



DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdtqk.2016.03.022

陈盟, 吴勇, 姚金钱. 地下水主要离子水文地球化学过程与矿井突水水源识别[J]. 南水北调与水利科技, 2016, 14(3): 123-131. CHEN Meng, WU Yong, YAO Jir Qian. Major ion hydrogeochemical processes and identification of mine's water bursting source[J]. South to North Water Transfers and Water Science & Technology, 2016, 14(3): 123-131. (in Chinese)

# 地下水主要离子水文地球化学过程与 矿井突水水源识别

陈盟<sup>1</sup>, 吴勇<sup>1</sup>, 姚金钱<sup>2</sup>

(1. 成都理工大学 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 成都 610059;  
2. 华蓥山煤业股份有限公司龙门峡南煤矿, 四川 广安 638020)

**摘要:** 选取10种化学组分利用多元统计分析确定龙门峡南煤矿矿区范围内水化学过程, 并进行了风井突水点水源识别。研究区内地下水属于HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>Ca型水。选取三个特征根大于1的主成分进行分析表明, PC1表示方解石、白云石和石膏等矿物自然风化影响离子交换, PC2和PC3则分别表示区内水文过程、农业活动及蒸发作用的影响。研究表明, 天然矿物的自然风化和离子交换是其中最重要的影响因素。根据Q型聚类分析将水样划分为4个集群(Group1至Group4), 通过对枯、丰两个时期内水样进行对比, 确定水样间的相似关系, 判断风井涌水水样M1、M2与泉点水样S3具有极大的相似性。

**关键词:** 水文地球化学; 主要离子; 聚类分析; 主成分分析; 矿井水源识别

**中图分类号:** P641   **文献标志码:** A   **文章编号:** 1672-1683(2016)03-0123-09

## Major ion hydrogeochemical processes and identification of mine's water-bursting source

CHEN Meng<sup>1</sup>, WU Yong<sup>1</sup>, YAO Jir Qian<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Huayingshan Coal Co. Ltd, Longmen Gorge South Coal Mine, Guang'an 638020, China)

**Abstract:** Correlation and multivariate statistical techniques were used to identify the natural hydrogeochemical processes and ventilation adit water bursting source in the study area. In the study area, water samples were of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>Ca type. Three principal components were extracted. PC1 represented the ion exchange and the weathering of calcite, dolomite, and silicate minerals. PC2 and PC3 indicated hydrological processes, agricultural activities, and the process of evaporation, respectively. The hydrochemistry of water in the area had multiple factors, and natural mineral weathering and ion exchange were the most important ones. Cluster analysis of water samples were divided into four groups of clusters (Group1-Group4), and the water samples during wet and dry periods were compared and the degree of similarity between water samples were determined. The ventilation adit water samples M1 and M2 had great similarity with spring sample S3.

**Key words:** hydrogeochemistry; major ion; cluster analysis; principal component analysis; water bursting source identification

收稿日期: 2015-12-04   修回日期: 2016-04-20   网络出版时间: 2016-05-05

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/13.1334.TV.20160505.1138.019.html>

基金项目: 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室自主研究课题(SKLG2009Z006); 四川省科技计划项目(2013HH0041)

Fund: State Key Laboratory for Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection Project (SKLG2009Z006); Science and Technology Project of Sichuan Province(2013HH0041)

作者简介: 陈盟(1986), 男, 河南商丘人, 博士研究生, 主要从事地下水资源、环境水文地质和生态水文地质等方面的研究。E-mail: cattlepen@163.com

通讯作者: 吴勇(1966), 男, 四川安岳人, 教授, 博士生导师, 主要从事地下水资源、地下水的脆弱性与地下水有关的生态系统以及放射性核素迁移地球化学等方面的研究。E-mail: ywu@cdu.edu.cn

在矿山开采区,地下水资源扮演一个重要的角色,为人类饮用、植物生长和矿山开采等提供所需水源,而对于矿山开采活动来说,地下水也是一个至关重要的因素,矿井水量大小影响着矿山的生产和安全。通常地下水中化学离子是受岩石风化、水-岩作用及离子交换等过程影响,其过程是相对封闭和缓慢的,矿山开采活动会揭穿导水断裂、富水溶洞、积水采空区,破坏这种封闭环境,造成大量地表水或地下水涌入矿山井巷,淹没坑道<sup>[1]</sup>,加速了离子交换过程,导致地下水和周围矿井水中主要离子浓度明显变化<sup>[2]</sup>,进而影响地下水化学和水环境<sup>[3]</sup>,如煤矿开采形成的酸性矿坑水<sup>[4]</sup>。矿井突水是煤矿开采进程中最严重的自然灾害之一,如何及时和准确的判断突水的原因和水源是预防矿井突水的一个关键问题,因此,准确识别突水水源是预防矿井突水的先决条件。

以主要化学离子作为天然示踪剂分析含水层的水化学过程是一种快速、科学有效的方法,包括水化学离子来源与自然环境条件关系分析、岩石风化与水文地球化学特征及控制因素分析等<sup>[5]</sup>。水化学分析法通过不同水样点的水化学离子分布特征来研究地下水的运动方向和分布情况,并依据水源水化学离子的浓度差异来判别突水水源,包括以聚类分析、Bayes 判别分析、主成分分析、距离判别分析和 Fisher 判别分析等为主的多元统计学方法<sup>[6-9]</sup>。

本次研究旨在利用相关系数分析和多元统计方法对龙门峡南煤矿矿区范围内的地下水水化学进行分析,确定矿区范围内的地下水的主要水化学过程及控制因素,并进行风井突水点水源可能性判别。

## 1 研究区概况

龙门峡南煤矿,位于四川省广安市前锋区北部,距离前锋区约 23 km,矿区南北长约 9.2 km,东西宽约 2 km,面积 18.52 km<sup>2</sup>,地理坐标为北纬 30°33'49" - 30°39'10",东经 106°59'33" - 107°02'35",见图 1。煤层位于二叠系长兴组(P<sub>2</sub>c)下伏的二叠系龙潭寺组(P<sub>2</sub>l),风井矿洞掘进工程多集中在三叠系飞仙关组(T<sub>1</sub>f)和二叠系长兴组(P<sub>2</sub>c),其中掘进过程中在二叠系长兴组(P<sub>2</sub>c)地层中揭露多处溶洞、岩溶通道及地下暗河,岩溶形态也多顺层发育,并发生了多次突水事故,其中 2011 年 5 月 19 日风井发生突水事故,导致 2 人死亡。

研究区地处四川盆地腹心,属中亚热带湿润季风气候区,四季分明,气候温和,雨量丰沛,雨热同季。根据广安市气象资料,研究区多年平均气温 17.2℃,极端最高气温 41.5℃,极端最低气温

-3.1℃。多年平均降雨量 1 085.4 mm,降雨时空分布不均,多集中于 5 月 - 10 月,占全年降雨的 70%,月降雨平均最多的 7 月 188.07 mm,最少的 1 月份 16.64 mm。研究区地表水系发育良好,有龙滩河、冷水河等次级支流,属渠江水系,汇入嘉陵江。龙滩河发源广安煤矿附近,由北向南径流,于白岩附近穿越龙滩井田,汇入渠江,河床坡度 35‰,流量 150.3~2 462.1 L/s;冷水河位于研究区西北部,发育于大河沟一带,历史洪峰最大流量达到 65 587.2 L/s。受地形地貌和构造控制,山脊横向冲沟发育,汇集地表径流,小型溪沟众多,流量随季节变化。

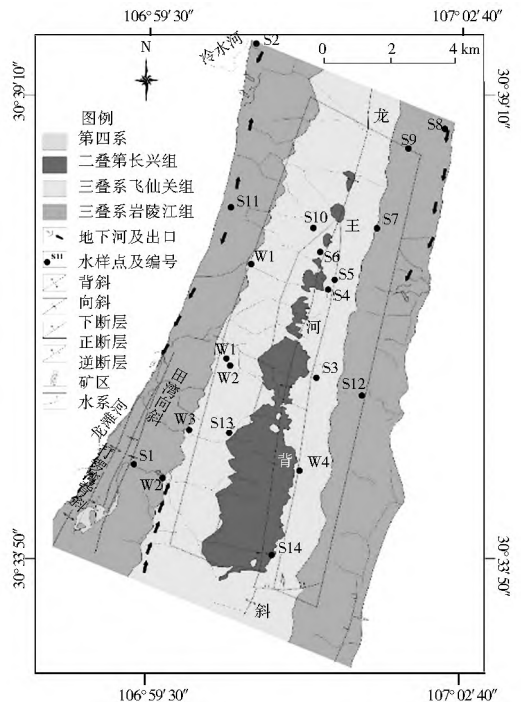


图 1 研究区地质概况与取样点分布

Fig. 1 The map of study area and sample locations

研究区地处华蓥山褶皱中段,主要受龙王洞背斜影响,另有田湾向斜和打锣湾背斜发育,共同影响区内地表水的径流和地下水的赋存、运移。研究区地层有:二叠系上统长兴组(P<sub>2</sub>c),岩性为厚层灰岩,含燧石结核,夹薄层泥质灰岩和泥岩,呈串珠状天窗式分布,下伏地层为二叠系上统龙潭组(P<sub>2</sub>l),岩性主要由灰岩、泥岩、砂质泥岩、粉砂岩、细砂岩、铝质泥岩和煤层组成;三叠系下统飞仙关组(T<sub>1</sub>f),岩性以厚层灰岩为主,分层特征明显,夹有薄层泥灰岩或钙质泥岩;三叠系下统嘉陵江组(T<sub>1</sub>j),岩性以厚层灰岩为主,夹有白云岩、白云质灰岩及薄层钙质泥岩;松散堆积层,零星分布,岩性为黏土。不同地层间岩溶发育有较大差异,地下暗河多分布在不同地层接触带上。

灰岩质地层组成岩溶含水层,泥岩质地层则组成相对隔水层,地下水类型也以岩溶水为主。地下

水在分水岭两侧分别向东、西两个方向径流,于有利地段以暗河出口或岩溶泉的形式排泄于地表,形成地表、地下水相互补给的现象。

## 2 研究方法

### 2.1 水样采集及分析

为了分析不同取样点在不同时期内与风井取样点之间的水力联系,本次研究分别在枯水期和丰水期选取各 20 个水样进行分析研究,取样时间分别为 2012 年 12 月 6 日和 2013 年 6 月 6 日,水样点分布见图 1。20 个水样中有 4 个地表水样、14 个泉点水样和 2 个矿井水样。风井突水水样 M1 取自风井掘进揭露的暗河中,丰水期在雨后取样,取样时暗河涌水量超过  $6\,000\text{ m}^3/\text{h}$ ;枯水期则从暗河取样,取样时暗河流量约  $1.6\text{ L/s}$ 。风井突水水样 M2 取自风井矿洞掘进过程揭露的溶洞,2011 年 5 月 19 日突水事故即是该溶洞突水导致,丰水期取样时流量测得约  $1.5\text{ L/s}$ ,枯水期取样时流量测得约  $0.2\text{ L/s}$ 。每个水样收集在  $500\text{ ml}$  聚乙烯瓶内。

对每个水样进行分析测定的参数包括 pH 值、EC、溶解性总固体(TDS)、阳离子( $\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ )和阴离子( $\text{NO}_3^- + \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ )等。除 pH 和 EC 是现场测定外,所有的水样均是在成都理工大学地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室按照《生活饮用水卫生标准检验方法》(GB/T 5750-2006)<sup>[10]</sup>进行分析,以确保数据的准确性和精密度。测定的方法如下: $\text{K}^+ + \text{Na}^+$  是利用火焰光度法; $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  采用极谱滴定法测定, $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  采用离子色谱仪测定;溶解性总固体(TDS)采用烘干称重法进行测定;总硬度(TH)根据  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子浓度采用公式(1)进行计算<sup>[6]</sup>。

$$\text{总硬度(TH)} = 2.497\text{Ca}^{2+} + 4.115\text{Mg}^{2+} \quad (\text{mg/L}) \quad (1)$$

参数分析误差采用阳离子-阴离子浓度平衡法进行检测,测定误差 $< 5\%$ ,平衡误差分析采用公式(2)。

$$\text{误差率} = \frac{\sum \text{阳离子浓度} - \sum \text{阴离子浓度}}{\sum \text{阳离子浓度} + \sum \text{阴离子浓度}} \times 100\% \quad (2)$$

### 2.2 Pearson 相关系数分析

相关系数分析是反映变量之间相关关系密切程度的统计指标,变量的关系可以直观地用散点图表示,当其紧密地群聚于一条直线的周围时,变量间存在强相关性。此次研究采用 Pearson 相关系数解释分析,Pearson 相关系数表示两个或多个变量之间的线性关系,其值介于-1 与 1 之间,度量不同变量

的相关程度。

### 2.3 多元统计分析

多元统计分析方法如聚类分析(CA)、主成分分析(PCA)、因子分析等等,被广泛用于地下水及地表水水质、污染质来源、地下水的径流、气象及农业等领域<sup>[13-18]</sup>,近年来该方法逐渐应用于岩溶地下水水文地球化学的形成和水源的识别方面的研究<sup>[19-20]</sup>。本文利用相关性分析、主成分分析(PCA)和聚类分析(CA)等方法分析水文地球化学数据。主成分分析(PCA)是多个变量通过线性变换以选出较少个数重要变量的简单底层结构的数据转换技术<sup>[15]</sup>,信息的大小通常用离差平方和或方差来衡量;聚类分析(CA)则是类似的对象组成的数据分类到不同的群组(Group)的统计分析过程,对于聚类分析,最远距离聚类、最短距离聚类都是可用的,在本次研究中选用最远距离聚类法,因其产生最合逻辑的类,Wishart<sup>[21]</sup>提供了一个均匀的等式来表示不同的类之间的距离如下:

$$d_{br}^2 = \alpha_p d_{bp}^2 + \alpha_q d_{bq}^2 + \beta d_{pq}^2 + \gamma d_{bp}^2 d_{bq}^2 \quad (3)$$

式中: $r$  是类  $p$ 、 $q$  组成的并类; $d$  表不同类之间的距离; $\alpha_p$ 、 $\alpha_q$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  为系数。在最长距离法中, $\alpha_p = \alpha_q = \gamma = 1/2$ , $\beta = 0$ <sup>[12]</sup>。

一般情况下,如果  $N$  个样本中的每个样品有  $p$  个指标( $x_1, x_2, \dots, x_p$ ),主成分分析(PCA)后,综合成  $p$  个变量,可由下面的线性组合表示<sup>[11, 20]</sup>:

$$\begin{cases} y_1 = c_{11}x_1 + c_{12}x_2 + \dots + c_{1p}x_p \\ y_2 = c_{21}x_1 + c_{22}x_2 + \dots + c_{2p}x_p \\ \vdots \\ y_p = c_{p1}x_1 + c_{p2}x_2 + \dots + c_{pp}x_p \end{cases} \quad (4)$$

式中: $y_1, y_2, \dots, y_n$  在  $c_{k1}^2 + c_{k2}^2 + \dots + c_{kp}^2 = 1$  ( $k = 1, 2, \dots, p$ ) 条件下为自变量。

## 3 结果及讨论

### 3.1 研究区水化学特征

本次研究分别对枯水期和丰水期各 20 组水样,共计 40 组水样进行了分析,水化学离子分析数据和统计结果见表 1。从表 1 可知,所有水样总体呈中性~弱碱性,其中丰水期 pH 值区间为 7.11~8.07,平均值 7.51;枯水期 pH 值区间为 7.33~8.34,平均值 7.91。所有水样溶解性总固体(TDS)和总硬度(TH)值分别为 135.03~349.63 mg/L 和 110.09~328.26 mg/L,属于中度硬水-硬水范畴。沿着地下水径流方向,溶解性总固体(TDS)和总硬度(TH)均有一定增加。

表 1 研究区水样物理化学指标

Tab. 1 Physicochemical parameters of water samples in study area

NO	EC /( $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	TDS /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	pH	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{Ca}^{2+}$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{Mg}^{2+}$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{Cl}^-$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{SO}_4^{2-}$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{HCO}_3^-$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_3^-$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TH /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
S1	380	221.08	7.58	8.65	71.45	1.93	1.06	30.84	200.34	7.02	186.27
S2	401	228.17	7.33	4.41	76.18	3.37	0.95	31.19	212.86	5.63	204.10
S3	307	176.88	7.95	5.01	60.31	1.44	0.68	18.26	175.30	3.53	156.55
S4	421	239.25	7.67	5.94	82.53	1.93	0.72	26.56	237.90	2.62	214.01
S5	324	172.55	7.25	0.62	63.49	0.96	0.68	15.20	175.30	3.96	162.49
S6	384	225.09	7.43	6.45	76.18	2.41	0.90	23.85	225.38	2.61	200.14
S7	259	149.41	7.86	5.80	50.00	0.48	1.28	10.69	143.99	9.17	126.82
S8	564	323.45	7.11	6.44	107.93	7.22	0.58	29.79	340.58	1.21	299.22
S9	470	271.30	7.49	6.17	96.82	1.44	0.66	21.40	287.99	0.82	247.70
S10	498	284.04	7.13	4.61	100.79	0.96	0.81	37.60	269.71	4.67	255.62
S11	522	302.12	7.18	5.44	105.55	2.43	0.88	38.09	294.25	2.64	273.46
S12	341	199.85	8.05	7.63	63.49	3.37	0.77	22.15	194.08	5.40	172.40
S13	261	140.42	7.46	2.62	50.00	1.44	0.74	2.90	156.52	4.48	130.78
S14	426	243.07	7.13	9.39	80.15	1.44	1.20	32.09	225.38	6.11	206.08
W1	520	296.55	7.46	12.83	92.85	6.74	0.85	24.59	313.03	2.16	259.59
W2	383	214.52	7.56	3.02	73.80	1.93	1.06	30.71	194.08	6.96	192.21
W3	495	281.52	7.5	2.73	101.58	1.93	0.83	28.47	284.23	3.87	261.57
W4	414	227.29	7.17	1.76	80.15	2.41	0.97	26.92	219.12	5.52	210.05
M1	307	173.38	8.07	5.05	57.14	2.41	0.93	16.72	169.04	6.62	152.58
M2	340	188.27	7.87	3.30	63.49	1.44	1.54	23.32	162.78	13.79	164.47
最大值	564	323.45	8.07	12.83	107.93	7.22	1.54	38.09	340.58	13.79	299.22
最小值	259	140.42	7.11	0.62	50.00	0.48	0.58	2.90	143.99	0.82	126.82
平均值	401	227.91	7.51	5.39	77.69	2.38	0.90	24.57	224.09	4.94	203.81
S1	258	140.46	8.07	0.13	50.50	0.97	1.54	21.59	126.43	2.50	130.10
S2	419	235.53	7.5	1.63	83.37	1.94	1.33	31.40	221.26	4.22	216.17
S3	334	181.22	8.07	2.28	62.52	2.92	0.91	17.81	183.33	3.11	168.13
S4	249	142.71	7.54	10.69	43.29	0.49	4.72	20.24	126.43	0.08	110.09
S5	346	189.87	7.64	0.37	70.54	1.46	0.72	12.00	203.56	3.00	182.15
S6	369	210.93	8.19	3.53	73.75	0.97	1.01	29.34	185.86	5.68	188.15
S7	242	142.6	8.32	3.73	48.10	1.46	1.35	11.27	126.43	7.27	126.10
S8	599	349.63	7.33	4.68	123.45	4.86	0.90	29.27	372.98	0.00	328.26
S9	275	158.70	8.27	1.16	55.31	2.43	1.18	14.07	150.46	5.59	148.12
S10	230	135.03	8.34	7.03	41.68	1.94	0.62	9.82	120.11	7.66	112.09
S11	350	194.24	7.54	2.26	66.53	2.43	1.69	28.24	177.01	4.60	176.14
S12	299	165.38	8.22	0.65	56.91	3.40	0.88	17.48	156.78	3.94	156.12
S13	264	150.6	8.21	2.11	52.91	1.94	1.64	8.01	150.46	5.03	140.11
S14	434	249.6	7.5	0.73	91.38	0.97	0.82	35.55	236.43	1.94	232.19
W1	439	249.31	7.95	0.53	92.99	1.46	1.21	18.86	262.98	2.78	238.19
W2	310	175.39	8.15	2.22	59.32	2.43	1.57	19.97	164.36	5.90	158.13
W3	523	304.95	7.56	7.48	96.99	9.24	1.22	24.80	322.41	4.01	280.22
W4	484	281.26	7.65	5.96	99.40	0.49	3.27	34.06	265.51	5.33	250.20
M1	294	168.18	8.34	2.72	56.11	3.40	1.33	15.61	154.25	5.67	154.12
M2	342	193.43	7.74	3.17	66.53	1.46	3.10	17.93	177.01	12.73	172.14
最大值	599	349.63	8.34	10.69	123.45	9.24	4.72	35.55	372.98	12.73	328.26
最小值	230	135.03	7.33	0.13	41.68	0.49	0.62	8.01	120.11	0.00	110.09
平均值	353	200.90	7.91	3.15	69.58	2.33	1.55	20.87	194.20	4.55	183.35

丰水期

枯水期

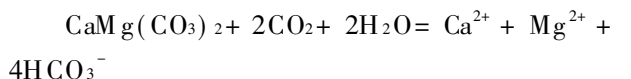
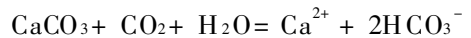
表 1 中主要离子中,  $K^+ + Na^+$  离子丰水期浓度区间为 0.62~12.83 mg/L, 均值 5.39 mg/L, 枯水期浓度区间为 0.13~10.69 mg/L, 均值为 3.15 mg/L;  $Ca^{2+}$  离子丰水期浓度区间为 50.00~107.93 mg/L, 均值为 77.69 mg/L, 枯水期浓度区间为 41.68~123.45 mg/L, 均值为 69.58 mg/L;  $Mg^{2+}$  离子丰水期浓度区间 0.48~7.22 mg/L, 均值为 2.38 mg/L, 枯水期浓度区间为 0.49~9.24 mg/L, 均值为 2.33 mg/L;  $Cl^-$  离子丰水期浓度区间为 0.58~1.54 mg/L, 均值为 0.90 mg/L, 枯水期离子浓度区间为 0.62~4.72 mg/L, 均值 1.55 mg/L;  $SO_4^{2-}$  离子丰水期浓度区间为 2.90~38.09 mg/L, 均值为 24.57 mg/L, 枯水期离子浓度区间为 8.01~35.55 mg/L, 均值为 20.87 mg/L;  $HCO_3^-$  离子丰水期浓度区间为 143.99~340.58 mg/L, 均值为 224.09 mg/L, 枯水期 120.11~372.98 mg/L, 均值为 194.20 mg/L。研究区地下水水样中主要阳离子浓度从大到小依次为  $Ca^{2+} > K^+ + Na^+ > Mg^{2+}$ , 主要阴离子浓度从大到小依次为  $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$ 。区内地下水样品枯水期相较丰水期, 除  $Cl^-$  离子外, 其他主要离子浓度降低, 但其浓度区间均有扩展, 推测是因径流变化造成的离子的沉淀、富集所致。 $HCO_3^-$  是样品的主要成分, 枯、丰两期样品中含盐量均小于 0.5 g/L, 属淡水范畴。

研究区地下水水样 Piper 图显示(图 2), 对于阳离子来说(图 2 左侧三角形), 两次取样的样品中碱土金属元素( $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ )浓度均超过碱元素( $Na^+ + K^+$ ),  $Ca^{2+}$  的是在研究区域中的主导阳离子, 丰、枯两期浓度比例分别为 90.90% 和 92.69%, 其次为  $K^+ + Na^+$  离子, 丰、枯两期浓度比例分别为 6.31% 和 4.20%; 对于阴离子来说(图 2 右侧三角形), 弱酸离子( $HCO_3^-$ )浓度超过强酸离子( $SO_4^{2-} + Cl^-$ ),

$HCO_3^-$  为研究区域内的主导阴离子, 丰、枯两期浓度比例分别为 89.79% 和 89.65%, 其次为  $SO_4^{2-}$  离子, 丰、枯两期浓度比例分别为 9.84% 和 9.63%。研究区水化学类型均为  $HCO_3^- - Ca$  型。

### 3.2 离子相关系数分析

Pearson 相关系数表示两个或多个变量之间的线性关系, 其值介于 -1 与 1 之间, 度量不同变量的相关程度, 采用 SPSS 13.0 for windows 系统视窗计算, 枯、丰两个时期的计算结果见表 2 和表 3。与溶解性总固体(TDS)相关系数较高的离子有  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $HCO_3^-$ , 在枯水期相关系数分别达到 0.986、0.459、0.690 和 0.986, 而在丰水期相关系数分别达到 0.981、0.562、0.765 和 0.974, 表明溶解性总固体(TDS)受以上几个离子的影响, 同时由于矿物质的溶解, 溶解性总固体(TDS)从上游沿着地下水的流动途径开始持续增加; 总硬度(TH)与  $Ca^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $HCO_3^-$  相关系数枯水期分别达到 0.992、0.656 和 0.990, 丰水期分别达到 0.991、0.727 和 0.980, 方解石和白云石的溶解提供了  $Ca^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $HCO_3^-$  离子, 最终增加溶解性总固体(TDS)和总硬度(TH)。 $K^+ + Na^+$  与  $Cl^-$  在丰水期没有明显的相关(图 3(a)), 表明在丰水期岩盐没有显著地参加主反应, 离子浓度也相对较小, 而在枯水期相关性则是显著的增加, 相关系数达到 0.569, 离子浓度也有所增加, 其原因可以归结为降雨量减少, 径流减缓, 离子交换减慢使离子富集引起的。与  $HCO_3^-$  相关系数较大的有  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ , 枯水期分别达到 0.974、0.521 和 0.583, 丰水期分别达到 0.959、0.622 和 0.606,  $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^-$  离子在丰、枯两期内离子关系比例约 1:1(图 3(b)),  $Ca^{2+} + Mg^{2+}$  和  $SO_4^{2-}$  离子在丰、枯两期内离子关系比例略高于 1:1(图 3(c)), 表明方解石( $CaCO_3$ )的溶解和沉淀是第一可能性, 白云石( $CaMg(CO_3)_2$ )的溶解也是重要的来源, 反应方程式为<sup>[23]</sup>



$Ca^{2+}$  与  $SO_4^{2-}$  相关系数枯水期为 0.692, 丰水期为 0.748,  $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^- + SO_4^{2-}$  离子在丰、枯两期内相关比例约 1:1 或略低(图 3(d)), 表明  $SO_4^{2-}$  离子在水化学中同样发挥着重要的作用, 水化学可能同样受石膏溶解的影响, 反应方程式为

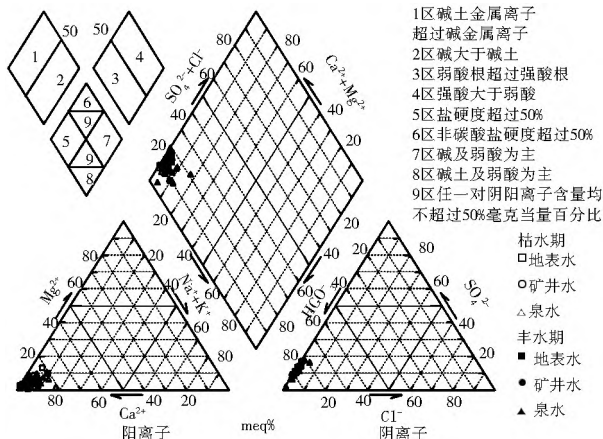
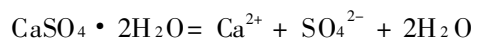


图 2 研究区水样 Piper 图

Fig. 2 Piper diagrams of water sample in study area

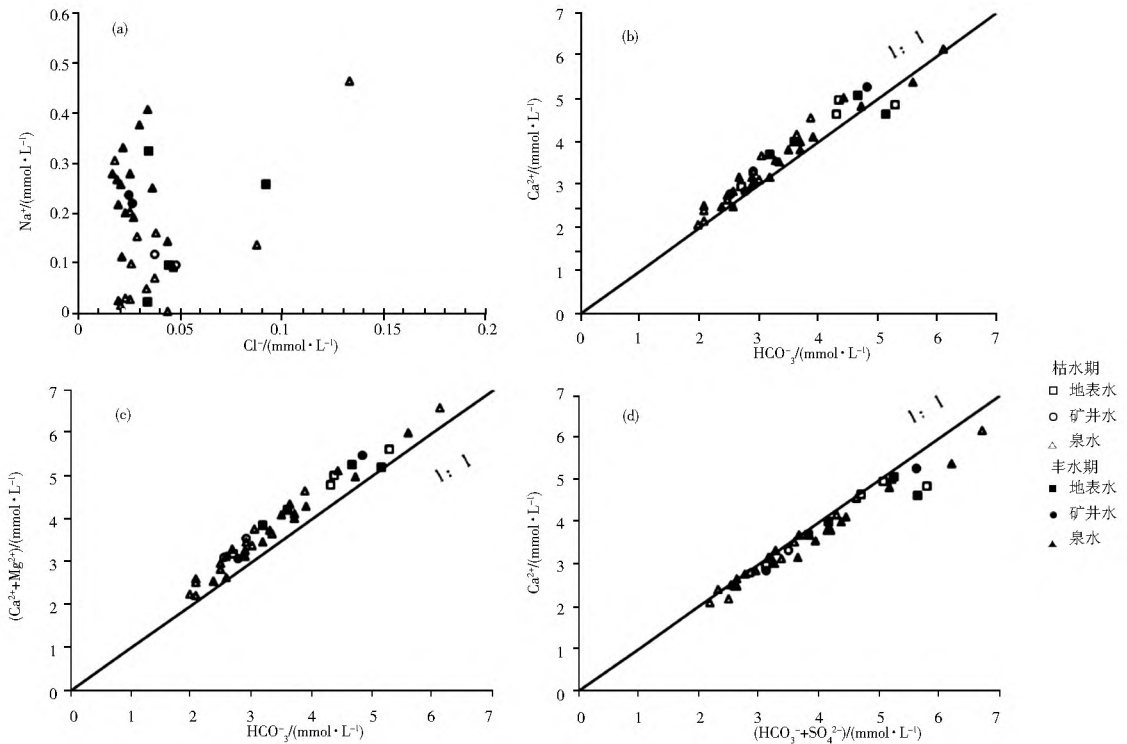


图 3 不同水样点的离子关系

Fig. 3 Relationship between the major ions of different water samples

### 3.3 主成分分析(PCA)

从表 2 和表 3 的 Pearson 相关系数可以看出不同水文地球化学指标之间存在直接的相关性, 信息之间存在大量的重叠, 因此对研究区两次取样进行了主成分分析(PCA), 选取 3 个特征根 > 1 的主成分(PC1、PC2 和 PC3), 将其载荷、方差贡献率、累积方差贡献率及其分析结果列于表 4 和表 5 (值大于 0.600 的用加粗、下划线标识), 丰水期内 3 个主成分的方差贡献率分别为 59.034%、16.084% 和 13.048%, 累积方差贡献率为 88.166%; 枯水期内 3 个主成分的方差贡献率分别为 53.699%、17.779%

和 11.738%, 累积方差贡献率为 83.222%。在丰水期, 与 PC1 密切正相关的是溶解性总固体(TDS)、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$  和总硬度(TH), 其载荷分别为 0.976、0.959、0.615、0.697、0.982 和 0.979,  $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^-$  是灰岩溶解的产物,  $Mg^{2+}$  是白云岩、白云质灰岩溶解的产物, 与前文相关性分析一致, 是影响水化学的一个重要因素; 与 PC1 负相关的有 pH 和  $NO_3^-$ , pH 表明上游地下水的补给源具有相对较高的 pH 值, 而  $NO_3^-$  则表明农作物施用肥料对地下水的影响。PC2 和 PC3 中丰、枯两期的方差贡献率分别为 16.064%、13.048% 和 17.785%、

表 2 研究区丰水期化学离子 Pearson 相关系数

Tab. 2 Pearson correlation coefficient of physiochemical parameters during wet period in study area

	TDS	pH	K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TH
TDS	1	-0.589**	0.377	0.981**	0.562**	-0.303	0.765**	0.974**	-0.548*	0.992**
PH		1	0.067	-0.636**	-0.195	0.213	-0.489*	-0.572*	0.416	-0.618**
K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>			1	0.219	0.500*	0.031	0.225	0.380	-0.215	0.276
Ca <sup>2+</sup>				1	0.439	-0.343**	0.748**	0.959**	-0.567**	0.991**
Mg <sup>2+</sup>					1	-0.317	0.230	0.622**	-0.402	0.553*
Cl <sup>-</sup>						1	0.068	-0.447*	0.888**	-0.364
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>							1	0.606**	-0.129	0.727**
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>								1	-0.676**	0.980**
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>									1	-0.585**
TH										1

注: \*\* 在 0.01 水平上显著相关(两侧); \* 在 0.05 水平上显著相关(两侧)。

表3 研究区枯水期化学离子 Pearson 相关系数

Tab. 3 Pearson correlation coefficient of physiochemical parameters during dry period in study area

	TDS	pH	K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TH
TDS	1	-0.688**	0.120	0.986**	0.459*	-0.102	0.690**	0.986**	-0.311	0.993**
PH		1	-0.227	-0.676**	-0.155	-0.297	-0.670**	-0.668**	0.420	-0.659**
K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>			1	-0.010	0.206	0.569*	0.064	0.094	-0.042	-0.020
Ca <sup>2+</sup>				1	0.354	-0.145	0.692**	0.974**	-0.329	0.992**
Mg <sup>2+</sup>					1	-0.325	-0.024	0.521*	-0.110	0.472*
Cl <sup>-</sup>						1	0.125	-0.158	0.066	-0.182
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>							1	0.583**	-0.323	0.656**
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>								1	-0.362	0.990**
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>									1	-0.325
TH										1

注: \*\* 在 0.01 水平上显著相关(两侧); \* 在 0.05 水平上显著相关(两侧)。

表4 丰水期主成分的载荷矩阵和总方差

Tab. 4 The loading matrix and total variance of PC during wet period

参数	载荷		
	PC1	PC2	PC3
TDS	0.976	0.186	0.023
pH	-0.647	-0.115	0.495
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	0.362	0.106	0.828
Ca <sup>2+</sup>	0.959	0.155	-0.154
Mg <sup>2+</sup>	0.615	-0.150	0.553
Cl <sup>-</sup>	-0.472	0.838	0.136
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.687	0.585	-0.122
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.982	-0.013	0.054
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.697	0.666	0.056
TH	0.979	0.122	-0.062
特征根	5.903	1.608	1.305
方差贡献率(%)	59.034	16.084	13.048
累积方差贡献率(%)	59.034	75.118	88.166

表5 枯水期主成分的载荷矩阵和总方差

Tab. 5 The loading matrix and total variance of PC during dry period

参数	载荷		
	PC1	PC2	PC3
TDS	0.983	-0.043	0.061
pH	-0.773	-0.411	0.169
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	0.116	0.717	0.600
Ca <sup>2+</sup>	0.969	-0.100	-0.078
Mg <sup>2+</sup>	0.457	-0.333	0.738
Cl <sup>-</sup>	-0.083	0.934	0.012
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.738	0.251	-0.385
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.972	-0.112	0.114
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.439	-0.067	0.262
TH	0.977	-0.140	0.029
特征根	5.370	1.779	1.174
方差贡献率(%)	53.699	17.785	11.738
累积方差贡献率(%)	53.699	71.484	83.222

11.738%, 明显低于 PC1 的方差贡献率, 表明其受蒸发和以农作物施肥为主的农业活动等因素的影响, 且与 PC1 相比它们是次要因素。在丰水期, 与 PC2 密切正相关的是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 Cl<sup>-</sup>, 载荷分别为 0.666 和 0.838, 表明受农作物施肥和蒸发作用的影响; 在枯水期, 与 PC2 正相关的离子变为 Cl<sup>-</sup> 和 Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup>, 径流量减少和冬季农作物施肥量降低造成的相关性变化证明了这一点(表 5)。与 PC3 正相关的是 Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup>, 且枯水期与丰水期相较, 两种离子载荷变化较大, 可能解释为蒸发作用在不同时期内对研究区的影响变化较大。

### 3.4 聚类分析(CA)

Q 型聚类分析(CA) 通常是用来突出不同水样点之间的空间关系, 在本次研究中, Q 型聚类分析(CA) 是在 SPSS 13 for Windows 平台上进行, 相似性度量采用 Euclidean 距离, 聚类方法采用最远距离聚类法, 确定结块方案, 进行相似性分组, 产生最佳结果, 具有较大相似性的水样优先分组, 并加入联动规则。重复该步骤, 完成最终归类。

研究区枯、丰两期 Q 型树状图见图 4。在联结距离约为 6 的地方绘制一条横穿树状图的 phenon 线, 可将水样分为四组集群, 树状图揭示了四组集群之间相似性关系。在丰水期树状图中, Group1 包含 6 个水样, Group2 包含 8 个水样, 两者在较低联结距离相连, 说明两者比 Group3 和 Group4 具有更大的相似性, 因此, 两个集群的水样的水文地球化学性质之间也存在一定的相似性; 而在枯水期树状图中, 联结距离为 6 时, Group1 包含 9 个水样, Group2 包含 5 个水样, 具有较低联结距离的相似性, Group3 包含 4 个水样, Group4 包含 2 个水样, 且 Group3 和 Group4 在较低联结距离处相连。

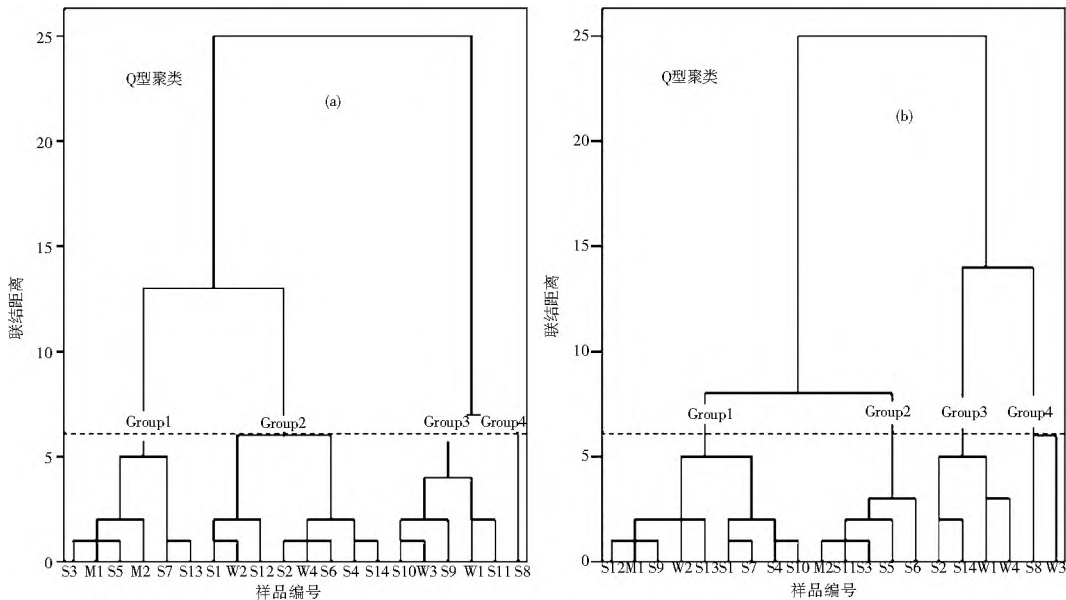


图 4 研究区树状图(Q 型)((a) 丰水期; (b) 枯水期)

Fig. 4 Dendrogram (Q mode) of study area ((a) wet period; (b) dry period)

以矿井水样 M1 和 M2 作为目的水样, 对枯、丰两个时期树状图进行对比发现, 两个时期水样的相似性具有明显的差异。对比 M1 和 M2 水样, 丰水期的树状图在较低联结距离内相似(图 4(a)), 结合两个取样点的高程及地层部位, 可推知两取样点之间含水层补给或径流方面具有一定的同源性。结合枯、丰两个时期树状图, 两个时期内矿井水样 M1 和 M2 均与 S3 水样具有极大的相似性, 推知, S3 取样点在不同时期内均与风井矿洞具有一定的联系。

## 4 结论

本文利用相关性分析和多元统计分析技术对龙门峡南煤矿矿区范围内的主要离子水化学进程进行了综合分析, 总结出以下结论。

(1) 研究区内水质为  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  型水, 溶解性总固体(TDS)和总硬度(TH)浓度区间分别为 135.03~349.03 mg/L 和 110.09~328.26 mg/L, 属中度硬水-硬水和淡水范畴。

(2) 研究区丰水期和枯水期的主成分(PC)累积方差贡献率分别为 88.166% 和 83.222%, 两期均与 PC1 相关的离子有溶解性总固体(TDS)、pH、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和总硬度(TH), 表明水化学进程受方解石和白云石的风化溶解、石膏的溶解和离子交换的影响。PC2 和 PC3 则表示区内水文过程、农作物施肥及蒸发作用的影响水化学进程, 其中矿物的自然风化和离子交换是主要因素, 水文变化和蒸发作用的影响同样不容忽视。

(3) 聚类分析(CA)将区内样品分为四个集群

(Group1 至 Group4), 通过对枯、丰两期样品之间的统计分析和树状图分析发现, 样品 S3 与矿井水样 M1 和 M2 均具有一定相似关系, S3 取样点与风井矿洞具有一定的水力联系。

## 参考文献(References):

- [1] 刘剑民, 王继仁, 何治良. 基于多元混合模型的煤矿矿井突水源分析[J]. 中国安全科学学报, 2013, 12, 23(12): 95-100. (LIU Jiarmin, WANG Jiren, HE Zhiliang. Application of multivariate mixed models in analysis of coal mine water invasion source[J]. China Safety Science Journal, 2013, 23(12): 95-100. (in Chinese))
- [2] Singh AK, Mahato MK, Neogi B, et al. Hydrogeochemistry, elemental flux, and quality assessment of mine water in the Pootkeer Bahari Mining Area, Jharia Coalfield, India[J]. Mine Water and the Environment, 2011, 30(3): 197-207.
- [3] Rozkowski A, Chmura A, Gajowiec B, et al. Impact of mining on the groundwater chemistry in the upper Silesian coal basin (Poland)[J]. Mine Water and the Environment, 1993, 112: 95-106.
- [4] 冯丽娟, 吴攀, 裴廷权. 贵州兴仁煤矿区水环境的水化学特征[J]. 地球与环境, 2006, 34(4): 25-30. (FENG Lijuan, WU Pan, PEI Tingquan. Hydrochemical characteristics of high arsenic coal mining area in Xingren county, Guizhou province[J]. Earth and Environment, 2006, 34(4): 25-30. (in Chinese))
- [5] Kamtchueng B T, Fantong W Y, Ueda A, et al. Assessment of shallow groundwater in Lake Nyos catchment (Cameroon, Central Africa): implications for hydrogeochemical controls and uses[J]. Environmental Earth Sciences, 72: 3663-3678.
- [6] 石磊, 徐楼英. 基于水化学特征的聚类分析对矿井突水源判别[J]. 煤炭科学技术, 2010, 3, 38(3): 97-101. (SHI Lei, XU Louying. Prediction of mine water inrush sources based on cluster analysis of hydrogeochemical features[J]. Coal Science and Technology, 2010, 3, 38(3): 97-101. (in Chinese))



- [7] 陈红江, 李夕兵, 刘爱华. 矿井突水水源判别的多组逐步 Bayes 判别方法研究[J]. 岩土力学, 2009, 12, 30(12): 3655-3659. (CHEN Hong jiang, LI Xibing, LIU Aihua. Studies of water source determination method of mine water inrush based on Bayes' multi-group stepwise discriminant analysis theory[J]. Rock and Soil Mechanics, 2009, 12, 30(12): 3655-3659. (in Chinese))
- [8] 黄平华, 陈建生. 基于多元统计分析的矿井突水水源 Fisher 识别及混合模型[J]. 煤炭学报, 2011, 36(增1): 131-136. (HUANG Pinghua, CHEN Jiansheng. Fisher identify and mixing model based on multivariate statistical analysis of mine water inrush sources[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(Supp. 1): 131-136. (in Chinese))
- [9] 李培. 基于 PCA-ELM 的预测模型在煤矿突水预测中的应用[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014. (LI Pei. The application of forecasting model based on PCA-ELM in coal mine water burst prediction[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2014. (in Chinese))
- [10] GB/T 5750-2006. 生活饮用水标准检验法[S]. 2007(GB/T 5750-2006. Standard examination methods for drinking water [S]. 2007. (in Chinese))
- [11] Todd D K. Groundwater Hydrology (2nd edition)[M]. New York: Wiley, 1980.
- [12] 唐启义. DPS 数据处理系统: 实验设计、统计分析及数据挖掘[M]. 北京: 科学出版社, 2010. (TANG Qiyi. DPS data processing system: experimental design, statistical analysis and data mining[M]. Beijing: Science Press, 2010 (in Chinese))
- [13] Baeza C, Corominas J. Assessment of shallow landslide susceptibility by means of multivariate statistical techniques[J]. Earth Surface Processes Landforms, 26(12): 1251-1263.
- [14] Carroll S, Goonetilleke A. Assessment of high density of onsite wastewater treatment systems on a shallow groundwater coastal aquifer using PCA[J]. Environmetrics, 2005, 16: 257-274.
- [15] Cloutier V, Lefebvre R, Therrien R, Savard M M. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydro geochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system[J]. Journal of Hydrology, 2008, 353: 294-313.
- [16] Koklu R, Sengorur B, Topal B. Water quality assessment using multivariate statistical methods: a case study: Melen River System (Turkey) [J]. Water Resource Management, 2010, 24: 959-978.
- [17] Koonce J E, Yu Z, Farnham I M, et al. Geochemical interpretation of groundwater flow in the southern Great Basin[J]. Geosphere, 2006, 2: 88-101.
- [18] Yidana S M, Banoeng Yakubo B, Akabzaa T M. Analysis of groundwater quality using multivariate and spatial analyses in the Ketabasin[J]. Journal of African Earth Sciences, 2010, 58: 220-234.
- [19] 杨平恒, 袁道先, 袁文昊, 等. 以 PCA 揭示降雨期间岩溶地下水文地球化学的形成[J]. 中国科学杂志社, 2010, 55(9): 788-797. (YANG Pingheng, YU AN Daoxian, YU AN Weirhao, et al. Formations of groundwater hydrogeochemistry in a karst system during storm events as revealed by PCA[J]. Chinese Sci Bull, 2010, 55(9): 788-797. (in Chinese))
- [20] WU Jiarhua, LI Peiyue, QIAN Hui. Using correlation and multivariate statistical analysis to identify hydrogeochemical processes affecting the major ion chemistry of waters: a case study in Laoheba phosphorite mine in Sichuan, China[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2014, 7: 3973-3982.
- [21] Wishart D. An algorithm for hierarchical classifications[J]. Biometrics 1969, 25(1): 165-170
- [22] Piper A M. A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analysis [J]. United States Geological Survey, Washington D. C. 1953.
- [23] 沈照理. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1993. (SHEN Zhaoli. Hydrogeochemistry [J]. Beijing: Geological Publishing House, 1993. (in Chinese))

(上接第 122 页)

- [64] 陈锁忠, 徐网谷, 张磊. 基于 GIS 的地下水数值模拟参数自动提取[J]. 水利学报, 2005, 36(11): 45-50. (CHEN Suozhong, XU Wanggu, ZHANG Lei. Automatic pick-up of groundwater flow parameters for numerical simulation by means of GIS[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2005, 36(11): 45-50. (in Chinese))
- [65] 魏国孝, 王德军, 王刚, 等. GIS 技术和 FEFLOW 在酒泉东盆地地下水系统数值模拟中的应用[J]. 兰州大学学报: 自然科学版, 2007, 43(6): 1-6. (WEI Guoxiao, WANG Dejun, WANG Gang, et al. Application of GIS technique and FEFLOW to numerical simulation of groundwater system in Jiuquan East Basin[J]. Journal of Lanzhou University: Natural Sciences, 2007, 43(6): 1-6. (in Chinese))
- [66] Wang S Q, Shao J L, Song X F, et al. Application of MODFLOW and geographic information system to groundwater flow simulation in North China Plain, China[J]. Environ Geol, 2008, 55: 1449-1462.
- [67] 吴春艳. 基于 GIS 的地下水模拟系统及可视化展示系统研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2009. (WU Chunyan. Research on groundwater modeling system and visualization system based on GIS[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2009. (in Chinese))
- [68] Chenini I, BenMammou A. Groundwater recharge study in arid region: An approach using GIS techniques and numerical modeling [J]. Computers & Geosciences, 2010, 36(6): 801-817.
- [69] Gaaloul N. GIS-based numerical modeling of aquifer recharge and saltwater intrusion in arid southeastern Tunisia[J]. Journal of Hydrologic Engineering, 2014, 19(4): 777-789.