



重金属在环境中的迁移(下)

陈 静 生

(北京大学地理系)

三、络合作用与重金属迁移

在自然环境中存在着多种多样的天然与人工合成的无机与有机配位体。它们能与重金属生成稳定的络合物(或螯合物),对重金属在环境中的迁移有很大的影响。

(一) 环境中的无机配位体 对重金属的络合作用

环境中(天然水与土壤中)最常见的无机配位体是 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^- ,在某些情况下还有氟、硫化物与磷酸盐等。它们均能取代水合重金属离子中的配位水分子,而与重金属生成络离子。如它们可以与铜生成 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ 、 CuCO_3^0 、 $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 CuSO_4^0 、 CuCl^+ 、 CuCl_2^0 、 CuCl_3^- 等络离子,可以与镉生成 $\text{Cd}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ 、 CdCl^+ 、 CdOHCl^0 、 CdSO_4^0 等络离子。

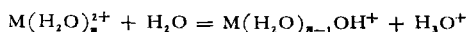
对某些重金属来说,很少见到它们在水环境中以简单离子形式存在,而主要以各种络离子形式存在。如在富氧的淡水中,汞主要以 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 和 HgCl_2^0 的形式存在,在海水中主要以 HgCl_3^- 和 HgCl_4^{2-} 的形式存在。又如,在海水中锌的主要存在形式是 $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$,铅的主要存在形式是 $\text{Pb}(\text{OH})^+$,镉的主要存在形式是 CdCl_2^0 和 CdCl_3^- 等等。

近年来在金属环境化学的研究中,人们特别注意羟基络合作用与氯离子的络合作用,认为这两者是影响一些重金属盐难溶盐类溶解度的重要因素,能大大促进重金属在环境中的迁移。兹分别略作介绍。

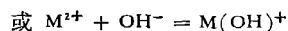
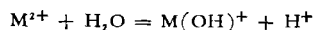
1. 羟基络合作用及其对 重金属迁移的影响

羟基对重金属的络合作用实际上是重金属离子的水解反应。重金属与碱金属和碱土金属不同,能

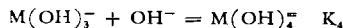
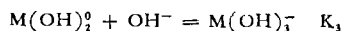
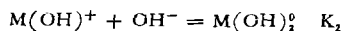
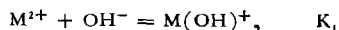
在较低的 pH 值下水解。在水解过程中, H^+ 离开水合重金属离子的配位水分子:



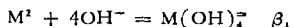
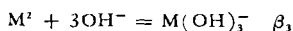
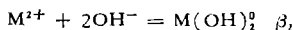
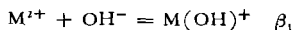
对这一过程也有用如下方式表示的:



重金属的水解是逐步进行的,其过程可表示为:



式中 K_1 — K_4 是络合物逐级生成常数。在实际计算中为方便起见,通常习惯以总生成反应代替逐级反应:



β_1 — β_4 为络合物总生成常数。

K_1 — K_4 与 β_1 — β_4 的相互关系如下:

$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

H. C. H. Hahn 和 W. Kroontje 对 Hg、Cd、Pb、Zn 的水解作用进行了研究(1973),指出了在无其它离子影响时,其羟基络离子的生成与 pH 的关系:

Hg^{2+} 在 pH2—6 范围内水解,在强酸性水中汞的主要形式是 $\text{Hg}(\text{OH})^+$,至 pH6 时主要是 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 。

Zn^{2+} 在 pH6 时为简单离子, pH7 时有微量 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 生成, pH8—10 时以 $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$ 占优势, pH11 以后可生成 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 与 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 。

Cd^{2+} 在 pH8 以前为简单离子, pH8 时开始生成

$\text{Cd}(\text{OH})^+$, pH8.2—9.0 时达峰值, pH9 时开始生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$, 至 pH11 时达峰值。

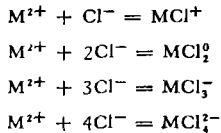
Pb^{2+} 在 pH6 以前亦为简单离子, 在 pH6—10 时, 以 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 占优势, pH9 时开始生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 。

H. C. H. Hahne 等人的研究表明, 羟基与重金属的络合作用可大大提高重金属氢氧化物的溶解度, 如根据相应的氢氧化物的溶度积计算, 水中只可能存在 0.861ppm 的 Zn^{2+} 和 0.039ppm 的 Hg^{2+} 。然而, 当生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 时, 水中的总溶解锌可达 160ppm, 总溶解汞可达 107ppm, 由于天然水中存在着多方面的阻止重金属增长的因素, 也许在实际样品中难以测到这样的高值, 但羟基络合作用对重金属迁移能力的影响却是无可置疑的。

2. 氯离子络合作用及对重金属迁移的影响

与其它无机配位体相比, 氯离子被认为是天然水中重金属的最稳定的络合剂。它对金属迁移作用的影响近年来为许多研究者所注意。

环境中的氯络重金属离子主要有以下几种形态:



氯与重金属络合的程度, 既决定于 Cl^- 的浓度, 也决定于重金属与 Cl^- 的亲合力。 Cl^- 对 Hg^{2+} 的亲合力最强。不同配位数的氯络汞离子都可在较低的 Cl^- 浓度下生成。当氯的浓度仅为 10^{-3}M ($35 \times 10^{-6}\text{ppm}$) 时即开始生成 HgCl^+ , 当 Cl^- 的浓度大于 $10^{-2.5}\text{M}$ ($1.1 \times 10^{-3}\text{ppm}$) 时生成 HgCl_2^0 。这样低的 Cl^- 浓度几乎在所有的淡水和正常土壤中都可以遇到。当 Cl^- 的浓度大于 10^{-2}M (350ppm) 时便生成 HgCl_3^- 和 HgCl_4^{2-} 。而 Zn 、 Cd 、 Pb 的情况则有所不同。它们的氯络离子的生成必须在较高的 Cl^- 浓度下。 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的 MCl^+ 型络离子的生成必须在 Cl^- 大于 10^{-3}M (35ppm) 时, MCl_2^0 与 MCl_3^- 型络离子的生成必须在 Cl^- 大于 10^{-1}M (3500ppm) 时。氯离子对上述四种重金属络合力的顺序为: $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Zn}$ 、 Pb 。

Hahne 等指出, 在盐碱土壤溶液中, Cl^- 的含量高达 1200—2900 毫克当量/升 (42600—103000ppm), 在此情况下, Hg 以 HgCl_2^0 为主, Cd 、 Zn 、 Pb 也均可生成 MCl_2^0 、 MCl_3^- 和 MCl_4^{2-} 型的络离子。但这种土壤的 pH 值通常为 8—9, 在此情况下, 重金属也可发生水解作用, 生成羟基络离子。此时, 羟基络合

作用与氯离子络合作用之间发生竞争。 Hahne 对这两种作用的联合平衡进行了计算指出, 在 $\text{pH} = 5$, $\text{Cl}^- = 350—60,000\text{ppm}$ 时, Hg^{2+} 和 Cd^{2+} 主要为氯离子所络合, 而 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 主要为羟基所络合。

氯离子络合作用对重金属迁移的影响主要表现为: 1) 可大大提高难溶重金属化合物的溶解度。对 Zn 、 Cd 、 Pb 的化合物来说, 当 $\text{Cl}^- = 1\text{M}$ 时, 溶解度增加 3—39 倍。而对氢氧化汞和硫化汞来说, 其溶解度分别增加 10^5 倍和 3.6×10^7 倍。甚至当 $\text{Cl}^- = 0.0001\text{M}$ (3.5ppm) 时, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 和 HgS 的溶解度也分别增加 55 倍 408 倍。 2) 由于氯络重金属离子的生成, 可使胶体对重金属的吸附作用减弱, 对汞尤为突出。当 $\text{Cl}^- \geq 10^{-3}\text{M}$ 时无机胶体对汞的吸附作用显著减弱。 D. W. Newton 等的研究表明, 氯离子能明显地降低班脱土对汞的吸附作用, 尤其是在 pH 值较低时 (图 8)。当 $\text{Cl}^- > 10^{-1}\text{M}$ 时, 班脱土对汞

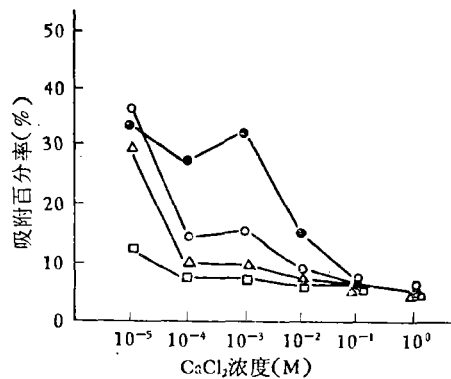


图 8 氯化物对班脱土吸附 Hg^{2+} 的影响
汞的起始浓度 $= 10^{-6}\text{M}$ (D. W. Newton 等, 1976)

●——pH7.0 ○——pH6.0
△——pH5.0 □——pH4.0

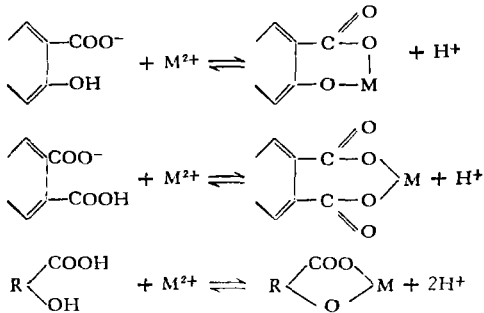
的吸附就微乎其微了。鉴于氯离子在提高汞化合物溶解度方面的作用, 曾有一些研究者 (如 Feick 与 Johansson 等, 1972) 提出过应用 NaCl 和 CaCl_2 等盐类消除沉积物中汞污染的可能性。

(二) 环境中的有机配位体对重金属的螯合作用

许多天然有机质, 如植物残体、泥炭、厩肥、土壤腐殖质、微生物代谢产物及动植物生活过程中所分泌的有机物, 都含有一些螯合配位体。许多人工合成的有机质, 如洗涤剂、农药、各种离子与非离子的表面活性剂中也都含有一些螯合配位体, 它们能与重金属生成一系列稳定的可溶性和不溶性的螯合

物。在上述所有这些物质中，腐殖质被认为是环境中的最重要的螯合剂。它几乎存在于一切土壤和天然水中，对重金属在环境中的迁移有极大的影响，所以本节中重点讨论一下腐殖质的螯合作用。

腐殖质能起螯合作用的基团主要是分子侧链上的各种含氧官能团： $-\text{COOH}$ ， $-\text{OH}$ ，可能还有 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{NH}_2$ 等。当羧基的邻位有酚羟基时，或两个羧基相邻时，对螯合特别有利。腐殖质金属螯合物的形成可用下式表示：



环境中的几乎所有金属离子都有与腐殖质形成螯合物的能力。但从螯合物的稳定性看，各种离子之间却有很大差异。一般说，属于过渡元素的各种重金属，如 Cu、Zn、Fe、Mn 等都是较强的螯合物形成体。土壤腐殖质螯合金属能力的顺序为： $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Hg} > \text{Cd}$ (A. Hasler)。

据 Rashid M. A 测定，从海洋沉积物中分离出来的腐殖质对金属离子的螯合量在 40—205 毫克/克之间，平均为 97—150 毫克/克。海洋沉积物腐殖质对混合溶液中重金属的选择螯合量分别为 Cu——67.4 毫克/克，Zn——26.1 毫克/克，Ni——17.4 毫克/克，Co——9.6 毫克/克，Mn——5.6 毫克/克。

腐殖质对金属离子的螯合作用与吸附作用是同时存在的。一般认为，当金属离子浓度高时以交换吸附作用为主，而在低浓度时以螯合作用为主。Riccardo Riffaldi 等研究了从 Tuscany 的灰化土、黑色石灰土及地中海褐色土中分离出的三种腐植酸对 Cd^{2+} 的螯合与吸附作用。他们通过一系列吸附与解吸实验证明，大约有 50% 的 Cd^{2+} 以离子交换方式被吸附，另 50% 的 Cd^{2+} 为腐殖质所螯合。

腐殖质螯合作用对重金属迁移的影响决定于所形成的螯合物是难溶的抑易溶的。当腐殖质与重金属形成难溶螯合物时便降低重金属的迁移能力。当腐殖质与重金属形成易溶性螯合物时便促进重金属的迁移。在腐殖质组成中胡敏酸与金属离子形成

的螯合物一般是难溶的。如胡敏酸与铁、铝螯合产生沉淀。胡敏酸与锌生成的螯合物也是难溶的。富啡酸与金属离子形成的螯合物一般是易溶的。

Rashid 等指出，环境中的重金属污染物与腐殖质生成的可溶性稳定螯合物能够有效地阻止重金属作为难溶盐而沉淀。腐殖质与 Fe、Al、Ti、U、V 等金属离子形成的螯合物易溶于中性、弱酸性、弱碱性环境中，使这些元素以螯合物形式迁移。当缺乏腐殖质时它们便析出沉淀。

四、氧化还原作用与重金属迁移

氧化还原作用是自然环境中普遍存在的现象，在天然水、底泥和土壤的化学反应中占有重要的地位，制约着重金属在环境中存在的形态和迁移能力。

(一) 自然环境的氧化还原电位

在自然环境中氧化还原作用进行的方向和强度在很大程度上决定于环境的氧化还原电位。环境的氧化电位愈高，表示环境中氧化剂的浓度愈大，氧化能力愈强。

自然环境是一个由水、土、气、生物等环境要素构成的统一整体，也是一个由许多无机的和有机的单氧化还原体系所组成的复杂的氧化还原体系。计算表明，当有数个单氧化还原体系同时存在时，则复合体系的电位界于各个单体系的电位之间，而接近于含量较高的单体系的电位。如果某一单体系的

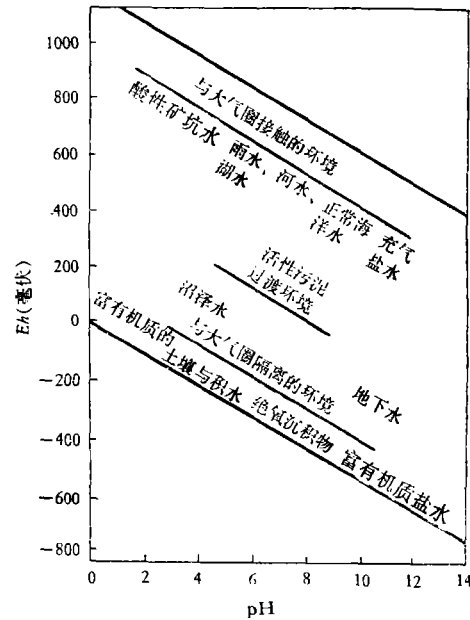


图 9 自然环境各部分在 Eh-pH 坐标中的位置 (根据 Jame O. Leckie 1974)

数量较其它单体系高得多，则复合体系的电位将几乎等于存在量多的单体系的电位。这一含量较多的体系称为“决定电位体系”。对于自然环境这个复杂的体系而言，在一般情况下，氧体系是决定电位体系、在含有大量有机质的环境中，有机质体系也是决

定电位体系。

除氧体系与有机质体系外，铁、锰、硫等是自然环境中广泛分布的变价元素，在某些情状下，它们也能决定电位体系。至于微量的变价元素，如重金属铜、汞、钒、铬等，由于其含量甚微，对环境体系的氧

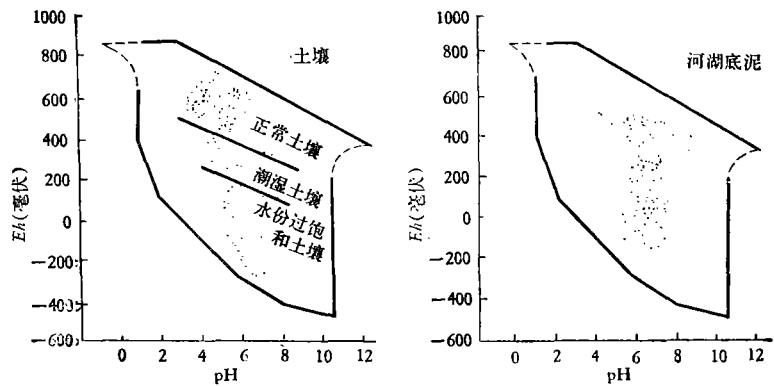


图 10 土壤和河、湖底泥的 pH-Eh 范围
(根据 Л. Г. М. Баас Беккинг)

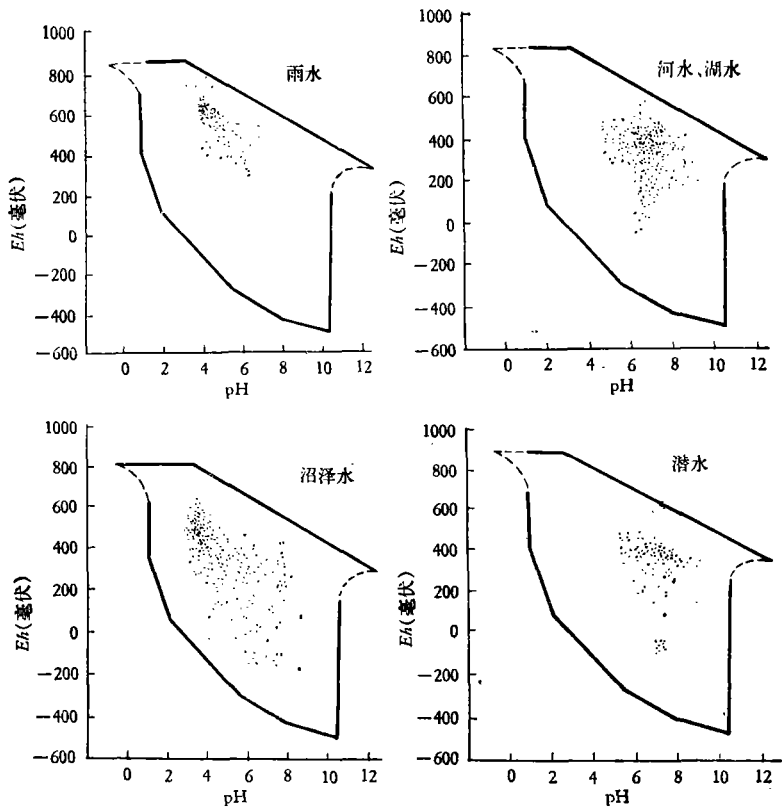


图 11 陆地水的 pH-Eh 图
(根据 Л. Г. М. Баас Беккинг 等, 1968)

化还原电位不起多大作用,相反地,正是整个环境的电位制约着它们在环境中的行为。

环境体系的氧化还原电位与pH值有一定关系,在一般情况下,每降低一个pH值,电位约升高0.06伏。由此可绘出电位(Eh)与pH的座标图。

图9所示为自然环境各部分在Eh-pH座标图中的相对位置。图10至图11是L. G. M. Baas等根据大量实测资料所标绘的不同天然水、土壤及底泥的Eh、pH范围。

(二) 环境的氧化还原条件对重金属迁移的影响

有一些重金属元素在氧化条件下有较高的迁移能力,另一些在还原条件下有较高的迁移能力。铬、钒等元素在高度氧化条件下形成易溶性的铬酸盐与钒酸盐,具有很高的迁移能力,而在还原条件下这些元素变成难溶性化合物而不能迁移。相反地,像铁、锰等元素在氧化条件下形成溶解度很小的化合物,难于迁移,而在还原条件下形成溶解度很大的化合物易于迁移。

在自然界,氧化环境和还原环境的交界线具有重要的地球化学意义。由于这里氧化还原电位发生剧变,使重金属在环境中的行为也发生剧变。在这些地方常可形成某些重金属的富集地带。如含有六价铬的电镀废水排入富含有机污染物(还原性)的水体时, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 便被迅速地还原为 Cr^{3+} 而被吸附或生成沉淀。又如氧化性很强的酸性含汞废水,当其排入富含 H_2S 的还原环境时,即生成 HgS 沉淀而富集起来。

A. И. Перельман 根据环境中游离 O_2 、 H_2S 及其它氧化剂和还原剂存在的情况,将自然环境划分为氧化环境、不含 H_2S 的还原环境、含 H_2S 的还原环境三种基本类型。重金属在这三种不同的环境中具有不同的迁移特征。

氧化环境,指富含游离 O_2 的环境,有时也含有其它的强氧化剂。这类环境在碱性条件下, Eh 略高于零,通常大于 +0.15 伏,最高达 0.6—0.7 伏,在酸性条件下, $\text{Eh} > +0.4—0.5$ 伏。这类环境具有强氧化能力。在这种环境中,钒、铬等处于高氧化态,形成可溶性的铬酸盐、钒酸盐等,具有高的迁移能力。在这种环境中铁、锰等形成高价难溶化合物,迁移力很低。

不含 H_2S 的还原环境,指缺乏游离 O_2 和具有丰富有机质的弱矿化水环境。这种环境的 Eh 值在酸性条件下小于 0.5 伏,在碱性条件下小于 0.15 伏,

在这种环境中,当氧化还原电位很低时,可使钒和铜还原($\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$)。

含 H_2S 的还原环境,指不含游离 O_2 和其他强氧化剂而含大量 H_2S 的环境。这种环境的 Eh 值低于 O_2 , 甚至低到 -0.5—-0.6 伏。在这里 H_2S 的含量有时可达 2 克/升甚至更多,从而导致形成各种难溶的硫化物沉淀(如 PbS 、 ZnS 、 CuS 、 HgS 、 CdS 、 NiS 、 CoS 等),阻止这些元素的迁移,使其富集于底泥中。

(三) 铬和汞在环境中的氧化还原特征

在常见的重金属中,铬和汞在环境中的行为受氧化还原作用的制约较大。

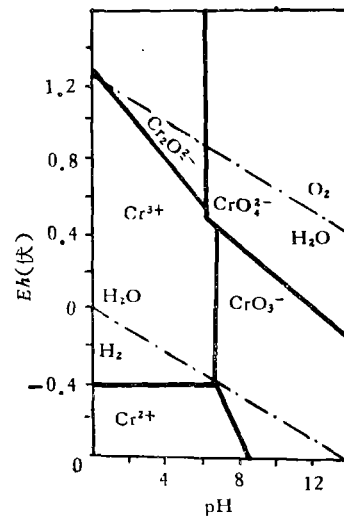
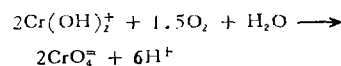


图 12 铬化合物的 Eh-pH 图解 (25°C)
(根据 Garrels and Christ, 1965)

环境中的铬主要有两种价态: +3, +6, 其中正三价最稳定。图 12 是 Garrels 和 Christ 所计算的铬化合物在 Eh-pH 图中的稳定场。Перельман 曾指出,在自然界的强酸性环境中不存在六价铬化合物。因为存在这种化合物必须具有很高的氧化还原电位(>1.2 伏),而这样高的电位在自然界是不存在的。在自然界的弱酸性与碱性条件下可以存在六价铬化合物。这里的条件可以保证三价铬向六价铬的转化。如在 $\text{pH} = 3$, $\text{Eh} = 0.4$ 伏的某些干旱荒漠土壤中曾发现有可溶性的铬钾石(K_2CrO_4)及其它矿物存在。

在 $\text{pH} 6.5—8.5$ 的环境中三价铬转化为六价铬的反应为:



在正常 pH 的天然水中三价铬和六价铬可以相互转化。天然水中的六价铬可被二价铁离子、溶解性硫化物和某些带巯基的有机化合物还原。天然水中的三价铬可以被 MnO_2 氧化,也可被水中的溶解氧低速氧化。鉴于此情况,很多学者建议,铬的水质标准应根据总铬,而不能像过去一样只根据六价铬来制定。

R. J. Bartlett 等对土壤中的三价铬与六价铬的相互转化问题进行了研究。他们指出,根据通气土壤的氧化还原电位,土壤中的三价铬有可能被氧化为六价铬,但在实验中未能观察到此现象。而土壤中的六价铬可被腐殖质还原,施入的粪肥(如牛粪)在一定 pH 值下,也可能使六价铬还原。

环境中的汞有三种价态: 0, +1, +2。在水环境中最常见的是正二价和零价。与其它金属相比,汞的重要特点在于能以零价形态(元素汞)存在于大气、土壤和天然水中。这是因为汞具有很高的电离势,转化为离子的倾向小于其它金属。曾有许多学者对汞化合物在 pH-Eh 座标中的稳定场进行了研究,本文列举的是 Jame O. Leckie 等所提供的图解。

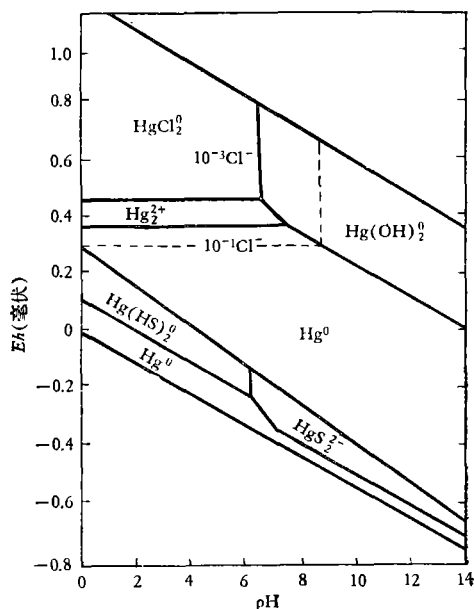


图 13 水相汞的稳定场
(25°C, 1 atm, SO_4^{2-} 10^{-3}M , Cl^- 为 10^{-3}M 或 10^{-1}M) 虚线表示 HgCl_2^0 丰富带(根据 Jame O Leckie 等, 1974)

其一表示水相中汞的稳定场(图 13),另一表示固相汞的稳定场(图 14)。从图上可十分清楚地看出,在正常天然水和土壤的 Eh、pH 范围内,汞可以元素汞的形式也可以二价汞的形式 ($\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 和 HgCl_2^0) 存在。

Jensen 和 A. Jernelöv 对自然界中各种价态汞之间的转化问题进行了研究。他们指出,在自然界的还原条件下,二价汞离子可被还原为元素汞,在好气条件下, *Pseudomonas* 细菌也能将 Hg^{2+} 转化为 Hg^0 。在自然环境中由 Hg^0 转化为 Hg^{2+} 的反应能否进行决定于环境的氧化还原电位。由 Hg^0 转化为 Hg^{2+} 所需的电位可由下式计算出来:

$$Eh = 850 + 30 \lg \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{\alpha}$$

式中 α 是二价汞和有效络合剂结合的键能系数。有机质与汞生成的络合物键能很强, $\alpha > 10^{11}$ 。据 Jernelöv 研究,当用水体中合理的汞离子浓度数值代入上式的话,则可以发现,当水体中存在游离氧和有机质时,元素汞氧化为二价汞离子的作用即可发生。

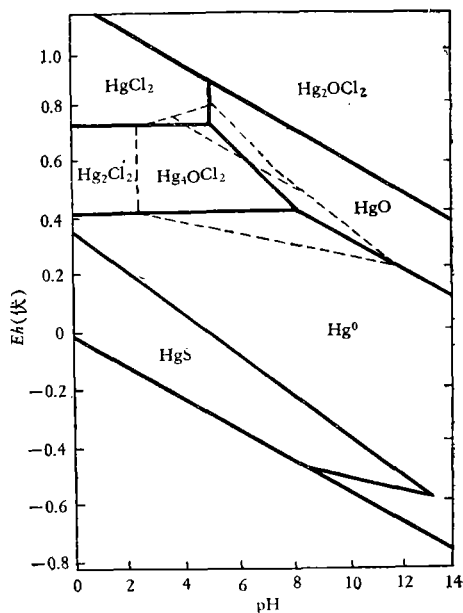


图 14 固相汞的稳定场
(25°C, 1 atm, SO_4^{2-} 与 Cl^- 各为 10^{-3}M)
(根据 Jame O Leckie 等, 1974)