

环境地质

煤矸石堆附近耕作层土壤中重金属污染状况与评价

——以鲁西南煤炭基地为例

郝启勇¹, 尹儿琴², 隋建红¹, 曹学江¹, 李超¹

(1. 山东省煤田地质规划勘察研究院, 山东 泰安 271000; 2. 山东农业大学水利土木工程学院, 山东 泰安 271000)

摘要:通过对鲁西南煤炭基地若干混堆的煤矸石山周围耕作层土壤的实际调查及分析测试资料,研究了煤矸石堆附近耕作层土壤中重金属污染状况。结果表明,土壤局部已经受到 Cd、Ni 的污染,但未出现多金属复合污染状况。煤矸石堆附近土壤已经受到采矿等人类活动的影响,其中 Cd、Hg 的人为影响最大。从 8 种重金属元素含量随深度的变化曲线形态来看,Hg、Cd 2 种元素与 Cr、Ni、Cu、Zn、Pb、As 6 种元素曲线形态显示差异性,Hg、Cd 元素在土壤中赋存、迁移等应具特殊性,有待进一步研究。

关键词:煤矸石; 重金属; 污染; 富集因子; 质量评价; 鲁西南

中图分类号: X53

文献标识码: B

煤矸石从地下一定深度采出暴露于地表环境后,从原来的还原环境转化为氧化环境,在富有游离氧的大气降水、微生物等共同作用下,其中的重金属元素将可能会释放进入周围环境中^[1-5]。鲁西南煤炭基地位于山东省西南部的菏泽市、济宁市、枣庄市境内,包括兖州、济宁、滕县、巨野 4 个矿区,是华东及山东省主要的煤炭生产基地。2009 年煤炭产量 9 068.77 万 t, 占全省煤炭产量的 64.4%。境内有矸石山 44 座,煤矸石累积存放量约 2 000 万 t,总占地面积约 0.95 km²,占整个矿区面积的 0.04%。通过对鲁西南煤炭基地若干混堆的煤矸石山周围 10~100 m 耕作层土壤的实际调查及分析测试资料,研究了煤矸石堆附近耕作层土壤中重金属污染状况。

1 样品采集处理与分析测试

1.1 样品采集

耕作层土壤样品分别取自研究区域内 30 座矸石山附近 10~100 m 范围内。对 2 座典型矸石山附近耕作层土壤采取了土壤垂向分层(0~100 cm)样品。表层土壤采用梅花五点法采样,采样深度 0~10 cm。土壤垂向分层采样依据土壤层的厚度,每

隔 20 cm 采取 1 个样品。土壤样共 45 件,包括 2 组土壤垂向剖面样 9 件。

1.2 样品处理及分析测试

土壤样品在避免污染的条件下,放置于阴凉、通风处自然风干,然后用玛瑙钵磨碎,并过 100 目尼龙筛,将筛下的样品封于塑料带中,放在干燥器内备分析测试用。样品微量元素分析测试由中国科学院地质地球物理研究所和国家环境保护总局南京环境科学研究所完成。环保总局南京环科所采用冷原子荧光法、二乙基二硫代氨基甲酸银比色法测试了 Hg、As 的含量,科学院地质地球物理所采用英国 VG 公司生产(2002 年)的 PQ2 Turbo ICP-MS 等离子体质谱仪分析测试了其他元素的含量。

2 技术与方法

2.1 土壤环境质量评价

该次采取的土壤样品均为农田中耕作层土壤。选用《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)中二级标准(pH 值为 6.5~7.5)作为评价标准。此标准的土壤质量基本上不会对植物和环境造成危害和污染,但并不排除土壤中植物吸收与积累土壤中的污

* 收稿日期:2011-09-30;修订日期:2012-02-15;编辑:王秀元

基金项目:山东省国土资源厅地勘基金项目“3S 技术支持下的鲁西南煤炭基地矿区地质环境综合研究”项目

作者简介:郝启勇(1979—),男,山西汾阳人,工程师,主要从事环境地质和环境评价工作;E-mail: haoqiyong@163.com。

染物可能形成的潜在危害性。评价方法采用单因子污染指数法,公式如下:

$$P_i = C_i/S_i$$

式中: P_i 为土壤中污染物 i 的污染指数; C_i 为土壤中污染物 i 的实测浓度 (mg/kg); S_i 为污染物 i 的评价标准 (mg/kg)。当 $P_i \leq 1$ 时,表示土壤未受污染; $P_i > 1$ 时,表示土壤受到污染,且 P_i 值越大,污染越严重。评价因子选用国标所规定的 8 种元素。单因子污染指数评价结果见表 1。

表 1 矿区土壤环境质量单因子污染指数评价结果

监测项目	浓度范围 (mg/kg)	评价标准 (mg/kg)	指数范围	超标样品 (个)	超标率 (%)
Cr	51.20~118.05	200	0.26~0.59	0	0
Ni	17.42~57.11	50	0.35~1.14	3	7.9
Cu	20.03~98.87	100	0.20~0.99	0	0
Zn	53.01~128.70	250	0.21~0.51	0	0
Cd	0.0380~0.429	0.3	0.13~1.43	4	10.5
Pb	14.84~50.01	300	0.050~0.17	0	0
Hg	0.027~0.13	0.50	0.054~0.26	0	0
As	4.26~24.773	30	0.14~0.83	0	0

从表 1 可以看出,矽石山附近耕作层土壤局部已经受到 Cd, Ni 的污染(未出现 2 种重金属同时污染的状况),在测试的 38 个样品中, Ni 的超标率为 7.9%, Cd 的超标率为 10.5%。从污染程度来看, Ni 最大单因子指数为 1.14, Cd 最大单因子指数为 1.43, 污染程度不高。除 Ni, Cd 外,其余 6 种元素单因子指数均小于 1, 土壤未受到这 6 种元素的污染。

2.2 土壤中重金属元素人为影响评价

富集因子 EF (Enrichment Factor) 是评价人类活动对土壤及沉积物中重金属富集程度的重要参数,据此可以区分土壤及沉积物中重金属富集的自然和人为的环境影响^[6-9]。 $EF > 1$ 时,说明其相对富集,受到人为活动的影响, EF 值越大,受到的人为影响越大,公式如下:

$$EF = \frac{C_{is}/C_{ns}}{C_{ib}/C_{nb}}$$

式中: C_{is} 为样品中元素含量; C_{ns} 为样品中参比元素含量; C_{ib} 为土壤基线含量; C_{nb} 为参比元素基线含量。参比元素选取在表生环境中化学性质稳定的 Zr 元素,元素土壤基线含量采用山东省土壤背景值^[10],评价结果见表 2。

由表 2 可见,矽石堆附近耕作层土壤中 Cd, Hg 2 种元素富集情况相对严峻。在 38 个样品中, Cd 在 25 个样品中富集因子均大于 2, Hg 在 31 个样品

中富集因子均大于 2; Cd 的最大富集因子为 7.66, Hg 的最大富集因子为 7.46, 显示了人类活动对两种元素的影响较大。除 Cd, Hg 外,其余 6 种元素富集因子指数大部分采样点均大于 1 而小于 2。可见,煤矽石堆附近土壤已经受到采矿等人类活动的影响,且以 Cd, Hg 为最严重。

表 2 矿区土壤人为影响(富集因子)评价结果

监测项目	富集因子指数范围	富集因子指数		
		<1 样品个数	介于 1~2 样品个数	>2 样品个数
Cr	0.55~2.37	13	23	2
Ni	0.55~4.04	10	23	5
Cu	0.38~6.39	3	30	5
Zn	0.35~2.54	12	24	2
Cd	0.41~7.66	6	7	25
Pb	0.25~2.58	20	17	1
Hg	1.10~7.46	0	7	31
As	0.20~4.43	9	23	6

2.3 土壤垂向分层剖面重金属元素含量特征

在济宁二号井和留庄煤矿矽石堆附近采取了 2 组垂向分层样品,其中留庄煤矿矽石堆的分层采样点为老矽石被综合利用而挖走后采取的底部土壤, 20 cm 取 1 个,一直到 80 cm, 80 cm 以下为地下水水面;二号井采样点在矽石山南侧 100 m, 一直取到 100 cm(表 3)。

由图 1 可见, 8 种元素含量随着土壤深度的增加呈现降低趋势,且趋势具波动性。而留庄煤矿采样剖面表层土壤中 Cr, Ni, Pb, Hg, Cu 元素小于或等于深部土壤,且波动不大,这与二号井采样点所取剖面结果相异。对于 Cd 来说, 2 个土壤剖面均显示了含量随着土壤深度的增加而降低。Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As 6 种元素含量随着深度的变化曲线形态相似, 40~60 cm 处均有峰值出现。Hg, Cd 2 种元素曲线形态与 6 种元素不同, Cd 一直呈现下降趋势,没有峰值出现, Hg 在 40~60 cm 处出现谷值,而非峰值。

3 结论与讨论

(1)以《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)作为评价标准的土壤环境质量评价中,鲁西南煤炭基地煤矽石山附近土壤(10~100 m)局部已经受到 Cd, Ni 的污染,但未出现 2 种重金属复合污染的情况。

(2)土壤人为影响(富集因子)评价中,鲁西南煤炭基地煤矽石山附近土壤已经受到包括采矿在内的

人类活动的影响,其中 Cd,Hg 的人为影响最大。

表 3 矿区土壤垂向剖面重金属元素含量(mg/kg)

采样位置	深度编号	采样深度	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As	Zr
二号井	1	0~20cm(A)	118.05	57.11	37.11	82.86	0.246	21.95	0.029	10.00	241.5
	2	20~40cm(B)	110.19	55.76	35.40	71.76	0.216	20.32	0.030	7.96	194.9
	3	40~60cm(C)	129.49	81.03	39.29	91.37	0.195	28.07	0.017	10.10	161.5
	4	60~80cm(D)	96.37	48.51	42.16	70.96	0.142	24.00	0.032	9.48	177.5
	5	80~100cm(E)	106.86	50.74	31.03	73.73	0.133	27.41	0.019	5.66	219.60
留庄矿	1	0~20cm(A)	60.96	30.10	27.30	64.52	0.153	21.61	0.027	8.01	247.7
	2	20~40cm(B)	68.14	31.96	28.37	64.03	0.148	21.87	0.737	10.20	225.1
	3	40~60cm(C)	63.42	30.19	25.45	52.64	0.144	23.34	0.032	6.06	224.3
	4	60~80cm(D)	75.07	35.91	26.83	61.41	0.142	24.11	0.030	5.78	222.6

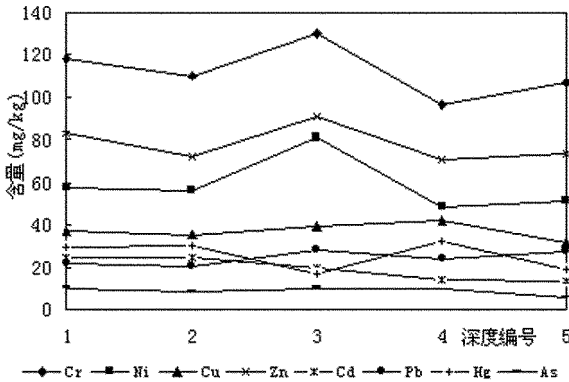


图 1 二号井采样点垂向剖面重金属含量变化曲线图

(3)2 组土壤剖面均显示了 Cd 元素含量随着土壤深度的增加而降低。从土壤剖面重金属含量曲线形态来看,Cr,Ni,Cu,Zn,Pb,As 6 种元素含量随着深度的增加曲线形态相似,而与 Hg,Cd 2 种元素曲线形态不同。Hg,Cd 元素在土壤中赋存、迁移等应具特殊性,仍需进一步研究。

(4)鲁西南煤炭基地矸石山周围土壤在采矿等人类活动影响中,Cd,Ni 局部已经受到了污染。Hg 虽然受人类活动的影响较大,但土壤并未发现污染情况。

参考文献:

[1] Da Silva E F, Zhang C S, Pinto L S, et al. Hazard assessment on arsenic and lead in soils of Castromil gold mining area, Portugal[J]. Applied Geochemistry,2004,19(6):887-898.

[2] Vassilev S V, Eskenazy G M, Vassileva C G. Behaviour of elements and minerals during preparation and combustion of the Pernik coal ,Bulgaria[J]. Fuel Processing Technology ,2001, 72(2-3):103-129.

[3] 杨建,陈家军,王心义. 演马矿煤矸石堆周围环境中重金属分布特征[J]. 环境科学研究,2008,21(1):96-102.

[4] 曲蛟,丛乎奇,袁星,等. 杨家庵子钼矿区土壤中重金属污染状况的评价[J]. 中国环境监测,2007,23(6):98-100.

[5] 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.

[6] Ansari A A, Singh I B, Tobschall H J. Importance of geomorphology and sedimentation processes for metal dispersion in sediments and soils of the Ganga Plain: identification of geochemical domains [J]. Chemical Geology,2000,162:245-266.

[7] 滕彦国,虞先国,倪师军,等. 攀枝花工矿区土壤重金属人为污染的富集因子分析[J]. 土壤与环境,2002,11(1):13-16.

[8] 尹儿琴,郝启勇. 兖济滕矿区煤矸石中微量元素的研究与识别[J]. 中国矿业,2006,15(7):67-70.

[9] 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):896-904.

[10] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990.

Pollution Investigation and Evaluation of Heavy Metals in Surface Soil Around Coal Gangue Dumps

—Taking Coal Production Base in Southwestern Shandong as an Example

HAO Qiyong¹, YIN Erqin², SUI Jianhong¹, CAO Xuejiang¹, LI Chao¹

(1. Exploration Research Institute of Shandong Coal Field Geology Bureau, Shandong Tai'an 271000, China; 2. Water Conservancy and Civil Engineering College of Shandong Agricultural University, Shandong Tai'an 271000, China)

Abstract: Based on practical investigation and test results in surface soil around (10~100m) in coal - pro-

duction base in southwestern Shandong province, pollution of heavy metals in surface soil around coal gangue dumps has been studied. It is showed that regional soil has been polluted by Cd and Ni, but no apparent combined pollution of heavy metals. Surface soil has been affected by mining and human activities. Among them, human affecting of Cd and Hg is the biggest. As showed by curve shape of 8 kinds of metallic elements which has changed with the depth, curves have differences between Hg, Cd and Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As. Occurrence in the soil and migration of Hg and Cd elements are particular, which should be studied furtherly.

Key words: Coal gangue; heavy metals; pollution; enrichment factor; quality evaluation; southwestern Shandong province