



移动扫码阅读

林臻桢.永定矿区典型煤矿土壤重金属污染特征研究[J].能源环境保护, 2021, 35(6):88-93.

LIN Zhenzhen. Study on soil heavy metal pollution characteristics of typical coal mines in the mining area of Yongding[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(6):88-93.

永定矿区典型煤矿土壤重金属污染特征研究

林臻桢

(福建省华夏能源设计研究院有限公司, 福建 福州 350001)

摘要:为了明确永定区煤矿开采区土壤重金属污染特征,选取3个典型煤矿93个表层土壤样本,采用微波消解-原子吸收分光光度法测定了样品中Cd、Pb、Zn、Cu和Cr的含量,利用富集系数法、内梅罗指数法和潜在生态风险指数法进行分析评价。结果表明:综合污染指数和富集程度表现为 $Zn > Cd > Cr > Cu > Pb$;复合生态风险指数中2.2%的样品处于中等危害,97.8%为轻微危害;在Cu、Cr、Pb和Cd中,两两元素之间都有极显著的正相关关系。

关键词:煤矿;土壤;重金属;污染特征;评价

中图分类号:X53

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)06-0088-06

Study on soil heavy metal pollution characteristics of typical coal mines in the mining area of Yongding

LIN Zhenzhen

(Fujian Huasha Institute of Energy and Design Co., Ltd., Fuzhou 350001, China)

Abstract: In order to determine the characteristics of heavy metal pollution of soil in the coal mining area of Yongding, 93 topsoil samples from 3 typical coal mines were collected. The contents of Cd, Pb, Zn, Cu and Cr in the samples were determined by microwave digestion-atomic absorption spectrophotometry. The enrichment factor method, Nemerow index method and potential ecological risk index method were used for analysis and assessment. The results showed that the order of comprehensive pollution index and enrichment degree was $Zn > Cd > Cr > Cu > Pb$. Based on the compound ecological risk index, 2.2% of samples belong to medium risk and 97.8% belongs to slight risk. There was a very significant positive correlation between any two elements in Cu, Cr, Pb and Cd.

Key Words: Coal mine; Soil; Heavy metals; Pollution characteristics; Assessment

0 引言

目前,针对土壤重金属污染机理及迁移转化特征^[1-3]、受污染土壤的评价^[4-8]、土壤污染修复治理^[9-13]等方面的研究工作已大量开展,煤矿开采产生大量废水、粉尘、煤矸石等废渣未经处理外排,对土壤中重金属的迁移和富集产生直接或间接的影响^[14-15],进而影响到人体健康安全,因此有必要对矿区土壤的重金属污染程度进行评价。

龙岩是福建最大的产煤市,其煤炭产量和储量占福建的一半以上,其中龙岩新罗区、永定区是

中国第一批重点产煤县,开采历史悠久。永定区位于福建省西南部,已探明矿物有45种,资源储量的矿产地85处。根据《龙岩市永定区矿产资源总体规划(2016-2020年)》,2015年永定区共设置采矿权115个,其中煤炭矿山46个,永定区煤矿重点开采区主要分布在永定区东北侧的六个乡镇包括高陂镇、虎岗乡、培丰镇、坎市镇、抚市镇和龙潭镇。因此,本研究于2017年选取永定区3个煤矿为主要调查对象,对矿区土壤重金属的污染程度、水平分布和潜在生态风险等进行分析探讨,明确该开采区土壤重金属污染的状况和分布特

收稿日期:2021-07-22;责任编辑:蒋雯婷

作者简介:林臻桢(1990-),女,福建泉州人,工程师,主要从事环境监测和环境评价。E-mail:Lzzhen0115@sina.com

征,为土壤资源的管理和持续利用提供科学依据。

1 研究区域概况

龙岩永定区东南部的土壤类型发育较齐全,共有6个土类,14个亚类,52个土属。土壤中壤土占89.68%,其他砂土、砂壤土、粘壤土占10.32%,耕层比较薄,大多数在15~20 cm之间,有机质含量在2%以上的占90.9%。

本次研究根据矿区开采规模、年限、地理位置,选择3个典型煤矿(详见图1):东中煤矿1958年开采,开采规模为300 000 t/a,位于永定区煤炭重点开采区的东部,开采深度800~-250 m标高,矿区面积8.653 0 km²;丰田煤矿1993年开采,开采规模为60 000 t/a,位于永定区煤炭重点开采区的中部,矿区面积1.925 km²,开采深度0~-600 m标高;新在坑煤矿2012年开采,开采规模为90 000 t/a,矿区面积3.951 1 km²,开采深度0~-650 m标高,位于永定区煤炭重点开采区的北部。

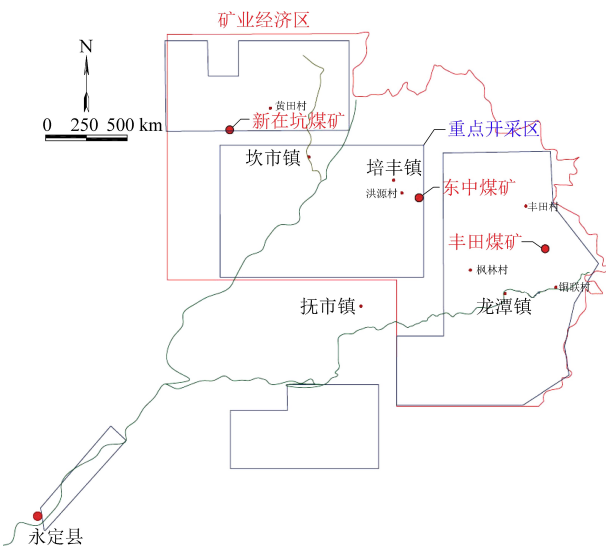


图1 研究区地理位置图

Fig.1 Geographical location map of the study area

2 材料与方法

2.1 样品采集与制备

样品采集方法主要依据以下原则:原煤样品的采集由生产矿井内不同开采煤层取多个等量的小份合并制成混合样,每个煤矿采集一个原煤样品,采用涂蜡法封存;结合《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)中土壤样品采集布点原则和矿区所处的地理位置,考虑自然地理特征、研究区植被、矿界范围、矿山作业活动区,采取分块随机法进行调查,矿区主要分为上游林地、下游林

地、作业区、生活区四个区域,每个采样单元按照梅花形布点法布设5个采样点,用取样器采集表层土壤(0~20 cm)各1 kg左右,混匀后用四分法取1 kg土壤作为该点的混合样,贴好标示并记录样方周围环境和植被覆盖等情况。本次研究共采集土壤93份,其中新在坑煤矿35份,东中煤矿30份,丰田煤矿28份,各煤矿采样布点图详见图2。土壤样品在室温下自然风干,剔除砂石、植物根系等杂质,经玛瑙研钵研磨后过100目筛,然后密封保存。

2.2 样品测定与分析

土壤样品采用HNO₃-HCl-HClO₄进行微波消解,样品的测定均参照相关国家标准: Cd和Pb参照石墨炉原子吸收分光光度法(GB/T 17141—1997), Zn和Cu参照火焰原子吸收法(GB/T 17138—1997), Cr参照火焰原子吸收法(HJ 491—2009)。原煤样品采用硫酸硝酸法进行浸提,参照国家标准GB 5085.3—2007进行测定分析。纯水器为SZ-93自动双重纯水蒸馏器,微波消解仪为屹尧WX-6000,翻转式振荡装置为康氏振荡器,原子吸收分光光度计为岛津AA-6300C。

2.3 质量保证与控制

分析过程中试剂均为优级纯,并用国家标准土壤样品(GBW07454(GSS-25))、空白和20%平行样进行质量控制,测定结果在国家标准土壤样品的误差允许范围内;平行样误差在10%范围内,测定结果的精确度符合研究要求。

3 评价方法

目前,土壤重金属污染程度评价和风险评估方法很多,较为常用的有单因子指数法、内梅罗综合污染指数法、加权平均综合法、地质累计指数法(Muller指数)、潜在生态风险指数法(Hakanson法)、富集系数法、累积性评价等^[16-18]。本次研究选取富集系数法、内梅罗综合污染指数法和潜在生态风险指数法作为评价方法。

3.1 重金属污染物富集系数

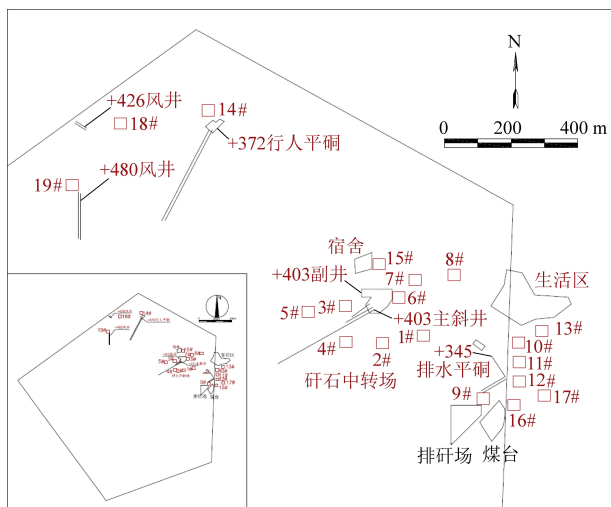
$$B_{\text{富}} = C_i / C_{\text{背景}} - 1$$

式中: $B_{\text{富}}$ 为富集系数,反映土壤重金属富集情况; C_i 为 i 重金属的实测含量值; $C_{\text{背景}}$ 为区域土壤背景值。

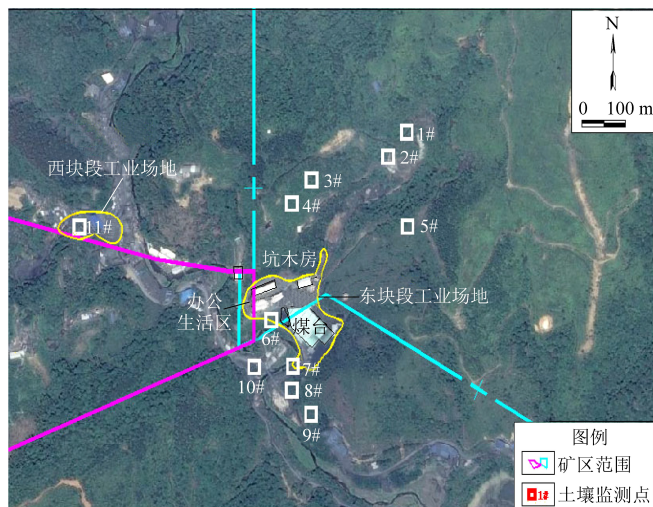
3.2 内梅罗综合污染指数法

$$P_i = C_i / S_i;$$

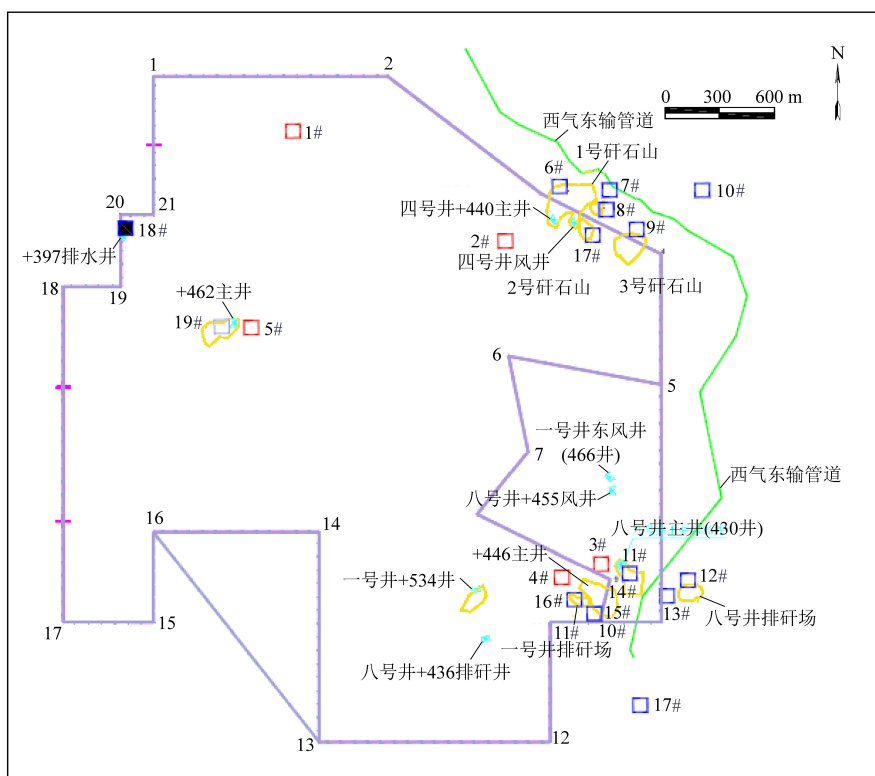
$$P_{\text{综}} = \{ [(C_i / S_i)_{\text{max}}^2 + (C_i / S_i)_{\text{ave}}^2] / 2 \}^{1/2}$$



(a) 新在坑煤矿



(b) 丰田煤矿



(c) 东中煤矿

图2 采样布点图

Fig.2 Sampling distribution diagrams

式中: P_i 为第 i 种重金属的单项污染指数; C_i 为 i 种重金属的实测浓度; S_i 为 i 种重金属的评价标准值或参考值, 参照福建省土壤背景值^[19], Cd、Pb、Zn、Cu、Cr 的背景值分别取 0.054、34.9、82.7、21.6、41.3 mg/kg; $(C_i/S_i)_{\max}$ 为 i 种重金属的单项污染指数最大值; $(C_i/S_i)_{\text{ave}}$ 为 i 种重金属的单项污染指数的平均值。

3.3 潜在生态风险指数法

$$C_f^i = C_s^i / C_n^i$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times C_f^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times \frac{C_s^i}{C_n^i}$$

式中: RI 为多元素环境风险综合指数; E_r^i 为第 i 种重金属环境风险指数; C_f^i 为重金属 i 相对参比

值的污染系数; C_s^i 为 i 重金属的实测浓度; C_n^i 为 i 重金属的评价参比值, 本次研究以福建省土壤背景值为参比值; T_r^i 为 i 重金属毒性响应系数, 它主

要反映重金属毒性水平和环境对重金属污染的敏感程度, Cd、Pb、Cu、Cr 和 Zn 取值分别为 30、5、5、2、1^[5]。

表 1 评价方法及相应评价标准

Table 1 Evaluation methods and corresponding evaluation standards

富集系数		内梅罗综合污染指数法		潜在生态风险参数范围		潜在生态风险综合指数	
$B_{\text{富}}$	富集程度	$P_{\text{综}}$	污染程度	E_r^i	风险程度	RI	风险程度
$B < 0$	相对背景减少	$P_{\text{综}} \leq 0.7$	清洁	$E_r^i < 40$	轻微危害	$RI < 150$	轻微危害
$0 < B < 1$	富集度较轻	$0.7 < P_{\text{综}} \leq 1$	尚清洁	$40 \leq E_r^i < 80$	中等危害	$150 \leq RI < 300$	中等危害
$1 < B < 2$	富集度较大	$1 < P_{\text{综}} \leq 2$	污染物浓度超过背景值, 轻度污染	$80 \leq E_r^i < 160$	较重危害	$300 \leq RI < 600$	较重危害
$2 < B < 10$	超富集	$2 < P_{\text{综}} \leq 3$	中度污染	$160 \leq E_r^i < 320$	严重危害	$600 \leq RI < 1\ 200$	严重危害
$B > 10$	超级富集	$P_{\text{综}} > 3$	严重污染	$320 \leq E_r^i$	很严重危害	$1\ 200 \leq RI$	很严重危害

4 结果与讨论

4.1 研究区与福建省土壤背景值比较分析

变异系数是反应重金属元素含量的离散性的统计量, 研究区中元素变异系数从高到底依次为: Pb>Cd>Cr>Cu>Zn, 变异系数越大, 说明受外界影响越大, 可见煤炭资源开发活动对土壤的影响程度不同, Pb、Cd 和 Cr 对土壤污染的影响较为强烈, Cu 和 Zn 较弱。研究区土壤中 5 种重金属元素含量与福建省土壤背景值^[19]比较, 发现研究区

中土壤 Cu、Cr、Cd 和 Zn 含量较高, 分别是福建省土壤背景值的 1.48 倍、2.34 倍、2.45 倍和 3.42 倍, Pb 比土壤背景值略低 0.52 mg/kg。研究区内富集现象表现为: Zn>Cd>Cr>Cu>Pb, 其中丰田矿的 Zn、新在坑矿的 Cd、Cr 表现为超富集。根据对原煤样品的测定, 原煤样品中重金属含量值均低于土壤样品, 并且永定区矿产资源规划显示, 研究区内矿产以煤矿和石灰石矿为主, 可见该区域煤矿矿山开采活动引起重金属在该区域累积而出现重金属富集现象。

表 2 研究区土壤重金属元素的统计特征值

Table 2 Statistical characteristic values of soil heavy metals in the study area

统计参数		铜 (Cu)	铬 (Cr)	铅 (Pb)	镉 (Cd)	锌 (Zn)
平均值/(mg · kg ⁻¹)		32.037	96.522	34.376	0.132	73.949
标准差		4.701	35.006	16.455	0.054	9.646
变异系数/%		14.672	36.268	47.867	41.088	13.045
偏度		0.289	-0.272	0.432	0.235	0.033
峰度		-0.064	-1.488	-1.401	-1.137	-0.410
富集系数 (富集程度)	$B_{\text{富}}$	0.48 (较轻)	1.34 (较大)	-0.02 (相对减少)	1.45 (较大)	2.42 (超富集)
	$B_{\text{富丰田矿}}$	0.35 (较轻)	1.09 (较大)	-0.46 (相对减少)	0.36 (较轻)	2.66 (超富集)
	$B_{\text{富东中矿}}$	0.33 (较轻)	0.17 (较轻)	-0.41 (相对减少)	0.79 (较轻)	1.18 (较大)
	$B_{\text{富新在坑矿}}$	0.62 (较轻)	2.13 (超富集)	0.44 (较轻)	2.35 (超富集)	1.64 (较大)

4.2 研究区土壤重金属污染指数值

内梅罗综合污染指数法评价同时兼顾了单项污染指数平均值和最高值, 突出污染较重的污染物对环境的影响和作用, 能够全面反映土壤环境的总体质量。研究区内各重金属单项污染指数 P_i 值变化范围分别为 Cu 0.986 ~ 2.037、Cr 0.879 ~

3.608、Pb 0.390 ~ 1.920、Cd 0.852 ~ 4.259、Zn 2.546 ~ 4.588, 呈现不同程度的污染; 从综合污染指数看, 污染指数排序依次为: Zn>Cd>Cr>Cu>Pb, Cu、Pb 处于轻度污染, Cr、Cd 和 Zn 处于严重污染, 对环境污染贡献较大, 这与重金属含量富集程度 Zn>Cd>Cr>Cu>Pb 结果表现一致。

表 3 研究区土壤重金属综合污染指数值统计表

Table 3 Statistical table of comprehensive pollution index of soil heavy metals in the study area

统计参数	$P_{Cu综}$	$P_{Cr综}$	$P_{Pb综}$	$P_{Cd综}$	$P_{Zn综}$
$P_{综}$	1.782	3.040	1.526	3.473	4.048
污染程度	轻度污染	严重污染	轻度污染	严重污染	严重污染

4.3 研究区土壤重金属潜在生态风险指数

潜在生态危害指数法由 Hakanson 提出,将重金属的环境生态效应与毒理学联系起来,重点确定了重金属的毒性系数,对其潜在的生态危害进行评价,为改善环境、人们健康生活提供科学依据和参照。区域内潜在生态风险指数 Cd 的单因子

风险指数最高属中等水平,单项危害系数依次为 Cd>Cu>Cr>Pb>Zn,Cd 对环境污染贡献较大同时也构成了严重的生态危害。复合生态风险指数统计结果显示,2.2%样品处于中等危害,97.8%处于轻微危害。

表 4 研究区土壤重金属潜在生态风险指数统计表

Table 4 Statistical table of potential ecological risk index of soil heavy metals in the study area

统计参数	单因子生态风险指数统计					复合生态风险指数统计
	铜(Cu)	铬(Cr)	铅(Pb)	镉(Cd)	锌(Zn)	
最大值	10.185	7.215	9.599	127.778	1.198	153.266
最小值	4.931	1.758	1.948	25.556	0.665	1.758
平均值	7.416	4.674	4.925	73.411	0.894	91.320
标准差	1.094	1.704	2.370	30.326	0.117	/
风险程度	轻微危害	轻微危害	轻微危害	轻微危害(15%)、 中等危害(85%)	轻微危害	轻微危害(97.8%)、 中等危害(2.2%)

4.4 土壤中不同重金属含量的线性回归分析

研究区内土壤重金属的含量在空间分布上具有明显的不均衡性,通过线性回归分析能够明确各重金属之间的相互关系,进而可以推测重金属的来源是否相同^[20]。结果显示,Cu、Cr、Pb、Cd 四种元素两两之间都有着极显著的正相关关系,从

某种意义上来看,可以说明研究区不仅 Cd 污染严重,而且还伴随着 Cu、Cr、Pb、Cd 四种元素两两之间的复合污染,这些重金属元素之间可能具有同源关系并且很可能会发生协同作用^[21]。此外,Zn 与 Cu、Cr、Pb、Cd 之间都呈极显著或弱的负相关性。

表 5 土壤中重金属元素含量的相关性

Table 5 Correlation of heavy metal content in soil

		Cu	Cr	Pb	Cd	Zn
Cu	Pearson 相关性	1				
Cr	Pearson 相关性	.548 **	1			
Pb	Pearson 相关性	.653 **	.788 **	1		
Cd	Pearson 相关性	.503 **	.708 **	.872 **	1	
Zn	Pearson 相关性	.019	-.059	-.298 **	-.288 **	1

* * 表示 $P<0.01$ 的相关水平,相关性是显著的; $n=93$

5 结 语

(1)研究区土壤中 5 种重金属元素含量均低于国家土壤环境质量二级标准限值,Cu、Cr、Cd 和 Zn 土壤含量分别超福建省土壤背景值 1.48 倍、2.34 倍、2.45 倍和 3.42 倍。

(2)研究区土壤中 5 种重金属元素 Pb 的变异系数最大,为 47.87%,受外界影响最大,其次

Cd(41.09%)、Cr(36.27%)、Cu(14.67%)、Zn(13.04%)。

(3)研究区内综合污染指数和重金属含量富集程度均表现为 Zn>Cd>Cr>Cu>Pb,其中丰田矿的 Zn、新在坑矿的 Cd、Cr 表现为超富集。可见,永定重点开采区整体的煤矿矿山开采活动引起重金属在该区域累积而出现重金属富集现象,而从研究区局部看新在坑煤矿生态修复能力不如丰田煤矿和东中煤矿。

(4)研究区内单项生态风险指数依次表现为 $Cd>Cu>Cr>Pb>Zn$,Cd 对环境污染贡献较大同时也构成了严重的生态危害。复合生态风险指数统计结果显示,2.2%样品处于中等危害,97.8%处于轻微危害。

(5)Cu、Cr、Pb、Cd 四种元素两两之间都有着极显著的正相关关系,可能具有同源关系并且很可能发生协同作用,Zn 与 Cu、Cr、Pb、Cd 之间都呈极显著或弱的负相关性。

(6)研究区的重金属污染现状不容乐观,应控制污染物排放并采取相应的治理措施,加强生态修复工作。

参考文献

- [1] 郑顺安. 我国典型农田土壤中重金属的转化与迁移特征研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2010: III-V.
- [2] 房增强. 铅锌矿区土壤重金属污染特征及稳定化研究 [D]. 北京: 中国矿业大学 (北京), 2016: 101-103.
- [3] 徐争启. 攀枝花钒钛磁铁矿重区重金属元素地球化学特征 [D]. 成都: 成都理工大学, 2009: 175-178.
- [4] Norton S B, Rodier D J, Gentile J H, et al. A framework for ecological risk assessment at the EPA [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 1992, 11 (12): 1663-1672.
- [5] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14 (8): 975-1001.
- [6] Vaezi A R, Karbassi A R, Valavi S, et al. Ecological risk assessment of metals contamination in the sediment of the Bamdezh wetland, Iran [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, 12 (3): 951-958.
- [7] 范拴喜, 甘卓亭, 李美娟, 等. 土壤重金属污染评价方法进展 [J]. 中国农学通报, 2010, 26 (17): 310-315.
- [8] 何绪文, 王宇翔, 方增强, 等. 铅锌矿区土壤重金属污染特征及污染风险评价 [J]. 环境工程技术学报, 2016, 6 (5): 476-483.
- [9] 王新, 周启星. 土壤重金属污染生态过程、效应及修复 [J]. 生态科学, 2004, 23 (3): 278-281.
- [10] 陈振金, 郑大增, 林益洋, 等. 龙岩市煤矿开采环境影响成因分析 [J]. 福建环境, 1998 (3): 5-6+25.
- [11] 刘小琼, 张正贤, 樊省状. 浅谈肥城煤田大封煤矿闭坑后的生态环境问题 [J]. 采矿技术, 2006 (3): 375-376+384.
- [12] 苏婧. 陕北煤矿区环境影响回顾调查及生态修复研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015: 51-52.
- [13] 尹津航. 长春羊草沟煤矿矿山环境地质问题研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2013: I-III.
- [14] 郇桂芬, 李惠娟, 张崇德. 兰州市白银区污灌土壤重金属迁移富集机制的研究 [J]. 环境研究, 1982 (1): 28-36.
- [15] 陈高武. 重庆都市圈土壤重金属元素迁移富集及生态效应研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2008: 119-121.
- [16] 刘晶, 滕彦国, 崔艳芳, 等. 土壤重金属污染生态风险评价方法综述 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (3): 6-11.
- [17] 王斐, 黄益宗, 王小玲, 等. 江西钨矿周边土壤重金属生态风险评价: 不同评价方法的比较 [J]. 环境化学, 2015, 34 (2): 225-233.
- [18] 李静, 常勇, 潘淑颖. 土壤重金属污染评价方法的研究 [J]. 农业灾害研究, 2012, 2 (4): 50-52+72.
- [19] 陈振金, 陈春秀, 刘用清, 等. 福建省土壤背景值及其特征 [J]. 环境科学, 1992, 13 (4): 70-75.
- [20] Gailey F A, Lloyd O L L. Grass and surface soils as monitors of atmospheric metal pollution in Central Scotland [J]. Water, Air & Soil Pollution, 1985, 24 (1): 1-18.
- [21] 石平. 辽宁省典型有色金属矿区土壤重金属污染评价及植物修复研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2010: 123-127.