Hans汉斯

潘谢矿区地下水微量元素特征研究

祝绍猛

安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2022年7月15日; 录用日期: 2022年8月15日; 发布日期: 2022年8月22日

摘要

本文利用淮南矿区所取水样测试出Fe、Sc、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Y、Zr 14种 微量元素含量,分析微量元素与pH值的关系,对比不同含水层水样微量元素的特征,并且通过微量元素 与常量元素的相关性分析,探明潘谢矿区地下水微量元素和稀土元素的规律。分析稀土元素配分模式, 探讨稀土元素富集或亏损特征,异常程度及其影响因素。探讨了研究区内水体稀土元素的分布分异机制, 研究结果可为潘谢地区地下水资源保护和煤炭开采管理提供参考。

关键词

地下水, 微量元素, 相关性分析, 聚类分析

Study on the Characteristics of Trace Elements in Groundwater of Panxie Mining Area

Shaomeng Zhu

School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: Jul. 15th, 2022; accepted: Aug. 15th, 2022; published: Aug. 22nd, 2022

Abstract

In this paper, the contents of 14 trace elements Fe, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Y, Zr were measured using water samples taken from Huainan mining area, and the relationship between trace elements and pH was analyzed. The characteristics of trace elements in different aquifer water samples were compared, and through the correlation analysis between trace elements and macro elements, the law of trace elements and rare earth elements in groundwater in Panxie mining area was proved. Analyze the distribution pattern of rare earth elements, and explore the characteristics of rare earth element enrichment or depletion, the degree of abnormality and its influencing factors. The distribution and differentiation mechanism of rare earth elements in the water body in the study area is discussed, and the research results can provide reference for the protection of groundwater resources and the management of coal mining in Panxie area.

Keywords

Groundwater, Trace Elements, Correlation Analysis, Cluster Analysis

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

1. 引言

我国矿井水文地质条件复杂,随着煤炭浅部资源逐渐开采完结,两淮矿区矿井生产的重心逐步向深 部、复杂区域转移,导致煤矿突水威胁愈年严峻。稀土元素作为性质独特且稳定的微量元素,在岩石学、 沉积学、环境科学等领域的研究颇为广泛,成为地球化学研究的热点[1]。地壳沉积物中的除氧、硅、铝、 铁、钙、镁、钾、钠和钛共九种基本元素外其他元素称之为微量元素[2]。对地下水中一般微量元素的研 究愈加深入,通过对地下水一般微量元素的研究可以对地下水有更深入的认识,其在地下水中的迁移与 形态的转化与水文地球环境如 pH、Eh 等密切相关。

目前,我国多采用程介克方法对研究对象中所含元素进行分类,它根据元素的丰度将元素划分为常量元素(104~106 ppm)、微量元素(102~104 ppm)、痕量元素(1~102 ppm)和超痕量元素(小于 1 ppm)。地下水中除常量元素外,微量元素、痕量元素和超痕量元素也是人们研究的重要内容[3] [4]。在本次研究中一般把含量小于 10 mg/L 的元素都统称为微量元素。安徽淮南煤田潘谢矿区主要包括潘一矿、潘二矿、潘三矿、潘四矿、潘北矿、丁集矿、朱集矿、顾北矿、顾桥矿、谢桥矿、张集矿等,本文利用淮南矿区潘谢矿区为研究区域,所取水样测试出 Fe、Sc、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Y、Zr 14种微量元素含量,分析微量元素与 pH 值的关系,对比不同含水层水样微量元素的特征,并且通过微量元素与常量元素的相关性分析,旨在揭示矿区地下水的水文地球化学形成作用及控制因素[5],加深对含水层水文地球化学系统的理解。

2. 研究区概况

淮南煤田主要由淮南老矿区(位于淮河以南)、潘谢矿区(位于淮河以北)、阜东矿区组成。现淮南煤田 大规模开发的是潘谢矿区和阜东矿区。潘谢矿区位于安徽省中北部,横跨淮南和阜阳两市,地理位置十 分优越,交通运输便捷,铁路东接京沪线,西连京九线,水路通江达海,公路四通八达。研究区位于淮 南煤田复向斜轴部偏北,整体呈不对宽缓略不对称形态。主要构造为潘集-丁集背斜,其轴向为 NWW, 背斜西部隆起较高,东部隆起较低,呈现马鞍形。背斜南翼倾角较缓,倾角为 20°~7°;北翼倾角较陡, 倾角一般为 20°~30°。绝大部分地层被第四系覆盖,地层沉积特征属典型的华北地台型,全区构造中等至 复杂,局部地区有岩浆岩侵入。如图 1。



Figure 1. Geographical map of the study area 图 1. 研究区地理位置图

研究区主要含水层按埋藏条件自上而下分为新生界松散层孔隙含水层、二叠系砂岩裂隙含水层、石炭系太原组灰岩裂隙岩溶含水层、奥陶系灰岩裂隙岩溶含水层等组成。其中直接充水含水层为二叠系砂岩裂隙含水层,以静储存量为主分布的弱含水层。其余3个均为间接含水层,新生界松散层孔隙含水层 覆盖在基岩含水层之上,与二叠系砂岩裂隙含水层和岩溶水之间有一定联系;太原组灰岩裂隙岩溶含水 层中裂隙溶洞较为发育,第三、第四层灰岩富水性较强。奥陶系灰岩含水层以网状裂隙为主,局部裂隙 发育,富水性不均一。

3. 一般微量元素的迁移

许多元素络合物比简单化合物在溶液中的溶解度大,稳定性也高。因此在天然水中,多数金属与阴 离子以络合物状态存在。络合物愈稳定,它的迁移能力就愈强。富含有机物质的酸性水是胶体迁移的有 利条件[6]。在早期的环境地球化学的研究中,人们对元素的含量给予了足够的重视。但随着高精度分析 技术的进展,人们更加认识到元素的形态对于阐明元素的迁移富集机理具有重要意义[7]。

金属元素水文地球化学行为却决于其在地下水中的存在状态,金属元素不同存在形态之间以及金属 与地下水中常规离子之间都呈现不同的关联程度[8]。元素本身特性、结构和存在环境影响元素的迁移方 向和大小。一般微量元素的迁移是由于其内部因素与其外部环境的影响的结构,微量元素迁移的内因与 其形成的化学键类型、结构、化合价,原子半径、化合物的溶解度等等有关;发生迁移外因可能是与离 子交换、容度积、氧化还原电位等有一定的关联性。

4. 一般微元素含量特征

研究区一般微量元素的测试所有试剂皆经纯化,所有样品均采用 ICP-MS (电感耦合等离子体质谱分析仪)测试,测试时加入铟(In)作为内标,空白和样品同时进行,测试结果见表 1。

为了更好的找出不同含水层水中微量元素含量之间的差异,对不同含水层水中微量元素含量求平均 值[9][10]。从表1可以看出,不同含水层中微量元素含量有着一定的差异。Fe在各个含水层中的含量均 高于其他微量元素,在上含水中与 Mn 接近,在太灰水中的含量显著高于其在其他水层含量: Mn 在太灰 水和砂岩水中的含量显著低于其在其他含水层中含量: Co 与 Cu 在奥灰水中的含量显著高于其在其他含 水层含量: Sc 在砂岩水中含量最高,在奥灰水中含量最低;Y 在太灰水中含量最高;Ni 与 Zn 在奥灰水 中含量最高,在太灰水中含量最低:Cr 在上含水中含量最低。 **Table 1.** Average content of main general trace elements in different aquifers (unit: μg/L) **表 1.** 不同含水层主要一般微量元素平均含量(单位: μg/L)

	上含水	中下含水	砂岩水	奥灰水	太灰水
Fe	270.5800	162.6900	190.0000	206.7800	495.7400
Sc	0.2839	0.2827	1.5439	0.2156	0.9947
V	0.0663	0.5612	0.2534	0.4462	0.7592
Cr	0.0369	0.1122	0.2709	0.2411	0.1841
Mn	201.7400	156.1300	51.0230	161.8200	77.8200
Со	0.0678	0.2822	0.0046	0.5838	0.1098
Ni	1.6660	4.3163	0.7234	4.8440	1.6713
Cu	0.8567	1.1481	0.9018	3.1094	0.9494
Zn	22.1450	103.4400	26.6260	116.1400	29.2160
As	1.2489	1.0334	0.2016	1.5368	2.8102
Se	0.5948	0.4529	0.6199	0.6471	0.7519
Rb	28.5970	64.5210	24.7700	71.0360	100.9700
Y	0.0371	0.0243	0.3441	0.0624	0.2681
Zr	0.0323	0.0409	17.2040	0.0251	0.0512

5. 微量元素与 pH 值的关系

地下水中微量元素含量变化并不是随机的,而是要遵循一定的规律。地下水中的值是控制微量元素 含量因素之一。在微量元素实验数据中选取含量相差较的 B、Mn、Ni、Cu、Rb、Sr、Mo、Ba、Cs、Pb、 F、Zn、As 等 13 种微量元素,进行聚类分析,如图 2。





选取类别距离大于 15 的矿区含量特征较大的微量元素 Ba、Mn、Pb、Fe、Mo、Ni、Zn(类别距离小于 15 的 Rb、Cs、B、Sr 以 Fe 为代表,类别距离小于 15 的 Cu、Ba 以 Ba 为代表,类别距离小于 15 的 Mo、As 以 Mo 为代表),与 pH 值作一元线性拟合,如图 3 所示。

根据矿区这些微量元素与 pH 值的关系,可以看出如下规律:

1)随着地下水中 pH 值的增大,Ba、Mn 的含量将逐渐减少,说明这些微量元素在碱性环境下不利于它们在地下水中的迁移,在酸性环境下利于它们在地下水中的迁移[11];相反,Mo、Ni、Zn 含量随着 pH 值增大而增大,说明这些微量元素在碱性环境下有利于它们在地下水中的迁移,在酸性环境下不利于 它们在地下水中的迁移。而 Fe 含量与 pH 值的变化关系并不明显,说明其受到 pH 值的控制作用较小。

2) pH 值对矿区地下水中的微量元素含量的控制是具有选择性的[12]。各微量元素含量与 pH 值一元 拟合直线的相关系数随着微量元素的不同而呈现较大差异。根据其相关系数 r 的大小,易断定微量元素 受 pH 值的控制作用大小,Ba、Mn、Mo、Ni 受到 pH 值的控制作用较大,Zn、Fe 等受到 pH 值的控制作 用较小。

3) 根据微量元素含量与 pH 值一元拟合直线方程斜率绝对值的大小能够判断微量元素在水中受 pH 值影响的富集速率。由图 3 可知 $k_{(Mn)} > k_{(Ba)} > k_{(Zn)} > k_{(Ni)} > k_{(Fe)}$,所以微量元素受 pH 值影响的速率 大小为: Mn > Ba > Mo > Zn > Ni > Fe。



Figure 3. Relationship between trace elements and pH 图 3. 微量元素与 pH 值关系图

6. 不同含水层微量元素特征

微量元素在各类岩石中分布差异较大,在各类岩石中的组合特征也不尽相同,同一微量元素在不同 的岩石类型中的背景值丰度值亦不同,势必引起微量元素在地下水中含量不均一[13]。

本次研究采集了新生界、上含水、中下含水、煤系砂岩水、太灰水及奥灰水共 5 个含水层的水样,如图 4 所示, Cr 与 V 在上含水中含量明显低于其他含水层; Sc、Ba、Zr 在砂岩水中含量远高于其在其

他含水层的含量;奥灰水中,Zn与Cs的含量较高;Cr在太灰水中的含量较高。

本次研究所涉及各含水层水样品数量有限,上述结论可能并不是固定不变的,随着今后各含水层水 样品采集数量增加,这一标准有可能会随着改变,但对潘谢矿区目前开采情况而言,含水层水中微量元 素含量之间的差异为接下来不同含水层水源判别模型的建立提供了理论依据,可将其作为水源判别的基 础标准[14]。



Figure 4. Box plots of trace elements in different aquifers 图 4. 不同含水层微量元素箱型图

7. 一般微量元素与常量离子的相关性

地下水可埋藏存在于深部地壳岩石表面及深部土壤夹层中或呈吸蓄着孔隙水、薄膜水、毛细管水或 深层潜水液等形式。地下水有不同的化学成分,是由于地下水流一般流速缓慢,与周围土壤岩石介质不 断作用,水的化学成分因此变化,其使其化学成分与原始化学成分产生巨大差距。水质主要取决于含水 层内的环境地质条件,表现为地下水中溶解组分的微量元素和常规离子等不断地发生变化。地下水中目 前已知离子分布的区域范围最广泛的金属离子类型通常有 CI⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺, 这些金属离子含量一般会占到水中所有其他元素总数的大约两倍以上,并因此基本的确定水溶液中的化 学类型。

地下水中微量元素的富集,主要是盐类的溶滤作用以及风化作用的结果,与水质综合指标(pH 值、 TDS 等)之间密切关联。例如,在表生带中,pH 值决定了微量元素的存在形态及其迁移富集程度,当 pH 值升高时,沉淀态亚铁含量增高,而水中水溶态亚铁含量迅速降低。各种沉淀态亚铁的溶解度增大,导 致 pH 值降低,风化壳中沉淀态亚铁与亚铁总量的比例降低,水溶态亚铁含量增高[15]。

相关性分析方法一般是指人们通过计算机对具备显著联系的两个及以上因素进行综合分析,从而有 效衡量变量因素之间的密切程度。元素之间通常需要存在联系才能进行相关性分析。聚类分析是将相似 元素将大量数据进行信息提取的多元统计方法,其原理是先将 n 个样品各自看成一类,然后规定样品之 间的"距离"和类与类之间的距离。选择距离最近的两类合并成一个新类,计算新类和其他类的距离, 再将距离最近的两类合并,这样每次合并减少一类,直至所有的样品都归成一类。

本文运用 SPSS 软件, 对常量及微量元素进行聚类分析。在测试微量元素的同时, 测试了 CF、SO₄²⁻、 HCO₃⁻、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺等七种常量元素的含量。取测试的 Sc、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、 As、Se、Rb 等微量元素和 CF、SO₄²⁻、HCO₃⁻、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺等七种常量元素进行因子分析和 聚类分析。

7.1. 相关性分析

Co 在火成岩中的超基性岩和基性岩中丰度最大,沉积岩中较少,酸性岩中最少。本次研究表面中, Co 可能与 Mg²⁺共生于超基性岩中,和 Ca²⁺共生在碱性岩中,此类岩石发生化学风化反应使得 Co 交换到 地下水中,进而于 Mg²⁺和 Ca²⁺产生较高的相关性。

绝大多数 Zn 元素集中在硫化物矿物中,这是地下水中 Zn 与SO₄²⁻具有较好的相关性的原因之一[15]。 Na⁺、Cl⁻及 Ca²⁺, SO₄²⁻相关性高,表明了研究区内 NaCl、KCI、CaCl₂、BaCl₂等盐酸盐及硫酸盐在溶解 过程中有少量游离态的 Fe, Cu 融入到地下水中。Fe、Cu 与SO₄²⁻呈弱相关,表明研究区多金属硫化物及 煤矿的开采影响了 Fe、Cu 含量,但 Fe、Cu 的主要来源干热条件下矿物的风化水解和随盐酸盐溶解的游 离态的 Fe、Cu。区内 Mg 的碳酸盐及硫酸盐等微溶于水的矿物的溶解,使得地下水中 Mg²⁺、SO₄²⁻、HCO₃ 的相关系数较高。Ba、Cu、Cd、Sr 相关性很低,表明其含量受控于多种因素,成分变化较为复杂。

7.2. 聚类分析

对 28 种主量及微量元素的 K 型聚类分析结果,如图 5。常规离子与微量元素之间较好的相关性表示为: Ca^{2+} 与 Ti、Sr 在距离 0~5 之间有较强的相关性, Mg^{2+} 分别在距离 0~5 和 5~10 之间与 B 和 Mn 有相关性; SO_4^{2-} 、Cl⁻与 Cr 相关性较大, HCO⁻在距离 5~10 之间与 Ni 有较好的相关性。微量元素在距离 0~5 之间有较好相关性的有 Sc 与 Ti、Fe 与 Sr、Li 与 Sc、Mo 与 Rb(Ba)、Ta 与 Cr、W 与 Ti、W 与 U、Sn 与 Hf、Ni; 在距离 5~10 之间有较好相关性的有 Sc 与 Li、W 与 V、Cu; 在距离 10~15 之间有较好相关性的有 Li 与 Sc、Cs 与 Cr、W 与 U、Co、B; 在距离 15~20 之间有较好相关性的有 Fe 与 Ti、W 与 U。

Sr 与 Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺相关性较高。岩石介质是化学元素发生表生迁移作用中的主要来源,矿物在溶 滤和化学风化过程中溶入水体中。Sr 是 Ca 的长同时存在且在含钾矿物中,Sr 的富集系数较大,钾长石 中 Sr 的富集系数高达 2,因此 Sr 与 Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺之间具有良好的相关性是由于这类矿物溶解或水解 造成的。

Zn 属于亲硫元素,大多数富集在硫化矿物以及花岗岩类矿物中,Cr 与 Zn 的离子半径相近,而且在 黑云母、角闪石矿物中均有较高的富集系数。

Mo 是变价元素,低价离子化合物较易溶解,在溶液中也较为稳定,酸性条件下易发生迁移,而 Mo 在黑云母、角闪石中的富集系数比较大,这些矿物的溶解或水解,水溶液的酸度增强,HCO₃的含量也较高,因而 Mo 与 HCO₃ 的相关性较好。





8. 结论

不同含水层稀土元素配分曲线都为右上倾斜型,中稀土元素和重稀土元素相对轻稀土元素富集,均表现出 Ce 负异常与 Eu 正异常;所有含水层稀土元素络合形式绝大部分为 Ln(CO₃)₂⁻和 LnCO₃⁺形式,LREE 主要以 LnCO₃⁺形式存在,HREE 主要以 Ln(CO₃)₂⁻形式存在;碳酸根络合态是地下水稀土元素主要无机 络合形态,Ln(CO₃)₂⁻和 LnCO₃⁺ 平均占比在 97%以上,各络合形式的丰富顺序为:Ln(CO₃)₂⁻>LnCO₃⁺>LnCO₃⁺>LnCO₃⁺>LnCO₃⁺>LnOH₂⁺>La(SO₄)₂⁻。

微量元素在各类岩石中分布差异较大,在各类岩石中的组合特征也不尽相同,同一微量元素在不同 的岩石类型中的背景值丰度值亦不同,势必引起微量元素在地下水中含量不均一。

本次研究采集了新生界上含水、中下含水、煤系砂岩水、太灰水及奥灰水共 5 个含水层的水样, Cr 与 V 在上含水中含量明显低于其他含水层; Sc、Ba、Zr 在砂岩水中含量远高于其在其他含水层的含量; 奥灰水中, Zn 与 Cs 的含量较高; Cr 在太灰水中的含量较高。

参考文献

- [1] 张俊,姚多喜,蒋正.皖北海孜矿 10 煤顶底板砂岩水化学特征及成因[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2018, 38(4): 6-13.
- [2] 王晓娟. 银川平原地下水化学成分演化规律及其形成机制研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 长安大学, 2005.
- [3] 庞园, 李志威, 张明珠. 广花盆地地下水三氮时空分布特征及影响因素分析[J]. 生态环境学报, 2018, 27(5): 916-925. <u>https://doi.org/10.16258/j.cnki.1674-5906.2018.05.017</u>
- [4] 陈陆望. 皖北矿区地下水水文地球化学特征研究[D]: [硕士学位论文]. 淮南: 安徽理工大学, 2003. https://doi.org/10.7666/d.Y529876
- [5] 陈陆望, 桂和荣, 殷晓曦, 钱家忠, 潘乐荀. 临涣矿区突水水源标型微量元素及其判别模型[J]. 水文地质工程地 质, 2010, 37(3): 17-22. <u>https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.2010.03.006</u>
- [6] 孙超,黄春阳,梁爽.广西崇左市江州区碳酸盐岩地层地下水锶富集规律及成因分析[J].南方国土资源,2021(5): 33-38.
- [7] 高存荣. 河套平原地下水砷污染机理的探讨[J]. 中国地质灾害与防治学报, 1999(2): 26-33.
- [8] 王爱红. 渤海典型海域海水重金属 Cu²⁺、Pb²⁺络合容量研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2006.
- [9] 桂和荣. 皖北矿区地下水水文地球化学特征及判别模式研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2005.
- [10] 李鱼, 刘亮, 董德明, 花修艺, 杨帆, 徐珑. 城市河流淤泥中重金属释放规律的研究[J]. 水土保持学报, 2003(1): 125-127. <u>https://doi.org/10.13870/j.cnki.stbcxb.2003.01.031</u>
- [11] 周殷竹, 孙英, 周金龙, 韩双宝, 侯珺, 曾妍妍. 新疆石河子地区地下水砷、碘分布规律及共富集因素分析[J]. 环 境化学, 2021, 40(11): 3464-3473.
- [12] 宋晓梅, 桂和荣, 陈陆望. 皖北矿区主要含水层微量元素的地球化学特征研究[J]. 中国煤炭, 2004(5): 38-40. https://doi.org/10.19880/j.cnki.ccm.2004.05.015
- [13] 关秋红. 新庄孜井田地下水化学特征及突水水源快速判别模型[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2009.
- [14] 桂和荣,陈陆望,赵开全,段中稳,童宏树,童世杰.淮北矿区任楼井田主要突水含水层水文地球化学演化规律研究[C]//安全高效煤矿地质保障技术及应用——中国地质学会、中国煤炭学会煤田地质专业委员会、中国煤炭 工业劳动保护科学技术学会水害防治专业委员会学术年会文集.2007:172-185.
- [15] 桂和荣,陈陆望. 矿区地下水水文地球化学演化与识别[M]. 北京: 地质出版社, 2007.