

文章编号: 1001-1986(2018)01-0125-10

淮南塌陷塘重金属空间分布特征研究

任永乐, 董少春, 姚素平

(南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 长期地下煤炭开采在地表产生了大面积的塌陷塘, 并造成了不同程度的水域污染。为研究塌陷塘重金属的分布特征及成因, 选择了 8 种对环境影响较大的重金属元素(Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb, Ni)为研究对象, 以淮南潘集一矿塌陷塘为研究区域, 利用 ArcGIS 地统计模块中的协同克里格算法, 通过水体实测光谱反射率作为协变量来估算水体中的重金属含量空间分布特征。结果表明: 水体实测光谱与重金属含量有较好的关系, 以水体光谱为协变量的协同克里格插值与单变量的普通克里格插值相比, 8 种重金属元素的预测值与实际值之间的均方根误差明显减少, 证明水体实测光谱适合作为协变量来估计水体重金属的空间分布情况。综合分析发现, 水体中的 Cd, Pb, Cu, Ni 主要来自水域西北部的煤矸石堆山, 且 Cd, Cu, Pb 含量均超过了当地的背景值, 对环境影响较大; Cr 主要来自农业肥料、成土母质和周边道路旁的煤泥灰厂及煤矸石堆; Zn 的来源主要是煤矸石、上游生活污水、农业肥料、土壤母质, 由于其含量较低, 对水环境质量的影响不大。

关 键 词: 塌陷塘; 重金属; 水体光谱; 协同克里格; ArcGIS

中图分类号: P641.69; X141 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-1986.2018.01.022

Spatial distribution characteristics of heavy metals in Huainan subsidence pond

REN Yongle, DONG Shaochun, YAO Suping

(School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Long-term underground coal mining activities cause severe land subsidence and form large amount of subsidence ponds, and causing water pollution in different degrees. To study the distribution of heavy metals in subsidence pond and cause of formation, this paper chooses subsidence pond in Panji-1 coal mine in Huaihuan as research area and focused on eight kinds of heavy metal elements(Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb, Ni) impacting significantly environmental quality. We took water reflectance spectrum as covariate to estimate the spatial distribution characteristics of heavy metals in water bodies on the basis of collaborative kriging method. The results indicate that measured water spectra and heavy metal content have good relations. And collaborative kriging interpolation method which chooses water spectrum as covariate is much better than single variable ordinary kriging interpolation, the root mean square error of eight heavy metal elements between the predicted values and actual values decreased obviously, proving that the reflectance spectra of water as covariate is suitable for estimation of the spatial distribution of heavy metals in water. Furthermore, the comprehensive analysis results found that Cd, Pb, Cu, Ni in water-looged area mainly come from gangue dump in the northwest of the water body. And Cd, Cu and Pb concentrations exceeded local background value and had the highest pollution risk. Cr mainly comes from agricultural fertilizer, soil parent material and coal ash deposition of the surrounding road and coal gangue. Zn mainly comes from coal gangue, sewage, agricultural fertilizer and soil parent material. Because of its concentrations is low, it has a little effect on the water environment quality.

Keywords: subsidence pond; heavy metals; reflectance spectra of water; Co-kriging; ArcGIS

煤炭的开采和利用在中国的经济增长中扮演了

重要的角色, 同时也造成了严重的环境问题^[1]。长

收稿日期: 2017-04-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41372127, 41372353)

Foundation item : National Natural Science Foundation of China(41372127, 41372353)

第一作者简介: 任永乐, 1991 年生, 男, 安徽淮南人, 硕士研究生, 从事环境地球化学及遥感地质学研究. E-mail: 761551560@qq.com

引用格式: 任永乐, 董少春, 姚素平. 淮南塌陷塘重金属空间分布特征研究[J]. 煤田地质与勘探, 2018, 46(1): 125-134.

REN Yongle, DONG Shaochun, YAO Suping. Spatial distribution characteristics of heavy metals in Huainan subsidence pond[J]. Coal Geology & Exploration, 2018, 46(1): 125-134.

期的地下煤炭开采破坏了开采煤层上覆岩层的稳定性，造成大量的地表塌陷。在河网众多、地下水位埋藏较浅的地区，极易形成大范围的季节性或永久性的塌陷塘。

安徽省淮南矿区位于淮南市中部地区，煤炭资源量占安徽省的 74%，占华东地区的 50%以上。塌陷区分布较广，截至 2015 年底，该市采煤沉陷区面积达 245 km²，占全市国土面积的 9.4%，且全部邻接城镇区；涉及人口 33.1 万人，占全市总人口的 14.2%，对社会、经济发展以及人们生活造成很大影响^[2]。随着开采规模的不断扩大，塌陷塘已逐步成为当地不可忽视的地表水体资源^[3]。煤炭开采产生的大量煤矸石中富含 Cu, Zn, Pb，是煤炭开采出地表以后的主要污染物之一^[4-5]。除煤矸石之外，煤炭洗选过程中，还会产生大量的煤泥。煤泥中存在的污染物与煤矸石相似^[6]。这些煤矸石、煤泥等固体废物均堆积在塌陷塘周边。大量的污染物随着雨水的淋浴被带入水域造成水体重金属污染。据陈同等^[7]对淮南潘集采煤沉陷区研究表明，水域底泥中 Cu 和 Zn 污染程度轻微，Cd 中等—强污染。王丹等^[8]对淮南谢桥和张集塌陷区沉积物中重金属总量分析和评价后发现，塌陷塘的重金属危害程度从大到小依次为 Cd > Cu > Pb > Ni > Zn > Mn > Fe，其中 Cd 的污染危害等级远远高于其他因子。

由于周边的农田灌溉，大量渔业资源的输出质量与地表水体中的重金属含量密切相关，重金属在水体中积累到一定的限度就会对水体—水生植物—水生动物系统产生严重危害，并可通过食物链直接或

间接影响人类的自身健康^[9]。煤炭开采对环境和人类健康产生的副作用在很多区域都已显现出来^[10]。日本上世纪出现的由 Cd 污染造成的“骨痛病”就是典型的由重金属污染而危害人类健康的例证。然而，对淮南煤矿重金属危害的研究多集中于水体底泥及水域周边的土壤^[7-8,11-12]，对于表层水体的研究甚少，仅童柳华等^[13]针对淮南潘集塌陷塘的局部点位进行了重金属元素的污染评价研究，尚缺乏塌陷塘重金属污染的空间分布特征的研究。

水体反射率光谱是多种水质参数综合作用的结果，本质上是一种混合光谱^[14]，含有大量的水质信息。通过手持光谱仪采集水体光谱的方式可方便、快捷、廉价的获得水体的实测光谱信息。国外已有成功案例利用实测光谱，以协同克里格插值方法获得重金属在土壤中的空间分布规律^[15]。因此，笔者引入这一思路，以淮南潘集一矿为例，通过对淮南潘集一矿塌陷塘与淮南市 2011 年同时段的 3 家自来水厂水源地的重金属的浓度进行比较，分析了塌陷塘的重金属污染现状并探讨其来源。同时，利用水体实测光谱对水体重金属的分布进行插值分析，获得塌陷塘主要重金属浓度的空间分布规律，以期对此类水体的重金属污染的治理和水体的合理利用提供理论依据。

1 研究区概况

研究选择位于淮南市北部潘集区的潘一矿采煤活动形成的塌陷塘(图 1)。潘集一矿自 1984 年投产以来，截至到 2014 年底，矿井原煤产量累计为



图 1 潘集一矿塌陷塘采样点及周边村庄分布图

Fig.1 Distribution of subsidence pond, sampling points and the surrounding villages in Panji-1 coal mine

9 734.59 万 t, 产生沉陷区域 18.824 km², 沉陷水域 3.055 17 km², 平均水深 4.5 m。此处水域形成于 20 世纪 80 年代, 为半封闭水域, 与泥河相连, 并最终汇于淮河, 是淮南市因地下采煤而较早形成的沉陷水域, 已成为当地一种特殊的地表水资源。

由于塌陷塘主要由农田、村庄塌陷而来, 水域周围有公路、村庄、农田及煤矸石和煤泥堆积, 且水域的入水口泥河夹带大量农业污水、未处理的生活污水及工业废水进入积水区域, 对水质造成很大的污染。尤其是水域西北部的煤矸石山和煤泥灰厂, 对周边环境影响最大。水域主要养殖珍珠, 鲢鱼, 草鱼等, 供当地居民食用。不合理的水产养殖也在一定程度上影响着水质状况。

2 样品采集和实验方法

2.1 样品采集

本次采样区域位于淮南市潘集一矿塌陷塘, 采样时间为 2016 年 7 月 17 日, 在研究区均匀布设了 32 个采样点采集水样(图 1)。采集水样的同时用 pH 计记录采样点的 pH 值, 并用手持式 GPS 记录采样点的坐标。

2.2 水面光谱测量

使用 ASD FieldSpec Handheld2 野外光谱仪采集取样点的水体光谱。测量时天气晴朗, 基本无云遮挡。该光谱仪的波长范围为 325~1 075 nm, 波长精度±1 nm, 光谱分辨率小于 3 nm, 共 751 个波段。水体光谱测量根据唐军武等^[16]介绍的水表面上光谱测量规范进行。水体光谱测量时, 光谱仪探头置于水面以上 1 m 处, 在现场船舶上的观测按照(图 2)方法设定: 仪器背向太阳, 光谱仪观测平面与太阳入射平面的夹角 ϕ_v 满足 $90^\circ \leq \phi_v \leq 135^\circ$, 光谱仪与水面法线方向的夹角 θ_v 满足 $30^\circ \leq \theta_v \leq 45^\circ$, 这样可以有效避免绝大部分的太阳直射和船舶阴影对测量的影响。测量步骤如下: 仪器提前预热→暗电流测量→标准版测量→遮挡直射阳光的标准版测量→目标测量→天空光测量→标准版测量→遮挡直射阳光的标准版测量。

光谱仪每次测量得到 10 条光谱曲线, 在后续处理软件 ViewPro 中去除过大或是过小的异常曲线, 剩下曲线作平均处理, 取平均值。测量时间至少跨越一个波浪周期。水体光谱反射率的计算方法如下^[16]:

$$L_{sw} = L_w + rL_{sky} \quad (1)$$

式中 L_{sw} 是光谱仪测量的水体总信号, W/(sr·m²); L_w 为离水幅亮度, W/(sr·m²); L_{sky} 为天空漫散射光, W/(sr·m²); rL_{sky} 是天空光在水面反射以后进入观测

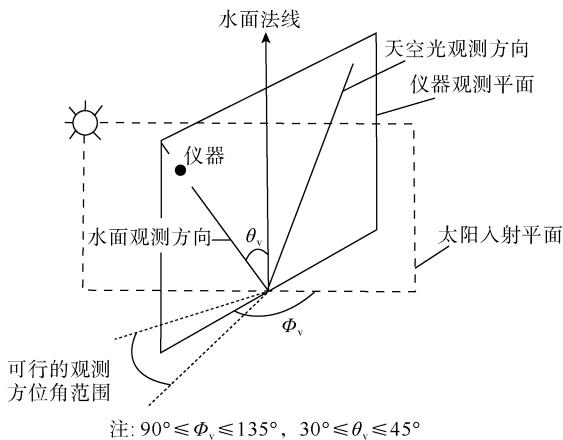


图 2 水体光谱观测几何图
Fig.2 Geometry of water spectrum observation

仪器的信号, 没有任何水体信息, r 是气水界面反射率; 根据经验, 在上述观测几何条件下, 平静水面可取 $r=0.022$, 在 5 m/s 左右风速的情况下, r 可取 0.025, 10 m/s 左右的风速情况下, 取 0.026~0.028。

$$E_d(0^+) = \frac{L_p \times \pi}{\rho_p} \quad (2)$$

式中 $E_d(0^+)$ 是水表面上总的入射辐照度, W/(sr·m²); L_p 为标准版反射率; ρ_p 为标准板上的测量值, W/(sr·m²); 本实验采用的标准版反射率为 20%。

$$R_{rs} = \frac{L_w}{E_d(0^+)} \quad (3)$$

式中 R_{rs} 是水体遥感反射率。

2.3 地统计分析

本文主要利用 ArcGIS 软件, 采用地统计学中的半变异函数(式(4)), 根据水体采样样本点的测量数据来确定特定重金属在沉陷水域中随空间位置变化的规律, 以此获得重金属在整个塌陷塘的空间分布特征和规律^[17-18]。

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{a=1}^{N(h)} [Z(x_a) - Z(x_a + h)]^2 \quad (4)$$

式中 $\gamma(h)$ 为半方差函数; h 为样点的空间间隔距离, 称为步长(lag); $N(h)$ 为间隔距离为 h 的样点数 $Z(x_a)$, $Z(x_a + h)$ 为某一变量 $Z(x)$ 在空间位置 x_a 和 $x_a + h$ 处的实测值。

普通克里格作为一种单变量的插值方法, 无法直接利用其他变量的信息来辅助主变量分析, 插值结果的准确性有时相对较差, 但是协同克里格法弥补了这一缺陷。相较于单变量插值的普通克里格法, 协同克里格方法利用主变量(Z_i)和第二变量(Z_j)之间的协变量信息来获得更加准确的插值结果^[19]。协同克里格法中, 在 Z_i 和 Z_j 之间存在很大的空间互相关:

$$\gamma_{ij}(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{a=1}^{Z(h)} [Z_i(x_a) - Z_i(x_a + h)][Z_j(x_a) - Z_j(x_a + h)] \quad (5)$$

即 Z_j 包含大量关于 Z_i 的重要信息^[20]。此时, Z_i 和 Z_j 之间的空间相关性的半变异函数可以用式(5)表示^[21]。

在获得特定重金属元素空间分布特征的基础上,结合水域周边污染源的分布,我们利用多元分析的方法来确定它们的来源和热点。研究中,我们对 8 种重金属的质量浓度与同步的实测水体光谱反射率进行了相关分析,选择了与重金属浓度具有最大相关系数的波段反射率作为协同克里格插值的协变量进行插值分析,插值结果利用交叉验证进行评价。预测值与实际值之间的均方根误差(RMSE)和相关系数(r)被用来评估插值结果的准确性^[22]。其中,均方根误差越小、相关系数越大,表明插值的准确性越高。

3 结果与讨论

3.1 水体重金属元素实测结果分析

本次实验共采集水样点 32 个,去除一个光谱曲线异常点和一个重金属含量的数据异常点,采用剩

下 30 个样点的实验数据进行分析。2016 年 7 月份潘集塌陷塘的重金属元素实测值统计数据如表 1。其中 Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb, Ni 的平均质量浓度分别为 229.29 $\mu\text{g/L}$, 28.79 $\mu\text{g/L}$, 13.59 $\mu\text{g/L}$, 6.17 $\mu\text{g/L}$, 3.58 $\mu\text{g/L}$, 0.21 $\mu\text{g/L}$, 3.49 $\mu\text{g/L}$, 3.87 $\mu\text{g/L}$ 。以淮南市环境保护局编写的 2011 年环境质量报告书中 7 月份淮南市李嘴孜水厂,第三自来水厂,平山头 3 家水厂水源地的水体重金属含量作为背景值,与本次实验结果进行对比分析。由于此区域中的环境质量报告书未提及 Ni 的标准,所以参考 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值中 Ni 的标准 $<20 \mu\text{g/L}$ 。其中 Mn, Cu, Cd, Pb 分别超出背景值 28.9%, 92.8%, 40%, 177%, 其他 4 种元素未超出背景值。

从采样结果的 8 种重金属元素质量浓度的变异系数可以看出, Cd(89.55%)>Pb(76.99%)>Cu (65.42%)>Mn(56.55%)>Zn(55.19%)>Cr(24.49%)>Fe(11.77%)>Ni(8.49%)。较高的重金属浓度并有较高的变异系数,表明此种重金属元素的含量很可能是人为输入的^[15]。

表 1 8 种重金属质量浓度统计描述
Table 1 Statistical description of mass concentration of eight heavy metals

变量	样本数	最小值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	中位数/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	变异系数/ %	偏度	峰度	正态转换	背景值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	最大值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Fe	30	180	224.87	229.29	11.77	0.048	3.151	lg	248.67	279.81
Mn	30	13.84	27.72	28.79	56.55	1.686	4.839	lg	22.33	52.21
Zn	30	2.397	8.44	13.59	55.19	0.082	2.486	lg	55.33	24.12
Cu	30	4.99	6.10	6.17	65.42	0.272	2.312	无	3.20	7.47
Cr	30	2.616	3.59	3.58	24.49	1.30	5.966	lg	4.00	7.048
Cd	30	0.10	0.19	0.21	89.56	0.865	3.129	lg	0.15	0.382
Pb	30	0.72	3.25	3.49	76.99	0.727	3.621	lg	1.26	10.32
Ni	30	3.212	3.87	3.87	8.49	0.258	3.429	lg	20	4.723

重金属质量浓度之间的相关系数较大,呈现显著相关,说明这些重金属极有可能具有相似的污染源^[22-23]。研究区 Cu, Cd, Pb, Ni 的相关系数较高,表明这 4 种元素可能有相同的来源。Fe 和 Mn 的相关系数达到了 0.73,表明这 2 种元素极有可能来自同种污染源。Cr 和 Zn 的变异系数分别为 24.5%, 55.19%, 这 2 种元素与其它 7 种重金属浓度大小均无相关性且其含量并未超出当地的背景值,表明它们的来源较复杂。此外,进行克里格插值的数据需要服从正态分布,其中偏态值越接近于 0, 峰度值越接近于 3, 此组数据越接近正态分布。原始数据的偏态值和峰度值表明只有 Cu 的浓度接近正态分布,其他 7 种重金属元素浓度值经过对数转换后接

近正态分布。

3.2 重金属元素浓度和实测水体光谱反射率关系

利用筛选出的最佳波段,我们建立了重金属含量与水体光谱反射率之间的散点图,图 3 显示了重金属的浓度与一阶微分处理后水体光谱反射率之间的关系,可以看出水体光谱反射率与重金属浓度之间存在较显著的相关性。

由于原始光谱反射率的一阶微分值存在负数,正态分布检验时无法转换,所以又对一阶微分数据进行了归一化处理。利用归一化的光谱反射率(R')与重金属浓度进行相关分析,确定相关系数最大的波段,如表 3 所示。其中 Fe 与 710 nm 处归一化光谱反射率的相关系数 $\text{Fe}(R'710)$ 为 -0.672, $\text{Mn}(R'554)$ 为 0.679,

表2 重金属质量浓度相关系数
Table 2 Correlation coefficient of mass concentration of heavy metals

	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Cd	Pb	Ni
Fe	1							
Mn	0.726 930	1						
Zn	-0.059 310	0.134 352 6	1					
Cu	0.433 776 9	0.415 479	-0.184 567	1				
Cr	0.078 608 2	-0.000 631	-0.073 139	0.265 706 1	1			
Cd	0.166 825 2	0.187 656 2	0.224 132 4	0.604 88	0.262 912 6	1		
Pb	0.264 702 7	0.304 284 7	0.086 167 7	0.671 00	0.139 424 1	0.561 290	1	
Ni	0.497 883 7	0.475 179 0	-0.001 258	0.537 58	0.139 840 3	0.219 589 3	0.405 545 3	1

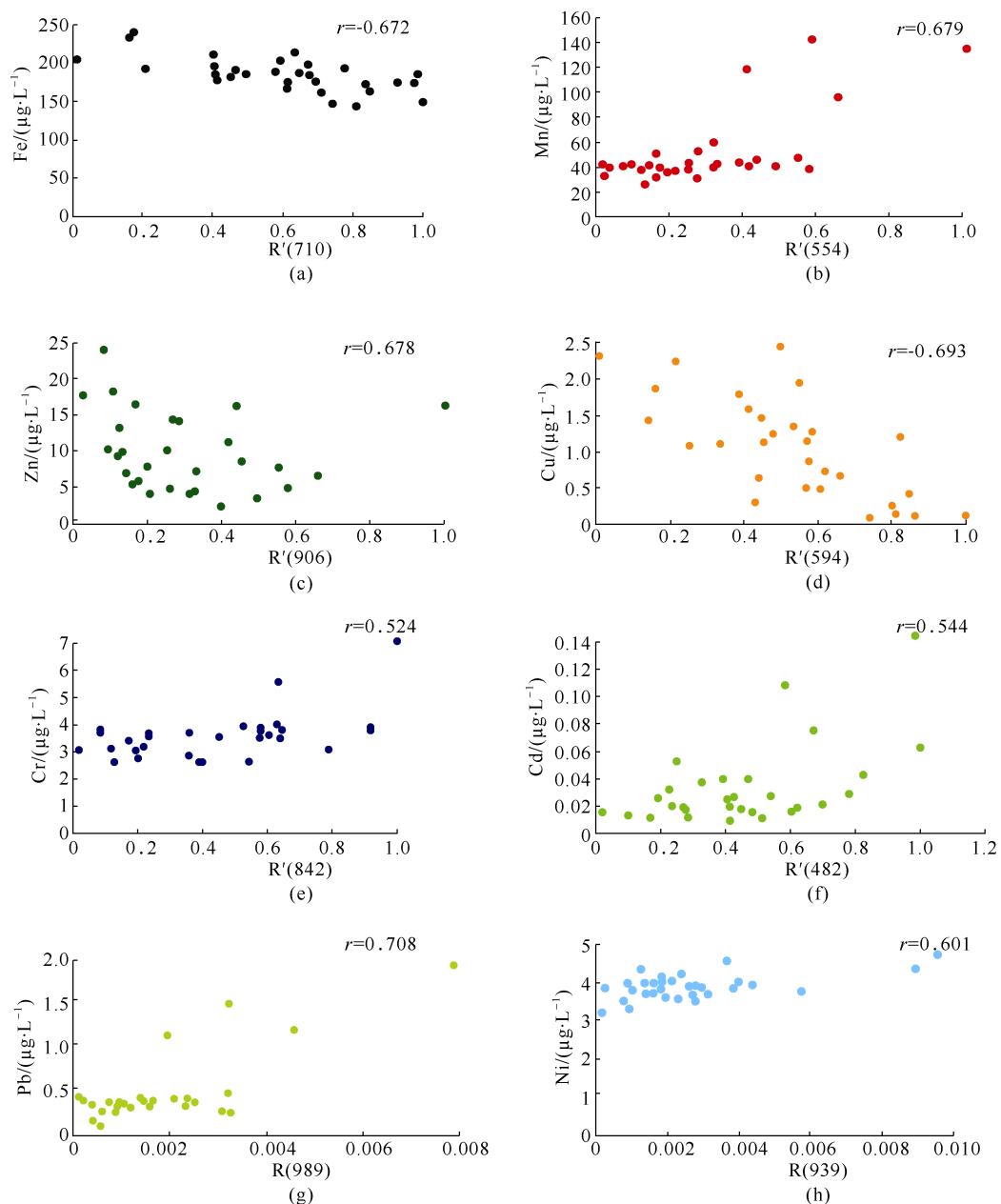


图3 水体光谱反射率与重金属质量浓度关系

Fig.3 Relationship between spectral reflectance of water and mass concentration of heavy metals

Zn(R'906) 为 0.678, Cu(R'594) 为 -0.693, Cr(R'842) 为 0.524, Cd(R'482) 为 0.544, Pb(R989) 为 0.708, Ni(R939) 为 0.601。此外, 重金属浓度与水体的悬浮物(SS)、水体 pH 值的相关系数也列入表中。不难发现, 水体光谱反射率与重金属含量的相关性明显要高于水体的悬浮物和 pH 值与重金属的相关性。

表 3 重金属与光谱反射率与悬浮物含量(SS)及 pH 值之间的相关系数

Table 3 Correlation coefficient of heavy metal concentration, spectral reflectance, suspended solids and pH

变量	<i>r</i>	变量	<i>r</i>	变量	<i>r</i>
Fe(R'710)	-0.672	Fe(SS)	0.259	Fe(pH)	-0.094
Mn(R'554)	0.679	Mn(SS)	0.199	Mn(pH)	-0.131
Zn(R'906)	0.678	Zn(SS)	-0.736	Zn(pH)	-0.561
Cu(R'594)	-0.693	Cu(SS)	0.475	Cu(pH)	0.146
Cr(R'842)	0.524	Cr(SS)	0.368	Cr(pH)	0.499
Cd(R'482)	0.544	Cd(SS)	0.044	Cd(pH)	0.162
Pb(R989)	0.708	Pb(SS)	0.286	Pb(pH)	0.267
Ni(R939)	0.601	Ni(SS)	0.263	Ni(pH)	-0.247

块金值用 C_0 表示, 也叫块金方差, 反映的是最小抽样尺度以下变量的变异性及测量误差。基台值 (C_0+C) 是半方差值随步长增加到一个相对稳定的水平上时对应的半方差值, 是区域化变量总体特征的体现, 等于空间结构值和块金值之和。块金值与基

台值的比值称为块金系数, 用 $C_0/(C_0+C)$ 表示, 表示可度量空间自相关的变异所占的比例, 表明系统变量的空间相关性的程度。

如果比值 $<25\%$, 说明系统具有强烈的空间相关性; 如果比值在 $25\% \sim 75\%$, 表明系统具有中等的空间相关性; 若 $>75\%$ 说明系统空间相关性很弱。块金值与基台值的比值表示随机部分引起的空间异质性占系统总变异的比例。如果该比值高, 说明样本间的变异更多的是由随机因素引起的。根据本文的半变异函数模型(表 4)可以得出, 加入协变量的克里格插值与单变量的普通克里格插值相比, 半变异函数模型的块金系数明显降低, 证明了水体实测光谱反射率作为插值协变量的可适用性。

利用 ArcGIS 进行插值分析后的 8 种重金属空间分布的交叉检验结果(如表 5)分析表明, 以水体光谱为协变量的协同克里格插值与单变量的普通克里格插值相比, 8 种重金属元素的预测值与实际值之间的均方根误差分别减少 Fe(1.49%), Mn(8.61%), Zn(26.26%), Cu(19.22%), Cr(16.55%), Cd(22.58%), Pb(36.64%), Ni(22.66%), 相关系数分别提高了 Fe(2.22%), Mn(1.52%), Zn(69.68%), Cu(59.16%), Cr(693.85%), Cd(1 871.88%), Pb(1 491.67%), Ni(295.63%)。表明利用水体实测光谱作为协变量估算水体重金属的在水体中分布是可行的。

表 4 半变异函数理论模型及相关参数
Table 4 Theoretical models of semivariance and relevant parameters

类型	变量	模型	块金值(C_0)	基台值($C+C_0$)	块金值/基台值/%	变程
普通克里格	Fe	球形	0.005 38	0.928 48	0.057 9	1 905.571
	Mn	高斯	0.000 12	0.119 39	0.101	569.824
	Zn	球形	0.122 06	0.389 44	31.342	2 079.966
	Cu	球形	0.325 80	0.556 02	58.595	1 207.037
	Cr	球形	0.048 13	0.048 14	99.979	419.404
	Cd	球形	0.470 38	0.470 39	99.998	625.876
	Pb	圆形	0.322 56	0.342 84	94.085	619.856
	Ni	高斯	0.004 59	0.006 58	69.757	566.271
协同克里格	Fe×R'710	球形	0.005 27	0.017 48	30.149	1 835.381
	Mn×R'554	高斯	0.008 65	0.129 70	6.669	687.441
	Zn×R'906	球形	0.066 54	0.239 28	27.808	531.935 8
	Cu×R'594	球形	0.630 50	1.257 48	50.14	1 155.328
	Cr×R'842	球形	0.048 89	0.049 76	98.252	1 148.124
	Cd×R'482	球形	0.046 40	0.091 17	50.894	1 051.859
	Pb×R989	圆形	0.154 44	0.398 56	38.749	419.404
	Ni×R939	圆形	0.003 88	0.007 45	52.081	731.814

表 5 插值分析的交叉检验结果
Table 5 Crosscheck results of interpolation analysis

变量	克里格		变量	协同克里格(一阶微分)		变量	协同克里格(归一化)	
	RMSE	<i>r</i>		RMSE	<i>r</i>		RMSE	<i>r</i>
Fe	15.798	0.675	Fe(R'710)	16.106	0.671	Fe(R'710)	15.562	0.69
Mn	11.233	0.921	Mn(R'554)	10.183	0.937	Mn (R'554)	10.266	0.935
Zn	4.498	0.442	Zn(R'906)	3.616	0.688	Zn(R'906)	3.317	0.75
Cu	0.619	0.431	Cu(R'594)	0.546	0.617	Cu(R'594)	0.5	0.686
Cr	0.888	-0.065	Cr(R'842)	0.768	0.456	Cr(R'842)	0.741	0.516
Cd	0.031	0.032	Cd(R'482)	0.026	0.555	Cd(R'482)	0.024	0.631
Pb	0.423	-0.048	Pb(R989)	0.268	0.757	Pb(R989)	0.268	0.764
Ni	0.331	0.16	Ni(R939)	0.27	0.562	Ni(R939)	0.256	0.633

3.3 水体重金属元素空间分布特征

Fe 和 Mn 的相关系数达到了 0.73, 且 Fe 和 Mn 的空间分布(图 4a 和图 4b)又极为相似, 浓度较高的区域主要分布于水域西部的泥河入水口和煤矸石山附近, 其次水域北部灌溉渠引水口附近 2 种重金属元素的含量也较高, 表明这 2 种元素具有相似的来源。煤矸石中富含铁、锰元素及其伴生矿物^[5], 其对水质的影响主要集中于堆存初期。随着堆存时间的增加, 煤矸石浸出液中 Fe, Mn 的量均有大幅度降低^[24]。表 1 的统计数据表明, 研究区目前 Fe 的含量未超出环境背景值, 表明从煤矸石中析出的 Fe 已经很少, 对当地环境的影响不大, 但 Mn 对当地环境存在威胁。

虽然煤矸石中含有 Zn^[25], 但 Zn 与其他 7 种重金属元素的相关性很低, 水域西部 Zn 的含量明显高于东部, 如图 4c, 且整个水域西部的含量均较高, 表明 Zn 可能来自泥河带入的污水、煤矸石山、煤泥灰场等多种污染源。经过水流的稀释, 下游水中 Zn 的含量明显降低。以往研究表明, 未经处理的生活污水灌溉的区域、土壤周边的煤矸石堆以及重金属含量超高的化肥、有机肥的施用都是土壤中重金属 Zn 的主要来源^[26-27]。本研究水域周围有 2 个主要的注水口, 一个为西部的泥河, 另一个为农田的引水渠, 且周围村庄分布密集, 所以煤矸石、上游生活污水、农业肥料以及土壤母质都可能是研究水域中 Zn 的来源, 但其含量未对当地水环境质量构成威胁。

随着煤矸石堆放时间的增长, Cr 从煤矸石中析出的量也明显减少^[25], 如图 4e, Cr 含量较高的区域主要分布于水域西部的煤矸石山和水域北部的煤泥灰厂附近, 总体来看东西部水域的 Cr 含量变化不大, 水流对 Cr 的稀释效果不是很好。虽然在煤矸石堆和煤泥灰厂附近水域浓度较高, 但是水域的重金属的 Cr 浓度的变异系数仅为 24%, 与其他重金属的

相关系数很低, 表明 Cr 极有可能还有别的来源。由于肥料是农业生产投入土壤中最多的物质, 因此重金属含量较高的化肥、有机肥、农药的施用也是土壤中 Cr 的重要来源^[26,28]。贾亚琪等^[29]和 T. Chen^[22]的研究亦证实 Cr 可能来源于成土母质或尘埃沉积。地表沉陷后, 这些污染物都流向塌陷塘, 影响水质。因此综上可以推断水体中的 Cr 主要来自农业肥料、成土母质和周边道路旁的煤泥灰厂及煤矸石堆, 但其含量较低, 对环境未产生威胁。

表 2 中 Cu 与 Cd, Pb, Ni 浓度的相关系数均超过了 0.5, 且 Cd 与 Pb 的相关系数也达到了 0.56, 表明这 4 种元素很可能有相同的来源。Cu, Cd, Pb 的含量均超出当地的环境背景值, 且 Cu, Cd, Pb 这 3 种元素的变异系数均高于其他元素的变异系数。Cd(图 4f)、Cu(图 4d)、Pb(图 4g)3 种元素的空间分布均呈现 3 点化的散开, 且都处于水域西北部的煤矸石山、煤泥灰厂和灌溉渠入口处周围。由于淮南煤矸石的 Cd, Pb, Cu 均超出当地土壤背景值, 因此可推断塌陷塘中的 Cu, Cd, Pb 的主要来源还是来自于水域西北部的煤矸石山、煤泥灰厂和水域北部灌溉渠流入的农业废水。而 Ni 的浓度和变异系数都较低, 主要分布于泥河入水口和北部的灌溉渠附近(图 4h), 可能是随着时间的推移, 煤矸石堆中 Ni 元素释放的量逐渐降低, 煤泥灰厂附近含量很低, 已不对此水域输出 Ni 元素。因此 Ni 对周围环境造成的影响不大。

4 结 论

利用采样点的水体实测光谱反射率与重金属浓度之间的关系, 采用地统计学中的协同克里格插值法, 并以 Arcgis10.0 软件实现了这一算法, 获得了淮南潘集一矿采煤塌陷塘重金属的空间分布情况, 同时结合多元统计分析法及周边各种污染源的分布

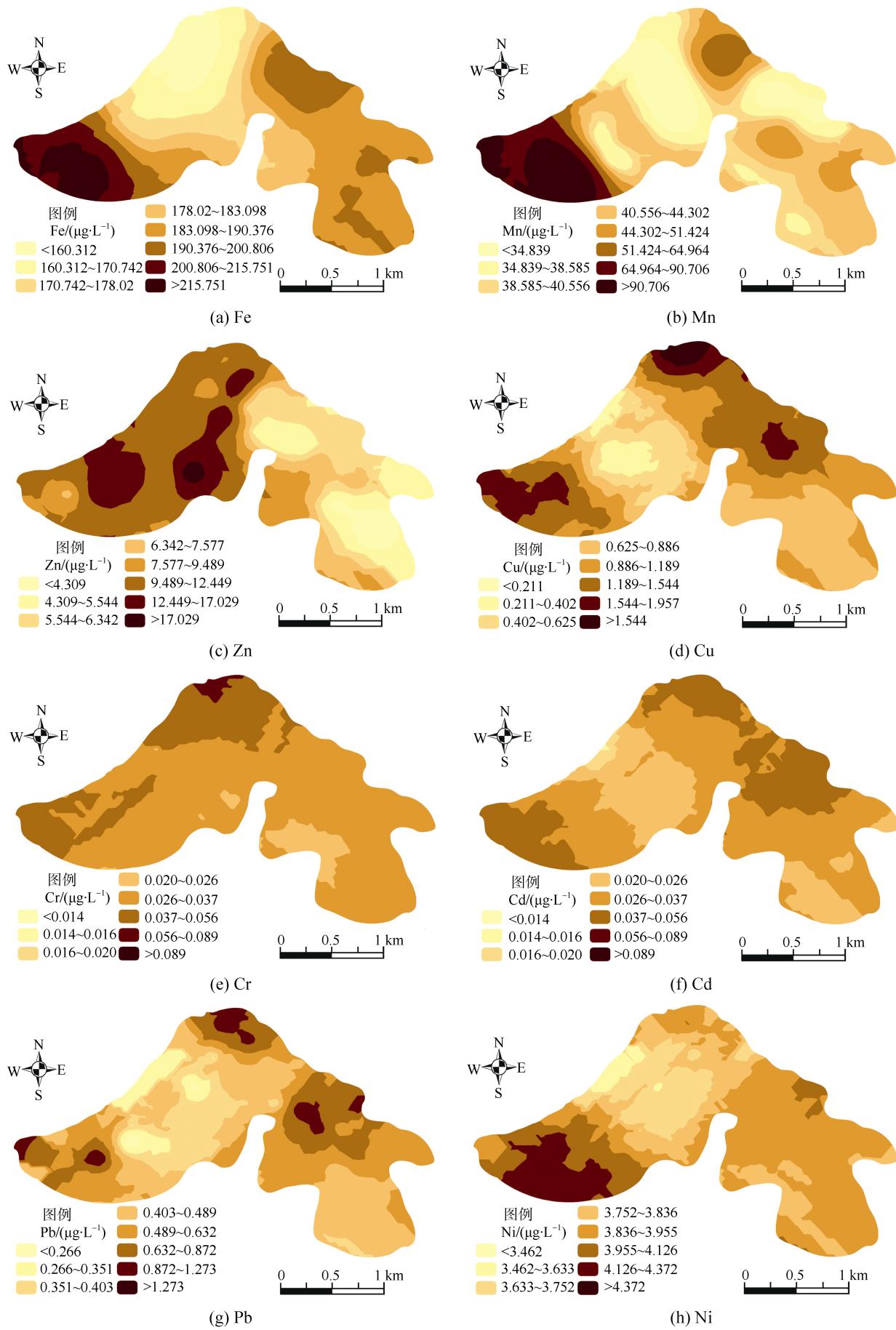


图 4 水体重金属质量浓度空间分布图

Fig.4 Spatial distribution of mass concentration of heavy metals in water

情况分析了它们的来源。

a. 水体实测光谱能够有效地反演水体重金属元素的含量；通过一阶微分处理，其相关系数一般在0.6以上。

b. 与单变量的普通克里格插值法相比，水体实测光谱数据能够有效提高水体重金属空间插值的准确性，非常适合作为协变量来估计水体中重金属浓度的分布情况，是一种简单、快捷、可行的方法。

c. 潘集一矿采煤塌陷塘的重金属污染源主要是来自水域西北部的煤矸石山、煤泥灰厂、泥河带入的生活污水及北部的灌溉渠流入的农田废水。其中邻近煤矸石山、煤泥灰厂，其元素Cu、Pb、Cd含量越集中，污染水体可能性越大。对当地水环境构成威胁的重金属元素主要是Mn、Cd、Pb和Cu4种重金属元素。

参考文献

- [1] DONG Shaochun, YIN Hongwei, YAO Suping, et al. Detecting surface subsidence in coal mining area based on DInSAR technique[J]. Journal of Earth Science, 2013, 24(3): 449–456.
- [2] 柏松. 打造治理采煤塌陷区的“淮南模式”[N]. 中国矿业报, 2016-02-16(006).
- [3] 徐翀, 刘文斌, 裴文明, 等. 淮南张集采煤塌陷积水区水环境动态监测研究[J]. 中国煤炭地质, 2015, 27(1): 50–54.
- XU Chong, LIU Wenbin, PEI Wenming, et al. Mining subsidence ponding area water environment dynamic monitoring in Zhangji mine area, Huainan[J]. Coal Geology of China, 2015, 27(1): 50–54.
- [4] 刘桂建, 杨萍玥, 彭子成, 等. 煤矸石中潜在有害微量元素淋溶析出研究[J]. 高校地质学报, 2001, 7(4): 449–457.
- LIU Guijian, YANG Pingyue, PENG Zicheng, et al. Study on leaching of potentially hazardous trace elements from coal-waste rocks[J]. Geological Journal of China Universities, 2001, 7(4): 449–457.
- [5] 武旭仁, 郝启勇, 范士彦. 煤矸石中潜在有害微量元素析出过程探讨[J]. 煤田地质与勘探, 2009, 37(4): 43–46.
- WU Xuren, HAO Qiyong, FAN Shiyan. Discussion on hazardous trace elements precipitation process in coal gangue[J]. Coal Geology & Exploration, 2009, 37(4): 43–46.
- [6] 池涌, 严建华, 蒋旭光, 等. 洗煤泥煤矸石流化床混烧过程基础研究与工业应用[J]. 洁净煤技术, 2002, 8(1): 38–41.
- CHI Yong, YAN Jianhua, JIANG Xuguang, et al. Basic research and industry application of fluidized bed mixing combustion by using the slime and refuse mixture[J]. Clean Coal Technology, 2002, 8(1): 38–41.
- [7] 陈同, 高良敏, 苏桂荣. 淮南潘集矿区底泥中重金属空间分布特征研究[J]. 绿色科技, 2014(3): 62–63.
- CHEN Tong, GAO Liangmin, SU Guirong. Huainan Panji mining area space distribution characteristics of heavy metals in sediment research[J]. Journal of Green Science and Technology, 2014(3): 62–63.
- [8] 王丹, 高良敏. 淮南沉陷水区沉积物重金属污染评价的研究[J]. 绿色科技, 2014(5): 217–218.
- WANG Dan, GAO Liangmin. Huainan subsidence watershed sediment of heavy metal pollution evaluation study[J]. Journal of Green Science and Technology, 2014(5): 217–218.
- [9] 黄海涛, 梁延鹏, 魏彩春, 等. 水体重金属污染现状及其治理技术[J]. 广西轻工业, 2009(5): 99–100.
- HUANG Haitao, LIANG Yanpeng, WEI Caichun, et al. Water heavy metal pollution present situation and technology[J]. Guang Xi Journal of Light Industry, 2009(5): 99–100.
- [10] MURAO S, DAISA E, SERA K, et al. PIXE measurement of human hairs from a small-scale mining site of the Philippines[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2002, 189(1/2/3/4): 168–173.
- [11] 熊鸿斌, 胡海文, 王振祥, 等. 淮南煤矿区土壤重金属污染分布特征及污染溯源研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2015, 38(5): 686–693.
- XIONG Hongbin, HU Haiwen, WANG Zhenxiang, et al. Research on distribution characteristics and pollution source of heavy metal pollution in soil in Huainan coal mining area[J]. Journal of Hefei University of Technology(Natural Science), 2015, 38(5): 686–693.
- [12] 范廷玉, 王顺, 张梅丽, 等. 淮南煤矿采空沉积区重金属生态危害研究[J]. 湖南城市学院学报(自然科学版), 2015, 24(3): 93–95.
- FAN Tingyu, WANG Shun, ZHANG Meili, et al. Potential ecological risk of sediments in initial stage coal mining subsidence water area[J]. Journal of Hunan City University(Natural Science), 2015, 24(3): 93–95.
- [13] 童柳华, 刘劲松. 潘集矿区塌陷水域水质评价及其综合利用[J]. 中国环境监测, 2009, 25(4): 76–80.
- TONG Liuhua, LIU Jingsong. Water quality evaluation of subsided water area and its comprehensive utilization in Panji mining area[J]. Environmental Monitoring in China, 2009, 25(4): 76–80.
- [14] 肖青, 闻建光, 柳钦火, 等. 混合光谱分解模型提取水体叶绿素含量的研究[J]. 遥感学报, 2006, 10(4): 559–567.
- XIAO Qing, WEN Jianguang, LIU Qinhua, et al. Study on spectral unmixing model and its application in extracting chlorophyll concentration of water body[J]. Journal of Remote Sensing, 2006, 10(4): 559–567.
- [15] CHEN Tao, CHANG Qingrui, LIU Jing, et al. Identification of soil heavy metal sources and improvement in spatial mapping based on soil spectral information: A case study in northwest China[J]. Science of the Total Environment, 2016, 565: 155–164.
- [16] 唐军武, 田国良, 汪小勇, 等. 水体光谱测量与分析: 水面以上测量法[J]. 遥感学报, 2004, 8(1): 37–44.
- TANG Junwu, TIAN Guoliang, WANG Xiaoyong, et al. Above water spectral measurement and analysis: The surface measure-

- ment method[J]. *Journal of Remote Sensing* , 2004 , 8(1) : 37–44.
- [17] 杨凤海, 孙彦坤, 于太义, 等. 近 10 年黑龙江省气温的时空变异分析[J]. *地球信息科学学报* , 2009 , 11(5) : 5585–5596.
- YANG Fenghai , SUN Yankun , YU Taiyi , et al. Spatial and temporal variation of temperature in heilongjiang province analysis in recent 10 years[J]. *Journal of Geo-Information Science* , 2009 , 11(5) : 5585–5596.
- [18] 李俊晓, 李朝奎, 殷智慧. 基于 ArcGIS 的克里金插值方法及其应用[J]. *测绘通报* , 2013(9) : 87–90.
- LI Junxiao , LI Chaokui , YIN Zhiwei. ArcGIS based Kriging interpolation method and its application[J]. *Bulletin of Surveying and Mapping* , 2013(9) : 87–90.
- [19] MCBRATNEY A B , ODEH I O A , BISHOP T F A , et al. An overview of pedometric techniques for use in soil survey[J]. *Geoderma* , 2000 , 97(3-4) : 293–327.
- [20] YALCIN E. Cokriging and its effect on the estimation precision[J]. *Journal of the South African Institute of Mining & Metallurgy* , 2005 , 105 , 223–228.
- [21] GOOVAERTS P. Ordinary cokriging revisited[J]. *Mathematical Geology* , 1998 , 30(1) : 21–42.
- [22] CHEN T. Heavy metal sources identification and sampling uncertainty analysis in a field-scale vegetable soil of Hangzhou , China[J]. *Environ Pollut* , 2009 , 157 , 1003–1010.
- [23] 任晨曦, 李玲, 林洪孝, 等. 兴隆庄采煤塌陷蓄水区水环境现状分析与评价[J]. *水电能源科学* , 2012 , 30(10) : 16–19.
- REN Chenxi , LI Ling , LIN Hongxiao , et al. Current status analysis and evaluation of water environment in coal mining collapse water storage area in Xinglongzhuang[J]. *Water Resources and power* , 2012 , 30(10) : 16–19.
- [24] 谷得明. 煤矸石堆存对地表与浅层地下水环境的影响研究[D]. 淮南: 安徽理工大学 , 2015 : 39–40.
- [25] 王晖, 郝启勇, 尹儿琴. 煤矸石的淋溶、浸泡对水环境的污染研究——以充济滕矿区塌陷区充填的煤矸石为例[J]. *中国煤田地质* , 2006 , 18(2) : 43–45.
- WANG Hui , HAO Qiyong , YIN Erqin. A Study on water pollution from eluviation and immersing gangue[J]. *Coal Geology of China* , 2006 , 18(2) : 43–45.
- [26] 白玲玉, 曾希柏, 李莲芳, 等. 不同农业利用方式对土壤重金属累积的影响及原因分析[J]. *中国农业科学* , 2010 , 4(1) : 96–104.
- BAI Lingyu , ZENG Xibei , LI Lianfang , et al. Effects of land use on heavy metal accumulation in soils and source analysis[J]. *Scientia Agricultura Sinica* , 2010 , 4(1) : 96–104.
- [27] 阿不都艾尼·阿不里, 塔西甫拉提·特依拜, 侯艳军, 等. 煤矸石堆场周围土壤重金属污染特征分析与评价[J]. *中国矿业* , 2015 , 24(12) : 60–65.
- ABDUGHENI Abiliz , TASHPOLAT Tiyip , HOU Yanjun , et al. Analysis of pollution characteristics and risk assessment of heavy metals in surrounding soils of gangue piling site[J]. *China Mining Magazing* , 2015 , 24(12) : 60–65.
- [28] 樊霆, 叶文玲, 陈海燕, 等. 农田土壤重金属污染状况及修复技术研究[J]. *生态环境学报* , 2013 , 22(10) : 1727–1736.
- FAN Ting , YE Wenling , CHEN Haiyan , et al. Review on contamination and remediation technology of heavy metal in agricultural soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences* , 2013 , 22(10) : 1727–1736.
- [29] 贾亚琪, 程志飞, 刘品祯, 等. 煤矿区周边农田土壤重金属积累特征及生态风险评价[J]. *土壤通报* , 2016 , 47(2) : 474–479.
- JIA Yaqi , CHENG Zhifei , LIU Pinzhen , et al. Accumulation characteristics of heavy metals in agricultural soil around the mining area and ecological risk assessment[J]. *Chinese Journal of Soil Science* , 2016 , 47(2) : 474–479.

(责任编辑 张宏)