

研究报告

几种金属元素进入土壤后的迁移转化规律 及吸附机理的研究¹⁾

杨 崇 浩

(清华大学环境工程研究所)

为提出合理的污灌水质标准,人们对有毒金属在土壤中的迁移转化规律进行了许多研究。但这些研究都侧重于宏观的量变方面,对微观的质变研究却不多。本研究采用电子能谱等现代化仪器,对毒害最大的五种金属(Pb、Hg、Cd、As 和 Cr)在华北地区常见土壤(亚沙土和亚粘土)中的分配系数、形态、价态和面分布进行了平行试验测定和观察。就微观的质变规律作了探索,从而为推论其吸附机理及制订合理的污灌水质标准防止地下水和作物污染等方面提供了科学依据。

一、试 验 部 分

仪器 日立 180-80 偏振塞曼原子吸收仪,康氏振荡器,美国 ESCAP H1 5100 电子能谱仪,日立 S-450 扫描电镜,日本 JSM-U,电子探针电镜。

药品 醋酸铅 $\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 氯化汞 HgCl_2 , 亚砷酸钠 NaAsO_2 , 重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 氯化镉 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 。所用药品皆为分析纯。

(一) 分配系数测定

1. 试验方法 用金属浓度为 500 mg/L 的溶液及五种金属各为 2mg/L 的混合液分别做单溶质吸附及多溶质竞争吸附静态试验。土壤与溶液的相比为 1:10,振荡吸附 12 小时以上后离心分离取上清液测量体积和浓度(用原子吸收仪测)。

按下式计算分配系数 K_d 。

$$K_d = \frac{(C_0 - C_i) V_i / G}{C_i}$$

$$= \left(\frac{C_0}{C_i} - 1 \right) \frac{V_i}{G} \text{ (ml/g)}$$

式中: C_0 为溶液初始浓度 (mg/L); C_i 为经土壤吸附后溶液的溶度 (mg/L); V_i 为经土壤吸附后溶液的体积 (ml); G 为土壤的重

表 1 溶质吸附 K_d 计算结果 (ml/g)

元素 土壤	Pb	Hg	Cd	As	Cr
亚沙土	1.53×10^3	15.73	4.00	0.70	0.50
亚粘土	2.40×10^3	22.03	12.63	1.02	0.70

表 2 多溶质*竞争吸附 K_d 计算结果 (ml/g)

元素 土壤	Pb**	Cd	As	Cr	原液 pH	吸附后 溶液 pH
沙 土	α	339.5	38.0	1.78	3.21	7.5
亚沙土	α	1776	116.3	2.80	3.21	7.8
亚粘土	α	480	37.31	7.21	3.21	6.4

* 吸附后液 Hg ppm 级未检出, ppb 分析 Hg 样不够,故 Hg 未得结果。

** Pb 吸附后液 PPb 级未检出, $C_i = 0$,故 Pb 的 K_d 为无穷大(α)。

1) 参加工作的还有和树庄及赵洪望同志。

量。

2. 试验结果和讨论 结果见表 1 和表 2。

从表 1 看出, 单溶质 K_d 顺序是: $Pb > Hg > Cd > As > Cr$; 亚粘土 $>$ 亚沙土。由表 2 得知, 酸性金属盐溶液经北方土壤吸附后 pH 值接近或达到中性, 符合饮用水标准。竞争吸附 K_d 顺序的总趋势未变。即主要带负电荷的土壤胶体对金属阳离子的吸附力总是大于金属阴离子。另外溶液浓度过高, K_d 值反而下降, 表明土壤容量有一定限度。

(二) 形态的测定

1. 抽提液 分别配制 1 mol KNO_3 液、0.005 mol DTPA^[1] (二乙三胺五乙酸) 及 1 mol HNO_3 液作各形态抽提液。

2. 试验方法 将测定单溶质 K_d 后的土壤依次用纯水、各种抽提液在 1:5 的相比下振荡抽提 1 (纯水) 及 2 (其他抽提液) 小时。离心分离后取上清液用原子吸收仪测定其浓度。

3. 测定结果及讨论 结果见表 3。从表 3 可知, 水溶态顺序: $Cr > As > Hg > Cd > Pb$, 亚沙土 $>$ 亚粘土; 可交换态顺序: $Cd > Hg > As > Cr > Pb$, 土壤顺序随各元素而异; 可给态顺序: 亚沙土 $Pb > Hg > Cd > As > Cr$, 亚粘土 $Hg > Pb > Cd > As > Cr$; 残留态顺序: $Pb > Hg > Cd > As > Cr$ 。即 Pb 、 Cd 、 Hg 等阳离子形态转化大于 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 AsO_4^{3-} 等阴离子。尤以 Pb 为甚, 90% 以上的水溶态转化为稳定的可给态及残留态。Hg 的可给态较突出占 30% 以上, 但水溶态比 Cd 多, 有向地下水迁移的可能。 Cd 的可交换态占 50% 以上, 居五种元素之首。 Cr 和 As 的形态大部分未变仍为水溶态, 尤其 Cr 占 90% 以上, 故易向下迁移。

几种形态的稳定性为: 残留态 $>$ 可给态 $>$ 可交换态 $>$ 水溶态。根据其形态数量, 可排出土壤对各元素吸附强弱顺序: $Pb > Hg > Cd > As > Cr$, 与分配系数顺序吻合。

表明吸附率与稳定性的一致性。

(三) 价态的测定

1. 样品制备及测定 将 50ml 五种金属浓度为 5g/L 的试液分别加入 5g 亚粘土, 间歇振荡 60 小时。离心倾去上清液, 土壤在 105℃ 烘干。冷却后加固化剂并搅匀。固化剂配方: 环氧树脂 618* (E51 分子量 403, 100 份); 70* 酸酐 (77 份); N·N-甲基苄胺 (1 份)。在 100℃ 及 140℃ 下分别固化 2 和 6 小时。冷却后将土样锯成 2mm 薄片磨光和抛光后用电子能谱仪测定 eV, 根据峰值 eV 判定其价态。

2. 测定结果及讨论 结果见图 1—6 及表 4。

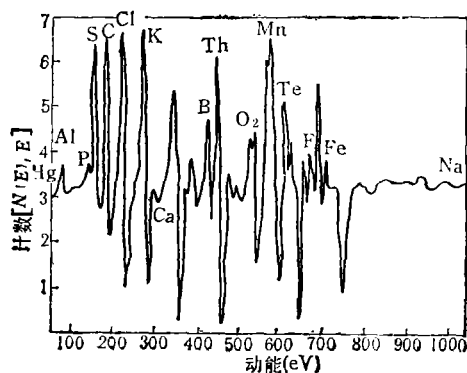


图 1 土壤中各成份电子能谱

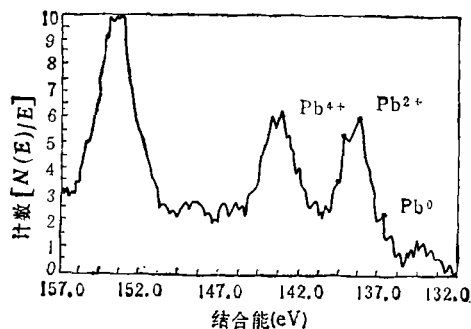


图 2 各种价态铅能谱

表 4 表明, 除 Hg 、 As 外, 余者在土壤中价态都有变化, 以 Pb 为甚。 Pb^{2+} 既有部分还原为 Pb^0 , 又有部分氧化为 Pb^{4+} 。因土壤既有 O_2 (见图 1) 又有具还原性的有机物。 Cd^{2+}

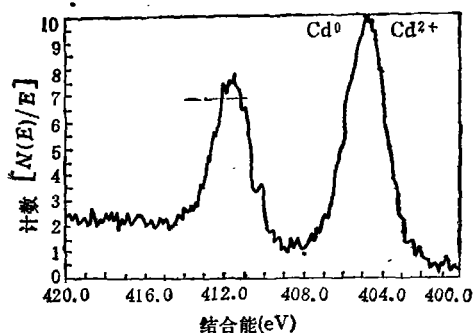


图3 各种价态镉电子能谱

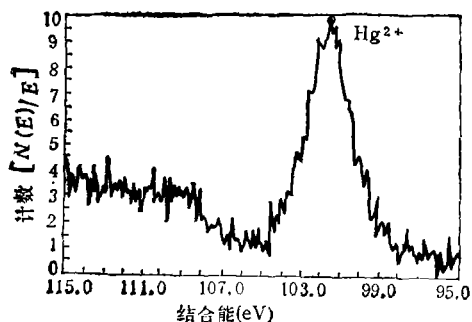


图4 汞电子能谱

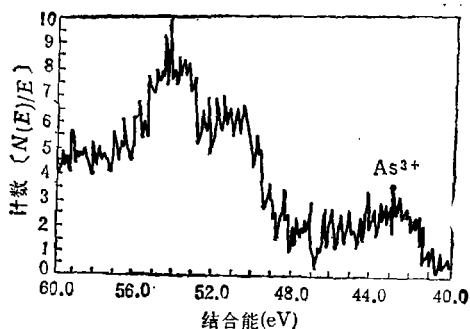


图5 砷电子能谱

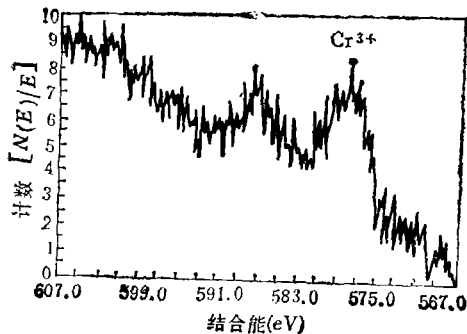


图6 铬电子能谱

表4 五种金属元素在土壤中的价态

元素	峰值电子伏特 (eV)	价 态
Pb*	136.8, 138.3, 139.2	Pb ⁴⁺ , Pb ²⁺ , Pb ⁰
Cd	404.8, 405	Cd ⁰ Cd ²⁺
Hg	101.7	Hg ²⁺
As	42.8~43	As ³⁺
Cr	577.5	Cr ³⁺

* 两次测定结果相同

也有被还原为 Cd⁰ 的,因二者仅差 0.2eV,两峰难分开,只能从其他试验结果推断 Cd⁰ 不多。Cr⁶⁺ 有极少部分被还原为 Cr³⁺,与土壤中 OH⁻ 生成 Cr(OH)₃,沉淀成为土壤中的残留态。测出价态转化能明白土壤对它们的吸附行为。如 Hg²⁺ 的氢氧化物及硫化物的溶度积都小于 Pb²⁺ 和 Cd²⁺,土壤对 Hg²⁺ 的吸附力应强于 Pb²⁺ 和 Cd²⁺,但铅却相反,大于汞。假如 Pb²⁺ 的价态未变,则与化学理论相悖。现测出 Pb⁰ 与 Pb⁴⁺ (溶度积小于 Hg²⁺) 稳定性都比 Hg²⁺ 高,所以土壤对铅的吸附大于汞。

(四) 吸附后土壤成分及面分布分析

1. 样品制备 大致同价态测定,但溶液浓度以金属计为 50g/L;样品抛光后真空蒸碳。

2. 分析方法 在 S-450 仪上移动样品位置,找出有待测元素,如 Pb 的总观察面,分析能检出成分的百分率。然后在总观察面上找出 Pb 含量多处(屏幕上白点密集)将其定位放大,再测可检出成分的百分率。从两观察面 Pb 及其他成分百分率的变化,可判断 Pb 在土壤中分布的均匀程度及吸附它的主要土质成分。在待测元素的观察面上用 JSM-U₁ 仪还能拍出各成分在土壤中分布轮廓的照片。从中也能分析出待测元素被吸附的土质成分。

3. 试验结果及讨论 从照片与表 5 看出,试验土壤为蒙脱石及伊利石。Pb、As、Hg 在土壤中分布不均匀,Pb 更突出。含量

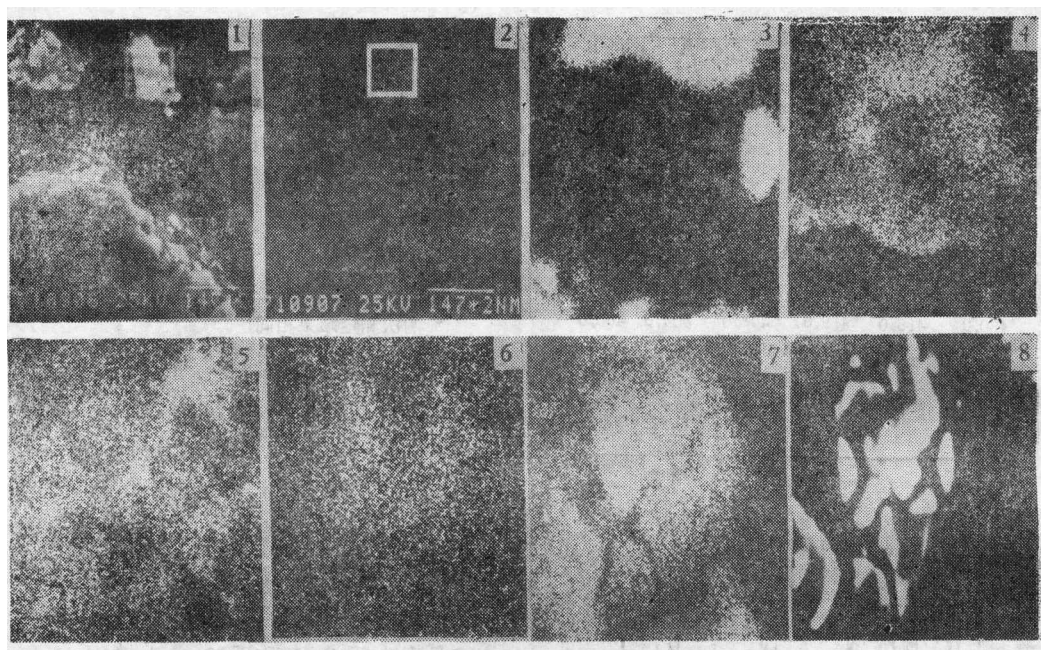


图 7 五种金属在土壤中的面分布

- (1) 土壤形貌及 Pb 含量多处定框照片
 (2) Pb 的面分布照片
 (3) Hg 的面分布照片
 (4) Si 的面分布照片(与 Hg 同一观察面)
 (5) Cd 的面分布照片
 (6) As 的面分布照片(集中分布在中部,其余为曝光过强的噪音)
 (7) Cr 的面分布照片(均匀分布在土粒上)
 (8) Cr 观察面土粒形貌

表 5 五种金属在土壤中的面分布分析

样品 元素	Pb		Hg		Cd		As		Cr	
	总观察面	Pb 含量多处	总观察面	Hg 含量多处	总观察面	Cd 含量多处	总观察面	As 含量多处	总观察面	Cr 含量多处
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Pb	18.94	90.24								
Hg			11.09	45.57						
Cd					29.60	33.03				
As							7.64	52.53		
Cr									1.57	1.88
Al	5.67	3.50	7.37	48.63	28.13	17.20	7.01	6.70	5.97	14.93
Si	59.53	3.72	56.62	2.46	14.09	28.33	66.51	3.10	78.99	73.93
K	12.07	1.00	3.41	0	1.48	0	11.68	0	6.35	4.56
Na					3.57	2.89				
Ca			5.93	0	4.37	0	3.71	21.97	1.80	0.27
Mg							0	5.40		
Cu	0.46	0.51							1.57	0.92
Fe	2.92	1.04	4.43	0	2.27	0	3.45	10.30	3.73	3.45
Ti										
Cr			11.15	3.33	16.48	20.55				

表 6 土壤对五种金属元素吸附机理推论

元素	pb	Hg	Cd	A ⁺	Cr
物理吸附	(1) 由物理引力(静电及范德华力)或机械阻滞吸附(0.4%以下). (2) 与带负电荷的土壤胶体及腐殖质进行离子交换吸附(1%以下). (a) 与土壤胶体吸附表达式⁽¹⁾ $\begin{array}{c} \text{Ca}^{++} \text{ Mg}^{++} \\ \text{土壤胶体} \\ \text{K}^{+} \text{ Na}^{+} \end{array} + 5\text{pb}^{++} \rightleftharpoons \text{pb}^{++} \begin{array}{c} \text{Ca}^{++} \text{ Mg}^{++} \\ \text{土壤胶体} \\ \text{K}^{+} \text{ Na}^{+} \end{array} + \text{pb}^{++}$ (b) 与腐殖质离子交换表达式⁽²⁾ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2-\text{R}-\text{C} \end{array} + \text{Pb}^{++} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{Pb} \end{array} + \text{H}^{+}$	(1) 同左(11--24%). (2) 同左(15--24%)表达式类似左.	(1) 同左(3--9%). (2) 同左(55--60%).	(1) 同左(61--81%). (2) 与带正电荷土壤胶体及有机质进行离子交换被吸附(12--24%) (a) 与土中 Al、Fe 氢氧化物进行离子交换表达式如下 $\begin{array}{c} (\text{Al}, \text{Fe}) \cdot \text{OH}_2^{+} + \text{AsO}_4^{3-} \\ \rightleftharpoons (\text{Al} \cdot \text{Fe})\text{OH}_2\text{AsO}_4 \\ (\text{b}) \text{ 与腐殖质离子交换式} \\ \text{RNH}_3^{+} + \text{AsO}_4^{3-} \\ \rightleftharpoons \text{RNH}_2\text{AsO}_4 \end{array}$	(1) 同左(90%以上). (2) 同左(8%), 表达式类似左.
化学吸附	(3) 生成腐殖质或富里酸铅络合物或螯合物⁽¹⁾被吸附(18~56%) 可用下式表达⁽²⁾ $\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{Pb} + 4\text{A}^{+} \longrightarrow \text{A}-\text{Pb}-\text{A} \end{array} \begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array} \begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array} \begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array}$ 络合剂 螯合剂 $\text{pb} + 2\text{A}^{+} \longrightarrow \text{A}-\text{pb}-\text{A}$ 金属螯合物	(3) 生成腐殖质或富里酸汞盐被吸附(14--17%) (4) 生成如 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 或 HgS 等难溶化合物被吸附(15--24%).	(3) 生成腐殖质或富里酸镉盐被吸附 (4) 生成如 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 或 CdS 等难溶化合物被吸附(17--26%).	(3) 与土中有机物生成络合物被吸附(0.2%以下). (4) 与 Ca^{++}、Mg^{++} 等生成如 $\text{Ca}(\text{AsO}_4)_2$ 难溶化合物被吸附(15%).	(3) Cr^{++} 还原为 Cr^{3+} 生成如 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 难溶化合物被吸附(1%以下).
物理化学吸附	(4) 生成二价及四价铅的难溶化合物如 $\text{pb}(\text{OH})_2$ 及 $\text{pb}(\text{OH})_4$ 被吸附 (5) 被土中有机物还原为 pb^0 而沉积在土(壤)粒上 44~82%				

多处 Pb 的百分率为 90.24% 比总观察面 18.94% 约高 5 倍。其次是 As 和 Hg 两观察面百分率分别为 52.5%、7.64% 和 45.5%、11.0%。

Cr 和 Cd 分布较均匀,两观察面百分率接近,各为 1.80%、1.57% 和 33.03%、29.6%。

由表 5 及照片还得知,吸附 Pb, Hg 和 Cr 的主要成分是 Al; Cd 为 Si; As 则是 Ca。有趣的是 Hg 面分布的左下侧正好是 Si 土粒的外轮廓,表明 Hg 还吸附在 Si 的表面。

一般面分布不均的元素土壤对它的吸附力强。As 则例外,因其集中吸附在 Ca 上, Ca 在土壤中比 Al、Si 的量少得多,不足以增强其吸附力。

二、土壤吸附五种金属元素的机理推论

表 6 说明, Pb、Hg 化学吸附占优势,前者侧重于化学沉淀和沉积(还原为金属)占 80% 以上(亚粘土),后者与土生成络合物为突出占 30% 以上。Pb 的物理及物化吸附甚微均在 1% 以下,而 Hg 此两种吸附约为 30—40%, 故土对 Pb 的吸附大于 Hg。Cd 主要是物化吸附占 50% 以上,其次是化学吸附 30—40%。Cr、As 大部分为物理吸附, Cr 更甚之(90% 以上),其次是物化及化学吸附(因 Fe、Al 的氢氧化物、氧化物及粘土矿物等表面带正电荷的胶体与 AsO_4^{3-} 和 CrO_4^{2-} 进行离子交换以及生成 $\text{Ca}(\text{AsO}_4)_2$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 等难溶化合物)。

三、结 语

本次研究证实,主要带负电荷的土壤胶

体对 Pb^{2+} 、 Pb^{4+} 、 Hg^{2+} 及 Cd^{2+} 等正离子的吸附强于 AsO_4^{3-} 和 CrO_4^{2-} 等负离子。然而由于它们进入土壤后形态转化不同,虽同为正离子或负离子,相互之间也有很大差别,使其吸附机制不尽相同。前者以物化及化学吸附为主,后者多为物理吸附。总之,形态变化愈大,残留态所占比例愈高,分配系数则越大,在土壤中的迁移力则越差。对地下水污染的威胁就小,而对作物污染的可能性则大。而形态的变化在很大程度上又受价态变化的影响。因此研究有毒金属在土壤中的迁移转化规律,必须包括质变和量变两方面,否则不能全面认识问题。

根据研究结果,笔者认为对铅、镉、汞等污染物重点是防止其对作物的污染;而对迁移力很强的六价铬和砷除防止它们对作物污染外,还应特别注意它们对地下水的污染。有鉴于此,含有五种有毒金属的工业废水,在污灌前最好经过具有 Al、Si、Ca 和 Mg 等成分的工业废渣(如煤炉渣)过滤,六价铬还需在滤前还原为三价铬以便沉淀、过滤去除。

参 考 文 献

- [1] 南京农学院,土壤农化分析,229 页,农业出版社,北京,1982 年。
- [2] 北京林学院,土壤学上册,196—197 页,中国林业出版社,北京,1982 年。
- [3] 福斯, H. P 著,唐耀先等译,土壤科学原理,126 页,农业出版社,北京,1984 年。
- [4] 斯尼茨尔·M, S. V. 汉,吴奇虎等译,环境中的腐殖物质,154—155 页,化学工业出版社,北京,1979 年。
- [5] Hayes·M·H·B, M·Stacey and J·M·Thompson, In isotopes and Radiation in soil organic Matter studies, p75, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1968.

(收稿日期:1988 年 5 月 7 日)

Transport and Transformation of Some Heavy Metals in Soil and Research of Their Adsorption Mechanism

Yang Chongjie (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing)

Transport and transformation of Pb, Hg, Cd, As and Cr in soil and their adsorption mechanism researched by using scanning electron microscope and electron energy spectrometer is presented in this paper. The results show that the speciation and valence states of the five metals and their distribution in soil are different. The adsorption rates and stability are orderly as follows: Pb Hg Cd As Cr. The mechanism observed in the experiments is that Pb and Hg are adsorbed chemically, Cd physicochemically, and As and Cr physically in majority. (See pp. 2—8)

Influence of Different Conditions upon Denitrification in Soil

Jiang Te'ai, Tang Yida et al. (Dept of Geography, Peking University, Beijing)

The purpose of this paper is to study the influence of denitrification in soil under different conditions, which include anaerobic intensity, pH value, organic matter contents and temperature. Data obtained show that velocity of denitrification is logarithmically proportional to time. Adjusting pH values and constantly supplying organic matter will keep continuity of denitrification. N_2O , the product of denitrification, is quantified by using gas-chromatography and ethyne is used as an inhibitor. The results of the experiment describe the regularity of denitrification mechanism in soil. (See pp. 13—19)

Experimental Study of Integrated Treatment of Nitrobenzene Solution by Activated Carbon Absorption with γ -Irradiation

Liu Xiaosha and Yang Jingtian (Institute of Nuclear Energy, Tsinghua University, Beijing)

The principal purpose of this paper is to describe degradative effect of nitrobenzene solution by using γ -irradiation with activated carbon. The static experimental results showed that decomposition of nitrobenzene was related to the dose rate as well as initial concentration and pH value of the solution. At same absorbed dose, lower dose rate, higher initial concentration and pH 7.7 of the solution could obtain higher degradative effect of nitrobenzene. The results of dynamic treatment of γ -irradiation with activated carbon absorption of nitrobenzene were much better than irradiation of absorption alone. (See pp. 20—22)

A Preliminary Study of Characteristics of Oil Adsorbed on Sediment in the Minjiang Estuary

Wang Hong and Ye Changming (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing); *Li Jie* (Fuzhou Environmental Monitoring Station, Fujian Province)

The adsorbent characteristics of oil, a hydrophobic stickum, on sediment in the Minjiang Estuary have been presented in this paper. It was investigated that adsorbent process of oil particulates existed in non-molecular state, that herein conformed to Freundlich isotherm equation. The correlation coefficient is more than 0.980. The kinetic and thermodynamic characteristics and silt effect almost accorded with general adsorbent process. (See pp. 23—26)

An Experimental Study on Fluoride Pollution of Ground Water Caused by Coal Ashes

Huang Caihai and Yang Lijuan (Shaanxi Provincial Institute of Environmental Protection, Xi'an)

Fluorides in coal ashes dumped outside of a coal-fired power station may contaminate ground water in process of leaching by rainfall. This paper presents an experiment of leaching by simulated rainfall under different conditions of pH and temperatures. The results showed that fluoride concentration in leaching liquid was higher than 3 mg/L, thus it would contaminate ground water at shallow level. Disolubility of fluorides from coal ashes was higher in summer season and in pH 4. (See pp. 26—29)

Influence of Parameters on Inhibitory Concentration in Algae Bioassay

He Linhua (Hunan Provincial Institute of Environmental Protection, Changsha)

Two species of unicellular green algae inhibited by two organic toxicants with six bioassay parameters were studied in the experiment. The biological implication of each selected parameter, sensitivity to the toxicants and reliability for practice have been discussed in the paper. (See pp. 32—37)

Organic Vapour Abatement with Catalytic Bed Heated by Far-Infrared Radiation

Xu Kangju et al. (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University); *Gu Qishun* (Research