

# 1 绪 论

## 1.1 土壤中 As、Sb 和 Se 的赋存状态

### 1.1.1 As

砷(As)位于元素周期表第VA族,原子序数为33,相对原子质量是74.92,电子构型为 $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^3$ 。虽然最外层电子数和N、P相同,但是其最外层很难得到电子形成 $\text{As}^{3-}$ ,通常情况下更易失去电子形成+3或+5价的化合物。As的性质介于金属元素和非金属元素之间,被称为类金属,与碱金属形成的盐均溶于水,其余盐类不溶于水,但是溶于酸。

#### 1.1.1.1 环境中 As 污染的来源

As广泛存在于地壳中,在地壳元素含量顺序表中排第20位,目前已探明上层地壳中As储量为 $4.01 \times 10^{16}$  kg,平均丰度为 $6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,在整个As循环中,有 $3.7 \times 10^{12}$  kg分布在海洋中, $9.97 \times 10^{11}$  kg在陆地, $25 \times 10^{15}$  kg分布在沉积物, $8.12 \times 10^6$  kg分布在大气圈。地壳中的As主要通过自然作用和人为活动进入环境中,其中自然作用包括火山爆发、矿物风化、森林火灾以及地质成因等。含砷矿物的风化使砷释放进入到地下水和土壤中,对生物体具有很强的毒性。地质成因指某些地区地质结构和生物地球化学作用使得深层地下水含有较高浓度的砷,如印度、孟加拉及我国新疆和内蒙古等地富砷地下水的蓄水层。

As进入环境的人为来源主要包括矿山的开采、金属冶炼、含砷农药的使用、以及含苯砷酸饲料添加剂的使用等,其中Cu、Ni、Pb和Zn矿的冶炼是As进

入环境的重要途径。据统计,每年开矿冶炼等向环境中释放的 As 达  $4.6 \times 10^7$  kg,且重金属冶炼废渣和废水的排放对周围土壤产生很大的环境威胁。据报道在 Pb 冶炼厂周围的土壤中 As 含量高达  $2000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,一个 Cu 冶炼厂附近土壤中 As 含量为  $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,更有调查表明某 Au 冶炼厂附近土壤中 As 含量为  $500 \sim 9300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。矿山和金属冶炼厂附近的地下水和地表水也受到了严重的 As 污染,在高 As 煤开采和煤炭燃烧过程中,大量的含 As 飞灰进入环境。土壤中 As 污染另一主要途径是含 As 肥料和农药的使用,广泛使用的含砷农药有砷酸钙、砷酸铅、砷酸铜、甲基砷酸二钠和亚砷酸钠等。据报道,重复使用含砷农药的土壤中 As 含量可高达  $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。含砷类木材防腐剂的使用也可导致土壤污染从而引起地下水污染;另外由于某些苯砷酸化合物作为饲料添加剂用于家禽和家畜,所以畜禽粪便的处置不当也会导致土壤和地下水的 As 污染。

#### 1.1.1.2 环境中 As 的存在状态和毒性

As 在自然界中可以 0、-3、+3 和 +5 四种价态存在,且存在形态受环境影响较大,其中氧化还原电位 (Eh) 和 pH 是控制 As 的价态和形态变化的主要因素。在氧化条件下,低 pH 值 ( $< 6.9$ ) 时  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  是主要的存在形态,在高 pH 值时  $\text{HAsO}_4^{2-}$  是主要存在形态,而强碱性条件下 As 以  $\text{AsO}_4^{3-}$  的形式存在。在还原条件下当  $\text{pH} < 9.2$  时,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  是主要的存在形态<sup>[15]</sup>。此外,有机砷也是 As 在环境中的重要存在形态,无机 As 可以在甲基化细菌的作用下生成有机砷,因此土壤和沉积物中经常会有甲基砷 (MMA) 和二甲基砷 (DMA) 存在。

不同形态的 As 的生物毒性差异较大,从高至低顺序为:  $\text{AsH}_3 > \text{As}_2\text{O}_3 > \text{H}_3\text{AsO}_3 > \text{H}_3\text{AsO}_4 > \text{有机砷}$ 。其中  $\text{AsH}_3$  的毒性最大,暴露浓度为  $250 \text{ mg m}^{-3}$ , 30 min 可使生物致死,  $\text{As}_2\text{O}_3$  (砒霜) 是公认的有毒物质,由口摄入的急性中毒剂量是  $5 \sim 20 \text{ mg}$ ,致死量在  $60 \sim 300 \text{ mg}$  之间。通常情况,有机砷的毒性小于无机砷,但是部分有机砷的毒性大于  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,据报道二苯胂砷、二苯胂砷会对人体中白血球产生抑制作用。长期接触含砷化合物会对人和动物体内的许多器官产生影响,如造成肝功能异常,引起皮肤色素脱失、着色、角化及癌变为

主的全身性的慢性中毒性疾病。

### 1.1.2 Sb

锑 (Sb) 和砷 (As) 一样位于元素周期表第VA族, 原子序数为 51, 相对原子质量是 121.7, 电子构型为  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$ , 电负性为 2.05, 它的电负性比 As 小, 故其金属性大于 As。Sb 有两种稳定同位素,  $^{121}\text{Sb}$  的自然丰度为 57.36%, 而  $^{123}\text{Sb}$  的自然丰度为 42.64%。中国是世界上锑产量最大的国家, 占了全球的 84%, 远超出其后的南非、玻利维亚和塔吉克斯坦。湖南省冷水江市的锡矿山是世界最大锑矿, 估计储量为 210 万吨。

#### 1.1.2.1 环境中 Sb 污染的来源

环境中 Sb 污染的主要来源同样包括自然来源和人为来源, 其中自然来源主要有火山爆发、岩石风化等, 通过自然因素进入环境的 Sb 通量较小。人为污染要比自然污染严重得多。其中矿山的大规模开发带来的 Sb 污染最为严重, 采矿产生的粉尘沉淀引起矿区土壤、大气以及水体受到污染。我国是 Sb 储量和产量大国, 所以 Sb 污染尤为严重。何孟常等发现湖南省锡矿山锑矿尾矿中 Sb 和 As 的含量分别高达  $1291 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $332 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 而矿区周边土壤也受到不同程度污染, 其土壤中 Sb 含量范围是  $100 \sim 5045 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 部分采样点尽管远离采矿区, 但土壤 Sb 仍高达  $550 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。同时他们还发现稻田土壤锑污染比旱地土壤严重, 可能是因为使用含 Sb 污水灌溉而引起。土壤污染必然会影响到生长在其中的农作物, 当地萝卜叶片和根中 Sb 的平均含量分别达 54 和  $5.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 而我国植物 Sb 平均含量是  $0.005 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。张军营等采样分析了距离贵州一小型锑冶炼厂 50 和 200 米的土壤样品和距离冶炼厂 50 m 的玉米叶片中 Sb 含量, 土壤中 Sb 含量分别是 35.6 和  $36.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 而玉米叶片 Sb 含量是  $11.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

除了矿山的开采和金属冶炼带来的锑污染外, 锑产品的大量使用给环境带来的风险也不可忽视。锑在印刷、铅酸电池、颜料、陶瓷釉、锑系阻燃剂和机

动车刹车片等方面都有着较为广泛的应用。Basunia 和 Landsberger 对德克萨斯州的打靶场土壤中的 Pb、As、Sb 等重金属含量进行了调查, 结果表明打靶场土壤中 Sb 浓度高达  $100 \text{ g kg}^{-1}$ , 高出背景值 ( $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 6 个数量级。另外, 由于 Sb 在机动车刹车片中的存在, 公路交通也是 Sb 进入环境的一个重要途径, 车流量大的高速公路附近的大气中 Sb 含量明显高于车流量较小的乡村公路附近大气中 Sb 含量。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  是 PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 合成过程中的重要催化剂, 欧洲和加拿大的桶装水中发现 Sb 的存在, 并且发现 Sb 浓度随储存时间的延长而升高<sup>[27, 28]</sup>。目前, 我国也出现了很多有关瓶装饮料中有 Sb 存在的报道。

#### 1.1.2.2 环境中 Sb 的存在状态

Sb 在自然环境中存在的矿物达 120 种以上, 主要以辉锑矿 ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )、方锑矿 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、白锑矿 ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ )、硫汞锑矿 ( $\text{HgS}_2\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$ )、脆硫锑铅矿 ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ ) 和黝铜矿 ( $\text{Cu}_8\text{Sb}_2\text{S}_7$ ) 等矿物形式存在, 不同的锑矿物中锑的含量差别很大, 以氧化物和硫化物矿中锑的含量最高。Sb 和 As 一样在环境中主要以 (0、+3、+5) 价化合物存在, 且在氧化条件下以 Sb (V) 存在。但是与 As 相比, Sb 的离子半径更大, 表面电荷密度更弱, Pauling 认为 Sb (V) 的氧化物应该为八面体结构, 锑酸的结构式应该为  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 。其存在形态随环境 pH 的变化而改变, 在强酸性条件下,  $\text{SbO}_2^+$  为主要形态; 中性或碱性条件下,  $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$  为主要形态。Sb (III) 在还原环境中存在, 也随 pH 的改变而改变, 在强酸性条件下为  $\text{SbO}^+$ , 在 pH 2-10 之间都以  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  存在, 强碱性环境下才会以  $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$  存在。随着更灵敏的检测分析技术的出现, Sb 在环境中的甲基化现象也日益被证实。

#### 1.1.2.3 Sb 及化合物毒性

人体及动物可以经过水、空气、食品、皮肤接触和呼吸等多种途径接触到环境中的 Sb。Sb 及其化合物的理化性质、毒性大小取决于其氧化态及其结合体。不同价态的无机锑化合物的毒性大小顺序依次为:  $\text{Sb} (0) > \text{Sb} (\text{III}) > \text{Sb} (\text{V})$ , 有机锑化合物的毒性一般较无机锑小。Sb 的毒性比 As 低得多, 这可能

是 As 与 Sb 在摄取、新陈代谢和排泄过程中的巨大差别所造成的：如 Sb ( III ) 和 Sb ( V ) 在消化道的吸收最多为 20%；Sb ( V ) 在细胞中不能被定量地还原为 Sb ( III )；另外由于 Sb 很难在动物体内发生甲基化反应，进入体内的 Sb 大部分随消化系统排出，有效降低其毒性。急性 Sb 中毒的症状与砷中毒相似，主要引起心脏毒性（表现为心肌炎），不过 Sb 的心脏毒性还可能引起心源性脑缺血综合征（阿—斯综合征）。吸入锑灰也对人体有害，有时甚至是致命的，如小剂量吸入时会引起头疼、眩晕和抑郁；大剂量摄入，例如长期皮肤接触可能引起皮炎、损害肝肾、剧烈而频繁的呕吐，甚至死亡<sup>[38]</sup>。因此，世界相关组织制订了 Sb 在饮水水中残留的标准，世界卫生组织： $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ；日本： $15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ；美国国家环境保护局、加拿大卫生部和安大略省环境部： $6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ；欧洲联盟环境部： $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 1.1.3 Se

硒( Se )位于元素周期表第VIA族，原子序数为 34，相对原子质量是 78.96，电子构型为 $[\text{Ar}] 3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^4$ 。虽然最外层电子数和硫( S )相同，通常情况下更易失去电子形成 +4 或 +6 价的化合物，也可以得电子形成 -2 价 Se。Se 的性质介于金属元素和非金属元素之间，被称为类金属，与碱金属形成的盐均溶于水，其余盐类不溶于水，但是溶于酸。

#### 1.1.3.1 环境中 Se 的存在状态

Se 在地壳中的含量低，通常极难形成工业富集。Se 的赋存状态大概可分为 3 类：一类以独立矿物形式存在，其次以类质同相形式存在，第三以黏土矿物吸附形式存在。其中以独立 Se 矿物产出的要相对少得多，这是因为 Se 在地壳中的丰度比硫低上千倍，Se 与硫同属氧族元素，二者某些地球化学性质，如离子半径、离子电位、晶格能等十分相似，Se 易取代硫化物中的 S。硒在铜矿中的自然储量为 17 万吨，可开采储量约 8.2 万吨。2004 年，世界硒的开采量为 1330 吨。日本、加拿大、比利时和德国是 Se 的生产大国。到目前为止，已发

现 Se 矿物百余种，其中首次在中国发现的仅两种：即硒锑矿（antimonselite， $Sb_2Se_3$ ）和单斜蓝硒铜矿（ $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$ ）。由于硒形成独立矿物的条件非常有限，过去认为仅仅在岩浆期后的热液活动阶段并且硫逸度低的条件下，才可以形成大量硒的独立矿物。一些年以来发现硒在某些黑色岩系建造中有富集现象。例如在中国的兴山白果园银钒矿床（产于震旦系陡山沱组）中发现了硒银矿、辉硒银矿和富硒硫锑银矿；西秦岭拉尔玛—邛莫金—硒矿床中发现了硒硫锑矿、硒硫锑铜矿、灰硒铅矿和硒镍矿等及湖北恩施渔塘坝硒矿床中发现了硒铁铜矿、硒铜蓝、蓝硒铜矿和方硒铜矿等。

通常情况下，自然环境中 Se 以 -2、-1、0、+4、+6 存在。在氧化条件下，Se 主要以  $SeO_4^{2-}$  和  $HSeO_3^-$  的形式存在，在 pH 中性（6.5~7.5）强氧化（ $E_h$  大于 400 mV）条件下， $SeO_4^{2-}$  为热力学稳定状态，然而  $SeO_4^{2-}$  具有溶解度高、易迁移和淋溶的特点，该条件下 Se 也更容易向生物体迁移。在中等氧化条件酸性土壤中 Se 主要以  $HSeO_3^-$  的形式存在， $HSeO_3^-$  可通过吸附于土壤铁氧化物、粘土矿物表面而固定于土壤颗粒中，进而降低 Se 的生物可利用性。在强还原条件下，Se 则主要以 0、-2 形态存在，而有机质充足的条件下 Se 有可能发生甲基化反应，生成气态的甲基硒释放到大气中。

### 1.1.3.2 Se 的生物效应

硒（Se）位于元素周期表第VI主族，是人和动物必需的微量元素之一，具有防癌、抗癌、抗氧化、抗逆境等多种作用。硒营养缺乏（小于  $40 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ ）是导致动物白肌病的主要原因，也与人的克山病和大骨节病密切相关，硒过量（大于  $400 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ ）则会导致毛发、指甲易碎裂脱落、四肢无力发麻、肝脏损害等症状。然而，我国有 72% 的县（市）处于缺硒状态，其中 1/3 的地方严重缺硒，因此如何合理补硒成为人们关注的焦点。植物源有机态硒更安全有效，而被认为是人体摄入硒的主要来源，通过土壤施用硒肥来提高食物中硒含量是低硒地区补硒的有效途径。但低硒地区长期施用的硒肥，只有 5%~30% 被植物吸收利用，70%~90% 残留在土壤中，并随着土壤理化性质的变化而发生迁移、转化，进而对水体、土壤乃至食物链存在潜在的危害。同时，富硒地区（如我国湖北恩施和陕西紫阳）时常发生硒中毒的案例。此外，随着硒在工农业领域的广泛

应用，以及含硒煤炭的燃烧，使得硒的污染更加严重，硒也因此成为与全球环境和人体健康有关的元素，并受到越来越多的关注。

## 1.2 As、Sb 和 Se 在土/液界面的反应行为

### 1.2.1 吸附-解吸

吸附是微量元素在土壤中固定的主要机制之一，因此 As、Sb 和 Se 在土壤和土壤矿物上的吸附机制研究颇受重视。目前国内外有关 As 的吸附研究较多，众多研究表明土壤对 As 的吸附量大小与土壤性质密切相关。我国学者对不同类型土壤中 As 的吸附能力进行了一些比较研究，发现不同类型的土壤对 As 吸附能力明显不同，其中红壤和砖红壤对 As 的吸附能力大于其他类型的土壤。红壤和砖红壤的主要特征是铁铝含量较高，土壤中铁氧化合物对 As 的吸附-解吸行为具有十分重要的作用，很多研究表明土壤中的氧化铁对 As ( III ) 和 As ( V ) 都能产生强烈的吸附能力。Jiang 等比较了我国 16 种不同类型的土壤对 As 的吸附能力，并应用线性回归和多元线性回归的方法研究了多种土壤基本性质对吸附量的贡献，发现 DCB 提取态的氧化铁和吸附量的相关性极强，是既能解释高能表面 As 吸附又能解释低能表面 As 吸附的唯一变量。同时，土壤的其他基本性质（如土壤 CEC、SOM、DOC、土壤黏粒含量等）也会对 As 的吸附产生影响，土壤黏粒含量越高，其吸附 As 的能力就越强，当其他土壤性质差别不大时，土壤有机质的含量与 As 的吸附量成正相关。

Sb 的化学性质与 As 相似，目前有关 Sb 在土壤中的吸附与解吸研究的文献相对较少。土壤中铁氧化合物也会直接影响 Sb 的吸附量，Martínez-Lladó 等通过批平衡实验和土柱实验研究不同性质的 8 种土壤对 Sb 的吸附情况，发现土壤中的铁铝化合物含量是影响 Sb 吸附反应的最显著的因素，同时作者还发现土壤 pH 与 Sb 的吸附量呈负相关，pH 不仅影响土壤的表面电荷，而且直接影响 Sb 的存在形态。pH 较低时土壤颗粒表面正电荷密度较大，与 Sb 原子之间的静电斥力较弱，有利于吸附反应的进行。Tighe 等的研究也表明土壤中的无定形金属氧化物含量影响土壤对 Sb 的吸附能力。当土壤环境条件发生改变时，

吸附在土壤上的 As 和 Sb 就可能被解吸到土壤溶液中,使其移动性增大,这一过程是影响土壤 As 和 Sb 生物有效性的重要因素。

最近几年有关 Se 在土壤或土壤矿物中迁移与转化研究表明:不同性质土壤对 Se 的吸附特征不同,酸性土壤对 Se 的固定能力大于碱性土壤,有机质和游离态铁含量对吸附量的影响较为显著。一般情况下,火山土、红壤等有机质含量较低的土壤中硒的迁移主要受氧化铁等土壤矿物吸附所控制,有机质含量较为丰富的黑土和泥沼质土壤中有机质对硒迁移的影响较大。Loffredo 等通过研究 Se(VI) 在土壤和土壤组成物表面的吸附,发现两种土壤对 Se(VI) 的吸附能力和机制不同的原因主要取决于土壤的组成,作者还指出氢氧化铝和针铁矿对 Se(VI) 的吸附量较大,而膨润土、碳酸钙和腐殖酸对 Se(VI) 吸附能力较弱。Se 在土壤中的固定机制与 As、P 相似,但土壤对 Se 的吸附能力小于 P,因而磷肥可使部分固定在土壤中的 Se 发生解吸反应,进而提高 Se 的生物有效性。相对于土壤的复杂性,矿物的结构相对比较简单,因此有关 Se 在矿物界面的环境化学行为研究相对较多。Manceau 和 Charlet 通过针铁矿和含水氧化铁对 Se(VI) 的吸附实验,发现 Se(VI) 在两种铁氧化物表面形成双齿桥联的内圈配位结构。Das 等基于 EXAFS(扩展 X-射线精细吸收光谱)研究了 Se(VI) 在水铁矿、针铁矿和纤铁矿表面的吸附机制,同样发现 Se(VI) 在三种矿物表面形成双齿内圈配位结构。然而也有研究者认为 Se(VI) 在不同结晶程度的矿物表面上的吸附机制不同,如在赤铁矿表面的吸附为内圈吸附,而针铁矿、磁铁矿和氢氧化铁表面的吸附则既有内圈吸附又有外圈吸附。Jordan 等结合宏观吸附和微观原位分析实验结果,发现 Se(VI) 在磁赤铁矿表面的固定为外圈和内圈吸附的综合,其中内圈吸附占 15% 的比例。同时 Jordan 等还对 Se(IV) 在磁赤铁矿表面的固定机制进行了研究,发现在 pH 3.5~11 范围内,吸附量随 pH 的升高而降低,而离子强度对其没有显著的影响,且 EXAFS 结果表明在低 pH 条件下 Se(IV) 更易形成双齿双核配位结构。另外,Se(IV) 和 Se(VI) 可以被黄铁矿、磁铁矿、绿泥石等含 Fe(II) 矿物还原成 Se(0) 或 Se(II),改变 Se 在土壤中存在形态,进而影响其生物有效性和毒性。

### 1.2.2 沉淀-溶解



除土壤吸附固定外,土壤溶液中重金属化合物的沉淀-溶解作用是重金属化学迁移的重要形式,表现在土壤溶液中可溶性盐类的离子发生化学反应,生成难溶解的化合物而得以保存在土壤中,如可溶性磷酸盐与土壤溶液中的钙、铁等离子生成难溶性化合物而被固定在土壤中。该反应是可逆反应,当反应向溶解方向进行时,就使得部分重金属从土壤中释放出来,增加重金属化合物的活性。对于 As、Sb 和 Se 来说,沉淀-溶解作用也是其迁移的重要形式,As、Sb 的含氧阴离子与土壤溶液中的多种碱土金属和重金属阳离子发生化学反应,生成难溶解的化合物而得以保持在土壤中。Gutiérrez-Ruiz 等通过 SEM-EDS 技术证实了被冶金废水污染的土壤中有 As-Pb 沉淀的生成,并提出沉淀的生成是土壤溶液中 As 浓度降低的主要驱动因素。同时 Vaca-Escobar 等对沉淀与吸附过程的竞争作用研究也表明,只有 As/Fe 比例很小时吸附作用占主导,随着 As/Fe 比例的增大,Fe-As 沉淀形成是促使 As 浓度降低的主要因素。各种砷矿物的稳定性顺序为:  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 > \text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 > \text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2 > \text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 > \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 > \text{AlAsO}_4 > \text{FeAsO}_4 > \text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 > \text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$ <sup>[51]</sup>,所以很多学者提出用 Ca、Al、Fe、Mn 等化合物作为砷污染土壤的改良剂,而共沉淀是高效廉价的 As 污水处理方法。

沉淀方法可以使污染物固定化,而其可逆反应溶解则可活化污染物,使其生物有效性增大。溶解反应多受外界环境的影响,pH、Eh 以及土壤有机质含量都将影响难溶化合物的溶解。Yamaguchi 等提出土壤溶液中 As 含量的提高与土壤中铁氧化物含量之间呈显著正相关,认为长期淹水引起的土壤中铁锰氧化物溶解,致使铁锰结合态的 As 被释放到土壤溶液中。

### 1.2.3 氧化-还原

土壤中的氧化还原作用是影响 Sb 和 As 存在形态、迁移转化、活性或毒性的重要因素。土壤是一个非常复杂的氧化还原体系,参与氧化还原的元素主要有氧、碳、氮、硫、铁和锰等,其中较为重要的是氧、铁、硫、锰和某些有机化合物,其中氧是重要的氧化剂,而有机化合物作为还原性物质较为活泼,铁、锰和硫等的转化主要受两者控制。

As 在土壤中的氧化还原反应及其对土壤污染修复的重要影响作用,尤其是

污染土壤中 As 的释放、迁移及其对地下水影响机制，已引起了学者的广泛关注。一般情况下，旱作土壤通气性好，长期处于氧化条件，土壤中的氧化性物质  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  可氧化 As(III) 生成 As(V) 化合物，降低 As 的毒性，而目前针对土壤氧化 As(III) 的研究还主要集中在天然或合成锰矿或铁矿的研究。Manning 等研究了 As(III) 在合成水钠锰矿上的氧化过程，并且利用 EXAFS 分析了 As 在  $\text{MnO}_2$  表面的结合机制。Lafferty 等通过 EXAFS 和 XRD 数据分析为 As(III) 在无定形态  $\text{MnO}_2$  表面氧化的机制提供了证据。Zhu 等采用量子化学计算和 EXAFS 相结合的方法揭示了 As(III) 在  $\text{MnO}_2$  表面氧化的分子机制。然而在实际土壤中  $\text{MnO}_2$  通常被其他矿物包蔽，其氧化性能也受到了很大限制。土壤中腐殖酸等有机质是土壤重要的氧化还原参与者，土壤中重要的电子转移者，其存在对 As 的氧化还原和释放有着重要的影响，如 Natalie 等发现腐殖酸可以促进土壤中 Fe 的还原溶解和 As 的迁移。

长期淹水处理土壤中氧气含量减少，有机还原性物质增多，土壤中铁、锰的化学平衡由于有机还原性物质的出现受到破坏，土壤溶液中的亚铁、锰离子含量增大，同时土壤中 As 的形态分布发生变化，部分 As(V) 化合物被还原释放到溶液中。

## 1.2.4 影响 As、Sb 和 Se 在土/液界面反应行为的主要因素

### 1.2.4.1 土壤基本性质

土壤基本性质包括土壤表面电荷特征、CEC、pH、质地、有机质、矿物组成等。这些性质直接影响 As、Sb 等在土壤中的迁移转化。土壤表面电荷性质制约着重(类)金属离子在土壤胶体表面的吸附解吸行为，恒电荷和可变电荷土壤表面电荷性质明显不同，对污染物吸附解吸的影响也有较大差异。CEC 主要影响土壤胶体对阳离子的吸附解吸能力，对含氧阴离子在土壤中的迁移影响不显著。pH 直接控制土壤中金属氢氧化物、碳酸盐和磷酸盐的溶解度、有机物质的溶解及土壤表面电荷的性质，因而对 As、Sb 在土壤中的吸附解吸过程起着主导作用。通常条件下随着土壤 pH 升高，土壤矿物、金属氧化物以及有机质表面的负电荷增多，对 As、Sb 含氧阴离子的吸附能力降低。另外，土壤 pH