



污染土壤中重金属形态分析及相关模型

刘泽浩^{1,2,3}, 贾春云¹, 范凤翠², 代淑娟³, 李晓军¹

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110016; 2. 河北省农林科学院农业信息与经济研究所精准农业研究室, 河北 石家庄 050050; 3. 辽宁科技大学矿业工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 土壤重金属污染问题越来越突出, 长期累积改变土壤生态环境质量, 影响作物生长并威胁人类健康, 因此亟须修复。污染土壤修复前, 首先要了解重金属的来源与分布特点, 尤其是赋存形态。重金属具有不同形态, 每种形态对应相应的提取步骤。五步提取法、BCR 等都是常见的重金属提取方法。土壤重金属测定方法包括原子荧光光谱法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法等。为了更好地了解和预测土壤中重金属的形态分布特征, 需要合理应用土壤重金属的化学形态分析模型, 包括经验模型、机理模型和多表面形态模型, 这些模型分析可以更有效地模拟土壤中的重金属形态分布及变化趋势, 为重金属污染土壤修复提供重要依据。

关键词: 污染土壤; 重金属提取; 形态分析; 模型预测

doi:10.12476/kczhly.202412260677

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 03-0097-10

引用格式: 刘泽浩, 贾春云, 范凤翠, 等. 污染土壤中重金属形态分析及相关模型[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(3): 97-106.

LIU Zehao, JIA Chunyun, FAN Fengcui, et al. Speciation analysis and related models of heavy metals in contaminated soil[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(3): 97-106.

随着工业生产发展, 土壤重金属污染问题越来越突出^[1]。土壤作为最有价值的资源, 重金属污染土壤的修复受到了国内外学者的日益关注。土壤中重金属来源及污染水平受到自然因素和人为因素的影响, 累积过量的重金属势必引起土壤性质及其生态结构的改变, 并通过食物链威胁到人类健康^[2]。如何提高重金属污染土壤修复效果, 既要重视对污染土壤中重金属的溯源分析、形态解析等工作, 更要考虑重金属从污染源向环境的转化不仅仅是量的转移, 而且涉及形态的变化。所

以全面了解重金属在环境中的分布与转移变化, 并认识重金属危害环境的机理, 才能提出有效、可行、针对性强的修复方式^[3]。

重金属在土壤中的长期累积, 最后影响到土壤的生态平衡。土壤环境中重金属的总量不足以评价其毒害和生态作用^[4]。土壤中重金属赋存形态随着时间的推移而发生改变, 受土壤 pH 值、有机质及质地等土壤理化性质的影响^[5]。土壤中重金属的存在形式迄今没有统一的解释, 而在大量研究成果中较为经典的是 Tessier^[6] 把土壤中的多种重

收稿日期: 2024-12-26

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2024YFC3712603); 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA28060302); 辽宁省科技计划联合计划 (应用基础研究) 项目 (2023021253-JH2/1017); 沈阳市社会治理科技专项 (24-213-3-10)

作者简介: 刘泽浩 (1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事污染土壤修复。

通信作者: 贾春云 (1981-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向为污染土壤修复。

金属区分为五种形态,依次为:可置换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机态和残渣态^[7]。

为了清楚土壤中不同重金属元素的赋存形态和分布特征,本文重点论述了土壤重金属的提取方法、检测分析方法及相关的形态分析模型,并对各种具体方法及其优缺点进行了较为详细地综述,旨在为我国污染土壤中重金属的分析方法和修复技术提供理论参考。

1 土壤重金属污染现状及危害

现代社会工业生产的迅速发展,大量重金属的排放导致环境污染严重。重金属通过直接或间接的方式污染土地,造成土壤重金属污染情况极为严重^[8]。土壤中重金属(包含金属和非金属)是指分子密度超过 4.8 g/cm^3 的一种金属元素(除 As、B 和 Se 之外)^[9]。据我国 2014 年土壤污染情况调查显示,土壤中重金属超标率为 16.1%,重金属包括锌、汞、铅、砷、铜、镉、锰、镍等,这些重金属的超标比例分别为 0.9%、1.6%、1.5%、2.7%、2.1%、7.0%、1.1%、4.8%^[10](图 1)。

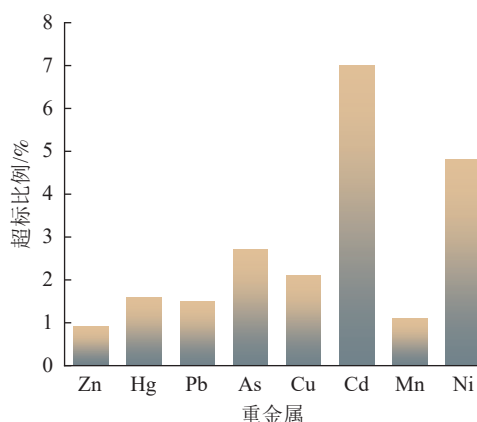


图 1 重金属的超标比例

Fig.1 Multi-elements analysis results of of raw ores

图 1 表明,土壤镉污染状况最严重。根据公报文件内容,由东北地区到西南地区以及由西北地区到东南地区 Cd、Hg、As、Pb 的超标率呈现逐渐上升的趋势^[11]。以污染分布情况来看,镉污染分布较广。不同地区的污染物分布情况也各不相同,例如华南地区污染物主要为砷、汞;东北地区主要以铬、砷、汞等为污染物;西部地区受到砷、汞、镉等重金属污染^[12]。

伴随着中国现代制造业的迅猛发展,排放的

重金属通过不同方式先后进入土壤造成污染。重金属的累积严重影响植株的生长发育,土壤中重金属浓度过高,会抑制植物对某些有益微量元素的吸收利用,从而导致营养成分的缺失,甚至致使植物死亡。除植物外,重金属含量过高,还会严重毒害土壤中的微生物。因此,重金属在土壤中不断累积最终导致土壤中的微生物群落结构发生改变,土壤生态结构以及理化性质也随之发生改变^[13],农田质量也相应出现下降趋势^[14]。人们误食被重金属污染过的农产品后,大量重金属从口中进入体内,严重影响身体健康,甚至患肾衰竭或癌症等众多疾病^[2]。例如,人们长期食用镉污染大米,会出现镉中毒现象,继而引起骨痛病。

2 土壤重金属提取方法

土壤中重金属具有不同赋存形态,不同形态重金属在提取剂中的溶解能力也不同,国内外学者针对这一特点提出了许多土壤重金属提取方法。对矿物样品直接进行消解,可以测定出土壤中的重金属总量^[15]。重金属提取步骤,主要包括单一提取法和连续提取法。比较常见的提取剂有中性电解质、酸性水溶液、螯合试剂和氧化物等。

单一提取法是使用单一化学提取剂溶解特定的重金属形态^[16],所采用的提取剂有去离子水、酸碱溶液、无机盐、络合剂等。如何合理选择提取剂以及准确获得提取结果,需要考虑土壤类型、质地、酸碱性以及重金属形态、溶解度、吸附性等多因素^[5]。单一提取法操作快捷简单、可以直观掌握样品的重金属污染程度。但是,单一提取只适合做土壤重金属有效态的分析,不适合作为研究土壤重金属形态转化迁移的方法。

连续提取法是利用重金属形态在各种提取物中的溶解性差异实现分级提取。连续提取法较适合于对土壤中重金属形态变化与迁移规律的科学探究,但由于提取过程持续时间长、操作繁杂,且提取形态并不能代表当时大气环境下的实际状况,因此实用性并不理想。目前,国内外学者研究出许多形态分类,但并没有对其设定统一的定义和分类,导致连续提取法也存在多种操作方法。1979 年 Tessier 等发明五步连续提取技术,该方法把重金属划分为五态:置换态、碳酸盐结合

态、铁锰氧化物结合态、有机态和残渣态^[17]。在不同土壤环境下，评估有毒重金属的迁移力、生物学作用及其毒性程度等，并利用各形态的重金属质量总和等于重金属全量的等量方法加以考

查^[18]。但自然界中土壤种类众多、土壤理化性质也各不相同，不同重金属之间各级提取效率也存在差异，所以 Tessier 的方法还有不足之处。具体各步骤操作方法参照表 1。

表 1 五步连续提取法
Table 1 Five-step continuous extraction method

形态	步骤
可置换态	① 取1.00 g样品置于8 mL MgCl ₂ 溶液中（1 mol/L，pH=7），18 ℃环境下振荡1 h（200 r/min），然后离心30 min（4 000 r/min），倒出上清液，备用测样，保留沉淀。
碳酸盐结合态	② 取①中的沉淀置于8 mL NaAc溶液中（1.0 mol/L，pH=5），20 ℃环境下振荡1.5 h（200 r/min），然后以100 r/min速度振荡16 h，离心0.5 h（4 000 r/min），倒出上清液，备用测样，保留沉淀。
铁-锰氧化物结合态	③ 取②中的沉淀置于20 mL NH ₂ ·HAc溶液中，96 ℃环境下保持3 h（每10 min搅拌），离心0.5 h（4 000 r/min），倒出上清液，备用测样，保留沉淀。
有机物结合态	④ 取③中的沉淀置于3 mL HNO ₃ 溶液中（0.02 mol/L），然后加5 mL H ₂ O ₂ （30%），83 ℃环境下保持1.5 h（每10 min搅拌），之后追加3 mL H ₂ O ₂ （30%），继续83 ℃环境下保持1.1 h（每10 min搅拌）；然后冷却，加5 mL NH ₄ Ac溶液，20 ℃环境下静置10 h，倒出上清液，备用测样，保留沉淀。
残渣态	⑤ 将④沉淀置于聚乙烯坩埚中，混酸消解。

比较普遍而且经常被研究并改进的是 BCR 三步连续提取技术，BCR 是欧盟参考局借鉴了 Tessier 的方法而形成的，把重金属形态细分成四态，即酸可溶态、可还原态、可氧化态和残渣态。酸可溶态是五步法分类中的碳酸盐结合态与可交换状态的结合。BCR 在形态分类及分析上相对五步法简单^[19]，是很常用的连续提取法之一。

BCR 提取步骤详细，较好地展示了样品中重金属的分配情况，适合提取镉、铬、铜、铅、锌和镍等重金属^[20]。具体各步骤操作方法参照表 2。除了由欧洲参考局提供的 BCR 方法，许多学者也对其做出了不同程度的改进，有利于发射光谱仪（ICP）的研究，目前已应用于土壤中有色重金属的转化水平和赋存状态的调查研究^[21]。

表 2 BCR 三步连续提取法
Table 2 BCR three-step continuous extraction method

形态	步骤
水溶态	① 取1.00 g样品置于25 mL 蒸馏水中，22 ℃环境下振荡2 h，然后离心20 min（3 000 r/min），倒出上清液，备用测样，保留沉淀。
弱酸提取态	② 取1.00 g样品置于40 mL MHOAc溶液中，22 ℃环境下振荡16 h，然后离心20 min（3 000 r/min），倒出上清液，备用测样，保留沉淀。
可还原态	③ 取②中的沉淀置于40 mL HOAc·HCl溶液中（0.5 mol/L，pH=2），22 ℃环境下振荡16 h，然后离心20 min（3 000 r/min），倒出上清液，备用测样，保留沉淀。
可氧化态	④ 取③中的沉淀置于10 mL H ₂ O ₂ （30%）中，常温下静置1 h后，放入水浴锅加热至85 ℃，水浴1 h后，加50 mL NH ₄ Ac溶液，22 ℃环境下振荡16 h，离心20 min（3 000 r/min），倒出上清液，备用测样，保留沉淀。
残渣态	⑤ 将④沉淀置于聚乙烯坩埚中，混酸消解。

另外，有不少学者也提供了许多不同方案，例如二十世纪八十年代 Forstner 等^[22]创立出七步连续性提取法，将重金属形态分为七种；同时期，Shuman 等^[23]提出了八步提取法，将重金属形态分成六种。九十年代，Cambrell 等^[24]创立七步连续提取法，将重金属形态分成六种；二十一世纪初，邵涛等^[25]又创立了六步提取法，将环境中的重金属形态划分为六种。详见图 2。

除了常规重金属提取方法外，针对特殊的几种非金属也有对应的提取方法。砷（As）是最典型的对人体具有积累性危害的非金属元素^[26]，其提取方法与上述方法有所不同，具体方法见表 3。

砷在土壤中存在多种形态，主要分为吸附态、铝形态、铁形态、钙形态以及闭蓄态。铝形态、铁形态、钙形态和闭蓄态砷为难溶性，钙形态毒性通常大于其他形态。在大多数土壤中以铁形态砷为主，铝形态次之。此类形态能跟土壤中铁、铝等的氢氧化物一起沉淀，从而较难迁移^[27]。水溶态下的砷通常属于吸附态，主要是由 AsO₄³⁻和 AsO₃³⁻离子所组成，且浓度非常低。

汞（Hg）作为能在常温常压下呈现液态的金属，其毒性强，能严重影响生态与人类健康。自然环境条件下，汞在土壤中的含量较低，通常在微量或更低痕量级水平。目前土壤中汞的消解方

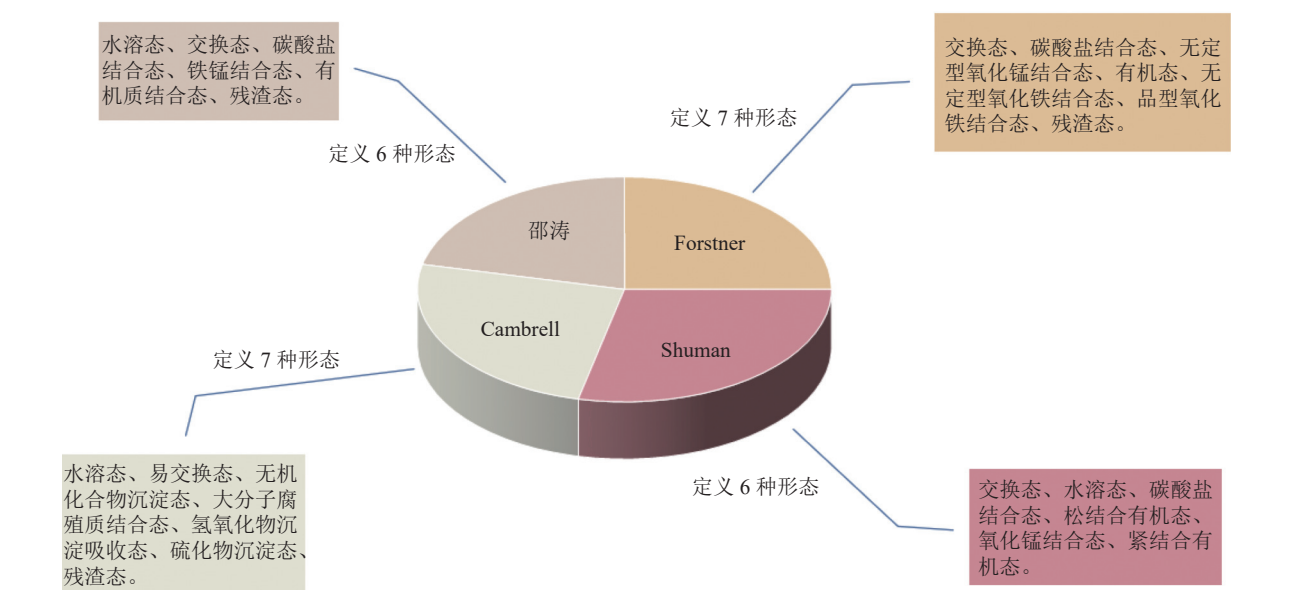


图 2 其他学者提出的重金属形态分类

Fig.2 Speciation classification of heavy metals proposed by other scholars

表 3 重金属砷 (As) 的提取方法步骤

Table 3 Extraction method steps of heavy metal arsenic (As)

形态	步骤
交换态砷	①取1.00 g样品置于25 mL NH ₄ Cl溶液 (1 mol/L) 中, 2 ℃环境下振荡0.5 h (150 r/min) 后, 离心3 min (4 000 r/min), 取上清液过滤, 上机测样, 沉淀置于25 mL NaCl溶液中, 常温振荡20 min, 离心, 倒出上清液, 保留沉淀。
铝型砷 (Al-As)	②取①中处理后的沉淀置于25 mL NH ₄ OH溶液 (0.5 mol/L) 中, 25 ℃环境下振荡1 h (150 r/min) 后, 离心3 min (4 000 r/min), 取上清液过滤, 上机测样, 沉淀置于25 mL NaCl溶液中, 常温振荡20 min, 离心, 倒出上清液, 保留沉淀。
铁型砷 (Fe-As)	③取②中处理后的沉淀置于25 mL NaOH溶液 (0.1 mol/L) 中, 常温振荡2 h (150 r/min) 后, 静置16 h, 然后继续常温振荡2 h (150 r/min) 然后以硝酸调节至中性, 离心10 min后 (4 000 r/min), 取上清液过滤, 上机测样, 沉淀置于25 mL NaCl溶液中, 常温振荡20 min, 离心, 倒出上清液, 保留沉淀。
钙型砷 (Ca-As)	④取③中处理后的沉淀置于25 mL H ₂ SO ₄ 溶液 (0.25 mol/L) 中, 25 ℃环境下振荡1 h (150 r/min) 后, 离心5 min (4 000 r/min), 取上清液过滤, 上机测样, 沉淀置于25 mL NaCl溶液中, 常温振荡20 min, 离心, 倒出上清液, 保留沉淀。
残渣态砷 (Res-As)	⑤取④中处理后的沉淀置于8 mL现配王水中 (25 mL比色管), 然后水浴消解2 h (95 ℃), 冷却至室温后, 定容至25 mL, 摇匀; 然后取其8 mL, 加2 mL VC-硫脲溶液摇匀, 静置15 min。

法主要有水浴、微波消解两种。杨雁南^[28]选择微波消解和水浴消解两种方法对汞污染土壤进行消解, 提取出土壤中的汞, 利用原子荧光光谱法检测, 汞检出限均为 0.002 mg, 结果表明, 两种消解方法均有很高的准确性。

除砷、汞之外, 另一种非金属元素硒 (Se) 的提取, 需要使用 KH₂PO₄ 溶液来消解含硒土壤, 然后采用高效液相-原子荧光形态联用仪分析测定有效硒形态, 样品加标回收率可达 90.17%~98.00%^[29]。

此外, 还可通过微波技术来对汞、镉、铜等进行消解, 根据国标《土地和沉积汞、砷、硒、铋、锑的测定方法》微波消化/原子荧光法^[30], 当所检测的取样剂量为 0.5 g 时, 其中汞的检出限为 0.002 mg/kg, 检测下限则为 0.008 mg/kg; 砷、

镉、铋和锑的总检出限为 0.01 mg/kg, 检测下限则为 0.04 mg/kg。除此之外, 使用自动石墨消解仪也能对砷、汞、硒 3 种元素进行消解。钟陶陶等^[31]曾利用自动石墨消解仪, 对含有镉、汞、铜等的土壤试样进行消解, 测定方法采用原子荧光法。结果表明, 此方法操作简单快捷, 适合大批量样品测定。

3 土壤中重金属形态分析方法

深入研究重金属在土壤中的转化与迁移规律, 最重要的是合理分析土壤中的重金属形态。按照国际理论和应用化学联合会 (IUPAC) 的概念, 形态分析是指通过表征一种元素在周围环境中产生的各种不同物理化学形态的研究过程^[32]。重金属形态是指其以分子或离子的存在形式下出

现的一个物理化学形态。土壤中重金属迁移以水平方向及垂直方向为主^[33]。

通常从液相-固相来深入研究土壤中重金属存在形态，液相指土壤溶液，即重金属的溶解态，重点以价态和化合态为主要深入研究目标；固相是指重金属颗粒态，结合态是其主要研究方向。在分析土壤环境中的重金属形态时，需使用前面一章所规定的提取方式对土壤样本中的多种重金属物质进行提取，并做出适当的形态分类。通常种类繁多并且提取方式也多种多样，分类也有多种形态^[27]。这些都是操作性定义分类，不能直接准确描述土壤中重金属的真实形态^[34]。

完整的土壤中重金属形态分析过程包含样品采集、样品预处理、物相分析与评估。其中，最重要的步骤是对样本的收集、储存与预处理。样品预处理技术的重点，就是在样品保存过程中确保形态不发生变化。土壤重金属形态分析的主要目的是确定对生物有毒的重金属含量。土壤中重

金属的形态分析方法，目前分成三类：模型计算法、化学提取法和直观检测方法^[35]。模型计算法是指利用计算机创建对应的模型来完成计算，主要以化学平衡为基础。此方法只适合做单一研究分析，不适合对含有多种基质、多种吸附质及多种金属化合物进行分析^[3]。化学提取法一般分为两种，一种是单一提取，另一种是连续提取，可以模拟出可能的各种条件变化。直接测定法是近似原位分析方法，主要根据固相表面特征和土壤中液相重金属的形态来分析，一般还要进行形态提取、测定等流程。通常重金属在土壤中的浓度都较低，所以形态分析时要采用能精确的选择分析以及回收效果好的提取方法，而检测则需要选择性更灵敏和再现性更好的痕量气体或超痕量检验方式。重金属常用的测定方法有原子荧光法、原子吸收法、电感耦合等离子体发射法、激光诱导击穿法和X射线荧光法等都是常用的光谱法。各方法原理及优缺点详见表4。

表4 重金属常用的测定方法原理及优缺点			
Table 4 Principles and advantages and disadvantages of commonly used determination methods for heavy metals			
方法	仪器	原理	优缺点
原子荧光法	原子荧光光谱仪 (AFS)	利用原子在辐射能的作用下，从而放射出的荧光，根据其强度来对土壤中重金属作定量分析	可以设计多通道结构，从而实现同时测定多个元素。
原子吸收法	原子吸收光谱仪 (AAS)	利用特殊的光源发出具有原子可吸收的特征谱线的光，根据光的衰减程度对检测到的重金属进行定量分析	1、精确度高。高浓度元素检测中使用火焰法的标准偏差系数<1%。采用石墨炉法精确度一般可达95%~97%。 2、可以测定非金属元素和有机质。
电感耦合等离子体发射法	发射光谱仪 (ICP)	使用电感耦合等离子体炬作为光源，根据激发态原子回到基态时所发射出的特征光谱来定量分析重金属元素	1、简单高效，测定的元素较广。 2、精度高，检出限低， 3、可智能调整空气流速，减少积碳危害。
激光诱导击穿法	激光诱导击穿光谱仪 (LIBS)	利用激光，在样品表面形成激光等离子体，从而样品发光，根据其光谱进行定量分析	1、能分析多种元素基本形态多样性。 2、简化了样品制备过程，能够直接迅速对样品分析，并且可测定的元素多。
X射线荧光法	X射线荧光摄谱仪 (XRF)	根据辐射所能激发的基态分子所发出的荧光强度变化的来进行定量分析	分辨率高，适应性广。

4 土壤重金属化学形态分析模型

重金属元素以各种化学形态（离子、分子或某种化合物）广泛存在于土壤中，因此一种元素在环境中的流动性和毒性并不仅通过它在土壤中的总量来确定，还应通过分析其物理化学形式的变化进行评估。一般研究环境中重金属物理化学形态的手段是实验分析与模拟分析。实验分析能够直接测定土壤样品中的化学形态，但受限于仪器和专业知识与技术的低敏感度^[36]。相比于实验室分析手段，利用模型计算，建立化学形态模型可以有效克服实验分析方法存在的弊端，揭示化

学形态分布全景指纹^[36]。土壤重金属化学形态分析模型一般分为两种类型，一种是经验模型，是依照实际测定分析的具体样品数据，再利用合理的统计方法来建立相应的模型。另一种是机理模型，根据化学反应定律，以化学平衡、热力学等为基础，建立一种针对反应过程机制分析的机理模型。经验模型中，最简便的建模是线性固-液相分配模型^[36]：

$$Q=KdC$$

式中： Q 为固相中重金属含量，mg/kg； Kd 为固-液分配系数，L/kg； C 为溶液中重金属元素浓度，

mg/L。

但是, 线性固-液相分配模型, 只有应用在较低浓度的重金属时, 才能得到相应的线性关系。不同土质下的 K_d 值, 取决于其中重金属与有机质的含量以及土壤酸碱度等因素的变化^[37]。另一种比较常见的经验模型是弗兰德里希 (Freundlich) 模型^[38]:

$$Q = KFrC^n$$

弗兰德里希模型尤为重视非线性的表现, 相对于线性固-液相分配模型, 它可以适用于重金属含量较高的情况。式中: KFr 为吸附常数; C 为溶液中重金属元素浓度, mg/L; n 没有单位, 一般数值 <1 , 为非线性吸附, $n>1$, 为线性吸附。

经验模型简单易懂, 当参数在一定区间内时, 可以很好地描述重金属离子在固-液介质中的分布, 也可以在一定程度上探索其控制机制。在模型应用时受限于原来构建模型时所设定的参数区间, 此外, 还会因为不同质地的土壤和性质多变的溶液, 使得其建模的范围变得更加狭窄。于是, 许多研究者越来越意识到采用经验模型模拟计算重金属离子形态时具有一定的难题^[39]。为此诞生出以化学反应定律为基础, 针对分析反应过程机制的机理模型。例如酸碱反应、化合反应、氧化还原反应以及固-液沉淀溶解反应等化学反应都有较为成熟的计算方法以及较为完备的参数。但是, 土壤中本身具有对重金属吸附的基础物质, 重金属离子会被这些基础物质表面的化学键与电荷吸附, 除了基础物质本身的表面特性限制于吸附效果, 这种吸附还受限于 pH 值、离子强度等。为了准确表征离子在吸附剂表面的吸附过程, 建立表面络合模型 (SCM) 可以很好地解决这个问题。表面络合反应中, 比较常见的是 Langmuir^[40] 模型:

$$Q = Q_{\max}(K_{La}C)/(1 + K_{La}C)$$

式中: K_{La} 为吸附常数, L/kg; C 为吸附质浓度, mg/L; $Q_{\max}$ 为最大吸附容量, mg/kg。

此模型能够清楚地表征离子在吸附剂表面位点的饱和现象。常用的一种针对氧化物表面吸附的 SCM 是 CD-MUSIC^[41] 模型。通过分析矿物表面结构来表征位点的种类, 利用同步辐射技术确定离子在氧化物表面的化学形态^[42]。NICA-Donnan 模型^[43] 和 WHAM 模型^[44] 是针对吸附剂为

有机质的表面络合模型。两种模型也涉及有机质结合位点的差异。NICA-Donnan 模型则是将有机质上的羧基和酚羟基位点作为连续分布; 而 WHAM 则相反, 视其为非连续分布。两者也有相同之处, 都属于 Donnan 模型中的静电模型。

这些模型主要通过比较单一种类的粒子大小来研究离子对胶体粒子的吸收, 而在实际土壤中也存在着许多吸附质。为了处理这一问题, 可假定土壤各种吸附质间互不产生作用, 则土壤中重金属吸附量等于各种吸附质的表面吸附量之和。以此假定为原理的模型就是多表面形态模型 (MSM)^[45], 该模型基于土壤理化特性与热力学化学平衡, 最初用于计算水环境中的离子形态。随着各种固体胶体表面吸附重金属模型的发展和吸附常数数据库的逐步完善, 现在已经能够预测土壤环境中的重金属形态及分布、土壤固相和液相之间的微量元素^[46]。相对于常规的经验模型, MSM 中参数不受 pH 值、离子强度等因素的影响, 有良好的普适性。Groenenberg 等^[47] 采用了经验模型与其作分析对比, 分别用两个模型分析了 Zn、Cd、Ni、Cu、Pb、Se、Cr 和 As 等重金属在土壤环境中的溶解度, 结果表明, 经验模型受多种因素影响, 例如土壤类型是否存在回归方程、环境条件变化范围等。相反, 多表面形态模型可以应用于广泛的环境条件。MSM 主要依靠计算机程序对土壤体系中复杂的各种反应进行计算。目前可以进行 MSM 模拟运算的软件系统有很多, 常见的例如 Keizer 的 ECOSAT^[48]、Tipping 的 WHAMIV^[49]、Parkhurst 的 PHREEQC^[50]、Gustafsson 的 Visual MINTEQ^[51] 以及 Meeussen 的 ORCHESTRA^[52] 等。使用比较多的是 Visual MINTEQ 系统管理软件, 适合于模拟预测在水环境条件下矿物质和离子溶液之间的均衡状况, 根据质量作用定律来分析物质的形态分布, 现已进一步发展到可窗口化的 Visual MINTEQ 3.1, 并拥有一个涉猎大多数平衡反应的平衡常数数据库。

MSM 还能推算重金属离子在胶体吸附介质表面上的吸附量, 并由此来预测重金属在固-液相中的形态分布。Rennert 等^[53] 测定河漫滩土壤中重金属的含量实验, 用 MSM 预测结果与实验所测定结果对比后, 发现该模型对 Ni、Zn、Pb 的效果较好。Bonten 等^[54] 为检测土质具有较大差异的土壤

样品中多种重金属的固-液相分配情况,利用MSM预测,结果显示Zn、Cd、Ni与Cu有较好的效果。利用MSM的计算结果还可以研究分析在吸附媒介中离子的形态分布情况,从而便于表征重金属在固-液相分布中的存在机制。Almås Å等^[55]利用MSM的计算结果发现,用0.22 mol/L HNO₃的提取方法对Cd与Zn的含量预测效果较差。

相对于化学提取技术而言,通过化学形态模型能够比较合理的模拟土壤环境中的重金属形态的变化,在环境状况变化或者出现多种重金属的互相干扰时,模型预测结果可作为对环境重金属的危害评价的依据以及制订防治措施的基础。Duffner等^[56]模拟了调整土壤pH值、天然有机质浓度以及Zn投加量后的环境下,用MSM分析了土壤中自由态Zn和溶解态Zn含量的变动情况,结果显示两种形态下Zn浓度对有机质浓度变动的反应比较敏锐,而对土壤pH值变动的反应较不强烈。

5 结 论

土壤重金属污染严重影响人们的生产生活,重金属污染土壤的修复越来越受到重视。不同形态的重金属对土壤环境中生物的有效性过程影响不同,对生物的毒性也不同,因此,了解土壤中重金属的赋存形态尤为重要。在掌握五步法、BCR等重金属提取方法和测定方法的前提下,使用化学形态分析模型可以更好地对土壤中重金属进行表征和计量,包括经验模型、机理模型以及地球化学形态模拟。通过建模分析,能够更合理地模拟土壤中的重金属形态分布特点和趋势,并预测重金属在土壤中不同土质下的结合形式和在植被中的积累状况。多重方法结合可以及时、准确地测定土壤重金属浓度,结合相应的管理措施,可以缓解重金属对土壤生物的危害,降低重金属在农作物中的累积。

参考文献:

- [1] 卢君勇,吴浪,阳开龙,等.四川省马边老河坝磷矿重金属污染分析[J].矿产综合利用,2022(1):187-193.
- LU J Y, WU L, YANG K L, et al. Analysis of heavy metal pollution in the environment of Laoheba phosphate mine in Mabian region, Sichuan province[J].2022(1):187-193.
- [2] 贾钰蓉.土壤重金属污染危害分析及修复方法探讨[J].节能与环保,2020(6):66-67.
- JIA Y R. Hazard analysis and remediation of heavy metal pollution in soil[J]. Energy Conservation & Environmental Protection, 2020(6):66-67.
- [3] 韩张雄,王龙山,郭巨权,等.土壤修复过程中重金属形态的研究综述[J].岩石矿物学杂志,2012,31(2):187-193.
- HAN Z X, WANG L S, GUO J Q, et al. Heavy metal forms in the process of soil remediation[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2012, 31(2):187-193.
- [4] 赵转军,南忠仁,王兆炜,等. Cd、Zn复合污染菜地土壤中重金属形态分布与植物有效性[J].兰州大学学报(自然科学版),2010,46(2):1-5+10.
- ZHAO C J, NAN Z R, WANG Z W, et al. Form distribution and phytoavailability of heavy metals (Cd, Zn) in vegetable soil[J]. Journal of Lanzhou University(Natural Sciences), 2010, 46(2):1-5+10.
- [5] 李燕,卢楠,李刚.土壤重金属赋存形态研究进展[J].绿色科技,2018(22):66-68+71.
- LI Y, LU N, LI G. Research development of the chemical speciation of heavy metal in soils[J]. Journal of Green Science and Technology, 2018(22):66-68+71.
- [6] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7):841-851.
- [7] 刘雨昕,路星雯,宁寻安,等.浸提法去除铁尾矿中重金属Pb、Zn、Cu、Cr和Ni的研究[J].矿产综合利用,2022(4):30-40.
- LIU Y X, LU X W, NING X A, et al. Removal of Pb Zn, Cu, Cr and Ni in iron tailings by leaching[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(4):30-40.
- [8] 刘应冬,代力,张卫华,等.青海某金矿矿集区土壤重金属污染评价及综合利用讨论[J].矿产综合利用,2018(5):97-100.
- LIU Y D, DAI L, ZHANG W H, et al. Assessment of soil heavy metals pollution and comprehensive utilization in a gold mine area in Qinghai[J], 2018(5):97-100.
- [9] 王圳,张均,陈芳,等.贵州省磷矿固体废物治理现状与建议[J].矿产综合利用,2019(1):11-15.
- WANG Z, ZHANG J, CHEN F, et al. Present situation and suggestion of management of phosphate rock solid waste[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):11-15.
- [10] Bolan Nanthi S, Adriano Domy C, Naidu Ravi. Role of

phosphorus in (Im) mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system [J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 177.

[11] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 中国环保产业, 2014, 36(5):10-11.

Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. Bulletin of National Soil Pollution Survey[R]. China Environmental Protection Industry, 2014, 36(5):10-11.

[12] 刘佳麟, 张家铜. 土壤重金属污染的现状及其治理[J]. 山东工业技术, 2019(7):229.

LIU J L, ZHANG J T. Status quo of heavy metal pollution in soil and its control[J]. *Shandong Industrial Technology*, 2019(7):229.

[13] 韩张雄, 万的军, 胡建平, 等. 土壤中重金属元素的迁移转化规律及其影响因素[J]. *矿产综合利用*, 2017(6):5-9.

HAN Z X, WAN D J, HU J P, et al. Migration and transformation of heavy metals in soil and its influencing factors[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(6):5-9.

[14] 邓宗义, 朱立新, 孙体昌, 等. 三种典型工业固废钝化重金属污染土壤的研究进展[J/OL]. *矿产综合利用*:1-13 [2022-11-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20221014.1700.002.html>.

DENG Z Y, ZHU L X, SUN T C, et al. Research Progress of Three Typical Industrial Solid Wastes Passivated Heavy Metal Contaminated Soils[J/OL]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*:1-13 [2022-11-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20221014.1700.002.html>.

[15] 向杰, 王馨语. 某尾矿库重金属迁移规律及水资源优化配置研究[J]. *矿产综合利用*, 2022(5):51-57.

XIANG J, WANG X Y. Study on heavy metal migration and optimal allocation of water resources in tailing pond[J]. 2022(5):51-57.

[16] Schramel O, Michalke B, Kettrup A. Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 263(1-3):11-22.

[17] Luz M R, Villamizar W, Casales M, et al. Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors[J]. *Corrosion Science*, 2006(48):4053-4064.

[18] Morera M T, Echeverria J C, Mazkarian C, et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils[J]. *Environmental*

Pollution, 2001, 113(2):135-144.

[19] 孙继敏, 文启忠. 黄土与古土壤中重金属的存在状态及风化成土作用对其影响[J]. *土壤学报*, 1994, 31(3):305-311.

SUN J M, WEN Q Z. Distribution and fraction of heavy metals in loess and paleosol and the influence of weathering[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1994, 31(3):305-311.

[20] 高彦征, 贺纪正, 凌婉婷. 湖北省几种土壤的重金属镉、铜形态[J]. *华中农业大学学报*, 2001, 20(2):143-147.

GAO Y Z, HE J Z, LING W T. Fractionation of heavy metal cadmium and copper in some soils in Hubei province[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2001, 20(2):143-147.

[21] Pueyo M, Mateu J, Rigol A, et al. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(2):330-341.

[22] Forstner U. Metal Pollution in Aquatic Environment (Second Edition) [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1981.

[23] SHUMAN L M. Fractionation Method for Soil Microelements[J]. *Soil Sci*, 1985(140):11-22.

[24] CAMBRELL R P. Trace and Toxic Metals in Wetland: A Review[J]. *J Environ Qual*, 1994(23):883-719.

[25] 邵涛, 刘真, 黄开明, 等. 油污染土壤重金属赋存形态和生物有效性研究[J]. *中国环境科学*, 2000(1):57-60.

SHAO T, LIU Z, HUANG K M, et al. Study on the species and the bioavailabilities of heavy metals in oil-polluted soil[J]. *China Environmental Science*, 2000(1):57-60.

[26] 周永兴, 曹建, 田宗平, 等. 砷污染土壤治理工艺进展[J]. *矿产综合利用*, 2017(6):13-17+26.

ZHOU Y X, CAO J, TIAN Z P, et al. Current situation of comprehensive utilization of fly ash and analysis of existing problems[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(6):13-17+26.

[27] 刘冠男, 陈明, 李悟庆, 等. 土壤中砷的形态及其连续提取方法研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(12):2629-2638.

LIU G N, CHEN M, LI W Q, et al. A critical review on the speciation and development of sequential extraction procedures for arsenic in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(12):2629-2638.

[28] 杨雁南. 两种消解方法测定土壤中的汞[J]. *黑龙江环境通报*, 2017, 41(4):49-51.

YANG Y N. Determination of mercury in soil by two digestion methods[J]. *Heilongjiang Environmental Journal*, 2017,

41(4):49-51.

[29] 陈娥, 陈永波, 李卫东, 等. 土壤有效硒测定方法的研究[J]. 湖北农业科学, 2018, 57(21):22-26+30.

CHEN E, CHEN Y B, LI W D, et al. Study on the method for determination of davailable selenium in soil[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2018, 57(21):22-26+30.

[30] 环境保护部. 土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法[S]. 中华人民共和国国家环境保护标准, HJ 680-2013.

Ministry of Environmental Protection. Soil and sedimen-determination of mercury arsenic selenium bismuth, antimony - microwave dissolution/atomic fluorescence Spectrometry[S]. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China, HJ 680-2013.

[31] 钟陶陶. 自动石墨消解-原子荧光法同时测定土壤中砷、汞、硒[J]. 化学工程师, 2019, 33(7):29-31.

ZHONG T T. Simultaneous determination of arsenic, mercury and selenium in soil by automatic graphite digestion-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chemical Engineer, 2019, 33(7):29-31.

[32] 钱进, 王子健, 单孝全, 等. 土壤中微量金属元素的植物可给性研究进展[J]. 环境科学, 1995, 16(6):73-75.

QIAN J, WANG Z J, SHAN X Q, et al. Progress in the investigation on plant availability of soil Trace Metals[J]. Environmental Science, 1995, 16(6):73-75.

[33] 李晓艳, 张青伟, 洪松涛, 等. 铅锌尾矿氧化过程中重金属释放迁移动态[J]. 矿产综合利用, 2022(4):6-11

LI X Y, ZHANG Q W, HONG S T, et al. Dynamic study on the release and migration of heavy metals during the oxidation of lead-zinc tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(4):6-11.

[34] 罗小三, 周东美, 李连祯, 等. 水、沉积物和土壤中重金属生物有效性/毒性的生物配体模型研究进展[J]. 土壤学报, 2008(3):535-543.

LUO X S, ZHOU D M, LI L Z, et al. Prediction of bioavaalability and toxicity of heavy metals in water, sedimelt and soil environments using biotic ligand model[J]. Acta Pedologica Sinica, 2008(3):535-543.

[35] 王淑雨. 外源铜和铅在我国四种土壤中的形态转化分析[D]. 郑州: 河南大学, 2010.

WANG S Y. Analysis of form transformation of copper and lead added to the four soil of China [D]. Zhengzhou: Henan University, 2010.

[36] 邓迎璇, 李永涛, 翁莉萍, 等. 土壤样品中重金属化学形

态模型的发展与应用[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7):1350-1361.

DENG Y X, LI Y T, WANG L P, et al. Development and application of chemical speciation models for heavy metals in environmental soil samples[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(7):1350-1361.

[37] Davis JA, Meece DE, Kohler M, et al. Approaches to surface com-plexation modeling of uranium (VI) adsorption on aquifer sediments[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2004, 68(18):3621-3641.

[38] Elzinga EJ, Van Grinsven JJM, Swartjes FA. General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils[J]. Euro-pean Journal of Soil Science, 1999, 50(1):139-149.

[39] Sauvé S, Manna S, Turmel MC, et al. Solid-solution partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in the organic horizons of a forest soil[J]. Envi-ronmental Science & Technology, 2003, 37(22):5191-5196.

[40] Chong K H, Volesky B. Description of 2-metal biosorption equilibria by langmuir-type models[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1995, 47(4):451-460.

[41] Tjisse Hiemstra, Willem H. Van Riemsdijk. On the relationship between charge distribution, surface hydration, and the structure of the interface of metal hydroxides[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2006, 301(1).

[42] Ponthieu M, Juillot F, Hiemstraa T, et al. Metal ion binding to iron oxides[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2006, 70(11):2679-2698.

[43] Koopal LK, Saito T, Pinheiro JP, et al. Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA-Donnan model[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 265(1/2/3):40-54.

[44] Tipping E. Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances[J]. Aquatic Geochemistry, 1998, 4(1):3-47.

[45] Weng L P, Temminghoff E J M, Lofts S, et al. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(22):4804-4810.

[46] 赵晓鹏, 顾雪元. 地球化学模型在土壤重金属形态研究中的应用进展[J]. 环境化学, 2019, 38(1):59-70.

ZHAO X P, GU X Y. Application of geochemical models in heavy metals speciation in soils:A review[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(1):59-70.

- [47] KEIZER M G, VAN RIEMSDIJK W H. ECOSAT: A computer program for the calculation of speciation and transport in soil-water systems[Z]. Wageningen University, The Netherlands, 2009.
- [48] Peter Venema, Tjisse Hiemstra, Willem H. van Riemsdijk. Interaction of Cadmium with Phosphate on Goethite[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 1997, 192(1).
- [49] TIPPING E. WHAM-A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site electrostatic model of ion-binding by humic substances[J]. *Computers & Geosciences*, 1994, 20:973-1023.
- [50] PARKHURST D L, APPELO C A J. PHREEQC-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[Z]. USGS, Denver, Colorado, 2013.
- [51] GUSTAFSSON J P. Visual MINTEQ [Z]. Department of land and water resources engineering, KTH, Sweden, 2012.
- [52] MEEUSSEN J C. ORCHESTRA: An object-oriented framework for implementing chemical equilibrium models[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37:1175-1182.
- [53] Rennert T, Rabus W, Rinklebe J. Modelling the concentrations of dissolved contaminants (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in floodplain soils[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, 39:331-344.
- [54] Bonten L T, Groenenberg JE, Weng L, van Riemsdijk WH. Use of speciation and complexation models to estimate heavy metal sorption in soils[J]. *Geoderma*, 2008, 146:303-310.
- [55] Almås Å, Loftis S, Mulder J, Tipping E. Solubility of major cations and Cu, Zn and Cd in soil extracts of some contaminated agricultural soils near a zinc smelter in Norway: Modelling with a multisurface extension of WHAM[J]. *European Journal of Soil Science*, 2007(58):1074-1086.
- [56] Duffner A, Weng L, Hoffland E, van der Zee SE. Multi-surface modeling to predict free zinc ion concentrations in low-zinc soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48:5700-5708.

Speciation Analysis and Related Models of Heavy Metals in Contaminated Soil

LIU Zehao^{1,2,3}, JIA Chunyun¹, FAN Fengcui², DAI Shujuan³, LI Xiaojun¹

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning 110016, China; 2. Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Precision Agriculture Research Office of Agricultural Information and Economics Research Institute, Shijiazhuang, Hebei 050050, China; 3. School of Mining Engineering, Liaoning University of Science and Technology, Anshan, Liaoning 114051, China)

Abstract: The problem of heavy metals contaminated soil is becoming more and more prominent. Long-term accumulation of heavy metals changed the quality of soil ecological environment, and then influenced crop growth and human health. Therefore, it is urgently necessary to restore heavy metal polluted soil. Before remediating of contaminated soil, we must understand clearly the source and distribution of heavy metals, especially the heavy metal speciation. Heavy metals in soil have different forms, and each form has a corresponding extraction procedure. Five-step extraction method, BCR, etc. are common heavy metal extraction methods. Conventional methods for the determination of heavy metal ions in soil generally include atomic fluorescence spectrometry, atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma emission spectrometry, etc.. In order to better understand and predict the morphological distribution characteristics of heavy metals in soil, it is rationally necessary to use chemical speciation analysis models of heavy metals in soil, including empirical models, mechanism models and multi-surface morphological models, which can efficiently simulate the morphological distribution and changing trend of heavy metals in soil. It provides an important basis for the remediation of heavy metal-contaminated soils.

Keywords: polluted soil; heavy metal extraction; morphological analysis; model prediction