

污染及有益元素的 土壤化学平衡

主 编 何振立
副主编 周启星 谢正苗



中国环境科学出版社

污染及有益元素的 土壤化学平衡

主 编 何振立

副主编 周启星 谢正苗

中国环境科学出版社

1998·北京

图书在版编目(CIP)数据

污染及有益元素的土壤化学平衡/何振立著. - 北京:
中国环境科学出版社, 1998.6

ISBN 7-80135-503-2

I.污… II.何… III.污染物-土壤成分-化学平衡 IV.S153

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 09139 号

中国环境科学出版社出版

(100036 北京海淀区普惠南里 14 号)

化工出版社印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

*

1998 年 6 月 第 一 版 开本 850×1168 1/32

1998 年 6 月 第一次印刷 印张 14 1/4

印数 1—800 字数 380 千字

定 价:29.00 元

Soil – Chemical Balances of

Pollution and Beneficial Elements

He Zhenli

Editor-in-Chief

Zhou Qixing

Associate Editor

Xie Zhengmiao

Associate Editor

China Environmental Science Press

Beijing • 1998

各 章 作 者

- | | | |
|------|-------|---------|
| 第一章 | 何振立 | 周启星 |
| 第二章 | 周启星 | 何振立 |
| 第三章 | 周启星 | |
| 第四章 | 谢正苗 | 黄昌勇 |
| 第五章 | 谢正苗 | 黄昌勇 |
| 第六章 | 陈英旭 | 王凤平 |
| 第七章 | 谢正苗 | |
| 第八章 | 周启星 | 何振立 |
| 第九章 | 谢正苗 | |
| 第十章 | 周启星 | 何振立 王凤平 |
| 第十一章 | 何振立 | 周启星 |
| 第十二章 | 谢正苗 | 何振立 |
| 第十三章 | 唐翔宇 | 周启星 |
| 第十四章 | 西勒韦斯特 | 周启星 |

前 言

农业土壤环境保护及农业可持续发展是当今世界重要的研究课题。随着国民经济和工农业生产的蓬勃发展,尤其是乡镇企业的崛起,中国农业环境污染问题日益引起全社会的广泛关注。铅、汞、镉、铬、镍、钴、锰、铜和锌均为重金属元素,其中铜和锌又是植物、动物和人体的必需元素,锰和铬在一定条件下则为有益元素,但它们超过一定的浓度范围,对植物、动物和人体均有很大的毒害作用。重金属对土壤和环境的污染用常规的方法很难消除,因此列为重点的环境污染元素。硒、氟和碘为生命有益元素,其重要性在于其在农业生态环境中浓度过高和过低均会引起动物和人体的地方性疾病。砷为类金属元素,在低浓度范围内可以刺激植物和动物生长,但超过某一很低的界限时,则对植物、动物和人均有极大的毒害作用。铝是自然界普遍存在的元素,其对农业环境和人体健康的重要性,不仅其对植物和鱼类生物具毒害作用,并且在较高摄入量情况下会阻碍人类神经中枢的正常发育,影响智能的发展。铁是动植物生产中很重要的有益元素,但是在过量时也会成为污染元素。

土壤是自然界最大的环境净化体系。重金属、有机物和其它污染物对食物链和水体的污染都与这些毒害物质在土壤和沉积体中的积累、转化和迁移行为密切相关。土壤和水体沉积物中所发生的许多重要化学过程包括酸碱反应、沉淀-溶解、吸附-解吸、氧化-还原、络合-解离等对污染物的降解、转化和迁移以及对污染物在土壤固-液相间的分配及生物有效性具支配和控制作用。了解和认识污染和有益元素在土壤和沉积物中的化学反应和转化,对研究污染物在环境中的行为,预测环境污染的可能性和程度以及采取积极措施保护和改良环境均具重要意义。有鉴于此,在生

产和科学实践活动中非常需要一本能够比较系统、全面阐明元素在土壤和沉积物中的化学反应和形态转化的基本原理的基础性参考书。

本书是几位年轻的土壤和环境科学工作者的携手工作,也是各位作者在该领域多年科研实践的积累和总结。除了已注明的章节编写分工外,周启星同志对本书的统一编排和图表设计、删减等方面做了极其大量的工作。

必须指出,土壤或沉积体是一复杂的多项开放动态体系。平衡只能是在特定条件下的瞬时状态。平衡概念只是采用热力学方法处理和考虑问题的一种思维方法,在应用这些基本原理时必须注意其特定的条件。其次,在自然条件下,各个化学反应过程并非彼此孤立,而是相互交织在一起的。有可能两种或两种以上化学反应过程同时进行并发生作用:或相互促进,或相互抑制。因此,根据这些化学反应的基本原理建立预测模型时必须同时参考所有涉及的反应过程和有关的物质和能量平衡。

希望本书的出版对扩大农业和环境科学工作者在教学、科研、技术推广和生产实践活动中有所裨益。同时,也希望广大读者在阅读过程中提出宝贵意见,使本书不断得到完善和提高。

何 振 立

1997年9月15日

目 录

第一章	绪论	(1)
第二章	土壤环境中的铝及其化学平衡	(35)
第三章	土壤环境中的铁及其化学平衡	(73)
第四章	土壤环境中的砷及其化学平衡	(96)
第五章	土壤环境中的镉及其化学平衡	(129)
第六章	土壤环境中的铬及其化学平衡	(161)
第七章	土壤环境中的铜及其化学平衡	(209)
第八章	土壤环境中的汞及其化学平衡	(244)
第九章	土壤环境中的铅及其化学平衡	(276)
第十章	土壤环境中的氟与碘及其化学平衡	(304)
第十一章	土壤中硒的化学平衡及生物有效性	(341)
第十二章	土壤环境中的锌及其化学平衡	(362)
第十三章	钴与镍的土壤化学平衡	(390)
第十四章	土壤环境中的锰及其化学平衡	(418)

CONTENTS

§ 1	Introduction	(1)
§ 2	Aluminium in Soil Environments and its Chemical Balances	(35)
§ 3	Iron in Soil Environments and its Chemical Balances	(73)
§ 4	Arsenic in Soil Environments and its Chemical Balances	(96)
§ 5	Cadmium in Soil Environments and its Chemical Balances	(129)
§ 6	Chromium in Soil Environments and its Chemical Balances	(161)
§ 7	Copper in Soil Environments and its Chemical Balances	(209)
§ 8	Mercury in Soil Environments and its Chemical Balances	(244)
§ 9	Lead in Soil Environments and its Chemical Balances	(276)
§ 10	Fluorine and Iodine in Soil Environments and their Chemical Balances	(304)
§ 11	Selenium in Soil Environments and its Biological Availability	(341)
§ 12	Zinc in Soil Environments and its Chemical Balances	(362)
§ 13	Soil-Chemical Balances of Cobalt and Nickel	(390)
§ 14	Manganese in Soil Environments and its Chemical Balances	(418)

第一章 绪 论

至今,人类已经发现了至少 86 种元素,并把它排列成完整的元素周期表。但是,与当前农业土壤环境问题密切相关的元素却为数不多。除了 C、N、S、P 等元素外,Al、Fe、As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、F、I、Se、Zn、Co、Ni 和 Mn 等元素可能就是最为重要的元素。其中,Fe、Mn、Cu 和 Zn 是植物、动物和人体均必需的元素,特别是 Cu 和 Zn 还是微量营养元素 (Micronutrients); Se、Cr、As、I、F、Co 和 Ni 系动物和人体所必需但并非植物所必需的元素,这一类元素称为生命元素 (Life Elements); Al 则并非植物、动物与人体所必需,但适量的存在却能促进生物体生长发育,故称为有益元素 (Beneficial Elements); Pb、Hg 和 Cd 等为对生物体的生长发育直接或间接有害的元素,这一类元素常称为有毒元素或环境污染元素 (Toxic Elements 或 Contaminative Elements)。其实,极大部分元素在适量范围内都对生物体产生有益的效应,当它们超过一定浓度限制后,则都对生物体产生不利影响。例如,As、Se、F 和 I 既是重要的生命有益元素,又是重要的环境污染元素。

在此,我们以 Cu、Zn、Pb、Hg、Ni、Co、Cr、Cd、As、Se、F 和 I 等对农业环境和人体健康影响最广、毒性最强、危害性最大的几种污染及有益元素为例,阐明其土壤化学平衡的基本原理。

一、污染及有益元素的地球化学特征

根据元素的地球化学分类,Cu、Zn、Cd、Hg、Pb、As、Se 均为亲硫元素,与硫共生并高度分散于各种岩石矿物之中。在表生环境中,含硫矿物在氧气和水、热作用下,很快风化,导致 Cu、Zn、Cd、Hg、Pb、As 和 Se 与硫的分异。F 和 I 与其它卤素为亲水元素,非

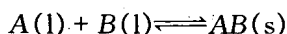
常容易风化和淋溶,导致这些元素在海相富集。长期处于淋溶状态的地貌景观,如山区、半山区,从食物中供应的碘常不能满足人体正常活动的需要,导致缺碘的地方性疾病。另一方面,在干旱和半干旱地区,矿物岩石风化和土壤发育均处于早期阶段,卤素从风化壳中释放进入表生环境,包括水体和土壤,人体因长期摄入过量的F而出现区域性氟中毒疾病。Co和Ni为亲铁元素,在地壳中,Co和Ni常与Fe共生。在表生环境如土壤中,Co和Ni趋向在Fe的氧化物和氢氧化物中积累。Cr是唯一的亲硅元素,共生于基性或超基性岩石矿物之中。由于这类矿物相对容易风化,故Cr与原生矿物的分异也发生于风化壳形成的早期阶段。可见,上述元素均具有地球化学上的共性,即在表生环境中,很快因共生矿物的风化释放出来。一部分因淋溶迁移到水体,其余部分在化学和生物化学作用下被滞留于土壤中,并在土壤各组分中发生动态性的重新分布。根据李远辉(1981)提出的元素迁移原则,Se、As、F、I、Pb、Hg和Cr等元素的阴离子、含氧阴离子以三价和四价阳离子的羟基络合物将趋向铁的氧化物和氢氧化物物相迁移、富集;而Cu、Zn、Co、Ni和Cd等元素的单价和两价阳离子则趋向氧化锰物相迁移、富集。在还原条件下,铁、锰氧化物还原溶解,则导致Cu、Zn、Pb、Hg、Co、Ni、Cd和Cr等重金属元素倾向与硫结合,形成难溶性的硫化物。可见,这些污染及有益元素在土壤中的形态分布、迁移和平衡受到沉淀-溶解、吸附-解吸及氧化-还原反应的影响。

另一方面,这些污染及有益元素积极参与土壤中的有机和无机络合反应,其在土壤固液相间的分配及其在土壤溶液中的形态分布又极大地受制于络合-解离反应和酸-碱反应。

二、污染及有益元素的沉淀-溶解反应

植物和微生物从土壤溶液中吸收有益元素。对大部分有益元素来说,水是其土壤环境中迁移的媒体。土壤溶液中微量元素的浓度或活度直接影响到有益元素的生物有效性和迁移速率。土

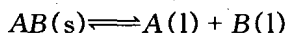
壤溶液中有益元素的更新和补给主要依靠土壤固相,即通过含有某种有益元素的矿物的溶解或有益元素-土壤矿物表面复合体的解离作用。土壤固相缓冲土壤液相中某种有益元素浓度的能力,取决于含该有益元素的固相化合物溶度积。当组成该化合物的各离子在溶液中的离子积大于该化合物的溶度积时,反应即向该化合物的形成方向进行,溶液中离子的浓度下降,直到各离子的乘积恒等于同样条件下该化合物的溶度积:



$$K_f = \frac{(AB)_s}{(A) \times (B)} = \frac{1}{A \times B} \quad (\text{固相的活度} = 1) \quad (1-1)$$

式中, K_f ——形成常数。

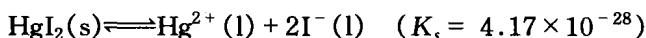
K_f 反映固相化合物形成的趋势, K_f 愈大, 该化合物就愈稳定。反之, 当溶液中离子的浓度降低到该化合物的饱和溶解度值以下, 则反应朝着该化合物溶解的方向进行, 直到反应达到平衡:



$$K_d = \frac{(A) \times (B)}{(AB)_s} = (A) \times (B) \quad (1-2)$$

式中, K_d ——解离常数, 在沉淀-溶解反应中称为溶度积常数 (K_s)。

例如:



$$\frac{(Hg^{2+})(I^{-})^2}{(HgI_2)_s} = K_s = 4.17 \times 10^{-28} \quad (1-3)$$

$$(Hg^{2+}) = (4.17 \times 10^{-28})^{1/3}$$

$$(Hg^{2+}) = 7.4 \times 10^{-10}$$

上式表明, HgI_2 在水溶液中溶解时可维持溶液中 Hg^{2+} 活度为 7.4×10^{-10} 或 Hg^{2+} 浓度为 $7.4 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ (无限稀释溶液, 活度可近似于浓度)。若已知土壤中存在的主要污染及有益元素矿物或固相化合物, 则可根据其溶度积估测土壤溶液中该元素的浓度。若已知土壤溶液中某元素的浓度, 则可根据溶度积原理推测

可能存在的控制性固相化合物。

在无限稀释溶液中,浓度和活度等同。但在非无限稀释溶液中,随着溶液中离子强度增加,带相反电荷的离子间相互作用增强,使活度(即有效浓度)低于浓度:

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (1-4)$$

式中, γ_i ——活度系数,且 $\gamma_i \leq 1$ 。

其中当 $\gamma_i = 1$ 为无限稀释溶液的情况。当离子活度 $< 0.001 \text{ mol/L}$, 活度系数可用德拜-休克尔方程计算:

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 I^{1/2} \quad (1-5)$$

式中, A ——常数,在 25°C 的水溶液中, $A = 0.509$;

Z_i ——离子电价数;

I ——离子强度, $I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$ (C_i 为离子的浓度, mol/L)。

当溶液的离子强度大于 0.001 mol/L 时,用该式计算的活度系数小于实测值。此时,必须用扩展的德拜-休克尔方程计算:

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 \frac{I^{\frac{1}{2}}}{ABd_i I^{\frac{1}{2}}} \quad (1-6)$$

式中, B ——常数, 25°C 水溶液中, $B = 0.328 \times 10^8$;

d_i ——相当于水化离子的有效半径, $d_i = (2.5 \sim 11) \times 10^{-8}$ (cm), 视不同离子而异。

上式适用的离子强度范围为 $0.001 \sim 0.2 \text{ mol/L}$ 。为简化算式,对 1:1 和 1:2 电解度,可采用下式计算活度系数:

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 \left[\frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}} - 0.3I \right] \quad (1-7)$$

若离子强度高出 0.1 mol/L 很多,则可通过实验来确定下列方程的系数,以提高计算活度的准确性:

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 \left[\frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}} + bI + cI^2 + dI^3 + \dots \right] \quad (1-8)$$

对于土壤溶液或水环境,离子强度可通过测定电导(EC)来确

定:

$$I = 0.013EC \quad (r = 0.996, n = 151) \quad (1-9)$$

电导的单位为 $m\Omega \cdot cm$, 离子强度的单位为 mol/L 。

平衡反应的基本特征是反应物和产物的化学位相等或各物相的化学位相等。这时, 体系的反应自由能等于零 ($\Delta G = 0$)。物质的绝对自由能尚无法量算, 但对每一种物质都可选择一种参考态, 测定其自由能的变化。一个化学反应的标准自由能变化 (ΔG_r^0) 就等于标准状态下产物形成自由能 (ΔG_f^0) 总和减去标准状态下反应物形成自由能的总和, 即:

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ 产物} - \sum \Delta G_f^0 \text{ 反应物} \quad (1-10)$$

(i) 若 $\Delta G_r^0 < 0$, 说明产物比反应物稳定, 反应将朝产物的形成方向进行;

(ii) 若 $\Delta G_r^0 > 0$, 说明反应物比产物稳定, 反应将逆向进行;

(iii) 若 $\Delta G_r^0 = 0$, 则反应达到平衡, 即正向反应速率恒等于逆向反应速率:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K^0 \quad (1-11)$$

式中, K^0 ——反应平衡常数; R ——气体常数; T ——绝对温度。

在标准状态 ($25^\circ C$, 1 大气压) 下, 平衡反应自由能与平衡常数的关系为:

$$\Delta G_r^0 (\text{kcal}) = -1.364 \log K^0 \quad (1-12)$$

或

$$\Delta G_r^0 (\text{kJ}) = -5.708 \log K^0 \quad (1-13)$$

由于 ΔG_r^0 可以根据已知的 ΔG_f^0 值和式 (1-10) 计算得到, 故可以获得标准状态下任一化学反应的平衡常数 (K^0)。此外, 化学反应的标准自由能变化还可通过反应标准焓变化 (ΔH_r^0) 和反应的标准熵变化 (ΔS_r^0) 求算:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 \quad (1-14)$$

* $1 \text{ U} = 1 \text{ S}$ 。

其中,

$$\Delta H_f^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{ 产物} - \sum \Delta H_f^0 \text{ 反应物} \quad (1-15)$$

$$\Delta S_f^0 = \sum \Delta S^0 \text{ 产物} - \sum \Delta S^0 \text{ 反应物} \quad (1-16)$$

各种物质的 ΔH_f^0 和 ΔS^0 值可从某些物理化学手册中查到,借此可以计算出标准状态下反应的自由能变化和反应的平衡常数值。

必须指出,通过反应标准自由能变化计算得到的标准状况下的平衡常数一般为活度平衡常数(K^0)。假如要换算成浓度平衡常数(K^c),必须考虑活度系数,即:

$$K^c = K^0 \frac{\gamma_{\text{反应物}}}{\gamma_{\text{产物}}} \quad (1-17)$$

若已知 K^c ,也可根据反应产物和反应物的活度系数,计算 K^0 :

$$K^0 = K^c \frac{\gamma_{\text{产物}}}{\gamma_{\text{反应物}}} \quad (1-18)$$

目前从文献中查到的反应平衡常数,若没有注明特定的反应条件,一般均系在标准状况下的平衡常数。若要利用这些平衡常数来计算反应体系中物质的组成,必须使实验条件符合标准状态(25℃, 1 大气压)。对于一个复杂的反应体系如土壤,必须要知道涉及的所有反应过程,测定出主要的反应参数如 pH、 E_h 、电导(EC)和参与反应的各物质的总浓度,则可根据反应平衡常数,借助某些计算模型如 GEOCHEM、MINTEQA₂ 等计算反应达平衡时的各离子组成,绘制出不同 pH、 E_h 条件下的溶解-沉淀曲线等。对于预测土壤中污染及有益元素的有效性,这不失为一种十分重要的研究方法和手段。

根据溶度曲线,可以获得有关控制土壤溶液中污染及有益元素浓度的可能矿物及反应平衡常数(见表 1-1)。必须指出,表 1-1 中提供的资料只能是一般理论上的推断。土壤中的实际情况要复杂得多。表面吸附、络合反应及有机-无机复合作用使土壤中难以存在纯净矿物,并改变矿物溶解-沉淀反应的平衡状态,使单从溶度积理论推断土壤中污染及有益元素的溶度和有效性具有一定的局限性。

表 1-1 几种主要微量元素在土壤溶液中的浓度、控制矿物和反应

元素	实测值	可能的控制矿物	化学反应式	$\log K^0$
Zn	$pZn^{2+} = 2pH - 5.8$	$ZnFe_2O_4$ (锌铁尖晶石)	$ZnFe_2O_4 + 8H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Fe^{3+} + 4H_2O$	- 9.85
Cu	$pCu^{2+} = 2pH - 2.8$	$CuFe_2O_4$ (铜水绿矾)	$\alpha - CuFe_2O_4 + 8H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Fe^{3+} + 4H_2O$	- 10.13
Cd	10^{-7}mol/L (pH6~7.5)	$CdCO_3$	$CdCO_3 + 2H^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + CO_2(g) + H_2O$	- 6.16
Pb	$10^{-8.5} \text{mol/L}$ (pH5.5~7.5)	$PbCO_3$ (白铅矿)	$PbCO_3 + 2H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + CO_2(g) + H_2O$	- 4.65
Hg		HgI_2	$HgI_2(c) \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2I^-$	- 28.62
Se		$MnSeO_3(c)$ (强酸性)	$MnSeO_3(c) \rightleftharpoons Mn^{2+} + SeO_3^{2-}$	- 7.27
		$Cu_2Se(c)$ (还原酸性)	$Cu_2Se(c) \rightleftharpoons 2Cu^+ + Se^{2-}$	- 60.80
		$PbSe(c)$ (还原中~碱性)	$PbSe(c) \rightleftharpoons Pb^{2+} + Se^{2-}$	- 42.10
		$SnSe(c)$ (还原中~碱性)	$SnSe(c) \rightleftharpoons Sn^{2+} + Se^{2-}$	- 38.40
F	$10^{-6.5} \sim 10^{-4} \text{mol/L}$ (pH4.5~8.0)	$AlF_3(c)$ (pH ≤ 4.5)	$AlF_3(c) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3F^-$	- 17.61
		$CaF_2(c)$ (微酸~近中性)	$CaF_2(c) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$	- 10.4
		$Ca_5(PO_4)_3F$ (碱性、石灰性)	$Ca_5(PO_4)_3F + 6H^+ \rightleftharpoons 5Ca^{2+} + 3H_2PO_4 + F^-$	- 0.95
		$Cr(OH)_3$ (pH ≥ 6.5)	$Cr(OH)_3(s) + 3H^+ \rightleftharpoons Cr(III) + 3H_2O$	< 9.35
Cr	$10^{-5} \sim 10^{-4} \text{mol/L}$	$Ba(S_{1-x}Cr_x)O_4(c)$ (pH<6.5)	$Ba(S_{1-x}Cr_x)O_4(c) \rightleftharpoons Ba^{2+} + (1-x)SO_4^{2-} + xCrO_4^{2-}$	- 9.78~ - 10.13

三、污染及有益元素的吸附-解吸平衡

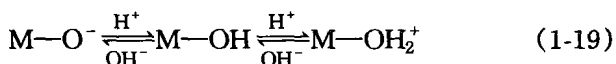
(一) 土壤胶体性质

土壤胶体具有巨大的比表面,表面离子或原子所受的力场或电场不平衡,使其具有残余能场和较高的化学反应力。

土壤是个复杂的多相体系,有机、无机胶体并存,无机胶体又由多种性质不同的矿物组成。因此,土壤固相表面呈现多样性的特征。其中对污染及有益元素吸附-解吸反应比较重要的表面性质,主要涉及以下两个方面。

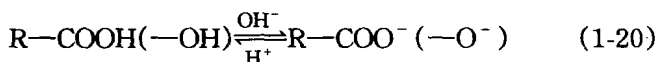
(1) 土壤胶体的带电性和两性性质:硅酸盐矿物胶体的同晶替代作用产生的永久电荷(以负电荷为主),氧化物和有机胶体羟基化、质子化和脱质子化作用产生的 pH 依变电荷包括正电荷和负电荷。土壤胶体的这种两性性质使其既能吸附阳离子,又能吸附阴离子。

(2) 土壤胶体的表面包括硅酸盐矿物的硅氧烷表面(Si—O, 这种表面或通过静电引力或通过范德华力吸附离子和分子);氧化物胶体、有机胶体、硅酸盐矿物的边面和断裂面羟基化作用产生的可变电荷表面:



式中, M 为 Al、Fe、Mn 和 Ti 等,且有:

高 pH $\longleftarrow$ 等电点 $\longrightarrow$ 低 pH



这些表面不仅具有静电引力和范德华力,而且还可借助配位交换反应和络合反应吸附离子和分子。

(二) 污染及有益元素的吸附反应

1. 非专性吸附

由于静电引力作用产生的离子吸附, Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、