

采煤塌陷区土壤磷赋存形态及其释放规律

姚健健¹, 高良敏¹, 姚素平², 袁震¹, 周庆红¹, 叶圆圆¹

(1. 安徽理工大学 地球与环境学院, 安徽 淮南 232001; 2. 南京大学 地球科学与工程学院, 江苏 南京 210093)

摘要: [目的] 对采煤塌陷区土壤中磷赋存形态以及释放规律进行研究, 了解土壤磷污染特征。[方法] 以淮南矿区潘一矿塌陷区为研究对象, 应用分级提取的方法对塌陷区土壤中磷的赋存形态进行分析测定, 采用室内柱状样模拟实验对土壤中磷释放特征进行研究。[结果] (1) 潘一杨庄塌陷区土壤 TP 的含量在 103.58~489.89 mg/kg 之间, 平均值为 248.47 mg/kg; (2) 活性磷(BAP) 的含量在 86.94~378.24 mg/kg, 占 TP 含量的 43.53%~91.12%, 平均为 71.1%。(3) TP 累计释放量大小依次为: pH=12>pH=3>pH=6>pH=8>pH=10>pH=4。[结论] 采煤塌陷区土壤中 TP 有极高的释磷潜力; 不同 pH 值条件下, 磷的释放强度大小为: 碱性>酸性>中性。

关键词: 采煤塌陷区; 磷; 赋存形态; 释放

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2015)02-0033-04

中图分类号: X53, X752

DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2015.02.008

Phosphorus Speciation and Release Law in Soil of Coal Mining Subsided Area

YAO Jianjian¹, GAO Liangmin¹, YAO Suping², YUAN Zhen¹, ZHOU Qinghong¹, YE Yuanyuan¹

(1. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China; 2. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China)

Abstract: [Objective] This paper mainly studied the phosphorus speciation and release law in the soil of coal mining subsided area, to know the phosphorus pollution characteristics. [Methods] Phosphorus content and fractions in the soil of NO. 1 Panji subsided area were analyzed using sequential extraction method, and the release characteristics of phosphorus in the soil were studied using the columnar sample simulation experiment. [Results] (1) Total phosphorus(TP) content in the soil varied from 103.58 mg/kg to 489.89 mg/kg, and the average content was 248.47 mg/kg; (2) Bioavailable phosphorus(BAP) content varied from 86.94 mg/kg to 378.24 mg/kg, accounting for 43.53%~91.12% of TP; (3) The cumulative release quantity of TP was in the following order: pH=12>pH=3>pH=6>pH=8>pH=10>pH=4. [Conclusion] High potentiality of phosphorus release had been discovered by the research of soil in coal mining subsided area. In different pH conditions, the releasing strength of phosphorus was ranked as: alkaline>acid>neutral.

Keywords: coal mining subsided area; phosphorus; speciation; release

我国 95% 的煤炭来自地下开采。过度的开采造成了大面积的地下采空区, 进而形成地表塌陷。据统计资料显示, 我国因煤矿开采导致地面沉降而形成的大规模地表塌陷区已达近百处, 改变了当地的土地利用类型乃至地表水系的分布格局, 影响社会经济的可持续发展^[1]。淮南矿区处于高潜水位地区, 煤炭开采导致的地下采空区易造成常年或者季节性积水, 形成大面积的地表沉陷水域。地表塌陷前多为农田, 种植

农作物时施肥使得土壤中积累了一定的磷元素。磷元素作为土壤养分和肥力的重要指标, 在塌陷土壤积水后也是决定水体富营养化发生的关键因素。当地下水涌出造成采煤塌陷区积水初期, 被淹土壤中的磷元素就会以内源磷的形式释放出来, 使水体中磷负荷增加, 是水体的潜在污染源^[2-4]。随着煤炭开采活动的继续, 未来还将形成更多的塌陷区。因此, 对采煤塌陷区土壤中磷赋存形态以及释放规律进行研究,

收稿日期: 2014-07-05

修回日期: 2014-07-23

资助项目: 国家科技支撑计划项目“两淮煤矿沉陷区生态环境综合治理关键技术的集成与示范”(2012BAC10B02); 淮南矿业集团科技计划项目(HNKY-生态环境研究室-(2013))

第一作者: 姚健健(1991—), 女(汉族), 安徽省滁州市人, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制、环境化学及生态工程技术。E-mail: yjj199107@126.com。

通信作者: 高良敏(1963—), 男(汉族), 安徽省寿县人, 博士, 教授, 主要从事水文水资源与水污染控制、环境规划管理与评价等方面的研究。E-mail: gaolmin@163.com。

有助于初步掌握土壤磷污染特征,评估磷释放风险,在有效控制外源磷的前提下,研究土壤中磷的释放规律对判定塌陷水域中磷潜在的生态威胁^[5]。以及对采煤塌陷区实现内源污染的防控和矿区环境的生态恢复重建意义重大。本研究以淮南矿区潘一矿塌陷区为研究对象,应用分级提取的方法分析土壤中磷的赋存形态^[6-7],探讨采煤塌陷区土壤中磷赋存形态特征以及释放规律,为掌握塌陷区土壤中磷污染特征以及了解塌陷土地淹水后营养盐的迁移转化规律提供基础数据。

1 材料与方 法

1.1 样品的采集

样品采集时间于 2012 年 8 月,在潘一矿杨庄塌陷区,通过 GPS 定位进行布点采样,围绕杨庄塌陷水域用土壤采样器共采集 18 个表层土样(0—10 cm),样品编号依次为:YZ₁—YZ₁₈。样品采集后,放入干净的聚乙烯密封袋中带回实验室冷冻保存。潘一矿位于淮南市西北部,煤炭开采之前,土地利用类型较单一,为基本农田,以种植小麦和水稻为主。

1.2 分析方法

将采集来的土样,从自封袋中取出,置于通风、阴凉、干燥的地方自然风干。风干后,拣去其中石块以及动植物残体,用玛瑙研钵研磨、过 100 目筛,进行测定。总磷(TP)测定采用碱熔—钼锑抗分光光度法(HJ632—2011),进行分级连续提取,将土壤中无机磷(IP)分为铝结合态磷(Al-P)、铁结合态磷(Fe-P)、闭蓄磷(O-P)、钙结合态磷(Ca-P)。总磷中的无机磷主要以 Al-P, Fe-P, Ca-P, O-P 为主,可溶性磷(DP)含量很小,因而,除了 Al-P, Fe-P, Ca-P, O-P 外,其他的磷素基本上为有机磷(OP)。

本研究采用了常用的柱状样—静态模拟法,采集塌陷区土壤,以 pH 值为变量对磷的释放特征进行分析。使用了高 2 m,管径为 $\Phi 100\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的有机玻璃柱作为释放柱,试验中所填充土壤高度为 0.2 m,添加上覆水高度为 1.8 m,即土壤与水体积比为 1/9。使用较低浓度的 NaOH 溶液和稀 HCl 对上覆水的 pH 值进行调节,调节 pH 值分别为 3, 4, 6, 8, 10, 12。设定采样时间,依次从释放柱中取一定量水样,测定水样 TP。取静置 1 d 后测得的 TP 浓度为初始浓度,根据公式计算土样中磷的瞬时释放量 $q(\text{mg})$ 、释放速率 $v(\text{mg}/\text{d})$ 和累计释放量 $Q(\text{mg})$ 。采集释放试验水样时,采用虹吸的方法,在上覆水高度 1/2 处取样 200 mL,取样之后再分别添加 200 mL 配制好的不同 pH 值的蒸馏水。

2 结果和分 析

2.1 塌陷区土壤磷赋存形态分析

2.1.1 塌陷区土壤总磷(TP)含量 杨庄塌陷区土壤各形态磷的分布情况如图 1 所示。从图 1 各形态磷的分布情况可以看出,TP 含量在 103.58~489.89 mg/kg 之间,平均值为 248.47 mg/kg。除了在点 YZ₆, YZ₁₁, YZ₁₃ 总磷的含量偏高外,其它各点含量相差不大,最大值出现在 YZ₆,最小值在 YZ₃。YZ₆ 点靠近塌陷水域,受水域水质的影响较大,因此该点总磷含量偏高。同时 YZ₁₁, YZ₁₃ 点 TP 含量也相对较高,主要是由于该两点均采集于麦田地里,受农作施肥活动的影响较大。最小值 YZ₃ 点采集于草地,基本不受农作施肥的影响,且周围环境变化程度较小,所以含量相对较低。

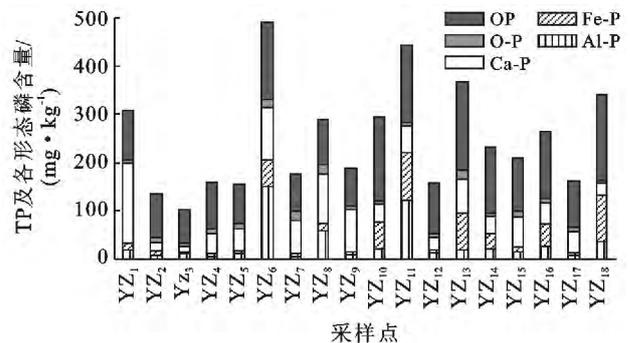


图 1 杨庄塌陷区土壤各形态磷的分布

2.1.2 塌陷区土壤无机磷(IP)的含量 IP 主要包括 Al-P, Fe-P, Ca-P, O-P。从图 1 中可以看出,杨庄塌陷区土壤 IP 变化范围为 32.50~330.47 mg/kg,平均值为 130.25 mg/kg。最大值和最小值也分别出现在 YZ₆ 和 YZ₃ 点,与 TP 变化趋势基本一致。

Al-P, Fe-P 属于不稳态磷,是相对较易释放,较易为生物利用的磷形态,受环境影响较大。Al-P 的含量在 5.40~150.45 mg/kg 之间,平均值为 31.17 mg/kg,在 YZ₆ 和 YZ₁₁ 这两点含量过度偏高外其它各点变化不太大,这两点是和 TP 一样受周边环境变化影响,导致含量相对偏高。YZ₇ 含量偏低,因为该点是采集于农田路边的草地里,受人为农作活动影响较小,周围环境相对稳定,所以含量相对较低。Fe-P 含量在 4.55~99.00 mg/kg 之间,平均值为 30.18 mg/kg,在 YZ₆, YZ₁₀, YZ₁₁, YZ₁₃, YZ₁₈ 点 Fe-P 含量相对偏高,这是因为铁元素具有较强的吸附能力,一定条件下能吸附和结合磷酸盐。

Ca-P 是土壤磷组分中较惰性的成分,性质相对稳定,不易释放。Ca-P 含量在 11.30~168.16 mg/kg 之

间,平均值为 58.76 mg/kg,除在 YZ₁,YZ₆,YZ₈ 点含量偏高外,其它各点含量变化适中,这主要是受居民种植活动的影响。O-P 主要来自于被铁氧化物包裹的磷酸盐,不易受外界因素干扰,较难为生物利用。含量在 5.28~19.40 mg/kg 之间,平均值为 10.14 mg/kg, O-P 含量变化不大,总体含量在 4 种无机磷中偏低。

2.1.3 土壤中活性磷(BAP)的含量 有机磷(OP)是部分活性的一种磷形态,有一定的可矿化和降解性。本研究中不考虑微量可溶性磷(DP)的影响,OP 含量为 TP 与 IP 含量之差。Al-P,Fe-P 是相对较易释放而被生物利用的磷形态。把这 3 类具有释放潜力的磷称为活性磷(BAP)^[8]。由图 2 可以看出,研究区域的 BAP 的含量在 86.94~378.24 mg/kg,占 TP 含量的 43.53%~91.12%,平均为 71.1%,有极高的释磷潜力。塌陷区淹水后,土壤中磷的释放将严重影响水体富营养化程度^[9-11]。

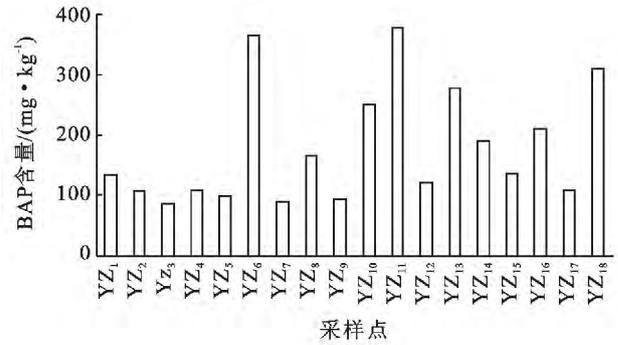


图 2 塌陷区土壤 BAP 的含量

2.2 塌陷区土壤磷的释放特征

2.2.1 TP 的瞬时释放量 *q* 由图 3 可以看出,在整个释放试验过程中,pH 为 3,4 的释放柱内土样,一直处于“释磷”状态;pH 为 6,8,12 的释放柱内土样,不断处于 TP 的“释放—吸附—释放”的交替状态;pH 为 10 的释放柱内土样则一直处于“释磷”阶段。

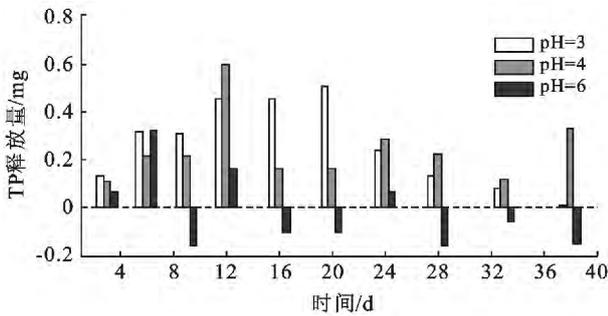
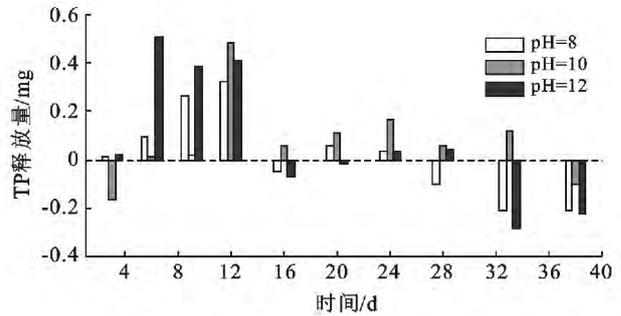


图 3 塌陷区不同 pH 值条件下总磷的瞬时释放量



2.2.2 TP 的释放速率 *v* 从表 1 可以看出,pH 值为 3,4,6,8,10,12 的释放柱,在注水的第 1 d,土样中的 TP 迅速释放,释放速率按大小依次为:pH=12> pH=6>pH=8>pH=10>pH=3>pH=4。在后续的试验过程中,土样中的 TP 释放速率较低,pH 值为 3,4,6,8,10,12 的释放柱内,TP 的释放速率分别

在(-0.07~0.07) mg/d,(-0.11~0.13) mg/d,(-0.16~0.11) mg/d,(-0.09~0.05) mg/d,(-0.11~0.16) mg/d 和(-0.12~0.16) mg/d。总体来说,不同 pH 值的释放柱,除 pH 值为 4 的柱内土样 TP 的释放速率最大值出现在第 12 d 外,其余均在第 1 d 达到最大释放速率^[12]。

表 1 不同 pH 值条件下 TP 的释放速率

释放时间/d	TP 释放速率/(mg · d ⁻¹)					
	pH=3	pH=4	pH=6	pH=8	pH=10	pH=12
1	0.12	0.03	0.35	0.29	0.24	0.59
3	0.07	0.05	0.03	0.01	-0.08	0.01
6	0.06	0.04	0.09	0.03	0.06	0.16
9	0.00	0.00	-0.16	0.05	0.00	-0.04
12	0.05	0.13	0.11	0.02	0.16	0.01
16	0.00	-0.11	-0.07	-0.09	-0.11	-0.12
20	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01
24	-0.07	0.03	0.04	-0.01	0.01	0.01
28	-0.03	-0.02	-0.05	-0.03	-0.03	0.00
33	-0.01	-0.02	0.02	-0.02	0.01	-0.06
38	-0.01	0.04	-0.02	0.00	-0.04	0.01

2.2.3 TP 的累计释放量 Q 由图 4 可以看出,在释放试验的 38 d 内,pH 为 12 的释放柱内 TP 的累计释放量最大,pH 为 4 的累计释放量最小。TP 累计释放量大小依次为:pH=12>pH=3>pH=6>pH=8>pH=10>pH=4。TP 的释放强度大小基本可以归纳为:碱性>酸性>中性^[13-14]。

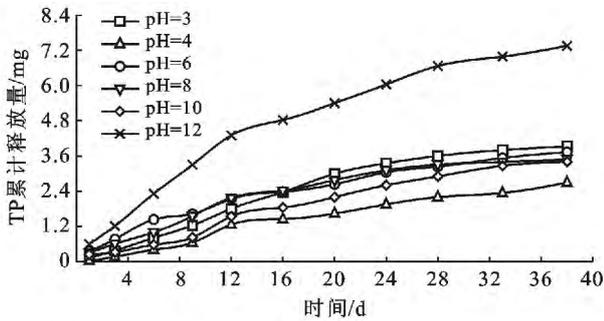


图 4 塌陷区不同 pH 值条件下总磷的累计释放量

3 结论

(1) 杨庄塌陷区土壤 TP 的含量在 103.58~489.89 mg/kg 之间,平均值为 248.47 mg/kg; Al-P 的含量在 5.40~150.45 mg/kg 之间,平均值为 31.17 mg/kg; Fe-P 含量在 4.55~99.00 mg/kg 之间,平均值为 30.18 mg/kg; Ca-P 含量在 11.30~168.16 mg/kg 之间,平均值为 58.76 mg/kg; O-P 含量在 5.28~19.40 mg/kg 之间,平均值为 10.14 mg/kg。

(2) BAP 的含量在 86.94~378.24 mg/kg,占 TP 含量的 43.53%~91.12%,平均为 71.1%,有极高的释磷潜力,在一定环境条件下会成为水体的二次污染源。

(3) 在不同 pH 条件下,释放柱内土样 TP 的释放速率依次为:pH=12>pH=6>pH=8>pH=10>pH=3>pH=4。除了 pH 值为 4 的释放柱内土样 TP 的释放速率最大值出现在第 12 d 之外,其余均在第 1 d 达到最大释放速率。而 TP 的释放强度大小为:碱性>酸性>中性。

[参 考 文 献]

- [1] 严家平,赵志根,许光泉,等. 淮南煤矿开采塌陷区土地综合利用[J]. 煤炭科学技术,2005,32(10):56-58.
- [2] 张彬,方芳,陈猷鹏,等. 三峡水库消落区土壤理化特征及磷赋存形态研究[J]. 环境科学学报,2012,32(3):713-720.
- [3] 孟庆俊. 采煤塌陷地氮磷流失规律研究[D]. 江苏 徐州: 中国矿业大学,2010.
- [4] 舒凤月,刘玉配,赵颖,等. 南四湖水体氮、磷营养盐时空分布特征及营养状态评价[J]. 环境科学,2012,33(11):3748-3752.
- [5] 朱广伟,秦伯强,高光,等. 长江中下游浅水湖泊沉积物中磷的形态及其与水相磷的关系[J]. 环境科学学报,2004,24(3):381-388.
- [6] 彭杜,刘凌,胡进宝. 玄武湖沉积物磷形态的垂向变化和生物有效性[J]. 水资源保护,2009,25(1):31-35.
- [7] 高振美,张波,商景阁,等. 太湖流域小型水源性湖泊氮、磷时空分布及营养状态评价[J]. 环境污染与防治,2012,34(1):9-14.
- [8] 张路,范成新,朱广伟,等. 长江中下游湖泊沉积物生物可利用磷分布特征[J]. 湖泊科学,2006,18(1):36-42.
- [9] 陈如海,詹良通,陈云敏,等. 西溪湿地底泥氮、磷和有机质含量竖向分布规律[J]. 中国环境科学,2010(4):493-498.
- [10] Wu Qunhe, Zhang R, Huang Shan, et al. Effects of bacteria on nitrogen and phosphorus release from river sediment [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(4): 404-412.
- [11] 袁和忠,沈吉,刘恩峰. 太湖不同湖区沉积物磷形态变化分析[J]. 中国环境科学,2010(11):1522-1528.
- [12] 俞海防,高良敏,李玉,等. 淮南潘三采煤塌陷区土壤的养分分布特征[J]. 贵州农业科学,2013,40(12):143-145.
- [13] 沈仁芳,蒋柏藩. 石灰性土壤无机磷的形态分布及其有效性[J]. 土壤学报,1992,29(1):80-86.
- [14] Slomp C P, Malschaert J F P, Van Raaphorst W. The role of adsorption in sediment-water exchange of phosphate in North Sea continental margin sediments[J]. Limnology and Oceanography, 1998, 43(5): 832-846.