

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023102401

CSTR:32061.14.hjhx.2023102401

黑儿平, 何明江, 喻华, 等. 西北和西南某废弃锑冶炼厂污染场地剖面土壤锑砷迁移性及其影响因素[J]. 环境化学, 2025, 44(3): 975-990.
HEI Erping, HE Mingjiang, YU Hua, et al. Soil antimony and arsenic migration characteristics and influencing factors in the contaminated site profiles of an abandoned antimony smelting plant in northwest and southwest[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (3): 975-990.

西北和西南某废弃锑冶炼厂污染场地剖面土壤锑砷 迁移性及其影响因素*

黑儿平^{1,2} 何明江¹ 喻华¹ 陈琨¹ 秦鱼生¹ 胡文¹
曾祥忠¹ 周子军¹ 樊红柱¹ 上官宇先^{1**} 汪录英³

(1. 四川省农业科学院农业资源与环境研究所, 成都, 610066; 2. 四川农业大学农学院, 成都, 611130;
3. 成都稼积农业技术有限公司, 成都, 610041)

摘要 针对矿业废弃地高背景值-历史矿业源相叠加区下土壤重金属污染问题, 选取了西北地区甘肃西和和西南地区贵州晴隆两个地区的废弃锑冶炼厂旧址污染场地土壤作为对象, 全面分析了土壤样品中镉(Cd)、铬(Cr)、镍(Ni)、铜(Cu)、汞(Hg)、铅(Pb)、砷(As)、锑(Sb)、氮(N)和磷(P)等元素含量, 运用综合污染指数法、地累积指数法、潜在生态风险指数法以及风险评估编码法等多种方法进行了污染评估与生态风险评价. 同时, 初步探讨了元素总量、赋存形态以及土壤理化性质对Sb和As在土壤剖面中迁移行为的影响. 结果表明, 两个地区的废弃锑冶炼厂旧址污染场地表层(0—30 cm)土壤存在严重的重金属和养分污染风险. 其中, Sb是最严重的污染物, 其次是As、Cd、Hg、Pb、N和P, 而Cr、Ni和Cu无污染风险. 此外, 随着土层深度的增加, Sb和As的总量逐渐减少. 尤其在西南晴隆锑厂区, Sb含量下降更为显著. 土壤中Sb和As的赋存化学形态方面存在明显差异, 但它们主要以残留态形式存在(占65.0%—90.0%). 土壤pH值、有机质含量和阳离子交换量是影响土壤中Sb和As迁移性的关键因素. 当土壤呈碱性、有机质含量超过30 g·kg⁻¹以及阳离子交换量大于20 cmol·kg⁻¹时, Sb和As在不同土层中的积累达到最高水平. 然而, 这也会导致它们的生物有效性增加, 提高迁移风险, 尤其是在底层土壤中. 建议在当前阶段可以考虑采用植物-稳定化技术联合修复治理这两个研究区: 一方面通过投加吸附材料或生物碳基材料来促进土壤老化过程, 从而加速Sb和As的不稳定形态向更稳定形态的转变; 另一方面采取植被种植等修复方法来降低Sb和As的迁移性和生物有效性, 并缓解营养污染风险.

关键词 土壤, 重金属, 风险评估, 迁移能力.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Soil antimony and arsenic migration characteristics and influencing factors in the contaminated site profiles of an abandoned antimony smelting plant in northwest and southwest

HEI Erping^{1,2} HE Mingjiang¹ YU Hua¹ CHEN Kun¹ QIN Yusheng¹ HU Wen¹
ZENG Xiangzhong¹ ZHOU Zijun¹ FAN Hongzhu¹ SHANGGUAN Yuxian^{1**}
WANG Luying³

2023年10月24日收稿(Received: October 24, 2023).

* 国家重点研发计划项目(2020YFC1807704, 2020YFC1807703)和四川省科技计划项目(2022YFN0066, 2023YFS0483, 2023YFS0485)资助.

Supported by The Chinese National Key R&D Program (2020YFC1807704, 2020YFC1807703) and the Sichuan Provincial Science and Technology Program (2022YFN0066, 2023YFS0483, 2023YFS0485).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: yuxiansg56@163.com

(1. Institute of Agricultural Resources and Environment, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu, 610066, China; 2. College of Agronomy, Sichuan Agricultural University, Chengdu, 611130, China; 3. Chengdu Jiayi Agricultural Technology Co., Ltd., Chengdu, 610041, China)

Abstract This study addresses the issue of heavy metal pollution in soil within the overlay area of high background values from mining waste land and historical mining sources. Soil samples were collected from an abandoned antimony smelting plant in Xihe, Gansu (northwest China), and Qinglong, Guizhou (southwest China). Comprehensive analyses were conducted on cadmium (Cd), chromium (Cr), nickel (Ni), copper (Cu), mercury (Hg), lead (Pb), arsenic (As), antimony (Sb), nitrogen (N), phosphorus (P), and other elements. Various assessment methods, including the comprehensive pollution index, geo-accumulation index, potential ecological risk index, and risk assessment coding, were employed to evaluate pollution and ecological risk. The study also explored the impact of total contents, chemical forms, and soil properties on the migration of Sb and As in the soil profiles. The findings indicated a significant risk of heavy metal and nutrient contamination in the surface soil (0–30 cm) of abandoned Sb smelting plant sites in both studied areas. Among these contaminants, the Sb emerged as the most serious pollutant, followed by As, Cd, Hg, Pb, N, and P. Conversely, Cr, Ni, and Cu posed no pollution risk. Furthermore, the total concentrations of Sb and As gradually decreased with increasing soil depth, with a more pronounced decrease observed in the Southwest Qinglong area. Distinct differences in geochemical fractionations of Sb and As were observed, and most of Sb and As existed in the form of residual fraction, accounting for 65.0%—90.0% of the total contents. Key factors influencing the mobility of Sb and As in the soil included soil pH, organic matter content, and cation exchange capacity. In alkaline soils, where the organic matter content exceeded $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ and the cation exchange capacity surpassed $20 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, the accumulation of Sb and As in different soil layers reached the highest levels. However, this circumstance also resulted in an elevated bioavailability of Sb and As, thereby increasing the risk of migration, particularly in subsoils. Notably, it is recommended to consider plant-stabilization technology for the joint restoration and treatment of these research areas. On the one hand, the addition of adsorbent materials or biocarbon-based materials can be used to promote the soil aging process, expediting the transformation of unstable forms of Sb and As into more stable forms. On the other hand, restoration methods such as vegetation planting can be employed to reduce the mobility and bioavailability of Sb and As, and alleviate nutrient pollution.

Keywords soil, heavy metals, risk assessment, migration ability.

废弃矿业冶炼厂旧址污染场地是一种特殊土地类型,复垦利用对生态环境、国土空间和资源节约有重要作用^[1]。中国是世界上锑资源储量最多的国家,占全球总量的 52.80%。绝大部分产于西北地区和西南地区低温成矿域,因此,遗留了大面积锑(Sb)和砷(As)严重污染的废弃采矿区、尾矿库和冶炼区。Sb 和 As 是化学元素周期表第五主族的类金属元素,具有相似的原子外电子结构^[2]。它们在地球化学上常常共存^[3–5],因此在矿区中双污染现象十分普遍^[6]。这两种元素都是对动植物和人类有潜在危险的非必需有毒微量元素^[7],包括它们的化合物已被美国 EPA 和欧盟列为优先控制污染物^[8]。因此,已引起广泛关注。

外源重金属进入土壤系统后会发生迁移^[9–10]。迁移能力越强,污染范围越大^[11]。而这种迁移性受到重金属总量与赋存形态分布的影响,它们又受到土壤 pH 值、有机质含量和阳离子交换量的影响^[12],从而引起重金属迁移性的变化^[13]。前人研究表明,Sb 和 As 在进入土壤后与有机质分子结构中的活性官能团发生络合作用,从而形成带负电或中性的络合物,并改变它们在环境中的行为^[14–16],降低其迁移性和活性。然而,Sb 和 As 也可能与有机质竞争吸附点位,促进它们的迁移^[17–19],进而增大污染风险。此外,土壤有机质含量还随着土壤 pH 增大而下降,从而降低对 Sb 元素的固定能力^[20–21]。一般来说,阳离

子交换量可以反映有机质含量, 并且还会影响污染物在土壤中的迁移转化过程^[22], 随着土壤阳离子交换量含量的增加, 重金属的生物有效性会降低^[23].

目前关于西北地区 and 西南地区废弃锑厂污染场地剖面土壤中 Sb 和 As 迁移特性方面报道较少. 因此, 在本研究中选择这两个地区具有代表性的废弃锑冶炼厂污染场地上的土壤作为研究对象, 进行了多种重金属和养分含量分析, 并采用多种方法进行了污染评估和生态风险评价. 同时, 本文将以探讨土壤性质对 Sb 与 As 的赋存形态分布影响为切入点来讨论其对于这两种元素在土壤剖面中迁移行为制约作用. 以期为深入理解土壤 pH 值、有机质含量以及阳离子交换量等指标对于 Sb 与 As 的环境行为产生影响提供理论依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试验区概况

选取了两个具有代表性的废弃锑冶炼厂旧址污染场地土壤样品. 其中一种采集自(西北地区)甘肃省西和县(105°30'E, 34°02'N(图 1), 位于西秦岭山区、高山峡谷、水系发育, 潮湿温暖, 无霜期长, 年平均气温为 8.4 ℃, 海拔 1574.05 m. 该冶炼厂紧邻嘉陵江二级支流太石河, 并被居民住宅区和农田环绕. 该地土壤主要为碱性壤质黏土. 另一种样品来自(西南地区)贵州省晴隆县(105°22'E, 25°83'N)(图 1), 位于云贵高原中段、切割强烈的岩溶地貌区域. 该地属于温凉湿润的高原亚热带气候, 降霜及凝冻时间相对较短, 年平均气温为 14.1 ℃, 海拔 1812.49 m, 地下水系统丰富, 并广泛分布着伏流、地下河床、溶洞、落水洞以及岩溶干沟等特征. 该冶炼厂区北面毗邻城区, 南面则是林地和农田. 该处土壤主要为酸性和微酸性红黄土.

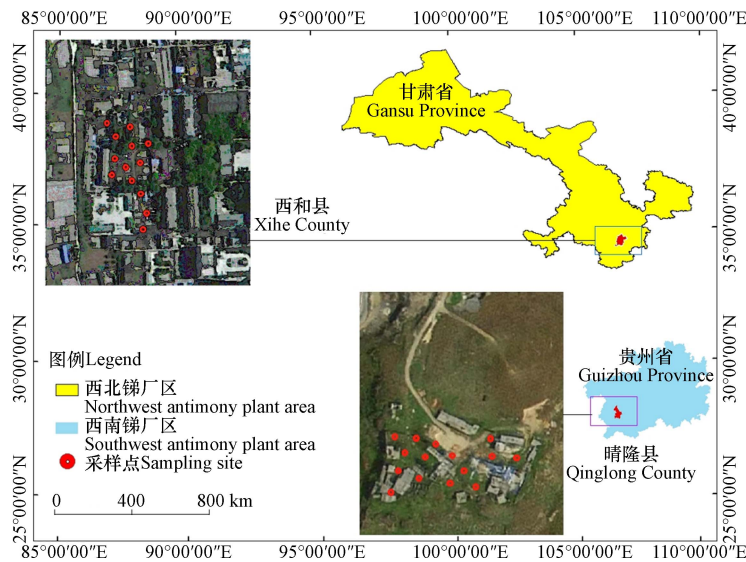


图 1 研究区概况及采样点分布图

Fig.1 Overview of the study area and distribution map of sampling sites

1.2 样品采集与处理

于 2021 年 6 至 9 月期间, 按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)^[24] 的要求, 在卫星导航仪的指引下结合锑厂区污染场地地形和地物样点布设, 避开放置矿渣的区域, 并确定西北锑厂(XH)区和西南锑厂(QL)区各有 12 个和 15 个采样点位(详见图 1). 为确保样品代表性, 每个土层土样均由 5 个子样混合而成. 以 GPS 记录点为中心, 先用挖掘机剖出长宽深 1.5 m×1.5 m×1.5 m 的土坑, 再用木铲去除挖掘斗头接触的土壤后, 使用木制直尺准确测量并分别采集 0—30 cm、30—70 cm 和 70—100 cm 共 3 个层次的土壤剖面样品. 采集过程中使用木铲进行取样, 并保持每一位置 5 次采集量相同. 待混合后按四分法取约重为 1.5 kg 左右的标本装入聚乙烯袋内密封并标记信息后运回实验室. 参考《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)^[25], 对所得到的标本进行风干处理、碾压去杂质、

粉碎等预处理工作, 并通过 10 目筛和 100 目筛分别获得适于进行理化性质及重金属含量检测所需之试料. 所有实验所需试剂均选用优级纯品.

1.3 样品分析与测定标准

根据 GB 15618—2008《土壤环境质量标准》^[26], 选择了 Cd、Cr、Ni、Cu、Hg、Pb 以及 As 和 Sb 这 8 种重(类)金属作为关注的指标. 对于重金属的总量测定, 采用了 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 微波消解方法; 而对于 As 和 Sb 的化学形态提取, 则使用了 Tessier 法^[27], 该方法将重金属形态划分为可交换态(E1)、碳酸盐结合态(C2)、铁锰氧化态(F3)、强有机结合态(O4)和残渣态(R5). 所有 8 种元素的总量含量以及 5 种提取态含量均通过 ICP-MS(电感耦合等离子体质谱仪, Agilent 7500c, USA)进行测定. 土壤 pH 值则是按照 Zhao 等^[28]所使用的方法进行测定, 水土比例为 5:1. 有机质含量则采用 K₂Cr₂O₇ 氧化法进行测定^[29]. 阳离子交换量则依据 Rhoades^[30]所提出的方法来确定. 土壤粒度组成则通过比重计法来测定^[31]. 土壤总磷(P)含量采用分光光度法(GB 9837—1988)^[32]进行定量分析, 而土壤总氮(N)含量则利用自动定氮仪法(NY/T 1121.24—2012)^[33]来检测.

1.4 污染评价方法

研究区未受到人为污染的背景土壤中 N 与 P 实测均值作为背景值, 单项污染指数计算公式(1):

$$S_i = \frac{C_i}{C_n}$$

(1)

式中, S_i 为污染物的单项污染指数; C_i 为评价因子的实测值, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_n 为评价因子 i 的标准值或背景值, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 综合污染指数计算公式(2):

$$F_T = \sqrt{\frac{F_{\text{imax}}^2 + F_{\text{iave}}^2}{2}}$$

(2)

式中, F_T 综合污染指数; F_{imax} 为最大单项污染指数; F_{iave} 为 n 项污染物污染指数平均值. 分级标准见表 1.

表 1 评价方法等级划分标准
Table 1 Evaluation method grade classification criteria

S_N	S_P	F_T	污染程度 Pollution level	E_r	RI	风险程度 Risk level
$S_N<1.0$	$S_P<0.5$	$F_T<1.0$	清洁	$E_r<40$	$RI<150$	轻微风险
$1.0<S_N\leq1.5$	$0.5<S_P\leq1.0$	$1.0<F_T\leq1.5$	轻度污染	$40\leq E_r<80$	$150\leq RI<300$	中等风险
$1.5<S_N\leq2.0$	$1.0<S_P\leq1.5$	$1.5<F_T\leq2.0$	中度污染	$80\leq E_r<160$	$300\leq RI<600$	高风险
$S_N>2.0$	$S_P>1.5$	$F_T>2.0$	重度污染	$160\leq E_r<320$	$600\leq RI<1200$	很高风险
				$E_r\geq320$	$RI\geq1200$	极高风险

RAC/%	风险程度 Risk level	RSP	污染程度 Pollution level	I_{geo}	污染程度 Pollution level
<1	无风险	<1	无污染	$I_{\text{geo}}\leq0$	无污染
$\geq1-10$	低风险	$\geq1-2$	轻度污染	$0<I_{\text{geo}}\leq1$	轻度污染
$\geq10-30$	中等风险	$\geq2-3$	中度污染	$1<I_{\text{geo}}\leq2$	偏中度污染
$\geq30-50$	高风险	≥3	重度污染	$2<I_{\text{geo}}\leq3$	中度污染
≥50	极高风险			$3<I_{\text{geo}}\leq4$	偏重污染
				$4<I_{\text{geo}}\leq5$	重污染
				$I_{\text{geo}}>5$	严重污染

地累积指数法是综合考虑受人为污染和地球化学背景共同影响, 判别污染土壤生态风险程度的一种评价方法, 计算公式如下(3):

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \frac{C_i}{K \times B}$$

(3)

式中, I_{geo} 为重金属的地累积指数; C_i 为重金属元素的实测值; B 为重金属元素在土壤中的地球化学背景

值,本研究取甘肃省^[34]和贵州省^[35]土壤元素背景值; K 为背景值变动系数,此处取 $K=1.5$,污染程度分级标准见表 1.

潜在生态危害指数法由瑞典科学家 Hakanson(1980)^[36]提出,是根据重金属的性质和环境行为等特征来评价土壤中重金属污染,计算公式如下(4)(5)(6):

$$C_f = \frac{C_i}{C_n} \tag{4}$$

$$E_r = T_r \times C_f \tag{5}$$

$$RI = \sum E_r = \sum T_r \times C_f \tag{6}$$

式中, C_f 为某单一重金属污染系数, C_i 为评价因子的实测值, C_n 为重金属元素*i*的参比值,本文取甘肃省^[34]和贵州省^[35]土壤元素背景值, E_r 为某单一重金属潜在生态风险因子, T_r 为某金属生物毒性相应因子,RI为综合潜在生态风险指数,在潜在生态危害指数法中,Cd、Cr、Ni、Cu、Hg、Pb、As和Sb重金属的毒性系数分别取30、4、4、5、40、5、10和10^[37].污染程度分级标准见表 1.

参考常见的风险评价编码法(RAC)和次生相与原生相分布比值法(RSP)两种方法对重金属 Sb 和 As 进行有效性评价.其中 E1 和 C2 为生物可利用态,F3 和 O4 合称为潜在生物可利用态,R5 则称为生物不可利用态^[38].RAC 主要关注 E1 和 C2,其计算公式如下(7):

$$RAC = \frac{T_1}{t} \times 100\% \tag{7}$$

式中,RAC为 T1(E1 和 C2 之和)占总量的质量分数,%; T_1 为 E1 和 C2 之和的含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; t 为 Tessier 5 种形态含量之和, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

RSP 将土壤分为原生相和次生相,通过计算次生相与原生相的比值评价重金属对土壤环境的污染程度.其计算公式如下(8):

$$RSP = \frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{prim}}} \tag{8}$$

式中,RSP为次生相与原生相的比值; M_{sec} 代表次生相中重金属含量,本文以 Tessier 法提取的前四种态含量之和为次生相重金属含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; M_{prim} 则代表残渣态(原生相)含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.评价标准见表 1.

1.5 迁移系数计算

土壤重金属的迁移性是评估其生态环境效应的关键指标.由于重金属的 E1 和 C2 具有较高的生物有效性和迁移性,对环境造成较大危害.因此,在本研究中,采用有效态含量(即 E1 和 C2 含量之和)与总量之比来表示迁移系数,以描述 Sb 和 As 元素的迁移转化能力^[39-40].

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 土壤重金属及 N 和 P 磷含量特征

西北锑厂(XH)区和西南锑厂(QL)区污染场地的表层(0—30 cm)土壤重金属含量数据统计见表 2. XH 区的 Cd、Cr、Ni、Cu、Hg、Pb、As、Sb、N 和 P 的总量均值分别为甘肃省土壤重金属背景值的 12.33、1.01、1.21、1.23、173.06、5.69、2.96、4611.73、1.07、0.75 倍,P 以外其余元素均超过了背景值.其中,Sb 和 As 的总量分别为 $4150.56\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $37.28\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;而在 QL 区的 Cd、Cr、Ni、Cu、Hg、Pb、As、Sb、N 和 P 的总量均值分别是贵州省土壤重金属背景值的 5.00、0.95、0.70、2.54、3.86、2.75、21.52、8819.77、0.55、1.70 倍;除了 Cr、Ni、N 之外其他都超过了背景值;其中,Sb 和 As 的总量分别高达 $19756.28\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $236.90\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.两个锑厂区的 100% 采样点位上层土壤中 Sb 和 As 总量都出现了超标现象.对比发现,Cd、Ni、Hg 和 Pb 总量分布为 XH 区>QL 区,Cr、Cu、As、Sb、N 和 P 的总量分布为 QL 区>XH 区.变异系数(CV)显示,在两个锑厂区内,Cd、Pb、As、Sb、N 和 P 的 CV 都大于 36%,说明它们具有较强变异性,并且可能与人类活动有关.此外,Hg 以及在 QL 区的 Cu 也具有较强变异性,而其他重金属元素基本处于中等变异范围($15\%\leq\text{CV}\leq35\%$).表明两个锑厂区的表层土壤普遍

存在超过背景值和标准限值的重金属,且呈现明显的空间差异性,其中人类活动及外源输入可能是导致土壤重金属污染主要原因之一.

表 2 研究区监测点位表层土壤重金属及 N 和 P 含量数据统计

Table 2 Statistics of heavy metals and nitrogen and phosphorus content in surface soil at monitoring sites in the study area					
污染场地 Contaminated site	元素 Element	范围/(mg·kg ⁻¹) Range	均值±标准偏差/(mg·kg ⁻¹) Mean ± standard deviation	变异系数/% Coefficient of variation	背景值/(mg·kg ⁻¹) Background value
XH	Cd	0.19—3.74	1.48±1.61	108.8	0.12
	Cr	58.18—77.69	70.75±8.91	12.59	70.20
	Ni	34.41—45.27	39.85±4.43	11.12	32.89
	Cu	26.78—30.86	28.75±1.67	5.80	23.35
	Hg	0.05—9.66	3.46±4.39	126.92	0.02
	Pb	24.17—239.25	106.90±94.56	88.45	18.80
	As	19.44—55.23	37.28±13.04	34.97	12.60
	Sb	160.23—11610.90	4150.56±5279.53	127.20	0.99
	N	0.45—4.42	1.46±1.25	85.99	1.36
	P	0.68—0.93	0.78±0.09	10.96	1.04
QL	Cd	0.19—5.78	1.45±1.68	115.32	0.29
	Cr	47.57—110.07	78.83±20.12	25.52	82.91
	Ni	7.13—54.21	22.27±12.60	56.56	31.68
	Cu	21.03—354.79	80.80±95.83	118.60	31.86
	Hg	0.12—1.09	0.46±0.29	63.19	0.12
	Pb	13.94—283.56	81.14±92.26	113.71	29.55
	As	53.96—795.66	236.90±282.97	119.45	11.01
	Sb	610.39—84301.89	19756.28±32464.39	164.32	2.24
	N	0.27—3.22	2.12±0.93	44.00	3.88
	P	0.43—3.14	1.19±0.88	73.72	0.70

注: XH背景值为甘肃省土壤背景值, QL背景值为贵州省土壤背景值; N和P的背景值为锑厂区周围未污染土壤中的含量.
Note: XH background value is the soil background value of Gansu Province, and QL background value is the soil background value of Guizhou province. The background values of N and P are the contents in uncontaminated soil around the antimony plant area.

2.2 剖面土壤 Sb 和 As 及其赋存形态变化特征

由于土壤中 Sb 和 As 的积累较为显著,因此进一步探讨了垂直剖面土壤中 Sb 和 As 及其赋存形态变化特征. 其结果如图 2 所示. 从图 2 可知,随着土层深度增加, Sb 和 As 的总量含量呈现先迅速下降后缓慢下降的趋势,主要富集在表层土壤中. 具体而言,在 XH 区的底层(70—100 cm)土壤中, Sb 和 As 的总量含量分别减少了 90.10% 和 1.07%;而在 QL 区的底层土壤中, Sb 和 As 的总量含量分别减少了 99.00% 和 89.97%,表明 QL 区的 Sb 和 As 的降低率更为显著. 这可能是因为 QL 区的土壤 pH 值较低、有机质含量及阳离子交换量较高,导致 Sb 和 As 的降低率更显著^[41-44]. 此外,两个锑厂区的 Sb 总量的垂直降低率较 As 显著. 由于 Sb 与 As 是同组元素且存在竞争吸附关系,在土壤中主要以不同形式存在: Sb 主要以 Sb(OH)₆⁻、Sb(OH)₃ 的形式存在^[45], As 主要以 AsO₄³⁻、AsO₂(OH)₂⁻和 AsO₃³⁻等形式存在^[46]. 与 Sb 相比, As 在其化学结构中含有少量羟基并存在砷氧双键,因此更为稳定,而 Sb 则具有多个易于发生螯合等反应的羟基官能团. 此外, Sb 离子直径比 As 更大^[47]. 因此, Sb 在土壤胶体和铁锰氧化物等介质中较易被吸附形成络合物或发生共沉淀作用. 前人研究表明,在垂直迁移过程中, Sb 相对较不活跃^[48-50],主要积累在表层土壤中,在深层中浓度较低^[51-53].

两个锑厂区污染场地采样点剖面土壤中, Sb 和 As 主要以残渣态(R5)存在. 在 XH 区的不同土层中, Sb 和 As 的残渣态含量分别约占总量的 90.00% 和 65.00% 左右,而在 QL 区的不同土层中, Sb 和 As 的残渣态含量分别约占总量的 70.00% 和 65.00%(图 2). XH 区的表层中, Sb 的化学形态特征整体上呈现为 R5>O4(强有机结合态)>C2(碳酸盐结合态)>E1(离子交换态)>F3(铁锰氧化态),在中层和底

层则呈现为 $R5>C2>E1>O4>F3$; 而不同土层中 As 总体上表现为 $R5>F3>O4>C2>E1$. QL 区的表层中, Sb 的化学形态特征整体上呈现为 $R5>F3>C2>E1>O4$, 在中层和底层则呈现为 $R5>C2>E1>F3>O4$; 而不同土层中 As 总体上表现为 $R5>F3>C2>O4>E1$. 除了残渣态以外, XH 区的 Sb 和 As 的 E1 和 C2 含量之和(有效态含量)随土层深度的增加变化不大; 在 QL 区, 表层中 Sb 和 As 的有效态含量明显高于底层和中层. 同时, 通过对比发现, 在表层, QL 区的 Sb 有效态含量为 $166.96\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 明显高于 XH 区 ($74.92\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 而在中层与底层数值则呈现出 XH 区>QL 区. 另一方面, 在不同土壤深度上, As 的有效态含量均显示出 XH 区>QL 区, 并且其数量远低于同一土壤深度上的 Sb. 这说明两个不同地理位置的锑厂区存在着 Sb 和 As 的赋存形态差异. 这可能是因为 XH 区的 3 个土层都呈碱性, 而 QL 区的表层土壤呈中性或弱碱性, 而中层和底层数则呈弱酸性. 前人研究已证明, 土壤 pH 是影响重金属生物有效性最显著的因素之一^[54-55]. 由于阴离子交换机制主导了土壤中 Sb 和 As 的吸附过程, 在体系 pH 升高时会促进其解吸释放^[56], 从而增加其生物有效性. 说明了除了总量外, 土壤特征也对其中所含有的 Sb 和 As 元素的生物有效性产生影响.

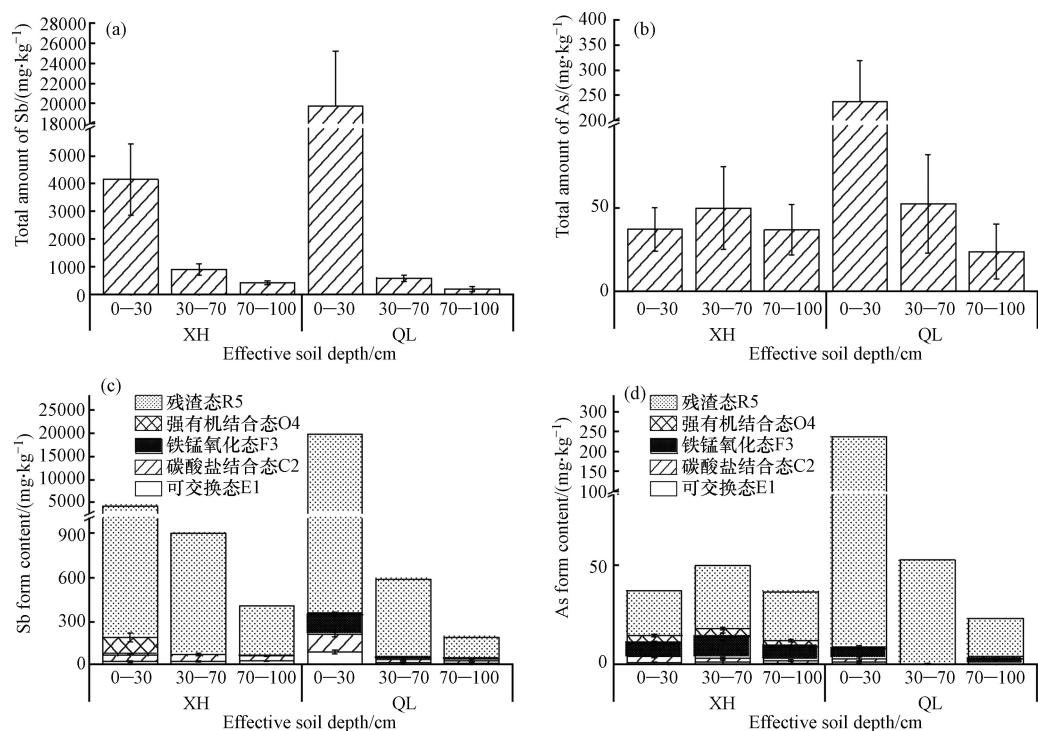


图 2 剖面土壤 Sb 和 As 总量及其赋存形态变化

Fig.2 Total amounts of Sb and As in soil profile and changes in their occurrence forms

2.3 剖面土壤 Sb 和 As 迁移性影响因素分析

土壤重金属的迁移能力不仅与总量相关, 还与其存在形态密切相关^[57, 12]. 重金属的形态分布明显影响其迁移性、毒性和生物有效性等特征^[58]. 然而, 土壤重金属的存在形态变化主要受到土壤理化性质、气候条件和人类活动等综合因素的影响, 其中土壤理化性质(如土壤 pH 值、有机质含量和阳离子交换量)具有最为显著的作用.

2.3.1 Sb 和 As 总量及其赋存形态分布

两个锑厂区的不同土层中 Sb 和 As 的迁移系数见表 3, 其与其总量以及 5 种形态存在密切关联(表 4). 相关系数普遍超过 0.80 ($P<0.01$). 具体来说, 在表层土壤中, Sb 的迁移系数与其总含量以及 5 种形态呈现出明显负向关联; 然而, 在中层和底部土壤, 则显示出明显正向关联, 并且与 E1 和 C2 之间的相关系数最高可达 1.00 的相关性($P<0.01$). 说明两个锑厂区中 Sb 和 As 的迁移能力随着它们的总量及生物有效性增加而增加, 但在表层中, 随着 Sb 总量及生物有效性的增加, 其迁移能力反而下降.

表 3 两个场地不同深度的迁移系数

Table 3 Shows the migration coefficients of two sites at different depths

污染场地 Contaminated site	有效土层深度/ cm Effective soil depth	锑迁移系数		砷迁移系数	
		Sb migration coefficient		As migration coefficient	
		平均值 Mean	标准偏差 Standard	平均值 Mean	标准偏差 Standard
XH	0—30	0.033	0.014	0.091	0.059
	30—70	0.057	0.033	0.055	0.031
	70—100	0.12	0.065	0.041	0.034
QL	0—30	0.033	0.023	0.008	0.003
	30—70	0.035	0.02	0.001	0.001
	70—100	0.067	0.036	0.006	0.009

表 4 不同土层 Sb 和 As 总量及其赋存形态分布与迁移系数的相关关系

Table 4 Correlation between the total amount of Sb and As in different soil layers, their occurrence form distribution and migration coefficient

锑冶炼厂污染场地 Antimony smelting plant contaminated site	锑 Sb	锑迁移系数			砷 As	砷迁移系数		
		Sb migration coefficient				As migration coefficient		
		0—30 cm	30—70 cm	70—100 cm		0—30 cm	30—70 cm	70—100 cm
XH	总量	−0.83**	0.75*	0.94**	总量	0.97**	0.58	1.00**
	E1	−0.68*	0.91**	0.96**	E1	0.98**	0.82**	1.00**
	C2	−0.78*	1.00**	0.96**	C2	0.99**	0.98**	0.98**
	F3	−0.88**	0.79*	0.79*	F3	0.98**	0.64	1.00**
	O4	−0.76*	0.96**	0.96**	O4	0.97**	0.76*	1.00**
	R5	−0.83**	0.70*	0.91**	R5	0.82**	0.45	0.98**
QL	总量	−0.65*	0.56	0.97**	总量	0.53	0.72*	0.72**
	E1	−0.63	0.82**	0.99**	E1	0.48	—	—
	C2	−0.72*	0.82**	0.99**	C2	0.63	0.92**	1.00**
	F3	−0.68*	0.56	1.00**	F3	0.83**	0.66*	0.99**
	O4	−0.83**	0.53	1.00**	O4	0.92**	0.97**	0.99**
	R5	−0.65*	0.53	0.95**	R5	0.52	0.72*	0.52

注: *. 在0.05水平(双侧)上显著相关; **. 在0.01水平(双侧)上显著相关.
Note: *. Significant correlation at the 0.05 level (bilateral); **. Significant correlation at the 0.01 level (bilateral).

2.3.2 土壤 pH 值

土壤 pH 值是影响重金属吸附解吸过程及迁移能力的重要因素之一. 不同的土壤 pH 会导致土壤的吸附性、配位、沉淀和电荷等要素发生变化, 从而引起重金属不同形态含量的变化. 图 3 展示了土壤 pH 与土壤中 Sb 和 As 总量及其迁移系数之间的关系. 由于 XH 区的不同层次的土壤都呈碱性, 因此无法直接进行评估(图 3a、图 3b、图 3e 和图 3f). 对于 QL 区而言, 在偏碱性条件下(pH 7.6—7.7), 不同土层中 Sb 和 As 的总量和迁移系数均较高(图 3c、图 3d、图 3g 和图 3h). 在相同土层中, 与酸性相比, 中性条件下 Sb 和 As 的总量和迁移系数均较高, 并且具有更强的迁移能力. 这说明适当降低土壤 pH 值并保持酸性有利于减少 Sb 和 As 的迁移风险. 在不同土层中, 底层中 Sb 和 As 总量相对较低, 但迁移系数却较高, 存在向表层或向下迁移潜在风险. 表明底层的 Sb 和 As 的迁移能力主要受到生物有效性影响.

2.3.3 土壤有机质

土壤中的有机质可以与重金属发生络合和螯合反应, 形成具有不同化学和生物学稳定性的物质, 并促使不同形态之间相互转化, 从而影响土壤中重金属的分布和积累^[59]. 图 4 显示了土壤中有机质含量与 Sb 和 As 总量及其迁移系数之间的关系. 在两个锑厂区的不同土层中, 随着土壤有机质含量增加, Sb 和 As 的总量和迁移系数均呈现增加趋势. 在同一土层中, 当有机质含量大于 30 g·kg^{−1} 时, Sb 和

As 的总量和迁移系数明显高于有机质含量小于 $10\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或介于 $10\text{--}20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间时, 迁移能力较强. 在不同土层中, 底层相对于表层和中层来说, Sb 和 As 的总量较低, 但迁移系数较高, 存在潜在向表层或向下迁移风险. 这说明底层土壤中 Sb 和 As 的迁移能力主要受到生物有效性影响.

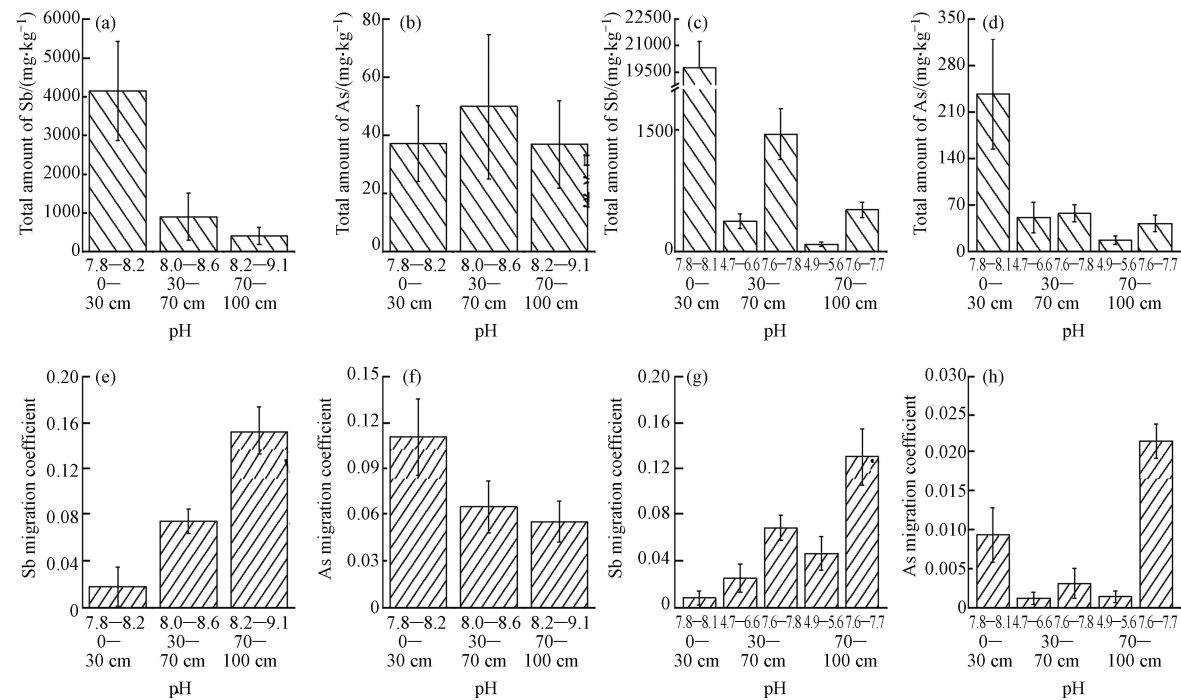


图 3 土壤 pH 与土壤 Sb 和 As 总量及其迁移系数的关系
(a、b、e、f): XH, (c、d、g、h): QL

Fig.3 Relationship between soil pH and total amount of Sb and As in soil and their migration coefficient

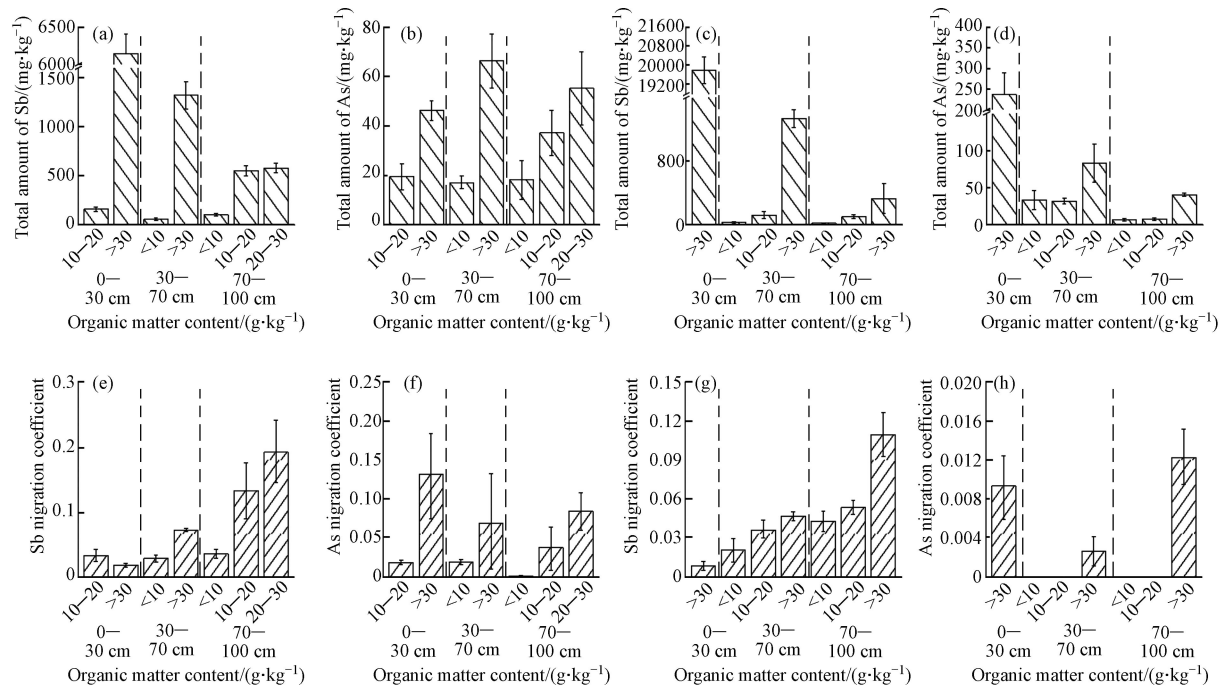


图 4 土壤有机质含量与土壤 Sb 和 As 总量及其迁移系数的关系
(a、b、e、f): XH, (c、d、g、h): QL

Fig.4 Relationship between soil organic matter content and total amount of Sb and As in soil and their migration coefficient

2.3.4 土壤阳离子交换量

图 5 显示了土壤阳离子交换量与土壤中 Sb 和 As 的总量及其迁移系数之间的关系. 从图 5 中可

知,在 XH 区的表层土壤中,随着阳离子交换量的增加,Sb 和 As 的总量和迁移系数均呈上升趋势.然而需要注意的是,Sb 的迁移系数则呈现下降趋势(图 5a、图 5b、图 5e 和图 5f).在 QL 区的表层土壤中,当阳离子交换量大于 10—20 cmol·kg⁻¹ 时,Sb 和 As 的总量明显较高,但迁移系数相对较低.而在中层和底层土壤中,随着阳离子交换量增加,Sb 和 As 的总量和迁移系数也逐渐增加,并且在阳离子交换量大于 20 cmol·kg⁻¹ 下达到最高水平(图 5c、图 5d、图 5g 和图 5h).同一土层中,除了 XH 区的表层中 Sb 以及 QL 区的表层中 Sb 和 As 的总量与它们的迁移系数不一致外,其余土层在高阳离子交换量下,显示出较高的 Sb 和 As 总量和迁移系数.不同土层中,相对于表层和中层而言,底层的 Sb 和 As 总量较低,但迁移系数却较高,表明存在潜在的向表层和向下迁移的风险,底层土壤中 Sb 和 As 的迁移能力主要受到生物有效性影响.

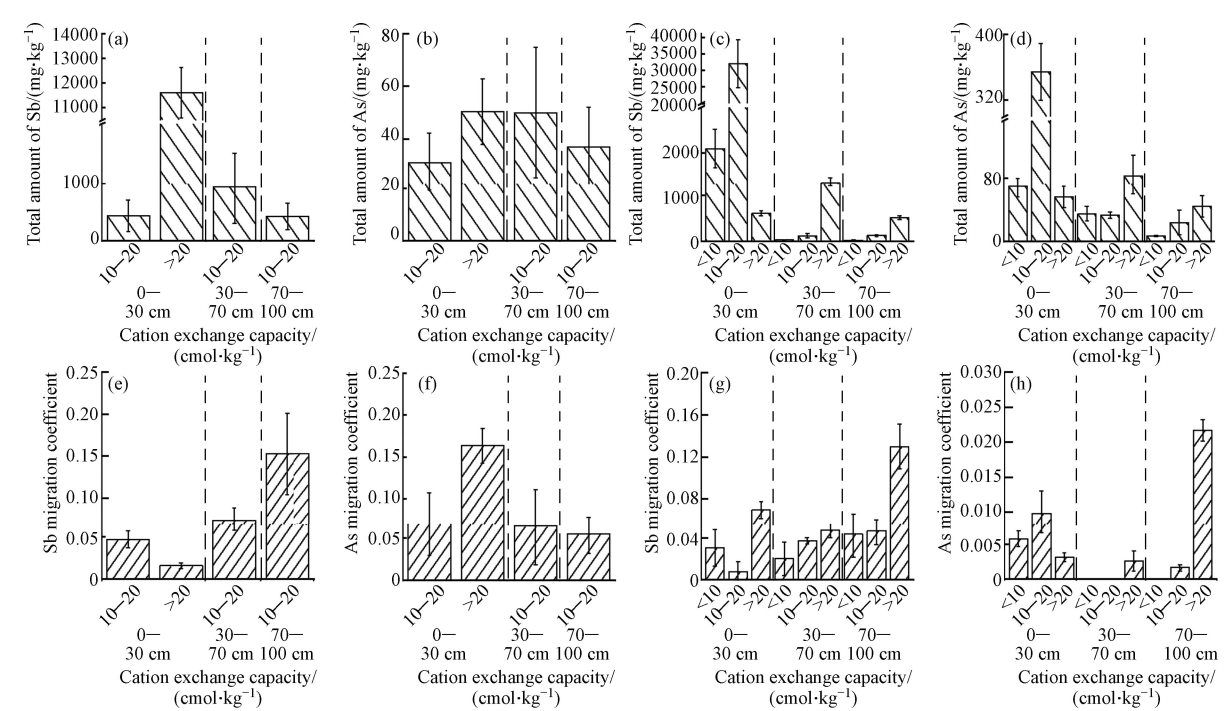


图 5 土壤阳离子交换量与土壤 Sb 和 As 总量及其迁移系数的关系
(a、b、e、f): XH, (c、d、g、h): QL

Fig.5 Relationship between soil cation exchange capacity and total amount of Sb and As in soil and their migration coefficient

综上所述,底层土壤中 Sb 和 As 存在潜在的向表层和向下迁移的风险.这可能是由于氧化还原电位(Eh)在重金属元素行为中起到了关键作用^[60].底层土壤的 Eh 较低,导致 Sb(OH)₆⁻ 逐渐还原为 Sb(OH)₃ 以及 AsO₄³⁻ 逐渐还原为 AsO₃³⁻,从而提高了它们的溶解度^[47].此外,在不同土层中,高有机质含量和阳离子交换量条件下,Sb 和 As 的总量及有效态含量均较高,表明有机质对 Sb 和 As 具有很强的吸附能力.通过进一步分析剖面土壤 pH 与有机质含量和阳离子交换量之间的关系发现(图 6),随着土壤 pH 增大,两个锑厂区土壤阳离子交换量变化不显著,但在 QL 区,有机质含量随之增加,而在 XH 区,有机质含量却随之下降.这些结果与前人研究^[20-21] 相符合.同时,本研究还发现,在高土壤 pH、有机质和阳离子交换量条件下,土壤中 Sb 和 As 则呈现出较高的生物有效性,其迁移能力较强,因此推测当前阶段主要以物理吸附形式存在,被吸附的 Sb 和 As 主要存在于有效态形式,并未转化为更稳定形态.前期研究也表明两个锑厂区受人类活动影响大不同于自然母岩成土过程.因此,基于本研究结果,建议当前阶段应通过适当调节相关理化性质指标,并投加吸附材料或生物碳基材料来促进老化过程、加快不稳定形态向更稳定状态转变;还可以通过生态修复植被(种植高富集 Sb 与 As 元素的植物)去除有效污染源,以减少甚至预防其迁移风险.

2.4 污染风险评价

利用地累积指数法进行污染程度分析,根据图 7a 显示的结果,在 XH 区的 8 种重(类)金属的地累积指数顺序为 Sb>Hg>Cd>As>Pb>Cr>Ni>Cu,而 QL 区则为 Sb>As>Hg>Cd>Pb>Cr>Ni>Cu.这表明在两

个锑厂区中, Sb 和 As 是污染程度较高的重金属元素.

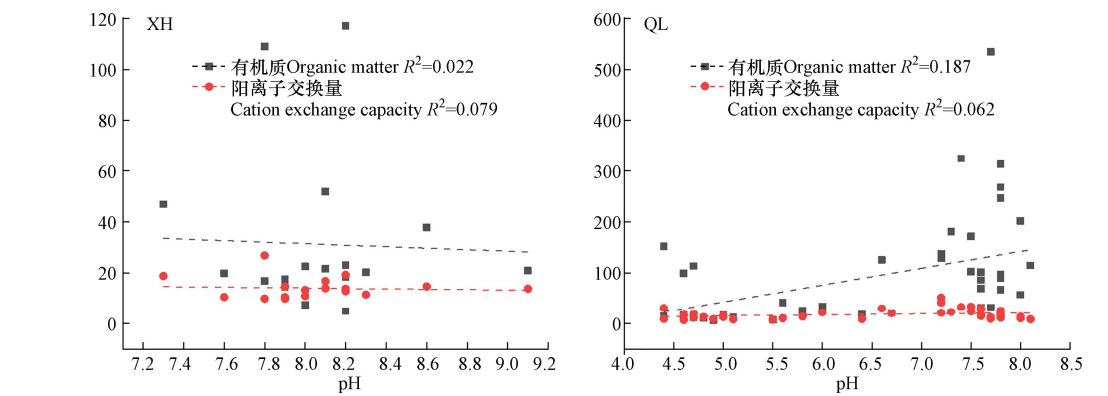


图 6 剖面土壤 pH 与有机质含量和阳离子交换量的关系
Fig.6 Relationship between soil pH and organic matter content and cation exchange capacity in profile

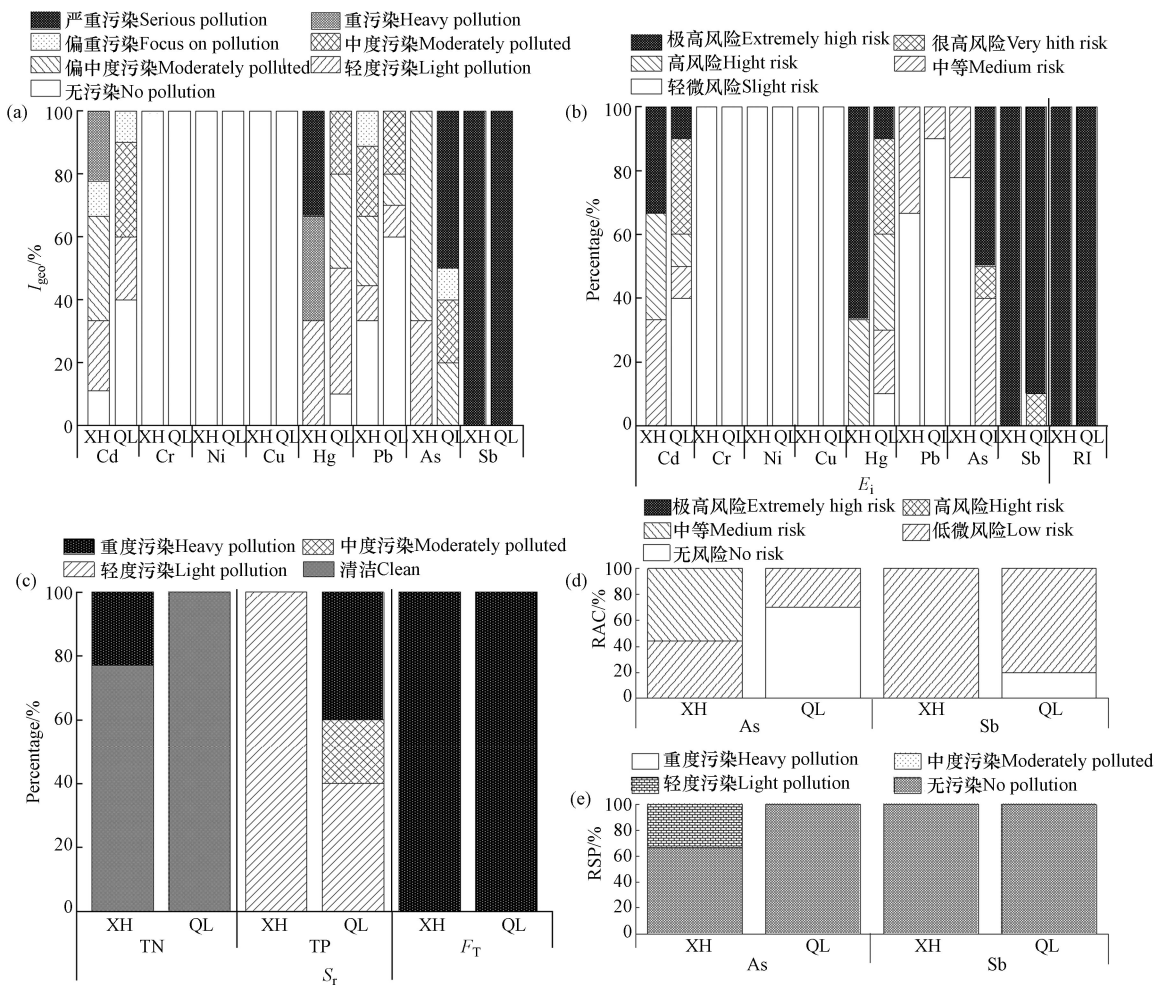


图 7 不同污染风险评价比较
Fig.7 Comparison of different pollution risk assessments

采用单项重金属潜在生态危害指数(E_r)评价法对 8 种重(类)金属的生态危害指数进行分析, 结果见图 7b. 从图中可以得知, 两个锑厂区的 Cu、Ni 和 Cr 处于轻微风险以外, 而其他重金属均存在中等以上的风险. XH 区的 8 种重金属综合潜在生态危害指数(RI)范围为 1812.20—137693.24, 平均值为 48657.80, 处于极高风险, 占比高达 100.00%. 其中 Sb 是主要贡献因子之一, 其 E_r 范围为 1618.47—117281.82, 均值为 41854.19, 在极高风险水平上. 在 QL 区的 8 种重金属的 RI 范围为 1250.34—377745.29, 均值为 76023.29, 处于极高风险, 占比也高达 100.00%. Sb 和 As 是主要贡献因子之一, 在该地区 Sb 和

As 的 E_r 分别范围 1067.19—376347.71 和 49.01—3943.85, 均值分别为 74635.07 和 1050.56, 都属极高风险. 表明两个锑厂区均存在严重的外源富集现象, 并且其生态风险程度较高, Sb 和 As 是首要的潜在生态风险因子.

图 7c 显示了两个锑厂区土壤中 N 和 P 的营养污染风险的比较. XH 区的土壤中 N 和 P 的单项污染指数(S_i)分别为 0.33—0.25 和 0.65—0.89, 综合污染指数(F_T)为 0.74—3.56; 而 QL 区的土壤中 N 和 P 的 S_i 分别为 0.07—0.83 和 0.61—4.45, F_T 为 0.70—4.73. 显然, QL 区的污染指数相对较高. 在 QL 区, N 的风险等级被评定为清洁, 而 P 则被评定为重度、中度和轻度污染, 其占比分别是 40.00%、20.00% 和 40.00%. 在该地区 F_T 方面, 风险等级被评定为重度, 其占比为 100.00%. 而在 XH 区, N 的风险等级被评定为重度与清洁, 其占比分别是 23.08 % 和 76.92%, 而 P 则都属于轻度污染. 在该地区 F_T 方面, 风险等级被评定为重度, 其占比也是 100.00%. 表明两个锑厂区均存在着较大程度上的 N 与 P 营养物质污染, 并且 QL 区所面临的问题要大于 XH 区.

土壤重金属赋存形态的分析为研究重金属来源和生物有效性提供了关键信息^[61]. 考虑到研究区域 Sb 和 As 元素外源富集严重, 选择这两种元素作为研究对象, 并采用 Tessier 法提取它们的不同形态, 以探索其潜在风险. 图 7d 和图 7e 展示了两个锑厂区的 Sb 和 As 形态的潜在风险结果. 通过比较风险评价编码法(RAC), 发现对于 Sb 元素, 在 XH 区的 100.00% 样点处于低风险范围, 在 QL 区的 80.00% 样点处于低风险范围, 其余为无风险; 而对于 As 元素, 在 XH 区的 44.44% 样点处于低风险范围, 其余样点均为中等风险; 在 QL 区的 66.67% 样点处于无风险, 其余样点则均为低风险(图 7d). 根据次生相与原生相的比值计算结果(RSP), 除了 XH 区的 33.33% 样点存在轻度污染情况外, 其他样点及所有 QL 区的样点中的 Sb 和 As 都未受到污染影响(图 7e).

综上所述, 对比地累积指数评价法与潜在生态危害指数评价法, 结果表明, 这两种方法存在差异. 地累积指数法主要反映外源重金属的富集程度, 而潜在生态风险指数法则更加关注不同金属毒性对生物的影响. 同时, 相较于地累积指数评价法和潜在生态危害指数评价法, 风险评价编码法和次生相与原生相分布比值法对 Sb 和 As 的污染风险程度结果有很大差异. 地累积指数评价法和潜在生态危害指数评价法显示 Sb 和 As 的污染风险程度严重, 但风险评价编码法和次生相与原生相分布比值法则显示轻微或无污染风险. 这与人前相关研究结果一致. Marrugo-Negrete 等^[62]发现, Ni 的地累积指数表明严重污染, 而 RAC 方法则认为是低风险. 杨新明等^[63]对 As 进行了评估发现, 潜在生态风险指数方法认为是轻微至中等水平的风险, 而 RAC 方法认为是低风险. 胡青青等^[57]对 Cd 进行了潜在风险评估, 在 RAC 方法中结果显示为中等及以下级别的风险, 而 RSP 方法主要表明严重污染情况存在. 丁竹红等^[64]的研究表明, 重金属的毒性不仅取决于其总量, 还取决于其有效态. 显然, 基于重金属总量的分析无法充分说明土壤重金属污染特性和危害性. 因此, 在评估土壤污染水平和生态风险时, 需要着重关注土壤中重金属存在形式及各形式相对含量, 尤其是易被生物吸收利用的重金属形态^[65]. 综合多种评价方法可以更准确地评估土壤污染水平和生态风险.

3 结论(Conclusion)

(1) 两个锑厂区污染场地的表层土壤中, Sb 总量超过当地背景值的 4158.48 倍和 7463.51 倍. 其他重金属元素以及 N 和 P 的总量也超过了背景值. 综合评价结果显示, 两个锑厂区存在严重的重金属和养分污染问题, 生态风险高. 其中, Sb 污染最严重, 其次是 As、Cd、Hg 和 Pb 以及 N 和 P 的污染程度处于中等水平, 而 Cr、Ni 和 Cu 则没有出现污染风险. 外源输入对 Sb、As、Cd、Pb 以及 N 和 P 含量产生了影响, 因此需要采取措施改善这种情况.

(2) 随着土层深度增加, Sb 和 As 的总量呈递减趋势. 尤其是在 QL 区中, Sb 元素的降低率更为显著. Sb 和 As 在化学形态方面也存在明显差异. 然而, 它们主要以残渣态存在, 并且占比较高(65.00%—90.00%). 就有效态而言, 在表层中, QL 区的有效态 Sb 含量大于 XH 区, 在中层和底层则相反. 此外, 不同土层上 As 的有效态含量显示出 XH 区大于 QL 区, 并且数量远低于同一土层上的 Sb.

(3) 土壤 pH、有机质含量和阳离子交换量是影响剖面土壤中 Sb 和 As 迁移性的关键因素. 当土壤

呈碱性、有机质含量超过 $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 并且阳离子交换量大于 $20 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 在不同土层中总 Sb 和总 As 的积累达到最高水平. 然而, 这也会导致它们的生物有效性明显增加, 提高迁移风险. 其中, Sb 主要以 E1 和 C2 增加, 而 As 则倾向于 F3 和 O4 增加. 此外, 底层土壤中 Sb 和 As 还存在潜在向表层和向下迁移的风险. 研究还发现, 随着土壤 pH 值增大, 两个锑厂区的阳离子交换量变化不明显, 但在 QL 区有机质含量呈上升趋势, 而在 XH 区则呈下降趋势. 因此, 在 XH 区建议适度降低土壤 pH 值并提高有机质含量以增强对 Sb 和 As 的吸附能力. 根据本研究结果, 在当前阶段可以考虑采用植物-稳定化技术联合修复治理两个研究区: 一方面通过投加吸附材料或生物碳基材料来促进土壤老化过程, 从而加速 Sb 和 As 的不稳定形态向更稳定形态的转变; 另一方面采取植被种植等修复方法来降低它们的生物有效性, 以减少迁移并缓解营养污染风险. 但具体修复方案需根据实地情况进行进一步研究评估以确定最佳措施.

参考文献 (References)

- [1] 周妍, 罗明, 周旭, 等. 工矿废弃地复垦土地跟踪监测方案制定方法与实证研究[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(12): 240-248.
ZHOU Y, LUO M, ZHOU X, et al. Making method of tracking monitoring scheme for abandoned industrial and mining land reclamation and its empirical research[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(12): 240-248 (in Chinese).
- [2] NIES D H. Microbial heavy-metal resistance[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, 51(6): 730-750.
- [3] MITSUNOBU S, HARADA T, TAKAHASHI Y. Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7270-7276.
- [4] CASIOT C, UJEVIC M, MUNOZ M, et al. Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb Basin, France)[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(4): 788-798.
- [5] HILLER E, LALINSKÁ B, CHO VAN M, et al. Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(3): 598-614.
- [6] MAJZLAN J, LALINSKA B, CHO VAN M, et al. A mineralogical, geochemical, and microbiological assessment of the antimony- and arsenic-rich neutral mine drainage tailings near Pezinok, Slovakia[J]. *American Mineralogist*, 2011, 96(1): 1-13.
- [7] BAI Y, TANG X J, SUN L Y, et al. Application of iron-based materials for removal of antimony and arsenic from water: Sorption properties and mechanism insights[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134143.
- [8] WILLIS S S, HAQUE S E, JOHANNESSON K H. Arsenic and antimony in groundwater flow systems: A comparative study[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2011, 17(6): 775-807.
- [9] 何梦媛, 董同喜, 茹淑华, 等. 畜禽粪便有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异[J]. *环境科学*, 2017, 38(4): 1576-1586.
HE M Y, DONG T X, RU S H, et al. Accumulation and migration characteristics in soil profiles and bioavailability of heavy metals from livestock manure[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(4): 1576-1586 (in Chinese).
- [10] STERCKEMAN T, DOUAY F, PROIX N, et al. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 107(3): 377-389.
- [11] 唐世琪, 刘秀金, 杨柯, 等. 典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价[J]. *环境科学*, 2021, 42(8): 3913-3923.
TANG S Q, LIU X J, YANG K, et al. Migration, transformation characteristics, and ecological risk evaluation of heavy metal fractions in cultivated soil profiles in a typical carbonate-covered area[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(8): 3913-3923 (in Chinese).
- [12] 陈江军, 刘波, 李智民, 等. 江汉平原典型场区土壤重金属赋存形态及其影响因素探讨[J]. *资源环境与工程*, 2018, 32(4): 551-556.
CHEN J J, LIU B, LI Z M, et al. Soil heavy metal occurrence and its influencing factors in typical areas in Jiangnan plain[J]. *Resources Environment & Engineering*, 2018, 32(4): 551-556 (in Chinese).
- [13] 郑顺安. 我国典型农田土壤中重金属的转化与迁移特征研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
ZHENG S A. Studies on the transformation and transport of heavy metals in typical Chinese agricultural soils[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010 (in Chinese).
- [14] TELLA M, POKROVSKI G S. Antimony(III) complexing with O-bearing organic ligands in aqueous solution: An X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(2): 268-290.
- [15] REDMAN A D, MACALADY D L, AHMANN D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(13): 2889-2896.
- [16] BAUER M, BLODAU C. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments[J]. *Science of the*

- Total Environment, 2006, 354(2/3): 179-190.
- [17] 霍丽娟, 王美玲, 赵慧超, 等. 不同组成有机质对土壤中砷迁移行为的影响 [J]. 地球与环境, 2022, 50(2): 184-191.
HUO L J, WANG M L, ZHAO H C, et al. Effects of natural organic matter with different composition on the mobility of arsenic in soil [J]. Earth and Environment, 2022, 50(2): 184-191 (in Chinese).
- [18] CHEN Z R, CAI Y, LIU G L, et al. Role of soil-derived dissolved substances in arsenic transport and transformation in laboratory experiments [J]. The Science of the Total Environment, 2008, 406(1/2): 180-189.
- [19] 张磊, 宋柳霆, 郑晓笛, 等. 溶解有机质与铁氧化物相互作用过程对重金属再迁移的影响 [J]. 生态学杂志, 2014, 33(8): 2193-2198.
ZHANG L, SONG L T, ZHENG X D, et al. The remobilization of heavy metals influenced by interaction of DOM and iron oxides [J]. Chinese Journal of Ecology, 2014, 33(8): 2193-2198 (in Chinese).
- [20] ZHOU L X, WONG J W. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption [J]. Journal of Environmental Quality, 2001, 30(3): 878-883.
- [21] TIGHE M, ASHLEY P, LOCKWOOD P, et al. Soil, water, and pasture enrichment of antimony and arsenic within a coastal floodplain system [J]. Science of the Total Environment, 2005, 347(1/2/3): 175-186.
- [22] AIHEMAITI A, JIANG J G, LI D A, et al. The interactions of metal concentrations and soil properties on toxic metal accumulation of native plants in vanadium mining area [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 222: 216-226.
- [23] 王哲, 宓展盛, 郑春丽, 等. 生物炭对矿区土壤重金属有效性及形态的影响 [J]. 化工进展, 2019, 38(6): 2977-2985.
WANG Z, MI Z S, ZHENG C L, et al. Effect of biochar on the bioavailability and transformation of heavy metals in soil of mining area [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(6): 2977-2985 (in Chinese).
- [24] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范: HJ/T 166—2004 [S]. 北京: 中国环境出版社, 2005.
State Environmental Protection Administration. Technical specification for soil environmental monitoring: HJ/T 166—2004 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2005 (in Chinese).
- [25] 中华人民共和国国土资源部. 土地质量地球化学评价规范: DZ/T 0295—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Determination of land Quality Geochemical Evaluation: DZ/T 0295—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016 (in Chinese).
- [26] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
Ministry of Ecology and Environment, State Administration for Market Regulation. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618—2018 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2019 (in Chinese).
- [27] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [28] ZHAO L, XU Y F, HOU H, et al. Source identification and health risk assessment of metals in urban soils around the Tanggu chemical industrial district, Tianjin, China [J]. Science of the Total Environment, 2014, 468/469: 654-662.
- [29] PAGE A L, MILLER R H, KEENEY D R. Total carbon, organic carbon, and organic matter [M]//Methods of soil analysis. Soil Science Society of America Inc. Wisconsin, 1982: 539-579.
- [30] RHOADES J D. Cation exchange capacity [M]//Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties, American Society of Agronomy, Inc. Wisconsin, 1982: 149-157.
- [31] BLACK C A. Methods of Soil Analysis: Part 1 Physical and Mineralogical Properties, Including Statistics of Measurement and Sampling [M]. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, 1965.
- [32] GB/T 9837—1988, 土壤全磷测定法 [S].
GB/T 9837—1988, Determination of total phosphorus in soil [S] (in Chinese).
- [33] 中华人民共和国农业部. 土壤检测 第 24 部分: 土壤全氮的测定自动定氮仪法: NY/T 1121.24—2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Soil testing - Part 24: Determination of total nitrogen in soil by automatic nitrogen determination apparatus: NY/T 1121.24—2012 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2012 (in Chinese).
- [34] 王生朴, 连兵. 甘肃省土壤环境背景值特征及其分布规律 [J]. 甘肃环境研究与监测, 1993(3): 1-7.
WANG S P, LIAN B. Characteristics and distribution of soil environmental background value in Gansu Province [J]. China Industrial Economics, 1993(3): 1-7 (in Chinese).
- [35] 蔡大为, 李龙波, 蒋国才, 等. 贵州耕地主要元素地球化学背景值统计与分析 [J]. 贵州地质, 2020, 37(3): 233-239.
CAI D W, LI L B, JIANG G C, et al. Statistics and analysis of geochemical backgrounds of main elements of cultivated land in Guizhou Province [J]. Guizhou Geology, 2020, 37(3): 233-239 (in Chinese).
- [36] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8):

975-1001.

- [37] 陈惠芳, 李艳, 吴豪翔, 等. 富阳市不同类型农田土壤重金属变异特征及风险评价 [J]. *生态与农村环境学报*, 2013, 29(2): 164-169.
- CHEN H F, LI Y, WU H X, et al. Characteristics and risk assessment of heavy metals pollution of farmland soils relative to type of land use[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2013, 29(2): 164-169 (in Chinese).
- [38] 秦延文, 张雷, 郑丙辉, 等. 太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征 [J]. *环境科学*, 2012, 33(12): 4291-4299.
- QIN Y W, ZHANG L, ZHENG B H, et al. Speciation and pollution characteristics of heavy metals in the sediment of Taihu Lake[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(12): 4291-4299 (in Chinese).
- [39] MAIZ I, ARAMBARRI I, GARCIA R, et al. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 110(1): 3-9.
- [40] PUEYO M, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, RAURET G. Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 504(2): 217-226.
- [41] 奇奇格. 土壤砷生物有效性影响因素研究进展 [J]. *安徽农业科学*, 2018, 46(28): 15-17.
- QI Q G. Research progress on influencing factors of soil arsenic bioavailability[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2018, 46(28): 15-17 (in Chinese).
- [42] 岳国辉. 土壤 pH 和有机质含量对重金属可利用性的影响 [J]. *中国金属通报*, 2021(5): 196-197.
- YUE G H. Effects of soil pH and organic matter content on the availability of heavy metals[J]. *China Metal Bulletin*, 2021(5): 196-197 (in Chinese).
- [43] SERAFIMOVSKA J M, ARPADJAN S, STAFILOV T, et al. Study of the antimony species distribution in industrially contaminated soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(2): 294-303.
- [44] TSERENPIL S, LIU C Q. Study of antimony (III) binding to soil humic acid from an antimony smelting site[J]. *Microchemical Journal*, 2011, 98(1): 15-20.
- [45] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters[J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, 57(1/2): 125-176.
- [46] PEREIRA F J, LÓPEZ R, SUÁREZ D, et al. pH-dependent structural changes of arsenic oxoacids in solution and solid phase: Raman spectrometry and computational studies[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 175: 107109.
- [47] 戴树桂. 环境化学 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- DAI S G. Environmental chemistry [M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2006 (in Chinese).
- [48] ZHAO L, SHANGGUAN Y X, YAO N, et al. Soil migration of antimony and arsenic facilitated by colloids in lysimeter studies[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 728: 138874.
- [49] 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(2): 257-266.
- [50] HOU H, TAKAMATSU T, KOSHIKAWA M K, et al. Migration of silver, indium, tin, antimony, and bismuth and variations in their chemical fractions on addition to uncontaminated soils[J]. *Soil Science*, 2005, 170(8): 624-639.
- [51] 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.
- [52] HAMMEL W, DEBUS R, STEUBING L. Mobility of antimony in soil and its availability to plants[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(11): 1791-1798.
- [53] 沈城, 叶文娟, 钱诗颖, 等. 典型城市土壤中重金属锑 (Sb) 的含量分布特征及风险评价 [J]. *环境科学*, 2022, 43(9): 4791-4799.
- SHEN C, YE W J, QIAN S Y, et al. Distribution characteristics and risk assessment of antimony in typical urban soil[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(9): 4791-4799 (in Chinese).
- [54] 张海琳, 张雨, 王顶, 等. 西南不同类型紫色土土壤 pH 变化、重金属累积与潜在生态风险评估 [J]. *环境科学*, 2024, 45(4): 2440-2449.
- ZHANG H L, ZHANG Y, WANG D, et al. Soil pH change, heavy metal accumulation and potential ecological risk assessment of different types of purple soil in Southwest China[J]. *Environmental Science*, 2024, 45(4): 2440-2449 (in Chinese).
- [55] ZHOU W X, HAN G L, LIU M, et al. Vertical distribution and controlling factors exploration of Sc, V, Co, Ni, Mo and Ba in six soil profiles of the mun river basin, northeast Thailand[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(5): 1745.
- [56] KLITZKE S, LANG F. Mobilization of soluble and dispersible lead, arsenic, and antimony in a polluted, organic-rich soil - effects of pH increase and counterion valency[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38(3): 933-939.
- [57] 胡青青, 沈强, 陈飞, 等. 重构土壤垂直剖面重金属 Cd 赋存形态及影响因素 [J]. *环境科学*, 2020, 41(6): 2878-2888.
- HU Q Q, SHEN Q, CHEN F, et al. Reconstructed soil vertical profile heavy metal Cd occurrence and its influencing factors[J].

- Environmental Science, 2020, 41(6): 2878-2888 (in Chinese).
- [58] 王蕊, 陈明, 陈楠, 等. 基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比: 以龙岩市适中镇为例 [J]. 环境科学, 2017, 38(10): 4348-4359.
- WANG R, CHEN M, CHEN N, et al. Comparison of ecological risk assessment based on the total amount and speciation distribution of heavy metals in soil: A case study for Longyan city, Fujian Province [J]. Environmental Science, 2017, 38(10): 4348-4359 (in Chinese).
- [59] 曹勤英, 黄志宏. 污染土壤重金属形态分析及其影响因素研究进展 [J]. 生态科学, 2017, 36(6): 222-232.
- CAO Q Y, HUANG Z H. Review on speciation analysis of heavy metals in polluted soils and its influencing factors [J]. Ecological Science, 2017, 36(6): 222-232 (in Chinese).
- [60] HU J, LONG Y C, ZHOU W, et al. Influence of different land use types on hydrochemistry and heavy metals in surface water in the lakeshore zone of the Caohai wetland, China [J]. [Environmental Pollution](#), 2020, 267: 115454.
- [61] ADAMO P, IAVAZZO P, ALBANESE S, et al. Bioavailability and soil-to-plant transfer factors as indicators of potentially toxic element contamination in agricultural soils [J]. [Science of the Total Environment](#), 2014, 500/501: 11-22.
- [62] MARRUGO-NEGRET J, PINEDO-HERNÁNDEZ J, DÍEZ S. Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia [J]. [Environmental Research](#), 2017, 154: 380-388.
- [63] 杨新明, 庄涛, 韩磊, 等. 小清河污灌区农田土壤重金属形态分析及风险评价 [J]. 环境化学, 2019, 38(3): 644-652.
- YANG X M, ZHUANG T, HAN L, et al. Fraction distribution and ecological risk assessment of soil heavy metals in the farmland soil from the sewage irrigated area of Xiaoqing River [J]. [Environmental Chemistry](#), 2019, 38(3): 644-652 (in Chinese).
- [64] 丁竹红, 胡忻, 郭红岩. 用通用浸提剂 Mehlich3 研究城市污泥重金属生物有效性 [J]. 环境污染与防治, 2006, 28(7): 485-487, 525.
- DING Z H, HU X, GUO H Y. Bioavailability of heavy metals in municipal sludges using Mehlich3 extractant [J]. [Environmental Pollution & Control](#), 2006, 28(7): 485-487, 525 (in Chinese).
- [65] DELGADO J, BARBA-BRIOSO C, NIETO J M, et al. Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments [J]. [Science of the Total Environment](#), 2011, 409(19): 3666-3679.