

DOI: 10.12401/j.nwg.2023129

矿山酸性水中铝相次生矿物及环境学意义的研究进展

陈华清^{1,5}, 张天亮^{1,3,4}, 龚慧山^{1,2}, 徐友宁^{1,2,3,5,*}, 周建伟⁴

(1. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710119; 2. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安, 710054;
3. 中国地质科学院, 北京 100037; 4. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉 430074; 5. 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)

摘要: 酸性矿山排水 (AMD) 是硫化矿床矿山环境污染防治的难点, 因而持续受到国内外学者的关注。众多的学者对矿区 AMD 中次生矿物进行了研究。为深入了解 AMD 中次生矿物的形成和演化, 为 AMD 污染防治提供科学依据, 笔者对前人不同环境下 AMD 中的次生矿物类型、次生矿物形成顺序, 以及铝相次生矿物的形成、特征、环境危害及意义进行了简要综述。目前与 AMD 有关的主要次生矿物存在 3 种类型, 即铁相次生矿物、铝相次生矿物和其他相次生矿物, AMD 中的 pH、Eh 和温度对于次生矿物的形成具有控制性的作用。铁、铝相次生矿物具有吸附金属能力, 这一性质有助于在一定程度上实现河流的自净化作用。由于 AMD 形成条件高, 矿物相不稳定, 目前有关 AMD 中铝相次生矿物及“酸性白水”的研究成果有限。因此, 加强铝相次生矿物以及“酸性白水”的研究, 可以更好地解析蒿坪河流域石煤矿区河流酸性矿水-酸性白水的形成演化机制, 以及铝相次生矿物吸附重金属的地球化学过程。

关键词: 酸性矿山排水; 铝相次生矿物; 铁相次生矿物; 河流铝污染; 蒿坪河

中图分类号: P592

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2023)04-0141-11

Research Progress of Aluminum-Phase Secondary Minerals and Their Environmental Significance in Acid Mine Water

CHEN Huaqing^{1,5}, ZHANG Tianliang^{1,3,4}, GONG Huishan^{1,2}, XU Youning^{1,2,3,5,*}, ZHOU Jianwei⁴

(1. Xi'an Center of China Geological Survey, Xi'an 710119, Shaanxi, China; 2. School of Earth Sciences and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 3. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 4. School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, Hubei, China; 5. Shanxi Typical Mine Geological Environment Field Scientific Observation and Research Station, MNR, Xi'an 710119, Shaanxi, China)

Abstract: Acid mine drainage (AMD) is a difficult point in the prevention and control of environmental pollution in sulfide ore deposits, has attracted the attention of scholars at home and abroad. Numerous scholars have studied secondary minerals in AMD in different mining areas. In order to understand the formation and evolution of secondary minerals in AMD, it provides scientific basis for AMD pollution prevention and control. This paper briefly reviews the types of secondary minerals, the formation order of secondary minerals, and the forma-

收稿日期: 2023-05-08; 修回日期: 2023-07-10; 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: 陈华清(1984-)男, 硕士, 从事矿山地质环境问题调查与防治工作, E-mail: 116549321@qq.com。

* 通讯作者: 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。

tion, characteristics, environmental hazards and significance of secondary minerals in aluminum phase in AMD under different environments. There are currently three main types of secondary minerals associated with AMD, including: iron-phase secondary minerals, aluminum-phase secondary minerals and other-phase secondary minerals. The pH, Eh and temperature in AMD have a controlling effect on the formation of secondary minerals. Fe- and Al-phase secondary minerals have strong adsorption capacity for several metals in AMD, which can achieve a certain degree of water self-purification. At present, due to the high formation conditions of AMD and unstable mineral phases, there are limited research results on aluminum-phase secondary minerals and “acidic white water” in AMD. Therefore, the study of aluminum-phase secondary minerals and “acidic white water” can better analyze the formation and evolution mechanism of acidic sulfonated water and acidic white water in rivers in the stone coal mines area of Haoping river basin from the perspective of prevention and control, as well as the geochemical process of heavy metal adsorption by aluminum-phase secondary minerals.

Keywords: acid mine drainage; aluminum-phase secondary minerals; iron-phase secondary minerals; aluminum pollution in rivers; Haoping river

通常硫化矿床开采矿山会存在酸性水(AMD), AMD的形成和演化过程中,伴随着有毒有害重金属元素浸出,经过一系列蒸发、溶解、氧化和中和等反应,会产生一些相当难溶的羟基硫酸盐和氢氧化物等次生矿物,并沉淀下来(Basallote et al., 2019; Michael et al., 2019)。陕西金堆城铅矿区局部小溪中可见一些白色沉淀物(Lu et al., 2021),美国天堂门矿区和广东大宝山多金属矿区的酸性矿山排水中也发现了这种白色沉淀(Sienkiewicz et al., 2016; Caraballo et al., 2019; Newman et al., 2019),这些白色沉淀物通常表现为矿山酸性水中的次生矿物,最常见的铁相、铝相次生矿物分别是施威特曼石($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$)和羟铝矾($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)(徐友宁等, 2023)。

酸性水中沉淀的次生矿物,主要以铁质的羟基硫酸盐或氢氧化物为主,铝相次生矿物则较为少见。那些主要由铁化合物组成的沉淀物呈黄色、红色或棕色,长期以来被北美的矿工称为“黄色男孩”(Bigham et al., 2000)。另一方面,富含Al的酸性水通常会产生乳白色沉淀,其中Al含量可能比通常所认识到的还要多,因为其颜色会被相关的铁化合物所掩盖。笔者在陕西省安康市蒿坪河流域废弃石煤矿区众多支沟的河床上发现了极为明显的白色沉淀物,废弃石煤矿酸性排水矿洞底部、废渣堆底部前缘往往存在褐红色的沉淀物,支沟河水从上游到下游可见明显的酸性清水-酸性磺水-酸性白水演化序列(图1、图2),白色沉淀物呈现无定型胶状物,金属元素主要为Al元素,同时河水中Cd、Ni、Mn元素污染严重。

Al的地球化学特性可以控制多种环境的成分演

变,如酸性矿山排水(Chen et al., 2022)、矿坑湖(España et al., 2018)、沿海湿地(Jones et al., 2011)、寒带(Cory et al., 2006)和高山溪流(Munk et al., 2002)、热带酸性硫酸盐土壤(Hicks et al., 2009),红土和铝土(Brown et al., 2011)或受酸性大气沉积影响的含水层



图1 蒿坪河流域某支沟河流中酸性磺水及白水照片
Fig. 1 Sulfonated and white water in a tributary river of the Haoping river basin



图2 蒿坪河流域某支沟矿洞口磺水及白水照片
Fig. 2 Sulfonated and white water at the outlet of a mine cave in a tributary river of the Haoping river basin

(Lükewill et al., 1992)。此前有关 Al 的环境化学及环境生态学效应并没有得到相应的重视。近年来随着环境酸化问题的深入研究,发现了酸性水中 Al 含量显著升高的现象(Caraballo et al., 2019; Lu et al., 2021)。一方面,在酸雨径流过程中,会附着较多的溶解态 Al 离子(土壤的淋溶释放);另一方面,水体沉积物的矿物成分各异,往往也会解离释放出大量的溶解态铝离子,如高岭石或多水高岭石等(栾兆坤, 1987)。而酸性水恰恰又成为了 Al 元素的一个重要载体,较高含量的 Al 可能源自矿区母岩的风化、释放进入水体,同时酸性水与自然水的混合,导致水体 pH 值升高发生水解和沉淀作用,经过一系列的反应形成一些白色的悬浮颗粒物,部分覆盖在裸露岩石表面、植物表面,部分沉淀于河流底泥中。这些次生矿物的出现严重影响了矿区的自然生态景观,制约了矿区的可持续发展(徐友宁, 2022)。

目前,关于酸性水中次生矿物的研究成果越来越多,对次生矿物的认识也逐渐深入,但仍然有不少具体问题亟待进一步探索和研究,如铝相次生矿物的形成机理、条件、影响因素及环境学意义等。笔者梳理了国内外有关 AMD 中次生矿物类型与形成条件、次

生矿物生成顺序以及主要铝相次生矿物性质、特征及环境危害等方面的研究成果,以期为矿区“酸性清水—酸性磺水—酸性白水”形成演化机制研究以及防治策略制定提供科学依据。

1 AMD 中的次生矿物

1.1 次生矿物种类

硫铁矿(即黄铁矿)及含有黄铁矿等其他硫化物矿物的石煤、煤、多金属硫化物矿的开采过程中,导致原本封闭的矿体、地层遭受破坏,硫化矿物与空气、水和细菌微生物,会发生一系列的风化作用、氧化作用、水解作用等,从而形成酸性程度较高($\text{pH} \leq 5.0$, 一般 pH 值为 2.0~4.0)的酸性矿山排水(AMD)(Chen et al., 2022)。这种自发的矿物风化过程多在矿床的表生蚀变、酸性硫酸盐土壤中形成,对酸性水和金属元素向地表和地下水迁移和释放中起着重要的作用(吴亚坤等, 2023)。

目前认为与 AMD 有关的次生矿物主要存在 3 种类型(表 1): 铁相次生矿物、铝相次生矿物和其他相次生矿物(Sienkiewicz et al., 2016; Caraballo et al., 2019;

表 1 AMD 中次生矿物种类(据 Alpers et al., 1994 修改)

Tab. 1 Species of secondary minerals in AMD

铁相次生矿物	化学式	铝相次生矿物	化学式	其他相次生矿物	化学式
水绿矾	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	铝叶绿矾	$\text{Al}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	胆矾	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
铁矾	$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	铁明矾	$\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	三水胆矾	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
水铁矾	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	镁明矾	$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	水胆矾	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4) \cdot (\text{OH})_6$
叶绿矾	$\text{FeFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	锰明矾	$\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	柱钠铜矾	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
粒铁矾	$\text{FeFe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	毛矾石	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	斜蓝铜矾	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
针绿矾	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	斜铝矾	$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	水铜铝矾	$\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
板铁矾	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	明矾石	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	水氯铜矿	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
纤铁矾	$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	钠明矾石	$\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	砷铁矾	$\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
红铁矾	$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	羟铝矾	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
基铁矾	$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	矾石	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	泻利盐	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
黄钾铁矾	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	斜钠明矾	$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	水镍钴矾	$\text{Co}_6\text{Ni}_3\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
黄铵铁矾	$\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	三水铝石	$\text{Al}(\text{OH})_3$	钴铝矾	$(\text{Co}, \text{Mg})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
黄钠铁矾	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$			赤矾	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
柱钾铁矾	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			白钠镁矾	$\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
施威特曼石	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$			李时珍石	$\text{ZnFe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
锡铁山石	$\text{Fe}_8(\text{Cl})(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
针铁矿	$\alpha\text{-FeOOH}$				
纤铁矿	$\gamma\text{-FeOOH}$				
褐铁矿	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$				
赤铁矿	Fe_2O_3				

Newman et al., 2019)。铁相次生矿物通常形成赭色絮状沉淀物,包括黄钾铁矾、施威特曼石、水铁矿和针铁矿等(Carbone et al., 2013; Bao et al., 2018; Zhang et al., 2021);铝相次生矿物通常形成白色絮状沉淀,包括羟铝矾、斜铝矾、硬水铝石和三水铝石等(Du et al., 2014; Carrero et al., 2015; Sienkiewicz et al., 2016; Lozano et al., 2018; Chen et al., 2022)。其他相次生矿物主要有水铜铝矾、水镁石等。

西班牙西南部的 Tharsis 矿山 AMD 中发现了不同种类的次生矿物(Valente et al., 2013)。AMD 中主要以铁、铝和镁硫酸盐为主,以混合物的形式存在。在靠近黄铁矿源的区域和各自接收矿井排水的河流中发现了:黄钾铁矾、针铁矿以及含水量较少的盐霜。除原生矿物外,次生矿物之间的关系似乎还受其他因素的控制,如日照和当地水文条件。它们共同影响 AMD 的组成,并为矿物沉淀创造了局部地球化学环境,这也许可以更好地解释半干旱地区水绿矾、胆矾等难以存在的原因。葡萄牙中部的矿山(Candeias et al., 2014)以钨锰铁矿、砷黄铁矿等为主,所在区域夏季炎热干燥,冬季多雨,AMD 中的次生矿物主要包括一些典型的如黄钾铁矾、施威特曼石、针铁矿、水绿矾、明矾、赤铁矿、羟铝矾、石膏等,还包括一些黏土矿物和硅酸盐类矿物。Zêzere 河的硅酸盐矿物和粘土矿物大多处于欠饱和状态,硫酸盐接近平衡状态。而在 Zêzere 河的下游部分,酸性较大的河水会溶解更多的围岩矿物,所以随着酸性的减弱,越来越多的硅酸盐溶解,就会造成黏土类的次生矿物沉淀。广东大宝山 AMD 中也出现了不同类型的次生矿物(刘奇缘等, 2017; 邹琦等, 2017; Liu et al., 2018)。广东大宝山地处湿热地带,矿石矿物主要包括黄铁矿、黄铜矿、辉铋矿、闪锌矿、毒砂、辉铋矿等,围岩多为花岗岩和碳酸盐。除此之外,大宝山 AMD 存在高含量的重金属,次生矿物中存在着大量的铁羟基硫酸盐,它们以弱结晶和微结晶矿物的形式存在。在较低 pH 条件下,黄钾铁矾和施威特曼石是最丰富的次生矿物,此外还包含针铁矿、水铁矿、羟铝矾、叶绿矾、水绿矾、李时珍石、锡铁山石、白锰矿、钴铝矾等。阿根廷西北部的 Famatina 矿化带也发现了多种不同类型的次生矿物(Maza et al., 2014),此矿山为多金属硫化物矿山,气候较为干旱。Maza 等(2014)证实次生矿物中包含一些典型的如黄钾铁矾、施威特曼石、针铁矿等,除此之外还发现存在六水泻盐、水绿矾、白锰矾、铅铁矾、石膏、镁明矾、铁明矾、水铁矿、纤铁矿等。

1.2 影响次生矿物形成的主要因素

不同的环境条件下生成的次生矿物种类存在差异。在一些湿热地区,会生成种类较多的次生矿物。在干旱半干旱地区或者枯水期,次生矿物的种类则会大大减少,某些矿物会发生脱水现象,因此在这些地区多发现一些含水较少的次生矿物。此外,不同的围岩会影响次生矿物的种类,AMD 的酸性程度也有所不同。例如,如果围岩多为碳酸盐岩时,所造成 AMD 的 pH 会较高,而且次生矿物多会生成黏土矿物,缺少一些典型的黄钾铁矾等矿物。总之,在众多环境条件下,所生成的次生矿物基本上总会包含一些典型的矿物类型: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。也有学者认为 AMD 中次生矿物的特征取决于环境化学条件的变化:pH、Eh 和温度(Carbone et al., 2013)。就其形成环境而言,可以划分出 3 种次生矿物形成环境:①矿井水的溪流、沟谷径流渠道内,由硫酸盐溶液形成的无固结沉淀物、絮状物和松散悬浮物。②由废渣堆和尾矿内渗漏排水形成的固结沉积物。③废渣堆、尾矿和矿区土壤表面形成的盐霜。

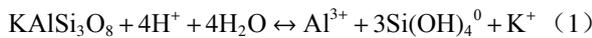
1.3 次生矿物形成顺序

次生矿物的生成顺序有一定的规律可循。在意大利 Libiola 矿山河流中观察到三种不同颜色的沉淀物(Carbone et al., 2013),分别为赭色絮状沉淀(pH 值为 2.3~4.4)、乳白色絮状沉淀(pH 值为 4.5~6.7)、绿蓝色沉淀(pH 值约为 7)。国外学者 Kefeni 等通过滴定实验研究发现(Nordstrom, 2011; Kefeni et al., 2015; Carrero et al., 2015),pH 值和溶度积是次生矿物生成顺序的主要影响因素。有氧条件下,随着 pH 值的不断升高,则会经历 3 个阶段:①铁相次生矿物沉淀生成阶段(pH 值为 2.5~4.0),如黄钾铁矾、施威特曼石等,易形成赭色絮状沉淀,可称为“磺水”。②铝相次生矿物沉淀生成阶段(pH 值约为 5.0),如羟铝矾、水铝石等,易形成乳白色絮状沉淀,可称为“白水”。③镁锰锌相次生矿物沉淀生成阶段(pH 值为 8.0~9.5),如水镁石等。在有氧条件下次生矿物的生成顺序与酸性清水-酸性磺水-酸性白水演化序列关系密切相关。无氧条件下,则会经历 2 大阶段:①铝相次生矿物沉淀生成阶段(pH 值为 4.0~5.0),如羟铝矾、水铝石等。②亚铁相次生矿物沉淀生成阶段(pH 值为 6.0~8.0),如 GR(绿锈)等。

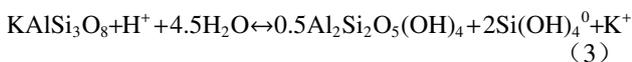
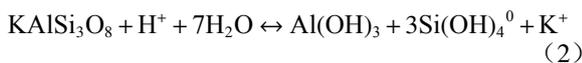
2 铝相次生矿物形成及特征

2.1 自然界中 Al 的来源

Al 作为地球岩石和土壤中矿物组成的丰量元素之一, 在自然界中广泛存在, 占到地壳总质量的 8%。在土壤中的含量占比约为 7%, 在天然的水体中溶解度较低。Al 以多种形式存在于环境中, 具有不同的毒性, 已知主要的毒性形式为 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等, 可以与土壤和基岩中的成分相互作用。Al 的生物可利用性受多种物质的影响, 如硅酸可以与铝反应生成铝羟基硅酸盐 (HASs), 从而降低铝的毒性作用; 有机质的组成非常不均一, 对 Al 的生物有效性也起着主要作用。河流中的 Al 作为一定程度的致毒因子, 会造成水中的水生生物死亡、植物枯萎等, 严重时会造成生态系统的失衡。AMD 中可溶性 Al 的主要来源于各种铝硅酸盐, 对于钾长石来说, 其变化如公式(1)所示:

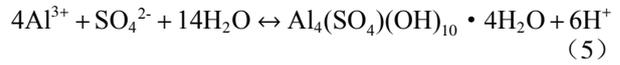
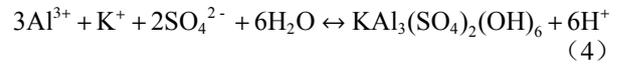


这些矿物作为脉石存在于废石和尾矿中, 构成大多数土壤和沉积物的基质。铝和硅从主体铝硅酸盐的释放不是由细菌过程直接控制的。因为单硅化物的酸是很弱的酸, 可以通过简单的浸提从体系中除去, 如公式(1)所示。Al 可以通过形成三水铝石 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、高岭石 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) 保存为固相形态。



根据公式(2)和公式(3), 只要 pH 值接近中性并且强络合剂(例如有机酸)的浓度并不高时, 大多数天然水体中溶解的 Al 的浓度就很低 ($<0.1 \text{ mg/L}$) (Nordstrom et al., 1982b; 栾兆坤, 1987)。在大多数酸性体系中, 如强风化土壤中, 可溶性铝的活性受三水铝石和高岭石溶解度的控制。然而, 在 AMD 中, 铝的地球化学被硫酸盐显著改变。因此, 三水铝石和高岭石可能不是最稳定的相, 可能形成各种可溶性硫酸盐和不溶性羟基硫酸盐矿物。对煤矿和煤堆风化作用的研究表明, 铁铝矾、明矾、铝叶绿矾和毛矾石是黄铁矿氧化的常见次生矿物 (Zodrow et al., 1978)。当含有溶解态 Al 的 AMD 与较高 pH 水体混合时, 或通过碳酸盐矿物缓冲至较高 pH 时, 就会形成不溶性羟基硫酸盐,

这个过程类似于 Fe^{3+} 生成较难溶解的氧化物、氢氧化物和羟基硫酸盐矿物等的反应, 如公式(4)和公式(5)所示。



2.2 铝相次生矿物特征

已知在 AMD 环境中会形成一些结晶度差、溶解度低的铝相次生矿物。铝相次生矿物主要形成于岩石变质作用、热液活动、氧化还原反应等地质作用过程中, 成因条件包括温度、压力、物质组成和反应时间等因素, 不同的成因条件会导致不同类型的铝相次生矿物形成。因此, 研究成因条件对于理解铝相次生矿物的形成机制具有重要意义 (Bigam et al., 2000)。在天然酸性、高盐度的湖泊中观察到明矾石 (Alpers et al., 1992; Long et al., 1992), 并且在发生热液蚀变的火山区域中也会发现明矾石 (Raymahashay et al., 1968; Hemley et al., 1969)。然而, 明矾石似乎不是白色沉淀物的主要成分, 白色沉淀物是在低温下通过混合和稀释酸性硫酸盐水而在一些地方形成的 (Theobald et al., 1963), 早在美国 Doughty Springs 就发现了白色沉淀物 (Cunningham et al., 1996), 陕西金堆城矿区和美国天堂门矿区的白色沉淀物也已经被证实主要成分为羟铝矾 (Caraballo et al., 2019)。大多数铝沉淀物的组分都包含羟铝矾 (Alpers et al., 1994), 但结晶性很差, 因此缺乏结构细节。然而, 除非 pH 值接近 5.0 或更高, 否则不会形成这种 Al 的沉淀, 因为 Al 水解的 pK_1 为 5.0。当 pH 值远小于 5.0 时, 溶解的 Al 表现为保守组分, 而当 pH 值大于 5.0 时, Al 变得高度不溶, 并保持与三水铝石(微晶至无定形)相当的平衡溶解度 (Nordstrom et al., 1986; Nordstrom et al., 1999)。部分铝相次生矿物的性质概述见表 2。这些矿物以细粒形式出现, 颗粒小, 结晶度差, 形成 4 组不同的组成, 特征是它们的 Al 和 S 摩尔比不同: 水羟铝矾石与羟铝矾的比例最高, 为 4 : 1; 其次是水羟铝矾, 为 2.4 : 1; 然后是矾石与变矾石, 为 2 : 1; 最后是斜铝矾与斜方铝矾, 为 1 : 1, 二者结晶良好且保持分离。这些成分的变化反映溶解的 Al 与溶解的硫酸根(或硫酸)的相对比例, 因此反映出它们沉淀时溶液相对 pH。换言之, 在 pH 值较高的情况下, 羟铝矾(实际上只有水羟铝矾石, 因为羟铝矾是由水羟铝矾石脱水形成的)应比水羟铝矾

表2 铝相次生矿物的性质(据 Bigham et al., 2000 修改)

Tab. 2 Properties of aluminum phase secondary minerals

矿物名称	水羟铝矾石 $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	羟铝矾 $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	水羟铝矾 $\text{Al}_{12}(\text{OH})_{26}(\text{SO}_4)_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	矾石 $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	变矾石 $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
晶系	单斜晶系	单斜晶系	三斜晶系	单斜晶系	单斜晶系
空间群		$P2_1$	$P1$	$P2_1/c$	$P2_1/m$
晶胞尺寸	a=14.911	a=12.954	a=18.475	a=7.440	a=7.930
	b=9.993	b=10.004	b=19.454	b=15.583	b=16.879
	c=13.640	c=11.064	c=3.771	c=11.700	c=7.353
	$\beta=112.24^\circ$	$\beta=104.1^\circ$	$\alpha=95.24^\circ$ $\beta=91.48^\circ$ $\gamma=80.24^\circ$	$\beta=110.18^\circ$	$\beta=106.73^\circ$
颜色	白色至浅黄棕色	白色	白垩色/ 含铜时为浅蓝绿色	白色	丝白色
结构及结晶度	粘土状, 通常潮湿和可塑	粘土状, 贝壳状断口	密堆积的微- 隐晶质聚集体	泥状、易碎、 结节状细小纤维	结节状微晶线状 聚集体和凝结核
最强XRD间距(Å)	12.6, 6.18, 5.29, 4.70	9.39, 4.73, 3.69, 1.438	18.1	8.98, 7.79, 4.70	8.46, 4.52, 4.39, 3.54
稳定性	易脱水为羟铝矾	由水羟铝矾石脱水而成	在环境条件下脱水		在55℃下脱水为矾石

更容易析出,随着 pH 值的降低,依次为水羟铝矾、矾石、斜铝矾、毛矾石。斜铝矾与斜方铝矾不是排列不良、不溶的沉淀物,相反,它们是具有良好结晶度的可溶盐。

碱性铝硫酸盐矿物的化学性质一直令人困惑,因为胶体不平衡相的快速形成和胶体相的混合过程,与铁体系中的水合氧化铁的形成比较类似。在最初的沉淀之后,随着溶液的老化,缓慢的转变继续进行。在充分老化的情况下,0.5 mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液将同时沉淀三水铝石、勃姆石、氧化铝和明矾石(Singh, 1982)。将铝的硫酸溶液在 50℃ 的环境中放置 18 周后,形成了包含三水铝石、羟铝矾和明矾石的单一/混合形式的矿物沉淀(Adams et al., 1978)。多年来,人们一直在猜测是否存在硫酸铝碱性絮凝剂,虽然某些滴定曲线和化学成分支持这种相的存在,但硫酸盐容易被洗涤取代这一行为,似乎表明硫酸盐只是被吸附了(Weiser et al., 1941)。

Bassett 等(1949)将相平衡溶解度数据与 XRD 分析以及沉淀的化学成分(较大范围的铝硫酸盐矿物和硫酸浓度)相结合。首先,在斜铝矾被认为是一种矿物之前(Anthony et al., 1976),学者们清楚地定义了毛矾石和斜铝矾的溶解度范围。其次,一种化合物($\text{Al}_{10}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_{18} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$)的稳定溶解度范围被发现,该化合物尚未被确定为一种矿物。Johansson 等(1962)制造了相对较大的斜铝矾晶体,并据此确定了晶体结构。Johansson 等(1963)的另一项研究表明, $\text{Al}_{13}\text{O}_{40}$ 单

元构成了几种铝羟基硫酸盐的基本成分。尽管在滴定实验和其他实验研究中,单核物质与多核物质的出现和比例在文献中已经有相当大的争论,但是这些 Al_{13} 多核单元已经被认为是快速形成的亚稳胶体,并且不容易分解。此外,硫酸根等阴离子通常会降低最大沉淀的 pH 值,增加沉淀和凝结的速率(Bertsch et al., 1996)。Bassett 等(1949)合成,并由 Johansson 等(1963)确定晶体结构为 $13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的化合物,其成分与水羟铝矾石/羟铝矾相似,但 XRD 数据却不具有相似之处。这一结果表明,在这些系统中可能会形成其他尚未被确定的矿物。

最常见的铝羟基硫酸盐矿物是水羟铝矾石和羟铝矾。Bannister 等(1948a)首先在英国威灵顿堡附近的北安普顿铁矿中发现了水羟铝矾石和羟铝矾。当酸性水与中性的缓冲水混合或与碳酸盐矿物反应时,其 pH 值会升高,其 pH 值升高接近 5.0 或更高时,就会形成水羟铝矾石(表 3)。表 3 提供了水羟铝矾石的理论组成、水合明矾石的理论组成以及两个羟铝矾样品(其中一个特征较好)的分析组成(Clayton, 1980)。表 3 中 C 样品和 E 样品是在酸性水与中性水混合时生成的沉淀物。D 样品的不同之处在于它是由酸性水与高碳酸、氯浓度较高(700~800 mg/L)的 20℃ 的泉水混合而形成的。这些条件可能增强了明矾石在这个地点的形成。一些无定形沉淀物的高含水量可能反映了水羟铝矾石相对于羟铝矾的水化学特征。所有分析的析出相均落在水羟铝矾石和羟铝矾的理

表3 铝羟基硫酸盐矿物中铝沉淀物的组成(%)(据 Bigham et al., 2000 修改)

Tab. 3 Composition (%) of Al hydroxysulfate minerals

	水合 明矾石	羟铝矾	水羟 铝矾石	A	B	C			D	E	F
						C1	C2	C3			
		理论值				分析值					
Al ₂ O ₃	38.80	45.80	31.70	46.40	44.75	36.20	42.80	47.00	39.00	40.10	44.10
CaO					0.30	0.40	0.77	1.50			
Na ₂ O						0.00	0.05	0.18	1.20	0.10	
K ₂ O						0.00	0.04	0.00	0.50	0.00	0.00
H ₂ O	20.57	36.30	55.90	33.40	35.60	46.9	40.80	39.50	46.00	45.60	35.00
SO ₃	40.63	17.90	12.40	17.40	18.10	10.70	12.40	8.70	17.40	11.60	22.30
总计	100.00	100.00	100.00	97.20	98.75	94.20	96.90	96.90	104.20	97.40	101.40
X射线衍射				羟铝矾	羟铝矾	无定形	无定形	无定形	明矾石	无定形	无定形
电子衍射					羟铝矾	无定形	无定形	无定形	结晶	无定形	羟铝矾

注: 样品A来自 Bannister等(1948a); 样品B来自 Clayton(1980); 样品C来自 Nordstrom(1984); 样品D来自 Headden(1905)、Cunningham等(1996); 样品E来自 Ball(1989); 样品F来自 Charles等(1967)合成沉淀。

论值之间。矿物的形成是通过酸性硫酸盐溶液与富铝粘土的反应, 或通过酸性富铝硫酸盐水中性水的混合, 或通过碳酸盐矿物中和富铝酸性硫酸盐溶液。Clayton(1980)对英国 Chickerell, Dorset 的水羟铝矾石和羟铝矾进行了较详细的研究, 包括带有电子衍射数据的透射电子显微镜、XRD 数据、化学分析、热重分析(TGA)和差热分析(DTA)。也有研究表明, 鉴于费尔索班亚石和羟铝矾的晶体结构, 认为这两种矿物是相同的(Jambor et al., 1990; Farkas et al., 1997)。水羟铝矾最初由 Ruotsala 等(1977)描述为一种来自巴基斯坦盐岭地区, 白色的、块状的、细粒的矿物。在南非 Pofadder 附近(Beukes et al. 1984)的一个黑云母片岩中也发现了这种矿物, 并获得了新的 XRD、IR、DTA 和成分数据。然而, XRD 数据给出了不正确的细胞尺寸, 后来进行了校正(De Bruijn et al., 1985)。矾石和变矾石的环境类型与水羟铝矾石和羟铝矾的环境类型相似。在犹他州的 Fuemrole 矿中, Frondel 等(1968)首次描述了与羟铝矾和石膏有关的变矾石, 似乎是由富含铝的酸性水与粘土和碳酸盐反应形成的。

3 铝相次生矿物的环境危害及意义

AMD 作为已知的酸性硫酸盐水(Nordstrom, 1982a; Rose, 1998; Nordstrom et al., 1999; Lu et al., 2021), 其较低的 pH 值能够与矿石、围岩反应, 解析其中的(重)

金属离子, 故而 AMD 一般含有极高的(重)金属离子, 如果 AMD 得不到妥善处理排放, 极易造成环境污染。因其含有大量的重金属离子和硫酸根离子(Ash et al., 1951; Barton, 1978; Caraballo et al., 2019; Topal et al., 2020)造成河水酸化及重金属污染, 导致鱼类和其他水生生物死亡, 同时会对桥台、涵洞、道路和其他结构造成腐蚀。其中铝相次生矿物可能造成水土环境污染, 铝相次生矿物的溶解度和沉淀速率与其环境危害密切相关。AMD 中的铝相次生矿物可能具有毒性, 对生态系统和人体健康产生不良影响。一些研究表明, 铝相次生矿物中的铝离子可以对水生生物的生长和繁殖产生负面影响。此外, 铝相次生矿物的处理过程中可能产生废水和废渣, 对水体和土壤造成污染(Cala-Rivero et al., 2018)。由于物理扰动也会使矿物表面更多地暴露于空气和水中, 以及催化反应过程中的微生物, 加剧其反应速率。在有些地区, 碳酸盐岩可用于中和酸性。因此, 常见较高 pH 值的废水。例如, 美国(Cravotta et al., 1999)东部煤炭地区显示大多数矿井排水呈酸性(pH 值为 2.0~4.0)或接近中性(pH 值为 6.0~7.0), 相对少的样品 pH 值为 4.0~6.0。中和作用虽然促进了 Fe、Al 和其他金属从溶液中的沉淀去除, 但对硫酸根浓度的影响却不明显。

在过去 30 年中, 大量的科学文献证明了富含硫酸盐的酸性水在地球(Bigham et al., 2000)和火星表面环境(Farrand et al., 2009; Ehlmann et al., 2016)下对铁

和铝循环中具有一定的控制作用。然而研究发现, AMD 在某些条件下金属含量远比理论计算值低得多。有研究者(Waychunas et al., 2005; 周立祥, 2008; 王武名等, 2009; España et al., 2018)发现, AMD 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。1914~1980年在波兰和德国交界处的矿山废水和湖泊的酸性极低, 铁离子、硫酸根离子含量严重超标, 但经过几十年水体的自然演化, 这些湖泊重金属离子浓度达标, 酸度被中和(Sienkiewicz et al., 2016)

硫酸铝可以被认为是迄今为止在饮用水净化中使用最多的化学絮凝剂(Väänänen et al., 2012)。在过去10年中, 研究的重点是天然水样中的铝 ϵ -Keggin 型多氧化物的研究(Furrer et al., 2002; Casey et al., 2009), 极少数的文献研究了富含 Al^{3+} - SO_4^{2-} -沉淀物的矿物学性质和地球化学行为(Jones et al., 2011; Carrero et al., 2015; España et al., 2018)。前人研究表明(Nordstrom et al., 1999; Bigham et al., 2000), 纳米矿物水羟铝矾石可能是富含硫酸盐的酸性水体中描述的最频繁的富集 Al - SO_4^{2-} -的沉淀物。值得注意的是, 水羟铝矾石是一种亚稳定的、几乎是无定形的相, 在大气条件下, 几天后就会脱水并不可逆地重新结晶为结晶不良的羟铝矾, 但是羟铝矾吸附 Cu 和 Si 等元素的能力很强。Carrero 等(2015)研究表明, 羟铝矾对重金属的吸附能力比黄钾铁矾、施威特曼石都高, 无氧条件下形成的铝相次生矿物可以除去 AMD 中 60% 的 As (As 离子浓度为 2 mg/L, Al 离子浓度为 194 mg/L, Fe 离子浓度为 2 040 mg/L)。此外, 几个中和实验已经证实, 在不同的条件下, 如含氧/氧化(España et al., 2006)和缺氧/还原环境(Carrero et al., 2015), 它对几种金属(类金属)有很强的吸附能力。另一方面, 一些现场研究报告了其在受污染的溪流中可以去除稀土元素(Verplanck et al., 2004)和金属(As、Cr、Ni、Cd、Zn 和 Pb)。但是有关羟铝矾更详细的吸附能力, 还有待进一步研究。

4 结论

(1)酸性硫酸盐水体中, 铁相次生矿物和铝相次生矿物是主要的沉淀物。铁相次生矿物主要包括黄钾铁矾、施威特曼石、水铁矿和针铁矿等; 铝相次生矿物主要包括羟铝矾、斜铝矾、硬水铝石和三水铝石等。次生矿物的形成受到 pH、Eh 和温度等环境因素

的控制, 其中 pH 起着主要的调节作用。

(2)铝相次生矿物形成受控于 pH、温度、压力、物质组成和反应时间等因素。不同的成因条件会导致不同类型的铝相次生矿物形成。大多数铝相次生矿物的组分都包含羟铝矾, 但结晶性很差, 缺乏结构细节。铝的溶解度受 pH 值影响, 当 pH 值远小于 5.0 时, 溶解的铝表现为保守组分, 而当 pH 值大于 5.0 时, 铝变得高度不溶, 并保持与三水铝石相当的平衡溶解度。

(3)溪流水对 AMD 的稀释作用, 使得赭色絮状沉淀急剧减少, 在所有铁相次生矿物完成沉淀后, 铝才开始形成无定形铝羟基硫酸盐或氢氧化物沉淀, 乳白色絮状沉淀物出现在河水以及河床表面。

(4)铝相次生矿物具有溶解度低、沉淀速率慢, 结晶度差, 难以表征特点, 铝离子对水生生物的生长和繁殖可能产生负面影响; 但同时次生矿物在酸性水体中的沉淀过程中吸附了大量的重金属离子, 对水体的污染物去除和自净过程起着重要作用。研究铝相次生矿物的形成、演化机制对于促进嵩坪河流域酸性磺水—酸性白水防治具有的重要理论及应用价值。

参考文献(References):

- 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.
- 刘奇缘, 陈炳辉, 周永章等. 粤北大宝山槽对抗酸性矿山废水中不同沉积层次次生矿物研究[J]. 地球与环境, 2017, 45(03): 259-266.
- LIU Qiyuan, CHEN Binghui, ZHOU Yongzhang, et al. A study on secondary minerals in different sediments of Caodukeng acid mine drainage, Dabaoshan mine, North Guangdong province, China[J]. Earth and Environment, 2017, 45(03): 259-266.
- 王武名, 鲁安怀, 王长秋等. 尾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, 2009, 28(06): 581-586.
- WANG Wuming, LU Anhuai, WANG Changqiu, et al. The formation and transformation of schwertmannite during the preparation of ferric hydroxide with acid leaching filtrate of tailings[J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2009, 28(06): 581-586.
- 吴亚坤, 谢臣臣, 孙魁等. 神府矿区不同含水层水力联系的水化学证据[J/OL]. 西北地质, 2023: 1-12. doi: 10.12401/j. nwg. 2023010.
- WU Yakun, XIE Chenchen, SUN Kui, et al. Hydrochemical evid-

- ence for hydraulic connection of different aquifers in Shenfu mining area[J/OL]. *Northwestern Geology*, 2023: 1-12. doi: 10.12401/j.nwg.2023010.
- 徐友宁, 张江华, 何芳等. 西北地区矿山地质环境调查与防治研究[J]. *西北地质*, 2022, 55(3): 129-139.
- XU Youning, ZHANG Jianghua, HE Fang, et al. Investigation and Preventive Research of Mine Geological Environment in Northwest China[J]. *Northwestern Geology*, 2022, 55(3): 129-139.
- 徐友宁, 陈华清, 柯海玲, 等. 嵩坪河流域石煤矿区河流铝的白色污染及其成因分析. *西北地质*, 2023, 56(4): 128-140.
- XU Youning, CHEN Huaqing, KE Hailing, et al. Analysis of White Pollution of River Aluminum in Stone Coal Mining Area in Haoping River Basin and Its Causes. *Northwestern Geology*, 2023, 56(4): 128-140.
- 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*, 2008, 15(6): 74-82.
- ZHOU Lixiang. Biogenic iron oxyhydrogensulfate and iron oxyhydroxide occurring in acid mine drainage and their environmental engineering implications[J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(6): 74-82.
- 邹琦, 陈莹, 刘奇缘等. 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(03): 442-451.
- ZOU Qi, CHEN Ying, LIU Qiyuan, et al. Study on iron-bearing secondary minerals of ochre precipitates in the Tielong acid mine drainage, Dabaoshan mine, Guangdong province[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2017, 23(03): 442-451.
- Adams F, Hajek B F. Effects of Solution Sulfate, Hydroxide, and Potassium Concentrations on the Crystallization of Alunite, Basaluminite, and Gibbsite from Dilute Aluminum Solutions[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1978, 126(3): 169-173.
- Alpers C N, Blowes D W, Nordstrom D K, et al. Secondary Minerals and Acid Mine-Water Chemistry. [M]. 1994.
- Alpers C N, Rye R O, Nordstrom D K, et al. Chemical, Crystallographic, and Isotopic Properties of Alunite and Jarosite from Acid Hypersaline Australian Lakes[J]. *Chemical Geology*, 1992, 96(1-2): 203-226.
- Anthony J W, McLean W J. Jurbanite, A New Post-Mine Aluminum Sulfate Mineral from San Manuel, Arizona[J]. *American Mineralogist*, 1976, 61: 1-4.
- Ash S H, Felegy E W, Kennedy D O, et al. Acid Mine Drainage Problems: Anthracite Region of Pennsylvania [M]. Technical Report Archive & Image Library, 1951.
- Ball, P. The crystal structure of sodium sulfate decahydrate, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 1989, 45(3): 363-365.
- Bannister F A, Hollingworth S E. Two Bew British Minerals[J]. *Nature*, 1948a, 162(4119): 565-565.
- Bao Y, Guo C, Lu G, 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: 647-657.
- Barton P. The acid mine drainage. In *Sulfur in the Environment*[M]. 1978.
- Basallote M D, Canovas C R, Olias M, et al. Mineralogically-Induced Metal Partitioning during the Evaporative Precipitation of Efflorescent Sulfate Salts from Acid Mine Drainage[J]. *Chemical Geology*, 2019, 530: 119-339.
- Bassett H, Goodwin T H. The basic aluminium sulphates[J]. *Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, 1949: 2239-2279.
- Bertsch P, Parker B. Aqueous Polynuclear Aluminum Species[J]. *Environmental Chemistry of Aluminum*, 1996, 117-168.
- Beukes G J, Schoch A E, De Bruijn H, et al. A New Occurrence of the Hydrated Aluminium Sulphate Zaherite, from Pofadder, South Africa[J]. *Mineralogical Magazine*, 1984, 48(346): 131-135.
- Bigham J M, Nordstrom D K. Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2000, 40: 351-403.
- Brown Jr G E, Calas G. Environmental Mineralogy—Understanding Element Behavior in Ecosystems[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2011, 343(2-3): 90-112.
- Cala-Rivero V, Arranz-González J C, Rodríguez-Gómez V, et al. A Preliminary Study of the Formation of Efflorescent Sulfate Salts in Abandoned Mining Areas with a View to Their Harvesting and Subsequent Recovery of Copper[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 129: 37-40.
- Candeias C, Ávila P F, EF da Silva, et al. 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.
- 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.
- Carbone C, Dinelli E, Marescotti P, et al. The role of AMD secondary minerals in controlling environmental pollution: Indications from bulk leaching tests[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 132: 188-200.
- Carrero S, Pérez-López R, Fernandez-Martinez A, et al. The potential role of aluminum hydroxysulphates in the removal of contaminants in acid mine drainage[J]. *Chemical Geology*, 2015, 417: 414-423.
- Casey W H, Rustad J R, Spiccia L. Minerals as molecules—Use of

- aqueous oxide and hydroxide clusters to understand geochemical reactions[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2009, 15(18): 4496–4515.
- Chen Z W, Zhong X, Zheng M Y, et al. Indicator species drive the key ecological functions of microbiota in a river impacted by acid mine drainage generated by rare earth elements mining in South China[J]. *Environmental Microbiology*, 2022, 24(2): 919–937.
- Charles Roberson, John Hem. Form and Stability of Aluminum Hydroxide Complexes in Dilute Solution[D]. USGS, 1967.
- Clayton T. Hydrobasaluminite and basaluminite from Chickerell, Dorset[J]. *Mineralogical Magazine*, 1980, 43(331): 931–937.
- Cory N, Buffam I, Laudon H, et al. Landscape control of stream water aluminum in a boreal catchment during spring flood[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(11): 3494–3500.
- Cravotta III C A, Brady K B C, Rose A W, et al. Frequency distribution of the pH of coal-mine drainage in Pennsylvania[C] US Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program—Proceedings of the Technical Meeting: US Geological Survey Water-Resources Investigations Report. 1999, 99: 313-324.
- Cunningham K M. Water-quality data for Doughty Springs, Delta County, Colorado, 1903-1994, with emphasis on sulfur redox species[R]. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report. 1996.
- Du J Y, Sabatini D A, Butler E C. Synthesis, characterization, and evaluation of simple aluminum-based adsorbents for fluoride removal from drinking water[J]. *Chemosphere*, 2014, 101: 21–27.
- De Bruijn H, Schoch A E, Beukes G J, et al. Note on cell parameters of zaheerite[J]. *Mineralogical Magazine*, 1985, 49(350): 145–146.
- Ehlmann B L, Swayze G A, Milliken R E, et al. Discovery of alunite in Cross crater, Terra Sirenum, Mars: Evidence for acidic, sulphurous waters[J]. *American Mineralogist*, 2016, 101(7): 1527–1542.
- España J S, Pamo E L, Pastor E S, et al. The removal of dissolved metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neutralization of acid mine waters, Iberian Pyrite Belt[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2006, 12: 269–298.
- España J S, Wang K, Falagán C, et al. Microbially mediated aluminosilicate formation in acidic anaerobic environments: A cell-scale chemical perspective[J]. *Geobiology*, 2018, 16(1): 88–103.
- Farkas L, Pertlik F. Crystal structure determinations of felsöbányaite and basaluminite, $Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 4H_2O$ [J]. *Acta Mineralogica-Petrographica*, Szeged. 1997, 38: 5-15.
- Farrand W H, Glotch T D, Rice Jr J W, et al. Discovery of jarosite within the Mawrth Vallis region of Mars: Implications for the geologic history of the region[J]. *Icarus*, 2009, 204(2): 478–488.
- Frondel C. Meta-aluminite, a new mineral from Temple Mountain, Utah[J]. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 1968, 53(5-6): 717–721.
- Furrer G, Phillips B L, Ulrich K U, et al. The origin of aluminum flocs in polluted streams[J]. *Science*, 2002, 297(5590): 2245–2247.
- Headden, W.P. The Doughty Springs, a group of radium-bearing springs, Delta County, Colorado[J]. *American Journal of Science*, 1905, 19: 297–309.
- Hemley J J, Hostetler P B, Gude A J, et al. Some stability relations of alunite[J]. *Economic Geology*, 1969, 64(6): 599–612.
- Hicks W S, Bowman G M, Fitzpatrick R W. Effect of season and landscape position on the aluminium geochemistry of tropical acid sulfate soil leachate[J]. *Soil Research*, 2009, 47(2): 137–153.
- Jambor J L, Puziewicz J. New mineral names[J]. *American Mineralogist*, 1990, 75(3-4): 431–438.
- Johansson G. The crystal structures of $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ and $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1962, 16: 403–420.
- Johansson G. On the crystal structure of the basic sulfate $13Al_2O_3 \cdot 6SO_4 \cdot xH_2O$ [J]. *Ark. Kemi*, 1963, 20: 321–342.
- Jones A M, Collins R N, Waite T D. Mineral species control of aluminum solubility in sulfate-rich acidic waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(4): 965–977.
- Kefeni K K, Msagati T M, Mamba B B. 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.
- Liu Q, Chen B, Haderlein S, et al. Characteristics and environmental response of secondary minerals in AMD from Dabaoshan Mine, South China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 155: 50–58.
- Long D T, Fegan N E, McKee J D, et al. Formation of alunite, jarosite and hydrous iron oxides in a hypersaline system: Lake Tyrrell, Victoria, Australia[J]. *Chemical Geology*, 1992, 96(1-2): 183–202.
- Lozano A, Fernández-Martínez A, Ayora C, et al. Local structure and ageing of basaluminite at different pH values and sulphate concentrations[J]. *Chemical Geology*, 2018, 496: 25–33.
- Lu C, Yang B, Cui X, 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(6): 1012–1021.
- Lükewille A, Van Breemen N. Aluminium precipitates from groundwater of an aquifer affected by acid atmospheric deposition in

- the Senne, Northern Germany[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1992, 63: 411–416.
- Maza S N, Collo G, Astini R A, et al. 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.
- Michael G S, John A W. The role of secondary minerals in remediation of acid mine drainage by Portland cement[J]. *Journal of hazardous materials*, 2019, 367: 267–276.
- Munk L A, Faure G, Pride D E, et al. Sorption of trace metals to an aluminum precipitate in a stream receiving acid rock-drainage; Snake River, Summit County, Colorado[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(4): 421–430.
- Newman C P, Mccrea K W, Zimmerman J, et al. Geochemistry, mineralogy, and acid-generating behaviour of efflorescent sulphate salts in underground mines in Nevada, USA[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2019, 19(4): 317–329.
- Nordstrom D K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals[J]. *Acid Sulfate Weathering*, 1982a, 10: 37–56.
- Nordstrom D K. The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al_2O_3 - SO_3 - H_2O at 298 K[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982b, 46(4): 681–692.
- 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.
- Nordstrom D K, Alpers C N. Geochemistry of Acid Mine Waters in The Environmental Geochemistry of mineral deposits Part B[J]. *Reviews in Economic geology—Society of economic geologists, Inc*, 1999, 6A: 133–160.
- Nordstrom D K, Ball J W. The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters[J]. *Science*, 1986, 232(4746): 54–56.
- Nordstrom D K, Ball J W, Roberson C E, et al. The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: II. Field occurrences and identification of aluminum hydroxysulfate precipitates[C]//*Geol. Soc. Am. Program Abstr.* 1984, 16(6): 611.
- Raymahashay B C. A geochemical study of rock alteration by hot springs in the Paint Pot Hill area, Yellowstone Park[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1968, 32(5): 499–522.
- Rose A W, Cravotta III C A. Geochemistry of coal mine drainage[J]. *Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania*, 1998, 1: 1–22.
- Ruotsala A P, Babcock L L. Zaherite, a new hydrated aluminum sulfate[J]. *American Mineralogist*, 1977, 62(11–12): 1125–1128.
- Sienkiewicz E, Gąsiorowski M. The evolution of a mining lake-From acidity to natural neutralization[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 557: 343–354.
- Singh S S. The formation and coexistence of gibbsite, boehmite, alumina and alunite at room temperature[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1982, 62(2): 327–332.
- Theobald Jr P K, Lakin H W, Hawkins D B. The precipitation of aluminum, iron and manganese at the junction of Deer Creek with the Snake River in Summit County, Colorado[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1963, 27(2): 121–132.
- Topal M, Öbek E, Arslan Topal E I. Phycoremediation of precious metals by cladophora fracta from mine gallery waters causing environmental contamination[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 105: 134–138.
- Väänänen M, Kupiainen L, Rämö J, et al. Speciation and coagulation performance of novel coagulant—Aluminium formate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 86: 242–247.
- Valente T, Grande J A, De La Torre M L, et al. Mineralogy and environmental relevance of AMD-precipitates from the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt (SW, Spain)[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 39: 11–25.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E, et al. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation[J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19: 1339–1354.
- Waychunas G A, Kim C S, Banfield J F. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2005, 7: 409–433.
- Weiser H B, Milligan W O, Purcell W R. Composition of floc formed at pH values below 5.5[J]. *Ind Eng Chem*, 1941, 33: 669–672.
- Zhang Z, Wang L, Zhou B, et al. Adsorption performance and mechanism of synthetic schwertmannite to remove low-concentration fluorine in water[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 107(6): 1191–1201.
- Zodrow E L, Mccandlish K. Hydrated sulfates in the Sydney coalfield, Cape Breton, Nova Scotia[J]. *The Canadian Mineralogist*, 1978, 16(1): 17–22.