

李玲,张国平,刘虹等. 2010. 广西大厂矿区土壤-植物系统中 Sb、As 的迁移转化特征[J]. 环境科学学报, 30(11): 2305-2313

Li L, Zhang G P, Liu H, et al. 2010. Distribution and mobility of Sb and As in topsoils and plants in the Dachang multi-metalliferous mine area, Guangxi, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 30(11): 2305-2313

广西大厂矿区土壤-植物系统中 Sb、As 的迁移转化特征

李玲^{1,2}, 张国平^{1,*}, 刘虹¹, 项萌^{1,2}, 魏晓飞^{1,2}, 李海霞³

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, 贵阳 550002

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

3. 天津师范大学, 天津 300387

收稿日期: 2010-03-19

修回日期: 2010-05-02

录用日期: 2010-06-24

摘要: 以广西大厂多金属矿区为例, 选择了 3 个典型矿渣堆, 对其中的土壤和植物进行样品采集, 分析了土壤与植物样品中 Sb、As 含量的分布特征, 并对土壤样品进行水溶态浸提实验. 结果表明, 矿山活动作为环境中 Sb、As 的一个重要来源, 已经对矿区及其周边环境形成威胁. 土壤 pH 值对 Sb、As 的活动性具有很大影响, pH 值越高, 土壤中 Sb、As 的活动性越高. 相比之下, Sb 比 As 的活动性更强. Sb、As 在矿区土壤-植物体系的分布特征表明, 蜈蚣草对 Sb、As 均具有一定的吸收能力, 其吸收能力均表现为: 根 > 叶 > 茎, 但 Sb 从植物地下部向上部转运的能力较 As 弱.

关键词: 锑; 砷; 矿山; 土壤; 植物; 活动性

文章编号: 0253-2468(2010)11-2305-09

中图分类号: X53

文献标识码: A

Distribution and mobility of Sb and As in topsoils and plants in the Dachang multi-metalliferous mine area, Guangxi, China

LI Ling^{1,2}, ZHANG Guoping^{1,*}, LIU Hong¹, XIANG Meng^{1,2}, WEI Xiaofei^{1,2}, LI Haixia³

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

3. Tianjin Normal University, Tianjin 300387

Received 19 March 2010;

received in revised form 2 May 2010;

accepted 24 June 2010

Abstract: Soil and plant samples from three tailing dumps of the Dachang multi-metalliferous mine area were collected and analyzed by ICP-MS. The distribution and mobility of Sb and As in topsoils and plants were investigated, so as to assess the potential risk of Sb and As to the environment. Antimony and arsenic mobility in the soils was estimated by measuring the soluble fraction. The mobilities of Sb and As show a positive correlation with soil pH. In addition, Sb appears to have a higher mobility than As. Regarding the metalloid enrichment in plants, Sb and As only appear to accumulate in *Pteris vittata*, and the concentrations of Sb and As in plant parts are in the order roots > leaves > shoots. Furthermore, plants in the study area have a lower ability to translocate Sb than As from the root to the epigeal part.

Keywords: antimony; arsenic; mine; topsoil; plant; mobility

1 引言 (Introduction)

随着采矿业的发展, 大量矿山开采后产生的尾矿废渣、矿山废石因长期暴露于地表环境中, 特别是含硫化物矿物与空气和水接触, 导致重金属及其

它有害元素从硫化物矿物中溶解出来并释放到环境中, 从而对矿区及其周边环境造成了严重危害. 由此引发的矿山环境污染及治理问题也越来越受到人们的关注.

锑与砷是含硫化物矿山尾矿中常见的有毒有

基金项目: 中国科学院重要方向项目 (No. KZCXZ-YW-135); 国家自然科学基金 (No. 40773073, 40973084)

Supported by the Funds of the Chinese Academy of Sciences for Key Topics (No. KZCXZ-YW-135) and the National Natural Science Foundation of China (No. 40773073, 40973084)

作者简介: 李玲 (1983—), 女, 博士研究生, E-mail: lynfirst@gmail.com; * 通讯作者 (责任作者) E-mail: Guoping.zhang@tom.com

Biography: LI Ling (1983—), female, Ph. D. candidate, E-mail: lynfirst@gmail.com; * **Corresponding author**, E-mail: Guoping.zhang@tom.com

害元素 (Toshihiko *et al.*, 2004; Casiot *et al.*, 2007; He *et al.*, 2007), 含 Sb 硫化物主要有辉锑矿 (Sb_2S_3), 含 As 硫化物主要有毒砂 ($FeAsS$)、雄黄 (AsS)、雌黄 (As_2S_3) 等. 这些含 Sb、As 的硫化物一旦发生氧化, 就会释放出溶解态的 Sb、As 等金属元素 (同时产生酸), 进而以吸附的形式附着在矿山尾矿中各种固体颗粒物表面. 通常这部分 Sb、As 具有较强的活动性, 易于被水淋滤并扩散进入到周围环境中, 导致矿区附近的河流、土壤及植物中经常能够检测到高含量的 Sb 与 As (Reimann *et al.*, 2009; 2010). 同时, 一系列有关环境中高 Sb、高 As 污染问题的出现, 使人们逐渐意识到研究 Sb、As 环境地球化学行为特征的重要性, 因此, 对 Sb、As 在矿山环境中释放迁移特征的研究也成为有效预防和治理相关矿山环境问题的基础与关键. Sb、As 作为环境中共存的元素, 二者通常具有某些相似的化学与毒理学性质. 研究发现, 环境中的 Sb、As 主要以三价 (Sb^{3+} , As^{3+}) 和五价 (Sb^{5+} , As^{5+}) 两种氧化态存在, 且三价的毒性大于五价 (Gebel, 1997; Wilson *et al.*, 2004). 由于早期针对 As 的毒理学性质的研究较为普遍 (Mandal *et al.*, 2002), 因此, 关于环境中 As 地球化学行为的研究较多. 相对而言, 有关 Sb 环境地球化学行为的研究则相对较少 (Filella *et al.*, 2002; Shotyk *et al.*, 2005). 矿山环境作为 Sb 的一个重要来源, 研究 Sb 在该环境中的释放、迁移及转化规律, 对于了解 Sb 的地球化学行为特征具有重要意义.

基于此, 本研究以广西大厂多金属矿区为例, 对区内典型尾矿渣堆进行土壤-植物体系的样品采集, 通过分析 Sb、As 在该体系中的含量分布特征及其在土壤中的活动性, 研究 Sb、As 在土壤-植物界面的迁移转化规律, 同时探寻 Sb 污染矿区的适生植物, 以期为该地区的矿山环境污染控制及治理提供科学依据, 并为系统认识 Sb 的地球化学行为特征提供参考.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 研究区概况

研究区地处广西壮族自治区西北部南丹县境内 (图 1), 东经 $107^{\circ}35'59'' \sim 107^{\circ}44'02''$, 北纬 $24^{\circ}40'36'' \sim 24^{\circ}56'05''$. 区内矿产资源丰富, 且主要集中在南丹县大厂镇与车河镇一带, 是我国有色金属的重要生产基地. 区内矿山活动频繁, 采矿、选矿及冶炼所产生的废石、矿渣等长期自然堆放, 已经对矿

区河流环境造成了一定的影响 (周永章等, 2005; 李玲等, 2009). 经实地调研, 本研究选取茶山、五一矿和三岔河 3 个大型矿渣堆作为研究对象 (图 1). 这 3 个矿渣堆均位于区内河流的上游, 其中, 茶山和五一矿仍在进行矿山开采活动, 茶山矿于 1972 年正式开采, 1982 年开始投产选矿业, 至今已成为规模较大的矿业基地, 其采矿尾渣与选矿尾砂的堆放均极具规模; 五一矿的矿渣堆放则相对较为零乱, 不同时期采选产生的大小不等的矿渣堆从河边一直蔓延至山谷深处; 三岔河矿渣堆的堆放时间较早, 其中, 大量采矿废石、尾渣等因长期暴露在空气中已发生明显风化, 并呈黑灰色废石堆状; 同时, 由于该废石堆孔径较大、堆积松散, 极有可能受到雨水等地表径流的作用而将大量金属元素淋溶到周边环境中. 尽管如此, 这 3 个矿渣堆上仍生长着相当数量的植物. 此外, 本研究的参考区选在远离矿区且不受矿山开采活动直接影响的长老乡和下考乡, 也可视作背景区; 地理位置上, 参考区位于矿区的下游, 并且参考区土壤中生长的植物与矿渣堆上一致.

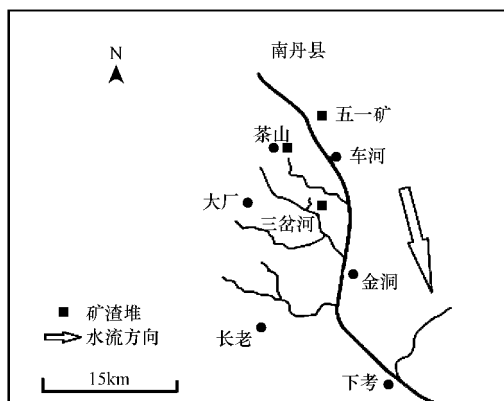


图 1 研究区地理位置

Fig. 1 Location map showing the mine sites described in the study area

2.2 样品采集

2.2.1 土壤样品 由于矿山开采和选冶等活动产生的矿山废渣通常包含了多种类型的矿山废石、金属矿物及其风化产物, 同时, 伴随矿山开采产生的部分原生土壤也混合其中. 因此, 在 3 个矿渣堆中采集的样品尽管定义为土壤样品, 矿渣仍是其主要组成部分. 本研究分别于茶山、五一矿和三岔河的矿渣堆中分区域各采集了 3 件土壤混合样品, 具体操作为: 在每个矿渣堆上分 3 个区域, 相互间隔约 10 ~ 20m, 每个区域平均采样面积约 $20m^2$, 于各区域

内采集目标植物(蜈蚣草、斑茅、五节芒和粽叶芦)各 2 件,将这些植物对应的土壤收集,即为 1 土壤混合样品,该混合样品均为表层土壤混合样。参考区则全部是原生土壤样品,共 4 件。将采集好的土壤样品(平均每件 500g)分别装于聚乙烯密封袋中,带回实验室,自然风干后,用玛瑙研钵研磨至小于 100 目(粒径 0.15 mm)保存,待用。

2.2.2 植物样品 经野外实地调研发现,这 3 个矿渣堆上具有较好生长优势的植物分别是蜈蚣草、斑茅、五节芒和粽叶芦,因此,选为本研究的目标植物,并分别对 3 个矿渣堆中这 4 种植物各采集 6 件样品,平均每个矿渣堆上采集植物 24 件。同时,也在参考区采集相对应的 4 种植物各 4 件,共 16 件。所采集的植物包含了完整的根、茎、叶部分,分别装于聚乙烯袋中,带回实验室,自然洗净后,加去离子水用超声波清洗机振荡洗净 3 次,再自然晾干,最后用研磨机(型号 A11 Basic,德国 IKA 公司)将植物分为根、茎、叶粉碎并保存,待用。

2.3 分析方法

将研磨好的土壤样品(0.01g)与植物样品(0.05g)分别置于聚四氟乙烯闷罐内,加 1 mL HNO_3 和 0.5 mL HF,用不锈钢套密封,置于烘箱中于 170℃(内部压力约为 7.9×10^5 Pa)分别加热 12h 与 9h,样品完全消解后赶尽 HF,用 HNO_3 重新溶解后定容至 50 mL,于 4℃保存,待测。样品处理过程中用的 HNO_3 和 HF 均已经过亚沸蒸馏(型号 DST-1000,美国 Savillex 公司)纯化,用的水是美国 Milli-Q 系统生产的去离子水(18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

土壤中水溶态 Sb、As 的提取方法为:按照固液比 1:10(m/V)(Flynn *et al.* 2003; Ettler *et al.* 2007)将 2g 土壤样品加上 20mL 去离子水,充分混匀后水平振荡 2.5h(振荡频率:300 $\text{次} \cdot \text{min}^{-1}$),再用高速离心机(10000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)离心 10min,取上清液,其中部分清液样品立即用便携式 Hanna pH 计测定土壤 pH 值,余下部分清液样品则于 4℃保存,待测。

样品总 Sb、总 As 含量用 ICP-MS(型号 Platform

ICP 英国 Micromass 公司)测定;同时测定消解空白和参考标准样(国家标准物质中心:土壤 GBW-07404,植物 GBW-07604)以对土壤和植物样品的测定进行质量控制,得到的土壤样品测定误差范围平均值分别是 $4.6\% \pm 0.6\%$ (Sb)和 $3.3\% \pm 0.2\%$ (As);植物样品测定误差范围平均值分别是 $5.9\% \pm 0.5\%$ (Sb)和 $5.2\% \pm 0.4\%$ (As)。土壤与植物样品的分析结果均以干重计。

3 结果(Results)

3.1 矿渣堆土壤中的 Sb、As 含量特征

3.1.1 总 Sb 和总 As 表 1 列出了矿区 3 个典型矿渣堆土壤及参考区土壤中的总 Sb、总 As 含量特征。广西土壤中 Sb 的背景值为 $2.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,明显高于中国土壤 Sb 的平均值($1.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和世界土壤 Sb 的平均值($1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)(齐文启,1991),而本研究区又位于 Sb 成矿带上(王登红,2004),其土壤中的 Sb 含量显然更高。由表 1 可知,参考区土壤中 Sb 的均值为 $28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,As 的均值高达 $75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,是我国土壤 As 背景值($11.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,魏复盛等,1991)的 6.7 倍,由于参考区位于矿区下游,可能受到矿山活动的间接影响。受矿山活动直接影响的矿渣土壤中,Sb、As 含量则更高,对这 3 个矿渣堆的研究结果显示,其 Sb、As 含量平均值分别是参考区的 66 倍(Sb)和 146 倍(As)。由此可见,矿渣堆的长期自然堆放作为一个重要的污染源,对矿区生态环境造成了严重的影响。

茶山和三岔河矿渣堆土壤中的 Sb、As 含量分布较五一矿均匀,而五一矿不同矿渣土壤中 Sb、As 含量的差别很大,这可能与各矿渣堆堆放的矿渣情况有关,通常矿渣包含矿山开采后的废渣以及矿石选冶后的废渣,还有部分原生土壤,一方面受其母岩影响,矿渣本身成分与含量不尽相同;另一方面,这些矿渣在长期的自然堆放过程中,风化、淋溶等自然作用也会导致矿渣成分及含量的变化(Moncur *et al.* 2005; Murciego *et al.* 2007)。

表 1 研究区土壤中的 pH 值及总 Sb、总 As 含量

Table 1 The pH, and total Sb and As content in soil samples from mines and reference areas

采样点	pH		Sb/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		As/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	
	范围	M \pm S. D.	范围	M \pm S. D.	范围	M \pm S. D.
茶山($n=3$)	5.60 ~ 6.66	6.21 \pm 0.55	296 ~ 826	557 \pm 265	17118 ~ 23096	19014 \pm 3539
三岔河($n=3$)	7.31 ~ 7.72	7.53 \pm 0.21	2252 ~ 4999	3196 \pm 1562	228 ~ 309	266 \pm 41
五一矿($n=3$)	2.72 ~ 7.90	5.34 \pm 2.59	49 ~ 3103	1199 \pm 1661	290 ~ 18232	10078 \pm 9082
参考区($n=4$)	5.58 ~ 7.79	6.98 \pm 0.97	22 ~ 35	28 \pm 6	40 ~ 130	75 \pm 39

注: M \pm S. D. 表示平均值 \pm 标准偏差; n 为样品数。

3.1.2 Sb、As 的可溶性研究 通过对矿渣土壤中 Sb、As 进行水溶态浸提研究,分析这类元素在矿渣土壤中的活动性.矿渣中的 Sb、As 通常包含矿物态的 Sb、As,主要是辉锑矿(Sb_2S_3)、砷黄铁矿($FeAsS$)、雄黄(AsS)、雌黄(As_2S_3),这类硫化物矿物通常具有较低的可溶性(Sadiq *et al.*, 1983; Hammel *et al.*, 2000);还包含矿物风化、氧化后滞留在固体表面的 Sb、As,这部分 Sb、As 通常具有高的活动性,极易在地表水的淋滤作用下迁移扩散,也容易被植物根系吸收,因而这部分 Sb、As 具有重要的环境意义.

本研究通过用去离子水浸提矿渣样品,实验得到的水溶态 Sb、As 一般是被滞留在固体表面的 Sb、As.图 2 显示了研究区 3 个矿渣堆土壤中 Sb、As 的浸提率.由图 2 可知,水溶态 Sb、As 含量占矿渣土壤总 Sb、As 含量的百分比 $\leq 1\%$,表明附着在矿渣固体表面的 Sb、As 很少,这在其他研究中有类似发现(Flynn *et al.*, 2003; Baroni *et al.*, 2004),这可能与 Sb、As 易被土壤中 Fe、Al、Mn 的氢氧化物或有机质等吸附有关(Lintschinger *et al.*, 1998; Tighe *et al.*, 2005).尽管 Sb 与 As 拥有一些相似的地球化学和毒理学特征,但本研究中 Sb、As 的浸提率为 $Sb > As$,表明 Sb 在矿渣土壤中的活动性相对较强,这与 Gal 等(2006)的研究结论一致.原因可能与该矿渣土壤中 Al 的氢氧化物含量有关,Takahashi 等(2009)研究发现,土壤中无定形的 Fe 化合物对 Sb^{5+} 具有较强的吸附能力,无定形的 Al 化合物对 Sb^{5+} 的吸附能力相对较低,而 As^{5+} 则可同时被土壤中无定形的 Fe、Al 化合物吸附.由于土壤中的 Sb 主要以 Sb^{5+} 形态存在,几乎占土壤 Sb 总量的 90% 以上(何孟常等 2003),因而在 Al 氢氧化物较为富集

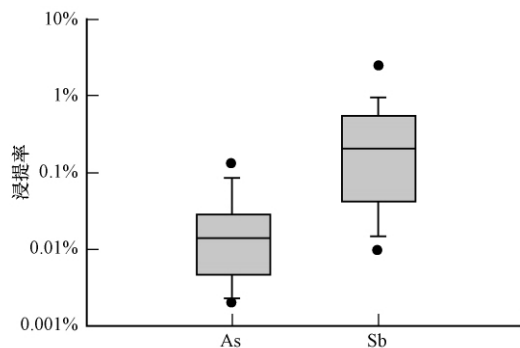


图 2 研究区矿渣土壤中水溶态 Sb、As 的浸提率

Fig. 2 The percentage of soluble Sb and As in soil samples from mines

的土壤中, Sb 就会比 As 具有较强的活动性,因此,需要对该矿区土壤中的矿物成分做进一步分析.

土壤 pH 值对土壤中元素的释放具有一定的影响(Masscheleyn *et al.*, 1991; Basta *et al.*, 1992; McBride *et al.*, 1997; de Matos *et al.*, 2001).本研究区矿渣土壤 pH 值对 Sb、As 活动性的影响结果(图 3)表明,水溶态 Sb、As 占总量的百分比随着矿渣土壤 pH 值的升高而增加,说明弱碱性至碱性环境更利于 Sb、As 从矿渣中释放出来,这可能与 Sb、As 在地表环境中主要以氧阴离子形式存在有关(Cutter *et al.*, 2001; Tschan *et al.*, 2008; 2009),当土壤溶液 pH 值增大的时候,以氧阴离子形式存在的 Sb、As 难于被土壤中的矿物吸附,从而表现出较强的活性.

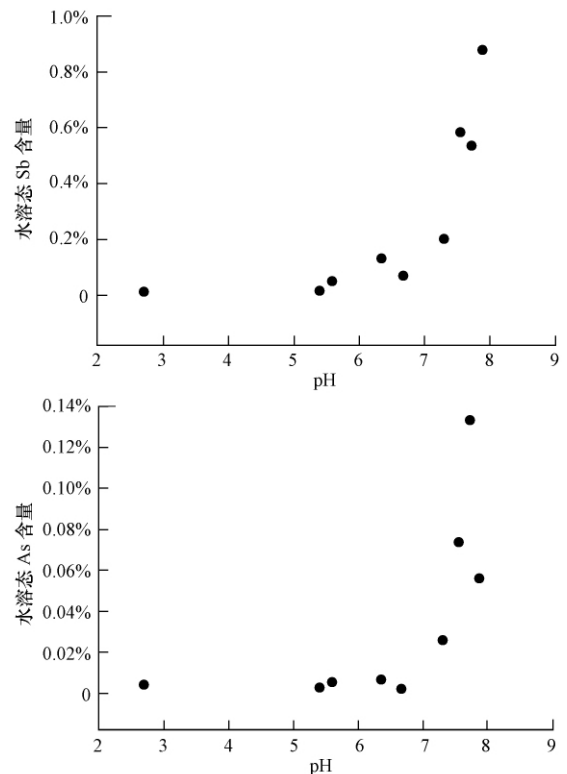


图 3 研究区矿渣土壤 pH 值对 Sb、As 活动性的影响

Fig. 3 Effect of soil pH on the mobility of Sb and As from mines

3.2 矿区植物中 Sb、As 的分布特征

土壤中可溶态金属元素除了因淋滤作用发生迁移扩散外,还有一部分会被其中生长的植物根系吸收,进而传输到植物地上部分.通过对矿区植物中 Sb、As 含量分布特征进行研究,可为进一步分析 Sb、As 从土壤进入到植物体系的迁移机理提供依据,同时有助于探寻 Sb 污染矿区环境中的适生植物及超富集植物.表 2 列出了研究区矿渣堆与背景土壤中 4 种主要植物的 Sb、As 含量特征.由表 2 可知,

生长在矿渣堆上的 4 类植物中 Sb、As 含量都明显高于参考区植物,表明矿山开采活动存在着巨大的潜在危害,同时也表明蜈蚣草、斑茅、五节芒和粽叶芦

都是耐重金属毒性较强的植物,均能在 Sb、As 含量较高的矿渣堆中生长,并能吸收一定量的 Sb、As 等重金属元素.

表 2 研究区植物中 Sb、As 含量

Table 2 Total Sb and As content in plant samples from mines and reference areas

植物类型	Sb/(mg·kg ⁻¹)		As/(mg·kg ⁻¹)	
	矿渣堆(n=18)	参考区(n=4)	矿渣堆(n=18)	参考区(n=4)
蜈蚣草 <i>Pteris vittata</i>	119.3 ± 42.9	3.9 ± 1.2	2343.3 ± 955.6	107.1 ± 27.5
斑茅 <i>Saccharum arundinaceum</i>	43.9 ± 36.0	2.4 ± 0.9	133.8 ± 177.7	5.6 ± 4.0
五节芒 <i>Miscanthus floridulus</i>	46.1 ± 37.9	6.5 ± 8.0	96.7 ± 117.2	9.4 ± 5.9
粽叶芦 <i>Thysanolaena maxima</i>	52.2 ± 41.8	2.2 ± 1.6	161.3 ± 167.8	7.8 ± 3.0

图 4 分别反映了研究区 3 个矿渣堆中生长的 4 种主要植物各部分(根、茎、叶)的 Sb、As 分布情况.由图 4 中可知,蜈蚣草具有明显吸收 As 的特征,这在其他研究中也已得到证实(Ma et al., 2001; Chen et al., 2002; Wei et al., 2007),其根、茎、叶对 As 的

吸收能力表现为:根 > 叶 > 茎.而研究区内这 4 种植物对 Sb 也都表现出不同程度的吸收能力,相对而言,蜈蚣草对 Sb 的吸收更具优势, Sb 在其中的吸收能力同样是:根 > 叶 > 茎. Sb 在五节芒和粽叶芦中的吸收能力则主要表现为:叶 > 根 > 茎,而在斑茅

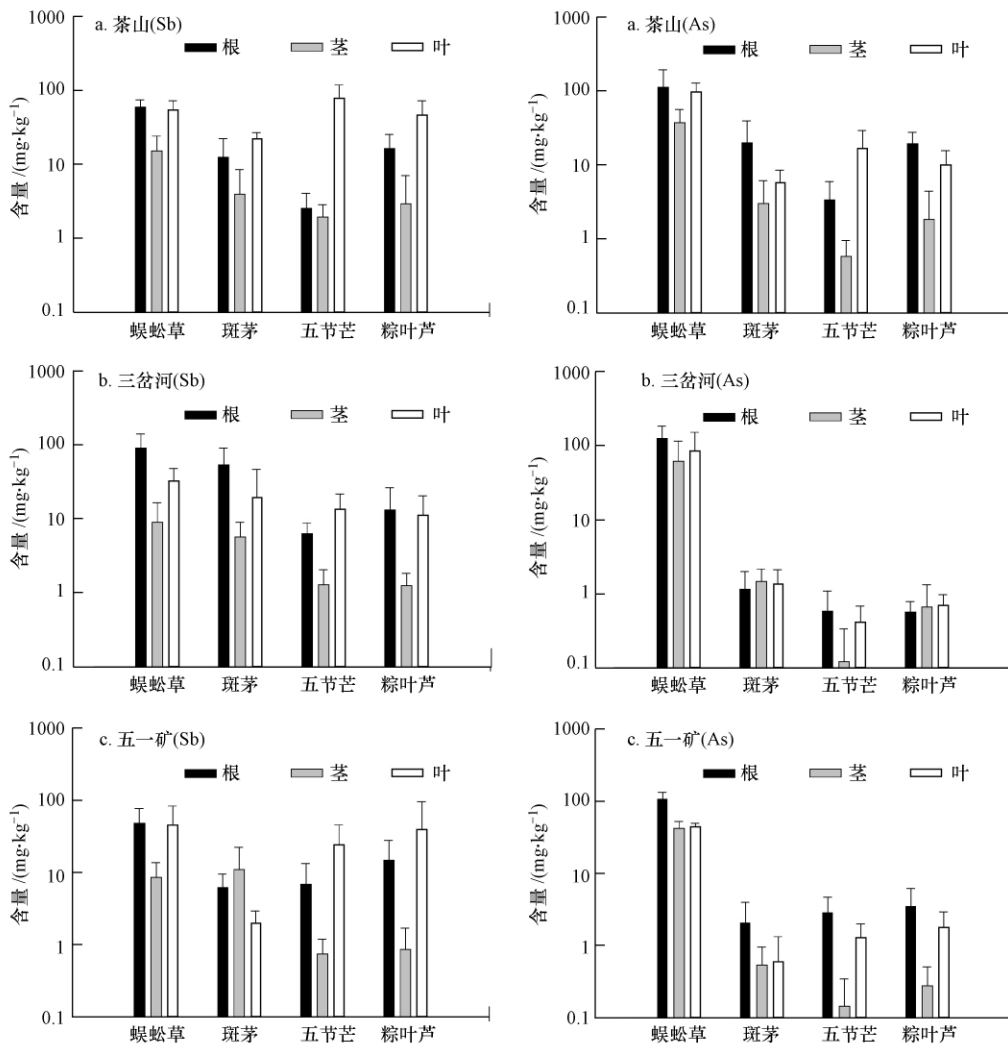


图 4 研究区矿渣堆植物中 Sb、As 含量分布(a. 茶山 b. 三岔河 c. 五一矿)

Fig. 4 Distribution of total Sb and As in plant samples from mines (a. Chashan mine; b. Sanchahe mine; c. Wuyikuang mine)

中的分布显得不均,这可能与斑茅本身难以区分茎、叶有关,但就斑茅地上(茎/叶)与地下(根)部分中Sb的分布特征而言,则主要表现为地上部 > 地下部。

3.3 矿区土壤-植物体系中的Sb、As迁移特征研究
植物富集系数(Plant Accumulation Coefficient, PAC)和迁移系数(Translocation Coefficient, TC)分别用来反映植物对某种元素的富集能力,以及该元素在植物体中的迁移能力(Baroni *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2007)。PAC是某种元素在植物体地上部分中的含量与该植物所生长土壤中该元素含量的比值,而TC是植物地上部分中某元素的含量与其根部中该元素含量的比值。当植物能够从土壤中吸附相当高含量的一种或多种重金属元素时,并且这些重金属元素都大量被吸收在植物

的地上部分,那么该种植物即可作为这类重金属元素的超富集植物(Baker *et al.*, 1983; 1989; 陈同斌等, 2005)。根据超富集植物的选择条件: $PAC > 1$ 且 $TC > 1$, 本研究中只有三岔河矿渣堆的蜈蚣草(图5b)对As的吸收符合这一特征,而蜈蚣草在茶山和五一矿渣堆中的这种特征(图5a, 5c)并不明显,这可能与土壤中As污染的程度有关。韦朝阳等(2008)的研究表明,蜈蚣草对As污染土壤的植物修复效率随着土壤As含量的增加而逐渐降低,蜈蚣草较适用于轻度As污染土壤的修复。本文中也只有三岔河矿渣堆土壤中的As含量相对较少。就植物对Sb的富集与迁移能力而言,这4类植物均未达到Sb超富集植物的条件,但仍表现出良好的生长优势与耐受能力,因此,可以作为这类矿渣的适生植物使用。

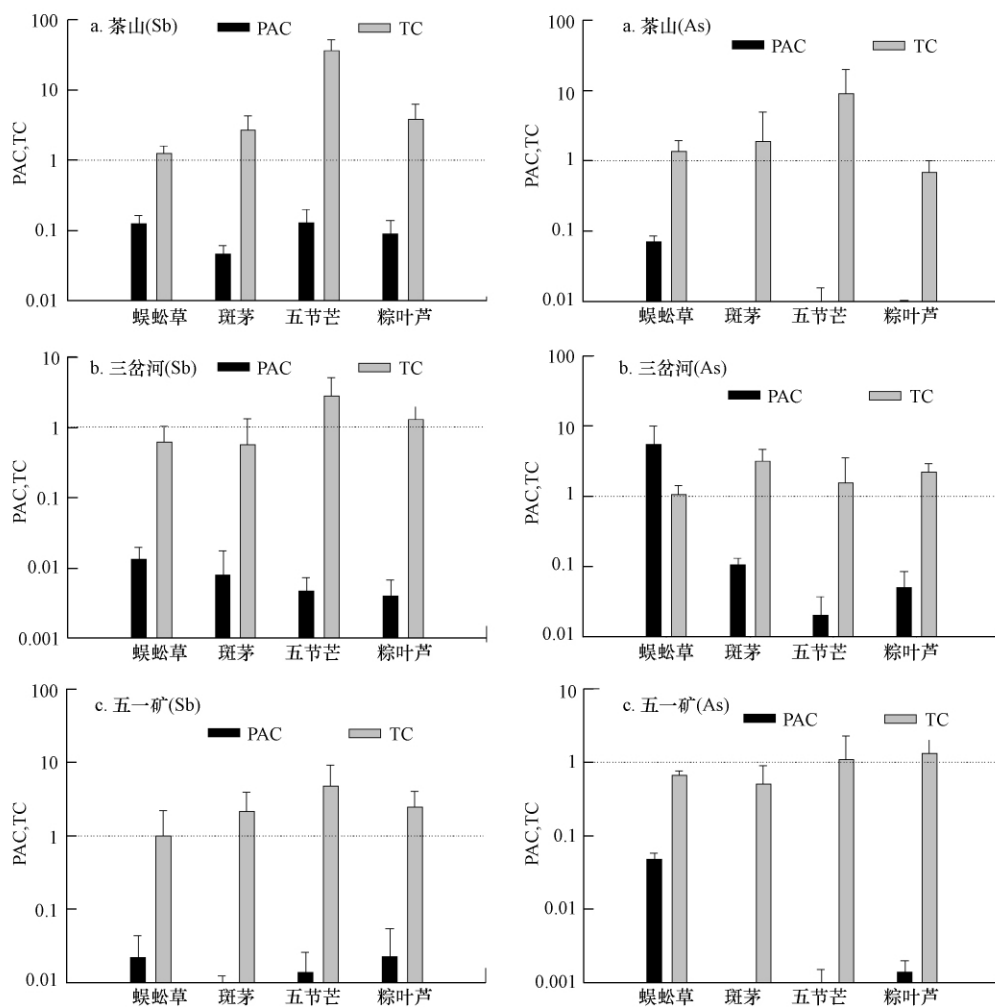


图5 研究区矿渣堆植物中Sb、As的富集与迁移能力

Fig. 5 The PAC and TC of Sb and As in plant samples from mines

对 4 类植物在矿渣堆中的迁移系数进行比较分析,发现只有五节芒和粽叶芦对 Sb 从根部到地上部(茎/叶)具有较好的转运能力,而 4 类植物对 As 都表现出了良好的转运能力,说明 Sb 在植物体中的转运能力相对于 As 较弱(Dominguez *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2009)。

对 Sb、As 在 3 个矿渣堆植物地上部与根部的含量分布特征做相关性分析,结果见图 6。由图 6a 可知,植物地上部与根部 As 含量呈显著正相关($r = 0.91$, $p < 0.05$),表明矿区植物地上部的 As 与其根部来源关系密切。对于生长在矿区中的植物,大量的矿渣粉尘也是植物吸收重金属的一个重要来源,尤其是粉尘对植物叶片部分的影响。但对植物叶片与根部 As 含量的相关分析发现(图 6b),其叶片中吸收的 As 与其根部 As 亦呈显著正相关($r = 0.83$,

$p < 0.05$)。进一步表明矿区植物叶片部中的 As 大部分来自其根部向地上部的运输。而 Sb 在植物地上部与根部的含量则不相关($r = 0.19$ 图略),表明矿渣堆植物中吸收的 Sb 并非单一的来自矿渣土壤的释放,还有可能来自大气沉降。研究表明, Sb 在大气中具有较强的迁移能力,通过气溶胶形式沉降的 Sb 可被植物地上部吸附(Ainsworth *et al.*, 1990; Hinton *et al.*, 1995; Robinson *et al.*, 2008)。结合该特征再次讨论 Sb 在植物体内的迁移转运,由于植物地上部分与根部的 Sb 来源并不一致,则地上部分中来自根部转运的 Sb 应该更少,这进一步表明 Sb 在植物中具有较弱的迁移转运能力。因此,对这类矿渣中生长的植物进行研究,有利于揭示 Sb、As 等有毒有害元素在土壤-植物体系的迁移特征,为矿山治理与修复提供可靠的科学依据。

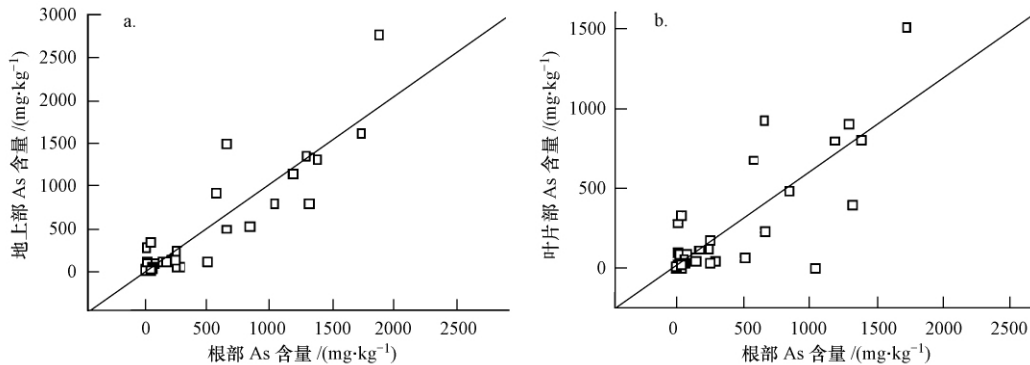


图 6 研究区矿渣堆植物的地上部分与根部 As 含量相关性(a. 地上部与根部 b. 叶片部与根部)

Fig. 6 Correlation of total As content in the epigeal part and root of plant samples from mines (a. epigeal part-root, b. leaf-root)

4 结论(Conclusions)

1) 矿山开采和选冶、废弃(尾)矿渣的堆放已成为矿山环境 Sb、As 的一个主要来源,并对矿区及其周边环境造成巨大的潜在危害。

2) 矿渣中 Sb、As 的水溶态浸提实验结果表明, Sb 在矿区土壤中的活动性较 As 强。土壤 pH 值对 Sb、As 活动性的影响结果表明,弱碱性至碱性环境更有利于 Sb、As 从矿渣堆中释放出来。

3) 蜈蚣草、斑茅、五节芒和粽叶芦均可作为矿区适生植物使用。其中,蜈蚣草对 Sb、As 均表现出一定的吸收能力,且 Sb、As 在蜈蚣草中的吸收能力都是:根 > 叶 > 茎。Sb、As 在植物体中迁移特征的研究结果表明, Sb 从地下到地上部的转运能力相对 As 弱;植物地上部与植物根部 As 含量呈正相关关系,表明矿区植物地上部中的 As 主要来自其根部的

运输。根据超富集植物的选择条件,本次研究未能发现对 Sb 具有超富集特征的植物。

致谢(Acknowledgement):感谢中国科学院地球化学研究所地表地球化学过程与生态环境效应研究组的老师及同学们对本研究给予的支持与帮助。

责任作者简介:张国平(1966—),男,研究员,博士生导师,主要从事环境地球化学研究,具体方向为:矿山环境中锑的地球化学过程及影响;锑作为全球污染物的来源、迁移及归宿。

参考文献(References):

- Ainsworth N, Cooke J A, Johnson M S. 1990. Distribution of antimony in contaminated grassland: 1-Vegetation and soils [J]. *Environmental Pollution*, 65: 65-77
- Baker A J M, Brooks R R, Pease A J, *et al.* 1983. Studies on copper and cobalt tolerance in three closely related taxa within the genus

- Silene* L. (Caryophyllaceae) from Zaïre [J]. *Plant and Soil*, 73: 377—385
- Baker A J M, Brooks R R. 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry [J]. *Biorecovery*, 1(2): 81—126
- Baroni F, Boscagli A, Di Lella L A, *et al.* 2004. Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy) [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 81: 1—14
- Baroni F, Boscagli A, Protano G, *et al.* 2000. Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area [J]. *Environmental Pollution*, 109: 347—352
- Basta N T, Tabatabai M A. 1992. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH [J]. *Soil Science*, 153: 195—204
- Casiot C, Ujevic M, Munoz M, *et al.* 2007. Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (Upper Orb basin, France) [J]. *Applied Geochemistry*, 22: 788—798
- Chen T B, Wei C Y, Huang Z C, *et al.* 2002. Arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and its arsenic accumulation [J]. *Chinese Science Bulletin*, 47: 902—905
- 陈同斌, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 2005. 关于 hyperaccumulator 中文译名的探讨 [J]. *环境科学学报* 25(9): 1148—1150
- Chen T B, Yan X L, Liao X Y, *et al.* 2005. Perspective on the translation of the English term “hyperaccumulator” into Chinese [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25(9): 1148—1150 (in Chinese)
- Cutter G A, Cutter L S, Featherstone A M, *et al.* 2001. Antimony and arsenic biogeochemistry in the western Atlantic Ocean [J]. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 48: 2895—2915
- de Matos A T, Fontes M P F, da Costa L M, *et al.* 2001. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils [J]. *Environmental Pollution*, 111: 429—435
- Dominguez M T, Maranon T, Murillo J M, *et al.* 2008. Trace element accumulation in woody plants of the Guadimar Valley, SW Spain: A large-scale phytomanagement case study [J]. *Environmental Pollution*, 152: 50—59
- Ettler V, Mihaljevic M, Sebek O, *et al.* 2007. Antimony availability in highly polluted soils and sediments — A comparison of single extractions [J]. *Chemosphere*, 68: 455—463
- Filella M, Belzile N, Chen Y W. 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence [J]. *Earth-Science Reviews*, 57: 125—176
- Flynn H C, Meharg A A, Bowyer P K, *et al.* 2003. Antimony bioavailability in mine soils [J]. *Environmental Pollution*, 124: 93—100
- Gál J, Hursthouse A S, Cuthbert S J. 2006. Chemical availability of arsenic and antimony in industrial soils [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 3: 149—153
- Gebel T, 1997. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology [J]. *Chemo-Biological Interactions*, 107: 131—144
- Hammel W, Debus R, Steubing L. 2000. Mobility of antimony in soil and its availability to plants [J]. *Chemosphere*, 41: 1791—1798
- 何孟常, 云影. 2003. 锑矿区土壤中锑的形态及生物有效性 [J]. *环境化学* 22(2): 126—130
- He M C, Yun Y. 2003. The speciation and bioavailability of antimony in the soils near antimony mine area [J]. *Environmental Chemistry*, 22(2): 126—130 (in Chinese)
- He M C. 2007. Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 29: 209—219
- Hinton T G, Kopp P, Ibrahim S, *et al.* 1995. A comparison of techniques used to estimate the amount of resuspended soil on plant surfaces [J]. *Health Physics*, 68: 523—531
- 李玲, 张国平, 刘虹, 等. 2009. 广西大厂多金属矿区河流中 Sb 和 As 的迁移及环境影响 [J]. *环境科学研究* 22(6): 682—687
- Li L, Zhang G P, Liu H, *et al.* 2009. Antimony and arsenic migration and environmental impacts on river draining the Dachang multi-metalliferous mine area, Guangxi, China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 22(6): 682—687 (in Chinese)
- Lintschinger J, Michalke B, Schulte-Hostede S, *et al.* 1998. Studies on speciation of antimony in soil contaminated by industrial activity [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 72: 11—25
- Ma L Q, Komar K M, Tu C, *et al.* 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic [J]. *Nature*, 411: 579
- Mandal B K, Suzuki K T. 2002. Arsenic round the world: a review [J]. *Talanta*, 58: 201—235
- Masseheleyn P H, Delaune R D, Patrick W H. 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 25: 1414—1419
- McBride M, Sauve S, Hendershot W. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils [J]. *European Journal of Soil Science*, 48: 337—346
- Moncur M C, Ptacek C J, Blowes D W, *et al.* 2005. Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment [J]. *Applied Geochemistry*, 20(3): 639—659
- Murciego A M, Sanchez A G, Gonzalez M A R, *et al.* 2007. Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *Dittrichia viscosa*) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain) [J]. *Environmental Pollution*, 145: 15—21
- 齐文启, 曹杰山. 1991. 锑 (sb) 的土壤环境背景值研究 [J]. *土壤通报*, 22(5): 209—210
- Qi W Q, Cao J S. 1991. Study on the background contents of Sb in soils [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 22(5): 209—210 (in Chinese)
- Reimann C, Matschullat J, Birke M, *et al.* 2009. Arsenic distribution in the environment: The effects of scale [J]. *Applied Geochemistry*, 24

- (7): 1147—1167
- Reimann C, Matschullat J, Birke M, *et al.* 2010. Antimony in the environment: Lessons from geochemical mapping [J]. *Applied Geochemistry*, 25(2): 175—198
- Robinson B H, Bischofberger S, Stoll A, *et al.* 2008. Plant uptake of trace elements on a Swiss military shooting range: Uptake pathways and land management implications [J]. *Environmental Pollution*, 153: 668—676
- Sadiq M, Zaidi T H, Mian A A. 1983. Environmental behavior of arsenic in soils-theoretical [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 20: 369—377
- Shotyk W, Krachler M, Chen B. 2005. Antimony: global environmental contaminant [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 7: 1135—1136
- Takahashi T, Shozugawa K, Matsuo M. 2009. Contribution of amorphous iron compounds to adsorptions of pentavalent antimony by soils [J]. *Water Air Soil Pollution*, 208(1-4): 165—172
- Tighe M, Lockwood P, Wilson S. 2005. Adsorption of antimony(V) by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 7: 1177—1185
- Toshihiko O, Fuminori S, Naofumi K, *et al.* 2004. Mechanisms of arsenic immobilization in a biomat from mine discharge water [J]. *Chemical Geology*, 212: 279—290
- Tschan M, Robinson B, Schulin R. 2008. Antimony uptake by *Zea mays* (L.) and *Helianthus annuus* (L.) from nutrient solution [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 30: 187—191
- Tschan M, Robinson B, Schulin R. 2009. Antimony in the soil-plant system — a review [J]. *Environmental Chemistry*, 6: 106—115
- 王登红, 陈毓川, 陈文, 等. 2004. 广西南丹大厂超大型锡多金属矿床的成矿时代[J]. *地质学报*, 78(1): 132—138
- Wang D H, Chen Y C, Chen W, *et al.* 2004. Dating the Dachang giant Tin—Polymetallic deposit in Nandan, Guangxi [J]. *Acta Geologica Sinica*, 78(1): 132—138 (in Chinese)
- Wang H B, Wong M H, Lan C Y, *et al.* 2007. Uptake and accumulation of arsenic by 11 *Pteris* taxa from southern China [J]. *Environmental Pollution*, 145: 225—233
- Wei C Y, Wang C, Sun X, *et al.* 2007. Arsenic accumulation by ferns: a field survey in southern China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 29: 169—177
- 韦朝阳, 郑歆, 孙歆, 等. 2008. 不同来源蜈蚣草吸收富集砷的特征及植物修复效率的探讨[J]. *土壤*, 40(3): 474—478
- Wei C Y, Zheng H, Sun X, *et al.* 2008. Characteristics of arsenic enrichment by plants of *Pteris Vittata* different in source and their phytoremediation efficiency [J]. *Soils*, 40(3): 474—478 (in Chinese)
- 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 1991. 中国土壤环境背景值研究[J]. *环境科学*, 12(4): 12—20
- Wei F S, Chen J S, Wu Y Y, *et al.* 1991. Study on the background contents on 61 elements of soils in China [J]. *Environmental Science*, 12(4): 12—20 (in Chinese)
- Wilson N J, Craw D, Hunter K. 2004. Contributions of discharges from a historic antimony mine to metalloid content of river waters, Marlborough, New Zealand [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 84: 127—139
- Zhang G P, Liu C Q, Liu H, *et al.* 2009. Mobilisation and transport of arsenic and antimony in the adjacent environment of Yata gold mine, Guizhou province, China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 11: 1570—1578
- 周永章, 宋书巧, 张澄博, 等. 2005. 河流对矿山及矿山开发的水环境地球化学响应——以广西刁江水系为例[J]. *地质通报*, 24(10-11): 940—944
- Zhou Y Z, Song S Q, Zhang C B, *et al.* 2005. Water environmental geochemical response of rivers to mines and mining activity — A case study of the Diaojiang River drainage system, Guangxi, China [J]. *Geological Bulletin of China*, 24(10-11): 940—944 (in Chinese)