

Zn, Pb, Cd, Cu 在淮南新庄孜煤矿 矸石山附近土壤和作物中分布特征

王兴明¹, 董众兵¹, 刘桂建², 梅静梁¹

(1. 安徽理工大学地球与环境学院, 安徽淮南 232001;

2. 中国科学技术大学地球与空间科学学院, 安徽合肥 230026)

摘要:采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对淮南新庄孜煤矿矸石山周边土壤、黄豆、水稻中 Zn, Pb, Cd, Cu 进行了测试, 分析了其含量分布特征。结果表明: 矿区土壤呈碱性, 土壤中 Zn, Pb 含量在深度为 20~40 cm 最高, 分别为 43.08, 15.61 mg·kg⁻¹, 但均低于淮南市土壤背景值, 表层土壤(0~20 cm)中 Cd 含量(0.124 mg·kg⁻¹)最高, 深部土壤(20~40 cm)中 Cu 含量(24.27 mg·kg⁻¹)最高, 分别超淮南市土壤背景值 106.76%, 0.46%; 土壤中 Zn, Pb, Cd, Cu 含量随土壤深度变化不显著, 表层土壤中 Zn, Pb 含量均在距矸石山一定距离后达峰值, 推测可能由煤矸石山产生的粉尘颗粒物随大气迁移造成。通过土壤中重金属含量对土壤中理化性质的逐步回归分析表明: 总磷对土壤 Zn, Cd 含量影响较大, 有机质对土壤 Pb, Cu 含量影响较大。Cd 主要分布在黄豆和水稻的根部, Zn 较易向黄豆和水稻地上部分迁移。黄豆和水稻地上部 Zn 富集系数较高, 其叶、壳、籽中重金属富集能力大小为 Zn>Cu>Cd>Pb。Pb 在水稻籽实中达 0.52 mg·kg⁻¹(干重), 超国家食品中铅限量卫生标准 1.3 倍, 水稻籽实中较高的 Pb 含量可能对食用此稻米人群产生一定膳食风险。

关键词: 重金属; 煤矿; 分布

中图分类号: X835; X833

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2012.01.003

引用格式: Wang Xingming, Dong Zhongbing, Liu Guijian, et al. Distribution characteristics of Zn, Pb, Cd, Cu in soil and crops around Xinzhuangzi Coal Mine waste rock pile[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2012, 42(1): 17-25.

王兴明, 董众兵, 刘桂建, 等. Zn, Pb, Cd, Cu 在淮南新庄孜煤矿矸石山附近土壤和作物中分布特征[J]. 中国科学技术大学学报, 2012, 42(1): 17-25.

Distribution characteristics of Zn, Pb, Cd, Cu in soil and crops around Xinzhuangzi Coal Mine waste rock pile

WANG Xingming¹, DONG Zhongbing¹, LIU Guijian², MEI Jingliang¹

(1. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

2. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Samples of soils and crops were collected around Xinzhuangzi Coal Mine waste rock pile by the

收稿日期: 2011-04-18; 修回日期: 2011-06-25

基金项目: 国家自然科学基金(40873070), 国家科技重大专项(2009ZX05039-003), 淮南市科技计划项目(2010A03125), 淮南矿业(集团)有限责任公司科研项目资助。

作者简介: 王兴明, 男, 1981年生, 博士生。研究方向: 环境工程。E-mail: xmwang-2004@126.com

通讯作者: 刘桂建, 博士/教授。E-mail: lgj@ustc.edu.cn

intercept method. The concentrations of Zn, Pb, Cd, Cu in the soils and crops were analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES). The results showed that the soil is alkaline, and the max concentrations of Zn, Pb in the soils are $43.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $15.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ at the depth of 20~40 cm, which are below the background values of Huainan soil. The concentrations of Cd and Cu in the soil with the depths of 0~20 cm and 20~40 cm, respectively, are the highest and 106.76% and 0.46% higher than the background value of Huainan soil. The concentrations of Zn, Pb, Cd, Cu are incorrelate with the depth of soil. The Zn and Pb in the top soil (0~20 cm) reach their peak values at a distance away from the coal mine spoil, which may be caused by the grain from the burst of coal mine spoil transported by the wind. The stepwise regression analysis indicated that total P affects the concentrations of Zn and Pb in soil, and organic matter affects the concentrations of Pb and Cu in soil. Cd accumulates in the roots of soybean and rice, while Zn transports into the aerial parts of the two plants. The enrichments of Zn in the aerial parts of soybean and rice are much higher. The order of Zn, Pb, Cd, Cu enrichments in the leaf, hull and seed of soybean and rice is $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$. The max value of Pb in the grain of rice is $0.52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (dry weight), 1.3 times higher than the national food hygiene standard. The risk from the Pb in the seed of rice should not be overlooked.

Key words: heavy metal; coal mine; distribution

0 引言

煤中含有多种有害或潜在有害微量元素^[1-4],在煤炭采集、储存、运输、洗选等过程中,其中的一些元素可能从煤中迁出,给土壤、水体、大气带来污染^[5-6].在煤炭开采过程中也产生大量煤矸石,这些煤矸石长期堆积在地表,不仅占用大量土地,而且自燃时会排出大量有害气体,在雨等淋溶作用下,还会释放出大量重金属^[7],影响土壤环境及周围农作物.煤矿区煤及煤矸石等释放出的重金属通过接触、食物链等途径可能直接或间接地危害人类健康^[8],有研究表明矸石山所释放的重金属可能会对周边土壤和植物造成影响,如:焦作演马矿区煤矸石周围土壤和玉米中 Pb 和 Zn 含量超标^[9];贵州水城矿务局汪家寨煤矿和那罗煤矿不同年限煤矸石风化土壤 Hg 含量较高而农作物(马铃薯、玉米、菜豆)中 Hg 含量较低^[10];朱村矿矸石山周边土壤中部分样点 Zn 超标而大部分大白菜、菠菜、胡萝卜、白萝卜及蒜苗中 Zn, Pb 超标^[11]等.淮南煤矸石中 Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn 等超出土壤背景值^[12-14],已导致其周边土壤中可能的重金属累积性污染^[15],矿区煤矸石淋溶水中一些重金属含量高,有的已超过国家污染水排放最高允许浓度^[16],而淮南煤矿区土壤重金属污染研究较多^[17-20],但对淮南矿区各环境介质(大气、土壤、地下水、地表水、植物等)系统采样分析还很鲜见^[14].本次研究以淮南新庄孜煤矿煤矸石山周边自

然状态土壤及作物为对象,通过分析各样品中重金属元素的分布特征,分析煤矸石山周边土壤重金属污染类型和污染程度,研究煤矸石中重金属在土壤、生物中迁移、积累和环境作用,评价它们对环境的影响,以为煤矸石堆周围环境保护、作物的种植和处理、煤矸石的综合利用提供理论依据.

1 样品与测试

1.1 样品采集

本次样品采自淮南矿区新庄孜煤矿.该矿建于 1947 年 5 月,面积 20.23 km^2 .位于淮河两侧,地形比较平坦,农作物以水稻、黄豆为主.

以煤矸石堆为中心,以距矸石山 1, 10, 50, 100, 300, 600, 900, 1 200 m 为采样点布置两条样线(L1 和 L2, 见图 1 和表 1).在每一个土壤样点上,还按垂向深度 0~20, 20~40, 40~60, 60~80 和 80~100 cm 采集土壤柱状样品.在每一样点周围采集植物样(水稻、黄豆),以梅花形 5 点取样.

1.2 样品保存与处理

土样带回实验室经风干,仔细挑去石块、根茎及各种新生体和侵入体,再用圆木棍将土样碾碎,过筛后,采用王水回流消解法进行处理.植物样品经去离子水洗净后,分开根、茎、叶、壳、籽, $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,磨碎,过筛,采用硫酸-硝酸-高氯酸法处理.元素含量测试均采用 ICP-OES(inductively coupled plasma optical emission spectrometer).在分析和测试过程

表 1 新庄孜煤矿区采样点描述

Tab. 1 Locations of sampling sites in Xinzhuangzi Coal Mine

样点	样品	北纬	东经	距矸石山
X1	土、黄豆	32°38′22.5″	116°51′25.2″	样线 L1 上距矸石山 1 m
X2	土、黄豆	32°38′22.7″	116°51′25.4″	样线 L1 上距矸石山 10 m
X3	土、黄豆	32°38′23.5″	116°51′26.0″	样线 L1 上距矸石山 50 m
X4	土、黄豆	32°38′26.3″	116°51′27.0″	样线 L1 上距矸石山 100 m
X5	土、黄豆	32°38′29.1″	116°51′31.4″	样线 L1 上距矸石山 300 m
X6	土、黄豆	32°38′35.3″	116°51′37.1″	样线 L1 上距矸石山 600 m
X7	土、黄豆	32°38′40.8″	116°51′43.8″	样线 L1 上距矸石山 900 m
X8	土、黄豆	32°38′43.2″	116°51′50.7″	样线 L1 上距矸石山 1 200 m
X9	土、黄豆	32°38′15.8″	116°51′29.3″	样线 L2 上距矸石山 1 m
X10	土	32°38′15.6″	116°51′29.5″	样线 L2 上距矸石山 10m
X11	土、水稻	32°38′14.7″	116°51′30.6″	样线 L2 上距矸石山 50 m
X12	土	32°38′13.9″	116°51′36.4″	样线 L2 上距矸石山 100 m
X13	土、水稻	32°38′10.9″	116°51′34.7″	样线 L2 上距矸石山 300 m
X14	土、黄豆	32°38′06.3″	116°51′39.8″	样线 L2 上距矸石山 600 m
X15	土、水稻	32°38′01.7″	116°51′44.7″	样线 L2 上距矸石山 900 m
X16	土、黄豆	32°37′57.2″	116°51′49.8″	样线 L2 上距矸石山 1 200 m

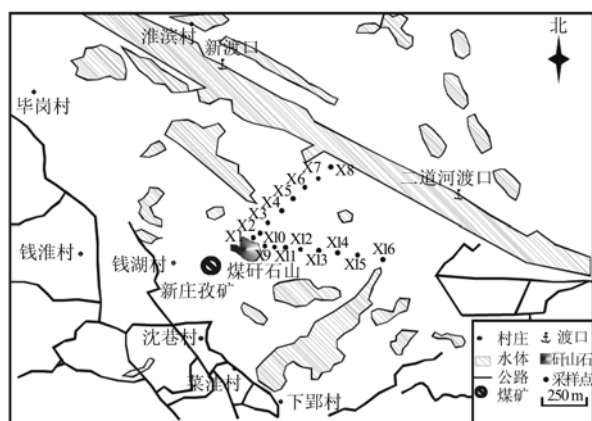


图 1 新庄孜煤矿区采样图

Fig. 1 Distribution of sample locations of Xinzhuangzi Coal Mine

中,分别加入国家土壤标样(GBW07403(GSS-3))、植物标样(GBW07603(GSV-2))进行质量控制.土壤标样中 Zn,Pb,Cd,Cu 的回收率分别为 95.09%,92.56%,92.71%,97.07%,植物标样中 Zn,Pb,Cd,Cu 的回收率分别 96.06%,93.60%,93.70,94.34%,所有测试的重金属元素相对标准偏差均小于 5%.土壤有机质、pH、电导率、总氮、总磷、总钾测试均按常规方法进行.

2 结果与分析

2.1 土壤理化性质

由表 2,矿区土壤有机质在 0~80 cm 内递减,

80~100 cm 处含量要高于 0~20 cm 处,但有机质与土壤深度变化关系不显著($r_{\text{有机质}} = 0.034, P > 0.05$).pH 值均大于 7.00,表明矿区土壤呈碱性,这说明土壤环境中重金属多呈难溶态氢氧化物,也可能以碳酸盐或磷酸盐形式存在^[21].pH 和电导率随着土壤深度增加而增大($r_{\text{pH}} = 0.363, r_{\text{电导率}} = 0.488, P < 0.01$),总氮随着土壤深度增加而升高但不显著($r_{\text{总氮}} = -0.138, P > 0.05$),总磷随着土壤深度增加而降低($r_{\text{总磷}} = -0.491, P < 0.01$).总钾在 0~20 cm 含量最低,总钾随土壤深度增加而增大($r_{\text{总钾}} = 0.324, P < 0.01$).

2.2 土壤中重金属分布

由表 3,土壤中 Zn,Pb 含量均低于淮南市土壤背景值和国家土壤环境质量一级标准,土壤中 Cd 含量较高,为 0.093~0.124 mg·kg⁻¹,超淮南市土壤背景值 55.00%~106.76%,土壤深度 20~60 cm 范围内 Cu 为 24.18~24.27 mg·kg⁻¹,超过淮南市土壤背景值 0.08%~0.46%,而土壤中 Cd,Cu 含量也均低于国家土壤环境质量一级标准,这比邵群^[17]、姚多喜^[18]等研究结果低.究其原因,本研究中土壤来自原始状态农田土壤,这也说明矿区土壤还未出现明显的重金属污染.

在土壤剖面上,土壤 Zn,Pb,Cu 浓度均在 20~40 cm 最高,分别为 43.08, 15.61, 24.27 mg·kg⁻¹.随土壤深度增加,土壤 Zn,Pb,Cu 浓度均有不同程度降低;土壤中 Cd 在 0~20 cm 最高,随土壤

表 2 新庄孜煤矿区土壤理化性质

Tab. 2 Some physical and chemical properties of the soils sampled from Xinzhuangzi Coal Mine (mean±SD)

深度/cm	有机质/%	pH	电导率/($\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$)	总氮/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总磷/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总钾/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
0~20	2.58±1.35	8.03±0.62	226.85±75.03	1946.43±1369.61	973.19±318.46	9.69±1.62
20~40	2.23±1.13	8.30±0.49	240.25±63.43	1985.67±930.46	917.30±421.77	10.33±2.84
40~60	2.04±1.63	8.47±0.27	246.94±47.02	2437.74±965.10	841.14±430.90	9.88±2.39
60~80	1.54±0.87	8.47±0.30	263.02±71.35	2456.48±761.57	750.12±296.09	10.16±3.53
80~100	2.24±1.66	8.45±0.29	287.60±111.91	2535.95±1450.33	840.34±384.21	10.91±3.32

表 3 土壤中 Zn, Pb, Cd, Cu 含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Tab. 3 Total concentrations of Zn, Pb, Cd, Cu in soils ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (mean±SD)

深度/cm	Zn	Pb	Cd	Cu
0~20	40.03±7.45	14.19±4.51	0.124±0.056	21.89±4.23
20~40	43.08±8.48	15.61±3.80	0.122±0.074	24.27±8.81
40~60	40.92±9.90	13.61±3.71	0.111±0.075	24.18±8.39
60~80	40.03±9.37	14.34±3.90	0.116±0.077	22.19±5.82
80~100	40.74±7.71	13.8±5.00	0.093±0.052	22.88±5.54
淮南土壤背景值 ^[22]	80.81	30.47	0.06	24.16
国家土壤环境质量标准(一级) ^[23]	100	35	0.2	35

深度增加,土壤中 Cd 均有不同程度降低. 土壤中 Pb, Cd 在 0~40 cm 浓度均大于 80~100 cm, 这表明可能有外源 Cd 和 Pb 输入^[24]. 而相关分析表明, 土壤 Zn, Pb, Cd, Cu 随土壤深度变化关系不显著 ($\gamma_{\text{Zn-深度}} = -0.027$, $\gamma_{\text{Pb-深度}} = -0.070$, $\gamma_{\text{Cd-深度}} = -0.143$, $\gamma_{\text{Cu-深度}} = -0.002$, $P > 0.05$), 这与杨建等^[25]在焦作演马矿研究结果类似.

煤矿区矸石堆对于周边土壤中重金属含量有影响, 有研究表明, 随着距矸石堆越远, 土壤中重金属含量逐渐减小^[26-27]. 但本研究中(图 2), 土壤表层(0~20 cm)中 Zn, Pb, Cd 含量均在样线 L1 上距矸石山 600 m 处达峰值, 而后, 随距离增大, 各重金属含量有所降低. 而在样线 L2 上, 土壤表层中 Zn, Pb, Cu 分别在 50, 300, 100 m 处达最大值, 而后随距离矸石山越远而有所降低. 而由表 4 相关分析表明, 土壤表层中 Cd 和 Cu 分别在样线 L2 和 L1 上随距离成显著正相关关系 ($P < 0.05$), 即随距离增大而增大. 通常情况下, 煤矸石在自然堆放过程中, 由于自燃、淋滤、风化等作用, 使得重金属从煤矸石中析出, 并在水力作用下渗透到煤矸石附近的土壤中, 进而在土壤中发生迁移且矸石山周边土壤中重金属随距离增大而降低^[7, 10, 25]. 但本研究中土壤 Zn, Pb, Cd, Cu 含量最高值都不在距矸石山最近处, 由此推断, 煤矸石强烈风化产生的大量粉尘颗粒物在大气中迁移, 经过干、湿沉降进入地表, 煤矸石中不同重金属因赋存特征和风化迁移

特性的差异造成了各重金属的最大落地浓度距离不同, 使得重金属含量在距矸石山不同距离处出现峰值^[7, 28].

表 4 表层土壤(0~20 cm)中 Zn, Pb, Cd, Cu 含量和矸石山距离之间的相关关系

Tab. 4 Correlations matrix of the content of Zn, Pb, Cd, Cu in top soils (0~20 cm) and the distance from the coal waste rock pile

样线	Zn	Pb	Cd	Cu
L1	0.306	-0.011	0.377	0.731*
L2	0.068	0.111	0.717*	-0.271

【注】* Correlation is significant at 0.05 level (2-tailed)

另外, 土壤中 Zn, Pb, Cd, Cu 之间均成极显著正相关关系(表 5) ($P < 0.01$), 这说明土壤中重金属之间同源性较强. 而通过聚类分析(图 3), 可将土壤中 Zn, Pb, Cd, Cu 详细分为两类: 第一类是 Pb 和 Cu, 第二类是 Cd 和 Zn.

表 5 土壤中 Zn, Pb, Cd, Cu 之间的相关关系

Tab. 5 Correlations matrix of the Zn, Pb, Cd, Cu in soils

	Zn	Pb	Cd	Cu
Zn	1.00			
Pb	0.39**	1.00		
Cd	0.72**	0.37**	1.00	
Cu	0.75**	0.38**	0.68**	1.00

【注】** Correlation is significant at 0.01 level (2-tailed)

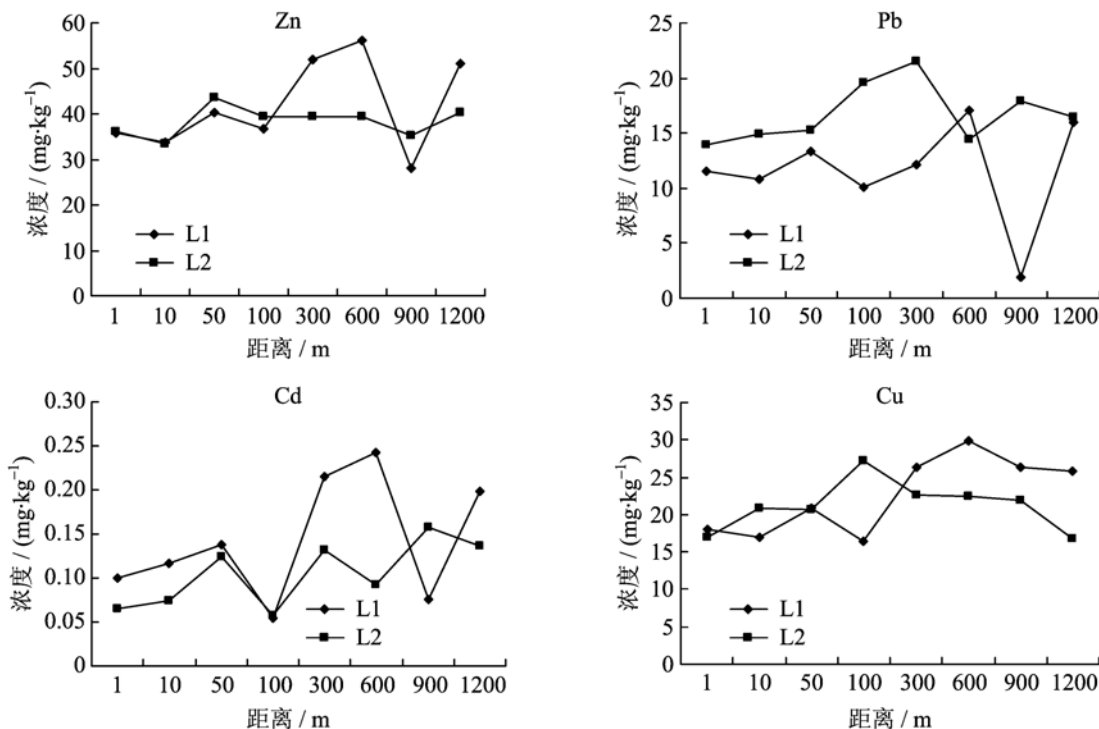


图 2 表层土壤(0~20 cm)中 Zn,Pb,Cd,Cu 含量随距离变化关系

Fig. 2 Relationship between the contents of Zn, Pb, Cd, Cu in the top soils (0~20 cm) and the distance

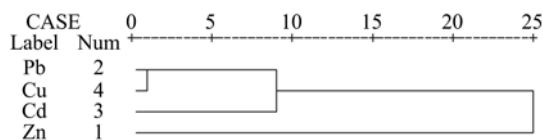


图 3 土壤中 Zn,Pb,Cd,Cu 的聚类分析

Fig. 3 Cluster analysis of Zn, Pb, Cd, Cu in soils

2.3 土壤 Zn, Pb, Cd, Cu 含量与有机质、pH、电导率、总氮、总磷、总钾之间的关系

土壤中重金属可呈现水溶态、交换态、铁锰结合态、碳酸盐结合态、有机结合态、硫化物结合态等^[29-30],而矿区重金属和有机质关系较为密切,其次是总磷和总钾(表 6)。通过逐步回归分析发现(表 7),总磷对 Zn,Cd 含量影响较大,有机质对 Pb,Cu 含量影响较大,而有机质的专性吸附和表面配位作用可以影响重金属元素行为和移动性^[31],磷主要对土壤重金属吸附强度大,使重金属次吸附量增加或形成金属磷酸盐沉淀,从而降低重金属生物有效性^[32-34]。这说明矿区土壤中 Zn,Pb,Cd,Cu 易与有机质或者磷酸盐结合在一起,而矿区土壤本身是碱性,这可能会降低土壤重金属的生物活性。

表 6 土壤中 Zn,Pb,Cd,Cu 含量与土壤理化性质之间的相关矩阵

Tab. 6 Correlation matrix of total Zn, Pb, Cd, Cu contents in soils and physical and chemical properties of soils

元素	有机质	pH	EC	总氮	总磷	总钾
Zn	0.22 *	-0.06	0.07	0.06	0.35 *	0.21
Pb	0.26 *	0.03	0.16	-0.01	0.16	-0.04
Cd	0.27 *	-0.03	0.01	0.04	0.46 *	0.26 *
Cu	0.30 * *	0.10	0.05	0.14	0.27 *	0.19

【注】 * Correlation is significant at 0.05 level (2-tailed)

* * Correlation is significant at 0.01 level (2-tailed)

表 7 土壤中 Zn,Pb,Cd,Cu 含量对土壤有机质、pH、电导率、总氮、总磷、总钾的逐步回归分析

Tab. 7 The results of step regression analysis of the contents of Zn, Pb, Cd, Cu in soils to organic matter, pH, EC, total N, total P and total K

元素	逐步回归方程	R ² 值	P 值
Zn	y= 0.008x _{总磷} +34.07	0.121	P<0.01
Pb	y= 0.795x _{有机质} +12.619	0.068	P<0.05
Cd	y= 0.000 083x _{总磷} +0.041	0.216	P<0.01
Cu	y= 1.246x _{有机质} +0.004x _{总磷} -17.016	0.137	P<0.01

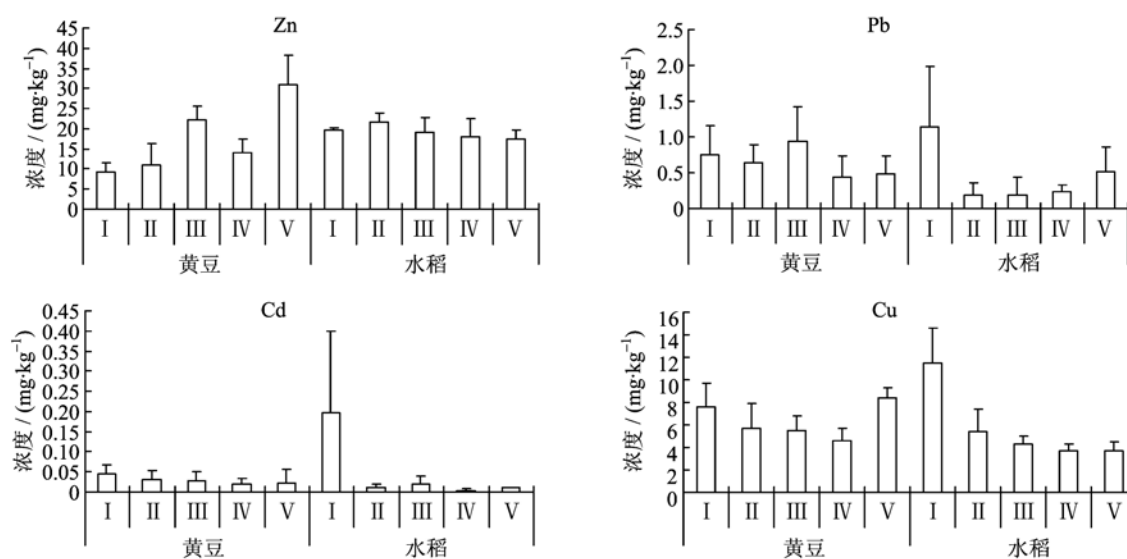
2.4 黄豆、水稻体内重金属分布

同一重金属在不同植物中分布不同,不同重金属在同一植物中分布也存在差异(图 4). Zn 在黄豆籽实中含量最高,而在水稻的茎中含量最高;Pb 在黄豆叶中含量最高,而在水稻根中含量最高;Cd 均在黄豆和水稻的根中含量最高;Cu 在黄豆的籽实中含量最高,而在水稻的根中含量最高. 这表明黄豆中 Cd 主要分布在根部,Zn,Pb,Cu 在黄豆中较易向地上部分迁移,特别是 Zn 和 Cu 易于迁移到黄豆的籽实中;而在水稻中,Pb,Cd,Cu 在根部含量最大,只有 Zn 较多地分布在水稻的茎中.

将黄豆和水稻籽实中重金属含量与食品中重金

属卫生限量标准比较,只有水稻中 Pb(干重)超标,达 $0.52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (如考虑稻米进入后续加工过程中的质量损失,水稻籽实中最终重金属含量可能低于 $0.52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),超国家食品中铅限量卫生标准 1.3 倍. 然而,矿区土壤 Pb 是低于背景值的,推测除植物根部吸收铅外,散布在空气中的铅也可以通过叶片上张开的气孔进入叶内,铅还可通过树皮进入植物体内^[35],另外,过量 Pb 还可能还来自于化肥、农药、降尘等其他途径.

富集系数是植物地上部和土壤中重金属含量的比值,是评价植物富集重金属能力的指标之一^[36]. 通过富集系数发现(表 8),Zn,Pb,Cd,Cu 在黄豆和



I. 根 Root; II. 茎 Stem; III. 叶 Leaf; IV. 壳 hull; V. 籽 grain

图 4 黄豆和水稻根、茎、叶、壳、籽中 Zn,Pb,Cd,Cu 含量(干重)

Fig. 4 The concentrations of Zn, Pb, Cd, Cu in the root, stem, leaf, hull, grain of soybean and rice (Dry weight, mean \pm SD)

表 8 黄豆和水稻根、茎、叶、壳、籽中 Zn,Pb,Cd,Cu 的富集系数

Tab. 8 Enrichment coefficients of Zn, Pb, Cd, Cu in the root, stem, leaf, hull, grain of soybean and rice (mean \pm SD)

植物	器官	Zn	Pb	Cd	Cu
黄豆	I	0.24 \pm 0.08	0.08 \pm 0.08	0.37 \pm 0.28	0.38 \pm 0.16
	II	0.28 \pm 0.13	0.07 \pm 0.09	0.23 \pm 0.13	0.28 \pm 0.14
	III	0.57 \pm 0.16	0.12 \pm 0.17	0.21 \pm 0.18	0.26 \pm 0.08
	IV	0.36 \pm 0.12	0.03 \pm 0.02	0.18 \pm 0.09	0.23 \pm 0.08
	V	0.78 \pm 0.25	0.07 \pm 0.11	0.26 \pm 0.43	0.41 \pm 0.10
水稻	I	0.50 \pm 0.04	0.07 \pm 0.06	1.31 \pm 1.22	0.53 \pm 0.17
	II	0.55 \pm 0.05	0.01 \pm 0.01	0.07 \pm 0.05	0.25 \pm 0.10
	III	0.50 \pm 0.14	0.01 \pm 0.01	0.15 \pm 0.11	0.20 \pm 0.03
	IV	0.46 \pm 0.13	0.01 \pm 0.01	0.03 \pm 0.04	0.17 \pm 0.02
	V	0.44 \pm 0.02	0.03 \pm 0.02	0.05 \pm 0.01	0.17 \pm 0.04

水稻中富集系数(除Cd在水稻根中为1.31)基本小于1,这说明黄豆和水稻对Zn,Pb,Cd,Cu的富集能力较弱.Pb在黄豆和水稻的根、茎、叶、壳、籽中富集系数最小,这说明黄豆和水稻富集Pb能力较Zn,Cd,Cu弱.Cu在黄豆根部富集系数较高,Cd在水稻根部富集系数较高,黄豆和水稻的地上部分均以Zn的富集系数较高,在黄豆和水稻的叶、壳、籽中重金属富集能力大小为 $Zn > Cu > Cd > Pb$.

3 结论

煤矸石周边土壤呈碱性,土壤中Zn,Pb含量均低于淮南市土壤背景值,土壤中Cd和Cu含量分别超淮南市土壤背景55.00%~106.76%和0.08%~0.46%(在20~60 cm),但土壤中Zn,Pb,Cd,Cu含量均低于国家土壤环境质量一级标准;土壤中Pb,Cd含量在0~40 cm均大于80~100 cm,这可能表明有外源Cd和Pb输入.土壤表层中Zn,Pb含量均在距矸石山一定距离后达峰值,Cd和Cu分别在样线L2和L1上随距离增大而增大,推测可能由煤矸石山产生的粉尘颗粒物随大气迁移造成.Cd主要分布在黄豆和水稻的根部,Zn较易迁移到黄豆和水稻的地上部分;水稻籽实中Pb(干重)超国家食品中铅限量卫生标准1.3倍,但其来源可能不仅限土壤;黄豆和水稻对Zn,Pb,Cd,Cu富集能力较差(除Cd在水稻根中富集系数大于1),黄豆和水稻的叶、壳、籽中重金属富集能力大小为 $Zn > Cu > Cd > Pb$.

参考文献(References)

- [1] Zhao Jiayao, Tang Xiuyi, Huang Wenhui. Abundance of Trace Elements in Coal of China [J]. Coal Ecology of China, 2002, 14(S): 5-13, 17.
赵继尧,唐修义,黄文辉. 中国煤中微量元素的丰度[J]. 中国煤田地质,2002,14(S):5-13, 17.
- [2] Finkelman R B. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence [J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39: 21-34.
- [3] Swaine D J. Why trace elements are important [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65-66: 21-23.
- [4] Gui J L, Stanislav V, Vassilev, et al. Mineral and chemical composition and some trace element contents in coals and coal ashes from Huaibei coal field, China [J]. Energy Conversion and Management, 2005, 46: 2 001-2 009.
- [5] Liu Guijian, Peng Zicheng, Wang Guiliang, et al. Study on Trace Elements in Coal [J]. Advance in Earth Sciences, 2002, 17(1): 53-62.
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.
- [6] Qi C C, Liu G J, Chou C L, et al. Environmental geochemistry of antimony in Chinese coals [J]. Science of the Total Environment, 2008, 389: 225-234.
- [7] Dang Zhi, Liu Congjiang, Martin J. H. Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils [J]. Environmental Pollution, 2002, 118: 419-426.
- [8] Dang Zhi, Liu Congqiang, Shang Aian. Review of the mobility and bioavailability of heavy metals in the soil contaminated by mining [J]. Advance in Earth Science, 2001, 16(1): 86-92.
党志,刘丛强,尚爱安. 矿区土壤中重金属活动性评估方法的研究进展[J]. 地球科学进展,2001,16(1): 86-92.
- [9] Li Xuhua, Wang Xinyi, Yang Jian, et al. Review on heavy metal pollution to soil and corn near coal waste rock dump in Jiaozuo diggings [J]. Environmental Protection Science, 2009, 35(2): 66-69.
李旭华,王心义,杨建,等. 焦作矿区煤矸石山周围土壤和玉米作物重金属污染研究[J]. 环境保护科学, 2009,35(2):66-69.
- [10] Song Wen, He Tianrong, Pan Lusheng. Distribution of mercury species in the soils from weathered coal mine spoils and crops in Shuicheng, Guizhou Province, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(7): 1 326-1 332.
宋文,何天容,潘鲁生. 贵州水城煤矸石风化土壤-农作物系统中汞分布规律研究[J]. 农业环境科学学报, 2010,29(7):1 326-1 332.
- [11] Hu Bin, Wang Fang, Ma Guang, et al. Contents of four heavy metals in five vegetables and soils around Zhucun Coal Mine in Jiaozuo city, Henan Province [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26 (S): 27-29.
胡斌,王芳,马光,等. 焦作市朱村矿蔬菜及土壤中重金属污染分析[J]. 农业环境科学学报,2007,26(S): 27-29.
- [12] Chen Jian, Chen Ping, Liu Wenzhong. The occurrences and environmental effects of 12 kinds of trace elements in Huainan coal-mining area [J]. Coal Geology & Exploration, 2009, 37(6): 47-52.
陈健,陈萍,刘文中. 淮南矿区煤中12种微量元素的赋存状态及环境效应[J]. 煤田地质与勘探,2009, 37(6):47-52.
- [13] Cui Longpeng, Bai Jianfeng, Huang Wenhui, et al. Environmental trace elements in coal mining wastes in

- coal field [J]. *Geochemica*, 2004, 33(5): 535-540.
- 崔龙鹏, 白建峰, 黄文辉, 等. 淮南煤田煤矸石中环境意义微量元素的丰度 [J]. *地球化学*, 2004, 33(5): 535-540.
- [14] Cai Feng, Liu Zegong, Lin Boquan, et al. Study on trace elements in gangue in Huainan mining area [J]. *Journal of China Coal Society*, 2008, 33(8): 892-897.
- 蔡峰, 刘泽功, 林柏泉, 等. 淮南矿区煤矸石中微量元素的研究 [J]. *煤炭学报*, 2008, 33(8): 892-897.
- [15] Li Hongwei, Yan Shilong, Cui Longpeng. The evaluation of heavy metal in Xinji Coal Mine of Huainan [J]. *Mining Safety & Environmental Protection*, 2008, 35(1): 36-37.
- 李洪伟, 颜事龙, 崔龙鹏. 淮南新集矿区土壤重金属污染评价 [J]. *矿业安全与环保*, 2008, 35(1): 36-37.
- [16] Cui Longpeng. The reclamation by filling the depressions with gangues and its influence on the environment in the Huainan mining area [J]. *Geology of Anhui*, 1998, 8(3): 56-61.
- 崔龙鹏. 淮南煤矿塌陷区煤矸石填充复垦及其对环境的影响 [J]. *安徽地质*, 1998, 8(3): 56-61.
- [17] Shao Qun. The impact of heavy metals transfer from coal waste rock to soil in Xinzhuangzi subsidence area [J]. *Coal Geology & Exploration*, 2007, 35(6): 34-36.
- 邵群. 新庄孜矿塌陷区煤矸石中重金属迁移对覆土影响 [J]. *煤田地质与勘探*, 2007, 35(6): 34-36.
- [18] Yao Duoxi, Meng Jun, Zhang Zhiguo. Heavy metal pollution and potential ecological risk in reclaimed soils in Huainan mining area [J]. *Journal of Coal Science & Engineering (China)*, 2010, 16(3): 316-319.
- [19] Li Haixia, Hu Zhenqi, Li Ning, et al. Integrate risk assessment of the heavy metal contamination in key regions of mining area in Huainan [J]. *Journal of China Coal Society*, 2008, 33(4): 423-426.
- 李海霞, 胡振琪, 李宁, 等. 淮南某废弃矿区污染场的土壤重金属污染风险评价 [J]. *煤炭学报*, 2008, 33(4): 423-426.
- [20] Yang Xiaoyong, Sun Liguang, Zhang Zhaofeng, et al. General study on soil pollution in Huainan area, Anhui province [J]. *The Chinese Journal of Geological Hazard and Control*, 1995, 6(4): 37-43.
- 杨晓勇, 孙立广, 张兆峰, 等. 安徽淮南地区土壤污染综合研究 [J]. *地质灾害与防治学报*, 1995, 6(4): 37-43.
- [21] Lisbeth M, Ottosen H K, Hansen P E, et al. Relation between pH and desorption of Cu, Cr, Zn, and Pb from Industrially Polluted Soils [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2009, 201: 295-304.
- [22] Liu Huili, Cui Longpeng. Assessment of pollution and environmental status of metals in sediments of subsidence-land-water-ponds in Huainan mining area [J]. *Research of Environmental Science*, 2009, 22(5): 601-606.
- 刘慧力, 崔龙鹏. 淮南矿区水体沉积物中金属污染及环境现状评价 [J]. *环境科学研究*, 2009, 22(5): 601-606.
- [23] GB 15618-1995. Environmental quality standard for soils [S].
- GB 15618-1995. 土壤环境质量标准 [S].
- [24] Rognerud S, Hongve D, Fjeld E, et al. Trace metal concentrations in lake and over bank sediments in southern Norway [J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(7): 723-732.
- [25] Yang Jian, Chen Jiajun, Wang Xinyi. Spatial distribution of heavy metals in soils around the coal waste rock pile and their environmental pollution assessment [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3): 873-878.
- 杨建, 陈家军, 王心义. 煤矸石堆周围土壤重金属污染空间分布及评价 [J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(3): 873-878.
- [26] Li Dongyan, Fang Yuanyuan, Ren Yufen, et al. Analysis of heavy metal pollution in vicinity soil of coal gangue dump [J]. *Coal Geology & Exploration*, 2004, 5: 15-17.
- 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 [J]. *煤田地质与勘探*, 2004, 5: 15-17.
- [27] Zhang Mingliang, Wang Haixia. Characteristics on soil heavy metal pollution around coal mine waste piles [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2007, 21(4): 189-192.
- 张明亮, 王海霞. 煤矿区矸石山周边土壤重金属污染特征与规律 [J]. *水土保持学报*, 2007, 21(4): 189-192.
- [28] Wang Xianrong, Zhang Wei, Chen Jiliang, et al. The influence and assessment of the long time pile up of coal mine spoil on the soil [J]. *Guangxi Journal of Light Industry*, 2010, 5: 84-86.
- 王贤荣, 张维, 陈纪良, 等. 煤矸石长期堆放对周边土壤环境的影响及污染评价 [J]. *广西轻工业*, 2010, 5: 84-86.
- [29] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 15(7): 844-851.
- [30] Ure A M, Quevauviller P, Muntau H, et al.

- Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51: 135-151.
- [31] Snelson F F Jr. Systematics of the subgenus *Lythrurus*, genus *Notropis* (Pisces: Cyprinidae) [J]. *Bulletin of the Florida State Museum, Biological Science*, 1972, 17: 1-92.
- [32] Barrow N J. Reactions of anions and cations with variable-charge soils [J]. *Advances in Agronomy*, 1985, 38: 183-230.
- [33] Tiller K G. Heavy metals in soils and their environmental significance [J]. *Advances in Agronomy*, 1988, 9: 113-142.
- [34] Bolan N S, Naidu R, Syers J K, et al. Surface charge and solute interactions in soils [J]. *Advances in Agronomy*, 1999, 67: 87-140.
- [35] Li Yonghua, Yang Linsheng, Sun Hongfei, et al. Lead uptake by plant in soil-plant system at lead-zinc deposit area of western Hunan Province [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(1): 196-201.
李永华, 杨林生, 姬艳芳, 等. 铅锌矿区土壤-植物系统中植物吸收铅的研究 [J]. *环境科学*, 2008, 29(1): 196-201.
- [36] Zu Y Q, Li Y, Schwartz C, et al. Accumulation of Pb, Cd, Cu and Zn in plants and hyperaccumulator choice in Lanping lead-zinc mine area, China [J]. *Environment International*, 2004, 30(4): 567-576.

(上接第 16 页)

- [13] Goodarzi F, Cameron A R. Organic petrology and elemental distribution in thermally altered coals from Telkwa, British Columbia [J]. *Energy Sources*, 1990, 12: 315-343.
- [14] 姜萌萌. 淮北卧龙湖岩浆侵入区煤中微量元素赋存规律与应用研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011: 48-49.
- [15] 王中刚. 稀土元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1989: 247-278.
- [16] Finkelman R B, Bostick N H, Dulong F T, et al. Influence of an igneous intrusion on the inorganic geochemistry of a bituminous coal from Pitkin County, Colorado [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1998, 36: 223-241.
- [17] Webb G E, Kamber B S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(2): 263-283.
- [18] Evensen N M, Hamilton P J, Onions P K. Rare-earth abundances in chondritic meteorites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(8): 199-212.