

偏碱性矿井水演化过程中的水岩作用

白国良, 梁冰

(辽宁工程技术大学力学与工程学院, 辽宁阜新 123000)

摘要: 针对中国淡水资源相对贫乏, 煤矿开采不同程度地使水资源受到污染的现状, 以阜新矿区为例, 应用水文地质学和水文地球化学原理, 研究煤矿开采条件下偏碱性矿井水演化过程中的水岩作用。结果表明: 地层为碱性岩石和煤层含硫量偏低使矿井水酸碱性大于7, 呈偏碱性。偏碱性条件使铁离子质量浓度降低, 同时促进了氨氮硝化反应进行, 使矿井水中硝酸盐和亚硝酸盐质量浓度增加。偏碱性条件也可能是造成氟质量浓度超标的主要原因。煤岩层地球化学特征是本地区偏碱性矿井水形成的基础, 水岩作用对矿井水各组分的变化具有重要影响。

关键词: 偏碱性矿井水; 水质演化; 水文地质学; 地球化学; 水岩作用

中图分类号: P641.3; X142 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2008)02-0192-05

Water-Rock Interaction During Evolution of Alkalescent Coal Mine Drainage

BAI Guo-liang, LIANG Bing

(School of Mechanics and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China)

Abstract Because fresh water resource is relatively shorter in China and the water resource has been polluted in certain degrees by the coal mining, the water-rock interaction during the evolution of the alkalescent coal mining drainage in the coal mining condition of Fuxin mining areas is studied according to the principle of hydrogeology and hydrogeochemistry. The results show that the alkali properties of the rock and low sulfur content of coal make drainage pH is bigger than 7, that shows alkalescent. The alkalescent condition reduces the mass concentration of iron ions and fastens the nitration reaction of ammonia nitrogen, and leads to the concentration of nitrate. It is thought that the property of drainage maybe the main reason that fluorine ions concentrate beyond the standard. Therefore the rock mass geochemistry characteristic is the main reason that forms the alkalescent coal mine drainage in this area, and water-rock interaction has an important impact on the component change of the coal mine drainage.

Key words: alkalescent coal mine drainage; water quality evolution; hydrogeology; geochemistry; water-rock interaction

0 引言

煤炭资源的开采破坏了地下含水层的结构, 大量地下水沿采动裂隙涌入巷道, 伴随着开采深度的增加, 矿井涌水量也逐渐增加。由于煤层开采改变了岩体原来的氧化还原条件, 在水岩相互作用过程中发生了一系列物理化学变化, 使矿井水受到不同

程度的污染, 矿井水污染已成为煤矿绿色开采中重要的研究课题之一^[1-2]。以往研究多以水质分析和化学反应机理为主, 以酸性矿井水居多^[3-4], 对偏碱性或碱性矿井水的相关研究未见报道。笔者以阜新矿区为例, 从煤层地质学和水文地球化学的角度对偏碱性矿井水水质演化过程中水岩作用机理进行了研究。

收稿日期: 2007-12-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(50574048)

作者简介: 白国良(1979-), 男, 黑龙江双城人, 博士研究生, 从事环境污染与渗流力学研究。E-mail: bgl_2003@163.com.

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 阜新矿区矿井水水质特征

阜新矿区矿井主要分布在新邱、海州、东梁和清河门等地(图 1)。阜新矿区主要煤矿矿井水的化学组分分析结果如表 1^[9]。

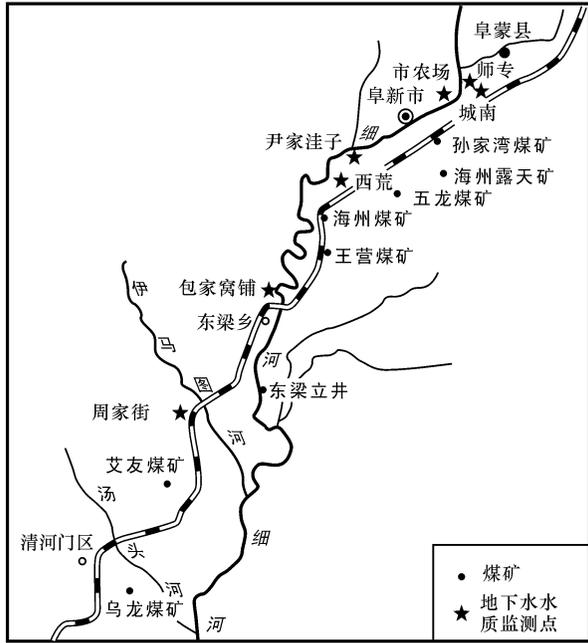


图 1 主要矿井及地下水水质监测点

Fig. 1 Main Mines and Groundwater Quality Monitor Points

表 1 表明, 阜新矿区矿井水受到了不同程度的污染, 矿井水具有如下特点。

- (1)pH 值为 7.1~8.0, 偏碱性。
- (2)溶解性总固体、耗氧量普遍超标, 总硬度、硫酸根部分超标。
- (3)氯离子和铁离子质量浓度偏低。
- (4)氟化物、氨氮严重超标。
- (5)氨氮质量浓度和耗氧量呈正相关关系, 耗氧量随着氨氮质量浓度的升高而升高。

表 1 阜新矿区矿井水化学组分

Tab. 1 Statistical Contents of Coal Mining Drainage Chemical Compositions in Fuxin Coal Mine Areas $\rho_B / (mg \cdot L^{-1})$

地点	色/度	浑浊度/度	臭和味/级	pH 值	总硬度	硫酸根	氯化物	氟化物	氨氮	硝酸盐	挥发酚类	亚硝酸盐	耗氧量	总铁	TDS
清河门矿	<15	13	2	7.8	266	173	352	1.6	0.44	22	<0.002		6.38	<0.3	1364
乌龙矿	<5	<1	无	7.6	262	238	60	1.2	<0.02	<0.04	<0.002	0.004	2	<0.1	1500
艾友矿	>15	160	二级	7.4	79	179	96.73	9.0	1.68		0.003	0.13	34.32	3.04	1200
王营矿	<15	<5	无	7.1	179.8	210.0		1.4	0.44	11.9	<0.002	<0.05	3.8	0.26	1364
五龙矿	4	120	3	8.0	327.4	406	110	1.2	0.144	14.39	<0.002	0.007	3.8	0.5	1444
海州矿	<5	>10	无	7.5	618	324	55	1.0	0.8	<5.0	0.002	0.001	5	0.16	1530
国家标准	<15	<3	0级	6.5~8.5	<450	<250	<250	<1.0	0.1	20	0.002	0.05	3	0.3	1000

(6)硝酸盐、亚硝酸盐有检出, 且有超标现象。

2 阜新矿区水文地质概况

2.1 水文地质特征

根据地下水的赋存条件及含水岩层特征, 阜新矿区地下水主要类型为松散岩类孔隙水、碎屑岩类孔隙裂隙水。

2.1.1 第四系松散岩类孔隙水

该类型主要分布在细河河谷地带, 是矿区内矿山地质灾害形成的主要地段。含水岩系发育有上、下两个含水层。上部为中细砂、中砂; 下部为粗砂、砂砾石, 总厚度 20~100 m。上、下含水层之间分布有亚砂土、亚粘土, 厚 1.0~2.0 m, 渗透系数为 20~80 m/d。

2.1.2 碎屑岩类孔隙裂隙水

含水岩系多为侏罗系、白垩系砂岩、砂砾岩, 主要分布于阜新盆地边缘及周边低山区, 富水性不均, 水量贫乏。富水性在不同地段、不同部位、不同方向上变化较大, 埋藏深度不一。含水层埋藏条件不同, 补给及径流强度不同, 在盆地边缘含水层出露较多, 其补给、径流条件较好, 而在盆地底部, 埋藏较深, 覆盖较厚, 补给条件差, 水交替作用迟缓, 属弱含水岩组。

2.2 矿井水补给条件

阜新地区年均大气降水量约 $4.7 \times 10^9 m^3$, 为本区基岩裂隙水和第四系孔隙水主要补给来源。其补给量大小受降水强度和降水形式控制, 不同地段又受地层、岩性、地质构造、地貌形态所影响, 流域内年均补给量约 $1.3 \times 10^9 m^3$ 。含水层或直接覆于含煤岩层上部, 或中间被隔水岩层分隔, 但由于断层与裂缝及采煤塌陷沟通了含水层与井下巷道的联系, 因此矿井涌水大部分为含水层渗入井下。此外, 由于阜新地区煤矿开采历史悠久, 大面积采

空区波及地表,地表河流和大气降水也是矿井涌水的主要来源之一。

2.3 矿区水质特征

阜新市地下水径流条件较好,在天然初始条件下,呈现低矿化度的重碳酸钙型水。在市区远郊相对未受污染的福兴地、于寺一带,多年来地下水水质化验资料显示的各种化学组分表明,地下水历年来的化学类型均为重碳酸钙型,阴阳离子质量浓度均为 8.5~288.2 mg/L, pH 为 7.0~7.4,矿化度为 300~500 mg/L,地下水硬度 100~300 mg/L,有毒有害组分在部分年份有检出(但均未超过地下水饮用标准),局部由于受煤系地层系影响,出现重碳酸钙硫酸钙型水,但地下水化学组分低于饮用水标准。近年来,由于煤矿开采地下水受到不同程度污染,有些组分明显超标。

阜新矿区部分水质监测点监测表明,阜新地区

地下水受不同程度污染,有些地区比较严重(表 2)。

3 地球化学特征

3.1 岩石地球化学特征

阜新煤田位于辽宁省阜新—义县断陷盆地,该构造盆地介于松岭和闾山两个隆起间,其长轴方向为北东 25°~30°。主要地层由下白垩统组成,含煤地层有 3 组,由下而上为义县组一段下部含煤地层、沙海组和阜新组,其中沙海组和阜新组为主要含煤地层。盆地基底为晚侏罗系—早白垩系火山岩系,煤系地层之上为白垩系上统的孙家湾组,其上为第四系的冲积层。

白垩纪侵入岩划分为三家子独立单元和高位深成侵入体,岩石化学成分如表 3,其中,三家子单元为钙碱系列铝过饱和岩石类型,高位深成侵入体为碱钙性岩石。

表 2 阜新矿区地下水水质监测结果

Tab. 2 Monitor Datum of Groundwater Quality in Fuxin Mine Areas

$\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$

项目	pH	总硬度	矿化度	钾	钠	钙	镁	氨氮	重碳酸根	硫酸根	氯离子	硝酸根	亚硝酸根	耗氧量	全铁	可溶性SiO ₂
师专	7.4	818.65	1339.90	0.65	66.4	260.80	40.75	0.00	336.80	155.31	158.70	320.00	0.02	3.84	0.3	16.0
城南	7.3	707.7	1049.40	0.65	32.0	226.40	34.45	0.00	38.4	125.59	165.45	180.00	0.07	2.08	0.3	14.0
市农场	7.3	663.03	1085.6	5.3	46.0	210	33.72	0.00	116.35	138.06	135.06	400	0.09	3.84	0.0	12.0
包家窝铺	7.1	643.1	1196.3	1.3	110.0	193.6	38.81	0.00	480.71	148.6	172.2	50.00	0.03	2.64	0.5	14.0
尹家洼子	7.6	439.35	726.00	0.65	42.0	116.00	36.39	0.00	318.43	78.62	92.85	40.00	0.04	3.12	0.0	10.0
西荒	7.4	727.08	1247.60	2.6	92.0	221.6	42.21	0.01	413.35	186.75	177.27	110.0	0.04	3.2	0.0	10.0

表 3 白垩纪侵入岩氧化物成分

Tab. 3 Oxide and the Percentage Compositions of Cretaceous Intruded Rock

$w_B / \%$

岩石类型	样品数	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₃
流纹岩班岩	42	74.9	0.16	13.16	1.18	1.01	0.05	0.22	0.62	3.57	0.62	0.05
钙碱系列 英安玢岩	32	66.66	0.46	15.69	2.08	1.78	0.08	1.05	1.83	4.46	4.34	0.21
安山玢岩	7	58.14	0.78	16.97	2.84	3.82	0.13	3.47	4.96	4.06	2.64	0.31
碱钙系列 三家子单元	1	64.54	0.56	15.46	4.55	—	0.13	1.70	3.21	4.03	3.76	0.189

3.2 煤岩组分特征

煤层开采后氧化还原性发生改变,煤岩层石的化学性质对矿井水水质的演化具有重要影响,阜新矿区部分矿井煤岩组分如表 4~5。统计数据表明,矿区煤中有机组分质量分数较高;硫化物或黄铁矿则普遍偏低,多数小于 1.5%;粘土类矿物变化较大,为 1%~13%,其中海州露天矿最高为 12.8%。

表 4 王营井田水泉段原煤煤岩组分

Tab. 4 Statistics of Coal Constitutes and Percentage Compositions of Namma Segment in Wangying Coal Field

样品号	底板深度 /m	有机显微组分 /%			粘土类	无机矿物成分 /%		
		凝胶化组	丝碳化组	角质化组		硫化物类	碳酸盐类	氧化硅类
765-2	-664.83	63.9	16.8	2.2	2.8	1.2	1.9	11.2
765-4	-688.10	68.9	19.1	1.3	2.3	0.8	2.3	5.3
765-1	-657.65	68.4	13.0	1.4	6.5	1.3	1.0	8.4
765-5	-783.94	77.6	13.7	1.3	1.5	0.5	0.5	4.9
765-6	-791.85	71.4	12.2	3.1	3.8	0.9	1.2	7.4
765-9	-823.35	71.4	12.9	3.3	3.2	1.6	1.6	6.0

4 矿井水演化过程中的水岩作用

4.1 水岩作用对 pH 值的影响

通常第四系孔隙裂隙水沿采动裂隙涌入巷道,白垩系岩石与孔隙裂隙水发生一系列物理化学反

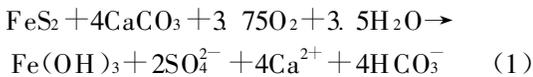
表 5 海州露天矿阜新组有机岩石学样品统计

Tab. 5 Statistics of Organic Rock Petrology Samples

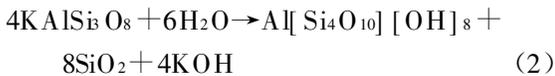
in Fuxin Group of Haizhou Opencast Mine $w_B/\%$

采样层位及样品号	镜质组	惰质组	壳质组	黄铁矿	碳酸盐	菱铁矿	粘土矿物
孙家湾	80.2			0.4	2.8	0.2	12.8
中间	94.4	1.2	0.6	1.0	0.4	0.2	2.2
太平 1	92.2				0.4		7.4
太平 2	88.4		1.4	0.4	0.2	0.6	9.0
太平 3	82.6	1.2		0.4	3.2	1.4	11.2
太下 1	83.4	3.4	0.2		3.8		9.2
太下 2	87.2	2.8	0.4		2.0		7.6
太上 2A	91.8	2.2		0.6		1.6	3.8
太上 2B	95.0	1.0	0.4	1.6			2.0
太上 2C	91.0	1.8		1.0			6.2
太上 2D	96.1	2.0	0.2	0.8	0.8		1.6

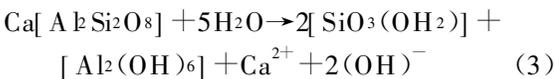
应, 由于白垩系岩体中含有大量砂岩和石灰岩(如方解石和白云岩), 这些物质可与黄铁矿发生化学反应抑制了 H^+ 的形成, 化学反应式为^[6]



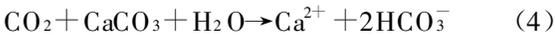
强碱弱酸盐矿物(如钾长石、钙长石)遇水后水解还可能发生如下化学反应^[7-8]



$$\log k = -20.573$$



$$\log k = -19.714$$

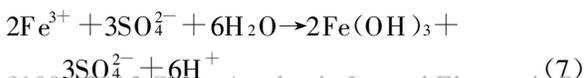
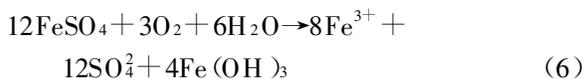
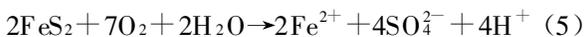


$$\log k = -8.480$$

式中: $\log k$ 为矿物在 $25^\circ C$ 时相对水溶液的饱和指数。当 $\log k$ 小于 -0.2 时为相对各自矿物而言是未饱和的^[9-10], 钾长石、钙长石等矿物可发生水解反应。

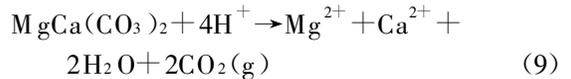
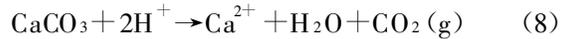
式(1)~(4)使矿井水 pH 值升高, 水中钙和钠等离子的质量浓度增加, 同时硬度和溶解性总固体质量浓度升高。

煤矿开采后, 含硫氧化物(主要是黄铁矿)由还原环境变为氧化环境, 在其范围内与各含水层发生水力联系, 氧化成酸的过程加快, 其反应过程为^[11]



式(5)~(7)形成大量的硫酸根离子和铁离子, 同时使矿井水 pH 值呈下降之势。

通常煤岩巷道中有含钙镁的岩石, 还有可能发生化学反应(中和作用)



在采煤工作面及井下煤岩巷道中含硫氧化物相对较高, 矿井水在井下流动中产酸过程大于中和过程, 同时氨氮氧化过程中会消耗碱度, 引起 pH 值下降^[12]。但由于阜新矿区煤层含硫氧化物相对较低, 矿井水从采煤工作面流到水仓后仍呈碱性。五龙煤矿矿井水化学分析如图 2。

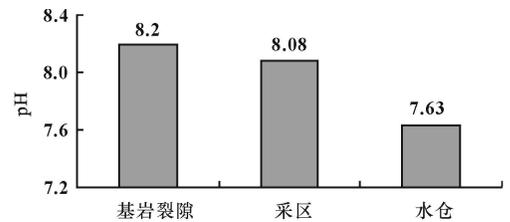


图 2 五龙煤矿矿井水 pH 值变化柱状图

Fig. 2 pH Values of Coal Mine Drainage in Wulong

4.2 水岩作用对铁离子影响

上述分析表明矿井水始终呈偏碱性, 由于 pH 大于 6 时 $Fe(OH)_3$ 是不溶的, Fe^{3+} 的水解产物易发生脱水反应, 生成 Fe_2O_3 沉淀, 因此铁离子质量浓度相对酸性矿井水偏低, 甚至没有检出。但在不同地段略有变化, 基岩裂隙处最低, 在采区处由于煤中硫相对较高, 铁的质量浓度最高, 到水仓处又有所降低。五龙矿井下水样分析如图 3。

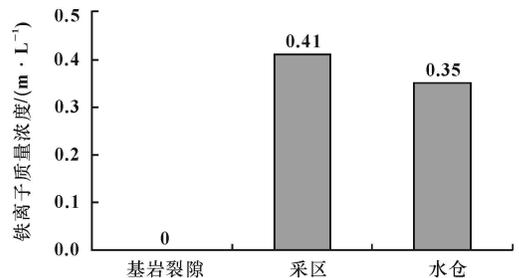


图 3 五龙煤矿矿井水中铁离子变化柱状图

Fig. 3 Iron Concentrations of Coal Mine Drainage in Wulong

4.3 水岩作用对氟元素影响

按元素的地球化学分类, 氟属亲石元素, 是地壳中分布极广的元素之一, 以化合物形态广泛存在于自然界中。已知地壳中含氟矿物有 80 余种, 主

要有萤石、冰晶石、氟磷灰石、黄玉、磷铝石、磷铁锰矿及氟盐、氟镁石、氟铝石等。从化学组成上看,煤中氟类型包括有机结合态氟和无机化合态氟,主要以几种方式存在:以有机氟化物形态存在于煤中;以无机盐矿物形态存在于煤中;以类质同象形式呈离子态存在于矿物晶格中;以非类质同象形式呈离子态吸附于矿物颗粒和煤粒表面。煤中氟主要以无机矿物的形式存在。

阜新地区含氟量较高的地下水多属原生水文地球化学环境中氟的本底值,而人为因素所致属次生环境地下水氟集聚而质量浓度升高,只限局部地段。由于 F^- 离子半径(0.133 nm)非常接近 OH^- 离子半径(0.132~0.140 nm),大量的 F^- 可置换出其中的 OH^- ,使粘土类矿物和云母类矿物中固定较多的氟。由于氧化还原环境的改变,在水岩作用下,粘土矿物中以吸附态和以类质同象形式呈离子态存在于矿物晶格中氟有可能被分解或置换出来,水体中氟的质量浓度升高,其反应为^[13]



4.4 pH 值对氨氮质量组分的影响

矿井水中氨氮的含量一方面来源于含水层或地表径流中含氮有机物的分解,另一方面,井下生产所排放的废液也会使矿井水氨氮的含量升高,化学耗氧量升高也是矿井水有机污染的重要体现。

氨氮在水中以游离氨(NH_3)和离子氨(NH_4^+)形式存在($NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$),两者的组成比决定于水的 pH 值和温度,当 pH 值偏高时,游离氨的比例较高,反之,则氨盐的比例较高。 NH_3 在亚硝化菌和硝化菌的作用下,经分解、氧化形成 NO_3^- 、 NO_2^- ,使地下水中 NO_3^- 、 NO_2^- 质量浓度升高。研究表明,亚硝化菌和硝化菌对温度和 pH 值非常敏感,温度在 $5\text{ }^\circ\text{C} \sim 35\text{ }^\circ\text{C}$ 时能维持正常的生理代谢活动, pH 值在 8.0~8.4 时硝化速度较快。井下温度一般为 $18\text{ }^\circ\text{C} \sim 20\text{ }^\circ\text{C}$,根据上述矿井水水化学分析结果表明,矿井水硝化的速度较高。然而在此条件下反硝化作用并不明显,因此偏碱性环境促进了氨氮硝化的进程,使硝酸盐和亚硝酸盐质量浓度升高。

5 结语

(1)阜新煤田主要地层由下白垩统组成,白垩系侵入体为碱钙性岩石,渗入矿井的第四系孔隙裂隙水在水岩作用下呈偏碱性。

(2)煤中含硫量大于 3% 时可能产生偏酸性矿

井水。阜新矿区煤层含硫量偏低,这是矿井水最终呈偏碱性的主要原因之一。

(3)矿井水在形成过程中产酸与中和两种反应作用同时发生,从矿井水涌入井下到流入水仓的过程中产酸过程大于中和过程, pH 值降低。

(4)在井下,偏碱性环境促进了氨氮硝化的进程,使硝酸盐和亚硝酸盐质量浓度升高。

(5)在水岩作用下,以不同形态赋存于煤岩石中的氟离子可能被置换出来使矿井水氟质量浓度升高,在碱性条件下加速了氟离子被置换的速度。

参考文献:

- [1] 钱鸣高,许家林,缪协兴.煤矿绿色开采技术[J].中国矿业大学学报,2003,32(4):343-348.
- [2] 王俊桃,谢娟,张益谦.矿山废石淋溶对水环境的影响[J].地球科学与环境学报,2006,28(4):92-96.
- [3] 郑丽云,李国华.深井水水质分析及相关性研究[J].医学动物防治,2005,21(9):699-703.
- [4] 孙红福,赵峰华,李文生.煤矿酸性矿井水及其沉积物的地球化学性质[J].中国矿业大学学报,2007,36(2):221-226.
- [5] 郑景华,范军富.阜新矿区矿井水净化处理的实验研究[J].露天采矿技术,2005(4):40-42.
- [6] Water Office. Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Western Alkaline Coal Mining Subcategory[R]. Washington: United States Environmental Protection Agency, 2001.
- [7] Water Office. Economic and Environmental Impact Assessment of Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Coal Mining Industry-Remining and Western Alkaline Subcategories[R]. Washington: United States Environmental Protection Agency, 2001.
- [8] Dallas L P. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water[M]. Alexandria: United States Government Printing Office, 1985.
- [9] Merkel B J, Planner-Friedrich B. 地下水地球化学模拟的原理及应用[M]. 朱义年,王焰新译.武汉:中国地质大学出版社,2005.
- [10] David L P, Appelo C A J. User's Guide to Phreeqc(Version 2)-a Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations[R]. Denver: Water Resources Investigations Report, 1999.
- [11] 杨维,王恩德,李勇,等.浑河冲洪积扇中下游地下水氮转化与水文地球化学特征的研究[J].水文地质工程地质,2005,32(2):39-41.
- [12] 黄瑞华,吴耀国,杨炳超,等.氨氮在垂向河床渗滤系统中的环境行为[J].地球科学与环境学报,2006,28(1):92-96.
- [13] 齐庆杰.煤中氟赋存形态燃烧转化与污染控制的基础和试验研究[D].杭州:浙江大学,2002.