



## 保德煤矿奥陶纪灰岩水水化学特征及形成机理

张泽源, 许峰, 王世东, 刘其声

### 引用本文:

张泽源, 许峰, 王世东, 等. 保德煤矿奥陶纪灰岩水水化学特征及形成机理[J]. 煤田地质与勘探, 2020, 48(5): 81–88.  
ZHANG Zeyuan, XU Feng, WANG Shidong, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of Ordovician limestone water in Baode coal mine[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2020, 48(5): 81–88.

在线阅读 View online: <https://dx.doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2020.05.010>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 沁水盆地南部15号煤层和顶板K<sub>2</sub>灰岩水文地球化学演化特征

Hydrogeochemical evolution of No.15 coal seam and limestone K<sub>2</sub> in southern Qinshui basin

煤田地质与勘探. 2020, 48(3): 75–80 <https://dx.doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2020.03.011>

#### 峰峰矿区东部地下水水文地球化学模拟

Hydrogeochemical simulation of groundwater in Eastern Fengfeng mining area

煤田地质与勘探. 2016, 44(6): 101–105 <https://dx.doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2016.06.019>

#### 丰予井田地下水化学特征分析及意义

Chemical characteristics of groundwater in Fengyu mine and their significance

煤田地质与勘探. 2017, 45(4): 85–93 <https://dx.doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2017.04.015>

#### 淮南顾北矿F<sub>104</sub>断层两侧岩溶水化学形成机制及导隔水性评价

Hydrochemical formation mechanism and transmissivity-impermeability analysis of karst groundwater on both sides of fault F<sub>104</sub> in Gubei coal mine in Huainan

煤田地质与勘探. 2020, 48(1): 129–137 <https://dx.doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2020.01.017>

#### 纳林河二号煤矿涌水水源判别的PCA-Logistic方法

The PCA-Logistic method for identification of water burst in Nalinhe No.2 coal mine

煤田地质与勘探. 2020, 48(5): 97–105, 112 <https://dx.doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2020.05.012>

文章编号: 1001-1986(2020)05-0081-08

# 保德煤矿奥陶纪灰岩水水化学特征及形成机理

张泽源<sup>1,2</sup>, 许峰<sup>1,2</sup>, 王世东<sup>2</sup>, 刘其声<sup>2</sup>

(1. 煤炭科学研究院, 北京 100013; 2. 中煤科工集团西安研究院有限公司, 陕西 西安 710077)

**摘要:** 奥陶纪灰岩(简称奥灰)水是保德煤矿煤层开采的主要威胁水源, 且为主要供水水源之一。为研究保德煤矿奥灰水水化学特征, 并分析其形成机理, 对保德煤矿区奥灰水进行系统取样, 综合运用相关性分析、离子比例系数、饱和指数反演、氯碱指数等方法进行分析。研究结果表明: 奥灰水的水质类型从径流区到滞流区呈  $\text{HCO}_3\text{-Na}(\text{Na}\cdot\text{Ca}) \rightarrow \text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}\cdot\text{Ca}(\text{Ca}\cdot\text{Mg}) \rightarrow \text{Cl-Na}(\text{Na}\cdot\text{Ca})$  的变化趋势, 各离子质量浓度与 TDS 值呈线性关系, 除  $\text{HCO}_3^-$  外, 其余离子质量浓度均与 TDS 值呈正相关; 阳离子交替吸附、BSR 反应、溶滤沉析作用是控制矿区地下水化学环境的主要作用。根据饱和指数(SI)计算及路径模拟结果证实, 径流区方解石、白云石和石膏大量溶解, 滞流区出现白云石沉淀, 石膏始终处于不饱和状态, 趋于发生溶解。该结论可为保德煤矿深部煤炭开采水害防治与矿井水利用提供依据。



**关 键 词:** 奥陶纪灰岩水; 水文地球化学; 形成机理; 反向地球化学模拟; 保德煤矿 移动阅读

**中图分类号:** P641    **文献标志码:** A    **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-1986.2020.05.010

## Hydrochemical characteristics and formation mechanism of Ordovician limestone water in Baode coal mine

ZHANG Zeyuan<sup>1,2</sup>, XU Feng<sup>1,2</sup>, WANG Shidong<sup>2</sup>, LIU Qisheng<sup>2</sup>

(1. China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. Xi'an Research Institute Co. Ltd., China Coal Technology and Engineering Group Corp., Xi'an 710077, China)

**Abstract:** Ordovician limestone karst water is the main threatening water source for mining activities in Baode coal mine, and it is one of the main water supply sources. Ordovician limestone karst water samples were systematically collected in Baode coal mine, and the methods of correlation analysis, ion proportional coefficient, saturation index inversion simulation and Chlor-Alkali index were chosen to analyze the hydrochemical characteristics and its formation mechanism. The results showed that the water quality types of Ordovician limestone water changed from runoff zone to stagnant zone in a trend of  $\text{HCO}_3\text{-Na}(\text{Na}\cdot\text{Ca}) \rightarrow \text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Na}\cdot\text{Ca}(\text{Ca}\cdot\text{Mg}) \rightarrow \text{Cl-Na}(\text{Na}\cdot\text{Ca})$ . The mass concentration of each ion was linearly related to TDS value, and positively correlated with TDS except for  $\text{HCO}_3^-$ . Cationic alternating adsorption, BSR and solution filtration were the main function to control the hydrogeochemical environment of groundwater in the coal mine. According to the saturation index(SI) calculation and simulation path, it was confirmed that calcite, dolomite and gypsum was dissolved in runoff zone, dolomite precipitation occurred in stagnant zone, gypsum was always in unsaturated state and tended to dissolve. This conclusion would provide a basis for the prevention and control of water damage in deep coal mining and the utilization of mine water in Baode coal mine.

**Keywords:** Ordovician limestone water; hydrogeochemistry; formation mechanism; inverse geochemical modelling; Baode coal mine

开展区域地下水化学特征及形成机理研究, 有

助于深入分析区域地下水系统循环过程, 进而对地

收稿日期: 2019-10-18; 修回日期: 2020-07-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0804100)

Foundation item: National Key R&D Program of China(2017YFC0804100)

第一作者简介: 张泽源, 1995 年生, 男, 陕西西安人, 硕士, 从事煤矿水害防治方面的研究工作. E-mail: zhangzeyuan923@126.com

通信作者: 许峰, 1986 年生, 男, 江苏句容人, 博士, 副研究员, 从事煤矿水害防治方面的研究工作. E-mail: 348279155@qq.com

引用格式: 张泽源, 许峰, 王世东, 等. 保德煤矿奥陶纪灰岩水水化学特征及形成机理[J]. 煤田地质与勘探, 2020, 48(5): 81-88.

ZHANG Zeyuan, XU Feng, WANG Shidong, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of Ordovician limestone water in Baode coal mine[J]. Coal Geology & Exploration, 2020, 48(5): 81-88.

下水的开发利用和保护管理提供科学依据<sup>[1]</sup>。我国针对煤矿开采引起矿区地下水水化学环境变化的研究起步于 20 世纪 90 年代, 目前已开展大量研究<sup>[2-5]</sup>。水化学特征是矿井突水水源快速判别模型构建的重要依据之一<sup>[6-7]</sup>。通常, 对于矿区水化学研究多使用模糊因子分析统计法<sup>[8]</sup>、神经网络判别模型<sup>[9]</sup>、灰色关联度分析、系统聚类分析及同位素地球化学分析法<sup>[10-11]</sup>。模糊因子分析法和神经网络判别模型对水源判别具有较准确的计算; 灰色关联度和系统聚类分析通过仿真计算, 以矿井突水判别模型作为核心, 结合矿井水质指标体系, 设计矿井突水水源判别系统, 在系统中实现对水样的水化学特征分析和突水水源判别; 同位素地球化学分析法主要应用在污染源示踪、地下水测年和地下水补给来源分析<sup>[12-15]</sup>等方面。

华北型煤田的基底普遍发育含水性强、水压大的奥陶纪灰岩(简称奥灰), 在矿井开采过程中, 常受到奥灰水突水威胁, 据统计, 华北地区共有 200 多个矿井受奥灰水危害。随着浅部煤层的枯竭, 对深部煤炭的采掘强度不断增加, 深部开采造成的次生构造会增强各含水层间的水力联系, 改变原有地下水流场, 使奥灰水防治变得更为困难<sup>[12]</sup>。因此, 对奥灰水突水预测与防治成为矿井水害防治工作的重点。位于黄河东岸的保德煤矿属典型的华北型煤矿, 其奥灰含水层厚度大, 由黄河支流动态补给, 富水性较强; 同时, 奥灰含水层是该矿生产供水的主要含水层, 过度疏放会严重破坏区域地下水环境。如何在保障安全回采的基础上对地下水进行保护, 是目前亟待解决的难题。

本次以保德煤矿奥灰水为研究对象, 对水样各指标进行统计, 采用描述性统计、变异系数分析、相关性分析、离子比例系数法、矿物饱和指数反向地球化学模拟等方法, 分析煤矿开采以来奥灰水的水文地球化学特征, 探究奥灰水主要离子变化规律和形成机理, 重点分析奥灰水径流过程中发生的水岩作用, 为深部煤矿岩溶地下水的保护与利用及对深部煤层开采奥灰水突水的风险性评估与防治提供依据, 同时对将来开展煤矿城市深部地下水污染调查和修复研究奠定基础。

## 1 研究区地质与水文地质概况

保德煤矿位于山西省保德县城东约 13 km。井田东西宽约 5.7 km, 南北长 14 km, 面积约 55.9 km<sup>2</sup>。构造形态上为吕梁山西侧倾向西或北西西的波状起伏单斜构造, 无大断裂和褶皱, 仅有零星小型断层发育。岩层基本上呈南北走向, 向西倾斜, 倾角为

3°~10°。区内发育有奥陶系、石炭系、二叠系、新生界地层, 其中奥陶系地层岩性以灰岩、白云岩为主, 分为马家沟组(O<sub>2</sub>m)、峰峰组(O<sub>2</sub>f)。马家沟组(O<sub>2</sub>m)岩性以豹皮状灰岩为主, 具隐晶质结构, 中厚层状构造, 局部溶蚀发育, 溶洞直径 5~7 mm, 蜂窝状分布; 最大厚度 152.70 m。峰峰组(O<sub>2</sub>f)岩性以白云质灰岩、碎屑灰岩为主, 呈灰白色与深灰色, 隐晶质结构, 厚层状构造, 垂向节理发育, 局部有星点及团块状黄铁矿, 中下部岩溶较发育; 厚度 89.5~131.14 m, 平均 104.33 m。

井田属天桥泉域排泄区, 根据富水性分类, 奥灰含水层属富水性中等含水层, 埋深 75~423 m, 水位高程+840 m。井田内单井涌水量为 360~2 300 m<sup>3</sup>/d, 富水性差异显著。根据保德煤矿抽、放水试验资料及水文地质勘探分析, 奥灰含水层主要在井田东部奥灰出露区(铁匠铺、桥头镇)接受大气降水入渗和地表水入渗补给, 无其他越流补给, 奥灰水总体上由东北部、东部、东南部向西部黄河天桥泉群方向径流, 在天桥泉群和黄河河谷低洼处排泄(图 1)。

## 2 采样与测试

在保德井田及外围共选取 23 个奥灰水取样点(图 1), 共取得 46 组水样, 其中径流区 8 组, 弱

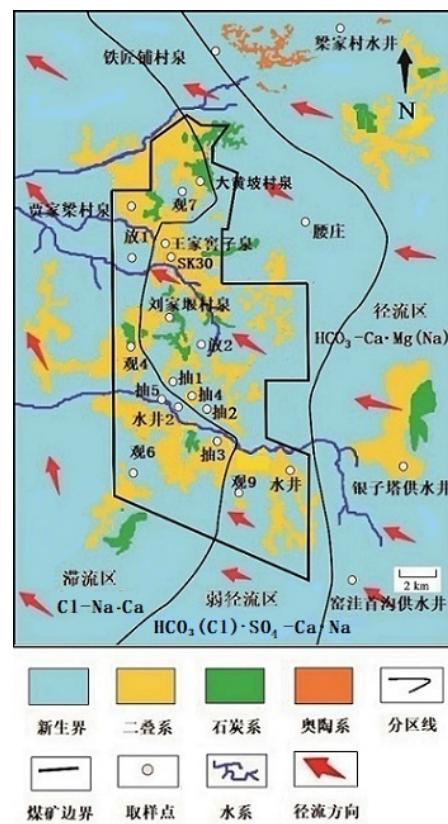


图 1 保德煤矿水文地质条件及采样点分布

Fig.1 Hydrogeological map and distribution of sampling points of water samples in Baode Coal mine

径流区 20 组, 滞流区 18 组。对水样中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^++\text{K}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、pH、TDS、硬度等指标进行测定。

$\text{K}^++\text{Na}^+$ 采用火焰原子吸收分光光度法测定, 测试精度  $\text{RSD} < 1\%$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  采用 EDTA 络合滴定法测定, 检出限为  $0.1 \text{ mg/L}$ ;  $\text{Cl}^-$  采用硝酸银滴定法测定, 检出限为  $0.1 \text{ mg/L}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$  采用钡离子测重法测定, 检出限为  $0.2 \text{ mg/L}$ ;  $\text{HCO}_3^-$  采用酸滴定法, 检出限为  $0.2 \text{ mg/L}$ ; TDS 根据各组分质量浓度计算获得; pH 和硬度分别采用玻璃电极和硬度计现场测定<sup>[16]</sup>。检测数据用下式校核:

$$E = \frac{2 \times (\sum x - \sum y)}{\sum x + \sum y} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $E$  为相对误差, %;  $x$ 、 $y$  分别为检测的阴、阳离子浓度之和,  $\text{mol/L}$ 。本次测定  $E < 3\%$ , 水样测定数据可靠。

### 3 奥灰水水化学特征及相关性分析

#### 3.1 奥灰水水化学特征

保德煤矿奥灰含水层不受上覆含水层补给, 因此, 上覆含水层水对奥灰水水化学特征无影响; 奥灰水 pH 值为  $7.82\sim 8.30$ , 中性略偏碱性。对水化学数据进行统计分析, 得到奥灰水主要离子特征。

由表 1 可知, 径流区阳离子  $\text{K}^++\text{Na}^+$  质量浓度相对较高, 平均值为  $145.76 \text{ mg/L}$ , 标准差为  $154.17 \text{ mg/L}$ , 变异系数达到  $1.06$ , 表明  $\text{K}^++\text{Na}^+$  质量浓度沿程变化大, 径流路径上存在大量岩盐溶解段。阴离子  $\text{HCO}_3^-$  质量浓度最高, 平均达到  $261.00 \text{ mg/L}$ , 阴离子变异系数均较小, 沿程浓度稳定。

弱径流区阴阳离子浓度均较径流区明显升高, 其中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  变异系数较大, 表明沿路径地下水与围岩发生反应, 含水层水质发生较大变化。TDS 标准差为  $344.49 \text{ mg/L}$ , 说明弱径流区离子含量区域差异大,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^++\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  平均值、标准差较小, 但变异系数较大, 表明这些离子在弱径流区绝对含量高。

滞流区  $\text{K}^++\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  的离子变异系数均较大, 除  $\text{HCO}_3^-$  外, 各离子浓度均较弱径流区大幅提升。TDS 标准差为  $6746.91 \text{ mg/L}$ 。反映滞流区水化学类型的多样性和离子含量的差异性。

依据舒卡列夫水化学分类方法进行分类, 研究区水样存在 11 种水化学类型(图 2), 径流区 2 种( $\text{HCO}_3\text{-Na}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ ), 弱径流区 5 种( $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}\cdot\text{Ca}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca}\cdot\text{Mg}$ ), 滞流区 4 种( $\text{SO}_4\text{-Na}$ ,  $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ ,  $\text{Cl-Na}$ ,  $\text{Cl-Na}\cdot\text{Ca}$ )。

表 1 奥灰水水样分析结果  
Table 1 Hydrochemical analysis data of Ordovician limestone water

区域	指标	pH	TDS/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	离子质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )				
				$\text{Na}^++\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
径流区	AVG	8.04	541.28	145.76	41.00	20.63	19.06	36.95
	SD	0.33	158.82	154.17	14.82	2.37	2.70	21.99
	CV	0.04	0.29	1.06	0.36	0.16	0.14	0.60
弱径流区	AVG	7.87	809.70	146.18	66.17	26.10	108.60	144.50
	SD	0.59	344.49	113.82	57.00	26.59	72.76	81.59
	CV	0.08	0.43	0.78	0.86	1.02	0.67	0.56
滞流区	AVG	7.49	5 403.30	1 232.10	528.96	154.06	2 697.04	666.55
	SD	0.21	6 746.91	1 694.63	618.40	164.61	3 834.85	517.00
	CV	0.03	1.25	1.38	1.17	1.07	1.42	0.78

注: AVG 为平均值; SD 为标准差; CV 为变异系数, 无量纲。

由抽水地段奥灰水离子质量浓度柱状图(图 3)可知, 从抽 3 孔向西至抽 5 孔,  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度从  $454.03 \text{ mg/L}$  下降到  $126.00 \text{ mg/L}$  再上升到  $457.82 \text{ mg/L}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  质量浓度从  $119.30 \text{ mg/L}$  下降到  $33.32 \text{ mg/L}$  再上升到  $141.80 \text{ mg/L}$ , 这是由于取样点抽 2 和抽 4 距朱家川河较近, 地下水径流条件相对抽水地段其

他点较好, 抽水地段地下水的  $\gamma(\text{Ca}^{2+})/\gamma(\text{Mg}^{2+})$  ( $\gamma$  为离子毫克当量浓度,  $\text{meq/L}$ , 下同) 比值稳定在 2.0 左右(图 4a), 在碳酸岩地区地下水指标范围内。

向西由抽 2→抽 4→抽 1 径流过程中,  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度明显增大, 表明钙质灰岩溶解程度不断增大, 且奥灰水在井田内滞流时间较久。在该方向上,

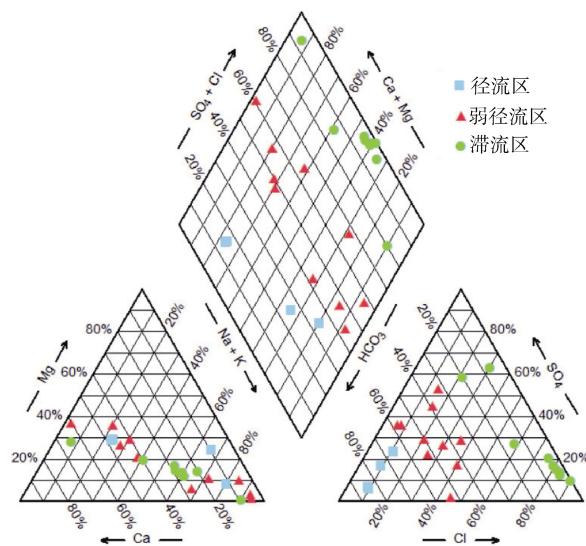
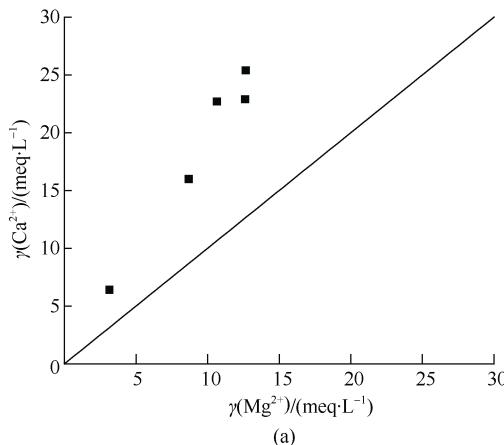


图 2 保德煤矿奥灰水水化学 Piper 三线图

Fig.2 Piper diagram of Ordovician limestone water in Baode coal mine

$\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{Cl}^-)$  比值由 2.49 下降至 0.14(图 4b), 表明该段地下水全程存在岩盐溶解。抽 3 孔中  $\text{SO}_4^{2-}$  离子

图 4 抽水地段主要离子相关性  
Fig.4 Correlation of major ions in the pumping area

### 3.2 各离子与 TDS 关系分析

通过相关性分析可以探究研究区奥灰水各水样点水化学参数的一致性和差异性。分别计算径流区、弱径流区及滞流区各离子与 TDS 相关系数(表 2), 研究奥灰水各离子与 TDS 的相关关系。径流区各因素均呈正相关, 由于存在大量石膏、方解石和白云石溶解,  $\text{Ca}^{2+}$

含量异常, 质量浓度达到 1 051.53 mg/L, 表明该孔周围有大量石膏溶解。上述特征反映出抽水地段奥灰水受含水层岩性、岩溶发育程度影响, 水化学特征存在差异。

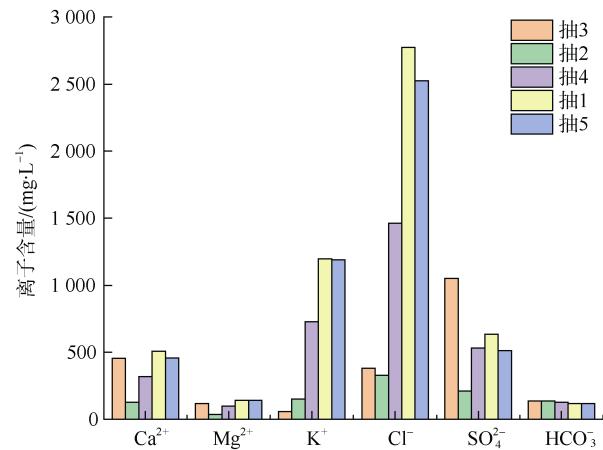
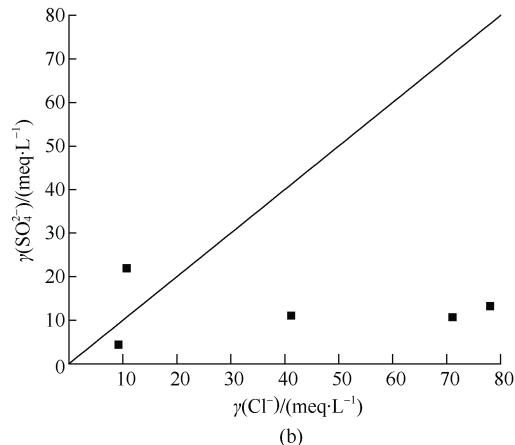


图 3 抽水地段奥灰水主要离子含量柱状图

Fig.3 Main ion of Ordovician limestone water in pumping area



和 TDS 相关性较高; 弱径流区各因素与 TDS 相关性均低于 0.5, 可能是由于弱径流区有朱家川河流经, 各子系统差异明显; 滞流区大部分离子与 TDS 相关性较低, 仅  $\text{HCO}_3^-$  和 TDS 相关性较高。TDS 含量与变异系数大小顺序为径流区<弱径流区<滞流区, 推测由于西南部奥灰水径流滞缓, 水文地球化学环境相对封闭。

表 2 研究区各离子与 TDS 相关系数

Table 2 Correlation coefficient matrix of water chemical parameters in runoff area of study area

区域	$\text{K}^+ + \text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	pH
径流区	0.006	0.961	0.405	0.059	0.064	0.397	0.338
弱径流区	0.152	0.119	0.061	0.028	0.055	0.001	0.493
滞流区	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.622	0.373

由阳离子浓度与 TDS 关系图(图 5a)可知,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  离子浓度与 TDS 呈线性增加,  $\text{Mg}^{2+}$  的增加对于 TDS 增加的影响远大于  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ; 从离子含量来看, 奥灰水的水岩相互作用以含  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  的矿物溶解为主。根据各主要阴离子与 TDS 关系图(图 5b)可以看出, 主要阴离子也与 TDS 间呈线性关

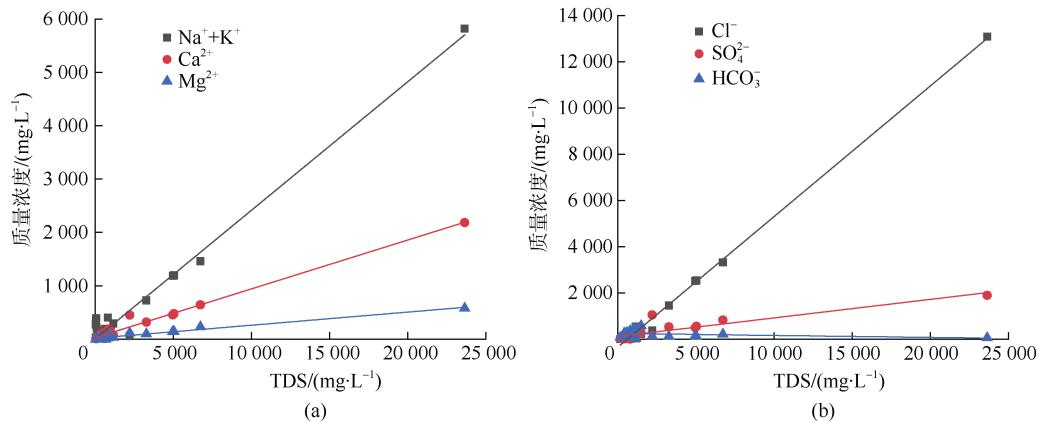


图 5 阴阳离子浓度与 TDS 关系

Fig.5 Relationship between the concentration of anion, cation and TDS

## 4 奥灰水水化学特征形成机理

### 4.1 阳离子交替吸附作用

研究区灰岩中的矿物成分具有较好的吸附能力, 表面含有负离子, 可吸附水中阳离子, 具备阳离子交换反应的条件, 定量分析阳离子交替吸附作用的方向和强度, 绘制氯碱指数图(图 6), CAI 1 为横轴, CAI 2 为纵轴, 二者计算公式为:

$$\text{CAI 1} = \frac{\gamma(\text{Cl}^-) - \gamma(\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\gamma(\text{Cl}^-)} \quad (2)$$

$$\text{CAI 2} = \frac{\gamma(\text{Cl}^-) - \gamma(\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\gamma(\text{SO}_4^{2-}) + \gamma(\text{HCO}_3^-)} \quad (3)$$

式中:  $\gamma$  为各离子毫克当量浓度。

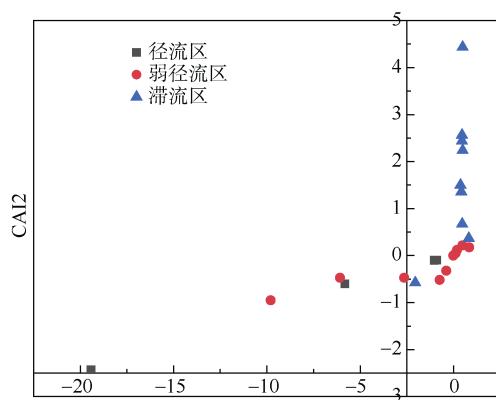


图 6 氯碱指数图  
Fig.6 Chloro-Alkaline indices

若 CAI 1 和 CAI 2 均为负数, 则阳离子交替吸附

系, 与阳离子浓度变化存在差异,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的质量浓度变化趋势与 TDS 一致, 均随 TDS 增加而增加, 而  $\text{HCO}_3^-$  浓度随 TDS 增大而减小,  $\text{SO}_4^{2-}$  的增加对于 TDS 增加的影响远大于  $\text{Cl}^-$  离子。 $\text{Cl}^-$  在滞流区含量最高, 说明以含  $\text{Cl}^-$  的岩盐矿物溶解为主; 同时伴有含大量  $\text{SO}_4^{2-}$  的矿物溶解和含  $\text{HCO}_3^-$  的矿物沉淀作用。

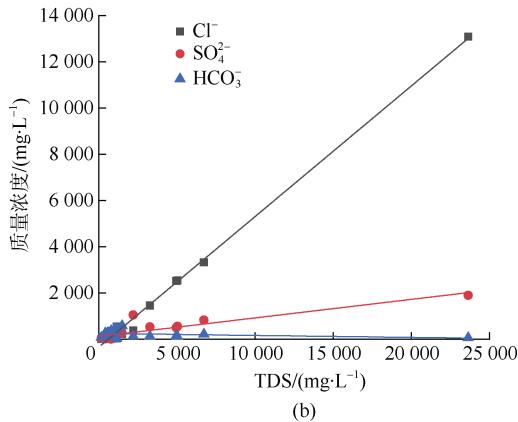


图 5 阴阳离子浓度与 TDS 关系

作用较高,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  被吸附, 置换岩土颗粒表面的  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Na}^+$  含量升高,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  含量下降; 反之, 则阳离子交替吸附作用较差。根据图 6 可知, 保德煤矿奥灰水径流区存在较强阳离子交替吸附作用, 弱径流区阳离子交替吸附作用逐渐减弱, 滞流区不发生阳离子交替吸附作用,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  含量不断上升。

### 4.2 BSR 反应作用

由于保德煤矿区抽 3 孔测得  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  含量异常, 同时有  $\text{H}_2\text{S}$  异常涌出, 对抽 3 孔和煤层底板灰岩岩样进行测定发现有还原性细菌和有机质的赋存。对 8 煤和 11 煤瓦斯气体成分进行测定, 测得  $\text{CH}_4$  浓度组分占比 76.24%~73.56%, 重烃浓度组分占比 3.0%~6.5%。由于重烃比甲烷先发生还原反应, 而测得瓦斯气体中重烃含量相较正常瓦斯气体较高, 基于各项特征值, 判断保德煤矿  $\text{H}_2\text{S}$  气体为生物成因(Bacterial Sulfate Reduction, BSR)。反应式如下:

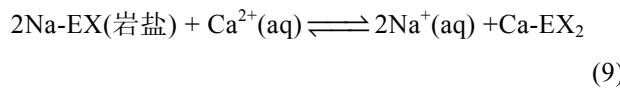
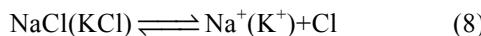
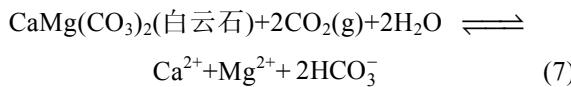
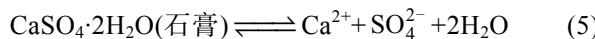


BSR 反应生成  $\text{H}_2\text{S}$  时同时生成  $\text{HCO}_3^-$ , 由图 3 可知抽水地段  $\text{HCO}_3^-$  浓度差异不大, 表明 BSR 反应是  $\text{HCO}_3^-$  的来源但却不是唯一来源。脱硫酸系数  $\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{Cl}^-)$  是衡量矿区地下水脱硫酸作用强度的重要指标, 抽水地段  $\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{Cl}^-)$  为 0.14~2.49(图 4b), 脱硫酸程度有差异, 而 BSR 反应消耗  $\text{SO}_4^{2-}$  离子, 说明其对水化学特征具有一定影响。

### 4.3 滤沉作用

经过长期采煤扰动, 奥灰水原有流场被打破,

使含水层中某些原本不接触或接触较少的水体与岩石间出现一定程度的水力联系。保德煤矿奥灰中主要矿物为方解石、白云岩、石膏和岩盐。依据研究区内奥灰岩溶水成因类型及其成份特征, 判断奥灰水水化学特征受到溶滤沉析作用控制, 通过灰岩组分的溶解与沉淀过程控制径流区、弱径流区、滞流区水化学性质及演化规律。区内奥灰水溶滤沉析作用主要有以下 4 种化学反应:



由反应式(5)可知, 若仅有石膏溶解时,  $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{SO}_4^{2-})=1$ ( $c$  为离子浓度, mol/L, 下同), 但在研究区  $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{SO}_4^{2-})$  不等于 1(图 7a)。径流区  $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{SO}_4^{2-})>1$ , 由式(6)、式(7)推测, 区域内发生石膏溶解的同时也发生方解石和白云石溶滤作用; 弱径流区、滞流区由于 BSR 产生  $\text{H}_2\text{S}$  气体与  $\text{HCO}_3^-$ , 同时

促进方解石或白云石沉淀生成, 使  $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{SO}_4^{2-})<1$ 。

若  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子仅来自反应式(5)—反应式(7), 应有  $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})=1$ <sup>[17]</sup>; 若  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  均来自式(8)中岩盐的溶解, 则有  $c(\text{Na}^++\text{K}^+)/c(\text{Cl}^-)=1$ 。根据上述离子间的浓度及毫克当量关系, 在奥灰水径流区  $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})<1$ (图 7b), 且  $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{SO}_4^{2-})<1$ (图 7c),  $c(\text{Na}^++\text{K}^+)/c(\text{Cl}^-)>1$ , 分析为方解石和白云石同时发生溶滤作用, 阳离子交换作用使  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Mg}^{2+}$  含量减少<sup>[18]</sup>; 在弱径流区, 奥灰水径流条件比径流区差,  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度比小于 1,  $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})<1$ , 表明阳离子交换作用变弱,  $\text{Mg}^{2+}$  离子含量逐渐趋于稳定, 同时, BSR 反应生成  $\text{HCO}_3^-$ , 进一步促使式(7)的逆向进行, 导致白云石趋于饱和停止溶解, 也是对前文弱径流区阳离子交替吸附作用与 BSR 作用的一种验证。在滞流区随着岩溶水径流路径的延长, 奥灰水中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  离子含量随着径流条件的改变不断增加,  $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})>1$ ,  $c(\text{Na}^++\text{K}^+)/c(\text{Cl}^-)<1$ (图 7d), 可能是由于滞流区阳离子交换作用极弱, 白云石与方解石均停止溶解, 发生浓缩沉淀所致。

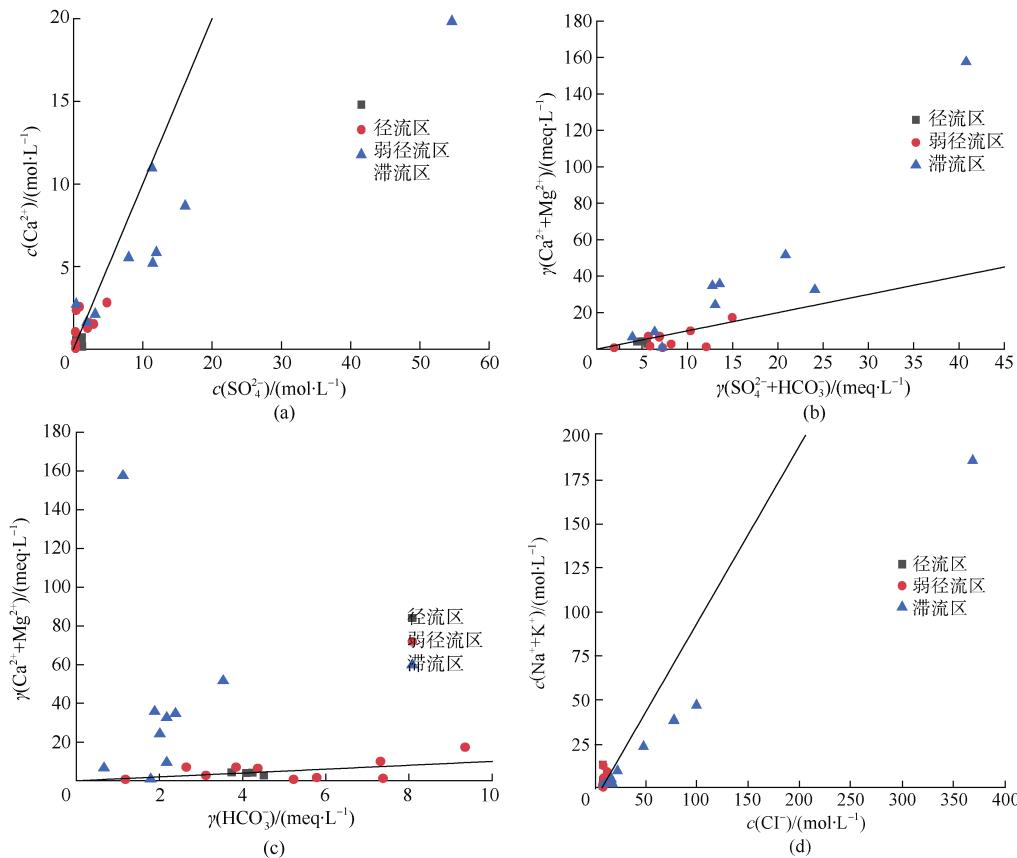


图 7 奥灰水离子比例系数关系

Fig.7 Diagram of ionic proportional coefficient of Ordovician limestone water

由上述分析可知: 奥灰水在径流区存在较强阳离子交替吸附作用, 弱径流区阳离子交替吸附逐渐减弱, 滞流区不发生阳离子交替吸附作用。由于 BSR 反应促进石膏溶解, 生成  $\text{HCO}_3^-$ , 进一步促进方解石和白云石沉淀生成。

综上, 从径流区到滞流区各离子浓度和 TDS 总体上均在增加。径流区, 方解石、石膏和白云石大量溶解; 弱径流区,  $\text{Mg}^{2+}$  离子含量逐渐趋于稳定, 白云石停止溶解, 石膏和方解石仍在溶解,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子含量仍在增加; 滞流区, 径流条件变差, 方解石停止溶解, 仅有石膏溶解。

## 5 奥灰水反向水文地球化学模拟

依据水文地球化学模拟的理论和方法, 并根据研究区地质条件和水文地质条件, 基于已有的水化学数据, 选取岩盐、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{KX}$ 、 $\text{NaX}$  和  $\text{CaX}_2$  为“可能矿物相”, 利用 PhreeqC 计算区域内方解石、白云岩、石膏沿径流路径的饱和指数(SI)。SI 值反映了地下水矿物状态, 当  $\text{SI}=0$  时, 地下水矿物属于平衡状态;  $\text{SI}>0$  时, 地下水矿物属于过饱和状态;  $\text{SI}<0$ , 则为溶解状态。计算方法<sup>[19-22]</sup>如下:

$$\text{SI} = \lg \frac{\text{IAP}}{K_T} \quad (10)$$

式中: IAP 为溶液中单一矿物的阴、阳离子活度积;  $K_T$  为矿物在测定温度条件下热力学平衡常数。

**表 3 模拟路径起止点矿物饱和指数计算结果**  
**Table 3 Calculation results of the mineral saturation index of the starting and ending point on the simulated path**

区域	饱和指数		
	石膏	白云石	方解石
径流区	-1.37	-1.32	-1.67
弱径流区	-1.33	1.29	-1.14
滞流区	-1.24	1.75	0.26

反向模拟水文地球化学路径, 出现 39 组模拟结果, 经分析选取一条与水动力场相匹配的结果进行分析。表 3 反映了模拟路径起止点矿物饱和指数的关系。在模拟路径上, 径流区方解石、白云石、石膏的 SI 值均小于 0, 沿路径均溶解; 沿模拟路径白云石饱和指数不断增大, 计算弱径流区白云石的 SI 值大于 0, 处于过饱和状态, 发生沉淀; 在滞流区方解石 SI 值大于 0, 发生沉淀; 石膏在模拟路径上始终处于未饱和状态, 全程均有溶解发生, 其饱和指数在模拟路径上呈增大的趋势, 这有可能与煤矿开采及人类活动导致地下水污染有关。

## 6 结论

a. 保德煤矿区奥灰水存在 11 种水化学类型, 水化学类型由径流区到滞流区呈梯度变化, 径流区为  $\text{HCO}_3\text{-Na}(\text{Na}\cdot\text{Ca})$  型, 弱径流区为  $\text{CO}_3\cdot\text{Cl}\text{-Na}\cdot\text{Ca}(\text{Ca}\cdot\text{Mg})$  型, 滞流区为  $\text{Cl}\text{-Na}(\text{Na}\cdot\text{Ca})$  型。

b. 保德煤矿奥灰水从径流区到滞流区的 TDS 不断增大,  $\text{Ca}^{2+}$  与 TDS 相关性最强, 所有离子浓度与 TDS 浓度均呈线性关系,  $\text{HCO}_3^-$  浓度与 TDS 呈负相关, 其余离子均和 TDS 呈正相关关系。

c. 保德煤矿奥灰水水化学特征主要受阳离子交替吸附、BSR 反应和溶滤沉析作用的影响。奥灰水在径流区以阳离子交替吸附作用为主, 方解石、石膏和白云石大量溶解; 弱径流区以 BSR 反应为主, 白云石发生沉淀; 滞流区以溶滤沉析作用为主, 不发生阳离子交替吸附作用, 方解石沉淀。

请听作者语音介绍创新技术成果  
等信息, 欢迎与作者进行交流



## 参考文献(References)

- [1] 姜体胜, 曲辞晓, 王明玉, 等. 北京平谷平原区浅层地下水化学特征及成因分析[J]. 干旱区资源与环境, 2017, 31(11): 122-127.  
JIANG Tisheng, QU Cixiao, WANG Mingyu, et al. Hydrochemical characteristics of shallow groundwater and the origin in the Pinggu plain, Beijing[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2017, 31(11): 122-127.
- [2] 王广才, 陶澍, 沈照理, 等. 平顶山矿区岩溶水系统水-岩相互作用的随机水文地球化学模拟[J]. 水文地质工程地质, 2000, 27(3): 9-12.  
WANG Guangcai, TAO Shu, SHEN Zhaoli, et al. Modeling and assessment on water-mineral reactions of karst groundwater system by stochastic hydrogeochemistry model at Pingdingshan coalfield[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2000, 27(3): 9-12.
- [3] 潘玥, 刘勇, 曾献奎, 等. 徐州东部废弃矿井地下水水流场演化模拟研究[J]. 水文地质工程地质, 2017, 44(2): 52-56.  
PAN Yue, LIU Yong, ZENG Xiankui, et al. Numerical simulation of groundwater flow field evolution in abandoned mine in the east Xuzhou[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2017, 44(2): 52-56.
- [4] 潘玥, 刘勇, 徐红霞, 等. 徐州东部废弃矿井地下水化学及其时空演化特征分析[J]. 高校地质学报, 2018, 24(2): 257-262.  
PAN Yue, LIU Yong, XU Hongxia, et al. Characteristics of groundwater chemistry and its spatio-temporal variation in abandoned mine in eastern Xuzhou[J]. Geological Journal of China Universities, 2018, 24(2): 257-262.
- [5] 李培月, 吴健华, 钱会. 内蒙古东胜煤田阿不亥普查区地下水

OSID 码

- 水质评价及水化学形成机制[J]. 水资源与水工程学报, 2010, 21(1): 38–41.
- LI Peiyue, WU Jianhua, QIAN Hui. Groundwater quality assessment and the forming mechanism of the hydro-chemistry in Dongsheng coalfield of Inner Mongolia[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2010, 21(1): 38–41.
- [6] 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.
- ZHANG Lezhong, CAO Haidong. Distinguishing the sources of water inrush in Sangshuping coal mine by hydrochemical characteristics[J]. Coal Geology & Exploration, 2013, 41(4): 42–45.
- [7] 李建林, 眭明军, 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.
- LI Jianlin, ZHAI Mingjun, HAN Le. Application on methods for distinguishing sources of mine water-invasion[J]. Journal of Henan Polytechnic University(Natural Science), 2014, 33(5): 590–594.
- [8] 马荣, 石建省. 模糊因子分析在地下水污染评估中的应用: 以河南省洛阳市为例[J]. 地球学报, 2011, 32(5): 611–622.
- MA Rong, SHI Jiansheng. Assessing groundwater pollution using fuzzy factor analysis method: A case study of Luoyang City in Henan Province[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2011, 32(5): 611–622.
- [9] 杨志磊, 孟祥瑞, 王向前, 等. 基于 GA-BP 网络模型的煤矿底板突水非线性预测评价[J]. 煤矿安全, 2013, 44(2): 36–39.
- YANG Zhilei, MENG Xiangrui, WANG Xiangqian, et al. Nonlinear prediction and evaluation of coal mine floor water inrush based on GA-BP neural network model[J]. Safety in Coal Mines, 2013, 44(2): 36–39.
- [10] 黄平华, 陈建生, 宁超. 焦作矿区地下水中氢氧同位素分析[J]. 煤炭学报, 2012, 37(5): 770–775.
- HUANG Pinghua, CHEN Jiansheng, NING Chao. The analysis of hydrogen and oxygen isotopes in the ground water of Jiaozuo mine area[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(5): 770–775.
- [11] ENGELHARDT I, PIEPENBRINK M, TRAUTH N, et al. Comparison of tracer methods to quantify hydrodynamic exchange within the hyporheic zone[J]. Journal of Hydrology(Amsterdam), 2011, 400(1/2): 255–266.
- [12] 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.
- [13] 张翠云, 张胜, 马琳娜, 等. 污灌区地下水硝酸盐污染来源的氮同位素示踪[J]. 地球科学, 2012, 37(2): 350–356.
- ZHANG Cuiyun, ZHANG Sheng, MA Linna, et al. Nitrogen isotope tracing of sources of nitrate contamination in groundwater from wastewater irrigated area[J]. Earth Science, 2012, 37(2): 350–356.
- [14] 翟远征, 王金生, 左锐, 等. 地下水年龄在地下水研究中的应用研究进展[J]. 地球与环境, 2011, 39(1): 113–120.
- ZHAI Yuanzheng, WANG Jinsheng, ZUO Rui, et al. Progress in applications of groundwater ages in groundwater research[J]. Earth and Environment, 2011, 39(1): 113–120.
- [15] 罗安昆, 李瑾, 杨建, 等. 煤炭开采对干旱半干旱地区地下水资源的影响[J]. 煤矿安全, 2018, 49(12): 216–220.
- LUO Ankun, LI Jin, YANG Jian, et al. Influence of coal mining on underground water resources in arid and semiarid region[J]. Safety in Coal Mines, 2018, 49(12): 216–220.
- [16] 张泽源, 侯昕悦, 王世东, 等. 保德煤矿奥陶纪灰岩水  $H_2S$  形成机理及防治技术[J]. 煤矿安全, 2020, 51(5): 203–207.
- ZHANG Zeyuan, HOU Xinyue, WANG Shidong, et al. Formation mechanism and prevention technology of  $H_2S$  in Ordovician limestone water in Baode coal mine[J]. Safety in Coal Mines, 2020, 51(5): 203–207.
- [17] 潘文虹, 刘光虹, 喻俊芳. 水质分析化学[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2004.
- PU Wenhong, LIU Guanghong, YU Junfang. Analytical chemistry of water quality[M]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology Press, 2004.
- [18] EDMUNDS W M, CARRILLORIVERA J J, CARDONA A. Geochemical evolution of groundwater beneath Mexico City[J]. Journal of Hydrology, 2002, 258(1/2/3/4): 1–24.
- [19] ETTAZARINI S. Processes of water-rock interaction in the Turonian aquifer of Oum Er-Rabia basin, Morocco[J]. Environmental Geology, 2005, 49(2): 293–299.
- [20] 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, 2006, 328(3/4): 592–603.
- [21] SOUMYA B S, SEKHAR M, RIOTTE J, et al. Inverse models to analyze the spatiotemporal variations of chemical weathering fluxes in a granite-gneissic watershed: Mule Hole, South India[J]. Geoderma, 2011, 165(1): 12–24.
- [22] ZHU Bingqi, WANG Xunming, RIOUAL P. Multivariate indicators between environment and ground water recharge in a sedimentary drainage basin in northwestern China[J]. Journal of Hydrology, 2017, 549: 92–113.

(责任编辑 周建军)