

黔西煤矿区土壤重金属污染水平及其形态

吴先亮¹, 黄先飞¹, 李朝婵¹, 胡继伟¹, 唐风华¹, 张泽东²

(1. 贵州师范大学 贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室,
贵阳 550001; 2. 贵州师范大学 喀斯特研究院, 贵阳 550001)

摘 要:为研究黔西煤矿区周边土壤重金属污染情况及其潜在生态环境危害,分别在黔西煤矿区及非矿区进行了土壤样品采集,分析了研究区土壤重金属(Hg,Cd,As,Pb,Cr,Zn,Ni)污染水平,并采用了改进的 Tessier 法对重金属形态进行分析,应用地累积指数法及改性灰色聚类法进行了重金属风险评价。结果显示:煤矿区 Hg,Cd,As,Cr,Zn 及 Ni 平均值含量分别是贵州省背景值的 3.37,1.11,1.50,1.63,1.23,1.73 倍;非煤矿区 As 和 Hg 平均值含量分别是贵州省背景值的 2.37,1.83 倍。煤矿区受 Hg 及 Cd 污染较严重,而非煤矿区 Hg 和 As 污染也较为严重。研究区除 3 号样点外,其他样点均受到不同程度的污染;Hg,Cd 及 As 为研究区污染贡献最大的 3 个因素,这与地累积指数法评价结果一致。研究区 Cr,Cu 及 Zn 以残渣态为主,稳定性较高,对环境的影响最低;Cd 及 Pb 非残渣态比例较高,对环境潜在危害较大,应当高度重视研究区 Cd 及 Pb 污染。

关键词:煤矿区;重金属;潜在生态危害;地累积指数;改性灰色聚类

中图分类号:X53

文献标识码:A

文章编号:1005-3409(2018)06-0335-07

Soil Heavy Metal Pollution Degrees and Metal Chemical Forms Around the Coal Mining Area in Western Guizhou

WU Xianliang¹, HUANG Xianfei¹, LI Chaochan¹, HU Jiwei¹, TANG Fenghua¹, ZHANG Zedong²

(1. Guizhou Provincial Key Laboratory Information System of Mountainous Areas and
Protection of Ecological Environment, Guizhou Normal University, Guiyang 550001,
China; 2. Institute of China Karst, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: In order to investigate the soil heavy metal pollution and evaluate the potential ecological risk of the coal mining area in Qianxi, soil samples were collected in mining areas and non-mining area, respectively. Concentrations of heavy metals (Hg, Cd, As, Pb, Cr, Zn and Ni) in soil samples were determined. Meanwhile, the chemical forms of heavy metals were analyzed using Tessier's sequential extraction procedure. The heavy metal risk in the study area was evaluated by the method of geo-accumulation index and the modified grey clustering. The result revealed that the average contents of Hg, Cd, As, Cr, Zn and Ni in coal mining areas were 3.37, 1.11, 1.50, 1.63, 1.23 and 1.73 times of the background values of Guizhou Province, respectively. The average contents of As and Hg in non-coal mining area were 2.37 and 1.83 times of the background values of Guizhou Province, respectively. The result from geo-accumulation index showed that the pollution of Hg and Cd was serious in the coal mining area, and Hg and As pollution was serious in non-mining areas. The results of the modified grey clustering showed that the other soils were polluted to different degrees except for the soil sample No. 3. Hg, Cd and As were primary contributors to the pollution in the study area, which is consistent with result from the method of geo-accumulation index. Cr, Cu and Zn mainly existed as residual fraction with high stability and low risk in the environment. In addition, Cd and Pb had the high environmental risk due to their high release ability. Great attention should be paid to Cd and Pb pollution.

Keywords: coal mining area; heavy metals; potential ecological risk; index of geo-accumulation; modified grey clustering

近年来,因重金属污染引起的生态环境问题和全球公共卫生问题日益增多,其中煤矿资源的大量开采直接或间接地造成土壤的重金属污染得到国内外学者广泛关注。美国^[1]、意大利^[2]、孟加拉^[3]等国对煤矿区及其周边重金属污染进行了大量研究,国内则有姚世厅^[4]、贾亚琪^[5]、刘硕^[6]等针对煤矿区重金属污染做了大量研究工作。重金属具有毒性大、潜伏周期长,沿食物链富集等特点^[7]。土壤中重金属可通过植物蒸发、吸收,地表径流溶蚀等进入大气、水环境与植物系统,对人类与动植物的健康产生威胁与危害^[8]。

黔西蕴含煤炭资源丰富,煤质好,多个煤矿正在开采。煤矿资源的大量开采使得煤矿区周边土壤重金属含量增加,已对当地居民的健康造成潜在危害。僮祥英等^[9]研究表明黔西煤矿区周边存在 Hg、Cd 及 As 污染;乙引等^[10]对非煤矿区研究得出 Cd 污染达到重污染水平,Pb 达到中度污染。但仅讨论煤矿区或非煤矿区重金属污染情况无法准确描述研究区整体污染水平,将两区域同时研究可使得评价结果更为科学。地累积指数法不仅可以反映沉积物中重金属的变化特征,还可以反映出人类活动对环境的影响^[11]。同时,灰色聚类法是建立在灰数白化函数上的一种评价方法,具有不丢失信息、准确描述聚类指标与各污染等级的隶属关系的特点,可应用于土壤重金属污染风险评价。传统的灰色聚类法采用阈值法计算聚类权重,仅仅考虑了重金属浓度超标问题,未将重金属本身毒性作用加以考虑,可能掩盖某些浓度低但毒性大的有毒物质的污染作用^[12]。因此,将重金属毒性系数引入灰色聚类法,结合重金属浓度计算权重,可使得改性的灰色聚类分析方法更加灵敏^[13]。此外,土壤中重金属形态及其转化对重金属的治理修复具有重要意义,常用的重金属形态提取方法主要有单独提取法、BCR 四步连续提取法及 Tessier 五步连续提取法等,其中 Tessier 法已广泛用于土壤样品重金属形态分析^[14-15]。但未见有对黔西煤矿区土壤重金属赋存形态相关报道。因此,本研究通过采用地累积指数法与改性灰色聚类法评价该区域土壤重金属污染现状,并结合 Tessier 五步连续提取法对其重金属形态进行研究,以期为该区域重金属污染修复提供参考。

本研究拟通过对黔西煤矿区与非煤矿区土壤重金属的对比分析,一方面研究黔西煤矿区与非煤矿区土壤重金属污染现状及潜在生态危害;另一方面探讨煤矿开采所带来的重金属环境污染问题,为煤矿开采区针对性治理策略的制定提供科学参考依据。

1 研究区概况与方法

1.1 研究区概况

研究区位于贵州省西北部,地处大方县、黔西县交界处,属高原中山丘陵地貌,地理坐标为:东经 105°45′—106°04′45″,北纬 27°08′30″—27°20′00″,属低纬度地域,处于中亚热带温暖湿润区域,为当今世界面积最大、原生性最强、生长最为密集、保存最为完整的高山杜鹃林带。土壤类型主要为山地黄壤和山地黄棕壤,土壤酸度为 pH=4.5~6.5,较适宜杜鹃生长。此外,研究区地处中亚热带常绿阔叶林亚带,地带性植被为常绿阔叶林,其既有中亚热带常绿阔叶林亚带,又兼有明显的过渡性与次生性特征。本研究针对研究区内矿区周边土壤及非矿区土壤进行调查。

1.2 样品采集

2016 年 11 月在煤矿区周边,采集表层(0—20 cm)土壤样品 4 个(1 号、6 号、7 号及 8 号)和非煤矿区 4 个土壤样品(2 号、3 号、4 号及 5 号),采用 GPS 定位土样点。每个样点 1.0 m×1.0 m 的正方形中心处取 1 kg 表层土壤,土样带回实验室后经风干,剔除石块、植物根茎等杂质,过筛(100 目),保存备用。研究区采样信息见表 1。

1.3 样品分析

1.3.1 重金属总量的测定 土壤中 Hg 和 As 采用王水消解^[16]。土壤 Pb、Zn、Cd、Cr、Ni 采用全消解方式消解^[17]。采用 ZEE nit 700P 型石墨炉原子吸收光谱仪(德国耶拿分析仪器股份公司)测定 Cd。采用 AFS-933 型非色散原子荧光光谱仪(北京吉天仪器有限公司)测定 Hg 和 As 的含量,其他重金属含量测定采用 5300V 型电感耦合等离子体—原子发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司)。

1.3.2 重金属形态测定 采用改进 Tessier 五步连续提取法分析土壤重金属形态^[18],称取 1 g 土样。五步连续提取法对应的形态分别为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态及残渣态。以上重金属浓度均用 5300V 型电感耦合等离子体—原子发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司)测定。

1.4 评价方法

1.4.1 地累积指数法 地累积指数法称为 Mull 指数,主要用于研究沉积物及其他物质重金属污染程度的定量指数。其公式为:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (k \times B_n)] \quad (1)$$

式中: C_n 指元素 n 在沉积物中含量; B_n 指当地背景浓度; k 为修正系数,用于表征沉积特征、岩石地址及其他影响,通常认为 $k=1.5$ ^[19]。Förstner 等^[20]根据地累积指数把沉积物中重金属污染程度分为 7 个级别,见表 2。

表 1 样点信息

| 采样点 | 坐标 | 海拔/m | 坡位 | 坡向 | 土壤类型 | 植被类型 | 主要树种 |
|-----|-------------------------------------|--------|-----|----|------|------|------------------------|
| 1 | 东经 105°51′14.57″ 北纬 27°12′58.04″ | 1587 | 坡下部 | 西南 | 壤土 | 混交林 | 华山松、杉木、蜈蚣草、箭竹 |
| 2 | 东经 105°51′40.60″ 北纬 27°13′39.05″ | 1646 | 坡中位 | 向南 | 石灰土 | 混交林 | 杜鹃、板栗、青冈、映山红 |
| 3 | 东经 105°51′42.00″ 北纬 27°13′52.98″ | 1677 | 坡顶 | | 石灰土 | 混交林 | 青冈、板栗 |
| 4 | 东经 105°51′41.15″ 北纬 27°14′01.83″ | 1674 | 坡中部 | 向南 | 石灰土 | 混交林 | 桫欓木、迷人杜鹃、马缨杜鹃、 露珠杜鹃 |
| 5 | 东经 105°14′33.01″ 北纬 27°5′15.91″ | 1557 | 坡顶 | | 壤土 | 灌木林 | |
| 6 | 东经 105°56′31.61″ 北纬 27°09′48.88″ | 1493 | 坡中部 | 东南 | 壤土 | 灌木林 | 壳斗、算盘珠(白珠) |
| 7 | 东经 105°56′32.44″ 北纬 27°09′48.28″ | 1492 | 坡中部 | 东南 | 石灰土 | 灌木林 | |
| 8 | 东经 105°57′11.84″ 北纬 27°09′19.82″ | 1422.8 | 坡下部 | 东南 | 石灰土 | 灌木林 | 豆科、壳斗苗、箭竹 |

表 2 Mull 污染指数分级

| 等级 | I_{geo} 值 | 污染评价 | 等级 | I_{geo} 值 | 污染评价 |
|----|-----------------------------|----------|----|-----------------------------|----------|
| 0 | $I_{\text{geo}} < 0$ | 无污染 | 4 | $3 \leq I_{\text{geo}} < 4$ | 强污染 |
| 1 | $0 \leq I_{\text{geo}} < 1$ | 无污染—中度污染 | 5 | $4 \leq I_{\text{geo}} < 5$ | 强污染—极强污染 |
| 2 | $1 \leq I_{\text{geo}} < 2$ | 中度污染 | 6 | $I_{\text{geo}} \geq 5$ | 极强污染 |
| 3 | $2 \leq I_{\text{geo}} < 3$ | 中度污染—强污染 | | | |

1.4.2 改性灰色聚类法 改性灰色聚类法基于聚类分析中引入灰色理论的白化函数,它是一种多元综合分析方法。它将聚类对象对不同聚类指标所拥有的白化值,按照多个灰类进行归纳,从而判断聚类对象属于某一类的多维灰色评估方法^[21]。

(1) 构建灰色聚类模型。聚类样本为矿区周边 4 个土样点及非矿区 4 个土样点,聚类指标 i 为 7 个污染指标(Hg,Cd,As,Pb,Cr,Zn,Ni),根据国家土壤环境质量标准分为 3 个灰类 j 。本研究标准值采用 GB15618—1995《土壤环境质量标准》,标准值见表 3。

表 3 土壤环境质量标准值 g/kg

| 评价因子 | 一级 | 二级 | | | 三级 |
|------|-------|--------|------------|--------|--------|
| | | pH<6.5 | 6.5≤pH<7.5 | pH>7.5 | |
| As | 15.00 | 40.00 | 30.00 | 25.00 | 40.00 |
| Cd | 0.20 | 0.30 | 0.30 | 0.60 | 1.00 |
| Hg | 0.15 | 0.30 | 0.50 | 1.00 | 1.50 |
| Pb | 35.00 | 250.00 | 300.00 | 350.00 | 500.00 |
| Zn | 100 | 200 | 250 | 300 | 500 |
| Cr | 90 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| Ni | 40 | 40 | 50 | 60 | 200 |

(2) 确定灰类白化函数。由土壤分级标准中的灰类代表值 R_{ij} (R_{ij} 代表第 i 个聚类指标和第 j 个级别)。由各 7 聚类指标及 3 聚类级别,构成一个白化矩阵 R 。灰类白化函数如下:

$$f(x_i)=\begin{cases} 1 & x_i \leq a_i \\ (b_i-x_i)/(b_i-a_i) & a_i < x_i \leq b_i \\ 0 & b_i < x_i \end{cases} \quad (2)$$

$$f(x_i)=\begin{cases} 0 & x_i < a_i \\ (x_i-a_i)/(b_i-a_i) & a_i \leq x_i < b_i \\ (c_i-x_i)/(c_i-b_i) & b_i \leq x_i < c_i \\ 0 & x_i \geq c_i \end{cases} \quad (3)$$

$$f(x_i)=\begin{cases} 0 & x_i \leq b_i \\ (x_i-b_i)/(c_i-b_i) & b_i < x_i < c_i \\ 1 & x \geq c_i \end{cases} \quad (4)$$

式中: x_i 为第 i 个重金属含量实测值; a_i, b_i, c_i 分别为第 i 种重金属对应于一、二、三级土壤重金属环境质量状况的标准值。

(3) 计算聚类权重。由于不同重金属毒性不同,仅采用污染物浓度超标评价重金属对环境危害,无法达到准确评价的效果。使用改性灰色聚类法将重金属的毒性指数结合权重可评价结果更为科学。结合 Hakanson 提出的重金属毒性响应系数,谭晓莲等^[22]计算出 Hg,Cd,As,Pb,Cr,Zn,Ni 的生物毒性指数赋值分别为 1,2,3,4,5,6,4。将重金属实测含量与生物毒性指数进行加权叠加,归一化处理,其权重计算公式如下:

$$W_i=\frac{x_i}{S_i}/\sum_{i=1}^n\frac{x_i}{S_i} \quad (5)$$

$$\alpha_i=\frac{W_i}{K_i}/\sum_{i=1}^n\frac{W_i}{K_i} \quad (6)$$

式中: W_i 为第 i 个因子的聚类权重值; n 为参与评价因子个数; x_i 为第 i 个参评因子的实测值; S_i 为第 i

个因子对应的各土壤重金属一、二、三级质量级别总和的平均值,即 $S_i = (S_1 + S_2 + S_3)/3$ 。 K_i 为第 i 个重金属的生物毒性指数。计算各土样点的权重值,构成方向权重值矩阵 α 。

(4) 聚类系数与污染级别。聚类系数由灰类白化函数与聚类权重值通过计算获得,反映聚类样本对灰度的疏密程度。公式如下:

$$\delta_j = \sum_{i=1}^n R_{ij} \alpha_i \quad (j=1,2,3) \tag{7}$$

式中: δ_j 为各聚类系数的最大值; R_{ij} 为关系模糊矩阵中对应元素对应等级的隶属度。

所得结果按照最大隶属原则判别,若 δ_j 的值为某一灰度级别的最大值,对应的 j 灰类即为聚类样本的所属类别。

表 4 煤矿区表层土壤中重金属元素的含量 g/kg

| 元素 | 最小值 | 最大值 | 平均值 | 中值 | 标准差 | 变异 系数/% | 贵州省土壤 背景值 ^[24-25] | 背景值倍数 |
|----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|---------------------------------|-----------|
| As | 11.54 | 58.06 | 29.97 | 25.14 | 22.16 | 73.95 | 20.00 | 0.58~2.90 |
| Cd | 0.47 | 0.91 | 0.73 | 0.78 | 0.21 | 28.63 | 0.66 | 0.70~1.38 |
| Hg | 0.22 | 0.62 | 0.37 | 0.32 | 0.18 | 48.65 | 0.11 | 1.97~5.62 |
| Pb | 16.86 | 27.58 | 23.09 | 23.97 | 4.72 | 20.46 | 35.20 | 0.48~0.78 |
| Zn | 70.95 | 158.60 | 122.53 | 130.29 | 37.37 | 30.49 | 99.50 | 0.71~1.59 |
| Cr | 38.03 | 257.90 | 156.56 | 165.15 | 90.35 | 57.71 | 95.90 | 0.40~2.69 |
| Ni | 9.49 | 103.10 | 67.73 | 79.17 | 42.20 | 62.30 | 39.10 | 0.24~2.64 |

表 5 非煤矿区表层土壤中重金属元素的含量 g/kg

| 元素 | 最小值 | 最大值 | 平均值 | 中值 | 标准差 | 变异 系数/% | 贵州省土壤 背景值 ^[24-25] | 背景值倍数 |
|----|-------|--------|-------|-------|-------|------------|---------------------------------|-----------|
| As | 11.38 | 62.87 | 47.44 | 57.75 | 24.35 | 51.34 | 20.00 | 0.57~3.14 |
| Cd | 0.15 | 0.40 | 0.28 | 0.28 | 0.13 | 47.11 | 0.66 | 0.23~0.60 |
| Hg | 0.14 | 0.29 | 0.20 | 0.19 | 0.07 | 32.59 | 0.11 | 1.25~2.66 |
| Pb | 2.25 | 44.44 | 25.68 | 28.02 | 17.68 | 68.85 | 35.20 | 0.06~1.26 |
| Zn | 18.12 | 101.00 | 60.29 | 61.02 | 42.61 | 70.68 | 99.50 | 0.18~1.01 |
| Cr | 40.02 | 129.30 | 89.17 | 93.68 | 44.88 | 50.33 | 95.90 | 0.42~1.35 |
| Ni | 12.32 | 29.33 | 20.08 | 19.34 | 7.57 | 37.68 | 39.10 | 0.32~0.75 |

煤矿区 7 种重金属变异系数值为 20.48%~73.95%,表明研究区表层土壤重金属在空间分布有一定程度上差异。Pb 最高值与最小值相差较小,超过背景值比率也在 0.48%~0.78%,表明该种重金属受到人类活动影响较小。而非煤矿区 7 种重金属变异系数处于 32.59%~70.68%,较煤矿区离散程度小,且只有 As 和 Hg 的平均值超过背景值。

2.2 地累积指数法评价结果

采用地累积指数法评价土壤中重金属污染情况时,首先要确定背景值。本研究采用 GB15618—1995《土壤环境质量标准》的一级标准,该级标准是为保护区域自然生态,维持自然背景下土壤环境质量的限制值。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属元素含量特征

研究区土壤偏酸性,pH 值为 3.91~7.69,平均值为 5.33。有机质含量为 14.20~227.98 g/kg,平均值为 122.45 g/kg。根据全国第二次土壤普查分级标准分级,有机质含量处于 1 级水平^[23]。

从表 4—5 可见,煤矿区 Hg,Cd,As,Cr,Zn 及 Ni 平均值含量分别是贵州省背景值的 3.37,1.11,1.50,1.63,1.23,1.73 倍,Pb 在背景值范围之内。其中 Hg 超标最严重,其最大超背景值数为 5.62 倍。非煤矿区 As 和 Hg 平均值含量分别是贵州省背景值的 2.37,1.83 倍,其余重金属均在背景值范围内。

由表 6—7 可见,煤矿区 Hg 和 Cd 污染比较严重,1 号、6 号、7 号 Cd 污染达到了 2 级污染,8 号的 Cd 污染为 1 级污染;1 号点 Hg 污染为 2 级,6 号、7 号 Hg 污染达到 1 级。此外,6 号、7 号、8 号 Cr 污染也达到 1 级污染,Ni 污染为 1 级的有 1 号、6 号、8 号,6 号 As 污染为 1 级和 8 号 As 污染达到 2 级。非煤矿区 As 和 Cd 污染较严重,As 污染达到 2 级的有 2 号、4 号、5 号;Cd 污染仅有 2 号和 3 号达到 1 级污染。4 号点 Hg 污染为 1 级污染。此外,从数据上看 3 号点是污染最小的样点。

根据地累积评价结果,研究区除 Hg,As 和 Cd 污染较严重,其余重金属污染均在安全级别。

表 6 煤矿区及非煤矿区土样地累积指数

| 研究区 | 样品编号 | I_{geo} | | | | | | |
|------|------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | As | Cd | Hg | Pb | Zn | Cr | Ni |
| 非煤矿区 | 2 | 1.26 | 0.36 | -0.18 | -0.24 | -3.05 | -1.75 | -1.92 |
| | 3 | -0.98 | 0.41 | -0.34 | -1.10 | -2.36 | -1.12 | -2.28 |
| | 4 | 1.48 | -0.98 | 0.38 | -0.73 | -0.57 | -0.11 | -1.03 |
| | 5 | 1.45 | -0.75 | -0.71 | -4.55 | -0.70 | -0.06 | -1.39 |
| 煤矿区 | 1 | -0.80 | 1.16 | 1.46 | -1.24 | -1.08 | -1.83 | 0.78 |
| | 6 | 0.73 | 1.60 | 0.79 | -1.03 | -0.12 | 0.93 | 0.10 |
| | 7 | -0.96 | 0.63 | 0.20 | -0.93 | -0.29 | 0.26 | -2.66 |
| | 8 | 1.37 | 1.57 | -0.05 | -1.64 | 0.08 | 0.32 | 0.65 |

表 7 煤矿区及非煤矿区土样地累积指数分级

| 研究区 | 样品编号 | I_{geo} | | | | | | |
|------|------|------------------|----|----|----|----|----|----|
| | | As | Cd | Hg | Pb | Zn | Cr | Ni |
| 非煤矿区 | 2 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 3 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 4 | 2 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 煤矿区 | 1 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| | 6 | 1 | 2 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| | 7 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| | 8 | 2 | 2 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 |

2.3 改性灰色聚类评价结果

将聚类样本中各聚类指标的实测值带入相应的白化函数,根据公式(1)—(3),计算各土样点的白化矩阵 R 。

由表 8 可见,1 号土样中 As,Pb 及 Zn 的污染程度均为 1 类;Cd,Hg 及 Ni 的污染程度在 2 类和 3 类之间,但 Hg 和 Ni 则靠近 2 类,而 Cd 更加靠近 3 类;Cr 污染程度为 3 类。显然,通过计算列出的以上白化函数值可准确、直观地看出重金属对不同污染类别的隶属关系。

表 8 1 号土样不同重金属的白化函数值

| 类别 | As | Cd | Hg | Pb | Zn | Cr | Ni |
|----|----|------|------|----|----|----|------|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0.47 | 0.73 | 0 | 0 | 0 | 0.61 |
| 3 | 0 | 0.53 | 0.27 | 0 | 0 | 1 | 0.39 |

采用同样的方法计算出其他样点不同重金属的白化函数值,再根据公式(4)计算样点重金属的聚类权重值矩阵 α 。

由图 1 可直观地看出,各样点 Hg,Cd 及 As 权重值之和均在 80% 以上,该方法强调了生物毒性系数 1,2,3 的 Hg,Cd,As 对土壤质量危害的贡献。土壤中 Hg,Cd,As 对人类健康及生态环境危害极大,如有机 Hg 具有亲脂性且沿着食物链富集,可对人类神经系统造成不可逆转损伤;Cd 毒性较大,被 Cd 污

染的空气和食物对人体危害严重且在人体内代谢较慢。因此,将生物毒性系数引入灰色聚类权重值中,两者结合,可使得评价方法更为科学,而上述得到 Hg,Cd,As 贡献率较高,符合实际情况。

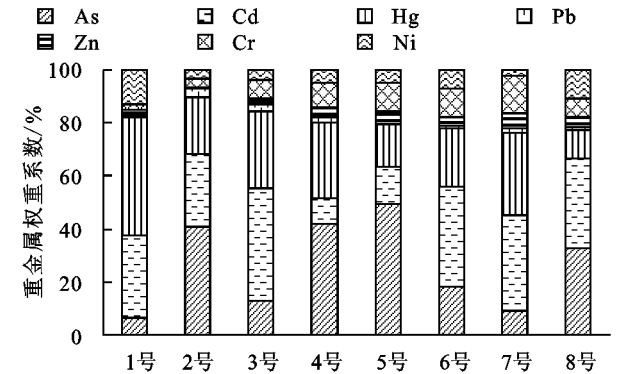


图 1 各土样重金属权重聚类

将各样点各个不同聚类指标的灰色白化值与生物毒性系数计算出的相应权重值按照公式(5)计算。

由表 9 可见,根据最大隶属度原则,煤矿区 1,6,7,8 号聚类系数结果分别为 2 类、3 类、2 类及 3 类,其对应聚类系数为 0.55,0.53,0.64 及 0.60。非煤矿区 2,3,4,5 号聚类结果为 3 类、1 类、3 类和 3 类,样点对应聚类系数分别为 0.44,0.52,0.42 及 0.50。3 号聚类结果为一级,但二级污染贡献率达到了 0.42,该点污染情况需要重视。

表 9 各样点聚类系数

| 研究区 | 样点 | 2 类 | 3 类 | 聚类结果 |
|------|----|------|------|------|
| 非煤矿区 | 2 | 0.31 | 0.44 | 3 类 |
| | 3 | 0.42 | 0.06 | 1 类 |
| | 4 | 0.32 | 0.42 | 3 类 |
| | 5 | 0.03 | 0.50 | 3 类 |
| 煤矿区 | 1 | 0.55 | 0.34 | 2 类 |
| | 6 | 0.37 | 0.53 | 3 类 |
| | 7 | 0.64 | 0.10 | 2 类 |
| | 8 | 0.23 | 0.60 | 3 类 |

2.4 土壤重金属形态分布特征

Tessier 五步连续提取法是国内研究者对土壤重

金属形态分析的常用方法^[26]。煤矿区表层土壤重金属元素形态分布情况见图 2。由图 2 可见,Cr,Cu 和 Zn 以残渣态为主(80%以上),稳定性较高,对环境的影响最低。Cd 以残渣态为主,其余占比从高到低依次为铁锰氧化物结合态、有机结合态、可交换态和碳酸盐结合态。Mn 以铁锰氧化物结合态为主,其次残渣态。残渣态在 Ni 形态最高,其次为碳酸盐结合态。可交换态与铁锰氧化物结合态在 Pb 形态占比达 90%,有机结合态值未检出。

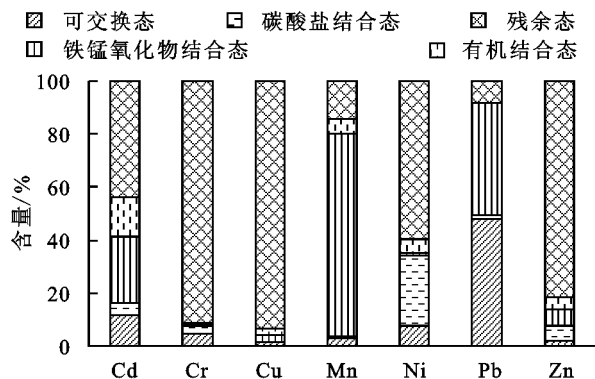


图 2 煤矿区表层土壤重金属元素形态分布

由图 3 可见,非煤矿区 Cr,Cu 和 Zn 以残渣态为主,其次分别以铁锰氧化物结合态、有机结合态及可交换态占比第二,其中 Cr 的碳酸盐结合态未检出。碳酸盐结合态在非煤矿区 Cd 形态分析达到 57.51%,铁锰氧化物结合态占比为 17.80%,有机结合态最少。对 Mn 形态分析,残渣态、铁锰氧化物结合态及可交换态占比分别为 27.04%,29.36%和 34.50%。非煤矿区 Ni 的碳酸盐结合态、残渣态及有机结合态为 40.60%,36.08%及 18.63%,而铁锰结合态未检出。Pb 以可交换态为主,达 53.70%,其次为铁锰氧化物结合态,碳酸盐结合态则未检出。

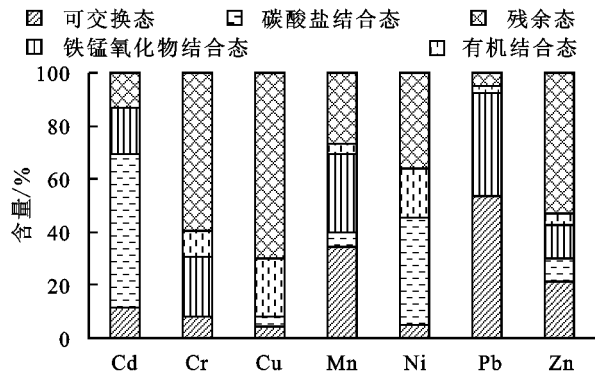


图 3 非煤矿区表层土壤重金属元素形态分布

3 讨论与结论

(1) 测定结果与贵州省土壤重金属背景值相比较,煤矿区及非煤矿区土壤均受到不同程度污染。煤矿区除 Pb 在背景值范围之内,其余 6 种重金属平均

含量均超过背景值。尤以 Hg 超标最严重,其污染源可能是由于贵州煤矿多为高 Hg 煤,燃烧时会发生迁移和释放。As 污染可能与矿区堆放的煤矸石及其粉尘沉降有关。非煤矿区仅有 As 和 Hg 平均值含量高于背景值,因当地存在旅游景区,其污染源除有大气沉降来源外,还可能与当地旅游、农业活动等人为因素有关。此外,结果显示研究区存在 Cr 和 Ni 污染,但未见关于研究区该两种重金属污染相关文章。因此,Cr 和 Ni 污染情况仍需进一步探究。

(2) 地累积指数评价法结果显示,煤矿区受 Hg 及 Cd 污染较严重,而非煤矿区则是 Hg 和 As 污染较严重,但前者受到人类活动影响较大。研究区受到 Hg,Cd 及 As 不同程度的污染,这与董祥英等^[9]研究结论一致。变异系数结果表明,煤矿区重金属在空间分布较非煤矿区差异更大。改性灰色聚类结果表明,非煤矿区 3 号样点外,其他样点均受到不同程度的污染,由重金属权重统计结果显示,Hg,Cd 及 As 为研究区污染贡献最大的 3 个因素,这与地累积指数法评价结果一致。此外,煤矿区土壤受到重金属污染,其污染主要来源可能是来自矿区大量堆积堆放的煤矸石及其粉尘、工业燃煤沉降。非煤矿区土壤也受到了不同程度污染,由于采样点距离路旁较近,其污染很可能是由于汽车尾气、居民燃煤及大气污染等人为活动。

地累积指数法评价考虑了沉积成岩等自然地质过程造成的对背景值的影响,同时考虑人为活动因素对重金属污染影响。该方法可反映自然变化特征下重金属分布,还可判断人为活动对环境影响^[11]。采用改性灰色聚类法处理相邻边界问题更为科学,但其隶属函数较多,计算过程也较复杂。

(3) 重金属形态分析结果显示,研究区 Cr,Cu 及 Zn 以残渣态为主,稳定性较高,对环境的影响最低。Zn 的残渣态中占比最高,这可能是由于土壤中含有硫酸盐等硫化物质被土壤中的某些还原菌分解转化为 S^{2-} ,促使重金属在土壤中由不稳定趋向于稳定。Cd 形态分析结果表明,煤矿区的残渣态在形态分析中占比最大,非煤矿区的碳酸盐结合态占比最大,煤矿区 Cd 稳定性较非煤矿区。非煤矿区内存在人类活动,可促使土壤 Cd 在形态分布上发生变化。Pb 形态分析中,煤矿区及非煤矿区均以可交换态和铁锰氧化物结合态为主,土壤 pH 值对土壤 Pb 可交换态影响较大,研究区土壤为弱酸性,弱酸性的土壤环境有助于可交换态 Pb 含量增加;高价铁锰氧化物结合态对 Pb 的专性吸附较强,可在一定程度上降低 Pb 的可溶性^[27]。煤矿区 Ni 以残渣态

为主,非煤矿区以碳酸盐结合态和残渣态为主,煤矿区 Ni 较非煤矿区稳定,碳酸盐结合态含量较高可能与土壤酸度有关。煤矿区 Mn 的铁锰氧化物结合态占比最大,非煤矿区占比较大的有可交换态、铁锰氧化物结合态及残渣态,这是由于铁锰氧化物形成的结核体或包裹于沉积物的表面的重金属,在氧化还原电位较高时,易于铁锰氧化物形成^[28]。

总之,无论煤矿区还是非煤矿区,土壤 Cd 及 Pb 的非残渣态含量较高,对环境潜在危害较大,应当高度重视研究区 Cd 及 Pb 污染问题。

参考文献:

- [1] Finkelman R B, Gross P M K. The types of data needed for assessing the environmental and human health impacts of coal[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1999,40:91-101.
- [2] Dinelli E, Tateo F. Factors controlling heavy-metal dispersion in mining areas; the case of Vigonza(northern Italy), a Fe-Cu sulfide deposit associated with ophiolitic rocks[J]. *Environmental Geology*, 2001,40(9):1138-1150.
- [3] Teixeira E, Ortiz L, Alves M, et al. Distribution of selected heavy metals in fluvial sediments of the coal mining region of Baixo Jacuí, RS, Brazil[J]. *Environmental Geology*, 2001,41(1):145-151.
- [4] 姚世厅,赵峰华,黄勇,等.北京市大台煤矿区土壤重金属污染及风险评价[J]. *环境科学与技术*, 2016(S2):429-436.
- [5] 贾亚琪,程志飞,刘品祯,等.煤矿区周边农田土壤重金属积累特征及生态风险评价[J]. *土壤通报*, 2016,47(2):474-479.
- [6] 刘硕,吴泉源,曹学江,等.龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征[J]. *环境科学*, 2016,37(1):270-279.
- [7] 黄先飞,秦樊鑫,胡继伟.重金属污染与化学形态研究进展[J]. *微量元素与健康研究*, 2008,25(1):48-51.
- [8] Huang X, Hu J, Li C, et al. Heavy-metal pollution and potential ecological risk assessment of sediments from Baihua Lake, Guizhou, P. R. China[J]. *International Journal of Environmental Health Research*, 2009,19(6):405-419.
- [9] 董祥英,杨玉琼,刘红.百里杜鹃矿区附近土壤重金属潜在生态风险及环境容量研究[J]. *安徽农业科学*, 2011,39(4):2146-2148.
- [10] 乙引,陈训,陈雪鹃,等.贵州百里杜鹃国家森林公园综合科学考察[M].北京:科学出版社,2016.
- [11] 张静,姬亚芹,王伟,等.应用地累积指数评价鞍山市夏季 PM_{2.5} 中元素的污染[J]. *环境工程学报*, 2016,10(5):2551-2556.
- [12] 窦磊,周永章,王旭日,等.针对土壤重金属污染评价的模糊数学模型的改进及应用[J]. *土壤通报*, 2007,38(1):101-105.
- [13] 范明毅,杨皓,黄先飞,等.典型山区燃煤型电厂周边土壤重金属形态特征及污染评价[J]. *中国环境科学*, 2016,36(8):2425-2436.
- [14] 罗成科,毕江涛,肖国举,等.宁东基地不同工业园区周边土壤重金属污染特征及其评价[J]. *生态环境学报*, 2017,26(7):1221-1227.
- [15] Moore F, Nematollahi M J, Keshavarzi B. Heavy metals fractionation in surface sediments of Gowatr bay-Iran[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2015,187(1):1-14.
- [16] 罗国兵.冷原子吸收光谱法测定污水中总汞的两种消解方法比较[J]. *理化检验:化学分册*, 2005,41(3):167-168.
- [17] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000.
- [18] 刘丹丹,刘菲,缪德仁.土壤重金属连续提取方法的优化[J]. *现代地质*, 2015,29(2):390-396.
- [19] 彭景,李泽琴,侯家渝.地累积指数法及生态危害指数评价法在土壤重金属污染中的应用及探讨[J]. *广东微量元素科学*, 2007,14(8):13-17.
- [20] Förstner U, Müller G. Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments; geochemical background, man's influence and environmental impact [J]. *Geojournal*, 1981,5:417-432.
- [21] 李娟娟,马金涛,杨占军,等.矿区农用复垦地土壤重金属污染评价[J]. *能源环境保护*, 2006,20(3):61-64.
- [22] 谭晓莲,施泽明,罗改.重金属毒性权重赋值的土壤地球化学质量模糊综合评价:以内江市白马镇为例[J]. *安徽农业科学*, 2008,36(25):11013-11016.
- [23] 杨皓,胡继伟,黄先飞,等.喀斯特地区金刺梨种植基地土壤肥力研究[J]. *水土保持研究*, 2015,22(3):50-55.
- [24] 林绍霞,张清海,郭媛,等.贵州草海沉积物重金属污染特征及潜在生态风险分析[J]. *农业环境科学学报*, 2012,31(11):2236-2241.
- [25] 宋以龙,曾艳,杨海全,等.贵州草海沉积物重金属时空分布特征与生态风险评价[J]. *生态学杂志*, 2016,35(7):1849-1856.
- [26] 范春辉,张颖超,王家宏.基于 Tessier-AAS 法的华中大农区污染红土 Pb 赋存形态非生物转化机制研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015,35(2):534-539.
- [27] 徐长林.涉铅污染土壤重金属地球化学形态、风险及其微生物修复基础[D].西安:陕西师范大学,2015.
- [28] 雷鸣,廖柏寒,秦普丰.土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. *生态环境学报*, 2007,16(5):1551-1556.