

锑矿区水体水环境锑污染及硫同位素示踪研究

宁增平¹, 肖唐付¹, 杨菲^{1,2}, 贾彦龙^{1,2}, 孙嘉龙^{1,2}, 何立斌^{1,2}

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘要: 本文系统研究了贵州省半坡锑矿区水环境锑污染现状, 用硫同位素指示采矿活动对矿区水体的影响, 以查明锑矿区水环境中 Sb 的释放迁移过程和水污染程度。研究发现, 矿区水体中 Sb 和 SO_4^{2-} 含量分别高达 $1377 \mu\text{g/L}$ 和 1926 mg/L ; 岔河下游近 10 km 处仍保持较高水平 ($182.5 \mu\text{g/L}$ Sb 和 59.8 mg/L SO_4^{2-})。岔河水体中, $\delta^{34}\text{S-Sb}$ 、 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 和 Sb-SO_4^{2-} 间均具显著正相关, 相关系数分别为 $r = 0.68 (p < 0.05)$ 、 $r = 0.89 (p < 0.01)$ 、 $r = 0.72 (p < 0.05)$ 。表明岔河水体中, $\delta^{34}\text{S}$ 和 SO_4^{2-} 能很好地指示矿业活动引起的 Sb 污染程度和扩散范围。根据同位素质量平衡原理估算, 发现矿区下游水体中的硫主要来自矿山, 表明矿区下游水体污染受采矿活动影响显著。

关键词: 矿山; 锑; 水污染; 硫同位素

中图分类号: X131.2, P597+.2 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2011)02-0135-07

Antimony Pollution and Sulfur Isotope Study in the Waters of an Antimony Mine area

NING Zeng-ping¹, XIAO Tang-fu¹, YANG Fei^{1,2}, JIA Yan-long^{1,2},
SUN Jia-long^{1,2}, HE Li-bin^{1,2}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: This study investigated the pollution state of antimony in the waters of an antimony mine located in Banpo, Guizhou Province, and traced the pollutants using sulfur isotope. The main goals of this study are to clear the geochemical progresses controlling the fate and the transfer of antimony and to better understand the current pollution state of the rivers in this antimony mine area. The results showed that the waters are suffering from serious pollution with Sb and SO_4^{2-} concentrations being up to $1377 \mu\text{g/L}$ and 1926 mg/L , respectively. The downstream water of the Chahe River, 10 km away from the mine area, still contains high concentrations of Sb and SO_4^{2-} . In Chahe River, $\delta^{34}\text{S-Sb}$, $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ and Sb-SO_4^{2-} are remarkably positively correlated, the correlation coefficients are $r = 0.68 (p < 0.05)$, $r = 0.89 (p < 0.01)$ and $r = 0.72 (p < 0.05)$, respectively. These positive correlations suggest that $\delta^{34}\text{S}$ in the dissolved sulfate and the concentration of SO_4^{2-} can well reflect the water pollution state and the diffusion distance of antimony in the Chahe River. According to the calculation of isotope mass balance, the sulfur in the downstream of the mine area are mainly form antimony deposit, which implies that the water quality in the mine area is significantly affected by mining activities.

Key words: mine; antimony; water pollution; sulfur isotope

锑是环境中广泛分布、具有慢性毒性和潜在致癌性的典型毒害重金属, 是一种“新兴”的全球性环境污染物质^[1,2]。自然界的 Sb 通常以辉锑矿 (Sb_2S_3) 等

硫化物形式存在^[3]。辉锑矿在氧气、水和微生物的共同作用下, 发生氧化、淋滤等一系列物理、化学和生物反应, 形成含高 Sb 和高硫酸盐的酸性废水^[4]。

收稿日期: 2010-10-18 收到, 11-29 改回

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (kzcx2-yw-135); 国家重点基础研究发展计划项目 (2009CB426307); 国家自然科学基金资助项目 (40773072); 贵州省科学技术基金项目 (黔科合 J 字 [2010] 2235 号)

第一作者简介: 宁增平 (1980—), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事重金属环境地球化学研究。E-mail: zengpingning@mails.gyig.ac.cn.

通讯作者: 肖唐付, 研究员。E-mail: xiaotangfu@vip.gyig.ac.cn.

通常, 未污染淡水中 Sb 浓度小于 1 $\mu\text{g/L}$, 但采矿区或冶炼区的水体中 Sb 含量往往高达数百以至数千 $\mu\text{g/L}$, 受矿业活动影响显著^[3]。辉锑矿(废)矿石具有很强的产酸潜力, 易引起水体的酸化^[5]。锑矿的大量开发利用造成了日益凸现的环境问题, 水体锑污染事件屡见不鲜。然而, 目前对矿区水体中锑的分布特征和迁移扩散规律的研究尚不深入。

辉锑矿在氧化淋滤过程中释放出 Sb 等重金属元素和 SO_4^{2-} 。利用相对稳定的硫同位素组分的测定, 可以示踪环境中硫的来源、迁移和归宿^[6~8]。 SO_4^{2-} 含有不同的 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 值, 据此可判别水体硫的来源^[9], 并进一步判别天然源和人为源硫的贡献^[6]。水体中的 SO_4^{2-} 不易受环境因素的影响, 因而 SO_4^{2-} 影响范围通常大于重金属, 可被用来判断矿山活动对水环境的影响^[10, 11], 反映出矿山释放元素的扩散范围^[12, 13]。

本文运用水文地球化学和硫同位素示踪技术, 系统研究了贵州独山锑矿区流域水体的锑污染特征, 探讨了矿区水体中硫的来源及其影响范围, 揭示矿山环境 Sb 等有害物质在地表水体中的迁移扩散规律, 为矿山水环境影响评价和污染治理提供理论依据。

1 研究区概况

半坡锑矿(东经 $107^{\circ}30' \sim 107^{\circ}45'$, 北纬 $25^{\circ}40' \sim 25^{\circ}50'$) 是大型锑矿之一, 产于湘、黔汞矿带与广西丹池多金属矿化带之间^[4]。矿石矿物组成简单, 金属矿物主要为辉锑矿, 其次为黄铁矿^[15]。矿区近

百年的开采活动产生了大量的固体废弃物(如废矿渣、尾矿泥等)。在大气、雨水和生物的共同作用下, 固体废弃物中的 Sb 极易随大气、地表径流、地下渗流等向土壤、水体等表生环境中释放和扩散, 造成严重的锑污染。

2 采样与分析方法

本次在矿区共采集 26 个水样, 其中 W08, W09, W10, W11 为矿坑水, 其余 22 个水样分别为大夹沟、岔河及其支流水体(图 1)。水体 pH 值在野外用多参数水质测试仪(美国 HACH 公司 sensION156 型)现场测定。野外采集的水样经滤膜(孔径 $0.45 \mu\text{m}$)过滤后, 滤液分装 3 份。一份加入超纯硝酸酸化至 $\text{pH} < 2$ 后密封保存, Sb 浓度用 ICP-MS (美国 PerkinElmer 公司 ELAN DRG-e 型)测试, 测试精度优于 $\pm 10\%$; 一份直接用于离子色谱(美国戴安公司 Dionex ICS-90 型)测试 SO_4^{2-} 浓度, 测试精度优于 $\pm 10\%$ 。

第三份滤液中加入过量 10% BaCl_2 溶液, 将产生的 BaSO_4 沉淀经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 再用 Milli-Q 超纯水反复清洗沉淀物, 以清除 Cl^- , 将滤膜上的 BaSO_4 沉淀物置入恒温箱中于 60°C 下烘干, 用于硫同位素测试。同位素测试采用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 铜丝法在 900°C 下分解, 产生的 SO_2 气体用 MAT-252 质谱仪测定 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 值, 使用国内硫同位素系列标准 LTB-2(黄铁矿)为工作标准, 以国际硫同位素标准 NBS127 和 IAEA-S-1 进行参比校正。 $\delta^{34}\text{S}$ 值为相对于国际标准 CDT 的对比值, 测试精度优于 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

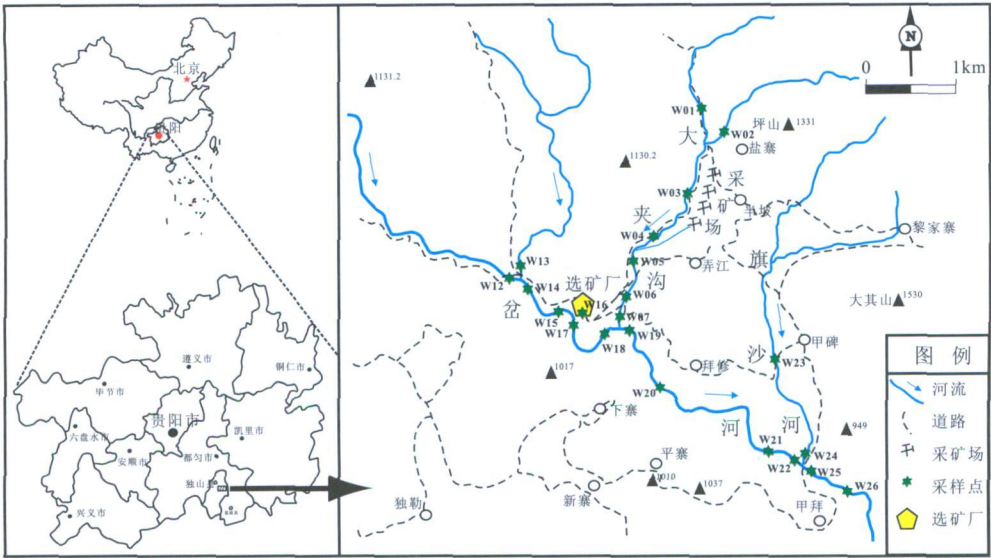


图 1 矿山水流域及采样点示意图
Fig. 1 Map showing the water systems and the sampling sites in the study area

3 结果与讨论

研究区水体 pH 变化较大(3. 60~ 8. 40) (表 1), 绝大部分水体为中性至弱碱性(pH = 6. 33~ 8 40), 仅矿坑水和废石堆场下游大夹沟水体为酸性, pH 分别为 3. 72 和 3. 60~ 5. 43, 且大夹沟从上游至下游水体 pH 逐渐降低至 3. 60(W07)。这主要是辉铋矿等硫化物矿物天然氧化、淋滤产生的酸性废水和矿坑水的混入所致。由于流域发育碳酸盐, 大夹沟段汇入的酸性水体被大量碱性矿物和水体中和, 使岔河段水体总体仍呈中性或弱碱性。

表 1 水体中 Sb 和 SO₄²⁻ 含量及硫同位素值
Table The concentrations of Sb, SO₄²⁻ and the sulfur isotopic compositions in the waters

采样位置	样品号	pH	Sb (μg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	δ ³⁴ S (‰)
废石堆上游	W01	7.95	82.1	13.3	—
废石堆上游支流	W02	8.16	87.8	17.9	-2.08
废石堆上游	W03	8.08	250.7	14.5	—
大 废石堆旁	W04	8.40	1263	37.4	3.50
废石堆下游	W05	5.32	546.8	147.4	5.86
夹 废石堆下游	W06	5.43	370.7	68.8	3.11
废石堆下游	W07	3.60	28.0	131.6	6.41
沟 矿坑水	W08	—	1320	322.4	7.68
矿坑水	W09	—	562.0	1178	3.47
矿坑水	W10	—	1377	1926	6.86
矿坑水	W11	3.72	514.6	506.8	3.41
尾矿库上游	W12	8.12	0.9	25.3	-1.57
尾矿库上游支流	W13	7.80	0.4	25.6	-0.93
尾矿库上游	W14	8.10	1.1	25.0	—
尾矿库下游	W15	7.32	34.7	30.8	—
尾矿渗滤水	W16	—	1427	295.5	6.32
岔 尾矿库下游	W17	8.02	31.1	22.6	-0.27
尾矿库下游	W18	8.06	61.6	22.9	0.58
大夹沟水汇入下游	W19	7.09	83.0	62.4	3.23
大夹沟水汇入下游	W20	6.70	178.7	40.9	3.16
河 大夹沟水汇入下游	W21	8.36	179.3	54.3	3.06
大夹沟水汇入下游	W22	8.23	197.6	58.7	3.23
下游支流(旗沙河)	W23	8.16	1.3	20.5	8.55
下游支流(旗沙河)	W24	6.33	2.3	11.0	10.2
支流(旗沙河)汇入河口	W25	8.36	93.5	64.0	5.82
支流(旗沙河)汇入下游	W26	8.28	182.5	59.8	3.86

3.1 矿区水体 Sb 含量及分布特征

由表 1 可见, 远离铋矿化区、采矿区和选矿厂水体(W12、W13、W14、W23 和 W24)的 Sb 含量较低, 仅为 0. 4~ 2. 3 μg/L, 与世界水体背景值(1 μg/L)^[3] 相近。自然矿化区水体(W01 和 W02)中 Sb 含量为 82. 1~ 87. 8 μg/L; 矿坑水(W08~ W11)的

Sb 含量相对较高(514. 6~ 1377 μg/L); 尾矿库渗滤水(W16)的 Sb 含量为 1427 μg/L; 流经废石堆场的大夹沟溪水(W03~ W07)的 Sb 含量为 28. 0~ 1263 μg/L; 尾矿库渗滤水汇入岔河后水体(W15~ W26)的 Sb 含量为 31. 1~ 197. 6 μg/L。这些水体的 Sb 含量远高于我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)中的限定值(5 μg/L), 但远低于湖南锡矿山铋矿区水体的污染程度。锡矿山周边水体的 Sb 含量为 4581~ 29423 μg/L(平均为 10068 μg/L)^[16]。两矿区污染程度的显著差异可能与锡矿山铋的高储量和高产有关, 也与两者的矿业活动规模和历史有关。

矿区水系大夹沟和岔河水体 Sb 分布受采矿活动和矿山尾矿影响显著(图 2)。大夹沟段采矿场上游水体(W01)的 Sb 含量相对较低(82. 1 μg/L), 而水体流经采矿场废石堆场后, 水体的 Sb 含量逐渐增高, 在 W04 处高达 1263 μg/L。这主要是废石堆中矿石氧化、溶解释放 Sb 进入溪水所致(图 2A)。矿坑废水(W11 514. 6 μg/L Sb)汇入大夹沟后, 被河水稀释, 致使 Sb 含量迅速降低(546. 8 μg/L), 并随着远离废石堆场, 水体中的 Sb 含量逐渐降低, 在 W07 处仅为 28. 0 μg/L。

相对于上游水体(W12、W14) Sb 的低浓度(小于 1. 1 μg/L), 选矿废水和大夹沟污水的汇入使岔河水体的 Sb 浓度逐渐上升(31. 1~ 197. 6 μg/L), 在下游近 10 km 的 W26 处仍保持较高水平(182. 5 μg/L)(图 2)。弱碱性的岔河水体有利于被沉积物和悬浮颗粒物吸附的 Sb 释放进入水体^[17、18]。因此距矿区较远的水体仍有较高的 Sb 含量, 致使 Sb 污染范围更大。W25 处水中 Sb 含量降至 93. 5 μg/L, 这主要是采样点位于旗沙河河口, 河水被 Sb 含量很低的旗沙河水体(1. 3~ 2. 3 μg/L)稀释所致。

水体中 Sb 含量与 pH 间不具显著相关关系, 表明 pH 值不是决定水体 Sb 含量高低的唯一或关键性控制因素。

3.2 矿区水体中硫酸盐含量变化特征

矿区水体中硫酸盐含量分析结果(表 1)表明, 矿坑水(W08、W09、W10、W11)和尾矿库渗滤水中的 SO₄²⁻ 较高(分别为 322. 4~ 1926 mg/L 和 295. 5 mg/L)。与典型的矿山酸性废水相比, 研究区大部分水体中 SO₄²⁻ 含量相对较低(仅为 11. 0~ 147. 4 mg/L)。硫化物矿物氧化、酸性矿山废水和尾矿库渗滤水的汇入使大夹沟和岔河从上游到下游 SO₄²⁻ 含量总体呈上升趋势, 下游(W07、W26)仍保持较高水平, 分别为 131. 6 mg/L 和 59. 8 mg/L(图 3)。

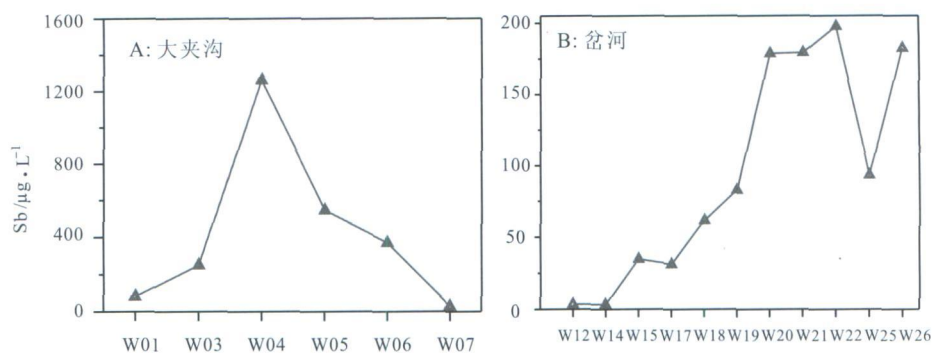


图 2 大夹沟和岔河水体中 Sb 变化趋势图

Fig. 2 The variation of Sb in the Dajiaogou Creek and the Chahe River

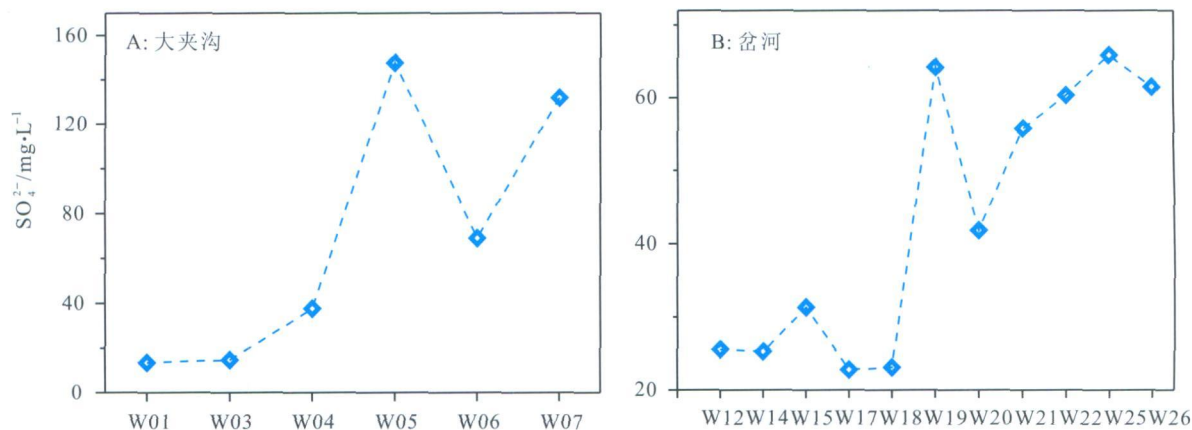


图 3 大夹沟和岔河水体中 SO_4^{2-} 变化趋势图

Fig. 3 The variation of SO_4^{2-} concentrations in the Dajiaogou Creek and the Chahe River

水体的 SO_4^{2-} 含量不易受 pH、吸附和沉淀等化学过程的影响, 其影响范围通常大于重金属。因此, SO_4^{2-} 常被用来判别矿业活动对矿区水体的影响程度^[10]。由于岔河水体为中性或者弱碱性, Sb 通常以 SbO_3^- 形式存在, 显示与 SO_4^{2-} 相似的特征^[19, 20]。分析表明, 岔河水体中 Sb 含量与 SO_4^{2-} 含量具有显著的正相关关系($r = 0.72, p < 0.05$) (图 4), 揭示辉

锑矿氧化后 Sb 释放和酸的产生, 也表明岔河水体的 SO_4^{2-} 含量能有效指示水体中 Sb 的污染程度, 并可判别矿山水环境的污染范围。大夹沟水体中 Sb 含量与 SO_4^{2-} 相关性较弱($r = 0.1, p < 0.05$)。

3.3 矿区水体硫同位素特征

区内水体的溶解硫酸盐的硫同位素测试结果 (表1) 表明, 不同水体中溶解硫酸盐硫同位素比值变

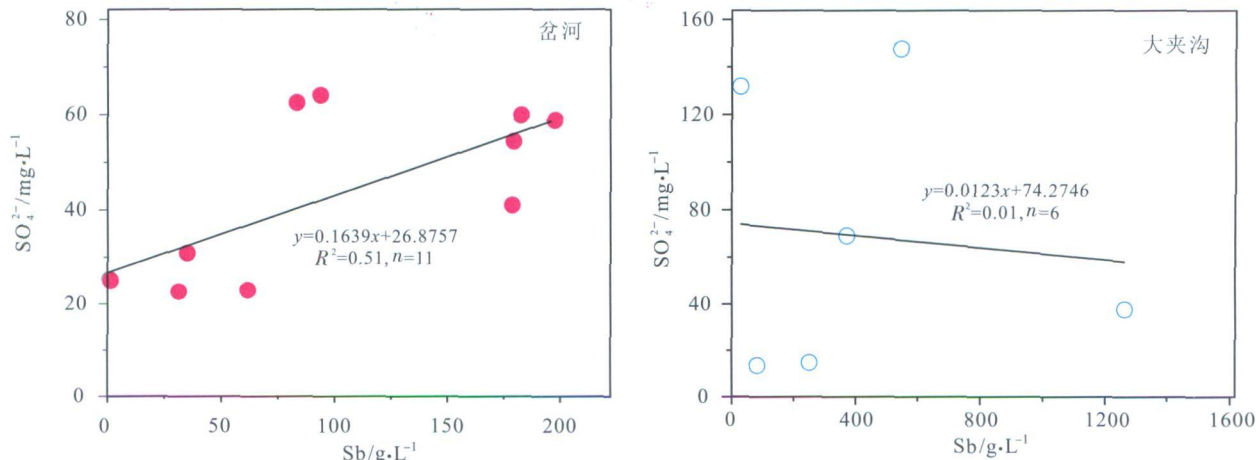


图 4 岔河和大夹沟水体中 Sb 与 SO_4^{2-} 含量相关关系图

Fig. 4 The correlations of Sb and SO_4^{2-} in the Chahe River and the Dajiaogou Creek

化范围较大: $\delta^{34}\text{S}$ 为 $-2.08\text{‰} \sim 10.20\text{‰}$ (平均为 3.83‰)。大夹沟上游和岔河上游的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为区内极小值, 为 $-0.93\text{‰} \sim -2.08\text{‰}$, 而岔河下游支流旗沙河的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $8.55\text{‰} \sim 10.20\text{‰}$, 表现为区内极大

值。这些水体均未受到半坡锑矿矿业活动的影响, 代表不同水体中非矿山硫源外来硫源同位素的背景值。由于受矿山污水溶解性硫酸盐高 $\delta^{34}\text{S}$ 的影响, 大夹沟和岔河的溶解性硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐升高(图 5)。

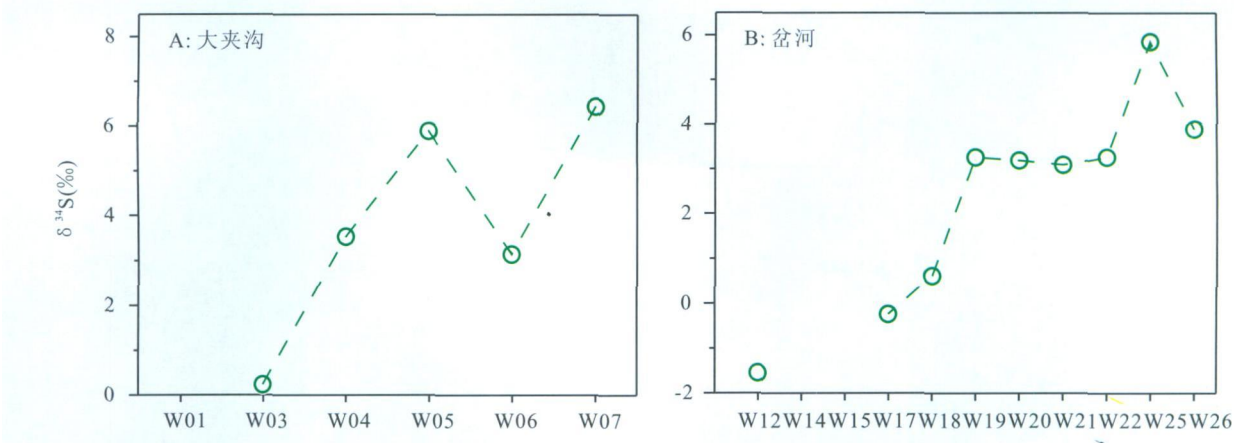


图 5 大夹沟和岔河水体中硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ (‰) 变化趋势图

Fig. 5 The variation of sulfur isotopes in the dissolved sulfates in the Dajiagou Creek and the Chahe River

从图 2、图 3 和图 5 可见, 岔河水体 $\delta^{34}\text{S}$ 与 Sb 和 SO_4^{2-} 具相似的变化趋势。相关性分析表明, $\delta^{34}\text{S}$ 分别与 Sb、 SO_4^{2-} 含量有显著正相关关系, 相关系数分别为 $r = 0.68 (p < 0.05)$ 和 $r = 0.89 (p < 0.01)$ (图 6)。这表明岔河的 $\delta^{34}\text{S}$ 能有效指示水环境 Sb 污染

程度和扩散范围。与之类似, 大夹沟水体中 $\delta^{34}\text{S}$ 和 SO_4^{2-} 也呈相似的变化趋势(图 2 和图 5), 水体的 $\delta^{34}\text{S}$ 也与 SO_4^{2-} 有显著正相关关系, 相对而言关系数为: $r = 0.92 (p < 0.05)$ (图 7)。

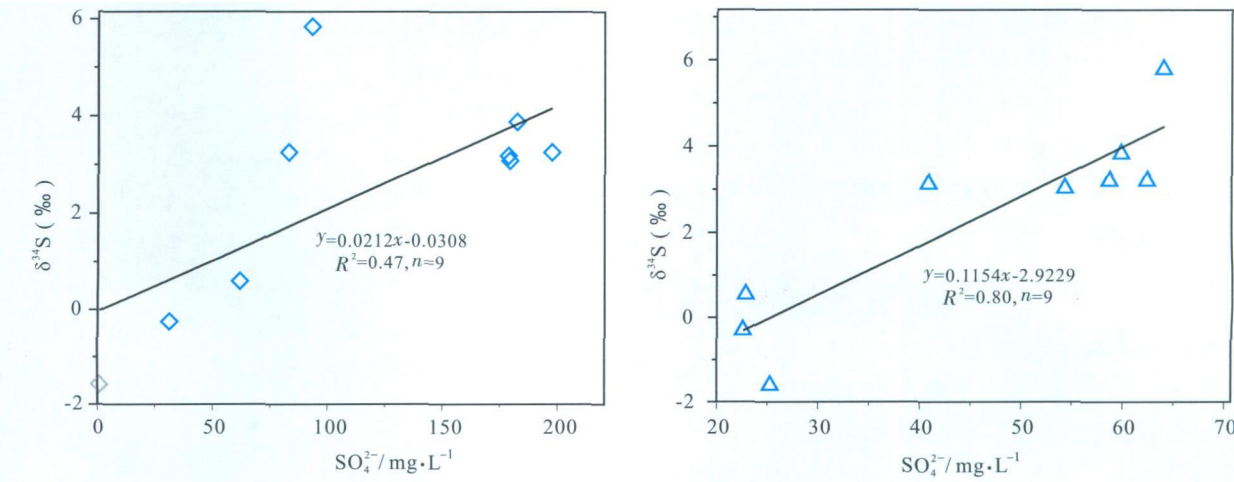


图 6 岔河水体中 Sb vs. $\delta^{34}\text{S}$ 和 SO_4^{2-} - $\delta^{34}\text{S}$ 相关关系图

Fig. 6 The correlations of Sb and SO_4^{2-} vs. $\delta^{34}\text{S}$ in the Chahe River

3.4 矿业活动对矿区水体的环境效应

研究表明, 本矿区硫化物矿物的硫同位素变化范围较大($\delta^{34}\text{S}$ 为 $-7.79\text{‰} \sim 25.10\text{‰}$); 辉锑矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化较小($3.39\text{‰} \sim 6.90\text{‰}$)^[15, 21] (表 2)。矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值: 黄铁矿 ($-7.79\text{‰} \sim 25.10\text{‰}$, 平均值为 14.88‰) > 辉锑矿 ($3.39\text{‰} \sim 6.90\text{‰}$, 平均值 5.19‰)。这与平衡条件下, 硫酸盐中 ^{34}S 的富集顺序一致^[22]。

表 2 半坡锑矿床硫同位素组成

Table 2 The sulfur isotope values of main sulfides in the Banpo antimony deposits

矿 物	样品数	矿物 $\delta^{34}\text{S}$ (‰)	
		变化范围	平均值 ^①
辉锑矿	46	3.39~ 6.90	5.19
黄铁矿	11	-7.79~ 25.10	14.88

注: 表中数据引自文献[15]和[21]; ①为根据两者数据计算所得

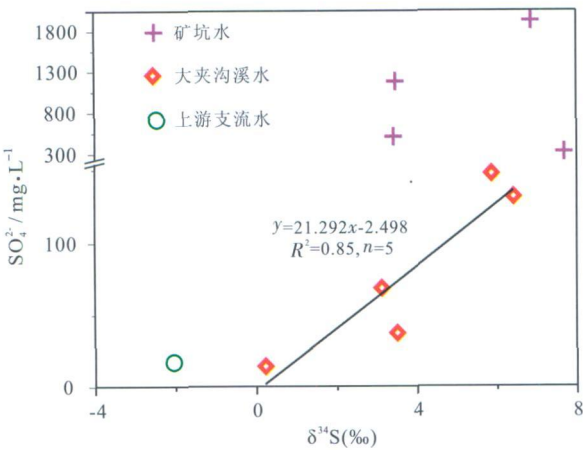


图7 大夹沟水体中 SO_4^{2-} - $\delta^{34}\text{S}$ 相关关系图
Fig. 7 The correlation of SO_4^{2-} vs $\delta^{34}\text{S}$ in the Dajigou River

半坡锑矿床的矿物组合较简单,除辉锑矿外其他硫化物少见,含量极低。故辉锑矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 均值基本上可以代表矿床成矿流体的总硫同位素组成^[21]。因此,硫化物中 $\delta^{34}\text{S}$ (5.19‰) 可作为矿山源硫同位素值。

大夹沟污染区水体和矿坑水的溶解硫酸盐硫同位素值 $\delta^{34}\text{S}$ 为 3.11‰~ 7.68‰, 平均值 5.04‰ 与矿山硫同位素背景值 (5.19‰) 相近, 表现为明显的矿山硫源特征, 这可能与辉锑矿氧化、溶解反应释放的硫有关。水体的溶解硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 与矿区硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 相近表明, 可以用硫同位素示踪技术识别水体 SO_4^{2-} 的来源。岔河水体的溶解硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值从上游的 -1.57‰ 逐渐升高到下游的 3.86‰。根据同位素质量平衡原理, 用文献^[23] 作者给出的估算公式:

$$\text{矿山源 } \text{SO}_4^{2-} (\%) = \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{上游}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{下游}}}{\delta^{34}\text{S}_{\text{上游}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{矿山源}}} \times 100。$$

评估矿山硫源对矿区水体(大夹沟)的贡献。估算结果表明, 大夹沟污染区水体硫酸盐中 97% 的硫来自矿山硫化物。因此, 矿区辉锑矿中硫化物的硫同位素值基本可以代表大夹沟污染水体中的硫同位素值; 而大夹沟污水汇入前, 岔河水体受尾矿库渗滤水的影响, 水体中溶解硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值从尾矿坝上游的 -1.57‰ 升至 0.58‰, 其中尾矿库下游水体约 20% 的硫来自尾矿库渗滤水。从图 6 可见, 旗沙河的硫同位素值对岔河下游水体的溶解硫酸硫同位素值影响很小 ($\delta^{34}\text{S}$ 为 3.06‰~ 3.86‰), 仅 10% 左右的硫来自支流旗沙河水; 样品 W25 的硫同位素值相对较高, 可能是因采样点处两水体没有充分混合所致。大夹沟污水汇入岔河后, 下游水体中约 65% 的

硫来自矿山源硫。整体而言, 岔河下游水体中的硫来源主要为岔河上游背景水(约 25%)、尾矿库渗滤水(约 6%)、支流旗沙河(约 10%) 和矿山硫源(约 59%)。然而, 以上计算结果与水体 SO_4^{2-} 浓度有一定的差异, 不能完全定量地指示不同硫源对水体 SO_4^{2-} 的贡献, 这可能表明水体中溶解硫酸盐硫同位素组成并不是天然水体与矿山贡献的 SO_4^{2-} 简单的混合或稀释的结果。尽管如此, 硫同位素示踪技术仍可定性或半定量地指示不同来源硫对水体 SO_4^{2-} 的贡献, 进而指示水体 Sb 污染程度和扩散范围。总体而言, 锑矿山采矿活动严重影响到矿区水体的水质, 甚至在下游 10 km 外仍有严重的 Sb 污染, 岔河下游水体(W26 处) 的 Sb 含量仍保持在较高水平 (182.5 $\mu\text{g/L}$)。

4 结 论

矿业活动直接影响到矿区水体的污染程度。半坡锑矿区大夹沟水体明显酸化, 而岔河水体 pH 变化不大, 仍呈中性或弱碱性。区内水体的 Sb 和 SO_4^{2-} 含量分别达 1377 $\mu\text{g/L}$ 和 1926 mg/L, 甚至岔河下游近 10 km 处仍保持较高水平的 Sb (182.5 $\mu\text{g/L}$) 和 SO_4^{2-} (59.8 mg/L)。岔河水体 Sb 与 SO_4^{2-} 的显著相关关系 ($r = 0.72, p < 0.05$) 表明水体的 SO_4^{2-} 含量能有效指示水体的 Sb 污染程度。

区内水体硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 为 2.08‰~ 10.20‰, 平均值为 3.83‰。岔河河水 $\delta^{34}\text{S}$ 分别与 Sb、 SO_4^{2-} 有显著的正相关关系 (分别为 $r = 0.68, p < 0.05$ 和 $r = 0.89, p < 0.01$), 表明河水 $\delta^{34}\text{S}$ 能有效指示矿业活动造成的 Sb 污染程度和扩散范围。大夹沟河水的 $\delta^{34}\text{S}$ 也与 SO_4^{2-} 有显著正相关关系 ($r = 0.92, p < 0.05$); 表明矿区下游水体的硫主要来自矿山, 矿区水体受到矿业活动的严重影响。总之, 矿山水体的 SO_4^{2-} 含量及其 $\delta^{34}\text{S}$ 能有效指示矿区水体的污染程度和扩散范围。

参考文献 (References):

[1] Shotyk W, Krachler M, Chen B. Antimony: Global environmental contaminant[J]. J. Environ. Monitor., 2005, 7(12): 1135—1136.

[2] Maher WA. Antimony in the Environment—the New Global Puzzle[J]. Environ. Chem., 2009, 6: 93—94.

[3] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the Environment: A Review focused on Natural Waters: I. Occurrence [J]. Earth Sci. Rev., 2002, 57(1—2): 125—176.

[4] Ashley P M, Craw D, Graham B P, Chappell D A. Environmental mobility of antimony around Mesothermal Stibnite De-

- posits, New South Wales, Australia and Southern New Zealand[J]. J. Geochem. Explor., 2003, 77(1): 1—14.
- [5] 宁增平, 肖唐付, 周连碧, 贾彦龙, 孙嘉龙, 何立斌, 杨菲, 李航, 彭景权. 锑矿区酸性岩排水产生潜力预测研究[J]. 地球与环境, 2009, 37(3): 249—253.
- Ning Zengping, Xiao Tangfu, Zhou Lianbi, Jia Yanlong, Sun Jialong, He Libin, Yang Fei, Li Hang, Peng Jingquan. Prediction of acid rock drainage (ARD) generation potential in an Antimony Mining Area[J]. Earth and Environment, 2009, 37(3): 249—253 (in Chinese with English abstract)
- [6] Robinson B W, Bottrell S H. Discrimination of Sulfur sources in pristine and polluted New Zealand River catchments using stable isotopes[J]. Appl. Geochem., 1997, 12(3): 305—319.
- [7] St ben D, Berner Z, Kappes B, Puchelt H. Environmental monitoring of heavy metals and arsenic from Ag-Pb-Zn mining[J]. Environ. Monit. Assess., 2001, 70(1): 181—200.
- [8] Sueker J K. Isotope applications in environmental investigations part II: Groundwater age dating and recharge processes, and provenance of sulfur and methane[J]. Remed. J., 2003, 13(2): 71—90.
- [9] Moncaster S J, Bottrell S H, Tellam J H, Lloyd J W, Konhauser K O. Migration and attenuation of agrochemical pollutants: insights from isotopic analysis of groundwater sulphate[J]. J. Contam. Hydrol., 2000, 43(2): 147—163.
- [10] Gray N F. Field assessment of acid mine drainage contamination in surface and ground water[J]. Environ. Geol., 1996, 27(4): 358—361.
- [11] Thomas P. $\delta^{34}\text{S}$ Isotope values of dissolved sulfate (SO_4^{2-}) as a tracer for battery acid (H_2SO_4) contamination in groundwater[J]. Environ. Geol., 2005, 47(2): 215—224.
- [12] stlund P, Torssander P, M rth C M, Claesson S. Lead and sulphur isotope dilution during dispersion from the falun mining area[J]. J. Geochem. Explor., 1995, 52(1—2): 91—95.
- [13] 吴攀, 刘丛强, 张国平, 朱立军, 杨元根. 矿山环境地表水系的硫同位素研究——以贵州赫章后河为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(3): 224—227.
- Wu Pan, Liu Congqiang, Zhang Guoping, Zhu Lijun, Yang Yuangen. Sulfur isotopic geochemistry of the water system in mine area: a case study of the Hou River in Hezhang county, Guizhou, China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2007, 26(3): 224—227 (in Chinese with English abstract)
- [14] 乌家达, 肖启明, 赵守耿. 中国锑矿床(A). 中国矿床编辑委员会. 中国矿床(上册)(C). 北京: 地质出版社, 1989, 347—413.
- Wu Jiada, Xiao Qiming, Zhao Shougeng. Antimony deposit in china[A]. Editorial Committee of Deposit of China (ed.). Deposit of China (Part A) [C]. Beijing: Geological Publishing House, 1989: 347—413 (in Chinese)
- [15] 李俊, 宋焕斌. 贵州半坡锑矿床成矿流体地球化学[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 1999, 24(1): 73—79.
- Li Jun, Song Huanbin. The geochemistry of ore forming fluids of the banpo antimony deposit in guizhou[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 1999, 24(1): 73—79 (in Chinese with English abstract)
- [16] 朱静, 吴丰昌, 邓秋静, 邵树勋, 莫昌莉, 潘响亮, 黎文, 张润宇. 湖南锡矿山周边水体的环境特征[J]. 环境科学学报, 2009, 29(3): 655—661.
- Zhu Jing, Wu Fengchang, Deng Qiuqing, Shao Shuxun, Mo Changli, Pan Xiangliang, Li Wen, Zhang Runyu. Environmental characteristics of water near the Xikuangshan antimony mine, Hunan Province[J]. Acta Sci. Circum., 2009, 29(3): 655—661 (in Chinese with English abstract)
- [17] Wilson N J, Craw D, Hunter K. Contributions of discharges from a historic antimony mine to metalloid content of river waters, Marlborough, New Zealand[J]. J. Geochem. Explor., 2004, 84(3): 127—139.
- [18] Casiot C, Ujevic M, Munoz M, Seidel J L, Elbaz-Poulichet F. Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France)[J]. Appl. Geochem., 2007, 22(4): 788—798.
- [19] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry[J]. Earth Sci. Rev., 2002, 59(1—4): 265—285.
- [20] Zhang G, Liu C, Liu H, Hu J, Han G, Li L. Mobilisation and transport of arsenic and antimony in the adjacent environment of Yata gold mine, Guizhou Province, China[J]. J. Environ. Monitor., 2009, 11: 1570—1578.
- [21] 崔银亮. 贵州独山锑矿床成矿物质来源研究[J]. 有色金属矿产与勘查, 1995, 4(4): 193—199.
- Cui Yinliang. Ore forming material sources of the dusan antimony deposit in guizhou province[J]. Geol. Explor. Non Ferrous Metals, 1995, 4(4): 193—199 (in Chinese with English abstract)
- [22] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1—316.
- Zheng Yongfei, Chen Jiangfeng. Stable isotope geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 2000: 1—316 (in Chinese)
- [23] Wright W G, Nordstrom D K. Oxygen isotopes of dissolved sulfate as a tool to distinguish natural and mining-related dissolved constituents[A]. Nelson, J D. U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program-Proceedings of the Technical Meeting, Charleston, South Carolina. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99—4018A[R]. 1999: 99—106.