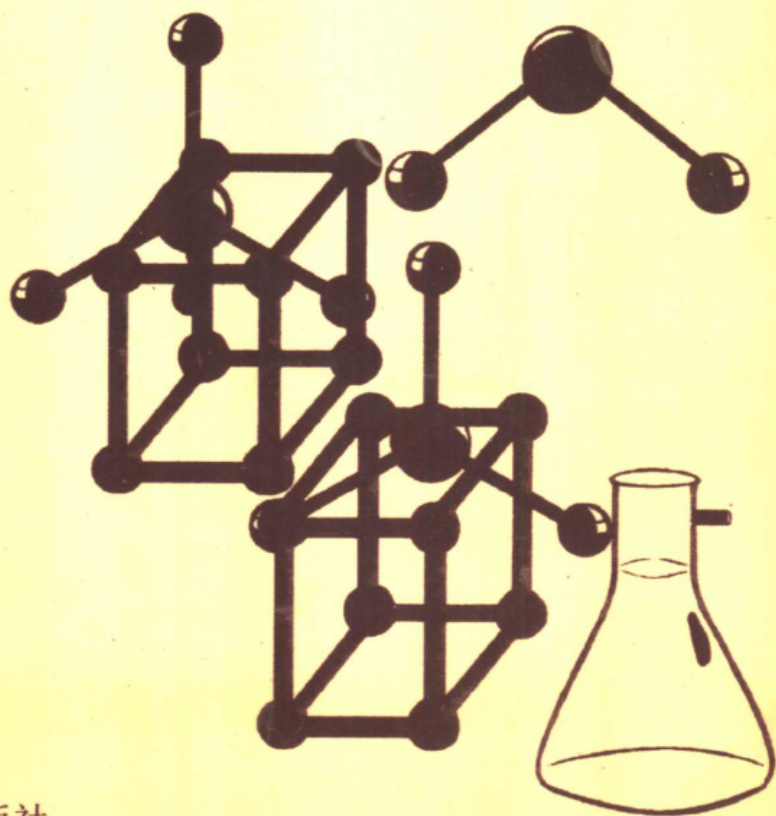


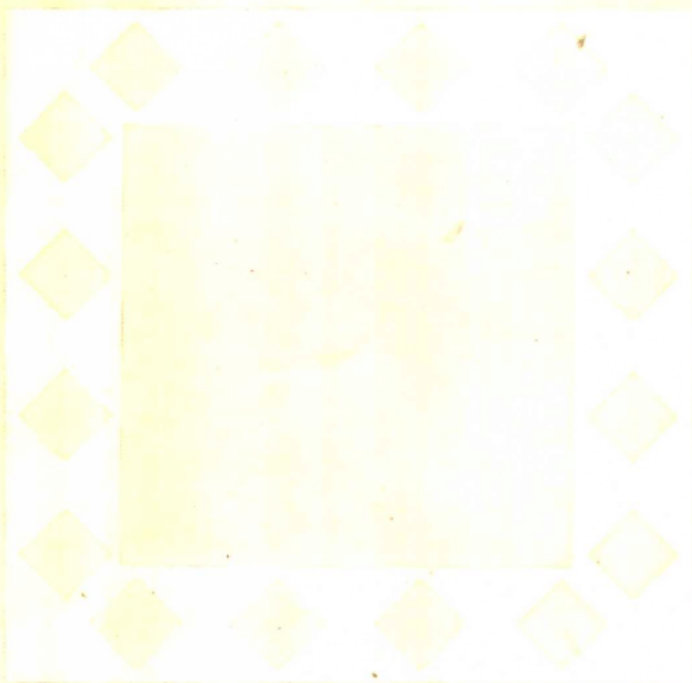
腐殖质-金属离子的络合稳定性及土壤胡敏素的研究

李云峰 王兴理 著



贵州科技出版社





ISBN 7-80584-825-4



9 787805 848259 >

ISBN 7-80584-825-4

S·150 定价:23.00 元



腐殖质—金属离子的络合稳定性 及土壤胡敏素的研究

李云峰 王兴理 著

贵州科技出版社

责任编辑 段湘林

封面设计 黄翔

装帧设计 李东升

图书在版编目(CIP)数据

腐殖质-金属离子的络合稳定性及土壤胡敏素的研究/

李云峰,王兴理著 - 贵阳:贵州科技出版社,1999.6

ISBN 7-80584-825-4

I.腐… II.①李… ②王… III.①土壤-腐殖质-阳离子-
整合-化学稳定性-研究②土壤-腐殖质-研究 IV.S153.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 10836 号

贵州科技出版社出版发行

(贵阳市中华北路 289 号 邮政编码 550004)

出版人 丁聪

贵州新华印刷厂印刷 贵州省新华书店经销

787 毫米×1092 毫米 16 开本 10.5 印张 250 千字

1999 年 3 月第 1 版 1999 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—500

ISBN7-80584-825-4/S·150 定价:23.00 元

内 容 提 要

腐殖质可区分为胡敏酸、富啡酸和胡敏素三个不同的组分。腐殖质与金属离子的络合、吸附作用在环境演化和农业生产等方面具有重大的作用。本书对腐殖质-金属离子的络合作用及土壤胡敏素的国内外研究现状进行了综述,同时系统地研究了环境中不同金属离子与土壤腐殖质的络合(螯合)稳定性及介质条件对腐殖质-金属离子络合稳定常数的影响,并对有粘土矿物参与的体系中腐殖质与金属离子的络合稳定性作了一定的探讨。此外,本书对腐殖质的主要组分即不溶性的大分子胡敏素的分级组成、酸水解性质及不同组分的结构组成作了深入的研究,这对重新认识胡敏素在土壤氮素循环和氮素有效性等方面具有重要的意义。可供农业、地质、土壤化学、环境化学、石油化学等有关方面的研究人员参考。

前言

腐殖质-金属离子络合物的稳定性在植物微量元素营养、土壤形成和环境保护等方面起着重要作用,研究腐殖质-金属离子络合物(或螯合物)的稳定常数,有助于了解微量营养元素和重金属离子在土壤、其它沉积物及自然水体中溶解、淀积和迁移的行为及规律。在腐殖质各组分中,碱不溶性的胡敏素占绝大多数,但由于其组成复杂、分离纯化困难、碱不溶解性等,有关胡敏素的常规分析资料是十分有限的,国内还未见报道。鉴于作者在过去的三年中对腐殖质-金属离子的络合稳定常数和土壤胡敏素进行了详细的研究,已积累了大量的资料,根据作者所知,目前尚未有关于这个题目的书。我们萌生了整理出该书的念头,以供高校高年级学生、研究生及科研、产业部门有关人员参考,并可为农业、地质、环境保护、石油化学等方面的科技工作者提供有价值的信息。同时也希望,这本书对高级研究者也有价值,虽然他们可能会发现有删节和不足之处,部分的原因是由于试图在一本书中提供关于这个题目的、包罗尽可能广泛的内容所引起的。本书的所有读者都将觉察到还有许多工作要做。

由于腐殖质本身是复杂的不均一物质以及当前研究水平所限,困扰腐殖质研究的几个问题在本书中尚未能得到妥善的解决,目前只能提出各家的学说以及我们曾经做过的工作,用来反映研究现状。相信在其他学科更多地渗入以及新技术更多地被采用之后,问题会逐步得到圆满的解决。

本书中的主要研究工作是在浙江大学华家池校区完成,后期工作在中国科学院地球化学研究所完成。在浙江大学工作期间,得到了袁可能、徐建民教授的悉心指导,在实验研究过程中,得到了徐建民教授大量的经费资助(国家自然科学基金)。他们严谨的治学态度、求实创新的科研精神使作者受益非浅,激励着该书的早日整理、出版。在此,谨向他们表示最衷心的感谢。作者同时感谢浙江大学土化系全体老师及核农所徐演良、谢学民等老师在实验研究过程中给予的具体帮助。

感谢浙江大学土化系朱祖祥院士、黄昌勇教授及环保系何增耀教授、浙江农业科学院李实焜研究员、河南农业大学李有田教授、中国科学院南京土壤研究所文启孝研究员等对本书在撰写过程中提出的宝贵意见。

在中国科学院地球化学研究所工作期间,得到了所领导及环境地球化学国家重点实验室领导的支持与关心,在此一并致谢!

由于作者水平有限,加上撰写时间仓促,书中错漏之处在所难免,欢迎同行专家、教授及学者指正和提出宝贵意见,以便改进。

李云峰 王兴理

1998年12月

目 录

第一章 腐殖质-金属离子络合作用的研究概况	(1)
第一节 腐殖质与金属离子、粘土矿物的相互作用	(1)
第二节 腐殖质与金属离子的络合机制	(5)
第三节 金属离子-腐殖质络合物的稳定性	(10)
第四节 金属离子-腐殖质络合物的物理特性	(18)
第五节 金属离子-腐殖质络合物的形成对环境的影响	(19)
第二章 胡敏素的本质	(21)
第一节 胡敏素的研究概况	(21)
第二节 胡敏素的分离、纯化方法	(23)
第三节 胡敏素的元素组成及功能基含量	(28)
第四节 胡敏素的起源及结构组成特性	(32)
第五节 胡敏素的结构模型	(36)
第三章 金属离子-土壤腐殖质络合物的稳定性	(38)
第一节 实验材料与研究方法	(39)
第二节 实验用腐殖质的基本性质	(44)
第三节 金属离子-胡敏酸络合物的稳定常数	(50)
第四节 金属离子-富啡酸络合物的稳定常数	(62)
第五节 介质条件对金属离子-腐殖质络合物稳定性的影响	(76)
第四章 含粘土矿物体系中腐殖质对金属离子的络合作用	(83)
第一节 实验材料和研究方法	(83)
第二节 粘土矿物-金属离子-腐殖质间的相互作用	(84)
第三节 腐殖质对粘土矿物吸附固定金属离子的络合作用	(96)
第五章 土壤胡敏素的组成及结构	(105)
第一节 实验材料与研究方法	(106)
第二节 土壤有机质包括胡敏素的分级组成	(111)
第三节 土壤及胡敏素中酸水解有机物的特征	(125)

第四节 土壤胡敏素及其各组分结构.....	(131)
参考文献.....	(151)
ABSTRACT	(157)

第一章 腐殖质—金属离子络合作用的研究概况

金属离子和配位体共享电子对的反应称为络合反应，反应的生成物称为金属配位化合物。作为中心离子的金属离子是电子对的接受体，有机配位体为电子对的供给体，它围绕金属离子形成配位化合物，配位体有规律地结合在每个中心离子上的数量称为配位数。某些有机配位体能与金属离子形成杂环结构的螯合环，螯合环的形成作用称为螯合作用。

关于螯合物的形成作用，40 多年前已开始应用于土壤科学中，由于螯合物的研究在土壤化学领域中具有重要的理论和实际意义，故近些年来发展很快，Stevenson, Schnitzer 等在这方面进行了大量的研究工作。

腐殖质含有很多带羧基、羟基、羰基、胺基等功能基的组分，其中以羧基和酚羟基最重要，许多螯合作用常由这两种功能基配合进行。羧基有强酸性和弱酸性的区别，一般认为，强酸性羧基形成的螯合物最稳定，也最重要。据测定，在 pH5.0 时，有 80% 的 Fe^{3+} 和 52% 的 Cu^{2+} 为强酸性羧基和酚羟基形成的螯合物（袁可能，1987）。腐殖质是土壤中最重要天然螯合剂，在土壤有机质中占有很高的比例，而且也相当稳定，因此，大多数金属离子的螯合物是和腐殖质结合的形态。所以，在近代土壤化学中，腐殖质与金属离子的络合（或螯合）作用的研究日趋受到重视。

第一节 腐殖质与金属离子、粘土矿物的相互作用

一、腐殖质与金属离子的反应

（一）反应的类型

根据腐殖质与金属离子相互作用时生成键的性质，可将腐殖质与金属离子的反应分为两种类型（Stevenson, 1982a; Livens, 1991）。第一类型中，腐殖质与金属离子主要生成离子键，这种类型的金属离子主要是碱金属离子（ Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ ）及碱土金属离子（ Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ra^{2+} ）。在第二种类型中，腐殖质能与二价或多价金属离子形成配位化合物，这些金属阳离子不易和腐殖质形成离子键，它们包括其余的金属元素，主要是过渡元素和重金属元素。腐殖质中酸性较强的富啡酸的螯合作用通常较胡敏酸

强, 与金属离子形成的螯合物通常是可溶的。而胡敏酸, 并不像土壤中的简单有机质及低分子量的富啡酸, 它与金属离子通常形成不溶性的螯合物, 因此对植物的有效性相对较低 (Stevensen, 1982a)。

(二) 腐殖质对金属离子的螯合量

确定腐殖质对金属离子的螯合量的方法有: 聚沉法 (Radish, 1971)、质子释放法 (Van Dijk, 1971; Stevenson 1976、1977)、阳离子交换树脂竞争法 (Zunino 等, 1972; Crosser 和 Allen, 1977)、透析法 (Zunino 和 Martin, 1977)、阳极溶出伏安法 (ASV) (O' shea 和 Mancy 1976; Guy 和 Chakrabarti 1976)、离子选择电极测定法 (ISE) (Buffle 等, 1977; Bresnahan 等, 1978)。腐殖质对给定金属离子的最大螯合量大约等于腐殖质的酸性功能基含量 (主要是羧基)。腐殖质的交换性酸含量变化较大, 通常在 $1.5 \sim 5.0 \text{ mole (+) / kg}$, 对于 Cu^{2+} 来讲, 这相当于 $48 \sim 160 \text{ mgCu}^{2+} / \text{g}$ 的螯合量。假设腐殖质的含碳量为 56%, 则在饱和的络合物中, 每个铜原子将由 $20 \sim 60$ 个碳原子与其相结合。Lees (1950) 对泥炭胡敏酸的研究表明, 每 60 个碳原子结合一个铜原子是最大的螯合量。

影响腐殖质结合金属阳离子数量的因素包括: pH 值、离子强度、分子量及功能基含量。对于给定的 pH 值和离子强度, 三价阳离子的螯合量大于二价阳离子; 对二价阳离子来说, 能与腐殖质形成强的配位键的金属离子 (如 Cu^{2+}) 的螯合量大于仅形成弱的配位键的金属离子 (如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 的螯合量。

腐殖质对金属阳离子的螯合量可通过一些模型进行计算 (Weber, 1988)。Sposito (1986) 详细地评论了金属离子与腐殖质结合的不同模型后指出, 准粒子模型具有概念简单、计算方便的优点。准粒子模型将含腐殖质的水体系统中的物质的混合物, 看作是由一系列假设的、行为相似、均一、无相互影响的粒子组成, 因此, 由此模型计算的参数不受精确的热力学或分子差异的影响。准粒子模型包括亲合光谱、聚电解质、Scatchard、Perdue - Lytle、Gamble 和 Buffle 模型, 其中具有二种或三种结合点位的 Scatchard 模型能很好地拟合实验数据。例如 Giesy 等 (1986), 将 Cu^{2+} 滴定地面水的数据, 用不同的模型计算出螯合量和条件稳定常数, 他们发现二点位的 Scatchard 模型能有效地拟合实验数据, 然而对利用 Scatchard 图外推法得出的结合点的总数存在很大的疑问, 除非在实验过程中有 50% 以上的点位已占据 (Klotz, 1982)。而在腐殖质对金属离子的结合实验中, 很少或许从未达到 50% 饱和度的水准, 例如, Saar 和 Weber (1982) 用 10 mg/L 土壤富啡酸溶液 (羧基含量 $80 \mu\text{mol/l}$) 的实验计算出的螯合量还不及 30% 的饱和度。因此, 应当谨慎地应用计算出的腐殖质对金属离子的螯合量数据。

在应用准粒子模型时有三点是应当注意的 (Weber, 1988): 首先, 由这些模型得到的参数仅反映了一般特性, 因此, 这些模型对金属离子类型的计算比对金属离子-腐殖质结合的理解更有用; 其次, 这些模型并不适合所有的实验条件, 因此不能用来预测; 第三, 是经过数学处理的数据而不是原始数据, 因而给其他研究者使用这些数据带来很多不便。

(三) 腐殖质-金属离子螯合物的溶解性

胡敏酸和富啡酸与多价阳离子, 根据阳离子饱和度的不同均可形成可溶性和不溶性的络

合物。由于富啡酸具有低的分子量和相对高的酸性功能基含量,因此,它和金属离子形成的络合物比胡敏酸-金属离子的络合物具有更好的溶解性。根据 pH7.0 NaF 溶液对胡敏酸的分级沉淀, Theng 等 (1968) 将胡敏酸细分为不同分子量的组分。

影响土壤或自然水体中胡敏酸和富啡酸-金属离子络合物溶解性的因素很多,其中最主要的是腐殖质中金属阳离子的饱和度。影响溶解性的其它因素包括 pH 值、粘粒对络合物的吸附及生物降解 (Aiken, 1985)。金属离子主要以两种方式影响腐殖质的溶解特性 (Stevenson, 1982a)。首先,当胡敏酸或富啡酸溶解于水中时,酸性功能基发生解离,由于带电基团的相互排斥,而使胡敏酸或富啡酸高度分散。而当加入盐时,由于腐植酸盐或络合物的形成而使电荷减少,从而降低了腐殖质的溶解性。其次,多价阳离子能将单独的腐殖质分子连接在一起形成链状的结构,开始发生沉淀。腐殖质的聚沉受离子强度、pH 值、胡敏酸浓度及离子类型的影响。在一定的 pH 值条件下,三价阳离子或者在一定程度上二价阳离子能有效地使非常稀溶液中的腐殖质发生沉淀,而一价阳离子通常只有在相对高浓度时才能使腐殖质聚沉。

微量元素与腐殖质相互作用形成不溶性的螯合物,或与粘粒表面固相有机胶膜形成螯合物,都使微量元素得以固定。微量元素可以通过与有机-粘粒界面的直接交换而发生吸附,或者是微量元素先与腐殖质形成可溶性的络合物后通过吸附结合在矿质表面。一些金属阳离子将腐殖质的络合物和粘粒表面连接在一起,而其它的金属阳离子则占据腐殖质的外部络合点位,并可与溶液中的配位体发生交换 (Stevenson, 1982a)。

水环境中腐殖质的聚沉受水化学变化的影响 (Aiken, 1985)。金属离子导致的腐殖质的絮凝,在阻止结合态铁及其它元素从河流向海洋的移动上具有重要意义。海水中微量金属离子的浓度很低, Turekian (1977) 把这一结果归因于有机或无机颗粒对金属离子从陆地向海洋底搬运过程中的隔离作用。

在许多酸性土壤中 ($\text{pH} < 5.5$) 存在着铝中毒问题,然而大量的研究 (Bloom 和 McBride 等, 1979; Hargrove 和 Thomas, 1981; James 等, 1983) 表明:含有机质高的酸性土壤,或者大量施用有机残体的酸性土壤的土壤溶液中,铝的浓度较低,不存在铝中毒问题或中毒较轻,因此,在这些酸性土壤上作物的产量也较高。这与有机质和土壤中铝离子形成不溶性的螯合物有关。

(四) 腐殖质对金属离子的还原作用

腐殖质对一些金属离子的氧化态具有还原作用,如将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} (Szilagyi, 1971; Goodman 和 Cheshire, 1972; Lakatos 和 Koreca 等, 1977a; Skogerboe 和 Wilson, 1981)。此外还有 Mo^{6+} 还原为 Mo^{5+} 或 Mo^{3+} 、 V^{5+} 还原为 V^{4+} 、 Hg^{2+} 还原为 Hg (Goodman 和 Cheshire, 1975, 1982; Skogerboe 和 Wilson, 1981)、 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 、 U^{6+} 还原为 U^{4+} (Weber, 1988)。EPR 谱 (顺磁共振谱) 证实了腐殖质对钒离子具有还原作用 (Cheshire, 等 1977; McBride, 1980 a, 1980b; Goodman 和 Cheshire, 1975)。ESR 方法和穆斯鲍尔光谱联合应用,能获得胡敏酸和富啡酸螯合的铁离子的有关氧化还原状态和螯合点对称性的信息 (Senesi 等, 1977; Griffith 等, 1980)。此外,腐殖质催化了 Fe^{3+} 到 Fe^{2+} 的还原作用,而氧则导致相反方向的反应,腐殖质中羧基的酯化降低了 50% 的氧消耗量,这样就显示了

螯合作用在还原过程的重要性 (Weber, 1988)。腐殖质螯合的金属离子的还原, 使金属离子的溶解性发生变化, 从而使其移动性也产生变化。因此, 腐殖质对一些金属离子的还原作用在土壤和水系统中具有重要的意义。

二、腐殖质与粘土矿物的相互作用

腐殖质是土壤或其它沉积物中含量很高的一种有机组分。在土壤中, 腐殖质约占土壤有机质总量的 80%~90%, 且土壤腐殖质一般多集中在细粒粘土矿物组分中。如黑钙土和灰化土约有 60%~70% 的腐殖质集中在小于 $1\mu\text{m}$ 的粘土矿物和胶体组分中 (中科院地化所, 1982), 有机质与粘土矿物相互作用可生成稳定的复合体。

土壤及其它沉积物中的多数腐殖质是以不溶性状态而存在, 土壤中腐殖质的结合方式有以下几种:

①以不溶性的胡敏酸和富啡酸的大分子聚合体而存在。在泥炭土和其它富含有机质的沉积物中, 这一存在方式显得更为重要, 在这些环境中, 与粘粒和金属离子结合的腐殖质数量很少。

②以和 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等二价或三价金属阳离子结合的大分子络合物形式而存在。典型的例子是灰土, 形成灰土的生物、气候条件造成了大量的铁、铝及有机质向土壤的 B 淀积层迁移, 在淀积层中富含富啡酸。

③腐殖质可通过阳离子或阴离子交换、多价阳离子桥键 (粘粒-金属离子-腐殖质)、H 键、范德华力及静电引力和粘粒矿物表面相结合 (Stevenson 1985)。

④一些腐殖质结合在膨胀型粘土矿物的晶层间。这部分腐殖质不能被通常的提取剂溶解, 但当用 HF 破坏粘土矿物后能够释放出来。蛋白质、氨基酸吸附在蒙脱石的晶层间可使 C-轴层间距发生改变。据报道, 富啡酸能够吸附在粘土矿物蒙脱石的晶层间, 但只能在 $\text{pH} < 5.0$ 的条件下发生。而高分子量的胡敏酸可能由于分子太大而不能进入层间 (Tan 和 McCreery, 1975)。

在含水氧化物较高的强风化土壤中, 粘粒矿物常由这些氧化物包被形成胶膜, 土壤无机胶体与腐殖质的反应主要发生在氧化物矿物上, 而并不是粘粒部分。腐殖质通过与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等阳离子的螯合作用形成有机-无机复合体, 水铝英石 ($x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 是腐殖质的强的吸附剂。因此, 火山灰发育的土壤通常具有较高的有机质含量 (Stevenson, 1985)。

了解腐殖质在土壤中的存在状态对腐殖质的提取具有重要意义。一般来说, 土壤中独立存在的胡敏酸和富啡酸可用中性盐或无机稀酸溶液提取出来; 与多价阳离子结合的胡敏酸和富啡酸可用螯合剂提取出来, 如 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液; 而与粘粒矿物紧密结合的腐殖质则可通过稀的强碱溶液提取。森林土壤中相对来说独立存在的腐殖质较多, 草地土壤由于具有较多的交换性钙而以和钙结合的腐殖质较多, 而泥炭中的腐殖质以氢键结合成大分子的聚合体, 使其溶解性降低 (Kononova, 1966)。

大量的研究表明, 土壤中大部分腐殖质与粘粒胶体紧密结合, 形成有机-无机复合体。对于大多数矿质土壤来说, 实际上几乎所有的腐殖质是与粘粒结合的 (Stevenson, 1985),

至于粘粒表面在多大程度上被结合的有机质覆盖,并没有明确的认识,这决定于有机质的含量和粘土矿物的类型及数量。对富含有机质的土壤(如草地土壤),可能所有的粘粒被有机质胶膜包被。一般认为,粘粒矿物结合腐殖质的数量取决于以下几个因素(中科院地化所,1982)。

(1) 粘土矿物的类型:一般2:1型的粘土矿物的吸附量大于1:1型的粘土矿物,同时膨胀型粘土矿物大于非膨胀型的粘土矿物。

(2) 环境的介质条件:在酸性介质条件下,有利于粘土矿物对腐殖质的吸附,特别是当溶液中含有可交换的阳离子时,则粘土矿物对腐殖质的吸附作用更为有利。

(3) 溶液中可交换阳离子的类型对腐殖质的结合有较大影响:研究表明,不同金属离子饱和的蒙脱石对胡敏酸的吸附有明显差别,以 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 饱和的蒙脱石吸附量最高,高于 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 饱和蒙脱石对胡敏酸的吸附,以 Na^{+} 、 K^{+} 饱和的蒙脱石吸附量最低(Theng 和 Scharpenseel, 1975)。

通常用比重在游离有机质和有机-无机复合体之间的比重液(如比重为1.8~2.0的苯-溴芳混合液)浮选法,估计与粘粒矿物结合的有机碳的份量,淘洗过筛的方法也得到应用,也有用超声波分散有机-粘粒复合体的。据测定,52%~98%的有机碳是和土壤粘粒相结合的(Greenland 1965),而且在提取出的非结合有机碳中,有相当部分是未分解或半分解的植物残体。

第二节 腐殖质与金属离子的络合机制

一、腐殖质与金属离子络合机制的研究概况

在早期的研究中,Hem (1960)用单宁酸作为腐殖质的类似物进行研究,发现单宁酸能够将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,其与 Fe^{2+} 形成稳定的络合物并限制了 Fe^{2+} 在氧存在条件下的氧化反应。Rashid (1972)研究了苯醌对金属离子的络合能力,发现由醌基络合金属离子的量可达胡敏酸总金属离子螯合量的8.5%。Aplincourt 等(1989)将二羟基苯甲酸作为胡敏酸的模式研究了与 Cd^{2+} 的络合。

随着这些研究的深入进行,实验的条件更加严格,采用的研究方法更加先进,从而使得到的结论更加详细。在多数情况下,不同学者的结论并不完全一致。铜离子是迄今研究最深入、最广泛的一种金属离子,对铜离子与腐殖质络合作用的研究表明:应用不同的方法则得到不同的结论。

Broadbent 和 Ott (1957)用分光光度计观测到了胡敏酸与 Cu^{2+} 的螯合作用,但并没有提出详细的螯合机制。Stevenson (1977)用滴定方法发现不同来源的胡敏酸对 Cu^{2+} 有相同的螯合能力。为解释这一现象,提出了胡敏酸中螯合 Cu^{2+} 的两个不同的位置,他对不同位置的本性没有给予明确的阐述,但提出了邻苯二甲酸盐型和水杨酸盐型配位体可能是与 Cu^{2+} 螯合的不同位置,这与Gamble 和 Schnitzer (1973)描述可能起作用的三种机制是一致的。Gamble 和 Schnitzer (1973)同时发现水杨酸盐型螯合物是主导的,除非有大量的金属

离子参与螯合。Kerven 等 (1984) 也得到了类似的结论, 他指出 Cu^{2+} 结合在泥炭来源胡敏酸的弱酸性点上。Petrizzelli 等 (1981) 发现胡敏酸结构中有两个具有不同植物有效性的 Cu^{2+} 络合点。Khanna 和 Stevenson (1962) 提出一个较简单的机制, 认为是形成了铜-羧基盐, 而不同于像 Broadbent (1957) 提出的螯合反应, Broadbent (1957) 在实验中也观测到了少量的 Cu^{2+} 以非螯合形式而存在。Boyd 和 Sommers 等 (1981a) 观测到了 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 与腐殖质中羧基的螯合作用, 而 Gregor 等 (1989) 则指出了 Cu^{2+} 与富啡酸的络合发生在苯环结构的脂肪族取代基的羧基上。Buffle 及其同事 (Buffle 等, 1977, 1980; Buffle, 1980) 细致地研究了自然水中有机质与 Cu^{2+} 的络合作用, 他们的数据和其它研究者是一致的 (Buffle, 1980), 但在一定程度上给出了不同于通常金属-有机质络合模型的解释, 他们提出了 Cu^{2+} 与低分子量配位体主要通过羧基形成 1:2 型配合物 (Buffle 等, 1977)。由于不同研究者所采用实验技术的局限性, 很难对不同的解释给予合理的说明。

然而, 其他一些研究者在研究与 Cu^{2+} 络合的配位体本性方面得出了截然不同的结论。已经明确 Cu^{2+} 与含氮配位体形成多种络合物 (Nicholls, 1974), 一些研究者认为对腐殖质也是适用的。Keefer 等 (1984) 提出了施用污泥土壤的 N、N-二甲基甲酰胺 (DMF) 提取物中 Cu^{2+} 与氨基酸的络合, 而 Dudley 等 (1987) 发现了类似材料的提取物中 Cu^{2+} 与酰胺基络合的证据。但 Khanna 和 Stevenson (1962) 却明确地排除了 Cu^{2+} 与氨基配位体的络合, 而 Baham 等 (1978) 得出了 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 主要由磺酸基和羧基络合。

穆斯鲍尔光谱、电子自旋共振光谱 (ESR) 和核磁共振 (NMR) 等光谱技术能够直接提供络合物中金属离子的化学环境信息 (Senesi 等, 1989; Sposito, 1989), 因此被应用于金属离子与腐殖质络合作用的研究, 但得到的结论变化很大。Cheshire 等 (1977) 得到经酸洗的泥炭土 HA 中的一些 Cu^{2+} 由胡敏酸中的卟啉结构络合, 在富啡酸中则与非含氮配位体络合。Lakatos 等 (1977b) 的研究指出: Cu^{2+} 与胡敏酸中的二个羧基和二脂肪氮配体形成了复杂的螯合物, Senesi 等 (1985a、1985b) 也得到了类似的结论。McBride (1978) 在研究中没有发现支持或否定 Cu^{2+} 螯合物形成的实验证据, 但提出了 Cu^{2+} 仅由含氧功能基络合。在对经酸洗的泥炭胡敏酸的研究中, Bloom 和 McBride (1979) 发现了一个铜离子-羧基络合物, 但没有螯合物形成或含氮配体参与的卟啉型螯合物形成的实验证据。与此相反, Boyd 等 (1981b) 却得出了铜离子由含氧配体螯合其中主要是羧基螯合的结论。

对其它金属离子的研究尽管不像 Cu^{2+} 那样研究得广泛, 但得出的结论同样是不一致的。例如对 Mn^{2+} 的研究, Hemstock 和 Low (1957) 认为是形成了五元或六元环状结构的螯合物; 相反, Konig 等 (1986) 及 Sanders 和 McGrath (1988) 得到的结论是 Mn^{2+} 根本不与腐殖质形成络合物。Cheshire 等 (1977) 发现锰-腐殖质的反应具有高度的离子性, 这反映了羧基锰盐的形成。Gamble 等 (1976) 用离子交换和核磁共振 (NMR) 对富啡酸锰络合物的结构进行了研究, 发现 Mn^{2+} 与富啡酸的结合自由能仅比 K^+ 高。

一些学者认为, 锌与腐殖质的络合并不显著 (Konig 等, 1986; Dudley 等, 1987; Sanders 和 McGrath, 1988), 然而 Keefer 等 (1984) 证实了 Zn^{2+} 与胺基的络合并提出了 Zn^{2+} 与腐殖质络合的方式可达四种之多。Himes 和 Barber (1957) 发现了 Zn^{2+} 与胡敏酸和富啡酸的螯合作用但没有羧基的参与。Stevenson (1977) 则指出 Zn^{2+} 与胡敏酸的络合相对较弱。

多数学者的观点认为, Cd^{2+} 与腐殖质的络合并不显著 (Stevenson, 1977; Konig 等, 1986; Sanders 和 McGrath, 1988), 但 Petruzzelli 等 (1981) 发现了 Cd^{2+} 与胡敏酸络合有两种方式的证据。其它被研究的类似金属离子包括 Ni^{2+} (Keefer 等, 1984; Dudley 等, 1987; Sanders 和 McGrath, 1988)、 Pb^{2+} (Bunzl, 1974a、1974b; Stevenson, 1977、1979)、 Ca^{2+} (Broadbent, 1957; Broadbent 和 Ott, 1957) 和钒离子 (Cheshire 等, 1977; McBride, 1978) 等等, 也都得到了不同的结论。

二、研究金属离子与腐殖质络合本性的手段

与金属离子络合的腐殖质, 可能具有多个不同的络合点位。在一个实验中, 将被金属离子饱和的土壤有机质用较高浓度的 HCl 连续淋滤有机质, 并测定淋滤液中的金属离子, 金属离子浓度对淋滤体积作图, 表明了不同数目的络合点位的存在。Randhawa 和 Broadbent (1965a) 用这种方法得出了腐殖质与 Zn^{2+} 的络合至少具有三种不同的点位, 并认为不稳定的络合物是与酚羟基和弱酸性的羧基络合, 而稳定的络合物则是与强酸性的羧基络合, 稳定的 Zn 的络合物不及 Zn 总吸持量的 1%。Khanna 和 Bajwa (1967) 用洗脱色谱法对四个泥炭与 Cu^{2+} 络合的研究得出了类似的结论, 随着金属离子的减少, 胡敏酸与金属离子的结合力增大 (Stevenson, 1982a)。

红外光谱 (IR)、穆斯鲍尔光谱、电子自旋共振 (ESR) 即顺磁共振 (EPR) 常被用来研究金属离子与腐殖质的结合本性 (Weber, 1988)。红外光谱技术被用来确定腐殖质中 $-\text{COO}^-$ 的离子键程度, 根据是 $-\text{COOH}$ 的 $\text{C}=\text{O}$ 存在于 1720cm^{-1} 的吸收带在与金属离子作用后消失。由于 $-\text{COO}^-$ 结构的不对称或对称伸缩振动, 在 1600cm^{-1} 及 1380cm^{-1} 附近新形成两个带。不对称的位置提供了键性质的信息 (Stevenson, 1982a), 当离子键形成时, 位置在 $1630\sim 1575\text{cm}^{-1}$; 当配位键形成时, 位置移向 $1650\sim 1620\text{cm}^{-1}$ (Weber 1988)。Piccolo 和 Stevenson (1981) 的红外研究指出, 对于 Cu^{2+} 在低离子浓度时形成共价键, 随着离子浓度的增大, 离子键的性质增大。关于 $-\text{COO}^-$ 键的共价程度众说不一, 一般认为, 低饱和度金属离子时以共价键为主, 高饱和度金属离子时离子键性质增强。IR 技术同时也证实了除 $-\text{COO}^-$ 外, $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 及 NH 基等也参与了对金属离子的络合作用 (Stevenson, 1982a)。红外光谱技术使我们能够区分自由的及与金属离子键合的功能基, 但即使具有傅里叶变换装置的红外技术, 也不能提供更多的信息。应用穆斯鲍尔光谱法研究金属络合作用最多的是铁离子, 但得到的结论很少。利用这一方法, 仅能区分出一个或两个结合点位, 但不能给出这些点位的详细信息。看来 EPR 技术在研究腐殖质与金属离子络合本性方法中, 是最有希望的一个方法。

不同学者用 EPR 对络合机制的研究结果很不一致 (如前所述), Bresnahan 等 (1978) 观察到, Cu^{2+} -富啡酸的 EPR 谱受 Cu^{2+} /富啡酸比值的影响, 在高比值时仅有表示水合 Cu^{2+} 的单一峰, 在低比值时则出现了两个结合点位的峰。Senesi 等 (1985a) 研究了土壤中富啡酸与 Cu^{2+} 结合后, 也得出了 EPR 谱随 Cu/FA 摩尔比值变化很大的结论, 在高比值时, 由于过量 Cu^{2+} 的存在而无法分辨; 在低比值时, 能够分辨的峰表示了给体原子, 如连接在富啡酸结构上的四个氧原子或两个氧原子和两个氮原子, 给体原子对称地分布在 Cu^{2+} 周围

成四方形。用强的阳离子交换树脂移去多余的 Cu^{2+} ，几乎没有改变剩余 Cu^{2+} 的络合物，但可得到分辨率高的 EPR 谱。

Templeton 和 Chasteen (1980) 对土壤富啡酸两个组分 (FAI 和 FAII) 与钒离子 (VO^{2+}) 的结合进行了细致的研究。对两个组分，给体原子均为氧，结合点位为苯二甲酸型和水杨酸型配位体，FAI 和 FAII 两组分的络合物分别具有大约 3800 和 300 的分子量， VO^{2+} 促使富啡酸向复合体聚集，在络合物中 VO^{2+} 之间距离在 1.2nm 以上。可见 EPR 在研究腐殖质与金属离子结合点位的本性方面已得到应用，同时也能较好地估计形成络合物的分子量及离子与离子之间的距离。

三、对腐殖质-金属离子络合机制的解释

从以上讨论可以清楚地看到：不同学者在这一领域的研究结论并不一致。然而，从一定程度上来说，我们仍能对这些用不同提取方法分离的、不同来源的、不同有机质的、不可避免的、不同络合特征作出合理的说明。

Kononova (1966) 提出的胡敏酸模型认为，腐殖质是从相似化学性质的前身衍生而来，且具有相似的形成历史，因此各个胡敏酸分子相似，但决不完全相同。而且，不同来源的腐殖质不可能具有完全相同的形成历史和化学特性。因此，我们很难想象 Stevenson (1977) 对不同来源胡敏酸的研究结果表明的不同的胡敏酸络合性质相同，对 Cu^{2+} 具有相同的络合能力。这与其它的研究结果明显不同 (Ong 和 Swanson, 1966; Kerven 等, 1984; Sanders 和 McGrath, 1988)。

对于一定的胡敏酸或富啡酸，能够与金属离子络合的功能基的数量和类型是一定的。在一定络合点位，其与金属离子反应的强度和本领将决定于以下三个因素：

①首先是金属离子对特定类型点位的亲合力。

②其次是立体化学因素。即点位容纳金属离子的空间大小，它受胡敏酸或富啡酸分子中络合点位位置及金属离子上其它配位体大小的影响。

③再次是点位的化学环境。络合金属离子的功能基周围的其它功能基的本性，能够影响络合功能基的行为。因此，脂肪链上羟基和酚羟基相比，具有弱得多的酸性，从而其配位能力比酚羟基弱得多。

完全可以想象，当金属离子与腐殖质相互作用时，金属离子首先在最适合它们的点位络合，当这些点位饱和后，才进入对金属离子具有较低亲合力的点位进行络合。因此 Cu^{2+} 能够进入胡敏酸中的卟啉型点位及其它专性较低的点位络合。在富啡酸中，存在着非卟啉型络合点位， Cu^{2+} 也将在那里络合。Bunzl (1974b) 和 Stevenson (1979) 均发现了胡敏酸中存在一部分对 Pb^{2+} 有高度选择性的点位，但对这些点位的本质没有给予阐述。

当有竞争离子存在时，若这些竞争离子与络合点位具有更大的亲合力 (高的稳定常数) 或者具有大得多的浓度，或者是两种情况都存在，则这些离子可以置换已被络合的金属离子。因此 Cu^{2+} 易被 Ca^{2+} - 饱和的泥炭接纳并结合在 Cu^{2+} 专性点位上 (DeMumbrum 和 Jackson, 1956)。Jellinek (1974) 对这一反应的热力学进行了详细的讨论。

氢离子能够以两种方式影响金属离子的络合作用，因此，pH 值的大小起着重要作用

(MacCarthy 和 O' Cinneide, 1974; Bloomfield 等, 1976; Ghosh 和 Schnitzer, 1981; Kerven 等, 1984; Dudley 等, 1987; Gregor 等, 1989)。氢离子对许多络合点位有高的亲和力, 因此能够有效地与金属离子竞争 (Lavigne 等, 1987)。此外它能够改变络合功能基的络合势, 最明显的例子是, 低 pH 值胺基的质子化作用形成盐及羧基的质子化作用, 减弱了其金属离子的络合作用。

可以将腐殖质分子设想成一个具有许多性状和特征的一个分子类型, “无规模型” (random model) 的使用 (Murray 和 Linder, 1983、1984; Linder 和 Murray, 1987) 表明, 为了对金属离子的结合进行计算机模拟, 可以从由脂肪侧链连结的单一芳香环和随机分布在整个分子的羧基、酚羟基、羟基、醌基和甲氧基的结合中, 得到对富啡酸的充分描述。最终的结果是一个分子中含有一系列可能络合的点位。Murray 和 Linder (1983、1984) 考虑了 14 种金属离子络合点位, 但他们预测到: 邻苯二甲酸盐型点位对 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 的结合, 水杨酸盐点位对 Fe^{3+} 的结合及乙酰丙酮点位对 Cu^{2+} 的结合最重要。

为方便处理起见, 该模型进行了一些简化处理, 假设芳香碳仅存在于单芳香环上而不存在稠环结构, 同时也没有考虑含硫及含氮配位体的参与, 然而该模型能够对富啡酸的一些特征作出合理的预测, 且能够很好地形成对富啡酸和胡敏酸详细描述的基础。该模型的主要优点在于: 对形成络合物的分子类型几乎没有任何限制; 它承认了腐殖质络合物的化学本性; 它提供了一个测定化学上相似分子混合物特征的方法。

其它模型也用来定性说明和模拟金属-有机质的相互作用 (Morel 等, 1975; Bresnahan 等, 1978; Sunda 和 Hansen, 1979; Mahler 等, 1980)。根据他们采用的方法, 可将这些模型分为两类 (Sposito, 1981; Sposito 等, 1982): “混合物”模型 (the mixture models, Baham 和 sposito, 1986) 是假定腐殖质的络合金属离子特性接近于简单有机酸的混合物, 这些简单有机酸的功能基已知存在于腐殖质中, 且混合物与实际的腐殖质具有相同的碳浓度; “准粒子”模型 (the quasipartical models, Sposito 等, 1982) 则把腐殖质看作是均等的聚合物分子, 其分子量及与微量金属离子的络合反应仅反映了腐殖质分子的平均值和平均特性。Murray 和 Linder (1983、1984) 提出来的“无规模型”, 在许多方面代表了“混合物”模型和“准粒子”模型的结合。

在近来的综述中, Falck (1988) 将描述有机质与金属离子相互作用的这些模型统统归为“无规结构模型” (random structure models), 且同样进一步分为两个类型的模型: “黑箱”模型 (black box models) 和“连续分布”模型 (continuous distribution models)。“黑箱模型”并不需要深入了解起作用的机制, 但需测定稳定常数, 通常从滴定或离子交换数据得到 (De Wit 等, 1990), 它同样能够说明 pH 和离子强度对结合的影响。因此, 在没有对有机质的结构和组成细致了解的情况下, 已经得到了水中腐殖质与铝的相互作用的模式 (Tipping 和 Backes, 1988; Tipping 等, 1988a、1988b)。类似地, Sposito (1989) 提出的结合模型, 也能够用金属离子与模型表面相互作用的知识来描述金属离子和有机质的相互作用。目前关于对腐殖质本性的观点是其含有一定数目的截然不同的点位, 不同的点位对一个金属离子的亲和力不同, 连续分布模型正是我们对腐殖质本性目前认识的一个逻辑延伸。在这一模型中假设腐殖质中含有大量不同的点位, 这可用稳定常数的连续分布来描述。Cabaniss 等 (1983) 并不赞成连续分布模型, 因为其它类型模型的应用能使计算和观测结果更一致