

重庆开县“12.23”高含硫气井井喷事故对土壤环境的污染*

2003 年 12 月 23 日, 重庆市开县发生了世界气井井喷史上罕见的特大井喷事故. 这次事故对大气环境造成严重污染, 同时硫化氢的沉降也对水环境和土壤环境造成了影响. 本文研究了重庆市开县“12.23”特大井喷事故对土壤环境的影响情况, 发现土壤环境受到不同程度的 Zn Cd Cr 以及硫污染, 最后还分析了主要污染物的分布特征及污染来源.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样时间为 2006 年 9 月初, 为调查污染情况的空间分布, 以井喷事故井口为中心在离井口 50m, 100m, 200m, 400m, 800m, 1600m, 5km 和 10km 等处各采集 50 个点样, 每个点样又按照梅花形布点法设置 5—10 个采样点, 总质量约 500g. 在远离井口 50km 的地方 (土质相同) 采用同样方法采集空白样品作为对照, 采样深度均为 10—15cm. 又在 200m 圆周上找等间距的十个点, 各挖成长 1.5m, 宽 0.8m, 深 1.2m 的坑, 然后分别在地表, 10cm, 20cm, 30cm, 40cm, 80cm 和 120cm 深处取样. 为了说明土壤污染的后效性, 2007 年 10 月还采集了事故地区的植物样品: 均采集同品种、同年龄、同生长环境的同种植物的相同部位, 同时对所采集植物周围的土壤采样; 此外还收集了一些动物皮毛进行实验对比分析, 动物毛发均采集于同品种、同年龄、同性别动物的身体的相同部位.

1.2 分析方法

按照《环境监测标准分析方法》中所述方法处理样品以测量金属元素和碳硫元素. 重金属的测定采用火焰原子吸收分光光度计法, 测定 Cu, Zn, Cd, Pb 的全量时用 $\text{HClHNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解, 测定 Fe 时用全量分解法 ($\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$) 消解, 测定 Cr 时用 $\text{HClHNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4$ 消解; 金属有效态由硝酸在特定条件下提取; 用 Perkin Elmer Analyst 700 型原子吸收分光光度计测量重金属含量. 样品中的碳硫含量用 CS-344 自动碳硫分析仪测定. 经检验, 所有测试数据均达规范要求, 精度可靠.

2 结果与分析

2.1 污染地区土壤样品中碳、硫含量分布

根据表 1 数据, 全硫含量在距井喷源 800m 范围内超正常值, 在 100—400m 范围内严重超标, 最大超标量为 14 倍. 有机硫表现出了同样的趋势. 因此井口周边的土壤环境受到比较严重的硫污染, 尤其是水溶性硫和吸附性硫增加幅度大, 从而引起土壤中硫的积累问题. 由表 1 还可以看出, 事故地区土壤样品中的全碳含量、有机碳含量均低于对样品. 其中接近井口处全碳含量远低于正常水平, 最低下降了 80%. 原因是由于受到比较严重的 Zn 等重金属污染, 导致周边地区植被稀疏, 有机碳含量下降, 200m 处植物旁采集的样品要高一些. 由于耕种作物减少, 植被覆盖较低造成碳循环不平衡, 另外由于部分重金属的严重积累, 导致从外界进入环境中的碳含量减少, 所以土壤中碳的流失在很大程度上是由于土壤中 Zn 等重金属的积累导致植被减少造成的. 而且在酸性环境中, 碳元素还会以 CO_2 的形式逸出.

通过受污染样品的分析 (表 1), 硫含量以及有机硫含量在土壤剖面中也超出很多, 特别是耕作层附近, 会导致其上生长的植物硫含量增加; 土壤表层全碳含量和有机碳含量均比较低, 距地表 20cm 以上增长缓慢, 然后增加趋近于正常值.

严重的硫污染会使土壤的物理化学性质发生变化, 从而对土壤造成严重的破坏. 主要表现在造成土壤中可溶性硫酸盐的大幅度升高; 引起土壤的 pH 值下降; 植物营养元素特别是 K, Na, Ca, Mg 等淋失; 活性铝溶出量增加; 有毒重金属活化, 尤其是 Al^{3+} 的活化; 抑制土壤酶的活性等方面. 酸性土壤能够增强纤维素分解的作用, 造成土壤肥力下降, 影响土壤中有机质的分解和再合成. 土壤中的 Fe, Cu, Zn, Pb 等有毒重金属的溶解度随着土壤 pH 值的降低而升高, 土壤中淋溶出来的重金属在土壤表层沉淀和积累下来, 对植物的生长造成不良影响. 污染土壤中含有大量的 SO_4^{2-} , 进入土壤后不但会造成土壤中可溶性硫酸盐的大幅度升高, 还会使土壤板结化.

2.2 土壤样品中部分重金属元素含量分布

表 1 数据显示 Cu 和 Fe 含量基本没有变化, Pb 含量有所下降 (5%—50%), 由于在酸性环境中被活化进而吸收增加, 在距井口约 1600m 处恢复到原先水平. Zn 含量严重超标, 最大超过对照组 200 倍, 距井口 2km 时还超标 10 倍左右, 属于严重污染, 污染面积近 50km^2 , Cr 在井口附近明显增加, 甚至超过了对照组 3 倍, 但污染程度较轻, 受污染面积较小 (低于 1km^2); Cd 超出对照组很高 (1.6—13 倍), 但污染区域不是很大 (见表 1), 按照曲线趋势到 3000m 左右就应恢复正常, 受污染面积约为 30km^2 . 造成当地土壤环境 Cr, Cd 等重金属污染的原因主要是由于 H_2S 和 SO_2 等随

2009 年 2 月 20 日收稿.

* 国家自然科学基金人才培养基金 [J0630962]; 2007 年国家大学生创新性实验计划 [860037] 资助.

** 通讯联系人: wuw@lzu.edu.cn

雨水沉降到地面以后进入土壤,并在土壤中积累,在好氧情况下, H₂S 会转化为硫酸盐;与此同时, H₂S 和 SO₂ 在扩散过程中一部分被氧化为 SO₃, 当其随雨水沉降到地面以后,遇到金属离子形成硫酸盐,并最终发生重金属迁移而累积.

在研究土壤重金属有效态含量与全量的比值关系时我们发现 Cu 元素有效态在全量中的比率在井口附近下降了 10%—20%; Pb、Fe、Cd 等元素有效态比率基本稳定; Cr 的有效态比率降低了 20%—30%; Zn 元素有效态比率下降,但其全量上百倍增长,综合比较其有效态总含量增长了 10—30 倍.从 Zn、Cd、Cr 等元素有效态的空间分布来看,当地土壤环境受到了不同程度的重金属污染.综合表 1 金属剖面分布数据,除 Pb 元素以外,其它几种元素都是在 10cm 深度后迅速减小;其中 Cu、Pb、Fe 三种元素在 40cm 深处已恢复正常;而 Cd、Cr、Zn 三种元素在 40cm 处含量仍比较高,按照表 1 趋势预计 Cr 在 50cm 左右达到正常值,Cd 在 60cm 左右恢复正常,Zn 的污染深度可能达 80cm.各元素有效态含量随着深度逐渐降低,其中 Cd、Cr、Zn 等元素有效态含量在植物耕作层附近比较高.

表 1 环境样品中各元素含量分布测量数据 (金属: μg·g⁻¹; 碳硫: %)

Table with 17 columns: 测量元素, 背景值, 空间分布: 距井口距离 /m (50, 100, 200, 400, 800, 1600, 5000, 10000, 50000), 剖面分布: 距地表深度 /cm (0, 10, 20, 30, 40, 80, 120). Rows include Cu, Pb, Cd, Cr, Zn, Fe*, 全碳, TOC, 全硫, TOS, and 有效态含量 for Cu, Pb, Cd, Cr, Zn, Fe*.

注: Fe* 元素的单位为 mg·g⁻¹; 平均背景值参照《中国土壤元素背景值》P330—380 测量数据为 20—30 个样品测量值的统计平均, 相对误差 < 5%.

2.3 部分动物毛发、植物样品中碳、硫含量分析

由表 2 测量结果可以得到,污染地区动植物样品里全碳含量变化不大;所有污染地区动物毛发中全硫含量相对于未污染地区都有所增加,因为土壤中硫含量就增大了不少,生长的植物因为吸收积累,所以含量也有所增加,处于食物链上端的动物因此也会表现出硫含量增加的趋势.

表 2 污染地区与未污染地区部分动物毛发、部分植物中的碳、硫含量 (%)

Table with 16 columns: 元素, 样品来源, 猪毛, 牛毛, 羊毛, 马毛, 鸡毛, 鸭毛, 鹅毛, 猫毛, 狗毛, 树干皮, 树枝皮, 榆树皮, 叶草, 大黄草. Rows include 全碳 and 全硫 for 未污染地区 and 污染地区.

注: 每个数据皆为 6—12 个样品测量值的平均值, 相对误差不超过 5%

综上所述,由于 H₂S 和 SO₂ 等的沉降,事故发生地区土壤环境也受到了不同程度的影响,表现为土壤的酸化和部分重金属元素活化;土壤环境中有机碳含量减少;且硫污染严重.

王伟¹ 王雪凤¹ 张平中² 吴王锁^{**} 供稿

(1 兰州大学核科学与技术学院, 兰州, 730000 2 兰州大学资源与环境学院, 兰州, 730000)