

锑在淮北芦岭矿区土壤和水体中的分布及其环境效应

齐翠翠^{1,2,3}, 刘桂建¹, 康 彧¹, 周春财¹

(1. 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 合肥 230026;
2. 中国科学技术大学—香港城市大学 苏州联合实验室, 苏州 215000; 3. 安徽省环境科学研究院, 合肥 230022)

摘要: 锑是近年来受到普遍关注的有害微量元素, 广泛的存在于环境中。煤炭的开采利用向环境中释放的锑成为煤矿区环境中锑的重要污染源。矿区承载了煤的开采堆放加工等诸多活动, 然而锑在煤矿区的分布及其相关的环境效应至今报道较少。本文以安徽淮北芦岭矿区为研究对象, 共收集 38 个表层土壤样和塌陷湖及周边水体水样。通过分析得出: 锑在土样中的平均浓度为 4.5×10^{-6} , 矸石堆放和煤的洗选是矿区土壤中锑的重要来源, 已形成轻度污染, 锑主要与土壤中固定相结合, 但矿区的强氧化环境和酸性废水会加速矿物中锑的释放; 三个塌陷湖和背景水体中锑的平均浓度分别为 1.3×10^{-9} 和 0.7×10^{-9} , 主要来源于矿区的人为活动, 但尚未在水深 40 ~ 60 cm 处形成富集, 基于多个饮用水标准, 评价其仍可作为矿区的生活和饮用水源。

关键词: 锑; 矿区土壤; 水体; 分布; 环境效应

中图分类号: X753; X501 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-9901(2011)02-0350-06

Distribution of antimony in surficial environment of Luling coal mine in Huaibei, China

QI Cui-cui^{1,2,3}, LIU Gui-jian¹, KANG Yu¹, ZHOU Chun-cai¹

(1. CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Material and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Advanced Lab on Environmental Research and Technology, Suzhou Institute for Advance Study, USTC-CityU, Suzhou 215000, China; 3. Research Academy of Environmental Sciences of Anhui province, Hefei 230022, China)

Abstract: Antimony (Sb) has been paid more and more attention recently because of its potential toxicity in environment. Usage of coal plays an important role in release of Sb. During mining, combustion and other utilization processing of coal, Sb is prone to volatilize into atmosphere and enrich in different residue, especially in coal mine field while the investigation on which is scarce. In this paper, we look into Luling coal mine in Huaibei of Anhui and collect 38 samples of surface soil and water. The surface soil is polluted with the average content of Sb is 4.5×10^{-6} which is mainly caused by the deposition of coal parting and coal cleaning process. But the release maybe accelerated due to the increased oxidation rates and acid mine drainage; mean content of Sb in slumping water is 1.3×10^{-9} which show slight pollution comparing with 0.7×10^{-9} of Sb in flowing creek water. It's concluded that slumping water in Luling mine is secure for everyday living and drinking purpose.

Key words: antimony; coal soil; water; distribution; environmental impact

近年来, Sb 被认为是全球性的污染物而引起国际科学界的高度关注; Sb 及锑化物被美国 EPA 列入优先控制污染物, 同时被欧盟巴塞尔公约列入危

险废物 (Council of the European Communities, 1976; USEPA, 1979; Brannon et al, 1985; Andreas et al, 2006)。90 年代美国国会颁布的《洁净空气补充法

收稿日期: 2011-02-15

基金项目: 国家自然科学基金 (40632011, 40873070)

通讯作者: 刘桂建, E-mail: lgj@ustc.edu.cn

案 CAAA,1990》加强了对环境污染的控制,该法案列出了严格控制排放的 11 种元素,其中包括 Sb。Sb 已被证实有潜在的慢性毒性与致癌性,潜伏期长(Gebel et al,1997),过量的 Sb 还可能引起心脏病,疑是“婴儿猝死综合症”的可能原因之一(McCallum, 2005);长期吸入锑粉和锑烟雾,可能引起“锑尘肺”或“锑未沉着症”和肺癌。

燃煤是环境中的 Sb 的重要来源之一(唐修义和黄文辉, 2002; Shotyk et al, 2005; Qi et al, 2008a, 2008b)。Sb 是煤中潜在有害微量元素,在多数煤中的含量微不足道。但随着煤炭开采量和利用量的增大,Sb 的挥发性使得其可能随着煤烟、粉尘、飘尘进入大气或沉降进入水体并长期积累,长途运移,缓慢地造成特定地区甚至较大范围的伤害。矿区承载了煤炭的开采,堆放,运输和燃烧等一系列活动,矿区废物排放的酸性污水和矿区水体及土壤中的重金属污染被认为是矿区的主要环境问题(U. S. Bureau of Mines, 1994)。

本文以安徽淮北芦岭矿区为例,选取表层土壤及塌陷湖水体中共 38 个样品,分析测试其中微量的锑元素。通过比较锑在矿区土壤中的水平浓度、纵向浓度以及在塌陷湖上覆水体中的垂直浓度讨论了

矿区人为活动释放的锑在环境中的分布特点和污染现状,并在目前对锑的认识基础上对其可能的环境影响进行预测。

1 样品与实验

样品:芦岭煤矿位于安徽宿州东南部,于 1969 年投产,现年生产设计能力 240 万吨。地形平坦,呈西高东低的趋势,属华北石炭二叠系隐伏煤田,煤系地层含煤 21 层,总厚平均 23.3 m。采矿给矿区造成了大量的矸石堆放。矿区内还设有选矿厂。井田范围内有坍塌湖若干个,作为矿区的饮用水及饮用水。矿区塌陷湖是地表塌陷积水而形成的洼地景观,煤田由于采空而在地下形成空洞,在各种力的作用下上部盖层下沉、塌落或弯曲,引起地面沉降变形和塌陷。

在芦岭矿区选择一矸石堆为中心,东西方向由近到远取煤矸石样 1 个,表层土壤样 7 个;选煤厂内部取表层土壤样 1 个;矿区生活区范围内取土样 4 个;某点沿纵深方向取土样 5 个。在矿区内三个代表性的塌陷湖(S, F, X)中取不同深度上覆水样共 18 个,取一流动河(H)水样 2 个。矿区位置图与样点分布见图 1;图 2;样点描述见表 1。

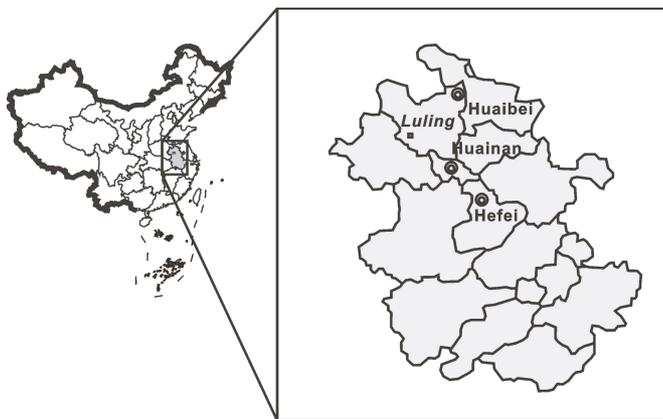


图 1 中国安徽两淮矿区位置图

Fig. 1 Location of the Huainan and Huaibei coal fields, Anhui, China

实验:土样经风干研磨后过 80 目筛,万分之一天平称取 1.0000 g,王水(HNO_3 : HCl = 1:3)湿法消解,定容至 50 ml 后上 ICP-OES (Optical emission spectrometry Perkin-Optima 2100DV) 分析其中的锑;水样中加入硝酸(pH 调至 1~2)保存,经浓 HNO_3 和 KClO_4 湿法消解后使用氢化物-原子荧光法

(AFS-230a)测定其中的锑。

2 结果与讨论

2.1 锑在矿区土壤中的分布

由于目前国内关于环境中锑的地球化学研究很有限,且土壤环境中物质的背景浓度受土地用途、

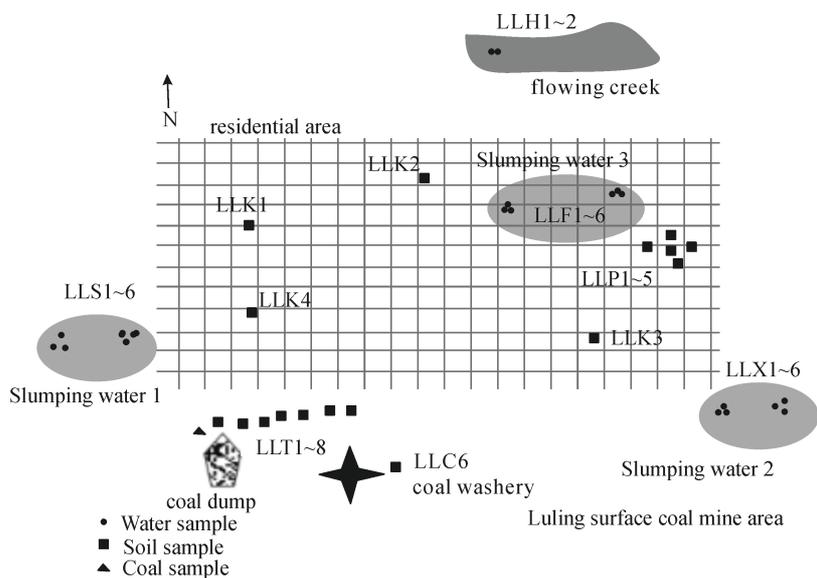


图2 芦岭矿区样点分布图
Fig. 2 Location of the samples in the Luling coal mine

土壤类型、气候条件、人口特点以及污染物的净化速率等综合因素影响 (Kostas and Kostas, 2006), 很难找到科学的背景值作为标准用以评价土壤中铈的富集程度。Filella et al (2002) 在对铈的综述中给出铈在地壳中的平均浓度为 0.2×10^{-6} , Lintschinger et al (1998) 报道美国土壤中铈的浓度几何均值为 0.48×10^{-6} , 范围 $(1 \sim 10) \times 10^{-6}$; 铈在未受污染的土壤中的浓度低于 1×10^{-6} 。铈在本实验 17 个表层土壤样包括一个矸石样中的最高浓度为 7.7×10^{-6} , 最低浓度为 2.9×10^{-6} , 平均为 4.5×10^{-6} (表 2)。可以初步得出, 本研究的矿区土壤受到铈的轻度污染。其中, 矿区选煤厂样 LLC6 的浓度明显高于其他点; 沿矸石堆分布的 LLT2 ~ LLT7 有部分下降的趋势; 离矿区工作区间较远的生活区的样点 LLK1 ~ LLK4 则浓度较低。表明矸石堆对周围一定范围内的土壤中铈的富集有一定的贡献, 但矸石的堆放不是土壤中铈的唯一主要来源, 其他如开采、煤矿的洗选都是地表污染的人为源之一。许多学者认为铈在环境中的行为和生物效应与砷相似, 并且取决于其氧化态: 三价的铈毒性远远超过五价的铈 (Picard and Bosco, 2003)。土壤中铈可以与 Fe, Mn 氧化物及 Al 氧化物结合 (Brannon et al, 1985) 或者与有机碳相结合 (El Bilali et al, 2002)。Andreas et al (2006) 利用 K-边缘 X 射线吸收精细结构对不同地质环境, 不同土壤酸度中的铈

的存在形态进行了分析, 得出铈只有两种存在形态: 分别是金属化合价为零价和正五价的铈。铈在土壤中主要与固定相结合, 土壤中的有机质是环境中来自人为源的铈的储藏库, 主要起作用的有腐殖质包括腐殖酸 (Stevenson, 1994), 因此铈在土壤中的迁移能力相对较低 (Nakamaru et al, 2006), 即使在某些受采矿和冶炼工业高度污染的土壤中, 铈也相对比较稳定 (Wilson et al, 2004)。

2.2 铈在矿区水体中的分布

铈可以通过岩石风化, 土壤流失、采矿业、制造业污水等进入水生环境, 其中岩石中铈的平均含量为 0.16×10^{-6} 。铈在未受污染的水中含量数量级在 10^{-9} 以下 (Schutz and Turekian, 1965), 但在二次熔铅厂沥出液中的浓度可以达到几个 10^{-6} 量级 (Johnston, 1981)。Braman 等首先利用硼氢化钠将铈还原为氢化物结合原子发射法测定水中的铈 (Meinrat et al, 1981)。铈在自然界的水体中以特定的氧化态和化合物形式存在。酸性矿物废水和表生环境中的重金属污染被认为是矿区的主要环境问题 (U. S. Bureau of Mines, 1994)。在成矿区域, 即使尚未开采, 矿物由于暴露在酸性环境下其中的重金属容易被淋洗出来, 这一过程会受到微生物活动的影响而加速 (Nordstrom, 1979); 同时, 强氧化性环境也会加速矿区重金属的释放 (Thomas and Stefan, 2002)。

表 1 采样点概况

Table 1 Summary of sampling sites

Sample No.	Description
LLT1	矿区煤矸石堆放处矸石样
LLT2	距矸石堆 50 m 处表层土壤样
LLT3	距矸石堆 100 m 处表层土壤样
LLT4	距矸石堆 150 m 处表层土壤样
LLT5	距矸石堆 200 m 处表层土壤样
LLT6	距矸石堆 250 m 处表层土壤样
LLT7	距矸石堆 300 m 处表层土壤样
LLT8	距矸石堆 350 m 处表层土壤样
LLK1	矿区居民区表层土壤样
LLK2	矿区居民区表层土壤样
LLK3	矿区居民区表层土壤样
LLK4	矿区居民区表层土壤样
LLC6	矿区选煤厂内表层土壤样
LLP1	矿区某点纵深 0 ~ 20 cm 土壤样
LLP2	矿区某点纵深 20 ~ 40 cm 土壤样
LLP3	矿区某点纵深 40 ~ 60 cm 土壤样
LLP4	矿区某点纵深 60 ~ 80 cm 土壤样
LLP5	矿区某点纵深 80 ~ 100 cm 土壤样
LLS1 ~ 3	塌陷湖 S 东面某点分别距水面 20 cm, 40 cm, 60 cm 上覆水样
LLS4 ~ 6	塌陷湖 S 西面某点分别距水面 20 cm, 40 cm, 60 cm 上覆水样
LLF1 ~ 3	塌陷湖 F 东面某点分别距水面 20 cm, 40 cm, 60 cm 上覆水样
LLF4 ~ 6	塌陷湖 F 西面某点分别距水面 20 cm, 40 cm, 60 cm 上覆水样
LLX1 ~ 3	塌陷湖 X 东面某点分别距水面 20 cm, 40 cm, 60 cm 上覆水样
LLX4 ~ 6	塌陷湖 X 东面某点分别距水面 20 cm, 40 cm, 60 cm 上覆水样
LLH1 ~ 2	小河 H 某点分别距水面 20 cm, 40 cm 上覆水样

表 2 矿区土壤中锑的浓度

Table 2 The concentration of Sb in soil from coal fields

Sample	Sb(10 ⁻⁶)	Sample	Sb(10 ⁻⁶)	Sample	Sb(10 ⁻⁶)
LLT1	3.6	LLT8	3.2	LLP3	3.2
LLT2	3.5	LLK1	3.2	LLP4	3.3
LLT3	7.7	LLK2	3.1	LLP5	3.2
LLT4	5.8	LLK3	3.2	LLC6	6.5
LLT5	7.6	LLK4	3.5	maximum	7.7
LLT6	6.8	LLP1	2.9	minimum	2.9
LLT7	5.8	LLP2	4.1	mean	4.5

实验得出芦岭塌陷湖中锑的平均含量为 $(0.7 \sim 1.3) \times 10^{-9}$, 塌陷湖 S, F 偏高, X 偏低; 而作为背景水体的小河 H 中锑的平均含量为 0.7×10^{-9} , 和塌陷湖 X 一致(表 3)。所采三个塌陷湖中 S 和 F 作为矿区的生活用水, X 则由于距离矸石堆较远经处理后作为其饮用水。相比背景值含量差别不大, 没有表现出明显的污染。煤矸石从地下采选后, 经过洗选、加工等进入地表堆积, 暴露在空气中后, 在雨水, 矿区酸性废水等作用下发生物理、化学风化进而理化性质改变, 各种成分趋于不稳定状态, 易于向环境中释放影响表生环境。雨水在浸泡、淋溶煤矸石后, 一旦煤矸石汗水达到饱和, 渗入矸石堆中的水将有可能较快地渗入地下或溢出矸石堆汇入地表水系(张瑛, 1994)。根据各种煤矸石淋溶实验, 可溶出重金属离子含量差异很大, 不仅在微量有害元素在煤矸石中含量多少有关, 元素的赋存状态和自然环境也决定了元素淋出的难易(刘桂建等, 2001; Liu et al, 2004, 2008)。从塌陷湖 S、F、X 中锑的分布(表 3; 图 3) 能看出水体中锑的含量与距矸石堆远近有关, 距离矸石堆最远的塌陷湖 X 的含量较低。说明矸石堆对水体中锑的含量有贡献, 是矿区水体中锑的重要来源之一。此外, 锑在上覆水不同深度中的分布没有明显的规律, 如图 3 所示, 在塌陷湖 S 和 F 中, 锑在最上层 20 cm 处向 40 ~ 60 cm 处分布时浓度均增加, 表明矿区大气沉降和地表径流等向水体中输送一定浓度的锑, 进入表层水后锑会缓慢往深层迁移; 锑在 60 cm 处相比 40 cm 处浓度有升高(LLS 西, LLS 东), 有下降(LLF 西), 有时不变(LLF 东), 一方面说明水体内部的水动力作用可能会引起锑的不均匀分布, 另一方面说明其中锑的污染尚轻, 没有在深层水形成明显的富集。

表 3 矿区塌陷湖及河水中锑的浓度

Table 3 The concentration of Sb in lakes and river from the coal fields

Sb	西(10 ⁻⁹)			东(10 ⁻⁹)			mean(10 ⁻⁹)
	20 cm	40 cm	60 cm	20 cm	40 cm	60 cm	
LLS	1.3	1.5	1.6	1.2	1	1.3	1.3
LLF	1.3	1.5	1	1.3	1.4	1.4	1.3
LLX	0.8	0.8	0.7	0.7	0.6	0.6	0.7
LLH	0.7	0.7					0.7

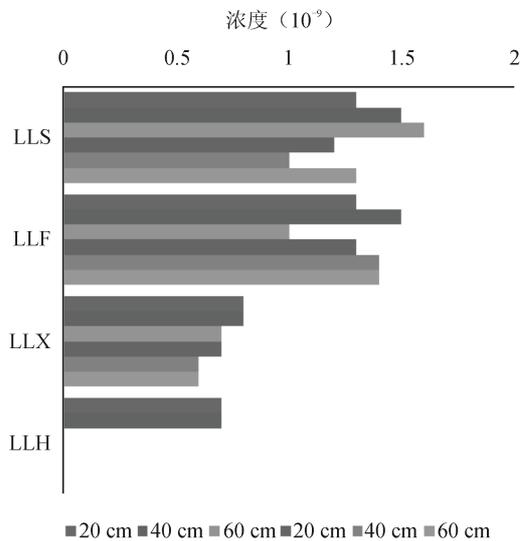


图3 锑在不同塌陷湖与河水中的分布(10^{-9})

Fig.3 The concentration of Sb in different lakes and river (10^{-9})

鉴于锑的毒性及其长期向环境中释放的积累效应,世界上许多国家对该元素保持着密切的关注。天然水中锑的背景浓度一般低于 1×10^{-9} 。有学者确定饮用水中可能对人体产生副作用的浓度为 0.5×10^{-6} ,超过该浓度可能产生血糖显著下降,红细胞和脾脏中出现锑残留。国内对锑的研究较晚,缺乏相关的规定。国外的一些标准中,法国规定饮用水中锑的最高浓度为 10×10^{-9} ;欧盟规定饮用水中锑浓度不得超过 5×10^{-9} ;美国环保局规定饮用水标准是 6×10^{-9} 。基于以上标准,研究区芦岭塌陷湖及河水中的锑浓度均在允许含量之内,可作为生活及饮用水源。

3 结论

锑在芦岭矿区 17 个表层土壤样中的平均浓度为 4.5×10^{-6} ,对比现有的锑的相关标准评价其污染程度为轻度。矸石堆放和煤的洗选活动是土壤中锑的重要来源,生活区土壤中锑含量相对较低。矿区的强氧化环境和酸性废水会加速矿物中锑的释放,同时也会影响锑在土壤中的存在形态,进而影响其迁移和环境效应。

三个塌陷湖和小河中锑的平均浓度分别为 1.3×10^{-9} 和 0.7×10^{-9} ,以小河作为背景无明显污染。且在不同深度上覆水中没有呈现有规律的分布,在水深 40~60 cm 处没有形成富集。参照多个饮用水标准,可作为矿区的生活和饮用

水源。

参考文献

- 刘桂建,杨萍玥,彭子成,等. 2001. 煤矸石中潜在有害微量元素淋溶析出研究[J]. *高校地质学报*, 7(4): 449-457.
- 唐修义,黄文辉. 2002. 煤中微量元素及其研究意义[J]. *中国煤田地质*, 14(增刊): 1-4.
- 张 瑛. 1994. 煤矸石山淋溶污染的探讨[J]. *煤炭科学技术*, 22(2): 51-54.
- Andreas C S, Andre R, Delphine V, et al. 2006. Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 3299-3312.
- Brannon J M, Patrick Jr W H. 1985. Fixation and mobilization of antimony in sediments [J]. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 9(2): 107-126.
- Council of the European Communities. 1976. Council of the European Communities, Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the community[S]. *Official Journal L 129*, 23-29.
- El Bilali L, Rasmussen P E, Hall G E M, et al. 2002. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments[J]. *Applied Geochemistry*, 17(9): 1171-1181.
- Filella M, Belzile N, Chen Y W. 2002. Antimony in the environment; a review focused on natural waters; II. Relevant solution chemistry[J]. *Earth Science Review*, 59: 265-285.
- Gebel T. 1997. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 107(3): 131-144.
- Johnston S. 1981. Department of Environmental Regulation, Tallahassee F L, personal communication[R].
- Kostas K, Kostas M. 2006. Soil risk assessment of As and Zn contamination in a coal mining region using geostatistics[J]. *Science of the Total Environment*, 371: 190-196.
- 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.
- Liu G J, Gao L F, Zheng L G, et al. 2004. Leaching behavior of Fly Ashes from Power Plants[J]. *Acta Geological Sinica*, 78(3): 720-723.
- Liu G J, Qi C C, Kang Y. 2008. Occurrence forms of Antimony in the Huaibei Coals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12): A557-A557, Suppl. 1.
- McCallum R I. 2005. Occupational exposure to antimony compounds[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 7: 1245-1250.

- Meinrat O A, Jean-Franois A, Panayotis F, et al. 1981. Determination of Antimony (III), Antimony (V), and Methylantimony species in natural waters by Atomic Absorption Spectrometry with hydride generation [J]. *Analytical Chemistry*, 53: 1766-1771.
- Nakamaru Y, Tagami K, Uchida S. 2006. Antimony mobility in Japanese agricultural soils and the factors affecting antimony sorption behavior[J]. *Environmental Pollution*, 141: 321-326.
- Nordstrom D K. 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals[M]//Kittrick J A, Fanning D S, Hossner L R. Acid Sulfate Weathering, SSSA Special Publication No. 10, Publication. *Soil Science Society of America Journal*, 37-56.
- Picard C, Bosco M. 2003. Soil antimony pollution and plant growth stage affect the biodiversity of auxin-producing bacteria isolated from the rhizosphere of *Achillea ageratum* L [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 46: 73-80.
- Qi C C, Liu G J, Chou C L, et al. 2008a. Environmental geochemistry of Antimony in Chinese coals[J]. *Science of The Total Environment*, 389: 225-234.
- Qi C C, Liu G J, Kang Y, et al. 2008b. Sequential solvent extraction for forms of Antimony in five selected coals [J]. *The Journal of Geology*, 116(2): 192-200.
- Schutz D F, Turekian K K. 1965. The investigation of the geographical and vertical distribution of several trace elements in sea water using neutron activation analysis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29: 259-313.
- Shotyk W, Chen B, Krachler M. 2005. Lithogenic, oceanic and anthropogenic sources of atmospheric Sb to a maritime blanket bog, Myrarnar, Faroe Islands [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 7: 1148-1154.
- Stevenson F J. 1994. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions[M]. New York: John Wiley and Sons.
- Thomas Kemper, Stefan Sommer. 2002. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy [J]. *Environmental Science and Technology*, 36: 2742-2747.
- U. S. Bureau of Mines. 1994. Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage [M]. *U. S. Bureau of Mines Special publication*, SP 06D-94: 1-4.
- U. S. Environmental Protection Agency. 1979. Literature study of selected potential environmental contaminants; Antimony and its compounds [R]. EPA 560/2-76-002.
- Wilson N J, Craw D, Hunter K. 2004. Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand [J]. *Environmental Pollution*, 129: 257-266.