

https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.150



# 黔西某煤层气开发区块产出水有毒有害 元素污染特征及其环境效应

李清光<sup>1</sup>, 吴攀<sup>1\*</sup>, 顾尚义<sup>1</sup>, 刘沛<sup>1</sup>, 胡海洋<sup>2,3</sup>, 高为<sup>2,3</sup>, 龚朝兵<sup>3</sup>, 常溪溪<sup>3</sup>

1. 贵州大学资源与环境工程学院, 国土资源部环境与地质灾害重点实验室, 贵州贵阳 550025

2. 贵州省煤层气页岩气工程技术研究中心, 贵州贵阳 550081

3. 贵州省煤田地质局, 贵州贵阳 550008

**摘要:** 由于含煤地层不同程度地富集氟、砷、镉、铬、汞和锑等多种有毒有害元素, 煤层气开发过程中的大量产出水会对表生生态环境构成严重威胁. 对贵州西部某煤层气开发区块产出水的水化学特征进行了系统研究, 结果表明: 与地下水质量标准(GB/T 14848-2017) III类水质相比, 研究区煤层气产出水中Ba和Hg严重超标, 平均含量分别达到10 621.6 μg/L和16.5 μg/L. 较强的硫酸盐还原作用导致地层水中硫酸盐被耗尽, 含Ba碳酸盐矿物的溶解进而造成产出水表现出明显的Ba异常. Hg主要来源于含煤地层中的硫化物, 而硫化物和碳酸盐矿物的溶解是Cr、Mo、Cd和Sb四种元素的主要来源; 较高浓度的Mo与离子交换反应有关, 并可能以铁锰氧化物和氢氧化物、硫代钼酸盐和钼的金属硫化物等形式存在; Al的氢氧化物吸附态是产出水中Cr、Mo、Mn、Cd、Sb、Cu、Pb和Ba的主要赋存形态; Ni主要来源于煤有机质的矿化. 水质评价结果显示, 研究区煤层气产出水的污染状况极为严重; 其中, Hg在SH9煤层气井中超标27倍, 而Ba在SH8煤层气井中超标23倍.

**关键词:** 煤层气产出水; 有毒有害元素; 钡异常; 来源; 水质评价; 水文地质.

中图分类号: P595

文章编号: 1000-2383(2019)09-2862-12

收稿日期: 2019-06-14

## Pollution Characteristics of Toxic and Harmful Elements and Its Environmental Impact in Water Co-Produced from Coalbed Methane Wells in the CBM Development Block in Western Guizhou

Li Qingguang<sup>1</sup>, Wu Pan<sup>1\*</sup>, Gu Shangyi<sup>1</sup>, Liu Pei<sup>1</sup>, Hu Haiyang<sup>2,3</sup>, Gao Wei<sup>2,3</sup>, Gong Chaobing<sup>3</sup>, Chang Xixi<sup>3</sup>

1. Key Lab of Karst Environment and Geohazard of Ministry of Land and Resources, College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China

2. Guizhou Research Center of Shale Gas and CBM Engineering Technology, Guiyang 550081, China

3. Guizhou Bureau of Coal Geology, Guiyang 550008, China

**Abstract:** Coal seams are often enriched in various toxic and harmful elements such as F, As, Cd, Cr, Ni, Pb, Hg and Sb, so the ecosystem might be faced with serious environmental threats when the co-produced water is brought to the surface in the production of coalbed methane (CBM). In this paper, we present a systematic water chemistry study of co-produced water from

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(Nos.U1612442-6-7, 41867050, 41772122); 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); 贵州省基础研究计划(黔科合基础[2019]1096); 贵州大学人才培养项目(黔科合平台人才[2017]5788); 贵州大学人才引进项目(贵大人基合字[2017]73号); 贵州省一流学科建设项目(No.GNYL[2017]007); 贵州省人才基地项目(No. RCJD2018-21).

**作者简介:** 李清光(1984-), 男, 博士, 主要从事矿井水文地球化学研究. ORCID:0000-0003-1289-1771. E-mail:leeqg12@163.com

**\*通讯作者:** 吴攀, ORCID:0000-0003-1083-3025. E-mail:pwu@gzu.edu.cn

**引用格式:** 李清光, 吴攀, 顾尚义, 等. 2019. 黔西某煤层气开发区块产出水有毒有害元素污染特征及其环境效应. 地球科学, 44(9):2862-2873.

Songhe coalbed methane development block in western Guizhou Province. The results show that, compared to Class III of Groundwater Quality Standard (GB/T 14848-2017), Ba and Hg in co-produced water in the study area exceeded the standard seriously, and the average concentrations were  $10\ 621.6\ \mu\text{g/L}$  and  $16.5\ \mu\text{g/L}$ , respectively. The Ba anomaly in co-produced water was attributed to the dissolution of Ba-bearing carbonates and the depletion of sulfate induced by sulfate reduction, and Hg was from sulfide minerals. The sources for Cr, Mo, Cd and Sb were sulfides and carbonates in coal seams. The high content of Mo is associated with ion exchange reactions under high salinity, and molybdate and metallic sulfides are the main forms for Mo. Under weak alkaline conditions, the hydroxide adsorption state of Al is the main occurrence form of Cr, Mo, Mn, Cd, Sb, Cd, Cu, Pb and Ba in the co-produced water. The sources of Ni were obviously different from those of other elements, and it most likely came from the mineralization of coal organic matters. The results of water quality evaluation showed that the pollution of the water co-produced from coalbed methane wells in the study area is very serious, which is mainly due to the serious overstandard of Hg and Ba. In SH9, mercury is 27 times the legal limits and that is 23 times for barium in SH8.

**Key words:** coalbed methane co-produced water; toxic and harmful element; enrichment of barium; source; water quality assessment; hydrogeology.

近年来,常规油气资源日益萎缩,而经济社会的快速发展对能源的需求却与日俱增.以煤层气、页岩气和页岩油为代表的非常规能源的勘探开发日益受到国内外的重视.我国2 000 m以浅煤层气地质资源量为 $30\times 10^{12}\ \text{m}^3$ ,可采资源量为 $12.5\times 10^{12}\ \text{m}^3$ (张群,2007;张道勇等,2018).2017年,全国煤层气地面抽采总量达 $50\times 10^8\ \text{m}^3$ ,累计钻井17 000口.目前,我国煤层气开发主要集中在鄂尔多斯、沁水盆地、两淮煤田和滇黔地区等煤炭资源丰富的地区.为保证煤层气的排采效果,煤层气井通常都需要对目标层位进行水力压裂.因此,在煤层气排采过程中会有大量煤层气伴生水被带至地表.以贵州松河煤层气开发区块为例,单井累计产水量超过 $2\ 100\ \text{m}^3$ (Wu *et al.*, 2018).

因长期与围岩相互作用,煤层水的化学组成十分复杂.尽管不同煤矿区含煤地层的沉积埋藏环境、构造演化过程和地层的赋水性等方面存在不同,但煤层水中 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{F}^-$ 等离子的浓度远高于地表水体,局部地区总矿化度甚至超过 $94\ 000\ \text{mg/L}$ (温彩哨等,2014;Guo *et al.*, 2017;Wu *et al.*, 2018).并且,在水力压裂期间,混入含煤地层的压裂液本身就有许多对环境有潜在影响的化学添加剂.然而,煤层气产出水对环境的潜在危害认识程度远远不够.产出水常常直接排入井场附近河流或者用于农业灌溉.高盐碱度的煤层气产出水不仅会对农田土壤的理化性质产生不利影响,大量重金属等污染物还会威胁到周边地表水体和生态系统(Jackson and Reddy, 2007; Brinck, *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2013).

前期对煤层气产出水的关注,主要集中在判别产出水来源及其与煤层气产能关系的研究方面.产

出水的环境影响方面,也仅仅针对高盐碱度产出水的资源化利用方面(孙悦等,2010;Nghiem *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2018; Majee *et al.*, 2018).实际上,我国西南地区含煤地层经历了多期次构造演化和水热事件的影响(Li *et al.*, 2013; Tang *et al.*, 2016).氟、砷、镉、铬、镍、铅、汞和铊等多种有毒有害元素在煤层中显著富集(曾荣树等,1998; Dai *et al.*, 2004; Feng and Qiu, 2008; Qi and Gao, 2008).而煤层气开发过程中,含煤地层受到煤层气排采活动的影响,造成这些元素随着煤层气产出水被带至地表,进而对当地生态环境系统、甚至人体健康构成严重威胁.另一方面,以六盘水煤田和织纳煤田为代表的贵州主要含煤构造单元中,煤层气资源十分丰富,且煤层气勘探开发力度逐年加大(Li *et al.*, 2015; 易同生等,2018).鉴于贵州煤层气勘探开发地区同时又是喀斯特生态脆弱区,煤层气产出水中有毒有害元素的污染特征及其环境效应必须引起高度重视.

选取位于贵州西部的某煤层气勘探开发区块为研究区,对煤层气产出水中的有毒有害元素的污染特征进行系统研究,对不同有毒有害元素的来源进行全面分析,采用单因子评价法和内梅罗指数法对产出水有毒有害元素的污染水平进行合理评价,借鉴美国环境保护局(USEPA)推荐的健康风险模型对产出水的健康风险水平进行科学评估,以期为煤层气产出水的资源化利用及污染防治提供科学依据.

## 1 研究区概况

研究区位于贵州西部盘县煤田(图1),大地构

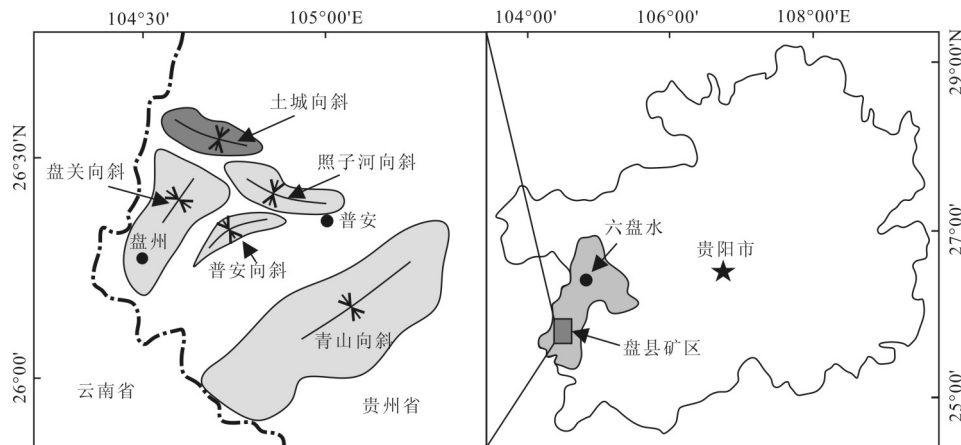


图 1 研究区煤层气开发区块位置

Fig.1 Location of the study area

造位置上属于滇黔桂台向斜—黔西南台凹—土城向斜北翼中段。区内主要含煤地层为二叠系上统龙潭组,该地层含煤 47~66 层,平均厚度 341 m。可采煤层主要分布在含煤地层的上段和中段,煤层结构较简单,厚度、间距比较稳定;下段可采煤层为薄煤层,结构复杂,煤层间距比较稳定,而厚度变化比较大。井田内有焦煤、肥煤、瘦煤 3 种煤质类型,变质程度从上到下、从西到东逐渐增高。

区内二叠系上统峨眉山玄武岩组、龙潭组和三叠系下统飞仙关组均为弱含水层。二叠系下统茅口组和三叠系下统永宁镇组虽然含水量极高,但距离龙潭组含煤地层较远,对煤层气开采影响不大。此外,区内断层多为隐伏断层,同属含水微弱或不导水的封闭性断层。因此,含煤地层与强含水层没有直接的水力联系,但露头区基岩风化裂隙带富水性较强,是煤组地层主要含水段。研究区共计施工有 9 口煤层气开发试验井,经历了前期大规模排水降压阶段以后,现处于煤层气正常排采阶段。

## 2 样品采集与分析测试

笔者于 2018 年 12 月前往研究区进行煤层气产出水样品采集。由于研究区煤层气开发采用合层分段压裂工艺,煤层气产出水为 1 号、3~29 号煤层裂隙水的混合。本研究产出水样品直接采自煤层气排采井的出水口,避免因与空气接触时间过长而造成水质发生变化。样品采集前,通过 YSI Pro Plus 水质参数仪现场测试 Eh、pH、DO、Ec 和水温等易变参数。水样采用 0.45  $\mu\text{m}$  的尼龙滤膜过滤,之后置于 50 mL 无菌离心管中,用于阴离子测试的样品不添

加任何试剂,阳离子和重金属测试的样品分别滴入优级纯浓硝酸,调节 pH 小于 3.0;离心管内不留气泡。采样期间,样品存放在内置干冰的泡沫冷藏箱进行冷藏,回实验室以后转移至冰箱以 4  $^{\circ}\text{C}$  保存。此外,现场还通过默克滴定盒 (No. 1.11109.0001) 对水样的碱度进行滴定分析,为保证结果可靠性,每个样品最少连续滴定 3 次。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$  浓度采用 Dionex-500 型离子色谱仪测试;PE-5100 型原子吸收光谱仪分析  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度;重金属 (As、Cd、Cr、Pb、Hg、Al、Fe、Mn、Cu、Zn、Sb、Ba、Be、Mo、Ni) 含量通过电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Agilent 7700X) 测试,采用平行样、空白样和标样对数据质量进行控制,其中 Rh 作为内标,回收率在 95% 以上。上述测试均在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室进行,测试结果见表 1。

## 3 煤层气产出水重金属污染特征及来源

从检测结果看(表 1),研究区煤层气产出水中 Ba 的含量最高 (6 283.7~16 224.8  $\mu\text{g/L}$ ),平均 10 621.6  $\mu\text{g/L}$ ;其次为 Fe (59.5~2 831.9  $\mu\text{g/L}$ ),平均 458.7  $\mu\text{g/L}$ ;Mo 元素 (6.9~1 318.4  $\mu\text{g/L}$ ) 的平均含量达到 376.2  $\mu\text{g/L}$ ,主要是因为 SH7、SH8 和 SH9 三口气井中 Mo 的含量较高;此外, Mn 和 Zn 的平均含量也达到 143.5  $\mu\text{g/L}$  和 140.7  $\mu\text{g/L}$ ,而 Cr 在 SH7、SH8 和 SH9 三口气井中的含量均超过 100  $\mu\text{g/L}$ ;需要注意的是, Hg (5.4~27.4  $\mu\text{g/L}$ ) 的平均含量高达 16.5  $\mu\text{g/L}$ ,严重超过国标 GB/T 14848-2017 中



规定的 III 类水质标准  $1 \mu\text{g/L}$  的限定值。根据地下水质量标准 (GB/T 14848-2017), III 类水质的地下水化学组分含量中等, 主要适用于集中式生活饮用水水源及工农业用水。鉴于研究区周边农田较多、村庄密集, 煤层气产出水的水质评价以此标准为依据。从超标情况来看, 以 Hg、Ba 超标为主要特征; 9 口煤层气井中, SH7、SH8 和 SH9 存在 Cr、Hg、Mn、Sb、Ba、Mo 的超标现象; As、Cd、Ni 和 Pb 在研究区产出水样品中普遍不超标。

不同重金属之间的相关关系分析有助于揭示其来源和迁移过程中的地球化学行为 (黄冠星等, 2011; Zhou *et al.*, 2014; 郑天亮等, 2017)。从表 2 可以看出, Cr、Mo、Cd 和 Sb 四种重金属的相关关系极为显著。应用 SPSS 19.0 进行 Pearson 聚类分析的结果也表明 (图 2), 上述 4 种元素在较低的测度上具有较高的相似性。鉴于它们都具有亲硫的特性, 含煤地层中的硫化物可能是其主要来源 (Li *et al.*, 2018)。然而, 聚类分析还表明, Mn 与 Cr、Mo、Cd 和 Sb 也具有较好的相关性。Finkelman (1980) 认为, Mn 主要赋存在碳酸盐矿物中。因此, 煤层中碳酸盐矿物也很有可能是上述 4 种重金属的重要来源。与此同时, Cr、Mo、Mn、Cd、Sb、Cu、Pb 和 Ba 等多种重金属与 Al 均呈现良好的相关关系。而在弱碱性条件下, Al 通常以氢氧化物的形式呈胶体存在。因此, 这些重金属很可能是以吸附状态存在于产出水中。此外, 通常情况下海水中 Mo 的平均浓度仅约

$10.5 \mu\text{g/L}$  (徐林刚和 Lehmann, 2011), 而在研究区 SH9 井中 Mo 的浓度达到  $1367.7 \mu\text{g/L}$ 。考虑到研究区煤层气产出水的矿化度水平较高, 如此高的 Mo 浓度很可能是离子交换反应造成的。但是, 在较强的硫酸盐还原作用下, 硫代钼酸盐 ( $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ ,  $x=0\sim 3$ ) 和钼的金属硫化物 ( $\text{MoS}_4^{2-}$ ) 作为产出水中高浓度 Mo 的来源更具有说服力 (Erickson and Helz, 2000; 徐林刚和 Lehmann, 2011)。当然, 铁锰氧化物或氢氧化物的吸附作用, 也可能是其潜在的重要存在形式 (Goldberg *et al.*, 2009)。

As 与 Fe 存在一定的负相关关系, 这可能与地层水弱碱性条件有关, 因为铁的水解作用和络合作用造成 pH 与 Fe 呈负相关关系 (Liu *et al.*, 2017)。通常情况下, As 主要以类质同象赋存在硫化物当中。Hg 通常来源于硫化物, 鉴于其与 Cr、Mo 和 Cd 的相关关系较为明显, 硫化物应该是煤层气产出水中 Hg 的主要来源, 与 Fe 存在一定的负相关关系应该是铁的水解作用导致。硫化物和碳酸盐矿物都有可能成为产出水中 Pb 的来源, 但与 Ba 的相关关系较为显著, 因此, 含铅碳酸盐矿物应该是其主要来源。Ni 与 Cr、Mo、Cd、Sb 等多种重金属元素都不存在显著的相关关系, 但是与 Sr、Ca、Mg 存在负相关关系。考虑到某区块煤层气产出水的水质类型以 Na-Cl-HCO<sub>3</sub> 型为主, 且方解石为过饱和状态, 硫酸盐还原菌和产甲烷菌等微生物参与下的有机质降解产生 CO<sub>2</sub> 是形成这一水质类型的主要原因。因此, 产出水中的 Ni 与

表 2 研究区煤层气产出水重金属相关关系

Table 2 Correlation matrix of different trace elements in coalbed methane co-produced water in the study area

	pH	Be	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
pH	1.00															
Be	0.03	1.00														
Al	0.67	0.52	1.00													
Cr	0.60	0.24	0.90	1.00												
Mn	0.14	0.27	0.62	0.71	1.00											
Fe	-0.71	0.02	-0.34	-0.27	0.41	1.00										
Ni	-0.08	-0.19	-0.39	-0.40	-0.74	-0.32	1.00									
Cu	0.41	0.84	0.83	0.60	0.52	-0.12	-0.43	1.00								
Zn	0.52	-0.19	0.05	0.10	0.21	-0.10	-0.24	0.00	1.00							
As	0.48	0.35	0.35	0.31	-0.05	-0.58	0.33	0.24	0.34	1.00						
Mo	0.59	0.21	0.89	1.00	0.70	-0.27	-0.40	0.58	0.11	0.30	1.00					
Cd	0.61	0.20	0.88	0.99	0.68	-0.29	-0.41	0.59	0.12	0.28	1.00	1.00				
Sb	0.40	0.27	0.85	0.97	0.79	-0.08	-0.47	0.58	-0.03	0.18	0.97	0.96	1.00			
Ba	0.51	0.53	0.73	0.62	0.69	-0.07	-0.44	0.64	0.45	0.55	0.60	0.55	0.56	1.00		
Hg	0.32	-0.08	0.40	0.61	0.04	-0.61	0.04	0.08	-0.21	0.34	0.62	0.64	0.58	-0.02	1.00	
Pb	0.59	0.57	0.86	0.67	0.49	-0.33	-0.22	0.73	0.03	0.45	0.64	0.60	0.59	0.82	0.15	1.00

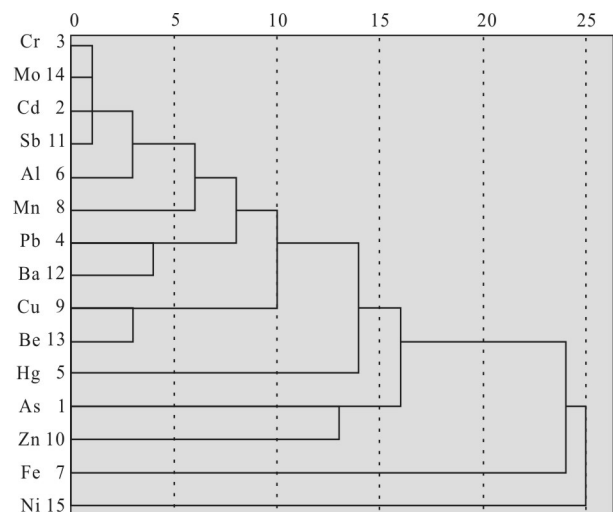


图 2 研究区煤层气产出水重金属组分聚类分析图

Fig.2 Pearson cluster analysis diagram for different heavy metals in co-produced water in the study area

其他元素的来源明显不同,很有可能以有机态为主,主要来源于煤有机质的矿化(Li *et al.*, 2018).

#### 4 煤层气产出水中异常富集 Ba 的来源

研究区煤层气产出水中 Ba 元素的含量高达 16 224.8  $\mu\text{g/L}$ ,这在地下水样品中较为少见.鉴于世界卫生组织(WHO)、USEPA,以及我国生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)都限定饮用水中  $\text{Ba}^{2+}$

的浓度不能超过 700  $\mu\text{g/L}$ ,研究区煤层气产出水中如此高的  $\text{Ba}^{2+}$  浓度需要引起足够的重视.

对主要阴阳离子的分析表明,  $\text{SO}_4^{2-}$  在产出水中含量极低,说明研究区地层的封闭性较好.在还原性条件下,地层水中脱硫酸作用进行得较为彻底,而这也可能是  $\text{Ba}^{2+}$  浓度异常高的一个主要原因(Torres *et al.*, 1996; Mokrik, *et al.*, 2009).以往研究中,美国、爱沙尼亚北部等地区也发现过  $\text{SO}_4^{2-}$  缺失、 $\text{Ba}^{2+}$  异常富集(Shaw *et al.*, 1998; Marandi *et al.*, 2004; Underwood, *et al.*, 2009; Giménez - Forcada and Vega-Alegre, 2015).我国四川盆地中部上三叠统须家河组地层水也存在过类似的现象(李伟等,2009).鉴于研究区龙潭组含煤地层封闭性较好,地层水中  $\text{Ba}^{2+}$  不应该有来自其他层位的补充.因此,含煤地层自身含  $\text{Ba}^{2+}$  矿物的溶解应该是该地层水中  $\text{Ba}^{2+}$  的主要来源.并且,  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  和 TDS 存在很好的相关关系(图 3),这也证明原位水岩交换反应应该是产出水 TDS 和  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等离子高浓度的主要原因.

通常情况下,重晶石的溶解度很低.只有在产甲烷菌等微生物参与下的矿物界面反应过程中,重晶石才会持续溶解(Torres *et al.*, 1996).煤层气产出水中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度很低,可能是硫酸盐还原作用的结果,但  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  测试结果显示,研究区煤层气并非生物成因气,产甲烷过程并不明显.因此,重晶石的溶解不应该是煤层气产出水中  $\text{Ba}^{2+}$  的主要来源.

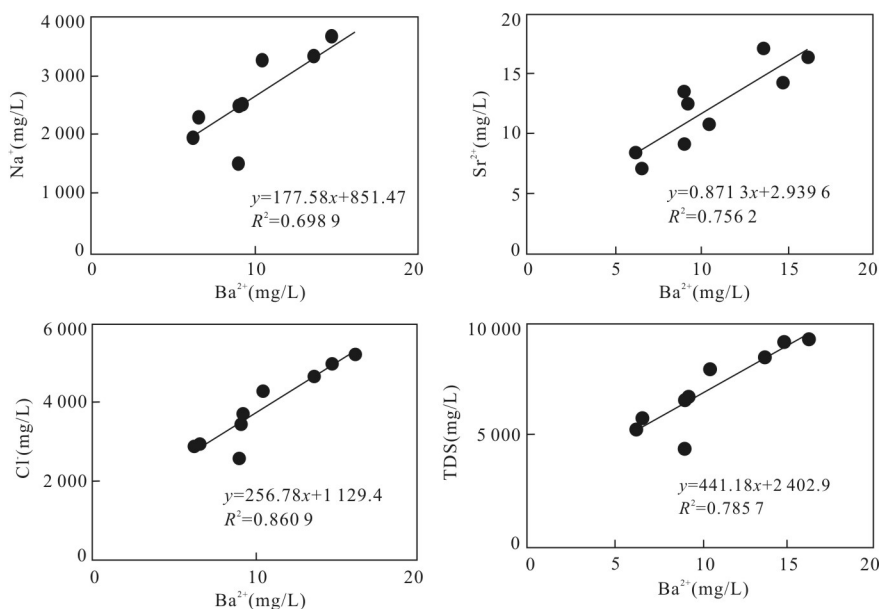


图 3 研究区煤层气产出水  $\text{Ba}^{2+}$  含量与  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和 TDS 的关系

Fig.3 The relationships between  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  and TDS

表 3 研究区煤层气产出水重金属水质评价结果

Table 3 Evaluation results of heavy metal quality of coalbed methane co-produced water in the study area

样品 编号	单因子评价法相对污染程度值																内梅罗 指数法
	As	Cd	Cr	Pb	Hg	Al	Fe	Mn	Cu	Zn	Sb	Ba	Be	Mo	Ni	S 值	评价结果
SH1	0.05	0.01	0.01	0.15	5.40	0.16	9.44	2.45	0.00	0.03	1.66	12.95	0.03	0.13	0.03	9.29	极差
SH2	0.07	0.04	0.00	0.14	22.65	0.23	0.20	0.68	0.00	0.02	0.95	8.98	0.00	0.17	0.00	16.10	极差
SH3	0.16	0.01	0.00	0.14	21.25	0.14	0.22	0.20	0.00	0.11	0.82	12.99	0.03	0.12	0.50	15.13	极差
SH4	0.11	0.01	0.01	0.37	18.00	0.21	0.20	0.36	0.00	0.05	0.60	9.48	0.00	0.10	0.54	12.81	极差
SH5	0.09	0.02	0.04	0.49	8.20	0.56	0.35	0.48	0.00	0.12	0.54	13.29	0.00	0.18	0.33	9.47	极差
SH6	0.13	0.02	0.05	0.37	7.13	0.26	2.18	1.70	0.00	0.48	0.45	19.54	0.00	0.25	0.04	13.90	极差
SH7	0.13	0.22	2.53	0.93	14.11	1.34	0.48	1.85	0.00	0.11	2.47	21.12	0.13	9.05	0.06	15.16	极差
SH8	0.14	0.40	4.95	1.06	24.79	1.37	0.39	2.87	0.00	0.10	4.28	23.18	0.03	18.83	0.07	17.96	极差
SH9	0.10	0.48	4.94	0.38	27.38	1.16	0.32	2.32	0.00	0.24	4.17	15.03	0.00	19.54	0.05	19.69	极差

实际上,除硫酸盐类的重晶石和钡天青石外,含煤地层中还有多种矿物富集Ba元素,如磷酸盐类的磷钡铝石,碳酸盐类的钡解石、碳酸钙钡矿和碳酸钡矿(毒重石)等.曾荣树等(1998)的研究表明,水城矿区龙潭组含煤地层中Ba元素的最高含量可达268 mg/kg.研究表明(Mokrik *et al.*, 2009),毒重石是一种比重晶石更易溶解的含Ba<sup>2+</sup>矿物.饱和度指数计算结果也显示,虽然煤层气产出水的矿化度已经很高,但毒重石饱和度指数SI平均值为-0.67,仍未到达饱和状态.因此,含煤地层中Ba<sup>2+</sup>富集的碳酸盐等矿物的溶解应该是产出水中Ba<sup>2+</sup>异常的重要原因.

## 5 煤层气产出水重金属污染状况评价和健康风险评估

### 5.1 煤层气产出水重金属污染状况评价

综合前人的研究(林曼利等,2014; Li *et al.*, 2016),本文选取单因子污染指数法、内梅罗综合污染指数法,以及系统聚类分析法对研究区的煤层气产出水水质进行评价.

单因子评价法是在综合分析的基础上,选定合适的评价标准,对地下水中各项水质参数进行逐项分析评价.根据现场调研和研究区水资源状况分析,本研究选定地下水质量标准(GB/T 14848-2017)III类水质标准作为评价依据.单因子污染指数计算公式:

$$I_i = C_i / C_{oi} \quad (1)$$

其中: $I_i$ 为相对污染程度值; $C_i$ 为实测浓度; $C_{oi}$ 为

评价标准值. $I_i > 1.00$ ,水质不符合功能区要求,受到污染; $I_i < 1.00$ 表明水质符合功能区要求,尚未污染.

内梅罗综合污染指数法基于单因子污染指数法的评价结果,根据计算结果将研究区产出水的水质分为五级: $S < 0.80$ ,优良; $0.80 \leq S < 2.50$ ,良好; $2.50 \leq S < 4.25$ ,较好; $4.25 \leq S < 7.20$ ,较差; $S \geq 7.20$ ,极差.

$$S = \sqrt{\frac{(I_{j, \max})^2 + (1/k \sum_{j=1}^k I_j)^2}{2}} \quad (2)$$

其中: $S$ 为水环境质量综合污染指数; $I_{j, \max}$ 为单因子 $j$ 的最大污染指数; $k$ 为污染因子个数; $I_j$ 为单因子 $j$ 的污染指数.

表3和图4表明,研究区煤层气产出水的污染特征主要表现为Hg和Ba严重超标,SH1、SH7、SH8和SH9四口煤层气井的污染状况较为突出.虽然As、Cd、Cu、Zn、Be、Ni和Pb等参与评价的多种重金属在研究区产出水样品中普遍不超标,但研究区9口煤层气井产出水的污染状况都极为严重,水质极差(表3).这主要是由Hg和Ba的严重超标造成的.其中,Hg在SH9煤层气井中超标27倍,而Ba在SH8煤层气井中也超标达23倍.

### 5.2 研究区煤层气产出水重金属健康风险评估

研究区附近村庄较多,产出水的外排对地表耕地、水体和生态系统存在潜在危害,有必要开展相应的健康风险评估工作.本研究主要采用USEPA推荐的健康风险评估模型,针对As、Cd和Cr 3种致癌污染物,Pb、Hg、Al、Fe、Mn、Cu、Zn、Sb、Ba、

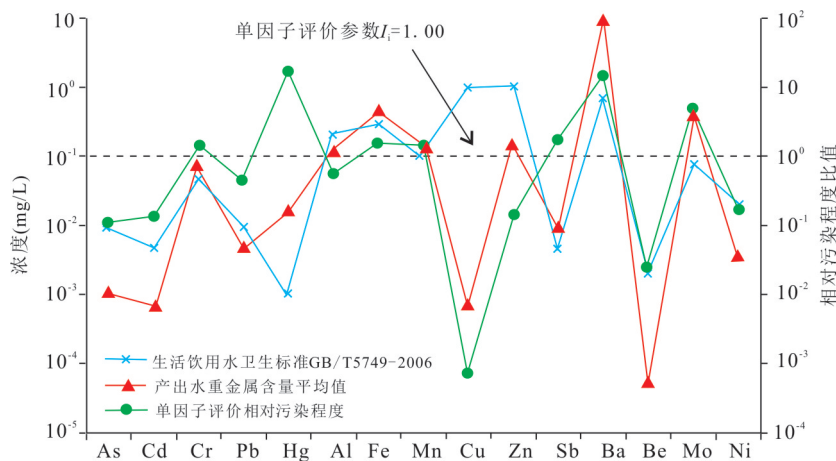


图4 研究区煤层气产出水重金属污染程度

Fig.4 The pollution degree of different heavy metals in co-produced water in the study area

Be、Mo、Ni 12种非致癌污染物进行了评估.评估结果见表4.

致癌污染物的健康风险模型为(王铁军等, 2008;张越男等, 2013;吴文晖等, 2018):

$$R_i^c = \frac{1 - \exp(-D_i q_i)}{A}, \quad (3)$$

$$D_i = \frac{w \times C_i}{H}, \quad (4)$$

其中: $R_i^c$ 为化学致癌物*i*通过饮用水途径产生的平均个人致癌风险, $a^{-1}$ ; $D_i$ 为化学致癌物*i*通过饮用水途径的单位体重日均暴露剂量, $mg/(kg \cdot d)$ ; $q_i$ 为化学致癌物*i*通过饮用水途径的日均参考剂量, $mg/(kg \cdot d)$ ; $A$ 为人均寿命,75岁; $w$ 为成人每日平均饮水量,2.2 L; $C_i$ 为化学致癌物*i*的质量浓度, $mg/L$ ; $H$ 为人均体重,60 kg.

非致癌物的健康风险模型为:

$$R_j^n = \frac{D_j' \times 10^{-6}}{RfD_j' \times A}, \quad (5)$$

其中: $R_j^n$ 为化学非致癌物*j*通过饮用水途径产生的平均个人致癌风险, $a^{-1}$ ; $D_j'$ 为化学非致癌物*j*通过饮用水途径的单位体重日均暴露剂量, $mg/(kg \cdot d)$ ; $RfD_j'$ 为非致癌物*j*通过饮用水途径的日均参考剂量, $mg/(kg \cdot d)$ ; $A$ 为人均寿命,75岁.

国际上,不同机构推荐的最大可接受风险水平不尽相同(Yang *et al.*, 2012),以欧洲有关机构对健康危害风险值的控制最为严格(表4).从表5可以看出,研究区煤层气井产出水中的致癌物As和Cr的健康危害风险值超过瑞典环境保护局、荷兰基础设施与环境部,以及英国皇家协会的最大可接受风险水平 $1 \times 10^{-6} a^{-1}$ .在SH7、SH8和SH9三口煤层气

表4 不同国际机构最大可接受风险和可忽略水平

Table 4 Maximum acceptable risk and negligible levels for different international institutions

机构	最大可接受( $a^{-1}$ )	可忽略水平( $a^{-1}$ )
国际辐射防护委员会	$5 \times 10^{-5}$	
国际原子能机构	$5 \times 10^{-7}$	
美国环境保护局	$1 \times 10^{-4}$	
瑞典环保局	$1 \times 10^{-6}$	
英国皇家协会	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-7}$
荷兰建设环保局	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-8}$

注:据林曼利等(2014).

井中,产出水的Cr甚至超过了USEPA的风险限定值 $1 \times 10^{-4} a^{-1}$ ,健康风险相当于人的自然死亡率水平.非化学致癌物的健康危害风险都较低,除Hg、Ba和Al之外,其余9种元素甚至都低于荷兰基础设施与环境部限定的可忽略风险水平 $1 \times 10^{-8} a^{-1}$ .

## 6 结论

(1)以地下水质量标准(GB/T 14848-2017)III类水质为基准,研究区煤层气产出水主要表现为Hg、Ba严重超标.煤层中含Ba碳酸盐矿物的溶解有可能是产出水中Ba异常的主要原因,硫化物是Hg的主要来源.Pearson聚类分析和相关性分析表明,Cr、Mo、Cd和Sb这4种重金属主要来源于煤中硫化物和碳酸盐矿物的溶解.在高矿化度和较强的硫酸盐还原作用下,产出水中较高浓度的Mo可能来源于离子交换反应,并以硫代钼酸盐和钼的金属硫化物等形式存在.在弱碱性条件下,Cr、Mo、Mn、Cd、



表 5 饮水途径化学致癌物质和化学非致癌物的健康危害风险值(a<sup>-1</sup>)  
 Table 5 Risk levels for health hazards (a<sup>-1</sup>) of chemical carcinogens and chemical noncarcinogens in co-produced water in the study area

样品 编号	致癌污染物											非致癌污染物										
	As	Cd	Cr	Pb	Hg	Al	Fe	Mn	Cu	Zn	Sb	Ba	Be	Mo	Ni							
SH1	3.60×10 <sup>-6</sup>	8.65×10 <sup>-8</sup>	5.35×10 <sup>-6</sup>	5.28×10 <sup>-10</sup>	8.80×10 <sup>-9</sup>	3.14×10 <sup>-8</sup>	4.61×10 <sup>-9</sup>	2.60×10 <sup>-9</sup>	4.66×10 <sup>-12</sup>	5.42×10 <sup>-11</sup>	1.01×10 <sup>-8</sup>	2.22×10 <sup>-8</sup>	1.38×10 <sup>-11</sup>	9.04×10 <sup>-10</sup>	1.57×10 <sup>-11</sup>							
SH2	4.94×10 <sup>-6</sup>	5.84×10 <sup>-7</sup>	1.13×10 <sup>-6</sup>	4.90×10 <sup>-10</sup>	3.69×10 <sup>-8</sup>	4.45×10 <sup>-8</sup>	9.78×10 <sup>-11</sup>	7.22×10 <sup>-10</sup>	2.15×10 <sup>-13</sup>	3.02×10 <sup>-11</sup>	5.79×10 <sup>-9</sup>	1.54×10 <sup>-8</sup>	-	1.15×10 <sup>-9</sup>	-							
SH3	1.17×10 <sup>-5</sup>	2.21×10 <sup>-7</sup>	2.99×10 <sup>-6</sup>	4.93×10 <sup>-10</sup>	3.46×10 <sup>-8</sup>	2.80×10 <sup>-8</sup>	1.05×10 <sup>-10</sup>	2.17×10 <sup>-10</sup>	-	1.83×10 <sup>-10</sup>	4.99×10 <sup>-9</sup>	2.22×10 <sup>-8</sup>	1.47×10 <sup>-11</sup>	8.55×10 <sup>-10</sup>	2.43×10 <sup>-10</sup>							
SH4	7.90×10 <sup>-6</sup>	1.86×10 <sup>-7</sup>	8.78×10 <sup>-6</sup>	1.30×10 <sup>-9</sup>	2.93×10 <sup>-8</sup>	4.11×10 <sup>-8</sup>	9.70×10 <sup>-11</sup>	3.85×10 <sup>-10</sup>	1.07×10 <sup>-14</sup>	8.37×10 <sup>-11</sup>	3.66×10 <sup>-9</sup>	1.62×10 <sup>-8</sup>	-	6.70×10 <sup>-10</sup>	2.65×10 <sup>-10</sup>							
SH5	6.34×10 <sup>-6</sup>	2.46×10 <sup>-7</sup>	4.39×10 <sup>-5</sup>	1.69×10 <sup>-9</sup>	1.34×10 <sup>-8</sup>	1.10×10 <sup>-8</sup>	1.70×10 <sup>-10</sup>	5.08×10 <sup>-10</sup>	3.09×10 <sup>-12</sup>	1.93×10 <sup>-10</sup>	3.29×10 <sup>-9</sup>	2.27×10 <sup>-8</sup>	-	1.21×10 <sup>-9</sup>	1.61×10 <sup>-10</sup>							
SH6	9.27×10 <sup>-6</sup>	3.00×10 <sup>-7</sup>	4.53×10 <sup>-5</sup>	1.29×10 <sup>-9</sup>	1.16×10 <sup>-8</sup>	5.05×10 <sup>-8</sup>	1.06×10 <sup>-9</sup>	1.81×10 <sup>-9</sup>	2.07×10 <sup>-12</sup>	7.76×10 <sup>-10</sup>	2.73×10 <sup>-9</sup>	3.34×10 <sup>-8</sup>	-	1.68×10 <sup>-9</sup>	1.75×10 <sup>-11</sup>							
SH7	9.87×10 <sup>-6</sup>	3.35×10 <sup>-6</sup>	2.31×10 <sup>-3</sup>	3.24×10 <sup>-9</sup>	2.30×10 <sup>-8</sup>	2.62×10 <sup>-7</sup>	2.35×10 <sup>-10</sup>	1.97×10 <sup>-9</sup>	4.10×10 <sup>-11</sup>	1.79×10 <sup>-10</sup>	1.51×10 <sup>-8</sup>	3.61×10 <sup>-8</sup>	6.17×10 <sup>-11</sup>	6.19×10 <sup>-8</sup>	2.84×10 <sup>-11</sup>							
SH8	1.02×10 <sup>-5</sup>	5.96×10 <sup>-6</sup>	4.14×10 <sup>-3</sup>	3.69×10 <sup>-9</sup>	4.04×10 <sup>-8</sup>	2.69×10 <sup>-7</sup>	1.88×10 <sup>-10</sup>	3.05×10 <sup>-9</sup>	1.43×10 <sup>-11</sup>	1.65×10 <sup>-10</sup>	2.62×10 <sup>-8</sup>	3.97×10 <sup>-8</sup>	1.54×10 <sup>-11</sup>	1.29×10 <sup>-7</sup>	3.23×10 <sup>-11</sup>							
SH9	7.61×10 <sup>-6</sup>	7.13×10 <sup>-6</sup>	4.14×10 <sup>-3</sup>	1.32×10 <sup>-9</sup>	4.46×10 <sup>-8</sup>	2.26×10 <sup>-7</sup>	1.55×10 <sup>-10</sup>	2.47×10 <sup>-9</sup>	1.55×10 <sup>-11</sup>	3.99×10 <sup>-10</sup>	2.55×10 <sup>-8</sup>	2.57×10 <sup>-8</sup>	-	1.34×10 <sup>-7</sup>	2.33×10 <sup>-11</sup>							
平均值	7.94×10 <sup>-6</sup>	2.01×10 <sup>-6</sup>	1.20×10 <sup>-3</sup>	1.56×10 <sup>-9</sup>	2.709×10 <sup>-8</sup>	1.18×10 <sup>-7</sup>	7.47×10 <sup>-10</sup>	1.52×10 <sup>-9</sup>	8.99×10 <sup>-12</sup>	2.29×10 <sup>-10</sup>	1.08×10 <sup>-8</sup>	2.60×10 <sup>-8</sup>	1.17×10 <sup>-11</sup>	3.69×10 <sup>-8</sup>	8.72×10 <sup>-11</sup>							

Sb、Cd、Cu、Pb和Ba等多种有毒有害元素多以Al的氢氧化物吸附态存在于产出水中.Ni与其他元素的来源明显不同,很有可能以有机态为主,主要来源于煤有机质的矿化.

(2)单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法的评价结果显示,As、Cd、Cu、Zn、Be、Ni和Pb等多种有毒有害元素在研究区产出水样品中普遍不超标,但研究区9口煤层气井产出水的水质极差.这主要是由Hg和Ba的严重超标造成的.其中,Hg在SH9煤层气井中超标27倍,而Ba在SH8煤层气井中也超标达23倍.

(3)针对As、Cd和Cr三种致癌污染物的健康风险评估结果显示,As和Cr的健康危害风险值超过瑞典环境保护局、荷兰基础设施与环境部,以及英国皇家协会的最大可接受风险水平 $1 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ .其中,Cr甚至超过了USEPA的风险限定值 $1 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$ ,健康风险相当于人的自然死亡率水平.除Hg、Ba和Al之外,其余9种非化学致癌物的健康危害风险水平都低于荷兰基础设施与环境部限定的可忽略风险水平 $1 \times 10^{-8} \text{ a}^{-1}$ .

## References

- Brinck, E. L., Drever, J. I., Frost, C. D., 2008. The Geochemical Evolution of Water Coproduced with Coalbed Natural Gas in the Powder River Basin, Wyoming. *Environmental Geosciences*, 15(4): 153–171. <https://doi.org/10.1306/eg.01290807017>
- Dai, S. F., Ren, D. Y., Ma, S. M., 2004. The Cause of Endemic Fluorosis in Western Guizhou Province, Southwest China. *Fuel*, 83(14–15): 2095–2098. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.03.016>
- Erickson, B. E., Helz, G. R., 2000. Molybdenum (VI) Speciation in Sulfidic Waters: Stability and Lability of Thiomolybdates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(7): 1149–1158. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(99\)00423-8](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00423-8)
- Feng, X. B., Qiu, G. L., 2008. Mercury Pollution in Guizhou, Southwestern China — An Overview. *Science of the Total Environment*, 400(1–3): 227–237. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.05.040>
- Finkelman, R. B., 1980. Modes of Occurrence of Trace Elements in Coal (Dissertation). University of Maryland, College Park.
- Giménez-Forcada, E., Vega-Alegre, M., 2015. Arsenic, Barium, Strontium and Uranium Geochemistry and Their Utility as Tracers to Characterize Groundwaters from the Espadán-Calderona Triassic Domain, Spain. *Science of the Total Environment*, 512–513: 599–612. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.010>
- Goldberg, T., Archer, C., Vance, D., et al., 2009. Mo Isotope Fractionation during Adsorption to Fe (Oxyhydr) Oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(21): 6502–6516. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.004>
- Guo, C., Qin, Y., Xia, Y. C., et al., 2017. Geochemical Characteristics of Water Produced from CBM Wells and Implications for Commingling CBM Production: A Case Study of the Bide-Santang Basin, Western Guizhou, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 159: 666–678. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.068>
- Huang, G. X., Sun, J. C., Zhang, Y., et al., 2011. Content and Relationship of Heavy Metals in Groundwater of Sewage Irrigation Area in Pearl River Delta. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 41(1): 228–234(in Chinese with English abstract).
- Jackson, R. E., Reddy, K. J., 2007. Trace Element Chemistry of Coal Bed Natural Gas Produced Water in the Powder River Basin, Wyoming. *Environmental Science & Technology*, 41(17): 5953–5959. <https://doi.org/10.1021/es062504o>
- Li, J., Yang, Y., Huan, H., et al., 2016. Method for Screening Prevention and Control Measures and Technologies Based on Groundwater Pollution Intensity Assessment. *Science of the Total Environment*, 551–552: 143–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.152>
- Li, M., Jiang, B., Lin, S. F., et al., 2013. Structural Controls on Coalbed Methane Reservoirs in Faer Coal Mine, Southwest China. *Journal of Earth Science*, 24(3): 437–448. <https://doi.org/10.1007/s12583-013-0340-3>
- Li, Q. G., Chen, P., Chen, J., et al., 2018. Modes of Occurrence of Cr, Co, Ni, Cu, Cd, and Pb in the Main Coal Seams of Southwestern China's Nantong Coalfield. *Geochemistry International*, 56(12): 1220–1232. <https://doi.org/10.1134/s0016702918120091>
- Li, S., Tang, D. Z., Pan, Z. J., et al., 2015. Evaluation of Coalbed Methane Potential of Different Reservoirs in Western Guizhou and Eastern Yunnan, China. *Fuel*, 139: 257–267. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.054>
- Li, W., Yang, J. L., Jiang, J. W., et al., 2009. Origin of Upper Triassic Formation Water in Middle Sichuan Basin and Its Natural Gas Significance. *Petroleum Exploration and Development*, 36(4): 428–435(in Chinese with English abstract).

- Li, X. D., Fei, B., Feng, Q. Y., et al., 2018. Effects of Coalbed Methane Co-Produced Water for Irrigation in China's Qinshui Basin: An Experimental Field Study. *Mine Water and the Environment*, 37(2): 263–271. <https://doi.org/10.1007/s10230-018-0536-y>
- Lin, M. L., Gui, H. R., Peng, W. H., et al., 2014. Study on Content Characteristics and Water Quality Assessment of Heavy Metals in Deep Groundwater from Northern Anhui Mining Areas. *Journal of Safety and Environment*, 14(6):266–271(in Chinese with English abstract).
- Liu, N. J., Deng, Y. M., Wu, Y., 2017. Arsenic Iron and Organic Matter in Quaternary Aquifer Sediments from Western Hetao Basin, Inner Mongolia. *Journal of Earth Science*, 28(3): 473–483. <https://doi.org/10.1007/s12583-017-0727-7>
- Majee, U., Chattopadhyay, G. N., Chaudhury, S., 2018. Qualitative Assessment of Coal Bed Methane Produced Water for Developing Safe Disposal Strategies. *Environmental Earth Sciences*, 77(15): 558–565. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7736-4>
- Marandi, A., Karro, E., Puura, E., 2004. Barium Anomaly in the Cambrian-Vendian Aquifer System in North Estonia. *Environmental Geology*, 47(1): 132–139. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-1140-y>
- Mokrik, R., Karro, E., Savitskaja, L., et al., 2009. The Origin of Barium in the Cambrian-Vendian Aquifer System, North Estonia. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 58(3): 193–208. <https://doi.org/10.3176/earth.2009.3.04>
- Nghiem, L. D., Ren, T., Aziz, N., et al., 2011. Treatment of Coal Seam Gas Produced Water for Beneficial Use in Australia: A Review of Best Practices. *Desalination and Water Treatment*, 32(1–3): 316–323. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2716>
- Qi, L., Gao, J. F., 2008. Revisiting Platinum Group Elements of Late Permian Coals from Western Guizhou Province, SW China. *International Journal of Coal Geology*, 75(3): 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.05.007>
- Shaw, T. J., Moore, W. S., Kloepfer, J., et al., 1998. The Flux of Barium to the Coastal Waters of the Southeastern USA: The Importance of Submarine Groundwater Discharge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(18): 3047–3054. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(98\)00218-x](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(98)00218-x)
- Sun, Y., Feng, Q. Y., Li, X. D., et al., 2010. Research Progress of Treatment and Resource in Produced Water Associated with CBM Operations. *Energy Environmental Protection*, 24(6): 1–4, 8(in Chinese with English abstract).
- Tang, S. L., Tang, D. Z., Xu, H., et al., 2016. Geological Mechanisms of the Accumulation of Coalbed Methane Induced by Hydrothermal Fluids in the Western Guizhou and Eastern Yunnan Regions. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 33: 644–656. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.05.061>
- Torres, M. E., Brumsack, H. J., Bohrmann, G., et al., 1996. Barite Fronts in Continental Margin Sediments: A New Look at Barium Remobilization in the Zone of Sulfate Reduction and Formation of Heavy Barites in Diagenetic Fronts. *Chemical Geology*, 127(1–3): 125–139. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00090-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00090-9)
- Underwood, E. C., Ferguson, G. A., Betcher, R., et al., 2009. Elevated Ba Concentrations in a Sandstone Aquifer. *Journal of Hydrology*, 376(1–2): 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.07.019>
- Wang, T. J., Zha, X. F., Xiong, W. N., et al., 2008. Primary Study of Health Risk Assessment of Heavy Metals in Karst Groundwater in Gaoping Area in Zunyi City, Guizhou Province. *Research of Environmental Sciences*, 21(1):46–50 (in Chinese with English abstract).
- Wen, C. S., Yu, Z. S., Liu, X. C., et al., 2014. Progress in the Research on the Water Quality Characteristics and Treatment Technologies of Coal Bed Methane Produced Effluent. *Industrial Water Treatment*, 34(10):1–6 (in Chinese with English abstract).
- Wu, C. C., Yang, Z. B., Qin, Y., et al., 2018. Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes in Produced Water and Productivity Response of Coalbed Methane Wells in Western Guizhou. *Energy & Fuels*, 32(11): 11203–11211. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02185>
- Wu, W. H., Zou, H., Zhu, G. H., et al., 2018. Heavy Metal Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Groundwater of a Mine Area in Central Hunan. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 34(11):1027–1033 (in Chinese with English abstract).
- Xu, L. G., Lehmann, B., 2011. Mo and Mo Stable Isotope Geochemistry: Isotope System, Analytical Technique and Applications to Geology. *Mineral Deposits*, 30(1): 103–124(in Chinese with English abstract).
- Yang, M., Fei, Y. H., Ju, Y. W., et al., 2012. Health Risk Assessment of Groundwater Pollution—A Case Study of Typical City in North China Plain. *Journal of Earth Science*, 23(3): 335–348. <https://doi.org/10.1007/s12583-012-0260-7>
- Yang, M., Ju, Y. W., Liu, G. J., et al., 2013. Geochemical

- Characters of Water Coproduced with Coalbed Gas and Shallow Groundwater in Liulin Coalfield of China. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 87(6): 1690–1700. <https://doi.org/10.1111/1755-6724.12169>
- Yi, T.S., Gao, W., Zhou, P.M., et al., 2018. CBM Resource Features and Exploitation Technology in Guizhou Province. *Coal Geology of China*, 30(6): 35–40 (in Chinese with English abstract).
- Zeng, R.S., Zhao, J.H., Zhuang, X.G., et al., 1998. Quality of Late Permian Coal and Its Controlling Factors in Shuicheng Mining District of Liupanshui Area, Guizhou. *Acta Petrologica Sinica*, 14(4): 549–558 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, D.Y., Zhu, J., Zhao, X.L., et al., 2018. Dynamic Assessment of Coalbed Methane Resources and Availability in China. *Journal of China Coal Society*, 43(6): 1598–1604 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Q., 2007. Strategic Thinking on Coal Mine Methane Development in China. *China Coalbed Methane*, 4(4): 3–5, 15 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y.N., Li, Z.W., Chen, Z.L., et al., 2013. Assessment of Health Risk from Heavy Metals in Groundwater of the Dabaoshan Tailing Zone and Its Surrounding Areas, Guangdong Province, China. *Journal of Agro-Environment Science*, 32(3): 587–594 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, T. L., Deng, Y. M., Lu, Z. J., et al., 2017. Geochemistry and Implications of Rare Earth Elements in Arsenic-Affected Shallow Aquifer from Jiangnan Plain, Central China. *Earth Science*, 42(5): 693–706 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, C. C., Liu, G. J., Wu, D., et al., 2014. Mobility Behavior and Environmental Implications of Trace Elements Associated with Coal Gangue: A Case Study at the Huainan Coalfield in China. *Chemosphere*, 95: 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.065>
- ### 附中文参考文献
- 黄冠星, 孙继朝, 张英, 等, 2011. 珠江三角洲污灌区地下水重金属含量及其相互关系. 吉林大学学报(地球科学版), 41(1): 228–234.
- 李伟, 杨金利, 姜均伟, 等, 2009. 四川盆地中部上三叠统地层水成因与天然气地质意义. 石油勘探与开发, 36(4): 428–435.
- 林曼利, 桂和荣, 彭位华, 等, 2014. 安徽北部矿区深层地下水重金属含量特征及水质评价. 安全与环境学报, 14(6): 266–271.
- 孙悦, 冯启言, 李向东, 等, 2010. 煤层气产出水处理与资源化技术研究进展. 能源环境保护, 24(6): 1–4, 8.
- 王铁军, 查学芳, 熊威娜, 等, 2008. 贵州遵义高坪水源地岩溶地下水重金属污染健康风险初步评价. 环境科学研究, 21(1): 46–50.
- 温彩哨, 余志晟, 刘新春, 等, 2014. 煤层气产出水水质特征及处理技术研究进展. 工业水处理, 34(10): 1–6.
- 吴文晖, 邹辉, 朱岗辉, 等, 2018. 湘中某矿区地下水重金属污染特征及健康风险评估. 生态与农村环境学报, 34(11): 1027–1033.
- 徐林刚, Lehmann, B., 2011. 钼及钼同位素地球化学——同位素体系、测试技术及在地质中的应用. 矿床地质, 30(1): 103–124.
- 易同生, 高为, 周培明, 等, 2018. 贵州省煤层气资源特征及开发技术. 中国煤炭地质, 30(6): 35–40.
- 曾荣树, 赵杰辉, 庄新国, 等, 1998. 贵州六盘水地区水城矿区晚二叠世煤的煤质特征及其控制因素. 岩石学报, 14(4): 549–558.
- 张道勇, 朱杰, 赵先良, 等, 2018. 全国煤层气资源动态评价与可利用性分析. 煤炭学报, 43(6): 1598–1604.
- 张群, 2007. 关于我国煤矿区煤层气开发的战略性思考. 中国煤层气, 4(4): 3–5, 15.
- 张越男, 李忠武, 陈志良, 等, 2013. 大宝山尾矿库区及其周边地区地下水重金属健康风险评价研究. 农业环境科学学报, 32(3): 587–594.
- 郑天亮, 邓娅敏, 鲁宗杰, 等, 2017. 江汉平原浅层含砷地下水稀土元素特征及其指示意义. 地球科学, 42(5): 693–706.