

龚效宇, 张重乾, 黎伟, 等. 锰工业聚集区水化学特征及其污染分析[J]. 中国岩溶, 2025, 44(3): 462-476.
DOI: 10.11932/karst20250302

锰工业聚集区水化学特征及其污染分析

龚效宇, 张重乾, 黎伟, 谢蔚嵩, 朱令, 徐磊, 叶樑锴,
张少剑, 王程程, 朱彬, 安思危, 黄代宽
(贵州省环境科学研究设计院, 贵州 贵阳 550009)

摘要: 文章以地处“锰三角”的松桃河流域为研究对象, 分别采集丰水期(5月)和平水期(9月)流域内可能的污染源及污染受体进行水样分析, 通过因子分析探究影响松桃河流域地表水水化学特征的控制因素。结果表明: (1) EC和TDS呈现渣库渗滤液>垃圾填埋场渗滤液>“两井”>表层岩溶泉>地表水, Mn浓度总体呈现渣库渗滤液>“两井”>垃圾填埋场渗滤液>地表水>表层岩溶泉; 地表水和表层岩溶泉中的氮素主要以 NO_3^- -N的形式存在, “两井”、渣库和垃圾填埋场渗滤液氮素均以 NH_4^+ -N为主。地表水中氨氮超标率达到13%, Mn超标率为9.6%。(2) 垃圾填埋场水化学类型呈 $\text{SO}_4\text{-Cl-Na-K}$, 锰渣库渗滤液水化学类型呈 $\text{SO}_4\text{-Mg}$ 型, 地表水和表层岩溶泉水化学类型呈 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型, “两井”地下水受到渣库渗滤液的影响, 水化学类型向渣库渗滤液的方向演变, 呈现出 $\text{SO}_4\text{-Mg-Ca}$ 型。(3) 地表水在丰水期表现出明显的雨季稀释作用, 垃圾渗滤液部分指标表现出明显的淋滤作用, 其他水体丰平两季水化学指标差异性较小。(4) 影响研究区水化学特征的主要因素为地球化学作用、锰工业及生活污染, 其中地球化学作用的影响最大, 贡献率在53%左右, 锰工业及生活污染占39%左右。虽然PCA和PMF分析尚不能准确区分锰工业和生活污染对研究区水环境污染的贡献率, 但通过与表层岩溶泉水化学特征的结合比对以及松桃河Mn和氨氮沿程变化, 指示地表水仍然受到锰渣库和生活污染, 对松桃河流域涉锰工业企业、渣库和生活污染的治理工作仍需继续。

关键词: 松桃河流域; 锰; 氨氮; 渣库渗滤液; 水化学; PCA分析; PMF分析

创新点: 选取受锰工业污染严重的松桃河流域为研究对象, 通过水化学及数学解析的方法确定了不同源对松桃河流域水化学特征的控制因素, 并补充了渣库渗滤液的水化学特征。

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2025)03-0462-15

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

我国是世界上最大的电解锰生产国、消费国和出口国^[1-2], 锰工业发展的同时, 也造成了生态环境的破坏^[3-7]。目前国内主要的电解锰生产企业基本上都

是采用的硫酸浸取电解的方法冶炼电解锰^[2, 8], 产生的主要污染物为浸出渣和含锰含铬废水。虽然废水基本上可以循环利用, 但电解锰渣普遍采用渣场堆放的形式进行处理, 废渣中主要含有锰、水溶性盐类及其他固态矿物成分。当降雨或地表水流经锰

资助项目: 贵州省科技计划项目(黔科合基础—ZK【2022】一般238); 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2023]一般182); 贵州省科技厅环境科技项目(2121-03)

第一作者简介: 龚效宇(1994-), 女, 工程师, 硕士研究生, 长期从事水文地球化学及水环境污染研究。E-mail: 15387497230@163.com。

通信作者: 黄代宽(1981-), 男, 正高级工程师, 博士研究生, 长期从事环境污染治理。E-mail: 63523227@qq.com。

收稿日期: 2024-02-27

渣库时,可能会通过与锰渣的相互作用,溶解其中的水溶性盐类及其他金属离子并携带转移。据统计,每生产1 t电解金属锰,将产生6~10 t电解锰渣^[9-11],新渣浸出液pH在5左右^[8],氨氮浓度565~792 mg·L⁻¹,锰浓度936~1460 mg·L⁻¹,硫酸盐浓度9250~11400 mg·L⁻¹,同时浸出液中还含有大量N、P、K、Mg等离子。在复杂的地质条件下,如果防渗措施不完善,渗滤液不能完全收集处置,可能会导致附近土壤和水体受到污染,对生态环境造成重大威胁。

重庆秀山县、贵州松桃苗族自治县及湖南花垣县并称为“中国锰三角”,已投产的电解锰生产能力一度占到全国总生产能力的90%,是受锰工业污染最严重的区域。据已有的研究报道,位于“锰三角”的松桃河流域(贵州境内段称为松桃河、流入湖南被称为花垣河)水体和沉积物中含有大量的氨氮和锰,区域地下水已不适合直接用于日常生活饮用,而导致松桃河氨氮、锰超标的主要原因是渣库渗滤液和电解锰企业的废水排放^[12-16];除此之外,松桃苗族自治县和万山区渣库旁边也有水库和地下水受到了渣库渗滤液的影响,导致水体和底泥锰含量超标^[17-19];而这些研究的重点主要集中在氨氮和锰对水体的污染及生态风险安全评价上,但由于锰渣渗滤液中还含有大量的N、P、K、Mg等离子,还会影响流域水化学特征。目前针对锰工业区水化学特征的研究尚处于空白状态,同时生活污染和农业面源污染等也会造成水体水化学特征发生变化,因此准确掌握流域水化学特征的控制因素对流域水资源管理和环境保护具有重要意义。

基于此,本文以地处“锰三角”核心区,污染最为严重的松桃河流域(贵州境内段)为研究对象,分别采集丰水期(5月)和平水期(9月)流域内可能的污染源及污染受体进行水样的采集分析,并采用主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)和正定矩阵因子分解(Positive Matrix Factorization, PMF)的方法探究影响松桃河流域水化学特征的主要因素,为科学治理松桃河流域涉锰污染提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

贵州省松桃苗族自治县位于贵州、湖南、重庆三省(市)交界(图1),县内共有涉锰相关企业共30余

家,历史遗留渣库20余座,其中14座未做防渗处置,6座防渗设施已失效,总计堆存渣约1600万t。松桃河是松桃苗族自治县最大的河流,发源于松桃苗族自治县冷水溪乡,属沅江水系,是贵州省、重庆市、湖南省3省市的分界河,境内经茶硐出境进入湖南省花垣县(进入湖南被称为花垣河),是流域内地下水排泄基准面。松桃河主河道全长191 km,境内河长88 km,多年平均流量30.8 m³·s⁻¹,最枯月平均流量为6.97 m³·s⁻¹^[15,20],流域面积2797 km²,贵州境内流域面积1536 km²。区内主要出露寒武系中上统娄山关组白云岩,寒武系下统清虚洞组灰岩白云岩、统杞榔组灰绿黄灰色粉砂质黏土岩、牛蹄塘组黏土岩,奥陶系下统灰岩、白云岩以及下第三系紫红色砾岩,含水岩组以碳酸盐岩含水岩组和碎屑岩裂隙含水岩组为主,地下水主要出露在松桃河右岸。

为了查明松桃河流域水化学特征控制因素,本文对流域内可能的污染源和受体进行了两次采样分析。污染源主要包括生活垃圾填埋场渗滤液(研究区生活污染的集中体现)、四个渣库渗滤液(堆存时间覆盖了从松桃县电解锰企业兴起至逐渐规范化),污染受体包括:已查明被污染的地下水(图1: LPC、WS,简称“两井”)、四个表层岩溶泉(未发现明显污染)、松桃河上下游、各支流汇入口、九龙湖湖水,采样点分布见图1,采样点详情见表1。

1.2 样品采集与分析

样品采集保存参照《水质样品的保存和管理技术规范》(HJ 493-2009), pH、电导率(EC)、溶解氧(DO)、硬度(TDS)等指标在现场采用多参数水质仪现场测定。锰(Mn)测定方法采用国标《水质铁、锰的测定火焰吸收分光光度法》(GB 11911-89),氨氮的测定采用《水质氨氮的测定气相分子吸收光谱法》(HJ/T 195-2005),阳离子(K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺)、阴离子(SO₄²⁺、Cl⁻、NO₃⁻)分别参照《水质可溶性阳离子(Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)的测定离子色谱法》(HJ 812-2016)、《水质无机阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定离子色谱法》(HJ 84-2016)采用离子色谱仪测试,碳酸根(HCO₃⁻)参照标准采用滴定法测定。

本文主要采用主成分分析^[21](PCA)和正定矩阵因子分析^[22-23](PMF)对数据进行污染源的分析,PCA分析利用SPSS和Origin完成,PMF分析采样EPA PMF5.0完成。

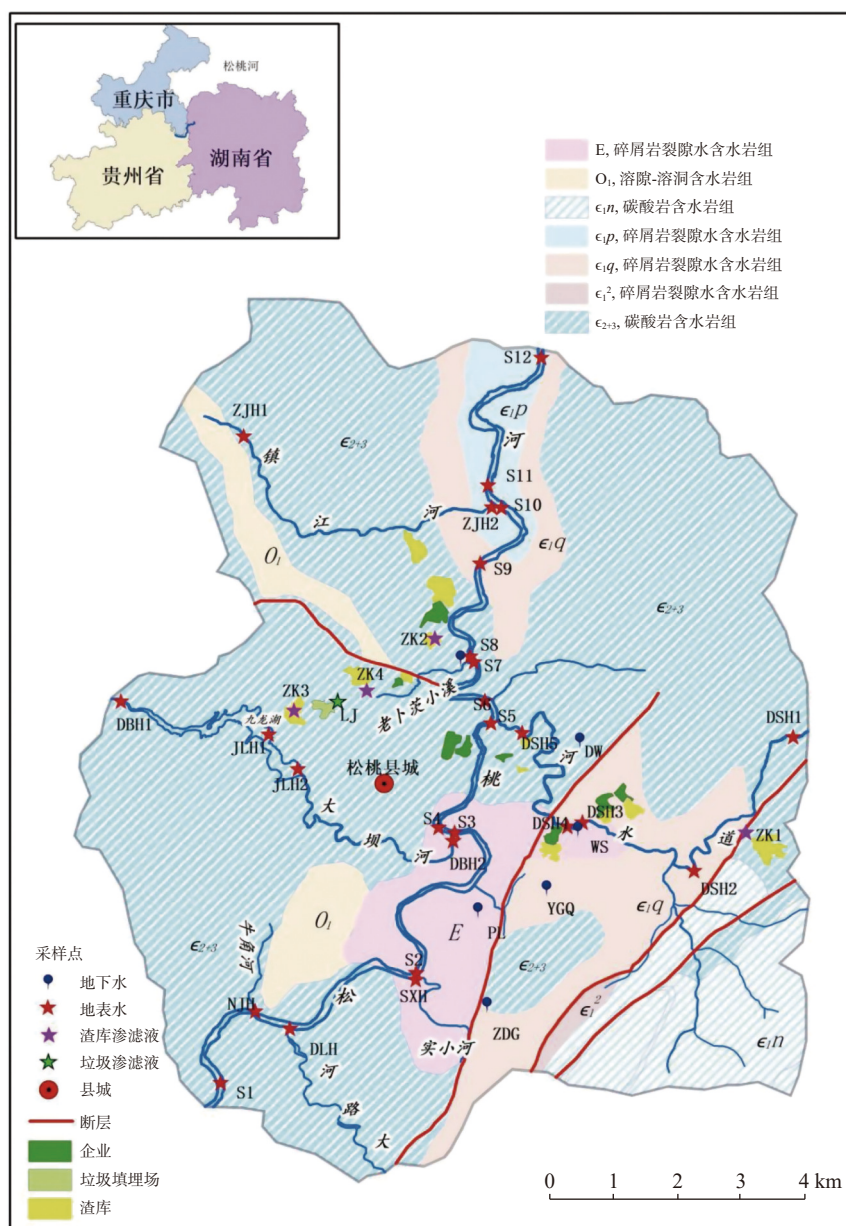


图1 研究区及采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling sites

2 结果

表1统计了所有采样点主要水质指标平均值。从表中可以看出EC和TDS呈现渣库渗滤液>垃圾填埋场渗滤液>“两井”>表层岩溶泉>地表水，Mn浓度总体呈现渣库渗滤液>“两井”>垃圾填埋场渗滤液>地表水>表层岩溶泉；地表水和表层岩溶泉中的氮素主要以 NO_3^- -N的形式存在，而“两井”、渣库和垃圾填埋场渗滤液中的氮素均以 NH_4^+ -N为主；将上述各水样的阴阳离子及TDS投影到piper三线图上^[24-25](图2)，其中地表水和表层岩溶泉呈

HCO_3^- -Ca·Mg型，垃圾填埋场渗滤液水化学类型呈 SO_4 -Cl-Na·K型，“两井”水化学类型呈 SO_4 -Mg·Ca型，渣库渗滤液水化学类型呈 SO_4 -Mg型。

松桃河流域总体规划为Ⅲ类水质， NH_4^+ -N执行国家《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)Ⅲ类水质标准^[16]，地表水中有7个样品存在超标情况，超标率达到13%，Mn参照《地表水环境质量标准》表2集中式生活饮用水地表水源地补充项目标准限值，有5个样品超过限值 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，超标率9.6%。“两井”氨氮、锰以及硫酸盐含量均超过《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)Ⅴ类水质标准，4个表层岩溶泉

表 1 采样点基本信息
Table 1 Basic information of sampling sites

序号	名称	概况
1	地表水	松桃河
		共计12个采样点。松桃河是流域内最大的河流,主要受大路河、大坝河、道水河、老卜茨小溪、镇江河以及地下水补给,河床平均高程355 m。
		道水河
		共计5个采样点。道水河是松桃河的重要支流,上下游共分布有5个渣库,两家电解锰企业,是受涉锰行业污染较为严重的支流。
		大坝河
		共计2个采样点。大坝河上游为九龙湖,下游横穿松桃县城,两岸分布有商铺、集市、饭店等,存在生活垃圾和污水乱扔乱排现象。
2	表层岩溶泉	镇江河
		共计2个采样点。镇江河流域分布有一个渣库,污染相对较小。
		九龙湖
		共计2个采样点。九龙湖受ZK3的影响,湖底靠近ZK3附近的土壤及水体受到污染。
		其他河流
		其他采样点共计3个,是松桃河上游三条支流汇入口,未发现受锰行业污染。
3	污染地下水 (简称“两井”)	表层岩溶泉
		表层岩溶泉共计4个,主要分布在松桃河右岸,平均出露高程395 m,经调查与渣库和电解锰企业无直接水力联系。
4	垃圾填埋场 渗滤液	LPC(老卜茨岩溶泉)
		岩溶泉出露在老卜茨小溪左岸,出露高程350 m,比附近河床高4 m,与老卜茨小溪汇合后最终排泄至松桃河,已查明受ZK2、ZK4渗滤液的污染。
5	锰渣库 渗滤液	WS(文山水井)
		文山岩溶系统是道水河流域最为复杂的地下水系统,文山水井是文山岩溶系统地下暗河的出口,出露在道水河右岸,出口高程380 m,最终排泄至道水河。勘查发现文山岩溶系统受周边渣库的污染,其氨氮和锰超标严重。
4	垃圾填埋场 渗滤液	LJ(垃圾填埋场)
		占地面积约80 hm ² ,日产污水量120 m ³ ·d ⁻¹ ,填埋时间>5年,持续有新堆存垃圾(主要为城市生活垃圾),是研究区生活污染的集中体现。填埋场部分位于老卜茨岩溶系统内,渗滤液往下渗漏向老卜茨小溪排泄。
		BTW(ZK1渣库)
		2018年投入使用,堆渣约90万m ³ ,渗滤液收集池混有生活污水和雨水,日收集渗滤液约500 m ³ ·d ⁻¹ ,运行过程中发现渗滤液通过库区底部的岩溶裂隙和管道向道水河排泄。
5	锰渣库 渗滤液	HF(ZK2渣库)
		2010年建成并投入使用,产生渗滤液约30 m ³ ·d ⁻¹ ,库区地下水位标高363.37~424.35 m,渣库原始地形为冲沟,淋滤液收集池位于冲沟底部。因底部未铺设防渗膜,淋滤液主要垂向向下和沿断层、节理裂隙的侧向渗漏,进入岩溶漏斗中天然发育的垂向溶隙进入岩溶主管道,通过老卜茨水井地下河出口排出地表。
		XH(ZK3渣库)
		2014年建成投入使用,目前该库实际堆存锰渣约101万m ³ ,坝高40 m。由于建设需要,其渗滤液收集池由敞开式的3 500 m ³ ·d ⁻¹ 变为地埋式的400 m ³ ·d ⁻¹ (埋藏于九龙湖底),经过勘查发现渣库防渗层、渗滤液收集池和附属管道均出现破坏,导致渗滤液混入九龙湖,对九龙湖造成污染。
5	锰渣库 渗滤液	LGW(ZK4渣库)
		2004年建成使用,2013年2月堆满,堆渣96万m ³ ,汛期渗滤液产生量为20~50 m ³ ·d ⁻¹ ,枯水期10 m ³ ·d ⁻¹ 以下,渗滤液经裂隙进入断层集中径流带,分别向北污染老卜茨上游暗河和向南污染老卜茨小溪。

NH₄⁺-N 几乎未检出, Mn 浓度 < 0.02 mg·L⁻¹, 未出现超标情况。

3 分 析

3.1 渣库及垃圾填埋场水化学特征分析

垃圾填埋场渗滤液在阳离子三线图中(图 2 左下角)落在 Na+K 端,其毫克当量百分数在 75% 左右,在阴离子三线图中(图 2 右下角)落在 SO₄²⁻、Cl⁻端,其中 SO₄²⁻毫克当量百分数在 50% 左右, Cl⁻毫克当量百分数在 35% 左右,水化学类型呈 SO₄-Cl-Na-K 型,垃圾填埋场渗滤液中的离子组分主要来源于生活垃圾(如餐厨垃圾、纸张、丝织品、塑料等)的溶蚀腐败

及微生物作用。渣库渗滤液在阳离子三线图中落在左下角,主要以 Mg²⁺为主,毫克当量百分数在 85% 左右;在阴离子三线图中,主要以 SO₄²⁻为主,毫克当量百分数 > 90%,水化学类型呈 SO₄-Mg 型。渣库渗滤液中的阴阳离子主要来源于电解锰渣的溶解,锰渣中的主要矿物有石膏 (CaSO₄·2H₂O)、菱锰矿 (MnCO₃)、菱镁矿 (MgCO₃) 和白云母 (K(Na)₂O·Al₂O₃·SiO₂)^[2, 26]等,其中 Mg 含量占 2.6%, Ca 含量占 0.019%,同时在电解锰生产过程中会使用大量的硫酸溶液,这些易溶组分在雨水的淋溶作用下,溶解在水体中,导致渗滤液中含有大量的 Mg²⁺、Ca²⁺、Mn²⁺、K⁺、Na⁺以及 SO₄²⁻,使得水化学类型呈现 SO₄-Mg 型。

垃圾填埋场及渣库渗滤液的水质指标如图 3

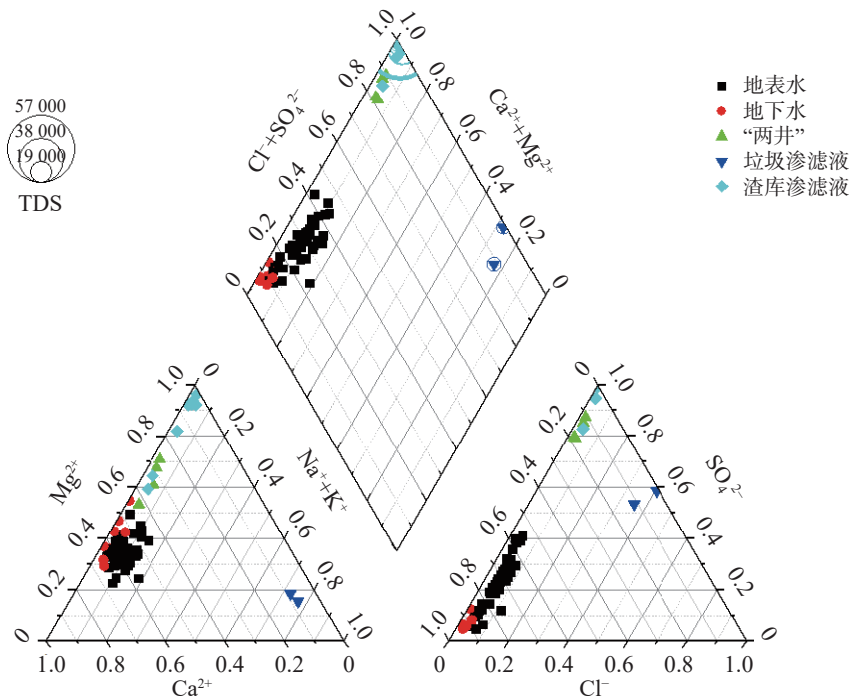


图2 Piper 三线图

Fig. 2 Hydrochemistry diagram of Piper

表 2 松桃河流域主要水质指标统计

Table 2 Statistics of main indexes for water quality in the Songtao River Basin

时间	样品编号	测试项目													
		DO	pH	EC	TDS	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Mn
5月	地表水(n=26))	7.19	7.69	0.28	0.18	0.44	1.64	32.15	5.02	130.15	35.41	2.00	13.62	4.32	0.46
	表层岩溶泉(n=4)	5.63	7.72	0.48	0.31	0.00	3.82	19.70	4.91	255.25	64.35	1.35	30.03	1.77	0.05
	“两井”(n=2))	2.40	7.09	1.93	1.25	49.05	13.07	937.50	22.05	220.50	107.55	6.98	142.00	13.60	28.38
	垃圾填埋场(n=1)	2.04	8.04	17.30	11.25	694.68	34.32	5370.00	2740.00	123.00	222.00	1010.00	282.00	1550.00	3.04
	渣库(n=4))	5.41	6.62	19.63	12.76	967.18	28.60	19573.50	24.25	94.50	227.23	41.68	2196.23	129.43	2434.30
9月	地表水(n=26))	7.54	8.21	0.37	0.18	0.45	1.61	37.68	6.45	146.96	44.18	2.18	15.79	6.44	0.54
	表层岩溶泉(n=4)	4.68	7.30	0.59	0.29	0.00	3.09	17.93	5.60	333.25	70.53	2.20	27.58	2.90	0.02
	“两井”(n=2))	2.08	7.07	2.42	1.25	57.59	23.73	949.00	17.95	205.00	151.50	4.45	156.50	16.30	52.53
	垃圾填埋场(n=1)	<LD	8.03	20.77	12.41	699.46	1.10	6640.00	3260.00	1770.00	316.00	1730.00	382.00	2650.00	2.38
	渣库(n=4))	4.01	6.17	33.71	22.31	2330.68	40.75	45612.50	45.03	83.50	446.25	99.99	9647.75	426.20	8817.78

注：“<LD”为检出线以下；单位：pH/无量纲，Ec/mS·cm⁻¹，TDS/g·L⁻¹，其他/mg·L⁻¹。

所示：

从图3可知，垃圾填埋场渗滤液中氮主要以NH₄⁺-N的形式存在，pH>8，符合老龄化垃圾填埋场的特征^[27]。9月DO浓度值处于检测线以下，而HCO₃⁻是5月的10倍左右，同时其他易溶组分Cl⁻、K⁺、Na⁺浓度也有所升高。初步分析主要是因为经过雨季（5—9月）持续的淋滤作用，加上新垃圾（如餐厨垃圾、纸张、丝织品、塑料等）自身降解产生的液体，导致垃圾中的易降解组分和可溶物质及降解物在雨

水的冲刷浸泡下，溶解在渗滤液中，导致Cl⁻、K⁺、Na⁺浓度升高，同时由于这些固体垃圾中含有不同比例的碳氮元素，大量消耗了渗滤液中的DO，导致9月DO浓度很低。渣库渗滤液整体偏酸性，pH在4.64~7.17之间，渗滤液中氮主要以NH₄⁺-N的形式存在，NH₄⁺-N浓度是NO₃⁻-N浓度的50倍左右。四个渣库TDS平均浓度为HF(40.785 g·L⁻¹)>XH(16.865 g·L⁻¹)>LGW(11.375 g·L⁻¹)>BTW(1.104 g·L⁻¹)，进入渣库的锰渣，为含硫酸盐和氨氮的锰渣，加之碾压堆

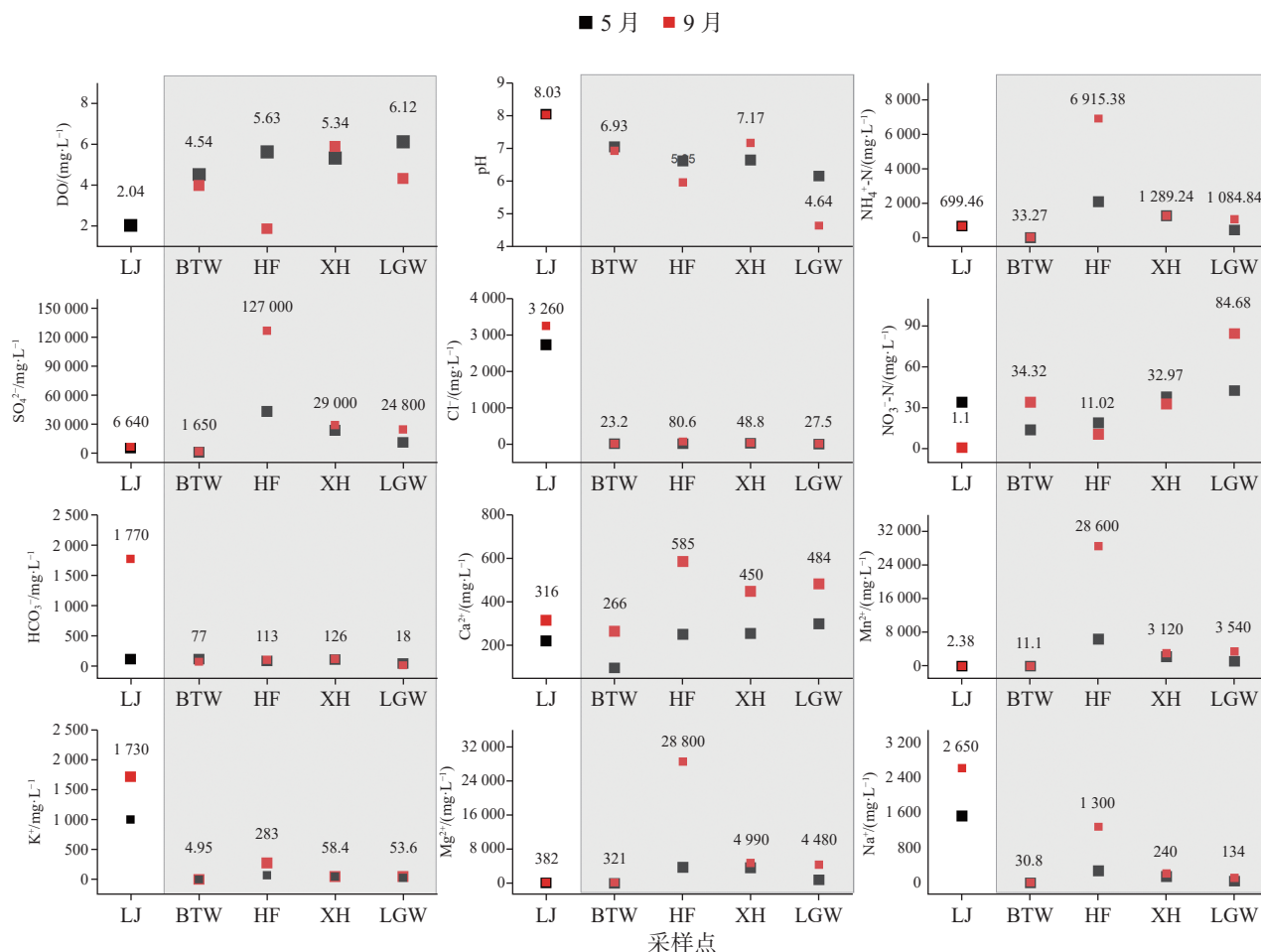


图 3 垃圾填埋场渗滤液(LJ)及渣库(BTW、HF、XH、LGW)渗滤液水质指标

Fig. 3 Parameters of water quality (LJ, BTW, HF, XH, and LGW) of the leachate from the landfill and the slag yard

放时有碎石、块石(成分白云岩、灰质白云岩),使得锰渣库内并非均一化的锰渣,堆积不均匀,这是导致锰渣库渗滤液的物理性质和化学性质存在差异性的原因所在。HF 溶解性总固体最大,且不同季节各项指标差异性明显,除因锰渣性质差异的原因外,还和 HF 场区表面极不规范,且底部未铺设防渗膜有关,极易受降雨影响,各项指标变化明显。

3.2 地下水水化学特征分析

研究区主要出露寒武系白云岩和灰岩,矿物组成为 $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ 和 CaCO_3 等碳酸盐类,碳酸盐类矿物与水 and 大气二氧化碳作用,溶蚀产生 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- ,通常情况下,碳酸盐地区水化学类型呈现 HCO_3^- -Ca-Mg 型。本文的四个表层岩溶泉在阳离子三线图中落在左下角,主要以 Ca^{2+} 为主,毫克当量在 60% 左右,其次为 Mg^{2+} ,毫克当量在 40% 左右;在阴离子三线图中, HCO_3^- 占绝对优势,毫克当量在 80% 左右,水化学类型呈 HCO_3^- -Ca-Mg 型,是典型的碳酸

盐岩地区水化学类型。而“两井”所在流域的岩石矿物同样以 $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ 和 CaCO_3 等碳酸盐类矿物为主,在阳离子三线图中也落在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 端,但受渣库渗滤液的影响, Ca^{2+} 毫克当量只占 30% 左右, Mg^{2+} 毫克当量占 70% 左右,阳离子演变以 Mg^{2+} 为主;在阴离子三线图中, HCO_3^- 已不再是优势离子,转变成以 SO_4^{2-} 为主,其毫克当量在 80% 左右,呈 SO_4 -Mg-Ca 型水,水化学类型向渣库渗滤液方向演变。

研究区 4 个表层岩溶泉(图 1: ZDG、PL、YGQ、DW)及“两井”的水质指标见表 3 和图 4。

由表 3 可知,“两井”的 DO、pH 平均值小于表层岩溶泉,EC、TDS 均大于表层岩溶泉,四个表层岩溶泉中 NH_4^+ -N 几乎未检出, Mn 含量也很低,均 $< 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,氮素以 NO_3^- -N 为主。“两井”相反,氮素以 NH_4^+ -N 为主, Mn 平均浓度为 $40.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,水中的溶解组分较多,各项指标更偏向于渣库渗滤液特征。

“两井”的阳离子浓度均大于表层岩溶泉, Ca^{2+} 、

表 3 地下部分水质指标参数
Table 3 Parameters of groundwater quality

采样时间	样品类型	样品名称	DO/mg·L ⁻¹	pH	Ec/mS·cm ⁻¹	TDS/g·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	Mn /mg·L ⁻¹
5月	“两井”	LPC	2.96	7.00	2.03	1.32	44.49	7.72	10.41
		WS	1.84	7.18	1.82	1.18	53.60	18.43	46.34
	表层岩溶泉	YGQ	7.05	7.63	0.42	0.27	<LD	3.57	0.15
		ZDG	5.88	7.89	0.50	0.33	0.00	1.03	0.01
		DW	5.09	7.85	0.49	0.32	0.01	1.36	0.01
		PL	4.51	7.49	0.52	0.34	<LD	9.30	0.02
9月	“两井”	LPC	0.38	7.18	2.28	1.17	53.61	7.72	1.06
		WS	3.77	6.96	2.55	1.32	61.56	39.74	104.00
	表层岩溶泉	YGQ	4.28	7.28	0.62	0.30	<DN	1.07	0.07
		ZDG	5.68	7.51	0.54	0.26	<DN	5.17	0.02
		DW	5.84	7.20	0.60	0.29	<DN	1.54	<0.01
		PL	2.93	7.19	0.60	0.29	0.01	4.56	<0.01

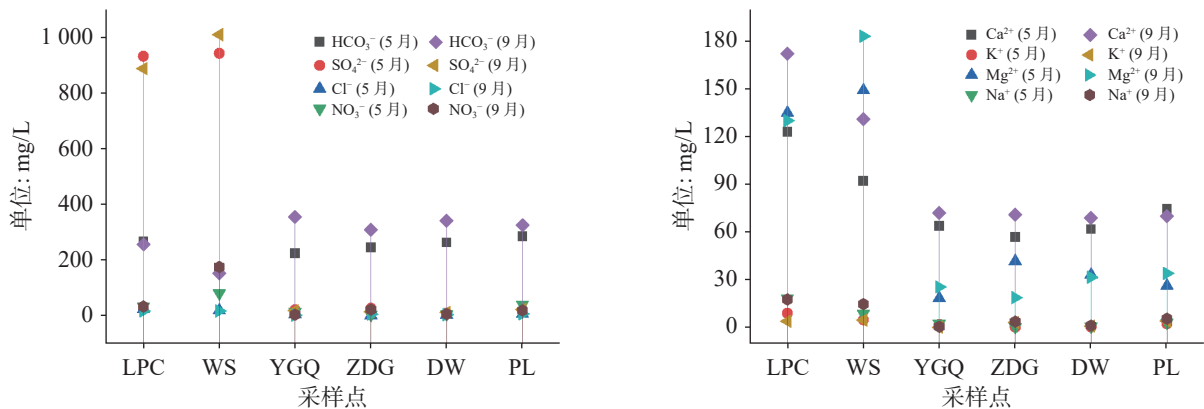


图 4 地下水主要阴阳离子图(左:阳离子; 右:阴离子)
Fig. 4 Main anion and cation of groundwater (Left: cation; Right: anion)

Mg²⁺离子浓度是表层岩溶泉的 2 倍左右,主要阴离子SO₄²⁻远大于表层岩溶泉中的浓度,而HCO₃⁻浓度小于表层岩溶泉。初步分析主要是因为“两井”受渣库渗滤液的影响,出露的地下水被污染,携带有渣库渗滤液的特征,即:高 Mg²⁺、SO₄²⁻、Mn,低 pH。再者因为研究区多以碳酸盐岩为主,pH 值的变化使得地下水中系统中的碳酸盐-二氧化碳平衡体系受到影响^[28-30],pH 的降低增加了碳酸盐岩的溶解,同时抑制了碳酸的电离,导致地下水系统中的 Ca²⁺浓度增加,HCO₃⁻浓度减少。

3.3 地表水水化学特征分析

研究区地表水主要受降雨和地下水的补给,而雨水中几乎不含可溶性离子,地表水化学特征主要受地下水的影响,水化学类型表现出和表层岩溶泉一致,为 HCO₃-Ca·Mg 型水,阴阳离子主要来源于碳

酸盐类矿物的溶解。

渣库渗滤液、垃圾渗滤液及地下水最后都排泄到松桃河,松桃河作为流域最终受体,其水化学特征受渗滤液和地下水的共同影响。由于流域内渣库及涉锰企业在支流道水河流域分布较多,因此本文对松桃河及道水河流域进行了沿程采样分析,另外还对其他几条支流汇入口及九龙湖进行了采样,结果见图 5 至图 7。

由表 1 及图 5 可知,地表水整体NO₃⁻-N、NH₄⁺-N、Mn 浓度相对较低,水中氮素主要以NO₃⁻-N 为主。由图 5 还可知,NH₄⁺-N 和 Mn 沿程变化具有一致性: NH₄⁺-N、Mn 在松桃河 S9~S12 存在一个峰值,最大值出现在 S10 处,DSH3~DSH5 也存在一个峰值,最大值出现在 DSH4 处,ZJH2 平水期 NH₄⁺-N、Mn 浓度也高,表明在 S9 和 DSH3 及 ZJH2 附近存在明显的污

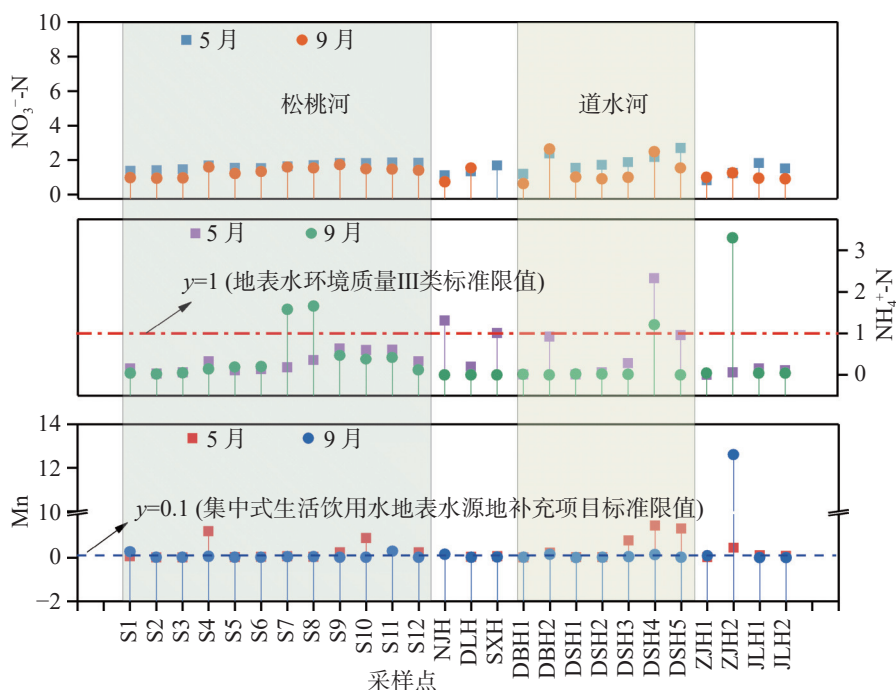
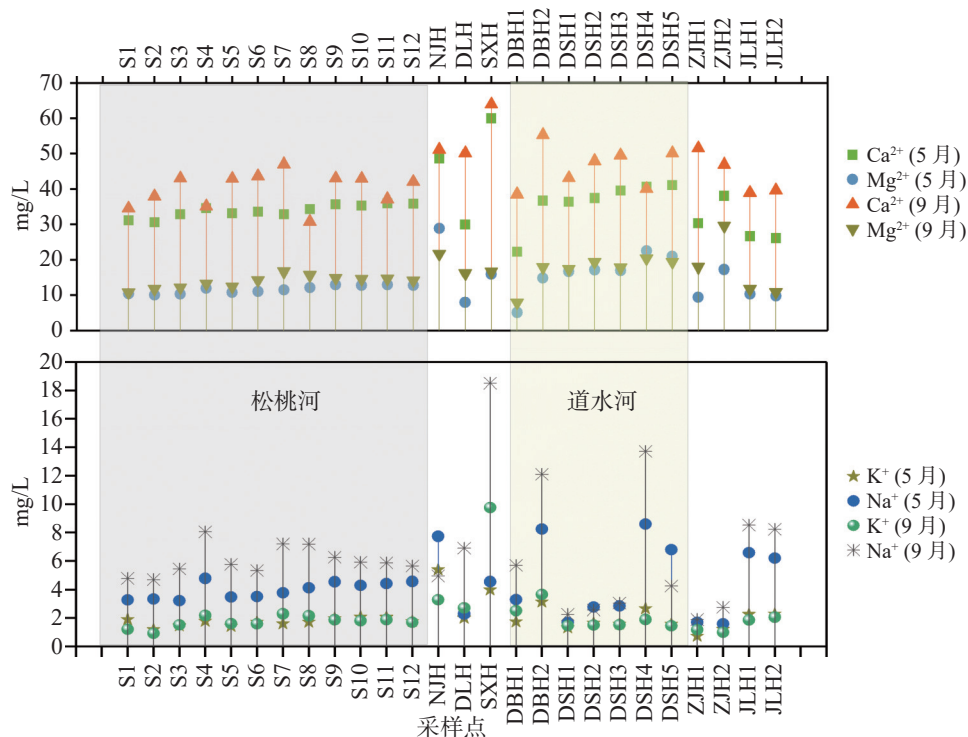
图 5 地表水 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、Mn 浓度图Fig. 5 Concentrations of NO_3^- -N, NH_4^+ -N, and Mn in surface water

图 6 地表水主要阳离子浓度图

Fig. 6 Concentrations of main cation in surface water

染源。通过调查发现 ZJH2 附近渣库在雨季时渣场渗滤液有外渗的痕迹, 周围存在村庄和农田, 猜测 Mn 和 NH_4^+ -N 浓度的变化和渣库渗滤液有关, NH_4^+ -N 还受农业活动和生活污染的影响; DSH3~DSH5 段

主要受文山地下水系统和两个渣库所在的地下水含水单元的补给, 通过钻孔采样分析发现两个渣库所在的地下水排泄点均受到污染, Mn 浓度在 $20.9\sim 790 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 而周边农业活动和生活污染较少,

DSH3~DSH5 Mn 和 NH_4^+ -N 主要受渣库和地下水的影 响; 松桃河从 S9 处开始出现 NH_4^+ -N、Mn 的增高, 且 pH 在 S9 处还出现明显的降低, 推测该点受到旁边 厂区排污的影响, S10~S11 段受老卜茨地下水系统 的补给, 也出现 NH_4^+ -N、Mn 浓度的增高, 但由于河 水的净化作用, NH_4^+ -N、Mn 浓度逐渐降低。

其他阴阳(图 6, 图 7)离子除 NO_3^- , 基本呈现平水 期浓度大于丰水期的特征, 表现出明显的雨季稀释 作用。有研究表明 NO_3^- 丰水期浓度大于平水期可能

是因为降雨初期, 土壤中的 NO_3^- 受淋滤作用的影响, 溶解在地表水中, 导致浓度升高, 而随着降雨的进行, 溶解的 NO_3^- 会越来越低, 导致浓度下降^[31-36]。本文 NO_3^- 浓度出现 5 月(丰水期)大于 9 月(平水期)的情 况, 主要是因为 5 月之前降雨量少, 导致上一个枯水 期 NO_3^- 大量累积在土壤和包气带中, 5 月雨季刚开始, 降雨将大量的 NO_3^- 溶解淋滤在水中, 经过 5—9 月多 次降雨的冲刷, 土壤和包气带中的 NO_3^- 含量减少, 溶 解在水中的 NO_3^- 也会减少。

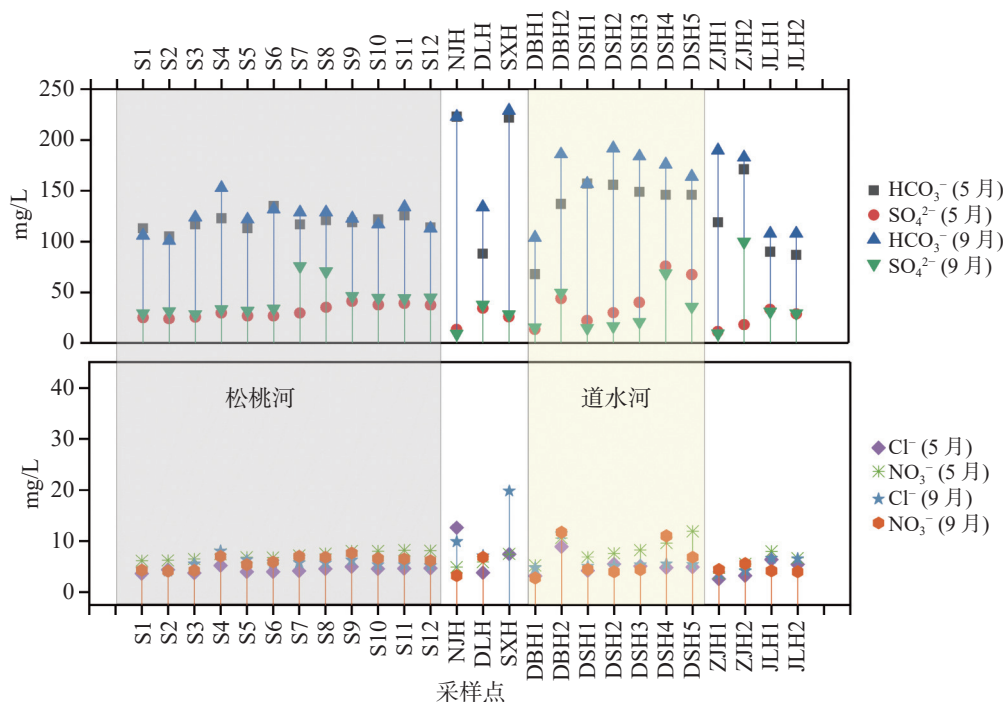


图 7 地表水主要阴离子浓度图

Fig. 7 Concentrations of main anion in surface water

整体来看, 松桃河水质各项指标较为稳定, 整体 波动小于道水河流域, 其主要原因是因为松桃河流 量更大, 水化学指标稳态性^[37]更强; 而道水河流 量相对较小, 水化学指标稳态性不如松桃河。SXH 采 样点由于靠近城区, 且旁边分布有餐馆及集市, NO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 浓度较高, 受生活污染较为严重^[38-39]; 其他水 体 NJH、DLH 及九龙湖未见明显的受污染信号。

对比谢蔚嵩^[15]、金修齐^[16]等在松桃河流域对锰 和氨氮的研究发现, 松桃河流域内地表水中的锰和 氨氮有降低的趋势, 但不能忽略的是地表水中的锰 和氨氮比研究区表层岩溶泉中的浓度高出很多, 虽 然氨氮会有生活污染源的输入, 但天然地表水中的 Mn 一般 $< 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[40-41], 而研究区地表水中的 Mn

平均浓度达到 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 比表层岩溶泉中的 Mn 浓 度高出 14 倍左右, 氨氮也有局部超标现象, 表明地 表水还是受到一定程度的涉锰工企业及渣库的影响。

3.4 污染源分析

为了进一步查明研究区地表水受污染的情况, 对地表水 26 个采样点的 11 个主要水质指标进行了 PCA 和 PMF 的分析。

3.4.1 PCA 源解析

PCA 分析结果显示 KMO 测度为 0.704, Bartlett 球度检验统计量为 362.921, P 值接近于 0, 表明 11 个变量之间有较强的相关关系, 适合做因子分析。

通过 SPSS 软件进行了因子分析得到了各水质指标的特征值及方差贡献率,结果见表 4。本次研究提取了 4 个公因子,累积方差贡献率为 92.696,表明 4 个

因子覆盖了 92.696% 的影响因素,旋转因子载荷矩阵见图 8。

表 4 解释的总方差
Table 4 Explanation of total variance and variance

成分	初始特征值			提取载荷平方和			旋转载荷平方和		
	总计	方差 %	累积 %	总计	方差 %	累积 %	总计	方差 %	累积 %
1	5.981	54.372	54.372	5.981	54.372	54.372	3.468	31.525	31.525
2	2.007	18.248	72.62	2.007	18.248	72.62	3.435	31.23	62.755
3	1.499	13.625	86.244	1.499	13.625	86.244	2.205	20.048	82.803
4	0.71	6.452	92.696	0.71	6.452	92.696	1.088	9.893	92.696
5	0.5	4.546	97.242						
6	0.151	1.377	98.619						
7	0.073	0.663	99.282						
8	0.036	0.331	99.613						
9	0.028	0.259	99.872						
10	0.01	0.091	99.962						
11	0.004	0.038	100						

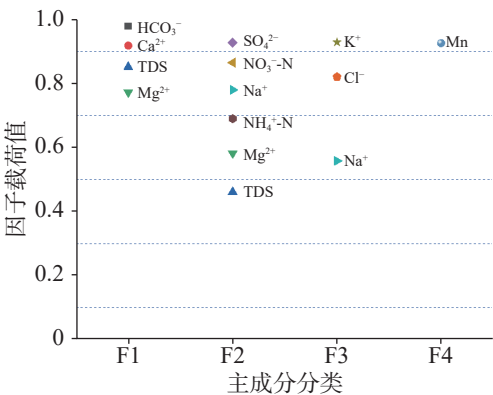


图 8 PCA 解析的地表水污染源贡献结果
Fig. 8 Contributions of pollution sources to groundwater based on PCA

公因子 F1 的特征值为 5.98, 贡献率为 54.37%, 主要载荷变量(载荷系数 ≥ 0.5)为 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、TDS、 Mg^{2+} 。研究区主要出露寒武系白云岩和灰岩,主要由 $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ 和 CaCO_3 等碳酸盐类矿物组成,水循环交替强烈,强烈的水岩交替作用使岩石矿物中的钙镁化合物溶滤变成 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 HCO_3^- ,同时溶解其他可溶性物质,TDS也升高。F1符合碳酸盐岩地区地表水化学特征,代表了天然地球化学作用对水环境的影响,因此可将F1归纳为地球化学综合作用的结果。

公因子 F2 的特征值为 2.0, 贡献率为 18.25%, 主

要载荷变量为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、 Na^+ ,其中 SO_4^{2-} 载荷系数最高,F2是渣库渗滤液和垃圾填埋场渗滤液的共同影响。目前我国电解锰的生产主要采用传统的硫酸浸出-电解的工艺,锰矿石经破碎球磨,再以硫酸酸浸,锰矿中的Mn被浸出,在这过程中还会加入铵盐作为缓冲剂,导致电解锰渣中含大量 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ ^[2, 42-44],同时由于氮素的循环作用,会使部分 NH_4^+ 转换成 NO_3^- 。据周睿等^[45]、韩智勇等^[46]的研究,我国生活垃圾填埋场地下水普遍性污染指标包括 NH_4^+ 、 NO_3^- 等 11 项指标,而根据本文的采样分析,研究区的生活垃圾填埋场也具有高 NH_4^+ 的特征,同时 Na^+ 浓度也很高,但由于硝化作用和微生物作用的存在,使得 NO_3^- 浓度波动较大。F2可归纳为锰工业及生活污染综合作用的结果。

公因子 F3 的特征值为 1.5, 贡献率为 13.63%, 主要载荷变量为 K^+ 、 Cl^- 、 Na^+ ,三个因子都是垃圾填埋场渗滤液的主要特征污染物,垃圾填埋场渗滤液是研究区生活污染的综合反映,F3是生活污染作用的体现。

公因子 F4 的特征值为 0.71, 贡献率为 6.45%, 主要载荷变量为 Mn。Mn主要来自渣库渗滤液,F4是锰工业作用的体现。

3.4.2 PMF 源解析

将 26 个采样点的 11 个主要水质指标实测浓度

和通过计算得到的不确定度数据输入模型, 设置不同因子数(3~6)分别迭代运算 20 次, 最终选择 4 个因子来定量解析地表水污染来源。地表水实测浓

度和预测浓度的 R^2 值在 0.750~0.999 之间, 所有样本残差均在 -3~3 之间, 说明模型是可信的, 结果见图 9。

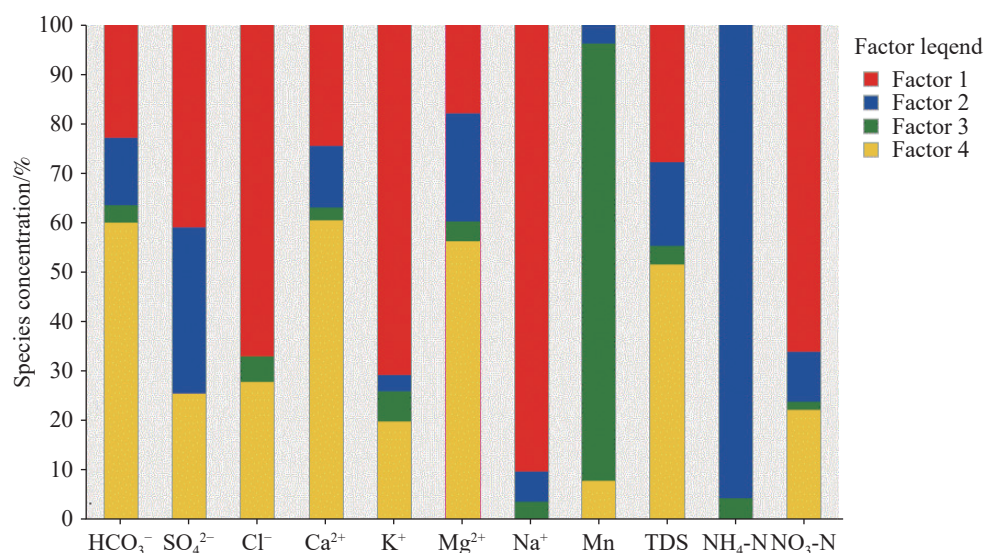


图 9 PMF 解析的地表水污染源贡献结果

Fig. 9 Contributions of pollution sources to groundwater based on PMF

因子 F1 的占比为 19.25%, 高负荷变量(占比 > 50%)为 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- -N, 主要为垃圾填埋场的特征污染物, 和 PCA 源解析中 F3 一致。

因子 F2 的占比为 16.48%, 高负荷变量为 NH_4^+ -N, NH_4^+ -N 来源比较复杂, 垃圾填埋场、渣库渗滤液均可产生大量 NH_4^+ -N, F2 为生活污染和锰工业污染共同导致的结果。

因子 F3 的占比为 3.67%, 高负荷变量为 Mn, 主要为锰渣库特征污染物, 和 PCA 源解析中 F4 一致, 是锰工业作用的结果。

因子 F4 的占比为 51.60%, 高负荷变量为 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、TDS, 和 PCA 源解析中 F1 一样, 主要为地球化学综合作用的结果。

上述的两种方法均提取出了四个主要影响因子, 其中 PCA 分析中的 F1 和 PMF 分析中的 F4 表现一致, 主要载荷变量为 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、TDS, 代表地球化学综合作用的结果, 污染贡献率分别为 54.37%、51.60%, 平均贡献率为 52.99%; PCA 分析中的 F4 和 PMF 分析中的 F3 表现一致, 主要载荷变量为 Mn, 代表锰工业污染, 污染贡献率分别为 6.45% 和 3.67%, 平均贡献率为 5.06%; PCA 中的 F3 和 PMF 中的 F1 主要载荷变量为 K^+ 、 Cl^- 、 Na^+ , 主要为生活污染特征污染, 污染贡献率分别为 13.63% 和 19.25%, 平均贡

献率为 16.44%, 由于垃圾填埋场和渣库渗滤液均含有大量 NH_4^+ -N, 污染物有重叠的部分, 两种分析方法提取出的 F2 是生活污染和锰工业共同导致的结果, 平均贡献率为 17.36%。

4 结 论

(1) 垃圾填埋场渗滤液 $\text{pH} > 8$, 水化学类型呈 $\text{SO}_4\text{-Cl-Na-K}$, 锰渣库渗滤液受锰渣性质和生产工艺的影响, pH 在 4.64~7.17 之间, 水化学类型呈 $\text{SO}_4\text{-Mg}$ 型, 地表水和表层岩溶泉水化学特征主要受地质背景的影响, 水化学类型呈 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型, “两井”虽然是地下水, 但由于受到渣库渗滤液的影响, 水化学类型向渣库渗滤液的方向演变, 呈现出 $\text{SO}_4\text{-Mg-Ca}$ 型。地表水在丰水期表现出明显的雨季稀释作用, 垃圾渗滤液部分指标表现出明显的淋滤作用, 其他水体丰平两季水化学指标差异性较小。

(2) 对研究区地表水采用了两种污染源分析方法, 均提取出了四个主要污染因子, 但由于锰工业排放的特征污染物和生活污染的特征污染物有重叠的部分, 两种方法均不能准确地区分锰工业污染和生活污染对研究区水环境污染的贡献率, 但通过上述的分析, 可以确定天然地球化学作用对水化学特征

的贡献度占 53% 左右, 锰工业和生活污染对水化学特征的贡献度占 39% 左右。通过与表层岩溶泉水化学特征的比对以及松桃河 Mn 和氨氮沿程变化的一致性, 可以表明地表水仍然受到锰渣库和生活污染, 对松桃河流域涉锰工业企业及渣库的治理工作仍需继续, 也需加强对该区域 Mn、氨氮的局部监测, 摸清污染路径, 尽量杜绝渣库渗滤液及其他污染源未经处理直接排泄至地表水中, 同时还应该加强对生活污染排放的监管, 杜绝生活污水及污染物未经处理排放至地表水中。

参考文献

- [1] 郭志强, 石青川. “世界第一锰都”整治调查[J]. *中国经济周刊*, 2022(22): 50-54.
GUO Zhiqiang, SHI Qingchuang. "World's first manganese capital" renovation survey[J]. *China Economic Weekly*, 2022(22): 50-54.
- [2] He Shichao, Wilson Benjamin P., Lundstrom, Mari, Liu, Zhihong. Hazard-free treatment of electrolytic manganese residue and recovery of manganese using low temperature roasting-water washing process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123561.
- [3] 黄海燕, 连宾, 臧淑艳, 丁丽君. 锰矿开采区蔬菜污染分析[J]. *食品科学*, 2008, 29(10): 483-486.
HUANG Haiyan, LIAN Bin, ZANG Shuyan, DING Lijun. Analysis on vegetables pollution in manganese mining area[J]. *Journal of Food Science*, 2008, 29(10): 483-486.
- [4] JIANG Linhua, DUAN Ning. Preventing Pollution in Electrolytic Manganese Industries and Establishing Resource[C]. Environmental Double-effect-based Society, 2009, 347-350.
- [5] Peiyue Li, Hui Qian, Ken W F Howard, Jianhua Wu, Xincheng Lyu. Anthropogenic pollution and variability of manganese in alluvial sediments of the Yellow River, Ningxia, northwest China[J]. *Environmental monitoring and assessment*, 2014, 186: 1385-1398.
- [6] ZG DAN, Y YAO. Wastewater pollution source apportionment of electrolytic manganese industry based on the equivalent pollution load method[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(1): 158-162.
- [7] 谢荣秀, 田大伦, 方晰. 湘潭锰矿废弃地土壤重金属污染及其评价[J]. *中南林学院学报*, 2005, 25(2): 38-41.
XIE Rongxiu, Tian Dalun, Fang Xi. Assessment of pollution of heavy metals on the slag wasteland of Xiangtan manganese mine[J]. *Journal of Central South Forestry University*, 2005, 25(2): 38-41.
- [8] Xu Longjun, Wang Xingmin, Chen Hongchong, Liu Chenglun. Mn forms and environmental impact of electrolytic manganese residue[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 183: 570-574.
- [9] 杜兵, 周长波, 曾鸣, 彭晓成, 孟俊丽, 裴倩倩. 回收电解锰渣中的可溶性锰[J]. *化工环保*, 2010, 30(6): 526-529.
Du Bing, Zhou Changbo, Zeng Ming, Peng Xiaocheng, Meng Junli, Pei Qianqian. Recovery of soluble manganese from electrolytic manganese residue[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2010, 30(6): 526-529.
- [10] Wang, Jia, Bing Peng, Liyuan Chai, Qiang Zhang, and Qin Liu. Preparation of electrolytic manganese residue-ground granulated blastfurnace slag cement[J]. *Powder technology*, 2013, 241: 12-18.
- [11] 张强, 彭兵, 柴立元, 王佳, 张金龙, 闵小波. 电解锰渣体系中硫酸钙特性的研究[J]. *矿冶工程*, 2010, 30(5): 70-73, 78.
Zhang Qiang, Peng Bing, Chai Liyuan, Wang Jia, Zhang Jin-Long, Min XiaoBo. Study on characteristics of calcium sulfate in electrolytic manganese residue[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2010, 30(5): 70-73, 78.
- [12] 张海涛, 石雪芳, 刘亚斌, 许云海, 杨海君. 湘西花垣河花垣镇地段水体污染特征及来源解析[J]. *水土保持研究*, 2017, 24(5): 329-336.
ZHANG Haitao, SHI Xuefang, LIU Yabin, XU Yunhai, YANG Haijun. Characteristics and Source Identification of Water Pollution of Huayuan River in Huayuan Town Section, Western Hunan Province[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2017, 24(5): 329-336.
- [13] 胡南, 粟银, 秦志峰, 吴彦琼, 郑济芳. 花垣河锰污染及其成因分析[J]. *环境监测管理与技术*, 2008(3): 25-27, 37.
HU Nan, LI Yin, QING Zhifeng, WU Yanqiong, ZHENG Jifang. Analysis of the Manganese Pollution and Cause of Formation in the Huayuan River[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2008(3): 25-27, 37.
- [14] 姜焕伟, 谢辉, 朱苓, 肖建良, 王立. 电解金属锰生产中的废水排放与区域水质污染[J]. *中国锰业*, 2004(1): 8-12.
JIANG Huanwei, XIE Hui, ZHU Ling, XIAO Jianniang, WANG Li. Wastewater Discharge from Electro-manganese and Regional Wate Pollution[J]. *China Manganese Industry*, 2004(1): 8-12.
- [15] 谢蔚嵩, 黄代宽, 鹿豪杰, 金修齐, 李娟, 秦俊虎. 电解锰产业集聚区河流锰污染演变趋势和时空分布特征[J]. *环境化学*, 2022, 41(1): 315-326.
XIE Weisong, HUANG Daikuan, LU Hanjie, JIN Xiuqi, LI Juan, QIN Junhu. Variation trend and spatio-temporal distribution of river manganese pollution in the cluster area of electrolytic manganese industry[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(1): 315-326.
- [16] 金修齐, 黄代宽, 赵书哈, 刘庆玲, 谢蔚嵩, 秦俊虎. 松桃河流域氨氮和锰污染特征及生态风险评价[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(1): 385-395.
JIN Xiuqi, HUANG Daikuan, ZHAO Shuhan, LIU Qingling, XIE Weisong, QIN Junhu. Pollution characteristics and ecological risk assessment of ammonia nitrogen and manganese in Songtao River Basin of Guizhou Province, China[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(1): 385-395.
- [17] 段江飞. 贵州松桃县某水库锰污染现状及成因分析[J]. *中国煤炭地质*, 2022, 34(S1): 20-23, 30.
DUAN Jiangfei. Analysis on Manganese Pollution Status and

- Cause of a Reservoir in Songtao County, Guizhou Province[J]. *Coal Geology of China*, 2022, 34(S1): 20-23, 30.
- [18] 毕博烁. 重庆市嘉源锰渣堆场地下水污染分析及污染物迁移模拟[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2023.
- BI Boshuo. Groundwater pollution analysis and pollutant migration simulation in Jiayuan manganese slag heap in Chongqing[D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2023.
- [19] 叶操. 水库重金属锰污染特征及原因分析[J]. *陕西水利*, 2023, (9): 92-9.
- YE Cao. Characteristics and causes of heavy metal manganese pollution in reservoir[J]. *Shaanxi Water Resources*, 2023, (9): 92-93.
- [20] 张瑶, 吴明, 潘娅莹, 邹海东, 杨恩波. 松桃县近 62 年气候变化特征分析[J]. *农业灾害研究*, 2019, 9(6): 50-52.
- ZHANG Yao, WU Ming, PAN Yaying, ZOU Haidong, Yang Enbo. Analysis on the Characteristics of Climate Change in Songtao County in the Past 62 Years[J]. *Journal of Agricultural Catastrophology*, 2019, 9(6): 50-52.
- [21] 孟利, 左锐, 王金生, 杨洁, 滕彦国, 翟远征, 石榕涛. 基于 PCA-APCS-MLR 的地下水污染源定量解析研究[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(10): 3773-3786.
- MENG Li, ZUO Rui, WANG Jinsheng, YANG Jie, TENG Yanguo, ZHAI Yuanzheng, SHI Rongtao. Quantitative source apportionment of groundwater pollution based on PCA-APCS-MLR[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(10): 3773-3786.
- [22] 张胜楠, 孟福军, 尤永军, 王闪. APCS-MLR 结合 PMF 模型的塔里木河上游沉积物重金属源解析与风险评估[J]. *环境化学*, 2023, 42(12): 4264-4277.
- ZHANG Shengnan, MENG Fujun, YOU Yongjun, WANG Shan. APCS-MLR combined with PMF model for sediment heavy metal source analysis and risk assessment in the upper Tarim River Basin[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(12): 4264-4277.
- [23] 程思茜. 基于 PMF 和 PCA-APCS-MLR 受体模型的地下水污染源定性识别和定量解析[D]. 成都: 西南交通大学, 2021.
- CHEN Siqian. Groundwater pollution source identification and apportionment using PMF and PCA-APCA-MLR receptor models[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2021.
- [24] 王瑞久. 三线图解及其水文地质解释[J]. *工程勘察*, 1983(6): 6-11.
- WANG Ruijiu. Trilinear diagram and its hydrogeological interpretation[J]. *Geotechnical Investigation Surveying*, 1983(6): 6-11.
- [25] 程佳豪, 姚天, 胡晓农, 支传顺, 董玉龙, 吴光伟, 赵瑾. 鲁西北平原区浅层地下水质量评价及指标优化 [J]. *水利水电技术 (中英文)*, 2024, 55(4): 137-150.
- CHENG Jiahao, YAO Tian, HU Xiaonong, ZHI Chuanshun, DONG Yulong, WU Guangwei, ZHAO Jin. Quality evaluation and index optimization of shallow groundwater in the Northwest Plain of Shandong Province [J]. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2024, 55(4): 137-150.
- [26] Shu, Jiancheng, Li Bing, Chen Mengjun, Sun Danyang, Wei Liang, Wang Yao, Wang Jianyi. An innovative method for manganese (Mn^{2+}) and ammonia nitrogen (NH_4^+-N) stabilization/solidification in electrolytic manganese residue by basic burning raw material [J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126896.
- [27] 刘东, 喻晓, 罗毅, 孙建亭, 江丁酉, 谈正雄. 城市生活垃圾填埋场渗滤液特性分析[J]. *环境科学与技术*, 2006(6): 55-57, 118.
- LIU Dong, YU Xiao, LUO Yi, SUN Jianting, JIANG Dingyou, TAN Zhengxiong. Characteristic Analysis of Municipal Solid Waste Landfill Leachate[J]. *Environmental science and technology*, 2006(6): 55-57, 118.
- [28] 刘再华. 岩溶水文地球化学研究中 pH 值野外测定的必要性[J]. *中国岩溶*, 1990, 9(4): 25-32.
- LIU Zaihua. Necessities of measuring pH in situ in the study of karst hydrogeochemistry[J]. *Carsologica Sinica*, 1990, 9(4): 25-32.
- [29] Zeng Cheng, Vivian Gremaud, Zeng Haitao, Liu Zaihua, Nico Goldscheider. Temperature-driven meltwater production and hydrochemical variations at a glaciated alpine karst aquifer: implication for the atmospheric CO_2 sink under global warming[J]. *Environmental earth sciences*, 2012, 65(8): 2285-2297.
- [30] Mor Suman, Khaiwal Ravindra, RP Dahiya, A Chandra. Leachate characterization and assessment of groundwater pollution near municipal solid waste landfill site[J]. *Environmental monitoring and assessment*, 2006, 118(1-3): 435-456.
- [31] 徐志伟. 典型城市与农业区地表水与地下水硝态氮来源研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2012.
- XU Zhiwei. Sources Identification of Surface Water and Shallow Groundwater Nitrate-N on Typical Urban and Agricultural Regions[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2012.
- [32] L Ribbe, P Delgado, E Salgado, WA Flügel. Nitrate pollution of surface water induced by agricultural non-point pollution in the Pochay watershed, Chile[J]. *Desalination*, 2008, 226(1-3): 13-20.
- [33] Chen Xiaomin, Wo Fei, Chen Can, Fang Kun. Seasonal changes in the concentrations of nitrogen and phosphorus in farmland drainage and groundwater of the Taihu Lake region of China[J]. *Environmental monitoring and assessment*, 2010, 169(1): 159-168.
- [34] Mian, Ishaq A, Shaheen Begum, Muhammad Riaz, Mike Ridealgh, Colin J. McClean, Malcolm S. Cresser. Spatial and temporal trends in nitrate concentrations in the River Derwent, North Yorkshire, and its need for NVZ status[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(4): 702-712.
- [35] 李正兆, 高海鹰, 张奇, 徐力刚. 抚仙湖流域典型农田区地下水硝态氮污染及其影响因素[J]. *农业环境科学学报*, 2008(1): 286-290.
- LI Zhengzhao, GAO Haiying, ZHANG Qi, XU Ligang. Nitrate Pollution of Groundwater and the Affecting Factors in Typical Farmlands of Fuxianhu Lake Catchment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008(1): 286-290.
- [36] 邢光熹, 施书莲, 杜丽娟, 曹亚澄, 孙国庆, 沈光裕, 孙德玲. 苏州地区水体氮污染状况[J]. *土壤学报*, 2001(4): 540-546.
- XING Guangxi, SHI Shulian, DU Lijuan, CAO Yachen, SUN

- Guoqing, SHEN Guangyu, SUN Deling. Situation of nitrogen pollution in water bodies in Suzhou region.[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2001(4): 540-546.
- [37] 曾成, 何春, 肖时珍, 刘再华, 陈旺光, 何江湖. 湿润亚热带典型白云岩流域的岩溶无机碳汇强度[J]. *地学前缘*, 2022, 29(3): 179-188.
- ZENG Cheng, HE Chun, XIAO Shizhen, LIU Zaihua, CHEN Wangguang, HE Jianghu. Carbon flux in a typical dolomite-dominated drainage basin in humid subtropical climate[J]. *Earth Science Frontiers*, 2022, 29(3): 179-188.
- [38] Xu Jing, Jin Guangqiu, Tang Hongwu, Zhang Pei, Wang Shen, Wang Yougan, Li Ling. Assessing temporal variations of Ammonia Nitrogen concentrations and loads in the Huaihe River Basin in relation to policies on pollution source control[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642(15): 1386-1395.
- [39] Ren Kun, Pan Xiaodong, Yuan Daoxian, Zeng Jie, Liang Jia-peng, Peng Cong. Nitrate sources and nitrogen dynamics in a karst aquifer with mixed nitrogen inputs (Southwest China): Revealed by multiple stable isotopic and hydro-chemical proxies[J]. *Water Research*, 2022, 210(15): 118000.
- [40] Liu Wencai, Qin Dajun, Yang Yong, Guo Gaoxun. Enrichment of Manganese at Low Background Level Groundwater Systems: A Study of Groundwater from Quaternary Porous Aquifers in Changping Region, Beijing, China[J]. *Water*, 2023, 15(8): 1537.
- [41] Kousa A, Komulainen H, Hatakka T, Backman B, Hartikainen, S. Variation in groundwater manganese in Finland[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021, 43(3): 1193-1211.
- [42] Jiang L. Heat treatment parameters of preparing glass-ceramic with electrolytic manganese residue and their properties[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 140(4): 1737-1744.
- [43] Wang Yaguang, Gao Shuai, Liu Xiaoming, Tang Binwen, Mukiza Emile, Zhang Na. Preparation of non-sintered permeable bricks using electrolytic manganese residue: Environmental and NH₃-N recovery benefits[J]. *Journal of hazardous materials*, 2019, 378: 120768.
- [44] 何德军. 水洗电解锰渣制备水泥基系列材料的基础研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2023.
- HE Dejun. Foundmental Study on Preparation of Cementious Materials by Water-washed Electrolytic Manganese Residue[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2023.
- [45] 周睿, 吴玲, 簿丝, 李婷婷, 刘方圆, 任何军. 深圳简易垃圾填埋场水土环境污染指标识别[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(3): 1287-1294.
- ZHOU Rui, WU Ling, BU Si, LI Tingting, LIU Fangyuan, REN Henjun. Pollutant identification of water and soil of uncontrolled landfills in Shenzhen[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(3): 1287-1294.
- [46] 韩智勇, 许模, 刘国, 程诚. 生活垃圾填埋场地下水污染物识别与质量评价[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(9): 2843-2852.
- HAN Zhiyong, XU Mo, LIU Guo, CHENG Cheng. Pollutant identification and quality assessment of groundwater near municipal solid waste landfills in China[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(9): 2843-2852.

Analysis of hydrochemistry and pollution characteristics in manganese-related industrial watersheds

GONG Xiaoyu, ZHANG Zhongqian, LI Wei, XIE Weisong, ZHU Ling, XU Lei, YE Liangkai, ZHANG Shaojian, WANG Chengcheng, ZHU Bin, AN Siwei, HUANG Daikuan

(Guizhou Institute of Environmental Science Research and Designing, Guiyang, Guizhou 550009, China)

Abstract The counties of Xiushan in Chongqing, Songtao in Guizhou, and Huayuan in Hunan are home to the enterprises producing Electrolytic Manganese Metal (EMM) in China and form China's "Manganese Triangle". Although the development of the manganese industry has driven economic growth, it has also caused significant ecological and environmental damage. Statistically, the production of 1 ton of EMM generates 6 tons to 10 tons of electrolytic manganese slag. The leachate from fresh slag is acidic (pH≈5) and contains high concentrations of ammonia nitrogen (565 mg·L⁻¹ to 792 mg·L⁻¹), manganese (936 mg·L⁻¹ to 1,460 mg·L⁻¹), and sulfate (9,250 mg·L⁻¹ to 11,400 mg·L⁻¹). Additionally, the leachate contains high levels of ions such as nitrogen (N), phosphorus (P), potassium (K), and magnesium (Mg). Rainfall and surface water can dissolve these soluble components, facilitating their migration into the environment. However, due to inadequate anti-seepage measures and complex geological conditions, the leachate has not been fully collected and treated, leading to contamination of surrounding soils and surface water bodies. Hence, to better understand the impact of the manganese industry on the environment, this study investigated the hydrochemical characteristics and pollution patterns in the Songtao River Basin. Water samples from potential pollution sources and receptors were collected during both the rainy season (May) and the dry season (September),

respectively. Principal Component Analysis (PCA) and Positive Matrix Factorization (PMF) were used to identify the controlling factors affecting the hydrochemical characteristics of surface water in the study area.

The findings are as follows:(1) Electrical Conductivity (EC) and Total Dissolved Solids (TDS) exhibited the following decreasing trend: leachate from manganese slag yard > landfill leachate > polluted groundwater from two wells > surface karst spring > surface water. Mn concentrations generally followed the order: leachate from manganese slag yard > polluted groundwater from two wells > landfill leachate > surface water > surface karst spring. The nitrogen in surface water and surface karst springs primarily existed in the form of NO_3^- -N, while in other instances, nitrogen mainly appeared as NH_4^+ -N. In surface water, NH_4^+ and Mn concentrations exceeded 13% and 9.6% of the permitted levels, respectively.

(2) the pH of the landfill leachate had a pH above eight, and the chemical composition included $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Na} \cdot \text{K}$. In contrast, the leachate from the manganese slag yard exhibited a pH value ranging from weakly acidic to neutral (pH 4.64 to 7.17), with a chemical composition of $\text{SO}_4 \cdot \text{Mg}$. The surface water and surface karst spring water were dominated by $\text{HCO}_3 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ type water. Interestingly, the polluted groundwater from two wells, although classified as groundwater, exhibited a $\text{SO}_4 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Ca}$ type due to the influence of the leachate from manganese slag.

(3) in the rainy season, surface water demonstrated substantial dilution effects, whereas specific indicators within waste leachate exhibited a significant percolation. Meanwhile, chemical indicators in other water bodies exhibited minimal variation between the rainy and dry seasons.

(4) both PCA and PMF extracted four main influencing factors, identifying geochemical processes, the manganese industry, and domestic pollution as the primary contributors to the hydrochemical characteristics. Factor 1 (F1) in PCA and Factor 4 (F4) in PMF exhibited consistent patterns, primarily associated with HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , and TDS. These factors represent the combined effects of geochemical processes, with an average contribution rate of 52.99%. F4 in PCA aligned closely with Factor 3 (F3) in PMF, where Mn as the dominant loading variable, indicated pollution from the manganese industry, contributing an average of 5.06%. F3 in PCA and F1 in PMF, characterized by K^+ , Cl^- , and Na^+ , represented domestic pollution, with an average contribution rate of 16.44%. However, due to the overlapping signatures of pollutants from both manganese industrial emissions and domestic sources, neither method can accurately quantify the individual contribution rates of these two pollution sources to the contamination of the water environment in the study area.

By comparing the chemical compositions of surface karst springs, and according to the synchronous trends of manganese and ammonia nitrogen concentrations along the Songtao River, it can be inferred that surface water continues to be affected by both manganese slag storage and domestic pollution. This highlights the need to sustain and strengthen remediation efforts targeting manganese-related industrial activities, slag yards, and domestic pollution in the Songtao River Basin. Additionally, localized monitoring of manganese and ammonia nitrogen should be enhanced to identify pollution pathways and prevent untreated leachate from slag yards and other pollution sources from being directly discharged into surface water. Furthermore, stricter supervision and regulation of domestic pollution discharges are essential to ensure that domestic sewage and pollutants are not released untreated into surface water.

Key words the Songtao River Basin, manganese, ammonia nitrogen, leachate from slag yards, hydrochemistry, PCA analysis, PMF analysis

(编辑 张玲)