



移动阅读

赵峰华,郭元,孙红福,等. 辛置煤矿主要含水层的自由排水柱淋滤实验与水岩作用机理[J]. 煤炭学报, 2019, 44(4):1207-1215. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2018.1350

ZHAO Fenghua, GUO Yuan, SUN Hongfu, et al. Free draining column leaching experiment and mechanism of water-rock interaction in main aquifer of Xinzhi coal mine[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(4):1207-1215. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2018.1350

## 辛置煤矿主要含水层的自由排水柱淋滤实验与水岩作用机理

赵峰华, 郭元, 孙红福, 朱孟浩

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 辛置煤矿石炭系太原组  $K_2$  灰岩含水层与奥陶系峰峰组  $O_2f$  灰岩含水层水质参数相互重叠, 利用传统的判别方法无法对这两个水源进行有效判别。为了解决辛置煤矿水源判别的问题, 并揭示该矿 4 个主要含水层的水岩相互作用机理, 对辛置煤矿 4 个主要含水层的岩芯样品进行自由排水柱淋滤实验。研究表明: ① 岩芯样品含有非矿物相的硫酸盐, 4 个主要含水层地层同样也含有硫酸盐和石膏矿物, 造成淋滤液和灰岩含水层水样均富含硫酸根离子; ②  $K_8, K_3, K_2$  和  $O_2$  岩芯淋滤液中  $SO_4^{2-}$  离子当量百分比均超过 74%,  $Ca$  离子当量百分比均超过 40%, 所有淋滤液对应的水化学类型均为  $SO_4-Ca$  型; ③ 所有淋滤液中阴离子含量大小顺序均为:  $SO_4^{2-} > HCO_3^- > Cl^-$ ,  $K_8, K_3, K_2$  和  $O_2f$  岩芯淋滤液中阳离子含量顺序分别为:  $Ca > Mg > K > Na, Ca > Na > Mg > K, Ca > Mg > Na > K$  和  $Ca > Mg > K > Na$ ; ④  $K_2$  灰岩岩芯样品和淋滤液中  $Mo, Sb, U$  和  $Sr$  含量均高于奥陶系  $O_2f$  灰岩岩芯样品及其淋滤液, 但  $Fe$  离子含量分布规律正好相反, 该特征可以作为判别  $K_2$  和  $O_2f$  灰岩含水层的参考因素。辛置煤矿含水层的水化学特征受岩性、埋藏条件、地下水补径排及水动力条件的控制, 含水层实际水质比淋滤液更为复杂多变。  $K_8$  砂岩含水层和  $K_3$  灰岩含水层的水化学类型分别为  $HCO_3-Na$  型和  $SO_4-Na$  型, 与对应的淋滤液水化学类型差异较大; 但  $K_2$  和  $O_2f$  灰岩含水层的实际水化学类型与淋滤液基本一致。二叠系  $K_8$  砂岩含水层中主要的水岩相互作用为溶解斜长石为主, 部分区域中可能存在少量的硫酸盐溶解反应。太原组  $K_3$  灰岩含水层中的水岩相互作用主要为方解石和白云石矿物的溶解, 以及部分硫酸盐和钠盐的溶解反应。太原组  $K_2$  灰岩含水层和奥陶系峰峰组  $O_2f$  灰岩含水层中主要的水岩相互作用均为方解石、白云石和硫酸盐的溶解, 以及局部地段的脱硫酸作用。

**关键词:** 自由排水柱淋滤实验; 水化学特征; 水源判别; 水岩相互作用

中图分类号: TD745

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2019)04-1207-09

## Free draining column leaching experiment and mechanism of water-rock interaction in main aquifer of Xinzhi coal mine

ZHAO Fenghua, GUO Yuan, SUN Hongfu, ZHU Menghao

(College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** The water quality parameters of the  $K_2$  limestone aquifer of the Carboniferous Taiyuan Formation and the  $O_2f$

收稿日期: 2018-10-11 修回日期: 2019-02-12 责任编辑: 韩晋平

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41102096); 国家国际科技合作资助项目(S2012GR0036); 大学生创新计划资助项目(c201702253)

作者简介: 赵峰华(1969—), 男, 山西和顺人, 教授, 博士生导师。E-mail: zfh@cumtb.edu.cn

通讯作者: 孙红福(1977—), 男, 河南鹤壁人, 副教授, 博士。E-mail: shf\_cumtb@163.com

limestone aquifer of the Ordovician Fengfeng Formation overlap each other in the Xinzhi coal mine, China. Therefore, the two water sources cannot be effectively discriminated by the conventional discriminating methods. In order to solve the problem of water source discrimination and reveal the water-rock interaction mechanism of the four main aquifers in the Xinzhi coal mine, this paper conducts a free draining column leaching experiment on the core samples of four main aquifers in Xinzhi coal mine. The results show that ① the core samples contain sulfate of non-mineral phase, and the four main aquifer formations also contain sulfate and gypsum minerals, which cause the leachate and limestone aquifer water samples to be rich in sulfate ions; ② the equivalent percentages of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions in the  $\text{K}_8$ ,  $\text{K}_3$ ,  $\text{K}_2$  and  $\text{O}_2f$  core leaching filtrates exceed more than 74% and 40%, respectively, and the corresponding water chemical types of all leaching filtrates are  $\text{SO}_4$ -Ca type; ③ the order of anion content in all leaching filtrates is:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ , the order of cation content in the  $\text{K}_8$ ,  $\text{K}_3$ ,  $\text{K}_2$  and  $\text{O}_2f$  core leaching filtrates are  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na}$ ,  $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K}$ ,  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K}$  and  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na}$ , respectively; ④ the contents of Mo, Sb, U and Sr in  $\text{K}_2$  limestone core samples and leaching filtrate are higher than those in Ordovician  $\text{O}_2f$  limestone core samples and leaching filtrate, but the distribution of Fe ion content is opposite. These characteristics can be as a reference factor for distinguishing  $\text{K}_2$  and  $\text{O}_2f$  limestone aquifers. The water chemistry characteristics of the aquifer in Xinzhi Coal Mine are controlled by lithology, burial conditions, groundwater recharge and hydrodynamic conditions. Therefore, the actual water quality of the aquifer is more complicated and changeable than the leachate. The water chemical types of  $\text{K}_8$  sandstone aquifer and  $\text{K}_3$  limestone aquifer are  $\text{HCO}_3$ -Na and  $\text{SO}_4$ -Na, respectively, which are different from the corresponding leachate water chemical types. However, the water chemistry types of the  $\text{K}_2$  and  $\text{O}_2f$  limestone aquifers are generally the same as the corresponding leaching filtrates. The main water-rock interaction in the Permian  $\text{K}_8$  sandstone aquifer is mainly dissolved plagioclase, and a small amount of sulfate dissolution reaction may exist in some areas. The water-rock interactions in the  $\text{K}_3$  limestone aquifer of the Taiyuan Formation are mainly the dissolution of calcite and dolomite minerals, as well as the dissolution of some sulfates and sodium salts. The main water-rock interactions in the  $\text{K}_2$  limestone aquifer of the Taiyuan Formation and the  $\text{O}_2f$  limestone aquifer of the Ordovician peak group are the dissolution of calcite, dolomite and sulphate, and the desulfurization occurring in local area.

**Key words:** free draining column leaching experiment; characteristics of water chemistry; water source discrimination; water-rock interaction

辛置煤矿拥有 60 多年的开采历史,该矿井水文地质条件复杂,造成其主要含水层水质和地下水环境复杂多变。辛置煤矿主要含水层包括二叠系  $\text{K}_8$  砂岩裂隙承压含水层、石炭系太原组  $\text{K}_3$  灰岩岩溶裂隙承压含水层、石炭系太原组  $\text{K}_2$  灰岩岩溶裂隙承压含水层和奥陶系峰峰组  $\text{O}_2f$  灰岩岩溶裂隙承压含水层,它们对应的水化学类型分别为  $\text{HCO}_3$ -Na 型、 $\text{SO}_4$ -Na 型、 $\text{SO}_4$ -Ca·Mg 型、 $\text{SO}_4$ -Ca·Mg 型( $\text{HCO}_3$ -Ca·Mg 型)。其中石炭系  $\text{K}_2$  灰岩含水层与奥陶系  $\text{O}_2f$  灰岩含水层水质指标高度重叠,尽管目前有很多的水源判别方法<sup>[1-4]</sup>,但均无法对它们进行有效判别;而二叠系  $\text{K}_8$  砂岩含水层与石炭系  $\text{K}_3$  含水层水质指标也存在很多异常。为了深入研究辛置煤矿主要含水层的水化学特征和水岩相互作用机理,笔者对辛置煤矿 4 个主要含水层的岩芯样品进行了自由排水淋滤实验(AMIRAP387A)<sup>[5]</sup>研究。在矿井水水质预测动力学实验方面,柱淋滤实验比湿气单元实验更被广泛使用;目前被认可的标准柱淋滤方法包括 ASTM

D5744-12B, EPA1627 和 AMIRA P387A,但自由排水柱淋滤实验(AMIRAP387A)在实验设计方面如颗粒粒度、样品质量和淋滤液收集频率等方面比其他方法更灵活,而且该方法已经被国际性实验室(如 ALS Global 公司)作为标准在商业上推荐和使用<sup>[6]</sup>。自由排水柱淋滤实验能够快速获得离子淋滤速率等水岩相互作用信息<sup>[7-12]</sup>。

## 1 样品采集与实验

### 1.1 样品采集和测试

本研究采集了辛置煤矿 4 个主要含水层的岩芯样品  $\text{K}_8$ ,  $\text{K}_3$ ,  $\text{K}_2$  和  $\text{O}_2f$ ,它们分别对应二叠系  $\text{K}_8$  砂岩、石炭系  $\text{K}_3$  灰岩、石炭系  $\text{K}_2$  灰岩和奥陶系  $\text{O}_2f$  灰岩。

采用 X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD)对 4 个岩芯样品的矿物组成进行了定量分析测试,每个样品各取 5 g 并将其研磨成小于 200 目的粉末用于测试,测试仪器型号为日本理学 D/MAX 2500, Cu 靶, X 射线衍射仪工作电压为 40 kV,工作电流

100 mA。2 $\theta$ 扫描范围为2.6°~80°,步长0.01°,扫描速度为0.1°/s。采用X射线荧光法(XRF)对岩石样品进行元素全分析。仪器型号:飞利浦PW2404 X射线荧光光谱仪。

## 1.2 自由排水柱淋滤实验

自由排水淋滤实验用于矿山岩石和尾矿废石的产酸预测等地球化学影响研究,能够提供矿石的金属淋滤行为、硫化物反应速率、氧化动力学等水岩相互作用信息。

### 1.2.1 实验装置设计

自由排水柱淋滤实验装置设计示意如图1所示,自由排水柱淋滤实验装置共有3层,最底层为滤液收集层,中间层是放置布氏漏斗的支撑层,最上层为加热灯架,3层的间隔可以根据实验需求自由调节,本实验中底层、中间层和顶层之间的距离分别为:22 cm和74 cm;加热灯要安装在淋滤柱上面保持岩石样品表面温度在30~35℃,目的是促进淋滤岩石的风化速率,并确保在下一次淋滤前淋滤材料彻底干燥,完成一个淋滤周期,本实验装置配备150 W的加热灯,每个加热灯之间的距离为10.5 cm,加热灯与中间层的垂直高度为47.2 cm;实验装置的中间层长度和宽度分别为180 cm和60 cm,中间布置了16个直径为7.5 cm的孔,这些可以放置不同规格的布氏漏斗,布氏漏斗之间的间距是13 cm×15.5 cm。根据设计图制作的自由排水柱淋滤实验装置如图2所示。

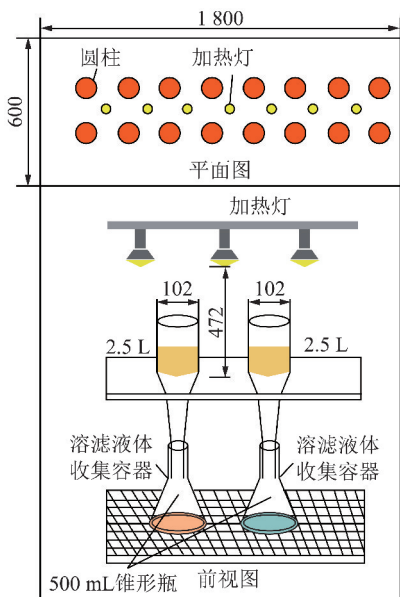


图1 自由排水柱淋滤实验装置设计示意

Fig. 1 Schematic diagram of free draining column leaching experiment device

### 1.2.2 实验流程

① 用研钵将岩石样本进行研磨并筛选粒径为



图2 自由排水柱淋滤实验装置

Fig. 2 Device of free draining column leaching experiment

4 mm(5目)的颗粒,淋滤岩石样品的质量为1 000 g;②在布式漏斗的底部放置合适大小的尼龙网布(100目),防止淋滤材料漏下;③将1 000 g研磨后的岩石颗粒放在每个布氏漏斗里,在每个布氏漏斗下方放置容量为500 mL锥形瓶,用于收集淋滤液;④本实验共淋滤了28周,包括7个月循环,每个月循环中含4个周循环;⑤在周循环内,第1天首先对每个布氏漏斗里的岩石颗粒用200 mL去离子水进行淋滤,并收集滤液;第1天淋滤3 h后再打开加热灯,周循环的前5 d每天均需开灯加热8~10 h,维持岩石颗粒表面温度在30~35℃之间,第6天和第7天不需要开灯;⑥在月循环内,前3周的第1天均用200 mL去离子水淋滤,第4周的第1天用400 mL去离子水淋滤;⑦用0.45 μm的滤膜对每个滤液进行过滤,测定过滤后滤液的电导率(EC)值;⑧测试淋滤液中的阴离子和阳离子,利用离子色谱测定Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子,仪器型号为:DIONEX-500离子色谱仪,利用滴定法测定HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>离子含量,滴定仪型号为:METROHM全自动滴定仪器,K和Na离子的测试方法为:DZ/T 0064.28—1993, Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>离子的测定方法为:DZ/T 0064.12—1993,微量元素测定方法为:DZ/T 0064.80—1993,测试仪器为ELEMENT XR等离子体质谱分析仪。

## 2 结果和讨论

### 2.1 岩芯样品的组成

岩芯样品的全岩XRD定量分析结果见表1。K<sub>8</sub>砂岩岩芯样品中石英占54.6%,长石占10.7%,黏土矿物共占34.7%;K<sub>3</sub>灰岩岩芯样品的矿物组成包括92%的方解石,5.6%的白云石和2.4%的石英;K<sub>2</sub>灰岩岩芯样品中含有73.8%的方解石、16.6%的黏土矿物和9.6%的石英;O<sub>2</sub>灰岩岩芯样中方解石和黄铁矿分别占98.4%和1.6%。岩芯样品XRD定性分析结果与定量分析结果存在差异,K<sub>8</sub>岩芯样品含有正长石、石英、伊利石和高岭石;K<sub>3</sub>岩芯样品除含有方

解石、铁白云石和石英,还检测出黄铁矿;K<sub>2</sub>岩芯样品的矿物组成包括方解石、白云石、石英、高岭石和蒙脱石;O<sub>2</sub>岩芯样品不仅含有方解石和黄铁矿,还含有石英矿物。这主要是由于目前全岩XRD定量分析方法存在一定的精度误差<sup>[13]</sup>,对含量低的矿物不能准确定量。此外,4个岩芯样品的XRD定性分析和定量分析均未检测出石膏。

表1 岩石样品中的矿物成分含量

Table 1 Mineral composition content of rock samples

编号	石英	斜长石	方解石	白云石	黄铁矿	黏土矿物	%
K <sub>8</sub>	54.6	10.7					34.7
K <sub>3</sub>	2.4		92.0	5.6			
K <sub>2</sub>	9.6		73.8				16.6
O <sub>2</sub>			98.4		1.6		

## 2.2 淋滤液的电导率

电导率可以作为水中溶解电离物质浓度的非特效标准,在特定温度下,水的电导率是离子浓度的函数。因此,可以通过水样电导率的大小反映水样中可溶性电解质的总量。通过不同淋滤液电导率随时间的变化规律(图3)可以看出:二叠系K<sub>8</sub>砂岩淋滤液电导率变化规律显著有别于与3个灰岩(K<sub>3</sub>,K<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>)淋滤液;而K<sub>3</sub>,K<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>灰岩淋滤液电导率的变化范围和规律比较相近。

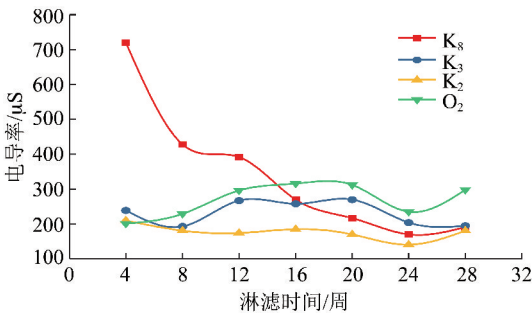


图3 淋滤液电导率随时间的变化规律

Fig. 3 Change of conductivity of leachate with time

二叠系K<sub>8</sub>砂岩淋滤液的电导率变化范围非常大,从第4周的720 μS不断降低至第24周的170 μS;前2个月的下降速率明显大于后5个月的下降速率。K<sub>8</sub>砂岩电导率的变化表明岩石中除石英、斜长石和黏土矿物外,还含有较多的易溶组分,才会使得K<sub>8</sub>砂岩的电导率明显高于灰岩的电导率。

3个灰岩淋滤液电导率在7个月的淋滤时间内均出现了多次波动,在12~20周时间内电导率维持在高位,随后在24周均出现降低,在28周电导率集体回升。K<sub>3</sub>,K<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>灰岩淋滤液对应的电导率变化

范围分别为192~270,141~210和201~316 μS。奥陶系O<sub>2</sub>f灰岩淋滤液的电导率总体高于石炭系太原组K<sub>3</sub>和K<sub>2</sub>灰岩淋滤液电导率;而K<sub>3</sub>灰岩淋滤液的电导率高于K<sub>2</sub>灰岩淋滤液电导率。这主要与3个灰岩中方解石和易溶盐的含量有关,O<sub>2</sub>,K<sub>3</sub>和K<sub>2</sub>灰岩中方解石的百分含量分别为98.4%,92.0%和73.8%。

## 2.3 淋滤液的常量组分特征

辛置煤矿K<sub>8</sub>,K<sub>3</sub>,K<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>f含水层岩芯样品淋滤液总溶解固体(TDS)含量(图4)与电导率具有一致的变化规律。在最初的3个月中,二叠系K<sub>8</sub>砂岩样品淋滤液的TDS含量显著高于3个灰岩淋滤液的TDS,其次是奥陶系峰峰组O<sub>2</sub>f灰岩样品淋滤液,而太原组K<sub>2</sub>灰岩淋滤液的TDS最低;在后4个月的淋滤时间内,K<sub>8</sub>砂岩淋滤TDS不断降低直至与K<sub>3</sub>和K<sub>2</sub>灰岩淋滤液对应的TDS大致相同,而O<sub>2</sub>f灰岩淋滤液的TDS含量最高。

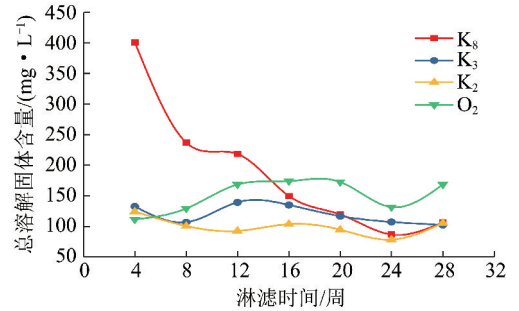


图4 淋滤液的总溶解固体含量随时间的变化规律

Fig. 4 Change of total dissolved solids of leachate with time

在7个月的淋滤周期内,二叠系K<sub>8</sub>砂岩淋滤液的TDS变化范围为86.7~400.9 mg/L,平均TDS为188.4 mg/L。3个灰岩的TDS变化幅度比较相近,但在大多数淋滤时间内O<sub>2</sub>淋滤液的TDS大于K<sub>3</sub>淋滤液的TDS,而K<sub>2</sub>灰岩对应的TDS最低。O<sub>2</sub>,K<sub>3</sub>和K<sub>2</sub>灰岩淋滤液对应的平均TDS分别为150.8,120和99.9 mg/L。O<sub>2</sub>,K<sub>3</sub>和K<sub>2</sub>灰岩淋滤液TDS变化范围分别为174~111.4,135~102.2和124.2~78.4 mg/L。

K<sub>8</sub>,K<sub>3</sub>,K<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>f岩芯样品淋滤液中K,Na,Ca,Mg,Cl<sup>-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>常量组分浓度随淋滤时间的变化规律如图5所示。结合4个含水层岩芯样品淋滤液总溶解固体含量的变化规律可以发现:①K<sub>8</sub>砂岩淋滤液中的常量组分含量明显高于其他3个灰岩的常量组分含量;②在K<sub>8</sub>,K<sub>3</sub>,K<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>f岩芯样品所有的淋滤液中含量排名前两位的离子为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Ca<sup>2+</sup>离子,并且SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子浓度显著高于Ca<sup>2+</sup>离子。

二叠系K<sub>8</sub>砂岩淋滤液中阴离子含量大小顺序

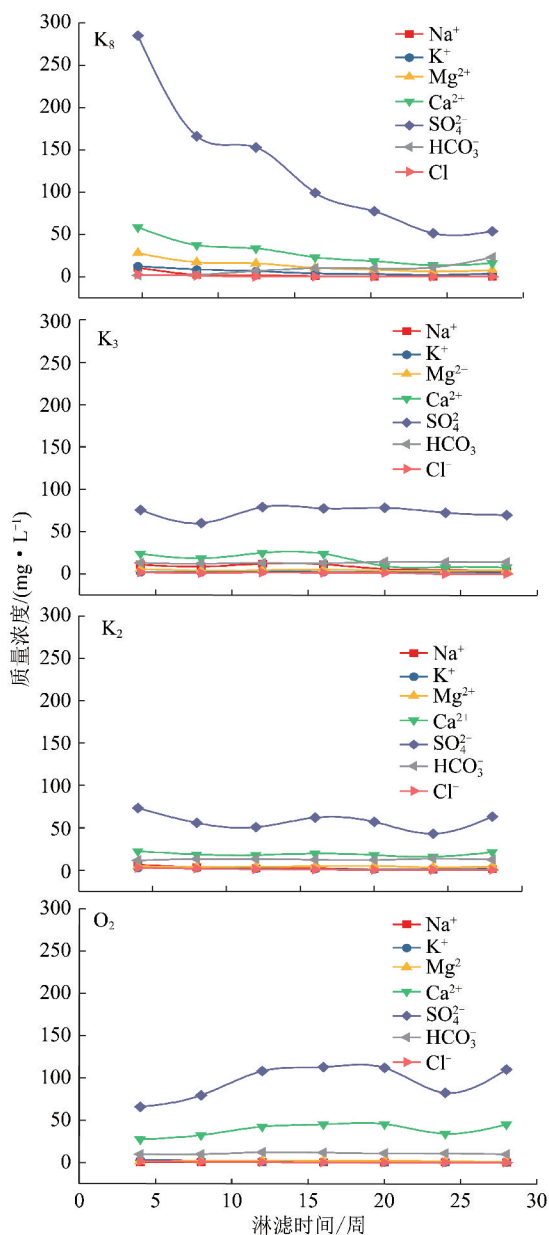


图5 淋滤液中常量组分随时间的变化规律

Fig. 5 Change of constituents in leachate with leaching time

为:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>,阳离子含量顺序为:Ca>Mg>K>Na。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度最高,其范围为51.4~285 mg/L;其次是Ca离子,浓度范围为13.7~58.3 mg/L;Mg离子浓度变化范围为6.36~28.3 mg/L;其他离子均小于13 mg/L。

太原组K<sub>3</sub>灰岩淋滤液中阴离子含量大小顺序为:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>,阳离子含量顺序为:Ca>Na>Mg>K。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度最高,其范围为60~79.1 mg/L;其次是Ca离子,浓度范围为8.1~25.3 mg/L;Na离子浓度变化范围为3.58~12.3 mg/L;其他离子均小于6 mg/L。

太原组K<sub>2</sub>灰岩淋滤液中阴离子含量大小顺序为:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>,阳离子含量顺序为:Ca>Mg>Na>

K。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度最高,其范围为43.1~73.2 mg/L;其次是Ca离子,浓度范围为15.8~22.2 mg/L;HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子浓度变化范围为11.5~13.4 mg/L;其他离子均小于7 mg/L。

奥陶系O<sub>2f</sub>灰岩淋滤液中阴离子含量大小顺序为:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>,阳离子含量顺序为:Ca>Mg>K>Na。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度范围为65.9~113 mg/L;其次是Ca离子,浓度范围为27.5~45.5 mg/L;HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子浓度变化范围为9.83~12.3 mg/L;其他离子均小于3 mg/L。

由K<sub>8</sub>, K<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>和O<sub>2f</sub>灰岩样品淋滤液K, Na, Ca, Mg, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>当量百分比分布图(图6)可以发现:无论是砂岩还是灰岩淋滤液,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子当量百分比均超过74%,Ca离子当量百分比超过40%,所有淋滤液对应的水化学类型均为SO<sub>4</sub>-Ca型。

对于K<sub>8</sub>砂岩淋滤液,当量百分比含量超过25%的组分有SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,Ca和Mg,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子的当量百分比由最初的98%逐步降低至74%,而HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子随淋滤时间增加不断增加,在第28周的淋滤液中HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子当量百分比达到了25.3%。在阳离子中,Ca和Mg离子的当量百分比范围分别为48.1%~52.8%和38.9%~41.5%。按照苏林顺序命名法分类,其淋滤液水样均为SO<sub>4</sub>-Ca·Mg型和SO<sub>4</sub>·HCO<sub>3</sub>-Ca·Mg型。

K<sub>2</sub>灰岩淋滤液与K<sub>3</sub>灰岩淋滤液离子当量百分比含量比较相似,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Ca离子当量百分比含量范围分别为79.6%~86.1%和60.4%~70.1%。Mg离子只在4月和5月的淋滤液中当量百分比超过25%。Na离子当量百分比含量范围为2.93%~15.2%,明显低于K<sub>3</sub>灰岩淋滤液。按照苏林顺序命名法分类,5个淋滤液水样为SO<sub>4</sub>-Ca型,2个淋滤液为SO<sub>4</sub>-Ca·Mg型。

对于奥陶系O<sub>2f</sub>灰岩淋滤液,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Ca在所有淋滤液中的当量百分比含量均超过84%;而其他离子的当量百分比含量均低于11%。按照苏林顺序命名法分类,其淋滤液水样均为SO<sub>4</sub>-Ca型。

## 2.4 淋滤液的微量组分特征

二叠系K<sub>8</sub>砂岩含水层和石炭系太原组K<sub>3</sub>含水层具有明显的特征,很容易对含水层进行判定;但石炭系太原组K<sub>2</sub>灰岩和奥陶系O<sub>2f</sub>灰岩含水层水质参数相互重叠,很难将它们区分。为了深入研究分析K<sub>2</sub>灰岩和O<sub>2f</sub>灰岩水质,对它们淋滤液中的39个微量组分进行了全面地分析测试。通过对微量元素测

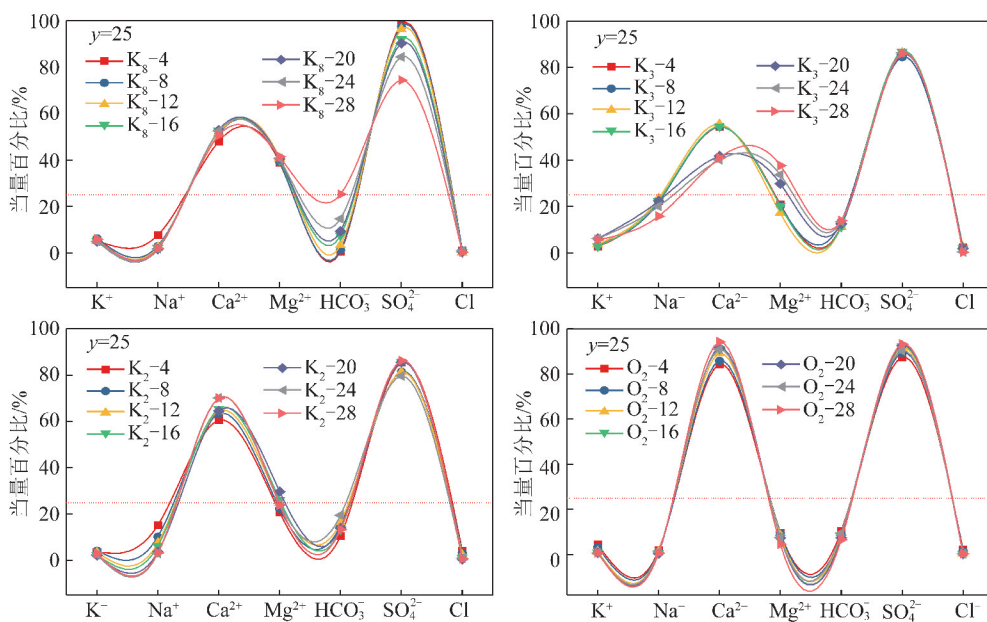


图6 淋滤液常量组分的当量百分比

Fig. 6 Equivalent percentage distribution of the constant component in leachate

试结果的对比发现:  $K_2$  和  $O_2f$  灰岩淋滤液中 Fe, Mo, Sb, U 和 Sr 的含量具有很好地区分度, 可以作为区分  $K_2$  和  $O_2f$  灰岩含水层的重要参考指标。

$K_2$  和  $O_2f$  灰岩淋滤液中 Fe 离子含量随淋滤时间的变化规律如图 7 所示。尽管在 7 个月的淋滤周期内 Fe 的含量出现明显的波动, 但  $O_2f$  灰岩淋滤液中 Fe 离子的含量均显著高于太原组  $K_2$  灰岩淋滤液中 Fe 的含量。 $O_2f$  灰岩淋滤液中 Fe 离子含量均高于  $0.028 \mu\text{g/L}$ , 而  $K_2$  灰岩淋滤液中 Fe 的含量均低于  $0.024 \mu\text{g/L}$ 。

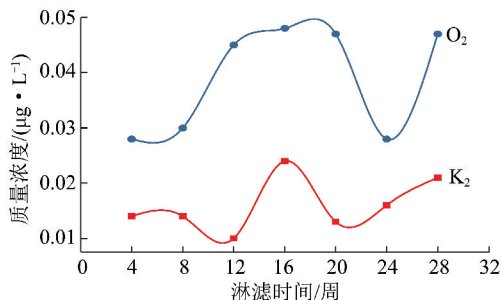


图7 淋滤液中 Fe 离子含量随时间的变化规律

Fig. 7 Change of Fe concentrations in leachate with time

$K_2$  和  $O_2f$  灰岩淋滤液中 Fe 的含量分布规律与它们对应的  $K_2$  和  $O_2$  岩芯样品矿物组分含量具有很好一致性。 $K_2$  和  $O_2$  岩芯样品矿物组分的测试结果(表 1)表明  $O_2$  样品含有 1.6% 的黄铁矿, 而  $K_2$  岩石样品中没有检测出含铁的矿物。因此  $O_2$  样品淋滤液中含有较多的 Fe 离子。

$K_2$  和  $O_2$  灰岩淋滤液中 Mo, Sb, U 和 Sr 离子含量特征与 Fe 离子含量分布规律正好相反(图 8),  $K_2$  灰岩

淋滤液中的 Mo, Sb, U 和 Sr 离子含量均显著高于  $O_2$  灰岩淋滤。在这 4 个微量元素中, 按照含量高低的顺序依次为  $\text{Sr} > \text{Mo} > \text{Sb} > \text{U}$ 。

天然水中锶的质量浓度为  $70 \mu\text{g/L}$ , 变化范围为  $3 \sim 3\,000 \mu\text{g/L}$ , 主要以  $\text{Sr}^{2+}$  形式存在于水中<sup>[14]</sup>。 $K_2$  灰岩淋滤液中 Sr 离子含量范围为  $378 \sim 725 \mu\text{g/L}$ ; 而 Fe 离子含量灰岩淋滤液中 Sr 离子平均浓度为  $156 \mu\text{g/L}$ , 最高浓度只有  $235 \mu\text{g/L}$ 。

天然水体中 Mo 的质量浓度为  $0.5 \mu\text{g/L}$ , 海水中为  $10 \mu\text{g/L}$ 。 $K_2$  灰岩淋滤液中 Mo 离子含量范围为  $24.3 \sim 166 \mu\text{g/L}$ <sup>[14]</sup>;  $O_2f$  灰岩淋滤液中 Mo 离子浓度均小于  $6.1 \mu\text{g/L}$ 。 $K_2$  和  $O_2f$  灰岩淋滤中 Mo 的含量均高于天然水体。

Sb 离子在  $K_2$  和  $O_2f$  灰岩淋滤液中的质量浓度分别为  $0.256 \sim 0.695 \mu\text{g/L}$  和  $0.070 \sim 0.153 \mu\text{g/L}$ , 具有很好的区分度。天然水体中锑的平均质量浓度为  $0.22 \mu\text{g/L}$ , 质量浓度范围为  $0.01 \sim 5 \mu\text{g/L}$ <sup>[14]</sup>。 $K_2$  和  $O_2f$  灰岩淋滤中 Sb 的含量均在天然水体的正常范围。

$K_2$  和  $O_2f$  灰岩淋滤液中 U 离子区分度非常明显, 它们对应的质量浓度范围分别为  $1.31 \sim 3.79 \mu\text{g/L}$ 。铀在水溶液中的溶解度和存在形式对 pH 和 Eh 的变化非常敏感。铀为两性元素, 在酸性溶液中大多数呈络阳离子, pH 增高时则趋向于形成各种络阴离子。在天然水体中, 在弱碱性溶液中铀容易与  $\text{CO}_3^{2-}$  形成稳定的络合离子<sup>[14]</sup>。

Mo, Sb, U 和 Sr 离子在  $K_2$  和  $O_2f$  灰岩淋滤液中含量分布规律能够与  $K_2$  和  $O_2$  岩芯样品中的微量元

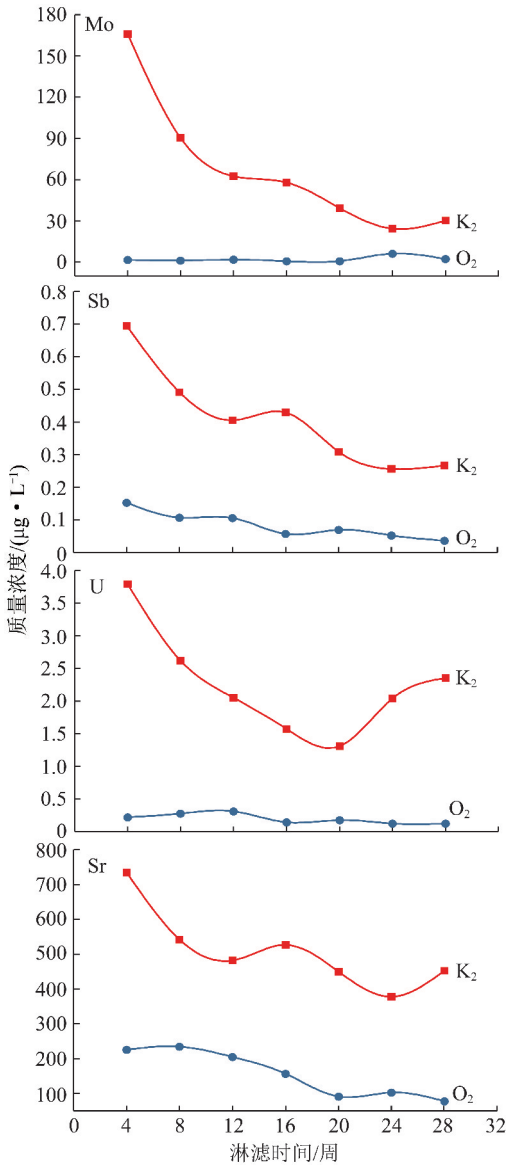


图8 淋滤液中 Mo,Sb,U 和 Sr 的质量浓度随时间的变化规律

Fig. 8 Change of Mo,Sb,U and Sr concentrations in leachate with time

素含量(表2)很好对应。K<sub>2</sub>灰岩岩芯样品(K<sub>2</sub>)中 Mo,Sb,U 和 Sr 元素含量均显著高于 O<sub>2f</sub>灰岩岩芯样品。

表2 K<sub>2</sub>和 O<sub>2f</sub>样品中 Mo,Sb,U 和 Sr 元素含量Table 2 Mo,Sb,U and Sr content of K<sub>2</sub> and O<sub>2f</sub> samples

岩石编号	地层	Mo	Sb	U	Sr
2L	K <sub>2</sub>	8.06	0.315	17.3	771
OL	O <sub>2f</sub>	<0.002	0.072	0.983	194

## 2.5 淋滤液与实际含水层水样对比

K<sub>8</sub>砂岩淋滤液水样的水质与其实际含水层水样水质具有较大差距。K<sub>8</sub>砂岩含水层实际水样的水化

学类型为 HCO<sub>3</sub>-Na 型,在阳离子中,Na<sup>+</sup>离子当量百分比超过 96.7%,而 Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>离子的当量百分比含量均小于 2%;在阴离子中,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子为绝对优势离子,当量百分比超过 63%,只有部分水样的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子当量百分比含量达到 20%左右。造成淋滤液与实际含水层水质差异的原因可能为:①井田内的 K<sub>8</sub>砂岩裂隙含水层的基岩盖层厚度较大,阻隔大气降水对基岩的补给,其补给依靠上石盒子组地层含水层通过毛细孔隙及裂隙补给,上石盒子组地层的水化学类型为 HCO<sub>3</sub>-Na·Ca·Mg 型,而淋滤实验采用去离子水进行淋溶,与 K<sub>8</sub>砂岩补给水源在水质上存在很大不同;② K<sub>8</sub>砂岩含水层地下水经过漫长的径流和溶滤,流经围岩中的易溶和较易溶盐和矿物早已溶滤殆尽,因此只能溶解砂岩中含量较多的难溶矿物-长石、石英和黏土矿物,造成含水层中 Na<sup>+</sup>离子为绝对优势的阳离子;③ K<sub>8</sub>砂岩淋滤液中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子当量百分比含量随淋滤时间的增加而显著降低,而 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子的当量百分比从 0.48% 逐步增加至 25.3%,如果淋滤时间继续增加,砂岩中较易溶解的硫酸盐逐渐被消耗,淋滤液中的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子肯定会超过 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子成为占优势的阴离子;④ K<sub>8</sub>砂岩地层不均一性,这与 K<sub>8</sub>砂岩含水层部分水样水质一致,实际含水层水样中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子当量百分比含量范围变化同样较大(3%~24%)。因此,二叠系 K<sub>8</sub>砂岩含水层中主要的水岩相互作用为溶解斜长石为主,部分区域可能存在少量的硫酸盐溶解反应。

太原组 K<sub>3</sub>灰岩含水层的水化学类型为 SO<sub>4</sub>-Na 型,与其岩芯淋滤液的水化学类型 SO<sub>4</sub>-Ca 型不一致。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子在淋滤液和实际含水层水样中均为绝对优势的阴离子,但在含水层水样中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子的当量百分比值比淋滤液对应的值偏低,并且变化范围更大;含水层水样中的 Na<sup>+</sup>离子为绝对优势阳离子,显著超过淋滤液中 Na<sup>+</sup>离子含量。造成这种水质差异的原因如下:①太原组地层在井田东部隐伏露头处接受上覆边山洪积扇松散层孔隙水下渗补给,补给水源的水化学类型为 HCO<sub>3</sub>-Ca·Mg,矿化度在 330~400 mg/L,K<sub>3</sub>灰岩补给水源与去离子水在水质上存在很大不同;②本研究中的自由排水柱淋滤实验主要用于在氧气最佳氧化情况下实验材质的淋滤行为研究,而实际 K<sub>3</sub>灰岩地层裂隙不发育,地下水的氧化还原条件和水交替条件与淋滤实验差异很大,而这些条件的改变均能够影响地下水水质和水化学类型的变化;③ K<sub>3</sub>灰岩含水层水样中主要离子的当量百分比变化范围都很大,表明 K<sub>3</sub>灰岩岩性的均一性较差。

因此,太原组  $K_3$  灰岩含水层中主要的水岩相互作用为方解石和白云石矿物的溶解,以及硫酸盐和钠盐的溶解反应,可能硫酸钠的溶解反应。

太原组  $K_2$  灰岩含水层水样与其岩芯淋滤液的水化学类型一致,均为  $SO_4$ -Ca 型; $K_2$  灰岩含水层水样中  $SO_4^{2-}$  离子的当量百分含量为 45% ~ 73%。但对  $K_2$  灰岩岩芯样品的 XRD 定性和定量分析都没有检测到石膏等硫酸盐矿物,而灰岩含水层正常的水化学类型为  $HCO_3$ -Ca 型,可以断定  $K_2$  灰岩中必然含有硫酸盐,且分布较为均匀。 $K_2$  灰岩地层受大中型断裂分割,含水层不连续,大型断层之间的含水层水力联系较弱,地层中溶洞和裂隙发育,造成  $K_2$  含水层局部区域为还原环境,从而发生不同程度的脱硫酸作用,造成  $SO_4^{2-}$  离子浓度发生波动。可以推断太原组  $K_2$  灰岩含水层中主要的水岩相互作用为方解石和白云石矿物的溶解、硫酸盐的溶解反应,以及脱硫酸反应。

奥陶系  $O_2f$  灰岩岩芯样品所有淋滤液的水化学类型为  $SO_4$ -Ca 型,淋滤液中占绝对优势的阴阳离子分别为  $SO_4^{2-}$  和  $Ca^{2+}$  离子,两种离子对应的当量百分比均大于 84%,而其他常量离子的当量百分比均小于 10%。方解石和石英的溶解反应不会产生  $SO_4^{2-}$  离子;根据淋滤液 pH 值和 Fe 离子浓度可以推断黄铁矿氧化反应进行的程度非常低。因此淋滤液中高浓度的  $SO_4^{2-}$  离子只可能来自  $O_2$  岩芯样品中的硫酸盐。对  $O_2$  岩芯样品的化学组分含量的分析测试结果验证了该推断, $O_2$  岩芯样品中 S 元素的含量达到 1.01 mg/g。而  $O_2f$  灰岩含水层中 80% 的水样水化学类型为  $SO_4$ -Ca 型,剩下的水样为  $HCO_3$ -Ca 型。 $O_2f$  灰岩含水层水样中  $SO_4^{2-}$  和  $HCO_3^-$  离子的当量百分比变化范围超过 65%,表明  $O_2f$  含水层中石膏的分布非常不均匀。辛置煤矿水文地质报告显示奥陶系峰峰组  $O_2f$  灰岩地层含有不均匀的石膏层和石膏透镜体,孔峰峰组个别钻岩溶裂隙水颜色发黄,甚至发黑,有明显的臭鸡蛋气味,验证了本研究的推断。综上所述,奥陶系峰峰组  $O_2f$  灰岩含水层中主要的水岩相互作用为石膏、方解石和白云石矿物的溶解,硫酸盐的溶解反应,以及脱硫酸作用。

因此,辛置煤矿各含水层的水化学特征均受岩性、埋藏条件、地下水补径排及水动力条件的控制,含水层实际水质比淋滤液更为复杂多变。在进行煤矿突水水源判别的时候,不仅需要参考淋滤实验提供宝贵信息,而且需要将各含水层的补径排等条件考虑进去,才能对突水水源进行准确判别。

### 3 结 论

(1)  $K_8, K_3, K_2$  和  $O_2f$  地层岩芯样品淋滤液  $SO_4^{2-}$

离子当量百分比均超过 74%,Ca 离子当量百分比超过 40%,所有淋滤液对应的水化学类型均为  $SO_4$ -Ca 型。

(2) 尽管 4 个主要含水层岩芯样品没有检测出石膏矿物,但它们的淋滤液中  $SO_4^{2-}$  离子浓度均显著高于其他离子,表明这些岩石样品中含有硫酸盐,这可以合理解释  $K_3, K_2$  和  $O_2f$  灰岩含水层实际水样均为硫酸型的水质。

(3)  $K_8, K_3, K_2$  和  $O_2f$  岩芯淋滤液中阴离子含量大小顺序均为: $SO_4^{2-} > HCO_3^- > Cl^-$ ,  $K_8, K_3, K_2$  和  $O_2f$  岩芯淋滤液中阳离子含量顺序分别为: $Ca > Mg > K > Na$ ,  $Ca > Na > Mg > K$ ,  $Ca > Mg > Na > K$  和  $Ca > Mg > K > Na$ 。

(4)  $K_2$  和  $O_2f$  灰岩淋滤液中 Fe, Mo, Sb, U 和 Sr 的含量具有很好地区分度, $O_2f$  灰岩淋滤液中 Fe 离子浓度显著高于  $K_2$  灰岩淋滤液,而 Mo, Sb, U 和 Sr 离子正好相反,对于未发生脱硫酸反应的水样,该特征可以作为判别  $K_2$  和  $O_2f$  灰岩含水层的参考因素。

### 参考文献 (References):

- [1] 黄平华,陈建生.基于多元统计分析的矿井突水 Fisher 识别及混合模型[J].煤炭学报,2011,36(1):131-136.  
HUANG Pinghua, CHEN Jiansheng. Fisher identify and mixing model based on multivariate statistical analysis of mine water inrush sources[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(1): 131-136.
- [2] 张瑞刚,钱家忠,马雷,等.可拓识别方法在矿井突水水源判别中的应用[J].煤炭学报,2009,34(1):37-42.  
ZHANG Ruigang, QIAN Jiazhong, MA Lei, et al. Application of extension identification method in mine water-bursting source discrimination[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(1): 37-42.
- [3] 卫文学,卢新明,施龙青.矿井出水点多水源判别方法[J].煤炭学报,2010,35(5):811-815.  
WEI Wenxue, LU Xinming, SHI Longqing. Identification method of multi-water source of mine water inrush [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(5): 811-815.
- [4] 桂和荣.皖北矿区地下水水文地球化学特征及判别模式研究[D].合肥:中国科学技术大学,2005.  
GUI Herong. Study on hydrogeochemical characteristics and discriminating model of groundwater in Wanbei mining area [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2005.
- [5] Iwri, Egi (Ilan Wark RESEARCH Institute, Environmental Geochemistry International) (2002) ARD test handbook. AMIRA P387A project; prediction and kinetic control of acid mine drainage. AMIRA International, Melbourne.
- [6] PARBHAKAR-FOX A, LOTTERMOSER B, BRADSHAW D. Evaluating waste rock mineralogy and microtexture during kinetic testing for improved acid rock drainage prediction[J]. Minerals Engineering, 2013, 52: 111-124.
- [7] WEN F, DELAPP R C, KOSSON D S, et al. Release of heavy metals during long-term land application of sewage sludge compost; Per-



- colation leaching tests with repeated additions of compost[J]. *Chemosphere*, 2016, 169: 271.
- [8] PANDA S, MISHRA G, SARANGI C K, et al. Reactor and column leaching studies for extraction of copper from two low grade resources: A comparative study[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 165: 111-117.
- [9] PECORINI I, BALDI F, BACCHI D, et al. Leaching behaviour of hazardous waste under the impact of different ambient conditions [J]. *Waste Management*, 2016, 63: 96-106.
- [10] 宋天奇, 黄艳利, 张吉雄, 等. 底板岩性对煤矸石充填体重金属元素迁移影响规律数值模拟[J]. *煤炭学报*, 2018, 43(7): 1983-1989.
- SONG Tianqi, HUANG Yanli, ZHANG Jixiong, et al. Numerical simulation on migration effects of heavy metal elements in coal gangue backfilling body caused by the lithology of coal seam floor[J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(7): 1983-1989.
- [11] BUTERA S, HYKS J, CHRISTENSEN T H, et al. Construction and demolition waste: Comparison of standard up-flow column and down-flow lysimeter leaching tests [J]. *Waste Management*, 2015, 43: 386-397.
- [12] GAUTAMA R S, KUSUMA G J, FIRGIANI D, et al. Geochemical Characterization for Prediction of Acid Rock Drainage Potential in Hydrothermal Deposit[A] *Mine Planning and Equipment Selection* [C]. Springer International Publishing, 2014: 773-779.
- [13] 赵峰华, 刘乃利, 孙红福, 等. 岩石样品的静态酸中和能力评价[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2013, 38(5): 1099-1106.
- ZHAO Fenghua, LIU Naili, SUN Hongfu, et al. Evaluation of acid neutralization capacity of rocks [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2013, 38(5): 1099-1106.
- [14] 牟保磊. *元素地球化学* [M]. 北京: 北京大学出版社, 1999: 83-177.