

煤矸石绿化基质对白三叶草生长及其 抵御重金属污染的影响*

张汝翀 王冬梅** 张英 杜韬

北京林业大学水土保持学院 北京 100083

摘要 煤矸石是煤炭生产过程中产生的主要固体废弃物,因其利用率低、长期大量堆积,对周围环境造成严重污染.探究以煤矸石为主要材料的优质的绿化基质对于实现煤矸石的资源化利用将具有重要意义.采用盆栽试验和淋溶试验,将一定量煤矸石混合不同比例的土壤、聚丙烯酰胺(PAM)、粉煤灰和玉米秸秆组成基质,各因素设置3水平,选用L₉(3⁴)正交表安排试验,并撒播白三叶草进行温室栽培.结果显示:土壤添加600 g时对白三叶草生长状况影响极显著($P < 0.01$),但会增加铬(Cr)元素的富集和淋溶;PAM添加120 mg/kg可显著增加白三叶草的株高和生物量($P < 0.01$),并对Cr、砷(As)元素产生明显的吸附作用;粉煤灰添加75 g时能显著地促进白三叶草的出苗及生长($P < 0.05$),但添加150 g时会对Cr、As元素的富集与淋溶有明显的促进作用;玉米秸秆添加量为25 g时对白三叶草的出苗率、株高、生物量均产生促进作用($P < 0.05$),但对Cr、As元素的富集与淋溶基本无影响.淋溶试验检验发现上述配比基质的Cr、As元素淋溶均低于国家标准.综上,最适宜白三叶草生长且抵御重金属Cr、As污染、可用于生产的基质配比为600 g土壤与煤矸石混合,并添加120 mg/kg PAM、75 g粉煤灰与25 g玉米秸秆.(图1 表8 参35)

关键词 煤矸石;白三叶草;重金属;富集;淋溶

CLC X752

Effects of green substrates composed of coal gangue on the growth of *Trifolium repens* L. and its resistance to heavy metal pollution*

ZHANG Ruchong, WANG Dongmei**, ZHANG Ying & DU Tao

Faculty of Soil and Water Conservation, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

Abstract Coal gangue is one of the main solid wastes produced during coal production. Because of a low utilization rate and large accumulation, coal gangue causes serious pollution to the environment. It is important to explore a high-quality greening medium to improve resource utilization of coal gangue. A pot experiment and a leaching test were performed in this study. Gangue was used as the main component of the matrix, and each matrix was added to 3 levels of soil, polyacrylamide, fly ash, and corn straw. The L₉(3⁴) orthogonal tab was used to arrange the test, and *Trifolium repens* L. was planted for greenhouse cultivation. The results showed that *T. repens* grew best by adding 600 g of soil when compared to the other treatments ($P < 0.01$), but it increased the accumulation and leaching of Cr. The height and biomass of *T. repens* significantly increased ($P < 0.01$), when compared to the other treatments, when 120 mg/kg of polyacrylamide was added, and Cr and As were absorbed. The emergence and growth of *T. repens* significantly increased ($P < 0.05$), when compared to the other treatments, when 75 g of fly ash was added, but when 150 g of fly ash was added there was a significant increase in the accumulation and leaching of Cr and As. The production of *T. repens* was significantly promoted ($P < 0.05$), when compared to the other treatments, when 25 g of corn straw was added, but there was no effect on the accumulation and leaching of Cr and As. The results of the leaching experiments showed that the leaching of Cr and As in the treatment mixtures was lower than the national standard. In summary, the optimal components of the matrix for plant growth and resistance to heavy metal pollution was 600 g of soil, 120 mg/kg of polyacrylamide, 75 g of fly ash, and 25 g of corn straw, which can be used in production.

Keywords coal waste; *Trifolium repens* L.; heavy metal; accumulation; leaching

收稿日期 Received: 2017-10-18 接受日期 Accepted: 2017-11-28

*国家自然科学基金项目(30872075)和宁夏回族自治区水利厅水利科技项目(宁夏生产建设项目水土流失防治技术研究)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (30872075) and the Water Conservancy Science and Technology Project of Ningxia Water Resources Department (Study on Soil Erosion Control Technology of Production and Construction Project of Ningxia, China)

**通讯作者 Corresponding author (E-mail: dmwang@126.com)

煤矸石是在煤炭开采、洗选及加工过程中产生的与煤层伴生的各种含碳量低、坚硬的黑色岩石,属于煤矿的固体废弃物。煤矸石中含有大量的氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、氧化铁(Fe_2O_3)等无机灰分^[1],因难以利用且无法产生经济效益,经常被废弃、堆放成山。到目前为止,已形成2 600多座煤矸石山,堆积量达到50亿t,占地13 333 hm^2 (20万亩)。数量庞大的煤矸石山是造成矿区环境污染恶化并引发各种地质灾害的主要原因之一。国内外主要将煤矸石作为建材用于挖坑填沟、燃烧发电^[2],也可经过处理后可制成新型农业肥料^[3]。近几年煤矸石作为基质充填材料的研究不断增多^[4-6],煤矸石充填不仅可以提高土壤养分,使植物增产^[7],还能以废治废实现废弃地的植被恢复。我国现存大量难以利用的裸露立地,目前对其生态治理主要采用的措施是直接覆盖土层进行植被恢复与重建。但由于覆土成本过高,还易对取土区造成二次破坏,因此考虑将煤矸石应用作为裸露立地的基质填充材料,既可以实现废弃物的资源化利用,又能大大降低绿化成本。但单独施用煤矸石作为绿化基质会导致基质结构组成不良,且由于其含有大量重金属有害元素,会导致重金属在植物体内的富集,在降雨和人为浇灌下还会产生淋溶污染周边水环境。因此只有混合其他具备土壤改良性和重金属钝化性的改良材料才能对煤矸石进行合理利用。

粉煤灰是一种常见的矿区工业废渣,可以用来改良土壤结构并固持稳定重金属。国内外的研究表明粉煤灰颗粒以物理性砂粒为主,全氮(N)和有效磷(P)含量均高于土壤^[8],施加后能使土壤的持水能力增加,改善土壤水分特性^[9-10],因此可用作土壤改良剂;马守臣等学者在煤矸石中添加不同数量的粉煤灰,发现粉煤灰显著促进了其上大豆的生长、光合特性和产量^[11]。在防治重金属污染方面,粉煤灰可以对污染农田进行原位修复,降低土壤中重金属元素的有效态^[12];在酸性煤矸石中添加粉煤灰还能够降低淋溶液中重金属离子的浓度^[13],实现淋溶污染的控制。

聚丙烯酰胺(PAM)是一种高分子聚合物,由于其超强的吸水保肥能力在农业领域可被用作土壤改良剂^[14-16]。有研究表明PAM能够减少土壤N、P、钾(K)的淋溶损失^[17]并进一步提高作物的产量和水分利用效率^[18]。近几年PAM也开始被应用于重金属的钝化研究中,赵智等在沙土中混合添加粉煤灰和PAM,研究表明PAM能够钝化土壤中的铬(Cr)、砷(As)、镍(Ni)元素,减少其向植物体内的累积和向土壤下层的淋滤,提高了粉煤灰应用的安全性^[19]。

玉米秸秆是一种廉价环保的有机物料,可以用来改良土壤结构、培肥地力。施用玉米秸秆堆肥能够显著增加根际微生物的数量及土壤酶的活性,促进植物生长^[20];在采煤塌陷区运用秸秆可以显著提高土壤TOC与各活性有机碳的含量^[21];李映廷等学者还将秸秆-膨润土-PAM制成复合材料用以改良砂土,结果表明复合材料能够明显促进土壤中 NH_4^+ -N的保持,提高土壤对 NH_4^+ -N的吸附容量^[23]。在重金属污染控制上,秸秆可以作为原料制备生物炭用来减少重金属污染土壤上生长的植物体内铅(Pb)、镉(Cd)质量分数及富集系数^[23]。

粉煤灰、PAM、玉米秸秆3种改良材料混合煤矸石能够为煤矸石作为植生基质材料提供更加高效安全的利用方

式,对于实现煤矸石的资源化利用将具有十分重要的现实意义。前人的研究主要集中在煤矸石混合改良材料后充填基质对基质理化性质与其上植物生长效果的影响^[24],但同时也发现了充填后的重构土体存在重金属超标与向植物体内富集迁移的趋势^[25],煤矸石利用的安全性受到质疑。故本研究从提高基质养分价值同时控制重金属污染两个方面出发,以煤矸石混合一定比例的土壤为主要材料,选取粉煤灰、PAM、玉米秸秆3种具备土壤改良性和重金属钝化性的材料组成基质,在其上播种白三叶草(*Trifolium repens* L.),并以Cr、As为例,研究不同配比对植物生长状况及重金属富集的影响,寻求能够使白三叶草达到最大产量且控制重金属Cr、As污染的最优方案,并通过基质淋溶试验对所得最优结果进行检验,以期裸露立地的植被恢复提供一种优质、经济且安全的植生基质。

1 试验材料

1.1 基质组成材料

由煤矸石、土壤、粉煤灰、PAM、玉米秸秆5种材料组成基质。供试煤矸石取自北京市门头沟区,块状煤矸石粒径为1-8 cm不等,pH值8.7,在实验室内经过粉碎粒径小于0.2 cm的占总体积比的50%,粉煤灰的颗粒粒径为0.01-0.1 cm不等,pH值9.8;供试土壤取自北京林业大学生态修复基地;PAM为阴离子型,分子量1 200万;玉米秸秆粉碎至0.1 cm以下。微量元素含量分析结果均示于表1。

表1 微量元素含量(w/mg kg^{-1})

Table 1 Contents of trace elements (w/mg kg^{-1})

材料 Material	Pb	Cd	Hg	As	Cr	Cu	Zn	Ni
煤矸石 Gangue	30.20	1.29	0.24	7.35	84.3	41.80	112.0	27.0
粉煤灰 Fly ash	27.25	-	5.31	10.20	75.8	50.24	67.8	41.2
土壤 Soil	14.37	2.13	-	-	61.9	18.68	53.9	20.4

1.2 植物材料

选取白三叶草进行试验,白三叶草是豆科多年生草本植物,具有适应性强、耐热、耐贫瘠、耐干旱的特点,在北方地区多被用于植被恢复的先锋草种。

2 试验方法

2.1 试验设计

研究采用盆栽试验和淋溶试验。选取4因素3水平的正

表2 因素水平表

Table 2 Factors and levels

水平 Level	因素 Factor			
	煤矸石:土壤 Weight ratio of gangue to soil (A, m/g)	聚丙烯酰胺 Polyacrylamide (B, w/mg kg^{-1})	粉煤灰 Fly ash (C, m/g)	玉米秸秆 Corn straw (D, m/g)
1	600:200	0	0	0
2	600:400	60	75	25
3	600:600	120	150	50

为了排除煤矸石添加量对重金属含量的影响,控制每盆添加的煤矸石量一致为600 g。

In order to eliminate the influence of the amount of gangue on heavy metal contents, 600 g gangue is added per basin.

交试验,采用L9(3⁴)正交表,各因素的添加水平参照了赵智等的实验设计^[26],具体见表2。按照正交实验表配置试验基质,设置6组重复共60盆随机排列。其中30盆设置基质淋溶试验,在每盆下方放置小桶直接收集淋溶液,每两周收集一次,并用定量滤纸过滤100 mL备用,共收集4次;另外30盆设置种植试验,在规格为14 cm × 16 cm的花盆中种植白三叶草。在播种的前一天将种子用10% H₂O₂浸泡10 min进行表面消毒,然后用蒸馏水冲洗干净置于湿润的滤纸上,播后用基质覆盖,覆盖厚度1-2 cm。每盆播种100粒,并浇水至饱和。在植物生长期间,适时适量浇水。为了保证植物生长期间不受N、P、K营养的胁迫,播种前向所有培养基质中均添加10 g/kg鸡粪肥(N 2.36%, P₂O₅ 2.67%, K₂O 1.86%)和10 g/kg蚯蚓肥(N 1.49%, P₂O₅ 1.51%, K₂O 1.29%),并与基质混合均匀。试验始于2016年8月,在北京林业大学苗圃内温室进行。

2.2 观测指标

2.2.1 植物生长状况指标 以白三叶草的出苗率、株高及生物量为观测指标,出苗率在播种后1-2周内进行测量,株高在植株生长稳定的8周后进行测量,地上部分生物量在实验结束后将收获的植物从根茎处截断,采用烘干法进行测定。这3个指标可以直接反映各基质对白三叶草生长的影响程度。

2.2.2 植物体和淋溶液中重金属元素含量测定 选取Cr、As两种煤矸石中含量较多的重金属元素进行分析,植物体要先采用硝酸-高氯酸(4:1)消煮,Cr、As元素含量用ICP-OES法测定。

2.3 数据分析

对试验所得的所有数据利用SPSS 19.0软件进行统计分析,并使用Origin进行绘图。

3 结果与分析

3.1 不同基质配比对白三叶草生长的影响

出苗率、株高和生物量的大小非常直观反映了植物生长的优劣。不同处理组白三叶草的出苗率、株高、地上部分生物量列于表3。只含有煤矸石的CK对照组没有出苗,说明各处理均能不同程度上促进其上白三叶草的生长。进一步对出苗率、株高和地上生物量进行方差分析(表4)可以得出,各因素对其出苗率影响的主次关系是A > C > D > B,即煤矸石与土壤比 > 粉煤灰 > 玉米秸秆 > PAM,煤矸石和土壤的质量比和粉煤灰对白三叶草的出苗有极显著的影响($P < 0.01$),玉米秸秆有显著性影响($P < 0.05$),而PAM的影响不显著。从各因素水平对出苗率的影响程度考虑,最优方案为A₃B₂C₃D₂;各因素对白三叶草苗高影响的主次关系为A > B > D > C,即煤矸石与土壤比 > PAM > 玉米秸秆 > 粉煤灰,煤矸石和土壤的质量比和PAM对株高有极显著的影响($P < 0.01$),粉煤灰和玉米秸秆有显著性影响($P < 0.05$)。通过观察极差结果发现,粉煤灰的K2和K3值相差很小,说明粉煤灰添加75 g和150 g对株高的影响具有等效性,因此从各因素水平对白三叶草株高的影响程度考虑,最优方案可选择为A₃B₃C₂D₂或

表3 各处理组白三叶草的生长状况

Table 3 Growth status of *Trifolium repens* L. of each treatment

处理 Treatment	A	B	C	D	出苗率 Germination rate (P/%)	株高 Seedling height (h/cm)	地上生物量 Aboveground biomass (m/g)
1	1	1	1	1	25 ± 6.25c	10.8 ± 1.35c	2.48 ± 0.25c
2	1	2	2	2	42 ± 5.17b	14.0 ± 1.31ab	2.84 ± 0.39c
3	1	3	3	3	40 ± 3.46b	13.5 ± 0.95ab	3.21 ± 0.43bc
4	2	1	2	3	51 ± 4.01ab	12.7 ± 0.85b	3.06 ± 0.35bc
5	2	2	3	1	58 ± 2.00a	14.4 ± 1.04ab	3.55 ± 0.42b
6	2	3	1	2	48 ± 3.47ab	15.0 ± 1.44ab	3.77 ± 0.28ab
7	3	1	3	2	68 ± 2.65a	15.4 ± 0.52a	4.20 ± 0.27a
8	3	2	1	3	56 ± 5.57a	13.3 ± 0.78b	3.32 ± 0.28bc
9	3	3	2	1	53 ± 6.89b	15.9 ± 1.25a	4.67 ± 0.36a
CK	600:0	1	1	1	0	0	0

A: 煤矸石:土壤; B: 聚丙烯酰胺(PAM); C: 粉煤灰; D: 玉米秸秆。第1列中数字1-9分别表示不同的处理措施所对应的实验编号。第2-5列中的数字1-3分别表示4种外加剂不同的添加水平。不同小写字母表示不同处理之间在5%水平上差异显著($P < 0.05$)。

A: Weight ratio of gangue to soil; B: Polyacrylamide; C: Fly ash; D: Corn straw. The number 1-9 in the first column indicates the experimental number of the different treatment measures, respectively. The number 1-3 in the second to fifth column represents the level of the four admixtures, respectively. Different lowercase letters indicate significant difference among different treatments ($P < 0.05$).

表4 植物生长状况方差分析表

Table 4 Variance analysis of plant growth status

系数 Coefficient	出苗率 Germination rate				株高Seedling height				地上生物量 Aboveground biomass			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
K1	35.7	48.0	43.0	45.3	12.7	13.0	13.0	13.7	2.8	3.2	3.2	3.5
K2	52.3	52.0	48.7	52.7	14.0	13.9	14.2	14.8	3.5	3.2	3.5	3.6
K3	59.0	47.0	55.3	49.0	14.9	14.8	14.4	13.2	4.1	3.9	3.6	3.2
R	23.0	4.0	12.3	7.4	2.2	1.8	1.4	1.6	1.3	0.7	0.4	0.4
显著性 Significance	**	**	**	*	**	**	*	*	**	**	*	*

A: 煤矸石:土壤; B: 聚丙烯酰胺(PAM); C: 粉煤灰; D: 玉米秸秆。*和**分别表示各因素在5%和1%水平上差异显著。

A: Weight ratio of gangue to soil; B: Polyacrylamide; C: Fly ash; D: Corn straw. * indicate significant difference at 5% level, and ** indicate significant differences at 1% level.

$A_3B_3C_3D_2$; 各因素对白三叶草地上生物量影响的主次关系为 $A > B > C = D$, 即煤矸石与土壤比 $>$ PAM $>$ 粉煤灰 $=$ 玉米秸秆, 土壤和PAM均对其有非常显著性影响 ($P < 0.01$), 粉煤灰和秸秆影响显著 ($P < 0.05$). 通过观察其极差结果发现, 粉煤灰添加 75 g 和 150 g 对生物量的影响同样具有等效性, 因此最优方案可选择为 $A_3B_3C_2D_2$ 或 $A_3B_3C_3D_2$, 与株高的方差分析所得结果一致.

综合3个指标的分析结果, 发现PAM的最优添加水平应选择为 120 mg/kg, 这是由于PAM显著影响白三叶草株高及地上生物量 ($P < 0.01$), 当添加 120 mg/kg 时长势最佳; 而粉煤灰的最优添加水平可选择为 75 g 或 150 g, 这是因为这两种添加水平的粉煤灰对白三叶草的株高及地上生物量均具有等效性. 因此可得出影响白三叶草生长的最优配比为 $A_3B_3C_2D_2$ 或 $A_3B_3C_3D_2$, 即 600 g 土壤与煤矸石混合, 并添加 120 mg/kg PAM、75 g 粉煤灰与 25 g 玉米秸秆, 或 600 g 土壤与煤矸石混合, 并添加 120 mg/kg PAM、150 g 粉煤灰与 25 g 玉米秸秆.

3.2 不同基质对比对白三叶草富集重金属Cr、As的影响

不同的基质配比在一定程度上影响了白三叶草对Cr、As元素的富集. 各处理组的白三叶草地上部分Cr和As含量如图1所示. 对其地上部分Cr含量进行方差分析 (表5) 可知, 各因素对Cr富集量影响的主次关系是 $B > C > A > D$, 即PAM $>$ 粉煤灰 $>$ 煤矸石与土壤质量比 $>$ 玉米秸秆, PAM和粉煤灰均对白三叶草体内的Cr含量有极显著性影响 ($P < 0.01$), 土壤有显著性影响 ($P < 0.05$), 玉米秸秆影响不显著. 由极差结果可以看出, Cr含量随着土壤的添加而增多; PAM添加 60 mg/kg 时植物体内的Cr含量升高, 添加 120 mg/kg 时Cr含量显著降低; 粉煤灰添加 150 g 时, Cr的富集量显著升高.

对白三叶草地上部分As含量进行方差分析 (表5) 可知, 各因素对As富集量影响的主次关系是 $B = C > D > A$, 即PAM = 粉煤灰 $>$ 玉米秸秆 $>$ 煤矸石与土壤质量比, PAM和粉煤灰均对白三叶草体内的As含量有显著性影响 ($P < 0.05$), 土壤和玉米秸秆基本无影响, 由极差结果可以看出, PAM添加 120 mg/kg 时会显著降低白三叶草的As富集量; 粉煤灰不添加与添加 75 g 时As含量无变化, 但是添加 150 g 时会显著促进As在植物体内的累积.

综上所述, PAM能够减少白三叶草对Cr、As元素的吸收, 其中当添加量为 120 mg/kg 时发挥的作用最为明显; 粉

表5 白三叶草地上部分Cr、As含量方差分析表

Table 5 Variance analysis of Cr and As contents in aboveground part of *Trifolium repens* L.

系数 Coefficient	Cr				As			
	A	B	C	D	A	B	C	D
K1	6.10	6.72	6.25	6.47	0.51	0.57	0.50	0.51
K2	6.60	6.91	6.27	6.79	0.54	0.57	0.50	0.57
K3	6.86	5.94	7.04	6.30	0.56	0.47	0.60	0.53
R	0.76	0.97	0.79	0.49	0.05	0.10	0.10	0.06
显著性 Significance	*	**	**			*	*	

A: 煤矸石:土壤; B: 聚丙烯酰胺 (PAM); C: 粉煤灰; D: 玉米秸秆. *和**分别表示各因素在5%和1%水平上差异显著.

A: Weight ratio of gangue to soil; B: Polyacrylamide; C: Fly ash; D: Corn straw. * indicate significant difference at 5% level, and ** indicate significant difference at 1% level.

煤灰添加 150 g 时对植物富集Cr、As元素均产生了明显的促进作用, 添加 75 g 时这种富集效应不显著, 因此应选择 75 g 为最优添加量; 土壤的添加对植物体内Cr元素有少许增加作用, 对As元素无影响, 但是土壤对白三叶草的生长有极显著的促进作用 ($P < 0.01$), 当土壤添加量为 200 g 时白三叶草的各项生理指标均远远低于添加 600 g 土壤, 因此综合两者考虑应选择添加量为 600 g; 玉米秸秆对植物体内的Cr和As的富集均无显著影响. 因此综合考虑可筛选出最优的基质配比为 $A_3B_3C_2D_2$, 即 600 g 土壤与煤矸石混合, 并添加 120 mg/kg PAM、75 g 粉煤灰与 25 g 玉米秸秆.

3.3 不同基质对比对淋溶液中Cr、As元素含量的影响

不同基质对比对Cr、As元素的淋溶效应影响不同 (表6). 进一步对淋溶液中的Cr、As含量进行方差分析 (表7) 可知, 各因素对淋溶液中Cr含量影响的主次关系是 $B = C > A > D$, 即PAM = 粉煤灰 $>$ 煤矸石与土壤质量比 $>$ 玉米秸秆, PAM和粉煤灰均对Cr元素的淋溶有极显著影响 ($P < 0.01$), 土壤有显著性影响 ($P < 0.05$), 玉米秸秆影响不显著; 各因素对淋溶液中As含量影响的主次关系是 $B = C > D = A$, 即PAM = 粉煤灰 $>$ 玉米秸秆 = 煤矸石与土壤质量比, PAM和粉煤灰均对As元素的淋溶有显著性影响 ($P < 0.01$), 土壤和玉米秸秆基本无影响. 根据极差结果可以看出, 土壤对Cr元素的淋溶有少许促进作用, 对As元素无影响; PAM添加 120

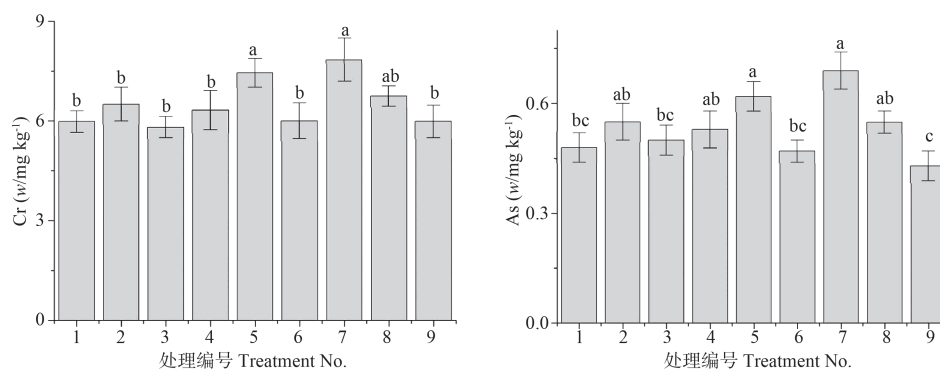


图1 白三叶草地上部分Cr、As含量. 不同小写字母表示不同处理之间在5%水平上差异显著 ($P < 0.05$), 横条表示标准偏差 ($N = 3$).

Fig. 1 Contents of Cr and As in aboveground part of *Trifolium repens* L. Different lowercase letters indicate significant difference among different treatments ($P < 0.05$). Bars indicate standard deviation ($N = 3$).

mg/kg对Cr、As淋溶的抑制效果最好;粉煤灰添加75 g时不会增加Cr、As的淋溶量,但是添加150 g会明显加剧其淋溶效应;玉米秸秆对Cr、As淋溶均无影响。分析所得结果与Cr、As元素在白三叶草体内的富集规律基本一致。

因此可以得出最适宜白三叶草生长且抵御重金属Cr、As污染的最优植生基质配比为 $A_3B_3C_2D_2$,即600 g土壤与煤矸石混合,并添加120 mg/kg PAM、75 g粉煤灰与25 g玉米秸秆。

分析淋溶液中Cr、As元素的含量,发现玉米秸秆对两种重金属元素的淋溶无显著影响,因此从淋溶结果来考虑与最优基质配比最为类似的是处理9($A_3B_3C_2D_1$)。由表6可知处理9的Cr与As淋溶量分别为0.036 mg/L和0.031 mg/kg,对比GB3838-2002《地表水环境质量标准基本项目标准限值》中I-V类水质指标(表8),发现处理9的淋溶液中Cr、As含量均低于II-V类水质的国家标准,在没有生物富集或其他积累作用下不会对水环境产生重金属污染。由此可推断所得最优配比同样不会产生Cr、As元素的淋溶污染。

表6 淋溶液中Cr、As含量

Tab. 6 Contents of Cr and As in leaching solution

处理 Treatment	A	B	C	D	Cr (w/mg L ⁻¹)	As (w/mg L ⁻¹)
1	1	1	1	1	0.042 ± 0.007bc	0.047 ± 0.006bc
2	1	2	2	2	0.035 ± 0.008bc	0.038 ± 0.007bc
3	1	3	3	3	0.041 ± 0.009bc	0.050 ± 0.009ab
4	2	1	2	3	0.053 ± 0.005ab	0.056 ± 0.008ab
5	2	2	3	1	0.067 ± 0.012a	0.063 ± 0.007a
6	2	3	1	2	0.030 ± 0.006c	0.023 ± 0.008c
7	3	1	3	2	0.072 ± 0.011a	0.073 ± 0.011a
8	3	2	1	3	0.047 ± 0.007b	0.045 ± 0.009bc
9	3	3	2	1	0.036 ± 0.006bc	0.031 ± 0.007c
CK	600:0	1	1	1	0.040 ± 0.007bc	0.041 ± 0.008bc

A: 煤矸石:土壤; B: 聚丙烯酰胺(PAM); C: 粉煤灰; D: 玉米秸秆。第1列中数字1-9分别表示不同处理措施所对应的实验编号。第2-5列中的数字1-3分别表示4种外加剂不同的添加水平。不同小写字母表示不同处理之间在5%水平上差异显著($P < 0.05$)。

A: Weight ratio of gangue to soil; B: Polyacrylamide; C: Fly ash; D: Corn straw. The number 1-9 in the first column indicates the experimental number of the different treatment measures, respectively. The number 1-3 in the second to fifth column represents the level of the four admixtures, respectively. Different lowercase letters indicate significant difference among different treatments ($P < 0.05$).

表7 Cr、As元素淋溶量方差分析表

Tab. 7 Variance analysis of leaching amount of Cr and As

系数 Coefficient	Cr				As			
	A	B	C	D	A	B	C	D
K1	0.039	0.056	0.040	0.048	0.045	0.059	0.038	0.047
K2	0.050	0.050	0.041	0.046	0.047	0.049	0.042	0.045
K3	0.052	0.036	0.060	0.047	0.050	0.035	0.062	0.050
R	0.013	0.020	0.020	0.002	0.005	0.024	0.024	0.005
显著性 Significance	*	**	**			**	**	

A: 煤矸石:土壤; B: 聚丙烯酰胺(PAM); C: 粉煤灰; D: 玉米秸秆。*和**分别表示各因素在5%和1%水平上差异显著。

A: Weight ratio of gangue to soil; B: Polyacrylamide; C: Fly ash; D: Corn straw. * indicate significant difference at 5% level, and ** indicate significant difference at 1% level.

表8 地表水环境质量标准基本项目标准限值(w/mg L⁻¹)

Tab. 8 Standard limits for basic projects in the surface water environmental quality standard (w/mg L⁻¹)

元素 Element	I类 I class	II类 II class	III类 III class	IV类 IV class	V类 V class
Cr	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
As	0.05	0.05	0.05	0.10	0.1

4 结论与讨论

本研究表明土壤、PAM、粉煤灰、玉米秸秆4种材料都对白三叶草的生长产生了促进作用。基质中土壤所占比例对白三叶草的出苗率、株高和生物量具有极显著的影响($P < 0.01$),从试验结果来看,土壤的添加量对出苗率、株高、地上生物量影响程度均为最大,且含量越高,白三叶草的生长状况越好;PAM对白三叶的出苗无显著影响,在生长期逐渐发挥作用,并对株高及生物量产生极显著影响($P < 0.01$)。这可能是由于PAM撒施于地表,遇水后与土壤颗粒相互结合形成稳定的团聚体结构,极大地提高了土壤孔隙度,促进了水分下渗,减少土壤水分蒸发与流失^[27]。试验还发现随着PAM施用量增加,白三叶草的株高、生物量随之增大,这与丁宁等的研究结果^[28]一致,PAM能够保持土壤肥力,促进植物生长;粉煤灰对白三叶草的出苗与后续生长均有显著的促进效果($P < 0.05$),粉煤灰由于其粒径小、活性高的特性,可以减少基质孔隙度,降低水分入渗率从而增大持水量^[29],为植物的生长提供良好的土壤环境。且当粉煤灰施用量为75 g和150 g时,对白三叶草的生长均可产生明显的促进作用。玉米秸秆使白三叶草的各生长指标均得到显著的提高($P < 0.05$),可能是玉米秸秆粉碎后施用一方面能够改善土壤物理结构与质地,提高土壤团聚体的含量,使植物更易吸收土壤中的养分和水分从而增产^[30];另一方面是由于玉米秸秆碳氮含量高,施用后增加了土壤中的纤维素与半纤维素,为土壤中微生物的生长提供了必备的营养条件,提高了土壤肥力^[31]。

试验中土壤、PAM和粉煤灰对白三叶草地上部分所富集的Cr、As含量和淋溶液中的Cr、As含量均产生了不同程度上的影响,而玉米秸秆对Cr、As的富集与淋溶基本无影响。土壤的添加量与白三叶草体内和淋溶液的Cr含量成正比,对As含量无影响,这可能是由于所用土壤本身含有一些Cr元素,基本不含As元素,白三叶草在生长过程中通过根系吸收Cr元素并转移累积在了地上,还有一些未被吸收的部分在水分的淋洗下进入了淋溶液中;PAM在本研究中添加120 mg/kg时减少了白三叶草对Cr、As元素的富集,并弱化了两者的淋溶效应,与赵智等的研究结果^[19]相一致。这是由于PAM一方面是一种絮凝剂,能够与液体中的悬浮颗粒物发生絮凝反应生成沉淀,抑制重金属的一部分残渣态的迁移,即减少了重金属的下渗淋溶;另一方面PAM还可以发生络合反应,通过其含有的大量羧基、酰胺基等活性基团与土壤中的重金属离子形成配位键^[32],将其固定在土壤中从而也抑制了向植物体内的迁移。试验还发现PAM在添加60 mg/kg时会增加白三叶草体内Cr元素的富集,对As元素也没有明显的吸附作用,说明PAM添加量较少时对重金属的吸附效果不佳,从而使重金属离子向植物体内迁移,植物Cr、As富集量增多;粉煤灰的

适量施用对土壤常量化学成分改变很小, 不会造成土壤与水环境的污染^[33], 但过量则会引起周边环境的污染^[34], 这也在本研究中得到了证实, 75 g粉煤灰的施用效果远好于150 g, 大量施用粉煤灰促进了重金属的淋溶和在植物体内的富集, 这是由于粉煤灰的元素富集特性及结构上的粉粒性, 在施用过量时粉煤灰中的重金属元素一部分向植物体内迁移, 另一部分通过淋溶进入下层。本研究中将PAM配合适量粉煤灰的使用方法能够在很大程度上降低粉煤灰使用上的安全问题, 同时有效地发挥两种材料对基质的改良效果及重金属的污染控制效果; 玉米秸秆对Cr、As元素的富集和淋溶均无显著影响, 可能是由于玉米秸秆只有粉碎后并在一定裂解温度下制成细粒度、多孔性的生物炭才能达到对重金属离子的吸附条件。生物炭具有较大的孔隙度和比表面积, 离子交换能力强, 能够降低土壤中Pb、Cd等元素的生物有效性, 促使其向残渣态转化^[35]。但本研究所用玉米秸秆仅经过粉碎, 比表面积相对较小, 所以基本不具备重金属的固持与吸附效应。另外, As元素本身的移动性并不强, 但在本研究中As也产生了一定程度上的富集与迁移, 这可能是由于粉煤灰和煤矸石的碱性改变了As元素在基质中的形态从而增加了它的可溶性。

研究所得最适宜白三叶草生长且抵御重金属Cr、As污染的植生基质配比为600 g土壤与煤矸石混合, 并添加120 mg/kg PAM、75 g粉煤灰与25 g玉米秸秆。通过淋溶试验检验, 发现最优基质的Cr、As元素淋溶均低于国家标准, 不会造成周边水环境的重金属污染问题。因此在煤矸石资源化利用方面, 可将该配比作为数据参考与应用依据。

参考文献 [References]

- 郭彦霞, 张圆圆, 程芳琴. 煤矸石综合利用的产业化及其展望[J]. 化工学报, 2014, **65** (7): 2443-2453 [Guo YX, Zhang YY, Cheng FX. Industrial development and prospect about comprehensive utilization of coal gangue [J]. *J Chem Ind Eng*, 2014, **65** (7): 2443- 2453]
- 孙春宝, 董红娟, 张金山, 曹钊, 范文阳, 郭振坤, 周珊. 煤矸石资源化利用途径及进展[J]. 矿产综合利用, 2016 (6): 1-7 [Sun CB, Dong HJ, Zhang JS, Cao Z, Fan WY, Guo ZK, Zhou S. Utilization ways and progress of coal gangue [J]. *Multipurp Util Miner Resour*, 2016 (6): 1-7]
- 孙春宝, 张金山, 董红娟, 曹钊, 周珊, 范文阳, 郭振坤. 煤矸石及其国内外综合利用[J]. 煤炭技术, 2016, **35** (3): 286-288 [Sun CB, Dong HJ, Zhang JS, Cao Z, Zhou S, Fan WY, Guo ZK. Coal gangue and its comprehensive utilization at home and abroad [J]. *Coal Technol*, 2016, **35** (3): 286-288]
- 刘海滨, 胡振琪. 矸石的特性及风化机理探讨[J]. 煤矿环境保护, 1995, **9** (6): 43-45 [Liu HB, Hu ZQ. Discussion on characteristics and weathering mechanism of gangue [J]. *Coal Mine Environ Prot*, 1995, **9** (6): 43-45]
- 李树志. 我国采煤沉陷土地损毁及其复垦技术现状与展望[J]. 煤炭科学技术, 2014, **42** (1): 93-97 [Li SZ. Present status and outlook on land damage and reclamation technology of mining subsidence area in China [J]. *Coal Sci Technol*, 2014, **42** (1): 93-97]
- 戚家忠, 胡振琪, 周锦华. 高潜水位矿区煤矸石充填复垦对环境的影响[J]. 中国煤炭, 2002 (10): 39-41 [Qi JZ, Hu ZQ, Zhou JH. Effect of coal gangue filling and reclamation on environment in higher water level mining area [J]. *China Coal*, 2002 (10): 39-41]
- 胡振琪, 康惊涛, 魏秀菊, 纪晶晶, 王婉洁. 煤基混合物对复垦土壤的改良及苜蓿增产效果[J]. 农业工程学报, 2007, **23** (11): 120-123 [Hu ZQ, Kang JT, Wei XJ, Ji JJ, Wang WJ. Experimental research on improvement of reclaimed soil properties and plant production based on different ratios of coal-based mixed materials [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2007, **23** (11): 120-123]
- 冯跃华, 胡瑞芝, 云惊奇, 张杨珠, 邹应斌. 粉煤灰理化性质与硅素释放规律的研究[J]. 中国生态农业学报, 2005, **13** (3): 48-50 [Feng YH, Hu RZ, Yun JQ, Zhang YZ, Zou YB. Study on physical and chemical properties of flying coal ashes and the releasing patterns of silicon [J]. *Chin J Eco-Agric*, 2005, **13** (3): 48-50]
- Pathan SM, Aymore AG, Comer TD. Properties of several fly ash materials in relation to use as soil amendment [J]. *J Environ Qual*, 2003 (32): 687-693
- Yunusa IAM, Eamus D, Desilva DL. Fly ash, an exploitable resource for management of Australian agricultural soils [J]. *Fuel*, 2006, **85** (16): 2337-2344
- 马守臣, 吕鹏, 李春喜, 郭增长, 聂小军. 不同改良措施对煤矸石污染土壤上大豆生长的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2011, **27** (5): 101-103 [Ma SC, Lü P, Li CX, Guo ZZ, Nie XJ. Effect of soil amendments on growth of soybean in coal gangue contaminated soil [J]. *J Ecol Rur Environ*, 2011, **27** (5): 101-103]
- 李念, 李荣华, 冯静, 张增强, 沈锋. 粉煤灰改良重金属污染农田的修复效果植物甄别[J]. 农业工程学报, 2015, **31** (16): 213-219 [Li N, Li RH, Feng J, Zhang ZQ, Shen F. Remediation effects of heavy metals contaminated farmland using fly ash based on bioavailability test [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2015, **31** (16): 213-219]
- 胡振琪, 张明亮, 马保国, 王萍, 康惊涛. 粉煤灰防治煤矸石酸性与重金属复合污染[J]. 煤炭学报, 2009, **34** (1): 79-83 [Hu ZQ, Zhang ML, Ma BG, Wang P, Kang JT. Fly ash for control pollution of acid and heavy metals from coal refuse [J]. *J China Coal Soc*, 2009, **34** (1): 79-83]
- 员学峰, 汪有科, 吴普特, 冯浩. PAM对土壤物理性状影响的试验研究及机理分析[J]. 水土保持学报, 2005, **19** (2): 37-40 [Yuan XF, Wang YK, Wu PT, Feng H. Effects and mechanism of PAM on soil physical characteristic [J]. *J Soil Water Conserv*, 2005, **19** (2): 37-40]
- Barvenik FW. Polyacrylamide characteristics related to soil application [J]. *Soil Sci*, 1994 (158): 235-243
- Trout TJ, Sojka RE, Lentz RD. Polyacrylamide effect on furrow erosion and Infiltration [J]. *ASAE*, 1994, **38** (3): 761-765
- 员学峰, 汪有科, 吴普特, 冯浩. 聚丙烯酰胺减少土壤养分的淋溶损失研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, **24** (5): 929-934 [Yuan XF, Wang YK, Wu PT, Feng H. Effects of polyacrylamide application on the decrease of soil fertilizer and its mechanism [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2005, **24** (5): 929-934]
- 白岗栓, 邹超煜, 杜社妮, 任志宏. 聚丙烯酰胺对干旱半干旱区不同作物水分利用及产值的影响[J]. 农业工程学报, 2015, **31** (23): 101-110 [Bai GS, Zou CY, Du SN, Ren ZH. Effects of polyacrylamide on water use efficiency and output value of different crops in arid and semi-arid regions [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2015, **31** (23): 101-110]
- 赵智, 唐泽军, 杨凯, 刘景奇, 许理. PAM 与粉煤灰改良沙土中重金

- 属的迁移和富集规律[J]. 农业机械学报, 2013, **44** (7): 83-89 [Zhao Z, Tang ZJ, Yang K, Liu JQ, Xu L. Metal Transportation and accumulation in sandy soil amended by fly ash and PAM [J]. *Trans Chin Soc Agric Mach*, 2013, **44** (7): 83-89]
- 20 黄继川, 彭智平, 于俊红, 林志军, 杨林香. 施用玉米秸秆堆肥对盆栽芥菜土壤酶活性和微生物的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2010, **16** (2): 348-353 [Huang JC, Peng ZP, Yu JH, Lin ZJ, Yang LX. Impact of applying corn-straw compost on microorganisms and enzyme activities in pot soil cultivated with mustard [J]. *Plant Nutr Fert Sci*, 2010, **16** (2): 348-353]
 - 21 贾俊香, 谢英荷, 李廷亮, 王玲. 秸秆与秸秆生物炭对采煤塌陷复垦区土壤活性有机碳的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2016, **22** (5): 787-792 [Jia JX, Xie YH, Li TL, Wang L. Effect of the straw and its biochar on active organic carbon in reclaimed mine soils [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2016, **22** (5): 787-792]
 - 22 李映廷, 刘双营, 赵秀兰, 陈宏, 王定勇. 秸秆-膨润土-聚丙烯酰胺对砂质土壤吸附氮素的影响[J]. 农业工程学报, 2012, **28** (7): 111-116 [Li YT, Liu SY, Zhao XL, Chen H, Wang DY. Effect of straw-bentonite-polyacrylamide composites on nitrogen adsorption of sandy soil [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2012, **28** (7): 111-116]
 - 23 侯艳伟, 池海峰, 毕丽君. 生物炭施用对矿区污染农田土壤上油菜生长和重金属富集的影响[J]. 生态环境学报, 2014, **23** (6): 1057-1063 [Hou YW, Chi HF, Bi LJ. Effects of biochar application on growth and typical metal accumulation of rape in mining contaminated soil [J]. *Ecol Environ Sci*, 2014, **23** (6): 1057-1063]
 - 24 李秀凤, 魏忠义, 王秋兵, 孙羽丰. 不同处理措施对页岩煤矸石风化物水分特征及玉米出苗率的影响[J]. 安徽农业科学, 2007, **35** (21), 6492-6493, 6495 [Li XF, Wei ZY, Wang QB, Sun YF. Effect of different treatment measures on moisture characteristic of shale gangue weathering product and germination rate of maize [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2007, **35** (21): 6492-6493, 6495]
 - 25 徐良骥, 黄璨, 李青青, 朱小美, 刘曙光. 煤矸石粒径结构对充填复垦重构土壤理化性质及农作物生理生态性质的影响[J]. 生态环境学报, 2016, **25** (1): 141-148 [Xu LJ, Huang C, Li QQ, Zhu XM, Liu SG. Study on the physical-chemical properties of reconstructed soil in filling area affected by the substrate made of coal gangue with different particles size distribution and the crop effect [J]. *Ecol Environ Sci*, 2016, **25** (1): 141-148]
 - 26 赵智, 唐泽军, 宋满刚, 杨凯. 粉煤灰和PAM改良沙土物理性质田间试[J]. 水土保持学报, 2013, **27** (3): 178-183 [Zhao Z, Tang ZJ, Song MG, Yang K. An field trial of polyacrylamide and fly ash for modifying physical properties of sandy soil [J]. *J Soil Water Conserv*, 2013, **27** (3): 178-183]
 - 27 Sojka RE, Bjorneberg DL, Entry JA. Polyacrylamide in agriculture and environmental land management [J]. *Adv Agron*, 2007 (92): 75-162
 - 28 丁宁, 陈倩, 徐海港, 季萌萌, 姜瀚, 姜远茂. 聚丙烯酰胺用量对盆栽平邑甜茶幼苗生长及¹⁵N-尿素吸收、利用和损失的影响[J]. 水土保持学报, 2014, **28** (5): 297-301 [Ding N, Chen Q, Xu HG, Ji MM, Jiang H, Jiang YM. Effects of different polyacrylamide amount on the growth and ¹⁵N-urea absorption, utilization and loss of potted *Malus hupehensis* seedlings [J]. *J Soil Water Conserv*, 2014, **28** (5): 297-301]
 - 29 Gangloff WJ, Ghodrati M, Sims JT, Vasilas BL. Impact of fly ash amendment and incorporation method on hydraulic properties of a sandy soil [J]. *Water Air Soil Poll*, 2000, **119** (1-4): 231-245
 - 30 余坤, 冯浩, 王增丽, 丁奠元. 氮化秸秆还田改善土壤结构增加冬小麦产量[J]. 农业工程学报, 2014, **30** (15): 165-173 [Yu K, Feng H, Wang ZL, Ding DY. Ammoniated straw improving soil structure and winter wheat yield [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2014, **30** (15): 165-173]
 - 31 范富, 张庆国, 邵继承, 侯迷红, 孙德智, 王闪闪, 张佳楠. 玉米秸秆夹层改善盐碱地土壤生物形状[J]. 农业工程学报, 2015, **31** (8): 133-139 [Fan F, Zhang QG, Tai JC, Hou MH, Sun DZ, Wang SS, Zhang JN. Biological traits on corn straw interlayer in improving saline-alkali soil [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2015, **31** (8): 133-139]
 - 32 Ruehrwein RA, Ward DW. Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes [J]. *Soil Sci*, 1952, **73** (6): 485-492
 - 33 翟建平, 徐应成, 裴丽雯, 涂俊, 李文青, 林雨萍. 施粉煤灰农田和作物的有害成分含量变化及影响评价[J]. 电力环境保护, 1997, **13** (2): 26-33 [Zhai JP, Xu YC, Qiu LW, Tu J, Li WQ, Lin YP. Evaluation of the changes and effects of harmful constituents in farmland and crops with fly ash [J]. *Electr Pow Environ Prot*, 1997, **13** (2): 26-33]
 - 34 Pandey VC, Singh N. Impact of fly ash incorporation in soil systems [J]. *Agric Ecosyst Environ*, 2010, **136** (1-2): 16-27
 - 35 高瑞丽, 朱俊, 汤帆, 胡红青, 付庆灵, 万田英. 水稻秸秆生物炭对镉、铅复合污染土壤中重金属形态转化的短期影响[J]. 环境科学学报, 2016, **36** (1): 251-256 [Gao RL, Zhu J, Tang F, Hu HQ, Fu QL, Wan TY. Fractions transformation of Cd, Pb in contaminated soil after short-term application of rice straw biochar [J]. *Acta Sci Circumst*, 2016, **36** (1): 251-256]