

石维芝, 赵春红, 梁永平, 等. 煤矿酸性“老窑水”低 Ca/Mg 成因机制[J]. 中国岩溶, 2022, 41(4): 511-521.

DOI: 10.11932/karst2022y10

## 煤矿酸性“老窑水”低 Ca/Mg 成因机制

石维芝<sup>1,2</sup>, 赵春红<sup>1</sup>, 梁永平<sup>1</sup>, 韩占涛<sup>3</sup>, 谢浩<sup>1</sup>, 唐春雷<sup>1</sup>

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004; 2. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 3. 生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心, 北京 100012)

**摘要:** 山西省阳泉市山底河煤矿“老窑水”循环系统多年水质监测数据计算结果显示, 煤矿酸性“老窑水”的 Ca/Mg 值普遍偏低, 且存在 Ca/Mg 值随酸化程度的增强( $\text{SO}_4^{2-}$ 含量增加或 pH 减小)而减小的规律。针对这一问题, 结合研究区的地球化学物源条件, 通过室内试验以及野外监测水样的石膏、方解石、白云石矿物饱和指数与 pH 变化关系, 分析煤矿酸性“老窑水”低 Ca/Mg 值的成因机制。研究表明: 区内石炭系—二叠系的煤系地层中碳酸盐岩夹层、分散状态分布的菱镁矿、黄铁矿是“老窑水”中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的物质来源; 在黄铁矿氧化水解形成的以硫酸根为主导的酸性溶液中 (pH 为 2.0~4.5), 代表硫酸对石膏、方解石、白云石可溶解性的饱和指数排序为石膏>方解石>白云石, 受石膏在高浓度硫酸活性降低并发生沉淀、方解石溶解受  $\text{Ca}^{2+}$  同离子效应抑制和饱和状态的平衡调节的综合影响, 使  $\text{Ca}^{2+}$  相对含量减少, 由于  $\text{MgSO}_4$  溶度积大于  $\text{CaSO}_4$ , 故  $\text{Mg}^{2+}$  含量未受上述约束(或较低), 脱白云岩化反应可因  $\text{Ca}^{2+}$  含量随石膏沉淀而继续进行, 加之区内有菱镁矿的溶解, 使得  $\text{Mg}^{2+}$  相对含量增加, 最终出现了镁矿酸性“老窑水” Ca/Mg 值低的结果。Ca/Mg 值可作为煤矿酸性“老窑水”的污染特征指标, 应用于环境影响评价。

**关键词:** 山底河; 煤矿酸性“老窑水”; 低钙镁比值特征指标; 成因机制

**中图分类号:** P641.1; X752 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-4810 (2022) 04-0511-11 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



### 0 引言

我国是煤炭生产、消费大国, 2020 年煤炭产量达 38.4 亿 t。多年的煤矿开采累积形成的采空区体积超过 300 亿  $\text{m}^3$ , 而且以每年近 20 亿  $\text{m}^3$  的速率递增。目前, 部分地区矿山已进入中老年期及衰退期<sup>[1]</sup>, 很多闭坑煤矿出现了煤矿“老窑水”污水溢出地表, 从而造成沿线地表水、浅层地下水以及深层岩溶地下水的严重污染。随着大批煤矿闭坑停采, 未来将面临着“后采煤时代”的潜在且严峻的水环境形势<sup>[2-6]</sup>, 为此, 2014 年在山西省阳泉市娘子关泉域内,

选择山底河流域煤矿“老窑水”循环系统建立了监测研究站, 并开展了质、量监测, 其中水质监测点共 8 处, 包括山底河煤系地层区的总出口排水(以“老窑水”主排泄点柳沟泉为主)、上层滞水泉庙沟泉、小沟村南露天矿积水、榆林恼闭坑矿积水和跃进煤矿(现采煤矿)排水 5 处; 主要污染受体娘子关泉域深层岩溶水地下水水质样点 3 处, 取样监测密度设置为逐月(由于疫情有缺测), 至今已获得 7 年多的第一手监测数据<sup>[7]</sup>。研究发现, 不同类型样点的 Ca/Mg 值分时段相差较大, 其中, 257 组“老窑水”样品的平均值为 1.14, 同期研究区内的现采煤矿排水

资助项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20190334, DD20221758); 国家自然科学基金项目 (41902256)

第一作者简介: 石维芝(1996—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 水文地质学。E-mail: 1786908274@qq.com。

通信作者: 梁永平(1962—), 男, 研究员, 从事北方岩溶水调查研究。E-mail: lyp0261@karst.ac.cn。

收稿日期: 2022-01-10

表1 研究区煤矿“老窑水”及岩溶水相关水化学特征组分含量绘制表

Table 1 Relevant hydrochemical characteristic components of goaf water in acid mine drainage and karst water in the study area

样品类型	样品数/组	特征项	pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	/mg·L <sup>-1</sup>		Ca/Mg
						SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
煤矿“老窑水”	257	平均	3.64	394.51	592.28	7 707.64	86.29	1.14
		最大	8.02	1 817.00	2 340.00	33 248.00	1 283.00	4.12
		最小	2.03	20.50	24.10	59.90	0.00	0.14
现采煤矿排水	69	平均	7.43	326.89	89.85	1 549.09	222.75	3.73
		最大	8.73	545.00	187.00	2 476.00	388.00	5.31
		最小	3.38	163.00	48.10	717.00	0.00	2.14
岩溶水	206	平均	7.44	290.92	59.56	729.26	269.95	5.30
		最大	8.29	517.00	115.00	1 248.00	316.00	19.19
		最小	6.51	79.10	18.50	140.00	172.00	2.14

点69组样品的平均值为3.73,而206组岩溶地下水样的平均值为5.30(表1),且各点的Ca/Mg值与其SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量呈显著负相关性(图1、图2)。由此认为

Ca/Mg值可以作为煤矿酸性“老窑水”及其酸化程度的一项特征性指标,可有效地应用于诸如矿坑突水水源判别、污染溯源等环境评价中。

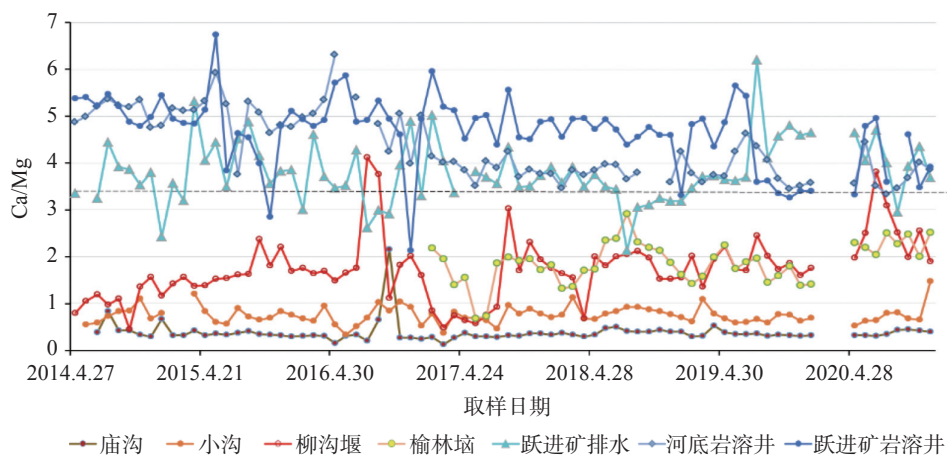


图1 各监测点Ca/Mg值动态

Fig. 1 Dynamic state of Ca/Mg value at each monitoring point

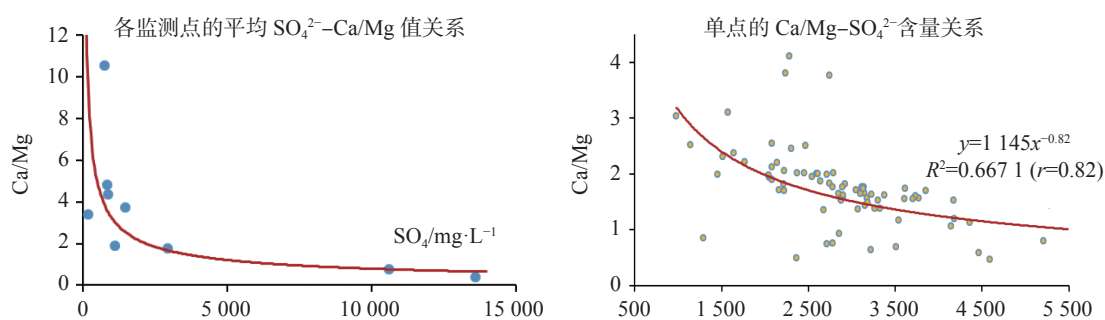


图2 各监测点Ca/Mg值与酸化程度关系

Fig. 2 Relationship between Ca/Mg value and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> at each monitoring point

国内外有关煤矿酸性“老窑水”水化学特征组分的研究成果很多,但着眼于单项组分研究的较少,如水的pH、硫酸根、铁、锰等含量<sup>[8-30]</sup>、一些特定的有机组分<sup>[31]</sup>以及组分间的关系等指标研究极少。在我

国北方,煤系地层下伏下古生界碳酸盐岩中的岩溶水是其主要的污染受体。由于多数地区中奥陶统碳酸盐岩中含石膏,在判别SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的污染是否源于煤矿酸性水时,多借助于δ<sup>34</sup>S同位素方法<sup>[32-37]</sup>,但该方法

存在分析成本高和时间周期长的不足。Ca/Mg 值对煤矿酸性水的指标性意义可为研究酸化成因、组分迁移、污染及矿坑突水溯源等工作提供新的观察角度和思路。为揭示煤矿酸性“老窑水”低 Ca/Mg 成因机制, 本文根据研究区地球化学背景条件, 采用不同 pH(固定单值点)硫酸溶液对碳酸盐岩矿物的室内溶蚀试验和具有连续描述所有监测样品 pH 值与之相关的石膏、方解石、白云石饱和指数变化关系, 来分析揭示煤矿酸性“老窑水”低 Ca/Mg 值的成因机制, 为该认识提供理论依据。

## 1 研究区水文地质概况

山底河流域位于山西省阳泉市郊区, 是娘子关泉域内温河的一级支流, 流域面积 58 km<sup>2</sup>, 其中主要出露的地层有奥陶系碳酸盐岩, 石炭系、二叠系煤系含煤碎屑岩以及第四系松散层(图 3)。流域内主要分布 2 套含水岩组, 分别是上部石炭—二叠煤系地层(含闭坑煤矿积水)和下部属于娘子关泉域的奥陶系碳酸盐岩含水岩组, 受含水岩组间石炭系底部本溪组铝土质泥岩区域隔水层的控制, 2 层地下水的流向、水位均存在着很大差异。向下游约 700 m 进入碳酸盐岩河段发生大量渗漏, 经实测计算, 在到达娘子关泉水的 37.69 km 渗漏段内, 平均渗漏率达到 73.65%, 成为娘子关泉岩溶水的主要污染源<sup>[4-5,34-37]</sup>。山底河流域地下水主要接收大气降水及露天矿坑积水补给, 通过石炭系—二叠系的煤系地层中, 砂岩、灰岩夹层、构造和开采裂隙以及煤矿采空区通道进行渗流, 最终在下伏本溪组隔水底板出露位置最低的山底河村一带以泉水形式排泄, 构成了一个由闭坑煤矿采空区蓄积的“老窑水”为主体, 具有独立补给、蓄、排完整过程的水循环系统。

山底河煤矿“老窑水”循环系统内主采煤层主要为上石炭统太原组的 15#、12#、9#和 8#煤层, 含硫量较高, 同时调查中发现, 在 15#煤之上部稳定分布有一层厚度 5~10 cm 的黄铁矿层, 而且在一些砂岩裂隙中存在有大量黄铁矿结晶体。本区石炭系太原组中含有 3 层稳定的碳酸盐岩夹层, 俗称四节石、钱石和猴石, 总厚度超过 20 m, 其岩性主要为灰岩和含白云质灰岩, 同时, 在流域南部荫营地质剖面的本溪组中上部夹有扁豆状菱镁矿结核<sup>[38]</sup>, 煤系地层中菱镁矿与黄铁矿均为低氧(还原环境)并在微生物催化作

用下生成, 因此认为煤系地层中还分布有发散状菱镁矿。在系统地下水循环过程中, 黄铁矿氧化水解形成的以硫酸为主的酸性溶液对碳酸盐岩地层的溶蚀和物质迁移过程中的环境条件控制了地下水中 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的含量与变化。

## 2 研究方法与分析结果

### 2.1 单点固定 pH 室内溶蚀试验

#### 2.1.1 试验方法

试验矿物样品分别取菱镁矿(MgCO<sub>3</sub>)、方解石(CaCO<sub>3</sub>)和白云石(CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 每种矿样都进行粉碎处理, 筛选成 20~40 目粒级, 并经蒸馏水清洗后烘干, 配合成白云石、白云石+菱镁矿(等比例)、白云石+方解石+菱镁矿(等比例)均含有 Mg 的 3 种试样用以实验。取容积为 5 L 的聚乙烯桶做实验容器, 用硫酸和蒸馏水配制成 pH 分别为 2、4、6 的 3 种溶液, 分别加入 3 种总量 60 g 的矿物试样, 形成 9 种组合样品进行试验。钙、镁离子浓度使用 EDTA 滴定法进行现场测定, pH 用 pH 计测定。

#### 2.1.2 试验结果

取样分析时间间隔设定开始较小, 第一天分别于试验开始后第 3 h、6 h、12 h、24 h 各取样一次, 之后 5 天每 12 h 取样一次, 7 天后维持每日取样一次。每次取样后对各溶液 pH 用硫酸调至固定的值。试验截止时间以 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>含量连续 3 次变化较为稳定的时间。实验共进行了 17 d, 对 9 种组合进行了 25 次取样, 获得 225 组样品。分析测试结果(图 4, 表 2)。

#### 2.1.3 结果讨论

(1)在三种 pH 的试验条件下, 随时间增加, Mg<sup>2+</sup>含量均呈现持续增加, 但增速则以菱镁矿最小, 表明菱镁矿的溶解速度小于白云石<sup>[39]</sup>。当 pH=2 时, 属于反应早期, 由于原始 Mg<sup>2+</sup>含量较低, 故增长速度较快, 大约在试验 12 d 之后, 增速趋于平缓, 末期 3 种试样的 Mg<sup>2+</sup>含量均高于 Ca<sup>2+</sup>(如表 2)。pH=2 和 pH=4 时, 试验结束后的 Mg<sup>2+</sup>含量, 由显著大于 Ca<sup>2+</sup>含量转为略低于 Ca<sup>2+</sup>含量, 表明该 pH 区段 MgSO<sub>4</sub> 的容积度整体高于 CaSO<sub>4</sub>, 绝大多数区段石膏的沉淀反

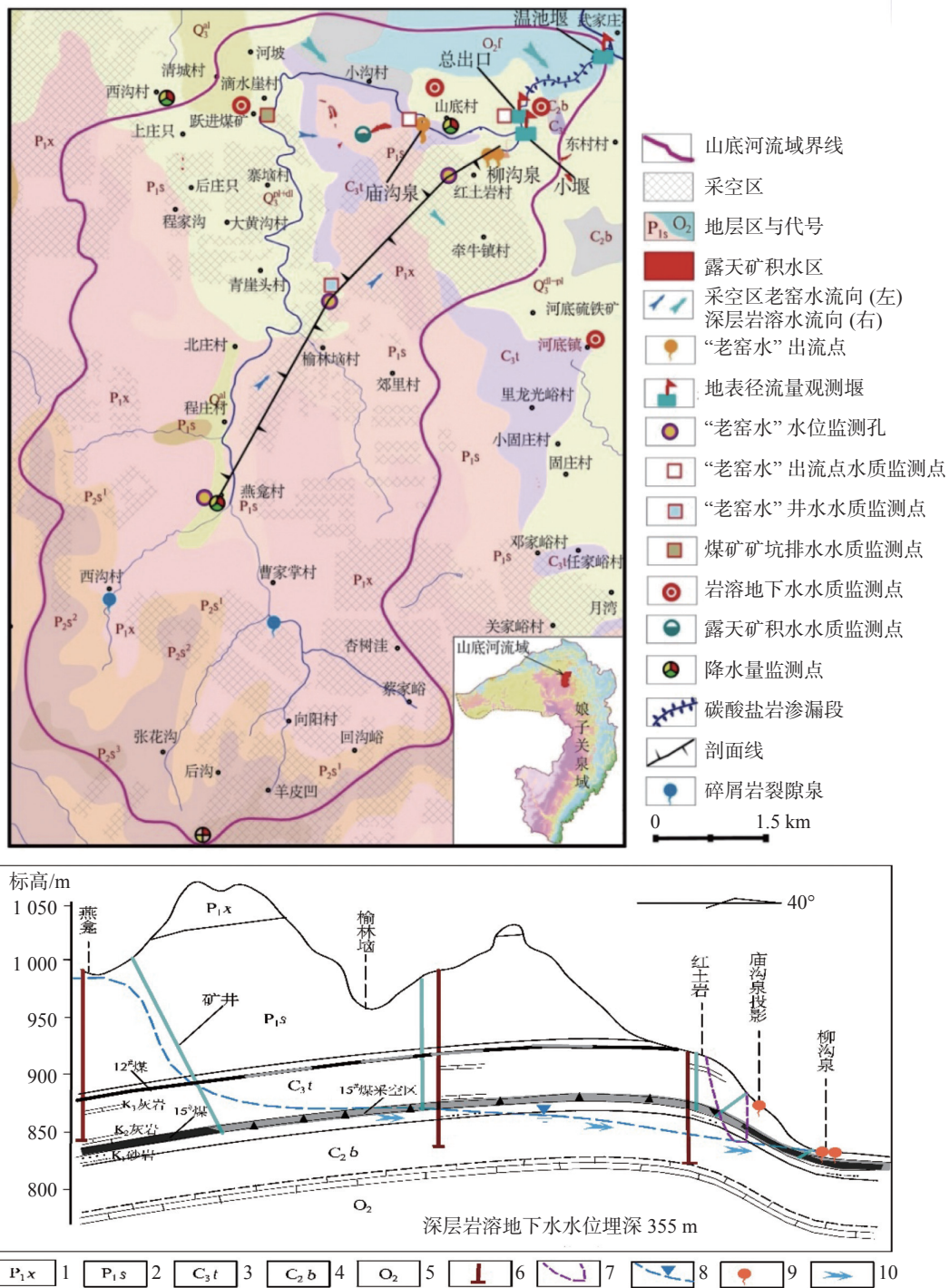


图3 山底河流域地质略图与监测点分布图

1.二叠系下石合子组砂页岩, 2.二叠系山西组砂页岩及煤层, 3.石炭系上统太原组砂页岩夹灰岩及煤层, 4.石炭系中统本溪组铝土质泥岩、砂岩及铁矿; 5.中奥陶统碳酸盐岩, 6.钻孔, 7.小沟露天矿投影线, 8.地下水水位线, 9.老窑水出流点, 10.地下水流向

Fig. 3 Geological sketch map and distribution map of monitoring points in Shandi river basin

应强于泻利岩。

(2)在 pH=4 和 pH=6 的溶液中, Ca<sup>2+</sup>含量均呈现增加趋势(由于菱镁矿样是市场购置,可能含有方解石、白云石杂质,因此有 Ca<sup>2+</sup>出现),且又以含方解石矿物的试验样品速率增加最大。在 pH=2 时,样品

中 Ca<sup>2+</sup>均表现为早期快速增加末期快速减少的现象,增长期速率以含方解石的试样最大; Ca<sup>2+</sup>含量降低出现最晚的同样是含有方解石的矿物配置试样,这可能是方解石晶格能低决定的溶解反应速度快所致<sup>[40]</sup>。Ca<sup>2+</sup>含量降低原因认为是溶液中 Mg<sup>2+</sup>在硫酸钙结晶

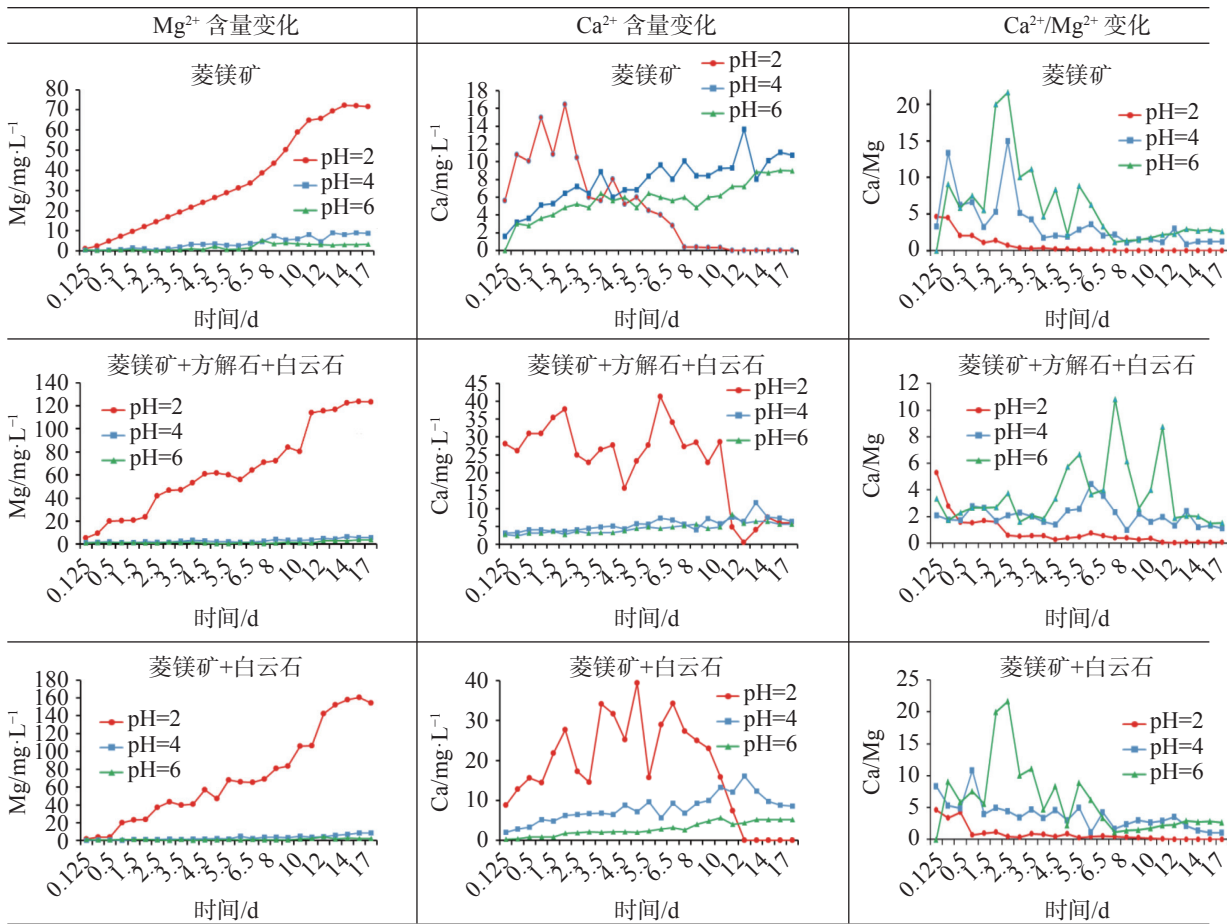


图 4 碳酸盐矿物在不同 pH 硫酸溶液中 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>含量变化曲线

Fig. 4 Variation curves of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> content of carbonate minerals in sulfuric acid solutions with different pH values

表 2 试验结束时各组合的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>含量 (单位: mg · L<sup>-1</sup>) 及 Ca/Mg 值

Table 2 Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> content (unit: mg · L<sup>-1</sup>) and Ca/Mg value in each group at the end of the test

项目	菱镁矿			菱镁矿+方解石+白云石			菱镁矿+白云石		
	pH=2	pH=4	pH=6	pH=2	pH=4	pH=6	pH=2	pH=4	pH=6
Mg	71.66	8.75	3.35	123.25	5.84	3.67	154.52	8.37	2.17
Ca	0.00	10.75	8.95	6.03	6.43	5.63	0.00	8.64	5.23
Ca-Mg	71.66	-2.00	-5.60	117.22	-0.59	-1.96	154.52	-0.27	-3.06
Ca/Mg	0.00	1.23	2.67	0.05	1.10	1.54	0.00	1.03	2.41

过程中起了重要作用<sup>[41]</sup>。从微观层面分析,溶解中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与 Ca<sup>2+</sup>会首先在岩石表面生成石膏晶体,硫酸钙晶体会将岩石包裹住,从而减少岩石与酸性水的接触面积,而溶液中 Mg<sup>2+</sup>将使石膏的成核速率降低,且随着 Mg<sup>2+</sup>浓度增大,抑制作用增强,较多的 Mg<sup>2+</sup>会使硫酸钙在白云石表面的结晶受到抑制<sup>[42-43]</sup>,从而使得白云石的溶解增强。

(3)试验结果出现 Ca<sup>2+</sup>含量的减少甚至为零的情况,显然是因为在“高”SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度的溶液中出现石膏沉淀。前人研究认为,从地表的常温常压到 75 °C、15 MPa 的温压区间,溶液中溶解 CaSO<sub>4</sub>可加速 Mg<sup>2+</sup>

的释放,含石膏白云岩中的白云石的离子释放速率均大于相同条件下的不含石膏白云岩的<sup>[44-45]</sup>。此外,硫酸溶液对方解石的溶蚀作用强于白云石,溶液中首先产生的 Ca<sup>2+</sup>浓度大于 Mg<sup>2+</sup>,随着水岩作用时间加长,当水中含有较高浓度 Ca<sup>2+</sup>时,会在产生白云石溶解的同时出现方解石沉淀,导致溶液的钙镁摩尔比降低。

(4)Ca/Mg 值在一些矿物组合试样中存在波动,但总体上表现为衰减的态势(均为酸性或弱酸性溶液),试验末期的 Ca/Mg 值随 pH 增加而增加(表 2)。该结果进一步证明以硫酸根为主的煤矿酸

性水中低 Ca/Mg 值的原因。

## 2.2 pH 连续变化的野外样品 Ca、Mg 相关矿物饱和指数计算与分析

### 2.2.1 关系建立

上述室内试验所能表达的是特征 pH 值对应的试验结果, 区间变化无法刻画。为进一步揭示碳酸盐岩矿物在硫酸溶液中的反应以及  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的相互作用过程, 对山底河系统水质监测获取的 532 组水化学样品(其中煤矿酸性“老窑水”样 257 组、岩溶地下水样 206 组, 现采煤矿排水样 69 组)计算了石膏、方解石、白云石饱和指数。由于这些样品在其循环过程中有一定的反应时间, 虽然在酸性区间均达到饱和(饱和指数均 $<0$ ), 但可以认为基本处于相对稳定的状态。同时每一样点均是在 7 年内逐月采集, 从统计意义的分析中没有考虑温度等因素对反应平衡的影响。建立的石膏(SIG)、方解石(SIC)以及白云石(SID)饱和指数与 pH 关系如图 5。

### 2.2.2 成因分析

(1) pH 在 2.0~4.5 区段, 代表酸性溶液对石膏、方解石、白云石各自可溶解性的饱和指数以石膏最大(-1.4~0.0+)、其次是方解石(-4.4+)、最小是白云石(-9.0~-8.2+), pH 与  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量间呈显著负相关关系(图 6①)。

(2) 石膏的饱和指数与 pH 间变化关系如图 5①、图 5②。pH 在 2.0~3.0 区间, 石膏的饱和指数随 pH 增大而增加, 室内试验证实与存在石膏沉淀有关, 其原因是可能与石膏可溶性的“快速”降低和较高硫酸浓度时其“活性”较低强烈作用有关。pH 在 3.0~4.5 区间, 石膏同时受到硫酸的活度减低对石膏溶解的抑制和平衡时离子对石膏溶解性增强的共同作用, 石膏饱和指数维持在 0.0 附近小幅变动的动平衡状态。在 pH 4.5~6.5 区间, 石膏的饱和指数有随 pH 增加而减小的趋势, 可能存在 2 种理论解释: 其一是根据碳酸平衡原理, 溶液中  $\text{HCO}_3^-$  的出现增强了对石膏的溶解, 但从水质分析结果, 研究区内水

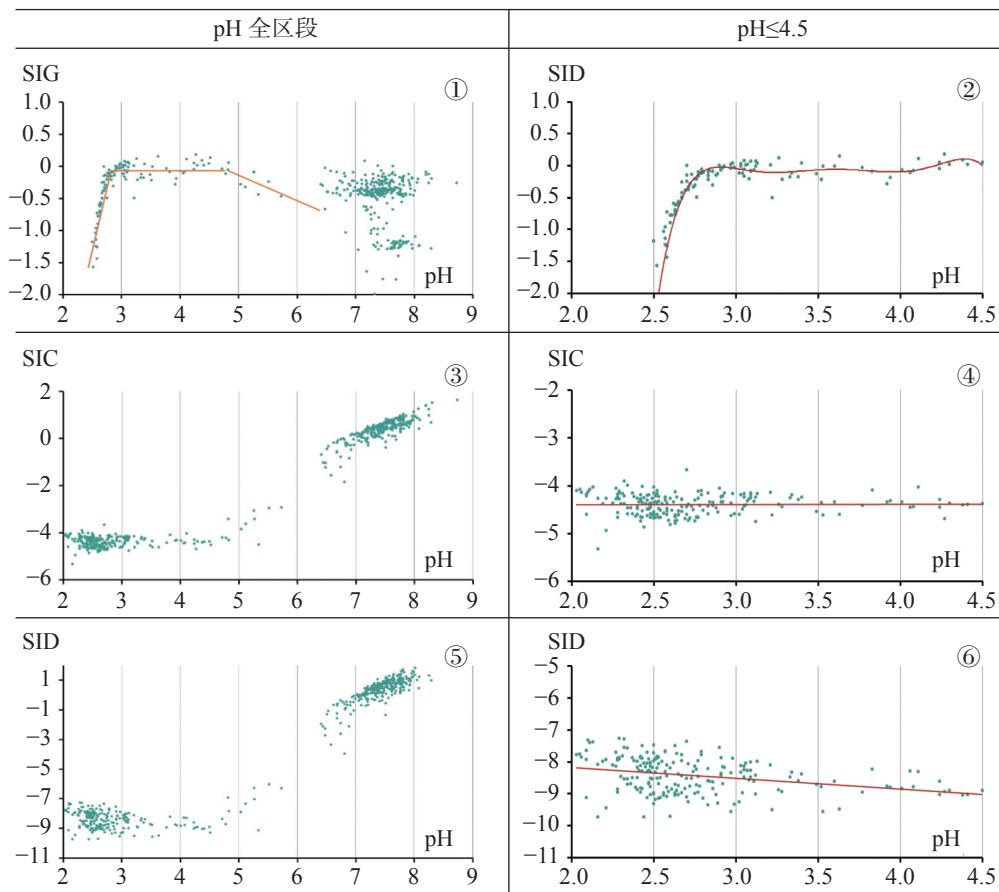
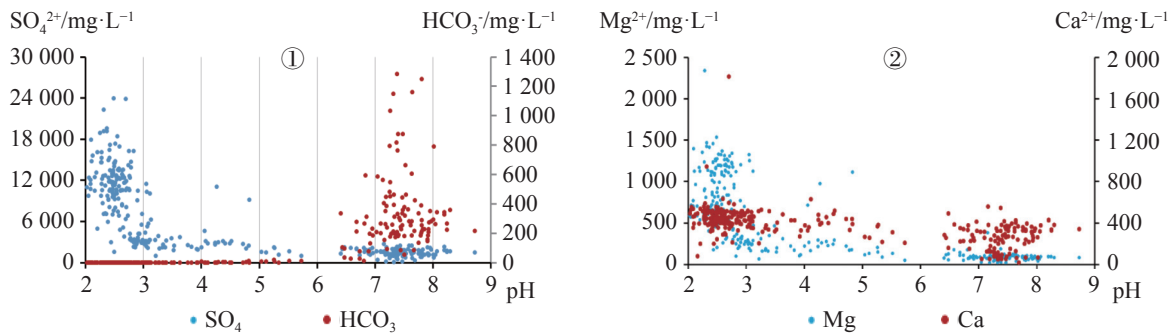


图 5 水质监测样品的石膏、方解石、白云石饱和指数与 pH 关系图

Fig. 5 Relationship between gypsum, calcite, dolomite saturation index and pH value in monitoring water samples

图6 野外样品的pH与 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的含量关系图Fig. 6 Relationship between pH value and  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  content of field water samples

样 $\text{HCO}_3^-$ 的大幅增加主要出现在 $\text{pH}>6.5$ 的样品中(图6①),因而这种作用不会构成主因;另一种情况是根据前人研究<sup>[46-48]</sup>,黄铁矿氧化水解过程中,在 $\text{pH}<4$ 时非稳态的斯沃特曼矿( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.5}(\text{SO}_4)_{1.25}$ )转变为针铁矿( $\text{FeO}(\text{OH})$ ),将释放硫酸根和氢根,从而使石膏溶解度增大(此时由于 $\text{SO}_4^{2-}$ 的浓度低,活度减低作用趋弱)。当 $\text{pH}>6.5$ 时,大量的 $\text{HCO}_3^-$ 参与进溶液的反应(图6①),使得石膏饱和指数变得较为凌乱。

(3)方解石的饱和指数与pH间变化关系如图5③、图5④。 $\text{pH}$ 在2.0~4.5区间,在基本没有 $\text{HCO}_3^-$ 的参与下,方解石的溶解受高浓度硫酸活性降低和方解石、白云石溶出的钙离子的同离子效应所抑制,一方面表现出溶解度总体偏低,同时受 $\text{pH}<3.0$ 时石膏沉淀和 $\text{pH}$ 在3.0~4.5区间石膏的平衡调节,其饱和指数变化相对平稳, $\text{Ca}^{2+}$ 含量无法持续增加(图6②); $\text{pH}>4.5$ 时,随 $\text{pH}$ 增大,其饱和指数逐渐增大,且呈现出显著的正相关关系。

(4)白云石的饱和指数与pH间变化关系如图5⑤、图5⑥。 $\text{pH}$ 在2.0~4.5时,白云石的饱和指数表现出随 $\text{pH}$ 增加而减小的变化趋势,主要原因是 $\text{Mg}^{2+}$ 含量受方解石、白云石溶出的镁离子的同离子效应所抑制,且泻利岩溶解度大于石膏,不易形成 $\text{MgSO}_4$ 沉淀,因此,样品中 $\text{Mg}^{2+}$ 含量随 $\text{pH}$ 减小表现出几乎不受约束的指数级增长状态, $\text{pH}<4.5$ 的样品计算表明, $\text{Mg}^{2+}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量的线性相关系数达到0.83,室内试验也表现为 $\text{Mg}^{2+}$ 含量持续增加的趋势(图4); $\text{pH}>4.5$ 时,随 $\text{pH}$ 增大白云石的饱和指数增大,和方解石饱和指数一样,呈现出显著的正相关关系(图6②)。

由上述可知,在黄铁矿氧化水解形成的硫酸溶液中, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 含量受到方解石、白云石、石膏、菱

镁矿的酸化过程及Fe的溶解平衡、碳酸平衡、离子活度、同离子效应、离子对等共同作用影响,会随液体 $\text{pH}$ 变化而变化。低 $\text{pH}$ 区间,受石膏在高浓度硫酸活性降低而发生沉淀,和饱和状态的平衡调节以及方解石溶解受 $\text{Ca}^{2+}$ 同离子效应抑制,是 $\text{Ca}^{2+}$ 相对含量减少的原因,而 $\text{Mg}^{2+}$ 含量则未受上述环境条件约束(或较低),加之区内有菱镁矿的溶解,使得 $\text{Mg}^{2+}$ 相对含量增加,最终出现了镁矿酸性“老窑水”,导致 $\text{Ca}/\text{Mg}$ 值低的结果。

### 3 煤矿“老窑水”的Ca/Mg值在环境评价中的应用

通常煤矿酸性“老窑水”特征污染因子有: $\text{pH}$ 、矿化度、悬浮物、硫酸盐、氟化物、铁、锰、微量有机物(包括多环芳烃、石油类等)、重金属(主要包含汞、铬、镉、铅、锌、砷等)、放射性物质(主要有 $\alpha$ 、 $\beta$ 放射性物质)等。但进入污染受体后,由于一系列物化反应,对已有特征的污染因子判别带来困难。如娘子关泉域岩溶水 $\text{SO}_4^{2-}$ 的污染问题,是由于深层岩溶含水层中存在有大量石膏的溶解。目前,采煤对岩溶水的污染判别主要是借助于 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素方法,但 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素方法存在分析时间较长,成本高的缺点,因此, $\text{Ca}/\text{Mg}$ 值可作为开展煤矿酸性“老窑水”环境影响评价的一种即经济又简易的方法。

图7是2个处于山底河煤矿“老窑水”在娘子关泉域岩溶水渗漏段(图1)上游的跃进煤矿岩溶井(受污染程度轻)和下游河底镇岩溶井(受老窑水污染程度重)水样品的 $\text{Ca}/\text{Mg}$ 值动态曲线。从图7可看出,监测期内跃进煤矿岩溶井水的 $\text{Ca}/\text{Mg}$ 值下降趋势明

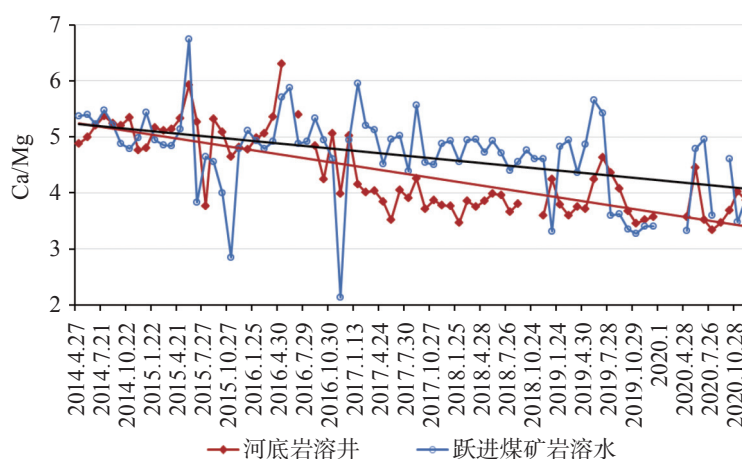


图7 河底镇、跃进煤矿岩溶井 Ca/Mg 动态曲线

Fig. 7 Dynamic curves of Ca/Mg of karst wells in Hedi town and Yuejin coal mine

显小于河底镇岩溶井(该井1992年成井时的 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量为 $492 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,近7年的平均含量为 $882.58 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,最大值为 $1190 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),表明河底镇岩溶水受山底河煤矿“老窑水”的渗漏污染程度大于跃进煤矿岩溶水。这一结果进一步表明Ca/Mg值可应用于煤矿酸性“老窑水”环境影响评价中。

#### 4 结论

(1)娘子关泉域内山底河流域是一个独立且具有完整的补、径、蓄、排全过程的典型煤矿“老窑水”循环系统;

(2)在黄铁矿氧化水解形成硫酸溶液中,方解石、白云石、石膏的可溶解性为白云石>方解石>石膏,同时受黄铁矿复杂的酸化过程影响,不同的pH区段,它们表现出各不相同的强、弱变化和趋向响应。

(3)在以硫酸为主导的煤矿酸性“老窑水”中,石膏受高浓度硫酸活性减低以及由方解石和白云石溶出 $\text{Ca}^{2+}$ 的同离子效应作用影响,方解石的溶解受到抑制并伴随石膏沉淀,而白云石在酸性状态下,泻利岩溶解度大于石膏的溶解度,并不受此抑制影响,可随溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 含量减少而持续性地发生脱白云岩化反应,加之存在菱镁矿的溶解,最终使得酸性水中 $\text{Mg}^{2+}$ 的含量相对于 $\text{Ca}^{2+}$ 含量增多、Ca/Mg值减小。

(4)Ca/Mg值可做煤矿酸性“老窑水”的特征指标,应用于环境影响评价。

**致谢:**感谢河北省/中国地质调查局地下水污染机理与修复重点实验室为开展实验提供的便利,感谢中

国地质科学院岩溶地质研究所北方岩溶项目组提供的相关资料!

#### 参考文献

- [1] 李凤明,王儒军,王存煜.资源枯竭型矿区综合治理与可持续发展[J].*煤矿开采*,2004,9(3):7-10.  
LI Fengming, WANG Rujun, WANG Cunyu. Synthetically control and continuable development of resource exhausted mine area[J]. *Coal Mining Technology*, 2004, 9(3): 7-10.
- [2] 武强,董东林,傅耀军,白喜庆,孙占起.煤矿开采诱发的水环境问题研究[J].*中国矿业大学学报*,2002,31(1):22-25.  
WU Qiang, DONG Donglin, FU Yaojun, BAI Xiqing, SUN Zhanqi. Research on water pollution induced by coal mining[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2002, 31(1): 22-25.
- [3] 梁永平,韩行瑞,等.中国北方岩溶地下水环境问题与保护[M].北京:地质出版社,2013:166-68.  
LIANG Yongping, HAN Xingrui, et al. The karst groundwater environmental and protection of Northern China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2013: 166-168.
- [4] 梁永平,赵春红,唐春雷,申豪勇,王志恒,郭芳芳.山西娘子关泉水及污染成因再分析[J].*中国岩溶*,2017,36(5):633-640.  
LIANG Yongping, ZHAO Chunhong, TANG Chunlei, SHEN Haoyong, WANG Zhiheng, GUO Fangfang. Reanalysis of spring water and its pollution causes of the Niangziguan spring in Shanxi[J]. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(5): 633-640.
- [5] 赵春红,梁永平,卢海平,唐春雷,申豪勇,王志恒.娘子关泉域岩溶水 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 特征及其环境意义[J].*中国岩溶*,2019,38(6):867-875.  
ZHAO Chunhong, LIANG Yongping, LU Haiping, TANG Chunlei, SHEN Haoyong, WANG Zhiheng. Chemical characteristics and environmental significance of  $\text{SO}_4^{2-}$  and sulfur isotope in the karst watershed of the Niangziguan spring, Shanxi Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(6): 867-875.
- [6] 高旭波,王万洲,侯保俊,高列波,张建友,张松涛,李成城,姜



- 春芳. 中国北方岩溶地下水污染分析[J]. 中国岩溶, 2020, 39(3): 287-298.
- GAO Xubo, WANG Wanzhou, HOU Baojun, GAO Liebo, ZHANG Jianyou, ZHANG Songtao, LI Chengcheng, JIANG Chunfang. Analysis of karst groundwater pollution in northern China[J]. *Carsologica Sinica*, 2020, 39(3): 287-298.
- [7] 梁永平, 赵春红, 申豪勇, 等. 废弃煤矿区典型地下水系统硫产出机制与岩溶水环境效应[R]. 桂林: 中国地质科学院岩溶地质研究所, 2021.
- LIANG Yongping, ZHAO Chunhong, SHEN Haoyong, et al. Sulfur-output mechanism and effect of karst water environment in a typical groundwater system situated on abandoned coal mining area[R]. Guilin: Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, 2021.
- [8] 肖有权. 试谈酸性矿坑水的污染与防治[J]. 水文地质工程地质, 1982(3): 7-9.
- XIAO Youquan. Pollution and prevention of acid mine water[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 1982(3): 7-9.
- [9] Lines G C. The ground-water system and possible effects of underground coal mining in the Trail Mountain area, central Utah[J]. Geological Survey water-supply paper (USA), 1985, 22(59): 5-30.
- [10] Booth C J. Strata-Movement Concepts and the Hydrogeological Impact of Underground Coal Mining[J]. *Ground Water*, 1986, 24(4): 507-515.
- [11] Britton L J, Anderson C L, Goolsby D A, et al. Summary of the U. S. Geological Survey and U. S. Bureau of Land Management national coal-hydrology program, 1974-84[J]. Professional Paper, 1989, 1464.
- [12] Powell J D. Origin and influence of coal mine drainage on streams of the United States[J]. *Environmental Geology*, 1988, 11(2): 141-152.
- [13] 谭鹤翔. 煤矿矿坑水的水质特征[J]. 煤矿环境保护, 1990(04): 75-81.
- TAN Hexiang. Water quality characteristics of coal mine pit water[J]. *Coal Mine Environmental Protection*, 1990(04): 75-81.
- [14] Evangelou V. Pyrite Oxidation and Its Control[M]. Florida: Crc Press, 1995.
- [15] 钟佐燊, 汤鸣皋, 张建立. 淄博煤矿矿坑排水对地表水体的污染及对地下水水质影响的研究[J]. 地学前缘, 1999, 6(S1): 238-244.
- ZHONG Zuoshen, TANG Minggao, ZHANG Jianli. Influence of mining drainage of Zibo coal mines on quality of surface water and groundwater[J]. *Earth Science Frontiers*, 1999, 6(S1): 238-244.
- [16] 吴耀国, 沈照理, 钟佐燊, 李广贺. 淄博煤矿区矿井水的化学形成及其模拟[J]. 环境科学学报, 2000, 20(4): 401-405.
- WU Yaoguo, SHEN Zhaoli, ZHONG Zuoshen, LI Guanghe. Chemical origin of mine drainage and its simulation for Zibo coal mining district[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(4): 401-405.
- [17] Hollings P, Hendry M J, Nicholson R V, et al. Quantification of oxygen consumption and sulphate release rates for waste rock piles using kinetic cells: Cluff lake uranium mine, northern Saskatchewan, Canada[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(9): 1215-1230.
- [18] 赵峰华. 煤矿酸性水地球化学[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2005.
- ZHAO Fenghua. *Geochemistry of acid water in coal mine*[M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2005.
- [19] 岳梅, 赵峰华, 孙红福, 任德贻. 煤系黄铁矿氧化溶解地球化学动力学研究[J]. 煤炭学报, 2005(1): 75-79.
- YUE Mei, ZHAO Fenghua, SUN Hongfu, REN Deyi. The kinetics of oxidation reaction of pyrites from coal-bearing measure[J]. *Journal of China Coal Society*, 2005(1): 75-79.
- [20] Watten B J, P L Sibrell, M F Schwartz. Acid neutralization within limestone sand reactors receiving coal mine drainage[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 137(2): 295-304.
- [21] Mohan D, S Chander. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite: A low cost sorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(3): 1545-1553.
- [22] 孙红福, 赵峰华, 李文生, 李荣杰, 葛祥坤. 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.
- SUN Hongfu, ZHAO Fenghua, LI wensheng, LI Rongjie, GE Xiangkun. Geochemical characteristics of acid mine drainage and sediments from coal mines[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2007, 36(2): 221-226.
- [23] 郑仲, 蔡昌凤. 煤矿酸性矿井水形成机理的研究进展[J]. 资源环境与工程, 2007, 21(3): 323-327.
- ZHENG Zhong, CAI Changfeng. A discussion on the formation mechanism of acid mine drainage[J]. *Resources Environment & Engineering*, 2007, 21(3): 323-327.
- [24] Mapanda F, Nyamadzawo G, Nyamangara J, et al. Effects of discharging acid-mine drainage into evaporation ponds lined with clay on chemical quality of the surrounding soil and water[J]. *Physics & Chemistry of the Earth Parts A/b/c*, 2007, 32(15-18): 1366-1375.
- [25] C. A. Ríos a b, B C D W, B C L R. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156(1-3): 23-35.
- [26] Stoner J D. Probable hydrologic effects of subsurface mining[J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2010, 3(1): 128-137.
- [27] BIAN Zhengfu, INYANG Hilary I, DANIELS John L, OTTO Frank, STRUTHERS Sue. Environmental issues from coal mining and their solutions[J]. *Mining Science & Technology*, 2010, 20(2): 215-223.
- [28] 孙红福, 赵峰华, 李静琴, 张梦, 石磊. 混合煤矿酸性水中金属元素的迁移行为[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(S2): 111-114, 152.

- SUN Hongfu, ZHAO Fenghua, LI Jingqin, ZHANG Meng, SHI Lei. Migration of metal elements in mixed acid mine drainage[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(S2): 111-114, 152.
- [29] 赵峰华, 孙红福, 李文生. 煤矿酸性水中有害元素的迁移特性[J]. *煤炭学报*, 2007, 32(3): 261-266.  
ZHAO Fenghua, SUN Hongfu, LI Wensheng. Migration of hazardous elements in acid coal mine drainage[J]. *Journal of China Coal Society*, 2007, 32(3): 261-266.
- [30] 王瑞, 李潇瀚. 百泉泉域岩溶地下水水化学演化特征及成因[J]. *中国岩溶*, 2021, 40(3): 398-408.  
WANG Rui, LI Xiaohan. Hydrochemical characteristics and genesis of karst groundwater in the Baiquan spring catchment[J]. *Carsologica Sinica*, 2021, 40(3): 398-408.
- [31] 李庭, 冯启言, 周来, 朱雪强. 废弃矿井地下水污染风险评估系统开发[J]. *能源环境保护*, 2014, 28(2): 13-16, 8.  
LI Ting, FENG Qiyang, ZHOU Lai, ZHU Xueqiang. Design and development of groundwater contamination risk assessment system for abandoned coal mines[J]. *Energy Environmental Protection*, 2014, 28(2): 13-16, 8.
- [32] 刘再华. 娘子关泉群水的来源再研究[J]. *中国岩溶*, 1989, 8(3): 200-207.  
Liu Zaihua. Restudy on the sources of Niangziguan spring[J]. *Carsologica Sinica*, 1989, 8(3): 200-207.
- [33] 顾慰祖, 林曾平, 费光灿, 郑平生. 环境同位素硫在大同南寒武奥陶系地下水资源研究中的应用[J]. *水科学进展*, 2000, 11(1): 11-14.  
GU Weizu, LIN Zengping, FEI Guangchan, ZHENG Pingsheng[J]. *Advances in Water Science*, 2000, 11(1): 11-14.
- [34] 段光武, 梁永平. 应用<sup>34</sup>S同位素分析阳泉市岩溶地下水硫酸盐污染[J]. *西部探矿工程*, 2006, 117(1): 100-103.  
DUAN Guangwu, LIANG Yongping. Analysis of sulfate pollution of karst groundwater in Yangquan City by <sup>34</sup>S isotope[J]. *West-China Exploration Engineering*, 2006, 117(1): 100-103.
- [35] 张江华, 梁永平, 王维泰, 韩行瑞, 侯光才. 硫同位素技术在北方岩溶水资源调查中的应用实例[J]. *中国岩溶*, 2009, 28(13): 235-241.  
ZHANG Jianghua, LIANG Yongping, WANG Weitai, HAN Xingrui, HOU Guangcai. A practical use of  $\delta^{34}\text{S}$  in the investigation of karst groundwater resource in North China[J]. *Carsologica Sinica*, 2009, 28(13): 235-241.
- [36] 唐春雷, 郑秀清, 梁永平. 龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因[J]. *环境科学*, 2020, 41(5): 2087-2095.  
TANG Chunlei, ZHENG Xiuqing, LIANG Yongping. Hydrochemical characteristics and formation causes of ground karst water systems in the Longzici spring catchment[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(5): 2087-2095.
- [37] TANG Chunlei, HUA Jin, LIANG Yongping. Using isotopic and hydrochemical indicators to identify sources of sulfate in karst groundwater of the Niangziguan spring field, China[J]. *Water*, 2021, 13(3): 390.
- [38] 王柏林, 张志村. 1/20万阳泉幅地质图说明书[R]. 太原: 山西省地质局, 1965.  
WANG Bailin, ZHANG Zhicun. Description of 1 / 200,000 Yangquan geological map[R], Taiyuan: Shanxi Geological Bureau, 1965.
- [39] 孙文瀚, 代淑娟, 罗娜, 于连涛. 基于矿石溶解性差异的菱镁矿酸浸脱钙[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(8): 1733-1739.  
SUN Wenhan, DAI Shujuan, LUO Na, YU Liantao. Decalcification leaching test of magnesite based on solubleness difference of minerals[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(8): 1733-1739.
- [40] 胡宽溶, 曹玉清. 碳酸盐岩地区水质和化学动力学模型研究[J]. *水文地质工程地质*, 1993, 3: 8-14.  
HU Kuanrong, CAO Yuqing. Study on water quality and chemical kinetics model in carbonate area[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 1993, 3: 8-14.
- [41] 夏雨, 吴攀, 张瑞雪, 朱健, 王悦竹, 宋传孝, 李玲. 酸性矿山废水对碳酸盐岩侵蚀的影响[J]. *生态学杂志*, 2018, 37(6): 1702-1707.  
XIA Yu, WU Pan, ZHANG Ruixue, ZHU Jian, WANG Yuezhu, SONG Chuanxiao, LI Ling. The effects of acid mine drainage on the erosion of carbonatite in carbonate rocks[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, 37(6): 1702-1707.
- [42] DENG Licong, ZHANG Yifei, CHEN Fangfang, CAO Shaotao, YOU Shaowei, LIU Yan, ZHANG Yi. Reactive crystallization of calcium sulfate dihydrate from acidic wastewater and lime[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2013, 21: 1303-1312.
- [43] 黄思静, 杨俊杰, 张文正, 黄月明, 刘桂霞, 肖林萍. 石膏对白云岩溶解影响的实验模拟研究[J]. *沉积学报*, 1996, 14(1): 103-109.  
HUANG Sijing, YANG Junjie, ZHANG Wenzheng, HUANG Yueming, LIU Guixia, XIAO Linping. Effects of gypsum on dissolution of dolomite under different temperatures and pressures of epigenesis and burial diagenesis[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1996, 14(1): 103-109.
- [44] 闫志为, 张志卫, 王佳佳. 硫酸水对方解石和白云石矿物的溶蚀作用[J]. *水资源保护*, 2009, 25(2): 79-81.  
YAN Zhiwei, ZHANG Zhiwei, WANG Jiajia. Corrosion of calcite and dolomite in sulfuric acid water[J]. *Water Resources Protection*, 2009, 25(2): 79-81.
- [45] 闫志为. 硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[J]. *中国岩溶*, 2008, 27(1): 24-31.  
YAN Zhiwei. Influences of  $\text{SO}_4^{2-}$  on the solubility of calcite and dolomite[J]. *Carsologica Sinica*, 2008, 27(1): 24-31.
- [46] Schwertmann U, Bigham J M, Murad E. The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment[J]. *Eur J Miner*, 1995, 7: 547-552.
- [47] Bigham J M, Schwertmann U, Traina S J, et al. S schwertmannite and the chemical modelin of iron in acid sulfate waters[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 2111-2121.
- [48] 岳梅, 赵峰华, 孙红福, 任德贻. 煤矿酸性水中亚稳态矿物

Schwertmannite 的形成与转变 [J]. *矿物学报*, 2006, 26(1): 43-46.  
YUE Mei, ZHAO Fenghua, SUN Hongfu, REN Deyi. THE for-

mation and transition of The metastable mineral schwertmannite in acid drainage from caol mine[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2006, 26(1): 43-46.

## Genetic mechanism analysis of low Ca/Mg value of acid goaf water in coal mine drainage

SHI Weizhi<sup>1,2</sup>, ZHAO Chunhong<sup>1</sup>, LIANG Yongping<sup>1</sup>, HAN Zhantao<sup>3</sup>, XIE Hao<sup>1</sup>, TANG Chunlei<sup>1</sup>

(1. *Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR&GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China*; 2. *China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China*; 3. *Technical Centre for Soil, Agriculture and Rural Ecology and Environment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China*)

**Abstract** The calculation results of water quality monitoring of the acid mine drainage circulation system of Shandi river in Yangquan City, Shanxi Province for many years show that the Ca/Mg value of the acid goaf water in coal mine drainage is generally low. The average value of 257 groups of acid mine drainage samples was 1.14, the average value of 69 samples of mine drainage in the study area during the same period was 3.73, and the average value of 206 samples of karst groundwater was 5.30, and there is a law that the Ca/Mg value decreased with the increase of acidification degree (increases of  $\text{SO}_4^{2-}$  content or decreases of pH value). In response to this problem, combined with the geochemical source conditions of the study area, this paper analyzes the relationship between the saturation index of gypsum, calcite and dolomite minerals and pH value changes in laboratory tests and field monitoring water samples, so as to reveal the genetic mechanism of low Ca/Mg values of acid goaf water in coal mine drainage. The research results show that the scattered magnesite and pyrite in the carbonate interlayers in the Carboniferous-Permian coal measure strata in the study area are the material sources of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in the goaf water; In the sulfate-dominated acidic solution formed by the oxidative hydrolysis of pyrite (pH value is in the range of 2.0 to 4.5), the saturation index representing the solubility of sulfuric acid to gypsum, calcite and dolomite is in the order of gypsum>calcite>dolomite, at the same time, with the increase of pH value, gypsum will occur in the precipitation reaction, the relative content of  $\text{Ca}^{2+}$  would decrease, and the relative content of  $\text{Mg}^{2+}$  would increase, which will eventually lead to the decrease of Ca/Mg value in the solution. Its chemical mechanism is, (1) When the pH value is in the range of 2 to 3, the dissolution of gypsum is inhibited by high concentration sulfuric acid, the solubility decreased rapidly with the increase of pH value, gypsum precipitation may occur, which have been confirmed in laboratory tests, and the content of  $\text{Ca}^{2+}$  decreased; When the pH value is in the range of 3 to 4.5, the gypsum in the samples is in a reaction equilibrium state with a slight change in the saturation index near zero. A slight increase in pH value will lead to the formation of gypsum precipitation from  $\text{Ca}^{2+}$  dissolved from calcite and dolomite. The content of  $\text{Ca}^{2+}$  cannot continue to increase, and the relative content of  $\text{Mg}^{2+}$  increases. (2) In the pH range of 2 to 4.5, the calcite is affected by the co-ion effect of  $\text{Ca}^{2+}$  and the ion-pair balance when the gypsum is saturated, the saturation index of all samples was maintained at about -4.4, irrespective of pH decrease. (3) However, the dissolution of dolomite was not affected by the above inhibition (the solubility of  $\text{MgSO}_4$  in sulfuric acid solution is greater than that of  $\text{CaSO}_4$ ), the  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  content of the monitored samples have a significant positive correlation (the linear correlation coefficient reached 0.83). While dolomite forms gypsum precipitation with  $\text{Ca}^{2+}$  in the solution, de-dolomitization reaction occurred sustainably, and there is dissolution of magnesite, which eventually increased the content of  $\text{Mg}^{2+}$  in acid water relative to the content of  $\text{Ca}^{2+}$ , and the Ca/Mg value decreased. The Ca/Mg value can be used as an indicator of pollution characteristics of acid goaf water in coal mine drainage and applied to environmental impact assessment.

**Key words** Shandi river basin, acid goaf water in coal mine drainage, characteristic index of low Ca/Mg ratio, genetic mechanism.

(编辑 张玲)