

矿山环境保护

煤矿矿井水水质形成及演化的水动力场-水化学场-微生物场耦合作用与数值模拟

孙亚军^{1,2}, 熊小锋^{1,2}, 陈 歌^{1,2}, 徐智敏^{1,2}, 张 莉^{1,2}, 赵先鸣¹, DMYTRO Rudakov³

(1. 中国矿业大学 资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221116; 2. 矿山水害防治技术基础研究国家级专业中心实验室, 江苏 徐州 221116; 3. Department of Hydrogeology and Engineering Geology, Dnipro University of Technology, Dnipro Ukraine 49005)

摘 要:煤矿矿井水的水质形成与演化过程机理复杂, 受水动力场、水化学场和微生物场等多场作用影响显著。深入研究并揭示煤矿矿井水水质形成机理与演化趋势、阐明采空区封闭后矿井水的多场耦合作用机制是矿井水污染防控与修复的理论基础。以鄂尔多斯盆地某煤矿采空区为水文地质原型, 在前期研究的基础上, 进一步建立了煤矿采空区积水水位回升、蓄满后水动力-水化学-微生物场 (HCB) 多场耦合室内相似模拟和数值模型。采空区水动力场研究结果表明基质-裂隙双孔隙模型能有效模拟采空区水位回升过程, 模拟误差为 9.9%, 其模拟精度远高于理论预测和单孔隙模型。水化学场模拟结果与试验较为吻合, SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 pH 模拟相对误差分别为 3.0%、21.0% 和 6.2%, 模拟结果较为可靠。模拟结果显示采空区蓄水过程中水岩反应和微生物作用不明显; 而蓄满后水动力几乎停滞, 但水化学场和微生物场较为活跃, 2 号煤和 3 号煤层中黄铁矿的氧化反应使得 SO_4^{2-} 质量浓度提升约 24.6%; 后期采空区水环境演化为弱酸性、厌氧还原条件, 微生物降解作用凸显, 将 SO_4^{2-} 质量浓度从峰值降低了 6.1%。研究结果表明: 采空区封闭后矿井水具有一定的“自净”能力。通过调整微生物代谢速率常数, 可将 SO_4^{2-} 降解比例提高到 61.6%。实际工程场景中可通过补充碳源、人工建立密闭厌氧环境等强化手段实现这一目标。将多场耦合室内试验和数值模拟技术拓展到煤矿采空区积水水质形成与演化规律研究, 研究结论可为煤矿区矿井水污染防控提供指导。

关键词: 矿井水水质; 水动力场; 水化学场; 微生物场; 多场耦合

中图分类号: TD74 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)02-0941-17

Numerical modeling of coupled hydrodynamic-chemical-biodegradation processes in coal mine water quality formation and evolution

SUN Yajun^{1,2}, XIONG Xiaofeng^{1,2}, CHEN Ge^{1,2}, XU Zhimin^{1,2}, ZHANG Li^{1,2},
ZHAO Xianming¹, DMYTRO Rudakov³

(1. School of Resources and Geosciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. Fundamental Research Laboratory for Mine Water Hazards Prevention and Controlling Technology, Xuzhou 221116, China; 3. Department of Hydrogeology and Engineering Geology, Dnipro University of Technology, Dnipro 49005, Ukraine)

收稿日期: 2023-11-21 修回日期: 2023-12-18 责任编辑: 韩晋平 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.YH23.1583

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2019YFC1805400); 国家自然科学基金面上资助项目 (42172272); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (2020ZDPY0201)

作者简介: 孙亚军 (1963—), 男, 安徽涡阳人, 二级教授, 博士生导师。E-mail: syj@cumt.edu.cn

通讯作者: 熊小锋 (1991—), 男, 湖北十堰人, 副教授, 博士。E-mail: xiongxf@cumt.edu.cn

引用格式: 孙亚军, 熊小锋, 陈歌, 等. 煤矿矿井水水质形成及演化的水动力场-水化学场-微生物场耦合作用与数值模拟[J]. 煤炭学报, 2024, 49(2): 941-957.

SUN Yajun, XIONG Xiaofeng, CHEN Ge, et al. Numerical modeling of coupled hydrodynamic-chemical-biodegradation processes in coal mine water quality formation and evolution[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(2): 941-957.



移动阅读

Abstract: The formation and evolution mechanisms of coal mine water quality are intricate, significantly influenced by multiple processes such as hydrodynamics, hydrochemistry, and biodegradation. A comprehensive investigation and elucidation of the mechanisms is theoretically crucial for the prevention and remediation of coal mine water pollution. The hydrogeological prototype of a goaf in a coal mine in the Ordos Basin is chosen, and a laboratorial physical model and a coupled hydrodynamic-chemical-biodegradation (HCB) multi-field numerical model for the goaf are established, focusing the water level rises and biogeochemistry processes. The research results demonstrate the significance of multi-field coupling effects on mine water quality. The water level filling up results shows that the matrix-fracture dual-porosity model effectively matches the water level in the goaf with a simulation error of 9.9%, which is much more accurate than the theoretical and the single-porosity model predictions. The simulation results of the hydrochemical field are relatively consistent with the experiments, with relative errors of 3.0%, 21.0%, and 6.2% for SO_4^{2-} , HCO_3^- , and pH, respectively. Results from different time periods indicate that water-rock reactions and microbial activities are not significant during the water storage process. After the goaf is filled up, the hydrodynamics almost stagnate, but the hydrochemical and microbial fields are relatively active. The pyrite oxidation reactions in the No.2 and No.3 coal seams increase the concentration of SO_4^{2-} by about 24.6%. In the later stage, the water environment in the goaf evolves into weakly acidic and anaerobic reducing conditions, and the microbial degradation becomes prominent, reducing the SO_4^{2-} concentration from its peak by 6.1%. A certain “self-purification” ability of mine water in the goaf after closure has been confirmed. By adjusting the microbial metabolic rate constant, the proportion of SO_4^{2-} degradation can be induced up to 61.6%. In actual engineering scenarios, this target can be achieved through some strategies such as supplementing enough dissolved carbon nutrient substance and artificially establishing a closed anaerobic environment. This study expands the multi-field coupling laboratorial experiments and numerical modeling techniques to the formation and evolution of water quality in coal mine water in a goaf, and the constructive conclusions can provide theoretical guidance for the prevention and remediation of coal mine water pollution.

Key words: coal mine water; hydrodynamic; hydrochemical; biodegradation; multi-field coupling

我国煤炭资源的开采以井工煤矿为主,而煤矿井下的各种采掘活动必然会对顶底板含水层产生扰动。为保证井工煤矿的安全生产,必须人工排出大量矿井水,该过程必然引起区域地下水动力场的改变,并在一定程度上影响矿井水的水质形成与演化,甚至诱发煤矿区地下水环境的污染问题。因此,矿井水水质的形成与演化由煤矿区水动力场驱动,并受水化学场、微生物场等多场作用影响^[1-2]。目前,能刻画煤矿采空区特殊水动力场同时考虑多场耦合作用的研究鲜有报道,主要受限于煤矿区地下水动力场的特殊性以及多场作用的复杂性,限制了相关基础理论和技术应用。

目前,国内外多场耦合研究广泛应用于土木、环境、资源与能源开发等领域^[3],涉及岩石多尺度力学^[4-5]、地热与油气压裂、盐(铀)岩浸溶^[6]、煤炭地下气化^[7]等关键技术。岩石力学领域研究围绕岩石在温度、渗流、应力、化学、微生物等复杂影响作用下物化性质与力学性能演化;地热领域多集中在深层地热井-储层系统多场耦合数值模拟开采和回灌优化^[8]、干热岩储层热能传递和物质迁移^[9]、采热地面变形与储层结构损坏^[10]等,探究固体力学、渗流力学、传热、

水化学反应等相互耦合关系与成因机制;非常规油气藏开采涉及更复杂多相、多组分、多尺度、多场耦合问题,以有效提升回采率为目标,结合室内试验、现场监测等,形成了 CO_2 封存驱油驱气、精准压裂与造缝、纳米驱油、地下原位改质等多项高效开采技术。

地下水研究领域中,围绕海水入侵、非水相污染物迁移^[11]、垃圾填埋场气液迁移、核废料安全处置等科学问题发展完善了相应的多场耦合理论。在煤矿相关研究领域,现阶段研究集中在煤层改造增强瓦斯抽采效果^[12]、采空区自然发火机理^[13-14]、煤矿各类灾害监测预警^[15-18]、废弃煤矿储气储能^[19]、岩体裂隙注浆^[20]等,解决了大量实际问题,保障了煤矿安全生产。在耦合数值模拟中常采用有限元、有限体积、有限差分等进行模型离散,然后采用全隐式耦合、半隐式耦合等方法求解能量守恒方程、质量守恒方程、应力守恒方程、化学反应方程、微生物代谢动力学方程等^[21]。通过初始条件与各场关键物性参数的计算,迭代更新每一个计算步长,直至计算结束。多场耦合数值模拟在保证计算精度、收敛性的前提下,能够精细化动态展示温度、渗流、应力、化学、微生物等演化过程。复杂地质原型下多场耦合作用机制、参数间互相影响是

多场耦合面临的众多挑战之一。

近年来,笔者团队在国家重点研发计划项目(2019YFC1805400)支持下进行了有关煤矿矿井水水质形成与演化的多场耦合作用研究,揭示了矿井水的水质形成机制与演化趋势,确定了水动力场、水化学场、微生物场之间的耦合关系,阐明了煤矿矿井水水质形成及演化的水动力场驱动作用并构建了相应的数学模型^[1-2,22-23]。截止目前,国内外还缺乏涉及矿井水水质演化的三场耦合数值模拟的公开发表研究成果。已有研究多数仅对水化学组分、微生物种类、群落结构及环境相应特征做单方面定量描述,三场耦合联动机制、模型与关键参数尚未明确。在此背景下,笔者在前期研究成果的基础上,以西部鄂尔多斯盆地东缘某矿的已采工作面为研究对象,通过前期野外调查与井上下实测、现场取样、室内相似材料试验和数值模拟,以采煤工作面水动力场演化下硫酸盐运移扩散及微生物降解过程为主线,重点开展水动力场、水化学场、微生物场的耦合数值模拟研究,对模拟与试验误差进行了分析,阐释了水质演化内在机理。相关研究成果可为我国煤矿矿井水污染防治及科学管理提供理论参考和技术支持。

1 煤矿采空区实地场景介绍

以鄂尔多斯某煤矿为研究对象,选择的研究工作面长×宽为4 km×280 m,3号煤层厚约4.7 m,顶板标高自北向南为574~596 m,采煤底板近似水平。该模拟工作面地质构造简单,已探明的断层未储存地下水,预留煤岩柱较宽,且能够与煤矿封闭后建立的挡水密闭墙之间形成一定的封闭空间。该工作面开采完毕后,人工排水停止,3号煤层扰动范围拓展到富水侏罗系延安组碎屑岩类承压含水层、直罗组碎屑岩类承压含水层(“七里镇砂岩”,富水性强),2号煤层开采后进一步对直罗组岩层产生扰动,导致矿井涌水量增加。在上述背景下,本文模拟研究的采空区岩性及含水介质概念模型如图1所示。

在上述背景条件中,采煤扰动的上覆砂岩含水层水,构成了该工作面的直接充水水源,采动裂隙成为了地下水流动运移的主要通道,垮落空间、导水裂隙和孔隙介质组成了矿井水储蓄的有效空间。根据笔者团队前期提出的煤矿矿井水水质“三带三阶段”理论^[1],导水裂隙带是水质演化第2带。在3号煤和2号煤层开采扰动和停采回水影响下,水动力场发生改变,水化学场、微生物场等作用较为突出。停采后采空区水质继承了延安组与直罗组原生含水层的水质特征。根据模拟场景的工况分析,类似采煤工作

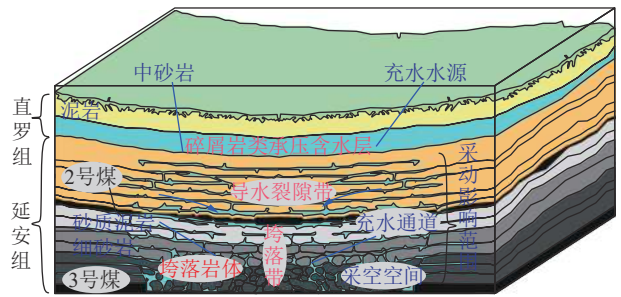


图1 煤矿工作面采空区蓄水概念示意^[2]

Fig.1 Schematic diagram of the concept for coal mine water storage in goaf aquifer^[2]

面矿井水具备一定煤岩自净能力^[1]。采空空间作为水质的第3带,受采煤工程和人工排水活动影响,水质受控于人类活动。多重介质三场耦合作用下矿井水水量和水质演化机理极为复杂,决定了如何量化矿井水水质特征并提出对应的修复治理措施,这是本文重点阐明的科学内涵。

2 矿井水多场耦合作用的相似模拟

为了定量表征矿井水水质形成与演化过程的多场耦合作用机制,根据煤矿实际场景的工作面对应的地质及水文地质条件,按照尺度相似理论搭建了室内试验平台,如图2所示。物理模型试验过程详见已有研究^[2],本文不再赘述,仅对数值模拟有关的岩层分层、矿物体积分数和孔隙率分布等关键参数进行简要介绍。

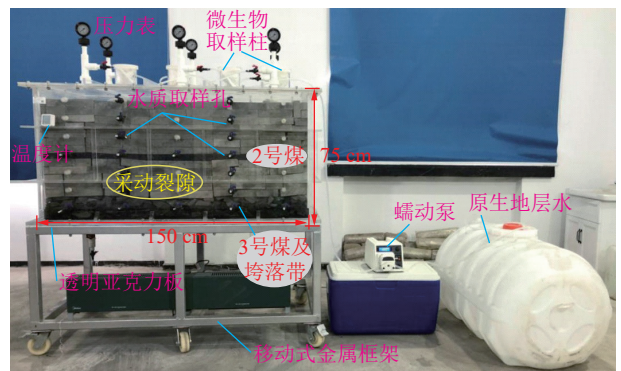


图2 室内相似材料试验装置

Fig.2 Setup of the laboratory similar material experiment

室内试验相似材料模型长×宽×高为150 cm×75 cm×75 cm,与实际场地相比,几何相似比为100:1,岩石容重相似比为1:1。试验中岩层所用材料为原生地层岩心岩样和现场水样。基于X射线衍射分析测试(XRD)进行了矿物成分分析,每个层位的岩样进行2~4次测试并取平均值,各岩层矿物组成见表1。室内试验箱体的岩层充填过程中,先将实际岩样进行等尺寸切割,然后按照垮落带与裂隙带的实际孔隙体积占比将岩样堆砌在箱体内,堆砌过程中保证不同高

度裂隙分布形状、孔隙体积占比符合实际地层。试验过程中从模型顶部注水,模型注入水样为研究区采集的直罗组原生地层水,注入水量根据实际采空区稳定涌水量观测数据进行相似换算^[2]。最终确定的稳定注

水量为 2.1 mL/min,使用蠕动泵缓慢从模型顶部泵入。模型外侧采用高强度亚克力板粘结,耐压强度为 0.2 MPa。装置顶部、侧面等预留相应的水质取样孔,便于监测水化学成分。

表 1 室内相似材料试验中岩性分层及 layers 矿物体积比例和孔隙率平均值分布
Table 1 Distribution of lithology, mineral volume ratios and mean porosities in the laboratory similar material experiment

分层	泥岩	中砂岩	2号煤	砂质泥岩	细砂岩	垮落岩体	3号煤	
矿物体积比例/%	石英	34.67	56.07	29.93	49.83	39.65	30.17	27.45
	钾长石	10.56	8.60	0	10.02	9.25	2.25	0
	钠长石	20.34	20.99	3.15	18.81	23.47	10.65	3.42
	方解石	0	0	12.60	0	0	0	6.84
	菱铁矿	0	0.95	0	0	2.91	0	0
	黄铁矿	0	0	5.74	0	0	0	11.58
	伊利石	3.13	1.59	0	3.34	2.69	8.32	0
	高岭石	7.19	1.11	41.23	6.67	2.07	12.14	28.46
	绿泥石	15.64	3.89	0	2.70	2.80	7.63	0
孔隙率/%	实测孔隙	3.16	5.45	7.35	5.46	14.40	22.25	22.25
	校正孔隙	5.70	6.80	7.35	7.00	16.00	26.00	25.00
岩性分层厚度	z/cm	65.0~75.0	41.0~65.0	39.0~41.0	30.0~39.0	16.5~30.0	0.5~16.5	0~0.5
	Δz/cm	10	24	2	9	13.5	16	0.5

表 1 中“实测孔隙”为基于岩样分析的裂隙体积占比,但模型充填过程中可能产生偏差,导致与实测孔隙率不符。基于试验过程中水位回升数据进行反向校正,可得到校正后的更为准确的“校正孔隙”。将模型垂向分为多层,令第 i 层的水头为 h_i ,第 $i-1$ 层的水头为 h_{i-1} ,则 2 层之间的高度差为

$$\Delta h_i = h_i - h_{i-1} = \frac{Q\Delta t_i}{\phi h_{i-1}} \tag{1}$$

式中, Δh_i 为水头增量, m; Q 为上边界注入通量, m^2/s ; ϕ 为孔隙率; Δt_i 为第 i 层充满水所需的时间增量。

根据试验记录的 $Q-t-h$ 数据,可反求 ϕ 。相似材料试验中校正后的孔隙率见表 1。

3 矿井水多场耦合作用的数值模拟

根据上述研究场景和箱型相似试验设计,笔者进一步对工作面停采后水动力场-水化学场和微生物场多场耦合模型进行概化,以建立相应的数学模型。模型考虑必要的矿井水演化机制,如垮落带和裂隙带的水位回升、水岩反应和微生物降解过程。工作面停采后,上覆含水层水通过采空区裂隙带入渗,并逐渐充填采空区至饱和状态,该过程属于饱和到非饱和水动力过程。非饱和和流动过程中,水气驱替对流场存在影响^[24]。实际场景中根据钻孔岩心分析,导水裂隙带发

育高度达到 75 m,且裂隙开度较大,水位回升过程可忽略毛细压强作用。本文的数学模型为了与实际场景的水位高度成比例匹配,也忽略了毛细力作用。采煤的扰动作用产生了岩层垮落带和裂隙带,概化为均质各向同性基质-裂隙双重介质。基质起到储水作用,具有高体积占比、低渗透性特征;裂隙则作为快速流动通道,具有体积占比小和高渗透性特征。已有研究表明双重连续介质模型对煤矿采空区、岩溶区多重介质复杂问题具有良好的适用性^[25-26]。

3.1 多场耦合控制方程

3.1.1 广义质量守恒方程

对于本文选择的研究工作面,根据采动顶板覆岩破坏裂隙空间分析^[2],整体平均空隙率为 9.86%。裂隙岩层中粗糙裂隙面的间隙形成的开度分布与孔隙介质固体颗粒间形成的喉颈孔隙分布的持水机制有一定的相似性,可以近似将采空区的煤(岩)体看作具有不可压缩固体骨架的多孔介质体,借助多孔介质渗流力学理论模型求解饱和-非饱和采空区介质中的含水率、压力水头等时空分布情况。多孔介质表征单元体 (REV) 内满足广义质量守恒定律^[27-28],表示为

$$\frac{\partial M^\kappa}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{F}^\kappa \cdot \mathbf{n}) + q^\kappa \tag{2}$$

式中, M^κ 为组分 κ 的累积量 (κ 包括流体、化学组分、

固体质量等); \mathbf{n} 为法向向量; \mathbf{F}^* 为进入或者流出 REV 表面的量; q^* 为组分 κ 的内部源汇项。

3.1.2 非饱和/饱和水动力场

根据前文假设, 采空区积水的过程可以概化为顶部存在入渗补给的非饱和/饱和和多孔介质渗流模型。对于非饱和/饱和渗流水动力过程, 将质量守恒方程 (2) 改写为双孔隙 Richards 方程, 即

$$\frac{\partial \theta_m}{\partial t} = \nabla \cdot (K_m \nabla h_m) + q_{ex} \quad (3)$$

$$\frac{\partial \theta_f}{\partial t} = \nabla \cdot (K_f \nabla h_f) - q_{ex} \quad (4)$$

式中, 下标 m 和 f 分别代表孔隙基质和裂隙; ∇ 为 Nabla 算子; θ 为体积含水率, $\theta = \phi S$, S 为饱和度; K 为非饱和渗透系数, m/s ; h 为水头, m ; q_{ex} 为基质和裂隙交换量, $1/s$ 。

非饱和介质渗透系数可表示为

$$K = k_a k_r \frac{\rho_w g}{\mu_w} \quad (5)$$

式中, k_a 为绝对渗透率, 仅与岩石属性有关, m^2 ; k_r 为相对渗透率, $k_r \in [0, 1]$; ρ_w 为水的密度, kg/m^3 ; μ_w 为水的黏滞系数, $Pa \cdot s$; g 为重力加速度, m/s^2 。

非饱和带的相对渗透率 k_r 采用 van Genuchten-Mualem 半经验函数确定, 即

$$k_r = \sqrt{S_e} \left[1 - (1 - S_e^{-1/m})^m \right]^2 \quad (6)$$

式中, S_e 为有效饱和度, $S_e = (S - S_r)/(1 - S_r)$, 其中 S_r 为残留饱和度; m 为经验参数。

双孔隙模型采用两套网格, 通过基质和裂隙之间的水量交换传递信息, 交换通量^[25,29]可表示为

$$q_{ex} = K_A \alpha^* (h_f - h_m) \quad (7)$$

$$\alpha^* = \frac{\beta \gamma}{d^2} \quad (8)$$

式中, K_A 为基质-裂隙界面交换的渗透系数, m/s ; α^* 为交换系数, $1/m^2$; $h_f - h_m$ 为裂隙与基质的水头差; β 为无量纲网格几何因子 (立方体网格取值为 3, 球形网格取值为 15); γ 为无量纲缩放系数, 一般取 0.4; d 为数值网格中基质与相邻裂隙的间距, m 。

3.1.3 溶质对流扩散作用

模型考虑采空区基质和各类采动裂隙中化学组分对流和扩散作用。根据方程 (2), 表征单元体内某一化学组分的质量累积项和表面通量项为

$$M = \theta C \quad (9)$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{u}C - (\tau \theta \mathbf{D}) \nabla C \quad (10)$$

式中, C 为化学组分的水相质量浓度, mg/L ; \mathbf{u} 为达西

流速, m/s ; \mathbf{D} 为溶质扩散系数张量, m^2/s ; τ 为介质的迂曲度^[30], 可表示为 $\tau = \phi^{1/3} S^{7/3}$ 。

将式 (9)、(10) 代入式 (2), 得到裂隙中溶质对流扩散控制方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_f C_{f,j}) = \nabla \cdot (\mathbf{u} C_f - (\tau_f \theta_f \mathbf{D}) \nabla C_f) - I + r_w + r_s \quad (11)$$

式中, I 为基质和裂隙的溶质质量浓度交换速率, $mg/(L \cdot s)$; r_w 和 r_s 分别为水相反应和矿物溶解沉淀产生的组分质量浓度增加量, $mg/(L \cdot s)$ 。

式 (11) 描述了裂隙中化学物质对流扩散, 将裂隙向基质传递的溶质质量标记为 I , 并假设基质与基质网格之间不存在溶质传递。根据式 (7) 的交换流量和式 (10) 的表面溶质通量, 对于基质和裂隙之间的一维溶质交换, 其局部溶质交换量表示为

$$I = q_{ex} C_f d + \tau_{f,m} \theta_{f,m} D \nabla C \quad (12)$$

式中, 浓度梯度表示为 $\nabla C = (C_f - C_m)/d$; 常温下令溶质扩散系数为常数, $D = 1 \times 10^{-9} m^2/s$ 。

3.1.4 水岩反应动力学

在采空区水位回升过程中, 水化学条件不断发生变化, 产生水相络合、阳离子交换和矿物溶解沉淀等化学反应。对于 2 号煤层和 3 号煤层而言, 水相化学反应以及方解石、高岭石、长石类矿物的溶解/沉淀、黄铁矿氧化和硫酸盐还原等作用较为重要, 相对而言阳离子交换、化学吸附等影响程度较弱, 可忽略。矿井水中化学组分较多, 主要考虑常见的主要组分 (称为初始化学组分或基本化学组分), 次级化学组分可由初始化学组分通过水相络合作用产生:

$$C_{sec} = \sum_{j=1}^{N_c} v_j C_j \quad (13)$$

其中, C_{sec} 为次级化学组分; 下标 j 为初始化学组分索引, v_j 为络合反应中第 j 个初始化学组分的反应计量数; N_c 为反应中初始化学组分个数。络合反应方程式采用通用热力学数据库。

矿井水中化学反应 (包括水相络合、氧化还原和微生物降解) 由动力学反应速率控制。对于某一反应, 采用通用形式描述^[31], 即

$$r_w = \sum_{M_{ech}=1}^{N_{Mech}} \underbrace{k_w}_{\text{速率常数}} \times \underbrace{\prod_{j=1}^{N_i} (v_j^{n_j} C_j^{n_j})}_{\text{生成项}} \times \underbrace{\prod_{m=1}^{N_m} \frac{C_m}{K_{M,m} + C_m}}_{\text{Monod项}} \times \underbrace{\prod_{p=1}^{N_p} \frac{I_p + C_p}{I_p}}_{\text{抑制项}} \quad (14)$$

式中, r_w 为化学反应动力学速率, $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{s})$; N_{Mech} 为反应机制 (或反应路径) 数量; M_{ech} 为反应机制索引; k_w 为速率常数, $\text{mg}/(\text{mg} \cdot \text{s})$, 生物降解动力学中定义为最大生物生长速率常数, $1/\text{s}$; 生成项中组分由 $j=1, 2, \dots, N_1$ 个组分生成, γ_j 为组分 j 的活度系数; C_j 为初始组分 j 的质量浓度, mg/L ; n_j 为指数; N_1 为向前速率项 (生成项) 反应组分的数量; N_m 为 Monod 项数量; C_m 为第 m 个 Monod 组分的质量浓度; C_p 为第 p 个抑制组分的质量浓度, mg/L ; $K_{M,m}$ 为第 m 个 Monod 半饱和常数, mg/L ; N_p 为抑制项数量; I_p 为第 p 个抑制常数, mg/L 。

式 (14) 包含了多个反应机制、产物、Monod 项和抑制项。

岩层中矿物溶解沉淀速率基于过渡态理论^[32-33], 表示为

$$r_s = k_s A_s \left[1 - \left(Q_s / K_{\text{eq}} \right)^{\theta} \right]^{\eta} \quad (15)$$

其中, r_s 为动力学速率, 正值表示溶解, 负值表示沉淀, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$; k_s 为与温度相关的速率常数, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; A_s 为 H_2O 的反应比表面积, cm^2/kg ; K_{eq} 为用于分解 1 mol 矿物质的水岩反应平衡常数; Q_s 为反应商 (或称离子活度积), 反应处于平衡时 $Q_s/K_{\text{eq}} = 1$ 。参数 θ 和 η 通过试验确定, 但当试验量化困难时, 通常令 θ 和 η 等于 1。

对于大多数矿物, 动力学速率由中性、酸性和碱性机制组成。笔者重点关注煤层中的黄铁矿, 其氧化反应速率还与三价铁离子 Fe^{3+} 和溶解氧 $\text{O}_2(\text{aq})$ 浓度有关。矿物溶解沉淀动力学速率表示为

$$\begin{aligned} k_s = & k_{25}^{\text{nu}} \exp \left[\frac{E_a^{\text{nu}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + \\ & k_{25}^{\text{H}} \exp \left[\frac{-E_a^{\text{H}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \alpha_{\text{H}}^{(n)} + \\ & k_{25}^{\text{OH}} \exp \left[\frac{-E_a^{\text{OH}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \alpha_{\text{OH}}^{(n)} + \\ & \sum k_{25}^{\text{T}} \exp \left[\frac{-E_a^{\text{OT}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \alpha_{\text{OT}}^{(n)} \end{aligned} \quad (16)$$

其中, 角标 nu、H、OH、OT 代表中性、酸性、碱性和其他反应机制; k_{25} 为 25 °C 时的溶解沉淀反应, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; E_a 为反应活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, K ; α 为组分活度, mol/L ; n 为指数。为了单位统一的同时采用热力学数据库参数, 计算过程中根据矿物的摩尔质量将 r_s 的单位转化为 $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 。不同矿物的溶解沉淀参数 k_{25} 、 E_a 和 n 参考已有研究^[32-34], 并根据本文试验结果适当调整。

3.1.5 微生物降解作用

采空区中残煤的溶解增加了采空区积水中的溶解有机碳 (Dissolved Organic Carbon, DOC), 且封闭的采空区环境为微生物的生长提供了良好条件。笔者主要考虑在封闭采空区中硫酸盐还原菌 (Sulphate Reducing Bacteria, SRB) 参与 DOC 氧化和硫酸盐还原反应。一般情况下微生物的具体组成元素未知, 有机碳源也由多种化学物质组成, 可采用近似化学式表达^[35]。笔者将 DOC 用丙酸酯 (Propionate, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$) 和乳酸 (Lactate, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$) 代替^[31], 化学反应方程式见表 2。根据式 (14), 反应速率表达式为

$$r_{\text{B}}^{\text{DOC}} = k_{\text{B}}^{\text{DOC}} X_{\text{B}} \left(\frac{C(\text{DOC})}{K_{\text{DOC}}(\text{O}_2) + C(\text{DOC})} \right) \left(\frac{C(\text{O}_2)}{K(\text{O}_2) + C(\text{O}_2)} \right) \quad (17)$$

$$r_{\text{B}}(\text{SO}_4) = k_{\text{B}}(\text{SO}_4) X_{\text{B}} \left(\frac{C(\text{DOC})}{K_{\text{DOC}}(\text{SO}_4) + C(\text{DOC})} \right) \times \left(\frac{C(\text{SO}_4)}{K(\text{SO}_4) + C(\text{SO}_4)} \right) \left(\frac{I(\text{O}_2)}{I(\text{O}_2) + C(\text{O}_2)} \right) \quad (18)$$

$$r_{\text{B}} = r_{\text{B}}(\text{O}_2) + r_{\text{B}}(\text{SO}_4) - bX_{\text{B}} \quad (19)$$

式中, r_{B} 为反应速率, $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{s})$; k_{B} 为微生物最大生长速率常数, $1/\text{s}$; X_{B} 为微生物质量浓度, mg/L ; C 为化学组分质量浓度, mg/L ; $K_{\text{DOC}}(\text{O}_2)$ 和 $K_{\text{DOC}}(\text{SO}_4)$ 为电子供体半饱和常数, mg/L ; $K(\text{O}_2)$ 和 $K(\text{SO}_4)$ 为电子受体半饱和常数, mg/L ; $I(\text{O}_2)$ 为氧气对该反应的抑制常数, mg/L ; b 为微生物死亡衰减常数, $1/\text{s}$ 。

式 (17) 中 DOC 氧化主要受 DOC 和溶解氧浓度影响; 式 (18) 中硫酸盐还原则主要受 DOC 浓度、硫酸盐浓度影响, 并受到溶解氧浓度抑制; 式 (19) 为微生物参与反应的总速率表达式。裂隙通道中流速较快, 需要考虑微生物迁移。而基质中流速较慢, 可认为微生物固定在固体颗粒表面, 仅参与化学反应过程。考虑裂隙中微生物迁移时, 将 r_{B} 加入方程 (11), 改写为

$$\frac{\partial(\theta_{\text{f}} X_{\text{B},\text{f}})}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{u} X_{\text{B},\text{f}} - (\tau_{\text{f}} \theta_{\text{f}} \mathbf{D}) \nabla X_{\text{B},\text{f}}) + r_{\text{B},\text{f}} \quad (20)$$

不考虑对流和扩散, 基质中的微生物浓度随时间变化符合一阶反应动力学, 表示为

$$\frac{d(\theta_{\text{m}} X_{\text{B},\text{m}})}{dt} = r_{\text{B},\text{m}} \quad (21)$$

3.1.6 介质渗透性演化

煤矿岩层固体矿物溶解体积减小, 孔隙率增加, 介质渗透性也随之增加。矿物沉淀则为相反过程。因本文裂隙为主要渗流通道, 矿物溶解沉淀对流场的

表2 煤矿矿井水涉及的主要化学反应方程式

Table 2 Main reaction equations related with coal mine water

反应过程		反应方程式	lg K_{eq} (25 °C)
气体溶解	氧气	$O_2(g) \rightleftharpoons O_2(aq)$	-2.898
	方解石	$CaCO_3(s) + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^-$	1.854
	高岭石	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + H_2O$	-39.824
	石英	$SiO_2(s) \rightleftharpoons SiO_2(aq)$	-3.745
	伊利石	$K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{1.8}(Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10})(OH)_2(s) + 2.3H^+ + 2.3H_2O \rightleftharpoons$ $H^+ + 0.25Mg^{2+} + 0.6K^+ + 3.5SiO_2(aq) + 0.4H_2O + 2.3Al(OH)_3$	-47.328
	绿泥石	$Mg_{2.5}Fe_{2.5}Al_2Si_3O_{10}(OH)_8(s) + 10H^+ \rightleftharpoons$ $3SiO_2(aq) + 2.5Mg^{2+} + 2.5Fe^{2+} + 2Al(OH)_3 + 6H_2O$	4.298
矿物溶解沉淀	钾长石	$KAlSi_3O_8(s) + 4H^+ \rightleftharpoons K^+ + Al^{3+} + 3SiO_2(aq) + 2H_2O$	-22.910
	钠长石	$NaAlSi_3O_8(s) + 4H^+ \rightleftharpoons Na^+ + Al^{3+} + 3SiO_2(aq) + 2H_2O$	2.765
	菱铁矿	$FeCO_3(s) + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- + Fe^{2+}$	-0.125
	黄铁矿	$FeS_2(s) + 3.5O_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$ $FeS_2(s) + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightleftharpoons 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$ $Fe^{2+} + 0.25O_2(aq) + H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 0.5H_2O$ $Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s) + 3H^+$	217.390
微生物降解	DOC	$3O_2(aq) + C_3H_5O_3^- \rightarrow 3HCO_3^- + 2H^+$	
	硫酸盐	$3SO_4^{2-} + 4C_3H_5O_2^- \rightarrow 4C_2H_3O_2^- + 4HCO_3^- + 3HS^- + H^+$	

注: 括号内s、g、aq分别代表固相、气相和溶解相, 未特殊标注的化学组分均为溶解相; 反应方程式参考已有研究^[31-32,36-38], K_{eq} 为矿物溶解沉淀的平衡常数, 见式(15); 黄铁矿(FeS_2)氧化溶解后, Fe^{2+} 快速氧化水解为氢氧化铁沉淀^[23,37]。

影响相对较小, 但仍然有必要考虑该机制。根据消耗的矿物体积重新计算介质孔隙率, 即

$$\varphi = 1 - \sum_{s=1}^{N_s} \varphi_s - \varphi_u \quad (22)$$

式中, φ_s 为矿物体积; N_s 为矿物数量; φ_u 为不参与化学反应的固体体积。

岩层裂隙和基质的绝对渗透率根据简化的 Carman-Kozeny 公式计算:

$$k_a = k_0 \frac{(1 - \varphi_0)^2}{(1 - \varphi)^2} \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^3 \quad (23)$$

式中, k_0 和 φ_0 为介质的初始渗透率和孔隙率。

3.2 模拟与分析方法

3.2.1 数值离散方法

笔者针对煤矿矿井水水质形成与演化的多场耦合模拟采用 TOUGHREACT 软件进行^[28,31]。流场采用有限体积法一阶完全隐式法求解, 先将方程 (2) 在空间体积 V_n 上积分, 表示为一阶常微分方程。并在时间上离散为 $t^{k+1} = t^k + \Delta t$, 改写为残差形式, 表示为

$$R_n^{k+1} = M_n^{k+1} - M_n^k - \frac{\Delta t}{V_n} \left(\sum_{nx} A_{nx} F_x^{k+1} + V_n q_n^{k+1} \right) = 0 \quad (24)$$

其中, 上标 k 为时间步索引; 下标 n 为单元名称, x 为所有与单元 n 相邻的单元; A_{nx} 为微小相邻单元之间的接触面积。对于表达式 (24), 将所有网格组装为稀疏矩阵, 并采用牛顿-辛普森数迭代求解, 令最终残差 R_n^{k+1} 小于预设收敛标准。

化学场和微生物场的数值离散需要考虑 2 部分, 其一为水相中的化学组分迁移, 与流场的离散方式相似; 其二为考虑混合平衡和反应动力学过程。对于水相中化学组分迁移, 根据式 (11) 表示为

$$\frac{\Delta t}{V_n} \sum_{nx} A_{nx} \left[u_{nx}^{k+1} C_{nx}^{j,k+1,s+\frac{1}{2}} + \frac{D_{nx} \left(C_x^{j,k+1,s+\frac{1}{2}} - C_n^{j,k+1,s+\frac{1}{2}} \right)}{d_{nx}} \right] = \Delta M_n^{j,k+1} - q_n^{j,k+1} \Delta t - R_n^{j,k+1,s} \Delta t, \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (25)$$

式中, N 为总化学组分; s 为溶质化学反应和迁移的时间步; u_{nx} 为达西流速; D_{nx} 为有效扩散系数; d_{nx} 为单元 n 和 x 中心点之间的距离; $R_n^{j,k+1}$ 为总化学反应源汇项。

基于局部平衡的混合平衡-反应动力学过程, 如水相络合、气相溶解/逸出、矿物溶解/沉淀平衡与动力学, 通过化学系统质量平衡描述。初始时刻, 系统中 j 组分的浓度为

$$T_j^0 = C_j^0 + \sum_c v_{j,c} C_c^0 + \sum_e v_{j,e} C_e^0 + \sum_o v_{j,o} C_o^0 \quad (26)$$

其中,上标 0 表示初始时刻;下标 j 、 c 、 e 和 o 为初始组分、水相络合、平衡态的矿物、动力学控制的矿物; v 为对应的化学计量数。一个时间步长后,组分 j 的总浓度表示为

$$T_j = C_j + \sum_c v_{j,c} C_c + \sum_e v_{j,e} C_e + \sum_o v_{j,o} (C_o^0 - r_{s,j} \Delta t) \quad (27)$$

其中, $r_{s,j}$ 为矿物溶解沉淀速率,具体表达式见式 (15)。初始浓度和 Δt 时刻,初始组分 j 质量浓度之间的关系表示为

$$T_j - T_j^0 = \sum_{l=1}^{N_a} v_{j,l} r_w \Delta t \quad (28)$$

式中,下标 l 表示水相化学反应索引; N_a 为初始组分总动力学反应个数; r_w 为对应的反应动力学速率,见式 (14)。

进一步将式 (26)、(27) 代入式 (28),得到浓度残差表达式为

$$F_j^c = \underbrace{(C_j - C_j^0)}_{\text{初始组分}} + \underbrace{\sum_c v_{j,c} (C_c - C_c^0)}_{\text{水相络合(平衡)}} - \underbrace{\sum_e v_{j,e} (C_e - C_e^0)}_{\text{矿物溶解沉淀(平衡)}} - \underbrace{\sum_o v_{j,o} r_{s,j} \Delta t}_{\text{矿物溶解沉淀(动力学)}} - \underbrace{\sum_l v_{j,l} r_w \Delta t}_{\text{初始组分动力学反应}} = 0, j = 1, 2, \dots, N \quad (29)$$

其中, F_j^c 为初始组分 j 的浓度残差。式 (29) 组成由 N_c 个方程。处于溶解沉淀平衡态的矿物与初始组分浓度 C_j 无关,需加上 N_e 个处于平衡态的矿物,形成 $N+N_e$ 个方程。采用牛顿-辛普森迭代,令残差达到预设标准,详细求解过程见文献[28]。

3.2.2 模型概化及参数

数值模拟模型的有关假设条件与前文室内模拟模型相对应。室内物理模型和数值模型从上到下分为 7 层,岩性分别为泥岩、中砂岩、2 号煤、砂质泥岩、细砂岩、垮落岩体和 3 号煤。各层矿物组成采用 X 射线衍射 (XRD) 测试获取,测试结果见表 1,其中黄铁矿主要分布于 2 号煤和 3 号煤。数值模拟采用双重孔隙模型,基质孔隙率参考表 1 中的实测值,裂隙孔隙率统一设置为 0.9。假设裂隙体积占比仅为 5%,基质到裂隙的间距 $d = 0.02$ m。垮落带和裂隙带概化

为均质模型,其初始饱和渗透系数 K 根据 Blake-Kozeny 公式和碎胀系数计算^[2],总体而言随 K 随埋深呈指数衰减。根据式 (5) 计算绝对渗透率 k_a ,并代入非饱和渗流的数学模型,最终确定裂隙渗透率在 $5 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ 、基质渗透率在 $5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ 。

矿井水水质演化的水动力场、水化学场和微生物场三场耦合工作流程及耦合关系如图 3 所示。矿物溶解沉淀引起介质孔隙率改变,进而影响介质渗透率大小,该过程采用简化的 Carmen-Kozeny 描述,见式 (23)。微生物作用机制较为复杂,笔者重点考虑微生物促进 DOC 氧化和 SO_4^{2-} 还原。此外,微生物生长过程中附着于介质表面,产生的生物膜厚度不断增加,可能引起多孔介质局部堵塞^[39-40],但本文试验中微生物总量较小,引起的多孔介质渗透率降低可忽略。

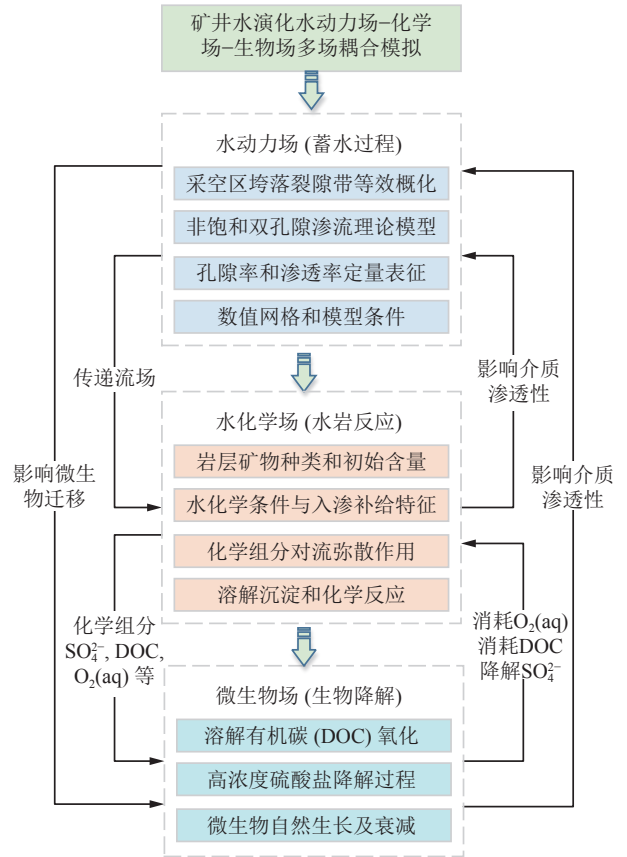


图 3 矿井水水质演化的多场耦合模拟示意

Fig.3 Schematic diagram of coupled multi-field modeling for coal mine water quality evolution

在实际生产过程中,但工作面回采结束后,一般情况下会停止人工排水,含水层水位从顶底板补给,逐渐充填矿井。之前的研究中^[23],已经明确采空区补给水来源为直罗组水,并检测分析了水样主要水化学离子质量浓度,见表 3。该补给水源化学类型为 $\text{SO}_4\text{-Na}$, SO_4^{2-} 质量浓度较高且呈弱碱性。针对直罗组 (表 1 中

泥岩和中砂岩)的XRD测试未发现该层有石膏、黄铁矿矿物,因此初始补给水中高 SO_4^{2-} 质量浓度的原因可能与地下水埋深、补给源的蒸发浓缩等有关。表3中阴离子电荷浓度为 $4.48 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$,阳离子电荷浓度为 $4.39 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$,阴阳离子电荷平衡相对误差小于2.1%。煤层中硫氧化菌催化作用下,黄铁矿被氧化后生成大量 SO_4^{2-} 、 H^+ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。对研究区的补给水、采空区水、煤巷水、井底水仓等位置的微生物进行取样测试,发现采空区上部含水层中微生物含量及种类均较少^[23]。初始水中硫酸盐还原菌(SRB)的浓度实测为 $1.43 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$,取单个微生物的质量为 $2 \times 10^{-9} \text{ mg/cell}$ ^[41],则微生物的摩尔质量为 $1.2 \times 10^{12} \text{ g/mol}$,因此微生物量(Biomass)初始质量浓度换算为 0.172 mg/L 。

表3 顶板含水层补给水的主要化学成分检测结果

Table 3 Detection results of the major chemical components in the water recharge of the roof aquifer mg/L

检测项	质量浓度	检测项	质量浓度
AlO_2^-	15	K^+	27.1
Ca^{2+}	165.8	SO_4^{2-}	2 130.1
Cl^-	204.7	HCO_3^-	357
F^-	1.6	Mg^{2+}	8.4
Fe^{2+}	0.5	$\text{SiO}_2(\text{aq})$	17
pH	8.1	DOC	1 700
Na^+	1 029.9	Biomass	0.172
$\text{O}_2(\text{aq})$	400		

笔者建立了三维模型(图4),但y方向网格层数仅设置为1层,厚度为0.03 m,重点关注xz剖面。模型尺寸参考室内箱型试验,长1.5 m,高度0.75 m。数值网格x方向均匀划分30个网格,每个网格0.05 m; z方向根据7个岩层厚度,适当划分网格大小。最终网格数量为1 590个。模型前30 d接受顶板含水层补给,补给量参考已有研究换算^[2],室内试验注入流量已根据相似比缩放 10^6 倍;当含水层蓄满后停止注水。最终令 $t < 30 \text{ d}$ 时,上边界注入量 $Q_{\text{in}} = 5.01 \times 10^{-3} \text{ kg/d}$; $t \geq 30 \text{ d}$ 时,令 $Q_{\text{in}} = 0$ 。模型中注入的总水量会稍微超过总孔隙体积,因此模型上边界额外连接一个“体积无穷大”网格($V_{\infty} = 10^{50} V_{\text{mesh}}$),模型以3号煤底板作为 $z = 0$ 参照面,当30 d左右水位 $h > 0.75 \text{ m}$ 时,水会自动流入该体积无穷大网格。此外,将该位置氧气分压设置为20 kPa,以模拟顶板非饱和入渗时氧气溶解到水中的过程。

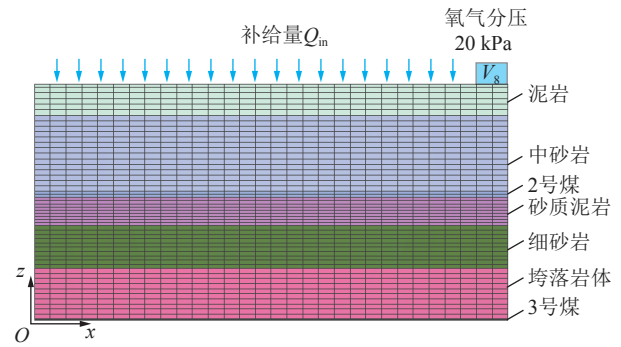


图4 模型岩性分层与网格划分

Fig.4 Model lithology stratification and meshing

3.2.3 误差分析方法

试验和模拟结果误差采用纳什系数(Nash-Sutcliffe Efficiency Coefficient, E_{NS})、均方根误差(Root-Mean-Square Error, E_{RMS})和平均绝对百分比误差(Mean Absolute Percentage Error, E_{MAP})量化,表示为

$$E_{\text{NS}} = 1 - \frac{\sum (X_{\text{expt}} - X_{\text{sim}})^2}{\sum (X_{\text{expt}} - \bar{X}_{\text{expt}})^2} \quad (30)$$

$$E_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{N_d} \sum (X_{\text{expt}} - X_{\text{sim}})^2} \quad (31)$$

$$E_{\text{MAP}} = \left(\frac{1}{N_d} \sum \left| \frac{X_{\text{expt}} - X_{\text{sim}}}{X_{\text{expt}}} \right| \right) \times 100\% \quad (32)$$

其中, X_{expt} 为试验数据集; \bar{X}_{expt} 为试验平均值; X_{sim} 为模拟数据集; N_d 为数据点个数。对于 E_{NS} 而言,当 $E_{\text{NS}} \geq 0.5$ 时,表示模型可以接受;当 $E_{\text{NS}} \geq 0.65$ 时,表示模型良好;当 $E_{\text{NS}} \geq 0.75$ 时,表示模型很好。 E_{RMS} 越小表示模拟误差越小、结果越可靠,但 E_{RMS} 与试验值的数量级有关。 E_{MAP} 表示模拟值和试验值的平均相对误差,值越小说明模型越可靠。

4 结果分析和讨论

4.1 工作面停采后的蓄水过程

在本文第2部分的模拟试验过程中记录了模拟采空区积水水位抬升高度随时间的变化,与理论、模拟结果进行对比,如图5所示。理论计算过程中将岩层垂向孔隙率进一步细分,并采用大井法计算采空区水位补给流量,建立了流量和采空区面积、孔隙率之间的函数关系^[2]。模型中 $z = 0 \sim 16.5 \text{ cm}$ 主要分布采空区的垮落岩体和3号煤层,该段岩石破碎程度较高,孔隙率较大,因而储水能力强。模型中将该段岩层统一概化为孔隙率为22.25%的均匀介质,蓄水过程水位-时间曲线近似为线性关系。水位回升到细砂岩及以上位置,孔隙率快速衰减,从而水位抬升速率

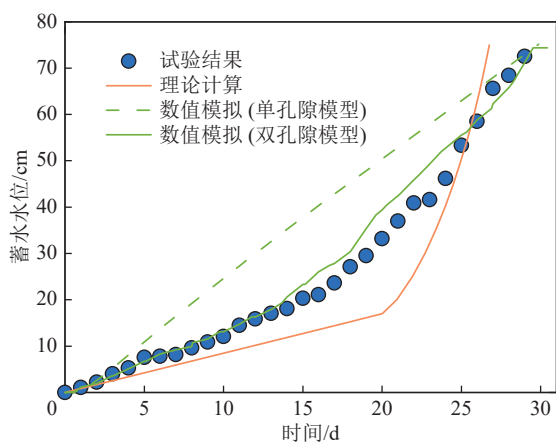


图5 蓄水过程水位回升的试验、理论和模拟值对比

Fig.5 Comparison of experimental, theoretical and simulated head values of head during mine water rebound

增加。

室内相似模型忽略侧向流入,仅考虑顶部补给量和含水介质孔隙度的影响。图5表明基于理论模型计算的水位可大致反映蓄水过程中水位回升趋势,但预测偏差仍然较大。采空区补给水主要储存于岩层孔隙,水位回升快慢主要受控于介质孔隙率垂向变化。双孔隙模型能有效模拟裂隙介质中快速渗流通道和储水空间。图5中已经表明双孔隙模型模拟精度最高,而单孔隙模型和理论计算结果误差稍大。不同模型预测值的统计误差见表4,其中双孔隙模型 $E_{NS} > 0.75$,且 $E_{MAP} < 10\%$,认为模拟结果较为可靠。

表4 不同模型水位回升过程预测结果误差统计

Table 4 Error statistics of predicted head from different models

预测模型	E_{NS}	E_{RMS}/cm	$E_{MAP}/\%$
理论计算	0.43	16.1	33.5
单孔隙模型	0.64	12.4	57.4
双孔隙模型	0.97	3.4	9.9

4.2 矿井水的水质演化趋势

4.2.1 试验与模拟结果对比

模拟过程中将黄铁矿氧化速率常数 (k_{25})、DOC氧化速率常数 (k_B^{DOC})、硫酸盐还原速率常数 ($k_B^{\text{SO}_4}$)以及微生物代谢速率 (b)作为关键参数进行了调整,其他矿物溶解沉淀相关参数根据已有研究确定^[31-34,36]。笔者基于试验结果,对模型进行参数调试并确定最终关键参数的取值,见表5。已有文献中^[32],黄铁矿在酸性机制和氧化条件下的速率常数取值为 $k_{25}^{\text{H}^+} = 3.02 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 和 $k_{25}^{\text{O}_2, \text{Fe}^{3+}} = 2.818 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。与已有研究相比,笔者采用的 $k_{25}^{\text{H}^+}$ 大一个数量级。模型中

参数基于试验结果反演得到,说明本文试验中观察到的黄铁矿溶解速率较快。此外,试验中煤层给微生物提供了充足的碳源,因此微生物的最大生长速率、代谢速率也比已有研究^[31]大一个数量级。

表5 模型关键参数取值

Table 5 Value of the critical parameters in the model

模型关键参数	取值
黄铁矿 $k_{25}^{\text{H}^+}/(\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1})$	1.6×10^{-7}
黄铁矿 $k_{25}^{\text{O}_2, \text{Fe}^{3+}}/(\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1})$	3.5×10^{-5}
DOC氧化 $k_B^{\text{DOC}}/\text{s}^{-1}$	1.2×10^{-3}
硫酸根降解 $k_B^{\text{SO}_4}/\text{s}^{-1}$	3.0×10^{-3}
微生物代谢 b/s^{-1}	4.3×10^{-6}

黄铁矿仅分布在2号煤层和3号煤层处,这2个岩层对硫酸盐质量浓度上升贡献最大。尽管3号煤层黄铁矿体积分数(11.58%)是2号煤层(5.74%)的2倍多,但黄铁矿氧化还受到水中溶解氧浓度的限制。采空区蓄水过程中垮落带首先饱和,氧气没有充足的时间溶解,因而3号煤层黄铁矿氧化程度不如2号煤层。笔者将2号煤位置($z = 40 \text{ cm}$)的 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 与3号煤位置($z = 2.5 \text{ cm}$)处的 pH 、 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 试验实测质量浓度与模拟结果进行对比,其中各离子质量浓度按照水相中不同价位的总质量浓度统计,包括对应的水相络合物。对比结果如图6所示。

试验中, SO_4^{2-} 质量浓度在前30 d快速从初始质量浓度1800 mg/L增加到2455 mg/L,但模拟结果显示前30 d SO_4^{2-} 质量浓度快速增加到补给水浓度,并保持稳定直到采空区蓄满。造成这种差异的原因,推测岩层中本身含有一些易溶解的硫酸盐,但未对其进行检测,也尚未考虑到数值模拟中。30 d之后采空区蓄满,溶解氧浓度逐渐降低,采空区向厌氧环境转化。200 d左右 SO_4^{2-} 质量浓度达到峰值,相对于顶板补给水,2号煤层 SO_4^{2-} 质量浓度在高峰期增加约24.6%。此后 SO_4^{2-} 质量浓度出现拐点,在200~300 d间 SO_4^{2-} 质量浓度降低约6.1%,降低速率约为 $2.09 \times 10^{-5} \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 。总体上,模拟结果与试验结果较为吻合。硫酸盐质量浓度上升和降低趋势,由黄铁矿氧化和DOC氧化过程中消耗溶解氧、微生物参与的降解作用共同决定,各种化学作用存在耦合机制。

已有研究进行了高硫酸盐矿井水形成机制的研究,发现开放边界条件下,水中 H^+ 和 SO_4^{2-} 增加;而封闭厌氧条件下,水中 H^+ 和 SO_4^{2-} 均呈现降低趋势,且微生物群落丰富度明显增加^[42]。图6(b)用 HCO_3^- 统一代表 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 质量浓度,模拟结果显示50 d之后

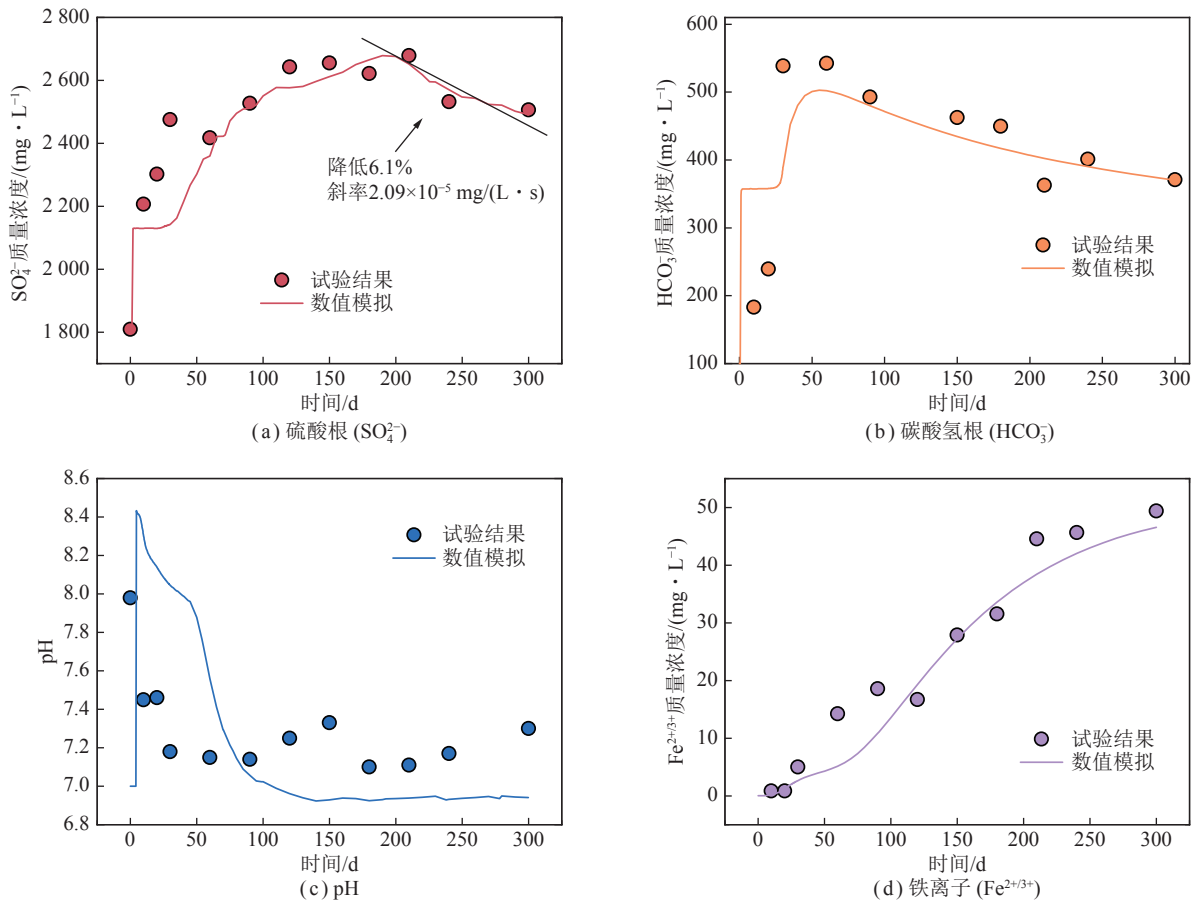


图6 模拟值与试验值对比结果

Fig.6 Comparison results of simulated and experimental concentration

HCO_3^- 呈现下降趋势,与本文试验结果较为吻合。矿井水中 HCO_3^- 质量浓度的减小,一方面是因为矿井水由弱碱性逐渐酸化,另一方面是因为方解石在弱碱条件下反应偏向沉淀方向。此外,pH是矿井水演化的重要指标。图6(c)对比了模拟和试验中3号煤层的pH,图中表明模拟初始时刻pH快速上升至8.43,超过了顶板补给水的pH;但在蓄水过程和蓄满封闭过程中,pH则呈指数下降,并稳定在6.94左右。图6(d)将3号煤层水样中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 离子质量浓度与模拟结果进行对比, $\text{Fe}^{2+/3+}$ 质量浓度在研究时段内呈持续上升趋势,但总体上 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 质量浓度较小,这是因为溶液中铁离子不稳定,大部分形成了铁质沉淀。

因试验数据较为稀疏,而模拟结果较为连续。对模拟数据进行3次样条插值,并根据试验对应的时刻提取模拟结果,令模拟结果与试验值一一对应。根据式(30)~(32)计算了模拟结果和试验值的统计误差,见表6。误差统计数据表明, SO_4^{2-} 模拟效果最好,相对误差仅3.0%; HCO_3^- 模拟误差稍大,相对误差达到了21%;pH模拟结果偏离较大,但相对误差仍然可以接受。总体上, SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、pH和 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 预测结果与试验值的误差均小于30%。

表6 矿井水水质演化过程离子浓度模拟预测结果误差统计

Table 6 Error statistics of the predicted concentrations for different ions during mine water quality evolution

预测组分	E_{NS}	$E_{\text{RMS}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$E_{\text{MAP}}/\%$
SO_4^{2-}	0.76	115.50	3.0
HCO_3^-	0.44	84.85	21.0
pH	-4.31	0.54	6.2
$\text{Fe}^{2+/3+}$	0.94	4.25	27.2

4.2.2 铁质沉淀及水岩反应

矿井水蓄水过程和蓄满封闭过程中,均存在强烈的水岩反应。本文重点关注黄铁矿氧化和 SO_4^{2-} 质量浓度演化,仅考虑了矿物溶解沉淀和黄铁矿的氧化等反应,未考虑阳离子交换和表面络合等其他复杂机制。定义矿物体积分数变化量 $\Delta f_V = f_{Vt} - f_{V0}$,其中 f_{Vt} 为 t 时刻矿物体积分数, f_{V0} 为初始时刻矿物体积分数。则2号煤层和3号煤层黄铁矿和方解石体积分数变化率 Δf_V 随时间变化如图7(b)、(c)所示,图中可见2号煤层的黄铁矿 Δf_V 明显小于3号煤层,说明2号煤层黄铁矿消耗速率更快;2号煤层和3号煤层的方

解石均呈现先增加后减小的过程,但2号煤层在150 d左右体积小于初始值,而3号煤层的方解石含量始终大于初始值,表明3号煤层方解石主要反应机制为沉淀作用。一般情况下方解石溶解速率较快,可假设其处于局部溶解沉淀平衡态^[28]。笔者令方解石处于非平衡态,中性和酸性机制下的溶解沉淀相关参数参考已有研究^[33],其中酸性机制下反应速率常数为 $k_{25}=5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,相对其他矿物大3个以上数量级。黄铁矿氧化过程中产生 H^+ 和 SO_4^{2-} ,使得矿井水酸化。但本文方解石、高岭石主要分布于2号煤和3号煤位置(表1),消耗了矿井水中的 H^+ ,因而最终2号煤和3号煤的pH始终稳定在大于7.0的某个值。高pH

条件下,方解石 $Q_m/K_{\text{eq}} > 1$,反应逆向进行,即偏向于产生方解石沉淀。黄铁矿氧化产生的 H^+ 仅有一部分参与方解石、高岭石等矿物的溶解,另一部分则在水中扩散迁移,整体上仍然促进了采空区矿井水的酸化,使得大部分区域最终pH接近6.6,如图8所示。

根据表2中关于黄铁矿、菱铁矿的化学反应式,亚铁离子在氧化环境中会被氧化为三价铁,三价铁在水溶液中不能稳定存在,会在几分钟内迅速水解为氢氧化铁沉淀^[37]。图6(d)中已将2号煤层水样监测的 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 质量浓度与模拟结果进行对比, $\text{Fe}^{2+/3+}$ 离子质量浓度在研究时段内呈持续上升趋势,这与黄铁矿持续溶解和氧化有关。实验过程中观察到积水逐渐浑浊

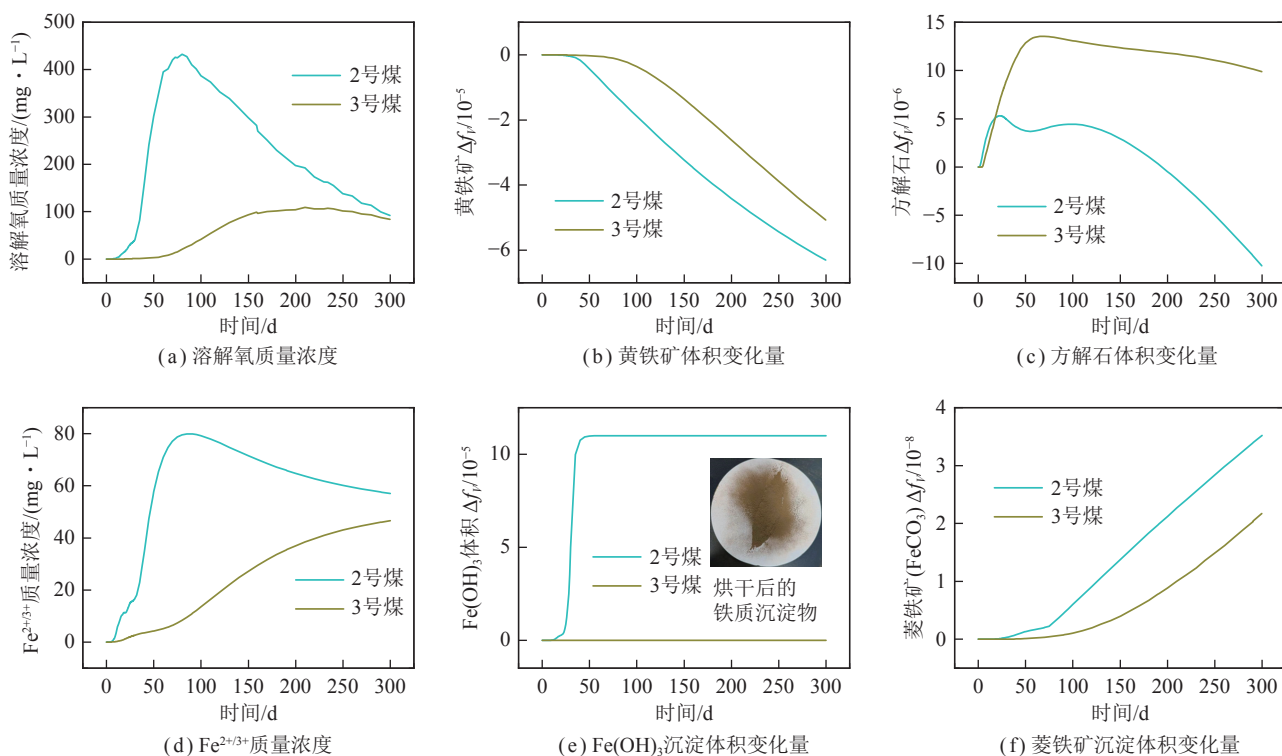


图7 煤层2号和3号内部分溶解离子及矿物体积分数变化量随时间变化曲线

Fig.7 Relative change of pyrite and calcite volume fraction versus time for the coal seams NO.2 and NO.3

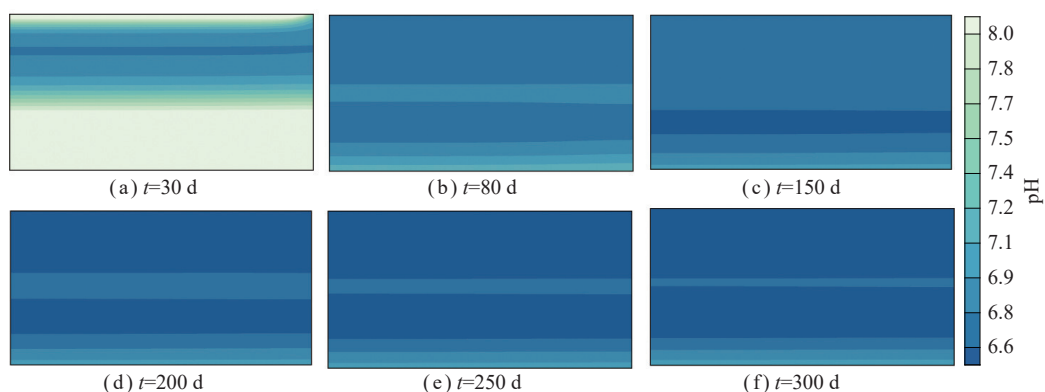


图8 不同模拟时间pH分布

Fig.8 Contour of pH for different simulation times

并呈现黄褐色, 积水中的悬浮物烘干后呈褐黄色粉末状(图7(e)中照片), 利用XRD测试该沉淀物的矿物组成, 发现悬浮物中赤铁矿(Fe_2O_3)占比高达77.7%。根据pH分析结果, 水体总体上呈弱碱性-中性, 同时氧化还原电位为正值, 根据铁元素在水中的赋存状态pE-pH关系^[43]可知, 弱碱性的氧化环境为 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 的赋存环境, 沉淀物烘干过程中受热会分解成 Fe_2O_3 。根据图7(a)、(d), 2号煤层和3号煤层的铁离子质量浓度与溶解氧质量浓度具有一致的演化趋势, 说明溶解氧直接决定了溶液中铁离子的存在状态。相对而言, 因3号煤层呈弱酸性, 其 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀远小于2号煤层, 如图7(e)所示。此外, 模拟结果表明煤层处会生成菱铁矿沉淀, 且2号煤层沉淀更多。综上所述, 因2号煤层中黄铁矿被氧化的体积更多, 且该层pH呈弱碱性, 因此 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 固体沉淀和菱铁矿沉淀均高于3号煤层, 铁质沉淀物是导致溶液中铁离子浓度较低的直接原因。

根据模型中不同岩层矿物初始体积分数(表1), 方解石仅分布在2号煤层和3号煤层, 其他各层方解石的初始含量为零。因钙离子(Ca^{2+})在不同层间的迁移, 导致其他区域也会出现方解石沉淀(图9), 其中各层方解石溶解沉淀在50 d左右存在拐点。图10为不同时间 Ca^{2+} 质量浓度在剖面上的分布, 由于上述方解石的溶解, 导致3号煤层 Ca^{2+} 质量浓度较高, 而其他区域方解石沉淀, 导致 Ca^{2+} 质量浓度呈现降低趋势。

4.2.3 水化学场演化趋势

不同时间 SO_4^{2-} 质量浓度在剖面上分布如图11所示, 可明显观察 SO_4^{2-} 从2号煤层产生并扩散到整个剖面的过程, 且随着时间增加, 剖面上的 SO_4^{2-} 整体上均具有降低的趋势。在上述分析中, 图12(a)已经对比了2号煤层和3号煤层溶解氧质量浓度随时间变化关系。相对而言, 2号煤层溶解氧 $\text{O}_2(\text{aq})$ 质量浓度远高于3号煤层, 因此黄铁矿氧化程度更高, 硫酸盐质

量浓度增加更多。模型中设置了上边界为固定的氧气分压, 根据气体的溶解和逸出平衡关系, 氧气会自动向含水层中溶解。其中2号煤层 $\text{O}_2(\text{aq})$ 质量浓度在前60 d均处于上升期, 随后逐渐下降; 而3号煤层 $\text{O}_2(\text{aq})$ 本身质量浓度较小, 在整个时间段上均持续上升; 最后2号煤层和3号煤层 $\text{O}_2(\text{aq})$ 质量浓度均接近84 mg/L。总体上, 因黄铁矿和DOC氧化过程需要消耗 $\text{O}_2(\text{aq})$, 其他上部区域的 $\text{O}_2(\text{aq})$ 质量浓度仍然能达到200 mg/L左右, 远高于2号煤层和3号煤层, 如图12所示。结合图8、11采空区其他位置矿井水指标(SO_4^{2-} 、pH)变化可知, 模拟采空区中整体的pH、 $\text{O}_2(\text{aq})$ 随时间均呈现降低趋势, 并且在同一时段采空区积水最底部的 $\text{O}_2(\text{aq})$ 质量浓度最低、还原性最强。产生这种现象的原因有2个: ①随着采空区积水的水位抬升, 采空区底部(3号煤层)最先变为封闭状态, 难以与顶部残留空气接触; ②模拟采空区的3号煤层黄铁矿质量浓度最高, 黄铁矿发生氧化作用生成了 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 和 SO_4^{2-} (表2中黄铁矿反应方程式), 且煤层中含有大量有机质也会发生氧化作用(表2中DOC氧化

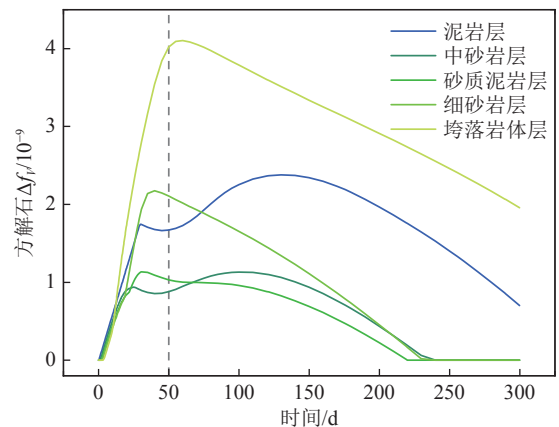


图9 其他岩层方解石体积分数变化量随时间演化曲线

Fig.9 Evolution of the change of the volume fraction for calcite with time in different rock layer

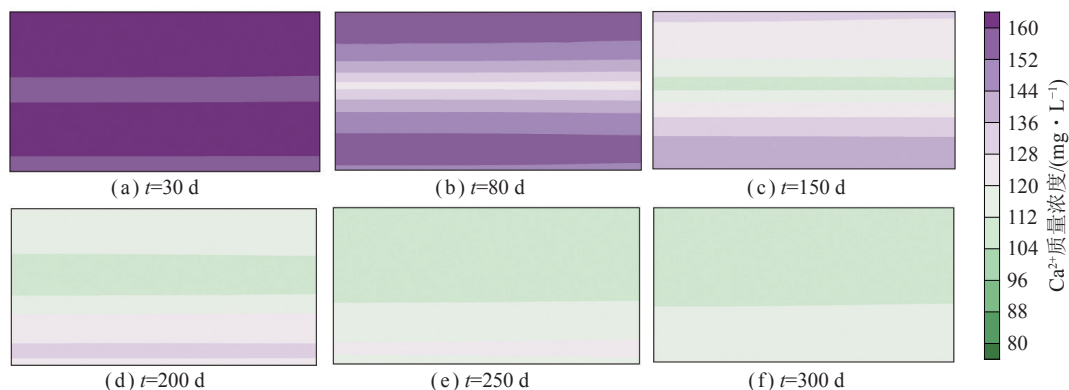
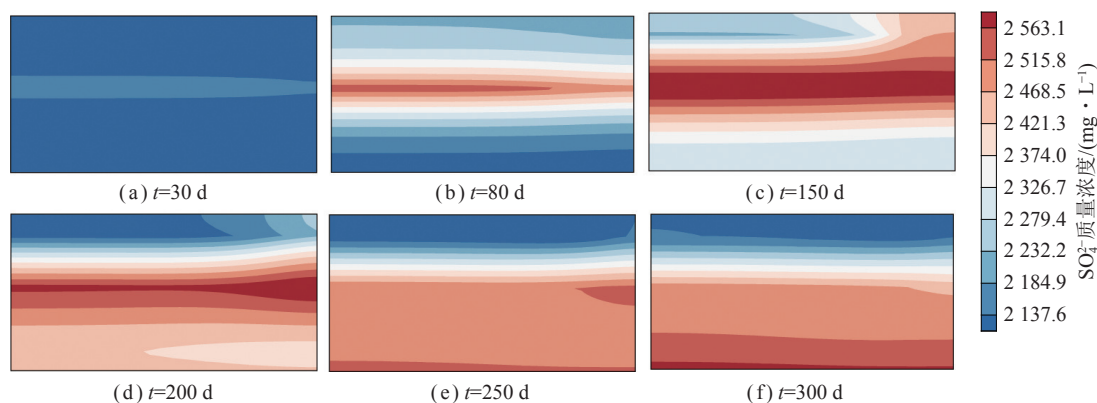
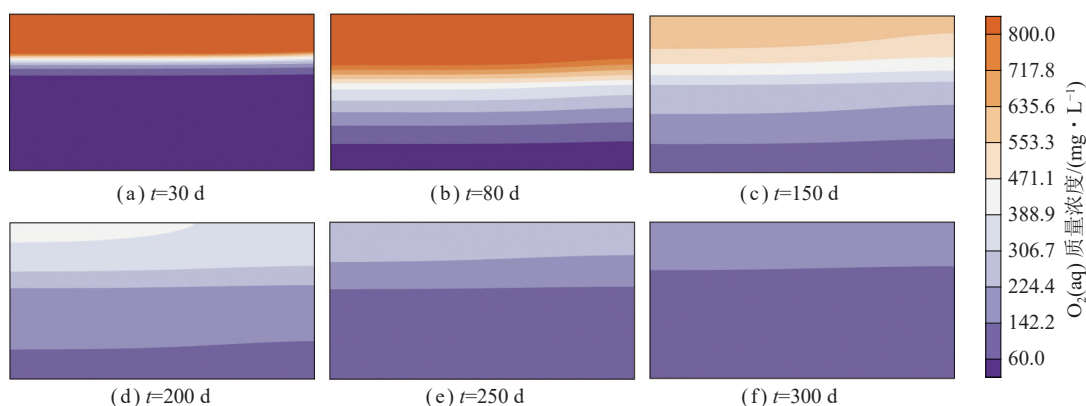


图10 不同模拟时间钙离子(Ca^{2+})质量浓度分布

Fig.10 Distribution of Ca^{2+} at different simulation times

图 11 不同模拟时间硫酸根 (SO_4^{2-}) 质量浓度分布Fig.11 Distribution of SO_4^{2-} at different simulation times图 12 不同模拟时间溶解氧 $\text{O}_2(\text{aq})$ 质量浓度分布Fig.12 Distribution of $\text{O}_2(\text{aq})$ at different simulation times

方程式)。这些氧化反应的过程不断消耗采空区积水中的氧气,同时使采空区积水中的 SO_4^{2-} 质量浓度升高,产生具有还原性的 Fe^{2+} ,导致采空区积水 $\text{O}_2(\text{aq})$ 降低、还原性增强,产生的 H^+ 也是矿井水 pH 整体降低的主要原因。

4.3 微生物促进硫酸盐降解

煤矿工作面关停后采空区蓄水补给过程中,系统为开放环境,氧气含量较为充足,不利于厌氧型微生物代谢,但蓄满后采空区逐渐转为厌氧环境,微生物对高盐、酸性矿井水降解净化作用逐渐凸显,即采空区本身具有一定程度的自净能力。已针对研究区进行了微生物 16S rRNA 基因高通量测序,表明研究区采空区主要存在有机物降解菌、硫氧化菌和厌氧型硫酸盐还原菌,当工作面停采半年到 3 a 内,在微生物作用下 SO_4^{2-} 质量浓度降低了 15%~34%^[23]。更好的封闭条件有利于厌氧型硫酸盐还原菌生长。本文试验和模拟中上边界保持与大气连通,含水层蓄满后在边界处仍然有氧气进入,整体上从上到下溶解氧浓度逐渐降低(图 12)。受上述条件限制,本文试验和模拟观察到的硫酸盐降低程度有限,试验进行到 200 d 之后

SO_4^{2-} 质量浓度才呈现略微降低趋势,如图 6(a) 所示。

室内试验中 SO_4^{2-} 降解受到试验条件限制,但数值模拟可针对参数进行深入研究。保持其他条件相同,通过改变微生物代谢速率常数 b 可得到不同 SO_4^{2-} 降解曲线,如图 13 所示。本文模型中,当 $b < 5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 时,微生物对硫酸盐降解作用开始凸显,且 b 越小, SO_4^{2-} 降解程度越高,模拟结果表明硫酸盐浓度变化对参数 b 具有较高的敏感性。对于 $b = 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 和 $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 两组模拟结果, SO_4^{2-} 质量浓度变化具有大致相同的趋势,即先增加到峰值,然后迅速减小,其中 $b = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 时 SO_4^{2-} 质量浓度相对高峰值降低约 61.6%,达到低值后 SO_4^{2-} 质量浓度趋于稳定或略有回升。模型中微生物的碳源(即溶液中的 DOC)含量有限,是模拟结果中 SO_4^{2-} 质量浓度最终趋于稳定的主要原因。

已有研究中,微生物代谢的速率受到溶解氧质量浓度、pH、DOC 质量浓度等条件影响, b 通常在 $1.2 \times 10^{-11} \sim 5.7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ^[31,44-45]。本文试验和模型针对野外场景进行了比例缩放,研究尺度较小,对于 b 的取值存在影响。图 13 的模拟结果对于微生物参与的

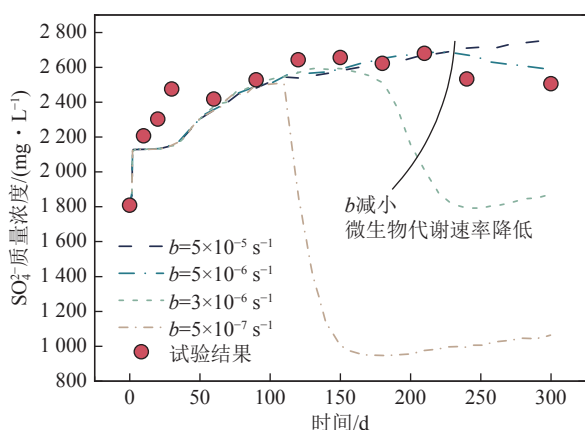


图 13 不同微生物代谢速率常数下 SO_4^{2-} 质量浓度演化曲线

Fig.13 Evolution of sulfate concentration under different microbial decay constants

高盐酸性矿井水修复具有较强的参考意义,即只需要给微生物提供合适的厌氧环境,并补充足够的碳源,促进微生物生长,减小代谢速率。原位生物沉淀技术(ISBP)是一种新兴酸性矿井水修复技术^[46],其基本原理即为微生物提供充足碳源(如甲醇、乙醇、乳酸盐等)。研究表明,微生物能够在较短的时间降解硫酸盐,提高矿井水污染修复效率。

5 结 论

(1) 煤矿采空区扰动条件下形成了典型的垮落带和裂隙带,将其概化为基质-裂隙双孔隙介质模型,可准确描述裂隙通道导水和孔隙储水过程。将理论预测、单孔隙模型、双孔隙模型预测结果和试验值进行对比,表明双孔隙模型模拟精度最高。统计误差显示双孔隙模型和试验值的均方根误差 E_{MRS} 为 3.4 cm,平均绝对误差 E_{MAP} 为 9.9%,模拟结果比较可靠。鉴于大多数煤矿采空区具有相似的垮落带和扰动裂隙构造,本文试验和数值模型具有广泛的参考价值。

(2) 在获取各岩层矿物组成的基础上进行了水岩反应模拟,考虑了固体矿物溶解沉淀、化学组分氧化还原和微生物降解作用。模拟结果与试验值吻合较好,尤其是 SO_4^{2-} 质量浓度模拟结果,统计误差表明 E_{MAP} 仅为 3.0%。对模拟结果进行分析表明,黄铁矿氧化程度受溶解氧限制, SO_4^{2-} 质量浓度升高主要归因于 2 号煤层。相对于顶板补给水,2 号煤层 SO_4^{2-} 质量浓度在高峰期增加约 24.6%。后期在微生物作用下,采空区剖面上 SO_4^{2-} 存在一定程度降低。除了煤层,其他各岩层也产生了方解石沉淀,使得矿井水中 Ca^{2+} 离子质量浓度整体降低。黄铁矿氧化过程中产生了大量 H^+ ,仍然促使矿井水向弱酸性演化。总体上,采空

区具有一定的自净能力。

(3) 厌氧型微生物是实验中 SO_4^{2-} 质量浓度降低的主要原因。受室内试验条件限制,本文试验中 SO_4^{2-} 质量浓度从高峰仅降低约 6.1%。基于数值模拟研究了不同微生物代谢速率常数下 SO_4^{2-} 质量浓度随时间变化曲线,结果表明微生物死亡速率越低,则 SO_4^{2-} 降低程度越大。当代谢速率常数 b 取值 $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 时, SO_4^{2-} 相对高峰值降低约 61.6%。模拟结果为高盐和酸性矿井水修复提供了理论指导,即通过提供充足的碳源、提供良好的厌氧环境(充惰性气体驱氧、人工封闭采空区等),可很大程度上提高微生物降解能力,基于较低成本就能获得良好的原位修复效果。

参考文献(References):

- [1] 孙亚军, 张莉, 徐智敏, 等. 煤矿区矿井水水质形成与演化的多场作用机制及研究进展[J]. 煤炭学报, 2022, 47(1): 423-437.
SUN Yajun, ZHANG Li, XU Zhimin, et al. Multi-field action mechanism and research progress of coal mine water quality formation and evolution[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(1): 423-437.
- [2] 孙亚军, 赵先鸣, 徐智敏, 等. 煤矿矿井水水质形成及演化的水动力场驱动作用及数学模型构建[J]. 煤炭学报, 2023, 48(11): 4157-4170.
SUN Yajun, ZHAO Xianming, XU Zhimin, et al. Hydrodynamic field driving effect and mathematical model construction of water quality formation and evolution in coal mine[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(11): 4157-4170.
- [3] 赵阳升, 杨栋, 冯增朝, 等. 多孔介质多场耦合作用理论及其在资源与能源工程中的应用[C]//全国岩石力学与工程学术大会. 2008.
- [4] 刘泉声, 刘学伟. 多场耦合作用下岩体裂隙扩展演化关键问题研究[J]. 岩土力学, 2014, 35(2): 305-320.
LIU Quansheng, LIU Xuewei. Research on critical problem for fracture network propagation and evolution with multifield coupling of fractured rock mass[J]. Rock and Soil Mechanics, 2014, 35(2): 305-321.
- [5] 颜丙乾, 任奋华, 蔡美峰, 等. THMC 多场耦合作用下岩石力学实验与数值模拟研究进展[J]. 工程科学学报, 2021, 43(1): 47-57.
YAN Bingqian, REN Fenhua, CAI Meifeng, et al. Research review of rock mechanics experiment and numerical simulation under THMC multi-field coupling[J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(1): 47-57.
- [6] 杨玉良, 梁卫国, 杨晓琴, 等. 钙芒硝盐岩多场耦合作用下蠕变的温度效应研究[J]. 煤炭学报, 2020, 45(3): 1070-1080.
YANG Yuliang, LIANG Weiguo, YANG Xiaoqin, et al. Temperature effect on creep of glauberite salt rock under multi-field coupling[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(3): 1070-1080.
- [7] 张庆贺, 王晓蕊, 袁亮. 煤炭地下气化多场耦合数值模拟程序开发及多场演化规律[J]. 煤炭学报, 2023, 48(6): 2506-2518.
ZHANG Qinghe, WANG Xiaorui, YUAN Liang. Development of a multi-field coupled numerical simulation program for underground coal gasification and multi-field evolution laws[J]. Journal of China

- Coal Society, 2023, 48(6): 2506–2518.
- [8] 赵志宏, 刘桂宏, 王佳铖, 等. 城市深层地热能可持续开采多场耦合效应数值模拟研究进展[J]. 煤炭学报, 2023, 48(3): 1126–1138.
ZHAO Zhihong, LIU Guihong, WANG Jiacheng, et al. Coupled multi-field effect on sustainable development of deep geothermal energy in cities[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(3): 1126–1138.
- [9] 陈世超. 干热岩储层中多场耦合及能质传输机理研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2020.
CHEN Shicho. Research on multi-field coupling and mechanism of energy and transfer in hot dry mass rock reservoir[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2020.
- [10] 黄永辉, 雷宏武, 白冰, 等. 多场耦合模拟技术及其在地热开采安全性评价中的应用[J]. 科技促进发展, 2020, 16(S1): 323–331.
HUANG Yonghui, LEI Hongwu, BAI Bing, et al. Application of multiphysics-coupling simulation technologies for safety assessment of geothermal exploration[J]. Science & Technology for Development, 2020, 16(S1): 323–331.
- [11] 扶晓琴, 施小清, 蒋建国, 等. 寒区多孔介质中 LNAPL 迁移的多场耦合模拟[J]. 中国环境科学, 2022, 42(3): 1346–1358.
FU Xiaoqin, SHI Xiaoqing, JIANG Jianguo, et al. Multi-field coupling simulation of LNAPL migration in cold regions[J]. China Environmental Science, 2022, 42(3): 1346–1358.
- [12] 王和堂, 杨景皓, 谭江龙, 等. 难注水煤层液态 CO₂ 加注多场耦合演化规律研究[J]. 煤炭科学技术, 1–12[2023–12–27] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20231107.0841.001.html>.
WANG Hetang, YANG Jinghao, TAN Jianglong, et al. Research on multi-field coupling evolution law of liquid CO₂ filling in difficult water injection seams[J]. Coal Science and Technology, 1–12[2023–12–27] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20231107.0841.001.html>.
- [13] 刘谦. 采空区热动力灾害多场耦合动态演化规律研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
LIU Qian. Multi-field coupling dynamic evolution law of goaf thermodynamic disasters[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2022.
- [14] 宋奕澎. 采空区自然发火热弛豫机理及多场耦合动态数值模拟研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2022.
SONG Yipeng. Research to thermal relaxation mechanism of spontaneous combustion in goaf and multi field coupling dynamic numerical simulation[D]. Beijing: China University of Mining and Technology-Beijing, 2022.
- [15] 吴宽. 基于多场耦合的采空区煤自燃风险识别与预警研究[D]. 长沙: 湖南科技大学, 2022.
WU Kuan. Study on risk identification and early warning of coal spontaneous combustion in goaf based on multi-field coupling[D]. Changsha: Hunan University of Science and Technology, 2022.
- [16] 袁亮. 深部采动响应与灾害防控研究进展[J]. 煤炭学报, 2021, 46(3): 716–725.
YUAN Liang. Research progress of mining response and disaster prevention and control in deep coal mines[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(3): 716–725.
- [17] 袁亮, 姜耀东, 何学秋, 等. 煤矿典型动力灾害风险精准辨识及监控预警关键技术研究进展[J]. 煤炭学报, 2018, 43(2): 306–318.
YUAN Liang, JIANG Yaodong, HE Xueqiu, et al. Research progress of precise risk accurate identification and monitoring early warning on typical dynamic disasters in coal mine[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(2): 306–318.
- [18] 张雷. 多场耦合作用下深部煤体蠕变和渗流规律研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2022.
ZHANG Lei. Study on creep and seepage evolution of deep coal under multi-field coupling[D]. Beijing: China University of Mining and Technology-Beijing, 2022.
- [19] 赵同彬, 刘淑敏, 马洪岭, 等. 废弃煤矿压缩空气储能研究现状与发展趋势[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(10): 163–176.
ZHAO Tongbin, LIU Shumin, MA Hongling, et al. Research status and development trend of compressed air energy storage in abandoned coal mines[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(10): 163–176.
- [20] 张丁阳. 裂隙岩体动水注浆扩散多场耦合机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
ZHANG Dingyang. Investigation on coupling mechanism of multi-fields for grouting diffusion in fractured rock mass with flowing water[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [21] 于恩毅, 邸元, 吴辉, 等. CO₂ 地质封存风险分析的多场耦合数值模拟技术综述[J]. 力学学报, 2023, 55(9): 2075–2090.
YU Enyi, DI Yuan, WU Hui, et al. Numerical simulation on risk analysis of CO₂ geological storage under multi-field coupling: A review[J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2023, 55(9): 2075–2090.
- [22] 徐智敏, 陈天赐, 陈歌, 等. 煤层采动顶板水文地质参数演化与矿井涌水量动态计算方法[J]. 煤炭学报, 2023, 48(2): 833–845.
XU Zhimin, CHEN Tianci, CHEN Ge, et al. Hydrogeological parameter evolution of coal seam roof and dynamic calculation method of mine water inflow[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(2): 833–845.
- [23] 张莉, 徐智敏, 孙亚军, 等. 鄂尔多斯某煤矿不同功能区水化学与微生物群落特征及环境响应[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(12): 180–196.
ZHANG Li, XU Zhimin, SUN Yajun, et al. Hydrochemistry and microbial community composition characteristics and their environmental response in different zones of a coal mine in Ordos[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(12): 180–196.
- [24] 施小清, 吴吉春, 姜蓓蕾, 等. 包气带中降雨入渗单相流和二相流数值模拟对比[J]. 工程勘察, 2011, 39(1): 38–45.
SHI Xiaoqing, WU Jichun, JIANG Beilei, et al. Comparison of numerical simulation based on water-gas two phase flow and single phase flow for the seepage in vadose zone[J]. Geotechnical Investigation & Surveying, 2011, 39(1): 38–45.
- [25] BEDOYA GONZALEZ D, KESSLER T, RINDER T, et al. A dual-continuum model (TOUGH2) for characterizing flow and discharge in a mechanically disrupted sandstone overburden[J]. Hydrogeology Journal, 2022, 30(6): 1717–1736.
- [26] KORDILLA J, SAUTER M, REIMANN T, et al. Simulation of saturated and unsaturated flow in karst systems at catchment scale using a double continuum approach[J]. Hydrol Earth Syst Sci, 2012,

- 16(10): 3909–3923.
- [27] PRUESS K, OLDENBURG C M, MORIDIS G J. TOUGH2 user's guide version 2[R]. United States, 1999.
- [28] XU T, SPYCHER N, SONNENTHAL E, et al. TOUGHREACT Version 2.0: A simulator for subsurface reactive transport under non-isothermal multiphase flow conditions[J]. *Computers & Geosciences*, 2011, 37(6): 763–774.
- [29] AGUILAR-LÓPEZ J P, BOGAARD T, GERKE H H. Dual-permeability model improvements for representation of preferential flow in fractured clays[J]. *Water Resources Research*, 2020, 56(8): e2020WR027304.
- [30] MILLINGTON R J, QUIRK J P. Permeability of porous solids[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1961, 57: 1200–1207.
- [31] XU T. Incorporating aqueous reaction kinetics and biodegradation into TOUGHREACT: Applying a multiregion model to hydrobiogeochemical transport of denitrification and sulfate reduction[J]. *Vadose Zone Journal*, 2008, 7(1): 305–315.
- [32] XU T, APPS J A, PRUESS K, et al. Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO₂ with H₂S and SO₂ in a sandstone formation[J]. *Chemical Geology*, 2007, 242(3): 319–346.
- [33] 许天福, 金光荣, 岳高凡, 等. 地下多组分反应溶质运移数值模拟: 地质资源和环境研究的新方法[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2012, 42(5): 1410–1425.
- XU Tianfu, JIN Guangrong, YUE Gaofan, et al. Subsurface reactive transport modeling: A new research approach for geo-resources and environments[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2012, 42(5): 1410–1425.
- [34] 莫绍星, 龙星皎, 李瀛, 等. 基于 TOUGHREACT-MP 的苏北盆地盐城组咸水层 CO₂ 矿物封存数值模拟[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2014, 44(5): 1647–1658.
- MO Shaoxing, LONG Xingjiao, LI Ying, et al. Numerical modeling of CO₂ sequestration in the saline aquifer of Yancheng Formation in Subei Basin Using TOUGHREACT-MP[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2014, 44(5): 1647–1658.
- [35] JIN Q. Building microbial kinetic models for environmental application: A theoretical perspective[J]. *Applied Geochemistry*, 2023, 158: 105782.
- [36] XU T, WHITE S P, PRUESS K, et al. Modeling of pyrite oxidation in saturated and unsaturated subsurface flow systems[J]. *Transport in Porous Media*, 2000, 39(1): 25–56.
- [37] BEDOYA-GONZALEZ D, KESSLER T, RINDER T, et al. A multiple interactive continua model (MINC) to simulate reactive mass transport in a post-mining coal zone: A case study of the Ibbenbüren Westfield[J]. *Mine Water and the Environment*, 2023, 42(2): 266–292.
- [38] SHEN X, DONG W, WAN Y, et al. Numerical simulation of effects of microbial action on CO₂ geological storage in deep saline aquifers[J]. *Natural Resources Research*, 2021, 30(2): 1629–1648.
- [39] KIM J W, CHOI H, PACHEPSKY Y A. Biofilm morphology as related to the porous media clogging[J]. *Water Research*, 2010, 44(4): 1193–1201.
- [40] 石玉, 周慧娴, 曹凤婷, 等. 多孔介质中的微生物迁移行为与影响因素研究进展[J]. *微生物学通报*, 2023, 50(4): 1639–1652.
- SHI Yu, ZHOU Huixian, CAO Fengting, et al. Removal of microorganisms and influencing factors in porous media[J]. *Microbiology China*, 2023, 50(4): 1639–1652.
- [41] SPEAR J R, FIGUEROA L A, HONEYMAN B D. Modeling reduction of uranium U(VI) under variable sulfate concentrations by sulfate-reducing bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66(9): 3711–3721.
- [42] 张雨晴. 煤矿高硫酸盐矿井水形成与演化的微生物驱动机制[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- ZHANG Yuqing. Microbial drivers of sulfate formation and evolution mine in water[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023.
- [43] HEM J D, CROPPER W H. Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials[R]. *Water Supply Paper*, 1959.
- [44] YANG C, SAMPER J, MOLINERO J. Inverse microbial and geochemical reactive transport models in porous media[J]. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2008, 33(14): 1026–1034.
- [45] BRUN A, ENGESGAARD P. Modelling of transport and biogeochemical processes in pollution plumes: literature review and model development[J]. *Journal of Hydrology*, 2002, 256(3): 211–227.
- [46] MIAO Z, BRUSSEAU M L, CARROLL K C, et al. Sulfate reduction in groundwater: characterization and applications for remediation[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012, 34(4): 539–550.