

宿州市煤矿区农田土壤重金属含量特征^{*}

袁新田^{1**} 张春丽² 孙 倩² 吴义春²

(1. 宿州学院地球科学与工程学院, 宿州, 234000; 2. 宿州学院化学与生命科学学院, 宿州, 234000)

摘 要 通过野外采样及室内分析测试,对宿州市煤矿区周边农田表层土壤及其典型剖面中的 Cu、Zn、Cr、Cd、Pb、Hg、As 7 种重金属污染特征及其在剖面上的垂向迁移规律进行了研究. 结果表明,煤矿区周边 500 m 内农田表层土壤除 Cu、Zn、Pb 外,Cr、Cd、Hg、As 均超出国家土壤环境质量标准(I 级),其中 As、Cd 轻度污染,Cr 中度污染,Hg 重度污染;表层土壤重金属含量随着距煤矿的距离增加而呈下降趋势,表明煤炭开采活动对煤矿区周边土壤造成了严重的重金属污染;在土壤剖面上,不同深度土壤中的 Cr、Cd、Hg 含量均高出邻区泗县,且与土壤深度存在明显的负相关关系.

关键词 农田土壤, 重金属, 污染特征, 迁移规律.

在自然情况下,土壤中的重金属主要来源于重金属富集的工业矿床和含重金属元素岩石风化而成的地表土壤. 各种人为活动加剧了土壤重金属的污染,煤矿区土壤重金属污染主要来源于采矿形成的废煤矸石山,煤矸石在矿区的长期堆放,通过风化、淋溶、飞尘沉降等方式进入土壤,致使煤矿区土壤中重金属富集和污染,近年来国内外学者已开展了相关研究工作^[1-7].

宿州市位于安徽省最北部,地下煤炭资源丰富,是两淮煤田的重要组成部分;近年来,随着煤炭开采规模不断加大,农田土壤的重金属污染问题日益凸显. 因此系统地研究宿州市煤矿区农田土壤的重金属含量特征,对于进行土壤质量评价,采取科学合理的措施进行土壤修复具有重要意义.

本文以宿州市朱仙庄、桃园、祁南、芦岭 4 个煤矿区作为研究区,探讨煤矿区农田土壤重金属含量特征和迁移规律,为宿州市煤矿区农田土壤的修复和可持续利用提供参考依据.

1 实验部分

1.1 样品的采集与处理

分别选择朱仙庄、桃园、祁南、芦岭矿 4 个煤矿周围 8 个方位,距矿 100 m、200 m、300 m、400 m、500 m 农田内分别设置采样点,每个煤矿共设置 40 个采样点;每个采样点采用蛇形法采集一个表层(0—20 cm)土壤样品,每个距离处采集的 8 个方位的样品混合取土重为 4 kg,共采集样品 20 个. 为探讨土壤重金属的垂直迁移规律,分别在 4 个矿区 100 m 处采样点采集 20—40 cm、40—60 cm 剖面土壤样品,各层采样点采集土样分别混合后均重为 4 kg,共采集样品 8 个. 采集的所有样品分别用四分法取舍,各自保留 1 kg 左右土样用自封样品袋包装后带回实验室,自然风干后,分别用 2 mm 和 0.149 mm 尼龙筛过筛备用.

1.2 样品分析

土壤 Cu、Zn、Cr、Cd、Pb 的测定采用盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸全分解的方法^[8]. 其中,Cu、Zn、Cr 含量分析用火焰原子吸收分光光度法,Pb、Cd 含量分析用石墨炉原子吸收分光光度法;土壤 Hg、As 含量的测定采用微波消解-氢化物发生原子荧光法测定^[9],分析过程所用的试剂均为优级纯. 分析过程中加入国家标准土壤样品(GSS-1 和 ESS-3)进行质量控制,各种重金属的回收率均在国家标准参比物质的允许范围内.

2010 年 9 月 17 日收稿.

^{*} 安徽高校省级自然科学研究重点项目(KJ2010A315);安徽高校省级自然科学研究项目(KJ2011B174)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: yx-tsuzh@163.com

2 结果与讨论

2.1 表层土壤(0—20 cm)重金属含量特征

本文除了用国家环境质量标准 GB15618—1995 标准中重金属一级标准作为参比值外,还将与研究区地球化学背景相似的、未受矿业活动影响的泗县 3 处土壤重金属含量均值作为对比值(表 1),排除了与邻区相同的污染因素(如农药、化肥的使用),高出邻区含量的部分可以认为是研究区矿业活动叠加的结果.表 2 同表 1 邻区泗县表层土壤重金属含量对照,可以看出 4 个矿区农田表层土壤重金属 Cu、Zn、Cr、Cd、Pb、Hg、As 含量均高出泗县,且矿区农田表层土壤重金属含量 100 m≥200 m≥300 m≥400 m≥500 m,这主要是由于煤矸石长时间的堆放,风化、淋溶后,会造成周边土壤重金属污染.

表 1 农田土壤重金属含量参比标准(mg·kg⁻¹)

Table 1 National standard and regional reference concentration of heavy metals in agricultural fields							
项目	Cu	Zn	Cr	Cd	Hg	Pb	As
国家土壤环境质量一级标准值	≤35	≤100	≤90	≤0.2	≤0.15	≤35	≤15
泗县 0—20cm 土层土壤参比值	16.78	61.68	166.50	0.19	0.50	9.21	14.71
泗县 20—40 cm 土层土壤参比值	16.13	61.15	162.71	0.17	0.46	9.01	14.13
泗县 40—60 cm 土层土壤参比值	15.98	59.83	158.16	0.16	0.41	8.97	14.00

表 2 宿州市矿区周边农田表层土壤重金属含量

Table 2		Concentrations of heavy metals in farmland surface soils around the coal mine in Suzhou City						
采样区	采样距离/m	Cu /(mg·kg ⁻¹)	Zn /(mg·kg ⁻¹)	Cr /(mg·kg ⁻¹)	Cd /(mg·kg ⁻¹)	Hg /(mg·kg ⁻¹)	Pb /(mg·kg ⁻¹)	As /(mg·kg ⁻¹)
朱仙庄	100	31.88	75.46	375.00	0.56	2.50	16.82	18.61
	200	25.23	72.28	375.00	0.36	2.13	14.28	17.86
	300	22.40	69.93	354.17	0.28	1.75	13.01	16.10
	400	21.23	69.86	333.33	0.24	1.38	9.21	15.88
	500	19.98	65.05	265.00	0.21	0.83	9.21	15.82
	均值±标准差	24.14±4.74	70.52±3.81	340.50±45.60	0.33±0.14	1.72±0.65	12.51±3.31	16.85±1.29
桃园	100	31.05	87.24	692.98	0.60	2.93	13.01	19.76
	200	28.70	84.80	361.87	0.39	2.93	11.82	18.20
	300	26.60	82.00	361.87	0.25	1.83	10.22	17.85
	400	24.08	69.83	361.87	0.20	1.83	8.96	16.53
	500	17.53	62.80	361.87	0.19	1.83	6.42	15.98
	均值±标准差	25.59±5.19	77.33±10.53	428.09±148.08	0.33±0.17	2.27±0.60	10.32±2.81	17.66±1.49
祁南	100	31.63	82.27	586.97	0.53	2.71	15.30	18.82
	200	27.58	80.85	512.83	0.46	2.26	13.82	17.96
	300	24.62	78.63	433.74	0.38	1.67	12.26	16.58
	400	22.19	71.81	397.86	0.29	1.66	10.79	15.96
	500	18.57	66.76	397.83	0.19	1.19	8.46	15.67
	均值±标准差	24.92±5.00	76.06±6.57	465.85±82.40	0.37±0.13	1.90±0.59	12.13±2.65	17.00±1.35
芦岭	100	30.86	84.66	498.93	0.49	2.34	18.90	19.13
	200	28.52	81.78	478.34	0.43	2.11	17.85	18.65
	300	26.56	79.75	413.78	0.39	1.86	15.76	17.88
	400	25.12	73.68	386.86	0.31	1.26	12.63	16.32
	500	19.39	69.87	386.86	0.27	0.93	10.82	15.58
	均值±标准差	26.09±4.32	77.95±6.05	432.95±52.51	0.38±0.089	1.70±0.59	15.19±3.42	17.51±1.52

以表 1 国家土壤环境质量一级标准值作为评价标准计算出 4 个矿区表层土壤重金属平均单因子污

染指数,见表3,可以看出4个矿区方圆500 m内表层土壤重金属Cu、Zn、Pb没有超标;As略高;Cd超标1.65—1.90倍,土壤受重金属Cd轻度污染;Cr超标3.78—5.18倍,土壤重度污染;Hg超标达11.33—15.13倍,土壤严重污染^[10];4个矿区表层土壤重金属含量均值与泗县表层土壤重金属含量对比值可以看出,煤矿的开采造成周边土壤表层Cd轻度污染,Cr中度污染,Hg重度污染.

表3 宿州市矿区周边农田表层土壤重金属污染指数

Table 3 Pollution index of heavy metals in farmland surface soils around the coal mine in Suzhou City														
采样区	Cu		Zn		Cr		Cd		Hg		Pb		As	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
朱仙庄	0.69	1.44	0.71	1.14	3.78	2.05	1.65	1.74	11.50	3.44	0.36	1.36	1.12	1.15
桃园	0.73	1.53	0.77	1.25	4.76	2.57	1.65	1.74	15.13	4.54	0.29	1.10	1.18	1.20
祁南	0.71	1.48	0.76	1.23	5.18	2.80	1.85	1.95	12.67	3.80	0.35	1.32	1.11	1.13
芦岭	0.75	1.55	0.78	1.26	4.81	2.60	1.90	2.00	11.33	3.40	0.43	1.25	1.18	1.19

注:1. 平均单因子污染指数=污染物实测平均值/国家土壤环境质量一级标准值; 2. 研究区含量均值/邻区泗县表层土壤对比值.

表4为4个矿区表层土壤重金属地积累指数. 地积累指数把人为污染、环境地球化学背景值等方面的影响考虑在内,能更好地反映煤矿的开采对土壤的污染程度. 地积累指数(I_{geo})分为0—6共7个等级,分别表示污染强度由无到极强^[10]. 采用邻区泗县表层土壤作为背景值进行评价,可以计算得到4个矿区方圆500 m内表层土壤地积累指数(表4),根据污染指数大小来表示其受污染的程度. 用表4数据对照相关文献污染分级方法^[10]可见,4个矿区Cr、Cd为轻度污染,Hg为中度污染. 说明宿州市矿区土壤抛去人为因素的影响,煤矿的开采造成表层土壤中Cr、Cd、Hg3种重金属污染.

表4 宿州市矿区周边农田表层土壤重金属地积累指数

Table 4 Accumulation index of heavy metals in farmland surface soils around the coal mine in Suzhou City							
参数	$I_{geo}(\text{Cu})$	$I_{geo}(\text{Zn})$	$I_{geo}(\text{Cr})$	$I_{geo}(\text{Cd})$	$I_{geo}(\text{Hg})$	$I_{geo}(\text{Pb})$	$I_{geo}(\text{As})$
朱仙庄	-0.06	-0.39	0.45	0.21	1.20	-0.14	-0.40
桃园	0.02	-0.26	0.80	0.21	1.60	-0.27	-0.38
祁南	-0.01	-0.28	0.90	0.38	1.34	-0.19	-0.40
芦岭	0.05	-0.25	0.79	0.41	1.18	0.14	-0.33

注: $I_{geo} = \log_2 [C_n / (k \times B_n)]$, C_n 为污染物实测平均值, B_n 为背景值,取 k 值为1.5.

2.2 剖面重金属垂向迁移特性

由表1可见,泗县表层(0—20 cm)土壤Cr、Cd、Hg明显高于中层(20—40 cm)及下层(40—60 cm)土壤重金属含量,且随深度的增加含量呈现下降的趋势,说明表层土壤中较高含量的重金属并不是由于成土作用造成的,即地球化学背景原因,分析其可能是人为活动叠加的结果. 在同一地点,上、中、下3层土壤中Cu、Zn、Pb、As含量几乎没有变化. 这表明邻区表层土壤受人为活动影响较为明显,Cr、Cd、Hg的污染可能源于农业生产过程中的矿物肥料、农药、除草剂等的使用,以及大气环境的污染.

为了研究土壤重金属的垂向迁移规律,在距矿区最近的100 m处分层取样,对农田表层土壤污染的重金属Cr、Cd、Hg进行测定分析,由图1可知,4个矿区100 m处典型剖面中,Cr、Cd、Hg的含量均值范围分别是198.62—538.47 mg·kg⁻¹、0.31—0.55 mg·kg⁻¹、0.87—2.62 mg·kg⁻¹.

参照表1邻区泗县3处不同深度土壤重金属含量均值,Cr、Cd、Hg3种重金属向下都有迁移,但迁移程度并不大;它们主要富集在0—20 cm,40—60 cm处:Cd迁移量稍大一些,Hg迁移量少,Cr更少. 这主要是重金属进入土壤后由于灌溉、淋溶发生部分迁移,但多数被表层土壤中的粘土矿物吸附,通过植物根系的摄取而迁移至植物体内^[11].

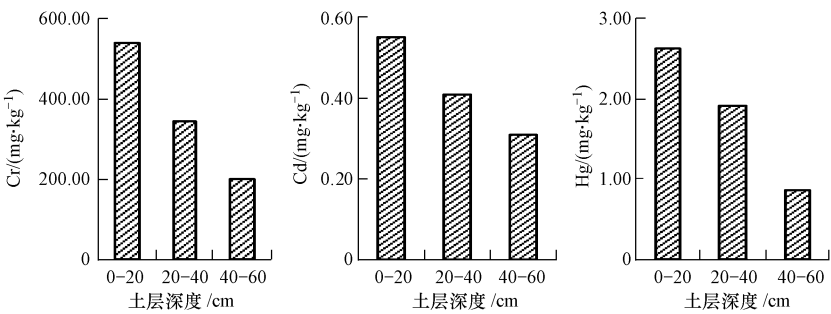


图1 宿州市矿区周边农田土壤剖面重金属平均含量分布
Fig.1 Vertical distribution profile of average heavy metal concentration in farmland soils around the coal mine in Suzhou City

3 结论

(1)同邻区泗县表层土壤重金属含量对照,可以看出4个矿区农田表层土壤重金属 Cu、Zn、Cr、Cd、Pb、Hg、As 含量 100 m≥200 m≥300 m≥400 m≥500 m,说明煤矿的开采活动对矿区周边土壤造成重金属污染,在表层土壤中发生横向迁移,但迁移性不强。

(2)4个典型矿区表层土壤重金属平均单因子污染指数可以看出4个矿区方圆500 m内表层土壤重金属 Cu、Zn、Pb 没有超标;As 略高;Cd 轻度污染;Cr 重度污染;Hg 严重污染;地积累指数可以看出4个矿区 Cr、Cd 轻度污染,Hg 中度污染,说明抛去人为因素的影响,煤矿的开采活动造成宿州市矿区表层土壤 Cr、Cd、Hg 3种重金属污染。

(3)在距矿区100 m处的土壤剖面上,不同深度土壤中的 Cr、Cd、Hg 含量均高出邻区泗县,且与土壤深度存在明显的负相关关系.表明3种重金属都有向下迁移的趋势,但总体迁移程度不大。

参 考 文 献

[1] Finkelman R B. Trace elements in coal: Environmental and health significance[J]. Biological Trace Element Research, 1999, 67 (3) : 197-204

[2] Querol X, Fernhr, Tudel J L, et al. Trace elements in coal and their behavior during coal combustion in a large power station[J]. Fuel, 1995, 74 (3) : 331-334

[3] Querol X, Alastuey A, Zhuang X, et al. Petrology, mineralogy and geochemistry of the Permian and Triassic coals in the Leping area, Jiangxi Province, southeast China[J]. International Journal of Coal Geology, 2001, 48 : 23-45

[4] Szezepanska J, Twardowska I. Coal mine spoil tips as a large area source of water contamination//Rainbow K. Reclamation, treatment and utilization of coal mining wastes[M]. London: Balkema Rotterdam, 1987, 267-280

[5] Panov B S, Dudik A M, Shevchenko O A, et al. On pollution of the biosphere in industrial areas: The example of the Donets coal Basin[J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40: 199-210

[6] Clark M W, Walsh S R, Smith J V. The distribution of heavy metals in an abandoned mining area; a case study of Strauss Pit, the Drake mining area, Australia; Implications for the environmental management of mine sites[J]. Environmental Geology, 2001, 40 (6) : 655-663

[7] 崔龙鹏, 白建峰, 史永红, 等. 采矿活动对煤矿区土壤中重金属污染研究[J]. 土壤学报, 2004, 41 (6) : 896-903

[8] 国家环境保护总局. 全国土壤污染状况调查样品分析测试方法技术规定[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 10

[9] 李波, 崔杰华, 刘东波, 等. 微波消解-氢化物发生原子荧光法同时测定土壤中的汞砷[J]. 分析试验室, 2008, 27 (7) : 106-108

[10] 侯晓龙, 黄建国, 刘爱琴. 福建闽江河口湿地土壤重金属污染特征及评价研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28 (11) : 2302-2306

[11] 王晓蓉编著. 环境化学[M]. 南京: 南京大学出版社, 1993: 191-195, 205-231, 255

CHARACTERISTICS OF HEAVY METAL CONCENTRATIONS IN
SOIL AROUND COAL MINING AREA IN SUZHOU CITY

YUAN Xintian¹ ZHANG Chunli² SUN Qian² WU Yichun²

(1. School of Earth Science and Engineering, Suzhou University;

2. School of Chemistry and Life Sciences, Suzhou University, Suzhou, 234000, China)

ABSTRACT

Based on field sample collection and laboratory analysis, the characteristics of pollution, as well as the vertical migration of the heavy metals including Cu, Zn, Cr, Cd, Pb, Hg and As were investigated. The results indicate that the concentrations of Cr, Cd, Hg and As exceeded the Class I National Soil Environmental Quality Standard. The pollution grade is light for As and Cd, moderate for Cr, and severe for Hg. A negative correlation between the concentrations of heavy metals in surface soil and the distance between coal mine and farmland was revealed, indicating that mining had an important contribution to the heavy metal pollution of farmland around the coal mine. Additionally, the concentrations of Cr, Cd and Hg in soils from different depths are all higher than those of soils in Sixian County adjacent to Suzhou City, and are negatively correlated with the depth of soil.

Keywords: farmland soil, heavy metals, pollution characteristics, migration regularity.