

煤矸石堆周围土壤重金属污染空间分布及评价

杨 建¹, 陈家军¹, 王心义²

(1.环境模拟与污染控制国家重点实验室/北京师范大学环境学院, 北京 100875; 2.河南理工大学, 河南 焦作 454000)

摘 要:对焦作矿区演马矿煤矸石堆周围土壤中 Zn、Cd、Cr、Cu、Pb 和 Mn 的空间分布特征进行了检测和分析, 根据重金属含量对土壤环境质量进行评价, 并结合研究区地形地貌、气候特征、土壤性质研究重金属分布和来源。结果表明, 在 9 个采样点 45 个土样中, No.1~No.5 采样点上 Zn 或者 Cd 超标, 其中 No.1 和 No.4 采样点上 10 个土样均超标, Zn 含量最高超三级标准达 18 倍, Cd 含量最高超二级标准 43 倍; 所测土壤重金属综合评价中, 重污染占 22.2%, 轻污染占 2.2%, 警戒水平占 6.7%, 其中 No.1 和 No.4 属于重污染, No.2 已经达到警戒水平, 甚至出现了轻度污染; 重金属含量在平面上与煤矸石堆距离成负相关, 在剖面上与深度关系不明显; 土壤中重金属污染分布特征与地势高低、风向和土壤性质有关。

关键词:煤矸石; 重金属; 土壤; 空间分布; 评价

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)03-0873-06

Spatial Distribution of Heavy Metals in Soils Around the Coal Waste Rock Pile and Their Environmental Pollution Assessment

YANG Jian¹, CHEN Jia-jun¹, WANG Xin-yi²

(1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Distribution of zinc (Zn), cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu) and manganese (Mn) in soil around Yanma mine of Jiaozuo coal mining area were studied, and pollution status of heavy metals on the soil environment was evaluated. Topography, climatic characteristics and soil property in the research area were used to study the distribution and source of heavy metals. Among the 45 soil samples collected from 9 sampling sites, the concentrations of Zn or Cd in No.1~No.5 sampling sites were above the national standards, especially the concentrations of Zn and Cd in the 10 soil samples from No.1 and No.4 sites, which were all above the national standards. The maximum concentration of Zn was 18 times of the third standard, and that of Cd was 43 times of the secondary standard. The composite pollution indexes of all samples were composed of heavily (22.2%), lightly (2.2%) and alertly (6.7%) contaminated soils. Among these indexes, the soil samples from No.1 and No.4 sites were heavily contaminated, and those from No.2 sites were lightly and alertly contaminated. The concentrations of heavy metals correlated negatively with the distance of coal waste rock pile on the plane, but showed no obvious correlation with the depth. The concentration distributions of heavy metals in soils related to hypsography, wind direction and soil properties.

Keywords: coal waste rock; heavy metal; soil; spatial distribution; assessment

煤炭开采和加工中产生的煤矸石, 是我国年排放量和累计堆存量最大的工业固体废弃物之一, 目前全国煤矸石累计堆积已达 30 亿 t, 每年煤矸石外排量 1.5 亿 t, 增加占地 3 hm²[1]。煤矸石在风化、淋滤作用

下, 可以产生大量粉尘、酸性水和携带有重金属的离子水, 污染大气、土壤和水源[2], 其中对土壤造成重金属污染主要有两种途径: 一是经风蚀后的矸石扬尘悬浮于大气中, 随风降落于矸石堆周围土壤; 二是矸石受大气降水的冲刷和淋溶作用而使重金属随地表径流进入土壤[3]。进入土壤的重金属具有滞后性、隐蔽性和长期性[4], 使矿区土壤重金属污染愈来愈严重。重金属通过溶解、沉淀、凝聚、络合、吸附等各种反应, 形成

收稿日期: 2007-07-04

基金项目: 教育部重点基金项目(104012); 国家自然科学基金资助项目(40272107); 河南省科学技术成果(9412006R0597)

作者简介: 杨 建(1979—), 男, 江苏盐城人, 博士研究生, 从事环境模拟与污染治理方面的研究。E-mail: yangjian@mail.bnu.edu.cn

不同的化学形态,最终通过土壤-植物系统经食物链进入动物和人体^[5],进入生物体内的重金属元素由于具有持久性、毒性和生物富集作用,对生物和人类健康均会造成严重的危害^[6]。

焦作是全国有名的粮食高产区,近年来粮食作物播种面积占农作物总播种面积的84%~90%。焦作也是具有上百年的煤炭开采历史老矿区,煤炭开采过程中煤矸石的堆放已经对该地区表层土壤产生了较严重的重金属污染^[7-8],因此,对焦作煤矿区土壤中重金属的空间分布特征进行研究,分析污染原因,弄清迁移转化规律,对保护该地区农业土壤资源、保证粮食质量、保护居民健康具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集和预处理

样品采集点位于焦作市马村区以东约3 km处的演马矿煤矸石堆周围农田中,该地区属于太行山南麓山前冲洪积扇边缘,地层结构上除表层的杂填土(平均厚度为65 cm)外,下部还沉积了一套粉质黏土、粉土夹结核、砂卵砾石层向冲击平原过渡的地层。以煤矸石堆为中心点,呈扇形布置9个采样点,这9个点又按照不同方向划分为三条采样线(图1),分别为西北(NW)、西南(SW)和东南(SE)方向,每个采样点按不同深度采集5个样品(埋深分别为0~20 cm、20~50 cm、50~80 cm、80~100 cm、100~120 cm),以研究煤矸

石堆周围土壤在平面和垂向上重金属的分布特征。另外,在演马矿北部约2 km处设置一个土壤重金属背景值采样点(该地段地势比演马矿高,土壤受煤矿污染影响较小,且周围没有其他污染来源),采集不同层位土样。将所采集样品在室内风干,剔除杂质后用研钵研碎,过0.25 mm筛,装入干净的样品袋备用。

1.2 样品检测

将样品以四分法分出2份,1份取50 g(土水比1:5)测定pH值,另1份备用。土壤中重金属含量检测采用HCl-HNO₃-HF-HClO₃全分解法^[8-9]:称取0.3 g样品放入聚四氟乙烯坩埚内,用少许蒸馏水润湿,加入9 mL盐酸(分析纯)和6 mL硝酸(分析纯),在电热板上加热,控温110℃;向坩埚内加9 mL氢氟酸(分析纯)和3 mL高氯酸(分析纯),在电热板上以130℃加热;最后向坩埚内加王水5 mL,冷却后,将坩埚内消解液转移到50 mL容量瓶中,定容,用火焰原子吸收光谱仪进行样品溶液中的重金属含量检测,将样品用酸化法消解得到的消解液直接喷入空气-乙炔火焰,在火焰中形成的重金属基态原子蒸汽对光源发射的特征电磁辐射产生吸收^[8,10],每一组实验都进行平行样检测,所测液样浓度中扣除空白样浓度,计算获得重金属的含量。实验检测Pb、Mn、Zn、Cu、Cr、Cd等6种重金属元素,根据样品的采集、处理和消解,确定样品中重金属含量计算公式(低于检出限的测定值以“ND”表示):

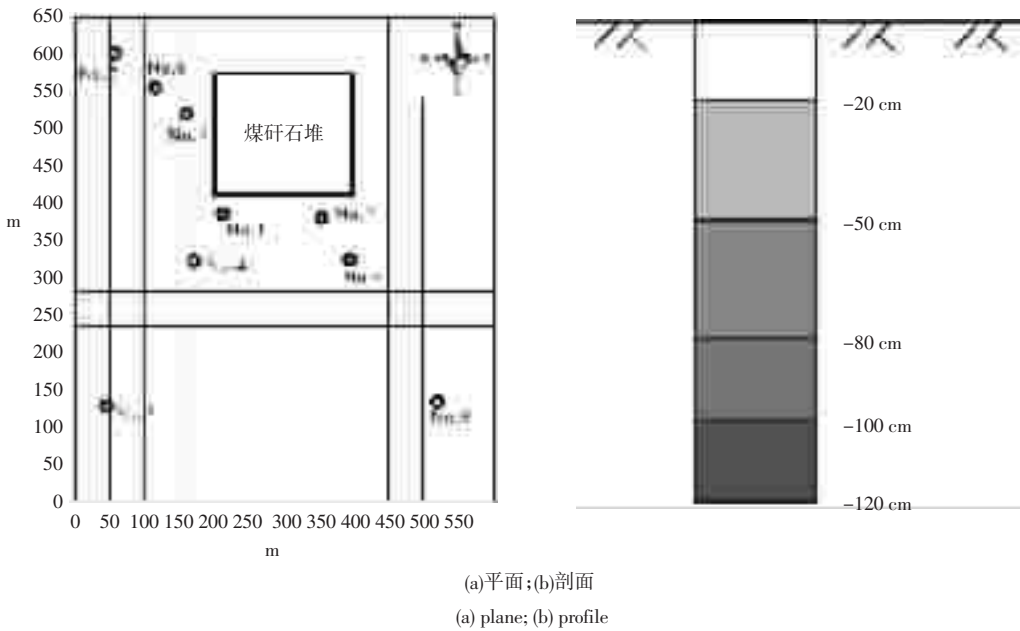


图1 样品采样点分布示意图

Figure 1 Schematic diagram of sampling sites distribution

$$C_2=(C_1-C_0)\times V\times 0.001M\times(1-E)\times 0.001$$

(1)

式中, C_1 是消解样品溶液浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_2 是样品重金属含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_0 是与 C_1 相同条件下所得空白样浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 是消解样品溶液定容体积,mL; M 是消解样品质量,g; E 是样品含水率,%。

2 结果和分析

2.1 土壤背景值

研究区河南省西北部的太行山区,为典型棕壤类棕黄土分布区,土壤成土母质多为洪积物,含有大量的碳酸钙,物理性粘粒含量在 20%~30%之间,pH 值在 7.2~8.21 之间,为中性-碱性土。演马矿附近土壤重金属背景值分析结果见表 1,在所检测的 6 种重金属元素中,Mn 的绝对含量最高,最高含量达到 599.03 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Zn 的绝对含量也比较高;与各类土壤背景值

对比发现,研究区土壤重金属背景含量未出现异常高值,与河南省土壤重金属背景值基本相当(Cr 除外),Pb、Cu、Cr 则低于中国土壤重金属背景值和世界土壤中值,特别是 Cr,大约只是世界土壤重金属中值的 50%。总体上,研究区土壤重金属背景值处于一个较低水平。

2.2 土壤 pH 值

土壤的酸碱度一般分为 5 级:强酸性($\text{pH}<5.0$)、酸性($\text{pH}5.0\sim6.5$)、中性($\text{pH}6.5\sim7.5$)、碱性($\text{pH}7.5\sim8.5$)和强碱性($\text{pH}>8.5$)^[13]。演马矿煤矸石堆周围农田土壤为碱性土,pH 值在 7.57~8.38 之间,各采样点之间 pH 值在平面上变化不大,垂向上也没有明显的分布规律(图 2),不过 pH 值在不同方位存在一定差异,西南方向(No.1、No.4 和 No.8)采样点的 pH 值随着距离逐渐减小,平均值从 8.14 下降到 7.796,东南方向(No.2、No.5 和 No.9)采样点 pH 值基本没有变化,西北方向

表 1 土壤重金属元素背景值($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)和 pH 值
Table 1 Background values of heavy metals ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) and pH in soil

采样层位/m	Pb	Mn	Zn	Cu	Cr	Cd	pH
0~0.2	25.69	428.17	95.91	17.13	34.25	ND	7.29
0.2~0.4	17.14	574.19	104.55	17.14	25.71	ND	7.82
0.5~0.8	17.12	458.78	90.76	11.97	30.82	ND	7.82
0.8~1	16.55	599.03	46.21	6.85	32.26	ND	8.21
1~1.2	17.23	422.09	93.03	12.06	34.46	ND	8.07
河南土壤重金属背景值 ^[8]	19.6	579	98.56 ^[11]	19.7	63.8	—	
中国土壤重金属背景值 ^[12]	26	583	74.2	22.6	61	0.097	
世界土壤重金属中值 ^[12]	35	1000	90	30	70	0.35	

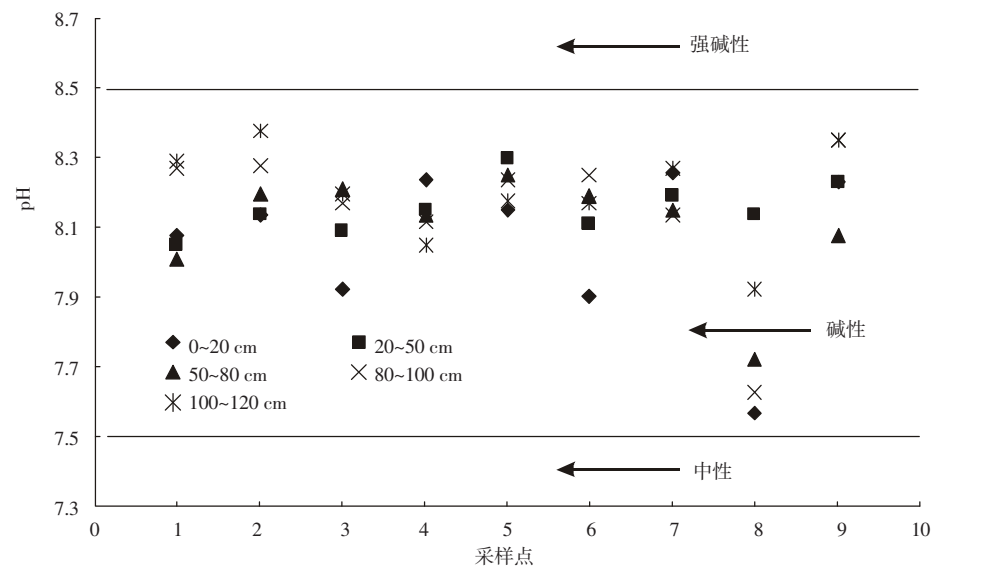


图 2 各采样点土壤 pH 值
Figure 2 Values of pH in soil samples

(No.3、No.6 和 No.7)采样点 pH 值则逐渐增大,平均值从 8.118 上升到 8.202。研究区土壤 pH 平均值为 7.842,表明煤矸石堆周围土壤都出现了一定程度的 pH 值上升,另外,演马矿煤矸石在风化淋滤过程中,pH 值从 6.8~7.9 逐渐上升到 8.3~8.5^[7],煤矸石淋滤液和风蚀浮尘可能是土壤 pH 值升高的主要来源。

2.3 土壤中重金属分析结果

在所采集的 45 个煤矸石堆周围土样中 (图 3),Zn、Cr、Cu、Pb 的检出率均为 100%,Mn 和 Cd 的检出率分别为 95.6%和 22.2%,Zn 和 Mn 的含量最高。Cr 的检出范围为 22.31~127.15 mg·kg⁻¹,均值为 71.58 mg·kg⁻¹ (标准偏差 S=14.31);Cu 的检出范围为 10.34~46.08 mg·kg⁻¹,均值为 26.82 mg·kg⁻¹(S=6.70);Pb 的检

出范围为 15.44~225.44 mg·kg⁻¹,均值为 46.87 mg·kg⁻¹ (S=31.26);Mn 的检出范围为 0~815.04 mg·kg⁻¹,均值为 366.66 mg·kg⁻¹(标准偏差 S=85.9)。另外,由于煤矸石堆周围不同方位土壤中 Zn 和 Cd 含量差异较大,本研究将土样中 Zn 和 Cd 按西南、东南和西北 3 个方位分别进行分析,Zn 的检出范围为 65.39~9 332.16 mg·kg⁻¹,其中,西南采样点的均值为 4 010.65 mg·kg⁻¹ (S=3 227.50),东南采样点的均值为 223.33 mg·kg⁻¹(S= 215.32),西北采样点的均值为 116.72 mg·kg⁻¹ (S= 260.42);Cd 的检出范围为 0~43.28 mg·kg⁻¹,其中西南采样点的均值为 4.17 mg·kg⁻¹(S=1.96),东南和西北采样点未检出 Cd。

在研究区域内,Zn、Cd、Pb 和 Mn 的含量以西南

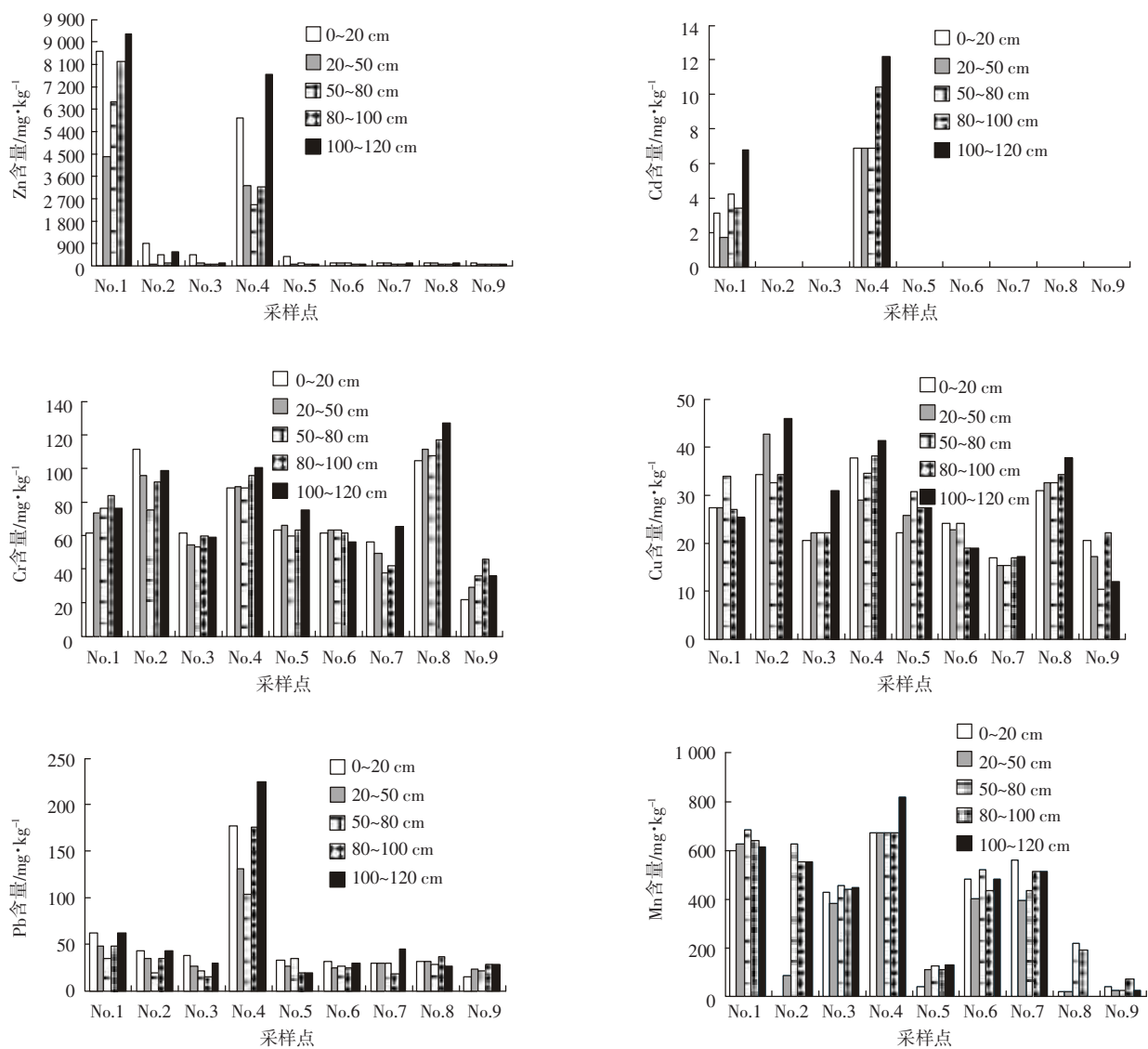


图 3 煤矸石堆周围土壤重金属含量状况

Figure 3 Heavy metal contents in soil around the waste rock metal pill

方向的采样点为最高,特别是 Zn 和 Cd,根据国家土壤环境质量二级和三级标准发现,Zn 的含量在 No.1 和 No.4 采样点远高于三级标准,最高超三级标准达 18 倍,No.2、No.3 和 No.5 采样点也出现了超二级标准的土样,且超标主要出现在土壤表层,No.6~ No.9 则未出现超标;Cd 在 No.1 和 No.4 的 10 个土样中均有检出,且均超过二级标准,最高超标 43 倍,其他采样点未有检出;Pb、Cu、Cr 和 Mn 均没有达到土壤环境质量二级标准。从土样在垂向上含量的变化情况可以发现,No.1 和 No.4 采样点中 Cd 的含量随着深度的增加而增加,其他重金属元素未表现出与采样剖面深度相对应的变化规律。另外,煤矸石堆周围土壤重金属含量超标只出现在距离较近处 (大约距离煤矸石堆 200~350 m),3 个方向的最远处的采样点均未出现重金属超标。总体上,煤矸石堆西南方向的土壤中重金属含量最高,东南方向的土壤中重金属含量次之,西北方向最低。对研究区地形地貌特征、风向等分析发现,西南方向是煤矿废水的排泄区和地形的下坡,且在距离煤矸石堆不远处有洼坑和排水渠,大量的淋滤液和煤矿废水都在此沉积,形成了 Pb、Mn、Zn、Cu、Cd 等元素的富集区,浓度最高值均出现在此洼坑附近;研究区地势为西北高东南低,主风向为西北风,东南方向作为下风向和地下水的下游方向,且地势较低,煤矸石风蚀形成的浮尘和降水淋滤液主要在此沉积,导致重金属含量较高;西北方向是上风向和地下水流的上游,地势较高,不是淋滤液和粉尘的主要接收区域,受到的影响较小,土壤重金属浓度均较低。

2.4 土壤中重金属环境质量评价

根据各重金属元素含量的平均值和最大值以及元素的最高容许量,计算重金属污染综合指数(即内梅罗指数):

$$P_g=(\frac{C_i}{L_i})_{\text{最大}}^2+(\frac{C_i}{L_i})_{\text{平均}}^2 \tag{2}$$

式中: C_i 是 i 元素的实测值; L_i 是 i 元素的最高容许

量,本研究中采用 GB 15618-1995 中的二级标准; $\frac{C_i}{L_i}$ 是 i 元素相对污染值; $(\frac{C_i}{L_i})_{\text{最大}}$ 是 $\frac{C_i}{L_i}$ 中的最大值; $(\frac{C_i}{L_i})_{\text{平均}}$ 是 $\frac{C_i}{L_i}$ 总和的平均值。

根据《绿色食品产地环境质量现状评价纲要》(试行)(1994)的规定,用内梅罗综合污染指数法污染等级划分标准(表 2),对研究区重金属综合污染指数值(表 3)进行等级划分,从评价结果可以看出,属于重污染的土样有 10 个,占 22.2%,属于轻污染的土样有 1 个,占 2.2%,达到警戒水平的有 3 个,占 6.7%,其余样品处于安全级别;达到重金属污染级别的土壤均距离煤矸石堆较近,西南方向(No.1 和 No.4)土壤中重金属属于重污染,超过重污染临界级别 2~7 倍,东南方向(No.2)土壤中重金属大部分已经达到警戒水平,甚至出现了轻度污染,其他采样点(除了 No.3 的表层土)的土壤则属于安全级别;根据综合评价同样可以看出,土壤中重金属的综合污染程度与土壤剖面深度之间没有相应的趋势变化,说明研究区离煤矸石堆较近的土壤(主要在煤矸石堆西南和东南方向)中,重金属污染已经渗入地下,研究区土壤以砂质、粉质粘土为主,有利于污染物的下渗,另一个原因可能是土壤翻动频繁,使耕植层经常被扰动,造成土壤剖面上重金属含量趋于接近。

3 结论

通过对演马矿煤矸石堆周围土壤中重金属含量的空间分布特征的分析 and 评价,并结合研究区地形地貌等条件,得出以下主要结论:

(1) 煤矸石堆周围土壤中已检测出 Zn、Cr、Cu、Pb、Cd、Mn 等重金属元素,Zn、Cr、Cu、Pb 的检出率为 100%,Mn 和 Cd 的检出率分别为 95.6%和 22.2%,其中 Zn 和 Cd 已经超标,超标的土样主要位于距离煤矸石堆较近处,在 No.1 和 No.4 采样点位的超标率为

表 2 土壤综合污染程度分级标准
Table 2 Classification standard on soil comprehensive pollution

污染等级	土壤综合污染指数	污染程度	污染水平
1	$P_g \leq 0.7$	安全	清洁
2	$0.7 < P_g \leq 1.0$	警戒限	尚清洁
3	$1.0 < P_g \leq 2.0$	轻污染	污染物超过起始污染值,作物开始污染 土壤和作物污染明显 土壤和作物污染严重
4	$2.0 < P_g \leq 3.0$	中污染	
5	$P_g > 3.0$	重污染	

表 3 土壤重金属污染综合评价结果

Table 3 Comprehensive evaluation result on heavy metals in soil

层位/cm	采样点								
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
0~20	20.79	0.65	1.07	14.53	0.99	0.28	0.27	0.34	0.26
20~50	10.58	2.19	0.27	8.03	0.25	0.26	0.30	0.36	0.22
50~80	16.05	1.05	0.21	6.16	0.32	0.27	0.26	0.34	0.22
80~100	19.95	0.31	0.20	8.18	0.26	0.21	0.23	0.37	0.23
100~120	22.67	1.40	0.28	19.02	0.25	0.25	0.29	0.40	0.18

100%。

(2) 煤矸石堆周围土壤中重金属含量在平面上与煤矸石堆距离成负相关,在土壤剖面上与深度没有对应关系,土壤的渗透能力好和耕植层经常翻动可能是主要原因。

(3)对土壤中重金属进行综合评价,重污染土样占22.2%,轻污染土样占2.2%,达到警戒水平的占6.7%,受污染土壤距离煤矸石堆较近,其中No.1和No.4属于重污染,No.2已经达到警戒水平,甚至出现了轻度污染,其他采样点基本属于安全级别。

参考文献：

[1] 董雪玲,刘大锰. 煤炭开发中的环境污染及防治措施[J]. 煤炭科学技术, 2005, 33(5): 67–71.

[2] 牛泰山,宋瑞谭,陈伟,等. 煤矸石综合利用与煤炭企业可持续发展战略[J]. 煤, 2000,5: 17.

[3] 陈峰,胡振琪,柏玉,等. 矸石山周围土壤重金属污染的生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2006,25(增刊): 575–578.

[4] 陈怀满. 我国土壤污染现状、发展趋势及其对策建议 [J]. 土壤学进

展, 1990,18(1): 18–20.

[5] 周建民,党志,司徒粤,等. 大宝山矿区周围土壤重金属污染分布特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2004,23(6): 1172–1176.

[6] 王俊,张义生. 化学污染物与生态效应[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990.156–222.

[7] 王心义, 杨建, 郭慧霞. 矿区煤矸石堆放引起土壤重金属污染研究[J]. 煤炭学报, 2006,31(6): 808–812.

[8] 李东艳,方元元,任玉芬,等. 煤矸石堆周围土壤重金属污染特征分析—以焦作市中马村矿为例 [J]. 煤田地质与勘探, 2004,32 (5): 15–17.

[9] 魏复盛,齐文启. 原子吸收光谱及其在环境分析中的应用[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1988.163–172.

[10] 奚旦立,孙裕生,刘秀英. 环境监测 [M], 北京: 高等教育出版社, 1986.415–416.

[11] 孙德祥. 河南土壤中某些微量元素的含量与分布 [J]. 地理学报, 1988, 43(1): 79–87.

[12] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国科学出版社, 1990.298–300.

[13] 中国科学院南京土壤研究所. 中国土壤 [M]. 北京: 科学出版社, 1978.