DOI: 10.3724/EE.1672-9250.2025.53.022 **CSTR:** 32253.14.EE.1672-9250.2025.53.022

煤矿废水影响区稻田土壤剖面关键主微量元素分布特征

张永祥[1,2]，陈海燕[3]，王 莹[2]，朱 艺[1,*]，宁增平[2]，刘意章[2,*]

(1. 长江大学 资源与环境学院,武汉 430100; 2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室,贵阳 550081;
3. 延安大学 建筑工程学院,陕西 延安 716000)

摘 要: 我国西南地区高硫煤矿分布较广,硫化物氧化产生大量高硫、铁的酸性废水,是水体和土壤的潜在污染源。然而,煤矿废水影响区域稻田土壤中硫、铁及有害元素分布特征及潜在环境风险仍有待深入研究。本文采集了贵州省中部受煤矿废水影响程度不同的3个稻田土壤剖面,分析了硫、铁和铀等的含量和形态特征,并利用风险评价指数法(RAC)和地累积指数(I_{geo})评估了铀的潜在环境风险。结果表明:土壤中硫、铁、铀含量均高于区域土壤环境背景值;硫酸根含量随污染程度增加而增加;土壤中铁主要以游离氧化铁的形式存在;铀则以残渣态和可氧化态为主,弱酸提取态的占比小于1%;相关性分析和形态分析结果表明,有机质是影响土壤铀富集的重要因素。基于总量的I_{geo}评价结果表明,受影响程度最高的剖面中铀为未污染至中度污染水平($0<I_{geo}<1$),而基于形态计算的RAC值<1%,3个剖面均为无风险水平。该研究阐明了煤矿废水影响区稻田土壤剖面关键主微量元素分布特征及潜在风险,对我国西南地区受煤矿废水影响的土壤污染风险防控具有参考意义。

关键词: 煤矿废水;硫;铁;铀;赋存形态;潜在风险

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2025)06-0784-09

煤矿开采过程中及闭坑后排放的酸性废水是全球突出的环境问题。煤及煤矸石中常含有黄铁矿等金属硫化物,其在与水和空气接触并在微生物作用下氧化,形成煤矿酸性废水[1]。废弃煤矿产生的废水不断地向外排放,点多、面广且分散[2],处理较为困难。低pH、富含铁、硫甚至有害元素的煤矿废水进入地表,影响水体和土壤等生态环境系统健康[3-4]。

在废弃煤矿区,由于过去缺乏行之有效的处理措施,煤矿废水大多自然流入水体,而受污染的水体常被直接用于农田灌溉[5-7],该过程致使流域土壤生态系统受到严重影响。煤矿废水可导致土壤酸化,并显著增加土壤中硫酸根和铁的含量,例如,对贵州受煤矿废水影响区域土壤的研究发现,煤矿废水使土壤酸化的同时,土壤可溶性硫酸根和铁含量以及Pb、Cu、Cd、As等有害重金属含量升高,风险提升[2,8]。铁(Fe)、硫(S)是氧化还原敏感元素,其含量和形态变化可能影响营养元素和有害元素的生物地球化学循环,例如,在硫酸根含量高时,土壤还原状态下Cu、Cd等亲铜元素优先形成硫化物沉淀[9-10]。铁的生物地球化学循环与土壤中许多重要元素的转化关系密切,是土壤物质循环的关键驱动力[11]。此外,煤矿废水污染还可能改变土壤微生物群落结构,增加Fe、S相关微生物的丰度[12]。可见,煤矿废水对农田生态系统的影响极大,研究受影响土壤中Fe、S等关键组分的分布特征,可为区域土壤管理提供理论基础。

除Fe、S之外,煤矿废水还常含有潜在有害微量元素。目前,国内外研究学者关于煤矿废水及受影响土壤中有害元素的研究,多关注于As、Cd、Pb、Zn、Cr等元素,前人研究发现煤矿废水显著影响土壤理化性质,煤矿废水及污染土壤中Cr、Cd、As、Co的健康风险较高,土壤中Cr、Cd、As等元素的迁移富集主要受有机质、Eh、pH、粘土含量以及微生物活动的影响,有机相和硫化物相可能是土壤As的主要载体[2,13-15]。值得注意的是,铀(U)也是煤中含有的多种潜在有害元素之一,如贵州省煤炭中铀含量均值为13.65 mg/kg[16],而江西省石煤矿区周边稻田土壤铀可达中–强度污染[17]。可溶性铀化合物的化学毒性可能超过其放射毒性[18-19],其随煤矿废水进入

收稿日期: 2024–12–11;**改回日期:** 2025–03–01

基金项目: 中国科学院青年创新促进会专项经费(2021399);环境地球化学国家重点实验室自主部署课题。

第一作者简介: 张永祥(1997—),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属污染。email:2022720593@yangtzeu.edu.cn。

***通信作者:** 朱 艺(1982—),男,博士,副教授,研究方向为土壤重金属污染。email:zhuyi027@126.com。

刘意章(1986—),男,博士,副研究员,研究方向为土壤环境地球化学。email:liuyizhang@mail.gyig.ac.cn。

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY–NC–ND license.

土壤可能影响生态系统乃至人体健康[20-21]，相关环境问题值得关注。迄今，仍鲜有关于我国西南部煤矿废水影响区土壤剖面铀分布特征的研究。

贵州省是我国煤炭储量较大的煤炭资源基地[13]，且部分煤中硫含量较高，煤矿废水对生态系统造成的影响较为明显、范围较大。因此，本研究在课题组前期对煤矿酸性废水污染流域铁、硫环境效应与土壤微生物群落结构特征等研究的基础上，选择贵州省中部受煤矿废水影响程度不同的稻田土壤剖面为研究对象，研究了土壤中硫、铁和铀等关键主微量元素的纵向分布特征、主要赋存形态和潜在环境风险，旨在为我国西南地区受煤矿废水影响的土壤管理提供科学依据。

1　材料与方法

1.1　研究区域与样品采集

研究区位于贵州省贵阳市西南部，该区域废弃煤矿数量多，属于受煤矿酸性废水影响的稻田耕作区。由于过去环保政策法规不完善、废弃矿区和受影响流域污染缺乏有效监管，煤矿废水在一定时期内曾无序排放，影响区域较大。研究区主要出露地层为三叠系中统杨柳组，出露岩性为白云岩及白云质灰岩。气候属亚热带温和湿润气候，年平均温度为15.3 ℃，年平均降水量为1 130 mm。

基于课题组前期野外调查分析，在研究区采集3个稻田土壤剖面，综合考虑土壤pH、可溶性硫酸根和铀含量等数据，剖面受煤矿废水的影响程度由高到低依次为HXSP1、HXSP2、HXSP3。样品采集和预处理参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)[22]进行。在各采样点挖掘至100 cm，取样间隔为10 cm，共采集土壤样本30件。土壤样品自然风干后，过2 mm筛网去除石砾、植物残体等杂物，用于后续地球化学分析。

1.2　样品分析方法

1.2.1　土壤理化性质

土壤与超纯水按1∶2.5的比例混匀、振荡后，使用校准的pH计测量pH值。土壤采用稀盐酸去除无机碳后，在1 350 °C下使用Leco红外感应分析仪检测有机碳(C_{org})。土壤有效阳离子交换量(ECEC)采用三氯化六氨合钴浸提—分光光度法(HJ 889—2017)测定[23]。

1.2.2　土壤关键主微量元素分析

土壤关键主微量元素的分析在澳实分析检测(广州)有限公司进行。土壤经混合酸消解后，采用电感耦合等离子体质谱法(ICP–MS)和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP–AES)检测Fe、Mn、S、U等主微量元素。同时，采用国家标准参考物质GSS–3(GBW07403)和GSS–5(GBW07405)监测数据质量，其中铁的回收率为120%~133%，硫的回收率为108%~122%，铀的回收率为98%~110%。

1.2.3　化学提取方法

水溶态硫酸根(SO_4^{2-})：称取2.000 g土壤置于离心管中，加入20.0 mL超纯水，密封后在室温下振荡24 h，随后以1 500 r/min离心0.5 h，再采用0.45 μm滤膜过滤，收集上清液，采用阴离子色谱仪(ICS–90，DIONEX，美国)测定SO_4^{2-}含量。

根据土壤剖面中铁和铀的含量分布特征，本研究选择不同层位(10~20、30~40、50~60和80~90 cm)的土壤样品开展铁和铀的连续化学提取。土壤铁形态分析采用Poulton和Canfield[24]的方法进行提取，划分为碳酸盐结合态铁(包括菱铁矿和铁白云石)、易还原铁氧化物(包括水铁矿和纤铁矿)、可还原铁氧化物(包括针铁矿、赤铁矿等)、磁铁矿、残渣态(包括黄铁矿和硅酸盐矿物中的铁)，前4步分别采用乙酸钠(pH=4.5，t=24 h)、盐酸羟胺(t=48 h)、连二亚硫酸盐(t=2 h)和草酸铵(t=6 h)提取，残渣态采用HNO_3+HF+$HClO_4$消解。提取液经离心和过滤后，采用火焰原子吸收分光光度计测定Fe含量，形态提取中铁的回收率为99%~105%。

土壤铀的形态分析参照《土壤和沉积物13个微量元素形态顺序提取程序》(GB/T 25282—2010)[25]进行。弱酸提取态采用乙酸溶液提取，可还原态采用盐酸羟胺溶液提取，可氧化态采用过氧化氢和乙酸铵溶液提取，残渣态采用混合酸消解。提取液经离心和过滤后，采用ICP–MS测定铀的浓度，形态提取中铀的回收率为83%~100%。

1.3　数据处理与分析

本研究采用地累积指数(I_{geo})评价土壤中U的污染水平，计算方法为：

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_i}{1.5B_i}\right) \tag{1}$$

式中，C_i为铀的实测浓度；B_i为铀的地球化学背景值，本文采用贵州省土壤背景值(5.8 mg/kg)[26]；1.5为校正系数，用于校正人为和自然影响[27-28]。污染等级划分为：未污染(I_{geo}≤0)、未污染至中度污染(0<I_{geo}<1)、中度污染(1≤I_{geo}<2)、中度至重度污染(2≤I_{geo}<3)、重度污染(3≤I_{geo}<4)、重度至极度污染(4≤I_{geo}<5)和极度污染(≥5)[27]。

采用风险评价指数法(RAC)评价U的潜在环境风险，风险水平根据RAC值(弱酸提取态U的占比)确定，RAC≤1%、1%<RAC≤10%、10%<RAC≤30%、30%<

RAC≤50%和RAC>50%分别表示无风险、低风险、中风险、高风险和极高风险[17]。

采用皮尔森相关性分析研究变量间的线性关系，图表绘制采用OriginPro 2022和Excel(Microsoft Office 2019)软件完成。

2 结果与分析

2.1 土壤基本化学性质

研究区剖面土壤主要化学参数和关键主微量元素含量统计值列于表1，纵向分布特征绘于图1。HXSP1、HXSP2、HXSP3剖面土壤的pH值变化范围分别为4.03~6.03、3.93~5.32、4.7~6.09，均值分别为4.98、4.52、5.61，土壤均呈酸性。HXSP1和HXSP2剖面pH平均值略低于HXSP3，说明煤矿废水造成了研究区土壤的酸化[29]。在纵向上，HXSP1、HXSP2的pH随土壤深度增加先升高再降低，而HXSP3随土壤深度增加持续升高。HXSP1、HXSP2、HXSP3的ECEC变化范围分别为17.99~31.51、15.89~24.03、18.31~24.29 $cmol^+/kg$。土壤有机碳含量变化范围为0.94%~12.8%，平均值由高到低依次为HXSP1(98.8 g/kg)、HXSP2(42.9 g/kg)、HXSP3(23.1 g/kg)。在纵向分布上，剖面上层土壤C_{org}含量均高于深层，且随土壤深度增加逐步降低。

2.2 土壤剖面硫的分布特征

HXSP1、HXSP2、HXSP3剖面土壤的硫含量平均值分别为3.93、1.91、0.83 g/kg；显著高于贵州土壤硫含量背景值0.587 g/kg[26]；水溶态SO_4^{2-}含量平均值分别为898、430和267 mg/kg，其S含量占总硫的比值分别为7.62%、7.5%、10.72%。土壤总硫和SO_4^{2-}含量高可能与该区域煤矿废水中硫酸根含量高有关[29]。从纵向分布特征(图1)来看，剖面土壤总硫含量均由表层向深层逐步递减，HXSP1、HXSP2的可溶性SO_4^{2-}由表层至深层略有增加，说明其有向下迁移的趋势；HXSP3则呈现出由表层至深层降低的趋势。剖面可溶性SO_4^{2-}含量高低与受煤矿废水影响程度的高低一致。总硫的表层富集特征进一步说明煤矿废水输入是影响研究区土壤硫分布的主要因素，且硫酸根有向深层土壤迁移的趋势。

2.3 土壤剖面铁的分布特征

剖面铁含量平均值由高到低依次为HXSP2(86.2 g/kg)>HXSP1(81.7 g/kg)>HXSP3(65.9 g/kg)(表1)，均显著高于贵州省土壤Fe含量背景值24.26 g/kg[26]，说明煤矿废水输入显著增加了土壤Fe含量。在纵向分布上，HXSP1、HXSP2剖面铁含量由表层至深层逐渐增加，而HXSP3中铁由表层递增至中层后再递减(图1)。在HXSP2和HXSP3剖面中，铁含量在中部(50~70 cm)富集，可能与还原状态下Fe向下层的迁移有关。

Fe的形态分析结果表明，土壤剖面中Fe的各形态占比由高到低依次为可还原铁氧化物(48.6%~80.4%)>残渣态(5.60%~25.3%)>易还原铁氧化物(0.90%~19.2%)>磁铁矿(4.87%~10.8%)>碳酸盐结合态铁(0.22%~3.52%)(图2)，说明土壤中的铁主要以针铁矿、

表1 稻田土壤剖面基本化学参数及部分关键元素统计值

Table 1 Statistics of chemical parameters and contents of selected elements in paddy soil profiles

剖面	项目	pH	ECEC /($cmol^+/kg$)	C_{org}	S	Fe	SO_4^{2-}	Mn	U
				g/kg			mg/kg		
HXSP1	最小值	4.03	18.0	52.5	2.90	68.7	818	133	9.40
	最大值	6.03	31.5	128	5.00	124	1067	2210	14.8
	平均值	4.98	24.2	98.8	3.93	81.7	898	765	12.9
	标准偏差	0.73	5.76	29.8	0.78	17.3	144	626	1.93
HXSP2	最小值	3.93	15.9	20.3	1.00	57.4	309	153	4.30
	最大值	5.32	23.5	80.6	3.30	135	550	3300	11.1
	平均值	4.52	20.5	42.9	1.91	86.2	430	972	7.75
	标准偏差	0.44	2.77	24.2	0.85	25.1	67.8	1150	2.74
HXSP3	最小值	4.70	18.3	9.40	0.30	36.3	190	182	5.90
	最大值	6.09	24.3	54.2	1.90	102	309	929	8.20
	平均值	5.61	20.6	23.1	0.83	65.9	267	380	6.67
	标准偏差	0.47	2.16	1.91	0.67	22.2	58.4	224	0.86

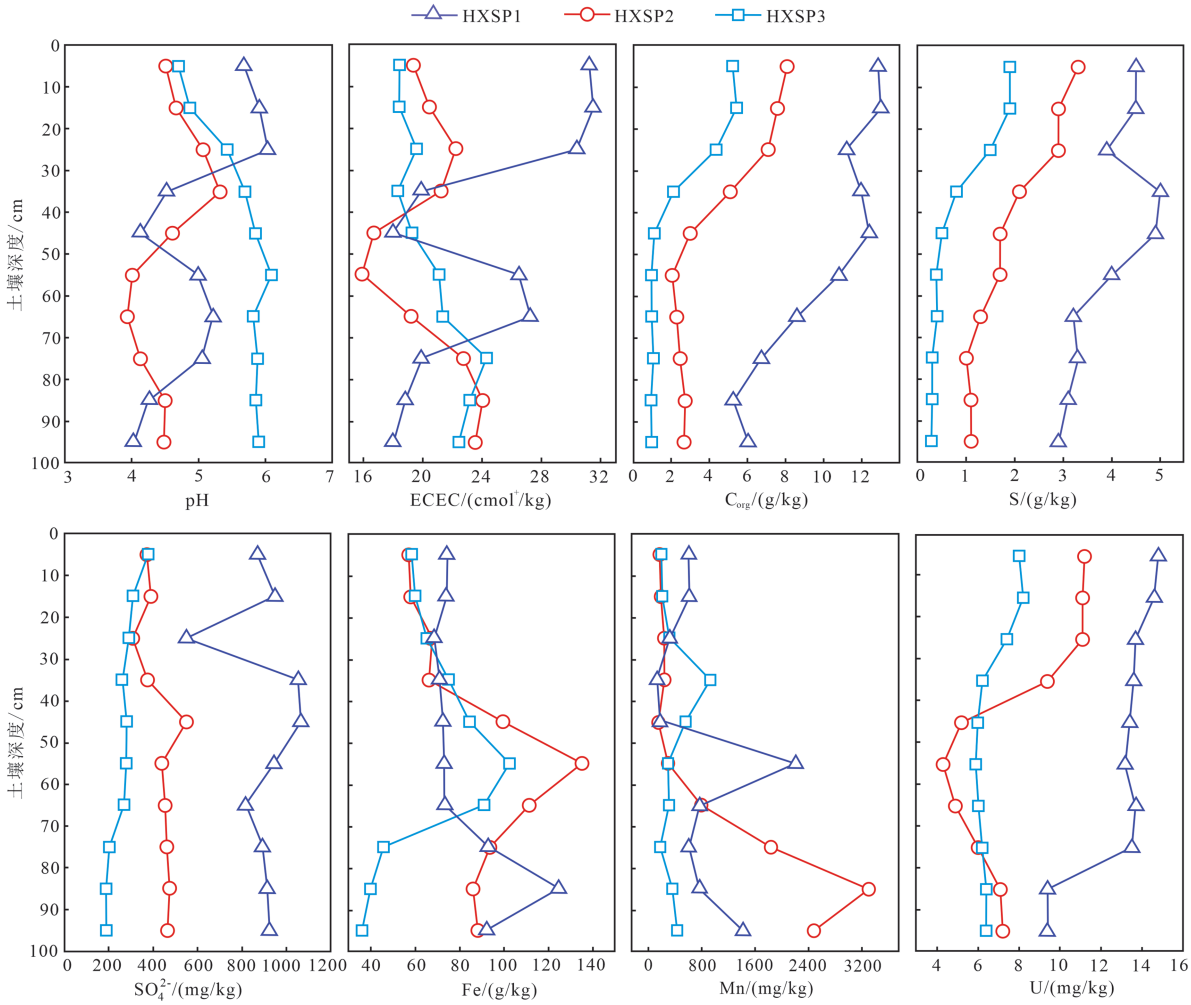


图1　稻田土壤剖面化学参数及关键主微量元素分布特征

Fig. 1　Distribution of chemical parameters and selected macro- and trace elements in paddy soil profiles

赤铁矿等矿物形式存在，平均占比为68%，而水铁矿、磁铁矿及含铁粘土矿物的占比较低。铁的赋存形态在纵向分布上并无明显变化规律。铁形态的研究结果与刘玉晶等[30]对贵州喀斯特山区剖面土壤氧化铁的研究结果较为相近。其研究发现土壤剖面氧化铁主要为游离氧化态(26.62~75.99 g/kg)，而游离态氧化铁主要以针铁矿、赤铁矿、纤铁矿形式存在。

2.4　土壤剖面铀的分布特征与风险评价

研究区土壤剖面U含量平均值由高到低依次为HXSP1(12.93 mg/kg)>HXSP2(7.75 mg/kg)>HXSP3(6.67 mg/kg)，与剖面受煤矿废水影响程度的高低顺序一致，U含量平均值高于世界土壤U背景值(2.0 mg/kg)[31]、中国土壤U环境背景值(2.72 mg/kg)[20]以及贵州省土壤背景值(5.8 mg/kg)[26]，其中HXSP2、HXSP3中U平均含量接近贵州省土壤U背景值。与我国江西省受废弃石煤矿影响的河流沉积物及周边土壤相比，研究区土壤U含量仅高于其下游河流沉积物中U的含量[17]。从纵向分布看，各剖面U含量均由表层至深层逐步递减(图1)，分布特征与Wang等[32]对广东某铀工业基地土壤剖面中U含量的分布特征相似。此外，冯志刚等[33]对贵州喀斯特区采集的12条碳酸盐岩风化剖面研究发现，各剖面基岩中U含量普遍较低(0.33~2.0 mg/kg)，说明研究区土壤中的U主要来源为外源输入，而U的富集可能与贵州省煤炭U含量(13.65 mg/kg)较高有关[16]。

土壤剖面U的形态分析结果表明，U的形态分布特征为：残渣态(59.4%~76.8%)>可氧化态(18.9%~34.4%)>可还原态(2.4%~8.3%)>弱酸提取态(0.12%~0.66%)，残渣态的平均占比超过60%；可氧化态的平均占比高于20%(图3)。

本研究综合使用地累积指数法(I_{geo})和风险评价指数法(RAC)评估土壤U的潜在环境风险。结果表明，地累积指数(I_{geo})平均值由高到低依次为：HXSP1(0.57)

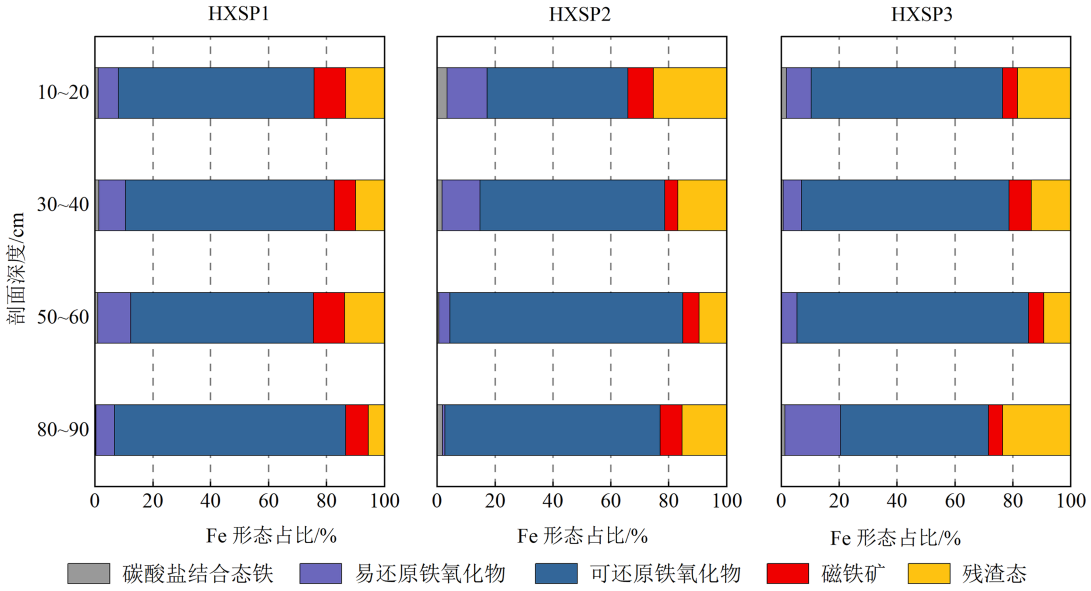


图2 稻田土壤剖面铁赋存形态分布特征

Fig. 2 Distribution of Fe speciation in paddy soil profiles

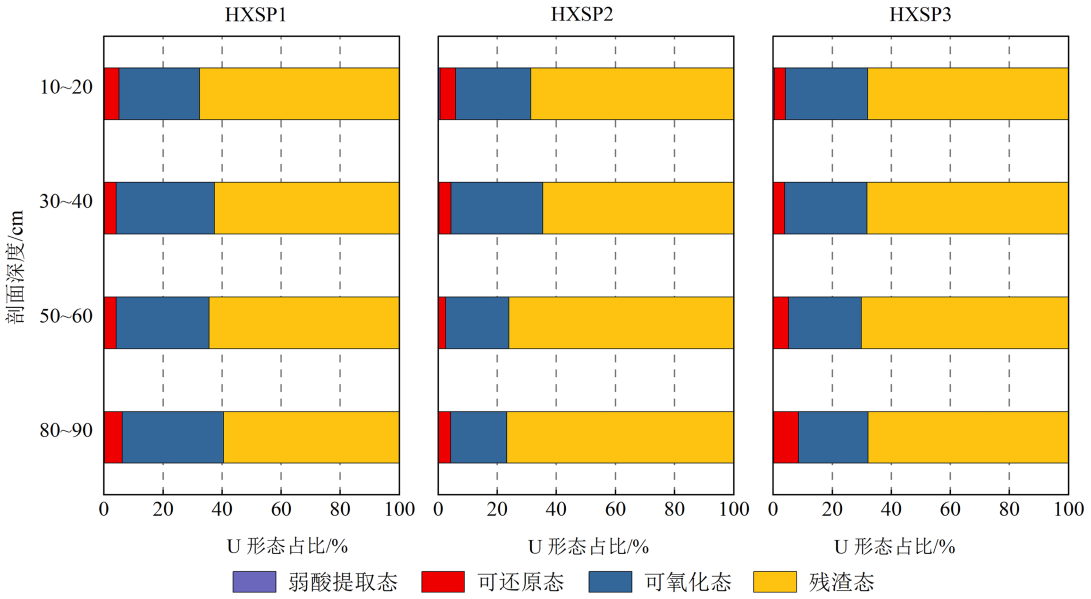


图3 稻田土壤剖面铀赋存形态分布特征

Fig. 3 Distribution of uranium speciation in paddy soil profiles

>HXSP2(–0.16)>HXSP3(–0.38)。I_{geo}值主要位于–0.5~0.6范围内,其中HXSP1属于未污染至中度污染水平(0<I_{geo}<1),HXSP2、HXSP3属于无污染水平(I_{geo}<0)。HXSP1中U迁移较深,80 cm处U的地累积指数仍为0.6。HXSP1、HXSP2、HXSP3的RAC值分别为0.2%、0.3%、0.26%,说明对于生态系统无风险(RAC<1%)。

2.5 相关性分析

土壤pH与ECEC呈显著正相关(r=0.511,p<0.01)(表2),说明土壤胶体吸附阳离子受到pH的影响,当pH变化时,土壤胶体从介质吸附或解吸离子,使土壤可变电荷发生变化[34]。Fe含量、SO_4^{2-}含量与pH均呈负相关,可能与黄铁矿氧化产生的高Fe、SO_4^{2-}和H^+废水输入有关。U与有机碳呈显著正相关(r=0.945,p<0.01),说明高有机质有利于U的固定。SO_4^{2-}与U含量呈显著正相关(r=0.728,p<0.01),说明U和SO_4^{2-}的来源可能一致,此外,SO_4^{2-}可与U结合形成可溶态的UO_2SO_4、$UO_2(SO_4)_2^{2-}$[17]。

表2　土壤关键元素含量与化学参数的Pearson相关系数

Table 2　Pearson correlation coefficients between soil elements and chemical parameters

项目	pH	ECEC	SO_4^{2-}	C_{org}	S	Fe	Mn	U
pH	1							
ECEC	0.511**	1						
SO_4^{2-}	–0.357	0.222	1					
C_{org}	–0.079	0.459*	0.761**	1				
S	–0.238	0.306	0.839**	0.971**	1			
Fe	–0.474**	-0.301	0.283	–0.167	–0.006	1		
Mn	–0.291	0.235	0.168	–0.103	–0.11	0.23	1	
U	0.060	0.535**	0.728**	0.945**	0.913**	–0.25	–0.075	1

注：** 0.01水平上显著相关，* 0.05水平上显著相关。

3　讨论

黄铁矿氧化导致煤矿废水中通常含有高浓度的H^+、SO_4^{2-}和Fe，同时还可能含有As、U等有害微量元素。废水中的污染物通过地表径流、灌溉等途径进入土壤，易造成土壤污染。本研究结果表明，煤矿废水的影响增加了区域土壤中S、Fe、U含量。

研究区土壤中可溶态硫占总硫的比例较低，废水中的SO_4^{2-}进入土壤后，其形态取决于土壤pH、Eh、微生物活动以及有机质含量等环境条件。例如，在还原条件下，SO_4^{2-}被还原后可能与铁、亲铜离子等结合，形成硫化物沉淀[35]。有机质分解过程中，微生物通过厌氧或低氧的代谢过程分解复杂的有机物，产生还原性环境，而有机基团（如氨基、羟基等）能够与SO_4^{2-}反应，形成有机硫化物[36]。本研究中总硫与有机碳含量显著正相关（表2），说明S可能主要以有机硫的形式存在。该结果与前人对广东大宝山矿区稻田土壤的研究结果相似，其发现酸性土壤中的硫酸盐可转化为有机硫化合物或形成新的矿物，其中有机硫化合物是主要硫物种（占总硫的12%~62%），有机硫化合物的转化可能影响土壤中碳的保存[37-38]。此外，本研究发现S与U呈显著正相关（r=0.913），除同源性外，还可能与S影响碳固定从而促进U的富集有关。

土壤剖面中Fe主要以针铁矿、赤铁矿等可还原铁氧化物存在，而水铁矿等占比较低（图2）。课题组前期调查发现，该区域煤矿废水中Fe含量高（162~1 315 mg/L）[12]，且主要以亚铁形式存在[12,39]，溶解态Fe^{2+}进入土壤后被氧化成Fe^{3+}并发生水解，生成$Fe(OH)_3$沉淀，并进一步转化为针铁矿和赤铁矿等矿物[40]，其中微生物可能发挥关键作用，铁氧化菌可在微氧环境中将Fe^{2+}氧化为Fe^{3+}[12]，加速针铁矿、赤铁矿等铁氧化物形成[41]，而煤矿废水输入则显著增加了研究区稻田土壤中铁氧化细菌的丰度[29]。值得关注的是，HXSP1和HXSP2剖面中，残渣态中的铁含量与有机碳呈显著正相关，说明部分铁矿物可能促进土壤有机碳的固定[40]，并可能间接影响U的固定。

土壤剖面中U主要赋存于残渣态，其次为可氧化态，再次为可还原态，弱酸提取态（包括离子交换态及碳酸盐结合态）占比较低。该结果与我国西南地区铀工业基地周边土壤[42]和江西某废弃石煤矿区土壤[17]U的赋存状态结果相似。煤矿废水中的U常与SO_4^{2-}结合，以铀酰络合物（离子）形式（如UO_2SO_4、$UO_2(SO_4)_2^{2-}$）存在，容易被铁锰（氢）氧化物、有机质或黏土矿物吸附固定[24]。研究区土壤中U主要以残渣态的形式存在，可能被固定于磷酸盐矿物（如ningyoite）中[17,43]，该形态通常溶解度较低，稳定性高，无法被生物利用，生态环境风险低。可氧化态（包括有机结合态和硫化物）U的占比仅次于残渣态，且土壤U含量与有机质含量呈显著正相关（r=0.945，p<0.01），剖面有机质含量的变化趋势与U富集趋势基本一致，说明土壤有机质对U的吸附固定具有重要影响。前人研究亦发现有机质与U富集呈显著正相关[44]。在有机质较丰富的土壤中，特别是在含硫有机物（如腐殖酸、硫醇类化合物等）存在时，有机质不仅增加了土壤的吸附点位，而且腐殖质中含有的—C=O、—COOH、—NH_2—NH_2、—N=N—、—O—、—SO_3H、—PO_4、—OH和—SH等官能团能与U发生络合作用而形成新的稳定化合物，在腐殖酸中主要吸附功能团则为羧基与酚羟基[45]。可还原态U的占比较低（2.4%~8.3%），但铁矿物对U环境行为的影响仍不可忽视。铁氧化物可通过吸附、共沉淀等形式固定土壤中的U，从而降低U的迁移性[46]，部分铁矿物还可将其表面的U(VI)还原为U(IV)[47]，此外，铁氧化物对土壤有机质的固定也起着关键作用[41]，而有机质又与U的固定密切相关，因此，铁氧化物的转化过程可能影响U的环境行为，例如，厌氧条件下铁氧化物的还原溶解可能导致U的再次释放[48]，增加潜在环境风险。

U是氧化还原敏感元素，其在氧化条件下主要以溶解态的$U(VI)O_2^{2+}$形式存在，迁移活性高，而在还原环境中则被还原为难溶的U(IV)化合物，迁移活性显著降低[47,49]。如前所述，土壤中U的环境行为还与有机质分解、S和Fe循环等过程密切相关，研究区煤矿废水的影响造成稻田土壤中Fe、S和U含量同步升高，加之稻

田土壤氧化还原条件的周期性变化,使得土壤中U的环境地球化学过程与机制更为复杂。因此,煤矿酸性废水影响区稻田土壤中U的环境行为与过程值得深入研究。

4 结论

煤矿废水的影响造成研究区稻田土壤中硫、铁、铀含量不同程度的升高,含量高低与受影响程度大小一致。土壤中水溶态硫占总硫的比例较低;铁主要以针铁矿和赤铁矿等可还原铁氧化物的形式存在,铁形态无明显纵向变化趋势。土壤铀含量高于区域背景值,可能与煤中铀含量高有关,铀主要以残渣态(59.4%~76.8%)和可氧化态(18.9%~34.4%)的形式存在,可还原态的占比低(2.4%~8.3%);且土壤铀含量与有机碳含量显著正相关,说明有机质是影响铀在土壤中富集的关键因素。土壤中弱酸可提取态铀的占比小于1%,铀的生物可利用性和迁移能力低。地累积指数与风险评价指数结果表明,土壤剖面整体属于无污染状态,生态环境风险低。

参 考 文 献

[1] 梁庆华. 中国南方煤矿水害勘查与治理[J]. 煤矿安全, 2017, 48(2): 171–173.

[2] 张瑞雪, 翟全德, 叶慧君, 等. 贵州省区域煤矿排水重金属污染特征及健康风险评价[J]. 安全与环境学报, 2021, 21(3): 1333–1341.

[3] 孙静, 吴攀, 韩志伟, 等. 高砷煤矿废水对表层岩溶水水质的影响[J]. 环境科学研究, 2009, 22(12): 1440–1444.

[4] 吴艳艳, 秦勇, 易同生. 贵州凯里梁山组高硫煤中稀土元素的富集及其地质成因[J]. 地质学报, 2010, 84(2): 280–285.

[5] Yang C F, Lu G N, Xie Y Y, et al. Sulfate migration and transformation characteristics in paddy soil profile affected by acid mine drainage[J]. Environmental Research, 2021, 200: 111732.

[6] Antelo J, Fiol S, Carabante I, et al. Stability of naturally occurring AMD–schwertmannite in the presence of arsenic and reducing agents[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2021, 220: 106677.

[7] Tang Y J, Xie Y Y, Lu G N, et al. Arsenic behavior during gallic acid–induced redox transformation of jarosite under acidic conditions[J]. Chemosphere, 2020, 255: 126938.

[8] 唐常源, 吴攀, 陶秀珍, 等. 酸性矿坑废水对流域酸化的影响: 以贵州兴仁县典型废弃煤矿区小流域为例[J]. 中国岩溶, 2009, 28(2): 135–143.

[9] Fulda B, Voegelin A, Kretzschmar R. Redox–controlled changes in cadmium solubility and solid–phase speciation in a paddy soil as affected by reducible sulfate and copper[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(22): 12775–12783.

[10] Weber F A, Voegelin A, Kretzschmar R. Multi-metal contaminant dynamics in temporarily flooded soil under sulfate limitation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(19): 5513–5527.

[11] Emerson D, Roden E, Twining B S. The microbial ferrous wheel: iron cycling in terrestrial, freshwater, and marine environments[J]. Frontiers in Microbiology, 2012, 3: 383.

[12] 孙旻. 煤矿酸性废水污染的流域微生物群落结构特征及环境影响效应:以贵阳市阿哈水库饮用水源地为例[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.

[13] 李林蔚. 煤矿酸性废水影响下岩溶河流溶解性有机质降解特征及其与金属离子响应关系[D]. 贵阳: 贵州大学, 2023.

[14] 段明宇. AMD污染土壤铁氧化物转化与水稻砷吸收关系研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.

[15] Moyo A, Do Amaral Filho J R, Harrison S T L, et al. Acid mine drainage and metal(loid) risk potential of South African coal processing wastes[J]. Minerals Engineering, 2024, 215: 108825.

[16] 陶振鹏, 杨瑞东, 程伟, 等. 贵州普安—晴隆矿区晚二叠世煤及煤灰中伴生元素的富集特征[J]. 煤田地质与勘探, 2017, 45(4): 44–51.

[17] Wei X X, Xu N Z, Chen L, et al. Occurrence, mobility, and potential risk of uranium in an abandoned stone coal mine of Jiangxi Province, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2024, 83(18): 531.

[18] Domingo J L. Reproductive and developmental toxicity of natural and depleted uranium: a review[J]. Reproductive Toxicology, 2001, 15(6): 603–609.

[19] Dai S F, Finkelman R B, French D, et al. Modes of occurrence of elements in coal: a critical evaluation[J]. Earth-Science Reviews, 2021, 222: 103815.

[20] Erarslan C, Yüksel Ö, Bozkurtoğlu E. Geochemistry of trace elements in the Keşan coal and its effect on the physicochemical features of ground– and surface waters in the coal fields, Edirne, Thrace Region, Turkey[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 133: 1–12.

[21] Dai S F, Ren D Y, Chou C L, et al. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 3–21.

[22] 中华人民共和国环境保护部. 土壤环境监测技术规范: HJ/T 166—2004[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.

[23] 中华人民共和国环境保护部. 土壤 阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提–分光光度法: HJ 889—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.

[24] Poulton S W, Canfield D E. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived

particulates[J]. Chemical Geology, 2005, 214(3/4): 209–221.

[25] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 土壤和沉积物 13个微量元素形态顺序提取程序: GB/T 25282—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.

[26] 侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 等. 中国土壤地球化学参数[M]. 北京: 地质出版社, 2020: 2670-2671.

[27] Müller G. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins–Veränderungen seit 1971[J]. Umschau in Wissenschaft und Technik, 1979,79(24): 778–783.

[28] Wei B G, Yang L S. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China[J]. Microchemical Journal, 2010, 94(2): 99–107.

[29] Sun M, Xiao T F, Ning Z P, et al. Microbial community analysis in rice paddy soils irrigated by acid mine drainage contaminated water[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2015, 99(6): 2911–2922.

[30] 刘玉晶, 陆晓辉, 罗丹, 等. 贵州喀斯特山区典型土壤氧化铁特征及其与土壤类型分异关系[J]. 土壤通报, 2021, 52(3): 505–514.

[31] Xie H Y, Hu J S, Yin J, et al. Plant composition in certain uranium tailings area in China and their accumulation on uranium[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, 48(11): 1954–1959.

[32] Wang J, Liu J, Chen Y H, et al. Preliminary results of spatial distribution of uranium and thorium in soil profiles near a uranium industrial site, Guangdong province, China[J]. Nukleonika, 2016, 61(3): 367–371.

[33] 冯志刚, 马强, 王世杰, 等. 碳酸盐岩风化剖面U和Th的富集特征及淋溶实验的指示[J]. 地质通报, 2013, 32(4): 639–651.

[34] 王文艳, 张丽萍, 刘俏. 黄土高原小流域土壤阳离子交换量分布特征及影响因子[J]. 水土保持学报, 2012, 26(5): 123–127.

[35] 王震. 稻田中铁硫影响镉有效性变化的动态过程及机制研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2023.

[36] 彭菲. 不同性质土壤中过硫酸盐分解过程及其效应与机制研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2022.

[37] Yang C F, Lu G N, Chen M Q, et al. Spatial and temporal distributions of sulfur species in paddy soils affected by acid mine drainage in Dabaoshan sulfide mining area, South China[J]. Geoderma, 2016, 281: 21–29.

[38] Ren M H, Zhuang Q L, He X S, et al. Speciation and possible origins of organosulfur compounds in rice paddy soils affected by acid mine drainage[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(17): 7357–7366.

[39] 付金帅, 宁增平, 李航, 等. 除铁减酸反应池处理酸性矿山废水的效果研究[J]. 地球与环境, 2024, 52(4): 509–524.

[40] Coward E K, Thompson A T, Plante A F. Iron-mediated mineralogical control of organic matter accumulation in tropical soils[J]. Geoderma, 2017, 306: 206–216.

[41] Dang Z, Liu C Q, Haigh M J. Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils[J]. Environmental Pollution, 2002, 118(3): 419–426.

[42] Cheng X, Sun J N, Ling K, et al. Geochemical and U-Pb isotopic insights into uranium (U) enrichment in the soil around a nuclear fuel element plant, in Southwest China[J]. Ore and Energy Resource Geology, 2024, 16: 100045.

[43] Stetten L, Lefebvre P, Le Pape P, et al. Experimental redox transformations of uranium phosphate minerals and mononuclear species in a contaminated wetland[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 12136.

[44] Chen L, Liu J R, Zhang W X, et al. Uranium (U) source, speciation, uptake, toxicity and bioremediation strategies in soil-plant system: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413: 125319.

[45] 郭亮天, 史英霞. 超铀元素络合行为研究进展[J]. 辐射防护通讯, 2003, 23(4): 16–23.

[46] Duff M C, Coughlin J U, Hunter D B. Uranium co-precipitation with iron oxide minerals[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(20): 3533–3547.

[47] Roberts H E, Morris K, Law G T W, et al. Uranium(V) incorporation mechanisms and stability in Fe(II)/Fe(III) (oxyhydr)oxides[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2017, 4(10): 421–426.

[48] Moncur M, Paktunc D, Thibault Y, et al. Uranium and arsenic sources in shallow groundwater near Bonnyville, Alberta: a mineralogy study[J]. Alberta Innovates Technology Futures, 2011, 1: 1–36.

[49] Stagg O, Morris K, Townsend L T, et al. Incorporation of actinides into iron (oxyhydr)oxides: a long–term environmental barrier to radionuclide migration[J]. Applied Geochemistry, 2023, 159: 105830.

Distribution Pattern of Selected Macro- and Trace Elements in Paddy Soil Profiles Impacted by Coal Mine Drainage

ZHANG Yongxiang[1,2], CHEN Haiyan[3], WANG Ying[2], ZHU Yi[1,*], NING Zengping[2], LIU Yizhang[2,*]

(1. College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan 430100, China;
2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. School of Architecture and Engineering, Yan'an University, Yan'an Shaanxi 716000, China)

Abstract: Sulfur–rich coal mines are widespread in southwestern China, and the oxidation of sulfides generates large amounts of sulfur– and iron–rich acid coal mine drainage, which is a potential source of water and soil pollution. However, the impact of coal mine drainage on the distribution characteristics of sulfur, iron, and harmful elements in regional paddy soils, and its potential environmental risks, remain poorly studied. This study collected three paddy soil profiles from central Guizhou Province, which are influenced by coal mine wastewater to varying degrees. The contents and speciation of sulfur, iron, and uranium were analyzed. The potential environmental risks of uranium were assessed using the Risk Assessment Code (RAC) and Geo-accumulation Index (I_{geo}). The results indicate that the sulfur, iron, and uranium contents in the studied soils are significantly higher than the regional soil background values. The sulfate concentration increased with the degree of contamination. Iron in the soil mainly occurs in the form of free ferric oxides. Uranium is primarily found in residual and oxidizable fractions, whereas the weak acid-soluble fraction accounted for <1% of total uranium. The correlation analysis and speciation results showed that organic matter is an important factor affecting uranium accumulation. The I_{geo} of soil uranium shows that the highest affected soil profile belongs to the unpolluted-to-moderately polluted level ($0<I_{geo}<1$); meanwhile, the RAC values, calculated based on speciation, were all less than 1%, indicating no risk at any of the three profiles. This study clarifies the distribution characteristics and potential risks of selected elements in the paddy field soils influenced by coal mine wastewater. The results provide valuable references for the risk prevention and control of coal mine drainage influenced soil in southwestern China.

Keywords: coal mine drainage; sulfur; iron; uranium; speciation; potential risks