

doi:10.3799/dqkx.2013.108

# 岩石样品的静态酸中和能力评价

赵峰华<sup>1</sup>, 刘乃利<sup>1,2</sup>, 孙红福<sup>1</sup>, 刘一鸣<sup>1</sup>, 张璐<sup>1</sup>

1. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

2. 北京咏归科技有限公司, 北京 100085

**摘要:** 岩石的酸中和能力(acid neutralization capacity, ANC)是静态产酸预测中最具争议的一个重要参数. 利用4种酸中和能力评价方法对山西省西山煤田石炭二叠纪含煤岩系的12个岩石样品进行了评价. 研究表明, 过滤的Sobek ANC方法能够有效消除反应性黄铁矿对ANC测定的影响, 比修正的Sobek ANC方法计算的ANC值更准确; 持续的Sobek ANC方法只对泥岩和黄铁矿样品具有一定的实际意义. 矿物ANC算法适宜评价冒泡反应强烈的灰岩和菱铁矿样品, 而泥岩和砂岩的矿物ANC计算值不能反映样品的酸中和能力. 灰岩和菱铁矿样品具有很强的酸中和能力, 且ANC值不随时间变化; 砂岩和泥岩的ANC值较低, 其ANC值随时间逐渐降低.

**关键词:** 岩石; 酸中和能力; 产酸潜力; 产酸预测; 环境地球化学.

中图分类号: X751

文章编号: 1000-2383(2013)05-1099-08

收稿日期: 2012-12-01

## Evaluation of Acid Neutralization Capacity of Rocks

ZHAO Feng-hua<sup>1</sup>, LIU Nai-li<sup>1,2</sup>, SUN Hong-fu<sup>1</sup>, LIU Yi-ming<sup>1</sup>, ZHANG Lu<sup>1</sup>

1. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology at Beijing, Beijing 100083, China

2. Beijing STS instrument Co., Ltd., Beijing 100085, China

**Abstract:** Acid neutralization capacity (ANC) of rocks is an important parameter of static acid generating prediction, and it is also the most controversial parameter. Twelve typical country rocks of Permo-Carboniferous coal-bearing measures from Xishan coal field at Shanxi Province are studied by four evaluation methods of acid neutralization capacity. Filtered Sobek ANC test can effectively eliminate effect of reactive pyrite for ANC determination. The ANC value based on filtered Sobek ANC test is more accurate than that of Modified Sobek ANC test. Sequential Sobek ANC tests are feasible for mudstone and pyrite samples. Mineralogical ANC method is more suitable for evaluating limestone and siderite samples with strong bubbling reaction, but not for mudstone and sandstone samples. The Mineralogical ANC value can't reflect the real acid neutralization capacity of mudstone and sandstone samples. Limestone and siderite samples have strong acid neutralization capacity, and the ANC values of samples do not change with time. Sandstone and mudstone samples have low ANC values, which decrease with time.

**Key words:** rocks; acid neutralization capacity; acid generating potential; acid generating prediction; environmental geochemistry.

矿山开采活动产生了大量的酸性废水, 中国的矿山酸性水污染形势非常严峻, 严重酸性水污染事件不断涌现, 对矿区环境造成严重破坏. 中国对矿山酸性水的研究绝大多数集中在治理方面, 对矿山岩石产酸预测研究还未引起足够重视(束文圣等, 1999, 2001; 孙丽娜和金成洙, 2001; 孙丽娜等, 2006). 岩石产酸预测研究对于有效避免重大酸性水污染事件、科学指导矿山酸性水治理 and 环境保护具

有重要意义(Usher, 2009; Hesketh *et al.*, 2010; Parbhakar-Fox *et al.*, 2011). 静态产酸预测具有简单、快速、经济等诸多优点, 是岩石产酸预测的主要方法. 静态产酸预测包括产酸潜力评价和酸中和能力评价两部分. 产酸潜力评价主要根据岩石中硫化物硫的含量进行计算, 干扰因素较少; 酸中和能力根据酸碱计算进行评价, 在酸碱滴定的过程中干扰因素较多, 评价精度受到不同程度的影响, 因此不同酸

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(Nos.40972110, 41102096); 国家国际科技合作专项资助项目(No.2012DFG71060).

**作者简介:** 赵峰华(1969-), 男, 教授, 主要研究方向为煤地质地球化学和水环境地球化学. E-mail: zfh@cumb.edu.cn

中和能力评价方法存在较大争议(Parbhakar-Fox *et al.*, 2011). 本文利用国外常用的 4 种酸中和能力评价方法对山西西山煤田石炭二叠纪含煤岩系 12 个岩石样品的酸中和能力进行了评价, 查明了影响酸中和能力评价的主要干扰因素, 并对 4 种方法的优缺点进行了评价.

## 1 材料和方法

### 1.1 样品采集

本文样品采自山西省西山石炭二叠纪煤田的乌兰煤矿和官地煤矿, 采集了影响煤矿酸性水形成的含煤岩系岩石样品和黄铁矿样品. 样品编号依次为: ML-B-1、ML-S-2、ML-M-3、ML-L-4、ML-M-5、ML-P-6、GD-S-1、GD-CM-2、GD-M-3、GD-L-4、GD-I-5、GD-P-6, 其中 ML 表示乌兰煤矿, GD 表示官地煤矿, B 表示铝土泥岩, S 表示砂岩, M 表示泥岩, CM 表示炭质泥岩, L 表示灰岩, I 表示菱铁矿, P 表示黄铁矿. 黄铁矿和菱铁矿样品采自煤层中, 其他岩石样品均采自 02# 煤层与 08# 煤层之间的地层中. 样品的岩性特征如表 1.

### 1.2 修正的 Sobek ANC 实验

首先根据岩石样品在滴加盐酸后起泡反应的强烈程度将样品分为 4 级(Smart *et al.*, 2002), 然后将 2 g 干粉样品(<75  $\mu\text{m}$ )置于 250 mL 烧瓶中, 并用 20 mL 去离子水冲洗样品至烧瓶底部. 将盐酸按照分级标准中规定的摩尔浓度和体积数加入到上述烧瓶中, 再给烧瓶加盖观玻片, 在加热板上加热至

80~90  $^{\circ}\text{C}$  保持 2 h, 后冷却至室温保持 1 h, 此过程被称为酸吸收过程. 当酸吸收过程结束后, 用分级标准中规定的摩尔浓度的 NaOH 溶液回滴, 当 pH 升至 4.5 时加入 2 滴 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  (pH 为 4.5). 如果 pH 下降, 继续回滴溶液使 pH 至 4.5, 再滴加 2 滴 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  (pH 为 4.5), 重复该步骤直到溶液 pH 不再下降为止. 之后, 继续用 NaOH 滴定至 pH=7, 保持至少 30 s, 并记录 NaOH 的用量. 样品的回滴使用 ZD-2 型自动电位滴定仪, 保证回滴的灵敏度和准确度. 根据公式(1)计算 ANC:

$$\text{ANC} = (V_{\text{HCl}} \times C_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}) \times B \times 49 / \text{样品量}, \quad (1)$$

式中: ANC 值表示每吨样品所产生硫酸的质量, 单位为 kg/t; V 表示体积, 单位为 L; C 表示摩尔浓度, 单位为 mol/L; 49 为硫酸摩尔质量的一半, 单位为 g/mol; 样品量单位为 g; B 为空白实验中 HCl 的量与 NaOH 的量的比值.

### 1.3 过滤的 Sobek ANC 实验

实验过程与修正的 Sobek ANC 实验方法基本相同, 不同点为: 样品在酸吸收过程结束后, 回滴之前需用 0.45  $\mu\text{m}$  的过滤膜过滤去除残留物, 以消除  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化黄铁矿产酸对 ANC 评价的负影响. 根据公式(1)计算 ANC.

### 1.4 持续 Sobek ANC 实验

实验过程与修正的 Sobek ANC 实验方法基本相同, 不同点为: 在滴定过程结束后需要继续监测 pH, 每 48 h 监测 1 次 pH 变化, 如果 pH 下降, 向样品中加入 NaOH 滴定至 pH=7, 持续监测 144 h. 记

表 1 岩石样品的岩性、冒泡程度和 ANC 值

Table 1 Lithology, degree of bubbling, ANC value of rock samples

样品编号	岩性描述	冒泡程度	ANC <sub>M</sub>	ANC <sub>F</sub>	ANC <sub>S</sub>
GD-L-4	黑色致密块状灰岩	强烈	951.70	957.03	951.73
ML-L-4	灰黑色致密块状灰岩	强烈	663.60	670.96	663.64
GD-I-5	富含黄白色菱铁矿	强烈	153.80	192.60	153.80
GD-S-1	灰白色中粒杂砂岩	中等	96.03	119.80	96.03
GD-M-3	黑色致密硅质泥岩	轻微	46.90	43.88	44.59
ML-B-1	灰白色铝土泥岩	轻微	21.20	29.76	19.03
ML-S-2	褐色中粗粒砂岩	无	8.81	9.73	6.46
ML-M-3	黑色致密块状泥岩	无	6.79	14.98	6.79
GD-CM-2	黑色致密块状泥岩	无	2.89	4.24	-0.83
ML-M-5	灰黑色泥岩	无	-1.81	-1.65	-3.63
GP-P-6	含少量杂质的黄铁矿	无	-2.81	-4.45	-11.82
ML-P-6	含较多杂质的黄铁矿	无	-9.65	-11.24	-20.11

注: ANC<sub>M</sub> 为修正的 Sobek ANC 实验对应的 ANC; ANC<sub>F</sub> 为过滤的 Sobek ANC 实验对应的 ANC; ANC<sub>S</sub> 为持续的 Sobek ANC 实验 (144 h) 对应的 ANC; ANC 值为每吨样品产生的硫酸质量, 单位为 kg/t.

录 NaOH 用量,根据公式(1)计算 ANC.

### 1.5 岩石的矿物酸中和潜能(ANC<sub>carb</sub>)计算

矿物的 ANC 计算是根据岩石样品中碳酸盐矿物含量进行计算,矿物的 ANC 值也可称为矿物的碳酸盐 ANC,常用 ANC<sub>carb</sub> 来表示.矿物 ANC 计算公式如下:

$$ANC_{carb} = \sum_{i=1}^k 98 \times 10 \times X_i \times C_i \times n_s / (n_i \times \omega_i), \quad (2)$$

式中:98 是硫酸的摩尔质量,单位为 g/mol;10 为转化因子; $X_i$  是碳酸盐矿物  $i$  的含量(%); $C_i$  是碳酸盐矿物  $i$  分子式单元中不能氧化的阳离子数目; $n_s$  表示 1 mol 硫化物矿物氧化产生硫酸的摩尔数; $n_i$  表示消耗掉 1 mol 硫化物矿物氧化产生的  $n_s$  mol 硫酸所需要的碳酸盐矿物的摩尔数; $\omega_i$  表示碳酸盐矿物  $i$  的摩尔质量,单位为 g/mol; $k$  是样品中碳酸盐矿物的数目.

### 1.6 岩石样品矿物组成的定量分析

岩石样品矿物组成的定量分析采用全岩粉末 X 射线衍射(XRD)技术(SY/T 6210-1996),XRD 的工作条件为:管电压 40 kV,电流 100 mA,2 $\theta$  为 2.6°~70°,扫描速度 1/60 r/min(全岩),1/90 r/min(粘土),Cu 靶(弯晶单色器).

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同滴定 ANC 值

样品的岩性、滴加盐酸的冒泡程度、以及不同实验方法计算的 ANC 值见表 1.灰岩样品(GD-L-4 和 ML-L-4)和菱铁矿样品(GD-I-5)与盐酸反应后冒泡

程度最强烈,对应的不同 ANC 值均非常高,特别是灰岩样品对应的 ANC 均大于 660 kg/t;泥岩和铝土泥岩样品冒泡程度比较轻微或者无冒泡,其中泥岩(GD-M-3)和铝土泥岩(ML-B-1)样品冒泡轻微,对应的 ANC 值范围为 19.03~46.90 kg/t,其他泥岩没有冒泡.砂岩的情况差别较大,有的砂岩样品冒泡程度中等(GD-S-1),有的无冒泡(ML-S-2);冒泡程度中等的砂岩样品 GD-S-1 的 ANC 值范围为 96.03~119.80 kg/t.滴加盐酸无冒泡反应的砂岩、泥岩和黄铁矿样品对应的 ANC 值非常低,甚至为负值.ANC 为负值的岩石样品不具有酸中和能力,而具有产酸潜力,负值越小表示产酸潜力越大.

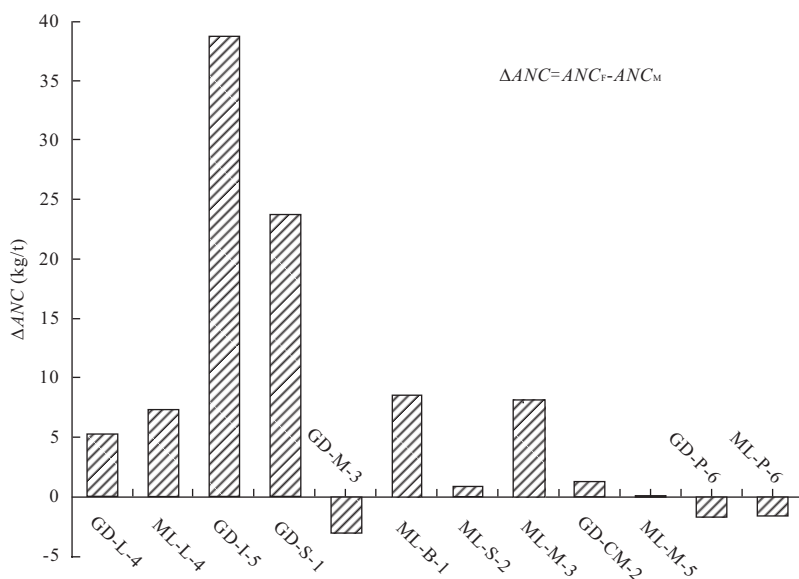
表 2 为岩石样品的矿物组成定量分析结果.盐酸冒泡反应的剧烈程度主要与岩石中碳酸盐矿物含量有关,岩石样品中的碳酸盐矿物包括方解石(CaCO<sub>3</sub>)、白云石(CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、铁白云石(Ca(Fe, Mg, Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)和菱铁矿(FeCO<sub>3</sub>).盐酸冒泡反应强烈的 3 个岩石样品中碳酸盐矿物的含量非常高(>80%);冒泡程度中等的样品 GD-S-1 中碳酸盐矿物含量只有 14.1%;冒泡程度轻微的样品中碳酸盐矿物含量更低,滴加盐酸后无冒泡反应的岩石样品中虽然也含有少量的菱铁矿和方解石,但是这些含量较低的碳酸盐矿物可能被包裹而未能与盐酸接触,因此滴加盐酸没有发生冒泡反应.

在酸碱滴定实验中,酸吸收过程结束后,过滤反应液去除固体残留物,目的是避免残留固体中的反应性草莓状黄铁矿被之后添加的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化产酸,从而对 ANC 值的计算产生负影响(Weber *et al.*, 2004a).图 1 为岩石样品过滤的 Sobek ANC 值(ANC<sub>F</sub>)与修正的 Sobek ANC 值(ANC<sub>M</sub>)差值分

表 2 岩石样品的矿物种类和含量(%)

Table 2 Mineral species and percentage content (%) of rock samples

样品编号	岩性	石英	斜长石	方解石	白云石	铁白云石	菱铁矿	黄铁矿	粘土矿物
GD-L-4	灰岩	0.7		91.2	8.1				
ML-L-4	灰岩	8.6		61.4	16.3		2.1	2.9	8.7
GD-I-5	菱铁矿			0.7		26.2	65.9	7.2	
GD-S-1	砂岩	53.2	8.0	8.4			5.7		24.7
GD-M-3	泥岩	39.3				4.4	12.7	2.0	41.6
ML-B-1	铝土泥岩	4.6		0.9			0.4		94.1
ML-S-2	泥质砂岩	40.6	1.8				1.3		56.3
ML-M-3	泥岩	27.0					3.9	2.5	66.6
GD-CM-2	炭质泥岩	34.0						4.2	61.8
ML-M-5	泥岩	30.8					3.3		65.9
GP-P-6	黄铁矿			1.1				98.9	
ML-P-6	黄铁矿	1.3						48.6	50.1

图 1 岩石样品  $ANC_F$  与  $ANC_M$  的差值比较Fig.1 Different values between  $ANC_F$  and  $ANC_M$  of rock samples

布。由图 1 可知,对于具有酸中和能力( $ANC > 0$ )的岩石样品,除 GD-M-3 样品外,其他岩石样品的  $ANC_F$  值均不同程度地高于未经过滤的  $ANC_M$  值,差值范围为 0.16~38.80 kg/t。由表 2 的岩石矿物组成定量分析结果可知,尽管有些岩石样品中不含黄铁矿,但对应的  $ANC_F$  仍比  $ANC_M$  高,可能的原因是样品中含有未被 XRD 仪检测出的极少量黄铁矿以及其他非晶体形态的产酸物质。GD-M-3 样品为强固结的硅质泥岩,可能与盐酸的中和反应速率相对较慢,在酸吸收过程结束时仍有部分碳酸盐矿物未反应完全,过滤黄铁矿的同时也将未反应的碳酸盐矿物过滤出来,因此造成其对应的  $ANC_F$  值偏低。黄铁矿样品(GP-P-6 和 ML-P-6)对应的  $ANC_F$  值小于  $ANC_M$  值,原因可能是过滤残留物中有部分黄铁矿或者未被 XRD 检测到的碱性物质,也可能是由于实验误差引起的。

含菱铁矿和黄铁矿的岩石样品在酸碱滴定溶液中会存在一定量的  $Fe^{3+}$  和  $Fe^{2+}$  离子,由于每个岩石样品的矿物组分和化学组分存在较大差异,因此其吸收液中铁离子的水解反应速率和未反应的固体物质的化学活性存在差异。持续的 Sobek ANC 实验主要是为了研究在修正的 Sobek ANC 实验过程中 Fe 的水解反应速率和程度以及样品的持续酸碱作用过程(Weber *et al.*, 2004a, 2004b)。图 2 为岩石样品持续 144 h 的  $ANC_S$  值与  $ANC_M$  值的差值比较。通过图 2 可以发现 4 个泥岩样品(ML-B-1、ML-M-5、GD-CM-2、GD-M-3)、1 个砂岩样品(ML-S-2)和 2

个含有杂质黄铁矿样品(ML-P-6 和 GD-P-6)对应的  $ANC_S$ (144 h)值低于  $ANC_M$  值,表明这些样品具有持续的 Fe 离子水解反应或持续的产酸反应,从而在滴定过程中消耗额外的 NaOH,使  $ANC_S$  变小;而灰岩样品(GD-L-4 和 ML-L-4)、菱铁矿样品(GD-I-5)砂岩样品、(GD-S-1)和泥岩样品(ML-M-3)对应的  $ANC_S$  值没有随时间变化,尽管这些样品中也含有少量的黄铁矿,但黄铁矿并没有在后续的 144 h 内产酸,这也许与黄铁矿的矿物特性有关,矿物的结构、形貌、风化程度都会影响黄铁矿的反应速率(Parbhakar-Fox *et al.*, 2011)。另外,菱铁矿的氧化反应程度能够直接影响持续  $ANC_S$  的测定(Skou-sen *et al.*, 1997; Weber *et al.*, 2004b; Plante *et al.*, 2012),本文在酸碱滴定实验过程中利用  $H_2O_2$  反复氧化,使菱铁矿溶解的  $Fe^{2+}$  离子完全被氧化,消除了菱铁矿对 ANC 计算的影响,因此,即使含有较多菱铁矿的样品(GD-I-5),其对应的  $ANC_S$  在 144 h 内也没有发生变化。总之,泥岩和含有杂质的黄铁矿样品在酸碱滴定过程中要重视其持续酸中和能力的变化,其酸中和能力随时间表现出下降的趋势。

7 个具有持续产酸能力的岩石样品对应的  $ANC_S$  随持续时间的延长不断降低(图 3),其中 2 个含杂质黄铁矿样品(ML-P-6 和 GD-P-6)对应的  $ANC_S$  值变化最大,144 h 后  $ANC_S$  值分别减少了 10.46 kg/t 和 9.01 kg/t。炭质泥岩样品(GD-CM-2)含有相对较高的黄铁矿(4.2%),其对应的  $ANC_S$  值变化比较显著,由正值(0.49 kg/t)变为负值

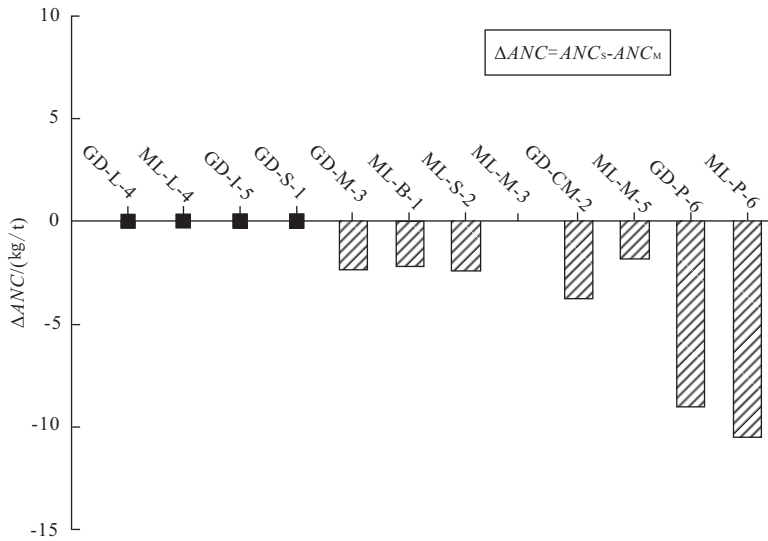


图 2 岩石样品的  $ANC_s(144\text{ h})$  与  $ANC_M$  的差值比较

Fig.2 Different comparison between  $ANC_s(144\text{ h})$  and  $ANC_M$  of rock samples

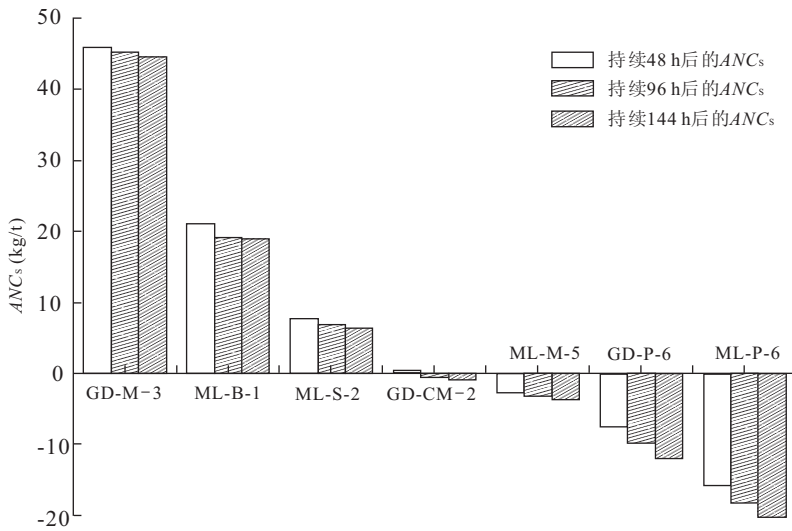


图 3 岩石样品的持续酸中和能力随着时间的变化规律

Fig.3 Sustainable acid neutralization capacity of rock samples varying with time

(-0.83 kg/t).其余样品对应的  $ANC_s$  值也有略微下降,在 144 h 内减少量小于 2.11 kg/t.由此可知,形成于相对还原环境的煤系岩石中总是含有较多的浸染状分布的微细含硫矿物,它们会持续产酸,表现在煤系岩石的  $ANC_s$  值出现下降趋势.

### 2.2 岩石的矿物酸中和潜能 ( $ANC_{carb}$ ) 与滴定法测定的酸中和潜能 ( $ANC$ ) 对比

岩石的酸中和潜能主要是来自于岩石中各个碳酸盐矿物的贡献,碳酸盐矿物的长期缓慢溶解作用对酸性矿井水 (AMD) 的中和作用是十分显著的 (Paktunc, 1999).因此,单个碳酸盐矿物的酸中和潜能对于评价废矿石堆或废渣的长期酸中和行为和能

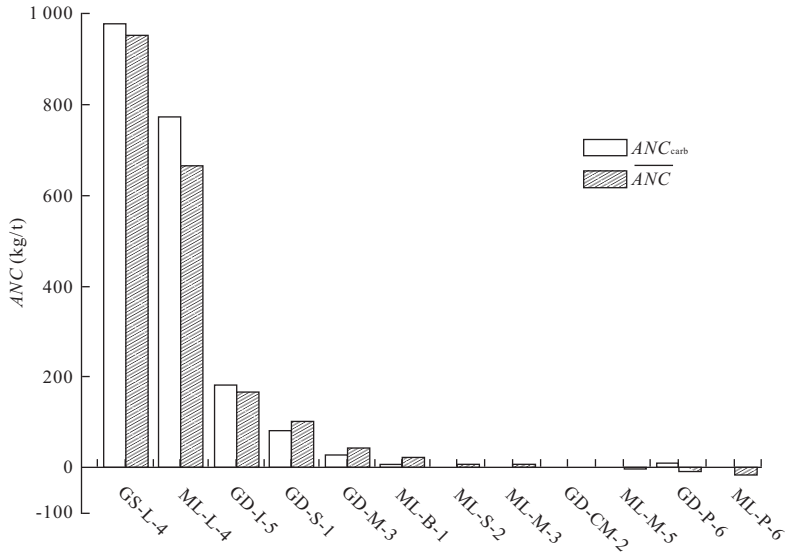
力非常有用.根据岩石样品中的碳酸盐矿物组成计算的岩石酸中和潜能被称为岩石的矿物酸中和潜能 ( $ANC_{carb}$ ),它是岩石样品中各个碳酸盐矿物的酸中和潜能理论计算值的加和.岩石的矿物酸中和潜能 ( $ANC_{carb}$ ) 可以弥补静态酸碱滴定实验的缺陷(滴定过程会产生酸度,并且滴定结果为短期效应的表现),特别是对硫化物含量高的样品.因此,岩石样品中各个碳酸盐矿物的酸中和潜能总和的理论计算值  $ANC_{carb}$  比静态酸碱计算得到的  $ANC$  值更加可信 (Skousen *et al.*, 1997).

样品的矿物定量分析结果表明(表 2),本研究样品的碳酸盐矿物主要是方解石、菱铁矿、白云石和

表 3 岩石样品的矿物  $ANC_{carb}$  值Table 3 Mineral  $ANC_{carb}$  value of rock samples

样品编号	GD-L-4	ML-L-4	GD-I-5	GD-S-1	GD-M-3	GP-P-6
岩性	灰岩	灰岩	菱铁矿	砂岩	泥岩	黄铁矿
$ANC_{carb}$	980.03	775.35	183.59	82.40	29.68	10.78
样品编号	ML-B-1	ML-S-2	ML-M-3	GD-CM-2	ML-M-5	ML-P-6
岩性	铝土泥岩	砂岩	泥岩	炭质泥岩	泥岩	黄铁矿
$ANC_{carb}$	8.82	0	0	0	0	0

注： $ANC_{carb}$ 表示每吨样品产生的硫酸质量，单位为 kg/t。

图 4 样品的矿物  $ANC_{carb}$  和酸碱滴定测定的平均  $ANC(\overline{ANC})$ Fig.4 Mineral  $ANC_{carb}$  and average  $ANC(\overline{ANC})$  by acid-base titration test of rock samples

铁白云石.如果菱铁矿完全氧化和水解,其溶解和氧化反应先消耗 3 mol 盐酸(下列反应式(1)和(2)),然后  $Fe^{3+}$  水解反应消耗 3 mol NaOH(反应式(3)),对  $ANC$  值总的贡献为零,因此菱铁矿对应的  $ANC_{carb}$  为零.只需要计算每个样品中方解石、白云石和铁白云石对应的  $ANC_{carb}$  值.

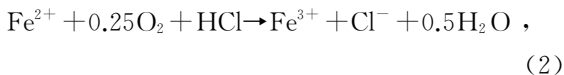
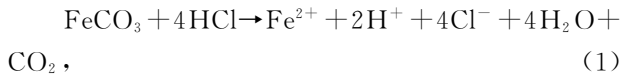


表 3 为岩石样品的矿物  $ANC_{carb}$  计算值.由于有些岩石样品 (ML-S-2、ML-M-3、ML-M-5、ML-P-6 和 GD-CM-2) 中没有检测到方解石、白云石和铁白云石,因此这些样品计算出的  $ANC_{carb}$  值为零,这与酸碱滴定实验获得的  $ANC$  值不符.这些  $ANC_{carb}$  值为零样品具有共同的特点:(1)滴加盐酸无冒泡反应,说明样品中不含碳酸盐矿物或者含量极低且分布不均;(2)酸碱滴定计算的  $ANC_M$  值比较低

(<9 kg/t),也说明样品中酸中和物质含量较低.

造成岩石样品的矿物  $ANC_{carb}$  值与滴定  $ANC$  值差异的可能原因包括:(1)XRD 的定量结果并不完全准确,或者是半定量的结果;(2)样品的 XRD 定量矿物鉴定中粉末样品没有完全混合均匀,没有检测到极低含量的碳酸盐矿物;(3)酸碱滴定实验中,岩石样品中存在一些非晶质碱性胶结物,可能消耗部分盐酸,从而导致滴定的  $ANC$  值偏高.

对于  $ANC_{carb}$  值大于零的岩石样品,其  $ANC_{carb}$  值与酸碱滴定计算的平均  $ANC$  值 ( $\overline{ANC} = (ANC_M + ANC_F + ANC_S)/3$ ) 对比可以发现(图 4):(1)冒泡反应强烈的 3 个样品(GD-L-4、ML-L-4 和 GD-I-5)对应的  $ANC_{carb}$  值高于滴定的  $\overline{ANC}$  值;(2)冒泡反应中等和轻微样品对应的  $ANC_{carb}$  值低于滴定的  $\overline{ANC}$  值;(3)黄铁矿样品(ML-P-6)由于含有 1.1% 的方解石,因此其对应的  $ANC_{carb}$  值高于滴定的  $\overline{ANC}$  值;(4)对于滴定  $ANC$  值大于 100 kg/t 的样品,矿物  $ANC_{carb}$  值与滴定  $\overline{ANC}$  值的差值小于

滴定 $\overline{ANC}$ 值的20%,表明矿物 $ANC_{carb}$ 值能够较为真实地反映岩石的酸中和能力;(5)对于滴定 $\overline{ANC}$ 值小于100 kg/t的样品,岩石的矿物 $ANC_{carb}$ 值与滴定 $\overline{ANC}$ 值的差值通常较大,有些样品的差值甚至高达62%,其 $ANC_{carb}$ 值则不能较好地反映岩石真实的酸中和能力,对这些样品进行酸中和能力评价时应尽量采用酸碱滴定方法。

岩石样品的矿物 $ANC_{carb}$ 计算精度强烈依赖样品的矿物定量分析结果的质量。此外,还需要准确确定碳酸盐矿物的化学式,而这通常具有一定的难度。另外,样品中非晶质碱性物质和产酸物质的含量也在很大程度上影响着 $ANC_{carb}$ 对样品酸中和能力的反映。对于碳酸盐矿物含量非常高的灰岩和菱铁矿样品,其中 $ANC_{carb}$ 值和滴定方法测定 $ANC$ 值均能较为准确地反映岩石的酸中和能力,但对于碳酸盐含量较低的泥岩、砂岩和黄铁矿样品,滴定测定的 $ANC$ 值更能准确地反映酸中和能力。

尽管根据单个矿物的酸中和潜能计算出的岩石酸中和潜能( $ANC_{carb}$ )存在一定的局限性,但岩石中的矿物酸中和潜能( $ANC_{carb}$ )对评价岩石样品的酸中和能力仍然具有重要意义。对于通过酸碱滴定测定的岩石酸中和潜能( $ANC$ ),则需要结合岩石样品的矿物学和岩石学信息进行综合分析,只有这样才能更好地解释岩石样品的产酸潜能,准确预测岩石的酸中和速率(Moon *et al.*, 2008)。这些矿物学和岩石学信息包括岩石的定量矿物组成数据、岩石的粒径、形状,单个矿物颗粒的质地、与其他矿物颗粒的空间关系等。

### 3 结论

采用不同的方法对山西省西山煤田马兰煤矿和官地煤矿石炭二叠纪含煤岩系的灰岩、菱铁矿、砂岩、泥岩、含杂质黄铁矿等12个样品的酸中和潜能进行了评价。研究表明:(1)灰岩和菱铁矿样品的酸中和能力最强,其次是含有较多碳酸盐矿物的砂岩和泥岩,而黄铁矿样品具有产酸能力,不具有酸中和能力;(2)对于盐酸冒泡反应强烈的灰岩和菱铁矿样品,酸碱滴定方法和岩石的矿物 $ANC_{carb}$ 计算方法均能获得比较准确的酸中和潜能数据;(3)但是对于冒泡反应中等、轻微和无冒泡反应的砂岩和泥岩样品,酸碱滴定方法是评价岩石酸中和潜能的较好方法;(4)采用酸碱滴定方法测定岩石酸中和潜能的实

验过程中,在酸吸收过程结束后过滤吸收液中的反应剩余固体物非常有必要,这能够有效消除反应性黄铁矿或非晶质产酸物质对酸中和潜能的负影响;(5)持续的酸碱滴定过程对于评价含浸染状含硫矿物的泥岩样品和含杂质黄铁矿样品的酸中和潜能具有一定的实际意义。

### References

- Hesketh, A. H., Broadhurst, J. L., Bryan, C. G., et al., 2010. Biokinetic Test for the Characterization of AMD Generation Potential of Sulfide Mineral Wastes. *Hydrometallurgy*, 104(3-4): 459-464. doi: 10.1016/j.hydromet.2010.01.015
- Moon, Y., Song, Y., Moon, H-S., 2008. The Potential Acid-Producing Capacity and Factors Controlling Oxidation Tailings in the Guryong Mine, Korea. *Environmental Geology*, 53(8): 1787-1797. doi: 10.1007/s00254-007-0784-9
- Paktunc, A.D., 1999. Mineralogical Constraints on the Determination of Neutralization Potential and Prediction of Acid Mine Drainage. *Environmental Geology*, 39(2): 103-112. doi: 10.1007/s002540050440
- Parbhakar-Fox, A. K., Edraki, M., Walters, S., et al., 2011. Development of a Textural Index for the Prediction of Acid Rock Drainage. *Minerals Engineering*, 24(12): 1277-1287. doi: 10.1016/j.mineng.2011.04.019
- Plante, B., Bussiere, B., Benzazoua, M., 2012. Static Tests Response on 5 Canadian Hard Rock Mine Tailings With Low Net Acid-Generating Potentials. *Journal of Geochemical Exploration*, 114: 57-69. doi: 10.1016/j.gexplo.2011.12.003
- Shu, W.S., Huang, L.N., Zhang, Z.Q., et al., 1999. The Acid Producing Potential of Some Mine Wastes. *China Environmental Science*, 19(5): 402-405 (in Chinese with English abstract).
- Shu, W.S., Zhang, Z.Q., Lan, C.Y., 2001. Acid Producing Potential of a Lead/Zinc Mine Tailings at Lechang, Guangdong Province. *Environmental Science*, 22(3): 113-117 (in Chinese with English abstract).
- Skousen, J., Renton, J., Brown, H., et al., 1997. Neutralization Potential of Overburden Samples Containing Siderite. *Journal of Environmental Quality*, 26(3): 673-681. doi: 10.2134/jeq1997.00472425002600030012x
- Smart, R., Skinner, B., Levay, G., et al., 2002. ARD test handbook. Melbourne: AMIRA International Ltd, 387
- Sun, L.N., Jin, C.Z., 2001. Study on Acid-Yielding Potential of the Discarded Rocks and Tailings in Maoling-Wangjia

- Waizi Gold Deposits. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 20(3):204—206 (in Chinese with English abstract).
- Sun, L.N., Wang, H., Li, Y.S., et al., 2006. Study on Potential Pollution of Original Rocks of the Opencast in the West of Fushun City. *Research of Soil and Water Conservation*, 13(2):78—80 (in Chinese with English abstract).
- Usher, B. H., 2009. Upscaling Laboratory Results for Water Quality Prediction at Underground Collieries in South Africa's Highveld Coalfields. *Minerals Engineering*, 22(1):43—56. doi:10.1016/j.mineng.2008.03.016
- Weber, P. A., Stewart, W. A., Skinner, W. M., et al., 2004a. Geochemical Effects of Oxidation Products and Framboidal Pyrite Oxidation in Acid Mine Drainage Prediction Techniques. *Applied Geochemistry*, 19(12):1953—1974. doi:10.1016/j.apgeochem.2004.05.002
- Weber, P. A., Thomas, J. E., Skinner, W. M., et al., 2004b. Improved Acid Neutralisation Capacity Assessment of Iron Carbonates by Titration and Theoretical Calculation. *Applied Geochemistry*, 19(5):687—694. doi:10.1016/j.apgeochem.2003.09.002

#### 附中文参考文献

- 束文圣, 黄立南, 张志权, 等, 1999. 几种矿业废物的酸化潜力. *中国环境科学*, 19(5):402—405.
- 束文圣, 张志权, 蓝崇钰, 2001. 广东乐昌铅锌尾矿的酸化潜力. *环境科学*, 22(3):113—117.
- 孙丽娜, 金成洙, 2001. 猫岭—王家崴子金矿采矿废料的酸化潜力研究. *矿物岩石地球化学通报*, 20(3):204—206.
- 孙丽娜, 王洪, 李玉双, 等, 2006. 抚顺煤矿西露天采场裸露岩石的污染潜势研究. *水土保持研究*, 13(2):78—80.