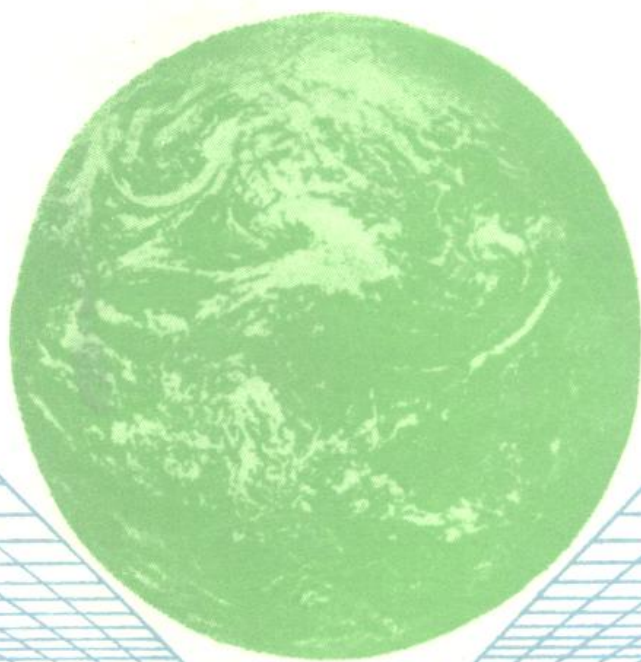


环境地球化学 简明原理

林炳营 编著



冶金工业出版社

环境地球化学简明原理

林 炳 营 编著

冶金工业出版社

环境地球化学简明原理

林炳营 编著

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷99号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张14 3/4 字数 327 千字

1990年 6 月第一版 1990年 6 月第一次印刷

印数00,001~1,200册

ISBN 7-5024-0612-3

P·6 定价8.60元

编 者 的 话

全书共十章，第二、三章主要阐述元素的宇宙丰度和地壳丰度，元素结合规律，元素在地理环境要素中的迁移与演化规律。第四、五章阐明微量元素在土壤和沉积物中的迁移聚积，植物对微量元素的吸收机制及其生态效应。第六章阐述各种天然水体化学成分的形成及水质污染化学。第七章介绍大气成分与大气污染化学，着重讨论大气污染化学对全球环境的影响与人类关系。第八章阐述某些重金属和污染物在环境中的化学行为对生物和人体健康的影响。第九章阐述某些地方病的地球化学环境。第十章介绍环境地球化学中常用的几种数理统计方法。

全书经北京大学环境中心副主任，地理系环境地球化学教研室陈静生教授审阅。桂林冶金地质学院数学教研室孙孝会讲师校阅第十章。在此，表示衷心感谢。由于水平有限，书中错误在所难免，恳请批评指正。

编 者

一九八七年十月于桂林冶金地质学院

目 录

第一章 绪言	1
第一节 环境地球化学研究的基本任务	1
第二节 环境地球化学研究的基本内容	1
第三节 环境地球化学的研究方法	5
第四节 环境地球化学发展简述	6
第二章 元素的宇宙丰度与地壳丰度	8
第一节 元素的起源及其宇宙丰度与地壳丰度	8
第二节 岩石圈及其化学成分	19
第三节 水圈和生物圈的化学成分	30
第四节 元素地球化学分类和地壳中元素的存在形式	34
第五节 自然环境中元素的一般结合规律	50
第三章 地表环境中的元素迁移	54
第一节 地表环境中元素迁移的一般特点	54
第二节 酸碱作用与元素迁移	56
第三节 氧化-还原条件与元素迁移	72
第四节 络合作用与元素迁移	88
第五节 腐殖质与元素迁移	89
第六节 胶体吸附作用与元素迁移	94
第七节 原子的物理化学参数对元素迁移的影响	99
第四章 风化壳与土壤	112
第一节 风化作用	112

第二节	风化壳的形成·····	126
第三节	土壤的形成·····	132
第四节	大陆沉积物及其土壤中主要化合物·····	140
第五节	风化壳与土壤中微量元素的迁移与分布·····	145
第六节	生物圈·····	155
第五章	植物对元素的吸收与聚积·····	159
第一节	植物对元素的吸收机制·····	159
第二节	植物对元素的选择性吸收·····	164
第三节	土壤-植物系统对有毒元素的聚积·····	180
第四节	有毒元素对植物的影响·····	205
第五节	某些大陆动物对环境中重金属的聚积·····	211
第六节	景观地球化学·····	214
第六章	水环境地球化学·····	222
第一节	水的基本特性·····	222
第二节	天然水的成分·····	225
第三节	天然水体地球化学的基本特征·····	237
第四节	自然环境中元素的水迁移能力·····	273
第五节	水质污染化学·····	277
第六节	天然水的自净作用·····	284
第七章	大气环境地球化学·····	288
第一节	大气圈的化学成分·····	288
第二节	大气污染物·····	297
第三节	大气中某些污染物的化学行为·····	307
第四节	大气污染物对全球环境的影响·····	335
第八章	环境中某些重金属和污染物的行为·····	346
第一节	环境中的重金属迁移·····	346
第二节	若干重金属元素的环境地球化学·····	356

第三节	水体中的石油污染·····	392
第四节	环境中的农药污染·····	397
第五节	环境中有机污染物的降解原理·····	400
第九章	某些地方病的地球化学环境·····	407
第一节	地球化学屏障·····	409
第二节	区域地球化学环境·····	413
第三节	某些地方病的地球化学环境·····	416
第十章	某些数理统计方法在环境地球化学中的	
	应用·····	427
第一节	经验频率分布·····	429
第二节	随机变量与概率分布·····	439
第三节	相关分析·····	449
主要参考文献 ·····		462

第一章 绪 言

第一节 环境地球化学研究的基本任务

环境地球化学是地球化学与环境科学相结合的一门新兴的边缘学科。它既是地球化学的一个分支,又是环境科学的一个分支。环境地球化学的基础理论是地球化学,它研究各种金属与非金属元素、无机化合物与有机化合物在自然环境中的运动规律。环境地球化学的基本任务是研究岩石圈及其表面的水圈、生物圈以及大气圈化学元素的平均含量,以建立环境本底(背景)和模拟环境容量。它研究自然环境中各种环境要素之间化学物质的迁移与形式转化的运动规律。研究人类活动释放的化学污染物质参与天然化学物质在自然循环过程中的运动规律与环境质量、人体健康和生物正常生存与发展之间的关系,以改善环境,促使环境质量向有利于人类方面发展。

第二节 环境地球化学研究的基本内容

人类社会的发展对人类生存环境产生愈来愈明显的影响。人类为发展物质生产,以满足人类生存的物质需要而进行的地球化学活动,如采矿、冶炼、能源和矿物原料的加工与利用等,将各种废弃物散发到自然环境中,不断地改变着环境地球化学的成分与性质。改变了的环境地球化学的成分

与性质对自然环境和人类，将直接或间接地带来不良的影响和危害。因此，人类在物质生产与生活活动过程中进行防治环境污染时，需要研究环境地球化学问题。环境地球化学研究的基本内容如下：

一、研究人类生存环境中化学元素的背景含量与变化，研究环境地球化学性质。按照人类生存环境的特征，环境地球化学可划分为五个环境地球化学系统，即岩石圈表面的风化壳系统，土壤-生物系统，水系统，大气系统和人类技术系统^①。这些系统中的环境地球化学成分与性质直接关系到环境质量的变化和对人类生存环境的影响。如人类的物质生产与生活活动将污染物质排放到自然环境中引起大气污染、水质污染、土壤污染和生物污染。这些环境要素的污染直接对人类社会的工农业生产和人体健康产生明显的影响。由于人类社会的发展和世界人口的不断增长，各种矿产资源与能源将不断地被开发利用，从地壳中采掘出来的各种化学物质种类越来越多，数量越来越大。现在世界上每年有几十万种化学物质排放到自然环境中。这些化学物质经过人类的加工处理，它们的化合物形式与物质性质将发生极复杂的变化，有的毒性可能降低，有的毒性可能增强。人类散发新的化学物质迭加在原来的环境化学物质的基础上，对人类生存环境的质量必然带来影响，因此需要进行环境地球化学研究。

二、研究污染物质在自然环境中迁移-转化的运动规律。各种污染物质在环境中处于不断地运动状态，对环境质量产生影响。污染物质在环境中的迁移是指它们随着时间

^① 陈静生，“环境地球化学”，中国大百科全书，中国大百科全书出版社，1983年。

过程在空间位置上发生移动和其存在形式的转化。污染物质在环境中迁移转化的结果，可以向有利于环境质量的方向发展，如污染物质经过大气自净、水自净和土壤自净，使污染物质被稀释、扩散、分解、降解、甚至消失，但也可能向着不利于环境质量的方向发展。当污染物质在环境中持续不断地积累起来，就会造成环境污染。这类污染物质的迁移问题是环境地球化学研究的重要方面。

污染物质在环境中的迁移和其存在形式的转化，通常是因为环境中的各种化学因素、物理因素、生物因素以及化学作用过程，如氧化-还原条件、氧化还原电位条件；溶解、沉淀、水解、化合、络合与螯合、氧化、还原、吸附、化学分解、光化学分解和生物化学分解等等。污染物质的迁移分散与相对聚积沉淀受环境中的地球化学条件如酸碱条件、氧化-还原条件、胶体种类和数量，有机物质的数量与性质等的制约。

污染物质在迁移过程中的形态变化也是环境地球化学研究的重要内容。污染物的存在形式不同，其毒性往往不同。如六价的铬其毒性大于三价的铬；铜的络离子其毒性小于铜离子。生物对不同形态的汞吸收的能力不同，如水稻对金属汞和甲基汞易吸收，但对硫化汞不易吸收。汞在环境中有二价形式 (Hg^{2+}) 的 HgCl_2 与 HgSO_4 、零价形式的 Hg^0 (金属汞)。 Hg^{2+} 在微生物作用下生成甲基汞 (甲基化作用)； CH_3Hg^+ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ 易挥发而散发到大气中。当它们被生物吸附后，可通过生物食物链转入人体。上述情况表明，在研究环境污染物质时，不但要研究污染物质的总量，还要研究污染物质的形态。污染物的形态转化与空间位移可能是同时发生的，并且可能出现二次污染。

污染物在环境中迁移有三种形式：

1. 机械迁移 此种迁移是指污染物被环境中的介质如水流、气流进行机械地搬运，而不发生化学变化，只是空间上发生位移，如污染物的扩散，烟尘进入大气层等。

2. 物理化学迁移 此种迁移明显受环境中的物理化学条件的影响，是污染物在环境中迁移的最重要形式。此种迁移决定污染物在环境中的存在形式与聚积状态，决定污染物的潜在危害程度。

3. 生物迁移 此种迁移是指污染物通过生物吸收、新陈代谢、生长和死亡进行的迁移。此种迁移服从于生物化学规律（包括遗传和变异）。土壤中几十种化学元素被植物选择性地吸收，使化学元素发生迁移，开始是被动吸收，而后代植物就是遗传吸收了。几乎所有污染物都有可能发生生物迁移。生物体对污染物有分解、净化和解毒的能力（也可以增毒），人们利用生物的这些作用保护环境。重金属污染物形成的有机物比较稳定，它们在生物体（包括人体）内可以积累几十年，因而这类污染物具有潜在的危害。

三、研究环境中与生命有关的环境地球化学物质对生物体和人体的健康与发育的影响。在这方面着重研究某些地方病发生的地质-地理条件与地球化学环境。其次，研究人类地球化学活动所造成的自然环境污染，使人体发生某些疾病（通常称为“公害病”）。地壳中已知的九十多种化学元素中有六十多种与生物体有着密切的关系。由于地表化学元素迁移的强度和速率因地而异，生命元素在地表的物理化学作用下分布是不均匀的。生物地球化学营养链中的化学元素含量异常会引起生物地球化学地方病。人体各机能组织和血液中六十多种化学元素丰度曲线与地壳中化学元素丰度曲线几乎相吻合。化学元素在人体各种脏器内的分布与脏器的新陈代谢强

度有关。这种现象可与化学元素在地质环境中因氧化还原条件不同而具有分带分异的情形相比拟。人体中的元素曲线与地壳中的元素丰度曲线相吻合，这种现象不是偶然的。这种情况反映这些化学元素在人体组成中的含量是人类在漫长的岁月中，通过新陈代谢，与环境进行物质交换，长期进化、遗传、变异的结果，即人类与环境物质交换建立了动态平衡的结果。人类生存环境发生了污染和化学元素发生变化，使环境中某些元素形成“过剩”或“不足”。或者元素价态改变，就会引起人体中的脏器功能产生变异而发生疾病。实际资料表明，克山病的发生是由于环境中食物链缺乏钼而引起的。碘的不足或过剩都有可能引起甲状腺肿。环境中镉污染会引起“骨痛病”，汞污染引起“水俣病”等。这些都是环境地球化学研究的内容。

第三节 环境地球化学的研究方法

环境地球化学的研究方法最基本的有现场调查研究法和实验模拟研究法。通过这两种研究方法，获得大量实际资料与实验资料以后，应用数理分析方法进行环境地球化学研究。

一、现场调查研究法 这是获得实际资料的方法。经过现场观察与调查，对某些环境地球化学现象进行描述与记录，并确定取样地点。根据调查研究的目的和任务，确定采集样品的类型和数量。在环境地球化学研究中，查明化学物质在环境中的迁移转化特点时，通常采用共轭布点法，即在采样的同时，对各种有关联的环境要素进行对比取样分析。如在研究风化壳的化学成分时，同时对经流这种风化壳的河流水系及其底泥进行分析。在研究土壤的化学成分时，同时对母质风化物 and 生长在这种土壤上的植物采样分析。在矿化地区与

非矿化地区进行土壤、植物和水系的采样对比分析，这样就可能获得与环境各环境要素之间存在着的密切相关连的环境地球化学系统资料，就可能了解所研究的环境化学物质在某一区域环境中的迁移状况。

二、环境地球化学模拟实验 在现场调查研究中所研究的环境物质是环境中迁移作用的结果，并不能说明这种结果发生的原因、条件和机制，因此，必须在实验室内进行模拟实验，即在人工设计的环境中进行某些过程的实验观测研究。在设计模拟实验时，所采用的各种环境参数，既要服从实验目的，又要尽可能地接近环境现场的实际情况。

三、环境地球化学的统计分析方法 1. 图解分析法：由化学分析或其它方法分析得到的环境地球化学数据，用不同的图表表示出某些元素在环境要素中的丰度和变化状况，分析判断元素的迁移演化规律。2. 污染物排放与环境效应分析：在查明人为污染物排放源的基础上，对比污染物排放量与环境效应（尤其是生物效应），为评价环境质量提供依据。3. 统计分析法：它主要研究元素在各种环境要素中含量的频率分布与相关关系，借以了解元素的分布规律和伴生规律。

第四节 环境地球化学发展简述

环境地球化学是在环境科学兴起之后，即二十世纪七十年代发展起来的。它是地球化学与环境科学相结合而产生的。但环境地球化学的实际应用已有相当长的历史。在我国古典医书中曾指出：因地理环境不同，居民的生活习惯不同，往往对人体健康产生不同的影响，产生不同的疾病。在某些地质-地理环境中发生的地方病，其实质乃是环境地球化学作用的结果。

环境地球化学研究地方病与“公害病”通常是研究发病区的地理地带性分布特点与其地球化学环境中化学元素迁移集散的关系，进而研究环境物质中某些化学元素含量与人体健康的关系。过去通常认为，地方病的发生是所谓“水土不合”引起的。后来对病区的水、土和食物进行化学分析，发现地方病的发生与环境中饮水和食物中的某些元素的缺乏或过剩有关。如甲状腺肿就是一例。“公害病”的病理研究证明，发病的原因与环境中的微量元素含量有关。人类地球化学活动直接关系到环境中微量元素的聚积。当人体通过饮水和其它食物链摄入某些污染元素和有毒元素的时候，超过人体允许剂量就可能发生某种疾病。如在日本发生震惊世界的“骨痛病”和“水俣病”就是实例。诸如此类疾病，世界上不少国家和地区常有发生。对发生这些疾病的地球化学环境的研究，推动了环境地球化学的发展。

对环境地球化学的深入研究表明，环境地球化学研究的某些问题关系到全球性的环境问题，如人类活动散发的污染物经过全球性的迁移循环，可能对全球环境带来不利的影响，造成不良的后果。当今人们关注的大气污染物对全球环境影响的几个突出问题，如人类活动散发二氧化碳引起“温室效应”可能导致全球性的气温升高，将会引起冰川消融、海面上升，吞噬沿海城市。臭氧层的平衡稳定也是人们担心的问题之一。据美国资料，由于人类活动的影响，可能破坏臭氧层的稳定平衡状态，增强太阳紫外光辐射，造成对农作物危害，使农业经济每年损失达三十多亿美元。人类活动散发的二氧化硫导致酸雨，破坏土壤性状，伤害作物和建筑设施。上述环境问题的出现，引起了世界范围内人们的关注，使环境地球化学研究增添了新的课题内容。

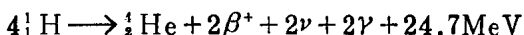
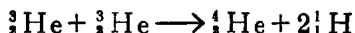
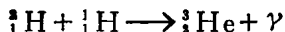
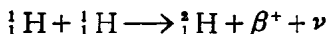
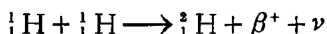
第二章 元素的宇宙丰度与地壳丰度

第一节 元素的起源及其宇宙丰度

与地壳丰度

一、元素的起源

元素起源假说,最早提出的有所谓“平衡”和“非平衡”理论。这些理论不能满意地解释客观事实,因而没有得到公认。1957年鲁比吉(Rurbidge)等人提出了元素起源的“合成”理论,认为氢是宇宙中最丰富的元素,最原始的宇宙物质几乎是由氢元素组成的。氢约占星际物质的90%。氢是星际中的原始物质,也是恒星的原始元素,而其它元素则是由恒星内部的氢,在恒星演化的各个阶段逐步合成的。在星体形成的过程中,它的中心物质由于凝聚作用,密度愈来愈大,中心温度不断升高。当温度达到 $10^7 \sim 10^8$ 开时,氢发生“燃烧”。氢“燃烧”首先发生使氢原子聚变为氦原子的热核反应序列,通常又叫质子-质子反应(P-P反应):

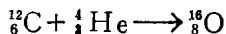
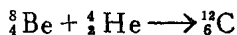
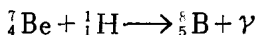
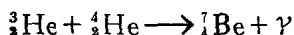


上式中 β^+ —正子, ν —中微子, γ 射线, MeV—百万电

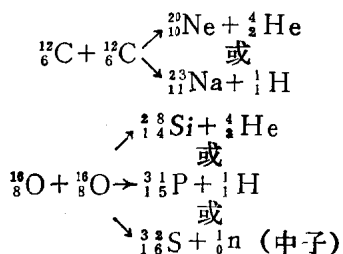
子伏。

反应中首先由两个氢原子核相互反应，转变为一个具有一个质子和一个中子的氘核 (${}^2_1\text{D}$)；氘获得一个质子形成具有两个质子和一个中子的氦 (${}^3_2\text{He}$)，两个 ${}^3_2\text{He}$ 核相互反应，释放出两个质子而形成 ${}^4_2\text{He}$ (具有两个质子和两个中子)。反应的总结果是 4 个质子聚变为一个氦，放出两个正子两个中微子，两个 γ 射线和 24.7 百万电子伏。

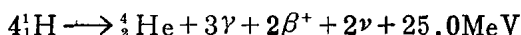
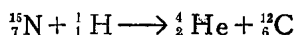
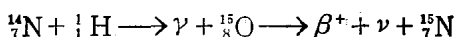
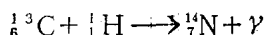
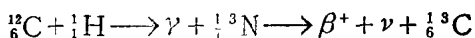
在氢聚变为氦的过程中释放出大量能量形成星球。在高温的星球内部，当温度达 10^8 开时，发生另外的热核反应——氦燃烧合成铍、硼、碳和氧等元素：



温度达 10^9 开时，又合成其它较重的元素。如果恒星很大 (大约为太阳质量的 3.5 倍以上)，显著的重力能使得恒星焰心温度升高，碳和氧密度 (浓度) 增大。这里较重的核进行反应：



太阳内部由氢合成为氦，除发生 P-P 反应外，还有碳-氮反应 (C-N 反应)：



在上述反应中C、N、O作为催化剂，促使4个质子合成一个氦。在太阳内部当温度在1500万℃以下时发生P-P反应；当温度在1500万℃以上时，发生C-N反应。太阳能够在几十亿年间不断地发出巨大能量就是由氢燃烧的结果。太阳系的元素主要是通过氢燃烧、氦燃烧，还有 α -过程、慢的和快的中子捕获过程、平衡核过程、P-过程、高能粒子星裂过程及钍、铀和超铀元素的诱发和自裂变等类型的核反应形成的。这些核过程的温度和时间标度如表2-1。

在星球内部不断地进行着各种热核反应，释放出巨大的能量。当能量消耗到不能继续进行热核反应的时候，该星球的某些物质发生爆炸，结果结束了星球的一生。热核反应产生的物质和能量在宇宙中可能形成气体尘埃。气体尘埃经过重新凝聚，再形成星球。由于上述的过程反复地进行，宇宙中的元素组成有可能被合成均匀状态。上述元素形成的认识通常被称为“恒星合成元素”学说。

近年来除研究太阳系的组成外，还研究了星际物质的化学组成。星际物质中气体组成主要是氢和氦；星际尘埃中主要由低原子量的元素组成，金属元素如Ti、Na、Fe、Ca、K等很少。星际物质中气体和尘埃的质量比约为100:1，尘埃直径为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 厘米。星际物质密度非常小，每立方厘米大约有一个原子。通常认为，星际物质在恒星附近时，温