

doi: 10.19509/j.cnki.dzkq.2018.0529

李立刚, 周建伟, 李伟洁, 等. 某特大型锑矿区废石中锑的释放规律[J]. 地质科技情报, 2018, 37(5): 215-221.

某特大型锑矿区废石中锑的释放规律

李立刚^{1a}, 周建伟^{1a}, 李伟洁², 温冰^{1b}, 鲁楦银^{1a}, 余露^{1a}, 苏丹辉^{1a}

(1. 中国地质大学(武汉) a. 环境学院; b. 地质调查研究院, 武汉 430074; 2. 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210093)

摘要:通过选取某特大型锑矿区废石开展了浸泡试验和淋滤试验,研究了不同环境因素(pH值、溶解氧、降雨强度)对废石中锑释放量的影响,对锑的溶解释放机理进行了探讨。研究结果表明:①偏酸性或偏碱性环境更有利于废石中锑的释放;②溶解氧对废石中锑的溶解释放有一定的促进作用,然而氧气可能并不是锑溶解释放过程中Sb(III)氧化的主要因素;③降雨强度对废石中锑的溶解释放影响明显,模拟中雨强度更有利于锑的释放;④在开放的氧化环境中辉锑矿可能先氧化溶解生成锑中间产物,随后进一步氧化水解成锑酸盐。本研究可为锑矿区废石中锑的释放机理研究提供参考和借鉴,为矿区锑污染防治工作提供技术支撑。

关键词: 锑矿区; 废石; 锑释放规律

中图分类号: X54

文献标志码: A

文章编号: 1000-7849(2018)05-0215-07

矿山开采引起的酸性水和重金属污染是矿产资源开发过程中经常面对的环境问题,而废石的无序堆放则是产生这些环境问题的关键因素之一。采矿产生的大量废石堆放在矿区地表,长时间受风化、侵蚀以及降雨淋滤的作用,通常会产生大量的酸性废水,并携带Cu、Cd、Pb、Zn、As、Sb等重金属排放,从而对当地的水土环境产生严重的破坏^[1-3]。

Sb是具有潜在毒性和致癌性的类金属元素,在环境中普遍存在。其化学性质及毒性均与As相似,是一种新型的全球性污染物^[4]。随着Sb及其化合物的广泛应用,特别是矿业活动排放的影响,致使环境中的Sb污染日益严重,并逐渐引起了世界各国的重视。

目前,国内外关于Sb的研究主要集中于Sb的测试分析技术、污染分布特征、迁移释放影响因素、形态转化过程和生物地球化学行为等方面^[5]。针对Sb的污染源,特别是矿区废石污染特征的研究鲜有报道。胡雄伟^[6]研究了辉锑矿在不同溶液中的溶解度特征,指出pH值和温度是影响辉锑矿溶解度的主要因素。Biver等^[7]从氧化溶解动力学角度研究了辉锑矿在pH值为1~11时溶解速率的变化。Guo等^[8]研究了锡矿山矿区锑冶炼渣的淋滤特征,发现冶炼渣是附近农田Sb污染的重要来源。

笔者着眼于废石污染源中Sb的释放规律,设

计了不同的浸泡试验和淋滤试验,探讨不同环境因素(pH值、溶解氧、降雨强度)对Sb释放量的影响。旨在从污染源层面探索废石中Sb释放规律,为研究区Sb污染的防治提供理论支撑,为其他类似地区研究提供参考和借鉴。

1 试验材料与方案

1.1 试验材料和试剂

1.1.1 试验材料

试验废石取自某特大型矿山的新鲜废石堆。采用“蛇形取样法”,自废石堆顶部至底部沿“S”形采集表层样品,将样品等量混合装入样品袋编号后带回实验室。在自然条件下将样品风干后进行粉碎处理,首先将样品敲打成小碎块,然后利用颚口破碎机、振动磨样机进行粉碎,最后过2 mm(10目)标准尼龙筛备用。

在中国地质大学(武汉)材料与化学分析测试中心对废石样品分别进行了XRD(X射线衍射相分析)和XRF(X射线荧光光谱分析)测试,确定了废石中的主要矿物成分和质量分数(图1和表1)。从XRD图谱中可以看出废石中主要矿物成分是石英、方解石等,还含有少量的辉锑矿、黄铁矿。通过XRF分析得到废石中Sb质量分数为 2.503×10^{-6} 。

收稿日期: 2017-03-10

编辑: 刘江霞

基金项目: 国家自然科学基金项目(41572344; 41672245)

作者简介: 李立刚(1991—),男,现正攻读水利工程专业硕士学位,主要从事矿山环境保护和地下水污染研究工作。E-mail: 540558138@qq.com

通信作者: 周建伟(1975—),男,教授,主要从事矿山酸性水与重金属污染防控研究工作。E-mail: jw.zhou@cug.edu.cn

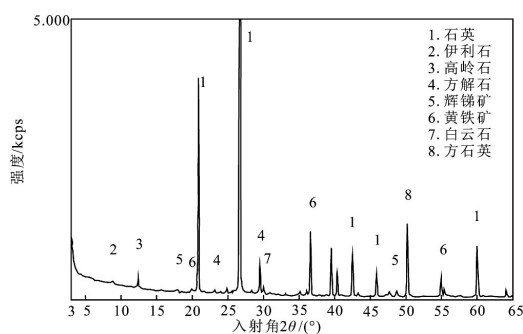


图1 废石样品 XRD 图谱

Fig.1 XRD analysis of waste rock samples

表1 废石样品 XRF 测试结果

Table 1 XRF analysis of waste rock samples

指标	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	As	Sb
类型	w _B /%							w _B /10 ⁻⁶	
废石	0.05	0.08	3.45	79.67	0.41	5.36	1.63	177	2 503

1.1.2 化学试剂及仪器设备

利用分析纯氢氧化钠和优级纯盐酸调节超纯水的 pH 值,利用 HACH 便携式水质分析仪测定 pH 值,利用太仓 THZ-C 台式恒温振荡器加快浸泡试验反应,并排除温度、动力条件等外在干扰,利用保定兰格 BT100-2J 型精密蠕动泵调节淋滤试验超纯水流速。

1.2 试验方案

1.2.1 pH 值对 Sb 释放量的影响

废石在浸泡过程中,溶液的 pH 值不断变化。笔者通过设定不同溶液的初始 pH 值,研究酸碱环境对水与废石相互作用的影响。利用分析纯氢氧化钠和优级纯盐酸调节超纯水 pH 值分别为 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 10.0, 12.0, 取调节好 pH 值的溶液 400 mL 加入到 7 个 500 mL 锥形瓶中。然后在 7 个锥形瓶中加入废石样品 30 g。将锥形瓶放入台式恒温振荡器中,设定温度 25℃ 和振荡频率 50rad/min。在浸泡 36, 48, 72, 96, 108, 120, 144 h 后取浸泡液(调节好 pH 值的溶液和废石浸泡后称为浸泡液)测定 pH 值和溶液中 Sb 浓度值(该试验只改变浸泡溶液初始 pH 值,其他条件均一致)。

1.2.2 溶解氧对 Sb 释放量的影响

该试验模拟在不同溶解氧环境中,水与废石相互作用导致的溶液 pH 值和 Sb 浓度随时间的变化。将 pH=7 的试验环境作为高溶解氧环境。另取 1 个 500 mL 锥形瓶,向锥形瓶中加入调节后 pH=7 的溶液 400 mL,加入处理好的 30 g 废石样品,通入氮气密闭后作为低溶解氧环境,在试验开始和试验结束时分别利用 HACH 便携式水质分析仪测定溶液中溶解氧含量。将锥形瓶放入台式恒温振荡器中,设定温度

25℃ 和振荡频率 50rad/min。在浸泡 36, 48, 72, 96, 108, 120, 144 h 后取浸泡液测定 pH 值和溶液中 Sb 浓度值(该试验与 1.2.1 中的“pH 值对锑释放量的影响”试验同步进行,高溶解氧环境与低溶解氧环境除密闭情况不同外,其他条件保持一致)。

1.2.3 降雨强度对锑释放量的影响

国际上已广泛采用超纯水作为水源来进行室内模拟降雨试验^[9-10]。该试验选择超纯水模拟大气降雨,通过蠕动泵调节水流速度,模拟不同类型降雨强度。在 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 d 后收集通过样品的淋滤液(超纯水通过样品后称为淋滤液),研究在不同的淋滤强度下,水与废石相互作用导致的溶液 Sb 浓度随时间的变化。

试验装置见图 2。淋滤柱为直径 6 cm、高 60 cm 的 PVC 管。淋滤柱底部使用多孔有机玻璃板固定,上部覆盖厚 5 cm、粒径 2~5 mm 的石英砾石。砾石上部装入废石样品,不做外力压实。为保证水能够均匀地淋滤样品,废石上部覆盖一层尼龙布后再铺一层厚 5 cm、粒径<1 mm 的石英细砂。淋滤柱上部连接有蠕动泵装置,用于调节水流速度。左边为储水器,用于放置超纯水。淋滤柱内的砾石和细砂提前使用超纯水冲洗并阴干,试验开始前先向装置内通入 500 mL 超纯水,以润湿样品。

本次试验模拟的当地中雨降雨强度为 8 mm/h,暴雨降雨强度为 16 mm/h。根据单位时间降雨量和淋滤柱底面积可以求出单位时间内所需超纯水的体积,从而确定蠕动泵的流速。中雨强度利用蠕动泵调节流速为 0.377 mL/min($\pi \times (3 \text{ cm})^2 \times 0.8 \text{ cm}/60 \text{ min}$),对样品持续淋滤 4 h 后停止 20 h(保证所有水都淋出),收集所有的淋滤液,第二天重复上述操作。暴雨强度利用蠕动泵调节流速为 0.754 mL/min($\pi \times (3 \text{ cm})^2 \times 1.6 \text{ cm}/60 \text{ min}$),对样品持续淋滤 2 h 后停止 22 h(保证所有水都淋出),收集所有的淋滤液,第二天重复上述操作。模拟中雨强度与模拟暴雨强度每天淋滤水体积相同,除水流速

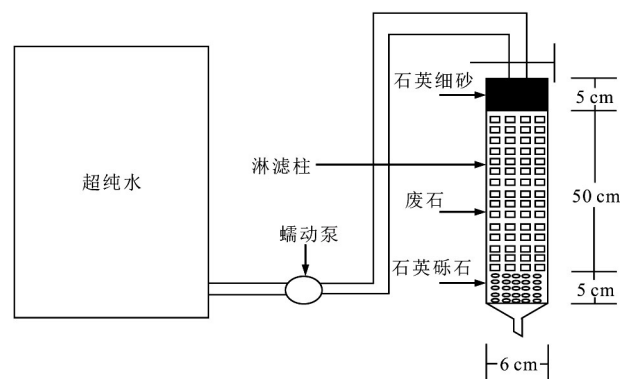


图2 动态淋滤试验装置示意图

Fig.2 Dynamic leaching experiment device

度和淋滤时间不同外,其他条件一致,即在淋滤液体积相同的情况下,探究不同淋滤速度对废石中 Sb 释放的影响。

1.3 样品的测试

浸泡液、淋滤液的检测指标有 pH 值、溶解氧、Sb(T)、Sb(III)、Sb(V)。其中 pH 值和溶解氧用 HACH 便携式水质分析仪进行现场测量;Sb(III)的含量由氢化物发生原子荧光光度法 HG-AFS 进行测定,Sb(T)通过向提取液内加入半胱氨酸溶液将 Sb(V)全部还原为 Sb(III),此时测定 Sb(T)含量,利用差减法即可得到 Sb(V)。

2 试验结果分析

2.1 pH 值对废石中 Sb 释放量的影响

不同初始 pH 值浸泡液中 pH 值变化如图 3 所示。总体上,pH 值曲线均呈现出下降趋势,表明在浸泡试验进行的过程中,溶液中 H^+ 浓度不断增高,进一步验证了辉锑矿与水相互作用是一个产酸反应。

图 4 为不同初始 pH 值的浸泡液中 Sb(III)和

Sb(V)的质量浓度随时间变化特征。从图 4 中可以看出 Sb 质量浓度均呈明显的线性增加,表明随着试验的进行,废石中的 Sb 不断释放到溶液中。然而需要注意的是,不同 pH 初始值所产生的 Sb 的量是不同的。对于 Sb(III)和 Sb(V),初始 pH=7 的浸泡液中 Sb 质量浓度均是最小的。同时,溶液越接近中性,溶液中的 Sb 质量浓度越少。

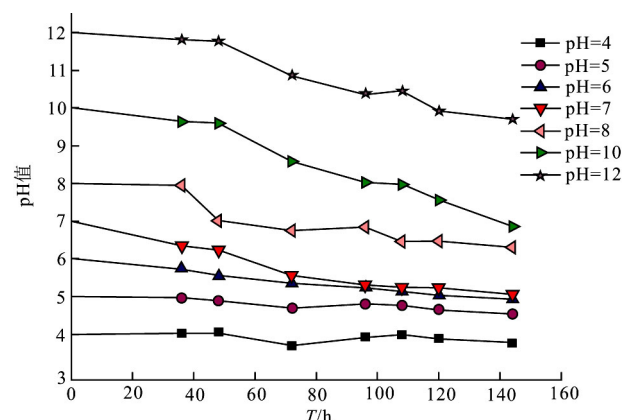


图 3 不同初始 pH 条件下 pH 值随时间变化曲线

Fig. 3 pH change with time under the different initial conditions of pH

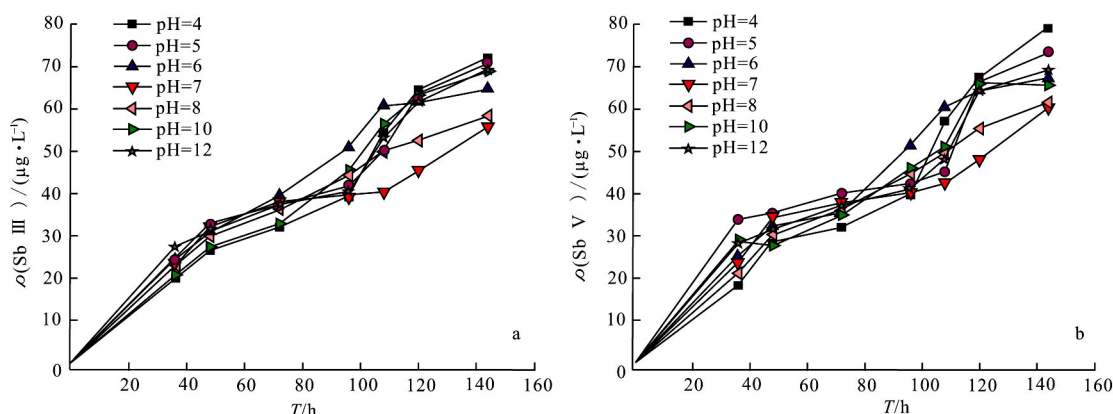


图 4 不同初始 pH 条件下 Sb(III)(a)和 Sb(V)(b)质量浓度随时间变化曲线

Fig. 4 Sb(III) (a) and Sb(V) (b) concentration change with time under the different initial conditions of pH

2.2 溶解氧对废石中 Sb 释放量的影响

试验开始和试验结束时分别对样品瓶中溶解氧含量进行了测试,用以确保 2 个试验环境中溶解氧含量的不同。试验开始时高/低 2 个溶解氧样品瓶中溶解氧质量浓度分别为 8.78 mg/L 和 4.03 mg/L,试验结束时 2 个样品瓶中溶解氧质量浓度分别为 8.63 mg/L 和 3.61 mg/L。由图 5 可知,不同的溶解氧条件下,浸泡溶液中 pH 值均随时间增大而减小,表明在 2 种环境中辉锑矿溶解反应均在进行。而相比于低溶解氧条件,高溶解氧环境中 pH 值下降更为迅速,即高溶解氧环境中辉锑矿溶解反应更

快,产酸量更大。结合图 6 中 Sb(III)和 Sb(V)质量浓度变化曲线可知,在 144 h 时, $\rho(Sb(III))$ 为 55.6 $\mu g/L$, $\rho(Sb(V))$ 为 60.2 $\mu g/L$;而低溶解氧环境中 $\rho(Sb(III))$ 为 46.5 $\mu g/L$, $\rho(Sb(V))$ 为 47.4 $\mu g/L$,表明高溶解氧环境中的 Sb(III)和 Sb(V)的质量浓度均略高于低溶解氧环境。上述现象表明,相同 pH 条件下,溶解氧质量浓度的不同对于辉锑矿溶解反应速度有一定的影响。

测试的 $\rho(Sb(III))$ 和 $\rho(Sb(V))$ 结果表明,高/低溶解氧情况下 $\rho(Sb(III))$ 和 $\rho(Sb(V))$ 较为接近,但废石中辉锑矿以 Sb(III)为主,说明在辉锑矿的溶

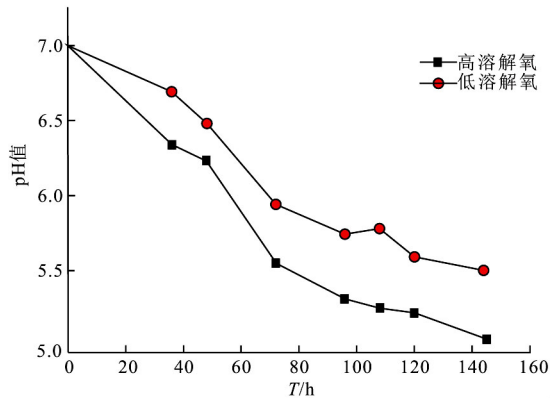


图5 不同溶解氧条件下 pH 随时间变化曲线

Fig. 5 pH change with time under the different dissolved oxygen conditions

解反应一开始就已经发生了 Sb(III) 被氧化成 Sb(V) , 而这一过程并没有受到后续环境中氧气浓度高低的影响。这表明在本试验尺度内, 溶解氧浓度的高低对 Sb(III) 的氧化影响有限。

2.3 降雨强度对废石中 Sb 释放量的影响

淋滤试验主要模拟了自然降雨的流速和时间。不同强度的淋滤对 pH 值影响较为相近, 第 1 至 7 d 淋滤液 pH 值呈现出缓慢的上升趋势。废石中锑的释放过程是一个产酸反应, 淋滤液中 pH 值的高低可以反映废石中 Sb 释放量的多少。每天收集的淋滤液中 pH 值越低, 表明产酸越多, 锑的释放越快, 淋滤液中 pH 值的逐渐升高体现的是废石中 Sb 的释放速度由快减慢的过程。水流速度较大时, 溶解反应时间短, 同一时间段内参与反应的氧气量少, 从而使得模拟暴雨强度开始阶段溶解反应较慢(图 7)。

图 8 中清楚地揭示出不同淋滤强度下 Sb 释放量的变化特征。淋滤过程前 4 d, 模拟中雨和模拟暴

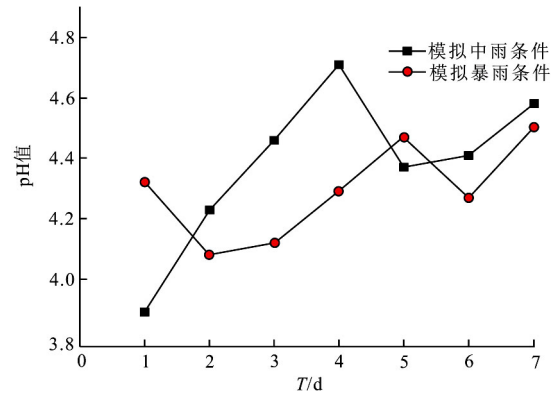


图7 不同淋滤条件下淋滤液 pH 值随时间变化曲线

Fig. 7 pH change with time under the different leaching conditions

雨强度下锑质量浓度均随时间呈上升趋势。第 4 d 后, 模拟中雨强度下锑的质量浓度先稳定后下降; 模拟暴雨强度下锑的质量浓度快速下降后稳定。淋滤前期, 模拟暴雨强度下锑的释放量高于模拟中雨强度; 淋滤后期, 模拟中雨强度下锑的释放量高于模拟暴雨强度。第 4 d 前后锑浓度变化明显不同, 说明在第 4 d 前后分别发生了不同的淋滤过程。前 4 d 以表面物质的快速溶解为主, 第 4 d 后以层间物质转化的慢速释放为主^[11]。

与淋滤过程中 Sb 的释放速度呈现出的 2 个阶段类似, Sb(III) 和 Sb(V) 的释放量也呈现 2 个阶段。第一阶段与浸泡试验一致, Sb(III) 、 Sb(V) 的质量浓度近似相等; 第二阶段 Sb(V) 质量浓度高于 Sb(III) 。在浸泡试验中 Sb 总质量浓度最大为 $150.9 \mu\text{g/L}$, 在淋滤试验中 Sb 总质量浓度最大为 $303.6 \mu\text{g/L}$, 说明在试验尺度内, 淋滤试验条件比

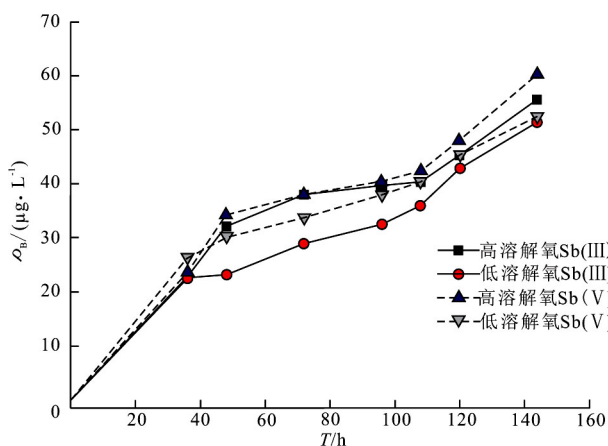
图6 不同溶解氧条件下 Sb(III) 、 Sb(V) 质量浓度随时间变化曲线

Fig. 6 Sb(III) concentration and Sb(V) concentration change with time under the different dissolved oxygen conditions

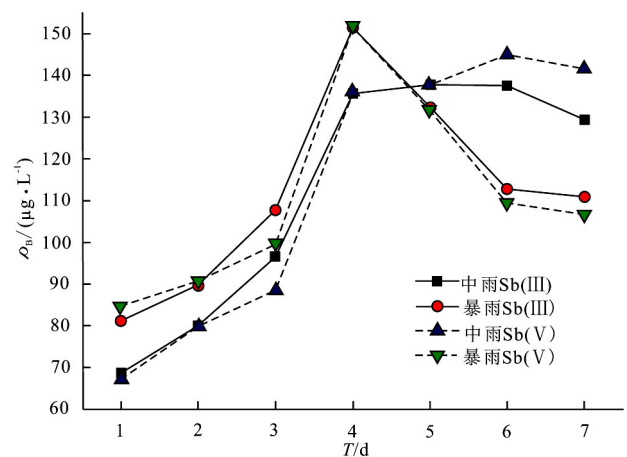
图8 同淋滤条件下 Sb(III) 、 Sb(V) 质量浓度随时间变化曲线

Fig. 8 Concentration of Sb(III) or Sb(V) changed with time under the different dissolved oxygen conditions

浸泡试验条件更有利于废石中锑的释放。已有研究表明,在富氧水环境中 Sb(V) 释放进入到溶液中的浓度比缺氧情况下高^[12],长时间处于强氧化环境也能促使 Sb(III) 氧化为 Sb(V) 。研究区野外调查中发现水环境中 Sb(V) 高于 Sb(III) ,与该试验结果较为一致,表明此淋滤试验与野外现场的模拟较为接近。淋滤试验第 7 d,模拟中雨强度下淋滤液中锑总质量浓度为 $271.0 \mu\text{g/L}$,模拟暴雨强度下淋滤液中锑总质量浓度为 $217.6 \mu\text{g/L}$,均远远高于国家规定标准,证明废石是水中锑污染的重要来源之一。

3 Sb 释放的机理及形态转化规律

3.1 pH 对 Sb 释放迁移的影响机理

Zhang 等^[13]通过研究指出 pH 值是影响环境中 Sb 释放和迁移的主要因素。在酸性环境中,低的 pH 值会使样品中以碳酸盐、重碳酸盐和氧氧化物形态存在的矿物溶解,其中以结合态或吸附态残留的锑会被释放出来。pH 值越低,样品中的主要矿相组分如方解石的溶解率越高,所以 Sb 的释放量高;随着 pH 值升高,矿物溶解作用减弱,也使得 Sb 的释放量降低。在碱性环境中,辉锑矿(Sb_2S_3)能与水生成 Sb(OH)_3 和 H_2S ,强碱使 Sb(OH)_3 和 H_2S 的质量浓度大量降低,从而促进辉锑矿与水的反应进行;并且 H_2S 与碱反应生成的 S^{2-} 还能与 Sb_2S_3 生成稳定的 SbS_3^{3-} 离子,因此强碱能促进辉锑矿的溶解^[14]。因此,本试验偏酸性或偏碱性的环境中, Sb 的释放量均相对较大,而在接近中性的环境中 Sb 的释放量较小,从而也验证了这一规律性。

3.2 溶解氧对锑释放迁移的影响机理

废石样品在不同溶解氧条件下,浸泡溶液中 Sb(III) 和 Sb(V) 的浓度相差不大,表明试验时间内 Sb(III) 氧化成 Sb(V) 可能仅发生在辉锑矿的初始溶解过程内。Belzile 等^[15]研究证实,单独有氧气存在的情况下并不能将 Sb(III) 在短时间内氧化成 Sb(V) ; Willis 等^[16]在研究中也发现将 Sb(III) 氧化的主要因素不是氧气。上述实验结果及研究表明,在本试验尺度内氧气可能并不是引起 Sb(III) 氧化的主要因素。

样品中的辉锑矿(Sb_2S_3)在水环境中溶解产生 Sb(III) 和 H^+ 。同时样品中存在的黄铁矿(FeS_2)也会发生化学氧化,黄铁矿首先氧化生成 Fe^{2+} ,然后 Fe^{2+} 继续氧化成 Fe^{3+} 。Leuz 等^[17-18]和 Biver 等^[7]研究发现 Fe^{3+} 对 Sb(III) 的氧化作用有限,很难将溶液中 Sb(III) 大量转化为 Sb(V) 。但是由 Fe^{3+} 生成的 Fe(OH)_3 能够使溶液中的 Sb(III) 逐渐转化为 Sb(V) ,首先 2 个 Fe^{3+} 位点与一个 Sb(III) 位点相

结合形成络合物,然后锑向 2 个铁原子转移了 2 个电子,最后释放生成五价锑酸盐与 Fe^{2+} ,而 Fe^{2+} 可以被氧继续氧化生成 Fe(OH)_3 ,使反应不断进行(图 9)^[15]。因此, Fe(OH)_3 引起的系列反应可能是导致溶液中的 Sb(III) 氧化为 Sb(V) 的原因之一。

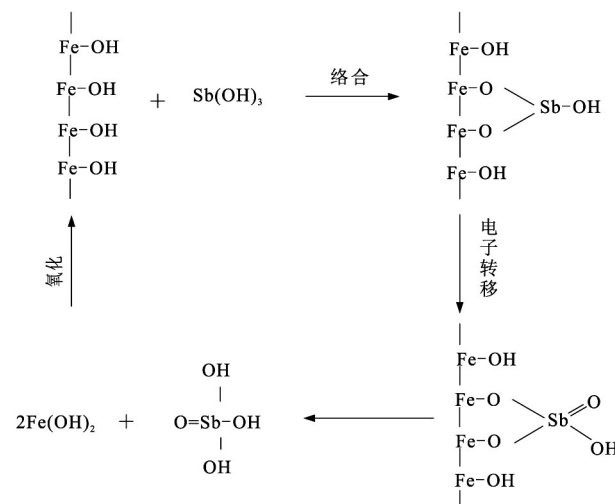


图9 Sb(III) 氧化为 Sb(V) 示意图^[15]

Fig. 9 Oxidation of Sb(III) to Sb(V)

3.3 降雨强度对 Sb 释放迁移的影响机理

淋滤试验过程中,反应体系处于氧化环境。开始时,模拟暴雨强度下 Sb 的释放量较多。这主要是由于淋滤初期,反应受淋滤强度影响较大,废石颗粒表面吸附的重金属离子被快速溶解进入淋出液中;同时,淋滤液在淋滤过程中溶解了废石中的碳酸盐矿物,这些矿物中的阳离子(如 H^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等)可置换重金属使其溶出,上述过程 Sb 释放速度较快。淋滤后期可交换态的 Sb 被耗尽后,废石中锑氧化物的表面被破坏,损失部分吸附位点,重金属进一步被释放^[11];同时废石中的矿物被氧化,将更难交换的层间重金属、有机态重金属释放出来,这一过程 Sb 释放速度较慢^[19]。在这 2 个过程中,弱淋滤条件相较于强淋滤条件淋滤时间长,淋滤过程中废石间隙中的氧气均匀缓慢释放,氧化作用较充分,因而可释放出更多的 Sb。

3.4 废石中 Sb 溶解释放机理探讨

Sb 在自然界中主要富集于热液矿床中,其在地球化学属性上属亲铜元素组,有强烈的亲硫和一定的亲氧特性,主要以锑硫化物和氧化物形式存在^[20-21]。在氧化环境水体中, Sb 主要以 Sb(V) 形式存在;在厌氧环境水体中,锑主要以 Sb(III) 形式存在。酸性条件下,可能以 SbO_2^+ 、 SbO^+ 、 Sb(OH)_2^+ 等形式存在;碱性条件下,可能以 $[\text{Sb(OH)}_6]^-$ 、 SbO_3^- 、 Sb(OH)_4^- 、 SbO_2^- 等形式存

在;中性条件下,可能以 $\text{Sb}(\text{OH})_5$ 、 HSbO_3 、 $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 、 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 、 $\text{SbO}(\text{OH})$ 以及 HSbO_2 等形式存在^[22]。采矿活动为 Sb 从固体转移到液态提供了条件,提高了 Sb 在自然界中的流动性。采矿过程中,辉锑矿与空气或水中的氧气发生氧化反应,形成了矿坑内部的酸性水。由于地层岩石中的方解石等碳酸盐矿物的中和作用,导致研究区内水环境呈弱碱性^[23-24]。废石中的辉锑矿(Sb_2S_3)在氧化环境中的溶解释放方式有 2 种:一是辉锑矿直接氧化溶解形成五价的 SbO_3^- ,二是先形成薄层的三价氧化锑中间产物覆盖在辉锑矿表面,随后进一步氧化形成 SbO_3^- ^[25]。

4 结 论

(1)pH 值对废石中 Sb 的释放有较大影响。偏酸性或偏碱性条件更有利于废石中 Sb 的释放,而中性环境中 Sb 释放速率相对较慢。氧化环境中,废石中 Sb 的溶解释放是一个持续产酸过程。

(2)溶解氧对废石中 Sb 的溶解释放有一定的促进作用。高溶解氧浓度可能加快反应速率,促进 Sb 的溶解释放。然而,在本试验尺度内,氧气可能并不是废石中 Sb 溶解释放过程中 Sb(Ⅲ)氧化的主要因素,而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 引起的系列反应可能是导致溶液中 Sb(Ⅲ)氧化的原因之一。

(3)降雨强度对废石中 Sb 的溶解释放影响明显,中等降雨强度更有利于 Sb 的释放。强淋滤过程中,废石中 Sb 的释放可能分为 2 个过程:淋滤前期,Sb 的溶解释放以矿石表层物质的溶解为主,主要受降雨强度影响,降雨强度越大,Sb 的释放量越大;淋滤后期,Sb 的溶解释放以层间物质的溶解为主,主要受反应时间和反应充分程度影响。

(4)淋滤试验后期,模拟中雨强度下 Sb 质量浓度为 $271.0 \mu\text{g/L}$,模拟暴雨强度下 Sb 质量浓度为 $217.6 \mu\text{g/L}$,均远超相应国家标准,证明了废石是水中 Sb 污染的重要来源。开放的氧化环境中,辉锑矿可能先氧化溶解生成锑中间产物,随后进一步氧化水解成可溶性锑酸盐。中间产物及水环境中 Sb 的形态仍需进一步深入研究,而硫酸盐硫氧同位素和锑同位素等手段可为辉锑矿及废石中 Sb 的释放规律研究中的某些关键环节提供新的思路^[26-27]。

参考文献:

- [1] 李然,李嘉,赵文谦.水环境中重金属污染研究概述[J].四川环境,1997,16(1):19-23.
- [2] 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.
- [3] 卢新卫,王五一,解庆林,等.湘西表生环境中的砷及其生态健

康效应[J].地质科技情报,2000,19(4):79-82.

- [4] Maher W A. Antimony in the environment: The new global puzzle[J]. Environmental Chemistry, 2009, 6(2): 93-94.
- [5] Filella M, Williams P A, Belzile N. Antimony in the environment: knowns and unknowns[J]. Environmental Chemistry, 2009, 6(2): 95-105.
- [6] 胡雄伟.不同体系溶液中辉锑矿溶解度特征及讨论[C]//中国地质科学院宜昌地质矿产研究所文集.北京:地质出版社,1995:33-42.
- [7] Biver M, Shotyk W. Stibnite(Sb_2S_3) oxidative dissolution kinetics from pH 1 to 11[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 79(3): 127-139.
- [8] Guo X, Wang K, He M, et al. Antimony smelting process generating solid wastes and dust: Characterization and leaching behaviors[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(7): 1549-1556.
- [9] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. Science, 2010, 327: 1008-1010.
- [10] 李庆军,田利光,刘庆花,等.山东省果园土壤酸化状况及酸化原因分析[J].山东农业科学,2011(10):57-59.
- [11] 冯昊,董强,汪诚.铁尾矿中重金属在模拟雨水淋溶下的迁移规律[C]//中国湖泊论坛.合肥:安徽科技出版社,2014:473-476.
- [12] 沈照理.水文地球化学基础[J].水文地质工程地质,1983(3):54-57.
- [13] Zhang H, Li L, Zhou S. Kinetic modeling of antimony (V) adsorption-desorption and transport in soils[J]. Chemosphere, 2014, 111: 434-440.
- [14] 李大塘,王辉宪.水解平衡与三硫化二锑的溶解性[J].化学教育,2001,22(11):44-45.
- [15] Belzile N, Chen Y W, Wang Z J. Oxidation of antimony (Ⅲ) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides[J]. Chemical Geology, 2001, 174(4): 379-387.
- [16] Willis S S, Haque S E, Johannesson K H. Arsenic and antimony in groundwater flow systems: A comparative study[J]. Aquatic Geochemistry, 2011, 17(6): 775-807.
- [17] Leuz A L A, Johnson C J C. Oxidation of Sb(Ⅲ) to Sb(V) by O_2 and H_2O_2 in aqueous solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(5): 1165-1172.
- [18] Leuz A L K, Hug S J, Wehrli B, et al. Iron-mediated oxidation of antimony(Ⅲ) by oxygen and hydrogen peroxide compared to arsenic(Ⅲ) oxidation[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(8): 2565-2571.
- [19] 马宏璞.锑矿堆放区重金属锑淋溶释放规律及其在土-水界面环境下迁移转化模型的研究[D].湖南湘潭:湖南科技大学,2015.
- [20] 易建斌,单业华,李小明.锑的成矿构造地球化学特性研究[J].地质地球化学,1999,27(2):44-49.
- [21] 杨瑞琰,马东升,潘家永.地层渗透率对成矿流体热场和流场的影响:以锡矿山锑矿床成矿流体为例[J].地质科技情报,2005,24(3):80-84.
- [22] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters: I. Occurrence[J]. Chemin. Form., 2003, 59(1): 265-285.
- [23] Nyirenda T M, Zhou J, Mapoma H W T, et al. Hydrogeochemical characteristics of groundwater at the Xikuangshan antimony mine in South China[J]. Mine Water and the Environment, 2016, 35(1): 86-93.

- [24] Filella M, Philippi S, Belzile N, et al. Natural attenuation processes applying to antimony: A study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(24): 6205-6216.
- [25] Ashley P M, Craw D, Graham B P, et al. Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2003, 77(1): 1-14.
- [26] 吴丰昌, 郑建, 潘响亮, 等. 锑的环境生物地球化学循环与效应研究展望[J]. 地球科学进展, 2008, 23(4): 350-356.
- [27] Gammons C H, Brown A, Poulson S R, et al. Using stable isotopes(S, O) of sulfate to track local contamination of the Madison karst aquifer, Montana, from abandoned coal mine drainage[J]. Applied Geochemistry, 2013, 31(2): 228-238.

Antimony Release Characteristics of Waste Rock from an Extra Large Antimony Mining Area

Li Ligang^{1a}, Zhou Jianwei^{1a}, Li Weijie², Wen Bing^{1b}, Lu Jiayin^{1a}, Yu Lu^{1a}, Su Danhui^{1a}

(1a. School of Environmental Studies; 1b. Geological Survey,

China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430074, China;

2. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: After hundreds of years of mining, waste rocks lead to serious water and soil pollution in an oversize antimony mine. We made a study on waste rocks of the oversize antimony mine and designed different soaking tests and leaching tests to determine the effect of different environmental factors (pH, dissolved oxygen, rainfall intensity) on the release of antimony. Then, we discussed antimony release characteristics. The results show that: ①acidic or alkaline environment is beneficial for the release of antimony in waste rocks. ②High dissolved oxygen can accelerate the dissolution of antimony in waste rocks, but oxygen could not be the main factor of Sb (Ⅲ) oxidation. ③Rainfall intensity has distinct effect on the release of antimony in waste stones, while moderate rainfall intensity is more advantageous to the release of antimony. ④In the open system of oxidation environment, stibnite may generate intermediate first and become soluble antimonite further. This paper can provide reference for antimony mine solid waste research and provide technical support for pollution prevention and control technology.

Key words: antimony mine area; waste rock; antimony release characteristics