

文章编号:1672-9250(2007)02-0176-07

锑的表生地球化学行为与环境危害效应

宁增平^{1,2}, 肖唐付¹

(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, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 锑(Sb)是一种典型的有毒有害重金属元素。由于自然过程和人为活动的影响, 锑及其化合物广泛分布于大气、土壤、水体等表生环境中, 锑的环境污染日益严重。Sb不是植物必需元素, 但能够被植物体及农作物吸收。Sb对人体和动物体产生慢性毒性及潜在致癌性。本文主要通过分析Sb的主要矿物、锑及其化合物在表生环境中的分布与迁移特性, 来阐述人体可能的锑暴露途径及由此产生的环境危害效应。

关键词: 锑; 毒性; 分布; 迁移; 环境危害

中图分类号: X142

文献标识码: A

锑(Sb)是一种典型的有毒有害重金属元素, 位于元素周期表中第5周期V A族, 原子序数和原子量分别为51和121.75^[1-2]。锑原子最外层电子结构为 $5s^2 5p^3$, 以 p^3 填充形式出现, 较易失去电子和捕获电子, 使得锑具有较强的活性。自然界中, 锑常以 Sb^{3+} 化合物的形式存在, 主要是 Sb_2O_3 (锑白)和 Sb_2S_3 (生锑)两种^[1, 3]。锑及其化合物用途广泛, 主要用于生产陶瓷、玻璃、电池、油漆、烟火材料及阻燃剂, 其中制作阻燃剂是锑的主要用途。此外, 锑还用于生产合金及用做驱虫剂等^[2-4]。世界锑矿保有储量大约4百万吨(中国占50%以上), 随着对锑需求量的增大, 世界上锑矿产量逐年增加, 2005年约为11.7万吨^[5](表1)。

长期以来, 人们一直专注于锑矿床的地质构造条件^[6]、成矿地球化学机理^[7-8]、矿床地质特点^[9-10]和地球化学找矿标志及预测^[11-13]等方面的研究, 却较少关注由于锑矿化区自然风化作用下Sb的表生地球化学过程, 以及锑矿开发利用而引发的环境问题。随着锑及其化合物的广泛应用, 由此引发的环

境问题日益凸现, 锑的环境问题逐渐引起了社会与学术界的关注。

表1 2005年世界锑矿产量、储量和保有储量

Table 1. World mine production, reserves, and reserve base of antimony in 2005

国家	产量/t	储量/t	保有储量/t
美国	—	80 000	90 000
玻利维亚	2 500	310 000	320 000
中国	105 000	790 000	2 400 000
俄罗斯	—	350 000	370 000
南非	5 300	44 000	200 000
塔吉克斯坦	1 800	50 000	150 000
其他国家	2 200	150 000	330 000
世界总量	117 000	1 800 000	3 900 000

1 锑的分布与存在形式

锑广泛分布于各种地质体中, 在地壳中的含量很低, 丰度约为 $(0.2 \sim 0.4) \times 10^{-6}$ (表2)^[2, 16]。但锑的浓集系数高达25 000, 是典型的聚集元素^[16], 其浓集成工业矿床的能力很强, 可以富集成单一锑矿床(如世界著名的锑都——锡矿山)^[1, 17]。同时, 锑属于亲铜元素, 与砷、金、铋的地球化学性质相似。此外, 锑与汞的地球化学特征也较相似。因此, Sb常以类质同像的形式与As、Bi、Hg等元素组合, 形成各种硫酸矿物和复硫化物, 如黝铜矿($Cu_{12}Sb_4S_{13}$)—砷黝铜矿

收稿日期: 2006-10-09; 修回日期: 2007-12-22

基金项目: 中国科学院“西部之光”项目。

第一作者简介: 宁增平(1980—), 男, 博士研究生, 主要从事环境地球化学研究。

($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$)、硫铋锑银矿 [$\text{Ag}(\text{Sb}, \text{Bi})\text{S}_2$]、硫汞锑矿 (HgSb_4S_8) 等。Sb 也可以以独立的硫化物形式, 与 As 和 Hg 等形成共生矿床^[1]。

自然界中 Sb 多以化合物的形式存在, 主要是 Sb_2S_3 和 Sb_2O_3 两种^[1, 3]。由于锑的强活性和化学性质的多样性, 自然界中已发现的 Sb 矿物达 175 种^[11, 20]。在我国锑矿床中发现的锑矿物约有 32 种 (表 3), 主要以四种形式存在: (1) 自然金属和金属互化物; (2) 硫化物与硫盐矿物; (3) 卤化物或含卤化

物; (4) 氧化物与氢氧化物^[1]。

表 2 各地质体中锑元素丰度

Table 2. Antimony abundance in various geological media

地质体	$w(\text{Sb})/(\text{mg}/\text{kg})$	参考文献
宇宙丰度	0.246	[18]
球粒陨石	0.1	[19]
地壳丰度	0.2~0.4	[2, 16]
上陆壳丰度	0.2~0.31	[14, 15]
下陆壳丰度	0.2~0.3	[14, 15]
陆壳丰度	0.2~0.3	[14, 15]

表 3 我国矿床中的锑矿物

Table 3. Antimony minerals in ore deposits of China

	序号	矿物名称	化学式	Sb 含量 (%)
自然化合物与金属互化物	1	自然锑	Sb	100
	2	六方碲锑钨镍矿	(Ni, Pd)(Te, Sb)	—
	3	碲锑钨矿	PdSbTe	—
	4	硒锑矿	Sb_2Se_3	—
	5	砷锑矿	AsSb	61.9
硫化物与硫盐	6	辉锑矿	Sb_2S_3	71.69
	7	红锑	$\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$, $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$	75.24~77.15
	8	黝铜矿	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	0~29.50
	9	车轮矿	CuPbSbS_3	24.7
	10	硫铜锑矿	CuSbS_2	48.81
	11	硫锑铁矿	FeSbS	57.76
	12	辉锑铁矿	FeSb_2S_4	56.95
	13	硫锑铅矿	$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	25.9
	14	脆硫锑铅矿	$\text{Pb}_4\text{FeSb}_5\text{S}_{14}$	35.39
	15	斜硫锑铅矿	$\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$	37.79
	16	脆银矿	Ag_5SbS_4	15.42
	17	硫锑银矿	Ag_3SbS_3	22.48
	18	辉锑银矿	AgSbS_2	41.44
	19	辉锑铅银矿	$\text{Pb}_2\text{Ag}_3\text{Sb}_2\text{S}_8$	28.25
	20	硫锑铜银矿	$(\text{Ag}, \text{Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$	7.29
	21	辉锑锡铅矿	$\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$	11.6
	22	硫锑锡铁铅矿	$\text{Pb}_4\text{FeSn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{15}$	11.68
	23	硫汞锑矿	HgSb_4S_8	51.58
	24	含铅锑黄铁矿	$(\text{Fe}, \text{Sb}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Sn}, \text{Cu})_7\text{S}_{12}$	7.02
卤化物或含卤化物	25	氯锑铅矿	PbSbO_2Cl	30.71
氧化物	26	锑华	Sb_2O_3	83.53
	27	黄锑华	$\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	76.37
	28	锑赭石	Sb_2O_4	79.16
	29	锑钙石	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mn})_2\text{SbO}_8(\text{Fe}, \text{OH}, \text{O})$	21.21
	30	铋细晶石	$(\text{Na}, \text{Cs})\text{Bi}(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sb})_4\text{O}_{12}$	—
	31	水锑钙石	$\text{CaSb}_2\text{O}_6 \cdot \text{OH}$	76.37
	32	方锑矿	Sb_2O_3	83.53

由于金属锑的熔点 ($630.5\text{ }^\circ\text{C}$) 和沸点 ($1635\text{ }^\circ\text{C}$) 较低^[2], 高温时挥发性较强。因此, 在地球物质熔融分异过程中, 锑趋向于集中在地壳上部, 同时在岩浆岩中也有从基性岩向酸性岩集中的趋势^[1]。在岩浆岩中 Sb 的平均含量范围为 $0.1\sim 0.26\text{ mg}/\text{kg}$, 在沉积岩中 Sb 的平均含量范围为 $0.0\sim 2.0\text{ mg}/\text{kg}$, 变质岩中 Sb 的含量与其原岩相似, 含量范围为 $<1\sim 3.1\text{ mg}/\text{kg}$ (表 4)。Sb 明显聚集于泥质沉积物中 ($1.5\sim 2.0\text{ mg}/\text{kg}$), 在黑色页岩中最为富集

($300\text{ mg}/\text{kg}$), 而砂岩中 Sb 含量极低, $<0.1\text{ mg}/\text{kg}$ 。另外, 粘土矿物中 Sb 的平均含量约为 $1.0\text{ mg}/\text{kg}$ ^[1]。世界土壤中 Sb 的平均含量约为 $1\text{ mg}/\text{kg}$ ^[3], 美国土壤中 Sb 的背景含量 $<1\sim 8.8\text{ mg}/\text{kg}$, 平均为 $0.48\text{ mg}/\text{kg}$ ^[21], 我国土壤中 Sb 的背景含量范围为 $0.38\sim 2.98\text{ mg}/\text{kg}$ ^[4]。天然水体中锑的背景浓度一般低于 $1\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$; 在温泉及地热水中锑的浓度可达 $500\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ 以上; 海水中锑的浓度则较低, 约为 $0.20\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ ^[3]。

表4 主要类型岩石中以及土壤中、淡水中 Sb 的平均含量
Table 4. Average content of antimony in rocks, soils, and freshwater

介质	w/(mg/kg)	文献	介质	w/(mg/kg)	文献	介质	w/(mg/kg) 或 $\rho/(\mu\text{g/L})^*$	文献	
主要类型岩石	超基性岩	0.1	主要类型岩石	碳酸岩	0.2	土壤	苏格兰土壤	0.29~1.3 [23]	
	基性岩	0.1		深海沉积碳酸岩	0.1		挪威土壤腐殖质层	0.17~2.20 [3]	
	正长岩	0.x		石英岩	<1~1.5 ^①		保加利亚土壤	0.82~2.32 [24]	
	闪长岩	0.2		板岩和千枚岩	0.3~1.9 [1,22]	淡水	世界河水	<1 [3]	
	富钙酸性岩	0.2		片岩	1~3.1 ^①		欧洲河水	0.248 [3]	
	贫钙酸性岩	0.2		片麻岩	<1 ^①		意大利地表水	<0.006~0.073[26]	
	花岗岩等	0.26		闪岩和绿岩	<1~1.5 ^①		美国河水	0.27~0.98 [27]	
	页岩	1.5		土壤	世界土壤		1 [3]	日本河水和湖水	0.07~0.46 [28]
	页岩+粘土	2			美国土壤		<1~8.8 [21]	美国新墨西哥北部 地表和地下水	<1.1 [29]
	砂岩	0.0x			中国土壤		0.38~2.98 [4]		

注:①表示含量范围; * 水中 Sb 的质量浓度。

2 锑的表生地球化学行为

虽然 Sb 在地壳中的含量很低,但是锑矿石自然风化和采矿、冶炼、化石燃料的燃烧以及锑化合物的广泛使用等人为活动,增加了表生地球化学环境中锑的含量,造成了大气、水体、土壤等的 Sb 污染。

锑化合物具有一定的挥发性,废物焚烧、化石燃料的燃烧、金属冶炼等使 Sb 主要以氧化物的形式进入大气^[30]。大气中锑的浓度一般低于 170 ng/m³,锑冶炼厂和锑制品厂区域附近,大气中锑的浓度可能超过 1000 ng/m³^[21]。通常,锑微粒在大气中滞留数天,而对于吸附在细微飘尘颗粒物上的锑微粒能在大气中滞留一个月以上。因此,生活于锑污染区的居民可能从大气中吸入高浓度的锑。此外,锑也可以随大气迁移至远离污染源的地区,并随雨、雪、尘埃等降落至水体、土壤中,形成跨区域远程污染。Krachler 等^[31]通过对北极圈冰、雪中锑含量的研究发现,过去的三十年内,北极圈大气中锑的含量增加了 50%。进一步证实了跨区域锑污染及全球性锑污染的可能性。因此,对于大气锑污染需要引起广泛关注。

在未污染的河(湖)水等天然水体中,锑的浓度通常低于 1.0 $\mu\text{g/L}$ ^[3],在未开采的矿化区,水体中锑的浓度也仅为 8.0 $\mu\text{g/L}$ ^[21],没有明显的增加。这主要是因为锑矿物的溶解度较低,大部分不溶于水,且易吸附在水体沉积物上。锑化合物常被用作水管焊接的焊料,但锑的低溶解性及合金的良好封闭性,使得 Sb 并不会进入饮用水中对人体产生危害^[21]。

而 Shotyk 等^[32]通过对欧洲和加拿大数十个品牌的 PET 桶(瓶)装水中锑的含量变化研究发现,PET 容器中的 Sb 通过渗滤进入饮用水,而且 Sb 含量随保存时间的延长而逐渐增加。在采矿区以及冶炼厂附近,水体中 Sb 的浓度会不同程度的增加。Routh 等^[33]对一铅锌矿附近水体中微量金属元素含量的研究发现,矿区附近水体中 Sb 的浓度范围为 3.2~44.8 $\mu\text{g/L}$ 。有报道称,在一个污水处理厂的废水中,Sb 的浓度可高达 2 100 $\mu\text{g/L}$ ^[4]。可见,采矿、冶炼等人为活动会迅速增加水体中锑的浓度,人为活动可能是导致水体锑污染的主要因素。天然水体中锑的形态、含量、来源及其化学性质等,Filella 等^[3, 34]进行了详细的阐述。

土壤中,锑的含量通常低于 1 mg/kg,但在锑矿化区及冶炼厂等附近土壤中,锑的含量会骤增。据统计,全球估计每年有 $(4.7\sim 47)\times 10^6$ kg 的 Sb 随污水输入土壤^[35]。何孟常等^[36]对湖南锡矿山锑矿区调查发现,土壤中的 Sb 含量范围为 100.6~5 045 mg/kg。Ainsworth 等^[37]在英格兰东北部一个锑冶炼厂附近土壤中发现锑的最高含量达 1 489 mg/kg。另外,由于汽油等的燃烧和 Sb 在轮胎和制动衬面中的广泛应用,公路附近的土壤中 Sb 的含量也有一定程度的增加^[38]。美国 ATSDR^[21]指出,环境中的锑绝大部分最终将沉降在土壤或沉积物中,它将强烈的吸附在含 Fe、Mn 或 Al 等氢氧化物胶体及其它有机颗粒物上。Flynn 等^[39]和 Wilson 等^[40]研究证实,在冶炼厂附近土壤中,锑的含量很高,但是 Sb 的迁移性和生物有效性很低,不容易被

植物体所吸收。Sb 的低迁移性是其地球化学赋存形态决定的, Sb 趋向于在土壤中以低溶性的硫化物形式存在^[41]; 或者吸附在不迁移的 Fe、Al 氢氧化物上; 或者与有机物(如腐殖酸)有关^[42, 43]。但是, 有研究认为, 当矿山废渣和冶炼厂的熔炼渣被释放进入高 pH 环境时, 被吸附的 Sb 将会发生解吸附, 因为在高 pH 条件下, Fe、Al 氢氧化物等对 Sb 的吸附能力将会减弱^[39-40]。另外, Nakamaru 等^[44]研究发现, pH 值和磷酸盐浓度会影响 Sb 在土壤-溶液系统中的分配系数, 即影响土壤中可迁移的 Sb 含量。总之, 尽管有研究者已经发现了影响土壤中锑分布、存在形式、迁移转化的某个或某几个因素, 但还缺少系统研究。同时, 由于地域性的差别, 不同因素在不同区域的影响程度也不同。另外, 当前研究主要集中在酸性土壤环境中, 而对于碱性土壤环境中的研究很少。

表生环境中 Sb 的增加, 必然会影响到植物体及农作物的生长。Sb 不是植物必需元素, 土壤中 Sb 的迁移性也低; 但是, 当 Sb 以溶液的形式存在时, Sb 很容易被植物吸收, 并与必要的代谢物竞争^[45-47]。Hammal 等^[41]通过对 Sb 污染与背景地区菠菜中 Sb 的含量以及菠菜盆栽实验研究发现, 分别种植于 Sb 污染地区和背景地区土壤中的菠菜, 其叶子中 Sb 的含量相似, 约为 2.2 mg/kg, 没有明显差异, 土壤中仅有 0.06%~0.59% 的 Sb 具有一定的迁移能力; 而盆栽实验显示, 当土壤中加入一定量迁移性较高的 Sb, 将提高土壤中 Sb 的生物有效性, 菠菜叶子中的 Sb 含量迅速增加, 达到 399 mg/kg。Baroni 等^[45]研究发现, 当土壤中 Sb 的可迁移部分较高时(139~793 mg/kg), 藿香(*Achillea ageratum*), 车前草(*Plantago lanceolata*) 和狗筋麦瓶草(*Silene vulgaris*) 能强烈富集 Sb, 藿香(*Achillea ageratum*) 叶子和花中 Sb 的含量分别为 1 367 和 1 105 mg/kg, 车前草(*Plantago lanceolata*) 根部 Sb 的含量为 1150 mg/kg, 狗筋麦瓶草(*Silene vulgaris*) 新芽中 Sb 的含量为 1 164 mg/kg。Murciego 等^[48]在西班牙 Extremadura 锑矿区发现黏迪里菊(*Dittrichia Viscosa*) 强烈富集 Sb, 约为 1 136.0 mg/kg。可见, 一旦土壤中 Sb 可迁移部分的含量提高, 植物体中 Sb 的含量也将相应提高。因此, 耕作、施肥等一系列人为活动以及环境状况的变化可能会在一定程度上改变土壤中 Sb 的迁移性, 进而影响到 Sb 的生物有效性。有关 Sb 与植物体内何

种代谢物竞争及竞争机理的研究极少, 鲜有报道。另外, Sb 的生物有效性和毒性还取决于 Sb 的形态。有研究证实 Sb(III) 的毒性是 Sb(V) 的 10 倍左右^[49]。He^[50] 等通过水稻盆栽实验研究发现, Sb 的使用量与 Sb 的形态(III、V) 都会影响水稻的产量和生长, 而且 Sb(III) 比 Sb(V) 影响程度更大。目前, 有关锑的生物有效性的研究资料还不多, 尤其有关锑的有机物的研究特别少, 需要深入研究。

3 锑的环境危害效应

大气、水体、土壤、植物体中的 Sb, 通过皮肤接触、呼吸、食物链等途径最终将进入人体及动物体内。锑及所有的锑化合物对人体都有毒性, Sb 对人体的毒性作用是由于 Sb 与蛋白质内的巯基(-SH) 具有很强亲和力, 在人体内 Sb 与巯基(-SH) 结合, 抑制某些巯基酶如琥珀酸氧化酶的活性, 干扰了体内蛋白质及糖的代谢, 损害肝脏、心脏及神经系统, 还对粘膜产生刺激作用^[51]。口服锑化合物或接触、吸入高浓度的锑尘与烟雾会引起急性锑中毒, 主要表现为食欲减退、口渴、呕吐、腹泻、腹痛、头晕、乏力及肢端感觉异常、肝肿大、血尿、痉挛、心律紊乱、血压下降、虚脱等现象。最常见的是慢性锑中毒, 长期接触低浓度的锑及锑化合物粉尘或烟尘后会引发乏力、头晕、头痛、失眠、食欲减退、恶心、皮疹、腹痛、胃肠功能紊乱、胸闷、虚弱等慢性中毒症状; 而长期吸入低浓度锑粉尘及锑烟雾可产生肺尘病^[51-53]。Lobanova 等^[54]通过对锑酸盐矿化区暴露工人的临床与发病特征研究发现, 16% 的个体显现出慢性支气管炎。有研究者怀疑 SbH₃ 是婴儿猝死综合症的可能因素之一^[55]。另外, 许多研究者认为, 锑化合物对人体的免疫、神经系统、基因、发育等都具有潜在的毒性^[20, 53, 56, 57]。此外, 不同价态 Sb 的毒性也已经有了一定的研究^[51, 56]。但是, 总体上, 当前的研究都主要是利用小动物进行实验室毒理实验等微观研究, 事实上这种研究方法并不能真实反映 Sb 对人体的影响。因此, 锑及其化合物对人体健康的具体影响及毒害机理并不十分清楚, 缺少有关的资料及科学依据。

4 结语与展望

锑及其化合物是一种具有慢性毒性和潜在致癌性的危险物质, 一旦进入表生环境中, 必然会对动植物体产生毒害效应, 并通过食物链、呼吸、直接接触

等途径进入人体,对人类健康产生危害。锑及其化合物已被美国环保局及欧盟列为优先防治污染物,同时也是日本环境厅密切关注的污染物。在巴塞尔公约中关于危险废物的越境迁移限定中将锑列入危险废物之列。中国作为锑储量及生产量世界第一的大国,更应该关注锑污染的调查与研究,评价锑的毒性和生物有效性。

因此,在以后的研究工作中,应该重点进行以下方面的研究:

(1)对锑矿化区内(尤其是在喀斯特脆弱生态环境下),由于自然风化及人为活动等引起的锑污染及锑的地球化学循环、迁移转化机制等进行深入调查研究,为治理锑污染提供理论依据。

(2)锑化合物具有一定挥发性,在废物焚烧、化石燃料燃烧、金属冶炼过程中很容易形成粉尘及烟雾进入大气,并且滞留时间较长,容易引起跨区域污

染。因此,应该加强对大气中锑的监测,深入研究Sb在大气中的赋存形态及其影响因素,进一步调查大气中的Sb对人体及动物体的影响。

(3)土壤及水体的锑污染及对植物体的危害已经进行了一些研究,但是对于土壤中锑的赋存形态、迁移特性、生物有效性及其影响因素的研究仍比较薄弱。不同价态Sb在土壤、植物体中的迁移转化、富集及其影响因子等也缺乏系统研究。Sb与植物体内何种代谢物竞争及其竞争机理的相关研究极少。此外,对水体中,在有氧环境下Sb(III)氧化与厌氧环境下Sb(V)还原的动力学机制还缺乏深入研究。

(4)不同形态Sb的毒性不一样,当前主要集中在对无机态Sb(III)和Sb(V)毒性及生物有效性的研究,而对其它形态特别是甲基化锑的毒性及生物有效性的研究很不够,应该加强甲基化锑在大气、水体、土壤等生态系统中的行为的研究。

参 考 文 献

- [1] 刘建国,蔡翠青,彭涌涛. 锑矿石分析[M]. 北京:地质出版社,1997: 1-15
- [2] 赵天从. 锑[M]. 北京:冶金工业出版社,1987:1-137
- [3] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence[J]. Earth-Science Review, 2002, 57: 125-176
- [4] 何孟常,万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性与生物有效性[J]. 化学进展,2004,16(1):131-135
- [5] U. S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries[R]. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/antimony/antimmcs06.pdf>, 2006-01.
- [6] De-Boorder H, Westerhof A B. Tectonic control of early to middle Paleozoic volcanism and related mercury and antimony mineralization in southern central Iberia[J]. Economic Geology, 1994, 89: 656-661
- [7] 曾令交. 湘中锡矿山式锑矿形成的地球化学机理[D]. 成都:成都理工学院,1998
- [8] 彭建堂. 锑的大规模成矿与超常富集机制[R]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所,2000
- [9] Normand C, Gauthier M, Jebrak M. The Quebec antimony deposit: an example of gudmundite-native antimony mineralization in the ophiolitic melange of the southeastern Quebec Appalachians[J]. Economic Geology, 1996, 91: 149-163
- [10] Dill H G, Weiser T, Bernhardt I R et al. The composite gold-antimony vein deposit at Kharma(Bolivia)[J]. Economic Geology, 1995, 90: 51-66
- [11] Boyle R W, Jonasson I R. The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1984, 20(3): 223-302
- [12] 罗先熔,王桂琴,杜建波,等. 锑矿地电化学异常特征、成晕机制及找矿预测[J]. 地质与勘探, 2002, 38(2): 59-62
- [13] 金中国,戴塔根,江红,等. 贵州独山半坡锑矿地球化学特征及深部找矿预测[J]. 地质与勘探, 2004, 40(6): 24-27
- [14] Wedepohl K H. The composition of the continental crust[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59: 1217-1232
- [15] Taylor S R, McLennan S M. The geochemical evolution of the continental crust[J]. Reviews of Geophysics, 1995, 33(2): 241-265
- [16] 赵伦山,张本仁. 地球化学[M]. 北京:地质出版社,1998:39
- [17] Wu J D. Antimony vein deposits in China[J]. Ore Geology Review, 1993, 8: 213-232
- [18] Suess H E, Urey H C. Abundances of the elements[J]. Reviews of Modern Physics, 1956, 28: 53-74
- [19] Onishi H, Sandell E B. Notes on the geochemistry of antimony[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1955, 8: 213-

221

- [20] List of minerals designated as approved, discredited and redefined by the IMA Commission on New Minerals and Mineral Names since 1959[R]. <http://www.geo.vu.nl/users/ima-cnmmn/IMA-list.pdf>. 2004
- [21] Agency for Toxic Substances and Disease Registry U. S. Public Health Service. Toxicological Profile for Antimony and Compounds[R]. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.pdf>. 1992
- [22] 约瑟夫 阿 曼德伦诺(J A Mandarino), 傅小土(J. de, Fouresfier). 首次在中国发现的矿物[J]. 矿物学报, 2005, 25(3): 217—229
- [23] Ure A M, Bacon, J R, Berrow M L, et al. The total trace element content of some Scottish soils by spark source mass spectrometry[J]. Geoderma, 1979, 22: 1—23
- [24] Naidenov M, Travesi A. Nondestructive neutron activation analysis of Bulgarian soils[J]. Soil Science, 1977, 124: 152—160
- [25] Martin J M, Meybeck M. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers[J]. Marine Chemistry, 1979, 7: 173—206
- [26] Clemente G F, Mastinu G G. Instrumental method for the determination of trace elements in water samples by neutron activation analysis[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1974, 20: 707—714
- [27] Kharkar D P, Turekian K K, Bertine K K. Stream supply of dissolved silver, molybdenum, antimony, selenium, chromium, cobalt, rubidium and cesium to the oceans[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1968, 32: 285—298
- [28] Tanaka S, Nakamura M, Yokoi H, et al. Determination of antimony(III), antimony(V), selenium(IV) and selenium(VI) in natural waters by hydride generation atomic absorption spectrophotometry combined with a cold trap[J]. Bunseki Kagaku, 1986, 35: 116—121
- [29] Gladney E S, Owens J W. Determination of arsenic, tungsten, and antimony in natural waters by neutron activation and inorganic ion exchange[J]. Analytical Chemistry, 1976, 48: 2220—2222
- [30] Bloch P, Vanderborcht B, Adams F, et al. Investigation of the emissions of an antimony metallurgical factory with transmission electron microscopy[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1983, 14: 257—274
- [31] Krachler M, Zheng J, Koerner R, et al. Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2005, 7: 1169—1176
- [32] Shotykh W, Krachler M, Chen B. Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers[J]. Journal of Environmental Monitoring. 2006, 8(2): 288—292
- [33] Routh J, Ikramudiin M. Trace-element Geochemical of Onion Creek near Van Stone lead-zinc mine (Washington, USA) — chemical analysis and geochemical modeling[J]. Chemical Geology, 1996, 133: 211—224
- [34] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment; a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry[J]. Earth-Science Review, 2002, 59: 265—285
- [35] Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals[J]. Nature, 1988, 333: 134—139
- [36] 何孟常, 季海冰, 赵承易, 等. 锑矿区土壤和植物中重金属污染初探[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2002, 38(3): 417—420
- [37] Ainsworth N, Cooke J A, Johnson M S. Distribution of antimony in contaminated glass: 1—vegetation and soils[J]. Environmental Pollution, 1990, 65: 65—77
- [38] Amereih S, Meisel T, Scholger R, et al. Antimony speciation in soil samples along two Austrian motorways by HPLC-ID-ICP-MS[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2005, 7(12): 1200—1206
- [39] Flynn H C A, Meharg A A, Bowyer P K, et al. Antimony bioavailability in mine soils[J]. Environmental Pollution, 2003, 124: 93—100
- [40] Wilson N J, Craw D, Hunter K. Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand[J]. Environmental Pollution. 2003, 129: 257—266
- [41] Hammel W, Debus R, Steubing L. Mobility of antimony in soil and its availability to plants[J]. Chemosphere. 2000, 41(11): 1791—1798.
- [42] Lintschinger J, Michalke B, Schulte-Hostede S, et al. Studies on speciation of antimony in soil contaminated by indus-

- trial activity[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1998, 72: 11—25
- [43] Tighe M, Lockwood P. Adsorption of antimony(V) by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(12): 1177—1185
- [44] Nakamaru Y, Tagami K, Uchida S. Antimony mobility in Japanese agricultural soils and the factors affecting antimony sorption behavior[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141(2): 321—326
- [45] Baroni F, Boscagli A, Protano G, et al. Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 109(2): 347—352
- [46] Bowen H J M. *Environmental Chemistry of the Elements*[M]. London: Academic Press, 1979
- [47] Foy C D, Chaney R L, White M C. The physiology of metal toxicity in plants[J]. *Annual Review of Plant Physiology*, 1978, 29: 511—566
- [48] Murciego A M, Sanchez A G, Gonzalez M A R, et al. Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *Dittrichia viscosa*) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain)[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(1): 15—21
- [49] Bence K. Antimony[J]. In: Seiler H G, Sigel A, Sigel H. *Handbook in Metals in Clinical and Analytical Chemistry* [M]. New York: Marcel Dekker, 1994, 227—236
- [50] He M C, Yang J R. Effects of different forms of antimony on rice during the period of germination and growth and antimony concentration in rice tissue[J]. *The Science of the Total Environment*, 1999, 243—244: 149—155
- [51] 廖自基. 环境中微量元素的污染危害与迁移转化[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 305—316
- [52] Frederik A D W. Antimony and health[J]. *British Medical Journal*, 1995, 310: 1216—1217
- [53] Winship K A. Toxicity of antimony and its compounds[J]. *Adverse Drug React Acute Poisoning Reviews*. 1987, 6(2): 67—90
- [54] Lobanova E A, Ivanova L A, Pavlova T A, et al. Clinical and pathogenetic features of exposure of workers to antimonate ore[J]. *Meditina Truda I Promyshlennaia Ekologiya*, 1996, 4: 12—15
- [55] Blair P, Fleming P, Bensley D, et al. Plastic mattresses and sudden infant death syndrome[J]. *Lancet*, 1995, 345: 720
- [56] Gebel T. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology[J]. *Chemic-Biological Interactions*, 1997, 107: 131—144
- [57] Cavallo D, Iavicoli I, Setini A, et al. Genotoxic risk and oxidative DNA damage in workers exposed to antimony trioxide[J]. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 2002, 40: 184—189

SUPERGENE GEOCHEMICAL BEHAVIOR AND ENVIRONMENTAL RISK OF ANTIMONY

NING Zeng-ping^{1,2}, XIAO Tang-fu¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

Antimony is a typical heavy element with high toxicity. Antimony and its compounds occur widely in the supergene environment (atmosphere, soil, water) induced by natural processes and human activities, and lead to increasing contamination of antimony. Antimony is not a necessary element for plants, but it can be uptaken by plants and crops. Antimony is chronically toxic and carcinogenic to human beings and animals. This paper briefly reviews the group of antimony minerals, the distribution and migration of antimony in supergene environment, and also documents the exposure way to antimony and the environmental risk caused by antimony.

Key words: antimony; toxicity; distribution; migration; environmental risk