

DOI:10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.201909026

招远金矿区水体中硫同位素特征及其对污染来源的指示

贾晓岑¹, 周建伟¹, 朱恒华^{1,2}, 余露¹, 张秋霞³, 朱越⁴

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉 430074; 2. 山东省地质调查院, 山东 济南 250013;

3. 中国地质调查局水文地质环境地质调查中心, 河北 保定 071051;

4. 中铁第四勘察设计院集团有限公司, 湖北 武汉 430063)

摘要: 稳定同位素因其指纹效应已成为分析矿区污染来源的重要技术手段。文章以招远金矿区为例, 应用硫同位素联合水化学分析、聚类分析及氢氧同位素分析招远金矿区水污染特征和成因。通过分析可知, 矿区内地表水和地下水主要接受大气降水补给, 水力联系密切。水化学类型以 $\text{SO}_4\text{—Ca}$ 和 $\text{SO}_4\text{—Na}$ 型为主, 阴离子以 SO_4^{2-} 为主, 地表水和地下水的 NO_3^- 和 Cl^- 在空间上变异性较大。地表水硫酸盐含量普遍偏高, 硫酸盐污染较为严重, 高值区出现在玲珑金矿、金翅岭金矿和张星镇附近; 而地下水高值区都出现在玲珑金矿附近, 且 SO_4^{2-} 浓度沿着径流方向逐渐降低。地表水中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 $1.8\text{‰} \sim 9.8\text{‰}$, 地下水中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 $2.7\text{‰} \sim 9.6\text{‰}$, 地表水和地下水硫酸盐含量受玲珑金矿硫化、玲珑花岗岩和胶东岩群影响明显。在地下水径流途中, 有地表水入渗污染地下水的现象。另外, 工业废水的排放也是硫酸盐含量升高的主要原因。研究表明: 硫同位素在金矿区硫酸盐污染的来源和特征方面有很好的指示作用, 是评价矿山开采对地下水污染的有效工具。

关键词: 金矿区; 水化学特征; 硫同位素; 硫酸盐

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2020)05-0179-10

Characteristics of sulfur isotope in water bodies near the Zhaoyuan gold mine area and its indicative function of pollution sources

JIA Xiaocen¹, ZHOU Jianwei¹, ZHU Henghua^{1,2}, YU Lu¹, ZHANG Qiuxia³, ZHU Yue⁴

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China;

2. Shandong Institute of Geological Survey, Jinan, Shandong 250013, China; 3. Center for Hydrogeology and Environmental Geology, CGS, Baoding, Hebei 071051, China; 4. China Railway Siyuan Survey

And Design Group Co., Ltd., Wuhan, Hubei 430063, China)

Abstract: Stable isotopes have become an important technical method for analyzing pollution sources in mining areas due to their fingerprint effect. In the Zhaoyuan gold mine area, most of the studies were based on experiments or hydrochemical data combined with hydrogeological conditions. It is difficult to analyze the compositions of pollution sources. This paper is the first time to analyze the hydrochemical characteristics and pollution causes of the Zhaoyuan gold mine area by combining the ^2H , ^{18}O and ^{34}S isotopes of water bodies and hydrochemical methods. 32 samples were collected, including 16 groundwater samples, 10 surface water samples, 3 beneficiation wastewater samples, 2 tailing leachate samples and 1 pit water sample. Based on the analyses, the surface water and groundwater with close hydraulic connection in the mining area are mainly recharged by precipitation. The main hydrochemical components are from the oxidation of sulfide minerals, the

收稿日期: 2019-09-08; 修订日期: 2019-12-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41572344)

第一作者: 贾晓岑(1993-), 女, 博士研究生, 研究方向为水岩相互作用和环境效应。E-mail: xiaocen_jia@cug.edu.cn

通讯作者: 周建伟(1975-), 男, 教授, 主要从事矿山地质环境保护与治理方面的教学与科研工作。E-mail: jw.zhou@cug.edu.cn

dissolution of silicate minerals and the influence of human activities. The main hydrochemical types are of $\text{SO}_4\text{—Ca}$ and $\text{SO}_4\text{—Na}$, the main anion is SO_4^{2-} , and the variation of NO_3^- and Cl^- in surface water and groundwater is large in space. The contents of sulfate in the surface water are generally high, and the sulfate pollution is serious. The high value areas appear near the Linglong gold mine, Jinchiling gold mine and Zhangxing Town, while the high value areas of groundwater appear near the Linglong gold mine, and the concentrations of SO_4^{2-} decreases gradually along the runoff direction. The value of $\delta^{34}\text{S}$ in the surface water ranges between 1.8‰ and 9.8‰, and that in groundwater, between 2.7‰ and 9.6‰. The groundwater and surface water are obviously affected by the Linglong granite, Jiaodong rock group and sulfide of Linglong gold deposit. In the process of groundwater runoff, there is the phenomenon of groundwater pollution caused by surface water infiltration. In addition, the discharge of industrial and domestic sewage is also the main reason for the increase of sulfate contents. Sulfur isotope can trace the source and characteristics of sulfate pollution in the gold mining area, and it is an effective tool for tracing and evaluating the groundwater pollution caused by mining activities.

Keywords: gold mine area; hydrochemical characteristics; sulfur isotope; sulfate

我国是世界金矿生产大国。金矿开采和冶炼过程对环境的影响较大,大多数金矿含有共生硫化矿。开采后硫化矿物暴露于地表,经生物化学氧化作用产生大量酸性矿山废水,废石和尾矿被雨水和酸性矿山废水淋滤后,释放出汞、砷、铅、锌等重金属和氰化物,造成重金属污染,直接影响矿区及周边生态环境和居民健康安全^[1-3]。

稳定同位素可用来示踪水体污染来源。水体中的 ^2H 和 ^{18}O 同位素、溶解性硫酸盐中的 ^{34}S 和 ^{18}O 同位素逐渐被用于识别地下水来源和水-岩作用过程,包括矿区^[4-6]、岩溶地区^[7-11]、平原地区^[12-13]甚至是火山^[14]等地区的水文地质调查和污染调查。其中硫酸盐硫同位素只有在硫酸盐细菌还原作用下产生显著的硫同位素分馏,因此,硫酸盐硫同位素是示踪鉴定水体硫酸盐污染的重要工具。

招远金矿是中国重要的黄金产地,采矿历史悠久。国内很多学者对该矿区的研究大多集中在矿床成因^[15-16]、成矿预测^[17-18]和矿床地质条件^[19-20]等方面,关于水污染成因和特征的研究较少^[3, 21-22]。前人利用废石模拟淋滤试验,通过分析水化学数据并结合当地水文地质条件,得出废石经降雨淋滤释放的 NO_3^- 、Pb是造成水环境污染的主要原因之一^[22]。梁宁^[3]分析了玲珑金矿区地表水和沉积物中As、Cr、Cd、Cu、Hg、Pb的含量,发现地表水呈弱碱性且重金属迁移能力较弱,表现为与污染源距离远近有关,大部分地区未受污染或轻污染,Pb和Cd在少数采样点污染较为严重;沉积物中,污染较为严重的重金属是Pb、Cd和Hg。这些研究大多通过室内实验或水化学数据结

合水文地质条件来分析,难以分析污染来源的组成。本文联合水体氢氧同位素、溶解性硫酸盐 ^{34}S 同位素及水化学方法,分析招远金矿区水化学特征和污染成因,为该矿区的水污染防治及水资源保护提供科学依据。

1 研究区概况

招远市地处胶东低山丘陵地带,地势西低东高,黄金资源丰富。境内平原分为河谷平原和滨海平原,河谷平原分布在全县各乡镇,滨海平原在辛庄镇沿海一带。招远市气候为暖温带季风型大陆性气候。全市多年平均降水量为734.9 mm,春、夏季降水多。招远金矿区内主要河流为界河,界河主流全长45 km,发源于铁乔村西的尖山南麓,流经道头、招城、张星、辛庄四个乡镇,注入渤海。

研究区内出露地层包括前寒武系太古宇胶东群变质岩、中生界花岗质岩浆岩和第四系。与矿化关系最密切的是中生界花岗质岩浆岩,主要为玲珑型花岗岩,发育有不同程度的片麻状构造,重熔交代现象普遍。矿物成分以斜长石、钾长石、石英为主,含黑云母、石榴石等。

该地区地下水分为第四系松散岩类孔隙水和基岩裂隙水两大类型,两者之间具有密切的水力联系。第四系孔隙水是最重要的含水层,主要分布在界河等大小河流中上游的漫滩、阶地以及沿海诸小河下游地段。基岩裂隙水广泛分布,一般富水性较弱。研究区内地下水补给来源以大气降水入渗为主,地下水流向和地表水流向基本相同,地下水埋藏浅,以径流和蒸发形式排泄。

2 样品采集与测试

2015 年 7 月在招远金矿区采集水质分析样品共 32 个,其中地下水 16 个,地表水 10 个,选矿废水 3 个,尾矿渗滤液 2 个,矿坑水 1 个(图 1)。在每个取样点现场测定 GPS 位置、pH 值和电导率。碱度在现场用稀盐酸滴定。

阴阳离子分析和氢氧同位素水样分别用预清洗干净的 5 L、500 mL 和 50 mL 的聚乙烯采样瓶采集,取水后用 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜过滤水样中的杂质,需装满采样瓶,避免留有气泡,并低温保存。其中用于测试阳离子的水样需添加 0.1 mL 浓 HNO₃,以使 pH<2。

硫酸盐样品根据水样中 SO₄²⁻ 浓度,取 5~10 L 水样装入预清洗干净的高密度聚乙烯塑料桶内,水样经化学沉淀法将其中的 SO₄²⁻ 完全转化为 BaSO₄ 沉淀,

然后采用 DTPA 试剂溶解再沉淀法(DDARP)进行纯化,制备纯净的 BaSO₄ 样品^[23]。

水样离子常规组分由中国地质大学(武汉)环境学院实验教学中心测定,阴离子采用离子色谱仪(Dionex ICS—1100)测定,精度为 0.01 mg/L;阳离子用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICAP 6300)测定,精度 10⁻⁶ mg/L,离子电荷守恒误差在±5%以内。水样的 δ¹⁸O 和 δD 同位素组成由中国地质大学(武汉)地质调查研究院实验室完成,仪器为水同位素分析仪(美国 LGR,IWA-45EP),δ¹⁸O 和 δD 分析精度分别为 0.1‰和 0.5‰。硫酸盐的 δ³⁴S 测定由中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成,结合稳定同位素比值质谱仪(Delta V Plus)与同位素质谱仪(MAT253),精度为 0.2‰。

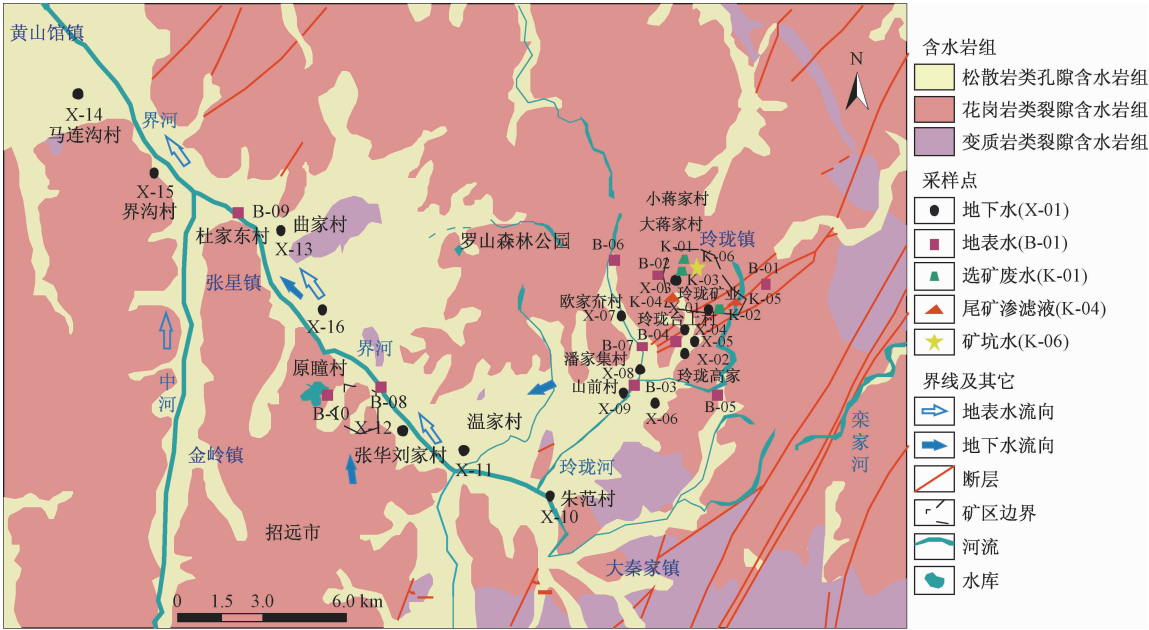


图 1 研究区水文地质和采样点分布图
Fig.1 Hydrogeological map of the study area and location of the sampling points

3 结果与讨论

3.1 主要离子分布特征

所取水样的物理化学参数统计结果如表 1 所示,研究区内选矿废水、尾矿淋滤水和矿坑水 pH 在 6.51~8.61 之间,平均值为 7.42,偏碱性;TDS 值在 1 252.08~3 282.29 mg/L 之间,平均值为 2 266.13 mg/L;SO₄²⁻ 浓度在 829.22~2 594.06 mg/L 之间,平均值为 1 785.11 mg/L,各离子的变异系数相对较小。水化学类型均为 SO₄—Ca·Mg 型或 SO₄—

Ca·Na 型(图 2),具有高 TDS 和高 SO₄²⁻ 含量的特征。

研究区内水样的 pH 值都为近中性或弱碱性,地表水和地下水的 pH 平均值分别为 7.76、7.01。地表水和地下水 TDS 的变化幅度较大,变化范围分别为 452.53~4 490.60 mg/L 和 380.94~4 365.63 mg/L,均值分别为 1 465.08 mg/L 和 1 258.26 mg/L。地表水和地下水具有相同的阳离子平均浓度顺序为 Na⁺+K⁺>Ca²⁺>Mg²⁺;而阴离子平均浓度顺序略有不同,地表水为 SO₄²⁻>HCO₃⁻>Cl⁻>NO₃⁻,地下水为 SO₄²⁻>HCO₃⁻>NO₃⁻>Cl⁻。

地表水中 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 在空间范围的变异性较大(图 2),变异系数为 112.84% (表 1);而地表水和地下水的 NO_3^- 和 Cl^- 在空间范围的变异性较大,地表水 NO_3^- 和 Cl^- 的空间变异系数为 95.23% 和 117.13%,地下水的分别为 196.07% 和 70.81% (表 1)。

前期调查发现研究区内存在大量食品厂、生活垃圾及养殖场等污染源,可能部分地表水和地下水受到工业及人类活动影响。

地表水水化学类型以 $\text{SO}_4\text{—Ca}$ 、 $\text{SO}_4\text{—Na}$ 、 $\text{SO}_4\text{—Ca}\cdot\text{Na}$ 、 $\text{SO}_4\text{—Na}\cdot\text{Ca}$ 型水为主,地下水水化学类型多为 $\text{SO}_4\text{—Na}\cdot\text{Ca}$ 和 $\text{SO}_4\text{—Ca}\cdot\text{Na}$ 型,部分为 $\text{SO}_4\cdot$

$\text{HCO}_3\text{—Ca}\cdot\text{Na}$ 、 $\text{SO}_4\cdot\text{Cl—Ca}\cdot\text{Na}$ 型,甚至出现了 $\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{—Ca}\cdot\text{Na}$ 型(图 3)。

在 16 个地下水水样中,有 13 个水样的 SO_4^{2-} 含量超过地下水质量标准(GB/T 14848—2017)中的Ⅳ类值(350 mg/L),而地表水样全部超过地表水环境质量标准(GB 3838—2002)的标准值(250 mg/L)。值得注意的是,研究区内 NO_3^- 污染也较为严重,地表水有 40% 超过地表水环境质量标准(GB 3838—2002)的标准值(10 mg/L)(以 N 计),地下水中有 88% 的水样地下水质量标准(GB/T 14848—2017)Ⅳ类值(30 mg/L)。

表 1 水样水化学参数的统计特征值

Table 1 Statistical characteristics of hydrochemical parameters of water samples

指标	pH	TDS	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	Cl^-
地表水	最大值	9.70	4 490.60	1 703.95	305.00	78.84	2 770.94	541.93	134.78
	最小值	4.95	452.53	17.08	30.18	9.36	344.81	101.24	5.89
	平均值	7.76	2 024.31	529.28	180.44	47.25	1 343.95	310.57	56.00
	标准偏差	1.66	1 465.08	597.26	93.95	23.31	923.90	130.42	53.33
	变异系数/%	21.44	72.37	112.84	52.07	49.33	68.75	41.99	95.23
地下水	最大值	7.62	4 365.63	349.33	259.20	60.26	2315.18	524.06	2 313.20
	最小值	4.87	380.94	27.97	51.76	12.98	142.61	122.08	4.92
	平均值	7.01	1 258.26	168.06	163.97	37.48	725.08	290.32	280.98
	标准偏差	0.61	962.77	103.45	65.01	13.22	528.71	125.47	550.91
	变异系数/%	8.76	76.52	61.55	39.65	35.27	72.92	44.22	196.07
选矿废水、尾矿 淋滤水和矿坑水	最大值	8.61	1 252.08	327.00	400.90	91.17	2 594.06	422.82	19.09
	最小值	6.51	3 282.29	131.10	122.20	35.14	829.22	142.93	1.96
	平均值	7.42	2 266.13	216.87	308.38	75.76	1 785.11	252.60	13.50
	标准偏差	0.74	742.65	83.82	100.15	20.28	726.35	106.54	7.22
	变异系数/%	9.99	32.77	38.65	32.48	26.77	40.69	42.18	53.51

注:指标中,pH 的最大值、最小值、平均值无单位;其他指标的最大值、最小值、平均值单位均为 mg/L。

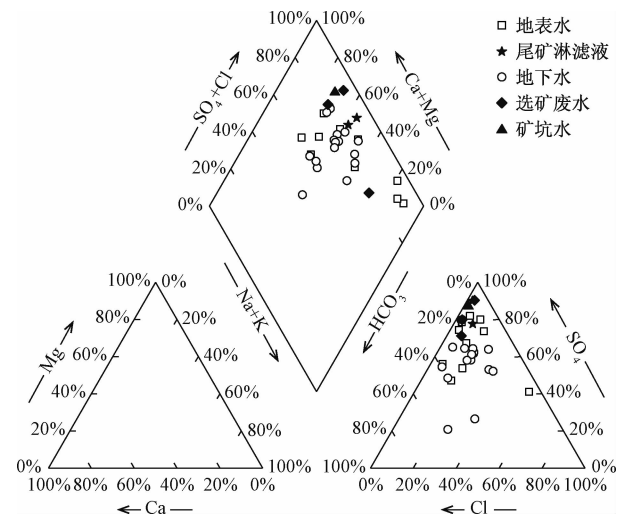


图 2 研究区水样 Piper 三线图

Fig.2 Piper diagram of water samples in the study area

3.2 聚类分析和硫酸盐空间分布特征

为了更好地分析污染形成及来源,用 SPSS 软件对地表水和地下水水样各物理化学参数 (pH、TDS、 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^-) 进行系统聚类分析^[24]。聚类方法选用 Ward 法,以类间距离不大于 5 作为本次研究对象标准,结果表明:地表水水样可以分为 A、B、C、D 四类(图 3),每类水样的采样点分布位置见图 1。综合分析图 1 与图 4 发现:

A 类水(B-01、B-02、B-06、B-07) pH 均值为 7.68;阴离子中 SO_4^{2-} 含量最高,占阴离子总量的 53%, HCO_3^- 次之, NO_3^- 最少;阳离子以 Ca^{2+} 为主,含量占阳离子总量的 54%。 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 和 Mg^{2+} 各占 25% 和 21%,与 B 类、C 类和 D 类水相比,其 TDS、 SO_4^{2-} 含量都较低,平均值分别为 628.73 mg/L 和 505.39 mg/L,

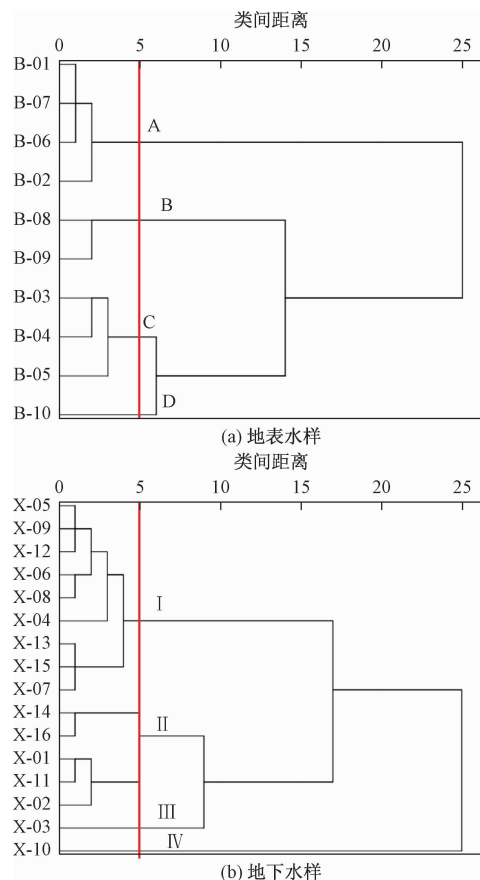


图3 地表水样和地下水样聚类分析

Fig. 3 Hierarchical cluster analysis of surface water samples and groundwater samples

水化学类型为 $\text{SO}_4\text{—Ca}$ 、 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{—Ca}\cdot\text{Mg}$ 、 $\text{SO}_4\text{—Ca}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Na}$ 、 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{—Ca}\cdot\text{Na}$ 。这四个采样点主要分布在罗山森林公园附近和玲珑金矿的西北部,研究区北部的补给区内受污染程度较小。

B类水(B-03、B-04、B-05) pH 均值为 6.77,阳离子主要以 Ca^{2+} 和 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 为主,各占阳离子总量的 41%。阴离子中, SO_4^{2-} 含量仍为最高,阴离子总量占比由 53% 增至 80%,在四类水中具有最高的 SO_4^{2-} 含量(图 4);其 TDS、 SO_4^{2-} 平均值分别为 2 164.52 mg/L 和 1 793.32 mg/L,水化学类型为 $\text{SO}_4\text{—Na}\cdot\text{Ca}$ 或 $\text{SO}_4\text{—Ca}\cdot\text{Na}$ 型。B 类水主要分布在玲珑金矿附近,受采矿活动影响,金矿中硫化物的氧化溶解使水中 SO_4^{2-} 浓度升高,为污染源区。

C类水(B-08、B-09) pH 均值为 8.44,阳离子主要以 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 为主,占阳离子总量的 80%。阴离子中, SO_4^{2-} 含量仍为最高,阴离子总量占比由 80% 减至 74%,其 TDS、 SO_4^{2-} 含量比 B 类水高,分别为 4 277.39 mg/L 和 2 638.24 mg/L,水化学类型为

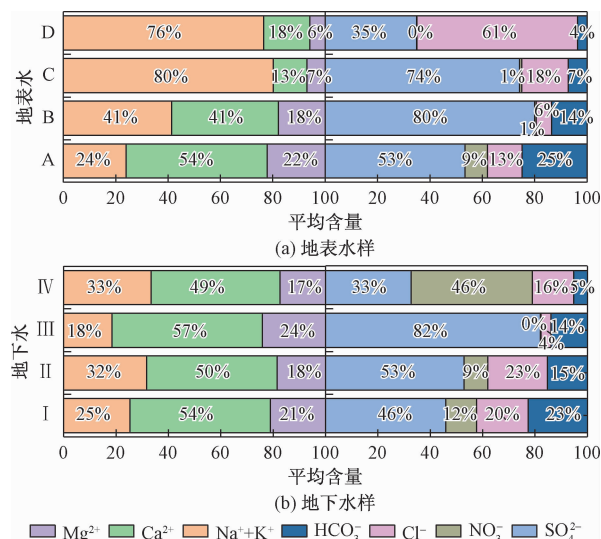


图4 主要离子平均百分含量柱状图

Fig. 4 Histogram of percentage of major ions

$\text{SO}_4\text{—Na}$ 型。采样点分布在界河沿岸,为 SO_4^{2-} 污染的迁移带。界河沿岸建有大量工厂,如 B-09 附近有板材厂和建材厂,硫酸盐偏高可能是受到了工业污水的影响。

D 类水样(B-10)位于原瞳村水库,其 TDS 和 Cl^- 含量都较高,水化学类型为 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{—Na}$ 型,该点的 pH 为 9.7,可能是受到了氯碱企业排泄的高碱性废水的影响。

地下水样可以分为 I、II、III、IV 四类(图 3),I 类(X-04、X-05、X-06、X-07、X-08、X-09、X-12、X-13、X-15)中阳离子以 Ca^{2+} 为主,含量占阳离子总量的 54%;阴离子主要为 SO_4^{2-} ,占阴离子总量的 46%。与 II、III 和 IV 类水相比,TDS、 SO_4^{2-} 含量都最低,平均值分别为 711.58 mg/L 和 404.76 mg/L,其中地下水中 SO_4^{2-} 浓度最小值出现在曲家村 X-13 采样点,浓度为 142.61 mg/L。I 类水中 X-04、X-05、X-06、X-07、X-08、X-09 以 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\text{—Ca}\cdot\text{Na}$ 和 $\text{SO}_4\text{—Ca}\cdot\text{Na}$ 型水为主,分布于玲珑矿业附近。而 X-12、X-13、X-15 采样点为 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl—Ca}\cdot\text{Na}$ 、 $\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{—Ca}\cdot\text{Na}$ 型水,沿界河工农业富集区分布,受工业废水入渗的影响, Cl^- 含量较高。

II 类水(X-01、X-02、X-11、X-14、X-16)阴阳离子特征和 I 类水相似,以 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 为主,但 II 类水的 TDS 和 SO_4^{2-} 均值高于 I 类水,分别为 1 471.50 mg/L 和 876.48 mg/L。X-01 和 X-02 水化学类型为 $\text{SO}_4\text{—Ca}\cdot\text{Na}$ 和 $\text{SO}_4\text{—Na}\cdot\text{Ca}$ 型,分布于玲珑矿业的南部,X-11、X-14、X-16 主要为 $\text{SO}_4\cdot\text{Cl—Na}\cdot\text{Ca}$ 、 $\text{SO}_4\cdot\text{Cl—Ca}\cdot\text{Na}$ 型,沿界河一带分布。

Ⅲ类水仅一个采样点(X-03),位于玲珑金矿处,水化学类型为 $\text{SO}_4\text{—Ca}$, SO_4^{2-} 浓度是地下水最高值,为 2 315.18 mg/L,受金矿中的含硫矿物(黄铁矿等)的溶滤作用影响明显。

Ⅳ类水也只有一个采样点(X-10),TDS 含量为 4 365.63 mg/L,是地下水最高值。其水化学类型为 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{—Na}\cdot\text{Ca}$,位于城镇生活区。城镇区建有大量工厂, NO_3^- 和 Cl^- 含量都较高,分别为 2 313.20 mg/L 和 451.67 mg/L,指示人类活动的大量输入,如工农业废水的人渗。

从地下水硫酸盐空间分布特征可以看出地下水硫酸盐的高值区出现在玲珑金矿附近(图 5),因此金矿开采导致含硫矿物(黄铁矿等)氧化形成的大量硫酸盐是地下水硫酸盐污染的主要原因。沿着地下水径流方向,地下水中 SO_4^{2-} 含量逐渐呈降低趋势,在金翅岭金矿附近 SO_4^{2-} 浓度有小幅升高,并且招远市附近也出现了硫酸盐高值区。城镇区建有大量工厂,因此招远市附近硫酸盐偏高可能是受到工业污水的影响。

3.3 水化学成分的形成

研究区内地下水和地表水中的阴离子以 SO_4^{2-} 为

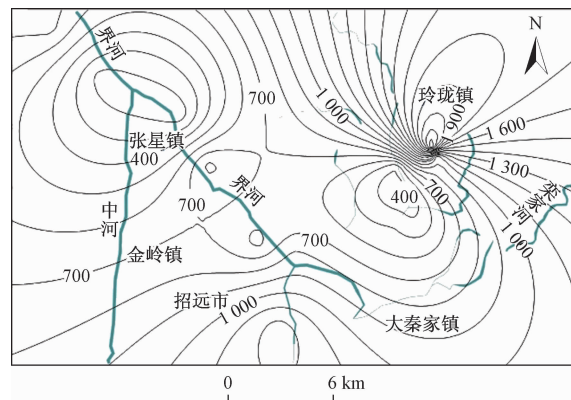


图 5 地下水硫酸盐等值线图

Fig.5 Concentration isoclines of sulfate in the groundwater

主,且水中 SO_4^{2-} 浓度与 TDS 值正相关($R^2 = 0.67$)(图 6a),选矿废水、尾矿淋滤液和矿坑水具有高 TDS 和高 SO_4^{2-} 含量的特征。从图 6(a)中可以看到绝大部分地下水样和地表水样的 SO_4^{2-} 和 TDS 的增长趋势和选矿废水、尾矿淋滤液和矿坑水相同,由此可以推断选矿废水、矿坑水和尾矿淋滤水同时对地表水和地下水的水质产生了影响。

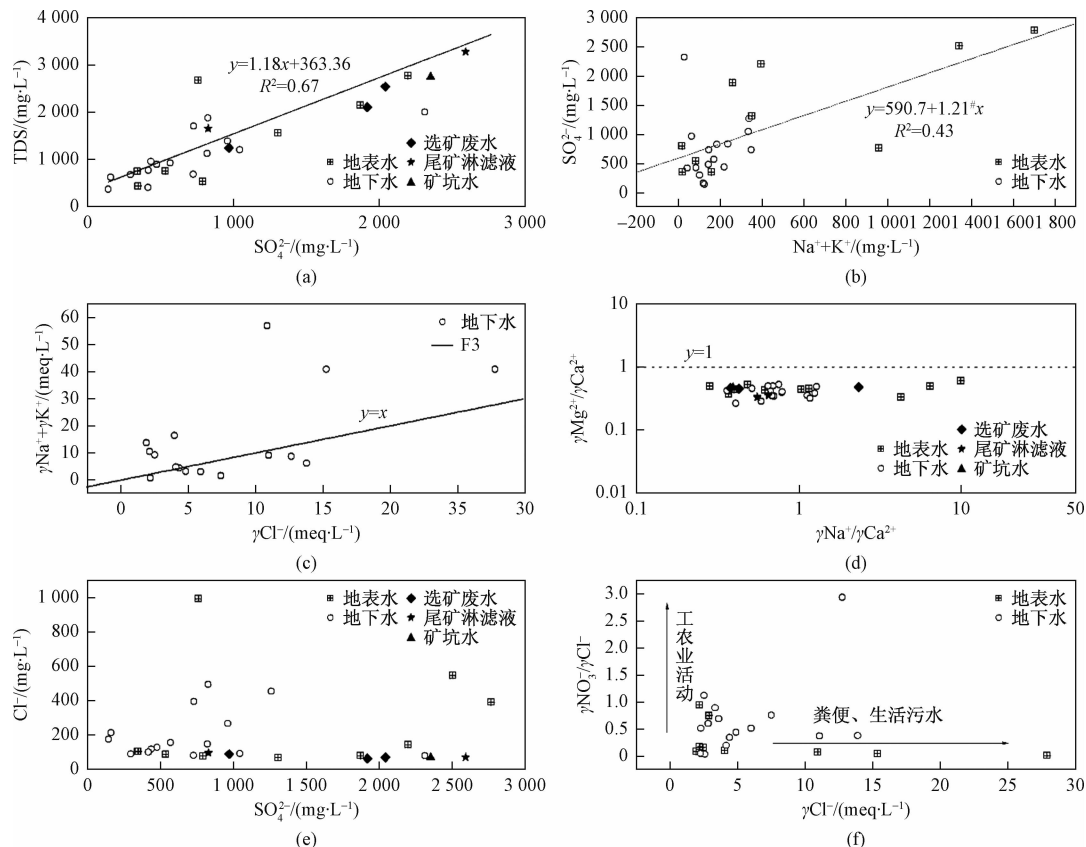


图 6 研究区水体中的离子关系

Fig.6 Ionic relationships of the water samples in the study area

水中 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 含量与 SO_4^{2-} 值也具有一定的相关性 ($R^2 = 0.43$) (图 6b), 天然状态下水体中的 Na^+ 和 Cl^- 应该呈现出 1:1 的线性相关。从图 6(c) 可以看出, 大约 56% 地下水样的 $\frac{\gamma\text{Na}^+ + \gamma\text{K}^+}{\gamma\text{Cl}^-} > 1$, 且地下水中 $\gamma\text{Mg}^{2+}/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 均小于 1, 而 $\gamma\text{Na}^+/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 值介于 0.5 ~ 11 之间 (图 6d)。与矿化作用密切相关的是玲珑花岗岩, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 占 7.5% ~ 9.0%。所以, 在硫化矿床氧化溶解时, Na^+ 和 K^+ 也从斜长石和钾长石中溶解出来。

NO_3^- 和 Cl^- 含量都可以指示人为活动的影响, 选矿废水、尾矿淋滤液和矿坑水的 Cl^- 含量都较低 (图 6e), 但是部分地表水和地下水的 Cl^- 含量较高, 说明部分地表水和地下水受到了生活污水的影响。 Cl^- 是地下水中最稳定的离子, 其浓度变化主要受生活污水污染、海水影响。结合研究区情况, $\gamma\text{NO}_3^-/\gamma\text{Cl}^-$ 与 γCl^- 的关系可以在一定程度上判断 NO_3^- 的来源^[25]。从图 6(f) 中可以看出, 地表水的 NO_3^- 主要来源于粪便及生活污水, 而地下水的 $\gamma\text{NO}_3^-/\gamma\text{Cl}^-$ 较高, γCl^- 的值变化范围大, 所以, 地下水中的 NO_3^- 受工农业废水及生活污水的入渗影响。

3.4 氢氧同位素组成特征

根据表 2 中 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 数据绘制研究区内各类水体 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的关系图 (图 7)。图中虚线代表全球大气降水线 (GMWL: $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$), 由于没有取得招远市及周边地区的大气降水同位素数据, 故选择烟台大气降水线 LMWL: $\delta\text{D} = 6.98\delta^{18}\text{O} + 1.09$ (取自全球降水同位素监测网) 作为当地大气降水线。

表 2 样品氢氧、硫同位素统计表
Table 2 Results of δD , $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$ of the water samples

指标		$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}/(‰ \text{ vs. VSMOW})$	$\delta\text{D}/(‰ \text{ vs. VSMOW})$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}/(‰ \text{ vs. VCDT})$
地表水	最大值	-5.48	-44.84	9.80
	最小值	-7.53	-57.73	1.80
	平均值	-6.36	-49.71	5.69
地下水	最大值	-6.90	-49.57	9.60
	最小值	-8.19	-58.79	2.70
	平均值	-7.59	-55.30	7.03
选矿废水、	最大值	-6.77	-52.55	8.40
尾矿淋滤水	最小值	-8.85	-62.43	5.00
和矿坑水	平均值	-8.02	-57.73	6.36

地表水和地下水样品点都落在当地大气降水线以及全球大气降水线右下方, 表明地表水和地下水均为大气降水来源且发生了一定的蒸发浓缩作用。从图 7

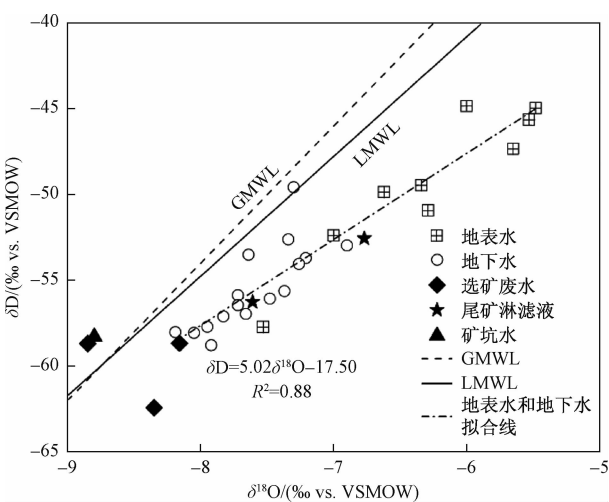


图 7 研究区水样中 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 关系图
Fig. 7 Relationship between δD and $\delta^{18}\text{O}$ of water samples in the study area

中还可以看到地表水与地下水分布在中间区域出现一定的重叠, 利用最小二乘法对研究区地表水和地下水的氢氧同位素值进行拟合, 结果显示地表水和地下水中氢氧同位素组成具有极好的相关性, 这说明地表水和地下水之间存在一定的水力联系。尾矿渗滤液样品分布在地表水和地下水样品附近, 表明部分地表水及地下水中的氢氧同位素特征和尾矿渗滤液组成相似, 从而可以推断部分地表水和地下水受到了尾矿渗滤液的污染。

3.5 硫同位素特征分析

玲珑金矿位于招远金矿集中区, 胶东岩群和花岗岩均为多矿床的围岩。由于金矿常与硫化物共生, 因此研究与金矿开采过程有关的硫酸盐污染问题, 可以利用硫同位素之间的关系有效地分析研究区内污染物来源。从本次采集的样品来看, 研究区内地表水中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 1.8‰ ~ 9.8‰, 平均值为 5.67‰; 地下水中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 2.7‰ ~ 9.6‰, 平均值为 7.14‰; 选矿废水中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 5.0‰ ~ 8.4‰, 平均值为 6.2‰; 尾矿淋滤水中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 6.5‰ ~ 6.9‰, 平均值为 6.7‰; 矿坑水中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 5.5‰。

玲珑金矿和玲珑金矿硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围为 2.6‰ ~ 8.5‰^[26]; 胶东群地层 $\delta^{34}\text{S}$ 为 6.9‰ ~ 9.4‰; 玲珑花岗岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 7.9‰ ~ 10.2‰^[15]。化肥溶解的硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素组成为 7.7‰ ~ 16.5‰^[27], 合成洗涤剂 (液体) 的为 -3.2‰ ~ 2.1‰^[10]。根据图 8, 可以将水样分为三组:

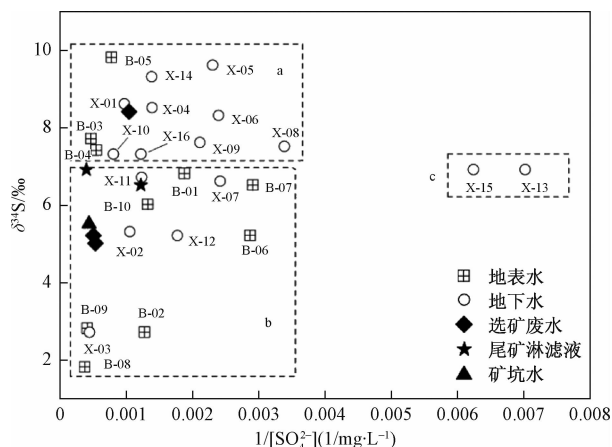


图8 研究区内水样点 $\delta^{34}\text{S}$ 与 $1/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的关系图

Fig. 8 Relationship between $\delta^{34}\text{S}$ and $1/[\text{SO}_4^{2-}]$ of the water samples in the study area

a 组: 硫同位素主要来自玲珑花岗岩和胶东岩群同位素分布范围重叠区域, 其硫同位素值相对较高位于 $7.0\text{‰} \sim 9.8\text{‰}$ 之间, 而 SO_4^{2-} 含量中等, 浓度范围为 $296.18 \sim 2\,198.63 \text{ mg/L}$ 。B-03、B-04、B-05 是地表水中的 B 类水, SO_4^{2-} 浓度很高, 是地表水的污染源, 其 SO_4^{2-} 可能来自于玲珑花岗岩和胶东岩群。从图 1 可以看出 X-08、X-09 号地下水样位于 B-03 玲珑河水样附近, 由于尾矿淋滤水及选矿废水等均向玲珑河排泄, 其 SO_4^{2-} 浓度相对较高, 且 B-03 样品中硫同位素值与 X-08、X-09 号地下水硫同位素值接近, 故推测 X-08、X-09 号地下水样可能接受了玲珑河的补给, 从而使 SO_4^{2-} 浓度出现一定程度的升高。X-10、X-14、X-16 位于城镇生活区内, NO_3^- 浓度较高, $\delta^{34}\text{S}$ 值位于 $7.0\text{‰} \sim 9.8\text{‰}$ 之间, 由于化肥的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $7.7\text{‰} \sim 16.5\text{‰}$, 故推测这三个样品受到了工农业污水的污染。

b 组: 硫同位素主要来自玲珑金矿硫化物硫同位素分布范围, 硫同位素值介于 $2.6\text{‰} \sim 7.9\text{‰}$ 之间, SO_4^{2-} 变化范围为 $344.81 \sim 2\,770.94 \text{ mg/L}$ 。其中 X-03 地下水样品 SO_4^{2-} 含量较高, 为 $2\,315.18 \text{ mg/L}$, 且位于 B-02 地表水样附近 (图 1)。从图 8 也可以看出 X-03 地下水硫同位素值与 B-02 地表水样接近, 故推测 X-03 地下水受到了 B-02 地表水的补给, 共同具有玲珑金矿硫同位素组成特征; B-08 和 B-09 硝酸盐含量高, 且合成洗涤剂 (液体) $\delta^{34}\text{S}$ 为 $-3.2\text{‰} \sim 2.1\text{‰}^{[10]}$, 所以, 这两个采样点可能受到了生活污水的污染。X-02、X-07、X-11、X-12 地下水样中 SO_4^{2-} 浓度相对较高, 且在图 8 中分布在选矿废水、矿坑水和尾矿淋滤水附近, 表明这些地下水样品具有和选矿废水、矿坑水和尾矿

淋滤水相似的 SO_4^{2-} 含量和 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 推测其受到了采矿活动的影响。

c 组: 硫同位素值位于胶东岩群同位素分布范围内, $\delta^{34}\text{S}$ 为 6.9‰ , SO_4^{2-} 浓度较低。考虑到采样点周边没有其他污染源, 可以得出这两个地下水样中 SO_4^{2-} 主要来自与矿化关系不密切的胶东岩群。

4 结论

(1) 研究区内水化学类型以 $\text{SO}_4\text{—Ca}$ 和 $\text{SO}_4\text{—Na}$ 型为主, 地表水和地下水的阴离子以 SO_4^{2-} 为主, 地表水和地下水水力联系密切, 水化学组分主要受硫化矿物的氧化、硅酸盐矿物的溶解和人为活动的影响。

(2) 地表水硫酸盐含量普遍偏高, 硫酸盐污染较严重, 地下水硫酸盐高值区出现在玲珑金矿附近, 且 SO_4^{2-} 浓度沿着径流方向逐渐降低。在化工厂富集区和居民区, 部分水样 Cl^- 和 NO_3^- 浓度较高。且变异系数较大, 说明局部地表水和地下水水质受到工业活动影响。

(3) 硫酸盐硫同位素解析进一步表明研究区内地表水和地下水硫酸盐含量受到了玲珑花岗岩、胶东岩群和玲珑金矿硫化物的明显影响。地表水和地下水水力联系密切, 在地下水径流途中, 有地表水入渗污染地下水的现象。

参考文献 (References):

- [1] 李社红, 郑宝山, 朱建明, 等. 金矿尾矿渣及其污染土壤中氰化物的分布及自然降解[J]. 环境科学, 2001, 22(3): 126 - 128. [LI S H, ZHENG B S, ZHU J M, et al. The distribution and natural degradation of cyanide in goldmine waste-solid and polluted soil[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2001, 22(3): 126 - 128. (in Chinese)]
- [2] 徐友宁, 张江华, 柯海玲, 等. 某金矿污染区人群头发重金属累积及其变化[J]. 地质通报, 2014, 33(7): 1089 - 1095. [XU Y N, ZHANG J H, KE H L, et al. Accumulation level and content variation of heavy metals in people's hair in the environmental contamination area of a gold mine area[J]. Geological Bulletin of China, 2014, 33(7): 1089 - 1095. (in Chinese)]
- [3] 梁宁. 招远金矿区地表水重金属污染特征研究[D]. 济南: 济南大学, 2012. [LIANG N. Study on heavy metal pollution characteristics in surface water of Zhaoyuan gold mine area[D]. Jinan: University of

- Jinan, 2012. (in Chinese)]
- [4] 李小倩, 张彬, 周爱国, 等. 酸性矿山废水对合山地下水污染的硫氧同位素示踪[J]. 水文地质工程地质, 2014, 41(6): 103 – 109. [LI X Q, ZHANG B, ZHOU A G, et al. Using sulfur and oxygen isotopes of sulfate to track groundwater contamination from coal mine drainage in Heshan [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2014, 41 (6): 103 – 109. (in Chinese)]
- [5] 张秋霞, 周建伟, 康凤新, 等. 淄博煤矿区地下水污染水动力和同位素解析[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(8): 116 – 122. [ZHANG Q X, ZHOU J W, KANG F X, et al. Hydrodynamic analysis and isotope tracing for probing into groundwater pollution of Zibo mining area [J]. Environmental Science and Technology, 2016, 39 (8): 116 – 122. (in Chinese)]
- [6] 马燕华, 苏春利, 刘伟江, 等. 水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用[J]. 环境科学, 2016, 37(12): 4690 – 4699. [MA Y H, SU C L, LIU W J, et al. Identification of sulfate sources in the groundwater system of Zaozhuang: Evidences from isotopic and hydrochemical characteristics [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2016, 37 (12): 4690 – 4699. (in Chinese)]
- [7] 张江华, 梁永平, 王维泰, 等. 硫同位素技术在北方岩溶水资源调查中的应用实例[J]. 中国岩溶, 2009, 28(3): 235 – 241. [ZHANG J H, LIANG Y P, WANG W T, et al. A practical use of ^{34}S in the investigation of karst groundwater resource in North China [J]. Carsologica Sinica, 2009, 28 (3): 235 – 241. (in Chinese)]
- [8] 霍建光, 赵春红, 梁永平, 等. 娘子关泉域径流-排泄区岩溶水污染特征及成因分析[J]. 地质科技情报, 2015, 34(5): 147 – 152. [HUO J G, ZHAO C H, LIANG Y P, et al. Characteristic and cause analysis in the runoff-drainage area of Niangziguan spring [J]. Geological Science and Technology Information, 2015, 34 (5): 147 – 152. (in Chinese)]
- [9] EINSIEDL F, SCHAFER T, NORTHRUP P. Combined sulfur K-edge XANES spectroscopy and stable isotope analyses of fulvic acids and groundwater sulfate identify sulfur cycling in a karstic catchment area [J]. Chemical Geology, 2007, 238 (3): 268 – 276.
- [10] 邱述兰. 利用多同位素 ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{15}\text{N}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) 方法示踪岩溶农业区地下水中硝酸盐和硫酸盐的污染[D]. 重庆: 西南大学, 2012. [QIU S L. Use of multiple environmental isotopes ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{15}\text{N}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) to trace sulfate and nitrate contaminations of karst groundwater in an agricultural area [D]. Chongqing: Southwest University, 2012. (in Chinese)]
- [11] 臧红飞, 郑秀清, 张永波, 等. 柳林泉域岩溶水中 SO_4^{2-} 的来源探讨[J]. 水文地质工程地质, 2017, 44(1): 9 – 15. [ZANG H F, ZHENG X Q, ZHANG Y B, et al. Source of SO_4^{2-} in karst groundwater in the Liulin spring area [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2017, 44 (1): 9 – 15. (in Chinese)]
- [12] 李小倩, 周爱国, 刘存富, 等. 河北平原地下水硫酸盐 ^{34}S 和 ^{18}O 同位素演化特征[J]. 地球学报, 2008, 29(6): 745 – 751. [LI X Q, ZHOU A G, LIU C F, et al. ^{34}S and ^{18}O isotopic evolution of residual sulfate in groundwater of the Hebei plain [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2008, 29 (6): 745 – 751. (in Chinese)]
- [13] ZHANG D, LI X D, ZHAO Z Q, et al. Using dual isotopic data to track the sources and behaviors of dissolved sulfate in the western North China Plain [J]. Applied Geochemistry, 2015, 52: 43 – 56.
- [14] PATERNOSTER M, PARISI S, CARACAUSI A, et al. Groundwaters of Mt. Vulture volcano, southern Italy: Chemistry and sulfur isotope composition of dissolved sulfate [J]. Geochemical Journal, 2010, 44 (2): 125 – 135.
- [15] 邓军, 王庆飞, 杨立强, 等. 胶西北金矿集区成矿作用发生的地质背景[J]. 地学前缘, 2004, 11(4): 527 – 533. [DENG J, WANG Q F, YANG L Q, et al. The geological settings to the gold metallogeny in northwestern Jiaodong Peninsula, Shandong Province [J]. Earth Science Frontiers, 2004, 11 (4): 527 – 533. (in Chinese)]
- [16] 刘玉桥. 对夏甸金矿北耨矿区上盘矿体成矿规律的研究[J]. 科学技术创新, 2018(13): 42 – 43. [LIU Y Q. A study on the metallogenic regularity of the hanging wall ore body in Beihuang mining area of Xiadian gold mine [J]. Scientific and Technological Innovation, 2018 (13): 42 – 43. (in Chinese)]
- [17] 林吉照, 王效杰. 招远金矿集中区地质与找矿[J]. 黄金, 2002, 23(8): 1 – 6. [LIN J Z, WANG X J. Scientific research on geology and exploration in Zhaoyuan gold ore concentration region [J]. Gold, 2002, 23 (8): 1 – 6. (in Chinese)]

- [18] 赵财胜, 匡俊, 李碧乐, 等. 山东招远大河金矿断裂构造控矿规律及成矿预测[J]. 黄金, 2003, 24(5): 17–20. [ZHAO C S, KUANG J, LI B L, et al. The ore-controlling regularity of the fault structure of Dahe Gold Deposit, Zhaoyuang City of Shandong Province and its mineralizing prognosis [J]. Gold, 2003, 24(5): 17–20. (in Chinese)]
- [19] 董健, 陈磊, 张贵丽. 山东夏甸地区金矿床地球物理场特征[J]. 地质与勘探, 2018, 54(1): 138–147. [DONG J, CHEN L, ZHANG G L. Characteristics of geophysical fields around gold deposits in Xiadian region, Shandong Province [J]. Geology and Prospecting, 2018, 54(1): 138–147. (in Chinese)]
- [20] 张燕. 山东招远市夏甸金矿矿床水文地质条件浅析[J]. 世界有色金属, 2018(8): 219–220. [ZHANG Y. Analysis hydrogeological conditions of the Xiadian gold deposit in Zhaoyuan City, Shandong [J]. World Nonferrous Metals, 2018(8): 219–220. (in Chinese)]
- [21] 宋吉志, 刘士剑, 刘建华, 等. 招远市黄金生产对水环境的影响及对策[J]. 山东水利, 2005(8): 24–25. [SONG J Z, LIU S J, LIU J H, et al. Influence of gold production on water environment in Zhaoyuan City and Countermeasures [J]. Shandong Water Resources, 2005(8): 24–25. (in Chinese)]
- [22] 侯新文, 尹明泉, 尹志轩, 等. 招远玲珑金矿废石模拟淋滤试验分析[J]. 北京工业大学学报, 2010, 36(11): 1541–1547. [HOU X W, YIN M Q, YIN Z X, et al. Analysis of simulating eluviations experimentation for waste ore in Linglong Goldfield of Zhaoyuan [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2010, 36(11): 1541–1547. (in Chinese)]
- [23] BAO H M. Purifying barite for oxygen isotope measurement by dissolution and reprecipitation in a chelating solution [J]. Analytical chemistry, 2006, 78(1): 304–309.
- [24] 秦文婧, 宋献方, 谷洪彪. 基于层次聚类法的柳江煤矿对地下水水质影响分析[J]. 水文地质工程地质, 2018, 45(3): 30–39. [QIN W J, SONG X F, GU H B. Impacts of the Liujiang coal mine on groundwater quality based on hierarchical cluster analysis [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2018, 45(3): 30–39. (in Chinese)]
- [25] 尹子悦, 林青, 徐绍辉. 青岛市大沽河流域地下水水化学时空演化及影响因素分析[J]. 地质论评, 2018, 64(4): 1030–1043. [YIN Z Y, LIN Q, XU S H. Spatial—temporal variations and controlling factors of groundwater hydrochemical characteristics in the Dagu River Basin [J]. Geological Review, 2018, 64(4): 1030–1043. (in Chinese)]
- [26] 王义文, 朱奉三, 宫润谭. 构造同位素地球化学——胶东金矿集中区硫同位素再研究[J]. 黄金, 2002, 23(4): 1–16. [WANG Y W, ZHU F S, GONG R T. Tectonic isotope geochemistry——Further study on sulfur isotopes of Jiaodong gold concentration area [J]. Gold, 2002, 23(4): 1–16. (in Chinese)]
- [27] VITÒRIA L, OTERO N, SOLER A, et al. Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr) [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(12): 3254–3262.

编辑: 汪美华