

DOI: 10.12401/j.nwg.2023141

蒿坪河流域石煤矿区河流铝的白色污染及其成因分析

徐友宁^{1,2,3,4}, 陈华清^{1,2}, 柯海玲^{1,2}, 龚慧山^{4,1}, 程秀花¹, 张明祖¹, 王晓勇¹, 赵振宏¹

(1. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710119; 2. 自然资源部陕西典型矿山地质环境野外科学观测研究站, 陕西 西安 710119; 3. 中国地质科学院, 北京 100037; 4. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 矿山酸性水及其伴生的重金属污染是含黄铁矿矿山最主要、综合治理难度最大的污染问题。为了查明蒿坪河流域废弃石煤矿开采河流铝的白色污染及成因问题, 2021 年以来进行了卫星遥感解译、无固定翼无人机航测、样品采集与分析、主要河流断面水质动态监测等工作。结果表明: ① 研究区河流普遍存在铝的白色污染, 其形成可见 3 种模式: 两条沟道不同酸碱度的河水混合后形成白水带; 河道河水自然跌水后在河床形成白色污染物; 河水自然演化形成酸性水、酸性磺水与酸性白水。② 河水铝离子污染普遍且超标严重, 216 件河水中 Al 离子平均含量为 8.6 mg/l, 样品超标率 65.8%, 19 条河流断面 3 次河水中 Al 离子的平均超标率 90.48%。③ 河流中铝来自于石煤矿及其围岩中酸性溶解作用长石的结果, 废渣堆底部流水是河流铝的主要污染源。④ 河水中铝离子与 pH 具有显著的负相关关系, 河水酸度愈大, 河水中铝离子含量愈高; 河水中白色无定形胶凝状物形成后, 河水中铝离子含量显著降低。河水 pH 的升高, 是河流白色污染物形成的主要因素。河水中铝的白色污染物具有无定形特点, 化学组分复杂, 是硫酸根、氢氧根及铝构成的复杂化合物。铝的白色无定形胶凝状物具有吸附河水中重金属离子的能力。研究成果可为研究区铝的污染防治提供重要的理论依据。

关键词: 石煤矿区; 河流白色污染; 铝离子; 成因分析; 蒿坪河

中图分类号: P592

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2023)04-0128-13

Analysis of White Pollution of River Aluminum in Stone Coal Mining Area in Haoping River Basin and Its Causes

XU Youning^{1,2,3,4}, CHEN Huaqing^{1,2}, KE Hailing^{1,2}, GONG Huishan^{4,1}, CHENG Xiuhua¹, ZHANG Mingzu¹, WANG Xiaoyong¹, ZHAO Zhenhong¹

(1. Xi'an Center of China Geological Survey, Xi'an 710119, Shanxi, China; 2. Shanxi Typical Mine Geological Environment Field Scientific Observation and Research Station of Ministry of Natural Resources, Xi'an 710119, Shanxi, China; 3. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 4. School of Earth Sciences and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shanxi, China)

Abstract: Acid mine drainage and its associated heavy metal pollution are the most important mine pollution problems in pyrite-bearing mining areas and the most difficult to comprehensively treat. In order to find out the white pollution and causes of aluminum mining rivers from abandoned stone coal mines in the Haoping river

收稿日期: 2023-06-15; 修回日期: 2023-07-18; 责任编辑: 贾晓丹

基金项目: 陕西省重点研发计划“秦巴山区金属矿产开发引发生态环境污染综合治理关键技术与示范”(2023-ZDLSF-63), 中国地质调查局项目“安康蒿坪河流域石煤矿区生态修复支撑调查与监测”(DD20230457)联合资助。

作者简介: 徐友宁(1963-)男, 博士, 研究员, 从事矿山地质环境研究工作。E-mail: 948477575@qq.com。

basin, satellite remote sensing interpretation, non-fixed-wing UAV aerial survey, sample collection and analysis, and dynamic monitoring of water quality in major river sections have been carried out since 2021. The results show that, ①white pollution of aluminum is common in rivers in the study area, and three patterns can be seen: the two channels are mixed with river water with different pH degrees to form white water belts; after the natural fall of the river water, white pollutants are formed on the rock surface of the riverbed; river water naturally evolves to form acidic water, acidic sulfur water, and acidic white water. ②Aluminum ion pollution in river water was widespread and seriously exceeded the standard, the average content of Al ions in 216 river waters was 8.6 mg/l, the sample exceeded the standard rate by 65.8%, and the average excess rate of Al ions in the three river waters of 19 river sections was 90.48%. ③ The aluminum in the river comes from the result of the acid water dissolution of feldspar in the stone coal mine and its surrounding rock, and the flowing water at the bottom of the waste residue pile is the main source of pollution of the river aluminum. ④ Aluminum ions in river water have a significant negative correlation with pH, and the greater the acidity of river water, the higher the content of aluminum ions in river water; after the formation of white amorphous gels in river water, the content of aluminum ions in river water decreased significantly. The increase in the pH of river water is the main factor in the formation of white pollutants in rivers. The white pollutants of aluminum in river water have amorphous characteristics, complex chemical composition, and are complex compounds composed of sulfate, hydroxide and aluminum. The white amorphous gel of aluminum has the ability to adsorb heavy metal ions in river water. The research results can have important theoretical and practical application value for the pollution prevention and control of aluminum in the research area.

Keywords: stone coal mining area; white pollution of the river; aluminum ions; genesis analysis; Haoping river

含有黄铁矿(FeS_2)的硫铁矿、多金属矿、钼矿、金矿、煤矿及石煤矿山等的矿区通常存在酸性排水(Acid Mine Drainage, AMD)(陈谦等, 2005; 倪师军等, 2008; 赵玲等, 2009; Kumar et al., 2018; 贾晓丹等, 2023)。矿区河道底泥中会形成水铁矿、针铁矿等次生矿物(周闻达, 2020), 形成“磺水”污染。秦巴山地的白河县、略阳县、西乡县、镇巴县等硫铁矿区, 洛南县的钼矿区、汉阴县的金矿区以及嵩坪河石煤矿区均存在显著的因铁、锰污染形成河流“磺水”污染, 但是仅仅在嵩坪河发现了极为明显的河流“白色”污染现象。

已有的研究表明, Al不是人体的必需元素, 而铝的环境污染造成的危害极其严重(Alasfar et al., 2021), Al中毒会对人体中枢神经系统造成损害(章丽萍, 2005; 庞洁, 2011; Igboke et al., 2019)。鉴于此, 1989年世界卫生组织和联合国粮农组织在食品中将铝确定为污染物加以控制, 2006年将Al每周容许摄入量从过去的7 mg/kg B.W.降为1 mg/kg B.W.。中国在《生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)》中, 将铝离子浓度限定为0.2 mg/L。由于铝的两性特点, 铝离子通常在酸性水体中迁移, 在近中性水体中形成白色絮状沉淀,

在强碱性水体中形成偏铝酸。由于正常河水pH呈中性及偏碱性, 加之铝浓度通常较低, 因而很难观测到河流铝的白色污染。目前, 有关矿山酸性水、磺水的研究成果丰富, 河流白色污染报道零星可见金堆城钼矿区(Cong et al., 2021; 陈华清等, 2023)及广东大宝山多金属矿山(Bao et al., 2018; Liu et al., 2018)。

安康市嵩坪河流域是历史上石煤矿的集中开采区, 有关石煤矿成因、污染问题, 有过相关报道(杜蕾, 2018; 崔炜等, 2019; 崔雅红等, 2021)。然而, 关于河流白色污染鲜有报道(徐友宁, 2021)。笔者2021年以来在研究区系统开展了石煤矿区酸性水及重金属污染调查、风险评价及综合治理工作, 发现河流铝的白色污染物普遍存在。在典型的河流, 从上游到下游河水表现为酸性清水、酸性磺水、酸性白水的演化序列, 冬季比夏季白色污染更为明显, 成为影响河流水质安全的重大环境问题。本研究通过对矿石及废渣、矿硐水及废渣堆淋溶水、河水等样品的采集与分析, 研究河流白色污染物的分布规律、形成模式, 探讨其成因, 旨在为石煤矿区河流污染防治提供科学依据。

1 研究区概况

1.1 地貌及气象水文

研究区地处秦巴某地蒿坪河流域,地貌上呈现两谷夹一山的格局,即北侧的蒿坪河谷、南侧的汉江河谷,中间为中低山,海拔为500~1283.3 m。研究区属北亚热带湿润季风型气候,年平均气温为

15.0℃,1月最冷,平均气温为3.4℃;7月最热,平均气温为25.5℃。多年平均降雨量为1085.13 mm,最大降雨量为1466.3 mm(2003年),最小降雨量为747.4 mm(2001年)。降水量1月最少为11.0 mm;6月最多为164.7 mm。研究区属于汉江水系,北侧为蒿坪河,南侧为汉江,蒿坪河水自西向东汇入汉江。区内汉江一级支流及其支沟众多,支流及其支沟河水最终汇入汉江(图1)。

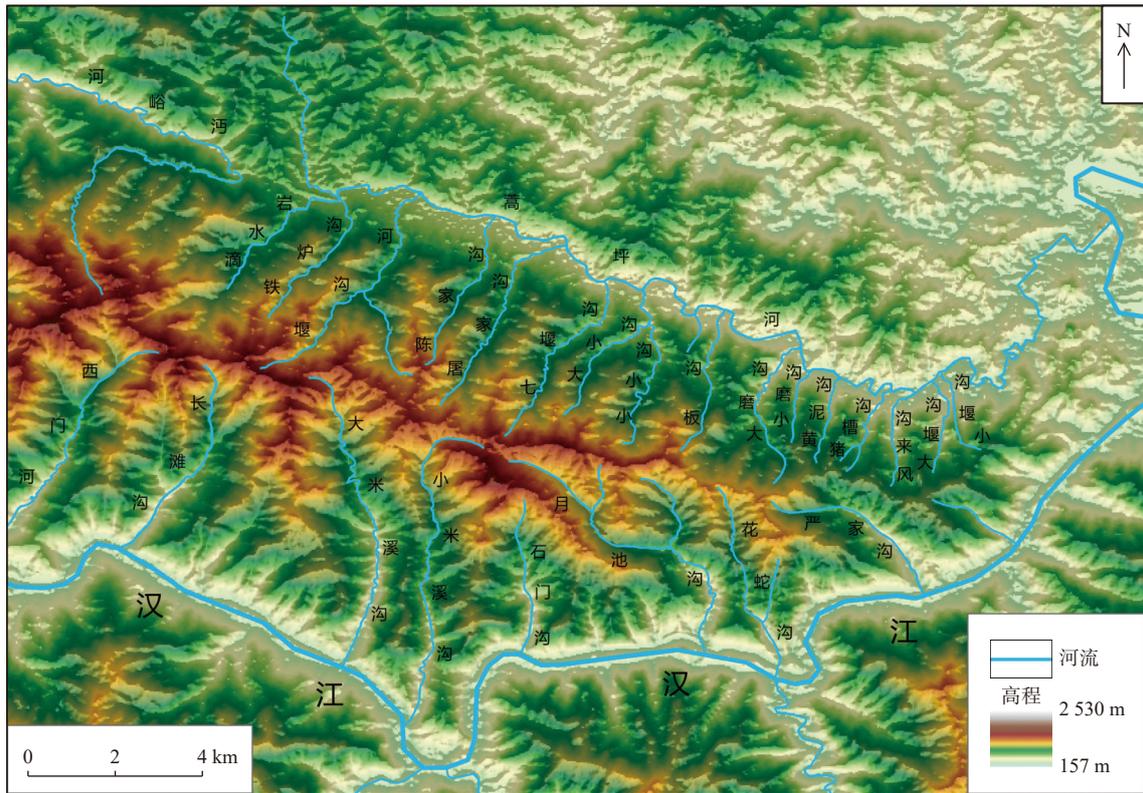


图1 研究区地貌及水系图

Fig. 1 Geomorphology and water system map of the study area

1.2 石煤矿及其开发利用

石煤矿是地质历史时期浅海还原环境下菌藻类等低等生物经腐泥化、煤化作用形成的(陈西民等, 2010; 贾志刚等, 2014),具有高灰、高S和发热量较低等特点。石煤矿石呈灰黑、深灰色,暗淡光泽,贝壳状断口,易染手,块状构造,密度为22~23 g/cm³。矿石成分主要为碳质、少量石英和绢云母。石煤矿发热量为12.50~16.70 MJ/kg,伴生V、Mo、Ni、U、Cu、Pb、Zn、Co、Cd、Ga、Ag、Pt、Pd、P、Y等40余种元素,其中V的品位普遍较高,多数伴生品位达到了钒矿品位要求(V₂O₅≥0.1%~0.5%)。研究区石煤矿体产于晚奥陶世—早志留世斑鸠关组中。历史上蒿坪河流域是石煤矿的集中开采区,开采历史悠久,但开采规模

小,多为3~5万t/a,发热量为3000~4000 cal/g,主要用于电厂发电、村民做饭及冬天取暖等。石煤矿集中于汉江以北、蒿坪河以南的中低山地。目前石煤矿基本关停完毕。

2 研究方法

2.1 样品采集与分析

通过高分辨卫星遥感解译、无人机航测、地质及水文地质调查,2021年12月、2022年较系统地采集了石煤矿石、围岩及废渣样品84件,河流主要污染源(矿洞涌水、废渣堆淋溶水)样品、河水样品216件,同时于2020年12月、2021年1月和4月份在主要河流

断面采集了3个期次的河水水质样品,分析其河流Al含量变化。样品由中国地质调查局西安地质调查中心实验测试室(自然资源部西北矿产资源监督检测中心)完成,该实验室具有检验检测实验室国家级资质认定(CMA)和中国合格评定委员会CNAS实验室认可资质。有关水样采集、分析测试方法执行了相关技术标准,确保了样品及分析测试的质量,分析结果见表1。

表1 研究区河水中有关参数含量特征值统计表

Tab. 1 Characteristic values of relevant parameter content in river water in the study area

特征值	pH值	Al(mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
最小值	2.76	0.012	6.21
最大值	9.34	186	6963
平均值	5.94	8.6	478.58
众数	6.68	- ^①	169.0
中位数	6.35	0.67	135.0
标准离差	1.43	82.58	997.1
标准限值 ^③	6~9	0.2 ^②	250

注: ①污染物未检出的含量按0处理; ②铝执行生活饮用水卫生标准(GB5749-2006); ③其余污染物执行《地表水环境质量标准(GB3838-2002)》二类水标准。

2.2 评价标准及方法

研究区所有支沟均为汉江的支流,地表水水功能为Ⅱ类水域功能区,因此河水质量评价标准采用《地表水环境质量标准(GB3838-2002)》Ⅱ类水域功能相应的环境质量标准限值。由于铝(Al)元素在(GB3838-2002)中并未做限定,采用《生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)》中Al含量限值(0.2 mg/L)评价河水Al离子的单项污染超标倍数。

铝的单项污染超标倍数:

$$P_c = (C_i - S_i) / S_i \quad (1)$$

式中: P_c 为水体中Al离子的超标倍数; C_i 为水体中Al离子浓度实测含量; S_i 为生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)中的Al离子限值为0.2 mg/L;

将河水铝的污染程度分为4级: 未污染($P_c \leq 0$), 轻度污染($P_c = 0 \sim 1$), 中度($P_c = 1 \sim 2$), 重度($P_c = 2 \sim 4$)和极度污染($P_c > 4$)。

3 河流白色污染及时空分布

3.1 河流铝的白色污染特征

研究区河流普遍存在着铝的白色污染,七堰沟、

黄泥沟、小小沟、堰沟河、陈家沟、小米溪沟和月池沟等河流明显可见白色胶凝状污染物,河流铝的白色污染物可见3种模式。

(1)两条河流不同酸度的河水混合后河床形成白色污染物(带)。典型的如黄泥沟、小磨沟、猪槽沟,其支沟河水与主河道水混合后,在支沟河水汇入一侧形成白色带状污染物。黄泥沟沟道河水汇入主河道前河水较清,河水pH=4.06,呈现强的酸性;主河道河水清澈,中性(pH=6.7),二者汇入后,在靠近黄泥沟一侧的河床上,形成了明显的白色带状污染物,带宽0.5~3 m,长度为110 m(图2)。小磨沟沟口河水水清,pH=3.76,主河道上游10 m处河水清澈,pH=7.38,二者汇合后,在小磨沟沟道汇水下游一侧,形成乳白色带状物,河床砾石表面可见厚约1 cm的光滑细腻的白色絮状物。猪槽沟河水混浊,pH=4.24,汇入嵩坪河后,在其汇入一侧的主河道形成灰白色带状物,带宽为2~5 m,白色带长为100 m。



图2 黄泥沟支沟河水汇入嵩坪河主河道后的白水带照片

Fig. 2 Photo of the white water zone after the water of the Huangnigou branch flows into the main channel of the Haoping river

陈家沟河道下游酸性河水(pH=4.36)与左岸魔芋加工厂后墙排水口(水清,pH=7.56)混合后,河道上出现了乳白色带状污染物(图3),采样分析排除了魔芋加工厂,其排水中不存在Al元素。

(2)支沟河道砾石表面形成铝的白色污染物。月池沟下游河道中,河床大块石表面覆着一层薄薄的细腻光滑的白色污染物,河床上明显可见银白色污染(图4)。在河水流动较慢的静水潭中,存在明显的白色絮状胶体沉淀(图5)。

堰沟河中游左岸支沟中废渣堆底部渗出酸性水(pH=3.3),经过200 m后汇入堰沟河主沟道前,水质较



图3 陈家沟河水与魔芋厂排水混合后的白水带照片
Fig. 3 Photo of the white water band after mixing the water of the Chenjiagou river with the drainage of the konjac factory



图4 月池沟河道白色污染照片
Fig. 4 Photo of white pollution in the Yuechigou channel



图5 静水潭中白色絮凝胶状物照片
Fig. 5 Photo of white flocculent gel in still water tan

清澈但仍为强酸性水($\text{pH}=3.8$),主沟道为中性水($\text{pH}=6.8$),二者汇合后下游5 m处河水 pH 值为5.8,河水呈现明显的乳白色,两侧枯草上附着白色泡沫。在其下游约200 m处,流经废弃石煤矿废渣堆的河水呈现银白色,废渣块附着胶状物(图6、图7),河水 pH 值约为6.7。

研究区河流白色污染物大部分表现为无定形凝胶状物,细腻光滑,个别河道河床表现为小的鳞片状



图6 堰沟河沟道银白色污染带照片
Fig. 6 Silver-white pollution photo of weir ditch channel



图7 堰沟河沟道银白色污染照片
Fig. 7 Silver-white pollution photo of weir ditch channel

白色物。

(3)河流酸性清水、磺水、白水的自然演化序列。典型的如小米溪沟河流河水,从上游到汇入主河口前的河水空间上呈现出酸性清水、酸性磺水、白水的演化过程。1#废渣堆坝下渗水清澈透明,酸性水,在小米溪沟河道的中游河流逐渐演变磺水、浑浊白水(图8),在汇入主河道口后呈现白绿色胶状物(图9)。磺水与白水共存及演化特征明显,典型的如屠家沟矿



图 8 小米溪沟下游沟道白色浑浊河水照片
Fig. 8 Photo of white turbid river water in the lower channel of Xiaomixigou



图 9 小米溪沟河水汇入主河道后的白色胶状物照片
Fig. 9 Photo of white gel after the water of Xiaomixigou flows into the main channel



图 10 屠家沟废弃矿硐积水潭磺水与白水胶状物照片
Fig. 10 Photo of yellow and white water glue in the pond of Tujiagou abandoned mine



图 11 勉汝河河道黄色与白色胶状物照片
Fig. 11 Photo of yellow and white contrasts in the course of the Mianru river

硐口积水潭中的磺水与白水胶状物(图 10)、勉汝河河道黄色、白色胶状物共存与分异(图 11)。

3.2 河水中铝离子含量特征及超标

216 件河水样品中 pH 值为 2.76~9.34(表 1), 平均值为 5.94, 总体偏酸性。少量偏碱性的水来自没有矿业活动的支沟河水, 以及酸性水应急处理站的排水口水。Al 离子含量变化大, 范围 0.012~186 mg/L, 平均值为 8.6 mg/L。铝离子平均单项污染超标倍数 42, 样品超标率 65.8%, 最大单项超标倍数 929。轻度污染($P_c=0\sim1$)、中度($P_c=1\sim2$)、重度($P_c=2\sim4$)和极度污染($P_c>4$)合计占比达 65.8%(图 12), 河水铝的污染普遍(图 13)而严重。河水中相应的 SO_4^{2-} 含量相对较高。

2020 年 12 月、2021 年 1 月和 4 月分别在主要河流断面的同一地点采集了 3 期河水样品, 其河水 pH、铝离子等其他污染物浓度见表 2。21 个河流断面中, Al 离子含量为 0.066~179.657 mg/L, 19 条河流断面中 3 期河水中 Al 离子平均超标率 90.48%, 河流普遍存在 Al 离子及硫酸根污染。

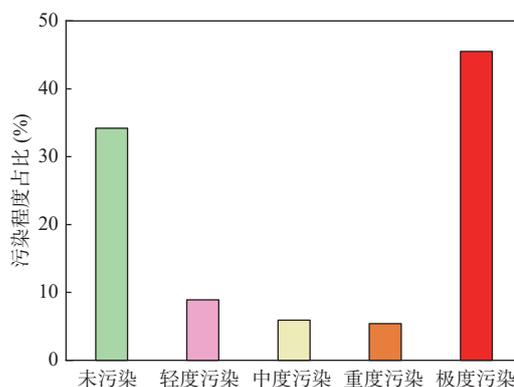


图 12 地表水样品中铝离子污染等级百分比图
Fig. 12 Percentage of aluminum ion contamination levels in surface water samples

4 结果与讨论

4.1 河流中铝的来源

铝是地壳中最常见的元素之一, 在地壳中以化合态的形式存在于各种岩石的含铝矿物中, 岩石矿物风

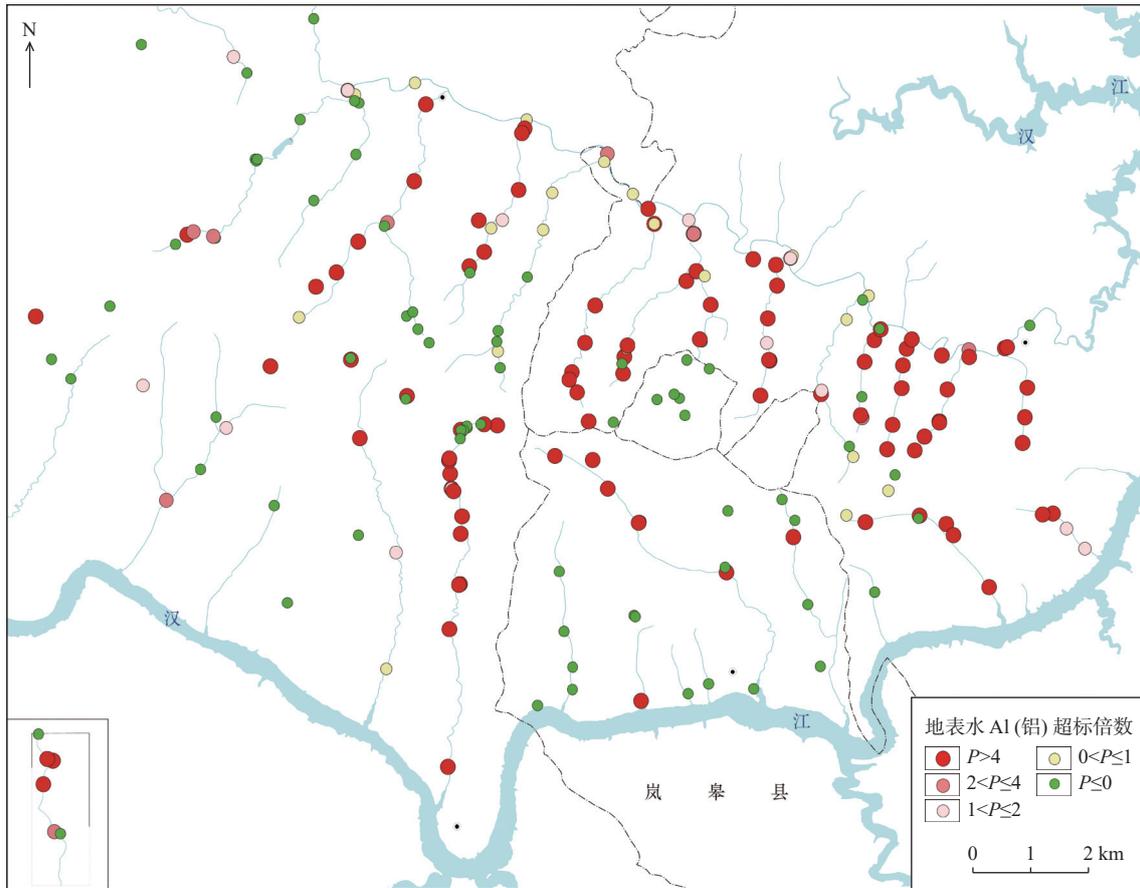


图 13 研究区河水 Al 离子超标倍数等级点状分布图

Fig. 13 The dot-like distribution of Al ions exceeding the standard multiple grade in the study area

表 2 主要河流断面 3 期河水样品污染物参数的平均值统计表

Tab. 2 Average of pollutant parameters of river water samples from phase 3 of major river sections

河流名称及断面	pH值	Al(mg/L)	Fe(mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
蒿坪河(滴水崖水库下游)	7.31	0.079	0.014	110.000
北沟口	6.97	0.696	0.014	73.033
铁炉沟口	7.25	0.066	0.014	95.433
堰沟河口	5.65	2.033	0.116	321.333
陈家沟口	4.6	11.881	0.076	471.000
涂家沟口	7.18	0.338	0.030	256.500
七堰沟口	6.32	1.818	0.014	135.833
大(小)沟口	7.42	3.349	0.244	150.333
板沟口	5.94	0.603	0.023	154.500
大磨沟口	7.08	0.201	0.033	170.500
小磨沟口	3.61	45.542	0.796	1 133.333
黄泥沟口	4.03	43.061	0.368	856.667
猪槽沟口	4.27	59.106	0.406	926.667
大堰沟口	7.21	2.203	0.017	265.167
蒿坪河入汉江回水区断面	7.32	1.783	0.011	90.000
蒿坪河入汉滨区断面	7.34	0.322	0.050	163.750
勉汝河	6.88	0.498	0.014	86.933
小米溪沟废渣坝下	3.26	179.657	8.023	3 336.667
小米溪沟污水处理厂出水口下游	3.39	119.734	13.133	2 250.833
小米溪沟口	4.42	53.927	0.176	1 171.167
大米溪沟口	7.55	0.249	0.014	98.167
标准限值	6-9	0.2	0.3	250

化会形成含水的片状结构铝硅酸盐矿物,如高岭石(含铝21%)、埃洛石、水云母、伊利石(13.5%)、蒙脱石(11%)(王银川,2011)等。长石和伊利石是研究区石煤矿围岩中最常见的含铝矿物。酸性环境下,长石矿物的溶蚀速率随pH值的升高而减小(罗孝俊等,2001;李美蓉等,2021)。强酸条件下,低pH值可使碎屑岩中长石溶解速率迅速加大。电子显微镜下可观测到长石溶解的演化序列(Banfield et al.,1990; Li et al.,2019):条带状溶蚀孔隙,蜂窝状溶孔。长石矿物骨架内的 Al^{3+} 与进入颗粒内部与 H^+ 发生水解反应,溶液中可能存在的铝形态有 Al^{3+} 、 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $Al(OH)_4^-$ 等。但 $pH < 5$,主要以离子形式

存在;pH为5~7,铝主要以 $Al(OH)_2^+$ 和 $Al(OH)_3$ 的形式存在;pH>7.5,主要表现为 $Al(OH)_4^-$ 。由于研究区地表水不存在pH>7.5的情况,因而不存在 $Al(OH)_4^-$ 的形式。

小米溪废弃露天采坑中石煤矿石、围岩中 Al_2O_3 含量(表3)表明,石煤矿体围岩中 Al_2O_3 平均含量13.83%,明显高于石煤矿6.52%,且高于TFe及Mn含量。采矿废渣露天堆放,在大气环境中氧化形成酸性水,较强酸性水又加剧解析了废渣中长石类矿物、粘土类矿物中的铝离子,导致铝离子在酸性地表水中迁移,随着水中的酸度降低,铝离子形成了白色氢氧化铝胶体沉淀。

表3 研究区石煤矿石及围岩中主要化学组分含量

Tab. 3 The content of chemical components in rock, coal ore and surrounding rock in the study area

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	FeO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO(%)
石煤矿石	47.60	6.52	2.4	1.75	0.076
石煤矿砾岩	39.87	16.29	1.8	5.57	0.044
粗面岩和碱性玄武岩	40.24	12.12	8.17	6.33	0.162
板岩	52.84	13.09	2.49	3.93	0.12

4.2 废渣堆酸性水中铝的含量分析

露天石煤矿2#废渣堆底部不同地点渗流水pH及铝离子含量见表4。6处淋溶水(S21-1/6)pH平均值为3.098,呈强酸性,酸性水中的铝离子浓度变化为4.98~152 mg/L,超标倍数23.9~759倍,河水中全

铁含量及硫酸根含量全部超标地表水Ⅱ类标准。与之对照点(S21-7)渣堆上游山沟地表径流水pH=6.62,水的酸度、铝及其他污染物均符合地表水Ⅱ级标准,可见废渣堆淋溶水成为河水铝的主要污染源之一。

表4 露天煤矿2#废渣堆底部渗流水pH及污染物含量及超标倍数

Tab. 4 pH and pollutant content and excessive multiple of seepage water at the bottom of the 2# waste residue pile in open-pit coal mine

送样号	pH值	Al		SO ₄ ²⁻		TFe		备注
		含量(mg/L)	超标倍数	含量(mg/L)	超标倍数	含量(mg/L)	超标倍数	
S21-1	3.0	116	579	3 250	12	42.6	141	废渣堆底部 渗流水
S21-2	3.02	152	759	4 920	18.68	63.501	210.67	
S21-4	3.06	134	669	2 080	7.32	27.45	90.5	
S21-5	3.26	57.6	287	2 100	7.4	68.901	228.67	
S21-6	3.15	4.98	23.9	2 070	7.28	306.579	1 020.93	
S21-7(对照点)	6.62	1	-	-	-	-	-	
相关标准值	6~9	0.2		250		0.3		

七堰沟沟道上游无石煤矿开采影响的小支沟,其河水样品S21-12、S21-13中包括pH值、Al在内的所有项目全部符合地表Ⅱ类水标准,pH=7.08~8.05,中性及弱碱性。但是在沟脑有采矿废石渣堆积的支沟

中,河水呈现强酸性水,如S21-11的pH值为4.44、S21-16pH值为4.37,同时Cd、Ni、Al、Mn离子存在不同程度的超标(表5、图14)。随着流程与无渣堆的支沟河水混合后,河道逐步显现白水(S21-14、S21-1/7)

表 5 七堰沟上游溪水中 pH 及污染物超标倍数统计表

Tab. 5 The pH and pollutants in the upstream stream of Qi Yangou exceeded the standard multiple

采样点	pH	Al	SO ₄ ²⁻	TFe	河流颜色
S21-11	4.44	40.25	-	-	沟脑溪流清水
S21-16	4.37	76.50	0.104	-	沟脑溪流清水
S21-17	4.50	40.05	-	-	河水白色浑浊
S21-12	7.08	-	-	-	清水
S21-13	8.05	-	-	-	局部可见磺水
S21-14	5.53	3.05	-	-	可见白色污染
S21-15	6.36	0.75	-	-	河水白色浑浊
S21-18	4.80	10.05	-	-	河床可见白色沉淀物

注：“-”表示未超标地表水二类标准。

污染, Ni、Al、Mn 超标倍数减少。同样反映了废渣堆是导致河水酸化及铝元素来源的污染源, 河水出现白色污染物后, 河水中铝离子含量明显减少, 这是因为河水 pH 值增高, 导致河水中的铝形成沉淀所致。

4.3 河水中 Al 离子与 pH 关系

21 个河流断面中, Al 离子与河水 pH 具有显著的负相关关系, 与 Fe 离子、硫酸根离子具有显著的正相关关系(表 6), 说明河水酸度愈大, 河水中 Al 离子含量愈高; 同时表明高含量 Al 离子与 Fe、硫酸根存在共生关系。野外观测表明, 河水中存在白色无定形胶凝状物后, 此后河水中的 Al 离子含量显著降低。

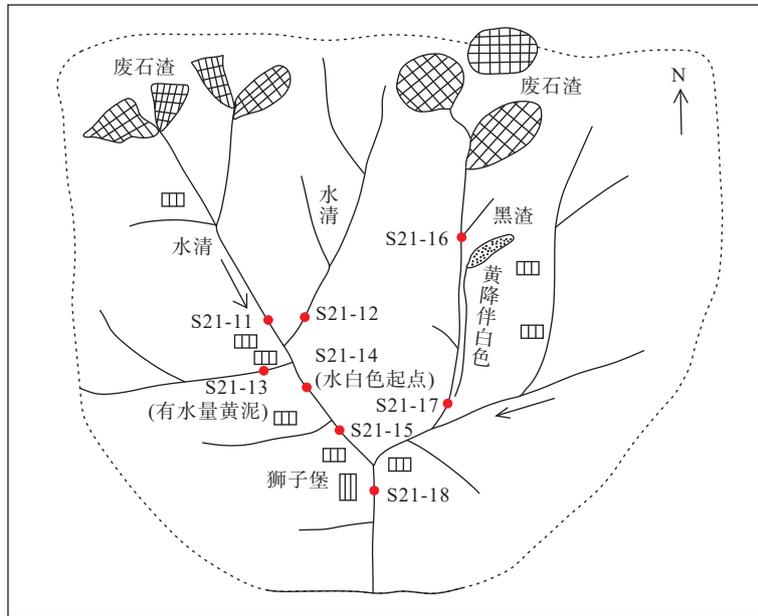


图 14 七堰沟中上游河水中白色污染形成与废石渣堆的关系图

Fig. 14 The relationship between white pollution in the middle and upper reaches of the Qiyangou river and the waste residue pile

表 6 河水中 pH 值与污染物的相关关系统计表

Tab. 6 Correlation between pH and pollutants in river water

	pH值	Al	Fe	SO ₄ ²⁻
pH	1			
Al	-0.799**	1		
Fe	-0.576**	0.824**	1	
SO ₄ ²⁻	-0.814**	0.993**	0.822**	1

注: *表示 $p < 0.05$; **表示 $p < 0.01$ 。

小米溪沟河水铝离子与 pH 关系: 小米溪沟河水从露天煤矿废渣坝库到汇入主河口, 沿程河水颜色及铝离子含量见表 7, 坝下刚刚流出的酸性水较清, 随着河水流动, 河水颜色表现为淡淡的黄色、淡黄色、浑

浊的黄色、浑浊的白色, 汇入主河后形成黄绿色的胶状物。同时河水中 Al 离子含量从坝下的 243.2 mg/L (1215 倍), 下降至汇入主河前的 85.25 mg/L (425 倍)。河水 Al 离子与 pH 值存在着指数相关系数 $R^2=0.8403$ (图 15)。由于沿程支沟水的汇入、地下水补给河水, 导致河水 pH 的升高, 河流白色增多, 即 Al 离子沉淀形成氢氧化铝胶体沉淀, 导致河水中的 Al 离子浓度降低。

4.4 河流铝的白色污染成因分析

石煤采矿活动导致原本地处地表以下封闭、还原环境的石煤矿石和围岩因露天采矿、平硐采矿, 变成松散的废石渣, 直接暴露于地表开放的水汽交互的大气环境中。研究区矿石及不同岩性中黄铁矿含量由

表 7 小米溪沟河水沿程河水颜色、pH 值及 Al 离子含量统计表

Tab. 7 The color, pH and aluminum ion content of the river along the Xiaomixigou river

样号	河水颜色	pH值	Al(mg/L)
S423	石煤矿废渣库坝下 10 m 处清水	3.14	243.20
S424	河水进入酸碱中和处理站之前的清水	3.18	248.88
S425	酸碱中和处理站排水, 清水	8.9	11.00
S427	处理站排水与河水混合后河水, 淡黄色	8.72	7.67
S428	淡黄色	3.75	120.78
S429	黄色, 浑浊	3.91	89.03
S430	黄色, 浑浊	4.53	109.19
S432	中游黄中带白, 浑浊	3.61	122.57
S433	下游黄白, 浑浊	3.74	92.81
S434	汉江汇水前黄中带白, 浑浊	4.51	85.25

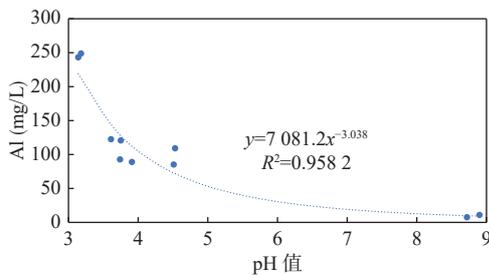
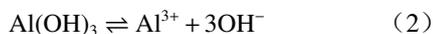


图 15 小米溪沟河水中的 Al 离子与 pH 值的关系图

Fig. 15 Diagram of Al ions vs. pH in Xiaomixigou river

高到低排序: 粗面(斑)岩、碱性玄武岩(10.15%)>板岩类(6.03%)>石煤矿体(3.72%)>风化石煤矿体(2.03%)>正长岩(1.78%)(徐友宁, 2021)。石煤矿区废渣颗粒粗细不均(粒径 0.1~300 mm), 导致废渣堆成为大气降水入渗、地下水径流的良好通道。研究区年平均降水量为 1085.13 mm, 温暖湿润的气候条件极大地促进了石煤矿石及废渣堆中黄铁矿的物理、化学、生物及微生物作用, 氧化形成了强酸性流水 (pH=2.9~4.1), 强酸性水加速了长石、伊利石酸溶铝的浸出(王晓勇, 2023)。矿石及废渣堆、矿洞涌水、废渣渗滤水中铝元素含量是地表河水的数倍乃至数十倍, 是研究区河流 Al 离子超标及河流白色污染的主要污染源。铝酸性水中形成 Al³⁺的硫酸盐, 在水中会发生水解反应, 结合水中的 OH⁻, 生成 Al(OH)₃ 沉淀。其反应过程如公式(2)和公式(3)所示。



铝的溶度积 $K_{sp}(\text{Al(OH)}_3)=1.3 \times 10^{-33}$ 。当 pH<3.4 时, 随 pH 减小 Al(OH)₃ 溶解在酸中, 以 Al³⁺存在; 当

pH>12.9 时 Al(OH)₃ 溶解在碱中, 以 Al(OH)₄⁻存在; 在 4<pH<11 范围内 Al(OH)₃ 基本不溶解, 完全沉淀(图 16), 形成乳白色的胶体沉淀。

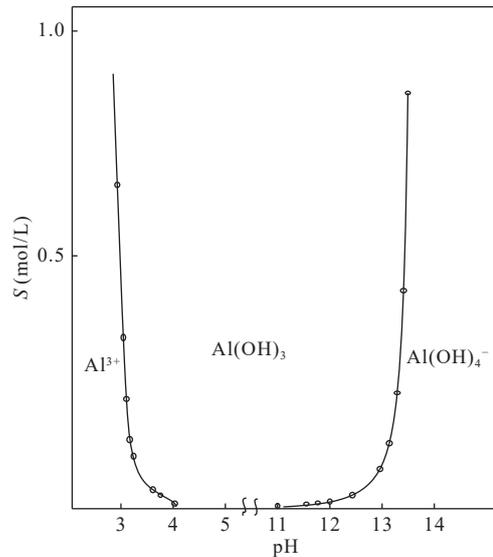


图 16 Al(OH)₃ 的溶度积 S 与 pH 关系图

(无机化学, 2001)

Fig. 16 Solubility S vs. pH of Al(OH)₃

河水中铝随 pH 值的降低和有机物含量的增加而增加(Gilles et al., 2003)。Nordstrom 等(1986)研究了酸化地表水中 Al 的地球行为。栾兆坤(1987)认为铝在水体中的形态和分布极为复杂, Al 离子在水中会发生水解反应, 其水解形态大致有单体羟基形态、聚合羟基形态和胶体聚合形态或无定形氢氧化铝溶胶。在酸性水体中, Al 水解生成 Al(OH)²⁺的 pH 值大约为 4.0; 在 pH=4~5.5 的水体中, Al³⁺、Al(OH)²⁺、Al(OH)⁺

是水中的优势水解形态。Sanchez-España 等(2016)认为 Al 离子通常存在于 pH=4.5~5.0 水体中,在 pH>5.0 水中沉淀为几种羟基硫酸盐(Carballo et al., 2019),如水羟铝石、羟铝矾、明矾石、铝氧石、氢氧化物。Sanchez-España 等(2016)认为,缺氧环境下,溶解的 Al 在 pH=4.0 下,沉淀形成无定形的球状羟基硫酸盐沉淀物。Manuel 等(2019)研究认为水羟铝矾石($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10-12}\sim 36\text{H}_2\text{O}$)形成具有可辨别,纳米颗粒沿着溪水逐渐减小,河床上水羟铝矾石不断出现,以及沉淀物在河床上堆积。Cong 等(2021年)采用扫描电镜能谱仪(SEM-EDS)、X射线光电子能谱仪(XRD)、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线光电子能谱仪(XPS)、电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES),研究了金堆场铝矿区河流白色污染物,认为其具有细粉末特征的非晶态晶体,主要元素组成为 O、Al、S、F、OH 和 SO_4^{2-} 基团,主要矿物成分最接近羟铝石($\text{Al}_4(\text{SO})_4(\text{OH})_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。

Al 在酸性水中迁移,沉淀于 pH>5.0 的水体中,形成无定形的非晶态物质,其元素构成存在差异。由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 一种难溶的无定形絮状胶体,在一定温度下其溶度积主要取决于河水中的 OH 与 Al^{3+} 的浓度,即影响河水中铝沉淀的直接因素是 pH、 Al^{3+} 含量。河流酸性水中铝离子在运移过程中,随着地表水、地下水的加入,或其他因素,导致水的 pH 值升高,在河流中形成白色无定形氢氧化铝絮凝体(Furrer, 2002)。这也是研究区支沟河水汇入主河流后的一侧形成白色污染带的原因之一。但絮凝体结构和成分复杂,可能是由羟基聚合物 $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}(\text{aq})(\text{Al}_{13})$ 构成的聚合体,或羟铝石($\text{Al}_4(\text{SO})_4(\text{OH})_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$),或水羟铝矾石($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10-12}\sim 36\text{H}_2\text{O}$)。本采样分析表明,冬季河道的枯草上,多出现白色泡沫。分析得出 Al 含量高达 117311.7×10^{-6} , Mn 含量为 599×10^{-6} , Cu 含量为 748.7×10^{-6} , Zn 含量为 350.9×10^{-6} , Cd 含量为 5.4×10^{-6} , Pb 含量为 34.17×10^{-6} , Ni 含量为 36.9×10^{-6} , 说明白色泡沫中具有富集重金属元素的特征。由于 Al 的白色无定形絮凝状物表面官能团多,比表面积大的特点,具有吸附河流重金属的特性,可以变害为利。研究河流白色絮状胶凝状污染物的吸附性能,通过有目的的调控河水 pH 值。例如,加大山泉水或支沟汇入河流,使河流的 pH 值升高,有针对性的提前促进铝沉淀,同时吸附重金属,实现基于铝形成胶凝状特性的河流重金属吸附的自然调控、低成本净化河流的技术,

减轻河流 Al 及重金属污染程度,更好地服务河流污染防治工作。

5 结论

(1)研究区河流普遍存在铝的白色污染,其形成可见 3 种模式:两条沟道不同酸碱度的河水混合后形成白水带;河道河水自然跌水后在河床岩石表面形成白色附着物;河水具有酸性清水-酸性磺水-白水的演化序列。

(2)河水中 Al 离子存在普遍污染且超标严重。河水 Al^{3+} 含量为 0.012~186 mg/L,平均值为 8.6 mg/L,平均单项污染超标倍数为 42 倍,样品超标率为 65.8%。19 条河流断面 3 期河水样品中 Al^{3+} 的平均超标率 90.48%。

(3)河流中 Al 来自于石煤矿及其围岩中长石酸性水溶解作用的结果,废渣堆底部酸性流水是河流铝污染的主要污染源。水中的 Al 来自于石煤矿及其围岩中的 Al。

(4)河水中 Al 离子与 pH 具有显著的负相关关系,河水酸度愈大,河水中 Al 离子含量愈高。河水中白色无定形胶凝状物形成后,河水中 Al 离子含量显著降低。河水 pH 值的升高,是河流白色污染物形成的主要因素。河水中 Al 的白色污染物具有无定形特点,化学组分复杂,是硫酸根、氢氧根及 Al 构成的复杂化合物。Al 的白色无定形胶凝状物具有吸附河水中重金属离子的能力。

参考文献(References):

- 陈谦,杨晓松,吴义千,等. 有色金属矿山酸性废水成因及系统控制技术[J]. 矿冶, 2005, 14(04): 71-74.
- CHEN Qian, YANG Xiaosong, WU Yiqian, et al. Formation of waste water from nonferrous metal mine and its systematical control technique[J]. *Mining and Metallurgy*, 2005, 14(04): 71-74.
- 陈华清,张天亮,龚慧山,等. 矿山酸性水中铝相次生矿物及环境学意义的研究进展[J]. 西北地质, 2023, 56(4): 141-151.
- CHEN Huaqing, ZHANG Tianliang, GONG Huishan, et al. Research Progress of Aluminum-Phase Secondary Minerals and Their Environmental Significance in Acid Mine Water[J]. *Northwestern Geology*, 2023, 56(4): 141-151.
- 陈西民,马合川,魏东,等. 安康石煤资源特征及勘查开发建议[J]. 陕西地质, 2010, 28(01): 1-5+81.

- CHEN Ximin, MA Hechuan, WEI Dong, et al. An kang stone coal resource characteristics and exploration and development suggestions[J]. *Geology of Shan'anxi*, 2010, 28(01): 1-5+81.
- 崔炜, 张佳伟, 苏文让, 等. 石煤采矿区水流域重金属污染治理实践[J]. 《环境工程》编委会, 工业建筑杂志社有限公司. 《环境工程》2019年全国学术年会论文集[C]. 《工业建筑》杂志社有限公司, 2019: 6.
- CUI Wei, ZHANG Jiawei, SU Wenrang, et al. Practice of Heavy Metal Pollution Control in Water Basin of Stone Coal Mining Area[J]. Editorial Board of Environmental Engineering, Industrial Architecture Magazine. Proceedings of the 2019 National Annual Conference of Environmental Engineering[C]. Industrial Construction Magazine Limited, 2019: 6.
- 崔雅红, 崔炜, 孟庆俊, 等. 陕西蒿坪石煤矿区重金属污染及生态风险评估[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(02): 157-162.
- CUI Yahong, CUI Wei, MENG Qingjun, et al. Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Assessment in Haoping Stone Coal Mine Area of Shaanxi Province[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(02): 157-162.
- 大连理工大学无机化学教研室编. 无机化学第四版[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- Department of Inorganic Chemistry, Dalian University of Technology. The fourth edition of inorganic chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- 杜蕾, 朱晓丽, 安毅夫, 等. 石煤尾矿区土壤重金属污染风险评估[J]. *化学工程*, 2018, 46(03): 6-9+15.
- DU Lei, ZHU Xiaoli, AN Yifu, et al. Potential ecological risk assessment of soil heavy metals in a stone-like coal tailing using TCLP and Hakanson method[J]. *Chemical Engineering(China)*, 2018, 46(03): 6-9+15.
- 贾晓丹, 王晖, 徐友宁. 某钼矿集中开采区尾矿库排水重金属环境风险等级及其贡献率分析. *西北地质*, 2023, 56(4): 152-161.
- JIA Xiaodan, WANG Hui, XU Youning. Analysis of Heavy Metal Environmental Risk Level and Contribution Rate of Tailings Storerooms of A Molybdenum Mine. *Northwestern Geology*, 2023, 56(4): 152-161.
- 贾志刚, 吕婷婷. 安康市双龙一带斑鸠关组地质特征及其含石煤性分析[J]. *煤*, 2014, 23(02): 52-53+76.
- 栾兆坤. 水中铝的形态及其形态研究方法[J]. *环境化学*, 1987, (01): 46-56.
- LUAN Zhaokun. The speciation and speciation study of aluminum in water[J]. *Environmental Chemistry*, 1987, (01): 46-56.
- 李美蓉, 宋来弟, 于海鹏, 等. 酸碱度对长石溶蚀及增孔效应的影响[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2021, 45(05): 33-41.
- LI Meirong, SONG Laidi, YU Haipeng, et al. Influence of pH value on feldspar dissolution and pore-increasing effect[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2021, 45(05): 33-41.
- 罗孝俊, 杨卫东, 李荣西, 等. pH值对长石溶解度及次生孔隙发育的影响[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2001, 20(02): 103-107.
- LUO Xiaojun, YANG Weidong, LI Rongxi, et al. Effects of pH on the Solubility of the Feldspar and the Development of Secondary Porosity[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 2001, 20(02): 103-107.
- 倪师军, 李珊, 李泽琴, 等. 矿山酸性废水的环境影响及防治研究进展[J]. *地球科学进展*, 2008, 23(05): 501-508.
- NI Shijun, LI Shan, LI Zeqin, et al. Progress in the Research of Acid Mine Drainage Impact and Remediation[J]. *Advances In Earth Science*, 2008, 23(05): 501-508.
- 庞洁. 铝对人体的毒性及相关食品安全问题研究进展[J]. *内科*, 2011, 6(05): 470-473.
- 王晓勇, 徐友宁, 赵振宏, 等. 石煤矿区酸性废水稳定同位素特征及地质意义[J]. *西北地质*, 2023, 56(4): 162-168.
- WANG Xiaoyong, XU Youning, ZHAO Zhenhong, et al. Stable Isotope Characteristics and Geological Significance of Acid Wastewater in a Stone Coal Mining Area[J]. *Northwestern Geology*, 2023, 56(4): 162-168.
- 王银川, 李昭坤, 翟自峰, 等. 山西本溪组铝土矿成矿条件及成矿规律探讨[J]. *西北地质*, 2011, 44(4): 82-88.
- WANG Yinchuan, LI Zhaokun, ZHAI Zifeng, et al. Benxi Formation Bauxite Mineralization Condition and Rule in Shanxi Province[J]. *Northwestern Geology*, 2011, 44(4): 82-88.
- 徐友宁. 陕西某石煤矿集中开采区河流白色污染的形成机制与演化[R]. 全国土壤修复大会, 2021.
- 赵玲, 李官, 王荣铤. 金属矿山酸性废水治理技术现状与展望[J]. *中国资源综合利用*, 2009, 27(10): 13-15.
- ZHAO Ling, LI Guan, WANG Rongxin. Treatment Techniques and Developmental Trends of Metal Mines Acid Wastewater[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2009, 27(10): 13-15.
- 章丽萍. 浅谈铝污染与人体健康[J]. *大同医学专科学校学报*, 2005, (02): 27-28.
- 周闻达, 向武, 金丽, 等. 石煤矿山酸性废水自净机理及防治对策[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(08): 20-27.
- ZHOU Wenda, XIANG Wu, JIN Li, et al. The Self-purification Mechanism and Control Counter measures of Cadmium-rich Acid Mine Drainage of Stone Coal Mines[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(08): 20-27.
- Alasfar H R, Isaifan J R. Aluminum environmental pollution: the si-

- lent killer[J]. *Environmental science and pollution research international*, 2021, 28(33): 44587–44597.
- Banfield J F, Eggleton R A. Analytical transmission electron microscope studies of plagioclase, muscovite, and K-feldspar weathering[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1990, 38(1): 77–89.
- Bao Y P, Guo C L, Lu G N, et al. Role of microbial activity in Fe(III) hydroxysulfate mineral transformations in an acid mine drainage-impacted site from the Dabaoshan Mine[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616-617: 647–657.
- Caraballo M A, Wanty R B, Verplanck P L, et al. Aluminum mobility in mildly acidic mine drainage: Interactions between hydrobasaluminite, silica and trace metals from the nano to the meso-scale[J]. *Chemical Geology*, 2019, 519: 1–10.
- Cong Lu, Bo Yang, Xing Cui, et al. Characteristics and Environmental Response of White Secondary Mineral Precipitate in the Acid Mine Drainage From Jinduicheng Mine, Shaanxi, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 107: 1012–1021.
- Furrer G, Phillips B L, Ulrich K-U, et al. The origin of aluminum floes in polluted streams[J]. *Science*, 2002, 297: 2245–2247.
- Gilles G, Cecile G. Study of aluminium concentration and speciation of surface water in four catchments in the Limousin region (France)[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry* 97 (2003) 16–25.
- Igbokwe O I, Igwenagu E, Igbokwe A N. Aluminium toxicosis: a review of toxic actions and effects[J]. *Interdisciplinary toxicology*, 2019, 12(2): 45–70.
- Kumar B, Singh U K. Source apportionment of heavy metals and their ecological risk in a tropical river basin system[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, 25(25): 25443–25457.
- Li M R, Li C C, Xing J T, et al. An experimental study on dynamic coupling process of alkaline feldspar dissolution and secondary mineral precipitation[J]. *Acta Geochimica*, 2019, 38(6): 872–882.
- Liu Q Y, Chen B H, Haderlein S, et al. Characteristics and environmental response of secondary minerals in AMD from Dabaoshan Mine, South China[J]. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 2018, 155(1): 50–58.
- Manuel M A, Grathwohl P, Johnson K W, et al. Natural and Anthropogenic Transport Mechanisms Drive the Formation and Fate of Aluminum Hydroxide Mineral Particles in Streams and Rivers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(2): 493–504.
- Nordstrom D K, Ball J W. The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters[J]. *Science*, 1986, 232: 54–56.
- Sanchez E J, Yusta I, Burgos W. The geochemistry of dissolved aluminum at low pH: Hydrobasaluminite formation and interaction with silica, trace metals and microbial cells under anoxic conditions[J]. *Chemical Geology*, 2016, 192: 70–96.