

刁海忠,于桑,李洪亮,等.淄博洪山—寨里煤矿地下水串层污染治理区水化学和硫同位素特征[J].中国岩溶,2023,42(1):171-181.
DOI: 10.11932/karst20230113

淄博洪山—寨里煤矿地下水串层污染治理区 水化学和硫同位素特征

刁海忠¹,于桑²,李洪亮^{2,3},尹秀贞¹,周建伟⁴,刘红²,王元新²

(1. 中化地质矿山总局山东地质勘查院, 山东 济南 250013; 2. 山东省鲁南地质工程勘察院(山东省地质矿产勘查开发局第二地质大队), 山东 济宁 272100; 3. 山东省地质矿产勘查开发局岩溶地质重点实验室, 山东 济宁 272100; 4. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:在明确淄博洪山—寨里煤矿地下水串层污染治理区内水文地质状况、地下水流场特征等基础上,通过对矿井水、采空区水、矿排水、奥灰水、雨水、地表水的取样分析,掌握治理区的地下水水化学、硫同位素特征。选择接受大气降雨补给的区域、煤矿水聚集区、奥灰水聚集区以及奥灰水与煤矿水交叉混合区,分区对地下水水质现状及煤矿水和奥灰水之间水力联系情况进行分析判断。通过对比分析治理前后研究区水质情况,发现治理后奥灰水仍呈现高 SO_4^{2-} 浓度、高硬度、高TDS特征,且硫酸盐主要来源于煤矿水,治理后洪山、寨里煤矿地下水串层通道依然存在,串层污染情况持续进行,且污染较治理前有加重趋势。则今后治理工作应进一步查清、控制导水通道,控制矿坑水水位,避免其污染奥灰水。

关键词:废弃煤矿;水化学特征;硫酸盐硫同位素;串层污染

中图分类号:X523 **文献标识码:**A

文章编号:1001-4810(2023)01-0171-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

煤炭业是中国的重要产业,为国民经济的可持续发展做出突出贡献。但随着闭坑煤矿的增多,各类地质环境问题也日益凸显,如地下水、地表水、土壤和植物的污染,甚至地方病的发生^[1-5]。山东省淄博市洪山—寨里煤矿闭坑后矿井停止抽排地下水,煤矿水水位上升并通过破损井管等水力联系通道造成奥灰水受到不同程度的污染,主要污染指标为 SO_4^{2-} 、可溶性固体总量(TDS)、总硬度等^[6-9],导致研究区岩溶水达不到饮用标准,严重影响当地居民的

生产生活。

由于自然界中硫酸盐硫同位素只有在硫酸盐细菌还原作用下才会产生显著的硫同位素分馏,具有与其来源相关的特征值^[10],因此硫酸盐硫同位素可作为水体硫酸盐来源示踪的重要工具^[11-12]。张秋霞、李建中等^[13-15]在2013—2020年对洪山—寨里煤矿地下水串层污染进行研究,查明研究区地质及水文地质条件,应用水动力学并结合地下水的 ^{18}O 、 ^2H 以及硫酸盐 ^{34}S 同位素方法,分析研究区奥灰水污染来源与途径,并对含水层破坏情况进行风险评估^[16-18]。针对研究区地下水串层污染,当地相关部门于2014

基金项目:山东省鲁南地质工程勘察院(山东省地质矿产勘查开发局第二地质大队)开放基金课题(LNY2020-N13)

第一作者简介:刁海忠(1980—),男,高级工程师,从事地质勘查和水工环调查工作。E-mail: 359923604@qq.com。

通信作者:李洪亮(1981—),男,正高级工程师,从事水工环地质及地质环境生态修复工作。E-mail: 28863208@qq.com。

收稿日期:2022-01-20

年采取了一系列治理措施,包括封堵串层污染井、控制煤矿水水位、抽排污染奥灰水等。

本文以淄博洪山—寨里煤矿地下水串层污染治理区为研究对象,开展研究区治理后水化学和同位素特征研究,定性和定量分析研究区治理后地下水质量特征及治理效果,以期为洪山—寨里矿区今后进行地下水污染修复及类似矿区的治理修复提供科学依据。

1 研究区概况

洪山—寨里矿区处于淄博市淄川区境内,矿区面积 67.9 km^2 ,属于温带大陆性季风气候区,多年平均气温为 $12.9\text{ }^\circ\text{C}$,多年平均降水量为 654.0 mm 。贯穿区内南北的主要河流为孝妇河及其支流范阳河、漫泗河、白尼河等。研究区位于淄博向斜盆地的中部,地势南高北低,中间低平,东西两侧地势比较高。

区内地层由老到新依次出露有寒武系、奥陶系、石炭系、二叠系、三叠系、侏罗系及第四系地层。其中主要含煤地层为石炭系太原组和二叠系山西组,主要采煤地层为太原组。

区域内主要含水岩层包括松散岩类孔隙含水层、碎屑岩裂隙含水层或层间岩溶裂隙水含水层、碳酸

盐岩类岩溶含水层,地下水从东南向西北方向流动。其中裂隙含水层是研究区主要的煤系地层含水层,是矿区煤炭开采直接充水水源。裂隙含水层与下伏奥陶系岩溶含水层被 $10\sim30\text{ m}$ 厚的砂页岩隔断,天然状态下两者缺乏水力联系,但由于煤矿开采使隔水层受到破坏,形成导水通道,开采过程中煤系地层裂隙水基本疏干,奥灰水以顶托补给的方式进入矿坑,煤矿闭坑后煤矿水水位上升,通过连通处补给奥灰水。

2 研究方法

本次取样结合研究区的水文地质状况、地下水流场特征和治理之前的取样点,借助研究区内矿井、矿坑、泉点、民用井点以及现有的钻孔,从污染源区的上游沿地下水流向设置系列监测点进行取样分析。取样类型包括:煤矿水、奥灰水、雨水、地表水等,其中煤矿水包括矿井水、采空区水和矿排水。共采集水质样品总数为36个(图1),其中地下水33个(奥灰水23个,煤矿水10个);地表水2个;雨水1个。其中选取河东村黛青山生态园(BJ1)、东南部千峪村(X-千3)以及南部前宅村(X-前宅2)3个取样点作为研究区地下水环境背景。

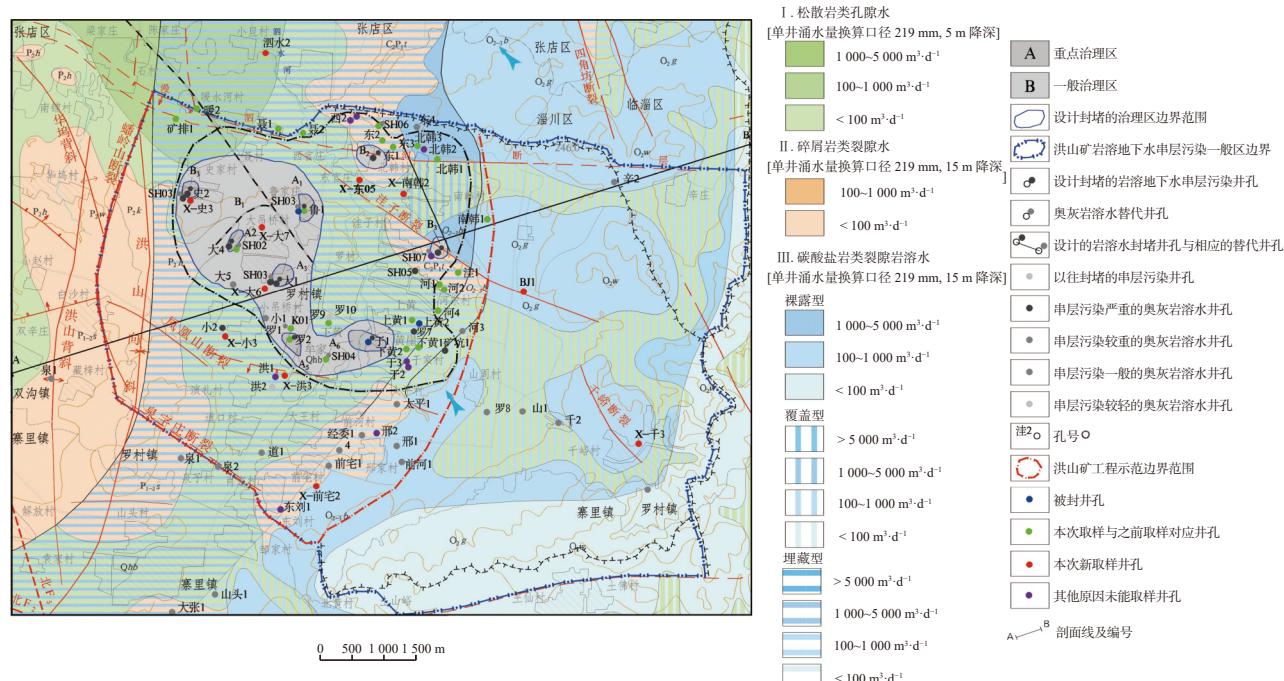


图1 研究区采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling points in the study area

井水样大部分为抽水取样, 少部分无抽水设施的井孔采用人工提水, 矿坑排水在排水口取样, 雨水样采用干净的敞口盒子同时接收, 之后汇总到聚乙烯塑料桶中。用于水化学分析样取 50 mL, 用 0.45 μm 的聚醚砜(PES)滤膜过滤后装入 50 mL 的洁净 PET 聚酯塑料取样瓶中, 阳离子和微量元素分析样品用浓 HNO₃ 酸化至 pH≤2, 阴离子分析样品不用酸化, 低温密封保存。碱度分析样取 500 mL 水样装入塑料瓶内, 在 24 h 以内, 用盐酸滴定法测定。野外现场测量 pH、水温和电导率。硫酸盐的³⁴S 同位素分析样品, 取 10 L 水样, 装入塑料桶内, 当天处理, 转化为 BaSO₄ 沉淀。

水化学分析由中国地质大学(武汉)环境学院实验中心完成, 阴离子浓度用离子色谱法测定(IC, DionexICS-1100); 阳离子浓度用电感耦合等离子体—发射光谱仪(ICP-AES, IRrsIntrepid11XSp)测定。同位素的测试分析均在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成, 氢、氧同位素($\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$)采用液态水同位素分析仪(PicarroL 2120-i)测定, 测试精度分别优于 0.6‰ 和 0.2‰; 硫酸盐硫同位素($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$)采用元素分析仪(Flash2000)结合稳定同位素比值质谱仪(DeltaVPlus 和 MAT253)测定, 测试精度分别优于 0.2‰ 和 0.5‰。

3 结果与分析

3.1 水化学特征

所取水样测试结果如表 1 所示。数据统计分析显示不同类型的水样具有不同的水化学特征(表 2), 其中: 大气降水水化学类型为 SO₄·Cl·HCO₃·Ca 型, TDS 为 23 mg·L⁻¹, pH 为 5.03, 属酸雨, Pb 含量略超标, 推测与当地化工业污染有关。

地表水水化学类型为 SO₄·Cl-Ca 型、SO₄·Cl-Ca·Na 型, TDS 为 1 950.88~2 832.90 mg·L⁻¹, 总硬度为 1 212.60~1 300.29 mg·L⁻¹, pH 为 7.45~8.05, 硫酸盐浓度为 893.8~1 426.65 mg·L⁻¹。

煤矿水 pH 在 6.56~7.35 之间, 平均值为 7.14, 总体呈弱碱性, 其中矿排水 pH 为 6.56, 呈弱酸性。硫酸盐浓度介于 572.85~1 678.23 mg·L⁻¹ 之间, 平均值为 1 095.47 mg·L⁻¹; TDS 介于 1 056.72~2 880.77 mg·L⁻¹ 之间, 平均值为 2 061.08 mg·L⁻¹; 总硬度介于 777.00~1 856.28 mg·L⁻¹ 之间, 平均值为 1 393.20 mg·L⁻¹。水

化学类型主要为: SO₄-Ca 型、SO₄-Ca·Mg 型。酸性煤矿水在流动过程中受到地层中灰岩等碱性组分中和作用影响, 受其演化过程与围岩的水岩作用影响致使水体中 Ca²⁺、Mg²⁺ 等离子含量增加, 并呈现出高硫酸盐、高 TDS、高硬度的特征。

奥灰水 pH 在 6.74~7.92 之间, 平均值为 7.19, 总体呈弱碱性。长期对周围围岩的溶滤作用, 使奥灰水中 Ca²⁺、Mg²⁺ 等离子含量较高。硫酸盐浓度差异较大, 介于 90.78~1 466.70 mg·L⁻¹ 之间, 平均值为 555.19 mg·L⁻¹; TDS 变化范围为 464.35~2 589.87 mg·L⁻¹, 平均值为 1 258.60 mg·L⁻¹; 总硬度介于 285.35~1 610.57 mg·L⁻¹ 之间, 平均值为 805.88 mg·L⁻¹。水化学类型为 HCO₃·SO₄-Ca 型、HCO₃-Ca 型、SO₄·HCO₃-Ca 和 SO₄-Ca·Mg 型。其中位于煤矿区的奥灰水 SO₄²⁻ 含量较高, 阴离子以 SO₄·HCO₃ 型和 SO₄ 型为主。

结合 Piper 三线图(图 2)可知, 研究区煤矿水分布较集中, 阳离子以 Ca²⁺ 为主, 阴离子以 SO₄²⁻ 为主, 含量明显高于奥灰水。而本次采集的奥灰水样分布较为分散, 水环境较为复杂, 位于研究区地下水水流场上游的奥灰水 SO₄²⁻ 离子浓度和 TDS 较低, 而煤矿区及下游奥灰水表现为高 SO₄²⁻ 离子浓度和高 TDS 的特征, 治理区奥灰水污染情况仍然存在。

为进一步判断污染源, 对研究区地下水及地表水进行硫同位素分析研究。

3.2 硫酸盐硫同位素特征

3.2.1 硫同位素组成特征

从水质样品的硫酸盐硫同位素组成来看(表 3, 图 3), 不同类型水样中硫酸盐硫同位素组成有明显不同。位于研究区地下水水流场上游 3 个作为背景井孔样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均大于 1, 几乎没有受到洪山煤矿的影响。其余奥灰水样品中 $\delta^{34}\text{S}$ 值多数为正值, 变化范围在 -3.08‰~3.71‰ 之间, 其中 15 个样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值在 -1‰~1.53‰ 之间。而煤矿水中的 $\delta^{34}\text{S}$ 多数为负值, 范围在 -5.95‰~0.89‰。部分奥灰水具有负的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 部分煤矿水具有正的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 这说明研究区部分岩溶地下水受到了煤矿水的影响。

3.2.2 不同氧化还原环境中硫同位素组成特征

水质样品的氧化还原电位(Eh)值代表其所处的氧化还原环境, Eh 值越正, 表示水环境氧化性越强;

表1 研究区水样水化学测试分析结果(部分指标)
Table 1 Analysis of hydrochemical test on water samples in the study area (some indicators)

编号	取样点	位置	取样类型	TDS/mg·L ⁻¹	总硬度/mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	pH	水化学类型
GW01	下黄2	下黄村东	奥灰水	1 364.34	964.86	531.68	6.96	SO ₄ ·HCO ₃ ·Ca
GW02	下黄1	下黄村西	奥灰水	1 511.24	1 028.70	514.32	6.93	SO ₄ ·Cl·Ca
GW03	SH04	牟家村西	奥灰水	1 693.99	1 291.00	877.72	6.74	SO ₄ ·HCO ₃ ·Ca·Mg
GW04	上黄1	上黄村西	奥灰水	893.65	650.17	319.61	7.33	SO ₄ ·HCO ₃ ·Ca
GW05	河1	河东村东北	奥灰水	966.81	725.16	257.04	7.04	SO ₄ ·Cl·HCO ₃ ·Ca
GW06	BJ1	河东村东	奥灰水	464.35	415.29	90.78	7.25	HCO ₃ ·Ca
GW07	河4	河东村东南	奥灰水	1 221.54	814.30	294.63	7.10	SO ₄ ·Cl·Ca
GW08	河2	河东村东	奥灰水	809.08	642.97	243.61	7.24	SO ₄ ·HCO ₃ ·Ca
GW09	洼1	洼子村东南	奥灰水	783.23	613.66	236.01	7.22	SO ₄ ·HCO ₃ ·Cl·Ca
GW10	南韩1	南韩村东	奥灰水	619.73	411.80	189.56	7.19	HCO ₃ ·SO ₄ ·Ca
GW11	X-南韩2	南韩村西	煤矿水	1 500.41	1 077.53	627.11	7.34	SO ₄ ·HCO ₃ ·Ca·Mg
GW12	北韩3	北韩村北	奥灰水	997.92	611.13	376.02	7.15	SO ₄ ·HCO ₃ ·Ca·Na
GW13	北韩1	北韩村东	奥灰水	1 631.19	561.96	714.61	7.20	SO ₄ ·Ca·Na
GW14	东2	东官村东北	奥灰水	796.70	587.95	251.75	7.27	SO ₄ ·HCO ₃ ·Ca
GW15	东3	东官庄东	奥灰水	903.58	655.81	300.62	7.20	SO ₄ ·HCO ₃ ·Ca
GW16	SH06	东官庄东北	奥灰水	987.65	605.79	379.33	7.23	SO ₄ ·HCO ₃ ·Ca·Na
GW17	X-东05	东官庄南	煤矿水	1 411.37	1 035.19	625.40	7.35	SO ₄ ·Ca
GW18	罗9	罗村南	煤矿水	2 129.16	1 402.96	1 252.58	7.24	SO ₄ ·Ca·Mg
GW19	罗2	罗村西	煤矿水	1 056.72	777.00	572.85	7.06	SO ₄ ·Ca·Mg
GW20	K01	罗村西	奥灰水	2 051.44	1 427.37	1 145.16	7.09	SO ₄ ·Ca·Mg
GW21	SH02	大弯桥村西	奥灰水	2 329.44	1 610.57	1 343.75	6.95	SO ₄ ·Ca·Mg
GW22	X-大6	大弯桥村南	煤矿水	2 598.16	1 743.05	1 563.77	7.03	SO ₄ ·Ca·Mg
GW23	X-大7	大弯桥村北	煤矿水	2 075.75	1 479.05	784.43	7.34	SO ₄ ·Ca
GW24	鲁1	鲁家庄西北	煤矿水	2 677.71	1 731.76	1 442.48	7.17	SO ₄ ·Ca·Mg
GW25	X-史3	史家村南	煤矿水	1 474.18	1 003.10	755.46	7.26	SO ₄ ·Ca
GW26	矿排1	暖水河村南	煤矿水	2 880.77	1 856.28	1 678.23	6.56	SO ₄ ·Ca·Mg
GW27	暖2	暖水河村东	奥灰水	1 324.03	805.40	760.58	7.41	SO ₄ ·Ca·Mg
GW28	聂1	聂村东	奥灰水	1 688.10	285.35	872.55	7.92	SO ₄ ·Na
GW29	聂2	聂村东	奥灰水	2 589.87	1 484.70	1 466.70	6.98	SO ₄ ·Ca·Mg
GW30	X-洪3	洪五社区西	奥灰水	2 276.24	1 436.52	1 373.18	6.80	SO ₄ ·Ca·Mg
GW31	泗水2	小旦村东	地表水	1 950.88	1 212.60	893.80	7.45	SO ₄ ·Ca
GW32	汇1	孝妇河	地表水	2 832.90	1 300.29	1 426.65	8.05	SO ₄ ·Cl·Ca·Na
GW33	X-小3	小弯桥村西	煤矿水	2 806.59	1 826.10	1 652.36	7.05	SO ₄ ·Ca·Mg
GW34	X-千3	千峪村村中	奥灰水	505.22	440.93	104.53	7.80	HCO ₃ ·SO ₄ ·Ca
GW35	X-前宅2	前宅村南	奥灰水	538.36	463.88	125.65	7.34	HCO ₃ ·SO ₄ ·Ca
GW36	雨水	淄川城区	雨水	22.90	5.03	6.97	5.03	SO ₄ ·Cl·HCO ₃ ·Ca

表2 不同类型水样主要水化学指标对比
Table 2 Comparison of main hydrochemical indexes of different types of water samples

类型	pH	SO ₄ ²⁻ 浓度/mg·L ⁻¹	TDS/mg·L ⁻¹	总硬度/mg·L ⁻¹	主要水化学类型
雨水	5.03	6.97	22.9	5.03	SO ₄ ·Cl·HCO ₃ ·Ca
地表水	7.45~8.05	893.80~1 426.65	1 950.88~2 832.90	1 212.60~1 300.29	SO ₄ ·Ca、SO ₄ ·Cl·Ca·Na
奥灰水	6.74~7.92	90.78~1 466.70	464.35~2 589.87	285.35~1 610.57	HCO ₃ ·SO ₄ ·Ca、SO ₄ ·HCO ₃ ·Ca
煤矿水	6.56~7.35	572.85~1 678.23	1 056.72~2 880.77	777.00~1 856.28	SO ₄ ·Ca、SO ₄ ·Ca·Mg

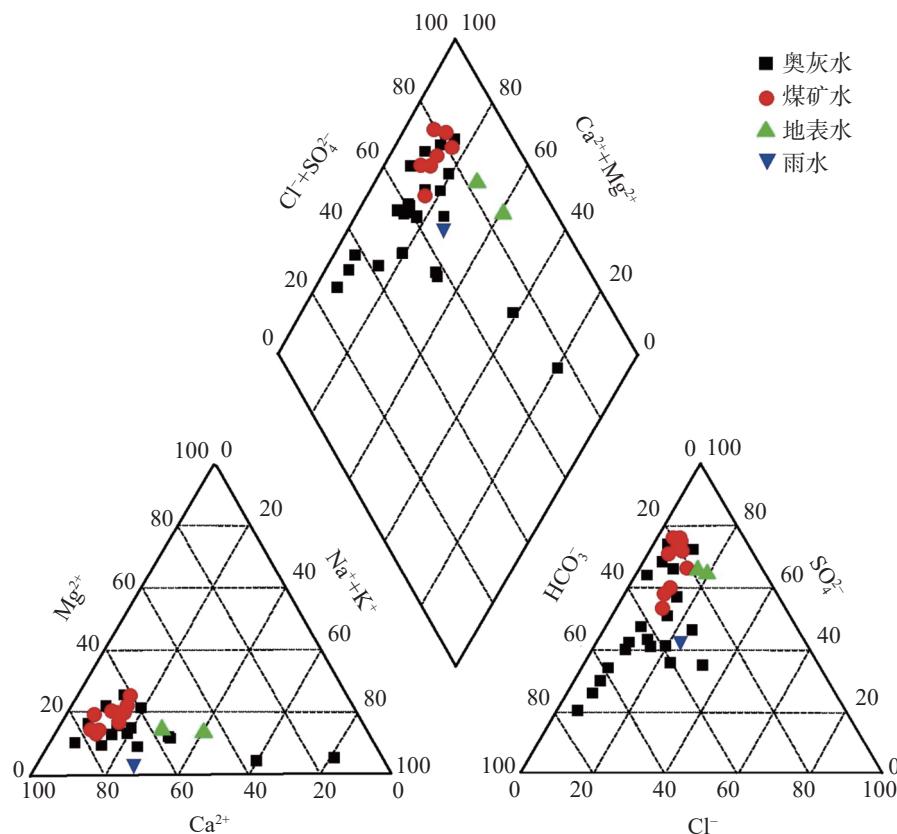


图2 研究区水质样品Piper三线图
Fig. 2 Piper diagram of water samples in the study area

表3 不同类型水样硫酸盐硫同位素组成

Table 3 Sulfate sulfur isotope compositions of different types of water samples

各指标	$\delta^{34}\text{S}$ 范围/%	$\delta^{34}\text{S}$ 平均/%
雨水	2.50	-
地表水	-0.24~0.97	0.37
奥灰水	-3.08~3.71	0.95
煤矿水	-5.95~0.89	-2.13

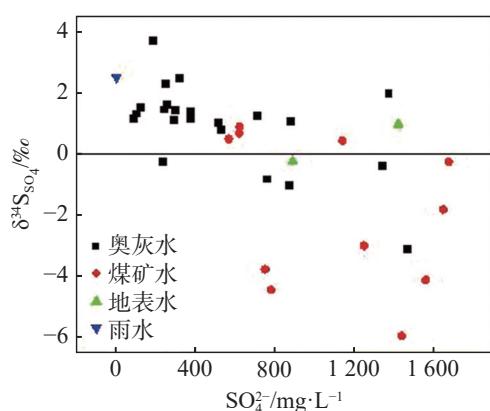


图3 不同类型水样硫酸盐硫同位素和SO₄²⁻浓度关系图
Fig. 3 Relational graph of concentration between the sulfate sulfur isotope and SO_4^{2-} from different types of water samples

Eh值越负，表示水环境还原性越强。

图4显示，奥灰水在氧化环境和还原环境中均有分布，煤矿水的Eh值均大于0 mV，处于氧化环境。部分奥灰水水样与煤矿水分布相近，表明这部分奥灰水中 SO_4^{2-} 具有煤矿水的 SO_4^{2-} 来源。煤矿水受洪山煤田黄铁矿等硫化物的影响，其硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值较奥灰水明显偏负。在还原环境中，水体中的硫酸

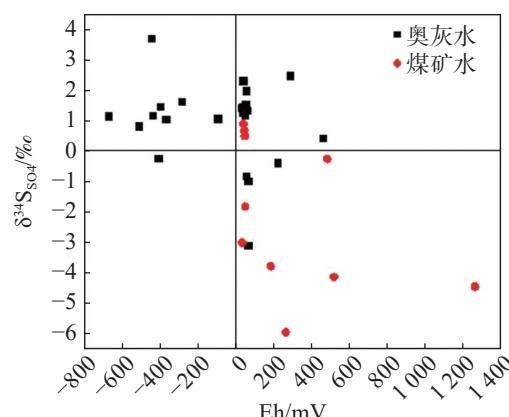


图4 地下水硫酸盐δ³⁴S_{SO₄}与Eh的关系
Fig. 4 Relationship between sulfate $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and Eh of groundwater

盐能够被还原,从而使水体中的硫酸盐浓度降低,使 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 升高。这表明研究区奥灰水与煤矿水之间存在一定的水力联系,且相互影响。

3.3 硫酸盐来源

在氧化条件下,煤层中的含硫化合物会发生氧化,最终硫元素将以稳定的硫酸根离子形式存在。硫化物氧化形成的硫酸盐继承了煤层中硫化物矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

从 $\delta^{34}\text{S}$ 与 SO_4^{2-} 的关系图(图 5)中可知,水质样品具有明显的聚集特征: A 区域为雨水聚集区,位于研究区地下水水流上游的黛青山生态园(BJ1)、千峪村(X-千 3)和前宅村(X-前宅 2)样品靠近雨水区域,其地下水主要接受大气降雨的补给,受降雨影响较大,硫酸盐浓度较小,硫同位素组成接近雨水; B 区域为煤矿水聚集区,具有高硫酸盐浓度和低硫同位素组

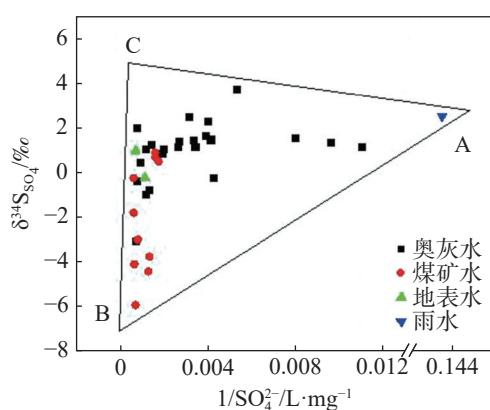


图 5 硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 与 $1/\text{SO}_4^{2-}$ 的关系

Fig. 5 Relationship between sulfate $\delta^{34}\text{S}$ and $1/\text{SO}_4^{2-}$

成 $\delta^{34}\text{S}$ 值的特征, 硫酸盐主要来源于煤系地层中硫化矿物的氧化; C 区域为奥灰水聚集区以及奥灰水与煤矿水交叉混合区, 其硫酸盐浓度较高, 硫同位素组成相对于煤矿水更偏正。奥灰水和煤矿水的重叠区域也说明二者混合作用的存在, 即串层污染通道依然存在, 串层污染在持续进行。

因此,研究区地下水中的硫酸盐主要来自于含煤地层硫化物矿物的氧化,奥灰水受到煤矿水的串层污染,从而导致奥灰水中的硫酸盐浓度升高。

3.4 治理效果

煤矿闭坑前矿坑水与奥灰水基本无水力联系，奥灰水水位由东南向西北方向逐渐降低，呈正常流场形态。闭坑后停止抽排矿坑水，导致矿坑水水位迅速升高，高于奥灰水，至2014年奥灰水整体上仍然从东南向西北方向流动，但在局部地区出现水动力场异常。

2014年9月至2019年12月,煤矿区采取治理措施后地下水位又有了较大幅度的上升(图6),奥灰水整体上仍然从东南向西北方向流动。其中较深的奥陶系灰岩含水层承压水可通过水力联系通道进入较浅的煤系含水层,与矿坑水混合;水位较高的矿坑水也有可能通过水力联系通道进入奥灰水,从而形成串层污染。

水化学分析与同位素分析均表明奥灰水与煤矿水之间仍存在水力联系,且相互影响。因此选取部分与前人研究对应井孔的水化学数据进行对比,分析治理后地下水水质变化规律。通过水质分析数据

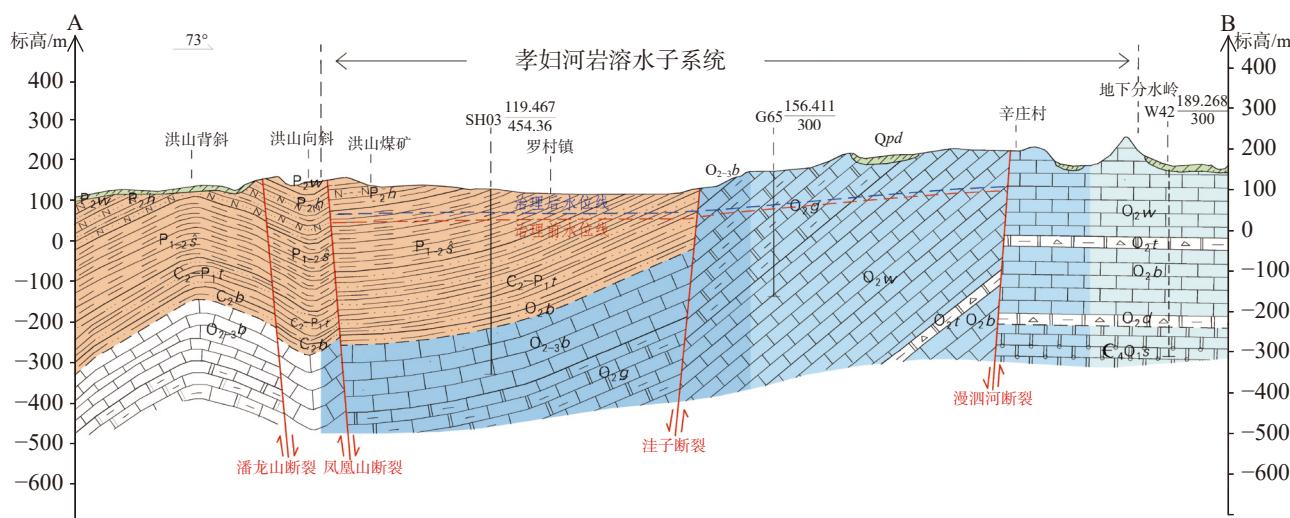


图 6 研究区水文地质剖面图

Fig. 6 Hydrogeological section in the study area

(表4)可知,治理后奥灰水污染总体趋于严重。

通过对治理前后研究区地下水硫酸盐浓度

变化(图7)可知,浓度较高的区域与煤矿区分布基本一致,污染中心由大窝桥村和暖水河村矿区排水口

表4 部分取样井治理前后水化学特征对比

Table 4 Comparison of hydrochemical characteristics before and after treatment in some water samples

井号	取样时间	SO_4^{2-}	总硬度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TDS/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	硫酸盐污染变化
上黄1	2015.2.26	243.13	454.56	718.32	↑
	2019.12.8	319.61	650.17	893.65	
下黄1	2013.11.8	568.12	932.99	1 403.13	↓
	2019.12.8	514.32	1 028.70	1 511.24	
下黄2	2015.2.26	1 539.85	1 961.56	2 763.54	↓
	2019.12.7	531.68	964.86	1 364.34	
K01	2014.1.22	355.52	660.23	1 019.68	↑
	2019.12.12	1 145.16	1 427.37	2 276.24	
	2013.10	49.88	16.72	460.28	
暖2	2015.8.19	183.17	150.77	795.66	↑
	2019.12.13	760.58	805.40	2 051.44	
	2013.10	690.98	373.19	1 841.72	
聂1	2014.7.29	534.89	515.26	1 436.62	↑
	2019.12.13	872.55	285.35	2 598.16	
聂2	2013.11.18	162.11	177.33	1 437.26	↑
	2019.12.13	1 466.70	1 484.70	2 075.75	
罗9	2013.11.18	1 076.97	1 037.07	1 978.62	↑
	2019.12.11	1 252.58	1 402.96	1 688.10	
	2013.10	208.45	576.52	880.30	
洼1	2015.2.26	291.76	619.86	991.93	↓
	2019.12.9	236.01	613.66	783.23	
	2013.10	221.58	648.88	1 027.07	
河1	2014.5.8	244.16	601.59	968.49	↑
	2019.12.8	257.04	725.16	966.81	
河2	2014.7.29	159.77	414.97	695.07	↑
	2019.12.9	243.61	642.97	809.08	
河4	2014.5.8	223.16	718.50	1 254.91	↑
	2019.12.9	294.63	814.30	1 221.54	
	2013.10	142.82	392.70	641.61	
南韩1	2014.7.29	151.90	420.58	687.90	↑
	2019.12.10	189.56	411.80	619.73	
北韩1	2013.11.8	897.86	593.18	2 238.65	↓
	2019.12.10	714.61	561.96	1 631.19	
	2013.10	261.48	551.40	915.90	
东2	2014.6.12	396.42	623.86	1 245.37	↓
	2019.12.10	251.75	587.95	796.70	
东3	2013.11.8	264.11	559.80	1 014.27	↑
	2019.12.10	300.62	655.81	903.58	
	2013.10	1 732.71	2 060.90	3 099.02	
矿排1	2015.3.9	1 319.85	1 914.72	2 797.92	↑
	2019.12.12	1 678.23	1 856.28	2 880.77	

移向小弯桥村、鲁家庄、聂村和暖水河村矿区排水口一带。

其中, SH02、SH04 和 SH06 三个替代井的硫酸盐浓度、总硬度和矿化度或可溶性固体总量(TDS)在原始奥灰水井封堵后, 均有所下降, 说明治理措施在短期内产生了一定效果。然而本次研究取样发现

替代井水样的硫酸浓度、总硬度和 TDS 均有明显上升, 显示出污染仍在进行, 奥灰水与煤矿水之间的水力联系仍然存在, 污染奥灰水井封堵工程没有取得良好效果, SH02 与 SH04 的硫酸盐浓度与总硬度变化见图 8。

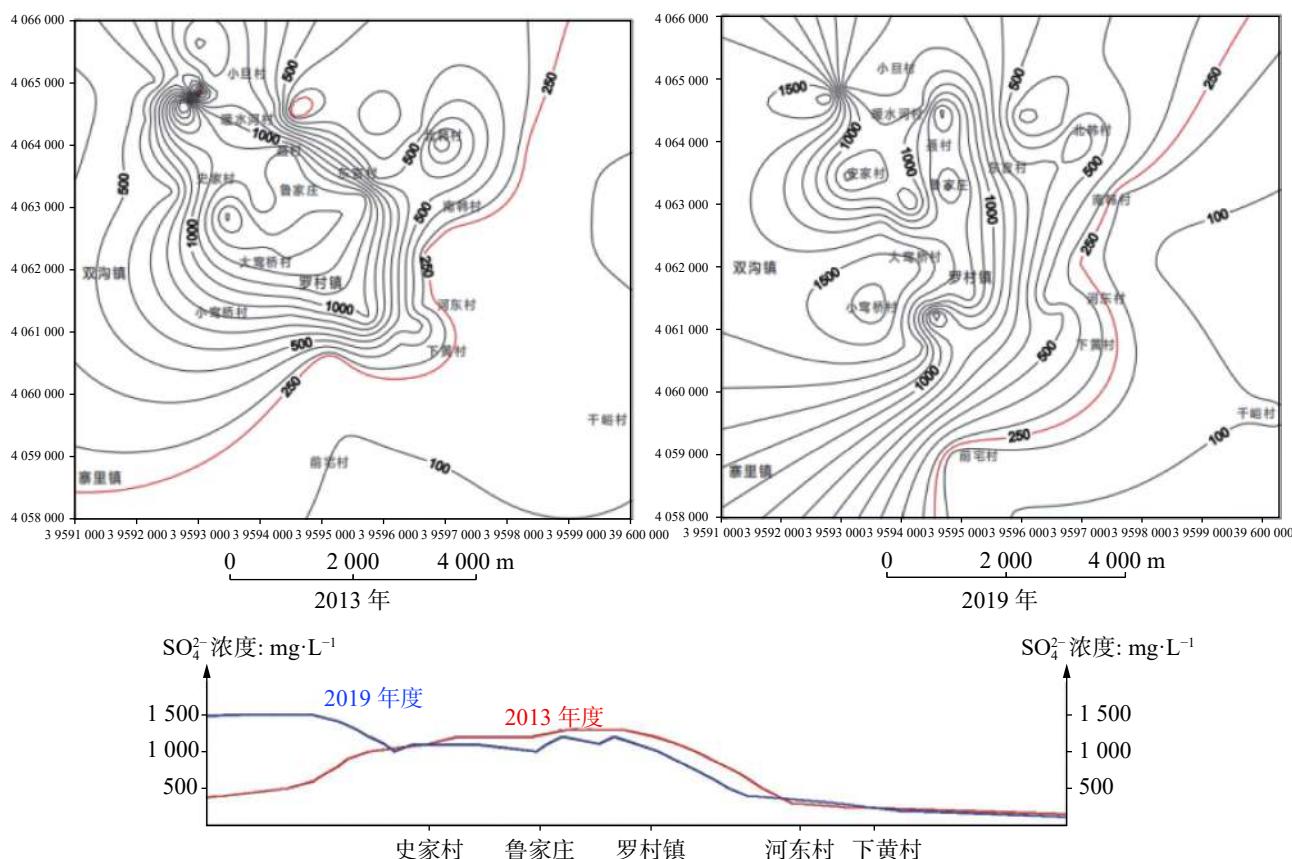


图 7 治理前后硫酸盐浓度等值线图($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig. 7 Contour map of sulfate concentration in the groundwater before and after treatment($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

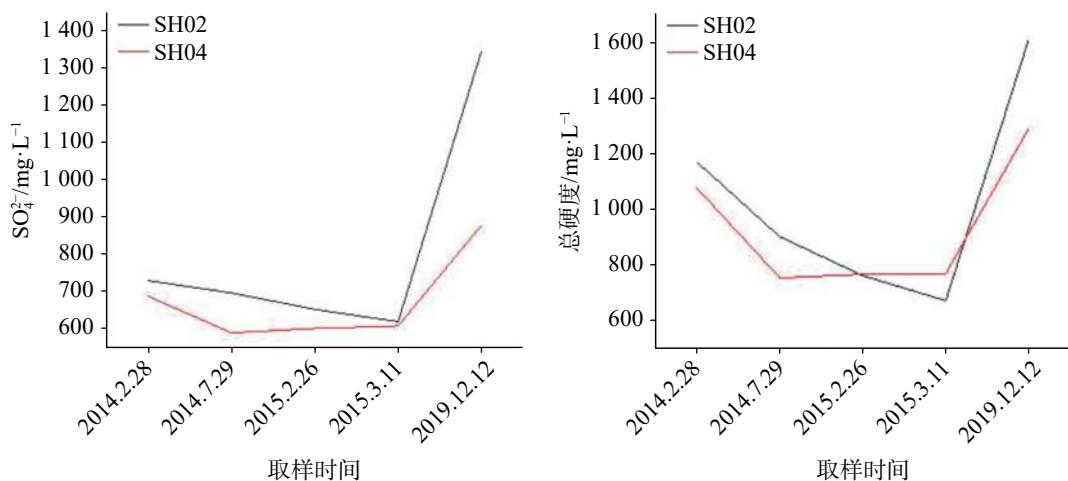


图 8 治理后部分替代井奥灰水中 SO_4^{2-} 和总硬度变化

Fig. 8 Changes of SO_4^{2-} and total hardness in Ordovician limestone water in some of the replaced wells after treatment

4 结论与建议

(1) 对研究区进行地下水串层污染治理后, 奥灰水水化学类型复杂, 部分奥灰水仍呈现高 SO_4^{2-} 浓度、高硬度、高 TDS 特征。高 SO_4^{2-} 浓度范围基本与煤矿区及其下游吻合。研究区正常的奥灰水环境受到扰动, 有外来水的混入。部分奥灰水和煤矿水氢氧同位素组成接近, 且 δS 值存在正负偏差; 根据其硫酸盐硫同位素特征判断奥灰水中硫酸盐主要来自煤矿水串层污染, 且污染较治理前有加重趋势;

(2) 研究区地下水串层污染经过治理后, 污染情况仍存在, 推测煤矿水与奥灰水仍存在水力联系, 建议在下一步治理中进一步查清、控制导水通道, 加强煤矿水的抽排并鼓励综合利用, 控制矿坑水水位, 避免其污染奥灰水。

参考文献

- [1] Khalil K, Hanich L, Bannari A, Zouhri L, Pourret O, Hakkou R. Assessment of soil contamination around an abandoned mine in a semi-arid environment using geochemistry and geostatistics: Pre-work of geochemical process modeling with numerical models[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 125: 117-129.
- [2] Bhattacharya P, Sracek O, Eldvall B, Asklund R, Barmen G, Jacks G, Koku J, Gustafsson J, Singh N, Balfors B. Hydrogeochemical study on the contamination of water resources in a part of Tarkwa mining area, Western Ghana[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2012, 66: 72-84.
- [3] Equeenuddin M D, Tripathy S, Saho P K, Panigrahi M K. Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage and water pollution at Makum Coalfield, India[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2010, 105: 75-82.
- [4] Rachid Hakkou, Mostafa Benzaazoua, Bruno Bussière. Acid mine drainage at the abandoned kettara mine (Morocco): 1. environmental characterization[J]. *Mine Water and the Environment*, 2008, 27: 145-159.
- [5] Olias M, Moral F, Galván L, Cerón J C. Groundwater contamination evolution in the Guadiamar and Agrio aquifers after the Aznalcóllar spill: Assessment and environmental implications[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2012, 184(6): 3629-3641.
- [6] 常允新, 冯在敏, 韩德刚. 淄博市洪山、寨里煤矿地下水污染形成原因及防治[J]. 山东地质, 1999, 15(1): 41-45.
- CHANG Yunxin, FENG Zaimin, HAN Degang. Origin and prevention of underground water pollution in Hongshan and Zhaili coal mine areas in Zibo city[J]. *Geology of Shandong*, 1999, 15(1): 41-45.
- [7] 徐军祥, 徐品. 淄博煤矿闭坑对地下水的污染及控制[J]. *煤炭科学技术*, 2003, 31(10): 28-30.
- XU Junxiang, XU Pin. Underground water pollution and control with mining district closed in Zibo mine[J]. *Coal Science and Technology*, 2003, 31(10): 28-30.
- [8] 吕华, 刘洪量, 马振民, 徐品. 淄博洪山、寨里煤矿地下水串层污染形成原因及防治[J]. *中国煤田地质*, 2005, 17(4): 24-27, 31.
- LV Hua, LIU Hongliang, MA Zhenmin, XU Pin. Formation and influential factors of Zibo City Hongshan and Zhaili coalmines underground water cross strata pollution[J]. *Coalfield Geology in China*, 2005, 17(4): 24-27, 31.
- [9] Bottrell S, Tellam J, Bartlett R, Hughes A. Isotopic composition of sulfate as a tracer of natural and anthropogenic influences on groundwater geochemistry in an urban sandstone aquifer, Birmingham, UK[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(8): 2382-2394.
- [10] Jezienski P, Szynkiewicz A, Jsun drysek M O. Natural and anthropogenic origin sulphate in an mountainous groundwater system: S and O isotope evidences[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2006, 173(1/2/3/4): 81-101.
- [11] 赵春红, 梁永平, 卢海平, 唐春雷, 申豪勇, 王志恒. 娘子关泉域岩溶水 SO_4^{2-} 、 $\delta^{34}\text{S}$ 特征及其环境意义[J]. *中国岩溶*, 2019, 38(6): 867-875.
- ZHAO Chunhong, LIANG Yongping, LU Haiping, TANG Chunlei, SHEN Haoyong, WANG Zhiheng. Chemical characteristics and environmental significance of SO_4^{2-} and sulfur isotope in the karst watershed of the Niangziguang spring, Shanxi Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(6): 867-875.
- [12] 郝春明, 何培雍, 王议, 侯双林, 董建芳. 煤炭开采后峰峰矿区奥陶系岩溶水硫酸盐演化过程研究[J]. *中国岩溶*, 2014, 33(4): 425-431.
- HAO Chunming, HE Peiyong, WANG Yi, HOU Shuanglin, DONG Jianfang. Study on the evolutionary process of sulfate concentration in Ordovician karst water after coal mining in Fengfeng mine[J]. *Carsologica Sinica*, 2014, 33(4): 425-431.
- [13] 张秋霞, 周建伟, 林尚华, 魏东, 张黎明, 袁磊. 淄博洪山、寨里煤矿区闭坑后地下水污染特征及成因分析[J]. 安全环境与工程, 2015, 22(6): 23-28.
- ZHANG Qiuxia, ZHOU Jianwei, LIN Shanghua, WEI Dong, ZHANG Liming, YUAN Lei. Characteristics and causes of groundwater pollution after Hongshan-Zhaili mine closure in Zibo[J]. *Safety Environment and Engineering*, 2015, 22(6): 23-28.
- [14] 张秋霞, 周建伟, 康凤新, 林尚华, 魏东, 张黎明, 袁磊. 淄博煤矿区地下水污染水动力学和同位素解析[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(8): 116-122.
- ZHANG Qiuxia, ZHOU Jianwei, KANG Fengxin, LIN Shanghua, WEI Dong, ZHANG Liming, YUAN Lei. Hydrodynamic analysis and isotope tracing for probing into groundwater

- pollution of Zibo mining area[J]. Environmental Science and Technology, 2016, 39(8): 116-122.
- [15] 李建中, 周爱国, 周建伟, 柴波, 冯海波, 苏丹辉. 华北煤田矿山开采导致含水层破坏风险评估: 以淄博洪山煤矿为例[J]. 地球科学, 2020, 45(3): 1027-1040.
LI Jianzhong, ZHOU Aiguo, ZHOU Jianwei, CHAI Bo, FENG Haibo, SU Danhui. Risk assessment of aquifer destruction in underground mining coal of North China: A case study of Hongshan mine in Zibo City[J]. Earth Science, 2020, 45(3): 1027-1040.
- [16] 高旭波, 王万洲, 侯保俊, 高列波, 张建友, 张松涛, 李成城, 姜春芳. 中国北方岩溶地下水污染分析[J]. 中国岩溶, 2020, 39(3): 287-298.
GAO Xubo, WANG Wanzhou, HOU Baojun, GAO Liebo, ZHANG Jianyou, ZHANG Songtao, LI Chengcheng, JIANG Chunfang. Analysis of karst groundwater pollution in Northern
- [17] 中国[J]. Carsologica Sinica, 2020, 39(3): 287-298.
梁永平, 申豪勇, 赵春红, 王志恒, 唐春雷, 赵一, 谢浩, 石维芝. 对中国北方岩溶水研究方向的思考与实践[J]. 中国岩溶, 2021, 40(3): 363-380.
LIANG Yongping, SHEN Haoyong, ZHAO Chunhong, WANG Zhiheng, TANG Chunlei, ZHAO Yi, XIE Hao, SHI Weizhi. Thinking and practice on the research direction of karst water in Northern China[J]. Carsologica Sinica, 2021, 40(3): 363-380.
- [18] 郭达鹏, 康凤新, 陈免良, 成建梅, 罗伟. 山东淄博沣水泉域岩溶水系统模拟及水源地优化开采预测[J]. 中国岩溶, 2017, 36(3): 327-338.
GUO Dapeng, KANG Fengxin, CHEN Huanliang, CHENG Jianmei, LUO Wei. Numerical simulation and optimal exploitation scheme for the karst groundwater resources system of Fengshui spring basin in Zibo region, Shandong Province, China[J]. Carsologica Sinica, 2017, 36(3): 327-338.

Analysis on the hydrochemical and sulfur isotope characteristics of the groundwater in cross-strata pollution control area of Hongshan and Zhaili coal mines in Zibo

DIAO Haizhong¹, YU Sang², LI Hongliang^{2,3}, YIN Xiuzhen¹, ZHOU Jianwei⁴, LIU Hong², WANG Yuanxin²
(1. Shandong Geological Prospecting Institute, China Chemical Geology and Mine Bureau, Jinan, Shandong 250013, China; 2. Shandong Provincial Lunan Geology and Exploration Institute (Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources No.2 Geological Brigade), Jining, Shandong 272100, China; 3. Key Laboratory of Karst Geology, Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources, Jining, Shandong 272100, China; 4. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract Since the closure of Hongshan and Zhaili coal mines in Zibo City, Shandong Province, the pumping and drainage of groundwater has stopped, leading to the rise of water level in coal mines. Consequently, Ordovician limestone water was polluted to different degrees through the hydraulic connection channels such as broken well pipes. The main pollution factors, like SO_4^{2-} , TDS, total hardness, etc., resulted in the deterioration of karst water below the drinking standard in the study area, and hence seriously affected local residents' living and economic activities. The main water-bearing strata in the study area include loose rock pore aquifers, clastic rock fissure aquifers or interlayer karst fissure aquifers and carbonate rock karst aquifers. As the main coal measure aquifer in the study area, the fissure aquifer is the direct water source of coal mining. In the natural state, there lacks hydraulic connection between the fissure aquifer and the underlying Ordovician karst aquifer. But because the impermeable layer was damaged by coal mining, the water channel has been formed. During the mining process, the fissure water in the coal measure strata was basically drained, and the Ordovician limestone water entered the pit by the way of jacking recharge. After the coal mine was closed, the level of the coal mine water rose, and the Ordovician limestone water was replenished through the connecting place.

In order to provide a scientific basis for future remediation of groundwater pollution in Hongshan and Zhaili coal mine areas and other similar mining areas, this study was carried out on the hydrochemical and isotope characteristics of the water after treatment in the study area, and a qualitative and quantitative analysis was conducted on the quality characteristics and treatment effects of the groundwater. To conduct the hydrochemical and isotope analyses based on hydrogeological conditions, characteristics of groundwater flowing field and sampling points before treatment, a series of monitoring points were set up along the groundwater flowing direction from the upstream of the pollution source

area. Sampling types include coal mine water, Ordovician limestone water, rain water, surface water, etc. Coal mine water includes mine water, goaf water and mine drainage.

Through the sampling test, the results of hydrochemical and isotope analyses show that there is a hydraulic relation and mutual influence between Ordovician limestone water and coal mine water in the study area. The sulfate in groundwater in this area mainly comes from the oxidation of sulfide minerals in coal-bearing strata, and the Ordovician limestone water is polluted by the coal mine water in cross-strata, which leads to the increase of sulfate concentration in Ordovician limestone water.

Results show that the hydrochemical type of Ordovician limestone water is complex, and some Ordovician limestone water is characterized by high SO_4^{2-} concentration, high hardness and high TDS. The concentration range of high SO_4^{2-} is basically consistent with the coal mine area and its downstream. The normal Ordovician limestone water environment in the area has been disturbed, because of the mixture of extraneous water. The hydrogen and oxygen isotopic compositions of some Ordovician limestone water and coal mine water are similar, and δS values present positive and negative deviations. According to the characteristics of sulfates and sulfur isotopes, the sulfates in Ordovician limestone water mainly come from the cross-strata pollution of coal mine water, and the pollution is more serious than it is before treatment. It is speculated that there is still a hydraulic connection between coal mine water and Ordovician limestone water. Therefore, further treatment is suggested to identify and control the water channel, strengthen the pumping and drainage of coal mine water and encourage the comprehensive utilization. Besides, the water level of mine pit should be controlled to avoid the pollution of Ordovician limestone water.

Key words abandoned coal mine, hydrochemical characteristics, ^{34}S isotope, cross-strata pollution

(编辑 黄晨晖)

(上接第 160 页)

and quartz in the groundwater of Jinlong Cave. Results show that the saturation indexes of gypsum and quartz do not change significantly with the change of precipitation and spring water, but gypsum is in an unsaturated state and quartz in a slightly saturated state. Calcite and dolomite are in unsaturated states when the spring flow is large, while they are in saturated states at other times. Aragonite is always in an unsaturated state, but when the spring flow is large, the degree of unsaturation increases. These phenomena prove that dilution is one of the main factors controlling the chemical dynamics of spring water. Therefore, it is considered that the groundwater of Jinlong Cave can be divided based on two periods: during the period of intense precipitation, the groundwater of Jinlong Cave is mainly recharged by the precipitation infiltration in the carbonate rock area where karst fissures such as karst caves are very developed and can quickly convert precipitation into groundwater; during the period of small precipitation, the groundwater is mainly recharged by the groundwater with relatively slow flow rate in the volcanic sedimentary rock area dominated by weathered fissures at high altitude.

Key words the northern section of Taihang Mountains, karst spring, hydrochemical dynamics, isotope, water-rock interaction

(编辑 黄晨晖)