

黄 艺 倪师军 张成江 著

表生环境中 微量元素的环境地球化学



科学出版社

表生环境中微量元素的环境地球化学

黄 艺 倪师军 张成江 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书共分为六章，首先介绍表生环境中钒和镉的地球化学研究现状，然后对本书涉及的研究区进行概述，接着以攀枝花地区为例，研究该区土壤中钒的环境地球化学特征。本书还以成都市典型土壤为代表，分别介绍在复合环境因子作用下，不同类型土壤中镉的吸附-解吸行为，最后介绍应用热力学的的方法和原理，对常温下含镉体系的相关系开展的实验研究，并探讨体系中镉的溶解度。

本书适合环境地球化学领域的教学和科研人员阅读，也可供地球化学专业的研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

表生环境中微量元素的环境地球化学 / 黄艺, 倪师军, 张成江著.
—北京: 科学出版社, 2013.6
ISBN 978-7-03-037836-1

I. ①表… II. ①黄… ②倪… ③张… III. ①微量元素-环境地球化学 IV. ①X142

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 126933 号

责任编辑: 荣洁莉 王 翔 / 封面设计: 四川胜翔
责任校对: 王 翔 / 责任印制: 邝志强

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

四川煤田地质制图印刷厂

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年6月第一版 开本: 787×1092 1/16

2013年6月第一次印刷 印张: 8 3/4

字数: 200千字

定价: 43.20元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

钒与镉均为过渡金属，以分散元素的形式存在于自然体系中。环境中钒和镉的来源可笼统地分为自然来源和人为来源。自然来源包括天然岩石的风化等；人为来源主要是矿石的开采和冶炼，以及煤和石油等燃料的燃烧。其中，城市化进程的快速推进和大型矿山的开采等人为活动对人类生存环境已经造成重大影响。在自然环境体系中，除大气、水、生物外，土壤是钒、镉等元素的重要载体。土壤与其他环境介质密切相关，对土壤中的钒和镉进行研究，是研究钒在整个环境体系中行为的基础和重要环节。

攀枝花是位于长江上游的矿业城市，拥有大型钒钛磁铁矿，开采迄今已逾四十年。攀枝花钒钛磁铁矿中钒的储量为 2596 万 t，位居全国第一、世界第三位。四十多年的矿业活动，向表生环境系统中输入大量的钒，该区土壤、水中的钒浓度已高出我国土壤背景值或水质标准的安全浓度。矿业活动释放的高浓度的钒等重金属进入土壤后，经过物理、化学的一系列变化，可以经由植物等的吸收进入食物链循环，从而危害人体健康。因此，该区是研究钒的人工环境和天然环境都很理想且交互作用典型的地区。钒与人体健康密切相关，适量有益、过量则有害，其生物地球化学效应已经引起政府和学术界的特别关注。同时，钒在环境中有多种易迁移的存在形式，具有很强的化学迁移性，开展钒的表生地球化学行为研究具有特殊的学术价值。

我国南方地区是亚洲酸性最强、面积最大的酸雨中心区。土壤酸化程度不断加剧，致使镉等重金属离子的活化度提高，造成土壤健康质量的下降，不利于农业粮食生产。成都地区农业土壤镉含量在一定范围内出现异常偏高，土壤受镉等重金属污染日益严重，酸雨则进一步加重了问题的严重性。镉进入土壤-水环境后，可能进入植物体而对食物链产生危害，还可能随土壤水下渗而使地下水源遭受污染，其在土壤-水-植物生态系统的污染备受关注。因此，土壤质量的演变过程与形成机理，包括土壤质量演变的物理、化学及交互过程和机理，以及人为活动对土壤质量演变的影响及反馈机理研究，是土壤与环境质量研究方面的重要课题之一。本书以土壤镉出现异常高值的国家酸雨控制区——成都市为研究区，以该区两种主要类型农业土壤为研究对象，开展人工模拟酸雨的土壤静态吸附、动态淋滤实验以及水-土界面含镉体系的相图及相平衡研究，对揭示不同环境因子影响下重金属的生物活性具有重要指导意义，依此可指导人类环境行为，有利于加强成都地区的生态环境保护 and 建设，为建立资源节约型和环境友好型社会提供科技支撑，同时本研究课题的开展也对其他重金属元素的环境地球化学行为研究具有借鉴作用。

本书共分为六章。第一章为绪论，主要介绍表生环境中钒和镉的地球化学研究现状；第二章对本书涉及的研究区进行概述；第三章至第六章是作者对钒和镉环境地球化学的研究实践，在第三章中，作者以攀枝花地区为例，研究该区土壤中钒的环境地球化学特征；

第四章、第五章以成都市典型土壤为代表，分别介绍复合环境因子作用下，不同类型土壤中镉的吸附-解吸行为；第六章主要介绍应用热力学的方法和原理，对常温下含镉体系的相关关系开展的实验研究，并探讨体系中镉的溶解度。

本书凝聚了我的老师倪师军教授、张成江教授的辛勤指导。多年来，两位导师以他们广博的知识体系和高尚的人格魅力感召着我，引领我一步步走入科学殿堂。在此对他们致以深深的谢意！此外，研究生张伟、陈莹在后期参加完成了文献的整理和校对工作，在此表示真诚感谢。作者在书稿成稿之时除参阅书后所附的主要参考文献外，还参阅和引用了其他一些书籍和期刊的相关资料，对有关作者一并表示诚挚的感谢。

感谢张仕鹏先生对作者从事科研工作始终如一的默默支持。

本书汇集了作者多年来在环境地球化学方面的研究实践，历经一年半的撰写，终于完稿。由于作者的学术水平有限，且随着科学技术的不断创新和迅猛发展，书中的某些观点和结论或有待修正。书中不足和欠妥之处，诚望读者批评指正，鞭策作者在追求科学真理的道路上不断前行。

黄 艺

2013年3月29日

目 录

前言

第一章 绪论	1
1.1 钒的环境地球化学	1
1.1.1 环境中钒的来源与分布	1
1.1.2 钒的地球化学热力学研究现状	3
1.1.3 研究趋势	4
1.2 镉的环境地球化学	5
1.2.1 环境中镉的来源与分布	6
1.2.2 土壤镉的赋存形态及其影响因素研究现状	7
1.2.3 酸雨对土壤镉解吸影响的研究现状	9
1.2.4 土壤镉吸附解吸过程的研究现状	10
1.2.5 环境中含镉体系的热力学相平衡研究现状	11
1.2.6 研究趋势	14
参考文献	15
第二章 研究区域概况	19
2.1 攀枝花钒钛磁铁矿概况	19
2.1.1 自然环境概况	19
2.1.2 社会经济概况	20
2.1.3 矿产开发现状	20
2.1.4 环境质量状况	21
2.2 成都经济区概况	22
2.2.1 自然地理概况	22
2.2.2 土壤类型及分布	22
2.2.3 农业经济概况	24
2.2.4 农业生态环境现状	24
参考文献	25
第三章 攀枝花土壤中钒的地球化学热力学研究	28
3.1 土壤样品的采集与分析	28
3.1.1 采样区域	28
3.1.2 土壤样品采集与处理	29
3.2 极谱分析法	31

3.2.1	极谱分析概述	31
3.2.2	示波极谱分析法基本原理	31
3.2.3	实验原理	32
3.2.4	实验步骤	32
3.2.5	样品中钒的提取流程	32
3.2.6	样品中钒的测定方法	32
3.2.7	标准曲线的绘制	33
3.3	攀枝花地区昔格达土中钒的分布特征	34
3.3.1	土壤钒含量分析测试结果	34
3.3.2	土壤 A 层钒的分布	38
3.3.3	土壤 C 层钒的分布	39
3.3.4	尾矿坝上、下游	39
3.3.5	旱田和水田表层土壤	39
3.3.6	剖面分布	40
3.4	攀枝花地区土壤钒污染的来源及钒含量的影响因素	40
3.4.1	成土母质和成土过程	40
3.4.2	土壤质地	41
3.4.3	土壤酸度	41
3.4.4	与其他重金属元素的相关性	42
3.5	形态分析	46
3.5.1	不同结合形态的钒占全钒的百分含量	46
3.5.2	可溶态钒含量的分布特征	49
3.5.3	可溶态钒含量的影响因素及转化条件	51
3.6	结论及建议	52
	参考文献	53
第四章	成都市典型土壤环境中镉的吸附行为研究	54
4.1	土壤镉的吸附行为研究	55
4.2	酸雨对土壤镉吸附行为的影响研究	57
4.3	酸雨概况	58
4.3.1	酸雨危害	58
4.3.2	酸雨污染现状	59
4.4	酸雨条件下土壤镉的静态吸附实验	60
4.4.1	土壤样品	60
4.4.2	酸雨母液的配制	61
4.4.3	实验方法	61
4.5	酸雨因子对土壤镉吸附行为的影响	62
4.5.1	酸雨 pH 对镉吸附的影响	62
4.5.2	酸雨阴离子对镉吸附的影响	64

4.5.3 酸雨阳离子对镉吸附的影响	68
4.6 平衡吸附等温模型讨论	70
4.6.1 吸附等温线讨论	70
4.6.2 土壤吸附等温线参数拟合与分析	73
参考文献	76
第五章 成都市典型土壤环境中镉的解吸行为研究	79
5.1 实验研究	79
5.1.1 供试土壤	79
5.1.2 实验装置	80
5.1.3 淋滤液的配制	80
5.1.4 实验方法	81
5.2 酸雨作用下两种土壤镉释放的特征	81
5.2.1 土壤镉释放量的日变化	81
5.2.2 土壤镉的累积释放量	83
5.2.3 滤出液 pH、Eh 变化特征	84
5.2.4 酸雨酸度对土壤镉释放量的影响	86
5.2.5 酸雨中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对土壤镉释放量的影响	86
5.2.6 酸雨中 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 对土壤镉释放量的影响	87
5.2.7 酸雨中 $\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$ 对土壤镉释放量的影响	88
5.2.8 小结	89
5.3 土壤镉释放动力学方程拟合	90
5.3.1 常见动力学方程及参数的物理意义	90
5.3.2 土壤镉释放过程的分段模拟	91
5.3.3 水稻土镉释放动力学方程拟合	96
5.3.4 黄壤镉释放的动力学方程拟合	104
5.3.5 土壤镉的解吸机理	113
5.4 结论	115
参考文献	116
第六章 含镉体系热力学相关系研究	117
6.1 多元体系热力学相关系研究	117
6.1.1 水盐体系热力学稳定相平衡研究现状	117
6.1.2 环境中含镉体系热力学相平衡研究现状	118
6.2 实验方法	120
6.3 三元体系 $\text{Cd}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 298K 稳定相平衡的研究	120
6.3.1 稳定相平衡的实验研究结果	120
6.3.2 相图的绘制与分析	121
6.4 三元体系 $\text{Cd}^{2+}, \text{K}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 298K 相平衡研究	123
6.4.1 实验结果	123

6.4.2 相图的绘制与分析	123
6.5 三元体系 Cd^{2+} , Na^+ // Cl^- - H_2O 298 K 相平衡研究	125
6.5.1 实验结果	125
6.5.2 相图的绘制与分析	126
6.6 四元体系 Cd^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- - H_2O 298K 相平衡研究	127
6.6.1 实验结果	128
6.6.2 相图的绘制与分析	129
参考文献	131

第一章 绪 论

近年来,随着人们对钒和镉等元素在动物和人体中毒性作用的认识,钒和镉的地球化学循环、健康效应以及毒理学研究引起了人们的密切关注。在钒和镉的环境污染、生物毒理与毒性、全球环境地球化学循环等方面的研究也取得了较多的成果。

1.1 钒的环境地球化学

在环境中,钒主要以+2、+3、+4、+5价存在。其中以+5价状态最为稳定,且大多数以 V_2O_5 和偏钒酸盐形式存在,其次是+4价状态,+2、+3价盐的水溶液不稳定,易氧化。目前对于钒的环境地球化学研究分为以下几个方面。

1. 矿山环境

钒的冶炼和钒合金的冶炼是环境中钒污染的重要来源。钒钛磁铁矿等含钒矿物的开采、粉碎、烧结、炼钢等一系列工艺过程均有钒排入环境。通常在钒的冶炼过程中会有30%左右的冶炼钒排入环境导致环境污染,所以,目前很多研究人员致力于研究钒的新型冶炼技术,以期达到提高冶炼产量、降低环境污染的目的,从而保障冶炼区周围人类生活的安全健康。

2. 土壤环境

据 Berrow 等报道,在苏格兰的灰壤中,黏粒部分的钒含量最高,细砂、粉砂和粗砂粒的钒含量则相对较低。这很可能是因为钒在黏粒结构中产生了同晶替换作用,取代了晶格中的Fe、Ti和Al,从而使得黏粒部分的钒含量较高。汪金航研究结果表明,土壤全钒和可溶态钒含量与黏粒含量间有极显著和显著的正相关关系,黏粒含量同全钒和可溶态钒含量的相关系数分别为0.8009和0.6852。

3. 水环境

钒在水溶液中的存在状态取决于四个方面的性质,即氧化还原性、酸碱性、配位化学(包括 H_2O 与 OH^- 的配位)及成酞作用。因此,其存在状态与接触空气与否、共存的配体和溶液的浓度有关。同时,由于水中存在的无机和有机胶体悬浮物容易吸附单钒酸盐以及聚合的含氧钒阴离子,致使水中悬浮物含钒量高,随着水系悬浮物的沉积,水中钒也向底质迁移,所以一般天然水中的含钒量是比较低的。

1.1.1 环境中钒的来源与分布

元素钒的化学迁移性很强,可以在矿物、水、大气、土壤及生物体所构成的环境圈内迁移。目前研究认为,环境中钒的来源主要有以下3种途径。

1. 天然岩石的风化作用

在表生带中,内生的含钒矿物遭受风化作用后,其中 V^{3+} 很容易被氧化转变为含 V^{5+} 的 $[VO_4]^{3-}$ 络阴离子。钒酸盐是一种可溶性的盐类,可以在酸碱性变化很大的溶液中迁移。风化剖面中化学元素的迁移行为因黏土矿物和次生矿物的分布及类型而异,特别是在风化过程的前期。风化过程中,钒的迁移性主要取决于原岩的矿物学性质,研究表明,风化作用下,钒在表生带通常未作远距离的搬运,而是在黏土及黏土矿物的吸附作用下很快从风化溶液中沉积下来,转为难溶的钒化合物。但目前有关钒的浓度和迁移性质与黏土矿物和次生矿物丰度之间关系的研究还较少,天然岩石中钒的迁移机制仍然没有明确。

2. 燃料的燃烧

煤、重油和石油等燃料中均含有钒,并在燃烧后的灰渣中富集,且随着灰渣中钒的回收冶炼过程进入环境系统,从而对生物体造成危害。在主要以煤为燃料、且技术水平相对落后的地区,煤、重油和石油等燃料的燃烧是造成钒污染的主要原因。在煤、石油等燃料的燃烧过程中,煤中的钒以易挥发的有机钒或含钒化合物的颗粒形式进入大气,在高温下,它可参与各种各样的反应,形成钒氧化物或钒的磷酸盐等各种化合物,随着温度的降低,钒又进入颗粒相。颗粒大小的分布取决于温度范围及系统中的共存粒子。对发电厂的排出颗粒进行分析发现,大小介于 $0.01\sim 1.0\mu\text{m}$ 的颗粒占钒总重量的88%,且大气颗粒物中的钒主要是以可溶于水的五氧化物、三氧化物及钒酸铵的形式存在,这些化合物溶于大气中的水而使钒进入生态循环。

3. 含钒矿产的开采和冶炼

钒主要赋存在磁铁矿、磷酸盐岩、含铀砂岩和粉砂岩矿床中,还有大量的钒赋存于铝土矿和含碳物质中(如石油、煤、油页岩和焦油砂中)。全球钒资源的98%来自于钒钛磁铁矿。钒钛磁铁矿的储量很大,主要集中在少数几个国家和地区,如俄罗斯、中国、南非等。此外,新西兰、澳大利亚、挪威、芬兰、美国、加拿大等也有少量钒钛磁铁矿。除钒钛磁铁矿外,其他含钒资源主要是磷矿、含铀砂岩和粉砂岩矿等,这些矿床的总量分别都超过6000万t。此外,铝土矿、含碳质原油、煤、油页岩及沥青砂等矿物中都含有少量的钒。

世界钒储量约15980万t。其中,南非占46%,俄罗斯占23.6%,美国占13.1%,中国占11.6%,其他国家总和不足6%。由于钒往往作为副产品或共生产品回收,故当前公开发表的已探明世界钒矿储量并不完全可以反映实际资源状况。但是在当前技术条件下,世界上能够从磁铁矿资源中大量回收钒的国家只有俄罗斯、南非和中国等少数几个,这些国家是全球钒供应的主要来源。中国钒资源极其丰富,是全球钒资源储量大国,主要分布于19个省市(区),但主要集中在四川攀枝花地区和河北承德地区。尤其是攀枝花地区的钒资源相当丰富,钒储量达1865万t,约占全国储量的63%、世界储量的11%。另外在河北承德地区,高铁品位钒钛磁铁矿(铁含量大于30%, V_2O_5 含量大于0.7%)已探明储量2.6亿t,其中保有储量2.2亿t;低铁品位钒钛磁铁矿(铁含量大于10%, V_2O_5 含量大于0.13%)已详细勘查确定的储量为29.6亿t,总共约占全国储量的40%。中国丰富的钒资源对经济发展极为有利,特别是近年来随着大量地质储量表外低品位钒钛磁铁矿的开发利用,可回收利用的钒资源量还在逐渐增加。另外中国还拥有丰富的石煤钒资源,石煤

钒矿的含钒量与世界非石煤钒矿资源总储量相当。据统计,中国除钒钛磁铁矿矿床外,还有将近 2 亿 t 的石煤钒资源。

钒的冶炼和钒合金的冶炼,是环境中钒污染的重要来源。

1.1.2 钒的地球化学热力学研究现状

1801 年,墨西哥人安德列斯发现了钒的化合物,但未肯定钒这种新元素的存在。1830 年,瑞典人塞夫斯特伦(N. G. Sefstrom)发现新元素钒,直至 1869 年才由英国人罗斯科(Roscoe)第一次制得纯钒(季浩宇等,2000)。1911 年,秘鲁某矿发生了一种病,其特征是眼、鼻、喉刺激和严重咳嗽,伴有肺出血,有些患者累及肾脏,伴有尿失血和全身性贫血。达顿(Dutton)发现这种病是由于接触钒的烟尘而引起的,这是对职业性钒中毒的首次报道,此后文献记载的急性钒中毒接近 300 例(林杰等,1991)。1939 年,Symansky 论述了吸入含钒粉尘导致的特殊肺障碍,很多文献都报道了钒作业工人由于被迫吸入钒尘使眼、鼻、喉受到的不良刺激,钒中毒的症状有神经衰弱、咳嗽、呕吐、腹泻、贫血等(有些是致命的),并会增加患肺癌的概率(堀口博,1981)。国内对钒元素的研究起步稍晚,相关资料还很缺乏,但已经有人进行了某些地区土壤、水、植物、人发中钒含量的测定工作(王惠芬,1993;白玲,1996;曾昭华等,1997),提供了一些可供参考的数据。宋永康(1998)对提钒车间及烧结车间 207 名接尘工人体检,结果发现 9 例可疑尘肺,提出五价钒离子对肺泡巨噬细胞具有损伤作用的假设。

Kohno(1986)曾对大豆进行处理,发现土壤中的钒浓度达 50mg/kg 以上时,大豆产量明显下降。另有文献报道钒能降低高粱根尖对钙的吸收,降低玉米根系对磷酸盐的摄取(Hidalgo et al., 1998)。邹宝方等研究不同浓度钒对大豆生长的影响也发现,大豆产量在钒浓度达到 50mg/kg 时明显下降,大多数钒富集在植物根部,对植物的伤害主要表现为根系伤害。对动物进行吸入和口腔摄入钒的实验表明,钒主要分布在动物骨、肝、肾和脾脏等组织中,此外生殖系统中也有钒被检出。给雄性老鼠饮用含有 60~80mg/kg 的 Na_3VO_4 的水,直接导致其后代数量减少。

在对钒的毒性进行研究的同时,人们也开展了对钒特有的生理功能的探讨。一些动植物实验表明,钒是植物生长必需的一种微量元素,已有小鸡和山羊钒缺乏症的报道,包括繁殖异常和对骨骼生长有害的影响。1971 年,世界卫生组织将钒划分为高等动物必需的营养元素(孔祥瑞等,1999),但是目前钒是否是哺乳动物必需的微量元素还存在争议。20 世纪初,法国医学家曾用钒制剂来治疗糖尿病、贫血、风湿病及结核病等多种疾病。Chan 等人研究了它的微观结构,认为钒是几种酶和生物络合物中特有的成分。西方国家每日饮食中钒为 11~30 μg ,普遍认为,每天摄入的钒以 10 μg 为宜,目前尚无人体钒缺乏症的病例。1979 年曾在德国举行会议,讨论钒对心脏的作用,1985 年,美国实验生物学年会曾专门探讨钒的生物学。

关于钒元素在各种环境介质中的含量及分布,据目前的资料显示,靠近工业活动区的地表水中钒含量的数据较少,海水中钒的浓度为 1~3 $\mu\text{g}/\text{L}$,沉积物中钒含量范围是 20~200 $\mu\text{g}/\text{g}$,海岸沉积物中钒含量最高。对海洋生物研究发现,有几种生物可以富集钒,海鞘类生物体内的含量可达 10000 $\mu\text{g}/\text{g}$,某些环节动物体内可达 786 $\mu\text{g}/\text{g}$,而大多数生物体内钒含量不超过 50 $\mu\text{g}/\text{g}$,甚至更低(Mcostigan, 2001)。世界土壤平均含钒量为 100 $\mu\text{g}/$

g。我国的土壤含钒量为 21~500 $\mu\text{g/g}$ ，西南地区土壤含钒量较高(廖自基, 1989)，我国土壤的平均含钒量为 86 $\mu\text{g/g}$ (汪金舫, 1994)。植物体内含钒量方面的数据极少。据 Alina Kabata-Pendias(2000)提供的数据，小麦颗粒、生菜叶片和胡萝卜根部的平均含钒量分别为 7~10 $\mu\text{g/kg}$ ，280 $\mu\text{g/kg}$ 和 6.4 $\mu\text{g/kg}$ (DW)。

尽管目前有关钒对土壤污染的报道还不多，但仍有研究表明，某些矿物矿石的工业处理过程以及煤和石油燃烧会造成土壤中含钒残渣累积的增加，特别是燃油的燃烧是土壤中钒的重要来源(Kabata-Pendias, 2000)。

对重金属元素在土壤中的化学结合形态的研究，国内外已经有大量的相关报道，特别是对铜、铅、铬、砷^①、锰、锌、镉、钴、汞等可以即时导致环境危害的重金属元素的相关研究已有很多(马毅红等, 2002; 王鸿飞, 2002)。有些文献中还进一步对植物对不同化学结合态的重金属的吸收利用加以研究，得出了一些极具参考价值的结论。比如有研究发现，污染土壤中生长的农作物(玉米和土豆)体内重金属含量也高于中性盐萃取剂 CaCl_2 和 NaNO_3 从土壤中萃取出来的量(安森等, 2002)。这说明植物不仅可以吸收和利用土壤中可交换形式存在的这一部分重金属，也可以在一定条件下利用以其他形式存在的重金属。

国内外对于钒元素在土壤中的化学结合形态及其影响因素的研究目前仍在起步阶段，当前的大多数研究集中在土壤的全钒含量上，虽有极少数对钒在某些类型的土壤中结合形态的研究报道(Justyna Poledniok, 2003)，但由于研究方法和手段尚不成熟，形态分级方法尚不统一，相关领域中还有很多问题值得深入探讨。

1.1.3 研究趋势

钒作为一种微量元素存在于土壤中，在植物的生长过程中被吸收，目前有许多研究表明，植物吸收过量的钒会导致“失绿”或“矮化”等中毒症状，造成减产甚至死亡。然而植物对土壤中钒的吸收并非“全盘皆收”，植物在何种条件下的介质中吸收何种形态(价态、结合态)的钒以及多大浓度的钒都有其复杂的吸收机理。而这种吸收机理就决定了被吸收的钒可能给植物本身带来的毒害程度。一般来说，在土壤中以可溶态存在的钒容易被植物吸收，高价态(+5)钒的毒性强于较低价态(+4)钒的毒性。因此，对土壤中钒的存在形态的研究至关重要，是研究钒在食物链循环中可能发生的迁移和富集并最终对人类自身造成危害的首要前提。

迄今人们对钒的研究多集中在水、土、生物等体系中钒的总量的测定以及钒的生物毒理学研究。对钒在环境介质中的存在形式及结合形态的分析研究还不多见，汪金舫和刘铮(1995)曾对我国 12 种主要类型土壤中钒的化学结合形态与转化条件进行了研究，分析了自然条件下不同类型土壤中钒的存在形态。Poledniok 和 Buhl(2003)对采自波兰上西里西亚和帕德里西两地的土壤进行了钒的化学结合态的研究。

本书将介绍攀枝花地区主要类型土壤——昔格达组黏土的全钒含量及各种化学结合形态钒含量的分布，并初步探讨其影响因素，为今后进一步研究该地区钒在土壤-植物-大气-水整个环境体系中的地球化学行为奠定基础。

^① 从环境污染方面所说的重金属包含砷(As)等生物毒性显著的类金属元素。

1.2 镉的环境地球化学

镉作为一种化学元素,在1817年由Stromeyer于锌矿的硫化物中首次发现。1847年,在植物中也检出了镉。1931年,Fox和Ramage首次在动物中检出了镉,从而认为镉在生物圈普遍存在。此后,学者们证实,镉系生物非必需元素,尽管不排除在低浓度条件下或许刺激生物体的生长和发育这种近乎有利于生命系统生存和发展的作用,它在生物圈的存在,常常只给生物体带来有害的效应。也就是说,在通常的条件下,镉是一种污染元素(Astruc, 1979)。由于镉是一种有毒重金属元素,易于在土壤-地下水-植物系统中迁移(张增强, 2001),在各环境特别是土壤中镉含量超过正常标准时,将会对植物、动物、人体产生严重的生理后果(Kokichi Iwat, 1993; 王云, 1995; 夏汉平, 1997; 孔庆瑚, 2002; 夏运生, 2002; 杨红霞, 2002; 陈玉成, 2003; 刘莉杰, 2003; 罗子国, 2004; 吕华东, 2004)。人体食入过量的镉能导致肾、肺、肝、骨、生殖等器官产生病变(Nordberg, 2003)。

随着工业的快速发展,我国南方地区酸沉降污染相当严重(王敬华, 1994),土壤酸化程度不断加剧,其本质是外源 H^+ 进入土壤,致使 Al^{3+} 和重金属离子活化度提高(于天仁等, 1990; 朱茂旭等, 2001),特别是近年来矿区过度开采,冶炼、电镀、染料等工业废水的超负荷排放、大量施用劣质化肥以及污泥废弃物利用等,环境中镉含量急剧上升(陈怀满, 2002)。1999年中国地质调查局组织实施新一轮国土资源大调查(杨忠芳, 2004; 成杭新, 2005),发现长江干流及支流两岸如南京地区、武汉江汉平原、湖南常株潭地区、四川盆地西部等多个地区存在连续的、大面积分布的区域性镉等重金属地球化学异常(成杭新, 2005; 廖启林, 2004; 张德存, 2001; 朱立新, 2004),其中由中国地质调查局部署,四川省地质矿产勘查开发局实施的国土资源大调查项目“成都平原多目标地球化学调查”,首次揭示了成都市土壤环境地球化学背景值及元素分布特征(朱礼学, 2004)。

土壤中的镉不但对植物的正常生长无利,而且能以较其他元素(Zn、Pb和Cu等)更低的浓度对植物产生毒害作用。这种毒害作用主要与植物种类以及土壤含镉量有关。镉进入土壤-水环境后,可能进入植物体而对食物链产生危害,还可能随土壤水下渗而使地下水源遭受污染,其在土壤-水-植物生态系统的污染备受关注。镉、铜、镍、铅和锌等微量元素是城市土壤中最常见的污染物。由于镉在土壤中的半衰期可达15~1100年之久,因此人们对于其在环境当中的积累和进入食物链的威胁表现出极大关注(Vig, 2003)。

土壤是酸雨的最终接受系统,酸雨导致土壤酸化程度不断加剧,致使其中有毒元素镉的活化度提高。为避免镉污染事件的发生,迫切需要土-水界面含镉体系热力学相关关系的研究成果为指导,但是该领域的研究在国内外还处于探索阶段。本书以土壤镉出现异常高值的国家酸雨控制区成都市为研究区,以该区两种主要类型农业土壤,即灰色冲积土和黄壤为研究对象,开展人工模拟酸雨的土壤淋滤实验以及土-水界面含镉体系的相图及相平衡研究,对揭示不同环境因子影响下重金属的生物活性具有重要指导意义,依此可指导人类环境行为,有利于加强成都地区的生态环境保护和建设,为建立资源节约型和环境友好型社会提供科技支撑,同时本研究课题的开展也对其他重金属元素的环境地球化学行为研

究具有借鉴作用。

1.2.1 环境中镉的来源与分布

镉在自然界中是不断运动着的。也就是说,镉在大气、土壤、水、上层岩石及动植物各系统中进行流动,从而构成一个完整的循环。在这个循环过程中,可以反映出镉元素地质大循环和生物小循环之间的平衡关系。其中,含镉矿物和岩石的风化,是生物土壤化学过程。在该过程中,镉主要以 Cd^{2+} 的可溶性化合物形式进入表生环境,进而形成一些络合离子,如 $[\text{CdCl}]^+$ 、 $[\text{CdOH}]^+$ 、 $[\text{CdHCO}_3]^+$ 、 $[\text{CdCl}_3]^-$ 、 $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$ 、 $[\text{CdHS}]^+$ 和 $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$ (Astruc, 1979)。也由于动植物的作用,镉还形成各种有机镉络合物以及螯合物。据估计,每年因岩石风化进入生态环境中的镉为 0.4×10^6 kg (Hoffmann et al., 1995)。地壳中的镉常常经火山爆发、岩熔、采矿和冶炼等形式进入生态环境。目前,大气系统中的镉丰度已达到 0.002 t/g/m^3 。在非城市地区,无污染大气系统中的镉平均含量为 $0.001 \sim 0.003 \mu\text{g/m}^3$ (Mislin, Ravera, 1986)。工业区、城市及其附近地区大气系统中的镉浓度偏高。据 Bertine 和 Goldberg (1971) 估计,每年因采矿进入生态环境中的镉为 7.7×10^6 kg。另据 Hutton (1983) 估计,经人类活动各种途径输入欧共体国家大气、土壤和水中的镉分别达 112 t/a、3009 t/a 和 273 t/a。可见,人为的活动使地壳中镉进入生态环境的速度加快了,从而干扰了自然界中镉的正常循环,给人类带来了各种灾害。因此,对自然界中镉循环研究的目的,是要弄清循环的每个环节,从而对循环进行调控,为人类消除环境的镉污染提供科学依据。

未污染土壤中镉的主要来源在于其成土的母质。这些母质常常由风化的基岩以及风、水和冰碛活动搬运的地表物质所组成。通常,在世界范围内,未污染土壤中镉的含量不是很高,在 $0.01 \sim 0.7 \text{ mg/kg}$, 平均为 0.5 mg/kg (Bowen, 1979)。据报道,日本未污染土壤平均含镉浓度为 0.413 mg/kg , 与世界土壤含镉浓度平均值相接近;而污染土壤平均含镉达 0.9 mg/kg ($n=300$, n 为样品数) (Adriano, 1986)。在英国,土壤含镉范围为 $0.08 \sim 10 \text{ mg/kg}$ (中值为 1.0 mg/kg , $n=659$) (Boyle, Janason, 1979)。在美国,土壤含镉的正常值为 0.62 mg/kg (Adriano, 1986)。在中国,土壤含镉浓度 95% 置信区间为 $0.017 \sim 0.332 \text{ mg/kg}$, 土壤镉的背景值为 0.079 mg/kg (吴燕玉等, 1986)。表 1-1 列出了世界部分国家和地区土壤中镉的含量水平。

表 1-1 各国、各地区土壤中镉的正常含量

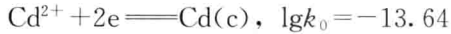
(单位: mg/kg)

国家或地区	范围	中位值	算术均值	标准差	变异系数/%
中国	0.017~0.332	0.079	0.097	0.074	76.4
北京	0.057~0.341		0.015		
南京	0.03~0.75		0.19		
上海			0.134		
美国			<1.0	0.62	
英国					
日本			0.413	0.275	66.6

1.2.2 土壤镉的赋存形态及其影响因素研究现状

镉是当今重金属污染中面积最大的剧毒金属元素之一，被称为“五毒之首”。联合国粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO)曾议定每人每周摄取的镉在 0.4~0.5mg 为可忍受的最大量，而世界上大多数人每天摄取的镉都大于这个标准，因为随着工业的发展，镉的污染已日趋严重。

镉是一种柔软、银白色的金属，是元素周期表 II B 族中一个危险的环境污染元素，原子量为 112.41，由于 d 电子层结构已饱和，在通常情况下不能失去电子，只有 s 电子易失去。因此，镉只有两种价态，即零价和正二价，这种变化可表示为



式中， $\lg k_0$ 是化学平衡常数对数值， pe 为氧化还原电位，由此可得

$$pe = -6.82 + \frac{1}{2} \lg[\text{Cd}^{2+}]$$

$$\lg[\text{Cd}^{2+}] = 13.64 + 2pe$$

方程式表明，如在溶液中有 1mol/L Cd^{2+} ，其 $pe = -6.82$ 时才能有固体 $\text{Cd}(\text{c})$ 形成；由于 Cd^{2+} 在土壤中的浓度通常为 10^{-7} mol/L 左右，此时， $pe < 10^{-8}$ ，因为这样的氧化还原电位在 pH 低于 10.3 时已超出了水的稳定范围，所以 $\text{Cd}(\text{c})$ 不可能存在于土壤中，又因为在土壤的氧化还原范围内，Cd 没有其他稳定的氧化态，所以土壤中的 Cd 在化学上实际仅限于二价镉及其络合物的有关反应。

人体中重金属的累积主要来自食物链，而植物生产与土壤有着十分密切的关系。研究报告，虽然镉能通过叶片的直接吸收而进入植物体，但土壤是植物体中镉的主要来源。环境中，各种金属元素的迁移、转化、归宿、生物效应等环境行为与其在环境中存在的形态有关。在土壤环境中，金属元素存在的形态，对于向植物提供营养元素的能力以及生物的定位作用都有很大的影响。因此，环境中金属元素的形态一直是环境化学研究的重要课题之一。关于环境中金属元素形态的定义，目前尚未统一。Stumm 认为，化学形态(chemical species)是指元素在环境中以某种分子或离子存在的实际形式。国内一些学者则认为，形态实际上包括价态、化合态、结合态和结构态等。

植物所需的元素主要是“活性”部分。有学者将土壤中镉的形态分为 7 类(邓南圣, 2000): ①可交换态镉，通过静电吸附于黏粒、有机颗粒和水合氧化物可交换负电荷点上；②铁锰氧化物结合态镉，与铁、锰以及铝的氧化物、氢氧化物和水合氧化物吸着或共沉淀，以及作为黏土矿物被包裹或可分离颗粒的形式存在；③碳酸盐态镉，土壤中游离 CaCO_3 、碳酸氢盐和碱的含量很高，镉与之反应生成碳酸盐沉淀(还与磷酸盐反应生成沉淀)；④有机态镉，镉与有机成分起络合作用，形成螯合物或被有机物所束缚，这部分镉通常还包括硫化物态镉；⑤硫化物态镉，在通气不良的土壤中，镉以极难溶且稳定的硫化物形态(如 CdS)存在；⑥晶格态镉，又称残余态镉，是指固定于矿质颗粒晶格内的那部分镉；⑦可溶态镉，以离子态(Cd^{2+})或硫化物等形式如 $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Cd}(\text{HS})_4]^{2-}$ 等存在于土壤溶液中的那部分镉。作物对镉的吸收，随土壤 pH 的增高而降低，土壤中的有机质能与镉合成螯合物，从而降低镉的有效性；其次氧化-还原电位也影响作物对镉的吸收，氧化-还原电位(Eh)降为 0 时，则有利于形成难溶性的 CdS 和其他难

溶性化合物。当水田落干时, CdS 则会氧化成 CdSO_4 , 或通过其他氧化还原反应, 而增加其溶性。另一方面 S^{2-} 氧化为 H_2SO_4 , 使 pH 降低, CdS 的溶解度增加。据研究, 镉和锌、铅、铜的含量存在一定的关系, 镉含量高的地方锌、铅、铜也相应高, 所以镉还受锌、铅、铜(II)、铁(II)、锰(II)、钙、磷酸根等伴生离子的影响。鉴此, 根据重金属对生物的有效性划分, 可将其化学形态分为不稳定结合态——交换态(包括水溶态), 比较不稳定结合态——有机结合态、铁锰氧化物结合态和稳定结合态——残留态。按照这种划分, 短期污染情况下污染土壤中重金属特别是 Cd 绝大部分以不稳定结合态和比较不稳定结合态存在。

重金属元素镉一旦进入土壤便会长时间滞留在耕作层中。由于它移动缓慢, 故一般不会对地下水产生污染。总的来说, 土壤中的镉分为可溶性和非水溶性两大类。离子态 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 CdCO_3 和络合态的如 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 呈水溶性的, 易迁移, 可被植物吸收, 而难溶性镉的化合物如镉沉淀物、胶体吸附态镉等, 不易迁移和为植物吸收。二者可随环境条件的变化而相互转化。土壤中的可溶性和非水溶性两大类镉又可细分。一般认为, 重金属的可交换态在中性条件下即可释放出来, 最易为生物所利用; 有机质结合态则由于我国红壤主要分布在高温多湿的南方地区, 常常是氧化、还原条件交替影响, 能释放出来供生物利用; 铁、锰氧化物结合态只有在还原条件下才释放出来, 因此能迅速为生物所利用的可能性不大; 残留结合态只有在风化过程中才能释放出来, 而风化过程是以地质年代计算的, 相对于生物小循环来说, 残留结合态基本上不能为生物所利用。例如, 在酸性环境中, 镉的溶解度增加, 与其他重金属元素相比, 土壤中的镉相对容易被植物吸收 (Andreu, Boluda, 1995)。镉的活性还与土壤的氧化还原环境有关。例如, 在淹水条件下, 由于水的遮蔽而形成了还原环境, 镉污染土壤中, 镉的活性就比较低 (史锟等, 2003)。有机物在微生物嫌气条件下产生的 H_2S , 使镉形成难溶 CdS 。相反, 在非淹水条件下, 硫被氧化成 H_2SO_4 , 使酸度增加, 镉易变为可溶态。除此之外, 镉在土壤中的状态还与土壤的其他理化性质有关。如黏土吸附性强, 可吸附镉进而影响其活性 (冯德福, 2000)。

研究重金属形态分布的连续提取法由 Tessier (1979) 首先提出, 之后, 许多学者在提取条件和提取剂等方面进行了大量实验研究 (Maiz, et al., 2000; López-sánchez et al., 1993), 将镉的化学形态分为水溶态、可交换态、碳酸盐态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态。水溶态是对生物影响最直接、活动性最强部分。离子交换态是土壤颗粒表面可交换位置上靠静电引力吸附的镉, 为相对活动态。碳酸盐结合态属于被 CaCO_3 吸持或形成 CdCO_3 部分, 弱酸条件下可释放。铁锰氧化物结合态是在透气(氧化)条件下, 被高价铁锰氧化物所结合的镉, 在还原条件下, 铁锰氧化物转化为可溶性态镉释放。有机结合态是土壤中腐植酸与镉生成的不溶性络合物而固定的镉, 较稳定, 在较强氧化条件下有机质破坏时可能释放。残留态是镉的最稳定形态, 包括 CdS 、硅酸盐、晶质 Fe 等难溶矿物结合形态存在, 在透气氧化条件下, 可由 S^{2-} 氧化形成 SO_4^{2-} 而使 Cd^{2+} 释放 (周国华等, 2003)。在旱地土壤中多以 CdCO_3 、 $\text{H}_9\text{Cd}_2\text{O}_{12}\text{P}_3$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 形态存在, 其中以 CdCO_3 为主, 尤其在 pH 大于 7 的石灰性土壤中明显。淹水土壤, 如水稻土则是另一情况, 当土壤内积水时, 在水下形成还原环境, 有机物不能完全分解而产生 H_2S , 当施用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 肥料时,