

煤矿区表层土壤中饱和烃污染物的组成与分布*

杨 策 钟宁宁[†] 王新伟 尹秀英 张枝焕 朱 雷

(中国石油大学(北京)石油天然气成藏机理教育部重点实验室, 北京昌平 102249)

摘 要 应用 GC-MS 技术检测石龙区表层土壤中饱和烃馏分, 共鉴别正构烷烃、甾类、萜类等系列的 85 种代表性化合物, 分析了饱和烃在不同功能区域含量及分布特征, 并结合分子有机地球化学参数对其污染来源作了初步探讨。结果表明, 受煤矿开采活动影响的区域土壤中饱和烃含量远高于无矿区域, 以矸石山周围和炼焦区最为严重; 正构烷烃的高碳数部分较少、低碳数部分较多、主峰碳为 C₁₆ 或 C₁₈、姥植比和藿/莫比值大、地质构型甾烷和 C₂₉αα20R 甾烷的含量较高, 这些特征与煤岩中状况接近, 表明石龙区表层土壤并非现代沉积物或是天然状态下的表层土壤。煤矿区煤及矸石等堆放、储藏、运输、加工过程中大量煤岩屑或煤灰长期沉降积累可能是矿区土壤有机质主要输入源。

关键词 煤矿区; 表层土壤; 饱和烃

中图分类号 X825 文献标识码 A

饱和烃污染是环境有机污染中的一大部分, 危害性较大, 如正构烷烃分子量增大时, 其麻醉性的毒性也增加, C₈~C₁₆ 的中碳烃可引起神经系统的障碍, 并强烈地刺激呼吸器官。当分子量进一步增加时, 甚至有产生皮肤癌的危险^[1]。大气、水体及河流底泥沉积物中都广泛分布有饱和烃类化合物, 水体、大气中烃类污染物可通过不同途径进入土壤中, 土壤也成为其吸收、迁移和积累的主要介质^[2]。以往研究土壤污染多以重金属污染为主, 并制定有详尽的污染指标, 而对土壤中有机类污染则相对较少, 国外研究烃类的危害、分析鉴定以及漏油事故中对土壤污染过程及其修复治理措施较多^[3~7]; 国内多以河流沉积物为主要研究对象^[8~11], 并且多环芳烃研究较为深入^[12~15], 在特殊的煤矿开采环境下土壤中饱和烃类污染仍未受到重视。受煤炭开发、加工活动的影响, 煤矿区域尤其是在矸石山、炼焦区域以及污灌区域的土壤污染严重^[16]。石龙区开采历史悠久, 煤质多为肥煤、气煤, 煤阶中等, 现拟分析石龙区土壤样品中饱和烃馏分的组成及分布特征, 并利用生物标志物及其参数的方法探讨其可能的来源, 为矿区环境污染治理提供依据。

生物标志物是指生物体死亡后在沉积作用及成岩作用过程中, 受微生物作用、埋藏作用、无机催化作用

的影响, 经过物理化学反应最终生成的稳定有机化合物。类异戊二烯烃、萜类、甾类等有机化合物就是地质体中具有特征性的生物标志物^[17]。作为有机地球化学的重要组成部分, 生物标志物已经广泛应用于油气成因与评价领域^[18,19], 将其理论用于分析土壤中有机物污染物的来源, 将会有较好的指示意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集

石龙区隶属平顶山市, 全区总面积 37.9 km², 含煤面积 28 km², 辖区内韩梁矿区的煤炭资源储量 3.3 × 10⁸ t。全区生产矿井主要集中在青草岭以东, 石龙河以西, 纵贯区域南北。本次采样布点原则是在辖区内以采用 500 m × 500 m 矩形网格布点采样, 在污染严重的区域内密集采样。每个样品在约 100 m × 100 m 区域中心和四角共采集 5 份子样品, 采样深度 0~20 cm。2003 年 11 月共采集土壤样品 92 个, 将采集的各子样品运回实验室, 分别风干、过 20 目筛备用。选取不同功能区域(煤矿区、农业区、焦化厂区和污灌区)的 12 个代表性样品进行以下实验。样品的地理位置分布见图 1, 采样点周围环境状况描述见表 1。

* 河南省科技攻关计划项目(0424440045)资助

[†] 通讯作者, E-mail: nmzhongxp@cup.edu.cn

作者简介: 杨 策(1978~), 女, 河北人, 博士研究生, 主要从事环境有机地球化学研究

收稿日期: 2006-03-02; 收到修改稿日期: 2006-06-25

表1 采样点特征

Table 1 Characteristics of soil samples

编号 No.	土壤类别 Soil type	所属功能区 Functional zone	pH	周围环境描述 Surroundings
T38	砂土 Sand soil	煤矿区 Mining zone	7.63	西側距煤矿千余米 Thousand meters away from coal mine to its west
T41	壤土 Loam soil	煤矿区 Mining zone	8.23	西北距煤矿约500m Five hundred meters away from coal mine to its northwest
T45	粘土 Clay	煤矿区 Mining zone	7.60	西南距煤矿约500m Five hundred meters away from coal mine to its southwest
S12	壤土 Loam soil	煤矿区 Mining zone	7.39	西北距煤矿千余米 Thousand meters away from coal mine to its northwest
S26	壤土 Loam soil	煤矿区 Mining zone	8.36	东北500m为矸石山 Five hundred meters away from the gangue dumping to its northeast
SL6	砂土 Sand soil	焦化区 Coking zone	7.84	原土法炼焦作业区 Original local coking area
S2	壤土 Loam soil	焦化区 Coking zone	5.74	荒地,原土法炼焦作业区 Wasteland and original local coking area
S20	砂土 Sand soil	污灌区 Sewage irrigated zone	5.90	水塘岸边土壤 Soil near lake side
S33	砂土 Sand soil	污灌区 Sewage irrigated zone	8.27	耕地,东北百余米为水塘 Fam land and there is a lake hundred meters away from its northeast
S21	粘土 Clay	农业区 Farming zone	6.33	耕地,周围为村庄 Farm land surrounded with villages
T29	粘土 Clay	农业区 Farming zone	6.77	菜地,水塘边 Farm land near lake
S32	砂土 Sand soil	农业区 Farming zone	8.16	低山,荒坡地 Wasteland on the small hill

1.2 样品预处理

按表1选择的代表性样品,对每个样品取其等量子样混合均匀后称80g研磨至60目(其中T41、T29各取两份作平行分析),放入索氏脂肪抽提器上用二氯甲烷与甲醇(98:2)萃取24h,用活化的铜片脱硫。水浴温度稳定在60℃,浓缩抽提液,最终转移至已恒重的称量瓶中。将载物称量瓶在不超过40℃的条件下自然挥发至近干,后置于干燥器中30min,恒重法定量。

用硅胶氧化铝层析柱将抽提物族组分分离。层析柱安装在10~30℃的通风柜中,在柱底部填塞少量脱脂棉,依次加入3g硅胶、2g氧化铝,并加入6ml正己烷润湿柱子。用少量石油醚溶解载物称量瓶中抽提物,再用移液管小心移取到层析柱,用少量石油醚反复冲洗载物称量瓶3~4次,以确保抽提物全部转移至层析柱,同时添加石油醚淋洗层析柱。依次分别用30ml石油醚淋洗饱和烃;以20ml二氯甲烷与石油醚(2:1)淋洗芳烃;用10ml二氯甲烷与甲醇(95:5)淋洗非烃,用称量瓶承接各烃馏分。将饱和烃、芳烃和非烃淋出液在不超过40℃的条件下挥发至近干后,置于干燥器中30min,称重。将已称

重的饱和烃、芳烃和非烃馏分用正己烷定容至0.5ml,放入冰箱中于-26℃保存至检测。本研究参考了沉积物与土壤样品分析方法^[2,9,11],同时经预备土样进行方法实验分析后作出了一些调整,具体实验流程如上所述。本文只讨论饱和烃馏分。

1.3 GC-MS分析

采用American Finnigan Trace DSQ型GC-MS仪,配置HP-5MS弹性石英毛细柱(30m×0.25mm×0.25μm),载气为He,恒压100kPa,采用不分流进样方式;初温为80℃,以3.5℃min⁻¹的速度升温至250℃,再以2℃min⁻¹的速度升温至300℃恒温15min,至样品完全流出色谱柱;EI源70eV,;倍增器电压1300V,离子源温度250℃,扫描速度1.6s次⁻¹,全扫描分析m/z范围35~500。

1.4 数据处理

饱和烃化合物根据标样保留时间、化合物质谱特征及NIST质谱数据库检索,参照生物标志物质量色谱图集^[20]进行定性分析。恒重法定量计算土壤中饱和烃浓度,标志物参数根据饱和烃各系列化合物在质量色谱图上的峰面积大小进行计算,并应用比值法解析饱和烃可能的来源。



图 1 土壤采样点分布图

Fig 1 Location of sampling sites in Shilong

2 结果与讨论

检出的饱和烃化合物主要包括正构烷烃、类异戊间二烯烃、甾类、萜类等系列的共 85 种代表性化合物, 未检测出饱和支链烷烃及环烷烃等化合物。

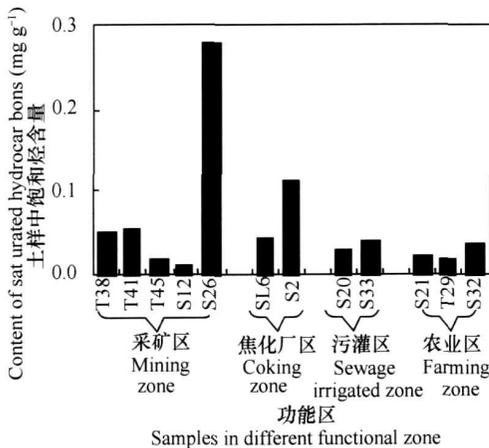


图 2 石龙区土壤样品饱和烃分布特征

Fig. 2 Content distribution of saturated hydrocarbons in soil samples from Shilong

2.1 饱和烃总量在不同功能区域的分布特征

不同功能区域土壤样品中饱和烃总含量差别较大, 在采矿区及焦炉厂区土壤中饱和烃含量明显高

于农业区域饱和烃含量, 尤其以矸石山附近土壤中饱和烃含量最高 (S26), 其次为焦炉厂区; 污灌区土壤中饱和烃含量略高于农业区土壤中饱和烃含量 (图 2)。

2.2 正构烷烃组成及分布特征

正烷烃是石油的主要成分之一, 亦广泛分布于煤中。土壤样品中正烷烃碳数分布范围在 $C_{12} \sim C_{35}$, 单峰态分布, 主峰碳为 nC_{16} 或 nC_{18} 。不同功能区域土壤样品中正构烷烃质量色谱图特征有所不同: 图 3a 中, 主峰碳后面的中碳数含量降低较为明显; 图 3b 中主峰碳前面的低碳数含量依次升高, 主峰碳后面的中碳数含量依次降低, 峰型较为平缓; 图 3c 中, 主峰碳前 C_{16} 、 C_{17} 含量较高, 后面高碳数含量较低; 图 3d 中主峰碳后面高碳数含量较低, 峰型较为尖锐。

随着煤变质程度的增高正烷烃奇偶优势 (OEP)⁽¹⁾ 趋近于 1, 随着演化程度的增加 (即煤阶升高), 重烃 ($> C_{25}$) 减少, 轻烃增多, 碳数范围缩小, 主峰碳向低碳数位置移动^[18]。碳优势指数 CPI 值越大说明自然源贡献越大, 反之说明人为源影响大^[21]。整体上来说正烷烃的高碳部分较少, 低碳部分较多, 主峰前移为 nC_{16} 或 nC_{18} , 碳优势指数 (CPI)⁽²⁾ 较低, 为 0.58~1.44, 平均为 0.83, 很显然说明土壤样品并非现代沉积物或是天然状态下的表层土壤 (图 4a)。奇偶优势指数 (图 4b) 为 0.88~2.89, 均值 1.29, 但在农业区 OEP 指数明显偏高, 尤其是青草岭山地上土壤 (样品 S32) 奇偶优势明显。因此推测整个区域内煤灰沉降是主要的影响因素, 煤矿的开采将地下的煤等堆放地表, 并在储藏、运输过程中扬起, 在长期降落积累作用下造成地表土壤污染。煤灰沉降为近源污染, 因此在矿区稍远些的农业区受到的影响则稍小些。

2.3 类异戊二烯烃

检出的异戊二烯烃主要为姥鲛烷和植烷。植醇在有氧的弱氧化-弱还原环境下, 生成姥鲛烷 (Pr); 在缺氧的还原环境下被还原成植烷 (Ph)。因此可用姥植比 (Pr/Ph) 作为环境指标, 一般来说, $Pr/Ph < 1$, 指示还原环境; $Pr/Ph > 1$, 指示氧化环境。煤系地层姥植比均较大, 并且随埋藏加深和演化程度的增加, 姥植比增大, Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 降低。图 5 所示, 姥

$$(1) OEP = \frac{C_{21} + 6C_{23} + C_{25}}{4(C_{22} + C_{24})}$$

$$(2) CPI = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right)$$

植比范围为 1.11~ 2.69, 平均 1.86, 指示氧化环境, 据资料华北煤岩姥植比介于 1.38~ 2.95 之间^[15], 因此土壤中异戊二烯烃来源与煤岩密切相关, 并在农业区相对低些。从总体上说整个区域类异戊二烯烃分布差异不大。

2.4 萜类化合物组成及分布特征

土壤样品中检出的萜类物质主要有三环萜烷和五环三萜烷等 36 种化合物, 包括 C₁₉~ C₂₉ 三环萜烷、C₂₄ 四环萜烷、藿烷、莫烷、伽马蜡烷等。萜类化合物中 C₃₀αβ 藿烷含量最高, 三环萜类含量最低。

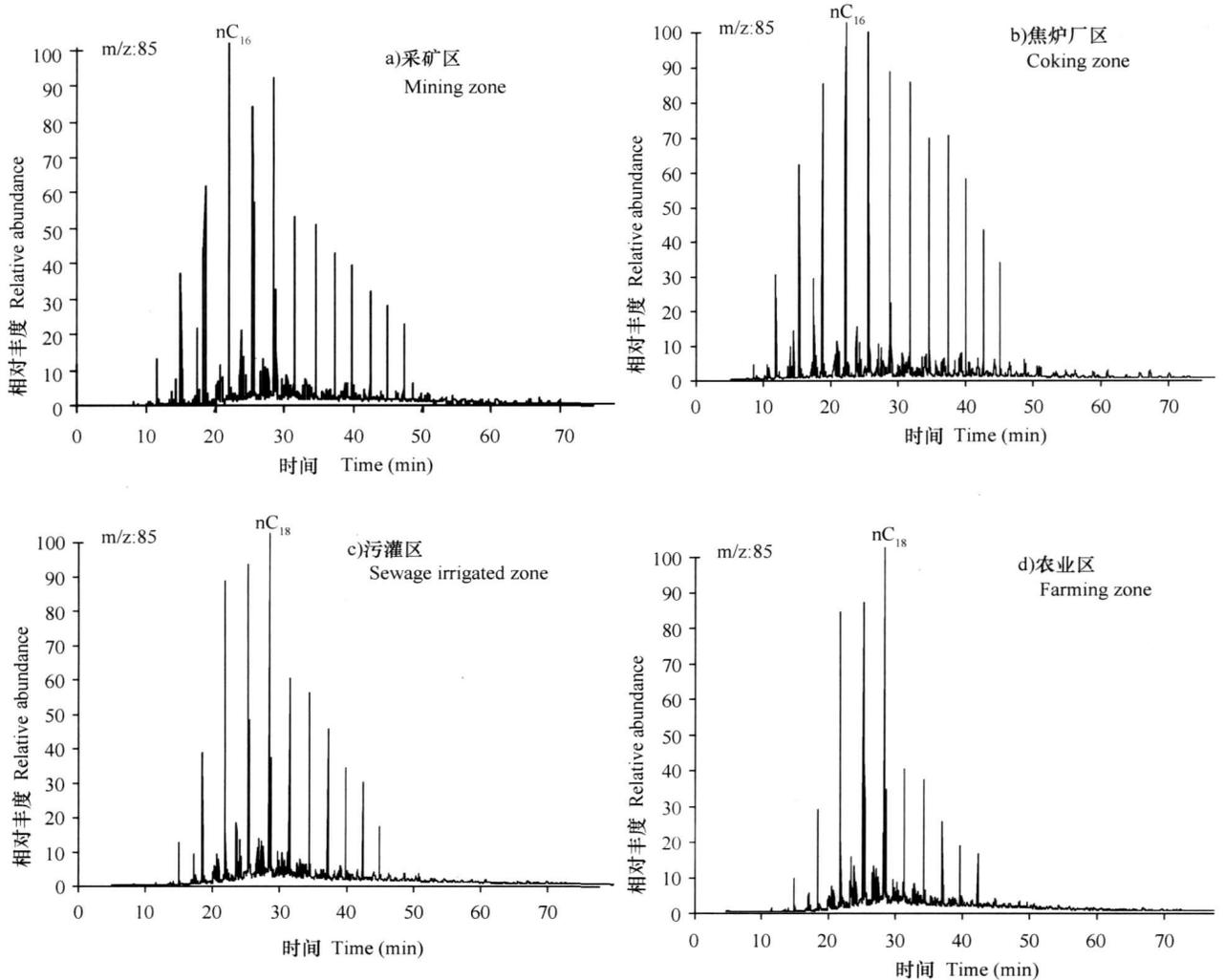


图3 石龙区不同功能区土壤样品中正构烷烃碳数分布类型

Fig 3 Distribution patterns of carbon numbers of n-alkanes in soil samples from Shilong

萜类化合物是石油中较为普遍的生物标志物。现代沉积物和很不成熟的沉积岩中, 五环三萜系列中 C₃₀ 以下的藿烷主要保留了从生物前身物继承来的 ββ 构型, 并可向 αβ 型和 βα 型演化; C₃₁ 及以上藿烷以生物构型(22R) 为主, 随着演化程度的增高向地质构型(22S) 转化, 因此在地下的沉积岩石和原油中, 藿烷系列往往呈现较多的 αβ 型异构体、并在 C₃₁ 及以上藿烷中 22S 和 22R 异构体混合分布的特征^[18]。样品中藿烷/莫烷(图 6a) 为 2.98~ 6.34, 均

值为 4.14, 藿烷(αβ 型) 含量远远高于莫烷(βα 型), 较高含量的 αβ 构型说明检测的土壤样品其演化程度是较高的, 即可能来自地下深层; C₃₁22S/(22S+22R) 值为 0.58~ 0.61, 22S 和 22R 异构体含量相当, 这与煤和石油中的藿烷分布特征^[16] 相似, 也表明这些萜类化合物主要来源于化石燃料—煤。

非藿烷类五环三萜烷如伽马蜡烷, 在以高等植物为主要来源的腐植型生油岩及腐植煤中含量相对很低。样品中伽马蜡烷/藿烷的最高比值为 0.11

(图 6b), 伽马蜡烷含量极低, 这与石龙区境内产腐殖煤状况相符。

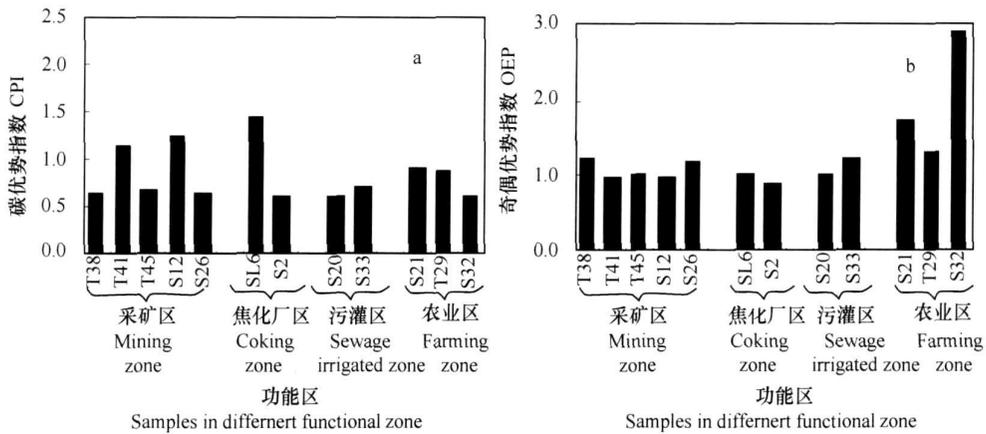


图 4 土壤样品正构烷烃参数分布特征

Fig 4 Distribution characteristics of parameters of normal alkanes in soil samples from Shilong

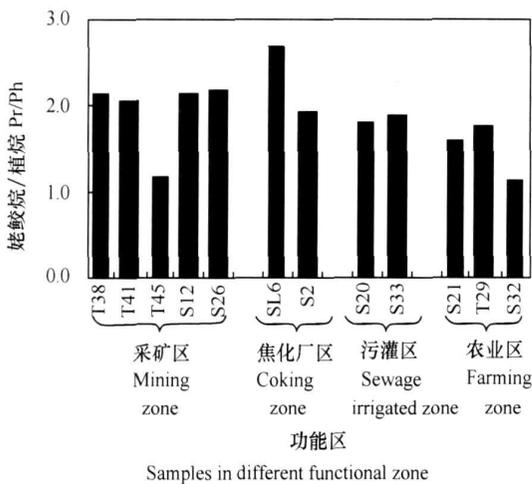


图 5 土壤样品中类异戊二烯烃参数分布特征

Fig. 5 Distribution characteristics of parameters of iso- prenoids in soil samples from Shilong

2.5 甾类化合物组成及分布特征

甾类化合物是地质体中分布很广泛的一大类生物标志物, 检出的 24 种甾烷系列化合物包括规则甾烷、重排甾烷、孕甾烷和升孕甾烷等化合物, 其中规则甾烷含量最高, 其次为重排甾烷, 孕甾烷和升孕甾烷含量相对很低 (图 7)。

现代沉积物和不成熟沉积物中甾烷往往保留了原始的生物构型 (R 型), 它们在成岩演化阶段将向更为稳定的地质构型 (S 型) 演化^[18]。 $\alpha\alpha\alpha\text{C}_{29}$ 甾烷 $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ 可以反映样品所经历的地质过程 (受热历史), 因此能够区别来源于煤、岩的有机物质

(经历过地下较高的温度) 和土壤中自生的有机物质 (只经历地表的较低温度变化)。石龙区土壤样品的 $\alpha\alpha\alpha\text{C}_{29}$ 甾烷 $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ 比较接近, 比值范围 0.41~0.56, 均值为 0.49 (图 8), 表明有机物经历的热演化状况是类似的, 亦即地质构型和生物构型的甾烷含量相当。由此可见, 表土中非天然成因的现代沉积物, 主要属“演化程度较高”的煤和岩石的来源物, 可能为井下开挖的物质转移到地面或近地表所影响。这也说明, 表层土壤不同程度地受到了同一来源的影响, 其来自于逐年累积的煤、岩降尘输入的可能性较大。

$\text{C}_{27}\alpha\alpha\alpha\text{20R}$ 甾烷和 $\text{C}_{28}\alpha\alpha\alpha\text{20R}$ 甾烷代表低等水生生物输入, 而 $\text{C}_{29}\alpha\alpha\alpha\text{20R}$ 甾烷是较好的陆源高等植物输入指标^[17], 三者的相对组成可以作为源解析参数, 表征有机质的生物先质 (bio-precursor) 的差别。在图 9 中, $\text{C}_{27}\alpha\alpha\alpha\text{20R}$ 甾烷、 $\text{C}_{28}\alpha\alpha\alpha\text{20R}$ 甾烷、 $\text{C}_{29}\alpha\alpha\alpha\text{20R}$ 甾烷相对组成三角图中样点大部分落在高等植物生源分布区, C_{29} 含量较高, 与煤十分接近, 说明煤矿区土壤有机质含量很大程度上受到了煤炭开发等人类活动的影响。同时, 较特殊的两样点也说明矿区降尘对石龙区境内土壤有机质含量的影响程度不尽相同, 矸石堆附近土壤 (S26) 接受煤粉尘、煤屑较为容易, 而青草岭土样 (S32) 则难于受到其海拔低百余米处降尘的影响。S32 样点的 $\alpha\alpha\alpha\text{C}_{29}$ 甾烷 $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ 值在所有样品中比较偏低 (即 R 构型的含量较高) (图 9), 也反映了 S32 样点生物来源物质较多的特点。

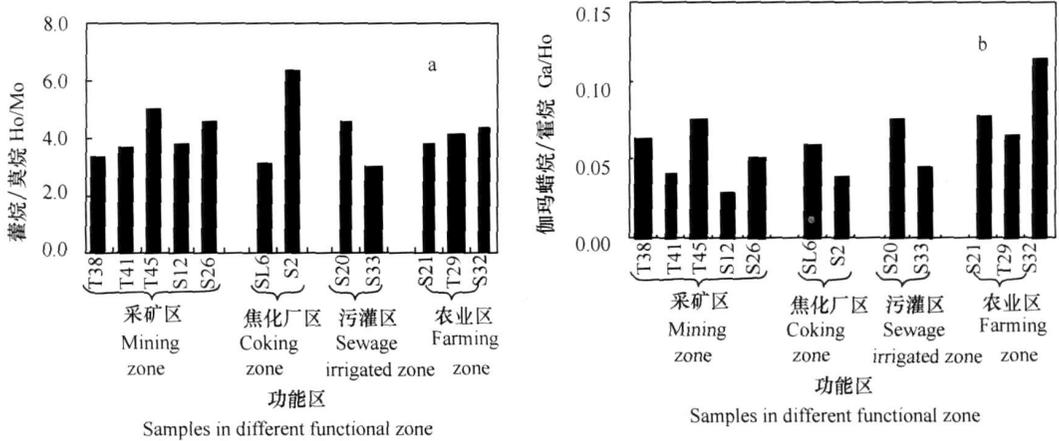


图6 石龙区土壤样品中萜类化合物参数分布特征
Fig. 6 Distribution characteristics of terpenoids parameters in soil samples from Shilong

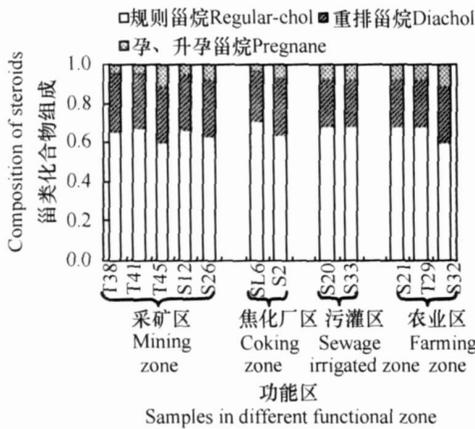


图7 土壤样品不同类型甾烷百分含量

Fig. 7 Contents of steroids in soil samples from Shilong

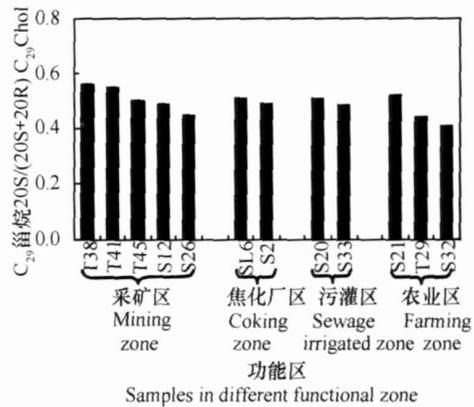


图8 土壤样品中甾类化合物参数分布特征

Fig. 8 Distribution characteristics of parameters of steroids in soil samples from Shilong

3 结论

1) 在不同的煤矿开采、加工活动区域饱和烃化合物总量差别较大。总体上,受煤矿开采加工活动影响越大,表层土壤中饱和烃的含量越高。以采矿业矸石山周围及焦炉厂最高,污灌区次之,远离煤矿区域的影响最小;

2) 煤矿区表层土壤中饱和烃的组成特征差别不大:正烷烃的高碳数部分(nC_{19}^+)较少、低碳数部分(nC_{18}^-)较多、主峰碳在 C_{16} – C_{18} 之间,姥植比和藿/莫比值较大,且地质构型甾烷和 $C_{29}\alpha\alpha 20R$ 甾烷的含量较高。这些都与当地煤岩中的状况十分接近,说明表层土壤中可能有较多的煤矿开采、煤及煤矸石等储运过程中产生的碎屑或粉尘长期沉降积累的物质。

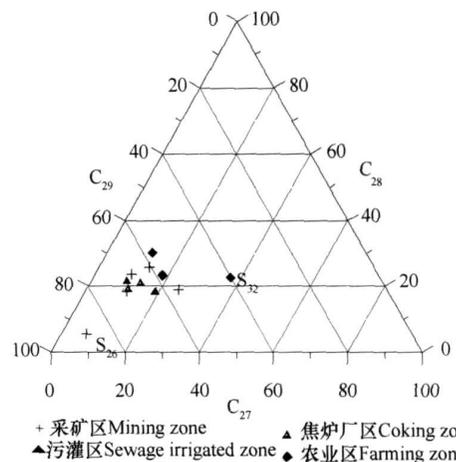


图9 石龙区土壤的甾烷相对组成三角图

Fig. 9 Triangular diagram of the composition of regular steroids in soil samples from Shibong

3) 姥植比、藿烷/莫烷、 $\alpha\alpha\text{C}_{29}$ 甾烷 20S/(20S+20R) 及 C_{27} 、 C_{28} 、 $\text{C}_{29}\alpha\alpha\text{20R}$ -甾烷等都可以作为鉴别煤矿区表层土壤中饱和烃来源的特征参数。

参考文献

- [1] 成玉, 盛国英, 闵育顺, 等. 珠江三角洲气溶胶中正构烷烃的分布规律、来源及其时空变化. 环境科学学报, 1999, 19(1): 96~ 100. Cheng Y, Sheng G Y, Min Y S, *et al.* Distributions and sources of alkanes in aerosols from the Pearl River Delta and their changes with seasons and function zones(In Chinese). Acta Sci. Circum., 1999, 19(1): 96~ 100
- [2] 张枝焕, 陶澍, 吴水平, 等. 天津地区表层土壤和河流表层沉积物中正构烷烃化合物的成因分析. 地球与环境, 2005, 33(1): 15~ 22. Zhang Z H, Tao S, Wu S P, *et al.* Genetic analysis of normal alkane contaminants in the surface soils and fluvial sediments from Tianjin region (In Chinese). Earth and Environment, 2005, 33(1): 15~ 22
- [3] Sakai H, Sii G, Keijo N, *et al.* Estimation of the time periods and processes for penetration of selected spilled oils and fuels in different soils in the laboratory. Spill Science & Technology Bulletin, 2003, 8(56): 451~ 465
- [4] Mangas E, Vaquero M T, Momellas L, *et al.* Analysis and fate of aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge amended soils. Chemosphere, 1998, 36(1): 61~ 72
- [5] Green G, Nichols P D. Hydrocarbons and sterols in marine sediments and soils at Davis Station, Antarctica: A survey for human derived contaminants. Antarctic Science, 1995, 7(2): 137~ 144
- [6] Fine P, Graber E R, Yaron B. Soil interactions with petroleum hydrocarbons: Abiotic processes. Soil Technology, 1997, 10: 133~ 153
- [7] Nocentini M, Pinelli D, Fava F. Bioremediation of a soil contaminated by hydrocarbon mixtures: The residual concentration problem. Chemosphere, 2000 (41): 1115~ 1123
- [8] 张枝焕, 陶澍, 沈伟然, 等. 天津地区主要河流表层沉积物中饱和烃的组成与分布特征. 地球化学, 2004, 33(3): 291~ 299. Zhang Z H, Tao S, Shen W R, *et al.* Characterization of saturated hydrocarbon in surface sediments from rivers in Tianjin, China(In Chinese). Geochimica, 2004, 33(3): 291~ 299
- [9] 康跃惠, 盛国英, 傅家谟, 等. 珠江澳门河口沉积物柱样品正构烷烃研究. 地球化学, 2000, 29(3): 302~ 310. Kang Y H, Sheng G Y, Fu J M, *et al.* The study of n-alkanes in sedimentary core from Macao Estuary, Pearl River(In Chinese). Geochimica, 2000, 29(3): 302~ 310
- [10] 张枝焕, 陶澍, 叶必雄, 等. 土壤和沉积物中烃类污染物的主要来源与识别标志. 土壤通报, 2004, 35(6): 793~ 797. Zhang Z H, Tao S, Ye B X, *et al.* Pollution sources and identification of hydrocarbon in soil and sediment using molecular markers(In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 2004, 35(6): 793~ 797
- [11] 张枝焕, 陶澍, 彭正琼, 等. 天津地区土壤中饱和烃污染物的化学组成及分布特征. 中国环境科学, 2003, 23(6): 602~ 605. Zhang Z H, Tao S, Peng Z Q, *et al.* Characterization of saturated hydrocarbon in soil in Tianjin, China(In Chinese). China Environ. Sci., 2003, 23(6): 602~ 605
- [12] 麦碧娴, 林峥, 张干, 等. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究—多环芳烃和有机氯农药的分布及特征. 环境科学学报, 2000, 20(2): 192~ 197. Mai B X, Lin Z, Zhang G, *et al.* Organic contaminants in surface sediments from rivers of the Pearl River Delta and estuary The distribution and characteristics of PAHs and organochlorine pesticides(In Chinese). Acta Sci. Circum., 2000, 20(2): 192~ 197
- [13] 许士奋, 蒋新, 王连生, 等. 长江和辽河沉积物中的多环芳烃类污染物. 中国环境科学, 2000, 20(2): 128~ 131. Xu S F, Jiang X, Wang L S, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) pollutants in sediments of the Yangse River(In Chinese). China Environ Sci, 2000, 20(2): 128~ 131
- [14] 章海波, 骆永明, 黄铭洪, 等. 香港土壤研究 III. 土壤中多环芳烃的含量及其来源初探. 土壤学报, 2005, 42(6): 936~ 941. Zhang H B, Luo Y M, Huang M H, *et al.* Hong Kong soil reseaches III. PAHs contents in soils and their origins(In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(6): 936~ 941
- [15] 段永红, 陶澍, 王学军, 等. 天津表土中多环芳烃含量的空间分布特征与来源. 土壤学报, 2005, 42(6): 942~ 947. Duan Y H, Tao S, Wang X J, *et al.* Spatial distribution and sources PAHs in Tianjin's top soil(In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(6): 942~ 947
- [16] 平顶山市西市区志编纂委员会编. 平顶山西区志. 郑州: 中州古籍出版社, 1995. Editorial Committee of Chorography of West Distinct in Pingdingshan City. Chorography of West distinct in Pingdingshan City(In Chinese). Zhengzhou: Zhongzhou Press for China Books, 1995
- [17] 孙中诚, 王徽枢. 煤地球化学. 北京: 煤炭工业出版社, 1995. Sun Z C, Wang H S. Coal Geochemistry(In Chinese). Beijing: China Coal Industry Press, 1995
- [18] 曾宪章, 梁荻刚, 王忠然, 等. 中国陆相原油和生油岩中的生物标志物. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1989. Zeng X Z, Liang D G, Wang Z R, *et al.* Biomarkers in Terrestrial Crude Oil and Carbonate Rocks in China(In Chinese). Lanzhou: Gansu Science and Technology Press, 1989
- [19] 约翰斯 R B 主编. 王铁冠, 黄第藩, 徐丽娜, 等译. 沉积记录中的生物标志物. 北京: 科学出版社, 1991. Johns R B. ed. trans. Wang T G, Huang D P, Xu L N, *et al.* Biomarkers in Sedimentation(In Chinese). Beijing: Science Press, 1991
- [20] 王培荣. 生物标志物质量色谱图集. 北京: 石油工业出版社, 1993. Wang P R. Collection of Mass Chromatogram of Biomarkers(In Chinese). Beijing: Petroleum Industry Press, 1993
- [21] 周家斌, 王铁冠, 黄云碧, 等. 北京地区大气颗粒物中正构烷烃的粒径分布及污染源示踪研究. 石油大学学报(自然科学版), 2004, 28(5): 121~ 125. Zhou J B, Wang T G, Huang Y B, *et al.* Tracing study on pollutants and size distribution of n-alkanes in airborne particles in Beijing area(In Chinese). Journal of the University of Petroleum, China(Natural Science Edition), 2004, 28(5): 121~ 125

COMPOSITION AND DISTRIBUTION CHARACTERISTICS OF SATURATED HYDROCARBONS IN SURFACE SOIL SAMPLES FROM A COAL-MINING AREA

Yang Ce Zhong Ningning[†] Wang Xinwei Yin Xiuying Zhang Zhihuan Zhu Lei

(Faculty of Natural Resource and Information Technology, China University of Petroleum (Beijing), Changping, Beijing 102249, China)

Abstract Surface soil samples collected from Shilong coal mining area were tested for saturated hydrocarbons by means of GC-MS, and 85 representative kinds of chemical compounds including normal alkanes, steroids, terpenoids, etc., were detected. Composition and distribution characteristics of the saturated hydrocarbons in soils of different functional zones were analyzed and their sources were explored, with their molecular organic geochemical parameters taken into account. Results show that the soils in the areas affected by coal mining were much higher in content of saturated hydrocarbons than those in non-affected areas, especially higher in soils around the gangue dumping grounds and coking plants; with normal alkanes, the portion high in carbon number was small, but the portion low in carbon number was great, and their C_{max} were at 16 or 18, and their Pr/Ph and hopane/moretane ratios were high; and the content of sterane of geological configuration type and C_{29} sterane were high, too. These geochemical characteristics were quite close to those of raw coal, suggesting that the surface soil layer of the Shilong area is not of contemporary sediments or naturally formed surface soil. Deposition of large volumes of coal slack or dust generated from the coal mining operation, such as dumping, storage, transport and processing of coal and gangue may be the major source of organic matter in the soils of the coal mining area.

Key words Coal-mining area; Top soil; Saturated hydrocarbons