

## 淮北矿区塌陷湖水体中锑分布和环境评价分析

刘飞,王馨,祝鹏飞

(淮北师范大学资源植物学安徽省重点实验室,安徽淮北 235000)

**摘要:**锑是一种广泛分布的有毒微量重金属,对人体具有慢性毒性和潜在的致癌性.以淮北矿区3个煤矿的塌陷湖水体为研究对象,采用原子荧光光谱(HGAFS)法对塌陷湖上覆水体20 cm、50 cm、80 cm不同深度、不同时期水样及背景水体中锑进行了测试.结果表明:不同塌陷湖水体中锑浓度水平分布差异明显,与塌陷湖形成时间、矸石堆距离等因素有关,同一塌陷湖中锑浓度垂向分布从表层向深层缓慢增加.基于单因子污染指数法,根据地表水环境质量标准对塌陷湖水体锑污染进行了环境评价分析,为水体综合利用提供了参考论据.

**关键词:**锑;塌陷湖水体;环境评价;淮北矿区

**中图分类号:**X83 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.0253-2778.2012.01.004

**引用格式:** Liu Fei, Wang Xin, Zhu Pengfei. Analysis of distribution and environmental assessment of antimony in collapse lake waters of Huaibei mining areas[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2012, 42(1):26-30.

刘飞,王馨,祝鹏飞. 淮北矿区塌陷湖水体中锑分布和环境评价分析[J]. 中国科学技术大学学报, 2012, 42(1):26-30.

### Analysis of distribution and environmental assessment of antimony in collapse lake waters of Huaibei mining areas

LIU Fei, WANG Xin, ZHU Pengfei

(Anhui Key Laboratory of Plant Resources and Biology, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China)

**Abstract:** Antimony is a hazardous trace heavy metal with wide distributions. It is chronically toxic and potentially carcinogenic to the human body. Water samples were collected from the collapse lakes of three mines and a background water body in Huaibei mining areas in different periods, and at depths of 20 cm, 50 cm and 80 cm. The samples were determined by hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HGAFS). The results show that the concentration distributions of antimony are significantly different in diverse water bodies of collapse lakes, which might be related to such factors as length of collapse time and distance to the gangue pile. The vertical distribution of antimony concentrations in the same collapse lake is characterized by slowly increased concentration from the surface to the deep. Based on the single-factor contaminant index and the environmental quality standards for surface water, an environmental assessment of antimony contamination in the collapse lakes was conducted to provide references for the comprehensive utilization of water.

**Key words:** antimony; water bodies of collapse lakes; environmental assessment; Huaibei mining areas

收稿日期:2011-01-11;修回日期:2011-06-25

基金项目:安徽省高校省级自然科学基金项目(KJ2010B191, KJ2011Z2350)资助.

作者简介:刘飞(通讯作者),男,1967年生,博士/副教授.研究方向:环境污染的监测与生态恢复. E-mail:liufei888@163.com

## 0 引言

镉广泛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、医药及化工等产品。煤炭的开采、运输、洗选、燃烧、煤矸石的堆积等向环境中释放的镉是煤矿区环境主要污染源之一。在全球,煤中镉的含量在  $0.05 \sim 10 \mu\text{g/g}$  之间;在中国,煤炭中镉的含量在  $0.02 \sim 348 \mu\text{g/g}$  之间,平均为  $7.06 \mu\text{g/g}$ <sup>[1]</sup>。煤中镉含量虽然不高,但由于煤炭开采量和利用量较大,因而使相当数量的镉及其化合物进入到各种环境介质中,而天然水体最终将成为大部分镉的环境归宿<sup>[1-2]</sup>。镉以各种化合物形式、悬浮态或以溶解态存在于水环境中,镉化合物对人体的免疫、神经系统、基因、发育等都具有潜在的毒性<sup>[3]</sup>,有学者怀疑  $\text{SbH}_3$  是婴儿猝死综合征的可能因素之一<sup>[4]</sup>。由于镉潜在的慢性毒性及被证实具有致癌性<sup>[5]</sup>,国外对镉污染的研究越来越重视,被美国环境保护总局(USEPA)和欧盟(EU)列为优先控制的污染物。由于中国煤矿区塌陷湖分布广泛,镉的污染已引起了政府和学者们的关注。淮北是全国四大煤炭基地之一,为国家的经济建设做出了巨大的贡献,同时煤炭开采也造成了严重的环境问题,然而对于淮北矿区的镉污染的研究论文并不多见。为此,本论文以中国东部重要煤炭基地淮北矿区塌陷湖中镉为研究重点,分析其在研究区的含量和风险特征,为煤矿区镉污染治理和研究提供科学的参考依据。

## 1 研究区概况

淮北矿区煤炭资源丰富,是我国东部重要的煤炭生产基地。淮北煤田位于华北聚煤盆地南缘,具有海陆相和陆相成煤环境,各亚(微)环境基本发育,存在岩浆发育地带和岩浆热液作用。煤种发育齐全,地质背景丰富,有资料表明,安徽煤中镉浓度平均为  $2.95 \mu\text{g/g}$ ,比全国平均值  $1.33 \mu\text{g/g}$  高一倍以上。由于长期开采,已形成大面积塌陷湖,对当地土地、水资源等都产生了较大的影响,特别是水质与采矿的关系已成为目前关注的热点。

目前淮北矿区已形成的采煤塌陷湖 38 处以上,塌陷水域面积约为  $32.09 \text{ km}^2$ ,长年积水,平均水深  $2 \sim 3 \text{ m}$ ,最深达  $10 \text{ m}$ 。为了充分利用塌陷湖水资源,必须对水体进行各种分析和监测,其中重金属镉是人类较为关注的元素之一,有必要对这些塌陷湖水

体中的镉污染状况进行研究,并找到适当的修复方法。淮北矿区主要塌陷湖的分布见图 1。

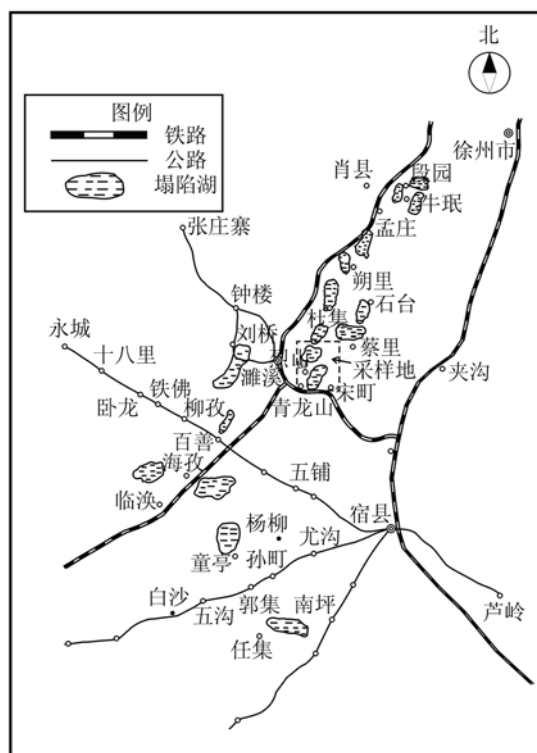


图 1 淮北矿区主要塌陷湖的分布及采样位置

Fig. 1 Distribution of the main collapse lakes and location of samples in Huaibei mining areas

## 2 样品和方法

### 2.1 样品采集

选择淮北矿区内 3 个代表性的塌陷湖——相城矿塌陷湖(XCH)、杨庄矿塌陷湖(YZH)、烈山矿塌陷湖(LSH),每个塌陷湖选择东、中、西 3 个样点,在 2010 年 8 月和 12 月,进行了 2 次采样,分别在水面以下  $20 \text{ cm}$ ,  $50 \text{ cm}$ ,  $80 \text{ cm}$  取上覆水样共 54 个,样品基本信息见表 1。为了与塌陷积水中的镉对比,在 3 个采样湖外,选定一个没有煤矸石堆淋溶以及煤炭运输影响较小且在矿区内相对封闭并与外面大河流不相连通的小湖(CZR)取水样丰水期 2 个,枯水期 2 个,作为对照,样点分布见图 2。

### 2.2 样品处理与测试

水样采集后中加入浓盐酸(pH 调至  $1 \sim 2$ )保存,水样经过滤后,使用氢化物发生-无色散原子荧光光谱法(HGAFS,北京金索坤技术开发有限公司;AFS-2002)测定塌陷湖水体和背景水体中镉。测试采用空白、标样校对,质量控制达到要求。

表 1 样品基本信息与描述

Tab. 1 Basic information of the samples

样品编号		煤 矿	概 况
丰水期	枯水期		
XCH1~3	28~30	相城矿	塌陷湖 XCH 东面某点分别距水面 20 cm, 50 cm, 80 cm 上覆水样
XCH4~6	31~33	相城矿	塌陷湖 XCH 中间某点分别距水面 20 cm, 50 cm, 80 cm 上覆水样
XCH7~9	34~36	相城矿	塌陷湖 XCH 西面某点分别距水面 20 cm, 50 cm, 80 cm 上覆水样
YZH 10~12	37~39	杨庄矿	塌陷湖 YZH 东面某点分别距水面 20 cm, 50 cm, 80 cm 上覆水样
YZH 13~15	40~42	杨庄矿	塌陷湖 YZH 中间某点分别距水面 20 cm, 50 cm, 80 cm 上覆水样
YZH 16~18	43~45	杨庄矿	塌陷湖 YZH 西面某点分别距水面 20 cm, 50 cm, 80 cm 上覆水样
LSH19~21	46~48	烈山矿	塌陷湖 LSH 东面某点分别距水面 20 cm, 50 cm, 80 cm 上覆水样
LSH22~24	49~51	烈山矿	塌陷湖 LSH 中间某点分别距水面 20 cm, 50 cm, 80 cm 上覆水样
LSH25~27	52~54	烈山矿	塌陷湖 LSH 西面某点分别距水面 20 cm, 50 cm, 80 cm 上覆水样
CZR I ~ IV		不受矸石堆影响的区域	参照小湖 CZR 分别距水面 20 cm, 50 cm, 80 cm 上覆水样

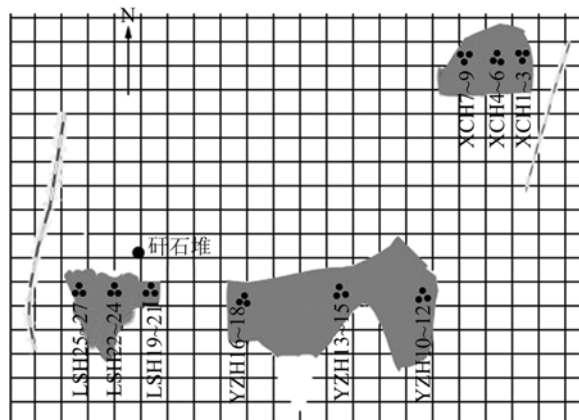


图 2 淮北矿区塌陷湖样点分布

Fig. 2 Sampling site in Huaibei mining areas

### 3 结果与讨论

#### 3.1 研究区锑的分布特征

对于水体中锑含量的研究, Filella 等研究发现不同地区的淡水体系, 包括河流、湖泊、地下水等水体中锑的含量差别很大, 锑在未受污染的水中含量数量级在 ppb(注: 1 ppb = 1  $\mu\text{g/L}$ ) 以下, 欧洲河水锑浓度为 0.248  $\mu\text{g/L}$ <sup>[6]</sup>, 美国河水锑浓度为 0.27~0.98  $\mu\text{g/L}$ <sup>[7]</sup>, 日本河水锑浓度为 0.07~0.46  $\mu\text{g/L}$ <sup>[8]</sup>.

锑及其化合物具有一定的挥发性, 可能随着煤烟、粉尘、飘尘等沉降进入水体并长期积累、富集, 缓慢地造成特定地区甚至较大范围的污染. Braman 等首先利用硼氢化钠将锑还原为氢化物结合原子发射法测定水中的锑<sup>[9]</sup>, 锑在天然水体中主要有 3 种形态: Sb(III)、Sb(V) 和有机锑, 它们的毒性和可迁移性都不同, 3 价的锑毒性远远超过 5 价的锑<sup>[10]</sup>. 本次研究区样品中锑浓度分布的结果见表 2 和图 3. 从表 2 可知, 丰水期矿区不同的 3 个塌陷湖水体锑最高浓度 4.01  $\mu\text{g/L}$ , 最低浓度 1.03  $\mu\text{g/L}$ , 极差为 2.98  $\mu\text{g/L}$ , 塌陷湖 LSH 和 XCH 浓度较高, 特别是塌陷湖 LSH 中样点 19~21 平均浓度达到了 3.89  $\mu\text{g/L}$ , 明显高于其他塌陷湖水样中的锑浓度. 枯水期矿区不同的 3 个塌陷湖水体锑最高浓度 4.81  $\mu\text{g/L}$ , 最低浓度 1.29  $\mu\text{g/L}$ , 极差为 3.52  $\mu\text{g/L}$ .

不同煤矿塌陷湖水体锑浓度不同, 与水体塌陷的时间长短、距离煤矸石堆距离的远近有关. XSH 湖和 LSH 湖塌陷的时间较长, 目前已经停止塌陷, 属于稳沉塌陷, 而 YZH 湖塌陷的时间较短, 塌陷湖属于非稳沉塌陷, YZH 塌陷湖丰水期、枯水期锑平均浓度分别为 XSH 湖和 LSH 湖的 44%, 46%, 54% 和 55%. 这说明锑在塌陷湖的分布具有累积效应. LSH 东北方向有一座煤矸石山, 煤矸石经雨水浸泡、淋溶, 其中的重金属会析出, 进入地表水体. 煤炭开采产生大量的固体废弃物——煤矸石, 煤矸石长期堆积, 在雨水的淋溶下, 其中含有的锑(也包括其他重金属), 会不断释放到环境中, 通过下渗进入地下水, 或者通过径流进入地表水体中, 矸石堆积是塌陷湖水体锑的主要来源之一, 煤矸石的淋溶实验证明了这个迁移过程. 塌陷湖 LSH 西部和 XCH 东部距离铁路运煤专线很近, 从实验结果看, 煤炭运输对塌陷湖水体锑浓度的贡献较小. 另外, 煤炭开采、洗选、燃烧也可能是塌陷湖锑的来源, 还有待于进一步深入研究.

丰水期背景水体的锑浓度平均值为 0.92  $\mu\text{g/L}$ , 丰水期 3 个塌陷湖水体与背景水体相比, 锑平均浓度分别相差了 2.66 倍、2.55 倍和 1.18 倍; 枯水期背景水体的锑浓度平均值为 0.97  $\mu\text{g/L}$ , 枯水期 3 个塌陷湖水体与背景水体相比, 锑平均浓度分别相差了 2.78 倍、2.73 倍和 1.50 倍; XCH 湖和 LSH 湖水体锑浓度明显较高.

从表 2 和图 3 可以看出, 塌陷湖水体锑的垂向浓度分布特征, 丰水期塌陷湖 LSH 19~21 和 YZH

表 2 淮北矿区不同时期塌陷湖水体中镉的浓度(μg/L)

Tab. 2 Content of Sb in the collapse lakes of Huaibei mining areas in the different periods(μg/L)

方位	深度 /cm	浓度/(μg·L <sup>-1</sup> )							
		丰水期				枯水期			
		XCH	LSH	YZH	CZR	XCH	LSH	YZH	CZR
东	20	2.32	3.82	1.12		2.54	3.92	1.41	
	50	2.37	3.84	1.12		2.68	4.55	1.47	
	80	2.35	4.01	1.13		2.64	4.81	2.16	
中间	20	2.30	1.73	1.11		2.70	1.71	1.17	
	50	2.31	1.75	1.03	0.92	2.45	1.85	1.34	0.96
	80	2.34	1.74	1.07		2.51	1.76	1.29	
西	20	2.66	1.41	1.05		2.76	1.67	1.33	
	50	2.69	1.42	1.07		2.83	1.74	1.53	
	80	2.69	1.44	1.09		3.12	1.83	1.38	
平均浓度		2.45	2.35	1.09		2.69	2.65	1.45	

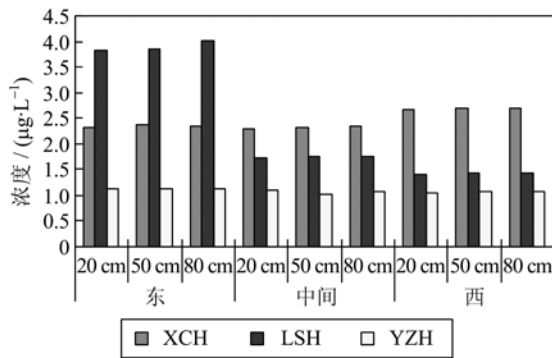


图 3 丰水期镉在淮北矿区不同塌陷湖水体中的分布  
Fig. 3 Distribution of Sb in different collapse lakes of Huaibei mining areas in high-water periods

13~15 样点除外,其余样点镉从塌陷湖表层 20 cm 处向 50~80 cm 处分布时浓度都有一定程度的增加,枯水期塌陷湖水体镉的垂向浓度分布特征和丰水期相类似,而且枯水期镉浓度垂向分布特征比较明显.这一方面说明地表径流向塌陷湖输送了一定浓度的镉,同时也说明镉在水中缓慢地向下层迁移.同一塌陷湖的同一样点,垂向浓度差异不大,表明镉在下层水体中没有形成明显的富集.

比较丰水期和枯水期水体中镉浓度分布,同一样点都是枯水期高于丰水期,枯水期和丰水期水体中镉浓度的比值在 1.0~1.9 之间变化,这说明水量的变化对水体镉浓度有较大的影响.

### 3.2 镉的环境评价分析

采用单因子污染指数法对淮北矿区塌陷湖水体镉污染进行环境评价分析,该方法简练明了,评价结果有代表性和可比性,能达到评价的目的.计算方法如下:

将水质质量浓度测量值量纲归一化处理,做出某类水体水质污染程度的评价.

水质指数  $I_i$  的计算公式为

$$I_i = C_i/L_i \quad (1)$$

式中,  $I_i$  为水质指数;  $C_i$  为第  $i$  类污染物测定值;  $L_i$  为第  $i$  类污染物的评价标准.以《地表水环境质量标准》<sup>[11]</sup>(GB3838-2002)镉浓度限值 5 μg/L 作为标准值.当  $I_i \leq 1$  时,表示水体未污染;  $I_i > 1$  时,表示水体污染.  $I_i$  的大小反映某种污染物超标倍数.从表 3 可以看出,无论在丰水期还是在枯水期,3 个塌陷湖的水质指数  $I_i$  为 XCH>LSH>YZH,枯水期的水质指数  $I_i$  大于丰水期的水质指数  $I_i$ ,但是 3 个塌陷湖的超标倍数都小于 1.

表 3 单因子污染指数法评价结果

Tab. 3 Evaluation results of single factor pollution index method

	水质指数		水质类别
	丰水期	枯水期	
塌陷湖 XCH	0.49	0.54	III
塌陷湖 LSH	0.47	0.53	III
塌陷湖 YZH	0.22	0.29	III

镉不是动植物必需的元素,人体和动物都可能通过水体等环境介质接触镉,引起慢性镉中毒,镉的化合物不仅有致癌作用,还会影响人体某些酶及一些器官.天然水中镉的背景浓度一般低于 1 μg/L,我国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)规定镉浓度最大不超过 5 μg/L,世界卫生组织和欧盟都规定饮用水中镉的最大允许浓度为 5 μg/L<sup>[12-13]</sup>,美国环保局将饮用水中镉的最大允许浓度定为 6

$\mu\text{g/L}^{[14]}$ , 而日本制定了更为严格的标准, 规定饮用水中锑的浓度不能超过  $2 \mu\text{g/L}^{[15]}$ . 我国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 已确定悲观的原则, 即以最差的一项指标所属级别确定其水质级别, 根据以上标准, 淮北矿区 3 个塌陷湖的水体中的锑浓度在允许值范围之内, 可作为饮用水源地的Ⅲ类水, 适用于集中式生活饮用水地表水源地二级保护区、水产养殖区、渔业水域及游泳区等, 环境风险较小. 但是, 塌陷湖 LSH 水体中锑浓度枯水期已经达到  $4.81 \mu\text{g/L}$ , 接近水体锑浓度的限值, 应该引起相关部门的重视.

## 4 结论

通过研究可知:

(I) 3 个塌陷湖枯水期水体锑浓度高于丰水期; 丰水期, 3 个塌陷湖水体和背景水体中锑的平均浓度分别为  $2.45, 2.35, 1.09$  和  $0.92 \mu\text{g/L}$ ; 枯水期, 3 个塌陷湖水体和背景水体中锑的平均浓度分别为  $2.69, 2.65, 1.45$  和  $0.97 \mu\text{g/L}$ .

(II) 3 个塌陷湖水体中锑水平分布特征出现明显的差异, LSH 塌陷湖水体锑浓度较高, 其主要来源于煤矸石中锑的释放与淋溶; 在垂向上, 锑浓度均呈现从  $20 \text{ cm}$  到  $50 \sim 80 \text{ cm}$  深度缓慢增加, 没有异常富集.

(III) 单因子污染指数法评价表明, 淮北矿区 3 个塌陷湖水体锑污染环境风险较小. 参照国内外对水体中锑的最大浓度允许值的规定, 塌陷湖的锑浓度仍然在允许值之内, 可以作为煤矿区的生活和饮用水源.

### 参考文献(References)

- [1] Qi Cuicui, Liu Guijian, Chou Chenlin, et al. Environmental geochemistry of antimony in Chinese coals [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 389(2-3):225-234.
- [2] Qi Cuicui, Liu Guijian, Yu Kang. Sequential solvent extraction for forms of antimony in five selected coals [J]. *The Journal Of Geology*, 2008, 116(2):192-200.
- [3] Cavallo D, Lavicolil I, Setini A, et al. Genotoxic risk and oxidative DNA damage in workers exposed to antimony trioxide [J]. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 2002, 40:180-184.
- [4] Blair P, Fleming P, Bensley D, et al. Plastic mattresses and sudden infant death syndrome [J]. *Lancet*, 1995, 345:720.
- [5] Elliott B M, Mackay J M, Clay P, et al. An assessment of the genetic toxicology of antimony trioxide[J]. *Mutation Research Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 1998, 415(1/2):109.
- [6] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters I: Occurrence [J]. *Earth Science Reviews*, 2002, 57(1-2): 125-176.
- [7] Kharkar D P, Turekian K K, Bertine K K. Stream supply of dissolved silver, molybdenum, antimony, selenium, chromium, cobalt, rubidium and cesium to the oceans [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1968, 32:285-298.
- [8] Tanaka S, Nakamura M, Yokoi H, et al. Determination of antimony (III), antimony (V), selenium(IV) and selenium(VI) in natural waters by hydride generation atomic absorption spectrophotometry Combined with a cold trap [J]. *Bunseki Kagaku*, 1986, 35:116-121.
- [9] Andreae M, Asmode J, Foster P, et al. Determination of antimony(III), antimony(V), and methylantimony species in natural waters by atomic absorption spectrometry with hydride generation[J]. *Anal Chem*, 1981, 53(12):1766-1771.
- [10] Picard C, Bosco M. 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*, 2003, 46: 73-80.
- [11] GB3838-2002, Environmental Quality Standard for Surface Water[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2002.  
GB3838-2002, 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [12] World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality [M]. 3rd ed. Geneva: WHO, 2008: 305.
- [13] European Council. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the Quality of Water Intended for Human Consumption [R]. Official Journal of the European Communities. Brussels: European Commission, 1998: 14.
- [14] U. S. Environmental Protection Agency. National primary drinking water standards [R]. Washington: Office of Water, U. S. Environmental Protection Agency, 2001: EPA816-F-01-007.
- [15] Meea Kang, Tasuku Kamei, Yasumoto Magara. Comparing polyaluminum chloride and ferric chloride for antimony removal [J]. *Wat Res*, 2003, 37(17): 4171-4179.