

文章编号: 1001-1986(2013)04-0046-04

马兰煤矿矿井水水质变化特征及成因

李文生¹, 孙红福²

(1. 西山煤电(集团)有限责任公司地质处, 山西 太原 030053;
2. 中国矿业大学地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

摘要: 通过对山西省马兰煤矿 2 号煤层采掘面在开采和封闭时期的矿井水和沉积物的研究, 揭示采掘面封闭前后对矿井水水质和沉积物的影响机理。研究结果表明: 马兰煤矿矿井水均为 SO_4^- -Ca 型水质, 矿井水均富含 SO_4^{2-} 和 Fe 离子; 随着上部煤层的不断开采, 3 处矿井水呈现相同的变化规律, 矿井水的 pH 值升高, Eh 值降低, SO_4^{2-} 、Fe、Mn 和 Zn 离子浓度随之下降, 其中北一暗斜井处的矿井水水质变化最显著; 矿井水水质指标和流速变化能够控制其沉积物的矿物组成和结晶程度, 北一暗斜井处的沉积物在两次采样中由斯沃特曼铁矿变为针铁矿, 而其他两处的矿井水沉积物矿物组分没有发生变化, 主要由针铁矿组成。研究结果能够提高对老空区积水水质的预测精度, 并对煤矿突水水源判识具有重要意义。

关 键 词: 矿井水; 水质特征; 重金属; 沉积物

中图分类号: P641 ; X142 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1001-1986.2013.04.012

Variation characteristics and cause of mine water quality in Malan coal mine

LI Wensheng¹, SUN Hongfu²

(1. Xishan Coal Electricity Group Co., Ltd, Taiyuan 030053, China; 2. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Quality characteristics of mine water and mineral compositions of sediments at different time from the Malan coal mines, Shanxi Province, China were investigated. The results show that water quality types of all mine water samples were SO_4^- -Ca, and mine water samples had high concentrations of sulfate and iron. With mining of the upper coal seam, pH increased and Eh value, SO_4^{2-} , Fe, Mn and Zn ions concentrations of mine water samples decreased. Mine water samples in three sampling sites showed the same change patterns and the most significant changes of mine water quality happened in No.1 northern inclined shaft. Mineral composition and crystalline degree of sediments are controlled by water quality index and velocity of mine water. The minerals of sediment in No.1 northern inclined shaft have changed from schwertmannite to goethite in twice sampling. There were no changes of mineral constituents in other two sediment sampling sites, which were composed of goethite.

Key words: mine water; water quality; heavy metal; sediment

煤矿的开采活动使煤中的黄铁矿直接暴露在空气中进而发生氧化, 地下水流经时则会形成不同酸度的矿井水, 并且矿井水水质也会随着开采的程度发生改变, 矿井水的水质特征对煤矿矿井水防治、管理及其矿井水资源化都具有非常重要的意义^[1-8]。根据煤质和围岩特性可以预测矿井水水质特征^[2-3]、利用不同评价方法和模拟软件能够评价矿井水水质特点和变化规律^[4]、根据矿井水的水质特征可以判定矿井水涌水来源^[5]、根据矿井水水质特征可以研究其资源化技术^[6-8]。

本文通过对山西省西山煤电股份有限公司下属的马兰煤矿不同时期矿井水及其沉积物的研究, 全面

分析了矿井水的水质特征、水质变化规律及成因, 以及矿井水沉积物的矿物组成及成因。

1 样品采集与实验

2004 年 8 月在马兰煤矿采集 3 个矿井水水样(L11、L2-1 和 L3-1)及其 3 个沉积物样品(S1-1、S2-1 和 S3-1), 对应的采样地点分别为 28105 巷道(L1-1 和 S2-1)、北 1 暗斜井(L2-1 和 S2-1)和 22103 巷道(L3-1 和 S3-1)。2011 年 4 月在马兰煤矿原采样点再次采集 3 个矿井水水样(L1-2、L2-2 和 L3-2)和 3 个沉积物样品(S1-2、S2-2 和 S3-2), 对应的采样地点分别为 28105 巷道(L1-2 和 S2-2)、

收稿日期: 2012-12-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(40972110; 41102096); 国家国际科技合作项目(2012DFG71060)

作者简介: 李文生(1968—), 男, 山西运城人, 硕士, 高级工程师, 从事煤矿防治水技术和管理工作。

北1暗斜井(L2-2和S2-2)和22103巷道(L3-2和S3-2)。

所用聚乙烯塑料瓶均需用3%的HNO₃浸泡24 h, 然后用去离子水清洗干净备用。水样采集后现场测定其温度、pH值、电导率和氧化还原电位(Eh), 并尽快将其送回实验室。在实验室用0.45 μm聚酯纤维滤膜过滤水样并将其分成两份, 一份加HNO₃至pH<2, 用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)测定主要金属阳离子的含量; 另一份不加酸, 用离子色谱(IC)测定阴离子含量。前处理过的水样均在低温保存。

用塑料铲小心采集酸性矿井水表层沉积物, 收集到自封袋中, 尽快送回实验室。沉积物在实验室自然风干后, 用63 μm的塑料筛筛分沉积物, 收集小于

63 μm的沉积物, 在自封袋中低温保存^[9]。采用X射线衍射(XRD)对沉积物样品进行矿物组分测定。XRD测试的管电压为40 kV, 电流100 mA, 2θ 为2.6°~80°, 步长0.02°, 扫描速度3°/min, Cu靶(弯晶单色器)。

2 结果与讨论

2.1 矿井水的水化学特征及成因

表1为马兰煤矿矿井水水样分析结果。马兰煤矿矿井水水样的pH值为2.76~7.82, 并且矿井水水质与其pH值具有很强的负相关性。矿井水的pH值越低, 对应的电导率、SO₄²⁻、Fe、Al和Mn等微量重金属元素浓度越高。

表1 马兰煤矿矿井水水质指标
Table 1 Water quality indexes of mine water from Malan coal mine

	28105巷道		北1暗斜井		22103巷道	
	L1-1	L1-2	L2-1	L2-2	L3-1	L3-2
电导率/(10 ³ μS·cm ⁻¹)	2.85	2.01	4.8	1.8	4.19	2.6
pH值	6.04	6.5	2.76	6.06	4.83	7.82
Eh/mV	598.8	264	793.5	303.4	493.3	202.1
F ⁺ /(mg·L ⁻¹)	—	—	—	3.28	—	3.58
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	16.5	21.1	23	21.1	21	29.5
NO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	—	0.11	—	—	—	12.5
SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	1 504	1 458	3 192	1 726	2 726	2 024
HCO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	105	—	—	—	—	276
K ⁺ /(mg·L ⁻¹)	6.78	2.8	8.42	7.99	10.6	9.4
Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)	42.3	49.1	64.6	50	58.9	58.2
Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	389	620	530	575	543	626
Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	148	157	251	96.7	266	228
Fe/(mg·L ⁻¹)	1.698	0.4	134.5	16.43	102.9	1.95
Al/(μg·L ⁻¹)	—	—	25 009	21.6	20.7	7.12
Mn/(μg·L ⁻¹)	1 393	1 025	12 994	4 033	8 104	2.59
Cu/(μg·L ⁻¹)	7.01	6.3	74.5	59.1	19.7	62.1
Zn/(μg·L ⁻¹)	7.85	7.3	839	346	26.5	27.7

根据Piper图对马兰煤矿矿井水的水化学类型进行了分析(图1)。结果显示, 马兰煤矿28105巷道、北1暗斜井和22103巷道3个采样点两次采集的矿井水均属于SO₄—Ca型。而与采样点同一层位未受采矿活动影响的地下水水质类型为HCO₃—Ca·Mg。SO₄—Ca型矿井水形成的原因主要是由于在煤矿的开采过程中, 煤中的黄铁矿不断氧化形成一定体积的富含SO₄²⁻离子的酸性矿井水, 酸性矿井水不断对围岩进行化学侵蚀, 导致围岩中大量的Ca²⁺进入矿井水, 从而形成SO₄—Ca型矿井水。由矿井水水质类型可以断定, 3个采样点采集的矿井水在2011年4月时仍受上部煤层中黄铁矿氧化的影响。

图2为马兰煤矿矿井水Eh和pH的变化规律。由图2可以看出, 2004年采集的3个矿井水Eh均显著高于2011年对应的矿井水Eh, 说明2004年的矿井水中溶解氧较多, 氧化条件较好, 而2011年的矿井水氧化条件较差; 另外, 2011年的矿井水pH值均高于2004年的矿井水。矿井水Eh和pH值随时间的

变化规律可以反映黄铁矿的氧化条件和氧化程度。

图3为马兰煤矿矿井水中SO₄²⁻和Fe离子随时间

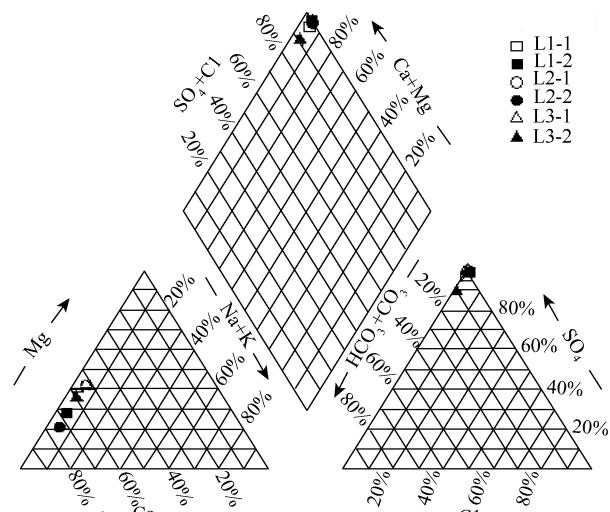


图1 马兰煤矿矿井水水化学类型

Fig. 1 Hydrochemistry type of mine water from Malan coal mine

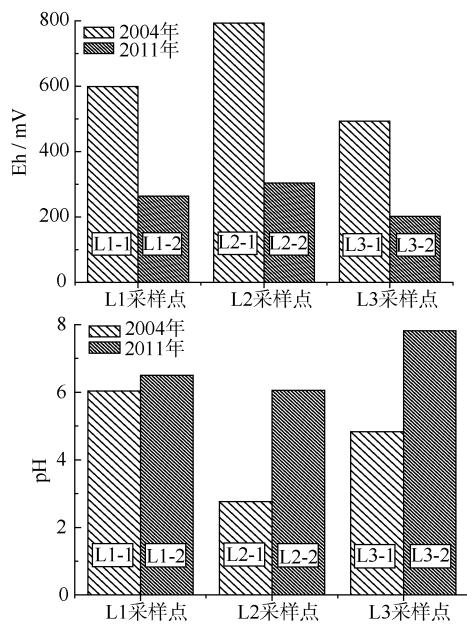


图 2 马兰矿矿井水 Eh 和 pH 值随时间的变化规律

Fig. 2 Eh and pH values of mine water from Malan coal mine in different time

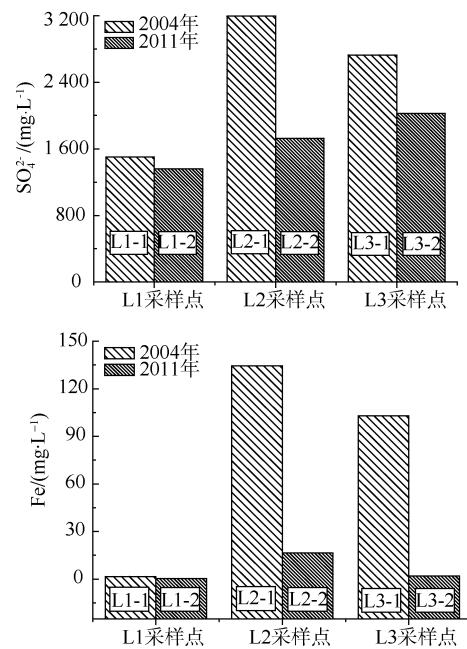
图 3 马兰矿矿井水中 SO_4^{2-} 和 Fe 离子浓度随时间的变化规律

Fig. 3 Sulfate and iron concentration in mine water from Malan coal mine in different time

的变化规律。由图 3 可以看出两次采集的马兰煤矿矿井水均含有较高浓度的 SO_4^{2-} 和 Fe 离子, 这也是煤矿矿井水的典型特征之一。2004 年的矿井水中 SO_4^{2-} 和 Fe 离子浓度明显高于 2011 年矿井水中的 SO_4^{2-} 和 Fe 离子浓度, 浓度变化最显著是北一暗斜井(L2 采样点)对应的两个矿井水水样, SO_4^{2-} 离子浓度由 3 192 mg/L 降为 1 726 mg/L, Fe 离子浓度由 134.5 mg/L 降至 16.4 mg/L。

马兰煤矿矿井水中含有较高浓度的 Mn 和 Zn 离子, Mn 和 Zn 离子浓度随时间的变化规律如图 4。Mn 和 Zn

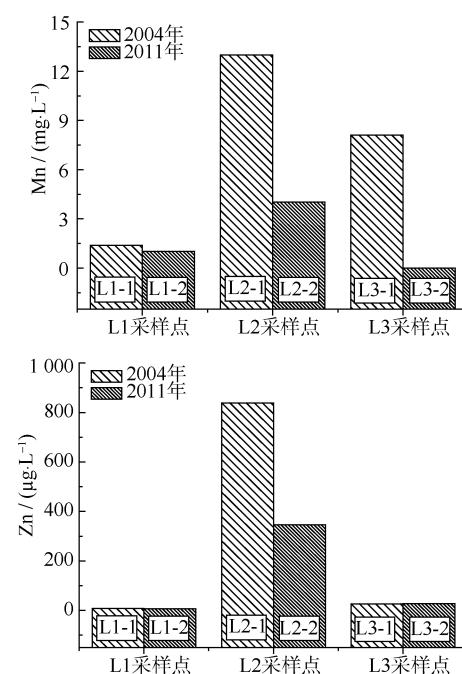


图 4 马兰矿矿井水中 Mn 和 Zn 离子浓度随时间的变化规律

Fig. 4 Mn and Zn concentration in mine water from Malan coal mine in different time

离子浓度变化规律与 SO_4^{2-} 和 Fe 离子浓度变化规律非常相似, 变化程度最大的为 L2 采样点(北一暗斜井), 其次为 L3 采样点。尽管北一暗斜井处矿井水中 Mn 和 Zn 离子浓度下降程度最显著, 但是 L2-2 矿井水中 Mn 和 Zn 离子浓度仍然非常高, 分别为 4.033 mg/L 和 346 $\mu\text{g/L}$ 。

28105 巷道、北一暗斜井和 22103 巷道采集的矿井水主要来自流经 2 号煤层的矿井水, 马兰煤矿原煤硫分平均值 0.57%~2.93%, 其中 2 号主采煤层对应的硫分平均值为 1.01%。2004 年马兰煤矿正在大量开采 2 号主采煤层, 2 号煤层暴露在充足的氧气中, 煤中的黄铁矿能够充分氧化形成富含 SO_4^{2-} 、Fe 和其他微量重金属离子的酸性矿井水, 因此 2004 年采集的矿井水 L1-1、L2-1 和 L3-1 对应的 pH 值普遍偏低, SO_4^{2-} 、Fe、Mn 和 Zn 离子浓度普遍偏高; 2011 年马兰煤矿 3 个采样点上部的 2 号煤层已经回采完毕并且封闭了巷道, 因此残留在巷道中黄铁矿量较少, 而且巷道中氧气稀少, 黄铁矿无法充分氧化形成大量的酸性矿井水; 造成 L1-2、L2-2 和 L3-2 矿井水 pH 升高, Eh 、 SO_4^{2-} 、Fe 和其他微量重金属离子浓度显著降低。该结果与矿井水实验室模拟实验结果非常一致^[10-12]。

2.2 矿井水沉积物矿物组成

对马兰煤矿矿井水沉积物的 XRD(X 射线衍射)分析结果(图 5)表明组成沉积物的主要矿物为针铁矿、斯沃特曼铁矿^[13-15]和石膏。其中 28105 巷道矿井水沉积物两次采样均为针铁矿, 2004 年的沉积物样品(S1-1)针铁矿 XRD 系列特征峰强度更大, 表明其结晶程度更好; 北一暗斜井矿井水沉积物组分发生明显变化,

由 2004 年的斯沃特曼铁矿变为 2011 年的针铁矿, 这主要是由于矿井水的 pH、 SO_4^{2-} 和 Fe 离子浓度不同造成的; 22103 巷道矿井水沉积物矿物组成没有发生变化, 均由针铁矿和石膏组成, 但 2004 年沉积物(S3-1)两种矿物结晶程度更好。

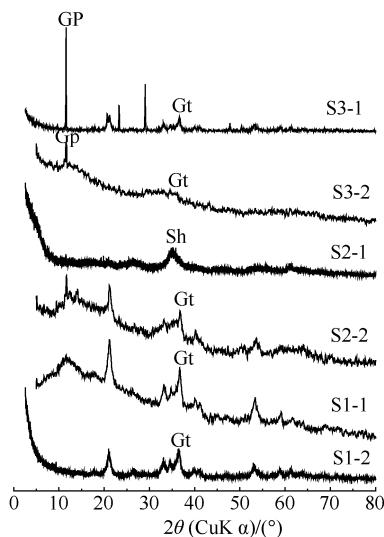


图 5 矿井水沉积物的 XRD

Fig. 5 X-ray diffraction patterns for sediments in mine water
Sh—斯沃特曼铁矿(Schwertmannite); Gt—针铁矿(goethite);
Gp—石膏(Gypsum)

煤矿矿井水的 pH 能够强烈影响矿井水的化学组成及其沉积物的矿物组成。不同 pH 的矿井水形成不同矿物组成的沉积物, pH 小于 2.8 的矿井水通常形成黄钾铁矾, pH 为 2.8~4.5 的矿井水形成斯沃特曼铁矿和少量的针铁矿, pH 在 4.5~6.5 的矿井水沉积物能够形成针铁矿和水铁矿, pH 大于 6.5 的矿井水沉积物主要为水铁矿或水铁矿与针铁矿的混合物^[13]。此外, 矿井水中的 SO_4^{2-} 和铁的浓度也是形成斯沃特曼铁矿和针铁矿的必要因素。利用马兰矿井水水质指标计算的针铁矿矿物饱和指数(SI)为 5.87~9.01, L2-1 矿井水对应的斯通沃特曼铁矿 SI 为 7.17。矿井水的流量和流速同样能够影响矿物结晶的速度和程度, 2004 年 3 个采样点对应的矿井水水量较小, 流速较低, 因此含铁矿物能够有充足的时间结晶, 晶核也能够较好地生长, 因此 S1-1 和 S3-1 沉积物中矿物结晶程度较好。

3 结 论

马兰煤矿 28105 巷道、北一暗斜井和 22103 巷道处采集的矿井水均为 SO_4^{2-} — Ca 型水质, 所有矿井水均含有较高浓度的 SO_4^{2-} 和 Fe 离子; 随着采样点上部 2 号煤层的开采程度不断加剧, 3 个矿井水水质呈现相同的变化趋势: pH 值升高, Eh、 SO_4^{2-} 、Fe、Mn 和 Zn 等离子浓度降低, 其中北一暗斜井处的矿井水

水质变化程度最显著。

北一暗斜井处两次采集的矿井水沉积物矿物组分发生改变, 有斯沃特曼铁矿变为针铁矿; 28105 巷道和 22103 巷道矿井水沉积物组分没有发生改变, 只有 2011 年对应的沉积物中矿物的结晶程度较差; 其中 28105 巷道矿井水沉积物为单一的针铁矿, 而 22103 巷道矿井水沉积物为针铁矿和石膏的混合物。矿井水的 pH、 SO_4^{2-} 、Fe 离子和流速均能够影响沉积物的矿物组成和结晶程度。

参 考 文 献

- [1] GAMMONS C H, DUAIME T E, PARKER S R, et al. Geochemistry and stable isotope investigation of acid mine drainage associated with abandoned coalmines in central Montana, USA [J]. Chemical Geology, 2010, 269(1/2): 100-112.
- [2] 高亮, 周如禄, 徐楚良, 等. 煤种与煤矿矿井水水质特性之间的相关性探讨[J]. 能源环境保护, 2004, 18(6): 46-62.
- [3] 杨海军, 王广才. 煤矿突水水源判别与水量预测方法综述[J]. 煤田地质与勘探, 2012, 40(3): 48-58.
- [4] 孙明, 郑文翔, 张文泉, 等. 深井底板突水组合灰色物源判别系统及应用[J]. 煤田地质与勘探, 2011, 39(6): 36-40.
- [5] 黄平华, 陈建生. 焦作矿区地下水水化学特征及涌水水源判别的 FDA 模型[J]. 煤田地质与勘探, 2011, 39(2): 42-51.
- [6] 冯启言, 王华, 李向东, 等. 华东地区矿井水的水质特征与资源化技术[J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33(2): 193-196.
- [7] 李喜林, 王来贵, 刘浩. 矿井水资源评价-以阜新矿为例[J]. 煤田地质与勘探, 2012, 40(2): 49-54.
- [8] 孙红福, 赵峰华, 李文生, 等. 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.
- [9] 汤鸿霄, 钱易, 文湘华, 等. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理(上) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
- [10] 赵峰华, 孙红福, 李文生. 煤矿酸性矿井水中有害元素的迁移特性[J]. 煤炭学报, 2007, 32(3): 261-266.
- [11] 岳梅, 赵峰华, 任德贻. 模拟实验研究煤矿酸性水中 Co、Ni、Zn、Cd、Al、Cr、As、Pb 可溶性金属迁移行为[J]. 环境科学学报, 2006, 26(6): 949-953.
- [12] LEE G, BIGHAM J M, FAURE G. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe、Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Kucktown Mining District, Tennessee [J]. Applied Geochemistry, 2002, 17: 569-581.
- [13] BIGHAM J M, SCHWERTMANN U, TRAINA S J, et al. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, 60: 2111-2121.
- [14] 孙红福, 赵峰华, 丛志远, 等. 在我国发现的 Schwertmannite 矿物及其特征[J]. 矿物学报, 2006, 26(1): 124-129.
- [15] 岳梅, 赵峰华, 孙红福, 等. 煤矿酸性水中次生矿物 Schwertmannite 的形成与转变[J]. 矿物学报, 2006, 26(1): 107-111.