

神东矿区顶板垮落岩体在不同水化学条件下的离子迁移特征

苏琛¹, 吴敏¹, 唐佳伟¹, 包一翔¹, 刘兆峰¹, 薛蕊², 张海琴¹, 蒋斌斌¹

(1. 国家能源集团 煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室, 北京 102209; 2. 中国地质大学(北京) 水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 采空区内含有大量的顶板垮落岩体, 矿井水在地下水库内储存过程中, 与采空区内顶板垮落岩体存在离子交换/吸附、溶滤等水岩相互作用, 在一定程度上影响矿井水水质。采集了内蒙古哈拉沟矿区采空区顶板垮落岩体, 对其阳离子交换容量(CEC)进行测定, 并开展了不同水化学条件下(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 质量浓度各 250 mg/L)的水岩耦合静态吸附-溶出实验。实验结果表明: 采空区顶板垮落岩体的 CEC 与粒径大小成反比, 当粒径小于 120 目(0.125 mm)时 CEC 达 134 mmol⁺/kg, 采空区顶板垮落岩体中交换性盐基离子总量排序为交换性钙>>交换性镁>交换性钠>交换性钾; 静态吸附-溶出实验 48 h 后各体系中离子质量浓度趋于平衡, Na^+ 体系溶液中阳离子质量浓度均有所升高, 其他 3 种体系中, 原有离子质量浓度均有所下降, 且 K^+ 质量浓度下降幅度最大。采空区顶板垮落岩体交换至水溶液中的离子质量浓度由高到低的顺序为: Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+ , Ca^{2+} 质量浓度在试验结束后依然有上升趋势。反应后采空区顶板垮落岩体的 CEC 均有所增加, Ca^{2+} 体系下 CEC 最大达 183.7 mmol⁺/kg。基于 XRD 等表征结果进一步揭示了微斜长石、钠长石、硫铁矿等非黏土矿物的溶滤作用可以导致溶液中 Ca^{2+} 、 Na^+ 的质量浓度增加, 而伊利石、高岭石等黏土矿物则通过配位作用等对溶液中的阳离子进行吸附/交换。对于阳离子而言, 若溶滤作用>离子交换作用(初始质量浓度较低)则质量浓度有所上升; 反之则有所下降。因此当矿井水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度较高时, 煤矿地下水库可通过水岩相互作用在一定程度上降低矿井水的硬度。

关键词: 煤矿地下水库; 水岩作用; 离子交换容量; 吸附; 溶滤作用

中图分类号: TD353

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2023)03-1353-12

Migration characteristics of metal ions from caving rock in Shendong Minging Area under different chemical conditions

SU Chen¹, WU Min¹, TANG Jiawei¹, BAO Yixiang¹, LIU Zhaofeng¹, XUE Rui², ZHANG Haiqin¹, JIANG Binbin¹

(1. State Key Laboratory of Water Resource Protection and Utilization in Coal Mining, China Energy Investment Corporation Limited, Beijing 102209, China;

2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: There is a large amount of rock in the underground reservoir. During the process of storage in the underground reservoir, there are water-rock interactions such as ion exchange, adsorption and leaching between mine water and rock in the underground reservoir, which affect the quality of mine water. The rock in the Halagou was collected, its cation exchange capacity (CEC) was measured, and the static adsorption-dissolution experiments under differ-

收稿日期: 2022-02-21 修回日期: 2022-09-07 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2022.0214

基金项目: 煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室自主研发资助项目(GJNY-18-88, SHGF-16-22)

作者简介: 苏琛(1995—), 男, 河北唐山人, 工程师, 硕士。E-mail: 798170562@qq.com

通讯作者: 蒋斌斌(1984—), 男, 河南焦作人, 高级工程师, 硕士。E-mail: 20029907@chnenergy.com.cn

引用格式: 苏琛, 吴敏, 唐佳伟, 等. 神东矿区顶板垮落岩体在不同水化学条件下的离子迁移特征[J]. 煤炭学报, 2023, 48(3): 1353-1364.

SU Chen, WU Min, TANG Jiawei, et al. Migration characteristics of metal ions from caving rock in Shendong Minging Area under different chemical conditions [J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(3): 1353-1364.



移动阅读

ent chemical conditions (250 mg/L for Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}) were carried out. The experimental results show that the CEC of rock is inversely proportional to the particle size. When the particle size is less than 120 mesh, the CEC reaches $134 \text{ mmol}^+/\text{kg}$. The order of exchangeable base ions in rock is Exchangeable Calcium \gg Exchangeable Magnesium $>$ Exchangeable Sodium $>$ exchangeable Potassium. After 48 hours of experiment, the ion concentration in each system tended to balance. The cation concentration in the Na^+ system solution all increased, but in the other three systems, the original ions all decreased, and the K^+ decreased the most. The order of the ion concentration exchanged from the caving roof rock to the aqueous solution from high to low is: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, and the Ca^{2+} concentration still had an upward trend after the end of the test. After the reaction, the CEC of the rock increased to a certain extent, and the maximum CEC value under the Ca^{2+} system was up to $183.7 \text{ mmol}^+/\text{kg}$. Based on XRD and other characterization results, it is further revealed that the leaching of non-clay minerals such as microcline, albite and pyrite can increase the concentration of Ca^{2+} and Na^+ in the solution, while clay minerals such as illite and kaolinite adsorb / exchange cations in the solution through coordination. For cations, if leaching $>$ ion exchange (the initial concentration is low), the concentration increases. On the contrary, it decreased. Therefore, when the content of Ca^{2+} and Mg^{2+} in mine water is high, the hardness of mine water can be reduced to a certain extent through water-rock interaction. This study provides a theoretical basis for the self-purification mechanism of mine underground reservoir.

Key words: coal mine underground reservoir; water-rock interaction; ion exchange capacity; adsorption; dissolved filtration

针对西部水资源紧缺与西部矿区煤矿矿井水外排造成水资源损失的问题,顾大钊等^[1]提出以采空区剩余的煤柱坝体和人工坝体构成的封闭空间组成煤矿地下水库,对煤炭开采过程中产生的矿井水进行储存。同时,由于采空区内有大量的垮落岩体,在矿井水储存过程中,矿井水与采空区内顶板垮落岩体存在水岩相互作用,在一定程度上影响矿井水水质。在对煤矿地下水库进出水的水质参数连续监测时,发现地下水库对矿井水的硬度、有机物等有不同程度的去除作用。但因为地下水库入库矿井水水质、垮落岩体成分等不同,经煤矿地下水库作用后的净化效果也有所不同,且不同矿区的地质环境存在较大差异,其建成的地下水库对矿井水水质是否具有净化作用也尚不明确,因此需要对煤矿地下水库的净化机理进行研究,探究垮落岩体在不同水化学条件下的离子的迁移规律。

国内外对水岩相互作用根据研究目的不同可以分为对地下水化学性质的影响、水岩作用过程研究、以及岩石力学性质的影响3个方向^[1-6]。目前,国内外学者针对水岩作用对地下水化学性质影响及过程方面按照研究尺度^[7-13]不同,可以分为宏观规律研究和微观机理研究2种类型:宏观规律研究主要以土柱模拟实验、静态浸泡实验以及软件模拟等研究手段为主;微观机理研究主要从微观尺度上对样品的晶体结构、表面化学性质等进行表征、建模并进行分子动力学模拟等。如张金陵等^[7]以泥岩、砂岩为研究对象,测试其在不同溶液浸泡条件下的电导率、TDS变化规

律,探究典型岩石的水岩相互作用机理。赵峰华等^[9]通过设计自由排水柱淋滤实验装置,对岩心矿物的金属淋滤行为、硫化物反应速率、氧化动力学等水岩相互作用信息进行研究。房满义等^[10]按照固液质量比1:10对大柳塔煤矿地下水库水岩作用机理进行研究,结果表明顶板岩石对矿井水中的金属离子具有吸附作用。姜腾达^[11]采用搅拌平衡法考察了蒙脱石、伊利石、高岭石对水中低浓度二价阳离子的吸附特征,并采用拉格尔格伦伪一级动力学方程及伪二级动力学方程对吸附数据进行线性拟合。

笔者选取内蒙古哈拉沟煤矿地下水库顶板垮落岩体为研究对象,对顶板垮落岩体进行化学组成分析以及结构表征,开展不同水化学条件下的离子迁移特征规律研究,并结合岩体表征数据,揭示地下水库中的水岩作用机理。

1 实验材料与方法

1.1 主要试剂及材料

主要实验试剂及材料为:氯化钙(Innochem, CaCl_2 , 分析纯)、氯化镁(aladdin, MgCl_2 , 分析纯)、氯化钠(RHAWN, NaCl , 分析纯)、氯化钾(天津市光复科技发展有限公司, KCl , 分析纯)、三氯化六氨合钴(RHAWN, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, 优级纯)、超纯水,岩石样品以哈拉沟煤矿地下水库内顶板垮落岩体为实验材料,混合均匀破碎后分别过20目(0.85 mm)、40目(0.45 mm)、80目(0.2 mm)、120目(0.125 mm)筛,烘干后备用。

1.2 实验方法

(1) 阳离子交换容量。阳离子交换容量 (Cation Exchange Capacity, CEC) 指岩石、矿物和松散沉积物等所能吸附阳离子的总量, 以每千克样品中含有各种阳离子的物质的量来表示, 即 mol^+/kg 。阳离子交换容量的测定方法有醋酸铵溶液法、氯化钡法、三氯化六氨合钴法^[14-15]等, 笔者以 HJ 889—2017《土壤阳离子交换量的测定三氯化六氨合钴浸提-分光光度法》为基础, 将样品与三氯化六氨合钴溶液混合后收集上清液并经 $0.22\ \mu\text{m}$ 针式滤膜过滤后置于比色管中检测吸光度, 对垮落岩体的离子交换容量进行计算。

(2) 水岩耦合静态吸附-溶出实验。分别配置阳离子质量浓度为 $250\ \text{mg/L}$ 的 KCl 、 NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 溶液, 将垮落岩体研磨至 120 目以下, 按固液质量比为 1:10 倒入锥形瓶中对垮落岩体进行浸泡^[16-20]。将锥形瓶置于摇床中, 设置摇床转速为 $150\ \text{r/min}$ 进行反应, 间隔 24 h 进行采样, 共反应 11 d, 对溶液中的阴阳离子、反应前后垮落岩体的 CEC 进行检测。

1.3 主要实验仪器及检测方法

(1) 岩样化学组成及矿物成分。采用日本理学 ZSX Primus II 型号 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 对垮落

岩体进行元素分析; 采用德国布鲁克 D8 ADVANCE 型号 X 射线衍射分析仪 (XRD) 对垮落岩体的矿物成分进行表征。

(2) 溶液中离子质量浓度检测。采用德国斯派克 SPECTRO ARCOS 型等离子体电感耦合发射光谱仪 (ICP-AES) 对溶液中的阳离子质量浓度进行定量分析; 采用美国赛默飞 ICS 2100 型号离子色谱 (IC) 对溶液中的阴离子质量浓度进行定量分析。

(3) 溶液吸光度检测。采用美国哈希 DR3900 型分光光度计对溶液在不同波长处的吸光度进行测定。

2 结果与讨论

2.1 采空区顶板垮落岩体理化性质分析

2.1.1 采空区顶板垮落岩体的主要组成成分

该矿区地下水库内采空区顶板垮落岩体的 XRF 结果 (表 1) 表明, 其主要包含 Si、Al、C 等元素, 由此可以推测该地区地下水库内的岩石主要由硅铝酸盐、碳酸盐矿物及少量残煤组成。其中常见金属元素的质量占比由高到底为: $\text{K} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na}$, 此外岩石中 Ti 质量分数也相对较高。

表 1 采空区顶板垮落岩体化学组成

Table 1 Chemical composition of caving rock sample

组分	SiO_2	Al_2O_3	CO_2	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	MgO
质量分数/% (以氧化物记)	56.943 5	21.856 1	11.869 6	3.762 2	2.067 0	1.051 7	0.803 6
组分	CaO	SO_3	N	Na_2O	F	BaO	ZrO_2
质量分数/% (以氧化物记)	0.408 7	0.397 6	0.313 7	0.239 4	0.062 4	0.052 4	0.035 4
组分	P_2O_5	SrO	Rb_2O	MnO	Cr_2O_3	Cl	CuO
质量分数/% (以氧化物记)	0.029 5	0.027 5	0.020 7	0.014 3	0.012 1	0.007 7	0.006 5
组分	Ga_2O_3	NiO	PbO	ZnO	Nb_2O_5	Co_2O_3	
质量分数/% (以氧化物记)	0.004 6	0.003 8	0.003 0	0.002 7	0.002 4	0.001 9	

采空区顶板垮落岩体的 XRD 结果如图 1 所示, 其主要矿物组成为: 石英、高岭石、微斜长石、钠长石、伊利石、绿泥石、赤铁矿及金红石。各矿物的质量分数见表 2, 与大柳塔煤矿、辛置煤矿等矿区岩石的理化性质对比可知^[9, 16], 石英为煤层中最常见的矿物, 含量最高; 高岭石、伊利石、绿泥石为该矿区采空区顶板垮落岩体中的主要黏土矿物; 其余几种也

都是与煤共生的常见矿物。

2.1.2 采空区顶板垮落岩体的阳离子交换容量

按照 1.2 节对采空区顶板垮落岩体的阳离子交换容量进行测定, 结果见表 3。在该粒径范围^[21-22]下采空区顶板垮落岩体的阳离子交换容量范围为 $93 \sim 134\ \text{mmol}^+/\text{kg}$ 。粒径越小, 与溶液接触的比表面积越大, 其阳离子交换容量及增加幅度越大。

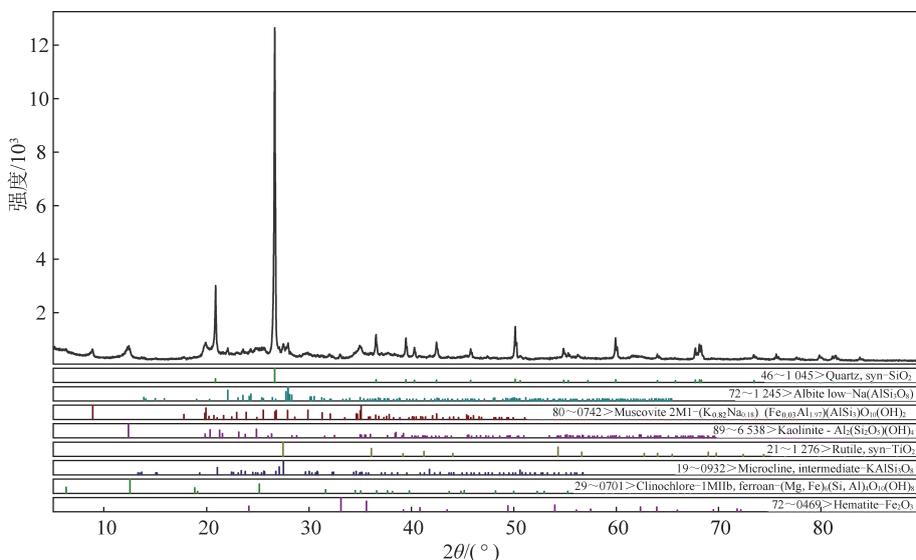


图1 采空区顶板垮落岩体 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction pattern of caving rock sample

表2 采空区顶板垮落岩体矿物组成

Table 2 Mineral composition of caving rock sample

矿物成分	石英	伊利石	微斜长石	金红石	高岭石	绿泥石	钠长石	赤铁矿
质量分数/%	33.7	24.2	3.2	0.4	26.8	5.3	5.8	0.6

表3 不同粒径采空区顶板垮落岩体的阳离子交换容量

Table 3 CEC of caving rock sample of different particle sizes

粒径范围	<20 目	20~ 40 目	40~ 80 目	80~ 20 目	120 目以下
	CEC/ (mmol ⁺ ·kg ⁻¹)	93	96	98	116

根据前期煤矿地下水库入库、出库矿井水的水质检测结果及相关文献[17]可知,矿井水中主要阳离子为 K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺ 四种,其余阳离子如 Fe²⁺、Mn²⁺ 等阳离子含量较少,且因矿区而异,故对采空区顶板垮落岩体中交换性盐基离子的测定有助于后续分析4种阳离子的变化情况。采用 ICP-AES 对交换性盐基离子进行检测,结果见表4。

不同粒径的采空区顶板垮落岩体样品中可交换阳离子中交换性钙占比平均值为1.049 mg/g,其次为交换性镁为0.238 mg/g且不同粒径条件下其变化较小,交换性钠为0.221 mg/g,交换性钾最少为0.106 mg/g。

2.2 静态吸附-溶出实验分析

2.2.1 不同水化学条件下离子变化规律

(1) 不同水化学条件下 Ca²⁺ 的变化规律。在 Ca²⁺ 初始质量浓度为 250 mg/L 条件下对采空区顶板垮落岩体开展浸泡实验,每隔 24 h 检测溶液中 Ca²⁺ 的变化情况,结果如图2所示。Ca²⁺ 的变化趋势具有

表4 不同粒径采空区顶板垮落岩体的交换性盐基离子

Table 4 Exchangeable base ions of caving rock sample with different particle sizes

粒径	质量分数/(mg·g ⁻¹)			
	交换性钙	交换性钾	交换性镁	交换性钠
20~40 目	1.017	0.082	0.238	0.188
40~80 目	1.052	0.097	0.245	0.230
80~120 目	1.082	0.126	0.237	0.264
120 目以下	1.048	0.120	0.233	0.202

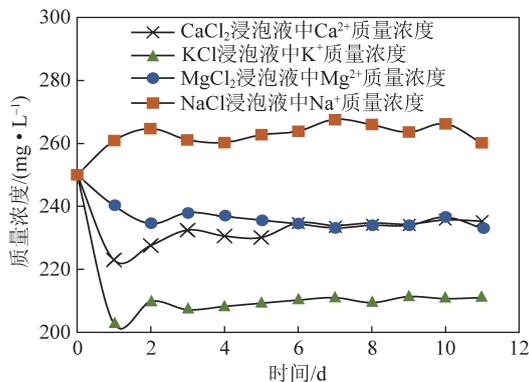


图2 不同盐溶液体系中主要离子质量浓度

Fig.2 Mass concentration of major ions in different salt solution systems

明显的阶段性:浸泡初期, Ca²⁺ 的质量浓度由 250 mg/L 急剧下降,1 d 后离子质量浓度下降至最低点 223.1 mg/L; Ca²⁺ 质量浓度下降至最低点后小幅上

升(2~5 d)并趋于稳定(>5 d),稳定时其质量浓度均值为234.8 mg/L。

在 Ca^{2+} 初始质量浓度为0, Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 质量浓度分别为250 mg/L的3种体系下与采空区顶板垮落岩体开展浸泡实验,溶液中 Ca^{2+} 质量浓度的变化情况如图3所示。在不同的时间段内,各体系中 Ca^{2+} 质量浓度的变化规律基本相同,具有明显的阶段性。根据 Ca^{2+} 的溶出速度可以将其分为2个阶段:快速反应阶段(0~1 d)、缓慢反应阶段(>2 d),在本次实验中未等到 Ca^{2+} 质量浓度平衡点。快速反应阶段中 Ca^{2+} 质量浓度大幅上升, Mg^{2+} 体系下 Ca^{2+} 增加幅度最大,质量浓度为64.7 mg/L;其次为 K^+ 体系,质量浓度为21.0 mg/L;最低为 Na^+ 体系,质量浓度为13.3 mg/L,由此可以表明在该水岩体系下阳离子交换能力为 $\text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ 。实验结束时,其质量浓度分别为89.9、40.8、28.1 mg/L,即在该实验条件下采空区顶板垮落岩体的最大的 Ca^{2+} 交换量为0.899 mg/g 小于交换性钙,且有继续升高趋势。

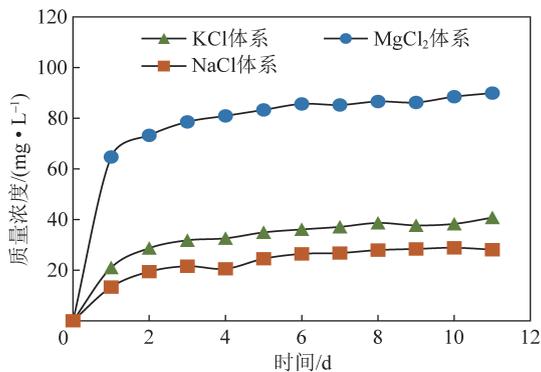


图3 不同体系中 Ca^{2+} 质量浓度变化情况

Fig.3 Variation of Ca^{2+} mass concentration in different systems

(2) 不同水化学条件下 Mg^{2+} 的变化规律。在 Mg^{2+} 初始质量浓度为250 mg/L条件下对采空区顶板垮落岩体开展浸泡实验,每隔24 h检测溶液中 Mg^{2+} 质量浓度的变化情况,结果如图4所示。 Mg^{2+} 的变化趋势与高钙体系中 Ca^{2+} 质量浓度的变化趋势类似,不同点在于 Mg^{2+} 的剧烈反应阶段持续时间较长,质量浓度在48 h后下降至最低点为234.6 mg/L,之后有小幅上升趋势(2~5 d)并趋于稳定(>5 d),稳定时其质量浓度均值为234.8 mg/L。

在 Mg^{2+} 初始质量浓度为0, Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 质量浓度分别为250 mg/L的3种体系下与采空区顶板垮落岩体开展浸泡实验,溶液中 Mg^{2+} 质量浓度的变化情况如图4所示。在不同的时间段内,各体系中 Mg^{2+} 质量浓度的变化规律基本相同,具有明显的阶段性。根据 Mg^{2+} 的溶出速度可以将其分为3个阶段:快速

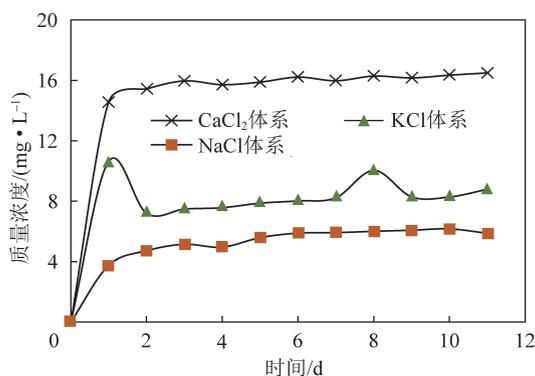


图4 不同体系中 Mg^{2+} 质量浓度变化情况

Fig.4 Variation of Mg^{2+} mass concentration in different systems

反应阶段(0~1 d)、缓慢反应阶段(1~9 d)、稳定阶段(9 d之后)。在快速反应阶段中 Mg^{2+} 质量浓度大幅上升, Ca^{2+} 体系下 Mg^{2+} 增加幅度最大,质量浓度为14.6 mg/L;其次为 K^+ 体系,质量浓度为10.6 mg/L;最低为 Na^+ 体系,质量浓度为3.8 mg/L,由此可以表明在该水岩体系下阳离子交换能力为 $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ 。缓慢反应阶段 Mg^{2+} 质量浓度缓慢上升且有部分波动,最终稳定阶段时3种体系下的 Mg^{2+} 质量平均浓度分别为16.3、8.5、6.1 mg/L,即在3种体系中采空区顶板垮落岩体最大 Mg^{2+} 交换量为0.163 mg/g 小于交换性镁。

(3) 不同水化学条件下 Na^+ 的变化规律。在 Na^+ 初始质量浓度为250 mg/L条件下对采空区顶板垮落岩体开展浸泡实验,每隔24 h检测溶液中 Na^+ 的变化情况,结果如图5所示。与上述3种离子的变化规律不同,在高钠体系中 Na^+ 质量浓度不仅没有下降,反而在浸泡24 h内由250 mg/L上升至260.8 mg/L,之后持续小幅波动较为稳定,稳定时其质量浓度均值为263.4 mg/L。

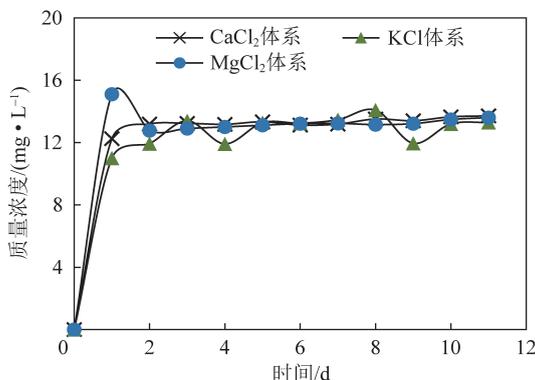


图5 不同体系中 Na^+ 质量浓度变化情况

Fig.5 Variation of Na^+ mass concentration in different systems

在 Na^+ 初始质量浓度为0, Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 质量浓度分别为250 mg/L的3种体系下与采空区顶板垮落岩体开展浸泡实验,溶液中 Na^+ 质量浓度的变化情况

如图5所示。在3种体系下,Na⁺质量浓度变化情况类似,可以明显分为2个阶段:快速反应阶段(0~1 d)、较稳定阶段(2 d之后)。快速反应阶段后3种体系下Na⁺质量浓度分别为12.2、11.0、15.1 mg/L,稳定之后Na⁺质量浓度平均值分别为13.4、13.1、13.2 mg/L。3种体系下Na⁺的变化情况及平衡质量浓度相同,在阳离子质量浓度为250 mg/L时Na⁺的最大交换量为0.134 mg/g小于交换性钠。

(4)不同水化学条件下K⁺的变化规律。在K⁺初始质量浓度为250 mg/L条件下对采空区顶板垮落岩体开展浸泡实验,每隔24 h检测溶液中K⁺质量浓度的变化情况,结果如图5所示。K⁺质量浓度的变化趋势与高钙体系中Ca²⁺质量浓度的变化趋势类似,具有明显的阶段性:浸泡初期,K⁺质量浓度由250 mg/L急剧下降,24 h后离子质量浓度下降至最低点202.7 mg/L,离子质量浓度下降至最低点后小幅上升并趋于稳定,稳定时其质量浓度均值为210.8 mg/L。

在K⁺初始质量浓度为0, Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺质量浓度分别为250 mg/L体系下与采空区顶板垮落岩体开展浸泡实验,溶液中K⁺质量浓度的变化情况如图6所示。在3种体系下,K⁺的质量浓度变化情况与上述Na⁺类似,不同点在于高钙、高镁体系中平衡时的K⁺平均质量浓度均为5.9 mg/L高于高钠体系中平衡时K⁺质量浓度4.6 mg/L,由此可以进一步说明Ca²⁺、Mg²⁺的离子交换能力高于K⁺、Na⁺,即在该体系下K⁺的最大交换量为0.059 mg/g小于交换性钾。上述数据进一步表明当盐溶液中阳离子交换能力大于K⁺时,最大交换限值与溶液中阳离子质量浓度有关,且金属阳离子的存在可能会抑制含钾、钠的硅铝酸盐的溶解。

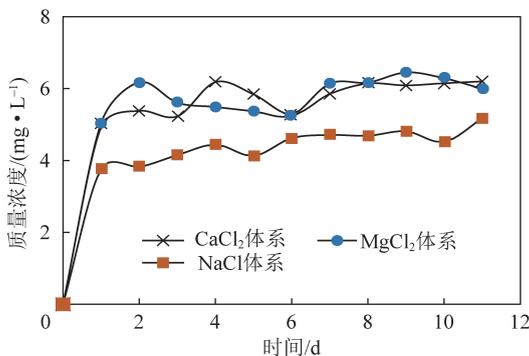


图6 不同体系中K⁺质量浓度变化情况

Fig.6 Variation of K⁺ mass concentration in different systems

2.2.2 浸泡后采空区顶板垮落岩体离子交换容量

浸泡反应结束后,使用定性滤纸进行固液分离,将分离出的固体于50℃下烘干24 h后进行离子交

换容量测定,测定结果见表5。浸泡实验后部分阳离子吸附于采空区顶板垮落岩体表面,因此反应后阳离子交换容量有所上升。除以KCl为浸泡液的采空区顶板垮落岩体外,其余3份离子交换容量接近,平均值为180.9 mmol⁺/kg,而KCl浸泡过的采空区顶板垮落岩体的阳离子交换能力虽有所上升,但相对较小为165.4 mmol⁺/kg。该现象发生的原因可能是由于交换格位上的阳离子由K⁺替换,由于测定阳离子交换容量时,无法迅速将吸附的K⁺交换下来,导致其阳离子交换容量有所减小^[22-23]。

表5 不同水化学条件下反应后采空区顶板垮落岩体阳离子交换容量

Table 5 CEC of caving rock after reaction under different chemical conditions

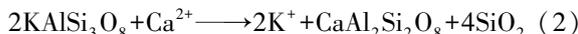
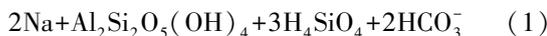
浸泡液	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	NaCl
CEC/(mmol ⁺ ·kg ⁻¹)	165.4	183.7	178.7	180.3

2.3 水-岩耦合离子迁移转化规律

2.3.1 主要离子迁移规律解析

由实验方案可知,上述实验主要与溶滤作用及离子交换/吸附作用相关。对于阳离子而言,若初始质量浓度较低,则主要发生溶滤作用,浸泡后质量浓度有所上升;若初始质量浓度较高,则离子交换/吸附作用占主要因素,浸泡后质量浓度有所下降^[29-30]。

根据XRD结果,可以将该地区采空区顶板垮落岩体组成成分分为2部分:黏土矿物与非黏土矿物,非黏土矿物为石英(占比30%以上)、长石类(微斜长石、钠长石占比10%以下)、金红石、赤铁矿等,主要的黏土矿物为伊利石、高岭石、绿泥石总占比可达50%以上。非黏土矿物中,石英结构较为稳定,金红石含量较少对离子质量浓度变化影响较小^[23-27]。长石族矿物为硅铝酸盐结构,在以三维排列的硅铝氧四面体为单元形成的架状结构中填充着起平衡电性作用的阳离子如K⁺、Na⁺等。与水接触时,长石表面会发生一系列反应,如水合、溶解等如式(1)所示,同时长石类矿物在低、中、高温条件下具有明显的孔道结构矿物特征,能表现出一定的离子交换性,如式(2)所示。而黏土矿物则主要与离子交换/吸附作用有关。



(1)溶滤作用。溶滤作用主要与非黏土矿物有关,2.2节实验结果表明,初始质量浓度为0时,交换至水溶液中的离子质量浓度由高到低的顺序为:Ca²⁺>Na⁺>Mg²⁺>K⁺。

(a) 溶液中 Na^+ 、 Cl^- 来源。反应前后不同溶液中 Cl^- 质量浓度变化如图 7 所示, 反应前后 Cl^- 质量浓度有所上升, 且变化幅度为 2.1%~3.6%。由此可得出在上述 4 种实验体系中, 采空区顶板垮落岩体对 Cl^- 几乎无吸附作用, 其质量浓度上升主要是由于岩盐 (NaCl) 的溶解导致; 且由 XRF 结果 (表 1) 可知, 氯元素质量分数 (以氧化物记) 为 0.007 7%, 远低于 F、N、S 等无机元素, 且 XRD 中难以检出岩盐的存在, 因此 Cl^- 质量浓度上升幅度较小。

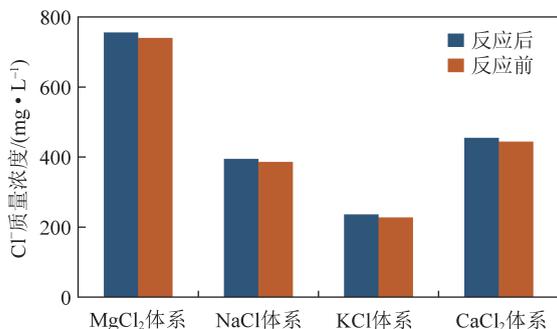


图 7 不同体系反应前后溶液中 Cl^- 质量浓度

Fig.7 Mass concentration of Cl^- in solution before and after reaction of different systems

溶液中 Na^+ 的主要来源可以分为 3 部分: ① 主要成分为 NaCl 的岩盐溶解, 则溶液中 Na^+ 和 Cl^- 的变化幅度相同; ② 含钠元素的硅酸岩矿物溶解, 如钠长石的溶解式 (1) 等; ③ Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等离子与岩石中的 Na^+ 发生离子交换作用等。相比于浸泡前, 溶液中的 Na^+ 质量浓度与 Cl^- 质量浓度均有所增加。实验结束后 Na^+ 当量浓度增量 ($\Delta[\text{Na}^+]$) 与 Cl^- 当量浓度增量 ($\Delta[\text{Cl}^-]$) 的关系如图 8 所示, 不同水化学条件下的 $\Delta[\text{Na}^+]$ 质量浓度与 $\Delta[\text{Cl}^-]$ 质量浓度的比均在 1:1 的直线上方, Na^+ 相对过量^[24-29]。结合 XRD 结果可知, 岩盐的含量及溶解量较少, 在该矿区煤矿地下水库下溶液中 Na^+ 的增加主要来源为钠长石的溶解 (式 (1)) 及离子交换。

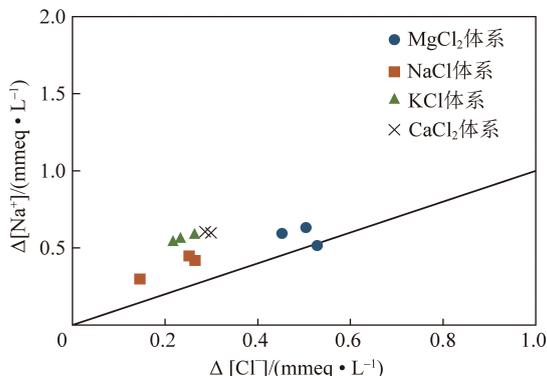


图 8 $\Delta[\text{Na}^+]$ 与 $\Delta[\text{Cl}^-]$ 关系

Fig.8 Scatter diagram of $\Delta[\text{Na}^+]$ and $\Delta[\text{Cl}^-]$

(b) 溶液中 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 来源。实验结束后 $\Delta[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 与 $\Delta[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 的离子关系如图 9 所示。由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子交换能力较强, 与岩石中的 Na^+ 、 K^+ 发生置换, 所以导致 $\Delta[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 相对于 $\Delta[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 过量, $\Delta[\text{Na}^+]$ 相对于 $\Delta[\text{Cl}^-]$ 过量。实验结束后 $\Delta[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $\Delta[\text{Ca}^{2+}]$ 的离子关系如图 10 所示, 在 NaCl 、 KCl 体系中, $\Delta[\text{Ca}^{2+}]$ 与 $\Delta[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比例几乎为 1:1, 而在 MgCl_2 体系中, $\Delta[\text{Ca}^{2+}]$: $\Delta[\text{SO}_4^{2-}]$ 约为 2:1。根据 XRF 及 XRD 结果, 可以推测溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来源于岩石的溶解, SO_4^{2-} 主要来自于含硫矿物黄铁矿的氧化作用, 如式 (3)、(4) 所示, 而 MgCl_2 体系中, 则是由于 Mg^{2+} 质量浓度较高且交换能力较强, 与岩石中的 Ca^{2+} 发生了交换, 从而导致 MgCl_2 体系中的 Ca^{2+} 质量浓度变化相对较高。

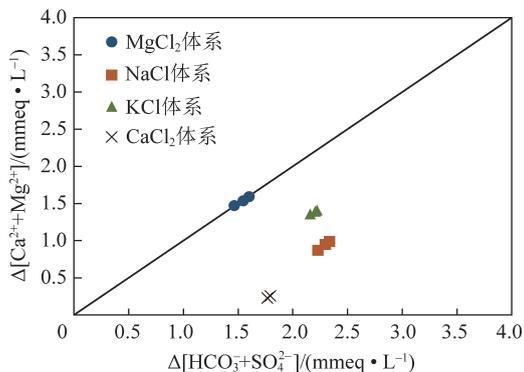


图 9 $\Delta[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 与 $\Delta[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 关系

Fig.9 Scatter diagram of $\Delta[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ and $\Delta[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$

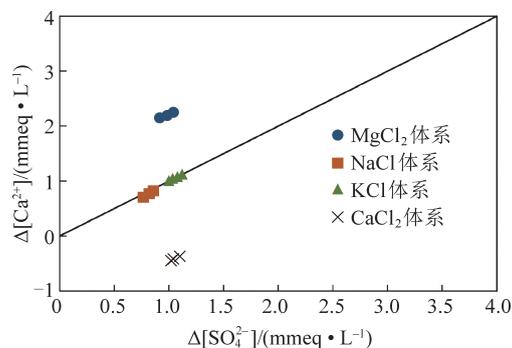
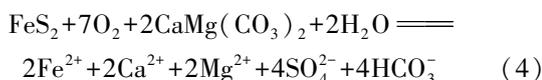
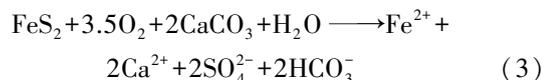


图 10 $\Delta[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $\Delta[\text{Ca}^{2+}]$ 关系

Fig.10 Scatter diagram of $\Delta[\text{SO}_4^{2-}]$ and $\Delta[\text{Ca}^{2+}]$



(2) 阳离子交换/吸附作用。由 2.2 节可知, 反应后采空区顶板垮落岩体的阳离子交换总量有所增加,

溶液中高质量浓度离子质量浓度有所下降,由此可知在水岩相互作用中发生了阳离子交换/吸附作用。该矿区采空区顶板垮落岩体中高岭石、伊利石、绿泥石均为片状黏土矿物(层状硅酸盐),3种黏土矿物的主要矿物特征和化学结构见表6,其中绿泥石含量较少,主要对高岭石及伊利石进行分析。

表6 不同黏土矿物的矿物特征及结构

Table 6 Mineral characteristics and structure of different clay minerals

黏土种类	高岭石类	伊利石	绿泥石
结构式	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$[(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \cdot \text{K}_x$	$[(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2](\text{Mg}, \text{Al})_3(\text{OH})_6$
结构类型	1:1 的四面体和八面体组成	2:1	2:1:1
八面体主要构成	二八面体	大部分是二八面体	主要为三八面体
主要层间离子	无	钾	水镁石
阳离子交换能力 $/(mmol^+ \cdot g^{-1})$	0.03~0.15	0.10~0.40	0.10~0.40

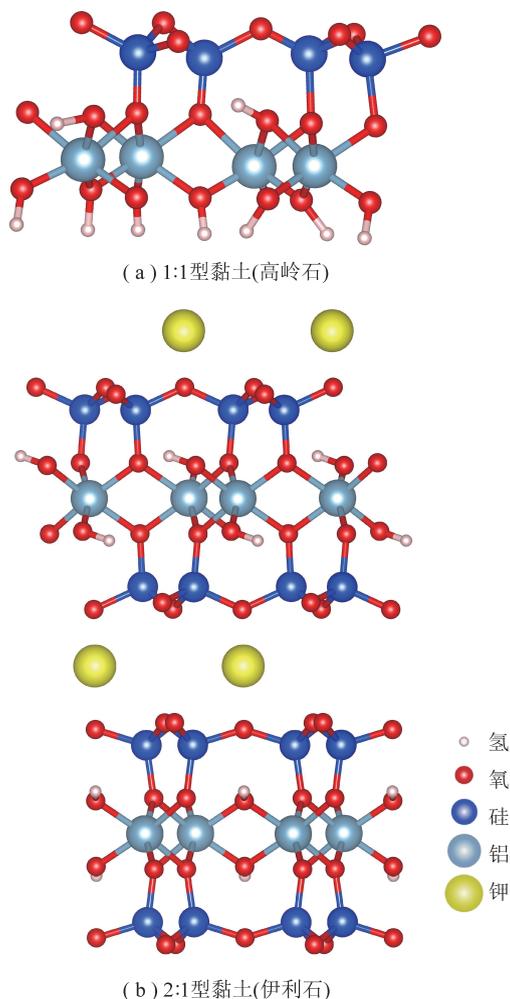


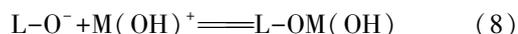
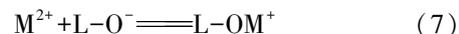
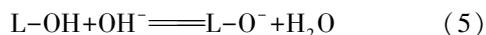
图11 黏土结构示意图

Fig.11 Schematic diagram of clay structure

高岭石和伊利石的吸附能力主要来自于以下3个方面^[30-31]:① Si—O四面体中的 Si^{4+} 由 Fe^{3+} 替换或

高岭石和伊利石的结构如图11所示,高岭石的主要晶体结构由硅氧四面体和铝氧八面体组成,而伊利石属于层间缺失型结构, $1/4 \sim 1/2$ 的 Si^{4+} 由 Al^{3+} 替代,四面体中产生的负电荷由层间离子 K^+ 抵消, K^+ 存在于硅氧四面体所形成的六方孔洞中,因此其晶格结合较为牢固,层间距固定,遇水后难以发生膨胀^[30]。

者Al—O八面体中 Al^{3+} 与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 发生同晶置换,从而使得相应片层带有永久负电荷,吸附阳离子;②在高于等电点(高岭石: $\text{pH} = 4.6$,伊利石: $\text{pH} = 3.2$)时,内表面单元层羟基失去质子成负电性,与金属离子发生配位作用,如式(5)~(8)所示;③物理吸附;也称范德华吸附,它是由矿物和离子间范德华力所引起,吸附作用较弱。

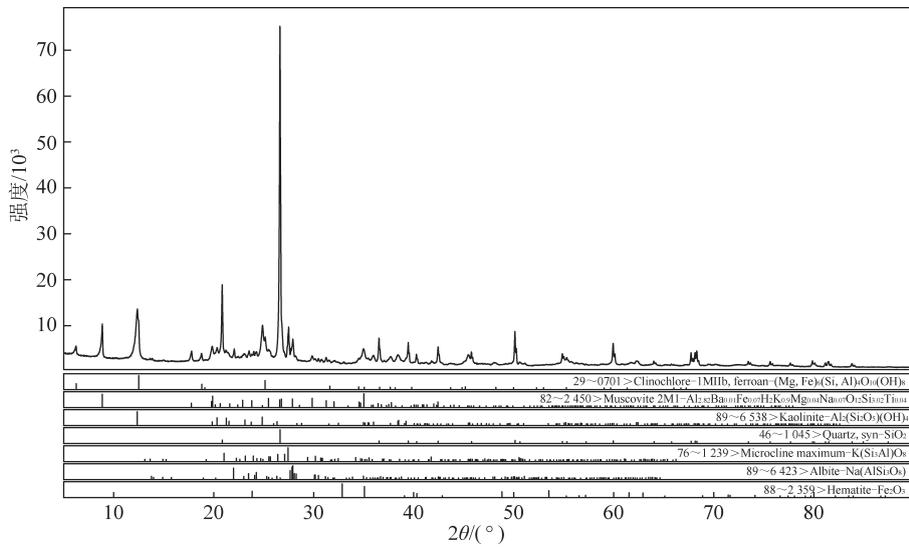


在煤矿地下水库中的水-岩耦合体系下,进出水 pH 为中性,同时结合反应后XRD结果(图12)可知,反应前后高岭石层间距几乎没有变化,而通过离子交换的阳离子进入层间会在一定程度上改变其层间距,由此可以推测采空区顶板垮落岩体中的高岭石组分主要是通过羟基水解的作用从而对离子产生吸附作用。伊利石的吸附作用也主要由于溶液中羟基水解,同时存在部分同晶置换作用,置换掉伊利石层间阳离子。由上述分析结果可知,在该煤矿地下水库的采空区顶板垮落岩体中起主要吸附作用的为伊利石和高岭石,且伊利石吸附/离子交换作用更强。

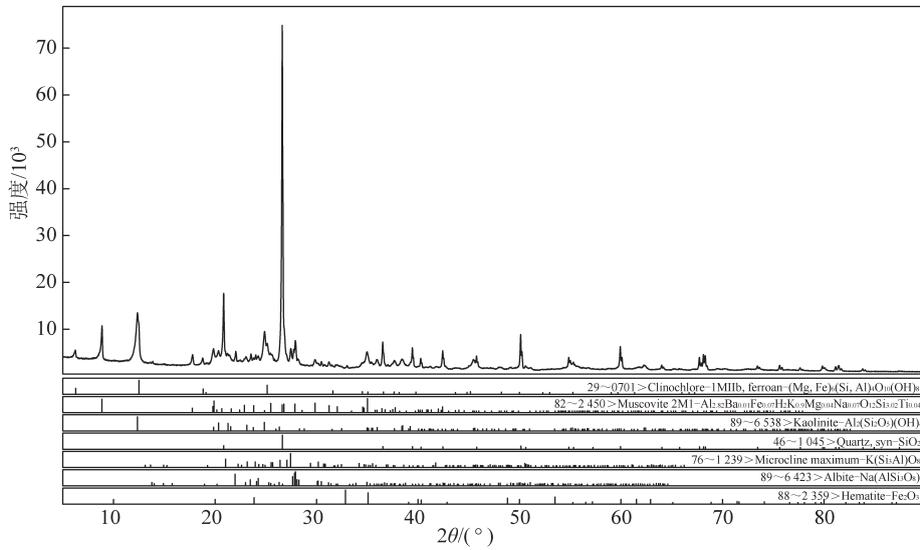
2.3.2 不同水化学条件下离子迁移转化规律

由2.2节可知,在溶液中初始质量浓度为0时,采空区顶板垮落岩体中交换至水溶液中的离子总量由高到低的顺序为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 。

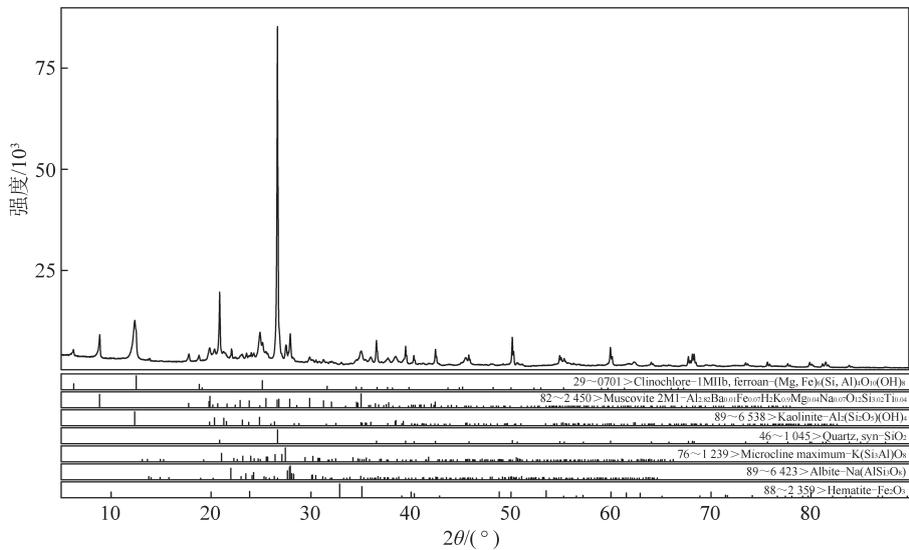
不同水化学条件下的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的迁移转化规律与溶液初始质量浓度有关。初始溶液中包含的离子



(a) NaCl浸泡后



(b) CaCl₂浸泡后



(c) KCl浸泡后

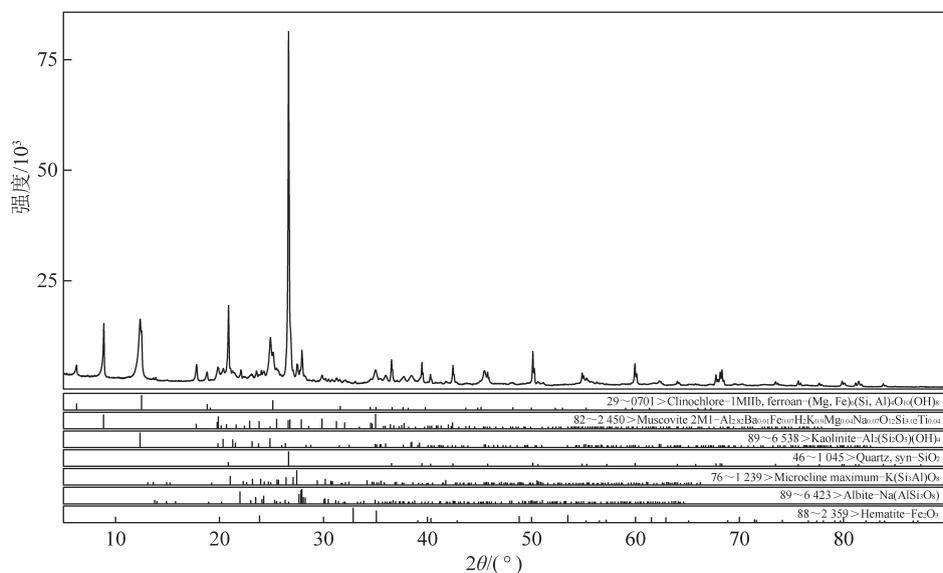
(d) $MgCl_2$ 浸泡后

图 12 反应后采空区顶板垮落岩体 XRD 结果

Fig.12 XRD of caving rock sample after reaction

交换能力越强, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 交换至水溶液中质量浓度越大;而在高钙/高镁体系中,受溶解度、SI 值等的影响, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的存在减缓溶滤作用,同时与黏土矿物发生离子交换/吸附作用,导致 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度有所下降。相对于 Ca 元素而言, Mg 元素含量较少且主要存在于黏土矿物中,较为稳定。

Na 元素则主要存在于钠长石等非黏土矿物中,且 Na^+ 的离子交换能力最小,在任意水化学条件中, Na^+ 质量浓度均有所上升,且对其他离子影响较小。

K 元素在黏土及非黏土矿物中均有存在,虽然钾元素含量高于其他 3 种元素,但由于伊利石、绿泥石等结构较为稳定,因此交换至水溶液中的 K^+ 最少。

因此可以针对不同的矿井水水质进行分质储存及利用,当矿井水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子质量浓度较高时,可以将矿井水灌入地下水库,通过水岩相互作用可以在一定程度上降低矿井水的硬度。

3 结 论

(1) 哈拉沟煤矿地下水库内采空区顶板垮落岩体主要由石英、含铝硅酸盐矿物等组成,其中石英占比最高 30% 以上,其次为伊利石、高岭石、绿泥石等黏土矿物占比 50% 以上,同时也存在长石类、赤铁矿等非黏土矿物。

(2) 该矿区采空区顶板垮落岩体的阳离子交换容量范围为 93~134 $mmol^+/kg$,粒径越小离子交换容量越大。交换性盐基离子中交换性钙为 1.049 mg/g ,交换性镁为 0.238 mg/g ,交换性钠为 0.221 mg/g ,交换性钾最少为 0.106 mg/g 。

(3) 在不同盐溶液体系下不同离子的迁移规律有所不同,钠体系溶液中阳离子质量浓度均有所升高,其他 3 种体系中,原有离子质量浓度均有所下降。反应后,采空区顶板垮落岩体的阳离子交换容量均有所增加,钙、镁、钠体系下的增加幅度相同且高于钾体系下增加幅度。

(4) 对于该矿区而言,采空区顶板垮落岩体中的 Na 元素较容易通过溶滤作用等进入水体中且难以降低;溶液中 Ca 元素较高时,容易发生吸附/离子交换作用,降低离子质量浓度,反之 Ca 元素则较容易溶出。Mg、K 的元素迁移规律与 Ca 类似,但其主要以黏土矿物形式存在,溶滤作用较小。而溶滤作用主要与长石类、赤铁矿等非黏土矿物有关,离子交换作用主要为伊利石,其次为高岭石,再次为绿泥石等黏土矿物。

(5) 该矿区采空区顶板垮落岩体中交换至水溶液中的离子总量由高到低的顺序为: $Ca > Na > Mg > K$,与采空区顶板垮落岩体中交换性盐基离子含量顺序相同。

综上所述,建议该矿区矿井水进行分质处理,当矿井水普遍 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量较高,将矿井水灌入地下水库,通过水岩耦合作用可以在一定程度上降低矿井水的硬度。

参考文献 (References):

[1] 顾大钊,张勇,曹志国. 我国煤炭开采水资源保护利用技术研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(1): 1-7.

GU Dazhao, ZHANG Yong, CAO Zhiguo. Technical progress of water

- resource protection and utilization by coal mining in China [J]. *Coal Science and Technology*, 2016, 44(1): 1-7.
- [2] 顾大钊. 煤矿地下水理论框架和技术体系 [J]. *煤炭学报*, 2015, 40(2): 239-240.
- GU Dazhao. Theory framework and technological system of coal mine underground reservoir [J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(2): 239-240.
- [3] 陈苏社, 黄庆享, 薛刚, 等. 大柳塔煤矿地下水建设与水资源利用技术 [J]. *煤炭科学技术*, 2016, 44(8): 26-27.
- CHEN Sushe, HUANG Qingxiang, XUE Gang, et al. Technology of underground reservoir construction and water resource utilization in Daliuta Coal Mine [J]. *Coal Science and Technology*, 2016, 44(8): 26-27.
- [4] EANGKHY Eam, IGARASHI Toshifumi, KONDO Megumi, et al. Groundwater monitoring of an open-pit limestone quarry: Water-rock interaction and mixing estimation within the rock layers by geochemical and statistical analyses [J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2018, 28(6): 849-857.
- [5] 袁皖华. 人民胜利渠灌区地下水水化学演变特征及机制 [D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2017.
- YUAN Wanhua. Evolution characteristics and mechanism of groundwater water chemical in people's victory canal irrigation areas [D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2017.
- [6] 蒋春云. 太原市地下水化学特征及水质分析评价 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
- JIANG Chunyun. Hydrogeochemical characteristic of groundwater and analysis and evaluation of groundwater quality in Taiyuan [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018.
- [7] 张金陵, 汪佩, 丁亚恒, 等. 深部煤层底板典型岩石水岩作用机理探析 [J]. *煤炭技术*, 2017, 36(1): 196-198.
- ZHANG Jinling, WANG Pei, DING Yaheng, et al. Typical deep coal floor rock water-rock mechanism analysis [J]. *Coal Technology*, 2017, 36(1): 196-198.
- [8] 石旭飞, 张文静, 王寒梅, 等. 人工回灌过程中的水岩相互作用模拟 [J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2013, 43(1): 220-227.
- SHI Xufei, ZHANG Wenjing, WANG Hanmei, et al. Modeling of water-rock interaction during the artificial recharge [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2013, 43(1): 220-227.
- [9] 赵峰华, 郭元, 孙红福, 等. 辛辛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): 1207-1210.
- ZHAO Fenghua, GUO Yuan, SUN Hongfu, et al. Free draining column leaching experiment and mechanism of water rock interaction in main aquifer of Xinzi Coal Mine [J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(4): 1207-1210.
- [10] 房满义, 李雪妍, 张根, 等. 大柳塔煤矿地下水水岩作用机理分析 [J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(11): 236-242.
- FANG Manyi, LI Xueyan, ZHANG Gen, et al. Discussion on water-rock interaction mechanism in underground reservoir of Daliuta coal mine [J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(11): 236-242.
- [11] 姜腾达. 粘土矿物对水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附及机理研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- JIANG Tengda. Study of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} adsorbed on clay minerals under aqueous solution and adsorption mechanism [D]. Changsha: Central South China University, 2014.
- [12] 杨荣兴, 周珣若, 张荣华. 水-岩反应实验研究现状与进展 [J]. *现代地质*, 1995(4): 419-422.
- YANG Rongxing, ZHOU Xunruo, ZHANG Ronghua. Progresses in experiments studies of water-rock interaction [J]. *Geoscience*, 1995(4): 419-422.
- [13] VIRGINIAMARCON, CRAIG Joseph, KIMBERLY E Carter, et al. Experimental insights into geochemical changes in hydraulically fractured Marcellus Shale [J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 76: 36-50.
- [14] 张艳丽, 宋保军, 孟新立. 检测土壤中阳离子交换量的方法研讨 [J]. *分析仪器*, 2020(6): 123-126.
- ZHANG Yanli, SONG Baojun, MENG Xinli. Study on the detection method of the cation exchange capacity in soil [J]. *Analytical Instrumentation*, 2020(6): 123-126.
- [15] 姜林, 耿增超, 李珊珊, 等. 祁连山西水林区土壤阳离子交换量及盐基离子的剖面分布 [J]. *生态学报*, 2012, 32(11): 3368-3377.
- JIANG Lin, GENG Zengchao, LI Shanshan, et al. Soil cation exchange capacity and exchangeable base cation content in the profiles of four typical soils in the Xi-Shui Forest Zone of the Qilian Mountains [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, 32(11): 3368-3377.
- [16] 张晓科, 蔡元峰, 潘宇观. Cr^{3+} 在蒙脱石中吸附位置研究 [J]. *地质评论*, 2016, 62(6): 1590-1591.
- ZHANG Xiaoke, CAI Yuanfeng, PAN Yuguan. The study of adsorbing site in Cr^{3+} -bearing montmorillonite [J]. *Geological Review*, 2016, 62(6): 1590-1591.
- [17] 张凯, 高举, 蒋斌斌, 等. 煤矿地下水水-岩相互作用机理实验研究 [J]. *煤炭学报*, 2019, 44(12): 3760-3772.
- ZHANG Kai, GAO Ju, JIANG Binbin, et al. Experimental study on the mechanism of water-rock interaction in the coal mine underground reservoir [J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(12): 3760-3772.
- [18] 肖利萍, 梁冰, 陆海军, 等. 煤矸石浸泡污染物溶解释放规律研究——阜新市新邱露天煤矿不同风化煤矸石在不同固液比条件下浸泡实验 [J]. *中国地质灾害与防治学报*, 2006, 17(2): 151-155, 163.
- XIAO Liping, LIANG Bing, LU Haijun, et al. Release of contaminants within coal gangue based on soaking experiment——A case study of coal gangue in Xinqiu Coal Mine, Fuxin [J]. *The Chinese Journal of Geological Hazard and Control*, 2006, 17(2): 151-155, 163.
- [19] 王艳磊, 唐建新, 江君, 等. 水-岩化学作用下灰砂岩的力学特性与参数损伤效应 [J]. *煤炭学报*, 2017, 42(1): 227-235.
- WANG Yanlei, TANG Jianxin, JIANG Jun, et al. Mechanical properties and parameter damage effect of malmstone under chemical corrosion of water-rock interaction [J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(1): 227-235.
- [20] 李颖. 水体中重金属、腐殖酸和粘土颗粒物之间的相互作用研

- 究[D].济南:山东大学,2010.
- LI Ying. Interaction between heavy metals, humic acid and clay particles in water[D]. Ji'nan; Shandong University, 2010.
- [21] 柯亮,石林,陈定盛. 钾长石-硫酸钙-碳酸钙体系提钾添加剂的实验研究[J]. 非金属矿, 2007(5):12-14.
- KE Liang, SHI Lin, CHEN Dingsheng. Experimental research on additive in extraction of K from microcline-CaSO₄-CaCO₃ system [J]. Non-Metallic Mines, 2007(5):12-14.
- [22] 陈骏,王鹤年. 地球化学[M]. 北京:科学出版社, 2004:283-289.
- [23] 胡波. 钾长石离子交换基础理论及应用研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2005.
- HU Bo. Study on foundational ion exchange properties and its application of potash feldspar [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2005.
- [24] 尹卓忻. 铀(VI)、钍(IV)在活性白土和钾长石上的吸附研究[D]. 兰州:兰州大学, 2018.
- YIN Zhuoxin. Investigations of U(VI) and Th(IV) sorption on activated Bentonite and K-Feldspar[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [25] 狄军贞,鲍斯航,杨逾,等. 粒径对煤矸石污染物溶解释放规律影响研究[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(4):178-184.
- DI Junzhen, BAO Sihang, YANG Yu, et al. Study on effects of particle size on dissolution and release law of pollutants in gangue[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(4):178-184.
- [26] 聂轶苗,马鸿文,刘贺,等. 水热条件下钾长石的分解反应机理[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(7):846-850, 867.
- NIE Yimiao, MA Hongwen, LIU He, et al. Reactive mechanism of potassium feldspar dissolution under hydrothermal condition [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(7):846-850, 867.
- [27] 乔长录,程建军. 水文地质学原理[M]. 北京:中国水利水电出版社, 2017:67-82.
- [28] 刘瑞,王志华,徐强,等. 正长石矿物与氯化钠离子交换反应实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2013, 32(6):930-934.
- LIU Rui, WANG Zhihua, XU Qiang, et al. Experimental research on ion exchange reactions of orthoclase with sodium chloride [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2013, 32(6):930-934.
- [29] 党志,侯瑛. 玄武岩-水相互作用的溶解机理研究[J]. 岩石学报, 1995, 11(1):9-15.
- DANG Zhi, HOU Ying. Experimental study on the dissolution kinetics of basalt-water interaction [J]. Acta Petrologica Sinica, 1995, 11(1):9-15.
- [30] 崔瑞萍,李义连,景晨. 伊利石对水溶液中低浓度铀的吸附[J]. 环境化学, 2015, 34(2):314-320.
- CUI Ruiping, LI Yilian, JING Chen. Adsorption of uranium from aqueous solution on illite [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(2):314-320.
- [31] 李春玲,岳钦艳,李颖,等. 锌(II)、镉(II)在伊利石上的吸附及解吸特征研究[J]. 山东大学学报(理学版), 2009, 44(11):6-11.
- LI Chunling, YUE Qinyan, LI Ying, et al. Adsorption and desorption of zinc(II) and cadmium(II) on illite [J]. Journal of Shandong University(Natural Science), 2009, 44(11):6-11.