

粤北某离子吸附型稀土矿地下水丰枯水期变化及污染评价

袁平旺^{1,2}, 王议^{2,3}, 王黎栋¹, 何培雍^{2,3}

[1.中国地质大学(北京)水资源与环境学院,北京 100083; 2.中国地质环境监测院,北京 100081; 3.自然资源部 矿山生态效应与系统修复重点实验室,北京 100081]

摘要: [目的] 探究离子型稀土矿区地下水的污染状况及其在时空尺度下的变化特点,为区域地下水污染防治及居民健康生活的保障工作提供科学依据。[方法] 以粤北某离子吸附型稀土矿及其周边为研究区,分别在丰、枯水期采集该区域地下水样品各 10 组,在检测水样 6 种常规指标和 7 种重金属指标的基础上,运用多元统计的方法和修正内梅罗综合污染指数法对地下水的污染现状进行分析与评价。[结果] 地下水超标组分包括硫酸盐(10%)、硝酸盐氮(30%)、氨氮(35%)、氟化物(40%)、硫化物(40%)、Mn(55.5%)、Pb(20%)和 Cd(10%),其中氨氮和 Mn 污染程度明显更严重,超标组分中仅硫化物和氟化物浓度具有明显的时期特征,均表现为:丰水期>枯水期。地下水受污染极不均匀且整体污染程度非常严重,丰水期地下水水质较枯水期更差,污染在样点 DXS₀₄, DXS₀₆ 和 DXS₀₇ 所在位置有较大程度的集中。[结论] 各污染指标均与稀土矿使用的化学药剂存在运移转换关系,研究区地下水受稀土矿开采影响已不宜作为生活饮用水源。

关键词: 离子吸附型稀土矿; 地下水; 水质变化; 污染评价

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2022)02-0291-09

中图分类号: X824

文献参数: 袁平旺, 王议, 王黎栋, 等. 粤北某离子吸附型稀土矿地下水丰枯水期变化及污染评价[J]. 水土保持通报, 2022, 42(2): 291-299. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.20220311.001; Yuan Pingwang, Wang Yi, Wang Lidong, et al. Change and pollution evaluation of groundwater from wet and dry periods of ion-adsorbed rare earth mine in Northern Guangdong Province [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2022, 42(2): 291-299.

Change and Pollution Evaluation of Groundwater from Wet and Dry Periods of Ion-adsorbed Rare Earth Mine in Northern Guangdong Province

Yuan Pingwang^{1,2}, Wang Yi^{2,3}, Wang Lidong¹, He Peiyong^{2,3}

[1.School of Water Resources & Environment, China University of Geosciences(Beijing),

Beijing 100083, China; 2.China Geological Environmental Monitoring Institute, Beijing 100081, China;

3.Key Laboratory of Mine Ecological Effects and Systematic Restoration, Ministry of Natural Resources, Beijing 100081, China]

Abstract: [Objective] The pollution status of groundwater in ion-type rare earth mining areas and its changes on the temporal and spatial scales were explored in order to provide a scientific basis for the prevention and control of regional groundwater pollution, and to guarantee a healthy life for residents. [Methods] Ten sets of groundwater samples were collected from an ion-adsorbed rare earth mine in Northern Guangdong Province during both the wet season and the dry season. Based on the detection of six conventional indicators and seven heavy metal indicators in water samples, the current groundwater pollution status was analyzed and evaluated by using multivariate statistical methods and the revised Nemerow comprehensive pollution index method. [Results] Groundwater exceeding standard components included sulfate (10%), nitrate

收稿日期: 2021-10-15

修回日期: 2021-12-01

资助项目: 中国地质调查局地质调查与监测项目“国家级地质环境监测与预报”(121201014000150003)

第一作者: 袁平旺(1997—), 男(汉族), 湖南省常德市人, 硕士研究生, 研究方向为水文地质学。Email: 2005190047@cugb.edu.cn。

通讯作者: 王议(1984—), 女(汉族), 河北省涿州市人, 硕士, 高级工程师, 主要从事矿山环境调查和监测工作。Email: bigreduyes@163.com。

nitrogen (30%), ammonia nitrogen (35%), fluoride (40%), sulfide (40%), Mn (55.5%), Pb (20%), and Cd (10%). The degree of pollution due to excessive ammonia nitrogen and Mn were significantly more serious. Only the concentrations of sulfide and fluoride in the over-standard components had obvious period characteristics, and they were both characterized by being greater during the wet season than during the dry season. Groundwater pollution was very uneven, and the overall pollution level was very severe. Groundwater quality in the wet season was worse than in the dry season, and pollution was concentrated to a greater extent at sample points DXS₀₄, DXS₀₆, and DXS₀₇. [Conclusion] All pollution indicators had a migration and conversion relationship with chemicals used in rare earth mines. Groundwater affected by rare earth mines in the study area was no longer suitable as a source of drinking water.

Keywords: ion-absorbed rare earth mine; groundwater; water quality change; pollution assessment

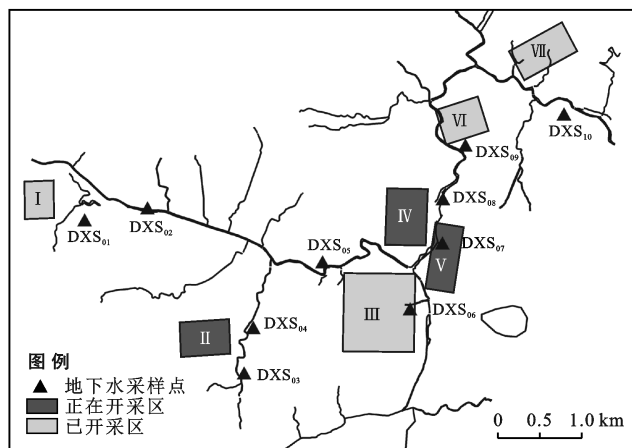
稀土被广泛应用于冶金机械、电子信息、能源交通、国防军工等领域^[1]。丰富的稀土资源对中国经济和相关产业的发展起到了很大的促进作用,但同时也因稀土开采付出了巨大的环境代价^[2]。离子型稀土矿特殊的原地浸矿工艺及开采过程中大量使用的硫酸铵、碳酸氢铵等浸矿化学药剂会在淋溶和渗滤作用下进入地下水或周边河湖水体,使水中氨氮、硫酸盐的浓度增高,造成矿区水环境的污染^[3]。另外,浸矿液中高浓度 NH_4^+ 会将矿土中的伴生重金属活化,活化后的重金属会随浸矿液向地下渗漏或经地表径流作用迁移至矿区其他水体,从而导致环境介质中重金属的浓度升高^[4-6]。离子型稀土浸矿开采结束后,废弃化的尾矿土壤,其中仍含有较多与稀土矿物伴生的重金属元素,受到降雨冲刷和淋滤作用的影响,残余重金属元素易从稀土尾矿中迁出,污染周边水体^[7-8]。同时,污染水体中高浓度的氨氮有较强的络合能力,对某些重金属的化学形态及迁移能力存在较大影响,可能使重金属污染问题更加严重^[9]。有研究表明,稀土矿露天开采引起的重金属、氟、氨氮和硫酸根的污染可能通过饮水、食物链等途径直接或间接地给人类身体健康造成严重损害^[10]。目前,南方离子吸附型稀土矿区水体污染研究主要针对的污染物是氨氮^[9,11-12],另有少许文章对重金属、硫酸盐等方面的污染问题进行了探究^[13-14]。总体来看,关于离子型稀土矿水体污染的定量评价研究较少,研究对象集中于地表水且评价指标的选取比较单一、针对性不强,对于易受稀土矿开采影响的地下水缺乏相应的理论研究。基于此,为了解不同污染物的污染程度及污染的时空变化特征、更加全面地掌握地下水污染状况,本文选取粤北某离子吸附型稀土矿区及周边(以稀土矿为中心 2 km 范围内的区域)作为研究区,在野外采样调查的基础上。根据采样点位置及各项指标的检测结果,找出地下水水质的变化特点,判断其污染程度,并对污染物的来源及聚集特征进行分析,以期为

研究区地下水的污染防治及居民的健康生活的保障工作提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区属亚热带季风性气候,日照、雨量充足,3—9月为雨季,据当地 1990—2020 年气象资料,该地区年平均降雨量约 1 630 mm。研究区属山地丘陵地貌,风化剥蚀强烈、地形高差大。区内水系发育良好,主要有 3 条河流流经该地区,分别从西、南、北 3 个方向流入,最终向东在 VII 采区附近流出研究区(图 1)。区内主要包括孔隙和基岩裂隙两种类型的含水层,受地形地貌影响,地下水的补给来源主要是大气降水,局部略有溪流对地下水的补给。研究区包含的稀土矿属风化壳离子吸附型稀土矿床,矿区由西向东包含 7 个采区,整体呈 V 字型。目前,部分采区已停采,只有 II 采区、IV 采区、V 采区采用原地浸矿工艺进行小规模露天开采。相关资料显示,研究区范围内分布有 5 个行政村,共有居民约 2 500 人。实地走访调查后发现,农业和采矿活动是当地主要的人类活动,部分居民的饮用水来自研究区及周边的地下水。



注:罗马数字表示开采区编号;DXS,FDXS为采样点编号

图 1 研究区位置示意及采样点分布

1.2 样品采集与测试

于 2020 年完成样品的采集工作,丰、枯水期分别在研究区 10 口地下水采样井采集浅层地下水样 2 批次共计 20 组,采样点编号为 DXS₀₁—DXS₁₀,丰、枯水期样品编号分别为 FDXS₀₁—FDXS₁₀,KDXS₀₁—KDXS₁₀。地下水采样方案参照《地下水环境监测技术规范(HJ/T164-2004)》,根据采矿活动影响范围,水文地质条件、地下水流向等因素进行点位布设。在保证每个采区附近至少有一个环境敏感监测点的前提下,根据实际情况进行适当增设,样点主要布设在采区附近、截渗沟附近、采选设施下游及截渗坝下游等位置。样点的布设在遵循总体上能反映研究区地下水环境质量的的原则下,已基本覆盖到研究区地下水的敏感区。地下水采集工作分别在丰、枯水期进行,先用水尺确定井水埋深,再将水样采集器的手绳调整到合适长度,最后采集距井水水面 50 cm 左右的水样并装入容量为 250 ml 的聚乙烯瓶或玻璃瓶中。水样采集时先用采样点处水样清洗采集器 3 次,并在现场记录采样点 pH 值、水温、环境等信息。采集完的水样根据需要进行酸化,将 pH 值调至 2 以下,并对每个样品瓶进行密封操作,然后尽快运回实验室置于 4 ℃ 冰箱保存。两个时期的采样位置、水样采集深度及其他操作方法等可控因素均相同。根据《地下水质量标准(GB/T14848-2017)^[15]》的要求,结合稀土矿原地浸矿工艺的特点,主要基于与浸矿液之间的密切关系和对生态的较强毒害作用而综合选择常规指标(硝酸盐氮、氯化物、氨氮、氟化物、硫酸盐、硫化物)及重金属指标(As, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Mn)作为地下水水质检测项。

氨氮、硝酸盐氮、硫酸盐、硫化物的检测方法为分光光度法,检出限分别为 0.025, 0.08, 10, 0.005, 0.01 mg/L, 氟化物、氯化物的检测方法分别为离子选择电极法、硝酸银滴定法,对应的检出限为 0.05, 10 mg/L; 重金属 Cu, Zn, Cd, Pb, Mn 的检测方法为电感耦合等离子体质谱法,检出限分别为 0.08, 0.67, 0.05, 0.09 和 0.12 μg/L, As, Hg 的检测方法为原子荧光法,检出限分别为 0.30 和 0.04 μg/L。丰、枯水期同种指标的检测方法均相同。试验过程中每批样品均设置空白样和平行样,采用加标回收法进行质量保证和控制,常规指标回收率范围为 93.2%~103%,重金属回收率范围为 82%~105%,水质各项检测指标的加标回收率均在标准范围之内。

1.3 评价方法和评价标准

1.3.1 评价方法 实际评价研究中,往往存在一些评价因子实测浓度不大,但因自身毒性强,对水质

的影响极大(如重金属、氨氮和硫化物)。为了避免常规的内梅罗指数法带来的偏差^[16-17],本文地下水污染评价采用修正的内梅罗综合污染指数法,考虑各评价指标的权重因素(评价标准值越低权重越大),以期得到更加贴近实际情况的评价结果,计算公式为:

$$F_i = c_i / s_i \quad (1)$$

式中: F_i 为第 i 个水质指标的污染指数,即单项污染指数; c_i 为第 i 个水质指标的实测值; s_i 为第 i 个水质指标的评价标准。

$$\sigma_i = \frac{s_{\max} / s_i}{\sum_{i=1}^n s_{\max} / s_i} \quad (2)$$

式中: σ_i 为第 i 个水质指标的权重值; n 为水质指标的个数; s_{\max} 为 n 个水质指标评价标准中的最大值。

$$F'_{i, \max} = \frac{F_{i, \max} + F_{\sigma}}{2} \quad (3)$$

式中: $F'_{i, \max}$ 为 F_i 的最大值; F_{σ} 为权重最大的水质指标对应的 F 值。

$$P = \sqrt{\frac{F'_{i, \max}{}^2 + \bar{F}_i^2}{2}} \quad (4)$$

式中: P 为修正的内梅罗指数。

1.3.2 评价标准 地下水水质评价标准参照《地下水质量标准》Ⅲ类水质的标准限值,水质综合污染等级的判别参照内梅罗综合污染指数分级表^[18](表 1)。

表 1 内梅罗综合污染指数分级

内梅罗指数 p	<1	1~2	2~3	3~5	>5
污染类别	I	II	III	IV	V
污染程度	未污染	轻度污染	中度污染	重度污染	严重污染

1.4 数据处理与分析

利用 Excel 2010, SPSS 25 对试验数据进行处理和分析,图件由 ArcGIS 10.2, Origin 2021b 绘制完成。

2 结果与分析

2.1 地下水水质分析及污染评价

研究区地下水常规指标和重金属指标浓度统计结果分别详见表 2—3。地下水 pH 值范围为 4.49~7.26,地下水总体偏酸性,相较于枯水期,丰水期 pH 值更低。常规指标中,丰、枯水期综合平均浓度的大小顺序为:硫酸盐>硝酸盐氮>氨氮>氯化物>氟化物>硫化物,其中仅氯化物满足《地下水质量标准》Ⅲ类水质标准限值(以下简称标准限值)的要求,硝酸盐氮、氨氮、氟化物、硫酸盐、硫化物均有不同程度的超

标,丰水期对应的超标率分别为 30%,40%,60%,10%和 80%,枯水期氟化物和硫化物的超标率大幅降低,其余指标超标率未发生变化。各项常规指标的浓度表明,氟化物、硝酸盐氮、硫化物和氨氮超标较严重,最高浓度分别是Ⅲ类水限值的 4.76(FDXS₀₄),5.55(FDXS₀₄),13.00(FDXS₀₆),90.40(KDXS₀₇)倍,另外,4 种指标的平均浓度均超出标准限值,对地下水造成不同程度的污染。重金属指标中,丰、枯水期综合平均浓度大小顺序为:Mn>Zn>Pb>Cd>Cu>As>Hg,As,Cu,Zn,Hg 浓度均在标准限值之内,Cd,Pb,Mn 存在超标现象。丰水期,Cd,Pb,Mn 的超标率分别为 10%,20%,60%,枯水期 Mn 的超标率降为 50%,Cd 和 Pb 超标率未发生变化。Cd,Pb,

Mn 浓度最高值分别是标准限值的 1.82(FDXS₀₇),23.30(FDXS₀₆),219.00(FDXS₀₄)倍。另外,丰、枯水期 Pb 和 Mn 的平均浓度均超出标准限值,是地下水中主要的污染重金属元素。超标组分中硫化物和氟化物浓度有明显的时期变化特征,需在丰水期重点关注,其余超标组分变化不明显,其浓度较稳定。变异系数表现数据的波动状况,高变异系数可反映数据分布不均匀的特点^[19]。地下水各项指标浓度的变异系数均偏高,范围为 74.07%~271.43%,其中仅氟化物、硫化物和 Hg 在丰水期的变异系数低于 100%,其余指标的变异系数均在 100%之上,结合各指标的超标情况,反映出稀土矿开采在时空尺度显著影响地下水水质。

表 2 地下水常规指标描述性统计

时期	统计量	指标含量/(mg·L ⁻¹)						pH 值
		硝酸盐氮	氟化物	氨氮	氯化物	硫酸盐	硫化物	
丰水期	最大值	111.00	42.00	35.90	4.76	412.00	0.26	6.92
	最小值	0.00	0.00	0.00	0.22	n.d	0.02	4.49
	平均值	24.29	5.50	9.24	1.82	76.96	0.11	5.72
	标准差	39.06	13.46	14.76	1.38	125.23	0.10	0.95
	变异系数/%	160.81	244.73	159.74	75.82	162.72	90.91	16.61
枯水期	最大值	108.00	37.00	45.20	2.39	502.00	n.d	5.68
	最小值	n.d	n.d	n.d	0.10	n.d	n.d	7.26
	平均值	26.92	7.20	11.64	0.38	86.10	n.d	6.74
	标准差	43.24	12.75	18.48	0.71	162.62	—	0.49
	变异系数/%	160.62	177.08	158.76	186.84	188.87	—	7.27
Ⅲ类水质标准限值		20	250	0.5	1	250	0.02	6.5~8.5

注:n.d 表示含量浓度未检出。下同

表 3 地下水重金属指标描述性统计

时期	统计量	重金属含量						μg/L
		As	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	
丰水期	最大值	n.d	1.77	202.00	9.09	233.00	0.72	21 900.00
	最小值	n.d	n.d	2.99	n.d	n.d	n.d	2.46
	平均值	n.d	0.41	65.82	1.65	26.82	0.27	4 878.87
	标准差	—	0.57	76.24	3.05	72.60	0.20	7 949.10
	变异系数/%	—	139.02	115.83	184.85	270.69	74.07	162.93
枯水期	最大值	3.20	4.73	253.00	8.70	159.00	0.60	17 000.00
	最小值	n.d	0.14	0.659	n.d	0.10	n.d	3.12
	平均值	0.82	0.91	70.28	1.38	18.47	0.07	4 409.02
	标准差	0.86	1.38	95.37	2.81	49.61	0.19	7 119.57
	变异系数/%	104.88	151.65	135.70	203.62	268.60	271.43	161.48
Ⅲ类水质标准限值		10	1 000	1 000	5	10	1	100

地下水常规指标和重金属指标在各样点的堆积浓度变化如图 2 所示。由图 2 可知,样点间总浓度相差明显,DXS₀₄,DXS₀₆和 DXS₀₇的总浓度明显较高,其余样点的浓度占比均偏小。各样点常规指标的质量浓度范围分别为 5.44~605.68 mg/L(丰水期),0.15~682.95 mg/L(枯水期)。DXS₀₄,DXS₀₆和 DXS₀₇

在丰水期的浓度分别为 51.36%,15.82%,19.87%,枯水期浓度占比则均有提高,3 个样点枯水期的浓度贡献率合计高达 96.68%。各样点重金属指标的质量浓度范围分别为 0.01~22.12 mg/L(丰水期),0.01~17.48 mg/L(枯水期),与样点常规指标的总浓度分布相似,DXS₀₄,DXS₀₆,DXS₀₇的重金属浓度贡献

率同样偏高,其丰、枯水期的总贡献率分别达到 96.09%,96.69%。常规指标和重金属指标的浓度分布表明,DXS₀₄,DXS₀₆,DXS₀₇位置处的地下水明显受到外源输入的影响,由于样点邻近或处在采区范围内,采矿活动可能影响了水质,造成检测指标的浓度

偏高。另外,超标组分的浓度高值基本均检出于样点 DXS₀₄,DXS₀₆ 和 DXS₀₇ 且部分超标指标(氨氮、Mn 等)的浓度存在异常高值,进一步说明这些样点所在位置的地下水受到人为采矿的影响,污染物存在聚集现象。

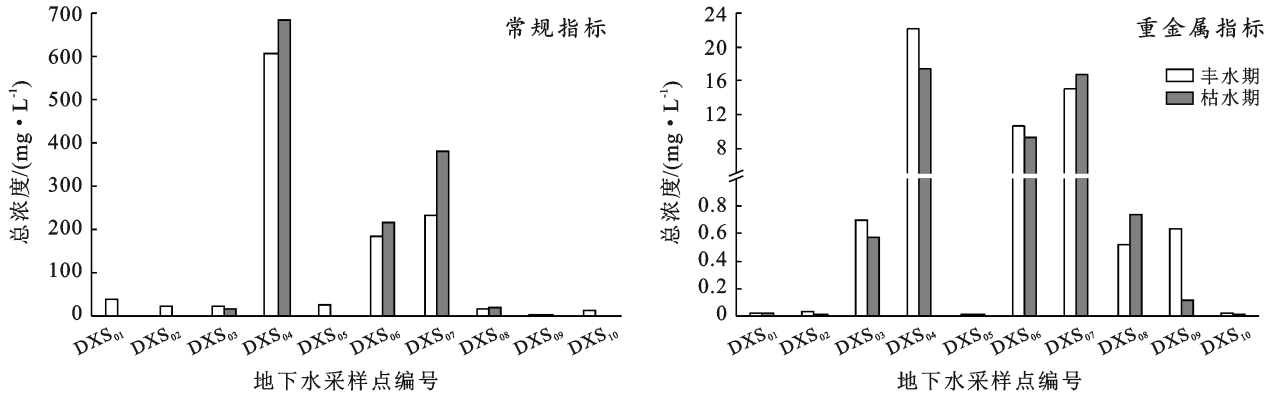


图 2 采样点常规指标及重金属指标总浓度变化

地下水各指标污染指数统计结果详见表 4—5。常规指标污染指数均值大小顺序为:氨氮>硫化物>硝酸盐氮>氟化物>硫酸盐>氯化物,重金属指标污染指数均值大小顺序为:Mn>Pb>Cd>Hg>Zn>As>Cu,其中氨氮、硫化物、硝酸盐氮、氟化物、Mn、Pb 的污染指数均值大于 1,是地下水中的主要污染物质。值得注意的是,氨氮和 Mn 的污染指数均值分别为 20.88,46.44,在数值上明显高于其他污染物,表明地下水中存在极其严重的 Mn 污染及氨氮污染。另外,氨氮和 Mn 污染指数范围分别为 0~71.80,0.02~219.00(丰水期),0~90.40,0.03~172.00(枯水

期),两个时期污染指数数值波动均较大,说明不同位置处的地下水受氨氮和 Mn 污染的程度相差较明显。硫化物、硝酸盐氮、氟化物、Pb 也存在污染程度随样点位置而变化较明显的情况,与氨氮和 Mn 的污染分布相似,其污染样点主要为 DXS₀₄,DXS₀₆ 和 DXS₀₇。污染指数均值小于 1 的指标中,硫酸盐和 Cd 出现少量污染样点。丰、枯水期 Cd 的污染样点均为 DXS₀₇,两个时期污染指数分别为 1.82,1.74;硫酸盐的污染样点为 DXS₀₄,其丰、枯水期的污染指数分别为 1.65,2.01。氯化物、Hg,Zn,As 和 Cu 在各样点的污染指数均小于 1,未对地下水造成污染。

表 4 地下水常规指标单项污染指数统计

时期	统计量	单项污染指数					
		硝酸盐氮	氯化物	氨氮	氟化物	硫酸盐	硫化物
丰水期	最大值	5.550 0	0.170 0	71.800 0	4.760 0	1.648 0	12.900 0
	最小值				0.220 0		0.850 0
	平均值	1.214 6	0.022 0	18.486 6	1.824 0	0.307 8	5.310 0
枯水期	最大值	5.400 0	0.148 0	90.400 0	2.390 0	2.008 0	
	最小值				0.100 0		
	平均值	1.345 8	0.028 8	23.275 8	0.382 0	0.344 4	

表 5 地下水重金属指标单项污染指数统计

时期	统计量	单项污染指数						
		As	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	Mn
丰水期	最大值		0.001 8	0.202 0	1.818 0	23.300 0	0.720 0	219.000 0
	最小值			0.003 0				0.024 6
	平均值		0.000 4	0.065 8	0.329 6	2.682 3	0.268 0	48.788 7
枯水期	最大值	0.320 0	0.004 7	0.253 0	1.740 0	15.900 0	0.600 0	172.000 0
	最小值		0.000 1	0.006 6		0.010 0		0.031 2
	平均值	0.082 0	0.000 9	0.070 3	0.275 8	1.847 2	0.069 0	44.090 2

各样点修正内梅罗指数变化如图 3 所示,丰、枯水期的综合污染指数均值分别为 18.67 和 16.15,说明地下水整体上污染程度极其严重。另外,地下水综合污染指数的范围为 0.04~79.30,最大值是最小值的 1 982.50 倍,其巨大差值反映出地下水污染程度极不均匀,存在污染特别严重的样点。DXS₀₄,DXS₀₆,DXS₀₇对应的综合污染指数分别为 79.30,37.82,54.28(丰水期)以及 62.36,33.41,60.32(枯水期),3 个样点的综合污染指数均远超地下水严重污染的最低分级标准值,达到 V 类污染的级别。DXS₀₃和 DXS₀₉在丰水期的综合污染指数分别为 3.30 和 6.82,污染程度分别达到重度、严重水平,其余样点在两个时期的污染程度均在中等水平以下,污染程度相对较轻。丰水期,重度污染及以上水平的样点占比为 50%,枯水期则下降至 30%。总体上,丰水期和枯水期样点污染程度的变化趋势大致相同,丰水期水质较枯水期更差。有研究表明降雨和雨情常为地下水污染贡献的主要因素^[20-21],丰水期降雨量大且降雨时间长,淋溶作用较强,较多稀土开采产生的污染物通过降雨入渗进入地下水系统,而研究区地下水基本只接受降水补给,故丰水期地下水接纳更多降水带来的污染物,其污染程度更严重。地下水污染物特别是毒性较强的超标重金属可能对人体产生较大的伤害,研究区地下水理论上已不适合作为生活饮用水源。

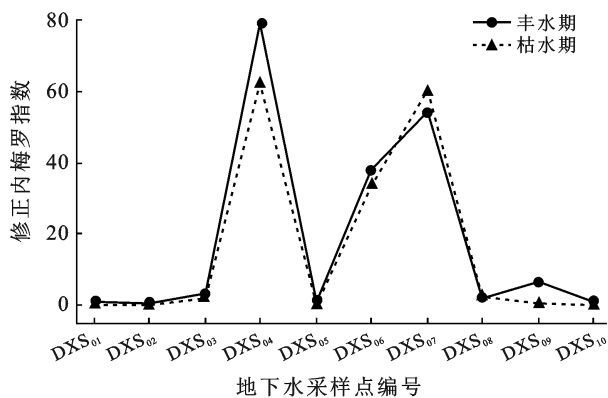


图 3 采样点综合污染评价

2.2 相关性分析

相关性分析是研究不同变量间密切水平的一种统计手段,可以阐述地下水各项参数的相似度和差异度^[22],常规指标与重金属指标的 Spearman 相关系数详见表 6。pH 值与 Zn,Cd,Hg,Mn 均有一定负相关关系,一般条件下,pH 值降低更容易使重金属元素从结合态转为溶解态,土壤中的重金属也易随酸性的浸矿液迁移进入周围水体^[23],研究区水土环境的 pH 值和重金属含量与浸矿液有较大关系,pH 值降低,地下

水中 Zn,Cd,Hg 和 Mn 的浓度会增高。常规指标中仅硫化物与各重金属指标无明显相关性,但硫化物与浸矿液中 SO_4^{2-} 存在一定关系, SO_4^{2-} 可在还原环境下转化为 S^{2-} ,地下水中硫化物浓度可能受氧化还原环境、pH 值的影响较大。硝酸盐氮、氯化物、氨氮、氟化物均与 Zn,Cd,Pb,Mn 存在一定正相关关系(硝酸盐氮与 Zn,Pb,氨氮与 Pb,氟化物与 Zn,Pb 在 0.05 水平上相关;其余指标间的相关性通过 0.01 水平的检验)。另外,硫酸盐与 Zn,Mn 也有一定相关性 ($p < 0.05$)。有研究表明稀土矿区地下水存在硝酸盐氮、氨氮、硫酸盐的污染问题^[9], $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等稀土浸矿剂的大量使用是周围水环境氨氮、硝酸盐氮、硫酸盐等浓度急剧升高的主要原因^[7]。实际上,在稀土开采和冶炼过程中,受矿石性质及开采冶炼药剂的影响,可能也会给周边环境介质带来较多的氟和氯^[10,24]。另有研究^[23]发现,浸矿剂对金属元素的活化也起到很大的促进作用,浸矿剂中有相当一部分 NH_4^+ 置换出其他金属离子而非稀土离子。同时, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 能使土壤中水溶性和交换性 Mn,Zn,Cd^[25]及 Pb^[26]含量增加,使其更易随浸矿液进入矿区的地下水系统中, NH_4^+ 的大量存在容易引起 Zn,Cd 等重金属元素的再生污染^[27]。综上表明研究区地下水中氨氮、氟化物、硝酸盐氮、硫酸盐、氯化物与 Zn,Cd,Pb,Mn 具有一定的同源性,均与稀土矿开采所用化学药剂存在运移或转化关系,加之研究区存在污染极其严重的样点,推测部分稀土采区使用的浸矿液发生渗漏,成为地下水污染物的主要来源。

重金属之间的相关性可以反映重金属的起源和迁移特性,相关性高的重金属之间具有相似的污染源或类似的迁移特性^[28]。地下水重金属指标的 Spearman 相关系数详见表 7,Zn 与 Cd,Zn 与 Pb,Cd 与 Pb 的相关系数分别为 0.925,0.927 和 0.873,3 种重金属之间呈显著的正相关关系 ($p < 0.01$),表明 Zn,Cd,Pb 之间关系密切,其浓度受彼此的影响较大。Mn 与 Cd ($r = 0.834, p < 0.01$),Zn ($r = 0.673, p < 0.05$),Hg ($r = 0.648, p < 0.05$) 均为正相关关系,其来源和迁移可能存在共同特征。Cu 和 As 与其他重金属无明显相关性,故 Cu 和 As 的来源可能有所不同。有研究表明,Zn,Cd 和 Pb 具有相似的地球化学性质^[20],自然界中的污染来源主要与工业生产中的废液、农业活动中的化肥农药及养殖业中的禽畜粪肥有关^[29-31]。根据研究区实际情况,该地居民主要从事水稻种植、禽畜养殖等农业活动,加之区内部分采区正在进行稀土开采,类似的生产生活方式极大可能造成 Cd,Zn 和 Pb 元素含量超标,而地下水中也存在

一定的 Cd, Pb 污染, 因此考虑地下水中的 Cd, Pb, Zn 主要与人类活动有关。有研究^[32-33]指出离子型稀土矿区的地下水存在明显的 Mn 污染, 说明 Mn 元素在环境介质中的含量受到稀土开采的影响, 而研究区所在位置 Mn 的土壤背景值相对较高^[34], 受各种自然

作用的影响^[35], 母质岩石、土壤等介质中的一部分 Mn 元素也会进入地下水并使其浓度增加。结合实际情况, 研究区地下水中 Mn 浓度不均匀且存在异常高值样点, 综合考虑稀土开采等人为因素对 Mn 浓度的影响更大。

表 6 地下水重金属指标与常规指标的相关系数

项目	Cu	Zn	Cd	As	Pb	Hg	Mn
pH 值	-0.042	-0.527*	-0.743*	-0.279	-0.479	-0.661*	-0.927**
硝酸盐氮	0.212	0.661*	0.808**	0.203	0.661*	0.564	0.891**
氯化物	0.395	0.798**	0.819**	0.366	0.798**	0.485	0.798**
氨 氮	0.248	0.794**	0.912**	0.342	0.733*	0.539	0.939**
氟化物	0.212	0.697*	0.821**	0.082	0.709*	0.552	0.770**
硫酸盐	0.418	0.636*	0.627	0.551	0.455	0.491	0.733*
硫化物	0.006	0.165	0.241	-0.025	0.274	0.122	0.195

注: * 表示在 $p < 0.05$ 级别(双尾)相关性显著; ** 表示在 $p < 0.01$ 级别(双尾)相关性显著。下同

表 7 地下水重金属指标间的相关系数

项目	Cu	Zn	Cd	As	Pb	Hg	Mn
Cu	1.000	0.430	0.187	-0.095	0.333	-0.430	0.115
Zn		1.000	0.925**	0.443	0.927**	0.370	0.673*
Cd			1.000	0.378	0.873**	0.588	0.834**
As				1.000	0.298	0.462	0.494
Pb					1.000	0.345	0.576
Hg						1.000	0.648*
Mn							1.000

2.3 采样点综合污染聚类分析

采样点聚类结果如图 4 所示。聚类方法为采用平方欧氏距离的组间连接法。聚类依据为样品点中各检测指标的浓度。由图 4 中末端分支外节点可知, KDXS₁₀, KDXS₀₉, KDXS₀₂, KDXS₀₃, KDXS₀₁, KDXS₀₅, FDXS₀₂ 和 FDXS₁₀ 聚成一类, 其中较多枯水期采样点聚在一起, 表现为枯水期水质特征, 说明其他条件相同的前提下, 枯水期地下水受外界影响小、水质更稳定。丰水期样点聚类不明显, 可能主要受降雨的影响, 地下水接受较多外界化学成分的补给, 各指标浓度变化较快。总体上, 丰、枯水期采样点可分为 4 类, 第 1 类为 KDXS₀₄, 第 2 类为 FDXS₀₄, FDXS₀₇ 和 KDXS₀₇, 第 3 类为 FDXS₀₆ 和 KDXS₀₆, 其余采样点聚在一起归为第 4 类。前 3 类采样点在两个时期的综合污染指数明显较大, 均受到极其严重的污染, 第 4 类采样点中的地下水组分变化不明显, 总体上受采矿等人为活动的影响较小。结合各采样点的污染程度, 聚类结果与综合污染评价结果大致吻合。从聚类数量上看, 不同采样点同一时期的聚类与同一采样点不同时期的聚类基本相等^[36], 说明地下水污染在时间和空间两种尺度上均有一定的特点, 即

时间上丰水期污染更严重, 空间上 DXS₀₄, DXS₀₆ 和 DXS₀₇ 所在位置处污染更严重。

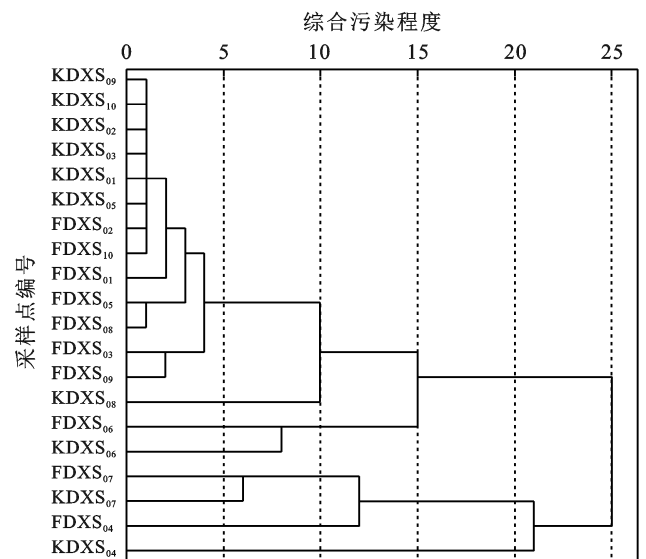


图 4 采样点综合污染聚类分析结果

3 结论

(1) 研究区地下水整体偏酸性, 常规指标平均浓

度的大小顺序为:硫酸盐>硝酸盐氮>氨氮>氟化物>氯化物>硫化物,硫酸盐、硝酸盐氮、氨氮、氟化物和硫化物均出现不同程度的超标,超标率分别为10%,30%,35%,40%,40%;重金属指标平均浓度的大小顺序为:Mn>Zn>Pb>Cd>Cu>As>Hg,超标组分为Mn,Pb,Cd,对应的超标率分别为55.5%,20%,10%。超标组分中仅硫化物和氯化物的浓度具有明显的时期特征,均表现为:丰水期>枯水期。

(2) 单项污染指数均值大于1的指标包括硝酸盐氮、氨氮、氟化物、硫化物、Mn和Pb,其中,氨氮和Mn的污染指数均值分别为20.88和46.44,是地下水中污染程度明显更严重的两种指标。单项污染指数均值小于1的指标中,硫酸盐和Cd均存在一处污染样点。地下水丰、枯水期修正内梅罗综合污染指数范围分别为0.48~79.30,0.04~62.36,均值分别为18.67和16.15,表明研究区地下水水质整体较差,水质在时期上具有丰水期劣于枯水期的特点。

(3) 相关性分析和聚类分析结果显示,研究区地下水中的常规污染指标硫酸盐、硝酸盐氮、氨氮、氟化物与重金属污染指标Mn,Pb,Cd同源性较强,其浓度与稀土矿使用的化学药剂存在较密切的关系,常规污染指标硫化物与其他指标相关性不明显,其浓度可能主要受氧化还原等自然作用的影响。稀土矿开采在时空尺度上对研究区地下水水质均有显著影响,污染在丰水期和DXS₀₄,DXS₀₆,DXS₀₇所在位置处具有更明显的聚集性。

[参 考 文 献]

- [1] 冯慧敏,李海渤.离子吸附型稀土矿区土壤环境问题及修复建议[J].中国环保产业,2019(1):62-65.
- [2] 彭燕,何国金,张兆明,等.赣南稀土矿开发区生态环境遥感动态监测与评估[J].生态学报,2016,36(6):1676-1685.
- [3] 师艳丽,张萌,姚娜,等.江西定南县离子型稀土尾矿周边水体氮污染状况与分布特征[J].环境科学研究,2020,33(1):94-103.
- [4] Tang Jie, Qiao Jiyang, Xue Qiang, et al. Leach of the weathering crust elution-deposited rare earth ore for low environmental pollution with a combination of(NH₄)₂SO₄ and EDTA [J]. Chemosphere, 2018,199:160-167.
- [5] Zheng Taihui, Yang Jie, Huang Pengfei, et al. Comparison of trace element pollution, sequential extraction, and risk level in different depths of tailings with different accumulation age from a rare earth mine in Jiangxi Province, China [J]. Springer Berlin Heidelberg, 2018,18(3):993-1002.
- [6] Liu Wenshen, Guo Meina, Liu Chang, et al. Water, sediment and agricultural soil contamination from an ion-adsorption rare earth mining area [J]. Chemosphere, 2019,216:75-83.
- [7] Wen Xiaojun, Duan Changqun, Zhang Dachao. Effect of simulated acid rain on soil acidification and rare earth elements leaching loss in soils of rare earth mining area in Southern Jiangxi Province of China [J]. Environmental Earth Sciences, 2013,69(3):843-853.
- [8] Tang Jie, Xue Qiang, Chen Honghan, et al. Mechanistic study of lead desorption during the leaching process of ion-absorbed rare earths: pH effect and the column experiment [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017,24(14):12918-12926.
- [9] 赵永红,张涛,成先雄.离子吸附型稀土矿区土壤与水环境氨氮污染及防治技术研究进展[J].稀土,2020,41(1):124-132.
- [10] 高志强,周启星.稀土矿露天开采过程的污染及对资源和生态环境的影响[J].生态学杂志,2011,30(12):2915-2922.
- [11] 师艳丽,张萌,陈明,等.赣南离子型稀土矿区周边河流氨氮浓度时空分布特征[J].环境污染与防治,2020,42(12):1496-1501.
- [12] 邓振乡,秦磊,王观石,等.离子型稀土矿山氨氮污染及其治理研究进展[J].稀土,2019,40(2):120-129.
- [13] 许燕颖,刘友存,张军,等.赣江上游典型流域水体三氮及重金属空间分布特征与风险评价[J].地球与环境,2020,48(5):574-583.
- [14] 刘斯文,黄园英,朱晓华,等.离子型稀土采矿对矿山及周边水土环境的影响[J].环境科学与技术,2015,38(6):25-32.
- [15] 中国地质调查局,水利部水文局,中国地质科学院水文地质环境地质研究所,中国地质大学(北京),等.GB/T14848-2017地下水质量标准[S].北京:国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会,2017.
- [16] 陈朋,王家鼎,袁亮,等.修正内梅罗指数法和模糊综合评价法在凤凰镇地下水水质评价中的应用[J].水土保持通报,2017,37(2):165-170.
- [17] 吴喜军,董颖,张亚宁.改进的内梅罗污染指数法在黄河干流水质评价中的应用[J].节水灌溉,2018(10):51-53,58.
- [18] 陈尚洪,张晴雯,陈红琳,等.四川丘陵农区地表水水质时空变化与污染现状评价[J].农业工程学报,2016,32(S2):52-59.
- [19] 吕建树,何华春.江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布[J].环境科学,2018,39(6):2853-2864.
- [20] 郭卉,虞敏达,何小松,等.南方典型农田区浅层地下水污染特征[J].环境科学,2016,37(12):4680-4689.
- [21] Mencio A, Mas-Pla J, Otero N, et al. Nitrate pollution

- of groundwater; all right..., but nothing else? [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 539:241-251.
- [22] 蒋春云. 太原市地下水化学特征及水质分析评价[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
- [23] 何正艳, 张臻悦, 余军霞, 等. 风化壳淋积型稀土矿浸取过程中稀土和铝及铵的行为研究[J]. *稀土*, 2015, 36(6):18-24.
- [24] 唐建军. 减压膜蒸馏应用于稀土冶金资源综合回收的研究[D]. 湖南 长沙: 中南大学, 2002.
- [25] 刘金辉. 离子型稀土矿土壤重金属迁移转化机理研究[D]. 江西 赣州: 江西理工大学, 2019.
- [26] Liu Jinhui, Chen Linggang, Liu Chuanyi, et al. Pb speciation in rare earth minerals and use of entropy and fuzzy clustering methods to assess the migration capacity of Pb during mining activities [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 165:334-342.
- [27] 陈志澄, 赵淑媛, 黄丽彬, 等. 稀土矿山水系中 Pb, Cd, Cu, Zn 的化学形态及其迁移研究[J]. *中国环境科学*, 1994(3):220-225.
- [28] 徐美娟, 鲍波, 陈春燕, 等. 宁波市地表水重金属污染现状和健康风险评价[J]. *环境科学*, 2018, 39(2):729-737.
- [29] Bhuiyan M A H, Parvez L, Islam M A, et al. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1/3):384-392.
- [30] 姜萍. 猪粪对红壤菜地重金属污染过程的影响及调控[D]. 陕西 杨凌: 西北农林科技大学, 2010.
- [31] Liu Minxia, Yang Yuyi, Yun Xiaoyan, et al. Concentrations, distribution, sources, and ecological risk assessment of heavy metals in agricultural topsoil of the Three Gorges Dam region, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(3):1-11.
- [32] Hao Xiuzhen, Wang Dengjun, Wang Peiran, et al. Evaluation of water quality in surface water and shallow groundwater: A case study of a rare earth mining area in Southern Jiangxi Province, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(1):1-11.
- [33] Si Wantong, He Xiaoying, Li Ailing, et al. Application of an integrated biomarker response index to assess ground water contamination in the vicinity of a rare earth mine tailings site [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(17):17345-17356.
- [34] 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, 1990:330-382.
- [35] Lv Jianshu, Liu Yang, Zhang Zulu, et al. Multivariate geostatistical analyses of heavy metals in soils: Spatial multi-scale variations in Wulian, Eastern China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 107:140-147.
- [36] 朱丹尼, 邹胜章, 李军, 等. 会仙岩溶湿地丰平枯水期地表水污染及灌溉适用性评价[J]. *环境科学*, 2021, 42(5):2240-2250.

(上接第 290 页)

- [20] 路昌, 张傲. 东北地区土地利用转型及其生态环境效应[J]. *中国农业大学学报*, 2020, 25(4):123-133.
- [21] 李晓文, 方创琳, 黄金川, 等. 西北干旱区城市土地利用变化及其区域生态环境效应: 以甘肃河西地区为例[J]. *第四纪研究*, 2003, 23(3):280-290.
- [22] 何青泽, 谢德体, 王三, 等. 重庆市北碚区土地利用转型及生态环境效应[J]. *水土保持研究*, 2019, 26(2):290-296.
- [23] 高星, 刘泽伟, 李晨曦, 等. 基于“三生空间”的雄安新区土地利用功能转型与生态环境效应研究[J]. *生态学报*, 2020, 40(20):7113-7122.
- [24] 罗刚, 廖和平, 李强, 等. 基于“三生空间”的土地利用主导功能转型及其生态环境响应: 以重庆市巴南区为例[J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2018, 40(4):105-113.
- [25] 邓楚雄, 彭勇, 李科, 等. 基于生产—生态—生活空间多情景模拟下的流域土地利用转型及生态环境效应[J]. *生态学杂志*, 2021, 40(8):2506-2516.
- [26] 陈心怡, 谢跟踪, 张金萍. 海口市海岸带近 30 年土地利用变化的景观生态风险评价[J]. *生态学报*, 2021, 41(3):975-986.
- [27] 赵方圆, 杨宇翔, 张华堂, 等. 土地利用及景观格局动态变化分析: 以甘肃省党河流域为例[J]. *水土保持研究*, 2021, 28(3):235-241.
- [28] 董建红, 张志斌, 笪晓军, 等. “三生”空间视角下土地利用转型的生态环境效应及驱动力分析: 以甘肃省为例[J]. *生态学报*, 2021, 41(15):5919-5928.