

都柳江流域水体锑的形态及净化特征研究

刘涛 张翊鹏 吴攀 杨泽延 郝瑶玲 张佳¹

(贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025)

【摘要】: 选择受锑矿开采活动影响较严重的都柳江流域为研究对象, 采集丰水期和枯水期干支流河水及悬浮颗粒物样品, 通过野外水文地质调查和样品分析获取数据, 探明不同地质背景条件下流域水体中锑(Sb)的时空分布及迁移转化, 揭示 Sb 的形态与净化机制。研究表明: 碳酸盐岩区弱碱和氧化性水环境有助于矿渣中辉锑矿溶解; 流域水体锑含量介于 $0.00 \sim 86.30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (丰水期) 和 $5.10 \sim 487.26 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (枯水期), 丰水期稀释作用较强, 含量较低; 由于辉锑矿(Sb_2S_3)氧化分解释放 Sb 和 SO_4^{2-} , 二者含量显著正相关; 干流水体溶解态锑主要以迁移性较强的 SbO_3^- 存在, 沿流向含量降低, 并受污染支流及水库影响; 水体悬浮颗粒物对溶解态锑具有一定的吸附净化作用, 溶解态和颗粒态锑比值介于 $28 \sim 1180$; 稀释作用是水体锑含量降低的主要净化机制, 同时在水利枢纽的调控作用下, 出境断面锑含量可降至 $5.34 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (丰水期) 和 $9.75 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (枯水期)。治理流域内受污染支流, 并借助稀释作用和梯级水利枢纽调节功能, 能够有效降低水体锑含量及输送通量, 预防生态危害。

【关键词】: 都柳江 锑 形态 净化 污染物输送

【中图分类号】: X832 **【文献标识码】:** A **【文章编号】:** 1004-8227(2021)05-1194-08

锑(Sb)是一种具有潜在毒性和致癌性的重金属元素^[1,2], 自然环境中主要以 Sb_2O_3 以及 Sb_2S_3 (辉锑矿) 的形式存在。中国是锑资源大国之一, 锑产量及消费量均居世界前列, 伴随锑矿大规模开采及锑在各行业应用, 锑及其化合物进入环境介质中且不断发生迁移转化导致环境污染愈发严重, 因此锑污染问题一直是环境地球化学领域研究的热点^[3,4]。

天然水体中锑含量一般小于 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 而在人类活动的影响下, 水体中的 Sb 含量会急剧增加^[5]。在天然水系统中, 锑通过与不同物质发生络合作用改变形态从而影响其在水环境中的迁移转化和毒性。大量研究表明, Sb 的环境地球化学行为主要受化学形态影响, 由氧化还原条件决定, 水体中锑主要以 Sb(III)、Sb(V) 两种价态存在, 通常 Sb(III) 毒性显著大于 Sb(V), 但其溶解度和迁移率小于 Sb(V)^[6~8]。Sb 在水中的迁移转化受吸附解吸影响较强, 溶解态与颗粒态 Sb 存在一定联系, 吸附在悬浮颗粒物或沉积物中的 Sb 会导致其迁移速率降低, 而颗粒物流动性和沉积又受到迁移距离及周边植被覆盖程度等因素的影响^[9]。近年来, 针对流域 Sb 污染的研究主要关注单一地质背景下水体及沉积物中 Sb 的来源、空间变化特征以及迁移转化过程^[10~12]。然而现有研究对不同地质背景下 Sb 的净化过程、悬浮颗粒物的净化作用以及溶解态与颗粒态 Sb 的相互作用尚不充分。

贵州省都柳江流域锑矿资源丰富, 且上下游为不同地质环境。本研究以该流域为对象, 运用水文地球化学软件模拟 Sb 在水体中的主要存在形态, 对不同地质背景下水体中 Sb 污染状况、时空变化规律以及 Sb 的净化过程进行研究, 并估算断面 Sb 输送通量, 进一步阐明 Sb 在流域内迁移转化, 对全面认识 Sb 在水环境中的地球化学行为具有重要意义, 可为流域锑污染治理提供理论基础及科学依据。

¹**作者简介:** 刘涛(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水体重金属污染。E-mail: 409468268qq.com

张翊鹏, E-mail: Re.cpzhanggzu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金委员会-贵州省人民政府喀斯特中心项目(U1612442); 贵州大学引进人才科研项目(贵大人基合字(2014)53号)

1 材料与方法

1.1 研究区概况

都柳江是珠江水系西江干流黔江段支流柳江的上源河段，位于贵州省的东南部 (107° 30' E~190° 25' E, 25° 30' N~26° 30' N)，流域地层主要为古老的变质岩，是贵州高原向广西丘陵过渡的斜坡地带，地势西北高东南低。其上下游地质背景不同，上游至三都县境内为典型喀斯特地貌，主要以沉积岩分布为主，碳酸盐岩分布较广，而中下游主要以下江群碎屑岩为主，硅酸盐岩分布较广。河流发源于贵州省黔南州独山县里纳九十九滩，流向自西向东，流经贵州省境内独山、三都、溶江、从江四县后汇入珠江。干流全长 330km，流域面积 15727km²。流域内平均海拔在 800~1000m 之间，河谷坡度陡、落差大，地处亚热带气候，气温高，雨量较为充沛，年平均降水为 1200~1600mm，雨季一般集中在每年的 5~10 月，降雨量约占全年的 70%。流域内以锑矿为主的矿产资源丰富，分布有半坡锑矿、维寨锑矿、兴华锑矿等多个矿山，长期的开采、冶炼活动使得含锑废水、废渣排入表生水环境中，造成流域水环境锑含量超标。

1.2 样品采集

2018 年 5 月(丰水期)以及 2019 年 1 月(枯水期)沿都柳江流域从独山至贵州省出境断面布设干支流采样点 42 个(图 1), 其中干流碳酸盐岩区 9 个、非碳酸盐岩区 15 个, 各点采集水样和悬浮颗粒物样。现场准确记录采样信息, 用流速仪测流法测定断面流量, 使用便携式参数仪 WTW(Multi3410)以及便携式数显溶解氧仪(JPB607A)测定水温(T)、pH 值、溶解氧(DO)、电导率(EC)、氧化还原电位(Eh)等易变参数。每个采样点的 HCO_3^- 用标定的 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液平行滴定两次, 控制误差在 5%以内。水样过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ Millipore 滤膜后分别装入 3 个 50mL 离心管中, 其中一份滴加浓 HNO_3 至 $\text{pH} < 2$ 用于阳离子的测定, 另一份滴加纯 HCl 至 $\text{pH} < 2$ 用于 Sb 的测定。悬浮颗粒物水样经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜过滤后, 收集滤膜用于测定悬浮颗粒物中的 Sb。以上样品采集后均放在冷藏箱中并送回实验室于 4°C 以下保存。



图 1 研究区域及采样点分布图

1.3 样品测试与数据分析

1.3.1 样品测试

悬浮颗粒物样品经冷冻干燥后粉碎加入高压密闭消解罐，用浓盐酸、浓硝酸、氢氟酸在 190℃下消解完全，电热板加热消解液蒸发至近干，稀硝酸溶解后转移至容量瓶定容，用氢化物-原子荧光光度计 (AFS-8510，北京海光有限公司) 测定 Sb 含量；同法

测定水样 Sb 含量,并用离子色谱仪(ICS-1100,美国戴安公司)和原子吸收分光光度计(ICE3500,美国赛默飞世尔科技公司)分别测定阴阳离子含量。实验过程中采用空白样品、标准样品以及 10%的平行样品进行质量控制,平行样品相对误差小于 10%,实验仪器相对标准偏差小于 5%,标准土壤样(GSS-4)Sb 回收率介于 85%~105%。

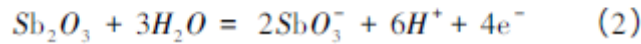
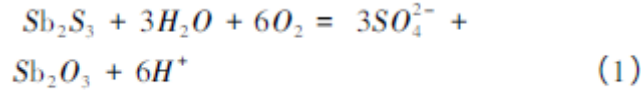
1.3.2 数据分析

运用 Microsoft Excel 2013 和 PHREEQC 水文地球化学模拟软件分别进行数据整理与形态分析,并用 ArcGIS 10.6 和 Origin 2018 绘制图表,其中 PHREEQC 软件是根据输入初始溶液的组分以及数据库中的相关热力学数据,不断计算,最终实现各控制方程的平衡,从而获得输入各组分的形态分布情况^[13]。此外,结合断面流量和污染物含量计算污染物输送通量,公式为 $W=Q \cdot C$,式中:W 为污染物通量($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$),Q 为断面流量($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),C 为污染物含量($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),其中断面流量是使用流速仪(Stalker II SVR)测定流速后乘以断面面积测算^[14]。

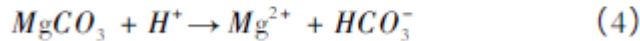
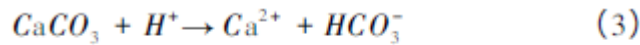
2 结果与分析

2.1 锑污染河流水化学特征分析

都柳江流域丰、枯两期水体平均 pH 分别为 8.02 和 8.14,呈弱碱性,其中上游碳酸盐岩段相对较高,更有利于河道废渣中辉锑矿溶解^[15];溶解氧(DO)平均含量分别为 8.78 和 11.18 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,使水体呈氧化性,氧化还原电位(Eh)平均分别为 135.24 和 166.66 mV,也有助于辉锑矿(Sb_2S_3)氧化分解,如反应方程(1)和(2)。同时在锑污染支流的影响下,由于受稀释程度不同,两期水体锑平均浓度分别为 26.73 和 59.82 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,均超过中国《生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)》及欧盟(EU)《生活饮用水标准》标准限值(5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。



流域上游碳酸盐岩分布广泛,受地质环境影响,在碳酸盐缓冲作用下,硫化物氧化及二氧化碳溶解产生的酸性组分会被中和,主要反应如下:



因此,相较于非碳酸盐岩区,上游碳酸盐岩区 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 及 SO_4^{2-} 等含量较高,电导率(EC)较大。进一步借助 PHREEQC 水化学软件计算,碳酸盐岩区丰、枯两期水体白云岩 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ 处于溶解饱和状态,饱和指数(SI)介于 0.12~1.64 之间。在辉锑矿溶出及水-岩相互作用下,由于来源有关或相同,Sb 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等离子浓度均呈显著正相关,丰水期相关系数分别为 0.81 ($p<0.01$)、0.75 ($p<0.01$)和 0.86 ($p<0.01$),枯水期分别为 0.50 ($p<0.05$)、0.42 ($p<0.05$)和 0.89 ($p<0.01$)。

Sb 的迁移性、生物可利用性以及毒性强弱主要取决于其存在形态。水体酸碱性和氧化还原条件是影响重金属锑形态的主要因素^[16]。在 pH 值呈弱碱性同时氧化还原电位(Eh)介于-140~360 mV 条件下,水体 Sb 主要以五价存在^[17]。都柳江丰枯两期水体呈弱碱性,氧化还原电位均高于 69 mV,推测 Sb 以五价为主。结合 pH、Eh 等水化学基本参数,运用 PHREEQC 水化学软件进一步模拟计算,表明都柳江干流水体溶解态 Sb 形态主要包括 SbO_3^- 、 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 、 SbO_2^+ 等,其中 SbO_3^- 的水溶性和迁移性较强,含量占

99%以上,与湖南省锡矿山、渤海湾锑的研究结果相似^[18,19]。

2.2 流域水体中不同相态锑含量变化分析

2.2.1 水体溶解态锑含量变化

都柳江丰水期和枯水期干流水体溶解态锑含量范围分别介于 $0.00\sim 86.30$ 和 $5.10\sim 487.26\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,低于广西大厂锑矿附近三岔河 ($163.00\sim 5475.00\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),但显著高于大冶铁山地区西港河 ($0.40\sim 32.00\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 新西兰河流 Waikato ($0.30\sim 0.90\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[20~22]。干流水体 Sb 含量从上游到下游呈梯级变化特征,可分为百泉镇城东村至大河镇大河村段 (G2~G9,约 42km)、大河镇大河村段至榕江县古州镇场坝社区段 (G9~G19,约 118km) 和榕江县古州镇场坝社区段至三江县梅林乡石碑村段 (G19~G24,约 80 公里) (图 2a)。百泉镇至大河镇段水体 Sb 主要来自大夹沟和维寨河两条支流,丰枯两期平均含量分别为 50.92 和 $134.89\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;三都县大河镇至榕江县古州镇段主要来自坝辉河和高旧溪,两期平均含量分别为 20.87 和 $31.06\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;而古州镇场坝社区段至梅林乡段 (G19~G24) 支流水质较好 (丰: $0.71\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、枯: $3.65\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),对干流水质起到一定的调节改善作用,两期水体 Sb 含量相差较小,分别为 6.81 和 $12.56\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从百泉镇至合江镇 (G2~G7)、都江镇至定威水族乡 (G13~G17) 受污染支流 Sb 含量变化影响较大,丰水期 Sb 含量比枯水期低。水体自净作用下,在污染支流下游,干流丰枯两期 Sb 含量降低且差异减小。至贵州出境断面 (G24),丰枯两期含量分别为 5.34 和 $9.75\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,仍高于对照断面 (G1)。结果表明,支流汇入影响下,干流溶解态 Sb 含量呈现一定的波动,当污染支流汇入后 (大夹沟、维寨河、坝辉河、高旧溪) 干流水体 Sb 含量增加,碳酸盐岩区尤为明显^[10,11]。

由于都柳江上游属于锑成矿地质背景段,其土壤中的 Sb 含量约 $26\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[23],高于贵州土壤背景值 ($2.24\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 及中国土壤背景值 ($1.06\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。受水-土相互作用影响,对照断面水体 Sb 含量高于天然水体 ($<1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[5,24]。G2 断面 Sb 含量达到最高,受稀释及吸附自净作用影响,G2~G3 段 Sb 含量降低明显。另外在丰枯两期 G6~G7 段水体 Sb 含量呈现升高趋势,是由于两断面间冷水沟水库及污染支流下游河道沉积物 Sb 含量较高^[11]。卢莎莎等^[12]运用 XRD 技术对沉积物进行分析发现铁氧化物 (FeOOH) 为主要矿物,其结合态 Sb 可在水库沉积环境中还原释放进入水体,造成二次污染^[25~28],同时河道其它残留含锑矿物也会产生影响。此外,2010 年历史数据显示从上游至下游出境断面都柳江水体 Sb 含量逐渐降低,尤其在碳酸盐岩区 (G2~G9) 降低显著 (图 2b)。总之,当前及历史数据均显示都柳江干流水体利用稀释及吸附等自然作用对高含量 Sb 净化效果更加显著,尤其是上游碳酸盐岩区。

2.2.2 水体颗粒态锑含量变化

都柳江流域丰水期悬浮颗粒物平均含量 $38.86\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 3)。对照断面 (G1) 悬浮颗粒物含量为 $6.40\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,碳酸盐岩区,大夹沟支流汇入后略有降低 (G2),随后颗粒物含量逐渐升高,至 G6 断面达到最大,经冷水沟水库拦截沉淀后显著降低;非碳酸盐岩区,坝辉河、高旧溪支流汇入后,G13~G14 段、G15~G16 段颗粒物含量分别增加 4.89 、 $2.23\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表明支流来水对干流颗粒物含量贡献较小。受梯级电站大坝施工及其他人为活动影响,G9 断面、G19~G24 段颗粒物含量较高。

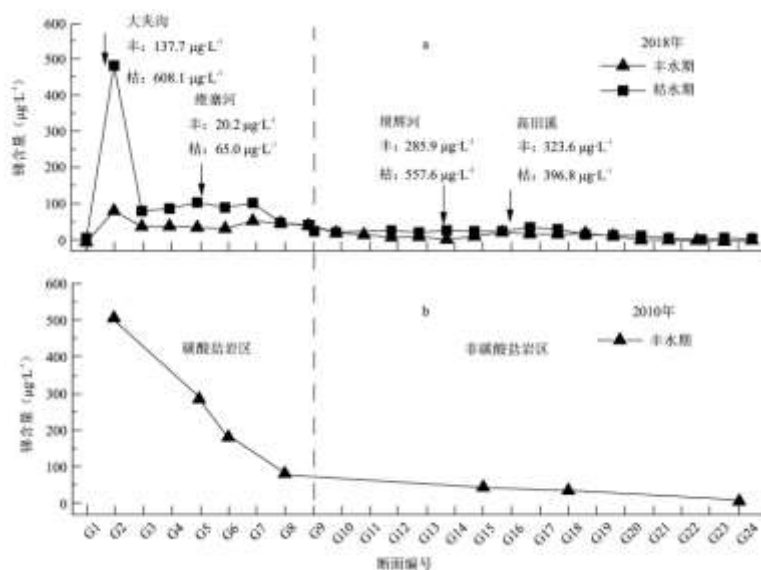


图2 都柳江干流水体丰、枯两水期 Sb 含量及历史变化^[12]趋势图

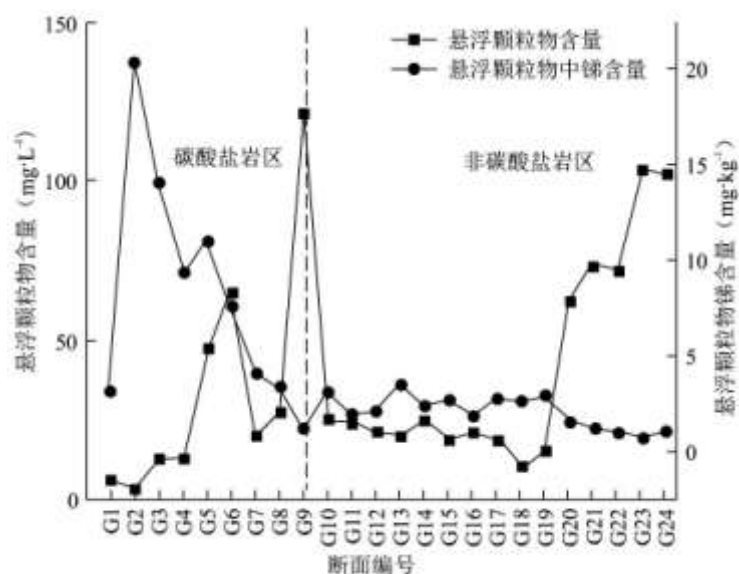


图3 都柳江干流丰水期水体、悬浮颗粒物中 Sb 含量变化趋势图

悬浮颗粒物重金属含量受其来源及其所在水环境的共同影响^[29]。受锑成矿特殊地质背景的影响，对照断面(G1)悬浮颗粒物 Sb 含量为 $3.18\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，是我国西南地区水系沉积物中 Sb 平均含量($1.38\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的 2.30 倍^[21]。G2 断面悬浮颗粒物 Sb 含量最高，在碳酸盐岩区 G8 断面处降低至对照水平。从 G2~G6 段、G19~G24 段，随悬浮颗粒物含量的增多，Sb 含量降低。在非碳酸盐岩区，受坝辉河和高旧溪附近矿区的影响，悬浮颗粒物 Sb 含量有升高波动。至出境断面(G24)悬浮颗粒物 Sb 含量低于对照断面。与溶解态 Sb 分布相同，颗粒态 Sb 分布也与矿山有关。

相关性分析表明流域内水体颗粒态 Sb 与溶解态 Sb 呈显著正相关，相关系数为 0.76 ($p<0.01$)。是由于含铁氧化物悬浮颗粒物对溶解态 Sb 具有一定的吸附作用，从而使得 Sb 在水体固液两相间存在分配关系。溶解态和颗粒态 Sb 含量比值介于 28 和 1180

之间,表明都柳江水体中 Sb 主要以溶解态为主。另外发现在 G2~G6 段不同相态 Sb 的比值呈降低趋势,在 G7~G19 段较高,然后又逐渐降低,整体变化趋势呈现降低-升高-降低的特征,进一步表明溶解态 Sb 在迁移的过程中可能被悬浮颗粒物中含有的铁氧化物吸附而向颗粒态 Sb 转化^[30]。

2.3 锑在水体中的自然净化

2.3.1 锑的稀释作用

河流锑含量受水文条件的影响,都柳江干流流量主要受支流补给及水库调节作用控制。从断面 G1~G21 流量不断增加,然而受从江航电枢纽蓄水调节影响,出境断面 G24 流量相对减小。从断面 G2~G9 流量增加约 9.6 倍,断面 G9~G19 增加约 12.1 倍,断面 G19~G24 流量降低约 1 倍。污染支流 Z1 和 Z2 流量之和为 $1.65\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,约为断面 G9 流量的 1/11;污染支流 Z7~Z11 流量之和为 $80.08\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,约为断面 G9~G19 流量增加量的 1/3;上游段污染支流受稀释作用相对更强,Sb 含量降低显著。

2.3.2 锑的吸附沉淀作用

悬浮颗粒物吸附沉淀是降低水体溶解态 Sb 含量的途径之一,受颗粒物吸附净化作用强弱的影响,从断面 G2~G4,无污染支流汇入,溶解态 Sb 通量降低约 13.9%;断面 G17~G19 也无污染支流汇入,溶解态 Sb 通量降低仅约 0.8%。表明上游段稀释及吸附作用均较强,Sb 污染净化显著,而下游段两种净化作用均较弱,Sb 含量降低较小。稀释作用相比吸附沉淀作用更强,因此从断面 G2~G19 虽然 Sb 含量降低,但通量整体呈增加趋势。断面 G24 比 G19Sb 通量显著降低,主要是因为从江杭电枢纽泄水量较小。在断面 G4~G9 间,去除支流 Z2 和 Z3 的通量贡献,仍有 $68.24\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$ 的通量剩余,表明该段干流可能存在河道堆渣及冷水沟水库沉积物锑释放贡献。因此,在流域梯级大坝建设过程中有必要考虑控制大坝对含 Sb 颗粒物的拦截及二次释放,同时统筹管理好流域内已建和在建梯级电站的蓄排水量,利用好各段支流的稀释能力,控制水体 Sb 含量,降低流域水体 Sb 污染生态风险。

3 结论

(1)都柳江受污染支流及河道沉积物影响,干流水体锑平均含量为 $26.73\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (丰水期)和 $59.82\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (枯水期),丰水期降雨多流量较大,含量较低;水体锑来源于辉锑矿(Sb_2S_3)溶解,河流中 Sb 与 SO_4^{2-} 含量呈显著正相关。

(2)碳酸盐岩区水体主要离子含量高于非碳酸盐岩区,且呈弱碱性,更有助于 Sb_2S_3 在氧化环境中溶解;水体 Sb 主要以迁移性较强的 SbO_3^- 存在,净化过程以稀释为主,同时存在一定的悬浮颗粒物吸附,并且在碳酸盐岩区两种净化作用较强;在吸附作用下溶解态锑含量沿流向逐渐降低,向颗粒态转化,两种形态锑比值介于 28~1180。

(3)污染支流的治理及源头控制是降低干流锑含量的关键,同时统筹管理好流域内已建成和在建梯级电站的蓄排水量,并利用好各段支流的稀释能力,有助于降低干流水体锑含量。

参考文献:

- [1]HE M C,WANG X Q,WU F C,et al.Antimony pollution in China[J].Science of the Total Enviroment,2012,421-422: 41-50.
- [2]ELSHANAWANY S,FODA N,HASHAD D I,et al.The potential DNA toxic changes among workers exposed to antimony trioxide[J].Environmental Science and Pollution Research,2017,24(13):12455-12461.

-
- [3]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.
- [4]HERATH I, VITHANAGE M, BUNDSCHUH J. Antimony as a global dilemma: geochemistry, mobility, fate and transport[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 545–559.
- [5]FILELLA M, BELZILE N, CHEN Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural water: I. Occurrence[J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, 57(1–2): 125–176.
- [6]周建伟, 温冰, 周爱国, 等. 环境中锑污染及锑同位素示踪研究进展[J]. *自然杂志*, 2017, 39(2): 120–130.
- [7]LI J Y, ZHENG B H, HE Y Z, et al. Antimony contamination, consequences and removal techniques: A review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 156: 125–134.
- [8]吴法翰. 锑在环境中的形态变化及生物毒性研究[J]. *节能*, 2018, 37(8): 86–87.
- [9]KRIBEK B, MAJER V, PASAVA J, et al. Contamination of soils with dust fallout from the tailings dam at the Rosh Pinah area, Namibia: Regional assessment, dust dispersion modeling and environmental consequences[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 144: 391–408.
- [10]LI L, TU H, ZHANG S, et al. Geochemical behaviors of antimony in mining-affected water environment (Southwest China) [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41(6): 2397–2411.
- [11]宁增平, 肖青相, 蓝小龙, 等. 都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险[J]. *环境科学*, 2017, 38(7): 2784–2792.
- [12]卢莎莎, 顾尚义, 韩露, 等. 都柳江水体-沉积物间锑的迁移转化规律[J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2013, 30(3): 131–136.
- [13]赵庆凯, 桑培伦, 李顺, 等. PHREEQC 在 Pu 的种态分布及废水处理中的应用[J]. *科学技术与工程*, 2019, 19(17): 357–362.
- [14]谢福伟. 萧江流域污染成因识别及综合整治措施研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2018.
- [15]BIVER M, SHOTYK W. Stibnite (Sb₂S₃) oxidative dissolution kinetics from pH 1 to 11[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 79(3): 127–139.
- [16]周四黎, 游先武, 伍小兵. 重金属在环境中的化学形态分析研究进展[J]. *化工设计通讯*, 2016, 42(9): 122.
- [17]MITSUNOBU S, TAKAHASHI Y, SAKAI Y, et al. Interaction of synthetic sulfate green rust with antimony(V) [J]. *Environmental science & technology*, 2009, 43(2): 318–323.
- [18]LIU F Y, LE X C, MCKNIGHT-WHITFORD A, et al. Antimony speciation and contamination of waters in the Xikuangshan antimony mining and smelting area, China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2010, 32(5): 401–413.

-
- [19]DUAN L Q, SONG J M, XU Y Y, et al. The distribution, enrichment and source of potential harmful elements in surface sediments of Bohai Bay, North China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1-3):155-164.
- [20]张晓军, 胡明安. 大冶铁山地区河流水体及水系沉积物中重金属元素分布特征[J]. *地质科技情报*, 2006, 25(2):89-92.
- [21]李玲, 张国平, 刘虹, 等. 广西大厂多金属矿区河流中 Sb 和 As 的迁移及环境影响[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(6):682-687.
- [22]WILSON N, WEBSTER-BROWN J. The fate of antimony in a major lowland river system, the Waikato River, New Zealand[J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(12):2283-2292.
- [23]冯济舟. 贵州省地球化学图集[M]. 地质出版社, 2008.
- [24]PIERART A, SHAHID M, SEJALON-DELMAS N, et al. Antimony bioavailability: Knowledge and research perspectives for sustainable agricultures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 289:219-234.
- [25]GUO W J, FU Z Y, WANG H, et al. Environmental geochemical and spatial/temporal behavior of total and speciation of antimony in typical contaminated aquatic environment from Xikuangshan, China[J]. *Microchemical Journal*, 2018, 137:181-189.
- [26]XU L B, WU F C, ZHENG J, et al. Sediment records of Sb and Pb stable isotopic ratios in Lake Qinghai[J]. *Microchemical Journal*, 2011, 97(1):25-29.
- [27]XI J H, HE M C, LIN C Y, et al. Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition[J]. *Microchemical Journal*, 2011, 97(1):85-91.
- [28]WANG X Q, HE M C, XI J H, et al. Antimony distribution and mobility in rivers around the world's largest antimony mine of Xikuangshan, Hunan Province, China[J]. *Microchemical Journal*, 2011, 97(1):4-11.
- [29]张莉, 袁丽娟, 张大文, 等. 鄱阳湖丰水期悬浮颗粒物重金属的空间分布格局[J]. *环境化学*, 2017, 36(10):2219-2226.
- [30]WU X D, SONG J M, LI X G, et al. Behaviors of dissolved antimony in the Yangtze River Estuary and its adjacent waters[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(8):2292-2303.