

# 鱼洞河流域废弃煤矿矿井水对水环境的影响

梁浩乾<sup>1</sup>, 冯启言<sup>2</sup>, 周来<sup>1</sup>, 任虎俊<sup>3</sup>, 李曦滨<sup>3</sup>

(1.中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏 徐州 221116; 2.中国矿业大学 低碳能源研究院,  
江苏 徐州 221116; 3.中国煤炭地质总局 水文地质局, 河北 邯郸 056004)

**摘 要:**为了解鱼洞河流域废弃煤矿矿井水外排对水环境的影响,测定了河流水体及矿井水的 pH 值,  $\text{SO}_4^{2-}$  及重金属 (Fe, Mn, Cu, Cd, Pb, Zn) 浓度和底泥中重金属 (Fe, Mn, Cu, Cd, Pb, Zn) 含量。结果表明:矿井水呈酸性, Fe, Mn, Zn 超出当地矿井水排放标准。鱼洞河流域中河流水体 pH 值,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe, Mn 和 Cd 浓度超出地表水水源地相关标准限值, 各河段上游水体及重安江水质较好, 综合污染指数法评价结果为无污染, 受矿井水排入的影响, 各河段下游水体 pH 值,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe, Mn 明显超标, 评价结果为重度污染。相关性分析及主成分分析结果表明:河流水体主要受矿井水及自然成因两方面影响。鱼洞河流域底泥中 Cu, Mn 未超出贵州省土壤背景值, 而 Fe, Cd, Pb, Zn 均存在一定程度的超标, 地累积指数法评价结果表明:鱼洞河流域河流底泥受 Cd, Pb, Fe 的轻微污染, 矿井排水口底泥受 Fe 中度至强污染。

**关键词:**鱼洞河流域; 矿井水; 水环境; 污染评价

**中图分类号:** X52; X53

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-3409(2019)06-0382-07

## Influence of Water of Abandoned Coal Mine on Water Environment of Yudong River Basin

LIANG Haoqian<sup>1</sup>, FENG Qiyang<sup>2</sup>, ZHOU Lai<sup>1</sup>, REN Hujun<sup>3</sup>, LI Xibin<sup>3</sup>

(1.School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China; 2.Low Carbon Energy Institute, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China; 3. Bureau of Hydrogeology, China National of Coal Geology, Handan, Hebei 056004, China)

**Abstract:** In order to understand the impact of the mine drainage in the abandoned mine of the Yudong River Basin on the water environment, the pH value, the concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$  and heavy metals (Fe, Mn, Cu, Cd, Pb, Zn) of the river water and mine water, and the contents of heavy metals (Fe, Mn, Cu, Cd, Pb, Zn) in the sediment were determined. The results show that the mine water is acidic, the concentrations of Fe, Mn and Zn exceed the local mine water discharge standards; the pH value, concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe, Mn and Cd in river water in the Yudong River Basin exceed the relevant standard limits of surface water sources; the water quality of the upstream river of the Yudong River Basin and the Chongan River are good, the results from the comprehensive pollution index method indicate that the water is not polluted; due to the discharge of mine water, the pH value, concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe and Mn of the water of downstream river obviously exceed the standard limit of surface water sources, and the evaluation result indicates that water of downstream river is severely polluted. Correlation analysis and principal component analysis show that river water is mainly affected by mine water and natural factors. The contents of Cu and Mn in the sediments do not exceed the soil background values of Guizhou Province, while the contents of Fe, Cd, Pb and Zn exceed the standard. The evaluation results from the cumulative accumulation index method show that the river sediment in the Yudong River Basin is slightly polluted by Cd, Pb and Fe, the sediment of the mine drain is moderately or strongly polluted by Fe.

**Keywords:** Yudong River Basin; mine water; water environment; pollution assessment

收稿日期: 2018-08-18

修回日期: 2019-01-20

资助项目: 国家自然科学基金“废弃矿井瓦斯—水—煤岩相互作用及其两相流动力学”(41572218)

第一作者: 梁浩乾(1994—), 男, 广东东莞人, 硕士研究生, 研究方向为环境污染与修复。E-mail: lhqcumt2016@126.com

通信作者: 冯启言(1964—), 男, 山东五莲人, 教授, 主要从事土壤与地下水污染、水污染控制与水资源保护研究。E-mail: fqycumt@126.com

由于煤炭资源枯竭和相关政策的出台,近年来我国已有大量煤矿废弃、整合或去产能关闭,矿井关闭并停止排水后,地下水水位回弹,淹没废弃矿坑、巷道与工作面,煤层层原生矿物组分(如黄铁矿)以及遗留井下的废弃设备、物料、残留污染物,极易造成地下水污染,造成地下水硫酸盐、铁锰含量超标,并有可能造成串层污染<sup>[1-2]</sup>,而受污染的矿井水排入地表后会对周边水体及土壤环境造成极大的污染<sup>[3-5]</sup>,因此废弃矿井水污染问题越发受到关注。

鱼洞河流域位于贵州省东南部凯里市西北,鱼洞河是贵州省凯里市主要河流之一,由其支流白水河、平路河汇流而成,为长江流域沅江水系清水江上游的重安江支流。鱼洞河流域煤炭资源大规模开采始于 20 世纪 80 年代初期,先后有 80 余座煤矿,至今大部分已关闭,只有少部分留待整合,目前全部处于停产状态。部分关闭煤矿矿井水未经处理通过井口直排至河流之中,丰水期最高总排放量约 2 660 m<sup>3</sup>/h,导致多个河段水体及底泥颜色变黄或变红,对当地水环境造成了明显的影响。

为了解鱼洞河流域废弃煤矿矿井水外排对周边水环境造成的污染,对主要河流干流及煤矿排水口水体及底泥中重金属污染分布特征进行研究,采用相关性分析及主成分分析对河流水体污染影响因素进行分析,并采用综合污染指数法及地累积指数法分别对水体及底泥重金属污染情况进行评价,为鱼洞河流域酸性矿井水治理及生态修复工作提供依据。

# 1 样品采集与测定

## 1.1 样品采集

研究区域位于贵州省凯里市西北,地理坐标为北纬 26°35′29.03″—26°44′28.22″,东经 107°43′55.91″—107°58′55.82″,地处亚热带湿润季风气候区,主要地貌为侵蚀和溶蚀成因的中低山地貌,喀斯特岩溶地貌发育,地势总体上东南高西北低,主要河流为鱼洞河及其支流,鱼洞河为常年性河流,主要接受大气降水补给。

研究区域内的煤矿主要分布在白水河与平路河的中下游及江口段两岸附近,据不完全统计,该区域含大小煤矿 54 座,包括谢家寨煤矿、王家寨煤矿、芭茅坪煤矿等有记录造册的煤矿和多个无开采记录的私采小窑洞。部分煤矿参与兼并重组,部分已由政府关闭或自行关闭,目前已全部停工。

样品采集日期为 2017 年 7 月,采样点分布图见图 1,采样点描述见表 1。R<sub>1</sub>—R<sub>19</sub>为河流采样点,所有采样点均采集河流水样,并在 R<sub>1</sub>,R<sub>7</sub>,R<sub>17</sub>采样点采集河流底泥样品;M<sub>1</sub>—M<sub>14</sub>为矿井排水口采样点,所有采样点均采集矿井排水水样,并在 M<sub>5</sub>,M<sub>8</sub>,M<sub>10</sub>,M<sub>13</sub>,M<sub>14</sub>采样点采集排水口处的底泥样品。液体样品采集两份,一份采集后立刻加酸保存用于测定重金属指标,另一份不加酸处理用于测定其余指标。底泥样品采集表层底泥(0—20 cm),用真空冷冻干燥机(FD-1A-50)进行干燥,采用酸消解法进行消解。

表 1 采样点情况

采样点编号	样品类型	采样地点	采样点编号	样品类型	采样地点
R <sub>1</sub> —R <sub>9</sub>	河流水体	平路河	M <sub>6</sub>	矿井排水	鱼洞煤矿排水口
R <sub>10</sub> —R <sub>15</sub>	河流水体	白水河	M <sub>7</sub>	矿井排水	无名煤矿 1 排水口
R <sub>16</sub> —R <sub>17</sub>	河流水体	江口段	M <sub>8</sub>	矿井排水、底泥	桥头煤矿排水口
R <sub>18</sub> —R <sub>19</sub>	河流水体	重安江	M <sub>9</sub>	矿井排水	芭茅坪煤矿排水口
R <sub>1</sub> ,R <sub>7</sub> ,R <sub>17</sub>	河流底泥	平路河上、中游,江口段	M <sub>10</sub>	矿井排水、底泥	江口煤矿排水口
M <sub>1</sub>	矿井排水	万利煤矿排水口	M <sub>11</sub>	矿井排水	半坡煤矿排水口
M <sub>2</sub>	矿井排水	平路河煤矿排水口	M <sub>12</sub>	矿井排水	无名煤矿 2 排水口
M <sub>3</sub>	矿井排水	黄坝煤矿排水口	M <sub>13</sub>	矿井排水、底泥	无名煤矿 3 排水口
M <sub>4</sub>	矿井排水	顺发煤矿排水口	M <sub>14</sub>	矿井排水、底泥	乡企江口煤矿排水口
M <sub>5</sub>	矿井排水、底泥	高家庄煤矿排水口			

## 1.2 测试指标及方法

测试指标包括 pH 值,Ca<sup>2+</sup>,Mg<sup>2+</sup>,K<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>及 6 种重金属(包括 Fe,Mn,Cu,Cd,Pb,Zn)。底泥样品仅测试重金属指标(包括 Fe,Mn,Cu,Cd,Pb,Zn)。

pH 值测试使用便携式 pH 计(PHB-4)在现场测试,其余指标在实验室测试。K<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup>,Ca<sup>2+</sup>,Mg<sup>2+</sup>,Cl<sup>-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>采用离子色谱法(ISC600,Thermo Fisher Scientific)测试,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>采用双指示剂中和

法测试,重金属指标采用电感耦合等离子体质谱法(ICAP-QC,Thermo Fisher Scientific)测试。

# 2 标准限值及评价方法

## 2.1 标准限值

矿井水排放标准限值参照《煤炭工业污染物排放标准》(GB20426—2006)及《贵州省环境污染物排放标准》(DB52/864—2013)中相关限值;根据《贵州省水功能区划》,鱼洞河属于重安江凯里保留区,因此河

流水质标准限值参照《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)中Ⅲ类水标准及集中式生活饮用水地表水源地补充项目标准限值;由于国内无河流底泥相关的环境质量标准,而土壤质量标准中无 Fe、Mn 项,因此底泥标准限值参照贵州省土壤背景值<sup>[6]</sup>,各评价标准限值见表 2。

### 2.2 河流水体污染评价方法

河流水体污染评价采用综合污染指数法进行评价,其计算方法<sup>[7]</sup>见公式(1)—(4):

单项水质污染指数计算方法:

$$A_i = C_i / C_{si} \tag{1}$$

当评价因子为 pH 值时,按如下方法计算:

$$A_i = (7.0 - C_i) / (7.0 - \text{pH}_{\text{sd}}) \quad (\text{pH}_i \leq 7) \tag{2}$$
$$A_i = (C_i - 7.0) / (\text{pH}_{\text{su}} - 7.0) \quad (\text{pH}_i > 7) \tag{3}$$

综合污染指数计算方法:

$$\text{WQI} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i \tag{4}$$

式中: $A_i$ 为第  $i$  个指标的单向水质污染指数; $C_i$ 为第

$i$  个指标的实测值; $C_{si}$ 为第个  $i$  指标的标准限值,取表 2 中相应的限值; $\text{pH}_{\text{sd}}$ 、 $\text{pH}_{\text{su}}$  分别为 pH 标准限值的下、上限; $n$  为评价因子个数;WQI 为综合污染指数,其污染分级可以分为 4 级,分别为无污染( $\text{WQI} \leq 1$ )、轻度污染( $1 < \text{WQI} \leq 2$ )、中度污染( $2 < \text{WQI} \leq 3$ )和重度污染( $\text{WQI} > 3$ )。

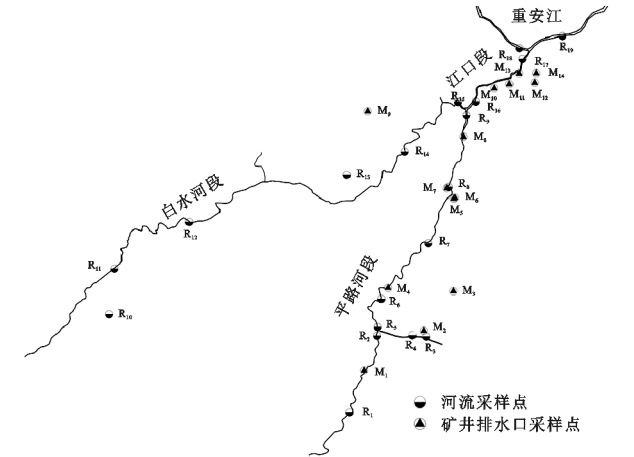


图 1 采样点分布

表 2 水体及底泥标准限值

样品类型	标准限值							
	pH 值	$\text{SO}_4^{2-}$	Fe	Mn	Cu	Cd	Pb	Zn
矿井水	6~9		1.00	4.0	0.0	0.100	0.50	2.0
地表水	6~9	250	0.30	0.1	1.0	0.005	0.05	1.0
底泥			4.17	794.0	32.0	0.659	35.20	99.5

注:矿井水和地表水标准限值的单位为 mg/L(其中 pH 值为无量纲),底泥标准限值的单位为 mg/kg(其中 Fe 为%)。

### 2.3 底泥重金属污染评价方法

底泥重金属污染评价方法采用地累积指数法<sup>[8]</sup>,该方法同时考虑了沉积成岩作用等自然地质过程对背景值的影响,也考虑了人为活动的影响,因此被广泛用于土壤及底泥中重金属污染评价。计算公式如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left( \frac{C_i}{k \times B_i} \right) \tag{5}$$

式中: $I_{\text{geo}}$ 为地累积指数; $C_i$ 为样品中因子  $i$  的实测浓度(mg/kg); $k$  为修正系数,本文中取 1.5; $B_i$  为土壤中因子  $i$  的地球化学背景值(mg/kg),本文采用贵州省土壤背景平均值。其分级与污染程度关系见表 3。

表 3  $I_{\text{geo}}$  分级与污染程度关系

$I_{\text{geo}}$ 值	$<0$	$0 \sim 1$	$1 \sim 2$	$2 \sim 3$	$3 \sim 4$	$4 \sim 5$	$>5$
等级	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	无污染	轻微污染	中度污染	中强污染	强污染	较强污染	极强污染

## 3 结果与分析

### 3.1 矿井水水质特征

从表 4 中可以看出,矿井水中 pH 值和 Fe 不仅超标率高,而且远超矿井水排放标准限值,为典型酸性矿井水,即低 pH 值、高  $\text{SO}_4^{2-}$  和 Fe 浓度。这是由于凯里地区煤层含硫量较高<sup>[9]</sup>,当硫化物矿物(如黄铁矿)氧化时<sup>[10]</sup>,会释放  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe 等重金属离子,导致水体 pH 值偏低,  $\text{SO}_4^{2-}$  和 Fe 等重金属浓度偏高。

### 3.2 河流水体污染特征

从表 5 中可以看出,河流水体中 pH 值,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe, Mn

和 Cd 浓度均在一定程度上超出地表水Ⅲ类水及水源地补充标准限值,其中最突出的是 Fe, Fe 浓度均值已超标 91.4 倍,不仅超标率高,而且超标倍数大,最高达 428 倍。

河流水体各污染物浓度空间变化情况见图 2。可见,平路河段上游河流水体无污染物超标,但受沿程多个矿井水排入的影响,从  $R_2$  采样点开始 pH 值逐渐下降,  $\text{SO}_4^{2-}$  和重金属浓度明显上升,水体呈红色,表明遭受矿井水污染。至  $R_8$  采样点时水体呈酸性,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe 和 Mn 浓度严重超标,至该河段末端( $R_9$ )时,水体中  $\text{SO}_4^{2-}$  和 Fe 浓度上升至整个流域最高值,为污染最严重的采样点。

表 4 矿井水中各污染物浓度

指标	最小值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	最大值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	均值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	超标率/ %
pH 值	2.78	7.57	4.28	78.6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	221.85	3430.77	1770.73	
Fe	0.07	1092.00	457.17	85.7
Mn	0.14	4.81	1.74	7.1
Cu	—	0.10	0.02	
Cd	—	0.056	0.028	0
Pb	—	0.23	0.10	0
Zn	0.05	2.62	1.08	14.3

注:“—”代表未检出,下表同。

表 5 河流水体各污染物浓度

指标	最小值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	最大值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	均值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	超标率/ %
pH 值	3.22	8.16	6.13	36.8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	40.83	728.00	271.33	42.1
Fe	0.04	168.00	27.71	57.9
Mn	0.01	1.77	0.44	68.4
Cu	—	0.03	0.002	0
Cd	—	0.017	0.006	36.8
Pb	—	0.01	0.001	0
Zn	—	0.60	0.110	0

白水河段上游水体同样无污染物超标,从 R<sub>13</sub> 采样点开始水体中 pH 值,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,Fe 和 Mn 浓度超标,水体呈红色,表明已遭受矿井水污染。R<sub>14</sub> 为该河段污染物超标最严重的采样点,至该河段末端(R<sub>15</sub>)时,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,Fe 和 Mn 浓度有所下降,说明河流自身有一定的自净能力,但污染物浓度仍然超标严重。

由于平路河段及白水河段末端河流水体已遭受污染,同时受矿井水排入的影响,江口段整段河流水体中 pH 值,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,Fe 和 Mn 浓度严重超标。

尽管得益于上游水体的稀释作用及河流本身的自净作用,重安江下游河流水体 pH 值明显上升,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和重金属浓度明显低于江口段,但 Fe 和 Cd 浓度仍超出地表水Ⅲ类水标准限值。

整体而言,下游河流水体污染最严重,同时也是 pH 值偏低、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,Fe 和 Mn 浓度严重超标的集中区域。由于矿井水排水点主要分布在平路河段及江口段两侧,因此这两段河流受矿井水影响程度远高于白水河段。尽管河道中存在大量碳酸盐岩石,其溶解时可以中和水体酸度从而提高 pH 值,但由于河道上覆盖有红色或黄色的铁的沉淀物,会阻碍水体和碳酸盐岩石之间的反应<sup>[11-12]</sup>,导致河流无法很好地通过自净作用去除水中酸度。

3.3 河流水体污染评价

河流水体污染评价因子包括 pH 值,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和重金属离子(Fe,Mn,Cu,Cd,Pb 和 Zn),河流综合污染

指数法评价结果见图 3。57.9%的采样点为无污染,36.8%的采样点为重度污染。与前文分析一致,各河段上游河流水体为无污染,但受矿井水影响,下游河流水体为重度污染,江口段更是全段为重度污染,污染最严重的采样点为 R<sub>9</sub>。重安江河流水体评价结果为无污染,说明重安江受矿井水影响不明显。

3.4 河流水体污染影响因素分析

影响河流水体水质的因素可以大致分为自然因素及人为因素,为衡量两者对河流水体的影响,综合考虑因子检出率和共同度等因素,选取 pH 值,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,重金属(Fe,Mn,Cd,Zn),Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>,Ca<sup>2+</sup>,Mg<sup>2+</sup>,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 共 11 个指标进行相关性分析及主成分分析以对河流水体污染影响因素进行分析。采用 SPSS 进行主成分分析,其 KMO 值为 0.759,Sig. 值为 0.000<0.05,选取特征根>1 的因子作为主成分,分析产生 2 个主成分,其中因子 1(PC<sub>1</sub>)方差贡献率为 71.465%,因子 2(PC<sub>2</sub>)方差贡献率为 13.558%,因子累计方差贡献率达 85.023%。

主成分载荷系数见表 6,PC<sub>1</sub> 在 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,Zn,Ca<sup>2+</sup>,Fe,Mg<sup>2+</sup>,Mn 和 Cd 上有较高的正载荷,在 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 pH 值上有较高的负载荷。而相关性分析结果表明(表 7),Zn,Ca<sup>2+</sup>,Mg<sup>2+</sup>,Mn,Cd,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 pH 值,Fe,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 之间具有显著相关性(*p*<0.05),pH 值,Fe 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 是酸性矿井水中典型的污染物,因此可以认为 PC<sub>1</sub> 是矿井水相关的影响因子。PC<sub>2</sub> 在 K<sup>+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 上有较高的正载荷,前人研究表明,河流中 K<sup>+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 可能的来源有大气沉降、蒸发岩盐溶解、硅酸盐岩风化及肥料污染<sup>[13-14]</sup>。由于煤矿关停,目前鱼洞河流域内居民较少,农业活动较少,因此认为 PC<sub>2</sub> 是自然成因相关的影响因子。

根据河流水体主成分得分情况(图 4),河流水体可以分为 3 组,第 1 组包括 R<sub>8</sub>,R<sub>9</sub>,R<sub>16</sub>,R<sub>17</sub> 共 4 个采样点,在 PC<sub>1</sub> 上具有较高的载荷,表明受矿井水影响较大,同时也是受污染最严重的水体。第 2 组包括 R<sub>1</sub>—R<sub>3</sub> 和 R<sub>11</sub>—R<sub>12</sub> 共 6 个采样点,在 PC<sub>2</sub> 上具有较高的载荷,表明受自然成因影响较大,同时是无污染水体;第 3 组包括 R<sub>4</sub>—R<sub>7</sub>,R<sub>12</sub>—R<sub>15</sub> 和 R<sub>18</sub>—R<sub>19</sub> 共 10 个采样点,在 PC<sub>1</sub> 和 PC<sub>2</sub> 上载荷均不高,表明受矿井水和自然成因共同作用,受污染程度介于第 1,2 组之间。

3.5 底泥重金属污染特征及评价

3.5.1 底泥重金属污染特征 各采样点底泥重金属含量测试结果见图 5。底泥中 Fe,Mn,Cu,Cd,Pb,Zn 含量均值分别为 23.3%,154.3 mg/kg,14.10 mg/kg,0.572 mg/kg,28.7 mg/kg,63.6 mg/kg。Fe 含量严重超出贵州省土壤背景值,超标率达 87.5%,而



Cd,Pb,Zn 均存在一定程度的超标,Cu 和 Mn 无超标。与河流底泥相比,矿井排水口底泥中 Fe 含量较高,在现场能观察到表层底泥呈黄色或红色,推测主

要为 Fe 相关的沉淀物,前人研究表明,受酸性矿井水污染后,表层土壤或底泥会形成多种 Fe 相关的沉淀物,如赤铁矿、针铁矿和黄钾铁矾等<sup>[15-16]</sup>。

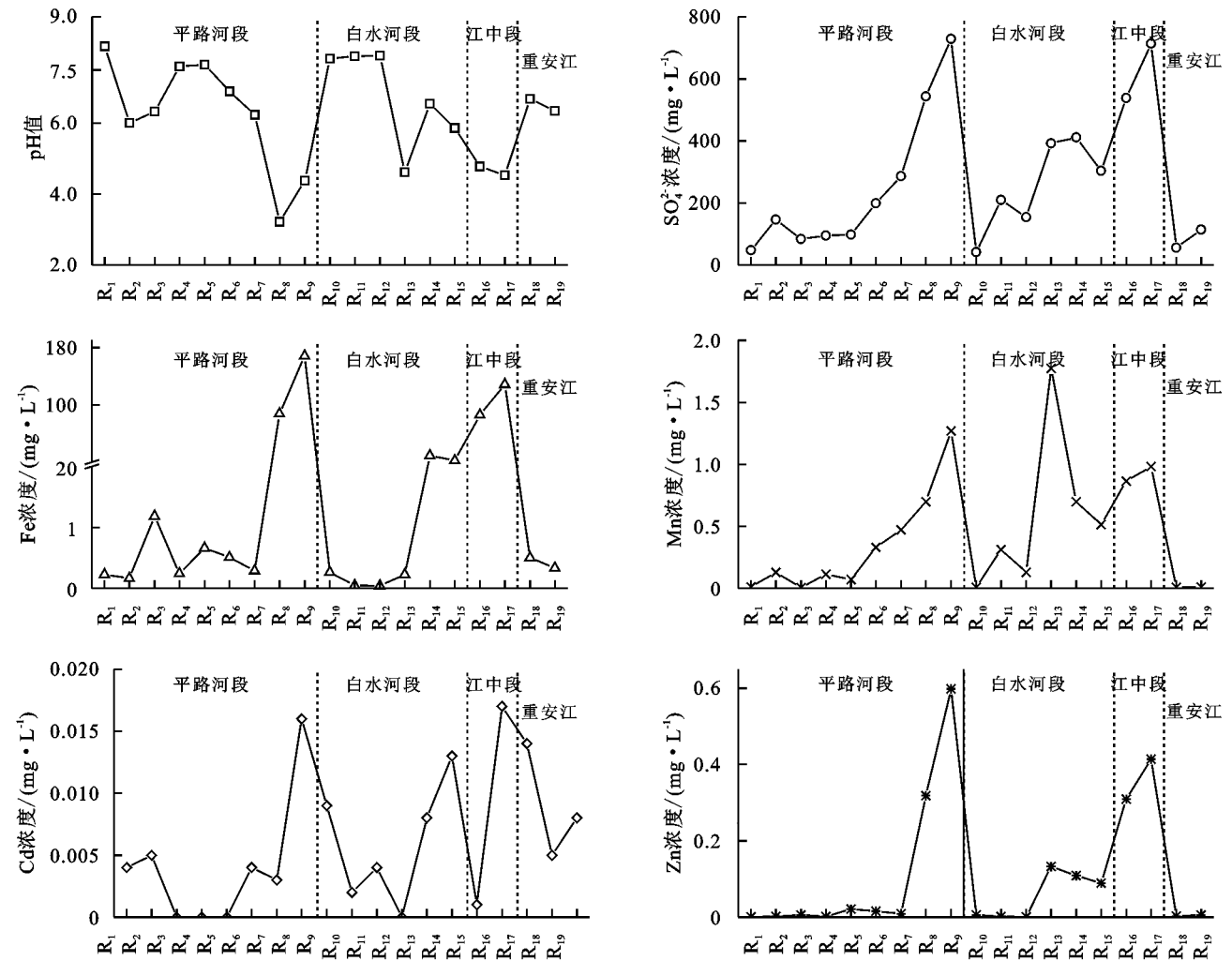


图 2 河流水体中各污染物浓度空间变化

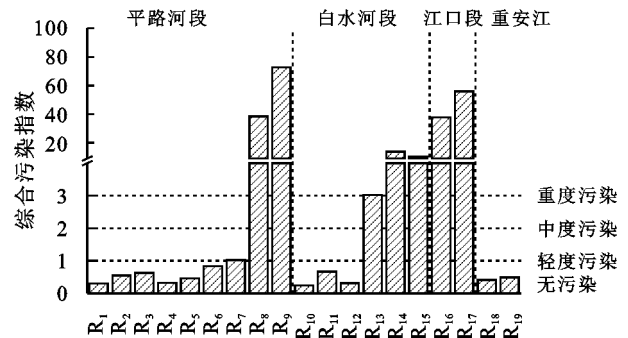


图 3 综合污染指数法评价结果

相关性分析结果表明,底泥中各重金属含量和上覆水中 pH 值及重金属浓度相关性不显著,一方面由于底泥中重金属含量受地质背景影响,另一方面由于影响底泥吸附和解吸重金属的因素较多,除了 pH 值和重金属浓度外,温度、粒径、腐植酸质量浓度和泥水比等都对底泥吸附和释放重金属有明显的影响<sup>[17-19]</sup>。而底泥中 Fe—Mn 呈显著负相关( $p<0.05$ ),Mn—

Cd—Zn 呈显著正相关( $p<0.05$ ),推测由于这些重金属被矿物吸附的作用规律不一致,如 Wang 等<sup>[20]</sup>研究发现,碳酸盐矿物(如方解石)对 Mn 具有很强的亲和力,也能很好地吸附 Cd,Cu,Mn,Pb 和 Zn,但对 Fe 的吸附效果较差。

表 6 主成分载荷系数

指标	PC <sub>1</sub>	PC <sub>2</sub>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.990	-0.008
Zn	0.936	0.157
Ca <sup>2+</sup>	0.935	-0.186
Fe	0.900	0.253
Mg <sup>2+</sup>	0.896	0.325
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.887	0.228
pH 值	-0.879	0.062
Mn	0.839	-0.333
Cd	0.798	0.001
Na <sup>+</sup>	-0.462	0.808
K <sup>+</sup>	0.637	0.666

表 7 河流水体各参数相关性矩阵分析结果

参数	pH 值	Fe	Mn	Cd	Zn	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
pH 值	1										
Fe	-0.722 **	1									
Mn	-0.739 **	0.603 **	1								
Cd	-0.744 **	0.678 **	0.594 **	1							
Zn	-0.780 **	0.984 **	0.716 **	0.695 **	1						
Ca <sup>2+</sup>	-0.777 **	0.742 **	0.900 **	0.675 **	0.798 **	1					
K <sup>+</sup>	-0.556 *	0.651 **	0.369	0.453	0.627 **	0.523 *	1				
Mg <sup>2+</sup>	-0.754 **	0.943 **	0.568 *	0.689 **	0.920 **	0.761 **	0.723 **	1			
Na <sup>+</sup>	0.481 *	-0.281	-0.550 *	-0.340	-0.347	-0.535 *	0.237	-0.205	1		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.731 **	-0.669 **	-0.857 **	-0.683 **	-0.725 **	-0.932 **	-0.454	-0.683 **	0.506 *	1	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.822 **	0.903 **	0.827 **	0.768 **	0.930 **	0.944 **	0.617 **	0.886 **	-0.459 *	-0.902 **	1

注: \*\* 表示相关性在 0.01 水平上显著, \* 表示相关性在 0.05 水平上显著。

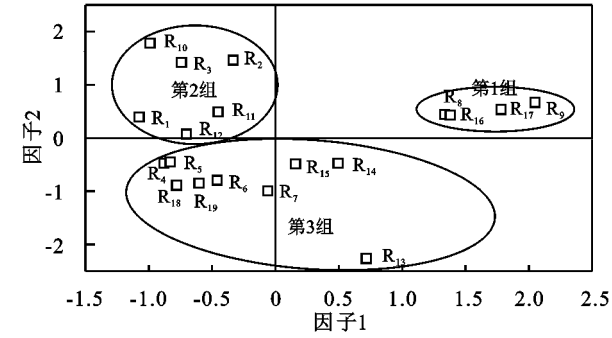
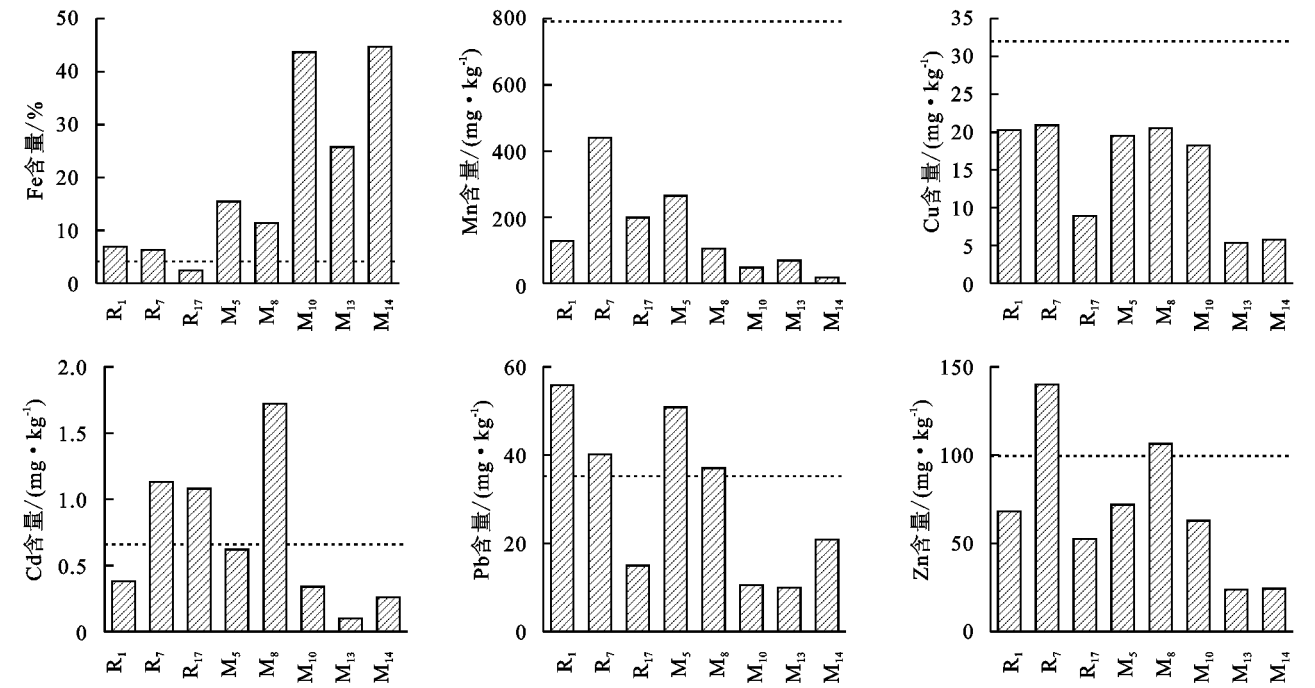


图 4 河流水体主成分得分

3.5.2 底泥重金属污染评价 地累积指数法评价结果表明,鱼洞河流域底泥中 Cu,Zn,Mn 污染等级全部为 0,未受污染;部分采样点受 Cd,Pb,Fe 的轻微污染,其中 R<sub>1</sub> 中 Pb 和 Fe 的污染等级为 1 级,R<sub>7</sub> 中 Cd 和 Fe 的污染等级为 1,R<sub>17</sub> 中 Cd 污染等级为 1 级,均为轻污染。矿井排水口底泥仅受 Fe 污染,但污染等级达 2—4 级,为中度至强污染,污染最严重的采样点为 M<sub>14</sub>。整体而言,鱼洞河流域底泥仅受 Fe 中度污染。



注:图中虚线为对应指标的标准限值。

图 5 底泥重金属质量浓度

4 结论

鱼洞河流域废弃煤矿矿井水为酸性矿井水,pH 值和 Fe 浓度严重超出该地区矿井水排放标准限值,Mn 和 Zn 也存在一定程度的超标。鱼洞河流域河流水体 pH 值,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,Fe,Mn 和 Cd 均在一定程度上超

出地表水Ⅲ类水及水源地补充标准限值,各河段上游及重安江水质较好,为无污染水体,各河段下游水质明显恶化,pH值, $\text{SO}_4^{2-}$ ,Fe和Mn浓度超标十分明显,为重度污染水体。河流水体主要受矿井水及自然成因两方面影响,受影响程度不同可以将河流水体分为3组,第1组主要受矿井水影响,分布在平路河段下游及江口段,第2组主要受自然成因影响,分布在各河段上游,第3组受两者共同作用,分布在白水河段、平路河中游及重安江。

鱼洞河流域底泥中Cu,Mn未超出贵州省土壤背景值,而Fe,Cd,Pb,Zn均存在一定程度的超标,其中Fe超标最严重。鱼洞河流域河流底泥仅受Cd,Pb,Fe的轻微污染,矿井排水口底泥受Fe中度至强污染。

#### 参考文献:

- [1] 李怀展,查剑锋,元亚菲.关闭煤矿诱发灾害的研究现状及展望[J].煤矿安全,2015(5):201-204.
- [2] 李庭.废弃矿井地下水污染风险评价研究[D].江苏徐州:中国矿业大学,2014.
- [3] Li Z, Ma Z, van der Kuijp T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2014,468/469:843-853.
- [4] 徐玉霞,汪庆华,彭囿凯,等.宝鸡市麟游县煤矿区周边农田土壤重金属污染安全评价[J].环境保护科学,2017(3):149-154.
- [5] Grande J A, Santisteban M, de la Torre M L, et al. Map of impact by acid mine drainage in the river network of the Iberian Pyrite Belt(Sw Spain)[J]. Chemosphere, 2018,199:269-277.
- [6] 国家环境保护局,中国环境监测总站.中国土壤元素背景值[M].北京:中国环境科学出版社,1990.
- [7] 马迎群,时瑶,秦延文,等.浑河上游(清原段)水环境中重金属时空分布及污染评价[J].环境科学,2014(1):108-116.
- [8] Al-Wabel M I, Sallam E A S, Usman A R A, et al. Trace metal levels, sources, and ecological risk assessment in a densely agricultural area from Saudi Arabia[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2017, 189,DOI:10.1007/s10661-017-5919-1.
- [9] 吴艳艳,秦勇,易同生,等.凯里高硫煤中某些微量元素的富集及成因分析[J].地球化学,2008,37(6):615-622.
- [10] 丛志远,赵峰华,郑晓燕.煤矿酸性矿井水研究进展[J].煤矿环境保护,2002,16(5):8-12.
- [11] Wu P, Tang C, Liu C, et al. Geochemical distribution and removal of As, Fe, Mn and Al in a surface water system affected by acid mine drainage at a coalfield in Southwestern China[J]. Environmental Geology,2009, 57(7):1457-1467.
- [12] Tao X, Wu P, Tang C, et al. Effect of acid mine drainage on a karst basin: a case study on the high-As coal mining area in Guizhou Province, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2012,65(3):631-638.
- [13] Han G, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. Chemical Geology, 2004,204(1/2):1-21.
- [14] 张亚男,甘义群,李小倩,等.2013年长江丰水期河水化学特征及控制因素[J].长江流域资源与环境,2016(4):645-654.
- [15] Liu Q, Chen B, Haderlein S, et al. Characteristics and environmental response of secondary minerals in AMD from Dabaoshan Mine, South China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018,155:50-58.
- [16] Dutta M, Saikia J, Taffarel S R, et al. Environmental assessment and nano-mineralogical characterization of coal, overburden and sediment from Indian coal mining acid drainage[J]. Geoscience Frontiers, 2017, 8(6): 1285-1297.
- [17] 何梦琦.河流沉积物对典型重金属污染物的吸附—解吸研究[D].上海:东华大学环境工程,2014.
- [18] Chou P I, Ng D Q, Li I C, et al. Effects of dissolved oxygen, pH, salinity and humic acid on the release of metal ions from PbS, CuS and ZnS during a simulated storm event[J]. Science of the Total Environment, 2018,624:1401-1410.
- [19] Huang Y, Zhang D, Xu Z, et al. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen and temperature on heavy metal release from river sediments under laboratory conditions[J]. Archives of Environmental Protection, 2017,43(2):28-36.
- [20] Wang S, Jia Y, Wang S, et al. Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010,22(1):23-31.