

Research Progress of Antimony Contamination in Soil and Remediation Techniques

Yanchao Huang^{1*}, Peng Liu², Meng Huang¹, Yilin Wang¹

¹Beijing City University, Beijing

²BCEG Environmental Remediation Co., Ltd., Beijing

Email: hyc_gucas@163.com

Received: Nov. 23rd, 2018; accepted: Dec. 12th, 2018; published: Dec. 19th, 2018

Abstract

Antimony (Sb) is a carcinogenic element. Parts of soils in China are seriously polluted by antimony due to the influence of human activities. Antimony in soil can be absorbed by crops and enter into the human body through the food chain, thus bringing potential hazards to human health. This paper reviewed the sources, status and remediation technologies of soil antimony pollution in China and abroad, thus gives an overview of the future research directions of soil antimony pollution.

Keywords

Soil, Antimony Pollution, Repair Technology

土壤锑污染及其修复技术研究进展

黄艳超^{1*}, 刘 鹏², 黄 萌¹, 王毅琳¹

¹北京城市学院, 北京

²北京建工环境修复股份有限公司, 北京

Email: hyc_gucas@163.com

收稿日期: 2018年11月23日; 录用日期: 2018年12月12日; 发布日期: 2018年12月19日

摘 要

锑(Sb)是一种致癌元素, 由于人类活动的影响导致我国部分土壤受到了严重的锑污染。土壤中的锑会被
*通讯作者。

农作物吸收, 通过食物链进入人体从而给人体健康带来潜在的危害。本文对国内外土壤锑污染来源、现状以及修复技术进行了综述, 并对未来的土壤锑污染研究方向进行了展望。

关键词

土壤, 锑污染, 修复技术

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锑是一种重要的有色金属, 广泛应用于工业领域。由于锑和砷元素同属第 V 主族, 两者在化学性质上有一定的相似之处[1]。目前对砷的研究已经非常广泛和深入, 包括病理学等相关研究取得了很多的成果[2], 然而对锑的研究才刚刚起步, 认识到锑是一个全球性污染物也只是近几年的事[3]。现有研究表明, 锑并不是一种生物必须的元素, 但它能够被植物根系吸收进入到植物体内, 进而经由食物链途径进入到人体, 对人体器官产生危害, 如肺, 心脏, 肝脏, 肾等, 甚至有可能引发癌症[4]。因此美国环境保护署和欧盟均将锑列为优先控制污染物[5] [6]。世界卫生组织规定饮用水中 Sb 浓度不得高于 20 $\mu\text{g/L}$ [7], 我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)将锑列为水质非常规指标, 其限制为 5 $\mu\text{g/L}$ 。

世界上很多国家都存在着锑污染的问题, 我国也不例外[8]。我国是世界上最大的产锑国, 每年世界上超过 90%的锑都产自我国, 世界上最大的锑矿“锡矿山”就坐落在我国的湖南省[9], 因此我国的锑污染问题较之他国更为严重, 不能不引起我们的重视。为了解决锑污染问题, 人们将各种修复技术应用到锑污染环境介质修复中, 如吸附法、沉淀法、机械物理法、固化/稳定化法、植物修复法等[8]。本文通过总结国内外相关研究内容, 对土壤中的锑污染来源、现状以及修复的方法进行综述, 以便为锑元素的合理开采、生态环境和人体健康的保护提供科学依据。

2. 土壤锑污染来源

锑主要通过自然方式和人为方式两种途径进入到土壤当中对环境 and 人类产生危害。自然方式主要是由于地质问题所引发的, 在一些富集锑地区, 如锑矿区, 某些温泉和地热地带因其特殊的地质条件造成周围环境的含锑量偏高现象。人为方式主要是由于人类活动所引起的锑污染问题。其中人为方式是土壤中锑污染的主要原因。现有研究表明, 主要的人为锑污染途径包括矿物开采、矿物冶炼、化学燃料燃烧、垃圾焚烧、农药施用、靶场射击以及含锑材料的制造等[10]-[15]。综合各方面的研究资料发现, 目前土壤中锑污染的主要人为来源以及潜在人为来源有两个方面: 一是矿物的开采和冶炼; 二是煤炭资源的开采和燃烧。

2.1. 矿物开采和冶炼

锑矿开采和冶炼是土壤锑污染的一个主要来源。在 2006~2010 年间, 全世界每年 Sb 产量都在 1.5×10^5 t 以上, 其中超过 90%出自我国, 因此我国锑污染主要来源是 Sb 矿的开采和冶炼[16]。由于锑冶炼工业发展缓慢, 目前常用的锑冶炼技术主要是回转窑挥发焙烧 - 还原熔炼以及湿法炼锑[17] [18]。这两种方法技术含量较低, Sb 回收效率低下, 导致大量的 Sb 残留在冶炼过程中产生的废水、废气、废渣中。而由于 Sb 元素的毒性弱于 As、Pb、Cr、Cd、Hg 等典型重金属元素, 国内各项政策标准对其关注度普遍不足,

导致冶炼过程中产生的各种含 Sb 废物被直接排放到自然环境中,进而通过自然沉降、溶解渗透等途径迁移到土壤中,引发土壤 Sb 污染问题,对人体健康和生态环境造成潜在的威胁[19]。

锑作为地壳中的一种常见元素,也会作为伴生矿出现在其他金属矿藏当中。在我国广西就存在大量的铅锑复杂硫化矿,这种矿物成分复杂,主要用火法工艺进行冶炼。虽然火法冶炼具有对原料适应性强的优点,但对铅锑分离不彻底,冶炼过程中返料多,Sb 回收率较低,仅在 60%左右,剩余的 Sb 则被当成废物排放到了环境中[19]。粤东北嵩溪银锑矿也存在这样的问题。嵩溪矿床的矿物以硫盐矿含量高为特征,特别是银、铜的含硫盐矿物组合,含银盐的络阴离子以 $[SbS_3]^{3-}$ 为主,与银结合形成银锑伴生矿床,因此在银的开采冶炼过程中会产生大量含锑废物进入到环境[20]。

锑在地壳中的总量虽然并不高,但是分布十分广泛,在各种地质条件下都有发现,因此在其他金属冶炼的过程中也会有锑产生。例如铜的冶炼在进行最后一步电解精炼时候,电解液中就会产生大量的砷、锑、铋等元素,这些元素的电位与铜接近,不但会影响铜精炼的品质,自身也很难被作为有价值的副产物提纯分离,只能当成废物排放到环境中,既浪费了资源,又污染了环境[21]。

2.2. 煤燃烧

煤是目前世界上最为主要的能源之一,特别是我国,虽然现在石油、天然气、核能、风能等能源在我国能源比例中的地位逐渐上升,但依然不能替代煤炭的主导地位。煤炭工业的发展在推动经济发展的同时不可避免的带来了一系列的环境问题。其中煤中含有的有害微量元素是煤炭作为能源所带来的主要污染物,这些有害元素煤炭在一系列的煤炭加工利用过程中,通过各种途径进入到了土壤环境当中,从而影响生态环境和人体健康。

煤炭中的微量元素有很多种,锑是其中比较常见的一种元素,在 19 世纪中期人们就已经发现了煤炭中含有锑元素[22]。唐书恒[23]分析了 674 个样品得出我国煤中 Sb 含量的平均值为 2.01 mg/kg。Qi 等[12]收集了包括贵州高锑区 228 个样品在内的 1052 个样品得出中国煤中 Sb 的平均值为 7.06 mg/kg,而以不含典型高锑区的 765 个样品得出中国煤中 Sb 的平均值为 2.27 mg/kg。Swaine [24]提出世界上多数煤中 Sb 的含量处于 0.05~10 mg/kg 的范围内。尽管 Sb 在多数煤中的含量很低,但是随着煤炭开采量和利用量的不断增大,Sb 不可避免的会造成特定地区甚至较大范围内的危害。从化学角度上来看,元素 Sb 在高温条件下属于挥发和半挥发性元素在煤的燃烧过程当中也会排放大量的锑,或呈气态或吸附在飞灰的细小颗粒物中,能够通过各种烟气污染控制设施如除尘装置,烟气脱硫装置等释放到大气环境中,进而通过大气降水以及自然沉降等途径迁移到土壤当中。因此,燃煤是土壤环境中重要的潜在 Sb 污染源[25]。

2.3. 其他来源

锑是一种常用的金属材料,随着科学技术的发展,已经被广泛应用于生产各种阻燃剂、搪瓷、玻璃、橡胶、涂料、颜料、陶瓷、塑料、半导体元件、烟花、医药以及化工等许多的部门。在锑的应用过程中,难以避免的会成为土壤中新的锑污染源。例如在我国的城市垃圾、高速公路附近、医疗垃圾以及电子垃圾等所在的土壤环境当中均发现了较高浓度的 Sb 元素[26] [27] [28] [29]。

3. 土壤锑污染现状

虽然目前锑并不是一种主要的环境污染物,但是在我国和世界上许多其他国家的部分土壤内均发现了锑污染现象。

3.1. 我国土壤锑污染现状

我国是世界上最主要的产锑国,在 18 个省区内拥有 114 座锑矿区。其中最大的一座是位于湖南省冷

水江市的“锡矿山”。锡矿山是世界上最大的一座锑矿区，在明朝末年就被发现，当时把锑误认为锡，所以命名为锡矿山。由于锡矿山产量大，开采时间长，对周围的环境影响也很大。Qi 等[30]采集了矿区 10 个采样区 121 个表层土壤样品，检测结果发现土壤中 Sb 浓度为 79.63~54,221.71 mg/kg，平均浓度为 5949.2 mg/kg，而湖南土壤中 Sb 的背景值仅为 1.87 mg/kg。他们通过对 10 个采样区的统计分析还发现，距离锡矿山水厂越远，土壤中锑浓度越低，但在较早开发的一些矿区，表层土中锑的分布则比较均匀。He [31]也对锡矿山采矿冶炼区进行了调查，他选择了 9 个不同区域进行采样，结果表明，矿区土壤中 Sb 总浓度也随着距离采矿冶炼区域的远近而有所差别，浓度范围为 100.6~5045 mg/kg。他用连续分级提取法研究了土壤中不同形态锑的分布规律为：残渣态 > 氧化铁/锰结合态、有机态、碳酸盐结合态 > 可交换态、水溶态，其中残渣态 Sb 含量远远高于其他形态，达 88.2%~97.9%。He 还用 5 种不同的溶液(H₂O, HAc, NH₄NO₃, EDTA, NH₄OAc)提取土壤中的锑，用以估算土壤中锑的生物有效性，测定结果显示：Sb NH₄NO₃ > Sb EDTA > Sb HAc、Sb H₂O > Sb NH₄OAc。刘成佐等[32]对江西省德安锑矿区周围土壤的调查结果与 He 相似，分级提取法分析土壤中 Sb 形态的结果也是残渣态最高(92.1%~98.4%)，水溶态以及可交换态最低，大部分的锑难以被生物有效利用。李航彬等调查了冷水江锡矿山锑矿区、桃江马迹塘锑矿区、安化符竹溪金锑矿区、桃江板溪锑矿区、安化渣滓溪锑矿区及桃江武潭锑矿区等六家较大的锑矿区和周围土壤中锑的含量及形态分布情况。调查发现矿区土壤中总锑含量最低为 185.6 mg/kg，最高则达 2081.3 mg/kg，远远超过了土壤中锑的背景值。Tessier 逐级提取法形态分级的结果表明土壤中残余态锑占土壤中总锑比例达 90%，水溶态锑含量最低，占总锑的比例不足百分之几，可交换态锑和碳酸盐结合态锑的含量高于铁锰结合态和有机结合态锑含量[33]。He 和刘成佐以及李航彬等的调查结果说明虽然锑矿区的土壤有相当程度的污染，但约 90%以上以残渣态存在，因此锑矿区土壤中锑对植物的毒害作用相对较小，但依然可能会造成植物中锑的残留累积。陈秋萍等测定了晴隆锑矿区 11 个采样点土壤及对应植物中重金属 As, Sb, Hg, Cd 的含量。结果表明，土壤受 Sb 污染最严重。6 种植物(蕨菜、芒萁、茶叶、玉米、斑茅、牛尾蒿)体内 Sb 的含量也超过正常范围[34]。库文珍等通过野外调查采样分析了冷水江锑矿区 4 个采样点土壤和优势植物中重金属含量，以及矿区生长的 5 种优势植物对重金属的吸收与富集能力及其富集特性。结果发现，土壤受 Sb 污染最严重，5 种优势植物淡竹叶、苎麻、芒草、狗尾草和白背叶体内 Sb、As 的含量都超过正常范围[35]。

除了锑矿区外，部分煤矿附近的土壤由于大气中的飞灰颗粒在雨水或者重力作用下灰尘降至矿区地表，以及矿区尾矿的风化和淋滤，也可能受到 Sb 污染[36]。Qi 等[37]以安徽省淮南和淮北的三个煤矿为研究对象，采集了包括煤矸石堆、选煤厂和燃煤电厂在内的 33 个表层土壤样品。测定结果发现，锑在两淮矿区表层土壤中的浓度范围为 2.9~7.7 mg/kg，平均值为 4.0 mg/kg，安徽省 Sb 元素土壤背景值的平均值为 1.4 mg/kg，煤矿区有轻微的 Sb 污染现象。一些用煤量较多的企业周围土壤中 Sb 含量也出现了升高的现象。郎春燕等[38]采集了成都燃煤电厂周围四个方向的 80 个土壤样品，测定结果发现土壤中 Sb 含量处在 5.6~21.9 mg/kg 之间，而成都地区 Sb 的土壤背景值为 0.86 mg/kg，成都燃煤电厂周围土壤受到了较为严重的 Sb 污染。

矿区所属城镇周边土壤也存在 Sb 污染现象。Zhang 等[39]采集了广西大厂镇周边 23 个农田土壤进行了分析，分析结果发现土壤中 Sb 浓度范围为 10.4~223 mg/kg，平均值为 36.80 mg/kg，远高于广西的土壤背景值 2.93 mg/kg。张军营等调查了贵州省一小型锑冶炼矿周围两处不同农田土壤中的锑含量，浓度分别为 35.6 mg/kg 和 36.2 mg/kg，高于贵州的背景值 2.21 mg/kg [40]。童方平等对冷水江锑矿区重金属污染林地进行了土壤环境质量评价，他们选择了三个区域，依据内梅罗污染指数评价标准分析认为，冷水江锑矿区林地存在着严重的 Sb、As、Cd、Hg 等复合污染，而从不同土层重金属污染的内梅罗污染指数及重金属含量的分布特征分析发现，Sb、Hg 在土壤中具有较大的迁移性[41]。莫昌琨等研究了湖南锡矿

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。结果发现这 3 个区域 8 个采样点的农用土壤均受到污染, 土壤中锑浓度范围为 141.92~8733.26 mg/kg。通过用地累积指数法评估锑矿区农用土壤中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[42]。

由于锑应用范围的广泛, 在一些非锑矿区或者非含锑矿物应用区附近也发现了锑浓度的上升。Zhang 等对南京市垃圾堆附近土壤调查发现, 垃圾堆会向周围环境中释放 Sb, 垃圾堆周围土壤中 Sb 浓度为 1.8 mg/kg [28]。Zhao 等研究发现, 医疗垃圾焚化炉底灰中 Sb 浓度达 87.4~230 mg/kg [29]。

3.2. 国外土壤锑污染现状

国外在矿区以及靶场等场地附近的土壤中均发现了远高于平均背景浓度的锑污染现象。

Wilson 等[43]调查了新西兰恩迪沃尔湾附近一家废弃的锑冶炼厂周围的土壤, 结果发现土壤当中 Sb 浓度高达 80,200 mg/kg。Douay 等[44]采集了法国北部 2 座铅锌冶炼厂附近城市的表层土壤(0~25 cm), 分析结果发现, 由于冶炼厂煤燃烧产生的飘尘扩散的影响, 城市周围 27 处果园和草地的表层土壤中 Sb 浓度均高于相同地区土壤中 Sb 的背景浓度值, 达到了 2.5~175 mg/kg。Flynn 等[45]对英国境内德文西南部、康沃尔北部、德比郡以及苏格兰南方高地等 4 个区域内的 5 个废弃矿区周边的土壤进行了调查, 结果发现土壤中 Sb 浓度达 11.89~709.84 mg/kg, 其中位于德文西南部的原 Devon Great Consols 铜矿区和位于康沃尔北部的原 Trevinnick 矿区土壤中 Sb 浓度相对较低, 为 15.32~63.18 mg/kg, 位于德文西南部的原 Wheal Betsy 矿区土壤中 Sb 浓度高于 100 mg/kg, 而位于德比郡的原 Stone Edge 矿区以及苏格兰南方高地的原 Glendinning 矿区土壤中 Sb 浓度则均高于 500 mg/kg。Baroni 等[46]采集了位于意大利托斯卡纳区最南部, 靠近拉丁姆的一个废弃锑矿区内的土壤和植物样品, 测定结果发现部分植物生长区域内的土壤中 Sb 浓度最高值达 15,100 mg/kg, 而植物体内的 Sb 浓度也高达 1000 mg/kg 以上。Ashley 和 Lottermoser [47]在调查位于澳大利亚新南威尔士州一个砷矿区内土壤 As 浓度的同时, 发现该地区土壤中 Sb 浓度也偏高, 达 2.5~237 mg/kg; 而 Tighe 等[48]在调查同样位于澳大利亚新南威尔士州内的非矿区土壤、水体以及牧场中重金属浓度时发现, 土壤中 Sb 浓度为 0.1~39.4 mg/kg, 该区域位于矿区上游 300 km 处; Telford 等[49]也在澳大利亚新南威尔士州内进行了相关的调查, 他们调查的地点是 Hillgrove 锑金矿上游 2 km 处的一条河流, 调查结果发现此区域内土壤中 Sb 浓度为 180~554 mg/kg。Pratas 等[50]采集了葡萄牙境内两个废弃矿区内的土壤和植物样品, 测定其中重金属原素的含量, 结果发现矿区土壤中 Sb 浓度为 30.5~59,864 mg/kg, 平均浓度达 663.1 mg/kg。Rapant 等[51]对斯洛伐克 Zlata Idka 的废弃矿山进行了采样调查, 结果发现该地区土壤当中 Sb 浓度为 7.4~13,610 mg/kg, 平均浓度为 818 mg/kg, 而该地区河流沉积物当中 Sb 平均浓度为 249 mg/kg。

由于子弹中含有大量的 Pb-Sb 合金, 导致一些打靶行业比较发达的国家靶场土壤中 Sb 的浓度也很高。Johnson 等[52]采集了瑞士 7 个靶场靶子后面的表层土壤, 测定发现粒径小于 0.5 mm 的土壤中 Sb 浓度为 35~17,500 mg/kg, 通过相关分析发现此类土壤中 Sb 浓度与子弹中 Sb 浓度呈显著正相关关系。Scheinost 等[53]调查了瑞士 6 个具有代表性的靶场土壤, 在 6 个场地中共采集了 9 份不同类型的样品, 测定结果发现不同深度和 pH 值的土壤中 Sb 浓度为 1300~17,500 mg/kg, 不过并未发现 Sb 浓度与深度和 pH 值之间有显著的正相关关系。Robinson 等[54]采集了瑞士卢塞恩附近一家废弃军用靶场内的土壤和植物样品, 测定后发现表层土壤中 Sb 浓度为 629~8230 mg/kg, 其几何平均浓度为 5067 mg/kg, 不过植物样品中 Sb 浓度并不高, 几何平均浓度均在 2 mg/kg 以下。

4. 土壤锑污染修复技术

目前对土壤锑污染修复技术的研究主要集中在机械物理修复、固化/稳定化修复和植物修复几个方面。

4.1. 机械物理修复法

单纯的机械物理修复主要包括换土、深耕翻土、客土以及阻隔填埋等方法。这类方法主要用于污染面积较小的土壤治理。换土法是直接把污染土壤全部取走，换成未被污染的土壤。深耕翻土是翻动土壤上下土层，将表层污染土壤分散到深层，从而使表层土壤污染物浓度达到标准要求。客土是向污染土壤中加入干净的新土，覆盖在土壤表面或者与污染土壤混匀，使土壤中重金属浓度降低。阻隔填埋是固体废物处置的技术，方法是使用一种不透水、气的膜类材料，围挡在污染土壤四周，避免污染物的进一步扩散。四种方法的优点是施工周期短，但有工程量大、投资过高、不能彻底清除污染、占用土地、渗漏以及二次污染等问题，只适用于需要紧急处置的小面积污染土壤，因此单纯的机械物理法在实际工程中并不提倡使用。

4.2. 固化/稳定化法

固化/稳定化是指向重金属污染土壤中加入某一类或几类固化/稳定化药剂，通过物理/化学过程防止或降低土壤中有毒重金属释放的一组技术[55]。Spuller 等对德国某靶场土壤中 Sb 移动性和植物毒性的研究发现，通过添加自来水厂含铁污泥能够有效的降低 Sb 在土壤中的迁移能力，从而降低 Sb 向植物和地下水中转移的风险[56]。Hale 等研究发现，在污染场地中添加石灰能降低 Sb 的迁移能力[57]。何孟尝等通过盆栽试验发现，在土壤中添加石灰后，能够有效降低 Sb 在水稻不同部位的残留积累[58]。Alvarez-Ayuso 等等研究发现以水铁矿或无定形氧化铝作为土壤改良剂能够有效固定 Sb，当添加 5%水铁矿或者 10%无定形氧化铝时，100%的 Sb 均能够被固定住，而柱淋溶实验表明当添加 1%水铁矿或者 5%无定形氧化铝时，滤液中 Sb 含量降低了 75%以上[59]。不过有些实验也表明某些土壤改良剂会增大 Sb 的溶出。比如 Griggs 等以及 Comesa 等在研究靶场污染场地时均发现，在污染土壤中加入磷酸盐改良剂能有效的固定 Pb，但是同时却加快了 Sb 从土壤中的溶出，他们推测产生这一现象的原因是磷酸根阴离子会置换下土壤中被固定的锑酸根阴离子[60] [61]。因此在治理某些多种重金属共存的复合型污染土壤时，需注意固定某些元素的同时却活化了另外一些元素的问题。

4.3. 植物修复法

广义的植物修复技术(Phytoremediation)是指利用植物提取、吸收、分解、转化和固定土壤、沉积物、污泥、地表水及地下水中有毒有害污染物技术的总称。主要包括植物提取技术、植物固定技术、根系过滤技术、植物挥发技术和根际降解技术[55] [62]。目前对锑污染植物修复的研究主要集中在锑超积累植物的筛选[63]。Baroni 等[46]采集了位于意大利托斯卡纳区最南部，靠近拉丁姆的一个废弃锑矿区内的土壤和植物样品，测定结果发现当土壤中可提取态 Sb 的浓度很高时，生长在其上的三种植物(香叶薯、长叶车前草、狗筋麦瓶草)能够大量的富集 Sb，三种植物体内平均 Sb 浓度均高于 1000 mg/kg。Qi 等研究了锑沉积区域内锑在 34 种植物体内的富集效果，结果发现凤尾蕨属中的蜈蚣草表现出了 Sb 的超富集能力[37]。冯人伟发现大叶井口边草对 Sb 有很强的耐受性，并且在 As 存在的条件下同样也能大量的富集 Sb，他认为这类植物对锑的耐性、富集机理可能与高效的活性氧化物清除系统和液泡区隔化这两种作用有关[63]。王晓丽等用温室水培的方法研究白玉凤尾蕨和印度芥菜在人工添加不同形态(三价无机锑、五价无机锑和三甲基锑)与不同水平锑处理条件下的生长状况。结果发现白玉凤尾蕨与印度芥菜对 3 种形态的锑均可出现显著的吸收富集。两种植物对不同形态锑的富集能力均为三价锑(Sb(III)) > 五价锑(Sb(V)) > 甲基锑(TMSb)，且主要富集于根部。通过实验结果认为植物对有机锑直接吸收转运并将其转化为三价锑的能力可能是植物对锑富集的重要机制[64]。文吉昌等对贵州省晴隆锑矿区土壤、野生植物进行重金属总量分析，研究表明牛尾蒿和芭茅对 Sb 和 As 有较高的累积能力，具有潜在的植物修复潜力[65]。植物修复技术较

传统的物理、化学修复技术具有技术和经济上的双重优势。但植物对锑的耐性有限，只适用于轻度或中度污染的土壤修复。超富集植物植株矮小，生长缓慢，导致修复周期较长，难以满足如今商业化快速修复的要求。

4.4. 其他修复方法

锑作为重金属污染物的一种，适用于其他污染物的修复技术也可用于锑污染的土壤。如玻璃化技术，土壤淋洗，热解析法，电动修复，离子拮抗技术，微生物修复技术等。

5. 结论及展望

综上所述，目前国内外均存在一定程度的土壤锑污染问题。我国锑矿区附近土壤锑污染问题最为严重，部分煤矿及燃煤型城市附近的土壤也受到一定程度的锑污染，矿区所属城镇周边土壤也存在锑污染现象，一些非锑矿区或者非含锑矿物应用区附近也发现了锑浓度的上升。国外土壤锑污染类型和我国类似，但程度和范围较我国小，此外在靶场附近土壤中发现了锑污染现象，我国目前尚无这方面的调查数据。在土壤锑污染修复技术方面，目前以固化/稳定化技术为主，但植物修复由于其自身的低成本和环境友好性越来越受到人们关注。

我国是世界上锑的主要产出国，锑矿的不合理开采已经导致了矿区周边土壤锑污染问题。但我国对锑污染问题的重视程度还远远不够，对土壤中锑的研究也才刚刚起步。根据有关锑的研究现状，在科学研究方面建议首先弄清楚土壤中锑的迁移转化过程，深入开展土壤中的锑在植物、动物和微生物的研究，弄清楚锑在不同生物体内吸收、转运、代谢以及产生毒害的机理，特别是要将锑通过不同途径进入人体进而对人体产生危害的机制研究透彻，此外还要格外关注锑向地下水中迁移转化的问题。而在工程技术方面，需要开发出更有效的，没有副作用的土壤修复方法。

基金项目

北京高等学校高水平人才交叉培养“实培计划”项目。

参考文献

- [1] Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M., *et al.* (2010) The Chemistry and Behaviour of Antimony in the Soil Environment with Comparisons to Arsenic: A Critical Review. *Environmental Pollution*, **158**, 1169-1181. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.045>
- [2] Tapio, S. and Bernd, G. (2006) Arsenic in the Aetiology of Cancer. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, **612**, 215-246. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2006.02.001>
- [3] He, M.C. and Yang, J.R. (1999) Effects of Different Forms of Antimony on the Rice during the Period of Germination and Growth and Antimony Concentration in Rice Tissue. *The Science of the Total Environment*, **38**, 189-193. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00370-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00370-8)
- [4] Hammel, W., Debus, R. and Steubing, L. (2006) Mobility of Antimony in Soil and Its Availability to Plants. *Chemosphere*, **41**, 1791-1798. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00037-0)
- [5] USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1999) Integrated Risk Information System (IRIS) on Antimony. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington DC.
- [6] Council of the European Communities (1976) Council Directive 76/464/ EEC of 4 May 1976 on Pollution Caused by certain Dangerous Substances Discharged into the Aquatic Environment of the Community, 23-29.
- [7] WHO (1996) Guidelines for Drinking-Water Quality: Volume 2. Health Criteria and Other Supporting Information. 2nd Edition, World Health Organization, Geneva, 937.
- [8] Maher, W.A. (2009) Antimony in the Environment—The New Global Puzzle. *Environmental Chemistry*, **6**, 93-94. <https://doi.org/10.1071/EN09036>
- [9] Wang, X.Q., He, M.C., Xi, J.H., *et al.* (2011) Antimony Distribution and Mobility in Rivers around the World's Large

- est Antimony Mine of Xikuangshan, Hunan Province, China. *Microchemical Journal*, **97**, 4-11. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.05.011>
- [10] Gemici, U. and Tarcan, G. (2007) Assessment of the Pollutants in Farming Soils and Waters around Untreated Abandoned Türkönü Mercury Mine (Turkey). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **79**, 20-24. <https://doi.org/10.1007/s00128-007-9087-9>
- [11] Hirner, A.V., Grüter, U.M. and Kresimon, J. (2000) Metal(loid)organic Compounds in Contaminated Soil. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **368**, 263-267. <https://doi.org/10.1007/s002160000451>
- [12] Qi, C.C., Liu, G.J., Chou, C.L., et al. (2008) Environmental Geochemistry of Antimony in Chinese Coals. *Science of the Total Environment*, **389**, 225-234. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.09.007>
- [13] Li, J.Y., Zheng, B.H., He, Y.Z., et al. (2018) Antimony Contamination, Consequences and Removal Techniques: A Review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **164**, 61-68.
- [14] Wagner, S.E., Peryea, F.J. and Filby, R.A. (2003) Antimony Impurity in Lead Arsenate Insecticide Enhances the Antimony Content of Old Orchard Soils. *Journal of Environmental Quality*, **32**, 736-738. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.7360>
- [15] Tighe, M., Edwards, M.M., Cluley, G., et al. (2018) Colorimetrically Determining Total Antimony in contaminated Waters and Screening for Antimony Speciation. *Journal of Hydrology*, **563**, 84-91.
- [16] http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/antimony/antimony_t9.html
- [17] 赵增兵. 铅锡多金属硫化矿中湿法制取锡白新工艺[J]. 现代化工, 2014, 34(3): 71-73.
- [18] 单桃云. 火法炼锡除铅渣中锡铅回收工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(2): 36-38.
- [19] 朱福良. 铅锡复杂硫化矿铅锡分离的理论及新工艺研究[D]: [博士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2003.
- [20] 肖振宇. 粤东北嵩溪银锡矿床地质地球化学及成矿模式[D]: [博士学位论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2001.
- [21] 王学文. 铜电解过程砷磷酸的形成及作用机理研究[D]: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2003.
- [22] Brieger, H., Semisch, C.W., Stasney, J., et al. (1954) Industrial Antimony Poisoning. *Industrial Medicine and Surgery*, **23**, 521-523.
- [23] 唐书恒, 秦勇, 姜尧发. 中国洁净煤地质研究[M]. 北京: 地质出版社, 2006.
- [24] Swaine, D.J. (1990) Trace Element in Coal. Butterworths, London.
- [25] Shoty, W., Chen, B. and Krachler, M. (2005) Lithogenic, Oceanic and Anthropogenic Sources of Atmospheric Sb to a Maritime Blanket Bog, Myrarnar, Faroe Islands. *Journal of Environmental Monitoring*, **7**, 1148-1154. <https://doi.org/10.1039/b509928p>
- [26] Wang, X., Qin, Y. and Chen, Y. (2006) Heavy Metals in Urban Roadside Soils, Part 1: Effect of Particle Size Fractions on Heavy Metals Partitioning. *Environmental Geology*, **50**, 1061-1066. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0278-1>
- [27] Wong, C.S.C., Duzgoren-Aydin, N.S., Aydin, A., et al. (2007) Evidence of Excessive Releases of Metals from Primitive e-Waste Processing in Guiyu, China. *Environmental Pollution*, **148**, 62-72. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.11.006>
- [28] Zhang, H., Ma, D., Xie, Q., et al. (1999) An Approach to Studying Heavy Metal Pollution Caused by Modern City Development in Nanjing, China. *Environmental Geology*, **38**, 223-228. <https://doi.org/10.1007/s002540050418>
- [29] Zhao, L., Zhang, F.S., Wang, K., et al. (2009) Chemical Properties of Heavy Metals in Typical Hospital Waste Incinerator Ashes in China. *Waste Management*, **29**, 1114-1121. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.09.003>
- [30] Qi, C.C., Wu, F.C., Deng, Q.J., et al. (2011) Distribution and Accumulation of Antimony in Plants in the Super-Large Sb Deposit Areas, China. *Microchemical Journal*, **97**, 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.05.016>
- [31] He, M.C. (2007) Distribution and Phytoavailability of Antimony at an Antimony Mining and Smelting Area, Hunan, China. *Environmental Geochemical and Health*, **29**, 209-219. <https://doi.org/10.1007/s10653-006-9066-9>
- [32] 刘成佐, 刘富梁, 谢宗波, 等. 德安锡矿区土壤中锡的形态分析及生物可给性初探[J]. 东华理工学院学报, 2007, 30(4): 358-361.
- [33] 李航彬, 杨志辉, 袁平夫, 等. 湘中锡矿区土壤重金属锡的污染特征[J]. 环境科学与技术, 2014, 34(1): 70-74.
- [34] 陈秋平, 胥思琴, 陈洁薇, 等. 锡矿区土壤重金属污染及植物累积特征[J]. 环境科技, 2014, 27(2): 1-4.
- [35] 库文珍, 赵运林, 雷存喜, 等. 锡矿区土壤重金属污染及优势植物对重金属的富集特征[J]. 环境工程学报, 2012, 6(10): 3774-3780.
- [36] Peng, K.J., Luo, C.L., Luo, L.Q., et al. (2008) Bioaccumulation of Heavy Metals by the Aquatic Plants *Potamogeton pectinatus* L. and *Potamogeton malaianus* Miq. and Their Potential Use for Contamination Indicators and in Wastewa-

- ter Treatment. *Science of the Total Environment*, **392**, 22-29. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.11.032>
- [37] Qi, C.C., Liu, G.J., Yu, K., *et al.* (2011) Assessment and Distribution of Antimony in Soils around Three Coal Mines, Anhui, China. *Journal of the Air & Waste Management Association*, **61**, 850-857. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.61.8.850>
- [38] 郎春燕, 王登菊, 黄军. 成都燃煤电厂周围土壤中砷、锑、铅、锌分布特征及污染评价[J]. 环境化学, 2011, 30(8): 1439-1444.
- [39] Zhang, X.Y., Tang, L.S., Zhang, G., *et al.* (2009) Heavy Metal Contamination in a Typical Mining Town of a Minority and Mountain Area, South China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **82**, 31-38. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9569-4>
- [40] 张军营, 钟秦, 任德贻. 黔西南一小型锑冶炼厂环境污染调查分析[J]. 环境与健康杂志, 2001, 18(2): 95-96.
- [41] 童方平, 徐艳平, 龙应忠, 等. 冷水江锑矿区重金属污染林地土壤环境质量评价[J]. 中国农学通报, 2008, 24(12): 179-183.
- [42] 莫昌琮, 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.
- [43] Wilson, N.J., Craw, D. and Hunter, K. (2004) Antimony Distribution and Environmental Mobility at an Historic Antimony Smelter Site, New Zealand. *Environmental Pollution*, **129**, 257-266. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.10.014>
- [44] Douay, F., Pruvot, C., Roussel, H., *et al.* (2008) Contamination of Urban Soils in an Area of Northern France Polluted by Dust Emissions of Two Smelters. *Water, Air and Soil Pollution*, **188**, 247-260. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9541-7>
- [45] Flynn, H.C., Meharg, A.A., Bowyer, P.K., *et al.* (2003) Antimony Bioavailability in Mine Soils. *Environmental Pollution*, **124**, 93-100. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00411-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00411-6)
- [46] 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. *Environmental Pollution*, **109**, 347-352. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00240-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00240-7)
- [47] Ashley, P.M. and Lottermoser, B.G. (1999) Arsenic Contamination at the Mole River Mine, Northern New South Wales. *Australian Journal of Earth Sciences*, **46**, 861-874. <https://doi.org/10.1046/j.1440-0952.1999.00748.x>
- [48] Tighe, M., Ashley, P., Lockwood, P., *et al.* (2005) Water and Pasture Nrichment of Antimony and Arsenic within a Coastal Floodplain System. *Science of the Total Environment*, **347**, 175-186. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.008>
- [49] Telford, K., Maher, W., Krikowa, F., *et al.* (2009) Bioaccumulation of Antimony and Arsenic in a Highly Contaminated Stream Adjacent to the Hillgrove Mone, NSW, Australia. *Environmental Chemistry*, **6**, 133-143. <https://doi.org/10.1071/EN08097>
- [50] Pratas, J., Prasad, M.N.V., Freitas, H., *et al.* (2005) Plants Growing in Abandoned Mines of Portugal Are Useful for Biogeochemical Exploration of Arsenic, Antimony, Tungsten and Mine Reclamation. *Journal of Geochemical Exploration*, **85**, 99-107. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2004.11.003>
- [51] Rapant, S., Dietzova, Z. and Cicmanova, S. (2006) Environmental and Health Risk Assessment in Abandoned Mining Area, Zlata Idka, Slovakia. *Environmental Geochemistry*, **51**, 387-397. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0334-x>
- [52] Johnson, C.A., Moench, H., Wersin, P., *et al.* (2005) Solubility of Antimony and Other Elements in Samples Taken from Shooting Ranges. *Journal of Environmental Quality*, **34**, 248-254.
- [53] Scheinost, A.C., Rossberg, A., Vantelon, D., *et al.* (2006) Quantitative Antimony Speciation in Shooting Range Soils by EXAFS Spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 3299-3312. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.020>
- [54] 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. *Environmental Pollution*, **153**, 668-676. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.08.034>
- [55] 宋刚练. 重金属锑污染土壤固化 - 稳定化修复技术研究及应用[J]. 环境与可持续发展, 2018, 43(2): 61-64.
- [56] Spuller, C., Weigand, H. and Marb, C. (2007) Trace Metal Stabilisation in a Shooting Range Soil: Mobility and Phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 378-387. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.082>
- [57] Hale, B., Evans, L. and Lambert, R. (2012) Effects of Cement or Lime on Cd, Co., Cu, Ni, Pb, Sb and Zn Mobility in Field-Contaminated and Aged Soils. *Journal of Hazardous Materials*, **199-200**, 119-127. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.065>
- [58] 何孟尝, 谢南岳, 余维德, 等. 土壤中 Sb 对水稻的污染及改良措施[J]. 河南农学院报, 1994, 20: 47-51.

- [59] Alvarez-Ayuso, E., Otones, V., Murciego, A., *et al.* (2013) Evaluation of Different Amendments to Stabilize Antimony in Mining Polluted Soils. *Chemosphere*, **90**, 2233-2239. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.086>
- [60] Griggs, C.S., Martin, W.A., Larson, S.L., *et al.* (2011) The Effect of Phosphate Application on the Mobility of Antimony in Firing Range Soils. *Science of the Total Environment*, **409**, 2397-2403. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.02.043>
- [61] Conesa, H.M., Wieser, M., Gasser, M., *et al.* (2010) Effects of Three Amendments on Extractability and Fractionation of Pb, Cu, Ni and Sb in Two Shooting Range Soils. *Journal of Hazardous Materials*, **181**, 845-850. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.090>
- [62] 殷志遥, 和君强, 刘代欢, 等. 我国土壤锑污染特征研究进展及其富集植物的应用前景初探[J]. 农业资源与环境学报, 2018, 35(3): 199-207.
- [63] 冯人伟. 植物对砷、硒、锑的富集及抗性机理研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2009: 81-82.
- [64] 王晓丽, 韦朝阳, 冯人伟, 等. 白玉凤尾蕨与印度芥菜对不同形态锑的富集与转化特征[J]. 环境科学学报, 2014, 34(3): 720-727.
- [65] 文吉昌, 胥思勤, 陈洁微, 等. 锑矿区土壤与植物中 Sb 和 As 的迁移过程研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(7): 18-22.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2329-7255, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: hjss@hanspub.org