

采矿活动对矿区土壤中重金属污染研究*

崔龙鹏^{1,4} 白建峰¹ 史永红¹ 颜事龙² 黄文辉³ 唐修义¹

(1 安徽理工大学资源与环境工程系, 安徽淮南 232001)

(2 安徽理工大学化学工程系, 安徽淮南 232001)

(3 中国地质大学能源地质系, 北京 100083)

(4 Department of Chemistry, University of Aberdeen, AB24 3UE, UK)

摘要 以国家亿吨煤建设基地、已有百年开采历史的淮南矿区为例, 研究长期采矿活动(尤其是煤矸石堆积)造成的矿区土壤重金属污染。从不同开采历史的3个矿井区(大约分别为100、50、25年)选择4条土壤采样线, 系统采集煤矸石堆附近的土壤样品, 使用美国IRIS Intrepid电感耦合等离子体质谱直读光谱仪对土壤中主要有害元素(Cu、Ni、Pb、Zn、Sn、Cr、Co)进行分析, 用土壤标样(GBW07403)控制分析质量。采用元素富集系数法(Al为参比元素)来评价重金属的富集水平。研究结果表明: 矿区土壤已表现来自采矿活动的重金属污染贡献, 且具有累积性。不同矿井区土壤中重金属含量呈现随开采历史及堆积煤矸石风化时间长而递减的趋势, 且Co、Cu、Zn、Ni、Pb表现相对较强的迁移性, 其含量在部分矿井区土壤中超过国家土壤一级污染标准。但矿区土壤中分析的重金属元素均未超过国家土壤二级污染标准, 这说明煤矸石中重金属向周围土壤的迁移是缓慢过程。

关键词 淮南矿区; 煤矸石; 土壤; 重金属; 污染

中图分类号 X53

文献标识码 A

目前在全球煤炭开采的国家和地区, 矿业活动已产生大量的矿业固体废物, 其长期堆积产生的重金属污染受到重视, 国外如美国^[1~4]、英国^[5]、俄罗斯^[6]、意大利^[7]、澳大利亚^[8]、巴西^[9]、印度^[10]等, 针对矿区环境开展了大量研究工作。近年来, 国内学者针对煤炭开发活动排放煤矸石的环境污染问题开展了相关研究工作^[11~14], 同时, 也开展了土壤污染植物修复和矿区生态恢复研究工作^[15~18]。但对整个矿区因采矿活动引起的环境效应研究较少, 尚无系统地研究不同开采历史矿井区土壤重金属污染规律的报道。矿山固体废物在其堆积和填埋过程中, 长期处于与地下环境相异的地表环境, 将受到水、生物、温度、压力、人类活动等多因素的综合影响, 尾矿渣通过矿物风化溶解其所含的重金属从岩石圈进入水圈, 从而在整个圈层中以多种途径循环^[19]。因此, 煤矸石环境效应的系统调查研究, 对矿区环境治理和生态恢复具有重要意义。

淮南是座因煤而建的矿业城市, 地处华东, 目前

已被国家确立为国家重点发展的年产亿吨煤基地, 大量煤矸石的产出和塌陷区的形成将是淮南矿区面临的两大生态环境问题。煤矸石的大量长期堆积, 在风化淋溶过程中, 是否会造成周围土壤的重金属污染。1989年安徽省地质矿产局⁽¹⁾对淮南地区及其周边地区的土壤进行了地球化学普查。采样方法为每平方千米4个子样合并为1个组合样品; 金属元素采用光谱半定量法测定。研究结果^[20]认为西部蔡家岗和东部九龙岗一大通区土壤受到Sn、Zn、Co、Hg、Pb等重金属污染, 并认为土壤中重金属有多种来源, 有些元素含量异常高, 如Sn(175.4 mg kg^{-1})、Zn(2360 mg kg^{-1})。淮南是一个有百年开采历史的矿区城市, 煤矸石在区内长期堆积风化迁移出的重金属必定是土壤中重金属的重要来源之一, 但缺乏矿区土壤中重金属污染的系统性研究。矿区土壤本身受煤矸石长期堆积等矿业活动的影响多大呢? 影响规律如何? 因此, 本论文以不同采矿历史形成煤矸石堆为切入点, 关注煤矸石堆长期淋溶产生的重

* 安徽省自然科学基金项目(00045313)、安徽省“十五”攻关项目(01013020)和国家自然科学基金项目(40272124)资助

作者简介: 崔龙鹏(1964~), 男, 博士生, 副教授, 环境化学专业

(1) 安徽省地质矿产局三三七地质队, 淮南市城市区域地质调查, 1989, 3~5

收稿日期: 2004-01-07; 收到修改稿日期: 2004-07-16

金属迁移, 对附近田地中耕作层土壤的环境影响进行深入调查研究, 以便为煤矸石塌陷区复垦工程实践提供科学依据和技术支撑。

1 研究区概况

长期的采矿活动, 淮南矿区已形成 30 余座煤矸石堆(图 1)。东部为开采历史最长的报废矿井区(自 1903 年在大通开挖煤炭始, 已有百年开采历史)(以下简称废矿井区)。长期堆存的煤矸石已风化碎裂, 在煤矸石堆与土壤的交界处, 已无明显界限。该区已没有太大的矸石堆, 大多已填充塌陷区或被其他方式利用。西部为淮南主要矿井区(现有 9 对矿井), 开采历史为 50 a 左右(以下简称老矿井区), 大小煤矸石堆 24 处, 占地约 1.604 km², 这是淮南矿区煤矸石堆集中区域, 老矸石堆底部已具一定程度的风化。而淮河以北为潘谢矿区, 为 20 世纪 70 年代未开始建设的矿井区, 开采历史 25 a 左右(以下简称新矿井区), 现已形成 6 个大的煤矸石堆, 其风化程度较弱。

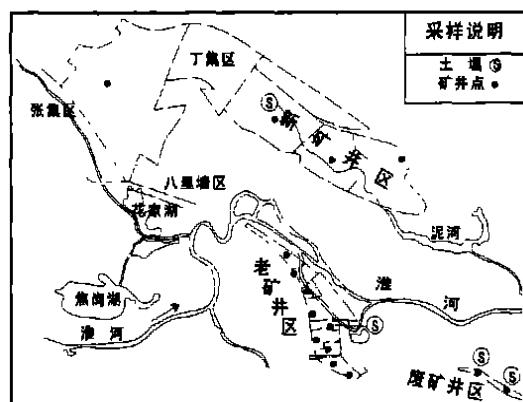


图 1 土壤样品采集示意图

Fig 1 A diagram of soil sampling

风化的煤矸石颗粒, 因风的吹刮和水的淋溶, 每个矿区矸石堆附近土壤、水体中煤矸石颗粒非常多; 矿区内, 煤矸石堆积处, 处于地势低凹处, 导致煤矸石颗粒扩散相对密集的距离常常在 500~800 m, 并且形成离煤矸石堆距离越近, 土壤中飘散煤矸石颗粒越多的现象。

2 材料与方法

2.1 样品采集与处理

本次样品采集方法主要依据以下原则: (1) 结合

煤矿开采和矿区煤矸石堆积的历史, 充分考虑不同风化年代, 按由长到短, 划分三个有代表性的矿井区(即废矿井区、老矿井区和新矿井区), 并在煤矸石堆附近选择 4 条采样线进行系统采样。采样线选择时, 充分考虑排除其他污染源对采样地污染贡献的可能性。(2) 样品采集布点, 根据淮南主吹风向(因其会影响煤矸石堆中细、微颗粒降落趋势)、雨水淋溶流出煤矸石堆的可能方向(通过广泛现场调查)、煤矸石堆附近土壤表面矸石颗粒的散布疏密情况, 按距煤矸石堆距离远近合理布点, 实际采样距离为 0.5~800 m 之间。采样区及采样线位置见图 1。

采样方法为: 使用预先削好的木板片, 剔除表层薄薄的一层土, 以除去肥料、根须等杂物, 采样深度为 < 10 cm。然后, 在采样主线上确定采样位置, 在此点先采集一个样品约 0.5 kg, 再以此点为圆心、2 m 为半径的圆周长上选定四个采样点, 分别采集 0.5 kg 土壤。5 个土壤样品混合均匀, 储存于塑料袋中作为一个样品。本研究在废矿井区(大通、九龙岗)、老矿井区、新矿井区分别采集 13、6、6 个土壤样品, 样品总计 25 个。

所有土壤样品在 < 40 °C 下干燥至恒重, 手工敲碎并研磨后过 150 目尼龙筛。土壤样品在中国科学院南京土壤研究所生物与生化研究室用 HNO₃-HF-HClO₄ 进行湿消化预处理, 采用 IRIS Intrepid 电感耦合等离子体全谱直读光谱仪(美国 Thermo Elemental 公司生产)分析土壤中的重金属, 仪器分析参数为: RF 功率: 1 150 W; 冷却气流量: 14 L min⁻¹; 等离子气流量: 0.5 L min⁻¹; 雾化器压力: 25psi; 雾化器类型: 石英同轴雾化器 + 旋流雾化室; 室温: 23 °C; 湿度: 55%。

2.2 样品分析质量控制

为控制样品的预处理及仪器分析质量, 本研究选用了地质矿产部颁布的土壤标样(GBW07403)作为标准参考物, 以评价分析过程的精确性。标准物种测值及回收率见表 1。结果表明, 部分元素 Cr、Ni、Sn、Al、Zn 获得较好的回收率, 但 Co、Cu 略微偏高, 而 Pb 略微偏低, 此外, Cu、Ni 元素测值表现出较高的相对误差。

3 结果与讨论

3.1 煤矸石中重金属的含量

本项研究中, 为确保煤矸石样品的代表性和统计意义, 分别从矿区内三个代表性矿井下, 依据淮

表 1 土壤标样测值与标准值比较

Table 1 Comparison between measured values of the soil samples and benchmark values (mg kg^{-1})

元素 Element	参数 Parameter			元素 Element	参数 Parameter		
	测值(M) ²⁾ Measure value	标准值(C) ²⁾ Benchmark value	回收率(M/C, %) Recovery rate		测值(M) ²⁾ Measure value	标准值(C) ²⁾ Benchmark value	回收率(M/C, %) Recovery rate
Al ¹⁾	55.0±1.2	64.8±0.7	85	Ni	10.0±3.4	12.0±2.0	84
Co	7.1±1.2	5.5±1.0	129	Pb	16.9±0.9	26.0±4.0	65
Cr	27.0±4.7	32.0±6.0	84	Sn	2.1±0.6	2.5±0.4	85
Cu	14.3±5.4	11.4±1.6	125	Zn	32.1±4.2	31.0±4.0	104

1) g kg^{-1} ; 2) 平均值±标准差 Mean±SD

南煤田主采煤层特点, 系统采集煤层顶板、底板、夹矸样品, 共采集具代表性的煤矸石原始样 46 个。煤矸石中重金属元素含量丰度结果见表 2。煤矸石有重要环境意义的重金属元素中, Cu、Ni、Sn 含量均大于中国土壤背景值, 而 Co、Cr、Pb、Zn 均略低于中国

土壤背景值。但从矿区土壤重金属污染的环境生态风险评价分析, 仅以重金属元素的总量难以有效评价有害元素的迁移性和生物利用性。因此, 土壤中重金属的积聚调查研究十分必要。

表 2 煤矸石中重金属元素含量

Table 2 The content of heavy metals in coal mine spoils (mg kg^{-1})

元素 Element	含量 ¹⁾ Content	范围 Range	元素 Element	含量 ¹⁾ Content	范围 Range
Co	10.47±5.07	2.27~20.97	Pb	32.22±11.17	13.63~76.08
Cr	50.66±13.82	10.29~92.28	Sn	7.51±6.09	0.12~21.81
Cu	42.05±21.15	0.12~236.9	Zn	58.48±29.18	24.38~122.0
Ni	211.1±160.5	13.50~630.1			

注: 数据系于中国地质大学(北京)化石燃料重点实验室用 ICP-MS 分析。Note: Data were analyzed with ICP MS in the key fossil fuel laboratory of the China University of Geosciences; 1) 平均差±标准差 Mean±SD.

3.2 土壤中重金属含量变化

土壤样品分析结果见表 3。尽管在土壤采样剖面上仍按距煤矸石堆的距离采集样品, 但并没有表现随着距离煤矸石堆越远, 重金属含量呈明显降低的趋势, 这与刘桂建等^[21]的研究结果相异, 其研究认为, 受煤矸石淋溶水迁移影响, 随着距离煤矸石堆越远, 土壤中重金属含量越低。这一结论与两者研究的采样方法差异有一定关系, 其采样距离为 5~60 m, 采样深度为 10~30 cm, 而本研究采样范围为 0.5~800 m, 采样深度为表层(< 10 cm)。但各元素的方差分析表明, 有些元素在不同剖面上的含量或同一剖面中不同元素的含量却有较大的变化(如图 2), 例如, 大通土壤中的 Zn、九龙岗土壤中的 Cu 和 Ni。本研究认为: 矿区土壤中重金属主要是煤矸石堆淋溶水的迁入、煤矸石细颗粒的风吹扩散而降落于土壤, 并长期在雨水、生物等的综合作用下, 引起重金属在一定短距离内的迁移与均质化, 此现象在

废矿井区表现尤其显著。另一方面, 本次样品采自煤矸石堆附近的水稻田和旱作田, 除主要来自煤矸石淋溶水(矿内常常用水淋浇煤矸石堆, 以防止矸石颗粒飘尘)外, 还有天然降水。煤矸石堆附近地表常年积水常被用于浇灌这些土壤, 此现象在新矿井区表现较突出。这些因素都会促进重金属在土壤中分布得均一化。显然, 刘桂建等^[21]的研究主要考察煤矸石淋溶水短距离自然迁移对土壤中重金属的污染贡献, 而本研究主要考察采矿活动(重点为煤矸石长期堆置等)对不同矿井区土壤重金属的长期积累。

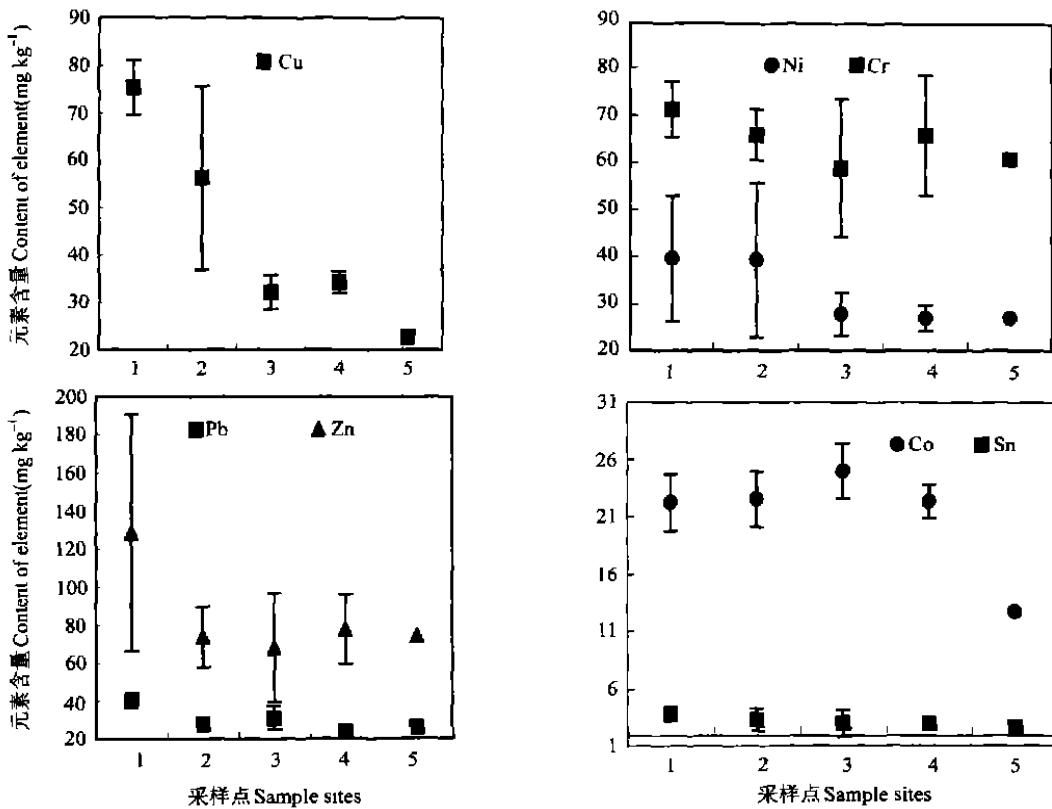
3.3 不同开采历史矿井区土壤重金属积累

尽管不同开采历史各矿井区煤矸石堆附近每一土壤采样线上, 各样品中重金属无明显变化规律, 但各矿井区土壤中重金属的均值表明, 土壤中重金属的积累随煤矸石堆放和风化淋溶时间长短而表现降低的总趋势(如图 2), 即废矿井区土壤比新矿井区土壤中重金属积累显著。因此, 煤矿开采活动对当

地土壤中重金属含量的贡献表现出一定的规律性, 且土壤重金属累积是一个长期的、缓慢的过程。

同时, 不同元素的污染变化趋势有一定差异, 说明这些重金属在煤矸石中的赋存特征和风化迁移性

存在差异。Cu、Zn、Ni 元素表现显著, 在百年废矿井区土壤中的含量明显高于新矿井区土壤。Cr、Sn 元素变化不显著。Co 表现出显著的迁移性, 各矿井区土壤中 Co 含量均明显高于淮南土壤背景值。



注: Note: 1. 大通矿 Da Tong mine; 2. 九龙岗矿 Jiu Longgangzi mine; 3. 新庄孜矿 Xin Zhuangzi mine; 4. 潘集矿 Pan Ji mine;
5. 中国土壤背景值 Background value of soil of China

图 2 不同矿井区土壤中重金属含量变化

Fig 2 Variation of contents of Cr, Cu, Zn, Co, Sn, Ni and Pb in soils in different coal mining areas

3.4 矿区土壤中重金属的总体富集规律

土壤样品中重金属分析结果见表 3, 同时, 表中给出该元素的富集因子(Enrichment factor, EF)^[9,22]。EF 是双重归一化数据处理结果, 选择某一元素作为参比元素(如 Si、Al、Fe 等), 考虑矿区土壤易受矿井水中 Fe、Mg 等元素污染, 研究煤矸石中矿物主要以粘土矿物和石英为主, 并结合本次分析所用仪器的特性, 选择 Al 作为参比元素, 公式如下:

$$EF = \frac{[Me]_s / [Al]_s}{[Me]_b / [Al]_b}$$

式中, $[Me]_s$ 为样品中金属质量分数; $[Al]_s$ 为样品中 Al 的质量分数; $[Me]_b$ 为样品背景值质量分数; $[Al]_b$ 为样品背景值 Al 的质量分数。以上均为中国土壤背景值(Background value of soil of China, 以下简称 BVS of China)。

据 EF 可推断元素的主要来源(即天然的或是人为的)。 $EF > 1$ 时, 说明该元素可认为其相对富集受到人为活动的影响; $EF \approx 1$, 则该元素来源于地壳风化等, 由此可半定量估算某种污染来源的贡献率并获得某地区元素的富集程度与污染状况^[9,23]。

考察研究矿区土壤中元素的富集系数(EF)几乎均大于 1, 最高的达 8.07(元素 Cu), 表现出煤矸石堆附近土壤中重金属相对富集, 矿区土壤受到煤矿开采活动的影响。同时, 对比淮南土壤背景值(其与中国土壤背景值基本持平)(见表 3), 亦说明煤矸石堆土壤中已经表现出一定程度的重金属污染。

对比各元素的富集系数结果, Cu 和 Co 表现为最显著富集。其在不同采样地土壤中的 EF 分别为大通矿 6.04 ± 0.81 , 3.15 ± 0.24 ; 九龙岗矿 4.57 ± 2.07 , 3.27 ± 0.93 ; 新庄孜矿 1.9 ± 0.37 , 2.76 ± 0.49 ;

表3 不同开采历史矿区土壤中重金属含量

Table 3 Contents of heavy metals in contaminated soils in coal-mining areas different history (mg kg^{-1})

采样点 Sample sites	样号 No.	Al ^{a)} 含量 Content	Co		Cr		Cu		Ni		Pb		Sn		Zn	
			富集因子 EF		含量 Content		富集因子 EF		含量 Content		富集因子 EF		含量 Content		富集因子 EF	
			Abandoned mines (Da Tong)	D1	33.63	20.23	3.14	64.07	2.07	81.56	7.11	34.96	2.56	45.39	3.44	4.63
废弃井区(大通)	D2	38.79	25.76	3.46	78.71	2.20	67.86	5.12	58.36	3.70	38.58	2.53	3.41	2.24	97.32	2.24
废弃井区(九龙岗)	D3	36.56	21.97	3.12	72.63	2.15	74.91	5.99	39.01	2.62	41.02	2.85	3.73	2.59	129.15	3.14
废弃井区(大通)	D4	37.91	20.9	2.87	71.32	2.04	77.13	5.96	26.49	1.72	36.15	2.43	3.29	2.21	71.80	1.69
平均值±标准差 Mean±SD		36.72±2.26	22.22±2.47		71.68±6.01		75.36±5.72		39.71±13.49		40.29±3.94		3.76±0.61		128.20±62.15	
废弃井区(九龙岗)	J1	78.49	22.62	1.50	59.43	0.82	67.31	2.51	67.02	2.10	23.05	0.75	3.34	1.08	83.65	0.95
废弃井区(九龙岗) (Jiu Longgang)	J2	44.29	21.72	2.56	71.26	1.75	73.48	4.86	30.02	1.67	27.59	1.59	4.51	2.6	74.18	1.49
废弃井区(九龙岗)	J3	27.39	21.55	4.10	69.07	2.74	75.43	8.07	34.67	3.11	30.91	2.87	3.6	3.35	97.39	3.17
废弃井区(九龙岗)	J4	31.63	20.85	3.44	68.22	2.34	71.51	6.62	56.22	4.37	28.97	2.33	4.11	3.31	78.11	2.20
废弃井区(九龙岗)	J5	35.73	22.10	3.22	69.57	2.11	72.39	5.93	59.29	4.08	32.15	2.29	3.32	2.36	70.65	1.76
废弃井区(九龙岗)	J6	26.44	21.52	4.24	62.64	2.57	47.02	5.21	28.85	2.69	29.62	2.85	3.45	3.32	52.18	1.76
废弃井区(九龙岗)	J7	39.56	19.67	2.59	59.08	1.62	32.35	2.4	23.62	1.47	22.21	1.43	1.08	0.7	54.89	1.24
废弃井区(九龙岗)	J8	29.97	24.76	4.31	62.39	2.26	29.42	2.88	27.56	2.26	27.47	2.33	2.78	2.36	92.06	2.74
废弃井区(九龙岗)	J9	41.90	27.74	3.45	74.35	1.93	37.48	2.62	27.31	1.60	29.02	1.76	3.22	1.96	59.34	1.26
平均值±标准差 Mean±SD		39.49±15.94	22.50±2.40		66.22±5.47		56.27±19.39		39.40±16.58		27.89±3.33		3.27±0.96		73.61±16.01	

老矿井区(新庄致) Old mines (Xin Zhuangzi)		X1	43.31	24.99	3.01	75.5	1.89	35.91	2.43	29.5	1.68	27.58	1.62	3.01	1.77	59.06	1.22
新矿井区(潘集) New mines (Pan Ji)		X2	50.42	27.91	2.89	41.43	0.89	31.06	1.8	29.12	1.42	32.92	1.66	1.46	0.74	51.99	0.92
X3		X3	46.03	23.67	2.68	51.92	1.22	26.11	1.66	20.66	1.10	35.59	1.97	2.97	1.64	126.01	2.44
X4		X4	41.37	27.67	3.49	78.89	2.07	35.25	2.50	33.12	1.97	39.34	2.43	4.14	2.55	53.94	1.16
X5		X5	58.13	23.43	2.10	55.54	1.04	33.89	1.71	30.49	1.29	22.49	0.99	4.29	1.88	56.44	0.87
X6		X6	48.28	21.96	2.37	51.63	1.16	30.62	1.86	23.91	1.22	27.04	1.43	1.82	0.96	59.84	1.11
平均值±标准差 Mean ± SD		47.93±5.97		24.94±2.41		59.15±14.78		32.14±3.65		27.80±4.61		30.86±6.28		2.95±1.16		67.88±28.63	
新矿井区(潘集) New mines (Pan Ji)		P1	48.20	21.88	2.37	77.57	1.75	35.28	2.14	29.82	1.52	21.06	1.11	2.85	2.22	65.22	1.21
P2		P2	35.13	23.35	3.47	55.43	1.71	37.59	3.13	25.19	1.76	24.00	1.74	2.98	1.89	105.00	2.67
P3		P3	44.68	19.98	2.33	49.37	1.20	31.32	2.05	23.51	1.29	20.32	1.16	2.58	1.67	88.4	1.77
P4		P4	27.61	23.59	4.45	75.6	2.97	33.62	3.57	29.76	2.65	28.07	2.59	2.27	1.07	67.53	2.18
P5		P5	24.15	22.85	4.93	72.79	3.27	33.41	4.05	26.31	2.68	25.4	2.68	3.77	0.59	62.11	2.30
平均值±标准差 Mean ± SD		35.95±10.44		22.33±1.47		66.15±12.85		34.24±2.34		26.92±2.81		23.77±3.18		2.89±0.56		77.65±18.45	
中国土壤背景值 ¹⁾ BVS of China		66.20		12.70		61.00		22.60		26.90		26.00		2.60		74.20	
淮南土壤背景值 ²⁾ BVS of Huainan		10.74		64.93		24.16		25.74		30.47		nd ³⁾		80.81			
土壤环境标准 ¹⁾ 一级 Grade 1		—		90.00		35.00		40.00		35.00		—		100.00			
Soil standard value 二级 Grade 2 (pH 6.5~7.5)		—		200.00		100.00		50.00		200.00		—		250.00			

1)数据为中国环境保护局(1990)发布,引自陈满怀等^[1];Data were issued by State Environmental Protection Administration of China (1990), and cited from Chen HM, et al.; 2)数据为安徽省环境监测中心站(1992)发布 Data were issued by Environmental Monitoring Central Station of Anhui Province (1992); 3)引自中国环境保护总局网站 Cited from the Website of State Environmental Protection Administration of China;

4) g kg⁻¹; 5)nd: 未测 Not determined

潘集矿 2.99 ± 0.88 , 3.51 ± 1.18 。其他元素富集系数亦随采样点不同而变化,说明这些元素在土壤中的富集特点受元素赋存状态、迁移性和淋溶迁移时间等因素影响而变化。

从不同采矿历史矿井区土壤重金属 EF 分析,总体表现出采矿历史越长,EF 值越高的趋势。其中最显著的是 Cu、Pb、Ni、Zn、Sn,说明这些元素迁移性较强,在长期的采矿活动中,煤矸石中这些重金属不断向周围土壤迁移富集。在采矿历史最长的废矿井区(大通矿、九龙岗矿)土壤中已形成了重金属显著富集。Co 在 4 个采样矿区均表现出高的 EF 值,但不同采矿历史矿井区土壤之间并没有表现出显著差异,说明伴随采矿活动,该元素随煤矸石风化而发生的迁移很快,这与 Co 的赋存特征形态有关,有待进一步研究。显然,EF 分析结果与重金属总量分析结果具有一致性,说明以 Al 为参比元素的富集系数能够表征矿区土壤中重金属的富集程度和污染状况。

一般而言,进入土壤的重金属,大都停留在其首先与土壤接触部位的几厘米内,可通过植物根系的摄取而迁移至植物体内。Cd、Cu、Pb、Ni、Zn 等进入土壤后主要被表层土壤中的粘土矿物吸附,很难发生再迁移^[23]。土壤中游离态重金属浓度受 pH 影响,如 $[Cd^{2+}] = 14.3 - 2 \text{ pH}$ 、 $[Cu^{2+}] = 9.2 - 2 \text{ pH}$ 、 $[Pb^{2+}] = 13.62 - 2 \text{ pH}$ 、 $[Zn^{2+}] = 11.60 - 2 \text{ pH}$ 。而淮南土壤 pH 在 7.2~8.5 之间,因此,煤矸石中重金属迁移并进入土壤后,主要在土壤表层累积,很难发生再迁移。Dinelli 等^[7]研究意大利 Vigonzano 区铜矿废渣堆周围土壤认为,表层土壤中重金属的分布除 Zn 显现正常外,其他元素均为异常,但在远离废渣堆外异常现象越来越弱。这与本研究结论一致,即重金属在表层土壤中表现滞留性。本次土壤样品采集时,充分考虑无其他污染对研究对象的贡献。样品主要采自土壤表层,位于煤矸石堆附近($< 800 \text{ m}$)。因此,各矿井区土壤中重金属的来源,主要是煤矸石强烈风化迁移。伴随着长期采矿活动,淮南矿区煤矸石长期风化淋溶,已经表现出在矿区周围土壤中重金属累积。

3.5 矿区土壤重金属污染评价

对比中国土壤质量标准一级,大通矿井区已经受到 Cu、Pb、Zn 污染, Ni 轻微污染; 九龙岗矿井区受到 Cu 污染, Ni 轻微污染,与杨晓勇等^[19]结论吻合,但其测值明显偏高; 新庄孜及潘集矿井区均受到 Cu 轻微污染。但淮南矿区土壤中重金属含量均低于国家土壤二级污染标准,说明采矿活动造成矿区土壤

污染程度不强,煤矸石中重金属的淋溶和迁移过程缓慢。虽然缺少 Co 元素土壤质量标准,但从中国和淮南土壤背景值对比结果,该元素迁移性强,造成了矿区土壤中富集和污染。显然,本次采矿活动环境效应研究结果与党志^[14]的煤矸石室内研究结果一致,他认为煤矸石中的重金属在风化作用下会向环境迁移,但煤矸石中多含粘土矿物,风化后细颗粒粘土矿物会吸附部分重金属,致使仅少量的重金属向周围土壤和水体迁移。

4 结 论

1) 根据富集系数(EF)结果及与中国和淮南土壤背景值的比较,淮南矿区土壤已经表现出一定程度的重金属富集。证明长期矿业活动及煤矸石长期堆积,对矿区土壤中重金属富集和污染有显著贡献。

2) 矿业活动造成土壤中重金属污染具有累积性。从废矿井区、老矿井区到新矿井区土壤重金属含量分析显示,随煤矸石堆积及风化淋溶时间长短表现出降低的整体趋势。同时,不同重金属元素在矿区土壤中累积表现出差异性,反映了煤矸石中这些重金属的赋存特征和迁移性不同,其中 Co、Cu、Zn、Ni、Pb 表现出较强的迁移性。

3) 尽管淮南已有百年的采矿历史,但矿区土壤中的重金属含量均没有超过国家土壤二级污染标准,说明矿区土壤因矿业活动造成的重金属污染是一个缓慢的过程。结果表明,Co、Cu、Pb、Zn 和 Ni 有污染表现,并且在部分矿井区已经超过一级标准。因此,煤矿开采造成土壤长期累积性污染,应引起关注。

致 谢 非常感谢中国科学院南京土壤研究所林先贵研究员、邓西海老师、王发园博士生对本次实验提供的全力帮助。

参 考 文 献

- [1] Finkelman R B, Gross P M K. The types of data needed for assessing the environmental and human impacts of coal. International Journal of Coal Geology, 1999, 40(2/3): 91~101
- [2] Finkelman R B. Trace elements in coal: Environmental and health significance. Biological Trace Element Research, 1999, 67(3): 197~204
- [3] Querol X, Femár, dez Tuijel J L, López Soler A. Trace elements in coal and their behavior during coal combustion in a large power station. Fuel, 1995, 74(3): 331~334
- [4] Querol X, Alastuey A, Zhuang X, et al. Petrology, mineralogy and geochemistry of the Permian and Triassic coals in the Leping area,

- Jiangxi Province, southeast China. International Journal of Coal Geology, 2001, 48: 23~ 45
- [5] Szezepanska J, Twardowska I. Coal mine spoil tips as a large area source of water contamination. In: Rainbow K. Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes. London: Balkema Rotterdam, 1987. 267~ 280
- [6] Panov B S, Dudik A M, Shevchenko O A, et al. On pollution of the biosphere in industrial areas: The example of the Donets coal Basin. International Journal of Coal Geology, 1999, 40: 199~ 210
- [7] Dinelli E, Tateo F. Factors controlling heavy metal dispersion in mining areas: The case of Vigonzano (northern Italy), a Fe Cu sulfide deposit associated with ophiolitic rocks. Environmental Geology, 2001, 40: 1138~ 1150
- [8] Clark M W, Walsh S R, Smith J V. The distribution of heavy metals in an abandoned mining area; a case study of Strauss Pit, the Drake mining area, Australia: Implications for the environmental management of mine sites. Environmental Geology, 2001, 40(6): 655~ 663
- [9] Teixeira E C, Ortiz L S, Alves M F C C, et al. Distribution of selected heavy metals in fluvial sediments of the coal mining region of Baixo Jacui, RS, Brazil. Environmental Geology, 2001, 41: 145~ 154
- [10] Prasad B, Bose J M. Evaluation of the heavy metal pollution index for surface and spring water near a limestone mining area of the lower Hiranyakas. Environmental Geology, 2001, 41: 183~ 188
- [11] 冯新斌, 洪业汤, 倪建宇, 等. 煤中潜在毒害元素分布的多元分析及其地球化学意义. 矿物学报, 1999, 19(1): 34~ 39. Feng X B, Hong Y T, Ni J Y, et al. Multivariable analysis on the distribution of potentially hazardous elements in coal and its geochemical significance (In Chinese). Acta Mineralogica Sinica, 1999, 19(1): 34~ 39
- [12] Zheng B S, Ding Z, Huang R G, et al. Issues of health and disease relating to coal use in southwestern China. International Journal of Coal Geology, 1999, 40: 119~ 132
- [13] Ding Z H, Zheng B S, Long J P, et al. Geological and geochemical characteristics of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southwestern Guizhou Province, China. Applied Geochemistry, 2001, 16: 1353~ 1360
- [14] 党志. 煤矸石水相互作用的溶解动力学及其环境地球化学效应研究. 矿物岩石地球化学通报, 1997, 16(4): 259~ 261. Dang Z. Kinetics of coal mine spoil-water interaction and environmental impact (In Chinese). Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1997, 16(4): 259~ 261
- [15] 陈怀满, 等著. 土壤植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996. 1~ 35. Chen H M, et al. The Pollution of Heavy Metals in Soil Plant System (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996. 1~ 35
- [16] 涂从, 郑春荣, 陈怀满. 铜矿尾矿库土壤-植物体系的现状研究. 土壤学报, 2000, 37(2): 284~ 287. Tu C, Zheng C R, Chen H M. The current status of soil plant system in copper mine tailings (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2000, 37(2): 284~ 287
- [17] 于宝君, 王金达, 刘景双, 等. 矿山复垦土壤营养元素时空变化. 土壤学报, 2002, 39(5): 750~ 753. Yu J B, Wang J D, Liu J S, et al. Temporal spatial variation in nutrient element content in overlaying soil of reclaimed coal mine area (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2002, 39(5): 750~ 753
- [18] 黄铭洪, 骆永明. 矿区土地修复与生态恢复. 土壤学报, 2003, 40(2): 161~ 169. Wong M H, Luo Y M. Land remediation and ecological restoration of mined land (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(2): 161~ 169
- [19] Larocque A C L, Rasmussen P E. An overview of trace metals in the environment from mobilization to remediation. Environmental Geology, 1998, 33: 85~ 91
- [20] 杨晓勇, 孙立广, 张兆峰, 等. 安徽淮南地区土壤污染综合研究. 中国地质灾害与防治学报, 1995, 6(4): 37~ 43. Yang X Y, Zhang L G, Zhang Z F, et al. Study of soil pollution in Huainan, Anhui Province (In Chinese). The Chinese Journal of Geology Hazard and Control, 1995, 6(4): 37~ 43
- [21] 刘桂建, 王桂梁, 张威. 煤中微量元素的环境地球化学研究——以兗州矿区为例. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1999. 96~ 106. Liu G J, Wang G L, Zhang W. Study on the Environmental Geochemistry of Minor and Trace Elements Example for Yanzhou Mining Area (In Chinese). Xuzhou: China University of Mining & Technology Press, 1999. 96~ 106
- [22] Singh M, Ansari A A, Müller G, et al. Heavy metals in fresh deposited sediments of the Gomati River (a tributary of the Ganga River): Effects of human activities. Environmental Geology, 1997, 29: 246~ 252
- [23] 王晓蓉编著. 环境化学. 南京: 南京大学出版社, 1993. 191~ 195, 205~ 231, 255. Wang X R. ed. Environment Chemistry (In Chinese). Nanjing: Nanjing University Press, 1993. 191~ 195, 205~ 231, 255

HEAVY METALS IN SOIL CONTAMINATED BY COAL MINING ACTIVITY

Cui Longpeng^{1,4} Bai Jianfeng¹ Shi Yonghong¹ Yan Shilong²
Huang Wenhui³ Tang Xiuyi¹

(1 Department of Resources & Environmental Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

(2 Department of Chemical Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

(3 Department of Resource & Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

(4 Department of Chemistry, University of Aberdeen, AB24 3UE, UK)

Abstract Huainan with a 100-year coal-mining history is an important coal-production base of the country in East China, turning out 100 million tons of coal annually. A case study on heavy metals in soil contaminated by mining activity was conducted through the investigation of four soil sampling routes through 3 coal-mining areas different in mining history (about 100, 50 and 25 years, respectively). Soil samples were taken systematically from the lands nearby the gangue dumps. Heavy metals (Cu, Ni, Pb, Zn, Sn, Cr, Co) in the soils were analyzed by IRIS Intrepid Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) in the Institute of Soil Science, CAS, and certified soil samples (GBW07403) from the China Geological Survey were used for analytical quality control. The results were validated with respect to accuracy and precision. The heavy metals in the soil nearby gangue dumps were mainly attributed to weathering and leaching of the coal-gangues. The results show that coal mining activities contribute greatly to heavy metal pollution of the soil and the metals accumulate. Moreover, the concentration of heavy metals decreases with the history of mining and weathering of the gangue, showing their high mobility, especially with Co, Cu, Zn, Ni, and Pb. Their contents in some soil were higher above the first-grade criteria for soil pollution established by the SEPA. However, none of them surpass the second-grade criteria, indicating that the translocation of the heavy metals from the gangue damps to their surrounding soils is a slow process.

Key words Huainan; Coal-mining gangue; Soil; Heavy metals; Contamination