

煤矸石土壤砷污染相关性分析

郑景华, 苏华美, 范荣桂, 刘志斌

(辽宁工程技术大学 环境科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 在对内蒙古自治区某矿区周边土壤环境总砷含量、全磷、有机质、含水率等项目测定的基础上, 分析了土壤总砷含量、有效砷含量与土壤理化性质指标的相关性。同时, 通过模拟研究区降水特点和降水量, 采用淋溶试验装置, 对由煤矸石和自然表层土壤组成的两组混合样品在不同 pH 值条件下砷的析出规律进行了实验研究。结果表明, 研究区土壤有效态砷与总砷含量存在显著正相关关系; 总砷含量与 pH 值、全磷存在一定的正相关性, 与有机质和水解性氮之间的相关性不显著; 土壤有效态砷含量与有机质含量呈正相关关系, 与 pH 值呈一定的负相关关系。混合土层中砷的淋出量随淋溶液 pH 值的增加呈降低趋势, pH 值越低, 砷淋出量越高。

关键词: 煤矸石土壤; 砷; 相关性; 淋溶实验

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2014)02-0168-04

中图分类号: X53

DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2014.02.036

Correlation Analysis for Arsenic Pollution in Coal-gangue Soil

ZHENG Jing-hua, SU Hua-mei, FAN Rong-gui, LIU Zhi-bin

(College of Environmental Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning 123000, China)

Abstract: The correlations of soil physicochemical parameters with the total content of arsenic(As) and the available content of arsenic were analyzed based on the measured contents of arsenic, total phosphorus, organic matter and soil moisture in soils around a mine in Inner Mongolia area. There were two mixed samples consisting of coal gangue and local natural topsoil. Arsenic was separated out from the mixed samples through leaching process at different pH values according to rainfall amount and characteristics. Results show that there was a significantly positive correlation between the available arsenic and the total arsenic content. Total arsenic content had a certain positive correlation with pH value and total phosphorus, but insignificant correlation with organic matter and hydrolysable nitrogen. The available As content had a positive correlation with organic matter, but a negative correlation with pH value. The arsenic leaching decreased with the increasing pH value of leaching solution. The lower pH value was, the higher arsenic leaching was.

Keywords: coal-gangue soil; arsenic; correlation; leaching experiment

砷是广泛分布于自然界的一种微量类金属元素, 其毒性及其在环境中的迁移转化规律与重金属相似, 砷同时也是一种致癌元素, 可通过呼吸道、消化道和皮肤接触等途径进入人体, 严重危害人体健康^[1]。土壤中的砷主要来源于两个方面, 一方面是自然因素所致, 主要是成土母质的不同导致各类土壤中砷含量的不同。另一方面是人为因素所致, 这些因素包括采矿^[2-3]、燃煤、农业^[4-5]及工业^[6]使用含砷化合物和其它有机物。这些产物直接或间接进入土壤, 对人类健康造成严重影响^[7-9]。煤是环境中砷的主要来源之一。我国是产煤燃煤大国, 对矿区土壤中砷的研究起

步较晚, 但研究水平进展较快, 取得了一定的进展。冯启言等^[10]研究了有害重金属元素在矸石及其周围土壤中的分布规律; 刘桂建等^[11]分析了煤中微量元素的发现、分布规律、赋存状态等。土壤的环境条件 pH 值、Eh 值、CEC 以及铁、铝、钙、镁等含量等都影响砷的形态分布^[12-13]。另外, 土壤的氧化还原条件、无机硫、磷、有机质含量^[14]等也是影响砷存留与释放的主要因素。本研究以内蒙古自治区某矿区周边煤矸石及土壤样品为研究对象, 在前期分析土壤砷的分布及赋存形态的基础上, 对砷在土壤中迁移相关性进行分析, 并模拟当地降水, 分析了不同降雨条件对砷

收稿日期: 2013-01-30

修回日期: 2013-06-13

资助项目: 国家自然科学基金项目“神华集团内蒙古矿区煤中砷对周边生态环境的影响规律研究”(51174266)

作者简介: 郑景华(1970—), 男(汉族), 山东省寿光县人, 硕士, 讲师, 主要从事矿山环境方面教学与研究。E-mail: zhengjh123000@163.com。

通信作者: 刘志斌(1954—), 男(汉族), 河北省清苑县人, 硕士, 教授, 主要从事矿山废弃地生态恢复研究。E-mail: liuzhibin@163.com。

的淋出影响,可为我国其它矿区开采过程中砷污染防治提供一定的借鉴意义。

1 材料与方 法

1.1 实验土壤理化性质

实验采样选取具有代表性的 19 个土壤样品,采样时间 2012 年 5 月,采样点位置、采样深度详见表 1。土壤经风干后去除有机物残体,过 2 mm 筛备用。

土壤总砷含量和理化指标详见表 2。

1.2 煤矸石样品

煤矸石来源于研究区的两座不同排矸年限、不同风化程度的矸石山^[15]。

采用“蛇形采样法”,确定多个采样点位,将每个采样点样品混合后按“四分法”缩分,在实验室内各种样品又被粉碎成粒径小于或等于 10 mm 的颗粒,供淋溶实验使用。

表 1 实验土壤概况

样品编号	采样地点	样点特征描述	采样深度/cm
1	3 号矸石山	位于矸石山脚下,周围环境经过绿化	0—20
2	3 号矸石山	位于矸石山脚下,周围环境经过绿化	20—40
3	3 号矸石山	距矸石山 4 m,周围环境经过绿化	0—20
4	3 号矸石山	距矸石山 4 m,周围环境经过绿化	20—40
5	3 号矸石山	距矸石山 8 m,周围环境经过绿化	0—20
6	3 号矸石山	距矸石山 8 m,周围环境经过绿化	20—40
7	3 号矸石山	距矸石山 12 m	0—20
8	3 号矸石山	距矸石山 20 m	0—20
9	3 号矸石山	距矸石山 50 m	0—20
10	3 号矸石山	距矸石山 100 m	0—20
11	3 号矸石山	距矸石山 500 m,靠近新的矸石山	0—20
12	矿区内河流	河边农田土,周围是菜地	0—20
13	矿区内河流	干涸河底,周围是菜地	0—20
14	小树林	农田,旁边是矿井污水沟	0—20
15	1 号矸石山	距矸石山 50 m	0—20
16	2 号矸石山	距矸石山 50 m	0—20
17	神东小区	周围是居民居住区	0—20
18	粉煤灰堆	粉煤灰堆下风向,周围是当地植物	0—20
19	砖厂	周围是自然表土	0—20

表 2 土壤样品的理化性质

样品编号	总砷含量/(mg·kg ⁻¹)	含水率/%	全磷/%	有机质含量/(g·kg ⁻¹)	水解性氮/(mg·kg ⁻¹)	pH 值
1	8.16	1.66	0.042 5	40.78	12.5	8.03
2	6.74	1.82	0.057 4	32.10	17.2	7.78
3	5.39	1.28	0.051 2	26.95	14.4	7.73
4	2.43	0.53	0.030 3	12.15	16.8	7.83
5	3.83	1.07	0.051 0	19.17	19.3	7.56
6	3.08	1.34	0.061 5	15.38	22.5	7.85
7	3.09	0.72	0.072 0	15.44	18.2	7.37
8	4.25	0.47	0.042 1	9.165	18.9	7.49
9	5.63	1.65	0.078 3	12.17	25.0	7.55
10	5.01	1.03	0.070 1	25.07	20.0	7.65
11	20.21	0.74	0.093 9	17.69	52.5	7.94
12	5.34	1.21	0.084 4	14.72	38.1	7.24
13	5.94	0.44	0.114 1	20.54	21.1	7.77
14	9.91	0.85	0.131 2	22.75	7.5	7.88
15	13.55	0.63	0.194 5	13.98	3.3	7.85
16	19.44	1.21	0.075 9	27.03	24.3	8.08
17	9.64	1.06	0.061 8	21.21	55.0	8.20
18	13.30	0.78	0.070 6	14.52	22.5	8.06
19	13.79	1.33	0.051 7	44.96	37.8	7.72

1.3 淋溶样品组成

淋溶实验以动态淋溶方式进行,淋溶样品由当地表层土壤与不同风化程度的煤矸石两部分组成。供试土壤 pH 值为 7.72,有机质含量为 32.54 g/kg,全磷含量为 0.039%,水解性氮含量为 0.378%^[16],质地类型为栗钙土(国际分类制),总砷含量为 13.79 mg/kg。1 号样品为煤矸石山顶部高度风化混合煤矸石,砷含量为 21.38 mg/kg;2 号样品为新排的新鲜混合煤矸石,砷含量为 16.14 mg/kg。

1.4 淋溶实验设计

淋溶实验装置如图 1 所示,淋溶土柱为高 25 cm,内径 5 cm 的有机玻璃管。先在土柱底部铺一层 1 cm 厚的细沙,然后铺 1 cm 粗砂,加土 250 g(约 15 cm 厚度),加煤矸石 100 g(约 5 cm 厚度),再在煤矸石上加 1 cm 厚的粗砂,所有粗、细沙都事先用酸浸泡,去离子水冲洗。将 1 号煤矸石和 2 号煤矸石与土壤组成的土柱分别称为 1 号样品和 2 号样品。

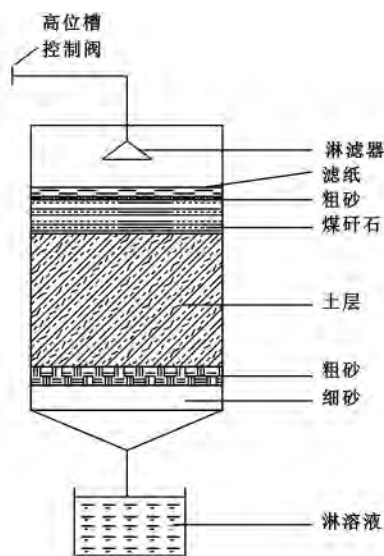


图 1 淋溶模拟实验装置设计图

1.5 样品测定方法

根据当地降水量及降水特点,模拟总的淋溶量为 900 ml(相当于当地 1 a 的降雨量),每天每次仅淋溶 200 ml,至第 5 天淋溶 100 ml 后停止淋溶。研究区由于大量燃煤以及煤矸石自燃等现象造成的酸性降雨较普遍,平均降雨 pH 值低于 5.6,为此本实验选取用稀 HCl,NaOH 和蒸馏水调配成 pH 值为 3 和 5 的淋溶液,同时以蒸馏水(测得其 pH=6.9)作对照。试验开始之前,先在淋溶柱中加入一定量的待淋溶液浸湿煤矸石和土壤。淋出液中砷的浓度采用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(GB7485—87)测定。按 Tessier 传统方法(5 步连续浸提)得到的 5 种形态的

砷可以被植物吸收,所以将前 5 种形态视为具有活性的砷看作一部分,称为有效态砷。有效态砷含量测量方法是在 Tessier 法的基础上进行了改进,将土壤中的砷分为 6 种形态,即有效态砷的 5 种形态上加上水溶态砷。

1.6 数据分析方法

试验所得实测数据经整理,用 SPSS 19.0 软件对土壤总砷含量、有效态砷含量分别与土壤含水率、全磷、有机质含量、水溶性氮含量和 pH 值进行相关性分析。

2 结果与分析

2.1 土壤总砷含量与土壤理化性质相关性分析

由表 3 可见,土壤总砷含量与理化性质之间存在不同程度的相关性。总砷含量与全磷之间存在正相关性,是砷和磷元素属于同一主族元素,两者化学性质相似,在自然界中往往是共生的,但是当土壤磷含量高到一定程度时,二者表现出的是竞争吸附关系,因研究样品属于低磷土壤,所以二者表现出的是共生关系;砷含量与土壤 pH 值存在一定的正相关性,原因是在酸性条件下,煤矸石中的砷元素与周围的水、土壤等介质可以部分交换。

表 3 土壤理化性质和土壤总砷含量之间的相关性

项目	含水率	全磷	有机质	水解性氮	pH 值
总砷含量	-0.510	0.586**	0.283	-0.204	0.474*

注:*表示在 $p < 0.05$ 水平显著相关,**表示在 $p < 0.01$ 水平显著相关。样本数 $n=19$ 。

2.2 有效态砷含量与总砷含量及土壤理化性质相关性分析

选取了 6 个砷含量相对较高的样品,各形态砷含量详见表 4。可见,土壤中残渣态砷含量占绝对优势,依次是钙型砷、铁型砷和铝型砷,交换态砷与水溶态砷含量都极低。运用 SPSS 19.0 将土壤有效态砷含量分别与土壤总砷含量、土壤含水率、全磷、有机质、水溶性氮含量和 pH 值进行相关性分析,分析结果详见表 5。

由表 5 可见,土壤有效态砷含量受土壤中总砷含量的影响较大,有效态砷含量与总砷含量呈显著正相关关系,随着土壤总砷含量的增加,土壤有效态砷含量增加;有效态砷含量与有机质含量呈正相关关系,说明砷在土壤中“活性”强,容易与土壤有机物形成更活跃、更容易被作物吸收的有效态;与 pH 值呈一定的负相关,说明土壤 pH 值越低,土壤有效态砷含量越高,可见,土壤的酸碱条件直接影响土壤氧化还

原状态,进而影响砷的存在形态、有效性及迁移转化能力。

表 4 土壤样品中各形态砷的含量状况 mg/kg

赋存状态	样品编号					
	11号	14号	16号	17号	18号	19号
水溶态砷(H ₂ O-As)	0.051	0.031	0.047	0.029	0.036	0.040
交换态砷(A-As)	0.339	0.174	0.311	0.281	0.121	0.124
铝型砷(Al-As)	2.160	0.779	1.010	0.673	0.845	0.716
铁型砷(Fe-As)	2.759	1.023	2.040	1.532	1.388	2.020
钙型砷(Ca-As)	3.851	1.472	3.651	0.995	1.812	1.799
残渣态砷(O-As)	11.046	6.429	12.381	6.132	9.101	9.093
有效态 As	9.054	3.479	7.059	3.509	4.202	4.699
总 As	20.206	9.908	19.440	9.641	13.303	13.792

表 5 有效态砷含量与土壤理化性质的相关性

项目	总砷含量	含水率	全磷	有机质	水解性氮	pH 值
有效砷	0.975**	-0.51	0.036	0.283*	0.352	-0.274*

注: *表示在 $p < 0.05$ 水平显著相关; **表示在 $p < 0.01$ 水平显著相关。样本数 $n=6$ 。

2.3 淋溶实验结果与分析

在以 pH 值分别为 3 和 5 号样品及蒸馏水为淋溶液进行为期 5 d 的淋溶之后,由煤矸石与土壤组成的 1 号和 2 号样品中砷的淋出结果详见表 6。

表 6 不同 pH 值条件下各样品淋出液中砷含量 $\mu\text{g/L}$

淋溶量/ ml	pH=3		pH=5		蒸馏水	
	1号 样品	2号 样品	1号 样品	2号 样品	1号 样品	2号 样品
50	3.11	4.92	2.41	3.74	2.11	1.66
100	3.72	7.71	2.93	6.71	2.74	1.33
150	6.54	4.28	4.46	4.32	2.52	1.91
200	8.19	3.88	7.80	3.63	4.79	3.27
250	14.78	12.21	10.78	8.21	6.78	7.20
300	15.66	15.60	12.66	9.66	7.66	8.63
350	17.48	14.77	15.48	13.68	6.48	6.71
400	17.93	17.27	16.93	11.27	7.93	6.27
450	20.38	14.92	16.38	9.17	8.38	7.17
500	17.77	12.21	15.77	11.21	9.77	8.21
550	15.26	8.21	14.93	7.31	11.43	7.13
600	14.77	5.67	13.77	5.22	7.77	4.71
650	5.23	5.10	7.23	3.12	7.23	2.11
700	5.12	3.37	4.12	3.40	3.52	2.42
750	3.31	3.29	2.31	2.27	2.11	2.33
800	3.21	2.55	2.21	1.54	2.21	1.54
850	3.17	4.94	2.42	3.72	2.11	1.70
900	3.66	7.68	2.93	6.67	2.65	1.28

由表 6 可以看出不同 pH 值条件下淋出液中砷含量随淋溶量的变化趋势,模拟 1 a 降雨量的淋溶试验后,砷的淋出量在 1.31~20.38 $\mu\text{g/L}$,淋出的最高峰浓度为 0.02 mg/L,远低于地下水 III 类标准(0.05 mg/L),也低于我国《生活饮用水卫生标准(GB5749—55)》中规定的砷应小于 0.05 mg/L 的要求。可见,降雨会增加地下水的砷含量,短期内不会对地下水环境造成风险,但是在长期降雨的情况下,可能对地下水环境带来一定的安全隐患。

此外,初期淋出液中砷的含量很小,是由于土壤和砷之间有吸附作用,煤矸石中的砷被土壤吸附,达到一定程度吸附饱和之后,多余的砷才能随淋溶液一起淋出,且实验初只能将煤矸石中水溶态的砷淋出。实验每天淋溶 200 ml,淋溶之后煤矸石和土壤就等于浸泡在相应 pH 值的淋溶液中,随着浸泡时间及淋溶量的增加,交换态砷也不断被淋出,铁锰结合态砷和钙结合态砷也不断转化成交换态砷以及水溶态砷,导致砷的淋出量增加。

在相同降雨量条件下,1 号样品砷的淋出量高于 2 号。原因除了煤矸石的初始含砷量对淋出液中砷浓度有一定的影响外,矸石的风化程度对砷的淋出也有一定的影响。造成矸石风化程度对砷的淋出有影响的原因是由于风蚀和雨水的淋溶,把矸石内部结构打开,使矿物晶格中的难溶性砷转化成易溶性砷,从而导致其迁移能力增强。由此可见,煤矸石风化程度越高,砷的淋出量越多。

3 结论

(1) 研究区土壤样品总砷含量与土壤理化性质存在不同程度的相关性。总砷含量与全磷、pH 值之间存在正相关性,与有机质和水解性氮之间的相关性不显著。

(2) 研究区土壤中有效态砷含量与总砷含量呈显著正相关,与有机质含量呈正相关,与 pH 值呈一定的负相关关系;与全磷含量、水解性氮含量以及含水率的相关性不明显。

(3) 土壤样品砷的淋出量与矸石山风化程度有关,风化程度越大,淋出量越大。在相同的降雨量条件下,砷的淋出量随 pH 值的减小呈增加趋势,酸雨会增加砷污染当地地下水的风险。

[参 考 文 献]

- [1] 李功振,许爱芹. 京杭大运河(徐州段)砷的形态的分步特征研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(1): 69-71.
- [2] 徐友宁,陈社斌,陈华清,等. 大柳塔煤矿开发土壤重金属污染响应研究[J]. 中国矿业, 2007, 16(7): 47-54.

(下转第 176 页)

术能有效改善官地水电站工程扰动区的土壤环境,其中以植被混凝土护坡技术的改善效果最佳。

[参 考 文 献]

- [1] 徐旌,陈丽晖. 大型水电站建设的环境影响及生态修复:以云南漫湾水电站为例[J]. 云南环境科学,2005,24(4): 14-18.
- [2] 梅朋森,王力,韩京成,等. 水电开发对雅砻江流域生态环境的影响[J]. 三峡大学学报,2009,31(2): 8-12.
- [3] 翟海波. 雅砻江锦屏水电站工程区干扰对植被的影响[D]. 重庆:西南大学,2007.
- [4] 彭少麟. 恢复生态学植被重建[J]. 生态科学,1996,15(22):26-31.
- [5] 夏振尧. 向家坝水电站扰动边坡人工植被群落初期演替过程与稳定性研究[D]. 湖北 武汉:武汉大学,2010.
- [6] 魏科梁,夏振尧,夏栋,等. 四川官地水电站工程扰动区植被恢复初期群落特征分析[J]. 福建林业科技,2012,39(2): 19-34.
- [7] 王生忠,秦品光. 种植槽工艺法在岩质陡坡生态环境治理中的应用[J]. 西部探矿工程,2008(10): 175-177.
- [8] 郜开富,徐文斌. 种植槽技术在高陡边坡生态环境治理中的应用探讨[J]. 探矿工程,2010,37(9): 71-73.
- [9] 宋玲,余娜,许文年,等. 植被混凝土护坡绿化技术在高陡边坡生态治理中的应用[J]. 中国水土保持,2009(5): 15-16.
- [10] 许文年,夏振尧,戴方喜,等. 恢复生态学理论在岩质边坡绿化工程中的应用[J]. 中国水土保持,2005(4): 31-33.
- [11] 章家恩. 生态学常用实验研究方法与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [12] 潘发明. 森林土壤肥力的综合分析评价[J]. 四川林勘设计,1997(1): 32-39.
- [13] Huang Biao, Sun Weixia, Zhao Yongcun, et al. Temporal and spatial variability of soil organic matter and total nitrogen in an agricultural ecosystem as affected by farming practices[J]. Geoderma, 2007, 139(3/4): 336-345.
- [14] 许文年,王铁桥,叶建军,等. 岩石边坡护坡绿化技术应用研究[J]. 水利水电技术,2002,33(7): 35-36,40.
- [15] 许文年,王铁桥,叶建军,等. 工程边坡绿化技术初探[J]. 三峡大学学报:自然科学版,2001,23(6): 512-513.

(上接第 171 页)

- [3] 徐红宁,许嘉琳. 我国砷异常区的成因和分析[J]. 土壤,1996(2):80-84.
- [4] 丁佳红,刘登义,储玲,等. 重金属污染土壤植物修复的研究进展和应用前景[J]. 生物学杂志,2004,21(4):6-10.
- [5] 赵广东,王兵,苏铁成,等. 煤矸石山废弃地不同植物复垦措施及其对土壤化学性质的影响[J]. 中国水土保持科学,2005,3(2):65-69.
- [6] 姚敏,梁成华,杜立宇,等. 沈阳某冶炼厂污染土壤中砷的稳定化研究[J]. 环境科学与技术,2008,31(6):8-11.
- [7] 方凤满,杨丁,王琳琳,等. 芜湖燃煤电厂周边土壤中砷汞的分布特征研究[J]. 水土保持学报,2010,24(1):109-113.
- [8] 田贺忠,曲益萍. 2005 年中国燃煤大气砷排放清单[J]. 环境科学,2009,30(4):956-962.
- [9] 郑刘根,刘桂建,高连芬,等. 中国煤中砷的含量分布,赋存状态,富集及环境意义[J]. 地球学报,2006,27(4): 355-366.
- [10] 冯启言,刘桂建. 兖州煤田矸石中的微量有害元素及其对土壤环境的影响[J]. 中国矿业,2002,11(1):67-69.
- [11] 刘桂建,彭子成,王桂梁,等. 煤中微量元素研究进展[J]. 地球科学进展,2002,17(1):53-62.
- [12] 陈静,王学军,朱立军. pH 值和矿物成分对砷在红土中的迁移影响[J]. 环境化学,2003,22(2): 121-125.
- [13] 卢爱卿,任守政,石勇,等. 煤中砷的迁移及富集机理[J]. 新疆地质,2001,19(4):309-311.
- [14] Fitz W J, Wenzel W W. Arsenic transformations in the soil-rhizospher-plant system: Fundamentals and potential application to phytoremediation[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 99(3):259-278.
- [15] 李东艳,方元元,任玉芬,等. 煤矸石堆周围土壤重金属污染特征分析:以焦作市中马村矿为例[J]. 煤田地质与勘探,2004,32(5):15-17.
- [16] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 3 版. 北京:中国农业出版社,2000.