

基于氢氧稳定同位素组成解析

庐江矾矿酸性废水来源

朱红艳¹ 任佳¹ 杨强² 周蓓蓓¹ 贾彦武² 吕佼佼² 周晓平² 聂卫波¹¹

(1. 西安理工大学西北旱区生态水利工程

国家重点实验室, 陕西 西安 710048;

2. 中国电建西北勘测设计研究院有限公司城乡发展

与环保工程院, 陕西 西安 710065)

【摘要】: 庐江矾矿区受采矿影响, 酸性废水严重污染地表水体、矿区土壤, 但由于矿区开发历史悠久, 采空、塌陷严重, 其酸性废水来源不明确, 严重影响矿区污染治理进程。采集矾矿区裂隙水、井水、沟道水、沉陷区积水、雨水、矿硐水等不同水体水样, 开展其氢氧稳定同位素特征分析, 采用直接对比法和 MixSIAR 模型, 明确了矿硐水的来源及不同水体的贡献比例, 在此基础上, 结合不同水体水质、矾矿石和矿渣成分的检测结果, 探究矿硐酸性废水的形成机理。结果表明: (1) 矾矿沉陷区积水主要来源于大气降水, 但受蒸发影响较大, 相对富集重氢、氧同位素, 与地下水氢氧稳定同位素组成相差较大; (2) 降水会补给浅层地下水, 但有一定的滞后效应; (3) 降水和裂隙水可能补给沟道水, 沟道水也可能补给浅层地下水; (4) 井水、裂隙水、沟道水、雨水可能是矿硐水的主要补给水源; (5) 不同水体对矿硐水的贡献比例, 第一次采样的结果从大到小依次为: 雨水 39.1%、地下水 36.4%、沟道水 24.5%, 第二次采样的结果从大到小依次为: 地下水 56.6%、沟道水 30.9%、雨水 12.5%, 两次采样雨水对矿硐水的贡献比例差别较大可能由于降水量不同; (6) 明矾水解是矿硐酸性废水的主要成因机理, 黄铁矿氧化也会是产生酸性矿山废水的原因之一, 平硐以上的采空区提供了形成酸性水的良好条件——充足的氧气和水。研究结果为酸性矿山废水污染的控制、降低矿区土壤相关风险和矿区生态恢复提供科学依据。

【关键词】: 庐江矾矿 氢氧稳定同位素 MixSIAR 模型 酸性废水来源 形成机理

【中图分类号】: P641.6 **【文献标识码】:** A **【文章编号】:** 1004-8227(2021)12-2938-11

安徽省庐江县矾山矿区曾为我国重要的矾矿生产基地, 拥有悠久的开采历史, 尽管近年来矾矿已停止开采, 但采矿业及尾矿产生酸性矿山废水污染仍是严重的环境问题^[1]。酸性矿山废水与正常水体相比, 具有低 pH^[2]、高盐^[3]、强氧化性^[4]、高重金属含

作者简介: 朱红艳(1986~), 女, 讲师, 主要研究方向为水土资源高效利用。E-mail: zhy@xaut.edu.cn; 周蓓蓓 E-mail: happyangle222@gmail.com

基金项目: 土壤治理工程工作体系及典型技术研究基金资助项目(104-441220019); 陕西省科技计划资助项目(2017JM5107); 中国博士后科学基金资助项目(2015M582763XB); 陕西省教育厅自然科学专项基金资助项目(16JK1539)

量^[5]等特殊理化性质,会对周边土壤和水体造成不同程度的污染^[6],已引起广泛关注。由于矿区采空、塌陷严重,其酸性废水来源不明确,严重影响矿区污染治理进程。因此,查明各水体之间的联系,明确矿硐酸性废水的来源,探究酸性废水成因机理,对硐酸性废水治理与生态修复具有重要理论和实践意义。

水中的氢氧同位素的化学性质稳定,岩土吸附和化合物沉淀一般不会改变其同位素的组成,此外,其分析的精度高,是一种理想的示踪剂^[7]。因此,取水样分析其 H、O 同位素来示踪这种多源体系的混合,即污染途径,具有其它地球化学方法无法比拟的优势^[8],成为研究矿区地下水的补给来源及不同水体间的水力联系的有效手段^[9,10,11,12,13,14]。为此,本文采用稳定同位素技术,根据不同水体同位素差别和矿区水文地质背景,来判断不同水体之间的关系,分析矿硐酸性废水的补给来源,应用 MixSIAR 模型定量估计各补给源的比例,在此基础上结合水质分析、矿石和矿渣成分测定结果,探讨矿硐酸性废水形成机理,为制定相应措施切断酸性废水形成途径提供有力的科学依据。

1 研究区概况

庐江矾矿位于安徽省庐江县东南部,大别山延脉,近沿江之地,巢湖西南处江淮丘陵地带,全镇总面积约 126km²,总人口 6.68 万,属于北亚热带季风气候区,年平均气温 16.4℃,年平均降水量 1188mm,年平均蒸发量 1497mm。庐江矾矿开采历史悠久,始于唐代,为我国两大明矾产地之一,年开采量均在十万吨左右,分为大矾山、小矾山两个矿区。矿体是由安山斑岩、凝灰岩及粗面斑岩发生明矾石化而成,明矾石含量高者即成矿体,主要为钾明矾(硫酸铝钾)。

大矾山矿区西山矿段为主要生产地段,矿区采用主井、回风井、平硐的开采方式,主要开采了+132、+85、+40m3 个中段巷道(图 1)。小矾山开采相对较少,通过西山+85m 巷道连通大矾山,1991 年特大洪水致使小矾山至大矾山的运输巷道坍塌,即全面停采^[15],而后大矾山由于多年开采,地下大面积被挖空,顶部岩层失去支撑,在自重情况下发生了大面积的冒落、塌陷。东、西山+85m 中段 7000 余米巷道揭露,+40m 巷道随即塌陷,大矾山于 2001 年停止开采。矿区现已闭坑的多个宕口,由于塌陷,形成漏斗型冒落体,岩体大面积裸露,现有六处直接通入地下巷道的塌陷入口,有两处地下水常年从宕口向地表流出,分别为大矾山西山平硐、大矾山东山平硐,流出的地下水水量较大,为较强的酸性水,最终流入下游的矾山河,对该区的地表水体造成了十分严重的污染。

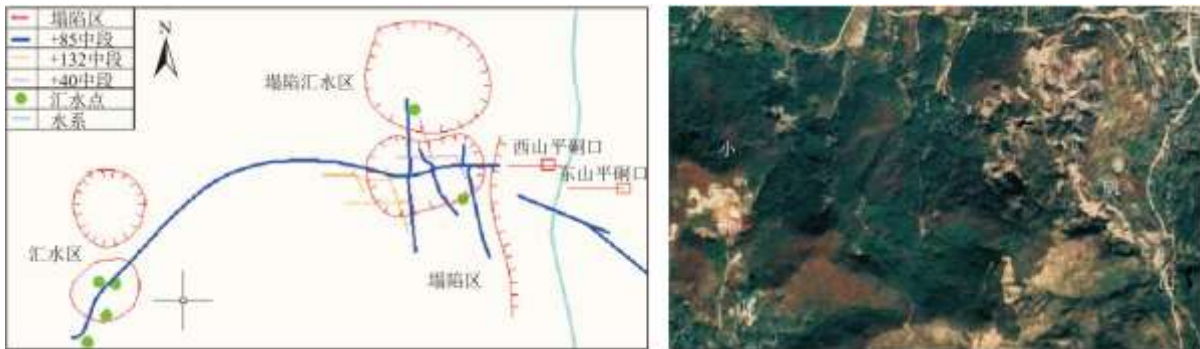


图 1 矿区开采现状图

2 材料与方法

2.1 样品采集

样品采集于 2019 年夏季和 2020 年春季进行,研究区夏季高温多雨,白天气温多在 30℃ 以上;春季气温多变,降雨多集中

在6~8月。具体采样时间为2019年8月8~9日、2020年5月14~17日，两次采样期间首日均有降雨。第一次只在降雨后采集一次不同水体样品；第二次连续4日采集不同水体样品，还采集了大矾山两处矾矿石和矿渣。矾矿区地势总体呈南高北低，根据矿区的水文地质条件和径流的方向，选取区内有代表性的区域采集水样，包括沟道水、沉陷区积水(含池洼水、矿坑积水、尾矿坑水)、裂隙水、井水、矿硐水和雨水，采样位置分布如图2所示。

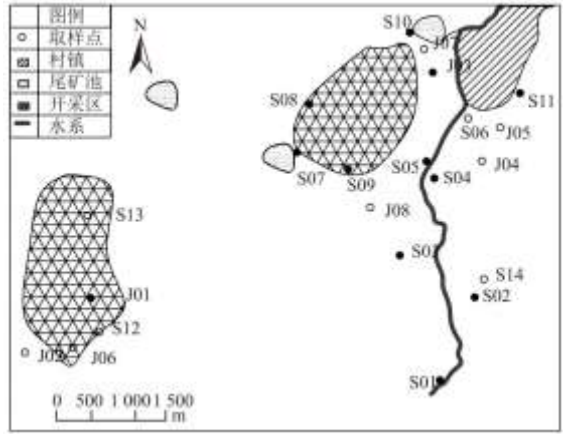


图2 矾矿区氢氧取样点分布图

注：图中实心圆点代表取样两次，空心圆点表示取样一次。

(1) 大气降水样品

使用聚乙烯塑料小桶采集大气降水样，使用便携式温度计测量雨水温度，样品采集后用同位素分析仪上机测试的原装玻璃瓶盛装，用雨水冲洗装样瓶三次，用美国 Parafilm 封口膜密封，低温带回实验室冷藏保存，用于测定 δD 和 $\delta^{18}O$ 。

(2) 地表水的采集

地表水主要采自矾矿区沟道水和沉陷区积水，取样前使用便携式温度计测量水体温度，所有水体均用上机测试的原装玻璃瓶盛装，取样前均用待取水样冲洗3次，迅速装满后拧紧瓶盖，用美国 Parafilm 封口膜密封，低温带回实验室冷藏保存。

(3) 地下水的采集

地下水样主要采自矿区的工业用井、通风竖井、斜井、民用井及裂隙水，均属浅层地下水。使用自制简易取样设备，投掷井中取水，样品采集和保存方法同雨水和地表水。

(4) 矾矿石和矿渣的采集

经当地具有采矿经验的矿工协助，在矾矿原矿石种类中明显发现两类：一类为较为普遍的白色原矿石，另一类为铁锈色明显、表观铁含量多的原矿石，选择这两类矿石送样进行矿物成分检测。矿渣采集了大矾山选矿后的堆积废矿(大矾山矿渣)和烧结后的废弃矿渣(尾矿坑矿渣)。

2.2 样品测定

室内样品测定与分析全部在西安理工大学西北旱区生态水利国家重点实验室完成,包括水样的氢氧同位素组成、水质、矿物成分测定等。

(1) 氢氧同位素组成测定:

使用美国 LGR 公司生产的 DLT-100 型液态水同位素分析仪(LWIA), δD 和 $\delta^{18}O$ 测试平均精度分别为 $\pm 0.5\%$ 、 $\pm 0.2\%$ 。 δD 和 $\delta^{18}O$ 的值以相对于 V-SMOW 的千分差表示:

$$\delta D = \left[\frac{(D/H)_{\text{样品}}}{(D/H)_{V-SMOW}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

$$\delta^{18}O = \left[\frac{(^{18}O/^{16}O)_{\text{样品}}}{(^{18}O/^{16}O)_{V-SMOW}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (2)$$

(2) pH 测定:

所用仪器为 pHsj-5 型酸度计,采用高精度 A/D 转换芯片,配有精密级 pH 电极、精密级参比电极、精密级温度传感器 Pt1000 型温度传感器,以保证具有 0.001 级的测量精度。

(3) 水质测定:

水中重金属元素使用感应耦合等离子体原子发射光谱仪(型号 iCAP7400)测定,使用离子色谱仪(型号 ICS-1100)测定样品中 SO_4^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 等阴离子。

(4) 矿物成分测定:

使用 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定矾矿矿石和矿渣主量元素,使用碳硫分析仪测定固体样中硫的百分含量。

2.3 氢氧同位素示踪分析方法

基于实测的不同水体的 δD 和 $\delta^{18}O$ 稳定同位素组成,经过直接对比,初步判断矿区不同水体间的水力联系。采用基于贝叶斯理论的 MixSIAR 模型^[16]计算了平硐酸水来源及贡献。该模型充分考虑了混合物和贡献源同位素值的潜在不确定性及贡献源过多参数化导致的不确定性,且包含贡献源的多元同位素原始数据源输入形式、随机效应分类变差和残差+过程误差模块,可以显著提升混合物来源及其贡献比例估计的准确性^[16,17]。MixSIAR 模型的输入数据包括源(不同水体 δD 和 $\delta^{18}O$ 两稳定同位素的实测值)数据、混合物(矿硐水)同位素数据以及辨别数据,Markov Chain Monte Carlo(MCMC)运行步长初始选定为“test”,等空间线图显示后选择 MCMC 运行步长选定为“long”,模型误差选取“residual+process”,由此估算得到的每个水源相应的中值贡献比例即视为该水源对矿硐水的贡献率。

3 结果与讨论

3.1 不同水体的氢氧同位素特征

将两次采集的矿区井水、沟道水、裂隙水、沉降区积水、矿硐水和雨水等样品的氢氧稳定同位素组成测试结果列于表 1。由

表1可见第一次采样中,裂隙水 δD 的平均值为-45.87%, $\delta^{18}O$ 的平均值为-7.5‰;井水 δD 的变化范围为-49.86‰~-38.53‰,平均值为-44.582‰, $\delta^{18}O$ 的变化范围为-8.04‰~-6.16‰,平均值为-7.16‰;大矾山沟道水的 δD 的平均值为-39.27‰, $\delta^{18}O$ 的平均值为-7.04‰;沉陷区积水 δD 的变化范围为-33.98‰~-24.99‰,平均值为-29.46‰, $\delta^{18}O$ 的变化范围为-4.31‰~-2.35‰,平均值为-3.37‰;矿硐水 δD 的平均值为-47.73‰, $\delta^{18}O$ 的平均值为-8.26‰。其中,西平硐水的 δD 、 $\delta^{18}O$ 值(-46.81‰和-8.45‰)与小矾山井水 J01(-46.06‰和-7.37‰)、J02(-47.06‰和-8.04‰)较接近;东平硐水 δD 、 $\delta^{18}O$ 值(-49.24‰和-8.45‰)与大矾山井水 J05(-48.96‰和-7.36‰)、裂隙水 S02(-49.2‰和-7.25‰)、沟道水 S01(-44.67‰和-8.04‰)较接近。

第二次采样中,裂隙水 δD 平均值为-47.24‰, $\delta^{18}O$ 的平均值为-8.49‰;井水 δD 的变化范围为-50.13‰~-34.22‰,平均值为-44.24‰, $\delta^{18}O$ 的变化范围为-8.58‰~-6.29‰,平均值为-7.81‰;大矾山沟道水 δD 的平均值为-39.48‰, $\delta^{18}O$ 的平均值为-7.23‰;沉陷区积水 δD 的变化范围为-28.31‰~-10.27‰,平均值为-18.69‰, $\delta^{18}O$ 的变化范围为-4.4‰~-2.77‰,平均值为-3.81‰;矿硐水 δD 的平均值为-49.32‰, $\delta^{18}O$ 的平均值为-8.34‰。其中,西平硐水 δD 、 $\delta^{18}O$ 值(均值分别为-50.04‰和-8.39‰)与大矾山竖井 J08(-50.13‰和-8.58‰)、小矾山斜井 J06(-48.18‰和-8.27‰)非常相近;东平硐水 δD 、 $\delta^{18}O$ 值(均值分别为-48.59‰和-8.39‰)与东山寺庙井水 S14(-47.24‰和-8.49‰)、东山裂隙水 S02(-44.10‰和-7.46‰)非常相近。

根据调查的矿区基础资料,小矾山斜井通过+85m 巷道与大矾山西平硐连通,并且斜井高程高于西平硐巷道高程,说明小矾山斜井水 J06 可补给大矾山西平硐水 S05。小矾山竖井水 J01、民井水 J02 及裂隙水 S12 的氢氧同位素组成也与大矾山西平硐水 S05 相似,表明小矾山浅层地下水可能是大矾山西平硐水的补给水源之一。大矾山竖井 J08 直接连通大矾山西平硐+85m 巷道,大矾山东山裂隙水 S02 和东山井水 S14 与东平硐水 S04 氢氧同位素组成非常相近,民用井水(J04、J05)氢氧同位素组成也与大矾山东西平硐水相似。因此,两次采样获得的结果表明井水和裂隙水可能是矿硐水的主要补给水源之一。

表1 两次采集的不同水体的氢氧稳定同位素组成

编号	取样地点	样品类型	第一次采样		第二次采样		两次结果对比	
			δD (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)	mean δD (‰)	mean $\delta^{18}O$ (‰)	$\Delta \delta D$ (‰)	$\Delta \delta^{18}O$ (‰)
J01	小矾山竖井	井水	-46.06	-7.37	-44.41	-7.93	-3.58	7.60
J02	小矾山民井	井水	-47.06	-8.04	/	/	/	/
J03	工业区井1	井水	-38.53	-6.16	-34.22	-6.29	-11.19	2.11
J04	大矾山民井	井水	-41.4	-6.87	/	/	/	/
J05	大矾山民井	井水	-49.86	-7.36	/	/	/	/
J06	小矾山斜井	井水	/	/	-48.18	-8.27	/	/
J07	工业区井2	井水	/	/	-41.26	-7.3	/	/
J08	大矾山竖井	井水	/	/	-50.13	-8.58	/	/
S01	大矾山上游1	沟道水	-44.67	-8.04	-37.82	-6.88	-15.33	-14.43
S02	东山山水	裂隙水	-49.2	-7.25	-44.1	-7.46	-10.37	2.90
S03	大矾山上游2	沟道水	-33.86	-6.04	-41.15	-7.58	21.53	25.50
S04	东平硐	矿硐水	-49.24	-8.27	-48.59	-8.28	-1.32	0.12

S05	西平硐	矿硐水	-46.81	-8.45	-50.04	-8.39	6.90	-0.71
S06	东西平硐汇流	矿硐水	-47.15	-8.06	/	/	/	/
S07	仙人池	池洼水	-33.98	-4.31	-28.31	-4.21	-16.69	-2.32
S08	大矾山上	矿坑积水	-24.99	-2.35	-16.81	-3.6	-32.73	53.19
S09	大矾山下	矿坑积水	-25.9	-3.22	-16.3	-4.4	-37.07	36.65
S10	尾矿坑水	尾矿坑水	-32.95	-3.57	-25.32	-4.15	-23.16	16.25
S11	雨水	雨水	-47.5	-6.87	-6.08	-3.35	-87.20	-51.24
S12	小矾山水	裂隙水	-42.53	-7.74	/	/	/	/
S13	小矾山采坑	矿坑积水	/	/	-10.27	-2.77	/	/
S14	东山寺庙井	井水	/	/	-47.24	-8.49	/	/

注：mean 为第二次采样连续 4 日的平均值，△表示同一样点两次结果的变幅。

水汽循环是整个水循环过程中的一个重要环节，受大气蒸汽源的同位素组成、降雨和蒸发过程中同位素分馏作用、土壤和地表水的蒸发作用以及不同水体的混合作用等影响，不同区域水体中氢氧稳定同位素组成呈现出不同的变化规律，具有相同来源的水体中氢氧同位素含量具有近似的线性关系^[18]。因此，可以借助氢氧稳定同位素特征差异研究区域水体的补给来源。降水中 δD 、 $\delta^{18}O$ 的变化与水循环过程中的同位素分馏作用密切相关，并受到纬度、海拔、气象因素等的影响，大气降水中 δD 和 $\delta^{18}O$ 之间存在线性关系，即称为大气降水线。进行区域水文地质调查时，通常将地表水与地下水资料与区域大气降水线比较。由于研究区附近没有大气降水的同位素监测站，本文选用中国大气降水线^[19]和离该区较近的安庆站的大气降水线^[20]作为背景参考，根据不同水体样品测试结果，两次采样获得的不同水体 δD - $\delta^{18}O$ 关系分别见图 3 和图 4。

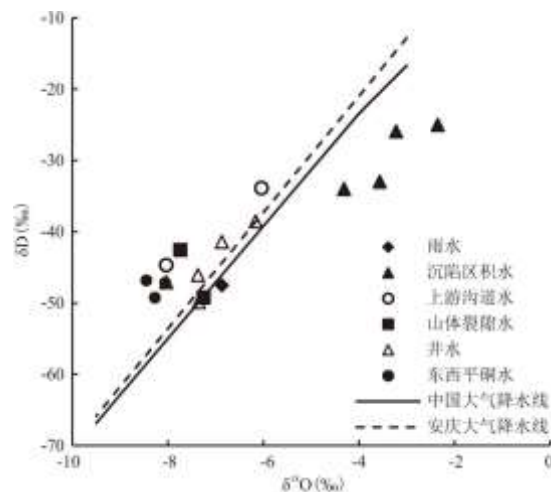


图 3 2019 年 8 月矾矿区不同水体 δD - $\delta^{18}O$ 的关系

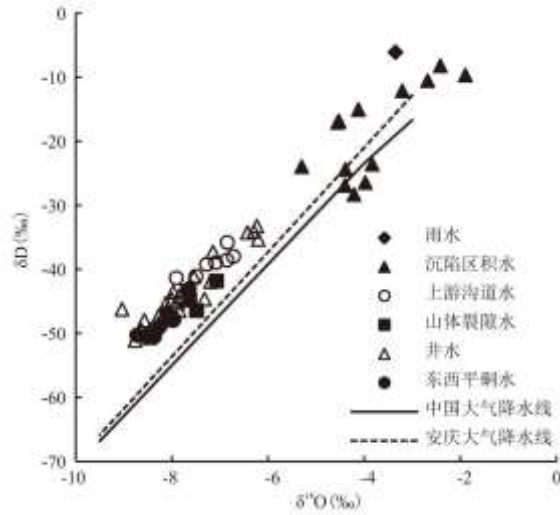


图4 2020年5月矾矿区不同水体 δD - $\delta^{18}O$ 的关系

3.2 氢氧同位素特征的指示意义

从表1两次采集的不同水体氢氧同位素组成结果来看,雨水的 δD 、 $\delta^{18}O$ 值变幅最大,绝对值分别达到了87.2%和51.24%,这可能与大气降水的季节效应有关,第一次取样在夏季,温度较高的雨季大气降水比温度相对低的春季(第二次取样时间)降水富集D、 ^{18}O ;矿坑积水、尾矿坑水、池洼水、沟道水这些地表水体两次采样的 δD 、 $\delta^{18}O$ 值变化也较大,可能与降水和蒸发影响较大有关。两次采样水体 δD 、 $\delta^{18}O$ 值变幅最小的是矿洞水,尤其是东平洞水(变幅仅为1.32%和0.12%),说明矿洞水的主要补给来源相对稳定。由于浅层地下水可能是矿洞水的主要补给水源之一,两次采样同一井水和裂隙水的 δD 、 $\delta^{18}O$ 值变幅相对雨水和地表水体小,这可能也是两次采样矿洞水的 δD 、 $\delta^{18}O$ 值变化不大的原因。

第一次采集的沉陷区积水样品的 δD 、 $\delta^{18}O$ 主要分布在大气降水线的右下方(图3),第二次采集的沉陷区积水样品较第一次水样有富集重氢氧同位素的现象, δD 、 $\delta^{18}O$ 一部分在大气降水线的上方(图4)。两次沉陷区积水样品的 δD 、 $\delta^{18}O$ 分布变化与雨水样品较一致,说明沉陷区积水可能主要源于大气降水的补给,前期矿区踏勘取样过程中,大、小矾山露天矿坑水、尾矿坑水和池洼水水量都表现出随季节变化明显,冬季少雨时段,一些矿坑水甚至干涸,同期尾矿坑水和池洼水的水面线也明显下移,证实了降水是沉陷区积水的主要补给水源。与井水、裂隙水、沟道水相比,沉陷区积水的氢氧同位素组成明显偏正,说明沉陷区积水可能受蒸发影响较大,使得水体中稳定氢氧同位素含量发生变化,水体中不同重量的原子分馏,较轻原子随着蒸发作用气化,留下较重的D、 ^{18}O ,因此,沉陷区积水中 δD 、 $\delta^{18}O$ 值相对较高。同为地表水体的沟道水,由于沟道位于大矾山上部,山上温度相对山下低,且沟道周边自然植被发育较好,有一定遮阴作用,因此,相比沉陷区积水,沟道水受蒸发影响相对较小, δD 、 $\delta^{18}O$ 值相对贫乏。沟道水的 δD 、 $\delta^{18}O$ 值分别介于裂隙水和雨水 δD 、 $\delta^{18}O$ 值之间,表明裂隙水和雨水可能都是沟道水的补给水源,大矾山上的沟道中常年流水也能证实这个说法。

两次采集的浅层地下水样(井水和裂隙水)中氢氧同位素组成变化不大且分布较集中,说明浅层地下水具有相同的补给来源,第一次浅层地下水样的氢氧同位素组成与雨水相近,第二次二者差异较大,表明降水会补给浅层地下水,但有一定的滞后效应。浅层地下水 δD 、 $\delta^{18}O$ 与地表沉陷区积水差异较大,几乎全分布在大气降水线左上方,说明自然状态下矿区浅层地下水与沉陷区积水可能没有密切水力联系。两次采样,上游沟道水都与井水同位素组成相近,说明沟道水也可能补给浅层地下水。图3和图4同样表明矿洞水氢氧同位素特征与井水和裂隙水最相近,其次是沟道水,而与沉陷区积水相差较大。因此,综合上述分析,浅层地下水、沟道水、雨水可能是矿洞水的主要补给水源,矿区不同水体间可能的补给关系见图5。

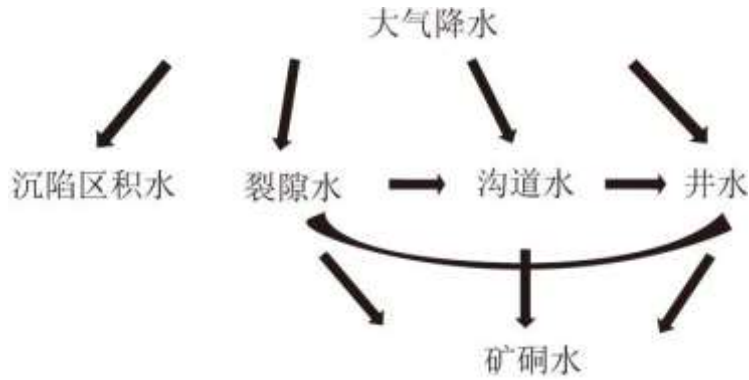


图 5 矿区不同水体间可能的补给关系

3.3 平硐酸水来源定量分析

依据不同水体氢氧稳定同位素组成和范围，可初步推断矿洞水的补给来源，但不能确定各水源的贡献。利用基于贝叶斯理论的同位素混合模型 MixSIAR，分析不同水体对矿洞水的贡献比例，明确矿洞水的主要补给水源，为从源头切断矿洞水来源，减少矿洞的酸性废水量提供科学依据。根据前面的分析将矿洞水来源分为 3 类，分别为雨水、沟道水、浅层地下水。经分析计算，第一次采样水体对矿洞水的贡献比例见图 6，不同水体的贡献比例从大到小依次为：雨水 39.1%、地下水 36.4%、沟道水 24.5%。第二次采样水体对东西平硐水的贡献比例见图 7，不同水体的贡献比例从大到小依次为：地下水 56.6%、沟道水 30.9%、雨水 12.5%。

上述结果可以看出，两次采样不同水体对矿洞水的贡献比例不同，但都表明浅层地下水对矿洞水的补给较多，这与矿区不同水体氢氧同位素特征的直接对比分析结论基本一致。矿区浅层地下水可通过地下岩层的孔隙、基岩裂隙补给矿洞水，是矿洞水主要补给水源。两次采样雨水对矿洞水的贡献比例相差较大，这可能与降水量不同有关。硐区内有众多塌陷区，还有连通地下巷道的采矿宕口，雨水和沟道水会在坡面汇流过程中经过塌陷口、采矿宕口等快速通道补给地下巷道，因此，降水量大的夏季（第一次采样时间）雨水会比降水量小的春季（第二次采样时间）雨水对矿洞水补给比例大。

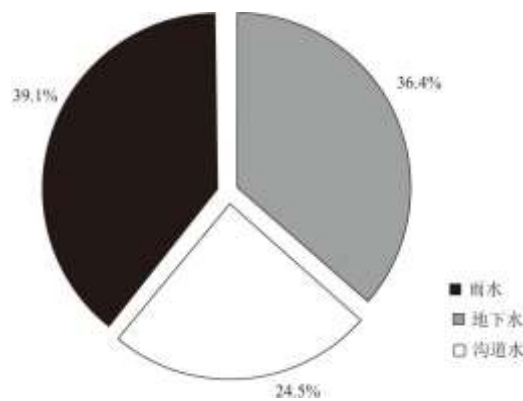


图 6 2019 年 8 月不同水体对东西平硐水的贡献比例

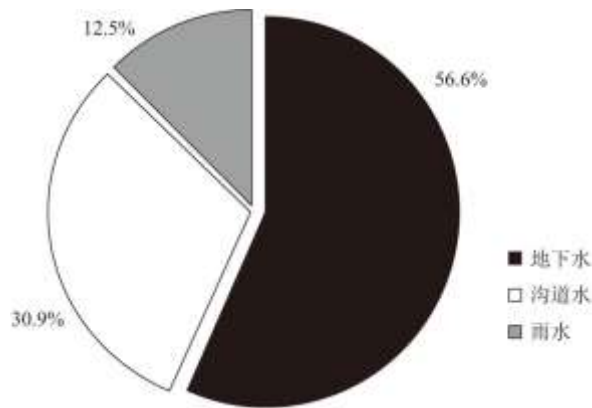


图7 2020年5月不同水体对东西平铜水的贡献比例

3.4 平铜酸性废水形成的机理探讨

基于矿区不同水体的氢氧同位素特征分析，得出了东西平铜水的补给的水源及可能的贡献比例，但根据采样水体的 pH 测试结果(2020年5月采样的 pH 均值见表3)，补给水源的 pH 值均高于东西平铜水的 pH 值，东西平铜水 pH 值最低，在 2.5~3.5 之间，水质严重酸化；其次是大矾山竖井 J08 和尾矿坑 S10，pH 值大概在 3~3.5 之间，其他矿坑积水 pH 值相对较高，基本都高于 4.5；地下水 pH 值大概在 4.5~6 之间；沟道水 pH 值在 5~6 之间；雨水 pH 值稍高于 6，以上表明矿铜水质酸化与补给水源无直接关系，因此，需要进一步研究矿铜水质酸化机理。

对东西平铜水的水质进行检测，参考地下水质量标准(GB/T14848-2017)，多种重金属离子超标，属于IV、V类标准， SO_4^{2-} 浓度过高，超过了地下水V类质量标准(350mg/L)。针对东西平铜水检测出的超标因子，对矿区采样的水质、矾矿石和矿渣进行检测，结果见表4。其中，矾矿石2为表观铁含量较多的矿石，矿物检测结果证实了前期判断，矾矿石2铁含量是矾矿石1的近8倍。

表3 2020年5月采集水样的 pH 均值

样点编号	水样名称	pH 均值	样点编号	水样名称	pH 均值
S01	大矾山上游 1	5.77	S11	雨水	6
S02	东山山水	4.54	S13	小矾山矿坑	4.98
S03	大矾山上游 2	4.55	S14	东山寺庙井	4.53
S04	东平铜	2.75	J01	小矾山竖井	4.92
S05	西平铜	3.09	J03	工业区井 1	5.54
S07	仙人池	4.12	J06	小矾山斜井	3.97
S08	大矾山矿坑上	5.20	J07	工业区井 2	4.76
S09	大矾山矿坑下	5.28	J08	大矾山竖井	3.15
S10	尾矿坑	3.31			

表 4 矿区水质、矿石和矿渣检测(水样单位: mg/L;固体样单位: mg/kg)

样品类型	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Ni	SO ₄ ²⁻ (水)/S(固体)
大矾山上游 1	0.008	<0.001	<0.001	0.004	0.076	<0.001	14.3
大矾山上游 2	3.398	0.001	0.013	0.029	0.025	0.002	61.6
东山山水	1.626	<0.001	0.009	0.076	0.028	0.002	18.3
东山寺庙地下水	1.441	<0.001	0.010	0.010	0.022	0.002	24.3
西平硐	18.87	<0.005	0.139	1.898	11.02	0.172	410.4
东平硐	60.63	0.039	<0.01	18.340	206.90	0.317	1662.9
工业区井 1	0.419	<0.001	0.008	0.005	0.005	0.002	133
工业区井 2	1.725	0.001	0.031	0.027	0.014	0.010	354
大矾山矿坑上	0.065	<0.001	0.002	0.003	0.023	<0.001	5.27
大矾山矿坑下	0.056	0.001	0.001	0.007	0.016	<0.001	5.19
大矾山竖井	30.040	0.007	0.160	1.867	12.130	0.060	287
小矾山斜井	3.982	<0.001	0.010	0.191	0.088	<0.001	60.5
尾矿坑	35.560	0.008	0.253	2.741	4.404	0.065	571
小矾山竖井	0.632	0.001	0.001	0.004	0.009	<0.001	17.8
小矾山采坑	0.086	0.001	0.001	0.001	0.011	<0.001	7.63
矾矿石 1	155700	0.6	3.1	5.3	3642	1.1	21800
矾矿石 2	62810	0.6	6.2	18.3	27676	3.1	43200
尾矿坑矿渣	78620	0.3	13.0	101.3	25451	2.5	9000
大矾山矿渣	78320	<0.1	12.7	39.8	22536	3.1	47000

注: 表中加粗字体为水质超标因子。

从表 4 中可以看出, 大矾山竖井水和尾矿坑水超标因子与东西平硐水超标因子相同, 同样与西平硐+85m 巷道连通的小矾山斜井水的水质与西平硐水质相差较大, 仅 Al 超标, 其他水样也仅 Al 超标或无超标因子, 说明东西平硐水水质酸化与小矾山和大矾山其他水体关系不大。从矾矿石和矿渣检测结果来看, 尾矿坑水质可能与尾矿渣成分有关, 东西平硐水超标因子可能与矾矿石成分有关, 大矾山竖井既连通西平硐+85m 巷道也连通+40m 巷道, 推断在地下汇流过程中, 发生某些水岩反应, 致使巷道内汇集水的水质酸化。

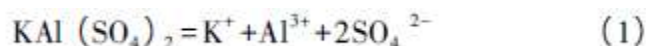
为了进一步探究平硐酸性废水形成机理, 从水岩反应角度分析其酸化过程, 对矾矿石和矿渣成分进行检测。研究区历史资料

显示矿石主要成分为明矾、石英、高岭石、钾长石等，本次矿石主要成分检测与历史资料相符，主要包括 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O、MgO 和 CaO，具体结果见表 5。

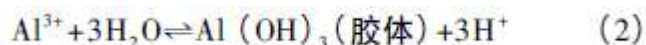
表 5 矾矿石和矿渣成分(单位:%)

样品类型	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	S
矿石 1 号	92.27	2.25	2.13	0.41	0.57	0.68	0.094	0.031	0.153	0.209	7.737
矿石 2 号	78.85	7.57	9.8	1	0.38	1.09	0.08	0.036	0.181	0.283	3.688
尾矿坑矿渣	81.01	8.98	6.45	0.66	0.58	0.99	0.086	0.040	0.190	0.269	6.447
大矾山矿渣	94.59	2.44	1.26	0.22	0.58	1.5	0.1	0.028	0.095	0.359	1.022

明矾的主要化学组分为十二水硫酸铝钾，即 KAl(SO₄)₂·12H₂O，天然条件下，十二水硫酸铝钾会与水发生反应，生成强酸。在具体的反应过程中，明矾先溶于水发生电离，电离式如下：



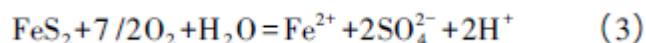
十二水合硫酸铝钾溶于水后电离出 Al³⁺，而 Al³⁺ 易发生水解，生成氢氧化铝胶体沉淀，同时释放出氢离子，致使水质酸化，反应如下：



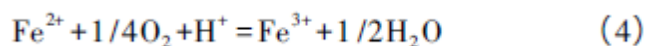
通过研究发现，胶体状的 Al(OH)₃ 吸附性很强，可以吸附水中的悬浮杂质，随后沉淀下来。可以认为当发生上述反应后，生成的胶体状 Al(OH)₃ 会不断吸附水中悬浮杂质而发生沉淀，随后水中 Al(OH)₃ 的浓度降低，反应式不断向正反应方向进行，从而释放出大量 H⁺，直至反应重新达到平衡^[21]。生成得氢离子和硫酸根离子结合形成硫酸，这是致使水体酸化最重要的原因。

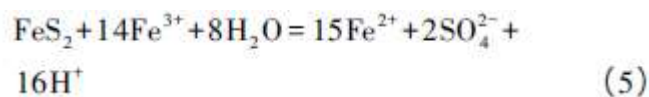
此外，根据矾矿石化学成分检测结果(表 4 和表 5)，矾矿石中 S 元素和 Fe 元素的含量都比较高，根据历史资料，矿区可能含有黄铁矿，实地调研大矾山矿区地表也可见大量堆砌的硫铁矿废渣。黄铁矿氧化生成 SO₄²⁻ 主要有两种反应途径，其氧化剂分别为 O₂ 和 Fe³⁺^[22]。

第一种反应方式为当 pH>4.5 时，黄铁矿主要以 O₂ 作为氧化剂发生反应：



第二种反应方式为当 pH<4.5 时，黄铁矿主要以 Fe³⁺ 作为氧化剂发生反应：





在氧气充足条件下 FeS_2 的氧化以 O_2 作为主要氧化剂发生反应(3), 反应过程缓慢。第二种反应途径有多级反应步骤。反应(5)无论是在好氧还是厌氧条件下都可通过 Fe^{3+} 迅速氧化 FeS_2 ^[23], 反应(5)依赖于 Fe^{3+} 浓度, 而酸性有氧条件下反应(4) Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 继续参与黄铁矿的氧化; Fe^{3+} 对 FeS_2 的氧化速率也受微生物作用的影响, 在细菌作用下反应速率可加速数个量级^[24, 25]。

综上, 明矾水解为酸性废水的主要成因机理, 黄铁矿氧化也会是产生酸性矿山废水的原因之一。二者产生酸性矿山废水都与所接触的氧和水的数量有关, 而平硐以上的采空区具有形成酸性水的良好条件, 可积蓄水且氧渗透条件好。因此, 可依据同位素示踪确定矿硐水的补给水源和贡献比例, 制定相应措施封堵水分和氧渗透途径, 减少酸性矿山废水的形成。

4 结论

(1) 通过分析硐矿区不同水体的氢氧稳定同位素特征, 表明矿区沉陷区积水主要源于大气降水, 但受蒸发作用影响较大, 相对富集氢氧重同位素, 与浅层地下水氢氧同位素组成相差较大。降水会补给浅层地下水, 但有一定滞后效应。降水和裂隙水可能补给沟道水, 沟道水也可能补给浅层地下水。不同水体的氢氧稳定同位素特征的直接对比分析表明, 井水、裂隙水、沟道水、雨水与东西平硐水同位素特征相近, 这些水体可能是矿硐水的主要补给水源。

(2) 通过 MixSIAR 模型分析浅层地下水、沟道水、雨水对矿硐水的平均贡献比例, 两次采样分析结果都表明地下水对矿硐水的补给较多, 与矿区不同水体氢氧同位素特征的直接对比分析结论基本一致。雨水和沟道水会在坡面汇流过程中经过塌陷口、采矿宕口等快速通道补给地下巷道, 因此, 由于降雨量不同, 两次采样雨水对矿硐水的贡献比例差别较大。

(3) 通过分析矿区水体水质、硐矿石和矿渣成分检测结果, 矿硐水水质酸化与大、小矾山补给水源无直接关系, 明矾水解为酸性废水的主要成因机理, 此外, 黄铁矿也会是产生酸性矿山废水的原因之一, 矿硐以上的采空区提供了形成酸性水的良好条件——充足的氧气和水。可在明确矿硐补给水源和贡献比例的基础上, 制定相应措施封堵水分和氧渗透途径, 从源头上减少酸性废水的形成。

参考文献:

- [1] 闻高志, 邵帅, 岳梅, 等. 庐江矾矿矿渣重金属 Cr、Cu 生物有效态分析[C]//2018 中国环境科学学会科学技术年会论文集(第三卷). 中国环境科学学会: 中国环境科学学会, 2018:1032-1037.
- [2] PEIRAVI M, MOTE S R, MOHANTY M K, et al. Bioelectrochemical treatment of acid mine drainage (AMD) from an abandoned coal mine under aerobic condition[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 333:329-338.
- [3] JONES S N, CETIN B. Evaluation of waste materials for acid mine drainage remediation[J]. Fuel, 2017, 188:294-309.
- [4] LEE D K, YIM G J. Computational study on flow characteristics of acid mine drainage in oxidation pond with asymmetric and inclined shape[J]. Environmental Earth Sciences, 2014, 72:757-766.
- [5] XU D, ZHOU P, ZHAN J, et al. Assessment of trace metal bioavailability in garden soils and health risks via

consumption of vegetables in the vicinity of Tongling mining area,China[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2013,90:103-111.

[6]LIU G,LI T,LIU X,et al.Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui River in non-ferrous metal mine area in Jiangxi Province,China[J].Journal of Geochemical Exploration,2013,132:156-163.

[7]王恒纯.同位素水文地质概论[M].北京:地质出版社,1991:1-2.

[8]魏荣菲,郭庆军,杨俊兴,等.镉同位素技术在环境科学研究中的应用进展[J].生态学杂志,2014,33(2):525-536.

[9]张磊,秦小光,刘嘉麒,等.淮南采煤沉陷区积水来源的氢氧稳定同位素证据[J].吉林大学学报(地球科学版),2015,45(5):1502-1514.

[10]孙亚军,崔思源,徐智敏,等.西部典型侏罗系富煤区地下水补径排的同位素特征[J].煤炭学报,2017,42(2):293-299.

[11]葛梦玉,渠俊峰,王坤,等.邹城市东滩矿区不同水体氢氧稳定同位素特征分析[J].煤炭学报,2018,43(S1):277-283.

[12]黄荷,陈植华,王涛,等.岩溶矿区水文地球化学特征及其水源指示意义[J].水文地质工程地质,2019,46(1):19-26.

[13]周小平,彭吟雪,马雷,等.氢氧同位素对淮南潘集矿区地下水的指示作用[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2019,42(4):536-540.

[14]MARCO D,BARBARA S,RICCARDO P,et al.Oxygen and hydrogen isotopic composition of waters in a past-mining area of southern Apuan Alps (Italy):Hydrogeological characterization and implications on the fate of potentially toxic elements[J].Journal of Geochemical Exploration,Volume,2019,205,106338.

[15]李倩玉.庐江矾矿矿区酸水量动态模拟与控制研究[D].合肥:合肥工业大学,2018.

[16]STOCK B C,SEMMENS B X.MixSIAR GUI User Manual,Version 3.1,2016.<https://github.com/brianstock/MixSIAR/>.doi:10.5281/zenodo.47719.

[17]杜俊杉,马英,胡晓农,等.基于双稳定同位素和 MixSIAR 模型的冬小麦根系吸水来源研究[J].生态学报,2018,38(18):6611-6622.

[18]汪敬忠,吴敬禄,曾海鳌,等.内蒙古河套平原水体同位素及水化学特征[J].地球科学与环境学报,2013,35(4):104-112.

[19]陈中笑,程军,郭品文,等.中国降水稳定同位素的分布特点及其影响因素[J].大气科学学报,2010,33(6):667-679.

[20]张蓓蓓,徐庆,姜春武.安庆地区大气降水氢氧同位素特征及水汽来源[J].林业科学,2017,53(12):20-29.

[21]肖意明,赵建国,张蕾,等.岩盐溶解特性研究综述[J].盐科学与化工,2017,46(6):26-30.

[22]FOWLER T A,HOLMES P R,CRUNDWELL F K.Mechanism of pyrite dissolution in the presence of thiobacillus

ferrooxidans[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(7):2987-2993.

[23]BALCI N, SHANKS III W C, MAYER B, et al. Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(15):3796-3811.

[24]SCHIPPERS A, SAND W. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(1):319-321.

[25]李小倩, 张彬, 周爱国, 等. 酸性矿山废水对合山地下水污染的硫氧同位素示踪[J]. *水文地质工程地质*, 2014, 41(6):103-109.