https://doi.org/10.3799/dqkx.2023.172



不同水环境条件下辉锑矿的溶解 及其产物中锑的形态分布

李 鑫,郭清海*,赵 倩

中国地质大学环境学院,湖北武汉 430078

摘 要:辉锑矿(Sb₂S₃)的溶解是水环境中锑的重要来源,水中溶解态锑的毒性、迁移性及生物可利用性与其形态密切相关,但当前学界对辉锑矿溶解产物中锑的形态分布的认识并不一致,对于其中锑的特殊形态——硫代锑酸盐的认识的争议尤为突出.鉴于此,我们在不同水环境条件下系统研究了辉锑矿的溶解过程及其对硫代锑酸盐形成的影响,以期为准确评价辉锑矿溶解的环境效应提供依据.结果表明:单一辉锑矿在酸性--弱碱性条件下的溶解不能形成硫代锑酸盐,在碱性条件下则可形成三硫代锑酸盐和四硫代锑酸盐;在反应系统中总锑含量与天然水中总锑含量相当的情况下,辉锑矿的溶解不可能形成硫代锑酸盐和四硫代锑酸盐;在反应系统中总锑含量与天然水中总锑含量相当的情况下,辉锑矿的溶解不可能形成硫代锑酸盐的多聚物.此外,不同类型还原态硫或适量雌黄的共存以及水中离子强度的增加均可促进硫代锑酸盐的形成,过量的雌黄则会抑制其形成.水中S(-II)/Sb摩尔比是控制硫代锑酸盐形成的重要因素.在考察天然水环境中辉锑矿淋滤的环境影响以及淋滤过程中硫代锑酸盐的形成潜力时,S(-II)/Sb摩尔比是应重点参考的关键指标.
关键词:水环境;辉锑矿;形态分布;硫代锑酸盐;环境效应;环境地质;水文地质.
中图分类号: P64

Dissolution of Stibnite and Morphological Distribution of Antimony in Its Products under Different Aqueous Conditions

Li Xin, Guo Qinghai*, Zhao Qian

School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

Abstract: The dissolution of stibnite (Sb_2S_3) is an important source of antimony in the aqueous environment, and the toxicity, mobility and bioavailability of dissolved antimony in water are closely related to its morphology, but the current understanding of the morphological distribution of antimony in the dissolution products of stibnite is not consistent, and the understanding of the particular form of antimony, thioantimonate, is particularly controversial. In this context, it systematically investigated the dissolution process of stibnite and its effect on the formation of thioantimonate under different aqueous conditions, to provide a basis for the accurate evaluation of the environmental effects of stibnite dissolution. The results show that the dissolution of stibnite under acidic-weak alkaline conditions does not lead to the formation of thioantimonate, while under alkaline conditions trithioantimonate and tetrathioantimonate can be formed; the dissolution of stibnite is unlikely to lead to the formation of poly-thioantimonate when the initial total antimony content in the reaction system is comparable to that in natural water. In addition, the coexistence of different types of reduced sulfur or moderate

引用格式:李鑫,郭清海,赵倩,2024.不同水环境条件下辉锑矿的溶解及其产物中锑的形态分布.地球科学,49(11):4022-4034. **Citation**:Li Xin, Guo Qinghai, Zhao Qian, 2024.Dissolution of Stibnite and Morphological Distribution of Antimony in Its Products under Different Aqueous Conditions.*Earth Science*, 49(11):4022-4034.

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos.42077278, 42277188).

作者简介:李鑫(1999-),男,硕士研究生,主要从事环境地球化学领域的研究工作.ORCID:0009-0002-0549-0953.E-mail:1161106259@qq.com * 通讯作者:郭清海,E-mail:qhguo2006@gmail.com

amounts of orpiment and an increase in the ionic strength of the water can promote the formation of thioantimonate, which is inhibited by excess orpiment. The S(-II)/Sb molar ratio in water is an important factor in controlling the formation of thioantimonate; the S(-II)/Sb molar ratio is a key indicator to be considered when examining the environmental impact of stibnite leaching in natural water environments and the potential for thioantimonate formation during leaching.

Key words: aquatic environment; stibnite; morphological distribution; thioantimonate; environmental effect; environmental geology; hydrogeology.

0 引言

锑(Sb)为元素周期表中第五周期第 VA 族元 素,在自然界广泛存在,但在地壳中丰度较低(0.2~ 0.3 $\mu g \cdot g^{-1}$) (Filella *et al.*, 2002; Tschan *et al.*, 2009; Pierart et al., 2015), 天然水中锑浓度约为 0.01~5 μg•L⁻¹,故饮用水中允许的最大锑浓度为 $5 \mu g \cdot L^{-1}$ (宋泓禹和郭清海, 2023). 锑的毒性和致癌 性已被广泛认同,其过量摄入可引发心血管疾病、 肝脏疾病、呼吸系统疾病等病症(Gebel, 1997; Feng et al., 2013). 锑及其化合物的毒性与其形态 密切相关,在天然水中,亚锑酸盐和锑酸盐是最常 见的锑形态(Wilson and Webster-Brown, 2009; Baeza et al., 2010; Reimann et al., 2010),不同价态 无机锑的毒性顺序为零价锑>亚锑酸盐>锑酸盐 (Smichowski, 2008; Nakamaru and Altansuvd, 2014; Ungureanu et al., 2015; Herath et al., 2017). 在生物过程的参与下,水中锑的含氧络阴离子可甲 基化为一甲基锑酸盐或二甲基锑酸盐(Andreae et al., 1981; Andreae and Froelich, 1984). 在富硫化 物天然水中,锑的含氧络阴离子则可能被巯基化而 形成硫代锑酸盐(Planer-Friedrich and Scheinost, 2011; Ullrich et al., 2013; Guo et al., 2020).

在表生带岩石或沉积物中,锑常以低溶解度氧 化物矿物(如方锑矿、锑华、白安矿等)或硫化物矿物 (辉锑矿、硫锑铁矿等)的形式存在(Guo et al., 2020);而岩石风化/氧化溶解是天然水环境中锑的 普遍来源.在特定环境条件下,如锑矿区或地热区, 含锑矿物的溶解可能引起区内做为饮用水源的天然 水体中锑浓度超标,从而对环境和居民健康造成威胁.鉴于辉锑矿是分布最广泛的含锑的矿物,与其相 关的水文地球化学过程研究具有重要环境意义.

迄今为止,辉锑矿溶解释放硫代锑形态的实验研 究已屡见于文献(Krupp, 1988; Wood, 1989; Tossell, 1994, 2003; Mosselmans *et al.*, 2000; Sherman *et al.*, 2000; Helz *et al.*, 2002; Olsen *et al.*, 2018), 但其实验结果显示辉锑矿的溶解产物中锑的形态分 布远比天然水中的情况复杂,包括Sb(OH)₃(aq)、 SbS_{2}^{-} 、 SbS_{3}^{3-} 、 $Sb_{2}S_{4}^{2-}$ 、 $HSb_{2}S_{4}^{-}$ 、 $Sb_{2}S_{2}(OH)_{2}^{0}$ 等,且 实验研究者认为相对于单体和三聚体硫代锑,二聚体 硫代锑(如HSb₂S₄⁻, Sb₂S₄²⁻)是低于90℃条件下最稳 定的硫代锑形态.上述实验研究所产生溶液中和天然 水中硫代锑的形态分布的差异与二者的总锑浓度和 硫化物浓度的巨大差别有关,在天然水(包括地热水) 中的总锑和硫化物浓度通常低于辉锑矿溶解研究中 的浓度(S(-II)浓度为1mol/L;Sb浓度范围为0.005~ 0.1 mol/L)(Wood, 1989),单体硫代锑酸盐(包括三 硫代锑酸盐和四硫代锑酸盐)是天然水中唯一发现的 硫代锑形态.而在前述室内实验研究中,锑的形态鉴 定通过X射线吸收光谱(XAS)、拉曼光谱(RAMAN) 等手段完成,此类分析仪器需在足够高的总锑含量条 件才能获得测试结果(Krupp, 1988; Olsen et al., 2018).更为重要的是,因实验条件、分析手段等方面 的差异,已有辉锑矿溶解实验研究所获得的对辉锑矿 溶解产物中锑的形态分布的认识并不一致.例如Helz et al. (2002)和 Tossell(2003)认为辉锑矿在添加单质 硫和硫化物条件下,主要溶解产物为具混合价态的 二聚体硫代锑形态:HSb(III)Sb(V)S₅⁻和Sb(V) $_{2}S_{6}^{2-}$; Mosselmans *et al.* (2000) 和 Sherman *et al.* (2000)则认为反应温度低于150℃时,四硫代锑 酸盐(H₃Sb^vS₄)是辉锑矿溶解产物中锑的主要形 态,多聚体形态仅在反应温度超过250℃时才 可能形成,且其形成与总锑浓度和pH无关.

鉴于此,本研究在不同初始pH值、有氧/厌氧、 不同离子强度条件下系统研究辉锑矿的溶解动力 学反应过程及其产物中锑的形态分布.为使实验研 究结果可用于天然水环境中辉锑矿的溶解过程及 其结果的有效对比,我们对实验初始条件加以控 制,使实验所产生的辉锑矿淋滤液的总锑含量与富 锑天然水体(如地热水、锑矿区地下水等)的总锑含 量大致相当(本研究采用阴离子交换色谱-电感耦 合等离子体质谱(IC-ICP-MS)联用系统进行溶液中 锑的形态分析,确保在总锑含量较低的情况下可获 得可靠的形态分析结果);砷-锑-硫通常在环境中 共存,锑和砷在富硫化物环境中都可形成硫代化合 物,因此硫代锑/硫代砷形态的环境命运取决于两 者对硫化物的竞争(Ye and Jing, 2021;严克涛等, 2022),故为模拟天然水系统中还原态硫和含砷矿 物的存在对辉锑矿溶解的影响,我们也在辉锑矿 溶解实验中添加了不同类型还原态硫及雌黄,以 探究在上述实验条件下辉锑矿溶解产物中锑的形 态分布的变化.本研究可为研究控制天然水环境 中锑的富集及其形态分布的关键地球化学过程提 供理论基础,也可为锑环境污染防治提供借鉴.

1 材料和方法

1.1 化学试剂

主要试剂及其来源:辉锑矿(Sb₂S₃,99.9%, Aladdin);雌黄(As₂S₃,99.9%,国药集团化学试 剂有限公司);单质硫S(分析纯,国药集团化学 试剂有限公司);酒石酸锑钾C₄H₂KO₆Sb•1.5 H₂O(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);九 水硫化钠Na₂S•9 H₂O(分析纯,国药集团化学试 剂有限公司);多硫化钾K₂S(>40%,Macklin).

1.2 溶解实验

1.2.1 辉锑矿在不同的 pH 和氧化还原条件下溶 解 将辉锑矿 5 μmol/L(1.69 mg)悬浮于 250 mL 超 纯水中,分别采用PET瓶(250 mL)和带丁基橡胶 塞/铝环塞的厌氧瓶(250 mL)为有氧条件和厌氧条 件下的反应容器.用N₂(99.999%)提前吹扫超纯水 150 min 以模拟厌氧条件(如非特别说明,本实验研 究厌氧条件均以此步骤除氧,确保溶液中初始溶解 氧在 0.5 mg·L⁻¹以下,以保证厌氧实验的准确度). 用 0.36% 盐酸和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节液相初 始pH值,在有氧和厌氧条件下均分别调至3、5、7、 9、11(有氧条件下的pH值实际调节为3.05、5.01、 7.04、9.04、11.04, 厌氧条件下的 pH 值实际调节为 3.01、5.04、7.01、9.02、11.03;但为简便起见,本文中 论及pH值时仍以3、5、7、9、11代替实际值,并分别 称之为酸性、弱酸性、中性、弱碱性、碱性条件).有氧 组实验于避光、室温条件下进行,厌氧组实验在置 于手套箱的密封厌氧瓶中进行,溶解反应均在反应 容器里自发进行.反应6h、12h、24h、72h、120h、 168 h、240 h、360 h、480 h、720 h后,取样待测.

1.2.2 辉锑矿在雌黄共存条件下的溶解 在碱性

(pH=11)、厌氧条件下研究雌黄的共存对辉锑矿 溶解过程的影响.在4个厌氧瓶中均加入 10 µmol/L 辉锑矿并分别加入0 µmol/L、10 µmol/ L、50 µmol/L、100 µmol/L 雌 黄 . 用 0.1 mol/ LNaOH溶液调节用于淋滤矿物的超纯水(250 mL) 的初始pH至11后,转移至4个厌氧瓶中,使悬浮液 中雌黄与辉锑矿的摩尔比分别为0、1:1、5:1、10:1, 置于手套箱中进行反应.反应168h后,取样待测. 1.2.3 辉锑矿在还原态硫(单质硫、硫化物、多硫化 物)共存条件下的溶解 在中性(pH=7)和碱性 (pH=11)条件下研究不同还原态硫(单质硫、 硫化物、多硫化物)对辉锑矿溶解以及硫代锑 酸盐形成的影响.为避免氧气对还原态硫的影 响,实验均在厌氧条件下进行.在本系列实验 中,反应系统中辉锑矿投入量均为10 µmol/L, 单质硫(固体)投入量设定为 $100 \ \mu mol/L$ 、 1 000 µmol/L; 淋 滤 液 中 硫 化 物 浓 度 设 定 为 10 µmol/L、100 µmol/L;淋滤液中多硫化物浓度设 定为10 µmol/L、100 µmol/L.反应时间均为48 h.

1.2.4 辉锑矿在不同离子强度条件下的溶解 将 0g、0.2925g、1.4625g、2.9250gNaCl分别加入装 有 250 mL已除氧后超纯水的PET瓶中并充分溶 解,获得离子强度分别为0 mol/L、0.02 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L的溶液.用0.1 mol/L NaOH 溶液调节溶液初始pH至11,移至4个已分装好 5 µmol/L辉锑矿样品量的厌氧瓶中,封口后置于手套箱 中反应.6h、12h、24h、72h、120h、168h后,取样待测.

1.3 关键水化学指标分析方法

上述实验进行至预定时间后,用注射器抽取溶 液样品后,用0.22 µm滤头过滤,约1.5 mL滤液冷冻 保存于-80 ℃冰箱中,用于锑、砷、硫形态分析.约 5 mL滤液冷藏保存于4 ℃冰箱中,用于总锑浓度分 析.溶液硫化物浓度基于亚甲基蓝法用紫外分光光 度计(Infinite F50, Tecan)于650 nm 处测定.溶液 pH值用校准后的pH计(FE28, Mettler Toledo,用 pH=4.00、6.86、9.18的缓冲液校准)测定.厌氧实验 中溶液溶解氧用JPB-607A 便携式溶解氧仪测定.

溶液总锑浓度用氢化物发生-原子荧光光谱仪 (AFS,中国吉天)测定;测试条件为:光电倍增管负 高 压 为 230 V,灯 电 流 为 30 mA,载 气 流 量 为 300 mL•min⁻¹,屏蔽气流量为800 mL•min⁻¹,雾化器 高度为8 mm,蠕动泵转速为100 r •min⁻¹.用于总锑 分析的样品经50%的盐酸酸化后用5%的硫脲-抗

坏血酸溶液进行预还原.溶液中锑形态(锑酸盐和三、 四硫代锑酸盐)、砷形态(亚砷酸盐、砷酸盐、硫代砷酸 盐)、硫形态(硫酸盐和硫代硫酸盐)用阴离子交换色 谱(IC; Dionex[™] ICS 6000)和电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS; Thermo Scientific iCAP RQ)联用系统分 析.上述组分的形态分离基于阴离子分析柱(IonPac^R, AS16/AG16, 4 mm, Dionex) 完成.以20~ 100 mmol/L NaOH 溶液为淋洗液,使用 50 µL 进样 环,进样流速为1.2 mL·min⁻¹,三硫代锑酸盐和四硫代 锑酸盐于100 mmol/L NaOH淋洗液条件下洗脱出 来.且为最大限度加强硫代锑酸盐检测信号且维持其 稳定性,在分析柱后使用阴离子自再生抑制器 (AERS 4mm),选用 Legacy 模式,电流强度为 297 mA,柱温为30℃.但抑制器的使用导致锑形态分 析结果中亚锑酸盐丢失,故亚锑酸盐用差减法获得, 即用总锑浓度减去锑酸盐和硫代锑酸盐浓度之和来 计算.锑、砷、硫分别以SbO⁺(m/z137)、AsO⁺(m/z91)和SO⁺(m/z 48)测定.测试过程中使用反应气体 (10% O₂,90% He)动态反应池技术以避免⁷⁵As⁺ 被 40 Ar 35 Cl ${}^{+}(m/z 75)$ 以及 S ${}^{+}$ 被 O ${}^{+}(m/z 32)$ 干扰 . 硫 代锑酸盐中的锑使用锑酸盐溶液校准曲线定量,硫酸 盐和硫代硫酸盐用硫酸盐((Na),SO4)溶液校准曲线 定量(Planer-Friedrich and Scheinost, 2011; Planer-Friedrich and Wilson, 2012), 硫代砷酸盐则用砷酸 盐校准曲线定量(Planer-Friedrich et al., 2007).

2 结果和讨论

2.1 pH值对辉锑矿的溶解和释放的影响

辉锑矿的溶解过程为产酸过程,故各组实验 中pH值均随时间推移呈下降趋势(图1a).总体来 看,pH升高有利于辉锑矿的溶解(图1b~1c),在 酸性条件下(pH = 3),辉锑矿溶解量最小,反应 720 h后溶液中总锑浓度仅为62.3 μg•L⁻¹;在中性 (pH=7)和碱性(pH = 11)条件下,同一反应时间 720 h后溶液总锑浓度可分别增加1.73倍 (107.6 μg•L⁻¹)和48.1倍(2997.9 μg•L⁻¹).此外, pH升高也有利于辉锑矿溶解反应速度的增加 ——在碱性条件下,溶液总锑浓度在24~360 h内 呈快速增长趋势,其后增长幅度变缓,表明反应系 统中辉锑矿已达到或接近溶解平衡;而在酸性条 件下,辉锑矿在全部反应时段均溶解缓慢.此外, 同在碱性条件下,相应反应时间点厌氧环境中辉 锑矿的溶解量低于有氧环境,但差别并不显著. 辉锑矿溶解过程中释放的硫的形态包括硫化物(S²⁻)、硫酸盐(SO₄²⁻)和硫代硫酸盐(S₂O₃²⁻)(图 ld~1f).硫化物仅在碱性条件下可检出,且因有氧 实验组需暴露于空气中,故未做密闭处理,硫化物 易以H₂S气体的形式逸出故检测出硫化物的浓度低 于厌氧实验组.硫酸盐和硫代硫酸盐为硫化物的氧 化产物,除碱性条件外,硫酸盐浓度随pH值升高 (pH=3~9)而降低,因碱性条件下辉锑矿溶解度远 大于其他pH值条件;而硫代硫酸盐的情况则相反, pH升高有利于其形成(pH小于7时各组实验样品 中均未检出硫代硫酸盐),原因为硫代硫酸盐 在碱性条件下稳定,而在酸性条件下不稳定, 易分解为硫单质和硫酸根(Helz *et al.*, 2002). 2.2 不同pH值和氧化还原条件下辉锑矿溶解过程 中硫代锑酸盐的形成

由图2a和2b可知,在辉锑矿溶解过程中,溶液中锑 的形态分布主要取决于pH值、S(-II)/Sb摩尔比;氧化 还原条件对其影响非常有限;其中厌氧条件下各反应时 间点平均S(-II)/Sb摩尔比为0.27,对应平均总硫代锑 酸盐/总锑的比例为11.6%,有氧条件下分别为0.16% 和9.47%.在酸性至弱碱性条件下,亚锑酸盐是辉锑矿 溶解产物中的主要锑形态;碱性条件则为锑酸盐,且硫 代锑酸盐仅能在碱性条件下形成——无论在厌氧环境 还是在有氧环境中,反应结果均是如此.辉锑矿在酸性 至弱碱性条件下的溶解未形成硫代锑酸盐与其在不同 pH条件下的稳定性有关.前人实验研究显示硫代锑酸 盐仅在碱性条件可稳定存在,pH降低时即向亚锑酸盐 转化(Planer-Friedrich and Scheinost, 2011);因此, 本实验研究中辉锑矿在酸性至弱碱性条件下的溶解 或许仍可在溶液中即时产生硫代锑酸盐,但其形 成后即刻便可在该pH条件下转化为亚锑酸盐.

在碱性条件下,溶液中硫代锑酸盐的浓度随时间推移而显著增加(图 2e 和 2f),但硫代锑酸盐形态占锑形态中的比重随时间变化不大(图 2c 和 2d);当反应时间为480 h时,溶液中硫代锑酸盐占总锑比例达到峰值(厌氧环境中为13.1%;有氧环境中为10.9%).就单一辉锑矿反应体系而言,溶液中四硫代锑酸盐浓度在不同实验条件下及不同反应时间点均大于三硫代锑酸盐,但二者浓度及占总锑的百分比随时间的变化趋势相同(图 2c~2f). 2.3 雌黄共存对辉锑矿溶解和硫代锑酸盐形

成的影响

雌黄的共存对辉锑矿的溶解及硫代锑酸盐形



图1 不同pH值条件下辉锑矿溶解过程中关键水化学参数和溶解产物随时间的变化

Fig. 1 Changes over time in critical hydrochemical parameters and dissolved products during the dissolution of stibnite at different pHs

a. pH值变化;b.总锑浓度,(pH=3、5、7、9);c.总锑浓度(pH=11);d.硫化物浓度;e.硫酸盐浓度;f.硫代硫酸盐浓度

成均有明显影响(图3).与未添加雌黄的对照实验 组在反应168h后的总锑浓度相比(2914.9μg• L⁻¹),添加10 μmol/L、50 μmol/L、100 μmol/L 雌黄 后,总锑浓度分别减少1.32倍、2.06倍、2.82倍,为





Fig. 2 Effect of different pH (3-11) conditions on stibuite dissolution and thioantimonate formation in aerobic and anaerobic environments

a. 反应 6 h时淋滤液中锑形态分布; b. 反应 720 h时淋滤液中锑形态分布; c. 有氧条件下硫代锑酸盐形态占总锑比例随时间变化; d. 厌氧条件下 硫代锑酸盐形态占总锑比例随时间变化; e. 有氧条件下硫代锑酸盐浓度随时间的变化; f. 厌氧条件下硫代锑酸盐浓度随时间的变化

2 206.5 μg•L⁻¹、1 416.5 μg•L⁻¹、1 035.3 μg•L⁻¹. 就锑 的形态分布而言(图 3a),与未添加雌黄的对照实验 组相比,加入雌黄的实验组中硫代锑酸盐形态占总 锑的比重明显有所增加(28.0%,30.7%、20.9%、 8.9%),而加入 100 μmol/L 雌黄的实验组与 10 μmol/L和50 μmol/L相比,硫代锑酸盐形态占总 锑的比重明显更低,即过量雌黄加入会抑制硫代锑 酸盐的形成.同时雌黄的添加可降低锑酸盐在总锑中 占比(未添加雌黄时锑酸盐在总锑中占比为46.0%, 添加10 µmol/L、50 µmol/L、100 µmol/L 雌黄降至 36.2%、32.9%、35.1%).此外,实验结果显示相较于 三硫代锑酸盐,雌黄的添加更有利于四硫代锑酸盐的 形成——添加0 µmol/L、10 µmol/L、50 µmol/L、 100 µmol/L 雌黄时,pH=11条件下四硫代锑酸盐



Fig. 3 Effect of orpiment on the dissolution of stibnite and the formation of thioantimonates under different As_2S_3/Sb_2S_3 molar ratios

a. 锑形态分布; b. 砷形态分布. 反应时间均为168 h; 溶液初始 pH 值均为11

在总锑中占比为 6.9%、24.8%、27.5%、18.3%, 但 三硫代锑酸盐在总锑中占比均在 2.0%~3.2%.

与辉锑矿相比,雌黄在相同实验条件下溶解释 放的总砷浓度大于总锑浓度.另外,与室内实验合 成溶液和天然水体中均未检出稳定性差的一硫代 锑酸盐和二硫代锑酸盐不同(Planer-Friedrich and Scheinost, 2011),在雌黄的溶解产物中,砷形态除 亚砷酸盐、砷酸盐以及三、四硫代砷酸盐之外,也包 括一、二硫代砷酸盐,且后者为更稳定、是在总砷中 占比更高的硫代砷形态.自10 μmol/L雌黄中淋滤 出的砷形态中,包括11.5% 亚砷酸盐、50.6% 砷酸 盐、25.2% 一硫代砷酸盐、7.4% 二硫代砷酸盐、 4.2% 三硫代砷酸盐和1.4% 四硫代砷酸盐,一、二 硫代砷酸盐在总砷中占比之和为32.6%;雌黄 添加量为50 μmol/L、100 μmol/L时,一、二硫代 砷酸盐占比之和更分别增加至52.3% 和47.3%.

显而易见,共存雌黄对辉锑矿溶解过程的抑制 作用与二者溶解产物中均包括硫化物有关.然而, 如前所述,与未添加雌黄的对照实验组相比,雌黄--辉锑矿共存反应系统中硫代锑酸盐更易形成,这应 与后者产生的淋滤液之硫化物浓度更高而总锑浓 度更低,从而S(-II)/Sb比也更高相关.的确,添加 10 μ mol/L、50 μ mol/L、100 μ mol/L 雌黄后,淋滤液 中硫化物浓度为1.3 mg•L⁻¹、7.5 mg•L⁻¹、15.8 mg• L⁻¹, S(-II)/Sb摩尔比为2.2、20、57.7,均远高于对 照实验组中硫化物浓度0.34 mg•L⁻¹和S(-II)/Sb摩 尔比为 0.4. 与雌黄添加量较低时 $(10 \mu mol/L)$ 50 µmol/L)相比, 雌黄添加量较高时(100 µmol/L) 受到一定程度抑制则与锑、砷的竞争巯基化有关, 锑和砷通常在环境中共存,亚锑酸盐和亚砷酸盐会 竞争硫化物分别形成硫代锑酸盐和硫代砷酸盐 (Planer - Friedrich and Scheinost, 2011; Ye and Jing, 2021).在富硫化物天然水系统中,硫代砷酸盐 占总砷中的比例通常明显高于硫代锑酸盐占总锑 中的比例(Guo et al., 2020; Planer-Friedrich et al., 2020),意味着亚砷酸盐比之亚锑酸盐更容易与硫 化物结合(巯基化能力更强);换言之,水溶液中 砷、锑共存时,两者会发生竞争巯基化作用,而砷 的巯基化能力大于锑,也就是说砷的硫代化合物 的生成会大于锑,因此同实验条件下,雌黄溶解 释放的总砷浓度大于辉锑矿释放的总锑浓度.在 本实验研究中,100 µmol/L 雌黄添加实验组的S (-II)/Sb 比虽高于 10 µmol/L 和 50 µmol/L 雌黄 添加实验组,但100 µmol/L 雌黄添加实验组中硫 代锑酸盐的形成受到了来自雌黄溶解的砷的 更大程度的抑制,其在总锑中的占比也最终低 于 10 µmol/L 和 50 µmol/L 雌 黄 添 加 实 验 组.

2.4 单质硫、硫化物、多硫化物对辉锑矿溶解和硫 代锑酸盐形成的影响

在反应系统中添加不同类型还原态硫且辉锑 矿溶解48h后在淋滤液中总锑浓度和锑的形态分 布见图4.在pH值为7时,相比于对照组(未添加还



Fig. 4 Effect of the co-presence of different forms of reductive sulfur on the dissolution of stibinte and the formation of thioantimonates

原态硫),添加不同类型还原态硫后辉锑矿淋滤 液中总锑浓度略有下降;在pH值为11时,辉锑 矿淋滤液中总锑浓度的下降趋势更为明显.与总 锑浓度相比,锑的形态分布的变化规律大为不 同:在pH值为7时,添加不同类型还原态硫后辉 锑矿淋滤液中均形成了硫代锑酸盐;在pH值为 11时,添加单质硫、硫化物、多硫化物后辉锑矿淋 滤液中硫代锑酸盐浓度明显高于对照组和中性 条件实验组.此外,添加硫化物时,无论pH值如 何,三硫代锑酸盐为硫代锑酸盐的优势形态;添 加多硫化物,则是四硫代锑酸盐为优势形态.

第11期

添加还原态硫后辉锑矿淋滤液中总锑浓度下降(同离子效应)及硫代锑酸盐浓度上升的原因在 本质上与前述添加雌黄后导致上述指标变化的原 因相同,即还原态硫作为辉锑矿的溶解产物和硫代 锑酸盐形成所需底物,其向反应系统的添加可抑制 辉锑矿的溶解但可促进硫代锑酸盐形成.就实验结 果而论,硫化物(S-II)比单质硫和多硫化物更易使 亚锑酸盐巯基化.无论向反应系统中所添加为何种 还原态硫,决定亚锑酸盐巯基化程度的关键因素为

溶液中的OH⁻/HS⁻摩尔比.在较高OH⁻/HS⁻摩尔 比条件下,即在贫还原态硫且弱碱性-碱性条件下, 水中-HS很难取代锑的含氧络阴离子中的-OH,溶 解态锑相应以Sb(OH)。一或Sb(OH)。一的形式存 在.天然水的锑形态分析结果支持上述结论,如研 究表明在pH值大于8、硫化物浓度仅为0.3 mg•L⁻¹ 的热泉中,锑酸盐是主要的形态,而硫代锑酸盐浓 度低于检出限(Planer - Friedrich and Scheinost, 2011).随着还原态硫浓度的上升,OH--HS-配体交 换得以发生,进而可导致硫代锑酸盐形成.然而额 外硫化物的添加可使初始pH增大(硫化物水解反 应会产生羟基),而过高的OH-/HS-摩尔比却会 使OH-与HS-发生配体交换(脱巯基过程---碱 性环境中的羟基 (OH^{-}) 可将巯基 (HS^{-}) 从Sb 原子上替换) Sb^vS₄³⁻+OH⁻→Sb^vS₃O³⁻+HS⁻ (Planer-Friedrich and Wilson, 2012),故硫化物 过量时三硫代锑酸盐为主要硫代锑酸盐形态. 2.5 离子强度对辉锑矿溶解和硫代锑酸盐形 成的影响

任一给定离子强度条件下,辉锑矿淋滤液中总



图5 不同离子强度条件下硫代锑酸盐在总锑中占比随时间的变化(a), S(-II)/Sb摩尔比随时间的变化(b), 辉锑矿溶解6h、 168h后淋滤液中锑形态分布的变化(c)

Fig. 5 The changes in the proportion of thioantimonate in total antimony over time (a), the changes in S(-II)/Sb molar ratio with time (b) and the changes in the morphological distribution of antimony in solution after 6 h and 168 h of dissolution of stibnite under different ionic strength conditions(c)

锑浓度和总硫代锑酸盐浓度均随时间推移明显 升高(图 5c),但硫代锑酸盐在总锑中的占比随 时间变化不大,离子强度为0 mol/L、0.02 mol/ L、0.1 mol/L、0.2 mol/L时分别为9.7%~12.2%、 12.2%~12.6%、13.8%~16.1%、15.7%~17.3% (图 5a).在反应初期(6 h),总锑浓度和总硫代 锑酸盐浓度随离子强度上升仅略有增加(图 5c);但在反应至168 h时,二者随离子强度上升 所增加的幅度均明显加大(图 5c);在任一反应 时间,硫代锑酸盐在总锑中占比均随离子强度 增加而增加(图 5a).各组实验中,辉锑矿淋滤液 中四硫代锑酸盐浓度均大于三硫代锑酸盐,二 者随离子强度或反应时间的变化趋势亦相同.

水中盐度增加对矿物溶解的促进作用是常见 的水文地球化学现象——即所谓盐效应(沈照理, 1993).在本实验研究中,离子强度的增加可降低溶 液中各溶解组分的存在形态的活度系数及其离子 活度积,提高辉锑矿的溶解度,进而增加淋滤液的 总锑浓度.离子强度的增加促进对硫代锑酸盐的形 成的机理则更为复杂.如前所述,离子强度增加可 提高辉锑矿的溶解度,因此可同时增加辉锑矿淋滤 液中总锑浓度和硫化物浓度,但硫化物浓度的增加



Fig. 6 The dissolution process and reaction mechanism of stibnite

幅度更甚于总锑浓度;换言之,离子强度增加事实 上提高了辉锑矿淋滤液的S(-II)/Sb摩尔比(图 5b),并随之促进了硫代锑酸盐的形成.此外,锑酸 盐的比例随着离子强度的增加而减少,表明较高 的离子强度可以抑制硫代锑酸盐向锑酸盐的转化 (脱巯基过程),从而增加硫代锑酸盐的稳定性. 2.6 辉锑矿溶解体系中硫代锑酸盐和不同硫形态 的形成

辉锑矿溶解过程和反应机理见图6.溶解的直 接产物为亚锑酸盐(Sb[™](OH),⁻)和还原态硫化物 (HS⁻),在碱性条件下大量释放,HS⁻取代亚锑酸盐 中的OH-形成硫代亚锑酸盐(Sb^{III}S₃³⁻),前人研究已 证实硫代亚锑酸盐是形成硫代锑酸盐的必要中间 产物 (Mosselmans et al., 2000; Planer - Friedrich and Scheinost, 2011),因其对氧气的敏感性,有氧组 生成的硫代亚锑酸盐即时被氧化为硫代锑酸盐;溶 解产物中硫的形态除硫化物,硫酸盐,硫代硫酸盐 外.还应有零价硫 (S^0) 和多硫化物 (S_s^{2-}) ,但遗憾的 是,在我们的任何合成溶液中都没有检测到零价 硫,一是因它们在中性和碱性条件下被氧化.二是 因在酸性条件下,辉锑矿的溶解度特别低,释放的 零价硫和多硫化物的浓度低于仪器的检测限 (HPLC-UV, 最低检出限为 0.04 mg/L), 故无法检 测.但事实上零价硫和多硫化物的存在对于溶液中 的氧化作用有很大贡献.已有众多研究者探究了辉 锑矿溶解过程中零价硫和多硫化物的氧化作用 (Sherman et al., 2000; Helz et al., 2002; Tossell, 2003; Kamyshny et al., 2009). 零价硫 (S^o) 或多硫 化物(S₂²⁻)可充当厌氧环境中亚锑酸盐向锑酸盐 以及三硫代亚锑酸盐向硫代锑酸盐转化的氧化 剂(Helz et al., 2002), 厌氧组生成的硫代亚锑酸 盐同时于锑形态分析过程中也可进一步被氧气氧 化为硫代锑酸盐(Planer-Friedrich and Scheinost, 2011).硫代亚锑酸盐比亚锑酸盐更易被氧气氧化, 它的形成提高了三价锑向五价锑的氧化速率,从而 促进辉锑矿的溶解(Yan et al., 2020),由于硫代锑 酸盐的不稳定性(Planer-Friedrich and Wilson, 2012),碱性条件下OH-与HS-发生配体交换导致 硫代锑酸盐转化为锑酸盐,此时锑酸盐为主要锑形 态;pH降低时硫代锑酸盐则会向亚锑酸盐转化,即 非碱性条件时亚锑酸盐为主要锑形态.四硫代锑酸 盐是主要的硫代锑酸盐形态,三硫代锑酸盐次之,本 研究没有检测到稳定性更差的一、二硫代锑酸盐,与以 往的实验研究相符(Planer-Friedrich and Scheinost, 2011; Planer-Friedrich and Wilson, 2012).

过去对于辉锑矿溶解形成硫代锑形态的室内 研究,通常是在高温、高硫化物浓度条件下进行淋 滤实验,借助XAS和RAMAN等手段鉴定主要为 多聚硫代亚锑形态.为满足分析方法的需要,故实 验中应用的总锑浓度远远大于天然水体中总锑的 浓度.但目前借助IC-ICP-MS分析仪器在天然水体 中可定量检测出的硫代锑形态只有三、四硫代锑酸 盐.与之前的研究不同,本研究选用微量辉锑矿在 室温(25℃)条件下于不同水化学条件下溶解,释放 的总锑和硫化物含量与特定锑矿区地下水中锑含 量大致相当,控制pH、雌黄共存、不同类型还原态 硫、离子强度等变量一定的情况下,对溶液中 S(-II)/Sb摩尔比的改变从而对锑形态分布的影响. 在此背景下结果表明在辉锑矿动力学反应的溶解 过程中,硫代锑酸盐可以作为优势物种形成,故在 研究锑的迁移性时对硫代锑酸盐形态必须加以关 注,特别是在硫化物含量高的碱性pH环境下.且因 硫代亚锑酸盐对氧气极为敏感,与它的氧化产物硫 代锑酸盐相比,它们在锑的流动性或环境影响方面 不能发挥关键的作用,故本研究对于硫代锑酸盐形 成的系统研究更具实际意义.矿区地下水中高锑含 量的主要原因之一是硫化物矿物的氧化溶解,特别 是辉锑矿的氧化溶解.因此,本研究通过对不同水 化学条件下辉锑矿溶解过程及其产物中锑形态分 布的系统研究,可为锑矿区中碳酸盐岩层的碱性 地下水对赋存在地层中辉锑矿的淋滤作用中锑 的释放以及硫代锑酸盐的形成提供理论基础.

3 结论

酸性至弱碱性条件下,辉锑矿的溶解度小,碱性条件下因硫代锑酸盐的形成从而促进辉锑 矿溶解,S(-II)/Sb摩尔比是决定硫代锑酸盐形 成的关键因素,且有氧条件下辉锑矿溶解释放的 总锑浓度大于厌氧条件.雌黄共存会使辉锑矿溶 解释放的总锑浓度减少,但溶液中S(-II)/Sb摩 尔比变大从而促进硫代锑酸盐的形成;砷、锑两 者可竞争硫化物形成硫代化合物,砷的巯基化能 力强于锑,故过量雌黄存在会抑制硫代锑酸盐形 成.单质硫共存使辉锑矿在中性条件下溶解生成 硫代锑酸盐;硫化物和多硫化物共存对硫代锑酸 盐形成有显著促进作用,三硫代锑酸盐和四硫代 锑酸盐分别是主要的硫代锑酸盐形态.在碱性条 件下,离子强度增大,辉锑矿溶解度和S(-II)/Sb 摩尔比随之增大从而促进硫代锑酸盐的形成.

References

- Andreae, M. O., Asmode, J. F., Foster, P., et al., 1981. Determination of Antimony(III), Antimony(V), and Methylantimony Species in Natural Waters by Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation. Analytical Chemistry, 53(12): 1766-1771. https://doi.org/ 10.1021/ac00235a012
- Andreae, M. O., Froelich, P. N. Jr, 1984. Arsenic, Antimony, and Germanium Biogeochemistry in the Baltic Sea. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 36(2):

101. https://doi.org/10.3402/tellusb.v36i2.14880

- Baeza, M., Ren, J. H., Krishnamurthy, S., et al., 2010. Spatial Distribution of Antimony and Arsenic Levels in Manadas Creek, an Urban Tributary of the Rio Grande in Laredo, Texas. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 58(2): 299-314. https://doi. org/10.1007/s00244-009-9357-0
- Feng, R. W., Wei, C. Y., Tu, S. X., et al., 2013. The Uptake and Detoxification of Antimony by Plants: A Review. *Environmental and Experimental Botany*, 96: 28-34. https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2013.08.006
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y. W., 2002. Antimony in the Environment: A Review Focused on Natural Waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 57(1/2): 125– 176. https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00070-8
- Gebel, T., 1997. Arsenic and Antimony: Comparative Approach on Mechanistic Toxicology. *Chemico-Biological Interactions*, 107(3): 131-144. https://doi. org/10.1016/S0009-2797(97)00087-2
- Guo, Q. H., Planer-Friedrich, B., Luo, L., et al., 2020. Speciation of Antimony in Representative Sulfidic Hot Springs in the YST Geothermal Province (China) and Its Immobilization by Spring Sediments. *Environmental Pollution*, 266: 115221. https://doi. org/10.1016/j. envpol.2020.115221
- Helz, G. R., Valerio, M. S., Capps, N. E., 2002. Antimony Speciation in Alkaline Sulfide Solutions: Role of Zerovalent Sulfur. *Environmental Science & Technology*, 36(5): 943-948. https://doi.org/10.1021/es011227c
- Herath, I., Vithanage, M., Bundschuh, J., 2017. Antimony as a Global Dilemma: Geochemistry, Mobility, Fate and Transport. *Environmental Pollution*, 223: 545– 559. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.057
- Kamyshny, A. Jr, Borkenstein, C. G., Ferdelman, T. G., 2009. Protocol for Quantitative Detection of Elemental Sulfur and Polysulfide Zero-Valent Sulfur Distribution in Natural Aquatic Samples. *Geostandards and Geoanalyti*cal Research, 33(3): 415-435. https://doi. org/ 10.1111/j.1751-908x.2009.00907.x
- Krupp, R. E., 1988. Solubility of Stibnite in Hydrogen Sulfide Solutions, Speciation, and Equilibrium Constants, from 25 to 350 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52(12): 3005-3015. https://doi. org/10.1016/0016 -7037(88)90164-0
- Mosselmans, J. F. W., Helz, G. R., Pattrick, R. A. D., et al., 2000. A Study of Speciation of Sb in Bisulfide Solutions by X-Ray Absorption Spectroscopy. *Applied Geo*-

chemistry, 15(6): 879-889. https://doi.org/10.1016/ S0883-2927(99)00080-3

- Nakamaru, Y. M., Altansuvd, J., 2014. Speciation and Bioavailability of Selenium and Antimony in Non -Flooded and Wetland Soils: A Review. *Chemosphere*, 111: 366-371. https://doi. org/10.1016/j. chemosphere.2014.04.024
- Olsen, N. J., Mountain, B. W., Seward, T. M., 2018. Antimony(III) Sulfide Complexes in Aqueous Solutions at 30 °C: A Solubility and XAS Study. *Chemical Geology*, 476: 233-247. https://doi. org/10.1016/j. chemgeo.2017.11.020
- Pierart, A., Shahid, M., Séjalon-Delmas, N., et al., 2015. Antimony Bioavailability: Knowledge and Research Perspectives for Sustainable Agricultures. *Journal of Haz*ardous Materials, 289: 219-234. https://doi.org/ 10.1016/j.jhazmat.2015.02.011
- Planer Friedrich, B., Forberg, J., Lohmayer, R., et al., 2020. Relative Abundance of Thiolated Species of As, Mo, W, and Sb in Hot Springs of Yellowstone National Park and Iceland. *Environmental Science & Technolo*gy, 54(7): 4295-4304. https://doi.org/10.1021/acs. est.0c00668
- Planer-Friedrich, B., London, J., McCleskey, R. B., et al., 2007. Thioarsenates in Geothermal Waters of Yellowstone National Park: Determination, Preservation, and Geochemical Importance. *Environmental Science & Technology*, 41(15): 5245-5251. https://doi. org/ 10.1021/es070273v
- Planer-Friedrich, B., Scheinost, A. C., 2011. Formation and Structural Characterization of Thioantimony Species and Their Natural Occurrence in Geothermal Waters. *Envi*ronmental Science & Technology, 45(16): 6855-6863. https://doi.org/10.1021/es201003k
- Planer-Friedrich, B., Wilson, N., 2012. The Stability of Tetrathioantimonate in the Presence of Oxygen, Light, High Temperature and Arsenic. *Chemical Ge*ology, 322: 1-10. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.06.010
- Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., et al., 2010. Antimony in the Environment: Lessons from Geochemical Mapping. Applied Geochemistry, 25(2): 175-198. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.11.011
- Shen, Z. L., 1993. Basis of Hydrogeochemistry. Geological Publishing House, Beijing, 13-14 (in Chinese with English abstract).
- Sherman, D. M., Ragnarsdottir, K. V., Oelkers, E. H., 2000. Antimony Transport in Hydrothermal Solutions:

An EXAFS Study of Antimony(V) Complexation in Alkaline Sulfide and Sulfide-Chloride Brines at Temperatures from 25 °C to 300 °C at P Sat. *Chemical Geology*, 167(1/2): 161-167. https://doi.org/10.1016/S0009 -2541(99)00207-7

- Smichowski, P., 2008. Antimony in the Environment as a Global Pollutant: A Review on Analytical Methodologies for Its Determination in Atmospheric Aerosols. *Talanta*, 75(1): 2–14. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.11.005
- Song, H. Y., Guo, Q. H., 2023. Morphological Distribution and Geochemical Origin of Antimony in Typical High-Temperature Hot Springs. *Earth Science*, 48(3): 946– 957 (in Chinese with English abstract).
- Tossell, J. A., 1994. The Speciation of Antimony in Sulfidic Solutions: A Theoretical Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23): 5093-5104. https://doi.org/ 10.1016/0016-7037(94)90296-8
- Tossell, J. A., 2003. Calculation of the Energetics for the Oxidation of Sb(III) Sulfides by Elemental S and Polysulfides in Aqueous Solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(18): 3347-3354. https://doi. org/10.1016/ S0016-7037(03)00129-7
- Tschan, M., Robinson, B. H., Schulin, R., 2009. Antimony in the Soil-Plant System—A Review. *Environmental Chemistry*, 6(2): 106. https://doi.org/10.1071/en08111
- Ullrich, M. K., Pope, J. G., Seward, T. M., et al., 2013. Sulfur Redox Chemistry Governs Diurnal Antimony and Arsenic Cycles at Champagne Pool, Waiotapu, New Zealand. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 262: 164–177. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2013.07.007
- Ungureanu, G., Santos, S., Boaventura, R., et al., 2015. Arsenic and Antimony in Water and Wastewater: Overview of Removal Techniques with Special Reference to Latest Advances in Adsorption. *Journal of Environmental Management*, 151: 326-342. https://doi. org/ 10.1016/j.jenvman.2014.12.051
- Wilson, N., Webster-Brown, J., 2009. The Fate of Antimony in a Major Lowland River System, the Waikato River, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 24(12): 2283-2292. https://doi. org/10.1016/j. apgeochem.2009.09.016
- Wood, S. A., 1989. Raman Spectroscopic Determination of the Speciation of Ore Metals in Hydrothermal Solutions: I. Speciation of Antimony in Alkaline Sulfide Solutions at 25 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53(2): 237-244. https://doi.org/10.1016/0016 -

7037(89)90376-1

- Yan, K. T., Guo, Q. H., Luo, L., 2022. Methylation and Sulfhydrylation of Arsenic in Tengchong Hot Spring. *Earth Science*, 47(2): 622-632 (in Chinese with English abstract).
- Yan, L., Chan, T. S., Jing, C. Y., 2020. Mechanistic Study for Stibnite Oxidative Dissolution and Sequestration on Pyrite. *Environmental Pollution*, 262: 114309. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114309
- Ye, L., Jing, C. Y., 2021. Environmental Geochemistry of Thioantimony: Formation, Structure and Transforma-

tion as Compared with Thioarsenic. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 23(12): 1863-1872. https://doi.org/10.1039/D1EM00261A

中文参考文献

- 沈照理,1993.水文地球化学基础.北京:地质出版社, 13-14.
- 宋泓禹,郭清海,2023. 典型高温热泉中锑的形态分布及其 地球化学成因. 地球科学,48(3):946-957.
- 严克涛,郭清海,罗黎,2022. 腾冲热泉中砷的甲基化和巯基 化过程. 地球科学,47(2):622-632.