

DOI: 10.12401/j.nwg.2023130

石煤矿区酸性废水稳定同位素特征及地质意义

王晓勇^{1,2}, 徐友宁^{1,2}, 赵振宏^{1,2}, 兀少波³, 代俊宁³

(1. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710119; 2. 中国地质调查局干旱-半干旱区地下水与生态重点实验室, 陕西 西安 710119; 3. 陕西工程勘察研究院有限公司, 陕西 西安 710068)

摘要: 紫阳石煤矿区水体硫酸盐浓度超标, 污染日趋严重, 识别硫酸盐的来源对于矿区水体硫酸盐污染防治和饮用水安全保障极为重要。笔者应用硫酸盐 S、O 同位素示踪矿区酸性废水对地下水的污染。紫阳石煤矿区酸性废水中硫酸根离子浓度高而 pH 值低, 其硫酸盐 S、O 同位素显著富集轻同位素, 表明石煤中黄铁矿开采后氧化是其产生的主要机制。通过 IsoSource 质量守恒模型, 计算了石煤矿区酸性废水对地下水硫酸盐的贡献率约为 36.5%。应用多种同位素综合识别酸性废水硫酸盐来源及其对地下水影响的定量研究提供了一种新方法, 为矿山开发与生态环境保护修复提供了科学依据。

关键词: 硫酸盐; 同位素; 酸性废水; 石煤; 来源

中图分类号: P641

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2023)04-0162-07

Stable Isotope Characteristics and Geological Significance of Acid Wastewater in a Stone Coal Mining Area

WANG Xiaoyong^{1,2}, XU Youning^{1,2}, ZHAO Zhenhong^{1,2}, WU Shaobo³, DAI Junning³

(1. Xi'an Center of China Geological Survey, Xi'an 710119, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory for Groudwater and Ecology in Arid and Semi-Arid Areas, China Geological Survey, Xi'an 710119, Shaanxi, China; 3. Shaanxi Institute of Engineering Prospecting Co. Ltd., Xi'an 710068, Shaanxi, China)

Abstract: The sulfate concentration of the water body in the Ziyang stone coal mining area exceeds the standard, and the pollution is becoming more and more serious. Identifying the source of sulfate pollution is extremely important for the prevention of pollution and the guarantee of drinking water safety. The production mechanism of acid wastewater was analyzed and identified using sulfate and oxygen stable isotopes. The results show that the sulfate produced by the sulfide oxidation of stone coal was the main source of sulfate in acid wastewater. Calculated by the IsoSource mass conservation model, the contribution rate of acid wastewater to groundwater sulfate is about 36.5%. The application of multiple isotopes provides a new approach for the comprehensive identification of sulfate sources in acid wastewater and the quantitative study of its impacts on groundwater and provides a scientific basis for mine development and ecological environmental protection and restoration.

Keywords: sulfate; isotope; acid wastewater; stone coal; source

收稿日期: 2023-01-06; 修回日期: 2023-07-06; 责任编辑: 贾晓丹

基金项目: 陕西省生态环境厅项目“陕西省紫阳县矿产开发伴生硫铁矿水污染场地调查”资助。

作者简介: 王晓勇(1977-), 男, 硕士, 高级工程师, 从事生态水文地质及水文水资源研究。E-mail: wxiaoyong@mail.cgs.gov.cn。

石煤是中国南方广泛分布的重要能源矿产, 储量大、伴生元素多, 石煤开采及伴生元素提取带来了诸多生态环境问题, 已引起国家和地方政府广泛关注(胡德银等, 2011; 张卫国等, 2021; 徐友宁等, 2022)。酸性废水是石煤资源开采过程中产生的最为严重的环境问题。石煤开采后黄铁矿氧化、石煤提钒以及废渣堆淋滤均形成大量酸性废水, 沿沟谷排向地表水系, 对区域水资源及居民生活产生重大威胁(Mingyu et al., 2018; Wang et al., 2020)。

自然界稳定同位素记录了大量的信息。酸性废水中硫酸盐 S 稳定同位素记录着硫酸盐来源、循环路径等自然或人为活动的重要信息, 其与来源物质具有相似的同位素特征(Bottrell et al., 2008; Tuttle et al., 2009)。但由于不同来源的硫酸盐会发生重叠, 难以区分, 使用单一 S 同位素示踪硫酸盐来源存在局限性。硫酸盐 O 同位素记录了硫酸盐与水之间的地球化学过程, 提供了重要的信息。石煤矿区酸性废水硫酸盐具有与石煤中黄铁矿相同的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 而硫酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 反映了石煤的氧化途径和 O 同位素组成特征, 因此硫酸盐 S、O 同位素为酸性废水对水体污染的研究提供分析工具(Stempvoort et al., 1994; 张俊等, 2021)。

陕南安康紫阳是中国著名的石煤赋存区, 石煤开采历史悠久, 已探明资源量为 6 280 万 t, 远景储量达 2 亿 t 以上, 采煤年均产生弃渣为 1.5 万 m^3 (庞振甲等, 2022)。紫阳石煤具有高灰、高 S、发热量低等特点, 煤矿开采形成含高浓度 SO_4^{2-} 的酸性废水, 成为该地区水体污染的重大隐患(张亚丽等, 2021)。笔者通过分析紫阳境内蒿坪河流域石煤矿山酸性废水、地表水、地下水硫酸盐 S、O 同位素组成特征, 明晰矿区浅层地下水硫酸盐来源; 应用 S、O 同位素示踪, 量化酸性废水对地表水体的影响, 研究结果旨在为示踪与评价矿山开采对地表水体污染提供有效的分析工具, 并为石煤矿区地下水污染防治与修复提供科学依据。

1 研究区概况

紫阳县位于陕西南部安康市, 地处汉江上游, 是国家南水北调中线工程水源供给和水质安全重要保障区。区内属北亚热带湿润季风型气候, 年平均气温为 15.0 $^{\circ}\text{C}$, 流域年平均降水量为 947.7 mm。区域内最大河流蒿坪河属汉江一级支流, 沿紫阳石煤矿山由西南向东北穿流而过。分布的矿区主要有滴水岩、铁炉

沟、堰沟、陈家沟、涂家沟、大小沟、猪槽沟等。安康市石煤矿于 2003 年形成市场配置资源局面, 全市设置石煤矿 54 个, 年产量约 60 万 t。

蒿坪河流域处于北大巴山加里东褶皱带北翼, 轴向近东西, 为不对称背斜构造, 形成一个完整的水文地质单元。矿区露地层主要有寒武纪鲁家坪组、箭竹坝组, 奥陶纪洞河组, 晚奥陶世-早志留世斑鸠关组和早中志留世梅子垭组, 以斑鸠关组出露范围最广, 是本区石煤矿体的主要层位。区内褶皱构造及断裂构造, 控制了地下水的主要径流方向, 地下水以泉水或渗流的形式向蒿坪河排泄。

2 样品采集和测试

2020 年 12 月~2021 年 4 月在紫阳蒿坪河流域采集样品 46 组, 包括地表水 30 组, 地下水 7 组, 大气降水 9 组, 矿井水 2 组, 采样点分布见图 1。地下水样品取自基岩裂隙水, 地表水取自铁炉沟、陈家沟、涂家沟等沟谷中, 矿井水取自目前已停采的小米溪明华煤矿、滴水岩百盛煤矿排泄渠, 大气降水在不同高程处进行采集。

水样采用不同样品瓶进行采集, 其中水化学样品采用 500 ml 高密度聚乙烯塑料瓶, 氢、氧同位素样品采用 2 ml 棕色样品瓶, 硫酸盐样品采用 500 ml 棕色样品瓶。取样前均用待取水样冲洗样品瓶不少于 3 次, 快速装满并排尽空气, 密封低温保存。硫酸盐样品经祛除水中碳酸根离子后将其中 SO_4^{2-} 转化为 BaSO_4 沉淀, 收集固体硫酸钡后进行测试。大气降水样品采用雨量集水器在不同海拔位置采集, 一般情况每月采集一次, 将当月所有收集雨水充分混合, 采集水样。

采用多参数(MP)手持监测仪(SMART TROLL)现场测定地表水和地下水样品的 pH 值; 硫酸根离子浓度采用离子色谱法进行测定(IC, Dionex ICS-1100); 水中 H、O 同位素采用液态水同位素分析仪(Picarro L2120-i)进行测定, 测试精度优于 0.6‰和 0.2‰; 硫酸盐 S 同位素采用同位素比值质谱 DELTA V PLUS 结合高频红外碳硫分析仪 CS-902T, 测试标准偏差 $<0.3\text{‰}$; 硫酸盐 O 同位素采用元素分析仪 TCEA 结合 Delta V Plus 进行测定, 测试精度均优于 0.3‰。水体 H、O 同位素测试分析在中国地质调查局西安地质调查中心实验测试室完成, 硫酸盐测试分析在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成, 结果见表 1。

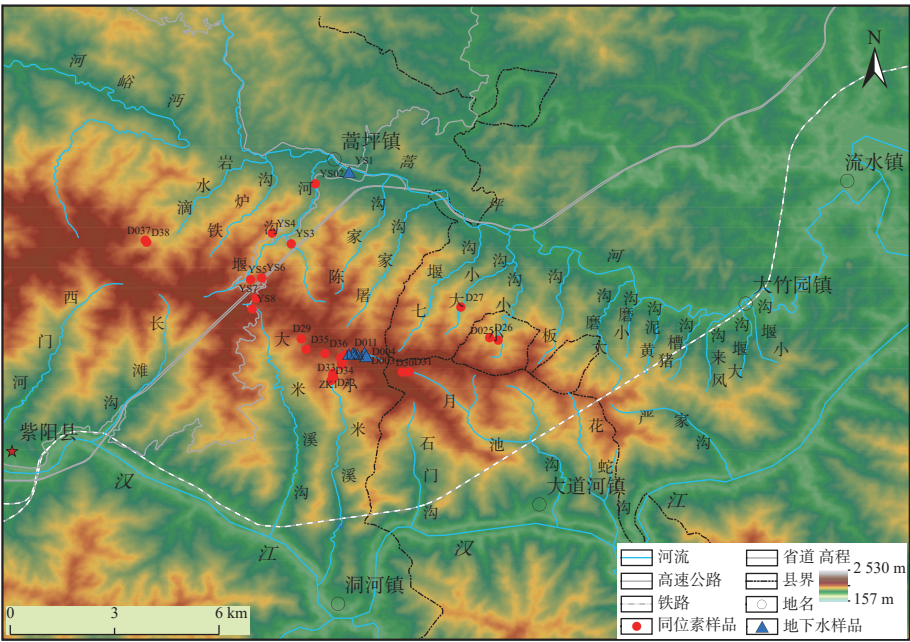


图 1 石煤矿山位置及采样点分布图

Fig. 1 The map of Stone coal mine location and sampling distribution

表 1 紫阳石煤矿区水样化学组成及同位素组成

Tab. 1 The chemical and isotope composition of water samples in Ziyang stone coal mining area

样品编号	取样点位置	样品类型	pH	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ³⁴ S (‰)	δD (‰)	δ ¹⁸ O (‰)
ZK-1	废渣坝	地下水	3.14	3 870	-3.18	12.62	-53.11	-10.05
D001	米溪梁	地表水	2.3	2 550	-3.42	14.14	-61.05	-9.88
D002	米溪梁	地表水	2.6	3 336.7	2.82	11.30	-51.51	-8.45
D004	米溪梁	地表水	3	6 963	-4.21	14.55	-61.07	-9.92
D005	米溪梁	地表水	2.78	4 450	-3.73	8.21	-60.80	-9.85
D006	米溪梁	地表水	2.66	3 560	-4.48	7.50	-60.51	-9.74
D007	米溪梁	地表水	2.9	3 920	-4.04	13.61	-61.09	-9.76
D008	米溪梁	地表水	3.91	3 650	0.96	10.80	-59.79	-9.51
D009	米溪梁	地表水	3.53	3 210	-2.54	11.97	-61.33	-9.69
D010	米溪梁	地表水	3.25	2 650	-3.34	9.39	-60.90	-9.59
D011	米溪梁	矿坑水	2.79	3 117	-3.16	13.17	-60.53	-9.79
D012	米溪梁	矿坑水	3.3	3 200	-3.25	13.13	-59.60	-9.65
D013	米溪梁	矿坑水	3.71	2 160	-2.34	12.22	-58.94	-9.46
D014	米溪梁	矿坑水	3.5	2 870	-2.44	12.14	-58.63	-9.39
D015	米溪梁	矿坑水	5.1	2 020	-3.33	8.68	-59.60	-9.55
D016	米溪梁	矿坑水	4.07	2 940	-2.93	12.69	-58.05	-9.22
D017	米溪梁	地下水	3.7	2 250	-4.86	7.83	-58.45	-9.34
D018	米溪梁	地下水	4.19	2 970	-2.69	7.63	-60.62	-9.55
D019	米溪梁	地下水	3.41	4 440	-2.81	11.42	-60.21	-9.42
D021	米溪梁	矿坑水	3.3	3 710	-3.34	7.23	-58.54	-9.68
D022	米溪梁	矿坑水	3.65	4 110	-2.87	7.08	-58.70	-9.67
D023	米溪梁	矿坑水	5.72	3 530	7.41	9.36	-63.17	-10.13
D024	米溪梁	地下水	5.6	3 640	-1.45	-5.97	-61.30	-9.85
D025	大磨沟	地表水	6.05	59.9	-1.46	5.13	-62.01	-9.85

续表1

样品编号	取样点位置	样品类型	pH	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ³⁴ S (‰)	δD (‰)	δ ¹⁸ O (‰)
D026	大磨沟	矿坑水	/	/	-2.04	4.50	-58.14	-9.31
D027	小磨沟	矿坑水	4.26	223	5.28	12.62	-60.96	-9.80
D028	小磨沟	地表水	6.24	25.8	-3.13	11.72	-62.66	-9.81
D029	小米溪沟	地下水	5.95	254	-0.11	-2.20	-61.57	-9.97
D030	月池沟	地表水	4.16	1 500	-3.89	13.04	-59.60	-9.72
D031	月池沟	地表水	/	/	-0.80	11.30	-61.21	-9.96
D032	小米溪沟	地表水	3.14	3 870	-3.17	11.89	-58.30	-9.54
D033	小米溪沟	地表水	3.18	3 320	8.17	11.84	-60.79	-9.87
D037	铁炉沟	地表水	6.34	140	-0.38	8.30	-67.33	-10.78
D038	铁炉沟	地表水	6.52	69.7	-3.80	7.40	-63.44	-10.05
YS01	蒿坪镇	大气降水	6.19	319	/	/	-10.44	-4.30
YS02	陈家沟	雨水	6.67	305	/	/	-9.21	-4.17
YS03	陈家沟	雨水	5.7	114	/	/	-10.46	-4.54
YS04	陈家沟	雨水	6.09	49.1	/	/	-15.09	-5.17
YS05	大米溪沟	雨水	3.34	319	/	/	-20.76	-5.97
YS06	大米溪沟	雨水	7.19	29.7	/	/	-23.18	-6.46
YS07	大米溪沟	雨水	4.81	113	/	/	-23.78	-6.42
YS08	大米溪沟	雨水	/	/	/	/	-20.56	-5.97

3 结果与讨论

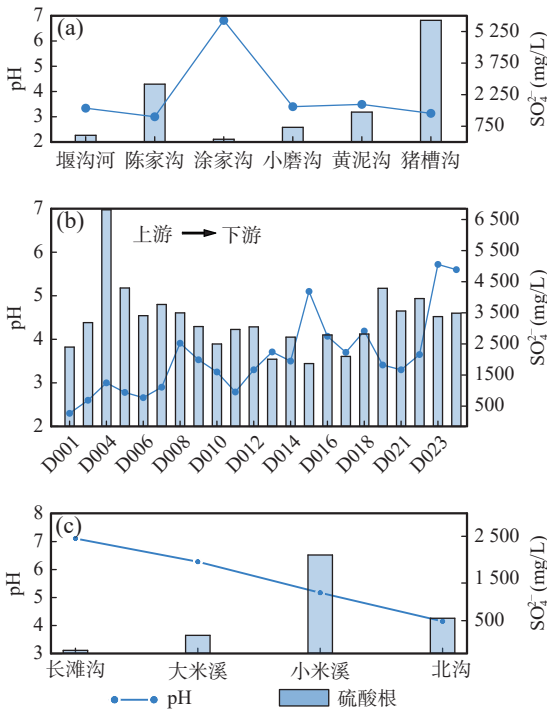
3.1 酸性废水特征及其来源

石煤矿区酸性废水主要取自 11 组废渣堆渗漏水, 结果表明高浓度的硫酸根离子和低 pH 值是酸性废水的基本特征。pH 值平均为 3.99, SO₄²⁻ 平均浓度为 1 443.1 mg/L。在蒿坪河流域, 由西向东自上游至下游 pH 值普遍较低, 仅涂家沟 pH 值较高, 硫酸根总体呈现高值特征(表 1, 图 2a)。在米溪梁, 随着地下水排泄的汇入, 下游水质得到稀释, pH 值逐渐升高至 7, SO₄²⁻ 浓度逐渐降低(图 2b)。在南部汉江流域, 由上游至下游 pH 由高降低, 硫酸根由先升高、后降低(图 2c)。

硫酸盐 S、O 同位素组成显著偏负, 矿洞水 δ³⁴S 的平均值为 8.89‰, 而硫酸盐的 δ¹⁸O_{SO₄} 平均值为 -1.48‰。由于本区成矿时期的沉积环境属于还原环境, 石煤开采使得埋藏于地下还原环境中的矿石矸石暴露于氧化环境条件下, 氧化过程中未发生 S 同位素分馏现象, 因此黄铁矿氧化生成的硫酸盐具有与黄铁矿相同的 S 同位素组成。紫阳石煤矿区黄铁矿的 δ³⁴S 值为 7.44‰~14.72‰, 均值为 11.08‰(丁坤等, 2021)。矿坑水硫酸盐与石煤中黄铁矿有相似的 δ³⁴S 值, 表明黄铁矿氧化生成的硫酸盐是酸性废水硫酸盐的主要来源。

黄铁矿氧化产酸可划分为 2 个阶段(Banfield et al., 1998)。第一阶段是以自然界中氧参加为主的反应,

主要生成物为硫酸和硫酸亚铁, 在氧充足时亚铁可以被氧化成三价铁, 但此过程极其缓慢; 第二阶段是 pH 值降至 4.5 以后, 硫杆菌主导了硫的氧化过程, 这时的



a. 蒿坪河支流 pH 及硫酸根分布图; b. 米溪梁 pH 及硫酸根分布图; c. 汉江支流 pH 及硫酸根分布图

图 2 酸性废水 pH 及 SO₄²⁻ 浓度时空分布图

Fig. 2 Temporal-spatial distribution of pH and sulfate concentration in acidic wastewater

反应比第一阶段快得多(Balci et al., 2007)。特别是氧化亚铁硫杆菌的增长, 氧化速率大大增加(Schippers et al., 1999)。随着 pH 值的降低, 以及其他硫化物的氧化溶解, 含硫尾渣及煤矸石中的其他金属离子被溶解出来, 随着淋溶水大量迁移。

黄铁矿生成硫酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值依赖于氧化过程和氧源的同位素组成。氧化过程在第一阶段时, SO_4^{2-} 中的 O 分别来自 O_2 (87.5%)和 H_2O (12.5%)(Taylor et al., 1984); 第二阶段 SO_4^{2-} 中的 O 完全来自于 H_2O 。因此, FeS_2 氧化生成 SO_4^{2-} 中的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值可表示为:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = A(\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon_1) + (1-A)[0.875(\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \varepsilon_2) + 0.125(\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon_1)] \quad (1)$$

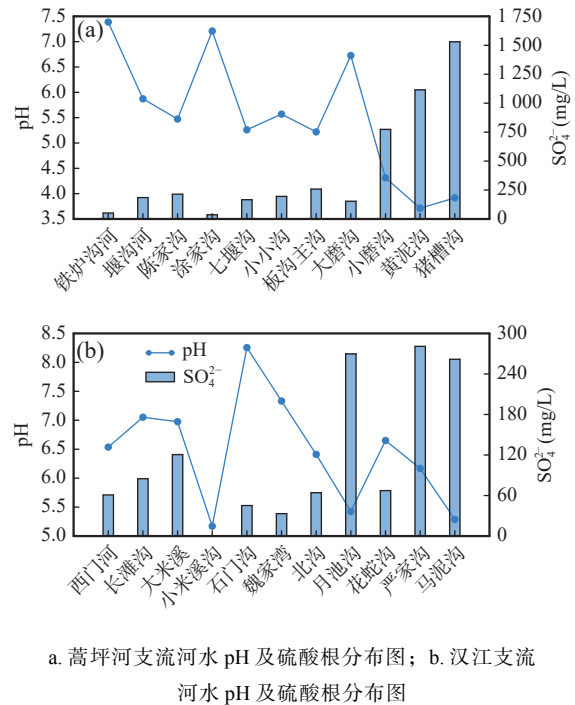
式中: A 为黄铁矿氧化反应第二阶段所占比例; $1-A$ 是第一阶段所占比例; ε_1 为 SO_4^{2-} 与 H_2O 之间的 O 同位素动力学分馏系数; ε_2 为 SO_4^{2-} 与 O 之间的 O 同位素动力学分馏系数; $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ 为 23.8‰。前人实验表明, 微生物对氧化过程中分馏系数没有影响, ε_1 为 2.6‰~4.1‰, ε_2 为 -9.8‰~-11.4‰。本次 ε_1 、 ε_2 值分别取 4.1‰和 -11.2‰(Everdingen et al., 1985)。

将测试结果代入公式(1), 计算得到黄铁矿氧化产酸 2 个阶段的比例分别为 92.7% 和 97.5%, 即酸性废水中 SO_4^{2-} 中的 O 几乎全部来自 H_2O , 表明 Fe^{3+} 对 FeS_2 的氧化起重要作用, 第二阶段是 SO_4^{2-} 生成的主要途径, 与前人研究结果相似(Lewis et al., 1969)。

3.2 石煤矿区水体水化学与氢氧同位素特征

紫阳石煤矿区内水体的化学组成差别较大, 蒿坪河河水 pH 平均值为 6.61, SO_4^{2-} 浓度 113.05 mg/L (图 3a)。自上游的铁炉沟至下游猪槽沟 pH 由 7.39 降至 3.92, SO_4^{2-} 浓度由 51.8 mg/L 上升至 1 530 mg/L; 在凤凰山以南汉江一侧, pH 值总体较高, 仅在小米溪沟、月池沟、马泥沟 3 处呈现较低值, 分别为 5.17、5.42 和 5.29, 相应的 SO_4^{2-} 浓度为 2 100 mg/L、269.7 mg/L 和 261.75 mg/L (图 3b)。

石煤矿区各水体 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -11‰~-8‰, δD 值为 -50‰~-70‰, 表明以夏季降雨 ($\delta^{18}\text{O} < -5.5$ ‰, $\delta\text{D} < -35$ ‰) 补给为主。H-O 同位素组成均落在当地大气降水线 ($\delta\text{D} = 8.36\delta^{18}\text{O} + 14.5$) 的右下方 (图 4), 表明各水体接受大气降水补给后受到了显著的蒸发作用。地下水及渣堆流水较河水更富集重同位素, 表明其在接受大气降水及径流过程中受到更强烈的蒸发作用, 可能与煤矿开采活动有关。水体的 H-O 同位素组成



a. 蒿坪河支流河水 pH 及硫酸根分布图; b. 汉江支流河水 pH 及硫酸根分布图

图 3 石煤矿区水体 pH 及 SO_4^{2-} 浓度时空分布图

Fig. 3 Spatial-temporal distribution of water pH and sulfate concentration in stone coal mining area

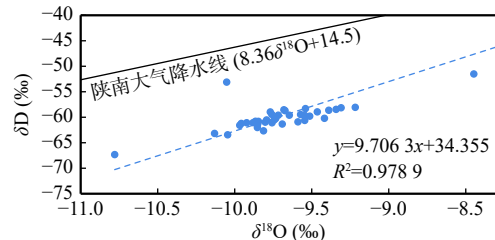


图 4 石煤矿区水体 H-O 同位素组成关系图

Fig. 4 Relationship diagram of hydrogen and oxygen isotope composition of water in stone coal mining area

表现出较好的线性相关关系 ($\delta\text{D} = 9.7\delta^{18}\text{O} + 34.35$, $R^2 = 0.97$), 表明地下水与地表水之间的水力联系密切。

3.3 石煤矿区地下水硫酸盐同位素特征及来源

地下水硫酸盐的来源通常包括蒸发岩的溶解、硫化物氧化、大气降水及人类活动, 不同潜在来源硫酸盐含量及同位素组成 (表 2)。其中, 蒸发岩硫酸盐的同位素组成通常明显富集重同位素, 而硫化物氧化生成的硫酸盐明显富集轻同位素 ($\delta^{34}\text{S} < 0$)。地下水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -2.0‰~-5.97‰, 表明硫化物氧化为其主要来源。

硫化物氧化生成硫酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值会与参与氧化过程的水体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值间存在固定关系 (Jeziński et al., 2006), 通常在硫化物氧化区间范围内的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值,

表2 不同来源硫酸盐含量及同位素组成

Tab. 2 Sulphate content and isotopic composition of different sources

类型	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$	备注
降雨	-3~+9	+7~+17	顾慰祖, 2011; 邱述兰, 2012
肥料	10.5±9.2	6.7±5.5	Laura et al., 2004
硫化物	<+18	<+5	Qibo et al., 2016
石膏(蒸发岩)	+15~+25	+15~+20	顾慰祖等, 2000

表示硫化物氧化生成 SO_4^{2-} 中的 O 来自于 H_2O 的氧化过程; 而 O 含量不足或过量条件下的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值常位于 $\text{SO}_{3(\text{aq})}^{2-}$ 氧化范围内。工作区内矿坑水和蒿坪河上游地表水样品结果值位于硫化物区间范围内, 而其他地下水样品则位于 $\text{SO}_{3(\text{aq})}^{2-}$ 氧化范围内(图5), 表明还原硫的氧化是控制地下水硫酸盐的主要生物地球化学过程。

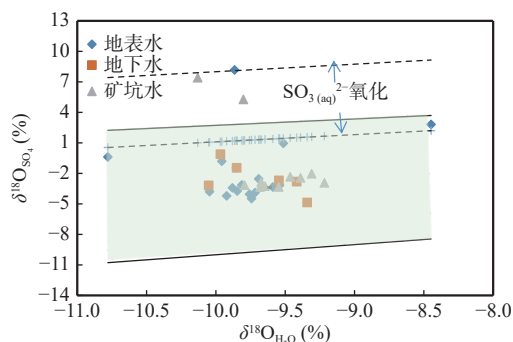


图5 地下水硫酸盐氧化时空特征图

Fig. 5 Spatio-temporal characteristics of groundwater sulfate oxidation

地下水采样点均落在硫化物区域, 部分点与硫化物、肥料及其他类型区域重叠(图6), 结合污染源调查情况, 研究区硫酸盐主要污染来源有酸性废水、化肥及混合来源。

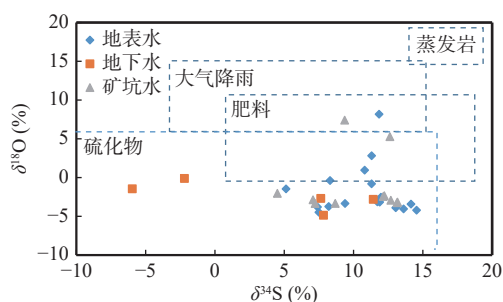


图6 研究区水体硫酸盐同位素分布特征

Fig. 6 Distribution characteristics of sulfate isotope in water body in the study area

3.4 不同来源硫酸盐定量计算

利用 IsoSource 模型估算各种硫酸盐来源对地下水硫酸盐的贡献率, 定量识别酸性废水对地下水污染的影响。该方法以质量守恒定律为基础, 模型计算公式如下:

$$\delta^{34}\text{S} = f_1 \times \delta^{34}\text{S}_1 + f_2 \times \delta^{34}\text{S}_2 + f_3 \times \delta^{34}\text{S}_3, \quad (2)$$

$$\delta^{18}\text{O} = f_1 \times \delta^{18}\text{O}_1 + f_2 \times \delta^{18}\text{O}_2 + f_3 \times \delta^{18}\text{O}_3, \quad (3)$$

$$f_1 + f_2 + f_3 = 1, \quad (4)$$

式中: f_1 、 f_2 、 f_3 分别代表酸性废水、化肥、混合 3 种硫酸盐来源所占比例(%); $\delta^{34}\text{S}_1$ 、 $\delta^{34}\text{S}_2$ 、 $\delta^{34}\text{S}_3$ 代表酸性废水、化肥、混合 3 种来源硫同位素值(‰); $\delta^{18}\text{O}_1$ 、 $\delta^{18}\text{O}_2$ 、 $\delta^{18}\text{O}_3$ 代表酸性废水、化肥、混合 3 种来源氧同位素值(‰); $\delta^{34}\text{S}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 代表某点水样测试的 S、O 同位素值(‰)。

设置增量参数为 2%, 容差参数为 0.05, 计算得出不同来源贡献百分比。结果表明, D008 未受到酸性废水的显著影响, 其他地下水均受到酸性废水的入渗影响。酸性废水对地下水硫酸盐的贡献比例为 11%~65%, 平均为 38%。受酸性废水的影响, 即使地下水受到少量酸性废水的污染, 硫酸盐浓度及同位素组成也会发生明显改变。

4 结论

(1) 紫阳石煤矿区水体整体呈现出高浓度 SO_4^{2-} 和低 pH 值的典型酸性废水特征, 硫酸盐 S 同位素呈富集重同位素和 O 同位素富集轻同位素分馏特征。石煤含硫矿物氧化是酸性废水的主要产生机制, 石煤开采引发并加速了酸性废水的形成。

(2) 矿区地下水硫酸盐的生物地球化学过程主要受硫的氧化作用过程控制, 其来源主要有大气降水、化肥、酸性废水。模型计算表明, 矿区地下水基本都受到酸性废水的影响, 其对地下水硫酸盐的平均贡献占比 38%。

(3) 水体硫酸盐 S、O 稳定同位素分析指出黄铁矿氧化是酸性废水硫酸盐的主要来源, 同时有效地识别了酸性废水是地下水污染的主要来源, 为有效针对矿山资源开发和水源保护提供了依据。

参考文献(References):

丁坤, 王瑞廷, 刘凯, 等. 南秦岭柞水-山阳矿集区龙头沟金矿床硫化物微量元素和硫同位素地球化学特征[J]. 地质与勘

- 探, 2021, 57(5): 0969–0980.
- DING Kun, WANG Ruiting, LIU Kai, et al. Sulfide trace elements and sulfur isotope geochemistry of the Longtougou gold deposit, Zhashui - Shanyang ore district, South Qinling[J]. *Geology and Exploration*, 2021, 57(5): 0969–0980.
- 顾慰祖. 同位素水文学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- GU Weizu. Isotope hydrology[M]. Beijing: Science Press, 2011.
- 顾慰祖, 林曾平, 费光灿, 等. 环境同位素硫在大同南寒武-奥陶系地下水资源研究中的应用[J]. *水科学进展*, 2000, 11(01): 14–20.
- GU Weizu, LIN Zengping, FEI Guangchan, et al. The use of environmental sulphur isotopes in the study of the Cambrian-Ordovician aquifer system in the south of Datong[J]. *Advances in Water Science*, 2000, 11(01): 14–20.
- 胡德银, 张宏德, 王化锋, 等. 浅议安康石煤地质特征及“十二五”开发设想[J]. *科技信息*, 2011, (23): 45–47.
- HU Deyin, ZHANG Hongde, WANG Huafeng, et al. Yee Shallow AnKang Stone Coal Geological Features and "Second Five" Development Vision[J]. *Science & Technology Information*, 2011, (23): 45–47.
- 庞振甲, 成欢, 冀月飞. 陕西省略阳县陶家沟地区地质地球物理特征及找矿预测[J]. *西北地质*, 2022, 55(1): 93–100.
- PANG Zhenjia, CHENG Huan, JI Yuefei. Geophysical Characteristics and Prospecting Prediction of Taojiagou Area in Lueyang County, Shaanxi Province[J]. *Northwestern Geology*, 2022, 55(1): 93–100.
- 邱述兰. 利用多同位素 ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{15}\text{N}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) 方法示踪岩溶农业区地下水中硝酸盐和硫酸盐的污染[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- QIU Shulan. Use of multiple environmental isotopes($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{15}\text{N}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)to trace sulfate and nitrate contaminations of karst groundwater in an agricultural area-A case from Wingmuguan Subterranean Stream System[D]. Chongqing: Southwest University, 2012.
- 徐友宁, 张江华, 何芳, 等. 西北地区矿山地质环境调查与防治研究[J]. *西北地质*, 2022, 55(3): 129–139.
- XU Youning, ZHANG Jianghua, HE Fang, et al. Investigation and Preventive Research of Mine Geological Environment in Northwest China[J]. *Northwestern Geology*, 2022, 55(3): 129–139.
- 张俊, 尹立河, 顾小凡, 等. 同位素水化学指示的新疆孔雀河流域地下水与地表水关系[J]. *西北地质*, 2021, 54(1): 185–195.
- ZHANG Jun, YIN Lihe, GU Xiaofan, et al. Study on the Relationship Between Groundwater and Surface Water in Xinjiang Kongque River Basin Using Isotopes and Hydrochemistry method[J]. *Northwestern Geology*, 2021, 54(1): 185–195.
- 张卫国, 侯恩科, 李军, 等. 陕南石煤及煤灰中磷元素的迁移规律[J]. *西安科技大学学报*, 2021, 41(2): 316–322.
- ZHANG Weiguo, HOU Enke, LI Jun, et al. Migration law of Phosphorus in stone coal and coal ash in southern Shaanxi province[J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2021, 41(2): 316–322.
- 张亚丽, 张志敏, 张继军, 等. 安康西部农田土壤硒形态及农作物富硒特征[J]. *西北地质*, 2021, 54(3): 229–235.
- ZHANG Yali, ZHANG Zhimin, ZHANG Jijun, et al. Soil Selenium Speciation in Cropland of Western Ankang and the Characteristics of Crop Selenium Enrichment[J]. *Northwestern Geology*, 2021, 54(3): 229–235.
- Balci N, Iii W, Mayer B, et al. Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(15): 3796–3811.
- Banfield J F, Nealson K H, Lovley D R. Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals[J]. *Mineralogical Magazine*, 1998, 62(5): 725–726.
- Bottrell S, Tellam J, Bartlett R, et al. 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.
- Everdingen R O V, Krouse H R. Isotope composition of sulphates generated by bacterial and abiological oxidation[J]. *Nature*, 1985, 315(6018): 395–396.
- Jezierski P, Szykiewicz A, Jedrysek M O. Natural and Anthropogenic Origin Sulphate in an Mountainous Groundwater System: S and O Isotope Evidences[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2006, 173(1/4): 81–101.
- Laura V. Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(12): 3254.
- Lewis J S, Krouse H R. Isotopic composition of sulfur and sulfate produced by oxidation of FeS[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1969, 5(6): 425–428.
- Mingyu W, Sheng H, Bianfang C, et al. A review of processing technologies for vanadium extraction from stone coal[J]. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy*, 2018: 1–9.
- Qibo H, Xiaoqun Q, Qiyong Y, et al. Identification of dissolved sulfate sources and the role of sulfuric acid in carbonate weathering using $\delta^{13}\text{C}$ DIC and $\delta^{34}\text{S}$ in karst area, northern China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(1): 1–10.
- Schippers A, Sand W. Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 1999, 65(1): 319.
- Stempvoort D R V, Krouse H R. Controls of $\delta^{18}\text{O}$ in sulphate: Review of experimental data and application to specific environments[J]. *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*, 1994.
- Taylor B E, Wheeler M C, Nordstrom D K. Isotope composition of sulphate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation[J]. *Nature*, 1984, 308(5959): 538–541.
- Tuttle M L W, Breit G N, Cozzarelli I M. Processes affecting $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of dissolved sulfate in alluvium along the Canadian River, central Oklahoma, USA[J]. *Chemical Geology*, 2009, 265(3–4): 455–467.
- Wang X, Zhang Y, Liu T, et al. Phase Transformation and Dissolution Behavior of Pyrite in the Roasting-Sulfuric Acid Leaching Process of Vanadium-Bearing Stone Coal[J]. *Minerals*, 2020, 10(6): 526–535.