

Antimony and Its Effects on the Components of Environment

NADER KHADEM MOGHADAM IGDELOU^{1*}, AHMAD GOLCHIN¹, TOHID ROUHI KELARLOU¹

1. Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

(Received: May. 9, 2019- Revised: May. 23, 2019- Accepted: June. 11, 2019)

ABSTRACT

Nowadays, one of the environmental issues is pollution of soil, water and plants resources with heavy metals. Antimony (Sb) is one of the most dangerous heavy metals, which by accumulation in the plant and animal tissues and transmission to the food chain, endangers human health. The critical limit for Sb in drinking water has been determined by the European Union and the United States to be 5 and 6 µg/l, respectively. The World Health Organization has reported this limit for the soil, 35 mg/kg. Exposure to Sb with various concentrations can cause a variety of diseases, cancers and genetic defects in humans. In addition, it causes keratitis, dermatitis, conjunctivitis, and gastritis. Concentrations above the critical Sb level in the soil can cause oxidative stress and reduce plant biomass, germination, root length, plant height, and plant photosynthesis. This element has a negative effect on microbial communities and soil enzymes and the rate of inhibition of soil microbial populations has been reported as bacteria > fungi > actinomycetes. In general, the absorption of Sb by plants in acid soils is lower than calcareous soils and solutions for reducing Sb absorption in calcareous soils are to use phosphate fertilizers (antagonistic effect of phosphorus with Sb), fertilizers containing sulfur and the use of organic materials. Considering the existence of two volcanic formations in the country (Urmia-Dokhtar and East of the country formation) that contain various types of heavy metals, including Sb and increasing the exploitation and the number of Sb mines in the provinces of West Azerbaijan, Sistan and Baluchestan, Kurdistan, and Khorasan Razavi, it seems necessary determining the pollution levels of the water and soil resources of these provinces, as well as the provinces located on the two above-mentioned formations. Also, in the provinces of West Azerbaijan and Sistan and Baluchestan, the treatment of drinking water in terms of contamination with Sb should be on the government's agenda.

Keywords: microorganisms, mineral, pollution, Urmia-Dokhtar formation, water and soil resources

آنتیموان و اثرات آن بر اجزای محیط زیست

نادر خادم مقدم ایگدهلو^{*}، احمد گلچین^۱، توحید روحی کلارلو^۱

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۱۹ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۳/۲ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۳/۲۱)

چکیده

امروزه یکی از مسائل محیط زیستی، آلوده شدن منابع خاک، آب و گیاه با فلزات سنگین می باشد. یکی از فلزات سنگین خطرناک آنتیموان (Sb) است که با تجمع در بافت های گیاهی و حیوانی و انتقال آن ها به زنجیره غذایی باعث به مخاطره افتادن سلامت انسان می شود. حد بحرانی Sb در آب آشامیدنی به ترتیب ۵ و ۶ میکروگرم بر لیتر توسط اتحادیه اروپا و آمریکا تعیین شده و همین طور سازمان بهداشت جهانی این حد را در خاک ۳۵ میلی گرم بر کیلوگرم اعلام کرده است. قرار گرفتن در معرض غلظت های مختلف Sb می تواند باعث انواع بیماری ها، سرطان ها و نارسایی های ژنتیکی در انسان شود. علاوه بر این، موجب التهاب قرنیه، آماس پوست، ورم ملتحمه و ورم معده نیز می شود. غلظت های بیش تر از حد بحرانی Sb در خاک می تواند موجب تنش اکسیداتیو شده و زیست توده گیاهی، جوانه زنی، طول ریشه، ارتفاع گیاه و میزان فتوسنتز گیاهان را کاهش دهد. این عنصر تأثیر منفی بر جامعه میکروبی و آنزیم های خاک داشته و میزان مهارکنندگی جمعیت های میکروبی خاک به صورت باکتری ها < قارچ ها < اکتینومیست ها < گزارش شده است. به طور کلی جذب Sb توسط گیاهان در خاک های اسیدی کم تر از خاک های آهکی است و راهکارهای کاهش جذب Sb در خاک های آهکی استفاده از کودهای فسفاته (اثر آنتاگونیستی فسفر با Sb)، کودهای حاوی گوگرد و کاربرد مواد آلی است. با توجه به وجود دو سازند آتشفشانی در کشور (سازند ارومیه-دختر و شرق کشور) که حاوی انواع فلزات سنگین از جمله Sb می باشند و افزایش بهره برداری و تعداد معادن Sb در استان های آذربایجان غربی، سیستان و بلوچستان، کردستان و خراسان رضوی تعیین میزان آلودگی منابع آب و خاک این استان ها و همین طور استان های واقع بر روی دو سازند فوق الذکر لازم و ضروری به نظر می رسد. همچنین در استان های آذربایجان غربی و سیستان و بلوچستان تصفیه آب های آشامیدنی از لحاظ آلودگی به Sb باید در برنامه کار دولت قرار گیرد.

واژه های کلیدی: آلودگی، ریزجانداران، سازند ارومیه-دختر، کانی، منابع آب و خاک

مقدمه

آئروسول توکیو نشان می دهد که آلودگی Sb یک مسئله زیست محیطی مهم جهانی است. برای Sb نقش بیولوژیکی گزارش نشده است. این عنصر موجب التهاب قرنیه، آماس پوست، ورم ملتحمه و ورم معده می شود. عنصر Sb فتوسنتز گیاهان را مختل می کند و استفاده از عناصر ضروری را کاهش می دهد. سمیت Sb به مقدار زیادی به گونه های شیمیایی آن وابسته است؛ به طوری که گونه های معدنی Sb از گونه های آلی آن سمی تر هستند (Tisarum et al., 2015). گونه های معدنی می توانند وضعیت های اکسایشی مختلفی (III، 0، III و V) داشته باشد، ولی در محیط زیست و نمونه های بیولوژیکی و ژئوشیمیایی عمدتاً با دو وضعیت-اکسایشی (III و V) یافت می شود (Filella et al., 2002). افزایش کاربردهای Sb در صنعت (Anderson, 2012) موجب افزایش درصد رشد معادن Sb در سراسر کشورهای جهان شده است و همین امر نگرانی های زیست محیطی درباره آلوده شدن

فلزات سنگین در اغلب خاک ها یافت می شوند و در غلظت های بالا برای سلامتی انسان، گیاه و حیوان مضر می باشند (Zhao et al., 2012). آلودگی خاک توسط فلزات سنگین یک تهدید جدی برای کیفیت محیط زیست و سلامت انسان است. اگر چه این عناصر می توانند از طریق منابع طبیعی نظیر هوازدگی مواد مادری، فعالیت آتشفشان ها و غیره وارد خاک شوند، اما بیش ترین منشأ ورود آن ها به خاک از طریق فعالیت های انسانی است (Álvarez-Ayuso et al., 2012). آنتیموان (Sb) شبه فلزی است که در محیط زیست به طور طبیعی یافت می شود، فراوانی Sb در پوسته زمین ۰/۳-۰/۲ میلی گرم بر کیلوگرم بوده و غلظت آن در خاک ها، بیش از مواد مادری است. در خاک های غیر آلوده، غلظت آن بین ۰/۳ تا ۸/۴ میلی گرم بر کیلوگرم است (Alloway, 2012). افزایش سطوح Sb در برف و یخ مناطق قطبی و در نمونه های

شبه فلز سفید نقره‌ای (شکل ۱) که در پوسته زمین به صورت رگه‌ای یافت می‌شود (Sundar and Chakravarty, 2010). نام آن از کلمه یونانی، Anti به معنی ضد و monos به معنی تنهایی با ترجمه "فلزی که به تنهایی یافت نمی‌شود" ریشه گرفته است (Multani *et al.*, 2016). Sb عنصری است باستانی که از زمان پادشاهان بابل، استفاده از آن به عنوان یک ماده آرایشی برای سیاه کردن چشم (سرمه چشم) مرسوم بوده است. اسم روسی Sb سورما (Surma) بوده که از کلمه ترکی سورمه یعنی همان ماده‌ای که زنان برای آرایش بر پشت چشمان خود می‌کشند، مشتق شده است (Saadat and Shahabpour, 1997).



شکل ۱. رگه معدنی حاوی شبه فلز خالص Sb (Anonymous, 2019; Anonymous, 2019)

علم ترمودینامیک حضور Sb^V را در شرایط اکسیدی و Sb^{III} در شرایط غیراکسیدی (بی‌هوازی) پیش‌بینی می‌کند. هر چند که گونه‌بندی همیشه مطابق با پیش‌بینی‌های علم ترمودینامیک پیش نمی‌رود، به طوری که حضور Sb^{III} در شرایط اکسیدی و مقادیر قابل ملاحظه‌ای از Sb^V در شرایط غیراکسیدی (آب‌های شیرین و آب دریا دارای تهویه خوب) گزارش شده است. فعالیت‌های بیولوژیکی و مشاهدات سینتیکی این ناسازگاری‌ها را نشان داده‌اند. سمیت اکولوژیک^۲ این عنصر، چرخه جهانی و گونه‌بندی آن هنوز به اندازه کافی شناخته نشده است (Sundar and Chakravarty, 2010; Filella *et al.*, 2002). اولین مقاله‌ای که در شرح مفصل Sb و خواص آن ارائه شد از باسیل والنتن با عنوان "ماشین پیروزی آنتیموان" بود که در قرن پانزدهم انتشار یافت به همین منظور کانی والنتنیت (Sb_2O_3) به افتخار وی نام‌گذاری شده است (Saadat and Shahabpour, 1997). آنتیموان ممکن است که در برخی از کانی‌ها با وجود تفاوت‌هایی در شعاع یونی (Sb^{III} , 76 pm و As^{III} , 58 pm)، جایگزین As شود

منابع آب و خاک را افزایش می‌دهد (Álvarez-Ayuso *et al.*, 2012)؛ و عدم وجود اطلاعات کافی درباره Sb این نگرانی‌ها را دوچندان کرده است. این مطالعه با هدف بررسی ابعاد مختلف آلودگی منابع آب و خاک به Sb در سراسر ایران و با تمرکز بر شناسایی مناطق آلوده و مشخص نمودن علل آلودگی صورت گرفته است. منابع آلاینده، سطوح آلودگی، توزیع مکانی نقاط آلوده به Sb در این مقاله با ارائه نقشه‌های آلودگی به وضوح نشان داده شده است.

۱. تاریخچه و خواص شیمیایی Sb: آنتیموان به انگلیسی

Antimony (با نماد شیمیایی Sb از واژه لاتین *Stibium*) یک

این عنصر از نظر ظاهری و خصوصیات فیزیکی شبیه فلز بوده، اما از نظر شیمیایی مثل فلز واکنش نمی‌دهد؛ دارای خصوصیات فلزات و غیرفلزات بوده و متعلق به گروه VA جدول تناوبی (چهارمین عنصر)، با وزن اتمی استاندارد ۱۲۱/۷۶ گرم بر مول است و از لحاظ خصوصیات شیمیایی و سمیت، شبیه عنصر آرسنیک (As) بوده و عموماً در طبیعت با هم‌دیگر یافت می‌شوند (Lehr *et al.*, 2007). Sb با عدد اتمی ۵۱، در خارجی‌ترین مدار الکترونی خود به صورت s^2p^3 آرایش یافته و می‌تواند در چهار حالت اکسیداسیون (III، 0، III و V) در طبیعت یافت شود (Zhang *et al.*, 2016). این فلز به خاطر خواص گوگرد دوستی^۲ به آسانی با گوگرد ترکیب شده و عمدتاً به حالت‌های اکسایشی Sb^{III} و Sb^V در انواع کانی‌ها دیده می‌شود (Filella *et al.*, 2002). گونه‌های با بار مثبت Sb فقط در شرایط بی‌نهایت اسیدی تشکیل می‌شوند. دو شکل معمول معدنی Sb در آب‌های طبیعی، یون آنتیمونات ($Sb(OH)_6^-$) و هیدروکسید آنتیموان ($Sb(OH)_3$) هستند (جدول ۱).

جدول ۱. گونه‌های شیمیایی رایج Sb در طبیعت (Wilson et al., 2010)

گونه شیمیایی	نام	فرمول
کانی	Stibnite	Sb ₂ S ₃
	Valentinite	Sb ₂ O ₃ (orthorhombic)
	Senarmontite	Sb ₂ O ₃ (cubic)
	Cervantite	Sb ₂ O ₄
گونه‌های آبی (حالت اکسایشی ۵+)	آنتیمونیک اسید	Sb(OH) ₅
	آنتیمونات	Sb(OH) ₆ (یا SbO ₃)
گونه‌های آبی (حالت اکسایشی ۳+)	آنتیمونو اسید	Sb(OH) ₃ (یا HSbO ₂)
	آنتیمونیت	Sb(OH) ₂ ⁺ Sb(OH) ₄ ⁻
	کمپلکس‌های سولفیدی	H ₂ Sb ₂ S ₄
		HSb ₂ S ₄ ⁻ Sb ₂ S ₄ ²⁻
گازها	Stibine	SbH ₃
	Trimethylstibine	Sb(CH ₃) ₃
دیگر گونه‌های متیله شده	Methylstibonic acid (MSA)	(CH ₃)SbO(OH) ₂
	Dimethylstibonic acid (DMSA)	(CH ₃) ₂ Sb(O)OH
	Trimethylstiboxide	(CH ₃) ₃ Sb

جدول ۲. کانی‌های اولیه و ثانویه حاوی Sb (Roper et al., 2012; Anderson, 2012; Multani et al., 2016)

کانی‌های اولیه		کانی‌های ثانویه	
Andorite	AgPbSb ₃ S ₆	Biehlite	[(Sb,As)O] ₂ MoO ₄
Annivite	Cu ₁₂ (As,Bi,Sb) ₄ S ₁₃	Bindheimite	Pb ₂ Sb ₂ O ₇
Aurostibite	AuSb ₂	Bismutostibiconite	BiSb ₂ O ₆ OH
Berthierite	FeSb ₂ S ₄	Bottinoite	6H ₂ O.Ni[Sb(OH) ₆] ₂
Boulangierite	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	Brandholzite	6H ₂ O.Mg[Sb(OH) ₆] ₂
Bournonite	PbCuSbS ₃	Braithwaiteite	8H ₂ O.NaCu ₅ (Ti,Sb) ₂ O ₂ (AsO ₄)[AsO ₃ (OH)] ₂
Breithauptite	NiSb	Brizziite	NaSbO ₃
Cervantite	Sb ₂ O ₄	Byströmite	MgSb ₂ O ₆
Cylindrite	Pb ₃ Sn ₄ Sb ₂ S ₁₄	Camerolaite	2H ₂ O.Cu ₄ Al ₂ (HSbO ₄ ,SO ₄)CO ₃ (OH) ₁₀
Dyscrasite	Ag ₃ Sb	Cervantite	Sb ³⁺ Sb ⁵⁺ O ⁴
Falkmanite	Pb ₃ Sb ₂ S ₆	Cetineite	(K,Na) ₆ (Sb ₂ O ₃) ₆ (SbS ₃) ₂ (H ₂ O) _{6-x} (OH) _x (x - 0.5)
Famatinitite	Cu ₅ SbS ₄	Clinocervantite	Sb ³⁺ Sb ⁵⁺ O ₄
Franckeite	Pb ₅ Sn ₃ Sb ₂ S ₁₄	Coquandite	H ₂ O.Sb ₅ O ₈ SO ₄
Freibergite	(Cu,Ag) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	Cualstibite	Cu ₂ Al[Sb(OH) ₆](OH) ₆
Gabrielite	Tl ₆ Ag ₃ Cu ₆ (As,Sb) ₉ S ₂₁	Cyanophyllite	Cu ₂ Al[Sb(OH) ₆](OH) ₆
Geocronite	Pb ₅ (As,Sb) ₁₂ S ₈	Joëlbruggerite	Pb ₇ Zn ₃ Sb ³⁺ As ₂ O ₁₃ (OH)
Gerstleyite	2H ₂ O.Na ₂ (As,Sb) ₈ S ₁₃	Kelyanite	Hg ₁₂ Sb(Cl,Br) ₃ O ₆
Gudmundite	FeSbS	Kermesite	Sb ₂ S ₂ O
Horsfordite	Cu ₆ Sb	Klebsbergite	Sb ₄ O ₄ SO ₄ (OH) ₂
Jamesonite	Pb ₄ FeSb ₆ S ₁₄	Mallestigite	3H ₂ O.Pb ₃ Sb(SO ₄)(AsO ₄)(OH) ₆
Kermesite	Sb ₂ S ₂ O	Mammothite	Pb ₆ Cu ₄ AlSbO ₂ (SO ₄) ₂ C ₁₄ (OH) ₁₆
Livingstonite	HgSb ₄ S ₇	Mopungite	NaSb(OH) ₆
Meneghinite	Pb ₄ Sb ₂ S ₇	Nadorite	PbSbO ₂ Cl
Ramdohrite	Ag ₂ Pb ₃ Sb ₃ S ₉	Onoratoite	Sb ₈ O ₁₁ Cl ₂
Romeite	5CaO ₃ Sb ₂ O ₅	Ordóñezite	ZnSb ₂ O ₆
Senarmontite	Sb ₂ O ₃	Ottensite	(Na,K) ₃ (Sb ₂ O ₃) ₃ (SbS ₃) ₃ 3H ₂ O
Stenhuggarite	CaFeSbAs ₂ O ₇	Partzite	Cu ₂ Sb ₂ (O,OH) ₇
Stephanite	Ag ₅ SbS ₄	Peretaite	2H ₂ O.Ca ₂ Sb ₂ O ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₂
Stibiconite	Sb ₂ O ₄ .H ₂ O	Richelsdorfite	6H ₂ O.Ca ₂ Cu ₅ [Sb(OH) ₆](AsO ₄) ₄ Cl
Stibiobismuthine	(Bi,Sb) ₄ S ₇	Roméite	Ca ₂ Sb ₂ O ₇
Stibiocolumbite	Sb(Nb,Ta)O ₄	Rosiaite	PbSb ₂ O ₆
Stibiodymeite	Cu ₃ (As,Sb)	Sabelliite	Cu ₂ Zn(AsO ₄ ,SbO ₄)(OH) ₃
Stibioenargite	Cu ₃ (As,Sb) ₄	Schafarzikite	FeSb ₂ O ₄
Stibioluzonite	Cu ₃ (As,Sb) ₄	Senarmontite	Sb ₂ O ₃
Stibio-tellurobismuthite	(Bi,Sb) ₂ Te ₃	Shakhovite	Hg ₄ SbO ₃ (OH) ₃
Stibnite	Sb ₂ S ₃	Stetefeldite	Ag ₂ Sb ₂ (O,OH) ₇
Tetrahedrite	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	Stibiconite	Sb ³⁺ Sb ⁵⁺
Ullmannite	NiSbS	Stibioclaudeite	AsSbO ₃
Valentinite	Sb ₂ O ₃	Theisite	Cu ₂ Zn ₅ (AsO ₄ ,SbO ₄) ₂ (OH) ₁₄
Zinckenite	PbSb ₂ S ₄	Thorikosite	Pb ₃ (Sb,As)O ₃ (OH)C ₁₂
		Tungstibite	Sb ₂ WO ₆
		Tripuyite	FeSbO ₄
		Valentinite	Sb ₂ O ₃
		Zincalstibite	Zn ₂ Al[Sb(OH) ₆](OH) ₆

می‌شوند (جدول ۳). غلظت Sb در هوا از ۱ تا ۱۷۰ نانوگرم بر مترمکعب متغیر است. متوسط غلظت Sb در آب‌های جهان حدود ۰/۲ میکروگرم بر لیتر است (Ungureanu et al., 2015). غلظت Sb که در اثر انحلال کانی‌های حاوی Sb به آب رودخانه‌ها و دریاچه‌ها وارد می‌شود، معمولاً کم‌تر از ۵ میکروگرم بر لیتر است (Sundar and Chakravarty, 2010) و غلظت آن در پوسته زمین تقریباً برابر ۰/۳-۰/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم است؛ و به‌طور معمول به‌صورت سولفید معدنی استینینایت (Sb_2S_3) و گاهی اوقات به‌صورت والنترینایت (Sb_2O_3) یافت می‌شود. اکثر Sb منتشر شده از کارخانجات ذوب‌آهن به‌شکل Sb_2O_3 است (Sb^{III}) و تقریباً ۷۰٪ آن طی دو روز اکسید شده و تبدیل به Sb^V می‌شود (Oorts et al., 2008). متوسط غلظت Sb در خاک نیز تقریباً ۰/۴۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم است، در محل فرآوری ترکیبات آنتیموان‌دار و محل نگهداری ضایعات خطرناک این مقدار بیش‌تر است (Baek et al., 2014).

(Wilson et al., 2010). تاکنون بیش از ۲۰۰ کانی حاوی Sb (کانی‌های اولیه و ثانویه) شناسایی شده است (جدول ۲). کانی‌های اولیه Sb به دلیل میل ترکیبی بالای Sb با گوگرد نسبت به اکسیژن، معمولاً کانی‌های سولفیدی بوده، و تحت شرایط pH و دمای محیط، اکثر کانی‌های اولیه نسبتاً پایدار بوده و تقریباً غیرمحلول هستند و در محلول‌های آبی مقدار بسیار کمی از Sb محلول یافت می‌شود. با این حال، در محیط‌های غنی از اکسیژن، کانی‌های سولفیدی با اکسیژن واکنش کرده و کانی‌های ثانویه تولید می‌کنند و این کانی‌ها به‌دلیل ناپایداری می‌توانند منجر به انتشار Sb شوند (Roper et al., 2012).

۲. Sb و نحوه پخش آن در طبیعت: Sb و ترکیبات آن

به‌طور طبیعی در پوسته زمین حضور دارند و از طریق عوامل طبیعی مانند گرد و غبار، باد، فوران آتشفشانی، طوفان‌های دریایی، آتش‌سوزی جنگل‌ها و منابع بیوژنیک^۱ در محیط‌زیست پخش

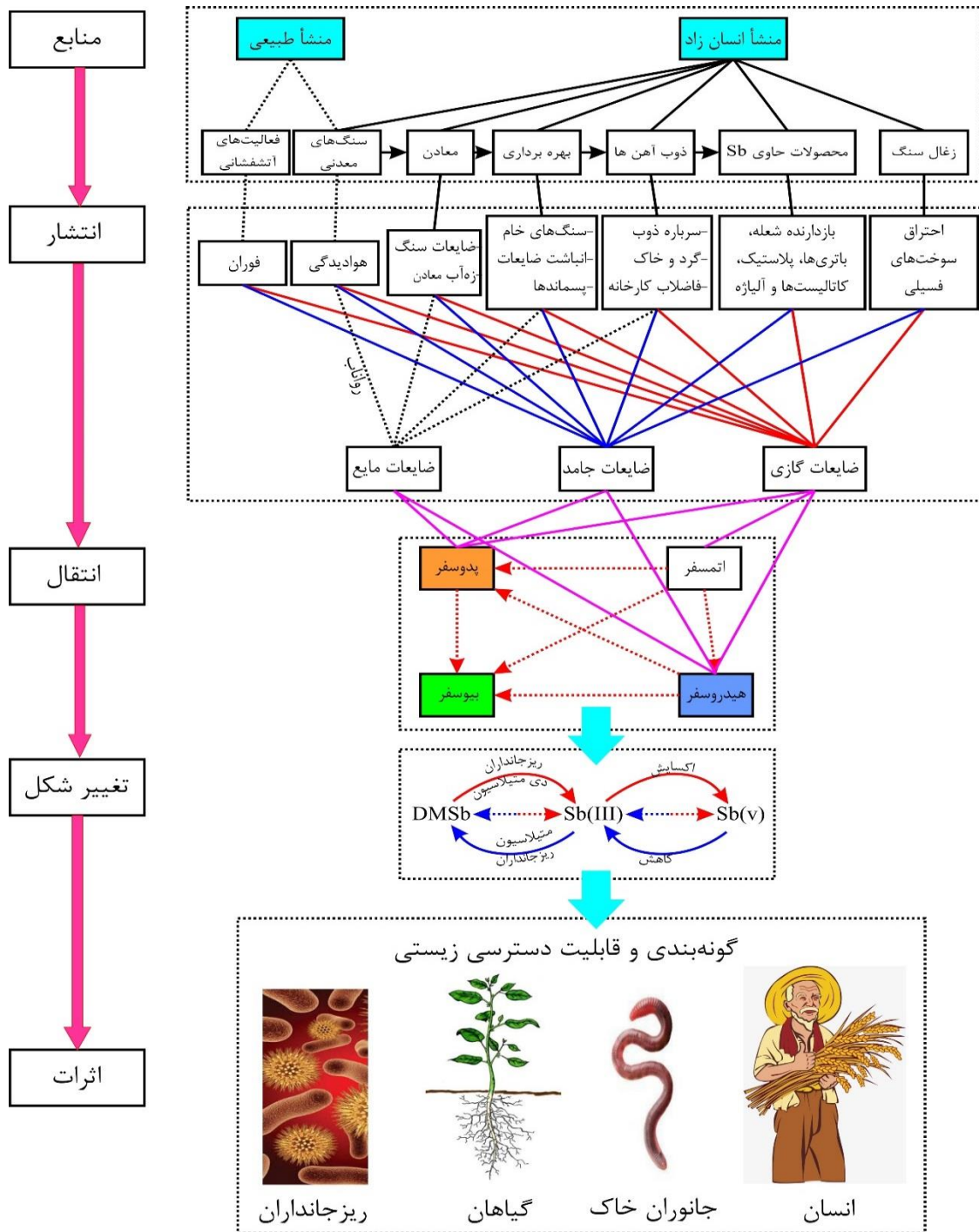
جدول ۳. انتشار جهانی Sb به اتمسفر (Filella et al., 2002)

منابع انسان‌زاد	(سال/تن 10^3)	منابع طبیعی	(سال/تن 10^3)
تولید انرژی	۱/۳	گرد و خاک برخاسته توسط باد	۰/۸
معادن	۰/۱	نمک‌های برخاسته از دریا	۰/۶
ذوب و پالایش سوزاندن زباله	۱/۴	فعالیت‌های آتشفشانی	۰/۷
-	-	سوزاندن جنگل‌ها	۰/۲
-	-	منابع بیوژنیک	۰/۳
کل	۳/۵	کل	۲/۶

بی‌رویه از کودهای شیمیایی و سموم کشاورزی، مقدار Sb در محیط افزایش یافته است. هم‌چنین دوده‌های حاصل از آگزوز اتومبیل‌ها و موادی هم‌چون PVC، مواد رنگی موجود در پلاستیک‌ها، قطعات تلویزیون و وسایل الکترونیکی موجود در محل‌های دفن زباله، آفت‌کش‌ها، باتری‌ها، سرامیک و شیشه (Lehr et al., 2007; Steely et al., 2007) و احتراق سوخت‌های فسیلی مثل زغال‌سنگ (Shrivastava et al., 2008) از منابع دیگر آلاینده محیط‌زیست به Sb به‌حساب می‌آیند. با توجه به نقش پررنگ منشأ انسان‌زاد در آلودگی محیط‌زیست به Sb، سطوح بالای Sb در بسیاری از نقاط جهان مخصوصاً اطراف کارخانجات ذوب‌آهن، معادن گذشته و جدید (به‌ویژه معادن مس، نقره و سرب) و مراکز شیمیایی دیده می‌شود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

منشأ آلودگی Sb را می‌توان به دو گروه اصلی تقسیم‌بندی کرد (شکل ۲):

- ۱- منشأ زمین‌زاد^۲ که علت آن وجود لایه‌ها و واحدهای زمین‌شناسی غنی از این شبه‌فلز است که به دلیل ناپایداری کانی‌ها، می‌تواند باعث آلودگی آب‌های زیرزمینی، سطحی و رسوبات رودخانه‌ای و تجمع آن در طولانی مدت در خاک‌ها و بدن موجودات زنده شود. با توجه به افزایش معادن و فعالیت‌های معدن‌کاوی در طی چند دهه گذشته، فرونشست‌های Sb در محیط‌زیست افزایش یافته است (Selim, 2012). این عنصر به‌وسیله ذرات ریز گرد و غبار و آئروسول‌ها می‌تواند به‌فاصله دورتر از منشأ خود حمل شود (Shoty, 1996).
- ۲- منشأ انسان‌زاد^۳، در اثر فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی نظیر ورود پساب‌های صنعتی به منابع آب و خاک و استفاده



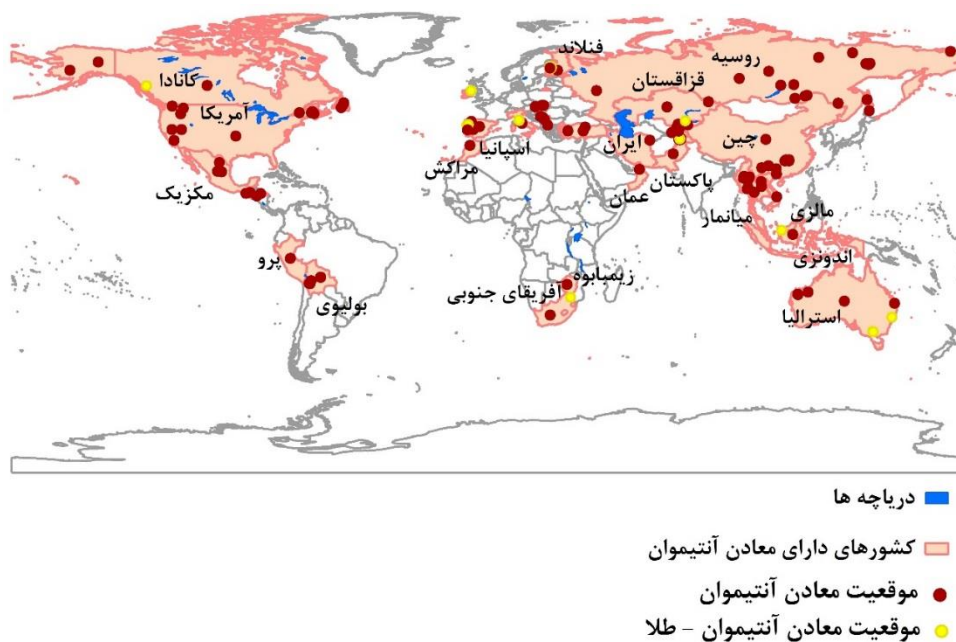
شکل ۲. منابع آلودگی، فرایندهای زیست‌محیطی و اثرات اکولوژیکی Sb در محیط‌زیست (He et al., 2019)

به‌صورت معضلی مهم در همه کشورها مدنظر قرار دارد (Falsolyman and Hajipour, 2015). Sb در جهان نهمین جایگاه استخراج را در میان فلزات به خود اختصاص داده است (He et al., 2019). چین با داشتن بزرگ‌ترین ذخایر Sb جهان، دارای بیش‌ترین تعداد معادن Sb (تقریباً ۷۸٪ از ظرفیت تولید Sb جهان) است (Dupont et al., 2016). این کشور بزرگ‌ترین تولید کننده Sb در سطح جهان است و زیکوانگشان^۱ بزرگ‌ترین

۲-۱. معادن Sb. بهره‌برداری از منابع طبیعی در قالب استخراج معادن یکی از اصلی‌ترین عوامل نفوذ بشر در طبیعت به‌شمار می‌رود. فعالیت‌های معدن‌کاوی، همانند اغلب صنایع، سبب بروز آلودگی‌های گوناگون زیست‌محیطی از قبیل آلودگی آب، خاک، هوا و صدا شده است که جنبه‌هایی از این آلودگی را به‌وضوح و روشنی می‌توان در پهنه‌های گوناگون زیست‌کره مشاهده کرد. از این‌رو، امروزه مشکلات زیست‌محیطی معادن

شمالی و ۹ مورد در استرالیا گزارش شده است (Tri-star resources, 2019) که پیوسته به تعداد این معادن افزوده می‌شود. تغییرات در تعداد معادن در حال بهره‌برداری در سطح کشور در طی ۵ سال (جدول ۴)، حاکی از افزایش تعداد معادن در بیش از دو سوم استان‌های کشور است (Falsolyman and Hajipour, 2015) و این خود به مفهوم افزایش آلودگی منابع آب و خاک کشور به انواع فلزات سنگین است.

معادن Sb جهان، در لنگشوییانگ^۱، استان هنان^۲ چین واقع شده است (Yang et al., 2014). از این رو، چین نقش مهمی در انتشار انسان‌زاد Sb در سطح جهان ایفا می‌کند (Tian et al., 2014). نقشه معادن Sb جهان در شکل (۳) ارائه شده است. در سطح جهان ۱۴۰ معدن Sb شناسایی شده که ۴ مورد در قاره آفریقا، ۹ مورد در آفریقای جنوبی، ۶۱ مورد در آسیا، ۲۷ مورد در اروپا، ۶ مورد در آسیای میانه (یک معدن برای ایران در منطقه کاشمر خراسان رضوی به ثبت رسیده است)، ۲۴ مورد در آمریکای



شکل ۳. معادن Sb جهان و موقعیت مکانی هر یک از آن‌ها به تفکیک کشورها (Filella et al., 2002; Neiva et al., 2008)

جدول ۴. تغییرات رشد تعداد معادن کشور به تفکیک هر استان در طی سال‌های ۹۲-۱۳۸۸ (Falsolyman and Hajipour, 2015)

نام استان	درصد رشد	نام استان	درصد رشد	نام استان	درصد رشد
آذربایجان شرقی	۴۱/۳۸	خراسان شمالی	۱۴/۱	کهگیلویه و بویراحمد	۲/۶۳
آذربایجان غربی	۲۴/۱۳	خوزستان	۳۲/۱۷	گلستان	۸/۱۴
اردبیل	-۸/۱۴	زنجان	۲۱/۳۶	گیلان	۷۳/۹۱
اصفهان	۲۱/۱۸	سمنان	۱۴/۵۲	لرستان	-۱۸/۷۵
البرز	-۲۱/۷۴	سیستان و بلوچستان	۵۶/۷۲	مازندران	۵/۹۵
ایلام	-۱۳/۳۳	فارس	-۱/۲۹	مرکزی	۵۶/۴۱
بوشهر	-۱۴/۸۶	قزوین	-۲/۷۴	هرمزگان	۶۰/۷۶
تهران	-۲۲/۶۵	قم	۱۱/۱۱	همدان	-۱۵/۸۶
چهارمحال و بختیاری	۹/۳۳	کردستان	-۳/۱۵	یزد	۰/۴۷
خراسان جنوبی	۶۱/۷	کرمان	۲۲۴/۶۷		
خراسان رضوی	۳۵/۳۱	کرمانشاه	۱۲/۲۴		

مکانی معادن در حال بهره‌برداری Sb را در سراسر ایران نشان می‌دهد که حاکی از تمرکز معادن در شرق و غرب کشور است.

مختصات جغرافیایی هر یک از معادن Sb ایران به تفکیک استان و شهرستان در جدول (۵) ارائه شده است. شکل (۴)، توزیع

جدول ۵. معادن Sb موجود در کشور به تفکیک استان و شهرستان

ردیف	نام استان	شهرستان	نام معدن	مختصات جغرافیایی	منبع
۱	آذربایجان غربی	تکاب	آغ‌دره	36° 39' 52.57"N 47° 00' 43.47"E	(Rahimsouri et al., 2011)
۲	خراسان جنوبی		گله‌چاه-شوراب	33° 34' 33"N 58° 03' 43"E	(Mehrabi et al., 2011)
۳				چوپان	33° 55' 50.27"N 58° 02' 53.68"E
۴	خراسان رضوی		چلپو-کلاته چوبک	35° 30' 37.28"N 58° 27' 19.09"E	(Khakrah et al., 2010)
۵	همدان	همدان	فقیره	34° 45' 30.53"N 48° 31' 57.58"E	(Maanijouand Aliani, 2000)
۶	کردستان	قروه	داشکسن	35° 12' 13.36"N 48° 04' 55.98"E	(Abdollahy et al., 2007)
۷	سیستان و بلوچستان	زاهدان	سفیدسنگ و لخشک	30° 46' 27.24"N 60° 05' 39.71"E	(Jafarirad, 2001)
۸				29° 07' 59.95"N 60° 54' 29.29"E	(Jafarirad, 2001)
۹				29° 39' 28.41"N 60° 44' 39.64"E	(Abdollahy et al., 2007)
۱۰			شورچاه	29° 10' 33"N 60° 54' 52"E	Moradi et al., ;Moradi et al., (2014)
۱۱	زنجان	ماهنشان	مغانلو	36° 28' 27.79"N 47° 43' 55.50"E	(Jamali Hajiani et al., 2016)



شکل ۴. موقعیت مکانی معادن Sb کشور به تفکیک استان‌ها

میکروگرم بر گرم می‌باشد. به‌خاطر نیمه‌فرار بودن عنصر Sb، دمای بالا به افزایش میزان تبخیر آن منجر می‌شود (Zhang et al., 2017). بنابراین، احتراق سوخت‌ها به‌عنوان یکی از مهم‌ترین منابع انسان‌زاد انتشار Sb به محیط‌زیست به‌شمار می‌روند (Lin et al.,

احتراق زغال‌سنگ

در طبیعت غنی‌سازی Sb معمولاً در زغال‌سنگ و سوخت‌های فسیلی اتفاق می‌افتد. غلظت Sb در زغال‌سنگ در محدوده بین ۰.۰۵-۰.۱۰ میکروگرم بر گرم قرار داشته و دارای متوسط ۱

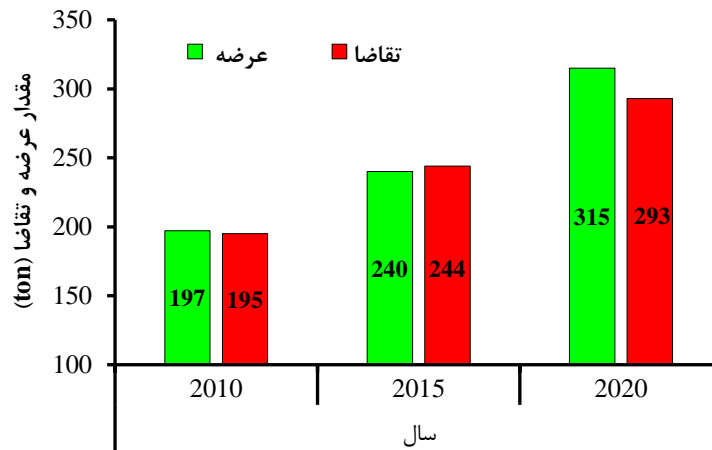
است. این ماده در فرمولاسیون بازدارنده شعله (ضد آتش)، برای پلاستیک‌سازی، رنگ‌سازی، پارچه، لاستیک‌سازی و تولید انواع آلیاژها استفاده می‌شود. آنتیموان تری‌اکسید به‌عنوان یک کاتالیزور برای تولید پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)^۲ به کار می‌رود. آنتیموان پنتا اکسید (Sb₂O₅) و آنتیموان سدیم (NaSb(OH)₆) هم‌چنین به‌عنوان بازدارنده‌های شعله (ساخت مواد مقاوم به آتش) کاربرد فراوان دارد. ترکیبات Sb و عمدتاً آنتیمونات سدیم در رنگ‌آمیزی استفاده می‌شود. در صنعت الکترونیک نیز از Sb برای ساخت دیودها استفاده می‌کنند (Anderson, 2012). این عنصر قدرت و سختی آلیاژهای Pb را افزایش می‌دهد بدین صورت که Pb سخت دارای ۳-۹٪ Sb می‌باشد. Sb هم‌چنین در باتری‌های اسید-سربی اتومبیل‌ها و خازن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد (Anderson, 2012). هم‌چنین از Sb به‌عنوان عنصر آلیاژی در لحیم‌کاری و بلرینگ‌سازی استفاده می‌شود. به‌همین دلیل در ضایعات و آلاینده‌های بعضی از صنایع مختلف یافت می‌شود (جدول ۶). اکسیدآنتیموان (به‌عنوان مثال، Sb₂O₃) معمولاً به‌عنوان بازدارنده شعله همراه با برم (Br) در صنایع الکترونیکی سفید رنگ، حامل‌های سند و میلمان به کار می‌روند که انسان در فعالیت‌های روزانه خود با آن‌ها سروکار دارد (Czégény *et al.*, 2012). برخی از این وسایل حاوی بیش از ۱۰۰۰ میکروگرم بر گرم Sb هستند (Turner and Filella, 2017). انهدام ضایعات الکترونیکی به‌صورت دفن کردن، سوزاندن یا در محل‌های بازیافت می‌تواند منجر به آزادسازی مواد شیمیایی سمی مانند Sb به محیط‌زیست شده و در نهایت سلامتی انسان‌ها را به مخاطره اندازد (Kim *et al.*, 2015). کشف غلظت‌های پایین Sb در ظروف بسته‌بندی مواد غذایی، بطری‌های یکبار مصرف حاوی نوشیدنی‌ها و حتی لباس‌هایی که در تماس با پوست انسان هستند، بیش‌ترین نگرانی را برای سلامت انسان ایجاد کرده‌اند (Rovira *et al.*, 2017). با توجه به افزایش کاربرد جهانی Sb در صنایع مختلف، روز به روز بر تقاضای این عنصر افزوده می‌شود (شکل ۵) (Awe, 2013).

ذرات بسیار ریز ناشی از احتراق زغال‌سنگ و دود حاصل از دودکش‌ها می‌توانند Sb را با اتمسفر وارد کنند. برای مثال در پکن، کلکته و جنوب لهستان و ترکیه Sb در اندازه‌های کوچک‌تر از ۲/۵-۱ میکرومتر دیده می‌شود که ناشی از احتراق زغال‌سنگ و ذوب فلزات غیرآهنی است (Das *et al.*, 2015). در سال ۲۰۰۹، به‌طور تقریبی ۳۳ تن Sb از طریق احتراق زغال‌سنگ توسط نیروگاه‌ها و تولید گرما در چین به اتمسفر وارد شده است. با افزایش احتراق زغال‌سنگ از سال ۲۰۰۵ تا ۲۰۰۹، انتشار اتمسفری Sb توسط نیروگاه‌ها و تولید گرما به‌طور قابل توجهی افزایش یافت (Chen *et al.*, 2013). استان شاندانگ چین، بیش‌ترین مقدار آلاینده‌های Sb، As و سلنیوم (Se) را به اتمسفر وارد می‌کند؛ به‌طوری که انتشار اتمسفری این استان در سال ۲۰۰۵، ۴۰/۲۶ تن تخمین زده شده بود این مقدار در سال ۲۰۱۴ به ۵۱/۳۶ تن افزایش یافته که دارای نرخ رشد سالانه ۲/۷۵٪ است (Fan and Wang, 2016). در کل، آب و خاک می‌تواند توسط بقایای احتراق زغال‌سنگ آلوده شود. ثابت شده که انتشار فلزات کمیاب با تغییر شکل بقایای زغال‌سنگ اتفاق می‌افتد و غلظت Sb در آب‌های زیرزمینی به بیش از آستانه مجاز در همه بازه‌های pH می‌رسد (Stefaniak *et al.*, 2015).

Sb و کاربردهای آن: شاید اولین کاربرد صنعتی Sb به ۴۰۰۰ سال قبل از میلاد مسیح برمی‌گردد که چالدنز^۱ از آن در ساخت کشتی و گلدان‌های نقره‌ای استفاده نمود. اکتشافات باستان‌شناسی نشان می‌دهند که تمدن‌های کهن از این فلز و هم‌چنین از سولفید سیاه رنگ آن استفاده کرده‌اند. بررسی منابع در حال حاضر موید استفاده گسترده از این ماده و دیگر ترکیبات Sb در صنعت است (Bradley and Fredrick, 1941). آنتیموان تری‌اکسید (Sb₂O₃) مهم‌ترین ترکیب تولید شده از Sb، توسط تبخیر کردن این فلز در یک کوره اکسیدکننده می‌باشد. درصد خلوص آنتیموان تری‌اکسید بین ۹۹/۲٪ و ۹۹/۵٪ است که با مقادیر مختلفی از ناخالصی‌های As، آهن (Fe) و سرب (Pb) همراه

جدول ۶. بعضی از آلاینده‌های خطرناک کارخانجات مختلف (Asante-Duah, 2017)

نوع کارخانه	نوع آلاینده‌ها
کارخانه ذوب آهن	اسیدها و بازها، ضایعات سیانید، فلزات سنگین (Sb, As, کادمیم (Cd) و کبالت (Co))، ضایعات قابل اشتعال، حلال‌ها
کارخانه رنگ	فلزات سنگین (Sb, Cd و کروم (Cr))، PCBs ^۳ ، حلال‌ها، رنگدانه‌های سمی (مثل اکسید کروم)
کارخانه مواد پلاستیکی	فلزات سنگین (Sb, Cd, مس (Cu) و جیوه (Hg))، حلال‌های آلی
کارخانه نساجی	مواد رنگی مربوط به فلزات سنگین و ترکیبات آنها (Sb, As, Cd, Cr, Hg و نیکل (Ni))، حلال‌های هالوژن‌دار، اسیدهای معدنی، PCBs



شکل ۵. پیش‌بینی عرضه و تقاضا برای عنصر Sb تا سال ۲۰۲۰ (Awe, 2013)

۹۰٪، Sb (۲-۴٪)، Cu و دیگر عناصر کمیاب است که به‌منظور افزایش سختی آلیاژ، جلوگیری از تغییر شکل و حفظ پایداری آئرودینامیکی گلوله به‌کار می‌روند. هر سال بیش از ۲۵ تن Sb در میدان‌های تیراندازی در کشور سوئیس به خاک وارد می‌شود، در حالی که در کشورهای بزرگ مثل آمریکا این رقم بالغ بر ۱۹۰۰ تن است (Sanderson et al., 2015).

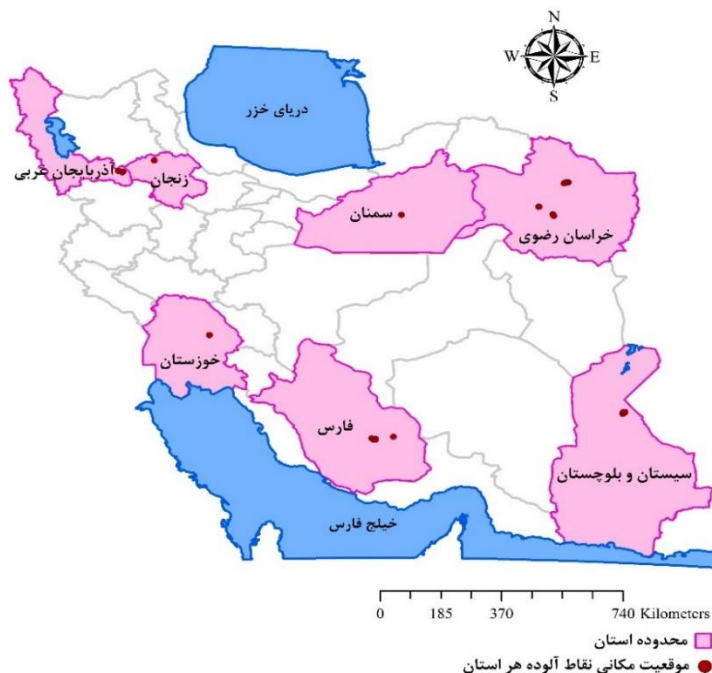
آلودگی منابع آب و خاک به Sb

آلودگی آب با Sb: حداکثر غلظت مجاز Sb برای آب آشامیدنی ۶ و ۵ میکروگرم بر لیتر به‌ترتیب برای سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (EPA) و اتحادیه اروپا تعیین شده است (Ungureanu et al., 2015a). یکی از راه‌هایی ورود Sb به بدن انسان استفاده از آب دورن بطری‌های پلاستیکی از جنس پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) است. غلظت Sb در آب این بطری‌ها بین ۰/۰۹۵ تا ۰/۵۲۱ میکروگرم بر لیتر متغیر است، که خیلی کم‌تر از حداکثر مجاز تعیین شده توسط EPA است. اما با افزایش دمای محیط آزاد شدن Sb از این بطری‌ها افزایش می‌یابد (Cooper and Harrison, 2009). آنالیز پلاستیک‌های PET نشان داد که این مواد پلاستیکی حاوی 213 ± 35 میلی‌گرم بر کیلوگرم Sb هستند (Westerhoff et al., 2008). سینتیک آزادسازی Sb از بطری‌های آب معدنی با گذشت زمان افزایش پیدا می‌کند و بعد از ۲ تا ۳ ماه به دو برابر غلظت آن در زمان بسته‌بندی آب می‌رسد (Shotyk et al., 2006). شکل (۶) توزیع آب‌های آلوده به Sb را در ایران نشان می‌دهد. جدول (۷) هم مختصات مربوط به آب‌های سطحی و زیرسطحی که آلودگی Sb آن‌ها برابر ۵ میکروگرم بر لیتر یا بیش‌تر است را به تفکیک استان‌ها ارائه می‌دهد.

لنت ترمز خودرو می‌تواند خطرات زیست‌محیطی قابل توجهی را ایجاد کند. در طول ترمز کردن، دمای بالایی در سطح و درون لنت ترمز ایجاد می‌شود. Sb_2S_3 به‌عنوان یک نوع روان‌کننده، نقش مهمی در عملکرد ترمز ایفا می‌کند، اما این ماده در دماهای بیش از $600^\circ C$ اکسید و تجزیه می‌شود (Martinez and Echeberria, 2016). در اثر ساییدگی لنت ترمز ذرات ریزاتمسفیری Sb^{III} ایجاد می‌شود و Sb^V در طول فرایند ترمز کردن در اثر اکسیداسیون تشکیل می‌شود (Varrica et al., 2013). Sb از طریق فرایند ترمز به هوا منتقل می‌شود و می‌تواند از طریق ریه‌ها به بدن انسان وارد شده و با گروه‌های SH- موجود در سلول‌های غشاء اریتروسیته^۱ (اریتروسیته‌ها حاوی رنگدانه‌های هموگلوبین هستند که مسئول نقل و انتقال کربن‌دی‌اکسید و اکسیژن هستند) ارتباط برقرار کند. غلظت Sb در خون افراد در معرض ترافیک خودرو می‌تواند ۵ تا ۱۰ برابر بیش‌تر از غلظت Sb در خون گروه‌های کنترل (که در معرض ترافیک قرار ندارند) باشد (He et al., 2019). علاوه بر این، لنت ترمزهای رها شده نیز می‌توانند خطر زیست‌محیطی بالایی داشته باشند. هر لنت ترمز رها شده حاوی بیش از $10^4 \times 1/62$ میلی‌گرم بر کیلوگرم Sb است که Sb آزاد شده از آن می‌تواند آب و خاک و هم‌چنین در صورتی که در محلول‌های قلیایی باشد، هوای اطراف را آلوده کند (He et al., 2019). در سال‌های اخیر از آن در صنایعی با تکنولوژی بالا بهره می‌گیرند. این فلز برای تولید ترکیبات Sb در کاتالیزورها، آفت‌کش‌ها، مهمات جنگی و داروها نیز به‌کار می‌رود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). یکی از نگرانی‌های عمده زیست‌محیطی، آزاد شدن Sb از گلوله‌ها در میدان‌های تیراندازی است (Tandy et al., 2017). گلوله‌ها عمدتاً حاوی Pb (۹۵-٪)

جدول ۷. آلودگی آب‌های سطحی و زیرسطحی ایران به Sb (۵ میکروگرم بر لیتر یا بیشتر)

استان	شهرستان	منطقه/آبادی	مختصات جغرافیایی	نمونه آب	غلظت Sb (میکروگرم بر لیتر)	منبع
آذربایجان غربی	تکاب	آغ‌دره بالا	36° 40' 46.88"N 47° 00' 50.14"E	آب چشمه	۸/۶	(Rahimsouri et al., 2011)
		آغ‌دره بالا	36° 40' 46.88"N 47° 00' 50.14"E	آب چشمه	۳۱۹/۸	
		آغ‌دره وسط	36° 40' 33.41"N 47° 02' 51.54"E	آب شرب از چشمه	۵/۰۱	
آذربایجان غربی	تکاب	آغ‌دره بالا	36° 41' 01.24"N 47° 00' 33.86"E	آب آبیاری	۶/۰۸	(Sharifi et al., 2016)
		آغ‌دره وسط	36° 40' 33.30"N 47° 02' 53.67"E	آب رودخانه	۸/۲۵	
		زرشوران	36° 40' 33.30"N 47° 02' 53.67"E	آب رودخانه	۷	
		ینگچه کندی	36° 39' 44.50"N 47° 08' 18.40"E	آب آبیاری	۸/۹۵	
خراسان رضوی	تربت حیدریه	بارعزیز کندی	36° 38' 29.90"N 47° 07' 19.60"E	آب آبیاری	۸/۹۵	(Khamr et al., 2012)
		فدیپه	35° 22' 55.93"N 58° 55' 19.37"E	آب شرب	۱۱/۸۸	
		فدیپه	35° 23' 14.15"N 58° 55' 16.01"E	قنات	۱۲/۲۷	
		قلعه جوق	35° 23' 31.68"N 58° 55' 12.29"E	چشمه	۱۲/۹۰	
خراسان رضوی	بینالود	نغندر	35° 20' 27.58"N 58° 56' 33.24"E	چشمه قلعه جوق	۱۰/۵۷	(Khamr et al., 2012)
		نغندر	36° 20' 36.4"N 59° 20' 24.3"E	چشمه جاده	۱۷۵	
		نغندر	36° 20' 20.5"N 59° 17' 56.6"E	آب آشامیدنی	۱۶۲/۵	
		نغندر	36° 21' 05.8"N 59° 17' 28.8"E	چشمه	۱۴۵	
خراسان رضوی	فریمان	نغندر-کنگ	36° 20' 41.1"N 59° 16' 32.9"E	قنات	۱۵۶	(Iranpour Mobarakeh et al., 2012)
		نغندر-کنگ	36° 19' 58.7"N 59° 14' 59.7"E	چشمه ۱ جاده	۱۸۰	
		نغندر-کنگ	36° 19' 58.5"N 59° 15' 04.3"E	چشمه ۲ جاده	۱۷۵	
		کنگ	36° 19' 04.8"N 59° 13' 36.6"E	چشمه گوهری	۲۰۵/۲	
کاشمر	کاشمر	رودخانه چلیبو	35° 36' 46.20"N 58° 31' 47.65"E	آب رودخانه	۱۱/۱۲۷-۴/۱	(Ghasemzadeh et al., 2006)
		منطقه کوهسرخ	35° 36' 57.22"N 58° 32' 32.48"E	آب آشامیدنی	۱۱/۱۰۴-۴	
خوزستان	مسجد سلیمان	گلگیر	31° 47' 02.0"N 49° 30' 39.0"E	آب چشمه	۲۷۹	(Merzaee et al., 2014)
			31° 47' 00.4"N 49° 30' 34.0"E	آب چشمه	۷۰۰	
			31° 47' 00.3"N 49° 30' 34.4"E	آب چشمه	۲۹۹	
			31° 47' 00.0"N 49° 30' 34.0"E	آب چشمه	۱۷۱	
			31° 47' 00.0"N 49° 30' 33.0"E	آب چشمه	۱۴۶	
			31° 46' 59.0"N 49° 30' 32.0"E	آب چشمه	۷۷	
			31° 46' 59.0"N 49° 30' 31.0"E	آب چشمه	۶۰	
			31° 46' 58.0"N 49° 30' 28.0"E	آب چشمه	۱۰۴	
زنجان	زنجان	دشت زنجان	36° 46' 58.0"N 48° 30' 28.0"E	آب	۴۱۰/۴	(Sharafi et al., 2011)
سمنان	شاهرود	کلاته میرزا	28° 55' 35.22"N 54° 45' 59.67"E	آب قنات	۲۲۱/۹	(Mahmudy Nikou et al., 2012)
سیستان و بلوچستان	زاهدان	زاهدان	29° 28' 27.4"N 60° 53' 01.5"E	آب چاه	۵۹۴۰	(Atashi et al., 2010)
			29° 29' 01.1"N 60° 50' 54.5"E	آب چاه	۵۹۲۰	
			29° 27' 45.6"N 60° 50' 04.2"E	آب چاه	۵۴۱۰	
			29° 29' 41.1"N 60° 51' 56.8"E	آب چاه	۵۷۶۰	
			29° 29' 14.4"N 60° 51' 11.0"E	آب چاه	۶۰۴۰	
			29° 29' 27.7"N 60° 51' 33.0"E	آب چاه	۵۸۴۰	
			29° 29' 45.7"N 60° 53' 22.1"E	آب چاه	۵۶۶۰	
			29° 26' 24.3"N 60° 49' 58.5"E	آب چاه	۵۴۶۰	
			29° 29' 44.2"N 60° 51' 49.3"E	آب چاه	۵۸۹۰	
			29° 29' 54.3"N 60° 52' 11.4"E	آب چاه	۵۸۶۰	
استان فارس	داراب	داراب	28° 40' 33.6"N 54° 01' 08.6"E	چاه ۱	۵/۱	(Bahrami and Raese, 2015)
			28° 40' 17.0"N 54° 03' 01.6"E	چاه ۲	۶/۶	
			28° 40' 12.7"N 54° 03' 08.0"E	چاه ۳	۶/۲	
			28° 45' 12.75"N 54° 32' 56.81"E	چاه ۴	۱۲/۷	
			28° 42' 18.2"N 53° 57' 10.7"E	چاه ۵	۶/۸	
			28° 40' 37.9"N 54° 00' 55.1"E	چاه ۶	۱۱/۳	
			28° 40' 23.4"N 54° 02' 45.9"E	چاه ۷	۱۴/۷	
			28° 40' 39.0"N 54° 01' 49.9"E	چاه ۸	۱۹/۶	
			28° 40' 09.4"N 54° 03' 23.8"E	چاه ۹	۹/۲	
			28° 41' 48.4"N 54° 03' 26.6"E	چاه ۱۰	۱۴/۸	



شکل ۶. توزیع آب‌های آلوده به Sb در ایران به تفکیک استان‌های مختلف

آب‌های زیرزمینی دشت زنجان اعلام کردند با توجه به حضور صنایع متعدد و کارخانه‌های مختلف، پساب‌های مختلف به دشت آبرفتی زنجان و رودخانه زنجان رود رها شده و منابع آب زیرزمینی توسط جریان‌های نفوذی به عناصر Cr، Sb، و منگنز (Mn) آلوده شده است. Rahimsouri *et al.* (2011) در مطالعات خود نشان داده است که آب و رسوبات بستر شاخه اصلی بالادست رودخانه آغ‌دره از نظر عناصر بالقوه سمی، بدون هر نوع آلودگی است. در مقابل، آب شاخه فرعی رودخانه آغ‌دره (پایین دست معدن متروکه آنتیموان آغ‌دره بالا) از نظر عناصر بالقوه سمی As و Sb و رسوبات بستر آن از نظر عناصر Cr، Sb، As و Hg آلودگی بالایی دارند. منشأ آلودگی آب بعضی چشمه‌ها از نشت پساب ذخیره شده در پشت سدهای باطله واحد استحصال طلای آغ‌دره و نفوذ آن به آب چشمه‌های پایین دست ناشی می‌شود و بعضی دیگر منشأ زمین‌زاد داشته که از شیل‌های سیاه با غلظت بالای عناصر As و Sb ناشی شده است.

آلودگی خاک با Sb: غلظت Sb در خاک مناطق مختلف

متفاوت است. غلظت Sb در خاک‌های اطراف معادن از ۱۰۰/۶ تا ۵۰۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند (He, 2007). سازمان بهداشت جهانی^۱ (WHO) حداکثر غلظت مجاز Sb در خاک را ۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم عنوان کرده است (Shangguan *et al.*, 2016). در انگلستان، با بررسی پنج مکان معدنکاو و معدن، غلظت کل Sb در آن مکان‌ها اندازه‌گیری شد که حدود ۷۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود، که نشان دهنده سطح بالای آلودگی به

Atashi *et al.* (2010) با بررسی غلظت شبه‌فلز Sb در آب

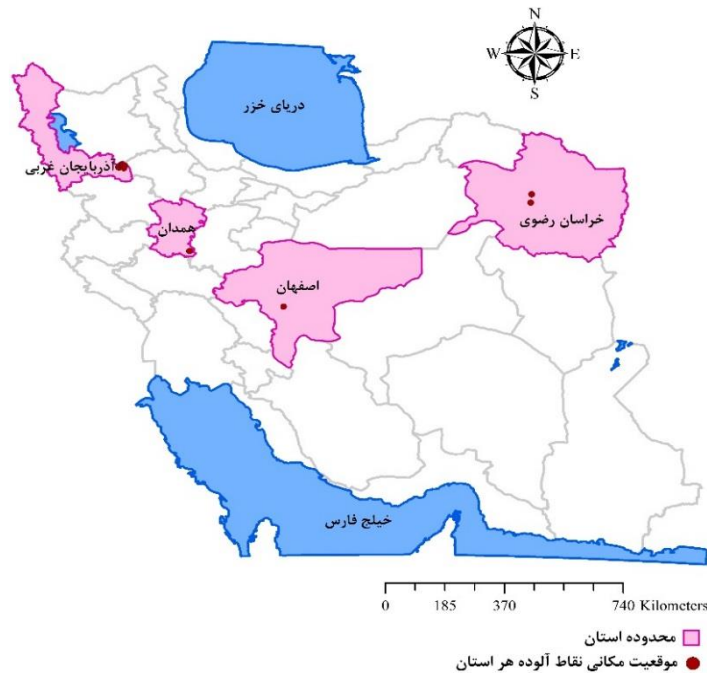
چاه‌های نمونه‌گیری شده شهر زاهدان، غلظت نمونه‌ها را خیلی بالاتر از حد مجاز (استاندارد سازمان بهداشت جهانی) گزارش کردند و عنوان نمودند که برای مصارف شرب مناسب نیست و با توجه به کانسارزایی سرب و دیگر فلزات در منطقه و به علت فعالیت‌های آتشفشانی تفتان و بزمان می‌توان گفت که غلظت بسیار زیاد این فلز (حدود ۱۰۰۰ برابر حد مجاز) در آب‌های زیرزمینی منطقه در ارتباط کامل با وضعیت زمین‌شناسی منطقه می‌باشد. به‌طور کلی منطقه دارای درجه بالایی از کانسارزایی Sb بوده و منشأ آلودگی آن زمین‌شناسی منطقه می‌باشد (Mousavi *et al.*, 2018). Bahrami and Raese (2015) در مطالعه تأثیر محل دفن زباله شهرستان داراب بر آلودگی آب‌های زیرزمینی (آب چاه)، غلظت Sb را بیش از حد مجاز استاندارد سازمان محیط‌زیست آمریکا (۶ میکروگرم بر لیتر) و سازمان بهداشت جهانی (۲۰ میکروگرم بر لیتر) اعلام نموده و گزارش کردند که منشأ آلودگی این عنصر نمی‌تواند محل دفن زباله یا فعالیت‌های انسانی در منطقه باشد، بلکه منشأ Sb به احتمال زیاد زمین‌زاد است و از سنگ آهک و شیل در منطقه مورد مطالعه سرچشمه گرفته است. همچنین به علت خشکسالی و اضافه برداشت آب، حجم ذخیره آب آبخوان به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته و Sb در حجم کم‌تری از آب آبخوان حل شده و در نتیجه غلظت این عنصر افزایش یافته است. Sharafi *et al.* (2011) در بررسی آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از فلزات سنگین سمی در

است. به غیر از چهار استان آذربایجان غربی، همدان، اصفهان و خراسان رضوی در سایر استان‌ها مطالعه‌ای در این زمینه صورت نگرفته است. شکل (۷) نشان دهنده مطالعات انجام شده بر روی آلودگی خاک چندین استان به Sb و مختصات دقیق این نقاط همراه با نام منطقه در جدول (۸) ارائه شده است. مطالعه در زمینه آلودگی خاک به Sb در استان‌هایی مانند زنجان، کردستان، خراسان جنوبی و سیستان و بلوچستان بسیار ضروری است چرا که این استان‌ها دارای معادن Sb بوده که آلودگی منابع آب و خاک در این استان‌ها را اجتناب‌ناپذیر می‌کند.

این عنصر و خطر بالقوه آن است (Flynn *et al.*, 2003). با این حال این سطح از Sb، در طیف وسیعی از pH از لحاظ بیولوژیکی غیرقابل دسترس است که نشان دهنده غیرفعال و غیرمتحرک بودن Sb در لایه‌های سطحی خاک است، بنابراین کم‌تر شسته شده و به افق‌های زیرین و آب‌های زیرزمینی می‌رسد و بیش‌تر تمایل به رسوب در سطح دارد (Cooper and Harrison, 2009). اکثر بررسی‌ها در مورد Sb در خاک، بر روی غلظت کل آن بوده است (Okkenhaug *et al.*, 2011) ولی غلظت کل Sb نمی‌تواند نماینده غلظت قابل دسترس Sb برای گیاهان باشد. مطالعات بسیار کمی در ایران بر روی خاک‌های آلوده به Sb انجام شده

جدول ۸. غلظت کل Sb در خاک‌های ایران به تفکیک استان‌ها و شهرستان‌های مناطق مختلف (≤ 35 میلی گرم بر کیلوگرم)

استان	شهرستان	منطقه/آبادی	مختصات جغرافیایی	نمونه	غلظت Sb (میلی گرم بر کیلوگرم)	منبع	
		آغ دره	36° 39' 42.25"N 47° 01' 25.05"E	دامپ باطله ناحیه جنوبی	۸۱۱۸	(Mousavi <i>et al.</i> , 2015)	
			36° 40' 01.40"N 47° 00' 45.78"E	دامپ باطله ناحیه شمالی	۶۳۰۶		
آذربایجان غربی	تکاب	حوضه آبخیز رودخانه ساروق	36° 35' 17.39"N 47° 05' 27.57"E	رسوبات رودخانه	۷۷۲/۳۱	(Hatefi <i>et al.</i> , 2018)	
			36° 33' 27.00"N 47° 03' 12.04"E	رسوبات رودخانه	۱۹۳/۱		
			36° 31' 01.85"N 47° 09' 35.03"E	رسوبات رودخانه	۱۹۵۵/۱۱		
			36° 29' 02.46"N 47° 02' 38.81"E	رسوبات رودخانه	۷۶/۸		
			36° 27' 00.45"N 47° 04' 20.58"E	رسوبات رودخانه	۲۸۶/۱۵		
			36° 36' 02.72"N 47° 08' 28.46"E	رسوبات رودخانه	۲۸۶/۱۵		
			36° 41' 01.53"N 47° 01' 16.60"E	رسوبات رودخانه	۹۳/۳۸		(Rahimsouri <i>et al.</i> , 2013)
			36° 40' 58.69"N 47° 01' 27.67"E	رسوبات رودخانه	۶۵/۱۸		
			36° 40' 49.57"N 47° 01' 41.47"E	رسوبات رودخانه	۵۵/۴۹		
			36° 40' 31.02"N 47° 02' 31.51"E	رسوبات رودخانه	۶۸/۴۷		
		زرشوران-آغ دره	36° 40' 29.0"N 47° 02' 28.5"E	رسوبات رودخانه	۹۵	(Mousavi <i>et al.</i> , 2018)	
			36° 41' 40.2"N 47° 01' 21.5"E	رسوبات رودخانه	۳۵		
			36° 40' 45.8"N 47° 01' 52.0"E	رسوبات رودخانه	۴۰		
			36° 41' 08.4"N 47° 01' 23.2"E	رسوبات رودخانه	۱۰۵		
			36° 40' 46.4"N 47° 00' 42.3"E	رسوبات رودخانه	۱۴۵		
			36° 40' 47.7"N 47° 00' 37.7"E	رسوبات رودخانه	۳۵		
			36° 42' 33.1"N 47° 06' 37.3"E	رسوبات رودخانه	۳۸		
			36° 43' 30.5"N 47° 06' 02.2"E	رسوبات رودخانه	۳۵		
			36° 43' 23.9"N 47° 05' 53.3"E	رسوبات رودخانه	۵۷		
			36° 44' 12.9"N 47° 04' 58.5"E	رسوبات رودخانه	۵۰		
			36° 43' 42.1"N 47° 05' 30.0"E	رسوبات رودخانه	۴۵		
			36° 42' 34.2"N 47° 06' 49.3"E	رسوبات رودخانه	۶۵		
			36° 43' 16.3"N 47° 07' 32.7"E	رسوبات رودخانه	۴۵۰		
			36° 43' 20.3"N 47° 07' 27.1"E	رسوبات رودخانه	۵۲		
			36° 43' 46.5"N 47° 07' 27.9"E	رسوبات رودخانه	۶۰		
			36° 43' 56.9"N 47° 07' 12.2"E	رسوبات رودخانه	۶۱۰		
36° 42' 42.2"N 47° 08' 48.4"E	رسوبات رودخانه	۱۰۵					
36° 38' 20.9"N 47° 09' 44.7"E	رسوبات رودخانه	۴۰					
36° 42' 57.6"N 47° 11' 18.5"E	رسوبات رودخانه	۴۵					
اصفهان	اصفهان	ایرانبکو	32° 31' 04.37"N 51° 37' 46.68"E	زمین زراعی اطراف معدن گوشفیل	۵۷/۲۳	(Davodifard <i>et al.</i> , 2012)	
خراسان رضوی	نیشابور	ارغش (چشمه زرد)	35° 51' 56.09"N 58° 34' 13.82"E	خاک	۹۲	(Ghasemzadeh and malekzadeh shafaroudi, 2011)	
			35° 36' 50.24"N 58° 32' 31.85"E	خاک	۷۴/۴	(Mahmudy Gharaei <i>et al.</i> , 2013)	
همدان	ملایر	معدن آهنگران	34° 10' 31.27"N 48° 59' 40.40"E	خاک	۱۴۹/۷	(Mehrabi <i>et al.</i> , 2015)	
			34° 10' 41.17"N 49° 00' 00.49"E	خاک	۱۴۱	(Khodaei, 2009)	



شکل ۷. توزیع مکانی خاک‌های آلوده به Sb به تفکیک استان‌های مختلف

است، همچنین وجود فعالیت‌های معدنی در معادن طلا-آرسنیک زرشوران و طلا-آنتیموان آغ‌دره نیز در افزایش غلظت عناصر As، Pb، Sb، Zn و Cd در رسوبات آبراه‌های این منطقه بی‌تأثیر نبوده است. در حقیقت می‌توان گفت که علت آلودگی منابع آب و خاک کشور به Sb وجود دو سازند آتشفشانی به نام‌های "ارومیه-دختر" که از شمال غرب کشور تا جنوب شرق آن کشیده شده است و دیگری سازند آتشفشانی "شرق کشور" است که استان‌های شرقی را متأثر می‌سازد (Rahimsouri et al., 2011) (شکل ۸). هر دو این سازندها غنی از فلزات سنگین هستند که اکثر معادن ایران نیز روی همین سازندها قرار گرفته‌اند.

به‌غیر از استان‌های خراسان رضوی و آذربایجان غربی که آلودگی آب و خاک به Sb در آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است (بیش‌ترین مطالعات مربوط به آلودگی Sb در شهرستان تکاب استان آذربایجان غربی انجام یافته است)، در برخی نقاط استان‌های اصفهان و همدان نیز فقط آلودگی خاک مورد مطالعه قرار گرفته (شکل ۷) و در استان‌های خوزستان، سیستان و بلوچستان، فارس، سمنان و زنجان فقط به‌صورت موردی مطالعاتی بر روی آب‌های آلوده به Sb صورت گرفته است (شکل ۸). در استان‌های مرکزی، یزد و کرمان که بر روی کمر بند آتشفشانی ارومیه-دختر واقع شده‌اند، هیچ‌گونه مطالعه‌ای درباره آلودگی منابع آب و خاک به Sb انجام نگرفته است و همین‌طور برای استان خراسان جنوبی که متأثر از سازند آتشفشانی شرق کشور است، مطالعات در مورد آلودگی Sb ضروری به‌نظر می‌رسد.

Hatefi et al. (2018) با مطالعه رسوبات رودخانه‌های حوضه آبریز رودخانه ساروق به‌ویژه منطقه زرشوران-آغ‌دره که در شمال تکاب و در جنوب شرقی استان آذربایجان غربی واقع بوده، گزارش نمودند که بیش از ۸۰٪ رسوبات این حوزه نشان دهنده آلودگی شدید به Sb که در بعضی مناطق متأثر از فعالیت‌های معدن‌کاوی (انسان‌زاد) است. در این منطقه به‌دلیل بالا بودن پتانسیل کانی‌سازی، از نظر معدن (معدن طلا-آرسنیک زرشوران و معدن طلا-آنتیموان آغ‌دره) غنی بوده و درصد کمی از آلودگی‌های Sb این منطقه مربوط به عوامل زمین‌شناسی و فرایندهای هیدروترمالی و دگرسانی است. البته با دور شدن از منشأ آلودگی به‌دلیل رقیق شدن میزان آلودگی با آب‌های غیرآلوده، میزان Sb در رسوبات کاهش می‌یابد. عناصر بالقوه سمی در رسوبات می‌توانند مجدداً در آب تحت شرایط خاص مانند افزایش جریان، بارش و رواناب معلق شوند و در چنین حالتی آبریان در معرض این عناصر قرار می‌گیرند. نتایج بررسی رسوبات آبراه‌های در منطقه زرشوران-آغ‌دره توسط Mousavi et al. (2018) نشان داد که غلظت فلزات سنگین روی (Zn)، Cu، Pb، As، Sb، Cd و بیسموت (Bi) در نمونه‌های رسوبات آبراه‌های در مقایسه با میانگین جهانی بالاست. منشأ غلظت این عناصر بیش‌تر طبیعی (زمین‌زاد) بوده و در ارتباط با کانی‌سازی‌ها، دگرسانی‌ها و سنگ‌های پوسته با غلظت بالای عناصر مزبور است، به این مفهوم که فرسایش سنگ‌های پوسته، باعث افزایش غلظت فلزات سنگین و ورود آن‌ها به آب‌ها شده و منجر به افزایش غلظت عناصر یاد شده در بخش‌های جنوبی منطقه و دور از مراکز کانی‌سازی گشته



شکل ۸. تأثیر سازند آتشفشانی ارومیه-دختر و شرق کشور بر آلودگی منابع آب و خاک کشور به Sb

هوایی گندم بیش تر می گردد. تحرک Sb در خاک تابعی از توزیع گونه های آن است. اکسیداسیون Sb^{III} به Sb^V به سرعت در آب های طبیعی و خاک در حضور اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز اتفاق می افتد (Belzile *et al.*, 2001) ولی مکانیسم آن مشخص نیست (Johnson *et al.*, 2005). هم چنین مطالعات، جذب سطحی Sb توسط اسید هومیک (HA) یا هیدروکسی آپاتیت ها را نشان داده است (Buschmann and Sigg, 2004; Leyva *et al.*, 2001). عموماً جذب سطحی Sb^{III} خیلی قوی تر است و در محدوده وسیع تری از pH نسبت به Sb^V اتفاق می افتد. با توجه به اهمیت کانی های آمورف در جذب سطحی Sb^V ، اندوسل ها به دلیل غنی بودن از کانی های آمورف، ظرفیت بالایی برای جذب سطحی Sb^V از خود نشان می دهند. pH نقش کمی در متحرک سازی Sb دارد (Takahashi *et al.*, 2010). Alloway (2012) گزارش داد که Sb^V در pH های کم تر از ۷ به شدت توسط هماتیت جذب سطحی شده ولی در pH های بالاتر به سرعت واجذب می شود در حالی که گونه غالب محلول $Sb(OH)_6^-$ است.

سمیت و اثرات اکولوژیکی Sb

تأثیر Sb بر جامعه میکروبی خاک: ثابت شده که مولکول خنثی $Sb(OH)_3$ می تواند به وسیله باکتری ها (*Escherichia coli*),

تأثیر فاکتورهای خاکی بر قابلیت دسترسی گیاهان

به Sb: در مقایسه با دیگر عناصر کمیاب، Sb در خاک نسبتاً متحرک بوده و بنابراین احتمال ورود آن به زنجیره غذایی از طریق گیاهان بیش تر است (Tschan *et al.*, 2008). از فاکتورهای خاکی موثر بر قابلیت دسترسی گیاه به Sb می توان به ماده آلی، شرایط ریداکس، pH، حضور انواع کانی ها و غیره اشاره کرد. اهمیت مواد هومیکی مخصوصاً اسید هومیک خاک در تبدیل گونه های معدنی Sb^{III} به گونه های با سمیت کم مثل Sb^V و هم چنین کاهش تحرک Sb از طریق تشکیل کمپلکس بین خاک و Sb گزارش شده است (Steely *et al.*, 2007). همبستگی معنی داری بین Sb عصاره گیری شده با Na_2HPO_4 و ماده آلی در خاک ها و رسوبات آلوده نشان دهنده آن است که Sb می تواند به طور خاصی جذب مواد آلی خاک گردد. جذب ضعیف Sb روی مواد آلی ممکن است به علت جذب اکسی آنیون ها روی مواد آلی مخصوصاً در شرایط اسیدی باشد (Ettler *et al.*, 2007). گزارش شده که جذب Sb^V به وسیله اسید هومیک با افزایش pH در اثر کاربرد آهک کاهش یافته و منجر به افزایش تحرک Sb می شود (Klitzke and Lang, 2009). Shtangeeva *et al.* (2014) گزارش کردند که با افزودن کود مرغی به عنوان اصلاح کننده به خاک، تحرک Sb در خاک افزایش یافته و در نتیجه جذب و انتقال آن از ریشه به بخش

خاکی دارای توان بالقوه برای کمک به اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین به‌عنوان عوامل بیش‌اندوز هستند. اما بعضی منابع نیز کاهش تنوع قارچ‌های میکوریزا آربوسکول را با افزایش میزان Sb گزارش نمودند (Wei et al., 2015).

تأثیر Sb بر جانوران خاک: کرم‌های خاکی یکی از فراوان‌ترین بی‌مهرگان در خاک هستند و برای عملکرد مطلوب اکوسیستم‌های خاک ضروری می‌باشند (He et al., 2019) و معمولاً به‌عنوان شاخص‌های بیولوژیکی برای پیش‌بینی قابلیت دسترسی زیستی Sb در خاک به‌کار می‌روند و یک جزء مهم ارزیابی خطر اکولوژیکی به‌شمار می‌روند (Nannoni and Protano, 2016). در دو نوع کرم خاکی جمع‌آوری شده از مناطق آلوده به فلزات سنگین در شمال کوزوو، غلظت Sb در نمونه‌های جمع‌آوری شده (۰/۵۴ تا ۱/۱ با متوسط ۰/۷۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) به‌طور معنی‌داری بیش از نمونه‌های جمع‌آوری شده از مناطق غیرآلوده (۰/۰۴ تا ۰/۶۵ و مقدار متوسط ۰/۱۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود. غلظت Sb در بافت‌های هر دو نوع کرم خاکی به‌طور معنی‌داری از جزء Sb قابل استخراج خاک متأثر می‌شود (Nannoni et al., 2011). متوسط تجمع زیستی در مناطق معدنی آلوده به ۳۰۴۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم Sb براساس وزن خشک در بی‌مهرگان خاک‌زی و ۵۲۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم براساس وزن خشک در بی‌مهرگان آب‌زی و ۲۳۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم براساس وزن خشک در دوزیستان بود. گرچه ملخ‌ها و (*Acrida chinensis*) و کرم‌های خاکی (*Pheretima aspergillum*) جمع‌آوری شده از نزدیک معدن Sb زیگوانگشان به‌ترتیب ۳۲۰۰±۱۷۳۰۰ و ۴۷۷۰۰±۴۳۶۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم براساس وزن خشک بالاترین مقدار Sb را داشتند (Fu et al., 2011). در مطالعه‌ای *Gammarus fossarum* (گونه‌ای از خانواده amphipod) برای بررسی تجمع زیستی و اثرات سمی آلاینده‌ها در محیط‌های آبی به‌صورت طبیعی مورد ارزیابی قرار گرفت. پاسخ‌های بیولوژیکی استیل‌کولین‌استراز و غلظت کل پروتئین محلول به‌طور معنی‌داری تحت تأثیر قرار گرفت. در کل، فلزات محلول موجود در بافت‌های *G. fossarum* ممکن است به‌عنوان علامت هشدار اولیه اثر فلزات در محیط‌های آبی باشد (Marjic et al., 2016). ثابت شده که *Fridericia peregrinabunda* (کرم‌های کوزه‌ای) نسبت به کرم‌های خاکی به Sb بیش‌تر حساس است، LC₅₀ (غلظتی که در آن نصفی از موجودات مورد آزمایش از بین می‌روند) بعد از قرارگیری در معرض Sb به‌مدت ۴۸ ساعت

مخمرها (*Saccharomyces cerevisiae*) و پروتوزواها (*Leishmania major* و *Leishmania tarentolae*) از طریق آکواگلیسیروپورین‌ها^۱ (زیرگروه‌هایی از پروتئین‌های خانواده آکواپورین که آب، گلیسرول، مولکول‌های کوچک و بدون بار را منتقل می‌کنند) جذب شود. بنابراین امکان دارد که آکواگلیسیروپورین‌ها در جذب Sb(OH)₃ نقش داشته باشند. به‌خاطر اهمیت ریزجانداران خاک در تغییر و تحول محیط‌زیست، بررسی پاسخ جامعه میکروبی به انواع آلاینده‌ها اهمیت ویژه‌ای دارد. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که آلودگی خاک به فلزات سنگین نه تنها می‌تواند منجر به اثرات نامطلوب بر پارامترهای کیفی مختلف گیاه و عملکرد آن شود، بلکه باعث تغییر تعدادی از پارامترهای میکروبی خاک، به‌ویژه ساختار جامعه میکروبی، فعالیت میکروبی، بیومس میکروبی، فعالیت‌های آنزیمی نیز می‌شود (Xiao et al., 2019). Wang et al. (2011) در بررسی اثر Sb بر روی جامعه میکروبی خاک علاوه بر تایید سمیت بیش‌تر Sb^{III} نسبت به Sb^V میزان مهارکنندگی رشد جمعیت‌های میکروبی توسط Sb را به‌صورت باکتری < قارچ ها < اکتینومیست گزارش نمودند؛ بیش‌ترین اثرات بازدارندگی Sb^{III} را بر روی فعالیت آنزیم‌های میکروبی اوره‌آز، فسفاتاز اسیدی و پروتئاز گزارش کردند (Wang et al., 2011). میزان حساسیت گونه‌های مختلف ریزجانداران به Sb متفاوت است. An and Kim (2009) در بررسی اثرات Sb بر روی باکتری‌ها، گزارش کردند که علاوه بر کاهش میزان رشد، باکتری‌های استرپتومایسس آرتوس^۲ و باسیلوس سابتیلیس^۳ در مقایسه با ایشرشیا کولی^۴ به Sb حساسیت بیش‌تری دارند و میزان Sb لازم برای ایجاد ۵۰٪ اثر بازدارندگی، باکتری‌های ایشرشیا کولی، باسیلوس سابتیلیس و استرپتومایسس آرتوس به‌ترتیب ۵۵۵، ۱۸/۴ و ۱۵/۸ میلی‌گرم بر لیتر است. از میان فعالیت‌های آنزیمی اندازه‌گیری شده، فعالیت آنزیم اوره‌آز (چرخه نیتروژن) و دهیدروژناز نسبت به فعالیت سایر آنزیم‌ها (فسفاتاز اسیدی، آریل سولفاتاز، بتا-گلوکوزیداز، فلوروسین دی‌سیئات هیدرولاز) به Sb حساسیت بیش‌تری دارد و باتوجه به اهمیت اوره‌آز در چرخه نیتروژن می‌تواند اثر سوء بر این چرخه داشته باشد (An and Kim, 2009). در مقابل، بعضی از دانشمندان توانایی باکتری احیا کننده سولفات را در حذف Sb از آب (Cen et al., 2007) و همین‌طور تحمل غلظت‌های بالاتر Sb توسط پروتوباکتری^۵ (Luo et al., 2014) را گزارش نمودند. قارچ‌های میکوریزا آربوسکولار به‌دلیل حضور در همه محیط‌های

4. Escherichia coli
5. Proteobacteria
6. Kosovo

1. Aquaglyceroporins
2. Streptococcus aureus
3. Bacillus subtilis

زیاد مشخص نیست و فرض بر این است که جذب Sb مشابه با جذب As است، لذا Ngo *et al.* (2016) تلاش کردند تا تفاوت‌های جذب این دو شبه‌فلز را با استفاده از تربچه (*Raphanus sativus*) آشکار سازند، این محققین با استفاده از خاکی که آلودگی متفاوتی به Sb و As داشت، نشان دادند که تجمع As در ریشه‌های تربچه خیلی بیش‌تر (۵-۲/۲۱ برابر) از Sb است در حالی که Sb از ریشه‌ها به بخش‌های هوایی منتقل شده و انتقال آن تقریباً ۲/۵ برابر بیش‌تر از As بود. تحقیقات نشان داده‌اند که گیاهان مختلف در توانایی انباشت Sb در بافت‌های خود تفاوت داشته‌اند اما با افزایش غلظت Sb در محیط، غلظت آن در بافت‌های انواع گیاهان افزایش می‌یابد (Tschan *et al.*, 2008). از طرف دیگر، با افزایش غلظت Sb در گیاهان، فرایندهای فیزیولوژیک مختلف تحت تأثیر قرار می‌گیرند. از جمله آثار منفی غلظت‌های زیاد Sb در گیاهان و سمیت ناشی از آن، اثر روی زیست‌توده گیاهی، جوانه‌زنی و کاهش رشد گیاهان است (He and Yang, 1999). آنیون‌های سترات، ملات و اگزالات در انتقال فلزات از طریق آوند آبکش و انباشت و ذخیره آن‌ها در واکوئل مشارکت دارند (Naderi *et al.*, 2012) و می‌توانند در تحمل به فلزات سنگین از جمله Sb نقش داشته باشند. مشخص شده است که در گیاهان مقدار این عنصر می‌تواند بیش از مقدار موجود آن در خاک باشد. حد معمولی Sb در برگ درختان در محدوده ۲۷-۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Tschan *et al.*, 2008). مقدار این عنصر در درختان و درختچه‌هایی که در خاک‌های دارای Sb زیاد رشد می‌نمایند به‌میزان ۱۵-۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم هم می‌رسد (Tschan *et al.*, 2008). هم‌چنین غلظت‌های ۹۰۰-۱۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم نیز در گیاهانی که در نواحی دارای کارخانه‌های ذوب فلز و معادن حاوی کانی‌های Sb و سرب رشد می‌کنند، گزارش شده است (Murciego *et al.*, 2007). Ainsworth *et al.* (1990) با اندازه‌گیری غلظت Sb در گیاهان رشد کرده در خاک آلوده به Sb، نشان دادند که جذب Sb از سطح برگ بیش‌تر از جذب آن از طریق ریشه گیاه صورت می‌گیرد. نتایج یک آزمایش گلدانی نیز نشان داد که تفاوتی بین گیاهان رشد کرده در خاک غیرآلوده و گیاهان رشد کرده در خاک آلوده از لحاظ غلظت Sb وجود ندارد (Ainsworth *et al.*, 1990). از دیگر عواملی که بر جذب Sb توسط گیاهان تأثیرگذار می‌باشد، شوری است (Pilarski *et al.*, 1995). Sb دارای خصوصیات شیمیایی مشابهی با As و فسفر (P) است به‌طوری که به‌نظر می‌رسد گیاهان این سه عنصر را با سازوکار مشابهی جذب می‌کنند (Lintschinger *et al.*, 1998). P می‌تواند با Sb حالت آنتاگونیستی ایجاد کرده و بر جذب Sb توسط گیاه تأثیر داشته باشد. تجمع مواد سمی در گیاه سبب ایجاد تنش‌های اکسیداتیو

۴۴۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم است این موضوع باعث می‌شود که کرم‌های کوزه‌ای نمونه‌های مورد آزمایش خوبی برای سنجش سمیت Sb باشند (An and Yang, 2009). فعالیت کرم‌های خاکی که موجب افزایش حاصلخیزی خاک می‌شود، به‌طور قابل توجهی به‌وسیله Sb کاهش می‌یابد (Baek *et al.*, 2014). قرارگیری در معرض Sb موجب کاهش وزن کرم‌های خاکی شده و به مرگ آن‌ها منتهی می‌شود. غلظت Sb، As و Ni در بافت بدن کرم‌های خاکی خیلی پایین است و فاکتور تغلیظ‌زیستی برای Sb در آن‌ها بین ۰/۳۲-۰/۱ است (Sanderson *et al.*, 2014). در موش‌های صحرایی پس از تیمار با ۱MA^۱ (داروی مورد استفاده برای درمان لیشمانیوز) ۳۰۰ میلی‌گرم Sb^v بر کیلوگرم وزن تر بدن در روز به‌صورت زیرپوستی) به‌مدت ۲۴ ساعت و سه هفته پس از یک دوره ۲۱ روزه، طحال دارای بیش‌ترین غلظت باقی‌مانده بود و در رتبه‌های بعدی استخوان‌ها، غده تیروئید و کبد قرار داشتند. غلظت Sb در کلیه‌ها در مدت ۲۱ روز پس از تیمار به‌سرعت کاهش یافت. کلیه‌ها با دفع Sb نقش مهمی در کاهش غلظت Sb داشتند (Coelho *et al.*, 2014).

تأثیر Sb بر گیاهان: گیاهان عموماً نسبت به فون^۲ خاک

به Sb مقاوم‌تر هستند به‌ویژه این‌که غلظت‌های زیاد Sb در خاک‌های اطراف معادن و در گیاهان رشد کرده در آن‌ها دیده می‌شود (Tschan *et al.*, 2009). Sb عنصری غیرضروری برای گیاهان و حیوانات است (Baroni *et al.*, 2000)، ولی می‌تواند به‌آسانی توسط گیاهان جذب شود (Maciaszczyk-Dziubinska *et al.*, 2009; Tschan *et al.*, 2012). سمیت Sb به‌مقدار زیادی به گونه‌های شیمیایی آن مربوط است به‌طوری که گونه‌های معدنی آن از گونه‌های آلی سمی‌تر هستند (Tisarum *et al.*, 2015). به‌نظر می‌رسد که دلیل اصلی سمیت Sb واکنش با گروه‌های عملکردی تیول پروتئین‌ها باشد و هم‌چنین ممکن است جایگزین فسفر در واکنش‌های بیولوژیکی شود (Tschan *et al.*, 2009). Sb در غلظت‌های بالاتر از ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در وزن خشک گیاهان باعث بروز اثرات سمیت می‌گردد (Kabata-Pendias, 2010). Markert (1996) متوسط غلظت Sb موجود در گیاهان را ۰/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک گیاهان گزارش کرد. اثرات سمی Sb در گیاهان کم‌تر مورد مطالعه قرار گرفته است (Sun *et al.*, 2000) ولی مطالعات نشان داده‌اند که این عنصر می‌تواند در کاهش تعداد و طول ریشه، کاهش رشد بخش هوایی، ممانعت از سنتز کلروفیل، اثر بر فتوسنتز II و کاهش میزان فتوسنتز نقش آفرین باشد (Pan *et al.*, 2011). از آن‌جایی که رفتار بیوزئوشیمیایی Sb و مکانیسم‌های جذب آن توسط گیاهان

معدن کاری گذشته قرار داشت، نشان دادند میزان سرب، Sb و As تا حد زیادی از میزان قابل تحمل آن‌ها در خاک کشاورزی بیش‌تر بود. بعضی از گیاهان دارویی (*Fragaria vesca*, *Plantago officinalis*, *Veronica officinalis*, *Tussilago farfara*, *major*, *Primula elatior* و *Plantago media*, *Taraxacum officinale*) قادرند غلظت‌های ۱۰ تا ۹۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم Sb را در بافت‌های خود تجمع دهند (Pardo et al., 2003). برخی از این گونه‌های گیاهی می‌توانند به‌عنوان بیش‌انباشتگر Sb (با جذب و تجمع بیش از ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) محسوب شوند. تحقیقات بسیار اندکی درباره گیاهان بیش‌اندوز Sb صورت گرفته است از این‌رو یافته‌های کمی درباره مکانیسم‌های سازش گیاهان به غلظت‌های بالای این عنصر و توانایی انباشت آن در بخش‌های مختلف این گیاهان وجود دارد (Jamali Hajiani et al., 2016). بنابراین شناسایی گیاهانی که قادر به جذب مقدار زیاد Sb و انتقال آن به بخش‌های هوایی هستند از اهمیت زیادی برخوردار است. شناسایی چنین گیاهانی زمینه‌ای برای بررسی مکانیسم‌های فیزیولوژیکی جذب و مقاومت آن‌ها به این عنصر در شرایط محیطی و آزمایشگاهی فراهم می‌کند که می‌تواند در تبیین مسائل ناشناخته در این مورد مهم باشد.

اثرات Sb بر سلامتی انسان

قرارگیری انسان در معرض Sb به‌مقدار زیادی وابسته به استفاده گسترده از منابع طبیعی آلوده و فرآورده‌های صنعتی حاوی Sb است (He et al., 2019). علاوه بر این، Sb می‌تواند توسط کودکان از پارچه‌های مصنوعی و هیدریدهای سمی متصاعد شونده حاوی Sb از وسایل خواب بچه‌ها جذب شود (Belzile et al., 2011). ذرات موجود در هوا و آئروسول‌هایی که از فعالیت‌های مختلف انسانی و منابع طبیعی حاوی Sb نشأت می‌گیرند، از منابع مهم قرارگیری انسان در معرض Sb هستند (Fort et al., 2016). نشانگرهای ایمنی گارگران کارخانه تولید شیشه، تولید آنتیموان تری‌اکسید و کارخانه تولید مواد پلاستیکی نشان داده که این افراد در معرض قرارگیری Sb هستند و سطوح ایمونوگلوبولین‌های^۱ سرم (IgG^۱، IgA^۳ و IgE^۲) (ایمونوگلوبولین‌ها وظیفه جلوگیری از عفونی شدن بافت‌های بدن را بر عهده دارند) همبستگی منفی با Sb داشت (Wu and Chen, 2017). آسیب به DNA و سمیت ژنی در کارگرانی که در ارتباط با آنتیموان تری‌اکسید هستند، ثابت شده است (El Shanawany et al., 2017). ترکیبات Sb از زمان معرفی آن‌ها توسط جان

می‌شود و در غلظت‌های زیاد، بر رشد و عملکرد گیاهان اثرهای منفی بر جای می‌گذارند و سبب آزاد شدن رادیکال‌های اکسیژن فعال نظیر رادیکال هیدروکسیل، سوپراکسید و پراکسید هیدروژن در گیاه شده و بر ساختار غشاء سلولی تأثیر گذاشته و با ایجاد آسیب‌های غشایی سبب اختلال در فرایندهای مختلف سلولی می‌گردند (Artetxe et al., 2002). گرچه مکانیسم جذب Sb^V به‌وسیله گیاهان ناشناخته است (Filella et al., 2007)، ولی غیرمحمتمل است که آنتیمونات‌ها (Sb(OH)₆⁻) به‌دلیل دارا بودن بار منفی بتوانند از طریق آکواپورین‌ها (منافذ آبی) عبور کنند. Tschan et al. (2008) گزارش کردند که فسفات بر جذب آنتیمونات در گیاهان آفتابگردان و ذرت تأثیر نمی‌گذارد، این امر نشان می‌دهد که Sb برخلاف As از طریق انتقال دهنده‌های فسفات جذب این گیاهان نمی‌شود (Gulz et al., 2005). آنتیمونات در غلظتی چندین برابر غلظت محلول خاک توسط گیاهان جذب می‌شود که نشان دهنده جذب آنتیمونات با مسیرهای غیرانتخابی است، احتمالاً عبور یون‌های آنتیمونات از مانع جدا کننده قسمت‌های بیرونی ریشه از استوانه مرکزی توسط دسته‌های آوندی تسهیل می‌شود (Tschan et al., 2009). با این حال، در بسیاری از خاک‌های آلوده به Sb، جمعیت‌ها و گونه‌های گیاهی مقاوم دیده می‌شود که می‌توانند به‌خوبی در خاک‌های آلوده به Sb رشد کنند. گروهی از این گیاهان با جذب و انباشت این عنصر در بافت‌های خود، با مکانیسم‌های خاصی اثر سمیت آن را خنثی می‌کنند (Rascio and Navari-Izzo, 2011). Pan et al. (2011) با بررسی تأثیر Sb بر رشد و نمو گیاه ذرت و فعالیت برخی آنزیم‌های آنتی‌اکسیدان، عنوان کردند که با افزایش سطوح Sb تجمع این عنصر در گیاه افزایش می‌یابد به‌طوری که ضریب انتقال Sb از ریشه به بخش هوایی بیش از ۲/۰۵ بود و همین امر موجب افزایش فعالیت آنزیم کاتالاز (CAT) و کاهش فعالیت آنزیم‌های پراکسیداز (POD) و سوپراکسید دیسموتاز (SOD) در غلظت‌های بیش از ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گردید. Jamali Hajiani et al. (2016) با بررسی گیاه *Tanacetum polycephalum* عنوان کردند که این گیاه قادر است ۱۶۹۷/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم Sb را در بخش‌های هوایی خود تجمع دهد، این در حالی است که مقدار این عنصر در ریشه خیلی بیش‌تر از بخش هوایی است، از این‌رو نتیجه گرفتند که این گیاه دارای مقاومت و قابلیت جذب نسبتاً بالایی برای Sb می‌باشد و می‌تواند برای پاکسازی مناطق آلوده به Sb استفاده شود. Álvarez-Ayuso et al. (2012) در بررسی توزیع Sb، As و Pb در خاک و گیاهان منطقه کشاورزی اسپانیا که تحت تأثیر فعالیت‌های

Sb بر خوردار هستند (Luo *et al.*, 2014). یکی از روش‌های مقرون به صرفه کاهش غلظت Sb، زیست‌پالایی^۵ آب‌های آلوده به Sb توسط باکتری‌های احیا کننده گوگرد^۶ است (Zhang *et al.*, 2016). این باکتری‌ها توانایی تحمل حداقل غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر Sb را دارند ولی قادر به احیا آنزیمی Sb^V نبوده، و میزان جذب توسط زیست‌توده میکروبی آن‌ها نیز ناچیز است؛ اما با این وجود می‌توانند در حضور گوگرد، Sb^{III} را به فرم نامحلول سولفید آنتیموان (Sb₂S₃) در محدوده pH=۵-۸ در آورده و رسوب^۷ دهند بدین ترتیب باعث حذف Sb از آب شوند (Zhang *et al.*, 2016). در حقیقت این باکتری‌ها در حضور سولفید هیدروژن تولید شده از سولفات می‌تواند رسوب سولفید فلزات سنگین از جمله Zn، Cd و Sb در محیط‌های آبی تشکیل دهند (Pagnanelli *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2016). بعضی از جلبک‌ها مثل *Sargassum muticum* نیز از توانایی بالایی برای حذف Sb^{III} به صورت جذب‌زیستی^۸ در محیط‌های آبی برخوردار هستند (Ayangbenro and Babalola, 2017). فرآیندهای ریداکس میکروبی می‌توانند به‌طور مستقیم گونه‌های Sb، تحرک و انتقال آن‌ها را در محیط‌زیست کنترل کنند. مطالعات متعددی کاهش سمیت Sb در اثر اکسیداسیون بیولوژیکی Sb^{III} به Sb^V را توسط سلول باکتری‌ها و جلبک‌ها و سایر ریزجانداران را گزارش کرده‌اند. تا به امروز، تعداد بسیار اندکی گیاه بیش‌اندوز برای Sb شناسایی شده که اکثراً از گونه‌های سرخس هستند (*Achillea ageratum*)، که برای مناطق خشکی مثل ایران کارایی چندانی ندارند. جدول (۱۰) خلاصه‌ای از این مطالعات را ارائه کرده است.

متیله شدن Sb

تغییرات میکروبی Sb بر سرنوشت و سمیت این شبه فلز در محیط زیست تاثیر می‌گذارد. میکروبا با استفاده از استراتژی‌های مختلف برای رشد در محیط‌های غنی از Sb مانند خروجی^۹ Sb^{III}، احیا^{۱۰} Sb^V، متیلاسیون^{۱۱} Sb^{III} و اکسیداسیون^{۱۲} Sb^{III} با سمیت Sb مقابله کردند (Li *et al.*, 2016). متیله شدن Sb معدنی می‌تواند بر تحرک، سمیت و تجمع‌زیستی آن تأثیرگذار باشد (Jenkins *et al.*, 1998). با این حال (He *et al.*, 2019) بیان کردند که متیله‌شدن زیستی^{۱۳} Sb نسبت به فرایند سمیت‌زدایی می‌تواند اتفاقی باشد زیرا Sb با سرعت خیلی کم تر و به مقدار خیلی کم تر از As در محیط‌های آزمایشگاهی متیله می‌شود. ترتیب کلی

رأپسیسای^۱ کیمیایگر در قرن چهاردهم برای درمان دو بیماری انگلی لیشمانیوز^۲ و شیستوزومیوز^۳، به‌عنوان دارو نیز استفاده شده‌اند (McCallum, 1999). با این‌حال، این عنصر عامل اصلی بسیاری از بیماری‌ها نیز شناخته شده است. سیروز کبدی^۴ علت اصلی مرگ کارگران معادن Sb بعضی از مناطق چین، که به‌صورت طولانی مدت در معرض Sb قرار گرفته‌اند، گزارش شده است (Cen *et al.*, 2007). تعدادی از بیمارهای ناشی از قرارگیری در معرض Sb در انسان در جدول (۹) ارائه شده است.



شکل ۹. الف) لکه‌های Sb. این لکه‌ها در هوای گرم معمول بوده و به‌سرعت پس از دست کشیدن از کار ناپدید می‌شوند. ب) فرایند تشکیل ذرات سولفید Sb در ریه یک کارگر (واکنش خفیف به گرد و غبار) (McCallum, 2005).

جدول ۹. بیماری‌های ناشی از Sb در انسان

ردیف	نام بیماری	منبع
۱	بیماری‌های قلبی	(Asante-Duah, 2017)
۲	اثرات تنفسی	
۳	اثرات قلبی-عروقی	
۴	اثرات گوارشی	(Sundar and)
۵	اثرات پوستی	(Chakravarty, 2010)
۶	اثرات باروری	
۷	سرطان‌زایی	
۸	سمیت ژنتیکی	

روش‌های اصلاح خاک و آب‌های آلوده به Sb

میکروبا به‌دلیل توانایی تغییر فرم Sb به گونه‌هایی با سمیت کم‌تر یا گونه‌هایی که راحت‌تر از بین می‌روند، از پتانسیل بالایی برای زیست‌پالایی خاک و آب‌های آلوده به عناصر سنگین از جمله

7. Bioprecipitation
8. Biosorbent
9. biomethylation

1. John of Rupescissa
2. Leishmaniasis
3. Schistosomiasis
4. liver cirrhosis
5. Bioremediation
6. Sulfate-Reducing Bacteria (SRB)

و مخلوط باکتری‌ها، قارچ‌ها و توسط کشت گیاهان تأیید شده‌اند. در اکثر موارد ریزجانداران واسط اصلی در فرایند متیله شدن زیستی Sb هستند. فرایند متیله شدن زیستی Sb به صورت مرحله به مرحله از مونومتیل‌آنتیموان به دی‌متیل‌آنتیموان و تری‌متیل‌آنتیموان اتفاق می‌افتد (He et al., 2019). در کل فرایندهای متیله شدن Sb جزئی از فرایندهای سمیت‌زدایی Sb به‌شمار می‌روند و می‌توانند در اصلاح منابع آب و خاک آلوده به کار گرفته شوند.

سمیت گونه‌های Sb بدین صورت است (He et al., 2019): گونه‌های آلی Sb (گونه‌های متیله شده) > آنتیمونات (Sb^V) > آنتیمونیت (Sb^{III}) تجمع‌زیستی به‌عنوان یک مکانیسم سمیت‌زدایی سلولی در سیستم‌های زنده (به جز پستانداران) می‌تواند گونه‌های سمی (Sb^{III}) را به گونه‌هایی با سمیت کم‌تر (مونو-، دی، یا تری-متیل‌آنتیموان) تبدیل نماید (Gebel, 1997). گونه‌های Sb متیله شده در خاک، فاضلاب، گاز زباله، رسوبات، آب‌های شیرین، آب دریا، آب‌های زمین گرمایی و سیستم‌های زنده^۱ شناسایی شده‌اند (Wilson et al., 2010). این یافته‌ها در محیط‌های کشت خالص

جدول ۱۰. شرایط و نوع ریزجانداران تبدیل‌کننده Sb^{III} به Sb^V در محیط‌های آبی و خاکی

منبع	اهمیت	محیط/سیستم	گونه	نوع ریزجانداران
Li et al., 2013; Sun et al., 2016	سمیت‌زدایی از طریق اکسیداسیون Sb ^{III} به Sb ^V	خاکهای معدن	<i>Acinetobacter</i> sp. <i>Comamonas</i> sp. sp. <i>Stenotrophomonas</i> <i>Variovorax</i> sp.	باکتری
(Sun et al., 2011)	جذب زیستی Sb ^V	محلول‌های آبی، تحت شرایط آزمایشگاهی (pH=۲/۵-۲/۶)	<i>Microcystis</i>	سیانوباکتریا
(Hamamura et al., 2013)	اکسیداسیون Sb ^{III} به Sb ^V	باطله معدن (pH=۵/۷-۹/۲)	<i>Stenotrophomonas</i> <i>Pseudomonas</i>	باکتری
(Lehr et al., 2007)	اکسیداسیون Sb ^{III} به Sb ^V	محیط کشت pH=۶	<i>Agrobacterium tumefaciens</i> <i>Cyanidiales</i>	باکتری جلبک
(Terry et al., 2015)	اکسیداسیون Sb ^{III} به Sb ^V	رسوبات معدن استینینایت	<i>Hydrogenophaga taeniospiralis</i> <i>Variovorax paradoxus</i>	باکتری
(Manzano et al., 2013)	احیا Sb ^V به Sb ^{III} و تجمع آن	درون سلول <i>Leishmania</i>	<i>Leishmania</i>	پروتوزوا
(Hartmann et al., 2003)	متیلاسیون	محیط کشت با شرایط اکسیدی	<i>humicolus Cryptococcus</i>	قارچ
Tsaplina et al., 2013;) (Zhuravleva et al., 2011)	اکسیداسیون Sb ^{III} به Sb ^V	سنگ معدن طلا و آنتیموان حاوی مواد معدنی سولفید	<i>Sulfobacillus</i> <i>Leptospirillum</i> strains <i>Ferroplasma</i>	باکتری‌های ترمو اسیددوست
(Zhang et al., 2016)	Sb ^{III} ، به فرم نامحلول سولفید آنتیموان (Sb ₂ S ₃)	آب آلوده محدوده pH=۵-۸	<i>Clostridium</i> sp.	باکتری‌های احیا کننده گوگرد

نتیجه‌گیری

شمال غرب کشور تا جنوب شرق کشور کشیده شده و دومین منشأ آن سازند شرق کشور است، که استان‌های شرقی کشور را متأثر می‌سازد. Sb و گونه‌های آن درجه سمیت متفاوتی داشته به طوری که گونه‌های معدنی (مخصوصاً Sb^{III}) آن سمی‌تر از گونه‌های آلی هستند. آنتیموان که از منابع مختلف وارد آب و خاک می‌شود در نهایت توسط گیاهان و جانوران جذب شده و وارد زنجیره غذایی انسان می‌شود و سلامتی او را به مخاطره می‌اندازد. در خاک‌های اسیدی Sb توسط اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و منگنز اکسید شده و یا جذب سطحی هماتیت می‌شود و غیرفعال می‌گردد. ولی در خاک‌های آهکی Sb به راحتی می‌تواند

همراه با صنعتی شدن کشورها و افزایش مصرف ترکیبات حاوی Sb، آلودگی به این عنصر در سال‌های اخیر روند افزایشی داشته است. در سراسر دنیا بیش‌تر آلودگی‌های ناشی از این عنصر را به منشأ انسان‌زاد نسبت داده‌اند؛ اما منشأ آلودگی Sb در ایران بیش‌تر از نوع طبیعی (ژئوژنیک) بوده و تنها در بعضی مناطق مثل تکاب علت آلودگی فعالیت‌های معدن‌کاوی صورت گرفته در منطقه است. اولین و بزرگ‌ترین منشأ طبیعی آلودگی منابع آب و خاک ایران به Sb کمر بند آتشفشانی ارومیه-دختر است که از

بیش‌اندوز برای پالایش گیاهی خاک‌های آلوده به Sb (به جز چندین مورد که اکثراً از گونه‌های سرخس هستند)، عدم طبقه‌بندی گیاهان از لحاظ حساسیت به Sb، ناشناخته بودن گونه‌بندی^۱ این عنصر، عدم بررسی تأثیر Sb در محیط‌های آبی بر روی آبزیان و در نهایت ناشناخته بودن مکانیسم‌های مربوط به تبدیل Sb^{III} به Sb^V در حضور اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز اشاره کرد. اکثر مطالعات بر روی خاک، غلظت Sb را به‌صورت غلظت کل گزارش کرده‌اند، در حالی که گیاهان فقط قسمت قابل دسترس Sb در محلول خاک را جذب می‌کنند. در ایران نیز بیش‌تر مطالعات بر روی منابع آب و خاک آلوده به Sb در دو استان کشور (تکاب آذربایجان غربی و چلبو خراسان رضوی) انجام شده و سایر استان‌های کشور به‌ویژه استان‌هایی که بر روی سازندهای ارومیه-دختر و شرق کشور واقع شده‌اند، از لحاظ آلودگی منابع آب و خاک وضعیت نامعلومی دارند.

REFERENCES

- Abdollahy, M., Raissi, A. and Naderi, H. (2007). Beneficiation of Lakhshak antimony ore using flotation method. *Geosciences*, 17(65), 60-69. (In Farsi)
- Ainsworth, N., Cooke, J. A. and Johnson, M. S. (1990). Distribution of antimony in contaminated grassland: 1—vegetation and soils. *Environmental Pollution*, 65(1), 65-77.
- Alloway, B. J. (2012). Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (Vol. 22). Netherlands: Springer Science and Business Media.
- Álvarez-Ayuso, E., Otones, V., Murciego, A., García-Sánchez, A. and Santa Regina, I. (2012). Antimony, arsenic and lead distribution in soils and plants of an agricultural area impacted by former mining activities. *Science of the Total Environment*, 439, 35-43.
- An, Y. J. and Kim, M. (2009). Effect of antimony on the microbial growth and the activities of soil enzymes. *Chemosphere*, 74(5), 654-659.
- An, Y. J. and Yang, C. Y. (2009). *Fridericia peregrinabunda* (Enchytraeidae) as a new test species for soil toxicity assessment. *Chemosphere*, 77(3), 325-329.
- Anderson, C. G. (2012). The metallurgy of antimony. *Chemie Der Erde*, 72(SUPPL.4), 3-8.
- Anonymous. (2019). *Antimony-Simple English Wikipedia, the free encyclopedia*. Retrieved May 22, 2019, from <https://simple.wikipedia.org/wiki/Antimony>.
- Anonymous. (2019). Ministry of Industry, Mine & Trade. Retrieved May 22, 2019, from <http://Sb.mimt.gov.ir/>.
- Artetxe, U., García-Plazaola, J. I., Hernández, A. and

جذب گیاهان شده و با ایجاد مسمومیت، منجر به کاهش سنتز کلروفیل، میزان فتوسنتز، تولید زیست‌توده و عملکرد گیاهان شود. فسفر به‌دلیل اثر آنتاگونیستی با Sb، می‌تواند جذب Sb را کاهش دهد لذا در چنین خاک‌هایی استفاده از ترکیبات فسفات‌توصیه می‌گردد و همین‌طور با کاربرد کودهای گوگردی و مواد آلی در خاک‌های آهکی می‌توان از جذب Sb توسط گیاهان جلوگیری به‌عمل آورد. با افزایش تعداد معادن Sb در کشور، منابع آب و خاک آلوده به این عنصر نیز بیش‌تر می‌شود از این‌رو، لازم است در استان‌هایی مانند آذربایجان غربی، کردستان، خراسان رضوی و سیستان و بلوچستان که دارای معادن فعال Sb هستند، منابع آب و خاک به‌دقت از لحاظ غلظت Sb پایش شود.

پیشنهادهایی برای کارهای آینده

در کل، مطالعات اندکی بر روی عنصر Sb صورت گرفته است. از مهم‌ترین خلاءها در این زمینه می‌توان به عدم شناسایی گیاهان

- Becerril, J. M. (2002). Low light grown duckweed plants are more protected against the toxicity induced by Zn and Cd. *Plant Physiology and Biochemistry*, 40(10), 859-863.
- Asante-Duah, K. (2017). *Public Health Risk Assessment for Human Exposure to Chemicals*. (J. Trevors, Ed.) (2nd ed., Vol. 27). Netherlands: Springer.
- Atashi, H., Shahemabadi, M. S. and Salek, S. (2010). Determination of antimony in Zahedan drinking water. *Asian Journal of Chemistry*, 22(6), 4426-4430.
- Awe, S. A. (2013). Antimony recovery from complex copper concentrates through hydro-and electrometallurgical processes. Ph.D. dissertation, University of Luleå tekniska, Sweden.
- Ayanganbenro, A. S. and Babalola, O. O. (2017). A new strategy for heavy metal polluted environments: A review of microbial biosorbents. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(1).
- Baek, Y. W., Lee, W. M., Jeong, S. W. and An, Y. J. (2014). Ecological effects of soil antimony on the crop plant growth and earthworm activity. *Environmental Earth sciences*, 71(2), 895-900.
- Bahrami, S. and Raese, E. (2015). The impact of darab city landfill on groundwater contamination. *Geosciences*, 24(95), 151-156. (In Farsi)
- Baroni, F., Boscagli, A., Protano, G. and Riccobono, F. (2000). Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area. *Environmental Pollution*, 109(2), 347-352.
- Belzile, N., Chen, Y. W. and Filella, M. (2011). Human exposure to antimony: I. Sources and intake. *Critical Reviews in Environmental Science and*

- Technology*, 41(14), 1309-1373.
- Belzile, N., Chen, Y.-W. and Wang, Z. (2001). Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chemical Geology*, 174(4), 379-387.
- Bradley, W. R. and Fredrick, W. G. (1941). The Toxicity of Antimony:—Animal Studies—. *American Industrial Hygiene Association Quarterly*, 2(2), 15-22.
- Buschmann, J. and Sigg, L. (2004). Antimony (III) binding to humic substances: influence of pH and type of humic acid. *Environmental Science and Technology*, 38(17), 4535-4541.
- Cen, R. G., Li, B., Wei, S. Y., Mo, X. J. and Zhang, L. (2007). Investigation on correlation between chronic antimony poisoning and liver fibrosis. *Labeled Immunoassay Clin Med*, 14(2), 106-107.
- Chen, J., Liu, G., Kang, Y., Wu, B., Sun, R., Zhou, C. and Wu, D. (2013). Atmospheric emissions of F, As, Se, Hg, and Sb from coal-fired power and heat generation in China. *Chemosphere*, 90(6), 1925-1932.
- Coelho, D. R., Miranda, E. S. and Paumgarten, F. J. R. (2014). Tissue distribution of residual antimony in rats treated with multiple doses of meglumine antimoniate. *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz*, 109(4), 420-427.
- Cooper, R. and Harrison, A. (2009). The exposure to and health effects of antimony. *Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 13(1), 3.
- Czégény, Z., Jakab, E., Blazsó, M., Bhaskar, T. and Sakata, Y. (2012). Thermal decomposition of polymer mixtures of PVC, PET and ABS containing brominated flame retardant: Formation of chlorinated and brominated organic compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 69-77.
- Das, R., Khezri, B., Srivastava, B., Datta, S., Sikdar, P. K., Webster, R. D. and Wang, X. (2015). Trace element composition of PM2.5 and PM10 from Kolkata—a heavily polluted Indian metropolis. *Atmospheric Pollution Research*, 6(5), 742-750.
- Davodifard, M., Forgani Tehrani, G. and Esmaeli, H. (2012). Distribution of lead, zinc, antimony, cadmium and arsenic in the mining area of Irankouh. In: *30th Symposium of Geosciences*, 20-22 Feb., Geological Survey & Mineral Exploration of Iran, Tehran, Iran. (In Farsi)
- Dupont, D., Arnout, S., Jones, P. T. and Binnemans, K. (2016). Antimony recovery from end-of-life products and industrial process residues: a critical review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(1), 79-103.
- El Shanawany, S., Foda, N., Hashad, D. I., Salama, N. and Sobh, Z. (2017). The potential DNA toxic changes among workers exposed to antimony trioxide. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(13), 12455-12461.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O. and Nechutný, Z. (2007). Antimony availability in highly polluted soils and sediments—a comparison of single extractions. *Chemosphere*, 68(3), 455-463.
- Falsolyman, M. and Hajipour, M. (2015). The spatial-temporal analysis of anthropogenic hazards management of mines in Iran. *Journal of Spatial Analysis of Environmental Risks*, 2(2), 33-51. (In Farsi)
- Fan, J. and Wang, Y. (2016). Atmospheric Emissions of As, Sb, and Se from Coal Combustion in Shandong Province, 2005-2014. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25(6).
- Filella, M., Belzile, N. and Chen, Y.-W. (2002). Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 57(1-2), 125-176.
- Filella, M., Belzile, N. and Lett, M. C. (2007). Antimony in the environment: A review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions. *Earth-Science Reviews*, 80(3-4), 195-217.
- Flynn, H. C., Meharg, A. A., Bowyer, P. K. and Paton, G. I. (2003). Antimony bioavailability in mine soils. *Environmental Pollution*, 124(1), 93-100.
- Fort, M., Grimalt, J. O., Querol, X., Casas, M. and Sunyer, J. (2016). Evaluation of atmospheric inputs as possible sources of antimony in pregnant women from urban areas. *Science of the Total Environment*, 544, 391-399.
- Fu, Z., Wu, F., Mo, C., Liu, B., Zhu, J., Deng, Q., Liao, H. and Zhang, Y. (2011). Bioaccumulation of antimony, arsenic, and mercury in the vicinities of a large antimony mine, China. *Microchemical Journal*, 97(1), 12-19.
- Gebel, T. (1997). Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *Chemico-Biological Interactions*, 107(3), 131-144.
- Ghasemzadeh, F. and malekzadeh shafaroudi, A. (2011). Environmental effect of arsenic in Cheshmeh-Zard area, Southwest of Nyshabour, Khorasan Razavi Province. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 19(3), 454-456. (In Farsi)
- Ghassemzadeh, F., Hosein, M. and Geoffrey, M. (2006). Arsenic and Antimony in Drinking Water in Khohsorkh Area, Northeast Iran Possible Risks for the Public Health. *Journal of Applied Sciences*, 6, 2705-2714.
- Gulz, P. A., Gupta, S.-K. and Schulin, R. (2005). Arsenic accumulation of common plants from contaminated soils. *Plant and Soil*, 272(1-2), 337-347.
- Hamamura, N., Fukushima, K. and Itai, T. (2013). Identification of antimony-and arsenic-oxidizing bacteria associated with antimony mine tailing. *Microbes and Environments*, ME12217.
- Hartmann, L. M., Craig, P. J. and Jenkins, R. O. (2003). Influence of arsenic on antimony methylation by the aerobic yeast *Cryptococcus humicolus*. *Archives of Microbiology*, 180(5), 347-352.
- Hatefi, R., Shahsavri, A. A., Khodaei, K. and Asadian, F. (2018). Monitoring and mapping of arsenic and antimony in sediments in the river basin Sarough. In: *First International Congress on Water, Soil and Environmental Sciences*, 2 Mar., Shahid

- Beheshti University, Tehran, Iran, pp. 1-15. (In Farsi)
- He, M. (2007). Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 29(3), 209–219.
- He, M. and Yang, J. (1999). Effects of different forms of antimony on rice during the period of germination and growth and antimony concentration in rice tissue. *Science of the Total Environment*, 243, 149–155.
- He, M., Wang, N., Long, X., Zhang, C., Ma, C., Zhong, Q., Wang, A., Wang, Y., Pervaiz, A. and Shan, J. (2019). Antimony speciation in the environment: Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects. *Journal of Environmental Sciences*, 75, 14-39.
- Iranpour Mobarakeh, A., Mazaheri, S. A. and Mahmudi Gharaie, M. H. (2012). Hydrogeochemistry of water resources of southwest of Mashhad and investigation of the source of contamination with antimony. In: *30th Symposium of Geosciences*, 20-22 Feb., Geological Survey & Mineral Exploration of Iran, Tehran, Iran. (In Farsi)
- Jafarirad, A. (2001). *The study of antimony reserves in iran and the world*. Geological Survey & Mineral Explorations of Iran.
- Jamali Hajiani, N., Ghaderian, S. M. and Karimi, N. (2016). Investigation of uptake, accumulation and tolerance of antimony in *Tanacetum polycephalum*. *Journal of Plant Researches*, 29(3), 495-505. (In Farsi)
- Jenkins, R. O., Craig, P. J., Goessler, W., Miller, D., Ostah, N. and Irgolic, K. J. (1998). Biomethylation of inorganic antimony compounds by an aerobic fungus: *Scopulariopsis brevicaulis*. *Environmental science & Technology*, 32(7), 882-885.
- Johnson, C. A., Moench, H., Wersin, P., Kugler, P. and Wenger, C. (2005). Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *Journal of Environmental Quality*, 34(1), 248–254.
- Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace Elements in Soils and Plants* (Fourth ed.). New York, United States: Tylor and Francis Inc.
- Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A. B. (2007). *Trace elements from soil to human*. springer (1st ed.). Verlag Berlin Heidelberg: Springer.
- Khakrah, F., Lotfi, M. and Moghadasi, S. J. (2010). Geological, mineralogical, petrography and alternation investigation at Kashmar Chalpo-Kalate Chubak antimony deposit. *Journal of Environmental Geology*, 4(11), 11-23. (In Farsi)
- Khamr, Z., Mahmudi Gharaei, M. H., Makhdami, A. and Sayareh, A. (2012). Determination of pollution indices in water resources of Zarmehr gold mine (Torbat Heydarieh). In: *31th Symposium of Geosciences*, 1-2 Dec., Geological Survey & Mineral Exploration of Iran, Tehran, Iran. (In Farsi)
- Khodaei, A. A. (2009). Assessment of environmental pollution caused by heavy metals in the area of Ahangaran-Malayer zinc and lead mine. M. Sc. dissertation, Bu-Ali Sina University, Hamedan.
- Kim, Y. H., Wyrzykowska-Ceradini, B., Touati, A., Krantz, Q. T., Dye, J. A., Linak, W. P., Gullett, B. and Gilmour, M. I. (2015). Characterization of size-fractionated airborne particles inside an electronic waste recycling facility and acute toxicity testing in mice. *Environmental Science & Technology*, 49(19), 11543-11550.
- Klitzke, S. and Lang, F. (2009). Mobilization of soluble and dispersible lead, arsenic, and antimony in a polluted, organic-rich soil—effects of pH increase and counterion valency. *Journal of Environmental Quality*, 38(3), 933–939.
- Lehr, C. R., Kashyap, D. R. and McDermott, T. R. (2007). New insights into microbial oxidation of antimony and arsenic. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(7), 2386–2389.
- Leyva, A. G., Marrero, J., Smichowski, P. and Cicerone, D. (2001). Sorption of antimony onto hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology*, 35(18), 3669–3675.
- Li, J., Wang, Q., Oremland, R. S., Kulp, T. R., Rensing, C. and Wang, G. (2016). Microbial antimony biogeochemistry: enzymes, regulation, and related metabolic pathways. *Applied and Environmental Microbiology*, 82(18), 5482–5495.
- Li, J., Wang, Q., Zhang, S., Qin, D. and Wang, G. (2013). Phylogenetic and genome analyses of antimony-oxidizing bacteria isolated from antimony mined soil. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 76, 76–80.
- Lin, Q., Liu, E., Zhang, E., Nath, B., Shen, J., Yuan, H. and Wang, R. (2018). Reconstruction of atmospheric trace metals pollution in Southwest China using sediments from a large and deep alpine lake: historical trends, sources and sediment focusing. *Science of the Total Environment*, 613, 331-341.
- Lintschinger, J., Michalke, B., Schulte-Hostede, S. and Schramel, P. (1998). Studies on speciation of antimony in soil contaminated by industrial activity. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 72(1), 11–25.
- Luo, J., Bai, Y., Liang, J. and Qu, J. (2014). Metagenomic approach reveals variation of microbes with arsenic and antimony metabolism genes from highly contaminated soil. *PLoS ONE*, 9(10).
- Maanijou, M. and Aliani, F. (2000). Antimony mineralization in relation to alvand granitoids (Hamedan). *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 8(1), 57-70. (In Farsi)
- Maciaszczyk-Dziubinska, E., Wawrzycka, D. and Wysocki, R. (2012). Arsenic and antimony transporters in eukaryotes. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(3), 3527–3548.
- Mahmudy Gharaei, M., Taheri, M., Mehrzad, J. and Dadestan, A. (2013). Investigation of soil pollution to arsenic and antimony in Chalpo mineral area of North of kashmar. In: *1st*

- Conference on Iranian Applied Geochemistry*, 27-28 Aug., Damghan University, Damghan, Iran, pp. 291-296. (In Farsi)
- Mahmudy Nikou, M., Fardoust, F., Moosivand, F. and Jafari, H. (2012). Evaluation of groundwater pollution in the Hafez Cheshmehzard mineral area to elements and heavy metals. In: *30th Symposium of Geosciences*, 20-22 Feb., Geological Survey & Mineral Exploration of Iran, Tehran, Iran. (In Farsi)
- Manzano, J. I., Lecerf-Schmidt, F., Lespinasse, M.-A., Di Pietro, A., Castanys, S., Boumendjel, A. and Gamarro, F. (2013). Identification of specific reversal agents for Leishmania ABCI4-mediated antimony resistance by flavonoid and trolox derivative screening. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 69(3), 664-672.
- Marijić, V. F., Dragun, Z., Perić, M. S., Kepčija, R. M., Gulin, V., Velki, M., Ecimovic, S., Hackenberger, B. K. and Erk, M. (2016). Investigation of the soluble metals in tissue as biological response pattern to environmental pollutants (*Gammarus fossarum* example). *Chemosphere*, 154, 300-309.
- Markert, B. (1996). Instrumental element and multi-element analysis of plant samples: methods and applications. Wiley.
- Martinez, A. M. and Echeberria, J. (2016). Towards a better understanding of the reaction between metal powders and the solid lubricant Sb₂S₃ in a low-metallic brake pad at high temperature. *Wear*, 348, 27-42.
- McCallum, R. I. (1999). Antimony in medical history: An account of the medical uses of antimony and its compounds since early times to the present. Pentland Press.
- McCallum, R. I. (2005). Occupational exposure to antimony compounds. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(12), 1245-1250.
- Mehrabi, B., Mehrabani, S., Rafiei, B. and Yaghoubi, B. (2015). Assessment of metal contamination in groundwater and soils in the Ahangaran mining district, west of Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(12), 1-23.
- Mehrabi, B., Tale Fazel E. and Nokhbatolfighahai, A. (2011). Disseminated, veinlet and vein Pb-Zn, Cu and Sb polymetallic mineralization in the Galechah-Shurab mining district, Iranian East Magmatic Assemblage (IEMA). *Annually Journal of Economic Geology*, 3(1), 61-77. (In Farsi)
- Merzaee, S. E., Zarasvandi, A. and Urang, M. (2014). The Geochemical Effects of Asmari Oil reservoirs on the Masjed Soleiman karstic water resources. *Journal of Advanced Applied Geology*, 5(18), 1-14. (In Farsi)
- Moradi, R., Boomeri, M. and Bagheri, S. (2014). Petrography and geochemistry of intrusive rocks in the Shurchah antimony-bearing area, Southeast of Zahedan. *Petrology*, 5(18), 15-32. (In Farsi)
- Moradi, R., Boomeri, M., Bagheri, S. and Zahedi, A. (2015). Physico-chemical conditions and controlling factors of mineralization, using mineralogy, paragenetic relations and fluid inclusions in the Shurchah Stibnite-Gold Deposit, Southeast of Zahedan. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 23(1), 121-134. (In Farsi)
- Mousavi, A., Vamaghi, A. and Javani, R. (2015). Investigation of environmental contamination of poisonous elements As, Sb and Hg from dumping tailings gold mine Agh Darreh. In: *International Conference on Sustainable Development, Strategies & Challenges*, 24-26 Feb., Permanent Secretariat of the Conference International Conference on Sustainable Development, Strategies & Challenges, Tabriz, Iran, pp. 1-6. (In Farsi)
- Mousavi, S. P., Asghar Mokhtari, M. A., Khosravi, Y., Rafiee, A. and Hoseinzade, R. (2018). Investigation of environmental pollution in stream sediments for heavy metals at Zarshuran-Aghdarreh area (North of Takab, Iran). *Journal of Water and Soil Science*, 22(2), 127-141. (In Farsi)
- Multani, R. S., Feldmann, T. and Demopoulos, G. P. (2016). Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options. *Hydrometallurgy*, 164, 141-153.
- Murciego, A. M., Sánchez, A. G., González, M. A. R., Gil, E. P., Gordillo, C. T., Fernández, J. C. and Triguero, T. B. (2007). Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *Dittrichia viscosa*) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain). *Environmental Pollution*, 145(1), 15-21.
- Naderi, M. R., Danesh-Shahraki, A. and Naderi, R. (2012). A review on phytoremediation of heavy metals contaminated soils. *Human & Environment*, 13(23), 35-49. (In Farsi)
- Nannoni, F. and Protano, G. (2016). Chemical and biological methods to evaluate the availability of heavy metals in soils of the Siena urban area (Italy). *Science of the Total Environment*, 568, 1-10.
- Nannoni, F., Protano, G. and Riccobono, F. (2011). Uptake and bioaccumulation of heavy elements by two earthworm species from a smelter contaminated area in northern Kosovo. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(12), 2359-2367.
- Neiva, A. M. R., András, P. and Ramos, J. M. F. (2008). Antimony quartz and antimony-gold quartz veins from northern Portugal. *Ore Geology Reviews*, 34(4), 533-546.
- Ngo, L. K., Pinch, B. M., Bennett, W. W., Teasdale, P. R. and Jolley, D. F. (2016). Assessing the uptake of arsenic and antimony from contaminated soil by radish (*Raphanus sativus*) using DGT and selective extractions. *Environmental Pollution*, 216, 104-114.
- Nokhbatolfighahai, A., Behzadi, M., Khakzad, A. and Bagherzadeh Yazdi, M.H. (2009). Geochemistry, mineralogy and genesis of antimony mineralization in Choopan area, South Khorasan. *Journal of Geotechnical Gology (Applied*

- Geology*), 5(1), 76-86. (In Farsi)
- Okkenhaug, G., Zhu, Y. G., Luo, L., Lei, M., Li, X. and Mulder, J. (2011). Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area. *Environmental Pollution*, 159(10), 2427-2434.
- Oorts, K., Smolders, E., Degryse, F., Buekers, J., Gascó, G., Cornelis, G. and Mertens, J. (2008). Solubility and toxicity of antimony trioxide (Sb₂O₃) in soil. *Environmental Science and Technology*, 42(12), 4378-4383.
- Pagnanelli, F., Viggi, C. C. and Toro, L. (2010). Isolation and quantification of cadmium removal mechanisms in batch reactors inoculated by sulphate reducing bacteria: biosorption versus bioprecipitation. *Bioresource Technology*, 101(9), 2981-2987.
- Pan, X., Zhang, D., Chen, X., Bao, A. and Li, L. (2011). Antimony accumulation, growth performance, antioxidant defense system and photosynthesis of *Zea mays* in response to antimony pollution in soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 215(1-4), 517-523.
- Pardo, R., Herguedas, M., Barrado, E. and Vega, M. (2003). Biosorption of cadmium, copper, lead and zinc by inactive biomass of *Pseudomonas putida*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376(1), 26-32.
- Pilarski, J., Waller, P. and Pickering, W. (1995). Sorption of antimony species by humic acid. *Water, Air, and Soil Pollution*, 84(1-2), 51-59.
- Rahimsouri, Y., Yaghubpur, A. and Modabber, S. (2011). Hydrogeochemistry and water quality of springs and drinking waters of villages in Aq-Darreh river watershed, NW Takab, West Azarbaijan. *Geosciences*, 21(82), 77-82. (In Farsi)
- Rahimsouri, Y., Yaghubpur, A. and Modabber, S. (2013). Geochemical distribution of arsenic, antimony and mercury in surface waters and bed sediments from Aq-Darreh river, Takab, Northwest Iran. *Journal of Environmental Science and Water Resources*, 2(April), 75-88.
- Rascio, N. and Navari-Izzo, F. (2011). Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Science*, 180(2), 169-181.
- Roper, A. J., Williams, P. A. and Filella, M. (2012). Secondary antimony minerals: phases that control the dispersion of antimony in the supergene zone. *Chemie Der Erde-Geochemistry*, 72, 9-14.
- Rovira, J., Nadal, M., Schuhmacher, M. and Domingo, J. L. (2017). Trace elements in skin-contact clothes and migration to artificial sweat: risk assessment of human dermal exposure. *Textile Research Journal*, 87(6), 726-738.
- Saadat, S. and Shahabpour, J. (1997). An appraisal of mineralization antimony in Sirzar area (North East of Khorasan). *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 5(1), 45-58. (In Farsi)
- Sanderson, P., Naidu, R. and Bolan, N. (2014). Ecotoxicity of chemically stabilised metal (loid) s in shooting range soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 100, 201-208.
- Sanderson, P., Naidu, R. and Bolan, N. (2015). Effectiveness of chemical amendments for stabilisation of lead and antimony in risk-based land management of soils of shooting ranges. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(12), 8942-8956.
- Selim, H. M. (2012). Competitive sorption and transport of heavy metals in soils and geological media. CRC Press.
- Shangguan, Y. xian, Zhao, L., Qin, Y., Hou, H. and Zhang, N. (2016). Antimony release from contaminated mine soils and its migration in four typical soils using lysimeter experiments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 133, 1-9.
- Sharafi, H., Yagubpour, A. and Ghafari, M. (2011). Investigation of environmental pollution of toxic heavy metals in groundwater of Zanjan plain. In: *15th Symposium of Geological Society of Iran*, 14-15 Dec., Tarbiat Moalem University, Tehran, Iran, pp. 1-8. (In Farsi)
- Sharifi, R., Moore, F. and Keshavarzi, B. (2016). Mobility and chemical fate of arsenic and antimony in water and sediments of Sarouq River catchment, Takab geothermal field, Northwest Iran. *Journal of Environmental Management*, 170, 136-144.
- Shotyk, W. (1996). Natural and anthropogenic enrichments of As, Cu, Pb, Sb, and Zn in ombrotrophic versus minerotrophic peat bog profiles, Jura Mountains, Switzerland. *Water, Air, and Soil Pollution*, 90(3-4), 375-405.
- Shotyk, W., Krachler, M. and Chen, B. (2006). Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. *Journal of Environmental Monitoring*, 8(2), 288-292.
- Shrivastava, K., Agrawal, K. and 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.
- Shtangeeva, I., Niemelä, M. and Perämäki, P. (2014). Effects of soil amendments on antimony uptake by wheat. *Journal of Soils and Sediments*, 14(4), 679-686.
- Steely, S., Amarasiriwardena, D. and Xing, B. (2007). An investigation of inorganic antimony species and antimony associated with soil humic acid molar mass fractions in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 148(2), 590-598.
- Stefaniak, S., Miszczak, E., Szczepańska-Plewa, J. and Twardowska, I. (2015). Effect of weathering transformations of coal combustion residuals on trace element mobility in view of the environmental safety and sustainability of their disposal and use. I. Hydrogeochemical processes controlling pH and phase stability. *Journal of Environmental Management*, 156, 128-142.
- Sun, F., Wu, F., Liao, H. and Xing, B. (2011). Biosorption of antimony (V) by freshwater

- cyanobacteria *Microcystis* biomass: chemical modification and biosorption mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1082–1090.
- Sun, H., Yan, S. C. and Cheng, W. S. (2000). Interaction of antimony tartrate with the tripeptide glutathione: Implication for its mode of action. *European Journal of Biochemistry*, 267(17), 5450–5457.
- Sun, W., Xiao, E., Dong, Y., Tang, S., Krumins, V., Ning, Z., Sun, M., Zhao, Y., Wu, S. and Xiao, T. (2016). Profiling microbial community in a watershed heavily contaminated by an active antimony (Sb) mine in Southwest China. *Science of the Total Environment*, 550, 297–308.
- Sundar, S. and Chakravarty, J. (2010). Antimony toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(12), 4267–4277.
- Takahashi, T., Shozugawa, K. and Matsuo, M. (2010). Contribution of amorphous iron compounds to adsorptions of pentavalent antimony by soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 208(1–4), 165–172.
- Tandy, S., Meier, N. and Schulin, R. (2017). Use of soil amendments to immobilize antimony and lead in moderately contaminated shooting range soils. *Journal of Hazardous Materials*, 324, 617–625.
- Terry, L. R., Kulp, T. R., Wiatrowski, H., Miller, L. G. and Oremland, R. S. (2015). Microbiological oxidation of antimony (III) with oxygen or nitrate by bacteria isolated from contaminated mine sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 81(24), 8478–8488.
- Tian, H., Zhou, J., Zhu, C., Zhao, D., Gao, J., Hao, J., He, M., Liu, K., Wang, K. and Hua, S. (2014). A comprehensive global inventory of atmospheric antimony emissions from anthropogenic activities, 1995–2010. *Environmental Science & Technology*, 48(17), 10235–10241.
- Tisarum, R., Ren, J. H., Dong, X., Chen, H., Lessl, J. T. and Ma, L. Q. (2015). A new method for antimony speciation in plant biomass and nutrient media using anion exchange cartridge. *Talanta*, 144, 1171–1175.
- Tri-star resources. (2019). *Antimony World | global map of antimony projects*. Retrieved March 13, 2019, from <http://antimonyworld.com/>
- Tsaplina, I. A., Sorokin, V. V., Zhuravleva, A. E., Melamud, V. S., Bogdanova, T. I. and Kondrat'eva, T. F. (2013). Oxidation of gold-antimony ores by a thermoacidophilic microbial consortium. *Microbiology*, 82(6), 680–689.
- Tschan, M., Robinson, B. and Schulin, R. (2008). Antimony uptake by *Zea mays* (L.) and *Helianthus annuus* (L.) from nutrient solution. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(2), 187–191.
- Tschan, M., Robinson, B. H. and Schulin, R. (2009). Antimony in the soil - Plant system - A review. *Environmental Chemistry*, 6(2), 106–115.
- Tschan, M., Robinson, B. H., Nodari, M. and Schulin, R. (2009). Antimony uptake by different plant species from nutrient solution, agar and soil. *Environmental Chemistry*, 6(2), 144–152.
- Turner, A. and Filella, M. (2017). Field-portable-XRF reveals the ubiquity of antimony in plastic consumer products. *Science of the Total Environment*, 584, 982–989.
- Ungureanu, G., Santos, S., Boaventura, R. and Botelho, C. (2015a). 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.
- Varrica, D., Bardelli, F., Dongarra, G. and Tamburo, E. (2013). Speciation of Sb in airborne particulate matter, vehicle brake linings, and brake pad wear residues. *Atmospheric Environment*, 64, 18–24.
- Wang, Q., He, M. and Wang, Y. (2011). Influence of combined pollution of antimony and arsenic on culturable soil microbial populations and enzyme activities. *Ecotoxicology*, 20(1), 9–19.
- Wei, Y., Chen, Z., Wu, F., Hou, H., Li, J., Shanguan, Y., Zhang, J., Li, F. and Zeng, Q. (2015). Molecular diversity of arbuscular mycorrhizal fungi at a large-scale antimony mining area in southern China. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 29, 18–26.
- Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E. and Hillaireau, A. (2008). Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water Research*, 42(3), 551–556.
- Wilson, S. C., Lockwood, P. V., Ashley, P. M. and Tighe, M. (2010). The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environmental Pollution*, 158(5), 1169–1181.
- Wilson, S. C., Lockwood, P. V., Ashley, P. M. and Tighe, M. (2010). The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review. *Environmental pollution*, 158(5), 1169–1181.
- Wu, C. C. and Chen, Y. C. (2017). Assessment of industrial antimony exposure and immunologic function for workers in Taiwan. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(7), 689.
- Xi, J., He, M. and Lin, C. (2011). Adsorption of antimony (III) and antimony (V) on bentonite: kinetics, thermodynamics and anion competition. *Microchemical Journal*, 97(1), 85–91.
- Xiao, E., Sun, W., Han, F., Sun, X., Xiao, T. and Li, B. (2019). Impacts of Arsenic and Antimony Co-Contamination on Sedimentary Microbial Communities in Rivers with Different Pollution Gradients. *Microbial Ecology*, (February), 1–15.
- Yang, H., He, M. and Wang, X. (2014). Concentration and speciation of antimony and arsenic in soil profiles around the world's largest antimony metallurgical area in China. *Environmental Geochemistry and Health*, 37(1), 21–33.
- Zhang, G., Ouyang, X., Li, H., Fu, Z. and Chen, J. (2016). Bioremoval of antimony from contaminated waters by a mixed batch culture of sulfate-reducing bacteria. *International*

Biodeterioration and Biodegradation, 115, 148–155.

- Zhang, L., Yang, Q., Wang, S., Li, W., Jiang, S. and Liu, Y. (2017). Influence of silicon treatment on antimony uptake and translocation in rice genotypes with different radial oxygen loss. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144, 572-577.
- Zhao, H., Xia, B., Fan, C., Zhao, P. and Shen, S. (2012).

Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China. *Science of the Total Environment*, 417, 45–54.

- Zhuravleva, A. E., Tsaplina, I. A. and Kondrat'eva, T. F. (2011). Specific characteristics of the strains isolated from a thermoacidophilic microbial community oxidizing antimony sulfide ore. *Microbiology*, 80(1), 70–81.