

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

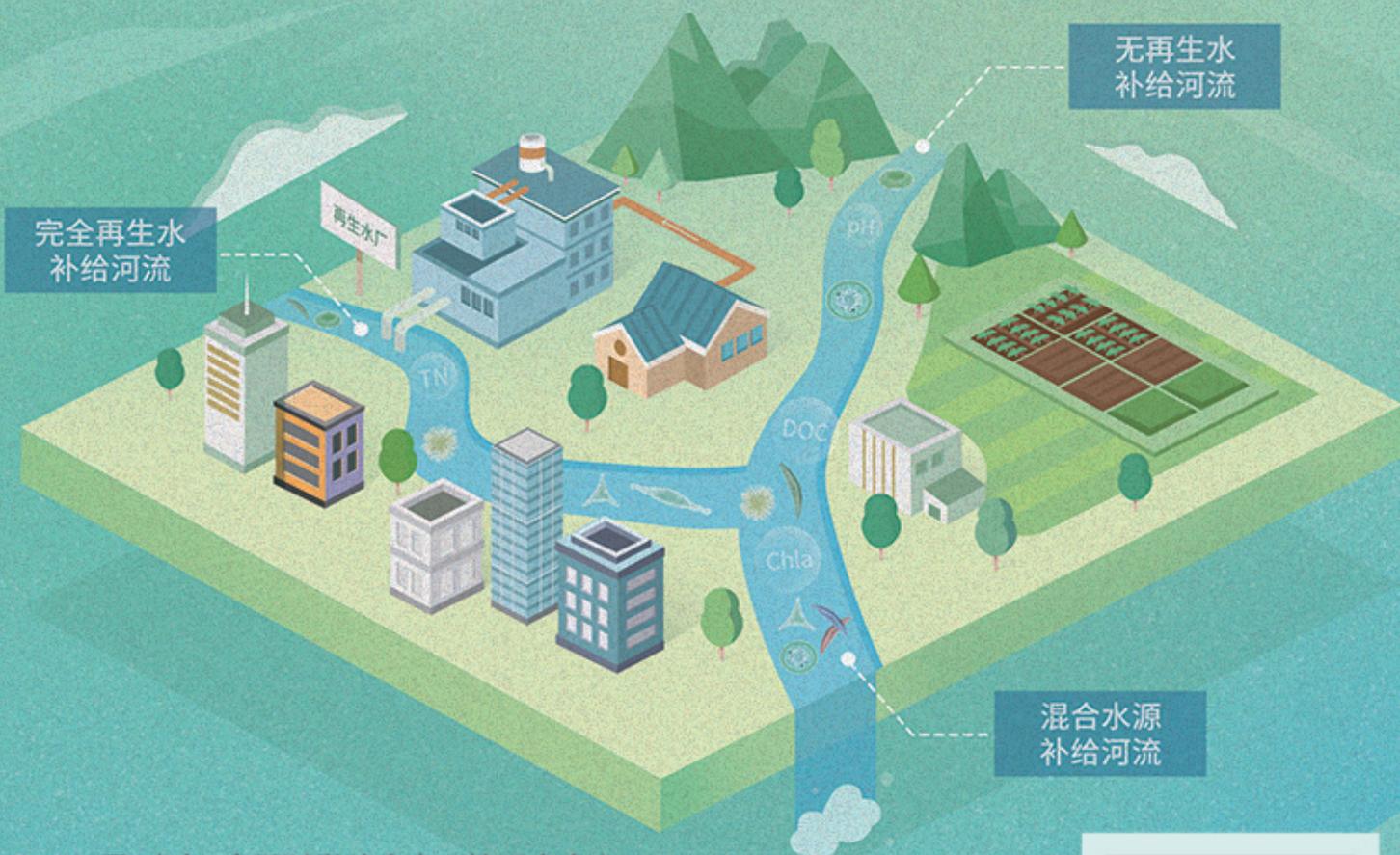
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系

侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年12月

第43卷 第12期

Vol.43 No.12

目次(卷终)

关中平原城市群 PM_{2.5} 时空演变格局及其影响因素 张军, 金梓函, 王玥, 李旭, 戴恩华(5333)

中原城市群 PM_{2.5} 浓度驱动因子联动效应及非线性影响 周志衡, 周廷刚, 秦宁(5344)

长株潭城市群 PM_{2.5} 和 O₃ 浓度时空分布特征及影响因素分析 刘贤赵, 张国桥, 杨文涛, 吴业荣, 李朝奎, 任毅(5354)

张掖市城区大气细颗粒物 PM_{2.5} 的化学组成及来源解析 潘成珂, 黄韬, 高宏, 常莉敏, 宋世杰, 毛潇萱, 王佳欣, 赵渊, 马建民(5367)

2018~2019年冬季天津和青岛 PM_{2.5} 中重金属污染特征与健康风险评估 赵明升, 任丽红, 李刚, 刘亚妮, 赵刚, 张佳浩, 高元官, 杨小阳(5376)

青岛大气降水中金属浓度、溶解度及其来源解析 孔令冬, 祁建华, 张旭(5387)

2015~2021年陕西关中城市群臭氧污染变化趋势 赵伟, 王硕, 庞晓蝶, 高博, 卢清, 刘明, 陈来国, 范绍佳(5399)

海南省背景区域臭氧及其前体物污染特征 谢文晶, 邢巧, 谢东海, 吴晓晨, 胡珊珊, 徐文帅(5407)

基于双维度校验的珠三角区域臭氧生成机制长期时空演化特征识别 杨雷峰, 谢丹平, 杨俊, 韩静磊, 刘丽君, 袁自冰(5421)

郑州市夏季大气 VOCs 污染特征及来源解析 齐一谨, 王玲玲, 倪经纬, 何海洋, 赵东旭, 龚山陵(5429)

兰州市夏季挥发性有机物污染特征及来源解析 杨燕萍, 陈强, 孟宪红, 孙健, 王莉娜, 陶会杰, 杨丽丽(5442)

地下停车场 VOCs 污染特征与健康风险评估 刘妍, 杨宁, 孙露娜, 吴亚君, 宋鹏飞, 赵耀, 姜昆, 毛洪钧(5453)

缸内直喷汽油车颗粒物化学组分特征 李家琛, 葛蕴珊, 王浩浩, 王欣, 郝利君, 谭建伟(5464)

废弃物焚烧处理温室气体排放情景模拟与预测 严薇, 刘舒乐, 吴正方, 高庆先, 杜海波, 马占云, 冯鹏(5470)

长江颗粒(类)金属元素分布、来源和向海输送 刘珈铭, 吴文涛, 刘笑天, 刘军, 王昊, 臧家业, 张爱军, 冉祥滨(5478)

澜沧江水系氮磷污染及硝酸盐来源解析 郭树芳, 陈安强, 刁斌, 居学海, 黄宏坤, 刘建香, 毛妍婷, 郭云周, 雷宝坤(5491)

小浪底水库水沙调控期滨河湿地地下水与河水转化关系 肖春艳, 刘怡凡, 赵同谦, 郭晓明, 陈飞宏, 杨晨(5499)

磨刀门水道输水水库群饮用水水源水质的时空变化 张坤锋, 昌盛, 张琦, 王思瑞, 谢琼, 张茉莉, 樊月婷, 杨光, 付青(5509)

疫情背景下长江中游地区典型饮用水源中 PPCPs 分布特征与风险评估 樊月婷, 昌盛, 张坤锋, 涂响, 杨光, 王山军, 张茉莉, 谢琼, 付青(5522)

北江中上游地表水和沉积物中 PAHs 和 PCBs 污染特征和风险评估 昌盛, 白云松, 涂响, 付青, 张坤锋, 潘杨, 王山军, 杨光, 汪星(5534)

平朔矿区不同水体水化学特征及氟分布成因 孙龙, 刘廷奎, 段利民, 张文瑞, 郑国峰(5547)

三峡水库典型消落带土壤 DOM 组分特征及其对有效态镉释放影响 张宝豪, 武亚遵, 徐东昱, 高丽, 李艳艳, 王启文, 高博(5560)

不同溶解氧条件下沉积物-水体系磷循环 刘笑天, 刘军, 王以斌, 刘珈铭, 吴文涛, 冯耀, 臧家业, 冉祥滨(5571)

2011~2019年鄱阳湖水质演化特征及主要污染因子解析 谢慧钰, 胡梅, 嵇晓燕, 曹炳伟, 贾世琪, 徐建, 金小伟(5585)

乌梁素海表层沉积物中营养盐和重金属分布特征以及风险评估 杜彩丽, 黎佳茜, 李国文, 李晓光, 赵琛, 张列宇(5598)

生物炭吸附雨水径流难生物降解有机氮效能及机制 苏增辉, 孙萍, 陈友媛, 罗冠杨, 王秀海, 郑天元(5608)

不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系 侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中(5616)

锰氧化物改性生物炭基质材料对典型喹诺酮类抗生素的吸附及其在人工湿地的应用 高惠子, 田伟君, 张子钰, 邹梦圆, 杨淑洁, 赵婧, 储美乐, 江俊峰(5627)

KOH 活化小麦秸秆生物炭对废水中四环素的高效去除 徐晋, 马一凡, 姚国庆, 张宇珊, 杨李琪, 周娜, 范世锁(5635)

改性凹凸棒负载硫化亚铁的制备及其对水中 Mo(VI) 的吸附机制 练建军, 邹洪艳, 叶天然, 孔巧平, 徐晴, 吴朝阳, 陈波, 牛司平(5647)

桉树生物炭负载绿色合成纳米零价铁去除水中 Cr(VI) 刘沁文, 丁爱中, 梁信, 谢颖辉, 鄢俊彬, 李娜(5657)

镁改性硅藻土回收废水氮磷产物对水中 Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 的去除 吴盈秋, 夏鹏, 李远, 王学江(5667)

钠化改性河南南部膨润土吸附亚甲基蓝性能分析 程飞鹏, 杨冬亮, 常乐, 吴登峰(5676)

上海市典型工业用地土壤和地下水重金属复合污染特征及生态风险评估 李晓曼, 李青青, 杨洁, 黄沈发, 张施阳, 吉敏(5687)

重庆市煤矸山周边农用地土壤重金属污染评价和定量溯源解析 马杰, 刘萍, 刘今朝, 郭春会, 张秀, 王玲灵(5698)

典型石油场地周边土壤重金属形态特征及源解析 官健, 何连生, 李强, 王耀锋, 曹莹, 刘晓雪, 高存富(5710)

基于 PMF 模型的垃圾焚烧厂周边农田土壤重金属源解析 张恬雨, 胡恭任, 于瑞莲, 林承奇, 黄华斌(5718)

香河县农田土壤重金属污染生态与健康风险评估 陈瑜佳, 屈星辰, 张斌, 李现涛, 朱国平, 查同刚(5728)

地质构造单元交接带表土中重金属污染特征对比及源解析:以重庆城口地区为例 刘永林, 吴梅, 刘睿, 李军, 倪润祥, 刘双燕, 田兴磊, 赵家宇, 刘怡, 夏传波(5742)

新疆典型地区植物和土壤多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评估 杨北辰, 解启来, 郑芊, 郑晓波, 叶金明, 唐成金, 梁晓晖(5751)

肥料调控强化象草对重度 Cd 污染农田修复效果 伍港繁, 周航, 唐棋, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒(5761)

微碱性土壤施用烟秆生物炭与磷酸盐降低小麦籽粒镉积累 杨艳征, 张银鸽, 李畅, 扶海超, 秦世玉, 王龙, 刘亥扬, 刘红恩, 唯福庆, 赵鹏(5769)

产多胺细菌提高小麦 Cd 抗性和消减 Cd 吸收机制 姬明飞, 吴雪姣, 李晚哲, 陈兆进, 姚伦广, 张君, 庞发虎, 韩辉(5778)

硫酸盐还原菌对碱性和酸性农田土壤中重金属的钝化效果及其作用机制 高羽, 刘雨辰, 郭晓芳, 吉莉, 张桂香, 张哲海, 夏红丽, 何文峰, 张博远(5789)

巨大芽孢杆菌对土壤理化性质及植物富集镉的影响 王萍, 李一曼, 王雪佳, 许亚琼, 张书强, 李倩, 徐凯莉, 李荣华, 张增强(5798)

嘉陵江滨岸带不同土地利用类型土壤真菌群落结构与功能多样性 竹兰萍, 徐飞, 王佳颖, 朱智豪, 张拓, 张富斌(5808)

添加生物炭对琼北地区双季稻田生物固氮的影响 赵炎, 袁新生, 唐瑞杰, 邵晓辉, 李凯凯, 文昌丽, 陈琦琦, 伍延正, 孟磊, 汤水荣(5819)

基于 g-C₃N₄ 研究环境中甲氧苄啶的光降解行为及其毒性 朱娜, 王星阳, 焦俊恒, 王磊, 梁栋, 李广科, 桑楠(5832)

“双碳”目标下中国省域碳排放核算分析 杨柏, 秦广鹏, 郭钦(5840)

长株潭城市群地类转移的碳传导效应与预测 杨旭, 刘贤赵(5850)

基于分类的张家港市生活垃圾典型处置情景环境效益分析 张涛, 郑钧文, 孙煜琛, 白冬锐, 杨婷, 张冰, 郭含文, 陈坦, 王洪涛(5861)

《环境科学》第43卷(2022年)总目录 (5873)

《环境科学》征订启事(5386) 《环境科学》征稿简则(5521) 信息(5607,5741,5768)

平朔矿区不同水体水化学特征及氟分布成因

孙龙¹, 刘廷玺^{1,2,*}, 段利民^{1,2}, 张文瑞¹, 郑国峰¹

(1. 内蒙古农业大学水利与土木建筑工程学院, 呼和浩特 010018; 2. 内蒙古自治区水资源保护与利用重点实验室, 呼和浩特 010018)

摘要: 为了探明采煤驱动下平朔矿区所在流域内不同水体水化学特征及氟分布成因, 综合运用水化学图解、主成分分析和地球化学模拟等方法, 对2020~2021年采集的468组地表水、地下水和矿井水样品进行分析。结果表明, 地表水、地下水和矿井水均呈近中性至弱碱性; 地表水和矿井水中优势阴离子为 SO_4^{2-} , 地下水中优势阴离子为 HCO_3^- , Ca^{2+} 是所有水体中的优势阳离子。地表水和矿井水水化学类型以 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 为主。地下水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$, 采煤区的浅层或深层地下水存在 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型。水体水化学主要受碳酸盐岩风化溶解、采煤活动以及含氟矿物的风化溶解影响, 采煤和工农业等人类活动加速了不同水体间水化学转换, 尤其是浅层地下水。水体 $\rho(\text{F}^-)$ 介于 $0.10 \sim 1.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中, 42%浅层地下水 F^- 浓度高于国家饮用水安全限值; 时空分布上, 西北至东南地下水中 F^- 浓度平均值呈增加趋势, 3月和8月 F^- 浓度偏高。高氟浅层地下水化学呈现偏碱性和高 Na^+ 特征。 F^- 富集主要受采煤活动和含氟矿物风化溶解影响, 水体中方解石饱和加速了含氟矿物的风化溶解。

关键词: 地下水; 地表水; 矿井水; 水化学特征; 氟离子

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)12-5547-13 DOI: 10.13227/j.hjks.202202176

Hydrochemical Characteristics and Fluorine Distribution and Causes of Different Water Bodies in Pingshuo Mining Area

SUN Long¹, LIU Ting-xi^{1,2,*}, DUAN Li-min^{1,2}, ZHANG Wen-rui¹, ZHENG Guo-feng¹

(1. Water Conservancy and Civil Engineering College, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Water Resource Protection and Utilization, Hohhot 010018, China)

Abstract: This study was carried out to elucidate the hydrochemical characteristics, fluorine ion (F^-) distribution, and causes of formation in different water bodies driven by coal mining in the Pingshuo mining area. A total of 468 samples of surface water, groundwater, and mine water were collected in 2020-2021. Hydrochemical diagrams, principal component analysis, and geochemical simulation were comprehensively used for sample analysis. The results showed that the surface water, groundwater, and mine water were nearly neutral to slightly alkaline. The dominant anion of surface water and mine water was SO_4^{2-} , whereas the dominant anion in groundwater was HCO_3^- ; Ca^{2+} was the dominant cation in all water bodies. The main hydrochemical types of surface water and mine water were $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$. The main type of groundwater was $\text{HCO}_3 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$. $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ type existed in shallow or deep groundwater of the coal mining area. The hydrochemistry of water bodies was mainly affected by the weathering and dissolution of carbonate rocks and silicate rocks, coal mining activities, as well as the weathering and dissolution of fluorine-bearing minerals. Human activities such as coal mining and industry and agriculture have accelerated the conversion of water chemistry between different water bodies, especially shallow groundwater. The concentration of F^- in the study area ranged from 0.10 to $1.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The F^- concentration of 42% of the shallow groundwater exceeded the national permissible limit for drinking. In terms of spatial and temporal distribution, the average concentration of F^- in groundwater from northwest to southeast showed an increasing trend, and the concentration of F^- was higher in March and August. Alkalinity and high Na^+ were the main hydrochemical environmental characteristics of shallow groundwater with high F^- concentration. F^- enrichment of water bodies in the study area was mainly controlled by coal mining activities and weathering dissolution of fluorine-bearing minerals accelerated by the saturation of calcite.

Key words: groundwater; surface water; mine water; hydrochemical characteristic; fluorine ion

煤炭资源开采会对地下水含水层结构、补径排关系和水化学环境造成严重影响。华北型煤田地下水系统由于长期采矿扰动, 地下水水质严重恶化, 并引发了一系列生态环境问题^[1]。随着煤矿高强度大规模开采, 高浓度的氟(F^-)在采矿区水体中被检出, 高氟水已成为威胁矿区生产生活用水安全和制约资源化循环利用的关键问题^[2]。水-氟系统是一个多因素复合系统, 氟浓度场演化控制因素复杂且多样^[3,4]。岩石风化、矿物溶解沉淀、蒸发浓缩、离子交换吸附和解吸以及人为污染等是氟运移富集的主要控制因素^[5,6]。人体氟摄入主要来源于饮水^[7-9]。

氟对人体健康的影响具有双重性^[10], 过量摄取和摄取不足都会对人体健康造成一定危害^[11]。掌握矿区水文地质条件, 明晰水体的水文地球化学特征是解决上述问题的基础和前提。

水体水化学组分是在水循环过程中与周围环境长期相互作用的产物, 是流域的一个重要特征, 对区

收稿日期: 2022-02-24; 修订日期: 2022-04-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0406400); 教育部创新团队发展计划项目(IRT_17R60); 科技部重点领域科技创新团队项目(2015RA4013)

作者简介: 孙龙(1991~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为煤矿区水环境演变, E-mail: longmht@163.com

* 通信作者, E-mail: txliu1966@163.com

域环境具有指示作用^[12]. 国内外学者应用多元统计分析、水化学图解和水文地球化学模拟等方法对不同流域或不同矿区内水体水化学特征^[13]、分布规律、时空演变规律^[14]、来源和成因^[15]等方面做了大量研究, 揭示水体中各组分间的相互关系, 评价水质^[16], 识别污染源^[17]. 近年来, 针对地下水中氟溶解的研究中, 多数学者关注干旱、半干旱区和酸(碱)性环境中氟来源、迁移和富集, 取得了许多良好的成果^[18~20]. 针对采矿区水体中氟分布规律及水文地球化学成因方面研究较少. 有研究表明, 煤中含氟, 不同变质程度的煤中氟含量不同^[21,22]. 随着煤炭开采, 煤中的氟释放进入水体, 使得水体中氟浓度增加^[23,24]. 平朔矿区是山西省主要的采煤基地之一, 资料显示, 宁武煤田煤中氟含量介于 $4 \sim 748 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均值为 $136 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 高于中国煤炭中 ($130 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和华北煤炭中 ($118 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 含氟平均值^[25]. 国内外对平朔矿区水体水文地球化学特征、影响因素以及氟问题报道较少, 且矿区露天和井工联合采煤驱动下使得水文地质条件和水化学环境变化更为复杂, 矿区部分地区出现氟暴露问题. 因此, 探明平朔矿区不同水体水文地球化学特征和 F^- 分布规律、成因及其影响因素, 可为矿区水害防治、流域水资源合理开发利用和保障居民饮水安全提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

平朔矿区位于朔州市朔城区和平鲁区境内, 地

处宁武煤田北端, 总面积为 320 km^2 . 地貌类型为黄土丘陵台地, 海拔为 $1\ 107 \sim 2\ 141 \text{ m}$, 地势东南低、西北高. 矿区地处北方内陆半干旱区, 属北温带大陆性季风气候区, 年平均气温为 7.3°C , 年平均降水量为 420 mm , 年平均蒸发量为 $1\ 853 \text{ mm}$ ($\Phi 20 \text{ cm}$ 蒸发皿); 降水主要集中在 $7 \sim 9$ 月, 占全年降水量的 75% . 区内地表水系不发育, 主要河流有七里河和马关河, 属海河流域桑干河水系. 自然状态下河水主要受大气降水和地下水补给, 河川流量季节变化大. 由于露天矿开采和截流, 七里河基本干涸, 只在暴雨后有短时间的雨洪径流. 马关河的流量也呈逐年减少趋势, 旱季偶尔断流, 其补给源也发生了一定的变化, 有大气降水、地下水、煤矿疏干水和工厂废水, 水质较差.

研究区褶皱较为发育, 主要褶皱为二铺背斜、白家窑向斜、芦子沟背斜、宁武向斜和下窑向斜, 背斜和向斜相间分布, 呈北段隆起, 向南倾伏, 期间有断层切割的构造形态(如图1). 研究区内地层出露较全, 由老到新分别为: 古生界奥陶系下统亮甲山组、中统马家沟组, 石炭系中统本溪组、上统太原组, 二叠系下统山西组、下石盒子组 and 上统上石盒子组, 新生界第三系和第四系. 上述地层垂直分布、厚度和岩性特征等如图2所示. 其中, 太原组为本区主要含煤地层, 含煤 $6 \sim 7$ 层, 煤层总厚度约为 30 m , 主采煤层 4 号和 9 号就分布在太原组. 二叠系下统山西组也有煤层分布, 但厚度变化大, 一般不可采^[26]. 区内煤炭开采密集, 分布有 22 处煤矿, 其中 3

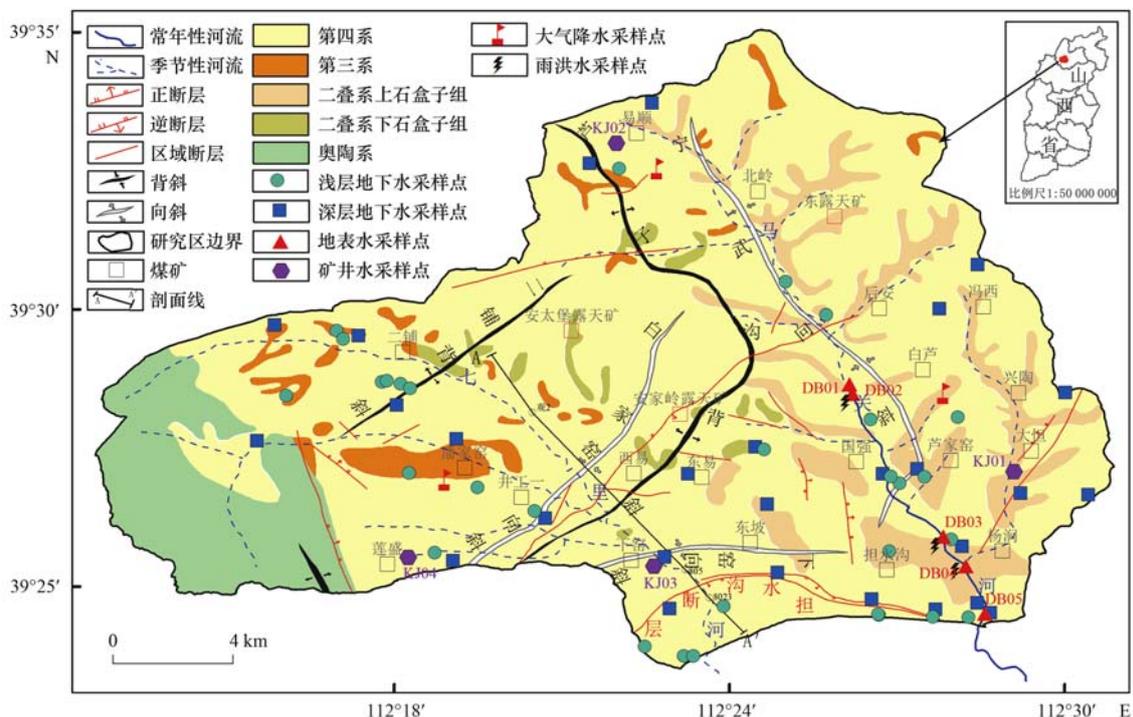


图1 研究区地质及煤矿和采样点示意

Fig. 1 Geological distribution of coal mine and sampling sites in the study area

处露天煤矿, 19 处井工煤矿, 露天矿均为年产原煤千万吨级, 井工矿基本为年产原煤百万吨级, 研究区总设计年产原煤 10 360 万 t。

依据当地水文地质条件^[26], 区内地下水有潜水和承压水两种类型, 潜水主要赋存于第四系含水层中, 含水层底板埋深小于 100 m, 厚度 3 ~ 50 m, 富水性较好, 水位埋深 5 ~ 50 m, 水位年变幅 0.3 ~ 1 m。承压水主要赋存于二叠-石炭系和奥陶系含水层中, 底板埋深 100 ~ 700 m, 富水性由一般到较强, 空间

变化较大, 水位埋深大于 50 m。根据文献^[27]中对地下水分类的定义, 将地下水按照潜水和承压水分为浅层和深层两类, 结合本研究, 将潜水含水层抽取的水视为浅层地下水, 承压含水层抽取的水视为深层地下水。浅层地下水自西北向东南方向径流, 径流缓慢; 深层地下水在天然状态下自西北向东南方向径流, 在部分采煤活动强烈的区域形成了降落漏斗, 漏斗范围内地下水向漏斗中心径流。研究区的水文地质剖面见图 2。

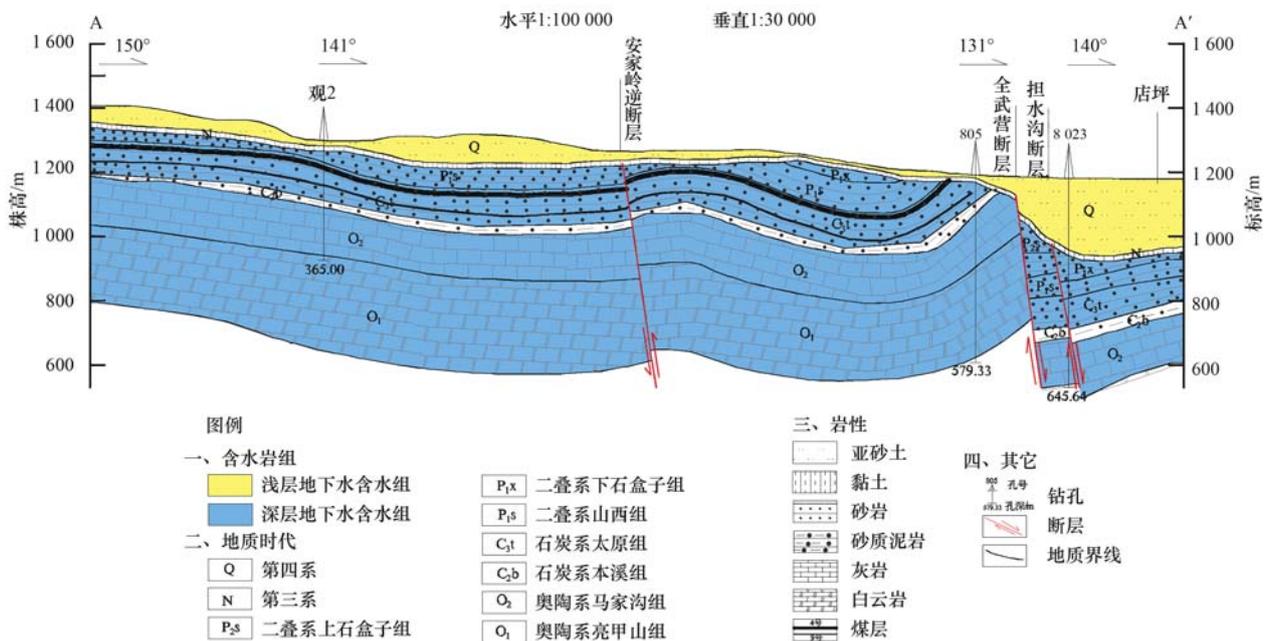


图 2 A-A' 水文地质剖面

Fig. 2 A-A' hydrogeological profile

1.2 采样与分析方法

为探究矿区不同水体水化学时空变化特征, 依据地表水^[28]和地下水^[29]监测点布设方法布设采样点 66 个, 其中, 地表水 5 个, 浅层地下水 30 个, 深层地下水 27 个, 矿井水 4 个。2020 年 6、8、10、12 月和 2021 年 1、3、5 月在上述采样点共采集水样 462 组。此外, 2020 年 8 月采集了雨洪水和大气降水各 3 组。采样点布设情况如图 1 所示。地表水在河道平直、水流稳定、距河岸大于 20 cm 且水下数厘米处采集; 浅层地下水样品来自农村分散式供水井, 井深 5 ~ 70 m, 用自制取水工具采集, 让取样器下沉到水面以下 2 m 处静候 1 ~ 2 min 再取样, 保证所取水样充分混合; 深层地下水样品来自村镇集中式供水井和煤矿企业的水源井, 井深 300 ~ 700 m, 利用井中水泵抽取, 在开泵 5 min 后进行取样, 以避免取到水管中积存水和刚开泵时的不稳定水; 降雨收集时尽量避免蒸发浓缩对水样的影响。采集前在室内先用蒸馏水润洗取样瓶 (200 mL 聚乙烯棕色细口瓶) 2 ~ 3 遍, 采集时再用待取

水样润洗 2 ~ 3 遍后取样。样品采集后用美国 Parafilm 公司生产的封口膜将瓶口密封, 防止蒸发浓缩或与空气交换。现场采集的水样封口后保存到放有冰袋的保温箱中; 实验室存放至 4℃ 冷藏室低温保存, 及时测试。

现场采用便携式多参数仪 (Aqua TROLL 400) 测定水样总溶解性固体 (total dissolved solids, TDS)、pH、电导率 (electrical conductivity, EC) 和盐度 (salinity, Sal)。室内测试时, 水样要用 0.22 μm 水膜过滤。阳离子 (Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺) 和阴离子 (F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻) 选用离子色谱法 (AQ-1200, Thermo Fisher, USA) 进行测定。HCO₃⁻ 通过酸碱滴定法测定 (DZT 0064.49-1993)。每个待测水样均进行 3 个重复测试, 测量值标准差控制在 10% 以内, 取平均值备用。所有水样进行了阴阳离子平衡验证, 保证数据分析精度, 相对误差范围在 ±5% 以内。运用水文地球化学模拟软件 PHREEQC 计算了方解石和萤石的饱和系数。离子电荷平衡计算公式和饱和系数计算公式如下:

$$IBE = \left(\frac{TCC - TCA}{TCC + TCA} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中,IBE 为离子电荷平衡误差,TCC 为阳离子总浓度(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+),TCA 为阴离子总浓度(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 F^- 和 NO_3^-),TCC 和 TCA 的单位为 $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

$$SI = \lg(IAP/K_{sp}) \quad (2)$$

式中,SI 为饱和系数(saturation indices),IAP 为矿物溶解反应中相关离子的活度积, K_{sp} 为矿物溶解反应的平衡常数。

2 结果与讨论

2.1 水化学特征

为了解研究区不同水体水化学特征及其变化规律,统计分析了区内不同水体的水化学参数,见表 1。根据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中规定的安全限值进行分析比较,结果表明,研究区各水体总体呈近中性至弱碱性,地表水、浅层地下水、深层地下水和矿井水 pH 均值分别为 8.14、7.99、7.92 和 7.89,其中 5% 的浅层地下水 pH 值超过了饮水标准限值(6.5~8.5),最大值达 8.81;TDS 均值分别为 839.71、518.39、446.95 和 1 121.71 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其中矿井水 TDS 均值最高,地表水次之,分别有 75% 和 14% 的样品超过了饮水标准限值(1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

由表 1 可得,地表水和矿井水阴离子浓度顺序

均为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$,其中 SO_4^{2-} 分别占地表水和矿井水阴离子总量的 41% 和 53%,二者分别有 66% 和 86% 的水样中 SO_4^{2-} 浓度超过了饮水标准限值(250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);地表水和矿井水中优势阴离子均为 SO_4^{2-} ,这可能和研究区采煤驱动下煤系地层中黄铁矿氧化风化有关^[30],也表明地表水与矿井水水力联系密切。浅层和深层地下水中优势阴离子均为 HCO_3^- ,其分别占阴离子总量的 60% 和 73%,这可能与地层中碳酸岩盐风化溶解有关^[31];二者分别有 12% 和 4% 的水样中 SO_4^{2-} 浓度超过了饮水标准限值。由表 1 可知,地表水、浅层地下水和矿井水中阳离子浓度顺序均为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$,而深层地下水中阳离子浓度顺序为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$,由此可见,优势阳离子均为 Ca^{2+} ,约占阳离子总量的 42%~55%,水体中优势 Ca^{2+} 主要来源于碳酸盐岩矿物溶解^[32]。此外,矿井水和地表水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度较地下水高约 2~3 倍,这是由于采掘扰动下矿区内岩石矿物加速溶解使矿井水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度升高,矿井水补排地表水,因此二者具有相似特征。有研究显示地下水中 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 达到 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时,存在人为污染^[33,34]。研究区人类活动包括采煤、工业、农业和畜牧业等生产活动。由表 1 可知,各水体中平均 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均超过 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,大小顺序为:浅层地下水 > 地表水 > 深层地下水 > 矿井水,可见研究区各水体均受到了不同程度的人为污染,且 NO_3^- 的污染主要是农业生产、

表 1 平朔矿区不同水体理化参数统计值汇总¹⁾

Table 1 Summary of physicochemical parameters of different water bodies in Pingshuo mining area

类别	统计特征	pH	EC	TDS	Sal	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	F^-
地表水	最小	7.58	763.30	658.04	0.50	72.68	36.42	57.07	1.55	52.58	193.01	231.64	17.97	0.24
	最大	8.39	1 482.80	1 276.53	1.00	164.00	80.83	132.64	11.28	180.65	529.82	344.91	41.41	0.80
	平均	8.14	1 005.85	839.71	0.64	110.55	63.23	83.30	4.90	95.08	299.48	297.29	29.83	0.51
	标准差	0.18	154.11	145.36	0.11	28.44	11.24	21.34	2.93	32.09	85.13	26.94	7.72	0.12
	变异系数	0.02	0.15	0.17	0.17	0.26	0.18	0.26	0.60	0.34	0.28	0.09	0.26	0.24
浅层地下水	最小	7.02	252.70	211.51	0.16	4.28	10.18	5.76	0.09	1.91	9.13	124.78	4.75	0.11
	最大	8.81	1 517.24	1 463.66	1.16	217.38	138.74	174.37	2.61	189.09	503.90	491.93	270.39	1.76
	平均	7.99	592.62	518.39	0.39	65.80	35.17	55.88	0.95	42.69	97.73	282.15	47.08	0.84
	标准差	0.31	305.82	258.81	0.20	45.75	21.78	36.95	0.55	42.15	109.18	82.46	55.13	0.38
	变异系数	0.04	0.52	0.50	0.51	0.70	0.62	0.66	0.58	0.99	1.12	0.29	1.17	0.45
深层地下水	最小	7.32	255.72	240.22	0.18	27.25	13.42	7.41	0.28	5.74	8.97	147.76	2.8	0.25
	最大	8.50	1 299.83	921.53	0.72	151.89	60.92	77.40	10.85	186.53	287.22	395.80	38.16	0.78
	平均	7.92	552.43	446.95	0.34	67.61	32.07	29.85	1.78	23.53	69.86	303.84	18.20	0.51
	标准差	0.23	162.83	117.43	0.09	21.69	8.02	11.88	1.50	29.44	47.89	49.70	6.79	0.12
	变异系数	0.03	0.29	0.26	0.26	0.32	0.25	0.40	0.84	1.25	0.69	0.16	0.37	0.24
矿井水	最小	7.42	762.81	580.26	0.44	90.58	39.72	50.91	2.34	43.88	131.61	203.59	0.36	0.15
	最大	8.26	2 035.65	1 653.21	1.32	325.67	108.08	129.92	21.96	186.59	913.19	449.52	13.23	0.77
	平均	7.89	1 322.12	1 121.71	0.87	195.94	71.65	79.36	8.80	111.45	518.61	343.94	5.95	0.40
	标准差	0.25	313.77	249.26	0.20	65.47	18.85	22.02	4.79	41.68	205.05	62.63	4.04	0.17
	变异系数	0.03	0.24	0.22	0.23	0.33	0.26	0.28	0.54	0.37	0.40	0.18	0.68	0.43

1) pH 和变异系数无量纲,EC 的单位为 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,其它指标的单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

工业废水和生活污水排放所致^[35],采煤对其影响较小.人为输入物质在水体中存在空间离散度高、变异系数大的特征,因此,变异系数大小可以指示人类活动影响水体环境的强弱^[36].由表1可知,总体上浅层地下水中各水化学参数的标准差和变异系数均较深层地下水大,表明浅层地下水水化学性质在空间上变异性大,可能受到人类活动等因素的影响较重.

2.2 水化学类型

利用Piper三线图^[37]对水体主要离子组成变化特点进行表征,从而刻画研究区不同水体的水化学类型.采用舒卡列夫水化学类型划分方法(图3),地表水主要为 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3$ - $\text{Mg} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Na}$ 、 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3$ - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4$ - $\text{Mg} \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca}$ 型.60%的地表水采样点中 Mg^{2+} 的占比超过了 Ca^{2+} ,且在气温较高降雨较少月份(如6月和10月)该现象更加明显,这是

由于在蒸发浓缩过程中,钙盐在水中溶解度小于镁盐^[38], Ca^{2+} 会形成碳酸钙沉淀,导致水中 Ca^{2+} 浓度降低^[30, 39].大气降水为 HCO_3 - $\text{Ca} \cdot \text{Na}$ 型,说明大气降水的水化学既受当地土壤性质的影响,也受大气循环海盐的影响^[40].降雨过后河道雨洪水 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 较平时成倍增加,水化学类型为 SO_4 - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型,这是由于降雨将煤矿开采区地表覆盖物(堆放的煤炭和煤矸石等)中的可溶性物质带入地表水所致.矿井水以 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3$ - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型为主.浅层地下水主要为 HCO_3 - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 、 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4$ - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 、 HCO_3 - $\text{Na} \cdot \text{Mg}$ 、 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3$ - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 和 HCO_3 - Na 型,所占比例分别为37%、23%、23%、10%和7%.由于浅层地下水容易受采煤等人类活动的干扰且补给来源复杂,其水化学类型呈现多样性.由图4(a)可知,除 HCO_3 - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型广泛分布外,其余类型呈点状散布于研究区煤矿周边. $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4$ - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 和 $\text{SO}_4 \cdot$

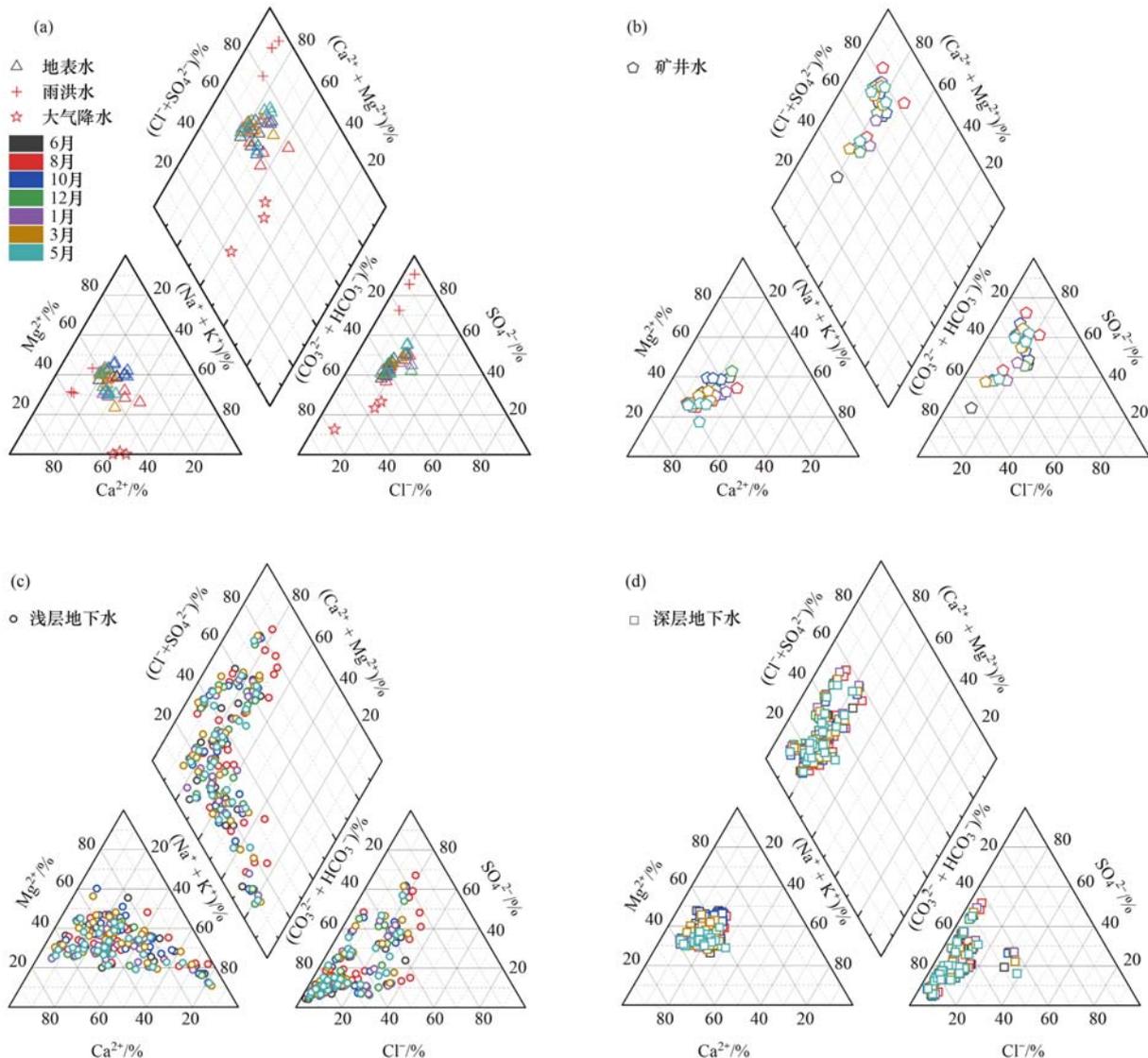


图3 不同水体 Piper 三线图

Fig. 3 Piper diagrams of different water bodies

HCO₃-Ca·Mg 型主要分布在研究区西北部煤矿开采区(二铺煤矿内)以及七里河和关河下游两侧的开采区,水质可能受到了采煤活动影响. HCO₃-Na·Mg 和 HCO₃-Na 型主要分布于研究区地势低洼处以及农业生产区,水质可能受到蒸发浓缩和农业活动影响^[41]. 深层地下水主要为 HCO₃-Ca·Mg 和 HCO₃·SO₄-Ca·Mg 型,所占比例分别为 78% 和 22%. 除 HCO₃-Ca·Mg 型广泛分布外,HCO₃·SO₄-Ca·Mg 型主要分布在研究区西部的采煤区内,该区域采煤历时较

长,规模较大,使得深层地下水受到一定程度污染.

纵观研究区 2006 年^[42] 和 1995 年^[43] 的研究,结果表明,该区浅层地下水和深层地下水的化学类型单一,均为 HCO₃-Ca·Mg 型. 而本研究结果表明浅层和深层地下的化学类型均呈多样性,随着时间的推移,SO₄²⁻ 和 Na⁺ 浓度逐渐增加,水化学类型由早期单一 HCO₃-Ca·Mg 型向 HCO₃-Ca·Mg、HCO₃-Na·Mg 和 HCO₃·SO₄-Ca·Mg 等混合型转变. 这进一步说明了研究区水化学环境的变化与采煤等人类活动密不可分.

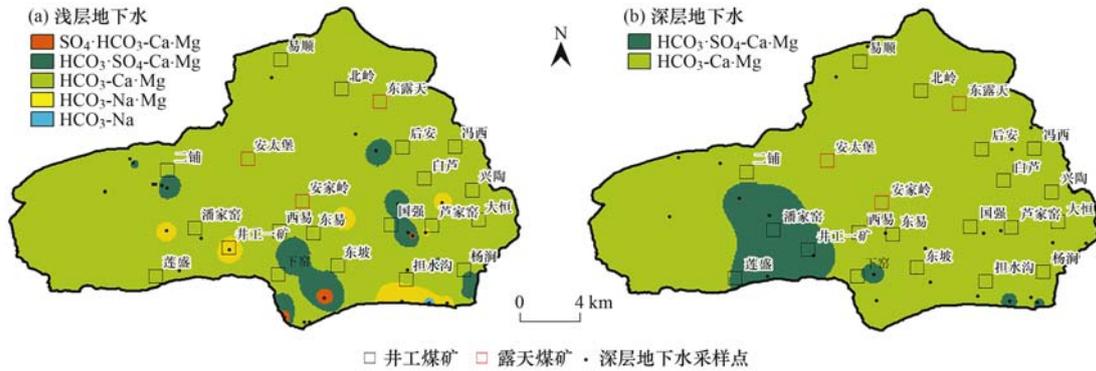


图 4 地下水中水化学类型分区

Fig. 4 Distribution of hydrochemical types in groundwater

2.3 水化学主要控制因素

Gibbs 图可以有效揭示控制世界水体的 3 种主要机制:大气降水、岩石风化和蒸发结晶^[44,45]. 为了

更直观地分析研究区不同水体化学成分的主要控制因素,将平朔矿区不同水体的水化学数据绘成 Gibbs 图进行分析. 从图 5 发现各水体水样点主要落在岩

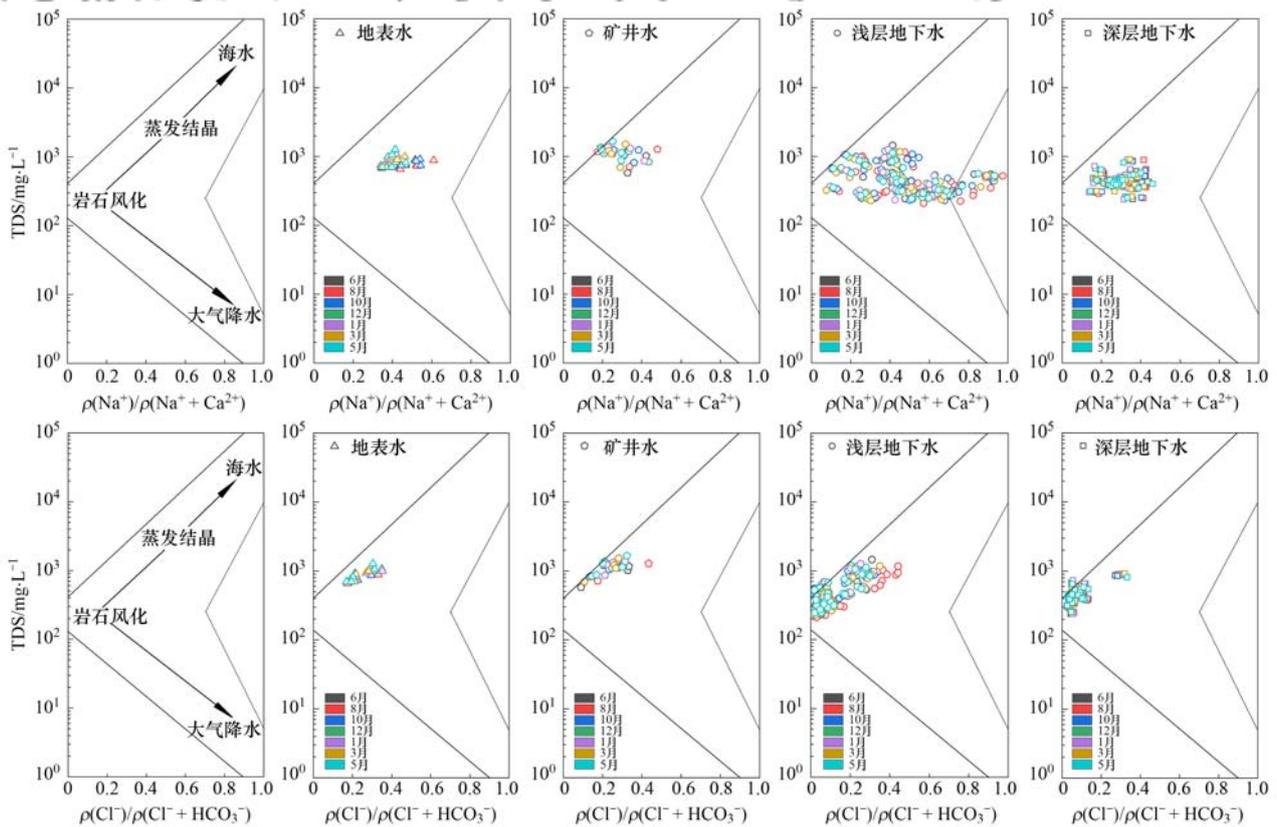


图 5 不同水体 Gibbs 图

Fig. 5 Gibbs diagrams of different water bodies

石风化区内,揭示出岩石风化作用是研究区不同水体水化学成分的主要控制因素. Qiu 等^[46]对皖北临环矿区和 Wang 等^[47]对鄂尔多斯曹家滩矿区通过 Gibbs 图对其研究水体进行分析,结果也表明矿区水体主要受岩石风化作用影响.

地表水和矿井水的水样点分布偏上或偏左上,这表明地表水和矿井水化学成分形成也受到微弱的蒸发结晶影响,这和研究区处于西北干旱地区,地表水暴露于自然环境中,以及矿井水受采煤等人为扰动加速蒸发密不可分,8月这一特点更为明显.图5中浅层地下水的水样点分布较为分散,说明其化学成分形成作用较为复杂.此外,还有部分浅层地下水采样点落在 Gibbs 图模型区域以外,说明部分浅层地下水的水化学组分一定程度上受到人类活动等因素的影响^[48].深层地下水主要集中在岩石风化区,且分布较为集中,表明深层地下水水化学组分稳定,不同时期地下水水化学变化趋势不明显.

为了进一步探究研究区不同水体水化学变化的主要影响因素,对所有水样数据进行主成分分析(PCA).首先对研究区不同水体水化学指标数据进行 Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) 和 Bartlett 球形度检验, KMO 检验值为 0.74, 大于 0.50, Bartlett 球形度检验为 0.00, 表明数据可以作 PCA 分析. PCA 是一种数据转换分析,它能揭示假定存在于多元数据集中的简单底层结构^[49].基于凯塞标准保留成分数量,累计贡献率达 85% 被保留^[50].主成分特征值、贡献率和累计贡献率以及主成分变量载荷值见表 2.结果表明,提取的 4 个主成分方差累计贡献率为 87.65%.第一主成分(PC1)方差贡献率为 56.81%,特征值为 7.39,因子变量在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、EC、TDS 和 Sal 上有较高正载荷.结合 Gibbs 图,推测第一主成分与碳酸盐岩和硅酸盐岩矿物风化溶解以及采煤驱动下硫铁矿加速氧化风化有关.第二主成分(PC2)方差贡献率为 13.20%,特征值为 1.72,因子变量在 F^- 、 Na^+ 和 pH 上有较高的正载荷,说明第二主成分与含氟矿物的溶解和水体中 Na-Ca 离子交换有关,偏碱性和高 Na^+ 低 Ca^{2+} 水有利于 F^- 富集^[5],因此,主成分 2 可定义为氟富集因子.第三主成分方差贡献率为 10.16%,特征值为 1.32,与 NO_3^- 有较高的正载荷,说明除采煤之外工农业等人为活动贡献较大.第四主成分方差贡献率为 7.48%,特征值为 0.97,与 HCO_3^- 有较高的正载荷,这可能是水体对 CO_2 吸收和溶解所致^[51],代表着水体循环更新快慢.

不同水体在 PC1 和 PC2 的因子得分以及变量载荷平面分布情况如图 6.地表水、矿井水和部分浅

层地下水受 PC1 影响大,即碳酸盐岩、硅酸盐岩矿物的风化溶解和采煤驱动;部分浅层地下水、矿井水和地表水受 PC2 影响也较大,即含氟矿物溶解和水体中 Na-Ca 离子交换.由图 6 还可以看出,浅层地下水分布较为分散,而深层地下水分布集中,这和上述 Gibbs 图分析结果一致.地表水、浅层地下水和矿井水分布有重叠,说明三者具有相似的水化学形成作用,表明在采煤扰动下三者间存在一定程度的水力联系.

综上所述,水体水化学变化与水体中含氟矿物的溶解有很大关系,并且在水文地质调查过程中发现研究区人群中存在一定的氟斑牙和氟骨病等氟暴露现象.因此,有必要对水体中氟浓度、时空分布特征以及成因做进一步探究.

表 2 水文地球化学指标主成分分析结果

指标	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4
F^-	-0.13	0.53	0.29	-0.18
NO_3^-	0.11	-0.04	0.77	0.06
Ca^{2+}	0.33	-0.19	-0.07	-0.05
Mg^{2+}	0.33	-0.07	0.10	0.02
Na^+	0.21	0.55	0.06	0.13
K^+	0.26	0.11	-0.42	-0.15
Cl^-	0.33	0.06	0.17	-0.19
SO_4^{2-}	0.33	-0.01	-0.19	-0.24
HCO_3^-	0.14	0.17	-0.13	0.89
pH	-0.10	0.57	-0.20	-0.20
EC	0.36	0.04	0.03	-0.01
TDS	0.36	0.03	0.05	0.00
Sal	0.36	0.02	0.04	0.00
特征值	7.39	1.72	1.32	0.97
方差贡献率/%	56.81	13.20	10.16	7.48
累计方差贡献率/%	56.81	70.01	80.17	87.65

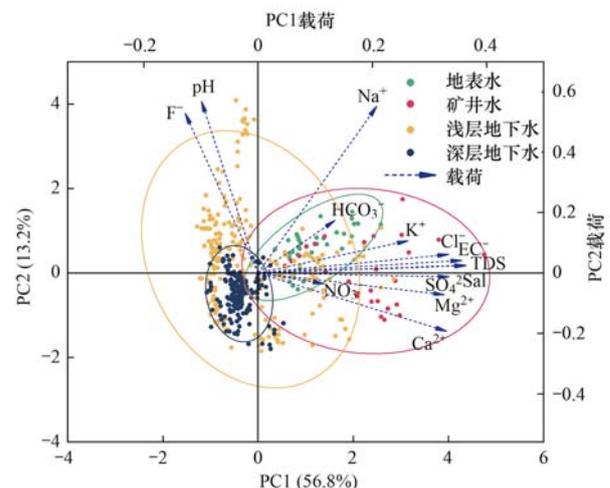


图 6 不同水体在主成分 1 和主成分 2 的因子得分及变量载荷分布

Fig. 6 Plot of variable loading and factor scores for PC1 and PC2 in different water bodies

2.4 氟的时空分布特征

结合表 1 和图 7 可知,地表水中 $\rho(F^-)$ 为 0.24 ~ 0.80 $mg \cdot L^{-1}$,均值为 0.51 $mg \cdot L^{-1}$,8 月取的 3 处河道洪水 F^- 浓度均高于平时,但大气降水的 $\rho(F^-)$ 介于 0.10 ~ 0.15 $mg \cdot L^{-1}$,明显低于地表水和河道洪水.雨后河道洪水 F^- 浓度增高,可能是由于大气降水的淋溶作用使地表覆盖物中氟化物溶解.由图 7 可知,取样年 8 月和次年 3 月是地表水 F^- 浓度的高峰,这与河道洪水 F^- 浓度偏高的原因一致,8 月降雨较多、3 月冰雪融水较多,地表覆盖物的淋溶作用强烈.矿井水、浅层地下水和深层地下水均有类似特征,表明大气降水的淋溶作用对于研究区不同水体 F^- 浓度年度变化起主要作用.矿井水中 $\rho(F^-)$ 为 0.15 ~ 0.77 $mg \cdot L^{-1}$,均值为 0.40 $mg \cdot L^{-1}$,矿井水由于受到人为因素影响,年内变化

较为复杂,但总体上也表现出 8 月浓度较高.浅层地下水中 $\rho(F^-)$ 为 0.11 ~ 1.76 $mg \cdot L^{-1}$,均值为 0.84 $mg \cdot L^{-1}$,深层地下水 $\rho(F^-)$ 为 0.25 ~ 0.78 $mg \cdot L^{-1}$,均值为 0.51 $mg \cdot L^{-1}$,浅层地下水 F^- 浓度明显高于深层地下水,42% 的浅层地下水中 $\rho(F^-)$ 超过饮用水标准限值 1 $mg \cdot L^{-1}$.从图 7 和图 8 可知,研究区内浅层地下水 F^- 浓度时空变化幅度均比深层地下水大,这与浅层地下水埋藏较浅,容易受到蒸发和人为等外界扰动影响相吻合,也与 Gibbs 图得到的结论相同.从图 8(a) 可以看出,研究区西部浅层地下水 F^- 浓度较低,这是因为该区基本没有采煤活动,人为扰动较小,补给源主要为大气降水.研究区中部主要为露天开采区,采集到的浅层地下水主要在地势较高且未开挖区域,受大气降水补给,采煤对其影响也较小,因此,也表现出低 F^- 浓度.在研究区中北

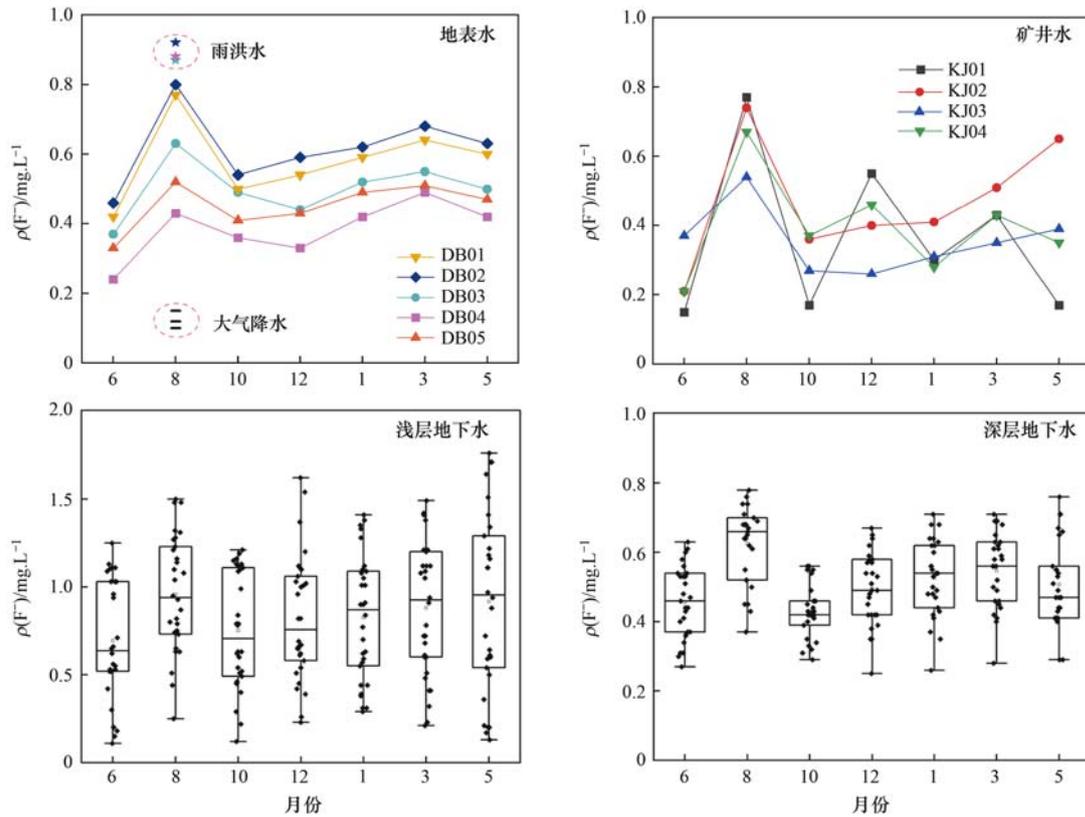


图 7 不同水体中 F^- 浓度的时间分布特征

Fig. 7 Temporal distribution characteristics of F^- concentration in different water bodies

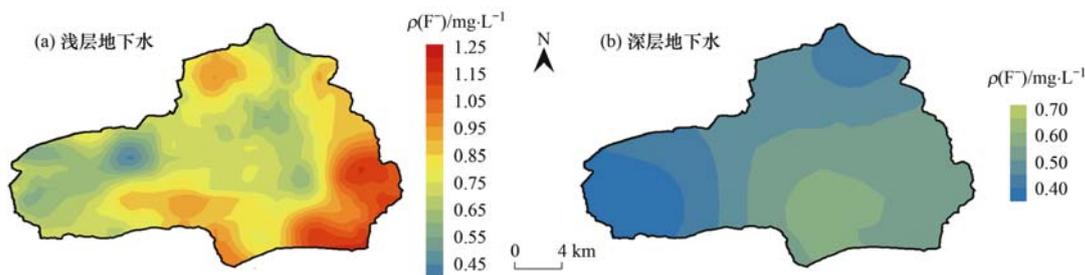


图 8 地下水中 F^- 浓度的空间分布特征

Fig. 8 Spatial distribution characteristics of F^- concentration in groundwater

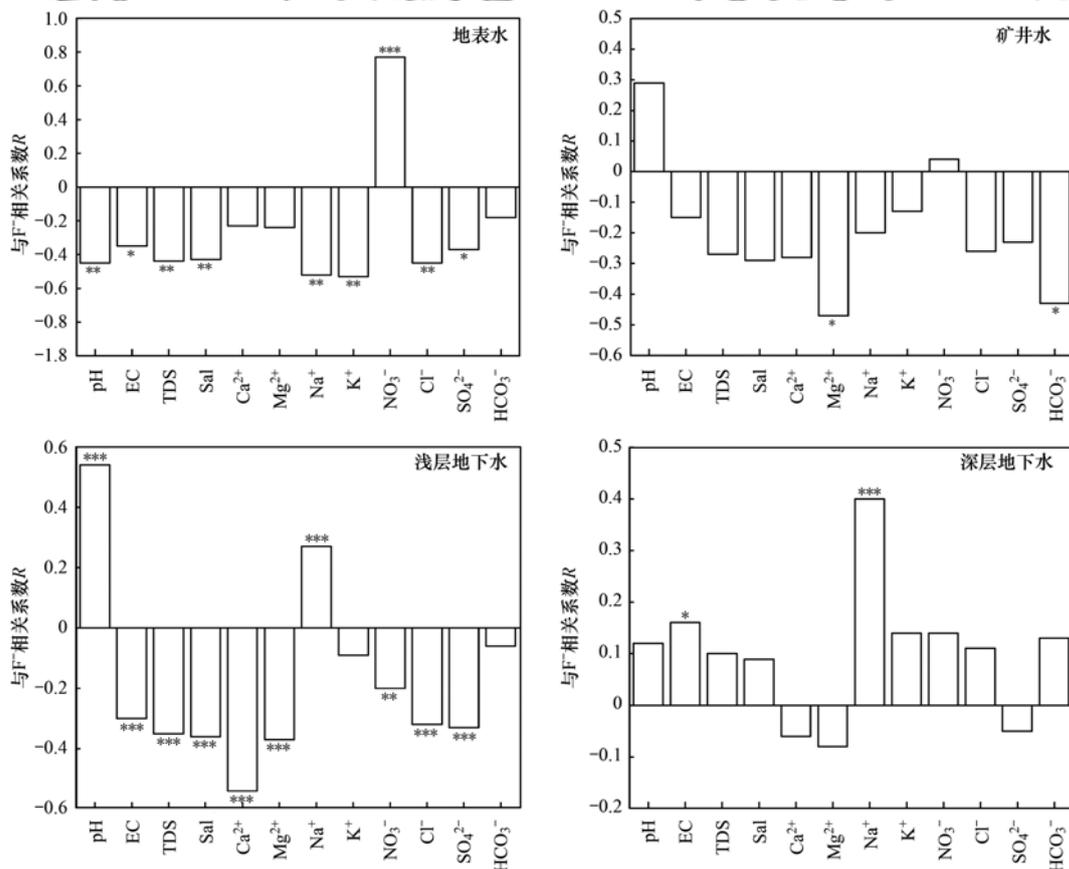
部、东南和南部的浅层地下水中 F^- 浓度较高,且沿径流方向上增幅较大,这与该区域采煤活动影响是分不开的. 研究区西北部和北部局地浅层地下水采样点受采煤活动影响不大,但其 $\rho(F^-)$ 较高,为 $1.10 \sim 1.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,这与第三系地层分布有一定联系,第三系地层中黏土富含黑云母等含氟矿物^[26],含氟矿物的溶解也是导致浅层地下水中 F^- 浓度升高的一个原因. 从图 8(b) 可以看出,北部和西北部深层地下水 F^- 浓度较低,越往南和东南 F^- 浓度越高,采煤区 F^- 浓度明显高于其他区域. 由图 8 可知,在空间上地下水 F^- 浓度沿径流方向呈增加趋势,这是由于随着水体在含水层中停留时间延长,水岩相互作用更充分,地下水中 F^- 浓度升高^[52,53].

2.5 氟的来源及控制因素

平朔矿区不同水体中 F^- 与其它水化学离子相互关系如图 9 所示. 地表水中 NO_3^- 与 F^- 显著正相关,与 pH、EC、TDS、Sal、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 显著负相关. 地表水中 NO_3^- 的增加受人为污染所致^[54],而 F^- 的增加也与人类活动密切相关. 浅层地下水中 pH 和 Na^+ 均与 F^- 显著正相关,除 K^+ 和 HCO_3^- 外,其它指标和 F^- 均显著负相关. 可知偏碱

性和高 Na^+ 是形成高氟浅层地下水的主要水化学环境特征^[55]. 结合图 4(a) 和图 8(a) 发现,水化学类型为 $\text{HCO}_3^- \text{-Na} \cdot \text{Mg}$ 和 $\text{HCO}_3^- \text{-Na}$ 型的地下水中 F^- 浓度高^[56,57]. 深层地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 均与 F^- 呈负相关关系,EC 和 Na^+ 与 F^- 均呈显著正相关关系. 在地下水中 F^- 和 pH 均呈正相关关系,表明地下水中 pH 较高有利于氟化物溶解和聚集,导致其浓度较高,这与任福弘等^[4]的研究结果一致. F^- 和 OH^- 的离子半径相近,在矿物晶体中经常相互替代,导致 F^- 释放到水体中^[58]. 矿井水中也存在这种相关关系,这与地下水在矿井水的来源中占比较大有关. 在所有水体中 F^- 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 均表现出了负相关关系,主要是因为水体中高浓度的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 抑制了含氟矿物溶解,且水中 F^- 和 Ca^{2+} 易结合形成难溶于水的 CaF_2 ,降低了水体中 F^- 浓度^[59]. SO_4^{2-} 与 F^- 在所有水体中均呈负相关,这验证了水体中 SO_4^{2-} 浓度增高,对水中 F^- 的溶解和稳定都有一定抑制作用^[56].

上述研究结果表明, F^- 和 Ca^{2+} 的溶解平衡是不同水体中 F^- 浓度高低的重要控制因素. 有研究发现平朔矿区地层中含氟矿物广泛分布,主要有萤石和



*、** 和 *** 分别表示在 0.05、0.01 和 0.001 的水平上具有显著性

图 9 不同水体中 F^- 与其他指标的相关关系

Fig. 9 Correlation between F^- and other hydrogeochemical parameters in different water bodies

碎屑岩中的黑云母、氟磷灰石和高岭石等^[22,25]. 为了进一步探究含氟矿物的溶解和沉淀作用,应用水化学软件 PHREEQC 模拟了不同水体中方解石和萤石的溶解过程,并计算得出每个水样所处环境下的

饱和系数. 图 10 为不同水体方解石饱和系数和萤石饱和系数关系. 从中可以看出,所有水体方解石的饱和系数冬季较夏季高,萤石饱和系数季节变化不明显. 这反映出水体中方解石的溶解度受温度影响,温

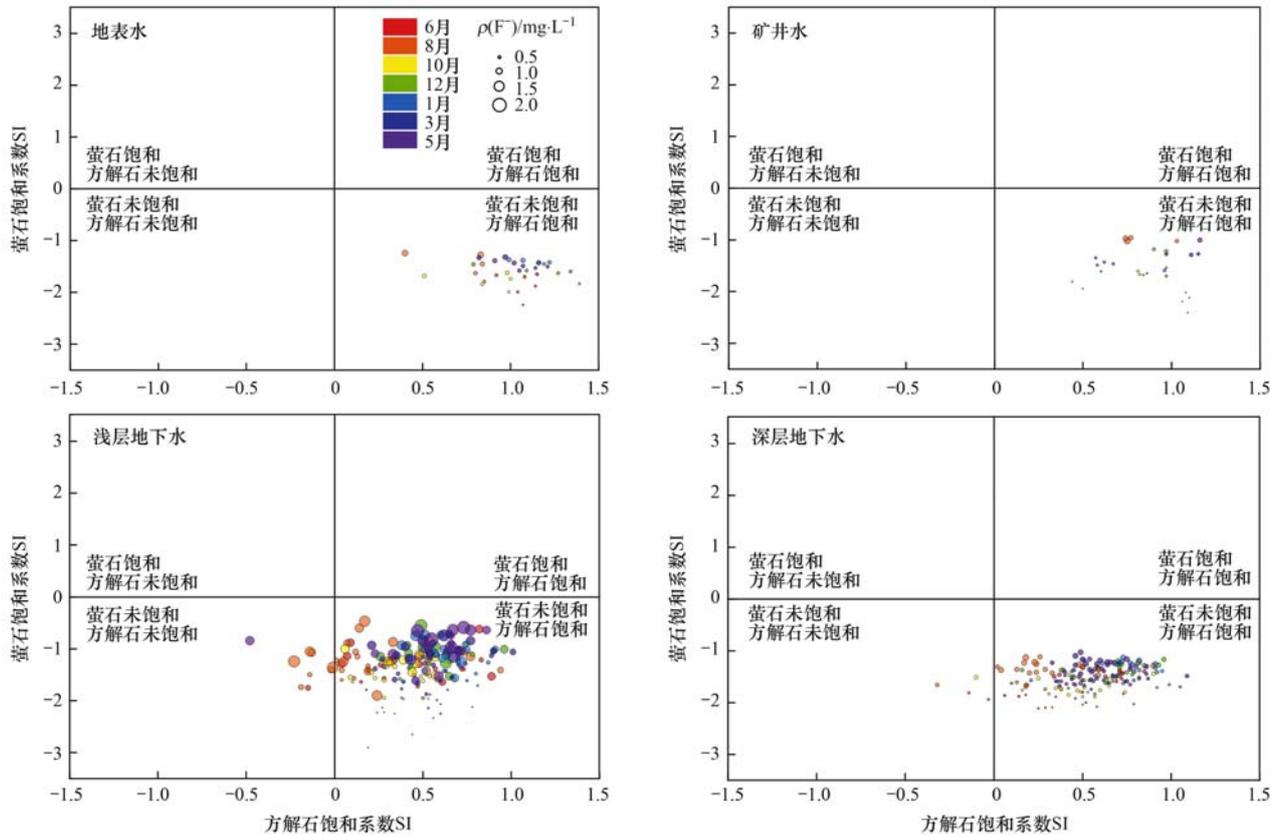


图 10 不同水体方解石饱和系数和萤石饱和系数

Fig. 10 Calcite saturation index and fluorite saturation index of different water bodies

度越高方解石的溶解度越大,饱和系数就越低^[60]. 在方解石饱和系数和萤石饱和系数关系图中所有的地表水样、矿井水样以及大部分浅层地下水样(96%)和深层地下水样(98%)位于图像的第IV象限,即方解石过饱和带和萤石未饱和带,表明方解石过饱和是促进不同水体中 F^- 浓度升高的重要因素. 方解石的饱和降低了水体中 Ca^{2+} 浓度,加速了含氟矿物溶解,导致溶解平衡向富 F^- 一侧移动,致使水体中 F^- 浓度升高^[58]. 图 11 可以看出研究区不同水体中 F^- 浓度与萤石饱和系数 SI 均呈现出对数关系,且相关性较高. F^- 浓度越高,萤石饱和系数 SI 值就越大,并逐渐向饱和带靠近. 地表水的拟合方程 $y = -0.98 + 0.61 \ln(x - 0.12)$, $R^2 = 0.86$; 矿井水的拟合方程 $y = 0.70 + 0.65 \ln(x - 0.07)$, $R^2 = 0.92$; 浅层地下水的拟合方程 $y = -1.08 + 0.50 \ln(x - 0.08)$, $R^2 = 0.74$; 深层地下水的拟合方程 $y = -0.89 + 0.70 \ln(x - 0.08)$, $R^2 = 0.82$. 从图中可以看出研究区各采样点中萤石

饱和系数基本小于 0,因此,不同水体中 F^- 浓度具有进一步升高的潜力. F^- 浓度相同下,萤石饱和系数表现为:矿井水 > 深层地下水 > 浅层地下水 > 地表水.

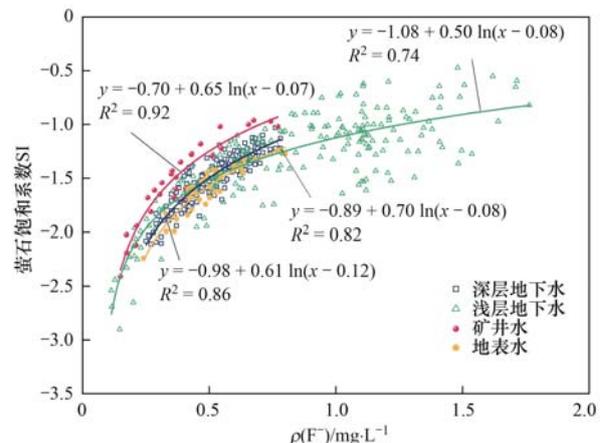


图 11 F^- 浓度与萤石饱和系数关系

Fig. 11 Relationship between F^- concentration and fluorite saturation index

3 结论

(1)在采煤驱动下,平朔矿区地表水、地下水和矿井水均呈近中性至弱碱性;矿井水和地表水水质较差,75%和14%的样品超过了饮水标准限值; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为水体中的主要优势阳离子,地表水和矿井水中优势阴离子均为 SO_4^{2-} ,地下水中优势阴离子为 HCO_3^- .采煤驱动下地表水和矿井水的水化学类型以 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 为主,而地下水化学类型由早期单一 $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型向 $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 、 $\text{HCO}_3\text{-Na} \cdot \text{Mg}$ 和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 等混合型转变。

(2)研究区不同水体水化学特征主要受碳酸盐岩等岩矿物风化溶解作用以及采煤驱动下硫铁矿加速氧化分化作用的影响,贡献率为56.81%。其次,还与水体中含氟矿物溶解和 Na-Ca 离子交换有关,贡献率为13.20%。

(3)平朔矿区不同水体中 $\rho(\text{F}^-)$ 介于 $0.10 \sim 1.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 $0.65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其中,42%的浅层地下水 $\rho(\text{F}^-)$ 高于我国饮用水标准 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的安全限值。空间分布上,地下水中 F^- 的平均浓度从西北向东南方向呈增加趋势。时间分布上,研究区不同水体1a内3月和8月 F^- 浓度较高。

(4)地下水中 F^- 主要来源于含氟矿物风化溶解作用,而采煤活动加速了含氟矿物的风化溶解。采煤驱动下,浅层地下水偏碱性环境以及高浓度 Na^+ 有利于氟化物溶解和聚集。水化学软件PHREEQC模拟结果表明,方解石过饱和和萤石的溶解是促进不同水体中 F^- 浓度升高的另一重要因素。

参考文献:

- [1] Han Y, Zheng G Q, Pan J X, *et al.* Study on the hydrogeochemistry and isotope characteristics of Ordovician groundwater in Yanzhou coalfield, North China [A]. In: Progress in Mine Safety Science and Engineering II [C]. London: CRC Press, 2014.
- [2] 郝春明, 张伟, 何瑞敏, 等. 神东矿区高氟矿井水分布特征及形成机制[J]. 煤炭学报, 2021, 46(6): 1966-1977.
Hao C M, Zhang W, He R M, *et al.* Formation mechanisms for elevated fluoride in the mine water in Shendong coal-mining district[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(6): 1966-1977.
- [3] 郭洋楠, 杨俊哲, 张政, 等. 神东矿区矿井水的氢氧同位素特征及高氟矿井水形成的水-岩作用机制[J]. 煤炭学报, 2021, doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2021.0388.
Guo Y N, Yang J Z, Zhang Z, *et al.* Hydrogen and oxygen isotope characteristics of mine water in the Shendong mine area and water-rock reactions mechanism of the formation of high-fluoride mine water[J]. Journal of China Coal Society, 2021, doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2021.0388.
- [4] 任福弘, 曾濞辉, 刘文生, 等. 高氟地下水的水文地球化学环境及氟的赋存形式与地氟病患病率的关系——以华北平原为例[J]. 地球学报, 1996, 17(1): 85-97.
Ren F H, Zeng J H, Liu W S, *et al.* Hydrogeochemical environment of high fluorine groundwater and the relation between the speciation of fluorine and the diseased ratio of endemic fluorosis——a case study of the North China plain[J]. Acta Geoscientia Sinica, 1996, 17(1): 85-97.
- [5] 毛若愚, 郭华明, 贾永锋, 等. 内蒙古河套盆地含氟地下水分布特点及成因[J]. 地学前缘, 2016, 23(2): 260-268.
Mao R Y, Guo H M, Jia Y F, *et al.* Distribution characteristics and genesis of fluoride groundwater in the Hetao Basin, Inner Mongolia[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(2): 260-268.
- [6] Fuge R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry[J]. Applied Geochemistry, 2019, 100: 393-406.
- [7] Meenakshi, Garg V K, Kavita, *et al.* Groundwater quality in some villages of Haryana, India: focus on fluoride and fluorosis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 106(1): 85-97.
- [8] Abu Jabal M S, Abustan I, Rozaimy M R, *et al.* Fluoride enrichment in groundwater of semi-arid urban area: Khan Younis City, southern Gaza Strip (Palestine) [J]. Journal of African Earth Sciences, 2014, 100: 259-266.
- [9] Rashid A, Guan D X, Farooqi A, *et al.* Fluoride prevalence in groundwater around a fluorite mining area in the flood plain of the River Swat, Pakistan [J]. Science of the Total Environment, 2018, 635: 203-215.
- [10] Nayak B, Roy M M, Das B, *et al.* Health effects of groundwater fluoride contamination[J]. Clinical Toxicology, 2009, 47(4): 292-295.
- [11] Beg M K, Srivastav S K, Carranza E J M, *et al.* High fluoride incidence in groundwater and its potential health effects in parts of Raigarh District, Chhattisgarh, India [J]. Current Science, 2011, 100(5): 750-754.
- [12] Donath F M, Daughney C J, Morgenstern U, *et al.* Hydrochemical interpretation of groundwater-surface water interactions at catchment and local scales, Lake Rotorua catchment, New Zealand [J]. Journal of Hydrology, 2015, 54(1): 11-32.
- [13] Qian J Z, Wang L, Ma L, *et al.* Multivariate statistical analysis of water chemistry in evaluating groundwater geochemical evolution and aquifer connectivity near a large coal mine, Anhui, China [J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(9), doi: 10.1007/s12665-016-5541-5.
- [14] Yang Z Y, Huang P H, Ding F F. Groundwater hydrogeochemical mechanisms and the connectivity of multilayer aquifers in a coal mining region [J]. Mine Water and the Environment, 2020, 39(4): 808-822.
- [15] Huang P H, Chen J S. Recharge sources and hydrogeochemical evolution of groundwater in the coal-mining district of Jiaozuo, China [J]. Hydrogeology Journal, 2012, 20(4): 739-754.
- [16] Batabyal A K. Hydrogeochemistry and quality of groundwater in a part of Damodar Valley, eastern India: an integrated geochemical and statistical approach [J]. Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, 2018, 32(8): 2351-2368.
- [17] 曾海鳌, 吴敬祿. 塔吉克斯坦水体同位素和水化学特征及成因[J]. 水科学进展, 2013, 24(2): 272-279.
Zeng H A, Wu J L. Water isotopic and hydrochemical characteristics and causality in Tajikistan [J]. Advances in Water Science, 2013, 24(2): 272-279.
- [18] 陈占强, 马腾, 陈柳竹, 等. 后套平原浅层高氟地下水分布及成因[J]. 地球科学, 2021, doi: 10.3799/dqkx.2021.237.
Chen Z Q, Ma T, Chen L Z, *et al.* Distribution and formation of shallow groundwater with high fluoride in Houtao Plain [J]. Earth Science, 2021, doi: 10.3799/dqkx.2021.237.

- [19] 何锦, 安永会, 韩双宝. 张掖市甘州区地下水中氟的分布规律和成因[J]. 水资源保护, 2008, **24**(6): 53-56.
He J, An Y H, Han S B, *et al.* Distribution and sources of fluorine ion in groundwater in Ganzhou District of Zhangye City [J]. Water Resources Protection, 2008, **24**(6): 53-56.
- [20] Gao Z J, Shi M J, Zhang H Y, *et al.* Formation and in situ treatment of high fluoride concentrations in shallow groundwater of a semi-arid region: Jiaolai Basin, China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, **17**(21), doi: 10.3390/ijerph17218075.
- [21] Zhang S Z, Liu G J, Sun R Y, *et al.* Health risk assessment of heavy metals in groundwater of coal mining area: a case study in Dingji coal mine, Huainan coalfield, China [J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2016, **22**(7): 1469-1479.
- [22] 吴代赦, 郑宝山, 唐修义, 等. 中国煤中氟的含量及其分布[J]. 环境科学, 2005, **26**(1): 7-11.
Wu D S, Zheng B S, Tang X Y, *et al.* Content and distribution of fluorine in Chinese coals [J]. Environmental Science, 2005, **26**(1): 7-11.
- [23] Yadav K, Raphi M, Jagadevan S. Geochemical appraisal of fluoride contaminated groundwater in the vicinity of a coal-mining region: spatial variability and health risk assessment [J]. Geochemistry, 2021, **81**(1), doi: 10.1016/j.chemer.2020.125684.
- [24] Dar M A, Sankar K, Dar I A. Fluorine contamination in groundwater: a major challenge [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, **173**(1-4): 955-968.
- [25] 孙富民. 山西省石炭-二叠纪主采煤层中氟元素的含量与分布特征[J]. 中国煤炭地质, 2018, **30**(8): 13-17.
Sun F M. Permo-carboniferous main mineable coal seam fluorine content and distribution features in Shanxi Province [J]. Coal Geology of China, 2018, **30**(8): 13-17.
- [26] 王智杰. 朔州煤炭志 [M]. 北京: 方志出版社, 2009.
- [27] Sun X M, Lin J, Gu W Z, *et al.* Analysis and evaluation of the renewability of the deep groundwater in the Huaihe River Basin, China [J]. Environmental Earth Sciences, 2021, **80**(3), doi: 10.1007/s12665-020-09355-y.
- [28] HJ/T 91-2002, 地表水和污水监测技术规范 [S].
- [29] HJ 164-2020, 地下水环境监测技术规范 [S].
- [30] 鞠建廷, 朱立平, 汪勇, 等. 藏南普莫雍错流域水体离子组成与空间分布及其环境意义 [J]. 湖泊科学, 2008, **20**(5): 591-599.
Ju J T, Zhu L P, Wang Y, *et al.* Composition, spatial distribution and environmental significance of water ions in Lake Pumayum Co and its catchment, southern Tibet [J]. Journal of Lake Science, 2008, **20**(5): 591-599.
- [31] 陈陆望, 许冬清, 殷晓曦, 等. 华北隐伏型煤矿区地下水化学及其控制因素分析——以宿县矿区主要突水含水层为例 [J]. 煤炭学报, 2017, **42**(4): 996-1004.
Chen L W, Xu D Q, Yin X X, *et al.* Analysis on hydrochemistry and its control factors in the concealed coal mining area in North China: a case study of dominant inrush aquifers in Suxian mining area [J]. Journal of China Coal Society, 2017, **42**(4): 996-1004.
- [32] Yang P H, Luo D, Hong A H, *et al.* Hydrogeochemistry and geothermometry of the carbonate-evaporite aquifers controlled by deep-seated faults using major ions and environmental isotopes [J]. Journal of Hydrology, 2019, **579**, doi: 10.1016/j.jhydrol.2019.124116.
- [33] Ali W, Aslam M W, Junaid M, *et al.* Elucidating various geochemical mechanisms drive fluoride contamination in unconfined aquifers along the major rivers in Sindh and Punjab, Pakistan [J]. Environmental Pollution, 2019, **249**: 535-549.
- [34] Li D N, Gao X B, Wang Y X, *et al.* Diverse mechanisms drive fluoride enrichment in groundwater in two neighboring sites in Northern China [J]. Environmental Pollution, 2018, **237**: 430-441.
- [35] 刘鑫, 向伟, 司炳成. 汾河流域浅层地下水水化学和氢氧稳定同位素特征及其指示意义 [J]. 环境科学, 2021, **42**(4): 1739-1749.
Liu X, Xiang W, Si B C. Hydrochemical and isotopic characteristics in the shallow groundwater of the Fenhe River Basin and indicative significance [J]. Environmental Science, 2021, **42**(4): 1739-1749.
- [36] 王攀, 靳孟贵, 路东臣. 河南省永城市浅层地下水化学特征及形成机制 [J]. 地球科学, 2020, **45**(6): 2232-2244.
Wang P, Jin M G, Lu D C. Hydrogeochemistry characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in Yongcheng City, Henan Province [J]. Earth Science, 2020, **45**(6): 2232-2244.
- [37] Piper A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses [J]. Eos, Transactions American Geophysical Union, 1944, **25**(6): 914-928.
- [38] 沈照理, 朱宛华, 钟佐桑. 水文地球化学基础 [M]. 北京: 地质出版社, 1993.
- [39] Al-Mikhlaifi A S, Das B K, Kaur P. Water chemistry of Mansar Lake (India): an indication of source area weathering and seasonal variability [J]. Environmental Geology, 2003, **44**(6): 645-653.
- [40] Zhai Y Z, Wang J S, Zhang Y, *et al.* Hydrochemical and isotopic investigation of atmospheric precipitation in Beijing, China [J]. Science of the Total Environment, 2013, **456-457**: 202-211.
- [41] 刘鑫, 向伟, 马小军, 等. 黄土高原中部浅层地下水化学特征及影响因素 [J]. 中国环境科学, 2021, **41**(11): 5201-5209.
Liu X, Xiang W, Ma X J, *et al.* Hydrochemical characteristics and controlling factors of shallow groundwater in the Chinese Loess Plateau [J]. China Environmental Science, 2021, **41**(11): 5201-5209.
- [42] 郭清海, 王焰新. 水文地球化学信息对岩溶地下水流动系统特征的指示意义——以山西神头泉域为例 [J]. 地质科技情报, 2006, **25**(3): 85-88.
Guo Q H, Wang Y X. Hydrogeochemistry as an indicator for karst groundwater flow: a case study in the Shentou karst water system, Shanxi, China [J]. Geological Science and Technology Information, 2006, **25**(3): 85-88.
- [43] 陈亮, 李中琴. 山西朔州市北邢家河饮用天然矿泉水 [J]. 华北地质矿产杂志, 1995, **10**(4): 597-602.
Chen L, Li Z Q. Beixingjiahe natural mineral water, Shuozhou, Shanxi [J]. Journal of Geology and Mine Research of North China, 1995, **10**(4): 597-602.
- [44] 孔令健, 姜春露, 郑刘根, 等. 淮北临涣矿采煤陷区不同水体水化学特征及其影响因素 [J]. 湖泊科学, 2017, **29**(5): 1158-1167.
Kong L J, Jiang C L, Zheng L G, *et al.* Characters of hydrochemistry and their influenced factors of different waters in the Linhuan coal mining subsidence area of Huaibei City [J]. Journal of Lake Sciences, 2017, **29**(5): 1158-1167.
- [45] 易齐涛, 孙鹏飞, 谢凯, 等. 区域水化学条件对淮南采煤陷区水域沉积物磷吸附特征的影响研究 [J]. 环境科学,

- 2013, **34**(10): 3894-3903.
- Yi Q T, Sun P F, Xie K, *et al.* Impact of regional water chemistry on the phosphorus isothermal adsorption of the sediments in three subsidence waters of the Huainan mine areas [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(10): 3894-3903.
- [46] Qiu H L, Gui H R, Cui L, *et al.* Hydrogeochemical characteristics and water quality assessment of shallow groundwater: a case study from Linhuan coal-mining district in northern Anhui Province, China [J]. *Water Supply*, 2019, **19**(5): 1572-1578.
- [47] Wang Q M, Dong S N, Wang H, *et al.* Hydrogeochemical processes and groundwater quality assessment for different aquifers in the Caojiatan coal mine of Ordos Basin, Northwestern China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2020, **79**(9), doi: 10.1007/s12665-020-08942-3.
- [48] 许畅畅, 温瑶, 成思, 等. 长江口滨岸浅层地下水化学组分时空分布特征及影响机制 [J]. *水资源保护*, 2022, **38**(3): 181-188, 197.
- Xu C C, Wen Y, Cheng S, *et al.* The temporal and spatial distribution and mechanism of hydrochemical composition of shallow groundwater in the coast of Yangtze River estuary [J]. *Water Resources Protection*, 2022, **38**(3): 181-188, 197.
- [49] Davis J C. *Statistics and data analysis in geology* [J]. *Biometrics*, 1986, **44**(3): 526-527.
- [50] Cloutier V, Lefebvre R, Therrien R, *et al.* Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system [J]. *Journal of Hydrology*, 2008, **353**(3-4): 294-313.
- [51] 刘再华, Dreybrodt W, 王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要的 CO₂ 汇 [J]. *科学通报*, 2007, **52**(20): 2418-2422.
- [52] Subba Rao N, Subrahmanyam A, Babu Rao G. Fluoride-bearing groundwater in Gummanampadu Sub-Basin, Guntur District, Andhra Pradesh, India [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, **70**(2): 575-586.
- [53] Robinson W O, Edgington G. Fluorine in soils [J]. *Soil Science*, 1946, **61**(5): 341-354.
- [54] Gibrilla A, Fianko J R, Ganyaglo S, *et al.* Nitrate contamination and source apportionment in surface and groundwater in Ghana using dual isotopes (¹⁵N and ¹⁸O-NO₃) and a Bayesian isotope mixing model [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2020, **233**, doi: 10.1016/j.jconhyd.2020.103658.
- [55] Guo H M, Zhang Y, Xing L N, *et al.* Spatial variation in arsenic and fluoride concentrations of shallow groundwater from the town of Shahai in the Hetao Basin, Inner Mongolia [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, **27**(11): 2187-2196.
- [56] 王根绪, 程国栋. 西北干旱区水中氟的分布规律及环境特征 [J]. *地理科学*, 2000, **20**(2): 153-159.
- Wang G X, Cheng G D. The distributing regularity of fluorine and its environmental characteristics in arid area of northwest China [J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2000, **20**(2): 153-159.
- [57] 刘海风, 邓斌, 古艳艳. 豫东平原扶沟等地高氟地下水成因和富集条件探讨 [J]. *水资源保护*, 2015, **31**(4): 27-31, 66.
- Liu H F, Deng B, Gu Y Y. Enrichment condition and causes of high fluoride groundwater in Fugou and other regions in Yudong plain [J]. *Water Resources Protection*, 2015, **31**(4): 27-31, 66.
- [58] 孔晓乐, 王仕琴, 赵焕, 等. 华北低平原区地下水中氟分布特征及形成原因: 以南皮县为例 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(11): 4051-4059.
- Kong X L, Wang S Q, Zhao H, *et al.* Distribution characteristics and source of fluoride in groundwater in lower plain area of North China plain: a case study in Nanpi County [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(11): 4051-4059.
- [59] Li C C, Gao X B, Wang Y X. Hydrogeochemistry of high-fluoride groundwater at Yuncheng Basin, Northern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **508**: 155-165.
- [60] 陈陆望, 任星星, 张杰, 等. 淮北煤田太原组灰岩水水文地球化学形成作用及反向模拟研究 [J]. *煤炭学报*, 2021, **46**(12): 3999-4009.
- Chen L W, Ren X X, Zhang J, *et al.* Hydrogeochemical formation and inverse simulation of limestone groundwater in Carboniferous Taiyuan formation of Huaibei coalfield [J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, **46**(12): 3999-4009.

CONTENTS

Temporal and Spatial Evolution Pattern of PM _{2.5} and Its Influencing Factors in Guanzhong Plain Urban Agglomeration	ZHANG Jun, JIN Zi-han, WANG Yue, <i>et al.</i> (5333)
Linkage Effect and Nonlinear Impact of PM _{2.5} Concentration Driving Factors in Central Plains Urban Agglomeration	ZHOU Zhi-heng, ZHOU Ting-gang, QIN Ning (5344)
Analysis of Spatiotemporal Distribution Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} and O ₃ in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan Urban Agglomeration, China	LIU Xian-zhao, ZHANG Guo-qiao, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (5354)
Chemical Composition and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhangye City	PAN Cheng-ke, HUANG Tao, GAO Hong, <i>et al.</i> (5367)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of PM _{2.5} Heavy Metals in Tianjin and Qingdao in Winter of 2018-2019	ZHAO Ming-sheng, REN Li-hong, LI Gang, <i>et al.</i> (5376)
Concentration, Solubility, and Sources of Metal Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	KONG Ling-dong, QI Jian-hua, ZHANG Xu (5387)
Trends of Ozone Pollution in Guanzhong Urban Agglomeration from 2015 to 2021	ZHAO Wei, WANG Shuo, PANG Xiao-die, <i>et al.</i> (5399)
Pollution Characteristics of Ozone and Its Precursors in Background Region of Hainan Province	XIE Wen-jing, XING Qiao, XIE Dong-hai, <i>et al.</i> (5407)
Identification of Ozone Formation Mechanism Long-term Spatio-temporal Evolutions in PRD Based on Two-dimensional Mutual Verification	YANG Lei-feng, XIE Dan-ping, YANG Jun, <i>et al.</i> (5421)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Summer Volatile Organic Compounds in Zhengzhou, China	QI Yi-jin, WANG Ling-ling, NI Jing-wei, <i>et al.</i> (5429)
Summer Pollution Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Lanzhou	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, MENG Xian-hong, <i>et al.</i> (5442)
Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in an Underground Parking Garage	LIU Yan, YANG Ning, SUN Lu-na, <i>et al.</i> (5453)
Chemical Characterizations of Particles from Direct-injection Gasoline Vehicles	LI Jia-chen, GE Yun-shan, WANG Hao-hao, <i>et al.</i> (5464)
Scenario Simulation and Prediction of Greenhouse Gas Emissions from Incineration of Solid Waste	YAN Wei, LIU Shu-le, WU Zheng-fang, <i>et al.</i> (5470)
Distribution, Sources, and Export of the (Sub-) Metal Elements in the Changjiang River	LIU Jia-ming, WU Wen-tao, LIU Xiao-tian, <i>et al.</i> (5478)
Analysis of Nitrogen and Phosphorus Pollution and Nitrogen Sources in the Lancang River	GUO Shu-fang, CHEN An-qiang, XI Bin, <i>et al.</i> (5491)
Transformation Relationship of Groundwater and River Water in Riparian Wetland During Water and Sediment Regulation of Xiaolangdi Reservoir in Yellow River	XIAO Chun-yan, LIU Yi-fan, ZHAO Tong-qian, <i>et al.</i> (5499)
Spatiotemporal Variation in Water Quality of Modaomen Waterway Conveyance Reservoir Drinking Water Sources	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (5509)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Typical Drinking Water Sources in the Middle Reaches of the Yangtze River During the COVID-19 Pandemic	FAN Yue-ting, CHANG Sheng, ZHANG Kun-feng, <i>et al.</i> (5522)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs and PCBs in Surface Water and Sediments in Middle and Upper Reaches of Beiji River	CHANG Sheng, BAI Yun-song, TU Xiang, <i>et al.</i> (5534)
Hydrochemical Characteristics and Fluorine Distribution and Causes of Different Water Bodies in Pingshuo Mining Area	SUN Long, LIU Ting-xi, DUAN Li-min, <i>et al.</i> (5547)
Characteristics of Dissolved Organic Matters and Their Influence on Labile Cadmium Release from Soils of Typical Water Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir	ZHANG Bao-hao, WU Ya-zun, XU Dong-yu, <i>et al.</i> (5560)
Phosphorus Cycling in a Sediment-water System Controlled by Different Dissolved Oxygen Levels of Overlying Water	LIU Xiao-tian, LIU Jun, WANG Yi-bin, <i>et al.</i> (5571)
Water Quality Evolution Characteristics and Pollution Factor Analysis in Poyang Lake from 2011 to 2019	XIE Hui-yu, HU Mei, JI Xiao-yan, <i>et al.</i> (5585)
Distribution and Risk Assessment on the Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments of Wuliangsu Lake	DU Cai-li, LI Jia-xi, LI Guo-wen, <i>et al.</i> (5598)
Effect and Mechanism of Biochar Adsorption on Unbiodegradable Organic Nitrogen in Stormwater Runoff	SU Zeng-hui, SUN Ping, CHEN You-yuan, <i>et al.</i> (5608)
Phytoplankton Community Structures and Their Relationship with Environmental Factors in Rivers Supplied with Different Water Sources	HOU Ying, LI Xin, BAI Ling, <i>et al.</i> (5616)
Adsorption of Typical Quinolone Antibiotics by Manganese Oxide-Modified Biochar Substrate and Its Application in CWs	GAO Hui-zi, TIAN Wei-jun, ZHANG Zi-yu, <i>et al.</i> (5627)
Effect of KOH Activation on the Properties of Biochar and Its Adsorption Behavior on Tetracycline Removal from an Aqueous Solution	XU Jin, MA Yi-fan, YAO Guo-qing, <i>et al.</i> (5635)
Preparation of Modified Attapulgite-supported Iron Sulfide and Its Adsorption Mechanism for Mo(VI)	LIAN Jian-jun, WU Hong-yan, YE Tian-ran, <i>et al.</i> (5647)
Removal of Cr(VI) from Water Using Green Synthesis Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on <i>Eucalyptus</i> Biochar	LIU Qin-wen, DING Ai-zhong, LIANG Xin, <i>et al.</i> (5657)
Removal of Pb(II) and Zn(II) from Wastewater via Magnesium-Modified Diatomite Product Recovering Nitrogen and Phosphorus	WU Ying-qiu, XIA Peng, LI Yuan, <i>et al.</i> (5667)
Adsorption of Methylene Blue on Sodium-Modified Bentonite from Southern Part of Henan	CHENG Fei-peng, YANG Dong-liang, CHANG Le, <i>et al.</i> (5676)
Compound Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Groundwater of Typical Industrial Lands in Shanghai	LI Xiao-man, LI Qing-qing, YANG Jie, <i>et al.</i> (5687)
Pollution Evaluation and Quantitative Traceability Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Ganguge Heap of a Coal Mine in Chongqing	MA Jie, LIU Ping, LIU Jin-zhao, <i>et al.</i> (5698)
Species Distribution and Source Analysis of Heavy Metals in Surrounding Soil Around Typical Petroleum Sites	GONG Jian, HE Lian-sheng, LI Qiang, <i>et al.</i> (5710)
Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soil Around a Waste Incineration Plant Based on PMF Model	ZHANG Tian-yu, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (5718)
Ecological and Health Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of Xianghe County	CHEN Yu-jia, QU Xing-chen, ZHANG Bin, <i>et al.</i> (5728)
Comparison of the Concentrations, Sources, and Distributions of Heavy Metals in Topsoils of the Junction Zone of Geological Tectonic Units: A Case Study in Chengkou County, China	LIU Yong-lin, WU Mei, LIU Rui, <i>et al.</i> (5742)
Occurrence, Source Analysis, and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Plants and Soils from Typical Areas of Xinjiang, China	YANG Bei-chen, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i> (5751)
Effects of Strengthening <i>Pennisetum purpureum</i> Schumacher with Fertilizer Application Strategy on Remediation of Severely Cadmium-polluted Farmland	WU Gang-fan, ZHOU Hang, TANG Qi, <i>et al.</i> (5761)
Tobacco Stem Biochar and Phosphate Application Decrease Wheat Grain Cadmium Accumulation in Alkaline Soils	YANG Yan-zheng, ZHANG Yin-ge, LI Chang, <i>et al.</i> (5769)
Polyamine-producing Bacteria Improve Cd Resistance and Reduce Uptake of Cd in Wheat	JI Ming-fei, WU Xue-jiao, LI Xiao-zhe, <i>et al.</i> (5778)
Effect and Mechanism of Sulfate-Reducing Bacteria on the Passivation of Heavy Metals in Alkaline and Acidic Agricultural Soils	GAO Yu, LIU Yu-chen, GUO Xiao-fang, <i>et al.</i> (5789)
Effects of <i>Bacillus megaterium</i> on Soil Physicochemical Properties and Its Effects on the Accumulation of Cd and Zn in Plant	WANG Ping, LI Yi-man, WANG Xue-jia, <i>et al.</i> (5798)
Soil Fungal Community Structure and Function Diversity of Different Land Use Types in the Waterfront Area Along the Jialing River	ZHU Lan-ping, XU Fei, WANG Jia-ying, <i>et al.</i> (5808)
Effect of Biochar Application on Biological Nitrogen Fixation in Double Cropping Paddy Field in Northern Hainan	ZHAO Yan, YUAN Xin-sheng, TANG Rui-jie, <i>et al.</i> (5819)
Photodegradation Behaviors and Toxicity Characteristics of Trimethoprim into Different Environmental Media with the Presence of g-C ₃ N ₄	ZHU Na, WANG Xing-yang, JIAO Jun-heng, <i>et al.</i> (5832)
Analysis of Provincial CO ₂ Emission Accounting in China Under the Carbon Peaking and Carbon Neutrality Goals	YANG Bai, QIN Guang-peng, WU Qin (5840)
Temporal and Spatial Differences in Carbon Conduction and Prediction Effect of Land Type Transfer in Chang-Zhu-Tan Urban Agglomeration	YANG Xu, LIU Xian-zhao (5850)
Environmental Benefit Analysis of Municipal Solid Waste Typical Disposal Scenarios in Zhangjiagang City Based on Classification	ZHANG Tao, ZHENG Jun-wen, SUN Yu-can, <i>et al.</i> (5861)