

磷石膏堆场渗漏影响下岩溶地下水地球化学过程

查学芳^{1,2} 覃应机¹ 吴攀^{1,2*} 韩志伟^{1,2} 李学先¹ 叶慧君¹ 李玲³

(¹ 贵州大学资源与环境工程学院, 国土资源部喀斯特环境与地质灾害重点实验室, 贵阳 550025; ² 贵州省普通高等学校矿山环境污染过程与控制特色重点实验室, 贵阳 550025; ³ 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081)

摘要 通过分析贵州省福泉市马场坪镇磷石膏堆场渗滤液及周边地下水水化学组成, 运用主成分分析法探究地下水污染来源, 结合 PHREEQC 反向模拟推测渗滤液渗漏影响下岩溶地下水地球化学过程。结果表明, 渗滤液呈强酸性, EC 高达 $8750 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 渗滤液中特征污染物以 TP、 SO_4^{2-} 、 F^- 为主, 渗滤液的性质主要与湿法制磷酸工艺有关。研究区发财洞方向 (G1) 地下水受磷石膏堆场渗漏影响, TP、 SO_4^{2-} 、 F^- 远超过 GB 3838—2002 和 GB/T 14848—93 规定的限值, 龙井方向 (G10) 地下水受周边磷肥厂、废弃普钙厂影响可能性较大, 呈现出 SO_4^{2-} 所占比例逐渐增大、 HCO_3^- 逐渐减小的趋势, 水化学类型变为 SO_4 -Ca 型; 其余采样点地下水水化学类型为 HCO_3 -Ca 型, 主要来自自然地质背景下地下水和含水介质的水岩反应。模拟显示, 渗滤液渗漏至地下水系统的过程中, 加速了水岩反应及岩溶发育, 渗滤液中的 PO_4^{3-} 、Fe 进入地下水系统后, 在一定反应条件下, 可能形成羟磷灰石、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、蓝铁矿沉淀。

关键词 磷石膏堆场; 渗滤液; 主成分分析; 地球化学反向模拟; 福泉市

Geochemical process of karst groundwater as affected by the leakage of phosphogypsum stock dump. ZHA Xue-fang^{1,2}, QIN Ying-ji¹, WU Pan^{1,2*}, HAN Zhi-wei^{1,2}, LI Xue-xian¹, YE Hui-jun¹, LI Ling³ (¹ College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University; Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard, Ministry of Land and Resources, Guiyang 550025, China; ² Key Laboratory of Process and Control of Mining Environmental Pollution, Colleges and Universities in Guizhou Province, Guiyang 550025, China; ³ Institute of Geochemistry, Chinese Journal of Ecology, Guiyang 550081, China).

Abstract: We measured the hydrochemical composition of leachate in phosphogypsum stock dumps and the surrounding groundwater in Mapingchang Town, Fuquan City, Guizhou Province, analyzed the pollution source of groundwater by principal component analysis, and then inferred the geochemical process of karst groundwater under the influence of leachate leakage by PHREEQC inverse modeling. Results showed that the leachate was strongly acidic. EC of the leachate was as high as $8750 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. The main pollutants were TP, SO_4^{2-} and F^- . The leachate characteristics were mainly related to the wet phosphoric acid process. Facaidong groundwater (G1) was affected by the leakage from phosphogypsum stock dump, TP, SO_4^{2-} and F^- in which were much higher than the prescribed limit of GB 3838–2002 and GB/T 3838–93. Longjing groundwater (G10) was probably influenced by the surrounding factories (phosphate fertilizer factories and abandoned ordinary superphosphate factories). Both sites showed increasing SO_4^{2-} and decreasing HCO_3^- , and the hydrochemical type became SO_4 -Ca. The rest of the sampling sites were HCO_3 -Ca type, mainly from the natural geological water-rock reaction. The results from PHREEQC simulation showed that leachate speeded up the water-rock reaction and

贵州省公益性、基础性地质工作项目(黔国土资地环函[2014]23号)、贵州省科技计划项目(黔科合 LH 字[2016]7456号)、贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2011]2353号)和贵州省学科建设项目(黔学位合字 ZDXK[2016]11)资助。

收稿日期: 2018-02-05 接受日期: 2018-04-13

* 通讯作者 E-mail: pwu@gzu.edu.cn

karst development. After PO_4^{3-} and Fe entered groundwater system, the hydroxyapatite, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, and vivianite would be formed under certain reaction conditions.

Key words: phosphogypsum stock dump; leachate; principal component analysis; geochemical inverse modeling; Fuquan City.

现代磷酸生产主要使用磷酸盐岩制酸的方式,通过硫酸与磷灰石反应制取磷酸(湿法制酸)是最为广泛采用的一种方式。湿法制酸虽然经济有效,但是会产生大量的副产物磷石膏,每生产 1 t 磷酸,约产生 4~5 t 的磷石膏(Martinetz, 1989)。目前,由于磷石膏的利用率不高,大部分磷石膏采取堆积方式存放,堆积方式主要分为湿法和干法(Tayibi *et al.* 2009)。在岩溶地区,由于早期磷石膏堆场未做防渗或防渗等级不够,湿法堆存过程中产生的磷石膏渗滤液 pH 值极低,具有很强的腐蚀性,因此在堆存过程中磷石膏堆场会出现渗漏,渗滤液通过岩溶裂隙、管道进入地下水,从而使堆场及周边地下水含水系统受到污染。

针对岩溶地区磷石膏堆场渗漏而导致的环境风险问题,段先前等(2008)通过水文地质勘察和岩溶渗漏分析,结合水质环境监测资料,查清了某磷石膏堆场渗漏污染的方式与途径,并进行了渗漏污染评价。郑文成等(2010)通过水文地质勘查,样方统计调查,压水和连通试验分析了磷石膏堆场渗漏途径,划定了堆场水污染的范围及程度。慕娅等(2010)利用 MATLAB 的 BP 神经网络建立磷石膏堆场岩溶渗漏污染预测模型。贾娟(2012)运用 Modflow 模拟预测了尾矿库地下水动力特征,并利用 MT3D 模拟预测了污染物迁移过程。Gázquez 等(2014)对渗滤液特性进行研究,对其潜在放射性污染进行评估,提出了堆场设计相关建议。Räike 等(2015)对波兰两处磷石膏堆场周边地下水和地表水进行高频监测,评价了堆场对周边水环境的影响程度。以上研究主要侧重于磷石膏堆场渗漏污染的方式、预测及评价,但对渣场及周边地区地下水污染的水化学特征及污染影响下地球化学过程研究较少。本文选取贵州省福泉市马场坪镇摆纪磷石膏堆场及周边地下水为研究对象,在分析不同水体水化学特征的基础上,运用主成分分析法,结合地球化学反向模拟探究地下水污染情况及地球化学过程,以期对岩溶地区磷石膏堆场地下水监管以及岩溶地下水资源保护、开发利用和水质安全评价提供科学依据。

1 研究地区与研究方法

1.1 研究区概况

研究区摆纪磷石膏堆场位于贵州省福泉市马场坪镇,为瓮福磷肥基地瓮福磷肥厂配套修建的废渣堆放场地。堆放以磷石膏为主的多种类、多成分的浆液状(30%水分,70%废渣)废渣。研究区属亚热带季风湿润气候,多年年平均气温 14.7 °C,最高气温 36.4 °C,最低气温 -8.8 °C;相对湿度一般为 80%左右。多年年平均降水量为 1176 mm,最高年降水量 1403 mm,最低年降水量 793.5 mm。

由于该堆场位于三叠系关岭组、法郎组碳酸盐岩地层中,地质构造较为复杂,溶洞、溶槽、落水洞、泉眼等较为发育,且很多溶洞为隐蔽性溶洞,不明地质条件存在较多,加之当时国内没有专门的磷石膏堆场设计规范和堆存技术要求,因此摆纪磷石膏堆场最初采用非煤矿山尾矿库标准设计,在设计、施工方面存在较多缺陷,且防渗等级不够,投入使用后不久便出现渗漏。2005 年瓮福集团对摆纪磷石膏堆场进行防渗治理,采用在老堆场上面铺 HDPE 膜(high density polyethylene impermeable membrane,高密度聚乙烯膜)进行全水平防渗并安装导渗收集系统形成新堆场的治理方案。该方案虽解决了新堆场的工艺废水渗漏问题,但老堆场磷石膏渣酸性孔隙水流失问题仍待进一步解决。

根据野外调查,研究区周边分布有瓮福集团已废弃的普钙厂,该厂离采样点 G10 约 1 km 距离;除此以外,还有瓮福集团磷肥厂等。

1.2 样品采集与测试

采样时间为 2016 年 5 月初,采样时期研究区降水丰富。在堆场渗滤液收集池采集渗滤液样品 1 件,并以堆场为中心,在周边区域采集具有代表性的岩溶地下水样 23 件(编号为 G1~G23)。结合研究区水文地质特征,绘制采样分布图,见图 1。

水样采集现场用便携式水质参数仪(WTW multi 3430, Germany)测定温度、pH、EC,滴定法测定 HCO_3^- 浓度。阴阳离子样品用 0.45 μm 滤膜过滤后分别装于两个 50 mL 的离心管中,一个加 HNO_3 (优

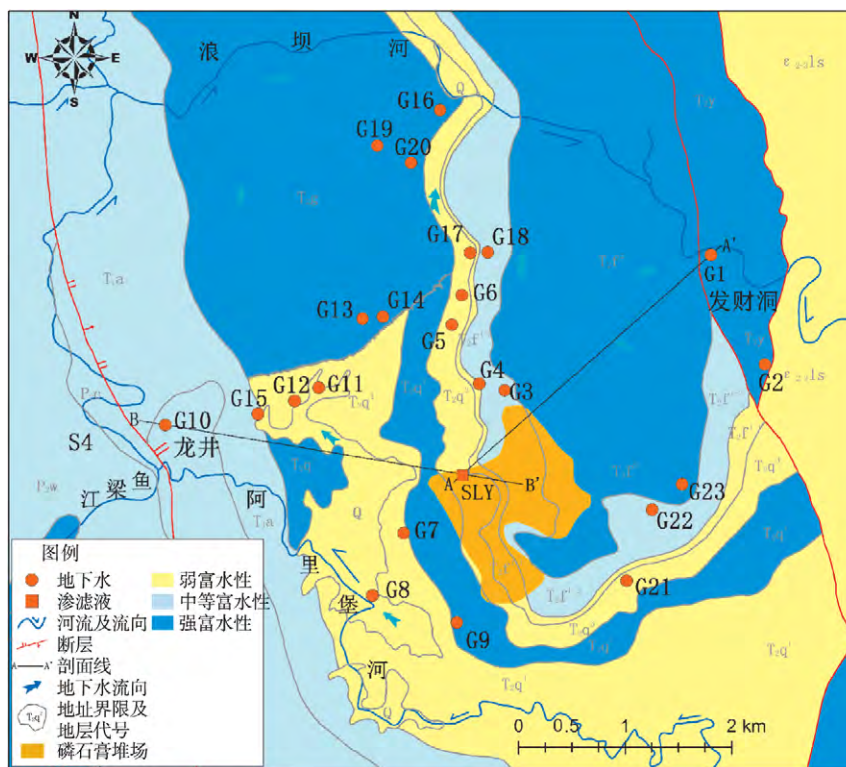


图1 研究区水文地质状况及采样点分布示意图

Fig.1 Hydrogeological condition and sampling sites in the study area

级纯,国药集团化学试剂有限公司)酸化至 $\text{pH}<2$ 保存;另一个直接密封保存。TP的测定取原水样加 H_2SO_4 (优级纯,重庆川东化工集团有限公司)酸化 ($\text{pH}<2$)保存。所有样品均冷藏($4\text{ }^\circ\text{C}$)保存,并于一周内分析。

水样中的阴离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^-)采用离子色谱仪(ICS-4100, Dionex, USA)测定;阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+)采用火焰原子吸收分光光度仪(ICE3500, ThermoFisher, USA)测定;水样中的重金属元素(Fe、Mn、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、As)通过ICP-MS(ThermoFisher XII, USA)测定;总硬度(TH)的测定采用EDTA滴定法;TP和 PO_4^{3-} 的测定采用钼酸铵分光光度法(TU-1900, 北京普析通用仪器有限责任公司)。数据质量通过插入空白样、平行样和内标等进行精度控制。测试得到24个水样数据(表1),利用公式对所测定的阴阳离子进行精确度计算,结果表明,本研究水样阴阳离子总当量浓度平衡之差在 $\pm 10\%$ 内,可以作为后续数据分析使用。

1.3 分析方法

主成分分析是一种试图揭示简单的底层结构的数据转换技术(Ranjan *et al.*, 2013),它被广泛用于通过减少数据量并提取少量的潜在因素(主成分)

的方法从而分析变量之间的关系(Yadav *et al.*, 2014)。而在环境污染调查的研究方向上,主成分分析主要应用于协助识别污染物的来源(Arauzo *et al.*, 2015; Selvakumar *et al.*, 2017)。本文采用SPSS 20.0分析模块,对地下水成分以及渗滤液成分进行主成分分析。

反向地球化学模拟是根据结果推求原因的过程,即利用已有的反应起点和终点的水化学或同位素数据,来确定由起点到终点这一路径上所发生的水岩或地球化学反应(杜新强等, 2007)。PHREEQC是用C和C++语言编写的进行水文地球化学计算的模拟软件(Parkhurst *et al.*, 2013)。PHREEQC软件主要根据用户输入命令,选择相应的方程来描述相应的化学反应过程(毛晓敏等, 2004)。本文在对该研究区水化学特征和分布规律的研究基础上,采用PHREEQC软件中反向模拟模块对研究区污染路径进行反向地球化学模拟。

2 结果与分析

2.1 渗滤液参数

从表1可看出,渗滤液pH值为2.53,呈强酸性,EC为 $8750\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,表明渗滤液中溶解了大量

表 1 渗滤液及地下水水质参数表

Table 1 Water chemical parameters of the leachate and groundwater

编号	pH	EC	TH	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	TP	PO ₄ ³⁻	Fe	Mn
G1	5.9	1370	517.12	8.39	103.24	23.10	62.05	12.41	3.04	20.98	437.54	87.28	186.40	155.31	1.938	0.403
G2	7.5	550	280.50	2.51	67.35	1.86	46.32	0.17	1.94	13.96	21.34	282.62	0.04	0.02	0.017	0.006
G3	7.6	410	218.12	2.58	94.76	2.77	13.76	0.48	2.45	36.44	60.38	216.12	0.07	0.05	0.011	0.017
G4	7.5	640	312.87	2.41	94.52	4.73	27.65	0.61	1.38	16.27	78.65	241.06	0.04	0.02	0.015	0.004
G5	7.4	610	365.18	1.83	93.65	2.93	31.36	0.27	1.10	11.94	44.03	311.71	0.03	0.01	0.012	0.004
G6	7.5	790	414.53	2.47	102.76	2.13	62.57	0.29	2.21	28.58	69.34	407.30	0.07	0.04	0.018	0.002
G7	7.6	700	350.71	2.15	97.20	6.27	38.39	0.55	1.02	58.01	64.64	265.99	0.04	0.01	0.017	0.001
G8	7.2	920	436.25	2.91	143.25	16.90	18.64	0.24	13.36	50.93	137.46	315.87	0.10	0.06	0.034	0.002
G9	7.5	770	379.99	2.27	98.49	8.55	52.47	0.38	1.82	47.91	74.62	344.96	0.11	0.11	0.015	0.001
G10	7.4	1530	835.98	15.88	180.24	29.98	82.48	2.74	4.05	34.24	699.49	116.37	0.55	0.55	0.025	0.019
G11	7.5	640	290.17	2.16	103.85	5.71	21.48	0.89	5.48	23.14	58.99	253.53	0.03	0.01	0.051	0.035
G12	7.4	1040	284.30	10.47	114.10	13.85	41.87	0.32	11.09	40.43	86.63	332.49	0.06	0.04	0.042	0.019
G13	7.4	810	348.74	28.43	116.98	21.16	18.59	0.33	17.87	50.73	87.31	286.77	0.45	0.39	0.052	0.017
G14	7.5	620	292.35	20.18	67.28	7.53	25.25	0.62	25.17	6.78	45.26	236.90	0.09	0.03	0.035	0.000
G15	6.8	710	353.34	8.36	102.06	10.46	35.80	0.52	5.89	16.73	101.77	265.99	0.20	0.19	0.032	0.009
G16	7.9	600	285.24	3.90	85.47	12.62	36.25	0.36	3.20	25.31	46.27	265.99	0.11	0.07	0.019	0.003
G17	7.3	600	284.25	2.34	84.30	2.05	34.15	0.34	0.86	28.00	46.95	286.77	0.05	0.02	0.040	0.005
G18	7.5	600	300.04	2.40	98.39	2.72	27.32	0.24	0.42	2.44	74.42	278.46	0.40	0.03	0.023	0.010
G19	7.6	580	305.97	0.48	70.47	1.17	28.15	0.22	0.61	8.08	40.24	236.90	0.09	0.05	0.018	0.001
G20	7.7	560	278.92	0.80	93.89	0.96	21.70	0.20	1.02	11.52	37.38	274.31	0.11	0.03	0.019	0.006
G21	7.4	640	311.89	2.35	111.66	2.55	16.15	0.15	0.96	13.93	66.72	290.93	0.01	0.00	0.020	0.001
G22	7.5	470	217.79	3.78	84.39	2.03	8.37	0.20	1.20	33.21	37.18	203.65	0.10	0.08	0.020	0.011
G23	7.8	590	261.55	9.92	95.70	7.19	9.90	0.22	5.27	56.13	58.68	199.50	0.14	0.10	0.018	0.001
SLY	2.5	8750	3304.23	165.93	125.12	574.84	717.15	406.79	34.01	26.10	1815.59	0.00	4986.78	4703.80	40.420	9.230

* G 代表地下水, SLY 代表渗滤液。pH 为无量纲, EC 单位为 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 其余参数单位均为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

离子。4 种阳离子浓度基本呈现 $\text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$, 主要以 Mg^{2+} 、 Na^+ 为主, 含量分别是 717.15 和 $574.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 水质硬度较高。而阴离子则表现出 $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, 主要以 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 F^- 为主, 含量分别为 4703.79 、 1815.39 、 $406.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 渗滤液水化学类型为 $\text{PO}_4\text{-Mg}$ 型。同时对渗滤液中的金属元素 Fe、Mn、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、As 进行分析, 含量较高的是 Fe 和 Mn, 分别是 40.42 、 $9.23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其余重金属元素含量很低或未检出。

2.2 地下水水质与水化学类型

经分析表 1 中 23 个地下水样点的各项水质参数发现, 地下水样点 G1(地名: 发财洞)、G10(地名: 龙井) 两点的水质参数变化远高于其他地下水点, 主要表现为 pH 值降低, EC 升高, 特征污染物的含量增加。选取地表水 III 类标准(GB 3838—2002)、地下水 III 类标准(GB/T 14848—1993) 作为评价指标。G1 点 TP、 SO_4^{2-} 和 F^- 含量分别为 186.39 、 437.54 、 $12.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 超过标准限值 931.95 、 1.75 、 12.41 倍, 与磷石膏渗滤液污染物特征相似。G10 点 TP、 SO_4^{2-} 和 F^- 含量分别为 0.55 、 699.69 、 $2.73 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 含量超过限值 2.75 、 2.79 、 2.73 倍(图 2)。研究

区样点除 G1 点 Fe、Mn 含量超过标准限值, 明显受到重金属污染外, 其余样点重金属含量远低于 III 类水质标准限值。

受喀斯特地区地质背景控制, 研究区大部分样点主要离子含量特征相似, 优势离子 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子浓度之和约占离子总和的 90% (图 3), 水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型, 表现出了典型的喀斯特水质特征(Wu *et al.*, 2009)。但 G1 点和 G10 点却呈现出 SO_4^{2-} 所占比例逐渐增大, HCO_3^- 逐渐减小的趋势, 水化学类型变为 $\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型, 水体主要离子含量特征与磷石膏渗滤液离子含量特征相似。

2.3 污染来源分析

从以上分析中可看出, G1 点和 G10 点参数异常。为究其原因, 基于地质剖面图, 运用主成分分析法对污染来源进行了解析。

G1 点位于磷石膏堆场东北方向, 由 A-A' 地质剖面图可知, G1 点发育于 T_2f^2 岩溶裂隙——管道水强含水岩组中。受向斜地质构造控制, 地下水沿向斜轴向东北方向汇流, 于 G1 点出露地表汇入浪坝河(图 4A-A' 地质剖面)。而 G10 点位于磷石膏堆

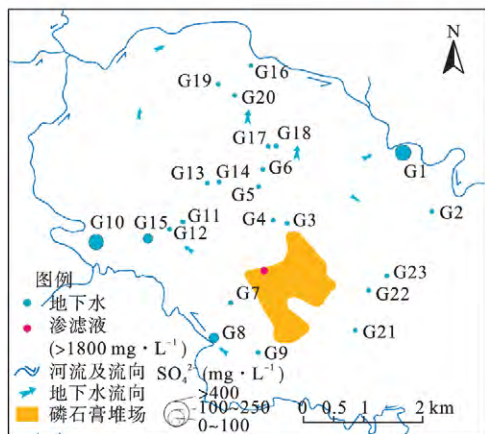
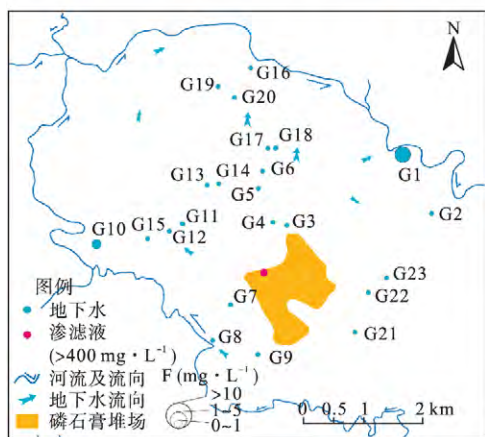
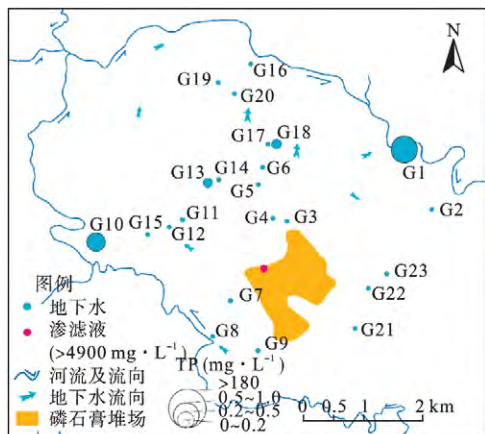


图2 特征污染物空间分布
Fig.2 Spatial distribution of characteristic pollutants

场西侧。由 B-B' 地质剖面图可知, G10 点发育于 T₁d 岩溶裂隙中等含水岩组中, 地下水沿向斜轴向西南方向流动, 由于磷石膏堆场与 G10 点方向的地下水系统有厚度巨大的 T₂q 相对隔水层阻隔(图 4 B-B' 地质剖面), 它们之间无直接的地下水力联系。

同时运用主成分分析方法, 选择最大方差旋转, 增强主成分提取效果 (Matiatos *et al.*, 2016) 等手段对研究区主要污染物及来源进行了分析。经分析,

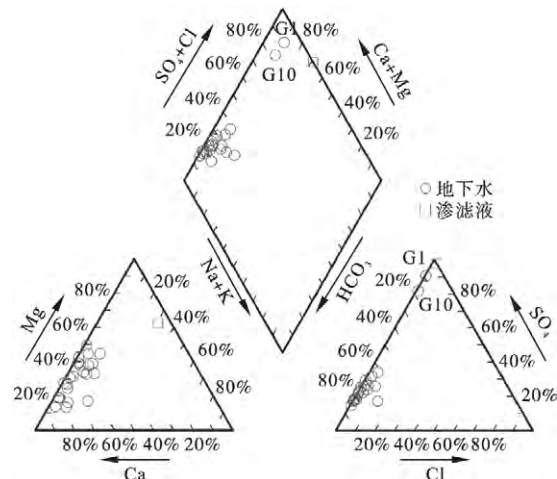


图3 研究区水化学组成 Piper 图
Fig.3 Piper diagram showing the chemical composition of water samples

地下水各项参数主成分的特征值、方差百分数和累计方差百分数详见表 2。

第一主成分的特征值为 6.30, 第二主成分为 2.54, 第三主成分为 1.65, 方差贡献率分别为 48.44%、19.53% 和 12.70%, 其累计方差率达到了 80.67%, 由此说明它们已经基本包含以上指标的所有信息, 对原变量信息特性具有很好的代表性。第一个主成分的方差百分数为 48.44%, 主要贡献成分为 TP、F⁻、SO₄²⁻, 代表以磷石膏堆场为污染源的影响因素。第二主成分的方差百分数为 19.53%, 主要贡献成分为 EC、TH、Ca²⁺、Mg²⁺, 说明该主成分反映

表2 主成分分析重要主成分载荷变量
Table 2 PCA loadings of variables of significant principal components

参数	旋转成分分析		
	成分 1	成分 2	成分 3
pH	-0.853	-0.171	-0.047
EC	0.482	0.839	0.202
TH	0.301	0.881	0.012
K ⁺	0.108	0.221	0.905
Ca ²⁺	-0.063	0.882	0.207
Na ⁺	0.390	0.700	0.534
Mg ²⁺	0.299	0.765	-0.176
F ⁻	0.952	0.224	-0.026
Cl ⁻	-0.010	-0.059	0.929
NO ₃ ⁻	-0.285	0.376	0.301
SO ₄ ²⁻	0.844	0.523	0.034
HCO ₃ ⁻	-0.698	-0.073	-0.114
TP	0.952	0.081	-0.043
方差总计	6.30	2.54	1.65
方差 (%)	48.44	19.53	12.70
累积 (%)	48.44	67.97	80.67

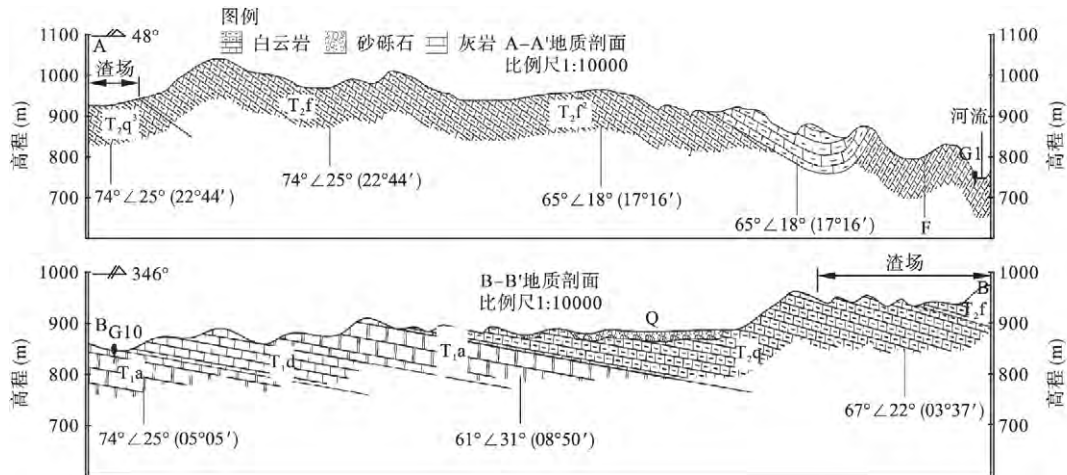


图4 地质剖面图
Fig.4 Geological section map

了研究区自然地质背景下地下水和含水介质的水岩反应,除此之外,第二主成分中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 也存在较高的贡献度,说明第二主成分还能反映其他人为活动的影响(Singh *et al.* 2016)。

通过地下水第一主成分和第二主成分的投影平面图可(图5)直观地显示成分1和成分2与原变量之间的关系,辨析不同类型水样组成特征和主要影响因素(Devic *et al.* 2014)。与第一主成分密切相关的是 TP、 F^- 、 SO_4^{2-} ,其中,又以第一主成分对 G1 点的贡献度尤为突出;而 G10 点对第二主成分贡献度较大。

2.4 水文地球化学反向模拟分析

通过对污染源的分析,可确定磷石膏堆场至 G1 点为主要污染路径方向。为探究其水文地球化学过程,运用 PHREEQC 软件模拟了由堆场到 G1 点这一路径上所发生的水-岩或地球化学反应。考虑沿途

出露的地下水(G2, G3, G22, G23)参与混合过程,因此选取4个水样各项参数的平均值得到G混,并作为初始溶液1,选取磷石膏堆场渗滤液(SLY)作为初始溶液2,并将发财洞的水样G1作为终态溶液3,选取水样的水质参数见表1。可能(矿)物相选取主要依据是含水层中的所含主要矿物以及参与混合作用溶液的化学成分。根据堆场至发财洞主要途径法郎组地层,可首先确定方解石和白云石为可能(矿)物相;而渗滤液进入地下水系统后,考虑水岩反应以及其特征污染物的相互作用,确定氟石、石膏、羟磷灰石、二氧化碳、氢氧化铁、蓝铁矿为可能(矿)物相。通过反向地球化学模拟模型计算,得出该路径不同溶液之间的质量传输,并根据实测的水质参数变化、溶液中饱和指数和各组分分布特征选取最优的模拟结果,见表3。

由表3可知, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、 CaF_2 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量交换值为正值,其余为负值。

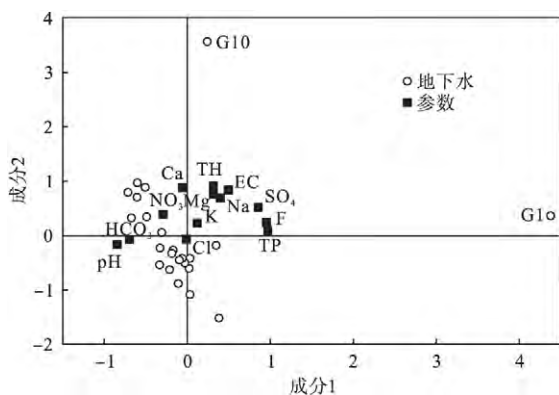


图5 旋转空间下第一、第二主成分载荷平面图
Fig.5 Plot of loadings for the first two components with varimax normalized rotation

表3 反向模拟结果

Table 3 Inverse modeling results

(矿)物相	化学式	质量交换
方解石(Calcite)	CaCO_3	-3.358×10^{-5}
白云石(Dolomite)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	2.269×10^{-4}
氟石(Fluorite)	CaF_2	3.470×10^{-5}
石膏(Gypsum)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.770×10^{-3}
羟磷灰石(Hydroxyapatite)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	-2.617×10^{-4}
氢氧化铁($\text{Fe}(\text{OH})_3(a)$)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	-2.378×10^{-7}
蓝铁矿(Vivianite)	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-2.773×10^{-7}
二氧化碳($\text{CO}_2(g)$)	CO_2	-

正值代表进入地下水中,负值代表离开地下水,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3 讨论

3.1 渗滤液特征

研究区渗滤液呈现出 pH 值低,硬度高,阳离子主要以 Mg^{2+} 、 Na^+ 为主,阴离子主要以 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 F^- 为主,Fe 和 Mn 含量较高的特征。用于磷酸生产的磷矿石存在多种杂质。根据瓮福矿区磷矿石的组成分析可得,磷矿石中 MgO 的平均含量为 4.98% (金绍祥,2010)。在制酸过程中,硫酸与磷矿石中的 MgO 反应使得渗滤液中 Mg^{2+} 含量较高,并引入磷矿石中少量的重金属元素,因此渗滤液中含有较高的 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 及 Fe、Mn 等金属元素;同时磷矿石中的氟有 20%~40% 夹杂在磷石膏中,可溶氟主要是以 NaF 形式存在(胡成军,2007),水化作用溶出导致渗滤液中 Na^+ 和 F^- 含量偏高;TP 含量分布主要由 PO_4^{3-} 为主,这是由于磷石膏中可溶性磷由磷酸引入,磷酸电离产生 H_3PO_4 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 4 种形态的可溶磷,其分布主要决定于 pH 值,在酸性条件下以 H_3PO_4 为主(彭家惠等,2000)。而可溶性磷被磷石膏中的 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 晶体所吸附,分布于晶体表面,水化时可溶磷与溶液中 Ca^{2+} 反应生成难溶的 $Ca_3(PO_4)_2$ 附着于石膏表面,阻碍了石膏的进一步水化(李美等,2012),造成了渗滤液中 Ca^{2+} 浓度较低。

由以上分析可知,磷石膏渗滤液特征主要与湿法制磷酸工艺有关,堆场范围构成研究区主要污染源,其特征污染物为 TP、 SO_4^{2-} 和 F^- ,并存在金属污染物 Fe、Mn。

3.2 地下水化学特征及污染源解析

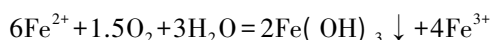
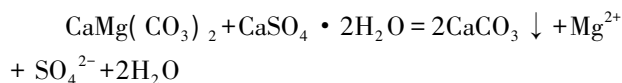
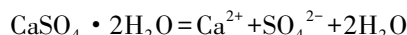
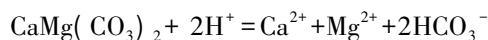
经分析,23 个地下水样点中的 G1、G10 点水质参数呈现出与其他样点明显不同的规律,表现出 pH 值降低,EC 升高,特征污染物含量增加,水化学类型由 HCO_3^- -Ca 型变为 SO_4 -Ca 型的特征。水体中主要离子含量、特征污染物与磷石膏渗滤液污染物特征相似。通过地质剖面对比分析发现,磷石膏堆场与 G1 点地下水存在水力联系,堆场渗滤液会渗漏至地下水含水层对地下水造成影响;而由于磷石膏堆场与 G10 方向的地下水系统有厚度巨大的 T2q 相对隔水层阻隔,无直接地下水水力联系,渗滤液渗漏至 G10 方向地下水系可能性不大,存在其他外来污染源。

经主成分分析可知,与第一主成分密切相关的是 TP、 F^- 、 SO_4^{2-} ,其中,G1 点第一主成分绝对值最大,表明 G1 点受磷石膏堆场的污染影响最严重;而

G10 点第二主成分绝对值较大,主要受在自然地质背景下地下水和含水介质的水岩反应以及其他人类活动两个因素影响(图 5)。根据野外调查,G10 点周边分布有瓮福集团已废弃的普钙厂(1 km 距离)、瓮福集团磷肥厂等企业,G10 点受到污染可能跟这些厂区渗漏有关,所以导致其污染特征与磷石膏渗滤液部分相似,但污染程度远小于 G1 点。综上所述,G1 与 G10 受到不同污染源的影响。G1 点受磷石膏堆场的直接污染;G10 点受周边磷肥厂、废弃普钙厂渗漏影响的可能性较大。

3.3 水文地球化学过程

根据 PHREEQC 软件模拟结果, $CaMg(CO_3)_2$ 质量交换值为 $2.269e-004$,主要是由于渗滤液进入地下水系统溶解 $CaMg(CO_3)_2$;而 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 质量交换值为 $1.770e-003$,说明渗漏导致磷石膏溶解进入地下水系统; $CaCO_3$ 质量交换值为 $-3.358e-005$,从地下水中沉淀析出,说明在 $CaMg(CO_3)_2$ 和 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 溶解过程中伴随有去白云岩化作用(王凯,2017),加速了水岩反应及岩溶发育; $Fe(OH)_3$ 为 $-2.378e-007$,说明混合过程中存在 Fe^{2+} 在水中被氧化形成 $Fe(OH)_3$ 沉淀的过程(钱会等,2005),可能反应式如下:



从水样点质量交换结果还可以看出, $Ca_5(PO_4)_3OH$ 、 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 的质量交换值分别为 $-2.617e-004$ 和 $-2.773e-007$,结果均为负值,说明可能由于渗滤液中高浓度的 PO_4^{3-} 和 Fe 进入到地下水系统,在运移过程中随着 pH 及离子浓度的变化,达到饱和状态形成沉淀析出。

4 结论

磷石膏渗滤液呈强酸性且盐度较高,理化特征取决于湿法制磷酸工艺。喀斯特地质背景下的水岩反应决定了研究区水化学类型以 HCO_3^- -Ca 型为主,在受污染影响下,地下水化学类型有向 SO_4 -Ca 演化的趋势。

基于地质剖面图,利用主成分分析法发现,磷石膏堆场渗漏对 G1 点(发财洞)方向地下水体造成影响,主要污染物为总磷、硫酸盐及氟化物,但没有对

周边地下水形成辐射状的污染。G10 点(龙井) 方向受周边磷肥厂及废弃普钙厂渗漏影响可能性较大, 但污染程度远小于 G1(发财洞)。

磷石膏渗滤液渗漏至地下水系统的过程中, 白云岩与硬石膏溶解, 并伴随有去白云岩化作用, 加速了水岩反应及岩溶发育; 渗滤液中 PO_4^{3-} 和 Fe 在迁移过程中, 可能形成羟磷灰石、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、蓝铁矿沉淀析出。

参考文献

- 杜新强, 齐素文, 廖资生, 等. 2007. 人工补给对含水层水质的影响. 吉林大学学报: 地球科学版, **37**(2): 293–297.
- 段先前, 韦俊发, 丁坚平. 2008. 贵州某磷石膏堆场渗漏污染评价. 资源环境与工程, **22**(2): 218–221.
- 胡成军. 2007. 磷石膏水洗净化试验及工艺. 磷肥与复肥, **22**(5): 66–67.
- 贾娟. 2012. 岩溶山区某尾矿地下水污染评价与治理方案研究(硕士学位论文). 成都: 成都理工大学.
- 金绍祥. 2010. 贵州瓮福地区高镁磷尾矿中钙、镁、磷赋存状态研究(硕士学位论文). 贵阳: 贵州大学.
- 李美, 彭家惠, 张欢, 等. 2012. 共晶磷对石膏性能的影响及其作用机理. 四川大学学报, **44**(3): 200–204.
- 毛晓敏, 刘翔, Barry DA, 等. 2004. PHREEQC 在地下水溶质反应运移模拟中的应用. 水文地质工程地质, **31**(2): 20–24.
- 彭家惠, 彭志辉, 张建新, 等. 磷石膏中可溶磷形态、分布及其对性能影响机制的研究. 硅酸盐学报, **28**(4): 309–313.
- 綦娅, 陈兴帅, 褚学伟. 2010. 基于 MATLAB BP 神经网络的岩溶渗漏污染预测一例. 工程勘察, **38**(10): 41–45.
- 钱会, 马致远. 2006. 水文地球化学. 北京: 地质出版社.
- 王凯. 2016. 晋祠泉域岩溶地下水水化学特征及水文地球化学模拟(硕士学位论文). 太原: 太原理工大学.
- 郑文成, 贾洪彪, 郭明, 等. 2010. 平坝磷石膏堆场渗漏分析与污染防治对策. 中国岩溶, **29**(1): 75–80.
- Arauzo M, Martínez-Bastida JJ. 2015. Environmental factors affecting diffuse nitrate pollution in the major aquifers of central Spain: Groundwater vulnerability vs. groundwater pollution. *Environmental Earth Sciences*, **73**: 8271–8286.
- Devic G, Djordjevic D, Sakan S. 2014. Natural and anthropogenic factors affecting the groundwater quality in Serbia. *Science of the Total Environment*, **s468–469**: 933–942.
- Gázquez MJ, Mantero J, Mosqueda F, et al. 2014. Radioactive characterization of leachates and efflorescences in the

neighbouring areas of a phosphogypsum disposal site as a preliminary step before its restoration. *Journal of Environmental Radioactivity*, **137**: 79–87.

- Martinez D. 1989. U.S. Environmental Protection Agency (US-EPA). Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, **1**: 6.
- Matiatos I, Paraskevopoulou V, Botsou F, et al. 2016. Hydrogeochemical assessment of groundwater quality in a river delta using multivariate statistical techniques. Paper presented at the EGU General Assembly.
- Parkhurst DL, Appelo CAJ. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., available only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>.
- Räike A, Koskela J, Knuutila S, et al. 2015. Joint Polish-Finnish sampling of surface waters around the phosphogypsum waste stacks in Gdańsk and Police from 1 to 3 July 2013: Results of the expedition. Reports of the Finnish Environment Institute.
- Ranjan RK, Ramanathan A, Parthasarathy P, et al. 2013. Hydrochemical characteristics of groundwater in the plains of Phalgu River in Gaya, Bihar, India. *Arabian Journal of Geosciences*, **6**: 3257–3267.
- Selvakumar S, Chandrasekar N, Kumar G. 2017. Hydrogeochemical characteristics and groundwater contamination in the rapid urban development areas of Coimbatore, India. *Water Resources & Industry*, **17**: 26–33.
- Singh S, Raju NJ, Gossel W, et al. 2016. Assessment of pollution potential of leachate from the municipal solid waste disposal site and its impact on groundwater quality, Varanasi environs, India. *Arabian Journal of Geosciences*, **9**: 1–12.
- Tayibi H, Choura M, López FA, et al. 2009. Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*, **90**: 2377–2386.
- Wu P, Tang C, Zhu L, et al. 2009. Hydrogeochemical characteristics of surface water and groundwater in the karst basin, southwest China. *Hydrological Processes*, **23**: 2012–2022.
- Yadav IC, Devi NL, Mohan D, et al. 2014. Assessment of groundwater quality with special reference to arsenic in Nawalparasi district, Nepal using multivariate statistical techniques. *Environmental Earth Sciences*, **72**: 259–273.

作者简介 查学芳, 女, 1980 年生, 硕士, 主要研究方向为岩溶地下水污染与防治. E-mail: chaxuefang1210@163.com
责任编辑 张敏