

Umweltgeochemisches Seminar

Metalle

von der Lagerstätte bis zur Verwendung

Thallium und Antimon

Lagerstätten – Ressourcen – Abbau – Produktion –
Verwendung – Recycling – Umweltbelastung/Toxizität

**am Institut für Mineralogie und Geochemie
der Universität Karlsruhe**

von Lars Ottenschläger
gehalten am 7.11.03

Betreuer: Prof. Dr. D. Stüben
Dr. S. Norra

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Einleitung	1
1 Thallium	2
1.1 Physikalische und chemische Eigenschaften	2
1.2 Vorkommen	3
1.2.1 Lagerstätten, Abbau und Ressourcen	5
1.3 Darstellung	6
1.4 Verwendung	6
1.5 Umweltbelastung	7
1.5.1 Belastung der Böden	9
1.6 Aufnahme, Resorption und Stoffwechsel	10
1.6.1 Wirkung auf verschiedene Organismen	11
1.7 Schlussfolgerung	12
2 Antimon	14
2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften	14
2.2 Vorkommen und Abbau	15
2.2.1 Lagerstätten und Ressourcen	17
2.3 Darstellung	18
2.4 Verwendung	19
2.5 Umweltbelastung	21
2.6 Aufnahme, Resorption und Stoffwechsel	23
2.6.1 Wirkung auf Pflanzen, Tiere und Menschen	24
2.7 Schlussfolgerung	25
Literatur	A

Einleitung

Thallium ist ein seltenes, aber global verbreitetes Spurenelement, das mit kaliumführenden Mineralen und sulfidischen Erzen vergesellschaftet ist. Das Element wird dabei größtenteils als Nebenprodukt in Zn-, Cu-, Fe- und Pb-Sulfidlagerstätten gewonnen. Die Weltjahresproduktion ist gering. Sie liegt zwischen 5 – 15 t Tl/a, allerdings fallen jährlich sehr große Mengen thalliumangereicherter Stäube, Abfälle und Rückstände an. Von diesen geht ein hohes Umweltgefährdungspotential aus, da Thallium und seine Verbindungen eine erhebliche Toxizität für Mikroorganismen, Pflanzen, Tiere und Menschen besitzen. Die potentielle Belastung steigt je löslicher die Thalliumverbindungen sind. In Böden wird Thallium im wesentlichen in jenen mit hohem Ton- und Humusgehalt adsorbiert. Bei sauren pH-Werten besteht die Gefahr einer Verlagerung ins Grundwasser. Die kritischen Gehalte in Pflanzen, ab denen toxische Effekte auftreten können, sind in hohem Maß artabhängig. Thalliumverbindungen wurden früher größtenteils als Rodentizide eingesetzt. Heute wird das Metall für Legierungen mit hoher Festigkeit, zur Schmelzpunktniedrigung und in der Medizin eingesetzt.

Antimon zählt neben Eisen und Kupfer zu den klassischen Kulturmetallen. Es ist ein global verbreitetes Element, das in der Natur in Form von Antimonsulfiden, Metallantimoniden und Antimonoxiden auftritt. Das Metall wird größtenteils aus dem Abbau stibnitführender Erze (Stibnit = Sb_2S_3) gewonnen. Die Hauptabbauländer sind China, die ehem. Republiken der Sowjetunion, Bolivien und Südafrika, deren Anteil an der Produktion bei etwa 95% liegt (insgesamt ca. 125 000 t). Seine Darstellung erfolgt durch Röstung oder durch das Niederschlagsverfahren. Das Metall findet in einer Vielzahl von metallurgischen und nicht-metallurgischen Produkten ausgehend vom Antimonmetall (z.B. in Bleiakkus) und dem Antimontrioxid (z.B. als Flammenverzögerer) Verwendung. Die Wirkung von Antimon auf den Menschen ist abhängig von der Spezies. Die Toxizität ist insgesamt weniger stark als bei Thallium ausgeprägt. Antimontrioxid ist allerdings krebserregend. In Böden und Sedimenten liegt Antimon v.a. in mobiler Spezies vor. Es sind bisher keine Umweltbelastungen bekannt. Schädigungen durch Antimon sind aber durch zu hohe Konzentrationen am Arbeitsplatz und durch die Anwendung antimonhaltiger Präparate in der Medizin ausreichend gut belegt. Pflanzen akkumulieren das Metall nur in geringen Mengen. Zur Phytotoxizität liegen bislang nur wenige Informationen vor.

1 Thallium

Das Metall Thallium mit dem Elementkürzel Tl wurde 1861 von dem englischen Physiker und Chemiker Sir William Crookes (1832-1919) und dem Franzosen Claude Auguste Lamy (1820-1919) entdeckt. Sie fanden es getrennt voneinander bei spektralanalytischen Untersuchungen in London bzw. in Paris. Lamy gelang die erste Reindarstellung des Metalls. Crookes gab dem neuen Element aufgrund seiner charakteristischen Spektrallinie bei 535,05 nm seinen Namen, der sich von dem griechischen Wort thallos (*"junger, grüner Zweig"*) ableitet.¹

1.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Thallium ist ein weiches und schneidbares Schwermetall, das an den Schnittflächen blauweiß glänzt. An der Luft bildet sich auf dem relativ unedlen Metall eine mattgraue Oxidschicht aus, die das Metall vor weiterer Oxidation schützt. Wasser reagiert mit Thallium in Gegenwart von Luft zu einem Hydroxid. In starken, oxidierenden Säuren wie HNO₃ löst es sich unter Salzbildung, während es sich gegenüber nicht oxidierenden Säuren indifferent (z.B. bei HCl) oder resistent (z.B. bei verdünnter H₂SO₄) verhält. Gegenüber trockener Luft und O₂-freiem Wasser ist Thallium beständig.

Tab. 1: Physikalische Daten des Thalliums

Eigenschaft	Wert
Ordnungszahl	81
Atommasse	204,383
Atomradius [Å]	2,08
Härte [Mohs]	1,3
Schmelzpunkt [°C]	303,5
Siedepunkt [°C]	1457
Wertigkeit	I, III
Spez. Wärme [cal °C ⁻¹ g ⁻¹]	0,031
Elekt. Leitfähigkeit [mW ⁻¹ cm ⁻¹]	0,5555

Es sind zwei Kristallmodifikationen bekannt: Bei Temperaturen oberhalb von 232 °C geht das hexagonal kristallisierende α -Thallium in das kubisch kristallisierende β -Thallium über. Ähnlich dem Blei hat Thallium eine niedrige Schmelz- und Siedetemperatur (Tab. 1).¹

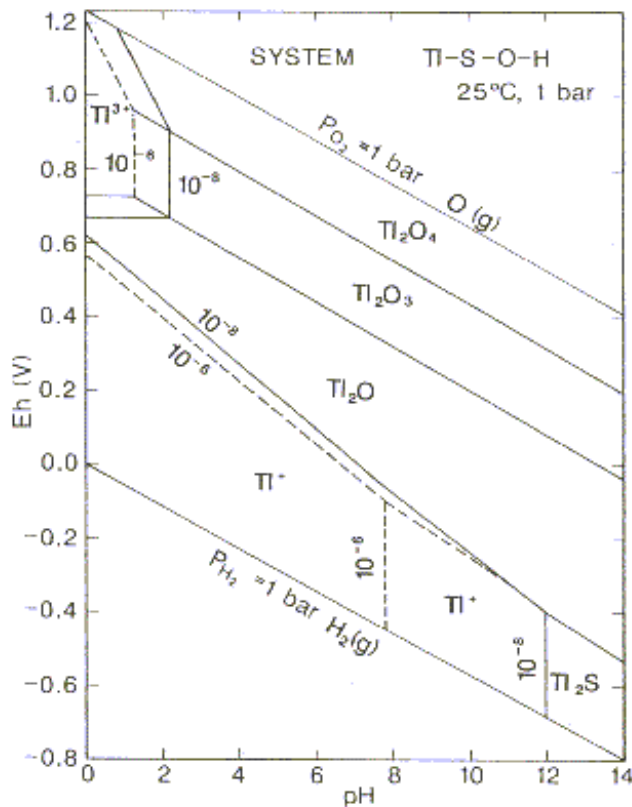
Thallium besitzt 2 stabile Isotope: Das Tl²⁰³ (MIH: 29,524%)² und das Tl²⁰⁵ (MIH: 70,476%). Daneben existieren 33 nicht stabile Isotope mit Halbwertszeiten von wenigen Millisekunden bis einigen Jahren.³

¹ Seilnacht (2003)

² MIH: Mittlere Isotopenhäufigkeit

³ Korea Atomic Energy Research Institute (2000)

Das Eh-pH Diagramm für Thallium ist in Abbildung 1 dargestellt. Demnach tritt das Metall in den Oxidationsstufen +I und +III auf. Die dreiwertige Form liegt in sehr saurem Milieu vor, während die einwertige Form in einem großen Eh- und pH-Bereich vorkommt. Unter oxidischen Verhältnissen dominieren die Tl-Oxide.



Einwertige Verbindungen sind in ihrem Reaktionsverhalten den Alkalimetallen ähnlich (z.B. gute Wasserlöslichkeit des Sulfats und Carbonats). Darüber hinaus besteht eine Ähnlichkeit zu Pb-Salzen (z.B. geringe Löslichkeit der Sulfide und Chloride). Dreiwertige Verbindungen verhalten sich weniger basisch, ähnlich dem Aluminium, und sind im Vergleich zu den Tl(I)-Verbindungen auch weniger stabil.

Abb. 1: Eh-pH Diagramm für das System Tl-S-O-H (Brookins 1988)

1.2 Vorkommen

Thallium ist ein dispers verteiltes Element, das als Gemengenbestandteil in kaliumführenden Mineralien, wie Silicaten und Oxiden, vorkommt. Die Ursache liegt in den ähnlichen Ionenradien von K^+ und Tl^+ (1,47 bzw. 1,51 \AA), wodurch Thallium in unregelmäßiger Weise das Kaliumion ersetzen kann. Die mittlere Konzentration in der Erdkruste beträgt nach verschiedenen Angaben in der Literatur 0,1 – 1 mg/kg.^{4,5} Thallium wird deshalb als seltenes, aber global weit verbreitetes Spurenelement

⁴ Merian (1984), S. 573

⁵ Smith & Carson (1977) in Alloway (1999), S. 360

Tab. 2: TI-Gehalte in häufigen Gesteinen der Erdkruste (nach Merian 1984, S. 4)

Gestein	Gehalt [mg/kg]
Tonsteine	0,68
Grauwacken	0,2
Kalke	0,05
Granitische Schiefer	1,1
Gneise, Glimmerschiefer	0,65
Basaltisch-gabbroide Gesteine	0,08
Granulite	0,28

angesehen. Die TI-Gehalte in häufigen Gesteinen der Erdkruste sind in Tab. 2 aufgeführt.

In sulfidischen Zn-, Cu-, Fe- und Pb-Erzen kann Thallium gehäuft auftreten (Tab. 3). Noch höhere TI-Gehalte können in Tiefsee-Mangan-Knollen auftreten.⁶ TI-Mineralen sind dagegen

selten. Es handelt sich ebenfalls häufig um Sulfide. Typische Vertreter sind der Lorandit ($TlAsS_2$) und der Hatchsit ($PbTlAgAs_2S_5$).

Darüber hinaus reichert sich das Metall in Sedimenten an. So kann das Metall durch Komplexbildung und Ausfällung aus der Wassersäule entfernt werden und in Sedimenten akkumulieren.⁷ Hohe TI-Gehalte finden sich auch in jenen Sedimenten, in denen sich organisches Material unter anaeroben Bedingungen ansammelt. Bestimmte Ölschiefer in den USA enthalten beispielsweise bis zu 25,8 mg TI/kg.⁶ Thallium in höheren Konzentrationen findet sich auch in Kohle- und Erdölvorkommen. US-amerikanische Kohlen enthalten im Schnitt etwa 0,7 mg TI/kg.⁵

Tab. 3: Max. TI-Gehalte häufiger Sulfiderze (nach Turekian u. Wedepohl 1961; Rösler/Lange 1965; Handbook of Geochemistry 1974 in IPCS 1996)

Erz	Gehalt [mg/kg]
Pyrit (FeS_2)	100
Bleiglanz (PbS)	1000
Zinkblende (ZnS_2)	5000

Es sind aber auch Gehalte von bis zu 1000 mg TI/kg möglich.⁸ Über die Gehalte in Öl ist bisher nur wenig bekannt. Einer Untersuchung zufolge enthalten einige russische Rohöle 0,4–0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$.⁹

Die Spannweite der natürlichen TI-Gehalte in Böden beträgt 0,1 – 0,8 mg TI/kg.¹⁰ Die TI-Gehalte für Flusswasser liegen nach Merian (1984) bei 0,04 ng TI/l, für Meerwasser bei 0,01 ng TI/l.¹¹ Wegen der Löslichkeitsbegrenzung infolge der hohen Salzkonzentration im Meerwasser sowie der dort besseren Gleichgewichtseinstellung liegen die TI-Gehalte im Meerwasser unter denen des Flusswassers. In der Regel

⁶ Smith & Carson (1977) in Alloway (1999), S. 361

⁷ IPCS (1996)

⁸ IPCS (1996)

⁹ Nuriev & Efendiev (1966) in Alloway (1999), S. 361

¹⁰ s.a. Alloway (1999), S. 388

¹¹ Merian (1984), S.7f

tritt in Oberflächengewässern das einwertige Thallium auf.¹² In O₂-reichen Gewässern sowie im Meer kann auch die dreiwertige Form dominieren.

1.2.1 Lagerstätten, Abbau und Ressourcen

Die nutzbaren Tl-Vorkommen sind global verteilt. Die Wichtigsten befinden sich in den zentralasiatischen Republiken der ehemaligen Sowjetunion, dem Kaukasus, China, den USA, dem ehemaligen Jugoslawien, Schweden und der Schweiz.¹³ Es handelt sich meist um sulfidische Lagerstätten, in denen Thallium als Nebenprodukt der Zn-, Cu-, Fe- oder Pb-Gewinnung anfällt. Thallium wird dort aus Rückständen gewonnen, die während der Verhüttung anfallen. Hierzu gehören im wesentlichen Schlacken, Flugstäube, Schlämme, Mutterlaugen und Restelektrolyte.

Tl-Metall wird weltweit in vergleichsweise geringen Mengen abgebaut. Die Angaben unterscheiden sich in der Literatur allerdings beträchtlich. Es wird allgemein angenommen, dass der Wert Mitte der 70iger Jahre durch das länderübergreifende Verbot thalliumhaltiger Pestizide, eine der Hauptanwendungen von Thallium, zurückgegangen ist. Veröffentlichungen nehmen beispielsweise einen Rückgang von 10 – 12 t Tl/a¹⁴ auf 0,5 t Tl/a¹⁵ an.

In den darauffolgenden Jahrzehnten nahm der Abbau von Thallium aufgrund neuer Anwendungsbereiche wieder zu. Greenwood et al. (1990) beziffern die Abbaurate Ende 80iger Jahre bereits auf 5 t Tl/a.¹⁶ Nach neueren Angaben des US Geological Survey (2004) wurden 2003 erneut etwa 15 t Thallium gefördert.¹⁷

Die Ressourcen¹⁸ an Thallium betragen in Zinkerzen weltweit etwa 17 000 t.¹⁷ Zusätzlich sind in Kohlevorkommen 630 000 t des Metalls gespeichert. Die Reserven¹⁹ werden weltweit mit ca. 650 t Thallium beziffert.¹⁷

¹² IPCS (1996)

¹³ Alloway (1999), S. 360

¹⁴ Day (1963) in Alloway (1999), S. 360

¹⁵ Smith & Carson (1977) in Alloway (1999), S. 360

¹⁶ Greenwood et al. (1990) in Diefenbach (2003)

¹⁷ USGS (2004)

¹⁸ Ressourcen sind Vorkommen mit weniger gesicherten geologischen und/oder wirtschaftlichen Charakteristika als Reserven, die aber unter vorhersehbaren technologischen und wirtschaftlichen Entwicklungen als potenziell ausbeutbar gelten.

¹⁹ Reserven sind diejenigen Vorkommen, die gemessen und unter der Voraussetzung heutiger Technologien und Preise als wirtschaftlich und technisch ausbeutbar identifiziert worden sind

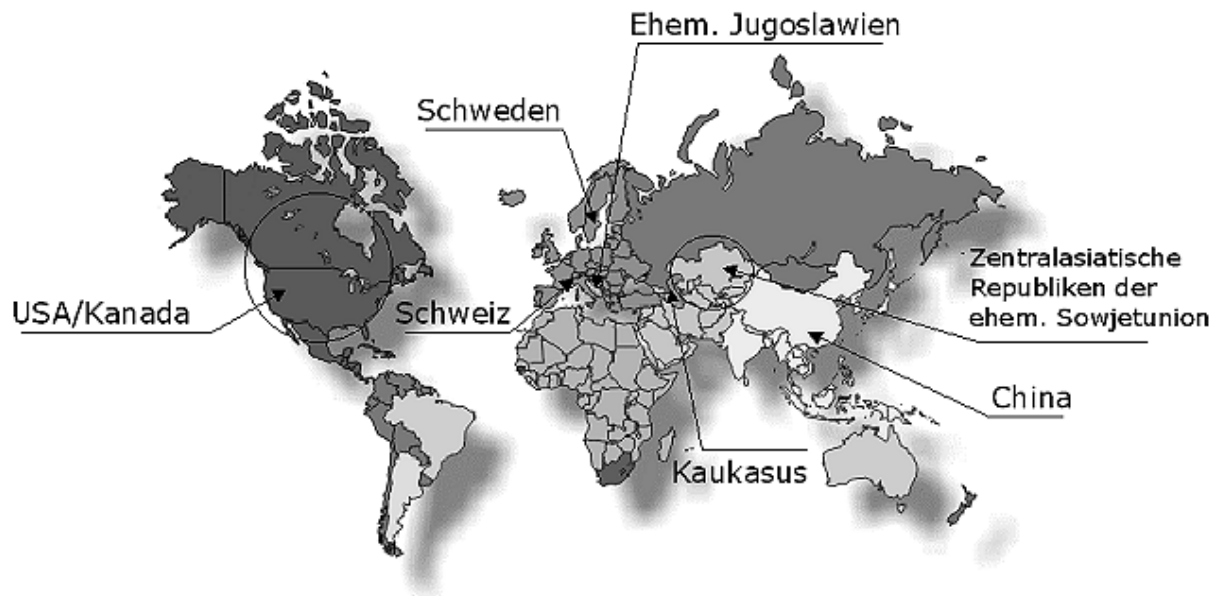


Abb. 2: Länder mit nutzbaren Tl-Vorkommen (ergänzt nach www.ept.de/adressen/weltweit.htm)

1.3 Darstellung

Die Tl-haltigen Rückstände der Erzverhüttung werden, falls sie nicht bereits in Lösung vorliegen, in verdünnter H_2SO_4 aufgeschlossen. Thallium wird in diesen Lösungen durch Fällung der schwerlöslichen Tl-Chloride, -Sulfide oder -Dichromate angereichert.²⁰ Anschließend wird die Löslichkeit des Tl-Sulfids in Säuren genutzt, um Thallium von anderen Schwermetallen abzutrennen. Aus diesen angereicherten Salzlösungen wird das Rohthallium elektrolytisch oder durch Reduktion mit Zink gewonnen und weiter zu Anoden vergossen. In einer zweiten Elektrolyse wird aus den Anoden reines Thallium hergestellt.

1.4 Verwendung

Die wirtschaftlich wichtigste Verbindung war bis zu ihrem Verbot Mitte der 70iger Jahre das hochtoxische Tl_2SO_4 . Es wurde hauptsächlich als Rodentizid und Insektizid eingesetzt. Das Salz bildet farblose, geschmacks- und geruchsneutrale Kristalle. Es war außerdem leicht erhältlich, weshalb Tl_2SO_4 häufig für kriminelle und suizidale Absichten missbraucht wurde. Die Nachfrage des Metalls ist nach dem Verbot deutlich gesunken. Heute werden Thallium und seine Verbindungen in einer Vielzahl unterschiedlicher metallurgischer und nicht-metallurgischer Bereiche eingesetzt (Tab. 4), beispielsweise um in Legierungen die Festigkeit zu erhöhen oder

²⁰ Merian (1984), S. 574

in Gemischen den Schmelzpunkt zu erniedrigen. Aus diesem Grund stieg die Nachfrage an Thallium in den vergangenen Jahren, wie bereits an den Abbauraten erkennbar (Kap. 1.2.1), wieder deutlich an.

Aufgrund aktueller Entwicklungen, die neue Einsatzbereiche für Thallium schaffen, wird auch in Zukunft mit einer Zunahme der TI-Produktion gerechnet. Hierzu gehören im wesentlichen die Verwendung des Metalls in Hochtemperatur-Supraleitern, wie sie beispielsweise in der Kernspintomografie, in magnetischen Antrieben sowie in der Energieerzeugung, –übertragung und –speicherung verwendet werden.²¹

Tab. 4: Einsatzbereiche von TI-haltigen Verbindungen

Bereich	Anwendung	Verbindung
Medizin	Diagnostik der Herz- und Kreislauffunktion sowie von Melanomen	²⁰¹ Tl (HWZ 73h)
Elektrotechnik	Photohalbleiter	Tl-Arsenide, - Selenide, und - Telluride
	Elektrische Kontakte/O ₂ - abscheidende Elektroden	Legierungen mit Ag oder Pb
Optik	Niedrigschmelzende Spezialgläser mit hoher Lichtbrechung	Ternäre Systeme mit As und Se
	Binäre Mischkristalle für den IR-Einsatz	TlBr mit TlI oder TlBr mit TlCl
Metallbau	Niedrigschmelzende Legierungen	Legierungen mit zahlreichen Metallen
	Material mit erhöhtem Korosionsschutz und erhöhter Festigkeit	Legierungen mit Pb, Sb, Sn, und Tl
Sonstiges	Tiefemperaturthermometer	Legierung mit Tl und Hg (Schmelzpunkt bei Tl-Gehalt von 8,5%: -58°C)

1.5 Umweltbelastung

Wie bereits in Kap. 1.2.1 erwähnt, wird Thallium nahezu vollständig aus Rückständen der Erzverhüttung gewonnen. Allerdings übersteigt deren Menge die Nachfrage an Thallium bei weitem. Während die Primärproduktion zwischen 5-15t pro Jahr liegt (s. Kap. 1.3), wird die gesamte Menge an emittierten Rückständen auf bis zu 1000t pro Jahr geschätzt.²² Hierzu gehören neben den festen und staubförmigen Rückständen aus den Verhüttungsbetrieben auch jene Emissionen aus Kohlekraftwerken, Ziegelbrennereien und Zementwerken. Diese entstehen durch die Verbrennung

²¹ USGS (2004)

²² IPCS (1996)

TI-haltiger Kohle oder durch die Verarbeitung TI-angereicherter Zwischen- und Abfallprodukte. Natürliche TI-Quellen sind dagegen nicht signifikant.

Im Fall der Kohlekraftwerke hat eine Untersuchung ergeben, dass bei der Verbrennung von Kohle mindestens 50% in Form von kleineren lungengängigen Partikeln in die Atmosphäre freigesetzt werden. Diese können bis zu 76 mg TI/kg enthalten.²³ Mit Hilfe dieser Werte wurden die gesamte Emissionen durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe auf 180 t TI/a geschätzt.

Zementwerke setzen bei der Zementherstellung im allgemeinen geröstete Eisenerze, die sogenannten Kiesabbrände, ein. In diesen oxidischen Rückständen (v.a. Fe_2O_3 und Fe_3O_4) ist Thallium meist angereichert. Während des Zementbrennprozesses verdampft Thallium aus den Kiesabbränden und kondensiert im Abgasstaub, vermutlich als TlCl oder TlBr , wieder aus.²⁴ Die TI-Konzentration ist dort im Vergleich zum Gehalt im Kiesabbrand deutlich erhöht. Die Stäube werden durch trockene und nasse Deposition in den Boden eingetragen oder setzen sich als Staubbelaag auf oberirdischen Pflanzenteilen ab. Untersuchungen in Lengerich haben gezeigt, dass die Wirkung der Flugstäube eher über den Boden als über Ablagerungen auf Pflanzen erfolgt. Der Grund liegt vermutlich in Aggregatbildungen der TI-haltigen Partikel, die einen kutikulären Eintritt trotz der geringen Größe der Einzelpartikel von kleiner 2 μm verhindern.²⁵

Der am besten dokumentierte Fall einer Verunreinigung durch ein solches Werk stammt aus der Umgebung des nordrhein-westfälischen Zementwerks in Lengerich aus den Jahren 1978 und 1979. Der Anreicherungsfaktor für Thallium im emittierten Abgasstrom gegenüber der Konzentration in den Kiesabbränden lag dort bei etwa 5000.²⁶ Aufgrund der Staubpartikelgröße waren die Immissionen nur bis zu einer Entfernung von etwa 5000 m vom Emittenten nachzuweisen.²⁷ In Lengerich kam verschlechternd hinzu, dass die dortigen TI-Verbindungen in der Staubfraktion fast vollständig wasserlöslich waren. Zusammen mit den hohen Konzentrationen im Abgasstrom kam es zu einer deutlich erhöhten TI-Belastung in der Umgebung von Lengerich und damit verbunden zu sichtbaren Schäden in der Tier- und

²³ Natusch, Wallac, Evans (1973) in Alloway (1999), S. 361

²⁴ LIS (1980), S. 25ff

²⁵ LIS (1980), S. 52

²⁶ LIS (1980), S. 31

²⁷ LIS (1980), S. 41

Pflanzenwelt. Gesundheitsschäden beim Menschen waren dagegen nicht ersichtlich, da vermutlich die chronische Tagesbelastung zu gering waren.²⁸

Neben dem Eintragspfad über die Atmosphäre fallen weltweit jährlich einige 100t Thallium in Form von Schlacken und Abfällen an. Hierzu gehören z.B. die bereits erwähnten Kiesabbrände, die in großen Mengen als Rückstände bei der Pyritröstung in der Schwefelsäureproduktion entstehen und anschließend deponiert werden.

Mittels Eluationsversuchen konnte belegt werden, dass Thallium in diesen Schlacken als leichtlösliche Verbindung vorliegt.²⁹ Unter nahezu allen untersuchten pH- und Elutionsbedingungen (pH 4, 6, 11) war das Metall leicht mobilisierbar. Daher besteht die Gefahr, dass bei ungehindertem Wasserzutritt in den Deponien Thallium aus den Abbränden in Lösung geht sowie Böden und Gewässer belasten kann.

1.5.1 Belastung der Böden

Der Verbleib von Thallium im Boden aus Immissionen durch Stäube- oder Schlacken hängt maßgeblich von dessen Typ ab. Das Rückhaltevermögen ist am größten in Böden mit hohem Tongehalt, organischem Anteil und zahlreichen Fe-/Mn-Oxiden.³⁰ Ferner konnte belegt werden, dass Thallium im Boden vorwiegend als Tl_2SO_4 in den obersten 10 cm gebunden wird.³¹ Das ist gerade der Bereich, in dem zahlreiche Futterpflanzen wurzeln. Darüber hinaus besteht auf einigen Böden allein aufgrund des geogenen Hintergrunds erhöhte Kontaminationsgefahr. Hierzu gehören die Böden des Posidonienschiefers (Lias ϵ) in Baden-Württemberg, der Tl-Gehalte zwischen 1,00 – 5,70 mg Tl/kg besitzt. Für die Böden selbst wurden Werte von etwa 1,0 – 4,5 mg Tl/kg Feinboden³² gemessen, die damit im Mittel höher liegen, als dies z.B. in den Böden um das Zementwerk in Lengerich der Fall war. Von behördlicher Seite werden deshalb Anbauhinweise und – verbote von Nutzpflanzen ausgesprochen. Ferner wird die Ausbringung von Klärschlämmen geregelt.

Über die Bodenzone besteht weiter die Gefahr einer Tl-Kontamination des Grundwassers. Dies ist v.a. in stark sauren Böden der Fall, bei denen bedeutende Mengen gelöst und in das Grundwasser verlagert werden können.³³

²⁸ LIS (1980), S. 35ff, S. 44ff, S. 47

²⁹ Cremer (1992)

³⁰ IPCS (1996)

³¹ Crafts (1934, 1936), Lehm, Schoer (1987) in Alloway (1999), S. 362

³² LFU (1994)

³³ IPCS (1996)

1.6 Aufnahme, Resorption und Stoffwechsel

Thallium hat mit Blei und Cadmium gemeinsam, dass es von Pflanzen hauptsächlich über die Wurzeln aufgenommen wird. Die Aufnahme von Thallium steigt dabei in dem Maß wie der pH-Wert des Bodens fällt.³⁶

Bei der aktiven Aufnahme von einwertigen Tl^+ -Ionen in den Wurzeln besteht eine Konkurrenz zu den ähnlich großen K^+ -Ionen.³⁴ Dreiwertiges Thallium wird vermutlich passiv durch Kationenaustausch oder durch Diffusion aufgenommen. Andere Untersuchungen geben Hinweise auf einen bisher unbekanntem Reaktionsschritt, dass Tl^{3+} vor der Aufnahme zu Tl^+ reduziert wird. Der Annahme liegt die Beobachtung zugrunde, dass nur geringe Unterschiede in der Aufnahme und der phytologischen Wirkung bei beiden Tl -Spezies bestehen.³⁵

Thallium gilt darüber hinaus als mobiles Element, das in Pflanzen leicht von den Wurzeln in die Triebe gelangt.³⁶ Nach dem Transport in die Blätter verbleibt Thallium vorwiegend als freies Ion im Cytosol von chlorophyllhaltigem Pflanzengewebe.³⁶ Gleichzeitig sinken mit dem Anstieg der Tl -Konzentration die Gehalte der Nährstoffe Calcium, Magnesium und Mangan in den Mangelbereich.³⁷ Über die Anreicherung in Futter- und Nahrungspflanzen gelangt das Metall in die Nahrungskette.

Bei Menschen wird Thallium oral, über die Haut und die Atemwege aufgenommen.³⁸ Die Resorption aus wasserlöslichen Verbindungen im Magen-Darm-Trakt ist hoch. Die tägliche Aufnahme wird auf weniger als 5 μg geschätzt, wobei die Aufnahme über die Nahrung überwiegt und jene über das Atmungssystem etwa nur 1% ausmacht.³⁹ Aufgrund der schnelle Akkumulation in Zellen, spiegelt die Tl -Konzentration im Blut nicht jene im Gewebe wieder. Vielmehr wird hierzu die Konzentration im Urin als Indikator herangezogen, die bei unbelasteten Individuen bei etwa 0,3 – 0,4 μg Tl/l liegt und im Fall einer Vergiftung auf über 500 μg Tl/l ansteigen kann.³⁹ Thallium reichert sich in den Nieren sowie in Haut, Nägeln und Haaren an. Das Metall besitzt im Körper einen enterosystemischen⁴⁰ und einen

³⁴ Lehn, Schoer (1987); Logan, Lepp, Phipps (1985) in Alloway (1999), S. 362

³⁵ Logan (1985) in Alloway (1999), S. 362

³⁶ Alloway (1999), S. 362

³⁷ Kaplan, Adriano, Sajwan (1990) in Alloway (1999), S. 362

³⁸ s. a. Merian (1984), S. 577f

³⁹ IPCS (1996)

⁴⁰ Großer Kreislauf im Körper; alle Organe betreffend

enteropathischen⁴¹ Kreislauf. Während ersterer zur Folge hat, dass Thallium in alle Organe gelangt, ist letzterer die Ursache für die lange biologische Halbwertszeit von über 10 Tagen.⁴² Die Ausscheidung erfolgt größtenteils über die Niere, in geringen Mengen auch über den Darm, Haut und Haare sowie durch den Schweiß.

1.6.1 Wirkung auf verschiedene Organismen

TI-Verbindungen, v.a. in Form wasserlöslicher TI(I)-Salze, sind für Pflanzen, Tiere und den Menschen hochtoxisch. Dies liegt größtenteils am Ersatz von K^+ durch die fast gleich großen TI^+ -Ionen. Die Substitution von K^+ beeinträchtigt zahlreiche Enzymsysteme, v.a. die Na- und K-ATPasen, die Pyruvatkinasen sowie die Phosphatasen. Die wasserunlöslichen TI(III)-Verbindungen besitzen eine etwas geringere Toxizität.

Das Ausmaß der Schädigung an Pflanzen ist abhängig von deren Art. Aufgrund dieser artspezifischen Toleranz ist es schwierig, für Pflanzen einen kritischen Schwermetallgehalt anzugeben, oberhalb dessen toxische Effekte möglich sind. Alloway (1999) hat verschiedene Quellen zusammengetragen und gibt einen mittleren Schwellenwert von 20 mg TI/kg an, bei einer Spannweite der natürlichen TI-Gehalte in Pflanzen von 0,03 – 3 mg TI/kg.⁴³ Brassica-Arten, wie Grünkohl (*Brassica oleracea*) und Raps (*Brassica napus*), reichern Thallium selbst auf Böden mit geringen Konzentrationen an, ohne offensichtliche Schäden davon zu tragen (z.T. einige 100 mg/kg). Die meisten Pflanzen reagieren jedoch mit charakteristischen Symptomen auf eine erhöhte TI-Belastung. Entsprechende Untersuchungen wurden u.a. an Sojabohnen (*Plantago maritima*) durchgeführt.⁴⁴ Zum Schadensbild gehören in der Regel die Verringerung der Biomasse, der Halmknotenzahl und des Nährstoffgehalts, die Verkümmern der Wurzeln, die Beeinträchtigung der Samenkeimung sowie Chlorosen an den Blättern. Bei anderen Versuchen wurde eine Verkleinerung der Stomata um bis zu 90% festgestellt.⁴⁵

Im Boden werden darüber hinaus Bakterien gehemmt, die für die Nitrifikation zuständig sind. Einer Untersuchung zufolge wird der Verband dieser Mikroorganismen bereits bei 1 – 10 mg TI/kg Trockengewicht des Bodens gestört.

⁴¹ Mehrmaliges Durchlaufen des Kreislaufs Blut, Leber, Darm, Blut durch die Wiederaufnahme von Stoffen im Darm, bevor sie ausgeschieden werden.

⁴² IPCS (1996)

⁴³ verschiedene Literaturwerte, zusammengetragen in Alloway (1999), S. 388

⁴⁴ Kaplan DI, Adriano DC, Sajwan KS (1990) in Alloway (1999), S. 363

⁴⁵ s.a. Alloway (1999), S. 363

Beim Menschen kommen TI-Vergiftungen weltweit relativ häufig vor, sowohl durch Unfälle als auch durch kriminelle oder suizidale Handlungen. Thallium wirkt hierbei als Zellgift, Epithelgift und Nervengift. Unspezifische Symptome sind anfangs Appetitlosigkeit, Übelkeit, Brechreiz, Speichelfluss sowie Blutungen im Magen-Darm-Trakt.⁴⁶ Nach 2-5 Tagen entwickeln sich langsam die typischen Beschwerden, die auch bei anderen Säugetieren beobachtet wurden. Es sind dies Störungen im peripheren und zentralen Nervensystem, Gastroenteritis und Haarausfall. Hinzu kommen weitere Begleiterscheinungen wie Schädigungen an Augen, Haut, Nieren und anderen Organen sowie Störungen im Kreislaufsystem. Ein wichtiges diagnostisches Merkmal sind dunkle Flecken an den Haarwurzeln (Wydisches Zeichen). Die tödliche orale Dosis liegt bei etwa 10 – 15 mg TI/kg.⁴⁷ Ohne Behandlung würde dies zum Tod durch Lähmung, Herzstillstand oder Nierenversagen innerhalb von 10 – 12 Tagen führen. Bei geringeren Dosen, z.B. bei chronischer Belastung, kann sich die Vergiftung auch über Wochen hinaus ziehen. Die Symptome sind ähnlich, jedoch weniger stark wie Fall einer akuten Vergiftung. Je nach Schwere ist auch eine völlige Wiederherstellung oder eine Defektheilung möglich, die sich aber über Monate hinweg zieht. Die Behandlung erfolgt durch Berliner Blau [Eisen(III)-hexacyanoferrat(II)], das TI-Ionen im Darm abfängt und zusammen mit Aktivkohle eine vermehrte TI-Ausscheidung begünstigt.

1.7 Schlussfolgerung

Thallium ist ein in hohem Maße human- und ökotoxisches Element. Das Metall wird zwar weltweit nur in geringen Mengen produziert, allerdings fallen jährlich sehr große Mengen TI-angereicherter Stäube, Abfälle und Rückstände an. Von diesen geht bei unkontrollierter Freisetzung, insbesondere durch unsachgemäße Deponierung bzw. Filterung, ein hohes, wenn auch lokal begrenztes Umweltgefährdungspotential aus. Dementsprechend kann das Verunreinigungspotential von Thallium nicht an dessen Weltjahresproduktion gemessen werden, sondern muss an den gesamten anthropogenen Emissionen festgemacht werden.

Aufgrund der geringen industriellen Nachfrage an reinem Thallium stellt sich die Frage, wohin mit den produzierten Mengen? Es ist für das anthropogen emittierte Thallium auch in Zukunft keine bedeutende Verwendung zu erwarten, zumal das

⁴⁶ Nach Merian (1984), S. 579f, Eisenbrand/Metzler (2001), S. 250f, IPCS (1996)

⁴⁷ Moeschlin (1980) in Merian (1984), S. 579

industriell eingesetzte Thallium bereits aus Rückständen oder als Nebenprodukt gewonnen wird. Deshalb gilt für TI-Emissionen das Vermeidungsprinzip. Emissionsreduktionen in die Atmosphäre sind beispielsweise durch eine geeignete Wahl des verwendeten Rohmaterials, durch entsprechende Filtertechniken und durch die Vermeidung von Prozessen, in denen sich Thallium anreichert, möglich. Gase aus Verbrennungsprozessen sowie Abwässer sollten regelmäßig auf ihren TI-Gehalt untersucht werden. Darüber hinaus sind kontaminierte Schlacken und andere Rückstände in ihren Deponien zu markieren und abzudichten, um Lösungsprozesse zu vermeiden.

Da Thallium im Boden in stabilen Humuskomplexen gebunden ist, verbleibt es dort in den obersten Schichten für lange Zeit. In landwirtschaftlich genutzten Böden, in denen das Metall angereichert ist bzw. die bereits eine kritische Hintergrundbelastung geogenen Ursprungs besitzen, sollte deren Konzentration durch tiefes Pflügen oder durch Verdünnung mit unkontaminiertem Material verringert werden. Bei zu hohen TI-Gehalten sind Anbauverbote auszusprechen.

Zu den genannten Punkten sind von Seiten des Gesetzgebers, z.B. im Rahmen des Bundesimmissionsschutzgesetzes, im Bundesbodenschutzgesetz und in der Klärschlammverordnung bereits Grenzwert festgesetzt. Deshalb und aufgrund der inzwischen gewonnen Erkenntnisse über die Ausbreitung und Wirkung von Thallium ist eine Wiederholung der Umweltbelastung wie bei dem Zementwerks in Lengerich, zumindest im Regelbetrieb, auszuschließen.

2 Antimon

Antimon mit dem Elementkürzel Sb ist ein klassisches Kulturmetall, das ähnlich wie Eisen und Kupfer seit einigen Jahrtausenden in reiner Form oder in Verbindungen Verwendung findet. Das Metall wurde jedoch bis ins 16. Jh. als eine Abart des Bleis betrachtet.⁴⁸

Das chemische Symbol Sb wurde 1814 von J.J. Berzelius vorgeschlagen. Es leitet sich vom lateinischen Wort Stibium ab, welches aus den altägyptischen Wörtern für „schwarze Schminke“ abstammt. Der Name Antimon geht auf eine frühere Bezeichnung des Minerals Antimonit zurück.⁴⁹

2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Antimon ist ein silberweiß glänzendes, sehr sprödes Halbmetall mit einer Dichte von $6,69 \text{ g/cm}^3$. Das Metall oxidiert nur langsam an der Luft, wodurch sich eine dünne aber dichte Oxidhaut ausbildet. Es wird nur von oxidierenden Säuren angegriffen. Antimon schmilzt bei $630,5 \text{ °C}$. Bei langsamer, vorsichtiger Erstarrung unter einer Schutzschlacke bildet sich auf der Oberfläche der Schmelzen sternenförmiges Kristallgebilde, das sogenannte "Gesternte Antimon" (*Reglus antimoniistellatus*).

Die Kristallform von Antimon ist rhomboedrisch und aus Wabenschichten von dreiwertigem Antimon aufgebaut.⁵⁰

Tab. 5: Physikalische Daten des Thalliums

Eigenschaft	Wert
Ordnungszahl	51
Atommasse	171,75
Atomradius [Å]	1,53
Härte [Mohs]	3-3,5
Schmelzpunkt [°C]	630,5
Siedepunkt [°C]	1400
Wertigkeit	+V, +III, 0, -III
Spez. Wärme [$\text{cal °C}^{-1}\text{g}^{-1}$]	0,049
Elekt. Leitfähigkeit [$\text{mW}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	0,027

Neben der stabilen metallischen Form gibt es noch zwei weitere metastabile Modifikationen: Das gelbe Antimon kann im Labor dargestellt werden und wandelt sich langsam in schwarzes amorphes Antimon und weiter in metallisches Antimon um. Während letzteres den Strom mäßig leitet, ist schwarzes Antimon ein Nichtleiter.⁵¹ Antimon besitzt neben

⁴⁸ Borchert (1942) in Dill (1994)

⁴⁹ Seilnacht (2003)

⁵⁰ Römpp (1989) in Fohrmann (2002)

⁵¹ Klein (2003)

35 künstlichen Isotopen 2 stabile Formen: Das Sb^{121} (MIH: 57.21%) und das Sb^{123} (MIH: 42.79%).⁵²

Das Metall tritt vorwiegend in den Oxidationsstufen – III, 0, + III und + V auf und kommt sowohl in anorganischen als auch in organischen Verbindungen vor.

2.2 Vorkommen und Abbau

Antimon liegt in der Lithosphäre nur in geringen Mengen vor. Die Erdkruste enthält etwa 0,3 mg Sb/kg, d.h. etwas weniger als Thallium.⁵³ Das Metall tritt dort v.a. in Form von Antimonsulfiden, Metallantimoniden und Antimonoxiden auf (Tab 6).

Tab. 6: Natürliche Antimonminerale (ergänzt nach Hollemann & Wiberg 1985 in Fohrmann 2002)

Gruppe	Mineral	Formel
Sulfide	Stibnit	Sb_2S_3
	Tetraedrit	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{3,25}$
Antimonide	Breithauptit	NiSb
	Dykrasit	Ag_3Sb
Oxide	Valentinit	Sb_2O_3
	Kermesit	$\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$
Gediegen Antimon		Sb

Das häufigste und wichtigste Sb-Erz in der Lithosphäre ist Stibnit (Sb_2S_3). Es wird im Frühstadium der magmatischen Differentiation angereichert. Daneben kommen über 100 weitere TI-Minerale vor, z.T. Mischminerale mit Pb und Cu, von denen viele in hydrothermalen Gängen auftreten. Neben Stibnit gelten der Tetraedrit und das gediegen Antimon als

weitere wichtige Sb-Träger. Darüber hinaus treten im oxidierenden Milieu sulfidischer Sb-Lagerstätten Sb-Ocker auf (Valentinit und Kermesit), die Verwitterungsprodukte des Stibnits sind. Antimon ist ebenso mit Mineralen wie Pyrit, Sphalerit und Galenit vergesellschaftet und kommt in geringen Mengen auch in Hg-Lagerstätten vor.⁵⁴ Die Durchschnittsgehalte von Antimon in Gesteinen liegen in der Größenordnung von 0,1 – 0,7 mg Sb/kg (Tab. 7). Antimon ist zudem in fossilen Rohstoffen angereichert. Englische Kohle enthält im Mittel etwa 0,1 – 10 mg Sb/kg.⁵⁵

In Böden ist das Metall im Vergleich zu den Ausgangsgesteinen häufig angereichert. Sie enthalten im Mittel 1 mg Sb/kg, bei einer Spannweite von 0,2 – 10 mg Sb/kg.⁵⁶ Die höchsten Gehalte finden sich in den obersten Schichten, da Antimon dort häufig bei annähernd neutralen Bedingungen in weniger mobilen Verbindungen, z.B. als Sb_2O_3 , vorliegt.

⁵² Korea Atomic Energy Research Institute (2000)

⁵³ Berghmans & Rösner (1974) in Merian (1984), S. 310

⁵⁴ Fairbridge (1972) in Alloway (1999), S. 333

⁵⁵ Alloway (1999), S. 333

⁵⁶ Alloway (1999), S. 333f, 388

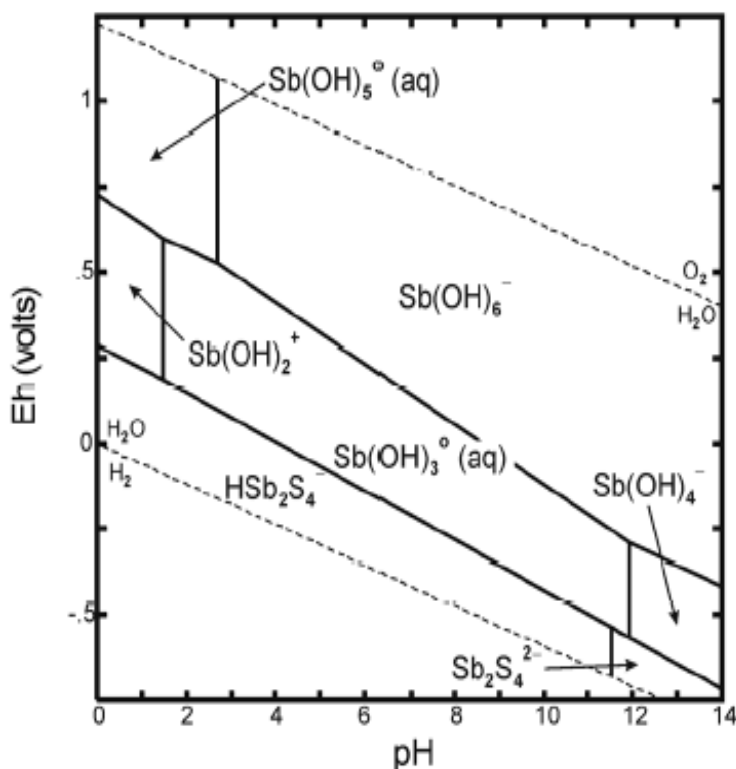
Tab. 7: Mittlere Sb-Gehalte der Hauptgesteinarten (Literaturdaten aus Scheffer & Schachtschabel 1992; Alloway 1999; Hindel & Feige 1991 in Fohrmann 2000)

Gestein	Gehalt [mg/kg]
Ultrabasische Gesteine	0,1
Basalt/Gabbro	<0,03
Gneis/Glimmerschiefer	<0,03
Granit	0,4
Tonstein	0,7
Mergelstein	<0,3
Sandstein	0,6
Kalkstein	<0,3

Speziell Sb_2O_3 wird durch Staubemissionen aus anthropogenen Quellen in den Boden eingetragen.⁵⁷

In größeren Tiefen treten dagegen höhere Gehalte in leicht verfügbaren Formen auf. Untersuchungen ergaben, dass in diesen Systemen die leichtlösliche Antimonatkomplexverbindung $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ die vorherrschende Spezies darstellt (Abb. 3).⁵⁸

Aufgrund der negativen Ladung adsorbiert Antimon bevorzugt an eisenreiche und etwas weniger stark an carbonatische Mineraloberflächen.⁵⁹ Allerdings werden die Sorptionskapazitäten schnell erreicht, d.h. das anionische Sb^{5+} wird nur in geringen Mengen angelagert. An negativ geladene Tone, Quarze und Huminstoffe sorbiert das $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ dagegen nicht nennenswert.



Antimon gilt deshalb in Böden wie auch in Sedimenten als mobiles Element, wobei die Mobilität in ungepufferten Systemen am größten ist. Antimon ist aus diesem Grund auch häufig im gesamten Profil nachweisbar.

Abb. 3: Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für das Antimon-System Sb-O-H-S in wässriger Lösung (PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY 2002).

⁵⁷ ATSDR (1992) in Fohrmann (2002)

⁵⁸ Ambe et al. (1986) in Alloway (1999), S. 335

⁵⁹ Fohrmann (2002)

Im aquatischen Milieu tritt Antimon unter natürlichen Bedingungen ebenfalls vorwiegend in der Sb(V)-Spezies auf. Es dominieren hierbei $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ und $\text{Sb}(\text{OH})_5$ sowie die polymeren Hydroxidverbindungen.⁶⁰ Die schwache Antimonatverbindung $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ dissoziiert dort leicht zum SbO_3^- und SbO_2^+ .⁶¹

Die Gehalte von Meerwasser betragen etwa $0,24 \mu\text{g Sb/l}$, die von Oberflächengewässern liegen meist zwischen $0,1 - 0,2 \mu\text{g Sb/l}$.⁶² In Thermalwässern finden sich entsprechend höhere Werte.

2.2.1 Lagerstätten und Ressourcen

Antimon wird im wesentlichen aus dem Abbau stibnitführender Erze, in geringeren Mengen auch aus Sb-Oxiden gewonnen.⁶³ Da Antimon mit Pb- und Cu-Erzen vergesellschaftet ist, kommen für die Gewinnung auch Zwischenprodukte aus deren Aufarbeitung in Betracht.⁶⁴ In diesen Formen wird es in ca. 18 Ländern aufbereitet.⁶⁵ Die wichtigsten und größten Sb-Lagerstätten befinden sich in China, Südafrika, Bolivien und in den ehem. Republiken der Sowjetunion (Abb. 4). In Europa gibt es heute keinen nennenswerten Sb-Abbau mehr.

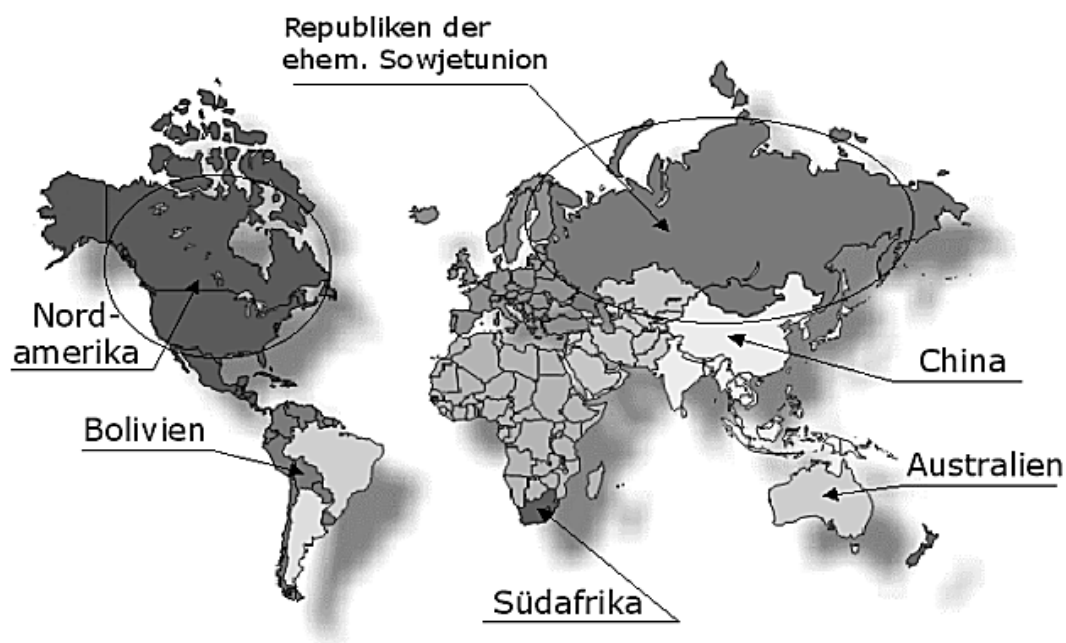


Abb.4: Länder mit nutzbaaren Sb-Vorkommen (ergänzt nach www.ept.de/adressen/weltweit.htm)

⁶⁰ ATSDR (1992), Amme (1997) in Fohrmann (2002)

⁶¹ Amme (1999), Strähle & Schweda (1995) in Fohrmann (2002)

⁶² Bowen (1979); Förstner und Wittmann (1979) in Merian (1984), S. 312

⁶³ Onishi (1968) in Alloway (1999), S. 333

⁶⁴ Berghmans und Rösner (1974) in Merian (1984), S. 310

⁶⁵ Brown et al. (1997)

Tab. 8: Weltweiter Antimonabbau in Minen im Jahr 2000 (nach Weber & Zsak 2002)

Land	Abbau [1000 t]	Anteil in %	Kum. Anteil
China	106 000	85,01	85,01
Südafrika	6 347	5,09	90,1
Rußland	4 000	3,21	93,3
Bolivien	1 907	1,53	94,83
Australien	1 700	1,36	96,2
Kyrgystan	1 505	1,21	97,4
Tajikistan	1 200	0,96	98,36
Türkei	500	0,4	98,77
Peru	461	0,37	99,14
Kanada	364	0,29	99,43
USA	340	0,27	99,7
Iran	185	0,15	99,85
Thailand	77	0,06	99,91
Guatemala	60	0,05	99,96
Mexiko	52	0,04	100
Total	124 698	100	

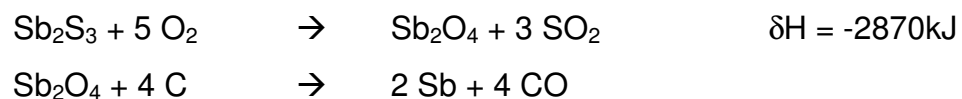
Der Anteil der 4 Hauptförderländer am Weltmarkt ist seit Beginn der 80iger Jahre deutlich angestiegen. Ihr Anteil liegt heute bei etwa 95%. China ist hierbei Spitzenreiter. Das Land mit den größten Sb-Ressourcen verbucht allein 85% des weltweiten Abbaus (Tab 8).

Dieselben 4 Länder besitzen insgesamt rund 4,2 Mio t Ressourcen an Antimon.⁶⁶

2.3 Darstellung

Die Abtrennung des Stibnits aus dem Erz erfolgt durch das sogenannte Saigern: Stibnit wird zunächst auf ca. 550 – 600 °C erhitzt, wodurch das niedrig schmelzende Antimonsulfid in reiner Form herausfließt.⁶⁷ Es ist bis zu 98% rein und wird als *Antimonium crudum* direkt für Zündhölzer und bengalische Feuer vertrieben. Zur Gewinnung des reinen Metalls sind drei Verfahren von Bedeutung:

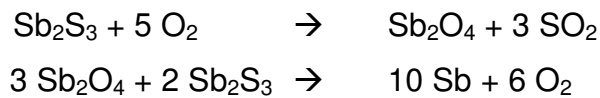
- 1.) **Röstreduktionsverfahren:** Durch das Rösten mit Sauerstoff entsteht Antimonoxid, das mit Koks oder Holzkohle reduziert wird.



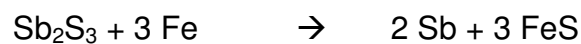
⁶⁶ Brown et al. (1997)

⁶⁷ Seilnacht (2003), Merian (1984), S. 310f

- 2.) **Röstreaktionsverfahren:** Das Antimonsulfid wird nur teilweise geröstet und das gebildete Antimonoxid mit übrig bleibendem Antimonsulfid reduziert.



- 3.) **Niederschlagsverfahren:** Durch eine Redoxreaktion mit Eisen in einem Tiegel erhält man ebenfalls metallisches Antimon.



Für das Röstreaktions- und das Niederschlagsverfahren eignen sich nur reiche Sb-Erze, die mindestens 40 – 50% Antimon führen. Das einstufige Niederschlagsverfahren arbeitet ohne Röstung und ist vergleichsweise teuer. Die Reinigung des Antimons geschieht durch die Zugabe von Soda und durch nachfolgendes Schmelzen mit Ätznatron. Sehr reines Antimon wird durch die elektrolytische Raffination oder durch die Reduktion von Antimon(III)-chlorid mit Wasserstoff erzielt. Die Nachfrage an Antimon wird von den USA, Japan und Westeuropa dominiert. Sie bilden zusammen rund 70% des weltweiten Verbrauchs (ausschließlich China und die Staaten der ehemaligen Sowjetunion). Es ist allerdings schwierig, den gesamten Sb-Verbrauch zu beziffern, da die Daten aus vielen Ländern fehlen. Trotz dieser Schwierigkeit wurde 1996 für Sb_2O_3 die Nachfrage auf 75000 t und die Produktion von Sb-Metall auf 45000 t geschätzt.⁶⁸

2.4 Verwendung

Wie eingangs erwähnt, waren Antimon und seine Verbindungen, allen voran Sb_2S_3 , bereits seit dem Altertum bekannt. Alchemisten nutzten Sb-haltige Verbindungen als Ausgangsprodukte für pharmazeutische Artikel und Kosmetika.⁶⁹ Reines Antimon wurde beispielsweise als Ausgangsmaterial in der Töpferei verwendet. Heute wird zwischen einer auf Sb-Metall und Sb_2O_3 basierenden Produktpalette unterschieden. China dominiert neben dem Abbau der Erze auch die Herstellung dieser Ausgangsprodukte. Allerdings gehören zu den Hauptproduzenten auch Länder in denen nur wenig oder überhaupt kein Abbau betrieben wird. Hierzu zählen Firmen, die in den USA, in Frankreich und in Belgien liegen (Tab 9).

Neben der Verhüttung (primäres Antimon) wird Sb-Metall in großen Mengen auch über Rückführung aus Recyclingprozessen gewonnen (sekundäres Antimon).

⁶⁸ Brown et al. (1996)

⁶⁹ Dill (1994)

Recyceltes Antimon wird v.a. für metallurgische Zwecke gebraucht. Da sich das Metall aufgrund seiner Sprödigkeit weder walzen noch ziehen lässt, wird es stets in Legierungen mit weichen Metallen wie Blei und Zinn verwendet, denen es eine besondere Härte, Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit verleiht. Die Ausnahme bilden Halbleiter, in denen Antimon auch in reiner Form eingesetzt wird. Verwendung finden die Legierungen z.B. als Lager- oder Elektrodenmetall. Letztere kommen größtenteils in Bleiakkus zum Einsatz (Pb/Sb-Legierung). Antimon hat dort jedoch den unerwünschten Nebeneffekt, dass es eine erhöhte Wasserstoffentwicklung zur Folge hat (Antimonvergiftung). Deshalb wurde dessen Gehalt bereits Anfang der 70iger Jahre von ca. 11% um mehr als die Hälfte reduziert.⁷⁰

Tab. 9: Führende Produzenten von aufbereitetem Antimon (nach Brown et al. 1997)

Firma	Land	Kapazität [t/a]
Hsikwangshan Mining Adminis.	China	30 000
Kadamjaisk Antimony Combine	Kyrghyztan	18 000
Amspec Chemical Corp.	USA	15 000
Laurel Industries Inc.	USA	12 500
Dachang Mining Administration	China	10 000
Mines de la Lucette	Frankreich	9 500
Enaf	Bolivien	9 300
Anzon Inc.	USA	6 000
Union Miniere	Belgien	6 000
Guizhou Dushan Dongfeng A.M.	China	4 000
Hubei Chongyang A.M.	China	4 000
	Total	124,3

Die Militärtechnik macht sich ebenfalls die festigenden Eigenschaften von Antimon zu Nutze. Hier werden Sb-Legierungen für Geschosse verwendet, wodurch die Nachfrage an diesem Metall in der Vergangenheit stets während größerer kriegerischer Auseinandersetzungen stieg.⁷¹ Allerdings weist auch dieser Anwendungsbereich wegen

der zunehmenden Substitution von Antimon negative Entwicklungstendenzen auf.

Primäres Antimon wird meist zu Sb_2O_3 weiter verarbeitet. Es wird hauptsächlich für nicht-metallurgische Zwecke genutzt. Insbesondere hat die Kunststoffindustrie einen großen Bedarf an primärem Antimon, im wesentlichen als Additiv in Flammenverzögerern in petrochemischen Produkten aber auch als Stabilisator für PVC. Weitere Anwendungen finden sich in der Keramik-, Glas- und Pigmentproduktion sowie im pharmazeutischen Bereich.

⁷⁰ Berndt (1995)

⁷¹ Dill (1994)

Die Entwicklungstendenzen in den nicht-metallurgischen Bereichen sind insgesamt günstiger als die des metallischen Antimons (Abb. 5).

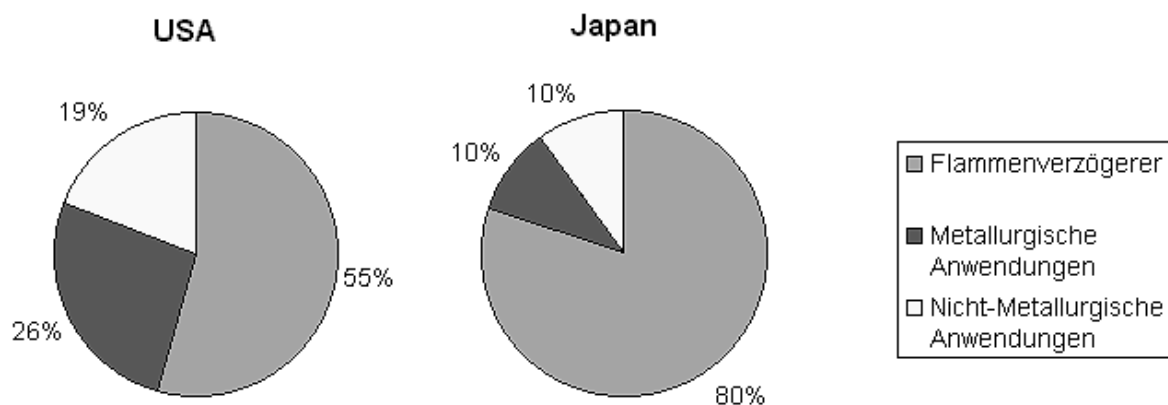


Abb. 5: Vergleich der Einsatzbereiche von Antimon in den USA und Japan (Daten aus Brown et al. 1997)

2.5 Umweltbelastung

Nach Merian (1984) sind bisher keine Umweltschäden durch Antimon bekannt, wohl aber Schädigungen durch zu hohe Konzentrationen am Arbeitsplatz oder durch Anwendung Sb-haltiger Präparate in der Medizin.⁷² Grundsätzlich sind Fälle einer Anreicherung in der Umwelt nicht auszuschließen, zumal die Emissionen von Antimon größtenteils anthropogen sind. Sie stammen im wesentlichen aus Bergbauaktivitäten, Hüttenbetrieben, Schmelzereien, von Schießplätzen, aus der metallverarbeitenden Industrie, dem Kraftfahrzeugverkehr und aus Verbrennungsprozessen. Das Schwermetall wird dabei durch Lösungsprozesse aus den angereicherten Materialien oder über Flugstäube in die Umwelt eingetragen.

Antimon kann wie Arsen in der Atmosphäre über große Entfernungen transportiert werden. Gegenüber der Erdkruste ist es in Luftschwebeteilchen um mehr als das 1000 fache angereichert.⁷³ Die Sb-Gehalte in Flugaschen betragen im Durchschnitt 3,5 mg/kg und sind umgekehrt proportional zur Teilchengröße.⁷⁴

In der Schlackenmatrix liegt Antimon vorwiegend als Valentinit (Sb_2O_3) vor.⁷⁵ Antimon kann dort aufgrund der hohen Durchlässigkeit und der geringen Stabilität der Matrix relativ leicht, z.B. während der natürlichen Verwitterung, herausgelöst werden. In Erzen dominieren dagegen schwerlöslichere sulfidische Sb-Minerale.

⁷² Merian (1984), S. 309

⁷³ Förstner & Wittman (1979) in Merian (1984), S. 313

⁷⁴ Coles et al. (1979) in Alloway (1999), S. 333

⁷⁵ Mederer & Wippermann (1993)

Eluationsversuche haben explizit gezeigt, dass die Freisetzungsraten von Antimon aus Schlacken und Roherzen trotz der deutlichen Unterschiede in deren Grundgehalten⁷⁶ in derselben Größenordnung liegen (0,1 – 0,3 % der Gesamtgehalte). Bei unsachgemäßer Deponierung können auf diese Weise Sb-Mengen aus den Schlacken freigesetzt werden, die den Grenzwert der Trinkwasserverordnung (0,005 mg/l) bis um das 600 fache überschreiten können.⁷⁴

Darüber hinaus wird Antimon bei der Ausbringung von chemischen Düngern und Klärschlämmen in Böden und Oberflächengewässern eingebracht. Untersuchungen haben beispielsweise ergeben, dass US-amerikanische Klärschlämme zwischen 2,6 – 44,4 mg Sb/kg enthalten, jene aus Großbritannien zwischen 15 – 19 mg Sb/kg.⁷⁷ Einige Phosphatdünger enthalten bis zu 100 mg Sb/kg.⁷⁸ Auch sie stellen damit bei ihrer Ausbringung eine signifikante Emissionsquelle von Antimon dar.

Im Vergleich dazu sind die natürlichen Quellen von Antimon marginal, wodurch der globale atmosphärische Interferenzfaktor⁷⁹ mit 3878 relativ groß ist. Zu den wichtigsten natürlichen Sb-Quellen zählen vulkanische Staub- und Gasexhalationen sowie die kontinentale Staubfracht aus Verwitterungsprozessen.

Der Stoffkreislauf und der Transport von Antimon in die verschiedenen Kompartimenten sind in Abb. 4 dargestellt. Die wichtigsten Senken sind demnach die Sedimente in den Ozeanen und die Böden an Land. Antimon stellt v.a. in löslicher Form eine Gefahr für die Natur dar. Derartige Eintragspfade sind die Abwässer der verschiedenen Industriezweige sowie gelöste Bestandteile aus Schlacken, Klärschlämmen und Düngern. Hinzu kommt die Sb-Menge, die durch trockene und nasse Deposition in den Boden gelangt, wodurch dessen Gehalte z.T. um mehr als das 100 fache erhöht werden. Diese Sb-Fracht stellt dann eine Gefahr dar, wenn sie entweder bereits wasserlöslich ist oder es aufgrund von Änderungen im pH-Wert bzw. der Redoxverhältnisse zu einem Spezieswechsel kommt. Dadurch kann das Metall in die Bodenlösung übertreten und weiter verlagert werden.

⁷⁶ Sb-Schlacke: 1-2%; Sb-Erz: 25-32%

⁷⁷ Furr et al. (1979); Wiseman, Bedri (1975) in Alloway (1999), S. 334

⁷⁸ Coughtrey et al. (1983) in Alloway (1999), S. 334

⁷⁹ Verhältnis der anthropogenen Emissionen zu den natürlichen Emissionen (Merian 1984, S. 12)

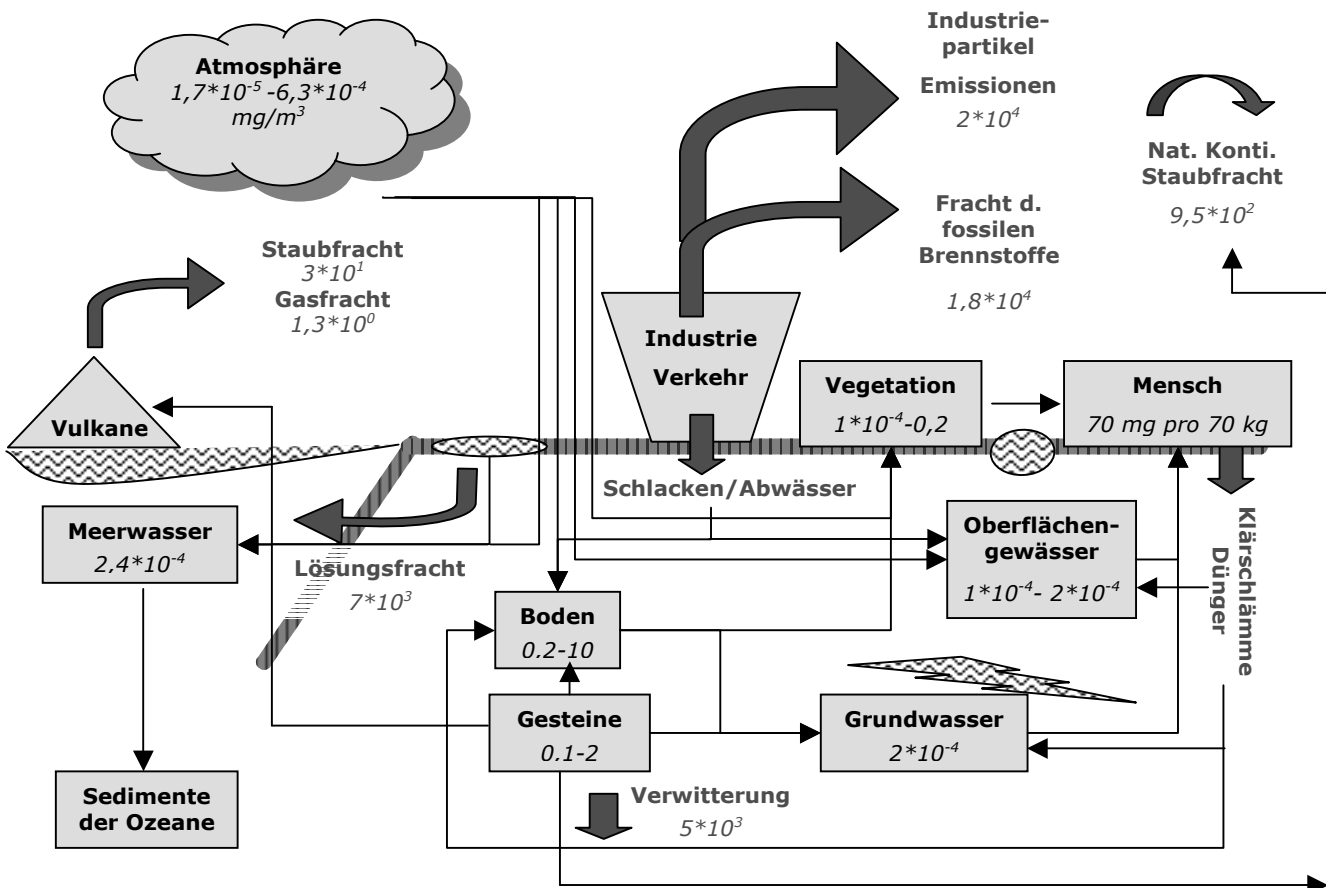


Abb. 4: Stoffkreislauf von Antimon. Die Daten der grau unterlegten Kompartimenten entsprechen, falls nicht anders angegeben, den durchschnittlichen Gehalten in mg Sb/kg. Die Stoffflüsse an den Pfeilen sind in Tonnen angegeben. (Daten aus Alloway 1999, Merian 1984)

2.6 Aufnahme, Resorption und Stoffwechsel

Für Pflanzen haben radiologische Untersuchungen gezeigt, dass Antimon in älterem Blattgewebe, in den unteren Stengelbereichen und v.a. in den Wurzeln akkumuliert. Berechnungen haben zudem ergeben, dass ausgehend von einer mittleren Bodenkonzentration von 1 mg Sb/kg nur etwa 0,5% in höheres Gewebe gelangt.⁸⁰ Insgesamt übersteigt die Umlagerung von den Wurzeln in die Triebe vermutlich nicht 15 % der Gesamtaufnahme durch die Pflanzen, so dass obere Gewebeteile eine geringere Sb-Belastung aufweisen.⁸⁰

Tiere und Menschen nehmen Antimon im wesentlichen mit der Nahrung auf. Untersuchungen zufolge liegt die tägliche Zufuhr des nicht essentiellen Metalls in Skandinavien etwa bei 3 – 10 µg Sb je Einwohner, in den USA wahrscheinlich etwas

⁸⁰ Coughtrey et al. (1983) in Alloway (1999), S. 335

darüber.⁸¹ Sb-Salze durchwandern die Magen- und Darmwände nur langsam, wodurch eine geringe Resorption im Magen-Darm-Trakt gegeben ist. Die Verteilung wird durch die Affinität der Zellen bestimmt.⁸² Weitere Untersuchungen an Ratten ergaben, dass dreiwertiges Antimon zu über 95% in die Membrane der roten Blutkörperchen eingelagert und v.a. in der Leber gespeichert wird.⁸³ Fünfwertiges Antimon liegt dagegen zu 90% in leicht dialysierbarer Form im Plasma vor. Dieses akkumuliert im wesentlichen in der Niere, der Milz und den Knochen. Der größte Teil des Metalls verlässt den Körper innerhalb von 1 – 3 Tagen, wobei fünfwertiges Antimon etwas schneller über den Urin und dreiwertiges Antimon aufgrund seiner höher Reaktionsfähigkeit etwas langsamer über den Faeces ausgeschieden wird.⁸⁴

2.6.1 Wirkung auf Pflanzen, Tiere und Menschen

Zur Phytotoxizität liegen kaum Informationen vor. Alloway (1999) hat wie bei Thallium verschiedene Quellen zusammengetragen und gibt einen mittleren Schwellenwert von 1 – 2 mg Sb/kg an, bei einer Spannweite der natürlichen Sb-Gehalte in Pflanzen von 0,0001 – 0,2 mg/kg, oberhalb dessen toxische Effekte in Pflanzen wahrscheinlich sind.⁸⁵ Andere Autoren geben 5 – 10 mg Sb/kg als phytotoxische Werte an.⁸⁶

Für den Menschen sind Antimon und seine Verbindungen gesundheitsschädlich und z.T. giftig, wobei die dreiwertige Spezies die fünfwertige in ihrer Toxizität um etwa das Zehnfache übersteigt.⁸⁷ 0,1 g Kalium-Antimon-Tartrat (Brechweinstein) kann für den Menschen bereits tödlich wirken. Das Vergiftungsbild ähnelt dem einer Arsenvergiftung. Die Toxizität nimmt in der Reihenfolge Sb(III)-sulfid, Sb(V)-sulfid, Sb(III)-oxid und Sb(V)-oxid ab. Letzteres gilt als kanzerogen. Trotzdem sind Sb-Vergiftungen seltener als As-Vergiftungen, was sowohl an der geringeren Verbreitung von Antimon als auch an der geringeren Resorption im Magen-Darm-Trakt liegt. Die toxische Wirkung beruht auf Schädigungen des Magen-Darm-Trakts, der Lungen, der Augen und der Haut sowie auf der Hämolyse (Abtrennung der roten Blutkörperchen).⁸⁸ Es treten darüber hinaus Schädigungen an inneren Organen

⁸¹ Elinder & Friberg (1979) in Merian (1984), S. 313f

⁸² Stemmer (1976) in Merian (1984), S. 314

⁸³ Edél (1983) in Merian (1984), S. 314

⁸⁴ Elinder & Friberg (1979) in Merian (1984), S. 314

⁸⁵ verschiedene Literaturwerte, zusammengetragen in Alloway (1999), S. 388

⁸⁶ Kabata-Pendias & Pendias (1984) in Alloway (1999), S.335

⁸⁷ Berghmans et al. (1974), Venugopal & Lucky (1979) in Merian (1984), S. 315

⁸⁸ Merian (1984), S. 315f

(Lungenödeme, Leberzirrhose, Niereneffekte, Herz-Kreislauf) und am Knochenmark auf. Die letale Dosis beim Menschen liegt bei etwa 100 mg Sb/kg.⁸⁹

2.7 Schlussfolgerung

Antimon wird weltweit im Vergleich zu Thallium in weit aus größeren Mengen umgesetzt und emittiert. Dennoch sind bisher keine Umweltschäden durch eine erhöhte Sb-Belastung bekannt, was wahrscheinlich auf die insgesamt geringe Ökotoxizität des Schwermetalls für Pflanzen zurückzuführen ist. Möglich ist aber auch, dass die Wirkung von Antimon v.a. auf den Menschen in wissenschaftlichen Fragestellungen in der Vergangenheit nicht ausreichend erkannt wurde, da das Metall nicht genügend Beachtung bei entsprechenden Untersuchungen gefunden hat. Vielmehr standen die bekannteren „Umweltgifte“ wie Blei und Arsen, mit denen Antimon häufig zusammen emittiert wird, im Vordergrund. Tatsache ist aber, dass Antimon aufgrund der hohen Mobilität der vorherrschenden fünfwertigen Spezies in nahezu allen Boden- und Sedimenttypen eine große Gefährdung für den Menschen darstellt, wenn es dort lokal angereichert ist. Antimon durchwandert diese Systeme mit nur geringer Adsorption und gelangt daher nur mit wenig Verzögerung in das Grundwasser und weiter in die Nahrungskette. Deshalb sollte in Zukunft bei Untersuchungen zur Schwermetallbelastung verstärkt Antimon berücksichtigt werden.

⁸⁹ Parmeggiani (1983) in Merian (1984), S. 314

Literatur

- ALLOWAY (1999) – Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentration, Wechselwirkung; Springer, Berlin
- BERNDT, D. (1995) – Entwicklungstendenzen bei Bleibatterien; in: Erzmetall, Band 48, Heft 8, S. 518-529
- BROOKINS, D. G. (1988) - Eh-pH diagrams for geochemistry; Springer, Berlin
- BROWN, CHEGWIDDEN, HEAP, KORINEK, McCracken, MILENSIFER, SATTERTHWAITE, SKIDMORE (1997) – Speciality metals; in Metals & Minerals Annual Review; S. 65-81
- DILL, H. (1994) – Antimon in Bolivien – Ein wenig bekanntes Element in einem wenig bekannten Land; in: Bergbau 45, Nr. 11, S. 494-499
- EISENBRAND, G., METZLER, M. (2001) – Toxikologie für Naturwissenschaftler und Mediziner; korrigierter Nachdruck der 1. Auflage; Thieme, New York
- LIS (1980) - LANDESANSTALT FÜR IMMISSIONSSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFAHLEN – Umweltbelastung durch Thallium: Untersuchungen in d. Umgebung d. Dyckerhoff-Zementwerke AG in Lengerich sowie anderer Thalliumemittenten im Lande NW; Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes NW, Essen
- MEDERER, J., WIPPERMANN, T. (1994) – Mineralogische und geochemische Zusammensetzung von Antimonschlacke und Antimonerzen und ihr Freisetzungsverhalten für Schwermetalle; in: Zeitschrift für angewandte Geologie, Nr. 40, Band 1
- MERIAN, E. (1984) – Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz; 1. Auflage; VCH, Weinheim
- WEBER L., ZSAK, G. (2002) – World Mining Data 2002; Federal Ministry for Economy and Labour of the Republic of Austria, Vienna

Online⁹⁰

- CREMER, S. (1992) - Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Eluationsverfahrens:
http://www.titro.de/phstarti/cremober/co_k6111.htm
- DIEFENBACH, A. (2003) – Schwermetalle; Gesellschaft für Verantwortung in der Wissenschaft e.V.:
http://staff-www.uni-marburg.de/~gww/texte.mix/chemie_metalle.html
- FOHRMANN, G. (2002) – Untersuchungsergebnisse zur Mobilität und Remobilisierung von Kupfer und Antimon in wasserwirtschaftlich relevanten, porösen Lockergesteinen durch Säulenversuche und mit reaktiver Transportmodellierung:
<http://edoc.ub.uni-muenchen.de/archive/00001049/>

⁹⁰ Stand: 3.12.03

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY (IPCS) (1996) – Health and Safety Guide, Nr. 102: Thallium and Thallium Compounds:

<http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg102.htm#SectionNumber:1.2>

KLEIN, E. (2003) - K-Chemius - Das Lernprogramm für Chemie:

Thallium: <http://www.erklein.de/datenbank/pse/tl.html>

Antimon: <http://www.erklein.de/datenbank/pse/sb.html>

KOREA ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE (2000) – Table of Nuclides

<http://www2.bnl.gov/ton/>

LFU - LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ IN BADEN-WÜRTTEMBERG (1994) – 2. Auflage des Sachstandsberichts 4, erweitert um Angaben zu den Elementen Cadmium und Thallium

<http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/bofaweb/>

PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY (2002) - Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments:

<http://www.hanford.gov/docs/gpp/library/programdocs/pnnl-14126.pdf>

SEILNACHT, T. (2003) – Chemieunterricht und Didaktik

<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Lexikon/psframe.htm>

USGS - US Geological Survey (2004) – Mining commodity summaries 2004

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2004/mcs2004.pdfv>

