

文章编号: 1004-4353(2020)03-0256-05

朱仙庄煤矿周边土壤有机质和 重金属的含量研究

檀丽娟^{1,2}, 冯松宝^{1,2*}, 程琛^{1,2}, 李亚¹, 何帅¹

(1. 宿州学院 资源与土木工程学院, 安徽 宿州 234000;

2. 安徽省教育厅矿井水资源化利用重点实验室, 安徽 宿州 234000)

摘要: 为了解煤矿周边土壤有机质含量对重金属的影响,以宿州朱仙庄煤矿周边的农田为研究对象,测定了其土壤中有机质及重金属(Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb)含量.结果表明: Cu、Zn、As、Cd、Pb 金属元素有轻度积累,但不会影响农业生产和生活; Cd 的单因子污染指数高于 4, 污染风险等级高; 研究区土壤中的有机质平均含量为 50.53 g/kg, 但各采样点土壤中的有机质含量差异较大, 变异系数为 0.81; Cu 和 As 在土壤表层出现积累, 且积累含量与有机质的含量呈显著正相关. 本文的研究结果对相关部门进行土壤环境质量调查以及土壤合理利用有一定的参考价值.

关键词: 朱仙庄煤矿; 土壤; 有机质; 重金属

中图分类号: X53; X825

文献标识码: A

Study on soil organic matter and heavy metals content around Zhuxianzhuang Coal Mine

TAN Lijuan^{1,2}, FENG Songbao^{1,2*}, CHENG Chen^{1,2}, LI Ya¹, HE Shuai¹

(1. School of Resource and Civil Engineering, Suzhou University, Suzhou 234000, China;

2. Key Laboratory of Mine Water Resource Utilization of Anhui Higher Education Institute,
Suzhou 234000, China)

Abstract: In order to understand the influence of soil organic matter content around the coal mine on heavy metals, the farmland around the Zhuxianzhuang Coal Mine in Suzhou was used as the research object to determine the organic matter and heavy metals (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb) in the soil content. The results indicated that the contents of Cu, Zn, As, Cd and Pb were accumulated slightly in soils, but it would not affect agricultural production and life of local residents; The single factor pollution index of Cd is higher than 4, and the pollution risk level is high; The average content of organic matter in the soil of the study area was 50.53 g/kg, but the content of organic matter in the soil of each sampling site was significantly different, with a coefficient of variation of 0.81. Cu and As accumulated in the surface layer of the soil, and the accumulated content was significantly positively correlated with the content of organic matter. The research results of this paper have certain reference value for relevant departments to carry out soil environmental quality investigation and soil rational utilization.

Keywords: Zhuxianzhuang Coal Mine; soil; organic matter; heavy metals

收稿日期: 2020-03-27 * **通信作者:** 冯松宝(1982—),男,副教授,研究方向为有机地球化学及环境地球化学.

基金项目: 宿州学院重点课程建设项目(szxxy2018zdkc62);宿州学院教学研究项目(szxxy2019jyxm05);安徽省大规模在线开放课程示范项目(2018mooc387)

0 引言

煤矿开采过程中其周边土壤容易受到重金属污染^[1].研究表明,成土母质、土壤性质、土地利用方式等因素会影响重金属在土壤中的转化机制和环境效应.近些年来,一些学者对有机质对土壤重金属的影响进行了研究.例如:王浩等^[2]研究表明,土壤中的有机质积累能显著增加有机质结合态重金属的比例;杜彩艳等^[3]研究发现,土壤中的有机质不仅能够决定土壤的肥力,它还可通过与土壤中的重金属元素形成络合物来影响土壤中重金属的移动性及其生物有效性.目前,关于矿区周边土壤中的有机质与重金属含量的研究较少,且相关研究只是针对各自选定的矿区进行了研究^[4-6].本文以安徽省宿州市朱仙庄矿区周边农田为研究对象,通过分析矿区周边土壤中的有机质和重金属含量之间的相关性,探讨有机质对重金属积累的影响,以期研究区域土壤环境质量和矿区农作物品种的筛选提供科学依据.

1 采样点与实验方法

1.1 研究区概况

朱仙庄煤矿地处宿州市区东郊,距市区 15 km,井田面积为 26.3 km²,地表为平原.宿灵公路贯穿矿区,专用运煤铁路与京沪铁路连接,交通运输便利.朱仙庄煤矿于 1983 年建成投产,煤种为三分之一焦煤和气煤,产能为 120 万 t/年.朱仙庄镇的耕地面积约为 7 533 hm²,宿东煤矸石发电厂位于镇中.

1.2 样品的采集与处理

在矿区周边等距离(200 m)的耕作区(居民点穿插其中)布设 20 个采样点,其中北面主要为塌陷区域,有大量的煤矸石及其他材料(沙、石等)充填,不属于耕作区,故未在北面设置采样点.使用采样铲在每个采样点 0~20 cm 的土壤层中采集土壤样品(约 0.5 kg),同时用 GPS 记录采样点的坐标.将采集到的样品自然风干后剔除其中的植物的根、沙砾等杂物,再经研磨和过尼龙筛(0.075 0 mm)后将样品保存于密封袋中备用.根据采样点坐标绘制的采样点分布图如图 1 所示.

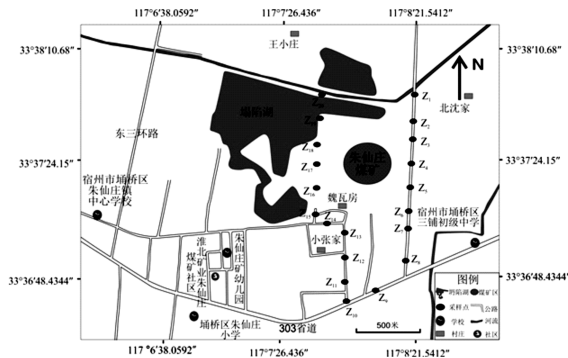


图1 采样点分布图

1.3 实验方法

1.3.1 仪器 ZKYY-51 型油浴锅,巩义市予华仪器有限责任公司;不锈钢试管架,上海荣鹏信息科技有限公司;YC-24T 粉末压片机,天津优品思创科技发展有限公司;硼酸模具(外径为 40 mm,内径为 32 mm,压片厚度为 5~8 mm),上海精胜科学仪器有限公司;EDX5500H 型 X 射线荧光光谱仪,江苏天瑞仪器股份有限公司;赛多利斯 BSA124S(外校)电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司.

1.3.2 试剂 重铬酸钾(AR),上海苏懿化学试剂有限公司;浮石粉,北京中西远大科技有限公司;邻菲罗啉(AR),天津市大茂化学试剂厂;硫酸亚铁(AR),国药集团化学试剂有限公司;硼酸(AR),天津市永大化学试剂有限公司;酒精(AR,质量浓度为 99.7%),安徽安特食品股份有限公司;盐酸(AR,质量浓度为 36%~38%),上海博河精细化学品有限公司;硫酸(AR,质量浓度为 95%~98%),上海振企化学试剂有限公司;分析所用超纯水,由超纯水机(Milli-Q Direct 8 系统)制备.

1.3.3 实验步骤 参照文献^[7],采用外加热重铬酸钾容量法测定土壤中的有机质含量.测定实验为 5 组,每组设置 4 个土壤样品和 2 个空白样.准确称取 0.200 0 g 土样,将其放入干燥的硬质试管中,用滴定管准确加入 0.4 mol/L 重铬酸钾硫酸溶液 10 mL(先加入 3 mL,溶液与土样混匀后再加入其余的 7 mL).将试管口套有小漏斗(其作用为冷凝蒸出的水汽)的 6 支试管(其中 2 支做空白试验,且用灼烧过的浮石粉代替土样)放入不锈钢试管架中,然后将试管架放入温度为 185~

190 ℃ 的油浴锅中,同时将油浴温度降低至 170~180 ℃ 并保持;当试管内液体开始沸腾(溶液表面开始翻动,有较大的气泡发生)后继续煮 5 min (温度保持不变).取出试管架,稍微冷却后用吸水纸擦净试管外部的油液.试管完全冷却后,将试管内溶液倒进 150 mL 三角瓶中,用蒸馏水少量多次地洗净试管的内部及小漏斗的内外(洗涤液均冲洗至三角瓶中,瓶内溶液总体积保持在 60~70 mL).向三角瓶中滴加 4 滴邻菲罗啉指示剂后用 0.2 mol/L 硫酸亚铁溶液滴定,当三角瓶中的溶液颜色由橙黄色经蓝绿色突变到砖红色时终止滴定.

将硼酸(作为粘结剂)和土壤一起放入硼酸模具中,将其压成厚度为 5~8 mm 的硼酸薄片.压力为 1×10^7 Pa,压制时间为 0.5 min.将压好的薄片置于 X 射线荧光光谱仪上的样品杯中,待测.测试时将工作曲线设为土壤重金属,同时采用土壤成分分析标准物质(GBW07430(GSS-16),地球物理地球化学勘查研究所)对各样品进行质量控制.

1.4 数据处理

使用 EXCEL2010 分析样品中各重金属(Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb)的含量,利用 SPSS16.0 对样品中有机质与重金属含量的 Pearson 相关性(双尾检验(sig. 2-tailed))进行分析.

2 结果与分析

2.1 土壤中的有机质含量

各采样点土壤中的有机质含量如表 1 所示.由表 1 可以看出,土壤中有机的平均含量为 50.53 g/kg,其中最大值为 Z₅点(181.60 g/kg),最小值为 Z₉点(2.62 g/kg).根据全国第 2 次土壤普查养分分级标准^[8]可知:采样点 Z₃、Z₄、Z₅、Z₆、Z₈、Z₁₅、Z₁₇、Z₁₈、Z₁₉、Z₂₀ 的土壤为 1 级(土壤中有机的含量均>40 g/kg),采样点 Z₂、Z₇ 的土壤为 2 级(土壤中有机的含量在 30~40 g/kg),采样点 Z₁、Z₁₀、Z₁₆ 的土壤为 3 级(土壤中有机的含量在 20~30 g/kg),采样点 Z₁₁、Z₁₃、Z₁₄ 的土壤为 4 级(土壤中有机的含量在 10~20 g/kg),采样点 Z₁₂ 的土壤为 5 级(土壤中有机的含量在 6~10 g/kg),采样点 Z₉ 的土壤为 6 级(土壤中有机的含量<6 g/kg).

表 1 各采样点土壤中的有机质含量

采样点 编号	采样点坐标		有机质含量的 实测值/(g/kg)
	纬度/(°N)	经度/(°E)	
Z ₁	33.624 297	117.126 647	29.96
Z ₂	33.623 002	117.126 673	35.49
Z ₃	33.621 298	117.126 642	69.50
Z ₄	33.619 002	117.126 623	49.57
Z ₅	33.616 713	117.126 380	181.60
Z ₆	33.614 317	117.126 267	49.16
Z ₇	33.612 887	117.126 082	38.25
Z ₈	33.610 493	117.125 875	74.83
Z ₉	33.607 028	117.122 493	2.62
Z ₁₀	33.606 147	117.119 330	26.40
Z ₁₁	33.607 732	117.119 292	16.71
Z ₁₂	33.609 685	117.119 107	6.35
Z ₁₃	33.612 448	117.118 870	12.40
Z ₁₄	33.613 285	117.116 967	19.63
Z ₁₅	33.614 357	117.115 637	71.68
Z ₁₆	33.616 673	117.115 745	23.89
Z ₁₇	33.618 637	117.115 887	83.35
Z ₁₈	33.620 737	117.115 805	45.23
Z ₁₉	33.623 232	117.116 108	107.90
Z ₂₀	33.625 485	117.116 487	65.99

在所有的测试样品中,有机质的含量大于 30 g/kg 的样品占总样本的 60%,表明研究区土壤中的有机质含量总体偏高.研究区土壤中的有机质含量总体偏高的原因可能与煤矸石发电厂产生的煤粉尘,以及当地农户近年来采取的秸秆粉碎还田措施有关^[9].

样本的变异系数是衡量样本中各观测值变异程度的重要统计量.一般,变异系数($C \cdot V$)<0.1 为弱变异性,在 0.1~1 范围内为中等变异,>1 为强变异性^[10].样品的标准差计算公式为

$$SD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^n (X_i - \mu)^2}.$$

其中, X_i 为每个采样点土壤中的有机质含量实测值, μ 为其平均值.经计算,样品的标准差为 40.69.有机质变异系数的计算公式为

$$C \cdot V = SD / \mu.$$

经计算,有机质的变异系数为 0.81(属中等变异).上述结果表明,该区域土壤中各采样点之间的有机质含量存在较大差异性,这可能与本文选取的采样区域较大^[11] 以及不同农户的耕作方法有关.

2.2 土壤中的重金属含量

样品中各重金属的平均含量见表 2. 由表 2 可知,各重金属元素的平均含量按大小依次排序的顺序为 Zn、Cr、Cu、Pb、Ni、As、Cd. 其中:Cr、Ni 的平均值低于中国土壤元素背景值^[12],表明这 2 种元素不会对该区土壤环境造成危害;Zn、Cu、Pb、As、Cd 的平均值略高于中国土壤元素背景值,表明这几种重金属在土壤中存在积累现象,应引起重视.

由表 2 可知,各重金属的变异强度按大小排序的顺序依次为 Zn、Ni、Cu、As、Cr、Pb、Cd. 其中重金属 Ni(0.57)、Cu(0.50)、Zn(0.65)的变异系数较高,说明其可能受到人为因素的影响. 其他重金属的变异系数处于 0.09~0.24 之间,属于中低等变异,表明其来源基本相同,含量相对稳定.

对试样中的重金属进行单因子污染指数(PI)评价显示:Cr、Ni 的 PI 值均小于 1,表明该区域未受这 2 种元素污染;Cu、Zn、As、Pb 的 PI 值处于 1~3 之间,表明其污染程度处于中等水平;Cd 的 PI 值大于 4,表明其污染程度较高. 试样中 Cu、Zn、As、Pb、Cd 出现污染的原因可能与煤炭运输、煤矸石随意堆放以及粉煤灰的漂移等因素有关^[13].

表 2 样品中各重金属的平均含量

参数	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
平均值/(mg/kg)	60.27	22.22	35.59	74.71	14.63	0.41	32.79
背景值 ^[12] /(mg/kg)	61.00	26.90	22.60	74.20	11.20	0.10	26.00
最大值/(mg/kg)	85.77	47.83	76.16	271.54	25.44	0.34	43.49
最小值/(mg/kg)	53.58	0.00	17.82	45.14	10.24	0.20	31.08
标准差	10.29	12.73	17.90	48.75	3.51	0.04	3.20
变异系数	0.17	0.57	0.50	0.65	0.24	0.09	0.10
PI 值	0.99	0.83	1.57	1.01	1.31	4.19	1.26

注: $PI = \frac{C_i}{S_i}$, C_i 为土壤中 i 指标的实测值, S_i 为污染物 i 的污染评价取值(本文选取全国土壤背景值作为 S_i 的评价取值).

2.3 土壤中的有机质与重金属含量的相关性

采用 Pearson 相关系数分析样品中的有机质

与重金属的相关性,结果如表 3 所示. 由表 3 可知,有机质含量与 Cu、As 呈极显著正相关,而与其他重金属元素呈不显著相关. 这表明,土壤中 Cu、As 的含量随有机质含量的增加而增加,即土壤中的有机质含量对土壤中 Cu、As 的含量影响较大. 研究区土壤有机质与 Cu、As 呈正相关的原因可能是源于有机质中的腐殖酸等对 Cu 和 As 的络合和吸附作用^[14-17]. 本文研究结果与文献^[18-19]的研究结果(公园和道路绿地土壤中的有机质与重金属含量之间没有显著相关性)略有不同,其原因可能是土壤中的有机质与土壤中的重金属含量间的相关性不仅与重金属元素本身的性质有关,还与元素所处的环境、土壤的利用方式等有关.

表 3 研究区测试土壤中重金属含量的统计特征

指标	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
有机质	-0.434	0.130	0.653**	0.104	0.838**	0.369	0.369

注:**表示相关极显著($P \leq 0.01$), *表示相关显著($P \leq 0.05$).

3 结论

对宿州市朱仙庄矿区周边农田土壤中的有机质和重金属含量进行检测显示,研究区土壤中的有机质平均含量和变异系数均较高,分别达到 50.53 g/kg 和 0.81,且不同采样点之间的有机质含量存在较大差异,其原因可能与采样区域大小、农户的耕作方式以及附近电厂的煤粉尘有关. Zn、Cu、Pb、As 和 Cd 在土壤中有轻微富集,其中 Cd 的单因子污染指数大于 4,污染程度最高;Ni、Cu、Zn 的变异系数分别达到 0.57、0.50、0.65,说明这 3 种元素受到人类活动等外界因素的影响. 有机质与 Cu、As 之间呈极显著正相关,其原因可能源于有机质对 Cu 和 As 的络合以及吸附作用. 以上研究结果表明,宿州市朱仙庄矿区周边的农田土壤肥力整体上处于中等水平,重金属元素富集尚不明显. 本文研究结果可为有关部门制定环境管理方案和矿区土地规划提供参考.

(下转第 269 页)

- 及其可靠性分析[J]. 延边大学学报(自然科学版), 2019, 45(3): 268-271.
- [4] 杨志源, 代巍, 刘国斌, 等. 多自由度定位装置及系统[J]. 装备制造技术, 2017(4): 212-214.
- [5] 宋树林, 孙贵青. 用于某转子同心度测量的液性塑料夹具设计[J]. 现代制造技术与装备, 2020(5): 16-19.
- [6] 李文玉. 液性塑料夹具中的薄壁套筒的力学分析[J]. 现代制造技术与装备, 2010(4): 54-55.
- [7] 李传才, 潘玉田, 李会营, 等. 液性塑料夹具[J]. 机械制造与自动化, 2011, 40(4): 27-28.
- [8] 陈树峰, 刘浩. 液性塑料夹具中的薄壁套筒精确设计与分析[J]. 煤矿机械, 2003(9): 11-13.
- [9] 陈向荣, 窦鲁豫. 液性塑料夹具在孔精确定位中的应用[J]. 机床与液压, 2010, 38(2): 112.
- [10] 范凤仙. 加工薄壁零件的弹性胀紧夹具[J]. 制造·材料, 1999, 434(38): 61-62.
- [11] 林水福, 余公藩. 螺栓拧紧力矩-轴向力关系研究[J]. 航空标准化与质量, 1991, 12(6): 16-19.
- [12] 孙靖民. 现代机械设计方法[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2011: 51-52.
- [13] 温秉全. 金属材料手册[M]. 北京: 电子工业出版社, 2009: 8-81.
- [14] 芮延年, 傅文雁. 现代可靠性设计[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 254.

(上接第 259 页)

参考文献:

- ## 参考文献:
- [1] 刘玥,韩雪峰,牛宏,等. 神府矿区煤研石周边土壤重金属污染评价[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版),2015,34(9):1021-1025.
 - [2] 王浩,章明奎. 有机质积累和酸化对污染土壤重金属释放潜力的影响[J]. 土壤通报,2009,40(3):538-541.
 - [3] 杜彩艳,祖艳群,李元. pH 和有机质对土壤 Cd 和锌生物有效性影响研究[J]. 云南农业大学学报,2005,20(4):539-543.
 - [4] 刘军,张成福,孙冬杰,等. 草原区煤矿开采对周边旱作农田土壤养分和重金属的影响[J]. 生态与农村环境学报,2019,35(7):909-916.
 - [5] 李刚,卢楠,魏样. 矿区污染土壤重金属含量与土壤主要养分相关性研究[J]. 西部大开发(土地开发工程研究),2019,4(3):33-38.
 - [6] 雷冬梅,段昌群,王明. 云南不同矿区废弃地土壤肥力与重金属污染评价[J]. 农业环境科学学报,2007,26(2):612-616.
 - [7] 刘凤枝,李玉浸. 土壤监测分析技术[M]. 北京:化学工业出版社,2015.
 - [8] 唐近春. 全国第二次土壤普查与土壤肥料科学的发展[J]. 土壤学报,1989,26(3):234-240.
 - [9] 刘平,张强,程滨,等. 电厂煤粉尘沉降特征及其对周边土壤主要性质的影响[J]. 中国土壤与肥料,2010(5):21-24.
 - [10] 阿依谢姆古丽·图尔荪,艾则孜提约麦尔·麦麦提,玉苏甫·买买提. 伽师县耕作土壤有机质与盐分相关性分析[J]. 中国农学通报,2018,34(3):120-127.
 - [11] 雷咏雯,危常州,李俊华,等. 不同尺度下土壤养分空间变异特征的研究[J]. 土壤,2004,36(4):376-381.
 - [12] 魏复盛,杨国治,蒋德珍,等. 中国土壤元素背景值基本统计量及其特征[J]. 中国环境监测,1991,7(1):1-6.
 - [13] 黄大伟,桂和荣. 宿南矿区土壤重金属含量特征及其来源解析[J]. 地球与环境,2017,45(5):546-554.
 - [14] COVELO E F, VEGAF A, ANDRADE M L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in acid soils II. Soil ranking and influence of soil characteristics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,147(3):862-870.
 - [15] 郭平. 长春市土壤重金属污染机理与防治对策研究[D]. 长春:吉林大学,2005.
 - [16] SAADA A, BREEZE D, CROUZET C, et al. Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes: Role of humic acid nitrogen groups[J]. Chemosphere, 2003, 51(8):757-763.
 - [17] EMENT M T, KHOE G H. Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions[J]. Water Research, 2001,35(3):649-656.
 - [18] 吴建芝,王艳春,田宇,等. 北京市公园和道路绿地土壤重金属含量特征比较研究[J]. 北京园林,2016,32(3):53-58.
 - [19] 乔雪,卢海军,刘姝,等. 齐齐哈尔市主城区道路绿地土壤重金属、pH、有机质含量及相关性研究[J]. 宁夏农林科技,2018,59(2):30-32.