

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.280>



## 河南省永城市浅层地下水化学特征及形成机制

王攀<sup>1,2</sup>, 靳孟贵<sup>1\*</sup>, 路东臣<sup>2</sup>

1. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

2. 河南省国土资源科学研究院, 河南郑州 450053

**摘要:** 地下水是河南省永城市重要的供水水源, 浅层地下水水质污染严重制约了该市经济发展和居民生活质量的提高. 在实地调查采样分析的基础上, 运用水化学图解法、数理统计法、地球化学模拟法等方法综合分析了永城市浅层地下水的水化学特征和形成机制, 探讨了该市浅层地下水污染来源和主要影响因素. 结果表明: 随含水介质和人类活动影响强度的变化, 浅层地下水中  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $NO_3^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  的浓度和 COD (chemical oxygen demand) 随深度增加而减少, 而  $Na^+$ 、 $F^-$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $HCO_3^-$  的浓度和 TDS (total dissolved solids) 随深度增加而上升. 在煤矿区及煤化工区浅层地下水中  $SO_4^{2-}$  浓度大于 250 mg/L, 远远高于其他区域的  $SO_4^{2-}$  浓度, 而在农业区浅层地下水中  $NO_3^-$  浓度大于 30 mg/L, 远远高于其他区域的  $NO_3^-$  浓度. 综合分析表明: 煤矿及其化工业废水和生活污水排放、过量使用化肥农药是永城市浅层地下水污染的主要因素.

**关键词:** 煤矿城市; 浅层地下水; 数理统计; 地球化学模拟; 形成机制; 地下水; 水文地质.

中图分类号: P641.3

文章编号: 1000-2383(2020)06-2232-13

收稿日期: 2019-06-18

## Hydrogeochemistry Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in Yongcheng City, Henan Province

Wang Pan<sup>1,2</sup>, Jin Menggui<sup>1\*</sup>, Lu Dongchen<sup>2</sup>

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Institute of Land and Resources of Henan Province, Zhengzhou 450053, China

**Abstract:** Groundwater is one of the most important water supply resources in Yongcheng City, but the pollution of shallow groundwater seriously restricts the economic development and the improvement of living standards in the city. On the basis of groundwater investigation and sampling, hydrogeochemical diagram method and multivariate statistics method and geochemical simulation method were comprehensively used to analyze the hydrochemical characteristics and formation mechanism, as well as the pollution source and the main affecting factors. With the change of aquifer medium and the intensity of human activities, the concentrations of  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  and COD (chemical oxygen demand) gradually decreased, while the concentrations of  $Na^+$ ,  $F^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$  and TDS (total dissolved solids) gradually increased with the increase of depth, the former comes from human activities, while the latter comes from the original sedimentary environment. The concentration of  $SO_4^{2-}$  in the areas of coal mine and coal chemical industry is higher than 250 mg/L, which is much higher than that in other regions. The concentration of  $NO_3^-$  is higher than 30 mg/L in agricultural areas. Integrated analyses implies that wastewater discharge of coal mine and chemical industry, leakage of household waste leachate and discharge of sewage, excessive application of pesticides and fertilizers are the main factors

基金项目: 河南省国土资源厅 2016 年度基础性地质环境调查项目 (No. 2015-2077-8).

作者简介: 王攀 (1984-), 博士研究生, 主要从事水工环地质研究工作. ORCID: 0000-0002-6487-7616. E-mail: wangpan2019@cug.edu.cn

\*通讯作者: 靳孟贵, E-mail: mgjin@cug.edu.cn

引用格式: 王攀, 靳孟贵, 路东臣, 2020. 河南省永城市浅层地下水化学特征及形成机制. 地球科学, 45(6): 2232-2244.

affecting the water quality of shallow groundwater.

**Key words:** coal mining city; shallow groundwater; mathematical statistics; geochemical simulation; groundwater; hydrogeology.

## 0 引言

煤炭资源的开采和加工会对地下水资源造成严重破坏.煤炭资源开采造成的破坏包括含水层结构的破坏(马雷等,2012),地下水补径排关系的改变(李七明等,2012).而煤化工废水外排及煤矸石堆放会造成地下水化学环境尤其是浅层地下水环境的严重破坏(乔小娟等,2010;Singh *et al.*,2010;武亚遵,2018;冯海波等,2019),煤矿区浅层地下水中重金属、碳酸盐、硫酸盐浓度远高于非煤矿区(Li *et al.*,2013;Hu *et al.*,2015).除了煤矿开采及化工业,在城市区其他人类活动也会对浅层地下水造成污染(於昊天等,2017).这种情况下,传统的水化学方法越来越难以发挥其作用,尤其是多个污染因素同时存在的情况下,污染来源的识别更是一个难点(周志芳和朱海生,2004).多元统计法、地球化学模拟法等方法与传统水化学方法相结合(Chung *et al.*,2015;Batabyal,2018)不仅可有效分析地下水水质数据,还可揭示水化学样品或指标之间的关系及其影响程度,识别其污染来源.

永城市是河南省规模较大的煤炭化工基地之一,同时也是重要的粮食生产基地.工矿业的发展和城市的高速发展给作为城市供水水源的浅层地下水造成了严重的污染(李绍生,2011;赵自建,2012;苏凯峰,2014).浅层地下水污染主要表现为:(1)总硬度和溶解性总固体持续上升;(2)硫酸盐浓度逐年上升,浅层地下水逐渐酸化;(3)氯化物、硝酸盐浓度上升,在局部区域形成含 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 的水化学类型.对永城市65眼浅层地下水井监测结果表明,符合Ⅲ类水质类别的仅占总数的30.8%,其余69.2%为Ⅳ类、Ⅴ类水质(陈涛,2019).

以往关于永城市地下水的研究多以煤层相关的含水层突水问题为主(刘蕴祥等,2002),而对于浅层地下水污染评价较少,仅见单项或综合评分法对水质进行分级,缺乏对污染来源的识别和主要影响因素的研究(赵自建,2012;陈涛,2019).在城市区域,除了地下水的补径排条件,人类活动对于浅层地下水水质的影响也是地下水水质污染的主要因素(安乐生,2012).分析永城市浅层地下水水化学特征,查明其污染来源及主要影响因素,对该市水资

源利用和开发保护意义重大.

本文通过水文地质调查、抽水取样、水化学分析、多元统计、地球化学模拟等方法综合研究永城市浅层地下水化学特征及水化学形成机制,其结果可为合理开发和保护城市地下水资源提供依据,也可为开展煤矿城市浅层地下水污染调查和修复研究奠定基础.

## 1 研究区概况

永城市是河南省最东部的城市(图1),永登、连霍、济祁三条高速和郑徐高铁穿越全境.本次研究范围包括永城老城区和新城区,总面积约418 km<sup>2</sup>,地理坐标范围为东经116°15'00"~116°33'45",北纬33°47'30"~4°02'30".区内分布陈四楼、车集、城郊三个煤矿井田、大量的煤化工企业和大面积农田.本区地表以冲积平原为主,平均海拔31.9 m.气候属暖温带大陆性季风性气候,多年平均气温15.0℃.平均降水量787.0 mm,平均蒸发量1465.1 mm.

本区地处华北地台东南缘、豫淮台褶皱带内部,与鲁西地台背斜相邻(杨森楠和杨蔚然,1985).新近系和第四系与二叠系呈不整合接触覆盖于基岩之上.第四系平均厚度106.68 m,由粘土、粉质粘土、粉土、粉细砂等构成,浅部粉土和粉细砂比例较大,深部粘土比例增大,局部分布砂砾石层.根据含水层岩性及赋存特征可将地下水划分为三类:新生界孔隙水、二叠系含煤地层孔隙—裂隙水和石炭—奥陶系碳酸盐岩裂隙水.其中新生界孔隙水为城市工农业及生活主要用水,又可分为:(1)浅层地下水:最大埋深60 m,赋存于全新统和上更新统含水层中.(2)中层地下水:赋存于中下更新统含水层中,埋深60~90 m,含水层较薄且不连续,被粘土层阻隔;(3)深层地下水:赋存于新近系上新统含水层中,埋深90~300 m,含水介质以细砂和中砂为主,其次为粉砂和粗砂.钻孔绘制水文地质剖面图如图1所示.本区潜水位埋深1~3 m,由上向下粘土比例逐渐增加.

地表水多属淮河洪泽湖水系,共有沟河26条,大多为过境河.主要河流有沱河、浍河、包河、王引河等,流向为西北向东南.浅层地下水的主要补给

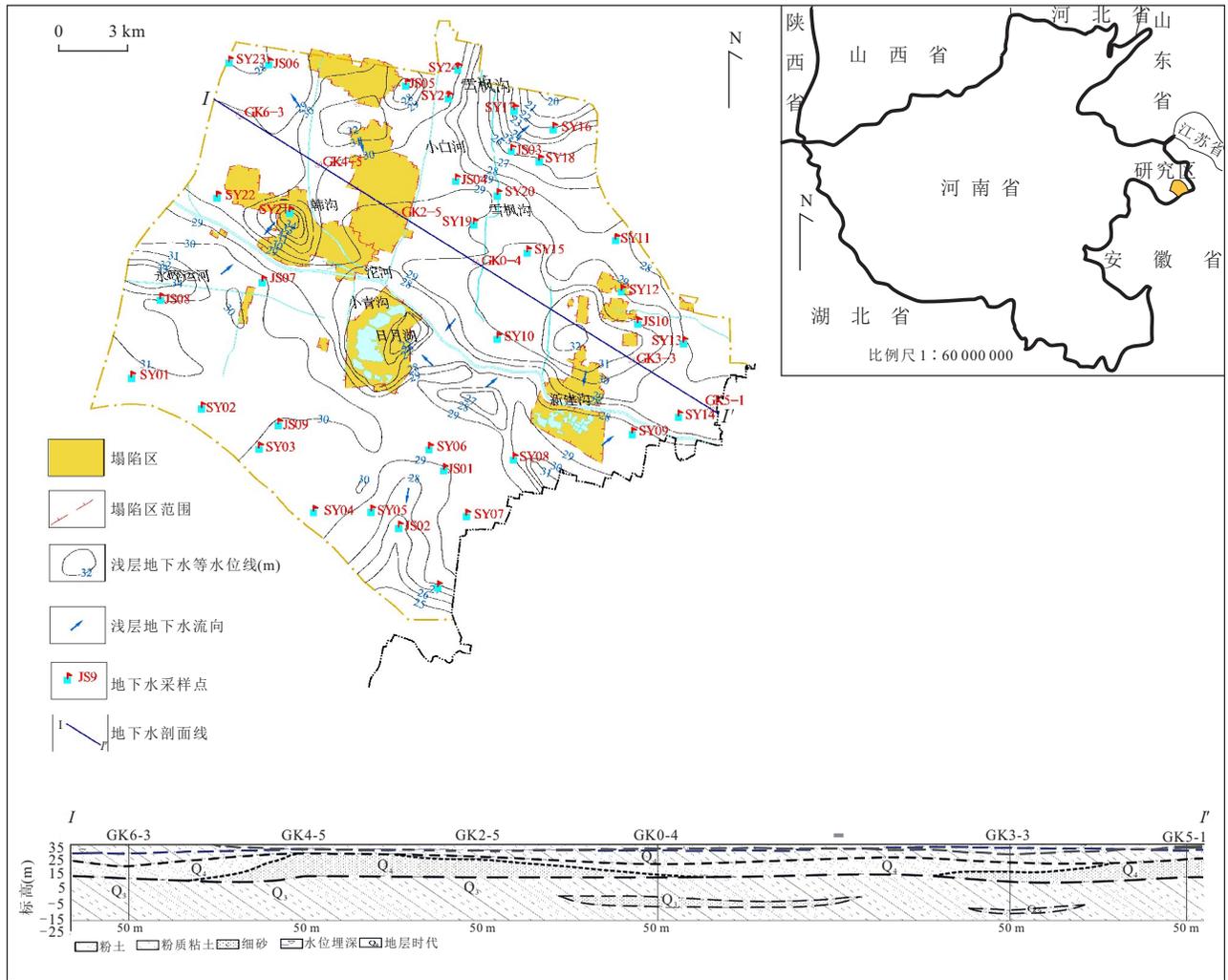


图 1 研究区浅层地下水水地质图、地下水流向及采样点位置图

Fig.1 Contours of water table and sample locations and hydrogeological profile of study area

来源为降水和灌溉回归水. 水位统调显示, 每年夏季丰水期水位较高, 冬季枯水期水位较低. 浅层地下水主要沿补给地表水方向、采煤沉陷区方向和地下水开采中心方向流动, 地下水流场(2016年11月水位统调数据)如图1所示.

近年该市工农业发展迅速, 受人类活动的影响, 地表水污染日益严重. 据监测资料, 其水质以劣V类水为主(赵自建, 2012). 浅层地下水成为城市工农业用水水源. 而地表水与浅层地下水联系密切, 使得其极易受其污染.

## 2 数据来源与研究方法

在收集地质及水文地质资料的基础上, 于2016年6月—2017年1月分次采集水样, 采样和分析严格执行《地下水环境监测技术规定(2004)》. 用手持

GPS记录坐标并记录井深、水位等数据, 采样点位置如图1所示. 共采集10 m左右浅井水样25个, 编号为SY01-SY25. 井深19.5~39.5 m的水样10个, 编号为JS01-JS10. 为保证结果精确性, 所有采样均在抽水5分钟后进行. 为区分不同井深的水质差异, SY01-SY25称为浅井水, JS01-JS10称之为深井水, 下同.

水样用聚乙烯瓶采集, 取样前进行标准化清洗润洗及过滤, 其中一瓶加入浓度为65%的硝酸使其 $pH < 2$ 用以测试阳离子浓度, 另一瓶不加硝酸用以测试阴离子浓度. 采样完毕将样品在24小时内送至河南省地质环境监测院进行水质分析.  $K^+$ 和 $Na^+$ 用电感耦合等离子体发射光谱法测试, 检出限均为0.01 mg/L;  $Ca^{2+}$ 和 $Mg^{2+}$ 用乙二胺四乙酸二钠滴定法测试, 检出限分别为2 mg/L和1 mg/L;  $Cl^-$ 用硝酸银容量法测试, 检出限为1 mg/L;  $SO_4^{2-}$ 用硫酸钡

比浊法测试,检出限为3 mg/L;HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>用酸碱滴定法测试,检出限为5 mg/L;F<sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>分光光度法测试,检出限分别为0.05 mg/L和0.01 mg/L;总溶解固体(total dissolved solids, TDS)用干燥—重量法测试,检出限为5 mg/L;COD(chemical oxygen demand)用酸性高锰酸钾滴定法测试,检出限为0.04 mg/L;总硬度用乙二胺四乙酸二钠滴定法测试,检出限为3 mg/L;pH值用玻璃电极法测试。

数据可靠性用下式检验:

$$E = \frac{\sum m_c - \sum m_a}{\sum m_c + \sum m_a} \times 100, \quad (1)$$

式中: $E$ 表示相对误差, $m_c$ 和 $m_a$ 为离子的毫克当量浓度(meq/L)(武亚遵,2018)。经计算,所有样品离子平衡误差在±5%以内。

数据处理:利用GW-Chart软件绘制Piper三线图(Piper, 1944),利用Origin8.5软件绘制Gibbs图(Gibbs, 1970)和离子比例系数图,利用PHREE-QCV3.3.1软件计算矿物饱和指数,利用SPSS19软件进行相关分析和主成分分析。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 水化学特征

水化学特征统计如表1。根据我国地下水质量标准(GB/T14848-2017),本次采样除2个点水质为Ⅱ类良好,2个点水质为Ⅴ类极差,大部分为Ⅳ类水。水温为12~15℃,pH均值7.5。因含水介质垂向差异,离子浓度自上而下也存在差异。浅井水COD及总硬度大于深井水,而Na<sup>+</sup>、F<sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度及TDS大于深井水。地下水中人为输入物质具有

空间离散度高、变异系数大的特征,可将其作为人类活动影响地下水环境的指示指标之一(程东会,2007)。从表1可知,浅井水K<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、COD变异系数极大;Na<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>变异系数较大;Mg<sup>2+</sup>、TDS、Ca<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、总硬度的变异系数与背景值有一定差异。深井水中,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>变异系数极大,K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、COD变异系数较大,Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、TDS与背景值有一定差异。总体上浅井水中各离子浓度变异系数高于深井水,表明浅井水受到人类活动影响程度高于深井水。

#### 3.2 水化学类型及成因

Piper三线图是常用的水化学图示工具(Piper, 1944)。将数据投在Piper三线图上,并作出水化学类型分区图(图2)。本区浅层地下水主要类型为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ca•Mg型,所占比例为80%;HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>•SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ca•Na型占14%;HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>•SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Na•Mg型占3%;另外3%为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>•Cl-Ca•Mg型。浅井水中阳离子以Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>为主,深井水中Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>含量增多,阴离子以HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>为主,其次是SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。可知随着城市的发展,永城市浅层地下水化学场已经发生了改变,受地层、水文、地质构造及相关人类活动等因素的综合影响,本区浅层地下水的水化学类型呈现多样性。除HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ca•Mg型广泛分布外,其余水型呈点状散布于城市工农业周边。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>•SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ca•Na型主要分布在神火铝业发电厂东侧和河南龙宇煤化工有限公司南侧;HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>•SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Na•Mg型出现在车集煤矿内,水质可能受到了矿业生产的影响。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>•Cl-Ca•Mg型出现在沱河以南农业种植区,水质可能受到农业活动影响。

将水样点投在Gibbs图(Gibbs, 1970)上(图3)。

表1 浅层地下水水化学组分

Table 1 Statistical summary of hydrochemical parameters of shallow groundwater samples

	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>	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TDS	COD	总硬度	
		mg/L												
浅井水	极小值	7.2	0.28	8.55	25.25	10.69	3.54	24.02	64.18	0.3	0.02	192.24	0.21	138.5
	极大值	8.3	49.94	283.6	206.81	105.58	207.74	453.4	655.96	2.6	89.25	1177.9	3.67	893.5
	均值	7.538	4.132	77.68	88.628	54.634	54.38	111.955	466.497	1.093	25.585	680.107	0.764	445.92
	标准差	0.259	10.011	60.365	44.153	22.034	48.957	90.082	162.078	0.594	32.023	237.28	0.862	148.254
	变异系数	0.034	2.423	0.777	0.498	0.403	0.900	0.805	0.347	0.543	1.252	0.349	1.128	0.332
深井水	极小值	7.3	0.43	51.83	32.06	32.93	15.95	47.07	386.87	0.7	0.1	472.57	0.07	277
	极大值	8.15	4.92	262.04	108.42	89.67	135.77	271.85	769.46	2.48	103.5	1235.26	0.48	577.86
	均值	7.555	1.348	132.364	65.591	55.452	50.799	109.268	576.09	1.508	19.399	739.428	0.193	405.386
	标准差	0.278	1.285	73.841	24.036	15.485	36.338	67.94	120.09	0.684	30.798	227.958	0.123	93.598
	变异系数	0.037	0.953	0.558	0.366	0.279	0.715	0.622	0.208	0.454	1.588	0.308	0.637	0.231

注:1.浅井水样共25个,深井水样共10个;2.变异系数无量纲。

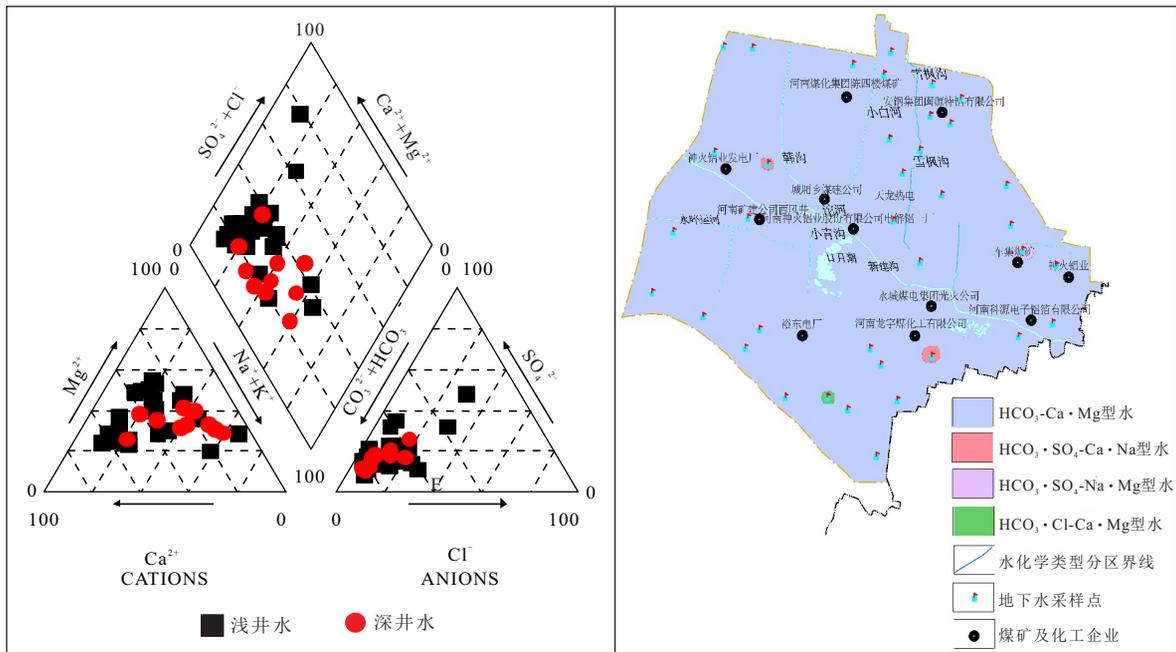


图 2 浅层地下水三线图及水化学类型分区图

Fig.2 Piper diagram and hydrochemical type of shallow groundwater

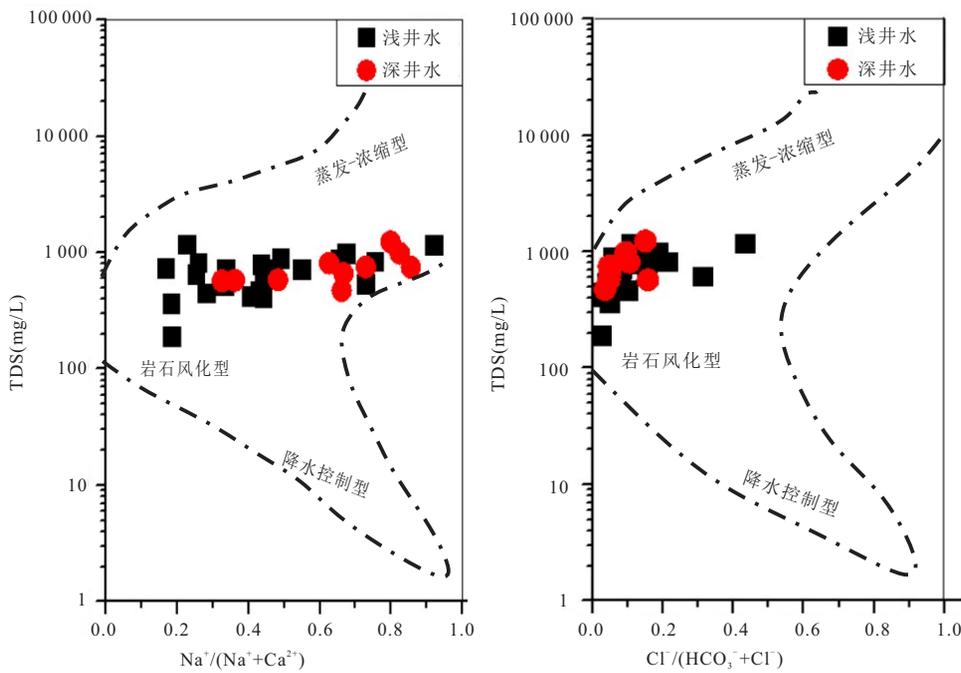


图 3 浅层地下水 Gibbs 图

Fig.3 Gibbs diagrams of shallow groundwater

浅井水样阳离子主要分布于图左中部并贯穿中部, 表明水化学成分主要受到岩石风化作用影响, 蒸发浓缩作用也对其形成有一定影响. 深井水水样点主要分布于图中部到右部, 表明随深度增加, 控制地下水中阳离子的水化学作用由岩石风化主导转变

为蒸发浓缩主导. 而影响阴离子的始终为岩石风化作用.

地球化学与统计学方法结合研究, 可更合理判断地下水成分来源及其控制因素(王珺瑜, 2017). 用 SPSS19 软件计算浅层地下水离子间 Pearson 相关

表2 浅层地下水离子间 Pearson 相关系数

Table 2 Pearson correlation coefficient matrix of shallow groundwater samples

	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>	F <sup>-</sup>	总硬度	COD	TDS	pH	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	
浅井水	K <sup>+</sup>	1	0.764**	-0.32	0.044	0.140	0.203	0.409*	-0.086	-0.175	-0.211	0.071	0.417*	0.693**	0.495*
	Na <sup>+</sup>		1	-0.240	0.369	0.375	0.365	0.570**	0.212	-0.038	0.048	0.058	0.709**	0.621**	0.465**
	Ca <sup>2+</sup>			1	0.081	0.530**	0.489*	0.023	0.043	-0.437*	0.793**	-0.215	0.431*	-0.602**	-0.141
	Mg <sup>2+</sup>				1	0.614**	0.493*	0.361	0.107	0.397*	0.672**	0.118	0.660**	0.134	-0.121
	Cl <sup>-</sup>					1	0.652**	0.215	0.312	-0.102	0.769**	0.121	0.801**	-0.041	-0.004
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>						1	0.165	-0.133	0.042	0.664**	-0.111	0.752**	0.163	-0.093
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>							1	0.106	-0.076	0.238	-0.011	0.552**	0.210	0.286
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>								1	-0.106	0.097	0.376	0.210	-0.004	0.005
	F <sup>-</sup>									1	-0.082	-0.177	-0.131	-0.058	-0.326
	总硬度										1	-0.087	0.724**	-0.365	-0.179
	COD											1	-0.002	-0.013	-0.010
	TDS												1	0.186	0.229
	PH													1	0.311
	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>														1
深井水	K <sup>+</sup>	1	0.660	-0.019	0.822**	0.797**	0.842**	0.649*	-0.210	-0.142	0.525	-0.074	0.797**	-0.135	0.453
	Na <sup>+</sup>		1	-0.511	0.800**	0.669*	0.882**	0.911**	-0.116	0.339	0.042	0.595	0.924**	-0.179	-0.067
	Ca <sup>2+</sup>			1	-0.295	0.215	-0.150	0.478	0.218	0.867**	0.611	-0.316	-0.186	-0.326	0.425
	Mg <sup>2+</sup>				1	0.661*	0.880**	0.852**	-0.078	0.174	0.459	0.276	0.885**	-0.273	0.326
	Cl <sup>-</sup>					1	0.903**	0.516	-0.024	-0.193	0.481	0.252	0.853**	-0.253	0.402
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>						1	0.798**	-0.114	0.097	0.399	0.389	0.974**	-0.293	0.293
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>							1	-0.255	0.206	0.204	0.517	0.857**	-0.356	0.151
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>								1	-0.057	0.034	0.154	0.008	-0.150	-0.019
	F <sup>-</sup>									1	-0.641*	0.257	0.073	0.394	-0.567
	总硬度										1	-0.084	0.369	-0.542	0.733*
	COD											1	0.492	-0.384	0.096
	TDS												1	-0.355	0.286
	pH													1	-0.419
	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>														1

注:\*0.05水平上(双侧)显著相关;\*\*0.01水平上(双侧)显著相关;单位:mg/L.

系数(表2). 浅井水中Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>和K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和Cl<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>和Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>和H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>存在强相关性;深井水中,K<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>和F<sup>-</sup>存在强相关性. 浅井水中,Ca<sup>2+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、K<sup>+</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>和F<sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup>和F<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>和H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>存在较强相关性;深井水中,Na<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>和Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>存在较强相关性.

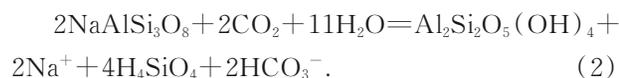
总体来看,永城市水化学类型较为复杂,受人类工农业活动影响极大.

### 3.3 化学组分来源、控制因素及形成机制

#### (1) Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>的来源及其形成机制

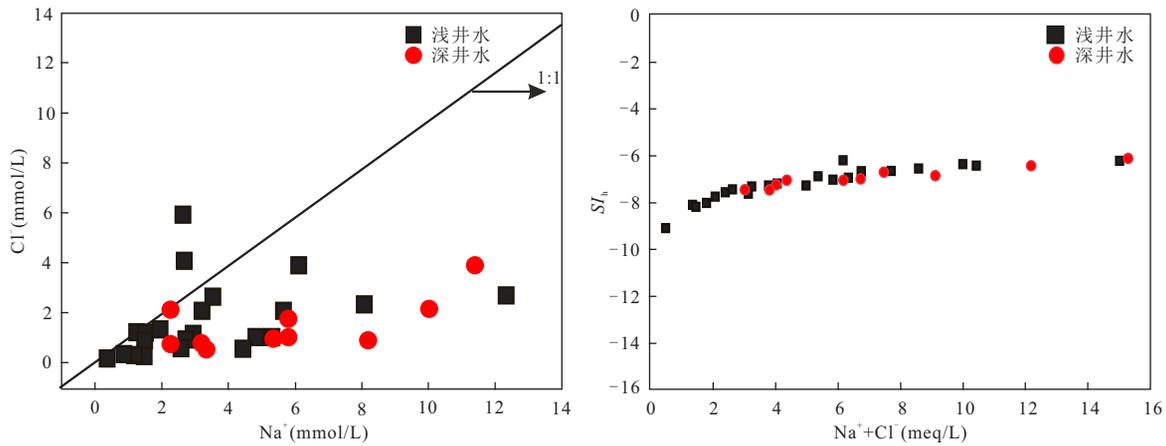
岩盐溶解是平原盆地地区地下水中Na<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>来

源之一. 如果岩盐溶解为Na<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>的主要来源,则Na<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>的比值应为1:1,高于此比值的Na<sup>+</sup>则可能有其他来源,比如硅酸盐溶解或阳离子交替吸附作用(Barzegar *et al.*, 2017). 从Na<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>的离子比值图(图4)看出大部分水样点Na<sup>+</sup>浓度都高于1:1,说明Na<sup>+</sup>并不仅仅来源于岩盐溶解,可能有如硅酸盐溶解或人类活动等其他来源. Gibbs图(图3)说明了岩石风化作用对地下水化学组分影响的存在. 含Na<sup>+</sup>硅酸盐溶解的反应式如下:



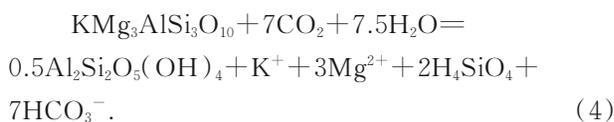
用地球化学模拟软件Phreeqc计算岩盐饱和指数SI<sub>h</sub>公式为:

$$SI_h = \lg \frac{IAP}{K}, \quad (3)$$

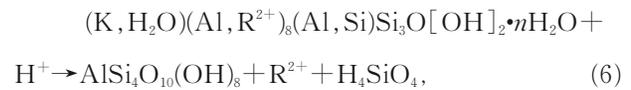
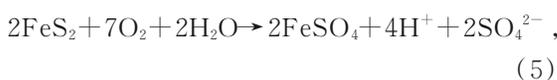
图 4  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  相关性及其岩盐饱和度 ( $SI_h$ ) 图Fig.4 Scatter diagrams of  $\text{Na}^+$  vs  $\text{Cl}^-$  and  $(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$  vs  $SI_h$ 

其中,  $K$  表示平衡常数,  $IAP$  表示矿物反应活度积.  $SI > 0$ , 说明溶液中该矿物已处于过饱和状态;  $SI < 0$  说明矿物在溶液中尚未饱和;  $SI = 0$  说明矿物在水溶液中处于平衡状态. 从岩盐饱和度  $SI_h$  与  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  的比值(图 4)看出浅层地下水中岩盐饱和度  $SI_h$  随  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  离子浓度的上升而上升, 本区地势低平, 地下水径流缓慢, 第四系厚度大且粘性土比例高. 结合相关系数、Gibbs 图及本区水文地质条件可看出, 随着承压性增强和地层中粘土含量增高, 岩盐溶解量增多.

$\text{K}^+$  的来源有可能与含  $\text{K}^+$  硅酸盐的溶解作用有关.  $\text{K}^+$  与  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  之间的关系, 以及  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{SiO}_3^-$  间的相关性表明硅酸盐类矿物溶解作用的存在 (Rashid A, 2018), 反应式如下:



通常情况下硅酸盐在水中溶解率较低, 但永城市为典型的煤矿城市, 大量采煤导致深部地层中硫化物随煤炭和矸石带至地表. 同时, 电厂燃煤产生的粉煤灰以及煤化工排水中均存在一定含量的硫化物, 硫化物氧化产生硫酸加速了硅酸盐的风化溶解. 经测试, 本区地表煤矸石堆中硫含量为 0.07%~0.4%, 粉煤灰堆中硫含量为 0.07%~1.57%. 在矸石、粉煤灰不当堆放和废水处理不当时, 硫化物氧化随入渗或地表水进入浅层地下水, 污染浅层地下水. 以永城市煤矿中常见的伴生矿物黄铁矿为例. 黄铁矿氧化产生硫酸的反应化学式如下:



其中,  $\text{R}^{2+}$  为二价金属阳离子.

此外, 由于本区地层中粘性土比例很高, 粘土中常存在阳离子交替吸附作用也是  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的可能来源. 可用 Schoeller 提出的氯化物碱性指数 (Chloride Alkalinity Index) 判断, 如下式所示 (Schoeller, 1967):

$$\text{CAI-1} = \text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+) / \text{Cl}^- \quad (7)$$

$$\text{CAI-2} = \text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+) / (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{NO}_3^-) \quad (8)$$

当 CAI-1 和 CAI-2 同为正, 说明含水介质表面吸附的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  与水中的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  发生了交换; 当 CAI-1 和 CAI-2 同为负时, 说明发生了反方向的交换. 从氯化物碱性指数图(图 5)中可看出, 浅井水中除了 SY07 和 SY25 两点外, CAI-1 和 CAI-2 均为负值, 而深井水中 CAI-1 和 CAI-2 均为负值, 含水介质表面吸附的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  与水中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  发生交换. 浅井水中 CAI-1 范围为 -7.162~0.554, 深井水中 CAI-1 范围为 -0.883~-0.109. 浅井水中 CAI-2 范围为 -0.146~0.350, 深井水中 CAI-2 范围为 -0.625~-0.030. 深井水中阳离子交替吸附作用强度大于浅井水. 这种作用导致浅层地下水中  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  含量上升.

由上述分析可知岩盐溶解、硅酸盐风化及阳离子交替吸附作用可能是永城市浅层地下水中  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的主要来源.

(2)  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  来源及其形成机制

本区浅层地下水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$

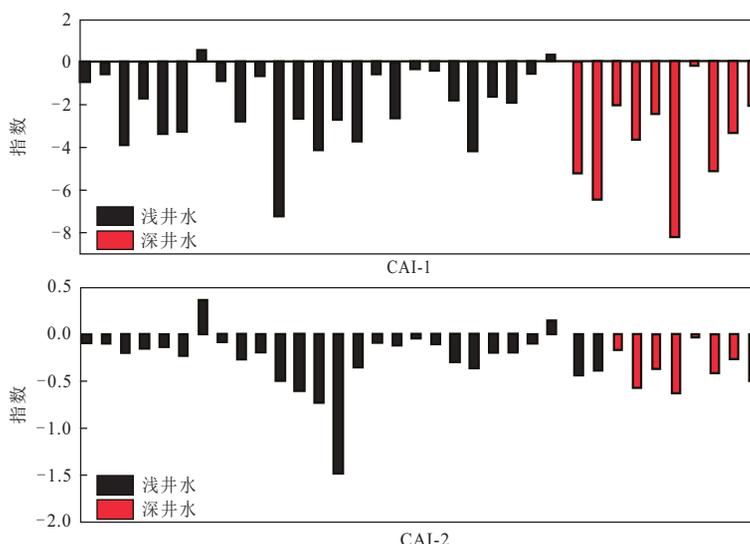
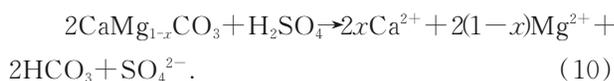
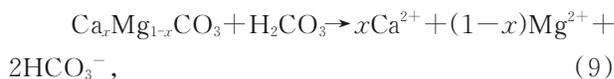


图 5 浅层地下水氯碱指数图

Fig.5 Histograms of chloride alkalinity index

都有较高的变异系数,且  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  之间相关系数很高.永城市煤矿属于华北型煤田,其典型特征是煤田在岩溶系统之上,煤炭开采为解决突水问题需抽排岩溶水.当抽取的岩溶水因不当排放进入浅层地下水时,其中的方解石、白云石类碳酸盐为浅层地下水中  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  提供来源.硫化物氧化产生  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{H}^+$  导致地下水酸化,提升了碳酸盐岩风化溶解的速率(Qin *et al.*, 2018).在碳酸盐风化过程中,若只有  $\text{H}_2\text{CO}_3$  参与,则  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  的毫克当量比值为 1:1.如果比值高于此,则需要消耗额外的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  来平衡.如果  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$  的比值为 1:1,则  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  之间的比例为 1:2.如下式所示:



从  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  与  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$  的比例关系(图 6)可看出该比例线高于石膏溶解线,主要集中于  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶解碳酸岩部分,并有部分高于  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶解碳酸盐岩线.说明浅层地下水中  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  及  $\text{HCO}_3^-$  主要源自碳酸对重碳酸盐的溶解,其中部分来源于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  对碳酸盐的溶解,另一部分为石膏类矿物的溶解.

作出  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶解碳酸盐的主要反应方程式如下:

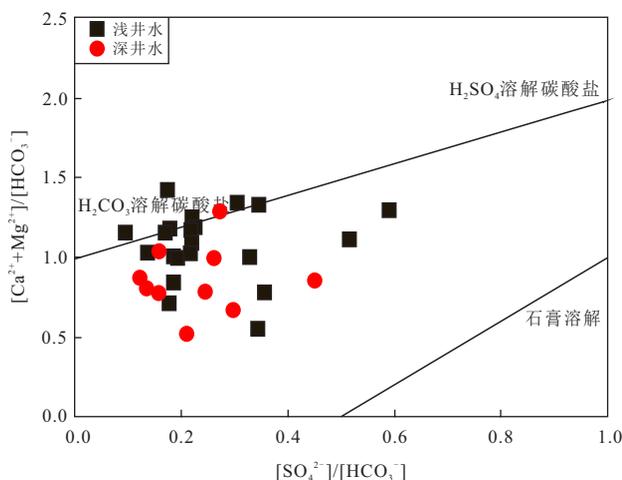
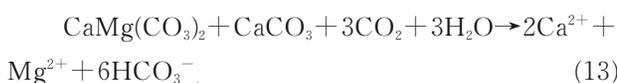
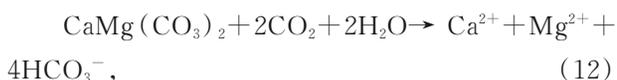


图 6  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  与  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$  比值关系图  
Fig.6 Scatter diagram of  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$  vs.  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$



假如地下水中所有  $\text{SO}_4^{2-}$  来源于石膏溶解,那么非石膏溶解的  $\text{Ca}^{2+}$  含量为  $\text{Ca}^{2+}$  的摩尔总数减去  $\text{SO}_4^{2-}$  的摩尔总数.当  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶解碳酸盐时,从式(11)和(12)中可看出浅井水中  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  比值主要集中在 1:2 和 1:4,深井水中  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  比值在 1:3 和 1:4 之间.浅井水中  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  比值集中在 1:6,深井水中  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  比值集中在 1:4.

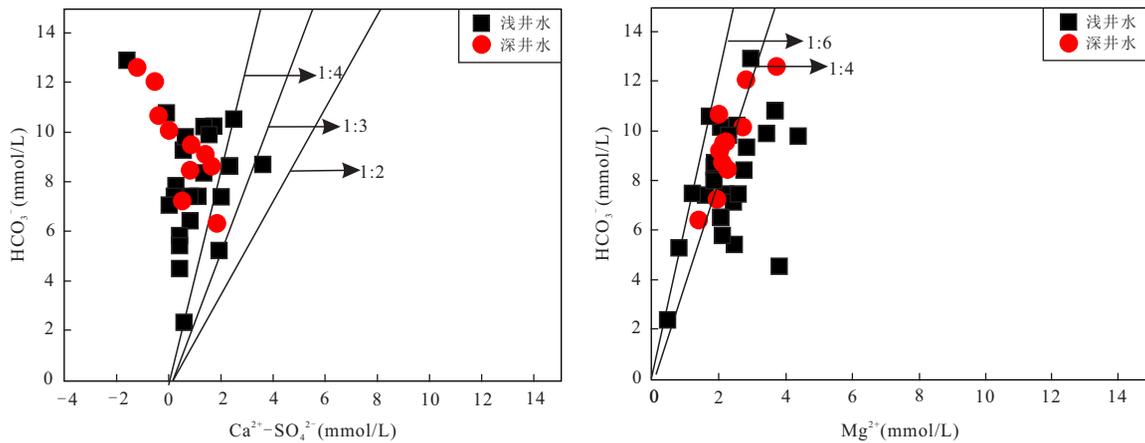
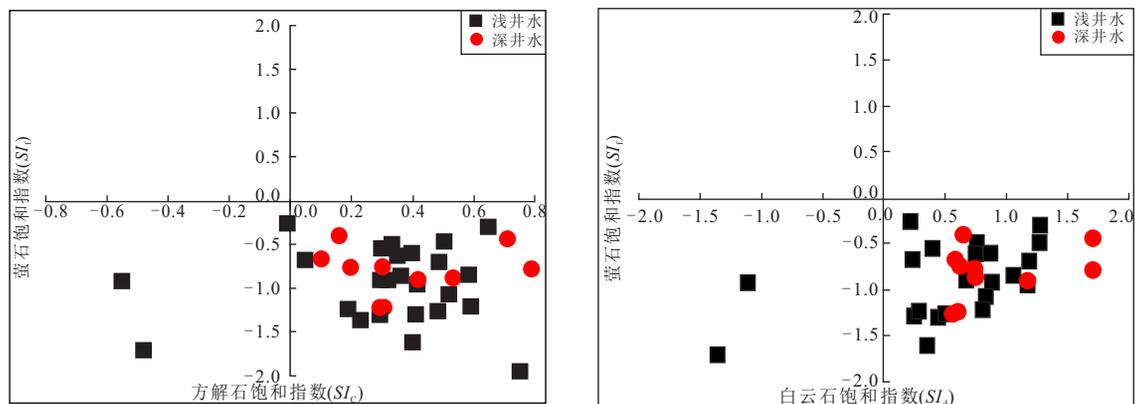
图7  $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$  与  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  相关关系Fig.7 Scatter diagrams of  $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$  vs.  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Mg}^{2+}$  vs.  $\text{HCO}_3^-$ 

图8 萤石饱和指数与方解石、白云石饱和指数关系图

Fig.8 Scatter diagram of  $SI_f$  vs  $SI_c$  and  $SI_f$  vs  $SI_d$ 

说明浅井水主要发生方解石和白云石的混合溶解,随着含水层中粘性土比例提高,地下水承压性增强, $\text{Ca}^{2+}$ 增多发生“脱白云石”化效应,方解石沉淀白云石继续溶解,深井水中主要以白云石的溶解作用为主, $\text{Mg}^{2+}$ 含量上升。

由上述分析可知碳酸盐岩风化、硫化物氧化、“脱白云石”化效应可能是永城市浅层地下水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  的主要来源。

### (3) $\text{F}^-$ 的来源及其形成机制

氟是人体必需元素之一,低浓度的氟对牙齿和骨骼有强化作用,而高浓度的氟对却有破坏作用(Nielsen, 2009; Rafique *et al.*, 2009). 据前人研究,地下水中的氟与地方性氟中毒密切相关(Nayak *et al.*, 2009; Abdur Rashid *et al.*, 2018). 永城地区广泛分布的燕山期岩浆岩及其风化物中含有大量的氟(Jacks *et al.*, 2005). 此外,硅酸盐和碳酸岩类矿物中也含

氟,加上煤炭工业排出的大量含氟废水,导致本区地下水中氟的富集(Dar *et al.*, 2011). 世界卫生组织对于地下水中氟浓度的上限规定为 1.5 mg/L (WHO, 2011), 本区浅井水中有 20% 的水样、深井中有 40% 的水样中的氟浓度超过此标准。

地下水中的  $\text{Ca}^{2+}$  对  $\text{F}^-$  的溶解有制约作用. 当方解石和白云石达到饱和,而萤石不饱和时,式(13)向萤石溶解方向进行。



从萤石与方解石及白云石的饱和指数关系图(图8)中可看出浅层地下水中萤石、方解石、白云石饱和指数都处在方解石、白云石饱和而萤石不饱和区域,萤石持续溶解. 而方解石、白云石除了SY05、SY08、SY14三点之外,其余点都处于饱和状态,  $\text{Ca}^{2+}$  饱和沉淀导致地下水中溶解的  $\text{Ca}^{2+}$  减少,  $\text{F}^-$  继续溶入地下水中,地下水中的  $\text{F}^-$  含量上升。

表3 浅井水旋转成分载荷矩阵

Table 3 Matrix of rotated factor loadings of groundwater in shallow wells

	成分			
	F1	F2	F3	F4
K <sup>+</sup>	-0.004	0.912	-0.023	-0.050
Na <sup>+</sup>	-0.299	0.882	-0.108	0.148
Ca <sup>2+</sup>	0.674	-0.381	-0.571	-0.165
Mg <sup>2+</sup>	0.734	0.106	0.499	0.179
Cl <sup>-</sup>	0.865	0.114	-0.062	0.242
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.336	0.557	-0.045	0.078
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.806	0.173	-0.086	-0.252
F <sup>-</sup>	-0.008	-0.121	0.928	-0.136
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.128	0.017	-0.066	0.820
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-0.139	0.683	-0.390	-0.023
总硬度	0.950	-0.218	-0.119	-0.013
TDS	0.864	0.476	-0.069	0.081
PH	-0.141	0.749	0.501	-0.053
COD	-0.175	0.031	-0.001	0.810
贡献率(%)	30.73	24.55	13.49	68.77
累积贡献率(%)	30.73	55.28	11.21	79.98

表4 深井水旋转成分载荷矩阵

Table 4 Matrix of rotated factor loadings of groundwater in deep wells

	成分		
	F1	F2	F3
K <sup>+</sup>	0.853	0.312	-0.350
Na <sup>+</sup>	0.930	-0.277	0.166
Ca <sup>2+</sup>	-0.309	0.891	0.038
Mg <sup>2+</sup>	0.931	0.051	-0.010
Cl <sup>-</sup>	0.797	0.365	-0.010
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.902	-0.166	0.147
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.970	0.099	0.036
F <sup>-</sup>	0.159	-0.901	-0.006
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.198	0.117	0.596
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.294	0.731	0.077
总硬度	0.345	0.855	0.022
TDS	0.966	0.072	0.184
PH	-0.259	-0.486	-0.625
COD	0.402	-0.265	0.773
贡献率(%)	45.53	25.31	11.13
累积贡献率(%)	45.53	70.84	81.97

### 3.4 浅层地下水主要控制因素分析

主成分分析法(PCA)是通过将研究对象指标进行降维,化为少数综合性指标研究的统计学方法.将PCA用于地下水研究中,通过提取相关变量,可分析地下水化学特征的控制因素.对浅井水和深井水的35组水样15项水化学指标用PCA法提取其主成分.浅井水中共提取4个主成分,累积贡献率为79.98%;深井水中共提取3个主成分,累积贡献率为81.97%.其旋转因子载荷矩阵如表3和4.

浅井水中第一主成分F1以SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>、总硬度、TDS为主,其方差贡献率为30.73%.F1主要代表煤矿和城市工农业污水排放对地下水的影响.含有大量Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的工农业废水下渗,造成浅层地下水的污染.煤矿工业废水导致大量Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>进入地下水中,提高了总硬度和TDS.第二主成分F2以K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、pH为主,其方差贡献率为24.55%,代表硅酸盐矿物的风化.硫化物氧化导致浅层地下水的酸性增强,加快了硅酸盐类矿物的风化溶解(张金行,2016).第三主成分F3以Mg<sup>2+</sup>、F<sup>-</sup>和pH为主,方差贡献率为13.49%.代表煤矿废水对于含Mg<sup>2+</sup>、F<sup>-</sup>矿物的溶解.酸性水加速了角闪石、黑云母等矿物的风化,导致大量的F<sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>进入地下水.第四主成分以

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和COD为主,方差贡献率为11.21%,主要来源于化肥和农药的过量使用及农业废水排放.永城市化肥施用量目前已超过8万吨,是化肥施用安全上限的3倍还多(潘丹等,2019),大量高NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和COD的农业废水污染了地表水并下渗污染浅层地下水.

深井水中,第一主成分F1以K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、TDS为主,其方差贡献率为45.53%.代表岩盐、白云岩的溶解和阳离子交替吸附作用.煤矿业废水加速了白云岩的溶解,造成TDS的升高.第二主成分F2以Ca<sup>2+</sup>和H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>为主,其方差贡献率为25.31%.代表含Ca<sup>2+</sup>的硅酸盐类矿物的溶解.第三主成分以NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和COD为主,其方差贡献率为11.13%,代表了化肥和农药的施用对地下水的污染.

永城市浅层地下水化学场特征受到多种因素的影响,煤矿业及煤化业废水、城市工农业及生活废水排放,煤矸石、粉煤灰不合理堆放是其浅层地下水污染的主要原因.从图3可看出,HCO<sub>3</sub>·SO<sub>4</sub>-Ca·Na型水主要出现在神火铝业发电厂和河南龙宇煤化工有限公司附近,HCO<sub>3</sub>·SO<sub>4</sub>-Na·Mg型出现在车集煤矿内,过高的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>可能受到了煤矿开采加工业的影响;而HCO<sub>3</sub>·Cl-Ca·Mg型出现在沱河以南农业种植区,农药和化肥的过量

使用和生活污水的排放导致  $\text{Cl}^-$  浓度上升。

## 4 结论

(1) 本文综合运用多种方法综合对永城市浅层地下水化学特征进行分析, 结果表明: 永城市浅层地下水化学场呈现出明显的垂向差异, 从浅到深  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、COD 逐渐下降,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、TDS 逐渐上升。本区浅层地下水以  $\text{HCO}_3^-$ -Ca·Mg 型水为主,  $\text{HCO}_3^-$ · $\text{SO}_4^{2-}$ -Ca·Na 型水、 $\text{HCO}_3^-$ · $\text{SO}_4^{2-}$ -Na·Mg 型水和  $\text{HCO}_3^-$ ·Cl-Ca·Mg 型水呈点状分布于城市工农业区周边, 说明该部分浅层地下水受到了城市工农业的影响。浅井地下水阳离子主要为  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ , 10~40 m 深井水中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  逐渐增多, 阴离子以  $\text{HCO}_3^-$  为主, 其次是  $\text{SO}_4^{2-}$ 。浅层地下水化学类型分布受自然条件和人为活动共同控制。

(2) 本区地下水形成的水化学作用主要有碳酸盐、岩盐及硅酸盐类岩石矿物风化溶解和阳离子交替吸附作用。煤矿业排水将含有大量硫化物、碳酸岩类的煤系和灰岩水带至地表并入渗入浅层地下水。硫化物在碳酸盐溶解过程中发挥了三个作用: 氧化成为硫酸直接溶解碳酸盐, 提供酸性水环境促进碳酸盐溶解, 促进脱白云化作用的发生致使  $\text{Mg}^{2+}$  浓度上升。由于含水介质的差异, 浅井水中主要发生方解石和白云石的混合溶解, 随着粘性土比例增大, 深部以白云石的溶解作用为主。总体来看, 硫化物氧化在煤矿城市浅层地下水形成中发挥了重要作用。浅井水受人类活动的影响很大, 而深井水还保留有自然条件下的水-岩作用, 浅井水受污染程度大于深井水。

(3) 影响永城市浅层地下水水质的主要因素为煤炭开采及化工业产生的废水、煤矸石堆放淋滤、其他工业和生活垃圾堆放导致的垃圾淋滤液渗漏以及化肥农药的过量使用。煤矿工业排放的废水中的硫化物氧化, 加速了硅酸盐、碳酸盐的溶解, 造成  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、总硬度、TDS 增大, 而化肥农药的过量使用和生活垃圾废水乱排乱放造成  $\text{NO}_3^-$  浓度和 COD 超标。由于粘性土的阻隔作用, 浅层水和深层水水力联系不大, 浅层水下部水质好于上部, 但污染仍然存在, 应根据浅层地下水污染特点开展防治及修复工作。

致谢: 感谢河南省国土资源科学研究院卢欣祥教授级高级工程师、郭文秀高级工程师、王涛工程师在项目资料、文章写作等方面给予的大力支持;

感谢河南省绿色矿山评估组评估专家曹唯、侯金平高级工程师关于煤矿水文地质方面的指导, 感谢匿名审稿专家的意见和建议。

## References

- An, L. S., Zhao, Q. S., Ye, S. Y., et al., 2012. Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in the Yellow River Delta. *Environmental Science*, 33(2): 370–378(in Chinese with English abstract).
- Batabyal, A. K., 2018. Hydrogeochemistry and Quality of Groundwater in a Part of Damodar Valley, Eastern India: An Integrated Geochemical and Statistical Approach. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 32(8):2351–2368.
- Barzegar, R., Moghaddam, A. A., Tziritis, E., et al., 2017. Identification of Hydrogeochemical Processes and Pollution Sources of Groundwater Resources in the Marand Plain, Northwest of Iran. *Environmental Earth Science*, 76(7):297.
- Chen, T., 2019. Analysis of Chemical Characteristics and Water Quality of Shallow Groundwater in Yongcheng City. *Environmental Science Survey*, 38(1):79–82(in Chinese with English abstract).
- Cheng, D. H., Chen, H. H., He, J. T., et al., 2007. A Study of Indicators of Anthropogenic Influence and Water-Rock Interaction in Groundwater System in the Urban Region of Beijing. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 34(5): 37–42(in Chinese with English abstract).
- Chung, S. Y., Venkatramanan, S., Kim, T. H., et al., 2015. Influence of Hydrogeochemical Processes and Assessment of Suitability for Groundwater Uses in Busan City, Korea. *Environ. Dev. Sustain.*, 17: 423–441. <https://doi.org/10.1007/s10668-0149552-7>
- Dar, M. A., Sankar, K., Dar, I. A., 2011. Fluorine Contamination in Groundwater: A Major Challenge. *Environmental Monitoring & Assessment*, 173(1–4):955–968.
- Feng, H. B., Dong, S. G., Zhang, T., et al., 2019. Evolution Mechanism of a Groundwater System in the Opencast Coalmine Area in the Typical Prairie. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 46(1): 163–172(in Chinese with English abstract).
- Gibbs, R. J., 1970. Mechanisms Controlling World Water Chemistry. *Science*, 170(3962):1088–1090.
- Hu, Y., Wang, X., Dong, Z., et al., 2015. Groundwater Quality at the Huaibei Coalfield, China. *Analytical Letters*, 48(10):1654–1669.

- Jacks, G., Bhattacharya, P., Chaudhary, V., et al., 2005. Controls on the Genesis of Some High-Fluoride Groundwater in India. *Applied Geochemistry*, 20(2):221–228.
- Li, P., Qian, H., Wu, J., et al., 2013. Major Ion Chemistry of Shallow Groundwater in the Dongsheng Coalfield, Ordos Basin, China. *Mine Water and the Environment*, 32(3):195–206.
- Li, Q.M., Zhai, L.J., Fu, Y.J., et al., 2012. A Study on Coal Mining Aquifer Destruction Mode in North China Typed Coalfields. *Coal Geology of China*, 24(7):38–43(in Chinese with English abstract).
- Li, S.S., 2011. Studies of Evaluation on Heavy Metals Contamination in Soil of Yongcheng Mining Areas. *Henan Science*, 29(4): 484–488(in Chinese with English abstract).
- Liu, Y.X., Chen, X.E., Zhang, S.L., 2002. The Mechanics of Water Inflow from Coal Floor Fissure in Yongcheng Mining Area. *Coal Geology & Exploration*, (3):45–46(in Chinese with English abstract).
- Ma, L., Qian, J.Z., Zhao, W.D., 2012. GIS-based Approaches for Spatially Dividing Groundwater Chemical Types. *Journal of China Coal Society*, 37(3): 490–494(in Chinese with English abstract).
- Nayak, B., Roy, M.M., Das, B., et al., 2009. Health Effects of Groundwater Fluoride Contamination. *Clinical Toxicology*, 47(4):292–295.
- Nielsen, F. H., 2009. Micronutrients in Parenteral Nutrition: Boron, Silicon, and Fluoride. *Gastroenterology*, 137(5): 55–60.
- Pan, D., Guo, Q.L., Kong, F.B., 2019. Spatial Correlation Pattern Analysis of Overuse Fertilization about Major Grain Crops in China from 2002 to 2015. *Journal of China Agricultural University*. 24(4): 187–201(in Chinese with English abstract).
- Piper, A. M., 1944. A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analysis. *Trans. Amer. Geophys. Union*, 25(1):27–39.
- Qiao, X.J., Li, G.M., Zhou, J.L., et al., 2010. Analysis of Influence of Coal Exploitation on Water Resources and Environment: A Case Study of Coal Exploitation in Xishan of Taiyuan City. *Water Resources Protection*, 26(1):49–52 (in Chinese with English abstract).
- Qin, T., Yang, P., Groves, C., et al., 2018. Natural and Anthropogenic Factors Affecting the Hydrogeochemistry of the Jialing River and Yangtze River in the Chongqing Main Urban Area, SW China. *Applied Geochemistry*. 98: 448–458.
- Rafique, T., Naseem, S., Usmani, T. H., et al., 2009. Geochemical Factors Controlling the Occurrence of High Fluoride Groundwater in the Nagar Parkar Area, Sindh, Pakistan. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3): 424–430.
- Rashid, A., Guan, D. X., Farooqi, A., et al., 2018. Fluoride Prevalence in Groundwater around a Fluorite Mining Area in the Flood Plain of the River Swat, Pakistan. *Science of the Total Environment*, 635:203–215.
- Schoeller, H., 1967. Qualitative Evaluation of Ground Water Resources. In: Schoeller, H., ed., *Methods and Techniques of Groundwater Investigation and Development*. Water Resource Series No.33, UNESCO, Paris, 44–52.
- Singh, A. K., Mahato, M. K., Neogi, B., et al., 2010. Quality Assessment of Mine Water in the Raniganj Coalfield Area, India. *Mine Water and the Environment*, 29(4): 248–262.
- Su, K. F., 2014. Environmental Geological Problems in the Coal Mining Area and Prevention Measures of Yongcheng County, Henan Province. *The Chinese Journal of Geological Hazard and Control*, 25(1):77–81(in Chinese with English abstract).
- Wang, J.Y., Wang, J.L., Jin, M.G., 2017. Hydrochemical Characteristics and Formation Caused of Karst Water in Jinan Spring Catchment. *Earth Science*, 42(5):821–831(in Chinese with English abstract).
- World Health Organization (WHO), 2011. Guidelines for Drinking Water Quality. World Health Organization, Geneva.
- Wu, Y.Z., Pan, C.F., Lin, Y., et al., 2018. Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Main Water Filled Aquifers in the Typical North China Coalfield. *Geological Science and Technology Information*, 37(5): 191–199(in Chinese with English abstract).
- Yang, S.N., Yang, W.R., 1985. China Regional Geotectonics. Geological Publishing House, Beijing(in Chinese).
- Yu, H. T., Ma, T., Deng, Y. M., et al., 2017. Hydrochemical Characteristics of Shallow Groundwater in Eastern Jianghan Plain. *Earth Science*, 42(5):685–692(in Chinese with English abstract).
- Zhang, J.H., 2016. Experimental Study of Oxidation-Acid Erosion Reaction in Black Shale (Dissertation). Southwest Jiaotong University, Chengdu(in Chinese with English abstract).
- Zhao, Z.J., 2012. Analysis on Yongcheng City Ground Surface Water Resource Quality. *Journal of Yellow River Conservancy Technical Institute*, 24(4): 8–10(in Chinese with English abstract).
- Zheng, C., Liu, J., Cao, G., et al., 2010. Can China Cope with

- Its Water Crisis? Perspectives from the North China Plain. *Ground Water*, 48(3): 350–354(in Chinese with English abstract).
- Zhou, Z. F., Zhu, H. S., 2004. Analysis on Groundwater Environmental Effect in Urban Geologic Hazard. *Advance in Earth Sciences*, 19(3):467–471(in Chinese with English abstract).
- 附中文参考文献**
- 安乐生, 赵全升, 叶思源, 等, 2012. 黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用. *环境科学*, 33(2):370–378.
- 陈涛, 2019. 永城市浅层地下水水化学特征和水质状况分析. *环境科学导刊*, 38(1):79–82.
- 程东会, 陈鸿汉, 何江涛, 等, 2007. 北京城近郊区地下水人为影响和水-岩作用指示性指标研究. *水文地质工程地质*, 34(5):37–42.
- 冯海波, 董少刚, 张涛, 等, 2019. 典型草原露天煤矿区地下水环境演化机理研究. *水文地质工程地质*, 46(1):163–172.
- 李七明, 翟立娟, 傅耀军, 等, 2012. 华北型煤田煤层开采对含水层的破坏模式研究. *中国煤炭地质*, 24(7):38–43.
- 李绍生, 2011. 永城矿区土壤重金属污染评价研究. *河南科学*, 29(4):484–488.
- 刘蕴祥, 陈祥恩, 张胜利, 2002. 永城矿区煤层底板裂隙灰岩突水机理. *煤田地质与勘探*, (3):45–46.
- 马雷, 钱家忠, 赵卫东, 2012. 基于 GIS 的地下水化学类型空间分区方法. *煤炭学报*, 37(3):490–494.
- 潘丹, 郭巧苓, 孔凡斌, 2019. 2002—2015 年中国主要粮食作物过量施肥程度的空间关联格局分析. *中国农业大学学报*, 24(4):187–201.
- 乔小娟, 李国敏, 周金龙, 等, 2010. 采煤对地下水资源与环境的影响分析: 以山西太原西山煤矿开采区为例. *水资源保护*, 26(1):49–52.
- 苏凯峰, 2014. 河南永城煤炭矿区环境地质问题及防治对策. *中国地质灾害与防治学报*, 25(1):77–81.
- 王珺瑜, 王家乐, 靳孟贵, 2017. 济南泉域岩溶水水化学特征及其成因. *地球科学*, 42(5): 821–831.
- 武亚遵, 潘春芳, 林云, 等, 2018. 典型华北型煤矿区主要充水含水层水文地球化学特征及控制因素. *地质科技情报*, 37(5):191–199.
- 杨森楠, 杨巍然, 1985. *中国区域大地构造学*. 北京: 地质出版社.
- 於昊天, 马腾, 邓娅敏, 等, 2017. 江汉平原东部地区浅层地下水水化学特征. *地球科学*, 42(5):685–692.
- 张金行, 2016. 黑色页岩氧化-酸蚀作用实验研究(博士学位论文). 成都: 西南交通大学.
- 赵自建, 2012. 河南永城地表水资源质量分析. *黄河水利职业技术学院学报*, 24(4):8–10.
- 周志芳, 朱海生, 2004. 城市地质灾害中的地下水环境效应. *地球科学进展*, 19(3):467–471.