

# 淮南顾桥采煤沉陷区土壤中镉的赋存特征及其生物有效性

陈辉<sup>1</sup>, 郑刘根<sup>1</sup>, 程桦<sup>1</sup>, 姜春露<sup>1</sup>, 陈永春<sup>2</sup>

(1. 安徽大学资源与环境工程学院, 矿山环境修复与湿地生态安全协同创新中心, 安徽合肥 230601;

2. 煤矿生态环境保护国家工程实验室, 安徽淮南 232001)

**摘要:** 为了解淮南采煤沉陷区土壤中镉的赋存特征和潜在危害, 以淮南顾桥采煤沉陷区为例, 采用DTPA提取法和 Tessier 逐级连续提取法, 对其土壤中 Cd 的形态分布及生物有效性进行了研究。结果表明, 研究区土壤中总 Cd 和有效态 Cd 均在表层农田土壤 0~20 cm 富集, 两者呈显著正相关。总 Cd 是淮南土壤背景值的 3.67 倍, 且 Cd 的平均活化率为 37.86%, 有较强活性。土壤中 Cd 的不同形态含量关系为残渣态(50.59%) > 可交换态(23.24%) > 铁锰氧化物结合态(15.77%) > 碳酸盐结合态(6.18%) > 有机物结合态(4.22%)。土壤中 Cd 的生物可利用态(可交换态)和生物潜在可利用态(铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态、有机物结合态)比例分别为 23.24% 和 26.17%, 其在矿区土壤环境影响下易于转化为有效态。土壤中有有机质、总氮、总磷是影响 Cd 各形态分布的重要因素, 同时 pH 的改变也是其他形态转化为有效态的关键因素。

**关键词:** 采煤沉陷区; 土壤; 镉; 赋存特征; 生物有效性

**中图分类号:** X524 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2015.05.007

**引用格式:** Chen Hui, Zheng Liugen, Cheng Hua, et al. Occurrences and bioavailability of cadmium in soils of Guqiao Mine subsidence area, Huainan[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2015, 45(5): 388-396.

陈辉, 郑刘根, 程桦, 等. 淮南顾桥采煤沉陷区土壤中镉的赋存特征及其生物有效性[J]. 中国科学技术大学学报, 2015, 45(5): 388-396.

## Occurrences and bioavailability of cadmium in soils of Guqiao Mine subsidence area, Huainan

CHEN Hui<sup>1</sup>, ZHENG Liugen<sup>1</sup>, CHENG Hua<sup>1</sup>, JIANG Chunlu<sup>1</sup>, CHEN Yongchun<sup>2</sup>

(1. School of Resource and Environment Engineering, Collaborative Innovation Center for Mines Environmental Remediation and Wetland Ecological Security, Anhui University, Hefei 230601, China;

2. National Engineering Laboratory of Coal Mine Ecological Environment Protection, Huainan 232001, China)

**Abstract:** Cadmium in soils of coal-mining subsidence poses potential ecological risks. DTPA extraction and Tessier sequential extraction methods were used to investigate the speciation and bioavailability of Cd

**收稿日期:** 2015-01-15; **修回日期:** 2015-03-03

**基金项目:** 国家自然科学基金(41373108), “十二五”国家科技支撑计划(2012BAC10B02), 煤矿生态环境保护国家工程实验室科技攻关项目(HKKY-JT-JS2012), 安徽省自然科学基金(1208085ME66), 安徽省教育厅重点基金(KJ2012A022)资助。

**作者简介:** 陈辉, 男, 1989年生, 硕士生。研究方向: 环境地球化学。E-mail: chenhui0001@yeah.net

**通讯作者:** 郑刘根, 博士/副教授。E-mail: lgzheng@ustc.edu.cn

in subsidence soils of Guqiao Coal Mine. The results show that total Cd and availability Cd are highly correlated, and are both enriched in topsoil (0~20 cm). Cadmium in studied soils is 3.67 times of that in the Huainan background soil, with a high activation rate of 37.86%. The proportions of different Cd species in studied soils are: residual fraction (50.59%) > exchangeable fraction (23.24%) > Fe-Mn oxides bound fraction (15.77%) > carbonate bound fraction (6.18%) > organic bound fraction (4.22%). Bioavailable (exchangeable) and potentially bioavailable Cd (carbonate bound, Fe-Mn oxide bound, organic bound) account for 23.24% and 26.17%, respectively, which could be activated under the soil environment of mines. The organic matter, total nitrogen and total phosphorus of soil are the main factors controlling Cd species. In addition, the variation of pH values in soil could promote the conversion of Cd in other forms to bioavailable forms.

**Key words:** coal-mining subsidence; soil; cadmium; occurrence; bioavailability

## 0 引言

煤炭是我国最重要的一次能源,在我国国民经济发展中起着举足轻重的作用<sup>[1]</sup>.煤炭资源的开发95%以上为井工开采,这种开采方式造成采空区上方地表易形成大面积的沉陷<sup>[2]</sup>.淮南是我国14个亿吨煤生产基地之一,多年的煤炭开采导致淮南矿区出现大面积沉陷,截至2012年底,沉陷区面积为190 km<sup>2</sup>,预计至2020年将达到369 km<sup>2</sup><sup>[3]</sup>.大量的地面沉陷不仅破坏了有限的耕地资源,导致土壤结构及理化性质的改变,而且伴随开采所形成的固体废物废弃物的堆积,将会更加恶化矿区的生态环境,其中土壤重金属的污染已引起普遍关注,是近年来研究的热点<sup>[4-7]</sup>.

从20世纪90年代起,国内外一些学者对淮南采煤沉陷区的土壤重金属进行了研究,但大多数研究集中在对多种重金属总量的空间分布、污染评价和生态修复等方面,而对某一种土壤重金属及其不同化学形态的研究则较少报道.研究表明,重金属的生物毒性不仅与其总量有关,更大程度上是由其形态分布所决定<sup>[8-10]</sup>.重金属进入土壤后,通过溶解、沉淀、凝聚、络合吸附等各种反应,形成不同的化学形态,表现出不同的活性<sup>[11-12]</sup>,因而产生不同的环境效应.

镉是土壤环境中剧毒重金属元素之一,含镉的污染物通过各种途径进入土壤,使农作物产量和质量下降,从而通过食物链危害人体的健康<sup>[13]</sup>,因此研究土壤中镉的形态及其转化对揭示镉的环境效应和镉污染土壤的治理修复具有重要意义.本文以淮南顾桥采煤沉陷区为例,采用DTPA提取法和Tessier连续提取法研究沉陷区附近农田土壤中镉

的含量及赋存特征,并探讨其生物可利用性,为采煤沉陷区土壤镉的污染防治提供科学依据.

## 1 材料与方 法

### 1.1 研究区概况

顾桥矿位于潘谢矿区中西部,东距凤台县城约20 km,交通便利.井田面积106 km<sup>2</sup>,属高瓦斯、高地温、高地压矿井.该矿资源丰富,煤质优良,地质储量18.2亿t,可采储量近10亿t,建设规模1000万吨,是亚洲井工开采规模最大的矿井.目前由采煤造成的塌陷地近5000亩,全顾桥镇2100多户农户失去土地,占总户数的近30%,给当地的经济社会发展和农民生活带来了极大影响,生态环境被破坏严重.

### 1.2 样品的采集

根据顾桥采煤沉陷区边界范围及地形地貌特点布置采样点(如图1所示),于2013年12月采集沉陷区附近农田的表层土壤(0~20 cm)14个,并选取东部4号点和西部14号点分别进行土壤剖面的采样,采样深度为0~20 cm,20~40 cm,40~60 cm.每个采样点以5 m对角线采集5个点混均,四分法取样约1 kg,装入干净聚乙烯塑料袋贴上标签.

### 1.3 样品处理与测试

将采集的土壤样品放在实验室内自然风干,剔除植物残骸和石砾,用四分法择取其中的四分之一分别研磨过20目、60目、100目尼龙筛,20目和60目的用于土壤理化性质的分析,100目的用于土壤Cd总量以及不同形态Cd含量的分析.

#### (I) 土壤理化性质测定

pH值的测定采用土水比为1:2.5的电极法;土壤有机质采用重铬酸钾氧化法;土壤质地采用激光粒度仪分析;总氮用元素分析仪测定;总磷用硫

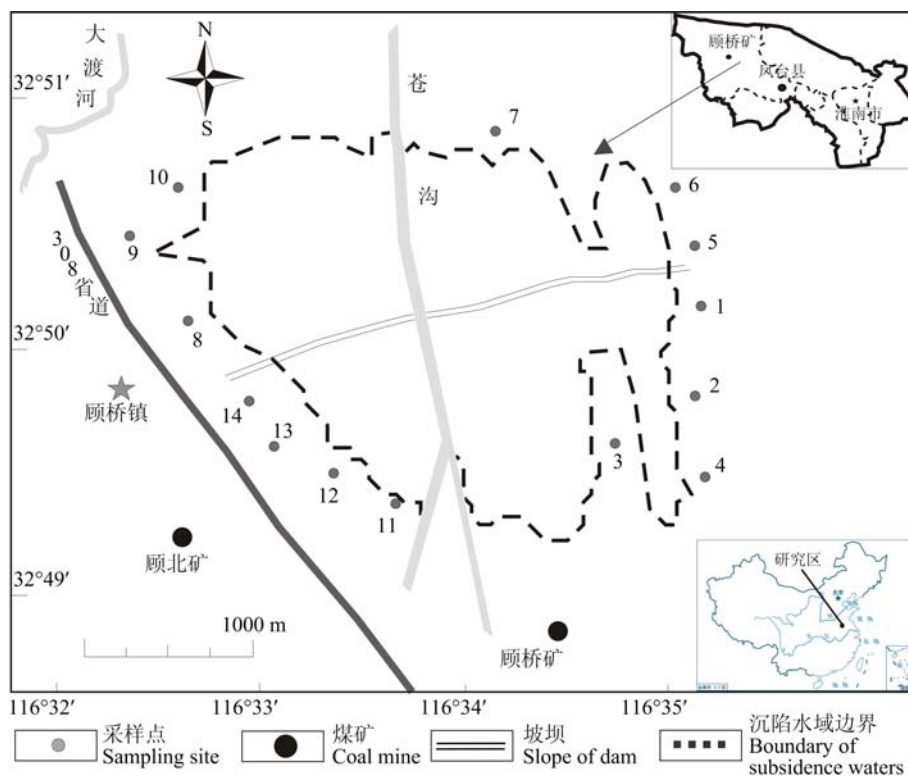


图 1 顾桥采煤沉陷区采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling points in subsidence of Guqiao Coal Mine

酸-高氯酸消煮法<sup>[14]</sup>.

### (II) 土壤总 Cd 的消解

称取 0.2 g 已烘干土样(精确至小数点后四位)置于干净的微波消解罐中,加少量的水润湿样品,再加入 6 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸,按照设置过的升温程序进行消解;冷却之后,将溶液转移到 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加入 2 mL 高氯酸,将电热板温度控制在 150 °C 左右,驱赶冒出的白烟,并使内容物呈现黏稠状.取下坩埚冷却片刻,加入 5% 硝酸溶液 1 mL,低热溶解可溶性的残渣,全量转移到 25 mL 容量瓶中,冷却后定容至标线,摇匀待测.

### (III) 土壤有效态 Cd 和各形态 Cd 的提取

土壤有效态 Cd 采用 0.05 mol/L DTPA 溶液提取;土壤各形态 Cd 采用 Tessier 五步提取法提取,具体步骤如表 1 所示.

总 Cd 含量和不同形态 Cd 含量测试是在 2014 年 3 月采用电感耦合等离子体质谱 ICP-MS (7500 ICP-MS, 检测限  $6 \times 10^{-11}$ , 美国安捷伦公司)进行,实验时用 GSS-3 国家标准样品、10% 的平行样及空白做质量控制,其中标准样品中 Cd 的回收率为 91.67%~98.33%. 实验所需试剂均为优级纯,实验用水为去离子水.

表 1 土壤中镉的连续提取方法<sup>[15]</sup>Tab. 1 Selective sequentially extraction method of Cd in soil<sup>[15]</sup>

形态	提取剂及提取方法
可交换态	取 1.000 g 烘干过 100 目筛的土样加入 100 mL 离心管中,再加 8 mL 1.0 mol/L 的 $MgCl_2$ 溶液 (pH7.0), $(25 \pm 1)^\circ C$ 下连续振荡 1 h, 离心、过滤后取上清液待测,加去离子水洗涤土样并弃除离子水,保留残渣.
碳酸盐结合态	将上步残渣加 8 mL 1.0 mol/L 的 NaOAc 溶液 (pH5.0), $(25 \pm 1)^\circ C$ 下连续振荡 5 h, 离心、过滤取上清液待测,加去离子水洗涤土样并弃除离子水,保留残渣.
铁-锰氧化物结合态	将上步残渣加 20 mL 0.04 mol/L 的 $NH_2OH \cdot HCl$ (25% HAc 配制) 液, $(96 \pm 3)^\circ C$ 下水浴提取 6 h, 间歇搅拌, 离心、过滤后取上清液待测,加去离子水洗涤土样并弃除离子水,保留残渣.
有机物结合态	在上步残渣中加 3 mL 0.02 mol/L $HNO_3$ , 5 mL 30% $H_2O$ , 在 $(85 \pm 2)^\circ C$ 下水浴提取 2 h, 间歇搅拌. 再加 3 mL 30% $H_2O$ , 在 $(85 \pm 2)^\circ C$ 下水浴提取 3 h, 间歇振荡. 冷却至 $(25 \pm 1)^\circ C$ , 加 5 mL 3.2 mol/L $NH_4OAc$ 溶液 (20% 体积分数 $HNO_3$ ), 连续振荡 30 min, 离心、过滤后取出上清液待测,加去离子水洗涤土样并弃除离子水,保留残渣.
残渣态	将上步残渣加 $HNO_3$ , HF, $HClO_4$ (1:3:2) 消解后定容至 50 mL, 待测.

【注】 分级提取实验中振荡转速为 220 r/min; 离心转速 4 500 r/min, 时间 15 min; 过滤为 0.45  $\mu m$  滤膜.

表2 供试土壤理化性质

Tab. 2 Some physical and chemical properties of tested soils

土壤编号	pH	有机质 /(g·kg <sup>-1</sup> )	总氮 /(g·kg <sup>-1</sup> )	总磷 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	黏粒(<2 μm) /%	粉粒(2~20 μm) /%	砂粒(20~2 000 μm) /%
1#	6.63	24.75	3.50	53.24	9.38	42.77	47.85
2#	6.66	24.57	3.60	79.93	6.69	31.32	61.99
3#	6.08	26.72	3.70	89.91	7.53	32.95	59.52
4#	6.37	26.80	3.50	81.87	6.45	32.05	61.50
5#	6.36	16.35	3.10	63.48	6.54	28.95	64.51
6#	6.39	20.41	3.10	75.77	5.88	27.11	67.01
7#	6.01	24.61	3.30	78.17	5.02	20.18	74.80
8#	6.91	15.79	3.10	62.45	6.07	26.20	67.73
9#	6.89	13.08	2.90	82.35	5.89	22.18	71.93
10#	7.16	10.43	3.00	95.88	5.75	22.93	71.32
11#	7.83	43.79	4.70	196.20	3.53	16.49	79.98
12#	7.41	10.99	3.00	64.00	5.74	22.76	71.50
13#	7.75	11.03	2.80	64.59	5.21	21.85	72.94
14#	6.83	8.36	2.70	64.36	5.83	24.15	70.02
平均值	6.81	19.83	3.29	82.30	6.11	26.56	67.33
标准差	0.57	9.57	0.51	34.91	0.01	0.07	0.08
CV/%	8.37	48.28	15.50	42.41	0.16	0.26	0.12

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤基本理化性质

沉陷区土壤样品理化性质如表2所示,从表2可知,研究区土壤pH范围为6.01~7.83,呈中性土壤.土壤有机质、总氮、总磷的含量(质量分数)范围分别在8.36~43.79 g/kg, 2.70~4.70 g/kg, 53.24~196.20 mg/kg之间.根据土壤粒径分布的国际制划分方法可得出,1#~5#的土壤质地为壤土,而6#~14#的土壤质地为砂壤土.从各个指标的变异系数可知,有机质和总磷的变异系数分别为48.28%和42.41%,属于强度变异;其余各指标的变异系数较小.

### 2.2 土壤中总Cd、有效态Cd含量

#### 2.2.1 表层土壤中总Cd和有效态Cd分布

研究区土壤中总Cd含量与有效态Cd含量如表3所示.由表3可知,总Cd含量在0.153~0.341 mg/kg之间,平均含量为0.22 mg/kg.总Cd均值与淮南市土壤背景值0.06 mg/kg<sup>[4]</sup>和中国土壤背景值0.097 mg/kg<sup>[16]</sup>相比,富集倍数分别达到3.67和2.27,说明研究区土壤中的Cd明显富集;与国家土壤环境质量一级标准0.2 mg/kg(GB 15618—1995)相比,富集倍数为1.1. Wang等<sup>[17]</sup>曾对顾桥矿区煤矸石山周边土壤中重金属含量进行过

研究,也发现煤矸石山附近土壤中Cd的含量高达0.21 mg/kg,且煤矸石山的堆积是导致土壤中Cd富集的一个重要因素.

表3 土壤中总Cd与有效态Cd含量

Tab. 3 Total Cd and availability Cd concentrations

编号	总Cd /(mg·kg <sup>-1</sup> )	有效态Cd /(mg·kg <sup>-1</sup> )	活化率
1#	0.259	0.091	35.14%
2#	0.215	0.074	34.42%
3#	0.226	0.079	34.96%
4#	0.218	0.083	38.07%
5#	0.199	0.088	44.22%
6#	0.221	0.075	33.94%
7#	0.214	0.074	34.60%
8#	0.208	0.086	41.35%
9#	0.323	0.094	29.10%
10#	0.165	0.068	41.21%
11#	0.341	0.151	44.28%
12#	0.153	0.061	39.87%
13#	0.169	0.055	32.54%
14#	0.166	0.077	46.39%
平均值	0.220	0.083	37.86%
变异系数	0.250	0.273	0.135

土壤中有效态Cd是表征植物可吸收的部分,是评价土壤Cd污染程度的一个指标.从表3中可看出,有效态Cd的含量在0.055~0.151 mg/kg范围内,平均值为0.083 mg/kg.土壤中有效态Cd与

总 Cd 含量的比值代表土壤 Cd 的活化率,可用来指示重金属污染对土壤的冲击<sup>[18]</sup>. 研究区土壤 Cd 的平均活化率为 37.86%,表明土壤中的 Cd 有较强的活性. 土壤中总 Cd 和有效态 Cd 的变异系数 CV 在 10%~30% 范围内,属于中等强度变异,说明土壤中 Cd 的含量已受到人类活动的干扰. 研究区土壤中有效态 Cd 与总 Cd 含量的相关关系如图 2 所示,二者呈正相关,且达到极显著水平,线性方程为  $y = 0.337x + 0.008$  ( $r = 0.836^{**}$ ,  $p < 0.01$ ,  $n = 14$ ),表明土壤中总 Cd 含量是影响有效态 Cd 分布的一个重要因素. 万有红等<sup>[19]</sup>对苏南经济快速发展区、袁波等<sup>[20]</sup>对重庆市北碚区菜地土壤中有效 Cd 与总 Cd 的相关性研究也表明,总 Cd 对有效 Cd 呈明显正相关.

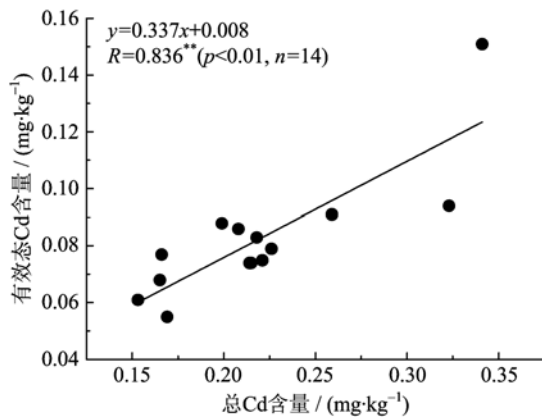


图 2 土壤有效态 Cd 含量与总 Cd 含量的关系

Fig. 2 Relationship between the content of available Cd and total Cd of soil

### 2.2.2 垂直剖面中总 Cd 和有效态 Cd 分布

4# 和 14# 剖面土壤中总 Cd、有效态 Cd 含量的垂直分布如图 3 所示. 从图中可看出,土壤中总 Cd 含量与有效态 Cd 含量均主要富集在表层 0~

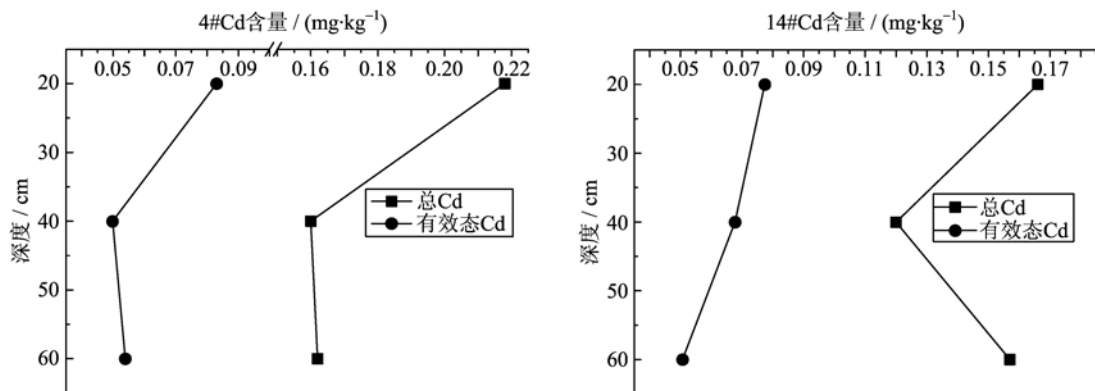


图 3 土壤中总 Cd 与有效态 Cd 含量垂直分布图

Fig. 3 Vertical distribution of available content and total content of soil Cd

20cm 处,随着土壤深度的增加,两个剖面的总 Cd 含量呈现出先降低后增加的趋势,在 40~60 cm 处有一个跃迁,其中 14# 剖面出现的跃迁比 4# 剖面明显,这可能与沉陷区农田土壤结构变化、塌陷塘灌溉水及降水的渗流作用等因素有关. 刘意章等<sup>[21]</sup>对三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征的研究结果认为,土壤剖面中存在深层(60 cm 处)Cd 含量的跃迁,可能是由于 Cd 从表层淋滤至深层并再次沉淀的结果. 两个剖面的有效态 Cd 含量呈现的分布不一致,其中 4# 剖面有效态 Cd 含量的分布与其总 Cd 一致,而 14# 剖面有效态 Cd 含量呈逐渐降低趋势. 秦鱼生等<sup>[22]</sup>对成都平原稻麦轮作下水稻土剖面中有效态 Cd 进行研究时也发现,有效态 Cd 随着深度增加逐渐降低.

### 2.3 土壤中 Cd 的形态分布特征

#### 2.3.1 表层土壤中 Cd 的形态分布及生物可利用性

重金属的有效态含量在一定程度上可以反映其生物有效性,但很难反映其潜在危害及不同形态之间的迁移转化特性<sup>[23]</sup>. 根据 Tessier 逐级连续提取法,将重金属 Cd 形态分为可交换态(包括水溶态)、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态及残渣态. 研究区样品中 Cd 的各形态含量如表 4 和图 4 所示.

由表 4 可知,研究区样品中可交换态 Cd 含量范围为 0.016 3~0.072 7 mg/kg,平均值为 0.045 1 mg/kg;碳酸盐结合态 Cd 含量范围为 0.003 9~0.053 5 mg/kg,平均值为 0.012 0 mg/kg;铁锰氧化物结合态 Cd 含量范围为 0.016 2~0.102 2 mg/kg,平均值为 0.030 6 mg/kg;有机物结合态 Cd 含量范围为 0.001 0~0.017 6 mg/kg,平均值为 0.008 2 mg/kg;残渣态 Cd 含量范围为 0.072 5~0.168 0 mg/kg,平均值为 0.074 5 mg/kg.

表4 土壤中总Cd与各形态Cd含量  
Tab. 4 Total and different speciation contents of Cd in soils

编号	F1 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	F2 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	F3 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	F4 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	F5 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	累积总量 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	实测总量 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	提取率
1#	0.056 5	0.011 6	0.025 8	0.019 6	0.168 0	0.281 5	0.259	1.09
2#	0.061 0	0.013 1	0.035 4	0.014 8	0.082 0	0.206 3	0.215	0.96
3#	0.072 7	0.011 4	0.019 8	—	0.115 5	0.219 5	0.226	0.97
4#	0.054 8	0.010 6	0.022 4	0.005 6	0.087 6	0.180 9	0.218	0.83
5#	0.039 5	0.008 5	0.021 6	0.003 4	0.083 0	0.156 0	0.199	0.78
6#	0.039 7	0.006 0	0.020 8	0.030 0	0.121 0	0.217 5	0.221	0.98
7#	0.052 4	0.006 4	0.016 2	0.005 4	0.096 0	0.176 4	0.214	0.82
8#	0.035 4	0.011 1	0.024 8	—	0.085 5	0.156 8	0.208	0.75
9#	0.049 5	0.012 4	0.041 0	0.008 4	0.157 0	0.268 3	0.323	0.83
10#	0.035 3	0.003 9	0.022 2	0.002 4	0.076 0	0.139 8	0.165	0.85
11#	0.066 2	0.053 5	0.102 2	0.017 6	0.072 5	0.312 0	0.341	0.91
12#	0.024 9	0.004 8	0.023 8	0.001 8	0.077 5	0.132 8	0.153	0.87
13#	0.016 3	0.007 8	0.031 0	0.001 0	0.078 5	0.134 6	0.169	0.80
14#	0.026 9	0.006 4	0.021 6	0.005 4	0.074 5	0.134 8	0.166	0.81
平均值	0.045 1	0.012 0	0.030 6	0.008 2	0.098 2	0.194 1	0.220	0.88

【注】 F1为可交换态(exchangeable); F2为碳酸盐结合态(carbonate bound); F3为铁(锰)氧化物结合态(Fe-Mn oxide bound); F4为有机质结合态(organic bound); F5为残渣态(residues). “—”表示未检出.

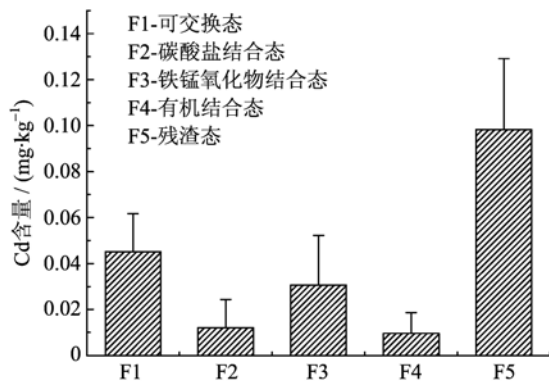


图4 土壤中不同形态Cd含量  
Fig. 4 Contents of different speciations of soil Cd

由图4可知,研究区重金属Cd不同形态含量关系为残渣态(50.59%)>可交换态(23.24%)>铁锰氧化物结合态(15.77%)>碳酸盐结合态(6.18%)>有机物结合态(4.22%)。在五种重金属形态中,可交换态对环境变化敏感,易于迁移转化,也最容易被生物吸收利用,被认定为生物可利用态;碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物结合态在比较强的酸性介质以及适当的环境条件下可以释放出来,是生物可利用态的直接提供者<sup>[24]</sup>,为生物潜在可利用态;残渣态重金属一般存在于硅酸盐、原生及次生矿物等土壤晶格中,此形态的重金属含量对土壤中重金属的迁移和向生物可利用态的转化贡献不大,为生物不可利用态。

因此,研究区土壤中Cd的生物可利用态、生物潜在可利用态、生物不可利用态所占比例分别为23.24%,26.17%,50.59%。杨忠芳等<sup>[25]</sup>关于土壤pH对Cd存在形态影响的模拟实验研究表明,水稻土碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态Cd含量随土壤pH增大基本呈同步增加趋势;Rajaiem等<sup>[26]</sup>研究土壤中各赋存形态Cd在不同时间段内的相互转化规律时也发现,在酸性土壤中碳酸盐结合态Cd极易向可交换态转化;赵晶等<sup>[27]</sup>研究不同氮磷钾肥对土壤pH和Cd有效性的影响时发现,试验中使用的所有肥料均降低了土壤pH,并且其产生的阳离子与土壤胶体上的Cd形成置换作用,增加了Cd的有效性。因此,沉陷区附近农田土壤的pH随塌陷时间及耕作施肥的影响可能趋于降低,使得Cd的生物可利用态增加,从而对矿区各种农作物的生长和产量产生极大的影响,增加Cd的生态风险。

### 2.3.2 各形态Cd之间及与有效态Cd的相关分析

从表5可知,碳酸盐结合态Cd与铁锰氧化物结合态Cd呈极显著正相关,相关系数为0.965,而其他形态之间没有较为显著的相关性。有效态Cd与可交换态Cd呈显著正相关,相关系数为0.567,与碳酸盐结合态Cd、铁锰氧化物结合态Cd呈极显著正相关,相关系数分别为0.919和0.852,而与其余两种形态没有较为显著的相关性。通过SPSS软件进行逐步回归分析可得,土壤中有效态Cd含量

表 5 各形态 Cd 之间及与有效态 Cd 的相关性

Tab. 5 Relationships between each speciation Cd and availability Cd of soil

	有效态 Cd	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态
有效态 Cd	1.000	0.567*	0.919**	0.852**	0.396	0.086
可交换态		1.000	0.500	0.349	0.497	0.350
碳酸盐结合态			1.000	0.965**	0.330	-0.121
铁锰氧化物结合态				1.000	0.277	-0.137
有机结合态					1.000	0.472
残渣态						1.000

【注】 \* 为 0.05 水平上显著相关; \*\* 为 0.01 水平上极显著相关。

表 6 土壤中总 Cd、各形态 Cd 与土壤理化性质的相关性

Tab. 6 Relationships between soil properties and total content, different speciation contents of soil Cd

	pH	有机质	总氮	总磷	黏粒	粉粒	砂粒
总 Cd	0.062	0.673**	0.644*	0.620*	-0.104	-0.045	0.055
有效态 Cd	0.218	0.748**	0.782**	0.804**	-0.279	-0.164	0.184
可交换态	-0.422	0.819**	0.787**	0.480	0.236	0.341	-0.326
碳酸盐结合态	0.446	0.788**	0.858**	0.908**	-0.438	-0.279	0.322
铁锰氧化物结合态	0.611*	0.644*	0.737**	0.894**	-0.531	-0.422	0.443
有机结合态	-0.186	0.521	0.434	0.239	0.191	0.319	-0.300
残渣态	-0.355	0.063	-0.037	-0.251	0.613*	0.526	-0.543*

【注】 \* 为 0.05 水平上显著相关; \*\* 为 0.01 水平上极显著相关。

与各形态 Cd 含量的最优回归方程为:  $Cd(Ava) = 0.059 + 0.241Exc + 2.286Carb - 0.462OxFeMn + 0.077Org$ , 复相关系数为 0.944\*\*,  $p < 0.01$ . 表明土壤 Cd 的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态易于转化为有效态, 其中可交换态和碳酸盐结合态对有效态贡献较大。

#### 2.4 土壤理化性质与总 Cd、各形态 Cd 的相关性

土壤中总 Cd、各形态 Cd 与土壤理化性质的相关分析如表 6 所示. 从表 6 可以看出, 总 Cd 与有机质极显著相关(相关系数为 0.673), 与总氮、总磷显著相关(相关系数分别为 0.644 和 0.620); 有效态 Cd 与有机质、总氮、总磷有极显著相关性(相关系数分别为 0.748, 0.782 和 0.804); 可交换态 Cd 与有机质、总氮有极显著相关性(相关系数分别为 0.819 和 0.787), 与 pH 呈负相关(相关系数为 -0.422), 但相关性不显著; 碳酸盐结合态 Cd 与有机质、总氮、总磷有极显著相关性(相关系数分别为 0.788, 0.858 和 0.908); 铁锰氧化物结合态 Cd 与 pH、有机质显著相关(相关系数分别为 0.611 和 0.644), 与总氮、总磷极显著相关(相关系数分别为 0.737 和 0.894); 有机结合态 Cd 与有机质呈正相关(相关系数为 0.521), 但相关性不显著; 残渣态 Cd 与黏粒含量呈显著正相关(相关系数为 0.613), 与砂粒含量呈显著负相关(相关系数为 -0.543). 因此, 有机质、

总氮、总磷对总 Cd 和各形态 Cd 有重要影响, 这可能与塌陷塘污水灌溉农田及农药化肥的使用有关, 据估计人类活动对土壤 Cd 的贡献中磷肥施用占 54%~58%<sup>[28]</sup>; 另外, 有机肥的施用也能增加土壤中的 Cd 含量<sup>[29]</sup>; pH 与可交换态负相关、与碳酸盐态和铁锰氧化物结合态同步增长, 这将使得沉陷区附近农田土壤中 Cd 易于向生物可利用态转化。

### 3 结论

(I) 研究区所试农田土壤中总 Cd 均值为 0.22mg/kg, 是淮南市土壤背景值的 3.67 倍, 土壤中的 Cd 具有一定的富集; 利用 DTPA 提取的有效态 Cd 占总 Cd 的比例较大, 平均活化率为 37.86%, 土壤中的 Cd 有较强活性. 总 Cd 与有效态 Cd 均在表层土壤 0~20cm 富集, 两者呈极显著正相关。

(II) Tessier 逐级连续提取结果表明, 土壤中 Cd 的不同形态含量关系为残渣态(50.59%) > 可交换态(23.24%) > 铁锰氧化物结合态(15.77%) > 碳酸盐结合态(6.18%) > 有机物结合态(4.22%). 土壤中 Cd 的生物可利用态(可交换态)和生物潜在可利用态(铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态、有机物结合态)比例分别为 23.24% 和 26.17%, 两者所包含的 4 种形态已受矿区土壤环境改变的影响而转化为有效态, 其中可交换态、碳酸盐结合态贡献较大。

(Ⅲ) 土壤中的有机质、总氮、总磷与总 Cd、有效态 Cd 及各形态 Cd 相关性显著,是影响其分布的重要因素,因而有效控制塌陷塘污水灌溉、农用化肥的使用将有助于降低矿区农田土壤中 Cd 的潜在生态风险;pH 与可交换态 Cd 呈一定的负相关,与碳酸盐结合态 Cd、铁锰氧化物结合态 Cd 成明显的正相关,防止矿区农田土壤酸化可有效抑制可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态 Cd 向有效态转化。

#### 参考文献(References)

- [1] Li Fengming. Current status and development tendency of coalmining subsidence area treatment technology in China [J]. *Coalmining Technology*, 2011, 16(3): 8-10.  
李凤明. 我国采煤沉陷区治理技术现状及发展趋势[J]. *煤矿开采*, 2011, 16(3): 8-10.
- [2] He Yuxiao, Zhao Tongqian, Liu Gangcai, et al. Influence of heavy metal contents on the activities of soil enzyme in coalmining subsided area [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26(1):214-218.  
贺玉晓, 赵同谦, 刘刚才, 等. 采煤沉陷区土壤重金属含量对土壤酶活性的影响[J]. *水土保持学报*, 2012, 26(1): 214-218.
- [3] Tan Song, Nie Zi, Li Yanfen. The study of comprehensive governance cost and compensation mechanism in Huainan mining subsidence area [J]. *Journal of Chongqing University of Science and Technology(Social Sciences Edition)*, 2014, 16(3): 70-73.  
谭嵩, 聂梓, 李艳芬. 淮南市采煤沉陷区综合治理成本及补偿机制研究[J]. *重庆科技学院学报(社会科学版)*, 2014, 16(3): 70-73.
- [4] Cai Feng, Liu Zegong, Lin Baiquan, 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.
- [5] Wang Qi, Quan Zhanjun, Han Yu, et al. Effects of mining subsidence on soil properties in windy desert area [J]. *Science of Soil and Water Conservation*, 2013, 11(6):110-118.  
王琦, 全占军, 韩煜, 等. 采煤塌陷对风沙区土壤性质的影响[J]. *中国水土保持科学*, 2013, 11(6):110-118.
- [6] Zheng Liugen, Li Chao, Chen Hua, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in the mining subsidence reclamation area [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(4): 247-251.  
郑刘根, 李超, 程桦, 等. 采煤沉陷复垦区重金属分布特征及生态风险评价[J]. *水土保持学报*, 2014, 28(4):247-251.
- [7] Lu Lanlan, Liu Guijian, Wang Xingming, et al. Distribution and ecological risk assessment of trace elements in mining soil in Guqiao Coal Mine, Huainan Coalfield [J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2014, 44(2):119-127.  
卢岚岚, 刘桂建, 王兴明, 等. 淮南顾桥矿土壤环境中微量元素的分布及其生态风险评价[J]. *中国科学技术大学学报*, 2014, 44(2):119-127.
- [8] Zheng Liugen, Liu Guijian, Qi Cuicui, et al. Study on modes of occurrence of mercury in coals from the Huaibei Coalfield [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2007, 32(2):279-284.  
郑刘根, 刘桂建, 齐翠翠, 等. 淮北煤田煤中汞的赋存状态[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2007, 32(2): 279-284.
- [9] Li Ruiping, Wang Anjian, Cao Dianhua, et al. Distribution of Pb in soils of the Jinding Pb-Zn deposit, Lanping, Yunnan province [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2009, 30(1):72-78.  
李瑞萍, 王安建, 曹殿华, 等. 云南兰坪金顶铅锌矿区土壤中 Pb 分布特征[J]. *地球学报*, 2009, 30(1): 72-78.
- [10] Zhao Xingmin, Dong Deming, Hua Xiuyi, et al. Distribution characters and bioactivity of Lead, Cadmium, Chromium and Arsenic in farmland soils near pollution sources [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(8): 1 573-1 577.  
赵兴敏, 董德明, 花修艺, 等. 污染源附近农田土壤中铅镉铬砷的分布特征和生物有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(8): 1 573-1 577.
- [11] Iwegbue C M A, Emuhf F N, Isirrimah N O, et al. Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in composts and compost-amended soils [J]. *African Journal of Biotechnology*, 2007, 6(2): 67-78.
- [12] Guan Tianxia, He Hongbo, Zhang Xudong, et al. The methodology of fractionation analysis and the factors affecting the species of heavy metals in Soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42(2): 503-512.  
关天霞, 何红波, 张旭东, 等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. *土壤通报*, 2011, 42(2): 503-512.
- [13] Cai Nan, Xiao Qingqing, Xu Zhencheng, et al. The chemical forms of Cadmium through soil-crop transport [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(S1): 13-18.



- 蔡楠, 肖青青, 许振成, 等. 基于土壤—农作物迁移途径重金属镉化学形态研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(S1): 13-18.
- [14] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.
- [15] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-850.
- [16] Wei fusheng, Chen jingsheng, Wu yanyu, et al. Study on the background contents on 61 elements of soils in china [J]. Environment Science, 1991, 12(4): 12-19. 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. 环境科学, 1991, 12(4): 12-19.
- [17] Wang X M, Zhou C C, Liu G J, et al. Transfer of metals from soil to crops in an area near a coal gangue pile in the Guqiao coal mine, China [J]. Analytical letters, 2013, 46(12), 1962-1977.
- [18] Pan Genxing, Gao Jianqin, Liu Shiliang, et al. Activity index as an indicator of environmental stress of heavy metal elements on soils in southern Jiangsu, China [J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 1999, 22(2): 46-49. 潘根兴, 高建芹, 刘世梁, 等. 活化率指示苏南土壤环境中重金属污染冲击初探[J]. 南京农业大学学报, 1999, 22(2): 46-49.
- [19] Wan Hongyou, Zhou Shenglu, Zhao Qiguo, et al. Characteristics in the distribution of available Cadmium in soil with analysis of its influential factors in fast economy developing region of south Jiangsu province [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2006, 15(2): 213-218. 万红友, 周生路, 赵其国, 等. 苏南经济快速发展区土壤有效态镉含量影响因素及分布特征[J]. 长江流域资源与环境, 2006, 15(2): 213-218.
- [20] Yuan Bo, Fu Wali, Lan Jiacheng, et al. Study on the available and bioavailability of Lead and Cadmium in soil of vegetable plantation [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2011, 25(5): 130-134. 袁波, 傅瓦利, 蓝家程, 等. 菜地土壤铅、镉有效态与生物有效性研究[J]. 水土保持学报, 2011, 25(5): 130-134.
- [21] Liu Yizhang, Xiao Tangfu, Ning Zhenping, et al. Cadmium and selected heavy metals in soils of Jianping area in Wushan county, the Three Gorges region: Distribution and source recognition [J]. Environment Science, 2013, 34(6): 2 390-2 398. 刘意章, 肖唐付, 宁增平, 等. 三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究[J]. 环境科学, 2013, 34(6): 2 390-2 398.
- [22] Qin Yusheng, Zhan Shaojun, Yu Hua, et al. Distribution characteristics of soil Cadmium in different textured paddy soil profiles and its relevance with Cadmium uptake by crops [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(2): 476-480. 秦鱼生, 詹绍军, 喻华, 等. 镉在不同质地水稻土剖面中的分布特征及与作物吸收的关系[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(2): 476-480.
- [23] Zhong Xiaolan, Zhou Shenglu, Huang Mingli, et al. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009, 18(4): 1 266-1 273. 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4): 1 266-1 273.
- [24] Li Xiujuan, Jin Menggui, Hao Hanzhou, et al. Speciation characteristics and bioavailability of Cadmium in soils along Yangtze River in Huangshi [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(5): 25-29. 李秀娟, 靳孟贵, 郝汉舟, 等. 黄石沿江土壤镉的形态特征及生物可利用性[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(5): 25-29.
- [25] Yang Zhongfang, Chen Yuelong, Qian Xun, et al. A study of the effect of soil pH on chemical species of Cadmium by simulated experiments [J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(1): 252-260. 杨忠芳, 陈岳龙, 钱薰, 等. 土壤 pH 对镉存在形态影响的模拟实验研究[J]. 地学前缘, 2005, 12(1): 252-260.
- [26] Rajaie M, Karimian N, Maftoun M, et al. Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time [J]. Geoderma, 2006, 24(5): 9-17.
- [27] Zhao Jing, Feng Wenqiang, Qin Yusheng, et al. Effects of application of nitrogen, phosphorus and potassium fertilizers on soil pH and Cadmium availability [J]. Acta Pedologica Sinica, 2010, 47(5): 953-961. 赵晶, 冯文强, 秦鱼生, 等. 不同氮磷钾肥对土壤 pH 和镉有效性的影响[J]. 土壤学报, 2010, 47(5): 953-961.
- [28] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [29] Wang Kaifeng, Peng Na, Wang Kairong, et al. Effects of long-term manure fertilization on heavy metal content and its availability in paddy soils [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2008, 22(1): 105-108. 王开峰, 彭娜, 王凯荣, 等. 长期施用有机肥对稻田土壤重金属含量及其有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2008, 22(1): 105-108.