

As
Sb
Se

土壤中砷、锑、硒的 迁移与转化

TURANG ZHONG SHEN TI XI DE
QIANYI YU ZHUANHUA

樊建新 曾宇 著

As
Sb
Se

土壤中砷、锑、硒的 迁移与转化

TURANG ZHONG SHEN TI XI DE
QIANYI YU ZHUANHUA

樊建新 曾宇 著

西南交通大学出版社
· 成 都 ·

内容简介

本书针对我国土壤中 As、Sb 和 Se 元素的赋存特征,以 As、Sb 和 Se 元素为研究对象,探索了土壤及土壤矿物与 As、Sb 和 Se 的界面反应特性及作用机制,对于阐明 As、Sb 和 Se 在土壤界面吸附、迁移和转化规律具有重要的学术价值,为进一步理解土壤中 As、Sb 和 Se 三种元素有效性提供理论依据。本书通过野外取样分析和室内试验相结合的方法,揭示土壤中矿物以及有机质对 As、Sb 和 Se 在土壤中的迁移、转化以及生物有效性的影响机制。考虑到土壤体系的复杂性,本书采用传统化学方法和原位(指不破坏样品结构)EXAFS、 μ -XANES、 μ -XRF、XPS 等方法,分析土壤以及矿物中 As、Sb 和 Se 的存在形态,探究其分子作用机制,为 As、Sb 和 Se 土壤环境质量基准制定和风险管理等提供理论方法和技术基础。

本书可供硕士生、博士生学习参考,也可供相关研究机构和规划部门进行土壤污染修复治理时参考使用。

在版编目(CIP)数据

土壤中砷、锑、硒的迁移与转化/樊建新,曾宇著.

—成都:西南交通大学出版社,2018.1

ISBN 978-7-5643-6003-0

I. ①土… II. ①樊…②曾… III. ①土壤成分—研究—中国 IV. ①S153.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 324700 号

土壤中砷、锑、硒的迁移与转化

樊建新
曾宇

著

责任编辑 牛君

助理编辑 黄冠宇

封面设计 何东琳设计工作室

印张 8.5 字数 145千

成品尺寸 170 mm × 230 mm

版次 2018年1月第1版

印次 2018年1月第1次

印刷 四川煤田地质制图印刷厂

书号 ISBN 978-7-5643-6003-0

出版发行 西南交通大学出版社

网址 <http://www.xnjdcbs.com>

地址 四川省成都市二环路北一段111号
西南交通大学创新大厦21楼

邮政编码 610031

发行部电话 028-87600564 028-87600533

定价 48.00元

图书如有印装质量问题 本社负责退换

版权所有 盗版必究 举报电话:028-87600562

前 言

砷 (As) 和锑 (Sb) 是具有毒性和致癌作用的类金属元素。由于矿山开发以及在生产和生活中的大量使用, 它们对水体和土壤造成的污染已成为全球突出且亟待解决的环境问题之一。硒 (Se) 是人和动物必需的微量元素之一, 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, 低硒地区长期施用的硒肥, 会随着土壤理化性质的变化而发生迁移、转化, 进而对水体、土壤乃至食物链产生潜在的危害。氧化铁是土壤的重要组成部分, 具有比表面积大、表面活性功能团多等特点, 对污染物的吸附、迁移以及有效性、毒性均有着极其重要的作用。另外, 氧化铁具有可变电荷, 其存在形态易随土壤环境 (如 pH、Eh 等) 的变化而变化, 土壤氧化铁形态变化必将导致 As、Sb 和 Se 在土壤环境中的化学行为发生变化。为深入了解氧化铁形态对 As、Sb 和 Se 在土壤中固定与转化的影响机理, 本研究首先通过野外采样分析矿区土壤中 As 和 Sb 污染的分布, 认识实际土壤中 As、Sb 与氧化铁的分布相关性及其生物有效性; 选用氧化铁含量差异较大的土壤, 研究其对 Sb、Se 的吸附特征, 明确土壤中氧化铁对 Sb、Se 吸附的贡献; 培养不同氧化-还原电位 (E_h) 的土壤, 研究氧化铁的形态变化对 As 和 Sb 固定与转化机制的影响; 最后研究 As 和 Sb 在针铁矿-水界面上的环境化学行为。考虑到土壤环境体系的复杂性, 本书通过运用传统实验, 结合 X 射线光电子能谱 (XPS)、X 射线吸收光谱 (XANES) 和微束 X 射线荧光光谱 (μ -XRF) 等分析手段研究土壤中 As 和 Sb 的存在形态, 探究其分子作用机制。主要结果如下:

本书共分为 8 章, 研究思路遵循提出问题、理论综述、实验设计和数据分

析这一主要脉络，具体分述如下：

第 1 章：构成了本书的研究基础和理论综述。阐述了土壤中 As、Sb 和 Se 的存在状态、土-液界面的反应行为及影响因素，以及原位分析技术在环境科学研究中的应用。同时阐述了本书的研究目的、意义，以及相关理论的研究现状和不足。

第 2 章：从实际环境问题出发，研究矿区土壤 Sb、As 的污染现状，在分析土壤样品各目标元素含量基础上，利用微束 X 射线荧光分析和微束成像技术分析目标元素在土壤中的分布，通过线性回归分析研究各元素之间的相关性。

第 3 章：研究矿山土壤中 As、Sb 的生物有效性，建立污染区内动植物对 As、Sb 吸收的模型，从而确立污染土壤中 As、Sb 的生物有效性。

第 4 章：研究土壤理化性质对 Sb 固定的影响，考虑土壤不同形态的铁铝氧化物以及 pH、DOC、SOM 等基本理化性质并进行多元线性回归，得出 Sb 在土壤中吸附的控制因子。

第 5 章：研究土壤理化性质对 Se 固定的影响，考虑土壤不同形态的铁铝氧化物以及 pH、DOC、SOM 等基本理化性质并进行多元线性回归，得出 Se 在土壤中吸附的控制因子。研究土壤氧化铁的还原溶解对 As、Sb 固定转化的影响，运用原位分析手段对 As、Sb 在三种氧化-还原电位条件土壤上的固定与转化机制进行分析，揭示铁氧化化合物的形态变化及其对 As、Sb 的固定和形态转化的影响。

第 7 章：研究 Fe^{2+} 对针铁矿吸附固定 As (V) /Sb (V) 的影响，证实了 Fe^{2+} 的存在可以使铁氧化物的晶型发生变化，并对 As (V) 和 Sb (V) 在针铁矿表面吸附的影响，揭示 Fe^{2+} 对 Sb (V) 在合成针铁矿表面吸附影响的机制。

第 8 章：对全书进行总结，提炼出全书的创新点，并对书中存在的不足进行分析，对后续研究进行思考和展望。

本书的主要研究成果为：以典型变价类金属元素 As、Sb 和 Se 为研究对象，以土壤氧化铁对 As、Sb 和 Se 在土壤中固定与转化的影响为主要线索展开研究，

通过野外采样分析矿区土壤中 As 和 Sb 污染现状和空间分布规律,室内研究不同铁含量以及不同氧化-还原电位 (E_h) 土壤中 As 和 Sb 的固定与转化机制,最后深入探究 As 和 Sb 在针铁矿-水界面的环境化学行为,形成从实际土壤-人为培养土壤到土壤矿物,步步深入的研究体系。考虑到土壤环境体系的复杂性,本书结合传统实验方法和原位 EXAFS、 μ -XANES 和 μ -XRF 分析土壤中 As、Sb 和 Se 的存在形态,探究其分子作用机制。

希望通过上述研究工作,为土壤中微量元素的形态转化机制的研究提供理论依据和方法借鉴。本书的研究得到了国家自然科学基金(41401255)、国家博士后基金(2016M602633),以及重庆市科委前沿与基础应用基金项目(No. cstc2015jcyjA20018)的资助,在此,深表感谢。

作者水平有限,书中难免存在疏漏之处,敬请批评指正。

作 者

2017年9月

目 录

1 绪 论	1
1.1 土壤中 As、Sb 和 Se 的赋存状态	1
1.1.1 As	1
1.1.2 Sb	3
1.1.3 Se	5
1.2 As、Sb 和 Se 在土/液界面的反应行为	7
1.2.1 吸附-解吸	7
1.2.2 沉淀-溶解	8
1.2.3 氧化-还原	9
1.2.4 影响 As、Sb 和 Se 在土/液界面反应行为的主要因素	10
1.3 同步辐射技术在环境科学研究中的应用	15
1.3.1 基于同步辐射的 X 射线吸收光谱的应用	16
1.3.2 基于同步辐射的 X-射线荧光与成像技术的应用	17
1.4 研究目的和意义	18
2 矿区土壤 Sb、As 等含量及空间分布研究	21
2.1 引 言	21
2.2 材料与方法	21
2.3 结果与讨论	23
2.3.1 土壤中重金属含量分析	23
2.3.2 土壤重金属微区空间分布	24

2.3.3	目标元素的相关性分析	25
2.4	小 结	28
3	矿区内菜地土壤中 As、Sb 的生物有效性研究	29
3.1	引 言	29
3.2	材料与方法	29
3.3	结果与讨论	30
3.3.1	土壤中重金属含量分析	31
3.3.2	As、Sb 在辣椒中的含量及富集系数	33
3.3.3	辣椒积累 As、Sb 与土壤性质的关系	35
3.3.4	蚯蚓积累 As、Sb 与土壤中重金属的关系	36
3.4	小 结	38
4	土壤 Sb 的吸附作用研究	39
4.1	概 述	39
4.2	材料与方法	40
4.3	结果与讨论	42
4.3.1	土壤的基本理化性质分析	42
4.3.2	吸附动力学	44
4.3.3	吸附等温线	46
4.3.4	吸附量与土壤理化性质的相关性分析	48
4.4	本章小结	50
5	土壤对 Se 的吸附作用研究	51
5.1	概 述	51
5.2	材料与方法	52
5.2.1	吸附实验	52
5.2.2	吸附动力学	52
5.3	结果与讨论	53

5.3.1	土壤的基本理化性质分析	53
5.3.2	吸附动力学	55
5.3.3	吸附等温线	56
5.3.4	吸附量与土壤理化性质的相关性分析	59
5.4	本章小结	61
6	土壤氧化铁对 As/Sb 固定转化的影响	62
6.1	As (V) 在不同 Eh 土壤上的固定与转化	63
6.1.1	引 言	63
6.1.2	材料与方法	63
6.1.3	结果与讨论	65
6.1.4	小 结	73
6.2	As (III) 在不同 Eh 土壤上的固定	74
6.2.1	引 言	74
6.2.2	材料与方法	74
6.2.3	结果与讨论	74
6.2.4	小 结	78
6.3	Sb 在不同 Eh 土壤上的固定	78
6.3.1	引 言	78
6.3.2	材料与方法	78
6.3.3	结果与讨论	79
6.3.4	小 结	83
6.4	本章小结	83
7	Fe^{2+} 对针铁矿吸附固定 As/Sb 的影响	85
7.1	引 言	85
7.2	材料与方法	86
7.3	结果与讨论	87
7.3.1	针铁矿的表征	87

7.3.2 吸附等温线	88
7.3.3 针铁矿中 Sb 的 XPS 光谱分析	90
7.3.4 针铁矿的变化	92
7.3.5 Fe^{2+} 的影响	93
7.4 小 结	95
8 总结论与展望	96
8.1 全文总结	96
8.2 主要创新点	100
8.3 研究展望	101
参考文献	102

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 $[\text{Ar}] 3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^3$ 。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 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 $4.01 \times 10^{16} \text{ kg}$,平均丰度为 $6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在整个As循环中,有 $3.7 \times 10^{12} \text{ kg}$ 分布在海洋中, $9.97 \times 10^{11} \text{ kg}$ 在陆地, $25 \times 10^{15} \text{ kg}$ 分布在沉积物, $8.12 \times 10^6 \text{ kg}$ 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 4.6×10^7 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 H_2AsO_4 是主要的存在形态, 在高 pH 值时 HAsO_4^{2-} 是主要存在形态, 而强碱性条件下 As 以 AsO_4^{3-} 的形式存在。在还原条件下当 $\text{pH} < 9.2$ 时, H_3AsO_3 是主要的存在形态^[15]。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 AsH_3 的毒性最大, 暴露浓度为 $250 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 30 min 可使生物致死, As_2O_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 As_2O_3 , 据报道二苯氰砷、二苯氯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 V A 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}Sb 的自然丰度为 57.36%, 而 ^{123}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 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。 Sb_2O_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^[27, 28]。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 (Sb_2S_3)、方锑矿 (Sb_2O_3)、白锑矿 (Sb_2O_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, 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 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 $\text{Sb}(\text{V})$ 在消化道的吸收最多为 20%; $\text{Sb}(\text{V})$ 在细胞中不能被定量地还原为 $\text{Sb}(\text{III})$; 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^[38]。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 ($\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。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、辉硒银矿和富硒硫锗银矿;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 ($6.5 \sim 7.5$) 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 ($< 40 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$) 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 ($> 400 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$) 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