

典型锑矿区地下水中锑污染年际变化特征和成因分析

兰建梅, 江涛, 梅金华, 唐晖, 黄文智

Characterization and causes of interannual variation of antimony contamination in groundwater of a typical antimony mining area

LAN Jianmei, JIANG Tao, MEI Jinhua, TANG Hui, and HUANG Wenzhi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202302052>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

鄱阳湖平原地下水重金属含量特征与健康风险评估

Health risk assessment of groundwater heavy metal pollution in the Poyang Lake Plain

饶志, 储小东, 吴代赦, 颜春, 陈婷, 何景媛 水文地质工程地质. 2019, 46(5): 31-37

典型草原露天煤矿区地下水环境演化机理研究

Evolution mechanism of a groundwater system in the opencast coalmine area in the typical prairie

冯海波, 董少刚, 张涛, 李铤, 刘晓波, 李政葵, 王超 水文地质工程地质. 2019, 46(1): 163-163

长江经济带江苏段废弃露天矿山分布与生态修复遥感调查研究

Distribution and ecological restoration of abandoned open-pit mines in Jiangsu section of the Yangtze River Economic Belt

李丽, 杨金中, 陈栋, 于航, 邢宇, 汪洁 水文地质工程地质. 2022, 49(1): 183-190

白音诺尔铅锌矿区河流沉积物重金属的形态分布特征

Morphological characteristics of heavy metals in the river sediments in the Baiyinnuoer lead-zinc mining area

余楚, 张翼龙, 李剑锋, 吕敦玉 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 162-162

保定平原区地下水生态水位阈值的探讨

Discussion on ecological water level threshold of groundwater in Baoding Plain area

靳博文, 王文科, 段磊, 马稚桐, 王一, 黄鑫慧 水文地质工程地质. 2022, 49(5): 166-175

塔城盆地地下水“三氮”污染特征及成因

Distribution and source of nitrogen pollution in groundwater in the Tacheng Basin

吕晓立, 刘景涛, 周冰, 朱亮 水文地质工程地质. 2019, 46(2): 42-42



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202302052

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.

典型锑矿区地下水中锑污染年际变化特征和成因分析

兰建梅^{1,2,3}, 江涛^{1,3}, 梅金华^{1,2,3}, 唐晖^{1,3}, 黄文智^{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)

摘要: 湘中锡矿山锑矿区重金属污染问题突出, 近年来矿区大力实施废渣综合整治和生态修复工程, 但地下水污染修复成效未知。通过 2013—2022 年连续 10 a 采集的锡矿山锑矿区地下水样品, 运用水化学分析、离子相关性分析、地统计学等方法, 对地下水化学特征、锑污染年际变化特征、锑污染来源和途径进行了系统研究。结果显示: (1) 锡矿山锑矿区地下水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 型, 地下水水化学组分的形成过程受固废淋滤和盐岩溶解控制; (2) 矿区泥盆系上统余田桥组、锡矿山组以及矿区外围下石炭统 3 个灰岩裂隙含水层受到不同程度的锑污染, 尤其是余田桥组含水层, 锑质量浓度均值达 7.139 mg/L, 受辉锑矿氧化影响显著, 而锡矿山组、下石炭统含水层锑的来源主要受尾渣、废石等固体废弃物淋滤控制; (3) 10 年间余田桥组地下水锑质量浓度均值差异较大, 2013—2015 年, 锑质量浓度均值为 13.31 mg/L, 逐年下降, 2016—2018 年锑质量浓度均值为 7.28 mg/L, 逐年略升, 2019—2022 年锑质量浓度均值为 6.06 mg/L, 整体呈下降趋势。分析表明矿区生态环境逐步转好, 研究成果可为矿区生态修复工程实施成效评估、矿区重金属污染防治提供科学依据。

关键词: 锑矿区; 地下水; 重金属; 锑污染; 生态修复

中图分类号: X523

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2023)05-0192-11

Characterization and causes of interannual variation of antimony contamination in groundwater of a typical antimony mining area

LAN Jianmei^{1,2,3}, JIANG Tao^{1,3}, MEI Jinhua^{1,2,3}, TANG Hui^{1,3}, HUANG Wenzhi^{1,2}

(1. Hunan Center of Natural Resources Affairs, Changsha, Hunan 410004, China; 2. Observation and Research Station of Lengshuijiang Mining Ecological Environmental Monitoring, MNR, Changsha, Hunan 410004, China; 3. Technology Innovation Center for Ecological Protection and Restoration in Dongting Lake Basin, MNR, Changsha, Hunan 410004, China)

Abstract: Heavy metal pollution is a prominent problem in the antimony mining area of Xikuangshan in central Hunan. In recent years, integrated waste remediation and ecological restoration projects have been vigorously implemented in mining areas, but the effectiveness of groundwater pollution remediation is unknown. Groundwater samples collected from the antimony mining area for 10 consecutive years from 2013 to 2022 are used to systematically study the chemical characteristics of groundwater, the inter-annual variation characteristics

收稿日期: 2023-02-21; 修订日期: 2023-03-29

投稿网址: www.swdzcgdz.com

基金项目: 国家行政事业类项目(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)

第一作者: 兰建梅(1985-), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事水文地质、矿山生态保护与修复方面的研究。E-mail: jianm_lan@163.com

of antimony pollution, and the sources and pathways of antimony contamination by the hydrochemistry analysis, ion correlation analysis, and geostatistics. The results show that (1) the $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ type is the main hydrochemical type of groundwater in Xikuangshan, and the formation process of chemical components in the groundwater is controlled by solid waste leaching and salt rock dissolution. (2) Three aquifers in the mining area are contaminated with antimony to different degrees, especially the Shetianqiao Formation aquifer, with an average antimony concentration of 7.139 mg/L, which is significantly affected by the oxidation of pyroxene. The sources of antimony in the Xikuangshan Formation and the Lower Carbonifer aquifer are mainly controlled by the leaching of solid waste such as tailings and waste rocks. (3) The average value of antimony mass concentration in groundwater in the Shetianqiao Formation aquifer varies greatly during the 10 years. From 2013 to 2015, the average value of antimony concentration was 13.31 mg/L, decreasing year by year. From 2016 to 2018, the average value of antimony concentration is 7.28 mg/L, increasing slightly year by year. From 2019 to 2022 the average value of antimony concentration is 6.06 mg/L, with an overall decreasing trend. Analysis shows that the ecological environment in the mining area is gradually improving. This study will provide a scientific basis for assessment of the effectiveness of the implementation of ecological restoration projects in mining areas, as well as the prevention and control of heavy metal pollution in mining areas.

Keywords: antimony mining area; groundwater; heavy metal; antimony contamination; ecological restoration

地下水中锑(Antimony, Sb)的浓度取决于赋存的地球化学环境和可能的污染源。自然背景条件下,地下水中Sb的质量浓度低于 $100\ \mu\text{g/L}$ ^[1]。Frengstad等^[2]调查的挪威476个地下水样品中Sb的质量浓度为 $0.002\sim 8.000\ \mu\text{g/L}$; Lahermo等^[3]研究发现芬兰739个井水样品中Sb的质量浓度为 $0.02\sim 0.82\ \mu\text{g/L}$; 埃塞俄比亚138个未过滤的地下水样品中Sb的质量浓度为 $0.002\sim 1.780\ \mu\text{g/L}$ ^[4]; 吉林靖宇县天然矿泉水中Sb的质量浓度为 $0.04\sim 0.07\ \mu\text{g/L}$ ^[5]; 湖南资水尾闾孔隙潜水中Sb的质量浓度为 $0\sim 10.10\ \mu\text{g/L}$, 孔隙承压水中Sb的质量浓度为 $0\sim 3.68\ \mu\text{g/L}$ ^[6]; 湖南锡矿山地区周边自然水体中Sb的质量浓度为 $7.3\sim 163.0\ \mu\text{g/L}$ ^[7]。一些矿物质水,特别是温泉及地热水中Sb的质量浓度可达 $1\ \text{mg/L}$ 及以上^[8]。土耳其巴科瓦地区地热水Sb的质量浓度为 $26.0\sim 688.5\ \mu\text{g/L}$ ^[9]; 新西兰、美国等国家的一些调查结果显示,部分区域温泉和地热水中Sb的质量浓度可高达 $500\ \text{mg/L}$ 以上^[10]。此外,一些Sb浓度高的地下水受天然高Sb地质背景影响。

中国是锑资源以及锑产品消费大国^[11-12], 矿业开发和锑制品的广泛应用使得Sb在土壤、水体等环境介质中富集甚至污染^[13]。地下水中Sb污染多集中在矿区及周边区域,金属硫化物矿物(特别是硫化锑矿)的开采和冶炼加剧了Sb释放迁移到水环境的速度,使矿区及周边地下水中Sb的浓度显著增加。美国华盛顿州Van Stone铅锌矿区地下水中Sb的质量浓度为 $0\sim 14.9\ \mu\text{g/L}$ ^[14]; 新西兰Reefton金矿区地下水中Sb的质量浓度为 $28\sim 53\ \mu\text{g/L}$ ^[15]; 斯洛伐克Medzi-

brod、Dubrava、Cucma和Poproc 4个废弃锑矿地下水中Sb的质量浓度分别达到了 $32, 126, 970, 1\ 000\ \mu\text{g/L}$ ^[16]; Pezinok Sb-As-Au矿地下水中Sb的质量浓度达到了 $7\ 750\ \mu\text{g/L}$ ^[17]。湖南锡矿山锑矿是世界上最大的锑矿,早在1999年,He等^[18]就报道了湖南锡矿山受污染的井水中Sb的质量浓度为 $24.02\sim 42.03\ \text{mg/L}$; 温冰等^[1]报道锡矿山地下水中Sb的质量浓度在 $0.015\sim 47.400\ \text{mg/L}$ 之间,均值为 $4.557\ \text{mg/L}$,超过我国饮用水标准($5\ \mu\text{g/L}$)^[19]900余倍。锡矿山矿区上泥盆统余田桥组、锡矿山组2个灰岩裂隙含水层长期作为当地居民的生活饮用水源,地下水中Sb浓度的显著超标,严重威胁当地居民的日常生活和身体健康。

目前矿区重金属污染研究重点集中在地表水体、土壤和植被重金属污染特征、迁移转化规律及健康风险评价^[20-24],而对治理修复过程中地下水污染的演变规律研究较少,修复成效未知。本文在掌握矿区水文地质条件和锑矿区开发利用历程基础上,选取近10 a(2013—2022年)采集的地下水样品数据,综合分析地下水化学特征、Sb质量浓度年际变化特征等,深入探讨Sb污染成因和污染途径,可为矿区生态修复工程后效评估,以及同类型矿区重金属污染防治提供科学依据。

1 研究区概况

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,享有“世界锑都”之美誉。矿区以低山沟谷地貌为主,地表出露下石炭统和上泥盆

统地层, 铋矿层主要赋存于上泥盆统余田桥组灰岩段、砂岩段。铋矿田为一轴向北东、沿走向南北倾伏的半边背斜, 西翼有 F_{75} 断裂, 东翼有煌斑岩脉穿切。矿体呈缓倾斜似层状产出, 具有多层性, 矿物成分较简单, 主要为辉铋矿, 是氧化矿与硫化矿相混合的矿石, 伴生有砷、汞、银、铜等元素, 围岩以硅化蚀变为特征。

矿区主要分布 2 组含水层: 上泥盆统锡矿山组 (D_{3x}) 灰岩裂隙含水层地表大面积出露, 浅部岩溶较发育, 为上部含水层; 上泥盆统余田桥组 (D_{3s}) 灰岩裂隙含水层分布于矿区中部, 为下部含水层, 是矿山疏排水的主要对象。受褶皱、断层等构造的影响, 2 组含水层具有一定的水力联系却又相互独立。矿区外围分布下石炭统岩关阶 (C_{1y})、大塘阶 (C_{1d}) 灰岩裂隙含水层, 本次统称为下石炭统灰岩裂隙 (C_1) 含水层。矿区水文地质条件见图 1。

锡矿山采、选、冶矿活动产生了大量废水和固体废物。据统计, 矿区累计产生废石废渣总量 $7\,500 \times 10^4$ t 以上, 包括冶炼炉渣、尾矿和废石等, 堆渣场 350 余处^[25], 遍布于矿区各处, 形成了不同类型的污染源, 对当地生态环境有着潜在性、长期性和综合性的危害。近年来, 特别是 2016—2019 年, 当地政府实施了大批历史遗留废渣整治和生态修复工程, 处置含重金属废渣约 $5\,300 \times 10^4$ t, 治理修复面积 150 hm^2 以上, 大大改善了矿区生态环境面貌。

2 样品采集与测试

研究组定点、定期在锡矿山矿区采集地下水样品, 样品现场采集、保存及运送按《地下水水质分析方法第 2 部分: 水样的采集和保存》(DZ/T 0064.2—2021)^[26] 的要求进行, 送至湖南省地质实验测试中心进行测试。相关检测指标及方法见表 1。

本次共选取 2013—2022 年 30 个地下水点序列水样数据共 191 组, 其中余田桥组 67 组(编号为 $Ds1$ — $Ds11$)、锡矿山组 103 组(编号为 $Dx1$ — $Dx15$)、下石炭统 21 组(编号为 $C1$ — $C4$)。191 组中包括泉点 123 组、水文钻井 68 组。30 个地下水点各年度样品采集情况如表 2 所示, 采样分布情况如图 1 所示。

3 结果

3.1 水化学特征

研究区 2013—2022 年地下水化学测试结果见表 3。区内地下水的 pH 呈中性或弱碱性, 不同含水层存在一定差异, pH 均值由小到大依次为: 余田桥组 < 锡矿山组 < 下石炭统。总溶解性固体 (total dissolved solids,

TDS) 在 $102 \sim 1\,110\text{ mg/L}$ 之间, 余田桥组和锡矿山组含水层 TDS 平均值接近, 约 400 mg/L 。

由 3 类地下水的 Piper 三线图(图 2)可知, 研究区地下水样品中有 8 种水化学类型, 主要为 $\text{HCO}_3\text{·SO}_4\text{—Ca}$ 型。其中余田桥组地下水化学类型多样, 主要为 $\text{HCO}_3\text{·SO}_4\text{—Ca}$ 型和 $\text{SO}_4\text{·HCO}_3\text{—Ca}$ 型, 部分为 $\text{HCO}_3\text{·SO}_4\text{—Na·Ca}$ 型、 $\text{SO}_4\text{—Ca·Na}$ 型等; 锡矿山组以 $\text{HCO}_3\text{·SO}_4\text{—Ca}$ 型、 $\text{SO}_4\text{·HCO}_3\text{—Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3\text{·SO}_4\text{—Ca·Mg}$ 型为主; 下石炭统地下水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{·SO}_4\text{—Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3\text{·SO}_4\text{—Ca·Mg}$ 型 2 种。

3.2 Sb 质量浓度年际变化特征

研究区 2013—2022 年 3 组含水层中 Sb 质量浓度如表 4 所示。余田桥组 67 组地下水样品 Sb 的质量浓度为 $0.019 \sim 46.100\text{ mg/L}$, 均值为 7.139 mg/L ; 锡矿山组 103 组水样 Sb 的质量浓度为 $0.001 \sim 16.500\text{ mg/L}$, 均值为 0.447 mg/L ; 下石炭统 21 组水样 Sb 的质量浓度为 $0 \sim 0.460\text{ mg/L}$, 均值为 0.102 mg/L 。

各含水层地下水 Sb 质量浓度均值年际变化如图 3。地下水中 Sb 质量浓度总体呈下降趋势。2013—2015 年, 余田桥组地下水中 Sb 质量浓度均值位于 $3.8 \sim 26.4\text{ mg/L}$, 逐年下降; 2016—2018 年, Sb 质量浓度均值处于 $6.7 \sim 8.1\text{ mg/L}$, 略有上升; 2019—2021 年, Sb 质量浓度均值位于 $5.3 \sim 6.5\text{ mg/L}$, 地下水中 Sb 质量浓度均值逐年下降; 2022 年 Sb 质量浓度均值为 6.445 mg/L 。锡矿山组地下水中 Sb 浓度的年际变化趋势与余田桥组大体相似, 2015—2019 年, Sb 的质量浓度均值从 0.119 mg/L 逐年上升至 1.930 mg/L , 部分水点 Sb 质量浓度上升较多; 2020—2022 年, Sb 质量浓度均值位于 $0.202 \sim 0.359\text{ mg/L}$, 逐年下降。下石炭统年度固定采集样品数量较少, 统计 2018—2021 年数据得到地下水中 Sb 的质量浓度均值从 0.460 mg/L 逐年下降至 0.009 mg/L 。

4 分析与讨论

4.1 不同含水层水化学成因分析

研究区 3 组含水层以碳酸盐岩地层为主, Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为地下水中主要离子。如图 4(a) 显示, 大部分地下水样品偏离 $[c(\text{Ca}^{2+})+c(\text{Mg}^{2+})]/c(\text{HCO}_3^-)=1:2$ (c 为摩尔浓度) 的直线, 表明碳酸盐岩的溶解过程并不是 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度升高的唯一原因^[31], 特别是余田桥组和锡矿山组地下水。图 4(b) 进一步表明, 研究区地下水除受碳酸盐岩溶解影响, 硅酸盐岩溶解对其化学组分影响也较大^[32], 特别是余田桥组地下水, 这正体现了铋矿含矿层组硅化蚀变的围岩溶解特征。各



图 1 研究区水文地质及地下水采样点位置图

Fig. 1 Hydrogeological map of the study area and location of groundwater sampling points

表 1 样品测试指标及方法

Table 1 Sample testing index and methods

指标	仪器	方法
pH	多参数水质分析仪 (HACH-HQ40d)	现场测定
K ⁺ 、Na ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 、Sb 质量浓度	电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICAP 7 000 Series)	《水质 32 元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 776—2015) ^[27]
Cl ⁻ 质量浓度	离子色谱仪 (ICS-900)	《水质 无机阴离子 (F ⁻ 、Cl ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、Br ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、SO ₄ ²⁻) 的测定 离子色谱法》(HJ 84—2016) ^[28]
HCO ₃ ⁻ 质量浓度	滴定管 0.01~50.00 mL	《地下水水质分析方法 第 49 部分: 碳酸根、重碳酸根和氢氧根离子的测定 滴定法》(DZ/T 0064.49—2021) ^[29]
SO ₄ ²⁻ 质量浓度	可见分光光度计 (721 G)	《地下水水质分析方法 第 64 部分: 硫酸盐的测定 乙二胺四乙酸二钠—钼滴定法》(DZ/T 0064.64—2021) ^[30]

含水层地下水中 HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 摩尔浓度相关性较差, 如图 4(c) 所示, 表明 2 者的输入过程存在差异。余田桥组地下水阳离子 Na⁺ 质量浓度均值较高, 部分占比

可达 40%, 阴离子受 SO₄²⁻ 影响显著, 均值达 173.64 mg/L, 超过了 HCO₃⁻, 明显高于锡矿山组及下石炭统 (图 3)。

总的来看, 研究区地下水化学类型复杂, 水化学

表 2 各年度地下水样品采集情况统计

Table 2 Statistics of groundwater samples collection from 2013 to 2022

编号	水点类型	所处含水层	2013年7月	2014年6月	2015年7月	2016年9月	2017年12月	2018年6月	2019年6月	2020年7月	2021年9月	2022年10月	小计/组
Ds1	泉	余田桥组	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	10
Ds2	泉	余田桥组	√	√	√		√			√			5
Ds3	泉	余田桥组		√	√	√	√			√			5
Ds4	泉	余田桥组		√	√	√	√	√	√	√	√	√	9
Ds5	泉	余田桥组		√	√	√	√				√	√	6
Ds6	泉	余田桥组			√	√	√			√	√		5
Ds7	钻井	余田桥组				√	√	√		√	√	√	6
Ds8	钻井	余田桥组				√	√	√	√	√	√		6
Ds9	钻井	余田桥组				√	√				√	√	4
Ds10	钻井	余田桥组				√	√	√	√	√	√	√	7
Ds11	钻井	余田桥组					√	√	√	√			4
Dx1	泉	锡矿山组	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	10
Dx2	泉	锡矿山组	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	10
Dx3	泉	锡矿山组	√	√	√	√	√			√	√		7
Dx4	泉	锡矿山组	√	√	√	√	√	√	√	√		√	9
Dx5	泉	锡矿山组	√	√	√	√	√			√	√	√	8
Dx6	泉	锡矿山组	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	10
Dx7	泉	锡矿山组	√	√	√			√	√	√			6
Dx8	泉	锡矿山组	√	√	√	√		√	√	√	√	√	9
Dx9	钻井	锡矿山组				√	√	√	√	√	√	√	7
Dx10	钻井	锡矿山组				√	√	√	√	√	√	√	7
Dx11	钻井	锡矿山组					√	√	√	√			4
Dx12	钻井	锡矿山组					√	√		√	√	√	5
Dx13	钻井	锡矿山组				√	√			√	√	√	5
Dx14	钻井	锡矿山组					√						1
Dx15	钻井	锡矿山组					√	√	√	√		√	5
C1	泉	下石炭统	√	√	√	√	√			√	√	√	8
C2	泉	下石炭统	√	√	√	√							4
C3	钻井	下石炭统				√	√	√	√	√	√	√	7
C4	泉	下石炭统									√	√	2
合计/组			12	15	16	22	26	18	16	25	21	20	191

组分的形成过程受盐岩溶解和固废淋滤控制,除碳酸盐岩的溶解外,硅酸盐岩溶解影响显著,同时还存在其他人类活动的影响。相比下石炭统含水层,余田桥组和锡矿山组含水层地下水化学指标受矿业活动影响程度大,造成部分水点 SO_4^{2-} 、 Na^+ 浓度增高。

4.2 不同含水层 Sb 质量浓度变化成因分析

从表 3、图 3 可知,研究区余田桥组 Sb 的质量浓度均值远大于锡矿山组和下石炭统含水层,最大达 46.1 mg/L(Ds1, 2016 年)。不同含水层 Sb 污染程度与矿业活动程度密切相关,余田桥组硅化灰岩为锑矿床赋矿层, Sb 地质背景浓度偏高,早期多为露天开采,受矿业活动影响程度最高;锡矿山组灰岩地层在矿区大面积出露,是矿区上部含水层,主要受矿区固体废弃物和矿山废水影响显著,水样 Sb 的质量浓度最大值为

16.5 mg/L(Dx15, 2019 年);下石炭统含水层位于矿区东西两侧及外围,受矿业活动影响相对较少,地下水 Sb 的质量浓度远低于余田桥组和锡矿山组,最大值为 0.52 mg/L(C3, 2015 年)。

2016—2018 年,余田桥组、锡矿山组地下水中 Sb 质量浓度略有上升,可能与该时段大量开展的废渣清理、生态修复工程等造成表层污染源的揭露和扰动有关,使得更多的污染物进入含水层;2019—2021 年,3 个含水层 Sb 质量浓度均值均呈逐年下降趋势,这与矿区历史遗留废渣整治和生态修复工程初见成效有关;2022 年余田桥组部分水点 Sb 质量浓度均值略有上升,这可能与湘中地区 2022 年 6—9 月持续干旱天气有关,部分调查采样泉点流量较往年同期减少 50% 以上,少部分甚至干涸。

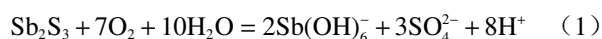
表 3 研究区地下水化学指标统计
Table 3 Statistics of groundwater chemistry in the study area

年份	样品数量/组	层位	物化参数	pH	质量浓度/(mg·L ⁻¹)							TDS/(mg·L ⁻¹)
					K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	
2013年	12	余田桥组	均值	7.83	4.29	8.79	79.27	5.05	12.16	118.06	121.28	426.17
		锡矿山组	均值	8.01	0.94	5.49	94.36	9.37	7.41	131.25	180.39	445.32
		下石炭统	均值	8.20	0.60	1.98	96.71	4.71	5.70	81.94	202.13	415.52
2014年	15	余田桥组	均值	6.83	2.33	22.88	50.48	3.95	4.69	125.49	72.00	313.20
		锡矿山组	均值	7.21	0.90	17.13	71.38	7.66	2.74	144.08	117.84	378.67
		下石炭统	均值	7.27	0.53	12.47	63.49	2.91	1.18	97.17	123.57	318.28
2015年	16	余田桥组	均值	8.42	3.15	19.37	51.23	5.76	5.69	77.95	126.98	259.45
		锡矿山组	均值	8.01	1.57	13.48	75.00	6.50	3.96	72.77	196.00	291.75
		下石炭统	均值	7.55	0.61	2.71	88.15	3.44	0.94	65.40	205.00	276.31
2016年	22	余田桥组	均值	7.34	3.95	41.48	72.63	8.66	21.44	148.99	137.97	380.53
		锡矿山组	均值	7.67	2.37	14.70	94.23	9.44	5.24	135.12	204.92	378.55
		下石炭统	均值	7.41	1.20	6.93	100.13	12.35	1.21	87.40	267.67	349.09
2017年	26	余田桥组	均值	7.37	—	—	—	—	8.08	126.90	—	243.11
		锡矿山组	均值	7.74	—	—	—	—	4.58	134.92	—	273.80
		下石炭统	均值	7.64	—	—	—	—	13.09	252.07	—	355.33
2018年	18	余田桥组	均值	6.84	—	—	—	—	4.91	248.83	—	530.67
		锡矿山组	均值	7.30	—	—	—	—	4.74	207.62	—	560.73
		下石炭统	均值	7.24	—	—	—	—	1.40	55.50	—	298.00
2019年	16	余田桥组	均值	6.73	—	—	—	—	4.74	198.66	—	422.80
		锡矿山组	均值	7.47	—	—	—	—	5.37	113.47	—	402.40
		下石炭统	均值	7.42	—	—	—	—	0.46	23.10	—	192.00
2020年	25	余田桥组	均值	7.38	5.63	25.97	113.62	9.70	9.18	206.29	187.12	506.51
		锡矿山组	均值	7.27	2.03	8.89	119.61	10.80	4.29	133.48	233.14	417.57
		下石炭统	均值	7.53	1.01	1.22	78.00	4.59	0.49	73.00	199.50	269.49
2021年	21	余田桥组	均值	6.97	4.95	37.27	77.74	9.11	4.32	188.08	168.21	435.00
		锡矿山组	均值	7.32	2.37	7.30	71.37	9.76	3.41	103.78	213.60	319.30
		下石炭统	均值	7.33	0.75	1.83	61.53	7.69	0.41	62.00	245.67	266.67
2022年	20	余田桥组	均值	7.89	3.30	38.42	106.22	13.54	7.55	193.08	176.62	487.83
		锡矿山组	均值	8.00	1.49	7.86	119.10	11.68	4.69	116.45	218.91	375.82
		下石炭统	均值	7.95	1.04	2.20	94.30	9.09	0.66	65.03	204.00	276.67
2013— 2022年	191	余田桥组	最小值	4.05	0.47	0.88	21.38	1.61	0.00	57.90	6.10	102.00
			最大值	8.90	10.80	192.00	209.00	35.10	141.00	638.00	356.00	1 110.00
			均值	7.31	4.14	28.66	81.75	8.64	6.94	173.64	154.78	397.88
			标准差	0.85	2.65	36.73	41.18	6.51	8.36	130.85	102.98	207.80
		锡矿山组	最小值	6.81	0.32	0.77	28.60	2.17	0.53	26.90	37.20	157.00
			最大值	8.63	5.56	68.20	179.00	37.20	29.80	541.00	373.00	982.00
			均值	7.57	1.73	10.31	96.28	9.82	4.92	136.01	199.79	390.01
			标准差	0.41	1.41	11.97	39.79	7.32	6.10	98.22	68.68	160.79
		下石炭统	最小值	6.88	0.26	1.22	57.20	2.86	0.37	23.10	108.31	172.00
			最大值	8.34	2.39	21.63	112.00	27.00	6.08	114.00	301.00	454.84
			均值	7.58	0.84	4.09	83.56	6.98	1.33	71.78	212.49	294.69
			标准差	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注: 表中“—”为测试数据缺失。表中“标准差”为无量纲。下石炭统因为水样数据少(1~3个), 不符合标准差使用条件, 故未统计标准差。

4.3 地下水中 Sb 污染来源分析

辉锑矿(Sb₂S₃)氧化溶解的化学方程式如下:



根据方程(1), Sb₂S₃ 溶解平衡时的 $c(\text{Sb})/c(\text{SO}_4^{2-})$

应为 $2/3^{[33]}$ 。如图 5(a)所示, 地下水样均位于 Sb₂S₃ 氧化溶解线以下, 过量 SO₄²⁻ 的存在表明采矿活动导致了其他硫化物的溶解。研究区 3 个含水层的 $c(\text{Sb})/c(\text{SO}_4^{2-})$ 呈明显分带性, 其中余田桥组含水层中大量的 Sb 主要受 Sb₂S₃ 氧化控制, 锡矿山组和下石炭统含

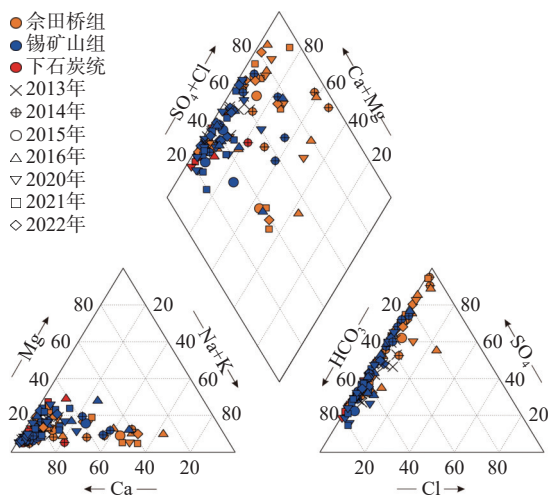


图 2 研究区地下水化学 Piper 三线图

Fig. 2 Piper diagram of groundwater chemistry in the study area

水层中 Sb 的来源主要受尾渣、废石等固体废弃物淋滤控制。

Na⁺对区内水环境中 Sb 的来源具有一定的指示意

义^[4],特别是余田桥组地下水,见图 5(b)。地下水中 Sb 与 Na⁺浓度均较低时,表明其可能主要来源于矿石及围岩的溶滤作用,而二者浓度均升高且达到较高值时,表明其可能受到了矿山废渣,特别是砷碱渣淋滤的影响^[34]。

4.4 典型地下水点 Sb 污染途径特征

为分析地下水中 Sb 的污染途径,选择部分不同含水层、不同类型典型地下水采样点的 Sb、SO₄²⁻质量浓度和 TDS 年际变化特征进行分析,地下水点基本信息如表 5 所示,各项指标浓度年际变化见图 6。

从典型地下水点 Sb 的质量浓度看,不同含水层地下水中 Sb 的质量浓度明显不同,余田桥组远大于锡矿山组和下石炭统。出露于矿区东部锡矿山组含水层的泉点 Dx6、Dx8,因其地下水流程较长、受上游固体废弃物淋滤污染相对较小,地下水中 Sb 的质量浓度整体低于北矿老矿山废渣堆下方 Dx2 泉点;矿区中部七里江半山坡的 Dx4 泉点,受矿业活动影响较小,其地下水中 Sb 的质量浓度较低;水文钻井 C3 位于矿

表 4 2013—2022 年各含水层地下水 Sb 质量浓度统计

Table 4 Statistics of antimony concentrations in groundwater of each aquifer from 2013 to 2022

年份	余田桥组						锡矿山组						下石炭统			
	数量 /个	最小值 /(mg·L ⁻¹)	最大值 /(mg·L ⁻¹)	均值 /(mg·L ⁻¹)	标准差	变异系数	数量 /个	最小值 /(mg·L ⁻¹)	最大值 /(mg·L ⁻¹)	均值 /(mg·L ⁻¹)	标准差	变异系数	数量 /个	最小值 /(mg·L ⁻¹)	最大值 /(mg·L ⁻¹)	均值 /(mg·L ⁻¹)
2013年	2	10.350	42.380	26.364	—	—	8	0.020	0.986	0.258	0.307	1.192	2	0.032	0.097	0.064
2014年	5	1.205	39.160	9.755	16.468	1.688	8	0.012	2.775	0.504	0.929	1.844	2	0.012	0.222	0.117
2015年	6	0.890	13.100	3.813	4.649	1.219	8	0.001	0.360	0.119	0.138	1.165	2	0.004	0.520	0.262
2016年	9	0.048	46.100	6.730	14.830	2.204	10	0.006	0.540	0.165	0.173	1.045	3	0.017	0.130	0.089
2017年	11	0.051	44.700	7.011	13.144	1.875	13	0.007	0.470	0.165	0.170	1.032	2	0.009	0.018	0.014
2018年	6	0.067	34.000	8.105	12.951	1.598	11	0.001	3.080	0.524	0.896	1.711	1	0.460	0.460	0.460
2019年	5	0.040	18.500	6.476	7.585	1.171	10	0.015	16.500	1.930	5.139	2.662	1	0.270	0.270	0.270
2020年	9	0.086	20.800	6.036	7.299	1.209	14	0.008	1.040	0.359	0.409	1.065	2	0	0.117	0.059
2021年	8	0.470	24.100	5.284	8.005	1.515	10	0.004	0.850	0.244	0.238	0.977	3	0.017	0.037	0.025
2022年	6	0.019	28.800	6.445	11.068	1.717	11	0.003	0.920	0.202	0.271	1.341	3	0.008	0.011	0.009

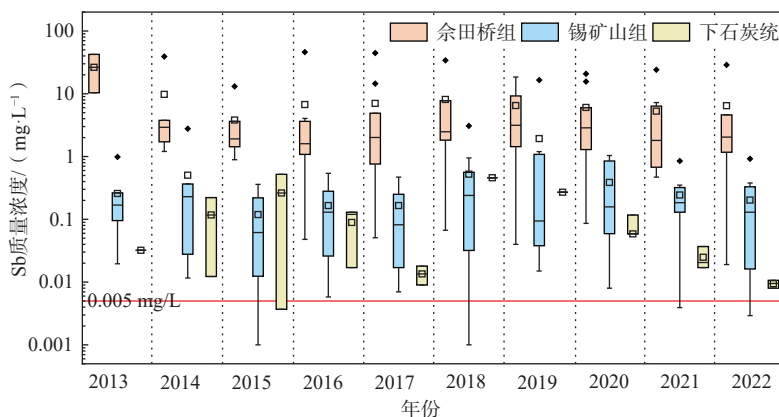


图 3 不同含水层地下水中 Sb 质量浓度年际变化情况

Fig. 3 Inter-annual variation of Sb concentrations in groundwater of different aquifers

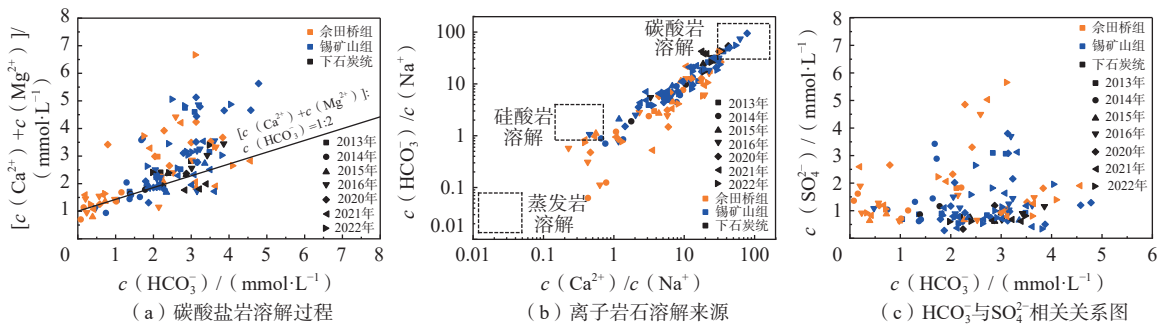


图 4 研究区常规离子相关性分析

Fig. 4 Correlation analysis of conventional ions in the study area

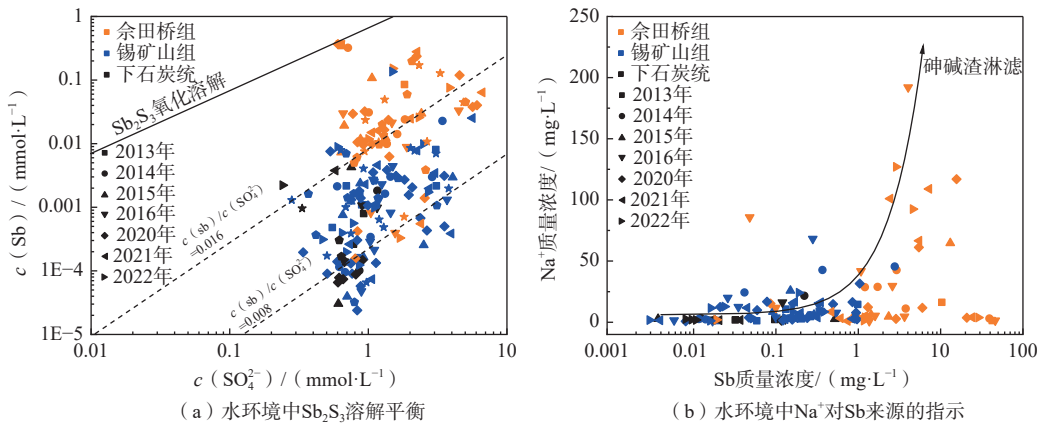


图 5 不同含水层地下水中 Sb 与常规离子相关关系

Fig. 5 Correlation between Sb and conventional ions in groundwater of different aquifers

区北西部 F₇₅ 断裂带附近, 揭露下石炭统含水层, Sb 的质量浓度较低。

从 Sb 质量浓度年际变化趋势看, 地下水中 Sb 的质量浓度整体呈下降趋势, 老矿山锡矿床北侧余田桥组 D_{s4} 泉点下降趋势明显, 在 2016—2018 年期间 Sb 的质量浓度较之前略有增长, 可能与这几年大量实施的历史遗留废渣治理和生态修复工程, 对地表污染源的揭露和扰动相关, 一定程度加重了渣场底部及周围水土环境的污染。而水文钻井点 D_{s8} 和 D_{s10} Sb 的质

量浓度在 2017—2019 年出现了增长, 较地表泉点 Sb 质量浓度的增加趋势滞后约 1 a, 可能与其含水层赋存较深、地下水流程较长相关。SO₄²⁻ 质量浓度以及 TDS 年际变化情况与 Sb 大体相似。

可见, 地表矿山固体废弃物淋滤入渗是地下水 Sb 污染来源的重要途径, 其污染程度和污染范围与地下水径流长度、方向和速率, 以及含水层埋藏深度密切相关, 随着径流距离的增大, 水位埋深的增加, Sb 污染物的浓度逐步降低。

表 5 典型地下水采样点基本信息表

Table 5 Basic information of typical groundwater sampling points

编号	水点类型	含水岩组	位置	与污染源关系	水位标高/m
Dx2	泉点	锡矿山组	北矿谭家社区	北矿宝大兴老矿山废石渣堆东侧	562
Dx4	泉点	锡矿山组	北矿七里江社区半山坡	—	593
Dx6	泉点	锡矿山组	南矿泉山村玄山河西侧	物华锡矿采矿废石堆南西 450 m	358
Dx8	泉点	锡矿山组	南矿泉山村陈家湾	—	446
Ds4	泉点	余田桥组	北矿新生村	北矿宝大兴老矿山露采区北侧坡脚	535
Ds8	水文钻井	余田桥组	北矿老陶唐北	北矿宝大兴老矿山露采区东侧坡脚	538
Ds10	水文钻井	余田桥组	南矿黄光村	南矿飞水岩露采区历史废渣堆下	430
Dx9	水文钻井	锡矿山组	北矿东十八茅湾	—	611
C3	水文钻井	下石炭统	北矿谭家社区/揭露 F ₇₅	—	581

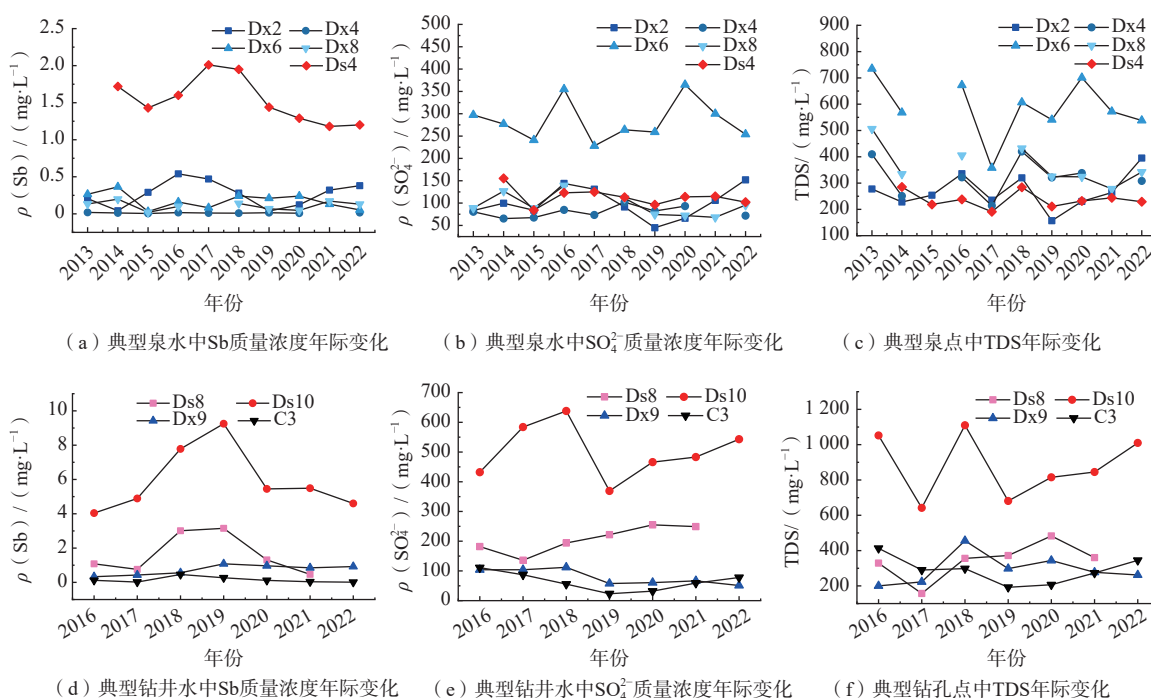


图 6 不同含水层典型水样点 Sb、 SO_4^{2-} 质量浓度以及 TDS 年际变化趋势

Fig. 6 Inter-annual variation trend of Sb, SO_4^{2-} mass concentrations and TDS in typical water sampling points of different aquifers

注: 图中“ ρ ”为质量浓度。

5 结论与建议

(1) 研究区 3 个含水层以碳酸岩盐地层为主, 地下水的 pH 呈中性或弱碱性, TDS 在 102~1 110 mg/L 之间, 均值为 400 mg/L。地下水化学类型复杂, 其水化学组分的形成过程受盐岩溶解和固废淋滤控制, 除碳酸盐岩的溶解外, 硅酸盐岩溶解影响显著, 还存在其他人类活动的影响。特别是赋矿层余田桥组地下水, 阳离子 Na^+ 浓度均值较高, 阴离子 SO_4^{2-} 的浓度均值达 173.64 mg/L, 超过了 HCO_3^- , 明显高于锡矿山组及下石炭统, 受矿业活动影响程度大。

(2) 研究区 2013—2022 年连续 10 a 采样测试结果显示, 地下水中 Sb 的质量浓度为 0~46.1 mg/L。3 个含水层地下水中 Sb 质量浓度均值明显不同, 余田桥组 Sb 的质量浓度均值为 7.139 mg/L, 超出地下水限制标准 1 400 多倍, 远大于锡矿山组, 下石炭统最低。地下水中 Sb 质量浓度总体呈下降趋势, 2013—2015 年, 余田桥组地下水中 Sb 质量浓度均值为 13.31 mg/L, 逐年下降; 2016—2018 年 Sb 质量浓度均值为 7.28 mg/L, 逐年略升; 2019—2022 年 Sb 的质量浓度均值为 6.06 mg/L, 保持下降趋势。锡矿山组地下水中 Sb 质量浓度的年际变化特征与余田桥组大体相似。

(3) 不同含水层中 Sb 污染来源不同。余田桥组含水层中 Sb 的来源主要受 Sb_2S_3 氧化控制, 锡矿山组和

下石炭统含水层主要受尾渣、废石等固体废弃物淋滤控制。矿山固体废弃物淋滤入渗是地下水 Sb 污染来源的重要途径。地下水中 Sb 污染程度和污染范围与地下水径流长度、方向、速率以及含水层埋藏深度密切相关, 随着径流距离增大, 水位埋深增加, 地下水中 Sb 的质量浓度逐步降低。

(4) 随着锡矿山历史遗留废渣整治和生态修复工程的大力推进, 矿区生态环境逐步好转。建议统筹做好锡矿区资源开发和生态保护修复工作, 落实矿山企业清洁生产和“三废”治理力度, 确保污染源头管控和治理。同时, 科学精准实施治理, 开展跟踪监测及适应性管理, 科学评估区域生态系统功能、质量提升及整体生态修复成效, 探索推广类似金属矿山水土环境污染问题的解决方案。

参考文献 (References) :

- [1] 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, 2017. [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, 2017. (in Chinese with English abstract)]
- [2] FRENGSTAD B, MIDTGÅRD SKREDE A K, BANKS D, et al. The chemistry of Norwegian groundwaters: III.

- The distribution of trace elements in 476 crystalline bedrock groundwaters, as analysed by ICP-MS techniques[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 246(1): 21 – 40.
- [3] LAHERMO P, TARVAINEN T, HATAKKA T, et al. One thousand wells—the physical-chemical quality of Finnish well waters in 1999[M]. Espoo: Geological Survey of Finland, 2002: 257–261.
- [4] REIMANN C, BJORVATN K, FRENGSTAD B, et al. Drinking water quality in the Ethiopian section of the East African Rift Valley I—data and health aspects[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 311(1/2/3): 65 – 80.
- [5] 贺军. 吉林省靖宇县天然矿泉水及其周围环境微量元素含量的现况调查 [D]. 长春: 吉林大学, 2013. [HE Jun. The cross-sectional investigation on trace element content of natural mineral water and surroundings in Jingyu County of Jilin Province[D]. Changchun: Jilin University, 2013. (in Chinese with English abstract)]
- [6] 付鹏宇, 梁杏, 常致凯, 等. 资水尾间地下水 Sb 含量分布及来源 [J/OL]. *地球科学*, (2022-04-15) [2023-02-11]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1874.P.20220414.1419.032.html>. [FU Pengyu, LIANG Xing, CHANG Zhikai, et al. Antimony concentration and distribution in groundwater of Zi River estuary and source analysis[J/OL]. *Earth Science*, (2022-04-15) [2023-02-11]. (in Chinese with English abstract)]
- [7] FU Zhiyou, WU Fengchang, MO Changli, 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.
- [8] NIEDZIELSKI P, SIEPAK J, SIEPAK M. Total content of arsenic, antimony and selenium in groundwater samples from western Poland[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2001, 10(5): 347 – 350.
- [9] AKSOY N, ŞİMŞEK C, GUNDUZ O. Groundwater contamination mechanism in a geothermal field: A case study of Balcova, Turkey[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2009, 103(1/2): 13 – 28.
- [10] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Yuwei. Antimony in the environment: A review focused on natural waters[J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, 57(1/2): 125 – 176.
- [11] 丁建华, 杨毅恒, 邓凡. 中国锑矿资源潜力及成矿预测 [J]. *中国地质*, 2013, 40(3): 846 – 858. [DING Jianhua, YANG Yiheng, DENG Fan. Resource potential and metallogenic prognosis of antimony deposits in China[J]. *Geology in China*, 2013, 40(3): 846 – 858. (in Chinese with English abstract)]
- [12] 王修, 王建平, 刘冲昊, 等. 我国锑资源形势分析及可持续发展策略 [J]. *中国矿业*, 2014, 23(5): 9 – 13. [WANG Xiu, WANG Jianping, LIU Chonghao, et al. Situation analysis and sustainable development strategy of antimony resources in China[J]. *China Mining Magazine*, 2014, 23(5): 9 – 13. (in Chinese with English abstract)]
- [13] HE Mengchang, WANG Xiangqin, WU Fengchang, et al. Antimony pollution in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421/422: 41 – 50.
- [14] ROUTH J, IKRAMUDDIN M. Trace-element geochemistry of Onion Creek near Van Stone lead-zinc mine (Washington, USA)—chemical analysis and geochemical modeling[J]. *Chemical Geology*, 1996, 133(1/2/3/4): 211 – 224.
- [15] MILHAM L, CRAW D. Antimony mobilization through two contrasting gold ore processing systems, New Zealand[J]. *Mine Water and the Environment*, 2009, 28(2): 136 – 145.
- [16] HILLER E, LALINSKÁ B, CHOVAN 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.
- [17] FLAKOVA R, ZENISOVA Z, SRACEK O, et al. The behavior of arsenic and antimony at Pezinok mining site, southwestern part of the Slovak Republic[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, 66(4): 1043 – 1057.
- [18] HE Mengchang, YANG Jurong. Effects of different forms of antimony on rice during the period of germination and growth and antimony concentration in rice tissue[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 243/244: 149 – 155.
- [19] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022. [State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standards for drinking water quality: GB 5749—2022[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022. (in Chinese)]
- [20] ZHOU Jianwei, NYIRENDA M T, XIE Lina, et al. Mine waste acidic potential and distribution of antimony and arsenic in waters of the Xikuangshan Mine, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 77: 52 – 61.
- [21] HAO Chunming, LIU Min, PENG Yingao, 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.
- [22] 李小倩, 张彬, 周爱国, 等. 酸性矿山废水对合山地下水污染的硫氧同位素示踪 [J]. *水文地质工程地质*, 2014, 41(6): 103 – 109. [LI Xiaoqian, ZHANG Bin,

- ZHOU Aiguo, et al. Using sulfur and oxygen isotopes of sulfate to track groundwater contamination from coal mine drainage in Heshan[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2014, 41(6): 103 - 109. (in Chinese with English abstract)]
- [23] 黄艳超, 武雪芳, 周羽化, 等. 水环境中锑污染及其修复技术研究进展 [J]. *南京师大学报(自然科学版)*, 2015, 38(4): 122 - 128. [HUANG Yanchao, WU Xuefang, ZHOU Yuhua, et al. Research progress of antimony contamination in water environment and remediation techniques[J]. *Journal of Nanjing Normal University (Natural Science Edition)*, 2015, 38(4): 122 - 128. (in Chinese with English abstract)]
- [24] 吴文晖, 邹辉, 朱岗辉, 等. 湘中某矿区地下水重金属污染特征及健康风险评估 [J]. *生态与农村环境学报*, 2018, 34(11): 1027 - 1033. [WU Wenhui, ZOU Hui, ZHU Ganghui, et al. Heavy metal pollution characteristics and health risk assessment of groundwater of a mine area in central Hunan[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2018, 34(11): 1027 - 1033. (in Chinese with English abstract)]
- [25] 文世新, 胡正全, 陈湘立, 等. 湖南省冷水江市锡矿山锑矿区地质勘查与水文地质调查报告 [R]. 长沙: 中国有色金属长沙勘察设计研究院有限公司, 2021. [WEN Shixin, HU Zhengquan, CHEN Xiang Li, et al. Geological exploration and hydrogeological survey report of tin mine antimony mining area in Lengshuijiang City, Hunan Province[R]. Changsha: China Nonferrous Metal Changsha Survey and Design Institute Co. LTD. , 2021. (in Chinese with English abstract)]
- [26] 中华人民共和国自然资源部. 地下水水质分析方法第 2 部分: 水样的采集和保存: DZ/T 0064.2—2021[S]. [Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. Methods for analysis of underground water quality Part 2: Collection and preservation of water samples: DZ/T 0064.2—2021[S]. (in Chinese)]
- [27] 中华人民共和国环境保护部. 水质 32 元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法: HJ 776—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015. [Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water quality-Determination of 32 elements-Inductively coupled plasma optical emission spectrometry: HJ 776—2015[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2015 (in Chinese)]
- [28] 中华人民共和国环境保护部. 水质无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定 离子色谱法: HJ 84—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015. [Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water quality-Determination of inorganic anions(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})-ion chromatography: HJ 84—2016[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016 (in Chinese)]
- [29] 中华人民共和国自然资源部. 地下水水质分析方法第 49 部分: 碳酸根、重碳酸根和氢氧根离子的测定 滴定法: DZ/T 0064.2—2021[S]. [Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. Methods for analysis of groundwater quality—Part 49: Determination of carbonate, bicarbonate ions, hydroxy—Titration: DZ/T 0064.2—2021[S]. (in Chinese)]
- [30] 中华人民共和国自然资源部. 《地下水水质分析方法第 64 部分: 硫酸盐的测定 乙二胺四乙酸二钠—钡滴定法: DZ/T 0064.64—2021[S]. [Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. Methods for analysis of groundwater quality—Part 64: Determination of sulfate—EDTA-barium titration: DZ/T 0064.64—2021[S]. (in Chinese)]
- [31] 李琬钰, 周建伟, 贾晓岑, 等. 湖南锡矿山锑矿区水环境中 DOM 三维荧光特征及其对锑污染的指示意义 [J]. *地质科技通报*, 2022, 41(4): 215 - 224. [LI Wanyu, ZHOU Jianwei, JIA Xiaocen, et al. EEMs characteristics of dissolved organic matter in water environment and its implications for antimony contamination in antimony mine of Xikuangshan, Hunan Province[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2022, 41(4): 215 - 224. (in Chinese with English abstract)]
- [32] 谢李娜, 周建伟, 郝春明, 等. 湘中锡矿山北矿区地下水化学特征及污染成因 [J]. *地质科技情报*, 2016, 35(2): 197 - 202. [XIE Lina, ZHOU Jianwei, HAO Chunming, et al. Hydrochemical characteristics and contaminative causes of groundwater in the north area of Xikuangshan antimony mine, Hunan Province[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2016, 35(2): 197 - 202. (in Chinese with English abstract)]
- [33] SUN Ximeng, LI Yi, LIU Chao, et al. Morphological distribution and formation mechanisms of antimony in the shallow groundwater of the xikuangshan antimony mine in Hunan, China[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2022, 10: 950096.
- [34] 李建胜, 梁汉青. 冷水江市锡矿山地区砷碱渣综合利用处理对策研究 [J]. *湖南有色金属*, 2010, 26(5): 53 - 55. [LI Jiansheng, LIANG Hanqing. Treatment strategies study on the comprehensive utilization of arsenic-alkali residue in Xikuangshan area[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2010, 26(5): 53 - 55. (in Chinese with English abstract)]