

DOI: 10.11766/trxb202006190317

任富天, 张秋英, 杨广, 柏杨巍, 高红杰, 李兆, 刘山宝, 王健祺. 离子型稀土尾矿深层土壤剖面铵态氮污染特征及影响因素[J]. 土壤学报, 2022, 59 (2): 517–527.

REN Futian, ZHANG Qiuying, YANG Guang, BAI Yangwei, GAO Hongjie, LI Zhao, LIU Shanbao, WANG Jianqi. Characteristics of Ammonium Nitrogen Pollution in Deep Soil Profile of Ionic Rare Earth Ore Tailings and Influencing Factors[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59 (2): 517–527.

离子型稀土尾矿深层土壤剖面铵态氮污染特征及影响因素*

任富天¹, 张秋英², 杨广^{1†}, 柏杨巍², 高红杰², 李兆³, 刘山宝³, 王健祺³

(1. 石河子大学水利建筑工程学院/现代节水灌溉兵团重点实验室, 新疆石河子 832000; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 3. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要: 稀土元素在国家经济、战略上意义重大, 随着科学技术快速发展, 稀土元素的需求急剧增加, 由稀土矿山开采产生的环境污染问题也引起了广泛关注。在南方离子型稀土矿原位浸矿开采过程中大量使用铵盐作为浸矿剂, 造成矿区水土环境受到严重化学污染, 其中尾矿土壤铵态氮残留尤为严重。然而, 稀土矿区土壤中铵态氮沿深层剖面(200 cm 以下)变化机制仍不清楚。选择江西赣南足洞矿区典型离子型稀土尾矿矿山(2003 年开始采矿, 2007 年闭矿), 对表层土壤、深层土壤进行系统采样, 共 157 件土壤剖面样品, 测定了土壤 pH、质量含水率和铵态氮含量。结果表明: (1) 土壤酸化严重和高浓度铵态氮残留是采矿活动遗留的主要环境污染问题。(2) 矿山关闭 12 年后, 尾矿土壤平均 pH 为 3.87, 铵态氮浓度为 60~204.3 mg·kg⁻¹, 是未开矿土壤铵态氮背景值的 12 倍~40 倍。(3) 土壤 pH 和含水率影响铵态氮的吸附和解吸附过程, 原位淋洗技术是去除残留铵态氮有效方法。研究成果有望为离子型稀土尾矿土壤中铵态氮迁移转化规律和污染治理提供技术支持。

关键词: 离子型稀土尾矿; 原位浸矿; 深层土壤剖面; 土壤铵态氮; 土壤 pH; 土壤含水率

中图分类号: S153.4; X53 **文献标志码:** A

Characteristics of Ammonium Nitrogen Pollution in Deep Soil Profile of Ionic Rare Earth Ore Tailings and Influencing Factors

REN Futian¹, ZHANG Qiuying², YANG Guang^{1†}, BAI Yangwei², GAO Hongjie², LI Zhao³, LIU Shanbao³, WANG Jianqi³

(1. School of Water Conservancy and Architectural Engineering, Shihezi University/Key Laboratory of Modern Water-saving Irrigation Corps,

* 国家重点研发计划项目(2018YFC1801801, 2016YFD0800301)、新疆生产建设兵团中青年科技创新领军人才项目(2018CB023)资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (Nos. 2018YFC1801801 and 2016YFD0800301), the Young and Middle Aged Science and Technology Innovation Leaders in the Xinjiang Production and Construction Corps of China (No. 2018CB023)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: mikeyork@163.com

作者简介: 任富天(1996—), 男, 甘肃张掖人, 硕士研究生, 主要从事离子型稀土矿水土环境污染修复研究。E-mail: renfutiann@163.com

收稿日期: 2020-06-19; 收到修改稿日期: 2020-10-30; 网络首发日期(www.cnki.net): 2021-02-05

Shihezi, Xinjiang 832000, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: 【 Objective 】 Rare earths are resources of great strategic significance for national economy. With rapid development of the science and technology, the demand for rare earths is increasing dramatically. However, the environmental pollution caused by mining of rare earth ores has aroused concerns of related countries. In South China, in mining ionic rare earth ores, the technology of in-situ leaching with a large volume of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is commonly used, causing severe chemical pollution of the soil and water environments in the mining areas, especially the pollution of ammonium nitrogen residue in ore tailings. However, the mechanism of ammonium nitrogen changing along with the depth in soil profiles (below 200 cm) of the soil in the rare earth mining areas is still unknown. 【 Method 】 Here in this study, a total of 157 soil samples were collected systematically from the upper and down layers of the soil in a hill of ore tailings typical of the Zudong mining area, in South Jiangxi. The mining operation started in 2003 and ended in 2007. The soil samples were analyzed for soil mass moisture content, pH, and ammonium nitrogen content. 【 Result 】 Results show: 1) serious soil acidification and high concentration of ammonium nitrogen residue were the main environmental pollution problems stemming from the mining activities; 2) after the mining had been closed for 12 years, the mean soil pH followed a decreasing order of raw ore (5.73 ± 0.17) > lower reaches (4.87 ± 0.26) > washing tailing (4.63 ± 0.16) > tailing (3.87 ± 0.32); and the content of soil ammonium nitrogen was 60-204.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, about 12-40 times the background value of the virgin soil; 3) The high concentration of soil ammonium nitrogen has posed great environmental risk; and 4) as soil pH and soil water content are two main factors affecting adsorption and desorption of ammonium nitrogen, in-situ washing is an effective method to remove residual ammonium nitrogen. The higher the soil pH and the more the water flowing through the tailings, the more ammonium nitrogen desorbed from the soil. 【 Conclusion 】 All the findings in this study are expected to be able to serve as technical support for exploring mechanism of ammonium nitrogen migration in tailings and management of the pollution. However, up to now, little has been reported about soil conditions affecting ammonium nitrogen migration and transformation in the literature. Further study should be done on mechanisms of interactions between soil texture, particle size gradation, porosity, and permeability in the tailing soil.

Key words: Ionic rare earth ore tailing; In-situ leaching; Deep soil layer; Soil ammonium nitrogen; Soil pH; Soil moisture

随着环境污染形势日趋严重,我国对矿山开采造成的环境污染问题尤为关注^[1-2]。离子型稀土矿,又称离子吸附型稀土矿或风化壳淋积型稀土矿,是我国特有的中、重稀土矿产资源,广泛分布于江西、广东、福建、湖南、云南、广西、浙江等南方地区^[3]。近年来,原位浸矿技术用于提取南方离子型稀土,形成了许多离子型稀土原位浸矿后的尾矿。离子型稀土开采过程中常采用硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为浸矿剂^[4]。由于缺乏有效的防渗措施及浸出液收集与处置系统,导致高浓度外源性铵态氮残留于尾矿中,从而改变了稀土尾矿矿山地球化学环境,加剧了生态环境恶化,大量尾矿出现整体酸化、土壤贫瘠、有机质含量下降、铵态氮富集等问题^[2, 5-6]。矿山关闭多年后尾矿土壤理化性质仍未得到明显改善,面临土壤重建的问题^[7]。此外由于大量铵态氮进入土壤中,产生的高浓度渗滤液经由土壤进入地下水,导致矿区周边水土环境严重污染^[8]。因此残留铵态

氮处理已成为离子型稀土矿山环境综合治理的关键环节。

已有研究^[2]表明,土壤是铵态氮污染地下水的必经场所,也是铵态氮迁移转化的载体。当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液进入土壤后,被吸附的稀土离子发生解吸附反应进入土壤溶液,高浓度铵态氮则残留于尾矿土壤层中^[9]。当铵离子(NH_4^+)含量超过土壤容量时, NH_4^+ 在自由扩散作用下向土壤深层和地下水进行迁移,破坏了系统的铵态氮平衡^[10]。尽管在采矿活动结束后会在注液孔加注清水,将矿体中残留的稀土母液带出,但是短时间的顶水措施对于已经进行离子交换的铵态氮影响效果有限。针对土壤中铵态氮的分布特征以及残留造成的土壤污染问题,国内外学者做了大量研究,包括铵态氮的吸附过程^[11-13]及其影响因素^[14-15],主要集中在农田生态系统且是0~200 cm内土壤中铵态氮行为的研究,对于深层土壤剖面(200 cm以下)的研究则鲜有报

道。离子型稀土矿作为一种特殊的土体，使用的硫酸铵类选矿药剂有别于其他矿种采用的选矿药剂，主要是硫酸铵类无机物，易残留于土壤中且对周边环境造成影响，关于其中铵态氮沿深层土壤剖面的分布特征及影响因素有必要深入研究。

本研究选取江西省赣南足洞矿区典型稀土原位浸矿生产车间尾矿土壤作为研究对象，测定了尾矿矿山不同部位和深度（约 450~1 500 cm）处土壤理化性质和铵态氮的残留量，研究尾矿土壤剖面中铵态氮的分布规律及其影响因素；探讨铵态氮在尾矿土壤中的迁移规律，以期为稀土矿区土壤污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于江西省赣南地区离子型稀土采矿区某原位浸矿车间内（114°51'E, 24°48'N），海拔 250~410 m（图 1）。研究区地貌以大小不等的山间盆地和绵延丘陵为主，具有典型亚热带季风湿润性气候特点，多年平均降水量 1 587 mm，汛期 4—6 月降

水量为 700 mm，酸雨出现频率较高，且 pH 较低（< 5.0）^[16]。矿区土壤类型为花岗岩红壤，土壤矿物主要由石英、长石、云母及部分黏土矿物组成。稀土离子以水合或羟基水合阳离子形态，赋存于风化壳中黏土矿物的表面，形成了我国特有的风化壳淋积型稀土矿床。近几十年来，由于南方大规模无序开采离子型稀土矿，采富弃贫、乱挖滥采等导致资源过度开发，不仅造成了严重的资源浪费，而且对稀土矿区生态环境造成了很大危害。该矿区自 20 世纪 70 年代开始开采，2000 年以来因环境治理和稀土资源储量枯竭，矿区内大部分处于禁采状态^[17]。

本研究选择的稀土开采车间建成于 2003 年，至 2007 年采用硫酸铵原位浸矿工艺开采稀土，之后一直处于停产状态。为加快解析原位浸矿采场土壤吸附的铵态氮，落实稀土矿山“采场清水淋洗与处理回用”环保措施，解决采矿结束后铵态氮持续渗出影响地下水的问题，该车间安装了一套 500 m³·d⁻¹ 特种膜铵态氮脱除超滤系统，通过清水淋洗降低土壤中铵态氮的吸附量，淋洗浸出液经处理后再返注矿体，循环利用，最大限度消减残留铵态氮对地下水的影响。

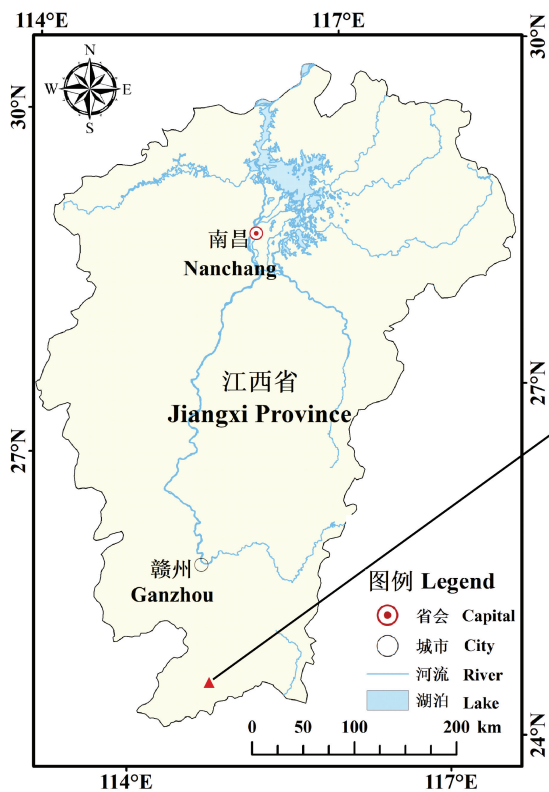


图 1 研究区地理位置图

Fig. 1 Geographic location of the research area

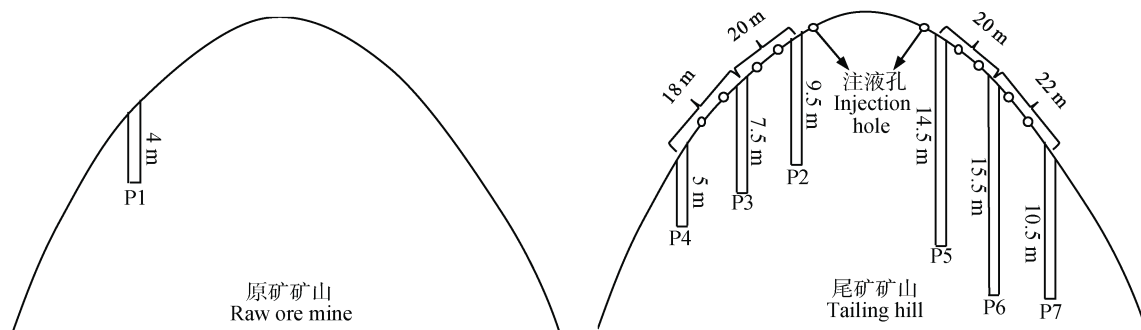
1.2 试验方法

2019年6—7月,在该车间附近进行了野外水土环境调查,系统采集了矿区及其周边地区的表层土壤和深层土壤等样品。

按照图2所示在原位浸矿稀土多年后的尾矿开挖土壤剖面7个,采用四分法用洛阳铲采集样品,从表层开始,0~100 cm深度按照20 cm间隔采样,100 cm以下每50 cm取一个样,取土深度至强风化层或以下,共采集土壤样品157个。其中P1为矿区内未经开采的原矿土壤,P2、P3、P4为废弃多年的尾矿土壤,P5、P6、P7位于同一尾矿,该区域正在进行清水淋洗作业。从P2剖面往山脚,垂向每隔

20 m左右在原开挖的两个注液孔间取样,分别标注为P3、P4。同样地,在尾矿另一侧淋洗区域分别取三个剖面P5、P6、P7。P2和P5剖面位于原注液管网区域的上部,P3和P6剖面位于中下部,P4和P7剖面位于注液区域的外围。

土壤含水率用烘干法测定,即土壤中水的质量与干土质量之比,在此,以百分数计,即%。土壤pH由水质分析仪(HQ40D, HACH, 上海)参考《土壤农业化学分析方法》^[18]测定,土水比为1:2.5。土壤铵态氮含量依据HJ 634—2012标准^[19]采用紫外分光光度计(岛津UV-2550, 日本)测定。试验所有用水为超纯水。



注: P1~P7 分别表示在矿区内采集的不同土壤剖面,其中 P2~P7 剖面位于同一尾矿矿山, P1 剖面位于矿区内未经开采原矿矿山。Note: P1~P7 are serial number of soil profiles in the mining area for sampling, respectively. P1 is a profile outside the mining area, and P2~P7 in the same tailing hill.

图2 矿区土壤剖面采样点相对位置

Fig. 2 Relative positions of sampling points in the soil profiles

2 结果与讨论

2.1 土壤 pH 与酸化动态变化

离子型稀土矿区不同土壤剖面 pH 沿深度动态变化如图3所示。矿区内未开矿土壤仍呈弱酸性, pH 为 5.40~5.96, 表土层酸性最强, 随深度增加, 酸性逐渐减弱, 变化平稳。三个原位浸矿尾矿土壤剖面(P2、P3、P4)不同深度处 pH 分布范围为 3.55~4.77, 其中尾矿表层土壤(0~200 cm) pH 变化范围为 3.80~4.77, 深层土壤(200 cm 以下) pH 变化范围为 3.55~3.96。淋洗中尾矿土壤(P5、P6、P7)不同深度 pH 变化范围为 4.27~4.89, 表层土壤 pH 变化范围为 4.27~4.89, 深层土壤 pH 变化范围为 4.50~4.85。无论尾矿土壤还是未开矿土壤, 土壤 pH 均偏低, 矿区下游(3 km)土壤的酸性(pH_{LS})

较未开矿土壤酸性(pH_{RS})强, 矿山尾矿土壤的酸性(pH_{TS})较矿区下游的土壤酸性强, 淋洗中尾矿土壤的酸性(pH_{WTS})较未淋洗矿山尾矿土壤酸性弱, 依次为: pH_{RS} (5.73±0.17, 平均值±标准差, 下同) > pH_{LS} (4.87±0.26) > pH_{WTS} (4.63±0.16) > pH_{TS} (3.87±0.32)。

离子型稀土矿开采过程大量使用(NH₄)₂SO₄类浸矿剂, 其本身呈弱酸性, 且NH₄⁺在液体环境中离解产生大量H⁺, 导致酸性逐渐增强, 大量铵态氮残留是导致矿山土壤酸化的主要原因。稀土矿区土壤富含铝氧化物, 在强酸性条件下, 活性铝大量释放, 吸附在土壤颗粒表面成为可交换态Al³⁺, 数量远超过H⁺数量, 导致矿区土壤长期表现为潜酸性^[20-21]。值得注意的是, 矿区下游土壤也呈强酸性, 这与矿区采矿历史相关, 赣南稀土矿区

有超过 30 年开采时间，早期“乱采”、“民采”现象严重，环境保护意识淡薄，开采过程中产生的酸性废水通过地表径流的运移及土壤淋溶作用导致矿区下游土壤酸化^[22]。

尾矿土壤 pH 分布色谱柱图如图 4 所示，尾矿土壤进行清水淋洗作业后，表层土壤表现为 pH 较深层有显著改善，随着清水淋洗作业的进行，有望逐步达到矿山土壤酸化原位修复的目的。土壤 pH 对酸性化合物输入的响应取决于土壤缓冲能力，这与土壤的内在属性密切相关，如阳离子的交换能力和土壤质地^[23]。在风化成土条件下，土壤酸化速度缓慢^[24]，由于稀土矿开采过程中的浸出行为不利于矿区酸化土壤复垦，在自然条件下改良土壤酸度需

要长期的努力。

2.2 土壤含水率动态变化

离子型稀土矿区不同土壤剖面含水率沿深度动态变化如图 5 所示，淋洗中尾矿土壤平均含水率为 16.6%，未开矿土壤平均含水率最高为 21.3%，尾矿土壤平均含水率最低为 15.5%。土壤剖面含水率在不同深度处有不同程度的上下波动；总体而言，表层土壤含水率大于深层土壤含水率。P1、P2、P3、P6、P7 剖面土壤含水率变化趋势基本一致，随深度缓慢减小，P1 剖面土壤含水率变化范围为 17.1%~25.9%，其他剖面土壤含水率变化范围为 8.8%~23.7%。P4 剖面靠近山脚集液沟，土壤含水率随深度变化无显著规律。P5 剖面位于淋洗注液孔布网的

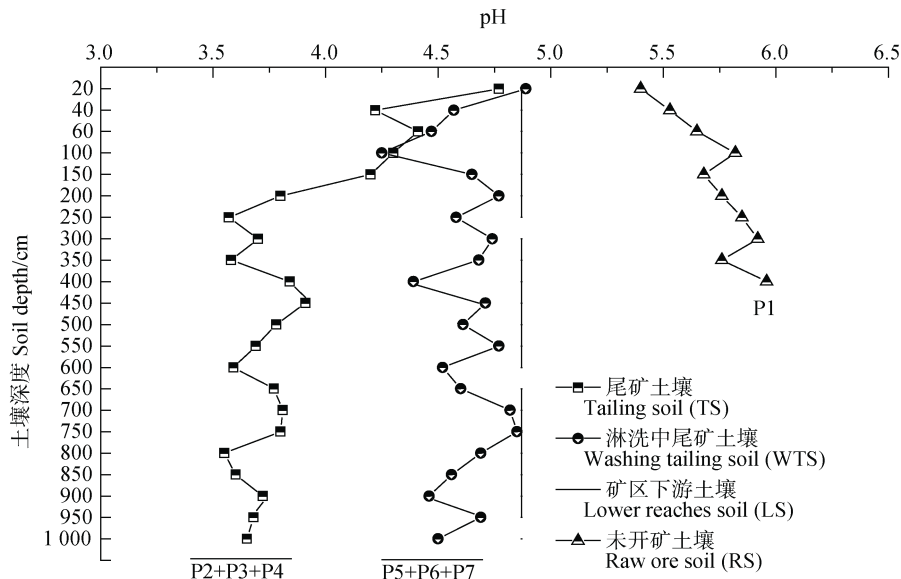


图 3 稀土矿区不同土壤类型 pH 随深度的变化

Fig. 3 Variation of soil pH with depth in soil profile relative to profile in the ionic rare earth ore mining

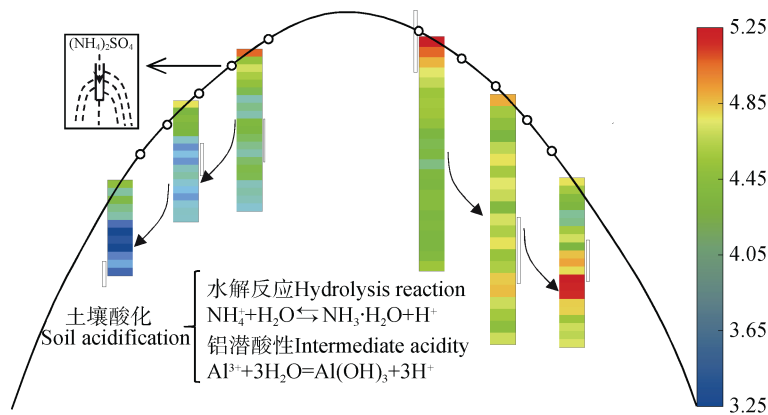


图 4 尾矿土壤 pH 分布色谱柱图

Fig. 4 Chromatographic histogram of pH distribution in tailing soil

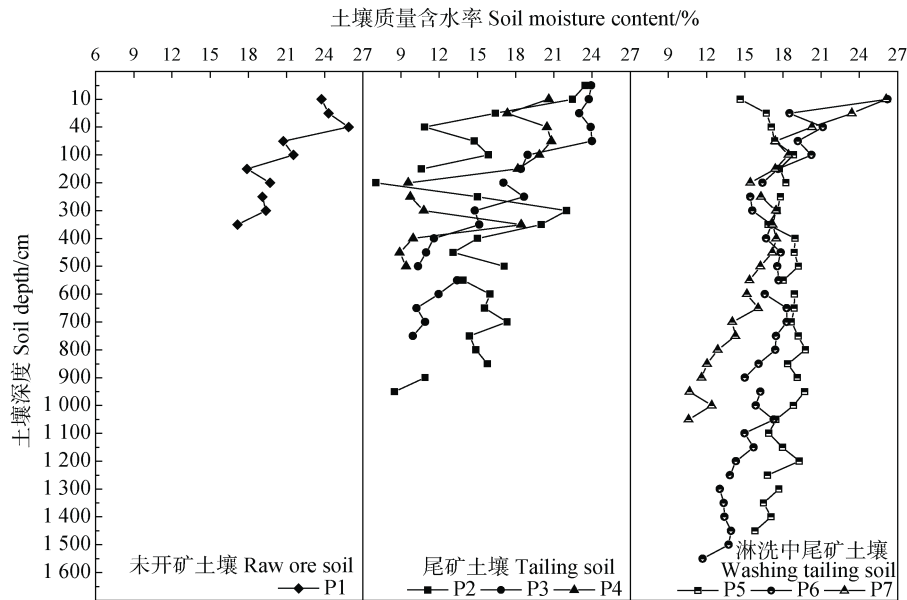


图5 不同土壤类型中含水率的分布

Fig. 5 Distribution of moisture content relative to type of soil

上部区域, 该区域已经开始清水淋洗作业, 土壤含水率明显高于其他剖面且随深度有增加趋势, 变化范围为 14.7%~19.7%。

土壤水分是土壤铵态氮淋溶损失和迁移运动的载体。降雨和灌溉是土壤水运动的主要驱动力, 铵态氮进入土壤后, 除部分被植物吸收利用外, 残留铵态氮随着土壤入渗水流向更深层土壤淋溶。淋洗中尾矿土壤含水率明显大于未淋洗尾矿土壤含水率, 矿区土壤在发生离子置换反应后, 风化层土壤结构发生了明显的变化, 造成土壤颗粒分散, 从而破坏土壤团粒结构, 含水率和同层未开矿土壤相比明显增加, 发生滑坡和坍塌的概率增加^[25-26]。深层土壤中的水动力学机制并不清楚, 因此, 在淋洗过程中不能过分强调土壤中铵态氮解吸速率, 要实时监测土壤含水率变化并保持在一定的范围内, 合理控制清水淋洗总量和速率。

2.3 深层土壤剖面铵态氮分布规律与富集

离子型稀土矿区不同类型土壤剖面铵态氮浓度动态变化如图 6 所示。P1 为未开矿土壤, 铵态氮浓度为 5~6 mg·kg⁻¹, 平均吸附量为 5.24 mg·kg⁻¹, 可作为矿区土壤铵态氮浓度背景值。P2、P4 铵态氮平均吸附量为 65.8~68.3 mg·kg⁻¹; P5、P6、P7 铵态氮平均吸附量为 49.8~77.7 mg·kg⁻¹; P3 剖面铵态氮平均吸附量为 11.1 mg·kg⁻¹, 显著低于其他尾矿土壤剖面。尾矿矿山土壤剖面不同深度处铵态氮最小残留

量为 4.22 mg·kg⁻¹, 而最大残留量达到了 204.3 mg·kg⁻¹, 具有较大的生态环境风险。

P2~P7 剖面在采矿活动注液区域内, 铵态氮浓度随深度的变化关系比较类似, 但各有差异。在水平空间上, 位于注液管网上中下部的 P6 剖面铵态氮均值最高, 其他剖面从山顶至山脚, 铵态氮含量呈现逐渐降低的趋势。在垂直剖面上, 表层土壤 (P2 剖面 0~1.0 m, P4 剖面 0~1.5 m) 铵态氮浓度低, 随着深度的增加, 铵态氮浓度逐渐增加, 向深层土壤累积。P3 剖面在 1.5~4.0 m 铵态氮浓度为 4.22~7.63 mg·kg⁻¹, 接近于未开矿土壤中铵态氮的浓度。P2 和 P5 铵态氮浓度随深度的增大大幅度远大于其他剖面, 这可能是在降水或清水淋洗作用下, 铵态氮向深层土壤逐渐积累所致。总体而言, 经过 12 年衰减后的原位浸矿尾矿土壤中仍有大量铵态氮残留, 含量在 60~204.3 mg·kg⁻¹ 之间, 为未开矿土壤中背景值的 12 倍~40 倍。

原位浸矿注液孔深度一般为见矿 0.5~1.0 m, $\Phi 0.15 \sim \Phi 0.30$ m^[27]。稀土开采过程从山顶至山脚依次注入 (NH₄)₂SO₄ 溶液, 即注液顺序为 2~3~4, 5~6~7, 先在 2 号孔注液, 当渗透至 3 号孔位置时, 3 号孔开始注液, 依次向下, 直至稀土母液从山脚导流孔流出。注入矿体内的浸矿剂向下流动时同时向四周渗透, 从山顶至山脚, 浸矿剂经过或者滞留时间逐渐增加, 土壤颗粒表面吸附的稀土离子参与

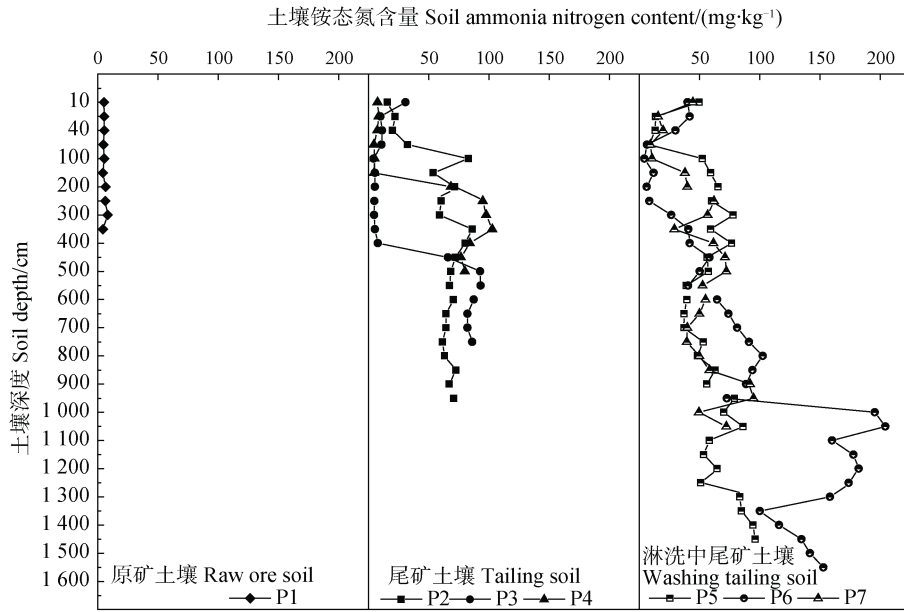


图 6 不同土壤类型中铵态氮的分布

Fig. 6 Distribution of ammonia nitrogen relative to type of soil

置换反应更加彻底，土壤吸附的铵态氮应该越来越多。然而本研究中原位浸矿尾矿土壤铵态氮分布并不符合这一规律，说明尾矿中铵态氮的稳定性并不好，降雨冲刷、淋失等因素会导致铵态氮在土壤中重分布（图 7）。

从图 7 看，尾矿表层土壤中铵态氮残留量普遍偏低的原因，一是表层土壤多与外界水、气环境接触，硝化作用与反硝化作用强烈，且 NH₄⁺在雨水冲刷、溶浸下易离解和流失；二是由于植物对氮的吸收作用^[28]。表层以下尾矿内部铵态氮残留量则更多是由矿层的渗透性所决定的，尾矿土壤中铵态氮残

留量越低的区域其渗透性越好。值得注意的是，在表层土壤以下的区域，P2 土壤剖面在 1~4 m 处铵态氮含量特别低，主要原因是该区域土壤渗透性较表层土壤要好，这一区域就是地质学中的全风化层，浸矿剂流经时很容易沿该区域向山脚运移，在全风化层内部形成渗流水带。这与王华生等^[29]在实验中得到的结论一致，含氮化合物在通透性好、风化程度高的土壤中更易淋失。矿山关闭后注液孔未封堵，雨水易向孔中汇集，直接进入全风化层向深层土壤迁移，多年来该区域流经水量大，冲刷、溶浸损失量较大，铵态氮残留量自然较少。半风化层区域渗

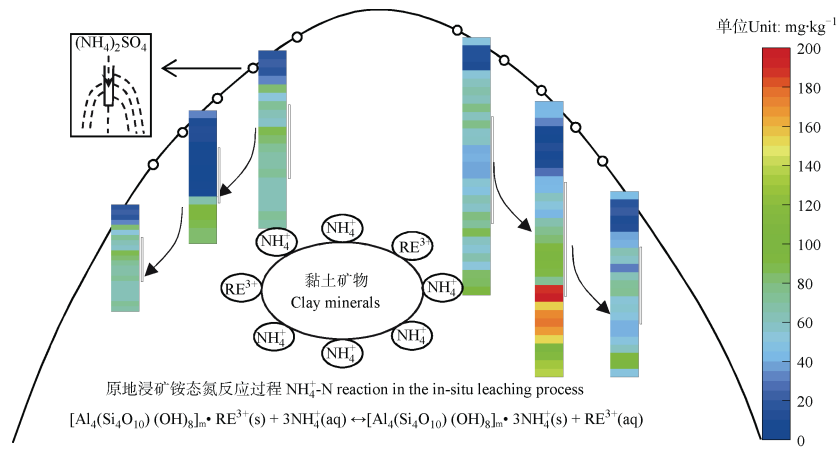


图 7 尾矿土壤铵态氮含量分布色谱柱图

Fig. 7 Chromatographic histogram of ammonia nitrogen distribution in tailing soil

透性随深度增加越来越差, 进入该区域浸矿剂溶液不易流出, 存在滞流现象, 铵态氮离解、析出越来越少, 残留浓度也就越来越高^[28]。与图 6 中不同深度处铵态氮的分布结果相比, 铵态氮残留量最低的区域为全风化层, 其次为表层土壤, 半风化层中铵态氮浓度最高。淋洗中尾矿土壤残留铵态氮浓度与未淋洗土壤相比显著减小, 特别是在山脚附近, 残留铵态氮浓度明显小于未淋洗一侧。淋洗过程中大量清水将尾矿中残留铵态氮溶解在水中, 在山脚收集浸出液处理回用。

2.4 深层土壤剖面铵态氮分布影响因素

离子型稀土尾矿不同位置土壤中铵态氮的含量同原位浸矿过程中浸矿剂与黏土矿物的接触程度直接相关, 而接触程度又与土体的水渗透性相关^[30]。由于铵态氮在尾矿土壤中并不稳定, 铵态氮的残留量与停止注液后的时间和矿山环境条件 (pH、进入矿体中的雨水量等) 密切相关。

土壤 pH 可直接改变土壤胶体表面电性和电荷数, 影响铵态氮在土壤颗粒表面的吸附能力大小。由于铵态氮与不同活性土壤颗粒表面的结合强度存在差异, 可将尾矿土壤中残留的铵态氮分为水溶态铵、可交换态铵和固定态铵。土壤 pH 较高时, 与 NH_4^+ 有竞争吸附的 H^+ 较少, 土壤中的铵态氮容易吸附; 土壤 pH 较低时, 会产生较多的有利 H^+ , 使吸附的铵态氮解吸出来^[31]。土壤环境 pH 对铵态氮吸附和解吸附过程的影响可用水解平衡方程式 ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$) 来解释。如果环境 pH 升高, 体系 H^+ 浓度降低, 平衡方程向右进行, 从而减少水溶性铵的解吸量, 使得土壤溶液中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 含量增加, 有利于清水淋洗作业的进行。反之, 当 pH 降低, H^+ 浓度增加, 水解方程逆向进行, 使游离态 NH_4^+ 吸附量升高, 不利于清水淋洗作业的进行。

离子型稀土成矿过程中, 水的迁移对土体风化层演变至关重要。风化程度与流经的水量成正比^[32]。同时, 土壤含水率是影响污染物迁移的重要因素, 含水量越大, 越能快速驱动大量的铵态氮向下迁移。当铵态氮进入土壤时, 未被植物吸收和利用的部分被渗透水流淋滤至更深层。相关分析表明, 矿山关闭 12 年后, 尾矿土壤含水率与铵态氮残留量呈显著负相关, 且显著性水平从山顶至山脚逐渐升高 (图 8)。离山脚越近, 土壤含水率越高, 残留量越小。

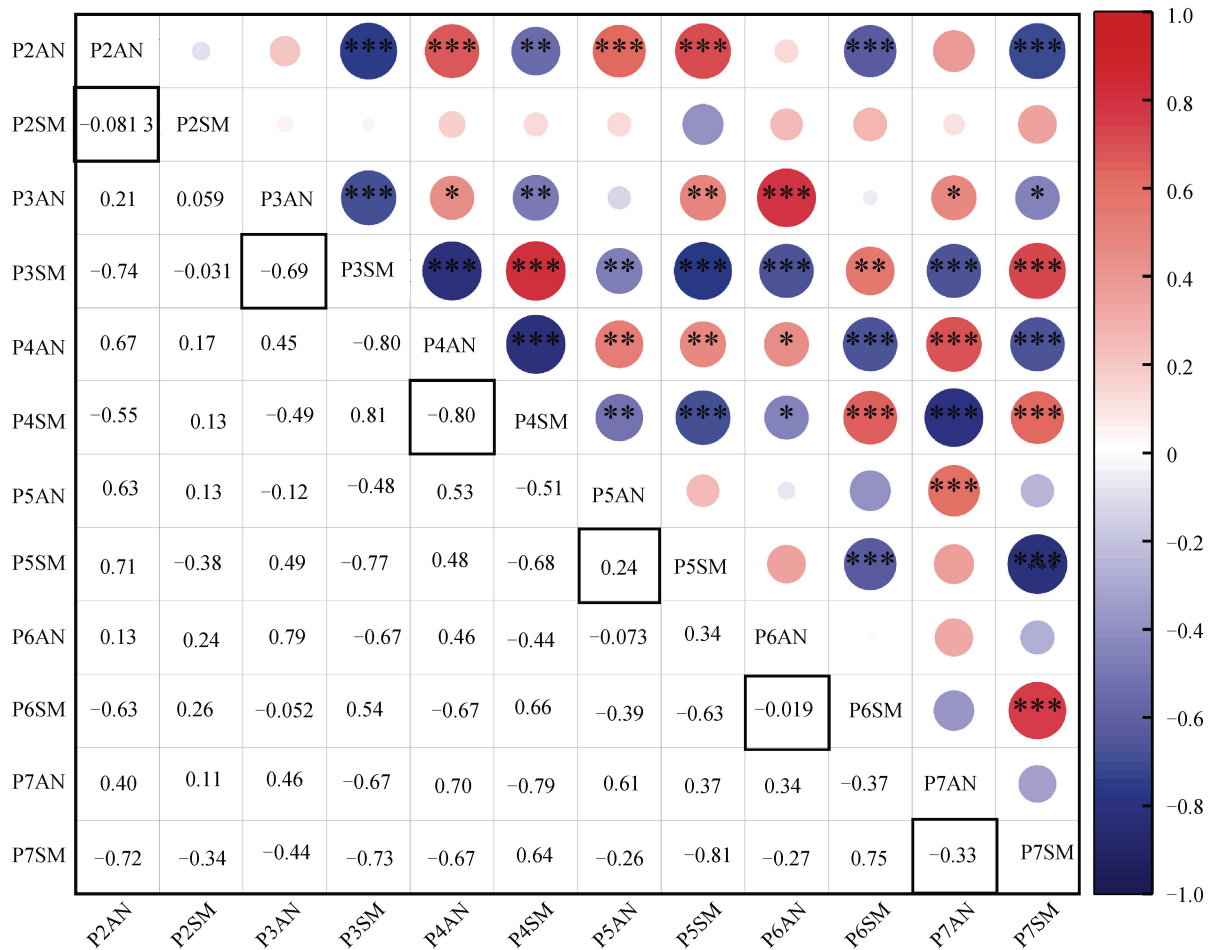
淋洗中尾矿向矿体中注入大量清水, 短时间内尚未达到稳定状态, 呈现出“拖尾”效应, 铵态氮发生持续浸出, 因此, 土壤含水率与铵态氮残留量并未呈现显著相关性。图 7 中淋洗中尾矿深层土壤铵态氮的富集作用强于未淋洗尾矿土壤, 说明铵态氮残留量多少与尾矿接触水的概率有关。由于铵态氮能够随水迁移, 流经尾矿土壤的较高水流减少了铵态氮含量。

尾矿土壤中铵态氮并不稳定, 在适宜 pH 环境和天然降水淋洗下容易离解流失。在矿山关闭 12 年后, 土壤中铵态氮残留量在不同位置上有显著差异, 总体而言, 铵态氮浓度随深度增加而增加且变化趋势明显。淋洗中尾矿土壤 pH 和残留铵态氮浓度与未淋洗尾矿土壤相比下降显著。宋晨曦等^[33]比较了浸泡除铵和淋洗除铵方式的脱除效果, 在除铵效果相似条件下, 淋洗方式用水量更少, 浸出液浓度更高。淋洗方法可考虑在采矿活动结束后立即通过顶水洗矿等措施来减少土壤铵态氮残留污染, 提高稀土资源的回收利用率。尾矿土壤中残留的铵态氮, 仅有水溶态铵可在固液间因浓度差下被清水浸出, 随着淋洗过程的进行, 浓度差逐渐减小, 导致释放的速度也变得缓慢。因此仅用清水除铵效果不佳, 在淋洗过程中可考虑其他类型的淋洗剂对可交换态和固定态铵进行去除。在除铵效果相同的条件下, 选择用水量更少而浸出液浓度更高的淋洗剂^[34]。

基于以上讨论, 如果将尾矿中残留铵态氮与残留稀土离子分布规律间建立相关关系, 则可通过残留铵态氮的分布特征来描述浸矿剂进入矿体后可能的渗透运移方向, 对于设计原位浸矿注液布网分布与提高稀土浸出率、降低尾矿土壤铵态氮残留量具有重要意义。除了土壤含水率外, 土壤孔隙结构、粒径、渗透率、土壤团聚体等对土壤剖面中铵态氮迁移转化的影响, 仍需在未来的工作中开展深入研究。

3 结论

采矿活动结束后多年后, 离子型稀土尾矿土壤理化性质未得到明显改善。原位浸矿活动导致尾矿土壤严重酸化, 残留铵态氮在深层土壤剖面富集。主要结论如下: (1) 矿区不同类型土壤 pH 分别为: $\text{pH}_{\text{RS}} > \text{pH}_{\text{LS}} > \text{pH}_{\text{WTS}} > \text{pH}_{\text{TS}}$ 。矿区下游土壤酸化呈现



注：图中圆的大小表示相关系数的大小，圆越大，相关性系数值越大。AN 表示土壤铵态氮含量，SM 表示土壤含水率。显著性水平 $P \leq 0.1$ ， $**P \leq 0.05$ ， $***P \leq 0.01$ 。Note: Size of the circle represents magnitude of the correlation coefficient. The larger the circle, the higher the correlation coefficient. AN stands for soil ammonium nitrogen content, and SM for soil moisture content. Significant level: $*P \leq 0.1$, $**P \leq 0.05$, $***P \leq 0.01$.

图 8 土壤铵态氮含量与含水率间的相关性

Fig. 8 Diagram of correlation coefficients between soil ammonium nitrogen and moisture content

出时间累积性。(2) 未开采矿区土壤铵态氮浓度背景值仅为 $5 \sim 6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，采矿活动结束后 12 年后，铵态氮残留量仍达到了 $60 \sim 204.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，为未开采土壤铵态氮浓度的 12 倍~40 倍，具有潜在生态风险。(3) 土壤 pH 和含水率显著影响铵态氮的吸附和解吸附过程，土壤环境 pH 越高，流经尾矿的水量越多，越有利于土壤中铵态氮解吸附过程进行，以降低土壤中铵态氮残留量。

参考文献 (References)

- [1] Guo Z Q, Zhao K, Jin J F, et al. Problems facing ion adsorption type rare earth exploitation and research progresses on green extraction[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38 (7): 3425—3433. [郭钟群, 赵奎, 金解放, 等. 离子型稀土开发面临的问题与绿色提取研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38 (7): 3425—3433.]
- [2] Zhao Y H, Zhang T, Cheng X X. Advance of ammonia nitrogen pollution and control techniques for soil and water environment in ion-adsorption rare earth mines[J]. Chinese Rare Earths, 2020, 41 (1): 124—132. [赵永红, 张涛, 成先雄. 离子吸附型稀土矿区土壤与水环境氨氮污染及防治技术研究进展[J]. 稀土, 2020, 41 (1): 124—132.]
- [3] Zhang Z Y, He Z Y, Xu Z G, et al. Rare earth partitioning characteristics of China rare earth ore[J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37 (1): 121—127. [张臻悦, 何正艳, 徐志高, 等. 中国稀土矿稀土配分特征[J]. 稀土, 2016, 37 (1): 121—127.]

- [4] Tian J, Tang X K, Yin J Q, et al. Present situation of fundamental theoretical research on leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2012, 3(4): 48—52. [田君, 唐学昆, 尹敬群, 等. 风化壳淋积型稀土矿浸取过程中基础理论研究现状[J]. *有色金属科学与工程*, 2012, 3(4): 48—52.]
- [5] Yang S, Xue Q, Chen H H. Enhanced recovery of water due to ammonia nitrogen contamination caused by mining processes[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(14): 1102.
- [6] Chen H B, Ma X L, Chen Z B, et al. Carbon, nitrogen and pH in rhizosphere of soil-water conserving plants in rare earth mining area in South China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53(5): 1334—1341. [陈海滨, 马秀丽, 陈志彪, 等. 南方稀土矿区水土保持植物根际土壤碳氮及pH特征[J]. *土壤学报*, 2016, 53(5): 1334—1341.]
- [7] Liu W S, Liu C, Wang Z W, et al. Limiting factors for restoration of dumping sites of ionic rare earth mine tailings[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52(4): 879—887. [刘文深, 刘畅, 王志威, 等. 离子型稀土矿尾砂地植被恢复障碍因子研究[J]. *土壤学报*, 2015, 52(4): 879—887.]
- [8] Deng Z X, Qin L, Wang G S, et al. Ammonia nitrogen pollution and progress in its treatment of ionic rare earth mines[J]. *Chinese Rare Earths*, 2019, 40(2): 120—129. [邓振乡, 秦磊, 王观石, 等. 离子型稀土矿山氨氮污染及其治理研究进展[J]. *稀土*, 2019, 40(2): 120—129.]
- [9] Li Y X, Zhang L, Zhou X M. Resource and environment protected exploitation model for ion-type rare earth deposit in southern of China[J]. *Chinese Rare Earths*, 2010, 31(2): 80—85. [李永绣, 张玲, 周新木. 南方离子型稀土的资源 and 环境保护性开采模式[J]. *稀土*, 2010, 31(2): 80—85.]
- [10] Wang J H, Zhang X, Chen D G, et al. Influence of during south ion-absorbed-type rare earth deposit mining on groundwater and its monitoring[J]. *Science & Technology Review*, 2015, 33(18): 23—27. [王炯辉, 张喜, 陈道贵, 等. 南方离子型稀土矿开采对地下水的影响及其监控[J]. *科技导报*, 2015, 33(18): 23—27.]
- [11] Li R, He X D, Zhang N, et al. Temporal-spatial variations of soil $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ in sand dune fixing process[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(2): 295—302. [李荣, 何兴东, 张宁, 等. 沙丘固定过程中土壤铵态氮和硝态氮的时空变化[J]. *土壤学报*, 2010, 47(2): 295—302.]
- [12] Liu Z W, Wang H S, Zhu Q, et al. Distribution characteristics of nitrates in soil of South China ion-adsorption rare earth ore mining area[J]. *Chinese Rare Earths*, 2015, 36(1): 1—5. [刘祖文, 王华生, 朱强, 等. 南方离子型稀土原地溶浸土壤氮化物分布特征[J]. *稀土*, 2015, 36(1): 1—5.]
- [13] You L C, Li D P, Wu Z J, et al. Nitrogen transformation of stable ammonium fertilizer in black soil and cinnamon soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2019, 30(4): 1079—1087. [油伦成, 李东坡, 武志杰, 等. 稳定性铵态氮肥在黑土和褐土中的氮素转化特征[J]. *应用生态学报*, 2019, 30(4): 1079—1087.]
- [14] Guo Z Q, Zhao K, Jin J F, et al. Basic research on solute transport of Ion-adsorption rare earth *in-situ* leaching[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2019, 9(2): 76—83. [郭钟群, 赵奎, 金解放, 等. 离子吸附型稀土原地浸矿溶质运移基础研究[J]. *有色金属工程*, 2019, 9(2): 76—83.]
- [15] Yu Y, Li D X, Wang D H, et al. Distribution and impact factor of dissolved rare earth elements in surface waters in the suburb of typical ion-adsorption rare earth ore field[J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(5): 172—181. [于扬, 李德先, 王登红, 等. 溶解态稀土元素在离子吸附型稀土矿区周边地表水中的分布特征及影响因素[J]. *地学前缘*, 2017, 24(5): 172—181.]
- [16] Chen M C, Luo J, Xu K C. Characteristics and prediction model of Jiangxi acid rain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(10): 167—170. [陈梦成, 罗晶, 许开成. 江西省酸雨特征分析及预测模型[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(10): 167—170.]
- [17] Ni P P, Meng Y B, Yang B. The present situation and protective development strategy of rare earth resources exploitation and utilization in China [J]. *Macroeconomics*, 2010(10): 13—20. [倪平鹏, 蒙运兵, 杨斌. 我国稀土资源开采利用现状及保护性开发战略[J]. *宏观经济研究*, 2010(10): 13—20.]
- [18] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.]
- [19] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil-determination of ammonium, nitrite, and nitrate by extraction with potassium chloride solution-spectrophotometric methods: HJ 634—2012 [S]. Beijing: China Environment Publishing Group, 2012: 5—7. [中华人民共和国生态环境部. 土壤氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定 氯化钾溶液提取-分光光度法: HJ 634—2012[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2012: 5—7.]
- [20] Wu J L, Guo Y B, Zhang C, et al. Acidification characteristics and aluminum speciation in soil from mining and non-mining areas of Southern China[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2019, 40(2): 21—30. [吴家龙, 郭彦彪, 张池, 等. 华南矿区与非矿区土壤酸化特征及铝形态分析[J]. *华南农业大学学报*, 2019, 40(2): 21—30.]
- [21] Zhang Y P, Zong L G, Shi Y F. Effects of soil pH on characteristics of soil Al in tea plantations[J]. *Soils*, 2019, 51(4): 746—751. [张艳萍, 宗良纲, 史艳芙. 茶

- 园土壤 pH 变化对土壤中铝特性的影响[J]. 土壤, 2019, 51 (4): 746—751.]
- [22] Wen X J. Study on characteristics of soil environment and geochemical behavior of rare earth metals in rare earth mining area of southern Jiangxi Province[D]. Kunming: Yunnan University, 2012. [温小军. 赣南稀土矿区土壤环境特征及稀土金属地球化学行为研究[D]. 昆明: 云南大学, 2012.]
- [23] Liu L, Xie D T, Li Z Y, et al. Cations exchange and its effect on acid buffering capacity of acid purple soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57 (4): 887—897. [刘莉, 谢德体, 李忠意, 等. 酸性紫色土的阳离子交换特征及其对酸缓冲容量的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57 (4): 887—897.]
- [24] Zhang Z Q, Mao P, Yu D S, et al. Characteristics of soil pH variation in typical red soil region of South China in the past 25 years—A case study of Yujiang County, Jiangxi Province[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018, 55 (6): 1545—1553. [张忠启, 茆彭, 于东升, 等. 近 25 年来典型红壤区土壤 pH 变化特征——以江西省余江县为例[J]. 土壤学报, 2018, 55 (6): 1545—1553.]
- [25] Lu H Z, Liang Y, Cao L X, et al. Water and soil loss research in rare earth tailing heap in southern Jiangxi[J]. Soils, 2015, 47 (2): 387—393. [卢慧中, 梁音, 曹龙熹, 等. 赣南稀土尾矿堆积区水土流失规律初探[J]. 土壤, 2015, 47 (2): 387—393.]
- [26] Chen Z J. Study on the change rule of shear strength parameters of ionic rare earth ore after ore leaching[J]. Mining Research and Development, 2020, 40 (12): 71—74. [陈子君. 浸矿后离子型稀土矿抗剪强度参数的变化规律研究[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40 (12): 71—74.]
- [27] Mei L. Optimization of injection well layout in in-situ leaching mining[D]. Ganzhou, Jiangxi: Jiangxi University of Science and Technology, 2018. [梅力. 原地浸矿开采注液孔布置优化研究[D]. 江西赣州: 江西理工大学, 2018.]
- [28] Hou X, Xu Q H, Sun Y Y, et al. Distribution of residual rare earth and ammonium in the tailing of ion adsorption rare earth deposit after in-situ leaching and the significance[J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37 (4): 1—9. [侯潇, 许秋华, 孙圆圆, 等. 离子吸附型稀土原位浸析尾矿中稀土和铵的残留量分布及其意义[J]. 稀土, 2016, 37 (4): 1—9.]
- [29] Wang H S, Liu Z W, Zhu Q, et al. Characteristics of nitrides spatial distribution in the *in-situ* leaching mining of ion-adsorption rare earth[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2014, 5 (6): 132—136. [王华生, 刘祖文, 朱强, 等. 南方离子型稀土原位浸矿土壤中氮化物垂直分布特征[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5 (6): 132—136.]
- [30] Feng J. The leaching research on difficult-to-infiltrate weathered crust elution-deposited rare earth ore[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2018. [冯健. 难渗透风化壳淋积型稀土矿浸取研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018.]
- [31] Li J J, Liu W, Ren T B, et al. Effects of soil texture and moisture on nitrogen mineralization rate of biochar-based fertilizer[J]. Soils, 2020, 52 (1): 40—46. [李京京, 刘文, 任天宝, 等. 不同土壤质地和含水率对炭基肥料氮素矿化的影响[J]. 土壤, 2020, 52 (1): 40—46.]
- [32] Chi R A, Tian J. Review of weathered crust rare earth ore[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2007, 25 (6): 641—650. [池汝安, 田君. 风化壳淋积型稀土矿评述[J]. 中国稀土学报, 2007, 25 (6): 641—650.]
- [33] Song C X, Qin L, Hu S L, et al. Comparison of ammonium removal effect in ionic type rare earth tailings[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13 (4): 969—976. [宋晨曦, 秦磊, 胡世丽, 等. 离子型稀土尾矿除铵效果对比[J]. 环境工程学报, 2019, 13 (4): 969—976.]
- [34] Li Y S, Hu X J, Sun T H, et al. Soil washing/flushing of contaminated soil: A review[J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, 30 (3): 596—602. [李玉双, 胡晓钧, 孙铁珩, 等. 污染土壤淋洗修复技术研究进展[J]. 生态学杂志, 2011, 30 (3): 596—602.]

(责任编辑: 陈荣府)