

## 锑的地球化学行为以及锑同位素研究进展

孟郁苗, 胡瑞忠, 高剑峰, 毕献武, 黄小文

(中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

**摘要:** 锑被广泛用于生产各种阻燃剂、玻璃、橡胶、颜料、陶瓷、半导体原件等。锑在火成岩中属于分散元素, 但可以富集在沉积岩中(如深海黏土、页岩及碎屑岩)。锑常出现在与辉长质深成岩有关的岩浆硫化物矿床、与花岗岩有关的硫化物矿床、碎屑岩-碳酸岩赋矿的钨-锑-汞层控矿床及热液铅锌矿床中。目前高精度锑同位素的分析测试方法已基本成熟, 即酸溶-阳离子树脂交换柱结合硫醇棉纤维法或阴阳离子交换柱法分离富集锑、氢化物发生器 MC-ICP-MS 测定锑同位素。仪器的质量歧视校正通常采用标样-样品匹配法、In 内标法和 Sn 内标法。不同地质储库端元的锑同位素组成变化较大(达 18‰), 海水为 ~3.7‰, 硅酸岩为 0.9‰~2.9‰, 硫化物(辉锑矿、闪锌矿、黄铁矿、白铁矿)为 -1.9‰~16.9‰。且来自不同国家的辉锑矿具有不同的锑同位素组成, 不同产地玻璃的锑同位素组成也不同。锑同位素在氧化还原过程(或硫化物沉淀)和无机吸附过程会发生明显分馏, 分别达 ~9‰和 ~4‰。因此, 锑同位素有可能作为一种灵敏的地球化学示踪剂, 对示踪成矿物质来源、刻画与氧化还原等过程有关的成矿过程和探讨矿床形成机理、矿区重金属锑污染的治理以及考古等方面具有重要指示作用。

**关键词:** 锑同位素; 地球化学; 非传统稳定同位素; 同位素分馏

**中图分类号:** O614.531; O628 **文献标识码:** A

锑是十大有色金属之一, 在国民经济中占有重要地位。锑的应用领域广泛, 包括用于生产阻燃剂、玻璃、橡胶、涂料、颜料、陶瓷、半导体原件、医药等产品。锑是美国、日本等国家极其短缺的资源, 许多国家将其作为战略物资进行严格控制、管理和储备。锑是元素周期表第五周期第五主族元素, 原子序数 51, 原子量 121.75。锑在自然界中的分布有以下几种形式: ①自然锑和锑砷、锑银合金; ②硫化物和氧化物(如辉锑矿  $Sb_2S_3$ , 硫氧锑矿  $Sb_2S_2O$ ); ③含硫盐, 主要由络阴离子  $[SbS_3]^{3-}$  与 Ag、Cu、Pb、Fe 形成含硫盐矿物(如车轮矿  $CuPbSbS_3$  等); ④氧化物(如锑华或方锑矿  $Sb_2O_3$ ); ⑤锑酸盐[如羟锑铅矿  $Pb_2Sb_2O_6(O, OH)$  等]<sup>[1]</sup>。锑与砷、铋同属亲铜元素, 具有相似的地球化学性质。锑是两性元素, 在自然界中常呈  $Sb^{3+}$ , 偶为  $Sb^{5+}$ 。 $Sb^{3+}$  常形成各种硫化物、氧化物和含硫盐。硫化物中含  $Sb^{5+}$  的矿物有硫

锑铜矿和锑硫砷铜矿, 其晶格参数和空间群与黄铜矿型相同, 属于四面体配位, 当锑呈四面体配位时其共价半径为 0.136 nm, 呈八面体配位时其共价半径为 0.141 nm。氧化物中含  $Sb^{5+}$  的矿物有锑赭石  $Sb_2O_4$  或  $Sb_2O_3(Sb_2O_5)$  和黄锑华( $H_2Sb_2O_5$ )。矿物中无论是含  $Sb^{3+}$  还是  $Sb^{5+}$  离子, 矿物的色泽均较浅, 它们在相应的地质条件下具有相似的稳定性<sup>[1]</sup>。

近年来随着质谱分析技术的不断发展, 特别是多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的出现, 使得非传统稳定同位素(包括 Li、Mg、Fe、Cu、Zn 等元素的同位素)的研究得到了飞速发展<sup>[2-7]</sup>。在理解目标元素地球化学性质的基础上, 非传统稳定同位素的研究工作主要包括以下几个方面内容: 建立分析方法和国际标准; 明确该同位素在地球、行星以及陨石等储库端元中的分布; 研究其分馏机理(平衡分馏和动力学分馏等); 最后将该同位素体系应用在不同

收稿日期: 2016-03-10; 修回日期: 2016-07-08; 接受日期: 2016-07-15

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41230316); 中国科学院地球化学研究所博士科研启动基金(Y5KJA20001, Y4CJ009000); 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室“十二五”项目(SKLODGZY125070)

作者简介: 孟郁苗, 博士, 助理研究员, 从事非传统稳定同位素地球化学及低温矿床成因研究。

E-mail: mengyumiao@vip.gyig.ac.cn.

领域。非传统稳定同位素作为一种潜在的地球化学示踪剂,初步被应用于太阳系与地球物质的早期演化、海洋体系的演化、环境科学以及矿床学等方面,并显示出巨大的应用潜力<sup>[2-7]</sup>。锑在自然界有两个稳定同位素,<sup>121</sup>Sb和<sup>123</sup>Sb,丰度分别为57.25%和42.75%<sup>[8]</sup>。由于Sb是微量元素,在大多数地质体中的含量低于100 ng/g,使得之前对锑的研究都局限于元素尺度。而对于锑同位素,由于其两个稳定同位素之间质量差异较小,因此增加了锑同位素分析测试的难度,使得对其研究一直处于停滞状态。

目前国际上对锑同位素的研究已有十余年,主要以不同地质体及不同端元(包括海水、海洋沉积物、岩石、海底硫化物等)为主。从方法的建立到分析测试技术的不断完善,从不同端元锑同位素组成的测定到不同生物和地质过程的同位素分馏机理研究的不断深入,发现锑同位素在伴随氧化还原作用的硫化物沉淀过程、无机吸附过程以及水岩反应过程中均表现出明显的分馏。

由于锑广泛存在于各种不同地质体中,甚至可以形成具有经济价值的多种类型锑矿床,而锑在不同地球化学环境以及不同地质体中的富集机制并不十分透彻;此外锑如何巨量堆积成具有经济价值的锑矿床的成矿过程也有待深入研究。而随着各大锑矿山的开采与生产冶炼,重金属锑的环境污染问题也随之而来。研究表明世界上最大的我国湖南锡矿山矿床附近的农田上部土壤、所种植的植物以及该地区水域中的鱼类已经遭受严重的锑污染<sup>[9-11]</sup>,由于锑会刺激人的眼、鼻、喉咙及皮肤,持续接触可破坏心脏及肝脏功能,吸入高含量的锑会导致锑中毒,症状包括呕吐、头痛、呼吸困难,严重者可能死亡。长时间暴露在含高浓度锑的空气中,肺部会产生炎症。世界卫生组织规定,水中锑含量和日摄入量应小于0.86 μg/kg。我国具有众多大型乃至世界上最大的锑矿区和矿床,那么矿区所在区域的锑污染也是一个重要的矿山环境问题。精确、可靠的锑同位素分析测试技术可能为我们研究矿床成因及成矿模式、治理矿山环境污染问题提供直接有效的手段,因此对锑同位素的研究有着明确的科学意义。本文主要阐述了锑同位素的最新研究进展。

## 1 锑的地球化学行为及相关矿床

### 1.1 锑的地球化学性质及其在不同地质过程中的行为

锑的地壳丰度为0.2~0.5 μg/g,大洋玄武岩

的锑含量为0.02~0.8 μg/g<sup>[12]</sup>。在大陆地壳形成过程中,锑为极度不相容元素,但在大洋玄武岩形成过程中锑表现为中等不相容性;这种“双峰不相容性”可能与上地壳热液过程与正常的岩浆过程协同作用下的转移有关<sup>[13]</sup>。前人测定了格陵兰斯卡尔葛德辉长岩体中造岩矿物中锑的含量,发现不同造岩矿物之间锑的含量差别不大,多在0.01~0.1 μg/g之间,表明锑对不同的造岩矿物没有特殊的选择性,其在岩石中是分散的。在橄榄石中锑的含量随着镁含量的增加而升高,锑在橄榄石中的含量略高于岩浆早期结晶的镁橄榄石,这可能是由于离子半径Sb<sup>3+</sup>(0.076 nm)与Sb<sup>5+</sup>(0.062 nm)分别与Fe<sup>2+</sup>(0.074 nm)和Fe<sup>3+</sup>(0.064 nm)相近之故,更有利于其进行替代。这种替代作用亦可用于解释辉石和磁铁矿中存在少量锑的原因。锑基本不能进入石英、方解石和白云岩中,因此砂岩和石灰岩中锑的含量很低。值得注意的是,深海黏土明显比火成岩更加富锑,其平均值为1 μg/g;太平洋中的抱球虫软泥的锑含量为0.2 μg/g。页岩中锑含量变化较大,有时可达几 μg/g。另外,锑可以在煤和煤灰中富集,例如内蒙古乌兰图嘎含锑煤的褐煤其锑含量高达244 μg/g<sup>[14]</sup>,美国弗吉尼亚州的煤灰中锑的平均含量为40 μg/g<sup>[1]</sup>;澳大利亚新南威尔斯的褐煤中的锑低于30 μg/g,煤灰中的锑可达200 μg/g。

据统计,碳质球粒I型锑含量为0.40 μg/g,II型为0.22 μg/g,III型为0.15 μg/g;普通球粒陨石中锑的丰度为0.1 μg/g,碳质球粒陨石为0.12 μg/g,铁陨石为0.28 μg/g。在11个八面体铁陨石中,锑的含量为0.01~0.8 μg/g,平均值为0.29 μg/g。3个方陨铁中锑平均含量为0.25 μg/g。上述14个铁陨石的平均值为0.28 μg/g。这些数据表明锑在碳质球粒陨石中发生了明显分异,而在普通球粒陨石的高铁群与低铁群之间未发现这种分异。月球物质的锑含量比大陆玄武岩及球粒陨石低得多,月球玄武岩为0.1~8 ng/g,月球角砾岩约为6 ng/g,月壤中为2~3 ng/g<sup>[1]</sup>。

锑在岩石风化作用中的行为仍有待深入研究。由于硫化物在矿床氧化带中,辉锑矿和其他含锑的复杂硫化物氧化时,得到的是溶解度很低的锑华、锑赭石、黄锑华,它们在水中的溶解度很低,因此锑在氧化带中并未发生显著的迁移。锑硫酸盐的溶解度虽然稍大,但不稳定,要使这些硫酸盐免于水解,溶液必须有相当大的酸度。地下水中的锑含量为0.05~0.08 ng/g<sup>[1]</sup>,热泉水中的锑含量稍高一些,海水

中铈的平均含量为  $0.3 \text{ ng/g}^{[1,15]}$ 。

铈在沉积作用中趋向于富集在细碎屑岩中,这种特点在铈的矿源层中表现得非常明显,赋矿地层具有多时代的特点,除志留系外,从前震旦系起均有存在,主要为泥盆系和寒武系。例如:我国的辉铈矿矿源层主要与细碎屑岩有关。世界上最大的湖南铈矿源层的上泥盆统余田桥组粉砂岩中铈的含量可高达千分之几,湘西板溪群马底驿组与层控钨-铈-金矿化有关的紫红色板岩中铈的平均含量可达  $2 \sim 29 \mu\text{g/g}$ ,为地壳丰度的  $10 \sim 100$  倍以上,为改造成矿作用提供了丰富的物质基础<sup>[16]</sup>。

## 1.2 铈矿床及其成矿作用

铈在不同地质过程及不同地质体中所表现的性质有所不同,而更备受大家关注的是具有经济价值的铈矿床。以下则简要阐述铈的成矿作用及其相应矿床。

铈属于铜型离子,其电负性较惰性气体型离子高,所以趋向于富集在残余岩浆中,因此铈矿床表现出与这类岩石有关。其离子半径较小,具有在岩浆分异作用早期富集的趋势。所以根据早期结晶的镁橄榄石中铈含量较高的事实,可推论铈有可能富集在早期岩石中。铈也可富集在与辉长质深成岩有关的岩浆硫化物矿床中。例如,岩浆早期结晶的硫化物如磁黄铁矿-镍黄铁矿的矿床中,就有含铈的矿物如铈钨矿( $\text{Pd}_3\text{Sb}$ ),与之共生的还有砷铂矿( $\text{PtAsS}_2$ )。在前苏联的煌斑岩中亦发现浸染状的自然铈。在伟晶岩的脉石矿物中铈的含量与地壳丰度接近,其中有时可见到独立的铈矿物如砷铈矿、铈钨矿、铈钨矿和铈钨铝石。此外,铈常富集在与花岗岩有关的硫化物矿床中,通常以辉铈矿( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ),其次是以黝铜矿( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ )和车轮矿( $\text{PbCuSbS}$ )形式存在。

近年来国内外大量的研究资料表明,铈的成矿与层控作用密切相关,是钨-铈-汞建造中的元素之一。我国的铈储量占世界首位,几乎绝大部分储量和全部工业矿床都属于层控类型<sup>[17]</sup>。这类矿床主要层控于碎屑岩-碳酸岩含矿建造中,成矿温度以中-低温为特点。凡是铈矿床均属改造强烈的层控矿床,受构造控制明显,常呈角砾状和块状矿石,围岩蚀变以硅化最强,次为碳酸盐化和黄铁矿化等。含矿地层表现出明显的重结晶。在有些矿区(如我国湘西沃溪钨-铈-金矿田中)铈强烈矿化,在附近变质岩中铈的含量明显降低,显示出变质改造过程中铈从围岩向矿体部位迁移富集的证据。

铈也是多数热液铅锌矿床中的常见成矿元素。通过对美国上密西西比流域铅锌矿区中方铅矿微量元素的研究发现,方铅矿中普遍含铈,但不同矿区的方铅矿中铈含量有所不同,例如在上密西西比矿区,方铅矿中铈的平均含量为  $300 \mu\text{g/g}$ ,在皮切矿区则只有  $50 \mu\text{g/g}^{[1]}$ 。而我国的密西西比河谷型铅锌矿床如云南会泽铅锌矿床中铅锌矿石的铈含量亦较高,达  $227 \mu\text{g/g}^{[18]}$ 。影响铅锌矿床中铈含量变化的因素很多,最重要的可能是温度;其次是铈硫化物的溶解度,它相对于 Cu、Pb、Zn 等硫化物的溶解度要大得多,有利于铈富集在低温残余溶液中,使低温方铅矿可以有较高的铈含量。而微细粒浸染型金矿床的矿石中铈的含量也高达  $82 \mu\text{g/g}^{[19]}$ ,也说明铈趋于富集在低温矿床中。

辉铈矿还与辰砂经常组合形成具有经济价值的铈-汞矿床,这种组合说明铈、汞在热水溶液中迁移需要的物理化学条件比较接近。但应当指出的是,在有些铈-汞矿区甚至个别矿床中,铈、汞矿化在空间上表现出分离的现象,表明铈、汞硫化物的沉淀需要的物理化学条件不同。在不同成分的成矿溶液中,铈的迁移能力最强,这就保证铈能与汞同时富集在较晚期的低温热液中。当硫化物中硫的活度与辉铈矿的溶解度相符,介质温度又高于  $150^\circ\text{C}$  时,辰砂的不稳定性会导致与辉铈矿同时沉淀的只能是金属汞。汞的高挥发性导致了辉铈矿与辰砂矿化作用常常在空间上相互分离,而辉铈矿矿体的周围又有易挥发的汞晕存在<sup>[14,17]</sup>。

自然界中,具有工业价值的铈矿物主要为辉铈矿。目前已探明的铈金属总量约 390 万吨,约占世界铈金属储量的 66.2%,我国的铈产量和储量均占世界首位。我国铈矿床(点)主要分布于四个铈成矿带:①华南铈成矿带;②昆仑-秦岭铈成矿带;③藏滇铈成矿带;④阴山-天山铈成矿带。按元素组合可分为单铈型、铈金型、铈银型、铈钨金型、铈汞型和铈多金属型。我国铈矿床主要分布于前寒武纪、泥盆纪、二叠纪、三叠纪细碎屑岩、碳酸盐岩、火山沉积岩中,主要成矿时代为前寒武纪、泥盆纪、二叠纪和三叠纪、侏罗纪-白垩纪。探明的大型铈矿床有锡矿山、沃溪、渣滓溪、箭猪坡、茶山、半坡、晴隆大厂、木利和崖湾,这些大型铈矿床探明储量占世界总储量的 50.8%,其中锡矿山和晴隆大厂为世界上仅有的超大型铈矿床,中型铈矿床 32 个,发现和探明的铈矿床(点)和矿化点近千个<sup>[20-21]</sup>。依据其成矿物质来源、成矿作用、地质构造背景,结合赋矿岩

石组合、矿石矿物组合、矿体产状等,划分为喷流沉积改造型、沉积改造型、变质再造型、岩浆热液型、火山热液型和外生堆积型六大类。而以喷流沉积改造型和变质再造型锑矿床探明储量最多,约占全国总锑储量的78.3%,其次是沉积改造型、岩浆热液型和外生堆积型锑矿床,数量小,规模也小<sup>[20-21]</sup>。尽管目前已对各种锑矿床的成矿模式、成矿背景等作了大量的研究,但是究其矿床成因仍有待进一步工作来验证。在了解锑的基本地球化学行为的基础上,锑同位素的兴起与发展有望为解决矿床成因、成矿过程提供新的视角与技术手段。

## 2 锑同位素研究进展

Sb同位素的国际标准是Sb同位素测试工作的物质基准,是保证国际上Sb同位素数据进行对比的依据。目前国际上不同实验室还没有统一的Sb同位素标准,文献中所采用的Sb同位素标准多为Spex,还有部分实验室的内部标准,且海水、硅酸盐、玄武岩以及环境样品的Sb同位素组成与其接近,因此可能成为一个潜在的Sb同位素国际标准,但是其同位素组成仍需严格的标定工作。基于没有统一的Sb同位素国际标准,本文采用多家实验室共同使用的Spex Sb标准溶液作为同位素参考标准,因此本文所引用的数据均已换算成Spex(Certiprep., NJ, USA)标准以便于对比研究。基于已发现的自然界中样品的Sb同位素组成分馏尺度相比于其他非传统稳定同位素体系较小,以万分之为单位,Sb的同位素组成用 $\epsilon$ 表示:

$$\epsilon^{123}\text{Sb} = \left( \frac{\left( \frac{^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}}{\text{样品}} \right)}{\left( \frac{^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}}{\text{标准}} \right)} - 1 \right) \times 10000$$

### 2.1 锑同位素分离测试方法

#### 2.1.1 化学前处理

样品化学前处理是非传统稳定同位素测试的基础,其目的是剔除样品中目标元素的同质异位素以及其他基体,并保证目标元素的回收率(一般要求目标元素的回收率在95%以上)。而Sb易受到Te及Sn的氢化物干扰,如 $^{123}\text{Te}$ 对 $^{123}\text{Sb}$ 、 $^{120}\text{SnH}^+$ 和 $^{122}\text{SnH}^+$ 对 $^{121}\text{Sn}$ 和 $^{123}\text{Sb}$ 的干扰。若想准确测定地质样品的Sb同位素组成,需尽量剔除Te和Sn等基体。

##### (1) 消解

各实验室对不同类型的样品所采用的消解方式有所不同;辉锑矿样品(约100 mg),一般采用体积比为4:1:1的14 mol/L硝酸、9.8 mol/L过氧化氢

和28.9 mol/L氢氟酸混合酸进行消解(如果样品中含硅较多,则需相应增加氢氟酸的量);再加入2.5 mL王水密闭消解,所有蒸干过程的温度需控制在90℃或者以下。最后用0.14 mol/L氢氟酸溶解样品,因为 $\text{Sb}^{3+}$ 离子在氢氟酸介质中可以形成稳定的氟化物离子<sup>[22]</sup>。硅酸盐和闪锌矿、白铁矿等硫化物(约400 mg),则采用8 mL 28.9 mol/L氢氟酸、1 mL 14 mol/L硝酸和0.05 mL高氯酸进行消解,然后置于电热板上100℃溶解,再在80℃蒸干;富含有机质的样品(如石油、页岩、煤等)需首先加入4 mL 14 mol/L硝酸、1 mL过氧化氢和1 mL 28.9 mol/L氢氟酸溶解样品,在40℃下蒸至初干,再重复上述步骤;之后用5 mL 0.12 mol/L氢氟酸将蒸干的残留物在沸水浴中密闭超声溶解,最后将溶解好的样品转移并沉淀离心<sup>[15]</sup>。不同基体样品需要不同的消解方法,但是总体上需遵循:①每一个步骤加热的温度不宜过高;②最后消解蒸干之后需要转化为0.14 mol/L的氢氟酸介质<sup>[15]</sup>。

##### (2) 化学分离和提纯

目前锑同位素的分离富集主要采用两种方法:①阳离子树脂交换柱和硫醇棉纤维法(简称TCF);②阴阳离子交换柱分离法。Rouxel等<sup>[15]</sup>采用AG50-X8阳离子树脂和TCF法来分离不同基体中的Sb。交换柱需填充2.5 mL(湿体积)Bio-Rad AG50W-X8阳离子树脂,用10 mL 6 mol/L盐酸再生,用5 mL Milli-Q水标定;Sb(V)和一些其他阴离子如硫酸盐、氯酸盐和Ge、As、Se等不被吸附而通过交换柱;再用4 mL Milli-Q水从残留在树脂上的部分基体中提取Sb。对于富铁基体样品或者称样量>250 mg的样品则需重复提纯步骤(包括树脂的再生)以保证Sb的完全分离;以上过程可以将Sb完全回收,且不会引起柱分馏。接下来用0.5 mL 10%的碘化钾(用10%抗坏血酸稳定)将Sb(V)还原至Sb(III),将溶液调节至1 mol/L盐酸介质,如果将还原时间延长至24 h,还原效果会更好,还原效率更高。实验表明采取加热的方式可以加速Sb的还原,但是加热温度同样不能超过90℃,因为温度过高或盐酸浓度过高都会导致抗坏血酸的破坏。接下来用水将1 mol/L盐酸介质的样品溶液稀释至0.5 mol/L盐酸介质。TCF的制作是将氢硫基乙酸(62.6 mL)、醋酸酐(34.7 mL)、醋酸(16.5 mL)、浓硫酸(0.137 mL)混合均匀之后放入聚四氟乙烯烧杯,再放入10 g医用亲水棉,拧紧盖子在40℃水浴中放置4天,且需每日搅拌。然后将TCF用玻璃漏

斗和水冲洗过滤,在干净的盒子中室温下放置直至变干。再用陶瓷粉碎器将上一步骤中干净的 TCF 粉碎<sup>[23]</sup>。接下来将 10 mL 柱子中填充 0.14 g 的 TCF,然后用 5 mL 水冲洗并用 5 mL 0.5 mol/L 盐酸调节交换柱,将 0.5 mol/L 盐酸介质下的样品上柱,待溶液全部通过,用 2.5 mL 6 mol/L 盐酸洗脱 Sb,加入 0.5 mL 碘化钾和 10% 抗坏血酸以防止 Sb 的氧化(以保证氢化物方式进样条件下 Sb 以 +3 价形式存在),之后再用水稀释。

Lobo 等<sup>[22, 24-25]</sup>采用 AG50W-X8 阳离子树脂和 Amberlite IRA 743 阴离子交换柱法分离锑。硫化物基体中一般会同时有 Pb、Zn 和 Cu 等阳离子基体存在,因此首先需采用 Dowex AG50-X8 阳离子树脂,由于上柱介质为氢氟酸,采用 Bio-Rad 10 mL 聚丙烯交换柱、1 mL 树脂、5 mL 样品溶液、7 mL 洗脱液的优化组合可以得到满意的锑回收率;在此条件下,锑的分配系数非常低,没有吸附性,因而全部通过树脂,而 K、Cu、Ca、Na、Pb、Fe 和 Mg 等则由于高的分配系数全部吸附在阳离子树脂上。第二步,采用 0.7 mL 13.4 mol/L 的氨水将经过阳离子树脂分离之后的溶液调节至 pH > 11;用约 0.7 mL 的 Amberlite IRA 743(Aldrich)阴离子树脂和 5 mL 聚丙烯交换柱将 Sb 与 S、Al 和 As 等分离(柱子先用 10 mL 6 mol/L 盐酸和 10 mL Milli-Q 水清洗);这个过程仍然会有部分 S 无法与 Sb 完全分离;且 Sb 的回收率并非达到 100%。经过阳离子树脂分离之后可以得到满意的回收率,再经过阴离子树脂之后的 Sb 回收率则明显下降,但仍保证在 77% 以上。

以上是国际上两个锑同位素实验室的分离富集方法。然而两种方法各有优势,也各有弊端,例如需要采用氢化物发生器进样的情况下 Sb 的富集,其 Sb 回收率高,进样量小,所需相应样品的 Sb 含量较低,但是氢化物发生系统虽然可以提高 Sb 的灵敏度,部分降低基体效应,但其本身具有不稳定性,且 TCF 的制作比较麻烦,需要将 Sb 进行氧化还原,增加了实验的复杂性,全流程本底和误差也可能更难控制。而阴阳离子结合的办法虽然不存在第一种方法所涉及的劣势,但是由于其进样方式是常规液体进样,所需样品 Sb 含量很高,大部分 Sb 含量较低的样品无法满足分析测试要求。综上所述,目前急需建立一套步骤更简便、适用样品类型更广的 Sb 同位素分离富集方法。

### 2.1.2 锑同位素的质谱测定

目前 Sb 同位素的测试主要采用 Isoprobe 或

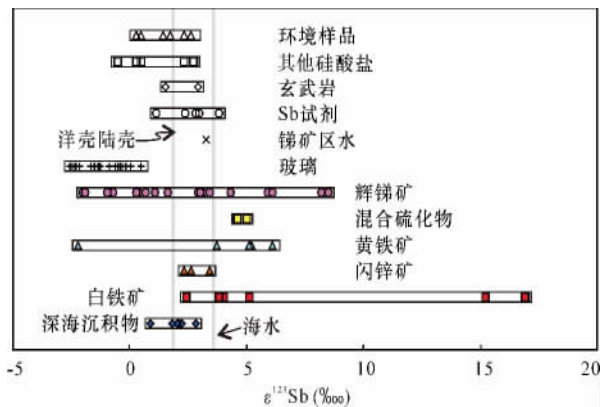
Neptune MC-ICP-MS,两种质谱都可以提供稳定的 Sb 离子束。详细的仪器参数以及接收杯设置已有详细介绍<sup>[15, 22, 24-25]</sup>。Sb 同位素测试所采用的进样方式主要有:在线氢化物发生器法和气旋雾化器进样法。Sb<sup>3+</sup>最易形成氢化物,因此进样之前需将锑全部转化为 +3 价,采用氢化物发生器不仅可以增加灵敏度(原理同 Se、Ge 同位素测试)<sup>[26-27]</sup>,还可以减少部分不能形成氢化物的基体元素和同位素干扰<sup>[25]</sup>。但是这里需要注意的是:氢化物发生系统中 Sb 的记忆效应很明显,因此每个样品(包括标样)测试之后都需用 3 mol/L 盐酸清洗 5 min,此时记忆强度是之前样品信号的 1%,该强度下不需要做任何特殊的校正工作。这种记忆效应必须严格实时监测,如果有需要,清洗时间可以延长至 10 min。尽管 Sb 已经通过阳离子树脂与 Sn 进行了化学分离,但是源于硼氢化钠等试剂本底的 Sn,仍然会产生 100 mV 信号,因此需严格监测 SnH<sup>+</sup>对<sup>121</sup>Sb 和 SbH<sup>2+</sup>对<sup>123</sup>Sb 的干扰,监测发现 SnH 和 SbH 都低于 Sn 和 Sb 信号的 0.1%,该信号强度不会对 Sb 的同位素测试产生明显干扰<sup>[15]</sup>。而采用气旋雾化器直接进样灵敏度低,需要的 Sb 样品量大,但同时也存在氢化物发生器信号不稳定等问题<sup>[22]</sup>。

目前,仪器造成的质量歧视一般采用三种方法校正:①标样-样品匹配法(简称 SSB),其原理是将样品与标样配制成相近浓度的溶液,假定仪器在某时间段内对标样和样品中 Sb 的质量歧视相近或者相同从而校正仪器对 Sb 的质量歧视;②In 内标法,采用“revised Russell's law”,用 In 作内标,通过监测<sup>113</sup>In 和<sup>115</sup>In 来进行校正,内部精度可以达到 0.002% (RSD),此校正方法的精度(0.4‰)比只采用 SSB 方法校正的精度(1.5‰)要好很多<sup>[22]</sup>,该方法在一定程度上提高了测试的稳定性,但要求内标元素和待测元素的质量数相近,对基体效应的敏感性相近;③Sn 内标法,其原理是通过向样品中加入一定量的同位素比值已知的 Sn 内标(<sup>119</sup>Sn 和<sup>117</sup>Sn),由于 Sb 和 Sn 的同位素具有相近的质量数且 Sn 同位素对 Sb 同位素无干扰,通过 Sn 同位素的实测比值和真实比值反算仪器的分馏系数,进而通过分馏系数校正仪器实测的 Sb 同位素比值,从而达到对 Sb 同位素质量歧视校正的目的。

### 2.2 自然界不同端元锑同位素组成

尽管目前对自然界中各类地质端元锑同位素组成的了解还比较少,仍处于初步的数据积累阶段,但是近年来报道的数据大致可以勾画出自然界中锑同

位素组成的总体变化(图1),目前已有的自然界的锑同位素组成以海水、岩石以及矿石矿物等为主。数据来自法国岩石学和地球化学研究中心(CRPG)、比利时根特大学分析化学部门和日本地球海洋科学技术机构。采用的进样方法为:旋流雾化法和氢化物发生器法,质量歧视校正方法包括SSB法、Sn内标法和In内标法。



数据来源:环境样品、硅酸盐、玄武岩、黄铁矿、闪锌矿、白铁矿、混合硫化物、深海沉积物以及海水的引自 Rouxel 等<sup>[15]</sup>;辉锑矿数据引自 Lobo 等<sup>[22]</sup>和 Tanimizu 等<sup>[28]</sup>;玻璃的数据引自 Lobo 等<sup>[25]</sup>;锑矿区水、锑试剂数据引自 Tanimizu 等<sup>[28]</sup>。

图1 不同样品锑同位素组成

Fig. 1 Antimony isotope composition of different samples

### 2.2.1 海水

Rouxel 等<sup>[15]</sup>对北大西洋(水深 2270 m)深部以及浅部海水进行系统采样,通过对海水进行过滤富集之后测定海水中的锑含量为 166 ng/L,由于海水中的锑主要是以 +5 价存在,因此还需要将全部锑还原成 +3 价,再分析其锑同位素组成。结果显示海水的锑同位素组成并未随海水深度发生明显的变化,其组成比较均一,据此认为锑在海水中是一个“半保守”元素。海水的锑同位素组成为  $3.7‰ \pm 0.4‰$ ,且随海水深度变化不大<sup>[15]</sup>。

### 2.2.2 岩石

一件大陆玄武岩(BR)和一件夏威夷玄武岩(BHVO-1)的  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  值分别为  $2.9‰$  和  $1.5‰$ ,二者之间的  $1.5‰$  的差异可能是由岩浆源区的不均一性导致的,也可能因为锑是一个流体活动性很强的元素,交代流体的混染而导致的<sup>[13]</sup>。导致两件玄武岩的锑同位素组成的差异的原因仍有待进一步的研究,该差异可能为研究不同类型、不同区域玄武岩的岩浆源区以及岩浆运移过程提供新的视角。

硅酸盐样品的锑同位素组成变化为  $3‰$ ,目前还不清楚导致这种锑同位素组成变化的原因,但是类似蚀变这种后沉积作用使得对其原因的解釋变得复杂化。深海沉积物的锑同位素组成从  $0.9‰$  到  $2.8‰$ ,平均值为  $2‰$ ,略低于海水的锑同位素组成,与大陆硅酸盐的锑同位素组成相近;尽管目前所分析的样品数量有限,但仍然可以通过玄武岩、硅酸盐以及海洋沉积物的锑同位素组成来定义陆壳和洋壳储库端元的锑同位素组成(初步定义为  $2‰ \pm 1‰$ )。该值与海水的锑同位素组成之间的差异还需要通过锑的来源与沉降问题研究提供进一步的解释。研究表明:锑一般与含水铁锰氧化物有密切关系,尤其是其经常与深海沉积物中含锰的组分有关,因此锑可能在铁锰结壳中非常富集。在厌氧条件下,锑主要以 +3 价存在,较易在氧化还原边界被一些粒子所清除。然而,参照钼同位素体系的研究方法,根据对厌氧和含氧沉积物的锑的特殊同位素特征来判断:厌氧沉降是否主要是以 +3 价锑沉积,而含氧的沉降过程是否主要是以 +5 价锑沉积。

### 2.2.3 矿石矿物

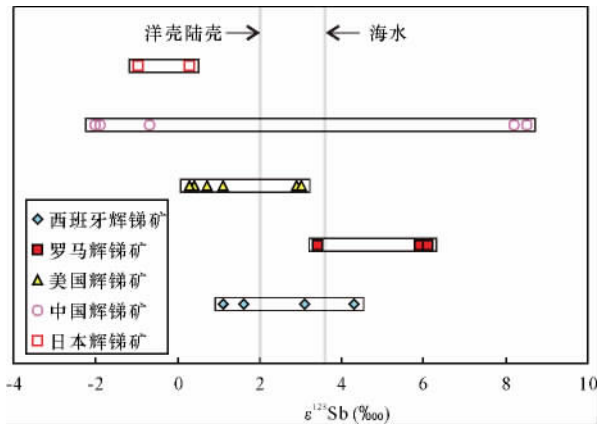
西班牙、罗马、美国、中国、日本的不同锑矿床中具有代表性的辉锑矿的锑同位素组成总体变化为  $-1.9‰ \sim 8.5‰$ 。辉锑矿的锑同位素组成变化不容小觑,且不同锑矿床中辉锑矿的锑同位素分馏具有不同的特征(图2),美国的辉锑矿相对富集轻锑同位素,西班牙和罗马的辉锑矿的锑同位素组成相对偏重且均一,而我国的辉锑矿的锑同位素组成变化非常大<sup>[22-28]</sup>。那么不同类型矿床的辉锑矿的锑同位素组成可能在制约矿床成因、刻画锑矿床以及含锑矿床的成矿过程方面有着重要的意义。

在中、低温海底热液硫化物矿床中,闪锌矿、黄铁矿、白铁矿的锑同位素组成分别为:  $2.3‰ \sim 3.4‰$ 、 $-2.2‰ \sim 6.1‰$ 、 $2.4‰ \sim 16.9‰$ ;锑同位素组成总体变化大于  $18‰$ ,表明锑同位素组成有着明显的不均一性,暗示中、低温过程产生较有意义的锑同位素分馏,因此锑同位素很大可能可示踪金属矿床的成矿物质来源以及刻画成矿过程。海底硫化物明显的锑同位素分馏可能是海底硫化物矿床的成矿物质源区不同所导致(例如海底热液或者海水中锑同位素组成不同),也可能是氧化还原过程的贡献<sup>[15]</sup>。

## 2.3 锑同位素的分馏机理及其应用

### 2.3.1 氧化还原过程

锑是一个两性元素,研究者采用碘化钾和抗坏血酸的混合溶液将 +5 价的锑溶液完全还原至 +3



数据来源: 中国、罗马、西班牙和美国辉锑矿的锑同位素组成引自 Lobo 等<sup>[22]</sup>; 日本辉锑矿数据引自 Tanimizu 等<sup>[28]</sup>。

图 2 不同产地辉锑矿的锑同位素组成

Fig. 2 Antimony isotope composition of stibnite ( $Sb_2S_3$ ) from different places

价(还原率 100%), 获得两种不同价态之间完全的氧化还原过程可以产生 9‰ 的分馏, 且该分馏遵循动力学(瑞利)分馏过程, 这为研究自然界中存在锑的氧化还原反应过程提供了新的示踪手段<sup>[15]</sup>。

此外, 自然界中氧化还原过程也是造成海底硫化物明显的锑同位素组成变化的主要原因。研究发现, 锑在地质热液体系中是通过水溶液中锑的复合物形式来运移, 一般认为在热液条件下锑是以 +3 价硫化物形式运移, +5 价的锑硫化物在还原条件下的碱性溶液中才会稳定存在。而锑的氧化还原过程在热液体系中普遍存在, 因此锑的稳定同位素组成是热液过程的示踪剂, 可以更好地反映热液体系中的氧化还原条件变化, 精细刻画氧化还原过程。

目前所研究的这些海底硫化物中的锑相对富集在富锌的矿床中, 且与 Pb、Cd 和 Ag 相关。通过对不同位置的火山口流体的微量元素测定发现, 相对于洋中脊热液体系, 锑更易富集在弧后盆地热液体系中。研究热液流体的锑地球化学的一个重要方面就是热液流体相对于海水锑是富集还是亏损。来源于海水的锑可能进入热液流体, 随后被还原成 +3 价形态, 并在火山烟囱附近以硫化物形式沉淀。由于氧化还原过程可以导致较大的锑同位素分馏, 因此研究者认为海底硫化物的锑同位素组成的明显变化可能是海水中 +5 价锑被还原至 +3 价的过程所导致。因此, 鉴于海水热液体系是一个动力学体系, 可以解释海水在反应和排泄带进入不同层次, 沿着海水的流经途径, 留在海水中, +5 价锑越来越富集锑的重同位素。海水与基底或热液流体发生反应,

由于硫化物的沉淀或者金属的氢氧化物的吸附, +3 价锑则越来越少。采自低温扩散的海底热液板片的硫化物的锑同位素组成相对于海水可达 10‰ 的分异。Menez Gwen 的热液流体中的锑含量小于 3 nmol/L, 低于海水中锑富集的两倍。由于还原至 +3 价可以产生 0.9‰ 的瞬时分馏, 那么流体合并具有亏损 85% 的初始 +5 价锑的海水则易产生明显分馏 (1.8‰)。在洋壳的蚀变过程中, 锑表现出两种不同性质, 分别为在高温的洋中脊条件下进行淋滤, 而在脊侧的低温海水-玄武岩反应中富集。因此目前初步研究的热液硫化物的锑同位素组成数据表明锑同位素体系可以成为水-岩交换反应极为重要的示踪剂<sup>[15]</sup>。

### 2.3.2 无机吸附过程

Tanimizu 等<sup>[28]</sup>通过测试某矿区辉锑矿以及矿区中排泄水的锑同位素组成发现, 矿区两件辉锑矿样品的锑同位素组成为 -0.97‰ 和 0.3‰; 而排泄水的锑同位素组成为 3.29‰, 明显富集锑的重同位素, 这可能是由于水体中存在的氢氧化铁优先吸附轻锑同位素而导致<sup>[25]</sup>。因此, 无机吸附作用也可能导致锑同位素分馏。锑同位素还可以示踪污染源以及人类活动对环境的影响。Rouxel 等<sup>[15]</sup>分析了一些相对于陆壳丰度锑更富集、与矿床有关的地质样品的锑同位素组成, 其变化范围为 0.45‰。这些矿床中锑的活化或者富集是锑分馏的一个重要因素。

未来对锑同位素的研究将会聚焦于氧化还原过程中微生物锑同位素组成的研究, 因为在锑矿床上覆的氧化带上已经发现了锑氧化细菌, 在一些特定的植物中也发现了锑的积累与暴露。已经有实验研究了微生物的生物积累选择性, 且认为所积累的 +3 价锑的物种在吸收过程中并没有经历任何形态上的转变。因此引起微生物中锑同位素的分馏绝不是氧化还原反应, 其究竟为何种过程, 还尚未可知, 需要开展进一步工作。

### 3 存在问题和研究方向

锑同位素在伴随氧化还原作用的硫化物的沉淀过程、无机吸附过程以及水岩反应等过程中表现出明显的分馏, 因此可以预测锑同位素在环境污染评估及治理、生物的氧化还原过程的示踪以及低温热液成矿过程等领域中具有较好的应用前景。此外锑同位素还被应用于考古研究中, 古代在生产玻璃时添加一定量的锑以获得不同颜色和透明度, 通过分析罗马以及古埃及等地玻璃的锑同位素组成来示踪

玻璃中所添加的锑的源区,因此锑同位素在示踪锑的物质来源方面具有较大的潜力<sup>[25]</sup>。然而,锑同位素的研究工作仅是个开始,对于自然界锑同位素的研究仍缺乏高温过程下锑同位素分馏的报道,例如地幔物质、陨石等端元的锑同位素组成,因此,处于数据积累阶段的锑同位素研究,还需更多地地质端元的锑同位素组成的测定;并且由于缺少锑同位素分馏理论的研究,使得对锑同位素的研究缺乏坚实的理论基础。已有的锑同位素的分离富集方法也不是十分完善,因此急需建立不同地质样品的锑同位素分析测试方法,丰富不同地质端元的锑同位素组成,建立锑同位素的分馏理论,使锑同位素成为有效的示踪手段。

#### 4 参考文献

- [1] 刘英俊,曹励明,李兆麟等编著.元素地球化学[M].北京:科学出版社,1984.  
Liu Y J, Cao L M, Li Z L, et al. Elements Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1984.
- [2] Zhu X, O'Nions R, Guo Y, et al. Determination of Natural Cu-isotope Variation by Plasma-Source Mass Spectrometry: Implications for Use as Geochemical Tracers [J]. Chemical Geology, 2000, 163(1): 139-149.
- [3] Mason T F D, Weiss D J, Chapman J B, et al. Zn and Cu Isotopic Variability in the Alexandrinka Volcanic-hosted Massive Sulphide (VHMS) Ore Deposit, Urals, Russia [J]. Chemical Geology, 2005, 221(3): 170-187.
- [4] John S G, Rouxel O J, Craddock P R, et al. Zinc Stable Isotopes in Seafloor Hydrothermal Vent Fluids and Chimneys [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 269(1): 17-28.
- [5] Weyer S, Schwieters J. High Precision Fe Isotope Measurements with High Mass Resolution MC-ICPMS [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2003, 226(3): 355-368.
- [6] Bizzarro M, Baker J A, Haack H. Mg Isotope Evidence for Contemporaneous Formation of Chondrules and Refractory Inclusions [J]. Nature, 2004, 431: 275-278.
- [7] Zack T, Tomascak P B, Rudnick R L, et al. Extremely Light Li in Orogenic Eclogites: The Role of Isotope Fractionation during Dehydration in Subducted Oceanic Crust [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 208(3): 279-290.
- [8] Andreae M O. The Determination of the Chemical Species of Some of the 'Hydride Elements' (Arsenic, Antimony, Tin, and Germanium) in Seawater: Methodology and Results [R]. NATO Conference Series, 1983: 1-19.
- [9] Wang X, He M, Xie J, et al. Heavy Metal Pollution of the World Largest Antimony Mine-affected Agricultural Soils in Hunan Province (China) [J]. Journal of Soils and Sediments, 2010, 10(5): 827-837.
- [10] Fu Z, Wu F, Amarasiriwardena D, et al. Antimony, Arsenic and Mercury in the Aquatic Environment and Fish in a Large Antimony Mining Area in Hunan, China [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(16): 3403-3410.
- [11] He M. Distribution and Phytoavailability of Antimony at an Antimony Mining and Smelting Area, Hunan, China [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2007, 29(3): 209-219.
- [12] Jochum K P, Hofmann A W. Constraints on Earth Evolution from Antimony in Mantle-derived Rocks [J]. Chemical Geology, 1997, 139(1): 39-49.
- [13] Noll P D, Newsom H E, Leeman W P, et al. The Role of Hydrothermal Fluids in the Production of Subduction Zone Magmas: Evidence from Siderophile and Chalcophile Trace Elements and Boron [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(4): 587-611.
- [14] Qi H, Hu R, Zhang Q. Concentration and Distribution of Trace Elements in Lignite from the Shengli Coalfield, Inner Mongolia, China: Implications on Origin of the Associated Wulantuga Germanium Deposit [J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 71(2-3): 129-152.
- [15] Rouxel O, Ludden J, Fouquet Y. Antimony Isotope Variations in Natural Systems and Implications for Their Use as Geochemical Tracers [J]. Chemical Geology, 2003, 200(1): 25-40.
- [16] 刘海臣,朱炳泉.湘西板溪群及冷家溪群的时代研究[J].科学通报,1994,39(2):148-150.  
Liu H C, Zhu B Q. The Geochronological Study of Banxi and Lengjiayi Groups in Western Hunan [J]. Chinese Science Bulletin, 1994, 39(2): 148-150.
- [17] 张宝贵.中国主要层控汞锑砷(雄黄,雌黄)矿床分类成矿模式与找矿[J].地球化学,1989(2):131-138.  
Zhang B G. Genetic Classification, Minerogenetic Model, and Prospecting of Main Strata-bound Mercury, Antimony and Arsenic (Realgar, Orpiment) Ore Deposits in China [J]. Geochimica, 1989(2): 131-138.
- [18] Han R S, Liu C Q, Huang Z L, et al. Geological Features and Origin of the Huize Carbonate-hosted Zn-Pb-(Ag) District, Yunnan, South China [J]. Ore Geology Reviews, 2007, 31(1-4): 360-383.
- [19] 王泽鹏.贵州省西南部低温矿床成因及动力学机制研究——以金锑矿为例[D].北京:中国科学院大学,2013.



- Wang Z P. Genesis and Dynamic Mechanism of the Epithermal Ore Deposits ,SW Guizhou ,China—A Case Study of Gold and Antimony Deposits [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences 2013.
- [20] 余金杰, 闫升好. 锑矿床研究若干问题初探[J]. 矿床地质, 2000, 19(2): 166–172.
- Yu J J, Yan S H. A Preliminary Discussion on Some Problems of Antimony Deposits [J]. Mineral Deposits, 2000, 19(2): 166–172.
- [21] 张国林, 姚金炎, 谷相平. 中国锑矿床类型及时空分布规律[J]. 矿产与地质, 1998(5): 19–25.
- Zhang G L, Yao J Y, Gu X P. Time and Spatial Distribution Regularities and Deposit Types of Antimony in China [J]. Mineral Resources and Geology, 1998(5): 19–25.
- [22] Lobo L, Devulder V, Degryse P, et al. Investigation of Natural Isotopic Variation of Sb in Stibnite Ores *via* Multi-collector ICP–Mass Spectrometry—Perspectives for Sb Isotopic Analysis of Roman Glass [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27(8): 1304–1310.
- [23] Yu M Q. Determination of Trace Arsenic, Antimony, Selenium and Tellurium in Various Oxidation States in Water by Hydride Generation and Atomic-Absorption Spectrophotometry after Enrichment and Separation with Thiol Cotton [J]. Talanta, 1983, 30(4): 265–270.
- [24] Lobo L, Degryse P, Shortland A, et al. Isotopic Analysis of Antimony Using Multi-collector ICP–Mass Spectrometry for Provenance Determination of Roman Glass [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28(8): 1213–1219.
- [25] Lobo L, Degryse P, Shortland A, et al. Copper and Antimony Isotopic Analysis *via* Multi-collector ICP–Mass Spectrometry for Provenancing Ancient Glass [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29(1): 58–64.
- [26] Meng Y M, Qi H W, Hu R Z. Determination of Germanium Isotopic Compositions of Sulfides by Hydride Generation MC-ICP-MS and Its Application to the Pb-Zn Deposits in SW China [J]. Ore Geology Reviews, 2015, 65: 1095–1109.
- [27] Rouxel O, Fouquet Y, Ludden J N. Subsurface Processes at the Lucky Strike Hydrothermal Field, Mid-Atlantic Ridge: Evidence from Sulfur, Selenium and Iron Isotopes [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(10): 2295–2311.
- [28] Tanimizu M, Araki Y, Asaoka S, et al. Determination of Natural Isotopic Variation in Antimony Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for an Uncertainty Estimation of the Standard Atomic Weight of Antimony [J]. Geochemical Journal, 2011, 45(1): 27–32.

## Research Progress on Sb Geochemistry and Sb Isotopes

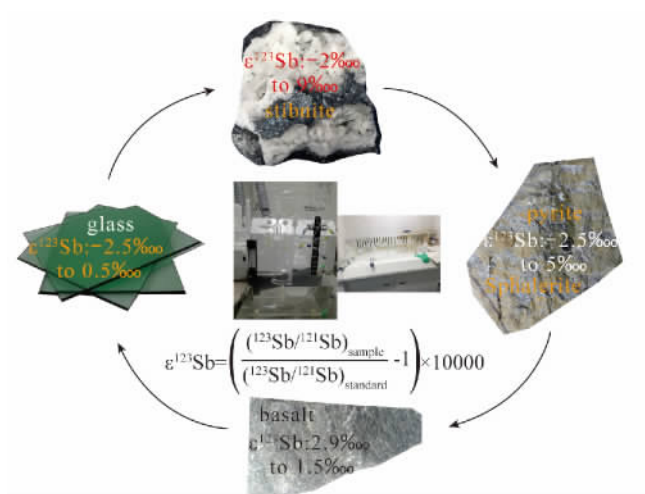
MENG Yu-miao, HU Rui-zhong, GAO Jian-feng, BI Xian-wu, HUANG Xiao-wen

(State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

### Highlights

- Antimony is dispersed in igneous rocks but can be enriched in sedimentary rocks and related deposits, and antimony isotopes have the potential to trace ore-forming process, heavy metal pollution and antique.
- Chemical separation and MC-ICP-MS determination of Sb isotopes are available now.
- Different geological reservoirs have variable Sb isotope compositions.
- Antimony isotopes can fractionate during oxide-reduction and inorganic absorption processes.

**Abstract:** Antimony (Sb) has been widely used in products such as fire retardants, glass, rubber, paint, ceramics and semiconductors. It is found throughout igneous rocks but can be enriched in sedimentary rocks such as abyssal clays, shales and clastic rocks. Sb commonly occurs in magmatic sulfide deposits related to gabbroic rocks, sulfide deposits related to granitic rocks, clastic rocks and carbonate rocks hosted in stratified W-Sb-Hg deposits, and hydrothermal Pb-Zn deposits. The analytical method of high precision determination of Sb isotopes is now available. Samples are commonly digested with different types of acids, and Sb is



separated and concentrated by cation exchange column combined with Thiol cotton fiber or both anion and cation exchange columns. Sb isotopes are determined by MC-ICP-MS coupled with hydride generation. The mass discrimination of equipment is commonly corrected by sample standard bracketing, using In and Sn internal standards. Different geological reservoirs have variable Sb isotope compositions (up to 18‰), with seawater of about 3.7‰, silicate rocks of 0.9‰ to 2.9‰, and sulfides (stibnite, sphalerite, pyrite, marcasite) of -1.9‰ to 16.9‰. Moreover, stibnites from different countries have different Sb isotope compositions. Glass from different places of production also shows different Sb isotope compositions. Sb isotopes will fractionate up to about 9‰ and 4‰ during oxide-reduction process (or sulfide precipitation) and inorganic absorption process, respectively. Therefore, Sb isotopes may serve as a geochemical tracer, which play an important role in indicating the source of ore-forming materials, portraying the ore-forming process and revealing the ore-forming mechanism. This isotope system can also be used to trace heavy metal pollution and can be used in archaeology.

**Key words:** Sb isotopes; geochemistry; non-traditional stable isotopes; isotope fractionation

本文引用格式: 孟郁苗, 胡瑞忠, 高剑峰, 等. 锑的地球化学行为以及锑同位素研究进展 [J]. 岩矿测试, 2016, 35(4): 339-348.

MENG Yu-miao, HU Rui-zhong, GAO Jian-feng, et al. Research Progress on Sb Geochemistry and Sb Isotopes [J]. Rock and Mineral Analysis 2016, 35(4): 339-348. DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/t.d.2016.04.002.