

煤矸充填复垦土壤可溶性镉的分布特征与运移模拟

陈孝杨, 刘鑫尧, 严家平*

(安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001)

摘要:在现场调查研究煤矸石充填复垦地上覆土壤可溶性镉含量的基础上,应用田间小区试验,模拟土壤可溶性镉的迁移特征。结果表明,土壤可溶性镉在时间和空间维度上都具有明显的分布特征:可溶性镉浓度沿剖面深度逐渐递增,即离煤矸石层越近,浓度越高;随时间推移,土壤下部接近煤矸石处,可溶性镉浓度的富集现象存在。模型模拟结果显示,由于土壤毛管力作用,接近煤矸石层的土壤可溶性镉浓度每年可增加10%左右,但表层土壤(0~40 cm)增加速度缓慢或反而有所下降。尽管如此,由于植物根系活动,煤矸石中镉析出具有一定的生态环境风险。

关键词:煤矸石;土壤;可溶性镉

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2012)09-1734-05

Distribution and Transportion of Soluble Cadmium in the Reclaimed Soil Filled with Coal Wastes

CHEN Xiao-yang, LIU Xin-yao, YAN Jia-ping*

(School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Soluble cadmium in soil, including water soluble, exchangeable and part of the carbonate combination state, is capable of migrating into the solution under the condition of weak acidic to achieve the cadmium equilibrium between the solid and liquid phase. Its concentration can be used as one of the indicators of cadmium enrichment and transportion characterization in reclaimed soil filled with coal wastes. This paper simulated soluble cadmium transportion by convection-diffusion equation based on the investigation in-situ in reclaimed soil filled with coal wastes. And the field experiment was used to verify the reliability of the model through analyzing soil water characteristic parameters (e.g. soil water characteristic curves, unsaturated hydraulic conductivity). HYDRUS-1D program also was applied for the soluble cadmium migration characteristics in soil. The results showed that soil soluble cadmium distributions had the distinct characteristics with time and space dimensions. Soluble cadmium concentrations increased gradually along with the soil depth, namely the closer distance from coal waste layer, the higher concentration. And concentration enrichment of soluble cadmium consisted in the lower soil close to coal waste with process of time. The simulation results showed soluble cadmium concentration increases about 10% per year in soil close to coal waste layer owing to soil capillary force, but decreasing slowly in surface soil (0~40 cm) or declining. Nevertheless, coal waste leaching will bring about the ecological environment risk of cadmium pollution because of the plant roots activities.

Keywords: coal wastes; soil; soluble cadmium

煤炭是国家能源的重要组成部分,但煤炭生产与加工将引发很多环境与生态负效应,其中煤矸石堆积与开采沉陷为两个主要问题。煤矸石堆积不仅压占土地,而且其自燃或有害元素的淋溶迁移给周围大气、

水体和土壤环境造成次生污染^[1-2]。国内外经验表明,将煤矸石作为基质充填复垦采煤塌陷区重构农业土壤剖面,一方面可加快煤矸石综合处理与处置进程,另一方面能减少开采塌陷所带来的大面积耕地损失。在这种特殊土壤表层进行植物栽培必须解决水分和养分的有效利用,同时控制污染物在植物根部富集或向地下水迁移,毕竟大多数煤矸石中重金属含量较高且淋溶迁移特性明显^[3-5]。

煤矸石中重金属镉的含量普遍较高,如安徽省淮

收稿日期:2012-03-26

基金项目:教育部高校博士点专项科研基金(20070361002);安徽省国际合作项目(10080703026)

作者简介:陈孝杨(1976—),安徽肥西人,博士研究生,副教授,主要从事土壤水分与溶质迁移研究。E-mail:chenxy@aust.edu.cn

* 通信作者:严家平 E-mail:jpyan@aust.edu.cn

南矿区煤矸石中镉的平均含量为 $2.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 新庄孜煤矿洗选矸石中镉含量更是高达 $3.221 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[6], 为中国土壤背景值($0.079 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的 40 多倍。虽然镉主要以残渣态赋存于煤矸石风化物, 但弱酸提取态的含量也不容忽视^[7]。而且伴随煤矸石微量元素硫化物的氧化过程, 镉将被重新释放进入土壤溶液, 在土壤水分垂直运动和植物根系活动影响下, 煤矸石层中的镉可能会随土壤溶液缓慢上升, 吸附于上覆土壤^[8-9]。

可溶性镉是指弱酸环境下可溶解于土壤溶液, 实现镉在固相与液相体系平衡时的土壤溶液中的镉, 包括水溶态、可交换态和部分碳酸盐结合态的镉。可溶性镉易被植物根系所吸收, 生态环境风险程度高。本文在调查分析研究区土壤可溶性镉含量的基础上, 应用田间小区试验, 模拟预测煤矸石充填复垦地上覆土壤溶液中镉的迁移特征, 探讨土壤可溶性镉质量浓度随时间的变化规律。研究结果可为复垦土壤镉污染的生态环境风险和控制提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 研究区域与采样

研究区为安徽省淮南市新庄孜煤矿的煤矸石充填塌陷区复垦地, 属稳沉区域, 2005 年复垦造地, 面积约 0.25 km^2 , 以小麦、大豆和玉米轮作为主。

采样时间为 2009 年 4 月中旬, 整个采样过程分两个阶段。首先应用网格法布点, 调查采样点的表土厚度。取网格交点为中心, 用皮尺测量 $500 \text{ cm} \times 500 \text{ cm}$ 采样小区, 并用土钻确定样地 4 个角点的覆土厚

度, 若厚度一致则确定为采样点, 共 9 个采样点, 分别用 A、B、C、D、E、F、G、H 和 I 表示(图 1)。第二阶段采用土壤剖面取样法, 依据厚度分别取 0~20、20~40 cm 和 40~60 cm 3 个样品(A 点由于表土厚度仅 40 cm, 取 2 个样品), 同时采集煤矸石层下 10~20 cm 样品 1 个, 每个样品重约 2.5 kg。样品用聚乙烯袋封存带回实验室风干, 用玛瑙研钵研磨过 100 目筛备用。

1.2 田间小区试验设计

通过调查分析可知, 整个复垦地的表土厚度平均为 65 cm, 因此选择 E 和 F 点重复进行田间小区试验。试验前用 100 cm^3 环刀分别取 0~20、20~40 cm 和 40~60 cm 3 层样品带回实验室进行土壤颗粒组成、含水量、容重、持水曲线、非饱和渗透系数等水运动特征参数测定。土壤颗粒组成分析用比重计法, 含水量和容重以 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 24 h 后称重获得。测定持水曲线时, 按照不同的 pF 值要求进行样品脱水试验。pF 值为 1.0、1.8 和 2.5 时, 用吸力平板仪; pF 值为 4.2 时, 用压力膜仪。土壤或粉煤灰的饱和含水量用孔隙率(TP)来近似计算, $TP = (1 - DB/DP)$, 其中 DB 为容重($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), DP 为颗粒密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。颗粒密度的测定用氦气比重瓶法。持水曲线应用 van Genuchten 的经验模型进行拟合^[10], 并估计水分运动特征参数。非饱和和导水率由持水曲线和饱和导水率(K_s)应用 Mualem 的经验公式进行估计^[11]。饱和导水率测定应用定水头的渗透仪。

田间试验小区长 50 cm、宽 50 cm, 土体高度 65 cm。上部设灌溉箱, 并安装黑色塑料盖以防止蒸发。

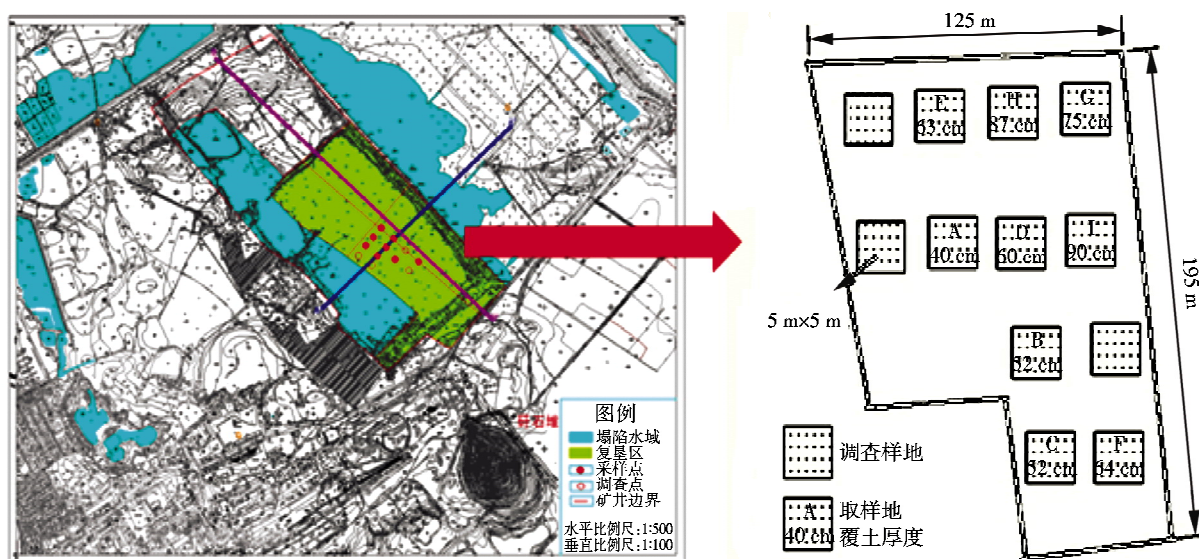


图 1 研究区域与采样点布设

Figure 1 Research area and sampling plot location

底部与煤矸石界面处装有渗透性膜和隔水土工布,中间插入积液管道以收集废液,运送处理厂进行镉废水处理,土体四周用隔水土工布包裹(图 2)。试验小区建设时要尽可能地减少原状土壤的扰动。试验的前 6 d 每天用镉浓度为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液进行灌溉,之后用清水灌溉,灌溉量均为 $50\text{ mm}\cdot\text{d}^{-1}$ 。同时每 2 d 通过土壤溶液抽取仪分别在深度为-20、-40 cm 和-60 cm 处抽取土壤溶液样品以分析镉浓度。整个灌溉试验持续 15 d。

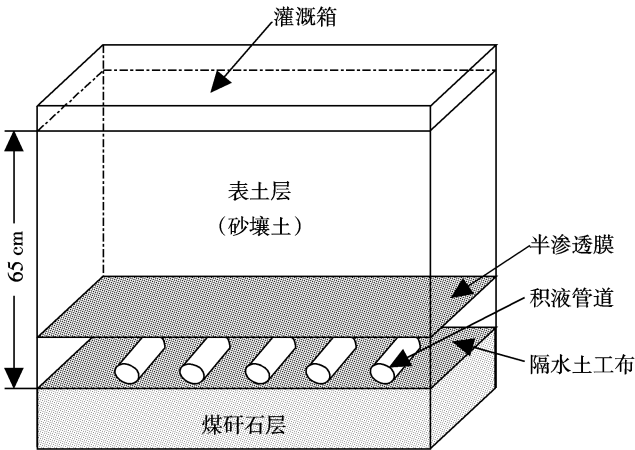


图 2 田间试验小区示意图
Figure 2 Sketch drawing of experimental plots

1.3 土壤可溶性镉分析方法

土壤可溶性镉的提取方法参照 Rauret 等^[12]改进的土壤重金属 BCR 顺序提取法中的弱酸提取态。称取过 100 目筛的土壤样品 1.0 g(精确至 0.001 g),放于 100 mL 的 PVC 塑料瓶中,加入 40 mL 的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ -HOAc, $22\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下振荡 16 h,用离心机($3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)离心 20 min,取清液 5~10 mL 于比色管中,用去离子水稀释至刻度摇匀待测。

土壤镉的吸附等温线试验方法为:准备 $0.002\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 标准液,并用其配制不同浓度的 CdCl_2 溶液,使得溶液中的镉浓度分别为 0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。分别称取 1 g(精确至 0.001 g)土壤样品放入 11 个容量为

25 mL 的 PVC 瓶中,然后各取 10 mL 不同镉浓度的 CdCl_2 溶液放入上述 11 个 PVC 瓶中,振荡 3 h 后过滤,测定溶液中镉浓度。镉的质量浓度用电感耦合等离子质谱仪(ELEMENT I,德国 Finnigan-MAT 公司)测定。

2 结果与讨论

2.1 复垦地土壤可溶性镉分布特征

研究区域上覆土壤的可溶性镉含量测定结果见表 1。煤矸石层的可溶性镉含量范围为 $0.350\sim 0.488\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均 $0.421\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而上覆土壤可溶性镉的含量明显低得多。由表 1 数据可看出,土壤可溶性镉含量沿剖面深度逐渐递增,即离煤矸石层越近,可溶性镉含量越高,这与文献[6]的结果具有高度的一致性。因土壤中水溶态和可交换态镉的含量占土壤全量的比重一般为 $14.93\%\sim 41.82\%$ ^[13],若取 20%的比率将实验结果可溶性镉的含量转化为土壤全量,并与文献[6]进行对比(图 3)。分析结果表明,与两年前相比,充填复垦剖面土壤镉含量有一定的变化。煤矸石层镉含量由最初的 $3.221\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降了约 $1.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,衰减速率较快,可溶性镉入渗下层土壤或地下水中的比例较高。同时,上覆土壤的镉含量变化不大,表层土壤(40 cm 以上)镉的含量稍有下降,但接近煤矸石层的

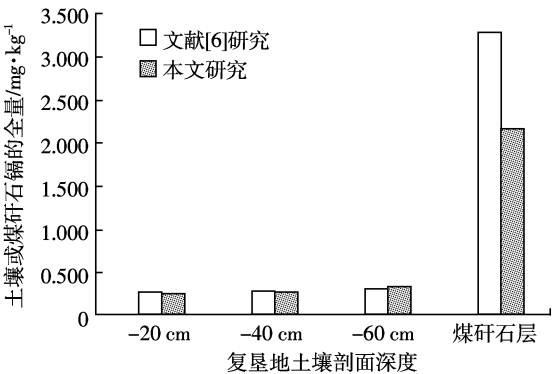


图 3 复垦土壤剖面镉含量对比分析
Figure 3 Contrastive analysis of cadmium concentration in reclaimed soil profiles

表 1 复垦地土壤可溶性镉质量浓度($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 1 Soluble cadmium concentration in reclaimed soil($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

采样点		A	B	C	D	E	F	G	H	I	平均值
土壤层	0~20 cm	0.039	0.045	0.022	0.028	0.041	0.042	0.036	0.043	0.037	0.037
	20~40 cm	0.039	0.043	0.025	0.047	0.042	0.045	0.041	0.038	0.049	0.041
	40~60 cm	—	0.059	0.050	0.041	0.056	0.053	0.058	0.049	0.050	0.053
矸石层	10~20 cm	0.372	0.462	0.460	0.370	0.420	0.488	0.384	0.480	0.350	0.421

土壤镉含量稍有升高,说明煤矸石层的可溶性镉对上覆土壤的影响是存在的。

2.2 土壤的镉吸附与解吸

应用土壤镉的吸附与解吸实验数据拟合绘制线型和 Langmuir 型两种吸附等温线(图 4)。由图可知,试验用土壤 Langmuir 型吸附等温线的拟合度更佳($R^2=0.9840$)。但两种吸附等温线拟合均达到极显著水平,考虑模型模拟计算的需要,选择线型等温线拟合时的土壤镉的吸附系数(K_d 值),为 $1.8345 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

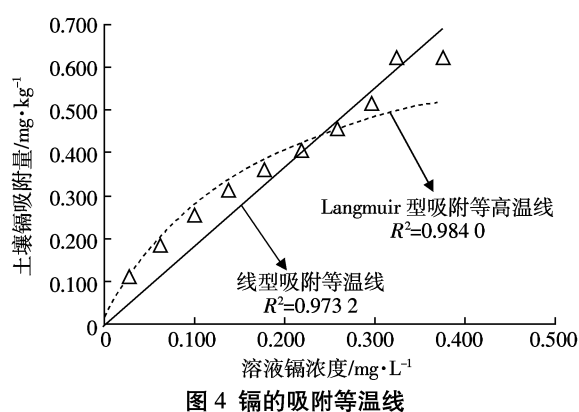


Figure 4 Cadmium absorption isotherms of the sandy loam

2.3 土壤可溶性镉迁移模型验证

对流-弥散方程通常被用来描述土壤溶质的一维垂直运移特征(方程 1)。实践证明其在实验室和田间试验中均有很好的应用效果^[14]。为验证对流-弥散方程描述复垦地上覆土壤可溶性镉迁移的效果,我们在田间建立了实验小区,并将实验数据与应用 HY-DRUS-1D 模型模拟的结果进行了对比分析。

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial v \theta C}{\partial z} \quad (1)$$

式中: C 为溶质在土壤溶液中浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; θ 为体积含水量, $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$; t 为时间, d ; z 为垂直坐标(向下为正方向), cm ; v 为平均孔隙水运动速率, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$; D 为弥散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ 。

上边界条件为给定灌溉量条件下的水分和溶质通量,下边界条件为恒定的水分和溶质浓度。初始条件为水分与镉浓度的测定值。镉离子在液相中的扩散系数取 $0.6048 \text{ cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ 。用模型计算的可溶性镉浓度作为横坐标,田间小区试验监测值作为纵坐标,绘制可溶性镉浓度监测值与模拟值的散点图(图 5)。两个重复试验结果的溶质浓度监测值与模型计算值吻合程度较高,均在 1:1 线附近波动。尤其是试验小区 E 的模拟值与监测值呈极显著相关($R^2=0.9636$)。因

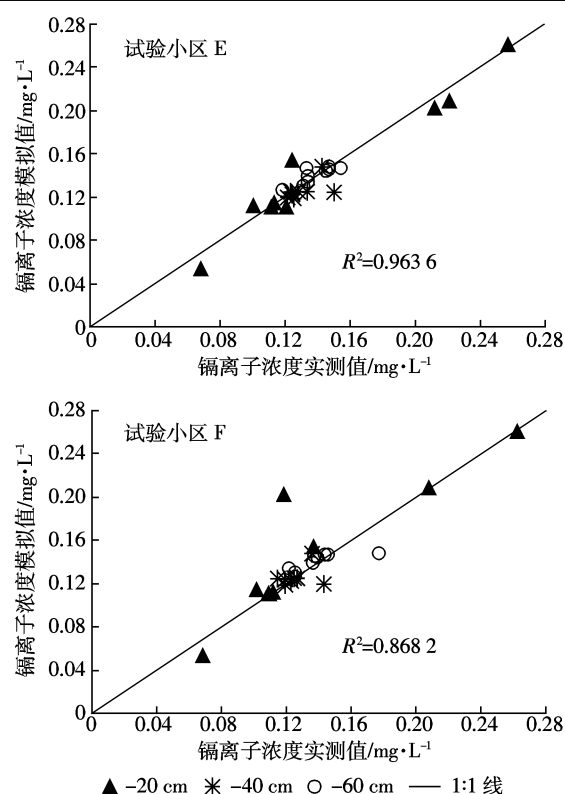


图 5 可溶性镉监测值与模型计算值的散点图

Figure 5 Scatter plots of soluble cadmium concentration measured and simulated values

此,在有效控制上、下边界条件和初始条件基础上,对流-弥散方程可以很好地描述充填复垦土壤剖面的可溶性镉迁移特征。

2.4 土壤可溶性镉浓度变化预测

以淮南市 2010、2011 年降雨量和蒸发量数据为基础,应用对流-弥散方程模拟计算煤矸石充填复垦地上覆土壤可溶性镉含量随深度的变化关系(图 6)。土壤质地为砂壤土,水分运动特征参数和可溶性镉的初始剖面浓度为现场调查取样时的测定值,表土底部

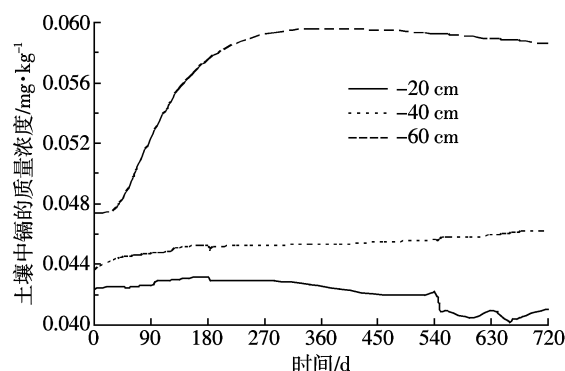


图 6 复垦土壤剖面可溶性镉含量变化模拟

Figure 6 Change simulation of soluble cadmium concentration in reclaimed soil profiles

溶质浓度设为定值,表征煤矸石层持续稳定地镉释放供给。随着时间的推移,接近煤矸石层的土壤(-60 cm)可溶性镉浓度一开始增加较快,随后逐渐稳定,可预见的两年内,土壤镉含量的增加比例可达到20%左右。这是因为煤矸石层的镉析出在毛管力作用下随水分垂直向上运动,尤其在干旱的季节蒸发量增加,其运动加速。同时土壤剖面中部(-40 cm)可溶性镉含量也在增加,只不过速度要慢得多。但对于表层土壤(0~20 cm),可溶性镉依靠毛管力输送作用减弱,表层土壤镉含量反而出现下降趋势。

3 结论

(1)可溶性镉是指弱酸环境下可溶解于土壤溶液,实现镉在固相与液相体系平衡时的土壤溶液中的镉,包括水溶态、可交换态和部分碳酸盐结合态的镉。煤矸石充填复垦土壤可溶性镉的含量可作为镉富集和运动规律的表征指标之一。

(2)土壤可溶性镉含量沿剖面深度递增,即离煤矸石层越近,可溶性镉含量越高,表明煤矸石层可溶性镉的富集对上覆土壤的影响是存在的。同时随着时间推移,煤矸石层的可溶性镉含量降低,复垦地下层土壤或地下水镉污染风险不断增加。

(3)通过模拟研究可知,接近煤矸石层的土壤(-60 cm)可溶性镉富集现象明显存在,累积速率约每年10%左右。煤矸石析出的镉在毛管力作用下,部分随水分垂直向上运动,增加土壤剖面可溶性镉的含量,但表层土壤(0~20 cm)受此影响不大。

参考文献:

- [1] 张 铨,韩国才,陈 慧,等.黄土高原煤矿区煤矸石中重金属对土壤污染的研究[J].煤炭学报,2008,33(10):1141-1146.
ZHANG Li, HAN Guo-cai, CHEN Hui, et al. Study on heavy metal contaminants in soil come from coal mining spoil in the Loess Plateau[J]. *Journal of China Coal Society*, 2008, 33(10): 1141-1146.
- [2] 白建峰,崔龙鹏,黄文辉,等.煤矸石释放重金属环境效应研究:淮南煤矿塌陷区水体试验场实例调查[J].煤田地质与勘探,2004,32(4):7-10.
BAI Jian-feng, CUI Long-peng, HUANG Wen-hui, et al. Environmental impact of heavy metal in coal mining spoils: An investigation on water near waste piles in Huainan gob area, Anhui Province, China[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2004, 32(4): 7-10.
- [3] 童贯和,王顺昌,刘天骄,等.煤矸石等组成的无土栽培基质重金属污染及蔬菜安全评价[J].农业环境科学学报,2010,29(11):2064-2070.
TONG Guan-he, WANG Shun-chang, LIU Tian-jiao, et al. Evaluation on heavy metal contamination and vegetable security in soilless culture medium containing coal gangue[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(11): 2064-2070.
- [4] 薛 强,王惠芸,梁 冰.煤矸石淋溶重金属运移过程的水动力学模型及应用[J].辽宁工程技术大学学报,2005,24(5):763-766.
XUE Qiang, WANG Hui-yun, LIANG Bing. Dynamic model of heavy metal leaching from coal mine spoils and its application[J]. *Journal of Liaoning Technical University*, 2005, 24(5): 763-766.
- [5] 张明亮,岳兴玲,杨淑英.煤矸石重金属释放活性及其污染土壤的生态风险评价[J].水土保持学报,2011,25(4):249-252.
ZHANG Ming-liang, YUE Xing-ling, YANG Shu-ying. Characteristics of heavy metals release from coal waste and potential ecological risk assessment of contaminated soil around coal waste piles[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25(4): 249-252.
- [6] 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(7):34-36.
SHAO Qun. The impact of heavy metals transfer from coal waste rock to soil in Xinzhuangzi subsidence area[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2007, 35(7): 34-36.
- [7] 魏忠义,韩 周,王秋兵.煤矸石风化物不同粒级中重金属镉含量及其形态变化[J].生态环境学报,2009,18(5):1761-1763.
WEI Zhong-yi, HAN Zhou, WANG Qiu-bing. Content and speciation changes of Cd in different particle size of coal waste[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(5): 1761-1763.
- [8] 郭慧霞,杨 建,王心义,等.焦作矿区土壤对煤矸石中污染组分的吸附解吸试验[J].农业环境科学学报,2008,27(1):194-199.
GUO Hui-xia, YANG Jian, WANG Xin-yi, et al. Adsorption-desorption behaviors of pollutants from coal waste rock on soil in Jiaozuo mine field[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1): 194-199.
- [9] 党 志,刘丛强,李 忠.煤矸石中微量重金属元素化学活性的实验模拟研究[J].华南理工大学学报(自然科学版),2001,29(12):1-5.
DANG Zhi, LIU Cong-qiang, LI Zhong. Experimental simulation of chemical activity of heavy metals in coal gangue[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2001, 29(12): 1-5.
- [10] M Th van Genuchten. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44: 892-898.
- [11] Mualem Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media[J]. *Water Resources Research*, 1976, 12: 513-522.
- [12] Rauret G, Lopez-Sanchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999(1): 57-61.
- [13] 马 玲,刘文长,查立新,等.土壤样品中镉的形态分析研究[J].安徽地质,2010,20(4):273-276.
MA Ling, LIU Wen-chang, ZHA Li-xin, et al. Analysis of the form of cadmium in soil sample[J]. *Geology of Anhui*, 2010, 20(4): 273-276.
- [14] Jacques D, Šimůnek J, Timmerman A, et al. Calibration of Richards' and convection-dispersion equations to field-scale water flow and solute transport under rainfall conditions[J]. *Journal of Hydrology*, 2002, 259: 15-31.
- [15] Macero D J, Rulfs C L. The polarographic diffusion coefficient of cadmium ion in 0.1 M potassium chloride [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1964, 7: 328-331.