

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020041303

蔡永兵, 邵俐, 范行军, 等. 安徽花山尾矿库溃坝污染农田土壤中 As、Sb 的释放及垂向迁移特征 [J]. 环境化学, 2020, 39(9): 2479-2489.  
CAI Yongbing, SHAO Li, FAN Xingjun, et al. Study on the release and vertical migration characteristics of As and Sb in farmland soil contaminated by dam break of Huashan tailings pond, Anhui, China [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(9): 2479-2489.

## 安徽花山尾矿库溃坝污染农田土壤中 As、Sb 的释放及垂向迁移特征\*

蔡永兵<sup>1,2</sup> 邵俐<sup>1</sup> 范行军<sup>1,2</sup> 李飞跃<sup>1,2</sup> 孟凡德<sup>1,2</sup> 张华<sup>3\*\*</sup>

(1. 安徽科技学院资源与环境学院, 凤阳, 233100; 2. 生物炭与农田土壤污染防治安徽省重点实验室, 蚌埠, 233400;  
3. 中国科学院烟台海岸带研究所, 海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台, 264000)

**摘要** 近年来, 极端天气引发的尾矿库泄露和溃坝事故频发, 导致周边农田极易遭受高重金属含量的尾矿砂污染. 为进一步探讨富含重金属的尾矿砂进入土壤后砷(As)、锑(Sb)的释放及迁移行为, 评估其潜在的污染风险, 本研究以安徽省某小型锡金矿区周边农田为例, 分析了矿区表层和剖面土壤中砷和锑的含量, 并利用污染农田土壤开展了柱淋溶实验. 结果表明, 研究区污染农田表层土壤中 As 和 Sb 的含量分别为  $(141 \pm 11.4) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $(104 \pm 5.2) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 分别超过中国土壤背景值 12 倍和 85 倍, 也远高于对照田表层土壤, 达到重度污染水平. 尽管具有相似的地球化学性质, 但 As 和 Sb 在土壤垂向迁移方面表现出不同的特性. 土壤中的 Sb 主要分布于表层, 其含量随剖面深度增加逐渐降低; 而土壤 As 含量除表层较高外 ( $113 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 在 60 cm 深度出现一个极大值 ( $114 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). 这表明表层污染土壤中的 As 和 Sb 会逐渐向下迁移, 并且 As 的迁移能力高于 Sb. 在不同 pH 和不同浓度磷溶液淋滤下, As 的释放强度均明显大于 Sb, 不同 pH 溶液淋滤条件下 As 的最大释放浓度达到  $1151 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , Sb 的最大释放浓度只有  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 不同浓度磷溶液淋滤条件下 As 和 Sb 的最大淋出浓度分别为  $1277 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $170 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 磷肥的大量施加可以促进尾矿砂污染土壤中 As、Sb 的释放, 增大其潜在生态风险.

**关键词** 矿区, 农田土壤, As, Sb, 释放迁移.

## Study on the release and vertical migration characteristics of As and Sb in farmland soil contaminated by dam break of Huashan tailings pond, Anhui, China

CAI Yongbing<sup>1,2</sup> SHAO Li<sup>1</sup> FAN Xingjun<sup>1,2</sup> LI Feiyue<sup>1,2</sup> MENG Fande<sup>1,2</sup> ZHANG Hua<sup>3\*\*</sup>

(1. College of Resource and Environment, Anhui Science and Technology University, Fengyang, 233100, China;  
2. Anhui Province Key Laboratory of Biochar and Cropland Pollution Prevention, Bengbu, 233400, China;  
3. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264000, China)

**Abstract:** Recent years, tailings pond dam leakage and break accidents arising from extreme

2020年4月13日收稿(Received: April 13, 2020).

\* 安徽省自然科学基金(1808085QD110, 1908085QD166), 国家自然科学基金(41907137, 21607002), 安徽省高校自然科学基金项目(KJ2020A0051)和大学生创新创业训练计划项目(S201910879071)资助.

**Supported by** Anhui Provincial Natural Science Foundation, China(1808085QD110, 1908085QD166), National Natural Science Foundation of China(41907137, 21607002), Natural Science Foundation of Anhui Provincial Department of Education, China(KJ2020A0051) and Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students, Anhui, China(S201910879071).

\*\* 通讯联系人, E-mail: hzhang@yic.ac.cn

**Corresponding author**, E-mail: hzhang@yic.ac.cn

weather happened frequently, causing serious pollution to the surrounding farmland by tailings with high content of heavy metals. This study was to investigate the release and transport behavior of arsenic and antimony after the tailings entered the soil, and assess its potential pollution risks furtherly. The contents of arsenic and antimony in the surface and profile soil of a small antimony gold mining area in Anhui province were analyzed. Column leaching experiments were also carried out using the contaminated soil. The farmland soil in the study area was seriously polluted by arsenic and antimony. The contents of arsenic and antimony in the surface soil of the contaminated farmland were  $(141 \pm 11.4) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  and  $(104 \pm 5.2) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respectively, which were 12 and 85 times higher than their background value in Chinese soil, and also significantly higher than the control soil. The soil pollution reached the level of heavy pollution. Despite similar geochemical properties, the vertical migration of As and Sb showed different characteristics. Antimony in soil was mainly distributed in the surface layer, and its content decreased gradually with the increase of depth. In addition to high content in surface layer ( $113 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), arsenic content showed a maximum value at the depth of 60 cm ( $114 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). This indicated that arsenic and antimony in surface contaminated soils would gradually migrate downward, and the migration capacity of arsenic was higher than that of antimony. Under leaching conditions of different pH and phosphorus concentrations, the release intensity of arsenic was significantly greater than that of antimony. The maximum release concentrations of arsenic and antimony were  $1151 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  under different pH conditions. The maximum release concentrations of arsenic and antimony were  $1277 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $170 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively, when leaching with different phosphorus solutions. The application of phosphate fertilizer could promote the release of arsenic and antimony in the soil contaminated by tailings, which increased a potential ecological risk.

**Keywords:** mining area, farmland soil, arsenic, antimony, release and transport.

随着经济的发展,矿山的开采规模逐年增大.矿山开采产生的尾矿废渣、选矿尾砂、矿山废石等长期暴露于地表环境中,其中的金属矿物在地表径流、降水下渗等的作用下,不断向水体和土壤中释放各种有毒有害元素,危害生态环境<sup>[1-3]</sup>.为了防止尾矿砂污染的扩散,矿山开采过程中修建了大量的尾矿库,我国目前约有 1.2 万座尾矿库,其中危、险、病库占比达 12.4%,有的尾矿库库容达千万立方米<sup>[4]</sup>.近年来极端天气频发,引发了多起尾矿库泄露和溃坝事故.2015 年,甘肃省陇星锑业有限责任公司尾矿库泄漏,导致 346 km 河道锑浓度超标,257 亩农田受到污染<sup>[5]</sup>;2017 年,广西华银铝业有限公司的排泥库塌方渗漏泥浆流至地下河,后从山脚农田的泉眼冒出污染了河流和农田<sup>[6]</sup>.各地频发的尾矿库溃坝、泄露事故,不仅严重威胁生态环境和公众健康,而且还容易造成公众恐慌,影响社会稳定和经济发展.我国政府高度重视土壤污染问题,为切实加强土壤污染防治,逐步改善土壤环境质量,2016 年 5 月,国务院印发了《土壤污染防治行动计划》;2019 年 1 月 1 日起,《中华人民共和国土壤污染防治法》也已开始施行.因此,厘清尾矿砂进入土壤后重金属的释放迁移行为不仅可以为农用地土壤环境管理提供依据,还对防控农用地土壤污染风险,保障农产品质量安全具有重要意义.

As 和 Sb 是有毒(准)重金属,可以在蔬菜、粮食等生物体内富集,然后通过食物链直接或间接被人体摄入,危害人体健康<sup>[7-10]</sup>.矿山开采是环境中 As、Sb 的一个主要人为来源,尾矿中的含砷锑矿物在自然风化作用下不断向水体、土壤释放 As 和 Sb,对人体健康构成威胁<sup>[9,11-14]</sup>.有研究表明,pH、 $\text{PO}_4^{3-}$  和含铁矿物等是影响重金属迁移转化行为的几个重要因素<sup>[15-16]</sup>.我国土壤 As 和 Sb 的背景浓度分别为 2.5—33.5(均值 11.2) 和 0.38—2.98  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (均值 1.21),但在矿区附近土壤中 As、Sb 的含量很高<sup>[7,17]</sup>.目前关于尾矿中重金属释放迁移的研究主要关注尾矿本身,开展室内模拟实验<sup>[18-19]</sup>,对于尾矿砂进入农田土壤后 As 和 Sb 的研究还较缺乏、对富含砷锑的尾矿砂进入土壤后的释放迁移行为了解还不多.研究尾矿砂污染土壤中 As、Sb 的地球化学行为有利于认识 As、Sb 的地表环境过程和垂向迁移机制,可为在将来采取相应的污染控制措施提供数据支撑.另外,我国是全球锑矿储量和产量最多的国家,1999—

2008 年间, 锑开采量占全球开采量( $1.5 \times 10^5$  t) 的 84%<sup>[20]</sup>. 因此, 在我国锑矿区开展锑的环境行为的研究具有重要的科学意义和现实意义.

本研究选取发生溃坝事故的小型锑金矿区污染土壤为研究对象, 通过野外采样和室内模拟实验相结合研究了尾矿砂污染土壤中锑的释放迁移行为, 可以为评价和治理 As、Sb 等有害元素的环境影响提出有效的措施, 为大型尾矿库泄露和溃坝事故处理和处置提供数据和技术支持.

## 1 材料与方 法( Materials and methods)

### 1.1 研究区概况

花山锑金矿, 1986 年由安徽省池州市东至县投资建设, 1988 年投产. 开采矿种为锑矿、金矿, 开采方式为地下开采, 矿山位于东至县城北 11 km 处, 矿石矿物主要为辉锑矿, 少量硫锑铅矿、黄铁矿, 脉石矿物为石英、方解石、毒砂等<sup>[21]</sup>. 矿石主要组分为 Sb、As 和 Au, 矿石有用成分是 Sb 和 Au. 花山锑金矿 1 号尾矿库约 1000 m<sup>2</sup>, 2 号尾矿库约 600 m<sup>2</sup>. 东至县属亚热带季风性气候, 日照充分, 雨量充沛. 全年主导风向为东北风, 次主导风向为西南风; 冬季以东北风为主, 夏季西南风盛行. 矿区农田以种植水稻为主, 部分农田种植蔬菜. 2010 年, 1 号尾矿库发生溃坝事件, 尾矿砂沿河道流入下游农田, 造成农田污染, 作物生长受到严重影响. 2018 年, 东至县政府重修了尾矿库围墙, 并对两尾矿库进行了治理, 但受污染的农田并未开展修复工作, 该受污染农田仍存在较大生态风险.

### 1.2 样品采集和实验方法

#### (1) 野外调查和样品采集

2018 年 9 月, 采集了该尾矿砂污染农田表层土壤(0—10 cm) 样品 8 个, 剖面土壤(0—60 cm) 样品 6 个, 对照田表层土壤(0—10 cm) 样品 2 个(对照田地势较高, 高出污染田 1—2 m, 且有 1 m 宽深沟将对照田与污染田隔开, 对照田水稻长势良好), 尾矿砂样品 2 个, 挖掘剖面 60 cm 后出现地下渗水, 采集 60 cm 渗水水样 1 个, 采样点分布如图 1 所示. 土壤和尾矿砂样品采集后, 经充分风干、混合、缩分后过 2 mm 筛保存备用, 取部分样品研磨过 100 目筛用于连续提取实验和微量元素分析.

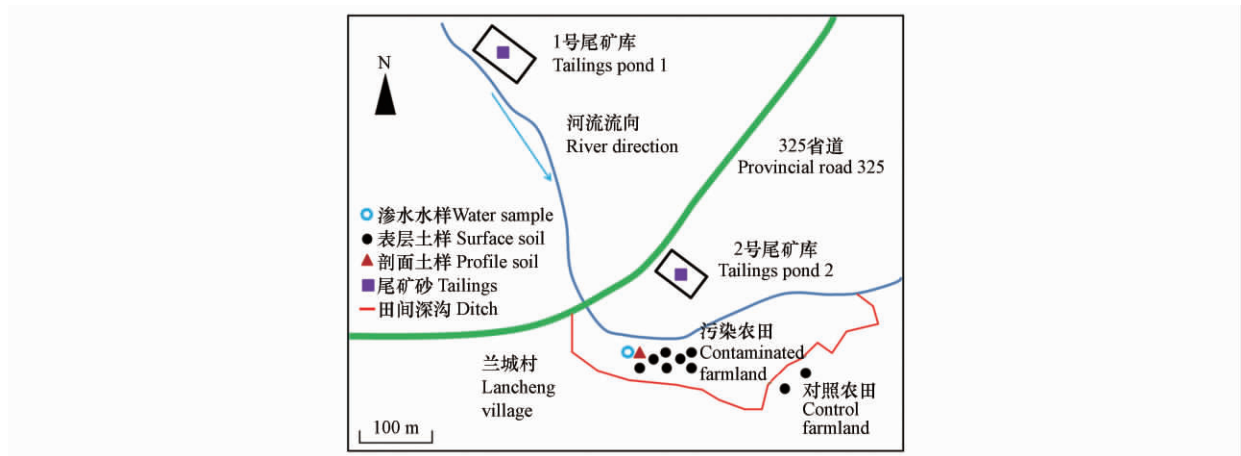


图 1 采样点分布示意图

Fig.1 Sketch map of sampling sites

#### (2) 土壤 pH、游离氧化铁和粒径分析

按固液比 1: 5 将 2 g 固体样品加入到 10 mL 去离子水中, 充分混匀后  $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  振荡 30 min, 振荡结束后立即将 pH 计电极插入土水混浊溶液中, 测定土壤的 pH 值. 土壤游离氧化铁采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠混合溶液提取( DCB 法), 邻啡罗啉比色法测定. 土壤颗粒粒径测定利用英国马尔文激光粒度仪 Mastersizer 2000F 测定. 土壤质地分类根据美国农业部制系统划分土壤颗粒粒度: 砂粒( 粒径 0.05—2 mm)、粉粒( 粒径 0.002—0.05 mm) 和黏粒( 粒径 0—0.002 mm)<sup>[22]</sup>.

### (3) 土壤全磷、有效磷和有机质含量

土壤全磷采用碳酸钠熔融法-钼锑抗比色法测定,土壤有效磷采用碳酸氢钠法-钼锑抗比色法测定,土壤有机质采用高温外热重铬酸钾氧化法-容量法测定<sup>[23]</sup>。

### (4) 土壤样品消解

称取过 100 目筛的土壤样品 0.1 g 置于 25 mL PTFE 消化罐中,然后向罐中缓慢加入硝酸 5 mL、氢氟酸 1 mL、高氯酸 1 mL,并将其放于微波消解仪中,分别在 130、160、190 °C 等 3 个温度下反应 12、12、20 min.待冷却后进行赶酸.用 2% 硝酸定容至 50 mL,过 0.45 μm 膜后于 4°C 冷藏保存.实验过程同时测定消解试剂空白和参考标准样(国家标准物质中心:土壤 GBW—07404)对实验进行质量控制.土壤样品测定误差范围分别是:Sb 4.6%、As 3.3%,相对偏差均 < 5%。

### (5) 淋滤实验

淋滤实验选择受污染农田表层土壤样品(WBC1),研究表层污染土壤中砷锑的释放和迁移行为.为考虑 pH 和 P 浓度两种因素对 As 和 Sb 淋出的影响,分别配制 pH=4、pH=7 和 pH=9 和 P 浓度 1、5、10 mmol·L<sup>-1</sup> 的两组溶液.实验中以 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的 KCl 溶液作为背景溶液,用分析纯 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 滴加到背景溶液中配制不同的 pH 的溶液;不同 P 浓度溶液是用 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 在背景溶液中配制。

淋滤装置为自制淋滤柱,首先在淋滤柱砂芯上垫一层脱脂棉,然后在脱脂棉上方加入适量石英砂,最后将称好的 50 g 土壤样品加入淋滤柱中,石英砂和棉花均对空白没有影响.淋滤实验每次加淋滤液 200 mL,每天上午 10 点加入淋滤液,晚上 10 点打开淋滤柱活塞让淋滤柱内加入的淋滤液滴入烧杯中,第二天上午 8 点将淋出液用 0.45 μm 滤膜过滤出 10 mL 样品,保存,待测.剩余样品用于现场测定淋出液 pH 和 EC.取好样品后,再次加淋滤液,如此重复,分别于第 2、3、4、5、6、7、8、15 天取样,每组共取样 8 个,用时 15 d.其中第 15 天的样品取自第 8 天取样后加入淋滤液浸泡 7 d 后的滤液。

溶液中的 As 和 Sb 含量用原子荧光分光光度计(AFS,北京普析)测定.砷灯和锑灯为高性能空心阴极灯(北京有色金属研究总院),载气为高纯氩气;测定条件为原子荧光灯电流 60 mA,负高压 270 V,载流为 5% 的盐酸,还原剂为 KBH<sub>4</sub> 溶液的质量分数为 1%(介质为质量分数为 0.5% 的 NaOH 溶液);As 和 Sb 标准溶液(1000 mg·mL<sup>-1</sup>) 购于国家标准物质中心;每测定 5 个样品加入标准溶液进行质量监控;溶液 P 浓度用紫外-可见分光光度计测定.实验中所用试剂均为优级纯和分析纯。

## 1.3 土壤污染评价方法

本研究选取了单因子指数法对农田土壤砷锑的污染程度进行分析,单因子指数计算公式如下:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

式中, $P_i$  为某待测重金属  $i$  的污染指数; $C_i$  为该重金属实测值,单位为  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;  $S_i$  是该重金属的土壤污染风险管控标准含量,单位为  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 本文 As 标准以《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018) 中 As 含量为标准<sup>[24]</sup>. 因为是矿区土壤,所以 Sb 以我国土壤 Sb 背景含量最高值为标准<sup>[17]</sup>. 单因子指数分级表如表 1 所示。

表 1 单因子指数法污染程度分级

Table 1 Classification of pollution degree by Single Factor Index Method

污染指数范围 Pollution index	$P_i \leq 1$	$1 < P_i \leq 2$	$2 < P_i \leq 3$	$3 < P_i$
污染程度分级 Pollution level	无污染	轻度污染	中度污染	重度污染

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 土壤和尾矿砂的基本理化性质

土壤、尾矿砂和水样的基本理化性质如表 2 所示.采集的所有土壤样品的 pH 值范围在 5.53—6.91 之间,平均值为 6.12,偏酸性,其中污染土壤的 pH 略高于对照田土壤,这与尾矿砂 pH 偏碱性(平均值 7.76) 有关.污染农田土壤 60 cm 剖面渗水 pH 6.84,与农田 50—60 cm 土壤的 pH 6.91 接近.土壤中不属

于层状硅酸盐组成的其它形态的铁一般称之为游离氧化铁,常见的游离氧化铁包括赤铁矿、针铁矿、纤铁矿和氢氧化铁凝胶等<sup>[25]</sup>.铁氧化物是影响重金属环境行为的一个重要指标<sup>[15,26-27]</sup>,而游离氧化铁作为铁氧化物中活动性较强的部分,其对重金属的迁移转化行为影响更大.调查发现,污染表层土壤中游离氧化铁的含量是对照土壤的3—4倍,显著高于对照田土壤.这与表层土壤受到尾矿砂污染有关,尾矿砂中铁含量较高,进入农田土壤后造成表层土壤游离氧化铁含量增大.表层污染土壤游离氧化铁的含量也显著高于深层土壤,深层土壤游离氧化铁的含量也明显高于对照土壤.结果表明,表层高含量的游离氧化铁有向深层迁移的趋势,容易造成吸附在氧化铁表面的重金属向深层土壤迁移,进而污染深层土壤甚至地下水体,这与已有的研究结果一致<sup>[28-29]</sup>.污染土壤全磷和有效磷的含量约为对照田土壤的2倍,这一结果与污染农田大量施肥有关,但大量施用化肥并没有改善农田作物产量和品质.表层土壤有机质含量范围在29.9—36.4 g·kg<sup>-1</sup>之间,高于全国农田耕层土壤有机质平均含量(24.7 g·kg<sup>-1</sup>)<sup>[30]</sup>.

表2 土壤、尾矿砂和水样的基本理化性质

Table 2 Basic physical and chemical properties of soil, tailings and water samples

采样点 Sampling sites	编号 Number	pH	游离氧化铁 Free iron oxide/ (g·kg <sup>-1</sup> )	全磷 Total phosphorus/ (g·kg <sup>-1</sup> )	有效磷 Available phosphorus/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	有机质 Organic matter/ (g·kg <sup>-1</sup> )
对照表层土 1	DBC1	5.64	1.75	0.77	23.3	33.4
对照表层土 2	DBC2	5.55	1.72	0.70	21.5	30.9
污染表层土 1	WBC1	5.55	7.17	1.34	47.0	36.4
污染表层土 2	WBC2	5.87	7.15	1.37	46.5	30.0
污染表层土 3	WBC3	6.23	7.53	1.33	46.4	36.9
污染表层土 4	WBC4	6.20	7.02	1.41	44.2	32.3
污染表层土 5	WBC5	5.91	6.41	1.29	46.3	34.7
污染表层土 6	WBC6	5.79	6.32	1.32	44.2	31.2
污染表层土 7	WBC7	5.53	6.36	1.33	44.8	30.5
污染表层土 8	WBC8	5.90	6.05	1.18	51.3	35.3
污染剖面土(0—10 cm)	WPM1	6.55	7.17	1.34	47.0	36.4
污染剖面土(10—20 cm)	WPM2	6.13	6.92	1.16	40.9	31.7
污染剖面土(20—30 cm)	WPM3	6.84	1.74	0.67	9.2	23.5
污染剖面土(30—40 cm)	WPM4	6.28	2.50	0.81	14.0	11.1
污染剖面土(40—50 cm)	WPM5	6.1	2.97	0.87	16.7	11.7
污染剖面土(50—60 cm)	WPM6	6.91	2.63	0.99	18.3	11.2
1号尾矿库尾矿砂	WKS1	7.85	—	—	—	12.3
2号尾矿库尾矿砂	WKS2	7.67	—	—	—	12.3
污染土壤剖面渗水(60 cm)	SS	6.84	—	—	—	—

## 2.2 土壤、尾矿砂中砷锑的污染特征

污染农田表层土壤中 As 和 Sb 的含量分别为(141±11.4) mg·kg<sup>-1</sup>和(104±5.2) mg·kg<sup>-1</sup>,远高于对照田表层土壤的22.4 mg·kg<sup>-1</sup>和9.25 mg·kg<sup>-1</sup>.这是因为尾矿库溃坝造成大量尾矿砂流入农田,污染表层土壤,而尾矿砂中 As 和 Sb 的含量很高,分别为3813 mg·kg<sup>-1</sup>和1079 mg·kg<sup>-1</sup>(图2).农田表层土壤受到砷锑的严重污染,不再适用于农业生产,亟需采取适当措施开展污染土壤修复工作,改善土壤质量.

污染农田土壤剖面砷锑的垂向分布如图3所示.剖面土壤中 As 和 Sb 的分布存在较大差异,Sb 在表层土壤中含量明显高于20 cm 以下土壤样品的 Sb 含量,自表层到深层呈现逐渐降低的趋势,但是在20—30 cm 位置土壤 Sb 含量明显小于30—40 cm 土壤 Sb 含量,这是因为20—30 cm 位置土壤中砂粒含量较高(表3),颗粒粒径较大,黏土矿物含量较少,对重金属 Sb 的吸附量较少.在40—60 cm 深度土壤中 As 的含量明显高于 Sb,这是因为在尾矿砂中 As 的含量较高,是 Sb 的3倍以上.40 cm 以下,Sb 和 As 的含量相差较大,40—60 cm 土壤样品中 Sb 的含量只有20 mg·kg<sup>-1</sup>左右,而 As 的含量可以达到100 mg·kg<sup>-1</sup>以上,与表层土壤接近.土壤剖面数据表明,在该尾矿砂污染农田土壤中 As 的垂向迁移能力明显大于 Sb,对于这两种元素在尾矿砂污染土壤中活动性的关键影响因素还需开展深入研究.

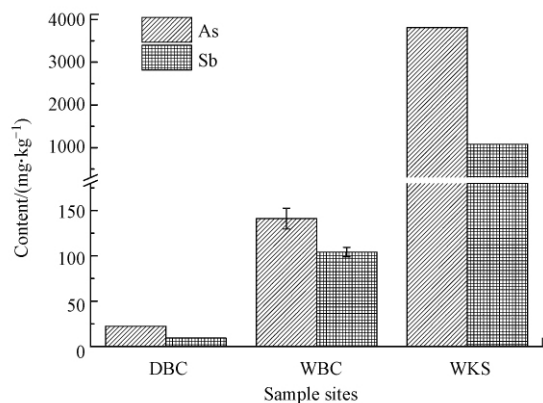


图2 表层土壤和尾矿砂中砷锑含量

Fig.2 Antimony and arsenic content in surface soil and tailings

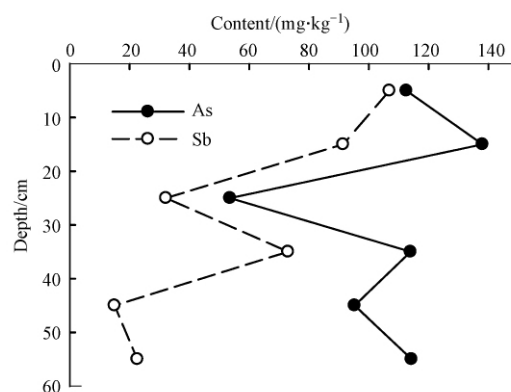


图3 污染土壤剖面样品中砷、锑的垂向分布

Fig.3 Vertical distribution of antimony and arsenic in contaminated soil profile samples

表3 剖面土壤的粒径分布

Table 3 Grain size distribution of profile soils

深度 Depth	黏粒 Clay /% ( <0.002 mm)	粉粒 Silt /% ( 0.002—0.05 mm)	砂粒 Sand /% ( 0.05—2.00 mm)
0—10 cm	16.4	62.2	21.4
10—20 cm	15.2	60.6	24.1
20—30 cm	9.4	52.2	38.4
30—40 cm	15.9	61.7	22.4
40—50 cm	14.5	59.0	26.5
50—60 cm	15.9	59.2	24.9

### 2.3 土壤中砷锑的污染评价

该矿区采集到的土壤样品 pH 值基本保持在 5.5—6.5 之间(表 2), 根据我国土壤环境质量标准, 在这个 pH 区间内我国农用地土壤 As 的风险筛选值为  $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[24]</sup>. 目前国际上对于农用地土壤锑没有统一的限值, 相差很大. 加拿大农业用地土壤标准限值为  $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[31]</sup>, 世界卫生组织 (WHO) 规定农田土壤最大允许浓度为  $36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[32]</sup>. 我国当前还没有关于 Sb 的农用地风险筛选值, 因为是矿区土壤, 本研究选择我国土壤 Sb 背景值的最高值  $2.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[17]</sup> 作为 Sb 的风险筛选值. 根据单因子指数法计算得出 As 和 Sb 的污染分级见表 4. 可以看出, 除了深度 20—30 cm 的剖面土壤处于 As 轻度污染水平外, 其他所有样品都受到 As 和 Sb 的严重污染, 处于重度污染水平.

表4 污染农田剖面土壤砷、锑的污染指数

Table 4 Contamination index of arsenic and antimony in contaminated farmland profiles

深度 Depth/cm	1—10	10—20	20—30	30—40	40—50	50—60
$P_{\text{As}}$	3.75	4.60	1.79	3.80	3.18	3.81
$P_{\text{Sb}}$	35.9	30.7	10.8	24.5	5.0	7.6

### 2.4 不同 pH 溶液对土壤中砷锑释放的影响

实验中模拟水样淋滤液的初始 pH 值分别为 4.0、7.0 和 9.0, 由于土壤具有较强的缓冲能力, 3 种模拟水样的淋出液 pH 值相差不大, 在 6.4—7.5 之间(图 4). 电导率 (EC) 是溶液中离子总量的代表, 主要反映的是主要离子的含量. 淋出液 EC 的变化表现出 3 个明显不同的阶段(图 4). 第 1 阶段, 在淋滤的前 3 天, 淋出液的 EC 迅速下降, 最大值出现在淋滤实验的第一次取样, 3 个 pH 溶液淋滤情况下 EC 值在  $220—260 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  之间, 在这一过程中, 土壤胶体表面吸附的各种离子迅速释放到水溶液中. 第 2 个阶段, 如果在每天取样的情况下, 淋出液的 EC 值略有降低, 但大体稳定在  $50 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  左右, 这是因为土壤

胶体表面吸附各种离子在第 1 阶段已经快速淋出,之后淋出的离子是土壤矿物等逐渐溶解释放或强吸附离子的缓慢解吸附释放.第 3 个阶段,水浸没时间延长,即溶液与土壤反应时间增加至 7 d,淋出液 EC 明显增大,达到  $120 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  以上.土壤中离子的释放是一个动力学释放的过程.

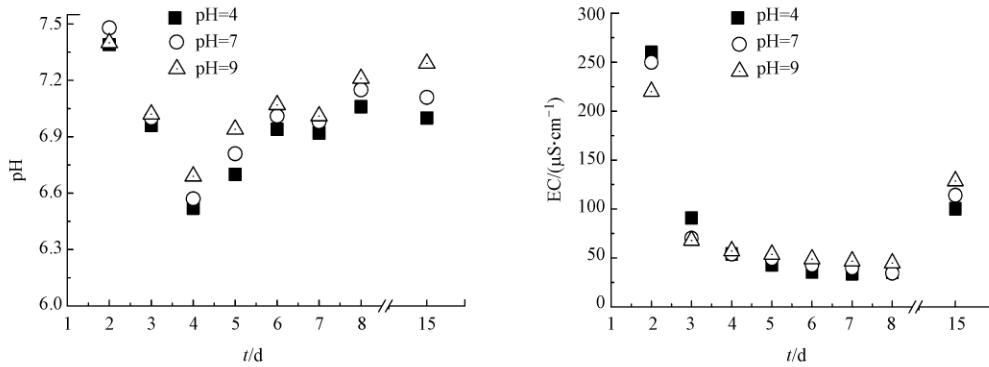


图 4 不同 pH 溶液淋滤实验淋出液 pH、电导率随淋滤时间的变化

Fig.4 Changes of leachate pH, EC with leaching time

在环境介质土壤、水、大气中,pH 是影响元素地球化学行为的关键因素之一<sup>[33-35]</sup>,图 5 是在不同 pH 溶液淋滤条件下,淋出液中有害元素 As 和 Sb 浓度随淋滤时间的变化情况.结果表明,该污染土壤在同等 pH 溶液淋滤条件下,As 的释放强度明显大于 Sb,As 的最大释放浓度达到  $1151 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,Sb 的最大释放浓度只有  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .而且 As 的淋出浓度是逐渐增大的,而 Sb 的淋出逐渐减小,淋滤 6 d 之后,淋出液中 Sb 的浓度已经低于我国饮用水标准限值  $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[36]</sup>.实验结果显示,对于水田来说,As 的垂向迁移是持续进行的,而且水浸没时间越长,As 由表层土壤释放然后经包气带向地下水迁移能力很强,这一结论和我们采集的剖面土壤 As 的垂向分布结果是一致的(图 3),这与尾矿砂中 Sb 作为有用元素进行了选矿处理,活动性强的 Sb 绝大部分已经提取出来,剩余 Sb 多为残渣态,不易释放,而未对 As 进行专门的提取,所以活动性较强的 As 在尾矿砂中部分残留.而相同条件下,Sb 由表层土壤释放发生垂向迁移的能力较弱,这也与我们采集剖面土壤的结果一致(图 3).由此可见,对于该尾矿砂污染的土壤来说,虽然 As 和 Sb 的地球化学性质相似,且该农田土壤二者污染都很严重(表 5),但 As 的活动性远大于 Sb,特别是在我们研究的稻田土壤中.因此,亟需采取针对性措施开展该矿区 As、Sb 污染土壤的修复工作.另外,在淋滤的前 8 d,在不同 pH 溶液淋滤条件下 As 的释放基本呈一定的线性关系,且碱性条件下土壤中 As 的释放更为明显,这也与前人的研究结论一致<sup>[37]</sup>,因为 As 在溶液中是以阴离子的形式存在的,所以在碱性条件下更容易解吸释放.前人<sup>[38]</sup>也对污染土壤中 Sb 的淋滤行为开展了研究,分析了土柱实验不同深度溶液中 Sb 的浓度,发现随着深度的增加,土壤溶液中 Sb 的浓度迅速降低,表层释放的 Sb 很快会被深层土壤中铁锰氧化物等矿物吸附固定,很难经过包气带污染深层土壤甚至地下水.

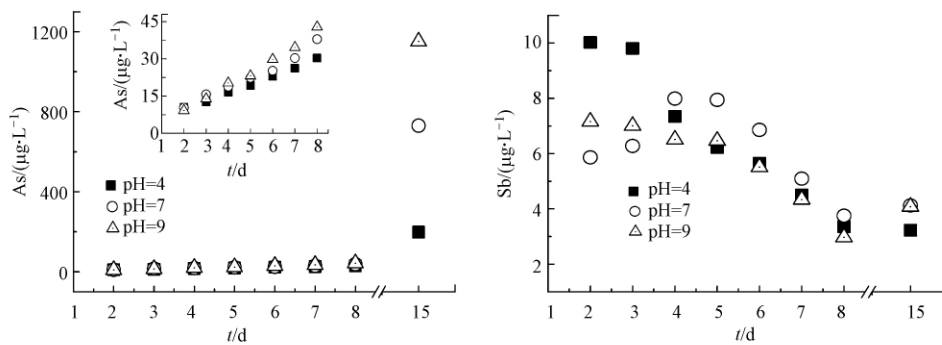


图 5 不同 pH 溶液淋滤条件下砷锑释放动力学

Fig.5 Release kinetics of antimony and arsenic under leaching conditions with different pH

## 2.5 不同 P 浓度溶液对土壤中砷锑释放的影响

有研究表明,  $\text{PO}_4^{3-}$  对土壤中 As 的活动性和生物有效性影响较大<sup>[39-40]</sup>. Rouwane 等<sup>[41]</sup> 研究了农业湿地土壤中施加  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  对土壤中 As、Sb 释放的影响, 结果发现,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  都促进了 As 和 Sb 的释放. 为了提高农作物产量, 在该矿区附近农田的农业生产中磷肥被大量施用, 为明确磷肥的施加除了增加作物产量以外, 对污染尾矿砂污染土壤中的 As 和 Sb 的释放会产生怎样的影响, 本研究开展了不同磷浓度对土壤中砷锑淋出的实验, 结果如图 6、7 所示. 淋入液本身的 pH 值为 8.9—9.3, 土壤本身的酸碱缓冲能力影响了淋出液的 pH (图 6), 对于低浓度的磷溶液 ( $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 影响较大, 淋出液的 pH 先增加后降低. 低浓度的  $\text{PO}_4^{3-}$  能够被土壤中缓冲物质基本反应完全, 所以几天后淋出液的浓度降低. 淋出液的 EC 值受初始淋入液的影响较大, 初始磷浓度越高, 淋出液的 EC 值越高. 对于低浓度的磷溶液 ( $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 淋滤时, 淋出液的 EC 值与不同 pH 溶液淋滤的情况相近 (图 4 和图 6).

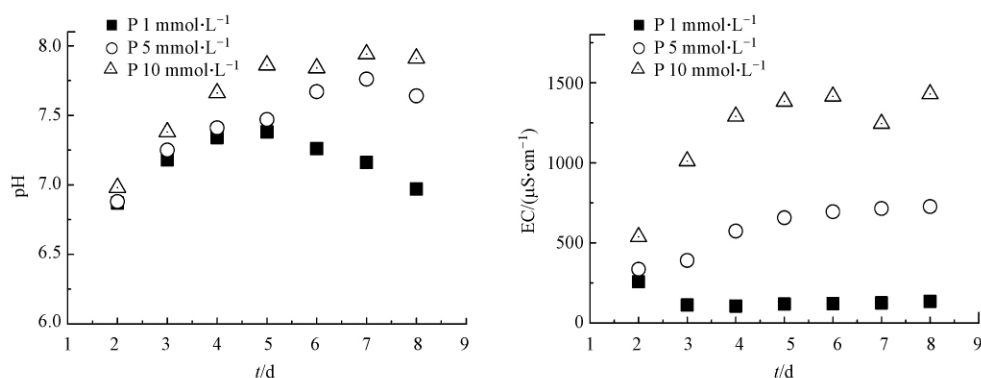


图 6 不同浓度磷溶液淋滤实验淋出液 pH、EC 随淋滤时间的变化

Fig.6 Changes of leachate pH, EC with leaching time

不同磷浓度溶液淋滤条件下 As 的释放明显高于 Sb, As 的最高淋出浓度为  $1277 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Sb 的最高淋出浓度为  $170 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (图 7), 都出现在实验的第 3 天 (第二次取样). 第 3 天取样高于第一次的原因是第一次加入磷溶液后, 大部分磷被土壤吸附, 而第二次的时候孔隙水在土壤中的路径基本已经形成, 在孔隙水路径上的土壤颗粒逐渐与磷发生反应. 这一点可以从低浓度磷溶液情况下的淋出液中砷、锑含量得到验证, 同时也可以从淋出液中 P 的浓度变化特征 (图 8) 得出相同结论. 在整个淋滤实验过程中 P 呈现线性吸附的特征, 持续 8 d 的淋滤实验, P 的吸附没有达到平衡 (图 8). 整个释放反应可以分为 2 个阶段, 第 1 个阶段, 即第 3 天到第 5 天, 弱吸附态的 As 和 Sb 快速释放出来; 而第 5 天以后的第 2 个阶段, 强吸附态的砷、锑在  $\text{PO}_4^{3-}$  的竞争吸附作用下缓慢释放, 释放浓度分别稳定在  $400 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  持续释放. 与不同 pH 溶液淋滤相比 (图 5), 磷溶液明显促进砷锑的释放, 这一结果与前人研究结果一致<sup>[39-41]</sup>. 磷肥的施加很可能造成尾矿砂污染土壤中砷锑的持续释放, 经过包气带污染地下水, 经过食物链危害人体健康.

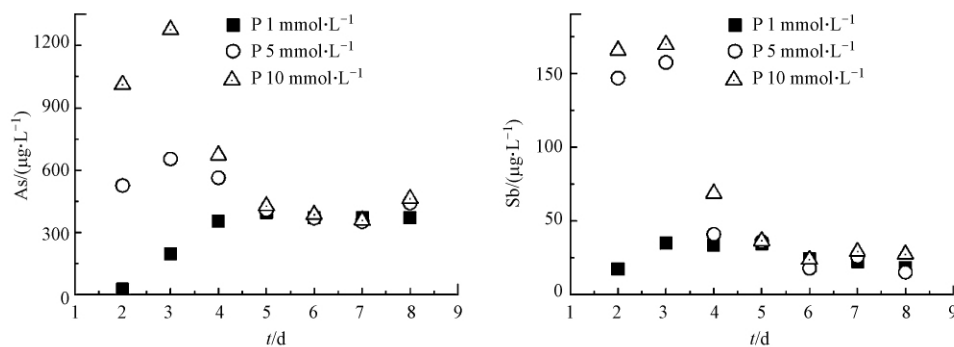


图 7 不同浓度磷溶液淋滤条件下砷、锑释放动力学

Fig.7 Release kinetics of antimony and arsenic by leaching solutions with different phosphorus concentrations



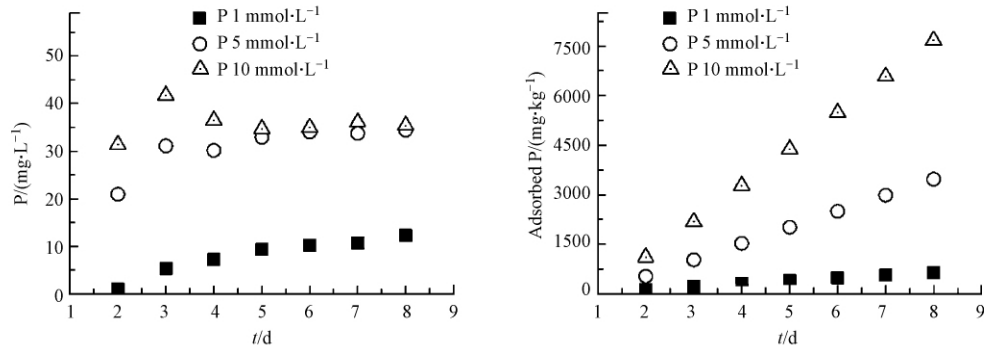


图 8 不同浓度磷溶液淋滤条件下磷的穿透曲线及吸附动力学

Fig.8 The penetration curve and adsorption kinetics of phosphorus by leaching solution with different phosphorus concentration

### 3 结论( Conclusion)

(1) 研究区农田表层土壤 As、Sb 均达到重度污染水平, 土壤中的 Sb 主要分布于表层, 其含量随剖面深度增加逐渐降低; 而土壤 As 含量除表层较高外 ( $113 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 在 60 cm 深度出现一个极大值 ( $114 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). 表层污染土壤中 As 和 Sb 发生了垂向迁移, 且 As 在土壤包气带中的迁移能力高于 Sb.

(2) 不同 pH 溶液淋滤条件下, As 的释放强度明显大于 Sb, As 的最大释放浓度达到  $1151 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , Sb 的最大释放浓度只有  $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . As 的垂向迁移是持续进行的, 而且随水浸没时间增加, As 由表层土壤释放然后经包气带向地下水迁移能力增强.

(3) 不同 P 浓度溶液淋滤条件下 As 的释放明显高于 Sb, As 和 Sb 的最高淋出浓度分别为  $1277 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $170 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 且 As 和 Sb 的最高淋出浓度均出现在淋滤的开始阶段, 表明磷肥的施加可以增大尾矿砂污染土壤中砷锑的释放强度, 进而增大其潜在生态风险.

### 参考文献( References)

- [1] SUN Z, XIE X, WANG P, et al. Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: A case study from a polymetallic mine in South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 217-227.
- [2] KHOEUM K, SAKAGUCHI A, TOMIYAMA S, et al. Long-term acid generation and heavy metal leaching from the tailings of Shimokawa mine, Hokkaido, Japan: Column study under natural condition [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, 201: 1-12.
- [3] HE Y, LI B B, ZHANG K N, et al. Experimental and numerical study on heavy metal contaminant migration and retention behavior of engineered barrier in tailings pond [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 1010-1018.
- [4] 骆永明, 滕应. 我国土壤污染的区域差异与分区治理修复策略 [J]. *中国科学院院刊*, 2018, 33(2): 145-152.  
LUO Y M, TENG Y. Regional difference in soil pollution and strategy of soil zonal governance and remediation in China [J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2018, 33(2): 145-152 (in Chinese).
- [5] 张晓健. 甘肃陇星锑污染事件和四川广元应急供水 [J]. *给水排水*, 2016, 52(10): 9-20.  
ZHANG X J. Antimony pollution accident of Gansu Longxing enterprise and emergent water supply in Guangyuan City [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2016, 52(10): 9-20 (in Chinese).
- [6] 陈明, 陈坚. 21 天环境抢险——广西华银铝业有限公司污染环境事件透析 [J]. *中国应急管理*, 2008(10): 53-55.  
CHEN M, CHEN J. 21 Days environment emergency——analysis of environmental pollution incidents in Guangxi Huayin Aluminum Co., LTD [J]. *Rescue China Emergency Management*, 2008(10): 53-55 (in Chinese).
- [7] 何孟常, 万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性 [J]. *化学进展*, 2004, 16(1): 131-135.  
HE M C, WAN H Y. Distribution, speciation, toxicity and bioavailability of antimony in the environment [J]. *Progress in Chemistry*, 2004, 16(1): 131-135 (in Chinese).
- [8] BUNDSCHUH J, NATH B, BHATTACHARYA P, et al. Arsenic in the human food chain: The Latin American perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 429: 92-106.
- [9] HERATH I, VITHANAGE M, BUNDSCHUH J. Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 545-559.

- [10] LI J Y, ZHENG H B, HE Y Z, et al. Antimony contamination, consequences and removal techniques: A review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 156: 125-134.
- [11] WILSON N J, CRAW D, HUNTER K. Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 129: 257-266.
- [12] WEN B, ZHOU J W, ZHOU A G, et al. Sources, migration and transformation of antimony contamination in the water environment of Xikuangshan, China: Evidence from geochemical and stable isotope (S, Sr) signatures [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 569/570: 114-122.
- [13] GOMEZ-GONZALEZ M A, VOEGELIN A, GARCIA-GUINEA J, et al. Colloidal mobilization of arsenic from mining-affected soils by surface runoff [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1123-1131.
- [14] WANG N N, WANG A H, XIE J, et al. Responses of soil fungal and archaeal communities to environmental factors in an ongoing antimony mine area [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 652: 1030-1039.
- [15] CAI Y B, LI L L, ZHANG H. Kinetic modeling of pH-dependent antimony (V) sorption and transport in iron oxide-coated sand [J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 758-764.
- [16] LIN T Y, WEI C C, HUANG C W, et al. Both phosphorus fertilizers and indigenous bacteria enhance arsenic release into groundwater in arsenic-contaminated aquifers [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(11): 2214-2222.
- [17] 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, 94.  
WEI F S, CHEN J S, WU Y Y, et al. Study on soil environmental background value in China [J]. *Environmental Science*, 1991, 12(4): 12-19, 94 (in Chinese).
- [18] 蔡永兵, 李玲, 魏晓飞, 等. 广西茶山锑矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究 [J]. *环境科学*, 2012, 33(8): 2840-2848.  
CAI Y B, LI L, WEI X F, et al. Leaching experiments on the release of trace elements from tailings of chashan antimony mine, Guangxi, China [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(8): 2840-2848 (in Chinese).
- [19] 雷良奇. 缓冲期碳酸盐型尾矿重金属释放机制——柱淋滤实验研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2019, 38(1): 131-142.  
LEI L Q. Mechanism of heavy metals release from carbonate-type tailings in buffering period: Column leaching test [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2019, 38(1): 131-142 (in Chinese).
- [20] HE M C, WANG X Q, WU F C, et al. Antimony pollution in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421/422: 41-50.
- [21] 胡青. 江南过渡带燕山期岩浆岩地球化学研究与金矿成矿 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.  
HU Q. Geochemical study of yanshanian magmatic rocks and gold mineralization in Jiangnan transitional belt. [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018 (in Chinese).
- [22] 孙梅, 孙楠, 黄运湘, 等. 长期不同施肥红壤粒径分布的多重分形特征 [J]. *中国农业科学*, 2014, 47(11): 2173-2181.  
SUN M, SUN N, HUANG Y X, et al. Multifractal characterization of soil particle size distribution under long-term different fertilizations in upland red soil [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2014, 47(11): 2173-2181 (in Chinese).
- [23] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.  
LU R K. Analytical Methods for soil and agro-chemistry [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000 (in Chinese).
- [24] 生态环境部. 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.  
Ministry of Ecological Environment of the People's Republic of China. Soil Environment Quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land (trial) (GB 15618—2018) [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2018 (in Chinese).
- [25] 何群, 陈家坊. 土壤中游离铁和络合态铁的测定 [J]. *土壤*, 1983, 15(6): 242.  
HE Q, CHEN J F. Determination of free iron and complex iron in soil [J]. *Soils*, 1983, 15(6): 242 (in Chinese).
- [26] 常洪铭, 易筱筠, 韦朝海. FeOOH 对采矿废水中重金属的吸附 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 4956-4960.  
CHANG H M, YI X Y, WEI C H. Adsorption of heavy metal by FeOOH from mining wastewater [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(9): 4956-4960 (in Chinese).
- [27] 张拓, 曾希柏, 苏世鸣, 等. 不同水分下水铁矿在土壤中稳定性变化对砷移动性的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(2): 282-293.  
ZHANG T, ZENG X B, SU S M, et al. Effects of instability of ferrihydrite on arsenic chemical behavior in soil under different water regimes [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(2): 282-293 (in Chinese).
- [28] ZHANG X, YANG H H, CUI Z J. Evaluation and analysis of soil migration and distribution characteristics of heavy metals in iron tailings [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172: 475-480.
- [29] WON J, WIRTH X, BURNS S E. An experimental study of cotransport of heavy metals with kaolinite colloids [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 476-482.
- [30] 杨帆, 徐洋, 崔勇, 等. 近 30 年中国农田耕层土壤有机质含量变化 [J]. *土壤学报*, 2017, 54(5): 1047-1056.  
YANG F, XU Y, CUI Y, et al. Variation of soil organic matter content in croplands of China over the last three decades [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(5): 1047-1056 (in Chinese).
- [31] CCME. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Summary tables [S]. 2007.

- [32] WHO( World Health Organization) . Safe use of wastewater, excreta and greywater, Volume II , Wastewater use in agriculture [S]. 2006.
- [33] DENG Y, LI Y, LI X, et al. Influence of calcium and phosphate on pH dependency of arsenite and arsenate adsorption to goethite [J]. *Chemosphere*, 2018, 199: 617-624.
- [34] DU Y, WANG X, JI X, et al. Effectiveness and potential risk of CaO application in Cd-contaminated paddy soil [J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 130-139.
- [35] HU S, LIAN F, WANG J. Effect of pH to the surface precipitation mechanisms of arsenate and cadmium on  $\text{TiO}_2$  [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 666: 956-963.
- [36] 卫生部.《生活饮用水卫生标准》( GB5749—2006) [S]. 2006.  
Ministry of health of the People's Republic of China. Sanitary standards for drinking water( GB5749—2006) [S]. 2006 ( in Chinese) .
- [37] KANEMATSU M, YOUNG T M, FUKUSHI K, et al. Arsenic( III, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: Modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 106: 404-428.
- [38] SHANGGUAN Y X, ZHAO L, QIN Y, et al. Antimony release from contaminated mine soils and its migration in four typical soils using lysimeter experiments [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 133: 1-9.
- [39] ANAWAR H M, RENGEL Z, DAMON P, et al. Arsenic-phosphorus interactions in the soil-plant-microbe system: Dynamics of uptake, suppression and toxicity to plants [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 1003-1012.
- [40] 李思妍, 史高玲, 娄来清, 等. P、Fe 及水分对土壤砷有效性和小麦砷吸收的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37( 3) : 415-422.  
LI S Y, SHI G L, LOU L Q, et al. Effects of P, Fe and water supply on arsenic availability in soil and accumulation in wheat seedlings [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37( 3) : 415-422 ( in Chinese) .
- [41] ROUWANE A, RABIET M, GRYBOS M, et al. Effects of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  on the release of geogenic arsenic and antimony in agricultural wetland soil: A field and laboratory approach [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23( 5) : 4714-4728.