



移动阅读

张凯,高举,蒋斌斌,等. 煤矿地下水库水-岩相互作用机理实验研究[J]. 煤炭学报,2019,44(12):3760-3772. doi:10.13225/j.cnki.jccs.SH19.0977

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. doi:10.13225/j.cnki.jccs.SH19.0977

煤矿地下水库水-岩相互作用机理实验研究

张 凯¹,高 举¹,蒋斌斌^{1,2},韩佳明¹,陈梦圆¹

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083; 2. 煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室,北京 100083)

摘 要:为了揭示煤矿地下水库水体中离子的变化规律,阐明其自净化机理,并为其建设与发展提供理论依据。通过对神东大柳塔煤矿地下水库原位进出水水样水质分析、水化学类型分析和其中主要离子来源解析,设计4组煤矿地下水库泥岩和细砂岩分别与去离子水和矿井水的水-岩相互作用模拟实验,采用图示法、离子比值法等手段揭示煤矿地下水库水体中主要离子的变化规律及其来源。结果表明:大柳塔煤矿地下水库发生的主要水-岩相互作用为阳离子交换反应,黄铁矿氧化,方解石、白云石以及硅酸盐矿物的溶解。阳离子交换反应使得 Na^+ 浓度增大而 Ca^{2+} 浓度减少、水化学类型由进水的 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}-\text{Ca}$ 型向出水的 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}-\text{Na}$ 型转变以及造成 Na^+ 浓度相对 Cl^- 浓度过量而 $r(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 浓度相对于 $r(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 浓度亏缺的主要原因;且随着水-岩相互作用的进行,泥岩和细砂岩的钠吸附比均逐渐增大,阳离子交换反应逐渐减弱。煤矿地下水库水体中 SO_4^{2-} 部分来源于黄铁矿氧化,其中泥岩的方解石含量相对于白云石含量较多,主要是黄铁矿氧化与方解石发生中和反应;而细砂岩中白云石含量较多,主要是黄铁矿氧化与白云石发生中和反应。矿井水中 Na^+ 主要来自钠长石和正长石等硅酸盐矿物的溶解,泥岩组和细砂岩组 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的主要来源分别是方解石和白云石的溶解。

关键词:煤矿地下水库;水-岩相互作用;离子来源;离子变化规律;矿井水

中图分类号:TD74;P64

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2019)12-3760-13

Experimental study on the mechanism of water-rock interaction in the coal mine underground reservoir

ZHANG Kai¹,GAO Ju¹,JIANG Binbin^{1,2},HAN Jiaming¹,CHEN Mengyuan¹

(1. School of Resource and Safety Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Water Resources Protection and Utilization in Coal Mining, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to explain the variation law of ions in the water body of underground reservoir of coal mine, clarify its self-purification mechanism, and provide a theoretical basis for its construction and development, based on the analysis of water quality, hydrochemical types and ion sources of in-situ water samples from Daliuta coal mine underground reservoir in Shendong, four groups of simulation experiments of water-rock interaction of mudstone and fine sandstone with deionized water and mine water was designed, and the variation law and source of main ions in the water body of underground reservoir were revealed by graphic method and ion ratio method. The results showed that the main water-rock interactions in the underground reservoir of Daliuta coal mine were cation exchange reaction, pyrite oxidation, dis-

收稿日期:2019-07-19 修回日期:2019-11-07 责任编辑:常明然

基金项目:国家重点实验室开放基金资助项目(SHJT-16-30.8/SHJT-17-42.2);中国矿业大学(北京)越崎青年学者资助项目(2019QN08);
国家重点研发计划基金资助项目(2018YFC0406404)

作者简介:张 凯(1984—),男,辽宁朝阳人,副教授,博士。Tel:010-62339810, E-mail:zhangkai@cumt.edu.cn

solution of calcite, dolomite and silicate minerals. Cation exchange reaction increased Na^+ concentration while decreased Ca^{2+} concentration, and the hydrochemical type changed from $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}^- \text{Ca}$ type of influent to $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}^- \text{Na}$ type of effluent which caused the concentration of Na^+ higher than that of Cl^- and the concentration of $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ lower than that of $r(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$. With the water-rock interaction proceeding, the sodium adsorption ratio of mudstone and fine sandstone increased and the cation exchange reaction was weakened gradually. Part of SO_4^{2-} in the water body of underground reservoir of coal mine was from pyrite oxidation, in which the calcite content of mudstone was more than dolomite content, mainly pyrite oxidation and neutralization reaction with calcite, while fine sandstone had more dolomite, mainly pyrite oxidation and neutralization reaction with dolomite. Na^+ mainly came from the dissolution of silicate minerals such as albite and orthoclase, and the main sources of Ca^{2+} and Mg^{2+} in mudstone and fine sandstone formations were the dissolution of calcite and dolomite, respectively.

Key words: coal mine underground reservoir; water-rock interaction; ion sources; ion variation law; mine water

我国煤炭资源集中分布在水资源短缺且生态环境脆弱的能源“金三角”地区,然而煤炭的规模化开采会造成地表沉降^[1-2]和矿井水外排^[3],引发造成地表环境污染和水资源浪费等生态环境问题。针对该区域煤矿水害和矿井水外排蒸发损失的问题,前人^[4-5]提出在“导储用”技术理念引导下的煤矿地下水库和水资源利用技术体系^[6]。该技术充分利用采空区垮落岩体对矿井水的自然净化作用,实现了矿井水井下储存与利用^[7-8]。随着煤矿地下水库技术在矿区的应用,其运行结果^[9]和模拟实验研究^[4]表明矿井水与垮落岩体发生过滤吸附和离子交换等水-岩相互作用可有效改善水质,煤矿地下水库中水-岩相互作用机理研究开始受到关注。

目前,国内外学者主要是对地球化学、岩石学、矿床学等水-岩相互作用机理的研究^[10],利用室内模拟实验探究水-岩相互作用机理也主要集中在回灌水对地下水环境质量影响的研究^[11]。ORLY Goren等^[12]通过实地研究和实验室模拟污水回灌到含水层地下水的地球化学演变过程,结果表明出水的化学成分主要受阳离子交换和碳酸钙溶解的控制。MARCON等^[13]利用含方解石和黄铁矿的 Marcellus 页岩在高温高压(130 °C, 27.5 MPa)下与盐水和氧化酸化盐水进行实验室静态模拟实验,结果表明碳酸盐和黏土溶解,硬石膏和次生黏土沉淀,以及蒙脱石和重晶石的平衡预测沉淀。MOSTAFA Redwan等^[14]采用经典地球化学和统计工具评价了上埃及新填海区水化学特征和水-岩相互作用对地下水化学特性的影响,得出两者相结合可有效识别和评价地下水化学中的水-岩相互作用过程。国内学者石旭飞等^[15]也采用室内实验技术对人工回灌过程中的水文地球化学作用和各主要离子的来源进行了分析,发现地下水中的 Na^+ 不仅受混合作用影响,还伴随着阳离子交换反应和含钠矿物的溶解,并且存在石膏、方解石及含锰、含

铁等矿物组分的溶解。贾文飞等^[16]则通过静态摇瓶实验和水文地球化学模拟研究了南水补给北京深层地下水过程产生的水岩作用和水质影响程度,得出地下水的主要离子成分受硝化作用、阳离子交换作用及包气带矿物质溶解等作用的综合影响。可见,由于地下水库环境的封闭性和复杂性且在煤炭工程实践领域是新生事物,有关煤矿地下水库中水-岩相互作用机理的研究还较为缺乏。

笔者以神东大柳塔矿区煤矿1号、2号和3号地下水库为研究对象,通过对研究区原位进出水水样测试分析,结合室内水-岩相互作用模拟实验,解析煤矿地下水库中水-岩相互作用机理,并对煤矿地下水库水体中主要离子来源途径进行判别,为解析煤矿地下水库水体自净化原理、保障区域地下水水质安全和煤矿地下水库出水后续利用提供借鉴。

1 研究区概况

神东矿区大柳塔煤矿位于陕西省榆林市神木县西北部,面积约为126.8 km²。根据《煤矿防治水规定》中水文地质类型表对大柳塔井煤层开采进行矿井水文地质类型划分,大柳塔井水文地质类型划分为中等。

大柳塔煤矿主要开采2⁻²煤层和5⁻²煤层。在井田2⁻²煤层开采范围内,上覆基岩厚度大部分区域小于煤层开采后形成的导水裂隙带发育高度,部分局局部区域甚至小于垮落带高度^[6],故此“两带”成为导通各种水源进入水库的主要通道。结合该区钻孔资料及水文地质分析^[17-18]可知5⁻²煤层采空区的岩石样品与2⁻²煤层的岩石矿物成分基本一致,矿区内2⁻²和5⁻²煤层上覆岩性以砂岩和粉砂岩为主;而泥岩、砂质泥岩则相对较少。且由于2⁻²煤层已开采结束,无法采集垮落于地下水库中的岩石样品,因此,本研究采集5⁻²煤层垮落的岩体作为岩样。

大柳塔矿 2⁻² 煤层划分为 5 个盘区,其中四盘区、老六盘区及新六盘区等 3 个采空区分别建成了 1 号、2 号和 3 号地下水库,即本次研究水样采集目标水库,距地表的深度约为 130 m。四盘区位于井田西部,西侧为哈拉沟、中部为母河沟,面积约 10 km²;老六盘区位于母河沟东侧,过境公路南侧,面积约 6.2 km²;新六盘区位于井田北部,面积约 11.2 km²。经现场实测,大柳塔煤矿地下水库储水系数一般为 0.15~0.25,1 号、2 号和 3 号水库储水量分别约为 3.36×10⁶,1.93×10⁶ 和 1.82×10⁶ m³[6]。

2 材料和方法

地下水化学组分演变室内实验分为动态实验和静态实验[19-21]。由于本文研究的目的是探究煤矿地下水库水与垮落岩体相互作用过程中所发生的水-岩相互作用机理、水体中离子变化规律和来源解析,因此仅采用静态实验的方法研究煤矿地下水库中的水-岩相互作用过程。

2.1 样品采集

根据研究区现场条件,本研究以大柳塔煤矿 1 号、2 号和 3 号地下水库为研究对象,选取的岩石样品为 5⁻² 煤层顶板垮落岩样,研究水样分别从 3 座地下水库的进出口取水样,采集采空区裂隙水样作为对比样,具体采样点和水质特征见表 1。采样方法参照《水质采样方案设计技术规定》(HJ 495—2009)和《水质采样技术指导》(HJ 494—2009)。矿井水样品现场采集后,将酸溶液预处理的水样采集瓶密封、避光保存,干冰或冰袋低温保存后运回实验室,部分水样需先过 0.45 μm 滤膜处理用于后续离子的测试分析。对采样区域的岩体组成进行详细调查,并采集相应的细碎岩体,运输至实验室进行模拟实验等。

表 1 水样采样点位置及其表现特征

Table 1 Water sample sampling point location and its apparent characteristics

样品编号	采样点位置	表现特征
Y1	1 号水库进水	中性,浊度高
Y2	2 号水库进水	中性,浊度高
Y3	3 号水库进水	中性,浊度高
Y4	1 号水库 400 出水	中性,浊度低
Y5	1 号水库 406 出水	中性,浊度低
Y6	2 号水库 615 出水	中性,浊度低
Y7	3 号水库 608 出水	中性,浊度低
Y8	5 ⁻² 采空区裂隙水	中性,浊度低

2.2 实验设计及测试方法

根据上述研究区概况资料和现场采集的岩石样

品,分析知该煤矿地下水库中垮落岩石以砂岩和具有平行层理的泥岩为主,故本实验选取砂岩、泥岩分别与矿井水相互作用的静态模拟实验方法,并设置去离子水为对比实验进行分析。参照前人[17,22]对大柳塔煤矿采空区的研究,可知采空区的平均过滤层高度为 3.50 m,平均抽水孔与注水孔的距离为 1 100 m 以及平均垮落岩石破碎最大块度(直径)为 600 mm,储水系数[5]为 0.15~0.25。

实验装置如图 1 所示,模拟实验按等比例还原至煤矿地下水库垮落岩石与矿井水之间的关系,用颚式破碎机将两种岩石样品破碎至 2~12 mm,分别称取 1 000 g 岩石样品置于 1 000 mL 烧杯中,并加入 500 mL 矿井水样,使水-岩质量比约为 1:2。另各设 1 组对比实验,将加入 500 mL 矿井水样替换为 500 mL 去离子水,其余操作不变。即泥岩-矿井水、泥岩-去离子水、细砂岩-矿井水和细砂岩-去离子水 4 组静态实验。为保证实验环境接近煤矿地下水库运行条件(25 ℃,避光,微还原性条件),将各烧杯置于恒温暗箱内密闭。每天用玻璃棒搅拌 1 次,以加快岩石与水样间的相互作用。在分别经过 0,0.5,1,3,4,6,8,10,12,15,47 d 作用以后[23-24],抽取烧杯内上清液,待测。另设 2 组平行试验,以防止后续因上清液取样消耗过多导致实验中止和降低实验误差,其余操作同上。实验结束后,取出浸泡后的岩石样品烘干并研磨至 300 目左右,采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-2 500 v/pc 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,Kα 辐射,步长 0.02°,功率 40 kV、150 mA,连续扫描)进行矿物成分分析,测试条件:2θ 角度范围为 5°~70°,扫描速度为 4°/min。

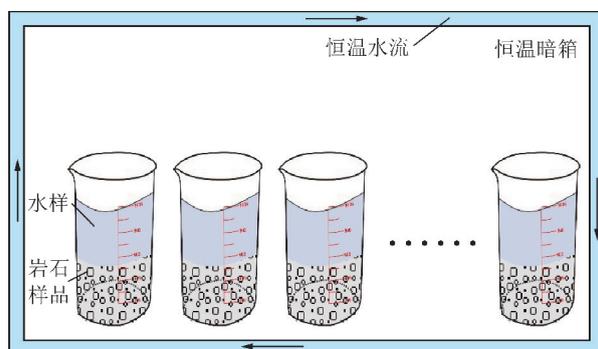


图 1 静态模拟实验装置

Fig. 1 Static analog experimental device

依据《地下水水质检验方法》(DZ/T 0064—1993),水样的 pH 和电导率在样品采集完毕后立即用便携式水质多功能参数测试仪进行现场测定。固体悬浮物浓度 SS 和总溶解性固体 TDS 采用重量法测定,CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 采用滴定法测定[25]。NO₃⁻、Cl⁻ 和 SO₄²⁻

等阴离子采用离子色谱仪(IC)测定,色谱条件为:淋洗液浓度(碳酸钠 0.001 8 mol/L-碳酸氢钠 0.001 7 mol/L),进样量 25 μ L,淋洗液流速为 1.0~2.0 mL/min,再生液流速根据淋洗液流速来确定。 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等常规阳离子的测定采用电感耦合等离子体发射光谱仪-质谱仪(ICP-MS)。

3 结果与讨论

3.1 煤矿地下水水库进出水水-岩相互作用分析

3.1.1 煤矿地下水水库进出水水质分析

大柳塔煤矿地下水水库进出水和裂隙水水质测试分析结果见表2。

总体来看,水库进出水水样中主要含有 Na^+ ,

Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 离子,呈中性或偏碱性。参照《地下水环境质量标准》(GB/T 14848—2017)可知,煤矿地下水水库进出水水质总体符合地下水 V 类水质量标准,详见表3。

虽然进出水总体均符合地下水 V 类水质标准,但由表2,3可以看出,与进水水质相比较,出水的悬浮物明显降低,总硬度减小, Na^+ 和 Cl^- 增多, Ca^{2+} 减少, Cl^- 和 SO_4^{2-} 均达到地下水 IV 类水质标准,且与裂隙水水质相近。悬浮物和总硬度的降低及离子浓度的变化^[26],表明煤矿地下水水库中水体与垮落岩体可能发生了物理沉降、吸附和离子交换等水-岩相互作用等物理化学变化,使出水水质得到了明显的改善。

表2 煤矿地下水水库进出水和裂隙水的化学成分

Table 2 Chemical composition of water influent and effluent of coal mine underground reservoirs and crack water

水样	电导率/ ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	pH	SS/ ($mg \cdot L^{-1}$)	浊度/ NTU	TDS/ ($mg \cdot L^{-1}$)	离子质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)						
						Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Y1	1 801	7.05	636	—	901	131.98	0.01	172.76	10.54	289.22	367.34	118.79
Y2	1 937	7.06	2 496	—	976	137.48	0.01	213.56	0.13	300.26	387.12	117.47
Y3	1 920	7.15	636	—	934	138.39	0.01	168.47	14.90	266.54	356.23	120.01
Y4	1 720	6.98	—	99.0	904	174.03	1.52	126.45	23.46	287.10	330.24	107.86
Y5	1 627	7.15	—	98.5	814	172.85	0.01	138.40	9.68	320.34	321.20	109.39
Y6	1 723	8.22	—	98.5	869	204.37	0.01	151.51	0.01	310.12	310.80	111.68
Y7	1 757	7.04	—	98.0	878	218.78	0.01	139.11	1.12	278.56	341.56	109.89
Y8	1 756	7.15	—	78.0	837	201.09	0.01	140.31	1.44	268.30	315.67	118.93

注:“—”表示未测量,由于进水的浊度过高,出水和裂隙水的SS过低。

表3 煤矿地下水水库进出水和裂隙水水质分析

Table 3 Analysis of water quality influent and effluent of coal mine underground reservoir and crack water

序号	常规指标	进水	出水	裂隙水
1	浑浊度/NTU	>10 (V类)	>10 (V类)	>10 (V类)
2	pH	$6.5 \leq pH \leq 8.5$ (III类)	$6.5 \leq pH \leq 8.5$ (III类)	$6.5 \leq pH \leq 8.5$ (III类)
3	TDS/($mg \cdot L^{-1}$)	$\leq 1\ 000$ (III类)	$\leq 1\ 000$ (III类)	$\leq 1\ 000$ (III类)
4	硫酸盐/($mg \cdot L^{-1}$)	>350 (V类)	≤ 350 (IV类)	≤ 350 (IV类)
5	氯化物/($mg \cdot L^{-1}$)	≤ 350 (IV类)	≤ 350 (IV类)	≤ 350 (IV类)
6	钠/($mg \cdot L^{-1}$)	≤ 150 (II类)	≤ 400 (IV类)	≤ 400 (IV类)
7	总硬度(以 $CaCO_3$ 计)/($mg \cdot L^{-1}$)	≤ 650 (IV类)	≤ 450 (III类)	≤ 450 (III类)

注:括号内为对应水质类型。

3.1.2 水化学类型分析

以3组主要的阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ + K^+)和阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^-)的摩尔浓度与离子化合价累积的百分数绘制三角棱形水质图,将各个水样的阴阳离子摩尔浓度百分含量投影到菱形图上,绘制出所有

水样的Piper三线图^[27],如图2所示。根据样点投影到菱形图上分布区域的不同^[28],可以直观地反映出煤矿地下水水库进出水的水化学类型。从图2可看出,进水的水样点位于菱形右中偏上侧(第6区),水化学类型主要包括 $SO_4 \cdot Cl-Ca$ 、 $SO_4 \cdot Cl-Na$ 。符合神

木县以西地区三叠、侏罗系基岩裂隙含水层 $\text{SO}_4\text{-Cl-Na-Ca}$ 型及 Cl-Na 型水化学类型^[29]。出水的水样点位于菱形右中偏下侧(第7区和第9区),水化学类型主要包括 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl-Na}$ 、 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl-Ca}$,与裂隙水基本一致。但从图2总体进出水水样分布区域的改变,表明水化学类型由进水的以 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl-Ca}$ 为主逐步向以 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl-Na}$ 为主转变。根据舒卡列夫编号命名法^[30],进出水主要水化学类型分别为36-A型($\text{SO}_4 \cdot \text{Cl-Ca}$)和42-A型($\text{SO}_4 \cdot \text{Cl-Na}$),与Piper三线图分析结果一致。从主要的水化学类型的这种转变,表明主要离子发生了改变,矿井水在煤矿地下水运移过程中与垮落岩石发生了水-岩相互作用。

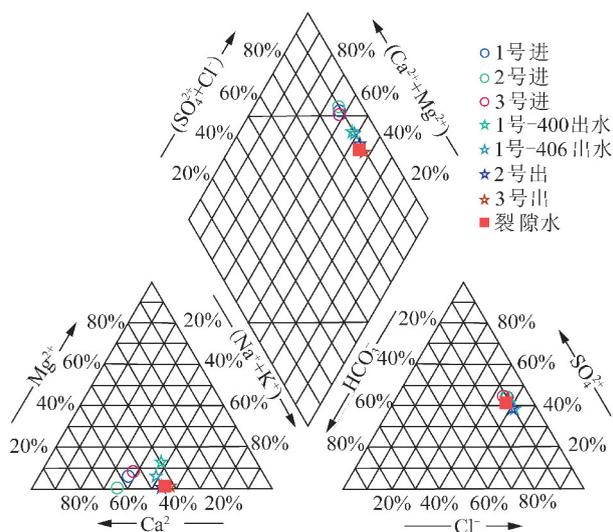


图2 煤矿地下水水库水样 Piper 三线图

Fig. 2 Water sample Piper map of the coal mine underground reservoir

3.1.3 煤矿地下水水库中主要离子的来源解析

根据进出水和裂隙水水样水质分析及水化学类型分析知,煤矿地下水水库出水 Na^+ 增多, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 减少。这种离子的变化情况,说明在水-岩相互作用下水体中的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 被垮落岩石吸附固定,并发生了矿物的溶解,使 Na^+ 溶出进入水体。此过程可能是由于在垮落岩体浸泡和煤矿地下水水库封闭型控水构造^[31]控制下的离子交换和吸附的影响,垮落岩体中含钠矿物被 Ca^{2+} 交换的结果。

通常情况下,采用 Na^+ 和 Cl^- 的离子比值法可以分析水-岩相互作用过程中的 Na^+ 主要来源^[32-33]:若 $(\text{Cl}^-, \text{Na}^+/\text{Cl}^-)$ 散点沿着比值为1的直线分布,则 Na^+ 来源于岩盐的溶解;若散点位于比值为1的直线以上,表明 Na^+ 主要来自硅酸盐矿物的溶解。DATTA^[34] 和 LAKSHMANAN^[35] 等研究发现可通过 $r(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 与 $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 的比值关系确定水

中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源。其中 r 为离子摩尔浓度与离子化合价的乘积。

如图3所示,3座水库进水水样 (Cl^- , Na^+/Cl^-) 散点均处于 Na^+ 和 Cl^- 的摩尔浓度比值为1的下方,2号和3号水库出水水样与裂隙水水样的 Na^+ 和 Cl^- 的摩尔浓度比值大于1,则 Na^+ 相对于 Cl^- 过量,且1号水库出水水样的 Na^+ 和 Cl^- 的摩尔浓度比值均大于进水水样。表明煤矿地下水水库中发生了 Na^+ 的溶出作用,且主要来自硅酸盐矿物的溶解。

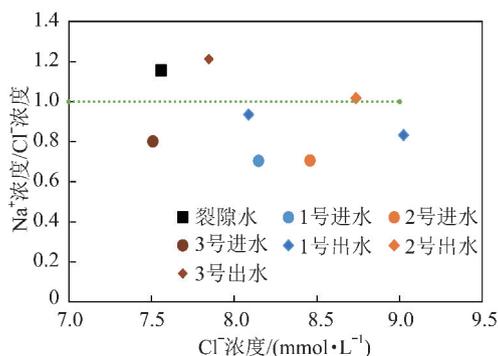


图3 水样中 Cl^- 与 Na^+/Cl^- 的散点图

Fig. 3 Scatter plot of Cl^- concentration and Na^+/Cl^- concentration in water samples

由图4可知,进水水样 ($r(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$, $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$) 散点沿着比值 $d=1:1$ 分布,而所有出水水样和裂隙水水样点均位于比值为1的直线下方,表明水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的主要来源是硅酸盐矿物的溶解。从图4也可看出所有出水和裂隙水水样的 $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 相对于 $r(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 亏缺, Na^+ 过量和 $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 亏缺的原因之一可能为阳离子交换反应过程释放 Na^+ 而减少水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。

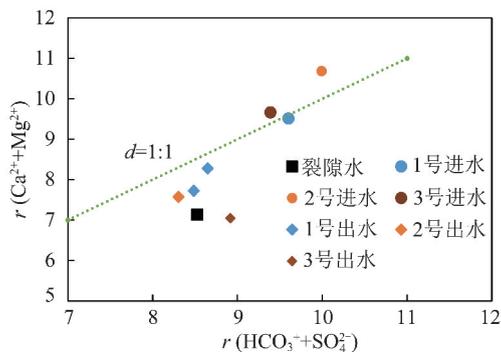


图4 水样中 $r(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 与 $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 的散点图

Fig. 4 Scatter diagram of $r(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ and $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ in water samples

3.2 静态模拟实验结果分析

3.2.1 阴、阳离子和 TDS 的变化规律

水-岩相互作用静态模拟实验中各阴、阳离子和

TDS 质量浓度随时间的变化关系如图 5 所示,可以看出模拟实验 TDS 和主要离子的变化规律与煤矿地下

水库原位水样测试分析结果基本一致。

由图 5(b) 和图 5(d) 可知,泥岩-矿井水和细砂

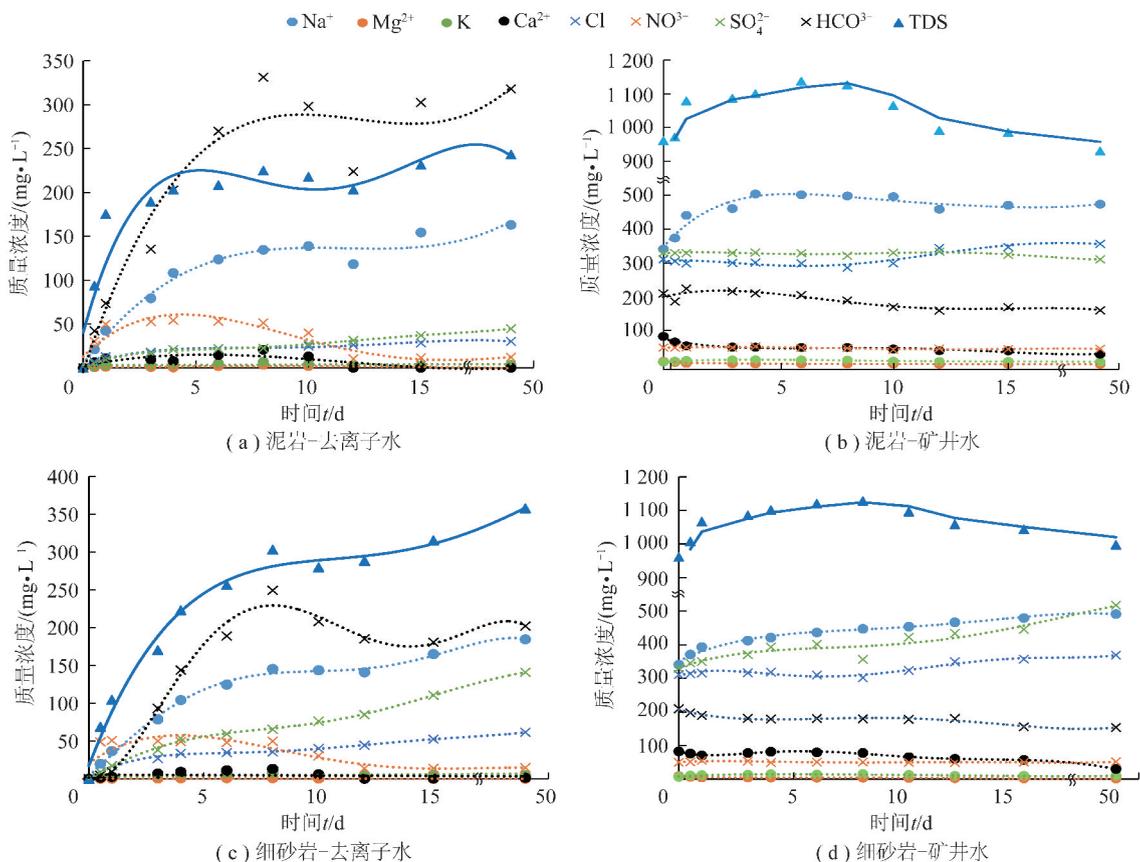


图 5 各阴、阳离子和 TDS 浓度随时间的变化

Fig. 5 Changes in the concentration of anion, cation and TDS over time

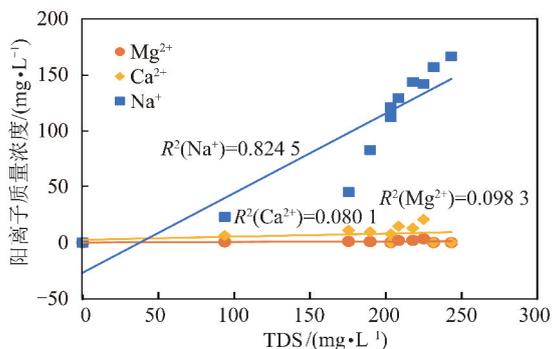
岩-矿井水作用过程中阴、阳离子质量浓度大小关系相似,即 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$, $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$ 。且随着时间的延长阳离子中 Na^+ 质量浓度总体上增加, Ca^{2+} 质量浓度总体下降, K^+ 和 Mg^{2+} 质量浓度很小,并基本不变;阴离子中 HCO_3^- 质量浓度总体呈下降趋势, NO_3^- 质量浓度基本不变, Cl^- , SO_4^{2-} 质量浓度总体上升,但图 5(b) 中 SO_4^{2-} 质量浓度变化不大,图 5(d) 中 SO_4^{2-} 变化更为明显。图 5(b) 和图 5(d) 中 TDS 随反应时间的延长呈现出先增大后减小随后逐渐稳定的变化趋势,分析其原因可能是前期岩石矿物的溶解作用占优势,使溶解的离子进入水中增大了溶液中的 TDS;后期则由于岩石矿物的溶解作用减弱,溶液中的离子或其它溶解性物质被岩石矿物吸附固定的结果。图 5(a) 泥岩-去离子水和图 5(c) 细砂岩-去离子水中除阴离子 HCO_3^- 质量浓度有变化外,其他离子质量浓度变化情况基本不变, TDS 质量浓度也呈现上升趋势,而图 5(a) 中 HCO_3^- 质量浓度超过了 TDS 浓度,分析该变化可能是由于实验和测量 HCO_3^- 浓度过程中大气中 CO_2 易溶于去离子水造成

的。实验中主要离子的变化规律,也再次表明煤矿地下水水库中发生了矿物的溶解、离子被吸附固定和阳离子交换反应等水-岩相互作用过程。

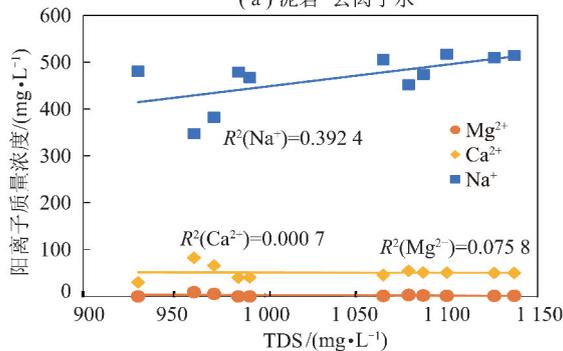
3.2.2 阴、阳离子和 TDS 的关系

TDS 是水体中主要离子浓度的综合反映,随着煤矿地下水水库中岩石矿物溶解等水-岩相互作用的进行, TDS 通常会有规律的变化,通过水中主要离子与 TDS 的关系^[28]可以揭示煤矿地下水水库水体中主要的水文地球化学过程,推测煤矿地下水水库水体中主要离子的来源。

从图 6(a) 可以看出,随着 TDS 的增加, Na^+ 浓度增加最大, Ca^{2+} 浓度略有增加, Mg^{2+} 浓度基本不变,且 Na^+ 和 TDS 的线性相关性最好 ($R^2 = 0.8245$)。从图 6(b) 可以看出, Na^+ 和 TDS 具有一定的线性相关性 ($R^2 = 0.3924$)。综合图 6(a) 和图 6(b) 可知,泥岩的阳离子中 Na^+ 对 TDS 的增加贡献最大,说明泥岩中含 Na^+ 的矿物发生了溶解或其它的一些过程导致其增加的。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 质量浓度随 TDS 的增加变化较小或基本不变,对 TDS 的增加贡献不大。



(a) 泥岩-去离子水



(b) 泥岩-矿井水

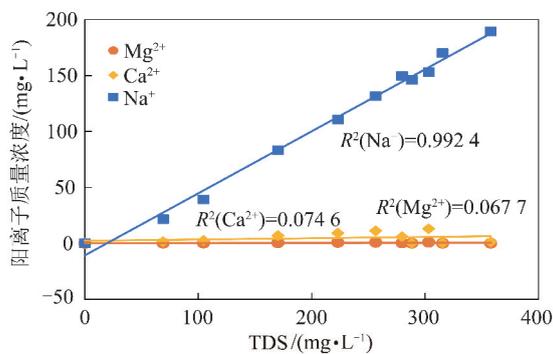
图6 泥岩中TDS和阳离子关系

Fig. 6 TDS and cation diagrams in mudstone

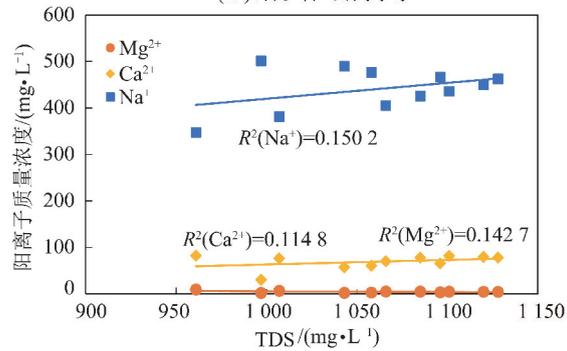
从图7(a)可以看出,随着TDS的增加,Na⁺质量浓度增加最大,Ca²⁺和Mg²⁺质量浓度基本保持不变,且Na⁺和TDS的线性相关性最好($R^2=0.9924$)。从图7(b)可以看出,Na⁺和TDS具有一定的线性相关性($R^2=0.1502$)。综合图7(a)和图7(b)可知,细砂岩的阳离子中Na⁺对TDS的增加贡献最大,Na⁺质量浓度的增加主要是来源于由细砂岩中含钠或钾的矿物溶解或阳离子交换等过程。Ca²⁺和Mg²⁺质量浓度随TDS的增加基本不变,对TDS的增加贡献不大。

从图8(a)可以看出,随着TDS的增加,Cl⁻,NO₃⁻,SO₄²⁻和HCO₃⁻质量浓度都有所增加,表明发生了矿物的溶解,且Cl⁻和TDS的线性相关性最好($R^2=0.889$)。从图8(b)可以看出,Cl⁻和TDS的关系具有相对较好的相关性($R^2=0.5881$),由图5(b)知,Cl⁻浓度随着水-岩作用时间的延长而增大,TDS则呈现先增加后减小的趋势,由此造成了Cl⁻浓度随着TDS增加而减小的情况;HCO₃⁻质量浓度随TDS增加有增加的趋势,NO₃⁻和SO₄²⁻的质量浓度随TDS增加上下波动。

从图9(a)可以看出,随着TDS的增加,Cl⁻,NO₃⁻,SO₄²⁻和HCO₃⁻质量浓度都有所增加,表明发生了矿物的溶解,且Cl⁻和TDS的线性相关性最好($R^2=0.9368$)。从图9(b)可以看出,Cl⁻和TDS的关系具有一定的线性相关性($R^2=0.1437$),由图



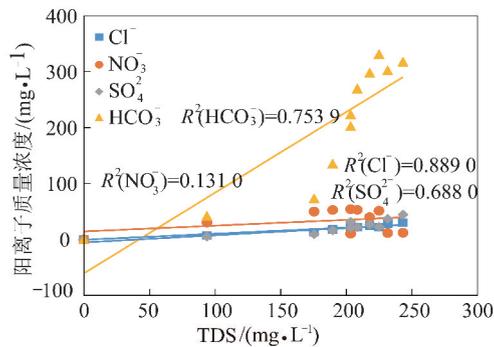
(a) 细砂岩-去离子水



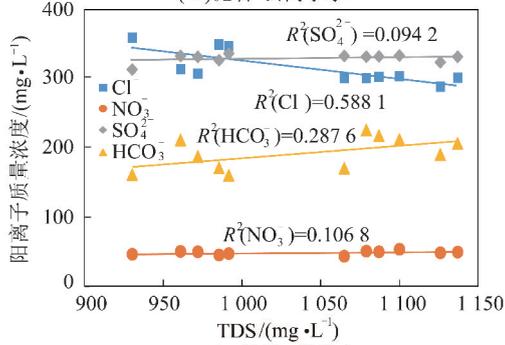
(b) 泥岩-矿井水

图7 细砂岩中TDS和阳离子关系

Fig. 7 TDS and cation diagrams in fine sandstone



(a) 泥岩-去离子水



(b) 泥岩-矿井水

图8 泥岩中TDS和阴离子关系

Fig. 8 TDS and anion diagrams in mudstone

5(d)可知,Cl⁻和SO₄²⁻质量浓度随着水-岩作用时间的延长逐渐增大,HCO₃⁻质量浓度略微降低,而TDS则先增大后减小,因此造成了随着TDS的增加,Cl⁻,SO₄²⁻和HCO₃⁻质量浓度都有减小的趋势;NO₃⁻质

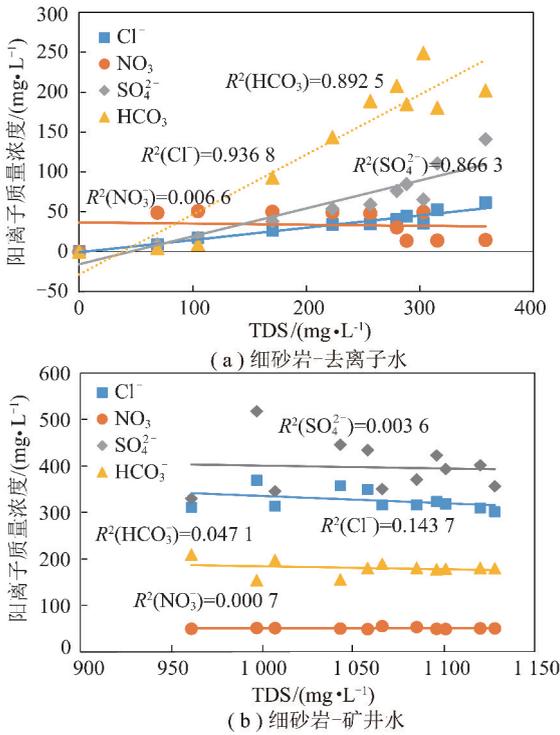


图 9 细砂岩中 TDS 和阴离子关系

Fig. 9 TDS and anion diagrams in fine sandstone

量浓度则随着 TDS 的增加基本不变。

综上所述,煤矿地下水库中主要阴、阳离子浓度与 TDS 具有最佳线性相关性的分别是 Cl^- 和 Na^+ , 而 NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 和 Ca^{2+} , Mg^{2+} 与 TDS 的线性相关性较小或没有线性相关性。可以推测出 Na^+ 的增加来源于含钠矿物的溶解或阳离子交换。

3.2.3 水-岩相互作用下 Na^+ 的来源解析

若 Na^+ 和 Cl^- 仅来源于岩盐 (Halite) 的溶解, Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 仅来源于碳酸岩盐 (白云石和方解石) 和蒸发矿物 (石膏或硬石膏) 的溶解, 那么根据岩盐、碳酸岩盐和蒸发矿物的化学成分可知, 这些离子的浓度比值 Na^+/Cl^- 和 $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/r(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$ 应该是一个为 1 的固定值。

表 4 泥岩、细砂岩实验前后矿物组成及质量分数

Table 4 Mineral composition and mass fraction before and after mud and fine sandstone experiments

%

矿物组成	泥岩			细砂岩		
	未浸泡	矿井水浸泡	去离子水浸泡	未浸泡	矿井水浸泡	去离子水浸泡
石英	41.0	41.6	39.3	32.4	29.4	34.4
钠长石	20.3	19.2	18.7	23.8	23.5	20.0
正长石	6.4	5.6	5.2	23.8	15.2	16.6
高岭石	6.6	7.3	11.5	8.1	20.8	17.5
伊利石	13.7	14.0	14.9	11.9	11.1	11.5
绿泥石	12.0	12.3	10.4	—	—	—
总计	100	100	100	100	100	100

注: “—” 表示未检测到, 或含量少。

如图 10 所示, 模拟实验的所有水样都处在 Na^+ 和 Cl^- 的浓度比值为 1 的直线之上, 说明 Na^+ 相对于 Cl^- 过量, 表明煤矿地下水水库水体中的 Na^+ 主要来自硅酸盐矿物 (钠长石、正长石和伊利石等) 的溶解。由于水解作用的发生, OH^- 与金属阳离子结合并进入煤矿地下水水库水中, 使水体的 pH 值增加; H^+ 主要与铝硅酸络阴离子结合生成难溶的黏土矿物, 沉积到水底。钠长石可在 25 °C 和常压下溶解^[36], 其主要发生的反应为

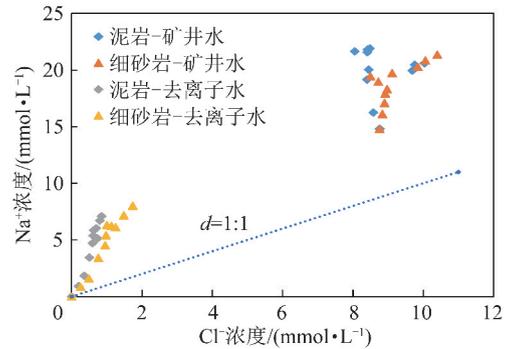
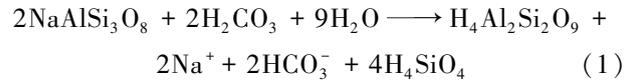


图 10 Cl^- 浓度与 Na^+ 浓度的散点图

Fig. 10 Scatter plot of Cl^- concentration and Na^+ concentration

结合模拟实验前后测得泥岩和细砂岩中岩石矿物含量的变化情况一致, 见表 4, 钠长石和正长石的质量分数都减少, 高岭石的质量分数相对增加, 伊利石的质量分数基本不变。表 4 中只分析了主要矿物的质量分数, 此外还有少量的黄铁矿、方解石和白云石等。其中高岭石、伊利石及绿泥石属于黏土矿物, 有研究^[37]表明天然的黏土矿物及其改性后的产物具有较大的比表面积, 可以吸附多种金属离子, 且饱和吸附量大。因此, 这些天然的吸附剂是发生阳离子交替吸附作用的主要助力。

由图 11 可知,几乎所有点均位于 $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 和 $r(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 的比值为 1 的直线下方,说明 $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 相对于 $r(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 亏缺,且煤矿地下水水库水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于硅酸盐矿物的溶解。 Na^+ 过量而 $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 亏缺的可能原因之一为阳离子交换反应过程矿物释放 Na^+ 而减少水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。

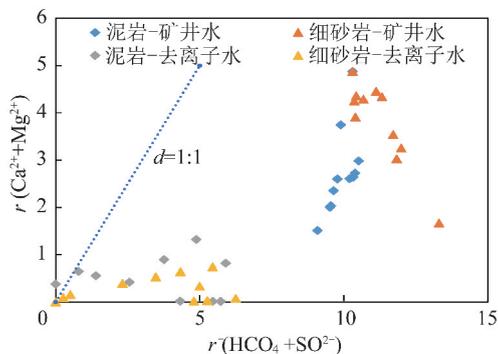


图 11 $r(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 与 $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 的散点图

Fig. 11 Scatter diagram of $r(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ and $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$

由图 12 可知,实验所测得的所有水样除一点外均位于 $r(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)$ 与 $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 比值为 1 的直线上方,表明发生了阳离子交换反应,释放 Na^+ 而减少煤矿地下水水库水体中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子,这是造成 Na^+ 相对 Cl^- 过量和 $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 相对于 $r(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 亏缺的主要原因。

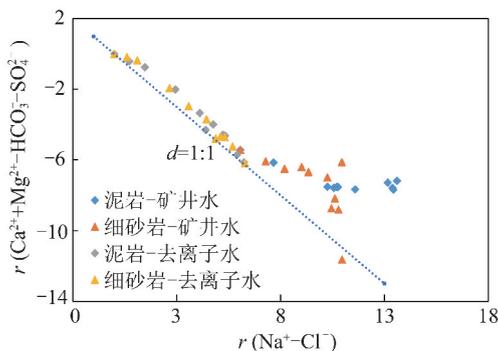


图 12 $r(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)$ 与 $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-})$ 的散点图

Fig. 12 Scatter diagram of $r(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)$ and $r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-})$

由图 13 可知,随 Cl^- 浓度的增加, Na^+ 浓度/ Cl^- 浓度的比值均大于 1,且该比值没有明显的变化规律,也再次验证了煤矿地下水水库中发生了阳离子交换反应。利用钠吸附比(Sodium Adsorption Ratio, SAR)可判断煤矿地下水水库水-岩相互作用中有可能发生阳离子交换反应,以及其发生的强弱情况^[38]。由 SAR 值计算原理^[39]绘制 SAR 随时间变化如图 14 所示,随着反应时间的增加,两种岩石的钠吸附

比(SAR)值均逐渐增大,表明阳离子交换反应随着反应的进行逐渐减弱。但泥岩-矿井水实验组在前 5 d SAR 值变化较快后续逐渐平缓,表明该组前期发生了强烈的阳离子交换反应,而后期反应较弱;细砂岩-矿井水组也发生了阳离子交换反应,但 SAR 值整体变化较缓。

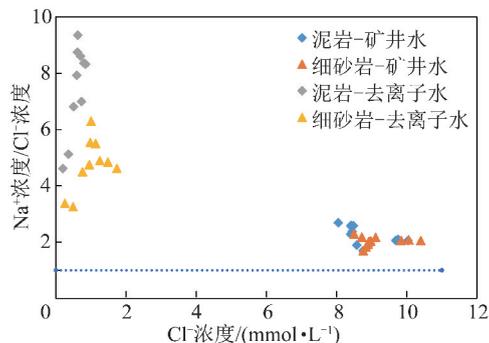


图 13 Cl^- 浓度与 Na^+ 浓度/ Cl^- 浓度的散点图

Fig. 13 Scatter plot of Cl^- concentration and $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$ concentration

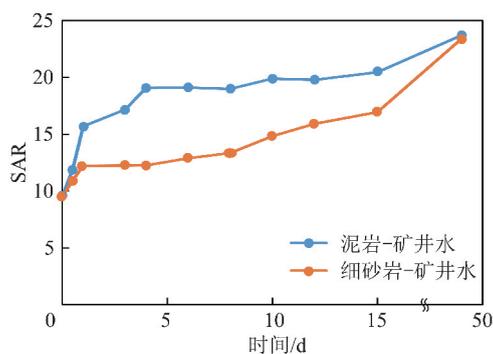
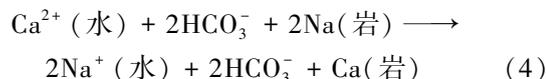


图 14 SAR 随时间的变化

Fig. 14 Change of SAR with Time

通常反应体系中存在 HCO_3^- 的情况下,煤矿地下水水库水体中垮落岩石长期与矿井水接触后, Ca^{2+} 在 HCO_3^- 参与作用下,发生阳离子交换反应,置换出岩石相中的 Na ,使水中 Na^+ 的浓度增大。主要发生的反应如下:

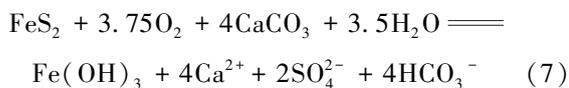
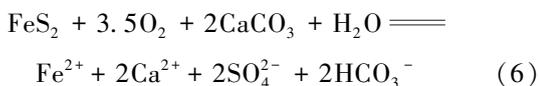
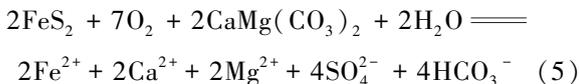


3.2.4 水-岩相互作用下 Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- 的来源解析

若 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 仅来源于石膏的溶解,且没有发生其它的反应来改变 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度,那么 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度比值应该是一个为 1 的固定值。

SO_4^{2-} 可能部分来源于煤矿地下水水库中黄铁矿结核的氧化,但这个量会很少。包含黄铁矿 (FeS_2) 氧

化与白云石发生中和的总反应所产生的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度比值应该在 1 : 2 左右变化,见反应式(5),包含黄铁矿(FeS_2)氧化与方解石发生中和的总反应所产生的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度比值应该在 1 : 1 和 2 : 1 之间变化,见反应式(6)和式(7)。



由图 15 可知,在 0 ~ 10 d 的时间段内,仅泥岩-去离子水这组模拟实验 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度比值大部分在 1 的上方,说明该组模拟实验主要发生了黄铁矿氧化与方解石发生中和反应,且有几处位于比值 2 之上,表明 Ca^{2+} 还来源于其它矿物溶解途径。泥岩-矿井水、细砂岩-矿井水和细砂岩-去离子水这 3 组模拟实验 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度比值均在 0.5 左右,说明发生了黄铁矿氧化与白云石发生中和的水-岩相互作用。在 10 d 以后,所有点均位于比值为 1 的下方,且整体来看,随着时间的推移, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的摩尔浓度比值均呈现出下降的趋势,说明发生了阳离子交换反应,使得 Ca^{2+} 浓度减小。以上分析可知,细砂岩中白云石的含量较多且方解石含量较少,而泥岩中白云石的含量较少方解石含量较多。利用 Phreeqc Interactive 3.3.5-10806 软件计算实验条件下所用矿井水水样的矿物饱和指数,得出方解石和白云石的饱和指数分别为 -0.40 和 -1.43,未饱和,可发生溶解并参与上述反应。

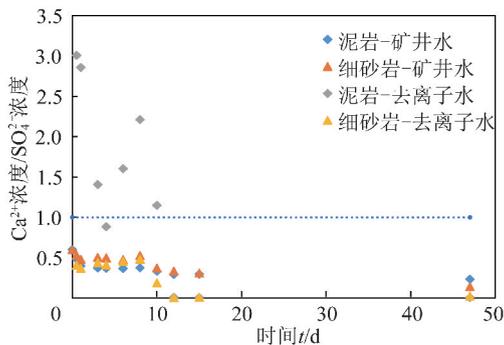
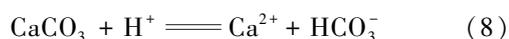


图 15 Ca^{2+} 浓度/ SO_4^{2-} 浓度随时间的变化关系

Fig. 15 Change of Ca^{2+} concentration/ SO_4^{2-} concentration with time

若 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 只来源于方解石的溶解,则 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 的浓度比值应该在 1 : 1 ~ 2 : 1,见反应式(8)和式(9)。



由图 16 可知, Ca^{2+} 与 HCO_3^- 的浓度关系均在比值为 1 的下方, Ca^{2+} 的浓度并没有随着 HCO_3^- 浓度的增加而有规律的变化。但 HCO_3^- 浓度随着 TDS 的增加而有增大的趋势,说明煤矿地下水水库中方解石发生了溶解,但溶解量有限。

由图 17 可知, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度之和也没有随着 HCO_3^- 浓度的增加而有规律性的变化。白云石的溶解在某些条件下可能会发生,因为方解石溶解比白云石快,而且地下水中白云石不饱和时地下水中的方解石已经饱和,因此白云石的溶解可能是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的来源。

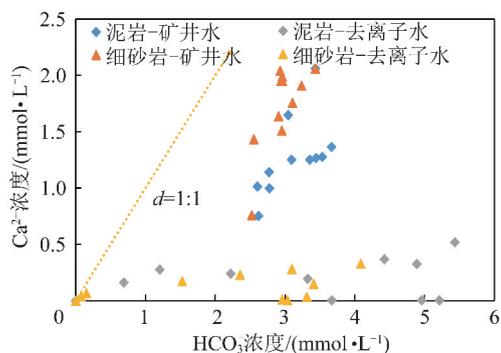


图 16 HCO_3^- 浓度与 Ca^{2+} 浓度的散点图

Fig. 16 Scatter plot of HCO_3^- concentration and Ca^{2+} concentration

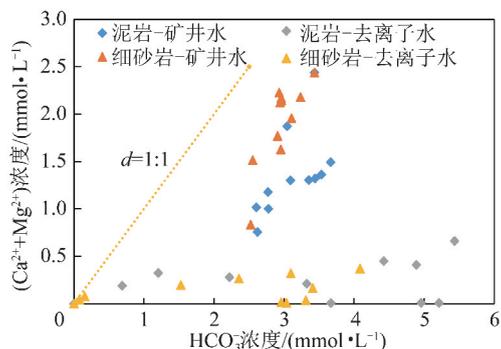


图 17 HCO_3^- 浓度与 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 浓度的散点图

Fig. 17 Scatter plot of HCO_3^- concentration and $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ concentration

如果 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 和 HCO_3^- 的摩尔浓度比为 0.5 ~ 1.0,白云石的溶解是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的来源。如图 18 所示,仅细砂岩-矿井水这组模拟实验的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 和 HCO_3^- 的摩尔浓度比大部分在 0.5 ~ 1.0,泥岩-矿井水、泥岩-去离子水和细砂岩-去离子水这 3 组模拟实验的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 和 HCO_3^- 的摩尔浓度比大部分在 0 ~ 0.5,但细砂岩-去离子水这组模拟

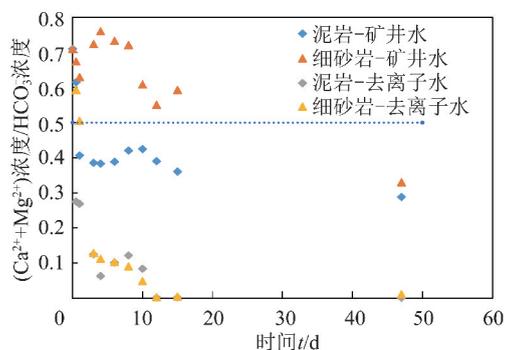


图 18 $(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ 浓度/ HCO_3^- 浓度随时间的变化关系

Fig. 18 Change of $(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ concentration/ HCO_3^- concentration with time

实验起始时刻的 $(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ 和 HCO_3^- 的摩尔浓度比在 0.5 ~ 1.0。这验证了白云石溶解是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的来源,且细砂岩中白云石的含量较多且方解石含量较少,而泥岩中白云石的含量较少方解石含量较多。且从整体来看,4 组模拟实验的 $(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ 和 HCO_3^- 的摩尔浓度比值随着时间的变化均呈现出下降的趋势,再次验证了水相与岩石相之间发生了阳离子交换反应,使得 Ca^{2+} 浓度减小。

4 结 论

(1) 大柳塔地区煤矿地下水库进出水水质总体符合地下水 V 类标准,出水的悬浮物明显降低,总硬度减小, Na^+ 增多而 Ca^{2+} 减少。

(2) 阳离子交换反应导致地下水库水体的主要水化学类型由进水的 $SO_4 \cdot Cl-Ca$ 型逐步向出水的 $SO_4 \cdot Cl-Na$ 型转变。

(3) 煤矿地下水库水体中的 Na^+ 主要来自钠长石、正长石等硅酸盐矿物的溶解,阳离子交换反应是造成 Na^+ 相对 Cl^- 过量而 $r(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ 相对于 $r(HCO_3^-+SO_4^{2-})$ 亏缺的主要原因。且随着反应时间的延长,阳离子交换反应逐渐减弱。 SO_4^{2-} 部分来源于煤矿地下水库中黄铁矿氧化,且泥岩中主要是黄铁矿氧化与方解石发生中和反应,细砂岩中主要是黄铁矿氧化与白云石发生中和反应。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于硅酸盐矿物的溶解,且泥岩中白云石的含量较少方解石含量较多,细砂岩中白云石的含量较多方解石含量较少。

(4) 大柳塔煤矿地下水库中主要的水-岩相互作用为阳离子交换反应、黄铁矿氧化以及钠长石、白云石和方解石等矿物的溶解。该结果可以解释矿井水经煤矿地下水库储存后水质得到净化及 Na^+ 增多和 Ca^{2+} 减少的离子变化规律。

参考文献 (References):

- [1] CHUGH Yoginder P. Concurrent mining and reclamation for underground coal mining subsidence impacts in China [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2018, 5(1): 18-35.
- [2] BI Yinli, ZHANG Yanxu, ZOU Hui. Plant growth and their root development after inoculation of arbuscular mycorrhizal fungi in coal mine subsided areas [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2018, 5(1): 47-53.
- [3] 顾大钊. “能源金三角”地区煤炭开采水资源保护与利用工程技术 [J]. 煤炭工程, 2014, 46(10): 34-37.
GU Dazhao. Water resource protection and utilization engineering technology of coal mining in “Energy Golden Triangle” region [J]. Coal Engineering, 2014, 46(10): 34-37.
- [4] 曹志国, 何瑞敏, 王兴峰. 地下水受煤炭开采的影响及其储存利用技术 [J]. 煤炭科学技术, 2014, 42(12): 113-116.
CAO Zhiguo, HE Ruimin, WANG Xingfeng. Coal mining affected to underground water and underground water storage and utilization technology [J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(12): 113-116.
- [5] 顾大钊. 煤矿地下水库理论框架和技术体系 [J]. 煤炭学报, 2015, 40(2): 239-246.
GU Dazhao. Theory framework and technological system of coal mine underground reservoir [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(2): 239-246.
- [6] 陈苏社, 黄庆享, 薛刚, 等. 大柳塔煤矿地下水库建设与水资源利用技术 [J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(8): 21-28.
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): 21-28.
- [7] 曹志国, 李全生, 董斌琦. 神东矿区煤炭开采水资源保护利用技术与应用 [J]. 煤炭工程, 2014, 46(10): 162-164.
CAO Zhiguo, LI Quansheng, DONG Binqi. Water resource protection and utilization technology and application of coal mining in Shendong mining area [J]. Coal Engineering, 2014, 46(10): 162-164.
- [8] 顾大钊. 能源“金三角”煤炭现代开采水资源及地表生态保护技术 [J]. 中国工程科学, 2013, 15(4): 102-107.
GU Dazhao. Water resource and surface ecology protection technology of modern coal mining in China’s energy “Golden Triangle” [J]. Engineering Sciences, 2013, 15(4): 102-107.
- [9] 陈苏社, 鞠金峰. 大柳塔煤矿矿井水资源化利用技术 [J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(2): 125-128.
CHEN Sushe, JU Jinfeng. Utilization technology of mine water resources in Daliuta mine [J]. Coal Science and Technology, 2011, 39(2): 125-128.
- [10] 虞鹏鹏. 水岩反应及其研究意义 [J]. 中山大学研究生学刊(自然科学·医学版), 2012, 33(4): 25-33.
YU Pengpeng. Water rock reaction and its significance [J]. Journal of the Graduates Sun Yat-Sen University (Natural Sciences, Medicine), 2012, 33(4): 25-33.
- [11] 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.
- [12] ORLY Goren, ITTAI Gavrieli, AVIHU Burg, et al. Cation exchange and CaCO₃ dissolution during artificial recharge of effluent to a calcareous sandstone aquifer[J]. Journal of Hydrology, 2011, 400(1-2):165-175.
- [13] VIRGINIA Marcon, 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] MOSTAFA Redwan, AHMED A Abdel Moneim, ABO Amra Marwa. Effect of water-rock interaction processes on the hydrogeochemistry of groundwater west of Sohag area, Egypt[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2016, 9(2):328-338.
- [15] 石旭飞, 王寒梅, 焦珣, 等. 人工回灌条件下的水岩作用室内实验研究[J]. 上海国土资源, 2012, 33(2):21-24.
- SHI Xufei, WANG Hanmei, JIAO Xun, et al. Experimental study of water-rock interaction during artificial recharge[J]. Shanghai Land & Resources, 2012, 33(2):21-24.
- [16] 贾文飞, 杨洋, 赵阳, 等. 潮白河地下水调蓄区水岩作用过程模拟[J]. 南水北调与水利科技, 2016, 14(1):143-148.
- JIA Wenfei, YANG Yang, ZHAO Yang, et al. Simulation of the water-rock reaction in Chaobai River ground-water storage area[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2016, 14(1):143-148.
- [17] 陈苏社. 神东矿区井下采空区水库水资源循环利用关键技术研究[D]. 西安:西安科技大学, 2016.
- CHEN Sushe. Research on the key technology of water resources recycling utilization in the underground goaf reservoir in Shendong mining area[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2016.
- [18] 李全生, 鞠金峰, 曹志国, 等. 基于导水裂隙带高度的地下水库适应性评价[J]. 煤炭学报, 2017, 42(8):2116-2124.
- LI Quansheng, JU Jinfeng, CAO Zhiguo, et al. Suitability evaluation of underground reservoir technology based on the discriminant of the height of water conduction fracture zone[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(8):2116-2124.
- [19] 孙亚乔. 粉煤灰浸出及浸出液与介质相互作用的水文地球化学机理研究[D]. 西安:长安大学, 2007.
- SUN Yaqiao. Study on the hydrogeochemistry mechanism of the fly-ash leachate and the water-rock interaction of leachate[D]. Xi'an: Chang'an University, 2007.
- [20] 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, 9(4):419-422.
- YANG Rongxing, ZHOU Xunruo, ZHANG Ronghua. Progresses in experimental studies of water-rock interaction[J]. Geoscience, 1995, 9(4):419-422.
- [21] 周翠英, 邓毅梅, 谭祥韶, 等. 软岩在饱水过程中水溶液化学成分变化规律研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2004, 23(22):3813-3817.
- ZHOU Cuiying, DENG Yimei, TAN Xiangshao, et al. Testing study on variation regularities of solution components in saturation of soft rocks[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2004, 23(22):3813-3817.
- [22] 张建民, 张凯, 杨俊哲, 等. 一种煤矿分布式地下水库水资源的净化方法[P]. 北京:CN102942231A, 2013-02-27.
- [23] 刘立才, 单悦, 黄俊雄, 等. 河道再生水入渗的水岩相互作用机理研究[J]. 水资源保护, 2018, 34(1):31-35.
- LIU Licai, SHAN Yue, HUANG Junxiong, et al. Interaction mechanism experiment of water and rocks in infiltration of reclaimed water[J]. Water Resources Protection, 2018, 34(1):31-35.
- [24] 曾成, 赵敏, 叶文炳, 等. 岩溶地下河系统短时间尺度水化学变化周期识别[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(z1):530-532.
- ZENG Cheng, ZHAO Min, YE Wenbing, et al. Periodic identification of hydrochemical changes in karst underground river system at short time scale[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2008, 27(z1):530-532.
- [25] 刘镇琨. 混合碱中碳酸根和碳酸氢根含量的测定——双混合指示剂法[J]. 郑州工学院学报, 1981, (1):120-126.
- LIU Zhenkun. Determination of carbonate content in mixed alkali-double mixed indicator method[J]. Journal of Zhengzhou University(Engineering Science), 1981, (1):120-126.
- [26] LIU Feng, MA Fengshan, GUO Jie, et al. Retraction notice: Study of water-rock interaction with hydrochemical and isotopic datum in Laizhou Bay[J]. The Open Chemical Engineering Journal, 2016, 10(1):113.
- [27] 王瑞久. 三线图解及其水文地质解释[J]. 工程勘察, 1983, 11(6):6-11.
- WANG Ruijiu. Three line diagram and its hydrological geological explanation[J]. Geotechnical Investigation & Surveying, 1983, 11(6):6-11.
- [28] 韩永, 尹尚先, 连会青, 等. 近煤层薄层灰岩含水层水岩作用[J]. 中国煤炭, 2016, 42(7):19-23.
- HAN Yong, YIN Shangxian, LIAN Huiqing, et al. Water-rock interactions in thin limestone aquifer near coal seam[J]. China Coal, 2016, 42(7):19-23.
- [29] 贾晓鹏. 神木县大保当地区地下水化学特征与污染成因研究[D]. 西安:西安科技大学, 2014.
- JIA Xiaopeng. Research of groundwater chemical characteristics and pollution in the Dabaodang of Shenmu[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2014.
- [30] 韩蕊, 陈兵, 曾志华, 等. 舒卡列夫分类法在突水水源判别中的应用[J]. 内蒙古煤炭经济, 2016(Z1):146-147.
- HAN Rui, CHEN Bing, ZENG Zhihua, et al. Application of Schukalev Classification Method in discrimination of water inrush source[J]. Inner Mongolia Coal Economy, 2016(Z1):146-147.
- [31] 单耀, 秦勇, 王文峰. 徐州-大屯矿区矿井水类型与水质分析[J]. 能源技术与管理, 2007(4):41-43.
- SHAN Yao, QIN Yong, WANG Wenfeng. Analysis for types and quality of coal mine water of the Xuzhou Datun coal mine district[J]. Energy Technology and Management, 2007(4):41-43.
- [32] SAMI K. Recharge mechanisms and geochemical processes in a semi-arid sedimentary basin, Eastern Cape, South Africa[J]. Jour-

- nal of Hydrology, 1992, 139(1): 27-48.
- [33] MAGARITZ Mordeckai, NADLER Arie, KOYUMDJISKY Hanna, et al. The use of Na/Cl ratios to trace solute sources in a semiarid zone[J]. Water Resources Research, 1981, 17(3): 602-608.
- [34] DATA P S, TYAGI S K. Major ion chemistry of groundwater in Delhi area; Chemical weathering processes and groundwater flow regime[J]. Journal of the Geological Society of India, 1996, 47(2): 179-188.
- [35] LAKSHMANAN E, KANNAN R, SENTHIL Kumar M. Major ion chemistry and identification of hydrogeochemical processes of ground water in a part of Kancheepuram district, Tamil Nadu, India[J]. Environmental Geosciences, 2003, 10(4): 157-166.
- [36] 梁冰, 郑训臻, 金佳旭. 温度及硫酸盐溶液对长石溶解度影响的数值模拟[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2012, 37(5): 1008-1012.
- LIANG Bing, ZHENG Xunzhen, JIN Jiaxu. Numerical simulation of the influence of temperature and sulfate solution on the solubility of feldspar[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2012, 37(5): 1008-1012.
- [37] GUPTA S S, BHATTACHARYA K G. Adsorption of metal ions by clays and inorganic solids[J]. Rsc Advances, 2014, 4(54): 28537-28586.
- [38] 刘瑞平. 氟在地下水中迁移转化模拟与人体健康效应: 以关中盆地大荔地区为例[D]. 西安: 长安大学, 2009.
- LIU Ruiping. Study on transference and transform simulation of fluoride in groundwater and relation between fluoride and human body health; in Dali Region, Guanzhong Basin[D]. Xi'an: Chang'an University, 2009.
- [39] 宋新山, 邓伟, 章光新, 等. 钠吸附比及其在水体碱化特征评价中的应用[J]. 水利学报, 2000, 7: 70-76.
- SONG Xinshan, DENG Wei, ZHANG Guangxin, et al. Sodium adsorption ratio and its application to appraisalment of alkali characteristics of water[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2000, 7: 70-76.