

酸化硫化矿尾矿中锌、砷细菌溶出的影响因素*

林海^{1,2†}, 周义华^{1,2}, 董颖博^{1,2}, 徐卫娟^{1,2}, 徐锦模^{1,2}, 王亮^{1,2}

(1.北京科技大学 能源与环境工程学院,北京 100083; 2.金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室,北京 100083)

摘要:针对铅锌尾矿产生的重金属污染来源问题,以青海某铅锌尾矿和氧化亚铁硫杆菌为研究对象,采用静态模拟试验研究了细菌浸出体系极端酸化硫化矿尾矿中锌、砷溶出的不同环境影响因素,分析不同时期重金属释放规律及释放的主要原因,以为铅锌尾矿的重金属污染防治提供理论依据.结果表明,Zn的溶出量与溶液初始pH的关系为 $pH2.0 > pH3.5 > pH4.5$,呈负相关.矿物浓度越大,单位质量矿物接触氧含量越少,Zn,As溶出越少;与不加亚硫酸钠体系相比,重金属释放规律明显不同,亚硫酸钠的添加会提高溶液pH值,抑制Zn,As溶出.Zn,As溶出均表现为两个阶段,前期以酸解、氧化还原作用为主,后期由于吸附、共沉淀作用及生成的新物质 $CaSO_4$ 晶体和钙磷石覆盖在矿物表面使溶出量减少.原电池效应和Zn对酸性条件更敏感是溶出量Zn大于As,Zn优先于As溶出的主要原因.

关键词:铅锌尾矿;氧化亚铁硫杆菌;微生物溶出;重金属释放

中图分类号:X753

文献标志码:A

Influence Factors on Release of Zinc and Arsenic in Acidified Sulfide Tailings by Bioleaching

LIN Hai^{1,2†}, ZHOU Yihua^{1,2}, DONG Yingbo^{1,2}, XU Weijuan^{1,2},
XU Jinmo^{1,2}, WANG Liang^{1,2}

(1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing 100083, China;
2. Key Laboratory of High-efficient Mining and Safety of Metal Mines of Ministry of Education, Beijing 100083, China)

Abstract: In view of the source of heavy metal pollution produced by the lead-zinc tailings, a static leaching simulation test was carried out to study the different environmental influence factors on dissolution of zinc and arsenic in acidified sulfide mine tailings, taking the lead-zinc tailings in Qinghai Province and acidithiobacillus ferrooxidans as the research objects. The main reasons and rules of the heavy metals release were analyzed during different periods so as to provide theoretical basis for the heavy metal pollution prevention and control of lead-zinc tailings. The research results show that the relationship between Zn cumulative release amount of unit mass and the initial pH value of the solution expressed as $pH2.0 > pH3.5 > pH4.5$ was a negative correlation. The more the concentration of tailings was, the less the oxygen in contact with minerals was, and the less release of Zn and As. Compared with the leaching system without sodium sulfite, the release rules of heavy metals were obviously different, the added sodium sulfite increased the

* 收稿日期:2016-04-28

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项资助项目(2015ZX07205-003), Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment of China(2015ZX07205-003);北京市优秀博士学位论文指导教师科技项目资助(20121000803), Science and Technology Project of Beijing Excellent Doctoral Dissertation(20121000803);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRF-TP-14-035A1), The Fundamental Research Funds for the Central Universities(FRF-TP-14-035A1)

作者简介:林海(1966—),男,四川仪陇人,北京科技大学教授,博士生导师

† 通信联系人, E-mail: linhai@ces.ustb.edu.cn

pH value of liquid and inhibited the release of Zn and As. Meanwhile, it is found that the release of Zn and As can be characterized into two stages. The early stage was given priority to acid solution and oxidation-reduction. Adsorption and deposition reduced the release amount at the second stage. The new generated CaSO_4 and Brushite covering mineral surface in the last stage also inhibited the continuous release of heavy metals. Release amount of Zn was greater than that of As, and the dissolution order is started from Zn to As, which can be attributed to the galvanic effect and more sensitiveness of Zn to the acid solution.

Key words: lead-zinc tailings; acidithiobacillus ferrooxidans; bioleaching; heavy metals release

尾矿堆的酸化是尾矿中重金属离子向环境释放的重要原因,我国是酸雨严重的国家,酸雨区面积占国土面积的 30%,居世界第三,主要大城市酸雨频率在 90%以上,全国降水 pH 均值小于 5.6,部分重酸雨地区降水 pH 小于 4.5,有些 pH 甚至达到 2.1.且铅锌尾矿中含有大量主要以硫化矿形式存在的重金属矿物,铅、锌含量可分别达到 0.31%和 0.64%,其具有自身酸化的能力,这将加速铅锌尾矿中铅、锌、砷等重金属离子的释放,加重了重金属对环境的生态毒性.

重金属的溶出是一个复杂的过程,可能是化学组成、pH、氧化还原电位、络合作用、固液比、接触时间等共同造成的^[1].国内外学者通过静态浸泡、动态淋溶模拟实验研究不同尾矿粒度、尾矿成分、溶液 pH、风化氧化、温度、固液比等不同矿物性质、物化条件下重金属溶出特性、释放规律、溶出动力学、迁移转化规律及对环境的潜在污染行为^[2-6].于明利等人研究了不同粒度采矿废石 Zn, Pb, As 的淋溶规律及影响机制^[7], Pyeong-Koo Lee 等人对钨矿尾矿的重金属进行了连续提取和淋溶试验研究^[8],于常武等研究得出尾砂中 Pb, Cu, Zn 等重金属随排水 pH 呈负相关,林美群等人就温度、矿层截面积、溶氧量、浮选药剂等对硫化矿尾矿重金属溶出的影响进行了研究^[9].不同环境条件下尾矿中重金属的释放过程及释放量不同,对环境的污染程度不同.然而往往忽略了微生物的作用,不同环境因素对铅锌尾矿中重金属的溶出影响研究则相对较少.

静态淋溶和动态淋溶模拟试验都是目前研究尾矿重金属溶出过程的常用方法.动态淋溶试验更倾向于实际情况中雨水淋溶作用下重金属的迁移转化过程,室内静态淋溶试验则侧重于单一外部环境因素对尾矿中重金属元素迁移释放的影响研究.本试验重点研究长期堆放条件下溶液 pH、固液比、亚硫酸钠添加量三种环境因素分别对尾矿中重金属迁移释放的影响.长期堆放条件更符合静态静置

状态,静态试验可更好地考虑尾矿微生物淋溶体系中重金属的释放过程.因此,本文通过静态模拟试验研究在细菌存在下尾矿的重金属释放过程,分析不同环境条件下重金属的释放规律,得出各影响因素对重金属释放规律的影响及不同时期释放的主要原因,以期对铅锌尾矿的重金属污染评价及生态风险预测提供理论依据,通过人为控制环境条件以削减对周围生态环境的危害.

1 试验与方法

1.1 试验矿样

试验所用矿样取自青海某铅锌选矿厂,该地区尾矿主要金属硫化矿物有闪锌矿、方铅矿和黄铁矿,其次为毒砂,脉石矿物为石英、方解石和绿泥石.实验前对采回的尾矿自然风干,磨矿至粒度为 0.15 mm,作为试验矿样.其 XRD 图谱如图 1 所示.由图可知,该铅锌尾矿矿物成分主要为石英、方解石、黄铁矿,并含有少量的绿泥石.由于锌、砷的含量较低, XRD 图谱并未检测到含砷的矿物.尾矿中 Zn, As 含量分别为 0.453%, 0.272%.

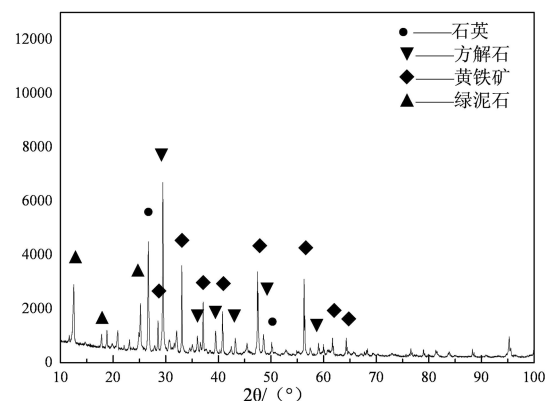


图 1 尾矿 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of tailings

为模拟研究不同环境条件对酸化尾矿中重金属溶出的影响,对含脉石矿物多酸缓冲能力强的铅

锌尾矿进行酸化处理,用 10% 的 H_2SO_4 消耗尾矿中的碱性物质使淋出液 pH 值为 2.0 左右,反复清洗作为静态溶出试验矿样。

1.2 试验菌种及培养

试验所用菌种为嗜酸氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, At.f 菌),取自青海某铅锌尾矿,经过筛选、分离鉴定、培养后所得。细菌采用 9K 培养基在最佳培养条件下富集培养。90 ml 初始 pH 值为 2.0 的新鲜培养基中加入 10 ml 菌液,将摇床温度设置为 30 °C,转速为 160 r/min 的条件下进行培养。

1.3 试验方法

对取回的尾矿进行预处理,将一定量的尾矿置于装有灭菌水和玻璃珠的锥形瓶中,设置多组平行样,在无菌条件下放在磁力搅拌器上快速搅拌 15 min,使附在固体颗粒上的微生物进入水相,停止搅拌后放置一段时间,取上清液作为涂布平板的菌源,设置不同梯度,恒温培养箱中培养,取平均值计算菌落数,得出单位质量矿中所含的菌数。对富集培养后的氧化亚铁硫杆菌计数,计算得出每毫升菌液菌数,将尾矿中分离得到的氧化亚铁硫杆菌作为主要影响菌种,按一定比例确定尾矿淋溶模拟试验的接种量,得出 2% 的接种量接近于原尾矿所含的菌数。

氧化亚铁硫杆菌存在下,尾矿重金属的静态淋溶模拟试验均在空气浴恒温摇床内进行,温度为 30 °C,转速为 160 r/min。在装有一定质量尾矿样的 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL 用 10% H_2SO_4 配制的初始 pH 值 2.0 的稀 H_2SO_4 溶液,加入经传代培养 3 次至对数生长期的 At.f 菌液 2 mL (菌液浓度为 1×10^8 个/mL),锥形瓶口采用有小口的封口塑料薄膜,保证了溶液与外界空气的接触和充氧条件。初始 pH 及底物硫添加量影响试验固液比均为 1:10。

定期取样测定淋出液重金属 (Zn, As) 浓度,试验过程中取样消耗的液量用相应溶液补充,用去离子水通过称重法补充蒸发损失的水分,使锥形瓶内溶液保持在初始特定刻度线处。每组试验设置三组平行样。试验结束后,过滤淋出液,残渣用去离子水多次洗涤后自然风干,分析其矿物成分组成。

1.4 分析方法

淋出液样品中重金属 Zn, As 的浓度采用 ICP-OES 进行测试,淋出液 pH 值用 S20 seveneasy pH 仪测量,氧化还原电位 (ORP) 用铂-甘汞复合电极

在 PHS-2F 型 pH 计的电位档测定,用 X 射线衍射 (XRD) 分析不同初始条件尾矿溶出后残渣矿物成分组成。重金属单位质量累积溶出量计算公式如下:

$$Q = \frac{q \times V}{M} \quad (1)$$

式中:Q 为该重金属元素单位质量累积溶出量 (mg/g);q 为该重金属元素在溶液中的累计溶出度 (mg/L);V 为溶液体积 (L);M 为锥形瓶中尾矿样品总质量。

重金属形态分析采用 BCR 连续分级提取法^[10],具体操作方法见表 1。

表 1 改进 BCR 连续提取法

Tab.1 Improved BCR sequential extraction method

步骤	形态	样品质量	提取试剂	试验条件
1	弱酸提取态	1.0 g	40 mL 0.11 mol/L HOAc	(22±5)°C 恒温连续振荡 16 h
2	可还原态	1.0 g	40 mL 0.50 mol/L $NH_2OH \cdot HCl$	(22±5)°C 恒温连续振荡 16 h
3	可氧化态	1.0 g	10 mL 8.80 mol/L H_2O_2	(85±2)°C 恒温水浴加热 2 h
			10 mL 8.80 mol/L H_2O_2	(85±2)°C 恒温水浴加热 2 h
4	残渣态	1.0 g	50 mL 1.00 mol/L NH_4OAc	(22±5)°C 恒温连续振荡 16 h
			王水、HF	低温消解

2 结果与分析

2.1 尾矿重金属形态特征分析

尾矿在堆放过程中由于受选矿废水和雨水的淋滤、生物生化作用和自然风化等条件的影响发生酸化,尾矿中的大量重金属迁移释放、形态转化,造成矿山周边环境污染,微生物的催化氧化作用加剧了重金属污染,而重金属在环境中的毒性效应很大程度上决定于其赋存形态。测定重金属存在形态,了解重金属的迁移转化,可间接评价尾矿中重金属对环境的毒性效应。由尾矿中重金属的全量及各形态的含量计算得到重金属 Zn, As 赋存形态质量分数如图 2 所示。

尾矿中 Zn 和 As 分别以闪锌矿 (ZnS)、毒砂 (FeAsS) 形式存在,Zn, As 因在尾矿中的存在形态发生改变而溶出。铅锌尾矿中 Zn 的赋存形态分布比例为可氧化态 (63.24%) > 可还原态 (32.54%) > 残渣态 (2.91%) > 弱酸提取态 (1.32%), As 主要以可

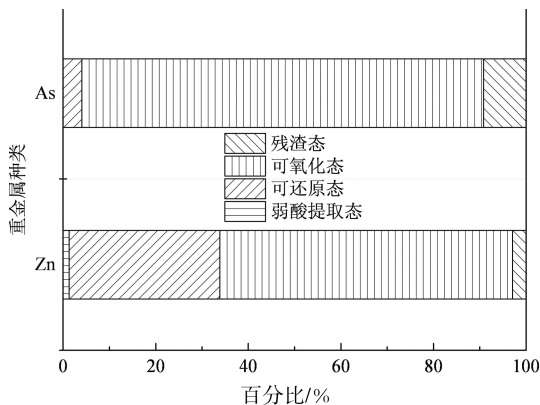


图2 铅锌尾矿重金属赋存形态

Fig.2 Heavy metal speciation in lead-zinc talings

氧化态(86.76%)和残渣态(9.19%)形式存在,可还原态占4.04%,不存在弱酸提取态.可提取态包括弱酸提取态、可还原态、可氧化态.弱酸提取态迁移性强、极不稳定,对环境变化敏感,易在酸性条件下释放,环境危害大;可还原态和可氧化态不易释放,当pH、氧化还原电位、盐度、温度等外界环境发生改变时,重金属的形态可以发生迁移转化,改变生物有效性,成为生物可利用态,对环境的毒性高.可还原态为较强离子键结合的化学形态,不易释放,当缺氧或氧化还原电位降低时,该种形态的重金属键才被还原而成为生物可利用态;可氧化态是以重金属离子为中心离子、以有机质活性基团为配位体的结合或是硫离子与重金属生成的难溶物质;残渣态性质稳定,环境活性低,极难释放.该尾矿Zn,As的可提取态质量分数均超过了90%,可见其对生态环境的潜在危害大,不容忽视.

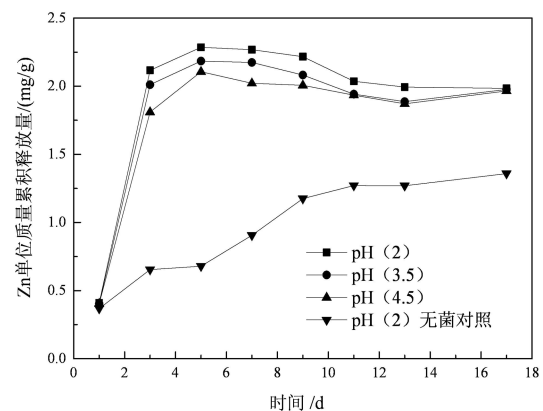
2.2 不同影响因素对尾矿重金属溶出的影响

2.2.1 溶液初始pH对尾矿重金属溶出的影响

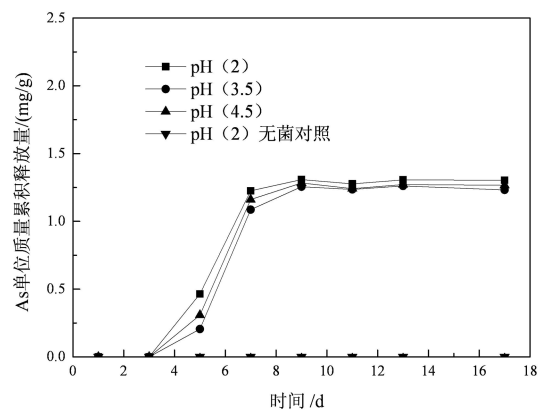
氧化亚铁硫杆菌产酸且嗜酸,环境酸度对细菌生长有显著影响,pH值影响尾矿重金属的溶出程度,水溶液中细菌具有溶出重金属的能力,因此研究溶液初始pH值对尾矿重金属溶出的影响,初始pH设置为2.0,3.5,4.5,不加菌的初始pH为2.0的体系设为对照组.

溶液不同初始pH值下Zn,As释放规律见图3.不加菌的体系在整个淋溶期内并无As溶出,Zn的溶出量则明显低于加菌各体系溶出量.说明氧化亚铁硫杆菌对Zn,As有生物氧化作用,加速了重金属的溶出.含有氧化亚铁硫杆菌的各体系Zn,As单位质量溶出量随时间的变化趋势一致,且Zn溶出量关系为初始 $pH_{2.0} > pH_{3.5} > pH_{4.5}$,As为初始 $pH_{2.0} > pH_{4.5} > pH_{3.5}$.说明酸性条件下,Zn的溶

出与pH呈负相关,淋溶液酸性越强,越有利于Zn的溶出,与研究结果一致^[11].As的溶出则与pH没有直接的相关性.由Zn,As单位质量累积溶出量曲线的斜率可看出,Zn溶出量随时间的变化可分为两个阶段,前期斜率大,溶出速度快,溶出量迅速上升,随后斜率变小,溶出速度减慢甚至不再溶出.5d时溶出量达到最大值2.29 mg/g,随后释放量减小,表明溶出的 Zn^{2+} 发生吸附或再沉淀作用.As相比于Zn更难溶出,5d时开始有As溶出,17d时溶出量达到最大值1.31 mg/g.说明17d内,Zn,As的最大浸出率分别为50.55%,48.16%.可见溶出顺序为先Zn后As,溶出量 $Zn > As$.



(a)



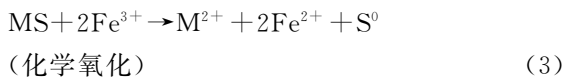
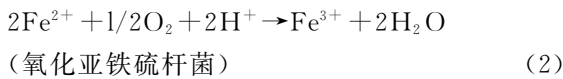
(b)

图3 不同初始pH体系重金属累积溶出量

Fig.3 Cumulative release amount of heavy metals in leaching system of different initial pH

如图4所示,无菌体系氧化还原电位(ORP)明显低于有菌体系.氧化还原电位是判断溶出体系中氧化还原环境的指标,其大小与溶解氧浓度、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 密切相关.氧化亚铁硫杆菌的氧化作用体现在可将溶液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ;无细菌存在时, Fe^{2+} 的氧化过程较难. ORP随时间的变化规律可间

接反映细菌的生长情况.尾矿细菌溶出体系,细菌分泌的胞外多聚物吸附在尾矿表面,其特有的氧化酶系统参与金属硫化物的氧化溶解作用,并产生 H^+ , 氧化还原电位(ORP)升高. H^+ 参与了尾矿中多种重金属硫化矿物的溶解反应,其浓度直接影响尾矿重金属的溶解、重金属形态的分布^[12].酸性条件下,Zn,As 因在尾矿中的存在形态发生改变及固化体物理机构崩解而大量溶出.硫化矿的反应如下式反应:



其中 M 代表金属 Zn,Pb 等.

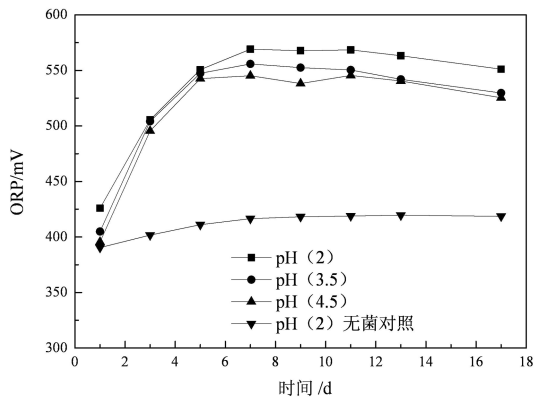


图 4 不同初始 pH 体系的氧化还原电位
Fig.4 Redox potential in leaching system of different initial pH

2.2.2 固液比对尾矿重金属溶出的影响

为研究溶液中溶解氧含量对尾矿重金属溶出的影响,可通过设置不同的固液比使矿物浓度不同间接评价,设置 1:2.5,1:5,1:10 三个梯度的固液比进行试验研究.

Zn,As 的溶出量大小关系为固液比 1:10 > 1:5 > 1:2.5,如图 5 所示,Zn,As 的溶出与固液比有直接的相关性,固液比越小,重金属溶出量越多.前 5 d,Zn 溶出速度快,溶出量增加,随后溶出量不再增加甚至下降并在后期维持不变,与溶液初始 pH 不同的体系溶出规律相似.前 3 d 均无 As 溶出,固液比为 1:2.5 的体系 17 d 时溶出量为 $0.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,Zn 为 $1.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是 As 的 17.6 倍,且同体系同时刻,Zn 的溶出量均大于 As.表明与 Zn 相比,As 较难溶出,溶出量小.

细菌存在的尾矿溶出体系,矿物含量过多,溶液中的重金属离子累积可能会超过细菌生长的极

限耐受浓度,另一方面,氧气传输速度减慢,直接或间接影响微生物的活性,影响重金属的溶出,且影响矿物与水溶液的接触面积,从而导致尾矿重金属的溶出率随固液比的不同而不同.有试验研究发现^[13],当矿浆浓度小于 20% 时,细菌生长和浸出效果受影响很小;重金属的浸出率在矿浆浓度大于 20% 时下降;若超过 30%,矿浆浓度过高,因矿物颗粒之间互相摩擦的机会增多,溶解氧减少,细菌的生存条件恶化,活性降低,重金属的浸出率随之降低.

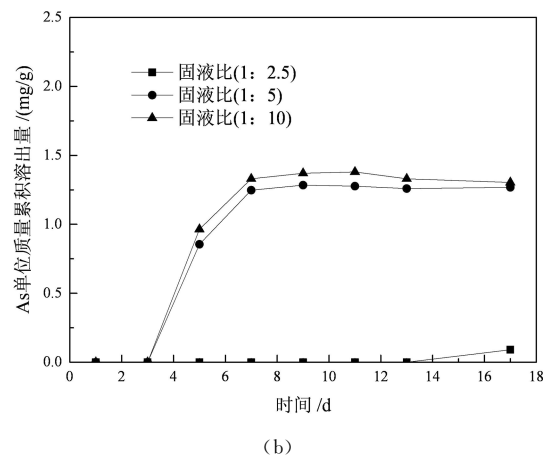
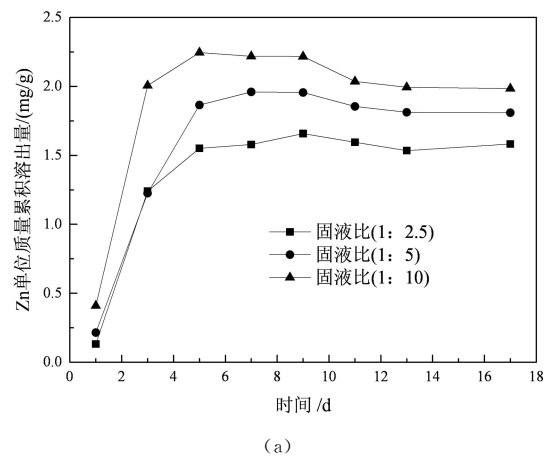


图 5 不同固液比体系重金属累积溶出量
Fig.5 Cumulative release amount of heavy metals in leaching system of different solid-liquid ratio

2.2.3 亚硫酸钠添加量对尾矿重金属溶出的影响

氧化亚铁硫杆菌对还原态硫进行生物氧化从而获得能量,底物硫含量不同,其适应期与代时时间均不同.底物硫添加量不同,直接关系到尾矿的溶出过程,并影响重金属的浸出率.为研究底物硫添加量对尾矿重金属溶出的影响,添加亚硫酸钠的量分别为 0.5%,1%,2%,同时将不添加亚硫酸钠的体系设置为对照组.

Zn,As 单位质量溶出量大小关系在添加有亚硫酸钠的体系 11 d 内均表现为 $0.5\% > 1\% > 2\%$, 且明显低于对照组, 如图 6 所示. 亚硫酸钠含量越多, 重金属溶出量越少, 表明亚硫酸钠的添加会抑制重金属 Zn,As 的溶出. 相比于初始 pH、固液比两个因素, 在含有添加硫的体系中, Zn,As 溶出速度减慢, 前 13 d 随时间推移溶出量增加, 表明达到溶出量平衡的时间延长, 随后, 溶出速度减慢至不再溶出. 前 7 d 并没有 As 溶出, 9 d 开始溶出速度迅速上升. 比较分析可知, 溶出量 $Zn > As$, Zn 先溶出.

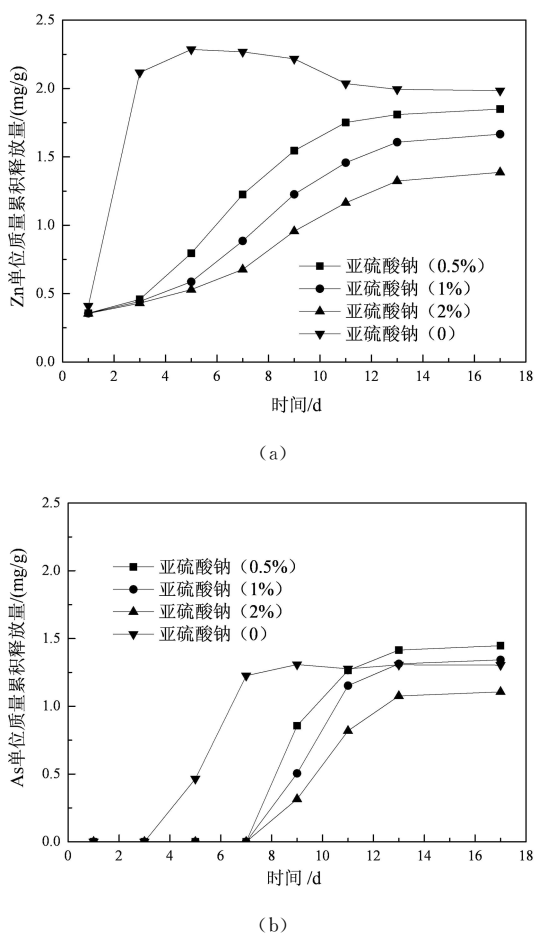


图 6 不同底物硫含量体系重金属累积溶出量
Fig.6 Cumulative release amount of heavy metals in leaching system of different sulfur content

底物硫添加的是弱酸强碱盐 Na_2SO_3 , 投加后导致溶液 pH 值升高, 且投加量越多, pH 升高越多^[14], 因此溶液 pH 值的大小关系为硫添加量 $0.5\% < 1\% < 2\%$ (见图 7). 重金属的溶出与 H^+ 的量相关, 酸度减小, 溶出量减少. 添加亚硫酸钠后, 细菌由短暂的适应期后进入对数生长期, 菌体迅速生长, 氧化活性增强, 氧化硫化物, 产酸增强, pH 值下降, 加速重金属溶出, 不同体系 pH 大小关系与重金

属的溶出量大小规律一致.

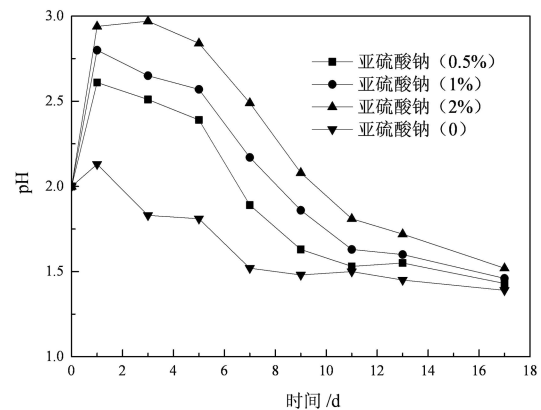


图 7 不同底物硫含量体系溶液 pH 值
Fig.7 pH value in leaching system of different sulfur content

2.3 尾矿溶出残渣 XRD 分析

选取初始 pH 为 2.0, 固液比为 1:5, 底物亚硫酸钠添加量为 0.5% 体系尾矿溶出残渣进行 XRD 图谱分析, 见图 8. 分析可知, 与原尾矿相比, 各体系虽然生成物的峰不同, 生成量不同, 但石英、绿泥石、黄铁矿峰强均有不同程度的变化, 而方解石的峰消失, 表明方解石大量溶解. 溶出过程中生成大量的新物质硫酸钙和钙磷石, 这些不溶物覆盖在尾矿表面会阻碍矿物中重金属的继续溶出, 这也进一步解释了尾矿后期重金属溶出速度减慢且后期不再溶出的原因. 在酸性及氧化亚铁硫杆菌存在的条件下, 黄铁矿大量溶解, 其中的硫被氧化为硫酸根离子, 与钙离子反应生成大量硫酸钙晶体, 浸矿体系加入培养好的细菌溶液中含有 HPO_4^{2-} , 溶出的 Ca^{2+} 与之反应生成了少量钙磷石.

2.4 尾矿重金属溶出过程分析

富含黄铁矿的矿物具有多孔结构, 使淋溶液和氧化剂易于渗入尾矿颗粒中并与硫化物结合, 而石英的存在进一步阻碍了脉石矿物对酸的消耗, 加速了重金属的溶出, 浸出率高. 已有研究表明, 相同浸出条件, 微生物可大大提高重金属的浸出率^[15]. 黄铁矿的生物溶出过程以直接浸出机理为主, 细菌可直接利用铁和硫等营养物质生长. 氧化亚铁硫杆菌可通过酸解、氧化还原、吸附络合、其他矿物的沉淀作用等直接间接作用机理影响重金属的迁移释放, 对重金属的溶出有重要作用^[16]. 混合硫化物的溶解过程存在原电池效应, 静电位低的闪锌矿充当了阳极发生溶解, 静电位高的黄铁矿充当阴极得到保护^[17], 阴/阳极发生如下反应:

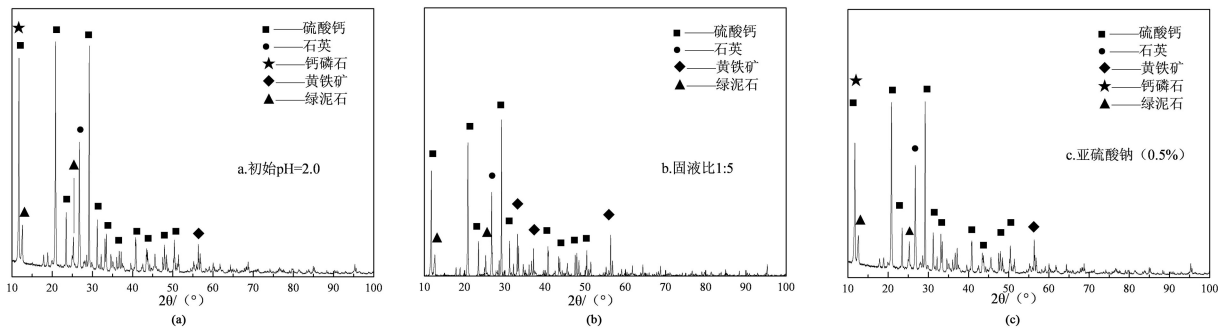
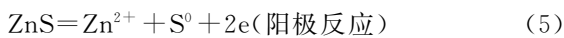
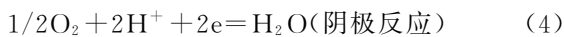


图 8 尾矿溶出残渣 X 射线衍射图

Fig.8 X-ray diffraction patterns of lead-zinc tailings after leaching



黄铁矿的存在极大的促进了闪锌矿 (ZnS) 的溶出, Zn 的溶出率高, 溶出量大。

浸矿初期, 重金属受扩散力和水流剪切力的共同作用, 尾矿和水之间的重金属含量存在较大的浓度梯度, 尾矿中部分可溶态重金属在酸溶液侵蚀和氧化作用下不断被解析出来^[18]。同时氧化亚铁硫杆菌生长较快, 适应期短, 随即进入氧化活性阶段, ORP 值升高且很短时间内升高至高电位, 加速重金属离子的氧化过程^[19]。随淋溶液 pH 值的降低 Zn 的迁移性增加, 含砷矿物被氧化, 砷以三价或五价的形式进入溶液, 水溶液中 Zn, As 量增多。

后期由于细菌生长缓慢, 对硫化矿物的氧化还原作用不明显, 但其对重金属离子有氧化吸附作用, 使得溶液中金属离子浓度下降。由于前期含硫尾矿中, 伴随着黄铁矿、方铅矿、闪锌矿的溶解过程会产生 H^+ , 致使 pH 值下降, 酸性条件进一步促进黄铁矿的溶出, 产生 Fe^{3+} , 与含砷的离子反应形成砷酸铁沉淀^[20]。同时, 在氧化条件下, 砷主要以砷酸盐形式存在, 可被含铁化合物或金属硫化物吸附而沉淀, 导致后期砷的溶出量不再增加。尾矿中溶出的铅离子易生成黄铁矾、硫酸铅等沉淀物质, 与溶出的重金属发生共沉淀, 浸出效果不明显。 $CaSO_4$ 晶体、钙磷石等不溶物的生成, 覆盖在矿粒表面, 固体产物层逐渐加厚, 细菌的直接或间接氧化作用减弱, 重金属浸出率减小。

尾矿中其他可溶性物质, 如无机盐、可与重金属发生共沉淀的阴离子、有机微粒等都很可能会随重金属的迁移释放而溶出, 易与释放出来的重金属发生络合、吸附凝聚、共沉淀等物理化学变化, 导致重金属的溶出浓度减缓甚至不变。另一方面, 由于尾矿表面的重金属解析后, 从尾矿内部微孔向溶液中

扩散并溶出的重金属速度缓慢造成后期释放减慢。

重金属前期释放较快, 后期重金属溶出量不再增加, 表明两种重金属离子的释放在不同阶段其释放机制不同。前期主要通过酸解、氧化还原作用释放, 后期由于吸附络合、共沉淀等作用释放减慢。

3 结 论

1) 尾矿重金属 Zn, As 主要以可提取态形式存在, 对环境的潜在危害大。酸溶液中 Zn, As 大量溶解释放, 溶出量与初始 pH 的关系分别为 $pH 2.0 > pH 3.5 > pH 4.5$, $pH 2.0 > pH 4.5 > pH 3.5$, 表明 Zn 的溶出对酸性条件更敏感, 与溶液初始 pH 值呈负相关, 5 d 时溶出量达到最大值 2.29 mg/g, As 则在 17 d 时达到最大值 1.31 mg/g。Zn, As 的溶出量均表现为固液比 $1:10 > 1:5 > 1:2.5$, 表明固液比越小, 矿浆浓度越小, 单位质量矿物接触氧含量多, 重金属溶出量越多。亚硫酸钠的添加会影响溶液的 pH 值, Zn, As 单位质量溶出量大小关系为 $0.5\% > 1\% > 2\%$, 且均明显低于无硫添加体系的溶出量, 表明亚硫酸钠的添加会抑制 Zn, As 的溶出。尾矿酸性溶出体系添加亚硫酸钠后, 重金属释放规律明显不同。可见可通过加入提高溶液 pH 值的碱性物质作为抑制剂减少重金属的溶出削减对环境的危害。

2) 不同初始 pH、固液比、亚硫酸钠添加量的条件下, 重金属的溶出速度均表现为快速释放和慢速释放两个阶段。不同阶段重金属溶出机理不同, 前期主要通过酸化溶解和氧化还原等作用改变重金属的赋存形态, 重金属释放量随时间增多, 后期由于吸附络合、其他共沉淀作用及硫酸钙晶体、钙磷石等不溶物的生成覆盖在矿物表面, 阻碍了重金属离子的继续迁移释放, 后期溶出量达到平衡。

3) 溶出量 Zn 大于 As, 无菌体系并无 As 溶出,

相比于 Zn 的释放, As 的活性较低, 较难释放. 黄铁矿的溶解、尾矿固体酸化性崩解是导致重金属溶解释放的主要原因. 混合硫化矿的原电池效应导致闪锌矿作为阳极优先溶解, Zn 大量释放.

参考文献

- [1] SONG F, GU L, ZHU N, *et al.* Leaching behavior of heavy metals from sewage sludge solidified by cement-based binders [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(4): 344–350.
- [2] CAPPUYNS V, ALIAN V, VASSILIEVA E, *et al.* pH dependent leaching behavior of Zn, Cd, Pb, Cu and As from mining wastes and slags: kinetics and mineralogical control [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2014, 5(3): 355–368.
- [3] OTHMANI M, SOUISSI F, BENZAAZOUA M, *et al.* The geochemical behaviour of mine tailings from the Touiref Pb-Zn district in Tunisia in weathering cells leaching tests [J]. *Mine Water and the Environment*, 2013, 32(1): 28–41.
- [4] 盛献臻, 李媛媛, 赵秋香. 模拟酸雨下尾矿中重金属 Cu、Zn 的释放特征 [J]. *广东化工*, 2011, 38(6): 142–144.
SHENG Xianzhen, LI Yuanyuan, ZHAO Qiuxiang. Experimental study on the release properties of copper and zinc in tailings under simulated acid rain [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2011, 38(6): 142–144. (In Chinese)
- [5] 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 Yuanxiang, YUE Shucang, ZHOU Taofa. Migration of heavy metals in Yangshanchong tailings impoundment in Tongling, Anhui Province [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(4): 497–503. (In Chinese)
- [6] HOFMANN T, SCHUWIRTH N. Zn and Pb release of sphalerite (ZnS)-bearing mine waste tailings [J]. *Journal of Soil and Sediments*, 2008, 8(6): 433–441.
- [7] 林海, 于明利, 董颖博, 等. 不同粒度锡采矿废石重金属淋溶规律及影响机制 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34(3): 664–671.
LIN Hai, YU Mingli, DONG Yingbo, *et al.* The heavy metal leaching rules and influence mechanism of different particle size of tin mining waste rock [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(3): 664–671. (In Chinese)
- [8] LEE P K, KANG M J, JO H Y, *et al.* Sequential extraction and leaching characteristics of heavy metals in abandoned tungsten mine tailings sediments [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, 66(7): 1909–1923.
- [9] 林美群, 马少健, 王桂芳, 等. 环境因素对硫化矿尾矿重金属溶出影响的模拟试验 [J]. *金属矿山*, 2008(6): 108–111, 115.
LIN Meiqun, MA Shaojian, WANG Guifang, *et al.* Simulation study on influence of environmental factors on release of heavy metal ions out of sulfide ore tailings [J]. *Metal Mine*, 2008(6): 108–111, 115. (In Chinese)
- [10] NEMATI K, BAKAR N K A, ABAS M R, *et al.* Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1): 402–410.
- [11] 王敏. 铅锌尾矿库重金属淋溶释放机理研究及其渗滤液治理方案设计 [D]. 成都: 成都理工大学材料与化学化工学院, 2006: 23–24.
WANG Min. The study on release mechanism of heavy metals in lead-zinc tailings and treatment project design of its leachate [D]. Chengdu: College of Materials and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, 2006: 23–24. (In Chinese)
- [12] JING C, MENG X, KORFIATIS G P. Lead leachability instabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests [J]. *J Hazard Mater*, 2004, 114(1/3): 101–110.
- [13] 胡凯光, 胡鄂明, 康泉, 等. 细菌浸矿机理和影响因素 [J]. *中国矿业*, 2004, 13(4): 73–77.
HU Kaiguang, HU Eming, KANG Quan, *et al.* Bacteria leaching mechanism and effect factors [J]. *China Mining Magazine*, 2004, 13(4): 73–77. (In Chinese)
- [14] 王艳锦, 郑正, 聂耳. 不同底物氧化亚铁硫杆菌生长特性研究 [J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(6): 62–65.
WANG Yanjin, ZHENG Zheng, NIE Er. Growth characteristics of *Thiobacillus ferrooxidans* cultivated with different substrates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 32(6): 62–65. (In Chinese)
- [15] WATLING H R, COLLINSON D M, FJASTAD S, *et al.* Column bioleaching of a polymetallic ore: Effects of pH and temperature on metal extraction and microbial community structure [J]. *Minerals Engineering*, 2014, 58(4): 90–99.
- [16] VERA M, SCHIPPERS A, SAND W. Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation-part A [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2013, 97(17): 7529–7541.
- [17] 班进荣. 铁闪锌矿微生物浸出及电化学研究 [D]. 长沙: 中南大学资源加工与生物工程学院, 2012: 6–7.
BAN Jinrong. Bioleaching and electrochemical studies of marmatite [D]. Changsha: College of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, 2012: 6–7. (In Chinese)
- [18] GADD G M. Microbial roles in mineral transformations and metal cycling in the earth's critical zone [J]. *Molecular Environmental Soil Science*, 2013: 115–165.
- [19] 刘云国, 肖鑫, 李欣, 等. 土著微生物对尾矿中重金属的淋滤研究 [J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 2011, 38(2): 70–74.
LIU Yunguo, XIAO Xin, LI Xin, *et al.* Bioleaching of heavy metals from mine tailings by indigenous microorganisms [J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 2011, 38(2): 70–74. (In Chinese)
- [20] 张珊珊, 周怀阳, 彭晓彤. 氧化亚铁硫杆菌与毒砂相互作用的阶段性及其机理研究 [J]. *地球化学*, 2008, 37(6): 602–614.
ZHANG Shanshan, ZHOU Huaiyang, PENG Xiaotong. Mechanism of interaction between *Acidithiobacillus ferrooxidans* and arsenopyrite [J]. *Geochimica*, 2008, 37(6): 602–614. (In Chinese)