



陈志良 刘晓文 黄玲 / 著

TURANGSHEN DE
DIQIU HUAXUE XINGWEI
JIWENDINGHUA XIUFU

土壤砷的地球化学行为 及稳定化修复

As



中国环境出版集团

土壤砷的地球化学行为及 稳定化修复

陈志良 刘晓文 黄玲 著



中国环境出版集团·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

土壤砷的地球化学行为及稳定化修复/陈志良, 刘晓文, 黄玲著. —北京: 中国环境出版集团, 2018.11

ISBN 978-7-5111-3790-6

I. ①土… II. ①陈…②刘…③黄… III. ①砷—土壤污染—污染防治—研究 IV. ①X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 191749 号

出版人 武德凯
责任编辑 孔 锦
责任校对 任 丽
封面设计 岳 帅



更多信息, 请关注
中国环境出版集团
第一分社

出版发行 中国环境出版集团
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中献拓方科技发展有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2018 年 11 月第 1 版
印 次 2018 年 11 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 9.5
字 数 162 千字
定 价 59.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

前 言

土壤是人类赖以生存的物质基础，也构成生态系统的基本要素之一。土壤环境状况关系人民群众身体健康，关系美丽中国建设，保护好土壤环境是推进生态文明建设和维护国家生态安全的重要内容。党中央、国务院对此高度重视。习近平总书记、李克强总理多次做出重要批示和指示，要求切实加强土壤污染防治工作。2016年5月28日，国务院颁布了《土壤污染防治行动计划》（国发〔2016〕31号）（“土十条”）。“土十条”的制定实施是党中央、国务院推进生态文明建设，坚决向污染宣战的一项重大举措，是系统开展污染治理的重要战略部署，对确保生态环境质量得到改善、各类自然生态系统安全稳定具有积极作用。“土十条”明确提出，未来将加强对矿山、油田等矿产资源开采活动影响区域内未利用地的环境监管，严控工矿污染，同时严防矿产资源开发污染土壤，以及工矿搬迁、停产企业污染遗留场地的修复治理及风险管控。

由于土壤污染具有隐蔽性、滞后性、累积性和难恢复等特征，一旦土壤被污染，可能导致农作物减产和农产品污染，威胁食品安全，直接或间接危害人体健康。据《全国土壤污染状况调查公报》显示，全国土壤环境状况总体不容乐观，总的点位超标率为16.1%，镉、汞、砷、铅4种无机污染物含量分布呈现从西北到东南、从东北到西南方向逐渐升高的态势。耕地土壤点位超标率显示，耕地土壤点位超标率19.4%，轻度污染18.3%和重度污染1.1%，轻中度污染点位占超标点的94.3%；主要重金属为镉、砷、铅等。

砷（As）是一种类金属，元素周期表中属VA族，原子序数33。广泛分布于大气、水、土壤、岩石和生物体中。据估计，地壳中含量约为3 mg/kg。长期接触砷可导致肺损伤、外周神经损伤、皮肤病或心血管病，并且是引起皮肤癌、膀胱癌、肝癌、肺癌的因素之一。自然界中砷有 As^0 、 As^{3+} 、 As^{5+} 三种价态，常见的

有机砷有甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、三甲基砷(TMA),无机砷有三氧化二砷、亚砷酸盐、五氧化二砷、砷酸、砷酸盐。砷主要通过食物与饮用水暴露途径对人体健康产生影响,直接或间接与土壤相关。

砷在土壤中的迁移转化与其含量、形态、环境因子影响等息息相关。本书阐述了砷的来源、形态结构特点及环境因素对砷形态变化的影响,详细探讨了铁矿物类型、含量对砷形态变化的影响,阐明了pH、Eh、硫化物、硅酸盐、磷酸盐、有机质等对砷迁移转化的影响机理;通过室内吸附动力学实验、水稻土淹水实验,以及修复材料筛选与选型实验,初步揭示了砷的地球化学过程及影响机制,提出了砷污染土壤治理修复的策略,以期起到抛砖引玉作用,促进土壤学科与环境管理的发展。

本书编辑过程获得了科技部重点研发计划项目(2017YFD0801300)、广东省科技计划项目(2017B020203001、2013B020700010)、广东省自然科学基金项目(2017A030313245)、广州市科技计划(201707010484)等资助,同时也获得了广东省重金属污染农田治理与修复工程技术研究中心、国家环境保护城市生态环境模拟与保护重点实验室等的支持,在此一并表示感谢。

2018年于喜乐园

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 砷的主要来源	1
1.2 砷在土壤环境中的分布及其危害	5
1.3 土壤砷的地球化学行为及影响因素	7
1.4 土壤砷污染的治理与修复	24
1.5 研究意义与内容	33
第 2 章 铁矿物对砷氧化还原的影响研究	36
2.1 实验内容	36
2.2 实验材料与方法	38
2.3 铁矿物对砷的吸附	41
第 3 章 铁还原耦合氨氧化驱动砷释放的行为研究	44
3.1 溶液动力学过程	44
3.2 溶液中砷价态变化	49
3.3 砷形态变化	51
3.4 表征分析	52
3.5 本章小结	55
第 4 章 水稻土铁还原耦合氨氧化驱动砷释放	57
4.1 土壤溶液动力学	57
4.2 土壤溶液不同形态砷的变化	69

4.3 “铁轮”反应相关指标相关性分析.....	73
4.4 水稻土砷形态的变化.....	74
4.5 本章小结	76
 第 5 章 水稻土铁还原微生物作用及机制探讨	77
5.1 异化铁还原微生物对铁还原的作用机制.....	77
5.2 不同环境中异化铁还原菌对“铁轮”的贡献.....	79
 第 6 章 砷污染土壤的稳定化修复研究.....	82
6.1 实验内容	82
6.2 实验材料与方法	83
6.3 稳定剂对土壤理化性质的影响.....	90
6.4 稳定剂对土壤中砷形态的影响及机理探讨.....	95
6.5 稳定剂对土壤中砷浸出浓度的影响.....	103
6.6 土壤稳定化修复对植物吸收砷的影响.....	108
 第 7 章 结论与展望.....	119
7.1 结论	119
7.2 展望	121
 参考文献	123

第1章 绪论

1.1 砷的主要来源

1.1.1 人为来源

1.1.1.1 工业采矿和排废

矿物资源开发和工业废物（如冶炼和化石燃料燃烧产物）排放是土壤砷的主要人为来源之一。矿区最常见的矿石矿物有含砷黄铁矿增生体 $[\text{Fe}(\text{S},\text{As})_2]$ 、毒砂 (FeAsS) 、斜方砷铁矿 (FeAs_2) 、雄黄 (AsS) 、雌黄 (As_2S_3) 、辉砷钴矿 (CoAsS) 、红砷镍矿 (NiAs) 和臭葱石 $(\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ^[1]，其中矿区砷最主要的来源是含砷黄铁矿增生体 $[\text{Fe}(\text{S},\text{As})_2]$ ^[2]，其含量超过 100 g/kg（最高达 190 g/kg）^[3]。硫化物和氧化物矿物（铁矿）含砷量最高，其他常见的硫酸盐成岩矿物（碳酸盐和硅酸盐）、硅酸盐矿物（包括石英、长石、云母、闪石）和碳酸盐矿物中的砷含量往往较低（约几毫克/千克）（表 1-1）。

表 1-1 矿物中砷的典型浓度范围^[1,3-7]

矿物类型	矿物	砷浓度范围/ (mg/kg)
硫化矿物	黄铁矿 ⁺	100~130 000
	磁黄铁矿 ⁺	5~100
	马克赛石	20~126 000
	方铅矿 ⁺	5~10 000
	闪锌矿 ⁺	5~17 000
	黄铜矿 ⁺	10~5 000

矿物类型	矿物	砷浓度范围/ (mg/kg)
氧化物矿物	赤铁矿 ^a	高达 160
	Fe(III)羟基氧化物	高达 76 000
	磁铁矿 ^a	2.7~41
	钛铁矿 ^a	<1
硅酸盐矿物	石英	0.4~1.3
	长石	<0.1~2.1
	黑云母	1.4
	闪石	1.1~2.3
	黄绿	0.08~0.17
	辉石	0.05~0.8
碳酸盐矿物	方解石	1~260
	白云石	<3
	陨铁	<3
硫酸盐矿物	石膏/硬石膏	<1~6
	重晶石	<1~12
	黄钾铁矾	34~2 000
其他矿物质	磷灰石	<1~1 000
	岩盐	<3~30
	萤石	<2

有色金属冶炼过程排废是最重要的砷污染源之一，全球该行业每年排放砷近 10 万 t，其中 90%左右的砷来自铜、铅、锌等有色金属冶炼行业^[8]。

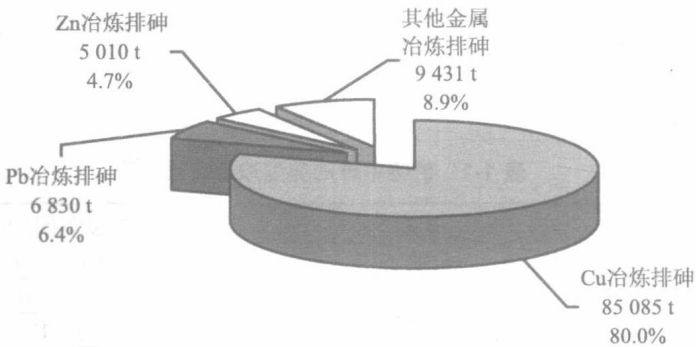


图 1-1 全球冶金工业砷年排放量^[8]

1.1.1.2 农业排放

农药和磷肥等农业资源的利用是土壤砷的另一个主要来源。许多含砷的化合物如洛克沙肿等常被作为饲料添加剂用于养殖业中,经动物排泄施于农田,这些含砷化合物及其代谢产物被释放进入土壤中。历史上将砷类农药施用于水果作物后,在果园土壤中发现了 366~732 mg/kg 的砷含量,长期使用磷肥也会使土壤中富集砷。工业污染的沉积物和土壤砷含量比自然条件下的沉积物和土壤砷含量高几个数量级,每千克达几千毫克(表 1-2)。

表 1-2 土壤中砷的典型浓度范围^[5]

土壤	砷浓度/(mg/kg)
混合土壤	0.1~55
泥炭和沼泽土壤	2~36
泥炭	高达 9
酸性硫酸盐土壤	1.5~45
硫化物矿床附近的土壤	2~8 000
采矿污染的湖泊沉积物	80~1 104
采矿污染的水库沉积物	100~800
矿山尾矿	396~2 000
土壤和尾矿污染的土壤	120~52 600
工业污染的潮间带沉积物	0.38~1 260
果园土壤	366~732
化工厂土壤	1.3~4 770

1.1.2 自然来源

含砷的硫化物或氧化物岩石的风化及雨水冲蚀等过程,是土壤砷的主要自然来源。土壤和沉积物作为最主要的砷汇,地壳中平均丰度约为 1.5 mg/kg,土壤中砷的含量为 5~15 mg/kg,全球土壤平均为 7.2 mg/kg^[5]。根据砷含量范围可将土壤沉积物和岩石分为三类:第一类在 5 mg/kg 以下,包括火成岩、变质岩、沉积岩中的砂岩以及河床沉积物等;第二类在 5~15 mg/kg,包括典型泥质岩(板岩、千枚岩)、沉积岩、泥质沉积物、河流沉积物、海洋黏土、煤矿、泥土和黏土等,

较高的含量反映了这类物质中存在一定比例的硫化物矿物、氧化物和有机物；第三类砷含量最高（20 mg/kg 以上），一般为硫铁氧化物，包括页岩、磷灰岩（达 400 mg/kg）、铁质地层和富铁沉积物等（表 1-3）。

表 1-3 岩石、沉积物中砷的典型浓度^[5,9,10]

岩石/沉积物类型	岩石/沉积物	砷浓度/（mg/kg）
火成岩	超碱岩	0.03~15.8
	碱性岩	0.06~113
	中性岩	0.09~13.4
	酸性岩	0.2~15
变质岩	石英岩	2.2~7.6
	角岩	0.7~11
	千枚岩/板岩	0.5~143
	片岩/片麻岩	<0.1~18.5
	角闪岩和绿岩	0.4~45
沉积岩	海相页岩/泥岩	3~15（高达 490）
	页岩（大西洋中脊）	48~361
	非海相页岩/泥岩	3.0~12
	砂岩	0.6~120
	石灰石/白云石	0.1~20.1
	磷灰岩	0.4~188
	铁质地层和富铁沉积物	1~2 900
	蒸发岩（石膏/硬石膏）	0.1~10
	煤	0.3~35 000
松散沉积物	冲积砂（孟加拉国）	1.0~6.2
	冲积泥/黏土（孟加拉国）	2.7~14.7
	河床沉积物（孟加拉国）	1.2~5.9
	湖泊沉积物	0.5~44
	冰碛	1.9~170
	世界平均河流沉积物	5
	溪流和湖泊淤泥	<1~72
	英格兰和威尔士河流沉积物	5~8
	黄土淤泥（阿根廷）	5.4~18
	大陆边缘沉积物	2.3~8.2

综上所述,土壤中砷的来源主要是人类、工农业活动和自然岩石风化,自然来源相对影响较小,而工业污染则导致土壤中砷含量高出几个数量级。需要指出的是,土壤中砷的含量水平、分布特征、土壤地球化学特性也在很大程度上与所处的环境条件等密切相关。

1.2 砷在土壤环境中的分布及其危害

1.2.1 砷在土壤环境中的分布

据报道,世界土壤中砷的平均含量为 $5\sim 6\text{ mg/kg}$,我国土壤砷的平均含量为 10 mg/kg ($0.01\sim 626\text{ mg/kg}$) 左右,普遍高于世界土壤砷的平均含量^[269]。我国主要土壤的含砷背景值 (mg/kg) 如表 1-4 所示。

表 1-4 我国主要土壤的含砷背景值^[270]

单位: mg/kg

地点	变化范围	平均值	地点	变化范围	平均值
贵州	—	33.15	江苏	$3.3\sim 35.0$	10.73
浙江(红壤)	$41.6\sim 51.2$	47.68	江西	$11.2\sim 12.8$	11.98
湖南(红壤)	—	23.40	山西	$6.4\sim 17.6$	11.46
广东	$2.4\sim 95.0$	13.34	陕西	$6.3\sim 22.0$	12.28
西藏	$23.5\sim 33.0$	28.30	河北	$10.1\sim 10.2$	10.18
福建	—	20.63	天津	$3.6\sim 22.1$	10.15
云南	$16.4\sim 19.2$	17.80	黑龙江	$6.6\sim 18.5$	10.31
甘肃	$12.6\sim 14.2$	13.40	山东	$4.3\sim 17.3$	9.27
四川	$1.19\sim 70.9$	13.27	北京	$5.6\sim 13.1$	9.22
海南	$6.53\sim 18.1$	12.40	上海	$5.5\sim 11.0$	7.62

土壤中砷的含量因其母岩的不同而有显著差异。在自然状况下,母岩中含砷量较高时,通常土壤中的砷浓度也会比较高。但除母岩的作用外,土壤母质含黏粒的多少以及风化作用的特点与程度特别是气候条件、水分状况等都可能影响土壤的含砷量^[271]。因此土壤中含砷量的变化是比较复杂的,通常在 $0.4\sim 100\text{ mg/kg}$,平均为 $5\sim 6\text{ mg/kg}$ ^[272,273]。一般来说,花岗岩形成的土壤含砷量低,由页岩、石

灰岩、砂岩和石英砂岩形成的土壤含砷量普遍较高^[273],在贵州、湖南和江西一带,由于受母岩的影响,土壤的含砷量竟高达每千克数百毫克以上。由于近代工业中含砷废物的排放和矿山的开采,以及农田、果园、森林、草地中广泛使用砷化物(包括有机砷)作为杀虫剂、除芳剂、杀菌剂等^[271],因此,世界各国有不少关于土壤砷污染的报道。在加拿大,果园土壤的含砷量因施用含砷制剂竟高达 9.8~124 mg/kg,而非果园的耕地(对照土壤)含砷量平均为 3.7~7.9 mg/kg^[270,273]。美国果园中施用砷酸铝的地区,土壤中含砷量达 18~441 mg/kg,而不施用的地区只有 3~14 mg/kg^[272]。

1.2.2 土壤砷污染的危害

由于土壤重金属污染具有隐蔽性、滞后性、积累性、不可逆性和长期性等特点,对动植物和人体具有较大的危害。砷污染是一个世界性的问题,日本政府已将砷中毒与铅中毒、水俣病、骨痛病列为四大公害病。目前,砷在农业土壤环境中的积累及其被植物摄入数量的增加已经受到世界各国的关注,并进行了深入细致研究^[274]。

砷是一种有毒有害并有致癌性的类金属,可分为有机砷及无机砷,其中无机砷毒性强,在古代,砒霜的主要成分就是三氧化二砷(As_2O_3)。砷是影响植物生长的有害元素之一,其危害程度与砷在土壤中的总量及其存在形态密切相关,被砷污染的土壤,不仅能导致作物产量降低、品质下降,危害作物的正常生长,而且会通过食物链进入人体,造成组织交换和物质代谢的损害,导致砷中毒。

砷对植物的危害主要是通过影响植物的光合作用、呼吸作用、酶活性及其营养代谢等,引起植物营养缺乏,干扰代谢,使细胞停止生长,表现为根系短小、叶片枯黄萎缩直至死亡。砷对人体的危害主要是通过饮水和食物进入人的消化系统,工业排放废气使砷进入人的呼吸道。当人体对砷的摄入量大于排出量时,就有可能造成砷在人体内长期蓄积,导致皮肤、肾脏、肝脏、膀胱、大肠等发生癌变,人口服 As_2O_3 中毒剂量为 5~50 mg,致死量为 70~180 mg。 As^{3+} 能与人体蛋白酶类的巯基结合发生反应形成稳定的螯合物,抑制酶活性,导致糖代谢紊乱、血液和组织中的丙酮含量增高和神经末梢功能紊乱,产生急性和慢性中毒,还可能导致基因突变^[275]。此外,砷对动物和微生物也有较强的毒害作用。有研究发现,

施用一定量的 As_2O_3 会对子鼠的体重、血液及胆碱酯酶等产生一定影响^[276], 砷也可单独与其他重金属联合作用减少土壤中微生物的数量和降低土壤酶的活性, 进而影响土壤的生态效应^[277]。

1.3 土壤砷的地球化学行为及影响因素

1.3.1 砷在土壤中的地球化学行为

1.3.1.1 吸附—解吸

土壤颗粒表面上的原子与其内部原子所处的环境不同, 处在固体内部的原子, 其周围原子对它的作用力是对称的, 一般是平衡的。但是, 处在固体表面上的原子, 周围原子对它的作用力是不对称的, 所受的力是不平衡的, 因而有剩余力场。当土壤溶液中离子或分子碰撞表面时, 受到这力场的作用, 有的分子或离子停留在土壤颗粒表面上, 使土壤化学组分质量增加, 相应地降低液相中该组分的浓度, 这就是吸附。解吸是土壤中重金属被土壤吸附的反过程, 它将直接影响重金属在土壤及其生态环境中的形态转化, 制约这些元素在环境中的迁移和归趋, 对植物的有效性及对环境的生物毒性, 最终影响农产品的质量及人类的生存环境^[278]。

土壤是一个复杂的体系, 砷在构成和性质不同的土壤中的吸附行为有很大的差别。一般研究认为, 砷在土壤中的吸附作用主要是通过专性的化学吸附及(或)表面沉淀作用而在土壤及黏土矿物上吸附。Liversey 和 Huang 研究证明在低浓度范围, AsO_4^{3-} 在土壤中主要是通过化学吸附与土壤中 Fe、Al 矿物结合^[279]; 在高浓度条件下, AsO_4^{3-} 则可能通过表面沉淀作用与 Fe 矿物反应^[280]。Goldberg 和 Johnston^[281]及 Ladeira 和 Ciminelli^[282]通过研究砷吸附影响下土壤及其矿物的电动电势和等电点, 发现砷(V)在土壤中形成内层复合物, 而砷(III)则形成内层和外层共存的复合物。Fendorf 等^[283]利用 EXAFS 研究发现, 砷(V)在针铁矿上的吸附可以形成 3 种结构类型的复合物, 即单齿复合、双齿双核复合和双齿单核复合; 其中复合物类型与砷(V)的吸附浓度有关: 在低浓度下主要形成单齿复

合物,在高浓度下形成双齿复合物,而其中又以双齿双核复合物占绝对优势。在高浓度条件下, AsO_4^{3-} 也可以在铁、锰氧化物矿物上通过表面沉淀作用而稳定地被吸附^[284,285]。

1.3.1.2 迁移转化

农田中的砷可以通过土壤—作物—人类的食物链方式威胁到人体健康。随着近年来开展的土壤调查,发现在我国一些矿石开采地区、冶炼厂周边地区,以及废弃物利用强度较大的耕种区,存在着土壤和作物中砷超标的现象,这些地区土壤及植物中的含砷量是普通农区的十倍甚至数十倍以上。而在我国的一些典型的农业种植区中,土壤中虽然没有发现砷超标的现象,但出现了不同程度的砷累积现象。

砷进入土壤后将经历一系列过程,如被土壤矿物吸附、随土壤中水分向四周进行迁移(地表径流)和淋溶到达土壤深层、被作物吸收、被土壤微生物降解等。砷在土壤中迁移转化有两个决定因素,一是土壤具有使易溶性砷化物转变成为难溶化合物的能力;二是具有将砷的难溶化合物转变成为易溶化合物的能力。这些能力不仅与土壤的类型有关,还和土壤中含有的 Fe、Al、Ca、Mg 等元素有关,同时还受土壤酸碱度(pH)和氧化还原电位(ORP)的影响、微生物以及磷的影响^[286,287]。通过对土壤理化性质和与土壤胶体的结合形态进行判断,发现土壤中的砷移动性是较弱的,砷在土壤中一般聚集在 0~30 cm 的表层,所以其带来的污染风险也会更为突出。

1.3.1.3 赋存形态特征

(1) 砷的价态变换

土壤中的砷可以砷(0)、砷(III)、砷(V)三种价态存在,其中砷(III)毒性与迁移能力远远超过其他价态的砷,这与砷(V)可以强烈地吸附到黏粒矿物、铁氧化物上,而砷(III)不易被土壤颗粒吸附有关。土壤中砷的环境行为与微生物关系密切,各形态砷之间在微生物驱动下可以相互转化。根据对砷的代谢机制的不同,这些微生物可划分为砷还原微生物、砷氧化微生物与砷甲基化微生物,前两类微生物与砷的氧化还原有关,后者则与砷的甲基化密切相关^[6,7]。

砷还原机制包括细胞质砷还原和异化砷还原。细胞质砷还原是指将进入细胞内的砷(V)还原为砷(III),再通过膜蛋白将砷(III)泵出细胞,以降低细胞内砷浓度^[9]。这个过程与细胞内的抗砷体系密不可分。发生异化砷还原时,异化砷还原菌在无氧呼吸状态下以砷(V)作为电子受体将其还原为砷(III),由此获取能量供自身生长所用^[10]。异化砷还原菌的还原机理不同于细胞质砷还原,后者的反应场所在细胞质中,而前者则是在细胞周质上,还原酶参与该反应。

厌氧土壤环境中,砷的氧化还原主要受以下因素影响:①土壤的氧化还原势能。据研究,氧化条件下,砷主要以砷(V)稳定存在,而在水淹厌氧还原性条件下则主要以砷(III)为主。进一步研究表明,当土壤基质的Eh为+213 mV时,只有46%的砷以砷(III)存在于土壤溶液中,而土壤Eh下降至-90 mV时,则约72%的砷以砷(III)形式存在,百分比显著提高($p<0.05$)^[11]。王钊等研究结果相似,土浆在27℃培养下时土壤溶液中砷主要以砷(III)存在,且砷(III)的浓度随着培养时间延长而显著提高($p<0.05$)。土壤中常见的氧化体(即电子受体)包括 NO_3^- 、 Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 、腐殖质、 SO_4^{2-} 和 CO_2 。砷也是变价元素,砷(V)可作为电子受体参与对电子供体的竞争,因而氧化还原势能对砷的氧化还原与形态变化起到重要影响。②土壤微生物。微生物的种类、丰度与群落结构对砷的氧化还原与形态影响成为近年来高度关注的研究领域^[13,14]。Das等研究表明水淹处理中孔隙水砷(III)占总砷的87.3%~93.6%,而不淹水和间歇式水淹处理的水稻土孔隙水中的砷以砷(V)为主,分别占总砷的89.6%~96.2%和73.0%~83.0%,这与有氧条件相比,水淹厌氧条件下砷还原微生物丰度显著提高有关($p<0.05$)。

(2) 砷的形态转变

无机砷化合物与土壤物质的结合形态主要有:①非专性吸附态;②专性吸附态;③无定形和弱结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态;④结晶铁锰或铁铝水化氧化物结合态;⑤固定于土壤颗粒的晶体结构或包蔽于其他金属难溶盐沉淀中的砷(残渣态砷)^[16]。前两者易被生物吸收,因而毒性最大,但含量较低,一般占总砷的比例小于3%;而无定形铁和结晶型铁结合态砷含量较高,这与无定形铁具有最大的表面积和较低的结晶度而对砷具有很强的吸附能力有关;结晶型铁具有较高的结晶度,因而其对嵌入其结构中的砷一般具有较好的稳定化效果^[17]。

水淹缺氧条件是引起铁还原而引起砷释放的关键因素,这也是导致砷从无定形铁结合态转化为可交换态或者专属吸附态的重要因素^[18];同样,施加铁氧化物时对砷的稳定化效果具有显著效果,这与铁氧化物有利于可交换态砷或者专属吸附态砷向无定形铁或者结晶型铁结合态砷转化紧密相关^[19];另外,水淹缺氧条件下,水稻通气组织根际在泌氧时,水稻根际表面生成类似微红涂层的铁膜,主要由水铁矿和针铁矿组成,对砷的吸附量较大,可使得根际土砷含量高出10倍以上^[20],这说明有效态砷可转化为无定形铁或者结晶型铁结合态砷。因此,土壤Eh是影响砷形态转换的关键因素。同时,水淹厌氧条件下水稻土铁还原微生物丰度的提高促进铁氧化物的还原驱动砷的释放,加速了砷(V)的还原,使得溶液中砷还原的半衰期缩短。

1.3.2 金属矿物对砷迁移的影响

1.3.2.1 铁矿物对砷环境行为影响

(1) 铁对砷的影响作用

在自然体系中,含铁矿物的类型和分布、还原条件的持续时间^[11],以及铁矿物质还原转化的速率和程度是决定砷固定或释放的主要因素。Fe(III)(羟基)氧化物的还原释放砷被确定为导致土壤和沉积物中孔隙水的砷浓度升高的罪魁祸首,已有大量文献报道了其相关性,如Huang等^[12]发现总铁与总砷具有显著的相关性($r=0.70$, $p<0.05$);Bennett等^[13]研究表明土壤溶液中铁(II)浓度和As(III)浓度呈极显著正相关($r=0.896$, $p<0.001$);进一步研究指出Fe(II)和总砷之间有显著的正相关性($r=0.868$, $p<0.001$),二者存在耦合释放的关系^[14];Honma等^[15]研究也证实土壤溶液中Fe(II)与总砷浓度存在二次函数关系: $[As]=-0.0024[Fe(II)]^2+0.3125[Fe(II)]+3.5886$ 。由此可见,铁矿物的还原性溶解和砷的迁移转化具有紧密的联系。

(2) 铁砷循环耦合关系及其机理

主要机理包括两个方面,即铁砷耦合的氧化还原过程和铁矿物对砷的吸附解吸过程。

①铁砷耦合的氧化还原过程。包括由铁还原菌的作用引起铁氧化物的还原溶