大型锑矿区生态修复工程对地下水中锑迁移释放的影响机制*

兰建梅[1,2],唐晖[1,3],周楚韵[4],周建伟[2,4],王飘奕[1,3],龙馨洁[1,2]

(1.湖南省自然资源事务中心, 湖南 长沙 410004;
2.自然资源部冷水江矿山生态环境监测野外科学观测研究站, 湖南 长沙 410004;
3.自然资源部洞庭湖流域生态保护修复工程技术创新中心, 湖南 长沙 410004;
4.中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:为探究湖南锡矿山生态修复工程对地下水中锑迁移释放的影响机制,通过对2016年与2023年采集的锡矿山地下水样品水化学对比和水文地球化学模拟,分析了生态修复前后地下水水化学特征和锑含量的变化规律。结果显示:生态修复对矿区3个不同灰岩裂隙含水层中的锑含量有不同程度的影响,其中佘田桥组和锡矿山组受采矿活动和外源污染影响显著,锑质量浓度普遍升高;下石炭统组含水层地下水水位较低且存在隔水层,锑含量降低;生态修复前后Sb的来源具有较强的分异性,迁移转化受大规模的覆土、覆绿工程影响明显;生态修复工程改变了氧化还原环境,加快了地下水中Sb(Ⅲ)的氧化,地下水中锑的主要存在形态为SbO_3^-。研究成果可为矿区生态修复工程中的重金属污染防治提供科学依据。

关键词:锑污染;生态修复;迁移转化;地下水;水化学特征

中图分类号:TD167 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2025)06-0182-10

Impact Mechanism of Ecological Restoration Projects in Large-Scale Antimony Mining Areas on the Migration and Release of Antimony in Groundwater

LAN Jianmei[1,2], *TANG Hui*[1,3], *ZHOU Chuyun*[4], *ZHOU Jianwei*[2,4], *WANG Piaoyi*[1,3], *LONG Xinjie*[1,2]

(1.Hunan Center of Natural Resources Affairs, Changsha, Hunan 410004, China;
2.Observation and Research Station of Lengshuijiang Mining Ecological Environmental Monitoring, Ministry of Natural Resources, Changsha, Hunan 410004, China;
3.Technology Innovation Center for Ecological Protection and Restoration in Dongting Lake Basin, Ministry of Natural Resources, Changsha, Hunan 410004, China;
4.School of Environmental Studies, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract: To explore the impact mechanism of ecological restoration project on the migration and release of antimony in groundwater in TinMine of Hunan, hydrochemical comparisons and hydrogeochemical simulations were conducted on groundwater samples collected from TinMine in 2016 and 2023. The changes in groundwater hydrochemical characteristics and antimony content before and after ecological restoration were analyzed. The results show that ecological restoration has varying degrees of impact on the antimony content in three different limestone fracture aquifers in the mining area, among which the Shetianqiao formation and TinMine formation are significantly affected by mining activities and external pollution, and the antimony mass concentration generally increases. The level of groundwater in the lower carboniferous formation aquifer is low and there is an aquitard, resulting in a decrease in antimony content. The source of Sb before and after ecological restoration has strong differentiation, and its migration and transformation are significantly affected by large-scale soil and green covering projects. The ecological restoration project has changed the redox environment and accelerated the oxidation of Sb (Ⅲ) in groundwater. The main form of antimony in groundwater is SbO_3^-. The research results can provide scientific basis for the

* **收稿日期**:2024-08-21
基金项目:国家级地质环境监测与预报项目(121201014000150003);湖南省自然资源厅科技计划项目(20230150ST);湖南省国土资源厅地质环境项目(湘国土资发〔2017〕6号)
作者简介:兰建梅(1985—),女,湖南醴陵人,硕士,高级工程师,主要研究方向为水文地质、矿山生态保护修复研究。E-mail:ljm102521@foxmail.com

prevention and control of heavy metal pollution in ecological restoration projects in mining areas.

Key words: Antimony pollution, Ecological restoration, Migration and transformation, Groundwater, Hydrochemical characteristic

0 引言

锑(Sb)广泛存在于自然界中,是一种有毒且具有致癌性的类金属元素,锑的原生矿物大多不稳定,通常以含锑矿物形式存在于自然界中,硫化锑是锑最主要的赋存形态[1]。水体中的天然锑来源于岩石风化、土壤径流、大气沉降等过程[2],自然界水环境中锑的含量小于 1 μg/L,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)指出,锑的最大容量值为 0.005 mg/L[3]。中国锑资源丰富,主要分布在广西、湖南、云南和贵州等地[4],受锑资源分布影响,锑矿区土壤中锑含量极高,水中锑主要集中在颗粒物质中。锑矿区水体中含锑背景值较高,吴思[5]研究发现贵州省晴隆锑矿矿井废水中锑质量浓度范围为 274.86～464.07 μg/L,平均锑质量浓度为 339.06 μg/L;湖北大冶铁矿废水中锑质量浓度约为 0.70～52.77 μg/L[6];在湖南锡矿山,水环境中锑含量分布在 0.15～47.40 mg/L,其中地表河水锑含量为 0.18～8.12 mg/L[7]。

锑对人体健康、环境的危害与锑的形态密切相关,在自然的水体环境中,锑以 4 种价态存在:－3 价、0 价、＋3 价和＋5 价。不同氧化状态的锑具有不同的毒性,其中＋3 价锑的毒性大于＋5 价锑,无机态锑的毒性大于有机态锑[8]。锑浓度会影响其危害形式[9]。锑浓度低时,容易造成慢性中毒,引发呼吸道、消化道疾病和神经系统损伤[10];而大量吸入锑及其化合物,会破坏体内酶活性[11],造成人体代谢紊乱。在植物生长过程中,高浓度锑则会破坏土壤生态系统平衡,影响土壤肥分,抑制植物和微生物生长[12]。因此,了解锑分布及其在不同环境介质中的迁移释放过程,对于制定有效的环境修复管理策略至关重要。刘飞等[13]对水环境中锑形态进行分析,同时利用同位素示踪法分析了锑在水环境中的氧化还原状态、吸附解吸过程以及有机质和微生物对矿山水环境中锑污染组分的迁移转化过程的影响。

目前,国内外针对矿山生态环境修复手段多样,包括土壤淋洗[14-15]、固化/稳定技术[16]、氧化/还原技术[17-18]、土壤光降解技术[19]、植物修复技术[20]、微生物修复技术[21]等。湖南冷水江生态修复工程主要从污染源治理和生态修复与绿化入手,针对锡矿山留存的废渣堆,在建设废渣集中管控填埋场的基础上,利用中性中温连续盐析工艺进行砷碱渣的资源化处理[22]。同时,冷水江市协同推进矿山的植被修复工程,引种女贞、柏木、构树、红叶石楠等抗污树种[23],不仅成功完成山体复绿,还利用植物的新陈代谢活动来降低土壤中的重金属污染物浓度[19]。然而,目前关于冷水江市生态修复过程中矿山水环境锑污染演化规律的研究较少[24],揭示矿区生态治理过程中的锑污染演化机制对保障矿区饮水安全与制定污染防控政策具有重要意义。

本研究通过采集不同区域样品,基于基础理化数据、阴阳离子、特征污染物(锑)、微量元素等指标的测试分析,评估锑在环境中的迁移和释放情况。利用水化学分析和多种同位素分析方法,识别水环境中的污染源并解析水中锑迁移释放特征,比较生态修复前后水环境中锑分布和迁移释放的差异性。研究成果可为锡矿山生态修复工程提供相关科学依据。

1 研究区概况

1.1 水文地质条件

锡矿山锑矿位于湖南省冷水江市北部,是世界上储量和产量最大的锑矿,矿区面积约为 116 km^2。研究区属大陆性亚热带季风湿润气候,地势较高,霜季较长,冬季寒冷,夏季凉爽,年平均气温为 16.7 ℃。降雨主要集中在 6 月,年降雨量为 1 354 mm,年平均蒸发量为 903.3 mm。区内以季节性溪流为主,属于资江水系,主要存在玄山河、飞水岩河、谭家溪和坝塘山溪 4 条溪流。

锡矿山为东缓西陡、向南北两端倾伏的半边复背斜,由一系列轴向 NE 或 NNE 的次级短轴背斜和向斜组成,西翼被 F75 断裂切割,东翼有煌斑岩脉和北东向断裂穿过。锑矿区属溶蚀构造低山地貌,区内沟谷发育。矿区主要由下石炭统和上泥盆统的地层构成,上泥盆统的佘田桥组和锡矿山组在锑矿区域中心出现,而下石炭统的地层则分布在锑矿区的外围。锑矿层主要赋存于上泥盆统佘田桥组中段的硅化岩中,形态以层状和似层状为主,围岩蚀变主要以硅化为主,其中矿体的遮挡层为佘田桥组

上段页岩。矿石类型主要为原生单硫化物矿石(辉锑矿,Sb_2S_3),成分组合简单,伴生矿物仅有微量的黄铁矿、闪锌矿和毒砂。

矿区大多数泉点和水井主要分布在两个含水层中:上泥盆统锡矿山组马牯脑段(D_3x^4)裂隙岩溶含水层在地表大面积出露,浅部岩溶较发育,出露泉较多,多以下降泉为主,为上部含水层;上泥盆统佘田桥组灰岩段(D_3s^2)裂隙岩溶含水层分布于矿区中部,出露泉较少,为下部含水层。两个含水层之间存在锡矿山组兔子唐段至泥塘里段(D_3x^3—D_3x^2)与长龙界段至佘田桥组页岩段(D_3x^1—D_3s^3)相对隔水层。研究区地下水主要接受大气降水入渗补给,补给途径包括裸露岩石的裂隙、硅化灰岩破碎带以及少数未封孔的老钻孔。此外,流经矿区北部佘田桥组灰岩段的地表水也会对地下水进行一定的入渗补给。

北矿区的地下水一部分自南向北以泉的形式排泄,另一部分通过排水巷道自北东向南西方向排泄,汇入地表水系。南矿区由于采矿活动范围及开采深度大,排泄方式主要为矿井人工排泄,形成降落漏斗。

1.2 生态修复工程

冷水江市矿业开发强度大,矿产资源开发引发了地面塌陷、地裂缝、含水层破坏、地表景观植被的破坏和水土污染等一系列环境问题。各级政府以及矿山企业在区内实施了一批治理及生态保护修复工程:针对锡矿山留存的废渣堆,主要采用中性中温连续盐析工艺对砷碱渣进行资源化处理;针对锡矿山部分地段土地荒漠化、石漠化等问题,主要采用场地蓄排水工程、边坡支护、复绿工程等措施;针对水土污染问题,主要采用河床整理、便道、安全护栏、植物修复等措施,打造绿色走廊;针对矿区水资源破坏、水土流失等问题,主要采取栽植水源涵养林、便道、场地蓄排水工程等措施;针对水托村、洞下村农田漏失,主要采取条田修筑、旱地梯田修筑等措施;针对采空区地面塌陷,主要采取搬迁避让及房屋维修措施。

2 材料与方法

本研究分别对 2016 年、2023 年在锡矿山采集的水环境样品中选取 14 个地下水点共 28 组水样数据,其中佘田桥组含水层 5 个,锡矿山组含水层 8 个,下石炭统含水层 1 个,地下水采样点位置如图 1 所示。采用哈希便携式水质分析仪(HQ40d)对水样的水温、pH、电导率(EC)和氧化还原电位(Eh 值)进行现场监测。

所有水环境样品通过 0.45 μm 微孔滤膜进行抽滤后,装入预清洗并灭菌的 50 mL 高密度聚乙烯(HDPE)取样瓶中,所取水样装满整个取样瓶,不留顶空,取样后立即盖好瓶盖,密封并保存在 0～4 ℃的环境下。用于测定阳离子与微量元素的样品采用 1～2 滴浓 HNO_3 酸化至 pH 为 1～2。采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICAP6300)测定水样阳离子,采用离子色谱仪(Dionex ICS-1100)测定水样阴离子,采用原子荧光光谱仪(AFS-830a)测定砷和锑含量,其他微量元素采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进行测定。用 PHREEQC 水文地球化学模拟软件对生态修复前后水环境中的锑砷形态进行定量计算,模拟选用的数据库为 minteq.dat,通过输入水样的总砷、总锑浓度模拟计算出各形态锑和砷的浓度。

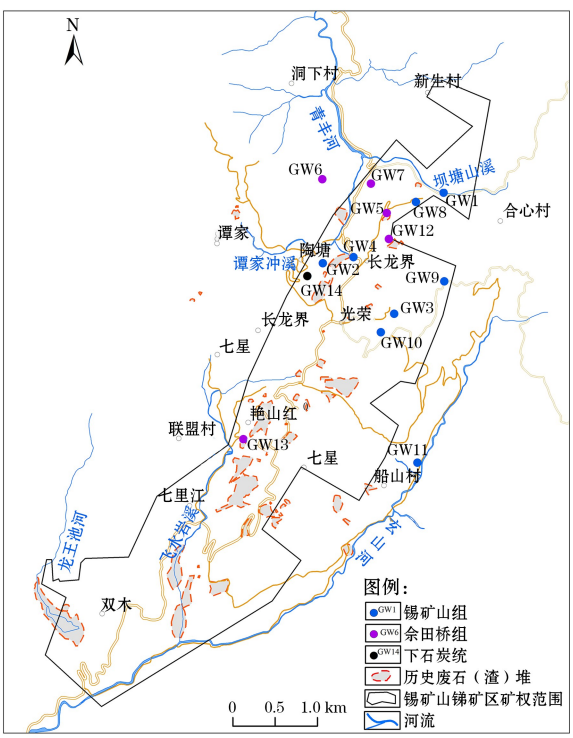


图 1 研究区地下水采样点位置

Fig.1 The location of groundwater sampling points of the research area

3 结果与讨论

3.1 生态修复工程地下水恢复效果评估

为分析生态修复工程对水环境的影响,对不同含水层、不同类型地下水的主要离子质量浓度年际

变化特征进行分析,各项指标质量浓度年际变化如图 2、图 3 所示。

由图 2 可知,锡矿山组 2023 年泉水样点各离子质量浓度与 2016 年相比均呈下降趋势(GW4 除外),而 GW4 的 Na^+、Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、As 和 Sb 呈明显增加趋势。GW4 泉点直接出露在废渣堆附近,生态修复工程对渣堆的扰动导致渗滤液直接入渗,引起各离子含量升高。余田桥组 GW5 泉点各离子含量均呈上升趋势,这是由于 GW5 泉点西向和东向各有一个渣堆,且受采矿活动影响较大,导致辉锑矿风化溶解,致使生态修复工程效果不佳。

由图 3 可知,自 2016 年至 2023 年,锡矿山组井水样点的 K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、Pb、As 含量呈下降的趋势,这表明生态修复工程对埋深较浅的锡矿山组含水层有一定效果,可以阻拦淋滤液进一步入渗到地下,从而降低地下水中的离子质量浓度;NO_3^-、SO_4^{2-}、Sb 含量呈升高特征,其中 NO_3^-、SO_4^{2-} 离子质量浓度的升高是由于矿山复绿过程中,为了绿植成功存活所添加的化学肥料,同时,GW11 位于船山村,NO_3^- 离子质量浓度突增可能受到人类活动的影响。余田桥组各离子含量普遍呈现增大趋势,这与 GW12、GW13 均处于渣堆附近有关,废渣淋滤溶液更易补给进入地下水,同时辉锑矿主要赋存在余田桥组中,其开采活动对地下水的扰动更为显著,降低了该处的生态修复效果。对于地下水埋藏更深的下石炭统组,其各离子质量浓度均有所降低,这表明该点位受人类活动影响较小,生态修复工程取得了最佳效果。

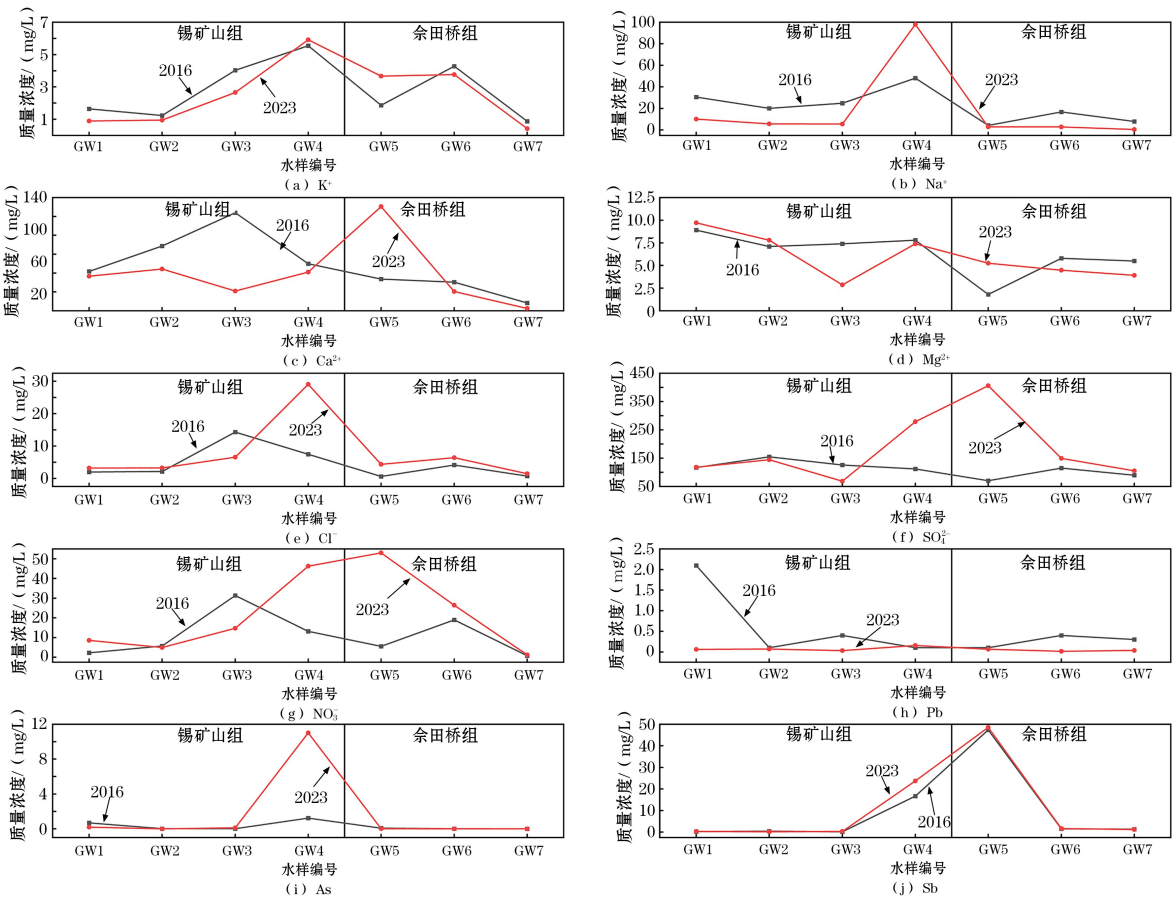
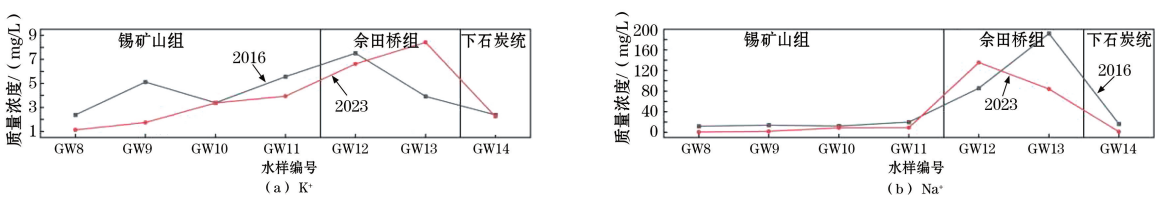


图 2 泉水样点各项指标质量浓度年际变化

Fig.2 Interannual variation in mass concentrations of indicators at spring sample sites



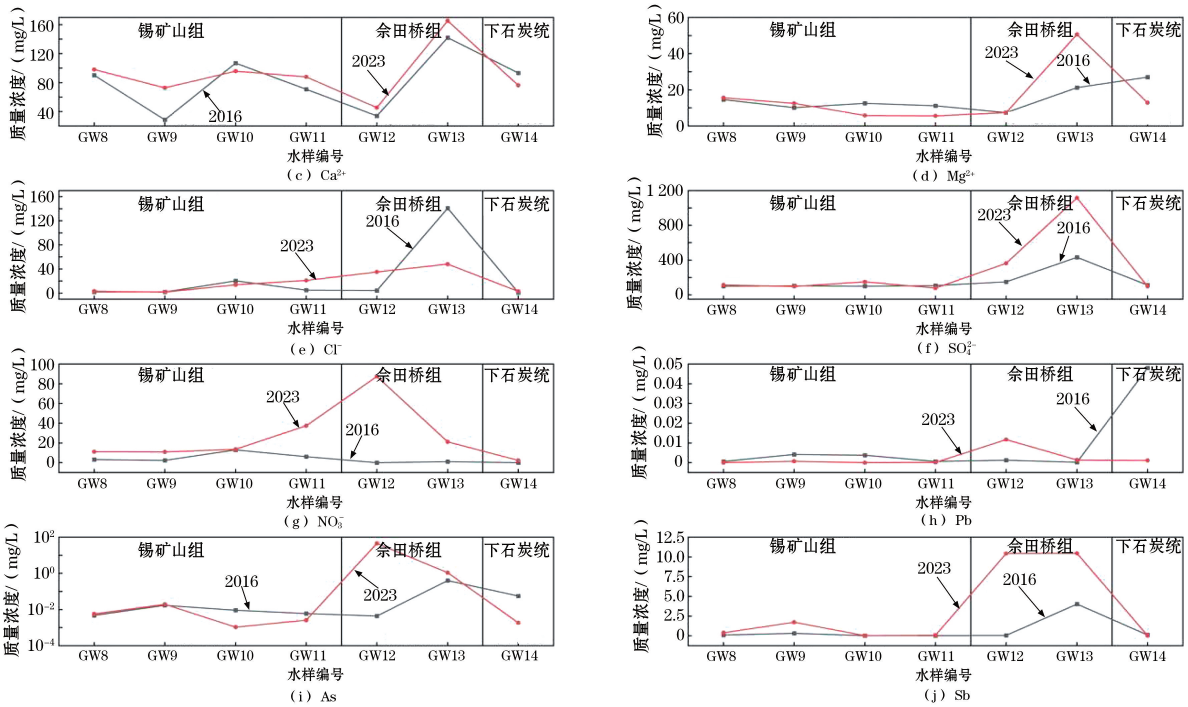


图 3 井水样点各项指标质量浓度年际变化

Fig.3 Interannual variation in mass concentrations of indicators at well water sample sites

3.2 生态修复前后水化学特征变化

在生态修复工程开展后,生态修复前后矿区地下水化学指标统计结果显示(见表 1),研究区水样的 pH 呈中性至弱碱性。生态修复工程开展前地下水 pH 在 6.43～8.63 之间,均值为 7.74;到 2023 年,地下水 pH 均值为 7.55,出现一定程度的降低。不同年份水环境样品的主要阳离子平均质量浓度整体表现为:$Ca^{2+}>Na^{+}>Mg^{2+}>K^{+}$;主要阴离子平均质量浓度整体表现为 $SO_4^{2-}>Cl^{-}>HCO_3^{-}>NO_3^{-}$。其中,生态修复后地下水中 Na^{+} 质量浓度明显下降,这可能是生态修复过程中,植被大量增加,植物根系吸收阳离子用于自身的生长代谢导致的;而 SO_4^{2-}、HCO_3^{-} 呈上升趋势,则可能源于生态修复过程中施用的微量元素肥料,同时土壤结构的改善促进了含硫、氯和碳酸氢根化合物的溶解释放。

表 1 2016 年与 2023 年地下水化学指标统计

Table 1 Statistics of groundwater chemistry indicators in 2016 and 2023

年份	数据类型	pH	质量浓度/(mg/L)							
			K^{+}	Na^{+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	HCO_3^{-}	NO_3^{-}
2016 年	极大值	8.63	7.51	192.00	142.00	21.20	141.00	432.00	31.40	8.63
	极小值	6.43	0.88	4.26	28.40	1.77	0.60	0.40	0.10	6.43
	均值	7.74	3.64	37.62	73.02	9.35	15.85	136.62	7.98	7.74
2023 年	极大值	8.05	8.42	135.76	165.31	50.66	48.09	1 116.83	87.47	8.05
	极小值	6.59	0.43	0.46	22.44	2.86	1.48	68.46	1.20	6.59
	均值	7.55	3.35	28.21	75.48	10.70	13.66	245.53	25.92	7.55

生态修复前后地下水体水化学类型统计见表 2。由表 2 可知,研究区 2016 年地下水样品中有 7 种水化学类型,2023 年地下水样品有 6 种水化学类型,水化学类型趋向单一化;地下水样品主要水质类型没有变化,均为 HCO_3-SO_4-Ca 型;NO_3^{-} 含量有上升趋势,SO_4^{2-} 含量明显升高,可能是由于外源污染增加,如地表露天堆放渣堆及生态修复过程中添加化学肥料(硫酸铵($(NH_4)_2SO_4$)、硫酸钾(K_2SO_4)、硝酸钾(KNO_3)等),这些外源污染导致氧化增强,产生的渗滤液下渗,影响地下水水质。

表 2 2016 年与 2023 年地下水化学类型统计

Table 2 Statistics of groundwater chemical types in 2016 and 2023

样品点位	水化学类型	
	2016 年	2023 年
GW1	HCO_3-SO_4-Ca-Na	HCO_3-SO_4-Ca
GW2	HCO_3-SO_4-Ca-Na	SO_4-HCO_3-Ca
GW3	HCO_3-SO_4-Ca	HCO_3-SO_4-Ca
GW4	HCO_3-SO_4-Ca	SO_4-HCO_3-Na-Ca
GW5	HCO_3-SO_4-Ca	SO_4-Ca
GW6	SO_4-HCO_3-Ca	SO_4-Ca
GW7	SO_4-HCO_3-Ca	SO_4-Ca
GW8	HCO_3-SO_4-Ca	HCO_3-SO_4-Ca
GW9	SO_4-HCO_3-Ca-Mg	HCO_3-SO_4-Ca
GW10	HCO_3-SO_4-Ca	HCO_3-SO_4-Ca
GW11	HCO_3-SO_4-Ca	HCO_3-Ca
GW12	HCO_3-SO_4-Na-Ca	SO_4-HCO_3-Na-Ca
GW13	SO_4-Na-Ca	SO_4-Ca-Mg
GW14	HCO_3-SO_4-Ca-Mg	HCO_3-SO_4-Ca

生态修复前后地下水化学 Piper 三线图如图 4 所示。由图 4 可知,水环境样品中的阳离子以 Ca^{2+} 为主,阴离子以 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 为主,这是矿区碳酸岩盐与辉锑矿等风化溶解作用的结果。其化学反应方程式如下。

$$CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^- \quad (1)$$

$$Sb_2S_3 + 6O_2 + 3H_2O = Sb_2O_3 + 3SO_4^{2-} + 6H^+ \quad (2)$$

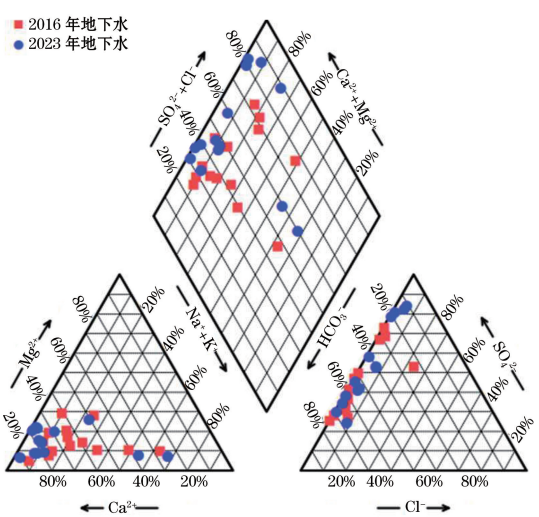


图 4 2016 年与 2023 年地下水化学 Piper 三线图

Fig.4 Piper diagram of groundwater chemistry in 2016 and 2023

3.3 生态修复前后锑来源差异

生态修复前后研究区地下水中 Sb 质量浓度见表 3。由表 3 可知,生态修复后地下水中余田桥组 10 组地下水样品 Sb 的质量浓度为 1.20～48.61 mg/L,均值为 14.48 mg/L;锡矿山组 16 组水样 Sb 的质量浓度为 0.04～23.78 mg/L,均值为 3.36 mg/L;下石炭统 2 组水样 Sb 的质量浓度均为 0.04 mg/L。与修复前对比,余田桥组与锡矿山组地下水中的 Sb 质量浓度呈上升趋势;下石炭统采集样品数量较少,修复后地下水中 Sb 的质量浓度从 0.12 mg/L 降至 0.04 mg/L。

表 3 2016 年与 2023 年地下水中 Sb 质量浓度

Table 3 Sb mass concentration in groundwater in 2016 and 2023

年份	质量浓度/(mg/L)								
	余田桥组			锡矿山组			下石炭统		
	最大值	最小值	均值	最大值	最小值	均值	最大值	最小值	均值
2016 年	47.40	0.05	10.88	16.70	0.06	2.26	0.12	0.12	0.12
2023 年	48.61	1.20	14.48	23.78	0.04	3.36	0.04	0.04	0.04

生态修复前后各样点地下水中 Sb 质量浓度变化情况如图 5 所示。由图 5 可知,生态修复后地下水中 Sb 质量浓度总体呈上升趋势,且相对于修复前 Sb 质量浓度波动范围更大。结合重金属离子浓度的时间变化趋势可知,2023 年锡矿山组含水层中的 Pb、As 质量浓度较 2016 年总体呈下降趋势,Sb 浓度呈上升趋势,这表明随着生态修复过程的实施,大规模的覆土和覆绿工程使渣堆重金属的淋溶过程得到了缓冲,使得 Pb、As 等吸附性较强的重金属固定在土壤介质中;而迁移性较强的 Sb 在土壤中的富集与再释放形成了生态修复后锑进入地下水的新途径。主成分分析(PCA)能够反映地下水中各离子的组成关系与形成机制,因子载荷的接近程度代表水化学指标之间的相关性(夹角越小相关性越强),因子载荷的长度表示水化学参数对样本的贡献度。图 6 为生态修复前后地下水主要指标主成分因子载荷关系图,图中左轴与下轴构成的坐标系中,地下水采样点坐标值表示该水样在每个主成分方向上的投影值,反映该水样沿该主成分的偏离程度;上轴与右轴构成的坐标系中,箭头代表各水化学参数的因子载荷,载荷的长度表示该参数对相应主成分的贡献大小,箭头的角度表示变量之间的相关性。对比 2016 年与 2023 年的因子载荷结果可以发现,2016 年的 Na^+、Mn^{2+}、As 与 2023 年的 Na^+、Mn^{2+}、As 接近程度较高,相关性较好,说明这 3 种

化学参数在不同的时间尺度下表现出相同的来源，结合水化学分析，本研究推测 Na^+、Mn^{2+} 和 As 可能均来自渣堆的淋滤作用。对于不同时间尺度下地下水中 Sb 的来源差异，PCA 分析表明，2016 年与 2023 年的 Sb、NO_3^- 的因子载荷趋于相反的方向，表明生态修复前后 Sb 的来源具有较强的分异性，并且大规模的覆土、覆绿工程影响着 Sb 的迁移转化。

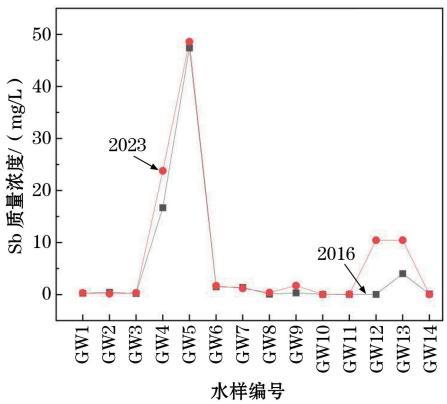


图 5 生态修复前后 Sb 质量浓度变化

Fig.5 Variation of Sb concentration before and after ecological restoration

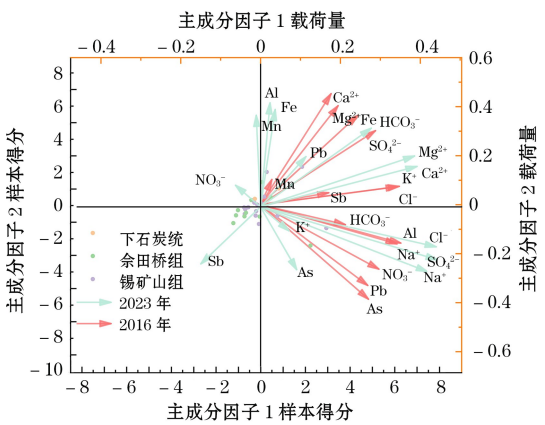


图 6 生态修复前后地下水主要指标主成分因子载荷关系图

Fig.6 Load relationship diagram of principal component factors of main groundwater indicators before and after ecological restoration

3.4 生态修复前后锑富集差异

为分析生态修复前后地下水中 Sb 富集差异，对不同年份采样点的 Sb 形态变化特征进行分析，如图 7 所示。地下水中不同 Sb 形态浓度变化趋势表明，生态修复工程对地表土壤的揭露可能加快了含锑固体废弃物淋滤入渗，导致 2023 年地下水中 Sb(Ⅲ)含量的增加。而 GW14 位于下石炭统含水层，地下水水位埋深较大，与佘田桥组和锡矿山组之间存在隔水层，抑制了淋滤液的直接补给入渗，因此其 Sb(Ⅲ)浓度表现出不一致的变化特征。同时，由于生态修复工程改善了土壤的通气性和水分状况，地下水氧化还原电位普遍降低(见表 4)，使得修复后地下水的氧化速率降低，地下水样点中钻井点(GW8～GW14)更多的 Sb(Ⅲ)被氧化成 Sb(Ⅴ)。

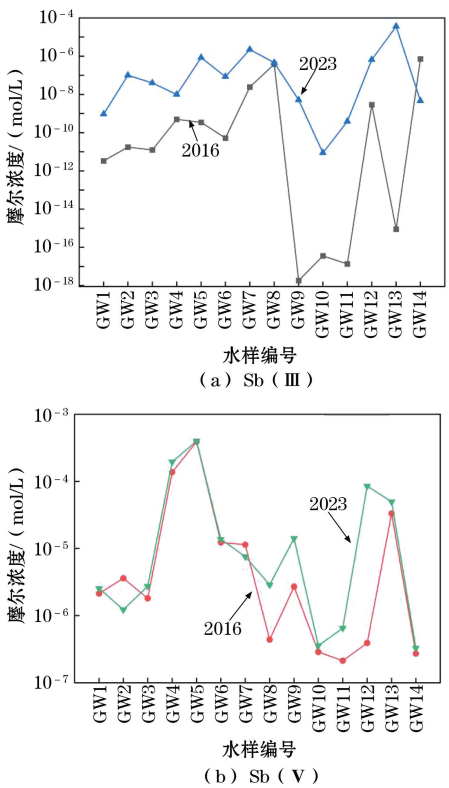


图 7 生态修复前后地下水 Sb 形态摩尔浓度变化

Fig.7 Variation in the molar concentration of Sb forms in groundwater before and after ecological restoration

表 4 生态修复前后地下水 Eh 值变化

Table 4 Variation in groundwater Eh before and after ecological restoration mV

年份	GW1	GW2	GW3	GW4	GW5	GW6	GW7	GW8	GW9	GW10	GW11	GW12	GW13	GW14
2016 年	99.9	117.0	122.9	125.3	115.5	100.4	148.6	223.0	234.5	261.1	209.6	206.0	248.1	—
2023 年	92.2	41.4	45.0	97.3	107.7	54.9	48.0	54.8	117.4	177.8	144.0	34.8	103.9	81.3

为进一步研究锑的迁移转化过程，本研究采用 PHREEQC 软件的 minteq.dat 数据库，通过地球化学模拟计算不同形态锑的占比，结果如图 8 所示。由图 8 可知，除 GW14 点位外，其余地下水点位均为 SbO_3^-

占比最高,在大部分水样中 SbO_3^- 占比超过了 99%,是地下水中锑的主要存在形态。年际变化特征显示,GW8 处的锑形态逐渐向 SbO_3^- 转化,GW2、GW7 和 GW13 处则存在 SbO_3^- 向其他形态转化的现象。

研究区内主要含水层为锡矿山组和余田桥组,其中余田桥组是主要含矿层。余田桥组地层中的高锑地下水主要成因为辉锑矿的风化溶解,Sb_2S_3 先转化为 Sb_2O_3,再水解为 $Sb(OH)_3$,最后被氧化为 SbO_3^-,见式(3)至式(5)。而锡矿山组岩层不含锑矿石,因此高锑地下水的成因可能为含锑废渣的淋滤作用,Na_3SbO_4 先水解为 $Sb(OH)_6^-$ 再转化为 SbO_3^-,见式(6)至式(7)。此外,矿山开采活动会破坏原生隔水层,使余田桥组与锡矿山组地层形成新的导水通道,使高锑地下水进入锡矿山组。

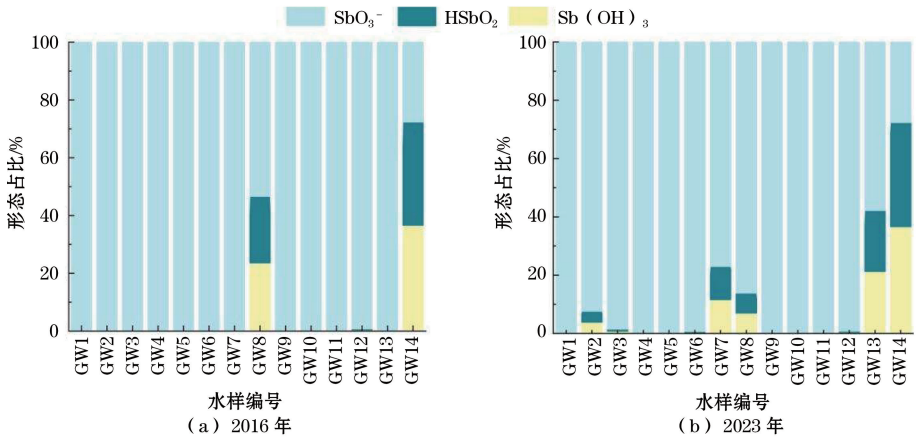


图 8 2016 年和 2023 年锑形态模拟结果

Fig.8 Simulation results of Sb forms in 2016 and 2023

$$Sb_2S_3+6O_2+3H_2O=\!=\!=Sb_2O_3+3SO_4^{2-}+6H^+ \quad (3)$$

$$2Sb(OH)_3+O_2+4H_2O=\!=\!=2Sb(OH)_6^-+2H^+ \quad (4)$$

$$Sb(OH)_6^-=\!=\!=SbO_3^-+3H_2O \quad (5)$$

$$Na_3SbO_4+4H_2O=\!=\!=Sb(OH)_6^-+2OH^- \quad (6)$$

$$Sb(OH)_6^-=\!=\!=SbO_3^-+3H_2O \quad (7)$$

4 结论

通过对生态修复前后锡矿山地区地下水化学特征和锑的分布差异进行系统分析,得出以下主要结论。

(1) 生态修复前后,矿区泥盆系上统余田桥组、锡矿山组以及下石炭统 3 个灰岩裂隙含水层中的锑含量均受到不同程度的影响。锡矿山组和余田桥组泉水样点离子质量浓度整体呈下降趋势,但其中两个样点由于出露在渣堆附近,受采矿活动影响较大,离子质量浓度呈上升趋势,生态修复效果不佳;对于井水样点,生态修复工程对下石炭统修复效果最佳,对锡矿山组含水层有一定效果,可阻拦淋滤液进一步入渗到地下降低部分离子浓度,而余田桥组受到开矿活动影响较大,显著降低了生态修复成效。

(2) 研究区地下水 pH 呈中性至弱碱性,主要离子平均质量浓度整体表现为:$Ca^{2+}>Na^+>Mg^{2+}>K^+$,$SO_4^{2-}>Cl^->HCO_3^->NO_3^-$;水化学类型以 HCO_3-SO_4-Ca 型为主,其形成过程受到生态修复工程以及碳酸盐岩、辉锑矿石风化溶解控制。

(3) 不同含水层中 Sb 质量浓度均值明显不同,整体表现为:余田桥组>锡矿山组>下石炭统。生态修复后,余田桥组与锡矿山组地下水中 Sb 质量浓度呈上升趋势,均值变化分别为由 10.88 mg/L 升高至 14.48 mg/L,由 2.26 mg/L 升高至 3.36 mg/L;下石炭统 Sb 质量浓度呈下降趋势,均值从 0.12 mg/L 降低至 0.04 mg/L。同时,生态修复前后 Sb 的来源具有较强的分异性,大规模的覆土、覆绿工程也影响着 Sb 的迁移转化。

(4) 研究区锑以 Sb(Ⅲ)为主,地下水中锑的主要存在形态为 SbO_3^-,其转化受辉锑矿的风化溶解与含锑废渣堆的淋滤作用控制。生态修复工程通过改善土壤通气性与水分状况改变其氧化还原环境,使得修复后地下水的氧化速率降低,钻井地下水样点中的更多的 Sb(Ⅲ)被氧化成 Sb(Ⅴ)。

(5) 随着冷水江市历史遗留矿山生态修复工程的大力推进,废弃矿山生态修复颇有成效。建议坚持生态保护优先、自然恢复为主的原则,结合现场实际情况,科学选择生态修复手段,利用矿山自然生态

系统的自我修复能力与人工修复技术,完成污染物的源头治理与削减。同时,开展修复工程的定期监测工作,阶段性评估生态修复成效,动态调整生态修复方案,探索冷水江市废弃矿山生态环境问题的最适解决方案。

参考文献(References):

[1] 客绍英,石洪凌,刘冬莲.锑的污染及其毒性效应和生物有效性[J].化学世界,2005(6):382-384.
KE Shaoying, SHI Hongling, LIU Donglian. Antimony contamination and its toxic effects and bioavailability[J]. Chemical World,2005(6):382-384.

[2] 刘晓芸,刘晶晶,柯勇,等.水体中锑的形态及转化规律研究进展[J].中国有色金属学报,2021,31(5):1330-1346.
LIU Xiaoyun, LIU Jingjing, KE Yong, et al. Research progress on speciation of antimony in natural water[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1330-1346.

[3] 孔德冠.锑矿区水土环境中锑污染及修复[D].广州:广州大学,2022.
KONG Deguan. Antimony pollution and remediation in water and soil environment of antimony mining area[D]. Guangzhou:Guangzhou University,2022.

[4] HE Mengchang, WANG Xiangqin, WU Fengchang, et al. Antimony pollution in China[J]. Science of the Total Environment,2012,421/422:41-50.

[5] 吴思.贵州某锑矿区水体污染特征及生态风险研究[D].衡阳:南华大学,2018.
WU Si. Pullution characteristics and ecological risks of water environment in an antimony mining area in Guizhou[D]. Hengyang:University of South China,2018.

[6] 张晓军,胡明安,赵颖虹,等.大冶铁山地区重金属污染分析[J].环境科学与技术,2005(1):40-43+116.
ZHANG Xiaojun, HU Ming'an, ZHAO Yinghong, et al. A survey of heavy metals pollution in Daye Tieshan area[J]. Environmental Science and Technology, 2005(1): 40-43+116.

[7] 温冰.湖南锡矿山水环境中锑来源及迁移转化的多元同位素解析[D].武汉:中国地质大学(武汉),2019.
WEN Bing. Implications of isotope for sources, migration and transformation of antimony in the water environment of the Xikuangshan, Hunan[D]. Wuhan:China University of Geosciences (Wuhan),2019.

[8] 杨秀贞,周腾智,任伯帜.矿区锑污染及其控制技术研究现状[J].枣庄学院学报,2018,35(5):16-23.
YANG Xiuzhen, ZHOU Tengzhi, REN Bozhi. Study status of antimony pollution and its control technology in mining area[J]. Journal of Zaozhuang University, 2018, 35(5): 16-23.

[9] 黎晓,孔德冠,黄丽云,等.锑污染修复研究进展[J].广东化工,2021,48(7):133-134.
LI Xiao, KONG Deguan, HUANG Liyun, et al. Research progress in antimony pollution remediation[J]. Guangdong Chemical Industry,2021,48(7):133-134.

[10] WANG Xiangqin, HE Mengchang, XIE Jun, et al. Heavy metal pollution of the world largest antimony mine-affected agricultural soils in Hunan province (China)[J]. Journal of Soils and Sediments,2010,10:827-837.

[11] 宁增平,肖唐付.锑的表生地球化学行为与环境危害效应[J].地球与环境,2007(2):176-182.
NING Zengping, XIAO Tangfu. Supergene geochemical behavior and environmental risk of antimony[J]. Earth and Environment,2007(2):176-182.

[12] DERMONT G, BERGERON M, MERCIER G, et al. Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications[J]. Journal of Hazardous Materials,2008,152(1):1-31.

[13] 刘飞,邓道贵,祝鹏飞,等.水环境中不同形态锑的迁移转化及影响因素研究进展[J].安全与环境学报,2014,14(2):219-224.
LIU Fei, DANG Daogui, ZHU Pengfei, et al. Research advances on the migration,conversion and influential factors of different morphologies of antimony in water system[J]. Journal of Safety and Environment,2014,14(2):219-224.

[14] 许信,王龙瑛,夏艳,等.土壤重金属污染的危害及修复技术研究[J].环境与发展,2020,32(5):104-105.
XU Xin, WANG Longying, XIA Yan, et al. Study on the harm and remediation technology of heavy metal pollution in soil[J]. Environment and Development,2020,32(5):104-105.

[15] 孙浩然.螯合剂淋洗修复土壤中 As、Sb 污染物实验研究[D].贵阳:贵州大学,2016.
SUN Haoran. The study of chelating agent leaching experimental to the As and Sb in the soil pollutants[D]. Guiyang:Guizhou University,2016.

[16] 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.
SONG Ganglian. Study and application of solidification-stabilization technology for heavy metal contaminated soil of antimony[J]. Environment and Sustainable Development, 2018,43(2):61-64.

[17] 童方平,李贵,杨勿享,等.改良剂对锑矿区土壤锑形态和生物可利用性影响的研究[J].中国农学通报,2011,27(25):25-30.
TONG Fangping, LI Gui, YANG Wuxiang, et al. Study on the effect of amendment on Sb form and bioavailability in antimony mine area[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin,2011,27(25):25-30.

[18] 黄沅清,杨元龙,薛炜.重金属污染场地物理化学修复技术研究与工程应用进展[J].广州化学,2017,42(6):54-61.
HUANG Yuanqing, YANG Yuanlong, XUE Wei. Progress on remediation technology and engineering application of heavy metals-contaminated soil[J]. Guangzhou Chemistry, 2017,42(6):54-61.

[19] 张龙.锡矿山周边土壤、农产品锑污染状况及锑污染土壤植物修复探索[D].桂林:桂林理工大学,2021.
ZHANG Long. Antimony pollution status of soil and agricultural products around tin mine and phytoremediation of antimony contaminated soil[D]. Guilin:Guilin University of Technology,2021.

[20] 李淋萍,吕忠祥.重金属污染土壤修复技术研究的现状与展望[J].化工管理,2020(29):76-77.
LI Linping, LYU Zhongxiang. Current status and prospect of remediation technology research on heavy metal contaminated soil[J]. Chemical Engineering Management,2020(29):76-77.

[21] 周千,王学涛,王靖逸,等.土壤重金属污染微生物修复技术研究进展[J].现代农业科技,2024(13):95-98+122.
ZHOU Qian, WANG Xuetao, WANG Jingyi, et al. Research progress on microbial remediation technology for soil polluted by heavy metals[J]. Modern Agricultural Science and Technology,2024(13):95-98+122.

[22] 彭雅惠."世界锑都"解"毒"复绿[N].湖南日报,2023-07-10(2).
PENG Yahui. "World antimony capital" to solve the "toxic" green[N]. Hunan Daily,2023-07-10(2).

[23] 曾伯怡.冷水江:立足百年奋斗新征程,谱写转型发展新篇章[J].湘潮,2021(10):62-64.
ZENG Boyi. Lengshuijiang: a new journey based on a century of struggle and a new chapter of transformation and development[J]. Xiangchao,2021(10):62-64.

[24] 兰建梅,江涛,梅金华,等.典型锑矿区地下水中锑污染年际变化特征和成因分析[J].水文地质工程地质,2023,50(5):192-202.
LAN Jianmei, JIANG Tao, MEI Jinhua, et al. Characterization and causes of interannual variation of antimony contamination in groundwater of a typical antimony mining area[J]. Hydrogeology & Engineering Geology,2023,50(5):192-202.