



Secondary Minerals and Their Significance from AMD

Cao Lina¹, Chen Binghui^{1,2,*}

¹School of Earth Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou, China

²Guangdong Provincial Key Laboratory of Geological Processes Mineral Resources Survey, Guangzhou, China

Email address:

1337499731@qq.com (Cao Lina), eescbh@mail.sysu.edu.cn (Chen Binghui)

*Corresponding author

To cite this article:

Cao Lina, Chen Binghui. Secondary Minerals and Their Significance from AMD. *Science Discovery*. Vol. 6, No. 6, 2018, pp. 481-488.

doi: 10.11648/j.sd.20180606.27

Received: November 15, 2018; **Accepted:** November 25, 2018; **Published:** December 12, 2018

Abstract: Acid mine drainage (AMD) is one of the most important research subjects of mine environmental treatment and remediation. In recent years, quite a little scholars, at home and abroad, have studied the types, characteristics, formation sequence and assemblages of a majority of secondary mineral resources in acid mine drainage, and so on. And on this basis the secondary minerals, such as jarosite and schwertmannite, were experimentally tested, and the adsorption and passivation ability of several main secondary minerals to heavy metal ion was tested as well. In this paper, the types of secondary minerals found in the acid mine drainage which formed in different environments were summarized systematically and elaborately. In the past a dozen years, the formation sequence and assemblages of these secondary minerals were made a preliminary study. The formation conditions, chemical synthesis methods and conditions of jarosite and schwertmannite, Basaluminite, goethite, hematite, and other main secondary minerals which may have the application value were elaborately discussed and analyzed. And furthermore, the adsorption capacity and passivation of heavy metal ions was analyzed. In the end, the application prospects and application ways of these typical main secondary minerals in acid mine drainage were summed up.

Keywords: Acid Mine Drainage (AMD), Secondary Mineral, Formation Sequence, Assemblages, Adsorption and Passivation

不同环境下AMD的次生矿物及其意义

曹丽娜¹, 陈炳辉^{1,2*}

¹中山大学地球科学与工程学院, 广州, 中国

²广东省地质过程与矿产探查重点实验室, 广州, 中国

邮箱

1337499731@qq.com (曹丽娜), eescbh@mail.sysu.edu.cn (陈炳辉)

摘要: 酸性矿山废水 (AMD) 是矿山环境治理的最重要的研究方向之一。近些年来, 不少国内外学者对酸性矿山废水中的次生矿物的种类、特点、生成顺序、次生矿物组合方式等进行了研究, 并实验合成了黄钾铁矾、施威特曼石等次生矿物, 对几种主要的次生矿物的金属吸附钝化能力进行试验。文章对近十几年来学者在不同环境下酸性矿山废水中发现的次生矿物种类进行了总结分析, 对这些矿物的生成顺序、组合形式进行初步探究, 并详述了黄钾铁矾、施威特曼石、羟铝矾、针铁矿、赤铁矿等几种主要的具有应用价值的次生矿物的形成条件、化学合成方法和条件, 分析了前人其对重金属离子的吸附能力的研究, 最后, 文章总结分析了其应用前景和应用途径。

关键词: 酸性矿山废水 (AMD), 次生矿物, 生成顺序, 组合方式, 金属吸附钝化能力

1. 引言

酸性矿山废水 (AMD) 是在煤矿、富硫金属矿山开采过程中或矿山开采之后, 由硫化物矿物 (主要是黄铁矿, 还有其他一些硫化物, 如磁黄铁矿、黄铜矿、毒砂、闪锌矿、方铅矿等) 的氧化而形成的[1], 其特点是酸度大, pH≤5.0 (一般pH常在2.0~3.5之间) 且含有大量的重金属离子 [2,3]。

如图1所示, 用主要硫化物演示AMD的形成过程, 黄铁矿、黄铜矿其形成过程主要通过以下三个步骤: (1)

硫化物的氧化, 形成金属离子和硫酸根离子, 产生酸; (2) 二价铁离子的氧化成三价铁离子; (3) 三价铁离子水解并沉淀出铁的氢氧化物, 产生酸[4]。闪锌矿、方铅矿等在潮湿环境中直接氧化成二价金属离子和硫酸根离子。值得注意的是, AMD中存在的氧化亚铁硫杆菌等菌类能够加速氧化硫化物, 有菌条件下金属硫化物的氧化速率是无菌条件下的10⁵~10⁸倍[5]。硫化物产生的三价铁离子也能够加快氧化硫化物 (如反应式 (1)), pH 约为3时, 其氧化速率较氧气条件下快10-100倍[6]。

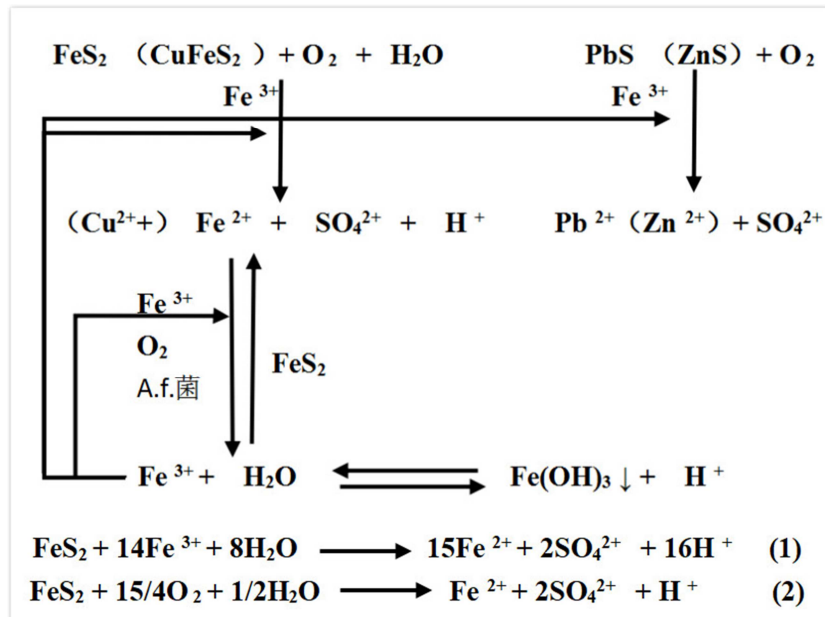


图1 主要硫化物氧化形成AMD的过程。

酸性矿山废水主要通过以下途径形成: 1)露天的含硫化物的尾矿、废石, 通过与空气、水或微生物接触, 遇到降雨或是堆置于河流、湖泊附近时, 所形成的酸性排水。这是酸性矿山废水的最主要形成方式。[7] 2) 用于矿石加工的选矿废水。3)地表水和地下水进入矿井中形成的酸性矿井水4) 露天矿坑, 由于降雨等原因导致水流汇聚, 形成的矿坑湖泊[8,9]。

酸性矿山废水由于具有极低的pH值, 因此能够与围岩反应, 从而产生更多的重金属离子。故而AMD一般含有极高的重金属离子, 对环境造成严重污染。然而研究发现, 酸性矿山废水在某些条件下重金属含量远比理论计算值低得多。España 等(2005)[10]、Waychunas 等(2005) [11] 发现, 酸性矿山废水在外排过程中存在明显的重金属或类金属的自然钝化现象, 其后不少学者都发现了类似的自然钝化现象[12,13]。Sienkiewicz等(2016) [14]研究波兰和德国交界处的一系列矿山废水湖泊。在1914-1980年这些湖泊的铁离子、重金属离子、硫酸根含量严重超标, 酸度极低。但经过几十年的自然中和, 2003-2013年, 这些湖泊的水质已经恢复, 重金属离子浓度达标, 酸度被中和。在硫酸盐丰富的酸性矿山废水中, 不同 pH 条件下形成的次生矿物, 尤其是铁相次生矿物, 对 AMD中有害元素产生了自然钝化作用。

在河流与酸性矿山废水交汇处, 暴雨过后的酸性水流岸边, 或添加了中和剂、碱性剂的酸性矿山废水下游等地方, 由于pH升高, 会形成一系列的次生矿物沉淀。在尾矿、废石堆、酸性水的岸边、酸性水流中暴露的岩石等地方, 能观察到次生矿物的形成。在尾矿库、废石堆上, 由于渗滤反应亦能形成的次生矿物[15]。

在不同的酸性矿山废水环境背景, 会产生不同的次生矿物, 因此, 次生矿物种类很多。本文对各种富含硫化物矿山, 产生的矿山酸性废水中的次生矿物进行综合阐述, 并划分出不同类型的地球化学环境中, 次生矿物的组合形式。最后, 就几种应用前景较好, 且对环境治理有良好效果的次生矿物分别进行概述, 并对其应用进行简单介绍。

2. 次生矿物种类

对比伊比利亚黄铁矿带、粤北大宝山多金属大型矿山等多个富硫化物的典型矿床, 总结其中出现的次生矿物, 根据其形成背景, 可分为以下几种 (如表1、图2) [16-22]:

(1) 由蒸发作用而形成的可溶性硫酸盐类矿物, 简称SS。包括含铜矿物、钙镁相矿物、自然硫、水铁矾、四水白铁矾、纤铁矾、板铁矿、铁明矾、叶绿矾、针绿矾、基铁矾等。

(2) 通过氧化反应、中和反应而形成的赭色矿物, 简称OP。包括黄钾铁矾类、施威特曼石、针铁矿、赤铁矿、水铁矿等。

(3) 有以上两种矿物沉淀, 逐步脱水而形成的硬结壳, 简称CRUST。包括赭色矿物沉淀以及一部分的可溶性硫酸盐类矿物。

(4) 单质及其他化合物, 如卤氯化物、羟基化合物, 简称EC。例如自然硫、水氯铜矿, 三水铝石, 水砷钙铁矿等。

表1 AMD中次生矿物种类。

可溶性硫酸盐SS		赭色矿物OP
胆矾 1,2, 7	石膏 1, 2, 6, 7	绿钾铁矾 4
CuSO ₄ ·5H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	K ₂ Fe ₃ (II)(Fe(III),Al) ₄ [SO ₄] ₁₂ ·18H ₂ O
三水胆矾 2	泻利盐 1, 2, 7	黄钠铁矾4
CuSO ₄ ·3H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ O
水胆矾 1	六水泻盐 1, 2, 4, 6, 7	柱钾铁矾 4
Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆	MgSO ₄ ·6H ₂ O	K ₂ O·Fe ₂ O ₃ ·4SO ₃ ·8H ₂ O
柱钠铜矾 ⁷	四水泻盐 2, 7	黄钾铁矾 2, 3, 4,6,7
Na ₂ Cu(SO ₄)·22H ₂ O	MgSO ₄ ·4H ₂ O	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ O
斜蓝铜矾 ³	水镍钴矾 7	黄铵铁矾3,4,5,6
Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ ·2H ₂ O	Co ₆ Ni ₃ Mn(SO ₄)·6H ₂ O	NH ₄ Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ O
水铜铝矾 4	白钠镁矾 7	施威特曼石 4, 5,6,7
Cu ₄ Al ₂ (SO ₄)(OH) ₁₂ ·24H ₂ O	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Fe ₈ O ₈ (OH) ₆ (SO ₄)
水绿矾 1, 3, 4, 7	李时珍石4	针铁矿 ^{2, 3, 4,5,6,7}
FeSO ₄ ·7H ₂ O	ZnFe ₂ (III)(SO ₄) ₄ ·14H ₂ O	FeOOH
纤铁矾 3, 4, 5, 7	明矾石1, 2, 6	褐铁矿 ⁴
FeSO ₄ ·7H ₂ O	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	FeO(OH)·nH ₂ O
四水白铁矾 2, 4, 5, 7	锰明矾 ^{2,}	水铁矿 ^{3, 4, 5,6,7}
Fe(SO ₄) ₄ ·4H ₂ O	MnAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O	Fe(OH) ₃
水铁矾 1, 2, 4	白锰矾 ^{2,}	赤铁矿 4
FeSO ₄ ·H ₂ O	MnSO ₄ ·7H ₂ O	MgFe(SO ₄) ₂ (OH)·7H ₂ O
板铁矿 ^{2, 3, 4}	水钠锰矿 ³	赤矾 ⁷
HFe(SO ₄) ₂ ·24(H ₂ O)		CoSO ₄ ·7H ₂ O
铁明矾 1, 2, 4, 7	毛矾石 1,2	
FeAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O	
叶绿矾 1, 2, 3, 4,5, 7	斜钠明矾 2	
Fe(II)Fe(III) ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O	NaAl(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	
针绿矾 1,2,5	白铝矾 4	
MgFe(III)(SO ₄) ₂ (OH)·7H ₂ O		
砷铁矾 3, 4	钴铝矾 2	
Fe ₆ (AsO ₃) ₄ (SO ₄)(OH) ₄ ·4 H ₂ O	CoAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O	
基铁矾 4	羟氧硫铝矿 ³	
Fe(SO ₄)(OH)·2H ₂ O		
锡铁山石5	镁明矾 1,2	
Fe(Cl)(SO ₄)·6H ₂ O	MgAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22 H ₂ O	
羟铝矾6, 7		
硬结壳CRUST		
针铁矿 ^{2, 3, 4,6,7}	黄钾铁矾 2, 3, 4, 6	铁明矾 1, 2, 4, 7
FeOOH	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ O	FeAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O
胆矾 1, 2, 7	镁明矾 1, 2,	四水白铁矾 2, 4, 7
CuSO ₄ ·5H ₂ O	MgAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22 H ₂ O	Fe(SO ₄) ₄ ·4H ₂ O
水铁矾 1, 2, 4, 7	板铁矿 ^{2, 3, 4}	叶绿矾 1, 2, 3, 4, 7
FeSO ₄ ·H ₂ O		Fe(II)Fe(III) ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O
	单质及其他化合物EC	
自然硫1, 3	水氯铜矿 ²	三水铝石6
S	CuCl ₂ ·2H ₂ O	Al(OH) ₃
水砷钙铁矿 ⁷	臭葱石 ⁷	
Ca ₇ Fe ₁₂ (AsO ₄) ₁₀ (OH) ₂₀ ·15H ₂ O	FeAsO ₄ ·2H ₂ O	

(注: 1来源于Carbone C, 2013; 2来源于Valente T M,2013; 3来源于陈莹, 2017; 4来源于刘奇缘, 2017; 5来源于邹琦, 2017; 6来源于Marescotti P, 2012; 7来源于Lindsay M, 2015)

3. 不同环境背景下的次生矿物组合

不同矿山的地质地理环境不同, 所形成的酸性矿山废水中的的次生矿物也不相同。

Valente 等(2013) [17]对西班牙西南部的Tharsis矿山进行了次生矿物的研究。此矿山主要矿石是黄铁矿, 其次为黄铜矿、闪锌矿、方铅矿, 围岩以碳酸盐岩和硅酸盐岩为主。目前矿山已经废弃, 留下大量尾矿和露天矿坑, 且梅卡河流经该矿山, 故能形成大量酸性矿山废水。研究区

属于地中海气候,可归类为半干旱地区。AMD中次生矿物以黄钾铁矾、针铁矿、各种含水量较少的盐霜为主,缺少水绿矾、施威特曼石、胆矾等重要的次生矿物。究其原因,是因为其取样时间为旱季,气候干旱导致蒸发强烈,矿物脱水作用强。因此,含铁矿物中,水绿矾难以形成,而形成了更稳定的四水白铁矾和水铁矾,含铜矿物中,胆矾难以稳定存在,脱水形成三水胆矾,施威特曼石等亦是相同原因。

Candeias 等 (2014) [23] 研究了葡萄牙中部的 Panasqueira 矿山。矿石主要有钨锰铁矿、砷黄铁矿、黄铜矿、锡石,围岩为花岗岩、变质碎屑岩、碳酸盐岩等。研究区夏季干燥炎热,冬季阴冷多雨。开采近百年,遗留大量尾矿,尾矿附近有 Casinhas 河、Zêzere 和流经,形成大量酸性矿山废水。研究区 AMD 中发现的次生矿物除了黄钾铁矾、施威特曼石、针铁矿、水绿矾、明矾、赤铁矿、羟铝矾、石膏等典型次生矿物外,还发现了高岭土等黏土矿物和硅酸盐矿物。这是因为,此处围岩多以硅酸盐为主。在受 AMD 影响的 Zêzere 河下游,由于流水酸度较大,使得围岩溶解而进入水中,故而 pH 值得升高和水中溶解的硅酸盐的增加,形成了黏土矿物类的次生沉淀。

本课题组刘奇缘、邹琦 [14、19、20] 对粤北大宝山酸矿水进行了研究。大宝山地处粤北,湿热多雨,丘陵众多。主要矿物有黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、辉铋矿、白钨矿、毒砂等,围岩以花岗岩、英安岩和碳酸盐为主。矿山尾矿坝的下游因降水形成了大量酸性矿山废水。观察到的次生矿物有黄钾铁矾、施威特曼石、针铁矿、赤铁矿、水铁矾、羟铝矾、叶绿矾、水绿矾等常见次生矿物,还有李时珍石、锡铁山石、白锰矿、钴铝矾等次生矿物。大宝山高温潮湿,因此,水绿矾、针绿矾、黄钾铁矾、施威特曼石、水铁矾、针铁矿等次生矿物都能生成并较稳定地存在。粤北大宝山是多金属硫化物矿床,除常见的铁、铜金属硫化物,还有锌、锰、钴等金属硫化物以及各种微量元素,因此可以形成锌、锰、钴等类和含微量元素的次生矿物。而且大宝山矿业公司对 AMD 进行了治理,受污染水体的 pH 有所升高,能够形成李时珍石、钴铝矾等较高 pH 值中才能沉淀的次生矿物。

Maza 等 (2014) [24] 研究了位于安第斯山脉的阿根廷西北部的法马蒂纳矿化带的次生矿物。矿山属大陆性高山干旱气候,含多种硫化物(黄铁矿、黄铜矿、辉铜矿、辉铋矿、闪锌矿、方铅矿等)的金属矿山,区域发育的岩石有花岗岩、英安岩、变质岩、红层碎屑物。Amarillo 河流经该矿区。研究者随季节变化,分3年取样,观察到的次生矿物组合较为典型。随着环境变化,不仅发现黄钾铁矾、施威特曼石、针铁矿、赤铁矿等典型矿物,还观察到六水泻盐、镁明矾、铁明矾、水绿矾、白锰矾、铅铁矾、石膏、水铁矾、纤铁矿等次生矿物。

因此,不同环境背景下生成的次生矿物种类各不相同。硫化物种类多,高温多雨的环境,更有利于不同种类次生矿物的形成。在干旱地区或旱季,次生矿物种类明显较少,且含水较多的矿物会发生脱水而形成含水较少的次生矿物。围岩的性质也影响次生矿物的种类和 AMD 的酸度。若围岩为碳酸盐岩或泥页岩类,AMD 的 pH 值明显较高,次生矿物中则会缺少黄钾铁矾、施威特曼石等,且生

成多种黏土矿物。但绝大多数情况下,次生矿物多含有以下种类的矿物:黄钾铁矾、施威特曼石、赤铁矿、针铁矿、羟铝矾、钙镁相和铁相的各种盐霜。

4. 次生矿物生成顺序

根据 Kefeni (2015)、Nordstrom (2011)、Carrero (2015) 等滴定实验研究 [25-27], 次生矿物的生成顺序主要受 pH 值和溶度积控制。随着 pH 值升高,从 pH 值为强酸性到 pH 值为强碱性,总共有三个主要的次生矿物沉淀生成阶段。第一个阶段是在 pH 值为 2.5-4.0 之间,此阶段主要形成铁相矿物沉淀,例如黄钾铁矾、施威特曼石、水铁矾、针铁矿等。第二阶段是 pH 值约为 5 左右,主要形成铝相矿物,例如羟铝矾、水铝石、三水铝矿等。第三个阶段, pH 值大于 8,主要形成镁锰锌相的矿物沉淀,例如水镁石、白锰矿等(见图2)。

上述生成顺序是在有氧条件下,若在无氧条件下,则一般出现两个次生矿物形成阶段。第一个阶段为 pH 值在 4-5 左右,此时形成铝相矿物沉淀,例如羟铝矾、三水铝石、水铝矿。第二阶段是在 pH 值为 6.0-8.0 之间,主要形成亚铁相矿物,例如 GR (绿锈)。

Carbone C、Dinelli E 等 (2013) [16] 研究意大利利古里亚东部的利比奥拉矿,发现在所有受 AMD 影响的河流中,整个矿区河流沉淀物根据颜色和 pH 值可分为 3 组不同的沉淀物类型(如图3):

1) 赭色絮状沉淀 (pH 为 2.3 至 4.4): 随着 pH 值升高、Eh 和硫酸盐浓度的降低,其次生矿物组成逐渐从黄钾铁矾过渡到施威特曼石、针铁矿、铁水石、无定形沉淀物。

2) 乳白色絮状沉淀 (pH 值 4.5-6.7): 呈弱酸性,经常在降雨后,酸性排水与更多碱性水的汇合后出现,或易于出现赭色沉淀的径流中随着 pH 逐渐增加而出现。沉淀主要由球形铝非晶相集合体组成。

3) 绿蓝色沉淀物: 通常与 pH 值接近 7 的溶液相关, XRPD、TEM、HR-TEM 和 AEM 分析显示沉淀中存在水铜铝矾。

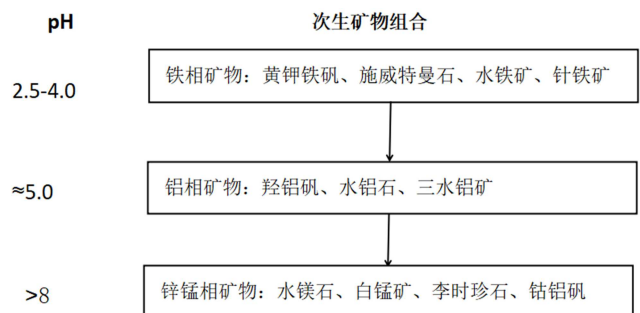


图2 滴定实验中随pH值变化次生矿物的生成顺序。

除了第三阶段的野外观测的 pH 值和生成矿物,与实验室滴定结果不一致,其余两个阶段,野外现场测定结果基本与室内观察一致。这是由于自然条件下难以达到滴定实验的 pH 值,而且自然条件下,存在多种因素干扰。前多次对比试验结果表明,前两个阶段的这种演化实地勘测

(Caraballo 等, 2011; Macías 等, 2012) [28,29]与酸性到近中性水的连续滴定一致 (Lee G等, 2002) [30]。

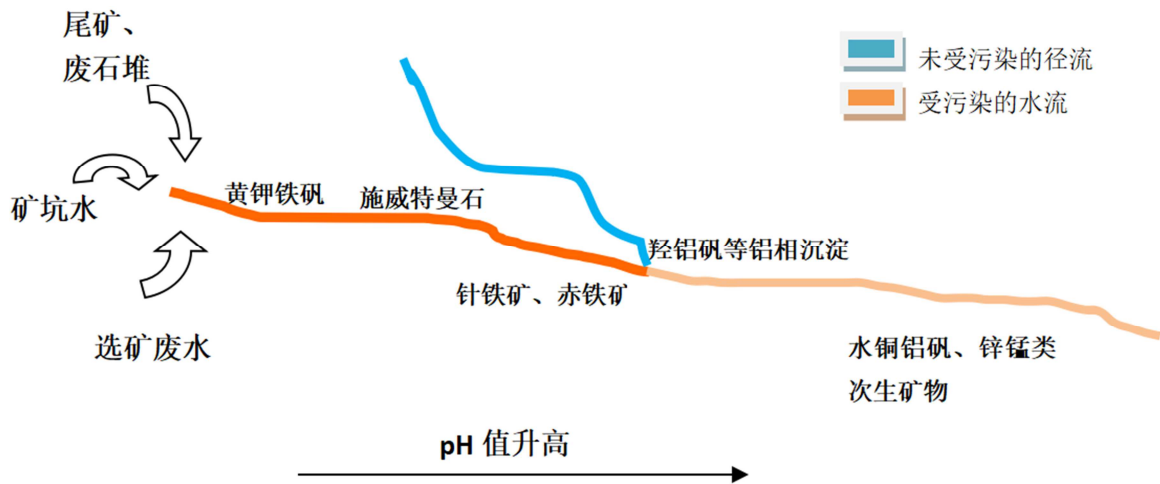


图3 AMD 次生矿物的生成顺序简图。

5. 主要的次生矿物及其意义

酸性矿山废水中的次生矿物种类很多,但综合世界各地矿山酸性矿山废水中研究观察到的次生矿物种类,可发现其主要次生矿物有黄钾铁矾、施威特曼石、石膏、泻利盐、水铁矿、针铁矿、赤铁矿等。其中,具有重要的研究意义的有黄钾铁矾、施威特曼石、羟铝矾、赤铁矿等。

(1) 黄钾铁矾

1852 年首次发现于西班牙东南部海岸山脉的峡谷中,并以此西班牙的 Jaroso 地区命名。

黄钾铁矾类矿物包括黄氨铁矾、黄钠铁矾、黄柱铁矾、黄钾铁矾、铷黄钾铁矾等。其晶体结构多为假菱形、双锥体菱形或厚板状[31]。黄钾铁矾类矿物是研究较为详尽的一种次生矿物, España (2005) [10]、Gagliano (2004) [32]、王长秋 (2006) [33]、陆建军 (2005) [34] 等多人对黄钾铁矾吸附重金属离子的能力进行了研究, Marescottia (2012) [35]、Sasaki、Konno (2000) [31]、朱长见 (2005) [36]、王长秋 (2005) [37] 等,对化学合成、生物合成黄钾铁矾的合成条件、矿物形貌特征、性能等进行了研究。

研究表明,化学合成较纯的黄钾铁矾需要高温条件或合成时间较长,长达几周到几个月。而微生物法在常温常压下几天就能合成较纯的黄钾铁矾,因此工业上多用微生物法。嗜酸性氧化亚铁硫杆菌非常利于黄钾铁矾的形成,常温常压下,含氧化亚铁硫杆菌的 $\text{FeSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中,制取黄钾铁矾的最适条件为 $\text{pH}2.5\sim 3.0$ 。

黄钾铁矾应用已经十分广泛,黄钾铁矾的沉淀过程对工业上湿法冶金过程有着重要影响,也可用于治理尾矿,减少矿山酸性废水排放,或去除及 As、Cr、S、Cu、Pb、Zn、Gd 等有毒的重金属元素[38-40]。

(2) 施威特曼石

Bingham (1990) 在研究煤矿酸性废水沉积物矿物学特征是发现了这种矿物[41],并在1994年将其命名为 schwertmannite[42]。施威特曼石是在黄钾铁矾之后沉淀的无定形铁的羟基硫酸盐,由于其极为不稳定,所以自然

条件下较少存在,不过已有不少学者利用合成方法得到施威特曼石,并且纯度较高。合成施威特曼石有微生物氧化法和化学合成法[43-45]。

1) 微生物氧化法。用 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 休止细胞氧化 FeSO_4 生成施威特曼石。

2) 化学合成法包括 $\text{FeCl}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 溶液体系合成法和直接氧化法。 $\text{FeCl}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 溶液体系合成法,通过 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2SO_4 溶液混合加热至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,冷却后,经长达数天的透析处理即可获得施威特曼石。直接氧化法使用 30% 的 H_2O_2 氧化 FeSO_4 溶液合成该矿物。

目前多采用 $\text{FeCl}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 溶液体系合成法。在环境工程领域,施威特曼石作为一种有潜力的环境矿物,对酸性水体的重金属迁移和钝化有着重要影响。已有研究表明,施威特曼石吸持或钝化有毒含氧阴离子六价铬、三价砷和五价砷的能力要比其他铁氧化物或水合氧化物高得多,如室温下对三价砷饱和吸附容量可高达 114mg/g ,比报道的许多除砷吸附剂还要大。施威特曼石具有纳米级的粒度和不规则孔道结构,比表面积可达 $100\text{-}200\text{m}^2/\text{g}$,还具有大量的羟基、硫酸根等基团,已有的研究还表明,其对氟离子有较好的吸附作用,有望成为水处理的高效新材料[46-48]。

(3) 羟铝矾

由于矿山硫化物矿物多为黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿等,在次生矿物沉淀中,主要以铁质的羟基硫酸盐或氢氧化物为主,铝羟基硫酸盐则较为少见。因此对羟铝矾类的铝次生矿物研究较少。但近期也有学者研究认为,其潜在的应用价值很高。

在所有含水铁沉淀后,铝开始形成无定形 Al-羟基硫酸盐沉淀-羟铝矾 $[\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot 4\text{-}5\text{H}_2\text{O}]$ (Nordstrom, 1982b) [49]。Nordstrom (1999) [50]、Bigham (2000) [51] 等研究表明,羟铝矾除去 Cu 和 Si 等元素的能力很强, Carrero (2015) [27] 等研究铝的羟基硫酸盐-羟铝矾实验表明,羟铝矾是一种比黄钾铁矾、施威特曼石都有效的重金属清除剂,在铝含量很低的酸性矿山废水中 (Fe 离子浓度为 $2040\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Al 离子浓度 $194\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, As 离子浓度 2

mg·L⁻¹), 无氧条件下形成的铝羟基硅酸盐甚至可以除去溶液中60%的As。

据已有研究, 羟铝矾除去重金属离子的能力要比黄钾铁矾、施威特曼石高很多, 可能具有很高的应用价值。羟铝矾更详细的应用能力, 有待进一步研究。

(4) 铁氧化物

针铁矿、赤铁矿是酸矿水中最常见的次生矿物, 其应用价值很大。不仅可以用于处理酸性矿山废水, 还能用来中和有机染料污水。Andersen 等 (2012) [52]、Wei 和 Viadeiro等 (2007) [53]研究表明从酸性矿井排水回收的氧化铁能够替代试剂级化学品生产高纯度的针铁矿, 水铁矿或磁铁矿。Liang 等 (2010) [54]研究认为, 针铁矿、磁铁矿、赤铁矿、水铁矿是异构芬顿反应的有效催化氧化剂。Flores 等 (2012) [55], 研究从酸性矿井排水中回收较高纯度的氧化铁作为染料氧化的催化剂, 通过Fenton机制或作为吸附剂从水溶液中除去染料。结果表明, 酸性矿井排水可用作生产氧化铁催化剂/吸附剂的源材料, 与使用分析级试剂生产的氧化铁相比, 质量也毫不逊色。如果能够将此研究成果应用于实际, 那么, 不但解决了酸性矿山废水治理的废渣过量问题, 亦能以废治废, 缓解有机废水的治理难题, 并且节约成本, 秉持可持续发展的道路。

目前, 次生矿物的研究虽逐渐增加, 学者对次生矿物的认识也逐渐深入, 但还有不少问题尚待进一步探索、研究。例如: (1) 如何在实验室中制备较纯的羟铝矾等铝相次生矿物? 铝相矿物对其他重金属离子(铅、汞、锌、锡等)吸附能力如何? (2) 在实际的工业生产中, 如何对赤铁矿等铁相次生矿物进行提纯利用? (3) AMD的次生矿物中, 无定形次生矿物和结晶良好的次生矿物, 哪种吸附钝化重金属能力更好? 因此, 次生矿物的理论研究和实际应用, 都有很大的探索空间。

6. 结语

酸性矿山废水是近年来最大的矿山环境问题之一, 治理酸性矿山废水已成为本世纪的重大热门课题。传统的AMD处理技术方法主要有选矿流程技术改造、中和法、沉淀浮选法、置换中和法等。较常用的有中和法, 即向AMD中加入碱性物质, 中和其酸度, 是重金属离子沉淀, 例如利用生物质废弃材料如蛋壳等处理酸性废水; 使用碳酸盐类岩石、生物质废弃材料, 作缓蚀剂进行过滤中和处理; 利用中和剂石灰石、石灰、苏打等中和酸性矿山废水。但是, 这些方法易产生大量的沉淀物, 难以处理和回收利用。较新的治理方法有膜渗透、电渗析、离子交换法、微生物法, 这些方法不仅能回收利用重金属、硫酸、水, 产生的污泥量也较少。但一般只能针对特定的几种污染物进行治理, 且成本高昂。目前, 尚未研究出能够推广应用的可行治理方法。

大量的次生矿物沉淀含有各类金属, 如不加以利用, 还是会在地球化学循环中进入环境中, 从而影响矿山周围的环境。若能够先回收AMD中有用的金属物质, 然后用中和法提高其pH值, 使其沉淀出较纯的赤铁矿、针铁矿、水铁矿等化学试剂级的铁矿物。或者直接利用污泥制造建筑材料, 提取无机颜料、提炼铁氧化物磁体颗粒, 将污

泥变废为宝。那么不但不会出现大量沉淀无法处理的困境, 还能治理酸性矿山废水, 一举两得, 达到废物循环利用。

虽然, 不少学者已经发现, 黄钾铁矾、施威特曼石、羟铝矾等次生矿物对酸性矿山废水中的重金属离子有很好的去除作用, 而且亦有人从AMD中提取出较纯的铁氧化物。但是, AMD的综合利用还是未有研究, 也没有工业实践, 因此, 酸性矿山废水的利用、次生矿物的研究和开发利用依然是一个非常值得深入研究的课题。

基金项目

国家自然科学基金项目 (41373079)。

参考文献

- [1] Gardea-Torresdey J L, Peralta-Videa J R, Delarosa G D. Phytoremediation of heavy metals and study of the metal coordination by X-ray absorption spectroscopy[J]. *Coordination Chem Rev*, 2005, 249: 1797-1810.
- [2] Tsukamoto T K, Killion H A. Column experiments for the microbiological treatment of acid mine drainage: low temperature, low pH and matrix investigations[J]. *Water Res*, 2004, 38 :1405-1418.
- [3] España J S, Pamo E L, Santofimia E. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20:1320-1356.
- [4] Kalin M, Fyson A. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage[J]. *Sci. Total Environ*, 2006, 366 :395-408.
- [5] Kirby C S, Brady J A. Field determination of Fe²⁺ oxidation rates in acid mine drainage using a continuously-stirred tank reactor[J]. *Applied Geochemistry*, 1998, 13(4): 509-520.
- [6] 陈炳辉, 王梦媛. 氧化亚铁硫杆菌对方铅矿的生物氧化作用初步研究[J]. *地球与环境*, 2011, 39 (4) : 503-510.
- [7] Wang Ling, Li Yan. Weathering behavior and metal mobility of tailings under an extremely arid climate at Jinchuan Cu-Ni sulfide deposit, Western China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 173:1-12.
- [8] Sheoran A S, Sheoran V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: a critical review[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19:105-116.
- [9] Blowes D W, Ptacek C J. The geochemistry of acid mine drainage[J]. *Treatise on Geochemistry*, 2003, 9 :149-204.
- [10] España J S. The natural attenuation of two acidic effluents in Tharsis and La Zarza-Perrunal mines (Iberian Pyrite Belt, Huelva, Spain)[J]. *Environ Geol*. 49(2005):253-266.
- [11] Waychunas G A, Kim C S. 2005. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 7:409~ 433

- [12] 周立祥. 酸性矿山废水中生物成因次生高铁矿物的形成及环境工程意义 [J]. 地学前缘, 15(6), (2008): 74-82.
- [13] 王武名, 鲁安怀. 矿酸浸液制备氢氧化铁过程中施威特曼石的形成与转变 [J]. 岩石矿物学杂志, 28(6), (2009): 581-586.
- [14] Sienkiewicz E, Gasiorowski M. The evolution of a mining lake - From acidity to natural neutralization. *Sci. Total Environ*, 2016, 558: 343-354.
- [15] Nordstrom D K. Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied Geochemistry* 26 (2011): 1777-1791.
- [16] Carbone C, Dinelli E. The role of AMD secondary minerals in controlling environmental pollution: Indications from bulk leaching tests. *Journal of Geochemical Exploration*, 132 (2013): 188-200
- [17] Valente T, Grande J A. Mineralogy and environmental relevance of AMD-precipitates from the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt (SW, Spain). *Applied Geochemistry*, 39 (2013): 11-25
- [18] 陈莹, 陈炳辉. 粤北大宝山 AMD 水-表层沉积物的重金属分布特征及其影响因素 [J]. 环境科学学报 (2017)
- [19] 刘奇缘, 陈炳辉. 粤北大宝山槽对坑酸性矿山废水中不同沉积层次生矿物研究 [J]. 地球与环境, 2017, 45(3): 259-266
- [20] 邹琦, 陈莹. 广东大宝山铁龙 AMD 中赭色沉积物的含铁次生矿物研究 [J]. 高校地质学报, 2017, 23(3): 442-451.
- [21] Marescotti P, Carbone C. Mineralogical and chemical evolution of ochreous precipitates from the Libiola Fe-Cu-sulfide mine (Eastern Liguria, Italy) [J]. *Geochemistry*, 2012 (27): 577-589
- [22] Lindsay M. 2015. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings [J]. *Applied Geochemistry* 57 (2015): 157-177
- [23] Candeias C, Ávila P F. Acid mine drainage from the Panasqueira mine and its influence on Zêzere river (Central Portugal) [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2014, 99: 705-712
- [24] Maza S N. Holocene ochreous lacustrine sediments within the Famatina Belt, NW Argentina: A natural case for fossil damming of an acid drainage system [J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 2014, 52: 149-165
- [25] Nordstrom D K. Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26: 1777-1791
- [26] Kefeni K K. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and study their removal capacity of metals from acid mine drainage [J]. *Chemical Engineering journal*, 2015, 276: 222-231
- [27] Carrero S, Pérez-López R. The potential role of aluminium hydroxysulphates in the removal of contaminants in acid mine drainage [J]. *Chemical Geology*. 2015, 417: 414-423
- [28] Macías F, Caraballo M A. Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. [J] *J. Environ. Manag.*, 2012, 104, 93-100.
- [29] Caraballo M A, Macías F. Long term remediation of Highly polluted acid mine drainage: a sustainable approach to restore the environmental quality of the Odiel river basin [J]. *Environ. Pollut.*, 2011, 159, 3613-3619.
- [30] Lee G, Bigham J M, Faure G. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Appl. Geochem*, 2002, 17, 569-581.
- [31] SASAKI K, KONNO H. Morphology of jarosite-group compounds precipitated from biologically and chemically oxidized Fe ion [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2000, 38: 45-66.
- [32] Gagliano W B, Brill M R, Bigham J M. Chemistry and mineralogy of ochreous sediments in a constructed mine drainage wetland [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 68: 2119-2128.
- [33] 王长秋, 马生凤, 鲁安怀. 黄钾铁矾类矿物沉淀去除 Cr(VI) 的初步研究. *矿物岩石地球化学通报*, 2006, 25(4): 335-338.
- [34] 陆建军, 陆现彩, 朱长见, 等. 氧化亚铁硫杆菌对矿山酸矿水中金属污染元素分布的影响 [J]. *南京大学学报: 自然科学*, 2005, 41(2): 113-119.
- [35] Marescotti P, Carbone C. Mineralogical and chemical evolution of ochreous precipitates from the Libiola Fe-Cu-sulfide mine (Eastern Liguria, Italy) [J]. *Geochemistry*, 2012, (27): 577-589
- [36] 朱长见, 陆建军, 陆现彩. 氧化亚铁硫杆菌作用下形成的黄钾铁矾 SEM 的研究 [J]. *高校地质学报*, 2005, 11(2): 234-238.
- [37] 王长秋, 马生凤, 鲁安怀. 黄钾铁矾的形成条件研究及其环境意义 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2005, 24(6): 607-611.
- [38] Dutrizac J E. The physical chemistry of iron precipitation in the zinc industry. In *Lead-Zinc-Tin'80* (J.M. Cigan et al., eds) 1980: 532-564.
- [39] McGregor R G, Blowes D W. The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers within sulfide-bearing mine tailings [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2002, 76(3): 195-207.
- [40] 苏贵珍, 陆建军, 陆现彩等. 施氏矿物吸附 Cu^{2+} 及氧化亚铁硫杆菌的实验研究. *岩石矿物学杂志*, 2009, 28(6): 575-580.
- [41] Bigham J M, Schwertmann U, Carlson L, et al. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 2743-2758.
- [42] Bigham J M, Carlson L, Murad E. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities [J]. *Miner Mag.* 1994, 58: 641-648.

- [43] 周立祥, 陈福星. 2005. 一种专性吸附剂的生物合成及其用于吸附去除水中砷铬的方法 [P]. 中国专利: CN200510094428.8
- [44] Regenspurg S, Brand A and Peiffer S. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 1185~1197
- [45] Loan M, Cowley J M, Hart R, et al. Evidence on the structure of synthetic schwertmannite [J]. *American Mineralogist*, 2004, 89:1735-1742.
- [46] Jonsson J, Persson P, Sjoberg S. Schwertmannite precipitated from acid mine drainage :Phase transformation, sulphate release and surface properties[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20:179 ~191.
- [47] 周顺桂, 周立祥, 陈福星. 施氏矿物 Schwertmannite 的微生物法合成、鉴定及其重金属的吸附性能 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(2): 367-370。
- [48] 廖岳华, 周立祥. 极端酸性环境下形成的施威特曼石 (schwertmannite) 及其环境学意义 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2007, 26(2):177~ 183。
- [49] Hollingworth S E, Bannister F A. Basaliminite and hydrobasaluminite, two new minerals from Northamptonshire [J]. *J. Mineral. Soc.*, 1950, 29: 1-17.
- [50] Nordstrom D K, Alpers C N. Geochemistry of acid mine waters. In: Plumlee, G.S., Logsdon, M. (Eds.) [J]. *Society & Economic Geologists*, 1999, 6: 133-160.
- [51] Bigham J M, Nordstrom D K. Iron and aluminum hydroxy sulfates from acid sulfate waters [J]. *Rev. Mineral. Geochem*, 2000, 40:351-403.
- [52] Andersen S, Flores R.G, Madeira V S. 2012. Synthesis and characterization of iron oxides nanoparticles obtained from acid mine drainage treatment and their catalytic properties to toluene oxidation [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, 51 (2):767-774.
- [53] Wei X, Viadeiro R C. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: implications for environmental engineering. *Colloids and Surfaces [J]. Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 294: 280-286.
- [54] Liang X, Zhong Y, Zhu S. The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181: 112-120.
- [55] Flores R G, Andersen S. Recovery of iron oxides from acid mine drainage and their application as adsorbent or catalyst[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 111: 53-60.

作者简介



曹丽娜(1992—), 女, 硕士研究生, 主要从事环境地球化学研究, 研究课题方向为“酸性矿山废水中次生微矿物的形成、演变及其对环境的影响”。



陈炳辉(1964—), 博士, 教授, 主要从事矿床学和环境地球化学研究。