

监测与评价

基于采煤塌陷成湖区分析沉积物中铁锰分布特征及随季节变化规律

刘喜坤¹,张茹²,梁峙²,梁晓³,马捷⁴,孙晓虎¹,张双圣¹

(1.徐州市水利局,江苏徐州 221018;2.徐州工程学院环境工程学院,江苏徐州 221018;3.上海财经大学经济学院,上海 200433;4.中国矿业大学,江苏徐州 221008)

摘要:为分析采煤塌陷成湖区的沉积物的铁锰含量和碱性磷酸酶活性随时间变化规律,对其环湖设 20 个采样点进行采样测量。结果表明,采煤塌陷成湖区的沉积物的 Fe 含量在 0.061~1.731 mg/g 范围内变化,夏季和秋季较高,冬季最低;采煤塌陷成湖区的沉积物的 Mn 含量在 0.012~0.911 mg/g 范围内变化,冬季含量最低,秋季含量最高;采煤塌陷成湖区的沉积物的碱性磷酸酶活性在 53.15~560.03 mg/(kg·h)范围内变化,夏秋季较高,冬春季较低,在不同季节与 Mn 含量均存在正相关关系。第一层的铁锰含量以及碱性磷酸酶活性都较高,说明人类活动对采煤塌陷成湖区有较大的影响。

关键词:采煤塌陷地;沉积物;铁锰;变化

中图分类号:P736.4+1 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2016)04-0051-06

SUBSIDENCE INTO DISTRIBUTION OF IRON AND MANGANESE IN SEDIMENTS OF LAKES AND SEASONAL VARIATION

LIU Xi-kun¹,ZHANG Ru²,LIANG Zhi²,LIANG Xiao³,MA Jie⁴,SUN Xiao-hu¹,ZHANG Shuang-sheng¹

(1. Water Affairs Bureau of Xuzhou, Xuzhou 221018 China ;2. College of Environment Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221018, China; 3. School of Economics, Shanghai University of Finance and Economics, Shanghai 200433, China; 4. China University of Mining And Technology, Xuzhou 221008 China)

Abstract: Analysis of subsidence into sediments in the Lake District, Fe and Mn content and alkaline phosphatase activity changes over time, its measurements are 20 sampling points established around the Lake. Results showed that, mining collapse into Lake District of deposition real of Fe content in 0.061~1.731 mg/g range within changes, summer and autumn high, winter minimum; mining collapse into Lake District of deposition real of Mn content in 0.012~0.911 mg/g range within changes, quarter content minimum, autumn content highest; mining collapse into Lake District of deposition real of alkaline phosphate enzyme activity in 53.15~560.03 mg/(kgoh) range within changes, summer autumn high, winter spring lower, In different seasons and Mn contents were positively related. First layer of high iron and

收稿日期:2016-02-06

基金项目:水利部科技推广计划项目(TG1517);江苏水利科技重点项目(2014052);

住建部项目:(2015-K6-018);江苏省住建厅项目(2015JH07);中国建筑材料联合会项目(2014-M3-3);徐州市计划项目(KC15SM032)。

第一作者简介:刘喜坤(1973-),男,安徽涡阳人,教授级高级工程师,博士,硕士生导师,主要从事水处理工程研究。

manganese content and alkaline phosphatase activity, indicating human activity influence greatly subsided into the Lake District.

Key words: Coal mine subsidence; Sediments; Fe & Mn; Variation

沉积物作为湖水的重要组成部分,为其提供了丰富的营养物质,是湖水中营养元素的主要来源之一。当湖水缺乏植物生长所需的金属元素时,沉积物可以释放营养物质维持其生长发育^[1]。其中,碱性磷酸酶在沉积物采用生物方法释放铁元素中扮演重要角色。碱性磷酸酶作为一种具有专一性的磷酸类电子传递酶,已经广泛应用于含铁磷酸基团转移以及磷酸酯水解等的反应中。并且碱性磷酸酶活性的强弱能够反应出湖水中铁元素的含量,在水体富营养化评价中起关键性作用。至今针对西湖、太湖等水体富营养化湖泊的沉积物中铁锰元素的含量、存在形式以及与碱性磷酸酶之间的关系已有较多的研究,而关于采煤塌陷成湖区的研究较少,采煤塌陷成湖区中沉积物及其碱性磷酸酶对铁锰元素的作用的研究更鲜有报道^[2-3]。

本文以采煤塌陷成湖区中的沉积物为研究对象,通过分析不同深度的沉积物中铁锰元素的含量以及碱性磷酸酶间的关系,铁锰随时间的动态变化规律,进而分析其季节变化特征以及铁锰元素的含量与碱性磷酸酶活性的相关性。从而得到采煤塌陷成湖区沉积物的铁锰含量、分布情况和变化特征,为采煤塌陷成湖区进行环境管理、规划以及治理提供有利的科学依据^[4-6]。

1 试验部分

1.1 研究地区概况

采煤塌陷成湖区位于某市北郊,为权台矿和旗山矿地下采煤塌陷区域,湖水面积 9.21 km²,东岸为丘陵山区,北、西、南岸为堤岸平原,最大宽度 727 m,湖底高程为 38~41 m,最大水深达到 4 m,周围种植 160 余种植物,植被覆盖率已达到 70%,且植被多为人工造林。近年来,周围地区经济的快速增长以及人口的激增,采煤塌陷成湖区水体的富营养化问题越来越严重,且其东部矿区大量矿井水加剧了铁锰重金属的污染,使得该区域面源污染增大。

1.2 样品采集与预处理方法

在对采煤塌陷成湖区的沉积物采样时,选择距采煤塌陷成湖区岸边 1~2m 处进行环湖采样

法,分为东、西、南、北四个区,分别设置 20 个采样点。其中,在季节变化的基础上,确定具体沉积物的采样时间为:春季(4月20日),夏季(6月15日),秋季(9月10日),冬季(12月9日),共4次采样。

在采煤塌陷成湖区沉积物的采样过程中,将沉积物按 4 cm 深度为基准,运用柱状采样器分别取三层不同深度样品:第一层(0~4 cm 处),第二层(5~8 cm 处)和第三层(9~12 cm 处)。将所采集的样品分别装入袋中带到实验室,在 125 °C 恒温干燥箱中干燥 1 h,然后将经研钵碾碎通过 120 目筛的样品进行密封保存备用。同时,记录在采集沉积物的各个采样点实时的气象数据以及水温、pH 值和溶解氧等水文数据^[7]。

1.3 器材与方法

1.3.1 器材

ZYA-QY 汽油动力土壤采样器; AA6300 原子吸收光谱仪,岛津;(Fe, Mn)元素灯;手持式全球定位仪(GARMIN GPS72);便携式多参数水质检测仪(HI9143 Hanna Instruments);5141AW 型采泥器。标准样:(Fe, Mn 标准样)(100 μg/mL)^[8-9]。

1.3.2 采样点分布形式

本研究确定的采样坐标仪器为手持式全球定位仪(GARMIN GPS72),在采样区定位采煤塌陷地浅水层,采样过程中,采样点尽量避免污水排出口和泄水道的干扰因素,此外还要排除包含沉积物混合不均、浅层沉积物受水流影响、水生植物繁殖过剩的影响等干扰因素^[10]。

本实验对水体温度、溶解氧和酸碱度的测定,现场采用便携式多参数水质检测仪(HI9143 Hanna Instruments)。本次实验采集了 20 个表层沉积物样品,利用日本产 5141AW 型采泥器。

2 结果与分析

2.1 采样点的基本水文特征

采煤塌陷成湖区的沉积物的 20 个采样点,采煤塌陷成湖区各采样点位置及其特征如表 1 所示。

采煤塌陷成湖区各采样点基本特征,实时水温、pH 值以及溶解氧等水文数据,如表 2 所示。

表1 采煤塌陷地成湖区各采样点位置及其特征

采样点	纬度	经度	采样点状况	沉积物描述
1	34.360N	117.391E	周边入湖渠口,湖泊中心	黄色,沉积好,少量河沙,少量煤矸石粒,大量河泥
2	34.362N	117.393E	周边入湖渠口	灰黑色,少量河沙,少量煤矸石粒,大量河泥
3	34.366N	117.393E	周边入湖渠口,大量植被	灰黑色,少量河沙,少量煤矸石粒,大量河泥
4	34.374N	117.393E	水面开阔,部分网箱养殖	乌黑,沉积差
5	34°6'1"N	117.393E	水面开阔,周边入湖渠口	乌黑,无臭少量河沙,少量煤矸石粒,大量河泥
6	34.374N	117.392E	湖面开阔,部分网箱养殖	乌黑,粒粗,少量贝类
7	34.374N	117.382E	靠近湖堤护坡	乌黑,无臭少量河沙,少量煤矸石粒,大量河泥
8	34.369N	117.374E	周边入湖渠口,少量沉水植物	土黄,大量贝类
9	34.369N	117.365E	周边入湖渠口	乌黑,少量河沙,少量煤矸石粒,大量河泥
10	34.370N	117.356E	周边入湖渠口,河面开阔	乌黑,粒粗
11	34.369N	117.356E	周边入湖渠口,河水恶臭	深黑
12	34.366N	117.355E	周边入湖渠口,无植被	砂质沉积物
13	34.363N	117.355E	河面开阔,水道发达	灰黑,粘性大,细腻
14	34.361N	117.357E	靠近湖堤护坡	乌黑,少量河沙
15	34.360N	117.360E	河面开阔	粒粗,少量贝类
16	34.358N	117.361E	湖面开阔	少量煤矸石粒,大量河泥
17	34.359N	117.370E	靠近湖堤护坡	乌黑,少量河沙
18	34.359N	117.374E	周边入湖渠口	黄色,有粘性
19	34.360N	117.382E	湖面开阔,有沉水植被	砂质,少量河沙,少量煤矸石粒,大量河泥
20	34.360N	117.385E	部分网箱养殖	灰黑

从表2中可以看出,采煤塌陷成湖区水体的水温在夏季和秋季时较高,达到了23.78℃和24.34℃,冬季的水温最低为3.04℃,春季的水温在18.72℃左右。不同时间湖水的pH值变化差异

较小,在6.51~8.57的范围内浮动,不同季节的平均值的差异较小。除了9月初外,其他时间段的溶解氧值都较高,变化范围为2.16~8.36 mg/mL,平均值为5.84 mg/mL。

表2 采煤塌陷地成湖区各采样点基本水文特征

采样点	春季			夏季			秋季			冬季		
	水温 /℃	pH	DO /mg·mL ⁻¹									
1	18.22	7.62	6.51	23.74	7.59	7.85	24.01	7.65	2.94	2.67	7.74	3.79
2	18.03	7.65	5.55	23.64	7.60	7.67	23.74	7.69	3.25	2.67	6.85	2.80
3	18.03	7.72	7.46	23.46	7.57	8.05	24.01	7.64	5.17	3.31	8.00	2.80
4	17.11	7.71	6.16	23.46	7.61	7.59	23.64	7.86	3.75	3.04	7.57	3.29
5	19.23	6.51	7.53	23.55	7.71	6.85	23.83	7.57	2.33	3.04	6.51	7.14
6	19.60	7.39	4.25	23.83	7.76	7.14	24.01	7.67	2.78	2.94	7.39	6.81
7	17.66	7.46	6.08	23.74	7.77	7.65	23.83	7.80	2.96	2.94	7.46	6.81
8	19.23	8.00	5.81	24.20	7.79	6.80	24.10	7.82	3.17	2.85	8.00	8.36
9	18.77	6.84	7.11	24.38	7.79	6.73	24.66	7.71	3.05	3.31	6.84	7.65
10	18.95	7.75	6.90	23.74	7.78	6.69	24.38	7.92	2.64	3.22	7.98	6.80
11	19.14	7.75	6.51	23.64	7.75	6.87	24.66	7.89	2.88	3.40	6.51	6.73
12	18.03	7.76	7.39	24.01	7.75	7.53	24.01	7.71	3.08	3.50	8.07	6.69
13	17.76	7.74	5.62	23.83	7.76	7.65	24.01	7.72	2.94	3.40	7.06	6.87
14	19.60	6.85	6.16	24.01	7.71	7.11	24.29	7.78	2.59	2.94	8.22	7.53
15	19.60	7.76	6.84	24.01	7.65	7.68	24.93	8.17	3.25	2.67	8.57	4.25
16	18.95	7.64	7.98	24.01	7.63	7.93	24.84	8.11	3.07	2.48	7.42	6.08
17	19.78	7.86	6.80	23.83	7.65	6.08	25.21	7.60	3.45	3.13	7.26	7.65
18	18.95	8.17	6.73	23.64	7.62	7.65	24.38	7.96	2.99	2.85	7.49	7.11
19	18.95	8.11	6.69	23.37	7.65	7.11	24.84	7.94	2.16	3.04	7.48	7.28
20	18.77	6.90	6.87	23.46	7.72	7.28	25.48	8.11	2.50	3.22	6.90	6.85
Average	18.72	7.56	6.55	23.78	7.69	7.30	24.34	7.82	3.05	3.03	7.47	6.16

2.2 沉积物的 Fe 含量随季节变化规律

为表征采煤塌陷成湖区的沉积物的各采样点的 Fe 含量变化情况,对采煤塌陷成湖区进行不同时间不同深度的沉积物采样测定,结果均示于图 1 采煤塌陷成湖区春(a)、夏(b)、秋(c)和冬(d)沉积物中 Fe 含量变化。

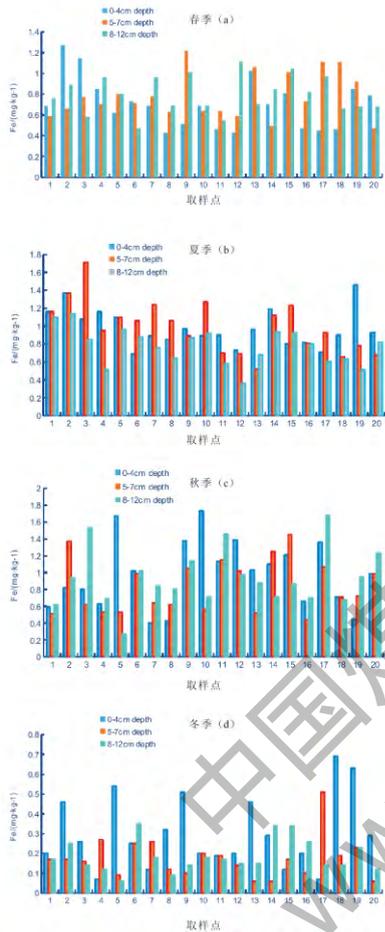


图 1 采煤塌陷成湖区春(a)、夏(b)、秋(c)和冬(d)沉积物中 Fe 含量变化

如图 1 所示,第一层(0~3 cm)沉积物的 Fe 含量在 0.071~1.731 mg/g 内变化,其中最大值出现在秋季第 10 采样点,最小值为冬季第 4 采样点;第二层(4~6 cm)在 0.061~1.712 mg/g 内变化,最大值为夏季第 3 采样点,最小值为冬季第 13 采样点;第三层(7~11 cm)在 0.064~1.682 mg/g 内变化,最大值为秋季第 17 采样点,最小值为冬季第 5 采样点。根据美国 EPA 评价沉积物 Fe 污染的标准可得,采煤塌陷成湖区各采样点为清洁以及轻污染的状态。

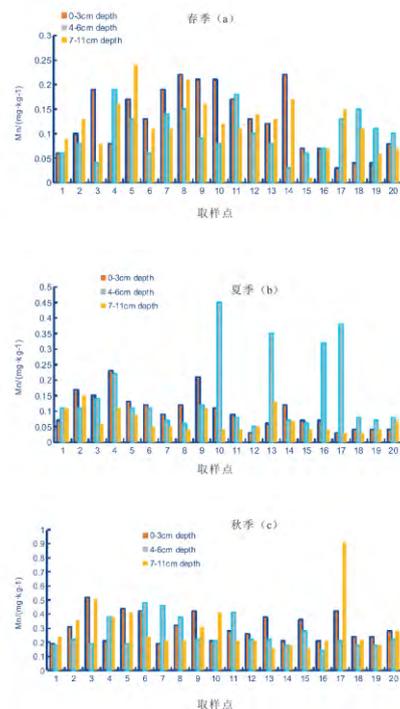
由上图可以明显地看出,夏季和秋季的 Fe 含量远大于冬季,可能是由高温、人类活动以及水中

微生物的生长繁殖等因素造成的。夏季和秋季 24 ℃左右的水温远大于冬季 1~2 ℃,更加适合于水中水生生物的生存,同时大量的矿井水的排泄在湖底造成 Fe 含量的增加。进入冬季采煤塌陷成湖区沉积物的 Fe 含量最低,可能是因为冬季湖水水温较低导致湖水中的溶解氧较少,Fe 离子难以发生氧化反应而发生沉淀,减少了沉积物中 Fe 的含量,由于沉积物处于缺氧环境中,进行反硝化反应还原硝酸盐,大大降低了沉积物中的 Fe 含量。其中秋季第 10 个采样点第一层的 Fe 含量较高可能靠近人类活动区域,由偶然的人类活动造成。同时,不同深度的沉积物的 Fe 含量也具有明显差异,春夏季的沉积物 Fe 含量随深度增加而减少,秋冬季节与之稍显差异,第一层 Fe 含量最高,第三层次之,第二层最低,但第一层沉积物的 Fe 含量都要比第二层和第三层的高,说明采煤塌陷成湖区沉积物的 Fe 含量受人类活动的影响较大。

运用单因素方差分析进行相关性分析,得到相关系数 $P < 0.05$,说明在春夏秋冬三层沉积物 Fe 含量具有显著相关性。

2.3 沉积物的 Mn 含量随季节变化规律

通过数据表现采煤塌陷成湖区沉积物中各采样点的 Mn 含量变化情况,对采煤塌陷成湖区进行不同时间不同深度的沉积物采样测定,结果如图 2 所示。



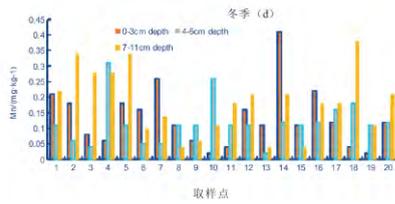


图2 采煤塌陷成湖区春(a)、夏(b)、秋(c)和冬(d)沉积物中Mn含量变化

如图2所示,第一层(0~3 cm)沉积物的Mn含量在0.021~0.522 mg/g内变化,其中最大值出现在秋季第3采样点,最小值为冬季第19采样点;第二层(4~6 cm)在0.021~0.481 mg/g内变化,最大值为秋季的第6采样点,最小值为冬季第13采样点;第三层(7~11 cm)在0.012~0.911 mg/g内变化,最大值为秋季第17采样点,最小值为春季第15采样点。

不同季节沉积物Mn含量具有较大的差异,夏季含量最低,可能是因为水温以及溶解氧含量较高导致锰离子的转化,并被活性强大的水生植物吸收;秋季含量最高,可能是由一些水生植物的死亡以及频繁的人类活动所造成;春季的含量比较高,可能是由于水生植物生长缓慢且数量较少,减缓了锰离子的转换与代谢。

在不同深度的沉积物中,Mn含量也是不同的。但是总体变化特征与Fe的变化规律相似,第一层沉积物的Mn含量都比第二层和第三层的高,出现了“表层累积”现象,也说明采煤塌陷成湖区沉积物的Mn含量受人类活动的影响效果较大。

运用单因素方差分析进行相关性分析,得到相关系数 $P < 0.05$,说明在春夏秋冬季节沉积物中第三层中Mn含量具有相关性。

2.4 沉积物中碱性磷酸酶活性变化特征

通过数据表现采煤塌陷成湖区沉积物中各采样点的碱性磷酸酶活性(APA)变化特征,对采煤塌陷成湖区进行不同时间不同深度的沉积物采样测定,结果如图3所示。

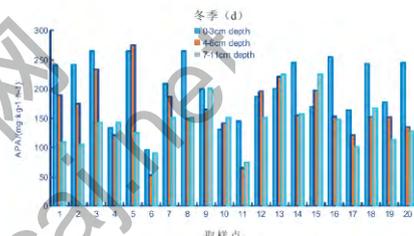
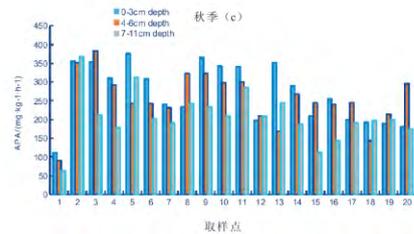
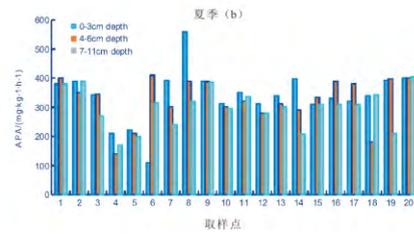
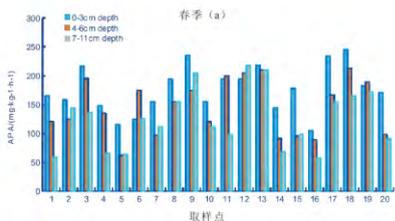


图3 采煤塌陷成湖区春(a)、夏(b)、秋(c)和冬(d)沉积物中APA含量变化

如图3所示,第一层(0~3 cm)沉积物的碱性磷酸酶活性在96.99~560.03 mg/(kg·h)内变化,其中最大值出现在夏季第8取样点,最小值为冬季第6取样点;第二层(4~6 cm)在53.15~410.72 mg/(kg·h)内变化,最大值为夏季第6取样点,最小值为冬季第6取样点;第三层(7~11 cm)在58.45~404.61 mg/(kg·h)内变化,最大值为夏季第20取样点,最小值为春季第16取样点。

不同季节的沉积物中碱性磷酸酶活性有显著性差异,夏、秋季的碱性磷酸酶活性明显大于冬、春季,可能是由磷细菌在夏季的活性能够达到最强,而在秋季种类最繁多造成的。同时,在不同深度的沉积物中,春、夏、秋、冬季的碱性磷酸酶活性总体表现为第一层>第二、三层,可能是由于越靠近表层的沉积物的含氧量充足且所含的营养物质较多,有利于微生物的生长繁殖,而在较深的沉积物中,供氧不足以及营养元素的匮乏影响了微生物的正常生物分解活动,进而使碱性磷酸酶活性降低。

运用单因素方差分析进行相关性分析,得到相关系数 $P < 0.05$,说明在春夏秋冬季节三层沉积物碱性磷酸酶活性具有显著相关性。

2.5 沉积物中Mn含量对碱性磷酸酶活性影响

沉积物 Mn 含量对其中的碱性磷酸酶活性的具体影响效果如表 3 所示。

表 3 采煤塌陷成湖区各层 Mn 含量对碱性磷酸酶影响相关系数(n)

相关系数(n)	春季	夏季	秋季	冬季
首层	0.18	0.22	0.38	0.35
次表层	0.17	0.38	0.05	0.28
第 3 层	0.05	0.04	0.02	0.22
3 层均	0.13	0.21	0.15	0.28

从表 3 可以看出,沉积物的 Mn 含量与碱性磷酸酶活性存在正相关关系,且总体来说冬季的影响最小,秋季影响最大。同时,除夏季以外,随着沉积物深度的增加,Mn 含量与碱性磷酸酶的相关性减小。沉积物的 Mn 含量对其中的碱性磷酸酶活性有较大的影响,可能是因为沉积物中营养物质的多少以及所含微生物的种类和数量决定了其 Mn 含量,而营养物质和微生物同时也会影响碱性磷酸酶的活性。

3 结论

采煤塌陷成湖区沉积物的 Fe 含量在不同季节具有较大的差异,夏季和秋季的 Fe 含量远大于冬季,且冬季含量最低。可能是由夏季和秋季 24℃左右的水温远大于冬季的 1~2℃,较高的温度使得水中的溶解氧含量较高,更加适合于水中水生生物的生存,促进了 Fe 的氧化与沉淀,造成湖底 Fe 含量的增加。冬季时,湖水水温较低导致湖水中的溶解氧较少,沉积物种大量死亡生物残体消耗了水中的溶解氧,同时反硝化的还原作用,也大大降低了沉积物中的 Fe 含量。

采煤塌陷成湖区沉积物的 Mn 含量在不同季节具有较大的差异,夏季含量最低,秋季含量最高。在夏季,一些水生植物的生长以及频繁的人类活动等原因,加快了水中 Me 元素被植物吸收;在秋季含量高,则可能是由于水生植物生长缓慢且数量较少减缓了对 Mn 盐的吸附作用。

采煤塌陷成湖区沉积物的碱性磷酸酶活性在不同季节有显著性差异,夏、秋季的碱性磷酸酶活性明显大于冬、春季,可能是由磷细菌在夏季的活性能够达到最强,而在秋季种类最繁多造成的。同

时,在不同深度的沉积物中,春、夏、秋、冬季的碱性磷酸酶活性总体表现为第一层>第二、三层,可能是由于靠近表层的沉积物的含氧量充足且所含的营养物质较多,有利于微生物的生长繁殖,而在较深的沉积物中,供氧不足以及营养元素的匮乏影响了微生物的正常生物分解活动,进而使碱性磷酸酶活性降低。

采煤塌陷成湖区沉积物的 Mn 含量对碱性磷酸酶活性具有较大的影响,在不同季节均存在正相关关系,夏季的影响最大,冬季的影响最小。在夏季,由于温度较高,水中的溶解氧含量较高有益于水生生物和微生物的生长繁殖,吸收和利用了大量的磷,同时刺激一些解磷微生物释放碱性磷酸酶来促进有机磷酸物矿化成可溶性磷酸盐的反应。在冬季,较低的温度则会抑制生物生长,从而抑制碱性磷酸酶的活性。

参考文献

- [1] 张雁秋,曹文平,汪银梅.复合填料曝气生物滤池净化校园化粪池出水中的营养盐简推荐[J].徐州工程学院学报(自然科学版),2015,30(4):45-47.
- [2] 刘喜坤,梁峙,肖扬,孙小虎,陈奎章.曝气生物滤柱处理生活污水工艺研究[J].徐州工程学院学报,2015,30(4):61-65.
- [3] 韩伟,刘曦,黄伯骏.Box-Behnken 响应面法优化枇杷叶熊果酸的提取工艺[J].徐州工程学院学报(自然科学版),2015,30(1):62-68.
- [4] 高淑云.响应面法优选银杏果中异黄酮提取工艺研究[J].徐州工程学院学报(自然科学版)[J].徐州工程学院学报(自然科学版),2014,29(4):23-28.
- [5] 曾义聪,陈奇,谢秋敏,李峰.颗粒粒径对海洋采矿扬矿泵固液两相流影响的分析[J].徐州工程学院学报,2013,28(2):46-52.
- [6] 颜家保,王巧凤,魏鑫,游海.Elizabethkingia sp. DBP-WUST 对邻苯二甲酸二丁酯的降解特性研究[J].徐州工程学院学报,2012,27(3):16-21.
- [7] LIANG Zhi,HANBaoping,LIUHong.Optimum conditions to treat high-concentration microparticle slime water with biofloculants[J].Mining Science and Technology,2010,20(3)478-484.
- [8] 高兆建,樊陈,鞠民友,杜永凯.枯草芽孢杆菌抗菌肽在食品防腐中的应用性研究[J].徐州工程学院学报,2013,28(2):67-72.
- [9] LIANG Zhi, HAN Bao-ping.White-rot Fungus Growth Conditions and Its Metabolic Kinetic Models [J]. Agricultural Science and Technology,2008,9(6):1-9.
- [10] 刘怀忠,梁峙,赵海明.益生菌共轭亚油酸奶工艺优化研究[J].徐州工程学院学报,2014,29(3):25-29.