

我国 3 种自然土壤中稀有金属的化学形态分布特征研究

文方,姚娜,周友亚,谷庆宝,李发生,侯红*

(中国环境科学研究院土壤污染与控制研究室,北京 100012)

摘要:以我国 3 种典型土壤黑土、潮土和红壤为研究对象,在相对清洁未扰动自然土壤区域采集了土壤的剖面样品,分析了土壤中的稀有金属银(Ag)、铋(Bi)、铟(In)、锡(Sn)的含量水平,利用元素富集率(ER)的垂向分布探讨了外源污染对金属含量的影响,并采用连续逐级提取法研究了土壤中稀有金属的化学形态分布特征,用金属可交换态和碳酸盐结合态之和表征金属迁移性特征。Ag、Bi、In、Sn 在各土壤 A 层的平均含量分别为:(0.14 ± 0.01)、(0.49 ± 0.09)、(0.050 ± 0.01)、(2.8 ± 0.9) mg·kg⁻¹;土壤各层金属 ER 值均接近 1;金属的形态分布为,Ag:残渣态(65.8%) > H₂O₂ 可提取有机金属结合态(25.9%) > 无定形金属氧化物结合态(4.2%) > 有机金属络合态 ≈ 结晶铁氧化物结合态(2.0%);Bi:残渣态(29.2%) > H₂O₂ 可提取有机金属结合态(27.1%) > 结晶铁氧化物结合态(22.7%) > 无定形金属氧化物结合态(18.8%) > 有机金属络合态(1.0%) > 碳酸盐结合态(0.9%) > 易还原金属氧化物结合态(0.3%);In:残渣态(67.8%) > 结晶铁氧化物结合态(17.0%) > 无定形金属氧化物结合态(6.8%) > H₂O₂ 可提取有机金属结合态(6.0%) > 碳酸盐结合态(1.4%) > 有机金属络合态(1.0%);Sn:残渣态(58.1%) > 无定形金属氧化物结合态(23.0%) > 结晶铁氧化物结合态(15.6%) > H₂O₂ 可提取有机金属结合态(1.8%) > 有机金属络合态(1.1%) > 离子交换态 ≈ 碳酸盐结合态(0.2%)。3 种土壤金属含量受人类活动扰动很小,研究结果接近采样区域的元素背景含量;各金属在土壤中较稳定;金属迁移性顺序为:In > Bi > Sn > Ag。

关键词:自然土壤;稀有金属;化学形态;元素富集率;迁移性

中图分类号:X820.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)05-1422-08

Chemical Speciation of Rare Metals in Three Natural Soils of China

WEN Fang, YAO Na, ZHOU You-ya, GU Qing-bao, LI Fa-sheng, HOU Hong

(Department of Soil Pollution Control, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

Abstract: Soil profile samples of isohumisol, primosol, and ferrosol were obtained in relatively clean areas of China. Concentrations and chemical speciation of rare metals [e.g., Ag (Silver), Bi (Bismuth), In (Indium) and Sn (Tin)] were determined, in which sequential extraction was used to fraction metals. Vertical distributions of elemental enrichment ratios (ERs) were used to study the anthropogenic influence. The mobility of metals was characterized by the sum of exchangeable form and carbonate-bound form. Average concentrations of Ag, Bi, In and Sn in the A horizon were (0.14 ± 0.01), (0.49 ± 0.09), (0.050 ± 0.01), and (2.8 ± 0.9) mg·kg⁻¹, respectively. The ERs were close to 1. Average distributions of metal speciation were: Ag, residual (65.8%) > H₂O₂-extractable organically bound (H₂O₂-Org) (25.9%) > Amorphous metal oxide-bound (am-MeO_x) (4.2%) > Metal-organic complex-bound (Me-Org) ≈ Crystalline Fe oxide-bound (cr-FeO_x) (2.0%); Bi, residual (29.2%) > H₂O₂-Org (27.1%) > cr-FeO_x (22.7%) > am-MeO_x (18.8%) > Me-Org (1.0%) > carbonate-bound (0.9%) > easily reducible metal oxide-bound (re-MeO_x) (0.3%); In, residual (67.8%) > cr-FeO_x (17.0%) > am-MeO_x (6.8%) > H₂O₂-Org (6.0%) > carbonate-bound (1.4%) > Me-Org (1.0%); Sn, residual (58.1%) > am-MeO_x (23.0%) > cr-FeO_x (15.6%) > H₂O₂-Org (1.8%) > Me-Org (1.1%) > exchangeable ≈ carbonate-bound (0.2%). the results indicated that the exogenous elements enrichment was deficiency to minimal, and the concentrations of the rare metals were close to background values of soil in studied areas. Rare metals were stable in soils. The mobility of metals was in the order In > Bi > Sn > Ag.

Key words: natural soil; rare metals; chemical speciation; elemental enrichment ratio; mobility

由于铅对人体健康危害很大,近年来,国内外都在寻求新的低毒性材料作为铅的替代品,Ag、Bi、In 等稀有金属被筛选为 Pb 的替代物,预示着其利用和排放将不断增加^[1,2]。据报道,采矿、冶炼、电镀等过程排放大量含 Ag 废物^[3,4],人类活动造成的 Bi 污染已被不断发现^[5],In 在半导体产业、核研究和高纯度材料生产方面的应用,导致其排放不断增加^[6~8]。但是,这些金属都具有一定的毒性,Ag 对鱼和土壤微生物毒性很强,In 影响胚胎发育,Ag、In

抑制细菌菌落生长,Bi 可引起肝脏、肾脏、神经系统紊乱^[9~12],美国环境保护署(USEPA)于 1999 年将 Ag 指定为环境优先污染物^[13]。

收稿日期:2010-10-12;修订日期:2011-01-04
基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务专项(2007KYYW03);科技部科技基础性工作专项项目(2007FY240200);环保公益性行业科研专项(201009032-01);环保公益性行业科研专项经费项目(200809095)
作者简介:文方(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境化学,E-mail: wenfang0718@163.com
* 通讯联系人, E-mail: houthong@craes.org.cn

目前,国内外有关这几种稀有金属的研究主要集中于材料性能方面^[14~16],对它们在土壤中的行为关注较少,有关其土壤背景值的报道也仅限于全量^[17],对它们的赋存形态除了 Hou 等^[18]对日本典型土壤中的形态分布研究外还鲜见报道.然而,单纯研究重金属总量并不能确定重金属的迁移性和生物有效性,无法有效评估其环境及人类健康风险^[19,20],金属化学形态很大程度上决定了金属的生物效应和归宿,其研究是了解金属化学行为的重要途径^[21],连续提取法是提取金属形态的有效方法^[22,23].本研究分析了我国 3 种典型自然土壤中稀有金属的含量及其化学形态分布特征,旨在获得我国典型土壤中稀有金属的含量和形态分布特征,探讨金属含量受人类活动的影响,以期为合理制定土壤环境质量标准提供基础数据,也为评价所研究金属污染土壤及污染修复提供参考.

1 材料与方法

1.1 土样采集及理化性质测定

选取我国 3 种典型土壤作为试验材料,黑土

(isohumosol)采自中国科学院黑龙江海伦农业生态试验站(124°88'E, 42°40'N),潮土(primosol)采自中国农业科学院昌平潮土试验站(116°13'E, 40°10'N),红壤(ferrosol)采自中国农业科学院湖南祁阳红壤试验站(111°52'E, 26°45'N),它们都是长期落荒,且未被扰动的自然土壤.潮土和黑土的剖面深度为 160 cm,分层采集土样,每 10 cm 一层,共 16 层;红壤剖面深度为 150 cm,前 30 cm 每 10 cm 一层,30~150 cm 每 20 cm 一层,共 9 层.土样经自然风干、磨碎、过 2 mm 孔径的尼龙筛,充分混匀后用四分法分成 2 份,一份用作土壤粒径、比重、有机质、pH 和 CEC 的分析,另一份进一步研磨,使之全部通过 1 mm 孔径的尼龙筛,充分混匀后取部分样品铺开,划成许多小方格,用滑匙多点取土样约 20 g,研磨,使之全部通过 100 目尼龙筛用作金属全量和形态分析^[24].土样在风干、粉碎、研磨等过程中都使用木头、陶瓷、玛瑙等工具.土壤 pH 用电极法、有机质含量用外加加热重铬酸钾容量法、阳离子交换量用批处理平衡法、机械组成用密度计法测定^[25],分析结果见表 1.

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of the experimental soils								
土壤	土层	pH	密度 /g·cm ⁻³	有机质 /%	CEC /cmol·kg ⁻¹	黏粒 /%	粉砂粒 /%	砂粒 /%
潮土	A(0~20 cm)	8.49	2.62	1.45	14.5	12.5	20.6	66.9
	B(20~50 cm)	8.41	2.86	1.14	36.2	21.8	36.7	41.5
	C(50~160 cm)	8.20	2.71	0.779	33.2	17.2	32.7	50.5
黑土	A(0~50 cm)	7.94	2.72	3.36	59.4	28.0	33.8	38.2
	B(50~110 cm)	8.14	2.81	1.04	55.0	30.4	42.1	27.5
	C(110~160 cm)	7.97	2.69	0.622	47.4	32.2	44.5	23.3
红壤	A(0~30 cm)	5.73	2.74	0.713	14.6	49.2	30.5	20.4
	B(30~50 cm)	5.20	2.78	0.340	11.4	49.8	22.6	27.6
	C(50~150 cm)	4.90	2.88	0.272	15.2	45.7	20.5	33.8

1.2 实验方法

1.2.1 金属全量与形态测定

金属全量测定时准确称取0.100 0 g±0.000 5 g 土样置于消解罐中,加入 5 mL 硝酸(65%,质量分数),2 mL 氢氟酸(40%,质量分数),1 mL 高氯酸(60%,质量分数),用石墨炉(SCP Dig/PREP MS)消解(170℃,6 h),用电热板赶酸(140℃)至 100~200 μL,用 1% 的硝酸定容至 50 mL,摇匀,用 0.45 μm 醋酸纤维滤纸过滤,冷藏(≤4℃)待测,用 ICP-MS(Agilent 7500c)测定溶液中 Ag、Bi、In、Sn、Ti 离子浓度,用 ICP-AES(DGS-III)测定溶液中 Al、Fe、Ca 离子浓度.金属形态提取采用 Hou 等^[18]的

逐级提取法,将金属分为 8 种形态,具体提取方法见表 2,用 ICP-MS 测定溶液中 Ag、Bi、In、Sn 离子浓度.实验所用酸为优级纯,试剂为分析纯.

1.2.2 质量控制

在金属全量分析中,每个土样做 3 个重复,Ag、Bi、In、Sn 的相对标准偏差范围是:0~8%,每批样带 2 个试剂空白和 2 个标准土样(GBW 07309),分析测得标准土样中金属含量(Ag: 0.090;Bi: 0.45;In: 0.061;Sn: 2.2 mg·kg⁻¹)与标准土样参考值[Ag: (0.089 ± 0.010);Bi: (0.42 ± 0.04);In: (0.056 ± 0.009);Sn: (2.6 ± 0.4) mg·kg⁻¹]相符;形态分析每个土样做 3 个重复,各金属相对标准

偏差范围是:1.2% ~ 14% ,每批样品带 2 个试剂空白;各金属 8 种形态总和与金属全量相符,Ag、Bi、In、Sn 的各形态总和与其全量的比值分别为:1.01 ± 0.16、1.17 ± 0.16、1.07 ± 0.14、1.22 ± 0.25;所测得的值均用空白值校正,计算结果均由干土重表示。

表 2 8 步连续逐级提取法¹⁾
Table 2 Eight-step sequential extraction procedure for the partitioning of metals

编号	形态	提取条件
1	离子交换态	10 mL 1 mol·L ⁻¹ NH ₄ NO ₃ (pH 7) 25℃ 振荡 4 h
2	碳酸盐结合态	25 mL 1 mol·L ⁻¹ CH ₃ CO ₂ NH ₄ (pH 5) 25℃ 振荡 6 h
3	有机金属络合态	30 mL 0.1 mol·L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇ (pH 10) 25℃ 振荡 20 h
4	易还原金属氧化物结合态	20 mL 0.1 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH(pH 2) 25℃ 振荡 30 min
5	H ₂ O ₂ 可提取有机金属结合态	5 mL 30% H ₂ O ₂ (pH 2) 85℃ 振荡 2 h; 3 mL 0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃ + 3 mL 30% H ₂ O ₂ (pH 2) 85℃ 振荡 2 h; 10 mL 2 mol·L ⁻¹ NH ₄ NO ₃ (20% HNO ₃) 25℃ 振荡 30 min
6	无定形金属氧化物结合态	10 mL 0.2 mol·L ⁻¹ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (pH 3) 25℃ 振荡 4 h
7	结晶铁氧化物结合态	25 mL 0.2 mol·L ⁻¹ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0.1 mol·L ⁻¹ C ₆ H ₈ O ₆ (pH 3) 95℃ 振荡 30 min
8	残渣态	HF-HClO ₄ -HNO ₃ 170℃ 消解 6 h

1) 准确称取 1.000 g ± 0.005 g 土样进行逐级提取,提取液均经离心机 (HITACHI CR21G II) 离心 (25℃,10 000 r·min⁻¹,10 min) 后收集上清液,再用 10 mL 超纯水清洗 1 次,2 次上清液合并,用 0.45 μm 醋酸纤维滤纸过滤,冷藏 (≤ 4℃) 待测,其中,第 3 步提取时清洗 2 次,但第 2 次的清洗液倒掉,残渣态的分析方法与全量分析方法相同

1.2.3 数据处理

数据统计和分析主要采用 Microsoft Excel 2003 及 SPSS13.0 for Windows 统计分析软件,绘图采用 Origin 7.5 软件。

2 结果与讨论

2.1 土壤中稀有金属的含量水平

表 3 列出了土壤 A 层金属含量、我国土壤元素背景值^[17]、文献[18,26]中金属含量.3 种土壤间 Ag、Bi 含量差异较小,其变异系数(CV)低于 20% , Sn、In 含量差异较大 (CV > 30%) .3 种土壤 Ag 含量相似,而 Bi、In、Sn 含量表现为:红壤 > 黑土 > 潮土,红壤中 Bi、In、Sn 含量分别是潮土的 1.5、2.1、2.0 倍.潮土与黑土中除 In 以外的金属含量基本一致,而红壤中的金属含量除 Ag 外金属含量均大于另外 2 种土壤,这与按土类统计的中国元素背景值结果一致,即 3 种土壤中 Ag 的背景值相似,而红壤中 Bi、In、Sn 的背景值高于潮土和黑土^[27],这可能

是母岩、成土过程、气候条件以及土壤理化性质的影响所致^[17].3 种土壤各金属含量均在我国土壤背景值范围内,且与前人研究结果一致,Ag、Sn 含量与 Hou 等^[18] 研究结果一致,Bi 与 In 含量与 Tyler 等^[26] 研究结果一致。

金属在土壤中的含量一般受母质、成土过程、土壤理化性质等影响.4 种金属含量与土壤理化性质的 Pearson 相关性分析结果见表 4,由表 4 可知,各金属受理化性质影响有所差异,Ag 含量与理化性质相关性不显著;Bi 含量与黏粒、粉砂粒、砂粒含量、pH、及 CEC 显著相关;In 含量与黏粒、砂粒含量及 pH 显著相关;Sn 含量与黏粒、粉砂粒、砂粒、有机质含量、pH 及 CEC 显著相关.另外,Bi、In、Sn 三元素间显著相关,而 Ag 与它们无相关性,由于相关性较强的元素可能具有大致相同的来源^[28],因此,Bi、In、Sn 与 Ag 可能来源于不同母质,可通过分析土壤的矿物组成及矿物结构作进一步研究。

表 3 土壤中 Ag、Bi、In、Sn 含量/mg·kg⁻¹
Table 3 Concentrations of Ag, Bi, In and Sn in soils/mg·kg⁻¹

土壤(A 层)	Ag	Bi	In	Sn
潮土 ¹⁾	0.14 ± 0.02	0.40 ± 0.02	0.030 ± 0.00	2.0 ± 0.01
黑土 ¹⁾	0.13 ± 0.01	0.45 ± 0.01	0.056 ± 0.01	2.3 ± 0.08
红壤 ¹⁾	0.15 ± 0.02	0.61 ± 0.06	0.060 ± 0.01	4.1 ± 0.4
平均值 ¹⁾	0.14 ± 0.01	0.49 ± 0.09	0.050 ± 0.01	2.8 ± 0.9
土壤背景值 ²⁾	0.13 (0.001 ~ 0.84)	0.37 (0.06 ~ 12.1)	0.068 (0.001 ~ 0.25)	2.6 (0.10 ~ 27.6)
Hou 等 ^{[18] 1)}	0.17 ± 0.08	0.32 ± 0.12	0.081 ± 0.019	2.2 ± 0.5
Tyler 等 ^{[26] 1)}	0.88 ± 0.02	0.44 ± 0.01	0.060 ± 0.00	

1) 算术平均值 ± 标准偏差;2) 算术平均值(全距)

表 4 土壤稀有金属与理化性质间相关性分析¹⁾

Table 4 Correlation coefficients between concentrations of rare metals and soil properties

	Ag	Bi	In	Sn	黏粒	粉砂粒	砂粒	有机质	pH	CEC
Ag	1.00									
Bi	0.167	1.00								
In	0.191	0.619 **	1.00							
Sn	0.274	0.820 **	0.625 **	1.00						
黏粒	0.0840	-0.678 **	-0.595 **	-0.699 **	1.00					
粉砂粒	-0.100	0.420 **	0.183	0.372 **	0.139	1.00				
砂粒	-0.0160	0.360 **	0.422 **	0.408 **	0.811 **	0.465 **	1.00			
有机质	0.0840	0.135	0.082	0.371 *	0.355 *	0.110	0.249	1.00		
pH	0.0470	0.859 **	0.682 **	0.858 **	0.736 **	0.588 **	0.312 *	0.262	1.00	
CEC	0.124	0.538 **	0.111	0.594 **	0.288	0.729 **	0.175	0.545 **	0.604 **	1.00

1) * 表示 $p < 0.05$ 显著水平; ** 表示 $p < 0.01$ 极显著水平; $n = 41$

2.2 稀有金属在土壤中的垂向分布特征

3 种土壤中 Ag、Bi、In、Sn 的垂向分布见图 1, 土壤中各金属垂向分布规律不明显,各土层中的金属含量基本趋于一致。Ag、In 含量在潮土中波动较大($CV \geq 19.0\%$),在黑土和红壤中波动较小($CV \leq 13.9\%$); Bi、Sn 含量在 3 种土壤中波动都很较小($CV \leq 12.1\%$)。红壤中除 Bi 以外各金属顶层(10 cm)含量略低,可能是由于该区年平均降雨量大(1 250 mm),且地处我国最大的华中酸雨区,长期受酸雨淋溶,可能导致表层金属向下层迁移。

金属富集率(ER)是利用地壳含量稳定的保守元素来校正土壤性质引起的金属分布差异,确定土壤是否存在外源金属污染的指标^[29],Al、Ti 通常作为计算 ER 的参考元素^[29-31],由于酸雨影响土壤中

Al 的活化与迁移^[32,33],选择 Ti 作为参考元素,其计算公式为:

$$ER(X) = (X/Ti)_i / (X/Ti)_{BG}$$

式中,ER(X)表示金属 X 的富集率,(X/Ti)_i 表示土壤剖面第 i 层金属 X 含量与 Ti 含量的比值,(X/Ti)_{BG}表示土壤剖面底层金属 X 含量与 Ti 含量的比值。Sutherland^[34]依据富集率将富集划分为 5 个级别:低富集($ER < 2$)、中富集($2 < ER < 5$)、显著富集($5 < ER < 20$)、高富集($20 < ER < 40$)、极高富集($ER > 40$)。3 种土壤金属富集率垂向分布见图 2,从中可知,3 种土壤中 Ag、Bi、In、Sn 的富集率均接近 1,属低富集,表明土壤中 Ag、Bi、In、Sn 含量受外源污染影响很小,即研究区域土壤受人类活动干扰很小,结果接近研究区元素背景含量。

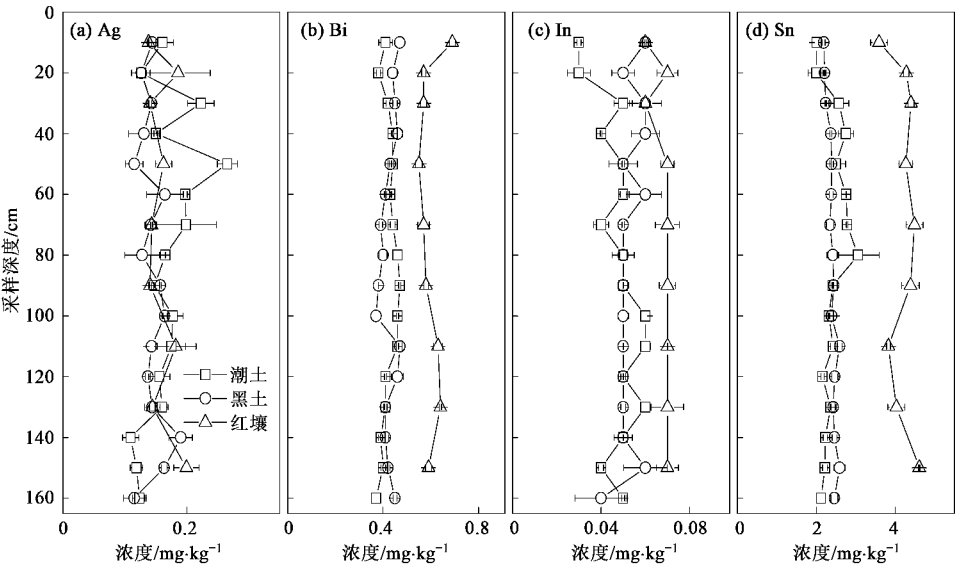


图 1 土壤中 Ag、Bi、In、Sn 含量垂向分布

Fig.1 Vertical distribution profiles of Ag, Bi, In and Sn

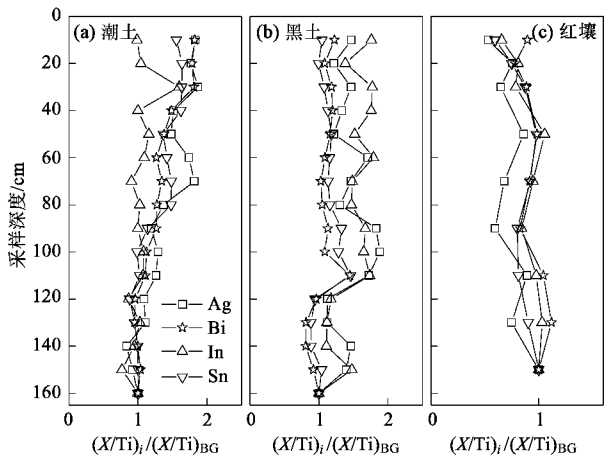


图2 土壤中 Ag、Bi、In、Sn 富集率 (ER) 垂向分布
Fig.2 Vertical distribution profiles of enrichment ratio of Ag, Bi, In and Sn in soils

2.3 土壤中稀有金属的化学形态分布特征

采用 8 步连续逐级提取法得到 3 种土壤 Ag、Bi、In、Sn 的化学形态分布,结果见表 5,表中金属形态含量为各土层形态含量的算术平均值.表 6 列出了金属形态与 Fe、Al、土壤机械组成、残渣态质量间的 Pearson 相关性分析结果.

Ag 主要以残渣态和 H₂O₂ 可提取有机金属结合态(以下简称为有机金属结合态)存在,2 种形态含量之和占有所有形态总和的 90% 以上,其中残渣态含量占 65.8% (平均).潮土和红壤中 Ag 的形态分布相似,黑土中有机金属络合态相对含量高于两者.残渣态 Ag 与同土层残渣态质量、Al、Fe 含量显著相关(表 6),与 Hou 等^[18]和 Jones 等^[35]的研究结果一致.有机金属络合态 Ag 与有机质、粉砂粒含量显著相关,表明有机金属络合态 Ag 主要赋存于粉砂粒级的土壤有机质中,黑土中有机质和粉砂粒含量高于潮土和红壤,这可能是导致其有机金属络合态 Ag 相对含量高的主要原因.有机金属络合态 Ag 与 Al、Fe 含量显著相关,可能是由于此形态中包含了与富里酸、腐殖酸、Fe、Al 及其氧化物复合体共存的 Ag^[36].有机金属结合态 Ag 与土壤性质无相关性,与 Hou 等^[18]研究结果一致,可能是因为此形态中包含了以金属硫化物赋存的 Ag^[37].结晶铁氧化物结合态 Ag 与黏粒、Fe、Al 含量显著相关,该形态 Ag 可能与水铝英石矿物中含水 Fe/Al 氧化物共存^[38].

与 Ag 相比,Bi 的形态分布较多样,主要赋存于残渣态、结晶铁氧化物结合态、无定形金属氧化物

表 5 土壤中金属 8 种形态含量分布/%
Table 5 Relative distribution of eight chemical fractions of the rare metals in the soils/%

金属	土壤	形态编号 ¹⁾									金属总量 /mg·kg ⁻¹
		1	2	3	4	5	6	7	8	1+2	
Ag	潮土	—	—	0.9	—	28.5	3.2	1.3	66.0	—	0.17
	黑土	—	—	4.0	—	23.9	4.6	1.6	65.9	—	0.14
	红壤	—	—	0.3	—	26.9	6.0	3.9	62.9	—	0.12
	均值	—	—	2.0	—	25.9	4.2	2.0	65.8	—	0.16
	SD	—	—	2.0	—	7.2	4.5	1.4	6.8	—	0.03
Bi	潮土	—	1.1	1.2	0.2	30.4	20.4	26.3	20.3	1.1	0.51
	黑土	—	0.9	1.3	0.3	30.6	21.2	16.7	29.1	0.9	0.46
	红壤	—	0.5	—	0.5	14.9	12.1	26.9	45.1	0.5	0.47
	均值	—	0.9	1.0	0.3	27.1	18.8	22.7	29.2	0.9	0.55
	SD	—	0.6	0.6	0.2	8.1	5.4	6.8	10.3	0.6	0.15
In	潮土	—	1.3	1.2	—	7.5	9.7	20.7	59.6	1.3	0.047
	黑土	—	1.0	1.0	—	4.0	5.2	12.1	76.8	1.0	0.052
	红壤	—	1.7	0.7	—	6.4	4.3	18.8	68.1	1.7	0.043
	均值	—	1.4	1.0	—	6.0	6.8	17.0	67.8	1.4	0.054
	SD	—	1.1	0.7	—	2.3	3.2	5.1	9.2	1.1	0.01
Sn	潮土	0.1	0.3	1.0	—	2.9	33.5	18.4	43.7	0.4	4.0
	黑土	0.1	—	1.1	0.1	1.8	24.8	12.5	59.6	0.1	2.6
	红壤	0.2	—	0.9	—	0.3	9.6	17.7	71.2	0.2	2.2
	均值	0.2	0.2	1.1	—	1.8	23.0	15.6	58.1	0.4	3.1
	SD	0.1	0.2	—	1.3	13.1	4.0	15.8	0.3	0.98	

1) 形态 1:可交换态;2:碳酸盐结合态;3:有机金属络合态;4:易还原金属氧化物结合态;5: H₂O₂ 可提取有机金属结合态;6:无定形金属氧化物结合态;7:结晶铁氧化物结合态;8:残渣态;1+2:可交换态+碳酸盐结合态;—表示未检出

表 6 稀有金属形态与 Fe、Al、土壤机械组成、残渣态质量间相关系数¹⁾

Table 6 Correlation coefficients between chemical fractions of the rare metals and Fe, Al, soil texture and weight in the same fractions							
金属	形态	Fe	Al	黏粒	有机质	粉砂粒	残渣态质量
Ag	有机金属络合态	0.461 **	0.725 **		0.654 **	0.471 **	
	结晶铁氧化物结合态	0.644 **	0.497 **	0.677 **			
	残渣态	0.517 *	0.603 *				0.323 *
Bi	H ₂ O ₂ 可提取有机金属结合态				0.313 *	0.320 *	
	结晶铁氧化物结合态	0.577 **	0.707 **	0.449 **			
	残渣态	0.474 **	0.346 *	0.756 **			0.615 **
In	有机金属络合态				0.374 *		
	H ₂ O ₂ 可提取有机金属结合态	0.346 *	0.607 **				
	结晶铁氧化物结合态	0.669 **	0.772 **				
	残渣态	0.316 *	0.693 **				0.383 *
Sn	结晶铁氧化物结合态		0.339 *				

1) * 表示 $p < 0.05$ 显著水平; ** 表示 $p < 0.01$ 极显著水平; $n = 41$

结合态和有机金属结合态,其它形态含量之和低于 5%。潮土和黑土中有机金属结合态占主导(> 30%),红壤中残渣态占优势(45.6%)。与 Ag 不同,少量 Bi 的碳酸盐结合态和易还原金属氧化物结合态被检出。残渣态含量在土壤中表现为:红壤>黑土>潮土,潮土中残渣态仅占 20.3%。残渣态 Bi 与残渣态质量、黏粒、Fe、Al 含量显著相关,黏粒含量高的红壤中残渣态 Bi 相对含量最高;有机金属结合态 Bi 与有机质、粉砂粒含量显著相关,还与 pH 显著相关($r = 0.424, p < 0.01$),红壤中有机金属结合态 Bi 明显低于另外 2 种土壤,可能是由于红壤有机质含量低、土壤酸性强所致。结晶铁氧化物结合态 Bi 与黏粒、Fe、Al 含量显著相关,该形态可能与水铝英石矿物中含水 Fe/Al 氧化物共存^[36]。碳酸结合态 Bi 与土壤中 Ca 含量显著相关($r = 0.609, p < 0.01$),土壤碳酸盐的含量影响此形态含量。

与 Ag 相同,残渣态 In 在形态分布中占主导(67.8%),与 Bi 相似,碳酸盐结合态 In 占一定比例,且在 4 种金属中相对含量最高(1.4%)。潮土和黑土中 In 的形态分布相似,表现为:残渣态>结晶铁氧化物结合态>无定形金属氧化物结合态>有机金属结合态,红壤中有机金属结合态略高于无定形金属氧化物结合态。残渣态 In 与残渣态质量、Fe、Al 含量显著相关。结晶铁氧化物结合态 In 与 Fe、Al 含量显著相关;有机金属结合态 In 与 Fe、Al 含量显著相关,此形态 In 可能与水铝英石矿物中含水 Fe/Al 氧化物共存^[38];有机金属络合态 In 与土壤有机质含量显著相关,说明有机态 In 在土壤中可能与有机质及 Fe/Al 有机复合物共存^[18]。

与 Bi 相比,Sn 的形态分布更为多样,8 种形态

均有检出。主要以残渣态、结晶铁氧化物结合态、无定形金属氧化物结合态存在,其它金属形态含量之和低于 5%。与 Ag、Bi、In 不同,离子交换态 Sn 占一定比例,虽然其含量很低(0.2%)。残渣态 Sn 与残渣态质量、Fe、Al 含量间均无相关性,与 Hou 等^[18]研究结果一致,可能是由于某种稳定态的 Sn 与残渣态 Sn 共存造成的。结晶铁氧化物结合态 Sn 与 Al 含量显著相关,可能是由于此形态 Sn 与水铝英石矿物中含水 Fe/Al 氧化物共存^[38]。

2.4 金属迁移性特征

金属的生物有效性及迁移性与其形态密切相关,碳酸盐矿物容易发生溶解淋失,尤其是在 pH 较低的情况下,金属交换态和碳酸盐结合态较其它形态更易被释放,有较大的可迁移性和生物可利用性^[39],在此,用金属可交换态与碳酸盐结合态之和表征金属的迁移性,得到的金属迁移性顺序为: In (1.4%)>Bi(0.9%)>Sn(0.3%)>Ag(0)(见表 5),表明 In 的迁移性或有效性相对较强,淋溶风险相对较大,与 Hou 等^[40]通过土柱模拟实验得到的金属迁移性结果一致。将金属可交换态与碳酸盐结合态之和与土壤理化性质进行相关性分析,结果表明,In 迁移性受粉砂粒含量和 CEC 影响;Bi 受黏粒、砂粒含量及 pH 影响;Sn 受黏粒、粉砂粒含量、pH 及 CEC 影响。

3 结论

(1)3 种典型自然土壤 A 层 Ag、Bi、In、Sn 的平均含量在我国土壤背景值范围内,红壤中 Bi、In、Sn 含量高于潮土和黑土,可能是由母岩、成土过程、气候条件及土壤理化性质的影响所致;红壤顶

层 Ag、In、Sn 含量略低于下面各层,可能由酸雨淋溶所致。

(2)3 种土壤各层中的金属富集率均低于 2,属于低富集,表明研究区域土壤受人类活动干扰少,金属全量和金属形态结果接近研究区的元素背景情况。

(3)Ag、In、Sn 均主要赋存于残渣态,其它化学形态含量有所差别,Ag 的有机金属结合态、In 的结晶铁氧化物结合态、Sn 的无定形金属氧化物结合态和结晶铁氧化物结合态相对含量较高;而 Bi 以有机金属结合态、残渣态、结晶铁氧化物结合态、无定形金属氧化物结合态平均分布为特征。3 种土壤间 Ag、In 形态分布差异小,Bi、Sn 形态分布有一定差异,红壤中 Bi、Sn 的残渣态相对含量高于潮土和黑土,而有机金属结合态和无定形金属氧化物结合态低于另外 2 种土壤;各金属在土壤中都比较稳定,不易被提取,因此不易发生迁移和淋溶,环境风险小。

(4)金属迁移性表现为:In > Bi > Sn > Ag,In 的迁移性或有效性相对较强,淋溶风险相对较大。金属迁移性受土壤理化性质影响,土壤环境条件的改变可导致金属迁移性的变化。

参考文献:

- [1] Turbini L J, Munie G C, Bernier D, *et al.* Examining the environmental impact of lead-free soldering alternatives [J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2001, **24**(1): 4-9.
- [2] 顾嵩云,赵东明,曹白杨,等. 从有铅向无铅焊接过渡阶段应注意的问题 [J]. 华北航天工业学院学报, 2008, **15**(2): 1-5.
- [3] Jamshid L, Manzoo R, Hossein A Z, *et al.* Ultra-trace determination of silver in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration with a ligand-less cloud point extraction methodology [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **144**(1-2): 458-463.
- [4] Saeki K, Nakajima M, Loughlin B. Accumulation of silver in the liver of three species of pinnipeds [J]. Environmental Pollution, 2001, **112**(1): 19-25.
- [5] Chen Y W, Deng T L, Filella M, *et al.* Distribution and early diagenesis of antimony species in sediments and porewaters of freshwater lakes [J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**(6): 1163-1168.
- [6] Ferreira E D M, Morelli T, Moreira I M N S, *et al.* Studies on indium sorption from iodide medium by polyurethane foam [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2004, **15**(4): 563-569.
- [7] Acar O, Kilic Z, Turker A R. Determination of bismuth, indium and lead in geological and sea water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry with nickel-containing chemical modifiers [J]. Analytica Chimica Acta, 1999, **382**(3): 329-338.
- [8] Ferreira S L C, Costa A C S, Andrade H A S. 2-(2-Thiazolylazo)-p-cresol (TAC) as a reagent for the spectrophotometric determination of indium (III) [J]. Microchemical Journal, 1991, **44**(1): 63-66.
- [9] Murata T, Kanao-Koshikawa M, Takamatsu T. Effects of Pb, Cu, Sb, In and Ag Contamination on the proliferation of soil bacterial colonies, soil dehydrogenase activity, phospholipid fatty acid profiles of soil microbial communities [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2005, **164**(1-4): 103-118.
- [10] Ratte H T. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, **18**(1): 89-108.
- [11] Nakajima M, Takahashi H, Sasaki M, *et al.* Comparative developmental toxicity study of indium in rats and mice [J]. Tetragenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis, 2000, **20**(4): 219-227.
- [12] Winship K A. Toxicity of bismuth salts [J]. Adverse Drug Reactions and Toxicological Reviews, 1983, **2**(2): 103-121.
- [13] Environmental Protection Agency. Water quality standards; Establishment of numeric criteria for priority toxic pollutants; States' compliance—Revision of polychlorinated biphenyls (PCBs) criteria [EB/OL]. <http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-WATER/1999/Nove-mber/Day-09/w25559.htm>, 1999-11-09.
- [14] 周健,孙扬善,薛烽. 低熔点 Sn-Zn-Bi 无铅钎料的组织和性能 [J]. 金属学报, 2005, **41**(7): 743-749.
- [15] 耿涛,张武. 氧化锆纳米棒负载银纳米材料的制备及其催化性能 [J]. 稀有金属材料工程, 2010, **39**(3): 542-544.
- [16] 周西松,邓元,韦国丹,等. 溶剂热法合成 Sn(Pb)Te-Bi₂Te₂ 系热电材料及其性能研究 [J]. 中国科学(E 辑), 2003, **33**(3): 217-221.
- [17] 魏复盛,陈静生,吴燕玉,等. 中国土壤环境背景值研究 [J]. 环境科学, 1991, **12**(4): 12-19.
- [18] Hou H, Takamatsu T, Koshikawa M K, *et al.* Concentrations of Ag, In, Sn, Sb and Bi, and their chemical fractionation in typical soils in Japan [J]. European Journal of Soil Science, 2006, **57**(2): 214-227.
- [19] Houba V J G, Lexmond T M, Novozamsky I, *et al.* State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment [J]. Science of the Total Environment, 1996, **178**(1-3): 21-28.
- [20] Belotti E. Assessment of a soil quality criterion by means of a field survey [J]. Applied Soil Ecology, 1998, **10**(1-2): 51-63.
- [21] Herbert E A. The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards [J]. Science of the Total Environment, 1993, **134**(1): 23-45.
- [22] Álvarez E A, Mochón M C, Sanchez J, *et al.* Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants [J].

Chemosphere, 2002, **47**(7): 765-775.

[23] Walter I, Martinez F, Cala V. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses [J]. Environmental Pollution, 2006, **139**(3): 507-514.

[24] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.

[25] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.

[26] Tyler G, Olsson T. Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to soil acidity [J]. European Journal of Soil Science, 2001, **52**(1): 151-165.

[27] 魏复盛. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.

[28] 杨志斌, 杨忠芳, 冯海艳, 等. 沈阳市新城子区土壤重金属元素的空间变异性 [J]. 地质通报, 2007, **26**(11): 1480-1485.

[29] Takamatsu T, Watanabe M, Koshikawa M K, *et al.* Pollution of montane soil with Cu, Zn, As, Sb, Pb, and nitrate in Kanto, Japan [J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(8): 1932-1942.

[30] Shotyk W. Natural and anthropogenic enrichments of As, Cu, Pb, Sb, and Zn in ombrotrophic versus minerotrophic peat bog profiles, Jura Mountains, Switzerland [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1996, **90**(3-4): 375-405.

[31] Ferrari C P, Hong S, Van de Velde K, *et al.* Natural and anthropogenic bismuth in Central Greenland [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(6): 941-948.

[32] 董汉英, 仇荣亮, 吕越娜. 模拟酸雨对南方土壤硅铝释放的影响[J]. 环境科学, 2000, **21**(1): 75-77. .

[33] 郭景恒, 张晓山, 汤鸿霄. 酸沉降对地表生态系统的影响 I. 土壤中铝的活化与迁移[J]. 土壤, 2003, **35**(2): 89-93. .

[34] Sutherland R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii [J]. Environmental Geology, 2000, **39**(6): 611-627.

[35] Jones K C, Davies B E, Peterson P J. Silver concentration in welsh soils: physical and chemical distribution studies [J]. Geoderma, 1986, **37**(2): 157-174.

[36] Krishnamurti G S R, Huang P M, Van Rees K C J, *et al.* Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability [J]. Analyst, 1995, **120**(3): 659-665.

[37] Sillen L G, Martell A E. Stability constants of metal-ion complexes [M]. London: The Chemical Society, 1964.

[38] Escudey M, Galindo G. Effect of iron oxide coatings on electrophoretic mobility and dispersion of allophone [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1983, **93**(1): 78-83.

[39] Weis J S, Weis P. Metal uptake, transport and release by wetland plants; implications for phytoremediation and restoration [J]. Environment International, 2004, **30**(5): 685-700.

[40] Hou H, Takamatsu T, Koshikawa M K, *et al.* Migration of silver, indium, tin, antimony and bismuth, and variations in their chemical speciation on addition to uncontaminated soils [J]. Soil Science, 2005, **170**(8): 624-639.