

表1 淄博孝妇河流域煤矿水化学成分表

Table 1 Chemical composition of mining water in the Xiaofu River basin, Zibo

样号	pH	K ⁺ +Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	总硬度	TDS
夏庄5立井(1-1)	5.20	30.0	363.7	210.9	77.5	48	18.3	1945.2	21.6	1774.5	2731.6
夏庄2立井(3-1)	6.25	162.5	192.4	85.7	0.3	0.2	61.6	1032.7	37.2	832.5	1591.3
双山矿(夏庄4-1)	3.00	98.2	445.0	121.5	50.5	113.1	0	2026.9	53.8	1612.5	2923.2
西河2号井	2.71	27.0	781.6	182.3	195.0	283.0	0	3410.1	40.8	2700.0	4331.1
西河疏干井	3.17	79.0	480.0	271.0	13.1	2.0	0	2536.0	30.1	2314.5	3440.5
龙泉矿西凤井	7.34	18.0	522.0	202.4	0.9	2.3	79.3	2149.3	26.6	2134.5	3021.6
龙泉矿主井	7.06	11.6	388.8	145.8	0.1	0.4	149.5	1031.7	51.4	1570.0	1856.8
洪山2井(2-1)	7.70	99.9	320.6	150.7	未检出	未检出	311.2	1172.0	45.7	1420.0	2111.4
洪山1井(1-1)	7.53	40.6	276.6	196.9	未检出	未检出	399.7	1244.0	26.6	1500.0	2195.4
洪山3-1	7.89	49.8	360.7	88.7	未检出	未检出	239.2	1080.7	39.0	1265.0	1741.7
洪山2立井	7.82	144.1	268.5	193.2	1.3	0.3	311.2	1404.9	46.1	1465.0	2258.8
双沟矿-110水仓	7.76	82.9	140.3	92.6	未检出	未检出	399.7	523.5	42.5	731.0	1298.1
西河郭家庄水井	7.53	1.6	86.2	32.9	未检出	未检出	277.6	100.9	42.5	350.4	570.0
南定12号供水井	7.49	115.4	102.2	22.5	未检出	未检出	302.0	159.5	86.9	347.5	807.8
砂岩水平均值	7.51	58.5	94.2	27.7	未检出	未检出	289.8	130.2	64.7	349.0	544.0

注:组分浓度单位为mg/L,硬度以CaCO₃计。砂岩水为西河郭家庄和南定矿12号两个供水井并点的平均值。测试单位为淄博市水资源办公室,测试时间为1990年,测试方法为化学法。



图1 淄博孝妇河流域煤矿及矿坑水pH分布

Fig. 1 Mines and pH distribution of mining drainage in the Xiaofu River basin, Zibo

(3) 硬度和TDS高,氯离子浓度低。硬度范围为731~2700 mg/L,平均值为1610.0 mg/L;TDS范围为1298.1~4331.1 mg/L,平均值为2458.5 mg/L;Cl⁻范围为21.62~53.6 mg/L,平均值为38.5 mg/L。

上述说明,研究区内矿坑水可分为酸性高铁高硬高硫酸根水和弱碱性无铁(或低铁)高硬高硫酸根水两大类型。从上述引出了下列问题:① 同一个地区的煤矿排水,为什么有些呈强酸性,有些呈弱碱性?这与煤系地层中含硫状况的局部变化有无关系?② 哪些水-岩相互作用的反应使水中达到如此高硬度高硫酸根高铁的水平?

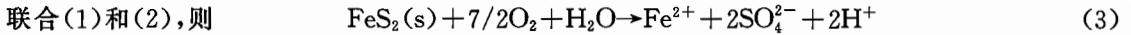
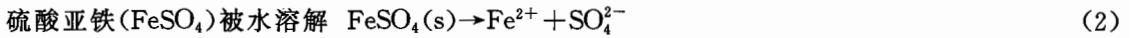
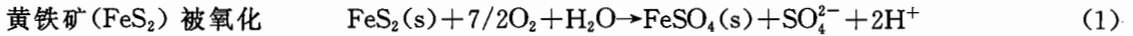
2 矿坑水水化学成分形成机理初步研究

关于煤矿矿坑水水化学成分的形成过程,Colmer等(1947)、Singer等(1970)、Powell(1988)、Evangelou等(1995)、武强等(1997)及华凤林(1993)等进行了专门研究。他们一致认为:煤矿开采活动使原来的还原环境改变为氧化环境,促使黄铁矿发生氧化。矿坑排水化学成分的形成,就是从FeS₂被氧化开始以及后续一系列反应过程的结果。下面分析其反应过程。

2.1 酸性矿坑排水形成的基本反应

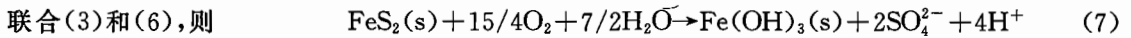
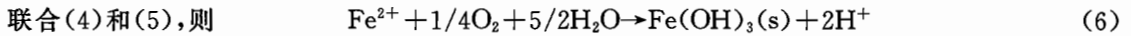
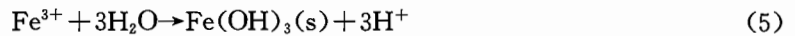
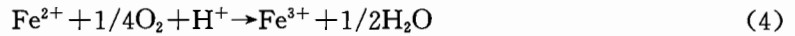
(1) 第一阶段:黄铁矿氧化的产酸过程 矿坑开始排水,煤层及其顶板以上地层的地下水被疏干后,地层中的FeS₂从处于饱水带的还原条件变为非饱水带的氧

化条件,FeS₂被氧化为易溶的FeSO₄(s),随降雨入渗及季节性水位变化,非饱和带中的FeSO₄(s)溶于水产生如下反应:



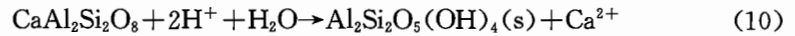
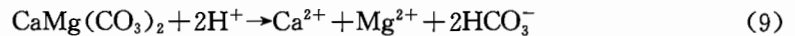
这一阶段反应最终结果如(3)所示,即氧化1 mol FeS₂,分别产生1 mol Fe²⁺、2 mol SO₄²⁻和2 mol H⁺,水中pH降低,Fe²⁺和SO₄²⁻升高。

(2)第二阶段:铁被氧化和产生沉淀过程 当水中有氧气进入时,Fe²⁺氧化为Fe³⁺,使水中Fe(OH)₃处于过饱和状态,结果产生Fe(OH)₃沉淀,其反应如下:



如果第一和第二阶段反应均完成,则其结果如(7)所示,即氧化1 mol FeS₂,且Fe²⁺全部氧化为Fe³⁺,Fe³⁺全部形成Fe(OH)₃沉淀,则水中分别产生2 mol SO₄²⁻和4 mol H⁺,使水变为高SO₄²⁻的酸性水。

(3)第三阶段:酸性水的中和过程 当酸性矿坑水遇到含钙镁碳酸盐矿物和铝硅酸盐矿物时,会产生中和反应。反应方程式如下:



这一阶段反应结果是消耗H⁺,pH升高,水中Ca²⁺和Mg²⁺增加,硬度和TDS随之升高。

2.2 淄博煤矿矿坑排水化学成分形成机理的初步探讨

据资料显示,淄博煤矿地层中有大量的黄铁矿存在,同时煤中也富含硫(总S>2%),硫形式中以黄铁矿硫最高,尤其是位于南部的夏庄和西河煤矿,黄铁矿硫含量最高达到5.85%(表2),矿坑水的SO₄²⁻大部分来源于地层中黄铁矿的氧化。

表2 煤层中总S(S_t)与黄铁矿S(S_p)含量(%)

Table 2 Total sulfur (S_t) and sulfur content (%) in pyrite (S_p) for mines layers

煤矿	夏庄煤矿				西河矿					龙泉矿			南定矿			
	1号立井		2号斜井		奎山斜井					立井			立井			
开采煤层	7	10-1	7	10-1	4	7	9	10-1	10-2,3	7	9	10-1	5	6	9	10-2,3
S _t	4.15	5.26	4.78	4.55	1.89	2.62	2.69	3.74	6.99	2.44	2.08	1.47	2.37	1.55	3.24	4.89
S _p	3.35	4.61	4.08	3.65	1.50	2.09	1.93	2.89	5.85				2.09	0.99	2.36	3.75
煤层厚度(m)	1.0	1.5	1.0	1.5	0.7	1.0	0.9	1.2	1.2	0.9	0.8	0.85	0.62	0.53	0.76	0.90

注:据淄博矿务局1991~1995年煤质资料。开采煤层厚度资料据“淄博岩溶水盆地排供结合及其经济效益综合评价”,1990。

为了进行产酸、Fe氧化沉淀和中和反应的计算,必须知道背景水——即地层中未产生黄铁矿氧化等一系列反应以前的地下水状况。为此,选取西河郭家庄供水井和南定矿12号供水井两个井点地下水(二叠系上统砂岩裂隙水)的平均值作为背景水的水化学成分(表1)。

与背景水数据相比,矿坑排水中的 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe 是显著增加组分,使得 TDS 和硬度也显著升高。其中, SO_4^{2-} 增加 393.4~3280.0 mg/L,为背景水的 3.0~25.2 倍; Ca^{2+} 增加 46.1~687.4 mg/L,为背景水的 0.5~7.3 倍, Mg^{2+} 增加 61.0~243.3 mg/L,为背景水的 2.1~8.8 倍。pH 最低下降了 4.8 个单位。下面分别进行 3 个阶段的水岩作用的反应计算。

2.2.1 3 个阶段反应的讨论

(1) 第一阶段:产酸过程 既然黄铁矿是 SO_4^{2-} 的主要来源,据(3)式可知,水中通过产酸过程增加 1 mol SO_4^{2-} 时, H^+ 也增加 1 mol。因此,据矿坑水与背景水化学成分数据比较,所算出 SO_4^{2-} 增值的摩尔数就是 H^+ 产生量的摩尔数 ΔH_1 。将背景水的 H^+ 浓度加上产酸过程 H^+ 产生量,即可算出产酸过程后水中的 pH 值,记为 pH_1 (表 3)。可以看出,南部西河、夏庄、双山 3 个煤矿产酸反应产生的酸大于北部煤矿产酸反应产生的酸。产酸反应完成后的 pH_1 比较低。从煤层中含硫量的情况(表 2)可以看出,南部的夏庄、西河矿煤层中的总硫和黄铁矿硫大于北部的洪山、龙泉矿;从扫描电镜下也可以观察到,夏庄煤

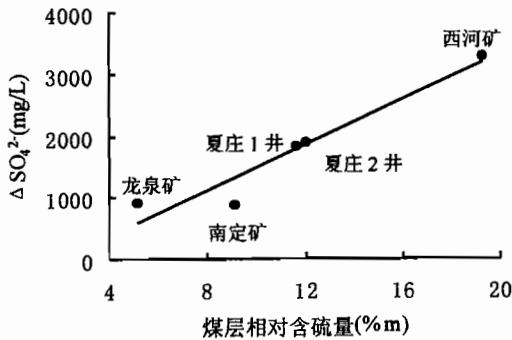


图 2 产酸作用(ΔSO_4^{2-})与煤层相对含硫量的相关关系

Fig. 2 Correlation of ΔSO_4^{2-} and sulfur content in coal mines

矿煤中的黄铁矿明显多于南定煤矿,这说明,南部煤矿比北部煤矿为产酸作用提供了更充足的物质来源。图 2 是产酸作用与煤层相对含硫量的相关关系图。纵坐标用 ΔSO_4^{2-} 表示,横坐标用相对含硫量,即煤层总硫与开采厚度的乘积和表示,相关系数为 0.957,说明产酸作用与煤层相对含硫量有一定正相关性。

表 3 3 个阶段反应地下水化学成分计算

Table 3 Calculation of composition during the formation of mining drainage

样号	各阶段反应生成或消耗的 H^+			各阶段反应后理论 pH 值			pH (实测)	中和指数 $E^{\text{②}}$	$\frac{\Delta\text{Ca}^{2+}}{\Delta\text{Mg}^{2+}}$
	ΔH_1 (mol/L)	ΔH_2 (mol/L)	ΔH_3 (mol/L)	pH_1	pH_2	$\text{pH}_3^{\text{①}}$			
夏庄 5 立井(1-1)	$10^{-1.7234}$	$10^{-1.8409}$	$10^{-1.8454}$	1.7234	1.4771	1.7200	5.20	204.17	0.8941
夏庄 2 立井(3-1)	$10^{-2.0268}$	$10^{-2.0277}$	$10^{-2.3151}$	2.0268	1.7262	1.8556	6.25	18.200	1.0290
双山矿(夏庄 4-1)	$10^{-1.7043}$	$10^{-1.8565}$	$10^{-1.8986}$	1.7043	1.4727	1.6769	3.00	32359	2.2716
西河 2 号井	$10^{-1.4664}$	$10^{-1.7671}$	$10^{-1.6281}$	1.4664	1.2902	1.5573	2.71	63095	2.7012
西河疏干井	$10^{-1.6010}$	$10^{-1.6105}$	$10^{-1.7065}$	1.6010	1.3047	1.5240	3.17	21877	0.9633
龙泉矿西凤井	$10^{-1.6771}$	$10^{-1.6795}$	$10^{-1.7476}$	1.6771	1.3773	1.6186	7.34	1.4791	1.4883
龙泉矿主井	$10^{-2.0273}$	$10^{-2.0281}$	$10^{-1.9127}$	2.0273	1.7266	2.1845	7.06	2.8184	1.5150
洪山 2 井(2-1)	$10^{-1.9645}$	$10^{-1.9645}$	$10^{-1.9697}$	1.9645	1.6635	1.9593	7.70	0.6457	1.1185
洪山 1 井(1-1)	$10^{-1.9355}$	$10^{-1.9355}$	$10^{-1.9385}$	1.9355	1.6344	1.9324	7.53	0.9550	0.6549
洪山 3-1	$10^{-2.0043}$	$10^{-2.0043}$	$10^{-2.0374}$	2.0043	1.7033	1.9735	7.89	0.4169	2.6539
洪山 2 立井	$10^{-1.8768}$	$10^{-1.8787}$	$10^{-1.9520}$	1.8768	1.5768	1.8144	7.82	0.4898	0.6400
双沟矿-110 水仓	$10^{-2.3875}$	$10^{-2.3875}$	$10^{-2.4176}$	2.3875	2.0864	2.3593	7.76	0.5623	0.4314

注:①中和反应后 pH 值是假设中和矿物只有方解石、白云石参加反应时计算的。②计算 E 时, pH (背景)为 7.51(见表 1)。

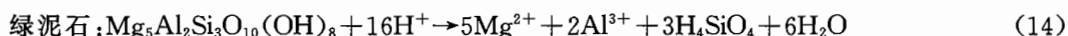
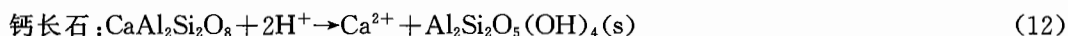
(2) 第二阶段: Fe^{2+} 被氧化和产生沉淀 Fe^{2+} 氧化沉淀的同时,也产生一部分 H^+ (反应式(4)、(5)、(6)、(7))。从产酸反应式(3)所算出的增加的 Fe^{2+} 摩尔数减去实测 Fe 摩尔数,即可算出沉淀的 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 摩尔数,据 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 摩尔数即可算得产生 H^+ 的摩尔数,记为 ΔH_2 ,

结果见表3。可以看出,北部双沟、洪山、龙泉矿生成的 Fe^{2+} 已全部转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 沉淀,即第二阶段的反应已全部或接近全部完成。而对于南部的西河、夏庄、双山矿,有相当一部分 Fe^{2+} 仍存在于矿坑水中,这种水排到地表后,在适宜地段,将会继续产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 沉淀。据野外现场观察,在夏庄1号井排水流动过程中,在水流向改变的拐弯地段,仍有明显的红色 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 沉淀物。在矿井下,这种反应现象也比较明显,如在夏庄和南定矿区矿坑水流经的沟槽中,尤其在水流缓慢地方,积聚着褐红色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀物。考虑 Fe^{2+} 氧化沉淀将产生 H^+ ,将第二阶段结束后的pH值记为 pH_2 ,结果见表3。

(3)第三阶段:中和反应 前述说明,经第一和第二阶段反应后,水中 H^+ 明显增加,水变为强酸性水。这种水与围岩反应产生中和作用。为了说明中和作用的程度,我们用中和指数 $E = 10^{-\text{pH}(\text{实测})} / 10^{-\text{pH}(\text{背景})}$ 来表征地层中矿物的中和能力,如果 $E \leq 1$,表明产酸作用小于或等于中和作用,中和过程进行得比较完全,pH将保持背景值不变或稍有升高;如果 $E > 1$,表明产酸作用大于中和作用,中和作用不能完全中和产生的酸,pH实测值将低于pH背景值。用 E 把表1中矿坑水分为两类。①高硬度高硫酸根高铁酸性水:夏庄4-1、夏庄3-1、夏庄1-1、西河、龙泉均属此类水。从表3中的数据可以看出,它们共同的特点是,产酸过程中 H^+ 的产生量大于中和过程中 H^+ 的消耗量, $E > 1$,也就是说产酸反应的强度大于中和反应的强度,这是此类水化学成分形成的主控机理。在这种机理的控制下,水中pH实测值远低于pH背景值,呈酸性至强酸性,它不仅具有高硬高硫酸根性质,而且是高铁水。它排入地表环境后,中和反应过程仍然继续进行,水的硬度及TDS仍继续升高。②高硬度高硫酸根低铁弱碱性水:表1中标有洪山、双沟的水点均属于此类。从表3可以看出,这些水点的产酸过程中 H^+ 的产生量约等于中和过程中 H^+ 的消耗量, $E \approx 1$, $\text{pH}(\text{实测}) \approx \text{pH}(\text{背景})$,水为弱碱性;由于pH值升高,以及有 O_2 进入, Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,并产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,所以水中铁浓度很低或不能检出。

2.2.2 中和反应矿物

如果围岩中的中和矿物只有方解石和白云石,据反应式(8)和(9)可知,产生1 mol的 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} ,要消耗1 mol的 H^+ 。则据矿坑水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的增量可以算出中和反应消耗的 H^+ 量,记为 ΔH_3 。中和反应后的pH值记为 pH_3 ,列于表3。从该表可以看出, pH_3 远低于pH实测值。这就说明,酸性矿坑水不仅与方解石和白云石反应,而且还可能与其他矿物产生反应。据勘探资料和实地采样,淄博煤矿地层中存在灰岩、白云岩、页岩、砂质页岩、铝土质粘土岩等围岩(如扫描电镜下观察到的煤表面分布的高岭石)。可以认为,碳酸盐是重要的中和物质之一。但地层中其他矿物也参与中和反应,如与铝硅酸盐等矿物的反应为:



其中的一些反应也消耗水中的 H^+ ,而且消耗的 H^+ 更多,如(11)和(12),产生1 mol Na^+ 和 Ca^{2+} ,分别要消耗9和2 mol H^+ 。此外,与背景水相比,有的矿坑水 $\Delta\text{Mg}^{2+} / \Delta\text{Ca}^{2+}$ 小于1(表3),只有反应(8)和(9)是不可能产生这种现象的,这也说明有其他富含钙镁的矿物参与中和作用的影响。表4是假设参与中和反应的有方解石、白云石、钙长石、绿泥石,方解石与白云石的比值为1、10、100时反应消耗矿物的量,反应结果为实际排出的矿坑水。总之,中和反应是复杂的,参加中和反应的矿物是多种的。由于缺乏地层中参与中和反应各种矿物的含量及反应速率

的资料,目前尚难作出精确计算。

表 4 参与中和作用的矿物反应量计算(mmol)

Table 4 Mineral reaction quantity (mmol) of neutralization

样号	方解石:白云石=1				方解石:白云石=10				方解石:白云石=100			
	方解石	白云石	钙长石	绿泥石	方解石	白云石	钙长石	绿泥石	方解石	白云石	钙长石	绿泥石
夏庄2立井	1.008	1.008	4.709	1.306	3.207	0.321	3.197	1.443	4.101	0.041	2.582	1.499
西河疏干井	0.565	0.565	8.496	1.889	1.797	0.180	7.649	1.966	2.298	0.023	7.304	1.997
龙泉矿主井	2.733	2.733	1.885	0.425	8.695	0.870	-2.215	0.798	11.122	0.111	-3.883	0.949
洪山2立井	0.949	0.949	2.452	1.172	3.018	0.302	1.029	1.301	3.860	0.039	0.450	1.354
双沟矿水仓	0.630	0.630	-0.110	0.408	2.005	0.201	-1.055	0.494	2.565	0.026	-1.440	0.529

3 结论

(1) 淄博煤矿矿坑水具有下列特征:① pH 和 Fe 含量变化范围大;强酸性水为高铁水、弱碱性水为无铁水或低铁水。南部煤矿矿坑水 pH 值低,北部煤矿矿坑水 pH 较高。② 均为高硫酸盐、高硬、高 TDS 和低氯水。

(2) 引起矿坑水化学成分差异的主控机理是:南部矿坑水的产酸作用大于中和作用,而北部矿坑水的产酸作用与中和作用相当;产酸作用的差异与煤层含硫量的高低密切相关。

(3) 北部煤矿第二阶段的反应——铁氧化沉淀已进行完全或接近完全,而南部煤矿矿坑水还富铁。

(4) 参与中和作用的矿物有方解石、白云石及高岭石、绿泥石等铝硅酸盐矿物。

当然,有关酸性或碱性矿坑水形成的问题本身就比较复杂,影响因素较多,如地层中黄铁矿形态和含量、围岩性质、疏干水位(与排水量有关)、埋深、开采及运作方式、各种水的混合等。本文对淄博煤矿矿坑水的形成特征及差异作了初步探讨,为对酸性矿坑水的防治提供依据。

参 考 文 献

- 华风林. 1993. 矿山酸性废水的形成机理及防治途径初探. 河海大学学报, 21(5): 55~61.
 武强, 罗元华, 孙卫东等. 1997. 矿井水的资源化与环境保护. 地质论评, 43(2): 217~224.
 Colmer A R, Hinkle M E. 1947. The role of microorganisms in acid mine drainage. Science, 106: 253~256.
 Evangelou V P, Zhang Y L. 1995. A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. Environmental Science and Technology, 25(2): 141~199.
 Powell J D. 1988. Origin and influence of coal mine drainage on streams of the united states. Environ. Geol. Water Sci., 11(2): 141~152.
 Singer P C, Stumm W. 1970. Acidic mine drainage: the rate-determining step. Science, 167: 1121~1123.

Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Drainage Water in Coal Mines of Zibo

Zhang Jianli Shen Zhaoli Li Dongyan

China University of Geosciences, Beijing, 100083

Abstract

This paper discusses the characteristics of drainage water in coal mines of Zibo, Shandong. It points out the differences between drainage water from mines of the southern and northern parts. According to calculation of hydrochemical compositions during three stages of reaction, it indicates that the differences in acid-producing and neutralization abilities are the main mechanism

of the two kinds of water. Acid producing is closely related to the content of sulphur in the rocks. The reaction during the second stages—oxidation and precipitation of iron has been completed in the northern mines, but the drainage water in the southern mines is still rich in ferrous ions. The minerals participating in the neutralization include calcite, dolomite, kaolinite, chlorite etc. This study provides a scientific basis for prevention and treatment of acid water in the mines.

Key words: drainage water; acid-producing; neutralization; coal mines of Zibo in Shandong

作者简介

张建立,男,1974年生。1995年毕业于华东地质学院,1995年在中国地质大学(北京)攻读硕士学位,1997年攻读博士学位。目前主要进行地下水无机与有机污染的研究。通讯地址:100083,北京市海淀区学院路29号,中国地质大学水资源与环境工程系。
