

doi: 10.12029/gc20220327001

赵春红, 梁永平, 王志恒, 唐春雷, 申豪勇. 2023. 山西省阳泉山底河流域煤矿“老窑水”动态特征、演化机理及对娘子关泉域的环境效应[J]. 中国地质, 50(5): 1471–1485.

Zhao Chunhong, Liang Yongping, Wang Ziheng, Tang Chunlei, Shen Haoyong. 2023. Dynamic characteristics and evolution mechanism of "goaf water" of coal mine in Shandi River Basin, Yangquan, Shanxi Province and its environmental effects on Niangzigu Spring Area[J]. Geology in China, 50(5): 1471–1485(in Chinese with English abstract).

山西省阳泉山底河流域煤矿“老窑水”动态特征、演化机理及对娘子关泉域的环境效应

赵春红^{1,2,3}, 梁永平^{1,3}, 王志恒^{1,3}, 唐春雷^{1,3}, 申豪勇^{1,3}

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/广西岩溶资源环境工程技术研究中心, 广西桂林 541004; 2. 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏徐州 221116; 3. 联合国教科文组织国际岩溶研究中心/岩溶动力系统与全球变化国际联合研究中心, 广西桂林 541004)

提要:【研究目的】煤矿“老窑水”以分布范围广、隐蔽性强、污染程度重、自然净化慢、持续时间长等特点, 成为后采煤时代严重威胁中国生态文明建设的重要制约因素。【研究方法】本文以山西省阳泉市山底河流域煤矿“老窑水”为研究对象, 通过长系列水质和水量系统性监测, 运用统计学方法系统分析了山底河流域老窑水的水量和水质动态特征及其演化机理, 评估了“老窑水”对娘子关泉域岩溶水的环境效应。【研究结果】研究表明, 山底河“老窑水”总出口 pH 值平均为 3.58, TDS 平均为 4744 mg/L, SO₄²⁻ 平均为 3327 mg/L; 雨季地下水位上升后与采空区接触面积或体积增大和降雨量的影响滞后等是造成煤矿“老窑水”的流量与水化学特征指标电导率、SO₄²⁻ 浓度非线性相关的主要原因; 煤系地层中黄铁矿的强氧化反应主要发生在地下水位季节变动带、包气带和地表; 煤矿采空积水区的一定深度为还原环境, 具备开展微生物法治理的条件; 山底河煤矿“老窑水”出流后进入下游碳酸盐岩河段渗漏, 对娘子关泉域岩溶水的渗漏补给量达 7247.08 m³/d, 水质差, 是娘子关泉域岩溶地下水的重要污染源。【结论】山底河流域“老窑水”流量对降雨量的调蓄周期为半年; 水化学特征指标与流量呈非线性相关, “老窑水”黄铁矿的强氧化反应主要发生在地下水位季节变动带、包气带和地表; “老窑水”出流后渗漏补给娘子关泉域达 7247.08 m³/d, SO₄²⁻、Fe 和 Mn 超标严重, 对泉域岩溶水污染严重, 急需开展煤矿“老窑水”的治理和废弃煤矿生态修复。

关 键 词: 山底河流域; 煤矿老窑水; 动态特征; 演化机理; 环境效应; 水文地质调查工程; 娘子关泉域; 山西省

创 新 点: (1) 长序列煤矿老窑水量和水质动态变化特征; (2) “老窑水”演变机理; (3) 山底河“老窑水”对娘子关泉域的环境效应。

中图分类号:X752 文献标志码:A 文章编号:1000-3657(2023)05-1471-15

Dynamic characteristics and evolution mechanism of "goaf water" of coal mine in Shandi River Basin, Yangquan, Shanxi Province and its environmental effects on Niangzigu Spring Area

收稿日期: 2022-03-27; 改回日期: 2022-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(41672253)、中国地质调查局项目(DD20230425; DD20160242)、中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研业务费项目(2022007)联合资助。

作者简介: 赵春红, 女, 1986 年生, 副研究员, 主要从事岩溶水资源与水环境研究; E-mail: chunhong0504@163.com。

通讯作者: 梁永平, 男, 1962 年生, 研究员, 主要从事北方岩溶地下水调查与研究工作; E-mail: lyp0261@163.com。

ZHAO Chunhong^{1,2,3}, LIANG Yongping^{1,3}, WANG Zhiheng^{1,3}, TANG Chunlei^{1,3}, SHEN Haoyong^{1,3}

(1. *Guangxi Karst Resources and Environment Research Center of Engineering Technology / Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, Guangxi, China*; 2. *School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China*; 3. *International Research Centre on Karst under the Auspices of UNESCO, National Center for International Research on Karst Dynamic System and Global Change, Guilin 541004, Guangxi, China*)

Abstract: This paper is the result of hydrogeological survey engineering.

[Objective] With the characteristics of wide distribution, concealment, heavy pollution, slow natural purification and long duration, the "goaf water" of coal mine has become an important restrictive factor that seriously threatens the construction of ecological civilization in China in the post coal mining era. **[Methods]** Taking the goaf water of coal mine in Shandi River Basin of Yangquan City, Shanxi Province as the research object, this paper systematically analyzes the dynamic characteristics and evolution mechanism of water quantity and quality of goaf water in Shandi River Basin by using a long series of systematic monitoring of water quality and quantity, and statistical methods. **[Results]** The results indicate that the average pH of the total outlet of "goaf water" in Shandi River is 3.58, the average TDS is 4744 mg/L, and the average SO_4^{2-} is 3327 mg/L. After the rise of groundwater level in rainy season, the increase of contact area or volume and the lag of rainfall are the main reasons for the nonlinear correlation between the flow of goaf water and the conductivity and SO_4^{2-} concentration of hydrochemical characteristic indexes. The strong oxidation reaction of pyrite in coal measure strata mainly occurs in the seasonal variation zone of groundwater level, aeration zone and surface. The certain depth of the gob ponding area of the coal mine is the reduction environment, which has the conditions for microbial treatment. After the "goaf water" flows out, the leakage recharge in the downstream carbonate section is 7247.08 m³/d, and the water quality is poor, which is an important pollution source of karst groundwater in Niangzigu Spring area. **[Conclusions]** The regulation and storage period of "goaf water" flow to rainfall in Shandi river basin is half a year. The hydrochemical characteristic index is nonlinear related to the flow. The strong oxidation reaction of "goaf water" pyrite mainly occurs in the seasonal fluctuation zone of groundwater level, aeration zone and surface. After the "goaf water" flows out, the leakage recharge in the downstream carbonate section is 7247.08 m³/d, SO_4^{2-} , Fe and Mn exceed the standard seriously, which is an important pollution source of karst groundwater in Niangzigu Spring area. It is urgent to carry out the treatment of "goaf water" in coal mines and the ecological restoration of abandoned coal mines.

Key words: Shandi River Basin; goaf water of coal mine; dynamic characteristics; evolution mechanism; environmental effect; hydrogeological survey engineering; Niangzigu spring area; Shanxi Province

Highlights: (1) The variation characteristics of water quantity and quality of "goaf water" in Shandi River Basin in long series old coal mines; (2) Evolution mechanism of "goaf water"; (3) Environmental effect of "goaf water" in Shandi River on Niangzigu Spring area.

About the first author: ZHAO Chunhong, female, born in 1986, associate researcher, engaged in karst water resources and water environment research; E-mail: chunhong0504@163.com.

About the corresponding author: LIANG Yongping, male, born in 1962, researcher, engaged in the investigation and research on karst groundwater in North China; E-mail: lyp0261@163.com.

Fund support: Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.41672253), the projects of China Geological Survey (No.DD20230425, No.DD20160242) and the basic research business fee project of the Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Science (No.2022007).

1 引言

中国是世界上煤炭开采历史悠久、开采量最大的国家,2022年中国原煤产量45.6亿t(国家统计局,2023)。多年来形成的采空区体积达 $300\times10^8\text{ m}^3$

以上,而且以每年近 $20\times10^8\text{ m}^3$ 的速率在增加(李凤明等,2004;梁永平等,2021)。由于能源结构优化调整,截止2022年底,新时代十年来全国煤矿数量由1.3万处减少到4400处以内(中国煤炭工业协会,2023)。煤矿关闭后,废弃坑道、采空区将成为地下

水循环、蓄积空间,特定条件下将形成劣质的酸性“老窑水”。近年来,中国山西阳泉、山东淄博、贵州凯里等多地相继发现了煤矿“老窑水”对地表、地下水体的污染(梁永平等,2014;张秋霞等,2016;刘强,2018;梁浩乾等,2019;梁永平等,2021;韩双宝等,2021),成为中国生态文明建设的重要制约因素。

目前国内外学者对废弃煤矿酸性水的研究主要集中于酸性水的地球化学特征(pH 、硫酸根、铁锰、多环芳烃、重金属等)(张建立等,2000;赵峰华,2005;张秋霞等,2015;Juliana et al., 2016;高波,2019)及对地表水、地下水(Powell et al., 1988;钟佐燊等,1999; Zhang et al., 2016)等的影响,而关于水量及其与水质相互关系的研究以及野外原位长系列研究较少。山底河流域位于山西省娘子关泉域内,其煤矿“老窑水”是泉域内流量最大、污染程度最高的污染源(梁永平等,2021),它集地表水、露天矿坑积水、现采煤矿矿坑水、生活污水和煤矿老窑水于一体,是一个完整、独立的水循环系统,具有开展煤矿“老窑水”防治深入研究的“示范性”价值。本文基于对山底河煤矿“老窑水”的长系列监测,分析煤矿“老窑水”水循环系统演化特征,评估对娘子关泉域岩溶水的污染影响,可为流域煤矿“老窑水”治理及娘子关泉域生态修复提供科学依据,为中国同类地区的地下水保护与生态修复提供参考。

2 研究区概况

山底河流域处于娘子关泉域内,行政区划属阳泉市河底镇及盂县青城乡,流域面积 58 km²(图 1)。由于国家政策调整,流域内大部分小型煤矿被关闭。2009—2010 年,闭坑煤矿“老窑水”开始溢出,在山底村柳沟一带形成了流域“老窑水”的集中排泄区,老窑水出流后进入娘子关泉域碳酸盐岩渗漏段(梁永平等,2021)。渗漏段分为 2 段,第一段为山底河下游,从监测点(F05)向下游约 0.5 km 进入碳酸盐岩后到温河入口处(监测点 G03),渗漏长度 1.8 km;第二段为山底河汇入温河后至娘子关泉群,渗漏长度 35.89 km(图 1b)。研究区属于大陆型干旱、半干旱气候区,根据距流域最近的盂县气象站资料多年平均降水量 551.98 mm,最大日降水 151.8 mm;多年年平均气温 9.14℃,极端日均气温 21.6℃,最高 24.5℃。雨热同期、四季分明,降水主要集中于

6—9月,占全年降水总量 75%以上。

山底河流域内主要出露的地层有奥陶系、石炭系、二叠系以及第四系(图 1),其中石炭系太原组及二叠系山西组为含煤层位,分布于流域上游,由砂岩、页岩、灰岩夹层和煤层构成,分布面积占流域总面积的 90%以上。东北部出露奥陶系碳酸盐岩。流域区域上位于沁水向斜东北翘起端,地层总体由北东向南西倾斜(图 1),北部发育东西向红土岩背斜,与燕龛一带相比,地层抬升约 40 m,其对煤矿“老窑水”的储存运移有控制性作用。

山底河流域发育有 2 套含水岩组,分别是上部石炭系一二叠系煤系地层砂页岩夹碳酸盐岩含水岩组(煤系地层含水岩组)和下部奥陶系碳酸盐岩含水岩组,两含水岩组间为石炭系中部本溪组铝土质泥岩区域隔水层。

(1) 上部煤系地层地下水。煤系地层发育有多层砂岩(如图 1c 中 K₁) 和灰岩夹层(图 1c 中 K₂ 和 K₃)。各含水层间以细砂岩、页岩、煤层为相对隔水层,受采煤活动影响,采空区各含水层间已全部沟通,构成了具有同一流场的含水系统。地下水从燕龛向东北方向径流,山底河柳沟一带是地势最低处,汇集形成了流域煤矿“老窑水”的集中排泄区(图 1c;石维芝,2022)。

(2) 下部岩溶水。流域内深层岩溶地下水属于娘子关泉域岩溶地下水系统的一部分,其地下水由北西向东南渗流。因碳酸盐岩裸露区出露面积不大,降雨入渗补给量有限;岩溶地下水主要接受山底河的渗漏补给。

3 采样与测试

2014 年 6 月—2020 年 12 月,对山底河流域煤矿老窑水循环系统进行了系统的长期监测(图 1a)。主要监测内容为:(1)雨量站 3 处,编号 Y01、Y02、Y03,监测期为 2014—2020 年,监测频率 3 次/日,监测降水量、气温。(2)流量 3 处,分别为流域煤矿“老窑水”主排泄点柳沟泉(G01)、山底河总出口(F05)和位于 F05 下游约 2.3 km 山底河汇入温河入口处的温河口(G03)。F05 监测期为 2014—2020 年,G01 和 G03 监测期为 2017—2020 年,监测频率 3 次/月,除监测流量外,还现场测试水温、pH 值、氧化还原电位(Eh)、电导率、溶解氧。(3)煤系地层不同类型的

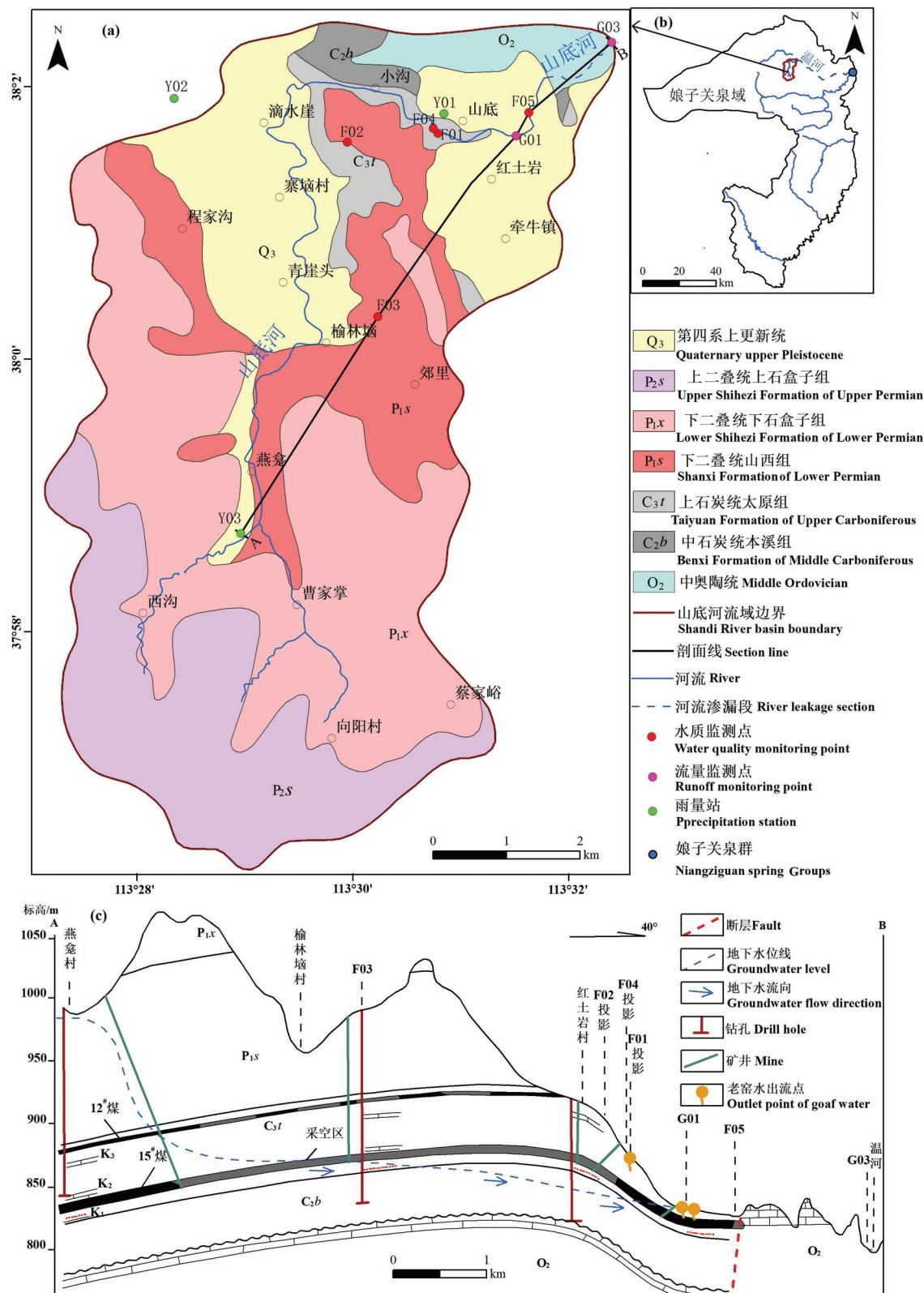


图1 山底河流域监测点分布图及剖面示意图
Fig.1 Distribution map of monitoring points in the Shandi River Basin and section diagram

表1 各监测点月平均流量及水质现场测试结果统计表
(2017.06—2020.12)

Table 1 Statistical table of monthly average flow and water quality field test results of each monitoring point (2017.06—2020.12)

监测点	柳沟泉(G01)	山底河总出口(F05)	温河口(G03)
最大流量/(m ³ /d)	3021.6	139474.57	91076.61
最小流量/(m ³ /d)	527.85	4805.14	1527.49
平均	1335.33	12424.12	8632.75
变异系数	0.35	>1.77	1.53
Ec/(μs/cm)	6.58	3.64	3.55
DO/(mg/L)	7.11	8.60	8.83
pH值	3.35	5.24	5.59
Eh/mV	407.10	211.83	226.08
水温/℃	18.91	17.50	17.26

水化学监测点5处,其中庙沟泉(F01)发育于太原组K₃灰岩之上的砂页岩中,该泉补给区分布有开采煤层,属于上层滞水,采集样品76组;小沟(F02)为露天矿积水,采集样品73组;榆林垴孔(F03)为煤矿老窑水钻孔,该孔水位埋深125 m,开口为石炭系太原组,底部揭穿K₁砂岩并进入石炭系本溪组,利用采样桶从井下提水,共采集样品45组;跃进煤矿(F04)主要为跃进煤矿排水,采集样品76组;山底河总出口(F05)为流域总出口监测断面,该断面汇集了流域内闭坑煤矿老窑水出流水、流域地表水、跃进煤矿排水等,采集样品78组。监测期除榆林垴孔(F03)为2017年2020年,其余均为2014—2020年,监测频次1月/次,但受疫情等影响,部分月份缺

测。共采集样品348组。

野外现场利用德国 WTW Cond 340i 水质测试仪测试水温、pH、氧化还原电位(Eh)、溶解氧(DO)等参数,待现场测试各参数稳定后再进行取样。样品采集前先用采集的水样清洗采样瓶3遍。样品分析测试由国土资源部太原矿产资源监督检测中心采用A-130原子吸收分光光度计、A-37分光光度计等测定。

4 结果与讨论

4.1 流域“老窑水”流量特征

山底河总出口(F05)平均流量为12424.12 m³/d,变异系数>1.77(表1);柳沟泉(G01)和温河口(G03)点流量变异系数分别为0.35和1.53,与F05点相比其流量动态变化较稳定。3个监测点流量动态均明显受降水影响;雨季后进入流量衰减阶段(图2)。电导率G01>F05>G03,pH值与电导率相反。溶解氧主要受气温和水体酸化程度的影响,其溶解氧值G01<F05<G03。氧化还原电位在一定程度上可以代表水体的Fe³⁺离子浓度,G01>G03>F05,G03大于F05样表明在两点间径流过程中发生了Fe³⁺离子沉淀反应,在沿途河床底部可见红色沉淀。

4.1.1 流域流量与降雨量非线性相关

降水作为流域各类水体的总补给来源,对总出口流量动态起着决定性控制作用。流域总流量与降雨量应存在一定关系(Huang et al., 2016; 罗玉等, 2019; Wang et al., 2020; Li, 2020; 成艺等,

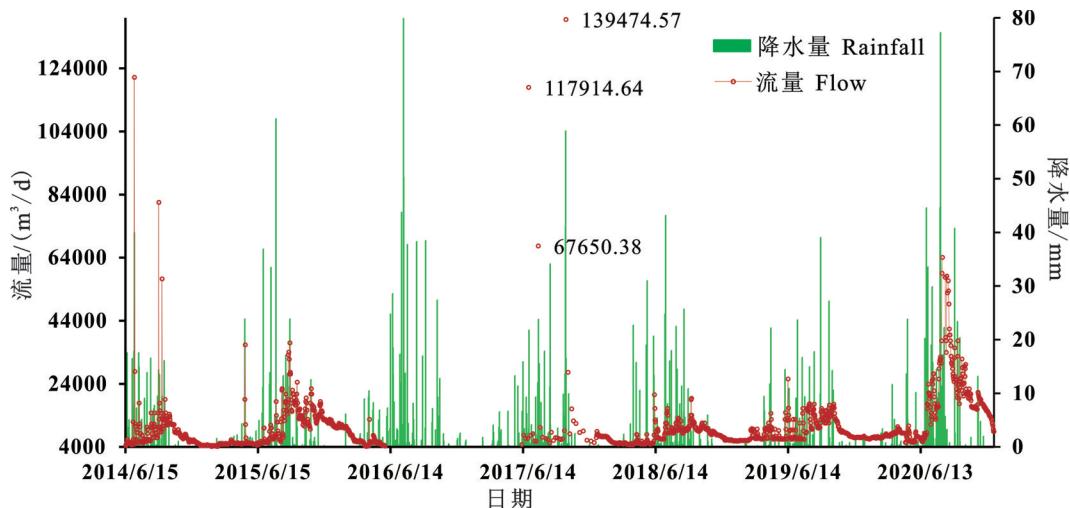


图2 山底河总出口日流量和日降水量
Fig.2 Daily discharge and daily precipitation in the total outlet of Shandi River

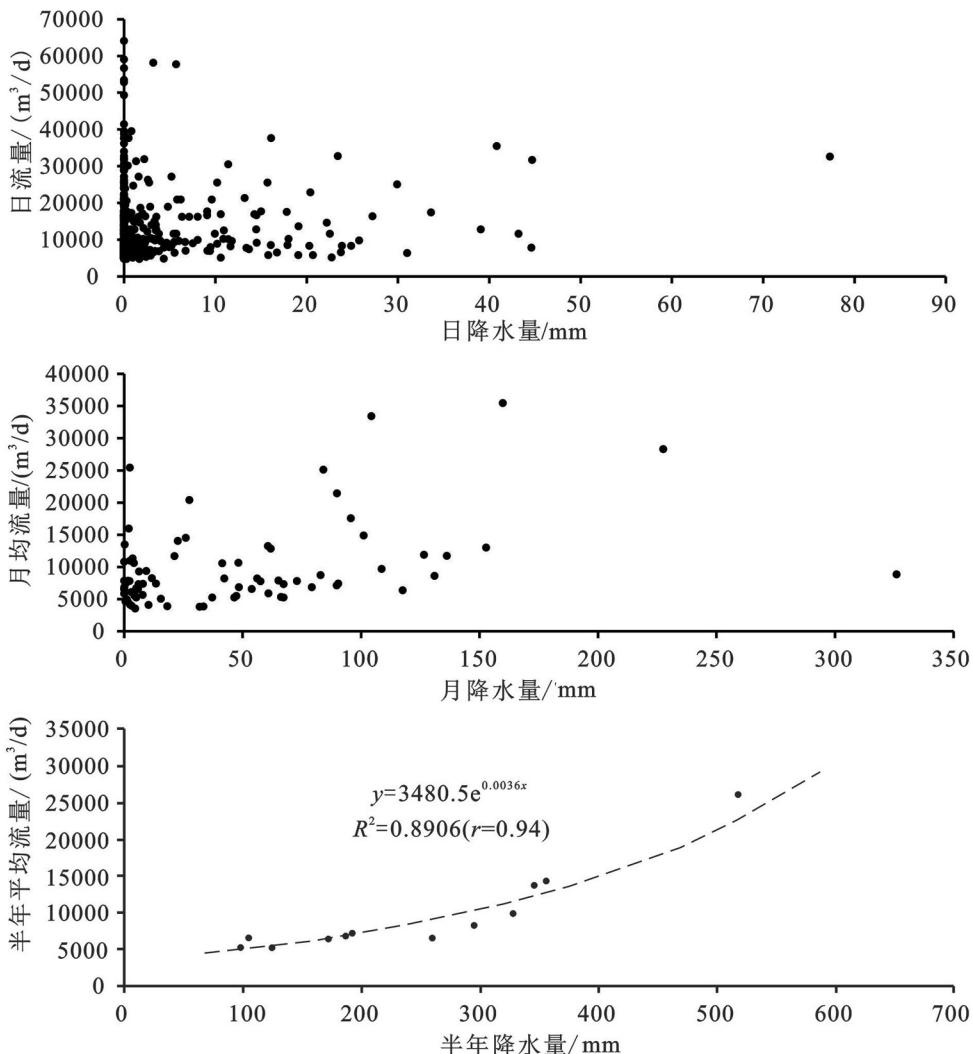


图3 山底河总出口流量和降水量关系
Fig.3 Relationship between total outlet discharge and precipitation of Shandi River

2022)。但日流量与日降雨量或月累计流量与月累计降雨量之间却不存在明显的线性相关关系(图3),说明流域系统对降雨量的调节时间大于一个月,尝试对流量与降雨量进行累计滑动平均处理,流域流量与半年降雨量间呈指数相关,相关系数为0.94(图3),其主要原因因为流域产流滞后、各种水体调节时间不一致、地表水及地下补给、降水等多种因素叠加影响。各产流因素错综复杂,相互间叠加影响,尚未建立完备的统计关系,但随着监测序列的加长,能够建立二者间符合其补排关系的统计模型。

4.1.2 流量与电导率呈指数相关

电导率与流量间一般存在负相关关系,即:雨季大量低矿化度雨水混合稀释,电导率降低。地表

水体由于水的总体电导率较低,雨水等的混入对电导率变化不明显,但对山底河这种矿化程度很高的煤矿“老窑水”,低矿化度新鲜降水补给的稀释将对“老窑水”的电导率变化造成显著影响。因此,可将电导率作为同时表征系统水量与水质的关联性指标(郭芳等,2018;张涛等,2018;朱彪等,2019)。

流量-电导率曲线的曲率半径代表了数据变化的剧烈程度,曲率半径越小,数据的稳定性越差。从图4中可以看出,小流量下的曲率半径较大,而大流量下的曲率半径较小。显然,F05和G03在流量<2000 m³/d和电导率>2000 μS/cm时,具有线性关系,说明小流量时老窑水来源较为单一。

流域内3个监测点流量和电导率间均存在较为

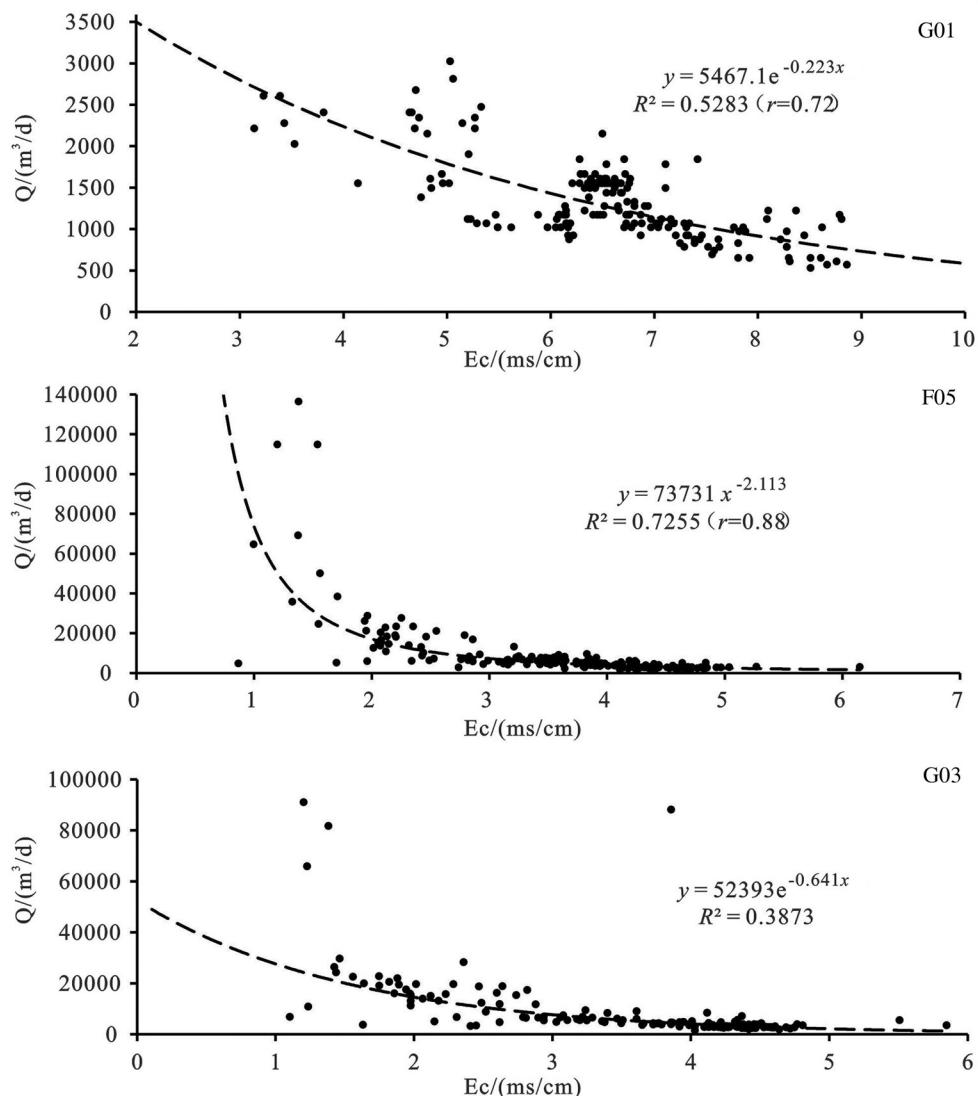


图4 各监测点流量和电导率关系
Fig.4 Relationship between discharge and conductivity of each monitoring point

显著的指数相关性(图4),表明电导率与流量间存在一定的内在关联,并不能用简单的稀释作用的线性关系解释。分析认为这是多种因素共同叠加形成的,一是采空区积水区水位与采空区接触面积(或体积)间为非线性关系,如榆林垴孔(F03)的采空积水区水位一般在15#煤采空区以下(图1c),但雨季来临时,水位上升进入采空区,地下水呈面状(或体状)向采空区扩散并与其中残留煤中的黄铁矿发生氧化反应,从而形成水位与水化学浓度间的非线性关系;二是由流域水文地质条件可知,F05和G02的流量是由流域内地表水、地下水以及煤矿老窑水等共同组成,不同来源的水对雨水的转换量以

及影响滞后期各不相同,最后叠加的结果可能造成流量对电导率的非线性效应(图4);三是不同来源水量的混合不仅是一个物理过程,同时也将发生各种复杂的水化学反应。

4.1.3 电导率与化学组分浓度间关系

电导率与酸性煤矿“老窑水”最主要的特征产物 SO_4^{2-} 具有显著的相关性(图5)。F01、F04和F05的 SO_4^{2-} 浓度与电导率间均为线性相关,在一定程度上可认为 SO_4^{2-} 浓度在水中占主导性地位;F03与其他3个点的函数类型不同应该与其 SO_4^{2-} 浓度变化的控制因素不同有关,而非线性关系的成因应该与多种控制因素有关,主要原因是由于在高电导率区

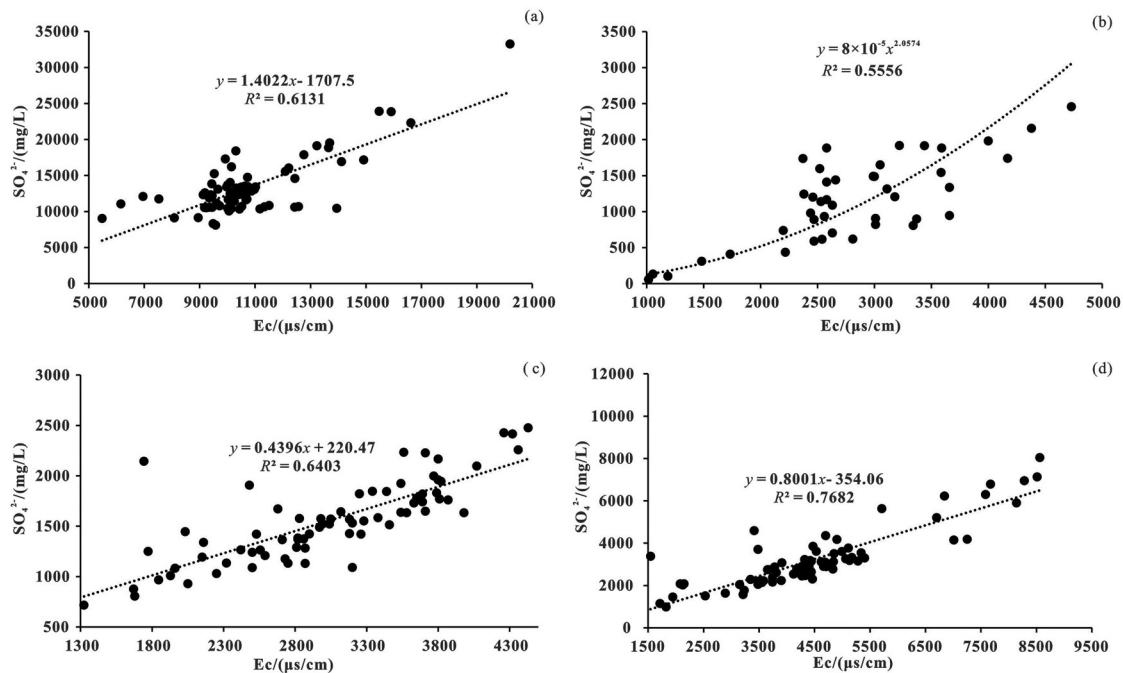


图5 主要监测点的 SO_4^{2-} 浓度与电导率关系
 a—F01监测点; b—F03监测点; c—F04监测点; d—F05监测点
 Fig.5 Relationship between SO_4^{2-} and conductivity in the main monitoring points
 a—F01 point; b—F03 point; c—F04 point; d—F05 point

间(也即高 SO_4^{2-} 浓度区间)控制 SO_4^{2-} 浓度的主要因素是水位上升进入15#煤层采空区后强烈氧化黄铁矿的结果。而F02有几个低电导率的样点偏差较大(可能受融雪或其他因素影响),因此影响了其相关性的建立。综合以上分析,也说明流量与 SO_4^{2-} 浓度呈非线性相关。

4.2 流域“老窑水”水化学特征

山底河“老窑水”与国内外其他矿区老窑水一样,具有低pH值、高 SO_4^{2-} 、高TFe、高Mn和高TDS等特征(表2;岳梅等,2004;赵峰华,2005;Sun et al., 2018;冯海波等,2019)。

庙沟泉(F01)的 SO_4^{2-} 、TFe、Mn、TDS等主要特征组分浓度均最大,其平均值F01>F02>F05>F04>F03,与pH值呈负相关(表2)。各监测点氧化还原电位(Eh)平均值F02>F01>F05>F04>F03。这主要与各点所处的环境有关。庙沟泉(F01)发育于与大气交换作用强烈的包气带,为开放氧化环境,多年平均氧化还原电位为444.04 mV,开放、强氧化环境是导致各特征组分浓度偏高的主要原因。小沟(F02)露天矿长期处于半暴露状态,其平均氧化还原电位最大为476 mV,由于在雨季大气降雨混入

露天矿坑中,Eh变幅较大,其特征组分浓度次之。山底河总出口(F05)是多种来源水的混合断面,其Eh处于中值位置(平均222.07 mV)。跃进煤矿为正在开采的煤矿,其矿坑排水(F04)Eh平均为141.26 mV,虽然低于前3个各样点,但远高于闭坑的榆林垴孔(F03)矿坑水,仍然处于氧化环境。榆林垴孔(F03)的采空区位于水位季节变动带,其氧化还原电位均值为-46.56 mV,总体处于半封闭的还原环境,因此其总体的水化学特征浓度最低。榆林垴孔平均水温19.89°C且较稳定,平均pH值7.26,是有利于硫酸盐还原菌(SRB)生长的良好环境(赵宇华等,1997),在此水化学条件下,可采取微生物方法原位修复矿坑水。流域煤矿“老窑水”主排泄点柳沟泉(G01)的Eh值为346.8~428.6 mv,平均值为401.57 mV,较接近于F01和F02露天矿积水的数值。综上分析,表明煤系地层中黄铁矿的强氧化作用是造成老窑水特征浓度变化的主要原因,其氧化作用主要发生在地下水位季节变动带、包气带和地表,这些地带应作为煤矿“老窑水”源头治理的重点区。因此可通过回填流域内小沟露天矿以及覆盖地面煤渣、煤矸石等治理措施(梁永平等,2021)。

表2 流域水化学组分统计特征表(mg/L)

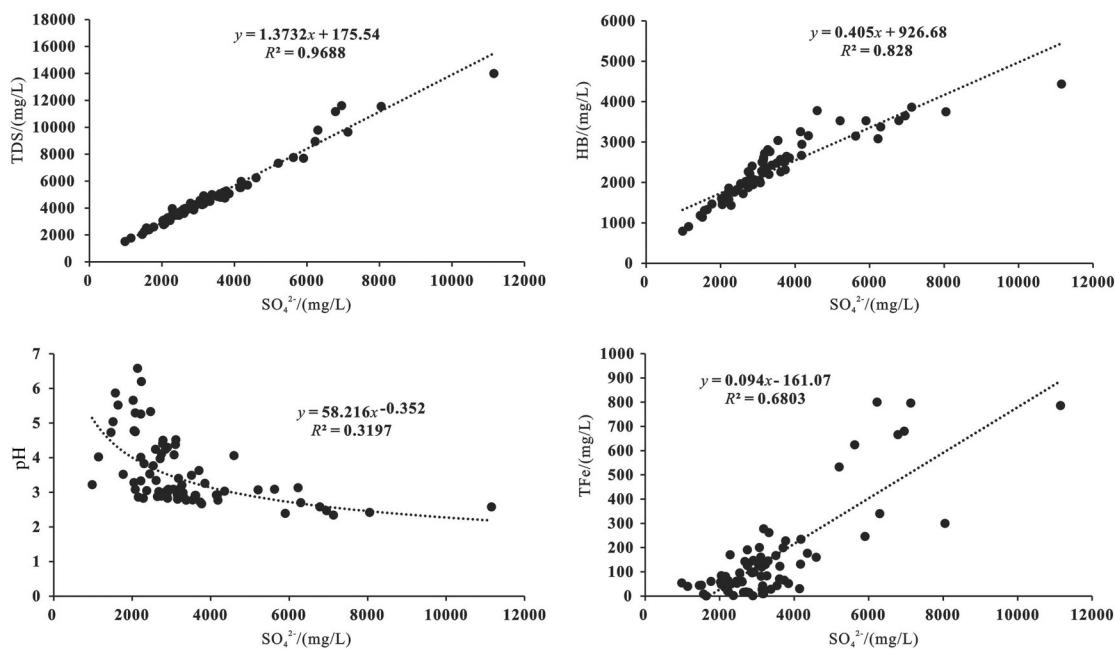
Table 2 Statistical characteristics of hydrochemical components in the Shandi River Basin (mg/L)

位置	统计参数	pH	Ec/(μs/cm)	DO	Eh/mV	SO ₄ ²⁻	TDS	TFe	Mn
庙沟泉 (F01)	最大值	3.12	20200	13.09	484.9	33248	51640	5600	190
	最小值	2.1	5480	0.19	409.4	8101	11192	13.7	18
	平均值	2.53	10770	6.63	444.04	13563	19915	942.51	73.01
小沟(F02)	最大值	2.94	38590	12.3	613.3	19165	25423	2270	104
	最小值	2.03	1032	0.21	229.8	1499	1976	115	13.6
	平均值	2.44	9064	6.14	476.04	10739.71	15251.99	985.06	57.71
榆林垴孔 (F03)	最大值	8.04	4730	7.62	168.7	2457	3859	125.57	41.74
	最小值	3.94	1017	0.77	-158.9	59.9	555	0.03	0.025
	平均值	7.26	2805	3.86	-46.56	1134	2126	16.36	1.45
跃进煤矿 (F04)	最大值	8.25	4430	13.89	256.7	2476	4000	125.9	6.52
	最小值	3.38	1324	2.9	-11.3	717	1217	0.024	0.026
	平均值	7.41	3030	9	141.26	1554	2570	6.57	1.08
山底河总 出口(F05)	最大值	6.58	8560	12.91	499.6	11153	13990	800	73.4
	最小值	2.34	1542	4.51	41.2	981	1508	0.38	2.54
	平均值	3.58	4465	8.75	222.07	3327	4744	151.65	15.01

4.2.1 SO₄²⁻和TDS浓度特征

SO₄²⁻和Fe是煤系地层黄铁矿氧化的直接产物(肖有权, 1982; Evangelou et al., 1995; Egon et al., 2016; Dogramaci et al., 2017; 张玉卓等, 2021; 张春潮等, 2021)。SO₄²⁻更具稳定性, 与TDS、总硬度(HB)和Fe组分间存在显著的正相关关系, 与pH呈负相关关系(图6), 是水中主要水化学成分的综合体现, 对酸性煤矿水具有重要的指征意义。

庙沟泉(F01)的SO₄²⁻、TDS浓度最大(图7), 其雨季浓度大, 枯季浓度低, 且从枯季到雨季, 浓度缓慢升高, 这与F05显著不同, 如2016年7月19日发生一次60年一遇特大暴雨降雨过程(24 h降水量129.80 mm), 7月29日TDS值达到了最大51640 mg/L。从水文地质和地球化学背景分析, F01主要发育于采空区上部, 为一上层滞水泉, 下伏老窑积水水位低于15#煤层标高, 在特大暴雨后, 地下水位

图6 山底河总出口SO₄²⁻与其他组分浓度间关系Fig.6 Relationship between the concentration of SO₄²⁻ and other components in the total outlet of Shandi River

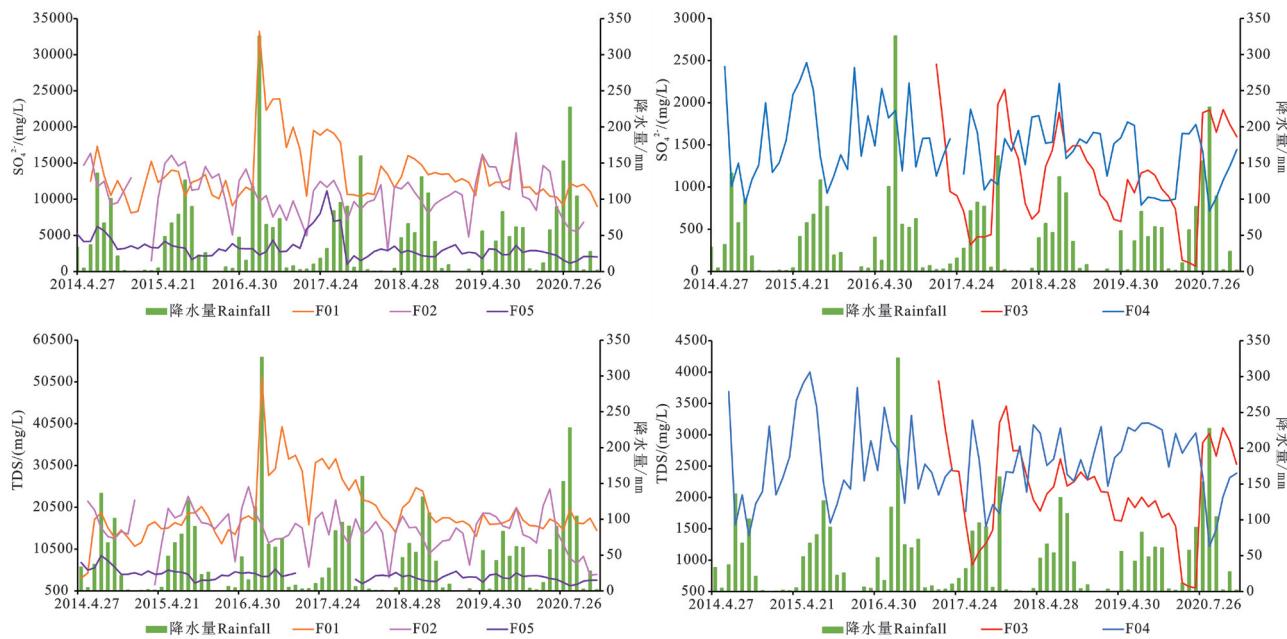


图7 监测点 SO_4^{2-} 、TDS 和月降水量动态曲线
Fig.7 Dynamic curve of SO_4^{2-} , TDS and monthly precipitation in the monitoring points

迅速上升至采空区,长时间溶滤的高浓度老窑水补给F01泉,导致离子浓度和TDS迅速增加;雨后地下水位迅速下降,高浓度老窑水补给量减少,泉口浓度降低。小沟(F02)的浓度极大值出现在雨季之前,主要与其氧化和蒸发浓缩作用有关。F01和F02

两个监测点的极低值多出现在冬、春季,推测可能与融雪稀释或低温天气有关。

榆林垴孔(F03)和跃进煤矿(F04)监测点的 SO_4^{2-} 、TDS浓度较为接近(图7)。其动态变化与降水表现出一定的相关性,具有一定“水文型”补给特

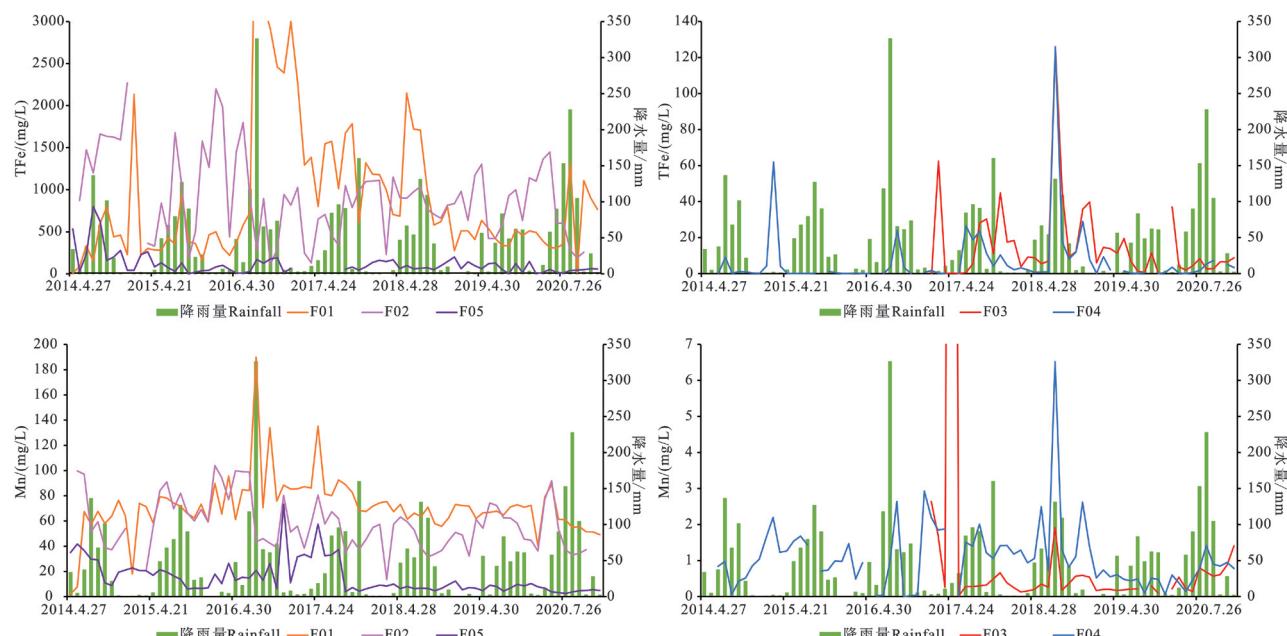


图8 监测点 TFe、Mn 和月降水量动态曲线
Fig.8 Dynamic curve of TFe, Mn and monthly precipitation in the monitoring points

征;但两个监测点的浓度与降雨响应时间不同。F04浓度在雨季前增大至极大值,雨季浓度缓慢降低,受降雨影响较大。F03的 SO_4^{2-} 、TDS浓度则在雨季达到最大,雨季多处于快速衰减阶段,监测数据中有浓度与降水的波峰与波谷型相对应的状况,这种动态特征与F03特殊的采空区地质结构有关(图1c)。山底河总出口(F05)的 SO_4^{2-} 、TDS浓度最小值一般出现在雨季或雨季后期(图7),冬春季为浓度升高期;而个别雨季监测数据 SO_4^{2-} 含量大于4000 mg/L,如2017年雨季浓度增大到极大值(SO_4^{2-} 为11153 mg/L,TDS为13990 mg/L),主要与其涌出地表的高浓度矿坑老窑水量增大有关,而导致 SO_4^{2-} 与HB和Fe的相关性偏离线性关系曲线(图6);其浓度总体呈现趋势性下降的特点,推测由于老窑水更新加快,水岩作用时间短,污染浓度逐渐降低。

4.2.2 TFe和Mn浓度特征

庙沟泉(F01)的TFe和Mn浓度最大(表2,图8),一般在雨季浓度最大,枯季浓度最低,最大为5600 mg/L,榆林垴孔(F03)有同样的特征。小沟(F02)、榆林垴孔(F03)和山底河总出口(F05)则是在雨季之前浓度最高。大部分样点的TFe和Mg均不同程度超出《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)限值0.3 mg/L和0.1 mg/L。各监测点的TFe和Mn表现出与 SO_4^{2-} 和TDS相同的变化特征,均与降雨量相关。Mn的浓度低于TFe的浓度,这是由于在地质作用过程中,Fe和Mn具有相似的迁移和富集规律,一般水中的Mn比Fe易迁移富集,但受煤矿中黄铁矿氧化的影响,导致水中TFe浓度高于Mn浓度。

酸性矿坑水 SO_4^{2-} 中S和TFe存在较为显著的线性相关关系(图9),且相关曲线斜率和截距远高于纯 FeS_2 的氧化水解,如F05点。一是因为煤系地层中S元素除来源于 FeS_2 外,还有如石膏、单质硫等其他来源;二是因为水中的Fe离子易发生氧化沉淀为 Fe(OH)_3 。山底河老窑水循环系统水循环过程复杂,渗流过程中发生着一系列的氧化、还原、沉淀、混合等诸多水化学作用和生物化学反应过程,均影响到 SO_4^{2-} 中S和TFe的浓度分布。

4.2.3 溶解氧浓度特征

溶解氧是水质评价的重要指标(刘胤序等,2019; Oluwatosin et al., 2020; 苗得雨和衣鹏,

2021)。黄铁矿氧化需要消耗水中的氧,在不同径流路径上水体溶解氧不同(图10)。柳沟(G01)水样为煤矿老窑水主出口,相对而言黄铁矿的氧化反应最强烈(现场测试平均pH为3.35,平均电导率为65630 $\mu\text{s}/\text{cm}$),耗氧多,水中溶解氧最低;山底河总出口(F05)的水样混合了上游各类水(现场测试平均pH为5.28,平均电导率为4465 $\mu\text{s}/\text{cm}$),其溶解氧高于G01;温河口(G03)的水样经过了天然曝气,溶解氧较G01的值有所增加。清水中饱和溶解氧随水温的升高而减小(美国公共卫生协会等,1978)。水循环过程中受有机物浓度等其他因素的影响,溶解氧存在着一定的偏差,但总体上3个点水样的溶解氧均低于清水。

5 流域“老窑水”对泉域岩溶水的环境效应

5.1 对岩溶水的渗漏补给

酸性矿坑水径流进入下游碳酸盐岩渗漏段,补给岩溶含水层,是泉域地下水的重要补给源(王桃良等,2015;霍建光等,2015;王志恒等,2020;唐春雷等,2020)。监测期(2017年6月至2020年12月)山底河总出口(F05)平均流量为12424.12 m^3/d ,同期温河口(G03)平均流量为8632.75 m^3/d ,在1.8 km渗流段内的平均渗漏量为3791.37 m^3/d ,平均渗漏率为30.5%。忽略区间产流,参考梁永平等(2011)计算单位公里长的漏失系数方法计算如下:

$$Q_{F05} \times (1-\beta)^{1.8} = Q_{G03}$$

根据上列数据计算山底河单位公里漏失系数 β 为0.1831。另外温河单位公里长的漏失系数为0.0156(王桃良等,2015)。

综上,求得山底河煤矿“老窑水”在娘子关泉域内的总渗漏率为: $1 - (1 - 0.1831)^{1.8} + 1 - (1 - 0.0156)^{35.89} = 73.64\%$

汇总监测期(2014—2020年)F05实测平均流量为10085.66 m^3/d ,利用渗漏率可计算监测期内的总渗漏量,计算得山底河煤矿“老窑水”出流后两个主要渗漏段的总渗漏补给量为7247.08 m^3/d ;其中山底河流域内的渗漏为3076.13 m^3/d ,温河主干流渗漏量为4350.95 m^3/d 。如此大的渗漏补给量和污染程度如此严重的山底河“老窑水”必将成为娘子关泉域岩溶地下水的重要污染源。

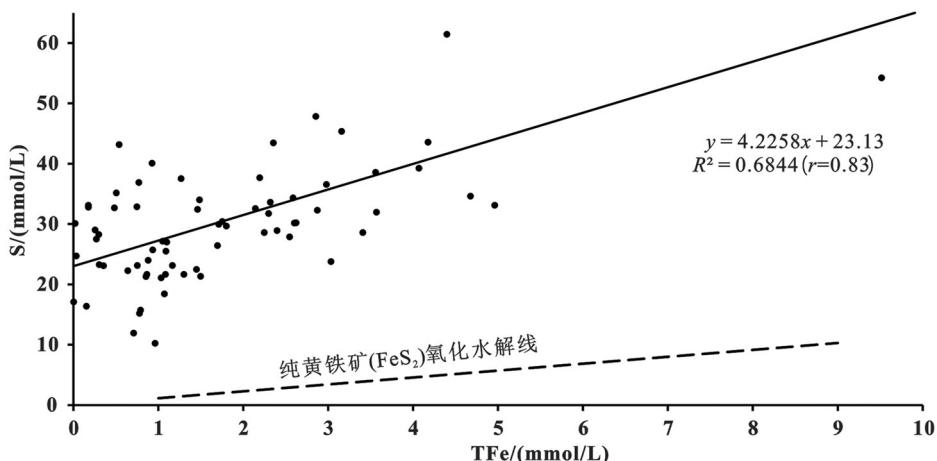


图9 山底河总出口 SO_4^{2-} 中 S 与 TFe 关系
Fig.9 Relationship of S in SO_4^{2-} and TFe in the total outlet of Shandi River

5.2 对泉域岩溶水水质的影响

根据梁永平等(霍建光, 2015; 梁永平, 2021)研究表明, 娘子关泉水 SO_4^{2-} 含量快速增加和超标的主要是受到煤矿“老窑水”的污染。在娘子关泉域岩溶水渗漏段处于山底河煤矿“老窑水”的河底镇岩溶井已经受到了山底河煤矿“老窑水”的污染(石维芝, 2022), 其 SO_4^{2-} 多年平均含量为 882.58 mg/L。

按照《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)集中式饮用水地表水源地补充项目标准限值, 山底河总出口(F05)水 SO_4^{2-} 是标准限值 250 mg/L 的 7.07~14.47 倍, 平均值是其 13.31 倍; Fe 是标准限值 0.3 mg/L 的 200.73~511.77 倍, 平均值是其 410 倍; Mn 是标准限值 0.1 mg/L 的 48.43~150.10 倍, 平均值是其 97.5 倍。

根据上述研究, 渗漏量如此大的山底河煤矿“老窑水”, 水质恶劣, 入渗补给作为饮用水水源的娘子关泉域岩溶地下水, 必将对泉域岩溶水造成严重污染, 水质恶化同时引起一系列生态环境问题, 河道两侧受老窑水污染地区植被破坏、土壤污染, 农作物如已造成周边植被枯死, 农作物无法生长等, 生态环境持续恶化, 急需开展煤矿老窑水污染机理、治理措施研究, 开展废弃煤矿老窑水治理和区域生态修复。

6 结论

(1) 山底河流域“老窑水”流量动态主要受降水影响, 雨季后为流量衰减阶段; “老窑水”流量对降雨量的调节时间为半年。煤矿“老窑水”的流量与

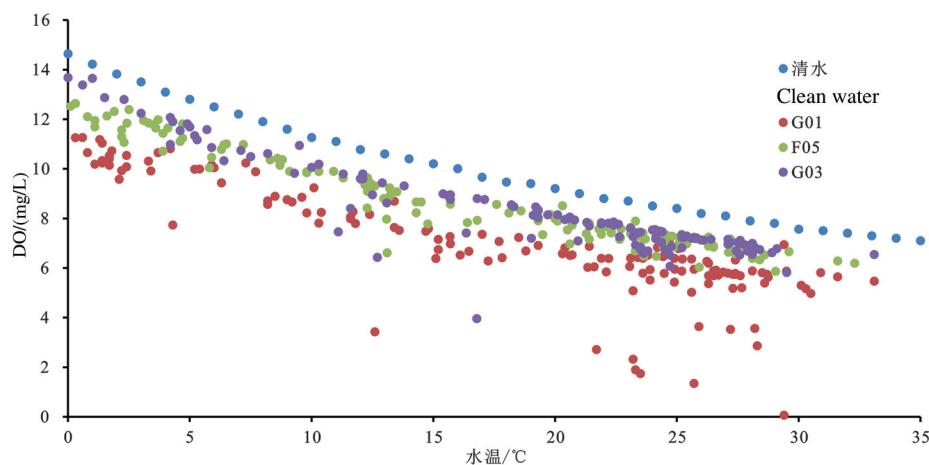


图10 清水和各监测点温度与溶解氧关系
Fig.10 Relationship between temperature and dissolved oxygen of clean water and monitoring points

水化学特征指标电导率、 SO_4^{2-} 浓度呈非线性相关。山底河流域煤系地层中黄铁矿的强氧化反应主要发生在地下水位季节变动带、包气带和地表,而且煤矿采空积水区的一定深度为还原环境。

(2)山底河煤矿“老窑水”出流后进入下游碳酸盐岩河段渗漏,对娘子关泉域岩溶水的渗漏补给量达 $7247.08 \text{ m}^3/\text{d}$ 。山底河煤矿“老窑水”总出口水 SO_4^{2-} 、Fe、Mn已严重超过《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)集中式饮用水地表水源地补充项目标准限值,水质恶劣,急需开展煤矿“老窑水”的治理和废弃煤矿生态修复。

References

- American Public Health Association, AWWA, Water Pollution Control Federation. 1978. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater(13) [M]. (Zhang Zenghui, Gu Zenan, Wang Weiyi, Yang Jianliu, Min Qiruo, Zhu Xinyuan translate). Beijing: China Architecture & Building Press.
- Cheng Yi, Wu Lanzhen, Liu Fenggui, Shen Yanjun. 2022. Changes of stream flow and precipitation in the Upper Stream of Yellow River during the past 60 years[J]. Arid Land Geography, 45(4): 1022–1031 (in Chinese with English abstract).
- China National Coal Association. 2023. Annual report on the development of coal industry in 2022 [EB/OL]. <http://www.coalchina.org.cn/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=464&id=146683> (in Chinese).
- Dogramaci Shawan, McLean Laura, Skrzypek Grzegorz. 2017. Hydrochemical and stable isotope indicators of pyrite oxidation in carbonate-rich environment: the Hamersley Basin, Western Australia[J]. Journal of Hydrology, 545: 288–298.
- Egon Campos Dos Santos, Juliana Cecília de Mendonça Silva, Hélio Anderson Duarte. 2016. Pyrite oxidation mechanism by oxygen in aqueous medium[J]. The Journal of Physical Chemistry, 120(5): 2760–2768.
- Evangelou V P (Bill), Zhang Y L. 1995. A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 25(2): 141–199.
- Feng Haibo, Dong Shaogang, Zhang Tao, Li Yi, Liu Xiaobo, Li Zhengkui, Wang Chao. 2019. Evolution mechanism of a groundwater system in the opencast coalmine area in the typical prairie[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 46(1): 163–172 (in Chinese with English abstract).
- Gao Bo. 2019. Study on Occurrence and Biodegradation Mechanism of PAHs in Closed Coal Mine[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology (in Chinese with English abstract).
- Guo Fang, Jiang Guanghui, Liu Shaohua, Tang Qingjia. 2018. Identifying source water compositions of karst water systems by quantifying the conductance frequency distribution of springs[J]. Advances in Water Science, 29(2): 245–251 (in Chinese with English abstract).
- Han Shuangbao, Li Fucheng, Wang Sai, Li Haixue, Yuan Lei, Liu Jingtao, Shen Haoyong, Zhang Xueqing, Li Changqing, Wu Xi, Ma Tao, Wei Shibo, Zhao Minmin. 2021. Groundwater resource and eco-environmental problem of the Yellow River Basin[J]. Geology in China, 48(4): 1001–1019 (in Chinese with English abstract).
- Huang Shengzhi, Huang Qiang, Chang Jianxia, Leng Guoyong, Chen Yutong. 2016. Variations in precipitation and runoff from a multivariate perspective in the Wei River Basin, China[J]. Quaternary International, 440: 30–39.
- Huo Jianguang, Zhao Chunhong, Liang Yongping, Wang Taoliang, Tang Chunlei, Wang Weitai, Shen Haoyong. 2015. Characteristic and cause analysis in the runoff-drainage area of Niangziguan spring[J]. Geological Science and Technology Information, 34(5): 147–152 (in Chinese with English abstract).
- Juliana Aparecida Galhardi, Daniel Marcos Bonotto. 2016. Hydrogeochemical features of surface water and groundwater contaminated with acid mine drainage (AMD) in coal mining areas: A case study in southern Brazil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 23(18): 18911–18927.
- Li Fengming, Wang Rujun, Wang Cunyu. 2004. Synthetically control and continuable development of resource exhausted mine area[J]. Coal Mining Technology, 9(3): 7–10 (in Chinese with English abstract).
- Li Zehua, Shi Xiaogang, Tang QiuHong, Zhang Yongqiang, Gao Huilin, Pan Xicai, Stephen J. Déry, Zhou Ping. 2020. Partitioning the contributions of glacier melt and precipitation to the 1971–2010 runoff increases in a headwater basin of the Tarim River[J]. Journal of Hydrology, 583: 124579.
- Liang Haoqian, Feng Qiyan, Zhou Lai, Ren Hujun, Li Xibin. 2019. Influence of water of abandoned coal mine on water environment of Yudong River Basin[J]. Research of Soil and Water Conservation, 26(6): 382–388 (in Chinese with English abstract).
- Liang Yongping, Shen Haoyong, Zhao Chunhong, Wang Zhiheng, Tang Chunlei, Zhao Yi, Xie Hao, Shi Weizhi. 2021. Thinking and practice on the research direction of karst water in northern China[J]. Carsologica Sinica, 40(3): 363–380 (in Chinese with English abstract).
- Liang Yongping, Shi Donghai, Li Chunji, Wang Weitai, Zhao Chunhong, Li Xiaofeng, Wei Yanhua, Xu Fengwei. 2011. Test and research on the relationship between runoff and leakage on a karst percolation zone[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 38(2): 19–26 (in Chinese with English abstract).
- Liang Yongping, Zhao Chunhong, Tang Chunlei, Zhang Fawang. 2014. Hydrogeological and Environmental Geological Investigation and Demonstration in Northern Karst Area[R] (in Chinese).
- Liu Qiang. 2018. Study on Formation Mechanism and Influence of

- Acid Water in the Old Goaf in Shandi River Basin of Yangquan City[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Liu Yinxu, Liu Haihong, Jia Jiali, Yang An, Li Jun. 2019. Composition and distribution of dissolved nutrients in surface water of typical inland Rivers in Qinghai[J]. Earth and Environment, 47(5): 601–609 (in Chinese with English abstract).
- Luo Yu, Qin Ningsheng, Zhou Bin, Li Jinjian, Wang Chunxue, Liu Jia, Pang Yishu. 2019. Runoff characteristics and hysteresis to precipitation in Tuotuo River Basin in source region of Yangtze River during 1961–2011[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 39(2): 22–28 (in Chinese with English abstract).
- Miao Deyu, Yi Peng. 2021. Trends of surface water quality in China from 2013 to 2018[J]. Water Resources and Power, 39(12): 62–64, 16 (in Chinese with English abstract).
- National Bureau of Statistics. 2023. Statistical bulletin of national economic and social development of the People's Republic of China in 2022[EB/OL]. http://www.stats.gov.cn/sj/zxfb/202302/t20230228_1919011.html. (in Chinese).
- Oluwatosin A Onabule, Steve B Mitchell, Fay Couceiro. 2020. The effects of freshwater flow and salinity on turbidity and dissolved oxygen in a shallow Macrotidal estuary: A case study of Portsmouth Harbour[J]. Ocean & Coastal Management, 191: 105179.
- Powell John D. 1988. Origin and influence of coal mine drainage on streams of the United States[J]. Environmental Earth Sciences, 11 (2): 141–152.
- Shi Weizhi, Zhao Chunhong, Liang Yongping, Han Zhantao, Xie Hao, Tang Chunlei. 2022. Cause analysis of low Ca/Mg value in acid mine drainage[J]. Carsologica Sinica, 41(4): 511–521 (in Chinese with English abstract).
- Sun Wei, Ji Bin, Sultan Ahmed Khoso, Tang Honghu, Liu Runqing, Wang Li, Hu Yuehua. 2018. An extensive review on restoration technologies for mining tailings[J]. Environmental Science and Pollution Research, 25: 33911–33925.
- Tang Chunlei, Zheng Xiucqing, Liang Yongping, Zhang Fawang, Jing Ze. 2020. The hydraulic connection between Jinci and Pingquan in Taiyuan and its contribution to the reflow of Jinci spring[J]. Geology in China, 47(6): 1755–1764 (in Chinese with English abstract).
- Wang Fa, Chen Hongsong, Lian Jinjiao, Fu Zhiyong, Nie Yunpeng. 2020. Hydrological response of karst stream to precipitation variation recognized through the quantitative separation of runoff components[J]. Science of The Total Environment, 748: 142483.
- Wang Taoliang, Zhao Chunhong, Liang Yongping, Huo Jianguang, Tang Chunlei, Wang Weitai, Shen Haoyong. 2015. Influence of surface water seepage on water quality in Niangziguang spring area[J]. Journal of China Hydrology, 35(5): 41–45 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhiheng, Liang Yongping, Tang Chunlei, Shen Haoyong, Zhao Chunhong, Guo FangFang, Xie Hao, Zhao Yi. 2020. Ecological restoration pattern and quantitative evaluation of recirculation measures for northern discontinuous karst spring: A case study of Jinci Spring in Taiyuan City, Shanxi Province[J]. Geology in China, 47(6): 1726–1738 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Youquan. 1982. Pollution and prevention of acid mine water [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, (3): 7–9 (in Chinese).
- Yue Mei, Zhao Fenghua, Ren Deyi. 2004. The environment geochemistry information of the coal mine acid mining drainage[J]. Coal Geology & Exploration, 32(3): 46–49 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Chunchao, Li Xiangquan, Hou Xinwei, Wang Zhenxing, Gao Ming, Gui Chunlei, Zuo Xuefeng. 2021. Water quality characteristics and evolution mechanisms of different types of goaf water in Jincheng coal mining area[J]. Journal of China Hydrology, 41(2): 94–100 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jianli, Shen Zhaoli, Li Dongyan. 2020. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of drainage water in coal mines of Zibo[J]. Geological Review, 46(3): 263–269 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Qiuxia, Zhou Jianwei, Kang Fengxin, Lin Shanghua, Wei Dong, Zhang Liming, Yuan Lei. 2016. Hydrodynamic analysis and isotope tracing for probing into groundwater pollution of Zibo mining area[J]. Environmental Science & Technology, 39(8): 116–122 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Qiuxia, Zhou Jianwei, Lin Shanghua, Wei Dong, Zhang Liming, Yuan Lei. 2015. Characteristics and causes of groundwater pollution after Hongshan–Zhaili mine closure in Zibo[J]. Safety and Environmental Engineering, 22(6): 23–28 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Tao, Li Yingzhi, Cai Wutian, Geng Tingting, Zhang Zhiyin, Bian Chao, Zhao Miao, Cai Yuemei. 2018. The variation characteristics of water electronic conductivity and influence factors in Niyang river basin[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 32(4): 126–131 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xiaobo, Li Xue, Gao Xubo. 2016. Hydrochemistry and coal mining activity induced karst water quality degradation in the Niangziguan karst water system, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 23(7): 6286–6299.
- Zhang Yuzhuo, Xu Zhimin, Zhang Li, Lü Weikui, Yuan Huiqing, Zhou Lijie, Gao Yating, Zhu Lulu. 2021. Hydrochemical characteristics and genetic mechanism of high TDS groundwater in Xinjulong Coal Mine[J]. Coal Geology & Exploration, 49(5): 52–62 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Fenghua. 2005. Geochemistry of Acid Water in Coal Mine[M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House (in Chinese).
- Zhao Yuhua, Ye Yangfang, Liu Xuedong. 1997. Sulfate reducing bacteria and its influencing factors[J]. Environmental Pollution & Control, 19(5): 41–43 (in Chinese).
- Zhong Zuoxing, Tang Minggao, Zhang Jianli. 1999. Influence of mining drainage of Zibo coal mines on quality of surface water and

- groundwater[J]. Earth Science Frontiers, 6(S1): 238–244 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Biao, Chem Xi, Zhang Zhicai, Peng Tao, Zhang Lechen, Chen Bo, Zhao Meigang. 2019. Characteristics of groundwater conductivity in dry season and water–rock interaction implications in a southwest Karst Basin[J]. Earth and Environment, 47(4): 459–463 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 成艺,武兰珍,刘峰贵,沈彦俊. 2022. 黄河上游近60 a径流量与降水量变化特征研究[J]. 干旱区地理, 45(4): 1022–1031.
- 冯海波,董少刚,张涛,李铱,刘晓波,李政葵,王超. 2019. 典型草原露天煤矿区地下水环境演化机理研究[J]. 水文地质工程地质, 46(1): 163–172.
- 高波. 2019. 关闭煤矿多环芳烃的赋存特征及生物降解机理研究[D]. 徐州:中国矿业大学.
- 郭芳,姜光辉,刘绍华,汤庆佳. 2018. 利用泉水电导率频率分布辨别岩溶含水系统的水源组分[J]. 水科学进展, 29(2): 245–251.
- 国家统计局. 2023. 中华人民共和国2022年国民经济和社会发展统计公报 [EB/OL]. http://www.stats.gov.cn/sj/zxfb/202302/t20230228_1919011.html.
- 韩双宝,李甫成,王赛,李海学,袁磊,刘景涛,申豪勇,张学庆,李长青,吴玺,马涛,魏世博,赵敏敏. 2021. 黄河流域地下水资源状况及其生态环境问题[J]. 中国地质, 48(4): 1001–1019.
- 霍建光,赵春红,梁永平,王桃良,唐春雷,王维泰,申豪勇. 2015. 娘子关泉域径流–排泄区岩溶水污染特征及成因分析[J]. 地质科技情报, 34(5): 147–152.
- 李凤明,王儒军,王存煜. 2004. 资源枯竭型矿区综合治理与可持续发展[J]. 煤矿开采, 9(3): 7–10.
- 梁浩乾,冯启言,周来,任虎俊,李曦滨. 2019. 鱼洞河流域废弃煤矿井水对水环境的影响[J]. 水土保持研究, 26(6): 382–388.
- 梁永平,申豪勇,赵春红,王志恒,唐春雷,赵一,谢浩,石维芝. 2021. 对中国北方岩溶水研究方向的思考与实践[J]. 中国岩溶, 40(3): 363–380.
- 梁永平,石东海,李纯纪,王维泰,赵春红,李晓峰,魏燕花,徐峰伟. 2011. 岩溶渗漏河段来水量与渗漏量间关系测试研究[J]. 水文地质工程地质, 38(2): 19–26.
- 梁永平,赵春红,唐春雷,张发旺. 2014. 北方岩溶区水文地质环境地质调查示范[R].
- 刘强. 2018. 阳泉市山底河流域酸性老窑水形成机制及其影响研究[D]. 太原:太原理工大学.
- 刘胤序,刘海红,贾佳丽,杨安,李军. 2019. 青海典型内陆河流域地表水溶解性养分组成及分布特征[J]. 地球与环境, 47(5): 601–609.
- 罗玉,秦宁生,周斌,李金建,王春学,刘佳,庞铁舒. 2019. 长江源区沱沱河流域1961–2011年径流特征及其对降水的滞后效应[J]. 水土保持通报, 39(2): 22–28.
- 美国公共卫生协会,美国自来水协会,水污染控制联合会. 1978. 水和废水标准检验法 第13版 [M]. (张曾謙,顾泽南,王维一,杨建六,闵奇若,朱新源译). 北京:中国建筑工业出版社.
- 苗得雨,衣鹏. 2021. 2013–2018年我国地表水水质变化趋势分析[J]. 水电能源科学, 39(12): 62–64, 16.
- 石维芝,赵春红,梁永平,韩占涛,谢浩,唐春雷. 2022. 煤矿酸性“老窑水”低Ca/Mg成因机制[J]. 中国岩溶, 41(4): 511–521.
- 唐春雷,郑秀清,梁永平,张发旺,景泽. 2020. 山西太原晋祠—平泉水力联系及对晋祠泉复流的贡献[J]. 中国地质, 47(6): 1755–1764.
- 王桃良,赵春红,梁永平,霍建光,唐春雷,王维泰,申豪勇. 2015. 地表水渗漏对娘子关岩溶泉水水质的影响[J]. 水文, 35(5): 41–45.
- 王志恒,梁永平,唐春雷,申豪勇,赵春红,郭芳芳,谢浩,赵一. 2020. 北方断流岩溶大泉复流的生态修复模式与复流措施效果的定量评价——以山西太原晋祠泉为例[J]. 中国地质, 47(6): 1726–1738.
- 肖有权. 1982. 试谈酸性矿坑水的污染与防治[J]. 水文地质工程地质, (3): 7–9.
- 岳梅,赵峰华,任德贻. 2004. 煤矿酸性水水化学特征及其环境地球化学信息研究[J]. 煤田地质与勘探, 32(3): 46–49.
- 张春潮,李向,侯新伟,王振兴,高明,桂春雷,左雪峰. 2021. 晋城矿区不同类型老空水水质特征及演化机理[J]. 水文, 41(2): 94–100.
- 张建立,沈照理,李东艳. 2000. 淄博煤矿矿坑排水的水化学特征及其形成机理的初步研究[J]. 地质论评, 46(3): 263–269.
- 张秋霞,周建伟,康凤新,林尚华,魏东,张黎明,袁磊. 2016. 淄博煤矿区地下水污染水动力和同位素解析[J]. 环境科学与技术, 39(8): 116–122.
- 张秋霞,周建伟,林尚华,魏东,张黎明,袁磊. 2015. 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]. 安全与环境工程, 22(6): 23–28.
- 张涛,李颖智,蔡五田,耿婷婷,张智印,边超,赵森,蔡月梅. 2018. 尼洋河流域不同水体电导率变化特征及影响因素[J]. 干旱区资源与环境, 32(4): 126–131.
- 张玉卓,徐智敏,张莉,吕伟魁,袁慧卿,周丽洁,高雅婷,朱璐璐. 2021. 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[J]. 煤田地质与勘探, 49(5): 52–62.
- 赵峰华. 2005. 煤矿酸性水地球化学[M]. 北京:煤炭工业出版社.
- 赵宇华,叶央芳,刘学东. 1997. 硫酸盐还原菌及其影响因子[J]. 环境污染与防治, 19(5): 41–43.
- 中国煤炭工业协会. 2023. 2022煤炭行业发展年度报告 [EB/OL]. <http://www.coalchina.org.cn/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=464&id=146683>.
- 钟佐燊,汤鸣皋,张建立. 1999. 淄博煤矿矿坑排水对地表水体的污染及对地下水水质影响的研究[J]. 地学前缘, 6(S1): 238–244.
- 朱彪,陈喜,张志才,彭韬,张乐辰,陈波,赵美刚. 2019. 西南喀斯特流域枯季地下水水电导率特征及水–岩作用分析[J]. 地球与环境, 47(4): 459–463.