

鹤壁矿区奥陶系灰岩地下水水文 地球化学特征及反向模拟

武亚遵^{1,2}, 潘春芳¹, 林云^{1,2}, 曹飞龙¹, 王子杰¹

(1. 河南理工大学 资源环境学院, 河南 焦作 454000; 2. 中原经济区煤层(页岩)气河南省协同创新中心, 河南 焦作 454000)

摘要: 为探讨采矿活动对岩溶地下水水质的影响,以鹤壁矿区奥陶系灰岩地下水为研究对象,基于不同时期岩溶地下水水化学资料,采用 Piper 图结合离子组合比例分析法,分析矿区岩溶地下水主要组分的物质来源和水岩相互作用过程,并借助 PHREEQC 软件对其进行了反向水文地球化学模拟。结果表明:研究区岩溶地下水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型和 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型。主要水岩作用为碳酸盐岩、石膏和岩盐的溶解与阳离子交替吸附作用。煤矿区的岩溶水水质受采煤活动影响,水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 与 TDS 的含量较高,且采矿活动对水质的影响随时间增强。

关键词: 岩溶地下水; 水化学特征; Piper 图; 主成分分析; 反向水文地球化学模拟; 鹤壁矿区

中图分类号: P641

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2018)04-0025-08

Hydrogeochemical characteristics and its reverse simulation of Ordovician Limestone groundwater in Hebi Mining area

WU Yazun^{1,2}, PAN Chunfang¹, LIN Yun^{1,2}, CAO Feilong¹, WANG Zijie¹

(1. School of Resources & Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Collaborative Innovation Center of Coalbed Methane and Shale Gas for Central Plains Economic Region, Jiaozuo 454000, China;)

Abstract: The Ordovician limestone in Hebi mining area was taken as example to study the influence of mining activities on karst groundwater quality. Based on the hydrochemical data of karst groundwater in different periods, this paper analyzed the source of main components of karst groundwater and the process of interaction between water and rock using the Piper diagram and ion combination analysis method. The reverse hydrogeochemical simulation of Ordovician karst groundwater was carried out using the PHREEQC software. The results show that the chemical types of karst water in studied area are mainly $\text{HCO}_3 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$, $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ and $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$. The main water-rock processes are dissolution of carbonate rock, dissolution of gypsum and rock salt, and alternating adsorption of cations. The water quality of karst water in coal mining area was affected by coal mining activity, the contents of SO_4^{2-} , Cl^- and TDS in water are higher and the influence of mining activity on water quality increases with time.

Key words: karst groundwater; hydrochemical characteristics; Piper diagram; principal component analysis; reverse hydrogeochemical simulation; Hebi mining area

1 研究背景

华北型煤田主采煤层(石炭-二叠系煤层)沉积于岩溶较发育和水量丰富的奥陶系或寒武系灰岩之上,随着采煤深度的不断增加,煤系地层下伏的奥陶系岩溶地下水(以下简称奥灰水)水头也不断增

大,与此同时作用在煤层隔水底板的压力也不断增大,加之采掘扰动造成的断层或裂隙活化形成的导水通道^[1],严重威胁着深部煤炭资源的安全开采。煤矿的开采不仅改变了岩溶地下水天然的补给、径流和排泄条件,而且还通过采动裂隙加大了各含水层之间的水力联系,致使底板岩溶地下水水质发生

收稿日期:2018-04-22; 修回日期:2018-05-08

基金项目:国家自然科学基金项目(41602265、41502224); 河南省高等学校重点科研项目(16A170012)

作者简介:武亚遵(1981-),男,河南鲁山人,博士,副教授,主要从事水文地质、工程地质的教学与研究工作。

通讯作者:林云(1983-),女,湖北襄阳人,博士,讲师,主要从事水文地质、工程地质的教学与研究工作。

变化,甚至恶化^[2]。近年来,一些学者对煤矿开采引起的矿区地下水化学特征及地下水环境的变化进行了研究,如乔小娟、陈陆望、郝春明等^[3-7]。地下水化学特征及其变化规律是矿井突水水源识别的重要依据^[8-10]。为保证安全开采,同时确保矿井涌突水灾害发生后能快速识别突水水源,需对奥灰水的水文地球化学特征进行系统研究。

位于太行山东南缘的鹤壁矿区属典型的华北型煤田,区内奥陶系灰岩含水层厚度巨大,岩溶发育,补给充沛,富水性强,严重威胁着矿区各煤矿的安全开采,底板突水事故时有发生。同时岩溶地下水又是鹤壁市重要的供水水源,其对城市发展与居民生活具有重要意义,如何在保障煤矿安全生产的基础上,保护矿区岩溶地下水资源,是目前亟待解决的难题。为此,部分学者进行了诸多尝试,如王仲阳等^[11]、邓清海等^[12]、李建林等^[13]先后根据鹤壁矿区6个主要含水层水化学成分的差异性,采用主成分分析法,建立了鹤壁矿区突水水源 Bayes 判别模型和 BP 神经网络判别模型。王进尚等^[14]从煤的成因、地质构造、含水层富水性等方面入手,探讨了矿区奥灰水突水原因,并提出了针对性的防治措施。杨静等^[15]基于水资源再利用的角度,探讨了矿区矿井水的水质特征及其资源化技术。这些研究成果为保障煤矿的安全开采和资源综合利用提供了技术支撑。然采煤影响下的岩溶地下水变化特征如何?有何规律?目前尚不明晰。为此,本研究以鹤壁矿区奥陶系灰岩地下水为研究对象,采用 Piper 图、离子组合比例分析法等分析煤矿开采以来不同时期(1985、1999、2010 和 2017 年)岩溶地下水的水文地球化学特征,识别了地下水中主要组分的来源以及演化规律,并借助 PHREEQC 软件进行定量分析,为矿区岩溶地下水资源的开发利用和保护提供依据。

2 研究区概况

鹤壁矿区位于河南省北部太行山东麓,地形整体上自西北向东南倾斜。区内出露地层主要有寒武系、奥陶系、石炭系、二叠系、新近系和第四系。其中奥陶系主要以碳酸盐岩地层为主,主要岩性为灰岩、白云岩、夹泥质灰岩,局部夹有燧石团块。奥陶系地层是石炭-二叠系含煤地层的基底,在矿区西部山区广泛出露。区域地层总体呈有一定角度的单斜构造,倾角 $5^{\circ} \sim 35^{\circ}$,主要呈 SN 走向,偏向 NE。区域构造以断裂为主,伴随小型褶曲。矿区对生产有影响的主要充水含水层包括奥陶系灰岩岩溶裂隙含水层(简称“奥灰”)、太原组第二层灰岩岩溶裂隙含水

层、太原组第八层灰岩岩溶裂隙含水层、二₁煤顶底板砂岩裂隙含水层及新近系砾岩孔隙含水层。其中,奥灰含水层厚度为 420 m,位于二₁煤底板下 160~180 m,主要由巨厚灰岩和砾状灰岩组成,岩溶裂隙发育,富水性强,露头面积大,接受大气降水与地表水补给,承压水头高,对开采太原组底部煤构成严重突水威胁,对开采二₁煤的矿井也有一定威胁。

3 资料来源及研究方法

依据鹤壁矿区地测处水质普查及各矿台账收集并整理了鹤壁矿区自煤矿开采以来不同时间段内 84 个奥陶系灰岩岩溶地下水的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$ 、 HCO_3^{-} 、 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 、TDS 等数据,其中,1985 年的水样资料 28 个,1999 年的水样资料 21 个,2010 年的水样资料 32 个。在以往资料的基础上,于 2017 年采取奥灰水水样 30 个,并对其常规离子组分及 TDS 进行分析。不同时间内奥灰水的取样位置见图 1。

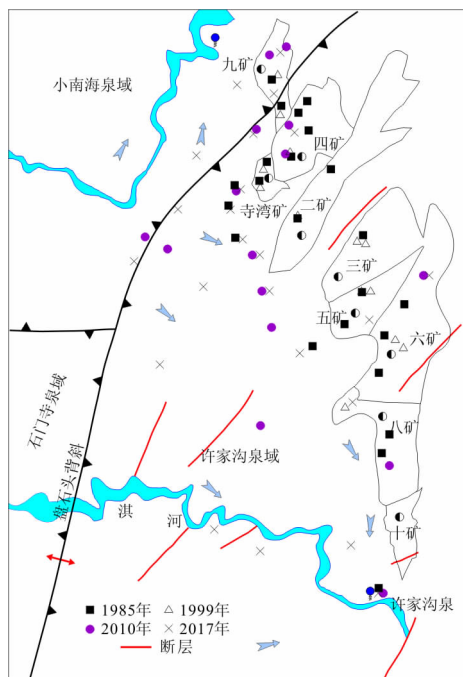


图1 研究区奥灰岩溶地下水取样点分布图

运用 Piper 三线图对奥灰水的主要特征离子进行分析,运用离子比例分析和主成分分析法识别地下水中主要离子来源及影响其含量的水岩相互作用,借助 PHREEQC 软件对 2010 和 2017 年岩溶水进行反向水文地球化学模拟。

4 结果与讨论

4.1 水化学类型

根据收集的 1985、1999 和 2010 年的奥灰岩溶

水的常规离子的分析资料及2017年野外取样的岩溶水质资料,绘制出煤矿开采不同阶段岩溶水的Piper三线图见图2。

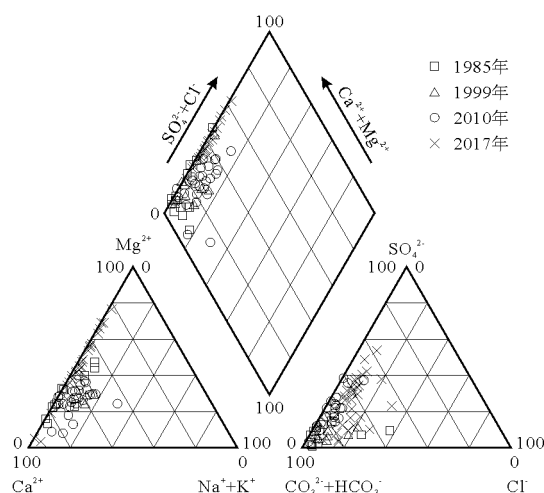


图2 不同开采阶段奥灰岩溶地下水Piper图

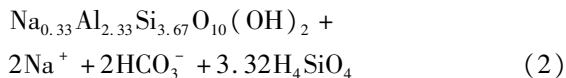
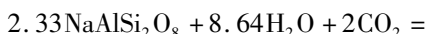
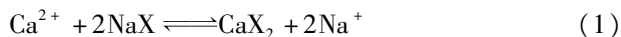
从图2可以看出奥灰水中主要离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主,主要水化学类型为 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型。1985年的奥灰水中 SO_4^{2-} 含量较低,水化学类型主要是 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型,1999年奥灰水中 SO_4^{2-} 含量增加,水化学类型除了 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型之外,出现 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型。2010年的奥灰水的主要水化学类型为 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型。而2017年的奥灰水中 SO_4^{2-} 含量有大幅度增加,甚至出现了 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水。自1985年到2017年,奥灰水中离子含量变化最大的是 SO_4^{2-} ,其含量随着时间逐渐增加。

4.2 岩溶水中主要离子来源

地下水水文地球化学演化的控制因素是多方面的,离子含量比关系是地下水演化物质来源分析的有效手段之一。地下水中组分之间的比例关系常用于研究一些水文地球化学问题^[16]。为了解地下水演化过程中的主要水化学过程,绘制研究区地下水中主要离子的比例关系图见图3。

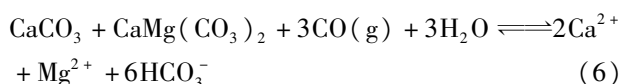
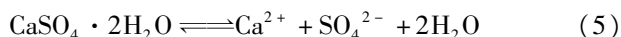
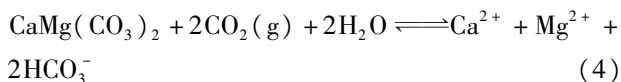
地下水中 Na^+ 和 K^+ 主要来源于盐岩、长石和云母等矿物的溶解^[17]。地下水中 Na^+ 和 Cl^- 的关系通常被用来研究 Na^+ 的来源,如果盐岩的溶解作用是地下水中 Na^+ 的主要来源,则 Na^+ 与 Cl^- 的比值为1^[18]。图3(a)显示,大部分水样沿1:1比例线两侧均匀分布,表明奥灰水中主要 Na^+ 主要来源是岩盐的溶解作用。2010年的水样大部分位于比例线上方,表明 Na^+ 相对于 Cl^- 含量的富集。阳离子

交替吸附作用或奥陶系侵蚀裂隙中的硅铝酸盐矿物(如钠长石和蒙脱石)的风化溶解,可以引起 Na^+ 相对于 Cl^- 的增加^[19],反应方程式如下:



2017年奥灰水主要位于比例线的下方,表明 Cl^- 含量相对较高,可能由于反向离子交替吸附作用引起 Na^+ 含量减少或者 Cl^- 有其他来源。自1985年至2017年,奥灰水中 Na^+ 与 Cl^- 相对含量的变化表明相关的水岩作用发生了变化。

研究区岩溶地下水中主要离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} ,其来源与奥陶系灰岩中主要矿物碳酸钙、白云岩和石膏的溶解和沉淀过程密切相关。方解石、白云石和石膏的溶解方程为:

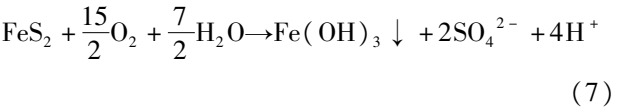


若地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 主要来源是碳酸盐岩的溶解, $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/0.5\text{HCO}_3^- = 1$ ^[20],从图3(b)中可以看出奥灰水的水样分布在 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/0.5\text{HCO}_3^- = 1$ 的线上方,说明奥灰水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的来源不仅仅是碳酸盐岩的溶解作用,有其他的来源比如蒸发岩(石膏)的溶解作用和硅酸盐矿物风化产物,而 HCO_3^- 则主要是来源于碳酸盐岩的溶解作用。

若地下水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自于碳酸盐岩和硫酸盐岩的溶解作用,那么 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{HCO}_3^-)$ 的比值为1^[21]。从图3(c)中可以看出奥灰水几乎全部位于 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{HCO}_3^-) = 1$ 线之上,可知碳酸盐岩与硫酸盐岩的溶解不是岩溶水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 唯一的来源。

$((\text{Ca}^{2+}) - 0.33(\text{HCO}_3^-))$ 与 SO_4^{2-} 关系图常用来识别地下水中石膏溶解所贡献的 Ca^{2+} 含量^[22]。其中,系数0.33依据反应式(6)中 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 摩尔关系计算获取, $\text{Ca}^{2+} - 0.33\text{HCO}_3^-$ 定义为非碳酸盐岩来源的 Ca^{2+} 含量。从图3(d)可以看出,奥灰水的水样点主要分布在1:1石膏全等溶解曲线的上方,说明石膏的溶解对其水中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 组分

存在贡献。2017 年的奥灰水样中分布在石膏全等溶解曲线的下方,表明除了石膏溶解之外,水中 SO_4^{2-} 有其他来源,比如黄铁矿的氧化作用,煤系地层中含有丰富的硫化物,开采活动使得原本封闭的地下水环境变得开放^[23],黄铁矿发生氧化反应产生 SO_4^{2-} ,反应如下:



1985、1999 和 2010 年的奥灰水水样点多集中分布于 1:1 石膏全等溶解曲线上方,说明石膏溶解对水中 Ca^{2+} 的含量有所贡献,但是 Ca^{2+} 还有其他非

碳酸盐岩来源,如硅酸盐矿物的风化作用等。

4.3 主成分分析

4.3.1 主成分的选取 以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、TDS 为变量,对矿区 111 个奥灰水水样进行主成分分析。根据凯塞标准^[24],选择累计贡献率在 75% 以上的成分。奥灰水主成份荷载值见表 1。从表 1 中可以看出,主成分 F_1 的方差贡献率为 32.37%,主成分 F_2 的贡献率为 26.03%,主成分 F_3 的贡献率为 21.33%,三者累计贡献率为 79.73%,基本涵盖了矿区主要充水含水层地下水化学信息,因此可用来解释主要充水水源水化学组分的形成作用。

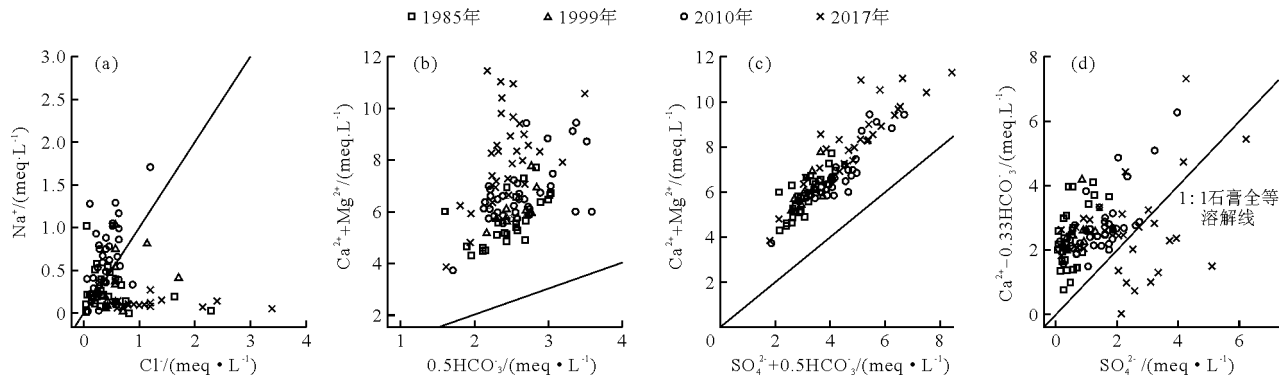


图3 奥灰岩溶地下水不同离子组合关系图

表 1 奥灰水主成分荷载值

指标	主成分 1 (F_1)	主成分 2 (F_2)	主成分 3 (F_3)
Ca^{2+}	0.92	-0.01	0.27
Mg^{2+}	-0.17	0.96	-0.07
Na^+	-0.11	-0.17	0.77
HCO_3^-	0.13	0.13	0.81
Cl^-	0.85	0.11	-0.23
SO_4^{2-}	0.33	0.84	0.03
方差贡献率/%	32.37	26.03	21.33
累积贡献率/%	32.37	58.40	79.73

从表 1 中可以看出各个分析变量在主成分 F_1 、 F_2 上的荷载值分布情况。荷载值大于 0.5 表明这个变量可以作为解释这个主成分的主要因素^[25]。在主成分 F_1 上 Ca^{2+} 与 Cl^- 的荷载值较高, Ca^{2+} 的高荷载是受到碳酸盐岩及含石膏沉积物的溶解与含钙矿物的风化作用的影响^[26]。地下水中 Cl^- 主要来源是岩盐或其他氯化物的溶解、含氯矿物的风化溶解以及海水和人为污染。氯盐的溶解度大, Cl^- 不易被土粒表面吸附,是地下水中最稳定的离子,并随着地下水流程增加而增,因此可

用 Cl^- 说明地下水化学演化的历程^[27]。 Cl^- 的高荷载与 Na^+ 的负荷载说明 F_1 上岩盐的溶解作用不大。在 F_1 上 Ca^{2+} 与 Cl^- 共同的高荷载表明地下水的永久硬度较高。在 F_1 上 SO_4^{2-} 的荷载值较小,表明石膏的溶解作用影响不大。因此 F_1 代表碳酸盐岩的溶解作用与地下水咸化。

在主成分 F_2 上 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的荷载值高,分别为 0.96 与 0.84。地下水中 Mg^{2+} 主要来自于含镁的碳酸盐岩(白云岩与泥灰岩)的溶解作用, SO_4^{2-} 在地下水中主要来自含石膏或其他硫酸盐岩的溶解以及硫化物的氧化,使得原本难溶解的 S 以 SO_4^{2-} 的形式大量进入水中。 F_2 上 Ca^{2+} 的荷载值为 -0.01,表明石膏的溶解作用影响较小。煤系地层中黄铁矿的含量较高,原来相对封闭的含水层因采矿活动的影响而逐渐开放^[28]。在这样的环境里,黄铁矿容易被氧化产生 SO_4^{2-} ,如方程 7 所示。采矿活动使得岩溶地下水与其他流经煤系地层的地下水产生水力联系^[29],水质受到影响。因此主成分 F_2 可以表示黄铁矿氧化作用与碳酸盐岩的溶解作用。

主成分 F_3 上的 Na^+ 与 HCO_3^- 具有较高的荷载值。 Na^+ 主要来自钠盐(岩盐)的溶解作用、含钠矿

物的风化溶解及海水。 F_3 上 Cl^- 的荷载值较小,表明岩盐溶解作用影响不大。地下水中的 HCO_3^- 主要来自碳酸盐岩的溶解与铝硅酸盐(钠长石,钙长石)的风化溶解。奥陶系灰岩主要是由碳酸盐岩构成,碳酸盐岩溶解作用使得地下水中以 Ca^{2+} 为主,当流经吸附有 Na^+ 的沿途时发生阳离子交替吸附作用,使得地下水中 Na^+ 含量增多而 Ca^{2+} 含量减少。 F_3 上 Na^+ 和 HCO_3^- 的高荷载及较小的 Ca^{2+} 荷载值,主要是由于阳离子交替吸附作用引起的。此外,硅酸盐矿物的风化溶解能引起地下水中 Na^+ 与 HCO_3^- 的同步增加,如方程(2)所示。因此 F_3 用来表示阳离子交替吸附作用与硅酸盐矿物的风化溶解作用。

4.3.2 水化学演化 将样品的分析变量分别乘以主成分的得分系数,然后相加,得到岩溶水在不同主成分上的得分。为了揭示不同时间段内岩溶水中水岩相互作用过程及其变化规律,将 111 个岩溶水的 3 个主成分得分制成散点图见图 4。图 4 表示不同时间内奥灰水的主成分得分,得分大于 0 表示该主成分对水化学影响较大,得分小于 0,表明该主成分对地下水的水化学组分没有显著的影响^[30]。

从图 4 中可以看出 1985 和 1999 年奥灰水的分布规律基本相似,奥灰水在图 4(a) 和图 4(b) 中的位置主要在 F_1 得分轴的零点两侧,左侧的水样受到碳酸盐岩溶解与地下水咸化的影响较小,分布在右侧的水样主要水岩作用为碳酸岩盐的溶解作用。图 4(a) 中,几乎所有岩溶水在 F_2 上的得分均小于 0,表明 1985 和 1999 年奥灰水的水化学成分基本不受黄铁矿氧化作用的影响。图 4(b) 中,位于 F_3 零轴以上的奥灰水受阳离子交替吸附作用与硅酸盐矿物风化溶解的影响, F_3 得分小于 0 的奥灰水中化学组分受阳离子交替吸附作用和硅酸盐矿物风化溶解作用影响不大。

2010 年,奥灰水沿着 F_1 轴的位置变化较小,表明碳酸盐岩的溶解作用对奥灰水的影响变化不大;在图

4(a) 中的位置向 F_2 轴的上方移动,表明黄铁矿氧化作用对奥灰水的影响增大,但是仍有部分奥灰水受到的影响较小;图 4(b) 中大部分水样位于 F_3 零线以上,表明其受阳离子交替吸附作用影响变大。

2017 年奥灰水在图 4(a) 中大部分在 F_2 轴上的得分大于 0,表明黄铁矿氧化作用对奥灰水的影响较大;部分奥灰水在 F_1 上的得分大于 0,这部分奥灰水中主要水岩作用为碳酸盐岩的溶解,另一部分奥灰水 F_3 得分小于 0,表明碳酸盐岩的溶解作用对其成分影响小;大部分奥灰水在 F_3 上的得分小于 0,说明阳离子交替作用与硅酸盐矿物风化溶解对奥灰水影响较小。

4.4 反向水文地球化学模拟

为定量描述岩溶水中的主要组分反应过程,借助水文地球化学模拟软件 PHREEQC 对 2010 和 2017 年岩溶水进行反向水文地球化学模拟。选择地下水的渗流路径时,考虑岩溶地下水的水动力条件以及水化学组分的空间变化特征^[31],模拟路径由两个水样点构成,方向大致与等水位线垂直。通常情况下沿着地下水流向,随着由水岩相互作用的不断进行,地下水中 TDS 值呈增加趋势^[32]。据此,可利用 TDS 值的等值线图大致判断研究区内地下水的流向^[33]。因此利用 TDS 等值线图和区域水文地质条件来选定模拟的路线。2010 和 2017 年岩溶水的 TDS 等值线图分布如图 5 所示。

根据研究区 TDS 的空间分布特征,最终确定了 6 条模拟路径,各取样点的主要离子浓度资料列于表 2。

根据鹤壁矿区的水文地质条件、含水层岩性特征、岩石成分测试结果及岩溶水的水质分析结果,选取方解石、白云石、石膏和岩盐作为参与水岩作用的主要矿物相。另外,在碳酸盐岩的溶解过程中 CO_2 全程参与, CO_2 也作为模型的输入相。阳离子交替吸附作用用 NaX 和 CaX_2 表示。

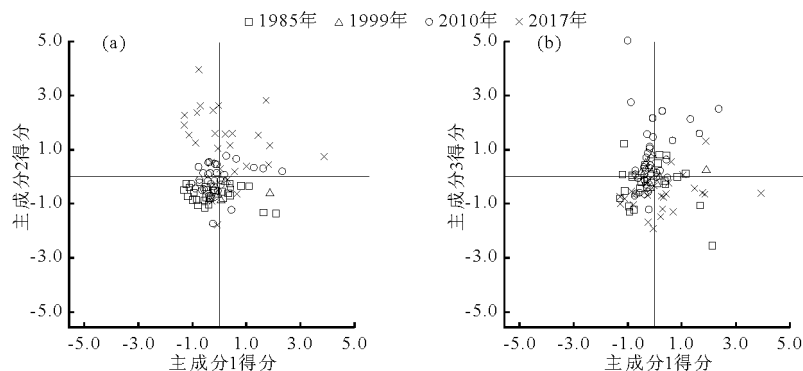


图 4 岩溶地下水主成分得分图

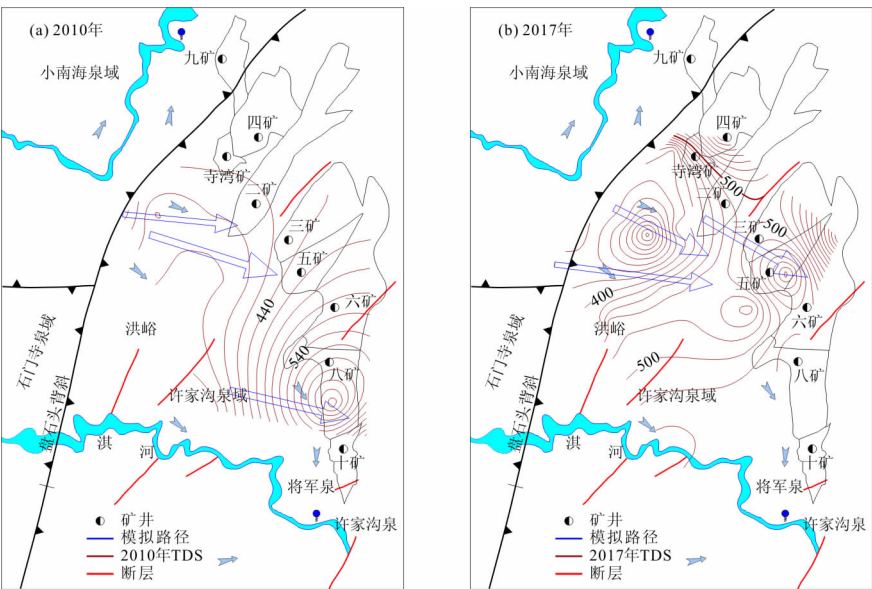


图5 奥灰地下水 TDS 等值线图

表2 地下水样品的离子浓度 mg/L

路径	取样点	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	TDS
路径1	张家沟	7.5	94.39	33.17	15.39	375.88	12.05	89.34	453.93
	砂锅窑	7.4	84.57	27.09	17.28	328.29	13.83	65.32	396.95
路径2	土门村	7.9	81.96	25.64	8.13	269.10	9.93	89.34	378.18
	龙卧村	7.5	89.58	19.56	17.27	336.83	9.93	53.79	384.57
路径3	邪 矿	7.3	89.58	18.10	7.38	313.64	9.93	29.78	337.97
	胡蜂村	7.5	161.52	16.52	39.41	331.34	41.83	190.68	675.62
路径4	施家沟	8.6	76.85	38.71	2.32	329.70	31.91	44.26	361.16
	石鼓沟	8.5	90.08	54.12	2.30	327.60	38.54	130.58	481.76
路径5	土门村	8.5	86.65	22.84	2.19	221.37	21.27	104.02	350.04
	崔村沟	8.4	59.95	51.23	2.07	300.82	14.18	98.34	376.96
路径6	砂锅窑	8.4	34.01	74.06	2.30	308.40	28.36	102.75	396.46
	罗 村	8.5	177.76	25.91	1.61	289.05	75.99	204.53	631.11

根据水样测试结果,选择 Ca、Mg、Na、Cl、C(4)、S(6)作为约束变量。

在反向模拟中,往往得出一系列可能的反应过程,不存在一个绝对正确的答案^[34],对于结果的解释需要结合水文地质条件以及含水层的岩性,从而得出更接近实际情况的地下水演化过程。

饱和度指数(SI)是水文地球化学中经常用到的一个能够判断和研究矿物相在地下水中的饱和状态的指标。当SI>0时,表示该矿物相对水溶液处于过饱和的状态;当SI=0时,表示水溶液与矿物处于平衡状态,当SI<0时,表示矿物相对水溶液未达到饱和状态^[35]。经过软件的处理,各水样的矿物饱和度指数计算结果见表3。从表3中可以看出,各取样点的石膏与岩盐的饱和度指数几乎均小于0,处于不饱和状态,

表示其在地下水中有进一步溶解的趋势。白云石与方解石的饱和度指数大部分大于0,有沉淀的趋势。

利用 PHREEQC 对选定的6条模拟路径进行了模拟,将模拟的结果列在表4中,根据结果讨论每条路径上的水岩相互作用。

从表3中可知,路径1上起点和终点的水溶液中白云石与方解石的饱和度指数都大于0,表现出两者均有发生沉淀的趋势。但是表4中的模拟结果显示两条水流路径上均发生了方解石溶解而白云石沉淀的反应。由于白云石和方解石的溶解度不同,当地下水系统中同时存在白云石和方解石时,可能发生一种矿物溶解而另一种矿物发生沉淀作用,这种情况被称为非全等溶解^[35]。因此,路径1上存在非全等溶解作用。水流路径1主要水岩作用为方解石

与岩盐的溶解,白云石和石膏的沉淀,阳离子交替吸附。该路径位于岩溶水补给区至径流区,白云石与石膏沉淀量大于方解石的溶解量, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 浓度减小,岩盐发生溶解, Na^+ 与 Cl^- 含量增加,阳离子交替吸附的结果使得水中 Na^+ 含量大于 Cl^- ,与水样分析结果一致。路径 2 的起点与终点均位于径流区,主要发生的反应为方解石的溶解,白云石与石膏的沉淀,方解石溶解的量大于白云石与石膏的沉淀量, Ca^{2+} 与 HCO_3^- 含量增加, Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 含量减小,岩盐溶解量很小,对岩溶水中 Cl^- 浓度的影响较小。路径 3 模拟了岩溶水从径流区到煤矿排泄区的过程,主要水岩作用为方解石、石膏及岩盐的溶解,白云石的沉淀。方解石与石膏的溶解量大于白云石的沉淀量, Ca^{2+} 、 HCO_3^- 与 SO_4^{2-} 含量增加, SO_4^{2-} 的浓度增加的幅度最大。位于终点胡蜂村的石膏饱和指数小于零,有进一步溶解的趋势,而岩溶水中 SO_4^{2-} 的含量却超过地下水中 Ca^{2+} 的含量,表明 SO_4^{2-} 有其他来源。胡蜂村位于八矿内,水

中的 SO_4^{2-} 可能是由于煤矿开采活动所致,即受到了煤系地层的影响,也表明在矿区内部岩溶水与其他含水层存在着水力联系,导致水化学成分受到了影响。

表 3 地下水矿物饱和指数 SI

路径	取样点	方解石	白云石	石膏	岩盐
路径 1	张家沟	2.96	5.63	0.66	-5.67
	砂锅窑	0.31	0.46	-1.76	-8.21
路径 2	土门村	0.72	1.28	-1.63	-8.68
	龙卧村	0.45	0.60	-1.80	-8.35
路径 3	邪矿	0.23	0.11	-2.04	-8.71
	胡蜂村	0.63	0.61	-1.12	-7.39
路径 4	施家沟	1.21	2.20	-1.94	-8.67
	石鼓沟	1.25	2.51	-1.49	-8.63
路径 5	土门村	1.02	1.57	-1.50	-8.87
	崔村沟	-1.53	-3.25	-3.74	-12.10
路径 6	砂锅窑	0.67	1.83	-1.97	-8.74
	罗村	1.43	2.20	-1.04	-8.49

表 4 地下水模拟路径模拟结果汇总

							mmol/L	
年份	模拟路径	方解石	白云石	石膏	岩盐	NaX	CaX ₂	CO ₂ (g)
2010	路径 1	0.2014	-0.2503	-0.2503	0.0502	0.0320	-0.0160	-0.2366
2010	路径 2	0.9315	-0.2502	-0.3702	4.848×10^{-6}	0.3978	-0.1989	0.6796
2010	路径 3	0.4779	-0.0648	1.7760	0.9006	0.4938	-0.2469	0.1810
2017	路径 4	-1.2880	0.6417	0.8992	0.1873	-0.1881	0.0941	-0.0291
2017	路径 5	-1.8450	1.2440	-0.0591	-0.2001	0.1948	-0.0974	0.6601
2017	路径 6	4.0290	-2.0650	1.0610	1.3450	-1.3750	0.6874	-0.2157

注:正值代表溶解量,负值表示沉淀量。

路径 4 模拟的是 2017 年岩溶水从补给区到径流区的反应,主要发生了方解石的沉淀,白云石、石膏与岩盐的溶解,阳离子交替吸附。白云石与石膏的溶解量大于方解石的沉淀量, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的浓度增加。岩盐发生溶解, Cl^- 含量增加, Na^+ 的含量小于 Cl^- 是阳离子交替吸附作用的结果。路径 5 模拟了 2017 年岩溶水在径流区的水岩作用过程,主要发生的反应为方解石、石膏与岩盐的沉淀,白云石的溶解,阳离子交替吸附。方解石与石膏的沉淀量大于白云石溶解, Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 含量减少, Mg^{2+} 的含量增加。岩盐沉淀量大于阳离子交替吸附引起的 Na^+ 增加量, Na^+ 与 Cl^- 含量降低。路径 6 模拟了 2017 年径流区到煤矿排泄区的水岩作用过程,主要反应为方解石、石膏与岩盐的溶解,白云石的沉淀,阳离子交替吸附作用。方解石与石膏的溶解量大于

白云石的沉淀量, Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 含量增加, Mg^{2+} 含量减少。岩盐的溶解使得水中 Na^+ 与 Cl^- 含量增加,另外,阳离子交替吸附使得水中 Na^+ 含量减少, Ca^{2+} 含量增加。从岩溶水的水质分析结果来看 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 含量增加了,然而 SO_4^{2-} 含量高于 Ca^{2+} ,而罗村的岩溶水中石膏未达到饱和状态,有进一步溶解的趋势,说明位于五矿的罗村的岩溶水也受到了采煤活动的影响。

从模拟结果来看,补给区与径流区矿物转移量小于排泄区,与实际情况相符。岩溶水从补给区到径流区,流动速度快,水岩作用不充分。从径流区到排泄区,地下水流动变缓,与围岩的相互作用时间增长,水岩作用充分。位于煤矿区的岩溶水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 与 TDS 的含量较高,表明受采煤活动产生的采动裂隙与流经煤系地层的地下水发生水力联系,水

质受到影响。2017 年岩溶水中 SO_4^{2-} 与 Cl^- 含量普遍高于 2010 年,表明采矿活动对水质的影响随时间增强。

5 结 论

以典型的华北型煤田鹤壁矿区为研究对象,采用水文地球化学图解、离子组合比例对研究区奥陶系灰岩岩溶水的化学特征进行了分析,探讨地下水水化学成分的形成作用及影响因素。在此基础上建立了水文地球化学模型,对研究区内地下水流路径和地下水演化进行了定量的模拟,主要结论如下:

(1) 奥灰水的水质类型主要呈 $\text{HCO}_3 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型,奥灰水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 主要来源于碳酸盐岩和硫酸盐岩的溶解, Na^+ 的主要来源是岩盐的溶解及阳离子交替吸附作用, SO_4^{2-} 主要来自石膏的溶解与黄铁矿氧化作用。自 1985 年到 2017 年,受到煤矿开采的影响,奥灰水中 SO_4^{2-} 的含量逐渐增加。

(2) 岩溶水在补给区、径流区与排泄区主要水岩作用为碳酸盐岩、石膏与岩盐的溶解与沉淀,阳离子交替吸附作用,与定性分析结果一致。

(3) 位于煤矿区的岩溶水水质受采煤活动影响,水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 与 TDS 的含量较高,而且采矿活动对水质的影响随时间增强。

(4) 水文地球化学模拟主要基于常规水化学资料,在以后的研究中将进一步与地下水渗流场结合,探究区域岩溶水化学演化机理,为矿区水害防治以及区域水资源保护提供参考和依据。

参考文献:

- [1] WU Qiang, WANG Mingyu. Characterization of water bursting and discharge into underground mines with multilayered groundwater flow systems in the North China coal basin[J]. Hydrogeology Journal, 2006, 14(6): 882 - 893.
- [2] 翟立娟. 华北型煤田煤炭开采对岩溶水影响方式探讨[J]. 中国煤炭地质, 2012, 24(11): 30 - 35 + 55.
- [3] 乔小娟, 李国敏, 周金龙, 等. 采煤对地下水资源与环境的影响分析——以山西太原西山煤矿开采区为例[J]. 水资源保护, 2010, 26(1): 49 - 52.
- [4] 陈陆望, 刘鑫, 殷晓曦, 等. 采动影响下井田主要充水含水层水化学环境演化分析[J]. 煤炭学报, 2012, 37(S2): 362 - 367.
- [5] 郝春明, 张进德, 何培雍, 等. 采煤影响下峰峰煤炭矿区岩溶地下水水动力环境的演变[J]. 地球与环境, 2014, 42(4): 465 - 471.
- [6] 殷晓曦, 陈陆望, 谢文革, 等. 采动影响下矿区地下水主要水 - 岩作用与水化学演化规律[J]. 水文地质工程地质, 2017, 44(5): 33 - 39.
- [7] 牛磊, 杨磊, 方超. 焦作矿区采煤对地下水化学特征的影响研究[J]. 中国科技信息, 2013(10): 42 - 55.
- [8] 张乐中, 曹海东. 利用水化学特征识别桑树坪煤矿突水水源[J]. 煤田地质与勘探, 2013, 41(4): 42 - 45.
- [9] 陈盟, 吴勇, 姚金钱. 地下水主要离子水文地球化学过程与矿井突水水源识别[J]. 南水北调与水利科技, 2016, 14(3): 123 - 131.
- [10] 代革联, 薛小渊, 牛超. 基于水化学特征分析的象山矿井突水水源判别[J]. 西安科技大学学报, 2017, 37(2): 213 - 218.
- [11] 王仲阳, 蔡二贝, 王懿曼. 基于 PCA 法与 Bayes 法的鹤壁矿区突水水源识别[J]. 能源与环境, 2013(12): 31 - 35.
- [12] 邓清海, 曹家源, 张丽萍, 等. 基于主成分分析的矿井突水水源 Bayes 判别模型[J]. 水文地质工程地质, 2014, 41(6): 20 - 25.
- [13] 李建林, 咎明军, 韩乐. 矿井突水水源判别方法与应用[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2014, 33(5): 590 - 594.
- [14] 王进尚, 胡耀青, 韩德虎, 等. 鹤壁矿区奥灰水水害分析和防治对策[J]. 山西煤炭, 2011, 31(3): 24 - 26 + 30.
- [15] 杨静, 李福勤, 何绪文, 等. 鹤壁矿区矿井水水质特征及其资源化技术[J]. 煤炭工程, 2007(9): 59 - 61.
- [16] KARRO E, MARANDI A, VAIKMAE R. The origin of increased salinity in the Cambrian - Vendian aquifer system on the Kopli Peninsula, northern Estonia[J]. Hydrogeology Journal, 2004, 12(4): 424 - 435.
- [17] MA Rui, WANG Yanxin, SUN Ziyong, et al. Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, northern China[J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(5): 884 - 897.
- [18] SAMI K. Recharge mechanisms and geochemical processes in a semi - arid sedimentary basin, Eastern Cape, South Africa[J]. Journal of Hydrology, 1992, 139(1 - 4): 27 - 48.
- [19] HAN Yong, WANG Guangcai, CHARLES A. CRAVOTTA, et al. Hydrogeochemical evolution of Ordovician limestone groundwater in Yanzhou, North China[J]. Hydrological Processes, 2013, 27(16): 2247 - 2257.
- [20] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, 170(3962): 1088 - 1090.
- [21] REDDY A G S, KUMAR K N. Identification of the hydrogeochemical processes in groundwater using major ion chemistry: a case study of Penna - Chitravathi river basins in Southern India. [J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2010, 170(1 - 4): 365 - 382.

(下转第 40 页)

- 道低影响开发雨水系统改造[J]. 给水排水, 2017, 53(3): 59-67.
- [20] 刘月月. 詹谊: 标准设计为海绵城市建设提供技术支撑[J]. 工程建设标准化, 2016(6): 21-22.
- [21] 谢映霞. 中国的海绵城市建设: 整体思路与政策建议[J]. 人民论坛·学术前沿, 2016(21): 29-37.
- [22] 李运杰, 张弛, 冷祥阳, 等. 智慧化海绵城市的探讨与展望[J]. 南水北调与水利科技, 2016, 14(1): 161-164+171.
- [23] 车伍, 桑斌, 刘宇, 等. 城市雨水控制利用标准体系及问题分析[J]. 中国给水排水, 2016, 32(10): 22-28.
- [24] DYLEWSKI K T, BROWN J T R, LeBleu C M, et al. Low impact development handbook for the State of Alabama[R]. Alabama Cooperative Extension System, Auburn University, 2014.
- [25] CURTIS H. Low impact development - technical guidance manual for Puget Sound[R]. Puget Sound Action Team, Washington State University, 2012.
- [26] The Prince George's County, Department of Environmental Resources. Bioretention Manual[R]. Maryland, 2007.
- [27] 杜建东. 我国海绵城市建设目前缺乏必要的技术支撑[J]. 建筑砌块与砌块建筑, 2015(4): 2-4.
- [28] 陆峥嵘, 郭平. 浅谈“因地制宜”建海绵城市——海绵城市建设模式的思考与探索[J]. 中国市政工程, 2016(4): 28-31+101.
- [29] 束方勇. 基于水文视角的重庆市海绵城市规划建设研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [30] 宫永伟, 刘超, 李俊奇, 等. 海绵城市建设主要目标的验收考核办法探讨[J]. 中国给水排水, 2015, 31(21): 114-117.
- [31] 济南市海绵城市建设工作领导小组办公室. 济南海绵城市建设施工及验收导则[DB/OL]. (2016-05-31) [2017-12-05]. <http://jz.docin.com/p-1610178671.html>.
- [32] 厦门市海绵城市建设工作领导小组办公室. 厦门市海绵城市建设管理暂行办法[DB/OL]. (2016-04-01) [2017-12-06]. <https://wenku.baidu.com/view/709777f0376baf1ffd4fad21.html>.
- [33] 刘小梅, 赵冬泉, 国小伟, 等. 基于监测与模拟技术的海绵城市一体化管控平台介绍[J]. 北京规划建设, 2015(6): 32-35.
- [34] 住房和城乡建设部科技发展促进中心. 海绵城市建设先进适用技术与产品目录(第一批)[Z]. 北京: 住房和城乡建设部, 2016.

(上接第 32 页)

- [22] WANG Yanxin, GUO Qinghai, SU Chunli, et al. Strontium isotope characterization and major ion geochemistry of karst water flow, Shentou, northern China[J]. Journal of Hydrology, 2011, 328(3): 592-603.
- [23] 杨策, 钟宁宁, 陈党义. 煤矿开采过程中地下水地球化学环境变迁机制探讨[J]. 矿业安全与环保, 2006, 33(2): 30-32+35+89.
- [24] CLOUTIER V, LEFEBVRE R, THERRIEN R, et al. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system[J]. Journal of Hydrology, 2008, 353(3): 294-313.
- [25] 余建英, 何旭宏. 数据统计分析与 SPSS 应用[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2003.
- [26] SAHU P, SIKDAR P K, CHAKRABORTY S. Geochemical evolution of groundwater in southern Bengal Basin: The example of Rajarhat and adjoining areas, West Bengal, India[J]. Journal of Earth System Science, 2016, 125(1): 129-145.
- [27] 张人权, 梁杏, 靳孟贵, 等. 水文地质学基础: 第六版[M]. 北京: 地质出版社, 2011.
- [28] 李小牛. 煤矿开采排水对岩溶水水质的影响研究——以山西省为例[C]//中国水利技术信息中心, 地下水开发利用与污染防治技术专刊, 南京: 2009.
- [29] 赵庆奎. 浅谈采煤对岩溶水环境的影响及保护措施[J]. 地下水, 2010, 32(1): 167-168.
- [30] BANOENG - YAKUBO B, YIDANA S M, NTI E. Hydrochemical analysis of groundwater using multivariate statistical methods - the Volta region, Ghana[J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2009, 13(1): 55-63.
- [31] 郭钰颖, 吕智超, 王广才, 等. 峰峰矿区东部地下水水文地球化学模拟[J]. 煤田地质与勘探, 2016, 44(6): 101-105.
- [32] 沈照理. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1993.
- [33] 韩永, 刘德民, 尹尚先, 等. 兖州矿区深部奥灰水反向水文地球化学模拟研究[J]. 煤炭工程, 2016, 48(2): 87-90.
- [34] MERKEL B J, PLANER - FRIEDRICH B. 地下水地球化学模拟的原理及应用[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2005.
- [35] 钱会. 水文地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2005.