



DOI:10.12404/j.issn.1671-1815.2406106

引用格式:赵俊梅,刘亚平,李伟娇,等.多同位素(Fe、S和C)协同揭示高锑地下水Fe(II)-Sb(III)共氧化机制[J].科学技术与工程,2025,25(19):7430-7438.

Zhao Junmei, Liu Yaping, Li Weijiao, et al. Multiple isotopes (Fe, S and C) to reveal the co-oxidation mechanism of Fe(II)-Sb(III) in high antimony groundwater[J]. Science Technology and Engineering, 2025, 25(19): 7430-7438.

环境科学、安全科学

# 多同位素(Fe、S和C)协同揭示高锑地下水 Fe(II)-Sb(III)共氧化机制

赵俊梅<sup>1</sup>, 刘亚平<sup>1</sup>, 李伟娇<sup>1</sup>, 李梓瑶<sup>1</sup>, 穆桃李<sup>1</sup>, 郝春明<sup>2</sup>, 董会军<sup>1\*</sup>

(1. 河北省地质环境监测院河北省地质资源环境监测与保护重点实验室, 石家庄 050021; 2. 华北科技学院化工安全学院, 三河 065201)

**摘要** 好氧黑暗地下水环境中Sb(III)也能实现快速氧化,前人推断Fe(II)和Sb(III)共氧化可能是最重要的驱动机制,然而该机制缺乏环境同位素分馏的野外验证。为此,野外采集湖南锡矿山锑矿区北矿Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水高低Sb地下水样品20组,通过对高低Sb地下水环境同位素( $\delta^{56}\text{Fe}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ )的差异,探究高Sb地下水形成过程中环境同位素的分馏过程,揭示好氧黑暗地下水环境中Sb(III)快速氧化的新机制。结果表明:湖南锡矿山锑矿区北矿Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水中总锑(<sup>T</sup>Sb)浓度范围为5.30~20700  $\mu\text{g/L}$ ,平均值为3660.61  $\mu\text{g/L}$ ,Sb(V)是最主要的Sb价态。偏中性-弱碱性和富含氧气的Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水环境为FeS<sub>2</sub>和Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>共氧化提供了便利,也引发了沉积物和地下水间 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的分馏,导致高Sb地下水SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、总铁(<sup>T</sup>Fe)和Sb(V)含量的升高。与此同时,微生物活动导致的有机碳氧化分解进一步促进了Fe(II)和Sb(III)共氧化速率的提升。该结论揭示了好氧黑暗地下水环境中Sb(III)氧化新机制,并为进一步提升Sb地球化学循环过程的认知和防止高Sb地下水污染提供科学依据。

**关键词** 多同位素; Fe(II)-Sb(III)共氧化; 有机碳氧化分解; Sb(V); 高锑地下水

中图分类号 X523;

文献标志码 A

## Multiple Isotopes (Fe, S and C) to Reveal the Co-oxidation Mechanism of Fe(II)-Sb(III) in High Antimony Groundwater

ZHAO Jun-mei<sup>1</sup>, LIU Ya-ping<sup>1</sup>, LI Wei-jiao<sup>1</sup>, LI Zi-yao<sup>1</sup>, MU Tao-li<sup>1</sup>, HAO Chun-ming<sup>2</sup>, DONG Hui-jun<sup>1\*</sup>

(1. Hebei Key Laboratory of Geological Resources and Environment Monitoring and Protection, Hebei Geological

Environment Monitoring, Shijiazhuang 050021, China;

2. School of Mines Safety, North China Institute of Science and Technology, Sanhe 065201, China)

**[Abstract]** The oxidation of Sb(III) occurred rapidly in aerobic and dark groundwater environments, with previous studies suggesting that co-oxidation of Fe(II) and Sb(III) may be the predominant driving mechanism. However, there is a lack of field evidence confirming environmental isotope fractionation. Therefore, 20 groups of Magunao aquifer (Dx<sub>3</sub><sup>4</sup> water) samples were collected from the North mine of Xikuangshan antimony mining area in Hunan Province to compare the differences in environmental isotopes ( $\delta^{56}\text{Fe}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , and  $\delta^{34}\text{S}$ ) between high- and low-Sb groundwater and investigate the fractionation process of these isotopes. The results reveal that total Sb(<sup>T</sup>Sb) concentrations ranged from 5.30  $\mu\text{g/L}$  to 20700  $\mu\text{g/L}$ , with a mean concentration of 3660.61  $\mu\text{g/L}$ . Additionally, Sb(V) is found to be the most dominant valence state for Sb in Dx<sub>3</sub><sup>4</sup> water. The neutral-alkaline and oxygen-enriched conditions in Dx<sub>3</sub><sup>4</sup> water facilitate the co-oxidation of FeS<sub>2</sub> and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, as well as induce fractionation of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{56}\text{Fe}$  between sediments and groundwater, resulting in the increase of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, total Fe (<sup>T</sup>Fe) and Sb(V) contents in high Sb groundwater. Furthermore, microbial activities promote the oxidative decomposition of organic carbon, thereby enhancing the co-oxidation rate of Fe(II) and Sb(III). This conclusion unveils a novel mechanism for aerobic oxidation of Sb(III) in dark groundwater environments while providing a scientific foundation for advancing our understanding of the Sb geochemical cycle and preventing environmental pollution from high Sb groundwater.

**[Keywords]** multiple isotopes; co-oxidation of Fe(II) and Sb(III); oxidative decomposition of organic carbon; Sb(V); high-Sb groundwater

收稿日期: 2024-08-15 修订日期: 2025-03-26

基金项目: 河北省自然科学基金(D2024508003, D2021508004); 冷水江锡矿山生态环境承载力项目(LCG2020009)

第一作者: 赵俊梅(1979—),女,汉族,河北沧州人,正高级工程师。研究方向:地下水环境监测。E-mail:158040793@qq.com。

\* 通信作者: 董会军(1988—),女,汉族,河北衡水人,硕士,高级工程师。研究方向:地下水环境监测。E-mail:hjje2024@sina.com。

锑(Sb)是一种被欧盟和联合国均列为优先污染物的类金属元素,原子序数为51,外轨道电子构型为 $5s^25p^3$ 。Sb化合物广泛应用于各种工业产品,如阻燃剂、电池、合金和催化剂等。Sb在自然界中主要以Sb(III)和Sb(V)价态存在,其中Sb(III)的毒性较强,而移动速度较慢<sup>[1-2]</sup>。水环境中Sb主要来自辉锑矿( $Sb_2S_3$ )的自然氧化(其含量通常低于 $0.001\text{ mg/L}$ )<sup>[3]</sup>,而采矿、燃烧化石燃料和生活垃圾堆放等人类活动能显著提升Sb的含量<sup>[4]</sup>。通常,Sb(III)的氧化速率很低,在pH为3.6~9.8的水环境中,其氧化速率常数通常为 $3.5 \times 10^{-8} \sim 2.5 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ <sup>[5-6]</sup>。然而,当水体中存在活性物质,如铁锰氧化物和溶解有机物(dissolved organic matter, DOM),Sb(III)的氧化速率明显增强<sup>[5-6]</sup>,大分子芳香族DOM可与Fe和Sb(V)形成DOM-Fe(V)络合物,增强Fe(II)和Sb(III)共氧化速率来促进高Sb地下水的形成<sup>[7]</sup>。

稳定同位素(铁、碳和硫)技术常用于精确刻画地下水水化学的演变和元素砷(As)的迁移转化过程。高Sb地下水中Sb与DOC、 $\text{HCO}_3^-$ 均呈正相关关系,低Sb地下水中Sb与DOC、 $\text{HCO}_3^-$ 相关性很弱<sup>[8]</sup>。Guo等<sup>[9]</sup>利用铁同位素( $\delta^{56}\text{Fe}$ )揭示了浅层地下水厌氧环境中Fe(III)和Fe(II)转化过程中As的地球化学行为。碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ )<sup>[10-11]</sup>可用来分析地下水中DOM的来源,并反映微生物的代谢活动,而被广泛应用于As(III)/As(V)转化过程中有机碳的微生物降解机制。同样,硫同位素( $\delta^{34}\text{S}$ )对研究硫酸盐的来源、运移和转化具有重要的意义,常用于揭示地下水中As还原溶解过程中硫酸盐还原菌的作用机制<sup>[12]</sup>。学术界通常认为Sb与As的化学性质相似,由此可臆断 $\delta^{56}\text{Fe}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 也可用来揭示地下水中Sb(III)/Sb(V)的转化机制。然而,由于As和Sb的原子量不同,导致存有不同的生物地球化学行为<sup>[13-14]</sup>。比如,地下水中易迁移的As(III)主要来源于DOM被微生物厌氧降解后引发的含砷铁氧化物还原。而Sb(V)则主要与Sb(III)光催化氧化过程密切相关<sup>[15]</sup>。为此,地下水中As和Sb迁移转化过程中稳定同位素的分馏过程和机制也应该是存有差异的,而这种差异的认知则有利于进一步识别As和Sb元素间环境行为的差异。

不幸的是,通常地下水环境都是黑暗的,但实际上好氧黑暗地下水环境中Sb(III)也能实现快速氧化。当Fe(II)从无氧环境进入有氧环境时,在近中性或者碱性条件下会被氧气催化氧化,进而产生 $\cdot\text{OH}$ 和Fe(IV)中间体<sup>[16]</sup>,影响着有机污染物或者重金属的归趋及形态分布。因此,掌握其氧化过程

和驱动机制已成为预防地下水Sb(V)污染的首要任务。Wang等<sup>[17]</sup>通过实验研究发现Fe(II)和Sb(III)的共氧化可能是黑暗环境中Sb(III)氧化的最重要机制。但由于缺乏地下水Fe(II)和Sb(III)共氧化的野外实证,该理论的发展受到了严重制约。

为此,现通过野外现场采集高低Sb地下水,对比高低Sb地下水环境同位素( $\delta^{56}\text{Fe}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ )的差异,探究高Sb地下水形成过程中环境同位素的分馏过程,揭示好氧黑暗地下水环境中Sb(III)快速氧化的新机制,为进一步提升Sb地球化学循环过程的认知和防止高Sb地下水污染提供科学依据。

## 1 研究区概况

### 1.1 自然地理

锡矿山位于湖南省冷水江市,其矿区地理坐标为北纬 $111^\circ 25' 47'' \sim 111^\circ 31' 22''$ ,东经 $27^\circ 49' 28'' \sim 27^\circ 43' 05''$ ,占地面积约为 $26\text{ km}^2$ 。按矿床赋存条件,锡矿山被分为南矿和北矿,其中北矿 $0.53\text{ km}^2$ 。锡矿山Sb储量约为250万吨,约占世界总产量的63%,素有“世界锑都”之称。锡矿山地势南北高、中部低,年平均气温为 $16.7\text{ }^\circ\text{C}$ ,四季分明,气候湿润,属于典型的亚热带季风气候,年平均降雨量 $1381\text{ mm}$ ,年平均蒸发量为 $903\text{ mm}$ 。

### 1.2 水文地质

锡矿山锑矿区位于分布于扬子地块向华南加里东褶皱带的过渡区域,其出露的地层为上泥盆统锡矿山组( $D_3x$ )和余田桥组( $D_3s$ )。受 $F_{75}$ 断层和煌斑岩脉的影响,锡矿山锑矿区北矿为主轴走向 $NE30^\circ$ 的单斜地层,锑矿矿体( $Sb_2S_3$ )埋藏于 $D_3s$ 层状硅化灰岩组中。锡矿山锑矿区北矿区主要有余田桥组( $D_3^2$ )和马牯脑段( $Dx_3^4$ )两个含水层(图2),通常状况下两个含水层间并无水力联系。

$Dx_3^4$ 含水层由主要由泥晶、夹砂灰岩、砂质页岩等中厚层碳酸盐矿物组成,溶洞地下河中等发育,岩溶率为2.4%,由于其厚度(258 m)和含水量丰富,是当地居民最主要的饮用水含水层。 $Dx_3^4$ 水主要通过垂直入渗降水补给,通过层间破碎带、灰岩裂隙及溶洞等进行层间径流,并通过蒸发、侵蚀泉和矿井排水进行排泄。一般情况下,锡矿山北矿 $Dx_3^4$ 含水层地下水流动方向为由东南向西北流动。经过数百年的开采,上百家冶炼厂、密集的居民区以及大量的冶炼渣、砷碱渣等矿山固体废弃物堆积在 $Dx_3^4$ 含水层上方。

## 2 研究方法

### 2.1 样品采集

2023年2月共采集20组地下水( $Dx_3^4$ )枯水期

样品(图1)。采样前用蒸馏水冲洗 HDPE 棕色塑料取水瓶 2 或 3 次,再用待测样品冲洗 2 或 3 次。所有水样采集后均使用 0.45  $\mu\text{m}$  MilliPore 过滤膜(HDPE)过滤后保存于样品瓶,4  $^{\circ}\text{C}$  冷藏保存。其中用于主要阳离子( $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )、Sb、总铁( $^{\text{T}}\text{Fe}$ )等微量元素分析样品需用 1:1(体积比)稀硝酸保护剂酸化至  $\text{pH} < 2.0$  保存。 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等阴离子分析水样收集在 100 mL 透明瓶聚醚砜(polyethersulfone, PES)中。用于 Sb 价态分析的样品用铝箔覆盖并加入 5%(体积比)0.25 mol/L 乙二胺四乙酸(EDTA)。用于  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和铁同位素分析的样品需加入 1:1(体积比)稀硝酸保护剂酸化至  $\text{pH} < 2.0$  保存,并用 Parafilm 996 封口膜将样品瓶瓶口密封后盖紧,样品收集在 500 mL HDPE 瓶中。用于稳定碳同位素测试的样品现场使用 0.22  $\mu\text{m}$  水系 PES 针孔滤膜式过滤膜对水样进行过滤,并装入 100 mL 棕色高密度聚乙烯(high-density polyethylene, HDPE)瓶中,同时保证样品瓶内不存在气泡,并用 Parafilm 996 封口膜将样品瓶瓶口密封后盖紧。硫同位素分析中,用 5 L 聚氯乙烯桶取样,先采用化学沉淀法将  $\text{SO}_4^{2-}$  通过加入饱和的  $\text{BaCl}_2$  溶液沉淀为  $\text{BaSO}_4$ ,沉淀的  $\text{BaSO}_4$  通过二乙烯三胺五乙酸溶解和再沉淀法进一步纯化,最后烘干保存备用。

## 2.2 样品测试

现场采用便携式酸度计(HANNA H18424)测量 pH 和氧化还原电位(oxidation-reduction potential, ORP) Eh 值,并使用电导率计(HANNA H1833)测量总溶解固体(total dissolved solids, TDS)值, pH 的检出限为 0.01 mg/L, ORP、TDS 的检出限为 1 mg/L。主要阳离子( $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $^{\text{T}}\text{Fe}$ )的含量采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定,检出限为 0.01 mg/L;主要阴离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ )的含量采用离子色谱仪(Dionex integrator ICS-1100, Thermo Fisher, USA)进行测定,检出限为 0.01 mg/L。 $\text{HCO}_3^-$  采用滴定法进行分析,分析精度为 0.1 mg/L。采用氢化物发生原子荧光光谱仪(HG-AFS)测定 Sb 和 Sb(III)含量,准确度为 0.001 mg/L。Sb(V)的含量等于 Sb 的含量减去 Sb(III)的含量。 $\delta^{56}\text{Fe}$  含量在中国计量科学研究院化学所采用多接收器电感耦合等离子体质谱仪联用(MCICP-MS, Neptune plus, ThermoFisher)测定,其分析不确定度为  $\pm 0.05\%$ ,  $^{56}\text{Fe}$  的信号峰通常保证在  $(15 \pm 5)$  V 范围内。 $\text{Fe}^{2+}$  含量采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 7500C, Agilent)测定,其分析精度为 0.001  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。在天津大学表层地球系统科学研究院使用元素分析仪-连续流动质谱(Finnegan

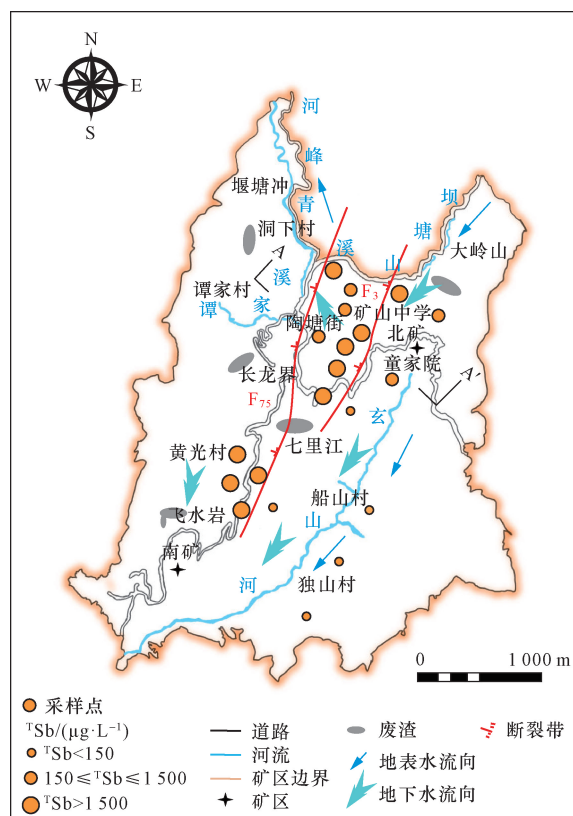


图1 研究区采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling points in the study area

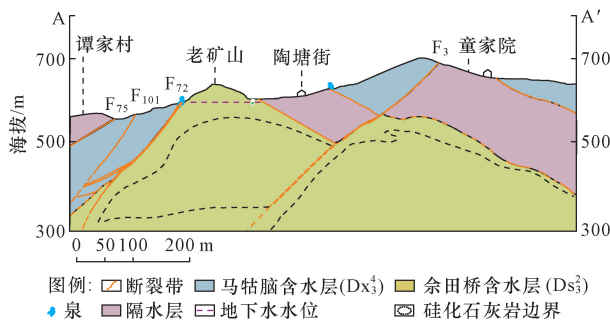


图2 研究区水文地质剖面图

Fig. 2 Hydrogeological profile of the study area

MAT253, Thermo Scientific, USA) 测量稳定的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  特征,其分析不确定度为  $\pm 0.50\%$ 。在中国地质大学(武汉)对 S 同位素含量测定,在高温燃烧将  $\text{BaSO}_4$  完全转化为  $\text{SO}_2$  后,使用同位素质谱仪(Thermo Fisher Scientific, Delta PlusXL)和元素分析仪(Costech)对 S 进行  $\delta^{34}\text{S}$  分析,其分析精度为 0.2‰。

## 3 实验结果分析

### 3.1 $\text{Dx}_3^4$ 水水化学特征

锡矿山锑矿区北矿  $\text{Dx}_3^4$  水各采样点水化学结果如表 1 所示。可知,湖南锡矿山  $\text{Dx}_3^4$  水 pH 和 Eh 范

表1 湖南锡矿山Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水各水化学成分和同位素数据  
Table 1 Chemical composition and isotopic data of water samples from the Dx<sub>3</sub><sup>4</sup> area, Xikuangshan Antimony Mining district, Hunan Province

项目	Eh/mV	pH*	<sup>T</sup> Sb/ (μg· L <sup>-1</sup> )	Sb(III)/ (μg· L <sup>-1</sup> )	Sb(V)/ (μg·L <sup>-1</sup> )	<sup>T</sup> Fe/ (μg· L <sup>-1</sup> )	Fe(II)/ (μg· L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / (mg· L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / (mg· L <sup>-1</sup> )	DOC/ (mg· L <sup>-1</sup> )/%	δ <sup>56</sup> Fe /‰	δ <sup>34</sup> S <sub>SO<sub>4</sub></sub> /‰	δ <sup>18</sup> O <sub>SO<sub>4</sub></sub> /‰	δ <sup>13</sup> C <sub>DOC</sub> /‰	δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> /‰
最小值	84.52	7.93	5.30	0.42	4.39	3.53	0.73	69.50	1.73	0.70	0.894	1.40	3.80	-22.08	-11.56
高Sb 地下水 最大值	109.22	8.30	117.00	1.37	116.00	6.74	2.89	189.00	12.50	1.23	0.916	4.50	5.70	-18.28	-4.88
平均值	100.67	8.14	48.44	0.79	48.72	5.25	1.78	99.20	6.97	1.01	0.906	2.84	4.98	-20.89	-7.80
方差	10.23	0.16	45.54	0.37	44.73	0.99	0.74	50.68	4.72	0.42	0.009	1.38	0.85	1.67	2.51
最小值	77.64	7.14	240.00	1.89	242.00	4.49	0.91	87.60	2.70	0.96	0.889	-4.20	2.10	-26.97	-17.84
低Sb 地下水 最大值	126.21	8.74	20700.00	4100.00	16600.00	9.31	4.07	1100.00	20.70	3.31	0.914	6.10	6.30	-16.70	-2.30
平均值	106.35	8.00	4864.67	571.31	4292.07	6.34	2.07	362.67	10.88	1.79	0.903	3.01	3.98	-24.10	-9.67
方差	14.32	0.38	5585.46	1086.54	4589.20	2.43	1.36	309.68	5.86	0.74	0.007	2.94	1.33	2.69	4.65

注: \*表示无量纲;DOC表示溶解性有机碳;<sup>T</sup>Sb表示总锑含量;<sup>T</sup>Fe表示总铁含量。

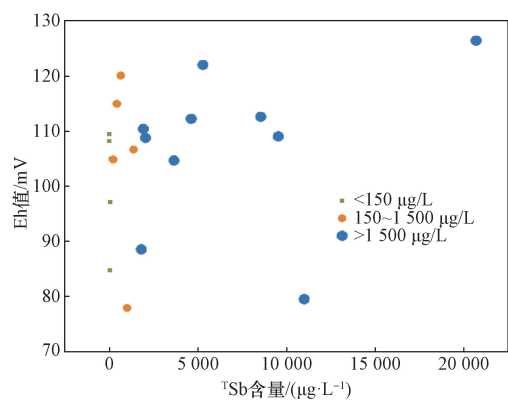
围分别为7.14~8.74和77.64~126.21 mV,分别呈现氧化和弱碱性的地下水环境。总锑(<sup>T</sup>Sb)浓度范围为5.30~20700 μg/L,平均值为3660.61 μg/L,所有样品的<sup>T</sup>Sb浓度均超过《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)(Sb≤5 μg/L)。Sb(V)浓度范围为4.39~16600 μg/L,平均值为3132.23 μg/L,约占<sup>T</sup>Sb浓度的82%以上,表明Sb(V)是Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水中最主要的Sb价态。为了统计方便<sup>[2]</sup>,将Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水按照Sb含量高低分为三组,分别为<150.00 μg/L(称为低Sb地下水)、150.00~1500.00 μg/L和>1500.00 μg/L。其中Sb含量高于150.00 μg/L的Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水样品统称为高Sb地下水。

图3(a)和图3(b)中Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水中<sup>T</sup>Sb含量与Eh值和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量呈正相关关系,尤其是高Sb地下水,表明氧化条件和高NO<sub>3</sub><sup>-</sup>环境有助于高Sb地下水的形成。于此同时,图3(c)和图3(d)中Sb(V)/<sup>T</sup>Sb与Fe(II)/<sup>T</sup>Fe比值呈负相关关系,而与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量呈正相关关系,表明Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水中Fe(II)含量越低和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量越高越有利于Sb(V)价态的形成。通常Fe(II)广泛存在于黑暗厌氧的地下水和沉积物环境中,主要来源于Fe(III)(氢)氧化物和Fe(III)-配体配合物的非生物和生物的还原溶解<sup>[18]</sup>。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>则来源于含硫矿物(辉锑矿和硫铁矿)的氧化溶解<sup>[19]</sup>。Fe(II)/<sup>T</sup>Fe比值的降低和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量的升高,暗示Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水中Fe(II)和S<sup>2-</sup>发生了强烈的氧化作用,这与Eh值均大于0相呼应。图3(c)和图3(d)中所有的样品Sb(V)/<sup>T</sup>Sb均高于0.80,表明氧化条件下,Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水中Fe(II)和S<sup>2-</sup>的氧化均提升了Sb(III)的氧化速率,促进了Sb(V)价态的形成。与此同时,也有研究发现地下水中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的大量存在可以通过离子交换的方式抑制铁锰沉积物界面Sb(V)的吸附,从而导致水体中Sb(V)含量的提升<sup>[20-21]</sup>。

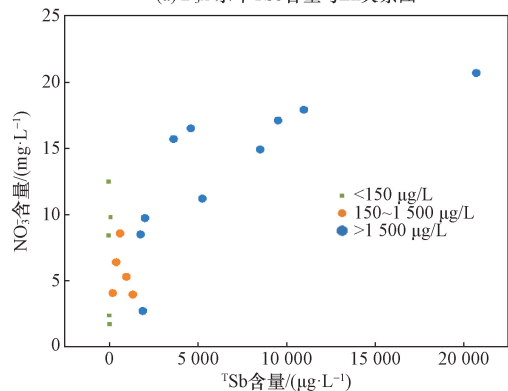
### 3.2 Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水环境同位素(δ<sup>56</sup>Fe、δ<sup>13</sup>C和δ<sup>34</sup>S)特征

锡矿山锑矿区北矿高低Sb地下水中δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>值范围分别为-17.84‰~-4.88‰(均值-9.66‰)和-15.09‰~-2.30‰(均值-8.90‰)。高低Sb地下水中δ<sup>13</sup>C<sub>DOC</sub>值范围分别为-26.97‰~-18.28‰(均值-22.67‰)和-26.03‰~-16.70‰(均值-23.72‰)。高低Sb地下水中δ<sup>34</sup>S<sub>SO<sub>4</sub></sub>值范围分别为-4.2‰~6.10‰(均值3.01‰)和1.4‰~4.50‰(均值2.84‰)。高低Sb地下水中δ<sup>56</sup>Fe值范围分别为0.984‰~0.916‰(均值0.906‰)和0.889‰~0.914‰(均值0.905‰)。所有样品的溶解态δ<sup>56</sup>Fe值均大于0,表明Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水均处于<sup>56</sup>Fe富集状态。高Sb地下水δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>偏高于低Sb地下水,而δ<sup>13</sup>C<sub>DOC</sub>和δ<sup>34</sup>S<sub>SO<sub>4</sub></sub>均值偏低低于Sb地下水。

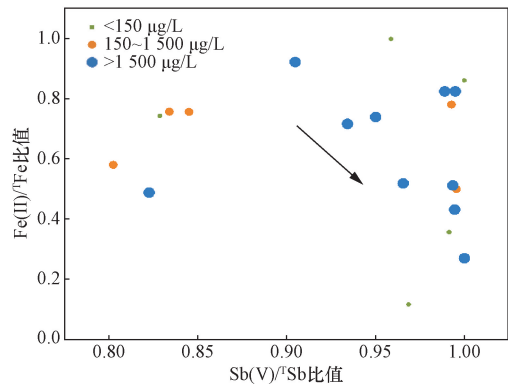
图4(a)中,高低Sb地下水中δ<sup>56</sup>Fe均大于0,但变化不大,未随Eh增大而变化,表明Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水的<sup>56</sup>Fe来源单一,可能与富含<sup>56</sup>Fe的沉积物溶解有关。高Sb地下水通常具有高δ<sup>56</sup>Fe和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>值[图4(c)],而低Sb地下水通常具有高的δ<sup>56</sup>Fe和较低的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>值,表明高Sb地下水含硫矿物的氧化带来SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量升高的同时,也引起了<sup>56</sup>Fe的富集。高Sb地下水(尤其是Sb含量>1500 μg/L)中δ<sup>56</sup>Fe、Fe和Sb(V)/<sup>T</sup>Sb在图4(b)和图4(d)中被分成了两大类:一类是拥有较低的Sb(V)/<sup>T</sup>Sb和<sup>T</sup>Fe含量(如样品点8、12、15、16和17),统称为A区;另一类是拥有较高的Sb(V)/<sup>T</sup>Sb和<sup>T</sup>Fe含量(如其他样品点),统称为B区。通常,Fe(III)氧化物的还原溶解和Fe(II)吸附/脱附会导致地下水Fe(II)中<sup>56</sup>Fe减少,而Fe(II)沉积物更偏爱累积<sup>56</sup>Fe。于是,当硫铁矿氧化过程中,原Fe(II)沉积物中富集的<sup>56</sup>Fe进入地下水中,导致了地下水中<sup>56</sup>Fe的升高;硫铁矿氧化过程越激烈,地下水中<sup>56</sup>Fe和<sup>T</sup>Fe值越高。图4(d)



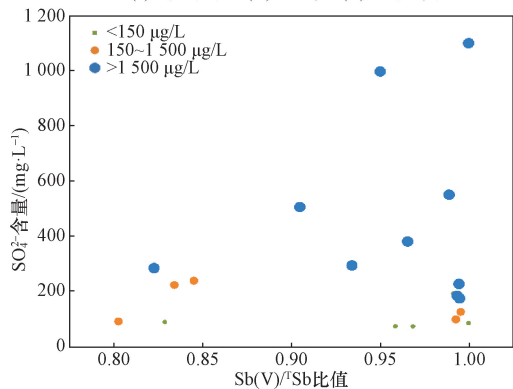
(a)  $D_3x^4$ 水中TSb含量与Eh关系图



(b)  $D_3x^4$ 水中TSb含量与 $NO_3^-$ 含量关系图



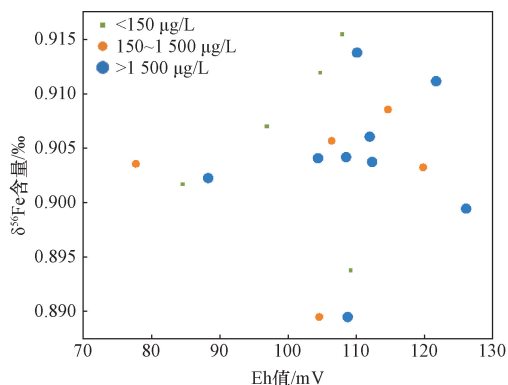
(c)  $D_3x^4$ 水中Sb(V)/Tsb与Fe(II)/TFe关系图



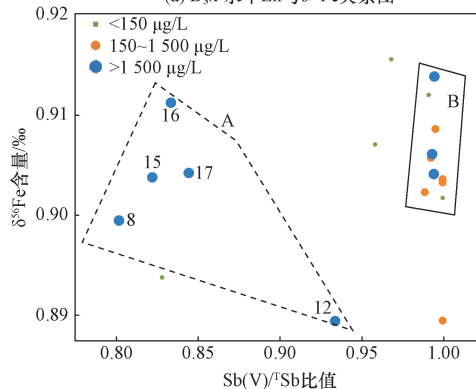
(d)  $D_3x^4$ 水中Sb(V)/Tsb与 $SO_4^{2-}$ 含量关系图

图3  $Dx_3^4$ 水中 $Tsb$ 含量与Eh和 $NO_3^-$ 含量、 $Sb(V)/Tsb$ 与 $Fe(II)/TFe$ 和 $SO_4^{2-}$ 含量关系图

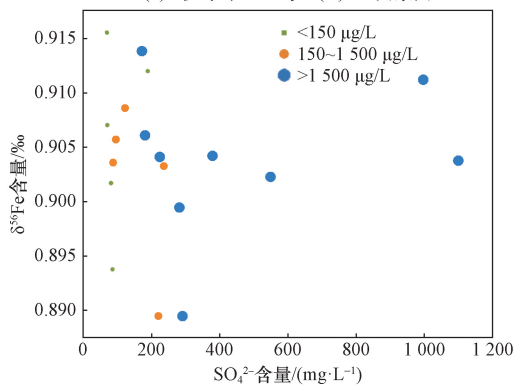
Fig. 3 Relationship between  $Tsb$  content and Eh and  $NO_3^-$  content,  $Sb(V)/Tsb$  and  $Fe(II)/TFe$  and  $SO_4^{2-}$  content in  $Dx_3^4$  water



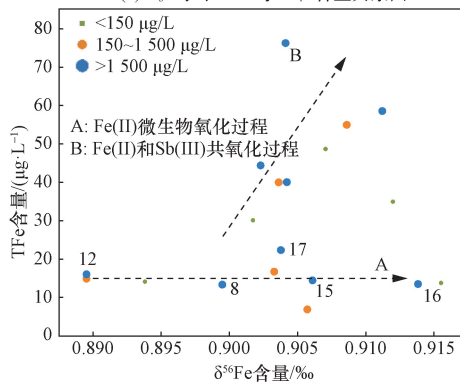
(a)  $D_3x^4$ 水中Eh与 $\delta^{56}Fe$ 关系图



(b)  $D_3x^4$ 水中 $\delta^{56}Fe$ 与Sb(V)/Tsb关系图



(c)  $D_3x^4$ 水中 $\delta^{56}Fe$ 与 $SO_4^{2-}$ 含量关系图



(d)  $D_3x^4$ 水中 $\delta^{56}Fe$ 与 $TFe$ 含量关系图

A为Fe(II)微生物氧化过程;B为Fe(III)和Sb(III)共氧化过程

图4  $Dx_3^4$ 水中Eh与 $\delta^{56}Fe$ 、 $\delta^{56}Fe$ 与

$Sb(V)/Tsb$ 、 $SO_4^{2-}$ 含量和 $TFe$ 含量关系图

Fig. 4 Relationship between Eh and  $\delta^{56}Fe$ ,  $\delta^{56}Fe$  and  $Sb(V)/Tsb$ ,  $SO_4^{2-}$  and  $TFe$  content in  $Dx_3^4$  water

中 B 区,随着地下水中<sup>T</sup>Fe 含量的升高,<sup>56</sup>Fe 随之升高,正吻合了该现象,被称为 Fe(II) 氧化过程<sup>[9,22]</sup>。于此同时,微生物参与的 Fe(II) 氧化也会导致 Fe(III) 氧化物的沉淀和水中 Fe(II) 富集<sup>56</sup>Fe,该过程通常会导致地下水中<sup>56</sup>Fe 的升高,该现象正如图 4(d) 中的 A 区,被称为 Fe(II) 微生物氧化过程<sup>[9]</sup>。

相比低 Sb 地下水,高 Sb 地下水样品均落在 A 区和 B 区范围,表明 Fe(II) 氧化和 Fe(II) 微生物氧化过程均能够提升地下水中 Sb(V) 含量的升高,同时也暗示了 Fe 同位素的分馏可以用来揭示高 Sb 地下水的形成。

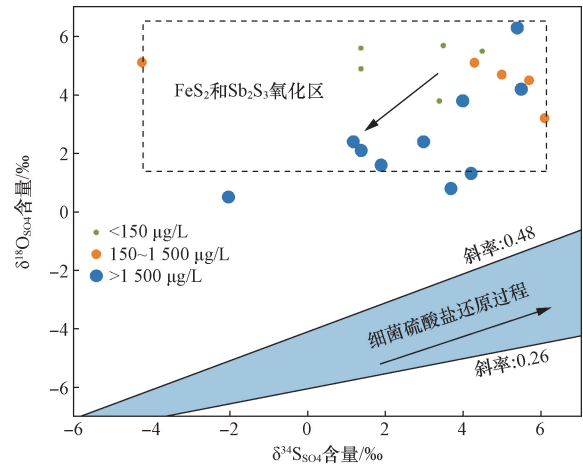
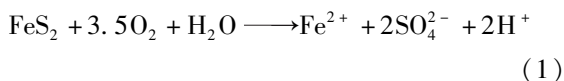
## 4 讨论

### 4.1 $Dx_3^4$ 水 Fe(II) 和 Sb(III) 共氧化过程

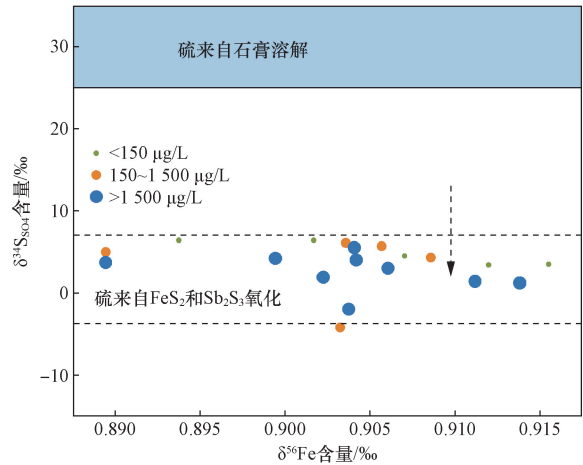
已有研究发现<sup>[23-24]</sup>,在天然环境中,Sb(III) 不仅会被黄铁矿等铁矿物吸附,还可以在其表面被氧气氧化。Leuz 等<sup>[25]</sup>和 Kong 等<sup>[5]</sup>也研究发现 Fe(II) 与 O<sub>2</sub> 共存环境中,Fe(II) 会被氧气快速氧化为 Fe(III),从而引起 Fe(II)/Fe(III) 循环,并诱导芬顿反应产生活性氧(如羟基自由基·OH),实现对 Sb(III) 的氧化,即发生 Fe(II) 和 Sb(III) 的共氧化过程<sup>[17]</sup>。由此可知,该过程会伴随有 Fe、S 和 O 同位素的分馏过程。研究已发现<sup>[20]</sup>该矿区黄铁矿和辉锑矿氧化后地下水中  $\delta^{34}S_{SO_4}$  和  $\delta^{18}O_{SO_4}$  特征约为  $-4.2\text{‰} \sim +6.1\text{‰}$  和  $+1.4\text{‰} \sim +6.3\text{‰}$ ,而石膏溶解后地下水中  $\delta^{34}S_{SO_4}$  的特征为  $+25\text{‰} \sim +34.6\text{‰}$ 。

图 5(a) 中,所有的样品  $\delta^{18}O_{SO_4}$  和  $\delta^{34}S_{SO_4}$  均远离细菌硫酸盐还原过程区,而位于 FeS<sub>2</sub> 和 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 氧化区,且随着地下水中 Sb 含量的升高, $\delta^{18}O_{SO_4}$  和  $\delta^{34}S_{SO_4}$  逐渐向负值区移动,并与细菌硫酸盐还原规律相违背,表明高低 Sb 地下水发生了 FeS<sub>2</sub> 和 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的氧化,这与图 3(a) 中 Eh 偏高有关。与此同时,相比低 Sb 地下水,高 Sb 地下水中  $\delta^{18}O_{SO_4}$  和  $\delta^{34}S_{SO_4}$  值趋向于负值,表明 FeS<sub>2</sub> 和 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的氧化均有利于高 Sb 地下水的形成。图 5(b) 中,相比石膏溶解区,高低 Sb 地下水  $\delta^{34}S_{SO_4}$  和  $\delta^{56}Fe$  均位于 FeS<sub>2</sub> 和 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 氧化区,表明高 Sb 地下水形成过程中引发了  $\delta^{18}O_{SO_4}$  和  $\delta^{34}S_{SO_4}$  的分馏,并造成了 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量的升高[图 3(d)], $\delta^{18}O_{SO_4}$  和  $\delta^{34}S_{SO_4}$  值的降低[图 5(a)]。富含<sup>56</sup>Fe 的 FeS<sub>2</sub> 沉积物在氧化过程后, $\delta^{34}S_{SO_4}$  的分馏的同时也引发了  $\delta^{56}Fe$  的分馏,造成地下水中<sup>T</sup>Fe 含量和  $\delta^{56}Fe$  的值的升高[图 4(d)]。

该过程可被描述为<sup>[19,22]</sup>如下形式。



(a)  $D_3X^4$  水中  $\delta^{18}O_{SO_4}$  与  $\delta^{34}S_{SO_4}$  关系图

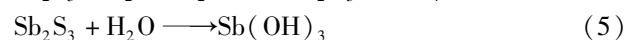
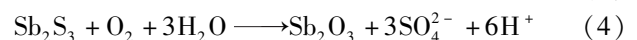
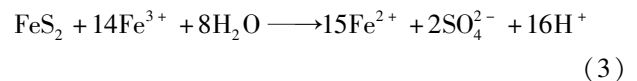
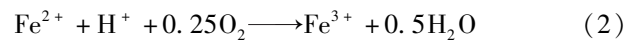


(b)  $D_3X^4$  水中  $\delta^{56}Fe$  与  $\delta^{34}S_{SO_4}$  关系图

图 5  $Dx_3^4$  水中  $\delta^{18}O_{SO_4}$  与  $\delta^{34}S_{SO_4}$ 、 $\delta^{56}Fe$  与  $\delta^{34}S_{SO_4}$  关系图

Fig. 5 Relationship between  $\delta^{18}O_{SO_4}$  and  $\delta^{34}S_{SO_4}$ ,

$\delta^{56}Fe$  and  $\delta^{34}S_{SO_4}$  in  $Dx_3^4$  water



通常,式(1)~式(3)中 Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 氧化过程中 Fe<sup>3+</sup> 氧化黄铁矿的速度要比 O<sub>2</sub> 快 18 到 170 倍,主要是由于产生了更多的·OH 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等活性氧<sup>[9]</sup>,这些活性氧数量和种类的增强,加剧了式(4)~式(6)中 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的氧化,出现 Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 和 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 共氧化的现象[图 4(d) 中的 B 区],造成地下水中 TFe、Sb(V) 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量的升高,同时也引发了沉积物和地下水间  $\delta^{18}O_{SO_4}$ 、 $\delta^{34}S_{SO_4}$  和  $\delta^{56}Fe$  的分馏。虽然 FeS<sub>2</sub> 和 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的氧化过程中产生了大量的 H<sup>+</sup>,然而  $Dx_3^4$  水环境呈中性-弱碱性(表 1),主要是与产生 H<sup>+</sup> 被大量的碳

酸盐矿物(如方解石和白云岩等)中和有关,而该过程已被广泛的证实<sup>[19-20]</sup>。

通常,Fe 矿物对<sup>T</sup>Sb 有极强的吸附作用,能够决定<sup>T</sup>Sb 的环境行为和归宿<sup>[24-26]</sup>。据报道,自然环境中40%~75%的Sb能够优先被Fe矿物吸附<sup>[26]</sup>。Wu等<sup>[35]</sup>研究发现铁矿物可以利用单配位、双配位和三配位的模式实现对Sb的强烈吸附。Sb(III)与铁矿物间也可能发生内源络合作用,通过铁与锑之间的电子转移,实现Sb(III)的快速氧化<sup>[28]</sup>。Kong等<sup>[5-6]</sup>也发现Fe(II)从无氧环境变成有氧环境后,近中性或者碱性水环境条件下会被氧气催化氧化,进而产生·OH和Fe(IV)等活性氧。Leuz等<sup>[25]</sup>也发现在中性环境的Fe(II)溶液中,Sb(III)能够被迅速氧化,Fe(II)与O<sub>2</sub>共存体系中Sb(III)的氧化过程,·OH和Fe(IV)是制约Sb(III)能否发生氧化的关键活性氧物种。Wang等<sup>[17]</sup>研究发现Fe(II)、Sb(III)与O<sub>2</sub>共存体系中pH对Sb(III)和Fe(II)的共氧化速率有显著影响,其中Sb(III)在酸性水环境中(pH为4和5)几乎没有被氧

化,而在接近水中性环境中(pH为6和7)约144h后被明显氧化(氧化速率提升了7000倍)。Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水环境Eh均大于0,为FeS<sub>2</sub>氧化提供了便利,并引发了沉积物和地下水间δ<sup>18</sup>O<sub>SO<sub>4</sub></sub>、δ<sup>34</sup>S<sub>SO<sub>4</sub></sub>和δ<sup>56</sup>Fe的分馏,高<sup>56</sup>Fe和低<sup>34</sup>S从沉积物进入地下水中,造成地下水中δ<sup>34</sup>S<sub>SO<sub>4</sub></sub>值的降低[图5(a)]和δ<sup>56</sup>Fe值的升高。以此同时中性-弱碱性的Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水环境(表1)促进FeS<sub>2</sub>的氧化过程中产生了更多的·OH和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等活性氧<sup>[9]</sup>,这些活性氧数量和种类的增强,加剧了Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的氧化,从而造成地下水中<sup>T</sup>Fe、Sb(V)和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量的升高。

#### 4.2 微生物驱动下有机碳氧化分解对Fe(II)和Sb(III)共氧化过程的影响

高Sb地下水中,随着δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>与δ<sup>13</sup>C<sub>DOC</sub>差值的减小,<sup>T</sup>Sb浓度则逐渐升高;而低Sb地下水随着δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>-δ<sup>13</sup>C<sub>DOC</sub>值的减少,<sup>T</sup>Sb浓度却变化很小[图6(a)],表明高Sb地下水形成过程中,微生物活动导致有机碳的氧化分解在无机碳稳定同位素的分馏过程中起

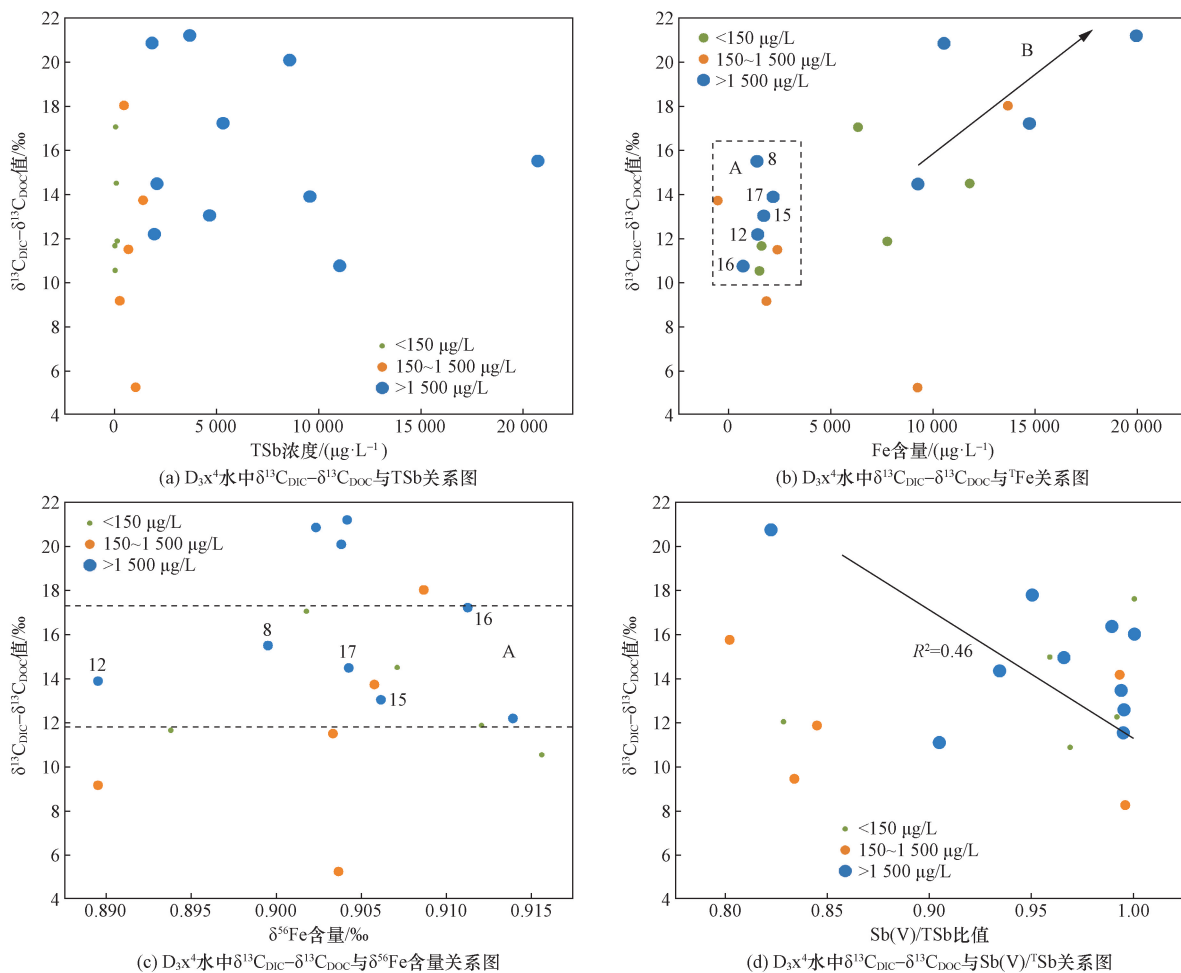


图6  $Dx_3^4$ 水中 $\delta^{13}C_{DIC} - \delta^{13}C_{DOC}$ 与TSb、<sup>T</sup>Fe、 $\delta^{56}Fe$ 含量、Sb(V)/<sup>T</sup>Sb关系图

Fig. 6 Relationship between  $\delta^{13}C_{DIC} - \delta^{13}C_{DOC}$  and TSb, <sup>T</sup>Fe,  $\delta^{56}Fe$  content and Sb(V)/<sup>T</sup>Sb in  $Dx_3^4$  water

了主要作用<sup>[29-30]</sup>, DOM被氧化分解的无机碳越多,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 越贫化,  $^{\text{T}}\text{Sb}$ 的浓度越高。与低Sb地下水相比, 高Sb地下水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值更贫化, 溶解性有机碳相对于溶解性无机碳具有更负的 $\delta^{13}\text{C}$ , 表明高Sb地下水中溶解性有机碳主要受微生物驱动下内源有机质循环的影响<sup>[31]</sup>。

图6(b)中, 高Sb地下水样品出现两个端元, 其中8、12、15、16和17样品点的TFe浓度并未随着 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 差值的变化而变化, 呈现出 $^{\text{T}}\text{Fe}$ 并未参与微生物驱动下的碳循环, 暗示该过程并未发生 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的分馏[图6(c)], 这与图4(d)相对应。而其余样品点 $^{\text{T}}\text{Fe}$ 含量随着 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 差值的增大而升高, 表明高Sb地下水中无机碳含量的升高导致了更多 $^{\text{T}}\text{Fe}$ 的溶解, 可能受高 $\text{HCO}_3^-$ 含量影响。Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水中高 $\text{HCO}_3^-$ 含量可与Sb在沉积物表面吸附电位竞争, 导致更多的溶解性 $^{\text{T}}\text{Sb}$ 形成, 而更多溶解态的 $^{\text{T}}\text{Sb}$ 易与Fe和DOM形成 $^{\text{T}}\text{Sb-Fe-DOM}$ 络合物<sup>[6,15]</sup>。

图6(c)中, 随着 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 差值的降低, 高Sb地下水中Sb(V)/ $^{\text{T}}\text{Sb}$ 值也相应升高( $R^2=0.76$ ), 表明微生物驱动下内源有机质循环有助于Sb(V)含量的提升。天然地下水DOM通常由大分子的腐殖质和小分子的有机酸、蛋白质等组成, 可作为微生物的碳源促进微生物驱动下的碳循环<sup>[28]</sup>。通常, 微生物参与下的有机质氧化降解作用较强, 微生物优先利用更多的 $^{12}\text{C}$ 转化到降解产物无机碳中, 使得剩余有机碳中更富集 $^{13}\text{C}$ 。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 差值越低, 有机碳 $^{13}\text{C}$ 富集程度的加强和无机碳 $^{13}\text{C}$ 富集程度的减弱, 表明微生物驱动下的碳循环作用越强。已证实变形细菌能够通过细胞内酶催化或细胞内 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化的方式以 $0.1\sim 333\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 的速率氧化Sb(III)<sup>[32-33]</sup>。

与此同时, Fe(II)可与小分子DOM(如草酸, EDTA和富里酸等)形成Fe(II)有机络合物, 生成的Fe(II)有机络合物更容易被氧气氧化, 增强了Fe(II)的氧化速率, 并产生了更多的活性氧, 进而增强了Sb(III)的氧化速率, 提升了地下水中Sb(V)/ $^{\text{T}}\text{Sb}$ 值<sup>[6,9]</sup>。Wang等<sup>[17]</sup>通过实验证实了当水体中存在DOM时, Fe(II)与有机物的络合可将Fe(II)与Sb(III)共氧化速率提升1~4个数量级, 这主要归结于Fe(II)与有机物的络合能够在氧化过程中产生更多的活性氧。随着地下水中无机碳( $\text{HCO}_3^-$ )含量的升高, 能够增强与Sb(V)在沉积物表面吸附电位上竞争吸附效应, 导致Sb(V)的迁移能力增强<sup>[20,34]</sup>。氯化铁混凝法去除水体中Sb(V)研究时发现, 当水化学离子 $\text{HCO}_3^-$ 含量升高后, Sb(V)的去除效率会显著降低, 而Sb(III)的

去除效率则变化不大<sup>[35]</sup>。

## 5 结论

(1)湖南锡矿山锑矿区北矿Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水中 $^{\text{T}}\text{Sb}$ 浓度范围为 $5.30\sim 20\ 700\ \mu\text{g}/\text{L}$ , 平均值为 $3\ 660.61\ \mu\text{g}/\text{L}$ , Sb(V)是最主要的Sb价态。相比低Sb地下水, 高Sb地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 均值偏高,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 和 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 均值偏低, 而 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值则差异性不大。

(2)偏中性-弱碱性和富含氧气的Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水环境为FeS<sub>2</sub>和Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>共氧化提供了便利, 也引发了沉积物和地下水间 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的分馏, 高 $^{56}\text{Fe}$ 和低 $^{34}\text{S}$ 从沉积物进入地下水中, 造成地下水中 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值的降低和 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的升高, 并引发了 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $^{\text{T}}\text{Fe}$ 和Sb(V)含量的升高。

(3)Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 差值越大,  $^{\text{T}}\text{Sb}$ 的浓度越高, 表明高Sb地下水形成过程中, 微生物活动导致有机碳的氧化分解在无机碳稳定同位素的分馏过程中起了主要作用。Fe(II)可与DOM形成的Fe(II)有机络合物更容易被氧气氧化, 增强了Fe(II)的氧化速率, 并产生了更多的活性氧, 进而增强了Sb(III)的氧化速率。与此同时,  $\text{HCO}_3^-$ 含量的升高, 能够提升与Sb(V)在沉积物表面吸附电位上竞争吸附, 导致Dx<sub>3</sub><sup>4</sup>水中Sb(V)的含量升高。

## 参 考 文 献

- [1] He M, Wang N, Long X, et al. Antimony speciation in the environment: recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 75: 14-39.
- [2] Hao C, Zhang W, Gui H. Hydrogeochemistry characteristic contrasts between low- and high-antimony in shallow drinkable groundwater at the largest antimony mine in Hunan Province[J]. *Applied Geochemistry*, 2020, 117: 104584.
- [3] Filella M, Belzile N, Lett M C. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. III. microbiota relevant interactions [J]. *Earth-Science Reviews*, 2007, 80(3/4): 195-217.
- [4] Wang A, He M, Wei O, et al. Effects of antimony (III/V) on microbial activities and bacterial community structure in soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 789: 148073.
- [5] Kong L, He M. Mechanisms of Sb(III) photo oxidation by the excitation of organic Fe(III) complexes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(13): 6974-6982.
- [6] Kong L, He M, Hu X. Rapid photooxidation of Sb(III) in the presence of different Fe(III) species[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 180: 214-226.
- [7] 梅金华, 兰建梅, 孙倩倩, 等. 高低锑地下水溶解性有机物分子组成差异和控锑机制分析[J]. *科学技术与工程*, 2024, 24(31): 13312-13319.  
Mei Jinhua, Lan Jianmei, Sun Qianqian, et al. Molecular composition difference of dissolved organic matter and antimony control mechanism of high and low antimony groundwater [J]. *Science*

- Technology and Engineering, 2024, 24(31): 13312-13319.
- [8] 贺凯凯, 朱峰, 王彦堂, 等. 湖南锡矿山高锑地下水稳定碳同位素特征及其富锑意义[J]. 科学技术与工程, 2024, 24(22): 9672-9680.  
He Kaikai, Zhu Feng, Wang Yantang, et al. Stable carbon isotope characteristics of high-antimony groundwater in Hunan Tin mine and its significance for antimony enrichment [J]. Science Technology and Engineering, 2024, 24(22): 9682-9680.
- [9] Guo H, Liu C, Lu H, et al. Pathways of coupled arsenic and iron cycling in high arsenic groundwater of the Hetao basin, Inner Mongolia, China: an iron isotope approach[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 112: 130-145.
- [10] 袁晓芳, 邓娅敏, 杜尧, 等. 江汉平原高砷地下水稳定碳同位素特征及其指示意义[J]. 地质科技通报, 2020, 39(5): 156-163.  
Yuan Xiaofang, Deng Yamin, Du Yao, et al. Stable carbon isotope characteristics of groundwater with high arsenic content in Jianghan Plain and its indicative significance [J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2019, 39(5): 156-163.
- [11] 鹿帅, 杨毅梦, 尹含灵, 等. 河岸渗滤带含砷地下水环境稳定碳同位素特征[J]. 河北地质大学学报, 2023, 46(1): 67-72.  
Lu Shuai, Yang Yimeng, Yin Hanling, et al. Characteristics of stable carbon isotope in groundwater containing arsenic in riparian percolation zone [J]. *Journal of Hebei University of Geosciences*, 2023, 46(1): 67-72.
- [12] Guo H, Li X, Xiu Wei, et al. Controls of organic matter bioreactivity on arsenic mobility in shallow aquifers of the Hetao Basin, P. R. China[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 571: 448-459.
- [13] Fu Z, Wu F, Mo C, et al. Comparison of arsenic and antimony biogeochemical behavior in water, soil and tailings from Xikuangshan China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 539: 97-104.
- [14] Hao C, Gui H, Sheng L, et al. Contrasting water-rock interaction behaviors of antimony and arsenic in contaminated rivers around antimony mine, Hunan Province China[J]. *Geochemistry*, 2021, 81(2): 125748.
- [15] Hao C, Sun X, Peng Y, et al. Geochemical impact of dissolved organic matter on antimony mobilization in shallow groundwater of the Xikuangshan antimony mine, Hunan Province, China[J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 860: 160292.
- [16] Reinke L A, Rau J M, McCay P B. Characteristics of an oxidant formed during iron (II) autoxidation[J]. *Free Radical Biology & Medicine*, 1994, 16(4): 485-492.
- [17] Wang Y Q, Kong L H, He M C, et al. Mechanistic insights into Sb(III) and Fe(II) co-oxidation by oxygen and hydrogen peroxide: dominant reactive oxygen species and roles of organic ligands [J]. *Water Research*, 2023, 242: 120296.
- [18] Belzile N, Chen Y M, Wang Z J. Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides [J]. *Chemical Geology*, 2001, 174(4): 379-387.
- [19] Hao C, Liu M, Peng Y, et al. Comparison of antimony sources and hydrogeochemical processes in shallow and deep groundwater near the Xikuangshan Mine, Hunan Province, China[J]. *Mine Water and the Environment*, 2022, 41(1): 194-209.
- [20] Wen B, Zhou J M, Zhou A G, et al. Sources, migration and transformation of antimony contamination in the water environment of Xikuangshan, China: evidence from geochemical and stable isotope (S, Sr) signatures[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 569: 114-122.
- [21] Li X Q, Pan G F, Zhou A G, et al. Stable sulfur and oxygen isotopes of sulfate as tracers of antimony and arsenic pollution sources related to antimony mine activities in an impacted river[J]. *Applied Geochemistry*, 2022, 142: 105351.
- [22] Kim D M, Yuna S T, Yoon S, et al. Signature of oxygen and sulfur isotopes of sulfate in ground and surface water reflecting enhanced sulfide oxidation in mine areas [J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 100: 143-151.
- [23] Wang X Q, Yang Y, Liang Tao L, et al. Antimonite oxidation and adsorption onto two tunnel-structured manganese oxides: implications for antimony mobility [J]. *Chemical Geology*, 2021, 579: 120336.
- [24] Guo X J, Wu Z J, He M C, et al. Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: adsorption behavior and surface structure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 276: 339-345.
- [25] Leuz A K, Monch H, Johnson C A. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: influence on Sb(III) oxidation and mobilization [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7277-7282.
- [26] Thanabalasingam P, Pickering W F. Specific sorption of antimony (III) by the hydrous oxides of manganese, iron, and aluminum [J]. *Water Air Soil Pollution*, 1990, 49: 175-185.
- [27] Schwertmann U, Cornell R M. The iron oxide: structure, properties, reactions, occurrences and uses[J]. *Clay Minerals*, 1999, 34(1): 209-210.
- [28] Belzile N, Chen Y, Wang Z. Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides [J]. *Chemical Geology*, 2001, 174(4): 379-387.
- [29] 苏小四, 吕航, 张文静, 等. 某石油污染场地地下水石油烃生物降解的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素证据[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2011, 41(3): 847-854.  
Su Xiaosi, Lü Hang, Zhang Wenjing, et al.  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  isotopic evidence of petroleum hydrocarbon biodegradation in groundwater of an oil-contaminated site[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2011, 41(3): 847-854.
- [30] 曾芳, 毛治超. 稳定碳同位素分析技术及其在地球化学中的应用[J]. 石油天然气学报, 2010, 32(2): 228-231.  
Zeng Fang, Mao Zhichao. Stable carbon isotope analysis and its application in geochemistry[J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2010, 32(2): 228-231.
- [31] Loni P C, Wu M, Wang W, et al. Mechanism of microbial dissolution and oxidation of antimony in stibnite under ambient conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121561.
- [32] Li J, Wang Q, Zhang S, et al. Phylogenetic and genome analyses of antimony-oxidizing bacteria isolated from antimony mined soil [J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2013, 76: 76-80.
- [33] Li J, Yang B, Shi M, et al. Abiotic and biotic factors responsible for antimonite oxidation in *Agrobacterium tumefaciens* GW4 [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 43225.
- [34] Qi P F, Thomas P. Sequential and simultaneous adsorption of Sb(III) and Sb(V) on ferrihydrite: implications for oxidation and competition[J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 55-60.
- [35] Wu Z J, He M C, Guo X J, et al. Removal of antimony(III) and antimony(V) from drinking water by ferric chloride coagulation: Competing ion effect and the mechanism analysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 76(2): 184-190.