

大柳塔煤矿地下水库水化学特征及来源解析

张海涛 蒋斌斌 张海琴 李鹏 吴敏 郝经纬 胡瑜恬

引用本文:

张海涛, 蒋斌斌, 张海琴, 等. 大柳塔煤矿地下水库水化学特征及来源解析[J]. 煤田地质与勘探, 2024, 52(12): 118–130.

ZHANG Haitao, JIANG Binbin, ZHANG Haiqin, et al. Hydrochemical characteristics and component sources of water in underground reservoirs in the Daliuta Coal Mine[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2024, 52(12): 118–130.

在线阅读 View online: <https://dx.doi.org/10.12363/issn.1001-1986.24.08.0536>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钱营孜煤矿深部地下水水化学特征及来源解析

Hydrochemical characteristics and source analysis of deep groundwater in Qianyingzi Coal Mine

煤田地质与勘探. 2022, 50(8): 99–106 <https://doi.org/10.12363/issn.1001-1986.21.11.0631>

煤矿地下水库水岩作用时间规律模拟试验研究

Study on the time law of water–rock interaction in coal mine groundwater reservoir

煤田地质与勘探. 2023, 51(3): 54–64 <https://doi.org/10.12363/issn.1001-1986.22.04.0288>

山东新巨龙煤矿区场地高TDS地下水水化学特征及成因机制

Hydrochemical characteristics and genetic mechanism of high TDS groundwater in Xinjulong Coal Mine

煤田地质与勘探. 2021, 49(5): 52–62 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2021.05.006>

蒙陕接壤区浅埋煤层矿井水水化学特征及来源分析

Hydrochemical characteristics and source analysis of mine water in shallow coal seams in Shaanxi and Inner Mongolia contiguous area

煤田地质与勘探. 2023, 51(4): 85–94 <https://doi.org/10.12363/issn.1001-1986.22.07.0553>

高家堡煤矿煤层顶板水水化学特征及其水害防治技术

Hydrochemical characteristics and control of water hazard from coal seam roof in Gaojiabao coal mine

煤田地质与勘探. 2019, 47(S1): 26–31 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2019.S1.005>

保德煤矿奥陶纪灰岩水水化学特征及形成机理

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

煤田地质与勘探. 2020, 48(5): 81–88 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2020.05.010>



移动阅读

张海涛, 蒋斌斌, 张海琴, 等. 大柳塔煤矿地下水库水化学特征及来源解析[J]. 煤田地质与勘探, 2024, 52(12): 118–130. doi: 10.12363/issn.1001-1986.24.08.0536

ZHANG Haitao, JIANG Binbin, ZHANG Haiqin, et al. Hydrochemical characteristics and component sources of water in underground reservoirs in the Daliuta Coal Mine[J]. Coal Geology & Exploration, 2024, 52(12): 118–130. doi: 10.12363/issn.1001-1986.24.08.0536

大柳塔煤矿地下水库水化学特征及来源解析

张海涛^{1,2}, 蒋斌斌¹, 张海琴¹, 李 鹏³, 吴 敏¹, 郝经纬¹, 胡瑜恬¹

(1. 煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室, 北京 102211; 2. 安徽理工大学 地球与环境学院, 安徽 淮南 232001; 3. 国家能源集团神东煤炭集团, 陕西 神木 719315)

摘要: 【目的】煤矿地下水库具有储存和净化矿井水的功能, 深入理解水库水体的水化学特征及形成机制是大规模开发矿井水处理技术的重要前提。【方法】以神东大柳塔煤矿地下水库为对象, 通过对水库进出水水样采集测试与分析, 结合离子比值法、多元统计分析(包括相关性分析和主成分分析)和正矩阵分解模型等方法, 分析了水库水体的水文地球化学特征及组分来源。【结果和结论】结果表明: (1) 与水库进水水质相比, 出水处水体的固体悬浮物(SS)、电导率(EC)、溶解性总固体(TDS)、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等重金属指标明显降低, 且沿着水流方向上 Na^+ 、 Cl^- 含量逐渐增加, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量逐渐降低, 水化学类型由进库的 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型向出库的 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 型和 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}$ 型转变。(2) 水库内垮落岩石主要为泥岩和砂岩, 其矿物成分包括石英、正长石、钠长石、伊利石、高岭石、绿泥石、石膏和黄铁矿等, 发生的水文地球化学作用主要包括矿物溶解(即岩盐、硅酸盐和石膏溶解)、阳离子交换、吸附和沉淀以及混合作用。(3) 水库水体的水化学组分主要受矿物溶解和阳离子交换作用(F1)、离子的吸附和沉淀作用(F2)、不同水源的混合作用(F3) 3 种因子控制, 三者对水库水体离子质量浓度的平均贡献率分别为 57.2%、22.0% 和 20.8%。(4) F1 对 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 质量浓度的贡献率依次为 86.9%、78.8%、79.2%、79.7%、74.0%、74.8%; F2 对 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 质量浓度的贡献率分别为 83.9% 和 70.3%; F3 对 Mg^{2+} 质量浓度的贡献率为 84.9%。研究成果为深入理解煤矿地下水库水质净化机理提供了理论支持, 并为优化矿井水处理技术和实现水资源可持续利用提供了技术指导。

关键词: 水化学特征; 水岩相互作用; 来源解析; PMF 模型; 煤矿地下水库; 大柳塔煤矿

中图分类号: TD12 文献标志码: A 文章编号: 1001-1986(2024)12-0118-13

Hydrochemical characteristics and component sources of water in underground reservoirs in the Daliuta Coal Mine

ZHANG Haitao^{1,2}, JIANG Binbin¹, ZHANG Haiqin¹, LI Peng³, WU Min¹, HAO Jingwei¹, HU Yutian¹

(1. State Key Laboratory of Water Resource Protection and Utilization in Coal Mining, Beijing 102211, China; 2. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 3. Shendong Coal Group Co., Ltd., CHN Energy, Shenmu 719315, China)

Abstract: [Objective] Underground reservoirs in coal mines are capable of storing and purifying mine water. A deep understanding of the hydrochemical characteristics and formation mechanisms of water in underground reservoirs is identified as an important prerequisite for large-scale development of technologies for mine water treatment. [Methods] This study investigated the underground reservoirs in the Daliuta Coal Mine within the Shendong area by testing and analyzing their influent and effluent water samples. Using methods such as the ion ratio method, multivariate statistical

收稿日期: 2024-08-26; 接收日期: 2024-11-06

基金项目: 煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室 2020 年开放基金课题(GJNY-20-113-10); 国家自然科学基金面上项目(42272281)

第一作者: 张海涛, 1986 年生, 男, 安徽桐城人, 博士, 副教授。E-mail: entao0824@163.com

© Editorial Office of Coal Geology & Exploration. OA under CC BY-NC-ND

analyses (e.g., correlation analysis and principal component analysis (PCA)), and the positive matrix factorization (PMF) model, this study delved into the hydrogeochemical characteristics and component sources of water in the underground reservoirs. **[Results and Conclusions]** The results of this study indicate that compared to the influent water of the underground reservoirs, the effluent water exhibits significantly reduced heavy metal indicators including suspended solids (SS), electrical conductivity (EC), total dissolved solids (TDS), Fe^{3+} , and Mn^{2+} . Furthermore, the Na^+ and Cl^- concentrations progressively increase while the Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations gradually decrease along the water flow direction. The hydrochemical type shifts from the $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ type of the influent water to the $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ and $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}$ types of the effluent water. The rocks collapsing in the underground reservoirs consist primarily of mudstones and sandstones. Their minerals comprise quartz, orthoclase, albite, illite, kaolinite, chlorite, gypsum, and pyrite. The principal hydrogeochemical processes the rocks experience include mineral dissolution (i.e., dissolution of halite, silicate, and gypsum), cation exchange, adsorption, precipitation, and mixing. The hydrochemical composition of water in the underground reservoirs is predominantly controlled by three factors: mineral dissolution and cation exchange (F1), the adsorption and precipitation of ions (F2), and the mixing of different water sources (F3), which contribute to 57.2%, 22.0%, and 20.8%, respectively, on average to the mass concentrations of ions in water bodies in the underground reservoirs. Specifically, F1 contributes 86.9%, 78.8%, 79.2%, 79.7%, 74.0%, and 74.8%, respectively, to the mass concentrations of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , and HCO_3^- ; F2 contributes 83.9% and 70.3%, respectively, to the mass concentrations of Fe^{3+} and Mn^{2+} , and F3 contributes 84.9% to the mass concentration of Mg^{2+} . The results of this study provide theoretical support for a deep understanding of the water purification mechanisms for underground reservoirs in the coal mine. Additionally, these results offer technical guidance for optimizing the technologies for mine water treatment and achieving sustainable utilization of water resources.

Keywords: hydrochemical characteristic; water-rock interaction; source analysis; positive matrix factorization(PMF) model; underground reservoir in a coal mine; Daliuta Coal Mine

西部地区(山西、陕西、内蒙古和甘肃)是我国煤炭生产潜力最大的地区,占全国煤炭年产量的 70%,但水资源分配只占全国的 4% 左右^[1]。为实现西部煤矿矿井水的绿色高效利用,顾大钊等率先提出了“地下水库储水”的学术思想和矿井水井下储存利用的理念,即利用井下采空区进行储水,开辟了煤炭开发与水资源保护利用的新途径^[2]。该项技术实现了矿井水的井下储存与利用,为矿区提供了 95 % 以上用水,在很大程度上解决了我国西北干旱煤矿区生产和生活用水紧张问题^[3],同时也为我国乃至世界其他国家煤矿区水资源保护与利用提供了启示和借鉴。

随着煤矿地下水库技术的推广应用,一些学者研究发现地下水库内垮落岩石与矿井水发生了水岩相互作用,可以有效改善其水体水质,主要体现在溶解性总固体(TDS)、悬浮物(SS)、部分重金属和总溶解性有机质(DOM)等指标的降低^[4-6]。然而,由于地下水库在煤炭工程实践领域是新生事物,目前以煤矿地下水库为背景的水文地球化学研究还相对较少^[7-8],其化学组分的来源至今尚不清楚,从而制约了对煤矿地下水库水体净化机理的深入理解和全面认识。

研究表明,离子比值法^[9]、相关性分析^[10]、聚类分析^[11]和主成分分析^[12]等方法可以用来分析地下水化学组分的来源,并在一定程度上能够揭示地下水文地球化学过程,但却无法进一步解析不同水源和水岩作用类型的贡献信息,从而制约了对地下水化学组分来源的深

入理解。近年来,以正定矩阵分解(positive matrix factorization, PMF)为典型代表的受体模型,在地下水离子来源定量解析过程中获得了成功应用^[13-15],为煤矿地下水库水体水化学组分来源的定量分析提供了可能。王成^[16]、宁文婧^[17]、Wang Xinkang 等^[18]研究发现,将主成分分析(principal component analysis, PCA)和正定矩阵分解 PMF 模型相结合,可以获得更加准确的定量解析结果,这为煤矿地下水库水体离子来源的定量研究提供了新的思路和方法。

因此,笔者以神东大柳塔煤矿 1—4 号地下水库为研究对象,在对水库进出水水样进行系统采样和测试分析的基础上,运用离子比值法和相关性分析探讨地下水库中发生的水文地球化学过程,并进一步利用 PCA 和 PMF 模型量化研究不同因子对水化学组分的具体贡献信息,以期煤矿地下水库水体水质改善和净化措施的制定提供理论依据和科学指导。

1 研究区概况

大柳塔煤矿位于陕西省榆林市神木市西北部,整体呈北部高南部低的趋势,面积约为 126.8 km²。本区属于北温带半干旱大陆季风性气候,干旱少雨,蒸发强烈,年平均蒸发量约为 2 049.6 mm,是降雨量的 4~5 倍。区内地表有悖牛川和乌兰木伦两条河穿过,但这两条河流并不影响该煤矿安全生产^[19]。

根据矿区钻探资料揭露,井田内地层由新到老依次

为第四系、侏罗系和三叠系。大柳塔煤矿主采煤层位于侏罗系中下统延安组,开采过程中主要受第四系松散层含水层水、侏罗系碎屑岩类裂隙含水层水和老空水影响。根据地面水文钻孔抽水试验资料显示,这个两个含水层的富水性弱—中等,单位涌水量 q 分别为 0.002 6~0.678 9 L/(s·m) 和 0.000 14~0.083 L/(s·m),动水补给量相对有限^[19]。老空水是该矿井水的主要来源,也是该矿地下水库水源的重要组成部分。老空水是由于煤层开采后形成的采空区,通过其顶板“两带”(即垮落带和导水裂隙带)接受相邻含水层和地表水的补给导致在其低洼处形成的积水^[20]。因此,大柳塔煤矿地下水库水体主要来源于两部分,一部分是井下生产和生活污水的灌入,其次是少量采空区顶板砂岩裂隙水的补给^[19]。

煤矿地下水库运行原理是,首先将井下生产和生活污水通过垂直钻孔全部回灌到采空区(即地下水库)中进行储存和自然净化,然后利用连通器原理实现净化后的采空区水体实现自然压差供水,从而实现煤矿地下水库中水资源的净化与循环利用^[3],如图 1a 所示。井下

生产和生活污水从进水口(如图 1a 中 R1-1、R2-1、R3-1、R4-1 位置)通过垂直钻孔灌入地下水库中,然后通过地下水库出水口(图 1a 中 R1-2、R2-2、R3-2、R4-2 位置)提取利用,从而形成地下水库中水体动态循环流动。地下水库的运行分为 4 条路径:路径 I (R1-1→R1-2)、路径 II (R2-1→R2-2)、路径 III (R3-1→R3-2) 和路径 IV (R4-1→R4-2)^[21]。大柳塔煤矿主采侏罗系延安组的 2⁻² 煤层和 5⁻² 煤层。其中,2⁻² 煤层埋深为 30.6~133.3 m,5⁻² 煤层埋深为 162.9~280.0 m,两煤层的平均间距为 155 m。2⁻² 和 5⁻² 煤层直接顶均以泥岩为主,向上基本顶均以中、细和粉砂岩为主(图 1b)。2⁻² 煤层共划分为 5 个盘区,目前已全部采完,并利用四盘区、老六盘区以及新六盘区等 3 个采空区空间分别建成了 1 号、2 号和 3 号地下水库,采空区面积分别为 3.81、1.82 和 2.23 km²,平均水深分别为 7.9、5.8 和 8.3 m,总储水量约为 7.11×10⁶ m³^[22]。目前,5⁻² 煤层中 4 号地下水库正在建设(图 1a),预计储水量约 2.3×10⁶ m³^[22]。

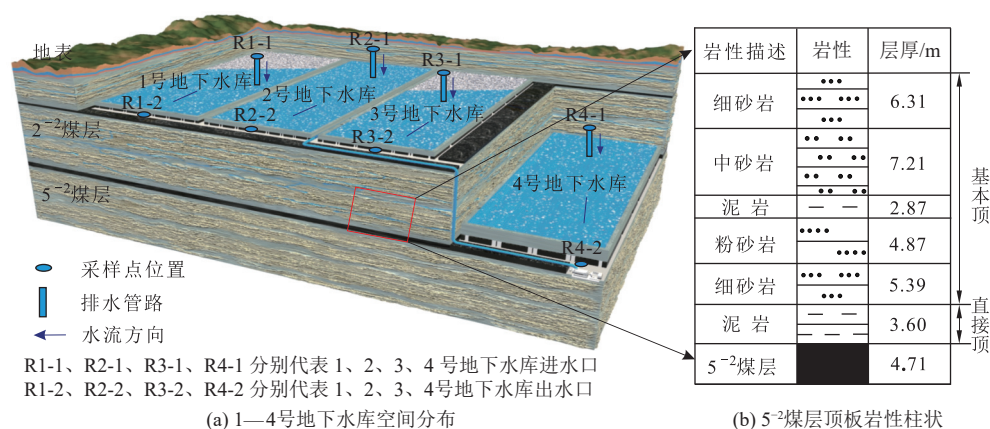


图 1 大柳塔煤矿地下水库分布及 5⁻² 煤层顶板岩性柱状图

Fig.1 Distribution of underground reservoirs in the Daliuta Coal Mine and the lithologic column of the roof of coal seam 5⁻²

2 材料和方法

2.1 样品采集

根据研究区现场条件,本次以大柳塔煤矿 1—4 号地下水库为研究对象。在 1—4 号地下水库进、出水口处各布置 1 个水样采样点,共计 8 个采样点,其位置如图 1a 所示。水样采集方法严格按照行业标准 HJ 494—2009《水质采样技术指导》和 HJ 495—2009《水质采样方案设计技术规定》执行。水样现场采集后,将酸溶液预处理的水样采集瓶密封、避光保存,干冰低温保存后运回实验室,部分水样需先过 0.45 μm 滤膜处理用于后续离子的测试分析。

根据矿井地质条件,4 号地下水库内垮落岩石主要为泥岩和砂岩(图 1b)。本次岩石样品采自 4 号地下水

库周围 5⁻² 煤层顶板的垮落岩样,主要为泥岩和细砂岩。用自封袋密封将岩石样品运送回实验室,在室内首先用破碎机将其破碎后,用标准泰勒筛将岩样筛分成粒度为 2 mm 左右颗粒。然后,用去离子水清洗去除粉碎过程中产生的表面电荷及杂质灰尘。最后,用恒温干燥箱烘干后将其在室温下冷却,用于后期矿物成分及表面形貌等理化性质的测试分析。

2.2 测试分析

依据 GB/T 5750—2023《生活饮用水标准检验方法》和 DZ/T 0064—1993《地下水水质检验方法》,在现场利用水质多参数测定仪(美国 ProDSS 型号)测定水样的温度(t)、pH 和电导率(EC)等水质基本参数,其他水质指标测试在实验室完成。固体悬浮物(SS)和溶解性总固

体(TDS)采用质量法测试, HCO_3^- 质量浓度采用滴定法测定。采用离子色谱仪(IC, 美国 Thermo ICS 2100 型号)测定 Cl^- 和 SO_4^{2-} 质量浓度。采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-MS, 德国 SPECTRO ARCOS 型号)测定 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 等金属离子质量浓度。上述水质指标均重复测试 3 次以上, 并计算平均值进行后续分析。

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, 日本 Rigaku ZSX Primus II 型号)对岩样的元素组成进行测试分析; 采用 X 射线衍射分析仪(XRD, 德国 Bruker D8 ADVANCE 型号)对岩样的矿物成分进行测试分析; 采用扫描电子显微镜(SEM, 捷克 FEI Company Nova NanoSEM 450 型号)对岩样的微观形貌进行观察。

2.3 分析方法

PCA 和 PMF 模型是两种主因子分析方法, 本次分别采用 SPSS 25.0 和 USEPA PMF 5.0 软件对煤矿地下水库水体的主要离子来源进行定量解析。

PCA 可利用 Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) 和 Bartlett 的球度检查, 以确定所选数据集是否适合 PCA。如果 KMO 大于 0.5, 显著性水平小于 0.05, 则认为它对于 PCA 足够准确。主成分(PC)的选择主要基于特征值大于 1.0^[18]。

PMF 模型是通过最小二乘法经多次迭代运算得到最小化的目标函数 Q , 其目标函数关系式为^[18,23]:

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^w g_{ik} f_{kj}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (1)$$

σ_{ij} 的计算公式为:

$$\sigma_{ij} = \frac{5}{6} \times l, \quad \rho < l \quad (2)$$

$$\sigma_{ij} = \sqrt{(\mu \times \rho)^2 + (0.5 \times l)^2}, \quad \rho \geq l \quad (3)$$

3 结果与讨论

3.1 地下水库水体水化学特征

3.1.1 一般水化学指标

本次选择 pH、固体悬浮物(SS)、溶解性总固体(TDS)和电导率(EC)等物理化学指标表征大柳塔煤矿地下水库进出水水质基本特征。从表 1 可知, 地下水库进出水水体的 pH 为 7.00~8.22, 平均为 7.41, 为中性—弱碱性水, 进出水 pH 变化不大。地下水库进出水水体的 SS 质量浓度为 0~2 496 mg/L, 平均为 711.43 mg/L。与地下水库进水水体相比, 出水处水体的 SS 质量浓度降低了 99% 以上, 表明地下水库对矿井水中悬浮物有很好的去除效果。地下水库进出水水体的 TDS 质量浓度为 773.30~976.00 mg/L, 平均为 873.72 mg/L, 属于淡水(TDS < 1 000 mg/L); 进出水水体的 EC 为 1 300~

表 1 煤矿地下水库进出水和裂隙水水化学成分
Table 1 Hydrochemical compositions of influent and effluent water of underground reservoirs and fissure water in the Daliuta Coal Mine

水样编号	pH	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	EC/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	TDS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	主要离子质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)							水化学类型
					Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	
R1-1	7.10	414	1 657	855.95	125.38	1.32	164.12	10.01	274.76	348.97	112.85	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca}$
R1-2	7.20	—	1 496	773.30	164.21	1.32	131.48	9.20	304.32	305.14	103.92	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca}$
R2-1	7.10	338	1 782	927.20	130.61	1.02	202.88	6.12	285.25	367.76	111.60	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca}$
R2-2	8.20	—	1 585	825.55	194.15	1.24	143.93	0.01	294.61	295.26	106.10	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca}$
R3-1	7.20	274	1 766	887.30	131.47	2.31	160.05	14.16	253.21	338.49	114.01	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca}$
R3-2	7.00	—	1 616	834.10	207.84	1.01	132.15	1.06	264.63	324.48	104.40	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca}$
R4-1	8.20	262	1 591	936.52	359.41	8.91	57.62	12.65	224.32	325.21	309.32	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na}$
R4-2	8.10	—	1 300	820.22	530.16	8.92	76.53	4.61	246.23	496.17	271.17	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na}$
S1	7.05	636	1 801	901.00	131.98	0.01	172.76	10.54	289.22	367.34	118.79	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca}$
S2	7.06	560	1 937	976.00	137.48	0.01	213.56	0.13	300.26	387.12	117.47	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca}$
S3	7.15	2 496	1 920	934.00	138.39	0.01	168.47	14.90	266.54	356.23	120.01	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca}$
S5	7.15	—	1 627	814.00	172.85	0.01	138.40	9.68	320.34	321.20	109.39	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca}$
S6	8.22	—	1 723	869.00	204.37	0.01	151.51	0.01	310.12	310.80	111.68	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca}$
S7	7.04	—	1 757	878.00	218.78	0.01	139.11	1.12	278.56	341.56	109.89	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca}$
S8	7.15	—	1 756	837.00	201.09	0.01	140.31	1.44	268.30	315.67	118.93	$\text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca}$

注: S1、S2、S3、S5、S6、S7、S8水样数据来源于文献[7], 下同。“—”表示指标质量浓度超出检测下限, 下同。S1为1号水库进水样, S5为1号水库出水样; S2为2号水库进水样, S6为2号水库出水样; S3为3号水库进水样, S7为3号水库出水样; S8为5⁻²煤层采空区裂隙水, 下同。

1 937 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 平均为 1 682.71 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。因此, 与地下水库进水水体相比, 出水处水体的 TDS 和 EC 也明显降低, 表明地下水库出水处水体的盐分离子质量浓度明显下降, 水质有转好趋势。

3.1.2 主要阴阳离子

从表 1 可知, 大柳塔煤矿地下水库进出水水体的 Na^+ 质量浓度为 125.38~530.16 mg/L , 平均为 203.36 mg/L , Ca^{2+} 质量浓度为 57.62~213.56 mg/L , 平均为 146.61 mg/L 。 Na^+ 在每座地下水库出水口的质量浓度大于其在进水口的质量浓度, 即随着地下水流方向 Na^+ 质量浓度逐渐增大; 而 Ca^{2+} 质量浓度变化却相反, 即随着水流方向 Ca^{2+} 质量浓度有减小趋势(4 号水库除外)。大柳塔煤矿地下水库进出水水样的 K^+ 、 Mg^{2+} 质量浓度均较低, 其中 K^+ 质量浓度为 0.01~8.92 mg/L , 平均为 1.87 mg/L , 整体变化较小; Mg^{2+} 质量浓度为 0.01~14.90 mg/L , 平均为 6.30 mg/L , 和 Ca^{2+} 质量浓度变化相同, Mg^{2+} 质量浓度随着地下水流方向而减少趋势。根据 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 质量浓度的变化特征及前人研究结果, 推测地下水库中可能存在硅酸盐等矿物溶解和阳离子交换作用, 致使地下水库出水处 Na^+ 质量浓度升高, 而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 质量浓度降低^[7-8]。

从表 1 可知, 大柳塔煤矿地下水库进出水水体的 SO_4^{2-} 质量浓度为 295.26~496.17 mg/L , 平均为 348.98 mg/L , Cl^- 质量浓度为 224.32~320.34 mg/L , 平均为 279.46 mg/L 。4 号地下水库出口处水体的 SO_4^{2-} 质量浓度略有上升, 推测可能与 4 号地下水库为新建水库, 库内氧气量比较充足, 发生黄铁矿发生氧化作用有关, 或与库内硫酸盐矿物发生溶解作用有关^[24]; 其他 3 个(1—3 号)水库出口处水体的 SO_4^{2-} 质量浓度均略有下降。 Cl^- 在每座地下水库出水口的质量浓度均大于其在进水口的质量浓度, 即随着水流方向上 Cl^- 与 Na^+ 质量浓度均呈增大趋势, 推测可能与岩盐溶解有关^[7-8]。地下水库进出水处水体的 HCO_3^- 质量浓度为 103.92~309.32 mg/L , 平均为 137.19 mg/L , 其质量浓度随着水流方向呈减小趋势, 但整体变化幅度较小。

将所有水样的阴、阳离子毫克当量百分数投影到菱形图上, 绘制出水样的 Piper 三线图。从图 2 可知, 除 R4-1、R4-2 水样点(水化学类型均为 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}$ 型)位于菱形中部的右侧外, 其余水样点均位于菱形上部的右侧, 水化学类型主要为 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型和 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 型, 与采空区裂隙水水样(S8 水样)的水化学类型($\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 型)相同, 间接反映了大柳塔煤矿 1—3 号地下水水库水体可能受到了邻近含水层地下水补给的影响。在 Piper 三线图上部的菱形中, 水库出水处水样与进水处水样相比, 其位置明显发生了向右或右下方偏移, 表

明地下水水库内发生了水岩相互作用, 致使其水化学类型由进水的 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型向出水处的 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 型和 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}$ 型转变, Na^+ 含量和比例明显上升。

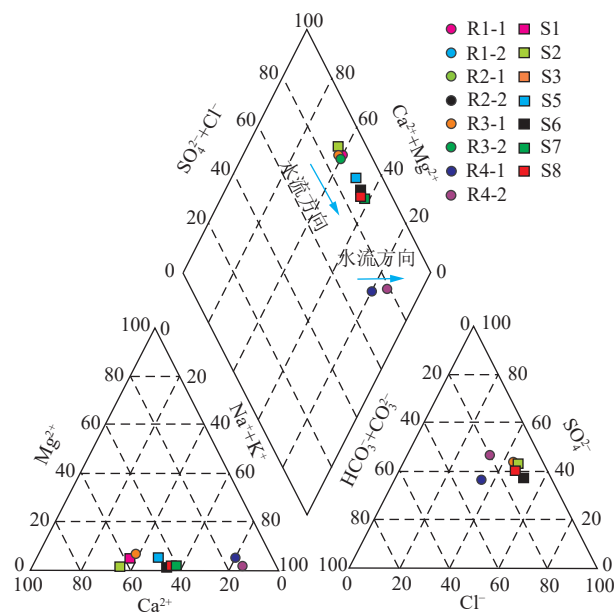


图 2 水样的 Piper 三线图

Fig.2 Piper diagram of water samples

3.1.3 重金属离子

大柳塔煤矿地下水库进出水水样的重金属离子测试结果见表 2。从表 2 可知, 地下水库中 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 质量浓度相对较高, Cr^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 质量浓度相对较低。地下水库进出水处水体的 Fe^{3+} 质量浓度为 0.01~12.67 mg/L , 平均为 2.93 mg/L ; Mn^{2+} 质量浓度为 0.011 2~1.35 mg/L , 平均为 0.25 mg/L ; 其他重金属离子质量浓度均小于 0.2 mg/L 。与水库进水水体相比, 出水水体中 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 平均去除效率分别达到了 93.98% 和 92.27%, 其余重金属离子质量浓度也有不同程度的降低。前人研究分析认为, 地下水库或矿井水中 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等重金属离子含量的下降主要与矿物吸附和化学沉淀作用有关^[25]。

3.2 地下水水库水体水化学组分形成机制

3.2.1 矿物理化性质

1) 矿物相分析

利用采集的泥岩和细砂岩样品进行 XRF 测试分析, 结果表明: 泥岩和细砂岩样品中 Si、Al、Fe 3 种元素的氧化物之和占比在 80% 以上, 主要元素均为 Si 元素, 其氧化物质量分数分别为 62.07%(泥岩)和 54.53%(砂岩); 其次为 Al 元素, 其氧化物质量分数分别为 23.82%(泥岩)和 25.69%(砂岩); Fe 元素质量分数排名第 3, 其氧化物质量分数分别为 5.47%(泥岩)和 5.61%(砂岩)。除此之外, 细砂岩中 Ca 元素质量分数也

表 2 煤矿地下水库进出水重金属离子质量浓度

Table 2 Mass concentrations of heavy metal ions in influent and effluent water of underground reservoirs in the Daliuta Coal Mine

水样编号	重金属离子质量浓度/(mg·L ⁻¹)						
	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Cr ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
R1-1	2.161 3	0.241 2	0.014 2	0.001 2	0.007 5	0.015 7	0.101 7
R1-2	0.044 2	0.020 5	0.009 1	0.000 2	0.005 8	0.013 9	0.097 6
R2-1	2.076 4	0.423 2	0.018 8	0.002 2	0.008 9	0.014 1	0.133 9
R2-2	0.025 7	0.011 2	0.009 2	0.000 2	0.005 2	0.010 3	0.096 3
R3-1	3.223 6	0.316 5	0.011 7	0.004 2	0.018 7	0.017 8	0.102 6
R3-2	0.022 4	0.042 4	0.009 1	0.001 2	0.010 5	0.013 9	0.084 2
R4-1	1.454 2	0.243 2	0.015 7	0.002 6	0.015 9	0.019 6	0.175 2
R4-2	0.021 3	0.022 1	0.010 6	0.001 1	0.013 7	0.016 2	0.105 6
S1	5.67	0.24	0.01	—	—	0.01	0.01
S2	12.67	0.46	0.01	—	—	0.01	0.01
S3	11.19	1.35	0.01	—	—	0.01	0.01
S5	1.82	0.03	0.01	—	—	0.01	0.01
S6	0.57	0.03	0.01	—	—	0.01	0.01
S7	0.01	0.02	0.01	—	—	0.01	—
S8	0.10	0.82	0.01	—	—	0.01	0.01

相对较高,为 6.20%;两种岩石样品中 K、Mg 元素质量分数均在 1% 以上。根据矿物化学元素组成分析,这两种岩石中主要矿物组成可能为硅铝酸盐或硅酸盐,还含有少量石膏和黄铁矿等常见煤层共生矿物。

为进一步确定岩石样品的矿物组成,对比泥岩和砂岩矿物的组成区别,采用 XRD 对采集的两种岩石样品进行矿物成分的定性及半定量分析,结果如图 3 所示。两种岩样的主要矿物成分都包括石英(SiO₂)、正长石(KAlSi₃O₈)、钠长石(NaAlSi₃O₈)、伊利石{(K,H₃O)(Al,Mg,Fe)₂(SiAl)₄O₁₀[(OH)H₂O]}、高岭石(Al₂Si₂O₅(OH)₄)以及绿泥石(Y₃[Z₄O₁₀](OH)₂·Y₃(OH)₆)等,其中 Y 代表 Mg²⁺、Fe²⁺、Al³⁺和 Fe³⁺,Z 代表 Si 和 Al。从图 3 可知,泥岩和细砂岩的主要矿物组成差异较小,都以石英和黏土矿物(包括绿泥石、高岭石和伊利石)为主,其次是长石(如钠长石和正长石)。泥岩样品中石英和黏土矿物质量分数分别为 30.80% 和 54.0%,长石为 15.20%。细砂岩样品中石英和黏土矿物质量分数分别为 26.30% 和 49.0%,长石为 18.40%,还有一定的石膏(CaSO₄·2H₂O)和黄铁矿(FeS₂),其质量分数分别为 5.10% 和 1.20%。

2) 矿物表面形貌分析

利用 SEM 对采集的岩石样品进行表面形貌特征分析,表征结果如图 4 所示。从图 4 可以发现,这两种岩石样品的表面虽然较为致密,但仍有部分孔隙和微裂隙存在,尤其是经过垮落后的岩石边缘存在大量尺寸及形状无规律且带有棱角的薄板状和条片形态,同时还存在一些不规则的微裂隙,而这些棱角和微裂隙上的微

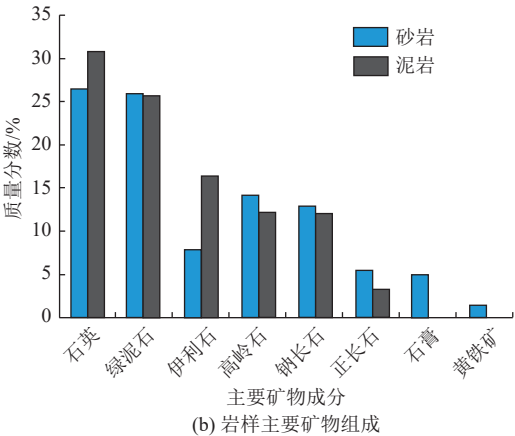
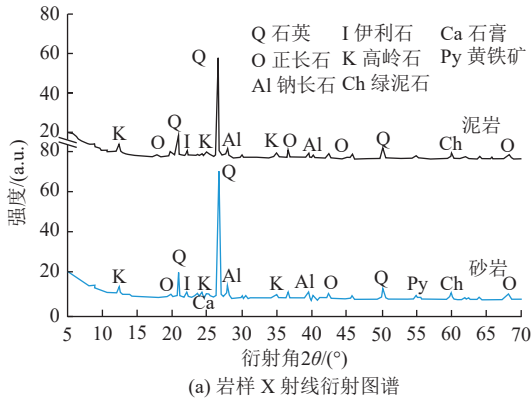


图 3 岩石矿物组成及比例

Fig.3 Compositions and proportions of minerals in rock samples

结构由于受重构和弛豫作用的影响,而使矿物表面的活性发生变化^[26]。通过 SEM 对部分裂隙进行观察测量发现,岩石中大部分微裂隙宽度在 20 μm 以内(图 4),由

此推测煤矿地下水库中的大部分悬浮物和某些重金属离子被吸附至岩石表面微裂隙和孔隙中,从而降低了矿井水中悬浮物和重金属离子的含量^[25]。另外,煤矿地下水库中岩石是上覆岩层垮落自然堆积而成,岩石的粒度级配较好,大小孔隙空间分布匀称,使得地下水库对矿井水中悬浮物和某些离子都具有较好的去除效果,对水质指标也有一定的影响^[27]。

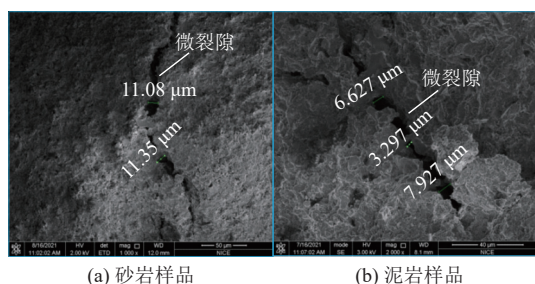


图 4 两种岩样的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of sandstone and mudstone samples

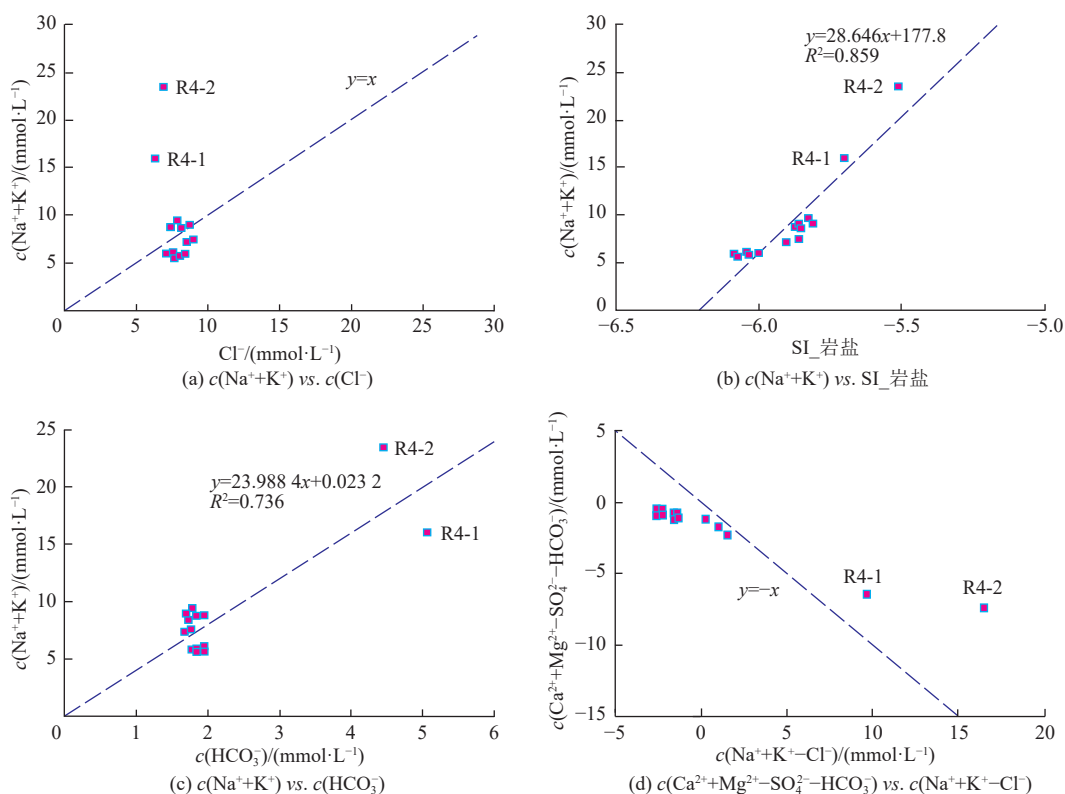


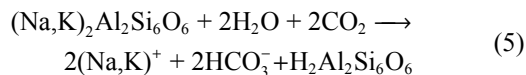
图 5 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 离子散点图

Fig.5 Scatter diagrams of the Na^+ , K^+ , and Cl^- ions

岩盐溶解:



硅酸盐溶解:

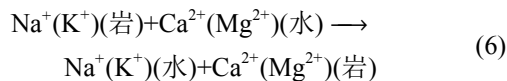


阳离子交换:

3.2.2 主要离子来源

1) Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 来源分析

一般情况下,地下水中的 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 含量相对稳定,因此常用 $c(\text{Na}^++\text{K}^+)/c(\text{Cl}^-)$ 的比值来判别地下水中 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 来源^[9]。当 $c(\text{Na}^++\text{K}^+)/c(\text{Cl}^-)=1$ 时,意味着地下水中 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 主要来自于岩盐和硅酸盐溶解。从图 5a 可知,除 R4-1、R4-2 水样外,其余水样点的 $c(\text{Na}^++\text{K}^+)/c(\text{Cl}^-)$ 比值均落在 $y=x$ 直线附近,表明矿井水中 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 主要来自于岩盐溶解(式(4))和硅酸盐溶解(式(5))。图 5b 提供了 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 来自于岩盐溶解的证据,其相关系数接近 1.0 ($R^2=0.859$)。图 5c 提供了 Na^+ 、 K^+ 来自于硅酸盐溶解的证据,其相关系数接近 1.0 ($R^2=0.736$)。R4-1、R4-2 水样点位于 $c(\text{Na}^++\text{K}^+)/c(\text{Cl}^-)=1$ 的直线上方,表明这两个水样中 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 除了来自于岩盐和硅酸盐溶解外,可能还存在阳离子交换作用,使得 $c(\text{Na}^++\text{K}^+)/c(\text{Cl}^-)>1$ 。



如果地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 、 K^+ 都来自于岩石矿物溶解,则其 $c(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{HCO}_3^-)/c(\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-)$ 的比值一般恒定为 1^[28]。从图 5d 可以看出,所有水样点均落在 $y=-x$ 直线左下方或右上方区域,表明 Ca^{2+} 、

Mg^{2+} 和 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 除来自矿物溶解外还存在阳离子交换作用(式(6))。这与本次水质检测结果也是一致的,即沿着水流方向上 Na^+ 、 K^+ 含量逐渐增加, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量逐渐减小。在图 5d 中, R4-1、R4-2 水样点距 $y=-x$ 直线最远,表明 4 号水库中阳离子交换作用增强^[12]。

2) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 来源分析

大量研究表明,正常情况下地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 主要来源于碳酸盐矿物的溶解^[12,29]。当 $c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{Ca}^{2+})=2$ 时,意味着水中 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 来自于方解石溶解;当 $c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{Ca}^{2+})=4$ 时,意味着水中 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 来自于白云石溶解^[12]。图 6a 中直线 $y=2x$ 和 $y=4x$ 将整个区域分为 3 个区域,分别为上部区域(直线 $y=4x$ 以上区域)、中部区域(直线 $y=2x$ 和 $y=4x$ 之间区域)和下部区域(直线 $y=2x$ 以下区域)^[29]。其中,下部区域代表

石膏溶解和阳离子交换,在图 6a 中除 R4-1 和 R4-2 水样外,其余水样点均落在该区域,表明这些水样的 Ca^{2+} 主要来自于石膏溶解(式(7)),图 6b 提供了 SO_4^{2-} 来自于石膏溶解的证据,其相关系数接近 1.0 (Ca^{2+} , $R^2=0.932$; SO_4^{2-} , $R^2=0.890$)。中部区域代表方解石/白云石溶解和阳离子交换作用,在图 6a 中仅 R4-1 和 R4-2 水样点落在该区域,结合图 5d 和前文分析结果可知,很可能与阳离子交换作用有关。图 6c、图 6d 也进一步证实了大柳塔煤矿地下水水库中的溶滤作用主要以蒸发岩盐溶解(岩盐和石膏溶解)和硅酸盐风化作用为主,碳酸盐溶解作用影响很小,这也与本次 XRF 和 XRD 测试分析结果一致。

石膏溶解:

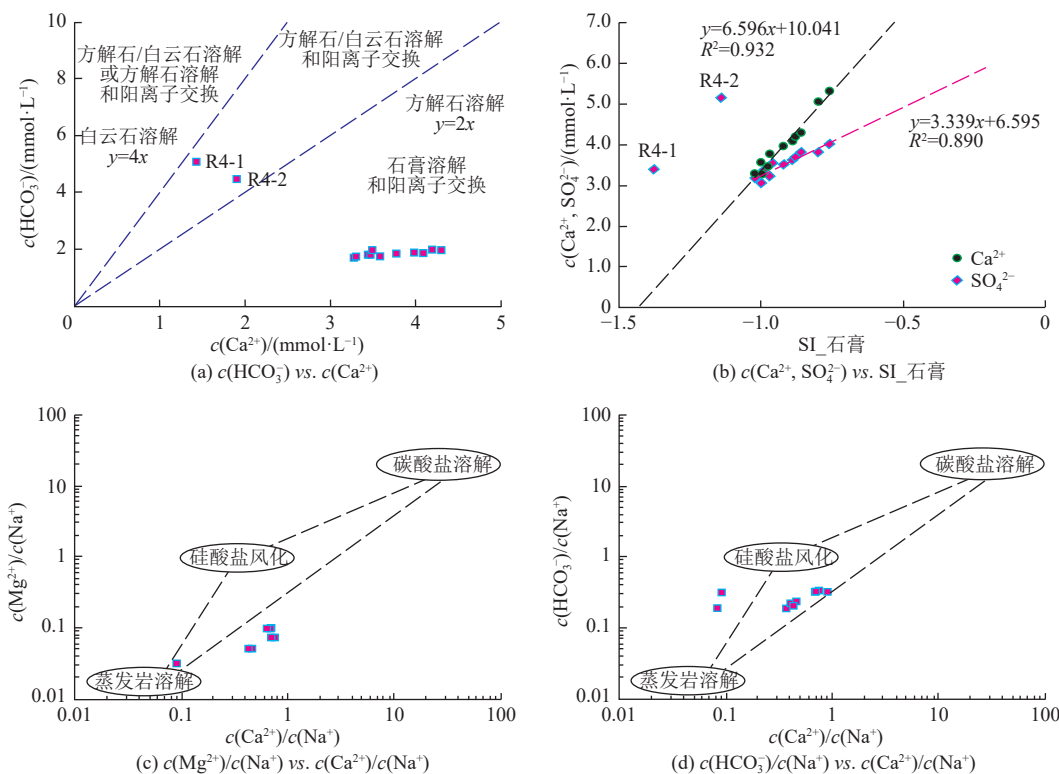
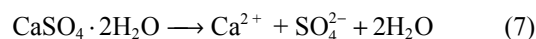


图 6 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子散点图

Fig.6 Scatter diagrams of the Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- and SO_4^{2-} ions

3.3 地下水库水体离子来源定量解析

3.3.1 相关性分析

本次选择 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 共 9 种离子进行相关性分析,表 3 为这 9 种离子的相关性矩阵。从表 3 可知, Na^+ 与 K^+ 的相关系数为 0.869, Na^+ 与 Cl^- 、 HCO_3^- 的相关系数分别为 0.745、0.854, K^+ 与 Cl^- 、 HCO_3^- 的相关系数分别为 0.761、0.956,表明 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和 HCO_3^- 之间具有显著/极显著的正相关性,结合上文分析结果,推测可能主要与岩盐和硅酸

盐溶解有关^[7];而 Na^+ 与 Ca^{2+} 的相关系数为 -0.822(表 3), K^+ 与 Ca^{2+} 的相关系数为 -0.805,表明 Na^+ 、 K^+ 与 Ca^{2+} 之间具有极显著的负相关性,这是阳离子交换的典型特征,使得水体中 Na^+ 、 K^+ 含量增加而 Ca^{2+} 含量减小^[9]。由表 3 可知, Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 的相关系数为 0.705,表明 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 之间具有显著的正相关性,结合上文分析结果,推测可能主要与石膏溶解作用有关,使得水体中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 含量同时增大。此外, Fe^{3+} 与 Mn^{2+} 的相关系数为 0.887(表 3),即 Fe^{3+} 与 Mn^{2+} 之间具有极显著的正相关性。

这表明 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 存在着相似的水文地球化学过程, 结合上文分析结果, 推测可能与地下水库中垮落岩石表

面的孔隙和微裂隙对 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 的吸附作用以及 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 与空气接触后发生了氧化沉淀作用有关^[30]。

表 3 煤矿地下水库进出水水体主要离子相关性系数

Table 3 Correlation coefficients of major ions in influent and effluent water of underground reservoirs in the Daliuta Coal Mine

项目	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Fe^{3+}	Mn^{2+}	K^+
Na^+	1								
Ca^{2+}	-0.822**	1							
Mg^{2+}	-0.081	-0.224	1						
Cl^-	0.745*	0.359	-0.370	1					
SO_4^{2-}	0.281	0.705*	-0.045	-0.356	1				
HCO_3^-	0.854**	-0.578	0.228	-0.524	0.473	1			
Fe^{3+}	-0.387	0.575	0.236	0.073	0.211	-0.154	1		
Mn^{2+}	-0.317	0.387	0.434	-0.197	0.126	-0.070	0.887**	1	
K^+	0.869**	-0.805**	0.211	0.761*	0.476	0.956**	-0.305	-0.177	1

注: p 是用来判定假设检验结果的一个参数, 通常认为 $p < 0.05$ 时存在显著差异, $p < 0.01$ 时存在极显著差异。* 表示 $p < 0.05$ 时达到显著性水平, ** 表示 $p < 0.01$ 时达到极显著性水平。

3.3.2 PCA 解析结果

对上述 9 种离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+})测试分析结果作 KMO 和 Bartlett 的球度检验, 结果显示该数据集的 KMO 为 0.567(>0.5), Bartlett 检验显著水平为 0(<0.5), 表明所选离子之间有

较强的相关性, 适合做因子分析。采用 Kaiser 准则和碎石图方法^[12], PCA 得到 3 个有效主成分(PC1、PC2 和 PC3), 其特征值均大于 1.0, 累积贡献率大于 88%, 结果见表 4。

表 4 煤矿地下水库进出水水样主成分分析结果

Table 4 PCA results of influent and effluent water samples from underground reservoirs in the Daliuta Coal Mine

主成分	初始特征值			提取特征值			旋转后特征值		
	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%
PC1	4.521	50.233	50.233	4.521	50.233	50.233	4.348	48.316	48.316
PC2	2.239	24.882	75.115	2.239	24.882	75.115	2.290	25.441	73.756
PC3	1.207	13.409	88.524	1.207	13.409	88.524	1.329	14.767	88.524

PC1 的贡献率为 48.316%, 其特征是 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 具有高的正载荷, 而 Ca^{2+} 具有高的负载荷(表 5)。根据相关性分析结果, Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 与 HCO_3^- 之间具有显著/极显著的正相关性, Na^+ 、 K^+ 与 Ca^{2+} 之间具有极显著的负相关性, 这与 PCA 结果一致。但在相关性分析中, Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 之间具有显著的正相关性, 与 PCA 结果正好相反, 推测可能是因为地下水库中阳离子交换作用强于石膏溶解作用, 致使水体中 Ca^{2+} 含量表现为相对亏缺。XRD 测试分析结果也表明, 无论是泥岩还是砂岩样品, 其黏土矿物(如绿泥石、高岭石和伊利石)的质量分数都接近 50%, 砂岩中石膏的质量分数仅为 5.10%, 泥岩中未发现石膏。据此推测地下水库中阳离子交换作用强于石膏溶解作用是合理的。综上分析, PC1 代表矿物溶解(包括岩盐、硅酸盐和石膏溶解)和阳离子交换作用。

PC2 的贡献率为 25.441%, 其特征是 Fe^{3+} 和 Mn^{2+}

具有高的正载荷(表 5)。根据相关性分析结果, Fe^{3+} 与 Mn^{2+} 之间具有极显著的正相关性, 这与 PCA 结果一致。根据前文分析结果, 地下水库出水处 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 等其他金属离子含量比进水处明显降低(表 1), 推测可能与地下水库内垮落岩石表面的微裂隙和孔隙对 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 产生了吸附作用和 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 与空气充分接触后发生了沉淀作用有关^[30]。因此, PC2 代表吸附和沉淀作用。

PC3 的贡献率为 14.767%, 其特征是 Mg^{2+} 具有高的负载荷(表 5)。在相关性分析中, Mg^{2+} 与其他 8 种离子之间的相关性都不强, 说明 Mg^{2+} 受其他离子的影响不明显, 同时也表明 Mg^{2+} 的相对稳定性。根据 XRF 和 XRD 测试分析结果, 地下水库中 Mg^{2+} 最可能自绿泥石, 若绿泥石发生强溶解作用则会使水体中 Mg^{2+} 含量升高, 而这与实际观测结果相悖。因此, Mg^{2+} 具有高的负载荷, 不可能代表着矿物溶解作用。通过对比表 1 中

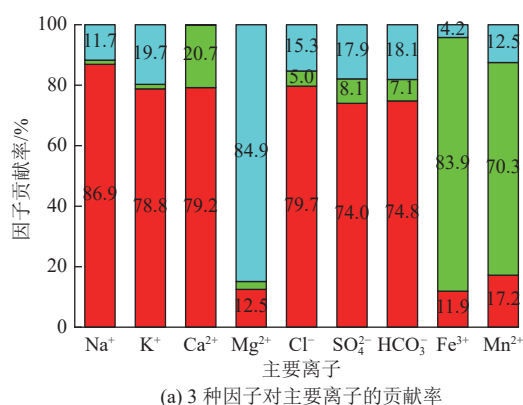
表 5 所有水样离子成分相关矩阵
Table 5 Correlation matrix of ionic components in all water samples

指标	PC1	PC2	PC3
K ⁺	0.960	-0.161	-0.077
Na ⁺	0.908	-0.260	0.243
Ca ²⁺	-0.765	0.327	0.258
Mg ²⁺	0.213	0.295	-0.838
Cl ⁻	0.793	-0.127	0.329
HCO ₃ ⁻	0.953	-0.053	-0.085
SO ₄ ²⁻	0.635	0.435	0.323
Fe ³⁺	-0.175	0.923	-0.025
Mn ²⁺	-0.049	0.878	-0.323

地下水库进出水水样和采空区裂隙水 S8 水样中 Mg²⁺ 质量浓度可以发现, S8 水样的 Mg²⁺ 质量浓度(1.44 mg/L) 位于 1—4 号水库进出水水样的 Mg²⁺ 质量浓度之间, 推测 Mg²⁺ 含量变化可能是矿井水和采空区裂隙水中 Mg²⁺ 发生了混合叠加作用所致。因此, 可将 Mg²⁺ 作为特征离子, 用来识别大柳塔煤矿地下水库水体不同水源的混合比例, 但这一结论仍需要进一步验证。此外, Mg²⁺ 具有高的负载荷, 可能还与阳离子交换和吸附作用有关。因此, PC3 主要代表不同水源的混合作用。

3.3.3 PMF 解析结果

为了能够更准确地识别煤矿地下水库水体主要离子的来源和分配, 本次还采用 PMF 模型进行定量解析。



研究表明, 当 Q_{Robust} (PMF 模型运行时得到最优解的目标函数) 与 Q_{Ture} (目标函数的真解) 最为接近时, 实测值与模型预测值之间的拟合效果最好^[31]。在研究过程中分别设置了 2~5 个因子数进行运算, 当因子数为 3 时, Q_{Robust} 与 Q_{Ture} 最为接近, 故可以确定本研究过程中的最佳因子数为 3, 模型运行 20 次后完成因子分配, 各元素拟合度均大于 0.85, 表明拟合程度良好。

利用 PMF 模型解析出 3 个因子 (F1、F2 和 F3), 其对水体中各离子的贡献率如图 7a 所示。F1 主要特征离子为 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻, 与 PC1 的特征离子完全一致, F1 对这 6 种离子质量浓度的贡献率分别为 86.9%、78.8%、79.2%、79.7%、74.0%、74.8%(图 7a)。结合上文分析结果, F1 代表硅酸盐、蒸发岩溶解和阳离子交换, 对地下水库水体离子质量浓度的贡献率为 57.2%(图 7b)。F2 主要特征离子为 Fe³⁺ 和 Mn²⁺, 与 PC2 的特征离子完全一致, F2 对这两种离子的贡献率分别为 83.9% 和 70.3%(图 7a)。结合上文分析结果, F2 代表 Fe³⁺ 和 Mn²⁺ 等某些离子的吸附和沉淀作用, 对地下水库水体离子质量浓度的贡献率为 22.0%(图 7b)。F3 主要特征离子为 Mg²⁺, 与 PC3 的特征离子也完全一致, F3 对这种离子的贡献率为 84.9%(图 7a)。结合上文分析结果, F3 代表地下水库内不同水源的混合作用, 对地下水库水体离子质量浓度的贡献率为 20.8%(图 7b)。

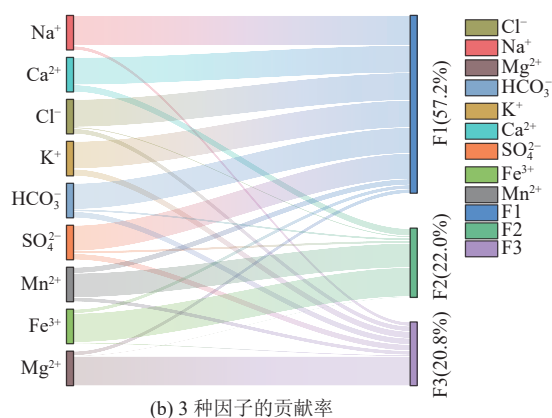


图 7 基于 PMF 模型的离子来源解析结果

Fig.7 Analytical results of ion sources derived using the PMF model

3.3.4 PCA 和 PMF 解析结果对比分析

从识别源的数量来看, PCA 识别出 3 个主成分 (PC1、PC2 和 PC3), PMF 模型的最优因子数也为 3 个 (F1、F2 和 F3), 两者完全一致。从识别源的特征离子来看, PCA 和 PMF 模型在对应源上的特征离子也完全一致, PC1 和 F1 都是 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻, PC2 和 F2 都是 Fe³⁺ 和 Mn²⁺, PC3 和 F3 都是

Mg²⁺。从识别源的贡献率来看, PCA 中 3 个主成分 PC1、PC2、PC3 的贡献率分别为 48.316%、25.441%、14.767%, 而 PMF 模型中 3 个最优因子 F1、F2、F3 的贡献率分别为 57.2%、22.0%、20.8%, PMF 和 PCA 模型获得的贡献率结果也基本一致。这两种方法的成功应用, 在一定程度上也互相验证了 PCA 和 PMF 模型在地下水库水体水化学组分来源识别和定量分配问题研

究中的可行性和可靠性。

与 PCA 相比, PMF 模型的优势在于它对每一个数据点进行权重处理, 赋予每个数据点不确定性大小, 并且在求解过程中对因子载荷和因子得分均作非负约束, 避免矩阵分解过程中出现负值, 这使得 PMF 模型得到的源贡献率更具有可解释性^[17,23]。

4 结论

(1) 与地下水库进水水质相比, 出水处水体的固体悬浮物(SS)、电导率(EC)、溶解性总固体(TDS) 和重金属离子等指标明显降低。沿着水流方向, Na^+ 、 Cl^- 含量逐渐增加, 而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量逐渐降低, 水化学类型从进库的 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型向出库的 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 型或 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}$ 型转变。

(2) 地下水库水体水化学组成主要受 3 种因子(F1、F2 和 F3) 控制。3 种因子对离子质量浓度的平均贡献率分别为 57.2%、22.0% 和 20.8%。

(3) F1 的主要特征离子为 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- , 对这些离子的贡献率分别为 86.9%、78.8%、79.2%、79.7%、74.0%、74.8%; F2 的主要特征离子为 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} , 贡献率分别为 83.9% 和 70.3%; F3 的主要特征离子为 Mg^{2+} , 贡献率为 84.9%。

(4) 本研究在传统水化学成因解释的基础上进一步将 PCA 与 PMF 模型相结合, 成功解析了大柳塔煤矿地下水库水体的水化学组分来源及贡献率, 研究成果将为煤矿地下水库水体净化机理的深入理解和矿井水处理技术的科学研究提供了重要理论支持。然而, 由于样本数量有限和模型参数的不确定性, 可能会导致结果偏差。今后研究应中增加样本量, 改进模型参数确定方法, 进一步提升对煤矿地下水库水文地球化学特征及来源的定量解析能力。

符号注释:

c 为离子浓度; f_{kj} 为第 k 个因子(源)中第 j 种离子的质量浓度; g_{ik} 为第 k 个因子(源)对第 i 个样品的贡献率; l 为测试方法的检出限; m 为样品的数量; n 为离子种类的数量; w 为因子(源)的数量; x_{ij} 为第 i 个样品中第 j 种离子的质量浓度; μ 为误差系数; ρ 为离子质量浓度的测定值; σ_{ij} 为第 i 个样品中第 j 种离子的不确定度。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

参考文献(References)

- [1] 朱永楠, 苏健, 王建华, 等. 西部地区油气资源开发与水资源协同发展模式探索[J]. 中国工程科学, 2021, 23(3): 129–134.
ZHU Yongnan, SU Jian, WANG Jianhua, et al. Coordinated development mode of oil and gas resources and water resources in Western China[J]. Strategic Study of CAE, 2021, 23(3): 129–134.
- [2] 顾大钊. 煤矿地下水库理论框架和技术体系[J]. 煤炭学报, 2015, 40(2): 239–246.
GU Dazhao. Theory framework and technological system of coal mine underground reservoir[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(2): 239–246.
- [3] 陈苏社, 黄庆享, 薛刚, 等. 大柳塔煤矿地下水库建设与水资源利用技术[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(8): 21–28.
CHEN Sushe, HUANG Qingxiang, XUE Gang, et al. Technology of underground reservoir construction and water resource utilization in Daliuta Coal Mine[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(8): 21–28.
- [4] 方志远. 万利一矿采空区垮裂煤岩对地下水库储水净化机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
FANG Zhiyuan. Study on water storage and purification mechanism of underground reservoir by cracked coal and rock in goaf of Wanli No.1 Mine[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [5] 蒋斌斌, 刘舒予, 任洁, 等. 煤矿地下水库对含不同赋存形态有机物及重金属矿井水净化效果研究[J]. 煤炭工程, 2020, 52(1): 122–127.
JIANG Binbin, LIU Shuyu, REN Jie, et al. Purification effect of coal mine groundwater reservoir on mine water containing organic compounds and heavy metals in different occurrence forms[J]. Coal Engineering, 2020, 52(1): 122–127.
- [6] 智国军, 鞠金峰, 刘润, 等. 水岩相互作用对煤矿地下水库水质影响机理研究[J]. 采矿与安全工程学报, 2022, 39(4): 779–785.
ZHI Guojun, JU Jinfeng, LIU Run, et al. Water-rock interaction and its influence on water quality in the underground reservoir[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2022, 39(4): 779–785.
- [7] 韩佳明, 高举, 杜坤, 等. 煤矿地下水库水体水化学特征及其成因解析[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(11): 223–231.
HAN Jiaming, GAO Ju, DU Kun, et al. Analysis of hydrochemical characteristics and formation mechanism in coal mine underground reservoir[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(11): 223–231.
- [8] 张凯, 高举, 蒋斌斌, 等. 煤矿地下水库水-岩相互作用机理实验研究[J]. 煤炭学报, 2019, 44(12): 3760–3772.
ZHANG Kai, GAO Ju, JIANG Binbin, et al. Experimental study on the mechanism of water-rock interaction in the coal mine underground reservoir[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(12): 3760–3772.
- [9] 陈陆望, 许冬清, 殷晓曦, 等. 华北隐伏型煤矿区地下水化学及其控制因素分析: 以宿县矿区主要突水含水层为例[J]. 煤炭学

- 报, 2017, 42(4): 996–1004.
- CHEN Luwang, XU Dongqing, YIN Xiaoxi, et al. Analysis on hydrochemistry and its control factors in the concealed coal mining area in North China: A case study of dominant inrush aquifers in Suxian mining area[J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(4): 996–1004.
- [10] 邱慧丽, 桂和荣, 崔琳, 等. 淮北煤田宿临矿区中层水水文地球化学演化特征[J]. *地下空间与工程学报*, 2021, 17(6): 2021–2029.
- QIU Huili, GUI Herong, CUI Lin, et al. Hydrogeochemical evolution characteristics of mid-layer groundwater in sulin mining area of Huabei Coalfield[J]. *Chinese Journal of Underground Space and Engineering*, 2021, 17(6): 2021–2029.
- [11] 陈凯, 刘启蒙, 刘瑜, 等. 钱营孜煤矿深部地下水水化学特征及来源解析[J]. *煤田地质与勘探*, 2022, 50(8): 99–106.
- CHEN Kai, LIU Qimeng, LIU Yu, et al. Hydrochemical characteristics and source analysis of deep groundwater in Qianyingzi Coal Mine[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2022, 50(8): 99–106.
- [12] ZHANG Haitao, XU Guangquan, ZHAN Hongbin, et al. Identification of hydrogeochemical processes and transport paths of a multi-aquifer system in closed mining regions[J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 589: 125344.
- [13] GANIYU S A, BADMUS B S, OLURIN O T, et al. Evaluation of seasonal variation of water quality using multivariate statistical analysis and irrigation parameter indices in Ajakanga area, Ibadan, Nigeria[J]. *Applied Water Science*, 2018, 8(1): 35.
- [14] 胡骞, 郭巧玲, 杨云松, 等. 煤矿集中开采区地下水重金属污染特征及来源分析[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2024(4): 111–119.
- HU Qian, GUO Qiaoling, YANG Yunsong, et al. Analysis on characteristics and sources of heavy metal pollution in groundwater in coal mining areas[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2024(4): 111–119.
- [15] SOUTO-OLIVEIRA C E, KAMIGAUTI L Y, DE FATIMA ANDRADE M, et al. Improving source apportionment of urban aerosol using multi-isotopic fingerprints (MIF) and positive matrix factorization (PMF): Cross-validation and new insights[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2021, 9: 623915.
- [16] 王成, 赵艳萍, 谢鸣捷. 苏南典型工农业交错区土壤铅富集特征及来源解析: 基于 PCA-PMF 方法[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(1): 279–287.
- WANG Cheng, ZHAO Yanping, XIE Mingjie. Characteristics of lead enrichment in the soil from a typical peri-urban agricultural area of the southern Jiangsu and source appointment based on the PCA-PMF method[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(1): 279–287.
- [17] 宁文婧, 谢先明, 严丽萍. 清远市清城区土壤中重金属的空间分布、来源解析和健康评价: 基于 PCA 和 PMF 模型的对比[J]. *地学前缘*, 2023, 30(4): 470–484.
- NING Wenjing, XIE Xianming, YAN Liping. Spatial distribution, sources and health risks of heavy metals in soil in Qingcheng district, Qingyuan city: Comparison of PCA and PMF model results[J]. *Earth Science Frontiers*, 2023, 30(4): 470–484.
- [18] WANG Xinkang, XIAO Changlai, YANG Weifei, et al. Analysis of the quality, source identification and apportionment of the groundwater in a typical arid and semi-arid region[J]. *Journal of Hydrology*, 2023, 625: 130169.
- [19] JIANG Binbin, GAO Ju, DU Kun, et al. Insight into the water-rock interaction process and purification mechanism of mine water in underground reservoir of Daliuta coal mine in China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(19): 28538–28551.
- [20] 张海涛, 许光泉. 采空区冒落结构与充水性特征[J]. *煤田地质与勘探*, 2018, 46(4): 99–102.
- ZHANG Haitao, XU Guangquan. Research on caving structure and water filling characteristic of goaf[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2018, 46(4): 99–102.
- [21] ZHANG Haitao, JIANG Binbin, ZHANG Haiqin, et al. Water quality characteristics and water-rock interaction mechanisms of coal mine underground reservoirs[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(26): 28726–28737.
- [22] 张凯, 刘舒予, 曹志国, 等. 煤矿地下水库水岩作用时间规律模拟试验研究[J]. *煤田地质与勘探*, 2023, 51(3): 54–64.
- ZHANG Kai, LIU Shuyu, CAO Zhiguo, et al. Study on the time law of water-rock interaction in coal mine groundwater reservoir[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2023, 51(3): 54–64.
- [23] 李娇, 滕彦国, 吴劲, 等. 基于 PMF 模型及地统计法的乐安河上游地区土壤重金属来源解析[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(6): 984–992.
- LI Jiao, TENG Yanguo, WU Jin, et al. Source apportionment of soil heavy metal in the middle and upper reaches of Le'an River based on PMF model and geostatistics[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(6): 984–992.
- [24] MOSES C O, KIRK NORDSTROM D, HERMAN J S, et al. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(6): 1561–1571.
- [25] 房满义, 李雪妍, 张根, 等. 煤矿地下水库水岩作用机理研究: 以大柳塔煤矿为例[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(11): 236–242.
- FANG Manyi, LI Xueyan, ZHANG Gen, et al. Research on water-rock interaction mechanism in coal mine underground reservoir—Taking daliuta coal mine as an example[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(11): 236–242.
- [26] 鲁安怀, 王长秋, 李艳, 等. 矿物学环境属性概论[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [27] 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.

- [28] VOUTSIS N, KELEPERTZIS E, TZIRITIS E, et al. Assessing the hydrogeochemistry of groundwaters in ophiolite areas of Euboea Island, Greece, using multivariate statistical methods[J]. [Journal of Geochemical Exploration](#), 2015, 159: 79–92.
- [29] LIU Pu, HOTH N, DREBENSTEDT C, et al. Hydro-geochemical paths of multi-layer groundwater system in coal mining regions: Using multivariate statistics and geochemical modeling approaches[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 601: 1–14.
- [30] 王方田, 郝文华, 张村, 等. 采空区破碎煤岩体溶蚀作用及净水机理实验研究[J]. *矿业科学学报*, 2023, 8(4): 464–473.
- WANG Fangtian, HAO Wenhua, ZHANG Cun, et al. Experimental study on dissolution effect and water purification mechanism of broken coal and rock mass in goaf[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2023, 8(4): 464–473.
- [31] 李雨晨, 郑刘根, 陈星, 等. 基于 PMF 模型的矿区土壤重金属来源解析[J]. *环境监测管理和技术*, 2024, 36(1): 17–22.
- LI Yuchen, ZHENG Liugen, CHEN Xing, et al. Source analysis of heavy metals in mining soil based on PMF model[J]. [The Administration and Technique of Environmental Monitoring](#), 2024, 36(1): 17–22.

(责任编辑 郭东琼)