

安徽铜陵铜尾矿硫形态及硫同位素分布特征

王小芳,李方晓,黄涛*,孙庆业 (安徽大学资源与环境工程学院,湿地生态保护与修复安徽省重点实验室,安徽 合肥 230601)

摘要: 分析讨论了安徽铜陵水木冲S和SP剖面尾矿砂的理化指标、硫形态变化和硫酸根硫同位素组成与分布特征。结果显示:S和SP剖面整体呈酸性,pH值为2.59~6.12和3.50~6.27,由下而上有明显的降低趋势;Eh随剖面由下至上明显升高,范围为66~457和-37~307mV;酸可挥发性硫(AVS)含量为0~62.36和0~3.44mg/g,黄铁矿硫(CRS)含量为0.70~32.30mg/g和0.17~5.39mg/g;AVS与CRS的变化趋势基本一致,随剖面自下而上减少,且AVS先于CRS被氧化。2个剖面元素硫(ES)含量为0~8.83和0~3.62mg/g,随深度变化无明显规律。硫酸根硫(SO₄²⁻-S)含量为8.44~66.34和8.48~29.87mg/g,自下而上呈降低趋势,且分别在剖面的氢氧化物薄膜层(11.5~16.5cm和18~54cm)出现高值区。2个剖面总硫(TS)含量为9.18~109.69和12.38~37.72mg/g,表层由于淋滤含量较低,底层变化则不大。位于斜坡上的SP剖面TS及各形态硫含量均低于S剖面,表明淋滤对硫含量影响更明显。硫酸根硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 为-3.32‰~13.43‰和-3.08‰~1.80‰,S-9硫酸根 $\delta^{34}\text{S}$ 为13.43‰,指示其来自于伴生硬石膏,其余层位 $\delta^{34}\text{S}$ 偏负且变幅较小,指示其硫酸根主要来源于硫化物的氧化。

关键词: 酸性矿业废水; 铜尾矿; 氧化层; 硫形态; 硫同位素

中图分类号: X758 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)04-1664-08

Distribution characteristics of sulfur species and isotopes in a copper tailing at Tongling, Anhui Province. WANG Xiao-fang, LI Fang-xiao, HUANG Tao*, SUN Qing-ye (School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China). *China Environmental Science*, 2019,39(4): 1664~1671

Abstract: In this study, the composition and distribution characteristics of physiochemical proxies, sulfur species and sulfur isotope of sulfate in S and SP profiles collected from a copper tailing of Shuimuchong were analyzed and discussed. The results showed that profiles of S and SP were general acidic, with a pH value of 2.59~6.12 and 3.50~6.27, respectively. The oxidation-reduction potential (Eh) of S and SP increased obviously from the bottom up, with an Eh value of 66~457mV and -37~307mV, respectively. The content of acid volatile sulfur (AVS) in S and SP profiles was 0~62.36mg/g and 0~3.44mg/g; while the pyrite sulfur (CRS) was 0.70~32.30mg/g and 0.17~5.39mg/g, respectively. The content of AVS and CRS in these two profiles showed a similar decrease trend from the bottom up, and AVS was oxidized earlier than CRS. The content of elemental sulfur (ES) in S and SP profiles was 0~8.83mg/g and 0~3.62mg/g, without clear trend in depths. The content of sulfate was 8.44~66.34mg/g and 8.48~29.87mg/g, respectively; they decreased from bottom-up in these two profiles. The hardpan (iron hydroxide) at 11.5~16.5cm and 18~54cm in S and SP blocked the transport of oxygen and water from the top down, slowed the oxidation of sulfide in down layers, and formed a sulfate-rich zone. The total sulfur (TS) of these two profiles was 9.18~109.69mg/g and 12.38~37.72mg/g, respectively, and the lower values in up layers were likely due to the surface leaching. Generally, the content of TS and sulfur species in SP profile was lower than those in S, suggested more intense leaching. The $\delta^{34}\text{S}$ of sulfate in S and SP was -3.32‰~13.43‰ and -3.08‰~1.80‰, respectively. An exceptional $\delta^{34}\text{S}$ of 13.43‰ in S-9 layer suggested a source of anhydrite, while others indicated a source of sulfide.

Key words: acid mine drainage; copper tailing; oxidation zone; sulfur species; sulfur isotope

尾矿砂是采选矿过程中产生的主要废弃物,多数都是露天堆放或直接排入尾矿库中^[1]。尾矿砂堆积过程中会发生天然的风化,硫化物在空气、水和微生物的作用下被氧化并形成酸性矿业废水(AMD)^[1-2]。AMD中通常含有大量有毒有害的重金属元素,如铅、砷、铬、镉、铜等^[3],它们排入湖泊、河流等地表水域后,会导致水体酸化,生态系统受损,甚至城市饮用水源被污染^[4],而且这种影响和危害将是长久的^[5-6]。

铜陵地区分布有大量的废弃尾矿库,典型的有

相思谷尾矿库,杨山冲尾矿库,水木冲尾矿库等^[7]。前人的研究工作主要从尾矿重金属释放及危害、微生物组成及矿物学等角度开展。如研究表明杨山冲尾矿库周边土壤、河流与植物中都存在着不同程度的重金属富集^[8],且河流生态系统退化较为严重^[9]。微生物学研究显示氧化程度不同的各层位微生物组

收稿日期: 2018-08-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41476165);湿地生态保护与修复安徽省重点实验室资助(J05011713)

* 责任作者, 副教授, huangt@ahu.edu.cn

成和多样性存在显著差异^[10]。矿物学分析结果显示当黄铁矿被氧化为铁的硫酸盐和(氢)氧化物时,其表面的硫会以类质同像替代或吸附态的形式结合在硫酸盐中^[11]。

硫的化学活性较强,有多种价态,易发生氧化还原反应^[12]。硫可分为无机硫和有机硫,其中无机硫包括硫酸盐、硫化物和元素硫等,有机硫主要是硫脂和碳键硫^[13]。尾矿中的无机硫化物主要是酸可挥发性硫(AVS)和黄铁矿硫(CRS)。尾矿中硫的形态变化是硫化物不同氧化程度或阶段的结果,它将直接或间接地影响着尾矿重金属的迁移、形态转化和矿物组成变化等^[14-15],是研究尾矿氧化过程及其重金属潜在释放风险的重要基础。自然界有³²S、³³S、³⁴S和³⁶S 4个稳定同位素,其组成通常以 $\delta^{34}\text{S}$ 表示。不同源区的硫常具有不同的同位素组成,并且在硫的迁移和形态转化过程中会发生分馏,因此硫同位素可用于研究含硫物质迁移转化及其环境影响^[16],以及示踪的硫来源^[17]。

本文对铜陵水木冲铜尾矿 2 个剖面 S 和 SP 分层位开展理化性质、硫形态含量以及硫酸根硫同位素分析,研究尾矿剖面的氧化特征,为理解硫化物氧化过程及其潜在的重金属释放风险提供参考。

1 研究区域概况

研究区位于安徽铜陵水木冲尾矿库,属于山谷型尾矿库。库址位于铜官山铜矿背斜南东翼,其基岩为三叠纪灰岩、变质岩和火成岩^[18]。该尾矿库设计库容 838 万 m^3 ,有效库容 670 万 m^3 ,于 1990 年 2 月建成投产,2008 年被弃置,现已闭库。水木冲尾矿库海拔 300~400m,所在地气候属于北亚热带湿润季风气候,多年平均气温 16.2℃,特点是季风明显,四季分明,全年气候温暖湿润,雨量充沛,多年平均降水量 1364.4mm,集中在夏季,湿度较大。

该尾矿库金属硫化物含量很高,包括黄铁矿(FeS_2)、闪锌矿(ZnS)、黄铜矿(CuFeS_2)、方铅矿(PbS)以及毒砂(FeAsS)等^[19]。尾矿大部分处于裸露状态,表层可通过风蚀、径流等物理搬运作用而迁移。随着弃置时间的推移,铜尾矿废弃地逐渐出现尾矿氧化、酸化现象。目前,小部分尾矿坡面进行了人工覆土并种植了植被,主要是香根草群落(2006~2008 年)^[19],自然生长定居的主要是白茅和苦竹群

落等。

2 采样及测试

2.1 样品采集与预处理

水木冲尾矿长期暴露于地表,表层氧化特征明显。野外分别选取尾矿库内的平地 and 尾矿坝斜坡为采样点来挖取 S 剖面和 SP 剖面(图 1),根据剖面的颜色及质地,自下而上进行分层采样。现场将分层样品于密封袋中抽真空后储存在便携式冰箱中低温运至实验室冷冻保存。

取部分原样进行含水率和还原态无机硫含量的测定,另取部分原样冷冻干燥后用于 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、粒度、pH 值、总硫(TS)以及 SO_4^{2-} -S 含量分析及同位素样品制备。

2.2 测试方法

取部分原样采用烘干法测定含水率;Eh 值采用 JY-DMP-2 型氧化还原电位计(北京金洋万达科技有限公司)现场测定,pH 值采用土液比 1:2.5 进行配比,然后用 PHS-3C 型 pH 计(雷磁分析仪器厂)测定;粒度采用 LS13320 型激光粒度仪(美国贝克曼库尔特公司)进行测定;TS 使用 HCS-218 型高频红外碳硫分析仪(合肥欧凯仪器有限公司)测定^[20];硫酸根含量用氢氧化钠提取稀释后用 AQUION INTER 型离子色谱仪(赛默飞世尔公司)测定^[21]。硫酸根硫同位素通过样品提取制备成硫酸钡后用同位素质谱仪测定。

取部分原样进行还原态无机硫分析,包括元素硫(ES)、酸可挥发性硫(AVS)和黄铁矿硫(CRS)。具体步骤如下:采用甲醇提取尾矿中的 ES,离心取上清液过滤后用 Waters e2695 型 HPLC(美国沃特世公司)分析萃取液中 ES 的含量^[22-23]。采用冷扩散法先后通过加入浓盐酸和还原态氯化铬将尾矿中的 AVS 和 CRS 转化为硫化氢气体,并用氮气将其吹入装有碱式醋酸锌的吸收瓶中固定为硫化锌沉淀^[17-18],在实验过程中通过 90℃ 水浴加热将反应时间缩短为 1.5h 和 2h^[24],再通过亚甲基蓝分光光度法测定其含量。

实验中采用加入固体 ZnS 的方式进行 AVS 的回收实验,回收率为 91.50%~96.97%($n=3$);采用以配制的标准溶液作为提取剂的方式进行 ES 的回收实验,回收率为 92.25%~98.08%($n=3$)。此外,AVS、CRS、 SO_4^{2-} -S、TS 以及 pH 值均进行了 3 组平行测试。

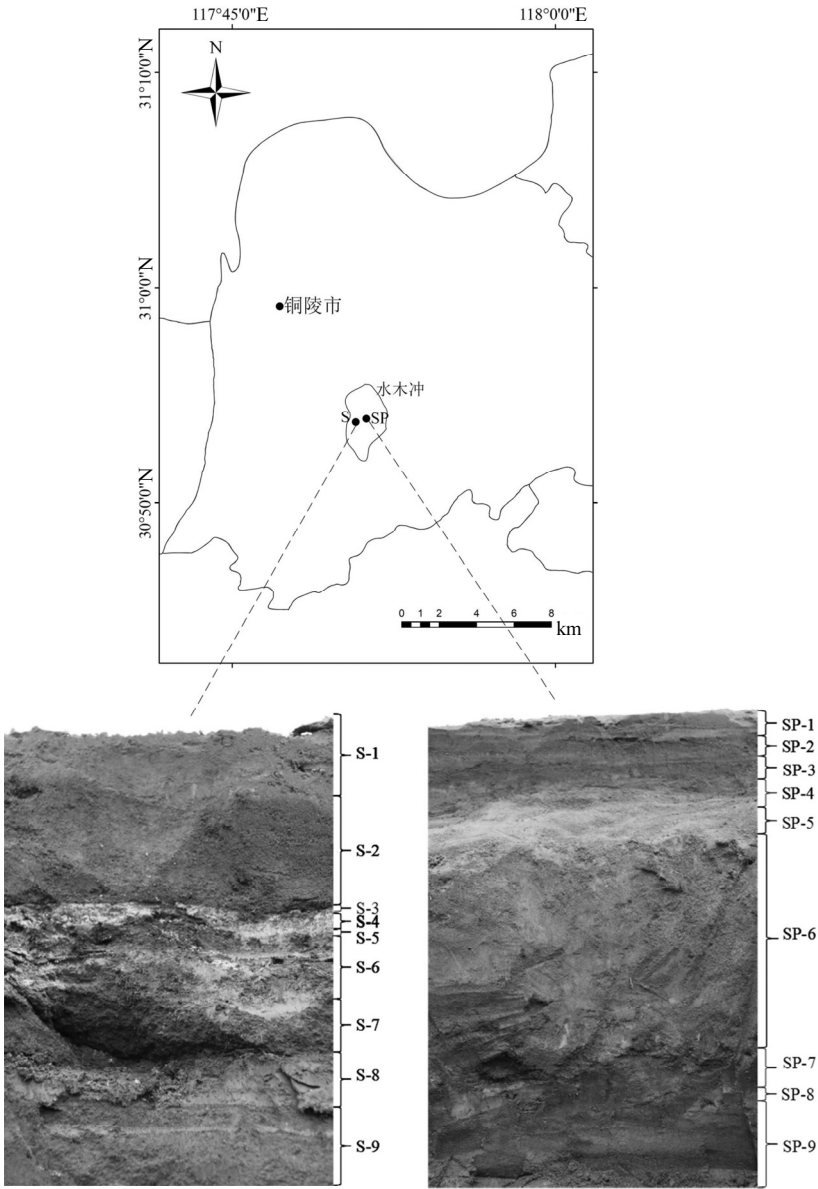


图 1 水木冲 S 和 SP 尾矿砂采样剖面
Fig.1 Tailing profiles of S and SP at Shuimuchong
S-1 至 S-9 和 SP-1 至 SP-9 为样品分层编号

3 结果与讨论

3.1 尾矿剖面不同层位矿砂的理化性质

S、SP 剖面各层位矿砂的含水率(MC)、Eh、pH 值以及粒度的中值粒径(D50)指标如表 1 所示.尾矿底部矿砂呈灰色,向上逐渐变为黄色乃至棕黄色.Eh 值表征着尾矿的氧化还原性,与硫、铁等多价态元素的氧化还原过程密切相关^[25-26].S 剖面 Eh 范围为 66~457mV,SP 剖面 Eh 从-37mV 变化到 307mV,2 个尾矿剖面的 Eh 由下至上均有明显升高,剖面的氧化性明显增强.pH 值是反映尾矿氧化酸化程度的重要

指标^[27],也是影响硫酸根和重金属在尾矿剖面中迁移转化的重要因素^[28-29].

2 个尾矿剖面整体呈酸性.对于 S 剖面,S-1 到 S-7 的 pH 值在 2.59~3.31 之间,表明酸化程度高,而 S-8 与 S-9 的 pH 值分别为 6.12 和 6.07,指示了较弱的酸化程度.对于 SP 剖面,SP-1 到 SP-6 的 pH 值在 3.5~3.76 之间,表明酸化程度高,SP-7 到 SP-9 处的 pH 值为 5.93~6.27,指示了较弱的酸化程度.2 个剖面 pH 值结果显示随着深度加深,pH 值升高且趋于平稳,尾矿氧化受到限制.在 S-3 到 S-5 层出现了淡黄色矿物层,矿物学分析结果显示形成了石

膏、黄钾铁矾等次生硫酸盐矿物.S-7 和 SP-6 处出现了硬矿物层,且 pH 值均大于 3,这很可能是硫化物在氧化过程中表面形成的铁的氢氧化物薄膜层^[30-31].研究表明,重金属铁、锌、钛等将会大量吸附在该薄膜层上,薄膜层的厚度随着 pH 值的升高而增厚^[32].薄膜层的出现阻隔了氧气和水分向下扩散,减缓了硫化物的继续氧化.粒度分析显示 2 个尾矿剖面各层位粒度组成均以粉砂(2~20 μm)和砂粒(20~2000 μm)为主,中值粒径随深度变化无明显规律.S 剖面粒度明显低于 SP 剖面粒度,有研究表明尾矿在沉积过程中受分选作用,尾矿库中细颗粒组分较多,而靠近尾矿坝的矿砂组分粒径较粗,沉积的尾矿砂在不同深度形成不均匀分层^[33].综合上述指标表明,S 剖面 S-7 以上层位氧化程度较高,S-7 及其以下处于氧化初期或氧化较弱阶段.同样,SP-7 及以上部分氧化程度较高,其下层位处于为氧化初期,氧化程度较低.

表 1 S 与 SP 剖面各层位理化指标
Table 1 Physical and chemical proxies in S and SP profiles

编号	深度(cm)	含水率(%)	Eh(mV)	pH 值	D50(μm)
S-1	0~4	25.8	378	3.31	73.25
S-2	4~9	23.5	285	3.18	50.48
S-3	极薄	14.5	—	2.61	44.67
S-4	9~10	29.0	—	2.82	36.22
S-5	极薄	27.7	—	2.61	27.61
S-6	10~11.5	25.6	457	2.59	38.88
S-7	11.5~16.5	11.2	—	3.28	82.3
S-8	16.5~19.5	34.4	67	6.12	16.37
S-9	19.5~26	12.7	66	6.07	95.8
SP-1	0~4	14.1	90	3.59	136.8
SP-2	4~6	21.4	150	3.58	66.6
SP-3	6~9	15.8	294	3.5	268.7
SP-4	9~14	23.7	307	3.54	147.8
SP-5	14~18	23.2	-37	3.57	170.2
SP-6	18~54	15.9	120	3.76	360.8
SP-7	54~56	22.8	132	6.04	17.1
SP-8	56~57	31.7	—	6.27	16.4
SP-9	>57	11.2	98	5.93	272.1

注:— 未检出.

3.2 尾矿剖面硫形态含量分布

如图 2 所示,S 剖面 TS 的含量范围为 9.19~109.69mg/g,除 S-1 和 S-2 明显偏低外,其余层位含量变化较小,表层的低值很可能是由于雨水淋滤造成硫的流失.硫酸根含量在 S-5 和 S-6 层位显著升高,分别为 52.24 和 66.34mg/g,这是由于在 S-5 层位形

成了硫酸盐次生矿物,减少了硫的流失,同时减缓了氧气向下迁移,到 S-7 层位时 pH 值有所升高,形成了铁的氢氧化物膜层,进一步减缓了尾矿的氧化.AVS 含量范围为 0~62.36mg/g,其含量随着剖面自下而上呈现明显降低趋势;CRS 含量范围为 0.70~32.30mg/g,变化趋势与 AVS 一致,说明在尾矿的氧化过程中 AVS 与 CRS 均发生了氧化,但 AVS 会先于 CRS 被氧化.雷良奇等^[34]在对于黄沙坪碳酸盐尾矿氧化分析发现同样存在这一现象.Kwong 等^[35]发现当有至少 2 种硫化物存在时,由于存在电位差,它们会形成原电池,方铅矿、闪锌矿等矿物电位低于黄铁矿,因而会优先被氧化.对于几种不同硫化物尾矿的氧化速率研究也表明,AVS 态硫化物尾矿如方铅矿、磁黄铁矿等的氧化速率高于 CRS 态的黄铁矿^[36].AVS 与 CRS 到表层几乎消失,这是由于表层氧化性强,还原态硫已被氧化殆尽.ES 为硫化物氧化过程的中间产物,有生成也有消耗,其含量范围为 0~8.83mg/g,随深度变化无明显规律.

SP 剖面中 TS 含量范围为 12.38~37.72mg/g,剖面从下至上无明显变化趋势;相较于 S 剖面,SP 剖面总体偏低,很可能是由于 SP 剖面处于斜坡,整体的淋滤流失作用更大.整体硫酸根含量为 8.48~29.87mg/g,变化趋势与 TS 高度一致,说明硫酸根是 SP 剖面硫的主要存在形式.TS 和硫酸根均在 SP-6 层位(18~54cm)出现高值,这是由于 SP-6 处形成的铁氢氧化物薄膜层吸附了上层淋滤而来的硫酸根,并且阻隔了氧气和水分向薄膜层之下扩散,减缓了下层的氧化速度.AVS 的含量为 0~3.44mg/g,由下到上呈现降低的趋势,SP-1~SP-3 和 SP-5 层位 AVS 未检出;CRS 含量为 0.18~5.40mg/g,从下至上同样呈现递减的趋势;ES 的含量为 0~3.62mg/g,无明显规律性.

XRD 和 XPS 分析结果显示 S 与 SP 剖面矿物组成基本一致,底层的矿物主要有石膏,石英,黄铁矿,雌黄铁矿和柱硫锑铅银矿等.随着剖面自下而上,原生矿物黄铁矿,雌黄铁矿和方解石等逐渐减少,至 S-6 和 SP-6 层位未检出,黄钾铁矾,白铁矿等次生矿物逐渐出现,说明硫形态转化导致了矿物组成的变化.S-7 的硬层为羟基氧化铁或磁铁矿.S-7 以上层位发生明显氧化,磁铁矿和黄铁矿的 XPS 峰明显减弱,这与硫形态变化相吻合.XPS 全谱扫描还显示剖面

各层位的化学元素组成基本一致,主要有 O, Si, C, Fe, Al, S, Ca 等元素.

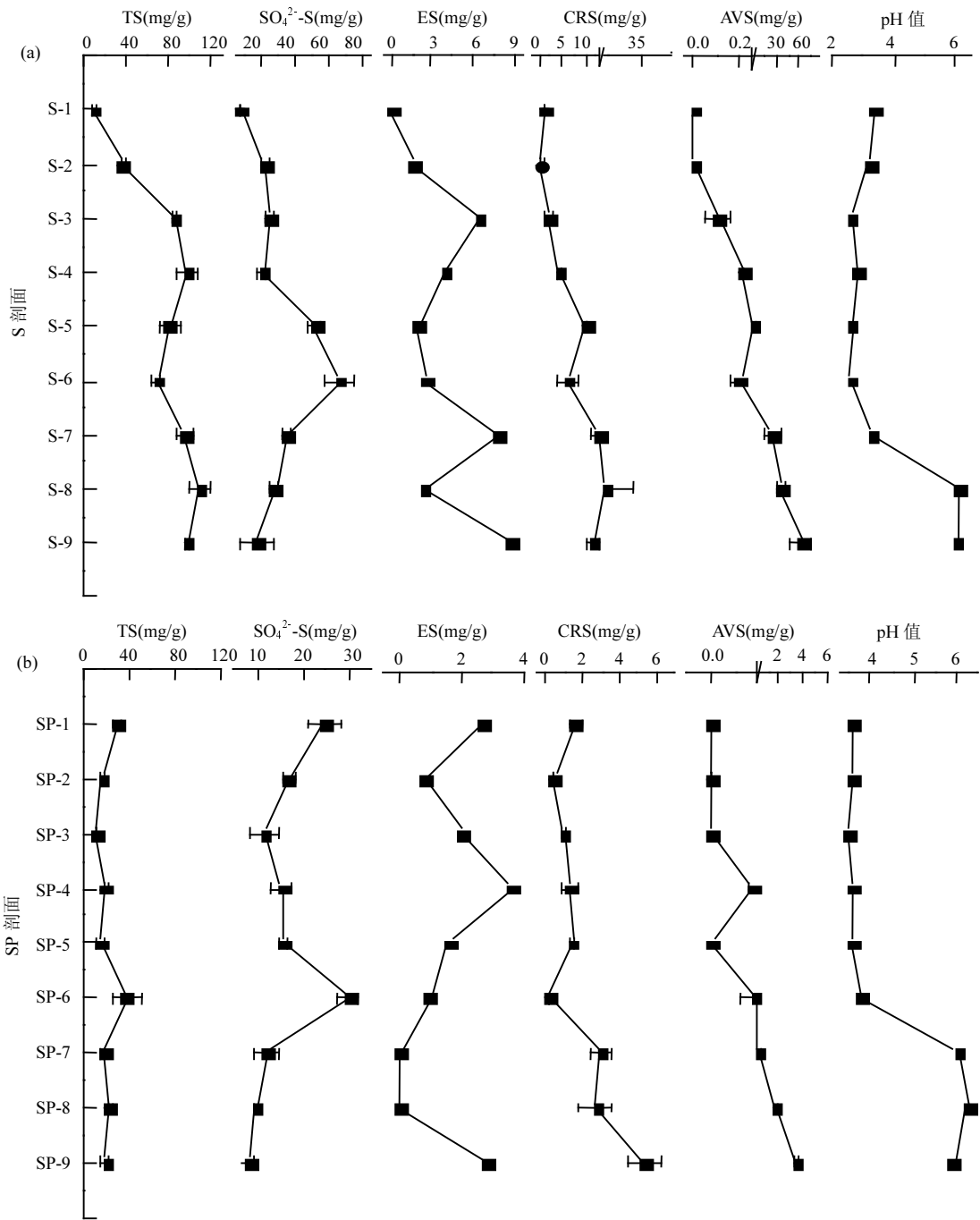


图2 S(a)与 SP(b)剖面各形态硫含量与 pH 值分布
Fig.2 Distribution of sulfur species and pH in S (a) and SP (b) profile

SP 剖面处于斜坡上,矿砂粒径更粗,其可溶态硫更容易因淋滤而流失,因此SP剖面尾矿砂的含水率、TS、硫酸根、ES、AVS 以及 CRS 的含量均低于 S 剖面.

3.3 无机硫形态相对比例

各形态无机硫占总无机硫的比例如图 3 所示. S 剖面表层 S-1 和 S-2 硫的淋滤流失较多,但依然是以

硫酸根形式为主,其占比高达 88.64%和 90.43%;随着深度增加,硫酸根占比降低,到底层 S-9 处仅占总无机硫含量的 18.11%.AVS 和 CRS 与硫酸根含量整体则相反,从 S-1 和 S-2 的含量极低到底层 S-9 处含量之和占无机硫高达 73.19%,是尾矿中硫的主要存在形式.

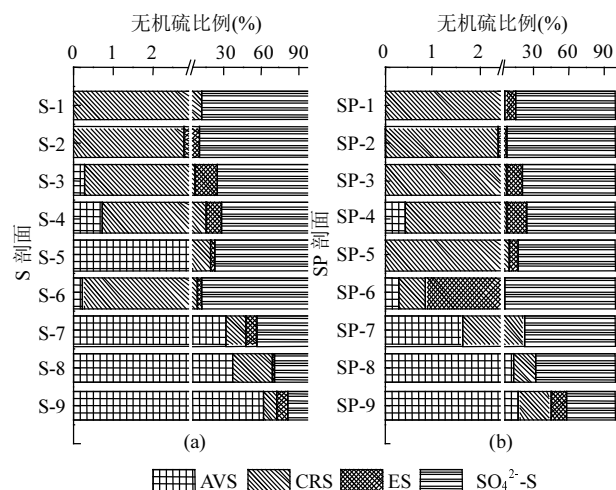


图3 2个尾矿剖面无机硫形态比例

Fig.3 Proportion of sulfur species in two profiles

SP 剖面无机硫整体低于 S 剖面,指示硫的淋滤流失更严重.剖面从上至下,硫酸根占比有所降低,表层 SP-1,SP-2 硫酸根占比分别为 85.36%和 93.28%,底层 SP-9 处占比降至 42.2%.AVS 与 CRS 逐渐增多,表层 SP-1 和 SP-2 处其总和为 5.56%和 2.37%,底部 SP-9 层 AVS 与 CRS 占总无机硫比例分别达到了 11.13%和 20.84%.说明相较于 S 剖面,SP 剖面氧化程度更高,氧化层厚度也更深.

3.4 尾矿硫酸根硫同位素分布特征

硫同位素组成能指示硫的来源及其生物地球化学循环过程,可用于指示硫的迁移转化^[37].2 个剖面的硫酸根硫同位素比值结果如图 4 所示. S 剖面中硫酸根硫同位素比值范围为 -3.32‰ ~ 13.43‰ ,除底部 S-9 为 13.43‰ 外,其余层位在 -3.32‰ ~ $+3.74\text{‰}$ 间波动,变化幅度很小.S 剖面底部 S-8 以及 S-9 的 Eh 值均低于 100mV,研究表明,当 $Eh < 100\text{mV}$ 时,硫酸盐还原菌的活性会比较高,易发生硫酸盐还原作用^[38-39].而对铜陵尾矿剖面微生物的研究表明随尾矿剖面深度增加,氧气减少,微生物数量也大幅减少,在底层分离出的厌氧菌主要为铁还原菌^[40-41].这些研究未明确指出尾矿底部有硫酸盐还原菌存在,因此 S-9 硫同位素的高值是由硫酸盐还原作用导致的可能性不大.此外,研究表明硫化物氧化过程不会造成硫同位素分馏^[42].S-9 硫酸根 $\delta^{34}\text{S}$ 值(13.43‰)与冬瓜山硫化物矿床中伴生的硬石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 值(14.8‰ ~ 20.5‰)相近^[43],指示其主要来源于原生的硬石膏.研究结果还表明,冬瓜山铜矿硫化物硫同位素组成可分为 -21‰ ~ -24‰ 和 $+3\text{‰}$ ~ $+6\text{‰}$ 2 组,负值组来源

于沉积形成的黄铁矿,正值组分则来源于热液形成的硫化物及岩浆硫^[43].本研究结果中除 S-9 外,其余层位的 $\delta^{34}\text{S}$ 介于 -3.32‰ ~ $+3.74\text{‰}$ 之间,与侯增谦等^[43]研究的硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 一致,表明硫酸盐来源于硫化物的氧化.SP 剖面的硫同位素比值范围为 -3.08‰ ~ $+1.80\text{‰}$,显著低于伴生硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}$,自下而上无显著差异,指示其硫酸根主要来自于硫化物的氧化.

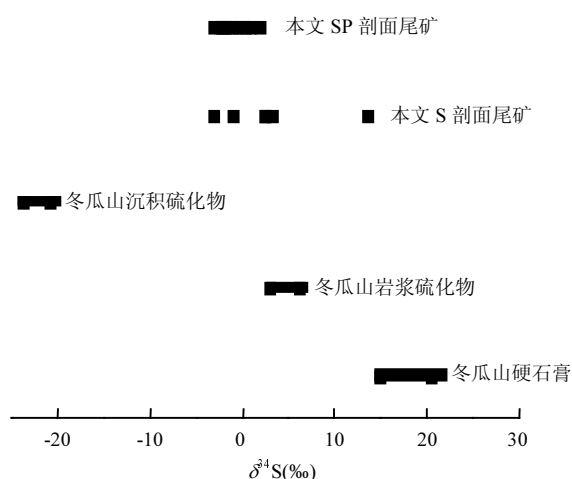


图4 S 和 SP 尾矿硫酸根硫同位素与原始矿物硫同位素特征

Fig.4 Sulfur isotopes in sulfate from S and SP tailings and those of original minerals

原始矿物硫同位素为引用文献^[43]

3.5 尾矿各指标的相关性分析

对 S 和 SP 剖面中 TS、 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 、AVS、CRS、pH 值、含水率(MC)、中值粒径(D50)以及硫酸根硫同位素比值($\delta^{34}\text{S}$)进行了相关分析.

S 剖面 pH 值与 Eh 呈极显著负相关($r = -0.97$, $P < 0.01$),与 AVS 和 CRS 呈极显著和显著正相关($r = 0.92$, $P < 0.01$; $r = 0.73$, $P < 0.05$).MC 与 D50 呈显著负相关($r = -0.78$, $P < 0.05$).这是由于尾矿砂由下至上的氧化、酸化伴随着 pH 值的降低和 Eh 的升高,与此同时 AVS、CRS 的含量均有明显降低.生成的 SO_4^{2-} 由于淋滤迁移的原因,与 pH 值的负相关关系未表现出显著性.AVS 与 CRS 呈显著正相关关系,是由于在尾矿氧化过程中,AVS 与 CRS 发生了氧化,含量明显减少.SP 剖面各指标相关性与 S 剖面基本一致.在尾矿的氧化过程中,pH 值与 Eh 有着重要的指示作用,剖面由下至上发生了明显的氧化,在底层,AVS 与 CRS 是矿砂硫的主要存在形式,由下而上 AVS 和

CRS 逐渐被氧化,形成硫酸根.

4 结 论

4.1 铜陵水木冲尾矿 S 和 SP 剖面自下而上发生了不同程度的氧化、酸化,硫的形态由底部以还原态 AVS 和 CRS 为主转化为表层以氧化态硫酸盐为主;2 个剖面氧化过程中均形成了铁的氢氧化物薄膜层,促进形成硫酸盐富集层;S 剖面在 9~10cm 处形成硫酸盐次生矿物.

4.2 除 S-9 层位外,2 个剖面矿砂硫酸根均来源于原生硫化物的氧化,S-9 层位硫酸根主要来源于伴生的硬石膏.

4.3 SP 剖面底部氧化还原电位高于 S 剖面,硫酸盐硫占总硫的比例也远高于 S 剖面,其氧化程度高于 S 剖面.

参考文献:

- [1] 党 志,郑刘春,卢桂宁,等.矿区污染源控制:矿山废水中重金属的吸附去除 [M]. 北京:科学出版社,2015:5.
Dang Z, Zheng L C, Lu G N, et al. Source control of mine pollution: adsorption and removal of heavy metals from mine wastewater [M]. Beijing: Science Press, 2015.
- [2] Akcil A, Koldas S. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2006,14(12):1139-1145.
- [3] 何孟常,王子健,汤鸿霄.乐安江沉积物重金属污染及生态风险评价 [J]. *环境科学*, 1999,20(1):7-10.
He M C, Wang Z J, Tang H X. Pollution and ecological risk assessment for heavy metals in sediments of Le'an River [J]. *Environmental Science*, 1999,20(1):7-10.
- [4] Johnson D B, Hallberg K B. Acid mine drainage remediation options: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2005,338(1/2):3-14.
- [5] 魏 榕,黄 健.酸性矿山废水的污染与处理研究 [J]. *能源与环境*, 2006,(2):31-33.
Wei R, Huang J. Study on pollution and treatment of acidic mine drainage [J]. *Energy and Environment*, 2006,(2):31-33.
- [6] Gbadebo A M, Ekwue Y A. Heavy metal contamination in tailings and rock samples from an abandoned gold mine in southwestern Nigeria [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014,186(1):165-174.
- [7] 邢 馨,甘 昊,盛敏敏.浅析铜陵地区尾矿现状及尾矿综合利用途径 [J]. *河南科技*, 2013,(13):205-206.
Xing X, Gan H, Sheng M M. A brief analysis of the present situation of tailings in Tongling area and the ways of comprehensive utilization of tailings [J]. *Journal of Henan Science and Technology*, 2013,(13): 205-206.
- [8] 王少华,杨 劫,刘苏明,等.铜陵狮子山杨山冲尾矿库重金属元素释放的环境效应 [J]. *高校地质学报*, 2011,17(1):93-100.
Wang S H, Yang J, Liu S M, et al. Environmental effects of heavy metal elements release in Yangshanchong tailing pool, Shizishan, Tongling, Anhui Province [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2011,17(1):93-100.
- [9] 魏 伟,王 丽,周 平,等.安徽铜陵地区河流生态系统健康的多指标评价 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(4):691-699.
Wei W, Wang L, Zhou P, et al. Multi-variable assessment of river ecosystem health in Tongling of Anhui Province [J]. *China Environmental Science*, 2013,33(4):691-699.
- [10] 宣淮翔.铜尾矿不同氧化层中微生物多样性研究 [D]. 合肥:安徽大学, 2011.
Xuan H X. Microbial diversity in copper mine tailings with different oxidized statuses [D]. Hefei: Anhui University, 2011.
- [11] 朱翔宇,王汝成,陆现彩,等.安徽铜陵杨山冲浅层富硫化物尾矿中砷的赋存状态 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2013,32(6):918-924.
Zhu X Y, Wang R C, Lu X C, et al. Modes of occurrence of aarsenic in surface sulfide-rich tailings of Yangshanchong, Tongling, Anhui Province [J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2013,32(6):918-924.
- [12] Burton E D, Sullivan L A, Bush R T, et al. A simple and inexpensive chromium-reducible sulfur method for acid-sulfate soils [J]. *Applied Geochemistry*, 2008,23(9):2759-2766.
- [13] 单孝全,陈 斌,铁 军,等.土壤和河流沉积物中硫的形态分析 [J]. *环境科学学报*, 1991,(2):172-177.
Shan X Q, Chen B, Tie J, et al. Speciation analysis of sulfur in soil and river sediments [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1991,(2):172-177.
- [14] Boman A, Åström M, Fröjdö S. Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide The role of artificial drainage [J]. *Chemical Geology*, 2008,255(1/2):68-77.
- [15] Burton E D, Bush R T, Sullivan L A, et al. Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron- and organic-rich acid-sulfate soil [J]. *Chemical Geology*, 2008,253(1/2):64-73.
- [16] 张 伟,张丽丽.喀斯特小流域黄壤硫同位素组成特征——对环境过程和效应的指示 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(9):2730-2740.
Zhang W, Zhang L L. Sulfur isotopic compositions in yellow soil of karst small catchment-Implications for environmental processes and effects [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(9):2730-2740.
- [17] 席明杰,马生明,朱立新,等.硫同位素在地球化学异常成因研究中的应用 [J]. *地质学报*, 2009,83(5):705-718.
Xi M J, Ma S M, Zhu L X, et al. Application of sulphur isotope in the study of the origin of geochemical anomalies [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2009,83(5):705-718.
- [18] 过仕民,李 冬.尾矿库无土植被护坡工程技术研究 [J]. *矿业快报*, 2005,10:23-27.
Guo S M, Li D. Research on landless vegetation slope protection engineering technology of tailing dam [J]. *Express Information of Mining Industry*, 2005,10:23-27.
- [19] 徐德聪,詹 婧,陈 政,等.种植香根草对铜尾矿废弃地基质化学和生物学性质的影响 [J]. *生态学报*, 2012,32(18):5683-5691.
Xu D C, Zhan J, Chen Z, et al. Effects of *Vetiveria zizanioides* L. growth on chemical and biological properties of copper mine tailing wastelands [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012,32(18):5683-5691.
- [20] 张伟华.高频红外吸收光谱法测定铝土矿赤泥中总碳和总硫含量 [J]. *中国无机分析化学*, 2013,3:12-16.
Zhang W H. Determination of total carbon and sulfur in red mud of

- bauxite by high frequency infrared absorption spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013,3:12-16.
- [21] Yin G, Catalan L J. Use of alkaline extraction to quantify sulfate concentration in oxidized mine tailings [J]. Journal of Environmental Quality, 2003,32(6):15-6.
- [22] 陈梅芹.硫酸根在金属硫化物矿区 AMD 污染河流中的迁移过程及其作用机制 [D]. 广州:华南理工大学, 2015.
- Chen M Q. Sulfate migration and its mechanism in a river affected by acid mine drainage in metal sulfide mining area [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [23] Yang C F, Lu G N, Chen M Q, et al. Spatial and temporal distributions of sulfur species in paddy soils affected by acid mine drainage in Dabaoshan sulfide mining area, South China [J]. Geoderma, 2016,281: 21-29.
- [24] 孙启耀.河口沉积物硫的地球化学特征及其与铁和磷的耦合机制初步研究 [D]. 烟台:中国科学院大学, 2016.
- Sun Q Y. Geochemical characteristics of sulfur and its coupling mechanism with iron and phosphorus in estuary sediments [D]. Yantai University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [25] 朱瑾灿,吴雨琛,尹洪斌.太湖蓝藻聚集区沉积物硫形态的时空变异特征 [J]. 中国环境科学, 2017,37(12):4690-4700.
- Zhu J C, Wu Y C, Yin H B. Temporal and spatial variations of sulfur speciations in the sediments of algae accumulation area in Lake Taihu [J]. China Environmental Science, 2017,37(12):4690-4700.
- [26] Yang C M, Wu Y Q, Zhang F, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in the surface sediments from a source water reservoir [J]. Chemical Speciation & Bioavailability, 2016,28(1-4):133-141.
- [27] Lazaro I, Cruz R, Gonzalez I, et al. Electrochemical oxidation of arsenopyrite in acidic media [J]. International Journal of Mineral Processing, 1997,50(1):63-75.
- [28] Sterckeman T, Douay F, Proix N, et al. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the north of France [J]. Environment Pollution, 2000,107:377-389.
- [29] Zhou J M, Dang Z, Cai M F, et al. Soil heavy metal pollution around the Dabaoshan Mine, Guangdong Province, China [J]. Pedosphere, 2007,17(5):588-594.
- [30] Lin Z. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden [J]. Science of the Total Environment, 1997,198(1):13-31.
- [31] Alakangas L, Öhlander B. Formation and composition of cemented layers in low-sulphide mine tailings, Laver, northern Sweden [J]. Environmental Geology, 2006,50(6):809-819.
- [32] 贺元刚,张亚先,于菲.黄铁矿氧化对尾矿库的影响初探 [J]. 中国钨业, 2015,30(6):28-34.
- He J G, Zhang Y X, Yu F. Preliminary study on the effect of pyrite oxidation on tailings reservoir [J]. China Tungsten Industry, 2015, 30(6):28-34.
- [33] 周元祥,岳书仓,周涛发.安徽铜陵杨山冲尾矿库尾砂重金属元素的迁移规律 [J]. 环境科学研究, 2010,23(4):497-503.
- Zhou Y X, Yue S C, Zhou T F. Migration of heavy metals in Yangshanchong tailings impoundment in Tongling, Anhui Province. [J]. Research of Environmental Sciences, 2010,23(4):497-503.
- [34] 雷良奇,史振环,莫佳,等.黄沙坪碳酸盐型尾矿氧化剖面特征及酸化机制 [J]. 地球与环境, 2015,43(2):173-182.
- Lei L Q, Shi Z H, Mo J, et al. Characteristics of oxidation profile and acidizing mechanism of carbonate tailings in Huangshaping [J]. Earth and Environment, 2015,43(2):173-182.
- [35] Kwong Y T J, Swerhone G W, Lawrence J R. Galvanic sulphide oxidation as a metal-leaching mechanism and its environmental implications [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2003,3(4):337-343.
- [36] 陈天虎,冯军会,徐晓春,等.尾矿中硫化物风化氧化模拟实验研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 2002,(3):298-302.
- Chen T H, Feng J H, Xu X L, et al. Simulation experiments on weathering and oxidation of sulfide minerals in mine tailings [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2002,(3):298-302.
- [37] Khademi H, Mermut A, Krouse H. Sulfur isotope geochemistry of gypsiferous Aridisols from central Iran [J]. Geoderma, 1997,80(1): 195-209.
- [38] Meysman F J R, Middelburg J J. Acid-volatile sulfide (AVS) - A comment [J]. Marine Chemistry, 2005,97(3):206-212.
- [39] Otero X L, Ferreira T O, Vidal-Torrado P, et al. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananeia-Brazil) [J]. Applied Geochemistry, 2006,21(12).
- [40] 孙青,邢辉,何斌,等.安徽铜陵狮子山硫化物矿山酸矿水中微生物功能群的研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 2009,28(6):547-552.
- Sun Q, Xing H, He B, et al. An investigation into microbial function groups of acid mine drainage in the Shizishan sulfide mine, Tongling, Anhui Province [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2009,28(6): 547-552.
- [41] 黄璐,梁文英,严畅,等.安徽铜陵酸性矿山排水中霉菌 TY6-2 的生物矿化作用实验研究 [J]. 南京大学学报(自然科学), 2017,53(5): 841-848.
- Huang L, Liang W Y, Yan C, et al. A study on the biomineralization by TY6-2, a fungus isolated from acid mine environment in Tongling, Anhui Province [J]. Journal of Nanjing University (Natural Science), 2017,53(5):841-848.
- [42] Bao H, Gu B. Natural perchlorate has a unique oxygen isotope signature [J]. Environmental Science & Technology, 2004,38(19): 5073-5077.
- [43] 侯增谦,杨竹森,吕庆田,等.安徽铜陵冬瓜山大型铜矿:海底喷流-沉积与矽卡岩化叠加复合成矿过程 [J]. 地质学报, 2011,85(5): 659-686.
- Hou Z Q, Yang Z S, Lv Q T, et al. Large-scale dongguashan copper deposit in Tongling, Anhui Province: Compound mineralization process of seafloor jet deposition and skarnization [J]. Acta Geologica Sinica, 2011,85(5):659-686.

作者简介: 王小芳(1994-),女,安徽潜山人,安徽大学硕士研究生,研究方向为矿山环境污染与防治。