

# 锑同位素测试方法及其应用研究

赵博<sup>1,3</sup> 朱建明<sup>2\*</sup> 秦海波<sup>1</sup> 谭德灿<sup>1,3</sup> 徐文坡<sup>1,3</sup>

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 550081;  
2. 中国地质大学(北京) 地质过程与矿产资源国家重点实验室 北京 100083; 3. 中国科学院大学 北京 100049

**摘要:** 随着多接收电感耦合等离子体质谱仪及其分析技术的快速发展, 锑同位素得以深入研究, 从而为有效示踪环境中锑来源与地球化学过程成为可能。本文在锑同位素分析方法及其应用研究最新进展评述的基础上, 结合笔者团队开发的 Sb 同位素分析方法, 指出离子交换树脂法与巯基纤维或树脂相结合的纯化分离可能是首选的前处理方案; 而元素外标法与氢化物物系统的结合, 是进行仪器质量分馏校正的最佳途径, 其分析精度和效率都可以大幅提升, 分析精度可达 0.4ε。氧化还原、蒸发冷凝和吸附过程等是产生锑同位素分馏的主要原因。目前, 锑同位素在环境污染和考古学研究中已展现了独特的优势, 并将随着其分馏机理的进一步阐明和应用范围的拓展, 在地学及其他诸多领域得到更广泛的应用。

**关键词:** 锑同位素; 分析方法; 分馏机理; 同位素应用; 多接收杯电感耦合等离子体质谱仪

中图分类号: P597 文章编号: 1007-2802(2018) 06-1181-09 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2018.37.058

## Research Progress in Measurement and Application of Antimony Isotope

ZHAO Bo<sup>1,3</sup>, ZHU Jian-ming<sup>2\*</sup>, QIN Hai-bo<sup>1</sup>, TAN De-can<sup>1,3</sup>, XU Wen-po<sup>1,3</sup>

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Antimony (Sb) is a toxic and potentially carcinogenic metalloid element, and is widely used in industrial products. Currently, environmental pollution of Sb has attracted many scholars' attention due to the enhancement of human activities. With the rapid development of MC-ICP-MS technology and purification techniques, the study of Sb isotopes has been become reality. Antimony isotope has been served as a powerful tool for tracing the source and geochemical process of antimony in the environment. On the basis of the review of the latest progress in the analysis of antimony isotopes and their application, and combining with the study of the Sb isotope analysis developed by us, We suggested the separation of Sb isotopes from sample using ionic exchange resin combined with thio-fiber (TCF) or resin may be a preferred scheme, and the combination of elemental doping (ED) and hydride generation system (HG) is the best way to correct instrumental mass bias. Measures under such conditions can have analytical accuracy and precision of Sb isotopes better than 0.4ε. At present, antimony isotope has shown its unique advantages in environmental pollution and archaeological research. Therefore, with the further studies of its fractionation mechanism and the extension of its application research, antimony isotopes will be widely used in geosciences and in many other fields.

**Key words:** Sb isotopes; analytical methods; fractionation mechanisms; isotope application; MC-ICP-MS

锑 (Sb) 是一种亲硫性的准金属元素, 具有金属和非金属两种属性, 一般将其归为有毒、可致癌的金属元素(赵天从, 1987)。环境中 Sb 主要以 Sb

(III) 和 Sb(V) 两种价态存在。锑可以单独聚集成矿 (Sb<sup>0</sup>) 或以硫化物 (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)、氧化物 (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、含硫盐 (CuPbSbS<sub>3</sub>)、锑酸盐 (羟锑铅盐) 等形式成矿 (廖

收稿编号: 2018-019 2018-01-29 收到 2018-03-21 改回

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (973) (2014CB238903); 国家自然科学基金项目 (41673017, 41473028)

第一作者简介: 赵博 (1991-) 男, 硕士研究生, 研究方向: 非传统稳定同位素地球化学. E-mail: zhaobo@mail.gyig.ac.cn.

\* 通讯作者简介: 朱建明 (1969-) 男, 教授, 研究方向: 环境与同位素地球化学. E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn.

自基,1992)。自然界中最主要的锑矿物是以辉锑矿( $Sb_2S_3$ )的形式产出。

由于锑及其化合物具有半导体性、耐磨、阻燃和催化性等特点,在现代工业中被广泛用于合金、陶瓷、玻璃、塑料制品以及防火材料等的添加剂(朱静等,2010)。部分锑的化合物甚至可以作为药物使用,如在治疗霍乱、肺结核、血吸虫病、黑热病等疾病中具有不可或缺的功效(McCallum,2005)。锑及其化合物在工业生产中的广泛使用,使得环境中的锑污染日趋严重,土壤和地下水的锑污染已对人类及其生存环境构成了严重威胁(Kimbrough and Carder,1999)。环境中锑的污染来源是多方面的,其中以人为源的贡献量最大,可以分为锑矿等富锑矿石的开采冶炼、化石燃料的燃烧和垃圾废弃物等3大类(Pacyna and Pacyna,2001)。目前,有关锑矿开发的污染问题已有许多学者进行了研究(Ainsworth *et al.*,1990; Baroni *et al.*,2000; 何孟常等,2002; Flynn,2003; He,2007; 党永锋等,2016),包括锑在自然界中的存在形式(Quentel and Filella,2002)、锑矿成因、锑污染过程(Coles and Chappell,1979; Ashley *et al.*,2003)、锑污染处理(丛志远和赵峰华,2003; Santos *et al.*,2004)以及环境中锑的分布、迁移和生物地球化学循环等方面的研究也日益受到诸多研究者的关注(Mitsunobu *et al.*,2006; 宁增平和肖唐付,2007; Clemente *et al.*,2008; Shrivastava *et al.*,2008)。

自然界中Sb有两个稳定同位素: $^{121}\text{Sb}$ 和 $^{123}\text{Sb}$ ,丰度分别为57.362%和42.638%(Grevesse and Anders,1989)。由于这两个稳定同位素的质量差值仅为1.65%,且大部分地质样品中锑含量低,浓缩和分离处理困难,锑同位素的研究工作一直难以开展。近年来,随着质谱仪和非传统稳定同位素分析技术的不断发展,使锑同位素的高精度分析成为可能。Rouxel等(2003)使用氢化物发生系统开发了基于标准样品交叉法(Sample-Standard Bracketing)的锑同位素分析方法,分析精度达到 $0.4\epsilon$ 。基于此方法,Rouxel等(2003)测试了部分地质样品中的锑同位素组成,并初步探讨了氧化还原过程中锑同位素的分馏程度,发现氧化还原过程中锑同位素分馏可达 $9\epsilon$ 。Asaoka等(2011)在Rouxel的基础上改进了样品的巯基棉分离纯化方法(TCF法),开发出基于锡(Sn)元素外标法(Elemental Doping)的锑同位素分析方法,精度为 $0.4\epsilon$ ,纯化流程大幅缩短。2012年Lobo等尝试使用In外标法的分

析方法,并使用IRA 743树脂对Sb进行了分离提纯,对世界不同锑矿床中具有代表性的辉锑矿的锑同位素组成进行了测试,精度最高达到了 $0.2\epsilon$ (Lobo *et al.*,2014)。现有的研究初步表明,锑同位素在其污染源和地球化学过程示踪方面具有很大的潜力,已受到地球化学、生物化学和环境科学研究者的广泛关注(Tanimizu *et al.*,2011; Lobo *et al.*,2012,2013,2014; Degryse *et al.*,2015; Resongles *et al.*,2015; 孟郁苗等,2016; 周建伟等,2017)。本文主要综述了近十年来锑同位素在环境科学、地球化学及考古学等多领域的研究成果,包括样品的化学前处理、质谱分析方法、地质储库中的锑同位素分布、锑同位素主要分馏机理及其应用等,同时也就锑同位素的发展前景提出了建议。

## 1 锑同位素组成的表示方法

锑同位素组成的表达方式与其它非传统稳定同位素如Fe、Zn、Se等的表达方式类似,采用千分差( $\delta$ )或万分差( $\epsilon$ )表达比值,其公式如下所示:

$$\delta_{^{121}\text{Sb}}^{^{123}\text{Sb}} = \left[ \frac{\left( \frac{^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}}{\text{样品}} \right)}{\left( \frac{^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}}{\text{标准}} \right)} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

$$\epsilon_{^{121}\text{Sb}}^{^{123}\text{Sb}} = \left[ \frac{\left( \frac{^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}}{\text{样品}} \right)}{\left( \frac{^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}}{\text{标准}} \right)} - 1 \right] \times 10000 \quad (2)$$

国际理论与应用化学联合会(IUPAC)(Coplen,2011)曾推荐使用 $\delta^{123}\text{Sb}$ 形式,但鉴于锑同位素组成的变化范围较小( $\leq 2\%$ 或 $20\epsilon$ ),使用 $\epsilon$ 表示或许是更佳的选择。现今国际上还没有统一的锑同位素基准物质。文献中报道的锑同位素组成均是基于各自实验室的内部标准溶液。一般使用SPEX(溶解锑矿,SPEX USA)(Rouxel *et al.*,2003; Tanimizu *et al.*,2011; Asaoka *et al.*,2011)和SCP Science(1000 ppm Sb溶液; SCP Science Co.,Ltd.,France)(Lobo *et al.*,2012,2013,2014; Degryse *et al.*,2015; Resongles *et al.*,2015)等公司的Sb标准溶液作为各自实验室的同位素基准标样,但是否能够作为国际通用Sb同位素标准,还有待进一步的验证。

## 2 锑的化学分离

通常,环境或地质样品如植物、土壤和岩石等,由于基体复杂,不能直接进行同位素测试。为了保证锑同位素分析的精度,样品都需经纯化处理。其目的在于尽量消除或减小同质异位素的干扰(表1)以及其他基体元素的非光谱干扰。样品预处理的流程一般包括消解和分离纯化两个步骤。

表 1 MC-ICP-MS 使用镉外标测试锑同位素时的同质异位素和多原子离子的干扰

Table 1 The isobaric and polyatomic interference of Sb isotopes using Cd doping by MC-ICP-MS

接收杯	L4	L3	L2	L1	H2	H3	H6	H7	H8
质量数	111	112	113	114	117	118	121	123	125
同位素	<sup>111</sup> Cd	<sup>112</sup> Cd	<sup>113</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>117</sup> Sn	<sup>118</sup> Sn	<sup>121</sup> Sb	<sup>123</sup> Sb	<sup>125</sup> Te
干扰	Ga <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>112</sup> Sn	<sup>73</sup> Ge <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>114</sup> Sn	<sup>116</sup> SnH <sup>+</sup>	<sup>117</sup> SnH <sup>+</sup>	<sup>120</sup> SnH <sup>+</sup>	<sup>123</sup> Te	<sup>124</sup> SnH <sup>+</sup>
	<sup>73</sup> Ge <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>74</sup> Ge <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>75</sup> As <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>74</sup> Ge <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>77</sup> Se <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>112</sup> Cd <sup>16</sup> O	<sup>120</sup> TeH <sup>+</sup>	<sup>122</sup> SnH <sup>+</sup>	<sup>123</sup> TeH <sup>+</sup>
	<sup>75</sup> As <sup>36</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>72</sup> Ge <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>77</sup> Se <sup>36</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>76</sup> Ge <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>82</sup> Se <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>		<sup>83</sup> Kr <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup>		
		<sup>76</sup> Ge <sup>36</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>112</sup> SnH <sup>+</sup>	<sup>76</sup> Se <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>80</sup> Se <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup>				
		<sup>76</sup> Se <sup>36</sup> Ar <sup>+</sup>		<sup>74</sup> Se <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>					
				<sup>78</sup> Kr <sup>36</sup> Ar <sup>+</sup>					

地质或环境样品的消解通常采用酸溶法,其中高压密封罐酸溶法最为常见,其步骤可参考锶同位素样品的消解流程(Zhu *et al.*, 2008, 2014; 秦海波等 2010)。根据地质样品属性的不同,样品消解方式也有所不同,消解时应保证 20 ng Sb 以供测试。对于 Sb 含量较低的样品,需要特别注意回收率。含有机质较高的碳质页岩、土壤等,使用 HNO<sub>3</sub> + HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的混合消解液;硫化物可以使用浓 HNO<sub>3</sub> 消解,并且在消解前静置 30 min 以上以便让产生的气体逸散。煤样可使用 HF + HNO<sub>3</sub> 混合溶液消解一次后,再次使用 HNO<sub>3</sub> 二次消解。为避免样品蒸干过程中 Sb 的损失,尽量在低温蒸近干,最终用 0.14 M HF 定容保存。

锑同位素的化学纯化方案主要分为 3 类,分别是阳离子交换树脂与巯基棉纤维(TCF)联用法(Rouxel *et al.*, 2003)、TCF 法(Tanimizu *et al.*, 2011; Asaoka *et al.*, 2011)和阴阳离子交换树脂法(Lobo *et al.*, 2012, 2013, 2014; Degryse *et al.*, 2015)。用于锑同位素分离的树脂主要包括阳离子交换树脂如 AG50-X8(Rouxel *et al.*, 2003; Lobo *et al.*, 2012, 2013, 2014; Degryse *et al.*, 2015)和阴离子交换树脂如 Amberlite IRA 743(Lobo *et al.*, 2012, 2013, 2014; Degryse *et al.*, 2015)等。TCF 的制备流程为将脱脂棉浸溶在冷却后的巯基乙酸、乙酸酐、乙酸和浓硫酸中反应后,洗涤和烘干(Marin *et al.*, 2001; Yu *et al.*, 2001, 2002)。Rouxel 等(2003)首先使用阳离子交换树脂和 TCF 处理海水、幔源岩石、土壤、深海沉积物和热液流体等样品。在将样品使用酸溶法消解后,转化溶液为 0.14 M 的 HF 介质。上柱前,预先装入 2.5 mL 的 AG50-X8 树脂在使用 10 mL 6 M HCl 和 5 mL MQ 水清洗后用 0.14 M 的 HF 平衡树脂。样品上柱后加入 4 mL MQ 水,大量的基质元素如 K、Ca、Fe、Zn、Pb、Ni 和 Co 等

留在柱中,Sb 和硫酸盐、氯化物以及部分 Sn、Se、Ge、As、Te 等元素通过树脂柱,接取淋洗液,蒸干后改变溶液介质为 1 M HCl、0.5% (W/V) KI+抗坏血酸,还原时间推荐 24 h 以上,将溶液中的锑完全转化为三价。值得注意的是,将溶液加热时(不超过 90 °C)还原过程能够在几分钟中内完成(Petrick and Krivan, 1987)。其后在第二道柱中装入 0.14 g 预先制备的 TCF,在经过 MQ 水清洗和 0.5 M HCl 平衡后,将样品改变为 0.5 M HCl 介质上柱。最后,使用 2.5 mL 6 M HCl 将锑从柱中洗脱,同时加入 0.5 mL 10% KI 和抗坏血酸的混合溶液防止氧化。此时,即可使用氢化物发生(HG)系统联用 MC-ICP-MS 进行锑同位素测试。在此流程中形成氢化物的元素如 Se、Ge、As 以及 Te 保留在了 TCF 上,KI 和抗坏血酸还原剂提高了 Sb 和 Te 的分离度。此方法锑的平均回收率可达到 97%。Asaoka 等(2011)把阳离子交换树脂和 TCF 联用法改进为 TCF 法,优化了原方法中的还原方式、分离及蒸干流程。样品在不经阳离子交换树脂的情况下直接在 0.5 M HCl 和 0.5% (W/V) KI 和抗坏血酸介质中直接还原,还原时间设定为 3 h。取约 0.3 mL TCF 塞入柱中,MQ 水清洗和 0.5 M HCl 平衡后,样品溶液过 TCF 柱,随后使用 2.5 M HCl 从柱中完全分离 Sn,最后 5 mL 6 M HCl 洗脱 Sb。在进行质谱测试前,溶液中加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 保护 Sb,并在 90 °C 左右蒸至近干后使用 2% 硝酸定容,供 MC-ICP-MS 测试。与 Rouxel 等方法比较,该法简单高效,回收率高达 99.5%±3.6% (n=3)。所以,TCF 法或其联用法,样品使用量少,回收率高,但现有的纯化流程中容易引起锑同位素分馏,保证样品的高回收率是其应用的必要条件。Lobo 等(2012, 2013, 2014)和 Degryse 等(2015)同时使用阴离子和阳离子交换树脂预处理方案,成功分析了辉锑矿和古代玻璃中的锑同位素值。样品

消解后首先使用 AG50-X8 树脂去除基质元素如 K、Ca、Cu、Pb 和 Fe 等, 然后改变溶液介质为 13.4 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 随后加至 0.7 mL Amberlite IRA 743 树脂柱中, 使用 MQ 水、0.5 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  和 1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液交替洗脱 Sb。在 Lobo 等人的流程中, 通过阳离子交换树脂时锑回收率可超过 94%, 但通过阴离子交换树脂后锑回收率仅能达到 77% 左右。阴阳离子交换树脂的流程因无需转化 Sb 的价态, 故 Lobo 等人认为即使在较低的回收条件 (>77%) 下同位素值依旧可信, 原因是同位素分馏很小, 也能够有良好的测试精度 ( $\pm 0.06\%$ ) (Lobo *et al.*, 2012)。但这种看法在低含量 Sb 上样的情况下, 较低回收时依旧会存在比值漂移的问题。由于锑价态的转化会造成 0.9% 的分馏 (Rouxel *et al.*, 2003), 与 TCF 方法对比, 阴离子和阳离子交换树脂似乎更简单快速, 然而较低的回收率是限制其使用和推广的主要问题。最近, Resongles 等 (2015) 将 TCF 替换为巯基纤维素 (TCP), 也取得了同样良好的效果。在我们的实验中使用了消除 Sb 空白后的硅基巯基树脂, 其效果同 TCF 一样, 且优点明显, 能够消除 TCF 流程中可能出现的不明有机质干扰。因此, 对于基体复杂的自然样品, 锑同位素的纯化处理方案应继续改进 TCF 和离子交换树脂的联用法。

### 3 锑同位素的质谱测试

前人在锑同位素分析方法的过程中尝试过多种仪器, 如热电离质谱仪 (TIMS)、飞行时间电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-TOF-MS)、MC-ICP-MS 等。但由于精度问题, TIMS 通常用于测试锑同位素的丰度 (De Laeter and Hosie, 1988; Wachsmann and Heumann, 1991; Chang *et al.*, 1993), 不能准确给出锑同位素的  $\delta$  或  $\varepsilon$  比值 (Tanimizu *et al.*, 2011)。Wehmeier 等 (2003) 通过毛细管气相色谱与 ICP-TOF-MS 和 MC-ICP-MS 的联用, 测定了实验室下水道污泥中  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$  的浓度和同位素组成, 精度分别为 0.2% 和 0.2%。这样的精度对环境微小的锑同位素分馏而言, 难以达到研究的要求。不过, 也说明了 MC-ICP-MS 的测试精度明显高于 ICP-TOF-MS。同年, Rouxel 等 (2003) 开发出基于 MC-ICP-MS 的氢化物发生 (HG) 联用系统和配套前处理的方法后, MC-ICP-MS 成为锑同位素的首选仪器, 之后大部分学者都在此基础上开发了不同的锑同位素测试方法。

相对于 TIMS 和 ICP-TOF-MS 而言, MC-ICP-MS 的同位素测试具有快速、准确和高精密度高的优

势, 不过需要对其进行较大的质量歧视校正 (Wieser *et al.*, 2007; 谭德灿等 2016)。校正仪器质量歧视效应的方法主要有两类: 标准-样品交叉法 (SSB) 和元素外标法 (ED)。同时此类方法应用时, 也应注意浓度效应和基体效应的影响。有学者研究表明, 在 MC-ICP-MS 测试过程中标样和所测样品中的浓度应尽量匹配或波动范围不大于 10% (Anbar *et al.*, 2001; Pietruszka and Reznik, 2008), 对锑同位素而言, 基体中如有同质异位素 Te 的存在, 不但会影响 Sb 的离子化效率, 导致信号下降; 还可能导致不可预测的同位素分馏 (Rouxel *et al.*, 2003)。

#### 3.1 进样方式

目前, 锑同位素样品引入 ICP 的方式主要有两种方式: ①与 MC-ICP-MS 联用的氢化物发生系统 (HG-MC-ICP-MS) (Rouxel *et al.*, 2003; Resongles *et al.*, 2015); ②雾化器导入法 (Tanimizu *et al.*, 2011; Lobo *et al.*, 2012, 2013, 2014; Degryse *et al.*, 2015)。

MC-ICP-MS 最常用的还是溶液气动雾化进样系统。气动雾化器的原理是利用气流的机械力将样品溶液变为悬浮的小液滴, 通过雾室将较大的液滴除去, 仅允许极小的气溶胶进入载气, 最终产生的气溶胶不超过引入样品量的 5%。根据不同规格雾化器和不同类型雾室的组合, 能够适应不同属性的样品。Tanimizu 等 (2011) 以及 Lobo 等 (2012) 均选用玻璃质同心雾化器和 Scott 双通道筒形雾室的组合, 进样浓度分别为 200  $\mu\text{g/L}$  及 50  $\mu\text{g/L}$ 。此外, 利用氢化物发生系统也是 Sb 样品引入 MC-ICP-MS 的一种常见方式。氢化物系统 (Kumamaru *et al.*, 1994; Zhang and Combs, 1996) 具有高灵敏度和样品使用量少的优势。Rouxel 等 (2003) 使用 HG-MC-ICP-MS 联用系统进行了地质样品如地幔岩、深海沉积物等的 Sb 同位素测试。该方法最低 Sb 样品量可到 10ng, 同时分析精度为 0.04% ( $2\sigma$ , 95% 置信区间)。最近 Resongles 等 (2015) 使用同样的系统测试了法国锑矿区域河流水中的锑同位素组成, 其相对标准偏差仅为 0.015% (RSD), 分析精度为 0.06% ( $2\sigma$ , 95% 置信区间)。

对比两种进样方式, 雾化器导入样品的使用量较多 (雾化效率约 1%~5%), 是 HG 系统的数倍到数十倍, 但干扰元素与 Sb 一起电离, 影响 Sb 同位素的测试, 对前处理要求更高。HG 系统主要针对能够形成氢化物的元素, 可以排除大量不能产生氢化物的元素对 Sb 测试的干扰, 同时调节酸和还原剂的浓度也能够加强或减弱可氢化的干扰元素的氢化

物产率。由于自然样品中锑的含量普遍较低, HG系统的实用性或许更高。因此, 锑同位素测试时, 可依据样品实际情况, 选择同心雾化器和膜去溶系统的组合或氢化物系统的进样方式。

### 3.2 质量分馏校正

对锑同位而言, 如上所述, MC-ICP-MS的质量歧视效应校正方法主要有标准-样品交叉法(SSB)(Rouxel *et al.*, 2003)和元素外标法(ED)(Tanimizu *et al.*, 2011; Lobo *et al.*, 2012)。

SSB法的原理是认为仪器的分馏短时间内呈线性变化。其表达式如(3)式:

$$\epsilon^{123}_{121}Sb = \left[ \frac{R_{Sa}^{123}}{(R_{St1}^{123} + R_{St2}^{123})/2} \right] \times 10000 \quad (3)$$

式中:  $R_{Sa}^{123/121}$ 表示样品Sb同位素测量值,  $R_{St1}^{123/121}$ 、 $R_{St2}^{123/121}$ 前后两个同位素标准的测量值。

Rouxel等(2003)和Resongles等(2015)使用SSB法结合HG进样系统对锑同位素测定, 分析精度为0.04‰~0.06‰(2σ, 95%置信区间), 最低上样量可降低到10 ng。

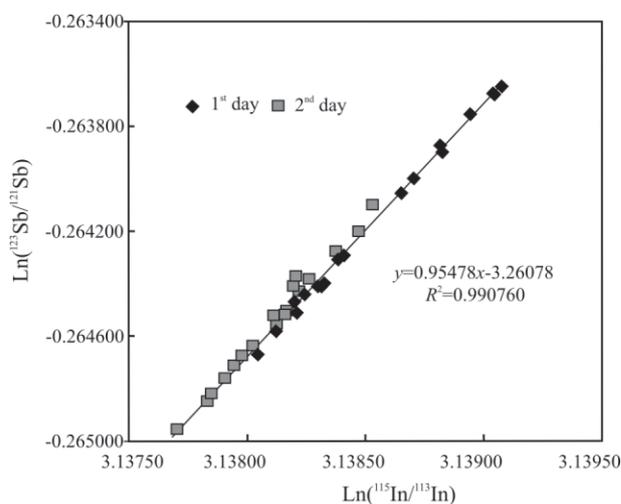
元素外标法使用已知比值的相邻元素同位素作为外标(互不干扰最佳), 按照一定比例加入待测同位素的溶液中, 在经指数、幂数或线性回归律(regression model)进行质量歧视校正。Tanimizu等(2011)开发了基于Sn的元素内标法, 该方法对SPEX锑标准溶液的长期重现性为±0.04‰。Lobo等(2012, 2013, 2014)使用了In加入法测试了辉锑矿和古代玻璃的锑同位素组成。使用修正后的罗素定理(RRL)(Baxter *et al.*, 2006), 即线性回归律( $R_{分析物} = e^a \times R_{标准}^b$ )进行仪器质量歧视校正, 如公式如(4)式所示, 锑同位素的长期重现性可到0.02‰(Lobo *et al.*, 2012)。但使用此方法时需先对In及Sb标准溶液进行多次测试, 并做 $\ln(^{123}Sb/^{121}Sb) - \ln(^{115}In/^{113}In)$ 二维图解(图1), 获得4式中的a, b值(其中a为图1中直线的截距, b为斜率), 最后求出锑的真实同位素比值。

$$\text{Corr}(^{123}Sb/^{121}Sb) = (^{115}In/^{113}In)^b_{theo} \times e^a \quad (4)$$

式中: theo是In的真实同位素组成值。

近期, 笔者所在课题组在Nu Plasma II型MC-ICP-MS上使用镉(Cd)元素作为外标, 利用 $\ln(^{113}Cd/^{111}Cd)$ 和 $\ln(^{123}Sb/^{121}Sb)$ 的线性关系, 开发了Sb同位素的新测试方法, 对NIST 3102 a进行长期测定了, 外精度可达0.4ε。

综上所述, 锑同位素测试方法的研究至今依旧有所不足, 高精度的锑同位素测试对研究者提出了



图件引自 Lobo 等(2012)

图1 两次测试中In和Sb同位素测定值对数的二维图解  
Fig.1 The linear relationship between  $\ln(^{123}Sb/^{121}Sb)$  and  $\ln(^{115}In/^{113}In)$

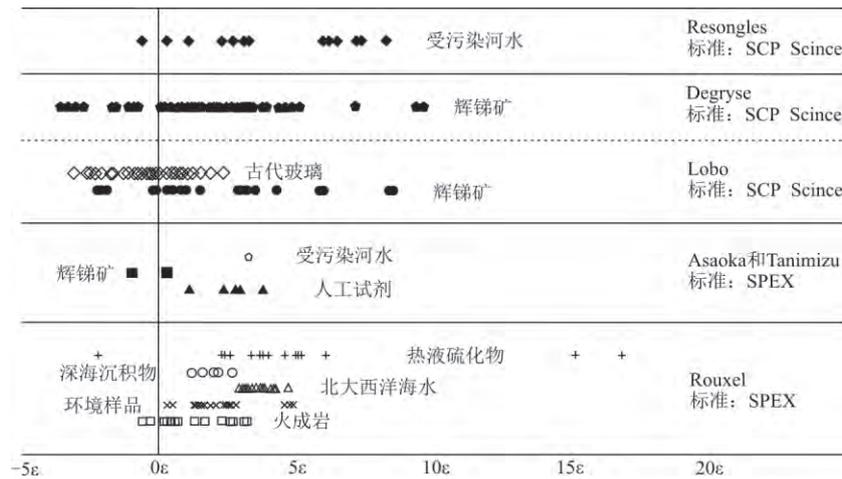
更高的要求。SSB法对基体效应比较敏感, 依赖于仪器的稳定性, 分析精度也相对较低, 但其特点是操作简单、应用广泛; ED法虽然能够较好的校正仪器质量歧视, 但适用锑同位素的最好外标元素以及仪器分馏校正等依旧需要大量的研究工作。同时, 这两种方法都要求样品回收率尽量达到100%。因此, 在未来锑同位素的研究中, 开发能够将锑与基体分离且不引起样品中锑同位素分馏的分离流程是十分有必要的。

## 4 锑同位素的分馏机理

近年来, 诸多学者已开始研究不同地质储库中锑同位素的组成特征(图2; Rouxel *et al.*, 2003; Tanimizu *et al.*, 2011; Asaoka *et al.*, 2011; Lobo *et al.*, 2012, 2013, 2014; Degryse *et al.*, 2015; Resongles *et al.*, 2015)。但当前锑同位素组成和分馏机理的研究还处在百家争鸣、各自为政的局面。不过, Sb与其他金属、准金属和非金属元素如Fe(Bullen *et al.*, 2001; 朱祥坤等, 2013)、Se(Johnson *et al.*, 2000; Johnson, 2012; Zhu *et al.*, 2014)和S(Fors *et al.*, 2008)等类似, 价态转换过程中会产生明显的同位素动力分馏(Rouxel *et al.*, 2003)。其分馏过程极可能受控于Sb的氧化还原、吸附与解吸、蒸发与冷凝和生物作用过程等。

### 4.1 还原过程中Sb的同位素分馏

Rouxel等(2003)研究发现, Sb(V)还原为Sb(III)过程中能够产生9ε的分馏。在pH值在2和8之间时, 氢化物发生系统优先选择Sb(III)氢化(De-



数据引自: Rouxel 等(2003); Tanimizu 等(2011); Asaoka 等(2011); Lobo 等(2012, 2013, 2014); Degryse 等(2015); Resongles 等(2015)

图2 自然界中锑同位素的组成变化(标准之间无法相互比较)

Fig.2 Variations of Sb isotopic compositions in nature (Standards cannot be compared with each other)

dina and Tsalev, 1995) 因此,可以用来分离和测定 Sb(III) 和 Sb(V) 混合物中 Sb(III) 的同位素组成。SPEX 标准为 Sb(V) 溶液, Rouxel 等(2003) 使用 SPEX 稀释液加入 0.05% KI 和抗坏血酸还原液后使用 HG-MC-ICP-MS 每 60 s 测试一次同位素比值,对 Sb(V) 的影响予以扣除。实验中,反应速率是相对于 Sb(III) 浓度正相关,并且在实验中观察到了 Sb(V) 还原到 Sb(III) 的过程瞬时的 Sb 同位素分馏为  $8.8\varepsilon$  和  $9\varepsilon$  (Rouxel *et al.*, 2003)。同时,模拟和测量 Sb 同位素组成的一致性表明,实验结果完全可以由动力学过程解释 (Rouxel *et al.*, 2003)。Rouxel 等(2003) 对洋底热液硫化物样品研究时发现,  $\varepsilon^{123/121}\text{Sb}$  值出现较大的变化范围,  $-2.2\varepsilon \sim 16.9\varepsilon$ , 变化达到了  $19.1\varepsilon$ 。如此大的  $\varepsilon^{123/121}\text{Sb}$  值变化认为可能与周围环境中海水中 Sb(V) 不断还原产生的动力分馏有关。Wehmeier 等(2003) 发现了下水道污泥中的厌氧细菌在发酵产生  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$  气体时有明显的同位素分馏现象,产物之间的同位素差异可达 19‰。这一现象表明,锑被细菌甲基化的过程中将会有巨大的分馏产生,甲基化产物明显富集轻同位素,这与硫、硒等同位素在细菌还原过程的分馏类似。

#### 4.2 吸附过程的锑同位素分馏

环境介质中,离子态的元素容易被矿物表面吸附。由于同位素之间微小的物理化学性质以及吸附作用形成的结构差异,吸附过程也会产生同位素分馏。Araki 等(2009) 进行了水溶液中合成水铁矿对 Sb(V) 的平衡吸附实验,结果表明, Sb(V) 在矿

物表面吸附时,水相中略微富集重锑同位素。Tanimizu 等(2011) 发现从市野川废弃锑矿中流出的矿坑废水略微富集重锑同位素,其中矿坑废水为  $3.2\varepsilon_{\text{SPEX}}$ , 辉锑矿为  $-0.91\varepsilon$  和  $0.3\varepsilon$ , 推测矿坑废水在沉积物中渗透时其中的  $\text{Sb}(\text{OH})_2^-$  被铁氢氧化物吸附导致了分馏。Resongles 等(2015) 发现受锑矿影响的河流有着较宽的同位素值范围 ( $-0.06\text{‰} \sim 0.83\text{‰}$ )。在 Orb 河流的锑同位素值  $\delta^{123}\text{Sb}_{\text{SCP}}$  在  $-0.06\text{‰} \sim 0.11\text{‰}$  之间, Gardon 河流的在  $0.23\text{‰} \sim 0.83\text{‰}$  之间。在水体迁移过程中存在显著的锑同位素分馏,这暗示可能存在三价锑氧化、矿物颗粒或者沉积物吸附、Sb-Fe 氢氧化物沉淀和微生物还原的可能 (Resongles *et al.*, 2015)。

#### 4.3 蒸发、冷凝过程中锑的同位素分馏

Tanimizu 等(2011) 发现自然锑样品同位素值接近零或者  $1\varepsilon$  左右,而锑矿冶炼产品通常为  $3\varepsilon$  左右。由于锑的冶炼工艺首先是将辉锑矿等炼制为  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 再对其进行还原和精炼,生产出锑产品 (王成彦等, 2002)。产品在蒸发过程中由于轻重同位素的质量差异会导致产物具有倾向富集重锑同位素的趋势 (Tanimizu *et al.*, 2011)。

已有文献除了明确锑同位素在还原过程中存在显著的分馏外,其它方面诸如吸附/解吸、蒸发/冷凝和生物作用等过程的锑同位素研究还非常薄弱,没有确切相关方面的实验性研究来论证锑在上述过程中的分馏系数以及分馏幅度。锑同位素的分馏体系并没有完全搭建起来,存在很大的研究空间有待开拓。

## 5 锑同位素的应用

目前,虽然有关锑同位素的分馏机理还知之甚少,但现有的研究已显示出锑同位素在示踪源区、环境地球化学过程中锑的迁移转化等方面的潜在应用前景(Tanimizu *et al.*, 2011; Lobo *et al.*, 2012, 2013, 2014; Resongles *et al.*, 2015)。锑同位素的应用主要集中在锑元素迁移转化的过程示踪和来源示踪以及考古学等研究方面等。

### 5.1 锑迁移转化研究中的应用

已有研究初步表明,锑的同位素组成变化受控于锑的氧化还原、吸附与解吸、蒸发与冷凝和生物等过程,因此可以通过在迁移过程中锑的同位素变化来反演该过程中经历了何种转化方式。Tanimizu 等(2011)发现废弃锑矿中流出的矿坑废水相对矿石富集重锑同位素。锑在水中最有可能的水溶态是  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  (Mitsunobu *et al.*, 2006), 辉锑矿为三价, 锑从辉锑矿到水体分馏趋势显然与  $\text{Sb}(\text{V})$  还原到  $\text{Sb}(\text{III})$  的过程产生分馏一致(Rouxel *et al.*, 2003)。但由于水环境中  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  的优势和与  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的逆向反应, 最初的含锑溶液  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  值是类似原始辉锑矿的。因此锑同位素分馏的一个更合理的解释是, 在周围沉积物中存在与铁氢氧化物的吸附平衡(Tanimizu *et al.*, 2011)。

由此可知, 使用锑同位素研究锑的来源和迁移转化过程等, 能够为锑的地球化学循环路径、生物有效性等认识方面给出更合理的解释和帮助。

### 5.2 锑在环境污染源研究中的应用

化石燃料使用、含锑废弃物和采矿活动是导致锑进入环境的3个主要人为因素。锑经过化石燃料燃烧、锑矿石冶炼和含锑垃圾焚烧等过程, 锑多次经历氧化过程最终通过溶解、吸附和沉降等地球化学过程进入水体或沉积于土壤表层, 所以人为源的锑大多有着偏重的同位素组成。Tanimizu 等(2011)分析了工厂生产的锑试剂和锑矿山的锑矿石, 发现自然源锑和人为源锑有着不同的锑同位素组成, 自然源锑同位素比值倾向偏负或接近零, 而人为源偏正值。Tanimizu 等(2011)及 Resongles 等(2015)人分析受污染河水的结果中, 受污染河水明显呈现出锑同位素相对偏重的特征, 认为有着明显的人为源锑输入。Resongles 等(2015)为了分析锑矿开采对河流水中的锑同位素组成的影响, 发现在 the Gardon of Ales 和 the Gardon of Anduze 两河的合流处下游, 河水的  $\delta^{123/121}\text{Sb}$  是 0.65‰, 和其交汇处 the

Gardon of Ales 河流的上游河水  $\delta^{123/121}\text{Sb}$  为 0.62‰ 相近, 但与交汇处 the Gardon of Anduze 河流的上游河水  $\delta^{123/121}\text{Sb}$  为 0.31‰, 有较大差异。依据两河的流量和锑浓度结合同位素比值, Resongles 等(2015)认为 the Gardon of Ales 河贡献了约 90% 的溶解锑。因此, 依据不同来源间锑同位素组成的差异, 锑同位素可以发展为甄别环境中人为源锑污染的有力工具。

### 5.3 锑同位素在考古学中的应用

Lobo 等(2012)测试了来自中国、美国和西班牙的数十个辉锑矿样品的锑同位素组成, 发现这些辉锑矿的  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  值的变化范围极大(超过 10‰), 即使同一国家样品的  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  值仍具有不同的比值。因此推测来自不同矿区或者来自不同深度的辉锑矿具有不同的 Sb 同位素组成。由于锑的化合物从古至今都被作为澄清剂加入玻璃中, 使用锑同位素或许能够示源玻璃中的锑来源。Lobo 等(2013)分别从法国、意大利、土耳其、比利时、格鲁吉亚、埃及、美索不达米亚等国家和地区, 收集了公元前 5 世纪到公元 11 世纪的古代玻璃样品, 分析了它们的锑同位素组成, 以期探究古代欧洲的锑矿来源与贸易状况。结果表明, 古罗马和希腊样品的锑同位素组成类似, 且其  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  值的变化范围分别为  $0\epsilon \sim 3\epsilon$  和  $-1.5\epsilon \sim 2\epsilon$ , 表明它们添加的锑可能来自相同锑矿。晚青铜时期(late Bronze Age)和希腊-罗马时期(Greco-Roman time)不同地区玻璃, 可能具有单一且不同的锑源。此外, 公元 1~3 世纪的样品具有相对较大的同位素值变化范围, 表明此时期锑矿石的来源可能有两种或以上。2015 年, Degryse 等发现公元前古埃及和古美索不达米亚玻璃样品中的锑同位素指向格鲁吉亚地区, 说明此时期格鲁吉亚地区就已与古埃及和美索不达米亚地区持久地维持着贸易关系。上述研究表明锑同位素与锡和铅同位素一样, 在考古学方面具有应用潜力。

## 6 展望

锑是一种典型的环境不友好元素, 随着对其毒性和环境危害性认识的逐步加深, 对锑同位素的研究工作也逐步推进。虽然锑同位素的分析技术制约了锑同位素的发展与应用, 但其分析精度从早期的 0.2% 大幅提升至现今的 0.02‰, 已有了极大进步。当前, 面临的首要问题是还未有通用的国际同位素标准。锑的 SPEX 标准溶液虽然使用较多, 但依然无法进行横向比较, 其他各标准物质间的比较测试也未能进行。因此, 如何选取和开发出一个通

用的锑同位素国际标样或基准物质已势在必行。其次是锑同位素在前处理方面仍缺乏高回收率且无分馏的纯化流程,特别是低锑浓度高基体的地质和环境样品,未来工作中仍需要对现有流程的进一步优化和提升。

锑同位素分馏机理方面的研究目前还存在着较多空白,现有的分馏现象多依据 Rouxel 等(2003)人发现的锑价态转化中存在的动力分馏,以及各自研究中发现的锑同位素分馏现象推理的可能分馏机理,但并未有严谨和系统的理论假设和实验验证,这方面的工作依然有待进一步的深入研究。当前,锑同位素在示踪锑的迁移转化和示源锑的来源,尤其是人为来源方面已初步显示出潜在优势。我们相信,随着锑同位素分馏机理更加深入的研究,锑同位素在地球科学、环境科学和考古学等领域中能够得到更为广泛的发展和应

致谢: 本文工作得益于与肖唐付教授课题组的深入讨论和帮助,谨此致谢。

#### 参考文献(References):

- Ainsworth N, Cooke J A, Johnson M S. 1990. Distribution of antimony in contaminated grassland: 1-Vegetation and soils. *Environmental Pollution*, 65(1): 65-77
- Anbar A D, Knab K A, Barling J. 2001. Precise determination of mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum using MC-ICPMS. *Analytical Chemistry*, 73(7): 1425-1431
- Araki Y, Tanimizu M, Takahashi Y. 2009. Antimony isotopic fractionation during adsorption on ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 73: A49
- Asaoka S, Takahashi Y, Araki Y, Tanimizu M. 2011. Preconcentration method of antimony using modified thiol cotton fiber for isotopic analyses of antimony in natural samples. *Analytical Sciences*, 27(1): 25-28
- Ashley P M, Craw D, Graham B P, Chappell D. 2003. Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, 77(1): 1-14
- Baroni F, Boscagli A, Protano G, Riccobono F. 2000. Antimony contents in plant species growing in an Sb-mining district (Tuscany, Italy). *Trace Metals in the Environment*, 4: 341-361
- Baxter D C, Rodushkin I, Engström E, Malinovsky D. 2006. Revised exponential model for mass bias correction using an internal standard for isotope abundance ratio measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(4): 427-430
- Bullen T D, White A F, Childs C W, Vivit D V, Schulz M S. 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology*, 29(8): 699-702
- Chang T L, Qian Q Y, Zhao M T, Wang J. 1993. The isotopic abundance of antimony. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 123(1): 77-82
- Clemente R, Dickinson N M, Lepp N W. 2008. Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity. *Environmental Pollution*, 155(2): 254-261
- Coles G C, Chappell L H. 1979. *Schistosoma mansoni*: Effects of antimony on immature and adult worms. *Experimental Parasitology*, 47(1): 49-53
- Coplen T B. 2011. Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(17): 2538-2560
- De Laeter J R, Hosie D J. 1988. The isotopic composition of antimony. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 83(3): 311-318
- Dedina J, Tsalev D L. 1995. *Hydride generation atomic absorption spectrometry*. New York: Wiley
- Degryse P, Lobo L, Shortland A, Vanhaecke F, Blomme A, Painter J, Gimeno D, Eremin K, Greene J, Kirk S, Waltong M. 2015. Isotopic investigation into the raw materials of Late Bronze Age glass making. *Journal of Archaeological Science*, 62: 153-160
- Flynn H C. 2003. Biosensor assessment of arsenic and antimony bioavailability in mining soils and sediments. Doctoral Thesis. Aberdeen: University of Aberdeen
- Fors Y, Nilsson T, Risberg E D, Sandström M, Torssander P. 2008. Sulfur accumulation in pinewood (*Pinus sylvestris*) induced by bacteria in a simulated seabed environment: Implications for marine archaeological wood and fossil fuels. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62(4): 336-347
- Grevesse N, Anders E. 1989. Solar-system abundances of the elements: A new table. *AIP Conference Proceedings*, 183(1): 1
- He M C. 2007. Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 29(3): 209-219
- Johnson T M, Bullen T D, Zawislanski P T. 2000. Selenium stable isotope ratios as indicators of sources and cycling of selenium: Results from the Northern Reach of San Francisco Bay. *Environmental Science & Technology*, 34(11): 2075-2079
- Johnson T M. 2012. Stable Isotopes of Cr and Se as Tracers of Redox Processes in Earth Surface Environments. In: Baskaran M, ed. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer, 155-175
- Kimbrough D E, Carder N H. 1999. Off-site forensic determination of waterborne elemental emissions: A case study at a secondary lead smelter. *Environmental Pollution*, 106(3): 293-298
- Kumamaru T, Yamamoto M, Nakata F, Tsubota H, Nishikida K. 1994. Direct measurement of isotope ratio of antimony in seawater by hydride generation/inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 10(4): 651-653
- Lobo L, Devulder V, Degryse P, Vanhaecke F. 2012. Investigation of natural isotopic variation of Sb in stibnite ores via multi-collector ICP-mass spectrometry - perspectives for Sb isotopic analysis of Roman glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(8): 1304-1310
- Lobo L, Degryse P, Shortland A, Vanhaecke F. 2013. Isotopic analysis of antimony using multi-collector ICP-mass spectrometry for prove-

- nance determination of Roman glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(8): 1213-1219
- Lobo L, Degryse P, Shortland A, Eremin K, Vanhaecke F. 2014. Copper and antimony isotopic analysis via multi-collector ICP-mass spectrometry for provenancing ancient glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(1): 58-64
- Marin L, Lhomme J, Carignan J. 2001. Determination of selenium concentration in sixty five reference materials for geochemical analysis by GFAAS after separation with Thiol cotton. *Geostandards and Geo-analytical Research*, 25(2-3): 317-324
- McCallum R I. 2005. Occupational exposure to antimony compounds. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(12): 1245-1250
- Mitsunobu S, Harada T, Takahashi Y. 2006. Comparison of antimony behavior with arsenic under various soil redox conditions. *Chinese Journal of Geochemistry*, 25(S1): 98-99
- Pacyna J M, Pacyna E G. 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9(4): 269-298
- Petrick K, Krivan V. 1987. Radiotracer investigation of the interference of hydrofluoric acid in the determination of arsenic and antimony by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry*, 59(20): 2476-2479
- Pietruszka A J, Reznik A D. 2008. Identification of a matrix effect in the MC-ICP-MS due to sample purification using ion exchange resin. *International Journal of Mass Spectrometry*, 270(1-2): 23-30
- Quentel F, Filella M. 2002. Determination of inorganic antimony species in seawater by differential pulse anodic stripping voltammetry: Stability of the trivalent state. *Analytica Chimica Acta*, 452(2): 237-244
- Resongles E, Freyrier R, Casiot C, Viers J, Chmeleff J, Elbaz-Poulichet F. 2015. Antimony isotopic composition in river waters affected by ancient mining activity. *Talanta*, 144: 851-861
- Rouxel O, Ludden J, Fouquet Y. 2003. Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 200(1-2): 25-40
- Santos S, Machado R, Correia M J N, Carvalho J R. 2004. Treatment of acid mining waters. *Minerals Engineering*, 17(2): 225-232
- Shrivastava K, Agrawal K, Harmukh N. 2008. On-site spectrophotometric determination of antimony in water, soil and dust samples of Central India. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1-2): 173-178
- Tanimizu M, Araki Y, Asaoka S, Takahashi Y. 2011. Determination of natural isotopic variation in antimony using inductively coupled plasma mass spectrometry for an uncertainty estimation of the standard atomic weight of antimony. *Geochemical Journal*, 45(1): 27-32
- Wachsmann M, Heumann K G. 1991. Negative thermal ionization mass spectrometry of main group elements: Part I. 5th group: Phosphorus, arsenic and antimony. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 108(1): 75-86
- Wehmeier S, Ellam R, Feldmann J. 2003. Isotope ratio determination of antimony from the transient signal of trimethylstibine by GC-MC-ICP-MS and GC-ICP-TOF-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(9): 1001-1007
- Wieser M E, De Laeter J R, Varner M D. 2007. Isotope fractionation studies of molybdenum. *International Journal of Mass Spectrometry*, 265(1): 40-48
- Yu M Q, Tian W, Sun D W, Shen W B, Wang G P, Xu N. 2001. Systematic studies on adsorption of 11 trace heavy metals on thiol cotton fiber. *Analytica Chimica Acta*, 428(2): 209-218
- Yu M Q, Sun D W, Tian W, Wang G P, Shen W B, Xu N. 2002. Systematic studies on adsorption of trace elements Pt, Pd, Au, Se, Te, As, Hg, Sb on thiol cotton fiber. *Analytica Chimica Acta*, 456(1): 147-155
- Zhang L S, Combs S M. 1996. Using the installed spray chamber as a gas-liquid separator for the determination of germanium, arsenic, selenium, tin, antimony, tellurium and bismuth by hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11(11): 1043-1048
- Zhu J M, Johnson T M, Clark S K, Zhu X K. 2008. High precision measurement of selenium isotopic composition by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry with a  $^{74}\text{Se}$ - $^{77}\text{Se}$  double spike. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 36(10): 1385-1390
- Zhu J M, Johnson T M, Clark S K, Zhu X K, Wang X L. 2014. Selenium redox cycling during weathering of Se-rich shales: A selenium isotope study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 228-249
- 丛志远, 赵峰华. 2003. 酸性矿山废水研究的现状及展望. *中国矿业*, (3): 15-18
- 党永锋, 赵彦龙, 邓锐, 梁永津. 2016. 都柳江重金属污染现状调查及来源分析. *广东微量元素科学*, 23(6): 12-19
- 何孟常, 季海冰, 赵承易, 谢军, 吴宪明, 李志峰. 2002. 锑矿区土壤和植物中重金属污染初探. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 38(3): 417-420
- 廖自基. 1992. 微量元素的环境化学及生物效应. 北京: 中国环境科学出版社
- 孟郁苗, 胡瑞忠, 高剑峰, 毕献武, 黄小文. 2016. 锑的地球化学行为以及锑同位素研究进展. *岩矿测试*, 35(4): 339-348
- 宁增平, 肖唐付. 2007. 锑的表生地球化学行为与环境危害效应. *地球与环境*, 35(2): 176-182
- 秦海波, 朱建明, 李社红, 王明国. 2010. 高压密闭罐溶样-氢化物原子荧光法测定环境样品中的砷. *矿物学报*, 30(3): 398-402
- 谭德灿, 朱建明, 王静, 陶发祥, 曾理. 2016. 同位素双稀释剂法的原理与应用 I: 原理部分. *矿物岩石地球化学通报*, 35(1): 138-145
- 王成彦, 邱定蕃, 江培海. 2002. 国内锑冶金技术现状及进展. *有色金属(冶炼部分)*, (5): 6-10
- 赵天从. 1987. 锑. 北京: 冶金工业出版社
- 周建伟, 温冰, 周爱国, 刘存富, 李小倩. 2017. 环境中锑污染及锑同位素示踪研究进展. *自然杂志*, 39(2): 120-130
- 朱静, 郭建阳, 王立英, 潘响亮, 符志友, 廖海清, 吴丰昌. 2010. 锑的环境地球化学研究进展概述. *地球与环境*, 38(1): 109-116
- 朱祥坤, 王跃, 闫斌, 李津, 董爱国, 李志红, 孙剑. 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展. *矿物岩石地球化学通报*, 32(6): 651-688

( 本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 高剑峰)