

doi: 10.11835/j.issn.2096-6717.2020.041

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



矿业活动对锑矿区土壤的重金属污染特征及生态风险影响

黄中杰, 邓仁健, 周赛军, 汪建群

(湖南科技大学 土木工程学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要:为了评价矿业活动和生态修复措施对锑矿区土壤的重金属污染影响,调查了锡矿山锑矿区冶炼区、公路沿线区、采矿区及尾矿区中不同用地性质土壤中 Sb、As、Pb 及 Cd 等重金属含量,并用地累积指数法和潜在生态风险指数法对污染程度、潜在生态风险进行了评价。结果表明:锑矿区土壤样品中 Sb、As、Pb 及 Cd 的平均含量分别为 3619.38、82.20、244.28、30.84 mg/kg,重金属复合污染严重;地累积指数法及潜在生态风险指数法评价表明,锑矿区 Sb 和 Cd 污染严重,As、Pb 有轻度到中度污染,综合来看,具有极强的生态风险,其中,Sb 和 Cd 是最主要的污染因子。冶炼、开采、运输和堆放等矿业活动使各区域土壤的重金属浓度呈显著区域特征;废矿渣土壤、荒地、林地、底泥、生态修复草地和菜地等土壤样品中的重金属 Sb 含量依次减小,植物生态修复方法是治理土壤锑污染的一种有效手段。

关键词:锑矿区;重金属;土壤污染;区域特征;生态风险

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2020)04-0194-09

Effects of mining activities on soil heavy metal pollution characteristics and ecological risks in antimony mining areas

Huang Zhongjie, Deng Renjian, Zhou Saijun, Wang Jianqun

(School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hunan, P. R. China)

Abstract: In order to evaluate the impact of mining activities and ecological restoration measures on soil heavy metal pollution in antimony mining areas, the pollution status and regional characteristics of Sb, As, Pb and Cd in soils of different land properties among smelting area, road nearby ore, mining area and ore tailing area of antimony mine area in Xikuangshan, Hunan were studied, in addition, the ground accumulation index method and the potential ecological risk index method were used to evaluate pollution and ecological risk. It was found that the average contents of Sb, As, Pb and Cd in soil samples in the

收稿日期:2019-12-28

基金项目:国家自然科学基金(41672350);湖南省教育厅资助科研项目(18A184);中国博士后科学基金(2018M632961)

作者简介:黄中杰(1996-),男,主要从事重金属废水处理研究,E-mail:894900170@qq.com.

邓仁健(通信作者),男,博士,副教授,E-mail:deng800912@163.com.

Received:2019-12-28

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 41672350); Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (No. 18A184); China Postdoctoral Science Foundation (No. 2018M632961)

Author brief: Huang Zhongjie (1996-), main research interest: heavy metal wastewater treatment, E-mail: 894900170@qq.com.

Deng Renjian (corresponding author), PhD, associate professor, E-mail: deng800912@163.com.

study area were 3 619.38 mg/kg, 82.20 mg/kg, 244.28 mg/kg and 30.84 mg/kg respectively, and heavy metal compound pollution were serious, the accumulation index method and the potential ecological risk index method indicate that Sb and Cd pollution in antimony ore area is serious, As, Pb has mild to moderate pollution, comprehensive has a strong ecological risk, among which Sb and Cd are the most important pollution factors. Significant regional characteristics was showed by the heavy metal concentration in soils among each areas because of mining activities such as smelting, mining, transportation and stacking; the content of Sb in soil samples decreased successively in residue-field, wasteland, forestland, sediment, grassland and vegetable-field, which indicated that the method of grassland ecological restoration was an effective method to control soil antimony pollution.

Keywords: antimony mining area; heavy metal; soil pollution; regional characteristics; ecological risk

锑及其化合物对生物具有慢性毒性及致癌性^[1],被多个国家列为重点控制污染物^[2]。每年约有 3.8×10^4 t的锑因采矿、选矿、冶炼等各种工业活动被释放到环境中^[3],且锑往往与Pb、As、Cd等伴生^[4]。因此,“人为源”引起的复合重金属锑污染引起了广泛关注^[5-6]。湖南锡矿山(XKS)锑矿区具有全球最大的锑储量和开采量,上百年持续的矿业活动使该矿区土壤受到严重的污染^[4],该矿区土壤重金属污染程度和生态风险备受关注。相关研究者发现,该矿区土壤中锑等重金属浓度在时间分布上具有显著差异,且呈现加重趋势^[7-11],究其原因,可能与矿业活动强度、土地开发利用情况和采样点有关,有待进一步分析。不同性质土壤中锑含量也呈现出差异性,可能与其土地特性有关。基于此,笔者根据矿区使用功能,将锡矿山锑矿区分为4个研究区,选择废矿渣、菜地、荒地、公路沿线排水沟底泥、生态草地、林地、河流底泥等典型土壤样品作为研究对象,测定其Sb、As、Pb、Cd及pH值、有机物的含量,利用ArcGIS和surfer软件,将重金属含量及其造成的影响与矿区地理情况结合,用克里金(Kriging)法插值分析矿区的重金属浓度、地累积指数和潜在生态风险指数分布情况^[12],解析土壤复合重金属区域分布特征、与污染源的关系、污染程度和生态风险,讨论了矿区各污染源、矿业企业关停、生态场地修复等治理措施对矿区土壤重金属污染的影响,以期为锑矿区的土壤重金属污染治理提供参考。

1 材料与方法

1.1 采样点分布及样品采集

锡矿山南北长约9 km,东西宽约2 km,面积约

18 km²,锑矿区是呈南北走向的“条状”矿区,该矿区的矿业生产活动和居民生活区域整体而言是条状分布,主要公路从中穿过,串连4个区域。矿区污染的主要原因之一是矿业活动^[12],笔者将研究与区域功能相结合,侧重于研究矿业活动长期以来造成的重金属污染分布特征及其对周围生态的影响。

根据矿业活动特征,将锡矿山锑矿区分为冶炼、公路沿线、采矿和尾矿等4个区域(见图1)。冶炼区为北矿冶炼厂及矿渣堆场区域,北冶炼厂和冶炼废渣为主要污染源,设10个采样点,均位于北矿冶炼厂附近(距离小于1 km);南北矿区公路沿线区主要以矿石等运输产生的粉尘及地表径流等为污染源,设13个采样点,分布在主要公路两侧500 m范围内,尽量契合地形、间距合理;采矿区为南矿采矿与废矿石堆场区域,南锑矿冶炼厂和铅锌矿冶炼厂残留影响(于2014年关停)、南矿采矿和废矿石堆放为主要污染源,设9个采样点,起于堆场,止于采矿场;尾矿影响区处于南矿废矿石堆场和尾矿库区域,采矿废水和地表径流是主要污染源,设10个采样点,均位于尾砂坝附近的株木山村,沿主要沟渠溪流分布。其中,采样点包括荒地14个、废渣2个、菜地7个、草地6个、林地2个和底泥11个,具体位置和特征描述如图1和表1所示。结合研究区域地形,冶炼区、采矿区、尾矿区每间隔200 m左右设置一个采样点,公路沿线区区域长度较大,每间隔300 m左右设置一个采样点。按照四分法对10~20 cm表层土壤进行混合土壤样品采集,样品自然风干后,去除碎石及杂物等,用木棍碾压,过100目筛,贮存备用。

1.2 样品处理与分析

根据文献方法^[13]对pH值进行测定。有机质以

烧失法测定^[14]。根据文献方法^[15-16]先对土壤进行消解预处理,即称取土壤试样 0.1 g 于聚四氟乙烯消化罐中,用少量水润湿,加入盐酸-硝酸-水(3+1+4)混合酸 4 mL,盖好密封盖,冷消解 30 min,再将消化罐放入微波消解体系中,微波消解,然后采用双道原子荧光光度计(AFS-9700,北京海光仪器公司)对土壤样品中 As、Cd、Pb 的浓度进行测定;采用原子吸收分光光度计(AA-7002A,北京三雄科技公司)对 Sb 的浓度进行测定^[17],每个样品均重复测定 3 次。

1.3 污染程度与生态风险评价方法

1.3.1 地累积指数法 地累积指数法主要利用重金属浓度与背景值的关系来描述重金属污染程度,可用式(1)来表达^[18]。

$$I_{geo} = \log_2 [C_n/k \cdot B_n] \quad (1)$$

式中: I_{geo} 为重金属元素的地累积系数,无量纲; C_n

和 B_n 分别为某测量元素的含量和土壤中该元素的背景值,mg/kg; k 为岩石成因效应,一般取 1.5,无量纲。地累积系数的 7 个等级级数与污染程度见表 2^[18]。

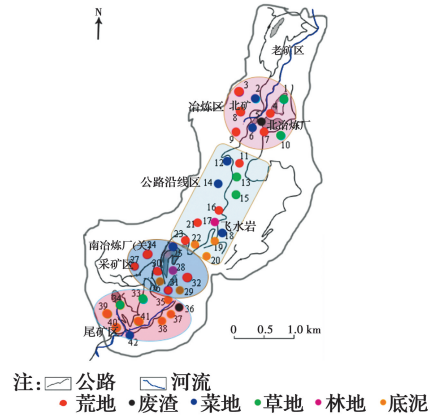


图 1 采样点分布图

Fig. 1 Sketch map for sampling site in this study area

表 1 采样点特征描述

Table 1 Description of sampling points

标号	分类	分区	采样点具体描述	标号	分类	分区	采样点具体描述
1	草地	冶炼区	北冶炼厂附近草地	22	底泥	公路区	附近为铅锌矿冶炼厂(停产)
2	菜地	冶炼区	A 锡业附近菜地	23	荒地	公路区	D 锡业附近公路边土壤
3	荒地	冶炼区	北冶炼厂附近荒地	24	荒地	采矿区	闪星锡业(关停)附近土壤
4	荒地	冶炼区	北冶炼厂路边土壤	25	菜地	采矿区	堆场附近菜地
5	废渣	冶炼区	北冶炼厂冶炼渣附近土壤	26	底泥	采矿区	旧矿石堆场下游底泥
6	菜地	冶炼区	北冶炼厂附近菜地	27	荒地	采矿区	招待所附近荒地
7	荒地	冶炼区	北冶炼厂路边荒地	28	林地	采矿区	堆场附近林地
8	荒地	冶炼区	北冶炼厂路边荒地	29	底泥	采矿区	新开采废矿石堆场下游底泥
9	荒地	冶炼区	纪念碑附近土壤	30	荒地	采矿区	填埋场下游荒地
10	草地	冶炼区	北冶炼厂附近草地	31	荒地	采矿区	南矿井标志外土壤
11	荒地	公路区	公路沿线荒地	32	荒地	采矿区	堆场附近荒地
12	菜地	公路区	公路沿线旁菜地	33	草地	尾矿区	尾砂坝东侧草地
13	草地	公路区	公路沿线荒地	34	草地	尾矿区	尾砂坝进口处废渣
14	菜地	公路区	公路沿线旁菜地	35	底泥	尾矿区	旧矿石堆场下游排水沟底泥
15	草地	公路区	绿地(生态修复场地)	36	废渣	尾矿区	污水厂沉淀池废渣
16	荒地	公路区	B 锡业附近公路边土壤	37	底泥	尾矿区	污水厂下游 100 m 河道淤泥
17	林地	公路区	林地(生态修复场地)	38	底泥	尾矿区	污水厂下游 300 m 河道淤泥
18	菜地	公路区	公路沿线菜地	39	底泥	尾矿区	尾砂坝排水沟 200 m 处底泥
19	底泥	公路区	边排水沟淤泥	40	底泥	尾矿区	尾砂坝排水沟 500 m 处底泥
20	底泥	公路区	公路排水沟淤泥	41	菜地	尾矿区	尾砂坝排水沟与中莲湘小溪交汇处菜地
21	荒地	公路区	C 锡业附近公路边土壤	42	底泥	尾矿区	污水厂下游 800 m 河道底泥

表2 地累积系数及重金属污染程度分级

Table 2 Ground accumulation coefficient and pollution

level of heavy metals

I_{geo}	级数	污染程度
≤ 0	0	清洁
0~1	1	轻度污染
1~2	2	偏中污染
2~3	3	中度污染
3~4	4	偏重污染
4~5	5	重度污染
>5	6	严重污染

表3 重金属潜在生态危害系数 E_r^i 、生态危害指数 RI 与生态危害程度的关系Table 3 Relationship between potential ecological risk coefficients (E_r^i), risk indices (RI) of heavy metals and pollution degree

E_r^i	RI	生态危害程度
<40	<150	轻微的生态危害
40~80	150~300	中等的生态危害
80~160	300~600	强的生态危害
160~320	>600	很强的生态危害
>320		极强的生态危害

1.3.2 潜在生态风险指数法 潜在生态风险指数法是应用沉积学原理来评价重金属污染程度和生态危害的方法,能反映某一特定环境中单一及多种重金属元素的综合影响,且能够定量地反映重金属污染物的潜在生态危害程度^[18],其计算见式(2)。

$$RI = \sum_{i=1}^m E_r^i = \sum_{i=1}^m T_r^i \times \frac{C_i}{C_n^i} \quad (2)$$

式中: RI 为土壤中多种重金属元素的潜在生态危害指数,无量纲; E_r^i 为第*i*种重金属的潜在生态危害系数,无量纲; C_i 和 C_n^i 分别为第*i*种重金属实测浓度和参比值, mg/kg ; T_r^i 为第*i*种重金属的毒性系数,无量纲。表3给出了土壤中重金属元素的 E_r^i 、 RI 与污染程度的关系^[18]。

2 结果与讨论

2.1 矿区土壤重金属总体分布特征

不同区域和不同土地性质样品的理化性质及Sb、As、Pb、Cd含量统计情况如表4所示。由表4可知,土壤pH值在6.90~7.81之间;有机质平均含量为82.20 mg/kg 。研究表明Pb、As、Cd常与Sb伴生^[3],但在本研究中,pH值、有机质含量与Sb、As、Pb、Cd浓度的相关性不显著($R^2 < 0.36$,计算未列出),暗示Pb、As、Cd和Sb等重金属可能有多种来源。

表4 土壤样品的理化性质及Sb、As、Pb、Cd含量

Table 4 The properties and contents of Sb, As, Pb and Cd in soils

分区/土地使用功能	pH值	有机质/($g \cdot kg^{-1}$)	Sb/($mg \cdot kg^{-1}$)	As/($mg \cdot kg^{-1}$)	Pb/($mg \cdot kg^{-1}$)	Cd/($mg \cdot kg^{-1}$)
冶炼区	7.09±1.43	54.96±25.70	5 447.32±6 911.82	49.04±40.12	96.13±55.09	14.01±12.52
公路沿线区	7.17±0.71	87.32±41.09	3 331.66±2 052.55	90.96±150.42	300.60±376.80	42.21±54.62
采矿区	7.16±0.37	72.95±28.18	2 688.68±909.56	106.08±85.31	460.31±358.70	36.35±23.17
尾矿区	7.44±0.53	48.53±52.05	3 003.12±2 463.74	82.47±57.36	124.76±63.13	27.91±19.44
荒地	7.19±1.27	71.94±35.41	3 958.06±1 750.27	137.78±144.21	265.94±288.57	21.90±21.15
废矿渣土壤	7.63±0.54	37.53±20.81	16 525.31±11 059.59	46.47±28.03	145.21±74.23	34.89±24.73
菜地	7.28±0.71	76.34±41.68	1 616.97±836.24	27.53±29.52	81.72±52.48	18.84±11.53
生态修复草地	6.90±0.46	79.41±57.21	2 256.23±830.38	56.44±57.11	102.91±44.78	11.06±8.51
林地	7.81±0.09	62.42±1.48	3 362.94±877.61	9.07±4.57	200.71±33.14	28.39±13.75
底泥	7.18±0.44	55.35±43.38	2 906.23±1 939.55	77.58±44.12	415.76±432.60	58.63±54.22

表5给出了相关研究者在不同时间对该矿区土壤重金属含量测量的对比情况:2002年,何孟常等^[4]初步调查发现,该矿区土壤中Sb含量为100.6~5 045 mg/kg ,As、Pb等重金属含量也较高;2003年,

何孟常等^[9]进一步调查得到土壤中Sb含量为97.08~4 489.9 mg/kg ;2011年,李航彬等^[11]人测得Sb含量仅为185.6~2 081.3 mg/kg ,而Okkenhaug等^[10]测得的值高达527~11 798 mg/kg ;2013年,

莫昌琮等^[8]测得该矿区不同区域农用土壤镉含量为 141.92~8 733.26 mg/kg;2014 年, Li 等^[19]测得矿区 Sb 含量为 74.2~16 389.0 mg/kg;2017 年, 周赛军^[7]测得废渣堆场周围土壤的平均镉含量仅为

1 267.20 mg/kg。可见, 该矿区土壤中以镉为主的复合重金属污染非常严重, 且镉污染情况日益加重, 其原因与矿业活动紧密相关, 冶炼、开采、运输、尾矿堆积均是重要的矿区重金属污染源。

表 5 本文样品与其他研究的重金属含量比较情况

Table 5 Comparison of heavy metal content between samples in this paper and references

污染物	本研究均值/(mg·kg ⁻¹)	湖南省土壤背景值 ^[12, 22] 超标倍数	文献值/(mg·kg ⁻¹)	采样年份	采样矿区	参考文献
Sb	3 619.38	1 215	100.6~5045	2002	XKS	[4]
			97.08~4489.9	2003	XKS	[9]
			185.6~2081.3	2011	XKS	[11]
			527.0~11 798.0	2011	XKS	[10]
			74.2~16389.0	2014	XKS	[19]
			141.92~8 733.26	2015	XKS	[8]
As	82.20	5	1267.20	2017	XKS	[7]
			104.705	2013	XKS	[8]
			216	2014	XKS	[19]
Pb	244.28	9	94.44	2017	XKS	[20]
			23.468	2015	其他	[21]
Cd	30.84	390	59.18	2017	XKS	[20]
			1.61	2015	其他	[20]
			<0.25	2015	其他	[21]

2.2 不同区域中土壤重金属污染程度和生态风险

根据采样点的坐标和测试结果, 利用 surfer 软件插值分析了该矿区土壤中 Sb、As、Pb、Cd 的浓度, 具有明显的区域特征(图 2(a)~(d))。可见, 冶炼区土壤中以 Sb 污染尤为突出, 其平均含量远高于其他区域, 而其他重金属污染相对较低。公路沿线区土壤中 Sb、Pb、As 及 Cd 的平均含量均呈较高水平。采矿区土壤中 Sb、As 含量相对较低, Pb、Cd 含量相对较高。尾矿区土壤中 Sb、As 及 Cd 含量与公路沿线区和采矿区接近。

以湖南土壤背景值作为参考值 B_n , Sb、As、Pb 及 Cd 的背景值^[12, 22] 分别取 2.98、14.0、27.0、0.079 mg/kg, 各样本点浓度值带入式(1), 插值分析得出矿区地累积指数图见图 2(e)~(i)。由结果可知, 4 个区域中的 I_{geo} -Sb>5, 达到严重污染程度。冶炼区、公路沿线区以及尾矿区大部分区域 I_{geo} -As<1.5, 属于轻度、偏中度污染, 但 22 号采样点(停产的铅锌矿冶炼厂)和 32 号采样点(堆场附近)及其周围属于重度、偏重度污染。同样, 绝大部分区域的 I_{geo} -Pb<2.8, Pb 污染属于轻度偏中度污染, 但 22 号采

样点(停产的铅锌矿冶炼厂)附近属于偏重度污染。绝大部分区域 I_{geo} -Cd>5, 均达到严重污染程度, 需重点关注。综上, 冶炼区、公路沿线区、采矿区和尾矿区各重金属从重度到清洁状态依次是 Sb>Cd>Pb>As, Sb 和 Cd 为主的复合重金属污染极为严重。

以湖南土壤重金属背景值作为参比值, Sb、As、Pb 和 Cd 的毒性系数 T_i 分别取 10、10、5 和 30^[23], 由式(2)计算出研究区潜在生态危害指数, 见图 2(j)~(n)。由图 2(j)可知, 4 个区域土壤中 Sb 的潜在生态危害系数均远高于 320, 其中冶炼区潜在风险指数最高, 公路沿线区、采矿区和尾矿区 Sb 的潜在生态风险指数接近。由图 2(k)可知, 各区域 As 的潜在生态风险指数多处于轻微与中等危害范围, 但是 22 号采样点(停产的铅锌矿冶炼厂)和 32 号采样点(堆场附近)周围的潜在风险指数高, 需要引起注意。由图 2(l)可知, 各区土壤中 Pb 的潜在生态风险指数显示整个矿区呈轻微偏中等的生态危害, 而在公路沿线区末端和采矿区, Pb 具有很强的生态风险, 最主要的污染源可能为该位置的铅锌冶炼厂。由图

2(m)可知,各区 Cd 的潜在风险指数远大于 320,生态危害极强。各重金属总潜在生态风险指数均高于 600,表明该地区矿业活动所带来的生态危害极强,且冶炼对土壤环境生态危害最大。研究区总潜在生态风险最大的区域为冶炼区、公路沿线区末端以及采矿区(图 2(n))。冶炼区各重金属潜在生态风险危害大小依次是 $Sb > Cd > Pb > As$, Sb 是主要污染因子,贡献率达到了 77%;公路沿线区、采矿区和尾矿区各重金属潜在生态风险危害大小依次是 $Cd > Sb > Pb > As$, Cd 是主要污染因子,其贡献率达到 51%~69%。

2.3 矿业工程活动对土壤重金属污染的影响

锡矿山锑矿区有南、北矿冶炼厂,其中 2014 年以后南冶炼厂被关停,北冶炼厂一直在生产。由表 5 可知,北冶炼厂附近土壤中锑含量呈逐年升高的趋势,由 2002 年的 $5\,045\text{ mg/kg}^{[4]}$ 升高到 2013 年的 $8\,733.26\text{ mg/kg}^{[8]}$,2018 年则达到了 $10\,544.16\text{ mg/kg}$,而南冶炼厂关停后其浓度逐渐下降到 $3\,070.69\text{ mg/kg}$ 。除了南北冶炼厂以外,在公路沿线区分布了一些中小型锑冶炼或加工企业(采样点 2、16、21、22 和 23),而公路沿线区土壤锑等重金属浓度很高。可见,锑冶炼是其附近土壤锑污染的主要来源,其中,锑冶炼厂外排的烟尘和雨水淋溶冲刷冶炼渣是锑污染的主要成因^[8]。公路沿线区土壤样品中 Sb、Pb、As 及 Cd 的平均含量均呈较高水平,其中 Sb 高于 Okkenhaug 等^[10]2011 年实测值($1\,062\text{ mg/kg}$),其总的潜在生态风险指数高达 37 416。由于该区距离北冶炼厂较远,且有山坡阻挡,南矿冶炼厂(关停)、矿渣和矿石堆场均在其下游,可见公路沿线区受到北冶炼厂外排放的烟尘污染相对较小,故推测矿石、矿渣等货物运输所产生的粉尘是该区土壤重金属污染主要来源^[24-25],且运输时间越久污染越严重。采矿区土壤 Sb 含量($2\,688.68\text{ mg/kg}$)低于其他区域,原因可能是采矿区中矿石和废冶炼渣中 Sb 含量较低且主要以残渣态形态存在,其溶解和迁移特性差,但高于 Okkenhaug 等 2011 年实测值($1\,938\text{ mg/kg}^{[10]}$ 和 $2\,103.65\text{ mg/kg}^{[7]}$),该区重金属污染也呈现加重趋势。可见,堆放的废矿石在微生物、降雨淋溶作用下会释放相关重金属^[7],使潜在生态风险加剧,这在锑矿区重金属污染防治过程应该引起重视。尾矿区土壤中 Sb、As 及 Cd 含量与公路沿线区和采矿区接近,但高于 Okkenhaug 等^[10]2011 年所测得值($1\,837\text{ mg/kg}$)。靠近南矿铅锌冶炼厂(关停)附近公路沿线区和采矿区土壤中 Pb 含量明显高于冶炼区和尾矿区,考虑到尾矿区处于公路沿线区和采矿区下游,其重金属污染物主要来源大气沉降、地表水和地下水迁移,表明 Pb 易被土壤吸附,迁移速度和范围要比 Sb、As 及 Cd 小,所以, Pb 污染范围相对较小且集中。

冶炼、矿产品运输、采矿、废矿石和尾矿堆放等矿业活动会使区域土壤重金属含量具有显著的区域特征,锑冶炼过程中对土壤的污染大于采矿、矿产品运输、废矿石和尾矿堆放等活动产生的影响。因此,

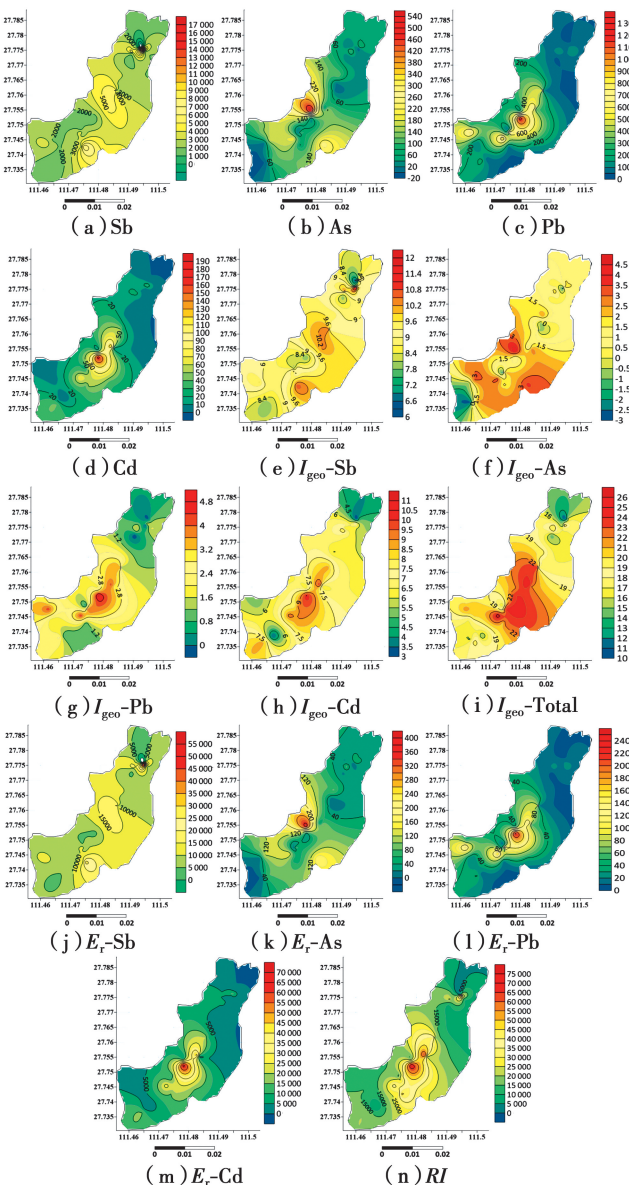


图 2 重金属浓度及重金属地累积指数和潜在风险指数

Fig. 2 Concentration, index of geoaccumulation and potential ecological of heavy metals of soil samples

锡冶炼污染控制是锡矿区重金属污染防治首要整治对象,同时,也不能忽视矿产品运输、采矿、尾矿等工程活动对矿区土壤带来的污染和生态风险。

2.4 不同用地性质中土壤重金属污染程度和生态风险

由表4可知,废矿渣土壤、荒地、林地、底泥、菜地和生态修复草地中Sb的含量分别为16 525.31、3 958.06、3 362.94、2 906.23、1 616.97和2 256.23 mg/kg。可见,不同用地性质中重金属Sb含量差别显著,废矿渣土壤Sb的含量最高,而菜地和生态修复草地含量相对较低。底泥中As、Pb、Cd的含量均高于其他土壤(表4),表明As、Pb、Cd在土水迁移过程中易被底泥吸附累积。不同用地性质土壤中,Sb和Cd的地累积指数分别为8.26~11.67和6.23~8.14(图3(a)),均达到严重污染程度;其中,Sb的地累积指数最高和最低分别为废矿渣土壤和菜地;Cd的地累积指数最高和最低分别为底泥和草地。菜地、林地的As地累积指数级数均为0级;荒地和草地As地累积指数为1级,属于轻度污染;废渣和底泥As地累积指数为2级,属于偏中污染。Pb的地累积指数底泥和林地最高,呈中度污染,其余的均低于中度污染。

由图3(b)可知,荒地、废矿渣、菜地、草地、林地、公路沿线排水沟及河流底泥样品中Sb的潜在生态风险指数均远超过了320,其大小依次为废矿渣>荒地>林地>底泥>草地>菜地,Sb生态危害极强。不同用地性质土壤As的潜在风险指数相对较小,但底泥达到强的生态危害,说明底泥对As吸附能力高于其他土壤。菜地、草地、废矿渣、林地土壤中Pb的潜在生态风险指数在16.44~37.17之间,具有轻微的生态危害;荒地、底泥性质土壤中Pb的潜在风险指数分别为49.25和76.99,具有中等生态危害。各用地性质Cd的潜在风险指数远超过了320,均具有极强的生态危害,其生态危害大小依次为底泥>废矿渣>林地>荒地>菜地>草地。不同用地性质土壤中重金属总生态风险依次为废矿渣>底泥>荒地>林地>菜地≈草地。荒地、废渣、草地和林地土壤样品中重金属潜在生态风险危害,Sb的贡献率达到51%~81%,为主要贡献因子;菜地、底泥土壤样品中重金属潜在生态风险危害,Cd的贡献率达到60%~69%,为主要贡献因子。

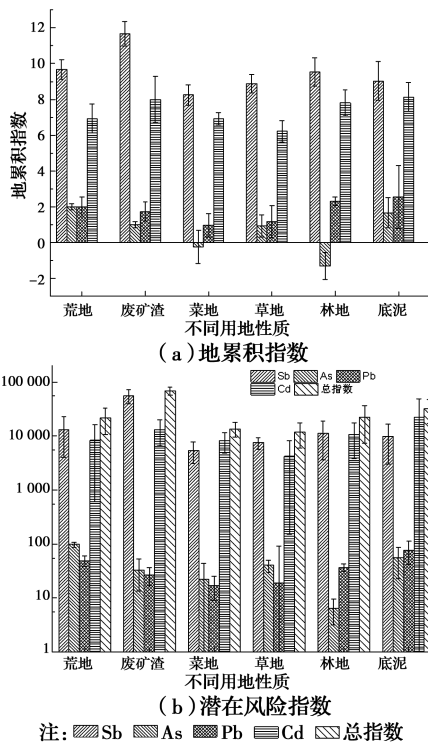


图3 不同性质土壤样品中重金属地累积指数和潜在风险指数

Fig. 3 Index of geoaccumulation and potential ecological risk of heavy metals of soil samples in different land properties

2.5 土地利用性质对土壤重金属污染和生态风险的影响

鉴于锡矿山矿区的重金属严重污染状况,当地政府从2012年开始对部分污染土壤进行生态修复^[26],如生态草地、林地等修复措施。为了评价生态修复对重金属污染治理的生态效果,总结一些采样点生态修复后土壤重金属Sb含量、污染程度及总潜在生态风险,采样点13和15的铁芒萁、狗芽根等生态草地修复可在一定程度(16.5%)上降低土壤中重金属Sb的污染程度;同时,生态修复林地(香樟、苦楝)、菜地也具较好的修复效果(采样点17和25),如莫昌珺^[8]2013年实测土壤中Sb浓度为2 803.83 mg/kg,2019年生态修复草地所测得的Sb含量为1 023.25 mg/kg,而菜地的平均含量也只有1 616.97 mg/kg(344.57~2 137.25 mg/kg);可见生态草地、林地修复等措施均能够降低土壤中Sb等重金属含量,究其原因,可能与长期的蔬菜和生态草皮种植将锡富集转移有关^[27]。可见,草地、林地生态修复方法是治理土壤锡污染的一种有效方法。但蔬菜富集Sb等重金属是当地居民身体健康极大的潜在危害^[7],需要引起足够的重视。此外,植物生态

修复技术具有防止水土流失、成本低和操作简单等优点^[26]。但如何将富集了重金属的超积累植物进行集中处理或对其中的重金属进行回收利用是后期有待解决的问题。

3 结论

1)湖南省锡矿山锑矿区所调查的土壤样品中Sb、As、Pb及Cd平均含量分别为3 619、38、82、20、244.28、30.84 mg/kg,是湖南省土壤背景值的1 215、6.9和390倍。可见,长期的锑矿采冶活动对当地土壤造成了以Sb和Cd为主的重金属复合污染,环境风险极高。

2)地累积指数法和潜在生态风险指数法均表明锡矿山土壤中的重金属污染严重,具有极强的生态风险,Sb和Cd为主要污染因子。

3)矿区土壤样品中Sb、As、Pb及Cd的含量具有显著的区域分布特征,最主要污染来源为锑加工企业;锑冶炼对土壤造成的污染远大于采矿、矿产品运输、废矿石和尾矿堆放等活动产生的影响。锑冶炼污染控制是锑矿区重金属污染防控首要整治对象。

4)废矿渣土壤、荒地、林地、底泥、生态修复草地和菜地等土壤样品中的重金属Sb含量差别显著。生态草地、林地修复等措施均能够降低土壤中Sb等重金属含量,是治理土壤锑污染的一种有效手段。

参考文献:

- [1] HERATH I, VITHANAGE M, BUNDSCHUH J. Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 545-559.
- [2] UNGUREANU G, SANTOS S, BOAVENTURA R, et al. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 151: 326-342.
- [3] DENG R J, JIN C S, REN B Z, et al. The potential for the treatment of antimony-containing wastewater by iron-based adsorbents [J]. *Water*, 2017, 9(10): 794.
- [4] 何孟常,季海冰,赵承易,等. 锑矿区土壤和植物中重金属污染初探[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2002, 38(3): 417-420.
- HE M C, JI H B, ZHAO C Y, et al. Preliminary study of heavy metal pollution in soil and plant near antimony mine area [J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2002, 38(3): 417-420. (in Chinese)
- [5] OBIORA S C, CHUKWU A, DAVIES T C. Heavy metals and health risk assessment of arable soils and food crops around Pb-Zn mining localities in Enyigba, southeastern Nigeria [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2016, 116: 182-189.
- [6] QIN F X, PANG W P, LIU W Z. Soil heavy metal pollution and health risk assessment of abandoned land in coal mining areas in Xingren County [J]. *Meteorological and Environmental Research*, 2015, 6 (Sup3): 19-25.
- [7] 周赛军. 锑矿废渣堆场重金属污染特征与迁移规律研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- ZHOU S J. Study on pollution characteristics and migration law of heavy metals in antimony waste yard [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [8] 莫昌刚,吴丰昌,符志友,等. 湖南锡矿山锑矿区农用土壤锑、砷及汞的污染状况初探[J]. *矿物学报*, 2013, 33(3): 344-350.
- MO C L, WU F C, FU Z Y, et al. Antimony, arsenic and mercury pollution in agricultural soil of antimony mine area in Xikuangshan, Hunan [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2013, 33(3): 344-350. (in Chinese)
- [9] 何孟常,云影. 锑矿区土壤中锑的形态及生物有效性[J]. *环境化学*, 2003, 22(2): 126-130.
- HE M C, YUN Y. The speciation and bioavailability of antimony in the soils near antimony mine area [J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(2): 126-130. (in Chinese)
- [10] OKKENHAUG G, ZHU Y G, LUO L, et al. Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159 (10): 2427-2434.
- [11] 李航彬,杨志辉,袁平夫,等. 湘中锑矿区土壤重金属锑的污染特征[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(1): 70-74, 127.
- LI H B, YANG Z H, YUAN P F, et al. Characteristics of antimony pollution in soils at mining areas in central Hunan Province [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(1): 70-74, 127. (in Chinese)
- [12] LUO X, REN B Z, HURSTHOUSE A S, et al. Potentially toxic elements (PTEs) in crops, soil, and water near Xiangtan manganese mine, China: potential

- risk to health in the foodchain [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 53:1-12.
- [13] 李强, 文唤成, 胡彩荣. 土壤 pH 值的测定国际国内方法差异研究[J]. *土壤*, 2007, 39(3): 488-491.
LI Q, WEN H C, HU C R. Difference between international and domestic methods in determining soil pH [J]. *Soils*, 2007, 39(3): 488-491. (in Chinese)
- [14] 李震宇, 朱荫涓, 王进. 杭州西湖沉积物的若干物理和化学性状[J]. *湖泊科学*, 1998, 10(1): 79-84.
LI Z Y, ZHU Y M, WANG J. Some physical and chemical characteristics of sediment in West Lake, Hangzhou [J]. *Journal of Lake Science*, 1998, 10(1): 79-84. (in Chinese)
- [15] ZHOU S J, HURSTHOUSE A, CHEN T S. Pollution characteristics of Sb, As, Hg, Pb, Cd, and Zn in soils from different zones of Xikuangshan antimony mine [J]. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2019, 2019: 1-9.
- [16] 周霞, 王延华, 姜新杰, 等. 微波消解-原子荧光光谱法同时测定化妆品中砷、锑、铅和汞[J]. *日用化学工业*, 2019, 49(11): 764-768.
ZHOU X, WANG Y H, JIANG X J, et al. Simultaneous determination of arsenic, antimony, lead and mercury in cosmetics by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2019, 49(11): 764-768. (in Chinese)
- [17] ZHANG J, DENG R J, REN B Z, et al. Preparation of a novel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HCO}$ composite adsorbent and the mechanism for the removal of antimony (III) from aqueous solution [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 13021.
- [18] TANG Z E, DENG R J, ZHANG J, et al. Regional distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metal pollution of different land use in an antimony mining area- Xikuangshan, China [J]. *Human and Ecological Risk Assessment: an International Journal*, 2019: 1-16.
- [19] LI J N, WEI Y, ZHAO L, et al. Bioaccessibility of antimony and arsenic in highly polluted soils of the mine area and health risk assessment associated with oral ingestion exposure [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 110: 308-315.
- [20] ZHOU S J, LI N, REN B Z, et al. Release law of Sb, As, and Hg in antimony smelting slag under simulated acid rain [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2017, 26(2): 925-933.
- [21] 张伟, 葛建团, 张吉平. 某锑矿区土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J]. *湖北农业科学*, 2014, 53(4): 781-783.
- ZHANG W, GE J T, ZHANG J P. Heavy metal pollution in the soil and potential ecological risk assessment of an antimony mine [J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2014, 53(4): 781-783. (in Chinese)
- [22] 潘佑民. 湖南土壤背景值及研究方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.
PAN Y M. Soil background values of Hunan and study methods [M]. Beijing: China Environment Science Press, 1988. (in Chinese)
- [23] 徐争启, 倪师军, 庾先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(2): 112-115.
XU Z Q, NIS J, TUO X G, et al. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(2): 112-115. (in Chinese)
- [24] 韩张雄, 万的军, 胡建平, 等. 土壤中重金属元素的迁移转化规律及其影响因素[J]. *矿产综合利用*, 2017(6): 5-9.
HAN Z X, WAN D J, HU J P, et al. Migration and transformation of heavy metals in soil and its influencing factors [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(6): 5-9. (in Chinese)
- [25] 任伯帜, 刘斌全, 郑谐, 等. 锰矿区土-水界面污染流中重金属来源分析[J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(12): 6-10.
REN B Z, LIU B Q, ZHENG X, et al. Source analysis of heavy metal in contaminated flow from soil-water interfaces in manganese ore zone [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2014, 36(12): 6-10. (in Chinese)
- [26] 曾智英, 李晓青, 夏宁丽, 等. 湖南省锡矿山锑矿开采的生态环境破坏及其生态恢复研究[J]. *长沙大学学报*, 2013, 27(5): 91-93.
ZENG Z Y, LI X Q, XIA N L, et al. Study on ecological damage and ecological restoration in Xikuangshan, Hunan Province [J]. *Journal of Changsha University*, 2013, 27(5): 91-93. (in Chinese)
- [27] ZENG D F, ZHOU S J, REN B Z, et al. Bioaccumulation of antimony and arsenic in vegetables and health risk assessment in the superlarge antimony-mining area, China [J]. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2015: 1-9.