

文章编号: 1000-4734(2013)03-0344-07

湖南锡矿山锑矿区农用土壤锑、砷及汞的 污染状况初探

莫昌琍^{1,2,3}, 吴丰昌⁴, 符志友⁴, 朱静⁵, 冉靓⁶

(1. 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, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100039;
3. 贵阳学院 教学设备及实验管理中心, 贵州 贵阳 550005; 4. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 5. 贵州大学 化学与化工
学院, 贵州 贵阳 550003; 6. 贵阳学院 化学与材料工程学院, 贵州 贵阳 550005)

摘要: 通过实地采样调查和对样品进行实验室分析, 研究了湖南锡矿山锑矿区采矿区、冶炼区和尾矿区附近农用土壤的锑、砷及汞的污染状况。结果表明这3个区域8个采样点的农用土壤均受到这3种重金属元素较高浓度的污染, 土壤中锑、砷及汞的浓度分别为: 141.92~8733.26、14.95~363.19和0.16~5.68 mg/kg, 均远高于湖南土壤中这3种元素的背景值。锑与砷的平均浓度是荷兰土壤中锑、砷最大允许含量的695和2.3倍, 而锑矿区农用土壤中汞的平均含量与荷兰土壤中汞最大允许含量2.2 mg/kg接近。在3个研究区域中, 冶炼区的土壤中这3种元素的浓度均为最高, 采矿区和尾矿区的依次减少。通过用地累积指数法评估锑矿区农用土壤中上述3种重金属污染程度发现, 锑矿的开采和冶炼是矿区农用土壤受到重金属严重污染的根本原因, 其中锑对土壤重金属污染的贡献最大。

关键词: 锑; 砷; 汞; 农用土壤; 污染评价; 锡矿山; 锑矿区

中图分类号: X53

文献标识码: A

作者简介: 莫昌琍, 女, 1973年生, 博士, 副教授, 主要从事环境地球化学研究. E-mail: mochanglifufu@163.com

近年来, 随着工业迅猛发展, 有色金属矿产资源的开采冶炼规模也逐渐增大, 由此导致大量重金属元素通过大气沉降、尾矿及废渣渗滤和污水灌溉等过程进入矿区附近农田, 造成土壤受到不同程度的重金属污染^[1-3]。重金属元素毒性大, 且很难被微生物降解而长期滞留于土壤中, 致使污染区农作物产量与品质下降, 最终通过土壤-农作物食物链影响人们的健康状况^[4-6]。因此, 目前因矿业活动引起的土壤重金属污染等环境问题已受到广泛关注。

湖南锡矿山整个矿床分布于锡矿山复式背斜中, 位于区域性的安化-宁乡东西向构造带以南、白马山-龙山东西向构造带以北、祁阳山字型构造北东翼与城步-新化-桃江断裂的复合部位, 属新化-涟源褶皱带的涟源盆地^[7]。锡矿山锑矿分为南北个矿区, 由物华、飞水岩、老矿

山、童家院四个矿床组成。矿物组合主要为石英-辉锑矿、石英-方解石-辉锑矿和方解石-辉锑矿。锑金属总储量211多万吨, 为全球最大的锑成矿区^[8], 素有“世界锑都”之美称^[9]。在此区域中锑还与其它金属(Hg、Au、Pb、As等)矿床伴生^[10-11]。从清朝光绪23年(公元1897年)进入了锡矿山产锑的时代起至今矿山锑矿的开采和冶炼已一个多世纪。锑矿的采冶活动带动当地经济发展的同时也导致锑及伴生重金属元素砷、汞等进入矿区表生环境, 污染了矿区农田^[12], 不仅影响农作物生长, 降低农作物质量, 而且还会危及人体健康。而认识矿区农用土壤中锑、砷及汞重金属元素的污染状况是了解矿区土壤环境质量和评价矿区居民通过饮食暴露而面临的健康风险的关键。因此本文将锡矿山锑区采矿区、冶炼区及尾矿区的八块农田作为研究对象, 测定其土壤中锑、砷及汞的含量以全面了解矿区农用土壤中这3种重金属元素的污染特征并对矿区农用土壤环境污染状况进行评价。

收稿日期: 2012-11-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 40632011); 贵州省科学技术基金资助项目(编号: 黔科合J字[2011]2034号); 贵阳学院院级基金(201011)

1 材料与分析方法

1.1 样品采集

研究区锡矿山锑矿区位于湖南省冷水江市（原属新化县）东北约 15 km 处。该区域盛产锑矿，是我国锑矿开采的主要产地。因此该区内矿山活动频繁，矿石开采、冶炼过程产生的废石、矿渣等长期自然堆放，不仅占用了农田，而且还污染了河流和土壤，同时采冶活动产生的烟气也破坏了矿区的空气质量。经实地考查，本研究选取了锑矿山中已废弃的老矿山、北炼、南炼、尾砂坝及南矿采矿区等废矿石、矿渣及矿砂堆放点附近的八处农田作为研究对象（图 1）。由于矿石采冶及运输活动遍及研究区，因此，农田中常见长期暴露空气中发生风化的矿石矿渣。此外在南矿废矿石堆放处 50 m 外有一河流沿途不断有洗砂水流入并与尾砂坝的渗漏水会合，河水混浊，少量有鱼类生活，通过浇灌等行为极有可能将河水中溶有的大量金属元素转移到河边农田土壤中，所以，研究区内虽有农田，但相比对照区农田，作物长势不好。在研究区内采用四分法采集了八块农田的表层土壤共 51 个样品。各采样点的位置和污染情况见表 1 中的描述。将贵阳龙洞堡木头村农田做为对照区，采集相应表层土壤样 3 个。

1.2 样品处理与分析

土壤样品经实验室内室温下自然风干后，剔除植物残根、岩石碎块等，用玛瑙研钵研磨通过 0.149 mm（110 目）孔径尼龙网筛，供元素分析用。土壤样品的消解方法如下：准确称取 110 目干燥土壤样品 0.1000 g 到三角烧杯中，用 10 mL 王水半封闭在电热板上消解溶样（温度≤140 °C）3 h，至溶液体积接近 0.5 mL，后冷却到室温，用超纯水将消解液转移到 25 mL 刻度试管中定容，静

置待用。土壤样品元素分析方法：用氢化物原子荧光光谱法（HG-AFS）测定上述溶液中的 Hg 含量；取出 1 mL 上述溶液上清液，加入 1 mL 预还原剂，预还原剂为 10%KI + 2%抗坏血酸溶液，再加入 12% 盐酸定容到 10 mL，预还原 1 h 后用氢化物原子荧光光谱法（HG-AFS）测定溶液中的 Sb、As 含量。为了保证分析方法的可靠性，同时测定消解空白，并采用了国家标准物质黄色红壤-土壤样品（GBW07406）对消解及元素分析过程进行质量控制。标准物质实验测定结果与标准物质参考值接近。标准物质测定回收率分别为 103%（Sb），89.5%（As）和 83.3%（Hg）。土壤样品的分析结果均以干重计。

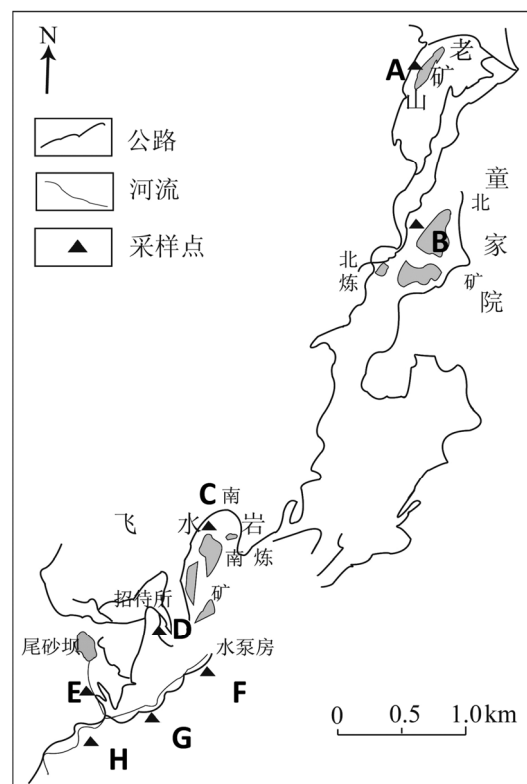


图 1 研究区采样分布图

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

表 1 采样点描述

Table 1. Condition of sampling site

采样点编号	采样地点	样点描述
A	老北矿区	废弃矿石堆附近的菜地
B	北矿冶炼厂	冶炼厂附近 1 km 的菜地
C	南矿冶炼厂	冶炼厂附近 1 km 的菜地
D	招待所	距南矿采矿区 1 km 的菜地
E	尾砂坝	距尾砂坝下游 1 km 的菜地，尾砂渗滤污水从菜地边上经过
F	水泵房河水上游	在南矿采矿区废矿石堆正下方 300 m 的菜地
G	水泵房河水中游	距南矿采矿区 2 km 的菜地，周围有零散洗砂点
H	水泵房河水下流	南矿尾砂坝下游 2 km 处的菜地，尾矿堆污水随河水流经此处

表2 锡矿山铊矿区各采样点与对照区农用土壤中铊、砷、汞的含量(mg/kg)
Table 2. Contents of Sb, As and Hg in soil samples from Sb mine and reference areas (mg/kg)

样品点	Sb	As	Hg
A	4544.17±562.84 (2547.81~6087.41)	91.54±3.6 (86.36~112.72)	0.287±0.43 (1.88~4.24)
B	6070.08±526.42 (2355.75~8733.26)	100.77±4.25 (84.96~133.21)	4.0 (3.0~5.68)
C	1438.00±378.7 (524.15~2803.83)	103.20±16.62 (66.36~152.38)	1.62±0.33 (0.94~2.66)
D	403.80±10.47 (390.98~424.55)	29.29±0.46 (28.44~30.03)	0.60±0.06 (0.50~0.70)
E	248.30±106.39 (141.92~354.69)	43.62±28.67 (14.95~72.29)	0.53±0.09 (0.43~0.62)
F	7946.03	363.19	1.5
G	826.80±312.02 (156.87~4236.37)	60.54±14.40 (19.96~168.83)	0.49±0.09 (0.20~1.30)
H	392.00±33.86 (196.76~547.25)	45.49±10.99 (19.06~141.32)	0.49±0.12 (0.16~1.2)
对照区	3.23±0.68 (2.32~4.56)	12.68±2.27 (9.00~16.82)	0.19±0.02 (0.15~0.22)

2 结果与讨论

2.1 铊矿区不同采样点农用土壤中铊、砷及汞的污染特征

铊矿区不同采样点耕地土壤中的铊、砷、汞的含量统计如表2所示。从表2可以看出铊在矿区各采样点表层土壤中的含量都很高,均远高于相应土壤中的砷、汞含量,浓度范围达到141.92~8733.26 mg/kg(平均值),且不同区域土壤中的铊含量各不相同:采样点F的含量最大,为7946.03 mg/kg,其次是采样点B、A、C和G依次减少,最少达826.80 mg/kg(平均值),而样点D、H、E土壤中的铊含量最少,最低值也达248.30 mg/kg(平均值)。

结合样品采集位置示意图(图1)及表1可以知道,样点F菜地紧邻南矿采矿区的废矿石和矿渣堆,该处土壤多混合着矿石和矿渣,高铊含量的矿石风化及废渣在雨水渗滤作用下铊元素会进入土壤,所以该处的土壤铊含量最高。样点A位于北矿的老矿山(原来的采矿区),田里到处都是废弃的铊矿石,矿石风化及雨水的渗滤使土壤中铊含量异常高;样点B则在北矿正在运行的冶炼厂附近1 km处,冶炼厂排放的烟气的干湿沉降和紧邻菜地堆放的炉渣渗滤作用污染了周边的土壤,使得该处土壤铊浓度非常高;样点C是南矿冶炼厂附近1 km处的菜地,此处虽然距炉渣堆放地较远,但冶炼活动产生的废气通过干湿沉降使大量的铊进入表层土壤,因此此处土壤铊含量也很高;样点G铊距离南矿采矿区2 km,浓度变化范围较大,在这个区域随处可见村民的洗砂点,洗砂水和废砂时有流入农田,同时矿区生产污水沿着管道在此排放,也时有渗漏到农田中。朱静等^[13]研究发现锡矿山矿区直接排放污染

水体中的铊浓度高达10.07 mg/L,是中国地表水环境质量标准(GB3838-2002)对地表饮用水铊浓度限值的2014倍,这或许是样点G土壤铊含量变化大、平均含量高的原因所在;采样点D是南矿采矿点附近1 km处的菜地,附近没有直接堆放矿渣等,但村民沿途使用矿区排放混入河道的采矿污水灌溉及废矿石扬尘的沉降也使此处土壤铊含量较高;而E和H点分别为南矿尾砂坝下游1、2 km处的菜地,其土壤中铊含量也高于湖南土壤铊背景值2.98 mg kg⁻¹^[14]和对照区土壤中铊的平均含量,这可能是尾矿堆渗滤污水随河水流经此处,村民沿途使用被污染的河水灌溉和尾矿砂的风化、扩散导致该两处土壤中铊较高程度富集造成的。可见采样各点的土壤中铊含量均高于对照区的土壤铊浓度。Baroni等^[15]研究的意大利某废弃铊矿区的土壤铊含量达27~15100 mg/kg, Ainsworth等^[16]在英格兰东北部一个冶炼厂附近土壤中发现铊浓度为1489.2~5045.6 mg/kg,均可与本研究结果相比,而Okkenhaug等^[17]对中国锡矿山铊矿区土壤也做了研究,其结果与本调查基本一致,矿区内土壤铊含量异常高,达到527~11798 mg/kg。

砷在这8个采样点土壤中的含量变化趋势与铊的基本相似,浓度范围达到14.95~363.19 mg/kg(平均值),不同采样点土壤中的砷含量分布变化如下:采样点F的含量最大,其次是采样点C、B、A依次减少,其中C、B点土壤中的铊浓度非常接近,分别为103.20和100.77 mg/kg(平均值),而样点G、H、E、D土壤中的砷含量最少,但都高于湖南土壤砷背景值14 mg/kg^[14]和对照区土壤中砷的平均含量。从采样点土壤中砷的分布情况来看,随着铊矿开采和冶炼活动的进行,在矿石矿渣风化、冶炼废气的干湿沉降及矿石废渣的渗滤水等作用砷也大量进入矿区表生环境,导致矿区农用土壤相比湖南土壤砷背

景及对照区土壤中砷含量升高。Carvalho 等^[18]在研究葡萄牙瓦隆古废弃的锑-金等矿区土壤中金属及非金属的潜在迁移性及毒性时发现 Montalto 锑-金矿区土壤中砷总量也相当高, 浓度变化范围为 16.98~337.76 mg/kg (干重), 可以与本研究相比较。

而在这 8 个采样点土壤中的汞含量最低, 浓度范围达到 0.16~5.68 mg/kg (平均值)。汞含量在各采样点分布状况如下: 采样点 B 土壤中的汞含量最高, 其次是采样点 C、F 中汞含量较高, 随后是采样点 D、E、G (H, 与 G 点含量相同)、A 依次减少。但矿区农用土壤中汞含量相对于湖南土壤汞背景值 0.09 mg/kg^[14]依然较高, 也高于对照区土壤中汞含量。

根据各采样点邻近污染源的性质, 本研究将上述 8 个采样点划分为冶炼区 (B 和 C 点)、采矿区 (A、D、F 和 G 点) 与尾矿区 (E 和 H 点)。则这 3 个区域内农用土壤中锑、砷、汞的含量分布状况如图 2 所示。从图 2 可以看出, 土壤中这 3 种元素的含量依次为冶炼区 > 采矿区 > 尾矿区, 且均远高于对照区土壤浓度和湖南土壤背景值。究其原因可能是冶炼区紧邻冶炼厂, 冶炼产生的烟气沉降进入表层土壤导致, 土壤中这 3 种元素含量增高, 同时冶炼产生含有高浓度重金属元素的炉渣堆放在田地附近, 通过雨水淋溶渗透作用, 大量有毒重金属元素也随之进入地表导致土壤中浓度剧增, 此区域土壤中的锑、砷、汞的含量分别为: 4526.05、101.58、3.2 mg/kg (平均值, 下同)。而采矿区内采矿产生的废矿石随意堆放在地表, 有的甚至散落于田地里, 在人体的踩踏、运输工具的碾压及矿石风化作用下, 这些废矿石混入土壤之中, 再加之人们常用采矿排放的污水灌溉和村民洗砂的污水流入田间, 诸多因素导致土壤中这 3 种元素的富集, 此区域土壤中的锑、砷、汞的含量分别为: 2154.79、78.28、1.24 mg/kg。而在尾矿区即尾砂坝附近, 由于尾矿砂风化、扩散及尾矿砂渗滤水流入流经田地的

河水等原因, 也使得锑、砷、汞在尾矿区土壤中的含量较高, 分别为 368.05、45.18、0.50 mg/kg。

2.2 锑矿区农用土壤环境质量风险评估

锑矿区所调查的农用土壤中锑、砷、汞的浓度分别为 2431.81±371、77.34±8.10、1.64±0.22 mg/kg, 远高于世界、中国、湖南土壤中 3 种元素背景值 (表 3)。从表 3 比较可以看出锑矿区长期的矿业活动导致锑、砷、汞有毒有害元素在矿区最大允许含量 3.5 mg/kg、34 mg/kg^[19]相比较, 发农用土壤表层大量富集。同时将所调查的锑矿区农用土壤中锑、砷平均浓度与荷兰土壤中锑、砷现前两者分别是最大允许值的 695 和 2.3 倍, 而锑矿区农用土壤中汞的平均含量与荷兰土壤中汞最大允许含量 2.2 mg/kg 接近, 可见锡矿山锑矿区农用土壤受到 3 种元素不同程度的污染。

为了能定量评价锑区内矿业活动对区内农用土壤的影响, 本研究采用修正的地累积指数 (the index of geoaccumulation, I_{geo})^[24]对锡矿山锑矿区农用土壤中上述 3 种重金属污染程度进行评估。地累积指数是 20 世纪 70 年代晚期在欧洲发展起来的最先用于研究沉积物中重金属污

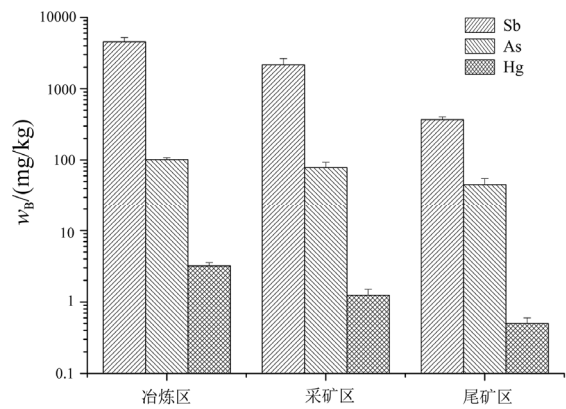


图 2 土壤中锑、砷、汞的含量分布状况
Fig. 2. The distribution of Sb, As and Hg concentrations in soil samples.

表 3 锡矿山锑矿区农用土壤中锑、砷和汞的浓度与湖南、中国、世界土壤背景值比较 (mg/kg)

Table 3. Comparison of Sb, As and Hg concentrations in soil samples of Sb mine area in Xikuangshan and their background concentrations in soils from different areas (mg/kg)

	Sb	As	Hg
锑矿区农用土壤平均值	2431.81±371.72 (141.92~8733.26)	77.34±8.10 (14.95~363.19)	1.64±0.22 (0.16~5.68)
湖南背景值 ^[14]	2.98	14	0.09
中国背景值	1.06 ^[20]	9.2 ^[21]	0.065 ^[22]
世界背景值 ^[23]	1	6	0.06

染程度的定量指标^[25], 现今这个方法已被广泛应用于土壤重金属污染程度的评价上^[24, 26], 其公式为:

$$I_{\text{geo}} = \log_2(C_n/1.5B_n)$$

式中, C_n 为样品中元素 n 测试浓度, B_n 为粘质沉积岩(普通页岩)中该元素的地球化学背景值; 1.5为考虑到岩石成因差异而引起背景值变化的修正系数。地累积指数 I_{geo} 一般分为7个等级, 不同等级代表不同的污染程度^[27](表4)。

表 4 地累积指数评价标准

Table 4. Evaluation criterion for I_{geo}

分级	地累积指数 I_{geo}	土壤质量
0	<0	未污染
1	0 - 1	轻度污染
2	1 - 2	偏中度污染
3	2 - 3	中度污染
4	3 - 4	偏重污染
5	4 - 5	重污染
6	5 - 6	严重污染

对地累积指数 I_{geo} 做如下修正: C_n 为土壤中元素 n 的总含量; 由于研究区土壤中重金属元素的背景值远高于 Müller 采用的页岩平均含量, 因此, 本研究中将湖南土壤背景值作为污染土壤的参考值 B_n , 这能更好地反映矿区内矿业活动引起的土壤污染程度。因土壤采集点相对较为集中, 所以同上, 根据各采样点邻近污染源的性质, 将上述 8 个采样点划分为冶炼区 (B 和 C 点)、采矿区 (A、D、F 和 G 点) 与尾矿区 (E 和 H 点), 把这 3 个区域内农用土壤中镉、砷、汞的平均含量作为矿区农用土壤的代表性含量。对土壤样品进行地质累积指数计算, 以评估各研究区内土壤的总体污染程度 (表 5)。

根据地质累积指数分析结果 (表 5) 发现, 3 个研究区内土壤中镉污染程度最高, I_{geo} 值均为 6, 属严重污染, 其次是汞, 在冶炼区土壤中其也属严重污染, 在采矿区则为偏重度污染, 污染程度最小的是 As, 在冶炼区土壤中其污染程度较高, 属中度污染, 而在采矿区和尾矿区, 砷和汞对土壤的污染均属于偏中度污染。污染评价结果充分反映了污染源对各研究区土壤影响的程度, 说明矿业活动对农用土壤造成的污染和破坏不容小视。

本研究引入综合地质累积指数 I_{tot} , 将一个地区所有重金属地质累积指数 I_{geo} 的最大值定义为 I_{tot} , 并据此对研究区土壤质量进行评估。从表 5 数据分析可以看出研究区内的综合地累积指数 I_{tot} 值均高于 5, 表明 3 个研究区内农用土壤均受到重金属严重污染, 其中镉的污染最为严重, 成为主要污染因子, 而其余两种有毒元素也为矿区农用土壤的重金属污染做出了不同程度的贡献。

表 5 锡矿山镉矿区土壤中镉、砷、汞的地累积指数及其污染级别

Table 5. I_{geo} and pollution classification of Sb, As and Hg in agricultural soils of Sb mine area in Xikuangshan

研究区	地累积指数 I_{geo}			I_{tot}	分级
	Sb	As	Hg		
冶炼区	9.98 (6)	2.27 (3)	4.57 (5)	9.98	6
采矿区	8.91 (6)	1.90 (2)	3.20 (4)	8.91	6
尾矿区	6.36 (6)	1.11 (2)	1.89(2)	6.36	6

3 结 论

(1) 该镉矿区所调查的农用土壤中镉、砷、汞的平均浓度分别为 2431.81、77.34、1.64 mg/kg, 是湖南土壤中这 3 种元素背景值的 816、5.5、18 倍。同时还发现土壤中这 3 种元素的含量依次为冶炼区 > 采矿区 > 尾矿区。可见, 该矿区长年的采冶活动使上述 3 种元素大量进入矿区周边土壤介质中。

(2) 三个研究区: 冶炼区、采矿区、尾矿区的综合地质累积指数 I_{tot} 分别为 9.98、8.91、6.36, 均大于 5, 按地累积指数评价标准, 这 3 个研究区农用土壤都处于重金属严重污染状态。分析这 3 种元素的地累积指数(表 5)可知, 该镉矿区农用土壤这 3 种重金属元素中镉的污染强度最大, 镉是主要的污染因子, 而汞的污染次之, 砷对土壤重金属污染的贡献最小。

(3) 将调查结果与采样分布点结合分析可知, 镉矿矿业活动严重影响矿区农用土壤的质量, 其生产过程中产生“三废”是矿区内农用土壤镉、砷、汞污染的主要人为源。严格控制、治理选矿污水及采冶矿石产生的烟尘的排放、综合利用矿渣、禁止废石废渣随意堆放是防止矿区土壤环境破坏的根本举措。

参 考 文 献:

- [1] Jung M C, Thornton I, Chon H T. Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu-W mine in Korea [J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 295(1-3): 81-89
- [2] Gregori I D, Fuentes E, Rojas M, Pinochet H, Potin-Gautier M. Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, 5(2): 287-295.
- [3] Liao G L, Liao D X, Li Q M. Heavy metals contamination characteristics in soil of different mining activity zones [J]. *Transactions of Nonferrous Metal Society of China*, 2008, 18(1): 207-211.
- [4] 谢华, 廖晓勇, 陈同斌, 林鉴钊. 污染农田中植物的砷含量及其健康风险评估—以湖南郴州邓家塘为例[J]. *地理研究*, 2005, 24(1): 151-159.
- [5] Rapant S, Dietzova Z, Cicmanova S. Environmental and health risk assessment in abandoned mining area, Zlata Idka, Slovakia [J]. *Environmental Geochemistry*, 2006, 51(3): 387-397.
- [6] Boularbah A, Schwartz C, Bitton G, Morel J L. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: Use of a biotest to assess metal toxicity of tailings and soils [J]. *Chemosphere*, 2006, 63(5): 802-810.
- [7] 匡文龙. 浅谈锡矿山超大型镉矿床的成矿模式[J]. *世界地质*, 2000, 19(1): 26-30.
- [8] 彭建堂, 胡瑞忠. 湘中锡矿山超大型镉矿床的碳、氧同位素体系[J]. *地质论评*, 2001, 47(1): 34-41.
- [9] 伍钢柱. 镉都话镉[J]. *化学教学*, 1995, 3: 25-26.
- [10] 乌家达, 肖启明, 赵守耿. 中国镉矿床[A]. 宋叔和, 等. 中国矿床(上册)[M]. 北京: 地质出版社, 1994: 338-412.
- [11] 涂光炽, 高振敏, 程景平等. 低温地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [12] 何孟常, 季海冰, 赵承易, 谢军, 吴宪明, 李志峰. 镉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.
- [13] 朱静, 吴丰昌, 邓秋静, 邵树勋, 莫昌莉, 潘响亮, 黎文, 张润宇. 湖南锡矿山周边水体的环境特征[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(3): 655-661.
- [14] 潘佑民, 杨国治. 湖南土壤背景值及研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.
- [15] Baroni F, Boscagli A, Protano G, Riccobono F. Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Lantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area [J]. *Environmental Pollution*, 2000, 109(2): 347-352
- [16] Ainsworth N, Cooke J A, Johnson M S. Distribution of antimony in contaminated grassland: 1-vegetation and soils [J]. *Environmental Pollution*, 1990, 65(1): 65-77.
- [17] Okkenhaug G, Zhu Y-G, Luo L, Lei M, Li X, Mulder J. 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.
- [18] Carvalho P C S, Neiva A M R, Silva M M V G. Assessment to the potential mobility and toxicity of metals and metalloids in soils contaminated by old Sb-Au and As-Au mines (NW Portugal) [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, 65(4): 1215-1230.
- [19] Crommentuijn T, Sijm D, de Bruijn J, van den Hoop M, van Leeuwen K, van de Plassche E. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations [J]. *Journal of Environmental Management*, 2000, 60(2): 121-143.
- [20] 齐文启和曹杰山. 镉(Sb)的土壤环境背景值研究[J]. *土壤通报*, 1991, 22(5): 209-211.
- [21] 张国祥, 杨居荣, 华璐. 土壤环境中的砷及其生态效应[J]. *土壤*, 1996, 28(2): 64-68.
- [22] 迟清华. 汞在地壳、岩石和疏松沉积物中的分布[J]. *地球化学*, 2004, 33(6): 641-648.
- [23] 李健, 郑春江. 环境背景值数据手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989, 238-239.
- [24] 宁增平, 肖唐付, 周连碧, 贾彦龙, 杨菲, 孙嘉龙, 何立斌, 李航, 彭景权, 朱正杰. 镉矿区土壤污染初探与土壤环境质量风险评估[J]. *矿物学报*, 2009, 29(S1), 402-404.
- [25] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. *Geojournal*, 1969, 2(3): 108-118.
- [26] Akoto O, Ephraim J H, Darko G. Heavy metals pollution in surface soils in the vicinity of abundant Railway servicing workshop in Kumasi, Ghana [J]. *International Journal of Environmental Research*, 2008, 2(4): 359-364.
- [27] Müller G. Die Schwermetallbelastung Der Sedimenten des Neckars und Seiner Nebenflüsse [J]. *Chemiker-Zeitung*, 1981, 6: 157-164.

Antimony, Arsenic and Mercury Pollution in Agricultural Soil of Antimony Mine Area in Xikuangshan, Hunan

MO Chang-li^{1,2,3}, WU Feng-chang⁴, FU Zhi-you⁴, ZHU Jing⁵, RAN Liang⁶

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Teaching Equipment and Laboratory Management Center, Guiyang University, Guiyang 550005, China; 4. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 5. The College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China; 6. The department of Chemistry and Material Sciences, Guiyang University, Guiyang 550005, China)

Abstract: A field survey and analysis of soils were conducted to investigate the pollution of antimony, arsenic and mercury in agricultural soils of antimony mine area in Xikuangshan, Hunan Province. It was found that the three heavy metals were significantly elevated in soil samples (141.92-8733.26 mg kg⁻¹ Sb, 14.95-363.19 mg kg⁻¹ As and 0.16-5.68 mg kg⁻¹ Hg), which all exceeded their background concentrations in soils of Hunan. The average concentrations of Sb and As were 695 times and 2.3 times higher than the maximum permissible ones in the standard soil samples of Holland respectively, while the content of Hg was close to the maximum permissible one (2.2 mg kg⁻¹) in the latter. The concentrations of the three elements in soil samples of smelting area were the highest in the mining area, smelting area and ore tailing area. Based on the assessment of the three heavy metals contaminated soil samples by the using of Index of geoaccumulation, it was indicated that smelters and mining activities were the main sources of heavy metals pollution of agricultural soils in antimony mine area and antimony pollution played the most important role in heavy metal pollution of soils.

Key words: antimony; arsenic; mercury; agricultural soil; pollution evaluation; Xikuangshan; antimony mine area