环境地球化学

陈静生　邓宝山
陶　澍　程承旗
编著

海洋出版社



封面设计：郭子芳

ISBN 7-5027-0623-2/X·12

环境地球化学

陈静生　邓宝山
陶　澍　程承旗　编著

海洋出版社
1990年·北京

内 容 简 介

本书是陈静生教授根据自己长期以来从事环境地球化学教学和研究工作的经验、心得，综合国内外近期来在环境地球化学方面的研究成果编著而成的。全书共12章，系统地阐述了环境地球化学的基本原理，元素及化学污染物在环境中的迁移转化规律，以及地球化学环境与地方病等。该书是一本内容丰富，具有总结性和理论性的专著，与国内外已出版的同类著作相比，内容更为系统、全面和深入。适应于从事地球化学、环境科学和环境保护工作的科技人员，以及有关的大专院校师生参考。

责任编辑　朱志军
责任校对　刘兴昌

环境地球化学
陈静生　邓宝山
陶　澍　程承旗　编著
*
海洋出版社出版（北京市复兴门外大街1号）
新华书店北京发行所发行　昌平建华印刷厂印刷
开本：787×1092　1/16　印张：22.25　字数：500千字
1990年4月第一版　1990年4月第一次印刷
印数：1—1200
*
ISBN 7-5027-0623-2/X·12　　¥：12.00元

序

各学科的交接处经常是新学科的生长点。地质科学的发展也不例外。较早期，地质学与生物学结合产生了古生物学、地史学、地层学等；地质学与力学结合产生了地质力学、大地构造学等；地质学与化学结合产生了矿物学、岩石学、地球化学等。本世纪70年代以来，地质学与环境科学结合产生了环境地质学与环境地球化学等。当时我在一篇关于讨论环境科学的文章中曾谈及环境地质学与环境地球化学将在环境科学体系中占有重要的地位。但当时，我国环境科学研究工作刚刚开始，资料有限，理论欠成熟，尚不可能对环境地球化学这一分支研究领域作出具体深入的阐述。时至今天，仅短短十几年时间，在党和国家的高度重视下，我国环境科学的发展十分令人欣慰。各分支学科从无到有，发展壮大。大多数分支研究领域已各自形成一套初步完整的思想理论体系和工作方法，逐渐走向成熟。环境地球化学也不例外。陈静生同志撰写的《环境地球化学》一书是我国这个新研究领域内的第一本专著，标志着我国环境地球化学的发展已走向一个系统化、理论化的新阶段。

环境地球化学作为地质学在环境科学中的一个新生长点，其所以具有旺盛的生命力，是和地球化学本身发展的特点分不开的。地球化学成为一个独立完整的学科体系，是近代物理学、化学的许多最新研究成果与地质学不断结合的产物。化学中先进的物质结构理论与物质成分分析测试手段的发展和应用，及对元素原子核内微观结构、同位素组成与化学反应能量特征的认识，极大地促进了地球化学从最初的经验统计阶段向晶体化学和元素原子历史研究阶段的发展，使之逐步完善，成为今天较为成熟和系统的地球化学理论。地球化学的这种积极吸收其他学科最新成果，不断充实自身的显著特点，决定了这一学科所具有的生命力和直接为社会服务的应用性。二次世界大战后，现代原子能工业和国防尖端工业的兴起，大量需求稀有及放射性元素等新资源，元素地球化学和同位素地球化学的发展，直接为满足这些要求作出了贡献。在大范围的区域找矿工作中，勘探地球化学的工作方法成为十分有效的找矿手段。随着航天技术的突飞猛进，天体地球化学、实验地球化学应运而生，直接为宇宙开发服务。70年代以来，人类面临日益严峻的环境污染和生态系统平衡破坏的威胁。为应付这一挑战，与其他学科一道，地球化学又开始了新的耕耘，开拓出了一块直接为人类生产、生活和健康服务的崭新领域——环境地球化学。

实践证明，环境地球化学在揭示各种化学物质在生态系统物质循环过程中的迁移转化规律，评价环境质量，查明环境对污染物的净化和容纳能力，阐明人类自身生存和自然环境的依存关系的实质等方面，都有着独到的、重要的意义，是环境科学领域中的一支强有力的分支学科。

环境地球化学不仅与地质学和环境科学有关，也与自然地理学密切相关。在本世纪50年代，在地球化学与自然地理学之间产生了一门新的边缘学科——景观地球化学。这门学科研究原子在景观中的迁移历史，研究组成景观的各要素之间的地球化学联系。陈静生同志自50年代以来长期在北京大学地理系从事景观地球化学与风化壳和土壤地球化学的教学与研究工作；70年代以来从事环境地球化学的教学与研究工作；多次撰文讨论与此有关的问题；并曾有机会在国外就这一领域的问题进行较长时间的考查和研究。本书是他长期从事这方面教

学、研究工作的心得和经验总结。

本书系统地阐述了环境地球化学的基本原理，并把许多与环境和环境保护有关的问题系统化，是一本很好的带有总结性和理论性的专著。本书反映了国际上当前环境地球化学研究的进展。与近期国际上出版的同类著作相比，内容更为系统、全面和深入，尤其是对元素及化学污染物质在环境中迁移转化规律的阐述，具有自己的特色，很值得从事或关心地球化学与环境科学工作的同志们一读。

特此为序，谨衷心祝愿环境地球化学这一年青而又充满生机的学科，在为国民经济发展和人民健康服务的事业中作出更大的贡献。

刘东生

1988年11月

前　言

环境地球化学是一门新兴的边缘学科。近年来国外出版了数本环境地球化学著作，一些大学开设了环境地球化学课程。但各学者对这门新学科内容的理解侧各有侧重。如A.A. Beyc所著《Геохимия Окражающей Среды》（1976）主要阐述组成人类环境的四个地球化学系统（大气系统、水系统、土壤-生物系统和表层岩石圈系统）中化学元素分布与迁移的原理。John A.C.Fortescue等所著《Environmental Geochemistry》（1980）阐述的主要是Б.Б.Полынов、А.Е.Перельман和М.А.Глазовская等在景观地球化学方面研究的成果。美国堪萨斯大学地质系开设的环境地球化学课程，主要介绍地球物理和地球化学的原理与方法在环境污染问题研究中的应用。美国在一些与环境地球化学有关的专刊和丛书中，主要刊登地球化学环境与人体健康方面的研究成果。

自70年代初以来，我国的地质学家、地球化学家，如刘东生、涂光炽、洪业汤、李长生等，也曾对这门新兴学科的内容、任务和发展提出了自己的看法。作者自50年代以来，在北京大学从事景观地球化学的教学和研究工作；自1975年以来讲授环境地球化学课程，热心于这门新学科的发展，曾多次撰文探讨关于这门学科的某些理论与方法问题。1981—1982年，作者在美国堪萨斯大学环境工程教研室与地球化学教研室进修和工作期间，曾在Ernest E.Angino教授帮助下，比较广泛地查阅了与此有关的各方面的文献。总结国内外近期研究进展，融会吸收各国学者的见解，拟定了本书的写作大纲和系统。

我写作本书的目的是企图为这门有广阔前景的学科的发展尽菲薄之力。本书以阐述有关问题的基本原理为主，着重吸收和反映当前国际上研究的进展，并注意吸收和反映国内学者在有关问题上的研究成果。

我衷心地感谢在本书写作过程中从各方面给我以帮助的美国堪萨斯大学地球化学教授E.E.Angino、环境工程教授R.E.MoKinneg、中国科学院地质研究所研究员及我校兼职教授刘东生、环境化学研究所研究员汤鸿宵、贵阳地球化学研究所副研究员洪业汤和邓宝山、国家海洋局环保司前司长朱文学及我系我教研室的领导、同事和同学们。

由于作者水平有限，书中定有许多不完善和错误之处，敬希指正。

陈静生

1986年11月于北京大学

目　录

绪　论……（1）
一、什么是地球化学……（1）
二、什么是环境科学……（1）
三、什么是环境地球化学……（1）
第1章　元素的起源、丰度及其在地球与地壳中的分布……（6）
一、恒星演变与元素的核合成……（6）
二、元素的宇宙丰度……（8）
三、元素在地球和地壳中的分布……（14）
四、元素在地壳中的存在形态……（17）
第2章　岩石圈表生自然体的地球化学……（21）
一、原生矿物的化学风化过程……（21）
二、粘土矿物的结构、性质，分类和形成……（28）
三、风化壳发展过程中的元素迁移特征……（36）
四、成土过程中元素迁移特征……（39）
五、大陆沉积物中化合物的水成淀积作用……（47）
六、我国土壤和第四纪沉积物中化学淀积物的形成和地理分布规律……（51）
第3章　水圈地球化学……（59）
一、水分子的组成、结构和特性……（60）
二、影响水圈溶质成分的因素……（65）
三、天然水中主要离子的来源、反应、含量和存在形态……（71）
四、天然水中的主要气体成分……（85）
五、各类陆地水体离子组成特征……（90）
第4章　大气圈地球化学……（98）
一、大气圈的结构……（98）
二、大气圈的化学组成……（100）
三、低层大气圈化学成分的演化与地球化学循环……（104）
四、高层大气化学……（110）
第5章　生物圈地球化学……（114）
一、生物圈的结构……（114）
二、生命起源与主要生命过程的化学……（117）
三、生物圈元素组成特征……（123）
四、生命元素的分类……（131）
五、元素在生物体内的功能和分布……（133）
第6章　影响元素在环境中迁移的主要地球化学参数与外部条件……（137）
一、若干基本概念……（137）

二、影响元素在环境中迁移的主要地球化学参数……（139）
三、环境的酸碱条件与元素迁移……（147）
四、环境的氧化-还原条件与元素迁移……（153）
五、区域自然地理条件与元素迁移……（160）
第7章　元素在环境中迁移的主要物理化学作用……（169）
一、沉淀-溶解作用与元素迁移……（169）
二、水解作用与元素迁移……（175）
三、络合、螯合作用与元素迁移……（181）
四、吸附作用与元素迁移……（188）
第8章　若干重金属在环境中的迁移转化作用和影响……（196）
一、概述……（196）
二、汞在环境中的迁移转化作用和影响……（201）
三、镉在环境中的迁移转化作用和影响……（216）
四、砷在环境中的迁移转化作用和影响……（223）
五、铅在环境中的迁移转化作用和影响……（229）
六、铬在环境中的迁移转化作用和影响……（235）
第9章　有机物在环境中的降解作用与影响……（246）
一、有机物的化学氧化作用……（246）
二、有机物的生物化学氧化作用……（249）
三、代表性耗氧有机物的生化降解过程……（259）
四、耗氧有机物的降解与水体溶解氧平衡……（265）
五、耗氧有机物的降解与水体富营养化作用……（270）
第10章　化学农药在环境中的迁移转化作用和影响……（275）
一、概述……（275）
二、农药在土壤中的迁移、降解和残留……（276）
三、农药在植物体内的代谢和残留……（289）
四、农药对动物的危害及其在动物体内的代谢与浓集……（294）
五、农药在人体内的积累和对健康的危害……（297）
第11章　酚、氰在环境中的迁移转化作用和影响……（303）
一、酚类化合物……（303）
二、氰化物……（317）
第12章　地球化学环境与地方病……（325）
一、概述……（325）
二、地球化学环境与地方性甲状腺肿……（328）
三、地球化学环境与地方性氟病……（331）
四、地球化学环境与克山病……（336）
五、地球化学环境与大骨节病……（344）

绪　论

一、什么是地球化学

自从瑞士科学家Schönbein(1838)第一次提出“地球化学”一词到现在已经有150年历史了。在整个19世纪，地球化学处于积累资料的经验科学阶段。至本世纪，由于欧、美及苏联许多科学家的努力，使地球化学逐渐发展成为现代理论科学。地球化学是研究地壳和地球的化学成分以及元素在其中分布、分配、集中、分散、共生组合及其迁移规律和演化历史的科学[1]。

第二次世界大战以后，现代工业蓬勃发展，尤其是宇宙飞行器上天，开拓了宇宙化学的新领域。地球化学与其他学科相结合，形成了许多新的研究方向。其中，已经比较成熟和正在迅速发展的分支学科有：岩石圈地球化学、海洋地球化学、成矿作用地球化学、元素地球化学、同位素地球化学、生物地球化学、有机地球化学、区域地球化学、宇宙化学及应用地球化学等。本书所讨论的环境地球化学是，70年代以来形成的地球化学的一个新的分支学科。

二、什么是环境科学

环境科学作为一门新兴的正在发展中的科学，人们对它的对象、任务和研究范围等尚无统一的认识。这是不足为怪的。因为任何人对环境及环境科学的理解，不能不受到他们先前的生活经验、专业知识范围、兴趣及对环境质量和生活质量要求等各种因素的影响。但是无疑地，环境科学的内容十分广泛，综合性很强，是一个多科性的科学领域。作者趋向于接受P.W. Purdom等(1980)所下的比较朴素的定义，即：“环境科学是应用多种学科的知识和理论来研究环境与管理环境的科学(图1)”[2]。研究环境科学的目的是：(1)保护人类，使之免于各种环境因素的负影响；(2)保护环境(局部的和全球的)，使之免于人类活动的负影响；(3)为保护人类健康和提高生活水平而不断地改善环境质量。

三、什么是环境地球化学

环境地球化学作为一门新兴的边缘学科，其内容范围远比环境科学单纯和狭窄。但其涉及面仍然较广，综合性同样很强，人们对它研究的对象、任务和内容同样地缺乏一致的认识。

A.A.Беус等(1976)认为，环境地球化学主要研究组成人类环境的4个地球化学系统(大气系统、水系统、土壤与生物系统、表层岩石圈系统)中化学元素分布与迁移的原理[3]。John A.C.Fortescue等(1980)所著《环境地球化学》一书中阐述的主要是

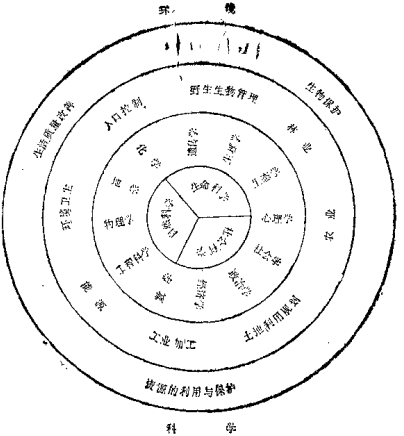


图 1　环境科学与相邻学科的关系

是Б.Б.Поляков、А.И.Перельман和М.А.Глазовская等在景观地球化学方面研究的成果[4]。美国堪萨斯大学地质系开设的“环境地球化学”课程，主要介绍地球物理和地球化学的原理与方法在环境污染问题研究中的应用[5]。在美国有一些与环境地球化学有关的专刊和丛书中，主要刊登地球化学环境与人体健康关系方面的研究成果。

涂光炽（1973）在“关于环境科学”一文中指出：“地球化学是研究各种元素在地球中运动、分散、富集规律的学科。……所谓环境污染，从地球化学的角度去看，无非是一些人为的金属元素、非金属元素、各种无机和有机化合物叠加在自然界这些物质运动的基础之上而已。因此，一些研究地球化学的指导思想、工作方法也可以用于研究环境问题。这就必然导致环境科学与地球化学的密切结合，从而导致了环境地球化学这一门新的分支学科的产生。”[6]

刘东生和李长生（1977）指出：“环境地质学（也称环境地球化学）的主要内容是研究生命演化的地球化学，即研究无机环境的化学组成变化与生命演化，以及与人类健康的内在联系。当前，它着重研究化学污染物质在环境中的热力学、地球化学和生物化学过程，探索环境质量的内部结构和运动规律，建立近代环境污染演化趋势及其对人类健康影响的环境学理论”。[7]

自1975年以来，作者在北京大学地理系讲授“环境地球化学”课程[1]，曾撰文探讨关于环境地球化学的某些理论与方法问题[8]，并为中国大百科全书环境科学卷撰写“环境地球

1）陈静生，环境地球化学（上），北京大学讲义，1975。

化学”条目[9]。1981—1982年作者在美国匹兹堡大学地质系地球化学教研室和土木工程系环境工程教研室学习和工作期间，曾在Ernest E. Angino教授帮助下，比较广泛地查阅近20年来与环境地球化学有关的各方面的文献。总结国内外近期研究进展，融会吸收各国学者的见解，提出环境地球化学的定义，即：环境地球化学是研究环境中化学物质（天然的和人为释放的）的迁移转化规律及其与环境质量和人类健康关系的学科。

据作者的认识，环境地球化学主要包括下列三方面的内容：

（1）研究人类环境的地球化学性质：从地球化学角度看，人类赖以生存的地球表面环境可以区分为5个地球化学系统：表层岩石圈系统、大气系统、水系统、土壤-生物系统、技术系统。这些系统是在地质历史过程中逐步演化和依次产生的。它们的化学性质不断地发生变化，尤其是到了近代，其变化的速度与强度大大加剧。人类用自己强大的技术力量大规模地改变了自然界的面貌。许多地壳深部的化学物质被发掘出来了，越来越多的自然界本来不存在的化合物，被从实验室和从生产中合成出来。它们中的一部分不可避免地被散布到环境中。在原来环境物质循环的基础上，叠加了这些新的物质，对人类环境质量产生了严重影响。环境地球化学的重要任务之一在于及时地研究现代环境化学变化的过程和趋势。在原来地球化学的基础上，更加深入地研究组成人类环境的各个系统（岩石圈表层系统、大气系统、水系统、土壤-生物系统等）的地球化学性质。

（2）研究污染物质在环境中的迁移转化规律：人为散发的污染物质在环境中不是固定不变的，而是不断地发生着空间位置的移动和存在形态的转化，这种迁移转化的结果，可以向着有利的方向发展，如污染物质被稀释、扩散、分解，甚至消失；也可以向着不利的方向发展，如在某些条件下积累起来，转为持久的或生污染源。

污染物质在环境中可以通过各种化学作用（如溶解-沉淀、水解、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作用）不断地改变其存在形态。污染物的存在形态不同，其毒性往往不同。如在水介质中，六价铬的毒性大于三价铬；铜的铬离子的毒性小于简单铜离子。且铬离子愈稳定其毒性愈小。污染物的存在形态不同，生物对它的吸收作用也不同。如底栖无脊椎动物对水体底泥中铜的吸收作用，与底泥中铜的总含量没有相关性，而与某些地球化学相中铜的含量（可交换态铜和易还原态铜）有良好的相关性，说明这两种地球化学相的铜易为生物所吸收。所以，在环境污染研究中，只研究污染物的总量是不够的，而必须对其形态进行研究。

在具体环境中，污染物的存在形态决定于环境的地球化学条件，如环境的酸碱条件、氧化还原条件、环境中胶体的种类和数量、环境中有机质的数量和性质等。地球化学的研究表明，在地球表面上的每一特定地区均有其特有的地球化学条件和性质，所以应用地球化学的原理和方法，能够较好地阐明污染物质在环境中的迁移转化规律。进行这方面问题的研究有助于评价环境质量，预测环境质量变化的趋势；有助于了解自然界对污染物质的同化能力和承纳量，从而合理地利用自然净化能力；有助于制定环境标准和制定改造已被污染的环境的措施。

（3）研究环境元素与生命元素之间的关系，及环境中与生命有关的化学物质对生物体和人体健康的影响：这曾是地球化学的另一个分支学科——生物地球化学的内容。更确切地说，环境地球化学是在生物地球化学的基础上发展起来的。

关于环境元素和生命元素的关系，早在本世纪40年代，对生物地球化学的研究即指出：

（1）有机体中所含的化学元素与生物圈中所存在的化学元素成正比；（2）组成有机体的主要元素都是生物圈中容易形成气体和水溶性化合物的元素。60年代，美国地球化学家埃利克·汉密尔顿等测定，并在对数坐标中比较了岩石和人体血液中60多种元素的丰度后发现，除了原生质中的主要成分（碳、氢、氧、氮）和岩石中的主要组分（硅）外，人体组织中元素的丰度和地壳中的丰度两者有惊人的相关性。这一情况向人们揭示了一个真理，即人类并不是超自然的特殊物质，而是地壳物质演化的产物。人体的组成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、并通过遗传、变异等过程建立了动态平衡的结果。显然，近代人类释放到环境中的各种各样的化学物质，必将以不同的程度输送给生物和人体。当机体组织不能忍受这些物质时，就可能产生严重的后果。由于汞污染引起的"水俣病"和由于镉污染引起的"骨痛病"就是这方面突出的例子。

环境地球化学在这方面的任务，不仅研究现代环境化学组成的变化与生物体、人体化学组成和人类健康的联系，而且在更广阔的地质背景上研究宇宙元素、地壳元素、海洋元素和生命元素之间的关系，研究生命过程的地球化学演化等问题。

环境地球化学与相邻学科的关系：环境地球化学在研究污染物质的迁移转化规律方面，与环境化学有一定的重叠性，在研究地球化学过程与生命过程之间的联系方面，与环境生物无机化学有一定的重叠性。环境化学和环境生物无机化学几乎是与环境地球化学同时诞生的环境科学的另外两个边缘分支学科。环境地球化学与它们的区别在于，那两门学科从微观方面，即从物质结构和反应机制方面来揭示污染物质在环境中的运动、变化过程，从生命体内的结构和生理功能的关系方面来揭示生命与环境之间的内在本质联系。而地球化学则侧重于从宏观方面，在一定程度上，从宏观与微观两方面相结合，来揭示污染物质在全环境中的转移、循环和分布，来揭示生命过程与地球化学过程之间的联系，并将此两方面的问题放在作为行星的地球物质演化的总背景上进行考察。

环境地球化学研究方法：研究环境地球化学通常采用两类方法：现场调查研究法与实验室模拟实验研究法。应用这两种方法均在于获得可靠的实际地球化学资料。

在现场调查研究中，科学地确定取样地点最为重要。取样点必须有代表性和有足够的数量。为查明化学物质在环境中的迁移转化特点，通常采用共轭布点法。所谓共轭布点法，指同时对各种有关联的环境要素作对比取样分析。如在研究风化壳的化学成分时，同时采集流经这种风化壳的河水的样品进行分析；在研究土壤的化学成分时，同时采集生长在这种土壤上的植物样品进行分析，这样就能获得关于环境各要素间存在着密切的地球化学联系的资料，就可以了解所研究的化学物质在全环境中的迁移状况。

现场调查研究法，只能说明所研究的物质在环境中迁移作用的结果，而不能说明这种结果发生的原因和机制。为了说明化学物质在环境中迁移作用的机制，必须在实验室内配以简单的或复杂的模拟实验，即在人工设计的环境中进行某一过程的观测研究。设计时所采用的环境参数既要服从实验目的，也要尽可能地接近环境现场的实际情况。

现代分析测试技术的应用是研究环境地球化学的基础。在环境地球化学研究中，已采用的现代分析测试技术有：中子活化分析法、火花源质谱法、化学电离质谱法、用电感耦合等离子体源的原子发射光谱法、无火焰原子吸收光谱法、X射线荧光光谱法、电子探针法、化学分析电子能谱法、阳极溶出伏安法、差示脉冲极谱法和气相色谱法等。进行环境地球化学研究要求分析测试方法的灵敏度要高，准确度要好，基体反应要小，要能进行多元素分析。

应用数学方程，可以定量地更完善地刻划元素在环境中的迁移运动规律，有助于对这方面的问题进行预测预报。

参 考 文 献

[1] John A.C., 1980, *Environmental Geochemistry*, Springer-Verlag.

[2] P. Walton Furdom, Stanley H. Anderson, 1980. *Environmental Science*, Charles E. Merrill Publishing Co. A Bell & Howell Company

[3] Беус, А.А.Н. Грабовская, Н.В.Тихонова, 1976. Геохимия Окружающей Среды.

[4] John A.C. Fortescue, 1980, *Environmental Geochemistry*, Springer-Verlag.

[5] The University of Kansas, 1979/1980, Undergraduate Catalog, p.74.

[6] 徐光炽，1973，七十年代自然科学领域中的一个新生长点——环境科学，环境地质与建设，科学出版社。

[7] 刘东生，李昌生，1977，环境地质学与人体健康，环境科学情报资料，第一期。

[8] 陈静生，1980，关于环境地球化学，环境科学研究与建设，科学出版社。

[9] 陈静生，1983，环境地球化学，中国大百科全书环境科学卷，中国大百科全书出版社。

[10] Iain Thornton, 1983. *Applied Environmental Geochemistry*, Imperical College, London U.K.

[11] David H. Speidel, Allen F. Agnew, 1982, *The Natural Geochemistry of Our Environment*, Westview Press.

[12] Fairbridge, R.W.1972, *The Enayclopedia of Geochemistry and Environmental Science*, Van Nostrand Peinhold.

第1章　元素的起源、丰度及其在地球与地壳中的分布

构成人类环境和人类自身的基本物质是元素。在地壳和地球大气圈中已经发现了90种元素——指周期表中^{92}U以前除^{43}Tc和^{61}Pm以外的所有元素。另外，有15种元素已被人工合成出来或在其他宇宙物质中被发现。人们难免要问，构成宇宙和人类环境的元素是怎样生成的。人们还发现，构成环境的元素有些丰度值很高，而另一些却很低，如地壳中丰度最大的元素氧（47%）比丰度最小的元素氡（7×10^{-16}%）大10^{17}倍。这是由什么原因引起的呢？本章就关于元素起源和丰度的某些近代知识，以及地球和地壳中元素的丰度特征与存在形式作出介绍。

一、恒星演变与元素的核合成

元素的起源与宇宙起源有关。关于宇宙起源，现代一般认为，原来存在于宇宙空间的原始物质发生凝聚，形成了原始星云。原始星云中的气体和尘埃进一步凝聚，产生了几十亿颗恒星。目前这一个过程仍在持续着。

据研究[1]，氢是宇宙中最丰富的元素，并且认为，最原始的宇宙几乎全部是由氢元素构成的。目前，大多数天体物理学家均接受这样的理论，即宇宙中比氢和氦重的元素，都是在恒星演化过程中在恒星内部由氢和氦通过热核反应合成的。现代天体物理理论认为，恒星的演化和元素的合成过程开始时是这样的：在宇宙的某些区域，氢、氦和其他原子或分子由于随机过程使密度增大，产生重力引力，从而开始缓慢的凝聚过程。当引力势能转变为动能时，原子运动的速度增大。随着物质密度增高，上述区域内温度升高。当温度达得10^7—10^8K时，敲活障碍被克服，从而开始了核热反应。首先进行的反应是由氢原子聚变为氦原子的反应，叫做氢燃烧：

$$\begin{aligned}
&{}^1_1H + {}^1_1H \rightarrow {}^2_1H + \beta^+(\text{正子}) + \nu(\text{中微子})\\
&{}^2_1H + {}^1_1H \rightarrow {}^3_2He + \gamma(\gamma\text{射线})\\
&{}^3_2He + {}^3_2He \rightarrow {}^4_2He + 2{}^1_1H\\
&\overline{4{}^1_1H \rightarrow {}^4_2He + 2\beta^+ + 2\gamma + 2\nu}
\end{aligned} \qquad (1\text{-}1)$$

上述反应为质子对质子的反应（称p-p反应）。反应的顺序：先是两个质子反应生成重氢，重氢再和质子反应生成不稳定氦（${}^3_2He$），接着两个不稳定氦之间发生反应生成稳定氦（${}^4_2He$）并放出两个质子。故其总结果是4个质子聚变为1个氦原子，同时放出两个中微子、两个正子和发出两次γ射线。

假如星体特别大，且其凝聚气体中含有少量${}^{12}_6C$时，则发生催化核反应，称为碳-氮循环（或β循环）。这也是氢燃烧的一种反应：

$$
\begin{aligned}
&{}^{12}_{6}C+{}^{1}_{1}H\gamma\rightarrow\gamma+{}^{13}_{7}N\xrightarrow{\beta_{+}}\gamma+{}^{13}_{6}C\\
&{}^{13}_{6}C+{}^{1}_{1}H\rightarrow{}^{14}_{7}N+\gamma\\
&{}^{14}_{7}N+{}^{1}_{1}H\rightarrow\gamma+{}^{15}_{8}O\ \beta^{+}+\nu+{}^{15}_{7}N\\
&{}^{15}_{7}N+{}^{1}_{1}H\rightarrow{}^{4}_{2}He+{}^{12}_{6}C\\
&\overline{4{}^{1}_{1}H\rightarrow{}^{4}_{2}He+3\nu+2\beta^{+}+2\gamma}
\end{aligned}
\qquad (1\text{-}2)
$$

在这一反应系列中，不稳定的核素如${}^{13}_{7}N$和${}^{15}_{8}O$迅速地被分解，而稳定性核素（如${}^{12}_{6}C$、${}^{14}_{7}N$和${}^{15}_{7}N$）在很长时间内可供质子轰击。另外应注意，在这里${}^{12}_{6}C$虽然是碳-氮循环第一步反应的反应物，但在最后一步反应中又被产生出来，因此，${}^{12}_{6}C$在循环中是作为催化剂而存在的。

在恒星演化中，氢燃烧阶段称之为主序星阶段。在这一阶段，氢燃烧释放出来的能量使原子运动的速度进一步加快。在此条件下，重力场的解体过程将为不断增大的光压所抵消。因此这一阶段通常可以稳定地存在几十亿年。当有较大量和较密集的氦原子产生出来时，它们偏向于向星体内部集中，形成一个显著地不同于外层氢燃烧区域的内壳（图1.1）（J. W. Moore, 1976）[1]。当内壳温度达10^{8}K和密度达10^{5}克/厘米^{3}时，氦燃烧的激活障碍被克服，从而开始了氢聚变为碳和氧的过程，称为氦燃烧。

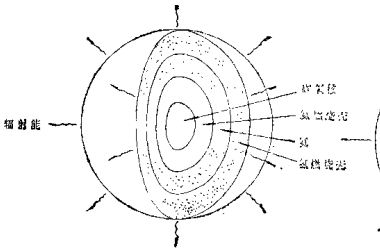


图 1.1 红巨星阶段的恒星的结构
（同时具有氢燃烧壳与氦燃烧壳）

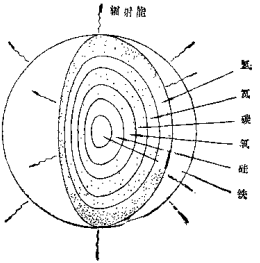


图 1.2 超新星爆炸前恒星的结构

$$
\begin{aligned}
&{}^{4}_{2}He+{}^{4}_{2}He\rightarrow{}^{8}_{4}Be+\gamma\\
&{}^{8}_{4}Be+{}^{1}_{1}H+\rightarrow{}^{9}_{5}B+\gamma\\
&\qquad{}^{9}_{5}B\rightarrow{}^{8}_{4}Be+\beta^{+}+\nu\\
&{}^{8}_{4}e+{}^{4}_{2}He\rightarrow{}^{12}_{6}C\\
&{}^{12}_{6}C+{}^{4}_{2}He\rightarrow{}^{16}_{8}O
\end{aligned}
\qquad (1\text{-}3)
$$

恒星演化的这一阶段称为红巨星阶段。只有大的恒星能较长时间地停留在这一阶段（几亿年）。如果恒星的质量大到超过太阳质量的3.5倍以上时，足够的势能将使星体内壳的温度再度升高，碳和氧的密度（浓度）也将增高，从而开始较重核之间的反应，生成Na、Si、S、P等。

$$^{12}_{6}C+{}^{12}_{6}C\rightarrow\begin{cases}{}^{20}_{10}Ne+{}^{4}_{2}He\\ {}^{23}_{11}Na+{}^{1}_{1}H\end{cases}\qquad(1\text{-}4)$$

$$^{16}_{8}O+{}^{16}_{8}O\rightarrow\begin{cases}{}^{28}_{14}Si+{}^{4}_{2}He\\ \text{或}\\ {}^{31}_{15}P+{}^{1}_{1}H\\ \text{或}\\ {}^{31}_{16}S+{}^{1}_{0}n\end{cases}\qquad(1\text{-}5)$$

当温度达到≈3×10^{9}K时，实际上将有足够的动能去克服所有核反应的激活障碍，可以合成从Fe、Ni直到Pu以前的所有元素。恒星的这一演化阶段称为超新星阶段（图1.2）（J. W. Moore，1976）[1]。在超新星阶段，质子、中子和各种核子之间达到一种平衡，同时释放出大量能量。所有核均逐渐地转变为稳定核，恒星体内部的重力引力大大增强。这样就有机会从星体外层突然吸入大量H、He和其他轻元素，一起进行核燃烧反应，从而引起超新星爆炸，这样就结束了恒星的一生。恒星的演化图式如图1.3（F. A. Horne，1978）[2]。我国古代天文学家在1054年曾观察到过超新星的爆炸。在爆炸时由核反应所产生的各种物质和能量被逸散到宇宙空间去。逸散到宇宙空间的物质（气体、尘埃和新形成的各种元素）可重新凝聚再形成新的恒星。可能由于这类过程的反复进行，从而使宇宙元素的组成混合成均匀状态。

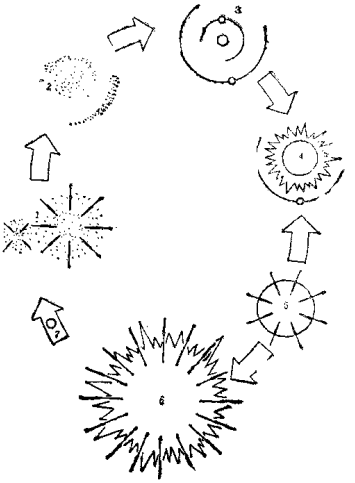


图 1.3 恒星的一生

1—星际气体与尘埃 2—星的形成 3—主序星阶段 4—红巨星阶段 5—白矮星阶段 6—超新星爆炸

二、元素的宇宙丰度

表1.1中所列举的元素的宇宙丰度（A.H.Brownlow，1979）[3]，重元素是根据对陨石的化学分析确定的，轻元素是根据太阳、恒星及星云的光谱测定的。由于恒星表面的温度极高，各种元素的原子均处于激发态，不断地辐射出各自的特有光谱。谱线的数目和波长反映元素的种类，在温度、压力和其他条件相同的情况下，谱线的亮度反映元素的相对丰度。

元素宇宙丰度的最显著的特征是氢和氦具有极大的丰度值。这两种元素的原子几乎占了太阳大气中全部原子数目的98%。从元素的原子序与丰度的关系图（图1。4）（A.H.Brownlow，1979）[3]上可以十分清楚地看出：（1）元素的宇宙丰度随原子序的增大而按指数关系迅速降低。（2）原子序为偶数的元素，其丰度大于原子序为奇数的元素。这一规则早在本世纪初即为G.Oddo和W.D.Harkins所发现，故被称为奥多-哈根斯法则。（3）从原子序与元素丰度的正常关系看，Li、Be、B的丰度相对偏低，而Fe、Ni、Pb的丰度相对偏高。

表 1.1 元素的原子丰度（相对于10^6个硅原子）[3]

原子序	元素	宇宙	球粒石	地球	地壳
1	H	3.18×10^{10}	—	8,400	1.4×10^{6}
2	He	2.21×10^{9}	0.11	3.5×10^{-5}	—
3	Li	49.5	~60	—	299
4	Be	0.81	0.669	—	31
5	B	350	6.2	—	93
6	C	1.18×10^{7}	2,000	7,000	1,700
7	N	3.74×10^{6}	90	20	140
8	O	2.15×10^{7}	3.7×10^{6}	3.5×10^{6}	2.9×10^{6}
9	F	2,450	~700	300	3,300
10	Ne	3.44×10^{6}	0.0015	12×10^{-5}	—
11	Na	6.0×10^{4}	4.6×10^{4}	4.6×10^{4}	1.0×10^{5}
12	Mg	1.061×10^{6}	9.4×10^{5}	8.9×10^{5}	9.6×10^{4}
13	Al	8.5×10^{4}	6×10^{4}	9.4×10^{4}	3.0×10^{5}
14	Si	1.00×10^{6}	1.00×10^{6}	1.00×10^{6}	1.00×10^{6}
15	P	9,600	6,300	1×10^{4}	3,400
16	S	5.0×10^{5}	1.1×10^{5}	1×10^{5}	810
17	Cl	5,700	700	3,200	370
18	Ar	1.172×10^{6}	0.4	5.9×10^{-5}	—
19	K	4,200	3,500	4,000	5.3×10^{4}
20	Ca	7.21×10^{4}	4.9×10^{4}	3.8×10^{4}	1×10^{5}
21	Sc	35	29	—	49
22	Ti	2,775	~2,600	2,000	1.2×10^{4}
23	V	262	200	—	280
24	Cr	1.27×10^{4}	6,800	6,000	190
25	Mn	9,300	7,400	4,000	1,700
26	Fe	8.3×10^{5}	6.9×10^{5}	1.35×10^{6}	1×10^{5}
27	Co	2,210	1,300	3,500	42
28	Ni	4.80×10^{4}	4×10^{4}	1×10^{5}	130
29	Cu	540	250	—	87
30	Zn	1,244	130	—	110
31	Ga	48	12	—	22
32	Ge	115	20	—	2.1
33	As	6.6	4.6	—	2.4

续 表

原子序	元素	宇宙	球粒石	地球	地壳
34	Se	67.2	19	—	0.063
35	Br	13.5	5	—	3.1
36	Kr	48.8	—	0.6×10^{-5}	—
37	Rb	6.88	~5	—	110
38	Sr	28.9	20	—	480
39	Y	4.8	3.4	—	57
40	Zr	28	~37	—	180
41	Nb	1.4	1.0	—	22
42	Mo	4.0	2.5	—	1.0
44	Ru	1.9	1.5	—	—
45	Rh	0.4	0.25	—	—
46	Pd	1.3	~0.9	—	—
47	Ag	0.45	~0.09	—	0.085
48	Cd	1.48	0.079	—	0.18
49	In	0.189	0.001	—	0.087
50	Sn	3.6	0.58	—	1.7
51	Sb	0.316	0.11	—	0.16
52	Te	6.42	0.80	—	—
53	I	1.09	0.051	—	0.39
54	Xe	5.38	0.7×10^{-5}	0.05×10^{-5}	—
55	Cs	0.387	0.14	—	2.3
56	Ba	4.8	5.0	—	310
57	La	0.445	0.39	—	22
58	Ce	1.18	1.2	—	43
59	Pr	0.149	0.14	—	5.3
60	Nd	0.78	0.64	—	19
62	Sm	0.226	0.23	—	4.0
63	Eu	0.085	0.082	—	0.79
64	Gd	0.297	0.34	—	3.4
65	Tb	0.055	0.051	—	0.57
66	Dy	0.36	0.33	—	1.8
67	Ho	0.079	0.076	—	0.73
68	Er	0.225	0.43	—	1.7
69	Tm	0.034	0.031	—	0.28
70	Yb	0.216	0.18	—	1.7
71	Lu	0.036	0.031	—	0.29
72	Hf	0.21	0.17	—	1.7
73	Ta	0.021	0.016	—	1.1
74	W	0.16	0.12	—	0.82
75	Re	0.053	0.048	—	—
76	Os	0.75	0.54	—	—

续 表

原子序	元素	宇宙	球粒石	地球	地壳
77	Ir	0.717	0.35	—	—
78	Pt	1.4	1.30	—	—
79	Au	0.202	0.18	—	0.001
80	Hg	0.4	0.10	—	0.04
81	Tl	0.19	0.001	—	0.22
82	Pb	4	0.14	—	6.0
83	Bi	0.143	0.002	—	0.08
90	Th	0.058	0.027	—	4.1
92	U	0.0262	0.009	—	1.1

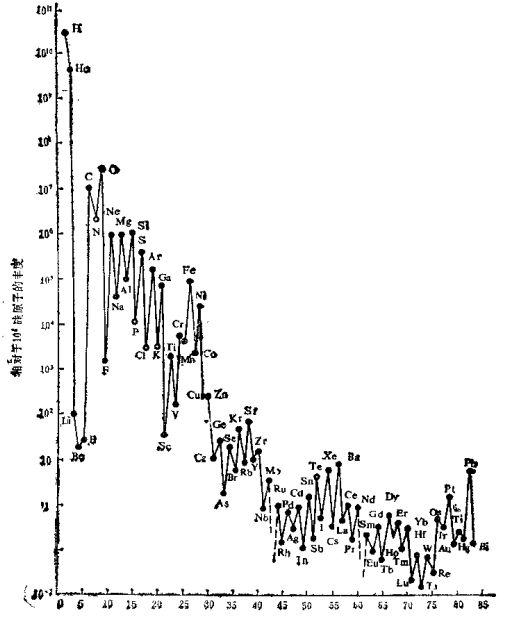


图 1.4 元素的宇宙丰度[8]

上述特征归结为一点，就是元素的丰度与原子核的稳定性有关，即具有稳定性核的元素其丰度值高。这可从以下几方面进行解释：

（1）核力、斥力与核的稳定性：据核物理学研究，在原子核内，质子与中子紧密维系在一起是两种力作用的结果：一种是带正电荷的质子之间的库伦斥力；一种是核子之间（质子与质子之间，质子与中子之间及中子与中子之间）存在着的一种引力，称“核力”。后一种力仅在很短的距离内（$<3\times10^{-13}$厘米）是很大的，足以克服质子之间的斥力。但它随核子间距离的增大而迅速减小。因此，每个核子仅与周围的几个核子发生作用。这就是说，核力具饱和性。而质子间的斥力则不同，它没有饱和性，原子核内的质子越多，其斥力越大。所以质子数很多，即原子序很大的元素的原子核是不稳定的。如据计算，汞（原子序为80）核内的斥力已达到核力的三分之一。这一点可解释原子序大于81的元素所以不稳定而具有放射性的原因。研究已表明，原子核内的斥力与质子数（Z）的平方成正比，而核力与原子量（A）成正比。因此，原子核是否稳定与Z^2/A的比值有关。比值愈大愈不稳定。当$Z^2/A=45-50$时，原子核根本不用任何轰击就已自动分裂。所以，原子序大于120的元素是根本不可能存在的。

另外，为了保持核稳定性，则要求在其中增加大量中子。当质子数(Z)与中子数（N）趋近于相等时，则核处于稳定状态。所以，稳定核中的中子数都等于或大于质子数。在周期表上开始的核类$N/Z=1$。随着原子序的增加，则N/Z往往大于1。在重核中，$N/Z=1.5-1.6$。稳定核中的中子数与质子数具一定的比例，当二者相等时，核处于稳定状态。由于He是由2个质子和2个中子组成的，所以有很大的稳定性。原子核质量4倍于${}_2^4He$的原子（即4q型原子）如C、O、Mg、Si、S、Ca、Fe、Pb等的核亦特别稳定。这一点可以解释，为什么原子序为偶数的元素其丰度大于原子序为奇数的元素。

（2）核结合能与核稳定性：原子核的稳定性除可用核力与斥力的相对关系来说明外，还可以用核结合能来说明。什么叫结合能？例如：${}_{26}^{56}Fe$由26个质子和30个中子组成，按计算，1摩尔${}_{26}^{56}Fe$的质量应等于$26\times1.007\,83+30\times1.008\,67=56.463\,68$克，但实际测量只等于55.934 93克，两者相差0.52875克。也就是说，在由核子组成${}^{56}Fe$的原子核时发生了“质量亏损”。质量所以亏损是由于转化为能量释放了。与分子结合时放出内能，和原子结合成分子时放出化学能一样，若干个核子结合成原子核时也要放出一定的能量。这种能量叫核结合能。或者也可这样来表达：核结合能是把原子核“分离”为各单个的中子和质子时所必须作的功。根据爱因斯坦方程$E=mC^2$，可以计算结合能。如${}_{26}^{56}Fe$的结合能$=0.528\,75\times10^{-3}$千克$\times(2.997\,92\times10^8$米/秒$)^2=4.752\,15\times10^{13}$焦尔。由此可以看出，1摩尔的铁核完全解体其所需能量是非常之大的。

由于不同核具有不等的核子数，为比较核的稳定性，通常采用核的平均结合能。每个核的平均结合能等于核结合能除以核内核子的总数。图1、5（J.W.Moore，1976）[13]表示，每种元素的最稳定的同位数的原子序与核结合能的关系。图中纵坐标上的零点表示完全孤立的质子和中子的结合能。在此图中，铁具有最高的结合能（位于图的下部），相应地应该具有最稳定的核，在所有的核反应达到平衡的总体系内，每种核的结合能由结合能曲线的两端向中间降低。因此在铁附近的元素(原子量为46—68的元素)，既可能由较轻的元素合成，也可能由较重的元素生成。这就解释了铁的丰度偏高的原因。但由此也引出另外两个重要的问题，即：（1）为什么宇宙中丰度最大的元素不是铁而是氢？（2）原子量大于68的元素

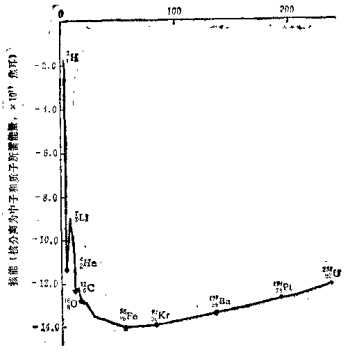


图 1.5 原子核的稳定性

是怎样生成的？从原子序与丰度关系的曲线图上可以清楚地看到，铁的丰度虽是一个峰值，但它在宇宙中的丰度只占第9位。这一事实使人们对所有较重的元素都是由氢合成的假说产生了怀疑。因此可以说，由氢和氦合成宇宙中较重元素的假说，虽然能解明许多现象，但还不是十分完善的。

（3）幻数与核稳定性：幻数是一个与原子核壳层模型理论有关的概念。壳层模型理论认为，原子核内质子与中子的排列方式与核外电子相仿，有着不同的能阶壳层存在。核子按不同能量分布于其中。核外电子在原子核库伦场中量子化，而核子在核力场中量子化，形成不同的能阶壳层（轨道），称为核能阶壳层。每一层只能容纳一定数目的核子。由于核子分布不同，因此既可以形成稳定的核能阶壳层结构，也可形成不稳定的核能阶壳层结构。如同核外电子在壳层中的分布引起元素化学性质周期变化一样，核子在壳层中的分布也造成原子核稳定性的周期变化。当核子（质子和中子）填满某一壳层，即壳层封闭时，原子核就特别稳定。与核外电子层电子充填数为2，8，和18时的封闭壳层相似，核能阶壳层封闭时的质子数和中子数也分别为2，8，20，28，50，82，126等。这些数称为幻数。例如$^{4}_{2}He$（$2N$，$2P$）、$^{16}_{8}O(8N,\ 8P)$、$^{40}_{20}Ca$（$20N$，$20P$）、$^{208}_{82}Pb$（$80P$，$126N$）均为具双重幻数的核。因此这些元素的核非常稳定，广泛地分布于自然界中。利用原子核壳层封闭理论，可以解释某些元素的核平均结合能不很高，但核却非常稳定的现象。由于所有幻数均为偶数，故也可用此解释偶数元素比奇数元素稳定和丰度较高的原因。

以上从原子核结构（核力、斥力、结合能、壳层模型理论诸方面）解释了为何元素的丰度随原子序的增大而降低，为何偶数元素的丰度大于奇数元素以及为何Fe、Ni、Pb等的丰度偏高。以上解释未涉及Li、Be、B等元素丰度偏低的问题。据研究，Li、Be、B的丰度偏低与核稳定性的关系不明显，而主要与它们在恒星热核反应过程中被消耗的历史有关［见热核反应方程式（1-3）］。

三、元素在地球和地壳中的分布

人类已有可能抵达遥远的宇宙空间，但尚不能用直接观察的方法研究地球内部。根据地震波和陨石分析资料，目前为多数学者所接受的关于地球结构和物质组成的模型如图1.6（R W Raiswell等，1980）。

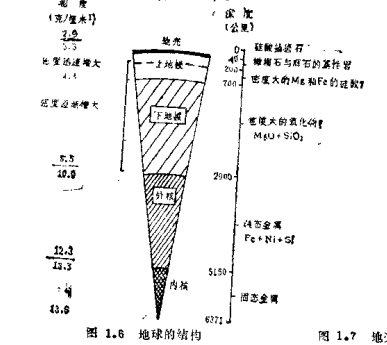


图 1.6 地球的结构

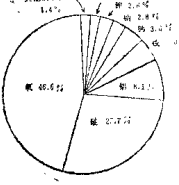


图 1.7 地壳的组成（R·W·Raiswell等，1980）

目前对地幔和地核化学成分的认识主要是根据陨石资料、地球密度、地震波速度以及在高温高压条件下所进行的相变实验资料。对上地幔来说，还根据在构造运动和火山活动中从地幔喷出的超基性岩和玄武岩等岩石资料。表1.2列举了Wyllie(1971)[12]根据陨石资料所归纳

表 1.2 根据宇宙资料所估算的地球、地壳和地幔化学组成（重量%）

	地球			地核		地壳			
	Washington, 1925	Mason, 1958	Ringwood, 1966a,b	Mason, 1966	Ringwood, 1966a,b	Mason, 1968	氧化物	Mason, 1966a,b	Ringwood 1966
O	28	30	30			44	SiO_2	48	43
Fe	40	35	31	88	84	9.9	MgO	31	38
Si	15	15	18	—	11	23	FeO	13	9.3
Mg	8.7	13	16	6.0		18	Fe_2O_3	—	—
S	0.64	1.9	—	7.4	—	—	Al_2O_3	3.0	3.9
Ni	3.2	2.4	1.7		5.3	—	CaO	2.3	3.7
Ca	2.5	1.1	1.8			1.7	Na_2O	1.1	1.8
Al	1.8	1.1	1.4			1.6	Cr_2O_3	0.55	—
Na	0.39	0.57	0.9			0.84	MnO	0.45	
Cr	0.20	0.26	—			0.38	P_2O_5	0.34	
Mn	0.07	0.22	—			0.33	K_2O	0.13	
P	0.11	0.10	—			0.14	TiO_2	0.13	
Co	0.23	013	—	0.40	—				
K	0.14	0.07	—			0.11			
Ti	0.02	0.05	—			0.08			

的关于地球、地核和地幔化学成分的资料。

Wyllie指出：（1）地幔80%以上（重量）的物质成分可以$FeO-MgO-SiO_2$系统为代表，其他氧化物均不超过4%；（2）如果把$Na_2O-CaO-Al_2O_3$成分加进去，连同以上成分共占地幔物质的98%；(3)除上述氧化物外，在地幔中没有一种其他氧化物超过0.6%。Wyllie还指出，地幔的矿物成分可以$CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$系统来代表，但在大部分含镁矿物中MgO可被FeO置换，在低温条件下的斜长石中以及在高温条件下的硬玉中，CaO可以被Na_2O置换。

关于地核的成分是最不清楚的问题。现代倾向性的设想是：在深度为2900—5000千米的外核内存在着液态的镍铁，而在5000千米以下的内核内存在着固体的镍铁。由于地核的密度，比处于地核那样温度和压力下镍铁合金所应具有的密度低10%，所以，设想它应该含有相当数量的某种轻元素。一般认为，这种轻元素最可能是硫或硅，因而提出了Fe-FeS地核或Fe-Si地核的假说。

地壳对人类生活的关系最为密切。人类对地壳的研究远比对地球其他部分的研究要直接和深入得多。对地壳平均化学成分的研究已有近一个世纪的历史。世界上一些著名的地球化学家都曾在这方面有所贡献。F.W.Clark和H.S.Washington（1924）最早提出了比较完整的地壳元素丰度表（世界上第一个这种表）。为表彰Clark在研究地壳平均化学成分方面的功绩，А.Е.Ферсман提议，把元素在地壳中的重量百分含量称为“克拉克值”。目前，克拉克值一词已广泛见于地球化学文献。随着分析测定技术的发展和对地壳结构的更完善的认识，关于地壳克拉克值的研究还在许多国家继续进行。

表 1.3 大陆地壳元素分布量

十进级	平均含量（重量%）	含量对数	元素数目	元素
I	>10(20—50)	1.	2	O. Si
II	10^0—10^1	0.	6	Al, Fe, Ca, Mg, Na, K
III	10^{-1}—10^0	$\overline{1}$.	4	Ti, P, H, C
IV	10^{-2}—10^{-1}	$\overline{2}$.	9	Mn, S, F, Ba, Sr, V, Cr, Zr, Cl
V	10^{-3}—10^{-2}	$\overline{3}$.	14	Ni, Rb, Zn, Cu, Co, Ce, Y, La, Nd, Sc, N, Li, Ga, Nb
VI	10^{-4}—10^{-3}	$\overline{4}$.	25	Pb, B, Tb, Sm, Gd, Pr, Dy, Er, Yb, Hf, Br, Cs, Sn, As, Be, Ar, U, Ge, Mo, Ho, He, Eu, Tb, W, Ta
VII	10^{-5}—10^{-4}	$\overline{5}$.	8	Lu, Tl, I, In, Tm, Sb, Cd, Se
VIII	10^{-6}—10^{-5}	$\overline{6}$.	5	Ag, Hg, Bi, Ne, Pt
IX	10^{-7}—10^{-6}	$\overline{7}$.	4	Pd, Te, Au, Os
X	10^{-8}—10^{-7}	$\overline{8}$.	3	Re, Ir, Kr
XI	10^{-9}—10^{-8}	$\overline{9}$.	1	Ze
XII	10^{-10}—10^{-9}	$\overline{10}$.	1	Ra

已经查明，元素在地壳中的分布具有如下特点：

（1）地壳中元素的含量极不均匀。如图1.7（R.W.Raiswell等，1980）所示，丰度最大的元素氧（46.6%）比丰度最小的元素氡（7×10^{-14}%）大10^{17}倍。将各种元素按克拉克

值递减的顺序排列，可以看到：前三种含量最多的元素（氧、硅、铝）的含量占82.4%；前8种元素（氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁）的含量占98.6%；而余下的84种元素的总含量仅占地壳总重量的1.4%。元素在地壳中的含量为1%和大于1%的通常被称为主要元素；含量小于1%而大于0.1%的称为次要元素；含量小于0.1%的统称为微量元素。各类元素在地壳中的含量分别列于表1.3（A.A.Беус等，1976）。

（2）如将元素的原子克拉克值取对数后对应于原子序作图（图1.8），则可看出，地壳中元素丰度的规律粗略地同于元素宇宙丰度的规律，即元素丰度随原子序增大而减小；偶数元素的丰度大于奇数元素的丰度等。这一事实充分证明了地球、地壳与宇宙其他部分的统一性。

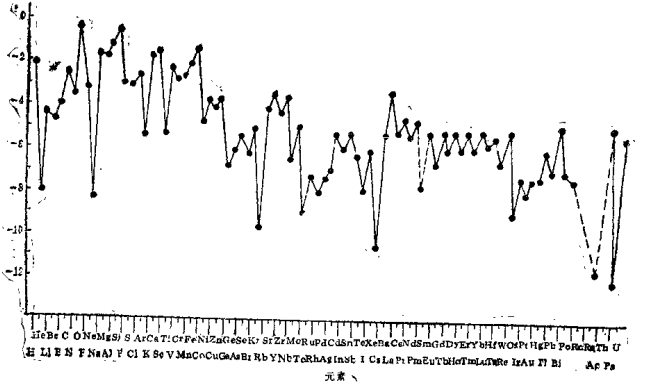


图 1.8　地壳中化学元素含量曲线图

（3）将地壳、地球和太阳系中丰度最大的元素按丰度顺序加以对比，即可发现它们之间也存在明显的差异：

太阳系：H>He>O>Ne>N>C>Si>Mg>Fe>S

地球：Fe>O>Mg>Si>Ni>S>Ca>Al>Co>Na

地壳：O>Si>Al>Fe>Ca>Na>K>Mg>Ti>H

同太阳系或宇宙相比，地壳和地球都明显地贫于H、He、Ne、N等气体元素。这一情况说明，在宇宙物质形成地球的过程中伴随着气体元素的散失。J.W.Moore（1976）曾应用“亏损系数”（元素的宇宙丰度与地壳丰度比值的对数）的概念来说明这个问题（表1.4）[13]。Moore并用气体分子运动理论来解释此现象。据此理论，在温度相同时，气体物质的分子量愈小，平均分子运动速度愈大。

$$\text{平均分子运动速度} = \left(3RT/M\right)^{1/2}$$

表 1.4 某些元素宇宙丰度与地壳丰度的对数比值（亏损系数）

元素	原子序	典型挥发性分子分子量	亏损系数
H	1	2.0	6.58
He	2	4.0	14.17
C	6	16.0(CH_4)	3.22
N	7	28.0	5.25
O	8	32.0	0.79
F	9	38.0	0.96
Ne	10	20.2	10.46
Na	11	—	0.12
Mg	12	—	0.08
Al	13	—	−0.04
Si	14	—	0.00
P	15	34.0(PH_3)	−0.02
S	16	34.1(H,S)	0.70
Cl	17	71.0	0.35
Ar	18	40.0	6.29
Fe	26	—	−0.56
Kr	36	83.8	6.89
Xe	54	131.3	7.03

式中，R——理想气体常数；M——分子量。

对上述问题可用引力场中分子的逃逸来说明。分子欲从引力场中逃逸，其运动速度必须大于逃逸速度。

$$\text{分子逃逸速度} = (2GM_b/r)^{1/2}$$

式中，G——万有引力常数（6.672×10^{-11}米^{3}秒$^{-2}$千克$^{-1}$）；M_b——引力场物体的质量；

r——粒子与物体中心的距离。

在地球表面$M_b=6.0\times10^{24}$千克，$r=6.4\times10^6$米，分子逃逸速度为1.1×10^4米/秒。详细计算表明，在几十亿年的地质历史过程中，只有分子的平均运动速度比逃逸速度小1/5的气体才可能被保留于地球的表面。在现代地球表面的温度下，只有二氢分子、氢原子和氦原子有可能逃逸出地球大气圈。而在地球形成时的较高的地表温度下，可以逃逸出地球引力场的气体有：NH_3，CH_4，CO，N_2和O_2等。由此看出，表1.4所列各元素的亏损系数是不难理解的。在地球形成过程中损失最多的元素是He和Ne，其次是H和N。在原始地球形成过程中，有一部分碳可形成CH_4，CO和CO_2逃离地球引力场，但也有一部分碳以碳酸盐形式存在，故其亏损系数接近于表中所列数据的中值。只有Mg、Al、Si、Fe等可形成稳定性氧化物，其地壳丰度与宇宙丰度相近。

总之，由上述可得出结论：地壳中元素的丰度既取决于元素原子核的稳定性，同时又受到地球形成时及形成后物质演化和分异的影响。换言之，现代地壳中元素的丰度特征是，从元素起源直到地壳形成这一漫长时期内元素演化历史的体现。

四、元素在地壳中的存在形态

元素在地壳中的存在形态大体上可分为四类：氧化物、硫化物、自然元素和类质同象混

入物。为什么在地壳中一些元素与氧结合，呈氧化物（包括各类含氧酸盐）形式存在，而另一些元素与硫结合，呈硫化物形式存在，或者呈自然状态，或者以类质同象混入物的形式存在？这主要与相互结合的元素的性质有关。

（一）氧化物

在地壳中氧化物的数量占绝对优势（94%以上）。与氧形成化合物的元素绝大部分是亲石元素。它们的离子结构为惰性气体型，多位于长周期表中各周期的开始部分，如碱金属、碱土金属与铝、硅等。这些元素的特点是，当由原子过渡到阳离子状态时体积显著减小，具有形成离子键化合物的明显倾向，易与带负电荷的离子接近，具有很强的静电键能。

就氧的性质来说，氧的电负性（3.5）比硫（2.5）大，离子半径（1.32埃）比硫（1.74埃）小。因此，氧比硫更倾向于离子状态，与阳离子更易接近。从而氧易与易形成阳离子的碱金属、碱土金属及铝、硅等形成化合物。

在含氧酸盐中，就其复杂性、多样性及其在地壳中分布的广泛性来说，硅铝盐占第一位。氧与硅可形成不同类型的络离子，如（SiO_4）$^{4-}$、（Si_4O_{11}）$^{6-}$、（Si_2O_5）$^{2-}$等。这些离子与许多亲石元素生成硅氧四面体聚合程度不同的硅酸盐矿物：岛状、硅酸盐、链状硅酸盐、层状硅酸盐及架状硅酸盐等。

（二）硫化物（及与其类似的化合物）

地壳中硫化物的数量约占0.4%，远小于氧化物。与硫形成化合物的元素主要是亲铜元素，如铜、锌、铅、镉等。亲铜元素一般具有高的电离势，即这些元素失去电子成为阳离子时，所需要的能量比亲石元素高。因此，它们转变为离子的倾向较小。当其失去电子成为阳离子时体积减小不显著，不易与带负电荷的离子接近，静电键能小，多形成共价键化合物。

就硫的性质来说，电负性比氧小，离子半径比氧大，形成离子化合物的倾向不大，因此易与亲铜元素形成共价键或配位键化合物。

近年来，一些学者应用Lewis软硬酸碱理论来说明，在地壳中为什么亲石元素多呈氧化物形式存在，而亲铜元素多呈硫化物形式存在。软硬酸碱理论认为，硬酸倾向于与硬碱结合，软酸倾向于软碱结合。亲石元素（如Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}等）属硬酸类，故易与硬碱（如O^{2-}、CO_3^{2-}等）形成强键。而亲铜元素（如Hg^{2+}、Pb^{2+}等）均为软酸，故易与软碱（如S^{2-}）形成强键。硬酸与软碱以及软酸与硬碱有时虽也能结合，但形成不了强键，故在自然界中是不稳定的，由它们形成的矿床往往在人们发现它们之前已被破坏和淋溶了。

（三）自然元素

在地壳中呈自然状态存在的元素约占0.1%，这类元素的特点是，虽然核子数增大，但半径增大很小，外层电子不易转移，电离势高，表现出在化学上有明显的惰性，所以就有可能呈自然状态存在。如自然金、银及铂族元素等。

（四）类质同象混入物

当元素在体系中含量很少（<0.1%），不足以形成独立矿物时，便经常以类质同象混

表 1.5 戈尔德施密特的元素地球化学分类

亲铁元素	亲铜元素	亲石元素	亲气元素
Fe, Co, Ni, Ru, Rh Pd, Re, Os, Ir, Pt Au, Mo, Ge, Sn, C P, (Pb)(As)(W)	Cd, Ag, (Au) Zn, Cd Hg, Ga, In, Tl, (Ge) (Sn), Pb, As, Sb, Bi S, Se, Te, (Fe)(Mo) (Re)	Li, Na, K, Rb, Cs Be, Mg, Ca, Sr, Ba B, Al, Sc, Y, (C), Si, Ti, Zr, Hf, Th (P), V, Nb, Ta, O, Cr, W, U, (Fe), Mn, F, Cl, Br, I, (H) (Tl)(Ga)(Ge)(N)	H, N, (C), (O) (F)(Cl)(Br)(I) 惰性气体

入物的形式存在于其他矿物中。现代类质同象的概念，是指某种物质在一定的外界条件下结晶时，晶体中的部分质点被体系中的其他质点（原子、离子、络离子等）所占据，只引起晶格常数的微小改变，但晶体构造类型、化学键类型、离子正负电荷的平衡保持不变或几乎不变的现象，称为“类质同象”。被置换而进入晶格的物质即称为“类质同象混入物”。

戈尔德施密特的元素的地球化学分类，能较好地反映元素在地球和地壳中的存在形态（表1.5）。因为戈尔德施密特的元素地球化学分类是以观察到的事实为依据的。他观测到在陨石中和在高炉熔炼产物中元素均分异为金属相、硫化物相和硅酸盐相。他假定原始地球曾经历了与陨石和高炉中产物分异[金属、炉渣（硅酸盐）和硫（硫化物）]相类似的元素分异过程。K.B.Krauskopf（1979）曾从理论上论证了戈氏的分类。他指出，在铁过量的系统中，硅首先与化学性质比铁活泼的金属结合，剩余的硅才能与铁反应。化学性质不如铁活泼的元素，将无机会与硅结合生成硅酸盐，它们只能以自由金属的状态存在。在上述系统中，元素的归宿最终完全决定于生成硅酸盐时的自由能，对大多数金属来说，无法得知其硅酸盐的自由能，但可以近似地以其氧化物的自由能表示。表1.6（K.B.Krauskopf，1979）[6]列举了代表性元素的氧化物的自由能。根据表上的数据完全可以预测，位于铁上部的元素将优先进入硅酸盐（或氧化物相），位于铁下部的元素将进入金属相。在表中只有锡和钨的情况尚有不明白之处，在低温条件下的自由能值的顺序位于铁之上，而在高温条件下则位于铁之下。Krauskopf认为，可以列举类似的自由能数值顺序来说明在过量铁的体系中元素在金属相和硫化物相之间的分布，以及在硫化物相和硅酸盐相间的分布。

表 1.6 组成地球的代表性氧化物的自由能

	氧化物的自由能(千卡)			氧化物的自由能(千卡)	
	25℃	82℃		25℃	82℃
CaO	−144.4	−144.7	VO	−91.4	−74.6
ThO	−139.7	−121.8	MnO	−86.7	−72.8
MgO	−136.1	−115.2	Cr_2O_3	−84.4	−67.8
Al_2O_3	−126.0	−105.7	K_2O	−77.0	−48.6
ZrO_2	−123.9	−105.8	ZnO	−76.1	−56.1
UO	−123.3	−107.0	WO_2	−62.3	−45.8
TiO	−108.2	−89.0	SnO_2	−62.1	−42.1
SiO_2	−102.3	−85.2			

续表

氧化物的自由能（千卡）			氧化物的自由能(千卡)		
	25℃	82℃		25℃	82℃
FeO	−60.1	−48	FeO	−60.1	−48
MoO	−59.4	−45.5	Cu_2O	−35.0	−21.8
CoO	−51.4	−37.6	PdO	−16.8	−1.1
NiO	−50.6	−33.6	HgO	−14.9	
PbO	−45.1	−25.9	Ag_2O	−2.5	

参 考 文 献

[1] John W.Moore and E.A.Moore, 1976, *Environmental Chemistry*, Academic Press.

[2] Horne, R.A.,1978, *The Chemistry of Our Environment*, Wiley-Interscience.

[3] Brownlow, A.H.,1979,*Geochemistry*, Englewood Cliffs, N.J.Prentice-Hall.

[4] Raiswell, R.W.P.Brimblecombe, D.L.Dent and P.S.Liss, 1980. *Environmental Ghemistry*, Edward Arnold.

[5] A.A.莫乌斯, Л.Н.格拉波夫斯卡娅, Н.Ф.季茨诺娃娃著, 1982, 环境地球化学, 科学出版社.

[7] Krauskopf, K.B.1979, *Introduction to Geochemistry*,2nd edition, Mc-Graw-Hill Book Company.

[8] Fergusson, J.E., 1982, *Inorganic Chemistry and The Earth*, Pergamon Pre Press.

[9] Paul Henderson, 1982, *Inorganic Geochemistry*, Pergomon Press.

[10] Brian Mason and Carleton B.Moore, 1982, *Principles of Geochemistry*, 4th edition., John Wiley & Sons.

第 2 章　岩石圈表生自然体的地球化学

岩石圈是构成人类环境的基本地球化学系统之一。从物质成因和基本性质看，岩石圈物质可被明显地分为下伏坚硬岩石和上覆表生自然体两大部分。显然，前者是岩石圈的主体，后者是前者的派生物。岩石圈的体积仅为固体地球的1.5%，其质量不及地球的1%。但正是这一层，与人类生活的关系远比固体地球其他壳层更为密切（上地幔物质通过火山爆发对人类生活有一定影响）。同样地，岩石圈表生自然体的体积和质量，与整个岩石圈相比，简直微不足道。但它与水圈、大气圈和生物圈处于密切的相互联系之中，是地表环境中元素迁移的最活跃的场所，其在生态系统中所起的作用显著地高于下伏坚硬岩石。鉴于这一情况和一般地球化学著作中对坚硬岩石的地球化学已有相对深入的阐述，故本书主要讨论岩石圈表生自然体的地球化学。

岩石圈表生自然体包括风化壳、土壤和沉积物。它们各有特定的概念范畴。风化壳是遭受风化淋溶作用改变了原来形态和性质的岩石圈表层。土壤是在生物因素参与下，在风化壳上发育的对植物具肥力的陆地疏松表层。从元素转移角度看，在风化过程中主要发生元素的释放与淋溶作用。而在成土过程中，不仅发生元素及化合物的淋溶作用，而且发生元素及化合物的生物堆积作用。所谓元素的生物堆积作用，是指陆地植物从土壤中吸收元素堆积在植物体中，当植物死亡后残体分解时，这些元素及化合物又被归还给土壤，并富集于土壤表层，从而保证了土壤的最本质特征——肥力的产生和维持。沉积物是风化壳与土壤被流水冲刷、搬运而在低地和水体中沉积的物质，由于构造抬升运动，第四纪陆地沉积物大部分已出露水面，成为现代大陆上分布最广泛的疏松物质。它们成了年青土壤的母质。正沉积于陆地水体中的物质和现代海洋沉积物仍处于水下。这部分沉积物有时被称作底泥。它们与已出露水面的沉积物处于不相同的地球化学条件下。

风化壳、土壤、沉积物在地质成因和概念范畴方面虽有较大的差别，但从物质组成和基本的物理化学性质看，却又有相当大的近似性，即均由两大类物质——矿物质和有机质组成。当然这两者的含量比例在地区上有较大差别。矿物质中的粘土矿物和有机质中的腐殖质，在环境中均以胶体形式存在，有很高的化学活性，是环境中的强吸附剂与强螯合剂。它们的数量、性质和分布，在很大程度上制约着各种微量金属在环境中的行为。在本章中，我们一方面从总体上介绍各类表生自然体形成过程（如风化过程、成土过程、沉积物堆积过程）中元素迁移的基本特征，同时在有关部分对粘土矿物的晶格构造、性质、分类、形成过程以及腐殖质的分类、性质和形成作稍为详细的说明。

一、原生矿物的化学风化过程

组成火成岩的原生矿物，是在地壳深处的高温、高压和缺少游离氧、碳酸和水的条件下

生成的。它们露出地表以后，处于完全不同的热力条件下（低温、低压、具游离氧、二氧化碳和水）。在这种条件下它们是不稳定的，必然要发生一系列的变化来适应新的热力条件。原生矿物为适应地表热力条件，在物理、化学形态和性质方面所发生的一系列变化过程，即为风化作用。风化作用表现为两个方面：（1）岩石的解体过程，包括岩石与矿物的物理与机械破碎作用；（2）岩石化学成分的改变过程，包括原生岩石与矿物的物理化学性质发生变化和新矿物的生成。前者称为物理风化作用，后者称为化学风化作用。化学风化作用对岩石中元素的释放与迁移，对各种类型的风化壳与土壤的生成，对天然水获得离子成分具有极为重要的意义。

化学风化主要是在H_2O、CO_2、O_2以及生物分泌的各种有机酸的作用下进行的。这些物质对各种原生矿物的作用可以主要归结为：水解作用和氧化作用。对硅酸盐与铝硅酸盐矿物来说，主要发生水解作用，对硫化物及含Fe、Mn的矿物来说，主要发生氧化作用。

（一）硅酸盐与铝硅酸盐的水解作用

硅酸盐的水解可以镁橄榄石的水解为例：

$$Mg_2SiO_4+4H_2O\longrightarrow 2Mg^{2+}+4OH^-+Si(OH)_4 \qquad (2\text{-}1)$$

（镁橄榄石）

在上述反应中，水解生成的H^+与硅酸根结合为硅酸。由于地表水中通常溶有CO_2，其中所含的H^+多于纯水。这部分附加的H^+可以加速上述水解过程，其反应式为：

$$Mg_2SiO_4+4H_2CO_3\longrightarrow 2Mg^{2+}+4HCO_3^-+Si(OH)_4 \qquad (2\text{-}2)$$

在局部地方，当有比碳酸更强的酸存在时，如在含黄铁矿的矿脉附近，将更加强上述过程，其反应为：

$$Mg_2SiO_4+4H^+\longrightarrow 2Mg^{2+}+Si(OH)_4 \qquad (2\text{-}3)$$

也就是说，当有丰富的H^+存在时，硅酸盐的水解作用会更完全。上述水解方程式的不同写法主要决定于H^+的多少。

对含有几种阳离子的硅酸盐来说，其水解反应要复杂一些。因为不同的阳离子以不同的速率进入溶液，使得硅酸盐颗粒的表面有可能被已经淋溶出来的某些阳离子所包裹。这些外壳像盔甲一样保护内部的硅酸盐颗粒，使内部硅酸盐的溶解变得越来越缓慢。

铝硅酸盐的水解更为复杂，其风化产物中实际上通常包含了新生成的粘土矿物。下面举铝硅酸盐矿物钾长石风化后生成高岭石的例子：

$$4KAlSi_3O_8+22H_2O\longrightarrow 4K^++4OH^-+Al_4Si_4O_{10}(OH)_8+8Si(OH)_4 \qquad (2\text{-}4)$$

（钾长石）　　（高岭石）

上述反应可以在实验室中模拟出来。在200℃条件下反应较迅速，但在地表正常温度下反应极其缓慢。对这个反应存在着几种不同的解释。比较流行的一种解释是，认为上述反应不可能直接发生，而是一个分步过程。其可能的途径是：长石解体后，首先生成水铝石$Al(OH)_3$和溶解性硅酸H_4SiO_4，以后再通过$Al(OH)_3$与H_4SiO_4之间的反应生成高岭石；或者可能是在第二步反应中有微量铝进入到溶液中，或者是从长石中分离出来的铝和硅先分别以胶体形式存在，后来再生成高岭石。

铝硅酸盐晶格表面的逐步破坏过程如图2.1（R.W.Raiswell等，1980）[1]所示。

硅酸盐与铝硅酸盐反应的一个特点是，反应后溶液的碱度比反应前有所升高。**如果反应**

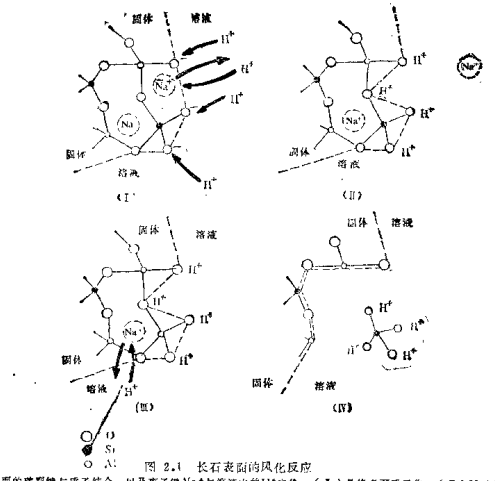


图 2.4 长石表面的风化反应

(Ⅰ)表面的破裂键与原子结合，以及离子键 Na^+ 与溶液中的 H^+ 交换；(Ⅱ)总格表面质子化，(Ⅲ) Na^+ 与 H^+ 的进一步交换引起四面体边缘完全质子化；(Ⅳ)边缘的四面体以 $Si(OH)_4$ 形式完成进入溶液

在纯水中进行[如反应式(2-1)、(2-4)]，则反应后水的pH值将大于7。如果有碳酸或其他酸参与[如反应式(2-2)、(2-3)]，则反应后溶液的酸度将降低。这个结论既适应近地表的冷水，也适应于地下深处的热水。即与硅酸盐矿物接触的任何溶液都不能长期地维持其原有酸度。如果这种接触持续地维持下去，最后溶液必然变为碱性。至于达到何种碱度，则决定于硅酸盐的性质。碱度的增加受到不同形态的硅与OH^-的反应的制约：

$$H_2O+SiO_2(\text{石英})+OH^- \longrightarrow H_3SiO_4^- \qquad K=10^{-4}$$

$$H_4SiO_4(\text{水})+OH^- \longrightarrow H_3SiO_4^- \qquad K=10^{-2}$$

上述反应可以使水的pH值保持在9以上。

在上述所有反应中，释放出来的硅均以$Si(OH)_4$的形式进入溶液。这种现象在地下水和地表水中均可见到。以后，硅的行为将有所差别。当游离硅浓度较高时，可以析出胶体态的无定形SiO_2。有一部分硅，特别是角闪石和辉石中的硅，在风化过程中可能一点也不释放出来，而以无定形残余物的形式充填于原来的矿物结构中。某些植物可以从风化物质中吸收硅，待其死亡后再以无定形硅的颗粒释放出来。但是在风化过程中和以后，绝大部分硅或者最后与铝结合成粘土，或者重新结晶，转化为次生石英。

总而言之，硅酸盐与铝硅酸盐的风化作用，主要是水解反应。反应结果使风化溶液变为碱性，或者至少使其酸度降低，同时向溶液中释放阳离子和硅酸，并生成残余固体物——粘土。其通式可概括如下：

阳离子·铝硅酸盐$+H_2CO_3+H_2O$

（原生矿物）

$=HCO_3^-+Si(OH)_4+$阳离子$+$铝硅酸盐

（次生矿物）

（二）含铁、锰、硫的矿物的氧化作用

含亚铁的矿物长期暴露于空气中必然发生氧化作用，其反应式为：

$$Fe_2SiO_4+\frac{1}{2}O_2+2H_2O\rightarrow Fe_2O_3+Si(OH)_4 \qquad (2\text{-}5)$$

（铁橄榄石）

$$2CaFeSi_2O_6+\frac{1}{2}O_2+10H_2O+4CO_2$$

（钙铁辉石）$$\rightarrow Fe_2O_3+4Si(OH)_4+2Ca^{2+}+4HCO_3^- \qquad (2\text{-}6)$$

$$2FeCO_3+\frac{1}{2}O_2+2H_2O\rightarrow Fe_2O_3+H_4CO_3 \qquad (2\text{-}7)$$

（菱铁矿）

上述反应式只表示了氧化过程的总结果。在反应过程中亚铁转变为高铁氧化物；硅以溶解态[$Si(OH)_4$]或SiO_2胶体的形式释放出来；许多不被氧化的金属（如钙等）以阳离子形式被释放出来。实际上，上述反应是分步进行的。首先是H_2CO_3对亚铁化合物的轻微溶解作用：

$$Fe_2SiO_4+4H_2CO_3\rightarrow 2Fe^{2+}+HCO_3^-+Si(OH)_4 \qquad (2\text{-}8)$$

继而是释放出的Fe^{2+}被氧化：

$$2Fe^{2+}+4HCO_3^-+\frac{1}{2}O_2+2H_2O\rightarrow Fe_2O_3+4H_2CO_3 \qquad (2\text{-}9)$$

在还原性条件下（如当其与有机质共存时），上述两步骤之间往往有很长的间隔。只有当溶液转移到氧化环境中时，第二个步骤才能发生。在氧化性条件下（如当其与空气接触时），上述两步骤几乎难以分开。在此情况下，Fe^{2+}的氧化是如此之快，以至于在反应过程中不可能检出有Fe^{2+}的存在。

Fe_2O_3在地表极其稳定，几乎不溶。这一情况表明，在地表几乎不存在其他的铁的氧化物。在局部地区可能存在有微溶的磷酸铁和砷酸铁。在干旱地区，可能有较易溶的硫酸铁。在中等氧化条件下，如在浅海区域，Fe^{2+}可以进入海绿石（近似于$KMgFe(SiO_3)_3\cdot 3H_2O$），在热泉中$Fe^{2+}$可以进入黄钾铁矾[$KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$]。但是，在与大气圈接触的条件下，绝大部分铁最终均以铁的氧化物形式存在。

锰矿物的氧化作用比铁矿物复杂一些。因为锰有两种氧化态（正三价与正四价）高于二价锰离子。正三价的氧化态可以水锰矿（MnOOH）为例。正四价的氧化态可以软锰矿（MnO_2）为例。此外，锰还有一系列更复杂的氧化物矿物，其中含有几种氧化态的锰，如褐锰矿（$3Mn_2O_3\cdot MnSiO_3$）、黑锰矿（Mn_3O_4）和硬锰矿（接近于$BaMn_9O_{18}\cdot 2H_2O$）。在大气中最稳定的是软锰矿，所以锰矿物的氧化反应通常以下式为代表：

$$MnSiO_3+\frac{1}{2}O_2+2H_2O\rightarrow MnO_2+Si(OH)_4 \qquad (2\text{-}10)$$

（蔷薇辉石）

$$MnCO_3+\frac{1}{2}O_2+H_2O\rightarrow MnO_2+H_2CO_3 \qquad (2\text{-}11)$$

（菱锰矿）

上述反应也是分步进行的。第一步是锰矿物被H_2CO_3微溶解，第二步是Mn^{2+}被氧化。后一步或者紧接着前一步（在氧化环境中），或者有一段时间间隔（在还原环境中）。

在风化过程中被氧化的第三种普通元素是硫。在火成岩和岩脉中，硫主要以金属硫化物的形式存在。在硫化物中，硫的氧化数为－2。氧化作用可使硫的氧化数改变为任何较高的数值。在与空气接触时，只有当硫的氧化数达到最高值（即＋6）才能达到平衡。其反应式如下：

$$PbS+2O_2\rightarrow PbSO_4 \qquad (2\text{-}12)$$

$$ZnS+2O_2\rightarrow Zn^{2+}+SO_4^{2-} \qquad (2\text{-}13)$$

$PbSO_4$的溶解度极低，多生成铅矾，而$ZnSO_4$则易溶。与铁和锰的氧化作用一样，在缺水时上述反应很缓慢，或者不发生。水的作用在于供给碳酸，使对硫化物有微弱的溶解作用：

$$PbS+2H_2CO_3\rightleftharpoons Pb^{2+}+H_2S+2HCO_3^- \qquad (2\text{-}14)$$

接着H_2S被氧化：

$$H_2S+2O_2+Pb^{2+}+2HCO_3^-\rightarrow PbSO_4\downarrow+2H_2CO_3 \qquad (2\text{-}15)$$

由于溶解态金属离子的水解作用，使硫化物氧化后生成的溶液呈酸性反应。如：

$$Zn^{2+}+H_2O\rightleftharpoons ZnOH^++H^+$$

酸度的大小决定于金属羟基络离子的稳定性。对于易生成不溶性氧化物和氢氧化物的金属来说，水解作用使其生成固体沉淀。在黄铁矿的氧化过程中，此反应特别重要，生成不溶Fe_2O_3和强酸

$$2FeS_2+7\frac{1}{2}O_2+4H_2O\rightarrow Fe_2O_3+4SO_4^{2-}+8H^+ \qquad (2\text{-}16)$$

应注意，在FeS_2中硫的氧化数是－1，而不是－2；还应注意，在上述反应中Fe和S两种元素同时被氧化。在干旱地区，黄铁矿的氧化作用除生成褐铁矿（$Fe_2O_3\cdot nH_2O$）和赤铁矿（Fe_2O_3）外，还生成铁的硫酸盐（包括$FeSO_4$和$Fe_2(SO_4)_3$）。这一情况说明，上述反应也是分步发生的：

$$FeS_2+\frac{7}{2}O_2+H_2O\rightarrow Fe^{2+}+2SO_4^{2-}+2H^+ \qquad (2\text{-}17)$$

$$2Fe^{2+}+\frac{1}{2}O_2+2H^+\rightarrow 2Fe^{3+}+H_2O \qquad (2\text{-}18)$$

或$$2Fe^{2+}+\frac{1}{2}O_2+2H_2O\rightarrow Fe_2O_3+4H^+ \qquad (2\text{-}19)$$

有多少铁生成溶解态Fe^{3+}和$FeOH^{2+}$（方程式(2-18)）以及有多少铁生成氧化物沉淀（方程式（2-19））决定于溶液的pH值。溶解态Fe^{2+}和Fe^{3+}与SO_4^{2-}结合生成硫酸盐矿物，这一过程只可能发生在干旱地区。在潮湿地区，铁实际上全部被氧化，生成氧化铁沉淀。

（三）Stumm的风化作用化学反应分类系统

在化学风化研究中，实际上存在着两种观点：一种把化学风化作用仅理解为H_2O、

CO_2、O_2等对火成岩及原生矿物的化学破坏作用（如上所述）；另一种观点，把化学风化作用理解为H_2O、CO_2、O_2等对一切岩石（包括沉积岩）和一切矿物（包括次生矿物）的化学破坏作用。在后一种理解中，把石膏和铁的氧化物的水化作用和脱水作用（如$CaSO_4+2H_2O \rightleftharpoons CaSO_4\cdot 2H_2O$；$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3+3H_2O$；$Fe_2O_3+H_2O \rightleftharpoons 2FeOOH$等），把碳酸对方解石的溶解作用（$CaCO_3+CO_2+H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+}+2HCO_3^-$）均视为化学风化过程。

Stumm与Morgan（1981）曾着重研究了H_2O、CO_2、O_2对各类矿物化学破坏的典型反应，将其分为三大类：均相溶解作用、非均相溶解作用和氧化还原作用。所谓均相溶解作用，指该矿物溶解后全部生成水溶性离子和分子；非均相溶解作用，指矿物溶解后的产物中既有溶解态物质，同时有新生成的固体产物（表2.1）（W.Stumm，1981）[3]。

表 2.1　典型化学风化反应举例

I　均相溶解反应

SiO_2(固)$+2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4$

(石英)

$CaCO_3$(固)$+H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+}+HCO_3^-+OH^-$

(方解石)

$CaCO_3$(固)$+H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+}+2HCO_3^-$

$Al_2O_3\cdot 3H_2O$(固)$+3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_4^-+2H^+$

(水铝石)

Mg_2SiO_4(固)$+4H_2CO_3 \rightleftharpoons 2Mg^{2+}+4HCO_3^-+H_4SiO_4$

(镁橄榄石)

$FeSiO_3$(固)$+H_2CO_3 \rightleftharpoons Fe^{2+}+2HCO_3^-+H_4SiO_4$

(铁橄榄石)

$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$(固)$+12H^+ \rightleftharpoons 6Mg^{2+}+4H_4SiO_4$

(滑石)

$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$(固)$+6H^+ \rightleftharpoons 3Mg^{2+}+2H_4SiO_4+H_2O$

II　非均相溶解反应

$MgCO_3$(固)$+2H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-+Mg(OH)_2$(固)$+H^+$

(菱镁矿)　　(水镁石)

$Al_2Si_2O_5(OH)_4$(固)$+5H_2O \rightleftharpoons 2H_4SiO_4+Al_2O_3\cdot 3H_2O$(固)

(高岭石)　　(水铝石)

$NaAlSi_3O_8$(固)$+\frac{11}{2}H_2O \rightleftharpoons Na^++OH^-+2H_4SiO_4+\frac{1}{2}Al_2Si_2O_5(OH)_4$(固)

(钠长石)　　(高岭石)

$NaAlSi_3O_8$(固)$+H_2CO_3+\frac{9}{2}H_2O \rightleftharpoons Na^++HCO_3^-+2H_4SiO_4+\frac{1}{2}Al_2Si_2O_5(OH)_4$(固)

$CaAl_2O_4$(固)$+3H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+}+OH^-+Al_2Si_2O_5(OH)_4$(固)

(钙长石)

$CaAl_2Si_2O_8$(固)$+2H_2CO_3+H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+}+2HCO_3^-+Al_2Si_2O_5(OH)_4$(固)

$4Na_{0.6}Ca_{0.4}Al_{1.4}Si_{2.6}O_8+6H_2CO_3+11H_2O \rightleftharpoons 2Na^++2Ca^{2+}+4H_4SiO_4+6HCO_3^-+3Al_2Si_2O_5(OH)_4$(固)

$3KAlSi_3O_8$(固)$+2H_2CO_3+12H_2O \rightleftharpoons 2K^++2HCO_3^-+6H_4SiO_4+KAl_2Si_3O_{10}(OH)_2$(固)

(钾长石)　　(云母)

$7NaAlSi_3O_8$(固)$+6H^++2OH_2O \rightleftharpoons 6Na^++6H_4SiO_4+Na_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$(固)

(钠长石)　　钠蒙皂石

$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$(固)$+7H_2O+\frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons K^++3Mg^{2+}+HCO_3^-+3H_4SiO_4+\frac{1}{2}Al_2Si_2O_5(OH)_4$

(黑云母)　　(固)

$Ca_5(PO_4)_3F$（固）$+H_2O=Ca_3(PO_4)_3(OH)$(固)$+F^-+H^+$

（氟磷灰石）　　（水磷灰石）

$KAlSi_3O_8$(固)$+Na^+=K^++NaAlSi_3O_8$(固)

（钾长石）　　（钠长石）

$CaMg(CO_3)_2$(固)$+Ca^{2+}=Mg^{2+}+2CaCO_3$(固)

（白云石）

Ⅱ 氧化还原反应

MnS(固)$+4H_2O=Mn^{2+}+SO_4^{2-}+8H^++8e$

$3Fe_2O_3$(固)$+H_2O+2e=2Fe_3O_4$(固)$+2OH^-$

（赤铁矿）　　（磁铁矿）

FeS_2(固)$+3\frac{3}{4}O_2+3\frac{1}{2}H_2O=Fe(OH)_3$(固)$+4H^++2SO_4^{2-}$

（黄铁矿）

PbS(固)$+4Mn_3O_4$(固)$+12H_2O=Pb^{2+}+SO_4^{2-}+12Mn^{2+}+24OH^-$

（方铅矿）

（四）矿物耐风化能力的顺序

在地表条件下矿物的不稳定性是有差别的。已经查明，原生矿物耐风化的能力与其结晶构造有关。Loughnan（1969）曾进行大量工作，研究原生矿物的晶体构造与耐风化能力之

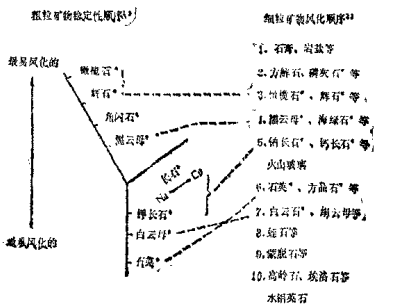


图 2.2　粗粒矿物与细粒矿物的相对稳定性

第一列为原生矿物在熔融体冷却过程中的结晶顺序，耐风化力自上而下增强。第二列大部分为次生矿物。在此系统中云母和石英的顺序与第一列相反，因为在风化产物中云母比石英稳定

注：1）Goldich，1938。

2）Jackson，1968。

* ——为原生矿物。

间的关系，得出了一些趋势性的规律，即随着Si-O四面体键合能力的增加，矿物的耐风化能力随之增大。岛状硅酸盐的耐风化能力最弱；链状硅酸盐次弱；带状硅酸盐稍强；架状硅酸盐的耐风化能力相对最强。图2.2（转引自D.J.Greenland, 1978）[4]表示粗粒矿物与细粒矿物耐风化能力的相对顺序。

二、粘土矿物的结构、性质、分类和形成

风化作用的产物可概括地分为三大类：

（1）溶解性产物，指在风化过程中进入水溶液的各种离子和分子，如Na^+，Ca^{2+}，K^+，Mg^{2+}，H_4SiO_4，HCO_3^-，SO_4^{2-}，Cl^-等，这些产物不同程度地随水迁移出风化壳；（2）未遭受风化影响的某些原生矿物，指耐风化力强，在风化过程中残留下来的矿物，如石英、锆石、磁铁矿、金红石、独居石等；（3）在风化过程中新形成的稳定性矿物，主要指各类粘土矿物与氧化物矿物。它们在地表热力条件下生成，故在地表条件下有很大的稳定性。粘土矿物是风化壳、土壤和沉积物中最重要的无机组分，由于其物理化学性质上的特点（比表面大和带电荷），对元素在环境中的迁移和分布有重要影响。

在地质学上“粘土”一词有两种含义：（1）粒径含义，指粒径小于2或小于4微米的任何成分的物质；（2）矿物含义，指具有特殊组成和特殊晶体构造的一组矿物。这两种含义在大部分情况下是吻合的。近年来专业文献上所述粘土多指第二种含义。

在化学上，粘土矿物被描述为含水铝硅酸盐。其实，对这个简单的定义应予以补充。在粘土矿物中除含有Al、Si外，还含有其他金属，尤其是含有一定数量的Mg、Fe、Ca和碱金属。粘土矿物为一个重要特点是，其组成和性质之间的关系不很明显。有时两种粘土矿物的组成近似，但彼此的性质（如可塑性和阳离子交换量）却差别较大。有时组成上差别较大的两种粘土矿物，在性质上却又很近似。由于难以从化学组成上阐明粘土矿物的性质，因此人们一直侧重于从晶体构造上对粘土矿物进行研究。

（一）粘土矿物为层状结构

粘土矿物具有与云母类似的层状构造，其晶体基本上由两种原子片构成：一种是由Al^{3+}，O^{2-}和OH^-离子构成的八面体片，一种是由Si^{4+}，O^{2-}和OH^-离子的四面体片。在八面体中，Al^{3+}位于中央，6个O^{2-}与（或OH^-）分布在Al^{3+}的周围。O^{2-}和OH^-的相对数目是为了调节整个结构单元的电性。O^{2-}和OH^-可以为相邻的八面体共用，因此八面体在水平方向上可以连续伸延，构成八面体片。由于其结构同于水铝石[$Al_2(OH)_6$]的结构，因此常被称为水铝片（图2.3，Grim，1968）。在硅氧四面体中，Si位于中央，4个O^{2-}和（或）OH^-紧密堆和在Si^{4+}的周围。所有四面体均面向同一方向，底面的氧相互连接形成六方环形（图2.4，Grim，1968），这一结构单元称为硅氧片。所有的粘土矿物均是由这两种原子片以不同方式组合而成的。

应该指出，图2.3与图2.4的图形仅仅表示结构单元的几何形状，并未给出关于离子大小的确切概念。可以认为，O^{2-}与OH^-的半径是相等的（1.32埃）。因为OH^-仅比O^{2-}多一个质子，而在这里质子的大小可以忽略不计。由于阴离子半径很大，彼此紧密地接触，成簇地聚集在较小的阳离子周围。在由4个O^{2-}或OH^-组成的四面体中只能容纳Si^{4+}（0.42埃），在

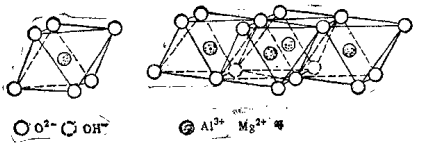


图 2.3 左：单个Al—O八面体；右：八面体片（水铝片）
当Al^{3+}占据八面体中心时，仅有2/3的位置被填满，当Mg^{2+}占据八面体中心时，中心位置全被填满

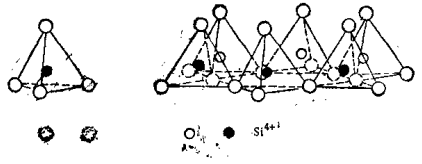


图 2.4 左：单个Si—O四面体；右：硅氧片（四面体片）[1]

由6个O^{2-}或OH^-组成的八面体中只能容纳Al^{3+}（0.51埃）。

下面介绍几种最常见的粘土矿物的晶体构造：

1. 高岭石　高岭石的晶层是由一层四面体片与一层八面体片构成的，称1:1型晶格，

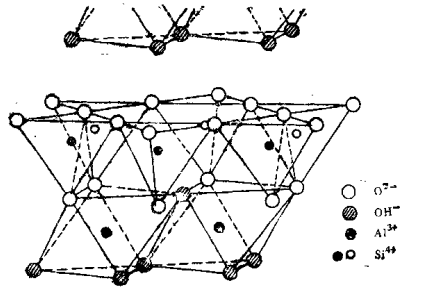


图 2.5 高岭石晶体结构

或称两层性矿物。高岭石晶层的一面有OH⁻出露，另一面有O^{2-}出露，故晶层与晶层间有氢键联结，晶层间结合紧密（图2.5，Grim，1968）。高岭石的化学式可以$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$表示。其理论成分为$SiO_2$46.54%，$Al_2O_3$39.50%，H_2O13.96%。单位晶层厚度为12埃。其晶层在c轴方向上是重叠着的，在a轴和b轴方向上的延展则是连续的。

2 蒙脱石 蒙脱石的晶层是由两层四面体片夹一层八面体片构成的，称2:1型晶格，或称三层性粘土矿物（图2.6）（Grim，1968）。蒙脱石的晶层之间无氢键的结合力，层间结合不紧，其间的距离视吸收水分子的多少而有伸缩。单位晶层的厚度介于9.6—21.4埃之间。化学式为$Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4 \cdot nH_2O$，其理论成分为：$SiO_2$66.7%，$Al_2O_3$ 28.3%，H_2O 5%。

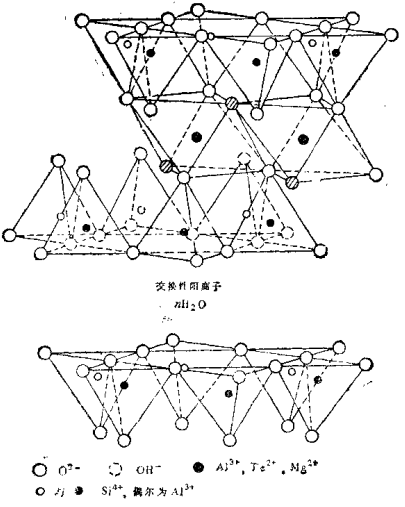


图 2.6 蒙脱石晶体结构[1]

3. 伊利石 伊利石的晶格与蒙脱石相似，亦为2:1型晶格，不同之点在于：在伊利石的四面体中有一部分Si^{4+}被Al^{3+}置换，由此产生的不足的正电荷，由处在相邻两晶层间的K^+所补偿。这些K^+似乎起着桥架作用，把相邻两晶层紧紧结合在一起。由于K^+的存在，使这种粘土的性质明显地不同于蒙脱石。其实，伊利石在K^+的含量以及在Si^{4+}、Al^{3+}的含量方面具有向白云母过渡的性质。蒙脱石、伊利石及白云母在化学结构上的差别可概括如下：

蒙脱石 $K_xAl_4Si_8O_{20}(OH)_4$

伊利石 $K_{x-2}Al_4(Si_{8-x}Al_{x-2})O_{20}(OH)_4$

白云母 $K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$

由上述可知，伊利石一词不是有特定组成的某一种矿物的名称，而是指组成介于蒙脱石与白云母之间的一组矿物的名称。近年来的研究表明，所谓伊利石实际上是细粒蒙脱石与白云母的机械混合物，或者说是一种既含有蒙脱石晶格又含有白云母晶格的混合型粘土矿物。

（二）粘土矿物的晶体构造与性质的关系

首先应指出，所有粘土矿物由于其粒径多在胶体范围内，故它们具有许多共同的性质，如可在水中悬浮较长时间，可以被电介质凝聚，能从溶液中吸附离子，以及当溶液中离子浓度改变时可与已被吸附的离子相互置换。另外，所有粘土颗粒都具有吸水和吸附有机质的能力，在潮湿时具有可塑性。但是由于不同的粘土矿物具有不同的晶体构造，使它们的性质有明显的差异。

高岭石类矿物由于晶层间有氢键结合力，结合紧，难以劈开；而蒙脱石类矿物晶层间没有氢键，结合不紧，在低倍放大镜下即可见其解理，易于劈开。

高岭石类矿物同晶置换不显著，其成分近似于理想的构造式——$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$，而蒙脱石类矿物由于同晶置换发达，从未见到过与理想构造式——$Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$相似的成分。在蒙脱石的四面体片中最常见的是Al^{3+}置换Si^{4+}，但置换量一般在15%以内。而在其八面体片中，置换量相差很大，从很少直至100%。置换离子常见者是Mg^{2+}和Fe^{2+}，在极少数情况下是Zn^{2+}、Ni^{2+}、Li^{+}和Cr^{3+}。对蒙脱石来说，比理想构造式更现实的构造式是$(Al, Mg, Fe)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$。

在蒙脱石的同晶置换中，Al^{3+}置换Si^{4+}和Mg^{2+}置换Al^{3+}所造成的正电荷亏损通过下列几种方式补偿：（1）由OH^-置换O^{2-}；（2）吸入过量阳离子进入八面体(因在理想的八面体中心尚有1/3空位)；（3）通过晶层表面吸附阳离子。在大部分情况下补偿通过最后一种方式进行。因此蒙脱石的一个很重要的性质是，有很高的阳离子交换吸附容量。

蒙脱石除能吸附大量阳离子外，还能吸附大量水分，因此具有比高岭石高得多的膨缩性和可塑性。其可塑程度与被吸附的阳离子种类有关。钠型和氢型蒙脱石的可塑性最大，钙型蒙脱石的可塑性最小。

伊利石由于晶体构造上的特点（含有部分非交换型阳离子K^+），故其交换容量比蒙脱石低，且具有中等的可塑性。

（三）粘土矿物的分类

粘土矿物的分类，建筑在对粘土矿物晶体构造和性质研究的基础上，但系统尚不完善。

现行的分类，首先是将粘土矿物分为2：1型晶格和1：1型晶格两大类。对2：1型矿物的进一步划分，有些根据八面体片中阳离子的填满程度划分，如在蒙脱石的八面体片中Al^{3+}仅填满了2/3的中心位置（称二八面体型矿物），在蛇纹石中Mg^{2+}和其他阳离子填满了八面体中心的全部位置（称三八面体型矿物）。有些根据晶层间的可分离程度划分，如据此可将由于K^+与强负电荷的吸引力而使晶层结合较紧的矿物（伊利石和白云母），与没有K^+的桥架作用而具有较多的扩散负电荷的矿物（如蒙脱石）区分开来。对1：1型的矿物，通

常根据晶层的堆积方式进一步分为高岭石（为这一组中最典型的矿物）、迪恺石、珍珠陶土和埃洛石等。

对蒙脱石组矿物来说，可根据八面体中主要阳离子的类别作进一步划分，如：蒙脱石（Al^{3+}）、绿脱石（Fe^{3+}）、皂石（Mg^{2+}）、汉克脱石（Li^{+}）等。还有一种与此有关的矿物是蛭石，属于2∶1型晶格。它的八面体中心的位置均为Mg^{2+}和Fe^{2+}所占据，四面体中Al^{3+}置换Si^{4+}的数目比一般蒙脱石为多。

在更广泛的粘土矿物中，还包括几种在风化过程中形成的含水铝硅酸盐矿物，其中特别重要的是绿泥石。其结构类似于云母[$(Mg, Fe)_6(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$]，并交替有水镁石[$(Mg, Al)_6(OH)_{12}$]的结构。也有人认为，它的结构与伊利石类似，只是其中的K^+为$(Mg, Al)(OH)_2^+$所替代。

还有一类粘土矿物的结构更为复杂，其晶体由不同种类的晶层交替组成，称为混合型粘土矿物，层间组合方式可能是很规则的（由许多相同的晶层组合），或是完全随机的（由许多不同的晶层组成）。绿泥石被认为是由云母和水镁石的晶层有规则地交替组成的。某些伊利石，如前所述，是由蒙脱石和云母混层组成的。

最后，还有一些粘土矿物是非晶质的，通称为水铝英石。尽管在这些矿物中可能有某些Al和O以八面体方式排列，某些Si和O以四面体方式排列，但它们的结构是如此之小，其排列是如此地混乱，即使在X射线下也无法辨别其晶形。

（四）粘土矿物的形成过程

粘土矿物是原生矿物风化作用的产物，但对其生成机制至今尚无确切了解。不少学者曾在实验室内进行了大量模拟试验研究。这方面的困难在于，在接近地表实际情况的低温条件下，反应过程极其缓慢，难以得到满意的结果。提高温度（如至摄氏几百度）可大大加速反应速度。目前人们所能做到的是，将高温条件下得到的实验结果与地质观察中获得的资料结合起来进行研究。

高温条件下进行的定性实验表明，将长石和水置于密封容器中加热至几百度，可以生成白云母和各种粘土矿物。产物的性质取决于温度、水量和加入的其他化学物质（诸如HCl、金属氧化物或氯化物）的种类和数量。在稍低于300℃的条件下，在不加入金属化合物或加入量极少的情况下，加入或不加入HCl时，均可生成高岭石；在较高温度下和具有较高的[KCl]/[HCl]摩尔比值时，可生成白云母；当加入钠和碱土金属的氧化物或氯化物时，可生成蒙脱石。假如不用长石，而用氧化物作为基底物质时，在类似的实验条件下，也能生成云母与粘土矿物。

Hemley等（1964）曾进行一项更为精确的实验：即实验前不加水于密封容器中，而将密封容器与外部的一个水蒸汽源相连，在整个实验过程中，精确地控制容器中的蒸汽压，使加入容器中的HCl与碱金属盐类的数量进行各种配比，然后测定各种不同温度下产物的性质，得出了关于在1 000水蒸汽大气压下$K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$系统内的两种化学平衡过程：

$$3KAlSi_3O_8+2H^+ \rightleftarrows KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+6SiO_2+2K^+ \qquad (2\text{-}20)$$

（钾长石）　（云母）　（石英）

$$2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+2H^++3H_2O \rightleftarrows 3Al_2Si_2O_5(OH)_4+2K^+ \qquad (2\text{-}21)$$

（云母）　（高岭石）

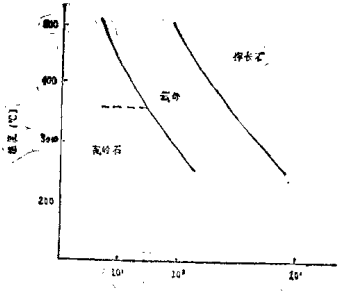


图 2.7 K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O系统中的反应曲线

条件：约1000米深代大气压；虚线表示实验时实测温度（可能不是平衡温度）；右边实线表示长石与云母间的平衡；左边实线的虚线下部表示云母和高岭石之间的平衡曲线，虚线上部表示云母和叶蜡石之间的平衡[1]

上述两方程式表明，两个反应之间的平衡取决于$[K^+]/[H^+]$的比值。实验结果表示于图2.7（Krauskopf，1979）中。从图中可知，在同一温度下式（2-20）的$[K^+]/[H^+]$比值高于式（2-21）。当温度下降时，两式平衡时$[K^+]/[H^+]$比值都变得更大。当不向实验系统中加入K^+，而加入Na^+和Ca^{2+}时，能获得类似的结果，只是云母的稳定场范围缩小了。同时，除高岭石外还生成了蒙脱石。而且金属离子与H^+的摩尔比值也变得更大了。此项工作与先前的工作是吻合的。

但是，在低温条件下进行的类似实验，几乎都失败了。当把长石置于水中进行搅拌时，有少量长石被溶解，溶液中有少量K^+、Al^{3+}和Si^{4+}，但未生成可检出的粘土矿物。而当长时间持续搅拌时，溶解速度反而更趋缓慢。这意味着长石颗粒的外表被包裹了一层已被分解的铝硅酸盐膜，阻止了长石的进一步溶解。

与此同时，人们还进行了许多低温条件下的反方向实验，即将溶解的或胶态的硅和铝化合物混合在一起，观察是否有粘土矿物生成。已经观察到，在pH= 8 — 9 时，搅拌含不同配比的氧化物的稀溶液或胶体悬浮液，可以缓慢地生成蒙脱石和绿泥石。而生成高岭石则较困难。但在近年来的实验中，已开始观察到有少量高岭石的生成。

下面应用稳定场图解，从理论上分析一下在普通温度下，在以地质年代计算的长期风化过程中粘土矿物的生成与原生铝硅酸盐之间的关系。

图2.8（Krauskopf，1979）表示，各类矿物的稳定场是两个变数$[K^+]/[H^+]$比值与H_4SiO_4浓度的函数。图2.8所示的四种矿物：钾长石（作为原生铝硅酸盐的例子。后面三种均为次生矿物）、云母、高岭石和水铝石之间的理论平衡式可写为：

$$3KAlSi_3O_8(\text{钾长石})+2H^++12H_2O\rightleftharpoons KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2(\text{云母})+6H_4SiO_4+2K^+ \quad (2\text{-}22)$$

$$2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2(\text{云母})+2H^++3H_2O\rightleftharpoons 3Al_2Si_2O_5(OH)_4(\text{高岭石})+2K^+ \quad (2\text{-}23)$$

$$2KAlSi_3O_8(\text{钾长石})+2H^++9H_2O\rightleftharpoons Al_2Si_2O_5(OH)_4(\text{高岭石})+4H_4SiO_4+2K^+ \quad (2\text{-}24)$$

$$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2(\text{云母})+H^++9H_2O\rightleftharpoons 3Al(OH)_3(\text{水铝石})+3H_4SiO_4+K^+ \quad (2\text{-}25)$$

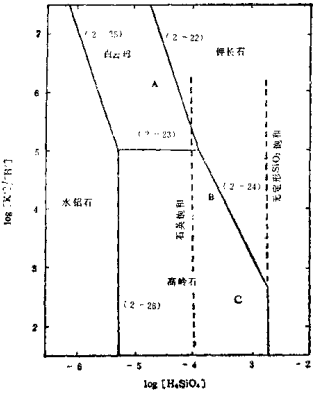


图 2.8 在25℃及1大气压下，钾长石、云母高岭石和水铝石的稳定场
括号内的数字为反应方程式的序号，关于点A、B、C及虚线含义的说明见文中[13]

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4(高岭石)+5H_2O\rightleftharpoons 2Al(OH)_3+2H_4SiO_4 \qquad (2\text{-}26)$$

应注意，方程式（2-22）与方程式（2-4）是相同的，其区别是这里的反应发生在酸性溶液中。方程式（2-22）和（2-23）与方程式（2-20）和（2-21）是类似的，其区别只是在低温条件下硅被写为H_4SiO_4，而在高温条件下被写为SiO_2

上述5个反应式的平衡常数，据计算为：

$$\frac{[K^+]^2[H_4SiO_4]^6}{[H^+]^6}=10^{-13.6} \text{ 或 } 2\log\frac{[K^+]}{[H^+]}+6\log[H_4SiO_4]=-13.4$$

$$\frac{[K^+]^2}{[H^+]^2}=10^{10.0} \text{ 或 } 2\log\frac{[K^+]}{[H^+]}=10.0$$

$$\frac{[K^+]^2[H_4SiO_4]^4}{[H^+]^6}=10^{-5.6} \text{ 或 } 2\log\frac{[K^+]}{[H^+]}+4\log[H_4SiO_4]=-5.6$$

$$\frac{[K^+][H_4SiO_4]^3}{[H^+]}=10^{-10.8} \text{ 或 } \log\frac{[K^+]}{[H^+]}+3\log[H_4SiO_4]=-10.8$$

$$[H_4SiO_4]^4=10^{-10.5} \text{ 或 } 2\log[H_4SiO_4]=-10.5$$

从图2.8中可以看到，在H_4SiO_4浓度低的溶液中，水铝石是最稳定的。在K^+浓度高的溶液中，白云母和长石是最稳定的，在酸度较高的溶液中，高岭石是最稳定的。对这些现象可作如下阐述，即随着溶液的酸性加强（$[K^+]/[H^+]$比值降低），长石逐渐变得不稳定，首先转变为云母，以后再转变为高岭石（与图2.8所表示的随着温度下降而引起的变化趋势

是一致的）。或者说，当长石与低浓度硅酸溶液接触时，首先转变为云母或粘土，然后再转变为水铝石。按此图解所作的预测与自然界实际风化过程中所观察到的现象是一致的。

但是应说明，上述图解是不完全的，仅仅给出了高岭石的稳定场。其实在此图上也可粗略地给出伊利石的稳定场范围。因为伊利石的组成介于白云母和高岭石之间。因此其稳定场分布在这两个矿物的稳定场间，相当于图中（3.23）线的上下。但在图中所以未能给出伊利石稳定场的确切界线，是因其组成在很宽的范围内变动。在上述图解中不能表示蒙脱石的稳定场，因其稳定性决定于其他变量，尤其是Na^+和Mg^{2+}的浓度，而这些变量未表示在此图中。

图2.8所示内容，不仅与定性观测资料符合，而且与许多环境因素的实际资料符合。如图中的点A表示海水的近似组成。这一点位于伊利石的稳定场范围内。这与在海洋沉积物中所观测到的这里的粘土矿物以伊利石为主的现象是一致的。图中的点B和点C代表温带潮湿气候区与花岗岩碎屑物接触的土壤水的组成。在那里最普通的粘土矿物正是高岭石。图2.8中，石英饱和线和无定形SiO_2饱和液之间的稳定场，代表了温带潮湿区域许多河水的组成，在这类环境中也主要生成高岭石。

图2.9是Stumm与Morgan（1970）所提出的在$Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$系统、$CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$系统和$K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$系统中的矿物稳定场图解（H.Brownland，1979）。这一组图解说明，随着溶解性硅的浓度的增加，高岭石比水铝石稳定以及蒙脱石比高岭石稳定。在硅浓度很高的情况下生成无定形SiO_2沉淀。随着Na^+、Ca^{2+}和K^+的浓度的增大以及氢离子活度减小（pH值），蒙脱石、伊利石和长石的稳定性大于高岭石。所有这些与自然界观测到的现象是完全吻合的。

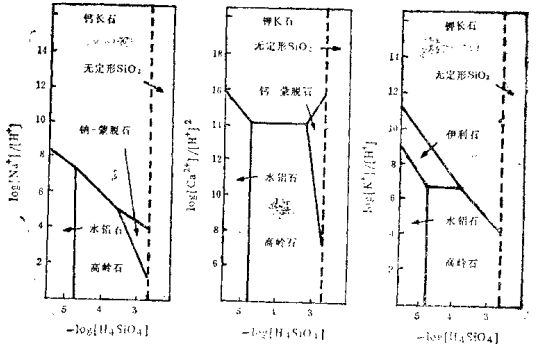


图 2.9 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$；$CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$与$K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$三系统中的粘土矿物稳定场图解[11]

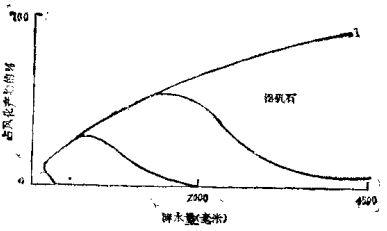


图 2.10 气候条件对粘土矿物形成的影响（在夏威夷岛的同类岩石上生成）
高降水量有利于 H_4SiO_4 和阳离子的淋溶

粘土矿物的生成与气候、地形及由此所决定的当地的水流量有密切关系。Berner（1971）曾强调指出，水的流量可以认为是化学风化作用的控制因子。在中等流量条件下，硅酸盐岩石风化可形成高岭石。在高流量条件下，硅酸被迅速淋出，在此情况下不能生成高岭石，而生成水铝石；在水流量特别低时，物质被淋溶的速度极其缓慢，在此情况下 Mg^{2+} 可参与生成蒙脱石，总之，气候和地形条件的影响，使水铝石较多地生成在雨量大、地势高的地区，蒙脱石通常生成在雨量少和地形低的地区。介于上两者降水和地形条件之间的地区有利于高岭石的生成。图2.10(R.W.Raiswell,1980)[22]表示，在同一岩石地区由于降水量不同，所生成的粘土矿物的差别。

此外，原生矿物的成分也是决定粘土矿物生成的因素。长石倾向于生成高岭石；铁镁矿物倾向于生成蒙脱石；黑云母和白云母倾向于生成伊利石。

三、 风化壳发展过程中的元素迁移特征

风化作用的结果形成风化壳。Б.Б 波雷诺夫按风化过程中元素淋溶和堆积的特点，将风化壳区分为残积风化壳与堆积风化壳两大类。残积风化壳，指在这种风化壳中主要进行着元素的淋溶作用。这种风化壳分布在地下水位较深的高地形部位上（分水岭、坡地、高阶地等）。堆积风化壳，指主要进行着可溶性风化产物水成淀积作用的大陆沉积层。这种风化壳，多分布在地下水位不深的低地形部位上（低阶地、三角洲和排水不良的洼地等）。但在一般情况下，当人们提及风化壳时，主要是指残积风化壳而言。本节主要讨论在残积风化壳的形成和发展过程中元素迁移的特点。关于堆积风化壳问题，将在本章最后一节“大陆沉积物中主要化合物的水成堆积作用”中一并讨论。

所有岩石，从机械破碎到原生矿物的彻底分解，大致遵循着如下的阶段：碎屑风化阶段 ⟶ 碳酸盐风化阶段 ⟶ 硅铝风化阶段 ⟶ 富铝化风化阶段。每一阶段均有其元素迁移与积累的特征。相应地可以大致分出四种主要的风化壳形态。

（一）碎屑风化壳

碎屑风化壳是风化壳发展的最初阶段的形态。此时岩石表面常为地衣覆盖。地衣是引起岩石机械破坏和生物化学变化的重要营力。然而，在这个阶段中，地衣化学作用的数量上的效果并不大。风化壳中的细粒土很少，主要为相当大的岩石碎块。

碎屑风化壳广泛地分布在年青的山区，特别是在高山区和极地。那里机械破坏作用强烈，化学风化效果微弱。在地形切割严重的地方，由于重力作用，风化产物经常坠落，使风化产物不断更新，因此在这种情况下，风化壳可以长期地维持在碎屑阶段。在干旱荒漠区的火成岩地区，也经常分布着这种风化壳。在气候潮湿的地区，风化壳的这一阶段非常短暂。

碎屑风化壳，按不同气候条件，可向两个方向发展：一个与潮湿气候相适应，一个与干旱气候相适应。在前一种情况下，风化壳遭受淋溶，原生矿物遭受进一步破坏，使风化壳迅速地发展。在第二种情况下，风化产物大量地堆积在原地，阻碍原生矿物的进一步破坏，使风化壳维持在较年青的阶段上。

（二）碳酸盐硅铝风化壳

碳酸盐硅铝风化壳，是在干旱气候下，由碎屑风化壳发展而来的第二阶段风化壳的形态。在这里化学风化作用有所加强。最易移动的元素氯、硫及一部分钠从风化产物中淋走了，一部分氯和硫为有机体所吸收。钙、镁、钾等元素大部分仍保留在风化壳中，并有一些在风化过程中游离出来，与碳酸作用形成不溶性的$CaCO_3$，以白色薄膜包裹于岩石碎块的表面，或以白色粉末状的细粒充填于岩石碎块中。在风化产物中，堆积$CaCO_3$的这种现象是干旱条件下风化作用的特征。在这种风化壳中，也生成一部分次生铝硅酸盐矿物，故称之为碳酸盐硅铝风化壳。碳酸盐硅铝风化壳，主要分布在干旱草原和半干旱的森林草原地区。风化壳中$CaCO_3$含量的多少，一方面与生物气候条件有关，另一方面与原来岩石中钙含量有关。在含钙多的玄武岩上发育的这种风化壳中，钙积层很厚，在含钙少的花岗岩上发育的这种风化壳中，钙的含量较少。

（三）硅铝风化壳

硅铝风化壳，是在潮湿气候条件下，经由前两个风化壳阶段发展而来的一种风化壳形态。在这里，风化壳遭受强烈淋溶，可溶性风化产物不断被淋走。在风化过程中，释放出来的Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}、K^{+}等都很快地被淋走。因此，这种风化壳的阳离子剧烈地减少。在风化过程中，含二价铁的矿物比较迅速地被氧化，转化为高价形态，形成游离的$Fe(OH)_3$，使风化壳具有棕色或红棕色。由于从风化壳中淋走了大量盐基离子（特别是Ca^{2+}和Na^{+}），就使得风化壳中相对地堆积了由硅、铝、铁等所组成的粘土矿物（主要是高岭石和伊利石等）。因此，这种风化壳被称为硅铝风化壳，或粘土风化壳。

在硅铝风化壳发展的最初阶段，风化产物中，还有相当数量的Ca^{2+}和Mg^{2+}，为粘土矿物胶体所饱和吸附。因而保证了这一时期风化壳溶液呈中性反应。这时的风化壳被称为中性（饱和）风化壳。以后，随着Ca^{2+}、Mg^{2+}的淋溶，酸性加强，而转变为酸性（不饱和）硅铝风化壳（即在胶体所吸附的阳离子中，除Ca^{2+}、Mg^{2+}外，还有相当数量的H^{+}和Al^{3+}）。

硅铝风化壳广泛地分布在气候潮湿区，在某些情况下其厚度可逾几米。按粒度组成，风

化壳上层可能为粘土或壤土，也可能为含有大量岩石碎块的粘土和壤土。

（四）富铝化风化壳

富铝化风化壳是残积风化壳发展的最后一个阶段，由硅铝风化壳进一步发展形成。此时风化壳中不仅丧失了大量盐基，硅酸盐分解时形成的硅酸也大量淋失。风化产物的主要成分为Al_2O_3，并有少量的Fe_2O_3。富铝化风化壳即因此而得名。Fe_2O_3的水化物含量虽少，但常使风化壳染成砖红色，所以又称其为砖红壳风化壳。

富铝化风化壳的厚度经常达几十米，甚至几百米，呈酸性反应，胶体特别丰富，主要的次生矿物有水硬铝石、水软铝石、硬锰矿、伊利石和高岭石等。富铝化风化壳在自然界分布不很广，主要分布在赤道附近的热带雨林和季雨林地区。

厚层富铝化风化壳的形成，必须具备以下几个条件：首先，必须是风化壳遭受强烈淋溶作用，只有这样才有利于移动性风化产物的淋走；其次是风化过程的强度必须很大，这样才能使原生矿物进行深刻的化学分解。而上述两点都必须在潮湿炎热的气候条件下才有可能。

当然，要达到风化壳的这一阶段，除高温多雨的气候条件外，还必须具备其他条件：（1）以地质年代计算的久远的时间，如印度南部、刚果河及亚马孙河流域的富铝化风化壳与古大陆相吻合。那里的风化作用从第三纪即已开始；（2）稳定的地质构造与平坦的地形。因为如果在切割强烈的地区，冲刷作用强烈，就不能形成厚层风化壳。

（五）关于残积风化壳发展的几点结论

1. 风化壳的形成和发展是一个统一过程。目前在自然界中所看到的各种风化壳，都是统一发展过程中的各个阶段。但是这并不是说，世界上的任何火成岩经过长期风化以后都能发展到最后一个阶段——富铝化风化壳。而只是说，各个地区风化过程的一般趋向是一致的，这个过程所到达的阶段为各地的气候条件所决定。干旱、半干旱和半湿润的气候，阻止了风

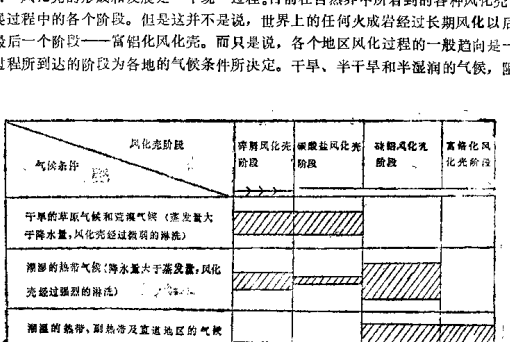


图 2.11 气候条件与风化壳发展

表 2.2 不同风化阶段元素迁移情况

风化阶段	从风化壳中大量淋走的元素	风化壳中的次生化矿物	水化作用程度
1. 碎屑风化壳	无	无	
2. 碳酸盐风化壳	Cl	$CaCO_3$、黏粒矿物、微晶蒙皱石、白云母、绿云母	
3. 硅铝风化壳	Cl、Ca、Na、Mg、K	黏粒矿物、蒙皱石、绿蒙皱石、$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	
4. 富铝风化壳	Cl、Ca、Na、Mg、K、SiO_2	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$、$Al_2O_3 \cdot nH_2O$、黏粒矿物、多水高岭石、SiO_2	

化过程最后一个阶段的到来，在干旱气候下，风化壳中化合物的淋走过程是如此之慢，以致于经过久远的地质时间，风化壳仍停留在碳酸盐硅铝风化壳阶段。关于气候条件与风化阶段的关系见图2.11（А.И.Перельман）[6]。

2. 每一阶段的风化壳，都有其特有的元素与化合物的淋溶和次生矿物的堆积特点(表2.2,А.И.Перелбман)[6]。

3. 不同风化壳类型，在地球表面的分布有明显的地理地带性规律。碎屑风化壳，主要分布在极地和极端干旱的地区；碳酸盐硅铝风化壳，主要分布在干旱的草原地区。硅铝风化壳，分布在温带森林地区；富铝化风化壳，主要分布在热带赤道带。

四、成土过程中元素迁移特征

（一）单元成土过程中元素迁移特征与土壤类型的关系

从地球化学的观点看，成土过程是一个远比风化过程更为复杂和多样的过程。如前所述，在风化过程中主要发生原生矿物的破坏过程、次生矿物的形成过程以及风化产物的淋溶过程。而在成土作用中，除包括上述全部过程外，还包括元素的生物积累过程，动、植物残体的分解过程，腐殖质的形成过程以及各种风化作用和成土作用产物的重新分布与转化过程。苏联土壤学家Г.И.Герасимов和М.А.Глазовская（1960）根据土壤中所进行的各种物理、化学和生物作用及元素迁移特点，把土壤形成过程划分为一系列的单元成土过程（或称基本成土过程[6]）。这些过程是：

1. 以土体的矿物质部分的转化为主导作用的基本成土过程

（1）原始成土过程；

（2）粘土化过程（即硅铝化过程）；

（3）砖红壤化过程（即富铝化过程）。

2. 以土壤的有机质部分的转化为主导作用的基本成土过程

（4）腐殖质堆积过程；

（5）泥炭堆积过程。

3. 以成土作用的无机产物和有机产物的转化和迁移为主导作用的基本成土过程

（6）盐渍化过程；

（7）脱盐过程；

（8）潜育化过程；

（9）机械淋溶过程；

（10）灰化过程。

我国土壤学家对上述基本成土过程的划分作了若干衍生，提出了几个新的基本成土过程，如碳酸盐的淋溶与堆积过程、白浆化过程、熟化过程等。

原始成土过程指在藻类、地衣、细菌等低等植物组成的原始植物群落下，在陆地碎屑风化产物上所发生的最初阶段的成土过程。此阶段微生物促使岩石分解，并有微弱的元素生物积累过程。

粘土化过程，指在温暖湿润气候条件下，在土体中所发生的原生矿物分解与次生铝硅酸盐粘土矿物的形成过程。

砖红壤化过程，指在潮湿炎热气候条件下（如热带雨林），所发生的原生矿物强烈分解，大量淋失盐基离子（Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}、K^{+}等）与硅的化合物，而在土壤中相对富集铝的氧化物与铁的氧化物的过程。

腐殖质堆积过程，指在草原和草甸植被下积累于土壤中的植物残体分解的中间产物，在微生物作用下合成腐殖质，并在土壤中大量堆积的过程。

泥炭堆积过程，指在沼泽植被下，由于水分过多植物残体不能彻底分解，而以弱分解和半分解产物——泥炭的形式在土壤中堆积的过程。

盐渍化过程，指在内陆干旱区的低洼地形部位上，地下水中的可溶性盐分通过毛细管上升、蒸发、浓缩、沉淀而在土壤中堆积的过程。

脱盐过程（碱化过程），指已经积累在盐渍土中的盐分当成土条件改变（如地下位下降）后，重新遭淋溶的过程。当电解质（易溶盐）被淋溶后，土壤中的胶体发生胶溶作用和置换出Na^{+}的反应，在土壤中积累$NaHCO_3$，从而使土壤的碱度增高。

潜育化过程，指低洼地形部位上的土壤由于终年滞水缺氧，在土体内发生高价铁、锰还原为低价铁、锰，从而使土体脱色（更确切地说是转为浅灰蓝色）的过程。

机械淋溶过程，指土壤中的胶体颗粒随下渗水向下层移动的过程。

灰化过程，指在寒温带针叶林植被下，由于土壤中真菌的作用，使有机质分解生成腐蚀性特别强的富啡酸，促使土壤中的盐基离子和铁、锰化合物向下淋溶，而在土体中相对富集二氧化硅的过程。

碳酸钙的淋溶与堆积过程，指在半干旱气候地区，从土体上层淋溶碳酸钙，而在土体某一深度重新淀积的过程。

白浆化过程，指寒温带森林地带排水不良的地形部位上，由滞水浸提造成的铁、锰化合物的淋溶作用，不同于灰化过程的酸性淋溶作用。

熟化过程，指在耕作条件下由于人类培育活动，使土壤肥力提高的过程。

从上述对各单元成土过程的简要介绍中不难看出，土壤中地球化学过程的复杂性和多样性。如前所述，一定的化学风化过程形成一定的风化壳的地球化学类型。同样地，一定的单

元成土过程也形成一定的土壤的地球化学类型。大量研究表明，陆地表面多种多样的土壤类型，实际上是在一定的生物-气候条件下或地形-水文条件下，某一单元成土过程，或某几种单元成土过程，或者是以某一单元成土过程为主导，附加以若干次要的单元成土过程共同作用而生成的。陆地表面最主要的土类与相应的单元成土过程的关系如下：

灰化土	灰化过程
灰色森林土	灰化过程，腐殖质堆积过程
棕色森林土	硅铝化过程
褐色土	硅铝化过程，碳酸钙淋溶与堆积过程
红壤	硅铝化过程，富铝化过程
砖红壤	富铝化过程
黑钙土	不同强度的腐殖质堆积
栗钙土	过程和碳酸钙的淋溶与
棕钙土	堆积过程的组合
原始土壤	原始成土过程
草甸土	腐殖质堆积过程，潜育过程
沼泽土	泥炭堆积过程，潜育过程
盐渍土	盐渍化过程
碱土	脱盐过程

表 2.3 风化壳类型与土壤类型的对应关系

风化壳类型	土 壤 类 型
碎屑风化壳	原始粗骨土壤
碳酸盐硅铝风化壳	黑钙土、栗钙土、棕钙土
硅铝风化壳	褐色土、棕色森林土、黄褐土、黄棕壤
富铝化风化壳	砖红壤与部分红壤

表2.3列举成积风化壳类型与若干代表性显域土壤类型的对应关系。将此表与上面所列举的单元成土过程与土类的关系比较一下可以看出，成土过程的地球化学，比风化过程的地球化学更为复杂和多样。两者最大的区别是在土壤中进行着元素的生物堆积作用和有机质的分解和腐殖质的形成作用。

（二）土壤中元素的生物积累作用

这一作用是指陆地植物从土壤中选择性地吸收各种元素，积累于植物体中。当植物死亡后残体矿质化时，这些元素又被归还给土壤，并富集于土壤中。所谓选择性吸收，指植物吸收元素的数量与岩石和土壤中元素的含量不成正比。例如，岩石和土壤中磷的含量一般为千分之几，而磷在植物灰分中的含量为百分之几或百分之十几。又例如，人们比较一下植物的灰分组成和生长这种植物的土壤的组成就会发现，在很多情况下，植物的灰分组成显著地不同于土壤的组成。在缺钙土壤上生长的豆科植物总是富含钙，在缺钾土壤上生长的马铃薯和向日葵总是富含钾，等等。这充分说明植物有选择性地吸收化学元素的能力。植物选择性地吸收的元素主要有磷、硫、钙、钾等。另外，许多稀有分散元素也参与生物积累过程。尤其是乔木，能自整个土体和局部地自母岩吸收稀有元素。这些元素被分布在根、树干和枝叶

中。在落叶后，由于枝叶分解，稀有元素富集于土壤上层。早已查明，在森林土壤的腐殖质层中积累有铜、铍、钴、镍、锌、锗、砷、镉、锡、铅、钛、银和金等（图2.12，A。И。

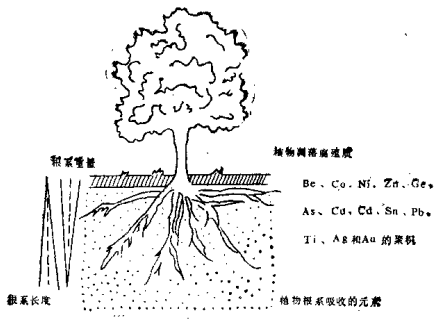


图 2.12 土壤表层元素的生物累积

表 2.4 若干稀有元素在煤灰中的浓度与富集程度

	在煤灰中的浓度(%)		与岩石圈比较富集倍数	
	最高	平均	最高	平均
铍	0.1	0.03	100—500	30—150
硼	0.3	—	1 000	—
钒	0.04	0.006	70—130	10—20
钴	0.15	0.03	150	30
镍	0.8	—	80	—
钾	1	—	50	—
锌	0.04	0.01	30—40	7—10
锗	1.1	0.05	1 666—2 800	70—120
砷	0.8	—	1 600	—
铜	0.05	0.02	30	13
铬	0.05	0.01	10	4
铅	0.1	—	70	—

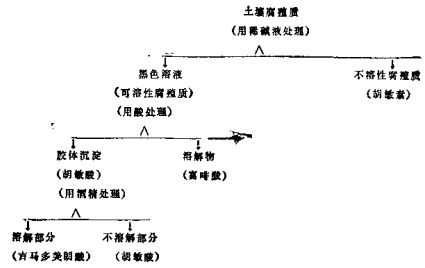
Перельман, 1955）。

在过去地质时期，由植物群所形成的煤中稀有元素的富集现象更为显著。因为煤是在沿岸的沼泽中生成的，进入其中的稀有元素不仅来自下部的基岩，而且也来自补给沼泽的水。这些水的化学组成在很大程度上是在流经沿岸陆地的土壤和风化壳时形成的。因此，这里的稀有元素可来自整个流域的岩层。表2.4（А. И. Перельман, 1955）列举了稀有元素在煤灰分中与岩石圈中的浓度。从这里可以看到，为什么煤的燃烧具有广泛的污染影响。同时也可以看到，对煤的综合利用多么重要。从煤灰中有可能提取多种有价值的稀有金属（如锗、镓、镍、钴等）。

（三）土壤腐殖质的组成、性质和形成

土壤中的有机质包括两大类：第一类为非特殊性的有机质，包括动、植物残体的组成部分及其分解的中间产物。它们均为有机化学中已知的有机化合物，如蛋白质、碳水化合物、脂肪、木质素、单宁、腊以及许多低分子化合物。这些物质占土壤有机质总量的10—15%。第二类为土壤腐殖质。这是土壤中所特有的一类有机物质，不属于有机化学中已知的任何一类，一般较不易为微生物所分解，因此是土壤中有机质的主体，占土壤有机质总量的85—90%。

土壤腐殖质不是化学上单一的物质，而是在结构上和性质上有共同特点、又有差异的一系列高分子化合物组成的一大类物质。当用碱、酸和酒精等溶质先后加以处理时，从中可分离出下列几种物质：胡敏酸（胡敏酸和乌里酸）、富啡酸（克连酸和阿波克连酸）、吉马多美朗酸及胡敏素（胡敏素和乌里素）。处理的顺序和分离的产物如下表所示：



（1）胡敏酸：胡敏酸和含氮有机化合物一样，由C、H、O、N 4个元素组成，但各元素相对含量不同。从表2.5（М. М. Кононова, 1959）可以看出，胡敏酸中C和O的含量比蛋白质高；H和N的含量远比蛋白质低。与不含氮的有机化合物比较，C、H含量一般比木质素低，O则较高；C的含量较纤维素高，H和O的含量则较低。可见胡敏酸不属于生物残体

表 2.5 植物物质或胡敏酸元素组成比较

物 质	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)
蛋白质	48—55	6—7	19—24	16
纤维素	49.4	6.2	49.4	
多缩戊糖	45.4	6.1	48.5	
木质素	61—69	5—6.5	26—33	
胡敏酸	52—62	3—4.5	30—39	3.5—5.0
富啡酸	44—48	3.5—5.0	44—48	3.0—4.0

的任何一部分，也不是它们的混合物，而是在成土过程中生成的特殊有机质。但胡敏酸自身元素组成的变异也很大。

胡敏酸是一类缩合程度不同的多聚体化合物。在胡敏酸分子中测得有4个羧基（$-COOH$）和3个酚羟基（），此外，还有甲氧基（$-OCH_3$）、甲基（$-CH_3$）、羰基（$-C=O$）等。且paryHOB曾给出胡敏酸分子结构的近似图式（图2.13）[53]。在这个图式中，反映了胡敏酸分子的4个主要组成部分，即：（1）带有酚羟基、甲氧基和羧基的无氮芳香核；（2）杂环类的含氮化合物；（3）侧链上的含氮物质；（4）与（1）、（2）两部分相连的糖类残基。

胡敏酸的分子式一般被写作$C_{44}O_{26}H_{66}N_4$（黑钙上），其分子量在2 000—400 000左右。

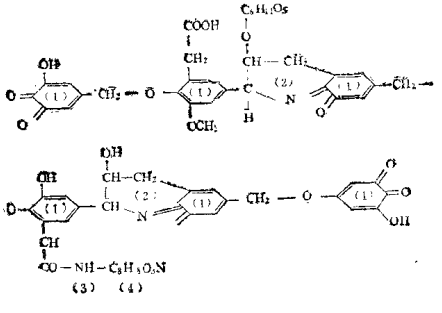


图 2.12 胡敏酸分子结构图式
（1）芳香核结 （2）含氮杂环
（3）支链上的氮 （4）糖类残基

（2）吉马多美朗酸：吉马多美朗酸是从新沉淀的胡敏酸凝胶中用酒精浸提出的物质。与胡敏酸一样，含有甲氧基、羧基和酚羟基。目前多数学者认为，吉马多美朗酸不是腐殖质的独立组成，而是胡敏酸的衍生物，是胡敏酸的醇溶部分。

（3）胡敏素：胡敏素主要是和矿物质牢固结合的胡敏酸，也可能是经过干燥或冰冻影响而变质的胡敏酸。它不溶于碱，含有丰富的N、P、S和其他元素。

（4）富啡酸：富啡酸包括克连酸和阿波克连酸。阿波克连酸是克连酸的还原性产物。前者无色，后者呈淡棕色，主要由C、H、O、N、S组成，其中C、H、N、S含量比胡敏酸低，O含量比胡敏酸高。富啡酸结构比较简单，但和胡敏酸一样，含有芳香族核、氨基酸态或肽态氮素和糖残基，其中碳基含量远比胡敏酸高（表2.6，M.M.Кононова，1959）。

因此，近年来认为富啡酸与胡敏酸同属于一类多聚体，在发生上有联系。富啡酸是胡敏酸的原始形态。在土壤中存在着富啡酸转变为胡敏酸和相反过程的可能性。在中性和土壤水分适当的情况下，有利于在无机胶体的表面形成具复杂芳香族核的分子量大的胡敏酸（如在

表 2.6 胡敏酸（黑钙土A层，含C6.1%，pH6.4）和富啡酸（灰化土B层；含C4.2%，pH4.0）组成比较（%）[1]

	C	H	N	S	O	COOH（羧基）	OH（酚羟基）	OH（醇基）	C=O（醌基）	C=O（羰基）	OCH_3（甲氧基）
胡敏酸	56.4	5.5	4.1	1.1	33.0	4.5	2.1	2.8	2.5	1.9	0.3
富啡酸	50.9	3.3	0.7	0.3	44.7	9.1	3.3	3.6	2.5	0.6	0.1

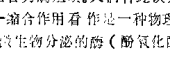
干旱草原的黑钙土地区即有利于胡敏酸的形成）。反之，如果水分过多和在酸性条件及无机胶体较少的情况下将抑制分子的增长，有利于原始态胡敏酸（即富啡酸）的形成。在寒冷潮湿的北方针叶林灰化土地区，以及在炎热多雨的红壤地区，即具备后面这些条件。

尽管胡敏酸与富啡酸同属一大类物质，但由于分散程度和缩和程度的差异，使两者的性质有明显区别，因此多数学者将胡敏酸与富啡酸归为两组独立的组分。两者的主要区别在于，由富啡酸向胡敏酸过渡缩合程度增高，分子量增加。胡敏酸的碳、氮含量比富啡酸高，氧含量比富啡酸低。由富啡酸向胡敏酸过渡，C/H比值逐渐增高。富啡酸的羧基及酚羟基较胡敏酸高，因此 酸度及阳离子交换容量较高。胡敏酸与富啡酸的区分及性质差异，可从图2.14（M.H.B.Hayes等，1978）[1]中一目了然看出。

关于土壤腐殖质的形成过程。按照现代的概念，腐殖质的形成经历两个阶段：第一阶段是微生物将植物残体分解，将它们转化为分解的最终产物（如CO_2、H_2O、NH_3等）或转化为形成胡敏 酸的结构单元，即芳香 族化合物（多元酚）和含氮化合物（氨基酸或肽）（图2.15，M.M.Кононова，1966）。

腐殖质形成的第二个阶段是，各结构单元缩合为腐殖质。人们曾经认为，微生物只参与第一阶段——分解有机残体，而把第二阶段——缩合作用看作是一种物理化学现象。现已表明，微生物在第二阶段也起重要的作用。许多微生物分泌的酶（酚氧化酶）可多元酚氧化为醌。后者是其他组分——含氮化合物缩合。

（1）多元酚氧化为醌



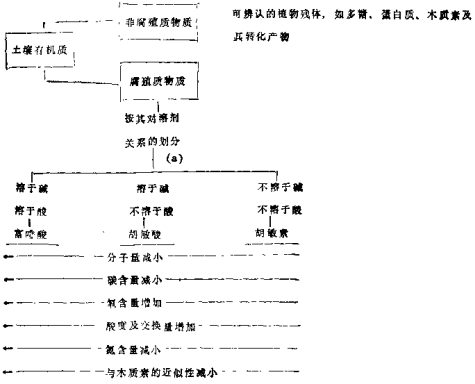


图 2.14 土壤有机质与腐殖质的划分（a）及胡敏酸与富啡酸性质的差别（b）

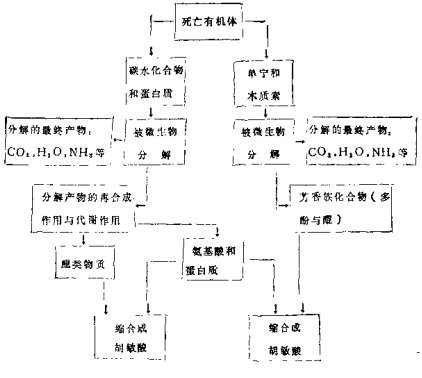


图 2.15 胡敏酸形成的可能的机制

（2）醌和氨基酸或肽缩合



五、大陆沉积物中化合物的水成淀积作用

（一）大陆沉积物中化合物堆积作用的一般特点

在现代大陆沉积物及其上的土壤中，最常遇到的水成化合物有下列几组，按其溶解度可分为：

（1）易溶盐——NaCl，Na_2SO_4，Na_2CO_3，$NaHCO_3$，$MgCl_2$，$CaCl_2$，$MgSO_4$；

（2）难溶盐——$CaSO_4$；

（3）极难溶盐——$CaCO_3$，$MgCO_3$；

（4）列为第四类的有$Al(OH)_3$，$Fe(OH)_3$、锰的化合物和硅的化合物。

这些化合物源于火成岩的风化产物。在风化淋溶过程中，它们进入到地下水和地表水中，成为地表水和地下水的主要溶质成分（见第4章）。这些物质在随地表水，尤其是在随地下水流动的过程中，当其流至地下水位较浅的低地时，地下水沿沉积物中的毛细管上升蒸发。在蒸发过程中，盐分浓度不断增高，当其中某种化合物达到饱和时便开始析出沉淀，堆积于沉积物及其上的土壤中，这就是化合物的水成淀积作用。

现代大陆沉积物及其土壤中化合物的水成堆积过程，很显然，是从难溶化合物开始的，如铁和硅的氧化物及碳酸钙等。随着地下水和土壤溶液中化合物浓度的增大，石膏和Na_2SO_4先后沉淀出来，$MgSO_4$沉淀较迟，像氯化物这类化合物发生沉淀，只有当盐类浓度达到300—350克/升时才有可能。

干旱地区沉积物中，化合物的水成淀积作用最强烈，对其研究也较充分。已经查明，干旱地区化合物的水成淀积作用，在空间上有明显的分带性，在剖面上有明显的分层性。

在地下水沿毛管上升过程中，Fe_2O_3、SiO_2和$CaCO_3$因溶解度小首先达到饱和，常堆积在沉积物的稍底层。此后石膏达到饱和，析出沉淀，堆积在碳酸盐层之上，而易溶盐化合物（NaCl，Na_2SO_4等）最后达到饱和，所以，大部分堆积在沉积物和土壤的最表层。

在内陆盆地中，由湖盆边缘向中央，按析出沉淀的顺序，可划分出一系列的盐分积累带。首先是SiO_2和Fe_2O_3的沉积带，而后是$CaCO_3$和$MgCO_3$的沉积带，再后是石膏和硬石膏，最后是易溶盐累积带（表2.7，图2.16，B.A.Ковда）。图2.16反映的图式具有一般

表 2.7 内陆盆地盐类沉积物形成的顺序

沉积带	特征性元素与矿物
硅质沉积	SiO_2
铁质沉积	Fe——褐铁矿
碳酸盐沉积	$CaCO_3$，$MgCO_3$——方解石，白云石
石　膏	$CaSO_4$，有时有NaCl
硬石膏	$CaSO_4$（Na），（Cl）
杂硫石	Ca，Mg，K，SO_4，Na（Cl）
白钠镁矾	Na（K），Mg，Cl——老硫石，白钠镁矾
光硫石	Na，K，Mg，Cl——光硫石＋NaCl
水氯镁石	Na（K），Mg，Cl——光硫石＋水氯镁矾

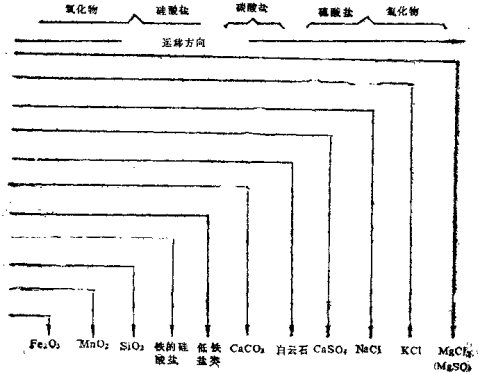


图 2.16 沉积物中化合物水成沉积作用的水平分带（B.A.Ковда）

规律性的意义。下面分述各类化合物的具体淀积过程。

（二）铁、锰氧化物在沉积物中的淀积过程

铁在还原条件下，以二价离子（Fe^{2+}）态进行迁移，在氧化条件下转为高价化合物而沉淀。地下水中Fe^{2+}含量一般为0.2—0.8毫克/升，氧化还原电位在 −0.2—0.2伏之间。当Fe^{2+}随地下水上升与地表的氧接触时，铁化合物便发生沉淀。沉积物中的铁一般以“锈斑”形式存在，有时与锰的沉淀物一起形成铁锰结核。铁的化合物也常常与SiO_2同时沉淀。

沉积物中铁锰氧化物时堆积作用在热带和亚热带的硅铝风化壳地区广泛发生。在那里的沉积物中，常形成铁锰质的硬盘（俗称“铁盘”），在我国东北三江平原的阶地沉积物中，有很多小的铁锰结核。这与那里残积风化壳中铁、锰有较强的淋溶作用，及地下水中Fe^{2+}、Mn^{2+}含量较高有关（图2.17，B.A.Ковда，1959）[12]。

在气候比较干旱的地区，沉积物中的铁常与碳酸钙沉淀一起形成豆状的铁质石灰结核。在那些地方，沉积物和土壤中的所谓“砂姜”主要由$CaCO_3$、$CaMg(CO_3)_2$与Fe_2O_3组成。

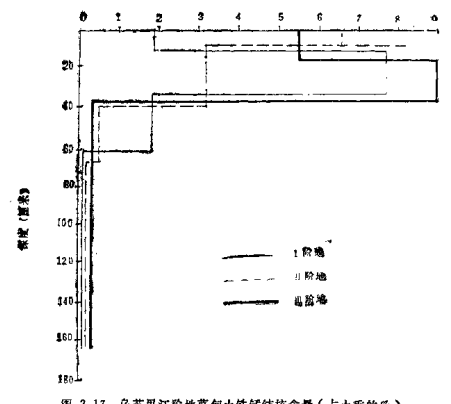


图 2.17 乌苏里江阶地草甸土铁锰结核含量（占土重的%）

（三）硅的氧化物在沉积物中的淀积过程

研究表明，当地下水中溶解性固体总量达150—200毫克/升时，H_4SiO_4即可能开始与Ca^{2+}、Mg^{2+}等生成$CaSiO_3$与$MgSiO_3$沉淀，以后在碳酸作用下可转变为SiO_2沉淀。

$$CaSiO_3+CO_2+H_2O\rightarrow Ca^{2+}+2HCO_3^-+SiO_2\cdot H_2O$$

$$\downarrow\longrightarrow SiO_2\downarrow+H_2O\uparrow$$

由于这一作用可使疏松沉积物胶结和硅质化，形成坚实的层次。在沉积物中堆积纯SiO_2的情况不多。在大部分情况下均与其他化合物堆积在一起。在干旱地区SiO_2常与$CaCO_3$沉淀混合在一起。在潮湿地区，SiO_2常与R_2O_3堆积在一起，从总的方面说，SiO_2的淀积区范围相当广泛。从干旱荒漠区直到潮湿森林区的各地理地带的沉积物中，都可发现SiO_2的堆积。

（四）碳酸盐在沉积物中的淀积过程

碳酸盐自地下水中的析出有几种情况。一是地下水在水平流动过程中，由于不断溶解围岩中的盐类，使$CaCO_3$达到饱和析出沉淀。一是在冷的重碳酸盐钙质水出露地表时，由于温度升高，逸出CO_2而使$CaCO_3$沉淀，再一种是在毛管上升的地下水溶液蒸发浓缩而析出$CaCO_3$。堆积在沉积物中的$CaCO_3$，有时可以达到很高的含量25—30%，甚至达到沉积物重量的50—70%，使沉积物成为泥灰岩。在干旱与半干旱区的沉积物中，$CaCO_3$的含量一般在5—10%之间。

（五）硫酸盐与氯化物在沉积物中的淀积过程

石膏的溶解度比$CaCO_3$大得多，所以，$CaSO_4$自地下水中析出要迟于$CaCO_3$。在干旱荒漠与半荒漠地区的沉积物中，石膏的含量在某些层次可占到土重的30—40%，在个别情况下占到70—80%。在亚洲大陆中部极端干旱的地区（包括我国新疆的某些洪积扇地区）可形成石膏壳（所谓石膏荒漠）。

Na_2SO_4具有很高的溶解度，但随温度有很大的变化，随着温度下降，溶解度显著降低（表2.8）。由于这个缘故，Na_2SO_4在沉积物中的淀积主要在冬季进行。在某些荒漠地带，

表 2.8　硫酸钠在不同温度下的溶解度[1,9]

温度℃	0	10	15	18	20	25	30	33	34
溶解度（克/升）	50.2	90.0	132.0	165.0	194.0	250	400.0	507.6	550.0

沉积物表层Na_2SO_4的最高积累量可达土重的60%，在沉积物表层形成蓬松的层次。

氯化物的溶解度是如此之大（如NaCl264克/升，20°C；$MgCl_2$353克/升，20°C），事实上，这些盐类在沉积物和土壤中很少能达到饱和状态。这些盐类主要以高浓度溶液状态堆积在沉积物中，只有在世界上最干燥的荒漠内陆盆地中心，才可能析出沉淀，因此，其固体沉淀物的地理分布区范围很窄。

（六）化合物在沉积物中水成淀积作用的若干规律性

综上所述，可以得到下列若干结论：

（1）R_2O_3、SiO_2、$CaCO_3$、$CaMg(CO_3)_2$、$CaSO_4$、Na_2SO_4一般均呈固态堆积于沉积物中。易溶的NaCl，$MgCl_2$、$CaCl_2$、$MgSO_4$、Na_2SO_4虽可呈固相堆积在局部地区的沉积物表层，但更重要的是呈溶液状态堆积于土壤溶液和地下水中。

（2）化合物的溶解度愈小，由于易达到饱和，因此其在沉积物中累积的地理分布区越广。从前几节所述可知，铁和硅的氧化物累积区最广，除在干旱、半干旱地区的沉积物中有累积外，在湿润地区的沉积物中也有累积。

$CaCO_3$的累积区比铁、硅化合物的累积分布区要小些，但毕竟是较广的。除分布在荒漠与半荒漠区外，也分布在草原和森林草原地区。石膏的累积区较碳酸盐累积区要狭小得多，仅分布在荒漠与半荒漠区及部分草原区。硫酸钠的累积区仅分布在荒漠与半荒漠区内。最易

溶的盐类累积分布区范围最窄，只分布在地球上极干旱的区域内。

（3）由上述规律可衍生出另一条类似的规律，即愈向干旱地区，堆积在沉积物中的化合物种类愈多。如在潮湿热带地区的沉积物中，仅累积铁和硅的化合物；在较干旱的森林草原区，除堆积铁、硅化合物外，还堆积碳酸盐。在更干旱的荒漠与半荒漠区，除堆积上述所有化合物外，还堆积有氯化物和硫酸盐。

（4）不同地理地区均有其特有的沉积物的地球化学类型：

荒漠与半荒漠区：氯化物-硫酸盐沉积物；

草原与森林草原区：碳酸盐沉积物；

森林地区：铁、硅化合物沉积物。

六、我国土壤和第四纪沉积物中化学淀积物的形成和地理分布规律

（一）铁、锰化合物淀积物的积累和分布

铁、锰淀积物几乎存在于我国北部所有的土壤和第四纪沉积物中，但其积累的数量和形态，随所处条件不同而有很大差别。

在各山区，特别是在遭受森林成土作用影响的山区，如阿尔泰山南坡、天山中山地带、华北诸山区和大、小兴安岭山区等。铁、锰淀积物多呈褐色、黑褐色或黑色的胶膜，包裹于土壤和残-坡积物碎屑的表面和下层碎石块的底表面，有时也生成少量小的铁质结核（俗称铁子）。这些胶膜和铁子均系硅铝型风化作用和森林成土作用的产物。由于我国北部各山区的气候并不特别湿润，酸性淋溶作用不算很强，所以残-坡积物中铁、锰淀积物的形成虽然普遍，但含量一般不高。以淋溶作用相对较强烈的大、小兴安岭山区而言，其残-坡积物中，铁、锰淀积物的含量也只有0.1—0.2%。

而在各平原区的洪积物与冲积物中，自地下水中沉淀铁、锰氧化物的现象非常显著。这与水成条件下铁、锰化合物的迁移特性有很大关系。铁、锰主要以低价离子态（Fe^{2+}、Mn^{2+}）随土壤径流和地下水迁移，当洪积物中的地下水流至洪积扇边缘，或当冲积物中的，地下水沿毛管上升与地表或上部土层中的氧气接触时，低价的铁、锰化合物便转变为高价氧化物沉淀出来。所以在洪积扇边缘和略高于地下水位的冲积层中，铁、锰化合物的淀积现象最为普遍。当其含量很少时，形成锈纹，锈斑等形态，含量高时则生成铁结核，巨型结核，甚至细密的铁盘层。

在我国北部各平原中，以三江平原冲积物中铁、锰化合物的淀积作用最为强烈。如黑龙江与乌苏里江沿岸各级阶地表层60厘米冲积物中铁、锰结核的重量可以占到该层冲积物总重量的5—8%图(2.17)。这与该地区气候与土壤水文特征有关。这里由于季风降雨影响，平原沉积物发生明显的季节过湿现象。夏秋季，沉积物中还原过程占优势，氧化还原电位降低到200—300毫伏左右，地下水中Fe^{2+}的含量高达20—50毫克/升（在一般地下水中Fe^{2+}的含量仅0.2—0.8毫克/升），每年4—6月，本区又处于相当干旱的条件下，地表蒸发强烈。因此，随毛管水上升的铁、锰化合物不断地氧化沉淀，累积于上部沉积层中。

据黑龙江考察队资料，在黑龙江与乌苏里江各级阶地上，铁、锰结核的含量是有差别的。较古老的第三级和第二级阶地中铁、锰结核的数量较第一级阶地为多(图2.17,图2.18)，

在河漫滩冲积物中铁、锰结核则很少，或者没有。这个事实说明，自更新世以来，本区冲积物中铁、锰淀积物的聚积作用一直没有停止。河漫滩中铁、锰结核很少，是因为冲积物较年轻，受水成淀积作用的时间尚短，和富氧地表水影响使地下水中Fe^{2+}含量不高等原因所造成的。图2.18（B.A.Ковда,1960）Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ三个土壤剖面中，铁、锰淀积物的分布特征不同，反映了它们是在不同的土壤水文和地球化学条件下生成的。在Ⅰ、Ⅱ两剖面中铁、锰淀积物含量较少，且都积聚于一定深度的土层中，说明它们是残积淋溶作用的产物，在Ⅱ剖面中铁、锰化合物淀积于土壤的B层，这是灰化淋溶作用的结果。在Ⅲ剖面中铁、锰淀积物大量地聚积于表层，反映了这是地下水水成淀积作用的产物。在Ⅰ、Ⅱ剖面中铁、锰淀积物只来源于剖面本身故含量较少。而在Ⅲ剖面中通过地下径流的侧向补给，铁、锰淀积物有充裕来源，故含量较多。与后面将要讨论的其他淀积物一样，地下水水成淀积物在土壤剖面中的分布具有“表聚性”的特征。

在华北和西北地区的冲积物中，铁锰化合物的淀积现象同样很普遍。在这两个地区的冲积物中都可以观察到锈斑和铁子。在西北地区，铁的化合物常与$CaCO_3$在一起，形成铁质石灰结核。在某些芦苇沼泽中，可以看到沿芦苇根系发展的由Fe_2O_3和$CaCO_3$混合组成的

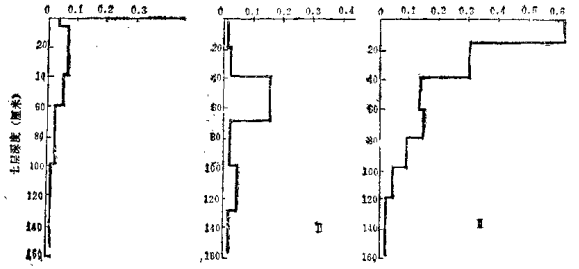


图 2.18 黑龙江沿岸土壤中铁、锰结核的含量[占土重（%）]
Ⅰ.非灰化的棕色森林土（铁、锰淀积物在剖面中分异不明显是残积富脉搏作用的结果）
Ⅱ.灰化的棕色森林土（铁、锰淀积物积聚于B层，是灰化淋溶作用的结果）
Ⅲ.深厚草甸土（铁、锰淀积物积聚于表层，是地下水水成淀积作用的结果）

石灰质铁管。此外，在各种古老的湖积物中和遭受过沼泽作用的冲积物中，还可以发现亚铁化合物的淀积物，最常见的是蓝铁矿[$Fe_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$]，呈白色，与氧接触后很快转变为浅绿、蓝色。它与各种高铁化合物一起，形成杂色斑块，染色于古冲积物结构的表面。

总之，铁、锰化合物是我国北部大部分第四纪沉积物中普遍存在的化学淀积物质。其实

不仅在我国北方，而且在我国南方，铁、锰淀积物也有广泛分布。在南方各地常遭受红壤化作用影响的沉积物中，常形成有巨型铁、锰结核，坚硬的铁盘和特殊的铁质网纹层。事实上，铁锰氧化物的淀积作用在我国南方比北方更为强烈。

（二）硅酸淀积物的积累与分布

和铁锰淀积物一样，硅酸淀积物同样普遍存在于我国北部所有地区的土壤和沉积物中，但其表现形态远不如铁锰淀积物明显，硅酸淀积物的最常见的形态是白色粉末与白色薄膜。

在绝大部分的山区残-坡积物中，都可观察到二氧化硅粉末混杂于沉积物结构的内部和表面。但由于在风化过程中总伴随着较强烈的脱硅作用，所以二氧化硅淀积物不可能在残-坡积物中大量积累起来，用肉眼观察时，如果不细致很容易被忽视。

在各平原地区，自地下水中析出二氧化硅的现象，与析出铁锰氧化物的现象一样显著。地下水中的硅主要呈$HSiO_3^-$与H_4SiO_4形式存在，其含量一般变动于1.5—33毫克/升之间，是极弱矿化水的主要成分。当地下水矿化度增至150—200毫克/升时，硅酸根离子便与CO_2或$Ca(HCO_3)_2$，$Mg(HCO_3)_2$等作用析出$SiO_2 \cdot nH_2O$凝胶。自地下水中析出硅酸凝胶的主要化学反应如下：

1. $Na_2SiO_3+CO_2+H_2O=Na_2CO_3+SiO_2 \cdot H_2O$
2. $Na_2SiO_3+Ca(HCO_3)_2=CaSiO_3+2NaHCO_3$
   $CaSiO_3+2H_2CO_3=Ca(HCO_3)_2+SiO_2 \cdot H_2O$

析出的硅酸凝胶一部分呈非晶质状态存在，另一部分经蛋白石、玉髓等阶段转化为次生石英。由于这一转化过程的存在，大大减弱了硅酸淀积物在沉积物中积累的数量。

在西北和华北地区，自地下水中析出的$SiO_2 \cdot nH_2O$常与$CaCO_3$一起，成为冲积物的胶结物，使冲积物胶结硬化，另一部分参与石灰结核的形成。据与新疆邻近的苏联中亚地区的材料，那里的石灰结核中，SiO_2的含量可达2.48—8.55%[10]。

对我国东北地区自地下水析出SiO_2的现象曾有专门研究。在三江沿岸地区，由于地下水化学性质的影响，在地表以下70—100—200厘米深的冲积物中有一层的二氧化硅聚积层。从大小兴安岭山前到松嫩平原中部地下水中硅酸根离子含量的变化上，可以清楚地看到该区地下水中硅酸淀积物析出的规模。大小兴安岭山前地区地下水的矿化度为50—100毫克/升，硅酸离子的含量为30—40毫克/升，占离子总量的20—40%，至松嫩平原边缘地区，地下水的矿化度增至300毫克/升，硅酸离子的含量减至10—20毫克/升，只占离子总量的10%，至松嫩平原中部，地下水矿化度增至1000毫克/升以上，此时硅酸离子的含量减少到5—10毫克/升，仅占离子总量的2—5%。从这个资料中可以清楚地看出，在这里随着地下水矿化度的增加（主要是随着水中Ca，Mg，Na的重碳酸盐的增加），硅酸离子的含量越来越少，说明在这个过程中，硅酸淀积物大量地析出，堆积于冲积物中。B. A. 柯夫达认为，东北地区冻结期很长（达8个月），在很大程度上促使硅酸凝胶的生成[12]。

（三）碳酸钙淀积物的积累和分布

与前两种淀积物相比，碳酸钙淀积物的分布范围有所缩小。如果说铁锰淀积物和硅酸淀积物在我国北部所有地区的大部分土壤和沉积物中都有分布的话，那么碳酸盐淀积物只分布在一定地区的一部分土壤和沉积物中。在我国北部，碳酸钙淀积物的分布范围见表2.9。

从表2.9可以看出，在我国北部，残积与坡积物中的$CaCO_3$淀积物的分布范围较窄，冲积与洪积物中$CaCO_3$淀积物的分布范围较宽广。另外，在有黄土或黄土状物质分布的地方，

表 2.9 我国北部碳酸钙淀积物的分布范围

分布地区	沉积物类型
塔里木盆地，准噶尔盆地，柴达木盆地，东疆间山盆地，内蒙中西部高原及各自周围低山区	残积，坡积，洪积，冲积，湖积，黄土与黄土状物质
黄河中游高原与平原，内蒙中东部高原，冀北间山盆地等	冲积，湖积，部分洪积，黄土与黄土状物质
黄淮平原，海河平原，辽河平原，松嫩平原	冲积，湖积，黄土与黄土状物质

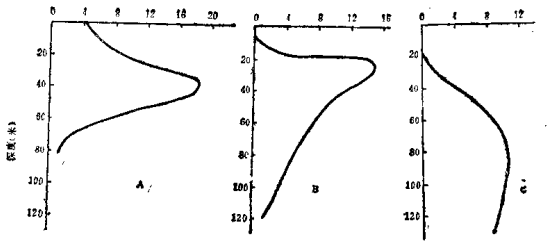


图 2.19 内蒙栗钙土地带现代残积土壤中$CaCO_3$的分布[根据文振旺等，内蒙古自治区土壤地理区划（土壤专报，1959年第34号）编绘]

几乎都有$CaCO_3$淀积物分布。

从自然景观上看，我国北部碳酸盐淀积物的分布区域主要包括西部荒漠与半荒漠地带，内蒙东部草原与森林草原地带，也包括华北落叶阔叶林带的部分地区。

在上述区域范围内，残积与坡积物中的碳酸钙淀积物主要是风化作用与成土作用的产物，主要呈白色粉末均匀混合于细粒土中，或呈白色斑膜包裹于土壤结构和岩石碎块的表面，其出现的深度随地区的干旱程度而有所不同，有些自表层开始，有些自地面以下一定深度开始。同时往往

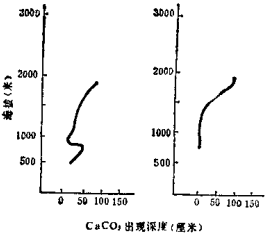


图 2.20 阿尔泰山南坡阳坡残积土中$CaCO_3$出现的深度

在某一深度出现碳酸钙最大量聚积的层次，即“钙积层”。以内蒙栗钙土地带为例，现代残积层中碳酸盐出现的深度和钙积层出现的深度自西向东逐渐降低（图2.19）。在一些干旱地带的山区，由于随着海拔高度增加，风化淋溶作用增强，残、坡积物中碳酸盐出现的深度亦随之加深（图2.20，陈静生，1959）[137]。

冲积与洪积物中的$CaCO_3$淀积物主要是地下水化学作用的产物。自地下水中沉淀$CaCO_3$的方式如下：

（1）地下水在运动过程中（如流至地下水溢出带，或随毛管上升），因温度升高，逸出CO_2，使$Ca(HCO_3)_2$转变为$CaCO_3$沉淀：

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow[\text{升温}]{} CO_2\uparrow + H_2O + CaCO_3\downarrow$$

（2）地下水中盐类的相互作用，如

$$Na_2CO_3 + CaSO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + CaCO_3\downarrow$$

（3）地下水与含水层中的离子交换反应，如

$$[\text{土壤}]-Ca^{++} + Na_2CO_3 \longrightarrow [\text{土壤}]-2Na + CaCO_3\downarrow$$

其中第一种方式具有普遍意义，这一过程主要发生在洪积扇边缘地下水出露地带与地下水毛管上升前锋控制范围内的冲积层中。后两种方式只发生在一定条件下，其数量效果也有限。

自地下水中析出的$CaCO_3$淀积物具有极多样的形态：粉末、薄膜、假菌丝体、眼状石灰斑、管状物、各种形态的小结核与巨型结核，以前三种形态最普遍。这些不同形态的淀积物的生成与$CaCO_3$的数量、水流状况、土体结构特征、沉淀速度、沉淀历史过程等多方面的因素有关。

我国北部土壤与第四纪沉淀物中的$CaCO_3$含量自东向西显著增加，以均匀分布于土质中的$CaCO_3$而言，其含量东北松嫩平原中部一般为3—10%，华北海河平原多在8—15%之间，西北各区在10—20%以上。华北和西北的黄土与黄土状物质普遍含大量碳酸盐。据刘东生等报道，黄河中游地区黄土中的$CaCO_3$含量也有自东向西增加的趋势，如山西省为9—10%左右，陕西省为9—17%左右，甘肃省为10—15%左右。各黄土层相比，自下而上，$CaCO_3$含量逐渐增加，如老黄土下部$CaCO_3$含量在10%以内，老黄土上部为10—15%，在新黄土中含量最大[144]。

关于我国北部土壤和沉积物中碳酸盐淀积物的形成和分布有几个引人注意的问题：

（1）黄河中游地区的黄土中普遍埋藏有十多层红棕色古土壤层，每层古土壤底部均垫有很厚的（1.0—1.5米）粗大浑圆的石灰结核层（结核直径达5—10—15厘米）。这些巨型石灰结核的生成原因长期以来存在着不同的见解，有人认为是地下水水成淀积作用的结果，有人认为是黄土沉积间隙古土壤形成作用的产物。朱显谟对黄土中古土壤的性质和发生类型作了较深入的研究，认为：黄土中巨型石灰结核的形成主要与古成土作用有关，即古成土作用促使原来黄土中的碳酸盐重新分配的结果[145]。

（2）黄泛区冲积物中“砂姜”形成的问题。在黄河下游黄泛区，常可见到有数层石灰结核层不规则地散布于平原冲积物中。对此也曾有不同解释，有说是地下水作用的结果，也有说是由原先的石灰性冲积物因遭受淋洗作用$CaCO_3$重新聚积所致。作者认为也有可能，是由河水从黄河中游黄土地区直接搬运而来。所有这些见解均有待具体研究查明。

（3）天山北坡云杉林下土壤中$CaCO_3$的聚积问题。云杉林下土壤中的酸性淋溶作用一般很强，常发生灰化现象。但是在天山北坡云杉林下土壤中不仅没有灰化特征，反而在剖面下部聚积有大量$CaCO_3$。据报道，苏联境内天山云杉林下的土壤也有同样情况。对此，M. A. 格拉佐夫斯卡娅用天山云杉树种（Picea shrengkiana）特有的灰分组成来解释。她发现，天山云杉的针叶和小枝灰分组成中CaO的含量比普通云杉多1.5—2.0倍。她指出，天山云杉的这种特性是它自身的历史所造成的。在冰川时期，天山云杉曾被排挤到干旱的山间盆地中，生长在富含碳酸盐的沉积物上，获得了富集钙的特性。以后在遗传过程中这种特性被保存了下来，目前天山云杉林下土壤中的碳酸钙是由云杉林生物吸收作用所造成的[1,2]。

作者认为，对上述这些问题都有进一步研究的必要，这些问题的解决对重建各该区的古地理有十分重要的意义。

（四）石膏淀积物的积累和分布

与上述三种淀积物相比，石膏淀积物的分布范围又再缩小。石膏淀积物主要分布在贺兰山以西的荒漠地带，包括准噶尔盆地、塔里木盆地、东疆阿山盆地、柴达木盆地、河西走廊和内蒙西部高原等地。贺兰山以东的荒漠草原与干草原地带（如鄂尔多斯高原与陇东黄土地区）只偶有出现。

在贺兰山以西，以各种砾质沉积物（砾质冲积物、砾质洪积物、与准平原-残丘地区的砾质残-坡积物）中的石膏聚积最为明显。它们呈粉状，脉纹，针状纤维等形态充填于粗大弹石砾的空隙之间。在质地较细的壤土与粘土沉积物中，石膏的聚积不甚明显，往往以粉状和小脉纹混杂于细粒土中。石膏淀积物一般都聚积在离地面不深的层次中，其具体深度随地区干旱程度和风蚀情况而有所差异。在阿拉善南部、河西走廊西部、准噶尔南部的山前洪积平原与洪积-冲积平原中，石膏聚积在地面以下40—50厘米深处。在准噶尔东部、西部和阿拉善-额济纳平原西北部，由于干旱程度更高，石膏聚积在地表以下20厘米处，在风蚀严重的地段，石膏分布在离地面10厘米，甚至3—5厘米附近处。在南疆的戈壁上有些地方在地表附近形成有20—30厘米厚的石膏层，有些地方甚至形成1—2米厚的石膏聚积层。

在贺兰山以东的鄂尔多斯高原和陇东地区的黄土中石膏淀积物只偶有出现，其数量甚微。陕西地区黄土中石膏的含量为0.2—0.6%，陇东地区在0.1%以下。

（五）易溶盐淀积物的积累和分布

易溶盐淀积物指NaCl、Na_2SO_4等淀积物，与其他所有淀积物相比，易溶盐淀积物的分布范围最窄，主要分布在西部极端干旱的荒漠地带。其所以如此，因为易溶盐在水中的溶解度很大，在风化-成土过程中易被淋溶，不易形成淀积物。只有在极端干旱的地区当地下水与土壤溶液不断被蒸发浓缩时才可能析出这种淀积物。大家都知道，在东北平原和华北平原的干旱季节内（如春季），也可观察到少量易溶盐淀积物。但这只是一种十分短暂的现象，随着降雨的到来，这种现象立即消失，所以作为常年稳定存在的易溶盐淀积物只可能分布在荒漠与半荒漠地区。

易溶盐淀积物的分布与石膏淀积物的分布常有“近邻”关系。如果说在我国西部荒漠地区石膏淀积物主要分布在洪积平原中部的砾质沉积物中，那么易溶盐淀积物则主要分布在洪积扇边缘与滨湖平原的壤质与粘土质沉积物中。如果说石膏淀积物一般分布在地面以下30—

50厘米的层次中，那么易溶盐淀积物则主要分布在地表。易溶盐淀积物有很强的“表聚性”。

在我国西部，以塔里木盆地和柴达木盆地易溶盐的淀积作用最为强烈，尤以柴达木盆地更为突出。在那里洪积平原边缘与盐湖周围表层冲积物的盐分含量一般为20—50%，多者达70—80%以上，有些地区地面覆盖一层厚达20—30厘米的坚硬盐壳。这两个盆地是欧亚大陆内部最干旱的地区，也是欧亚大陆现代盐分强烈积累的中心。在这些地区的第三纪沉积物中也保存着相当数量的易溶盐淀积物。这说明，自第三纪以来，这里的盐分积累作用一直强烈地进行着。

上面简略地叙述了我国北部土壤和第四纪沉积物中化学淀积物的形成和地理分布。综上所述，可以归纳出如下两点结论：

（1）我国北部土壤和第四纪沉积物中各种化学淀积物的分布范围是不相同的。铁、锰淀积物和硅酸淀积物的分布范围最广，包括了我国北部的所有自然地带，从荒漠、半荒漠、干草原、森林草原直到温带落叶阔叶林地带。碳酸钙淀积物的分布范围有所缩小，但仍较广，除分布在西部荒漠与半荒漠地带外，还分布在干草原、森林草原和落叶阔叶林地带的一部分地区。石膏淀积物的分布范围大大缩小，主要分布在西部荒漠与半荒漠地带，在干草原地带也偶有出现。易溶盐淀积物的分布范围最窄，仅限于西部荒漠地带。

（2）从东北、华北向西北，即愈向干旱地区，土壤和第四纪沉积物中化学淀积物的种类愈丰富。如在东北温带针阔叶混交林地带和华北沿海丘陵山区的土壤和沉积物中只积累铁锰淀积物和硅酸淀积物。在华北平原、黄河中下游地区和内蒙中东部地区，土壤和沉积物中除累积铁锰淀积物和硅酸淀积物外，还同时积累碳酸钙淀积物。至西部荒漠与半荒漠地带，除积累上述所有化合物外，还积累石膏淀积物和易溶盐淀积物。

上述两点结论对指导我们应用土壤和沉积物中的化学淀积物标志重建古地理有十分重要的意义。显然，上述所有淀积物对地理条件的标志作用是不相同的。易溶盐淀积物和石膏淀积物的分布区很窄，其标志作用最强，当它们存在于土壤或第四纪沉积物中时，便可以认为，这种沉积物是在极干旱的气候条件下形成的，或者说当它形成以后曾经处于极干旱气候条件下。碳酸钙淀积物的标志作用不如前两者，但它的出现也说明了这种沉积物形成于干旱或半干旱气候条件下。可以认为，它是区分干旱气候和湿润气候的一项重要标志。铁锰淀积物和硅酸淀积物可以在任何气候条件下生成，因而它们的标志作用最差，但如果当土壤和沉积物中只有铁锰和硅酸淀积物时，其标志作用也是明显的。在应用土壤和沉积物中的化学淀积物重建古地理时，不应该只根据某一淀积物的出现与否，而应该考虑到各种淀积物的组合情况。此外，还应考虑化学淀积物形成后可能发生的后生变化。前面曾说明，易溶盐淀积物由于其分布区最窄，所以其标志性最强，但由于它溶解度过大，活动性很强，当条件稍有改变时就可能发生变化，不易稳定地长期地保存下来。这种情况也常给实际工作带来困难。所以，要做出准确的古地理结论，除应充分利用化学淀积物的标志作用外，还应该配以其他各种研究手段（如孢粉分析和古土壤鉴定等）。

参 考 文 献

[1] Krauskopf, K.B., 1979, *Introduction to Geochemistry*, 2nd edition McGraw-Hill Book

Company.

[2] Raiswell, R.W.et al, 1980, *Environmental Chemistry*, Edward Arnold.

[3] Stumm W.and J.J.Morgan, 1981, *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience.

[4] Greenland, D.J. 1978, *Soil Chemistry*.

[5] Ф.Б.波雷诺夫等，1969，风化壳及其地球化学，商务印书馆。

[6] Герасимов, И.П.и М.А.Глазовская, 1960. *Основы Почвоведения и География Почв* Государственное Издательство Географической Литературы

[7] Перельман, А.И., 1965, *Геохимия Эпигенетических Процессов* Издательство Недра,

[8] 南京大学等，1980，土壤学基础与土壤地理学，人民教育出版社。

[9] М.М.科诺诺娃，1959，土壤有机质，科学出版社。

[10] В.А.柯夫达，1957，盐渍土的发生与演变，科学出版社。

[11] 陈静生，我国北方第四纪沉积物与土壤中化学元素的形成与地理规律性，地理学报，35(1981)，1，24—32。

[12] 黑龙江综合考察队自然条件组学术报告汇编，第一、二集，1959，科学出版社。

[13] 陈静生，阿尔泰山南坡自然景观，地理学资料，1959年，第二期。

[14] 刘东生等，1964，黄河中游黄土，科学出版社。

[15] 朱显谟，关于黄土中红层问题的讨论，中国第四纪研究，1958年，第1期。

[16] М.А.Глазовская, 论无机元素对生物及收作用和利用植物改良土壤的可能性，地理译报，1954年，第1期。

第3章　水圈地球化学

水圈是指地球表面和接近地球表面的各种形态的水的总称。在整个水圈中，存在于陆地河流与湖泊中的水不到0.5%，绝大部分水(超过80%)存在于大洋和浅海中，其余的主要储藏于沉积物中。沉积岩空隙与裂缝中储存着间歇水。泥质页岩的孔隙度为35%，砂岩为19.8%，碳酸盐岩石为6.3%。大陆沉积物的平均孔隙度为22.5%。据统计，间歇水的体积占世界海洋水体积的23%。根据大量电阻率测量数据判断，间歇水的化学组成接近于海水的化学组成。

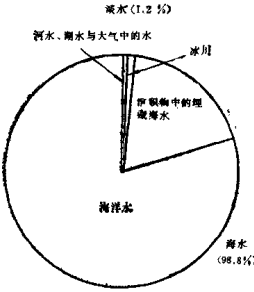


图 3.1　水圈的构成(R.W.Raiswell, 1980)

Horne(1978)曾提出总水圈的概念(表3.1, Horne, 1978)和水圈结构的模式图(图3.2, Horne, 1978)。

从地球化学的角度看，水圈不仅包括地球表面上各种形态的水，还包括存在于水中的所有溶质成分。水在环境系统中有巨大的地球化学作用：水是地表环境(包括生命过程)中化学反应的介质、催化剂和几乎所有化学反应的参与者；水是生命的必要条件；岩石圈、大气圈、生物圈的相互作用都是通过水进行的；水是地球表面物质循环和能量循环的载体。

在本章中首先简述水分子组成、结构和性质，然后着重讨论天然水中主要溶质成分的来源、反应、存在形式及分布。

表 3.1　总 水 圈

大气圈中的水	雨	岩石圈中的水	地下水
	雹、霰、雪 (次生相)		岩浆水
	水蒸汽		水合水
生物圈中的水	体液(细胞外液)	狭义水圈	陆地水：泉水、沼泽水
	细胞液(细胞内液)		塘水、湖水、冰盖与冰盖
	生物聚合水化物(键合水)		河水、冰川
			河口区水
			浅海水
			大洋水
			海洋沉积物孔隙水

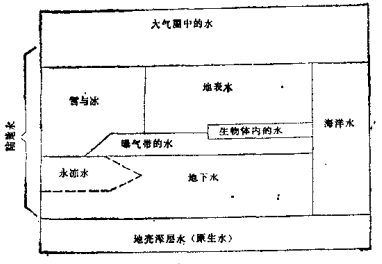


图 3.2 水圈的结构

一、水分子的组成、结构和特性

在讨论作为溶液的天然水溶质成分的地球化学之前，有必要简要地讨论作为分子的水的组成、结构和特性，尤其是结构和特性。因为水在环境系统和人类生活中的巨大作用均与此有关。

（一）水的同位素组成

水的化学式为H_2O，从高温水蒸汽测得的分子量为18，恰与水的分子式符合。但是氢和氧都有同位素，因此会形成各种不同分子量的水分子。在自然界中，氢和氧各有三种同位素[H^1，H^2（简写为D），H^3（简写为T），O^{16}，O^{17}，O^{18}]。因此普通水实为下列18种水分子的混合物：

$HO^{16}H$	$DO^{16}D$	$DO^{16}T$
$HO^{18}H$	$DO^{18}D$	$DO^{18}T$
$HO^{17}H$	$DO^{17}D$	$DO^{17}T$
$HO^{16}D$	$HO^{16}T$	$TO^{16}T$
$HO^{18}D$	$HO^{18}T$	$TO^{18}T$
$HO^{17}D$	$HO^{17}T$	$TO^{17}T$

其中，H_2O^{16}是最普通的水分子，含量占99.745%（摩尔百分数）。其余为重水，但含量

表 3.2 天然水中不同水分子的相对含量

分 子	摩尔百分数(%)	分 子	摩尔百分数(%)
H_2O^{16}	99.745	HDO^{17}	0.000008
H_2O^{18}	0.198	D_2O^*	0.000002
H_2O^{17}	0.042	D_2O^{18}	0.000000004
HDO^{16}	0.015	D_2O^{17}	0.000000008
HDO^{18}	0.000 029		

表 3.3 不同水体水的增密值

水体名称	水的增密值 ($\alpha\times10^{-6}$)
大西洋，北纬45°	+2.3
大西洋，赤道	+2.9
大西洋，洋面下4 500米深处	+2.3
黑海，表层	+0.7
地中海	+2.1
大盐湖(美国)	+2.7
哈得逊湾	+1.3
洗河火山附近冷泉(日本)	−2.0
5000英尺*深的石油水中	+2.0
雨水(英国)	−0.6

* 1英尺=0.3048米。

极微。表3.2（Hutchinson，1957）列举了天然水中不同水分子的相对含量。

由于不同起源的水中所含各种水分子的比例不完全一样，因而使各种水有不同的密度值。表3.3和表3.4（В.В.Алекин，1970）列举了不同水体中水的增密值。

表 3.4 自然界各类水的增密值

	增密值 ($\alpha\times10^{-6}$)	
	以大洋水为标准	以陆地水为标准
雪	−3.8	−2.3
雨*	−2.5	−1.0
陆地水	−1.5	0
大洋水	0	+1.5
动物体内的水	−0.3	+1.2
植物体内的水	+0.2	+1.7
矿物水	+0.9	+2.4

* 大雷雨时的水具有正的增密值（达2.7），而在通常条件下的雨水具有负的增密值。

从表3.3与表3.4的数据中可知，在自然界中进行的一系列物理过程和生物过程，使水中的同位素产生了局部分离。据研究，蒸发作用是促成天然水中同位素分异的重要原因之一。因为蒸发是水循环的基本因素，而重水的蒸汽压比普通水的蒸汽压略小一些。所以在蒸发区水中重水成分稍高。在植物有机体水中重水成分也稍高，可能是蒸腾作用的结果。

（二）水的异常特性

与同类化合物相比，水具有一系列异常特性，其中最主要的异常特性是：

1.具有相对高的融点和沸点　在周期表中，与氧同族的元素是硫、硒、碲。它们的氢化物分别为H_2O、H_2S、H_2Se、H_2Te，兹将它们的融点、沸点及其他特性参数列于表3.5中（汤鸿宵，1979）[3]。按周期表规律，这几种化合物的特性应呈单一倾向变化，对于H_2Te、H_2Se、H_2S来说，确实是这样变化的。按此规律推算，水应具有如表4.5中（H_2O）一行所列的数值，即水呈液态的温度范围应该在−100℃至−80℃之间。也就是说，在地表温度条件下水应该完全呈气态存在，而事实上在地表温度条件下水主要呈液态存在(图3.3

（R.A.Horne，1978）[23]。甚至存在这样的现象，在地表温度条件下，除水、水银和石油外，几乎没有什么化合物以液态形式存在。水具有异常高的融点和沸点，水在地表温度

表 3.5 水与类似的化合物特性的比较

化合物	分子量	融点（℃）	融解热（千卡／摩尔）	沸点（℃）	蒸发热（千卡／摩尔）	偶极矩（D）
H_2O	18	0.0	1.44	+100	9.72	1.84
(H_2O)	18	−100	0.50	−80	3.00	—
H_2S	34	−85.5	0.57	−60.3	4.46	1.10
H_2Se	81	−65.7	0.60	−41.3	4.62	0.40
H_2Te	130	−51	1.00	−2.2	5.55	<0.20

条件下主要呈液态存在。这是水能在环境系统中发挥巨大作用的重要原因之一。

2. 温度-体积效应异常 与普遍物质不同，当水冻结时其体积不是收缩而是膨胀。在0—4℃这段温度内，随着温度的升高，水的体积反而缩小，至4℃时，体积最小而密度最大，超过或低于此温度时，体积都会膨胀。另外，当压力加大时，一般物质的凝固点均有所升高，而水的冰点却略为下降。一般物质在压力升高时热膨胀系数均减小，而水在0℃至45℃这段范围内，热膨胀系数随压力升高而增大。这些都是水在温度或压力变化时体积效应上的异常现象。

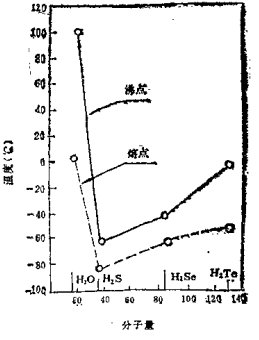


图 3.3 与氧同族的元素氢化物的沸点与熔点

3. 热容量最大 在所有液体和固体物质中，水具有最大的比热，即1克水每升高或降低1℃温度时所吸收或放出的热量比任何1克其他物质都多。因此，大的天然水体可以调节气温，使其变幅不致过分剧烈。从表3.5中可见，水的融解热和蒸发热也是异常的。由冰融解为水时，其热容量要增大两倍以上。而一般固体熔化时热容量的变化很微小。由于这一特性，冰在融化时可使冰水混合液的温度保持在冰点。而当水沸腾时，可使水温保持在沸点，这些都是水在热容量方面的特有现象。

4. 溶解及反应能力极强 水作为一种溶剂，其溶解能力极强。而且由于其介电常数很大（80），使溶质电离的能力也极强。许多物质在水中不仅有很大的溶解度，而且有最大的电离度。水中溶解的各种物质可以进行各种化学反应，而且也可同溶剂水发生各种反应，水与许多金属氧化物、非金属氧化物以及活泼金属都可产生化合作用，其生成物再进一步参加不同性质的各种反应。所有这些都使水在环境中起着巨大的地球化学营力的作用。

5. 有很大的表面张力 在常温下的所有液体中，除汞以外，水具有最大的表面张力，达73×10^{-5}牛/厘米而其他液体大多在$20—50\times10^{-5}$牛/厘米范围内（图3.4，R.A.Horne，

1978）[2]。

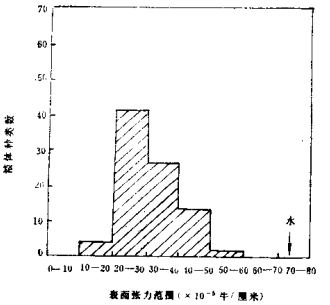


图 3.4 90种代表性液体的表面张力

（三）水分子的结构

水所以具有许多异常特性与水分子的结构有关。水在分子结构方面有两个突出的特点：水分子有很强的极性及水分子间有很强的氢键；

在水分子中，三个原子核排列成以氧核为底，以氧核为顶的等腰三角形方式排列（图3.5，

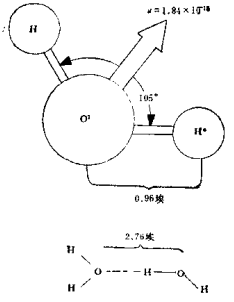


图 3.5 水分子的结构及氢键

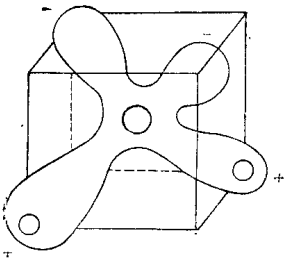


图 3.6 水分子的电子云

R.A.Horne,1978)。据对水蒸汽分子的测定，其O—H距离为0.96埃，H—H距离为1.54埃，H—O—H所夹键角为105°。在水分子中O—H为共价键。由于氧的电负性远大于氢，使它们的共用电子对在很大程度上偏向氧原子核，使氢核几乎"裸露"出来。水分子的电子云被设想如图3.6(R.A.Horne, 1978)。氢原子的s电子云同氧原子的p电子云相重叠，形成整个水分子的统一电子云，其形状类似一个扭转了一半的十字体。电子云的密度主要集中在氧核附近。这样在氢核附近的大量电子完全屏蔽住原子核的正电荷，两对电子呈现为两个带负电的极。在氢核附近，电子密度小，不能完全屏蔽住原子核的正电，裸露出来形成两个带正电的极。这4个极并不在一个平面上，它们的相对位置类似于一个锲形四面体(图3.7)，从而构成一端带正电，另一端带负电的典型的极性分子。水分子的偶极矩很大，$\mu=1.84$德拜，故极性很强。

水分子结构方面的另一特点是分子间有很强的氢键。每个水分子可以同相接近的4个水分子生成4个氢键。因为每个水分子在正极一方有两个裸露的氢核。在负极一方有氧的两对独对电子。这样，每个水分子都可以把自己的两个氢核交出，与其他两个水分子共有。而同时又可以由两对独对电子接受第3及第4个水分子的氢核。这样，在这5个水分子之间就形成了4个氢键。同时，其中每一外围分子又可再与另外的分子继续生成氢键，从而无限地扩展下去。由于水分子内的键角是一定的，所以水分子之间的氢键结合也具有方向性，彼此按照四面体顶点的方式排列起来，构成立体空间结构。

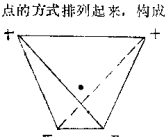


图 3.7 水分子的结构

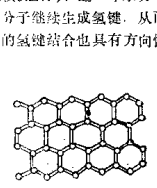


图 3.8 冰的结构(六方晶系)(由顶面看)

在固体的冰的结构中，水分子氢键数目达到最高饱和值，即每个分子生成4个氢键，但每两分子间只存在1个氢键。这样就形成整齐排列的六方晶系晶格，这不相邻分子间保持较大空隙(图3.8, Davis等,1965)。通过氢键连接的各水分子间排列紧密，它们彼此的中心距离为2.76埃，但是虽相邻却不直接结合的各分子的间距要大得多，最远的达3.47埃。可见冰的结构相当疏松，其比重才只0.92。当冰受热融化为水时，分子热运动增强，使一部分氢键解体，但远不是所有氢键都被破坏，由0 ℃的冰转化为0 ℃的水时，大约有15%左右的氢键解体，若继续升高温度，将有更多的氢键随之解体。关于氢键解体的数量，在各种研究中，所得结果是不一致的。一般说来，在20—40℃范围内大约有一半左右的氢键解体，而即使到达100℃，也仍然有相当大一部分氢键存在。只有在水蒸汽中各分子间氢键才完全消失，水分子呈单个气体分子存在。

在液态水中，若干个分子仍由氢键结合在一起的现象称为水的缔合。Frank与Wen(1957)提出，液态水是由水的缔合体和单体水(或称游离水)组成的。水分子的缔合体不是固定不变的，它在某一瞬间受到破坏，而在下一瞬间各自又与新的对象相结合。

$$(H_2O)_n \rightleftharpoons nH_2O$$

缔合体水　　单体水

水分子缔合体的稳定时间约为10^{-6}～10^{-12}秒。但从统计观点看，在一定的温度和压力下，存在一定的缔合状态。

（四）水的异常特性与结构的关系

根据水的结构可以对水的异常特性加以说明。

水具有相对高的融点和沸点，水的热容量很高，以及水的表面张力很大，对所有这些可作如下解释。因为水分子间有氢键结合，而氢键的作用比范德华作用强得多，所以在提高温度增强水分子热运动时，不但要克服分子间的范德华力，而且更要摆脱分子间氢键的束缚。这样，改变水的物态就需要更多的热量和更高的温度。因此水的融点和沸点都比按周期表推算的要高得多，融解热和蒸发热也都有较高的数值。同样，水具有很大的比热，能够储存或释放较多的热能，也是由于需要热能来调整分子间的氢键数量。另外，由于氢键的作用使水的内聚力很大，内部水分子强烈倾向于把表面的分子拉向内部，从而造成了很强的表面张力。

水的温度—体积效应异常的原因可作如下解释。当水受热升高温度时，同时进行着两种对水的密度发生影响的过程。一方面是分子的热运动，使分子间距增大，使水的体积膨胀，密度减小。另一方面，温度升高会使若干氢键解体。这就使单体水分子有可能填充到原有晶格的空隙中去。水分子排列得越紧密，空隙减少，就使体积缩小，密度增大。水的密度随温度变化的实际结果是上述两种相反过程的综合表现。在4℃以前，氢键解体使密度增大的过程占优势，而在4℃以后，分子运动增强使密度减小的过程占主导地位。因此，在约4℃时，水具有最大的密度，而在0—4℃这一温度内，出现了温度升高，水的体积缩小的异常现象。另外，水在结冰时，体积膨胀是因为形成完整的晶格排列使结构更加疏松之故。再有，0—45℃范围内，随着压力升高而水的膨胀系数反而增大，这是由于在高压力下，水分子填充空隙而缩小体积的作用不如低压下那样显著，因而使得，随着热运动增强，体积膨胀的作用得以充分地显示出来。

水的溶解能力强，介电常数大，电离能力强，化学反应活泼，这在很大程度上是由于水分子的极性强，易于同另外的物质生成氢键，产生水合作用。

二、影响水圈溶质成分的因素

在自然界不存在化学概念上的“纯水”，因为天然水在循环过程中不断地与环境物质相接触，或多或少地溶解它们。天然水实际上是一种溶液，并且是化学成分极其复杂的溶液。图3.9（W.Stumm等，1981）列出了海水与河水中比较重要的27种元素的含量及优势存在形态。图3.10（W.Stumm等，1981）给出了陆地水中18种成分和总溶解固体含量的频数累积曲线。从总的方面来看，在陆地水中许多组分含量上的差异是有限的。例如，80%的水样中溶解性SiO_2的含量介于$10^{-3.8}$—$10^{-3.3}$摩尔/升之间。大部分天然水中H^+的浓度介于$10^{-8.5}$—$10^{-5.5}$摩尔/升之间。而海水的成分则几乎是完全相同的。不同大洋的水化学成分差别极小。！个很有意义的事实是，地质研究表明，至少在过去的1亿年内海水成分基本上没有变化。

影响天然水溶质成分的环境因素，可分为直接因素与间接因素。直接因素使水增添离子

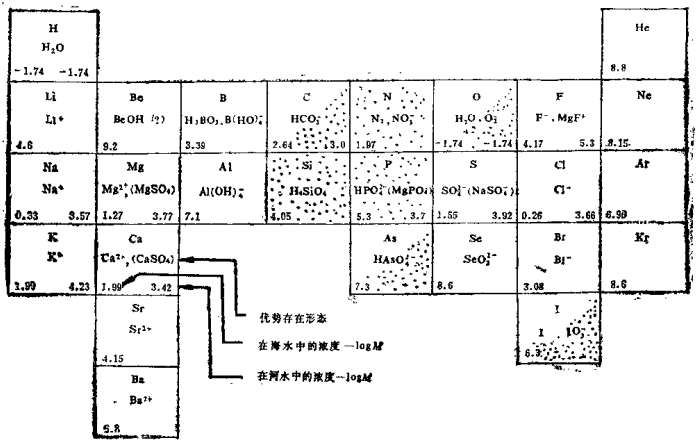


图 3.9 天然水中较重要的元素的浓度与存在形态

方格中有阴影者为与生物有关的元素；整个方格中有点号者Si，P，N在表层水中全部为生物所消耗；括弧内为海水中的主要离子对；浓度单位为mol/l。

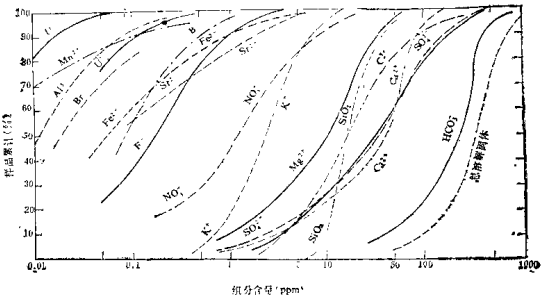


图 3.10 陆地水中不同组分的频数分布累积曲线

成分子，或者相反地从水中析出离子和分子。这类因素是指岩石、土壤与生物有机体等。间接影响天然水溶质成分的因素有地区气候条件和水体的水文特征等。

（一）岩石对天然水溶质成分的影响

各种不同的岩石对天然水溶质成分的影响很不相同。有些岩石中的矿物较易溶于水，能给水以大量离子。这些物质主要是作为沉积岩重要组分或胶结剂的方解石、白云石、石膏、硬水石膏、岩盐和其他各种蒸发岩矿物及硫化物等。当陆地水流经含这些矿物的岩石时，能从中获得大量的Ca^{2+}、HCO_3^-、Na^+、Mg^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}等离子。相反地，由硅酸盐矿物（如石英、长石、角闪石、辉石、云母和粘土矿物）和氧化物矿物（如磁铁矿、赤铁矿等）组成的岩石相对难溶。这类岩石主要是火成岩、变质岩以及碎屑沉积岩（如砂岩、页岩等）。砂岩和页岩中既含有某些相对易溶的物质（如$CaCO_3$胶结物），也含有难溶的矿物（石英和粘土矿物等）。当陆地水流经这类岩石时，从中获得的离子成分较少。

但是从总体上说，火成岩的风化作用，对供给天然水溶质成分有极重要的意义。它为天然水中各种离子成分提供了最初的来源。由于火成岩的风化作用，在漫长的地质历史中，形成了厚层的沉积岩。目前沉积岩覆盖了大陆的大部分地区，沉积岩中可溶盐的含量按重量计占5.8%，是正在循环的陆地水中各种离子的主要来源。

地质历史时期的风化产物，一部分被流水搬运至内陆盆地中，一部分被带入海洋，使大量易溶盐类在海水中聚集。把现代海洋中各种无机离子的数量与岩石风化过程中所释放的元素数量进行比较则可以发现，海水中的成分除来自岩石风化产物外，还有相当数量的元素来自地球早期阶段海洋的火山喷发物（主要是HCl蒸汽和SO_2气体）。

对岩石类型与陆地水化学成分的关系，某些学者曾进行了简单的相关研究。如Miller（1961）曾研究了美国新墨西哥州某山区各种均一岩性区域河水的成分。他发现，花岗岩地

区的水为软的重碳酸盐钙质水或重碳酸盐钠-钙质水；砂岩地区为具中等硬度的重碳酸钙质水。并且查明，花岗岩地区水中的重碳酸盐来自大气和成土过程；砂岩地区中等硬度重碳酸盐水的生成，与砂岩中的碳酸钙胶结物的溶解有关；花岗岩与石英岩地区的软水的生成，与这两类岩石风化产物的难溶性有关。由此，他指出：水体化学成分与岩石类型有密切关系（表3.6，R.G.Corbett，1979）。

表 3.6 地区岩性与河水成分的关系

岩性	水质类型	硬度	Ca^{2+}在阳离子中所占比例
花岗岩	重碳酸盐钙质水	软	最少
石英岩	重碳酸盐钙质水	软	中等
砂岩	重碳酸盐钙质水	中等	最多

岩石类型对地下水化学成分的影响尤为显著，特别是对阳离子成分有明显影响。如在蛇纹岩和角闪岩地区，潜水特点以Mg^{2+}占优势。在正常花岗岩风化的初期阶段可以形成在阳离子中以Ca^{2+}为主的水，而在有钠长石化的花岗岩存在时，可导致水中Na^{+}的浓度的提高（表3.7，A.A.Beyc等，1976）。岩石的化学成分对阴离子组成的影响不明显。但当岩浆岩中有一定的硫化物时，由于黄铁矿组矿物的氧化和淋溶，可导致地下水中SO_4^{2-}的增加。

表 3.7 岩石类型对地下水离子成分的影响 （单位：毫克/升）

	岩石类型	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	离子总量
多年冻土区（苏）	正常花岗岩	34	8	3	14	1.6	1	63
	钠长石化花岗岩	15	4	2	4	1	3.5	30
	具硫化物矿脉花岗岩	18	11	2	5	1	2	40
东外贝加尔湖盆地带	花岗岩	227	30	3	52	18	11	364
	蛇纹岩与角闪岩	336	36	3	38	51	5	483
	厚层变质岩	278	62	3	56	33	12	457

（二）土壤对天然水溶质成分的影响

水渗透过土壤时，淋滤其中的可溶性物质，使水中的离子含量和有机质含量增加，使水中可溶性气体含量改变（图3.11，W.Stumm，1981）。当水与土壤接触时，水从土壤中获得什么样的成分和获得量的多少，决定于土壤的性质。水渗透过已遭强烈淋溶的土壤，如红壤、砖红壤和灰化土等时，获得的离子数量很少，水呈酸性反应。如果水透过含有大量盐基的土壤（如栗钙土、棕钙土、荒漠土或盐渍土）时，则获得大量盐基离子，水呈碱性反应。水透过土壤后CO_2含量增加，而O_2含量减少。这是由于土壤中的有机质在微生物作用下，分解耗氧而释放二氧化碳之故。水透过土壤时还与土壤发生离子交换反应，也改变着水的成分。

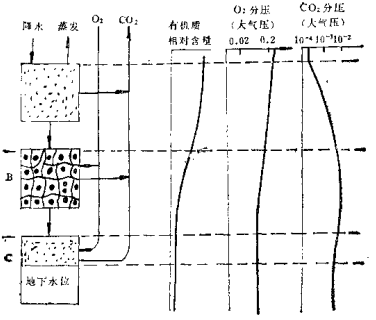


图 3.11 水分下渗时土壤对水质的影响

A层：由矿物质和有机质分介产物组成；强烈风化，接收来自大气的物质；进行着有机质的堆积与分解作用。

B层：接收来自A层的产物；中等风化；有机质氧化；$Fe(\text{Ⅱ})$、$Mn(\text{Ⅳ})$沉淀。

C层：母岩，轻度风化溶解平衡。

（三）生物有机体对天然水溶质成分的影响

生物有机体对天然水溶质成分的影响表现在以下几方面：（1）生物有机体的生活排泄物及死亡残体进入水中成为其组分。据Siberth与Jensen（1970）等研究，植物利用太阳光、水和营养元素合成的有机物，除大部分供自身消耗和生长外，随环境条件和植物种属的不同，其中约有3—40%的有机物以可溶性有机质的形式排出体外。P.C.Head（1976）估计，健康植物在生长良好的条件下，迅速排出体外的可溶性有机物可占原始产量的10%。（2）改变水中可溶性气体的含量，如夏季水生生物的光合作用可使湖水中的氧处于过饱和状态；而进入水中的有机质分解耗氧，可使水中溶解氧含量降低；（3）改变水中离子的比例，如由于陆生植物从土壤水和地下水中选择性地吸收Ca^{2+}、K^+、NO_3^-和PO_4^{3-}等离子，必使另一些离子如Na^+、Cl^-、Mg^{2+}等在水中相对积聚。天然水中某些溶质成分，如NO_2^-、NO_3^-、H_2S及SO_4^{2-}等的含量均与微生物的活动密切有关。微生物活动对水化学成分也有相当影响。

（四）气候条件对天然水溶质成分的影响

气候条件是间接影响天然水溶质成分的最重要最复杂的因素，对陆地地表水和地下水化学成分的地理分异起着巨大的作用。因为在不同的气候条件下，发育着不同地球化学性质的风化壳和土壤。如前所述，当水与不同地球化学性质的风化壳和土壤相接触时，从中获得的溶质种类和数量是不同的。另外，在不同的气候条件下，降水量、地表径流量和蒸发量不同，使水中的溶质成分也不同。如在降水量和地表径流量小而蒸发量高的干旱地区，地表水

与地下水蒸发浓缩，使水中溶解性固体总量增高，而在潮湿地区，降水量大，径流量大，冲淡着河水和湖水，使水中溶解性固体总量减小。据Holland（1978）的资料，河水中溶解性固体总量与径流量的乘积是一个常数（图3.12，W.Stumm，1981）。

尽管海水中离子成分比例关系随时间和空间几乎无任何变化，但是由于气候条件不同，在大洋的不同部分其含盐度却有明显的变化。干热地带的海水具有最大的含盐度（35—37）。在赤道附近，由于平静无风，含盐度稍低（达34）。气候特别干燥和缺少大陆径流的印度洋西北部盐度大于36，特别是波斯湾和红海具有最大的盐度值（大于40）。

气候条件对湖泊水化学成分的影响最为明显。我国的淡水湖分布在气候潮湿的东部外流区，咸水湖和盐湖主要分布在干旱的西部内流区。

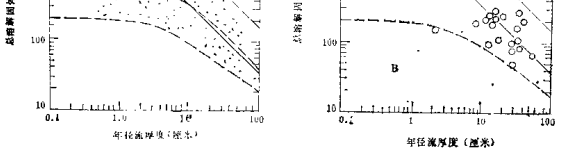


图 3.12　河水中溶解性固体总量与径流量的关系
A　美国河流，B——世界主要河流

（五）水体水文特征对天然水溶质成分的影响

各类水体（河流、湖泊、地下水、海洋水等）的水文特征对水化学成分有很大影响。河流中水流速度快，与河床接触时间短，河水不断更新，因此河水中溶解性固体总量一般较低。

湖泊具有滞缓的水交替条件，水在湖泊中停留时间较长，水面宽广。如果说，对河水来说，河面的蒸发作用可以忽略不计的话，而对湖水来说，尤其在干旱区，这是使湖水溶解物浓度增高的一个重要因素。湖泊可分为排水湖与不排水湖。对前者来说，河水带来的溶质不断被带走，湖水的成分与河水的成分差别不大。而对不排水湖来说，溶质有进无出，经长期蒸发，使盐分在湖水中聚积，则可逐步演变为咸水湖和盐湖。

地下水充填于土壤和岩石的孔隙中，水流极缓慢，与土壤和岩石接触的时间长，因此地下水中溶解性固体的含量远较地表水为高。大部分地下水不与大气圈接触，在缺氧条件下易发生还原反应，在地表水中不常见的Fe^{2+}、Mn^{2+}等离子，广泛地存在于地下水中。

海洋作为独特的广阔水体，化学成分更有独特之处。海洋的体积极大，占整个水圈的98.8%。海洋承收来自大陆的化学淋溶物质，使大量盐分积聚于其中。海洋有良好的水交替条件，通过洋流、潮汐、重力流等使海水在水平和垂直方向上能很好起混合起来。这些情况决定了海洋水有如下的基本化学性质：（1）含盐度很高（平均为35克/千克）；（2）化学成分均一而恒定，水化学类型单一。

三、天然水中主要离子的来源、反应、含量和存在形态

天然水中含量最多的离子有8种，即Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^+、Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-与CO_3^{2-}。这些离子的总量占天然水溶质总量的95-99%。天然水中H_4SiO_4的含量虽较低，但这是火成岩地区初期水的重要组成，对查明水化学的地质成因有重要意义，故在此一并讨论。

（一）硅

前已述及，硅氧四面体是火成岩和变质岩中大部分矿物基本结构单位。同样地，硅氧四面体也是天然水中的硅化合物的基本结构单位。过去文献对水中的硅均以SiO_2形式表示。实际上存在于水中的是SiO_2的水化物：$SiO_2 \cdot 2H_2O$，一般表示为H_4SiO_4。但近年来更多地表示为Si（OH）$_4$。这样表示的目的是为了强调硅的准金属性质，强调硅与金属离子相似，倾向于与—OH和—O—配位，强调硅与高价金属离子相似，也倾向于生成多核络合物[如$Si_4O_6(OH)_2^{2-}$]。

天然水中的硅，主要来自硅酸盐与铝硅酸盐矿物的水解（见第2章）。当风化释放的H_4SiO_4的浓度很高时可生成SiO_2沉淀：

$$H_4SiO_4(水) = SiO_2(固) + 2H_2O \qquad (3\text{-}1)$$

结晶SiO_2（石英）和无定形SiO_2也可以溶解：

$$SiO_2(石英) + 2H_2O = Si(OH)_4, \quad \log K = -3.7, \ 25℃ \qquad (3\text{-}2)$$

$$SiO_2(无定形沉淀) + 2H_2O = Si(OH)_4, \quad \log K = -2.7, \ 25℃ \qquad (3\text{-}3)$$

Morey与Fournien等（1962）曾测定了石英的溶解度，在25℃时为6.0毫克/升，在84℃时为26毫克/升；无定形SiO_2的溶解度在25℃时为115毫克/升，在100℃时为370毫克/升。这些资料表明，温度对SiO_2的溶解度有强烈影响，所以在地热水中Si（OH）$_4$的含量远远大于地表水和一般地下水。在绝大多数正常天然水中，SiO_2的含量离于与石英平衡时的含量而低于与无定形SiO_2平衡时的含量，在大部分情况下介于1—30毫克/升之间，在少数区域可以达到100毫克/升。Davis（1964）指出，地表水中SiO_2的平均含量是14毫克/升，地下水中的平均含量是17毫克/升，在深层地下水中有更高的浓度。在极端情况下，如在某些温度较高的间歇喷泉中，SiO_2的含量可达762—804毫克/升。在表层海水中SiO_2含量一般低于1毫克/升，在溯水中SiO_2含量也不高。显然这与生物的吸收作用有关。硅被聚积于生物贝壳和骨骼中。

关于硅在天然水中的化学形态，在碱性水中Si（OH）$_4$可以电离：

$$Si(OH)_4 = SiO(OH)_3^- + H^+, \quad \log K = -9.46 \qquad (3\text{-}4)$$

$$SiO(OH)_3^- = SiO_2(OH)_2^{2-} + H^+, \quad \log K = -12.56 \qquad (3\text{-}5)$$

据Sillen与Martell（1964）计算，在pH=8.41—8.91时，$SiO(OH)_3^-$的含量占总溶解硅的10%；在pH=9.41—9.91时，$SiO(OH)_3^-$可占总溶解硅的50%。

Si（OH）$_4$也可生成多核络合物：

$$4Si(OH)_4 = Si_4O_6(OH)_2^{2-} + 2H^+ + 4H_2O, \quad \log K = -12.57 \qquad (3\text{-}6)$$

或

$$4Si(OH)_4 = Si_4O_4(OH)_{12}^{4-} + 4H^+$$

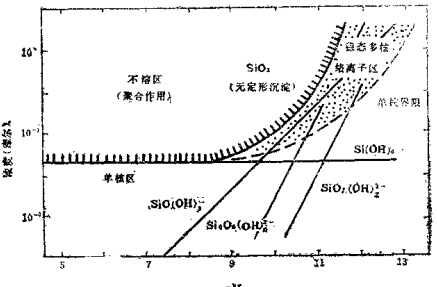


图 3.13 与无定形SiO_2沉淀平衡时水中硅的形态按25℃时的平衡常数计算

Stumm（1981）曾根据反应式（3-2）、（3-3）、（3-4）、（3-5）和（3-6）编绘了天然水中的pH值与硅的形态的图解（图3.13，W. Stumm，1981）。在中性和弱碱性条件下只有$Si(OH)_4$生成。在碱性条件下由于生成了单核与多核络合物，使硅酸盐的溶解度增加。尽管对硅的多核络合物的性质了解甚少，但Lagerstrom与Ingri等人的研究表明，无疑地存在着硅的多核络合物。

在含F^-的酸性水中，硅倾向于生成硅氟络离子SiF_6^{2-}，但其pH>4的水中，其含量甚微。

（二）钙

Ca^{2+}是大多数天然淡水的主要阳离子。

钙广泛地分布于许多普通矿物中，是许多火成岩矿物，尤其是链状硅酸盐矿物（辉石、角闪石和长石）的基本组分。钙也广泛地分布于变质岩的矿物中。因此，凡是与火成岩或变质岩接触的水中都含有Ca^{2+}。当然，由于这些矿物溶解很缓慢，故其浓度一般均较低。钙长石的水解可以下式表示：

$$CaAl_2Si_2O_8+H_2O+2H^+\rightleftharpoons Al_2Si_2O_5(OH)_4+Ca^{2+}$$

斜长石是钠长石与钙长石不同比例的一系列混合物。斜长石分解时同时生成Ca^{2+}，Na^+及H_4SiO_4等。当水与长石的接触时间较长时，由于pH升高，可以使Ca^{2+}从溶液中沉淀出来。

在沉积岩中，钙的存在形式主要是方解石和文石，当有Mg^{2+}同时存在时生成白云石。石灰岩是由方解石加上碳酸镁和其他杂质组成的。沉积岩中的其他含钙矿物有石膏、无水石膏和萤石（CaF_2）等。钙也是某些沸石和蒙脱石的组分。在砂岩和其他碎屑岩中，碳酸钙主要作为胶结剂而存在。钙可以交换态离子的形式存在于带负电荷的矿物表面。

在现代条件下，方解石的溶解是天然水中Ca^{2+}的主要来源。

$$CaCO_3(固)+CO_2(气)+H_2O\rightleftharpoons Ca^{2+}+2HCO_3^- \qquad (3\text{-}7)$$

$$\frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{P_{CO_2}}=^*K_{PSO} \qquad (3\text{-}8)$$

上式中的平衡常数$^*K_{PSO}$可以根据$CaCO_3$的溶度积常数（K_{SO}）、碳酸的第一级和第二级离解常数K_1和K_2以及CO_2的亨利常数K_H而求得：

$$^*K_{PSO}=K_{SO}\cdot K_1\cdot K_H\cdot K_2^{-1}$$

各常数所代表的反应式为：

$$CaCO_3(\text{固})\rightleftharpoons Ca^{2+}+CO_3^{2-} \qquad K_{SO}$$

$$CO_2(\text{气})+H_2O=H_2CO_3 \qquad K_H$$

$$H_2CO_3=H^++HCO_3^- \qquad K_1$$

$$CO_3^{2-}+H^+=HCO_3^- \qquad K_2^{-1}$$

对方程式（3-8）而言，在地中水条件下，可以近似地认为

$$2[Ca^{2+}]=[HCO_3^-] \qquad (3\text{-}9)$$

将（3-9）代入（3-8）：

$$\frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{P_{CO_2}}=\frac{4[Ca^{2+}]^3}{P_{CO_2}}\simeq{}^*K_{PSO}$$

换转上式得：

$$[Ca^{2+}]\simeq 0.63^*K_{PSO}^{\frac{1}{3}}\cdot P_{CO_2}^{\frac{1}{3}} \qquad (3\text{-}10)$$

同理，当水溶解白云石达到平衡时，可得下列方程式：

$$[Ca^{2+}]=[Mg^{2+}]\simeq{}^*K_{PSO}^{\frac{1}{3}}(\text{白云石})\cdot P_{CO_2}^{\frac{1}{3}} \qquad (3\text{-}11)$$

由上二式可知，当天然水溶解方解石或白云石时，水中Ca^{2+}，Mg^{2+}的含量随大气中CO_2分压的增加而增加，与CO_2分压的立方根成正比。

Hem（1976）曾给出，在25℃条件下当没有其他溶质存在时，CO_2分压与方解石溶解关系的图解（图3.14，Hem，1976）。图解资料表明，在正常大气中，当水与方解石接触时，水中Ca^{2+}的含量为20毫克/升。Garrels与Christ（1964）利用其他热力学数据计算的结果为$Ca^{2+}=16$毫克/升。这方面的一个有意义的事实是，由于植物根系的呼吸作用，和微生物对死亡植物体的分解作用，使土壤空气中的CO_2分压比地面大气高10—100倍。因此地下水中Ca^{2+}的浓度一般较地表水为高。

在方解石溶解过程中所生成的Ca^{2+}与HCO_3^-含量的关系表示于图3.15（Hem，1976）中。将实测数据与这个图解相比较，可以迅速地估算出该样品中的Ca^{2+}是否饱和。

当天然水中含有较多的H^+时，如在硫化矿床氧化地段，强酸性水对$CaCO_3$的溶解，使水中的Ca^{2+}大大超过与HCO_3^-的等当量浓度。在水与石膏或无水石膏接触时，水中的Ca^{2+}可达到相当高的浓度。当水中只有Ca^{2+}与SO_4^{2-}而无其他离子存在时，Ca^{2+}的浓度可达600毫克/升。溶液的离子强度增大，将增加水中Ca^{2+}的平衡浓度。如当水中有2500毫克/升Cl^-和1500毫克/升Na^+存在时，则Ca与SO_4^{2-}的平衡浓度可达700毫克/升。这是由于盐效应的影响。通常在与石膏接触的水中，SO_4^{2-}的任何增长都将减少水中Ca^{2+}的浓度，这是同离子效应的影响。

还有一些其他过程也影响天然水中Ca^{2+}的含量。如在天然卤水中通常以Cl^-和Ca^{2+}占优势。这种情况的产生，既与在缺氧条件下SO_4^{2-}被细菌还原有关（在油田水中即有这种情况），也与在水中大量浓集的Na^+与沉积物中的Ca^{2+}进行的离子交换作用有关。Валяшко与

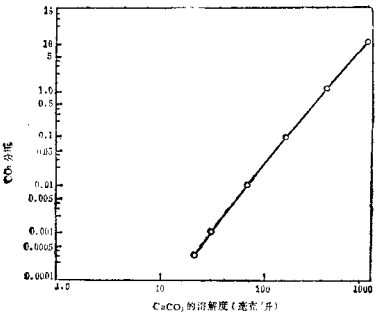


图 3.14 方解石在水中的溶解度（25℃）

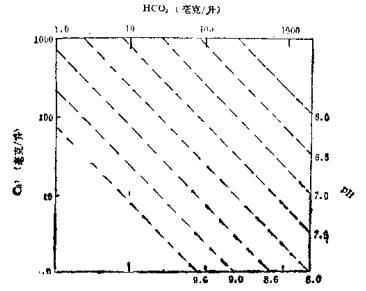


图 3.15 在方解石饱和溶液中pH与HCO_3^-和Ca^{2+}含量的关系（1大气压，25℃）

Фласова（1965）认为，氯化钙卤水的出现是浓缩过程与离子交换过程共同作用的结果，如盐湖卤水中的情况即如此。

关于天然水中钙的存在形态，由于Ca^{2+}具有相当大的离子半径（0.99埃），因此，其电场强度远不如离子半径较小的二价阳离子（如Mg^{2+}）。Ca^{2+}在水中难以生成较强的水化膜。故通常把水中的溶解态钙简单地表示为Ca^{2+}。Ca^{2+}能与某些有机阴离子生成络合物，但其数量很有限。在某些水中Ca^{2+}与HCO_3^-可以生成$CaHCO_3^+$离子对。当水中HCO_3^-含量接近1000毫克/升时，有10%的Ca^{2+}可生成$CaHCO_3^+$。$CaSO_4^0$离子对具有较大的数量。当水中SO_4^{2-}的含量超过1 000毫克/升时，可有一半以上的Ca^{2+}生成$CaSO_4^0$。Garrels与Christ（1964）指出，OH^-和CO_3^{2-}也可与Ca^{2+}生成离子对，但这种情况主要出现在强

碱性溶液中。已知Ca^{2+}也可和PO_4^{3-}生成离子对，但在天然水中没有很大意义。

在不同条件下，天然水中Ca^{2+}的含量差别很大，其一般情况为：在潮湿地区的河水中，Ca^{2+}的含量比其他任何阳离子的含量都高，一般为20毫克/升左右，不超过与方解石平衡时的浓度；在干旱区河水中，尤其当有某些易溶岩石出露地表时，水中有较高的Ca^{2+}含量。当河水储存在蓄水池中时，由于$CaCO_3$沉淀，水的Ca^{2+}的浓度会有所变化。由于藻类和浮游植物的光合作用，减少水中CO_2含量，提高pH值，可以使水中的Ca^{2+}处于过饱和状态。这是在水体边缘部分产生$CaCO_3$沉淀的重要原因。在封闭性湖盆中，由于蒸发作用，水的化学组成会发生演变，溶解性稍差的物质（包括碳酸钙）首先沉淀，其后是硫酸钙沉淀。水的化学类型由重碳酸盐水转变为硫酸盐水，再转变为氯化物水。在前一类型中Ca^{2+}相对含量占优势，但在后两种类型水中Ca^{2+}的相对含量下降，但绝对含量升高。在气候和地质条件近似的情况下，地下水中Ca^{2+}的含量大大地高于地表水中Ca^{2+}的含量。

（三）镁

人们常有一种错觉，认为在天然水中Mg^{2+}的行为与Ca^{2+}类似。这或许是由于两者都是造成水的硬度的主要物质。而事实上Mg^{2+}的地球化学行为与Ca^{2+}有很大差别。由于Mg^{2+}的离子半径比Ca^{2+}和Na^+小，具有较强的电荷密度，对水分子有更大的吸引力。在水溶液中，每个Mg^{2+}的周围有6个水分子。Mg^{2+}的水化膜远较Ca^{2+}和Na^+的为厚。镁的化合物中通常含有水或氢氧化物，这与它的水化倾向有关。

在火成岩中，镁是暗色铁、镁矿物（橄榄石、辉石、角闪石、黑云母）的典型组分。含镁的次生矿物有绿泥石、蒙脱石、蛇纹石等。在沉积岩中，镁主要以碳酸盐形式存在，如菱镁石、水菱镁石、水镁石及镁与钙的碳酸盐的混合物。当这些矿物溶解时Mg^{2+}进入水中。

在水中Mg^{2+}周围有较厚的水膜，水化的Mg^{2+}表示为$Mg(H_2O)_6^{2+}$，习惯性简写为Mg^{2+}。Sillen与Martell的研究表明，Mg^{2+}可以生成羟基络合物$MgOH^+$，但在pH<10时意义不大。$MgSO_4^0$离子对的稳定性同于$CaSO_4^0$。Mg^{2+}与CO_3^{2-}和HCO_3^-生成的络合物与Ca^{2+}的同类络合物相近。但一般要在SO_4^{2-}或HCO_3^-含量大于1000毫克/升时才能生成上述络合物。

碳酸镁的溶解度较碳酸钙复杂，因为碳酸镁与羟基碳酸镁有各种不同的形态，其溶解度有较大差别。据Sillen等（1964）的资料，菱镁石的溶解度比方解石约大两倍，而水化菱镁石（$MgCO_3 \cdot 3H_2O$，$MgCO_3 \cdot 5H_2O$）的溶解度又显著地大于菱镁石。在相同的条件下，以羟基菱镁石[$Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$]的溶解度为最小。Garrels等（1960）所给的白云石的溶度积为$10^{-18.35}$。Barnes等（1964）根据地下水与白云石关系所计算的离子活度积接近$3 \times 10^{-17.6}$。据Yanat'eva（1954）报道，在正常大气的CO_2分压下，白云石较方解石易溶。在前节中已指出，在与白云石接触的饱和与不饱和水中，Ca^{2+}与Mg^{2+}几乎是等量的。而在过饱和情况下，由于$CaCO_3$沉淀，使水中Mg^{2+}的浓度大于Ca^{2+}。

Mg^{2+}存在于所有的天然水中，并且从最高含量上讲，其含量仅次于Na^+。但一般很少见到在阳离子中以Mg^{2+}为主的天然水。在淡水中阳离子通常以Ca^{2+}为主，在咸水中阳离子以Na^+为主。在大多数水中Mg^{2+}的含量介于1—40毫克/升之间。在天然水中Ca^{2+}与Mg^{2+}的含量有一定的比例关系。在溶解性固体总量低于500毫克/升的水中Ca^{2+}与Mg^{2+}的毫克当量比值变化范围较大，从4:1到2:1。当水中溶解性固体总量大于1000毫克/升时，其比

值在2:1到1:1之间。而当水中溶解性固体总量进一步增大时，Mg^{2+}就要超过Ca^{2+}很多倍。在淡水中Ca^{2+}显著地多于Mg^{2+}，是由于地壳中钙的丰度大于镁，而在咸水中Mg^{2+}的含量大于Mg^{2+}，是由于镁的氯化物和硫酸盐的溶解度较钙为高之故。

（四）钠

天然水中的Na^+来源于火成岩的风化产物和蒸发岩矿物。钠参与组成地壳中约25%的矿物。钠以不同的数量存在于各种斜长石中，其中以在钠长石中的含量为最高。斜长石与钠长石在风化过程中易于分解，释放出Na^+。所以，在与火成岩接触的河水和地下水中普遍含有Na^+。钠在一般碎屑沉积岩中的含量不高，但在蒸发岩中的含量很高。干旱区的岩盐是天然水中Na^+的重要来源。

由于大部分钠盐的溶解度都很高，在大部分自然循环中不存在使Na^+沉淀的重要反应。使Na^+由水中转入固相的反应是阳离子交换反应，部分Na^+可被具有高吸附容量的粘土矿物所吸附，但数量有限。这也就是说，在正常的自然环境中，不存在使水中Na^+含量降低的反应。因此，天然水中Na^+的含量，反映着与水接触的岩石中Na^+的含量与岩石的风化速度。

唯一限制Na^+在天然水中增长的过程，是干旱区盐湖和盐土中盐的沉淀作用，但此时水中Na^+的含量已经很高。在被岩盐饱和的水中Na^+的含量可达150克/升。在干旱区封闭盆地的卤水中Na^+一般均在100克/升以上。

Na^+在天然水中最重要的特点是，在不同条件下含量差别十分悬殊。在赤道带的河水中，Na^+的含量仅1毫克/升左右，在大多数河水中，含量在几至几十毫克/升之间，但在卤水中可达100 000毫克/升以上。在含盐量高的水中，Na^+是最优势的阳离子。在海水中，Na^+的含量（按重量计）占全部阳离子含量的81%。

在天然咸水中，Na^+与Cl^-之间往往有等当量关系，即$[Na^+]\approx[Cl^-]$。这种情况说明，这种水中Na^+的存在是由于NaCl的溶解。当Na^+有其他来源时，则上述当量关系发生变化。在淡水中，由于钠来源于铝硅酸盐矿物的分解，故$[Na^+]>[Cl^-]$。在卤水中$[Na^+]<[Cl^-]$，说明水中存在着$CaCl_2$与$MgCl_2$，而在自然界中$MgCl_2$与$CaCl_2$的矿物是不多见的。库尔纳科夫认为，在这种水中Mg^{2+}和Ca^{2+}的出现是在SO_4^{2-}被还原消失后，高浓度Cl-Na型水中的Na^+与沉积物中的Ca^{2+}、Mg^{2+}发生离子交换作用的结果；并且认为，$[Cl^-]$大于$[Na^+]$的差数可以表示与沉积物中的交换性Ca^{2+}、Mg^{2+}进行交换作用的第一部分Na^+的当量数。

关于钠在天然水中存在的形态，在Na^+含量低于1000毫克/升的水中，Na^+主要呈游离态。在含盐量较高的水中，可能存在着多种离子对或络合物，如$NaCO_3^-$，$NaHCO_3^0$与$NaSO_4^-$等。Garrels与Christ（1964）指出，在海水中几乎所有的阴离子都可以与Na^+生成离子对。

（五）钾

钠和钾的克拉克值差别不大，两者的化学性质也近似，但在天然水中K^+的含量远低于Na^+。K^+的含量一般为Na^+的4—10%。这一情况与Na^+和K^+的地球化学行为不同有关。在火成岩中钠的含量略多于钾，但在沉积岩中Na^+的含量很低。含钠矿物由于易遭风化，Na^+倾向于转移至天然水中。在火成岩中钾的含量略低于钠，但在所有沉积岩中钾的含量均多于钠。含钾矿物的抗风化能力大于含钠矿物，K^+不易从硅酸盐矿物中释放出来，即使释

放出来，也倾向迅速地结合于粘土矿物，尤其是伊利石中（见第二章）。另外，K^+是植物的基本营养元素。在风化过程中释放出来的钾能被植物吸收与固定。在植物的灰分中钾通常有较高的含量。所有这些，使大部分天然水中K^+的含量远低于Na^+。

实测资料表明，只有在极少数的情况下，如在某些石英岩地区，天然水中K^+的含量可以接近，甚至超过Na^+的含量，但两者含量均甚微，各为几毫克/升。在大多数Na^+含量低于10毫克/升的淡水中，K^+的含量只及Na^+的一半至十分之一。在某些咸水和热泉中，K^+的含量可达到十几至几十毫克/升。在卤水中K^+的含量可达几十至几百毫克/升。总之，在天然水中K^+的浓度值范围远较Na^+的浓度值范围窄。

（六）HCO_3^-与CO_3^{2-}

HCO_3^-是淡水中的主要成分。HCO_3^-在水中的出现主要是由于碳酸盐矿物的溶解。如：

$$CaCO_3+CO_2+H_2O=Ca^{2+}+2HCO_3^-$$

$$CaMg(CO_3)_2+2CO_2+2H_2O=Ca^{2+}+Mg^{2+}+4HCO_3^-$$

上述反应是可逆的，只有当水中溶有CO_2时，反应才向右进行。水中的CO_2与HCO_3^-存在着一定的数量关系，即HCO_3^-含量随CO_2（水）（即H_2CO_3）而改变。H_2CO_3按下式离解：

$$H_2CO_3=HCO_3^-+H^+ \qquad K_1=4.5\times10^{-7}$$

所以

$$[HCO_3^-]=\frac{[H_2CO_3]}{[H^+]}\times4.5\times10^{-7}$$

从式中可以看出，当$[H^+]=4.5\times10^{-7}$，即pH＝7时，$[H_2CO_3]=[HCO_3^-]$。当pH＞7时，$[H_2CO_3]<[HCO_3^-]$。而当pH＜7时，$[H_2CO_3]>[HCO_3^-]$。

与HCO_3^-处于平衡时的CO_2（水）称为平衡CO_2。如果水中的CO_2含量大于平衡CO_2含量时，则多余的CO_2将继续溶解$CaCO_3$。这一部分CO_2（水）称为侵蚀性CO_2。相反地，当水中的CO_2含量低于平衡CO_2含量时，则反应向左移动。这一平衡在日常生活中可以见到，当加热含大量HCO_3^-与Ca^{2+}的水时，CO_2自水中逸出，生成$CaCO_3$沉淀（水垢）。这一反应在自然中也经常可以见到，如某些冷泉出露地表时，由于CO_2逸出，使反应向左进行。在泉水周围见到的$CaCO_3$沉淀称为石灰华。

从上述方程式中还可以看出，HCO_3^-含量与$[H^+]$成反比。计算表明，当pH＜4时，水中HCO_3^-含量就非常之少了，甚至可以说，在酸性水中实际上不存在HCO_3^-。

在一般河水与湖水中，HCO_3^-含量不超过250毫克/升，在地下水中略高，较普遍的浓度是50—400毫克/升，在少数情况下可达800毫克/升。

HCO_3^-的进一步离解生成CO_3^{2-}：

$$HCO_3^-=CO_3^{2-}+H^+,\ K_2=4.7\times10^{-11}$$

但当水中有Ca^{2+}时，将妨碍CO_3^{2-}的存在，因它们易生成难溶的$CaCO_3$沉淀。所以在大部分水中CO_3^{2-}含量很低，只有当Ca^{2+}含量极少时，在苏打湖水（HCO_3^--Na^+型水）中可以聚集较大量的CO_3^{2-}。

水中CO_3^{2-}的浓度与$[H^+]$成反比，据计算，当pH＜8.3时CO_3^{2-}含量可以忽略不计。这也就是说，在中性和酸性水中实际上不存在CO_3^{2-}。

由上述可知，H_2CO_3，HCO_3^-，CO_3^{2-}，H^+和Ca^{2+}在水溶液中的浓度密切关联。

其中一种成分的改变就会引起所有其他成分的改变。其数量关系取决于K_1、K_2和$CaCO_3$的溶度积常数。所有这些离子构成了对天然水非常有意义的碳酸的化学平衡体系。若把各级平衡式综合起来可以得到

$$CO_2+H_2O\rightleftharpoons H_2CO_3\rightleftharpoons H^++HCO_3^-\rightleftharpoons 2H^++CO_3^{2-}$$

如果水中各种形态的碳的总量以C表示，则：

$$C=[H_2CO_3]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]$$

若C值固定，在达到平衡时，三种类型碳酸之间应有固定的比例。这种比例决定于溶液中氢离子的浓度，pH值降低时平衡左移，游离碳酸增多；pH值升高时平衡右移，重碳酸根和碳酸根增多。如果把这三种类型的碳酸在总量中所占的比例分别以α_0，α_1和α_2表示：

$$[H_2CO_3]=\alpha_0;\ [HCO_3^-]=\alpha_1;\ [CO_3^{2-}]=\alpha_2。$$

碳酸总浓度　碳酸总浓度　碳酸总浓度

综合上式可得

$$\alpha_0=\left(1+\frac{K_1}{[H^+]}+\frac{K_1\cdot K_2}{[H^+]^2}\right)^{-1}$$

$$\alpha_1=\left(\frac{[H^+]}{K^1}+1+\frac{K_2}{[H^+]}\right)^{-1}$$

$$\alpha_2=\left(\frac{[H^+]^2}{K_1\cdot K_2}+\frac{[H^+]}{K_2}+1\right)^{-1}$$

根据以上几式可计算出不同pH值时三类碳酸含量的相对比例（图3.16）。pH<6.4时，$[H_2CO_3]>[HCO_3^-]$；pH=6.4—10.3时，$[H_2CO_3]<[HCO_3^-]>[CO_3^{2-}]$；pH>10.3时，$[CO_3^{2-}]>[HCO_3^-]$.

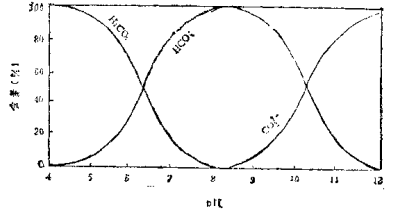


图 3.16　三种形式的碳酸含量与pH的关系

把H_2CO_3的离解与$CaCO_3$的溶解合并考虑可以得出下式：

$$[H_2CO_3]=\frac{K_2}{K_1\cdot K_{CaCO_3}}\cdot[HCO_3^-]^2\cdot[Ca^{2+}]$$

按此式可绘出图3.17，（О.А.Алёкин，1959），以表示水中HCO_3^-，Ca^{2+}和CO_2平衡含量间的关系。从图中可以看出，在正常河水中，当HCO_3^-含量低于0.8毫克当量/升（50毫克/升）时，水未为$CaCO_3$饱和。因为此时水中的CO_2含量小于平衡CO_2含量(0.59毫克/升)。此时水中的HCO_3^-是不稳定的。当河水中HCO_3^-含量为0.8—1.1毫克当量/升（50—70毫克/

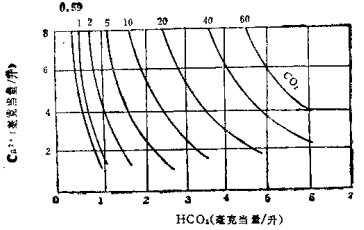


图 3.17 CO_2与HCO_3^-和Ca^{2+}的平衡关系

升）时是最稳定的。在地下水中，由于CO_2含量增高，水中的HCO_3^-在达3—4毫克当量/升（180—240毫克/升）时仍可能是稳定的。

（七）Cl^-

Cl^-在天然水中有广泛的分布，几乎所有的水中都存在着Cl^-，但含量差别很大，从某些河水中的几毫克/升到海水中的19克/升，直到在某些卤水中的190克/升。

氯在岩石中的含量远较天然水中其他主要成分为低。火成岩中的含氯矿物主要是方钠石，$Na_8[Cl_2(AlSiO_4)_6]$，和氯磷灰石，$Ca_5(PO_4)_3Cl$。Shand(1952)引用的资料表明，在花岗岩内的原生流体水中可能含有Cl^-。Kuroda与Sandell（1953）指出Cl^-可以置换黑云母中的OH^-，也可以存在于玻璃质岩石如黑曜石的溶液中。

从总的方面说，火成岩中的Cl^-不可能使正常循环的天然水具有很高数量的Cl^-。天然水中Cl^-的较重要的来源与蒸发岩有关。氯化物存在于古卤水中，存在于未被完全淋滤的古海洋沉积物及干旱区内陆湖沉积物中。在曾遭受海侵的岩石孔隙中都含有易溶盐，氯化物是其中的主要成分。在细颗粒的海洋泥质岩中长期地保留着氯化物。在所有这些岩石和沉积物中，Na^+与Cl^-伴生在一起。据Billings与Williams（1967）的资料，在深埋的页岩中Cl^-的含量可达1466毫克/升。计算表明，16公里厚的地壳中的氯有3/4存在于海水溶液中。

与天然水中其他主要离子相比，Cl^-的地球化学行为最为简单。氯化物不参与任何氧化还原反应，不与其他主要阳离子生成络合物（除非在Cl^-浓度特别高的情况下），不被矿物表面大量吸附，在总的生物地球化学循环中所起作用有限。因此，一些学者认为，在水文循环中，氯的转移基本上是一种物理过程。由于Cl^-的地球化学行为简单，在地下水动力学的研究中常被做为示踪剂使用。

在淡水中，Cl^-的含量低于SO_4^{2-}和HCO_3^-。在咸水中三者的含量顺序正相反。在阴离子以Cl^-占优势的水中，阳离子以Na^+占优势。Cl^-与Na^+在天然水中有等当量的积累趋势，其含量与天然水中溶解性固体总量的增长绝对呈正比，完全不同于HCO_3^-，Ca^{2+}，Mg^{2+}，SO_4^{2-}在天然水中的积累过程（图3.18，В.А.Ковда，1949）。这一情况与各种钠盐及各种氯化物在水中有很高的溶解度有关。

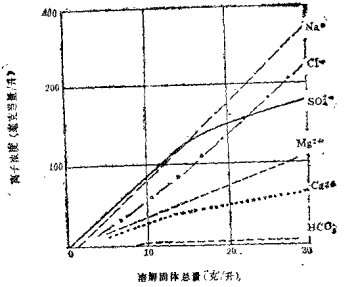


图 3.18 苏联中亚卡施克河干三角洲地下水中，各类离子与水中溶解物总量的关系

（八）SO_4^{2-}

SO_4^{2-}是天然水中含量居中的阴离子。在淡水中，$[HCO_3^-]>[SO_4^{2-}]>[Cl^-]$，在咸水中，$[Cl^-]>[SO_4^{2-}]>[HCO_3^-]$。

硫不是地壳中的主要成分，但它以还原态金属硫化物的形式，广泛地分布在火成岩中，当硫化物与含氧水接触时便被氧化，生成SO_4^{2-}离子。火山喷气中的SO_2及一些泉水中的H_2S也可被氧化为SO_4^{2-}。含硫的动、植物残体的分解，对天然水中SO_4^{2-}的含量也有影响。沉积中的石膏与无水石膏是天然水中SO_4^{2-}的重要来源。NaCl的存在，可使$CaSO_4$的溶解度增大，图3.18是Hem(1970)根据有关资料所计算的$CaSO_4$在NaCl溶液中的溶解度曲线。在简单系统中，Ca^{2+}与SO_4^{2-}的浓度是等当量的。在25℃条件下，当无NaCl时，SO_4^{2-}的含量为1480毫克/升；在$Na^+ + Cl^-$的含量为2500毫克/升时，SO_4^{2-}的含量增长到1800毫克/升。这反映了盐效应的影响（图3.19，Hem，1970）。

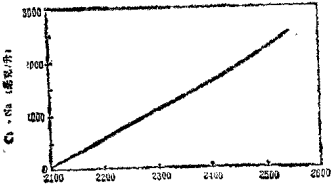


图 3.19 在NaCl溶液中$CaSO_4$的溶解度(25℃，1大气压)

据*Sillen*与Martell（1964）的溶度积资料，硫酸锶与硫酸钡的溶度积分别为$10^{-6.6}$和$10^{-10.0}$。即在含10毫克/升Sr^{2+}的水中SO_4^{2-}含量不会超过几百毫克/升。当水中含有

Na_2SO_4，$MgSO_4$同时含少量Ca^{2+}时，SO_4^{2-}含量可达100 000毫克/升，但这种情况只能在天然卤水中看到。

SO_4^{2-}水化学性质上的一个特点是，易与某些金属阳离子生成络合物和离子对。其中最常见的有$NaSO_4^-$和$CaSO_4^0$等。由于它们的存在可使水中SO_4^{2-}含量有所增高。

在低pH的天然水中，硫酸的离解是不完全的，可生成相当数量的HSO_4^-。在pH为1.9时HSO_4^-是优势离子；在pH为2.9时HSO_4^-只占硫酸根总量的10%左右；在pH＞3.9时HSO_4^-的含量就微不足道了。

天然水中SO_4^{2-}的含量除决定于各类硫酸盐的溶解度外，还决定于环境的氧化还原条件。在还原条件下，SO_4^{2-}是不稳定的，可被细菌还原为自然硫和H_2S。在海洋深处和油田水中就进行着这一作用，故在这类水中无SO_4^{2-}存在。

（九）主要离子缔合体

在前几节中，已分别介绍了各类离子间的缔合（即组成离子对或络合物）状况。本节给出关于淡水和海水离子缔合体的总的状况。

天然水中的主要阴离子Cl^-、HCO_3^-、CO_3^{2-}、SO_4^{2-}和OH^-等，均为天然水中的主要的无机配位体。对于淡水来说，由于配位体浓度较低，络合物的数量很少，但在海水中，相当数量的离子束缚于络合物中。表3.8和表3.10（W. Stumm, 1981）分别列举了淡水与海水中主要离子缔合体组成。表3.9（W. Stumm, 1981）列举了25℃，1大气压条件下天然水中主要无机离子缔合体的稳定常数。表3.11（W. Stumm, 1981）列举了温度压力对海水中硫酸盐缔合体的影响。

表 3.8　淡水中的主要无机络合物*（浓度：$-\log M$）

离子	HCO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	自由离子
Na^+	6.3	7.6	6.4	3.30(100%)
K^+	—	—	6.9	4.00(100%)
Mg^{2+}	5.9	5.8	5.1	3.54(96.3%)
Ca^{2+}	4.9	5.2	4.8	3.17(95%)
H^+	—	—	9.8	8.0
自由离子	2.70(94%)	4.97	3.75(88%)	—

* 体系组成：$C_{总}=2.05\times10^{-3}M$，$Ca^{2+}_{总}=7\times10^{-4}M$，$Mg^{2+}_{总}=3\times10^{-4}M$，$Na^+=5\times10^{-4}M$，$K^+=1\times10^{-4}M$，$SO_4^{2-}=2\times10^{-4}M$，pH=8(25℃)，离子强度$=3\times10^{-2}M$.

表 3.9　25℃、1大气压下天然水体中主要无机离子缔合体的稳定常数　（$\log K_1$）

Ⅰ.淡水，离子强度=0，$\log K_1=\log([MX]/[M][X])$

离　子	HCO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Na^+	−0.3	0.71	0.70
K^+	—	—	0.85
Mg^{2+}	0.69(1.06)	2.88	2.23
Ca^{2+}	1.0	3.15	2.31
H^+	6.35	10.33	2.0

Ⅰ.海水，$\log K_1^0=\log([MX]/[M][X])$

离　子	HCO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	F^-
Na^+	−0.55	0.97	0.34	—
K^+	—	—	0.13	—
Mg^{2+}	0.91	2.20	1.01	1.3
Ca^{2+}	0.29	1.89	1.03	0.62
H^+	9.35	9.09	1.38	2.9

表 3.10 海水化学模式：主要离子对百分数（25℃，1大气压）

	Na(Ⅰ)			Mg(Ⅱ)			Ca(Ⅱ)			K(Ⅰ)		
离子对	G	H	P+H	G	H	P+H	G	H	P+H	G	H	P+H
	0.4752m	0.4823m	0.4822m	0.0540m	0.05485m	0.05489m	0.0104m	0.0106.m	0.01063m	0.010m	0.01020m	0.01007m
自由离子	99	98.0	97.7	87	89.9	89.7	9.	91.5	88.5	99	98.5	98.9
MSO_4	1.2	1.0	2.2	11	9.2	10.3	8	7 6	10.8	1	1.5	1.1
$MHCO_3$	0.01	0.0	0.1	1	0.6	0.1	1	0.7	0.3	—	0.0	—
MCO_3	—	0.0	0.0	0.3	0.3	0.1	0.7	0.2	0.3	—	0.0	—
Mg_2CO_3	—	—	—	—	—	0.0	—	—	—	—	—	—
$MgCaCO_3$	—	—	—	—	—	0 0	—		0.1	—	—	—
		SO_4^{2-}			HCO_3^-			CO_3^{2-}			F^-	
离子对	G	H	P+H	G	H	P+H	G	H	P+H	G	H	P+H
	0.0284m	0.02309m	0.02905m	0.00238m	0.00186m	0.00213m	0.000269m	0.00011m	0.000171m			0.000080m
自由离子	54	62.9	39.0	69	74.1	81.3	9	10.2	8.0			51.0
NaX	21	16.4	37.1	8	8.3	10.7	17	19.4	16.0			—
MgX	21.5	17.4	19.5	19	14.4	6.5	67	63.2	43.9			47.0
CaX	3	2.8	4.0	4	3.2	4.0	7	7.1	21.0			2.0
KX	1	0.5	0.4	—	0.0	0.4	—	0.0	—			—
Mg_2CO_3	—	—	—	—	—	—	—	—	7.4			—
$MgCaCO_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	3.8			—

注：氯度19.0‰（G，H）或19.37‰（H+P）；G——Garrels and Thompson, 1962, H——Hanor, 1969, P+H—— Pytkowicz Hᵉ Hawley, 1974.

表 3.11 温度和压力对海水中硫酸盐络合体生成的影响[a]

温度 (℃)	压力 (大气压)	自由 SO_4^{2-} (%)	$NaSO_4^-$ (%)	$MgSO_4^0$ (%)	$CaSO_4^0$ (%)
25	1	39.0	38.0	19.0	4.0
2	1	28.0	47.0	21.0	4.0
2	1 000	39.0	32.0		
		42.0[b]	35.0[b]	19.0[b]	4.0[b]

a ——引自Kester and Pytkowicz(1967)，b ——由Millero理论值算出。

从表3.10中可见，海水中的绝大部分阳离子为游离的水合金属离子。这是不难理解的，因为它们属硬酸离子，且它们在海水中的浓度远高于与其结合的阴离子的浓度。而CO_3^{2-}、SO_4^{2-}及HCO_3^-的情况则不同，它们有相当的数量与阳离子结合。

从表3.11中可知，在相同压力下，随着温度的降低，离子缔合体的数量增高。对硫酸盐而言，当温度降低时，$NaSO_4^-$的数量显著增高，$MgSO_4^0$的数量增高甚微，$CaSO_4^0$的数量没有变化，而游离SO_4^{2-}的数量则大大降低了。压力对离子缔合体生成的影响可以根据摩尔体积估计。Kester等计算了在15℃时$NaSO_4^-$的稳定常数随压力的变化（$I=0.72$）。

$$\ln K_1 = 1.26 - 0.7 \times 10^{-3} \text{大气压}$$

即随着压力的增大，$NaSO_4^-$的稳定常数变小，缔合体的数量减少。

（十）天然水按主要离子成分的分类

由于不同地区不同类型水体的离子组成差异较大，为研究方便，要求以某种形式使天然水离子组成的资料系统化。因此，前后曾提出了多种关于天然水化学成分的分类方案。目前在苏联应用较广的是О.А.Алекин提出的按优势成分和离子间比例关系的三级分类方案(1970)。在美国应用较广的是经Gorbert等（1975）修正的按Piper多三角形图解的分类方法。

О.А.Алекин的分类是，首先按优势阴离子将天然水划分为三类：重碳酸盐水、硫酸盐水和氯化物水。然后在每一类中又按优势阳离子分为钙质、镁质和钠质三个组。在每个组内再按离子间毫克当量的比例关系划分为四个水型（图3.20，О.А.Алекин，1970）。

Ⅰ型：$HCO_3^- > Ca^{2+} + Mg^{2+}$

Ⅱ型：$HCO_3^- > Ca^{2+} + Mg^{2+} < HCO_3^- + SO_4^{2-}$

Ⅲ型：$HCO_3^- + SO_4^{2-} < Ca^{2+} + Mg^{2+}$，或$Cl^- > Na^+$

Ⅳ型：$HCO_3^- = 0$

Ⅰ型水是弱矿化水，主要形成于含大量Na^+与K^+的火成岩地区，水中含有相当数量的$NaHCO_3$成分，在某些情况下，也可能由Ca^{2+}交换土壤和沉积物中的Na^+而形成。

Ⅱ型水为混合性起源的水，其形成既与水和火成岩的作用有关，又与水和沉积岩的作用有关，大多数低矿化和中矿化的河水、湖水和地下水属于这一类型。

Ⅲ型水也是混合性起源的水，但具有很高的矿化度。在此条件下，由于离子交换作用使水的成分微剧地变化，通常是水中的Na^+交换出土壤和沉积物中的Ca^{2+}或Mg^{2+}。大洋水、海水、海湾水、残留水和许多具高矿化度的地下水属于此种类型。

Ⅳ型水是酸性水，其特点是缺少HCO_3^-。这是酸型沼泽水、硫化矿床水和火山水的特点。在重碳酸盐类水中，不包括此种类型的水。另外，在硫酸盐与氯化物类钙钠组与镁组中

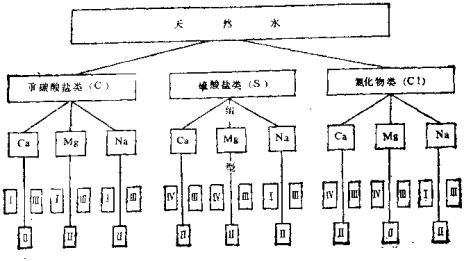


图 3.20 天然水化学分类

无Ⅰ型水。

根据О.А.Алёкин的分类，共可划分出27个天然水种类。对每一种类均可以一个简略符号表示。如C_{II}^{Ca}表示为重碳酸盐类钙组第Ⅱ型水。Алёкин水化学分类的重要特点在于，它能较充分地反映水化学成分的生成条件。

表示天然水化学类型的Piper多三角形图，由两个三角形和一个菱形图组成(图3.21)。左下和右下三角形分别代表阳离子和阴离子的组成。按所占的毫克当量百分数划分线条，上部的菱形区域按同一比例尺划分百分数线条。

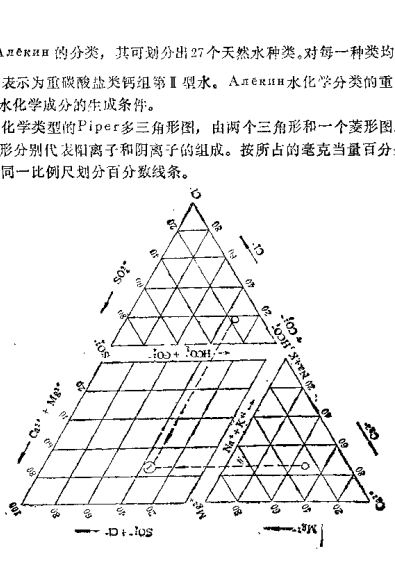


图 3.21 Piper多三角形图解

使用此图时，首先按毫克当量百分数，于左、右两个三角形中绘出反映离子百分组成的阳离子点和阴离子点（如图3.20中的小方形符号）。然后按图中所示方向，自阳离子点和阴离子点分别作虚线，交汇于菱形区域内。交汇点即为全面反映阴、阳离子百分组成的点（如图3.20中的小圆圈符号）。符号大小按与离子总量的比例关系绘出）。不同水样所代表的离子组成特征，可通过菱形区内的各个点相互比较。

近年来，Piper图解经修改后(Gorbert等，1975)被用来划分水的化学类型。修改后的图解是，对左、右两个三角形分别连接每边的中点，这样每个三角形即被等分为四个小三角形(如图3.21)。这样划分的意义，可以阳离子三角形为例说明，左下的小三角形代表Ca^{2+}占优势的区域；右下小三角形代表Na^{+}占优势的区域，上部的小三角形代表Mg^{2+}占优势的区域；中间的三角形代表无优势离子区。这样，当按毫克当量百分数点绘阴离子点和阳离子点

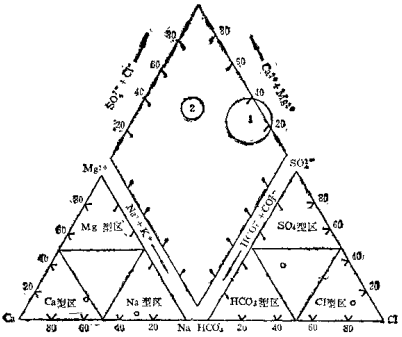


图 3.22　表示水化学类型的Piper图解

时，根据点的所在区域，就能很容易地命名水的化学类型，如图3.21中的1号水样为Na-Cl型水。如果阴离子点或阳离子点落在中间的小三角区域内，表示在该水样中没有超过50%的优势阴离子或优势阳离子。此时根据阴、阳离子点的具体位置，估计出两个相对占优势的阴离子和两个相对占优势的阳离子，而采取四离子命名法，如图3.22（Corbert与Manner，1975）中的2号水样为Ca-Na-HCO_3-SO_4型水。

四、天然水中的主要气体成分

天然水中的主要气体成分是O_2和CO_2，在通气不良的水体底部有时有H_2S。

（一）氧气

天然水中的O_2是维持水中生物生活的必要条件。有两组作用影响着天然水中O_2的含

量。一组作用使水富集氧，如大气中的O_2溶于水，水生生物的光合作用放出O_2。另一组作用消耗水中的溶解氧，如活有机体的呼吸作用和死有机体的分解作用。这两组作用的综合决定着水中溶解O_2的实际含量。水中O_2的含量一般变动于0—14毫克/升之间。

天然水中氧的含量服从于气体溶解度定律，它总是力图达到在该温度与压力下氧的饱和含量。当实际含量高于这一含量时，O_2便逸出。当实际含量低于这一含量时，O_2可继续溶于水。

在一个标准大气压下，当空气中氧含量为20.9%时，不同温度下氧在淡水中的溶解度列于表3.12中。O_2在水中的溶解度随水中含盐量的增加而降低。海水中O_2的溶解度约为淡水的80%左右（见图3.23）。

表 3.12 O_2在淡水中的溶解度

温度（℃）	溶解度（毫克/升）	温度（℃）	溶解度（毫克/升）	温度（℃）	溶解度（毫克/升）
0	14.62	14	10.37	28	7.92
1	14.23	15	10.15	29	7.77
2	13.84	16	9.95	30	7.63
3	13.48	17	9.74	31	7.5
4	13.13	18	9.54	32	7.4
5	12.80	19	9.35	33	7.3
6	12.48	20	9.17	34	7.2
7	12.17	21	8.99	35	7.1
8	11.87	22	8.83	36	7.0
9	11.59	23	8.68	37	6.9
10	11.33	24	8.53	38	6.8
11	11.08	25	8.38	39	6.7
12	10.83	26	8.22	40	6.6
13	10.60	27	8.07		

如果气压改变，可按下面公式计算溶解氧含量。

$$S' = S\frac{P}{760}$$

式中，S'——某大气压P（毫米）时氧的溶解度；

S——在760毫米大气压时氧的溶解度；

P——水银柱压力（毫米）。

天然水中O_2的溶解度在淡水中通常以毫克/升表示，在海水中习惯用毫升/升表示。氧的相对含量按下式计算：

$$O_2\% = \frac{a \times 10 \times 760}{N \times P}$$

式中，a——水中溶解氧实测含量（毫克/升）；

N——压力为760毫米时在该温度下O_2的饱和含量；

P——当时压力。

有时也还用相对含量与饱和含量的差值来表示相对含量，如90%以－10%表示，105%

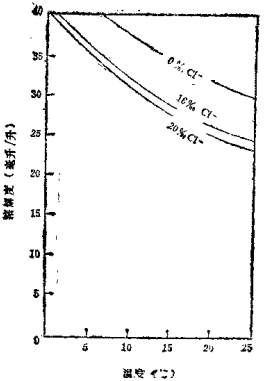


图 3.23 水的盐度对O_2溶解度影响

以5‰表示。

清洁的地面水在正常情况下的溶解氧含量接近饱和状态。但水中含藻类植物时，由于光合作用放出氧，使水中的氧处于过饱和状态。地下水所含溶解氧很少，因为当水通过土壤时，水中的溶解氧被土壤中有机质的氧化作用所消耗。

湖泊水体中溶解氧含量与水量深度及四季的温度变化有关。图3.24（R.A.Raiswell,1980）表示典型温带水深较大的湖泊中水温随季节变化的情况。在冬季，水温在垂直方向上没有变化，或者可以说是等温的。这时整个水体的温度接近4℃，达最大密度值。随着春季的到来，表层水由于辐射能增加而增温，密度小于下层较冷的水，此时可观察到温度的两层结构。上部水层称作温水层，下部水层称作冷水层。在两层之间很小的距离内温度迅速转

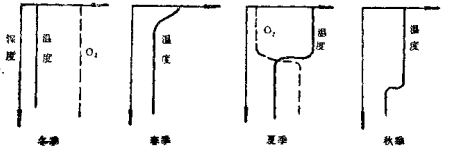


图 3.24 温带湖泊水温的季节变化；冬季与夏季的溶解氧剖面反映无生物湖的情况

折，这一层称作斜温层。在夏季，表层水继续升温，斜温层位置下移，此时温度的两层结构变得更为显著。至秋天，上部温水层开始冷却，冷却厚度逐渐加大，水的密度逐渐增大。当表层水变得比下层水更冷时，上层水下沉，下层水上升，两层水相互混合，使上下层水再次达到等温，又再形成冬季的均一的较冷的温度剖面。

湖水中溶解氧随季节变化的情况比较复杂，它不仅受物理过程而且受生物过程的影响，物理过程是首先应该考虑的，也是比较简单的。通常假设，湖中任何一点水中氧的含量均处于与大气中氧的交换平衡中（随温度而变化），如亨利常数所表明的，水中氧的溶解度随温度的增加而降低。例如在10℃时，亨利常数值$K_H=1.65\times10^{-3}$摩尔·升$^{-1}$·大气压$^{-1}$，在20℃时亨

利常数值$K_H=1.34\times10^{-1}$摩尔·升$^{-1}$·大气压。因此，在无生物的湖水中，溶解氧剖面与水温剖面变化趋势正好相反（如图3.25所示）。

生物过程对溯水溶解氧的影响与光合作用有关。在春、夏季，温水层的植物，特别是浮游植物生长繁茂，它们吸收水中的CO_2，，释放出O_2，尽管有一部分O_2散失到空气中去，尽管呼吸作用也消耗掉一部分O_2，但仍然使上部水层中的O_2与该温度条件下允许的氧量相比，有过饱和的趋势。浮游植物的生命周期很短，仅三周左右，死亡后即开始沉降至下层，为微生物所分解，消耗掉O_2，而释放出CO_2。这一分解反应的自由能为很高的负值（$\Delta G=-2879$千焦尔）。这意味着在没有外能供给的情况下，此过程可自发第进行。在湖泊，中机质的分解作用可以在上部温水层中进行，但氧的消耗可被光合作用释放的氧所补偿，因此，在此层中O_2的含量无明显降低。当有机质分解在下部冷水层中进行时，耗氧作用便十分明显，可使溶解氧完全耗尽。如图3.42（a录所示。图3.25（*R.A.Raiswell*，1980)表示夏

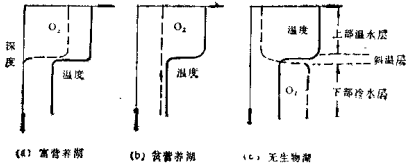


图3.25 夏季富营养湖、贫营养湖与无生物湖中，水温与溶解氧理想垂直剖面图

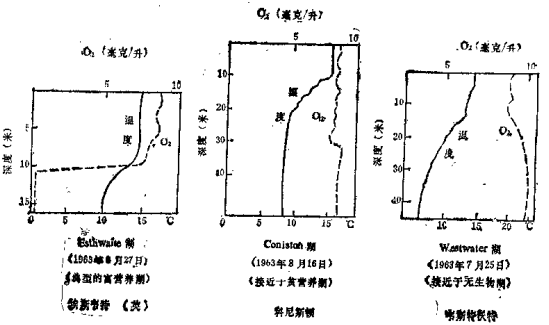


图 3.26 几种类型湖泊夏季水温与溶解氧实测垂直剖面

季富营养湖、贫营养湖和无生物湖中的水温与溶解氧剖面。图3.26列举了几种不同类型的湖泊夏季水温与溶解氧的实测垂直剖面图（R.A.Raiswell，1980）。

（二）二氧化碳

几乎所有的天然水中都有CO_2。CO_2在水中只有很少一部分与水形成碳酸（约1%）。通常所说的游离二氧化碳或游离碳酸是指CO_2与H_2CO_3的总和。

天然水中的CO_2主要来自有机质的氧化。这一作用或直接进行于水中，或进行于与水相互作用的土壤及淤泥中。自空气中吸收CO_2几乎只发生在海洋上，而在大陆的水体中很少见到。这是因为大陆水体中的CO_2含量经常超过了与空气中CO_2保持平衡时所应有的含量。按气体溶解定律，在大气中CO_2分压的条件下，在不含离子的水中CO_2的含量应为0.59毫克/升（15℃）。实际上陆地水中的CO_2含量一般已超过了此量。

减少天然水中CO_2含量的因素有：（1）水中的CO_2过饱和时自水中逸出；（2）$CaCO_3$类物质溶解时消耗CO_2；（3）水生生物光合作用时需要CO_2。

天然水中CO_2的变化范围很大，从几十分之一到几百毫克/升。最低的含量可在海水中见到（为十分之几毫克/升）。在一般河水与湖水中，由于CO_2经常自水中逸出，以及大量消耗于光合作用，其含量很少超过20—30毫克/升。地下水中CO_2含量较高，一般为15—40毫克/升。有些可达150毫克/升。有些矿泉水的CO_2含量达几百毫克/升。

（三）硫化氢

天然水中的H_2S可以分子形式存在，也可以硫氢酸及其电离的产物形式存在。H_2S在水中分二级电离：

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \qquad K_1 = 0.91 \times 10^{-7}$$

$$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \qquad K_2 = 2 \times 10^{-15}$$

按此式可以计算出硫氢酸平衡系统中各种离子的比例关系（表3.13）

表 3.13 硫氢酸平衡系统中各离子间的比例

	pH						
	4	5	6	7	8	9	10
$[H_2S]$	99.91	99.1	91.66	52.35	9.81	1.09	0.11
$[HS^-]$	0.09	0.90	8.34	47.65	90.19	98.91	99.89
$[S^-]$	—	—	—	—	—	—	0.002

天然水中的H_2S有无机与有机两种成因。在水体底部进行着各种生物残骸的分解过程，H_2S是在缺氧条件下含硫蛋白质的分解产物。另外H_2S也可以是SO_4^{2-}在缺氧条件下的还原产物。较大量的H_2S则是来自火山喷出的产物。天然水中的H_2S是很不稳定的，一旦与空气接触即自水中逸出，或被氧化。

在天然水中，硫氢酸化合物相对于其他化合物来说，数量是很少的，但是只要有几毫克的含量就会使水具有特殊的臭味。而这正是嗅认硫化氢水的根据。

在硫氢酸化合物氧化过程中，作为反应中间产物的还有硫代硫酸根（$S_2O_3^{2-}$），和亚

硫酸氢根（HSO_3^-）。它们在天然水中的含量一般很少，而且稳定性也很小。

五、各类陆地水体离子组成特征

本节将简述与人类用水关系最为密切的各类陆地水体的离子组成特征。

（一）河水离子组成特征

河流是水圈中最活跃的部分，其特点是离子成分具多样性和易变性。这种多样性和易变性，是由于环境条件在空间上和时间上的差异和变化所造成的。可以运用О.А.Алёкин（1970）所列举的流域溶质平衡模式来说明这一点：

$$\Pi_{土壤}+\Pi_{岩石}+\Pi_{大气}+\Pi_{风}+\Pi_{有机体}=P_{离子}+P_{风}+P_{植}+X$$

上式等号左侧是进入该流域的溶解物质的总量。其中，

$\Pi_{土壤}$——土壤中的可溶性组分；

$\Pi_{岩石}$——从岩石中淋溶出来的可溶性物质；

$\Pi_{大气}$——由大气降水中带入的溶质；

$\Pi_{风}$——被风吹运来的可溶性固体；

$\Pi_{有机体}$——有机残体矿质化过程中释放出来的可溶性物质。等号右边是从该流域中输出的溶解物质的总量。其中，

$P_{离子}$——被河流携出的可溶性物质；

$P_{植}$——被植物吸收的可溶性物质；

$P_{风}$——被风从水面吹走的物质；

X——使流域内可溶性物质增加或减少的其他项。

上式中的各项数值取决于一系列条件，最主要的是气候条件。

$\Pi_{土壤}$值在很大程度上取决于该流域大气降水量与地表水蒸发量之间的比例。在气候潮湿地区，由土壤中进入河水的可溶性物质数量少于干旱地区。$\Pi_{岩石}$值也在很大程度上受气候的影响。在湿长的地质时期内，由于风化岩石不断遭受水的洗刷，使以后可能进入水中的溶解物质的数量减少，为目前弱矿化地表水的生成创造了条件。气候影响河水化学组成的第三方面的作用是，干旱区的强蒸发作用可使河水中的盐分浓缩。

$\Pi_{有机体}$和$\Pi_{植物}$的比例是极其复杂的，取决于流域的各种自然地理条件。

等式中的$P_{离子}$项是离子径流量，按$P_{离子}=Q\cdot C$计算，式中的Q为年径流量，C为离子浓度。离子径流量是一个重要的地球化学值，是河流流域溶质平衡中的流失部分，可以说明土壤和岩石的侵蚀规模、风化作用强度、岩溶的形成和土壤盐渍化等多方面的问题。

确定流域溶质平衡中的X项是相当困难的。已有的资料表明，多雨潮湿的地区X为负值，即流域内溶质数量将逐渐减少。相反，在干旱地区，流域内的溶质有增多的趋势。

目前我们在地球上所见到的河水离子组成的多样性，是上述所有情况综合作用的结果。表3.14列举了世界河流平均溶质成分及其来源（Stumm，1981）。

为了直观地比较各地河水的化学组成、形成原因及彼此间的相互关系，Gibbs（1970）曾设计了一种半对数坐标图。纵坐标为对数坐标，代表河水中溶解性物质的总量，横坐标为普通坐标，代表$Na^+/(Na^++Ca)$比值或$Cl^-/(Cl^-+SO_4^{2-})$的比值（图3.27与图3.28，

3.14 世界河流平均溶质成分及来源

起源	阴离子(毫克当量/千克)			阳离子(毫克当量/千克)				中性分子(毫摩尔/千克)
	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SiO_2
大气圈	0.58	0.09	0.08	0.01	≤0.01	0.05	≤0.01	≤0.01
各种岩石的风化溶液：								
硅酸盐	0	0	0	0.14	0.20	0.10	0.05	0.21
碳酸盐	0.31	0	0	0.50	0.13	0	0	0
硫酸盐	0	0.07	0	0.07	0	0	0	0
卤化物	0	0.07	0	0	0	0	0	0
氯化物	0	0	0.16	0.03	≤0.01	0.11	0.01	0
有机碳	0.07	0	0	0	50	0	0	0
总量	0.86	0.23	0.22	0.75	0.35	0.26	0.07	0.22

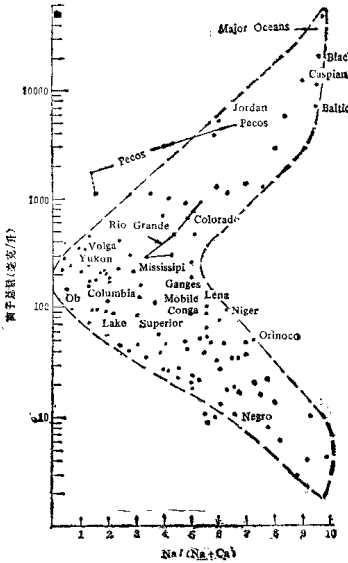


图 3.27 世界主要河、湖及大洋水Na/(Na+Ca)比值与可溶性固体总量的关系图

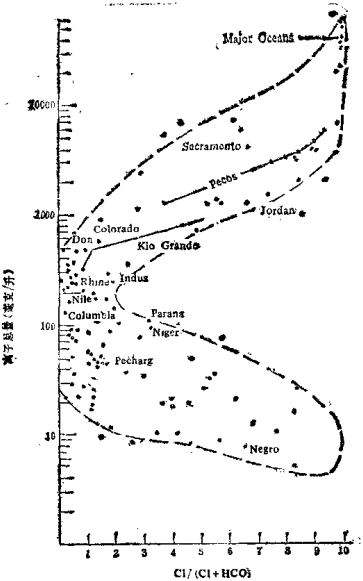


图 3.28 世界主要河、湖及大洋水$Cl/(Cl+HCO_3)$比值与可溶性固体总量

Gibbs, 1970)。在该图中绘了近百个点,代表地球上不同地区及一些著名河流的离子组成。Gibbs指出,图中右下角的一些低含盐量的河水,具有较高的$Na^+/(Na^++Ca^{2+})$与$Cl^-/(Cl^-+SO_4^{2-})$比值(接近于1.0);含盐量较高的一些河流(70—300毫克/升)具有较低的$Na/(Na+Ca)$与$Cl/(Cl+SO_4^{2-})$比值($\leqslant 0.5$);含盐量更高的河流,又具有较高的$Na/(Na+Ca)$与$Cl/(Cl+SO_4^{2-})$比值(接近于1.0)。Gibbs认为,含盐量在70—300毫克/升的河流,反映了岩石风化作用的影响,含盐量很低的河流,反映了大气降水的影响,如潮湿赤道地带的河流。那里的河水成分决定于大气降水的成分,而降水的成分又决定于大洋表面溅起的盐类颗粒(图3.29, Gibbs, 1970)。图中右上角的含盐量较高的河流是在干旱区由于蒸发作用所造成的。这里的蒸发浓缩作用使$CaCO_3$饱和沉淀。总之,Gibbs认为,Cl^-、Na^+含量相对较高的河流,或者反映了大气降水的影响,或者反映了河水经蒸发作用以后的情况。Cl^-、Na^+含量相对较低,而HCO_3^-和Ca^{2+}含量相对较高的河水则反映了岩石对河水的影响。在上述认识的基础上,Gibbs绘出了各类河水化学组成的形成和演化的图式

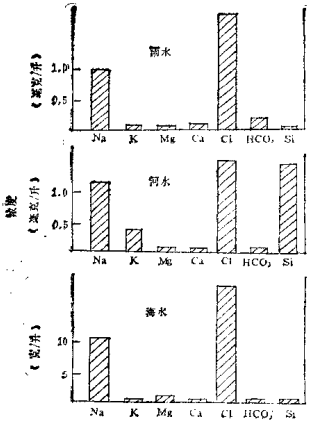


图 3.29 Rio Tefe河（亚马孙河支流）化学组成与雨水平均化学组成的比较（Gibbs, 1970）

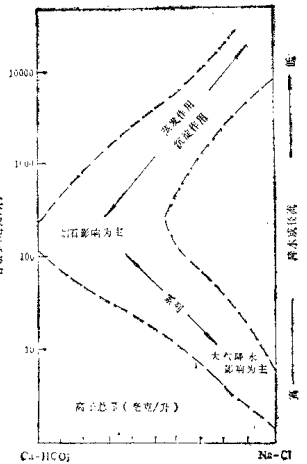


图 3.30 河水化学成分的演化

（二）湖水离子组成特征

与河流相比，湖泊的水交换很缓慢。因此，即使湖泊所处的气候条件和地球化学条件与河流类似，两者的化学组成也存在着明显区别。如干旱区河水的矿化度很少有超过1—2克/升的，而同一气候带内湖水的矿化度变幅却很大，从数十毫克/升到100克/升。

按矿化度通常把湖泊分为淡水湖、咸水湖和盐湖。淡水湖分布在气候湿润的地区，含盐量小于1克/升，有较固定的年径流量。咸水湖分布在半干旱区，含盐量范围在1—25克/升之间。盐湖分布在干旱和极端干旱区，径流量很小，地面水蒸发强烈，导致由支流携入的盐分在湖盆内聚积，形成盐湖。

湖泊区盐分平衡模式如下：

$$S_{支}+S_{雨}+S_{潜}=S_{排}+S_{风}+S_{渗}+S_{沉}$$

式中 $S_{支}$——支流带来的盐分；

$S_{雨}$——降水带来的盐分；

$S_{潜}$——地下水带来的盐分；

$S_{排}$——湖泊出口径流带走的盐分；

$S_{风}$——被风刮走的盐分；

$S_{渗}$——渗漏损失掉的盐分；

$S_{沉}$——沉淀析出的盐分。

对湖水化学组成的形成起主导作用的是，$S_{支}$与$S_{排}$之间的对比关系。$S_{支}\approx S_{排}$，水质稳定，$S_{支}>S_{排}$，有盐分累积。与河流不同，湖泊的化学组成还在很大程度上与湖泊的规模、面积、深度和外形等有关。湖水组成的变化同河水一样，随着矿化度的增长，起主导作用的离子的顺序是：

$$HCO_3^-\rightarrow SO_4^{2-}\rightarrow Cl^-;\ Ca^{2+}\rightarrow Mg^{2+}\rightarrow Na^+$$

淡水湖中重碳酸根离子占优势（4—60毫克/升），硫酸根离子占第二位（2—40毫克/升），氯离子含量为1—60毫克/升。阳离子中占优势的是Ca^{2+}（2—140毫克/升）和Mg^{2+}（2—60毫克/升）。

盐湖的矿化度接近饱和状态。М.Г.Валяшко（1962）将盐湖划分为三个主要类型：

（1）碳酸盐型，即苏打（碳酸钠）湖，主要的阴、阳离子是：CO_3^{2-},HCO_3^-,SO_4^{2-},Cl^-, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}。

各项特征比值是：

$$K_{n1}=\frac{CO_3^{2-}+HCO_3^-}{Ca^{2+}+Mg^{2+}}>1;$$

$$K_{n2}=\frac{CO_3^{2-}+HCO_3^-+SO_4^{2-}}{Ca^{2+}+Mg^{2+}}\gg 1;$$

$$K_{n3}=\frac{SO_4^{2-}}{Ca^{2+}}\gg 1;$$

$$K_{n4}=\frac{CO_3^{2-}+HCO_3^-}{Ca^{2+}}\gg 1。$$

（2）硫酸盐型，主要组分是：SO_4^{2-}、Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+}。

特征比值：

$$K_{n1}\leqslant 1,\ K_{n2}\geqslant 1;\ K_{n3}\gg 1,\ K_{n4}\geqslant 1$$

（3）氯化物型，主要组分是Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}。

特征比值：

$$K_{n1}\leqslant 1,\ K_{n2}\leqslant 1;\ K_{n3}\leqslant 1;\ K_{n4}<1。$$

各类湖泊的形成情况是，在适当的气候条件下，当有离子比例为$HCO_3^->Ca^{2+}+Mg^{2+}$的水进入湖泊时，就为重碳酸根离子在湖水中的富集和碳酸盐湖的形成创造了前提。当补给湖泊的水中存在着$HCO_3^-<Ca^{2+}+Mg^{2+}$的离子比例时，硫酸根和氯根就在湖泊中积聚起来，硫酸盐湖就是在这种情况下生成的。氯化物湖通常是，在补给湖泊的支流的水中，Cl^-超过其他离子的数量的情况下生成的。

（三）地下水离子组成的特征

埋藏在地表以下的所有天然水，都属于地下水。按埋藏条件可分为层状水和脉状水。根据贮水岩层的集水性质，层状水又分为间隙水、裂隙水和溶洞水。脉状水则总是分布在裂隙管道内。

与其他天然水相比，地下水的特点在于：（1）地下水和岩石的接触是“完全”。各种岩石与水相作用的时间极长，这使得各种各样的元素及其化合物都有可能出现在地下水溶液中；（2）地下水的另一个特点是，各含水层被弱透水层或不透水层分开，成为各个分隔体。这一情况促成了地下水化学成分的多样性；（3）地下水的第三个特征是，它与地表及大气圈的接触具有局限性，只有距地表最近的含水层才受到地表的某些影响，主要是氧气的影响，这一事实对地下水化学成分的形成有重要意义。（4）温度和压力等物理条件随深度而剧烈变化。在很深的地方，水和岩石在很大的压力（几百个大气压）和很高的温度下（>100℃）相互作用。无疑地，这对地下水化学成分的形成也有影响；（5）最后，地下水化学成分形成的第5个特点是，在无光和缺少游离氧的条件下，生物的作用意义不大，但与此同时，微生物的作用则大大增长。所有这些决定着地下水化学成分的基本特点，即：

（1）地下水的化学成分极其复杂。在各种各样的物理条件下，与各种各样的岩石长时间接触，使地下水中不同程度地含有在地壳中可以见到的几乎所有的元素，存在一些有独特成分的水。地下水中含有较多的Fe^{2+}，Mn^{2+}，NO_3^-，NO_2^-，Ra，H^+和As等。地下水中各种主要离子间的比例可能是多种多样的，几乎可以找到所有化学类别（类、组、型）的水；

（2）地下水的矿化度变幅很大，可以遇到各种矿化等级的水——由淡水直到卤水；

（3）大多数深层地下水化学成分变化很缓慢，有些要以地质年代来衡量。

地下水按深度和水交换情况可以分为三个带：水的积极交替带（上带）、水的缓慢交替带（中带）和水的相对停滞带（下带）。下面着重讨论一下，与人类生产、生活有密切关系的，位于水的积极交替带的潜水的化学成分特点。

潜水分布广泛，分布在第一个隔水层以上的近地表的沉积物孔隙、风化带岩石裂隙和碳酸盐岩石的溶洞里。潜水依靠大气降水，地表水和蓄水盆地的渗漏水补给。在某些情况下，也可由下层承压水补给，在大部分情况下为混合补给。潜水分布在水的积极交换带，分布深度可达100—500米。这个地带的特征是，水中富氧，淋溶作用强烈。因此，潜水的化学成分首先取决于岩石的矿物与化学组成，其主要离子也是HCO_3^-，SO_4^{2-}，Cl^-，Ca^{2+}，Mg^{2+}和Na^+。按优势组分和离子间的比例关系，潜水可以根据O. A. Алекин的系统进行分类。E. E. Белякова（1970）提出了一个按强酸根与弱酸根比例及溶液的离子强度（μ）的地下水分类方案：

（1）未变质水

$$\frac{SO_4^{2-}+Cl^-}{HCO_3^-+HSiO_3^-}\leqslant 0.5,\ \mu<0.006$$

（2）初期变质水

$$\frac{SO_4^{2-}+Cl^-}{HCO_3^-+HSiO_3^-}\geqslant 0.5\text{—}4,\ \mu=0.01\text{—}0.04$$

（3）中度变质水

$$\frac{SO_4^{2-}+Cl^-}{HCO_3^-+HSiO_3^-}\geqslant 4\text{—}60,\ \mu=0.05\text{—}0.2$$

（4）高度变质水

$$\frac{SO_4^{2-}+Cl^-}{HCO_3^-+HSiO_3^-}\geqslant 60,\ \mu>0.2$$

在这个分类中，所说的“变质”是指水化学成分之间相互反应引起离子组合比例变化的过程。未变质水是指初期形成的地下水，在此阶段水化学组成的形成中，外部因素（如骨石组分等）的影响起主要作用，主要过程是具侵蚀性（由于含CO_2）的大气降水作用于岩石。大气水通过土壤后进一步富集CO_2，更增强其侵蚀性。在这一阶段，水中SO_4^{2-}与Cl^-含量不大，HCO_3^-与$HSiO_3^-$含量不断增高。

在初期变质水阶段，水中各离子成分之间发生一定程度的相互反应。在中度变质水和高度变质水阶段，水中各成分之间发生比较复杂的相互反应，包括易溶盐的溶入，难溶盐（如SiO_2，$CaCO_3$）的沉淀，及水与含水岩石间的离子交换反应等。反应的结果，使水中的阴离子成分逐渐由以$HCO_3^-+HSiO_3^-$为主转变为以$SO_4^{2-}+Cl^-$为主，阳离子成分逐渐由以Ca^{2+}为主转变为以Na^+为主。

上述分类与B. A. 柯夫达（1946）所提出的，关于潜水化学类型演化的四阶段理论是一致的。即随着潜水矿化度（离子总量）的提高，水的化学类型不断更替，可分为四个阶段：

（1）硅酸盐-重碳酸盐水阶段：这个阶段的特征是，矿化度很低，盐类组成中以钠和钙的重碳酸盐为主。在这个阶段的后期，由于硅酸盐和碳酸盐饱和，有这两种盐类从潜水中析出，堆积于沉积物中。

（2）硫酸盐-重碳酸盐水阶段：这个阶段的特征是，矿化度较高（达3—5克/升），潜水逐渐为$CaCO_3$和$CaSO_4$所饱和，发生这两种盐类的析出沉淀作用。

（3）氯化物-硫酸盐水阶段：这个阶段开始于不同矿化度的情况下。在某些地区，当矿化度高于1.0克/升时即达此阶段。在另一些地方，当矿化度达5—20克/升时才达此阶段。这主要决定于与SO_4^{2-}结合的阳离子组成。由于不同地区水中Na_2SO_4、$CaSO_4$，及$MgSO_4$的含量比例不同，所以不同地区硫酸盐达到饱和时的浓度亦不同。这一阶段析出的沉淀有：SiO_2，$CaCO_3$，$MgCO_3$和$CaSO_4$，也有一定数量的Na_2SO_4。

（4）硫酸盐-氯化物水阶段：这是潜水矿化度增长过程中的最后阶段。矿化度一般不低于5—20克/升，上限可达30—50克/升，这个阶段的特征是，地下水为钙和镁的硫酸盐与重碳酸盐以及钙和钠的硫酸盐所饱和，使这些盐类自水中析出。此时水中的阴离子以Cl^-占绝对优势。阳离子中除Na^+外，由于离子交换作用，Mg^{2+}的含量有所增高，有由钠质水向镁质水转变的趋势。

Beyc（1976）曾提供了，在地球上分布较广的各化学类型潜水主要离子成分的平均含量资料（表3.15，Beyc，1976）。

表 3.15 各类型潜水平均化学组成（毫克/升）

水化学类型	pH	离子总量	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+
重碳酸盐-硅酸盐水	6.8	65	34.6	7.9	5.8	17.7	3.3	3.8
重碳酸钙水	6.9	124	112	15	3	29	8	4
硫酸盐-氯水 氯化物水[成水	6.9	792	228	267	103	95	24	135
	—	38 884	245	7978	17 015	938	1 612	10 771

参 考 文 献

[1] Raiswell, R.W. *et al*., 1980, *Environmental Chemistry*, Edward Arnold.

[2] Horne, R.A., 1978, *The Chemistry of Our Environment*, Wiley-Interscience.

[3] 汤鸿霄，1979，用水废水化学基础，中国建筑工业出版社。

[4] O.A.阿列金，1960，水文化学原理，地质出版社。

[5] Stumm W. and J.J.Morgan, 1981, *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience.

[6] A.A.别乌斯等，1982，环境地球化学，科学出版社。

[7] John D. Hem, 1970, Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water.

[8] Robert G. Corbett, 1979, *Geology and Water Characteristics*, Geochmistry of Water in relation to Cardiovascular Diseasa, National Academy of Sciences.

[9] 崔郁纯男等，1983，海水化学，科学出版社。

[10] Foust, S.D.and J.V.Hunter, 1967, *Principles and Application of Waterahemistry*.

[11] Gibbs, R.J., Water Chemistry of the Amazon River. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36 (1972), 1060—1066.

[12] Hu Minghui, Stallard, R. F. and Edward, J.M., Major Ion Chemistry of Some Large Chinese Rivers, *Nature* 299, 550—553, 1982.

[13] 乐嘉祥、王德春，中国河流水化学，地理学报，29 (1963)，1。

第4章　大气圈地球化学

与地球表面的其他三个圈层（岩石圈、水圈和生物圈）相比，大气圈的化学组成与化学过程相对简单。但大气圈一直成与地球演化和生命演化有着极为密切的关系。现在大气圈中的O_2是生命过程的结果。作为大气圈主要成分的O_2和CO_2是作用于岩石圈的强大的地球化学营力。因此大气圈也一直成为地球化学家的主要研究对象。

一、大气圈的结构

大气圈的结构曾被从温度、扩散和电离特征诸方面进行过研究。

（一）温度

根据温度在垂直方向上的变化，通常将大气圈分为以下几层：

1．对流层　在对流层中自地面向高空，大约每升高100米，温度降低0.6℃。对流层的厚度随纬度的变化而有所不同，赤道带附近为16—18公里，中纬度为10—12公里，极地附近为8—9公里。依温度递减率计算，中纬度对流层层顶的温度为－50—－60℃；赤道两侧对流层层顶的温度达－80℃。温度的这种分布特征，使对流层中的空气具有大规模的垂直对流运动，在对流运动的同时，也有大规模的水平运动。主要的天气现象，如风、云、雨、雪等，都发生在这一层里。

2．平流层　平流层的特点是，温度先随高度增加而不变，或变化甚小，到30—35公里高

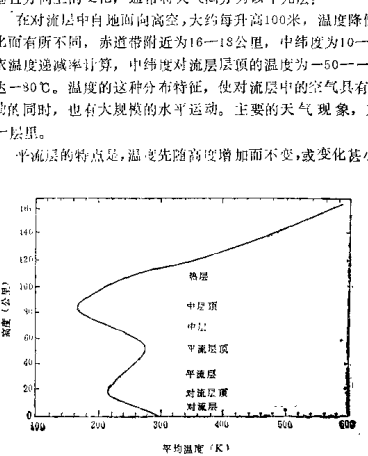


图 4.1　大气圈温度随高度的分布

度均维持在－55℃左右，再向上，温度随高度增加而升高，到平流层层顶（约50—55公里高

度处）升至－3℃以上。这一层大气的垂直对流运动很微弱，多为平流运动。平流层很干燥，没有云、雨等天气现象，尘埃少，大气透明度较好，是现代超音速飞行的理想场所。

3. 中层　它的下层是平流层顶，上界高度至85公里左右。在这一层中，又出现温度随高度增加而迅速降低的现象，到中层顶温度降低至－83℃左右。

4. 热层　此层的特点是温度随着高度的增加而迅速上升。此现象扩展到远超过150公里高度以上的范围（图4.1，J. Heicklen，1976）。

地球化学家之所以对大气圈温度的变化感兴趣，是因为温度的上述变化过程与大气的化学组成有关。在相当于热层的高度上，原子态和分子态的氧和氮能吸收紫外辐射（波长＜2000埃），使大气层增温。随着高度下降，真空紫外辐射密度降低。由于这一原因，造成了中层的温度特征。可是在85公里以下，另一种化学物质——臭氧的浓度逐渐增高，约在25—30公里高度处达到峰值。它能吸收2 000—3 000埃之间的辐射，导致增温。这是平流层温度超高的原因。随着高度的再降低，尽管仍存在着臭氧，但2 000—3 000埃之间的辐射已被吸收掉，不能再导致升温。从对流层顶温度的再增加，是由于来自地面的可见光和近紫外辐射被近地面的高浓度尘埃和水汽吸收的结果。

（二）扩散特征

描述大气圈结构的另一种方式是，阐述大气层的扩散特征。扩散与温度和压力之间存在着函数关系，并随高度而变化。温度随高度的改变而上下波动（如前所述），压力和密度则随高度的增加而连续地下降。因此，在不同高度范围内具有不同的扩散方式。

大气的扩散有两种方式，其一为分子扩散。图4.2中绘出了N_2分子的扩散系数值。在低空，这种扩散不是主要的，但随着高度的上升和压力下降，这种扩散方式便越来越明显。在约115公里以上，分子扩散成为主要的扩散项。

在较低温度下，扩散主要由湍流混合引起，称涡旋扩散。涡旋扩散系数也示于图4.2中（J. Heicklen，1976）。这些数值是J. Heicklen（1976）根据不同模式计算得到的，有相当的不确定性，故所表示的是数值的范围。对流层和中层的涡旋扩散系数比平流层高，是因为在对流层和中层中，温度随高度上升而下降。这些区域底部的较暖空气容易上升。平流层是温度随高度上升的区域，垂直混合的倾向很小，因此平流层是最稳定的大气区域。

在热层中，温度又随高度的增加而上升，涡旋扩散系数又随高度升高而降低。然而在85—120公里的区域中，被向上传播的重力波和大气潮汐所引起的水平风中，有强的垂直切变。这些风的切变甚至在增温区域中也会引起湍流，以致使得涡旋扩散继续随高度的增加而增加，直到120公里左右。自这个高度向上，分子扩散又变得重要了，涡旋扩散的作用很小。

90公里以下的大气区域，具有几乎恒定的平均分子质量，被称为均质层，其基本组成是N_2 78%、O_2 21%和Ar 1%。90公里以上，O_2和N_2能发生离解，它们的平均质量随高度增加而下降，称为非均质层。在均质层中，涡旋扩散是主要的，在非均质层中，分子扩散是主要的。

在115公里以下，因为涡旋扩散占优势，所以大气完全混合，重力分离是不重要的。在115公里以上，分子扩散占优势，发生重力分离，特别是，最轻的中性原子和氢原子被移至大气层顶部。在约160公里以上，在决定大气结构方面，物理过程比化学过程更为重要，因

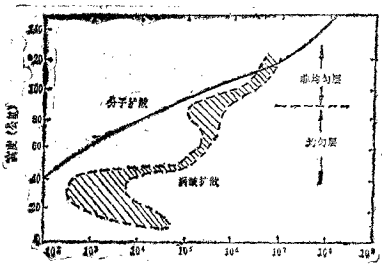


图 4.2 扩散系数对高度的半对数图
分子扩散曲线根据N_2的扩散计算，涡旋扩散表示的是云的范围

此，化学家感兴趣的是160公里以下的大气层。

（三）电离特性

说明大气圈结构的再一方面是其电离特性。约在80公里以上，气态分子发生电离，称电离层。它可进一步分为三个区域，分别叫D、E和F区。D区的高度从60到90公里，这里的电离主要是NO的光致电离。高度在90—120公里之间的区域为E区，在这里主要发生O_2的光致电离过程。在120公里以上的F区中，O、O_2和N_2都光致电离。图4.3（R.A. Horne，1978）是根据温度、扩散和电离等特征所绘制的地球大气圈结构的总模式。

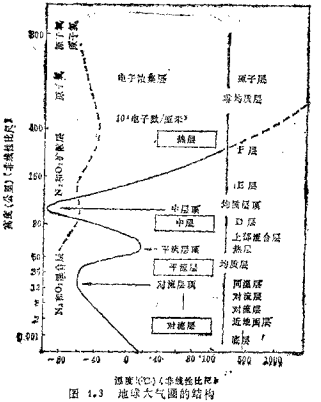


图 1.3 地球大气圈的结构

二、大气圈的化学组成

组成大气的主要物质是O_2和N_2。它们能吸收太阳辐射并光致电离，产生N原子、基态

氧原子——$O(^3p)$和第一激发态氧原子——$O(D)$。此外还产生了臭氧（O_3）。O_3光致电离可导致第一激发态氧分子——$O_2(^1\Delta)$的产生。为避免混淆，基态氧分子通常以O_2（$^3\Sigma$）符号表示。在大气中还存在少量几种其他物质（包括稀有气体）。在整个均质层中，N_2、O_2、CO_2和稀有气体的浓度是恒定的（表4.1，J. Heicklen，1976）。

表4.1 中纬度地面大气的相对组成

物质	浓度(ppm)	物质	浓度(ppm)
N_2	780 840	H_2	0.5
O_2	209 460	NH_3	6×10^{-3}（估计）
CO_2	315	N_2O	0.25
He	5.24	CO	0.08
Ne	18.18	O_3	0.025
Ar	9 340	NO	2×10^{-2}
Kr	1.14	HNO_3	$\leqslant$0.02
Xe	0.087	NO_2	4×10^{-3}
H_2O	可变	H_2O_2	?
CH_4	1.4	CH_2O	?

除表4.1所列物质外，还有很多自由基、离子以及其他含硫、卤素和金属的次要成分，其中有些物质是以气溶胶状态存在的。下面简介含O、N、H和C的中性物质，在大气层中的分布与变化。

（一）氧类

曾应用火箭质谱技术对80—120公里和120公里以上的高空的$O_2(^3\Sigma)$进行了多次测量。所得数据均大致相同。除高度外，$O_2(^3\Sigma)$的浓度几乎独立于所有参数。在热层中，由于电离作用，$O_2(^3\Sigma)$的摩尔百分数下降（图4.4）（J. Heicklen，1976）。

由分子密度数和O_2的浓度，根据下列两个关系式，可以计算90公里以上的$O(^3p)$的浓度。

$$[O]+[O_3]+[N_2]=\text{密度数}$$

$$\left(\frac{1}{2}[O]+[O_2]\right)\Big/[N_2]=0.27$$

据J. Heicklen（1976）的计算，在97公里高度处，$O(^3p)$的浓度为4.2×10^8原子/厘米^3，稍低于Offermann等（1973）所总结的，1973年以前的火箭测量资料（5.7×10^8原子/厘米^3）。Offermann（1973）等人的测量表明，在夏季$O(^3p)$的浓度较其他季节为高；同时，在夏季峰值浓度所在的高度为最低。对此，他们的解释是，因为在夏季有更多的太阳能照在夏半球上，使更多的氧光致电离，从而使$O(^3p)$浓度增高。另外，在夏季太阳辐射穿透得深一些，使$[O(^3p)]$极大值的高度下降。

对臭氧浓度的测量表明，O_3浓度的高值区在20公里高空附近。并且发现，在高纬O_3的浓度有季节变化，在各个高度上春季有极大值，秋季有极小值。在16公里高度处曾发现，季节之间的浓度值，最大相差7.1倍。地球上不同地带O_3的浓度差别见图4.5（J. Heicklen，1976）。曾有人假设，较高纬度区O_3浓度的季节变化是环流运动的结果。冬季，O_3从

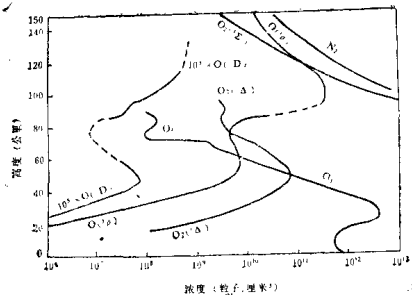


图 4.4 低纬区大气层氧、氮类浓度对高度的半对数图
（实线代表观测值，虚线代表计算值）

低纬度平流层上部移动到高纬度平流层下部。在夏季，这种“贮存”的O_3，或由于向上移动继之以光化学破坏，或因向下移动继之以光化学反应而损失。但此理论迄今未被证明。

从观测和化学计算得到的所有氧类浓度均示于图4.4中。从图中可见，在90公里高度以下，N_2和$O_2(^3\Sigma)$是最占优势的物质。在90公里高度以上，$O(^3p)$的浓度增加。在110公里高度以上，它的浓度超过$O_2(^3\Sigma)$的浓度。$O('D)$的浓度具有与$O(^3p)$的浓度相同的变化趋势，而[$O('D)$]要小得多。在平流层顶，$O(^3p)$和$O('D)$两者显示极大值。$O_2('\Delta)$在平流层顶也显示极大值。因此人们认为，在平流层和中层里，$O(^3p)$、$O('D)$和$O_2('\Delta)$可能有着共同的过程。但在热层里有导致生成$O(^3p)$和$O('D)$的重要过程，而无导致生成$O_2('\Delta)$的重要过程。在25公里高度附近，O_3显示明显的极大值。这个高度比其他氧类物质极大值的高度要低得多。

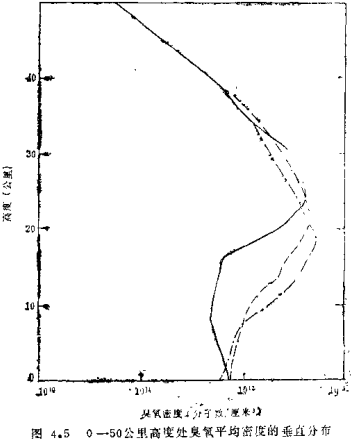


图 4.5 0—50公里高度处臭氧平均密度的垂直分布
——热带，——中纬度，·····副极带

（二）氮的化合物

近年来，对平流层中NO、NO_2、N_2O和HNO_3的浓度曾进行过多次测量。在其中的某些测量中，发现NO的浓度有季节性变化，高值出现在5月，低值出现在1月（其中极大值为（1.2—1.4）$\times10^8$分子/厘米^3，极小值为（2—3）$\times10^9$分子/厘米^3）。同时还发现NO的浓度有昼夜变化。关于季节变化的原因尚无确切认识。关于夜昼变化的原因，据认为，白天NO_2光致电离生成NO，而在夜间，NO转化为NO_2。Ackerman等（1975）曾测量了NO浓度随高度变化的情况，发现其在20公里高度处为1.3×10^{-9}摩尔，在34公里高度处为1.3×10^{-8}摩尔。

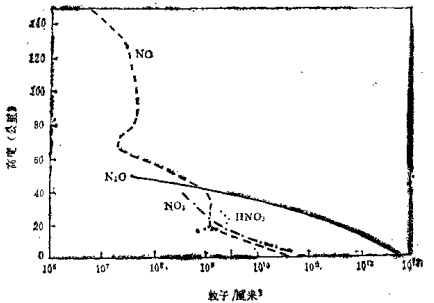


图 4.6 大气层中氮的氧化物浓度对高度的半对数图

平流层中NO_2的浓度与NO大致相同，在中纬度地区10—30公里高度处，NO_2浓度在10^9—10^{10}分子/厘米^{3}之间。对平流层中的HNO_3浓度只作了几次测量，平均值以在23公里高度处为最高（图4.6，J. Heicklen，1976）。对N_2O的浓度也只作过有限的几次测量，在10—30公里高度处，约为（2—3）$\times10^{-7}$摩尔分数。随着高度增加，摩尔分数下降。

（三）氢的化合物

据Anderson（1971）测量，在45—50公里高度处，[HO]=4.4×10^6粒子/厘米^3，在60公里高度处为5.5×10^6粒子/厘米^3。Evans和Llewelleyn（1973）根据对HO、$O_2(^1\Delta)$和O_3的测量数据，按下式推算了H和O的浓度，示于图4.7中（J. Heicklen，1976）。这两个反应式是：

$$H+O_3\rightarrow HO+O_2$$

和

$$O+O_2+M\rightarrow O_3+M$$

Ehhalt及其合作者（1967—1973）多次测得的H浓度，在整个对流层为0.4ppm，在平流层顶为0.4ppm。他们在27公里高度处曾测得的平均极大值为0.8ppm。

J. Heicklen（1976）总结了以前的资料，认为在中纬度地区水汽浓度的平均值在15—

20公里高度处为2±1ppm，在20—30公里高度处为3±1ppm，在45公里高度处为5±1ppm。

（四）碳的化合物

根据近10年来的多次测量，在15公里以下CH_4的浓度是相当恒定的，约为1.4ppm。以后随高度上升而减少，至50公里高度处，其浓度小于0.4ppm。对大气中CO的分布尚未很好确定。70年代以来的一些零星测量表明，在4公里高度处，$[CO]=8\times10^{-8}$ppm。至15公里高度处逐步降至4×10^{-8}ppm。从10至45公里，[CO]变化于0.5和1.1×10^{-7}ppm之间。整个大气层中CO_2的含量是近乎恒定的，约为325ppm。

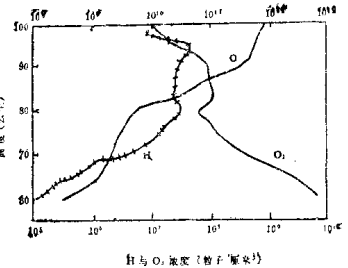


图 4.7 按1969年9月12日晨、昏时间测得的HO和O_2（'Δ）浓度推算出的中层里H、O、和O_3的浓度

Ehhalt（1975）在40—50公里高层大气中测得的数据是316 2±2.8ppm。可是它的浓度每年正缓慢地上升着（见本章第三节）。

（五）其他物质

大气中其他次要的中性物质有N_2O_5、HNO_3、H_2O_2、NH_3和CH_2O。另外还存在一些自由基，如HO_2、CH_3O_2、CH_3O和HCO等。这些物质的浓度与光化学反应有关，依纬度和太阳天顶角而改变。其中某些物质在夜间趋于消失，如N，HO，HO_2等，另一些如O_3和O（^3p）和H，趋向于以超过稳态的浓度存在于整个夜间。有关反应式将在本章第四节阐述。

三．低层大气圈化学成分的演化与地球化学循环

（一）大气圈化学成分的演化

现代大气圈的主要成分是N_2和O_2，而据研究，地球早期大气圈的主要成分是CH_4和H_2。这说明自地球形成以来，大气圈的组分经历了一个缓慢的但是极为明显的演化过程。大气化学成分的演化，与地球的演化和生命的形成有着密切的关系。据Horne研究，地球大气圈的演化，经历了如图4.8（Moore，1976）所示的三个主要阶段。

在第一章中已经指出，在地球形成阶段，许多挥发性物质逃逸出地球引力场。一般认为，此阶段地球上不存在大气圈与水圈。随着地球冷却，由火山活动从地球内部喷出的气体和液体有可能在地球表面保存，但由于此时熔融态金属铁尚未移向地核，喷出来的火山气体与零价

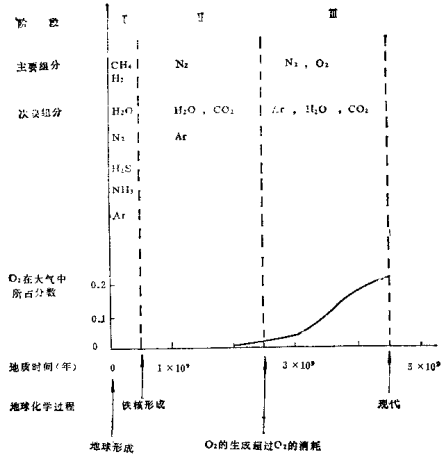


图 4.8 大气圈化学组成的演化

铁处于平衡中。在此情况下，强氧化性气体O_2与金属铁反应被还原，Holland（1966）曾应用热力学参数估算，此阶段火山气体中的双原子氧的分压，只及现代大气氧的10^{-13}。平衡计算表明，此阶段火山气体的主要成分可能是H_2、H_2O和CO，次要成分是CO_2、N_2和H_2S。这些气体一抵达地表，即被迅速冷却，大部分水气凝结形成水圈，只有少部分水汽残留在大气中。碳的氧化物被H_2还原为CH_4。

$$CO_2(气)+4H_2(气)=CH_4(气)+2H_2O(气)$$

$$CO(气)+3H_2(气)=CH_4(气)+H_2O(气)$$

双原子氮部分地被还原为NH_3。这样就形成了第一阶段的大气圈的组分。

随着地球的分异，金属铁逐步移向地核，由地球内部喷出的气体不再与金属铁接触，使大气圈成分的氧化性稍有增高。此阶段火山喷出的主要气体可能是H_2O、CO_2和SO_2，以及少量的N_2与H_2（与现代火山气体成分差异很小）。上述三种气体进入地表后，迅速被从大气中除去。水气继续被凝结到海洋中，酸性氧化物CO_2和SO_2与相对基性的岩石圈矿物发生反应：

$$CaSiO_3+CO_2=CaCO_3+SiO_2$$

随着H_2分压的降低，还原性化合物如CH_4、NH_3等开始被氧化，此时游离O_2的数量虽有所

增加，但仍然是大气中的次要成分。只有N_2，由于其化学惰性开始积蓄起来，成为大气中的主要组分。

这一阶段，生物有机体开始出现在狭窄的水体或大海边缘。由于没有足够的氧，有机体在缺氧的条件下，利用CO_2制造出碳水化合物与蛋白质，同时开始了光合作用，生成O_2。所生成的O_2继续作用于岩石圈（使$Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}$）而不能积累。但此时大气圈的性质已开始由还原性向氧化性过渡。

第三阶段中大气组成的形成与生命的形成，和平流层臭氧的生成密切相关。在臭氧层形成以前，整个地球受到高能量光子的照射，生物分子很难形成。如波长为2 000埃的光子，其能量为9.93×10^{-12}焦耳。

$$E=h\nu=hc/\lambda=\frac{6.62\times10^{-34}\text{焦耳}\cdot\text{秒}\times3.0\times10^{8}\text{米}\cdot\text{秒}^{-1}}{2\,000\times10^{-10}\text{米}}$$

$$=9.93\times10^{-19}\text{焦耳}$$

远远大于大部分化学键断裂所需要的能量（6.95×10^{-19}焦尔/键）。

臭氧层形成前，生命分子居于水下，光合反应进行得很有限。臭氧层形成后，能吸收波长小于3 400埃的辐射，形成了对生命分子有保护作用的屏蔽层，使有机体有了更广阔的生存空间——陆地。由光合作用生成的O_2大大地增多了，从而形成了以N_2和O_2为主要成分的现代大气圈。

关于O_2的生成还有另一种机制，即上层大气中水分子的光化学分解，$H_2O\xrightarrow{h\nu}H_2+\frac{1}{2}O_2$。然而这种作用是有限的。紫外光对$H_2O$的分解由于臭氧层的屏蔽而被切断。据研究，由$H_2O$分解而生成的$O_2$只有现代大气圈$O_2$供给量的1%强。

（二）低层大气主要组分的地球化学循环

1. 氧循环　图4.9是大气圈中氧循环的示意图(Garrels等，1976)。大气圈中O_2的储量大致为3.8×10^{19}摩尔，光合作用释放的O_2是大气中O_2的最主要来源，其中绝大部分来自海洋植物。大气圈的O_2是强氧化剂，当其与各种环境物质接触时是不稳定的。大气圈中的O_2为三组作用所消耗：（1）有机质(包括含于古代沉积物中的煤和石油)的氧化作用；（2）还原性无机物质的氧化作用，如由于侵蚀作用而暴露于地表的含Fe^{2+}矿物以及火山活动喷出的还原性气体，均可被O_2所作用；（3）现代有机物质的氧化作用，如土壤中植物的分解作用和呼吸作用。最后一种作用统称为有机质的氧化分解作用，所消耗的O_2量最多，几乎接近于光合作用所生成的O_2的数量（图4.9，R.W. Raiswell，1980）。

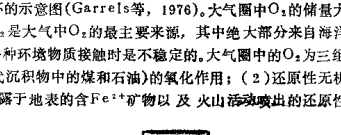


图 4.9　大气圈中氧的循环（单位：摩尔）

人们曾关心一个问题，即由于人类的经济活动，如大量砍伐森林和有毒化合物危害蓝绿

表 4.2 大气中氧的含量

测定年份	O_2%	作 者
1970	20.946±0.001	马池塔等
1967	20.945±0.006	马池塔等
1954	20.948	格拉克柯夫
1942	20.930	洛克哈德特
1935	20.946	舍菲尔德
1930	20.939	卡迪特尔
1919	20.95±	科格格
1915	20.950	本森莱斯尔

藻的生长（减少氧气的制造）以及工业燃料迅速增加（增加氧气的消耗），是否会破坏大气中O_2的平衡，即是否会产生全球性的缺O_2问题。有人估计，按现代工业的耗氧速度，人类可在数十万年内将大气圈中的氧耗尽。然而这样的估算是不正确的，因为地壳中储藏的燃料数量是有限的，目前的燃料耗氧速度不会无限地增加下去。另外，自1910年以来，对空气中O_2含量的准确观测（误差不超过0.006%）表明（表4.2，А.П.Виноградов，1973），近50年来空气中O_2的含量实际上没有变化。美国麻省理工学院的一项专门研究报告（1970）曾指出，按当前的工业化速度，即使再增加几倍，在几千年内大气中的氧不会构成为一个问题。

2. 氮的循环　作为大气圈最主要组分的N_2的行为极为复杂（图4.10，R.A.Raiswell，1980）。氮的行为所以很复杂，与它的氧化数的范围很宽有关。氮的氧化数有－3（如NH_3）、0（如N_2）、＋1（如N_2O）、＋3（如NO_2^-）和＋5（如NO_3^-），而氧只有两种氧化数：0（如O_2）和－2（如H_2O）。为了使氮的循环图式简明醒目，作适

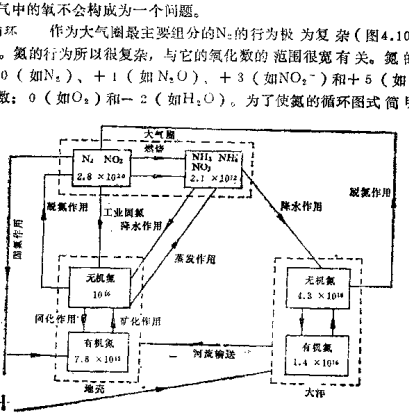


图 4.10　氮合化物的循环（单位：摩尔N）

的归并是必要的。通常把大气圈中氮的化合物归为两类：一类其氧化数大于＋1或小于－1（如NH_3、NH_4^+、NO_3^-）；另一类其氧化数为0和＋1（如N_2、N_2O）。岩石圈和水圈中氮的化合物，通常被区分为无机氮化合物与有机氮化合物。

氮的循环尽管较复杂，但可归结为四个方面的过程：

（1）无机化过程（又称矿质化过程）——有机氮向无机氮的转化过程，如：

$$CH_2NH_2COOH+\frac{3}{2}O_2\rightarrow 2CO_2+H_2O+NH_3$$

（2）固氮过程——大气中的N_2转化为有机氮的过程，如：

$$N_2+3H_2\rightarrow 2NH_3$$

$$2CO_2+H_2O+NH_3\rightarrow CH_2NH_2COOH$$

（3）同化作用——无机氮转化为有机氮的过程，如：

$$4NO_3^-+8H_2O\rightarrow 4NH_3+8O_2+4OH^-$$

$$NH_3+2CO_2+H_2O\rightarrow CH_2NH_2COOH$$

（4）脱氮作用——无机氮转化为大气N_2的过程，如：

$$4NO_3^-+2H_2O\rightarrow 2N_2+5O_2+4OH^-$$

3. 大气中的CO_2　地球表面的游离CO_2与游离N_2和游离O_2，在地球化学方面的主要差别是，后两者的质量绝大部分存在于大气中，而游离CO_2大约只有2%的质量存在于大气中，其余98%溶于世界海洋中。大气圈与水圈的CO_2处于不断的交换之中。由于CO_2在高纬冷海水中的溶解度高于其在热带海水中的溶解度，所以世界寒冷地区的海洋像抽水机一样，不断地抽吸大气中的CO_2，被抽吸的CO_2随深层海流带至热带地区排入到大气中，使得热带地区大气中的CO_2分压高于高纬度地区。

大气圈CO_2的另一地球化学特点是，与生命物质处于不断的交换之中。绿色植物通过光合作用吸收大气圈的CO_2。从总体上看，生物圈每年从大气圈中吸收0.15×10^{16}摩尔的CO_2，平均滞后20年，再通过有机质的分解作用返回大气圈。此过程可概括为$CO_2\rightarrow CHOH\rightarrow CO_2$或$CO_2\rightleftharpoons$生命物质。B.И.Вернадский将这个平衡循环称为生命循环。

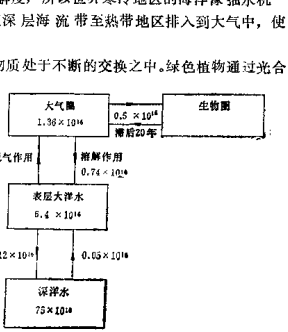


图 4.11　CO_2的循环（单位：摩尔）（R.A. Riswell等，1980）

前面曾提到，按当前的工业燃料耗氧速度，即使再增加几倍，在几千年内大气中的O_2不会构成为一个问题。而CO_2的情况则完全不同。近20多年来的测量表明，由于工业燃料燃烧，大气中CO_2的平均含量已有提高。如在夏威夷群岛某一偏远地区，大气中的CO_2已从1958年的316ppm增至1976年的332ppm（图4.12，Woodwell，1978），平均每年增加0.8ppm。而据估计，十九世纪末大气中CO_2含量约为292ppm（图4.13，Lovelock，1971）。

环境科家学对大气中CO_2浓度增加可能引起的环境效应问题，曾进行了长期讨论，认为CO_2吸收地面长波辐射能产生温室效应，可能使气候变暖。但这一认识尚不能解释最近100年来世界平均温度的变化动态。自1880年至1940年，世界平均气温上升，其上升趋势与大气中CO_2浓度增长趋势吻合。但自1940年以后，世界平均气温又开始下降，至70年代共下降了0.3℃，而这一时期恰好是大气CO_2浓度增长最快的时期，仅用CO_2浓度难以解释此现象。这是许多环境科学家正在继续研究的问题。

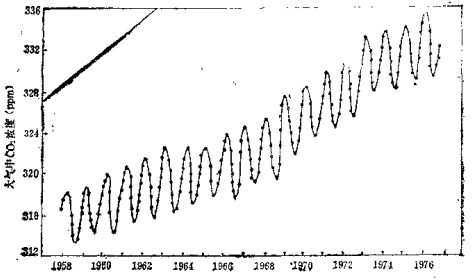


图 4.12 近20多年来夏威夷Mauna Loa地区大气中CO_2浓度的增加
左上角直线表示增长率(假如人为释放的CO_2均聚集于大气中的话)

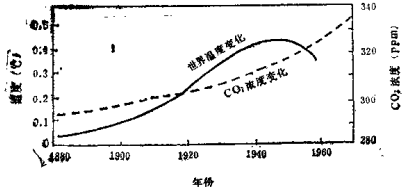


图 4.13 近100年来大气中CO_2浓度增长趋势

4. 大气圈中各气体组分的停留时间　从地球化学循环的角度,可以把大气圈视为各种气体的贮库。当某种气体向大气中的输入速率等于其输出速率时,该气体在大气圈中的储量不变。根据某气体在大气中的储量(Mx)和其输入或输出速率,可以计算该气体在大气圈中的停留时间(T_x):

$$T_x = M_x/R_x = M_x/F_x$$

式中,F_x为x气体的输入速率(又称源强),R_x为输出速率(又称漏强)。所谓漏是指x气体从大气中的各种去除过程。

例如CH_4在大气圈中的储量为2.25×10^{14}摩尔,在低层大气中的浓度为1.5ppm,全球均一,且不随时间而改变,因而可认为其$F_{CH_4}=R_{CH_4}$(估计为9×10^{13}摩尔·年$^{-1}$),由上式计算CH_4在大气中的停留时间为2.5年。

又如大气中的水的总量为2.0×10^{15}千克,转换为全球降雨量,为2.5厘米·日$^{-1}$(M_{H_2O}),而地球上的年平均降雨量为R_{H_2O}=90厘米·年$^{-1}$,所以水在大气中的停留时间为:

$$T_{H_2O}=M_{H_2O}/R_{H_2O}=2.5\times365/90=10.1\text{天}$$

假如某一气体成分有几项输入和输出过程，各过程具有不同的输入或输出速率，则可按下式求其在大气中的停留时间：

$$\frac{1}{T}=\frac{1}{T_1}+\frac{1}{T_2}$$

式中，T，和T_2，是分别按两种不同的输入或输出过程的速率所求得的各种停留时间。

大气圈的所有气体均有各自的停留时间。按停留时间的长短，可将大气成分分为四类：

（1）非循环性气体（惰性气体）

组分类别	Ar	He	Xe	Ne	Kr
停留时间	$>10^7$年	10^7年	$>10^7$年	$>10^7$年	$>10^7$年

由于惰性气体的化学惰性，在大气中基本上不变化，无所谓源与漏，亦即无循环可言。

（2）长寿期气体

O_2——10^4年，N_2——10^6年。

O_2和N_2的停留时间，分别以万年和百万年计，对人类活动所引起的输入、输出变化不敏感，也就是说人类活动对其影响不明显。

（3）中寿期气体

H_2——5年，CO——1年（2年），CO_2——2至15年，

CH_4——2至5年，N_2O——8至15年。

这些气体的停留时间以年计。这些气体参与生物活动与在地表各个圈中循环。停留时间小于10年的气体，在大气中的浓度随时间和空间有轻微的变化。

（4）短寿期气体与水

H_2O（液）——10.1天，O_3——0.25年，NH_3——0.003年，

NO与NO_2——0.01年，H_2S——0.002年，SO_2——≤0.01年。

这些气体的停留时间低于1年，其在大气中的浓度，随时间和空间有极明显的变化。

四、高层大气化学

从表面上看，高层大气与人类生活和生产活动的关系不如低层大气密切。而实际上，高层大气（包括其中的化学现象）对人类的生活和生产也有重要作用。如平流层的臭氧，对保护生物与人类免遭紫外辐射危害有重要意义，热层的自由离子和自由电子能够反射无线电波，在远距离无线电通讯中有重要意义等。高层大气的化学反应远较低层大气复杂。本节主要介绍平流层的臭氧化学与热层的电离化学。

（一）平流层臭氧化学

已经查明，大气中的臭氧参与多种化学反应，主要的反应有四种，前两种反应生成O_3，后两种反应使O_3消失。

首先是分子氧吸收1760—2030纳米波长的太阳能生成原子氧（Goody，1964）

$$O_2+h\nu\rightarrow 2O \qquad (4\text{-}1)$$

以后，当有第三种分子M（如O_2、N_2或NO_2）存在时，协助消耗过剩的能量，使原子氧与分子氧反应生成臭氧

$$O_2+O+M\rightarrow O_3+M \qquad (4-2)$$

当O_3进一步吸收2 000—3 000埃的紫外辐射、4500—7000埃的可见光甚至少量红外辐射时，即被破坏

$$O_3+h\nu\rightarrow O_2+O(D)' \qquad (4-3)$$

或者与原子氧反应生成激发态氧分子

$$O_3+O\rightarrow 2\,O_2(^1\Delta) \qquad (4-4)$$

臭氧是很强的氧化剂，在低层大气中很不稳定，因为这里存在着少量还原性物质，如CO，H_2S和CH_4等。在平流层中，臭氧的破坏主要由于与各种起源的氢原子反应

$$O_3+H\rightarrow OH+O_2$$

臭氧在对流层中的滞留时间是1—2个月，在平流层中的滞留时间是1—2年（Junyge，1963）。

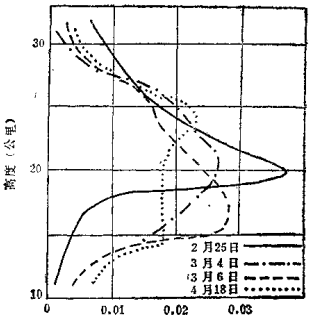


图 4.14 美国新墨西哥州大气中O_3垂直分布

臭氧对2 000—3 000埃波长紫外辐射的吸收是如此之强，以至可阻碍其到达地表。臭氧层的屏蔽作用对早期生命分子的合成有重要作用。臭氧吸收各种辐射产生大量热能，使平流层增

臭氧的形成与破坏决定于太

阳能的多少和地理条件，故大气臭氧剖面有明显的季节变化（图4.14，R.A.Horne，1978）与地区性变化。臭氧的浓度也有日周期变化，早晨含量最低，午后最高，低层大气中O_3浓度很低，且多变。对流层中的O_3多是污染物，由烟雾的光化学反应而生成。

（二）电离层化学

电离层是指大气圈中含带电粒子的区域。它约从60公里高度开始向上伸展，尤其是在热层底部区域，由太阳紫外辐射和X射线所引起的光化学反应更为强烈，不仅能激发，而且能电离原子与分子。从图4.15(J.Heicklen，1976)中可以看到，白天在约60公里高度处的电子浓度为10^2粒子/厘米^3。在100公里高度处，上升到约10^5粒子/厘米^3。至160公里高度处，电子浓度平缓增长，然后又显著增加。在220—250公里高度处达到约10^6粒子/厘米^{3}的极大值。通常把电子浓度平缓增长线以上（即160公里以上）的区域称为F区，把160公里高度以下的区域称为E区，在160公里高度以上没有很多化学过程发生，以物理过程占支配地位。

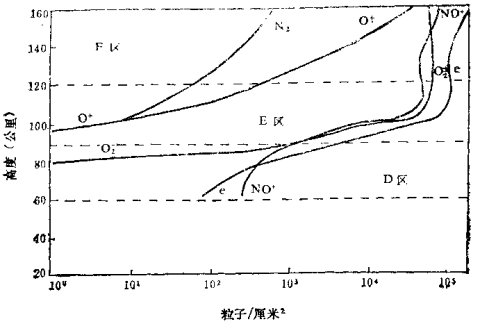


图 4.15 电离层中典型白天正离子和电子浓度

在电离层以下，大气中主要存在着中性分子和原子，但并不是说，这里带电粒子等于零。这里有由宇宙射线所引起的少量电离。60公里高度以上主要为带电荷的粒子，绝大部分是正离子。优势正离子是O^+、O_2^+和NO^+。也存在着N_2^+，但浓度较低。

在E区和F区没有负离子，所以电子浓度等于正离子浓度的总和。在D区情况完全不同，电子浓度远低于正离子浓度。在这里存在着很多负离子，尚无详尽研究。但目前已知，似乎主要是水化的NO_3^-、CO_3^-和CO_4^-。

上述的离子是N_2、O_2、O和NO的光致电离产物。在D区NO的光致电离占主导地位，在E区主要是O_2的光致电离，而在F区O，O_2和N_2都光致电离。

同N_2^+有关的光致电离反应是：

$$N_2+h\nu\rightarrow N_2^++e$$
$$N_2^++O_2\rightarrow N_2+O_2^+$$
$$N_2^++O\rightarrow NO^++N\rightarrow O^++N_2$$
$$N_2^++NO\rightarrow N_2+NO^+$$
$$N_2^++e\rightarrow 2N$$

N_4^+和O的反应不存在电荷转移，只导致重排。在电离层中，N_2^+浓度较低，即其光致电离较弱，因为N_2具有比O_2、O或NO较高的电离势。

对于O^+，化学反应相对简单：

$$O+h\nu\rightarrow O^++e$$
$$O^++O_2\rightarrow O_2^++O$$
$$O^++N_2\rightarrow NO^++N$$

与O_2^+有关的反应是

$$O_2+h\nu\rightarrow O_2^+$$

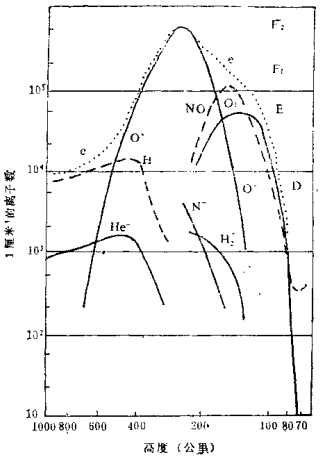


图 4.16 在70—1000公里高度的大气圈中离子密度随高度的分布
（R.A.Horne, 1978）

$$O_2^+ + NO \rightarrow O_2 + NO^+$$
$$O_2^+ + N \rightarrow NO^+ + O$$
$$O_2^+ + e \rightarrow 2\,O$$

参 考 文 献

[1] J.海克伦，1982，大气化学，科学出版社。

[2] Horne, R.A., 1978, *The Chemistry of Our Environment*, Wiley-Inter-science.

[3] Raiswell, R.W.et al., 1980, *Environmental Chemistry*, Ecward Arnold.

[4] Moore, J.W.and E.A.Moore, 1976, *Environmental Chemistry*, Academic Press.

[5] McEwan, M.J. and L.F.Phillips, 1975, *Chemistry of The Atmosphere*. Halsted Press, John Witey and Sons.

[6] Holland, H.D., *The Chemistry of The Atmosphere and Ocean*, John Wiley & Sons.

[7] Garrels, R.M., Lerman, A.and Mackenzie, F.T., Controls of Atmosphere O and CO_2 past, present and Future, *American Scienctst*, 64(1976), 306—315.

[8] Sawyer, J.C., Man-made Carbon Dioxide and The "Greenhouse" effect, Nature, 1972, 239：23。

[9] Woodwell, G.M., The Carbon Dioxide Question, *Scientific American*, 1978, 238：38—43.

第5章　生物圈地球化学

生物圈的概念，最早是由奥地利地质学家E.Suess提出来的(约在19世纪70年代)。早在本世纪20年代，苏联生物地球化学的创始人维尔纳茨基即曾给以详尽的论述。按维尔纳茨基的见解，活有机体的总和——活质是一片薄层覆盖于地表，与三个无机地圈（岩石圈、水圈、大气圈）处于密切的相互作用之中。它能把太阳能转变为化学能，使其成为在近20亿年的地质历史中，在地表和沉积岩层中，经常起作用的地球化学过程的重要能源之一。活有机体不仅是能量的蓄积者和传导者，而且可以提高原子的能量状态，是使原子重新分布的营力，能够改变地壳的化学组成。

人类自身是生物圈的最复杂的产物之一。人类的生活和人类社会的发展，与生物圈处于密切的相互联系之中。维持生物圈的生态平衡，是当代人类面临的紧迫问题之一。

一、生物圈的结构

目前对生物圈的理解，实际上存在两种微有区别的概念。一种概念，把地球上所有活有机体，连同与这些有机体相互作用的环境，称为生物圈（如A.N.Strahler等，1976，1981）。另一种，把地表有生物居住的空间范围内的各类活有机体的总和，称为生物圈。如B.Mason（1955）曾指出，水圈、大气圈与生物圈的相对质量比为691000：300：1。显然，在这里生物圈的概念只指活有机体自身。由于不同研究者的角度和侧重点不同，其对生物圈界限、范围和结构的理解也各有差异。有些学者根据活有机体的可能的生活条件，确定生物圈的上界和下界。他们认为，生物圈的上界，主要决定于水的存在与否及短波辐射量的多寡。因为有机体无水将不能生存。波长小于1 600埃的强辐射能引起生物的死亡。因此他们认为，同温层的臭氧层是生物圈的最高界限。生物圈的下界，在海洋中至少与海洋底面一致。在深海底部不仅有微生物存在，而且大型生物也可以生存。例如，太平洋的马里亚纳洼地11 071米深处有海葵、海蛭和海参。在海底沉积物中也有多种微生物生存。关于陆地上生物圈的下界问题，有人认为，生物圈的底部界限，应当在充有水蒸汽而温度不高于100℃的地带以上。这个界限在各地是不一致的，平均在大地基准面以下3—4公里。B.A.Покровский（1961）把生物圈的下限划在+100℃的地热等温线上。100℃是微生物生存的临界温度。根据他的资料，在苏联欧洲部分其界限为：在巴尔金和乌克兰地质区为10 000—15000米深处；在地台区为3 200—5 500米深处；在年青的阿尔卑斯褶皱区为1 500—2 000米深处。按B.И.Вернадский的见解，生物圈的范围包括全部水圈、岩石圈的一部分和大气圈的下部（对流层）（图5.1，А.И.Перельман，1965）。

有些学者根据碳的分布来说明生物圈的结构（图5.2，R.A.Horne，1978）。从图中可以看到，沉积岩石中碳的含量为$20\,000\,000\times10^{15}$吨；古生物圈中碳的含量占第二位，但其数值要小得多，约为$10\,000\times10^{15}$吨；现在死亡生物圈中碳的含量为$3\,700\times10^{15}$吨，其中

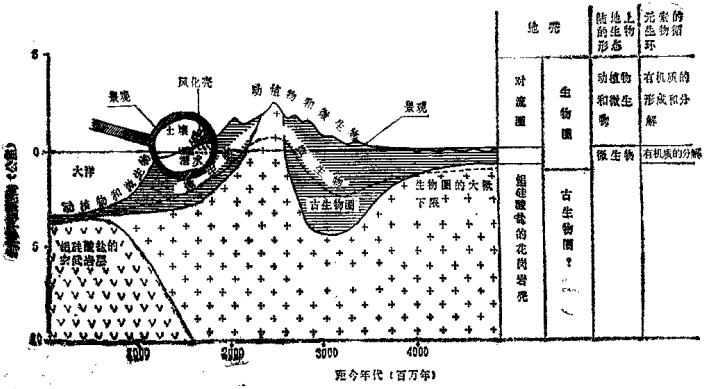

地壳
陆地上生物的形态
元素的生物循环
对流圈
生物圈
动植物和微生物
有机质的形成和分解
微生物
有机质的分解
风化壳
景观
土壤
潜水
大洋
动植物和微生物
古生物圈
生物圈的大概下限
硅酸盐的花岗岩壳
硅酸盐的沉积岩层
古生物圈？
6
0
5
10
1000
2000
3000
4000
距今年代（百万年）

图 5.1 生物圈的结构

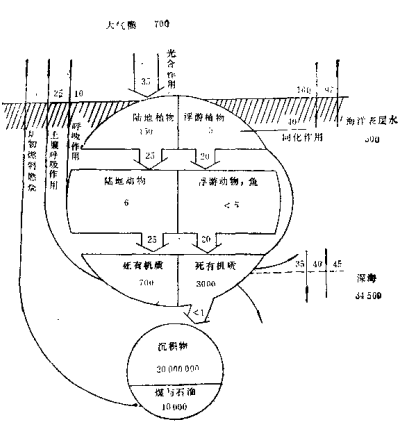


图 5.2 地球表面碳的分布

箱内储量单位——10^{17}吨，库间通量单位——10^{17}吨/年

80%分布于海洋中，20%分布于土壤中；现代活生物圈中碳的数量仅为466×10^{15}吨；大气圈中的碳为700×10^{15}吨，主要以CO_2形式存在，是光合作用的重要碳源。

现代活生物圈的质量，主要分布在陆地地面和海平面附近。Horne（1978）根据动植物在生物圈中的密度，绘出了生物圈的垂直分布图（图5.3）[33]。陆地植物仅仅能向大气圈中伸展30多米，在这之上有少量的鸟类、昆虫、花粉、孢子和细菌等。孢子有时被认为属于准生物圈（parabiosphere）。现代雷达有足够灵敏度，来检视飞行昆虫的情况，昆虫层有时可分布到600米的空中。植物根系可向下伸展好多米以吸取水分。穴居动物可以掘进得更深。但绝大部分微生物只活在土壤上部很薄的

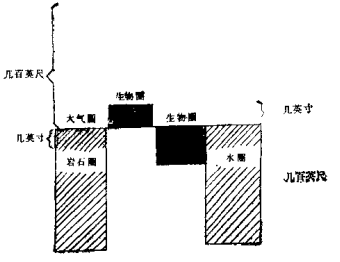


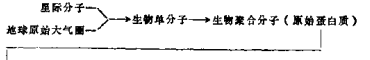
图 5.3 生物圈的垂直分布

层次里。在淡水和海洋沉积物中，微生物也只生活在上部十几厘米的层次中。在海洋中，生物的质量主要集中在浅水带和营养带的透光水层中。

二、生命起源与主要生命过程的化学

（一）生命起源的化学过程

目前为较多学者所接受的关于生命起源的图式如下：



第一个成功地模拟原始地球条件下合成生命分子的是Miller（1950）。他根据Urey的见解认为，原始大气圈是还原性的，主要由CH_4，H_2，NH_3和H_2O等组成。他设计了如图5.4（J.W.Moore，1976）所示的原始大气圈的模拟实验装置，在其中充填了CH_4、NH_3、H_2和水汽，配以煮水器和冷凝器，模拟水循环——蒸发和降雨，并用电极产生电火花，模拟大气放电。

原始地球大气圈模拟装置安好后，先在无人类活动影响的条件下放置数周，模拟地质历史时期的化学演化，然后使发生达6万伏的强火花。实验完毕后，Miller观察到水相部分由无色转为黄色，并有一些黄棕色物质积聚在电极上。经气相色谱分析，共发现9种新生成的化合物（前5种是主要的）（表5.1，J.W. Moore，1976）。

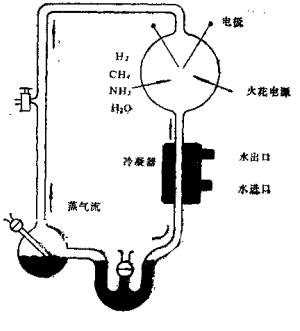


图 5.4 Miller所使用的原始地球大气圈模拟装置[4]

Miller的实验的价值在于，发现可在原来无生命的原始地球条件下，合成各类氨基酸（如甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸、天门冬氨酸等），这些化合物都是建造生命物质的分子，可以合成蛋白质。

继Miller的开拓性工作之后，其他研究者也进行了对原始地球的模拟研究，除合成氨基酸外，还合成了嘌呤、嘧啶、糖、核甙、核甙酸和卟啉。

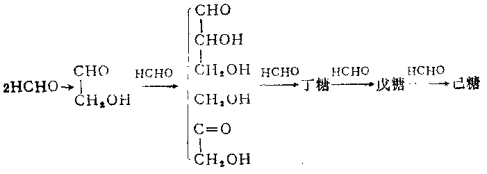
上述实验说明，生命分子是含C、H、N、O、S、P的化合物在一定的能量条件下相互作用的结果。

据研究，在最初合成生物单分子，和由单分子合成聚合分子的过程中，起着重要作用的是各类活性分子，如甲醛和氰化氢。已经在星际空间发现了它们。甲醛和氰化氢是含C、H、O和含C、H、N的最简单和最小的分子。碳水化合物（经验公式为CH_2O）被认为是甲醛的聚合物。已经查明，甲醛可以聚

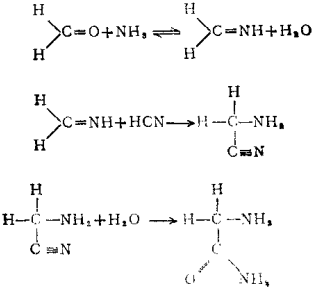
表 5.1 在模拟的原始地球还原性大气圈中，经电火花作用而生成的化合物的结构与产量[47]

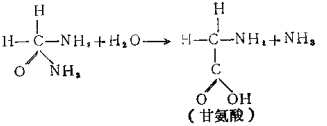
化合物名称	结构式	产量(微摩尔)	产量(%)
甲酸	HCOOH	1233	39
甘氨酸	H_2NCH_2COOH	630	2.1
二醇酸	$HOCH_2COOH$	560	1.9
乳酸	$CH_3CH(OH)COOH$	390	1.8
丙氨酸	$CH_3CH(NH_2)COOH$	340	1.7
丙酸	CH_3CH_2COOH	126	0.6
琥珀酸	CH_2COOH	152	0.5
谷氨酸	$HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	6	—
天门冬氨酸	$HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$	5	—

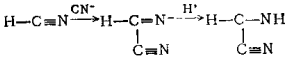
合生成含 2 、 3 、 4 、 5 或 6 个碳原子的糖类。

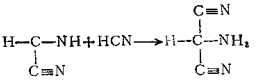


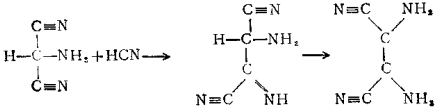
氰化氢一般被认为是非生物途径合成生物有机体的一种重要前驱体．人们很难设想，现在看来对生物有剧毒的HCN，竟在早期的生命演化过程中起过重要的作用。晚近期的实验表明，通过HCN的聚合．可以生成很多重要的生物分子．已经观测到，在原始地球条件下，由HCN合成的生物分子达50余种。下面列举有甲醛和氰化氢参与合成氨基酸分子和腺嘌呤分子的反应。

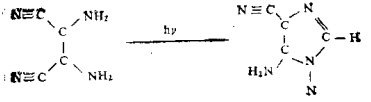


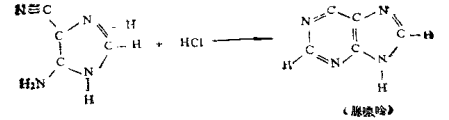












由生物单分子合成生物聚合分子的主要过程如下：

单分子		聚合分子
（1）嘌呤（或嘧啶）＋糖	⇌	核甙
（2）磷酸＋核甙	⇌	核甙酸
（3）核甙酸＋核甙酸	⇌	多核甙酸
（4）脂肪酸＋醇	⇌	类脂物
（5）氨基酸＋氨基酸	⇌	多肽
（6）吡咯＋甲醛	⇌	卟啉型支架

由生物聚合分子发展为生命的学说是A. I. Oparin提出来的。他认为，非生物起源的化学物质，可在水溶液（原始海水）中经过凝聚浓缩作用生成类细胞结构的物质。他并且指出，在发展过程中首先形成的是蛋白质体系，这种体系以凝聚体小滴的形式存在。凝聚体小滴与周围有机溶液分离的过程，是产生生命的决定性的一步。经过对人工合成的凝聚体小滴的研究发现，在凝聚体中存在着两种相对立的过程——分解过程和合成过程。当合成速度超过分解速度时，使该小滴具有固定的组织特性，使该小滴可长期存在，甚至成长和分裂。

Oparin认为，在上述实验中观察到的情况，可在原始地球的水圈中存在。在原始水圈中，由蛋白质混合而形成的凝聚体小滴，不仅能在水中飘浮，而且可从水中吸收无机物质，使自身的体积和重量增长。

与凝聚体小滴发展的同时，地球表面按一定的方向发生变化，也使凝聚体小滴的组成发生变化，最后导致了生命的产生和进一步演化。

（二）主要生命过程的化学

关于生命的化学过程，文献中有广泛和详尽的论述。从地球化学的角度看，重要的不是研究各别的有机体，而是研究有机体的总体对地表元素循环和周围环境的影响。从这个角度来讲，生命物质的形成过程和有机质的分解过程具有重要的意义。

1. 生命物质的形成——光合作用　把周围环境中的无机物质转为生命物质，主要赖于绿，色植物的光合作用。光合作用的实质是，绿色植物利用CO_2和氢给予体H_2A（如H_2O、H_2S，甚至H_2）合成碳水化合物

$$nCO_2+2nH_2A\rightarrow(CH_2O)_n+nH_2O+2nA$$

当蓝绿藻和所有高等植物参与活动时，最普通的氢给予体是H_2O，故

$$6CO_2+6H_2O+690卡\xrightarrow[叶绿素]{阳光}C_6H_{12}O_6+6O_2$$

绿色植物还从土壤和水中吸收钙、镁、钾、铁及其他元素，合成复杂的有机化合物。

从宏观的地球化学角度看，光合作用的净结果有两个方面：（1）由简单的无机分子合

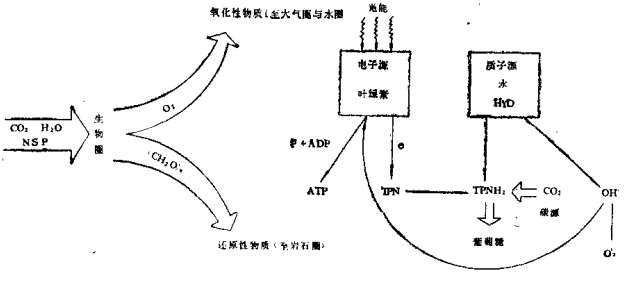


图 5.5　由光合作用所引起的环境物质的化学分离

图 5.6　光合作用过程

成复杂的有机分子，从而在地球表面聚积了大量含有能量的C、H、N及其他原子；（2）正如Hutchinson（1970）所指出的，我们的环境可分为氧化性区域（大气圈和水圈）和还原性区域（包括活有机体及其代谢、死亡和分解产物）（图5.5，R. A. Horne，1978）。

近年来的研究表明，前面所列的光合作用的反应式过于简单，实际上这是一个非常复杂的过程。光合作用的第一步，并不是由CO_2和H_2O生成碳水化合物，而是首先将光能转变为化学能。叶绿素的电子由于吸收光子而被激发，这种激发作用使绿色色素成为生成三磷酸腺甙（ATP）的电子源。随着与作为质子源的水结合，三磷酸吡啶核苷酸（TPN）被还原，形成还原态三磷酸吡啶核苷酸（$TPNH_2$）。$TPNH_2$再使CO_2还原，生成葡萄糖。图5.6（R. A. Horne，1969）是表示这一过程的简单图式。光合作用的产物不只是碳水化合物，而是包含了脂肪酸、脂肪、羧酸和氨基酸等（图5.7，R. A. Horne，1969）。表5.2（Dodd和Bidwell，1971）列举了用^{14}C示踪剂作实验时所获得的光合作用产物分布情况。

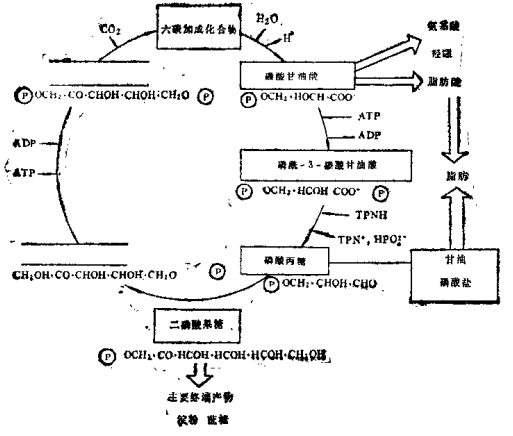


图 5.7 光合作用的产物

2. 生命物质在活有机体内的消耗——呼吸作用　在自然界中，植物的光合作用和动物的呼吸作用维持着生命循环的精巧平衡。在这两种非常不同的过程中，所利用的催化剂却有很大的近似性。在化学上，呼吸作用是光合作用的反过程。光合作用产生复杂的有机分子，呼吸作用则分解这种分子。活有机体利用其分解过程中所释放出来的能量，以维持其体温从而适应热量多变的环境，和促使肌肉运动以合成更多样和更复杂的有机物。

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \text{能量}\ (686\text{千卡/摩尔·糖})$$

表 5.2 用^{14}C-重碳酸盐作示踪剂（pH8）时所获得的光合作用产物的分布[4]

气体交换	CO_2（微摩尔/时/毫克叶绿素）	
	原试剂	提纯试剂
在光照条件下CO_2的吸收量	52	45
在黑暗条件下CO_2的生成量	12	7
光合作用产物	^{14}C含量（占总固定碳的百分数，10分钟后）	
不溶性产物	20.4	25.1
蔗糖	8.9	9.1
磷酸丙糖	1.1	1.2
磷酸己糖	5.6	8.3
二磷酸酯	11.0	7.4
磷酸甘油酸	6.9	5.0
葡糖酸	23.3	21.3
甘油酸	0.7	0.5
苹果酸	0.9	0.3
柠檬酸	0.1	0
琥珀酸	0.1	0
丙氨酸	9.8	7.5
丝氨酸＋甘氨酸	12.9	11.4
天冬氨酸	3.6	2.4
谷氨酸	0.6	0.5

在呼吸过程中要消耗大量氧。在自然界中最强的氧化剂是O_2。当O_2耗尽时，在缺氧的水、沉积物和土壤中生活的嫌气细菌，可利用硝酸盐作氧化剂（反硝化作用），当硝酸盐和亚硝酸盐耗尽时，硫酸盐还原菌可利用硫酸盐作氧化剂。生物圈有机质的成分通常以下列分子代表：

$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4$。这样，上述三种类型的氧化代谢，可分别以下式表示：

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + \boxed{138O_2} \rightarrow 106CO_2 + 122H_2O + 16HNO_3 + H_3PO_4$$

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + \boxed{84.8HNO_3} \rightarrow 106CO_2 + 148.8H_2O + 42.4N_2 + 16NH_3 + H_3PO_4$$

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + \boxed{53SO_4^{2-}} \rightarrow 106CO_2 + 106H_2O + 16NH_3 + 53S^{2-} + H_3PO_4$$

在较高等的有机体的细胞内，酶和电子载体的氧系统位于线粒体内。线粒体可比喻为生物体内的低温炉，有机分子在那里被氧分子所燃烧。此时释放出来的能量被转化为ATP的高能键。这也就是说，线粒体是好气生物体内主要的能量转换器。这种“燃烧过程”发生于两种反应中。一种是糖酵解过程，即嫌气发酵过程；另一种是好气呼吸过程。在这一过程中，通过一系列含铁的呼吸酶、辅酶和细胞色素的作用，使丙酮酸氧化为CO_2和H_2O

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \begin{cases} \nearrow CH_3CHOHCOOH, CH_3CH_2OH \text{（嫌气发酵作用）} \\ \text{（乳酸）} \quad \text{（乙醇）} \\ \searrow CO_2, H_2O \text{（好气呼吸作用）} \end{cases}$$

三、生物圈元素组成特征

在本书的前言中曾指出，环境地球化学的重要内容之一是，研究宇宙元素、地壳元素、海洋元素和生命元素之间的关系。这个问题长期以来为地球化学家们所重视。本节用稍多的篇幅讨论此问题。

（一）概述

比较一下元素在宇宙中和生物圈中的丰度（表5.3）（R.A.Horne，1978），可以看出，两者的丰度顺序有很大区别。

宇宙：H>He>O>C>Ne>N>Mg>Si>Fe>S>Al>Ca>Na>P>K

植物：O>H>C>K>N>S>=Ca>Mg>P>Na>Fe>S

生命几乎不需要在宇宙中占第二位的氦元素。另一方面，生命却大大需要O、K、P等元素，尤其是氧。宇宙作为一个整体是一个强还原性体系，而在生命中却浓集了氧和氧化物，故P.A.Horne（1978）称生命是还原性宇宙中的氧化性岛屿。

比较一下生物圈元素与三个无机地圈元素组成的关系（表5.4，А. П. Виноградов，1949）可以看出：（1）组成生物有机体的最主要的元素，也都是岩石圈、水圈和大气圈中

表 5.3 元素的丰度

	宇宙*	地球*		生命	
		大气圈水圈	地壳	植物（%）	动物（%）
H	1 000.0	2.0	0.03	10.0	10.0
He	140.0				
O	0.680	9.978	0.623	79.0	65.0
C	0.300	0.0001	0.0005	3.0	18.0
Ne	0.280				
N	0.091	0.003		0.28	3.0
Mg	0.029		0.018	0.08	0.05
Si	0.017		0.211	0.12	
Fe	0.008		0.019	0.02	0.004
Ar	0.004				
S	0.003	0.0005		0.01	0.25
Al	0.0019		0.064		
Ca	0.0017		0.019	0.12	2.0
Na	0.0017	0.0008	0.028	0.03	0.15
Ni	0.0005				
P	0.0003			0.05	1.0
K	0.00008			0.32	0.35
其他	0.00015	0.011	0.020	0.04	0.156

* 设H在宇宙中的丰度为1000，宇宙与地球其他元素的丰度值均相对于H而言。

表 5.4 生物圈元素在三个无机地圈中存在的形态

有机体主要成分的百分比	在大气圈、水圈及岩石圈中的形态
O——70.0	大气圈中的主要气体
C——18.0	O_2, H_2O, CO_2, N_2
N——0.3	水圈中的主要阴离子
H——10.0	(H^+), OH^-, HCO_3^-, NO_3^-
S——0.05	Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}
P——0.07	
Cl——0.01	
Ca——0.5	
Mg——0.04	
Na——0.02	岩石圈中的主要阳离子
K——0.3	
Fe——0.01	
99.4	

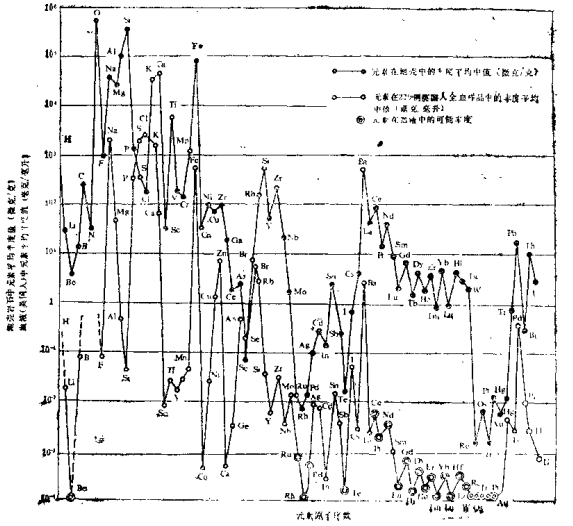


图 5.5 地壳元素与人体血液元素丰度的关系

含量最多的元素；（2）组成有机体的主要元素，都是容易形成气体和水溶性化合物的元素。这两点结合起来能较好地说明，为什么许多元素在地壳中的丰度与其在生物圈中的丰度有很好的相关性，而另外一些元素则没有这种相关性。近代的研究更深刻地揭示了这一点。如Eric Hemilton（1971）曾在对数坐标中比较了地壳和人体血液中各种元素的丰度，发现在这两种样品中，绝大多数元素丰度的相关性是惊人的（图5.8,Jon Tinker, 1971)。但是该资料也表明，作为原生质的主要组分C、H、O、N和岩石圈的主要组分Si，却没有上述相关性。造成后一种情况的原因显然与这些元素的化合物的性质不同有关。

在研究生物圈元素组成特征时，人们常发问，为什么生命大量吸收碳而不吸收其姊妹元素硅？硅与碳具有近似的化学性质，且硅在地壳中的丰度比碳大146倍。现代一般认为，生命选择碳而不选择硅，主要是因为SiO_2不溶于水，而CO_2溶于水。且碳可以和其他碳原子连成各种各样很长的链状化合物和环状化合物，而硅只能与其他硅原子形成短链化合物。在有氧参与的情况下，硅和氧也可形成较长的链状化合物。但与—C—C—链不同，—Si—O—Si链非常稳定且不活泼，对生命过程几乎是无用的。水是组成生命的另一关键性化合物，有人把生命的化学形象地比喻为，发生在碳素烧瓶中的水化学。水溶液的物理化学性质及溶质与溶剂的相互作用，制约着生物圈演化的步骤。R.A.Horne等认为，生命过程是宇宙中的一种特殊类型的化学过程，他们认为，如果另外的星球上也有生命的话，其形态可能各异，但是化学过程和结构必然是近似的。

（二）生命元素的选择背景学说

前节所述可概括为：一方面活有机体中的元素含量与环境中元素的含量成正比，另一方面由于元素及其化合物的性质，尤其是溶解度的不同，使它们之间的正比关系略有改变。一些学者应用“生命元素的选择背景学说”来解释活有机体的元素组成特征。

“生命元素的选择背景学说”认为，造成有机体的特有的元素组成，与生命起源有关，与产生最初生命的环境有关。目前为相当多学者所接受的奥巴林生命起源理论认为，原始生命起源于原始水圈(原始海洋)中。一些学者以此来解释有机体化学组成的一些现象，认为海洋的成分是生命元素选择的背景，即既然生命起源和演化于海水中，生命为了生存与适应环境，建造生命物质必然“就地取材”。因此，海水中含量高的元素，成为生命的主体元素，海水中含量低的元素，成为生命中各种酶的活化中心。

根据海水中元素的摩尔浓度，可将海水中的元素分为五种含量范围，它们与生命组成的关系如下：

（1）浓度大于$10^{2}\mu$M的元素，共10个，即：H, O, Cl, Na, Mg, S, K, Ca, C, N。这些元素为所有生物所共有，是构成生物体的主体元素。

（2）浓度介于10^{1}—$10^{2}\mu$M的元素，也是10个：Br, B, Si, Sr, F, Li, P, Rb, I, Ba。其中磷是生命所绝对必需的，是作为生命基础的核酸的成分。Br, B, Si, F, I, 也是生命必需元素。Rb, Sr, Ba的生命功能尚不清楚。

（3）浓度介于10^{0}—5μM之间的元素，约15个：Mo, Fe, Zn, V, Al, As, Ti, Cu, U, Sn, Mn, Ni, Co, Ce, Cr，其中Mo, Fe, Zn, V, Cu, Mn, Co是生命必需的微量元素，是酶的活化中心元素。

（4）浓度在5—10μM之间的元素。此浓度被认为是生命选择的临界浓度。当海水中

元素含量大于此浓度时，该元素可作为生命必需的微量元素，如Co即属于此类。

（5）浓度小于1 μM的元素，共55种，是生命的非必需元素，如Ag、Cd、Hg、Bi、Pb等。

古海洋作为生命元素选择的背景，海水的组成与生物体体液的组成最为近似（表5.5，Dietrich，1963）（图5.9，R.A.Horne，1978）。

表 5.5 海水组成与人体血液组成的比较

	主要成分			
	海水		人体体液	
离子	克/千克	币	克/千克	币
Na^+	10.75	30.7	3.00	34.9
K^+	0.39	1.1	0.20	2.3
Ca^{2+}	0.416	1.2	0.10	1.2
Mg^{2+}	1.295	3.7	0.025	0.3
Cl^-	19.345	55.2	3.55	41.3
SO_4^{2-}	2.701	7.7	0.02	0.2
HPO_4^{2-}	0.000185	0.0005	0.10	1.2
HCO_3	0.145	0.4	1.60	18.6

	微量成分		
元素	海水（毫克/米³）	人体体液（毫克/千克）	体液/海水
Fe	60	1	20
Zn	5	3.3	660
Cu	5	1.7	340
		总血液	血液/海水
As	15	0.6	40
Mn	5	0.3—1.5	60—300
Al	120	<2	17
Pb	5	4—7	800—1 400
I	60	0.03—0.1	0.6—2
F	1 400	0.5—1	0.36—0.71

（三）元素的生物吸收系数与吸收系列

为了定量地表示生物选择吸收元素的能力，А.И.Перельман提出了“元素的生物吸收系数”的概念，并认为元素的生物吸收系数（A_x），可用x元素在植物灰分中的含量（l_x）除以该元素在生长这种植物的土壤中的含量（n_x）所得之商来表示。

$$A_x = l_x / n_x$$

而在具体计算时，他所采用的n_x，不是x元素在某具体土壤中的含量，而是x元素在岩石圈中的平均含量。因为他指出，某种植物的化学组成，并不决定于现在所赖以生长的土壤，而是决定于其系统状况，即决定于该植物所属的科、属、种。植物在种的形成过程中，各植物个体曾生长在不同的基质上，因此，植物灰分的化学组成，反映的不是它现在的某个个体所

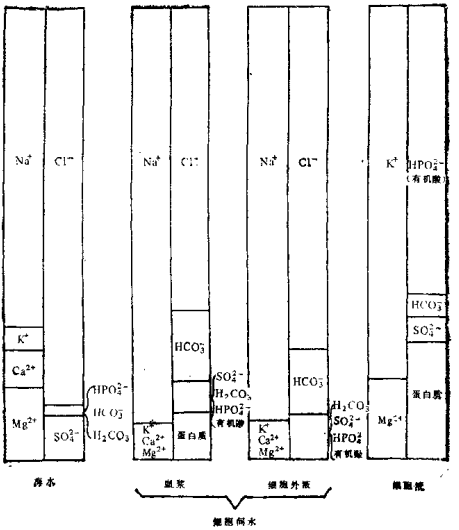


图 5.9 海水和人体体液的相对组成

生长的土壤或母质的成分，而是反映了，该种植物许多世代以来所生长过的土壤或母质的平均组成。

А.П.Перельман根据А.П.Виноградов所确定的活有机体的平均化学组成，求出了陆生植物灰分的平均组成。再按$A_x=l_x/n_x$公式，求出了所有元素的平均生物吸收系数，然后，按Ax值的顺序，排出了元素的生物吸收系列（表5.6，А.А.别乌斯，1976）根据A_x值的大小，可以把所有被生物吸收的元素分为两大类：

（1）生物积累元素（$A_x>1$），它们在陆地活有机体中的平均含量大于其在岩石圈中的平均含量。

（2）生物摄取元素（$A_x<1$）它们在陆地活有机体中的平均含量小于其在岩石圈中的平均含量。

并进一步将之分为五个组：

Ⅰ. 生物最强烈积累的元素（$A_x=n\cdot10$）

Ⅱ. 生物强烈积累的元素（$A_x=n$）

Ⅲ. 生物弱积累和中等摄取元素（$A_x=o\cdot n$）

表 5.6 元素的生物吸收系数与系列

	元素的生物吸收系数（A_x）	生物吸收系列		元素的生物吸收系数（A_x）	生物吸收系列
P S Cl I	$n\times10$—$n\times100$	最强烈积累元素	Be Hg Se Ra	$0.n$—n	弱积累和中等摄取元素
K Ca Mg Na Sa B Zn Ag	n—$n\times10$	强烈积累元素	Fe Si F Rb V Li Y Cs	$0.n$	弱摄取元素
Mn Ba Cu Ni Mo As Cd	$0.n$—n	弱积累和中等摄取元素	Ti Cr Pb Al U Zr	$0.n$—$0.0n$	弱摄取和极弱摄取元素

Ⅳ. 生物弱摄取元素（$A_x=0.0n$）

Ⅴ. 生物极弱摄取元素

从表5.6的数据可知，生物最强烈地积累P、S和Cl等阴离子（其$A_x=n\cdot10$），较弱地积累Ca、Mg、Na、K等阳离子。据此，А.И.Перельман得出了如下的重要地球化学结论："有机体吸收强阴离子（HPO_4^{2-}、SO_4^{2-}、Cl^-等）的能力，几十倍于其吸收强阳离子"（Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+、K^+等）的能力。他指出，造成这一情况的原因，可用地质历史上生命出现初期的环境的地球化学特征，及原始有机体对这种环境的适应和斗争来解释。实际上，他也应用了"生命元素选择背景学说"的观点来解释，但他接受的生命起源理论是：原始生命起源于前寒武纪的原始土壤溶液中。因此，他的具体解释是：由于岩石圈中强阳离子多于强阴离子，所以在前寒武纪生命出现初期的原始土壤溶液中，强阳离子多于强阴离子，土壤溶液呈碱性反应，在这种环境中，原始有机体被迫吸收溶液中的所有物质，包括阳离子与阴离子，并保持其原有的比例。这样，在有机体内创造了对其自身有害的因素。在与这种有害条件的斗争中，在其进化过程中，有机体逐渐具备了吸收强阴离子的能力。吸收的强阴离子的量几十倍于吸收的强阳离子的量，这样才能中和有机体内的碱性反应。这一情况使早在生命发展的初期阶段，有机体对阴离子和阳离子就具备了不同的选择吸收能力。

我国研究者洪继华(1984)认为，元素在生物地球化学过程中的行为，从经验上看，与风化壳和土壤类型、pH和E_h、光照和温度及元素的物理化学特性等许多因素有关，然而，其本质上都是由元素本身的结构特点所决定的。因此，他把生物吸收系列与元素的微观结构联系起来，提出用$\Phi(z/r,\ x)$规律来研究这一问题。在$\Phi(z/r,\ x)$式中，z/r为离子电位，

指阳离子的电荷（z）与其半径（r）之比，主要反映静电作用，可作为形成离子键能力的标志；x为电负性，是由电离能和电子亲和势之和决定的，与粒子中吸引或放出电子的能力有关，可作为原子或离子形成共价键能力的量度。因此，在述几种过程中，$\Phi(z/r, x)$规律可以反映元素的生物摄取作用。洪继华提出了元素的亲生物标度的概念，用以表示地壳中的元素在生物体中吸收积累的强弱情况。元素亲生物标度（Φ_M）的计算公式如下：

$$\Phi_M = \frac{z}{r} - 3.55(x - 0.7)^{1/2}$$

$|\Phi_M|$值越小，生物对该元素的吸收积累越强烈。表5.7中(洪继华,1984)给出了生物体中18种元素的离子电位、电负性和$|\Phi_M|$值。将洪继华的计算与А.И.Перельман的元素的生物吸

表 5.7 元素的亲生物标度$|\Phi_M|$[60]

金属元素	z/r	x	$\|\Phi_M\|$
Ca(2+)	2.02	1.0	0.08
Li(+)	1.67	0.9	0.08
Be(2+)	1.48	0.9	0.1
Sr(2+)	1.77	1.0	0.17
Rb(+)	1.33	0.9	0.28
K(+)	0.75	0.8	0.32
Zn(2+)	2.7	1.5	0.48
Na(+)	1.05	0.9	0.54
Mg(2+)	3.03	1.2	0.57
Cr(3+)	2.56	1.6	0.81
Co(2+)	2.7	1.7	0.83
Fe(3+)	4.66	1.8	0.98
Ni(2+)	2.74	1.8	1.15
Cu(2+)	2.5	2	1.55
Pb(2+)	1.57	1.8	1.8
Hg(2+)	1.82	1.8	1.9
Ti(4+)	5.9	1.6	2.53
Al(3+)	6	1.5	2.82

表 5.8 元素生物吸收序列与$|\Phi_M|$值[6]

		生物吸收系数			
		$10\times n$	n	$0.n$	$\leqslant 0.0n$
强度的	文献[3]	Ca、K、Mg、Na、Sr、Zn			
	$\|\Phi_M\|<0.6$	Ca、K、Mg、Na、Sr、Zn、Ba、Rb			
中度的	文献[3]		Fe、Cu、Ni、Co、Ba、Rb、Hg		
	$0.6<\|\Phi_M\|<1.6$		Fe、Cu、Ni、Co、Cr		
微度的	文献[3]				Al、Ti、Pb、Cr
	$\|\Phi_M\|>1.6$				Al、Ti、Pb、Hg

收系列相比较，可以发现，$|\Phi_M|<0.6$的元素为生物强烈吸收元素，$|\Phi_M|>1.6$为生物弱吸收元素，介于两者之间的为中等吸收元素（表5.8），与A.Л.Перельман的计算结果基本上是一致的。

（四）生物选择吸收元素的某些基本规则

近代生物无机化学的研究，较深刻地揭示了生物选择性地吸收无机元素，尤其是金属元素的某些基本法则。通常人们对这样的问题很感兴趣。生物体系的某一类功能为什么需要特定的元素或化合物？例如，对于维生素B_{12}和依赖维生素B_{12}所进行的酶反应，为什么唯一地需要钴？为什么不可以是铁或铜？为回答此类问题，生物无机化学的研究向人们展示了下列几条基本原理，这就是：（1）丰度规律；（2）效率规律；（3）基本匹配规律。

1. 丰度规律　丰度规律是，当一种功能可以由两个或更多的实体来完成的情况下，生物体将利用含量更丰富、更易获得的那一个。前几节中所述生物体所不可缺少的元素都是原子序小于34的较轻元素（碘和锡例外），就在于较轻的元素在环境中含量较高。大多数生物体利用钙的碳酸盐和磷酸盐作为外壳和骨骼材料，无疑这与碳酸钙的难溶性质有关，可是锶的碳酸盐也难溶，并且可以代替钙化合物，但是由于钙的丰度大于锶，所以生物体选择了钙，而未选择锶，这方面的一个有趣的例外是海生动物放射虫，它们壳外壳都是由硫酸锶或二氧化硅构成的。放射虫未能利用含量更丰富的钙，也许由于钙化合物不能满足它们的某种特殊需要。再如，大多数锌酶里的Zn（Ⅱ）可以由Co（Ⅱ）代替而不会丧失催化活性，即锌和钴可以相互代替。但由于地壳和海水中锌的含量更丰富，所以生物体选择了锌而未选择钴。

2. 效率规律　效率规律认为生物体将选择吸收对生命功能有更高效率的元素，只要它可以容易得到。例如，黄素氧化还原酶与铁氧化还原酶作为电子载体有类似的功能，在多数情况下可以交替使用。但是由于黄素氧化还原酶的效率较低，在通常情况下都是铁氧化还原酶起作用，只有在缺铁介质中生长的一些微生物才存在黄素氧化还原酶的合成。

3. 基本匹配规律　基本匹配规律可以陈述为：某种无机元素（通常是某种金属元素）被选择，是因为它具有某种基本能力或可以执行所要求的某种功能。也就是说，某种元素（或某几种元素）本能地与某种特殊功能匹配。兹举二例。例1，众所周知，相当多的生物利用钙化合物作为外层的保护材料，而硅藻这一重要的生物，则在海水中硅比钙及锶含量更少的情况下选择硅作为它们的外壳（所有其他海藻都不具有无机材料组成的外壳）。据研究，这是由于这种外壳对硅藻的生存有利。二氧化硅外壳具有较透明的性质，既能保护了硅藻，又不妨碍其吸收阳光维持光合作用。例2，前面已提到维生素B_{12}选择钴，而未选择其他金属也是由于这个原因。研究表明，要完成维生素B_{12}的催化功能，其被选择的金属应具有下列性质：（1）能很容易地得到三个连续的氧化态，如在水溶液中具有Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ三个氧化态；（2）最低的氧化态应具有很高的亲核性；（3）中间氧化态应可能具有一个未配对电子。在第三个要求中，暗示着这些催化剂金属离子的最低氧化态应具有d^8或d^{10}的电子构型。Fe（0），Co（Ⅰ），Ni（0）和Cu（Ⅰ）均可满足这个要求。但Fe（0）和Ni（0）在自然界中不易获得，尤其是在水介质中只剩下Co（Ⅰ）和Cu（Ⅰ）。而Cu（Ⅰ）不是特别亲核的，Cu（Ⅱ）也不易得到。这样就只有Co（Ⅲ）/Co（Ⅱ）/Co（Ⅰ）体系能完全满足这些要求。从而解释了为什么钴是唯一能够与这种环境相匹配的元素。

四、生命元素的分类

现代地球化学的理论概括之一是，戈德施密特所提出的著名的元素地球化学分类。他把地球上的全部元素分成五类：（1）亲铁元素，（2）亲铜元素，（3）亲石元素，（4）亲气元素，（5）亲生物元素。每一类元素相应地集中在地球的某一圈层内。对前四类元素已在第一章中作了介绍。所谓亲生物元素是，指在地球演化的最近阶段集中到有机体中的那些元素。戈氏最初提出的亲生物元素主要包括：C、H、O、N、P、S、Cl、I、B、Ca、Mg、K、Na、V、Mn、Fe、Cu。从这里可以看到，亲生物元素具有大大不同于前四类元素的一系列特征，即：

（1）前四类元素中的每一类，在化学性质（如与氧、硫、铁的关系）和物理性质（如原子容积、电子壳构造等）上均大致相同，而亲生物元素类各元素之间，在性质上差别悬殊，如氮和铁。

（2）虽然有不少元素同时存在于两类或三类中，但显然，前四类中的每一类，均具有独特的为各自所固有的元素，如银、铱、铑仅存在于亲铁类元素中，铜、铅、锌仅存在于亲铜类元素中，硅和铝是典型的亲石元素，氮和惰性元素是典型的亲气元素，而亲生物元素类并不具有仅为它自己所固有的元素。

（3）前四类元素各集中分布于地球的某一圈层内。而亲生物类元素并非如此，如在海鞘纲生物的血液中钒的浓度较高，但钒并不分布在所有有机体内，也就是说，在亲生物元素中有一些分布于所有活有机体内，有一些则仅仅分布于一定类别的活有机体内。

由上可知，同为亲生物元素，但其在生物圈和活有机体组成中所起的作用并不相同，应该根据这些作用对组成生命的元素作进一步的划分。

Б.Б.Полынов（1948）首先进行了这种划分。他认为，植物有机体在吸收水分的同时，必然会吸收溶解于水中的任何元素。按此，他把组成活有机体的元素分为两大类四小类：

活质元素
- 有机发生元素
  - 1）绝对有机发生元素
  - 2）专有有机发生元素
- 混杂元素
  - 3）生态（地方）混杂元素
  - 4）绝对混杂元素

绝对有机发生元素，指所有有机体生活所必需的元素。专有有机发生元素，指仅为某几类有机体生活所必需的元素。绝对混杂元素，指生命不需要它们，但因它们存在于外界溶液中，不可避免地为有机体所吸收的元素。生态（地方）混杂元素，指仅存在于局部环境中，为少数生物被动地吸收的元素。在Б.Б.Полынов最早划分的绝对有机发生元素中，只包括了八种元素：H、C、O、N、P、S、K、Mg，甚至没有包括Ca和Fe。他指出，有证据表明，存在着根本不需要Ca和Fe的有机体，如С.П.Костычев指出的，某些完全不需要存Ca的真菌和В.О.Калиненко指出的，某些可以在没有铁的情况下生存的细菌，Б.Б.Полынов所列出的专有有机发生元素和生态混杂元素的范围非常广泛。有些元素可以同时在于上述几种类别中。如有机化合物中的碳显然是绝对有机发生元素，但某些有机体石灰质骨骼中的碳则属于专有有机发生元素，又如Ca是绝大部分有机体生活所必需的，属于专有有

机发生元素，但石灰质土壤上生长的植物中所含的过量钙，则属于生态混杂元素。表5.9列举了Б.Б.Полынов（1956）所作的生物圈元素的尝试性分类。

最近十多年来，R.A.Horne进行了较多的工作，在他1969年提出的分类方案中，根据元素为生命过程所需要的程度，将组成生命的元素分为生命必需元素、可能的必需元素和可能的

表 5.9 生物圈元素分类的尝试

按在地壳中的原子含量排列的元素	符号	克拉克值	有机发生元素		混杂元素		附注
			Ⅰ——绝对有机发生元素	Ⅱ——专有有机发生元素	Ⅲ——生态混杂元素	Ⅳ——绝对混杂元素	
1.氧	O	49.43*	+	+	+	−	在没有列入本类的元素中，有氢、惰性气体、铜和氧应属于绝对混杂元素。同时还有稀土族（镧系）元素、银、金和铝应属于生态混杂元素
2.氢	H	1.00	+	+	+	−	
3.二氧化硅	SiO_2	55.70	−	+	+	−	
4.铝	Al	7.45	−	−	+	−	
5.钠	Na	2.40	−	+	+	+	
6.镁	Mg	2.35	+	+	+	−	
7.钙	Ca	3.25	−	+	+	−	
8.铁	Fe	4.20	−	+	+	−	
9.钾	K	2.35	+	−	−	−	
10.碳	C	0.35	+	+	+	−	
11.钛	Ti	0.61	−	−	+	−	
12.氯	Cl	0.20	−	+	+	+	
13.氟	F	0.08	−	+	+	−	
14.磷	P	0.12	+	+	+	−	
15.氮	N	0.04	+	−	−	−	
16.硫	S	0.10	+	+	+	−	
17.锰	Mn	0.10	−	+	+	−	
18.锂	Li	0.005	−	−	−	+	
20.钒	V	0.02	−	+	+	−	
21.锶	Sr	0.035	−	+	+	−	
22.硼	B	0.01	−	+	+	−	
23.镍	Ni	0.02	−	−	+	−	
24.钡	Ba	0.05	−	−	+	−	
25.锌	Zn	0.02	−	+	+	−	
27.铜	Cu	0.01	−	+	+	−	
28.铷	Rb	0.008	−	−	−	+	
36.溴	Br	0.001	−	+	+	−	
58.碘	I	1×10^{-4}	−	+	+	−	

* 同硅结合的氧未计算在内。

非必需元素（指尚未发现其在生命过程中有特殊功能的元素）三大类（表5.10，R.A.Horne，1969）。

与此同时，他还提出了另一分类方案，把生命元素分为：第一类为基本结构元素，主要指由H、C、O元素，也指N、P、S元素；第二类为官能团元素，主要包括N、H和O，也包括C、S、P；第三类指所有其他元素，包括各种微量元素和作为催化剂的元素。但他指出，这一分类方案的不能令人满意之处是，在这一分类中同一种元素被划归为不止一个类别。因此，他又提出了一个方案，把生命元素分为：构成生命体质的元素、构成生物体液的

表5.10 化学元素在生命过程中的作用

生命过程必需的元素，
H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, I
生命过程中可能的必需元素，
Al, Ti, As, Sn, Pb
生命过程中可能的非必需元素，
He, Li, Be, Ne, A, Sc, Cr, Ga, Se, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, Xe, Cs, Ba, La,
稀土元素，Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Bi, Po, Ar, Rn, Fr, Ac, Th, Pa, U

元素和构成生物骨骼的元素（图5.10，R.A.Horne，1969）。这一分类与其说是化学分类，不如说是形态分类。这一分类的优点是，将碱金属(Na、K)、碱土金属（Ca、Mg）以及Si在生命过程中的作用明显地反映出来。这说明，构成地壳的主要元素对生命过程也有较大意义。

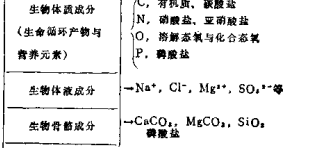


图 5.10 海洋生物物质组成

五、元素在生物体内的功能和分布

在上节中，实际上已同时讨论了常量元素在生物体中的功能。本节着重讨论与生物体和人体健康密切有关的微量元素的功能。

目前认为，对有机体必需的主要元素有C、O、N、H、Ca、S、P、Na、K、Cl、Mg等11种。这些元素占人体干重的99.99%以上，其他元素含量甚微。低于体重0.01%的那些元素，称为微量元素。有些学者提出，在人的膳食或动物饲料中，每日摄入量少于100毫克者，称为微量元素。六十年代末，人们已经知道Fe、I、Cu、Mn、Zn、Co、Cr、Se、Mo等九种微量元素与机体生理活动有关，自从七十年代以来又增加了F、Si、Sn、V等四种，可能还有Ni、Br、Al、B。随着人类对自然界认识的深化，可以预期，能发现更多的微量元素与生物体和人体的生命活动有联系。微量元素与有机体的关系是现代生物学和医学，也是环境地球化学研究中为人们所重视的一个问题。

动物体和人体内的微量元素虽然为量甚少，但在生物化学过程中却起着关键性的作用。它们做为酶、激素、维生素、核酸的成分，维持生命的代谢过程。从某种意义上说，微量元素比维生素对有机体更为重要，因为有机体本身能制造维生素，而微量元素必须取自外界环境。微量元素的主要生理功能如下：

1. 在酶系统中起特异的活化中心作用 生物机体能完成难以进行的化学作用，特别是在能的生产与利用以及非常复杂的有机质的合成方面。生物机体在这方面的功能甚至使人类的

技术相形见绌。生物机体的这种功能，是靠叫做酶的催化剂来完成的。酶具有大而复杂的蛋白质结构。在几千种已知的酶中，大多数都含有一个或几个金属原子。失去金属，酶的活力就丧失或下降；获得金属，酶的活力就恢复。微量元素使酶蛋白的亚单位连结在一起，或把酶作用的化学物质结合于酶的活性中心。铁、铜、锌、钴、钼、锰等的功能在于，能和巯基、胺基、异吡、唑基、羧基、羟基、磷酸基等配位基相结合，形成络合物，存在于蛋白质的侧链上。金属都深嵌在蛋白质的结构里，结合牢固，键能很大，称为金属酶，具有特异的生理功能。另外还有一些含金属的蛋白质，金属离子与蛋白质呈共价配位结合，或离子配位结合。在这种情况下，金属离子的作用可能是维持蛋白质的适当结构，使化学作用分子与蛋白质结合，或是在化学作用分子被氧化或还原的反应中，给与或接受电子。表5.11（R.A. Horne，1978）列举若干结合金属的酶的生物功能。

2．在激素和维生素中起特异的生理作用　激素和维生素能调节人体重要的生理功能，在体液中只需要极小的浓度，或只供应极小的剂量就起重要作用。某些微量元素是激素或维生素的成分和重要的活性部分。甲状腺激素中的碘和维生素B_{12}中的钴，就是这种例子。

表 5.11　元素对植物的生理作用（山崎仔，1971）

大量元素	氢(H)　在叶绿体内分解水而获得	除制造淀粉、脂肪、蛋白质、细胞膜、纤维外，还能构成植物体之骨架
	碳(C)、氧(O)　由空气中的CO_2获得	
	氮(N)、硫(S)　除和C、O、H一起制造蛋白质、氨基酸外，还能在生理上制定重要的化合物	
	镁(Mg)　是叶绿素之成分，并参与植物体内磷酸之运转	
	钙(Ca)　参予细胞膜的形成，维持正常的原生质	
	钾(K)　参与光合作用，蛋白质之合成	
	磷(P)　在生理上形成重要化合物，并完成能量之传递	
微量元素	铁(Fe)　参与叶绿素之生成，并与植物体内之Cu、Mn起络抗作用	
	锰(Mn)　参与叶绿素之形成，光合作用，维生素C的合成	
	锌(Zn)　参与氨基酸之合成，叶绿素之生成	
	铜(Cu)　能协助叶绿体吸收CO_2，利用氨态氮	
	钼(Mo)　参与固着氮和维生素之生成	
	氯(Cl)　参与光合作用，有刺激作用	
	钴(Co)　能促进根瘤菌的固氮作用	
	硼(B)　能促进糖的运转、细胞分裂、植物体内钙的利用以及水分、碳水化合物、氮之代谢等	

表 5.12　若干结合金属的酶的生物功能

Ca	脂肪酶	脂肪的消化作用、脂肪的水解作用
Co	核糖核苷酸还原酶	DNA的生物合成
	谷氨酸脱变位酶	氨基酸的代谢
Cu	虫漆酶	酚的氧化
	酪氨酸酶	色素形成
	细胞色素氧化酶	末端的末端氧化酶
	抗坏血酸氧化酶	抗坏血酸氧化
	花青素	光合作用
Fe	—	光合作用
	琥珀酸脱氢酶	碳水化合物氧化
	过氧化物酶	有H_2O_2存在时的氧化剂
	过氧化氢酶	H_2O_2的分解
	脱氢酶	酵氧化

	细胞色素	电子转移
Mg	已糖激酶	磷酸盐转移
Mn	精氨酸酶	尿的形成
	羧化酶	丙酮酸盐代谢
Mo	黄质氧化酶	嘌呤代谢
	硝酸盐还原酶	硝酸盐利用
Zn	醇脱水酶	CO_2与pH调剂
	羧酸酶	蛋白质消化
	醇脱氢酶	醇的代谢

3. 输送普通元素　某些微量元素在体内有输送普通元素的作用。如铁是血红细胞色素的重要组分。血红素中的铁是氧的携带者，它把氧带到各组织和器官的细胞中去，供应代谢的需要。

4. 在遗传方面的作用　动物胚胎和植物种子内，比成熟的动、植物体内含有较多的微量元素。核酸是遗传信息的携带者，而核酸中含有相当多的铬、铁、锌、锰、铜、镍等微量元素。动物实验证明，这些微量元素可以影响核酸的代谢。所以在生命早期，亦即建立未来发展模式的时期，微量元素具有重大的影响，有可能在遗传中起某种作用。

微量元素在生物体内的分布极不均匀，有些元素具有固定的高浓度部位，例如甲状腺中的碘，红细胞内的铁，造血器官中的钴，脂肪组织中的钒，肌肉组织中的锌等，它们均为脏器的组分之一，具有重要的特异生理功能。

然而，微量元素对生物体与人体发挥有益作用，有一个严格的合适浓度范围，含量不同，其生物作用也不同。生物体对必需营养浓度的生物反应如图5.11所示。摄取不足会导致生长缓慢，摄入过多又会反过来引起中毒或死亡。对任何一个元素，有机体的合适浓度范围是较窄的，例如对家畜，必需元素需要量与最小中毒水平之间的典型比值为50左右（表5.13，Hoekstra，1972）。由此不难看出，确定人体必需微量元素需要量的范围是极为重要的。

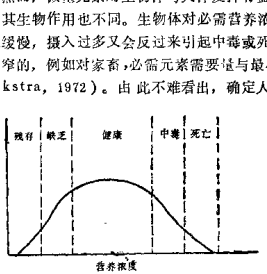


图 5.11　必需微量元素生物反应示意图[188]

表5.13　家畜的微量元素需要量和中毒水平

元　素	需要量 (ppm)	中毒水平 (ppm)	比　值
Fe	80	5000	1:63
Zn	50	2000	1:40
Mn	20	4000	1:200
Cu	60	250	1:47
Se	0.1	5	1:50

摄取过多或不足，都会破坏体内代谢平衡，从而发生生化演变，引起病患。

近年来随着测定方法和基础研究的进展，已经查明某些疾病与微量元素浓度变化的关系（表5.14）。已经肯定，动脉硬化及糖尿病的发病率与铬含量下降有关，原发性高血压与镉的平衡有关，心肌梗塞和锌有关，镉和汞分别是骨痛病和水俣病的病因因子。但总的来说，这方面的许多问题均需作深入的探讨。

表 5.14 部分疾病与微量元素浓度变化的关系[118]

疾病	样品	升高	减少
心肌梗塞	血清	Cu、Ni、Mn、Mo	Zn、Fe
肝脏病	肝、血清	Cu、Mn、Br	Zn、Fe
白血病	血清	Cu	Zn
何杰金氏病	血清	Cu	Zn
淋巴瘤	血清	Cu	
动脉硬化	组织(血清)	Cd、Co、Zn、Ca、/Zn	(Zn)
克山病	尿	Mo	
青光眼	血		Co
关节炎	头发	Mn	Cu、Zn
尿毒症	血清	Sr	Br、Rb
	肝	Mn、Sr、U Sn	Br、Rb
支气管癌	血清		Zn
胃癌	血		Se
胃癌	肉瘤	Fe、Mn、Zn、Cu	Co、Ni
肾癌	肾		Zn/Cu、Cd
	尿	Zn	Mo
	头发		Zn

参考文献

[1] Strahler, A.N.et al.1981, *Modern Physical Geography*。

[2] Перельман, А.И. 1965, Геохимия Эпигенетических Процессов, Издательство Недра.

[3] Horne, R.A.. 978, *The Chemistry of Our Environment*, Wiley-Interscience

[4] John W.Moore and E.A.Moore, 1976, *Environmental Chemistry*, Academic Press.

[5] Hamilton, E.I.1979, *The Chemical Elements and Man*, Charles C.Thomas Publisher。

[6] 曾北危, 1979, 环境化学与环境保护, 新南人民出版社。

[7] A.A.捌乌斯等, 1982, 环境地球化学, 科学出版社。

[8] 洪葆华, 生物地球化学过程中Φ(z/r,x)规律, 科学通报, 1984, No.15。

[9] Ochiai, 生物无机化学原理, 环境科学研究, 1982, No.1.

[10] В.В.波雷诺夫, 1985, 关于生物圈的元素在有机体进化中的作用问题, 生物地球化学省与植物-土壤元素交换, 科学出版社。

[11] 吴沈春主编, 1982, 环境与健康, 人民卫生出版社。

[12] Fergusson,J.E., 1982, *Inorganic Materials in the Biosphere*, in *Inorganic Chemistry and the Earth*, Pregamon Press。

[13] 郑俊法, 微量元素与人体健康, 自然杂志, 1(8), 503—507。

第6章　影响元素在环境中迁移的主要地球化学参数与外部条件

一、若干基本概念

（一）元素的化学性质与地球化学性质

元素的化学性质，是指元素在化学变化过程（化学反应）中所表现出来的性质。元素的地球化学性质，是指元素在自然界运动变化过程中所表现出来的性质。元素的化学性质与元素的地球化学性质，是两个既有联系，又有区别的概念。联系是指两者的一致性，因为元素在自然界中的迁移转化也是一种化学变化，也受元素化学性质的影响。此时元素的化学性质也就是地球化学性质。区别是指两者的不一致性，即化学性质相同的元素可以有不同的地球化学行为。此时元素的化学性质不同于其地球化学性质。兹举几例说明。以铀为例，从化学性质上看，铀可以以U^{2+}、U^{3+}、U^{4+}、U^{5+}、U^{6+}、U^{8+}等形式存在，而铀在自然界中，主要以U^{6+}和U^{4+}形式存在。所以，我们研究铀的地球化学性质，主要是研究U^{4+}和U^{6+}在自然界中的行为。铀在周期表上与钢、钍等同属锕系元素，而铀在地壳中的行为与钼近似，其与钼的近似性远大于其与钢、钍的近似性。又例如，硼在周期系中位于第三主族，按理，其性质与铝相似，然而硼在自然环境中的行为却与硫和氮相似。再如，锰在周期表中的位置由其最高价（正七价）所决定。我们在实验室和工业上所利用的锰主要是七价锰（$KMnO_4$），用作氧化剂。然而在自然界中并未发现过以七价状态存在的锰。环境中的锰主要是正二价和正四价。在周期系中，同一族元素的化学性质相近，而在自然界中的行为有时却有较大的区别，如氯与碘、铁与镍、钾与钠、铬与钼、硒与硫等。上述的例子充分说明，元素的化学性质不完全等同于元素的地球化学性质。本章的任务在于，在元素化学性质的基础上进一步研究元素的地球化学性质。

（二）什么是元素迁移，元素迁移的基本类型

元素迁移，是指元素在地表自然环境中空间位置的变动、存在形态的转化，以及由此引起的分散或富集过程。兹以汞在环境中的迁移为例予以说明。通过各种途径（如汞矿床的扩散、含汞三废排放和含汞农药施用等）进入环境的汞，由于种种原因，主要富集于水体沉积物中。元素汞由于比重大，不大溶于水，而在靠近排放处沉淀下来。二价汞离子能被水体底质和悬浮颗粒吸附，随它们一起沉淀下来。富集于沉积物中的各种形态的汞，都可以转化为无机二价汞（图6.1）。以后在微生物的作用下二价汞离子被甲基化，生成甲基汞与二甲基汞。甲基汞溶于水中，进一步被藻类、鱼类和其他水生生物富集。二甲基汞则通过挥发作用扩散到大气中去。然而，它们在大气中是不稳定的，在酸性条件下与在紫外光照射下，二甲基汞将分解为甲基汞，并随降雨落到附近的水体或地面。假如它转变为元素汞也可随降雨

一起落下，或参加全球性的元素汞蒸汽循环（图6.2）。

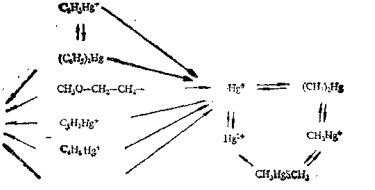


图 6.1 汞化合物在环境中的转化

由此例不难看出，化学元素在地表自然环境中的迁移，包括空间位置的移动和存在形态的转化两个方面。在许多情况下这两者是同时发生的，尤其是存在形态的转化必然伴随着空间位置的移动。正如恩格斯所指出的："一切运动都是和某种位置变动相联系的"。正是从这个含义上，某些学者把元素及化合物的形态转化也视为迁移。

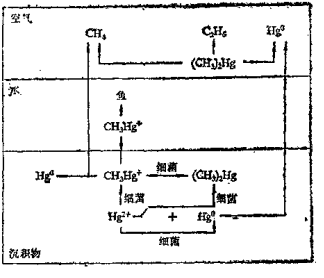


图 6.2 汞化合物在环境中的迁移

元素在自然环境中的迁移，按物质运动的基本形态，可分为机械迁移、物理化学迁移和生物迁移三种方式。

机械迁移，指元素及化合物被机械搬运。根据搬运营力可进一步区分为：（1）水的机械迁移作用（如元素及化合物在水体中的扩散作用和被水流搬运）；（2）气的机械迁移作用（指元素及化合物在大气中的扩散作用和被气流搬运）；（3）重力的机械迁移作用（如元素汞由于比重大而沉淀）。

物理化学迁移，指元素以简单的离子、络离子或可溶性分子的形式，在环境中通过一系列的物理、化学作用，如溶解-沉淀作用、氧化还原作用、水解作用、络合与螯合作用、吸附-解吸作用等所实现的迁移。物理化学迁移也可进一步区分为，水的物理化学迁移作用（指在水的介质中所实现的物理化学迁移）和气的物理化学迁移作用（指在气的介质中所实现的物理化学迁移）。从地球化学角度来看，物理化学迁移是元素及化合物在环境中迁移的最重要的形式。这种迁移的结果，决定了元素在环境中的存在形式、分散和富集状况。

生物迁移是指，元素通过生物体的吸收、代谢、生长、死亡等过程所实现的迁移。这是一

种非常复杂的迁移形式，与各生物种、属的生理、生化、遗传和变异等作用有关。某些生物对环境中的元素有选择吸收和积累作用。生物通过食物链对某些元素的积累放大作用，是生物迁移的一种重要形式。

在本章中主要讨论元素在地表环境中的物理化学迁移过程。

（三） 元素在地表环境中迁移的特点

化学元素在地表环境中的迁移，不同于地壳内部，具有以下一些特点：

（1）地表环境是地球内能和外能（太阳能）的交锋地带，外能处于绝对优势地位。由于外能的分布有周期性、地带性和地区性，所以地表条件下化学元素迁移的过程，具有明显的周期性、地带性和地区性。化学元素的迁移过程，随不同地区的自然地理条件变化的而有所差异。如潮湿炎热地带的元素迁移过程，显著地不同于干旱寒冷地带的元素迁移过程。

（2）地球表面环境是水以气态、液态、固态三种状态同时存在的地带，而以液态为主，水在大气圈与岩石圈上部进行着不断的循环，因此在这里，主要进行着以淋溶和淀积为主要过程的化学元素的水迁移过程。

（3）地球表面是生物有机体活动的场所。因而在这里进行着，以有机质的形成和分解为内容的物质的生物小循环过程。生物体的化学组成受环境化学条件的控制，而生物的遗传性和生物循环本身，又给地表环境中元素的迁移过程以巨大影响。

（4）地表具有高低起伏的地貌条件，因而在这里进行着，以化学元素按地貌部位的重分配和重组合为中心的物质的地质大循环过程。

（5）地表是人类生存和居住的场所，因而在这里进行着人类活动影响下的化学元素的迁移过程。人类对矿产资源的开发利用和化学物品的合成过程，以及由此产生的环境污染影响，均属于此类过程。

二、影响元素在环境中迁移的主要地球化学参数

元素在自然环境中的迁移受到两方面因素的影响，一是元素的地球化学性质，二是由区域地质地理条件所控制的环境的地球化学条件。

在不少地球化学文献中，将元素自身的地球化学性质，称之为元素的地球化学参数，是指决定元素地球化学性质与行为的一些最基本的，与原子的电子层结构有关的内在因素。其中有些可以给出定量的数据，便于在分析研究问题时进行对比。不同学者提出的参数是多种多样的，如电离势、亲合能、电负性、离子类型、化学键、原子价、原子和离子的半径、离子密度、离子极化、配位数、离子电位及化合物的溶解度，等等。在这里，我们选择其最主要的参数加以介绍。

（一）化合物的化学键类型与元素迁移

化合物的晶格结构及其物理和化学性质，决定于原子之间的化学键类型。当相互作用的原子之一，给予另一个原子一个或几个电子时，失去电子的原子变为阳离子，获得电子的原子变成阴离子。靠阴、阳离子的正、负电荷间的库伦引力而构成的化合物，称为离子键化合物（如NaCl晶体）。形成离子键化合物的两个原子，在化学性质上往往有显著差别。

当相互作用的原子彼此化学性质的差别不很大时，就形成共价键。这时不发生电子从一个原子向另一个原子的传递，而是价电子形成电子对，处于两个原子的作用圈中。如果两个原子相同，或在化学性质上彼此差别很小，则电子对同等程度地属于两个原子。这样的共价键称为非极性键。许多双原子分子，如H_2，Cl_2，F_2等，均具有这样的键。

当形成的电子对被某一原子强烈吸引而靠近该原子，但又达不到产生离子的程度，在这种情况下就产生另一种共价键。这种共价键称为极性键，如CO_2和H_2O等。极性键是离子键与非离子键之间的过渡类型。

在讨论化学键极性大小时，常引用电负性的概念。所谓电负性，是指原子在分子中吸引电子能力大小的比较值。通常取锂的电负性为 1 作为比较基准。元素的电负性列于表6.1中（А.И.Перельман, 1965）。

表 6.1 元素的电负性表

Ⅰ₄	Ⅱ₄	Ⅲ₃	Ⅳ₃	Ⅴ₃	Ⅵ₃	Ⅶ₃	Ⅷ	Ⅰ₃	Ⅱ₃	Ⅲ₄	Ⅳ₄	Ⅴ₄	Ⅵ₄	Ⅶ₄	O
H															He
2.1															—
Li	Be									B	C	N	O	F	Ne
1.0	1.5									2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	—
Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.9	1.2									1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	—
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.8	1.0	1.3	1.6	1.6	2.2	1.5	1.8	1.7	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8	—
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	M	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.8	1.0	1.2	1.5	1.6	1.8	1.9	2.2	2.1	2.0	1.8	1.7	1.5	1.8	1.9	2.1	2.5	—
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.7	0.9	1.1	1.4	1.5	1.7	1.9	2.0	2.1	2.3	2.3	1.9	1.8	1.8	1.8	2.0	2.2	—
Fr	Ra	Ac															
0.7	0.9	1.1															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4	1.2	1.1	1.2
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	My		
1.4	1.7	1.9	1.1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3					

原子的电负性愈高，其吸引电子的能力愈强。电负性愈低的原子愈难接收电子。因此当电负性相差较大的原子相互作用时，电负性高者形成阴离子，而电负性低者成为阳离子。它们之间形成典型的离子键。如果这种相互作用的原子的电负性相近时，则它们对于参加相互作用的电子的吸引力接近，在这种情况下形成共价键化合物。

在地表自然界中，最常见的金属卤化物为典型的离子键化合物（如NaCl,其电负性Na为0.9，Cl为3.0）。而组成重金属硫化物的元素（其电负性S为2.5，Cu为1.9，Fe为

1.8，Ni为1.8，Pb为1.8，Hg为1.9等），其电负性很接近，故形成以共价键为主的化合物。

不同键性的化合物，具有不同的迁移能力。在共价键化合物中，各分子处于分子晶格的各个结点上。在分子内原子之间的键是共价键，但在各分子之间，则是由较弱的分子间引力联结的。为了破坏分子晶格，只需要耗费较小的能量。所以具有分子晶格的物质，较易转变为液态和气态。如CO_2、HCl、H_2O、H_2S及大多数有机化合物（例如烃）的晶格都是分子晶格。所有这些化合物，都具有较低的熔点和沸点。如CO_2和H_2S等在地表条件下易于进行气迁移。

在离子键化合物中，各离子处于离子晶格的各个结点上。由于阴、阳离子之间的静电吸力很强，这种键比分子间力要牢固得多。所以离子键化合物很稳固，为了破坏它必须耗费较大的能量。具离子晶格的物质，其熔点和沸点均较高。这类物质难于进行气迁移。但离子键化合物在具极性键的水中易于离解，变成能自由移动的水合阳离子和水合阴离子。这种性质有利于元素在地表条件下的水迁移。在无机自然界中，离子键化合物占有很大的比重。

许多具共价键的金属硫化物溶解度一般均较低，不利于进行水迁移（如FeS_2）。但在富氧的地表水中，当其转变为离子键化合物时（如$FeSO_4$），溶解度大增，易于进行水迁移。

许多络合物是与配位键相联系的（配位键也是共价键，但电子对是由相互化合的其中的一个原子提供的）。在地表自然环境中，络合物对化学元素的迁移起着重要的作用。例如，铁、钛、锆、铀、锡、钒、银、金等元素，在中性水溶液中呈不活泼的简单阳离子，一般不参与地球化学迁移。因为这些元素的盐类易于水解，沉淀出难溶的氢氧化物、难溶的盐类（如AgCl）或自然元素（如金和银），不易进行水迁移。但假如这些阳离子形成为络离子，在大多数情况下溶解度较高，具有较大的迁移能力。如氯化钠溶液与难溶的氯化银作用，即可形成$Na[AgCl_2]$络合物，银可以$[Ag\ Cl_2]^-$的形式进行迁移。

$$NaCl + AgCl \longrightarrow Na[AgCl_2]$$

在自然环境中，有多种多样的络合物，除无机络合物外，还存在着许多有机络合物。在自然环境中，由于络合物的形成，大大扩展了元素的迁移范围。

（二）原子价与元素迁移

元素的原子价愈大，就形成愈难溶解的化合物，在自然环境中的迁移能力也就愈低。一价碱金属的化合物（NaCl，Na_2SO_4等）通常是易溶的。二价的碱金属则形成较难溶解的化合物。在这方面，比较一下Na_2CO_3、Na_2SO_4（易溶）和$CaCO_3$、$CaSO_4$（难溶）就够了。三价的金属如Al、Fe的化合物更难溶解。阴离子也有同样的规律性。在离子化合物中，三价的阴离子PO_4^{3-}产生的化合物，比二价阴离子SO_4^{2-}和一价阴离子Cl^-产生的化合物更难溶。

同一化学元素不同价的离子，其化学性质和迁移能力也不相同。三价铁在环境中的行为同铝、铬相似，其特点是迁移能力低。二价铁具有较高的迁移能力。它在化学性质上与三价铁不同，而与钙及其他二价离子更为相似。三价钒同五价钒，二价硫同六价硫，四价铀同六价铀，其在环境中的性质和迁移能力均有显著差别。

（三） 原子半径、离子半径与元素迁移

原子半径和离子半径是元素的重要地球化学特征。按热力学观点，原子或离子在化合物晶格里形成一个磁场。这个磁场有一定的范围，就像一个不可压缩的小球一样。这个范围的半径就称为原子半径或离子半径。在这里，我们所说的不是原子或离子的真正半径(根据晶体构造而计算出的半径)，而是指原子或离子在周围的原子或离子相互影响下，所表现出来的作用范围，即有效半径。

原子或离子半径以埃（Å）为量度单位。已经查明，同一元素不同电价的离子半径不同。从原子或离子的构造中很容易理解，离子半径因负电荷增加而趋于增大，因正电荷之增加而趋于减小（图6.3）。阴离子的半径通常大于阳离子的半径。晶格的类型、特别是配位数之值，也对离子的大小有所影响。在金属晶格中测出的是金属原子半径，而离子半径是在离子晶格中测出的。复杂离子(如SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、PO_4^{3-}、UO_2^{2+}等)的半径一般较大，往往不成球形，因而应该说，它们具有好几个半径（图6.4）。在表6.2、表6.3中，分别列举了各元素的原子半径和离子半径（А.И.Перельман，1965）。

关于把离子看成是不可压缩球体的概念是有条件的。晶体内的每个离子都处在其他离子的电场中。由于电荷重心发生位移，离子就不再成球形即离子被“极化”（图6.5与图6.6，А.И.Перельман，1965）。离子半径愈大及电荷愈小，就愈易被极化，阴离子十分符合这个条件。负二价硫离子发生极化特别强烈，而一系列阳离子则有极化邻近阴离子的巨大能力。特别是带18电子层的阳离子（铜、银等）比邻近阴离子极化的能力更大。

原子半径和离子半径的概念，在地球化学的发展中起了重大作用。用它可解释关于矿物和岩石中元素分配的许多事实，特别是类质同象现象。在接近矿物熔点的高温条件下，当离子半径相差20—30%时，仍然存在着类质同象置换的可能性，而在地表条件下，类质同象置换仅在离子半径差别不超过10—15%时才有可能，因此在地表低温条件下，类质同象置换的可能性大大减少。另外，表生带特有的氧化反应可改变元素的原子价，因而也改变了元素的半径值。例如，在橄榄石和其他岩浆矿物中，镁与铁、钴易于进行类质同象置换。但在岩石风化过程中，铁和钴从二价变为三价其离子半径同时变小，便不能与镁进行类质同象置换。

在地表条件下，离子被胶体吸附的能力受离子半径的影响。胶体对同价离子的吸附力，随离子半径的增大而增大。例如，在碱金属中、其吸附力顺序为：Li^+（0.68埃）<Na^+(0.98埃)<K^+(1.33埃)<Rb^+(1.49埃)<Cs^+(1.65埃)。另外，相互化合的离子的半径差别愈小，其离子化合物愈稳固。如Ba^{2+}、$Pb^{2+}$$Sr^{2+}$、(其离子半径为1.29埃、1.26埃、1.16埃)与SO_4^{2-}半径为2.95埃）均形成难溶化合物，不利于进行水迁移。由于Mg^{2+}的半径（0.66埃）与SO_4^{2-}的半径差别很大，故形成的$MgSO_4$溶解度很大，有利于进行水迁移。

（四） 离子电位与元素迁移

阳离子的电荷（原子价）与其半径之比$\left(\frac{z\text{（电价）}}{r\text{（半径）}}\right)$，在地球化学上被称之为离子电位（J），这是一个能很好地阐明元素迁移特征的重要的地球化学参数。用它可说明元素生成水化阳离子、络阴离子和不溶性氢氧化物的能力。

表 6.2 原子半径

ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ			ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
H																	He
0.46																	1.22
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1.55	1.13											0.91	0.77	0.71			1.60
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
1.89	1.60											1.43	1.34	1.30			1.92
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
2.38	1.97	1.84	1.46	1.34	1.27	1.30	1.26	1.25	1.24	1.28	1.39	1.39	1.39	1.48	1.60		1.98
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
2.48	2.15	1.81	1.60	1.45	1.39	1.36	1.34	1.34	1.37	1.44	1.56	1.66	1.58	1.61	1.70		2.18
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
2.68	2.21	1.87	1.59	1.46	1.40	1.37	1.35	1.35	1.38	1.44	1.60	1.71	1.75	1.82			
Fr	Ra	Ac															
2.80	2.35	2.03															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1.83	1.82	1.82		1.81	2.02	1.79	1.77	1.77	1.76	1.75	1.74	1.93	1.74
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		
1.80	1.62	1.53	1.50	1.62									

表 6.3 离子半径

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
H 1⁻,1.36 1⁺,0															He 0,1.22
Li 1⁺,0.68	Be 2⁺,0.34									B 3⁺(0.20)	C 4⁺,0.16 4⁻(2.60)	N 5⁺,0.15 3⁻,1.48	O 2⁻,1.36	F 1⁻,1.33	Ne 0,1.60
Na 1⁺,0.98	Mg 2⁺,0.74									Al 3⁺,0.57	Si 4⁺,0.39	P 5⁺,0.35 3⁻,1.86	S 2⁻,1.82 6⁺,(0.29)	Cl 1⁻,1.81 7⁺,(0.26)	Ar 0,1.92
K 1⁺,1.33	Ca 2⁺,1.04	Sc 3⁺,0.83	Ti 4⁺,0.64 3⁺,0.89 2⁺,0.78	V 5⁺,0.4 4⁺,0.61 3⁺,0.67	Cr 6⁺,0.35 3⁺,0.64 2⁺,0.83	Mn 7⁺,(0.46) 4⁺,0.52 3⁺,0.70 2⁺,0.91	Fe 3⁺,0.67 2⁺,0.80	Co 3⁺,0.64 2⁺,0.78	Ni 2⁺,0.74	Cu 2⁺,0.80 1⁺,0.98	Zn 2⁺,0.83	Ga 3⁺,0.62	Ge 4⁺,0.44 2⁺,0.64	As 5⁺,(0.47) 3⁻,1.91 3⁺,0.69	Se 6⁺,0.35 4⁺,0.69 2⁻,1.93	Br 7⁺,(0.39) 1⁻,1.96	Kr 0,1.98
Rb 1⁺,1.49	Sr 2⁺,1.20	Y 3⁺,0.97	Zr 4⁺,0.82	Nb 5⁺,0.68 4⁺,0.67	Mo 6⁺,0.65 4⁺,0.68	Tc 4⁺,0.6	Ru 4⁺,0.62	Rh 4⁺,0.6 3⁺,0.75	Pd 4⁺,0.64	Ag 1⁺,1.13	Cd 2⁺,0.99	In 3⁺,0.92	Sn 4⁺,0.67 2⁺,1.02	Sb 5⁺,0.62 3⁺,2.08 3⁺,0.90	Te 6⁺,(0.56) 4⁺,0.89 2⁻,2.11	I 7⁺,(0.50) 1⁻,2.20	Xe 0,2.18
Cs 1⁺,1.65	Ba 2⁺,1.38	La 3⁺,1.04 4⁺,0.90	Hf 4⁺,0.87	Ta 5⁺,(0.66)	W 6⁺,0.65 4⁺,0.68	Re 6⁺,0.52 4⁺,0.65	Os 4⁺,0.65	Ir 4⁺,0.64	Pt 4⁺,0.64	Au 1⁺,(1.37) 3⁺,1.12	Hg 2⁺,1.12	Tl 1⁺,1.49 3⁺,1.05	Pb 2⁺,1.76 4⁺,0.78	Bi 5⁺,(0.74) 3⁺,2.13 3⁺,1.20	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
	2⁺,1.44	3⁺,1.11															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3⁺,1.02 4⁺,0.88	3⁺,1.00	3⁺,0.99	3⁺,(0.98)	3⁺,0.97	3⁺,0.97	3⁺,0.94	3⁺,0.89	3⁺,0.88	3⁺,0.86	3⁺,0.85	3⁺,0.85	3⁺0.81	3⁺0.80

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md
4⁺,0.95 3⁺,1.08	5⁺,0.91 4⁺,0.91 3⁺,1.08	6⁺,0.89 4⁺,0.89 3⁺,1.04	7⁺,0.88 4⁺,0.88 3⁺,1.02	6⁺,0.86 4⁺,0.86 3⁺,1.01	6⁺,0.85 4⁺,0.85 3⁺,1.00						

注：1.(　　)中的数字为计算出的半径值；2.对于惰性气体，则为原子半径值。

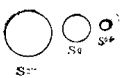


图 6.3 价数对原子大小的影响

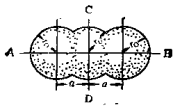


图 6.4 氧铀根离子的形状和大小（И.Липилив）
铀的半径r_u是1.40埃，氧的半径r_o是1.32埃AB是氧铀根的轴



图 6.5 离子在晶体中的极化作用

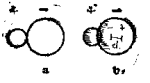


图 6.6 两种离子的相互作用
a：未考虑极化效应；b：已考虑极化效应

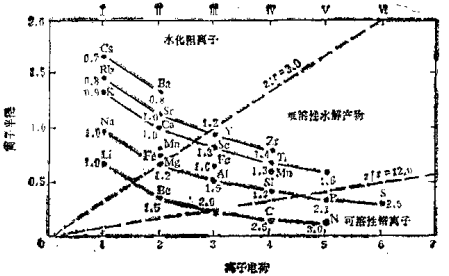


图 6.7 离子半径与离子电荷间的关系对生成水化阳离子、不溶性氢氧化物和可溶性络阴离子的影响

根据离子电位大小，可将周期表上各周期元素分为三个区域(图6.7, R.W.Raiswell)。当离子电位大于3时，阳离子表面的静电引力不能克服水分子中氢原子对氧原子的引力，此时阳离子表面的静电引力只能克服水分子之间的分子力，与偶极性的水分子结合，生成水化阳离子(图6.8a)。当离子电位介于3—12之间时，阳离子能把水分子中的氧原子拉向阳离子方面，从而削弱水分子中氧和氢之间的键，使水分子中的一个氢进入溶液，同时自身生成不溶

性氢氧化物（图6.8b）。当离子电位大于12时，阳离子对水分子中氧的吸引力，大到足以使水分子中的两个氢进入溶液，而自身生成稳定的络阴离子，使水溶液的酸度增高（图6.8c）。

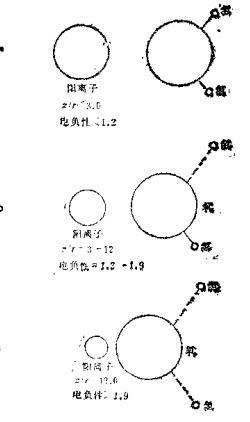


图 6.8 阳离子大小对其与水分子中的氧的结合力的影响

（五） 化合物的溶解度与元素迁移

对于元素在环境中的水迁移过程来说，化合物在水中的溶解度，是表示元素在自然环境中水迁移能力的最直接和最直观的指标。化合物的溶解度大者，其水迁移能力大，溶解度小者，水迁移能力小。化合物在水中的溶解度，除决定于化学键类型、离子半径、电价等外，还与外部条件——温度、压力、水的密度、pH和E_h等有密切关系。

如前所述，离子键化合物通常比共价键化合物易溶。对离子键化合物来说，溶解度是随着离子半径的增大和电价的减少而增加的。另外，相互化合的离子半径差别愈小，其离子化合物愈牢固，即越难溶解。所以，Ba^{2+}、Pb^{2+}、Sr^{2+}（其半径分别为1.29，1.2和1.10埃）与SO_4^{2-}（R_i=2.95埃）和CrO_4^{2-}（R_i=3.00埃）形成难溶的化合物，其中以硫酸钡最难溶。Mg^{2+}的离子半径R_i=0.65埃，所以$MgSO_4$也就易于溶解。

溶解度还决定于温度，SiO_2和某些卤化物的溶解度随温度升高而增加（А.И.Перельман，1965）。O_2、CO_2等气体的溶解度随温度升高而降低。多年冻土带的低温决定了O_2与CO_2在那里的溶解度较炎热地区为高。溶解度还决定于压力。压力增高，溶解度增大。

这里要指出，在化学上把溶解度小于1×10^{-3}克/升的化合物称为难溶化合物，而从地球化学角度来看，元素在水中的这一含量，根据其克拉克值，既可以说是高溶解度，又可说是低溶解度。例如Fe的克拉克值为4.65%，其在天然水中含1.14×10^{-4}克/升，与岩石中的重量相比，其含量是低的，可以说它是低溶解度；而U的克拉克值$=3.10^{-4}$%，当其在水中含$1\times10^{-3}-1\times10^{-4}$克/升时，可以称其为是高溶解度，说明它易于从岩石中进入水中。Ni、Co、Cu、Mo在水中含$n\times10^{-6}$克/升，这不仅因为它们的溶解度低，而且它们的克拉克值亦低。克拉克值大的元素在水中的低含量说明其溶解度低（如Al、Fe、Ti）；稀有元素的低含量，不仅因为溶解度低，也因为克拉克值低；Li、Rb、Cs、Se、Br、I等在水中含量很低，不是因为其化合物的溶解度低（它们是易溶盐类）而是因为其克拉克值低。

三、环境的酸碱条件与元素迁移

在前节中讨论了元素的固有性质，特别是原子电子层的构造所产生的各种性质对元素迁移的影响。在下两节中，讨论环境的物理化学条件（酸碱条件和氧化还原条件）对元素迁移的影响。

（一）天然水的酸碱度

绝大多数天然水中氢离子数量不大，但对化学元素的水迁移过程有重大影响。

大家知道，由于水的离解，甚至在纯水中也存在着氢离子。

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

这一作用很微弱，在纯水中$[H^+]=10^{-7}$克离子/升通常用pH表示，纯水的pH＝7。

其实在作为复杂溶液的天然水中，氢离子的浓度并不决定于水分子本身的离介，而主要地决定于CO_2与HCO_3^-及CO_3^{--}离子间的数量对比关系，另外也稍受其他离子的影响。

H_2CO_3在水中依下式离解：

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$

按质量作用定律：

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_1$$

$$[H^+] = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} \times K_1$$

这就是说，水中的$[H^+]$与CO_2的含量成正比，与HCO_3^-的含量成反比。因此，当水中溶有CO_2时，pH值一般较小，而当CO_2自水中逸出时，pH值增大。

通常在不含盐的水中，由于溶解了CO_2，所以水呈酸性反应。如在蒸馏水中，当它与空气中的CO_2相平衡时，其中溶解的CO_2为6×10^{-4}克/升即$1.36\times10^{-5}M$。

$$\because \quad [H^+][HCO_3^-] = [H_2CO_3] \times K_1$$

$$[H^+]^2 = [H_2CO_3] \times K_1$$

$$\therefore \quad [H^+] = \sqrt{[H_2CO_3] \times K_1} = \sqrt{3\times10^{-7}\times1.36\times10^{-5}} = 2\times10^{-6}$$

$$\therefore \quad pH = 5.7$$

将水置于CO_2气体中，可以得到pH的最低值，约为2.8。事实上，当温度为0℃，CO_2的分压为一个大气压时，CO_2在蒸馏水中的溶解度等于3.35克/升或为0.076克分子/升。因此可以得到与上面相近的pH值。

$$[H^+] = \sqrt{0.076\times3\times10^{-7}} = 1.51\times10^{-3}$$

$$pH = 2.82$$

在一般情况下，CO_2的分压很难达到上述数值，同时由于天然水中有HCO_3^-，因此，水的pH值总是大大地高于2.82。

另外，如大家所知，当水中存在过量的CO_2时，将促进$CaCO_3$的溶解。因此，水中的$[H^+]$不仅与CO_2，HCO_3^-和CO_3^{--}有关，而且也与Ca^{++}有关。

$$H_2CO_3 + CaCO_3 = Ca^{++} + 2HCO_3^-$$

HCO_3^-可进一步离解：

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_2 = 4.01 \times 10^{-11} \qquad (6\text{-}1)$$

$CaCO_3$的溶度积为：

$$[CO_3^{2-}][Ca^{++}] = S_{CaCO_3} = 3.6 \times 10^{-9} \qquad (6\text{-}2)$$

解以上两方程式，则得：

$$\frac{K_2}{S_{CaCO_3}} = \frac{[H^+]}{[HCO_3^-][Ca^{++}]}$$

$$[H^+] = \frac{K_2}{S_{CaCO_3}} \cdot [HCO_3^-][Ca^{++}]$$

根据上式可以计算天然水的pH值。

当H_2CO_3，HCO_3^-，CO_3^{2-}之间达到平衡时，计算出来的pH值如下图（图6.9，O.A.Алекин，1952）。

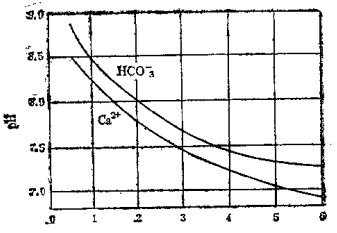


图 6.9 当Ca^{++}和HCO_3^-的溶度积等于3.6×10^{-9}时，河水中pH值与HCO_3^-和Ca^{++}含量间的关系曲线

由图6.9中可以看到，当HCO_3^-含量由1毫克当量（61毫克/升）增到6毫克当量（366毫克/升）时，pH值由8.44降低到7.20。当HCO_3^-含量进一步增加时（这在天然水中很少见到），pH值就降低得很慢了。而当HCO_3^-的含量减少到低于1毫克当量时，pH值就急剧地增高，可是，当HCO_3^-含量相当小而pH值又很高时，碳酸平衡系统是相当不稳定的。因为在该条件下，水中平衡CO_2的含量仅为0.34×10^{-5}克分子，这一数值显著地小于该条件下与空气中CO_2平衡时所应有的含量（1.34×10^{-5}克分子）。此时就会自空气中吸收CO_2，而使水中的pH值降低。

因此对矿化度很低的水（HCO_3^-含量小于1毫克当量）来说。pH>8.5是不稳定的。这样高的pH值一般仅见于夏季的白天，此时水生生物强烈地吸收CO_2的需要，以进行光合作用。

当HCO_3^-的含量为1.05毫克当量/升（假如Ca^{++}为0.8毫克当量/升，Mg^{++}为0.2毫克当

量/升）和pH=8.4时，碳酸系统最为稳定，此时，水中的H_2CO_3与空气中的CO_2相平衡。

当HCO_3^-含量很低时，甚至水中H_2CO_3含量稍稍增加，就会降低pH值。例如，当CO_2含量为5毫克/升，HCO_3^-含量为30毫克/升时，pH值相应地为7.16；而当HCO_3^-含量为12毫克/升时，pH值就减低为6.76。

在个别情况下（如矿坑水和硫化物氧化带中的水），铁盐的水解作用对水的pH值也有影响：

$$FeSO_4+2H_2O=Fe(OH)_2+2H^++SO_4^{2-}$$

此外，有机酸的离解对那些含有大量腐殖质的水的pH值有很大影响。

因而，含有亚铁盐的沼泽水具有较低的pH值，一般小于4.0。而对大多数天然水来说，其pH值一般变化于6.5—8.5之间。

含酸或含碱的工业废水排入水体后，在局部地段对水的pH值的影响也较大。

对工业废水和被工业废水严重污染的天然水来说。在实际工作中，除测定水的pH值外，还应测定水的酸度和碱度。这类水的酸度除由游离二氧化碳引起外，还由工业排放的游离无机酸（HCl，H_2SO_4等）或强酸弱碱盐等所引起。这类水的碱度，除由碱金属和碱土金属的酸式碳酸盐与碳酸盐所引起外，还由工业排出的游离碱（NaOH，KOH等）及硼酸盐与磷酸盐等所引起。这类水的酸度，可分为总酸度、强酸酸度与弱酸酸度。这类水的碱度，可分为总碱度、酸式碳酸盐碱度、碳酸盐碱度与氢氧化物碱度。其单位均以毫克当量/升表示。在实际工作中视需要可分别测定。

（二）土壤的酸碱度与pH值

土壤中的氢离子，一部分存在于土壤溶液中，一部分被土壤胶体所吸附。由土壤溶液中的氢离子形成的酸度，称为土壤的活性酸度。由吸附于土壤胶体上的氢离子所形成的酸度，称为土壤的潜性酸度。土壤的潜性酸度比活性酸度大千倍乃至万倍或十万倍以上。活性H^+与潜性H^+之间，并没有显明的界线，当活性H^+减少时，潜性H^+就出而补充，换句话说，活性H^+与潜性H^+之间保持一定的平衡状态。土壤的活性酸度用pH值表示，土壤的潜性酸度以毫克当量/100克土为单位表示。

土壤的活性酸度，主要由存在于土壤溶液中的各种弱酸（主要为有机酸，极少为无机酸）和弱酸强碱盐所引起。土壤中常见为有机酸有，草酸、丁酸、柠檬酸、乙酸和可溶性腐殖酸等。常见的无机酸有，碳酸、磷酸、硅酸等。常见的弱酸强碱盐有，碱金属与碱土金属的酸式碳酸盐与碳酸盐。

土壤的活性酸度，即土壤溶液的pH值，在很大的范围内变动，可由pH=3.0—3.5到pH=10—11。前者为在冰藓泥炭土和冰藓森林土残落物层所测得的数值，后者为在碱土中所测得的数值。绝大部分土壤的pH值介于4—8之间。

在一般情况下，土壤空气与土壤溶液中的CO_2含量对土壤溶液的pH有较大影响。与地面空气相比，土壤空气中CO_2含量相对较高。由于植物根的呼吸作用、微生物的生命活动以及有机物的分解与腐烂，都大大增加土壤空气中的CO_2含量。土壤空气中CO_2含量通常可达1—2%。砂性土壤施绿肥10天后，土壤空气中CO_2含量可达9—10%。土壤空气中的CO_2与土壤溶液中的CO_2处于平衡状态。在表6.4中（A.A.Роде，1955）我们列举了土壤空气中CO_2含量，和与其相平衡的土壤溶液中CO_2的含量，及该溶液在18℃时的pH值。

表 6.4 土壤空气与溶液中CO_2含量与pH值的关系[19]

空气中CO_2含量(容积百分数)	溶液中CO_2含盐(克/升)	溶液的pH	空气中CO_2含量(容积百分数)	溶液中CO_2含量(克/升)	溶液的pH
0.03	0.00054	5.77	3.00	0.05400	4.72
0.30	0.00540	5.22	10.00	0.17870	4.45
1.00	0.01780	4.99	100.00	1.78700	3.93

由表可知，在土壤空气中仅CO_2含量一项发生的变化（通常由0.03%至5%），就能使土壤溶液pH值的变化大于一个单位，即，使氢离子浓度的改变大于10倍。

当土壤溶液中有$CaCO_3$存在时，pH值便大大增高。表6.5（A.A.Роде, 1955）列举了在不同的CO_2浓度下，有碳酸钙存在时，土壤溶液中$CaCO_3$浓度与pH值的关系。

表 6.5

土壤空气中CO_2含量(容积%)	溶液中$CaCO_3$含量(克/升)	溶液的pH	土壤空气中CO_2含量(容积%)	溶液中$CaCO_3$含量(克/升)	溶液的pH
0.00	0.137	10.23	1.00	0.2106	7.47
0.03	0.0627	8.48	10.00	0.4689	6.80
0.30	0.1380	7.61	100.00	1.0577	6.13

由表6.5可知，假定空气中不含CO_2，在纯水中溶解的$CaCO_3$可使水溶液的pH值高到10.23。在空气中CO_2的平均含量为0.03%（容积%）时，溶解于水中的$CaCO_3$可使水溶液的pH值降到8.48。在土壤空气中CO_2的含量范围内，含碳酸钙土壤的pH值变动范围在7.5至8.5之间。

如果土壤中有碳酸氢钠，尤其是有碳酸钠存在时（这种情况发生于碱土中），土壤溶液的pH值能增高到11。

我国西北和华北的有灰性土壤的pH值多高于8.0，华北褐色土的pH值在7.0—7.5之间，华南黄壤与红壤的pH值通常在4.5—5.5之间。

（三）环境的酸碱性对元素迁移的影响

环境的酸度和碱度，对自然环境中化学元素的迁移有重大影响。大多数化学元素，在强酸性环境中，形成易溶性化合物，有利于元素的迁移；而在中性环境中，则形成难溶性的化合物，不利于元素的迁移。某些元素的化合物，在pH9—10的碱性环境中也是易溶的。

当研究化合物在环境中的迁移转化时，必须考虑环境的pH值。因为在不同的pH条件下，同一元素有着不同的迁移距离与强度。酸性与弱酸性水（pH＜6），有利于钙、锶、钡、镉、铜、锌、镉、三价铬、二价铁、二价锰与二价镍的迁移。在碱性水中（pH＞7），上述元素的大多数迁移较弱，而六价铬、硒、钼、五价钒、砷是移动的。

表6.6（А.И.Перельман, 1965）列举了金属氢氧化物从其盐类的稀溶液中开始沉淀的pH值，及氢氧化物的溶度积。氢氧化物的沉淀作用，一般是在pH值比开始沉淀时的pH高0.5—1.5个单位时发生的。因此，确切的说，应为沉淀作用的pH范围。如对$Mg(OH)_2$来说，其沉淀作用的pH是10.5—11，对$Ni(OH)_2$来说是6.7—8，对$Al(OH)_3$来说，是4.1—

表 6.6 氢氧化物从盐的稀溶液中沉淀的pH与氢氧化物的溶度积（25℃）

氢氧化物	pH	溶度积	金属（离子）在饱和溶液中的浓度									
			pH=11		pH=10		pH=9		pH=8		pH=7	
			摩尔离子/升	克/升	摩尔离子/升	克/升	摩尔离子/升	克/升	摩尔离子/升	克/升	摩尔离子/升	克/升
$Sn(OH)_4$	2	1×10^{-57}	1×10^{-45}	1.2×10^{-43}	1×10^{-44}	1.2×10^{-42}	1×10^{-43}	1.2×10^{-41}	1×10^{-42}	1.2×10^{-40}	1×10^{-41}	1.2×10^{-39}
$Zr(OH)_4$	2	8×10^{-53}	8×10^{-41}	7.3×10^{-39}	8×10^{-40}	7.3×10^{-38}	8×10^{-39}	7.3×10^{-37}	8×10^{-38}	7.3×10^{-36}	8×10^{-37}	7.3×10^{-35}
$Th(OH_4$	3.5	2.1×10^{-50}	1×10^{-38}	2.3×10^{-36}	1×10^{-37}	2.3×10^{-35}	1×10^{-36}	2.3×10^{-34}	1×10^{-35}	2.3×10^{-33}	1×10^{-34}	2.3×10^{-32}
$Cr(OH)_3$	—	2.5×10^{-31}	2.5×10^{-19}	1.5×10^{-17}	2.5×10^{-18}	1.5×10^{-16}	2.5×10^{-17}	1.5×10^{-15}	2.5×10^{-16}	1.5×10^{-14}	2.5×10^{-15}	1.5×10^{-13}
$Sc(OH)_3$	0.9	4×10^{-31}	4×10^{-19}	4.9×10^{-17}	4×10^{-18}	4.9×10^{-16}	4×10^{-17}	4.9×10^{-15}	4×10^{-16}	4.9×10^{-14}	4×10^{-15}	4.9×10^{-13}
$Fe(OH)_3$	2.48	4×10^{-38}	4×10^{-26}	2.2×10^{-24}	4×10^{-25}	2.2×10^{-23}	4×10^{-24}	2.2×10^{-22}	4×10^{-23}	2.2×10^{-21}	4×10^{-22}	2.2×10^{-20}
$Ga(OH)_3$	3.5	5×10^{-37}	5×10^{-25}	3.5×10^{-23}	5×10^{-24}	3.5×10^{-22}	5×10^{-23}	3.5×10^{-21}	5×10^{-22}	3.5×10^{-20}	5×10^{-21}	3.5×10^{-19}
$Al(OH)_3$	4.1	1.9×10^{-33}	1.9×10^{-21}	1.3×10^{-19}	1.9×10^{-20}	1.3×10^{-18}	1.9×10^{-19}	1.3×10^{-17}	1.9×10^{-18}	1.3×10^{-16}	1.9×10^{-17}	1.3×10^{-15}
$In(OH)_3$	3.7	1×10^{-33}	1×10^{-21}	1.1×10^{-19}	1×10^{-20}	1.1×10^{-18}	1×10^{-19}	1.1×10^{-17}	1×10^{-18}	1.1×10^{-16}	1×10^{-17}	1.1×10^{-15}
$Cr(OH)_3$	5.3	7×10^{-31}	7×10^{-19}	3.6×10^{-17}	7×10^{-18}	3.6×10^{-16}	7×10^{-17}	3.6×10^{-15}	7×10^{-16}	3.6×10^{-13}	7×10^{-15}	3.6×10^{-12}
$Ti(OH)_4$	1.4—1.6	1×10^{-29}	1×10^{-17}	4.8×10^{-15}	1×10^{-16}	4.8×10^{-14}	1×10^{-15}	4.8×10^{-13}	1×10^{-14}	4.8×10^{-12}	1×10^{-13}	4.8×10^{-11}
$Bi(OH)_3$	4.5	1×10^{-30}	1×10^{-18}	2×10^{-16}	1×10^{-17}	2×10^{-15}	1×10^{-16}	2×10^{-14}	1×10^{-15}	2×10^{-13}	1×10^{-14}	2×10^{-12}
$Sn(OH)_2$	3.0	1×10^{-27}	1×10^{-15}	1.2×10^{-13}	1×10^{-14}	1.2×10^{-12}	1×10^{-13}	1.2×10^{-11}	1×10^{-12}	1.2×10^{-10}	1×10^{-11}	1.2×10^{-9}
$Sc(OH)_3$	4.9	1×10^{-27}	1×10^{-15}	4.5×10^{-13}	1×10^{-14}	4.5×10^{-12}	1×10^{-13}	4.5×10^{-11}	1×10^{-12}	4.5×10^{-10}	1×10^{-11}	4.5×10^{-9}
$Hg(OH)_2$	7.0	3×10^{-26}	3×10^{-14}	6×10^{-12}	3×10^{-13}	6×10^{-11}	3×10^{-12}	6×10^{-10}	3×10^{-11}	6×10^{-9}	3×10^{-10}	6×10^{-8}
$Y(OH)_3$	6.8	1×10^{-24}	1×10^{-12}	8.9×10^{-11}	1×10^{-11}	8.9×10^{-10}	1×10^{-10}	8.9×10^{-9}	1×10^{-9}	8.9×10^{-8}	1×10^{-8}	8.9×10^{-7}
$La(OH)_3$	8	1×10^{-23}	1×10^{-11}	1.4×10^{-9}	1×10^{-10}	1.4×10^{-8}	1×10^{-9}	1.4×10^{-7}	1×10^{-8}	1.4×10^{-6}	—	—
$Be(OH)_2$	5.7	1×10^{-19}	1×10^{-7}	9×10^{-6}	1×10^{-8}	9×10^{-5}	1×10^{-7}	9×10^{-4}	1×10^{-6}	9×10^{-3}	1×10^{-5}	9×10^{-2}
$Ni(OH)_2$	6.7	8.7×10^{-19}	8.7×10^{-7}	5×10^{-5}	8.7×10^{-8}	5×10^{-4}	8.7×10^{-9}	5×10^{-3}	8.7×10^{-7}	5×10^{-2}	8.7×10^{-6}	5×10^{-1}
$Cu(OH)_2$	5.4	1.6×10^{-19}	1.6×10^{-7}	1×10^{-5}	1.6×10^{-8}	1×10^{-4}	1.6×10^{-9}	1×10^{-3}	1.6×10^{-7}	1×10^{-2}	1.6×10^{-6}	1×10^{-1}
$Zn(OH)_2$	6.2	4.5×10^{-17}	4.5×10^{-5}	2.9×10^{-3}	4.5×10^{-6}	2.9×10^{-2}	4.5×10^{-7}	2.9×10^{-1}	4.5×10^{-6}	2.9×10^{0}	4.5×10^{-5}	2.9×10^{1}
$Fe(OH)_2$	5.5	4.8×10^{-15}	4.8×10^{-3}	2.7×10^{-1}	4.8×10^{-4}	2.7×10^{0}	4.8×10^{-5}	2.7×10^{1}	4.8×10^{-4}	2.7×10^{2}	4.8×10^{-3}	2.7
$Pb(OH)_2$	6.0	7×10^{-16}	7×10^{-4}	1.4×10^{-2}	7×10^{-5}	1.4×10^{-1}	7×10^{-6}	1.4×10^{0}	7×10^{-5}	1.4×10^{1}	7×10^{-4}	—
$Co(OH)_2$	6.8	1.3×10^{-15}	1.3×10^{-3}	7.6×10^{-2}	1.3×10^{-4}	7.6×10^{-1}	1.3×10^{-5}	7.6×10^{0}	1.3×10^{-4}	7.6×10^{1}	1.3×10^{-3}	7.6
$Mn(OH)_2$	9.0	4.0×10^{-14}	4×10^{-2}	2.2×10^{-0}	4×10^{-3}	2.2×10^{1}	4×10^{-4}	2.2×10^{2}	4×10^{-3}	2.2	4	—
$Cd(OH)_2$	6.7	2.3×10^{-14}	2.3×10^{-2}	2.6×10^{-0}	2.3×10^{-3}	2.6×10^{1}	2.3×10^{-4}	2.6×10^{2}	2.3×10^{-3}	2.6	—	—
$Mg(OH)_2$	10.5	5×10^{-11}	5×10^{-5}	1×10^{-3}	5×10^{-4}	1×10^{-2}	5×10^{-5}	1	—	—	—	—
$AgOH$	9.0	2×10^{-8}	2×10^{-2}	2.1×10^{-1}	2×10^{-3}	2.1×10^{0}	2×10^{-3}	2.1×10^{1}	2.1×10^{-1}	2.1	2×10^{-1}	—
$Ce(OH)_3$	7.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Nd(OH)_3$	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$UO_2(OH)_2$	4.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NbO_2OH	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

续 表

氢氧化物	金属（离子）在饱和溶液中的浓度									
	pH=6		pH=5		pH=4		pH=3		pH=2	
	摩尔离子/升	克/升	摩尔离子/升	克/升	摩尔离子/升	克/升	摩尔离子/升	克/升	摩尔离子/升	克/升
$Sn(OH)_4$	1×10^{-15}	1.2×10^{-10}	1×10^{-14}	1.2×10^{-9}	1×10^{-13}	1.2×10^{-8}	1×10^{-12}	1.2×10^{-7}	1×10^{-11}	1.2×10^{-6}
$Zr(OH)_4$	8×10^{-18}	7.3×10^{-13}	8×10^{-17}	7.3×10^{-12}	8×10^{-16}	7.3×10^{-11}	8×10^{-15}	7.3×10^{-10}	8×10^{-14}	7.3×10^{-9}
$Th(OH)_4$	1×10^{-18}	2.3×10^{-13}	1×10^{-17}	2.3×10^{-12}	1×10^{-16}	2.3×10^{-11}	1×10^{-15}	2.3×10^{-10}	1×10^{-14}	2.3×10^{-9}
$Co(OH)_2$	2.5×10^{-19}	1.5×10^{-14}	2.5×10^{-18}	1.5×10^{-13}	2.5×10^{-17}	1.5×10^{-12}	2.5×10^{-16}	1.5×10^{-11}	2.5×10^{-15}	1.5×10^{-10}
$Sb(OH)_3$	4×10^{-18}	4.9×10^{-13}	4×10^{-17}	4.9×10^{-12}	4×10^{-16}	4.9×10^{-11}	4×10^{-15}	4.9×10^{-10}	4×10^{-14}	4.9×10^{-9}
$Fe(OH)_3$	4×10^{-12}	2.2×10^{-7}	4×10^{-11}	2.2×10^{-6}	4×10^{-10}	2.2×10^{-5}	4×10^{-9}	2.2×10^{-4}	4×10^{-8}	2.2
$Ga(OH)_3$	5×10^{-13}	3.5×10^{-8}	5×10^{-12}	3.5×10^{-7}	5×10^{-7}	3.5×10^{-6}	5×10^{-4}	3.5×10^{-3}	5×10^{-1}	35
$Al(OH)_3$	1.9×10^{-9}	5.1×10^{-6}	1.9×10^{-8}	5.1×10^{-5}	1.9×10^{-7}	5×10^{-4}	—	—	—	—
$In(OH)_3$	1×10^{-8}	1.1×10^{-7}	1×10^{-6}	1.1×10^{-6}	1×10^{-5}	1.1×10^{-5}	—	—	—	—
$Cr(OH)_3$	7×10^{-7}	3.6×10^{-5}	7×10^{-6}	3.6×10^{-4}	5×10^{-5}	3.6	—	—	—	—
$Ti(OH)_4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Bi(OH)_3$	1×10^{-6}	2×10^{-4}	1×10^{-5}	2×10^{-3}	—	—	—	—	—	—
$Sn(OH)_4$	1×10^{-11}	1.2×10^{-6}	1×10^{-10}	1.2×10^{-5}	1×10^{-9}	1.2×10^{-4}	1×10^{-8}	1.2×10^{-3}	1×10^{-7}	1.2×10^{-2}
$Sc(OH)_3$	1×10^{-9}	4.5×10^{-5}	1	0.1	—	—	—	—	—	—
$Hg(OH)_2$	3×10^{-10}	6×10^{-5}	3×10^{-9}	6×10^{-4}	3×10^{-8}	6×10^{-3}	3×10^{-7}	6×10^{-2}	3×10^{-6}	6
$Y(OH)_3$	1	89	—	—	—	—	—	—	—	—
$La(OH)_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Be(OH)_2$	1×10^{-6}	9×10^{-3}	1×10^{-5}	9	—	—	—	—	—	—
$Ni(OH)_2$	8.7×10^{-3}	5×10^{-1}	8.7×10^{-2}	50	—	—	—	—	—	—
$Ca(OH)_2$	1.6×10^{-2}	1×10^{-1}	1.6×10^{-1}	10	—	—	—	—	—	—
$Zn(OH)_2$	4.5×10^{-7}	29	—	—	—	—	—	—	—	—
$Fe(OH)_2$	4.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Pb(OH)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Co(OH)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Mn(OH)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Cd(OH)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Mg(OH)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$AgOH$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Ce(OH)_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Nd(OH)_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$UO_2(OH)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NbO_2OH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

6.5，等等。

在自然环境中，金属沉淀时，可能发生较稳定的胶体溶液，从而提高了元素的迁移能力。吸附作用、络离子的形成及其他现象，可能对元素的迁移产生重大修正。尽管如此，关于“沉淀pH”的资料仍然是有用的。

在实际情况中，我们可以看到，金属氢氧化物的沉淀条件远不是一致的。例如当pH=4时，Fe^{+++}在水中的浓度仅为2×10^{-8}克/升。但我们可以看到，在硫化矿床氧化带的强酸性水中，在pH＜4时，铁即以氢氧化物的形态沉淀，形成褐铁矿。CO^{3+}、Cr^{3+}、Bi^{3+}、Sn^{2+}、Th^{4+}、Zr^{4+}、Ti^{4+}、Sb^{3+}、Sc^{3+}仅出现于地壳中少量的强酸性水中。因此，这类阳离子易于从一般天然水中沉淀下来，仅具有低的迁移能力。反之，Ni^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}、Ag^{+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Y^{3+}、La^{3+}甚至在pH＝8时，也可以大量地存在于水中(Ni^{2+} 9.3×10^{-3}克/升，$Co^{2+}1.5\times10^{-2}$克/升，$Zn^{2+}2.9\times10^{-3}$克/升，$Ag^{+}2.1$克/升，Cd^{2+} 2.2克/升，$Pb^{2+}8.7\times10^{-1}$克/升等)。但由于天然水中这些元素的含量一般均很低，所以其氢氧化物也不沉淀，因此，对于这些元素来说，pH似乎没有直接影响。这些元素的沉淀，与形成其他不溶性化合物（磷酸盐、砷酸盐、碳酸盐等）有关，pH对这些金属的影响仅仅是间接的。当然，在矿床地段及某些污染极严重地段，水中的金属浓度特别高，也不排除有某些氢氧化物的沉淀作用。

Na、K、Ca、Rb、Cs、Sr等元素，在自然环境中不形成氢氧化物，对其沉淀来说，水的pH值也只具有间接意义。

因此，把天然水的pH当作一个金属迁移因素来评价时，有必要区别对待，要考虑该元素的氢氧化物的溶解度及其在天然水中的含量。对很多稀有金属来说，或者对轻污染与一般污染地段来说，水中金属的含量是很少的，pH在氢氧化物沉淀中的作用不大，因为这些金属在水中的浓度，低于其氢氧化物沉淀后仍留在溶液中的含量（表6.5）。

四、环境的氧化-还原条件与元素迁移

氧化作用与还原作用是自然环境中普遍存在的现象，在天然水、土壤及底泥的化学反应与生物化学反应中占着极重要的地位，对元素在环境中的迁移及存在形态有重要影响。

（一）自然环境中氧化还原作用概述

1．自然环境中物质的氧化态与还原态　在自然环境中，由于氧化还原作用的结果，使一部分物质主要呈氧化态存在，另一部分物质呈还原态存在。自然环境中的无机物质如风化壳、土壤和沉积物中的矿物质即主要为氧化态。自然界中的有机物质（动、植物残体及其分解的中间产物）为还原态。

自然环境中的无机部分：风化壳、土壤、底泥中的矿物质主要来源于各种火成岩的风化产物。其主要成分为石英和长石等。在这些矿物形成的时候，它们的成分是完全氧化了的。因此，它们中的元素存在形式大都为氧化态。当然地表的无机物质中也有某些元素，以还原态存在，但就总体看，处于还原态的种类是不多的。

自然环境中的有机部分，主要来自绿色植物，绿色植物的生成借助于光合作用。

$$6CO_2+6H_2O+2822\ 焦 \xrightarrow{光\ 叶绿素} C_6H_{12}O_6+6O_2$$

在光合作用中，含氧化合物一方面释放出氧，并同时加入了氢，所以，是一个还原过程。这一过程决定了有机物质是以还原态而存在。

自然环境中，处于氧化态的无机物质在适当条件下可以被还原。高价的铁、锰就是可以被还原的主要物质，而处于还原态的有机物质，在适当的条件下也可以被氧化。

由此可见，在自然环境的物质组成中，同时存在着氧化态和还原态的成分。这些化学形态不同的成分，在适当的条件下，可以改变其原有形态，如此，就构成了自然环境中经常存在的氧化还原作用的基础。

2. 自然环境中的氧化剂与还原剂　在氧化还原反应中得到电子的物质叫氧化剂，失去电子的物质叫还原剂。因此，作为氧化剂的必须是本身吸引电子的能力较强，能从其他物质中夺取电子的物质。对于单质来讲，必然是非金属，而不是金属。周期表右上侧的活泼非金属如F_2、Cl_2、Br_2、I_2、O_2等都是强氧化剂，对化合物来讲，其中必然包括有容易从高价转变为低价元素的原子。例如，由表6.7可见，硫的各价化合物中，作为强氧化剂的必然是正六或正四价的H_2SO_4、H_2SO_3，而不是H_2S。

表 6.7　硫的不同价态化合物的氧化还原性质

硫的化合价	−2	0	+4	+6
化合物或单质	H_2S	S	H_2SO_3	H_2SO_4
化学性质	还原剂	还原剂 氧化剂	氧化剂 还原剂	氧化剂

作为还原剂的必然是本身容易失去电子的物质，对单质来讲，必然是活泼金属而不是非金属。周期表左上侧的碱金属和碱土金属（镁、Ca、Sr、Ba）及Zn、Al等都是还原剂。对化合物来讲，其中必然包含有容易从低价转变为高价元素的原子，如上所述，在硫的各价化合物中，作为还原剂的必然是H_2S（硫的最低价化合物）。

在自然环境中，最重要的氧化剂是大气圈和水圈的自由氧，其次是三价铁、四价锰、六价的硫、铬、钼及五价的氮、钒、砷等。自然环境中最主要的还原剂是二价铁、负二价硫及许多有机化合物。另外二价锰、三价铬、三价钒等也都是自然界中的还原剂。

同一种元素既可以是氧化剂又可是还原剂。主要决定于环境条件和离子化程度，如三价铁为氧化剂，二价铁为还原剂，四价锰为氧化剂，二价锰为还原剂。

下面分别谈一谈自然环境中最主要的氧化剂与还原剂：游离氧、有机质与铁、锰等在自然环境氧化还原中的巨大作用。

氧是组成地壳的最主要成分，占地壳总重量的47%左右，氧被牢固地固定在岩石圈的氧化物和含氧酸盐中，或较松地被固定在水中，或以自由状态存在于大气圈和地表水中。显然，这些普遍存在的氧必然与其他物质发生密切的相互关系。

事实上，氧参与地表绝大部分物质的氧化还原反应。在地球化学上，通常根据是否存在游离氧，把环境分为氧化环境和还原环境。氧化环境指大气圈、土壤和水体中含有游离氧的

部分，不含游离氧或含氧极少的部分称为还原环境（如富含有机质的沼泽水、地下水及海洋深处）。在一般状况下，概略地以地下水面作为氧化环境和还原环境的分界面。

在自然环境中，有机质是还原过程的产物，它的分解过程是一个氧化过程。在游离氧存在的状况下（好气环境），有机质分解的最终产物为二氧化碳和水等氧化态产物，在无游离氧存在的状况下（如嫌气环境），有机质分解的最终产物为氢，H_2S、CH_4等还原态产物（如表6.8）形成还原环境。

铁和锰在自然环境氧化还原作用中，除自身积极地进行氧化还原反应外，对其他物质氧化还原作用的进行还起着一种催化剂的作用。如土壤和底泥中的有机质，只有当大气中的氧能够扩散到这些物质中，而同时又有Fe、Mn存在的情况下，才能被微生物迅速将其氧化为最后产物。

表 6.8 有机物在氧化环境与还原环境下的分解产物

有机质中的元素	氧化环境下的分解产物	还原环境下的分解产物
C	CO_2	CH_4, CO
N	NO_4^-, NO_3^-	N_2, NH_3, NO
S	SO_4^{2-}	H_2S
P	PO_4^{3-}	PH_3
Fe	Fe^{3+}	Fe^{2+}
Mn	Mn^{3+}	Mn^{2+}
Cu	Cu^{2+}	Cu^+

有人认为，在Fe、Mn存在的条件下，有机质在氧化过程中起连锁反应。在连锁反应中，大气中的氧氧化了Fe和Mn。这些氧化了的铁和锰又转而促进有机物质中C、N、S的氧化。在有机质被氧化的时候，Fe和Mn被还原。但在通气良好的条件下，它们又很快的为大气中的氧重新氧化。这一现象循环不已。因此，即使只有少量的铁、锰存在，却可引起大量有机物质的氧化。

铁、锰在土壤和底泥内氧化还原过程中这种特殊功能的保持，与活性Fe、Mn含量的适当比例有关，因Fe和Mn之间也有氧化还原作用。如果Mn量过多，Mn很容易把铁氧化，它可将铁全部氧化为高铁状态，使之沉淀而失去活性。反之，如果低铁过多，由于低铁对Mn的还原作用，也会使锰失去应有的功能。

植物生理学者曾观察到，Fe和Mn两者对大多数植物的营养是很重要的。其所以重要，并不是由于其绝对含量的多少，而是铁对锰的比例数。在少数植物中，为了维持一定的氧化还原平衡，Fe和Mn的比例必须在1.5—2.5之间。如果植物中Mn的数量不足，则低铁部分就会过高。而如锰的存在过多，则所有活性铁就会永远地保持在氧化状态，都对植物的生长发育不利。如有人指出，风梨的黄化病是过量Mn引起了铁不足所引起的。又如生长在美国宾夕尔法尼亚州的正常试验区的玉米，其叶中Fe与Mn的比例为1.23—2.0，而生长在其邻近强酸性试验区的发育不良的黄化玉米叶子中，其比例近于0.19。在土壤中Fe和Mn存在着类似的情况，如两者比例不适当，会妨碍土壤中正常氧化还原作用的进行。

（二）自然环境的氧化还原电位

元素的氧化还原能力通常以氧化还原电位表示。

在一个氧化还原反应系统中，既含有氧化剂也含有还原剂。因此，也就存在着放出电子与取得电子的趋势，这样，就产生了一个可以测量的电位，称为氧化还原电位。这个数值愈大，表明该体系内氧化剂的强度愈大。故又称之为氧化电位或氧化势。

一个体系的氧化还原电位，是设标准氢电极的电位为零（即设温度为25℃，溶液中氢离子的浓度为1克离子/升，氢气的压力为1个大气压时，$2H^+=H_2$体系的电位等于零）的情况下，所测得的某一体系的电位与标准氢电极电位的差值（代数值）。氧化还原电位与系统中氧化剂和还原剂的浓度有关，在25℃条件下，当二者的浓度相等（$1M$）时，所测得的电位称为该体系的标准电位（E_0）；当二者的浓度不相等时，则氧化还原电位的数值，可用经过彼得斯（Peters）修正过的能斯特（Nernst）公式计算：

$$E_h=E_0+\frac{RT}{nF}\ln\frac{[\text{氧化剂}]}{[\text{还原剂}]}$$

式中 E_h——某一体系的氧化还原电位，以伏特表示；

[氧化剂]——氧化剂的浓度（更准确些，活度）；

[还原剂]——还原剂的浓度（更准确些，活度）；

R——气体常数（等于8.313）；

T——绝对温度（273℃+t°）；

F——法拉第常数（等于96500库伦）；

n——由氧化态转变为还原态（或反之）时所得到（或放出）的电子数；

E_0——该体系的标准电位。

如将已知常数的数值代入上公式中，并将自然对数改为常用对数，则当$t=18$℃时，得

$$E_h=E_0+\frac{0.059}{n}\log\frac{[\text{氧化剂}]}{[\text{还原剂}]}$$

现以氧化还原体系$Fe^{3+}\rightleftharpoons Fe^{2+}$为例，说明上式的应用：

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.770+\frac{0.059}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

当$[Fe^{3+}]=[Fe^{2+}]$时，$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.770$

即该氧化还原体系的标准电位，如果$[Fe^{3+}]=0.1$克离子/升，$[Fe^{2+}]=0.01$克离子/升。

则：$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.770+\frac{0.059}{1}\log\frac{0.1}{0.01}$

$=0.770+0.059=0.828$伏。

上面所述的是指一个体系而言，如果溶液中不只是一个氧化还原体系，而有数个体系同时存在，则混合体系的电位值是在各个体系的电位数值之间，而接近于含量较高的体系的电位。但是如果某一体系的数量较其他体系高得很多，则混合体系的电位将几乎等于存在量较多的体系的电位。这一含量较多的体系称为“决定电位”的体系，因为它的氧化还原电位决定了全部混合体系的电位数值。

关于决定电位的体系可举一例：假定有两个不同的氧化还原体系，一体系为$Cu^{2+}\rightleftharpoons Cu^{+}$，$Cu^{2+}$及$Cu^{+}$的浓度分别为$0.00001N$及$0.0001N$，此一体系的电位为$E_h=344+59\log\frac{0.00001}{0.0001}=285$毫伏。另一体系为$Fe^{3+}\rightleftharpoons Fe^{2+}$，$Fe^{3+}$及$Fe^{2+}$的浓度分别为$0.001N$

及0.1N，此一体系的电位为$E_h=770+59\log\frac{0.001}{0.1}=652$毫伏。将含这两个体系的溶液各取一升混合在一起。因为两种溶液的电位数值不同，于是发生氧化还原反应。这种反应一直进行到两个体系达到同一共同的电位为止。这个共同电位的数值，可按体系$Fe^{3+}=Fe^{2+}$来考虑，将其数值算出。当Cu^+离子完全为Fe^{3+}离子所氧化时（$Fe^{3+}+Cu^+\rightleftharpoons Fe^{2+}+Cu^{2+}$），$Fe^{3+}$离子的浓度从0.001$N$降到0.0009$N$（0.001—0.001），而$Fe^{2+}$离子的浓度从0.1$N$增到0.1001$N$（0.1+0.0001）。此时，$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=770+59\log\frac{0.0009}{0.1001}=650$毫伏。可以看出，混合溶液的氧化还原电位将仅较原来体系$Fe^{3+}\rightleftharpoons Fe^{2+}$的电位减少2毫伏，即几乎与存在量较多的体系相等。因此，在上述的例子中，该混合体系的决定电位的体系，是原来存在量较多的$Fe^{3+}=Fe^{2+}$体系。

自然环境是一个由水、土、气、生物等环境要素组成的有结构的整体，也是一个由许多无机的和有机的单系统组成的复杂的氧化还原系统。在一般环境中，氧系统是“决定电位”系统。即该系统的氧化还原电位决定于天然水、土壤和底泥中的游离氧含量。在有机质积累的缺氧环境中，有机质系统是“决定电位”系统。如前所述，有机质是还原过程中的产物。它的分解是一个氧化过程，需要消耗大量氧。在通气良好的情况下，它彻底分解为二氧化碳和水等氧化态产物。在嫌气分解下往往形成一系列中间产物积累起来，而且它们的最终产物是氢、硫化氢和甲烷等还原态物质，形成还原环境。其实，说得更确切些，在自然环境中，决定电位的系统应该是氧系统和有机系统的综合。

除氧系统和有机质系统外，铁、锰是自然环境中分布相当普遍的变价元素。它们在自然环境物质的氧化还原中要起着重要的作用。至于其他微量的变价元素如铜、铅、锌、钒、铬及砷等，由于其量甚微，它们对环境中的氧化还原电位不可能起多大作用。相反地环境的氧化还原电位对他们的活动却有着决定性的影响。

自然环境的氧化还原电位，不仅决定于该系统氧化剂和还原剂的浓度，同时，也决定于溶液的pH值。因为，在很多系统中，氧化还原反应的进行有氢离子参加。$[H^+]$的浓度会影响反应物的离解程度。例如，在酸性溶液中，MnO_4^-依下述方程式变为Mn^{2+}离子：

$$MnO_4^-+8H^++5e=Mn^{2+}+4H_2O$$

在这种情况下，E_h值与H^+在溶液中的浓度有关。在能斯特公式中，H^+的浓度值应该在对应符号的分子中，其自乘系数等于反应方程式中H^+的系数。

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}=E_0+\frac{0.058}{5}\log\frac{[MnO_4^-][H^+]}{[Mn^{2+}]}$$

显然，在这里H^+浓度的改变，特别强烈地影响这一体系的E_h，因而影响到MnO_4^-的氧化强度，当氢$[H^+]$离子浓度增加时，其氧化强度迅速增大。

在许多氧化还原体系中，每降低一个pH值其E_h约增加60毫伏。也就是说，同一个氧化还原体系，其E_h值在碱性范围内将比在酸性范围内为低。但应该指出，E_h和pH的关系不是一个直线函数。pH值愈高，E_h所受pH的影响愈小。许多研究者所测得的两者相关数值多在53—100毫伏范围内。惟在实际工作中，常为方便起见，对所有情况都用一个简单的数值60毫伏表示（30℃时）。

自然环境各个部分的氧化还原电位，如图5.10所示。纯净的中性水的氧化还原电位介于

-0.41伏（$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$）与0.82伏（$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e$）之间。因此，在中性水溶液中，凡是$E_h$<$-0.41$伏的反应产物将为水所氧化，凡是$E_h$>$+0.82$伏的反应产物均为水所还原。所以它们都是不稳定的。$E_h$值为$+0.82$伏是水稳定的上界。$E_h$值为$-0.41$伏是水稳定的下界。在稳定上界附近是氧化环境，稳定下界附近是还原环境，介于二者之间为过渡环境。也有以地下水面上下界（E_h+0.2伏，pH=2.0和E_h=-0.2，pH=10的连线，即图中虚线）作为氧化还原环境的分界。

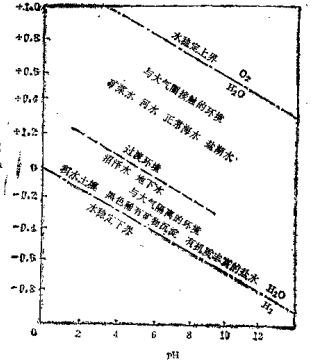


图 6.10 自然环境各部分在E_h-pH图中的相对位置

从上图以及前述的E_h和pH的关系中可以看到：

（1）物质在碱性条件下，比在酸性条件下更易被氧化。比如说，对二价锆变为三价锆来说，在强酸环境中必须在E_h>$+1.82$伏时才能进行，那么在强碱环境中，当E_h>0.17时即可进行。联系地表自然界的具体情况来看，在干旱的荒漠与草原地区，pH值往往较高。在这里的氧化作用往往比在太加林带的沼泽中更易进行，因为那里为强酸性条件。

（2）自然界氧化环境和还原环境分界的E_h值不是固定的，而是随pH值而变。据研究，在太加林带的酸性水中，这一界限约相当于E_h=$+0.4$伏，而在草原地带的碱性水中，“界限E_h”可以降到负值。

这里补充一下关于pE和pE_0的概念：

环境的氧化还原特性，近年来不仅用氧化还原电位表示，更常用pE和pE_0来表示。pE_0的概念是电子活度的负对数值，即

$$pE = -\log[e^-] \qquad pE_0 = -\log a_{e^-}$$

这与$pH = -\log[H^+]$是相对应的，两种氧化还原指标的关系是：

$$pE = \frac{E}{2.3RT}E_h, \quad pE_0 = \frac{F}{2.3RT}E_0$$

在标准状态下：$pE_0 = E_0/0.059$伏

根据能斯特公式：$pE = pE_0 + \frac{1}{n}\lg\frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]}$

应用pE和pE_0作为氧化还原指标有许多优点，pE每变化一单位；[氧化剂]和[还原剂]浓度有相应的10倍变化，便于对比，这种指标在环境化学中的应用日益广泛。

用pE表达环境体系的氧化还原特性，当pE是大的正值时，体系的电子活度低，表明其氧化性强；而当pE是小的正值或负值时，体系的电子活度高，表明其还原性强。

与前述的E_h值相应，纯净的中性水的pE上限为13.75，pE下限为－7。这是水存在的两种极端边界条件，实际上水环境的pE值介于这二者之间。

天然水的pE-pH图式如图6.11，此图反映不同水质区域的氧化还原特性。氧化性最强的是图中上方的富氧区。这一区域代表大多数河流、湖泊和海洋表层的情况，还原性最强的是图中下方的缺氧区，这一区域代表富含有机质的水体底泥和湖泊底层水的情况。此区域内SO_4^{2-}还原为H_2S，有机质厌气分解为CH_4，图中中区是过渡区，上部氧化性较强，NH_4^+可以硝化为NO_3^-，相当于水体中层情况，下部还原性较强，NO_3^-可以反硝化，还原为N_2与NH_4^+，这相当于水体底质界面层，富营养的湖水下层与土壤下部含水层。

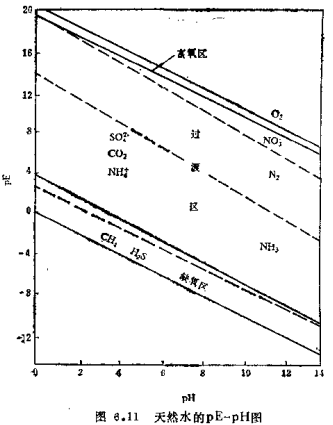


图 6.11　天然水的pE-pH图

（三）环境的氧化还原条件与元素迁移

1. 氧化环境和还原环境中的元素迁移特点　环境的氧化还原条件，对元素的迁移能力及元素的富集与分散有巨大影响。有一些元素在氧化环境中具有较高的迁移力，可是另一些元素在还原条件下的水溶液中更容易迁移。如铬、钒、硫等元素在高度氧化条件下形成易溶的化合物（铬酸盐、钒酸盐、硫酸盐）。因此，在氧化介质占优势的干旱荒漠区的土壤中，我们可以看到这些元素成为硫酸钠、硫酸镁、硫酸钙、铬酸钾和各种形式的钒酸盐而富集。在还原环境中（如在沼泽中），这些元素变成难溶的化合物而不能迁移。相反，象铁、锰等元素在氧化条件下形成为溶解度很小的高价化合物（Fe^{3+}，Mn^{4+}）很难迁移，而在还原条件下形成较易溶的低价化合物（Fe^{2+}，Mn^{2+}）很易迁移。

在自然界中，氧化环境与还原环境的交界区域具有重要的地球化学意义，可以成为许多元素的富集地。例如，在还原条件占优势的地下水中含有丰富的Fe^{2+}，当其流入湖沼时，由于那里是强氧化区（水生植物光合作用放出大量游离氧），二价铁立即变为三价铁化合物（$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$），自溶液中沉淀出来。有时可以大量地富集成为所谓“湖铁矿”。相反地，有许多元素在含氧的地下水中迁移，当还原条件代替氧化条件时，这些元素就从溶液中析出各种化合物（如铜、镍等的硫化物）。

А.И. Перельман 根据环境中游离O_2、H_2S及其他氧化剂与还原剂存在的情况，分出了三种地球化学环境类型：氧化环境、不含硫化氢的还原环境和含硫化氢的还原环境。下面简要叙述这三种环境的地球化学特征及其对元素迁移的影响。

（1）氧化环境：水中含有游离O_2，这些氧气是通过溶解作用和水生植物的光合作用而自空气进入水中的；有时也含有其他强氧化剂。这种环境，在碱性条件下，E_h略高于O_2，通常大于0.15伏，最高0.6—0.7伏．在酸性条件下$E_h>0.4$—0.5伏。

这种环境具有高度的氧化能力，有利于微生物对有机质的氧化作用，能使有机质最终分解为水和二氧化碳，也能使二价铁、锰和其他元素产生氧化反应。在这种环境中，V，Cr，S等处于高氧化态（Fe^{+3}、Mn^{4+}、Cu^{2+}、V^{5+}、Cr^{6+}、S^{6+}），使V，Cr，S形成可溶性的铬酸盐、钒酸盐和硫酸盐，具有高的迁移能力，而Fe、Mn则形成难溶性化合物，迁移力很低。

在不含游离氧的水中很少造成氧化环境。

（2）不含H_2S的还原环境：在不含（或含量极微）游离氧和具有丰富死有机残体的弱矿化水中可造成这种条件。同时，由于嫌气微生物的分解作用，会使水中出现CH_4、H_2、Mn^{2+}以及其他化合物与离子。另外由于这种水是弱矿化的，其中所含SO_4^{2-}很少，故不会形成硫化氢。这种环境的E_h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，Fe、Mn以低价形态存在，具有高的迁移能力。当氧化还原电位很低时，可使钒和铜还原（$V^{5+}\rightarrow V^{3+}$，$Cu^{2+}\rightarrow Cu^{+}\rightarrow Cu^{0}$）形成不溶性化合物。

这一类型的还原环境是潮湿热带、冻土带、太加林带和森林草原带的沼泽的特征。

（3）含H_2S的还原环境：淹水土壤及水体底泥中不含游离O_2和其他强氧化剂，而含大量H_2S。H_2S的产生，是由于原来水中缺氧且有大量有机质和SO_4^{2-}，微生物利用SO_4^{2-}中的氧以氧化有机质，结果使SO_4^{2-}被还原为H_2S。在这一过程中，释放出的能量供微生物利用。反应如下式：

$$C_6H_{12}O_6+3Na_2SO_4\rightarrow 3CO_2+3Na_2CO_3+3H_2S+3H_2O+Q\text{（卡）}$$

在这种环境中，H_2S的含量有时可达2克/升，甚至更多，从而导致形成各种不溶解的金属硫化物（如Fe、Pb、Zn、Cu、Ag的硫化物）沉淀，阻止这些金属的迁移。这种环境的pH＞7，E_h值很低，往往低于零，甚至低到－0.5—－0.6伏，与不含H_2S的还原环境相似。从这里可以看到仅根据E_h值还不能确定元素的迁移能力。在E_h相同而所含H_2S不同时，同一元素的迁移能力也不同。如Fe在不含H_2S的还原环境中有较高的迁移能力，而在含H_2S的还原环境中，则由于形成FeS，迁移力大大降低。

五、区域自然地理条件与元素迁移

在前两节中，分别讨论了影响元素在环境中迁移的物理化学条件——环境的酸碱条件与氧化还原条件。此外，环境中胶体的种类和数量，环境中有机和无机配位体的种类和数量，对元素在环境中的迁移也有重要影响（参见下一章）。但在自然环境中，所有影响元素迁移的外部物理化学条件，均密切地受着地区自然地理条件（气候、地形、水文与生物因素等）的影响。其实，环境的酸碱度、氧化还原状况与胶体物质等本身，也是一定自然地理条件下元素迁移的产物。在这一节里，我们拟简要地讨论主要的自然地理条件对环境中元素迁移的影响。

（一）气候与地球化学地带性

气候对环境中元素迁移的影响，最主要决定于两个最重要的气候因子——热量和水分，及两者之间的配合状况。直接影响着环境中地球化学作用的强度和速度。如所周知，温度变化可以影响化学反应的速度。概言之，温度每升高10°C，化学反应的速度便增加为原来的2—3倍。这一法则虽然带有实验性质，并且由于测定的温度范围不同而带有一定的不准确性，但是，用于解释自然环境中的化学变化仍然是有意义的。很显然，炎热地区环境中的各种化学作用，远较寒冷地区进行得迅速而彻底。在寒冷气候下，环境中的许多化学反应进行得十分缓慢。例如，在温带和热带地区，黄铁矿和其他硫化物很易为含游离氧的水所氧化。可是在极地条件下，这种氧化速度小到如此程度，以致硫化物的露头，长期不被氧化，甚至硫化矿床呈精矿出露。

如前所述，在自然环境中，化学元素的迁移绝大部分是在水介质中进行的。显然，一个地区降水量的多少和干燥程度，对化学元素的迁移有重大影响。在湿润气候地区，天然水系非饱和溶液，特别是对于稀有元素来说。水和岩石处于不平衡状态，在这里任何时候也不会达到平衡。因此水是侵蚀性的。在这样的地区，水的化学成分的形成，在很多情况下取决于风化作用和溶解速度，亦即决定于水和岩石相互作用的时间。而在干燥的气候条件下，由于发生蒸发浓集，水相对地为一系列成分——Ca^{++}，Mg^{++}，HCO_3^-及部分SiO_2等所饱和。因此，在这里水和岩石成分的相关性很小。当然，对于稀有元素来说，这些水也往往是不饱和的。

在潮湿炎热的地区（如赤道雨林），风化壳与土壤中原生矿物遭彻底破坏，强烈迁移的元素和中等迁移元素被淋失殆尽，在土壤和风化壳中相对地富集起难移动的元素。土壤和风化壳呈酸性反应，天然水也呈酸性反应。而在气候干旱的地区（如温带荒漠），风化壳与土壤中元素的淋溶作用很弱，富含Ca^{++}，Mg^{++}，Na^+等离子。风化壳与土壤呈碱性反应，天然水也呈碱性反应。

以上的例子仅说明，气候对环境中地球化学过程的直接影响。气候对环境中元素迁移的影响还有间接方面。具体表现在：气候作为生物有机体的生存条件，还通过有机体对环境中元素的迁移发生影响。气候愈温暖湿润，生物有机体的数量愈多，生物分解过程愈强烈，水中含二氧化碳与有机酸等化合物愈多，环境中的地球化学过程也愈强烈。

在温暖湿润气候和平原地区（如温带和湿润热带森林区），元素以生物迁移和水迁移为主，机械迁移次之；在干旱的荒漠与寒冷的极地和高山地区则主要是机械迁移。

气候对环境地球化学过程的直接和间接影响，在风化壳、土壤和天然水（特别是潜水）中最明显地表现出来，即在不同的气候条件下，风化作用、成土过程及水化学形成过程均不相同。

气候在地球表面的分布，具有明显的纬度地带性和垂直地带性。纬度地带性，指某些自然现象在地球上不同程度地呈平行于纬线的带状分布。垂直地带性，指自然现象随山地海拔高度发生的带状变化。气候的纬度地带性，是由地球的天文位置、形状，绕轴自转和因赤道与黄道倾斜相交，使地面各部分受热不均匀所引起的。气候的垂直地带性，是由于地形及大气层不同高度距主要热源（太阳能的地面辐射）有不同的距离而引起的。已经查明，几乎所有

的自然环境要素——动物界、植物界、土壤、风化壳、湖相沉积物、潜水和各种环境地球化学现象，在地球表面的分布均服从广地带性规律。

在北半球纬度40度以北比较典型的地区，由北向南可以划分出以下的自然地理地带：（1）冰原地带；（2）北极荒漠地带；（3）苔原地带；（4）森林地带；（5）森林草原地带；（6）草原地带；（7）荒漠地带。

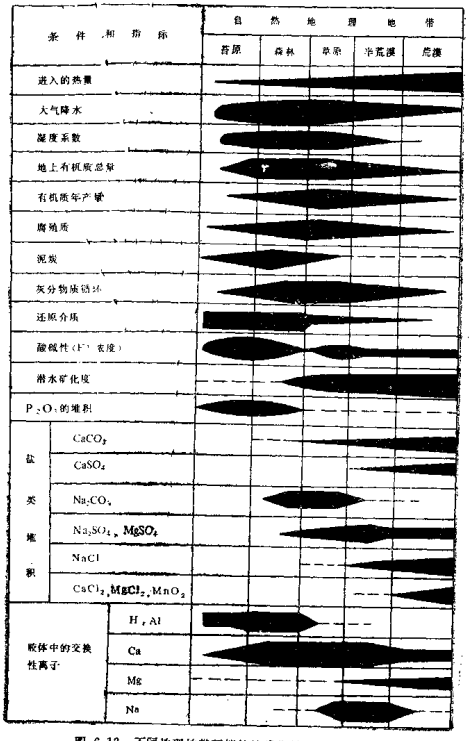


图 6.12 不同地理地带环境的地球化学特征

上述每个自然地理地带，均有自己特有的环境地球化学特点。自然地理地带也就是环境地球化学地带。图6.12、图6.13和图6.14（A.И.Перельман,1966），定性地表示主要的自然地理地带和地区的酸碱条件、氧化还原条件、腐殖质、粘粒矿物及元素迁移方面的其他特征。

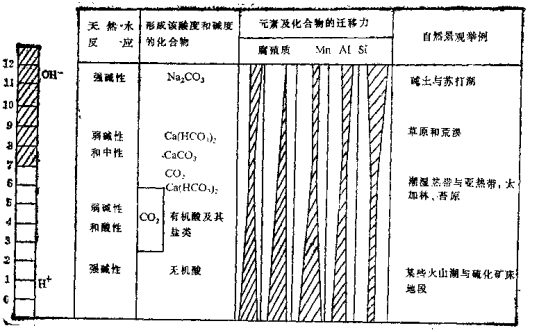


图 6.13 不同自然地理区天然水的酸碱度及主要化合物的迁移能力

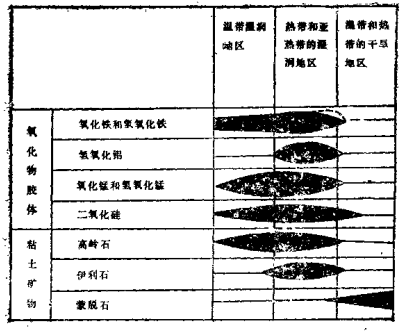


图 6.14 不同自然地理区环境中的胶体

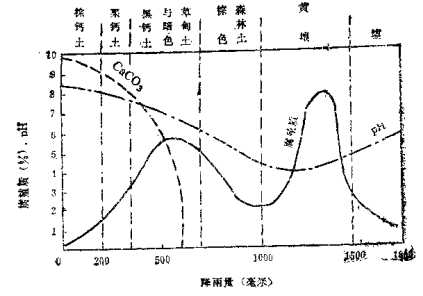


图 6.15 气候条件对我国土壤地球化学性质的影响

我国位于欧亚大陆东部北纬55°以南的广阔地区内，由于太平洋和印度洋季风气候，以及山脉特点和距海洋远近等因素的影响，纬度地带性表现得不甚典型。在我国境内，自然地带性的表现大致如下：

在东部湿润地区，由北向南为：（1）温带森林地带（针叶林、斜阔叶混交林和落叶阔叶林）；（2）亚热带森林地带（常绿阔叶林）；（3）热带森林地带（季雨林和雨林）。

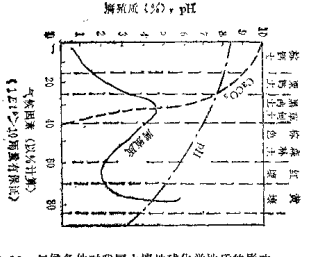


图 6.16 气候条件对我国土壤地球化学性质的影响

在我国北部，由东北向蒙新方向，即由近海向内陆为：（1）温带森林地带；（2）温带草原地带；（3）温带荒漠地带。

在我国东部由北向南，随着热量的增加，由东部沿海向西部内陆，随着气候干燥程度的增加，与上述自然地带相适应，植被、土壤、风化壳、沉积物、潜水及各种环境地球化学现象也均表现出有规律的变化。图6.15和图6.16，表示气候条件对我国各区土壤地球化学性质的影响。

（二）地形条件和元素淋失区与堆积区

对于一个具体地段而言，根据地形条件可以划分出元素的淋失地段与堆积地段（如图6.17）（А.И.Перельман，1966）。

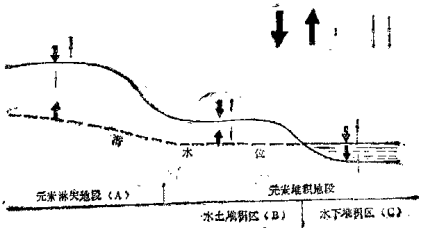


图 6.17 元素在自然环境中的移动方向

1——物质由大气圈，潜水进入土壤 2——物质离开土壤移往大气圈、潜水和地表水中

元素淋失地段分布在高平的地形部位上。元素淋失地段的环境条件和元素迁移的特点是：

（1）潜水埋藏较深，潜水对其上部的土壤和植物没有明显影响。进入环境的物质和能量，主要来自宇宙和大气圈（太阳能、大气降水、尘埃等），不会有来自侧方的固体径流和液体径流进入。

（2）元素淋失地段的风化壳和土壤具有残积性质，多属于地带性的风化壳类型与土壤类型。风化壳和土壤中的可溶性物质发生淋溶作用。由于各地水热条件不同，有些情况下，可溶性物质可全部淋溶出土层以外（如热带雨林的砖红壤），有些常在土层下面形成某些成分的淀积层（如在温带太加林灰化土下部常形成铁锰淀积层，又如在草原地带，风化壳和土壤中淋溶作用弱，常在土层下部形成碳酸钙淀积层）。

（3）在本地段，阻碍元素淋失的两个因素是蒸发和植物吸收。蒸发作用减少下渗水量，因而减缓物质的淋溶程度。植物选择性地吸收某些元素建成自己的身体，待其死亡后（或以凋落物的形式）残体分解使元素堆积在土壤表层。除蒸发和植物吸收外，土壤与风化壳中的有机和无机胶体的吸附作用，也是阻止元素从该地段淋失的因素。

（4）元素从淋失地段的迁移，大部分是在氧化条件下进行的。

元素水上堆积地段多分布在低洼的地形部位上。其特点是：

（1）进入到环境中的物质，除来自大气圈和下面的岩石外，化学元素还以液体径流或固体径流的方式来自邻近的元素淋失地段。

（2）在水上堆积环境中地下水埋藏不深。地下水位可以沿土径毛细管孔隙上升到地表，或上升到植物根系发育的层次。地下水对土壤和植物有很大影响。在这里，沉积物、土壤和植物灰分的组成，不仅决定于母质，而主要决定于该区地下水的化学成分。即当地下水沿毛管上升并进行蒸发时，溶解于地下水中的物质便沉淀在沉积物和土壤中。

（3）元素在水上堆积地段的迁移，是在氧化环境和还原环境交替的情况下进行的。

元素的水下堆积地段，指湖泊、沼泽等为地表水所覆盖的地段。其特点是，很多物质以液体或固体径流的形式，从侧面进入环境。在这一地段，主要进行着机械的和化学的堆积作

用。化学元素的迁移在还原的条件下进行。动植物残体的分解，多形成腐泥和泥炭类的物质。

从上面的介绍中可以看出，元素淋失地段与堆积地段存在着密切的地球化学联系，从前一地段淋失出来的物质，通过地表水和地下水堆积于后一地段。

上面所说的元素的淋失地段与堆积地段，是根据局部地区的中地形条件和潜水埋深状况所划分的。对于一个广阔的区域或流域而言，可以根据大地形条件（山地、平原等）划分出元素的淋失区与堆积区。一般言之，山区多为元素的淋失区，低平原多为元素的堆积区。对内陆河流而言，上中游地区为元素的淋失区，下游为元素的堆积区。

元素的淋失区与堆积区的概念，在许多实际工作中有重要的意义。如在研究环境地球化学条件与人体健康的关系时，可以发现，地方病的产生往往与环境中某些元素的不足或过剩有关。一般言之，由某些元素不足所引起的地方病，往往发生在元素的淋溶区，由某些元素过剩所引起的地方病，往往发生在元素的堆积区。据研究，在我国黑龙江省乌裕尔河闭流地区，从上游到下游，克山病发病率有由高逐渐变低的趋势，而与此同时，饮水中主要元机离子的含量却逐渐由低变高（表8.9），这说明克山病区主要分布在地表元素淋失区（山地和丘陵），非病区则位于元素之累积区（盆地、河谷）。

地形条件除决定元素的淋失区与堆积区外，地形的切割程度还影响着物质的迁移形态。在平坦地区，冲刷作用微弱，物质主要呈真溶液状态随地表水和地下水进行迁移（化学剥蚀）。在地形被强烈切割的条件下，地表径流集中，具有冲刷土壤和风化壳的可能性，元素除通过溶液状态迁移外，主要是悬浮状态随水迁移。

地形的切割程度还影响环境的多岩性程度。在地形平坦，主要为第四纪沉积物覆盖的地区，仅仅是第四纪沉积物中的元素参与环境中元素的迁移，因此决定了这种环境的相对单岩性，即相对简单的环境地球化学条件。我国的黄土高原地区、华北平原、长江三角洲等均属此种情况。相反，在地形切割较强的年青山区，第四纪沉积物覆盖较薄，河流完全或局部切入各种

表 8.9 黑龙江省乌裕尔闭流区克山病发病率与饮水化学成分

		元素淋失区		元素堆积区	
		克山	富裕	杜尔伯特	肇源
发病率*（‰）		99.0	64.9	0.2	0.0
饮水成分（毫克/升）	K^+	2.4	4.0	2.2	1.4
	Na^+	17.8	37.8	72.5	95.0
	Mg^{2+}	19.0	36.3	34.9	44.3
	Ca^{2+}	64.0	90.6	104.6	176.0
	SO_4^{2-}	13.7	29.0	52.2	92.7
	Cl^-	45.0	45.0	88.0	132.0
	HCO_3^-	90.0	380.0	400.0	410.0
	矿化度	350.9	14	22	11

* 1955—1970年共15年间克山病急骤的年平均值。

不同时代，以及组成和成因都不同的多种多样的基岩中，这些岩石中的化学元素均参与现代地球化学过程，使得这里存在着较复杂的环境地球化学条件。

（三） 土壤水文状况与元素迁移

在分别讨论了气候条件和地形条件对元素迁移的影响后，我们可以从气候、地形、地下水几方面来综合地讨论土壤水文状况与元素迁移的关系。因为气候和地形条件对元素迁移的影响，在很大的程度上是通过土壤水文状况来实现的。土壤的水文状况，是气候条件和地形条件综合作用的结果。根据土壤水分的收支关系和对元素迁移的影响，可以把土壤水文状况划分为四种类型：淋溶型、非淋溶型、渗出型和停滞型（A.A.Роде，1955）。下面分别说明其与土壤中元素迁移的关系。

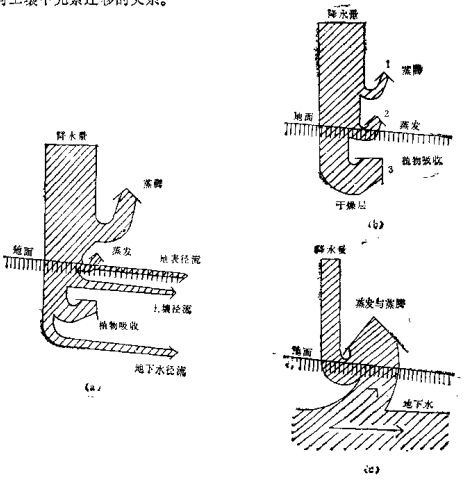


图 6.18 土壤水文状况类型示意图解[9]
（a）淋溶型 （b）非淋溶型 （c）渗出型

淋溶型土壤水文状况的特点是，土壤水分主要由大气降水供给，该地区降雨量超过蒸发量。土壤水分向下运行可以直达地下水位，补给地下水（对某些地区来说，这种情况仅发生在一年中的部分时期，如雨季）。这一状况决定着土壤中的可溶性物质不断被淋溶，如图6.18（a）所示。遭淋溶的物质可以通过地下水径流、土壤径流和地表径流等途径被带走。这一类型的土壤水文状况，主要存在于潮湿气候区的高地形部位上。

非淋溶型土壤水文状况的特点是，土壤水分也主要由大气降水供给，但这里的降水量小于蒸发量。因此，大气降水虽能向下运行，但不能到达地下水位，在下渗途中被返回蒸发或蒸腾掉。从而在非淋溶型土壤中下部有一个干燥层，如图6.18（b）所示。在这种土壤中，

可溶性物质的淋溶作用很弱，常在土壤下层形成某一可溶性物质的淀积层（碳酸盐淀积层或石膏淀积层）。具有这种水文特征的土壤多分布在干旱气候区的高地形部位上。

渗出型土壤水文状况（图6.18(c)）的特点是，土壤水分主要由地下水供给，地下水离地表不深，可以沿土壤毛细管上升至地面。这里气候干热，蒸发量超过降水量。由地下水携带的各种可溶性盐类，随土壤中的上行水分在地表析出，在土壤中堆积起大量可溶性化合物。

停滞型土壤水文状况，主要分布潮湿气候条件排水不良的地段。这里地表水和地下水相连，水流缓滞，土壤长期过湿，元素迁移在还原环境中进行。

由以上介绍中可知，土壤水文状况与元素迁移有着十分密切和直接的关系。因此当我们研究环境中元素迁移时，特别是研究土壤中元素迁移问题时，应该十分重视了解土壤的水文状况。

参 考 文 献

[1] Перельман, А.И.1966, *Геохимия Ландшафта*, Высшая Школа.

[2] Перельман, А.И.1965, *Геохимия Эпигенетических Процессов*, Издательство Недра.

[3] Brownlow, A.H., 1979, *Geochemistry*, Englewood Cliffs, N.J. Prentice-Hall.

[4] O.A.阿列金，1960，水文化学原理，地质出版社。

[5] 陈静生，重金属在环境中的迁移，环境科学，1978，No.4，No.5。

[6] Fortescue, J.A.C.,1974, *The Environment and Landscape Geochemistry*, Western Miner March.

[7] 南京大学地质系，1979，地球化学，科学出版社。

[8] Главовская, М.А., 1961, *Геохимия Ландшафтов и Поиски Полезных Ископаемых На Южном Урале*, Издательство Московского Университета.

[9] A.A.罗滨，1957，土壤学，中国林业出版社。

第7章　元素在环境中迁移的主要物理化学作用

元素在地表环境中的水迁移，是通过各种物理化学过程进行的。作为元素水迁移介质的天然水，是复杂的溶液，是一个包括多种无机物和多种有机物的复杂的多相电解质系统。在这个系统中，各种组分的化学行为必然要受到整个系统的影响。到目前为止，人们尚难以全面地、整体地来描述这个复杂的系统，而只可能借助于简单的单相和多相体系的平衡模式来勾画这个系统。天然水不是热力学上的封闭系统，而是一个开放系统，对它的研究应该建立非平衡的动力学模式。但目前尚做不到这一点，实际上只可能研究平衡模式的某些细节。

天然水中除含有离解的离子和可溶性分子外，还有各种固体颗粒。也就是说，天然水是与各种固相颗粒相接触的电解质。因此，在这个系统中，除了简单的离子-离子反应外，还有离子-溶剂（水）反应，离子-固体反应和固体-溶剂（水）反应。所有这些反应对金属离子在固、液两相间的分布和迁移均有重要意义。

另外，大多数天然淡水所含的强电解质的浓度足以形成10^{-3}—10^{-2}的离子强度。在浓度较小的淡水中，强电解质间很少相互结合。但盐水和海水就完全是另一回事了。这里存在着由静电引力形成的离子缔合体——离子对，也存在着许多络合物和螯合物，所以更增加了这个体系的复杂性。天然水中存在着水合平衡、水解平衡、络合平衡、沉淀-溶解平衡、氧化还原平衡和吸附-解吸平衡等。除此之外，还有生物化学作用。

一、沉淀-溶解作用与元素迁移

化合物在水中的溶解度，可以直观地表示其在水中的迁移能力。溶解度大者迁移能力大，溶解度小者迁移能力小。水作为一种溶剂对许多物质所以有很强的溶解能力，是由于它有很高的介电常数。由于水是强极性分子，它对极性大的离子键化合物的溶解能力，比对极性小的共价键化合物的溶解能力更强。加在硫酸盐中，金属离子与SO_4^{2-}之间为离子键，其在水中的溶解度远较共价键的金属硫化物为高。AgF是离子晶格，在水中的溶解度较大。而AgCl是共价化合物，在水中的溶解度很小。

对离子键化合物来说，溶解度随着离子半径的增大和电价的减少而增加，如Na_3PO_4、Na_2SO_4、Na_2CO_3均易溶，而$Ca_3(PO_4)_2$、$CaSO_4$、$CaCO_3$均难溶。同理，Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}等的氟化物难溶，而Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+等的氟化物较易溶。

相互结合的离子的半径差别愈小，其离子化合物愈牢固，即越难溶解。所以，Ba^{2+}、Pb^{2+}、Sr^{2+}（其半径分别为1.29埃、1.26埃和1.10埃）与SO_4^{2-}（离子半径为2.95埃）和CrO_4^{2-}（离子半径为3.00埃）均形成难溶化合物，其中以硫酸钡最难溶。而Mg^{2+}的离子半径为0.65埃，与SO_4^{2-}的半径差别很大，所以$MgSO_4$易于溶解。

溶解度小于0.01克/100克水的物质叫做“难溶物”。难溶电解质在饱和水溶液中存在着下列电离平衡，如HgS：

$$HgS(\text{固}) = Hg^{2+} + S^{2-}$$

难溶电解质的平衡常数以溶度积（K_s）表示，指难溶电解质饱和溶液中相应离子的克离子浓度的乘积，如HgS的溶度积为：

$$K_s = [Hg^{2+}][S^{2-}] = 4.0 \times 10^{-53}$$

在沉淀的最初阶段，溶液中金属离子的浓度，决定于溶液中相应的阴离子的种类和浓度（更确切说应该是活度）及pH值。在地表水中和沉积物的孔隙水中存在的主要阴离子是Cl^-，SO_4^{2-}，HCO_3^-，在还原性条件下还有由H_2S所溶生出来的阴离子HS^-与S^{2-}等。许多元素的氯化物与硫酸盐（$AgCl$，Hg_2Cl_2和$PbCl_2$除外）都是易溶的。它们的碳酸盐、氢氧化物和硫化物则是难溶的。

（一）氢氧化物

根据Feitknecht和Schindler（1963）的工作，金属氢氧化物沉淀有好几种形态，它们在环境中的行为差别很大。在大部分情况下，“无定形沉淀”（Krauskopf，1967）或具无序晶格的细小晶体具有很高的“活性”。这类沉淀生成于强过饱和溶液中，与溶液呈准平衡状态存在。这类沉淀在漫长的地质年代内可逐渐“老化”，转化为稳定的“非活性态”。具有有序晶格的非活性固体也可在微饱和溶液中生成（Stumm与Morgan，1970）。

金属氢氧化物的溶解平衡可表示为

$$Me(OH)_n = Me^{n+} + nOH^-$$

溶度积为

$$[Me^{n+}][OH^-]^n = K_s$$

移项

$$[Me^{n+}] = K_s/[OH^-]^n$$

这是与氢氧化物沉淀共存的饱和溶液中金属离子的浓度，也就是在溶液任一$[OH^-]$浓度条件下，或者说在任一pH值条件下，溶液中可以存在的金属离子的最大浓度，亦即该条件下该种金属氢氧化物的溶解度。若用$K_w/[H^+]$代换上式中的$[OH^-]$，并取对数，则有

$$\log[Me^{n+}] = \log K_s - n\log K_w - n\text{pH}$$

或者取负对数可以得到

$$-\log[Me^{n+}] = -\log K_s + n\log K_w + n\text{pH}$$

$$-\log[Me^{n+}] = n\text{pH} + \text{p}K_s - n\text{p}K_w$$

若以pM代表$-\log[Me^{n+}]$，则有

$$\text{pMe} = n\text{pH} + \text{p}K_s - 14n$$

应用这些计算式可以解决金属氢氧化物溶解和沉淀的一些问题。

根据上式可以绘出溶液中金属离子饱和浓度对数值与pH值的关系图，称为对数浓度线图，或称pM-pH图，所得结果为一条斜直线。此线的斜率等于n，即金属离子价，其截距为$-\log[Me^{n+}] = 0$或$[Me^{n+}] = 1.0$克离子/升时的pH值。根据上式，此截距为

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{n}\text{p}K_s = 14 - \frac{1}{n}\text{p}K_s$$

根据部分金属氢氧化物溶度积常数所绘出的对数浓度线图，如图7.1所示（W. Stu-

mm，1981）。在此图中，同价金属离子的各线均有相同的斜率，彼此平行，靠右侧斜线代表的金属氢氧化物的溶解度大于靠左侧者。根据此图，可以大致查出各种金属离子在不同的pH溶液中所能存在的最大饱和浓度。

（二）硫化物

硫化物是比氢氧化物溶度积更小的一类难溶沉淀物。

金属硫化物在中性条件下实际上是不溶的，在盐酸中，铁、锰和镉的硫化物是可溶的；镍和钴的硫化物是难溶的；铜、铅、汞的硫化物只有在氧化力强的酸，特别是硝酸中才溶解。

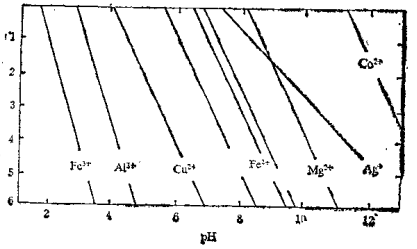


图7.1　不同pH时氢氧化物的溶解度（如估算完全的溶解度时还必须考虑羟基金属络合物）（Stumm等，1981）

硫化氢及其衍生出来的离子，在自然界中起着强大的沉淀剂的作用。地下水与地表水中出现S^{2-}时，几乎所有的金属离子可从水中沉淀除去。

当水中有硫化氢气（H_2S）存在时，溶于水中的气体呈二元酸状态而分级电离：

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

$$\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = K_1 = 8.9\times10^{-8},\ pK_1 = 7.05$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$$

$$\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = K_2 = 1.3\times10^{-15},\ pK_2 = 14.90$$

两者综合起来，

$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-}$$

$$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = K_{1,2} = K_1\cdot K_2 = 1.16\times10^{-22}$$

由此可见，H_2S实际上是很弱的酸。其一级电离已较微弱，二级电离更微弱。在饱和的水溶液中，H_2S的浓度总保持在$0.1M$，因实际电离甚微，故饱和溶液中H_2S分子浓度$[H_2S]$乃可认为保持在$0.1M$，代入上式可得

$$[H^+]^2[S^{2-}]=1.16\times10^{-22}\times0.1=1.16\times10^{-23}=K_1'$$

此值可看作是一种溶度积，在任何pH值的H_2S饱和溶液中均保持这一常数。

在H_2S纯水溶液中，因二级电离甚微，而可根据一级电离近似地认为$[H^+]=[HS^-]$，而有

$$[H^+]^2=K_1[H_2S]=8.9\times10^{-8}\times0.1=8.9\times10^{-9}$$

$$[H^+]=9.5\times10^{-5}M,\ pH=4.02$$

在此溶液中硫离子的浓度也可求出为

$$[S^{2-}]=1.16\times10^{-22}/8.9\times10^{-9}=13\times10^{-15}M=K_2$$

在任一pH值的水中，

$$[S^{2-}]=1.16\times10^{-22}/[H^+]^2=K_1'/[H^+]^2$$

显然，溶液pH值高时，其中可含较多的S^{2-}。

在溶液中促成金属硫化物沉淀的是S^{2-}离子，若为二价金属离子Me^{2+}，则有

$$[Me^{2+}][S^{2-}]=K_s$$

在硫化氢和硫化物均达饱和的溶液中

$$[Me^{2+}]=K_s/[S^{2-}]=K_s[H^+]^2/K_1'$$

$$=\frac{K_s[H^+]^2}{0.1\times K_1K_2}$$

由此可以计算这种溶液中金属离子的饱和浓度。

表7.1列举重金属硫化物的溶度积（汤鸿宵，1979）。

表7.1 重金属硫化物的溶度积[1]

分子式	K_s	pK_s	分子式	K_s	pK_s
Ag_2S	6.3×10^{-50}	49.20	HgS	4.0×10^{-53}	52.40
CdS	7.9×10^{-27}	26.10	MnS	2.5×10^{-13}	12.60
CoS	4.0×10^{-21}	20.40	NiS	3.2×10^{-19}	18.50
Cu_2S	2.5×10^{-48}	47.60	PbS	8×10^{-28}	27.90
CuS	6.3×10^{-36}	35.20	SnS	1×10^{-25}	25.00
FeS	3.2×10^{-18}	17.50	ZnS	1.6×10^{-24}	23.80
Hg_2S	1.0×10^{-45}	45.00	Al_2S_3	2×10^{-7}	6.70

在天然水中，负二价硫离子（S^{2-}）的含量约为10^{-10}摩尔离子/升(相当于3.2×10^{-6}克/升)，CuS的溶度积等于8×10^{-37}（此值转引自A. И. Перельман, 1965）。

即：

$$[Cu^{2+}][S^{2-}]=8\times10^{-37}$$

把天然水中S^{2-}的浓度代入上式，便可得天然水中Cu^{2+}的平衡浓度

$$[Cu^{2+}]=\frac{8\times10^{-37}}{10^{-10}}=8\times10^{-27}\text{摩尔离子/升}$$

把克离子/升换算为克/升，则平衡溶液中可含$Cu^{2+}5\times10^{-25}$克/升。这是化学上难以测出的微量。此例说明，只要天然水中有少量S^{2-}存在，Cu^{2+}可被完全从天然水中沉淀出来。在某些情况下，地下水和地表水中有可能含有不少于1×10^{-5}—1×10^{-6}克/升的Cu^{2+}，Zn^{2+}，Ni^{2+}，Co^{2+}，Fe^{2+}，Hg^{2+}。只要当水中出现S^{2-}时，上述所有金属几乎完全可以从水中沉淀出来。

表7.2 金属化合物的溶解度

阳离子	CO_3^{2-}		S^{2-}		SO_4^{2-}		Cl^-		PO_4^{3-}	
	10^{-4} 摩尔离子/升	6×10^{-3} 克/升	10^{-10} 摩尔离子/升	3.2×10^{-3} 克/升	10^{-2} 摩尔离子/升	9.6×10^{-1} 克/升	10^{-1} 摩尔离子/升	3.5 克/升	10^{-9} 摩尔离子/升	9.5×10^{-7} 克/升
Ag^+	3×10^{-4}	3.21×10^{-2}	7×10^{-47}	7.5×10^{-38}	3×10^{-2}	3.21	2.8×10^{-9}	2.9×10^{-7}	—	—
Cu^+	—	—	3×10^{-38}	1.9×10^{-28}	—	—	1.8×10^{-7}	1.8×10^{-5}	—	—
Tl^+	—	—	1.1×10^{-7}	2.2×10^{-5}	—	—	1.9×10^{-3}	3.9×10^{-1}	—	—
BiO^+	—	—	1.3×10^{-64}	2.9×10^{-55}	—	—	—	—	—	—
Cu^{2+}	2.5×10^{-6}	1.6×10^{-4}	8×10^{-37}	6×10^{-28}	—	—	—	—	—	—
Be^{2+}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca^{2+}	4.8×10^{-5}	1.9×10^{-3}	—	—	—	—	—	—	2×10^{-3}	8×10^{-4}
Zn^{2+}	6.5×10^{-7}	3.9×10^{-5}	4.5×10^{-14}	2.9×10^{-12}	—	—	—	—	—	—
Sr^{2+}	1.3×10^{-6}	6×10^{-4}	—	—	7.6×10^{-5}	6.6×10^{-3}	—	—	5×10^{-5}	4.3×10^{-3}
Cd^{2+}	8.2×10^{-7}	5.8×10^{-5}	1.9×10^{-13}	1.1×10^{-11}	—	—	—	—	—	—
Ba^{2+}	1.6×10^{-5}	2.2×10^{-3}	—	—	1×10^{-5}	1.4×10^{-3}	—	—	2×10^{-7}	2.7×10^{-5}
Hg^{2+}	—	—	4.8×10^{-44}	3.2×10^{-34}	—	—	—	—	—	—
Hg_2^{2+}	9×10^{-11}	3.6×10^{-8}	1×10^{-47}	6×10^{-38}	1×10^{-4}	1×10^{-3}	1.1×10^{-18}	4.4×10^{-16}	—	—
Sn^{2+}	1×10^{-10}	1.2×10^{-8}	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb^{2+}	1.5×10^{-5}	3.1×10^{-3}	7×10^{-29}	1.4×10^{-19}	1.3×10^{-2}	2.7×10^{-3}	—	—	1×10^{-12}	2×10^{-10}
Fe^{2+}	2.1×10^{-7}	1.2×10^{-5}	6×10^{-19}	2.2×10^{-17}	—	—	—	—	—	—
Co^{2+}	8×10^{-6}	4.7×10^{-4}	8×10^{-23}	2.6×10^{-21}	—	—	—	—	—	—
Ni^{2+}	1.4×10^{-5}	8.1×10^{-3}	3×10^{-21}	1.7×10^{-19}	—	—	—	—	—	—

Krauskopf根据溶度积常数计算了当水中含有6×10^{-8}克/升CO_3^{2-}，或3.2×10^{-9}克/升S^{2-}，或9.6×10^{-1}克/升SO_4^{2-}，或9.5克/升Cl^-，或9.5×10^{-7}克/升PO_4^{3-}时，水中可能存在的各种金属离子的最大含量（表7.2，А.И.Перельман，1965）。尽管由于天然水中含有多种不同的阴离子和阳离子，还有不少络离子，且其浓度远不是固定的，即上述计算与实际自然界的情况会有所出入。但所有这些计算对分析地球化学资料仍然是有益的。

（三）碳酸盐

水溶液中碳酸盐的溶解度在很大程度上取决于CO_2分压。例如在蒸馏水中$PbCO_3$的溶解度为≈2.1毫克/升，当有CO_2存在时，其溶解度可增加数倍，其溶解过程类似于$CaCO_3$。

$$Me(Ⅱ)CO_3+H_2O+CO_2=Me^{2+}+2(HCO_3^-)$$

图7.2（Hem，1972）表示在不同CO_2分压与不同pH值时锌和镉的溶解度。

图7.2的曲线有现实代表性，因为计算时所取的HCO_3^-含量与陆地水中HCO_3^-的含量

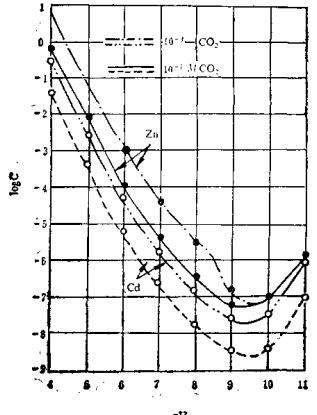


图7.2 在溶解性CO_2含量分别为$10^{-1}M$与$10^{-2}M$条件下，锌和镉的溶解度与pH值的关系（离子强度＝0）

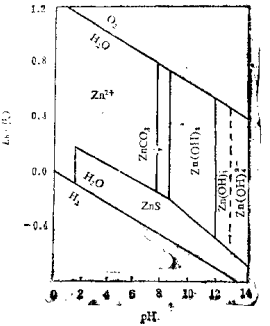


图7.3 在$Zn+CO_2+S+H_2O$系统中（25℃，1大气压），固态的和溶解态锌的稳定场
溶解态CO_2和S^{2-}各为$10^{-2}M/L$

（61—610毫克/升）很接近。相当于每升水含溶解性CO_2 10^{-3}—10^{-2}摩尔。锌和镉的溶解度曲线均表明，在pH＝9.3时溶解度最低。在相当于正常河水的pH值（7—8）时所计算出的溶解态镉的含量，介于100—1000微克/升之间（饮用水镉的最大允许浓度为5微克/升）。其沉淀产物的类型可以从E_h-pH稳定场图解中获知，因为在天然水系统中控制金属离子浓度的最

重要的元素通常是S和C。故在图7.3关于Zn的图解中（Hem，1972）考虑到S和C的影响，在图7.3的$Zn+S+CO_2+H_2O$的系统中，每升含有10^{-3}摩尔的溶解性CO_2与S及10^{-6}摩尔的Zn（约≈650微克/升）。在此情况下三种可能的固相物质是ZnS、$ZnCO_3$和$Zn(OH)_2$。在曝气水中，当pH值低于8.3时，$ZnCO_3$是稳定态，pH值超过8.3时，生成$Zn(OH)_2$沉淀。

大多数其他重金属的E_h-pH图解与Zn有近似性，在有溶氧存在（氧化还原电位为正值）和pH低于7—8时，Me^{2+}是稳定的。随着pH值的增加，首先生成稳态的重金属碳酸盐，再生成稳定的金属氢氧化物。当氧化还原电位为负值时，在很宽的pH值范围内，金属硫化物是稳定的。

二．水解作用与元素迁移

（一）基本概念

如在前章中所述，不同的元素具有不同的离子电位，因而具有不同的水解能力。碱金属与碱土金属的离子电位低，不能水解，重金属离子大多数有较高的离子电位，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，如下列通式：

$$Me(H_2O)_n^{z+}+H_2O=Me(H_2O)_{n-1}OH^{+}+H_3O^{+}$$

金属水解反应也可看作是OH^-置换金属离子的配位水分子，或者可以说是金属离子的配位水分子释放出质子。早在30年前，Bronsted即指出，高价金属离子能参与一系列的质子传递过程，如：

$$\begin{aligned}Fe(H_2O)_6^{3+}&=Fe(H_2O)_5OH^{2+}+H^+\\&=Fe(H_2O)_4(OH)_2^{+}+2H^+\\&=Fe(OH)_3(H_2O)_3(固)+3H^+\\&=Fe(OH)_4(H_2O)_2^{-}+4H^+\end{aligned}$$

由上式可知，在Fe^{3+}的水解过程中，不仅能生成不带电荷的固体物质，也可生成羟基铁的阴离子．如$Fe(OH)_4(H_2O)_2^-$。

上述水解反应通式也可以下列方式表示：

$$Me^{z+}+H_2O=MeOH^{(z-1)+}+H^+$$

或

$$Me^{z+}+OH^-=MeOH^{(z-1)+}$$

其水解平衡常数 $$*K_1=\frac{[MeOH^{(n-1)+}][H^+]}{[Me^{n+}]}$$

改为对数表达式：

$$p^*K_1=-\log\frac{[MeOH^{(n-1)+}]}{[Me^{n+}]}+pH$$

当$pH=p^*K_1$时，$\log\frac{[MeOH^{(n-1)+}]}{[Me^{n+}]}=0$

$$\frac{[MeOH^{(n-1)+}]}{[Me^{n+}]}=1$$

因此，在讨论水合金属溶液时，这是一个很有用的参数。

金属离子的水解过程是分步进行的，其过程和平衡常数可表示为：

$$Me^{n+}+OH^-=MeOH^{(n-1)+} \qquad {}^*K_1$$

$$MeOH^{(n-1)+}+OH^-=Me(OH)_2^{(n-2)+} \qquad {}^*K_2$$

$$Me(OH)_2^{(n-2)+}+OH^-=Me(OH)_3^{(n-3)+} \qquad {}^*K_3$$

$$Me(OH)_3^{(n-3)+}+OH^-=Me(OH)_4^{(n-4)+} \qquad {}^*K_4$$

式中${}^*K_1$—${}^*K_4$是逐级水解常数。

如果溶液中只存在某一种金属离子，那么各级水解产物占离子总量的百分数，仅仅是平衡常数和溶液pH的函数，可以下列质量平衡及代数式表示之：

$$[Me]_{总}=[Me^{n+}]+[MeOH^{(n-1)+}]+[M(OH)_2^{(n-2)+}]+\cdots$$

即

$$[Me]_{总}=[Me^{n+}]\left[1+\frac{{}^*K_1}{[H^+]}+\frac{{}^*K_1\cdot{}^*K_2}{[H^+]^2}+\frac{{}^*K_1\cdot{}^*K_2\cdot{}^*K_3}{[H^+]^3}+\cdots\right]$$

则

$$\alpha_{Me}(\text{百分数})=\frac{[Me^{n+}]}{[M]_{总}}=\left[1+\frac{{}^*K_1}{[H^+]}+\frac{{}^*K_1\cdot{}^*K_2}{[H^+]^2}+\frac{{}^*K_1\cdot{}^*K_2\cdot{}^*K_3}{[H^+]^3}+\cdots\right]^{-1}$$

同理

$$\alpha_{MeOH^{(n-1)+}}=\frac{[MOH^{(n-1)+}]}{[M]_{总}}=\left[\frac{[H^+]}{{}^*K_1}+1+\frac{{}^*K_1\cdot{}^*K_2}{{}^*K_1[H^+]}+\frac{{}^*K_1\cdot{}^*K_2\cdot{}^*K_3}{{}^*K_1[H^+]^2}+\cdots\right]^{-1}$$

由上式可知，对某单一金属来说，各级水解产物占金属总量的百分数都与总浓度无关，而是pH和平衡常数的函数。

在实际计算中为方便起见，通常以水解的总反应替代逐级反应：

$$Me^{n+}+OH^-=MeOH^{(n-1)+} \qquad \beta_1$$

$$Me^{n+}+2OH^-=Me(OH)_2^{(n-2)+} \qquad \beta_2$$

$$Me^{n+}+3OH^-=Me(OH)_3^{(n-3)+} \qquad \beta_3$$

$$Me^{n+}+4OH^-=Me(OH)_4^{(n-4)+} \qquad \beta_4$$

β_1—β_4为累积水解常数。${}^*K_1$—${}^*K_4$与β_1—β_4的关系如下：

$$\beta_1={}^*K_1$$

$$\beta_2={}^*K_1\cdot{}^*K_2$$

$$\beta_3={}^*K_1\cdot{}^*K_2\cdot{}^*K_3$$

$$\beta_4={}^*K_1\cdot{}^*K_2\cdot{}^*K_3\cdot{}^*K_4$$

以β代替${}^*K$，则计算各级水解产物所占比例的公式可简化为

$$\alpha_{Me}(\text{百分数})=\frac{[Me^{n+}]}{[Me]_{总}}=\left[1+\frac{\beta_1}{[H^+]}+\frac{\beta_2}{[H^+]^2}+\frac{\beta_3}{[H^+]^3}+\cdots\right]^{-1}$$

$$\alpha_{MeOH^+}(\text{百分数})=\frac{[MeOH^{(n-1)+}]}{[M]_{总}}$$

$$=\left[\frac{[H^+]}{\beta_1}+1+\frac{\beta_2}{\beta_1[H^+]}+\frac{\beta_3}{\beta_1[H^+]^2}+\cdots\right]^{-1}$$

（二）常见金属水解特征

多数电价高的金属离子，如Hf^{4+}，Th^{4+}，Fe^{3+}，Cr^{3+}在水溶液中强烈水解，具有较低的pH值。许多二价重金属离子，如Cu^{2+}，Pb^{2+}，Ni^{2+}，CO^{2+}，Zn^{2+}等在天然水的pH范围内水解。碱土金属（如Ca^{2+}）仅在碱性溶液中水解。

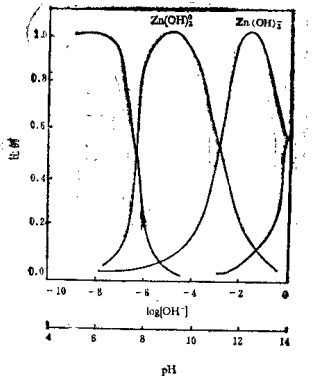


图7.4 锌的简单离子与羟基络离子在不同pH值下的分布

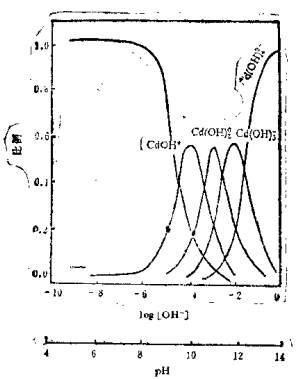


图7.5 镉的简单离子与羟基络离子在不同pH值下的分布

H. C. H. Hahne和W. Kroontje（1973）对Hg^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}的水解作用进行了研究，指出了在无其他离子存在时，各级水解产物的生成与pH的关系。

Hg^{2+}在pH 2—6的范围内水解，在pH2.2—3.8时，$HgOH^+$为优势产物，至pH6时生成$Hg(OH)_2^0$

Zn^{2+}在pH6时为简单离子，pH7时有微量$ZnOH^+$生成，pH8—10时以$Zn(OH)_2^0$占优势，pH<11，可生成$Zn(OH)_3^-$与$Zn(OH)_4^{2-}$（图7.4，H. C. H. Hahne等，1973）。

Cd^{2+}在pH 8以前为简单离子，pH 8时开始生成$CdOH^+$，pH8.2—9.0时达峰值，pH9时开始生成$Cd(OH)_2^0$，至pH11时达峰值（图7.5，H. C. H. Hahne等，1973）。

Pb^{2+}在pH6以前亦为简单离子，在pH6—10时，以$PbOH^+$占优势，pH9时开始生成$Pb(OH)_2^0$。

许多重金属可生成多核羟基络合物。多核羟基络合物在大部分情况下是由单核羟基络合物相互结合生成的。如：

$$2[Fe(OH)(H_2O)_6]^{2+} \rightleftarrows [(H_2O)_4Fe\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Fe(H_2O)_4]^{4+}+2H_2O$$

简化式为：$2FeOH^{2+}=Fe_2(OH)_2^{4+}$

又如铜水解形成的最初产物是$Cu_2(OH)_2(H_2O)_6^{2+}$，继之生成$Cu(OH)_2$，随着pH值增加，$Cu(OH)_2$链发生连接，形成$[Cu_n(OH)_{2n-2}]^{2n}$。

重金属离子水解生成多核羟基络合物的现象很普遍，曾报道过水体中可能有下列多核羟基络离子：$Cu_2(OH)_2^{2+}$, $Hg_2(OH)_2^{2+}$, $Cr_2(OH)_2^{4+}$, $Pb_4(OH)_4^{4+}$, $Pb_6(OH)_8^{4+}$, 对Al（Ⅲ）和Fe（Ⅲ）的多核络合作用研究较多。据报道有下列形态：$Al_3(OH)_4^{5+}$, $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$, $Al_{16}(OH)_{48}^{8+}$, $Fe_3(OH)_7^{2+}$。甚至有实验提出Fe的数目达900以上的多核羟基络合物。多核羟基络合物由OH基在金属离子间架桥形式，可看作是无机高分子化合物，其水解过程则是高分子的缩聚过程。

水溶液中重金属离子水解生成的羟基络合物，经无机高分子阶段，最终变成金属氢氧化物的絮状淀沉。这个过程表示了羟基络合过程和氢氧化物沉淀生成过程的关系。从这里可以看到，水解和氢氧化物沉淀的生成，实际上都可归属于同一反应——配位反应。

如果金属溶液中只有一种聚合水解产物（多核羟基络合物），如$Me_2(OH)_2^{(2n-2)+}$，则其聚合水解反应可由下列平衡式表示，稳定常数为$*\beta_{22}$。

$$*\beta_{22}=\frac{[Me_2(OH)_2^{(2n-2)+}][H^+]^2}{[Me^{n+}]^2}$$

该溶液的总质量平衡如下：

$$[M]_{总}=[Me^{n+}]+[MeOH^{(n-1)+}]+2[Me_2(OH)_2^{(2n-2)+}]$$
$$+[Me(OH)_2^{(n-2)+}]+[2Me_2(OH)_2^{(2n-4)+}]+\cdots$$

因此各类羟基聚合物的百分数为

$$\alpha_{Me^{n+}}=\frac{[Me^{n+}]}{[Me]_{总}}=\left[1+\frac{*K_1}{[H^+]}+\frac{2[Me^{n+}]*\beta_{22}}{[H^+]^2}+\frac{*K_1*K_2}{[H^+]^2}+\cdots\right]^{-1}$$

$$\alpha_{MeOH^{+}}=\frac{[MeOH^{(n-1)+}]}{[Me]_{总}}=\left[\frac{[H^+]}{*K_1}+1+\frac{2[Me^{n+}]*\beta_{22}}{[H^+]*K_1}+\frac{*K_1*K_2}{*K_1[H^+]}+\cdots\right]^{-1}$$

$$\alpha_{Me(OH)_2}=\frac{[Me_{(OH)_2}(OH)_2^{(2n-2)+}]}{[Me]_{总}}$$

$$=\left[\frac{[H^+]^2}{{}^*\beta_{22}[Me^{n+}]}+\frac{{}^*K_1[H^+]}{{}^*\beta_{21}[Me^{n+}]}+2+\frac{{}^*K_1{}^*K_2}{{}^*\beta_{22}[Me^{n+}]}+\cdots\right]^{-1}$$

可见，增加$[Me^{n+}]$浓度，有利于聚合体生成。

（三）氢氧化物沉淀生成与羟基络离子生成之间的关系

在饱和溶液中，各种羟基络合物所能存在的最大浓度，同氢氧化物沉淀溶解后电离生成的金属离子最大浓度$[Me^{n+}]$一样，直接决定于溶液的pH值。在前一节中曾讨论过金属氢氧化物溶解时金属离子的对数浓度线图（pM-pH图）。同样地也可写出各种羟基络合物的对数浓度与pH的关系式：

$$-\log[Me(OH)_{(2n-1)}^+]$$
$$=n\mathrm{pH}+p{}^*K_{s1}-p{}^*K_W$$

并可绘出对数浓度线图。兹以锌为例：

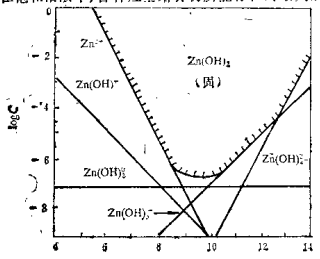


图 7.8 金属氢氧化物溶解区域图

先按氢氧化物的溶度积求出$[Zn^{2+}]$的对数浓度式：

$$-\log[Zn^{2+}]=2\mathrm{pH}+pK_s-2pK_W=2\mathrm{pH}-10.86$$

再应用${}^*K_1$，${}^*K_2$，${}^*K_3$，${}^*K_4$等平衡式及常数值依次求得以下各式：

$$-\log[ZnOH^+]=\mathrm{pH}+p{}^*K_{s1}-pK_W=\mathrm{pH}-2.55$$

$$-\log[Zn(OH)_2^0]=p{}^*K_{s2}=7.02$$

$$-\log[Zn(OH)_3^-]=-\mathrm{pH}+p{}^*K_{s3}+pK_W=-\mathrm{pH}+16.92$$

$$-\log[Zn(OH)_4^{2-}]=-2\mathrm{pH}+p{}^*K_{s4}+2pK_W=-2\mathrm{pH}+29.66$$

根据以上各式可以求出五条对数浓度线的斜率和截距，从而绘出相应的对数浓度线图（图7.8，汤鸿宵，1979）。这些直线分别表示出饱和溶液中各种溶解性化合物的浓度，超过这些浓度时就会发生沉淀。因此，它们也就是各种溶解化合态转入沉淀态的分界线。综合这些直线可以得到如图中包围着阴影区域的一条线，它代表饱和溶液中各种溶解化合态浓度的总和，也就是金属溶解物的饱和浓度。对锌来说，此总和浓度即为：

$$[Zn(\text{Ⅱ})]=[Zn^{2+}]+[ZnOH^+]+[Zn(OH)_2^0]+[Zn(OH)_3^-]+[Zn(OH)_4^{2-}]$$

因此，这条综合曲线也就是金属溶解物总量的溶解和沉淀两种状态的分界线，它所包围的阴影区域就是发生固体沉淀物的区域。这种图可称为溶解区域图。纵坐标同时也表示溶解物总量，在某一pH值，总量超过分界线时就会发生氢氧化物沉淀。同理可以绘出$Fe(OH)_3$和$Cu(OH)_2$的溶解区域图（图7.7，W. Stumm等，1981）。

由图中可以看出，溶解区域存在某低溶解度区段。在此区段左侧，随pH值升高而溶解

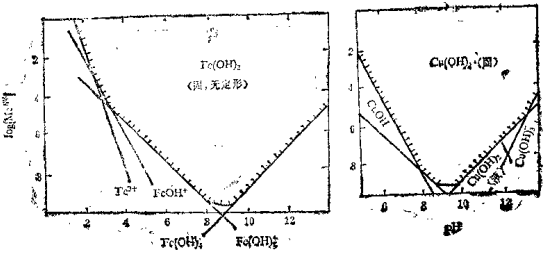


图 7.7 Fe(OH)₃与Cu(OH)₂溶解区域图

度不断下降。在此区段右侧，随pH值升高而溶解度反又上升。因此不能认为金属氢氧化物总是随pH值升高而降低其溶解度，或者总是保持固定的溶解度。产生这种现象的原因在于：许多金属氢氧化物不但可以是络合阳离子，而且可以是络合阴离子。例如锌的络合阳离子是$ZnOH^+$，络合阴离子是$Zn(OH)_3^-$和$Zn(OH)_4^{2-}$。这些络离子的产生都使金属氢氧化物的溶解度增大。随着溶液pH值的升高，络合阳离子的作用逐渐下降，而络合阴离子的作用逐渐上升，因而在某pH值区段会出现最低溶解度，pH值再升高时因络合阴离子的增多而使溶解度上升。这类氢氧化物称为两性物质，Zn^{2+}，Cu^{2+}，Fe^{3+}等都可生成两性氢氧化物。

总之，如上所述，由于羟基与金属离子的络合作用，可大大提高某些重金属氢氧化物的溶解度。如H. C. H. Hahne等（1973）的研究表明，按相应的氢氧化物溶度积计算，水中只可能存在0.861ppm的Zn^{2+}和0.039ppm的Hg^{2+}，而当生成Zn（OH）$_4^{2-}$与Hg(OH)$_4^{2-}$和其他羟基络离子时，水中可溶性锌的总量可达160ppm，可溶性汞的总量可达107ppm（表7.3，H.C.H.Hahne，1973）。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得这样的高值，但羟基络合作用促进重金属的溶解和迁移却是无容置疑的。

表7.3 Zn，Cd，Hg，Pb氢氧化物的溶解度（H.C.H.Hahne，1973）

化合物	按溶度积计算		包含有羟基络离子时的溶解度	
	克当量/升	ppm	克当量/升	ppm
$Zn(OH)_2$	4.292×10^{-5}	861×10^{-3}	2.454×10^{-3}	160
$Cd(OH)_2$	1.917×10^{-5}	384×10^{-3}	1.412×10^{-3}	158×10^{-3}
$Hg(OH)_2$	1.961×10^{-7}	393×10^{-4}	5.370×10^{-4}	107
$Pb(OH)_2$	2.151×10^{-5}	431×10^{-3}	2.291×10^{-3}	474×10^{-3}

三、络合、螯合作用与元素迁移

（一）概述

在自然环境中存在着多种多样的天然和人工合成的络合配位体，它们能与重金属离子形成稳定度不同的络合物或螯合物，对重金属元素在水环境中的迁移有很大影响。有人认为，金属离子配价化合物的溶解度可能是影响重金属迁移的最重要的因素。

据詹姆斯（1977）研究，界面海水中的无机配位体有SiO_3^{2-}、Cl^-、I^-、F^-、SO_4^{2-}、S^{2-}、PO_4^{3-}、NO_3^-、NO_2^-和NH_3，有机配位体有醋酸、α-氨基丙酸、精氨酸、天冬氨酸、柠檬酸，半胱氨酸、谷氨酸、甘氨酸、乙醇酸、组氨酸，对羟基苯甲酸。

重金属的迁移所以与络合作用有密切关系，主要是因为重金属大多属周期表中的过渡性元素，过渡元素的原子有自己的电子构型特点，其最外层为s电子，数目为2或1，而次外层为d电子，电子数为1—9，未充满。这样，过渡性元素在失去最外层s电子而成为金属离子时，未充满的d电子层仍可接收外来电子。周期表中的ⅢB、ⅣB、ⅤB、ⅥB，ⅧB等族都属于此类。其中Cr、Mn、Ni等是最典型的例子（表7.4）。

表7.4 某些重金属元素电子构型

元素	原子序	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s
Cr	24			18			5	1							
Mn	25			18			6	2							
Ni	28			18			8	2							
Cu	29			18			10	1							
Zn	30			18			10	2							
Cd	48			18			10	2	6	10		2			
Hg	80			18			10	2	6	10	14	2	6	10	2

ⅠB族金属如Cu，Ag，Au，其d电子层中电子数为10，已充满，但s电子数为1，仍具有过渡性特点，一般列为扩大的过渡性元素。ⅡB族金属为Zn，Cd，Hg，其d电子数为10，s电子数为2，均已充满。有人认为不应属过渡元素。但由于轨道杂化，ⅡB族元素仍有空电子轨道，接收外来电子，拥有过渡性元素的共性。所以通常也把ⅡB族元素列为扩大的过渡性元素。过渡性元素由于具有可接收孤电子对的空轨道，有强烈的生成络合物的能力。

对某些重金属来说，很少见到它在水中以简单离子形式存在，而主要以各种络离子形式存在，如在富氧淡水中主要以$Hg(OH)_3^-$和$HgCl_3^-$形式存在，在富氧海水中主要以$HgCl_4^{2-}$（80.4%）和$HgCl_3^-$(15.4%)形式存在，在底部还原性海水中主要以HgS_4^{2-}(98.5%)形式存在。又如在富氧海水中镉（Ⅱ）以$CdCl^+$（56.5%），$CdCl_3^-$(15.2%)，$CdCl_4^{2-}$（9.1%），$CdCl_2^0$（9.0%）形式存在，在还原性海水中主要以$Cd(HS)_2^0$（97.%）形式存在，（表7.5 C.S.詹姆斯，1977）。

目前，重金属络合物的研究所以有较大进展，是由于现代的计算技术有可能有效地计算相当复杂的平衡体系。只要有足够的关于络合配位基浓度、金属浓度及与之有关的热力学方

面的有效资料，就可以计算微量金属在固相和水相间的存在形态及分布，当然，目前这方面的研究还存在问题。尽管有浓度和稳定常数方面的可靠数据，但在热力学模式中忽略了离子交换和吸附过程，所以当金属浓度较低时，这些界面过程使计算结果与实际情况之间发生偏离。

表 7.5 平衡计算导出的界面水中主要可溶性金属种类（C. F. 工姆斯，1977）

	环境条件	控制固体	pK_s	主要溶解络合物（占总溶解度的%）				
Cd(Ⅱ)	氧化	$CdCO_3$	13.58	$CdCl^+$ (56.5)	$CdCl_2^0$ (15.2)	$CdCl_3^-$ (10.0)	$CdCl_4^{2-}$ (9.5)	$CdCl_5^{3-}$ (9.6)
	还原	CdS	26.36	$Cd(HS)_2^0$ (97.4)	$Cd(HS)_3^-$ (2.2)	$Cd(HS)_4^{2-}$ (0.1)	$CdCl^+$ (<0.1)	$CdCl_2^0$ (<0.1)
Hg(Ⅱ)	氧化	$HgCl_4$, HgO	15.10 26.24	$HgCl_4^{2-}$ (80.4)	$HgCl_3^-$ (15.4)	$HgCl_2^0$ (4.1)	$Hg(OH)_2^0$ (<0.1)	$HgClBr^0$ (<0.1)
	还原	HgS	53.84	HgS_2^{2-} (98.5)	$Hg(HS)_2^0$ (1.2)	$Hg_2S(HS)_2^{2+}$ (0.2)	$Hg(HS)_3^-$ (<0.1)	$HgS(HS)_2^0$ (<0.1)
Cu(Ⅱ)	氧化	$Cu_2CO_3(OH)_2$	33.16	$Cu[B(OH)_4]_2^0$ (33.6)	$CuCO_3^0$ (30.1)	$Cu_2(CO_3)(OH)_2^{2+}$ (27.7)	$CuCl^+$ (4.6)	$Cu(CO_3)_2^{2-}$ (3.1)
	还原	CuS	36.38	$Cu(HS)_2^-$ (90.4)	$CuS(HS)_2^{2-}$ (0.5)	Cu(组氨酸)$^+$ (<0.1)	Cu(组氨酸)$_2^0$ (<0.1)	$Cu[B(OH)_4]_2^0$ (<0.1)
Pb(Ⅱ)	氧化	PbCO	13.30	$PbCO_3^0$ (64.6)	$PbCl_4^{2-}$ (28.7)	$PbCl^+$ (2.4)	$Pb(CO_3)_2^{2-}$ (2.0)	$PbCl_2^0$ (1.0)
	还原	PbS	27.65	$PbS(HS)^-$ (83.9)	$PbS(H_2S)^0$ (16.0)	$PbCO_3^0$ (<0.1)	$PbCl_4^{2-}$ (<0.1)	$PbCl^+$ (<0.1)

近年来在水环境金属化学的研究中，人们特别重视羟基络合作用（即前节所述重金属的水解作用）与氯离子的络合作用，认为这两者是影响一些重金属难溶盐类溶解度的重要因素。尤其是氯离子被认为是天然水中重金属的最稳定的络合剂。

（二）氯离子对重金属离子的络合作用

水环境中的氯络重金属离子主要有以下几种形态：

$$Me^{2+}+Cl^-=MeCl^+$$

$$Me^{2+}+2Cl^-=MeCl_2^0$$

$$Me^{2+}+3Cl^-=MeCl_3^-$$

$$Me^{2+}+4Cl^-=MeCl_4^{2-}$$

氯与重金属络合的程度既决定于Cl^-的浓度，也决定于重金属离子对Cl^-的亲合力。

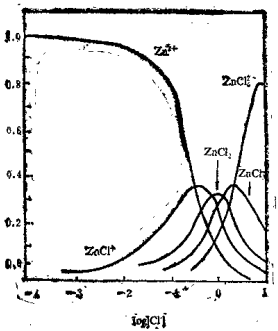


图 7.8 不同氯化物浓度下Zn的简单离子与络离子的分布

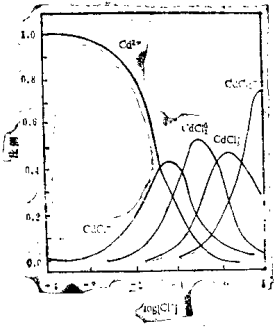


图 7.9 不同氯化物浓度下Cd的简单离子与络离子的分布

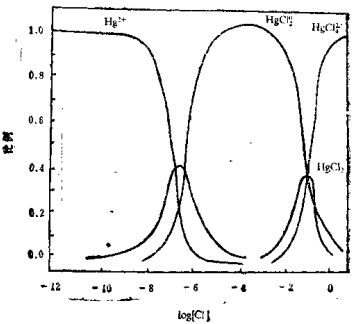


图7.10 不同氯化物浓度下Hg的简单离子与络离子的分布

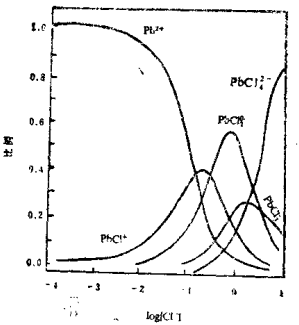


图7.11 不同氯化物浓度下Pb的简单离子与络离子的分布

Cl^-对汞的亲合力最强。不同配位数的氯络汞离子都可以在较低的Cl^-浓度下生成。当Cl^-的浓度仅为$10^{-6}M$(35×10⁻⁶ppm)时开始生成$HgCl^+$，当Cl^-的浓度大于$10^{-1}M$(1.1×10⁻³ppm)时生成$HgCl_4^{2-}$。这样低的Cl^-的浓度几乎在所有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$HgCl_3^-$与$HgCl_4^{2-}$。而Zn、Cd、Pb的情况则有所不同，它们的氯络离子必须在较高的Cl^-浓度下才能形成。生成Zn^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}的$MeCl^-$型络离子其Cl浓度必须大于$10^{-3}M$(35ppm)；生成$MeCl_3^-$与$MeCl_4^{2-}$型络离子其浓度必须大于$10^{-1}M$(3500ppm)。氯离子对上述四种重金属络合力的顺序为：Hg>Cd>Zn>Pb(图7.8—图7.11，H. C.H.Hahne等，1973)。

表 7.6 氯化物浓度对难溶沉淀物溶解度的影响

难溶沉淀物	氯化物浓度		
	0.0001M	0.01M	1.00M
	有Cl^-时的溶解度与无Cl^-时溶解度的比例值		
$Zn_3(PO_4)_2$	1.000	1.016	4.604
ZnS	1.000	1.014	3.569
$Zn(OH)_2$	1.000	1.009	2.338
$Cd_3(PO_4)_2$	1.001	1.130	29.83
CdS	1.001	1.107	21.65
$Cd(OH)_2$	1.001	1.070	77.45
$Pb_3(PO_4)_2$	1.000	1.047	11.72
Pb(S)	1.000	1.039	7.779
$Pb(OH)_2$	1.000	1.026	3.926
HgS	4.082×10^3	4.423×10^4	3.619×10^7
$Hg(OH)_2$	4.503×10	1.214×10^3	1.094×10^5

Hahne(1973)指出，在盐碱土溶液中Cl^-的含量高达1200—3900毫克当量/升(42600—103000ppm)。在此情况下，Hg主要以$HgCl_4^{2-}$的形式存在，Cd，Zn，Pb也均可生成$MeCl_4^{2-}$，$MeCl_3^-$和$MeCl_2^{2-}$型的络离子，但这种土壤的pH通常在8—9之间。在此情况下重金属也可发生水解作用，生成羟基络离子。此时羟基与Cl^-对重金属发生竞争络合作用。Hahne(1973)对这两种作用的联合平衡进行了计算，指出，在pH=8.5Cl^-浓度等于350—60 000ppm时，Hg^{2+}和Cd^{2+}主要为Cl^-所络合，而Zn^{2+}和Pb^{2+}主要为OH^-所络合。

海水含有20 000ppm(≈$10^{-0.25}M$)的Cl^-，pH介于8.1—8.3之间。尽管这个pH值稍低于8.5，但从上述四个图中可知，在此情况下，Zn，Pb，Cd，Hg的主要络合物分别是$Zn(OH)_2$，$PbOH^+$，$CdCl_2$、$CdCl_3^-$，$HgCl_3^-$和$HgCl_4^{2-}$。比较上述各图可以发现，Hg的羟基络合物与氯络合物之间的竞争，可以在较宽的pH值与较宽的氯浓度范围内进行。

另外，在当有多种配位体同时存在时可形成各种复络离子，如$HgOHCl^0$，$CdOHCl^0$等。

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Cl^-浓度等于1M时，溶解度分别增加3—29倍，而对氢氧化汞和硫化汞来说，其溶解度分配增加10^9倍和3.6×10^7倍，甚至当Cl^-=0.0001M(3.5ppm)时，$Hg(OH)_2$和HgS的溶解度也分别

增加55倍和408倍（表7.6）（H. C. H. Hahne, 1973）。

（2）由于氯络重金属离子的生成，可使胶体对重金属离子的吸附作用减弱，对汞尤为突出，当Cl^-浓度大于$10^{-3}M$时，无机胶体对汞的吸附作用显著减弱（A. Anderson, 1970）。D. W. Newton等（1976）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较低时（图7.12），当Cl^-浓度大于$10^{-1}M$时，班脱土对汞的吸附就微乎其微了。鉴于氯离子在提高汞化合物方面的作用，曾有一些研究者（Feiok与Johnson等，1972）提出过应用NaCl和$CaCl_2$等除冻盐类消除水体沉积物中汞污染的可能性问题。

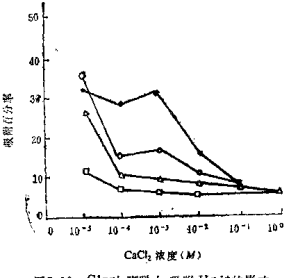


图7.12 Cl^-对班脱土吸附Hg^{2+}的影响
汞的起始浓度$10^{-6}M$ ·pH7.0 ○pH6.0 △pH5.0 □pH4.0

（三） 环境中的有机物对重金属的螯合作用

环境中的有机质，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、各种离子型与非离子型的表面活性剂中，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溶性和不溶性螯合物。

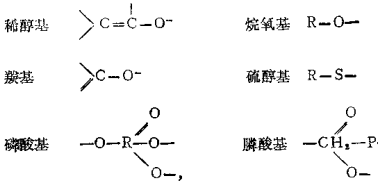
有机质对淡水和海水中微量金属的迁移到底有怎样的影响，曾是研究者争论的问题。一种观点认为，存在于大多数水环境中的高浓度Ca^{2+}、Mg^{2+}使浓度较低的有机物难以争夺微量金属。另一种观点认为，大量分析已表明，天然水中大部分金属主要存在于有机相中，有机质螯合金属离子的作用已为后来广泛的研究所证实。

目前，采用的“金属-有机化合物”一词系指金属与有机物键合的构型。金属与有机物的键合在不同情况下有下列几种构型：（1）与碳原子结合生成的有机-金属化合物；（2）与羰基结合生成的有机酸盐；（3）与电子给予体原子O，N，S，P等结合生成的配位络合物；（4）与π-电子给予体（烯键、芳环等）结合的金属化合物。在水环境研究中人们广泛感兴趣的是各种配位络合物。

有机配位体易于给出电子同金属电子配位的官能团有：

脂肪氨基 $R-\ddot{N}H_2$，　$R=\dot{N}H$，　$R''\ \ \ddot{R}\equiv\dot{N}$，

芳香氨基 $\rangle N:$，　羧基 $-\overset{|}{\underset{|}{C}}OO-$



此外，强度较弱但可生成辅助配位的基团还有酯基、醚基、醛氨基、硫醚基、烷烃基等。带有一个以上官能团的有机物就可能成为金属离子的螯合配位体，其种类是很广泛的。不过能够在水体中达到一定浓度可对重金属离子起到影响作用的，主要还是腐殖质和一些生物分泌物。腐殖质被认为是环境中最重要的螯合剂，它几乎存在于一切土壤和天然水中。

在大部分情况下，土壤与底泥中的腐殖质含量为1—3%，在某些地区土壤中腐殖质含量可达8—10%左右，在个别情况下，可达到20%。

在河水中腐殖质含量平均是10—50毫克/升，在某些情况下，可达到200毫克/升。起源于沼泽的河流含腐殖质最丰富。有些河流（如黑"赤道河流"和流过针叶林地带沼泽的河流），腐殖质含量占残渣的50%，甚至70%。

湖水中腐殖质含量变化较大。在干旱地区，底部由含碳酸盐岩石所组成的湖泊里，腐殖质含量不高。分布在北方针叶林沼泽地带的湖泊，湖水象浓茶一样，底部堆积有非常多的腐殖质，腐殖质在湖水中的含量变化1—150毫克/升之间。

在潜水中腐殖质含量很少，通常不超过10毫克/升，平均为4—6毫克/升。在沼泽地区潜水中腐殖质含量大大增加，在某些情况下可达70—80毫克/升。

水体中的腐殖质与陆地土壤腐殖质有类似的化学结构与性质，所以起初认为水体中的腐殖质主要来自陆地。后来的研究表明，水体中的腐殖质不少是在原地（在水环境中）生成的。据Kelle（1937）研究认为，水体中的黄腐殖质是浮游生物的降解产物与来自陆地的腐殖质的混合物。类似的物质曾为斯科平采夫（1950）所研究，被称为"水腐殖质"。后来许多学者的研究表明，在水环境中生成的水腐殖质有不少活植物的分泌物和降解产物，其中含有大量多元酚，植物剧分泌的多元酚是无色的，但由于与碳水化合物或蛋白质类物质结合，很快地转变为黄色。水环境中的腐殖质主要为富啡酸，其推断的化学式为：

$$C_{20}H_{12}(COOH)_6(OH)_6(CO)$$

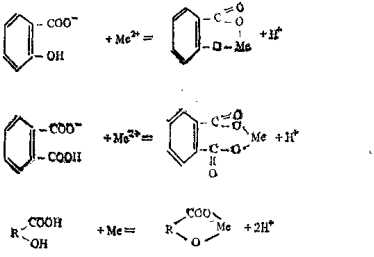
有机配位体与重金属之间的络合，同无机配位体一样，其实质也是配位体置换金属离子配位水的过程。

$$Me(H_2O)_x^{n+}+L^{-m}MeL(H_2O)_{x-y}^{(n-m)+}$$

式中，Me^{n+}为金属离子；L^{m-}为有机配位体；y为生成的配键键的数目。

腐殖质作为强有机络合剂，其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：COOH，—OH，可能还有醇基，—C=O和—NH_2等。这些基团具有很强的螯合能力，当羧基的邻位有酚羟基，或两个羧基相邻时，对螯合特别有利，腐殖质金属螯合物的生成可用下式表示：

水环境中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：Pb＞Cu＞Ni＞Co＞Zn＞Cd＞Fe＞Mn＞Mg＞Ba＞Ca＞Hg＞Cd（A. He-sler）。



据M. A. Rashid测定（1974），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。

腐殖质对金属离子的螯合作用与交换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。Ricoardor，Riffaldi等（1975）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+}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还是易溶的。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螯合物时，便促进重金属的迁移。在腐殖质组成中，胡敏酸与重金属形成的螯合物一般是难溶的。如胡敏酸与铁、锰螯合产生沉淀，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，但金属离子与富啡酸的克分子浓度比对此有较大影响，如当Fe^{3+}与富啡酸的克分子浓度比为1:1时，生成物可溶于水；而当Fe^{3+}浓度增大时，生成物溶解度减小，到浓度比达6:1时，生成物已完全不能溶解而生成沉淀，可见问题的复杂性。

Rashid（1973）指出，环境中的重金属污染物与腐殖质作用形成难溶盐而沉淀，腐殖质与Fe^{3+}，Al^{3+}、Ti^{4+}等金属离子形成中性螯合物，在弱酸与弱碱性溶液中，这些元素以螯合物的形式迁移，当缺乏腐殖质时它们便析出沉淀。

腐殖质还与水环境中的粘土矿物相互作用，在不同条件下有不同表现，总的来说，富啡酸可把更多的重金属保持在水中，而胡敏酸却可把重金属更多地富积在土壤与水体底泥中。

四、吸附作用与元素迁移

自然环境的各个组成部分——风化壳、土壤、底泥及部分天然水中都含有丰富的胶体。胶体由于其具有巨大的比表面、表面能并带电荷，能够强烈地吸附各种分子和离子，对化学元素在环境中的迁移有重大影响。在自然界中，许多元素和化合物是以胶体状态进行迁移的。胶体的吸附作用，是许多离子和分子从不饱和溶液中转入固相的主要途径。在环境污染

研究中，胶体由溶胶转为凝胶以及胶体的吸附作用，是天然水广义的净过程的一个方面，是持久性的微量污染物由天然水中转入至土壤和底泥中的重要方式。

（一）吸附机理

环境中的胶体可分为三大类：1）无机胶体——包括各种次生粘土矿物和各种含水氧化物；2）有机胶体——主要指各种溶性和不溶性的腐殖质；3）有机-无机胶体复合体。

环境中胶体的吸附作用可分为两大类：表面吸附和离子交换吸附。

附，

1．表面吸附　　表面吸附是一种物理作用，故又称物理吸附。这种作用的发生与胶体具有巨大的比表面和表面能有关。

任何物体的任何分子间都有着互相吸引的力，在一个物体的内部，任何分子都受四周分子的同等吸引，因此，它所受到的各方面的力是均衡的。这些均衡的力互相抵消，所以对该分子的能量没有影响。如图7.13中的A粒子即是。但物体表面的分子则不同，其周围没有相同数量的分子，它受到的力是不均衡的，如图中的B粒子。对表面分子的不均衡的分子引力，就使表面分子具有多余的自由能（即存在着剩余的引力）。这些能量由于表面的存在而产生故又称为表面能。表面能愈大，吸附作用也愈强。



图7.13　固体表面力示意图

表面能的大小，决定于物体的裸露表面积。每单位重量物体的表面积称为比表面。如半径为r的球形土粒，其重量为$\frac{4}{3}\pi r^3\times 2.65$（即球形土粒之容积×土粒比重），而其表面积为$4\pi r^2$，所以其比表面应为：

$$\text{比表面}=\frac{\text{面积}}{\text{重量}}=\frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3\times 2.65}=\frac{3}{2.65}\times\frac{1}{r}=1.13\frac{1}{r}\text{（厘米}^2\text{/克）}$$

从这个关系式上，可以看到半径愈小，比表面就愈大，如设某湖底质中含10%直径为1微米的粘粒，那么，我们可以计算出，在面积为100米^2，深度为20厘米的这种底泥中，所有粘粒的表面积总和可达700万米^2。

环境中胶体的表面可分为内表面和外表面，前者指2:1型膨胀性粘土矿物晶层间的表面，后者指粘粒矿物的外表面以及腐殖质、游离氧化铁、铝等的表面。由于层状铝硅酸盐大多为薄板状构造，具有一定厚度，所以又有板面（基面）和边面之分。

关于粘土矿物表面积的大小，因测量时选用的标本的纯度和使用的测量方法不同而有一定的变幅范围。Dyal等从晶体构造计算了纯蒙脱石的基面面积，其理论值为810米^2/克，氢质蒙脱石的基面面积为766米^2/克，因为蒙脱石的边面积很小，可以忽略不计。故一般都以基面面积代表其总面积，关于蒙脱石的外表面积，许多测定报告都在50—150米^2/克之间。

伊利石总面积在30—80米^2/克之间，蛭石为100—200米^2/克，它的外表面积与蒙脱石近似。高岭石全部为外表面，没有内表面，其大小约在10—50米^2/克之间。埃洛石约45米^2/克，水化埃洛石约为430米^2/克，以内表面为主，外表面仅27米^2/克，水铝英石全为外表面，约

为260—300米^2/克。

关于腐殖质和游离氧化铁的表面积研究得很少。Bower 等[5]（1952）用去除土壤有机质前后表面积的差值求出土壤腐殖质的比表面，约为700米^2/克，其他的测定表明，腐殖质比表面大部分在350—900米^2/克之间。新沉淀的氢氧化铁为300米^2/克。我国砖红壤中游离氧化铁的比表面约170—180米^2/克。

总之，环境中的各类胶体均具有巨大的比表面，巨大的比表面产生巨大的表面吸附能。

2. 离子交换吸附　是一种极性吸附，又称物理化学吸附，指胶体对介质中各种离子的吸附，这种现象的发生与胶体微粒带有电荷有关。

在正常自然环境中的大部分胶体（粘粒矿物、有机胶体、与含水氧化硅等）带负电荷，只有少数胶体，如含水氧化铁、铝，在酸性条件下带正电荷。

粘粒矿物的负电荷一部分为永久性负电荷，由晶格中离子的同晶替代所产生，如硅氧四面体中的四价硅被三价铝代替，或铝氢氧八面体中的三价铝被二价镁、铁所替代，就产生了过剩的负电荷，这种电荷不受介质pH的影响，它的多少决定于晶格中同晶替代的多少，以蒙脱石为例，由于同晶替代的结果，每单位晶胞约有0.66个负电荷。

粘粒矿物的另一部分电荷为可变性负电荷，随环境的pH改变。因此，也叫做pH依变电荷，其产生的原因尚不清楚，不少人认为是由于在边面上的与硅连接的OH基中，H在碱性条件下的离解，如

$$\equiv Si-OH+H_2O \rightarrow \equiv Si-O^- + H_3O^+$$

腐殖质胶体的负电荷均为可变负电荷，主要由于腐殖质的羟基和羧基的H的离解所引起：

$$\text{腐殖质}-C(=O)-OH \longrightarrow \text{腐殖质}-C(=O)-O^- + H^+$$

$$\text{腐殖质}-OH \rightarrow \text{腐殖质}-O^- + H^+$$

含水氧化硅胶体．因其外层分子离解而使胶体带负电。

$$H_2SiO_3 \rightarrow HSiO_3^- + H^+ \rightarrow SiO_3^{2-} + 2H^+$$

含水氧化铁、铝是两性胶体，在酸性条件下离解出OH^-离子，使自身带正电荷：

$$Al(OH)_3 + H^+ = Al(OH)_2^+ + H_2O$$

在碱性条件下，离解出H^+，使自身带负电荷：

$$Al(OH)_3 + OH^- = Al(OH)_2O^- + H_2O$$

两性胶体的特点是，既能解离出OH^-离子，也能解离出H^+离子。当其解离阴、阳离子的能力相等时，这时胶体溶液的pH值称为等电点（又称零电位点），即在这一pH值时胶体不带电荷。上述的腐殖质和硅酸等只解离H^+，如果要解离OH^-，只有在极酸的条件下才有可能，因而等电点很低。氢氧化铁和氢氧化铝是典型的两性胶体，具有几乎同等的解离H^+和OH^-的能力，它们的等电点较高。粘土矿物是由SiO_2与R_2O_3组成的。等电点决定于SiO_2/R_2O_3比率，比率越大，等电点越低，各种常见的胶体的等电点列于表7.7中。

表 7.7 水环境中常见物质的等电点*

物质	pH（等电点）	物质	pH（等电点）
α-Al_2O_3	9.1	β-MnO_2	7.2
α-$Al(OH)_3$	5.0	SiO_2	2.0
γ-AlOOH	3.2	$ZrSiO_4$	5
CuO	9.5	长石	2—2.4
Fe_3O_4	7.8	高岭石	4.6
α-FeOOH	8.7	蒙脱石	2.5
"$Fe(OH)_3$" 无定形	8.5	钠长石	2.0
MgO	12.4		
δ-MnO_2	2.8		

* 各数值引自不同作者，是用不同方法求得的，相互只可大致地比较（W.Stumm等，1980）。

J.O.Leckie等（1974）阐述了非硅酸盐矿物表面电荷的产生。他们认为，大多数矿物由于破裂面在其破碎或断裂表面上存在表面电荷（如前所述），当这样的矿物与水接触时，这些表面电荷便会吸引能解离的H_2O分子，水分子的解离一直到建立平衡为止。这个过程可由下式表示：

$$MX^- + H_2O \overset{*K_1}{\rightleftharpoons} MXH^0 + OH^-$$

和

$$MXH^0 + H_2O \overset{*K_2}{\rightleftharpoons} MXH_2^+ + OH^-$$

式中MX可以是难溶的金属氧化物，也可以是硫化物或磷酸盐等。MX^-，MXH^0，和MXH_2^+分别代表负的、中性的和正的表面吸附格点。用离子交换方面的术语说：MXH_2^+是一个质子化形式的交换位。

Leckie等指出，发生在矿物与水之间的所有表面电荷可以下式表示：

$$MX^- + 2H^+ \overset{K_s}{\rightleftharpoons} MXH_2^+$$

由此式可知，正、负电荷格点情况与溶液的pH值有关。

$$pK_s = -\log\frac{MXH_2^+}{MX^-} - 2pH$$

因此，$\frac{1}{2}pK_s$是正、负电荷相同时的pH值，此时表面电荷为零，即为前面所述的等电点。

由于胶体带有电荷，决定了它具有吸附相反电荷离子的能力。

如前所述，由于环境中的大部分胶体带负电荷，所以在自然界中易被吸附的主要是各种阳离子，在吸附过程中，胶体每吸附一部分阳离子，同时也放出等当量的其他阳离子，所以，这种吸附又叫做离子交换吸附。

阳离子交换吸附具有下述特征：

（1）阳离子吸附是一种可逆反应，而且迅速地达到可逆平衡，向任何一方的反应都不可能进行到底。由于这个原因，在自然界里，胶体上吸附的交换性离子很少是由一种离子组成的，而是往往存在着好几种离子。

（2）离子的交换作用是以当量关系进行的。例如，1毫克当量的Ca^{2+}（40毫克/2=20毫克）可以交换1毫克当量的Na^+（23毫克/升=23毫克）。

（3）离子交换作用不受温度的影响，并且在酸碱条件下均可进行。

各种阳离子虽然都能被带负电的胶体所吸附，但它们的被吸附的能力是不同的。

阳离子的交换吸附的亲合力受以下几种因素的影响（Scheffer与Schachtschabe，1966）：

（1）价性与水化作用的影响：随着电价增高，阳离子的吸附亲合力增强：

$$Me^{+}<Me^{2+}<Me^{3+}...$$

随着水化阳离子半径的减小，产生较高的电荷密度，如碱金属与碱土金属交换吸附亲合力的顺序为：

$$Ba^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>$$
$$Cs^{+}>Rb^{+}>K^{+}>Na^{+}>Li^{+}$$

（2）溶液浓度的影响：交换亲合力较小的阳离子，如果在溶液中的浓度较大，也可以置换出交换亲合力较强，但在溶液中浓度较小的阳离子，即交换作用也服从于质量作用定律。

（3）吸附剂种类的影响：有机物质对两价金属离子有较高的吸附亲合力，有机质对重金属离子的吸附力大于对碱土金属和碱金属的吸附力：

$$Pb^{2+}>Cu^{2+}>Ni^{2+}>Co^{2+}>Zn^{2+}>Mn^{2+}$$
$$>Ba^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>NH_4^{+}>K^{+}>Na^{+}$$

人工合成的硅酸钠对金属离子的吸附顺序为

$$Cu^{2+}>Pb^{2+}>Ni^{2+}>Ag^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}$$

据海伦·法拉赫研究（1977），蒙脱石对二价金属离子吸附亲合力的顺序是$Ca^{2+}>Pb^{2+}>Cu^{2+}>Mg^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}$；高岭石吸附亲合力的顺序是$Pb^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}$；伊利石吸附亲合力的顺序是$Pb^{2+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}>Ca^{2+}>Cd^{2+}>Mg^{2+}$

另一学者报道的顺序为

蒙脱石：$Pb^{2+}>Cu^{2+}>Ca^{2+}\geqslant Ba^{2+}\geqslant Mg^{2+}>Hg^{2+}$

高岭石：$Hg^{2+}>Cu^{2+}>Pb^{2+}$

Jonasson（1977）提出了关于一些金属离子被胡敏酸和富啡酸键合的强度顺序为：$UO_2^{2+}>Hg^{2+}>Cu^{2+}>Pb^{2+}>Zn^{2+}>Ni^{2+}>CO^{2+}$。

（4）水解作用的影响：金属离子的水解产物（羟基络合阳离子）的交换亲和力大于简单离子，如$CuOH^{+}>Cu^{2+}$，$FeOH_2^{+}>Fe^{3+}$等（James与Healy，1972；Jenne，1976）。

被胶体所吸附的离子总量称为吸附容量，通常用每100克胶体中所含的离子的毫克当量数表示，各类胶体的吸附容量列于表7.8。

环境的pH值影响胶体的吸附容量。由于胶体表面的OH的离解是在一定的pH值下进行的，当介质中pH值很低时，H^{+}浓度相当大，依质量作用定律，OH中H^{+}的离解一定受到抑制。所以，那时胶体的负电荷就少，吸附阳离子也少。到pH值增至一定数值时，胶体的OH基中的H^{+}离解增大，那时，阳离子交换量就有一个较高的数值。表7.9的资料说明不同pH时胶体的吸附容量。

表 7.8 各类胶体的吸附容量

胶体种类	每100克烘干含交换性阳离子的毫克当量数	
	一般范围	平均
蒙脱石类	80—100	80
伊利石类	20—40	30
高岭石类	3—15	10
含水氧化铁、铝	极微	—
埃洛石($2H_2O$)	5—10	
埃洛石($4H_2O$)	40—50	
蛭石	100—150	
绿泥石	10—40	
有机胶体	150—700	约300—400

表 7.9 胶体吸附容量与pH的关系

	pH2.5—3	pH7	由于OH基进一步离解所增加
	（毫克当量/100克）		的阳离子交换量
高岭石	4	10	6
蒙脱石	95	100	5

（二）重金属的水解作用、羟基络合作用与吸附作用的关系

离子交换作用对于从概念上解释胶体颗粒表面对水合金属离子的吸附是有用的。如水合金属离子在二氧化硅凝胶表面发生的反应是：

$$m(\mathrm{Si{-}OH}) + \mathrm{M}^{n+} \overset{K_{交换}}{\rightleftharpoons} \mathrm{Si{-}O_mM}^{(n-m)+} + m\mathrm{H}^+$$

式中的m通常等于n，

但由于下列原因，这种形式的离子交换（或质子交换）理论不能完全令人满意。

（1）它不能应用于其他胶体系统。例如，质子交换模式不能解释可水解金属离子在卤化银或聚合物晶格上的吸附。因为据推测，这里没有结合于表面的可交换质子。然而在这样的系统中，金属离子同样表现出依赖于pH的特性。

（2）离子交换模式具有恒定的表面电荷，因此它无法解释所观察到的在吸附过程中表面电位的变化。

近年来许多研究表明，在说明固-液体系中水合金属离子从溶液中去除时至少应该考虑到三种模式：

（1）离子交换反应，如前面的反应式所示。

（2）金属离子先在表面发生水解反应，如下式：

$$\mathrm{M}^{n+}_{水} + m\mathrm{H_2O} \overset{{}^*\beta_m}{\rightleftharpoons} \mathrm{M(OH)}_m^{(n-m)+} + m\mathrm{H}^+$$

（3）接着水解产物被吸附：

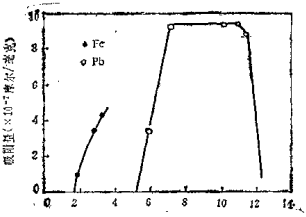


图 7.14 SiO_2对水合Fe(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)类的吸附与pH的关系

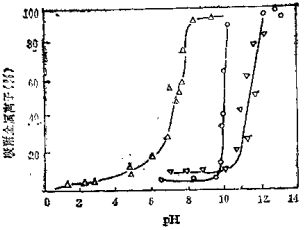


图 7.15 SiO_2对金属阳离子的吸附与pH关系，Co(Ⅱ)、Mg(Ⅱ)、Ca(Ⅱ)的初始浓度分别为1×10^{-4} M、$4\times10^{-4}M$和$3\times10^{-3}M$
△ Co ○ Mg ▽Ca

$$\text{表面}/+M(OH)_m^{(n-m)+} \overset{K_{吸}}{\rightleftharpoons} \text{表面}/[M(OH)_m^{(n-m)+}]$$

合并上二式可得下式：

$$\text{表面}/+mH_2O+M_{水}^{n+} \overset{K_{交换}}{\rightleftharpoons} \text{表面}/[M(OH)_{水}^{(n-m)+}]+mH^+$$

在上式中，$K_{交换}=*\beta_m\cdot K_{吸}$

对水解金属离子的一般固-液界面行为可简述如下：

（1）每一种重金属在界面水中的去除都有一个临界pH值范围，其变幅不到一个pH单位。超出该范围时，被吸附的金属可几乎从溶液中去除。以图7.14（M.C.Fuerstenau, 1970）所示二氧化硅对Fe^{3+}和Pb^{2+}的吸附为例，当发生水解时，SiO_2对Fe^{3+}、Pb^{2+}的吸附突然增加，这时有下列水解产物生成：

单核水解产物：

$$M^{n+}+H_2O \rightleftharpoons MOH^{(n-1)+}+H^+$$

聚核和高聚类水解产物：

$$2MOH^{(n-1)+} \rightleftharpoons M_2(OH)_2^{(2n+2)+}=\text{高聚物}$$

难溶沉淀：

$$2M^{n+}+nH_2O \rightleftharpoons M_2O_n+2nH^+$$

加前所述，这类水解反应的结果是由单核水解产物生成多核水解产物，再经过长时间后生成结晶氧化物沉淀。当pH接近图7.15（M.C.Fuerstenau, 1970）所示的水解条件时，SiO_2对水合Co(Ⅱ)，Mg(Ⅱ)和Ca(Ⅱ)的吸附量也突然增加。

（2）如果原氧化物颗粒表面存在负电荷，而且有负的表面电位，那么当金属离子水解和生成金属氢氧化物沉淀时，就可观察到双电层电位（ξ）发生符号转变，即由负的表面电位转为正的表面电位。

（3）在ξ电位变化的同时，可观察到胶体分散稳定性的变化，一般说来，当ξ电位降至某一低值时，胶体发生迅速的絮凝和沉降。

所有这些情况均说明，可水解金属离子在固-水界面的吸附行为受到pH条件的强烈影响。这种影响表现为水合金属离子的水解与它们的被吸附量的增加、电荷逆转及促使胶体絮凝等。所有这些现象的产生是单一的离子交换（质子交换）模式所不能解释的。

除水解作用（羟基络合作用）对金属离子的吸附有很大影响外，其他配位体的加入对吸附作用也有显著影响。总的表现是，配位体的存在可能降低吸附作用。Farrah等认为，假如生成的络合物是稳定的，而且是阴离子，吸附作用实际上等于零。Anderson（1970）认为，由于氯络重金属离子的生成，可减弱胶体对重金属的吸附作用，对汞尤为突出。当$Cl^- \geqslant 10^{-3}M$（36ppm）时，无机胶体对汞的吸附作用显著减弱。Newton（1976）的研究表明，Cl^-能显著地降低斑脱土对汞的吸附，尤其是在较低的pH时，如果$Cl^- > 10^{-1}M$时，斑脱土对汞的吸附就微乎其微了。

参 考 文 献

[1] Forstner, U., G.T.W.Wittmann. 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Springer-Verlag

[2] Stumm, W.and J.J.Morgan. 1981. *Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience.

[3] 杨鸿宾，1979. 用水废水化学基础，中国建筑工业出版社。

[4] Rubin, A.J.(Ed). 1976. *Aqueus-Environmental Chemistry of Metals*. Ann Arbor Science, Ann Arbor.

[5] Leckie J.O.and R.O.James, 制约天然水中微量金属迁移的机理，地理环境污染与保护译文集，第7集，科学技术文献出版社，1979。

[6] Beneus, P.，淡水中腐植质和微量元素之间的相互作用，同上，1979。

[7] Leonard L.Ciaccio(Ed.), 1971, *Water and Water Pollution Handbook*. Marcel Dekker Inc.

[8] Gibbs, R.J., *Mechanism of trace metal transport in Rivers*, *Science* Vol., 180(1973), p.71-73.

[9] Singer, P.C.(Ed.), 1973, *Trace Metals and Metal-Organic Interactions in Natural Waters*, Ann Arbor Science, Ann Arbor.

[10] Hahne, H.C.H.和W.Kroontje, 1975，pH和氧化物浓度对重金属污染物汞、镉、锌、铅行为的影响，地理环境污染与保护译文集，第4集，科学技术文献出版社。

[11] J.加德纳，1975，天然水的镉化学（Ⅰ），河流淤泥和天然固体物质对镉的吸附作用，地理环境污染与保护译文集，第4集，科学技术文献出版社。

[12] C.S.詹姆斯等，1979，微量金属在海水和被污染的表层沉积物间的迁移，地理环境污染与保护译文集，第7集，科学技术文献出版社。

[13] Huang, C.P.与H.A.Elliott, 1976，土壤-水系界面反应和重金属的归属，地理环境污染与保护译文集，第7集，科学技术文献出版社。

第 8 章　若干重金属在环境中的迁移转化作用和影响

一、概　述

重金属是具有潜在危害的化学物质。与其他种类的许多化合物不同，重金属的特殊威胁在于，它不能被微生物所分解，相反地，生物体可以富集重金属，并且可以把某些重金属转为毒性更大的金属-有机化合物。自从五十年代前后在日本出现水俣病和骨痛病，并且查明这是由于汞污染和镉污染所引起的“公害病”以后，重金属的环境污染问题便受到人们极大的关注。不少学者对重金属的环境问题，特别是对重金属在环境中的迁移转化机理，进行了广泛而深入的研究。

对于什么是重金属，目前尚无严格的统一的定义。现有的几种说法是：（1）金属的比重大于5（克/厘米^3）者（也有人认为大于4）为重金属。比重大于5的金属可举出45种，大于4的可举出60种；（2）周期表中原子序数超过钙（20）者，即从钪（21）开始为重金属；（3）重金属为有毒金属。后一种说法是不严格的，因为轻金属中的锂和铍也有毒性，而重金属中的某些元素并无显著毒性。当前在环境污染研究中所说的重金属实际上主要是指汞、镉、铅、铬以及类金属砷等生物毒性显著的重元素，也指具有一定毒性的一般重金属，如锌、铜、镍、钴、锡等，目前最引起人们注意的是汞、镉、铅、铬等。

重金属在环境中的行为和影响具有下列共同特征：

（1）重金属是构成地壳的元素，在自然界的分布非常广泛。它们在地壳中的含量均低于0.1%，多存在于各种矿物和岩石中。经过岩石风化、火山喷发、大气降尘、水流冲刷和生物摄取等过程，构成其在自然环境中的迁移循环，使重金属元素遍布于土壤、大气、水体和生物体中。与人工合成的各种化学物质不同，重金属在环境的各部分均存在着背景含量。在重金属环境污染研究中，背景值是一个有重要意义的参考数值。表8.1至表8.4列

表 8.1　地壳中某些金属的含量和储量（李坦、杨吉龙，1979）

元素	全地壳中含量与储量（地壳质量24×10^{18}吨）		洋底地壳（质量8.9×10^{18}吨，占全地壳37%）		大陆地壳（质量15.1×10^{18}吨，占全地壳的63%）	
	含　量 ppm	储　量 吨$\times10^{15}$	含　量 ppm	储　量 吨$\times10^{15}$	含　量 ppm	储　量 吨$\times10^{15}$
Sb	0.62	14.9	0.91	8.1	0.45	6.8
Be	1.3	31.2	0.83	7.4	1.5	23.8
Bi	0.0043	0.1	0.0066	0.059	0.0029	0.041
Co	25	600	37	330	18	270
Cu	63	1510	85	760	50	760
Au	0.0035	0.084	0.0035	0.032	0.0035	0.052
Pb	12	290	10	90	13	200
Li	21	500	20	180	24	320

元素	全地壳中含量与储量（地壳质量24×10^{18}吨）		洋底地壳（质量8.9×10^{18}吨，占全地壳37%）		大陆地壳(质量15.1×10^{18}吨，占全地壳的63%)	
	含 量 (ppm)	储 量 吨$\times10^{8}$	含 量 ppm	储 量 吨$\times10^{11}$	含 量 ppm	储 量 吨$\times10^{12}$
Hg	0.089	2.1	0.11	0.9	0.08	1.2
Mo	1.3	31.2	1.6	14.6	1.1	16.6
Ni	89	2130	149	1200	61	920
Nb	19	469	18	160	20	300
Pt	0.046	1.1	0.075	0.67	0.028	0.43
Se	0.075	1.8	0.1	0.89	0.059	0.91
Ag	0.075	1.8	0.091	0.82	0.065	0.98
Ta	1.6	38.4	0.43	3.8	2.3	34.7
Te	0.00055	0.013	0.00088	0.0078	0.00036	0.005
Th	5.8	140	4.2	37	6.8	100
Sn	1.7	40.8	1.9	16.8	1.6	24
W	1.1	26.4	0.94	8.3	1.2	18.1
U	1.7	40.8	1	7.8	2.2	33
Zn	94	2250	120	1030	81	1200
Al	83000	1980000	64000	747000	83000	1242000
Ba	390	9400	370	3300	400	6100
Cr	110	2600	160	1400	77	1200
F	456	10800	420	3740	470	7100
Fe	58000	1392000	75000	667000	48000	725000
Mn	1300	31200	1800	15000	1000	15200
P	1200	28800	1400	12500	1200	16300
Ti	6400	153600	8100	72100	5300	81500
V	140	3360	170	1510	120	1800

表 8.2 土壤中金属含量

元素	平均含量(范围) (ppm)	元素	平均含量(范围) (ppm)
Ag	0.1(0.01—5)	Mg	5000(600—6000)
Al	71000(10000—300000)	Mn	850(100—4000)
As	6(0.1—40)	Mo	2(0.2—5)
B	10(2—100)	N	1000(200—2500)
Ba	500(100—30000)	Na	6300(750—7500)
Be	6(0.1—40)	Ni	40(10—1000)
Br	5(1—10)	O	490000
C	20000	P	650
Ca	13700(7000—500000)	Pb	10(2—200)
Cd	0.06(0.01—0.7)	Pa	8×10^{-7}(3—20×10^{-7})
Ce	50	Rb	100(20—600)
Cl	100	S	700(30—900)
Co	18(1—40)	Sb	(7—10)
Cr	100(5—3000)	Se	7(10—25)
Cs	6(0.3—25)	Sc	0.2(0.01—2)
Cu	20(2—100)	Si	380000(250000—350000)
F	200(30—300)	Sn	10(2—200)
Fe	38000(7000—550000)	Sr	300(50—1000)
Ga	30(0.4—300)	Th	5(0.1—12)
Ge	1(1—50)	Ti	5000(1000—10000)
Hf	6	U	1(0.9—9)
Hg	0.03(0.01—0.3)	V	100(20—500)
K	14000(400—30000)	Y	50(25—250)
La	30(1—5000)	Zn	50(10—300)
Li	30(7—200)	Zr	300(60—2000)

表 8.3 海水中元素的含量

元素	浓度(毫克/升)	元素	浓度(毫克/升)	元素	浓度(毫克/升)
I,i	0.17	Ni	0.002	Ce	0.0000013
Be	0.0000006	Cu	0.003	Pr	0.0000006
B	4.6	Zn	0.01	Nd	0.0000023
C	28	Ga	0.00003	Sm	0.00000042
N	0.5	Ge	0.00007	Eu	0.00000013
F	1.3	As	0.003	Gd	0.0000008
Na	10500	Se	0.0004	Dy	0.00000073
Mg	1350	Br	65	Ho	0.00000022
Al	0.01	Rb	0.12	Er	0.00000061
Si	3.1	Sr	8.0	Tm	0.00000013
P	0.07	Y	0.0003	Yb	0.00000052
S	885	Nb	0.00001	Lu	0.00000012
Cl	19000	Mo	0.01	W	0.0001
K	380	Ag	0.00004	Au	0.000004
Ca	400	Cd	0.00011	Hg	0.00003
Sc	0.00004	In	<0.02	Tl	<0.0000$_1$
Ti	0.001	Sn	0.0008	Pb	0.00003
V	0.002	Sb	0.0005	Bi	0.00002
Cr	0.00005	I	0.06	Th	0.00005
Mn	0.002	Cs	0.0005	U	0.003
Fe	0.01	Ba	0.03		
Co	0.0001	La	0.0000029		

表 8.4 未污染地区大气气溶胶与雨水中重金属含量(1971)[1]

元素	雨水中的浓度(微克/升)	空气气溶胶中的浓度(纳克/千克)	元素	雨水中的浓度(微克/升)	空气气溶胶中的浓度(纳克/千克)
Na	2300	800	Br	17.0	27.1
Al	160	260	Rb*	0.67	1.04
Cl	4100	1750	Cd*	<17.7	<3
Ca	<1100	520	In*	< 0.59	0.3
Sc	0.042	0.059	Sb	1.8	1.8
V	4.1	8.0	I	< 2.5	<2.2
Cr	2.9	2.4	Cs*	0.17	0.18
Mn	8.1	10.6	La*	< 0.3	<0.5
Fe	200	230	Ce*	0.42	0.30
Co	0.25	0.32	W*	0.35	<0.86
Ni*	<6	5.5	Au	0.01	<0.01
Cu*	23	6	Hg	< 0.2	<0.17
Zn	85	80	Pb*	39	87
As	1.6	2.5	Th*	0.12	0.13
Se*	0.34	0.90			

1)引自皮尔逊等，1972(花岗图雷伊米尔斯地区测定)，有些者资料欠完全。

表 8.5 排放重金属污染物的工业企业

企业类型	金属																													
	Al	Ag	As	Au	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Hg	In	Mn	Mo	Os	Pb	Pd	Ni	Sb	Sn	Ta	Ti	Tl	U	V	W	Zn
采矿、选矿	V		V					V						V		V	V		V								V	V		
冶金、电镀		V	V			V	V	V		V	V			V	V				V		V								V	V
化　工	V		V		V			V		V	V	V	V	V				V	V				V	V	V		V			V
染　料	V		V					V			V	V							V			V			V	V				
墨水制造									V		V	V		V							V									
陶　瓷			V							V												V					V			
合　金						V							V		V			V		V				V						
涂　料					V					V								V	V						V					V
颜　相		V		V				V		V							V		V								V			
玻　璃			V		V				V												V				V			V		
造　纸	V									V	V			V					V		V			V	V			V		
制　革	V		V		V					V	V	V		V																V
制　药	V										V	V	V	V				V						V						
纺　织	V		V		V			V			V	V		V					V		V	V								
核技术						V		V							V												V			
肥　料	V		V					V		V	V	V		V		V			V		V		V							V
氯碱制造	V		V					V		V		V		V					V		V									V
炼　油	V		V					V		V	V	V							V		V									V

表 8.6 煤中微量金属含量

金　属	Cu	Mo	V	Be	Ni	As	Pb	F	Se	Cd	Sb	Te	U	Th
含量(ppm)	150	150	50	1	150	25	25	25	1	0.3	2	0.7	0.8	0.8

表 8.7 煤及石油燃烧排出的微粒的组成（%）

种类＼元素	Al	As	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Na
煤	14.0	0.018	0.018	0.0018	4.0	0.004	0.003	0.03	0.04	7.0	0.80	0.024	0.016	0.4
石　油	5.0	0.02	0.25	—	0.4	—	0.15	0.12	0.16	2.5	0.3	0.03	0.02	1.5

种类＼元素	Ni	Pb	Se	Sn	Si	Ti	V	Zn	Ag	B	K	Sr
煤	0.04	0.12	0.002	0.005	20	0.9	0.08	0.09	—	—	—	—
石　油	8.0	0.18	0.1	—	2.4	0.03	2.5	0.05	0.09	0.025	0.1	0.03

表 8.8 化石燃料燃烧过程（A）和风化过程中元素的循环量（B）（$\times 10^3$吨/年）

元素	A	B	元素	A	B
Be	0.41	5.8	Ga	1	3—30
B	10.5	380	Ge	0.7	12
Na	280	57000—230000	As	0.7	72
Al	1400	14000—140000	Se	0.45	7.2
S	3400	140000	Si	70	900—1800
Ca	1400	70000—540000	Y	1.4	25—60
Sc	0.7	0.4—10	Mo	2.3	28—36
Ti	70	108—9000	Ag	0.07	0.03—1.1
V	12	32—280	Sn	0.28	11
Cr	1.5	36—290	Ba	70	360—500
Mn	7	250—2000	La	1.4	7.2—40
Fe	1400	2400—100000	Ce	1.6	2.2—90
Co	0.7	7.2—8	Er	0.085	1.8—5.0
Ni	3.7	11—160	Hg	1.6	1.6—2.5
Cu	2.1	80—250	Pb	3.6	21—110
Zn	7	80—720	U	0.14	8—11
Mg	280	42000—148000			

举了重金属在地壳、土壤、海水和大气中分布状况的数据。

（2）重金属作为有色金属在人类的生产和生活各方面广泛应用，这使得在环境中存在着各种各样的金属污染源。采矿场和冶炼厂是向环境中释放重金属的最重要的污染源，通过废气、废水、废渣向环境中排放重金属的工业企业很多（表8.5），化石燃料（煤、石油）的燃烧点也是重金属的主要释放源（表8.6，表8.7）。由于人类活动使环境中增多的重金属流通量，几乎相当于自然过程中的流动量（表8.8），人为流通量是不均衡的，因而可以在局部地方造成严重污染后果。

（3）从化学性质上看，重金属大多属于周期表中的过渡性元素。过渡元素的原子有其特有的电子结构，使重金属在环境中的行为具有一系列特点。首先，过渡元素价态变化广泛，能在较宽的幅度内发生电子得失的氧化还原反应。各价态和反应要求不同的氧化还原电位，而环境中有富氧的氧化性区域和缺氧的还原性区域。这样，使得重金属在自然环境中的不同区域内以不同的价态存在。重金属的价态不同，其活性和毒性效应不同。其次，重金属在环境中可经过水解反应生成氢氧化物，也可与相应的阴离子生成硫化物、碳酸盐等，而这些化合物的溶解度都比较小，易生成沉淀物。这一情况使重金属在水体中的扩散范围很有限。但累积于排放口附近底泥中的重金属可成为长期的次生污染源。重金属在环境中的再一个特点是，它作为中心离子，能接收多种阴离子和简单分子的独对电子，生成配位络合物，还可与一些大型有机高分子生成螯合物。天然水和土壤溶液中的OH^-、Cl^-、SO_4^{2-}、NH_3、有机酸和腐植酸等都可与重金属生成络合物或螯合物，使重金属在水中的溶解度增大，使已进入底质的重金属又可能重新释放出来。重金属的二次污染问题在相当大的程度上与此有关。

（4）从毒性和对生物体与人体的危害方面看，重金属污染的特点在于：1）在天然水中，只要有微量浓度即可产生毒性效应。一般重金属产生毒性的浓度范围大致在1—10毫克/升之间，毒性较强的重金属，如汞、镉等产生毒性的浓度范围在0.01—0.001毫克/升以下；2）微生物不仅不能降解重金属，相反地，某些重金属可在微生物作用下转化为毒性更强的金属有机化合物，产生更大的毒性。汞的甲基化作用是这方面的典型例子；3）生物体从环境中摄取重金属，可经过食物链的生物放大作用，逐级在较高级的生物体内成千百倍地富集起来；4）重金属可以通过多种途径（食物、饮水、呼吸、皮肤接触等）进入人体，遗传和母乳也是重金属侵入人体的途径。重金属进入人体后，可与生物高分子物质，如蛋白质和酶等发生强烈相互作用，积蓄于人体的某些器官中，造成慢性积累性中毒，最终导致影响人体正常生活。有些重金属对人体的积累性危害影响经常需要十到二十年才能显现出来。

二、 汞在环境中的迁移转化作用和影响

（一）环境中汞的来源

1. 地壳中的天然汞化合物　地壳中汞的平均含量约为80微克/千克（即80ppb）。地壳中的汞99%以上处于分散状态，只有大约0.02%的汞集中于汞矿物中。目前发现的汞矿物有20种左右。辰砂（HgS）及其多晶体黑辰砂（HgS）是最主要的原生含汞矿物。硫汞锑矿（$HgS \cdot 2Sb_2S_3$）及黑黝铜矿[$3(CuHg)S \cdot Sb_2S_3$]也是重要的含汞矿物。

地壳中的汞主要有三种存在形式——硫化物形式；游离态金属汞；以类质同象形式存在

表 8.9 汞在普通矿物与脉石矿物中的含量

矿物	成分	正常分布范围 (ppm)	报道的最高含量 (%)
自然金	Au	1.00—100	60
自然银	Ag	1.00—100	30
石墨	C	0.50—10	0.01
闪锌矿	ZnS	0.10—200	1
纤锌矿	ZnS	0.10—100	0.03
辉锑矿	Sb_2S_3	0.10—150	1.3
雄黄	AsS	0.20—150	2.2
黄铁矿	FeS_2	0.10—100	2
方铅矿	PbS	0.04—70	0.02
黄铜矿	$CuFeS_2$	0.10—40	—
斑铜矿	Cu_5FeS_4	0.10—30	—
车轮矿	$PbCuSbS_3$	0.10—25	—
硫铜矿	Cu_2S	0.10—25	—
白铁矿	FeS_2	0.10—20	0.07
磁黄铁矿	$Fe_{1-x}S$	0.10—5	—
辉钼矿	MoS_2	0.10—5	—
砷黄铁矿	FeAsS	0.10—3	—
雌黄	As_2S_3	0.10—3	—
脆铜矿	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	10.0—1000	17.6, 24
	(Cu, As, Sb)xSy	5.0—500	14
石英	SiO_2	0.01—2	—
	$SiP_2 \cdot nH_2O$	0.01—10	—
重晶石	$BaSO_4$	0.20—200	0.5
白云石	$CaMg(CO_3)_2$	0.10—50	—
方解石	$CaCO_3$	0.01—20	0.03
文石	$CaCO_3$	0.01—20	3.7
白铅矿	$PbCO_3$	0.10—200	0.1
菱铁矿	$FeCO_3$	0.01—10	0.01
萤石	CaF_2	0.01—50	0.01
软锰矿	MnO_2	1.00—1000	2
水合氧化铁	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	0.10—500	0.2
石膏	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0.01—4	—

表 8.10 火成岩中的含汞量

岩石类型	含量范围 (ppb)	平均含量 (ppb)
超基性岩(纯橄榄岩等)	7—250	168
基性岩		
侵入岩(辉长岩、玄绿岩等)	5—84	28
喷出岩(玄武岩等)	5—40	20
中性岩		
侵入岩(闪长岩等)	13—64	38
喷出岩	20—200	66
酸性岩		
侵入岩(花岗岩、花岗闪长岩)	7—200	62
喷出岩(流纹岩、粗面岩等)	7—200	62
碱性岩(霞石、正长岩等)	40—1400	450

表 8.11 变质岩中的含汞量

岩石类型	含量范围 (ppb)	平均含量 (ppb)
石英岩等	10—100	53
闪 岩	30—90	50
角 岩	35—400	225
片 岩	10—1000	100
片 麻 岩	25—100	50
大理岩、晶质白云岩等	10—100	50

表 8.12 沉积岩中的含汞量

岩 石 类 型	含量范围 (ppb)	平均含量 (ppb)
近代沉积:		
河流沉积	10—700	73
湖沼沉积	10—700	73
海洋沉积	<10—2000	100
砂岩、长石岩、砂等	<10—300	55

岩 石 类 型	含量范围 (ppb)	平均含量 (ppb)
页岩和泥板岩:		
页岩、泥岩和泥板岩	5—300	87
炭岩、一页岩、沥青页岩等	10—3250	457
石灰岩、白云岩等	<10—220	40
蒸发岩		
石膏、硬石膏	<10—60	25
石盐、钾盐等	20—200	30

于其他矿物中。

含汞矿物主要形成于热液作用阶段。据戈特施密特估计，在岩浆温度下，亚铁的氧化还原电位能使汞还原为金属态。Hg°气体向上移动，与硫化合成硫化物，最后在热液阶段冷却固定下来。从高温热液矿床转变为中温热液矿床时，矿物中汞的含量增高，而在低温热液矿床中，其含量最高。

原生汞矿物其所以主要以硫化物和汞原子形式存在，主要因为汞具有高的电离势，汞的一个电子的电离势为10.39（电子伏），两个电子的电离势为29.06（电子伏）。电离势高决定了其转化为离子的倾向性小，故易与电负性小、形成离子化合物倾向性也小的硫生成共价键化合物。高电离势也决定了汞易变为原子的特性。

除汞矿物外，一些普通矿物与脉石中也含有微量汞。由于在高温条件下汞的不稳定性，所以火成岩中的汞一般低于沉积岩，但其含汞量的数值差别也很大。表8.9至表8.12（F.M.D'Itri，1972）中列举了一般矿物与岩石中的含汞量范围。

2. 环境中汞的天然来源　环境中汞的天然来源，是含汞矿物和岩石的风化分解。在岩石风化过程中，汞以化合物和游离原子的形式被释放出来，即使是极难溶的硫化汞，也可以在水中强氧化剂的作用下，缓慢地氧化而成为硫酸汞及氯化汞等可溶性汞化合物及自然汞。

据Ericksson估计，每年大约有10^{13}吨的各类岩石风化，按含汞量平均为80微克/千克计算，每年大约有800吨汞由岩石风化释放到环境中。它们大部分随河水悬浮物进入海洋。据估计，天然来源的汞进入海洋的每年约有230吨，其余的被拦截于陆地的水、土壤、沉积物和大气中。

火山喷发是环境中汞的另一个天然来源。可惜尚无确切数据估计火山的作用所释放的汞的数量。这方面只有一些很零星的资料，如据苏联的资料，火山喷气中汞的含量为10—9600$\times10^{-9}$克/米^3，夏威夷火山喷气中为20×10^{-9}克/米^3。

3. 环境中汞的背景含量　确定未被人类污染的自然环境中的汞的本底含量是不容易的。由于多种原因，汞的本底含量变幅很大。例如，如前所述，由于在高温条件下汞的不稳定性，所以火成岩的含汞量低于沉积岩。又例如，由于汞的易挥发性，在汞矿床（辰砂沉积物）周围形成分散晕。据弗莱德日克和何克报道，在墨西哥Pachucareal Del Monte行政区一处富汞矿脉地段上的土壤含汞量为250—1900ppb，远远超过本区一般土壤的含汞量（50ppb）。在美国一汞矿化区上空空气中的汞含量高达60×10^{-9}克/米^3，而空气中的平均汞浓度仅0.02×10^{-9}克/米^3。使汞的本底含量不易确定的另一因素是，有些汞矿化的地段又被汞污染，致使由于污染造成的汞含量不易与汞的本底含量区别开来。下面介绍文献上报道过的关于环境汞的本底含量的一些资料。

（1）土壤中汞的背景含量：在岩石风化分解过程中释放的汞，有一些会沉下来参与沉积物组成，另一些则进入土壤或挥发进入大气圈。一般说来，除了在含汞丰富的地区，土壤中的含汞量不超过岩石。据文献报道土壤中汞的背景含量多在1—500ppb之间。例如，曾报道，英国的一些土壤中汞的背景含量在10—60ppb之间。而Anderson所研究的瑞典的200个试样中，汞的含量范围在20—920ppb之间，平均为70ppb。在不同的地理条件下取得的样品中，汞的含量有所变化。土壤的腐殖质和粘粒数量不同，使汞的累积数量不同，安德森认为，土壤的腐殖质与汞的亲和性最大。他发现，冰碛物上发育的土壤的有机物部分的汞含量是110ppb，而矿物质部分的汞含量仅80ppb。有资料表明，粘质土壤的含汞量在30ppb以上，而砂质土壤的含汞量在1—29ppb之间。有人发现，在热带地区的红壤中汞与铝同时富集，并且在铁锰结核中含汞很多。土壤含汞量的一些资料列于表8.13。

（2）大气中汞的背景含量：关于大气中汞的资料很少。三十年代初期，有学者测定，空气中汞的平均含量为0.02×10^{-9}克/米^3。一般室外空气中汞的浓度为0—14×10^{-9}克/米^3。日本的福吉姆拉研究确定，在各种非工业化地区的大气中，汞的浓度在0—14×10^{-9}克/米^3。苏联的有关学者报道，空气中汞的浓度低于10×10^{-9}克/米^3。美国学者对丹佛上空的空气进行分析后指出，高空汞的浓度为（2—5）$\times10^{-9}$克/米^3。他利用飞机采取已知的矿化区域的空气样品，汞含量高达60×10^{-9}克/米^3。另据报道，旧金山西部20英里1000英尺[1]高空的汞含量低于1×10^{-9}克/米^3，而旧金山海湾地区汞蒸气的浓度随季节而变化，夏季含汞量（2—50）$\times10^{-9}$克/米^3，冬季为（1—25）$\times10^{-9}$克/米^3。他指出，大气中汞浓度的增加与温度变化有关。他假定，夏冬季由于土壤温度升高，使土壤里的一些汞逸出，进入大气。以后这部分汞被风吹散，并随降雨落下。

（3）天然水中汞的背景含量：因为在大气圈中有汞蒸气，所以雨水里也有汞蒸气。在一份有17个样品的研究中，其中有12个样品检出了汞，其浓度范围在0.05—0.48ppb之

1）1英里=1609.344米，1英尺=0.3048米。

表 8.13 土壤含汞量（F. M. D'leri, 1972）

土　　壤	含量范围（ppb）	平均值（ppb）	土　　壤	含量范围（ppb）	平均值（ppb）
正常土壤	20—150	70	C层	75—150	96
汞矿床和硫化矿床附近土壤	250 000		汞矿床附近土壤		
正常土壤			A层（腐殖质）	80—1880	480
A层（腐殖质）	80—700	184	B层	140—805	275
B层	30—140	89	C层	150—554	163

同。据报道，雨水中汞含量范围是0—0.2ppb。Brown用低温中子活化法分析了瑞典雨水中的汞，其含量为0.33ppb。

表 8.14 大气与土壤空气含汞量
（F. M. D'leri, 1972）

大气类型	含量范围（$\times10^{-9}$克/米^3）	备　　注
大　　气	9—15	工业化地区较高，海洋上空较低
汞矿区大气	30—1 600	变化很大
汞矿区土壤空气	9—2 000	变化很大
火山喷气	10—9 600	苏　联
	20	夏威夷

关于陆地水的汞含量，有学者曾在1930年分析了德国的一些水样，发现其汞含量为0.02—0.07ppb。另有学者分析了瑞典耕作土壤中的排水和河水中的汞含量，大部分为0.05ppb。还有人分析了意大利中部的300份天然水样品，其汞的含量为0.01—0.05ppb，而流经矿化地段的地下水的含汞量为0.2ppb。近年来，国内外的大量资料证明，陆地水中汞的正常本底含量为0.02—0.7ppb。

据研究，正常大洋水中的含汞量在0.0*n*—0.*n*ppb之间。有人发现，在太平洋拉玛罗深水地区，汞的含量范围随深度的增大而增加。从表层到3000米深处，汞的数值为0.15—0.27ppb。根据大量文献归纳的天然水中汞的浓度载于表8.15。

（4）生物体中汞的背景含量：生物体中汞的背景含量载于表8.16。

表 8.15天然水的含汞量

天然水类型	含量范围（ppb）	平均含量（ppb）	天然水类型	含量范围（ppb）	平均含量（ppb）
雨水	0.050—0.48	0.20	温泉水	<0.01—2.5	0.10
煤矿水（苏联某盆地）	1.0—10		正常地下水	0.01—0.10	0.05
正常湖水、河水、雨水	0.01—0.1	0.03	多金属硫化物沉积附近的地下水和矿井水	1.0—1000	
汞沉积附近的河水与湖水	0.5—100				
海洋水	0.005—5.0	0.10	油田水和其他咸水	0.1—230	

表 8.16 生物体中汞的含量（湿重）

种 类	含量(毫克/千克)	备 注
海洋植物	0.000 01—0.037	个别地方浮游生物可达3.5毫克/千克
陆地植物	0—0.040	干燥植物中为0.03—0.70毫克/千克
汞矿地区植物	0.2—30.0	干燥的植物
海洋动物(软体动物及鱼)	0.000 01—0.2	
陆地动物(淡水鱼)	0.000 01—0.2	
陆地动物(人等)	0.001—0.1	

4．环境中汞的污染来源　在受污染地区，某些环境要素中汞的含量可高出背景值3—4个数量级。如在非工业化地区，正常大气中汞的含量为（2—14）$\times 10^{-9}$克/米^3，而在某些繁忙的高速公路附近，大气中汞的浓度可高达18 000$\times 10^{-9}$克/米^3，在经常使用有机汞杀菌剂的农田地区，大气中汞的浓度为10 000$\times 10^{-9}$克/米^3。又如在未受污染的正常河、湖沉积物中汞的含量为0.01—0.7毫克/千克，而受汞严重污染的水体底泥中汞的含量可高达几百一几千毫克/千克。再如，在正常鱼贝中汞的含量为0.000 1—0.2毫克/千克，而在受污染鱼贝中汞的含量可达几十毫克/千克。如此严重的汞污染是如何产生的呢？这就要追溯到污染源问题了。汞的污染源有两大类：工业污染源和农业污染源。

世界上大约有80多种工业使用汞作原料或作辅助原料。按六十年代生产水平估计，每年全世界通过工业散失于环境中的汞为1.5万吨—3.0万吨，超过岩石风化和火山喷发的天然释放量的4.5—9.0倍。在工业方面耗汞量最多的是下列一些部门：

氯碱工业　在美国，氯碱工业的耗汞量占全国总耗汞量的26%左右（表8.17）。氯碱工业在工艺过程（电解食盐）中，用金属汞作流动阴电极，经下列反应造成氯气和苛性钠：

表 8.17　1969年美国各行业耗汞量

行 业	耗 汞 量		行 业	耗 汞 量	
	千 磅*	%		千 磅*	%
氯碱工业	1572	26.1	一般试验室	126	2.1
电器设备	1382	22.9	药物	52	0.8
油漆涂料	739	12.2	纸浆造纸	42	0.7
仪 器	391	6.5	汞齐	15	0.2
催化剂	221	3.6	其他	1082	17.9
牙 科	203	3.5	总计	6035	100
农 业	209	3.5			

* 1磅=0.453 592 37千克。

$$NaCl(水)\xrightarrow[电解]{}Cl_2(阳极)$$

$$NaCl(水)\xrightarrow[电解]{}NaHgX(汞阴极)$$

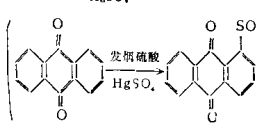
$$NaHgX\xrightarrow[H_2O]{}NaOH+XHg+\frac{1}{2}H_2$$

在上述过程中，有一部分汞随氯气、氢气、苛性钠、盐水、冷凝水、排风系统流失而损失掉。损失掉的汞作如下分配（表8.18）。一般来说，生产一吨苛性钠大约要消耗150—260克汞，以残留于废盐水中的汞为最多，可占整个汞耗的50%以上。通常把此废盐水排放，造成严重的水污染。为防止氯碱工业所引起的汞污染，不少国家改用隔膜法制碱已取得了一定效果。

表 8.18　电解法制碱时汞的消耗损失

	盐水	洗涤水	苛性钠	氢气	其他	总计
汞耗(公斤/吨苛性钠)	0.134	0.066	0.010	0.006	0.031	0.247
分配率　(%)	54	23	4	2	17	100

聚氯乙烯、乙醛、醋酸乙烯等的合成，均使用汞作催化剂。载于活性炭上的氯化汞，是合成乙烯的有效催化剂（$CH{\equiv}CH+HCl \xrightarrow[HgCl_2]{} CH_2{=}CHCl$）。硫酸汞是乙炔转变为乙醛的极好催化剂（$C_2H_2+H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{} CH_3CHO$），硫酸汞也是萘醌核生成磺酸盐的催化剂



过程中也用汞催化在醋酸乙烯的生产。另外，

剂。上述合成工艺均有相当数量的汞随废水废气散失。醋酸和氯乙烯合成工艺产生的含汞废水，是酿成日本“水俣病”事件的原因。

全世界在煤和石油燃烧过程中释放出的汞，每年约有1600多吨。

黑色和有色金属冶炼　汞是亲硫族元素，在自然界中汞常伴生于很多金属矿床中，特别是在铜、铅、锌等有色金属的硫化物矿床中总含有一定量的汞（0.000n—0.0n%），在金属冶炼过程中，汞大部分通过挥发作用进入废气（表8.19）。

表 8.19　冶炼工业向大气中释放汞的估计

金　属	产量(吨/年)	冶炼过程中释放的汞(吨/年)
铜	6×10^6	11 000
铅	3×10^6	15 000
锌	4×10^6	4 000
总计		30 000

在仪表和电气工业中常使用金属汞，在纸浆造纸工业中用醋酸苯汞和磷酸乙基汞等作防腐剂，在这些工业中汞蒸气污染和含汞废水污染也相当可观。

除工业外，汞化合物也曾作为农药施用。作为农药用的主要是烷基汞化合物（甲基汞、乙基汞）、烷氧基烷基汞化合物（甲氧基乙基汞，乙氧基乙基汞）和芳基汞化合物（苯汞、P-甲苯基汞）。以日本为例，自1953年到1969年的17年间，每年使用的有机汞类农药平均约400吨，在日本耕地上共散布有6800吨以上的汞，使得日本大米中的含汞量由1946年的约0.02ppm增至1966年的0.15ppm。

（二）汞在环境中的行为

汞在环境中的行为，既受到汞自身化学性质的影响，也受到环境因素的影响。

1. 汞在环境中的氧化还原特性　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。与其他金属不同，汞的重要特点在于，能以零价(元素汞）存在于大气、土壤和天然水中。这是由于，汞具有很高的电离势，转化为离子的倾向小于其他金属。自然环境的氧化还原电位和pH值，决定着汞在环境中以何种价态存在。图8.1和图8.2是J.O.Lechie所提供的汞在水相和固相中的稳定场。从图上可以十分清楚地看出，在正常天然淡水的pH和氧化还原电位范围内，汞主要以元素（Hg^0）和二价汞[$Hg(OH)_2^0$和$HgCl_2^0$]的形式存在。

元素汞由于在常温下有很高的挥发性，除存在于天然水和土壤中以外，还可以汞蒸气形

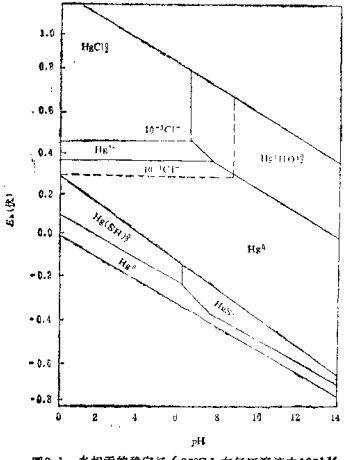


图8.1　水相汞的稳定场（25℃1大气压溶液中$10^{-1}M$ SO_4^{2-}，$10^{-1}M$Cl$^-$]，$10^{-1}M$Cl$^-$，虚线表示$HgCl_4^{2-}$丰富带

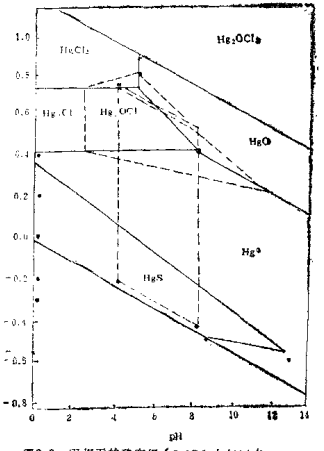


图8.2　固相汞的稳定场（25℃1大气压水溶液中SO_4^{2-}与Cl浓度为$10^{-1}M$）

态挥发进入大气圈，参与全球的汞蒸气循环。在含硫的还原环境中，汞主要以难溶的硫化汞（HgS）形式存在。

2. 环境中的胶体对汞的吸附作用　存在于土壤和水体底泥与悬浮物中的各种无机与有机胶体，如蒙脱石、伊利石，高岭石等粘粒矿物，水合金属氧化物（水合氧化铁、氧化铝、氧化锰和氧化硅等）和腐殖质等对汞和其他金属有强烈的专属吸附和离子交换作用。这种吸

附作用，是使汞及其他许多微量金属从不饱和的天然溶液转入固相的最重要的途径。很多者研究了环境中的胶体对各类汞化合物的吸附特征。已有的资料表明：铁和锰的水合氧化物对Hg^{+2}的吸附作用，能有效地控制天然水中汞的浓度；蒙脱石和伊利石对Hg^{+2}的吸附力很

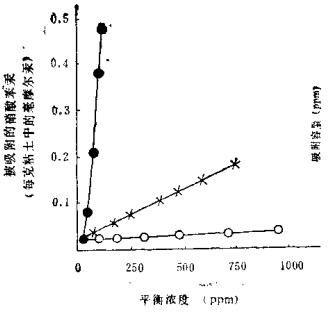


图8.3 粘土矿物对醋酸苯的吸附
● 蒙脱石 ○ 高岭石 × 水铝英石

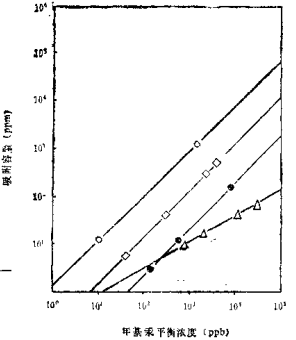


图8.4 不同物质对$HgCl_2$的等温吸附曲线
(25℃, pH=7)

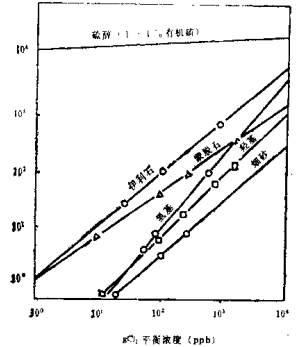


图8.5 不同物质对甲基汞等温吸附曲线
(25℃ pH=7)
○ 20号十二烷硫醇与砂的混合物，低溶氧 □ 伊利石
● 蒙脱石 ▲ 20号十二烷硫醇与砂的混合物，高溶氧

强，而高岭石对汞的吸附作用极弱；当水中有氯离子存在时，无机胶体对汞的吸附作用显著减弱；蒙脱石对醋酸苯汞的吸附量最大，水铝英石次之，高岭石最低（图8.3, Aomine Inone, 1967）。各种天然和人工的吸附剂对$HgCl_2$的吸附能力顺序为 硫醇≫伊利石 (84.2) > 蒙脱石 (65.3) > 胶类化合物 (10.5) > 高岭石 (9.7) > 含羧基的有机化合物 (7.3) > 细砂 (2.9) > 中砂 (1.7) > 粗砂 (1.6)。此顺序式括弧内的数字，表示一分钟内每克吸附剂所吸附的$HgCl_2$的微克数（P.A.Krenkel等，1973）。环境中的胶体对甲基汞的吸附作用与对氯化汞的吸附作用大体相同。图8.4和图8.5表示R.S.Reimers (1975) 测得的不同吸附剂对氯化汞和甲基汞

的等温吸附曲线。正是由于上述吸附作用，决定了汞在天然水中的含量极低。从各污染源散发的汞主要富集在排水口附近的底泥和悬浮物中。

3. 环境中的有机和无机配位体对汞的络合与螯合作用　天然水和土壤中最常见的无机配位体是Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、OH^-，在某些情况下还有氰、硫化物和磷酸盐等，它们均能与汞和其他重金属离子生成络离子。对汞来说，最有意义的配位体是Cl、OH^-、Cys（半胱氨酸）和Gly（甘氨酸）。在自然环境中最常见的汞的无机络合离子如下（J. O. Leckie等，1967）：

$$Hg^{2+}+H_2O=HgOH^++H^+$$
$$Hg^{2+}+2H_2O=Hg(OH)_2^0+2H^+$$
$$Hg^{2+}+3H_2O=Hg(OH)_3^-+3H^+$$
$$Hg^{2+}+Cl^-=HgCl^+$$
$$Hg^{2+}+2Cl^-=HgCl_2^0$$
$$Hg^{2+}+3Cl^-=HgCl_3^-$$
$$Hg^{2+}+4Cl^-=HgCl_4^{2-}$$
$$HgCl_2^0+H_2O=HgOHCl^0+Cl^-+H^+$$
$$HgCl_2^0+2H_2O=Hg(OH)_2^0+2Cl^-+2H^+$$
$$Hg^{2+}+Cys=HgCys^{2+}$$
$$Hg^{2+}+Gly^-=HgGly^+$$
$$(HgGly)^++Gly^-=Hg(Gly)_2^0$$

就汞的无机络离子而言，在富氧的淡水中，主要以$Hg(OH)_2^0$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。OH^-和Cl^-对汞的络合作用，可以大大提高汞化合物的溶解度，大大提高汞的水迁移能力。根据$Hg(OH)_2^0$的溶度积计算，水中最高只可能存在0.039ppm的汞，然而当生成$Hg(OH)_2^0$时，水中的总溶解汞有可能提高到107ppm。由于天然水中存在着多方面的阻止汞溶解的因素，在实际样品中尚未测到这样高的值，但羟基络合作用对汞的水迁移能力的提高却是无可置疑的。而且由于氯离子的络合作用，当水中Cl^-的含量为1摩尔离子/升（35 000ppm）时，络合作用的结果可使氢氧化汞和硫化汞的溶解度分别增加10^6倍和3.6×10^7倍。甚至当Cl^-浓度等于3.5ppm（此浓度在任何天然水中都可能存在）时，氢氧化汞和硫化汞的溶解度也分别增加55倍和408倍（H. C. Hahne等，1973）。鉴于氯离子在提高汞化合物溶解度方面的作用，有一些研究提出过，应用NaCl和$CaCl_2$等盐类消除沉积物中汞污染的可能性。

环境中的有机配位体（如腐殖质中的羟基和羧基）对汞有很强的螯合作用。这种作用与吸附作用综合在一起，使腐殖质对汞离子有很强的亲和能力，使得土壤腐殖质中的汞含量远高于土壤矿物质部分的汞含量。

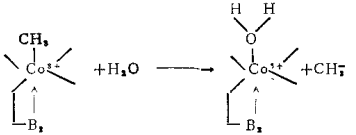
4. 汞的甲基化作用　汞的环境污染问题所以特别为人们所重视，不仅是因为无机汞的毒性，而且还因为无机汞在微生物的作用下，可转化为毒性更强的甲基汞，而甲基汞又通过食物链在生物体内逐级浓集，最后进入人体。日本的“水俣病”主要就是由甲基汞所引起的中枢神经汞中毒症。所以，无机汞转化为甲基汞的问题，为研究者们所广泛注意。瑞典学者S. Jensen和A. Jernlöv（1969）首先指出，淡水水体淤泥中的厌气细菌能够使无机汞甲基化，形成一甲基汞和二甲基汞，并且提出了两种可能的反应式：

$$Hg^{2+}+2R-CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2Hg \longrightarrow CH_3Hg^+ \quad (1)$$

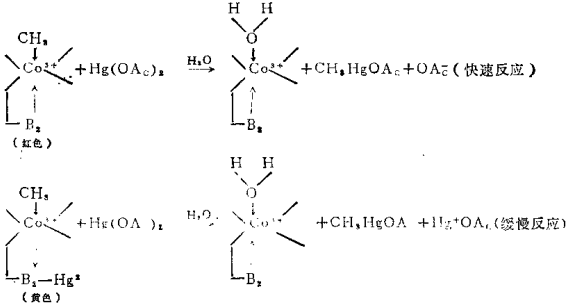
或

$$Hg^{2+}+R-CH_3 \longrightarrow CH_3Hg^+ \xrightarrow{R-CH_3} (CH_3)_2Hg \quad (2)$$

后来美国的J.M.Wood(1974)用甲烷细菌的细胞提取物做实验，证明了甲基-B_{12}类型的化合物，如甲基钴氨素能使无机汞转化为一甲基汞和二甲基汞，从而证实了瑞典学者的假说。据Wood研究，有一种辅酶能使甲基钴氨素中的甲基以CH_3^-的形式转移给Hg^{2+}：



甲基钴氨素有红色的和黄色的两种。这两种甲基钴氨素在上述辅酶作用下均能与双醋酸汞反应生成甲基汞：



除了汞的生物甲基化作用外，后来有人发现，在天然水溶液中，在非生物的作用下，只要存在甲基给予体，汞也可被甲基化。还有人报道，溶液中存在有机化合物如乙醛、乙醇、木醇时，紫外线的照射可把氯化汞甲基化。这样就比较充分地解释了某些生物体内特别是鱼体内甲基汞的来源。另外还有人证明，一些哺乳动物和鱼类本身也存在汞的甲基化过程，这一发现说明鱼体内的甲基汞可能有一部分是自身合成的。

5．甲基汞的生物浓集作用　水生生物可以直接从水中吸收和摄取被汞污染的食物，而将甲基汞富集于体内。每种有机体对汞的浓集作用，随其代谢速度而变化。实验表明，水藻中藻类对于汞和甲基汞的浓集系数（生物体中汞的浓度与水中汞的浓度之比值）高达5 000—10 000倍。如在甲基汞浓度为5—20 ppb的水中，藻类生活1—4星期后，其体内含甲基汞5—30ppm（干重）。同样，水生昆虫也能富集甲基汞，在甲基汞浓度为1—20ppb的水中生活2—9天的昆虫，可将甲基汞富集到1—40ppm，其浓集系数为1 000—5 000。鱼、虾

等水生动物，能从含甲基汞1—20ppb的水中直接将甲基汞富集到0.2—3 ppm(肉)和0.4—12ppm（内脏），其富集系数分别为10—650（全身）和20—2400（内脏）。由此可知，在甲基汞浓度为ppb的数量级的水中，不论是藻类，水生昆虫、还是鱼贝类，均能从水中直接吸收甲基汞，积累于体内，其浓集系数均比较高。而实际上，水生生态系组成一个水—藻—昆虫—鱼—鸟的食物链，处于起点位置的藻类对甲基汞的浓集系数很高，必然使得处于食物链上端位置的鱼类和鸟类体中甲基汞的浓度更高。根据各种鱼类浓集汞的能力，可以对鱼进行粗略的分类：第Ⅰ类鱼积累汞的数量最高，这些鱼通常是食肉鱼类，其中有北美梭鱼、狗鱼、欧洲鲇鱼和黄麻鲈；第Ⅱ类鱼积累汞的数量略低于第Ⅰ类，其中有鲤鱼，加拿大麻鲈、百首鱼、鼓鱼、大翻车鱼等；第Ⅲ类鱼积累汞的量最少。这类鱼大部分为自水底采食的鱼，如胭脂鱼和鲇鱼等。

6．土壤-农作物系统中的汞　P.波耳斯特瞄等曾用^{203}Hg的化合物(二甲基汞、氯化甲基汞、氯化汞和金属汞)均匀标记表层土壤，然后用0.001—0.003M的NaCl或$CaCl_2$溶液进行长年缓慢淋洗实验，以观测汞在未扰动土柱中的变化。结果表明，土壤有强烈的积累汞的能力。在观测中发现，除二甲基汞在土壤中较快地挥发外，其它汞化合物的挥发均极缓慢。在淋洗过程中所有汞化合物几乎均不沿土柱向下移动。此情况说明，汞一旦进入土壤就将长期地保留在那里。

杨国治等（1979）曾研究汞在土壤中的固定与释放作用。他们向土壤中加入一定量的$HgCl_2$溶液，充分混合后再用0.1NHCl提取，不能被提取的汞视为被土壤所固定的汞。研究结果说明，无论是石灰性土壤（黄土）、酸性土壤（红壤）或是中性土壤（黄棕壤）都有固定汞的能力。土壤去除有机质后对汞的固定能力明显下降。下降的顺序与土壤中有机质含量的顺序是一致的，即：黑土>红壤>黄棕壤>潮土>黄土。这表明土壤有机质对汞在土壤中的固定有重要作用。这与其他研究者指出的土壤腐殖质与汞有强整合作用的结论是一致的。杨国治等的试验还指出，污染土壤中的固定态汞在淹水条件下随着氧化还原电位的下降，有极少部分有可能被重新释放出来。

在盆栽条件下，水稻糙米的含汞量与灌溉水中汞的浓度和土壤含汞量有明显的相关性。而在农田调查中，这种关系表现得不够清晰。在收获过水稻的盆栽土壤中继续栽培小麦，土壤含汞量与麦粒含汞量也表现出一定的相关性。但在含汞量相同的土壤上生长的小麦麦粒中的含汞量却远低于水稻糙米中的含汞量。这究竟是由于水稻和小麦吸收汞的能力的差别造成的，还是由于在两种不同的栽培条件下汞的固定和释放状况不同所引起的，对此尚待进一步研究。杨国治等初步认为，这可能是由后一原因引起的。因为他们的试验研究表明，在栽培水稻的淹水还原条件下，土壤中的部分固定态汞能变成可给态，供水稻吸收。而在旱作条件下土壤中的汞基本上处于固定状态。他们在各地的调查证实，在汞污染严重的石灰性土壤上生长的各类作物(小麦、高粱、玉米等)的含汞量与对照区无显著差别，多数样品汞检出汞，或含量极微。

北京市农科院环保室曾与我们合作研究土壤中汞的形态与水稻吸收的关系。在相同的盆栽条件下，分别向土壤中加入一定量的HgS、$HgCl_2$和HgO，观测水稻对土壤中不同形态的汞的吸收程度。实验结果表明，水稻对土壤中汞的吸收量，首先决定于土壤中汞的形态，其次才决定于汞的数量。在所投加的三种汞化合物中，$HgCl_2$最易为水稻所吸收，其次为HgO。HgS极难被水稻吸收。我们所投加的$HgCl_2$的试验结果与南京土壤研究所的同类试

验结果是一致的。我们所投加的HgS的试验结果与R.M.Engler和W.H.Patrich的有关研究结果基本一致，但略有出入。他们将^{35}S标记的HgS（0.8克/公斤土壤）投加于厌气土壤中盆栽水稻，未发现HgS被水稻吸收。而在我们的实验中则有很弱的吸收。造成这种差别的原因可能与两项试验的操作条件不完全相同有关。他们投加$Hg^{35}S$与制备盆栽土壤是在充氩的密封容器中进行的，严格防止氧气的进入。在水稻生长过程中，严格保证土壤的厌气条件。而我们投加HgS与制备土壤是在正常的空气中进行的。在水稻生长过程中也未始终保证土壤的厌气条件，可能有极少部分的HgS被氧化为$HgSO_4$而被水稻吸收。

$HgCl_2$易被水稻吸收一方面由于其有较高的溶解度，在水中可以$HgCl_2^0$形式存在，有可能随水分进入根系。另外，据报导，$HgCl_2$施入土壤后有一部分可转化为金属汞（David L.Johnson等，1973），而金属汞既可被根系吸收，也可被植物叶片吸收（E.L.Kothny，1974）。在我们的实验中同样观测到了施入的$HgCl_2$有向Hg^0转化的现象。HgS不能被水稻吸收显然与其低溶度积有关。HgO也易于被水稻吸收，可能与HgO在水中可转变为Hg^{2+}和$Hg(OH)_2^0$有关。

$$HgO(固)+H_2O=Hg(OH)_2^0(液)$$
$$HgO(固)+H_2O=Hg^{2+}+2OH^-$$

关于汞在农作物体内的分布一般为根>茎>稻谷。

7. 汞在环境中的迁移循环图式　图8.6(F M.D'Ier，1972)表示各类汞化合物在环境中的相互转化循环图式；图8.7和图8.8(R.M.Garrels，1975)表示人类出现以前和现代汞的全球输送循环图式。据R.M.Garrels等人（1975）估算，每年通过各种渠道而排入大气圈的汞约有4.1万吨，比人类出现以前大气圈的背景含量2.5万吨增长80%。

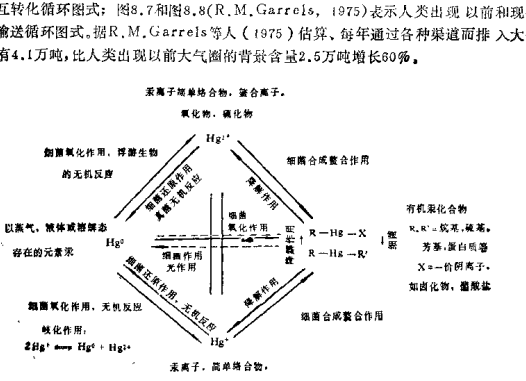


图8.6　自然界汞化合物的转化循环

（三）汞污染危害

1. 汞蒸气中毒　汞蒸气对人体是剧毒的。一次吸入高浓度汞蒸气可引起急性中毒，而长

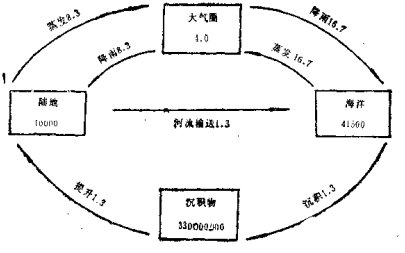


图8.7 人类出现前汞的输送循环图式

单位：藏量：10^3吨，输送量：10^3吨/年

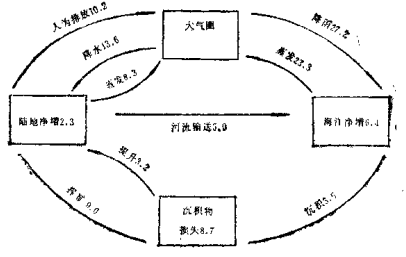


图8.8 汞的现代输送循环图式

单位：藏量：10^3吨，输送量：10^3吨/年

期地吸入极稀薄的汞蒸气会引起蓄积性的中毒。汞蒸气吸入体内后，经肺泡膜吸收，通过血液循环进入各内脏组织。汞在血液中，一部分氧化为汞离子，一部分不起变化。汞大量地蓄积于脑内，损害神经系统。被氧化为离子的汞，大部分同含巯基的蛋白结合而沉积下来。汞从体内的排泄很缓慢，一次吸入的汞需要经过数星期、数月甚至数年才能排出。

慢性汞蒸气中毒同空气中的含汞量有关。产生汞蒸气的工厂车间，当空气中汞浓度小于0.1毫克/米^{3}时，没有明显的病例；当空气中含汞为0.1毫克/米^{3}左右时，开始发现病例；当空气含汞量大于0.1毫克/米^{3}时，汞中毒引起神经症状的人就明显增多。进入机体的汞可经肾脏由小便排出，因此尿汞浓度对诊断汞中毒及估价接触汞浓度是有价值的。尿汞浓度与车间空气中的汞浓度有相关性，当车间空气中含汞0.05毫克/米^{3}时，接触者中多数的尿汞在50—

150微克/升，而正常人尿中含汞小于20微克/升。血中汞的浓度同尿汞也有相关性。3.54微克/100毫升的血汞相当于150微克/升尿汞。正常人的血汞小于或等于1.0微克/100毫升。

2. 无机汞盐中毒　所有的无机汞化合物，除硫化汞之外，都是有毒的。无机汞进入人体后，一部分排泄出体外，一部分随血液迅速分布于全身各组织，在血液中遇氯化钠或游离酸易溶解生成二价汞盐。无机汞盐在体内主要贮蓄于肝、肾和脑内。无机汞盐产生毒性的根本原因在于：汞离子与酶蛋白的巯基结合，抑制多种酶的活性，使细胞的正常代谢发生障碍。另外，汞离子能作用于中枢神经引起神经功能紊乱。汞作用于内分泌系统引起性功能减退。汞离子还可从唾液中排出，引起口腔病变。

3. 有机汞中毒　根据毒性可将有机汞分为两类：毒性较轻的，有苯汞、甲氧基-乙基汞；剧毒的，有烷基汞等，其中甲基汞毒性最大，危害最普遍。

有机汞大多经过消化道进入人或动物体内。各种有机汞在体内的生物转化相差很大，苯汞和甲氧基-乙基汞在体内可转变为无机汞离子，而烷基汞在体内较稳定，特别是在人及灵长类动物体内，烷基汞能长期滞留。甲基汞在体内的半衰期（通过生理排泄而使体内含汞量减少一半所需要的时间）约为70天。进入体内的烷基汞很快地同红血球中的血红素分子的巯基（-SH）结合，形成非常稳定的巯基-烷基汞（R-S-$Hg$$CH_3$），成为血球的组成部分。甲基汞在体内约有15%积蓄在脑内，侵入中枢神经系统，破坏脑血管组织。所以甲基汞的中毒症状均同中枢神经有关，表现为手、足、唇麻木和刺痛，语言失常，视野同心性缩小，听觉失灵，震颤和情绪失常，所有这些均为日本著名的公害病“水俣病”（由于甲基汞侵入脑内所引起的脑动脉硬化症）患者的典型症状。

据日本政府1972年统计，全日本“水俣病”患者224人，死亡39人。近年来水俣病的数字又明显增加，截至1978年2月，正式诊断为“水俣病”者，熊本县693人，鹿儿岛103人，阿贺野川流域590人，共1386人，比1972年的统计数字增加了6倍。此外，正在申请确诊者超过4000人。这一情况充分说明，汞污染危害的严重性。

已经查明，“水俣病”的发病原因主要由于食入了含大量甲基汞的鱼、贝类等水产食物所致。据调查，在“水俣病”的重症病例中，有些人每天平均摄取甲基汞3—4毫克，仅1—2个月

表 8.20　“水俣病”发病与摄取的甲基汞量的关系

病　　症	每　天　摄　取　量	致病总量（毫克）
急性、亚急性中毒	动物实验：	
	猫、兔　（毫克/千克）　1.5—2.0	20.6—25.7
	鼠　（毫克/100克）　0.5—1.0	10—20
	根据动物实验推算：	
急性、亚急性中毒	成人　（毫克/千克）　0.7	20.0
	婴儿　（毫克/千克）　0.175	5.0
	界限急性量	
	成人　（毫克/千克）　0.07	2.0
	婴儿　（毫克/千克）　0.0175	0.5
慢性中毒	成人　（体重50千克）　0.25毫克	几年至十几年
	成人　（毫克/千克）　0.005	几年至十几年
	成人　（体重50千克）　0.025毫克	最大无作用量
	婴儿　（毫克/千克）　0.0005	最大无作用量

即出现急性中毒。慢性中毒者大多是每天平均摄取1毫克，连续一年以上才发病。有些重患者在发病后100天以内即死亡，死亡率约为发病数的十分之一。死者脑内总含汞量平均为10 ppm（最大24.8ppm，最小2.6ppm）其中甲基汞含量平均为4.37ppm（最大8.42ppm，最小1.26ppm）。“水俣病”发病与摄取的甲基汞量的关系如表8.20所列。

三、镉在环境中的迁移转化作用和影响

（一）环境中镉的天然来源和污染来源

镉是相当稀少的金属，在地壳中的丰度估计为0.55克/吨。镉和锌的化学性质很相似，在自然界中，锌和镉往往伴随出现。镉的独立矿物主要是硫镉矿（CdS），但在大部分情况下镉存在于闪锌矿（ZnS）内。存在于锌矿和多金属矿中的镉量约为锌量的0.1%到5%。（表8.21）

表 8.21 各种环境物质中Zn/Cd比值

环境项目	丰度（ppm）		Zn/Cd
	锌	镉	
地壳	80	0.18	355
火成岩	70	0.2	600—700
页岩	95—95	0.3	250
砂岩	16	0.05	300
石灰岩	20	0.04	400
闪锌矿			320
土壤	10—300	0.01—0.7	800
海水	10	0.1	100—200
大气尘			50—100
植物			50—100
哺乳动物			~100

从表8.21中可知，在各种岩石、矿物和海水中，Zn/Cd比值较高，也比较接近，这表明在自然循环过程中镉总是伴随着锌一起迁移和转化。但在生物体中，Zn/Cd比值为100左右或以下，说明生物体相对地富集了镉。

镉的污染来源有下列几方面：采矿和冶炼，废物焚化处理，肥料制造，化石燃料的燃烧，电镀，以及其他工业使用。在工业上，镉是作为主要金属工业的副产品来生产的（特别是制锌

表 8.22 向大气中散失镉的作业和温度

作业	温度（℃）	作业	温度（℃）
轧制锌熔化	445—510	锌矿烧结	1 200
压铸(2 500大气压)	500	锌矿熔炼	1 300
银焊料	650	铅鼓风炉	1 400
废物燃烧	810	铜吹炼	1 200
锌矿焙烧	920	废铜熔炼	1 670—1 700
黄铜浇铸	1 000—1 100	电镀	425—460
铅渣熔炼	1 100—1 150		

工业）。镉不仅存在于锌矿中，也存在于铜矿、铅矿和其他含有锌矿物的矿石中。这些矿在冶炼过程中，镉主要通过挥发作用和冲刷溶解作用释放到环境中。挥发作用发生在矿石焙烧、高温熔炼、废料熔化、废物焚烧和化石燃料燃烧这样一些热处理过程中。（表8.22，表8.23）

表 8.23 1971年美国的一些热处理过程向大气中散失的镉量

散失源	估计散失量（千克）	散失系数估算值
采矿	320	0.01千克Cd/1吨Cd
初级金属冶炼：		
锌提作	584 200	155千克Cd/投入1吨Cd
铅熔炼	148 000	490千克Cd/投入1吨Cd
铜熔炼	212 000	900千克Cd/投入1吨Cd
镉提作	54 400	15千克Cd/投入1吨Cd
金属再熔炼		
废钢回炉	70 800	0.001千克Cd/1吨废料
二次铜熔炼	59 000	2千克Cd/1吨铜产品
二次锌熔炼	19 000	0.007千克Cd/1吨锌产品
再加工：		
塑料稳定剂	3 000	3千克Cd/投入1吨Cd
颜料	6 400	8千克Cd/投入1吨Cd
合金	1 100	5千克Cd/投入1吨Cd
其他	450	1千克Cd/投入1吨Cd
处理：		
城市垃圾焚烧	44 000	500千克Cd/焚烧1吨Cd
排水污泥焚烧	125 000	500千克Cd/焚烧1吨Cd
其他来源：		
动力厂烧煤	73 000	500千克Cd/燃烧1吨Cd
烧炉烧煤	34 000	750千克Cd/燃烧1吨Cd
工业、商业锅炉	18 000	500千克Cd/燃烧1吨Cd
柴油、汽油消耗	54 000	1000千克Cu/燃烧1吨Cd
橡皮轮胎消耗	5 170	400千克Cd/1吨Cd杂质
总量（千克/年）	1 511 840	

除热处理过程向大气中散发镉以外，采矿矿坑中剥离的岩层、尾矿堆、矿池、冶金厂矿渣堆、电化冶熔厂废料堆和垃圾堆，经冲刷溶解作用也向环境中散发镉。

镉的主要用途是作为金属的保护层，涂加颜色，塑料稳定剂，和用于蓄电池。较少量的镉用于合金、杀菌剂、农药、摄影和阴极射线屏等，在这些使用过程中，有一定数量的含镉废水排出。在汽车使用的高级汽油中，镉浓度为<0.001—0.03微克/升，普通汽油中镉浓度<0.08微克/升，所以汽车废气中也有少量镉排出。

关于各环境要素（大气、水、土壤等）中镉的浓度，非污染区与污染区有很大差别，前者是地球化学作用的结果，后者由于污染所致。关于大气中镉的浓度，据1964年美国的一次调查，在非城市地区的29个点中，镉浓度均在可检测水平以下，即低于0.003微克/米³；在人口密集的20个大城市，周围空气中镉的年平均浓度都低于0.15微克/米³；在某些工厂云集的城镇，大气中镉的日平均浓度可达0.73微克/米³，年平均浓度为0.12微克/米³。

关于大气降尘中镉的浓度，据对一个大型铅冶炼厂和锌回收工厂的研究，在靠近烟囱的地点有较高的散落量，即在冶炼厂1.6公里半径范围内镉的沉降量为1—4毫克/米²·月，而在150平方公里范围内镉的沉降量为0.1—1毫克/米²·月。又据对美国中西部人口在10—100万之间的77个城市的研究结果，镉的几何平均沉降量在居住区为0.040毫克/米²·月，商业区为0.083毫克/米²·月，工业区为0.075毫克/米²·月。

天然水中的镉大部分存在于悬浮物和底部沉积物中，溶解性镉的含量很低。未受污染的水体，镉的浓度小于1微克/升。在一个散落镉的工厂下方500米处的河流中，水中镉含量是4毫克/升，底泥含镉量是80毫克/升。美国曾在一项研究中，对从全国主要河流与湖泊中收集的720个水样进行分析，42%的样品中检出镉，浓度在每升0.001到.001毫克之间，人口稠密区的样品中镉的浓度较高。

未受污染的土壤中镉的含量决定于本底状况，大多数低于1毫克/公斤，表层（含腐殖质）土壤一般高于底层。未开垦土壤镉的含量低于耕种土壤，未施肥的土壤镉的含量低于施肥的土壤，尤其低于施磷肥的土壤。因磷肥中含有镉，所以广泛施用磷肥的土壤中镉含量较高（可达3—4毫克/千克）。镉还通过污水灌溉和施用污泥加入到土壤中。某些水处理厂的污泥中，镉的含量在2—60毫克/千克之间，平均为12毫克/千克。在冶炼厂附似，土壤中镉的含量与距离污染源中心的距离成反比，如日本某炼锌厂周围土壤中镉的含量，在厂区附近为40ppm，到3公里远的地方为3—8ppm，这种污染称为气型污染。利用含镉废水灌溉农田，使土壤遭受镉污染称为水型污染，如日本富山县神通川流域利用当地铅锌矿选矿废水（含高量镉）灌溉农田，使土壤中的镉含量达7—8ppm。未受污染的粮食中的含镉量通常低于0.05ppm，受污染地区稻米和小麦的含量可高达1—2ppm。

（二）镉在环境中的行为

1．天然水中的镉　天然水体中的镉大部分存在于底泥和悬浮物中。J.加德纳尔(1974)的试验表明，河流底泥与悬浮物对河水中的镉有很强的吸附作用，底泥对镉的浓集系数在5000—50 000之间[浓集系数指吸附达平衡后，吸附剂上镉的浓度(毫克/千克)与尚存在于溶液中的镉的浓度（微克/升）之比值]。腐殖质对镉的浓集系数远大于二氧化硅和高岭石对镉的浓集系数，是河水中镉离子吸的主要吸附剂。试验表明，当把底泥加到镉溶液中，约两分钟即可达到吸附平衡。故加德纳尔认为，底泥与悬浮物对镉的吸附作用及其后可能发生的解吸作用，是控制河水中镉浓度的主要因素。

天然水中的Cl^-、OH^-与SO_4^{2-}等无机配位体，可与镉络合形成$CdOH^+$、$Cd(OH)_2^0$、$Cd(OH)_3^-$、$CdCl^+$、$CdOHCl^0$、$CdSO_4^0$等络离子，反应式如下：

$$Cd^{2+}+OH^-=CdOH^+$$

$$Cd^{2+}+2OH^-=Cd(OH)_2^0$$

$$Cd^{2+}+3OH^-=Cd(OH)_3^-$$

$$Cd^{2+}+Cl^-=CdCl^+$$

$$Cd^{2+}+OH^-+Cl^-=CdOHCl^0$$

$$Cd^{2+}+SO_4^{2-}=CdSO_4^0$$

Cd^{2+}在pH小于8时为简单离子；pH为8时开始生成$Cd(OH)^+$，pH为8.2—8.6时达峰值；pH为9时开始生成$Cd(OH)_2^0$，pH为11时达峰值。$CdCl^+$离子的生成，其Cl^-在水

中的浓度必须大于10^{-3}摩尔/升（95ppm）。在pH=8.5，Cl^-浓度等于350—600 000ppm的咸水环境中，OH^-离子与Cl^-离子发生络合竞争作用，此时Cd^{2+}主要与Cl^-离子络合，故在镉离子、不海水中镉的存在形态主要为$CdCl_2^0$和$CdCl_3^-$。

T.M.Florence在一项研究中，将天然水中的溶解态镉进一步区分为七种形态：游离稳定的无机与有机络合态镉离子、不稳定的无机与有机吸附态镉离子、稳定的无机络合态镉离子、稳定的有机络合态镉离子、稳定的无机吸附态镉离子、稳定的有机吸附态镉离子。根据他自己拟定的程序，对若干地表水和泉水样品进行了测定，结果表明，在天然水中镉主要以游离离子和简单络离子形式存在。

2. 土壤中的镉　利用含镉废水灌溉农田或施用含镉污泥后，镉即被土壤所吸附积蓄于土壤中。土壤对镉的吸附率决定于土壤的类型和特征。大多数土壤对镉的吸附率在80—95%之间，并依下列顺序而降低：腐殖质土壤>混有火山灰的冲积土壤>重壤质冲积土>壤质土>砂质冲积土。土壤中吸附的镉可为水所溶出，pH越低，镉的溶出率越大，pH为4时，溶出率超过50%，而pH为7.5时，镉则很难溶出。

土壤中的镉化合物在旱地土壤中以$CdCO_3$、$Cd_3(PO_4)_2$和$Cd(OH)_2$的形态存在，其中以$CdCO_3$为主，尤其是在pH大于7的石灰性土壤中。形成$CdCO_3$的反应式为：$Cd^{2+}+CO_2+H_2O \rightleftarrows CdCO_3+2H^+$。此反应式的平衡常数$K$的对数等于$-6.07(\log K=-6.07)$，由此可推导出土壤中$Cd^{2+}$的浓度服从于下式：

$$-\log[Cd^{2+}]=-6.07+2\,pH+\log CO_2$$

当CO_2分压为0.0003大气压（以土壤空气中CO_2的一般含量计）时，则：

$$-\log[Cd^{2+}]=2\,pH-9.59$$

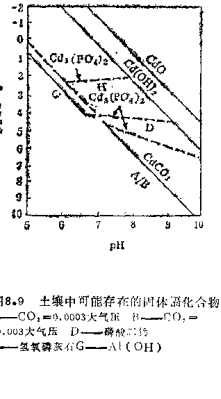


图8.9　土壤中可能存在的固体镉化合物
A——CO_2=0.0003大气压　B——CO_2=0.003大气压　D——磷酸三钙
H——氢氧磷灰石　G——Al(OH)

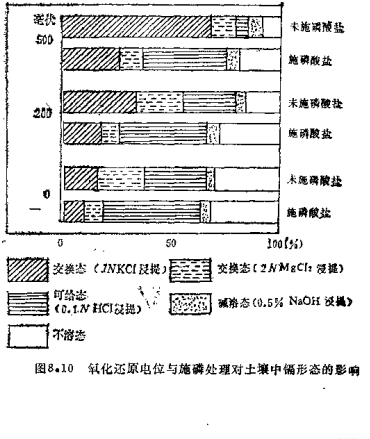


图8.10　氧化还原电位与施磷处理对土壤中镉形态的影响

旱地土壤中可能存在的镉化合物的形态可用pCd-pH图（图8.9）表示。从图中可以看出，在旱地土壤中，当pH＝8时，$pCb^{2+}=6.2$，即水溶性的简单镉离子最高可达60—70ppb。

水稻田则是另一种情况。当水田灌满水时，在水下形成还原环境，有机物不能完全分解而产生硫化氢。当施用硫酸铵肥料时，由于硫还原细菌的作用，也大量生成硫化氢。在硫化氢的环境下，镉多以CdS的形式存在于土壤中。所以，在单种水稻的田地里，硫化镉的积累将占优势。

日本学者园田等把积累于土壤中的镉区分为交换态（先用1NKCl浸提，再用2 $N$$MgCl_2$浸提）、可给态（用0.1$N$HCl浸提）、碱溶态（用0.5%NaOH浸提）和不溶态，并对若干土壤进行了测定（表8.24）。测定结果表明，污染土壤中的镉以交换态为最多，可占全镉的40—50%，可给态镉较少，一般不超过10%。

表 8.24 污染土壤中镉的存在形态（%）

土地类型	全镉	1NKCl浸提	2$N$$MgCl_2$浸提	0.1NHCl浸提	0.5%NaOH浸提
休闲水田	17.70	5.05	4.43	2.42	5.19
水田	14.50	5.26	2.27	0.87	4.56
旱田	15.40	5.66	2.60	1.05	3.42

园田等还研究了氧化还原电位和施磷肥对土壤中镉的形态的影响（图8.10）。当土壤处于氧化状态（电位为500毫伏）下与含镉溶液作用时，如果不加磷酸盐，所吸附的镉中有70%以上处于交换态；若同时加入磷酸盐，可使交换态镉大大减少，但可给态镉可达45%，而且不溶态镉也增多，这可能是由于形成磷酸镉沉淀之故。当土壤的氧化还原电位处于200毫伏以下时加入磷酸盐，可使交换态镉进一步减少，不溶态镉进一步增多。不加磷酸盐也会使不溶态部分增多一点，这是因为土壤在氧化还原电位为200毫伏的情况下，有利于难溶性磷酸镉的形成。特别是当土壤的氧化还原电位降至0毫伏时，不论施用磷酸盐与否，土壤中不溶态镉都会增多，且两者之间无显著差别。在这种情况下，不溶态镉的增加，一方面是由于形成了磷酸盐，另方面是由于形成了硫化镉沉淀之故。

另外，在污染土壤中，镉的含量与铅、锌的含量有很好的相关关系。日本学者小林在研究日本某地的土壤时，发现在表土和心土中镉、铅、锌三者的含量有如下的关系：

0—10厘米土层中：

$$[Zn^{2+}]=57[Cd^{2+}]+81 \quad （相关系数=0.96）$$

$$[Pb^{2+}]=7.5[Cd^{2+}]+34 \quad （相关系数=0.77）$$

10—30厘米土层中：

$$[Zn^{2+}]=67[Cd^{2+}]+4 \quad （相关系数=0.94）$$

$$[Pb^{2+}]=6.1[Cd^{2+}]+13 \quad （相关系数=0.88）$$

3. 土壤含镉量与作物含镉量之间的关系　在盆栽试验中，随着向土壤中加入的镉量的增多，小麦和水稻籽粒中的含镉量也在增高，而且小麦含镉量的增加远较水稻急剧（表8.25）。但在实际中，只能模模糊糊地看到：似乎随着土壤含镉量的增加大米含镉量也有所增

加，但两者之间的相关性很不好（表8.26）。日本的增岛和水野等指出，水稻从土壤中吸收镉的多少，可能受相伴的锌离子等的影响。他们对北游道某矿山排水污染地区的土壤和糙米含镉量进行了分析，得到如下的结果：

表 8.25 盆栽试验土壤镉加入量对稻、麦籽粒含镉量的影响

镉的加入量	0	10ppm	30ppm	100ppm
糙米含镉量	—	0.28	0.40	5.0
小麦含镉量	—	8.3	16	139

表 8.26 日本镉污染区的土壤和稻米中的含镉量

地区	水田土壤含镉量(ppm)		大米中含镉量(ppm)	
	含量范围	平均	含量范围	平均
富城县二迫川流域	1.2—12.5	6.7	0.21—0.75	0.31
福岛县盆栽地区	2.4—68.7	15.7	0.001—1.112	0.255
群马县碓冰川流域	2.6—52.2	12.3	0.10—0.98	0.49
富山县黑部川流域	4.4—53.2	14.9	≈3.65	1.52
福冈县大牟田地区	1.8—23.13	6.84	0.187—0.983	0.50
长崎县佐须川流域	2.20—11.6	7.96	0.33—1.57	0.71
大分县奥岳川流域	1.90—24.0	9.7	0.10—1.91	0.62
富山县神通川流域	1.0—7.5	2.27	0.35—4.17	1.41

$$Cd_{(米)}=\left[\frac{Zn_{(土)}\cdot Cd_{(土)}}{5Zn_{(土)}-134}+\frac{Cu_{(土)}\cdot Cd_{(土)}}{5.3Cu_{(土)}-46}\right]\div 2 \qquad (1)$$

或

$$Cd_{(米)}=\frac{[Cd_{(土)}]^2}{4.9[Cd_{(土)}]-0.29} \qquad (2)$$

式中，$Cd_{(米)}$——糙米中Cd的含量（ppm）

$Cd_{(土)}$——土壤中Cd的含量（ppm）

$Zn_{(土)}$、$Cu_{(土)}$——土壤中Zn、Cu含量（ppm）

满足（1）式的条件是：$Zn_{(土)}>30$ppm，$Cu_{(土)}>10$ppm

满足（2）式的条件是：$Cd_{(土)}>0.7$ppm

用（1）式求得的预测值和实测值间的平均标准差为±0.23ppm，用（2）式求得的预测值和实测值间的平均标准差为±0.26ppm。他们认为，若在栽培条件、土壤条件和品种等一致的情况下，这个误差还会小一些。还有人通过盆栽试验证明，锌对水稻吸收镉有一定影响。当土壤处于氧化状态时，锌的存在可以促进水稻对镉的吸收，但当土壤处于还原状态时，锌的存在则抑制水稻对镉的吸收。

盆栽试验还证明，水田如在秋季提早落干，糙米中镉含量就高一些。东京农试场对过去十几年来从污染田中收获的糙米进行分析发现，糙米中的镉含量与该年水稻抽穗后田间水存留的天数有关。落干早的年份，糙米含镉量就高，烤田可使糙米中镉的含量比对照点高出数倍或数十倍。这充分说明，水稻吸收镉与土壤的氧化还原条件有密切关系。水稻土是一个复杂的氧化还原体系，其中的非溶态镉多以CdS形态存在土壤中。CdS通过下述方式参与氧化还

原反应：

$$CdS \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-}$$

$$S^{2-} - 2e \rightleftharpoons S\downarrow$$

由上式可知，当水稻田落干时，S^{2-}通过氧化反应而呈元素硫的形态沉淀，从而提高了可给态Cd^{2+}的浓度。所以，一般认为，土壤在氧化条件下，水稻吸收的镉较多。另外，水稻田中Fe^{2+}含量高时，也会使可给态镉增多，（反应式：$2Fe^{3+} + CdS \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + S\downarrow + Cd^{2+}$）。pH对CdS的溶解也有影响。总之，土壤中镉的含量与糙米中镉的含量之间的关系是很复杂的。它除了受土壤中镉的含量和存在形态的影响外，还受到氧化还原电位、pH和相伴离子如Zn^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、PO_4^{3-}等因素的影响。但是一般地说，土壤中镉的含量高，糙米中含镉量多的机率要大些。

1970年，日本在全国选了500个点进行统计分析，发现当土壤中镉总量为1.8ppm时，产生污染米（Cd含量＞1 ppm的米）的机会只有1%。据此，他们把土壤含镉量1.5ppm作为土壤被镉污染的临界含量。

（三）镉污染危害

镉是严重的污染性元素。镉不是有机体所必需的，新生的婴儿几乎无镉。人体中的镉全部是出生后从外界环境中摄取而蓄积的。污染性镉进入人体主要通过消化道吸收；职业性接

表 8.27 镉在饮用水给水中的存在频率和浓度

浓　度（毫克/升）	频　率（水样数）
0.000—0.001	963
0.002—0.003	782
0.004—0.005	655
0.006—0.007	129
0.008—0.009	38
0.010—0.014	25
0.015—0.019	1
0.020—0.024	1
0.025—0.029	0
0.030～	2

表 8.28 各种食物中的镉含量

食　物　种　类	平均浓度（ppm）
海洋食物	0.33—0.79(不包括牡蛎)
肉　类	0.88
乳　品	0.27
谷　物	0.19
蔬　菜(豆荚)	0.03
蔬　菜(叶类)	0.13
植　物　油	0.83
干　果	0.05
水　果	0.04

触中，镉进入人体主要通过呼吸道吸收。镉的消化道吸收率约为5%，呼吸道吸收率较高，可达20—40%。一般人每天可从饮水中摄入镉0—20微克（表8.27），从污染大气中吸入0—1.5微克。每天吸20支香烟的人，从烟草中吸入的镉约近10微克。从食物中的摄取镉最多，每天约为20—50微克。含镉较高的常见食物是龙虾、牡蛎和类鱼菜。些谷物如小麦、燕麦及乳制品中镉含量也较高（表8.28）。受镉污染地区的大米中含有相当高的镉（1ppm以上），长期食用这种"镉米"会引起慢性镉中毒。

进入人体的镉，一部分与血液中的血红蛋白结合，一部分与低分子金属硫蛋白结合，然后随血液分布到内脏器官，最后主要蓄积于肾和肝中。据调查分析，吃高含镉量食物的人每

日摄入的镉可达210—350微克，连续30多年可使肾皮质含镉高达260ppm，肾髓质中128ppm，肝中34ppm。镉中毒症状主要表现为动脉硬化性肾萎缩或慢性球体肾炎等。此外，食入过多的镉可使镉进入骨质取代出部分钙，引起骨骼软化和变形，严重者引起自然骨折，甚至死亡。这些正是日本“痛痛病”严重患者的典型症状。

痛痛病又名骨痛病，是由镉污染引起的日本的公害病，至1968年已有258人发病，其中死亡128人。自1968年以后提出控诉的患者共496人，此外尚有许多潜在型患者。痛痛病，根据病情发展可分为五个阶段：（1）潜伏期。劳累后手脚疼痛，休息后可恢复，外观上无任何特异情况，潜伏时间一般为2—8年；（2）警戒期。疼痛逐渐加重，牙齿上出现黄色镉环；（3）疼痛期。稍一动作全身疼痛，股关键的张开受到限制，行走时出现臀部左右摆动的步态，同时发生骨萎缩，这种状态可延续几年至十几年；（4）骨骼变形期。疼痛遍及全身，不能行走，X射线可见骨骼有横裂纹，盆骨变形，骨软化、萎缩和弯曲；（5）骨折期。骨继续脱钙和萎缩，随时可发生脊骨、肋骨、上肢骨、下肢骨等全身性自然骨折。日本曾对一痛痛病死者解剖，发现该死者全身骨折竟有122处之多，身长缩短了30厘米。对痛痛病死者的尸体进行分析还发现，骨灰中含镉1 233—11 472ppm，肝灰中含 镉7051ppm，肾灰中含镉4903ppm，比对照者高150多倍。

关于镉污染对一般动物的危害。有人用含镉0.01ppm和0.05ppm的水饲养10厘米长的鲤鱼，分别经50天和30天，发现鲤鱼脊椎弯曲，而在含锌、铅、铜等水中饲养的鲤鱼则无此现象。用X射线透视，发现变形鱼脊椎骨有空洞现象。另外，用含镉饲料喂养白鼠，其钙的排泄量多于摄取量，有的超过了30%，并形成同人相似的骨痛病症状。这就证实了镉的危害主要是由于镉对动物骨骼中钙的置换，从而产生脱钙，使骨质软化和变形。

镉对人体和动物除产生上述毒害作用外，近年来不少研究者还发现镉有致突变、致癌和致畸的作用。这方面的问题正在深入研究中。

四、砷在环境中的迁移转化作用和影响

（一）环境中砷的来源及含量

环境中砷的来源包括自然和人为来源两个方面。前者指岩石中和矿床中的砷，它们决定着地区性的自然本底值，以及局部地区砷的地球化学异常。后者包括工、矿及农业方面的污染源。

地壳中砷的平均含量为5毫克/千克。在火成岩中砷的平均含量变幅不大，如花岗岩平均含砷1.5毫克/千克，火山岩为3.5毫克/千克，玄武岩为2 0毫克/千克。沉积岩中砷的含量变幅较大，如砂岩和石灰岩含砷可低至1 毫克/千克，而页岩含砷量为5—15毫 克/千 克，深海沉积物平均含砷约10毫克/千克。富砷矿物有60—70种之多，主要是硫化物。砷在这些矿物[如雄黄（As_2S_2）、雄黄（AsS）、斜方砷铁矿（$FeAs_2$）、砷镍矿（$NiAs_2$）等]中的含量均在20—60%以上。伴随着这些矿石的开采，大量的砷进入到环境中。

工业上排放砷的主要部门有化工、冶金、炼焦、火力发电、造纸、皮革、电子工业等，其中以冶金、化学工业排砷量较高，如硫酸厂及磷肥厂，由于使用的矿石原料中普遍含较高的砷，所以废水中含砷量每升达十分之几至几毫克。焦化厂及化肥厂煤气净化工艺，采用砷

化脱磷，废水中含砷亦达每升几毫克。有色金属冶炼，同样由于矿石中砷含量高，因此排放的

表 8.28 天然水中砷的含量

天 然 水	浓 度(微克/升)
希腊的湖泊	1.1—54.5
日本的湖泊	0.16—1.9
美国威士康辛湖	2—56
美国的河流与湖泊	10—1100
瑞典的河流	0.3—0.4
日本的河流	0.25—7.7
易北河	20—25
美国的哥伦比亚河	1.6
海洋，英国海峡	7—4
太平洋水	3—6
西北部太平洋	0.15—2.5
印度洋	1.3—2.2
西南部印度洋	1.4—5.0

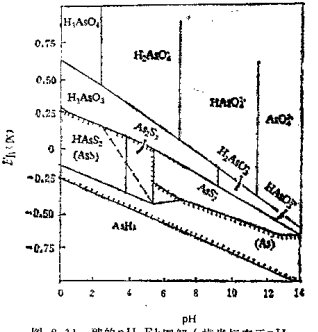


图 8.21 砷的pH-Eh图解（横坐标表示pH，纵坐标表示Eh

废气、废水与废渣中含砷量每升达几至十几毫克。据估计，在本世纪内由于人类活动造成的砷的循环量平均每年为110×10^3吨，大约是岩石风化作用提供的砷量的3倍。

在农业方面，曾经广泛利用含砷农药做杀虫剂和土壤消毒剂，其中用量较多的品种是砷化钙、砷酸铅、亚砷酸钙、亚砷酸钠等。另有一些有机砷被用来做除莠剂和防治植物病害。

表 8.30 世界土壤含砷量

地 点 （样品数）	全 砷（毫克/千克）		水溶性砷（微克/千克）	
	范 围	平 均	范 围	平 均
苏联，平原土壤	1—10	3.6	—	—
美国，各州(52)	1—20	7.5	—	—
科罗拉多州(58)	5—100	31	0.38—8.8	2.7
俄勒冈州(20)	3—14	8	—	—
肯塔基州(21)	1—14	6	—	—
达科他州(33)	7—19	10	—	—
墨西哥，各种土壤(18)	2—40	14	—	—
阿根廷，各种土壤(20)	0.8—22	5	—	—
瑞士，各种土壤(2)	2—2.4	2.2	—	—
意大利，各种土壤(20)	1.8—30	20	—	—
柏林(2)	2.5—4.5	3.5	—	—
法国，各种土壤	0.1—5	2	—	—
南非，各种土壤(2)	3.2—3.7	3	—	—
日本，各种土壤(27)	8—51	24	0.03—3.4	1.2

各环境要素中，河水中砷的含量范围在0—10微克/升之间，未受污染的河水砷的平均值是1微克/升。海水中砷的含量范围是0.15—6微克/升。（表8.29）土壤的平均含砷量，每

千克为5毫克至6克（表8.36）（V.H.Dunorpaлов），受近代火山活动影响的土壤，含砷量明显增高，平均为20毫克/千克。在某些含砷矿床的上部，土壤含砷量高达10000毫克/千克以上。受工业和含砷农药污染的地区，土壤含砷量显著增高。如美国的果园土壤，未施含砷农药区域为2—14毫克/千克，施含砷农药的区域是18—144毫克/千克。又如日本，未施含砷农药区土壤含砷7毫克/千克，连续施过五年含砷农药的区域，土壤含砷26毫克/千克。有些土壤，由于矿山含砷废水的污染，含砷达每千克数百毫克。

（二）砷在环境中的行为

1. 天然水中的砷　天然水中的砷，因氧化还原电位不同，以四种价态存在，即+5、+3、0、−3价。图8.11（J.F.Ferguson等，1972）是在含氧和硫（硫浓度为10^{-3}摩尔/升）的水中，当总砷浓度为10^{-6}摩尔/升时的pH−E_h图解。从图中可以看出，在天然水所具有的氧化还原电位（E_h）和pH范围内，砷的最广泛的存在形式是H_3AsO_4、$H_2AsO_4^-$、$HAsO_4^{2-}$及H_3AsO_3、$H_2AsO_3^-$。金属砷（As）只在很少的情况下发生，负三价的砷于氧化还原电位最低时存在。在溶解氧饱和的水中，由于有高的氧化电位，各种砷酸（H_3AsO_4、$H_2AsO_4^-$、$HAsO_4^{2-}$及AsO_4^{3-}）是稳定的。在中等还原条件下，各种亚砷酸（H_3AsO_3、$H_2AsO_3^-$、$HAsO_3^{2-}$）是稳定的。$HAsS_2$为低pH条件下砷的硫化物存在的主要形式，它具有最大的溶解度，达$10^{-6.5}$摩尔/升（0.025毫克（As）/升。在最低的E_h值下，以AsH_3的形式存在，但其溶解度极小。

砷从天然水中的析出反应，包括吸附于粘土上生成沉淀和共沉淀。在富氧水中，几种砷酸根会被水合氧化铁所吸附或生成共沉淀。这是因为在很多环境中氧化铁带有正电荷，优先吸附负离子生成砷酸铁，而砷酸铁是不易溶解的。各种砷酸根还可被氢氧化铝和粘土所吸附。砷酸盐在化学上类似于磷酸盐，可发生同晶置换而富集于磷酸盐沉淀中。在天然水的析出物中，砷、铁二者含量常成正比，说明砷和铁之间有很强的亲合力。亚砷酸在行为上类似于砷酸，也可被氧化铁吸附或与之共沉淀。正三价的砷对硫有很强的亲合力，它很容易被金属硫化物吸附或共沉淀。由于上述原因，天然水中的溶解性砷的含量不可能很高，即使在严重污染的水体中亦如此。水体中的砷主要存在于悬浮物和底泥中。

图8.12表示湖泊水域中砷的循环（J.F.Ferguson等，1972）。在所列反应中（包括砷从液相转向固相的反应），从一种氧化态向另一种氧化态的转换及配位基的交换，有一些作用是单纯的化学作用，有一些是微生物的作用，还有一些是两者共同的作用。在富氧的表层湖水中，三价砷有向五价砷转换的倾向，形成的砷酸盐可以与氢氧化铁发生共沉淀。在搅动下，扩散与对流使一些砷酸盐移动到热变层以下缺氧的底层湖水中，在$S^{=}$存在的情况下，还原成$HAsO_2$和AsS_3^-，再由吸附作用和晶体生长作用，使砷转移到沉积物中。在这里三价铁被还原，使砷酸盐和亚砷酸盐或发生增溶溶解，或成为稳定的不溶性硫化物和成为金属砷。微生物的三甲基化作用使砷溶解，离开沉积层扩散出来，经过水流或底栖动物的搅动而又进入到水中。鱼和浮游生物参加砷的循环，因为他们可富集砷，特别是三甲基砷。当它们死亡沉到湖底时，这样砷又转移到沉积物中，在适当的物理化学条件下又进行循环。

2. 土壤中的砷　土壤中的砷大部分与土壤胶体相结合，水溶性砷极少。据有关资料，美国土壤中水溶性砷只占全砷的5—10%，日本土壤中水溶性砷还不到全砷的5%。所以，加到土壤中的水溶性砷很易转变为难溶性的。喷洒于果园的含砷农药主要积累于土壤表层，很难

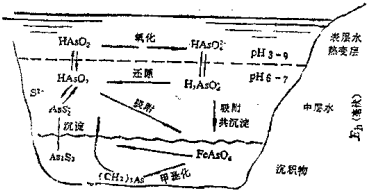


图8.12 砷在湖泊水域中的局部循环

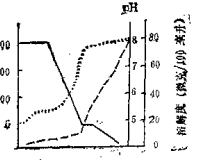


图8.13 E_h、pH与As的溶解度

向下移动。砷难于移动的原因，一是由于以阴离子形态存在的砷酸和亚砷酸根易被带正电的胶体所吸附，二是由于砷易与Fe、Al、Ca等离子生成难溶的砷化物。

土壤吸附砷的能力，主要与其中所含的游离氧化铁含量有关。随着游离氧化铁含量的增加，对砷的吸附作用就增强。氢氧化铁吸附砷的能力等于氢氧化铝的两倍以上。土壤腐殖质对砷的吸附无明显影响。我国南京土壤研究所选用小于1微米的蒙脱石、高岭石和白云母，分别用Fe^{3+}、Ca^{2+}、Na^{+}三种阳离子饱和，然后测定这三种粘土矿物对砷的吸附量，试验结果是：用Fe^{3+}饱和的在620—1172微克/克之间，用Ca^{2+}饱和的在75—415.6微克/克之间，用Na^{+}饱和的最低。南京土壤所还测定了我国各地不同土壤对砷的吸附量，顺序为（单位：微克/克）：

红壤 > 砖红壤 > 黄棕壤 > 黑钙土 > 碱土 > 黄土
（309.88）（259.56）（200.16）（115.00）（80.16）（72.34）

氧化还原电位（E_h）和pH对土壤中砷的溶解性有很大影响。E_h下降和pH升高显著提高砷的溶解性(图8.13)(小山雄生，1975)。这是因为，E_h下降，较多的砷酸被还原为亚砷酸，它不易被吸附，同时，因为pH升高，土壤中的正电荷减少，从而减少了对砷酸的吸附作用。这一情况使E_h较低的淹水的水稻土中的可溶性砷比E_h较高的旱地土壤为高。这一点与下一节将要讨论的作物对砷的吸收作用有相当关系。

3. *砷的生物蓄积作用* 土壤中的砷（可给态部分）进入陆生生态系造成污染，地表水中的砷进入水生生态系累积在水生动、植物体内。

砷是植物强烈积累的元素。砷的植物积累系数（指植物灰分中As的平均含量与土壤中砷的平均含量的比值）为十分之几至几（$0.n—n$）。土壤含砷量与作物含砷量的关系因作物品种不同而有很大差异。如英国学者W.E Fleming曾调查蔬菜含砷量与土壤施砷量的关系，当土壤中施砷酸铅每英亩为2000英镑时，豆荚、扁豆、甜菜、甘蓝、黄瓜、茄子、西红柿、马铃薯等的含砷量在0.5ppm以下（鲜重），洋葱的含砷量为0.5—1.0ppm，莴苣、萝卜等的含砷量为1.0—2.0ppm。我国南京土壤研究所曾作了向土壤中施用砷酸钠进行水稻和小麦的盆栽试验，试验结果表明(表8.31)，在施用量相同的情况下，水稻糙米的含砷量均高于麦粒的含砷量。这可能与前面所述的在淹水性（还原条件下）土壤中可溶性砷的含量较高有关。另外，向土壤中施入的砷的形态不同，作物的吸收砷量也不同。如日本学者天正等，分别向土壤中施砷酸和亚砷酸进行栽培试验，结果施入亚砷酸的土壤上作物吸收的砷量较施入砷酸

表 8.31 土壤含砷量与糙米和麦粒含砷量关系（南京土壤研究所，1977）

土壤加砷量 (ppm)	糙米含砷量 (ppm)	麦粒含砷量 (ppm)
0	0.65	0.04
2	0.72	0.04
4	0.82	0.04
8	0.94	0.04
12	1.04	0.07
16	1.11	0.07
20	1.41	0.07
40	2.13	0.15
80	2.08	0.25
160	—	0.45
320	—	1.03

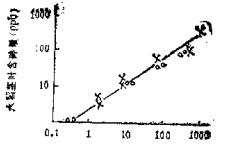


图 8.14 1*N*HCl可溶性砷与水稻茎叶含砷量的关系
•——新米火山灰土壤 ×——轻旱耕积土壤

表 8.32 向土壤中施入的砷的形态与作物含砷量的关系

作物	土壤条件	所施的砷的形态（相当于土含砷100ppm）	地上部分干重(克)	干物中含As量(ppm) 地上部分	根
水稻	旱地	砷酸	0.260	4.3	38
		亚砷酸	0.252	5.2	67
	水田	砷酸	0.213	4.6	216
		亚砷酸	0.188	6.2	500
小麦	旱地	砷酸	0.658	2.3	63
		亚砷酸	0.620	2.6	92

的为高（表8.32天正等）。

在实际工作中，发现由于土壤所处的物理化学条件不同其砷的存在形态也不同，所以土壤的含砷量和作物含砷量之间往往不表现消晰的相关关系。近年来不少研究者试图研究土壤壤“可给态”砷与作物吸收砷量之间的关系。所谓“可给态”砷是指可供作物吸收的砷。土壤中的“可给态”砷，往往用在一定条件下的可溶性砷量来表示。许多研究者曾先后用0.05*N*、0.1*N*或1*N*HCl浸提法，火棉胶袋渗析水溶法，醋酸铵或碳酸钠溶液浸提法，来测土壤的“可给态”砷量，并研究了与水稻含砷量的相关关系，均获得满意的结果，其中以用1*N*HCl液浸提法测得的结果最为理想（图8.14。小山雄山，涉谷政夫，1975）。

与在农作物中的蓄积作用相比，砷在水生生物食物链中的浓集作用较弱。有人用含0.5毫克/升亚砷酸钠的淡水养鱼，鱼体中的砷量为1毫克/千克，只为水中浓度的2倍。还有人用0.01毫克/升未处理的含砷废水养鱼，鱼体内的砷浓度在0.1—0.2毫克/千克之间。海洋生物对砷的蓄积能力大大高于淡水生物，海洋植物含砷为1—12毫克/千克，海洋动物含砷为0.1—50毫克/千克，虾和龙虾含砷量最高可达200毫克/千克。据研究，我国北方某海域贝类含砷2—413毫克/千克，虾类含砷0.13—25毫克/千克，鱼类含砷0—4毫克/千克。海洋生物

富砷力强的原因尚待查明。

（三）砷的污染危害

1. *砷污染对人体的危害* 1955年日本曾多次发生砷污染中毒事件。经调查才知道，是日本森永奶粉公司在制造奶粉时使用二磷酸钠（含有3—9%亚砷酸）作中和剂，使奶粉中混入了砷，含砷量达0.03—0.09毫克/克，结果中毒遍及日本27个府县都道，中毒人数12131名，其中死亡130名。很多小儿一出生便吃这种砷污染奶粉，至几岁时才显现出中毒症状。此外，日本还发生过面粉、酱油中混入砷而造成的中毒事件。

三价砷的毒性大大高于五价砷的毒性。对人体来讲，亚砷酸盐的毒性比砷酸盐要大60倍。这是由于亚砷酸盐可以与蛋白质中的巯基反应，而砷酸盐则不能。砷酸盐对生物体的新陈代谢显示影响，但毒性低，而且只是在还原成亚砷酸盐后才表现出来。三甲基砷的毒性比亚砷酸盐更大，但在食品中的毒性比在空气中要低。砷具有积累性中毒作用。国外报道，当饮水中砷含量大于0.05毫克/升时，可能引起头发含砷量增高。长期接触砷的人，尿中砷可达0.5毫克/升，远远超过0.2毫克/升的卫生允许标准。

近年来发现砷还是致癌元素之一。慢性砷中毒可引起皮肤色素沉着皮炎，据认为这是癌前现象，进一步发展就成为皮癌。我国北京医学院附属第三医院职业病科曾报告过砷中毒引起皮肤原位癌的病例。该例患者1951—1952年从事砷冶炼工作，长期直接接触砷燕气及粉尘，1972年患病诊断为皮肤癌。此外，云南箇旧锡矿患肺癌矿工的肺组织的切片，经电子探针X射线分析，见肺组织中含有直径1—2微米的砷颗粒，这种砷颗粒是否有致癌作用，尚待进一步研究。在阿根廷和苏格兰，由于饮水中含砷量较高，当地居民皮肤癌的发病率也较高。我国台湾省东南沿海，由于井水中含砷量较高，皮肤癌发病率也较高。

2. *砷污染对生物的危害* 砷化物对家畜的毒性与对人体的毒性有近似之处。亚砷酸盐对各种家畜的毒性剂量如下：家禽0.05—0.1克，狗0.1—0.2克，猪0.5—1.0克，羊10—15克，牛15—30克。亚砷酸盐在水中的含量为1.0—45毫克/升时（以As计），对水生生物显有毒性。而砷酸盐只是当其浓度高于250毫克/升时，才对鱼类显示毒性。

砷对植物有一定毒性。但是海绵、地衣、酵母、微生物等低等生物，在高浓度砷的环境中也能生存。有些植物对砷比较敏感，引起叶绿素的破坏。还有些植物，砷酸盐对它们造成的毒性大于亚砷酸盐，这可能同砷酸根与镁（叶绿素必需元素）的结合有关。

许多研究者利用水培法研究了砷化合物对农作物的毒害。布来契里指出，水培液中砷浓度为4毫克/升时，扁豆生长受危害，20毫克/升时，大麦受危害；日本学者石塚等人指出，水培液中砷酸盐浓度为1ppm时，水稻稍受危害；为5 ppm时，水稻减产一半；为10ppm时，水稻生长非常不好，以致不抽穗。当用土培法进行研究时，砷化物的毒害表现有所不同，一方面表现为，当土壤中有低浓度砷时，不仅不危害作物生长，相反地对作物有促进生长和增产的作用；另方面表现为土壤产生砷危害的浓度高于水培液产生危害时的浓度。我国南京土壤研究所曾进行试验，当土壤中砷酸钠的加入量在8ppm以内时，水稻生长正常并有增产趋势，这可能是因为在土壤含有少量砷化物时，砷与土壤中一部分原来处于吸附态的磷互相置换，从而增加了作物的磷素营养。当加入量大于8 ppm时，水稻生长开始受抑制，加入量愈大，抑制作用愈显著。当加入量为40ppm时，水稻减产50%；加入量为160ppm时，水稻已不能生长。

砷的环境标准主要指饮用水标准和空气标准。饮用水标准各国不同。美国制定的可接纳标准为0.01毫克/升，最大限度标准是0.05毫克/升。日本和苏联的标准是0.05毫克/升。欧洲及世界卫生组织规定的标准均为0.2毫克/升。我国目前采用的标准也是0.05毫克/升。我国地面水中砷的允许含量同于饮水标准，工业排水砷的最高允许浓度为0.5毫克/升。我国居民区空气中砷的日平均最高容许浓度为3微克/米^3。苏联规定车间空气中砷化氢的最高允许浓度为0.3毫克/米^3。

五、铅在环境中的迁移转化作用和影响

（一）环境中铅的来源

铅是地壳中的天然成分，在岩石、土壤、空气、水和生物体各环境要素中均有微量分布。地壳中铅的平均含量为16ppm。在各类岩石中铅的平均含量：超基性岩为1 ppm，基性岩为8ppm，酸性岩和沉积岩为20ppm。铅在土壤中的平均含量为10ppm，实际上在未受污染的土壤中，铅的含量在2—450ppm之间（表8.33），由于铅的溶解度很小，在大部分天然水中铅的含量在0.01—0.1微克/升之间。海水中含铅0.03微克/升。

表8.33 各国土壤中铅含量（ppm）

土壤（样品数）	含量范围	平均值
苏联各类土壤(21)	2.6—430	120
法国巴黎附近(6)	300—260	130
美国各类土壤(5)	7.6—170	120
西班牙各类土壤(77)	1—100	100
瑞典各类土壤(134)	9—440	100

人类在生产活动中把铅从矿床中开采出来，经过冶炼和加工制造成金属铅和各种铅的化合物，被广泛应用于各个方面。在开采、冶炼、加工和应用过程中，有些铅散失于环境里造成铅污染，特别是铅的冶炼和汽车燃烧含铅的汽油。许多学者对冶炼厂周围铅的污染进行过研究，如联邦德国某冶金厂附近的土壤中含铅300—2900ppm，超过正常土壤含量的5—43倍，在其上生长的植物体内含铅量为一般植物的80—260倍。英国塞汶城的联合企业，是世界上最大的铅和锌的冶炼工厂，1971年有人在这个厂作调查，以工厂为中心向外围作放射状采集表土样品，分析结果表明，离工厂中心越近，土壤中铅浓度越高，含量分别为每千克几百、几十、和几毫克。北京市宣武区卫生防疫站与贵阳地球化学研究所等单位（1975），对北京一个有色金属熔炼厂含铅烟尘扩散对周围环境的影响进行了调查研究，他们在盛行风下风向的扇形放射面内布置工作剖面线，所测定的大气、土壤和植物中的铅含量如图8.15至图8.17所示。

汽油燃烧时排放的含铅废气是铅的另一项大污染源。自从1921年发现四乙基铅对汽油的防爆作用以后，因乙基铅的使用和生产量剧增。第二次世界大战后，全世界铅的生产量翻了一番，而作为汽油防爆剂的四乙基铅的消耗量增加了10倍。随着石油工业和汽车事业的发展，四乙基铅在铅的用途中占第一位。现在世界上每年生产的铅总量的十分之一消耗在四乙基铅上，（日本全部铅量的20%作为汽油防爆剂），它随着汽油的燃烧而散布于大气中。汽车排气中的铅多达每升20—50微克，所以，汽车频繁的交通路口的空气，铅污染十分严重。如东京的华达柳町，一个钟头通过40—60辆汽车，加上交通堵塞，汽车在行驶和停车时排放大量含铅废气，造成空气严重污染。日本大阪市东区大楼街等处，空气的铅浓度最高达80—

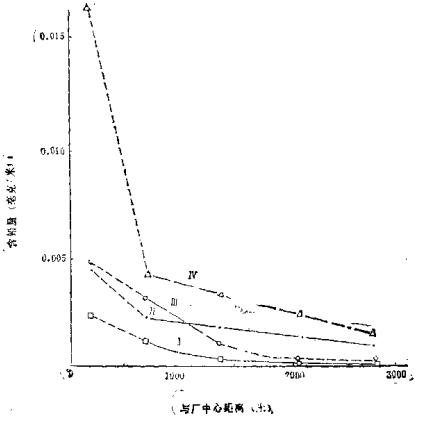


图8.15　北京某冶炼厂下风向大气中含铅量分布图

Ⅰ春季连续采样数日平均　Ⅱ春季连续采样最高日平均　Ⅲ冬季连续采样数日平均　Ⅳ秋季连续采样最高日平均

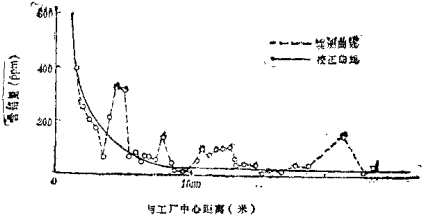


图8.16　北京某冶炼厂下风向土壤中含铅量分布图

167微克/米³，而铅冶炼车间空气含铅量也不过80微克/米³，可见汽车废气引起街道空气铅污染已达惊人程度。

由于冶炼、汽车排气和其他原因，目前美国、日本等国的大城市空气含铅量普遍达5微克/米³，较300多年前，空气中的铅浓度增加了100—200倍。根据对大西洋海水中的调查分

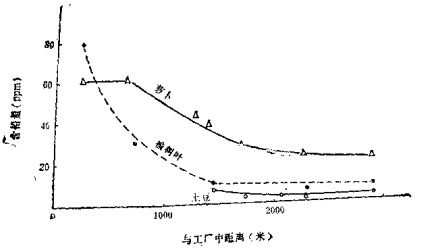


图 8.17 北京某冶金厂下风向几种植物的含铅量

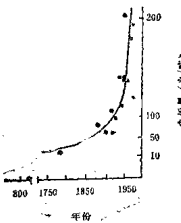


图8.18 200年来格陵兰冰川中含铅量的变化

析，发现表层海水含铅0.2—0.4微克/升，在300—800米深处，铅的浓度急剧降低，3000米深处，含铅仅0.002微克/升。这说明海水表层的铅主要来自空气污染。据调查，北极冰川中近200年来钠的含量变化不大，而铅的含量却增加了20倍（图8.18）。

（二）铅在环境中的行为

1. 天然水中的铅 铅在天然水中的含量和形态明显地受CO_3^{2-}、SO_4^{2-}和OH^-等含量的影响。在天然水中，铅化合物存在着如下主要的溶解平衡和络合平衡：

溶解平衡：

$$PbCO_3(固)\rightleftharpoons Pb^{2+}+CO_3^{2-}$$

$$Pb(OH)_2(固)\rightleftharpoons Pb^{2+}+2OH^-$$

$$PbSO_4(固)\rightleftharpoons Pb^{2+}+SO_4^{2-}$$

$$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2(固)\rightleftharpoons 3Pb^{2+}+2OH^-+2CO_3^{2-}$$

络合平衡：

$$Pb^{2+}+OH^-\rightleftharpoons PbOH^+$$

$$Pb^{2+}+2OH^-\rightleftharpoons Pb(OH)_2^0$$

$$Pb^{2+}+3OH^-\rightleftharpoons Pb(OH)_3^-$$

$$Pb^{2+}+Cl^-\rightleftharpoons PbCl^+$$

$$Pb^{2+}+2Cl^-\rightleftharpoons PbCl_2^0$$

据苏联Г.А.Соломин (1966)等人的研究，在中性和弱碱性水中，铅的浓度为氢氧化物所限制，在酸性条件下，为硫酸盐所限制。他们考虑到铅在天然水中的各种溶解和络合平衡，计算了在pH=8.0时，水中Pb^{2+}可能存在的最大浓度为3.7微克/升；在弱酸性的水中，当SO_4^{2-}

含量为96毫克/升时，水中Pb^{2+}的可能最大浓度为3.69毫克/升。在酸性水中，Pb^{2+}的含量可能远高于在碱性水中的含量。铅在天然水中存在的最主要的形态是$PbOH^+$，还有一定数量的多核络合物[如Pb_2OH^{3+}和$Pb(OH)_4^{2-}$]。铅在海水中的主要形态是Pb^{2+}和PbS_2^0。

铅在水中的形态还受氧化还原条件的影响，在大多数水环境中，铅均以稳定的氧化态存在。氧化还原条件和pH条件的变化只影响到与其结合的配位基，而不影响铅本身(图8.19)。

天然水中铅含量很低，不仅是由于铅化合物的溶解度低，而且由于水中的固体物质对铅的吸附作用，使得即使在铅矿床附近，水中铅的含量也很低。矿床水中铅的浓度一般不超过0.4毫克/升，离矿体愈远，浓度愈低。所以铅的水分散晕(晕指矿体周围该矿体元素分布的区域)范围很小，比铜和锌小得多。吸附作用还使得铅工业在排出污水时，铅离子大量地聚集在排水口附近的水体底泥中。由于此原因，在铅、锌工业区附近，土壤中铅含量可达1—2克/公斤。铁和锰的氢氧化物对铅有强烈的吸附能力。在自然界中，含氧化铁特别是含氧化锰的沉积物中，可以发现高浓度的铅，锰和铅存在着明显的相关性。

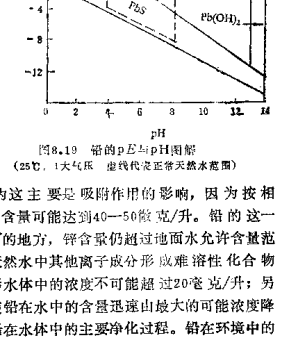


图8.19 铅的pE与pH图解
(25℃，1大气压 虚线代表正常天然水范围)

Г.А.Соломин(1966)曾研究了北高加索一家铅锌工厂的含铅废水在河水中的自净作用。该污水排出前已经过化学处理，Pb^{2+}浓度为0.4—0.5毫克/升，在排水渠中仅仅流了500米，Pb^{2+}含量即降至3—4微克/升。作者认为这主要是吸附作用的影响，因为按相关化合物的浓度积计算，如无吸附作用，水中铅的含量可能达到40—50微克/升。铅的这一特点与锌不同，含锌废水在距离排水口10公里以下的地方，锌含量仍超过地面水允许含量范围。索洛民等人强调指出，这一方面由于铅易与天然水中其他离子成分形成难溶性化合物($PbCO_3$、$PbSO_4$、$Pb(OH)_2$等)，使铅在受污水体中的浓度不可能超过20毫克/升；另一方面由于悬浮物和底泥对铅有高度的吸附性，使铅在水中的含量迅速由最大的可能浓度降至每升为几或十分之几微克。所以，后一过程是铅在水体中的主要净化过程。铅在环境中的迁移形式也主要是随悬浮物被流水搬运迁移。

2. *土壤和植物系统中的铅* 已查明，土壤中的铅主要是以$Pb(OH)_2$和$PbCO_3$的固体形式存在，可溶性铅的含量极低。C.N.Reddy等人发现，随着土壤的氧化还原电位的升高，土壤中可溶性铅的含量降低(图8.20 C.N.Reddy等，1977)。他认为这可能是由于在氧化条件下，土壤中的铅与高价铁、锰的氢氧化物结合在一起，降低了可溶性的缘故。pH对土壤中可溶性铅含量的影响是，在酸性土壤中含量较高，在碱性土壤中含量较低(图8.20)。

植物从土壤中吸收铅，主要是吸收存在于土壤溶液中的铅离子(Pb^{++})。有人曾用醋

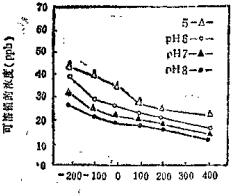


图 8.20 氧化还原电位和pH值对土壤悬浮液中可溶Pb浓度的影响

酸和乙二胺四乙酸（EDTA）浸提法，测定土壤中的“可给态”（作物可吸收的）铅（表8.34），约占土壤总铅量的四分之一。他们认为这些铅是有可能提供给植物利用的铅，但不一定在短期内对植物都是有效的。

由于植物只吸收土壤溶液中的铅离子，所以植物从水培液中吸收的铅远远多于从土壤中吸收的铅（比较表8.35与表8.36）。而植物吸收的铅，绝大部分积累于根部，转移到茎叶中的很有限。

C.N.Reddy等人曾应用土壤悬浮液栽培植物，研究氧化还原电位对水稻吸收铅的影

表 8.34 一些农业土壤中的铅含量

土壤（样品数）	总铅（ppm）	HAc浸提出的铅量（ppm）	EDTA浸提出的铅量（ppm）
苏格兰土壤（2）	30—50	1.1—1.6	7.0—12.0
苏格兰土壤（3）	20—70	0.24—0.7	
威尔士土壤（?）	25—205	0.64—2.03	22.0—59.0
英格兰土壤（14）	20—149		5.3—41.0

表 8.35 生长在培养液中的多年生黑麦吸收的铅

培养液中铅的含量		在培养液中加入铅14天后植物含铅量			
		根		茎	
（ppm）	微克	（ppm）	（微克）	（ppm）	（微克）
0.4*	400	98	201	3	37
1.0**	12500	3806	9610	104	1055

*在1升静止溶液中，**在12.5升流动培养液中。

表 8.36 生长在控制条件的土壤上的多年生黑麦吸收的铅

土壤		植物的含铅量			
地点	可给态铅含量*	根		茎	
（州）	（ppm）	（ppm）	（毫克）	（ppm）	（毫克）
诺丁汉	5.3	10.0	29.8	5.1	17.4
诺森伯兰	6.9	11.9	44.1	5.2	29.7
兰开夏	40.8	36.8	90.5	6.0	33.1
卡迪根	59.0	37.8	110.0	7.0	27.3

* 以NH_4Ac加EDTA液提取。

响（图8.21与图8.22，C.N.Reddy等，1977）。无论是水稻各部分所吸收的铅的总量，或者是积累在水稻根部的铅量，均随着氧化还原电位和pH的升高而降低，变化趋势与土壤中可溶性铅含量随氧化还原电位和pH而变化的趋势是一致的，这进一步说明了植物主要从土壤吸收可溶性铅离子。

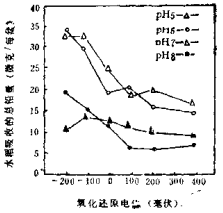


图8.21 氧化还原电位和pH值对水稻吸收的总铅的影响

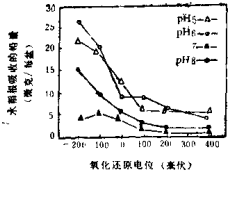


图8.22 氧化还原电位和pH值对水稻根部铅含量的影响

土壤中的其他元素也影响植物对铅的吸收，在非石灰性土壤中，铅可与铅竞争而被植物吸收。在石灰性土壤中，钙与铅竞争而被植物吸收。土壤的酸碱度单独对植物吸收铅的影响是：当土壤的pH值由5.2增至7.2时，萝卜体内的含铅量降低，这可能是由于随着pH的升高，铅的可溶性和移动性降低，以致影响到植物对铅的吸收。此外，植物除通过根系吸收土壤中的铅以外，还可通过叶片上张开的气孔吸收污染空气中的铅。

（三）铅污染危害

散布于环境中的铅化合物，主要以粉尘和气溶胶状态从呼吸道进入人体，也有部分被咽入消化道。无机铅经皮肤吸收的可能性不大，但醋酸铅与烷基铅有可能被皮肤吸收。呼吸道对铅的吸收率（20—40%）远大于消化道的吸收率（3—10%）。因为铅在肺部的弱酸性介质中较易溶解，借肺泡水散和吞噬细胞的作用，直接进入血液，而不象从胃肠道吸收后必须经过肝脏才能进入血液循环。铅是蓄积性毒物。铅被吸收后，在血液中以磷酸氢铅、甘油磷酸化合物、蛋白复合物或铅离子的状态循环，随后除少量在肝、脾、肾、肺、脑等内脏和红细胞中存留外，大约90—95%的铅以较稳定的不溶性磷酸铅储存于骨骼系统。关于正常人血液中铅的含量，据六大洲（除南极洲外）的调查统计结果，是0.15—0.4ppm（平均值为0.17ppm）。我国的调查结果是0.05—0.4ppm（平均为0.15ppm）。由于铅的污染影响，目前日本东京市民血液中铅的含量普遍在0.4ppm左右。当血液中铅含量达0.6—0.8ppm时，就会出现各种中毒症状。正常人头发中的铅含量波动于2—95ppm之间，慢性铅中毒时，达42—1 000ppm。

铅中毒时对全身各系统和器官均产生危害，尤其是神经系统、造血系统、循环系统和消化系统，其危害机理尚未完全弄清了。据近年研究发现，铅离子能与人体内多种酶（特别是含

巯基的）络合，从而扰乱了机体多方面的生化和生理活动，如在动物实验和临床病例中观察到：血清蛋白的巯基、氨基、羧基等官能团的活性降低，过氧化氢酶的活性减弱；红细胞内δ-氨基乙酰丙酸脱水酶以及红细胞膜的三磷酸腺苷酶和乙酰胆碱酯酶等活性减低；在肝、肾、肠中，酸性和碱性磷酸酶、三磷酸腺苷酶、葡萄糖-6-磷酸脱水酶和谷氨酸脱水酶等的活性改变，等等。

铅中毒使高级神经机能受障碍，使大脑皮层的兴奋和抑制过程的正常关系紊乱，肌肉内磷酸机酸的再合成过程受害。严重中毒时能引起血管管壁抗力减低，发生动脉内膜炎、血管痉挛和小动脉硬化。铅中毒还发生绞痛，这可能同肠管节段性痉挛或平滑肌痉挛有关，也可能是由于卟啉代谢障碍所致。轻度或早期中毒，机体损害往往以功能性病变为主，严重或晚期中毒，发生一系列器质性的不可逆的病变。

表8.37　水中$PbCl_2$对鱼类的半致死浓度（ppm）（96小时）

鱼　类	软　水	硬　水
鲢　鱼(*Pinephales promelas*)	5.58	982
蓝鳃鱼(*Depomi macrochirus*)	23.8	442
金　鱼(*Carassus acoratus*)	31.5	
Guppy鱼(*Lebistes retaculatus*)	20.6	

关于铅对动物的危害，有人曾做过实验。当给大白鼠饲以低剂量的铅，发现生命缩短20%，导致早死，在老年个体中，造成体重减轻和外观不良。曾有报道，水中含2 ppm的铅，抑制一种鱼的生长，并阻延其性的成熟。从表8.37中可以看到，在硬水和软水中铅的毒性有很大差别。

铅对植物的危害，主要是影响植物的光合作用和蒸腾作用强度。如当用不同浓度的氯化铅处理水培的玉米和大豆时，发现随着铅浓度的增加，光合作用和蒸腾作用的强度逐渐降低。

六、铬在环境中的迁移转化作用和影响

（一）铬的背景含量与污染源

铬是环境的天然成分，在各类环境要素中均有微量分布。岩石圈中铬的平均含量为200ppm，主要分布在超基性岩中。А. П. Виноградов曾提供了各类岩石中铬的平均含量，超基性岩（橄榄岩、纯橄榄岩）为2 000ppm，基性岩（玄武岩、辉长岩）为200ppm，酸性岩（花岗岩）约25ppm，沉积岩（粘土与页岩）为100ppm。土壤中铬的含量在1—3 000ppm之间，多数介于100—500ppm之间（表8.38）

据对远离城市和工业区的边远地区样品的分析，低层大气中铬的天然含量为（0.3—2）$\times 10^{-3}$微克/米^3，平均含量为1×10^{-3}微克/米^3（表8.39）。雨水中铬的含量在2—4微克/升之间（表8.40）。地表水中铬的含量大部分小于10微克/升，少部分可达到50—100微克/升（表8.41，表8.42）。地下水中铬的含量小于0.5—2微克/升。美国五大湖河口沉积物中铬的含量为每千克几至几十毫克（表8.43）。

关于铬的污染来源。向大气中散发铬的污染源主要是铁铬工业、耐火材料工业和煤的燃烧（表8.44）。

向水体中排放铬的污染源主要是电镀、金属酸洗、皮革鞣制等工业。电镀工厂或车间是产生六价铬废水的主要来源，浓度一般在50—100毫克/升左右。其次是生产铬酸盐和三氧化

二铬的工厂，废水中六价铬的含量一般在100—200毫克/升之间。皮革厂的铬鞣车间，染料厂的还原昧叽2G车间，制药厂的对硝基苯甲酸车间和香料厂等，是产生含三价铬废水的主要来源（表8.45）。此外，城市消费和生活方面，以及施用化肥，也是向环境中排放铬的可能来源。

表 8.38 各国土壤中铬的背景含量

土　壤（样品数）	含量范围（ppm）	平均值（ppm）
俄罗斯平原各种土壤(50)	5—760	190
美国各种土壤(76)	1—340	100
(美)得克萨斯土壤(63)	1—300	110
苏格兰土壤(10)	150—3000	670
瑞典土壤(18)	1.7—800	500
德国各种土壤(23)	73—141	108

（二）铬在环境中的行为

从化学上看，铬有三种氧化态：0，+3和+6。但在自然界未发现过纯的金属铬。环境

表 8.39 空气中铬的天然含量

地　点	含　量（$\times10^{-3}$微克/米^3）	地　点	含　量（$\times10^{-3}$微克/米^3）
苏联诺基雅	0.34	加拿大高基岭	0.58—2.5
苏联萨米哈尔德	1.6	加拿大阿伯特亲公园	0.32
北大西洋	0.07—1.1	加拿大奥尔贡格公园	0.58—1.9
南　极	2.5—10		

表 8.40 雨水中铬的含量

地　点	含　量（微克/升）
联邦德国	3.6
华盛顿(美)	2
美　国	2.9

表 8.41 加拿大江河中可溶性铬含量

铬浓度(ppb)	样品数	占总样品百分比
<10	4163	95.9
10—14	92	4.14
15—24	62	1.43
25—49	19	0.44
50—99	4	0.092
100—500	2	0.046

中的铬主要是三价铬（Cr^{3+}和CrO_2^-）和六价铬（$Cr_2O_7^{2-}$和CrO_4^{2-}）。А.Г. Перельман（1965）曾指出，在自然界强酸性环境中，不存在六价铬化合物，因为存在这种铬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

表 8.42 美国大湖水中可溶性铬含量

湖名	中值 (微克/升)	范围 (微克/升)
休伦湖	1.6	*d—19
苏必利尔湖	1	d—18
伊利湖	1.6	d—14
安大略湖	0.7	d—12

*d为检器限度，0.2ppb。

表 8.43 五大湖河口沉积软中铬的含量*

期（湾）名	含量范围(ppm)	平均(ppm)
苏必利尔湖	痕—27.2	8.6
密执安湖	痕—20.85	84.6
基奥格湾	0.9—37.8	10.6
休伦湖	痕—10.5	3.8
底特律城立亲标河	5.0—89.4	20.5
伊利湖	3.4—156.8	29.5
安大略湖	4.2—51.8	15.3

* 有一部分是污染的结果。

表 8.44 （美国）向大气中散发铬的污染源

工业类型	未控制散发量（克/千兆产品）	散发因子	静态控制量（%）	控制后散发量（10⁶千克/年）
电炉生产铬化铁	250	22	40	1530
铬铁处理	5	65	37	830
非铸正耐火砖	7	17	64	1630
电炉铸造耐火砖	112	17	77	173
重铬酸盐制造	15	30	90	92
铬钢生产	12	(19)	78	520
铸铁生产	38	(2)	99	9
合金和超合金生产	12	—	78	33

表 8.45 向环境中排放的含铬工业废水

工业类型	未经处理的废水含铬量(ppm)	铬的价态
电镀	微量—600	Cr(VI)
金属酸洗	800	Cr(VI)
皮革鞣制	40	Cr(III)
冷却塔blowdown	10—60	Cr(VI)
动物胶制造	475—800	痕量[Cr(VI)]
纺织印染	1	Cr(III)
皮毛处理和染色	20	Cr(III)
洗衣房排水	1.2	Na_2SO_4中Cr(VI)

表 8.46 城市消费和生活方面铬的可能来源

来源	含Cr情况	来源	含Cr情况
热水加热系统	300ppm(抗侵蚀用)	洗衣机洗涤剂	含铬可达10ppm
着火洒水系统	300ppm(抗过饱用)	镀铬制品	
鞣制的皮革制品	重量3—6%	垃圾焚烧	灰中含Cr170ppm
印染的纺织品	用Cr(Ⅲ)和Cr(VI)	煤燃烧	灰中含Cr900—2 600 ppm
木材防腐	用500ppm的Cr(VI)溶液	油燃烧	灰中含Cr200—300 ppm
颜料和油漆			

表 8.47 一些典型肥料含铬量

化肥	含铬量(ppm)
氮肥(尿素、硝酸盐)	<5—3 000
磷肥	30—3000
过磷酸钙	60—250
骨粉	<20—500
石灰	<1—200

然界的弱酸性与碱性条件下，存在着六价铬化合物，这种条件还保证三价铬向六价铬转化。如在pH=8，E_h=0.4伏的某些干旱荒漠区，曾发现有可溶性的铬钾石(K_2CrO_4)及其他矿物。在pH=6.5—8.5的环境中，三价铬转化为六价铬的反应为：

$$2Cr(OH)_3^+ + 1.5O_2 + H_2O \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 6H^+$$

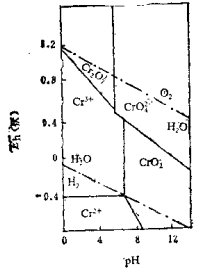


图8.23 铬化合物的E_h-pH图解(25℃)
(Garrels和Chri,st,1965)

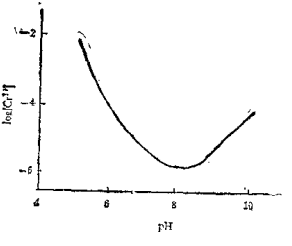


图8.24 三价铬溶解度与pH关系

已知，在pH为7.0，氧气分压为0.21大气压时。此反应的标准自由能量变化值是+12.7千卡/摩尔，这表明在充氧的天然水中，六价铬和三价铬处于热动力稳定状态。

在pH正常的天然水中，三价铬和六价铬可以相互转化。六价铬离子可被二价铁离子、溶解性硫化物和某些带羟基的有机化合物还原；三价铬可被二氧化锰氧化，也可被水中的溶解氧低速氧化。鉴于此情况，很多学者建议，铬的水质标准应该根据总铬，而不能象过去一样仅根据六价铬来制定。

天然水中的三价铬有与带负电荷的有机或无机物质生成非常稳定的络合物的趋势。因此只要有可溶性离子或颗粒悬浮物存在，天然水溶液中就不会有明显的未络合的Cr^{3+}存在。甚

至在水中没有离子存在时，在中性溶液中，Cr能与水反应生成氢氧化物胶体。(图8.24) pH低于5时，三价铬的六水络合物是稳定的。pH在9以上时，可生成带电荷的羟基络合物。在天然水中的pH范围内，三价铬可达到其最低溶解度允许的含量，因此，天然水中，很少可溶性铬。

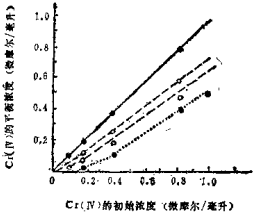


图 8.25 磷酸盐对土壤吸附六价铬的影响
一 壤质粘土（PH5.1，有机质0.05%）与粘土（PH7.8，有机质<0.5%）（试验溶液中前者加有KH_2PO_4，后者加有KCl）土壤（试验溶液中加有KCl）——细砂土（PH4.3，有机质5.6%加有KCl）……砂土（加有KH_2PO_4）

水溶液中的六价铬几乎全以阴离子形式存在（CrO_4^{2-}、$Cr_4O_7^{2-}$），不与颗粒中的阳离子络合。因此，在天然水中六价铬远比三价铬活泼。六价铬是强氧化剂，特别是在酸性溶液中，强烈地与可氧化物（一般是有机分子）反应，生成三价铬。然而当水中可被氧化的物质含量低时，六价铬可较长久地存在。

在土壤和地下水中，pH、有机质含量和排水速度对三价铬和六价铬的化学性质起着重要的作用。三价铬强烈地趋向于吸附在粘土颗粒和有机物上，当吸附或络合在动植物残体的分解产物上时，活性较强；当存在于矿物中时，活性有赖于所属矿物的风化度和溶解度。在土壤中最重要的含三价铬的化合物是尖晶石，这是众所周知的最惰性的物质。

在土壤和地下水中，六价铬有很强的活性。正是由于这一点，在水文地质研究中有时应用六价铬来示踪地下水的流向。六价铬一般不会被强烈地吸附于土壤中，但这方面的研究结果似有出入。如J.P.Carter指出，水体中的所有固体物质均未表现出对六价铬的吸附，我国科学院地理所的试验也有类似结果（章申等）。但R.J.Bartlett与J.M.Kimble的试验表明，除个别土壤样品外，所有土壤均表现了对$Cr_2O_7^{2-}$的吸附作用，但当溶液中有过量正磷酸盐时，则阻碍对$Cr_4O_7^{2-}$的吸附作用（图8.25），因这时磷酸根与$Cr_2O_7^{2-}$争夺吸附座。他们还指出，土壤对$Cr_2O_7^{2-}$的吸附力大于对Cl^-，SO_4^{2-}、和NO_3^-等的吸附力。

大气圈中的铬完全结合于颗粒物质。虽然在实验室试验中可生成气态铬（如CrO_2Cl_2），但它们不可能在自然界产生。对土壤元素、边远地区空气滤出物以及烟尘的分析表明，边远地区空气中的铬主要来源于风刮起的土壤，工业区附近空气颗粒物中的铬由污染作用而产生（图8.26）。结合于大颗粒（>5纳米）中的铬，主要来自风刮起的土壤。结合于较小颗粒（≤1纳米）的铬，主要来自冶炼、焚烧及其他高温过程。Wallace（1974）指出，铬主要浓集于飘尘颗粒的表面，这就使得铬的含量随烟尘比表面的增加而增加。在大气气溶胶中，既发现有三价铬，也发现有六价铬，但对这两种形态的铬在各种各样的气溶胶中存在的相对数量和相互转化的条件了解得很少。

关于铬在土壤-作物系统中的行为，我国浙江农业大学与核工业部401所等单位，曾应用中子活化技术研究含铬废水在土壤和农作物中的变化规律（1978）。研究结果表明，在水稻盆栽试验条件下，当用含铬废水灌溉时，灌溉水中的铬9.28—15%为水稻所吸收，85—99%累积于土壤中，并几乎全部集中在0—5厘米的表层土壤中。当灌溉水中铬的浓度分别为10ppm、

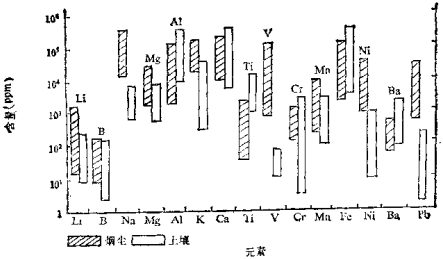


图8.26 土壤和烟尘颗粒中元素组成（烟尘资料根据Mahugh和Stevens，1972；土壤资料根据Bowen，1966）

25ppm和50ppm时，上层土壤中铬的含量可分别增加25—243%，这充分说明，用含铬量在10ppm以上的工业废水灌溉农田，会迅速引起土壤中铬的积累。研究结果还表明，水稻吸收的铬，能转移到植株的茎叶、谷壳、糙米等部位，各部位的含铬量顺序是稻草>谷壳>糙米，即进入稻株的铬92%左右积累于茎叶中，5%左右积累于谷壳中，3%左右积累于糙米中。稻株各部位的铬来自土壤和来自灌溉水的比例，与灌溉水中铬的浓度有密切关系（图8.27及表8.48）。稻草、谷壳、糙米从灌溉水中吸收铬的比例，随灌溉水中铬浓度的提高而增加，反之，从土壤中吸收的比例相对增高，说明灌溉水中铬的多少对水稻植株含铬量有显著影响，也说明水稻对灌溉水中铬的吸收率比对土壤中铬的吸收率高。另外，作物对六价铬（CrO_4^{2-}）和三价铬（Cr^{3+}）的吸收量、吸收速度及积累部位，因作物种类而有所不同。如胡萝卜对六价铬有选择吸收性，而玉米则相反，它有拒绝吸收六价铬的特性。在上述试验中，

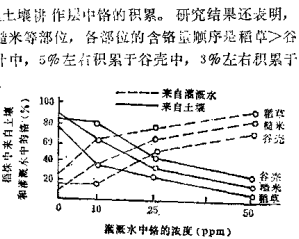


图 8.27 稻株中来自土壤和灌溉水中铬的比例

表 8.48 稻株中分别来自土壤和灌溉水中的铬

实验项目 / 处理项目	糙米				谷壳				稻草			
	来自土壤		来自灌溉水		来自土壤		来自灌溉水		来自土壤		来自灌溉水	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
I.0.1ppm	0.14	90.3	0.015	9.7	0.68	86.8	0.10	13.2	2.0	77.0	0.6	23.0
II.10ppm	0.14	63.5	0.08	36.5	0.65	81.4	0.15	18.6	2.0	39.2	3.1	60.8
III.25ppm	0.14	37.3	0.235	62.7	0.36	48.9	0.69	51.1	2.0	26.6	5.5	73.4
IV.50ppm	0.14	15.6	0.76	85.0	0.66	26.4	1.84	73.6	2.0	7.5	24.0	92.5

表 8.49 稻株各部位含铬量

土壤	灌溉水中铬浓度 (ppm)	含铬量 (ppm) 糙米		谷壳		茎叶	
		Cr^{3+}	Cr^{6+}	Cr^{3+}	Cr^{6+}	Cr^{3+}	Cr^{6+}
小粘土	10	0.77	0.95	0.94	1.18	9.7	8.8
红壤	10	—	0.19	0.54	1.03	4.95	8.2
青紫泥	10	0.36	0.21	0.59	0.99	4.4	11.0

水稻对三价铬和六价铬都能吸收，但对六价铬的吸收远大于对三价铬的吸收(表8.49)，并且六价铬易于从茎叶转移至糙米中，而三价铬转移到糙米中的数量较少。试验者认为，这可能与三价铬易于与蛋白质结合有关。国外的研究表明，三价铬的生物活性较低，通过生物膜的运动常受到限制。在生理 pH 范围内，三价铬易与一些生物分子络合，强烈键合于蛋白质，或生成氢氧化物胶体。而六价铬较易越过生物膜，还由于它以阴离子形态存在，故不易与生物大分子进行生化反应。

(三) 铬的污染危害

1. 铬对人体和动物的影响　铬是是人体必需的微量元素（如人体缺乏铬，是粥状动脉硬化的原因之一，铬对糖和脂肪的代谢是必需的等），但环境中的高浓度铬将对人体和动物产生严重危害。铬的毒性主要是由六价铬引起的，三价铬的毒性远低于六价铬，如狗和家兔饮用含三价铬的水，剂量为50毫克/千克，在六个月内，一般状况及血液均正常，杀死后检查未发现任何病变。六价铬的毒性主要表现为引起呼吸道疾患、肠胃道疾患和皮肤损伤等。此外，六价铬由呼吸道吸入时有致癌作用，通过皮肤和消化道大量吸收能引起死亡。

表 8.50 Cr (VI) 对鼻粘膜的破坏和穿孔*

Cr(VI) 来源	剂量（毫克/米³）	时间	影响
铬电镀	0—2.8	25—36天，0—7小时/天	>0.05毫克/米³·天 Cr(VI)，完全损坏鼻组织
铬酸盐制造厂	0.005—0.17	0.5—3天，8小时/天	39.3%鼻隔膜穿孔
铬酸盐制造厂	0.005—0.17	3—10天，8小时/天	55.4%鼻隔膜穿孔
铬酸盐制造厂	0.005—0.17	>10天，8小时/天	60.6%鼻隔膜穿孔，
铬化物工厂	≤0.25	8小时/天	52%鼻隔膜穿孔
铬化物工厂	0.26—0.51	8小时/天	52%鼻隔膜穿孔
铬化物工厂	≥0.52	8天小/时	69%鼻隔膜穿孔
铬　铬	0.0015	8小时/天	33人中4人鼻隔膜穿孔
5%铬酸雾	0.045—0.6	8小时/天	鼻通道破坏
铬酸气溶胶	0.01—0.024	短　期	强烈抑制嗅觉
铬酸气溶胶	0.0025—0.004	短　期	灵敏的人有反应
手提铬铬酸盐	0.06—0.08	工作日	部分鼻穿孔
铬　铬	0.18—1.4	0.5—12月	9人中7人不同程度粘液损坏，7人中4人鼻隔膜穿孔
镀　铬	0.4	6.6天(平均)	77人中14人口腔、喉、乳头有病变

* 表中数据为总铬，其中含50—80%的Cr (Ⅲ)

铬粉尘和铬酸雾中的六价铬对呼吸器官有严重损害，能导致鼻粘膜溃疡。当空气中的六价铬浓度大于0.05毫克/米^{3}时，危害鼻组织。当六价铬含量低于0.01毫克/米^{3}时，强烈抑制嗅觉。（表8.50）

铬对呼吸器官的致癌作用为大量职业病调查资料所证明。表8.51列举了接触与未接触铬酸盐化合物的工人的癌死亡率比较。从表中可以看出，呼吸道癌死亡率，接触铬者比未接触铬者大15—300倍。铬酸盐的致癌作用有较长的潜伏期：10年至20年。但是有人指出，停止接触铬（VI）已23年的工人，肺组织中仍含有64.8ppm的铬，为正常人含量的300倍（H A. Schroeder 等，1962）。

表 8.51 接触和未接触铬酸盐化合物的人癌死亡率比较

死亡原因	比率	备注
肺癌	123—308	铬酸盐工人，德国（1929—1938）
支气管癌及肺癌	29.2	美国铬酸盐工人(1930—1947)与美国炼油工人(1933—1938)
口部癌	5.4	美国铬酸盐工人(1930—1947)与美国炼油工人(1933—1938)
消化道癌	2.0	美国铬酸盐工人(1930—1947)与美国炼油工人(1933—1938)
肺癌	15.2	俄亥俄铬酸盐工人(1931—1949)，男雇工(1937—1947)
脚癌	3.6	美国铬酸盐工人(1951—1956)
非肺癌	1.3	美国铬酸盐工人(1951—1956)
呼吸道癌	29	所有年龄
呼吸道癌	40	15—44岁
呼吸道癌	30	45—55岁
呼吸道癌	20	55—74岁
呼吸道癌	9.4	美国铬酸盐工人(1931—1960)

注：比率 $=\frac{\text{接触者死亡率}}{\text{未接触者死亡率}}$

由消化道摄入大量六价铬能致死，或严重损伤中枢神经系统，在这方面人体比试验动物更敏感。（表8.52）

表 8.52 摄入铬化合物的影响

铬化物种类	试验动物	铬剂量	时间	影响和备注
K_2CrO_4	狗、猪	1.9—5.5毫克/千克体重	1—23个月	未观察到病理变化
K_2CrO_4	狗	0.1—0.2克/天	3个月	致死
K_2CrO_4	鼠	水，134ppm	2—3个月	肾，肝损伤
$ZnCrO_4$	老鼠	饲料中1%	2—3个月	中毒阈值
$ZnCrO_4$	幼鼠	饲料中0.1%	2—3个月	中毒阈值
K_2CrO_4	幼鼠	饲料中0.1%	2—3个月	中毒阈值
K_2CrO_4	鼠	水中，0.6ppm	1年	各组织无铬的积累
K_2CrO_4	鼠	水，10—25ppm	1年	大量积累，无病理变化
$CrCl_3$	鼠	水，25ppm	1年	大量积累，无病理变化
K_2CrO_4	狗	水，6ppm	天	肝，肾无积累
K_2CrO_4	狗	水，11.2ppm	4年	积累，但无病理变化
$CrCl_3$	猪	1克/天	17周	无不可忍耐的影响
K_2CrO_4	狗	5毫克/千克体重/天	1—12月	大动脉中(Lipid)代谢变化

铬化合物对皮肤的危害有侵蚀性溃疡和接触性皮炎。A. M. Baetjer（1959）曾发现，从事铬酸盐生产的工人皮肤组织中含铬11.9ppm（干重）。皮肤侵蚀性溃疡，是对职业性铬接触者的最普通的影响。造成影响的物质是六价铬颗粒物或六价铬浓溶液挥发后的残渣。铬皮炎是由于直接接触所引起的变态反应，不仅发生在直接接触者身上，也可能发生在非直接接触者身上。

2. 铬对水生生物的影响　前节说明六价铬的毒性远大于三价铬的毒性，但在对鱼类的毒性试验方面，不同的学者得出不同的结果，如表8.53(Henderson，1966）所示的96小时半致死浓度，说明三价铬比六价铬更毒。但Olson（1958）的试验有明显不同。他将鲑鱼苗分别置于低含量的（0.2ppm）三价铬和六价铬水中12周（其他试验条件均相同），含0.2ppm三价铬的水中鱼死亡率不超过对照组（0.8%死亡率），而在0.2ppm六价铬水中鱼的死亡率为53%。他还观察到，生活于0.2ppm六价铬水中的鱼仅2周即显示出生长受严重抑制，甚至在低于0.016ppm六价铬的情况下，鱼的生长也受到抑制。

表 8.53　铬对某些鱼的半致死浓度

鱼　类	铬的价态	硬度（毫克/升）	pH	温　度	溶解氧（ppm）	96小时半致死浓度(ppm)
蓝鳃鱼	VI	20	7.5	25°	7.8	118
蓝鳃鱼	VI	360	7.5	25°	7.8	133
蓝鳃鱼	III	20	7.5	25	7.8	7.46
蓝鳃鱼	III	360	7.5	25	7.8	71.9
金　鱼	VI	20	7.5	25	7.8	37.5
金　鱼	III	20	7.5	25	7.8	4.10

Trana等（1960）研究了由于pH所起引的不同形态的六价铬离子对鱼类的影响，他指出$HCrO_4^-$比$Cr_2O_7^{2-}$和CrO_4^{2-}的毒性更强，因为带一个电荷的阴离子比带两个电荷的阴离子更容易通过生物膜。Knall等研究了虹鳟鱼对六价铬的积累和排泄。这些鱼在2.5ppm的含六价铬水中生活了12天（14℃自来水），然后将其转移到新鲜自来水中到分析时为止，发现如下情况：1）鱼体对六价铬的吸收主要通过腮，很少是通过皮肤和肠吸收的；2）血中的含铬量几乎总比水中的低，这说明由鳃进入的铬（VI）可能是一种被动的扩散，但有的组织如肾累积了15ppm或更多的铬；3）停止接触铬后，血、肝、胃和后肠中的铬减少不多；4）肾、脾中的铬消失最慢，甚至当鱼移入淡水25天后，脾中的铬也未表现出明显的下降。

三价铬的毒性表现为，当鱼受到Cr^{3+}刺激时，分泌出大量粘液与Cr^{3+}络合，从而减少了这些离子通过皮肤的扩散；腮部分泌的粘液与Cr^{3+}混凝，危害腮组织，从而干扰呼吸功能，使鱼窒息而死。

近来有一种说法：三价铬对鱼的急性毒性大于六价铬，而慢性毒性恰恰相反。另外，水的硬度、温度、pH、溶解氧等都显著地影响铬的毒性。水硬度的增加通常降低铬的毒性（表8.52）。温度的影响比较复杂，图8.29表明在一般情况下，随着时间的推移，毒性是如何随温度增加而增长或下降的。Schafer和Philips（1973）用Rotifer鱼做实验发现，六价铬对该种鱼的半致死浓度，在很长时间内均因温度影响而降低（图8.30）。pH明显地影响到水中存在的$Cr(H_2O)_6^{3+}$和$Cr(OH)_3$的相对量，pH变化一个单位，$Cr(H_2O)_6^{3+}$的浓度

将变化1000倍。

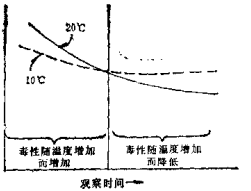


图8.28 毒性的时间-温度关系

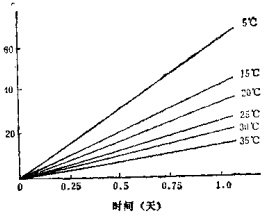


图 8.29 六价铬对Rotifer鱼的毒性随温度而变化的情况

3. 铬对植物的影响 据报道，施用低含量的铬在一些情况下能刺激植物生长(Prater, 1966)，但并不意味着铬对植物是必需的(H. J. M. Bowen, 1966)。土壤中高含量的铬（三价的与六价的）能引起植物的中毒症状（表8.54）。在水培液中三价和六价铬对植物均有效。当系统中加入无机和有机土壤组分时，三价铬因被吸附和络合而降低其有效性，六价铬仍保持其活性。

铬对植物的毒性主要发生在根部，这里铬的浓度最高。高浓度的铬不仅其本身对作物产生危害，而且能干扰植物对必需元素的吸收和运输。如在培养液中，0.1ppm的铬（VI）可降低植物茎中钙、钾、磷、铁和锰的浓度以及镁、磷、铁和锰在根系中的浓度。铬还干扰钙、钾、镁、磷、硼和铜在植物顶端的积累。三价铬干扰植物中铁的代谢，产生缺绿病。植物铬中毒的直观症状是根功能受抑，生长缓慢和叶卷曲、褪色。

与镍、钛、锌等金属离子比较，铬对作物的抑制作用相对较弱。因六价铬可被腐殖质和堆肥还原而降低毒性，故加入有机肥有助于解除铬对植物的危害。还有，如加入石灰、磷酸氢钙，能降低三价铬的毒性。

表 8.54 铬对植物的影响

植物	铬价态	铬浓度(ppm)	生长介质	观察到的影响
玉米	III	0.5	培养液	刺激生长
玉米	III	5	培养液	中度中毒
玉米	III	50	培养液	严重妨碍生长
大麦	VI	50	土壤	严重妨碍生长
大麦	VI	500	土壤	死亡
燕麦	VI	5	砂	铁缺绿病
甜菜	VI	8	砂	铁缺绿病
烟草	VI	5	砂	阻碍茎秆发育
玉米	VI	10	砂	阻碍生长
大豆	VI	5	壤土	抑制对Ca, K, Mg, P, B的吸收

参 考 文 献

[1] Garrels, F. M. and F. M. Machenzie, 1975, *Chemical cycles and the global environment*, William Kaufmann, Inc.

[2] D'Itri, F. M., 1972, *The Environmental Mercury Problem*, Chemical Rubber Co.

[3] Saito, N., 1972, Use of Mercury and its Compounds in ndustry and Medicine, Mercury Contamination in Man and His Environment, Int. *Atomic Energy Agency, Tech. Rept.* No. 137.

[4] Ridley, M. P., Dizikes, L. J. and J. M. Wood, Biomethylation of toxic elements in the Environment, *Science*, 197, (1977), 329.

[5] Valee, B. L. and Ulmer, D. D., Biochemical effects of mercury, cadmium and lead, *Ann. Rew. Biochem.*, 41, (1972), 91.

[6] 唐以剑, 1977, 汞的环境地球化学, 区域环境学术讨论会文集, 科学出版社。

[7] Friberg, L., Piscater, M. and G. Nordberg, 1971, Cadmium in the Environment, Chemical Rubber Co.

[8] Rubin, A. J. (Ed.), 1976, *Aqueous Environmental Chemistry of Metals*, Ann Arbor Science, Ann Arbor

[9] Ewing, B. B. and J. E. Pearson, 1974, Lead in the Environment, Adv. in *Environ. Sci. and Techn.*, V. 3, Wiley-Interscience.

[10] Chisolm, J. J., 1973, Lead poisoning, *Chemistry in The Environment*, 335, W. H. Freeman.

[11] 王鉴华, 1980, 汞在环境中的原始循环和现代循环, 环境科学研究与进展, 科学出版社。

[12] 贝·加德纳, 1979, 天然水的络合化学(Ⅰ), 河流泥沼和天然固体物质对锡的吸附作用, 地理环境污染与保护译文集第7集, 科学技术文献出版社。

[13] Ferguson, John F. and Jerome Gavis, 1977, 天然水中砷循环的评论, 地理环境污染与保护译文集, 第6集, 科学技术文献出版社。

[14] 小山雄生, 1977, 砷在土壤-作物中的动态, 地理环境污染与保护译文集, 第6集, 科学技术文献出版社。

[15] National Academy of Science, 1977, *Arsenic*, Nat Res. Council.

[16] Nicholas, D. J. D. and A. R. Egan, (Eds.), 1975, *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*, Academic Press.

[17] Г. А. 索洛沃, Т. О. 奥·劳纳, Н. Г. 费森科, 1975, 天然水的铅离子自净问题, 地理环境污染与保护译文集, 第6集, 科学技术文献出版社。

[18] Darrin, M., 1956, Chromium chemicals and their industrial use, In M. J. Udy (ed) *Chromium*, Vol. 1, *Chemistry of Chronium and It's* Compounds, Reinhold publishing corp.

[19] Davis, G. K., 1956, Chronium in soils, plants, and animals, In M. J. Udy (ed) *Chromium*, Vol. 1, *Chemistry of chromium and Its Compouds*, Reinhold publishing corp.

[20] Bartlett, R. J. 和J. M. Kimble, 1979, 铬在土壤中的行为: Ⅰ.三价形态的铬; Ⅱ.六价形态的铬, 地理环境污染与保护译文集, 第7集。

第9章　有机物在环境中的降解作用与影响

自然环境中有机化合物的种类繁多。按其对环境质量的影响和污染危害，可概略地分为两大类：耗氧有机物与有毒有机物。耗氧有机物指动、植物残体和生活污水及某些工业废水中的碳水化合物、脂肪、蛋白质等易分解的有机物，它们的分解过程中要消耗水中的溶解氧，使水质恶化。它们的危害主要是通过耗氧过程所造成的，因此统称为耗氧有机物，有毒有机污染物指酚、多环芳烃、和各种人工合成的具积累性生物毒性的有机化合物，如多氯联苯，农药等；石油污染物亦可属此类。

可以肯定地说，在自然环境中所有有机物在热力学上都是不稳定的。在所有这些化合物中，碳原子处于还原状态。因此，在通气条件下，其固有的倾向是碳原子被氧化为高价状态。当条件有利时，其最终产物是CO_2气体。

有很多术语（如氧化作用、转化作用、降解作用等）被用来描述有机污染物在自然系统中的不稳定性。在很多情况下，对大多数研究者来说，对这些术语的定义和解释是很任意的。一般言之，氧化作用或降解作用一词，用以说明有机碳变化过程中由低价向高价的转变，以及随着这种转变，有机化合物的构造趋于简单，有机化合物的分子量逐渐降低。转化作用系指有机分子构型的改变，例如，有机磷与氨基甲酸酯的水解，在有机磷化合物转化中=S被=O取代，以及在DDT中三氯乙烷的变化，等等。

尽管各类有机污染物在环境中共同的化学行为是降解，但降解的难易程度差别很大。耗氧有机物基本上属于易降解的有机物，而有毒有机物则大多数为难降解的有机物，或称持久性有机物。它们在环境中残留时间很长，可在环境各要素间迁移。它们在环境中的行为和影响显著地区别于耗氧有机物。

一、有机物的化学氧化作用

降解是较高分子量的有机化合物在分解过程中逐步减小分子量，最后变为简单的无机化合物（H_2O、CO_2）的过程。降解是通过化学氧化、光化学氧化和生物化学氧化来实现的，其中生物化学氧化具有最重要的意义。

（一）有机物的氧化性

能被氧化是各种有机物的共同特性，但氧化的难易程度却有很大差别。在一般条件下，有些有机物易于氧化，有些不易氧化或极难氧化。不少有机物的氧化反应需要在强氧化剂

作用下，或是在较高温度下，或是在强酸或强碱条件下，或是在适当催化剂的参与下才能进行。

有机化合物的各种官能团，有十分不同的氧化还原电位，因而有十分不同的氧化特性。但不少有机物的氧化还原电位至今尚无系统的定量资料。下面列举的有机物的氧化性，是根据经验性资料粗略地划分的。

1．高氧化性（易于氧化的化合物）

酚类：如酚（C_6H_5OH）、甲酚（$CH_3C_6H_4OH$）等。

醛类：如甲醛（CH_2O）、丙烯醛（CH_2CHCHO）等。

芳香胺类：如苯胺（$C_6H_5NH_2$）、甲苯胺（$C_6H_4NHCH_3$）等。

某些有些硫化物如硫醇（R—SH）、硫醚类（R—S—R）等。

2．中等氧化性（在一定条件下可被氧化的化合物）

醇类：如乙醇（C_2H_5OH）、异丙醇（CH_3CH_3CHOH）等。

烷基取代芳香族化合物如甲苯（$C_6H_5CH_3$）、乙苯（$C_6H_5C_2H_5$等）。

硝基取代芳香族化合物如硝基苯（$C_6H_5NO_2$）、三硝基苯[$C_6H_3(NO_2)_3$]等。

不饱和烃类化合物如烯类（$CH_2=CH_2$）、炔类（$CH\equiv CH$）等。

碳水化合物如糖类（$C_6H_{12}O_6$）、淀粉[$(C_6H_{10}O_5)_n$]、纤维素[$(C_6H_{10}O_5)_n$]等。

还有脂肪酮类如丙酮（CH_3COCH_3）等，酸类如醋酸（CH_3COOH）、已酸[$CH_3(CH_2)_4COOH$]等，酯类如醋酸丁酯($CH_3CO_2C_4H_9$)等，胺类如甲胺（CH_3NH_2）等。

3．低氧化性（难被氧化的物质）　饱和烃类化合物如甲烷（CH_4）、乙烷(C_2H_6)等。

卤代烃类如四氯化碳（CCl_4）、溴代苯（C_6H_5Br）等。

上面列举的例子多为含有机物的简单化合物。同系列中的复杂化合物因有同类官能团而有相似特性，不过结构复杂使其特性也将复杂化

环境中的有机物来源于动植物残体及其分解产物、生物分泌物、人类生活废物和某些工业废物，其中除若干简单化合物外，其余大多为复杂的有机化合物，对他们的氧化性需分别加以具体分析。

（二）有机物的化学氧化降解过程

复杂的有机化合物逐步分解转化为简单的化合物，其含有的碳原子数目和分子量都随之逐步减少，此过程称为有机物的降解。氧化反应是有机物降解的主要方式之一。下面举几类有机物的氧化过程。

简单的脂族烃类化合物可以按照以下的序列逐步氧化分解。以甲烷为例：

$$CH_4 \rightarrow CH_3OH \rightarrow CH_2O \rightarrow HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2O$$

烷　　醇　　醛　　酸　　无机物

饱和烃类即烷类化合物不易氧化，要用强氧化剂在高温中才能发生反应而分解。不饱和烃如烯、炔类化合物比较容易氧化，可以由高锰酸钾或臭氧等氧化剂在一定条件下加以氧化。

$$R_2C{=}CHR' \xrightarrow[\text{热}]{KMnO_4} R_2C{=}O + R'COOH$$

$$R{-}C{\equiv}C{-}R' \xrightarrow[\text{热}]{KMnO_4} RCOOH + R'COOH$$

醇类化合物是饱和烃的一次氧化物，比较易于氧化，伯醇氧化为醛，仲醇氧化为酮。

$$5\,RCH_2OH + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+ \longrightarrow 5\,RCHO + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$$

$$5\,R_2CHOH + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+ \longrightarrow 5\,R_2CO + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$$

醛类十分容易氧化，甚至可以由空气中的氧缓慢氧化，用一般氧化剂就可以将之氧化为酸，例如：

$$RCHO \xrightarrow{KMnO_4} RCOOH$$

$$CH_2OH(CHOH)_4CHO \xrightarrow{HNO_3} HOOC(CHOH)_4COOH$$

葡萄糖（乙醛糖）　　葡萄糖二酸

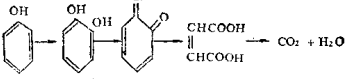
酮类的氧化就要难得多，需用氧化剂在一定条件下才能反应，例如丁酮可由次氯酸钠氧化为数种酸的混合物。

$$CH_3COC_2H_5 \xrightarrow{NaOCl} 2\,CH_3COOH$$

$$\searrow HCOOH + CH_3CH_2COOH$$

羧酸中的甲酸很容易氧化生成CO_2和H_2O，但其他的酸在一般条件下不容易氧化，有些酸在特定条件下可由强氧化剂加以分解。

简单的芳香烃类化合物的氧化过程与脂族烃类似，但要难得多，其过程也较复杂。以酚为例，其氧化顺序大致可写为：



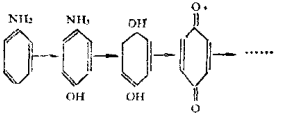
苯酚　邻苯二酚　邻苯醌　顺丁烯二酸　无机物

含氮的胺类化合物，在强氧化剂作用下可逐步氧化成羟胺基、亚硝基、硝基化合物。如特丁胺由过氧化氢逐步氧化有以下顺序：

$$R_3CNH_2 \longrightarrow R_3CNHOH \longrightarrow R_3CNO \longrightarrow R_3CNO_2$$

胺　　羟胺基　　亚硝基　　硝基

芳族胺类化合物比较容易氧化，在不同情况下生成亚硝基苯、硝基苯、酚类、醌类等化合物，有以下序列：



苯胺　氨基酚　氢醌　苯醌

含硫化合物如硫醇、硫醚等都是比较容易氧化的。例如：

$$2\,RSH \xrightarrow{空气O_2} RS{-}SR \xrightarrow{KMnO_4} 2\,RSO_2H$$

硫醇　　二硫化物　　磺酸基

$$RSH \xrightarrow[浓]{HNO_3} RSO_3H$$

（磺酸基）

$$RSR' \xrightarrow{H_2O_2} RSOR' \xrightarrow[CH_3COOH]{H_2O_2} RSO_2R'$$

硫醚　　亚砜　　砜

只由碳、氢、氧三种元素组成的化合物即不含氮的有机物，氧化的最终结果是转化为二氧化碳和水。含氮有机物氧化产物中还有硝酸盐。含硫有机物的氧化产物中还有含硫酸物。含磷有机化合物的氧化产物中还有磷酸物。有机物氧化的最终结果是转化为简单的无机分子，因此这一过程也就是有机物无机化的过程。环境中的各种脂肪酸、碳水化合物及蛋白质等高分子化合物具有复杂的结构，它们的氧化过程和中间产物都较复杂，尚是科学研究的内容。它们的氧化是有限度的，往往不能进行到底。有机物逐步氧化降解趋于无机化，使化合物的特性发生根本的变化。环境中的有机污染物经过氧化降解，可以转化为无害无毒物质。应用氧化剂促进有机物的氧化是处理有机污染物的重要方法之一，在废水处理中有广泛的应用。

二、有机物的生物化学氧化作用

（一）生化反应中微生物的作用

1．细菌　在水和废水中，有机物所以能分解，是由于有细菌和其他微生物的作用。细菌利用有机物为食物，将其分解为较简单的化合物，从中摄取构成本身细胞的材料和活动所需要的能量，借以进行生长和繁殖等生命活动。依靠死亡有机体维持生命的细菌叫腐生细菌，属生细菌是参与降解过程的主要细菌。在环境中尽管也存在病原菌，但由于其数量是如此之小，以至于使它们在分解死亡有机体过程中的作用可以忽略不计。此外，在污水和地表水中还存在着原生动物和浮游生物，但由于其生长速度远比细菌低，它们在分解有机体中的作用同样是微不足道的。

细菌对食物的摄取，是以化合物透过细胞膜的方式实现的。如果食物是由扩散在真溶液中的小的和相对简单的化合物组成的话，则细菌很易于摄取，可以加快细菌的生长和繁殖。某些较大的细菌能够摄取较大的分子。对于复杂的有机物一般细菌不能直接吸取，而是首先在细菌体外加以分解。这时主要是进行水解反应，涉及的能量变化很小。有机物在体外分解为小型简单化合物后才能通过细胞壁进入细菌体内，进一步发生反应。在细菌体内有机物的进一步分解主要是氧化反应，涉及到较大的能量转化，最终是放出能量供细菌利用。细菌氧化各种物质从中获得能量的过程称为呼吸作用。

细菌呼吸作用中的氧化反应，实际上绝大部分均是去氢氧化。把有机物中的氢脱去而放出适当的能量。这时需要有相应的收氢体来接收脱出的氢，反应最终才能完成。如果是以游离的O_2作为收氢体，反应在有氧条件下进行，这种反应称为有氧氧化。如果是以分子氢以

外的化合物作为收氢体，反应在缺氧或无氧的条件下进行，则可称为无氧氧化。有一类细菌只能在有氧或空气的环境中进行呼吸而生长繁殖，它们被称为需氧或需气细菌。另一类细菌只能在无氧的环境中呼吸，生长和繁殖，甚至有了氧气就会抑制它的生命活动，这类细菌被称作厌氧或嫌气细菌。还有一类细菌有能力进行两种呼吸过程，既能在有氧的环境中进行需氧呼吸，又能在无氧的环境中实行厌氧呼吸，被称为兼氧细菌，各类有机物在有氧或无氧环境中进行需氧或厌氧降解，其降解过程和产物均不相同。

几乎所有类型的有机物：饱和与不饱和的脂肪酸、羟基酸、酮基酸、二元酸、三元酸、醇、碳水化合物、胺、氨基酸、酰胺和芳香化合物等，都可以作为碳源和能源而被细菌利用。被破坏的化合物中，只有一小部分可用于建造细胞，其余部分成为废物排出。细菌利用少部分物质建造细胞的过程，称为同化作用，其余部分作为废物排出体外的过程，称为异化作用。有机物在生物降解后得到的简单有机物以至无机物都是异化作用的产物。

从营养需要的观点，早在1936年，Knight便对细菌进行了分类，把利用有机化合物为主要营养料的细菌称为异养细菌或有机营养型细菌；把利用无机化合物为营养料的细菌称为自养细菌或无机营养型细菌。在有机物降解过程中，发挥作用的主要是有机营养型细菌。在有机物降解后期，如由氨氧化为硝酸盐的过程中和由硫化氢氧化为硫酸盐的过程中，无机营养型细菌起着十分重要的作用。

细菌的生长繁殖速度很快，在良好的环境中每20—30秒钟就可分裂一次。这样，一个细菌在半天内就可繁殖为数亿个细菌。每毫升生活污水中的细菌数可达数十万个乃至数千万个。可见它们对有机物进行分解的能力是巨大的。在自然环境中细菌对有机物转化为无机物起着决定性的作用。

2.酶和辅酶　细菌对有机物的氧化分解作用往往超过一般的化学氧化作用，在反应进行的速度和深度方面胜过强的化学氧化剂。大部分生物氧化作用可在比化学氧化低得多的温度条件下完成。有些有机物是难以进行化学氧化的，但生物氧化却可顺利进行。所有这些都说明，生物氧化作用有其特殊性。细菌对有机物新陈代谢过程的各种反应，都是依靠称为酶的一种生物催化剂来完成的。酶的作用是各种生物化学反应的基本特色之一。

（1）酶的特性：酶是细胞制造和分泌的一种物质，具有蛋白质的性质，是生物体内特有的催化剂。生物的全部代谢活动都与酶的活动密切相关。

各种生物具有不同的酶系，如好氧细菌具有一套氧化酶体系，使它能吸收利用氧气，但厌氧细菌不具备这一套氧化酶系，因而在有关的环境中不能生长。又如固氮菌具有固氮酶能将空气中的氮还原为氨，而一般微生物无这种酶，因而没有固氮能力，

酶虽然都是由活细胞产生的，但在一定条件下，细胞死亡或经过人工破碎后，酶可被分离出来而仍保持其活性，因而可从生物体中分离出来，对其结构和功能进行详细的研究。

酶的分子量很大，由1万至数百万。最小的酶也是由约100个氨基酸综合组成的。酶与蛋白质一样具有一级、二级、三级乃至四级的空间结构，有着各种各样排列起来的支链和基团。酶在水中呈胶体状态，具有很大的吸着表面，是两性化合物，有一定的等电点。

酶的催化作用有明确的专属性，每种酶专门负责催化一种反应或一类相似反应，如蛋白酶只能催化蛋白质水解，淀粉酶只能催化淀粉水解，二者不可互相代替。不同的细菌细胞拥有不同种类的酶，因而有不同的新陈代谢功能。

酶在其所催化的反应中只是暂时地参与。在所催化的化学反应完成后，酶分子又以原来

的形式被释放出来，重新催化其他的反应物分子，使其转变为产物。酶的催化效率很高，如过氧化氢酶在0 ℃下，每分钟可催化10^7个H_2O_2分子分解。

（2）酶的种类：酶的种类很多，现在已知的酶已有上千种，还有许多酶正在被陆续发现。

根据酶催化反应的地方，可分为胞外酶和胞内酶两大类。细菌的胞外酶在细胞内合成后透过细胞膜对细胞外物质的分解起催化作用。如前所述，细胞膜外的反应大多是水解反应，所以胞外酶也就是水解酶。常见的胞外酶有蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶等。胞内酶不能透过细胞膜，只在细胞内发挥催化作用，这时主要进行的是呼吸作用，所以胞内酶又称为呼吸酶。

国际生化学会根据酶的催化反应的类型，将所有的酶分为六大类：氧化还原酶类（催化氧化还原反应的酶）；转换类酶（催化化学基团从一个分子转移到另一个分子去的酶）；水解酶类（催化水解反应的酶）；裂解酶类（催化非水解的，使分子中某些键断裂的酶）；异构酶类（催化异构反应的酶）；及合成联结酶（与高能磷酸化合物的反应相偶联，催化两个分子联结起来的酶类）。

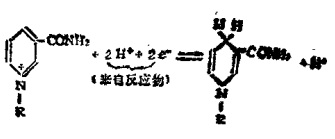
（3）辅酶：有一些催化作用是由某种酶单独完成的。但有许多酶不能单独完成某种催化作用，而必须有一些活性物质参加，配合起来进行反应。这类活性物质称为辅酶。辅酶也是由细胞制造分泌的物质。它们的结构虽然也很复杂，但比一般的酶的分子量为小。

目前已发现的辅酶约10种，主要如下：

1）NAD^+，又称辅酶Ⅰ，是烟酰胺腺嘌呤二核苷酸的简写。前被称之为二磷酸吡啶核苷酸，其缩写为DPN^+。这种酶是传递氢的载体，即载氢体，又称初级电子受体（因为去氢过程为氧化，必定放出电子，受氢为还原，必定接受电子），即它受电子后还要传递给别的电子受体。NAD^+常与脱氢酶、还原酶、过氧化物酶配合反应。

2）$NADP^+$，又称辅酶Ⅱ，是烟酰胺腺二核苷酸的简写，以前称为三磷酸吡啶核苷酸（简写为TPN^+）同样是一种载氢体（初级电子受体），常发挥作用于葡萄糖的氧化中。

NAD^+和$NADP^+$是在反应物中的基团为—CHOH—时被用作初级电子受体，它们都是以分子中的烟酰胺部分来接受电子的，其反应如下：



这里虽然从反应物脱下来的两个电子都被接受了，但脱下来的两个氢原子却只有一个被接受，剩下的一个暂时被细胞的缓冲能力接纳下来，留待参与其他的反应。因此NAD^+和$NADP^+$的还原形式被记为NADH与NADPH。

3）黄素核苷酸，包括黄素单核苷酸(缩写FMN)与黄素腺嘌呤二核苷酸(缩写FAD)。

黄素核苷酸是在对—CH_2·CH_2—基团进行脱氧作用时作为电子受体（载氢体）。黄素核苷酸一般都不以游离形式存在，而是与蛋白质紧密结合在一起。这样的蛋白质叫黄素蛋白

素或黄素。它们除了可以作为初级电子受体以外，还要参与后面所说的电子传递系统，与NAD^+和$NADP^+$等配合反应。总之，NAD^+、$NADP^+$和FAD、FMN等可与酶结合起来成为酶的辅基，在电子转移中起桥基作用。

4）辅酶A，简写为CoA，是一种泛酸衍生物，作为乙酰基或其他酰基的载体，在脂肪酸的代谢中发挥作用。

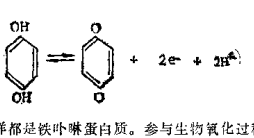
5）三磷酸腺苷（ATP）和二磷酸腺苷（ADP），它们是细胞能量的储存体，在呼吸过程中发挥很重要的作用。

ATP是在生物能量转换和利用中的一种关键性化合物。它可以和放能反应偶联，而由二磷酸腺苷（ADP）与无机磷酸盐（Pi）合成ATP去把能量暂时贮备起来；也可以和吸能反应偶联，利用ATP分解为ADP及Pi时所释放的能量，促使吸能反应的完成

$$ADP+Pi \underset{\text{放能}}{\overset{\text{储能}}{\rightleftharpoons}} ATP$$

在有些情况下也可以由ADP与单磷酸腺苷（AMP）及Pi之间的转变来承担类似的能量转换。

除上述辅酶外，还有辅酶Q和各种细胞色素存在于需氧细菌的细胞中，起载氢体的作用。辅酶Q也叫遍醌，它是醌的衍生物。可在下述还原形式及氧化形式（二氢）之间互变，因此可作为电子的载体：



细胞色素和血红蛋白一样都是铁卟啉蛋白质。参与生物氧化过程的细胞色素主要有细胞色素b、细胞色素c、细胞色素a和a_3等几种。

辅酶不象酶那样具有强烈的专属性，同一种辅酶可以结合不同的酶对不同的化合物进行同一种反应，因此，酶与辅酶结合起来可以灵活地进行各种催化反应。

（4）影响酶作用的因素：酶的作用受许多因素的影响，其中最主要的是酶的浓度，反应物的浓度，温度和pH值等，前节已讨论了反应物的浓度与酶反应速度的关系。一般在反应物浓度低时，酶反应速度与反应物的浓度成正比，而当反应物的浓度增大到一定限度后，反应速度将保持为某最大值，不再随反应物浓度的增加而增大，这一最大值的数值取决于酶的浓度。

影响酶反应的另外两个重要因素是温度和pH值。当温度低于35℃时，每升高10℃，将使酶反应速度增加一倍。超过35℃以上时，一般的酶就会损坏变质，反应速度迅速下降，如图9.1所示。少数酶具有抗热性，可以在65—75℃下仍发挥作用。酶是一种蛋白质，其结构中包括有—COOH和$—NH_3OH$两类基团，它们在不同的pH值时有不同的电离状态，影响酶的催化作用。因此不同的酶发挥最大作用的pH值也不相同，如图9.2所示。在高pH值时，酶本身因—COOH基团电离而带有负电荷，对带正电的氨基易于发挥作用，故脱氨酶的活性较强。同样，在低pH值时脱羧酶活性较强。在pH值低于3或大于10时，一般的酶将变质而失去作用。

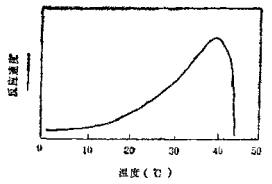


图9.1 酶反应速度与温度的关系

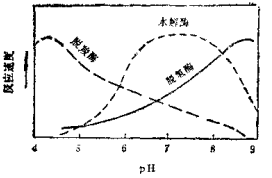
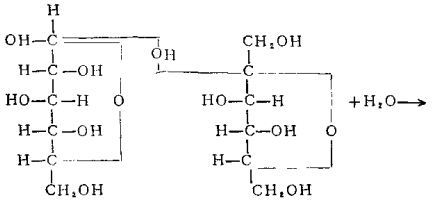


图9.2 酶反应速度与pH值的关系

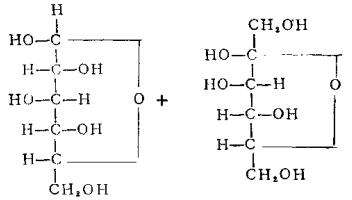
（二）有机物生物化学分解基本反应

有机物生物化学分解基本反应可分为两大类。

1. 水解反应　指复杂有机物分子在水解酶参与下与水分子作用分解为较简单化合物的反应。其中一些反应可发生在细菌体外，如蔗糖本身包含葡萄糖和果糖两部分，在水解后即分为两个分子：

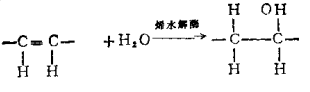


蔗糖（$C_{12}H_{22}O_{11}$）



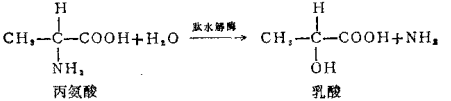
葡萄糖（$C_5H_{11}O_5CHO$）　　果糖（$C_5H_{11}O_5CO$）

另一类水解反应可在细胞内进行，例如，化合物的碳链双键在加水后转化为单键：



乙烯基　　乙醇基

又如氨基酸中的肽键可在水解酶作用下分解，此过程通常被称为脱氨过程，如：



丙氨酸　　乳酸

2. 氧化反应　生物氧化反应主要有两类：脱氢作用和脱羧作用。

（1）脱氢作用：脱氢作用又可分两种。一种是从—CHOH—基团脱氢，例如乳酸形成丙酮酸的反应：

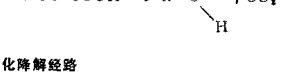
$$CH_3\cdot CHOH\cdot COO^- \rightleftharpoons CH_3\cdot CO\cdot COO^- + 2H^+ + 2e^-$$

乳酸　　丙酮酸

另一种是从$-CH_2\cdot CH_2-$基团脱氢，例如由琥珀酸脱氢形成延胡索酸的反应：

$$^-OO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO^- \rightleftharpoons COO\cdot CH=CH\cdot COO^- + 2H^+ + 2e^-$$

（2）脱羧作用：这是生物氧化中产生CO_2的主要过程，其反应是：



（三）有机物生化降解经路

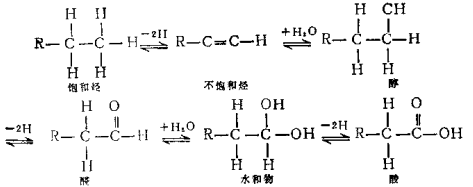
环境中的各种有机污染物在生物化学作用下逐步降解而趋于无机化，虽然这一过程极为复杂，且目前尚有许多不清楚的地方，但已确认它是按照一定程序完成的，有固定的规律性。

有机物的各种基团在生物降解时有大致的顺序。最容易反应的基团是羧基—COOH，对于6个碳原子以下的有机酸，总是从羧基开始反应，对于更长链的有机酸可能在别处开始反应。各基团按反应活性降低排成序列，依次可有：醛基—CHO，酮基—CO，羟基—OH，氨基—NH_2，氢硫基—SH，甲基—CH_3等，还有一些基团如酰胺基—$CONH_2$，酯基R—COO—R′，硫酸基—OSO_3H，磷酸基—SO_3H，氯基—Cl，醚基R—O—R′等。还有其他的一些基团，或是与前面的基团相似，或是其位置没有完全确定。

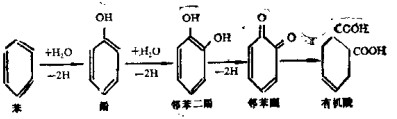
有机化合物在降解过程中，从一种形态转化为另一种形态，一系列的反应时常按照一定的程序演变，形成某种固定格式，可称为经路。有一些经路是周而复始循环进行的，进入循环中的有机物在演变中达到降解。目前各种经路和循环已提出许多种，但并没有整理成系统分类。下面举出几种常见而且重要的例子加以说明。

1. 饱和烃的氧化　这是一种最基本的经路，其程序类似于化学氧化，饱和烃经过醇，

醛而氧化为酸：

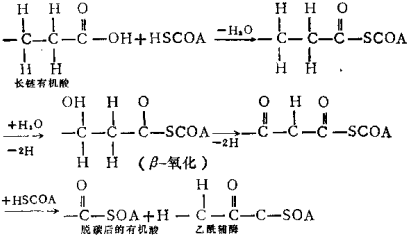


2. 苯环的分裂　芳族化合物的氧化分裂经路也大致与化学氧化时类似，经过酚、二酚、醌等环节，分裂为有机酸



由醌而使苯环分裂是在辅酶A的作用下进行的，因分裂方式不同，可有不同的有机酸生成。

3. 有机酸的β-氧化　长链有机酸的降解是逐步进行的。在降解过程中碳链发生断裂。每一步脱下碳链上的两个碳原子，即相当于醋酸的一部分。这时碳链的断裂是在从端点计算的第二个碳原子即α-碳原子和第三个碳原子即β-碳原子之间发生，氧化反应于β-碳原子，故称为β-氧化。这一过程是在辅酶A的作用下完成的。辅酶A中含有巯基（—HS）可简写为HSCOA，它可以有力地结合端点的两个碳原子，使C—C键断开，生成乙酰辅酶A。从而使碳链缩短。



脱去两个碳原子后碳链缩短的有机酸仍然结合着辅酶A，可以重复进行β-氧步化骤，使碳链不断缩短。如果有机酸的碳原子总数为偶数，则最终产物全为醋酸。如果碳原子总数为奇

数。则最终脱去醋酸后同时生成甲酰辅酶A。甲酰辅酶A即水解生成甲酸，并进一步氧化生成二氧化碳，辅酶A则可重复利用。

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-SCoA \xrightarrow{+H_2O} H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HSCoA \xrightarrow[-2H]{} CO_2 + HSoA$$

甲酰辅酶A　　甲酸

4. 柠檬酸循环（三羧酸循环）　有机酸降解生成的乙酰辅酶A，常进一步与其他有机酸发生一系列生化反应，在循环中达到降解。这个循环的经路由生成柠檬酸（三羧酸）开始，因而称为柠檬酸循环（或三羧酸循环）。如果分解出乙酰辅酶A的最后一级有机酸为丙酮酸，则其进一步的β-氧化反应为

$$CH_3COCOOH + HSCoA \longrightarrow CH_3COSOOA + CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

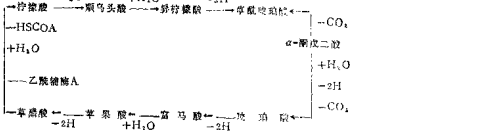
丙酮酸　　乙酰辅酶A

乙酰辅酶A与草酰酸反应生成柠檬酸：

$$CH_3COSCoA + \begin{matrix}COOH\\|\\C=O\\|\\CH_2\\|\\COOH\end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix}CH_2COOH\\|\\COHCOOH\\|\\CH_2COOH\end{matrix} + HSCoA$$

草酰酸　　柠檬酸

由此开始柠檬酸循环，各步反应简单表示如下：



最后生成的草酰酸又与新的乙酰辅酶A反应再生成柠檬酸，从而开始又一循环。在柠檬酸循环的化学变化中，由丙酮酸形成的醋酸被完全氧化成了CO_2和水。在这个循环中草酰酸是“载体”，循环完成后它将再与另外的醋酸分子相结合。总反应可写为：

$$CH_3COOH + 2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

或

$$CH_3COCOOH + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 2H_2O$$

丙酮酸

在三羧酸循环中有一系列相应的酶和辅酶参与，柠檬酸循环各步骤的自由能的变化及有关的酶见表9.1。考虑到酶的参与情况的总反应，上式可表达为：

表 9.1 柠檬酸循环的步骤

反　　应	△G(pH7)千卡/摩尔	酶
1. 乙酰辅酶A＋草酰醋酸＋H_2O→柠檬酸＋还原性辅酶A＋H^+	−9.08	柠檬酸缩合酶
2. 柠檬酸→异柠檬酸	+1.59	乌头酸酶
3. 异柠檬酸＋NAD^+→α-酮戊二酸＋NADH＋CO_2＋H^+	−1.7	异柠檬酸脱氢酶
4. α-酮戊二酸＋还原性辅酶A＋NAD^+→琥珀酰辅酶A＋NADH＋CO_2＋H^+	−8.82	α-酮戊二酸脱氢酶
5. 琥珀酰辅酶A＋ADP＋Pi＋H_2O→琥珀酸＋ATP＋还原型辅酶A	−0.8	琥珀酸辅酶A合成酶
6. 琥珀酸＋FAD延胡索酸＋$FADH_2$	0	琥珀酸脱氢酶
7. 延胡索酸＋H_2O→L-苹果酸	−0.88	延胡索酸酶
8. L-苹果酸＋NAD＋→草酰醋酸＋NADH＋H^+	+6.69 −13.0	苹果酸盐脱氢酶

$$2CH_3\cdot CO\cdot COOH+8NAD^++2ADP+2Pi+2FAD+6H_2O\longrightarrow 8NADH+2ATP+2FDH_2+6CO_2+8H^+$$

5. 氧化过程中的氢传递过程(电子转移系统)　如前所述，在细菌细胞内部进行的氧化还原，由各种氧化还原酶和一系列辅酶加以催化完成。生物氧化大部分是去氢氧化，即从有机物结构中脱出氢原子(和电子)，使有机物氧化，同时释放出一定的能量。这时若以分子氧作为受氢体(电子受体)，就是有氧氧化反应，如果以化合态的氧或碳、硫、氮等作为受氢体(电子不受体)，就是无氧氧化过程。在此过程中有ATP生成，这是细菌获得和储存能量的方式，此过程称为氧化磷酸化作用。

有氧氧化时，有机物往往不是把氢原子和电子直接交给分子氧，而是通过一系列载氢体来传递，这时由脱氢酶和各种辅酶发挥作用。一般是在脱氢酶参与下，首先由辅酶NAD^+或$NADP^+$作为受氢体转化为NADH或NADPH。

$$有机物+NAD^+\longrightarrow 有机氧化物+NADH+H^+ \qquad (1)$$

接着，NADH＋H^+再把氢原子传递给辅酶黄素核苷酸FAD，其本身则恢复原状：

$$NADH+H^++FAD\longrightarrow NAD^++FADH_2 \qquad (2)$$

接着$FADH_2$再把氢分子传递给细胞色素。细胞色素可与铁离子配合反应，作为质子和电子的传递体：

$$FADH_2+细胞色素-2Fe^{3+}\longrightarrow FAD+细胞色素-2Fe^{2+}+2H^+ \qquad (3)$$

各种细胞色素再经过数次连续传递，最后才把质子和电子交给分子态氧，完成这一氧化过程，氧则转化为水分子。

$$细胞色素-2Fe^{2+}+2H^++\frac{1}{2}O_2\longrightarrow 细胞色素-2Fe^{3+}+H_2O \qquad (4)$$

如果把一系列环节如(1)—(4)式综合起来，可以绘成图9.3的形式表示氢和电子转移过程：

这是典型的有氧氧化过程。但也有些类型在有氧氧化过程中由分子氧直接作为受氢体，但生成的产物大多是过氧化氢。这时是由加氧酶给予催化：

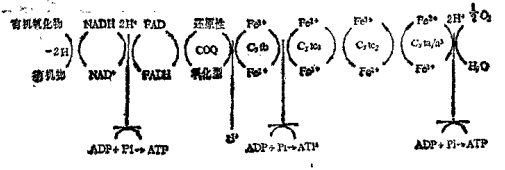


图9.3 生物氧化中电子转移和氧化磷酸化作用
（CoQ, C_1tb, C_1tc, C_1tc, C_1ta/a^3分别代表辅酶Q，细胞色素b，细胞色素c_1，细胞色素c，细胞色素a/a^3）

$$\text{有机物}+O_2 \xrightarrow{\text{加氧酶}} \text{有机氧化物}+H_2O_2$$

生成的H_2O_2可在过氧化氢酶作用下，直接还原为分子氧，

$$2H_2O_2 \xrightarrow{\text{过氧化氢酶}} 2H_2O+O_2$$

或是在过氧化氢酶作用下，再把氢转移给其他受氢体或有机物，如

$$H_2O_2+NADH+H^+ \xrightarrow{\text{过氧化氢酶}} 2H_2O+NAD^+$$

$$H_2O_2+\text{有机物} \xrightarrow{\text{过氧化氢酶}} H_2O+\text{有机氧化物}$$

这时显然也构成各种循环过程。

生物氧化过程之所以需要多种催化剂交替作用来完成，主要是因为这样可构成某种氧化还原电位梯度。反应逐级进行，可使过程顺利完成，从而放出大量能量，供细菌利用。表9.2列举了生物氧化电子转移系统内各种氧化还原反应的标准氧化还原电位及标准状况自由能变化。

表 9.2 生物氧化电子转移系统内各种氧化还原反应的标准氧化还原电位及标准状况自由能变化

还原物/氧化物	E^0（伏）	ΔG（千卡/摩尔）	
$NADH/NAD^+ + H^+$	−0.32	−52.6	−9.2
$FMNH_2/FMN$	−0.12	−43.4	
还原型黄酶/氧化型	+0.10	−33.2	
两分子细胞色素$b2Fe^{++}/2Fe^{+++}$	+0.05	−35.6	−7.8
两分子细胞色素$C_1 2Fe^{++}/2Fe^{+++}$	+0.22	−27.8	
两分子细胞色素$C2Fe^{++}/2Fe^{+++}$	+0.254	−26.2	
两分子细胞色素a/a^3 $\frac{2Fe^{++}}{2Fe^{+++}}$	+0.28	−25.0	−25.0
水/氧	+0.82	0	

厌氧细菌（一般有细胞色素，所以不能把分子氧作为受氢体，而且氧和过氧化氢会对它

们的生命活动有害，影响生长和繁殖。所以厌氧菌只能在缺氧条件下进行无氧呼吸，兼氧菌在这种条件下也调整自己的酶和辅酶，实行无氧氧化。无氧氧化开始时也是由脱氢酶参与，把有机物脱下的氢原子交给辅酶NAD^+，有时NAD^+再把氢传递给FAD，这同有氧氧化时的情况相同。然后大多数无氧氧化过程是把氢再直接传递给含氧的有机物质，使这种有机物受氢而还原。碳水化合物含有许多化合氧，是较好的受氢体，易于实现无氧氧化。而另一方面长链的饱和脂很难再实行无氧氧化。既然这种氧化伴随着其他有机物的还原，所以反应过程只能达到某种平衡状态，不能使有机物完全氧化，最终产物常是酸、醇、醛、酮等。

有几种厌氧菌如甲烷菌，可以把CO_2作为受氢体，生成甲烷：

$$CO_2+4NADH+4H^+\longrightarrow CH_4+2H_2O+4NAD^+$$

这样，利用甲烷细菌就可能进一步氧化各种酸和醇，例如在各种甲烷细菌作用下可有：

$$CH_3COOH\longrightarrow CH_4+CO_2$$

$$4CH_3CH_2COOH+2H_2O\longrightarrow 4CH_3COOH+CO_2+3CH_4$$

$$CH_3CH_2OH+CO_2\longrightarrow 2CH_3COOH+CH_4$$

此外，硫酸盐还原菌对有机物实行无氧氧化，可以把硫酸根作为受氢体，最终生成硫化氢：

$$SO_4^{2-}+10H^+\longrightarrow H_2S+4H_2O$$

在此过程中是否有一些专门的酶与辅酶参与，尚不清楚。

有一些兼氧菌可以利用硝酸根和亚硝酸根作为受氢体：

$$NO_3+NADH_2\longrightarrow NO_2+H_2O+NAD^+$$

有时还可有细胞色素参与反应，生成物还可以有N_2、N_2O等。

上述这些以C、S、N的化合物为受氢体的无氧氧化过程，是由异养细胞对有机物完成的。自养菌直接以无机的化合物为营养也有类似反应，但二者不能混为一谈。

三、代表性耗氧有机物的生化降解过程

耗氧有机物是指动物与植物残体、生活污水和某些工业废水中的碳水化合物、蛋白质以及脂肪等较易降解的有机物。

（一）碳水化合物的降解

碳水化合物是指一大类含碳、氢、氧的化合物，在这类化合物中，氢和氧的原子数之比都为2∶1，和水的比例相同，因此一般以通式$C_n(H_2O)_n$表示。根据分子构造的特点碳水化合物通常分为三类：1）单糖；2）二糖；3）多糖。在单糖中有两类最有意义，即戊糖和己糖。前者的化学式为$C_5H_{10}O_5$。后者的化学式为$C_6H_{12}O_6$，有四种己糖：葡萄糖、半乳糖、甘露糖和果糖。二糖的化学式为$C_{12}H_{22}O_{11}$，主要有三种：蔗糖、麦芽糖和乳糖。所有的二糖都可认为是由两个己糖连结形成的。多糖是己糖的产物和其他单糖凝聚而成的，其中最普通的是葡萄糖和木糖。在多糖中以淀粉、纤维和半纤维最为环境科学工作者所关心。

细菌和其他微生物转化和降解碳水化合物的第一步是水解。碳水化合物的水解过程和产物归纳列于图9.4中。所有的二糖和多糖水解均可生成葡萄糖。除葡萄糖外，蔗糖水解还生成果糖，乳糖水解还生成半乳糖，半纤维水解还生成木糖。

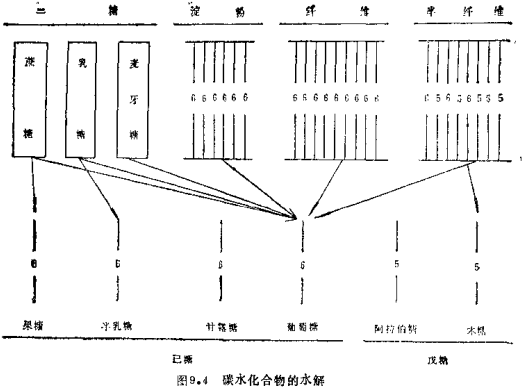


图9.4 碳水化合物的水解

碳水化合物通过水解，从多糖至少转化为二糖后才能进入细胞膜内。在细胞内部或外部，二糖可再水解成为单糖。在细胞内部，单糖可作为能源而被利用。

进一步的变化无论是在有氧或无氧条件下，单糖都首先转化为丙酮酸：

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{酶}]{\text{细菌}} 2CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}COOH+4H$$

己糖　　丙酮酸

此过程可统称为糖解过程。在有氧条件下，丙酮酸在乙酰辅酶A的作用下即进入三羧酸循环，最终被完全氧化为二氧化碳和水：

$$2CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}COOH+4H+6O_2 \xrightarrow[\text{酶}]{\text{细菌}} 6CO_2+6H_2O$$

在无氧条件下，丙酮酸的氧化就不能充分进行，而是把丙酮酸本身作为受氢体，反应的最终产物是酸、醇和酮等。这样的过程称为发酵。发酵的种类决定于细菌的种类和环境条件。下面是几种发酵过程的举例：

$$2CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{C}HCOOH\ (\text{乳酸发酵})$$

$$2CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}COOH+4H \xrightarrow[\text{酶}]{\text{细菌}} CH_3CH_2COOH+CH_3COOH+HCOOH\ (\text{丙酸发酵})$$

$$2CH_3CH_2OH+2CO_2\ (\text{乙醇发酵})$$

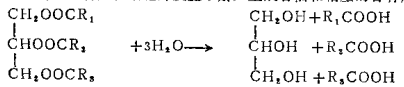
碳水化合物发酵会产生大量有机酸，使pH下降，统称为酸性发酵。这一过程会抑制细菌的

生命活动。

（二）脂肪和油类的降解

脂肪和油只由碳、氢、氧组成，它们是脂肪酸和甘油生成的脂类物质，常温下为固体的是脂肪，多来自动物，液体状态的是油，多来自植物。这类物质比碳水化合物难于生物降解，可能是由于不溶于水而在其表面聚集成团，细菌不易生长繁殖。如果有乳化剂存在，把它们分散开，将有利于发生降解。

脂肪的降解也是首先在细胞外发生水解，生成甘油和相应的各种脂肪酸，其通式为



脂肪　　甘油　脂肪酸

式中R_1，R_2，R_3是有机基团，它们可能具有很长的碳链。

甘油首先经过一个复杂的磷酸化经路，类似于糖解过程的一部分，转化为丙酮酸。

$$C_3H_5(OH)_3 \longrightarrow CH_3COCOOH + 4H$$

在有氧条件下丙酮酸继续进入三羧酸循环，达到完全的氧化：

$$2CH_3COCOOH + 4H + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

丙酮酸

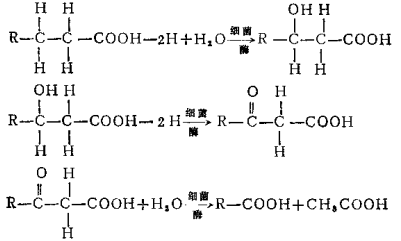
总反应可写成

$$2C_3H_5(OH)_3 + 7O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 8H_2O$$

甘油

在无氧条件下，就会进行发酵过程。生成各种有机酸，与碳水化合物的降解类似。

脂肪酸的降解则采取β-氧化方式，经历每一循环，碳链就缩短两个碳原子，生成一个醋酸分子



在有氧条件下经过三羧酸循环，这一过程可以进行到底，达到完全氧化。如：

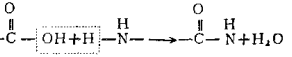
$$CH_3(CH_2)_{16}COOH + 26O_2 \longrightarrow 18CO_2 + 18H_2O$$

如果在无氧条件下，三羧酸循环就不能进行。这时改而进行发酵过程，类似于碳水化合物的酸性发酵，生成各种有机酸。

（三）蛋白质的降解

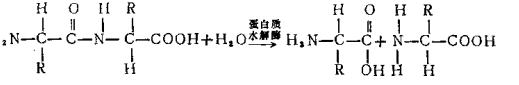
蛋白质是由碳、氢、氧和氮组成的复杂的化合物，在少数蛋白质中还含有磷和硫。蛋白质是在自然界中生成的最复杂的有机化合物，是由许多氨基酸分子组合而成的。在蛋白质中可以发现20多种不同的α-氨基酸，故不同蛋白质之间存在着很大差别。

蛋白质分子是由氨基酸分子通过肽键连结而成的，由两个氨基酸分子结合称为二肽，由三个氨基酸分子结合称为三肽，由三个以上氨基酸分子结合称为多肽。肽键是由一个氨基酸的羧基同另一个氨基酸的氨基脱水形成的酰胺基：



在20多种不同的氨基酸中，最简单的是一个分子含有一个羧基。在有些氨基酸中含两个氨基和一个羧基，因此呈碱性反应；在有些氨基酸中含一个氨基和两个羧基，因此呈酸性反应。有些氨基酸中含有芳香环或杂环。

蛋白质降解的第一步，是在细菌体外在水解酶参与下发生水解。蛋白质的水解过程实际上是其合成过程的反过程。在此过程中，由细菌分泌的水解酶起催化作用，蛋白质在水解中断开肽键，分解成具较小分子量的各部分，其反应通式可写为：

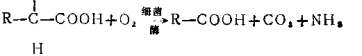


蛋白质水解的过程产物及相应的分子量为：

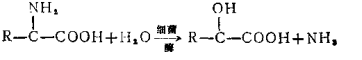
蛋白质（朊）（分子量＞10000）→胨（≈5000）→胨（≈2000）→多肽（1000—500）→二肽（≈200）→氨基酸（≈100）

蛋白质水解到达二肽阶段就可以进入细胞膜内。氨基酸在细胞内的进一步分解，可在有氧或无氧条件下进行。其反应形式有多种，主要是通过氧化还原反应脱除氨基。

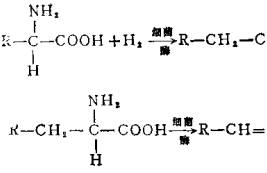
氨基酸在有氧条件下脱氨，生成含有不少于一个碳原子的饱和酸，如：



或具有相同碳原子数目的羟基酸，如

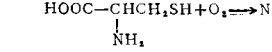


氨基酸在无氧条件下脱氨，可以在发生或不发生还原反应的条件下进行，形成相应的饱和酸或不饱和酸，如：



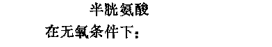
氨基酸分解生成的有机酸同碳水化合物一样，在有氧条件下可经过三羧酸循环，完全氧化为CO_2和H_2O，在无氧条件下就需发生发酵过程。脱氨基的结果生成NH_3，这种过程也称为蛋白质的氨化作用，NH_3在水中水解生成NH_4OH，会提高水的pH值，在促成甲烷发酵中起作用，而在有氧条件下，NH_3可以进一步发生硝化作用。

蛋白质中含硫的氨基酸主要是胱氨酸以及蛋氨酸，它们的分解会生成硫化氢。例如，在有氧条件下：



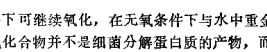
半胱氨酸

在无氧条件下：



硫化氢在有氧条件下可继续氧化，在无氧条件下与水中重金属反应，生成黑色硫化物。

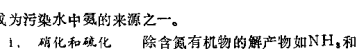
尿素这种含氮化合物并不是细菌分解蛋白质的产物，而是人和动物的排泄物。它在尿素细菌作用下在有氧条件下氨化，



也成为污染水中氨的来源之一。

1. 硝化和硫化　除含氮有机物的解产物如NH_3和H_2S都会造成水的污染。如果在有氧条件下，可以由细菌作用继续发生硝化和硫化过程。

硝化细菌是一类无机营养型细菌即自养菌，也可以把NH_3分解为NO_2^-和NO_3^-。硝化过程也是不断脱氢氧化过程，例如第一阶段，先转化为亚硝酸：



总反应为：$2NH_3+3O_2\longrightarrow 2HNO_2+2H_2O+148$千卡

第二阶段再转化为硝酸

$$HO-N=O \xrightarrow{H_2O} HO-N=(OH)_2 \xrightarrow[-2H]{} HO-\overset{O}{\overset{\|}{N}}=O$$

总反应为：$2HNO_2+O_2\longrightarrow 2HNO_3+48$千卡

硫化细菌和硫磺细菌也是自养菌。可以把硫化氢氧化为硫及硫酸盐：

$$2H_2S+O_2\longrightarrow 2H_2O+S_2+126\text{千卡}$$

$$S_2+3O_2+2H_2O\longrightarrow 2H_2SO_4+294\text{千卡}$$

2. *甲烷发酵*　如前所述，碳水化合物、脂肪和蛋白质在降解的后期都生成低级有机酸类、醇、酮等化合物，未能完全氧化。而且，如果pH值降低甚多，可能使细菌中断生命活动，其生物降解无法继续进行。但是如果条件适宜，就可以发生另一种发酵过程，使有机物继续在无氧条件下氧化，最终产生甲烷气，称为甲烷发酵。

甲烷发酵是由专门的甲烷细菌促成的醇、酸以及醋酸反应，可写成：

$$2CH_3CH_2OH+O_2\longrightarrow 2CH_3COOH+CH_4$$

$$2CH_3(CH_2)_2COOH+CO_2+2H_2O\longrightarrow 4CH_3COOH+CH_4$$

$$CH_3COOH\longrightarrow CO_2+CH_4$$

这些反应的实质，是以CO_2作为受氢体的无氧氧化过程，可表示为：

$$8H+CO_2\longrightarrow 2H_2O+CH_4$$

这些过程都是在各种酶和辅酶作用下完成的，不过由于最后仍生成CH_4这样的饱和烃，所以释放的能量是不高的。

甲烷发酵是有机物降解在无氧条件下的最终阶段，但它只能在适宜的条件下发生。无氧、菌种，pH值，温度等都是必要的条件，甲烷细菌要求的最优pH值为6.4—7.2，最优温度则在32—72℃或者55℃左右。

如果某一水质系处于无氧条件下，由于其所含碳水化合物的发酵，在蛋白质尚未大量分解前，体系的pH值就会急剧降低，这时甲烷发酵进行较少，而主要成为酸性发酵状态，甚至会造成细菌活动缓慢，蛋白质分解甚少的状态。如果水质系中蛋白质有相当含量，碳水化合物的发酵又较缓慢，或者水系因含磷酸盐而缓冲能力较强，则在pH值未过分降低时，蛋白质已进行相当量的分解，这时由于蛋白质脱氨生成NH_4OH，可以中和产生的有机酸，使体系的pH值得以维持在6.0—8.0范围内，因而甲烷发酵可以良好地发展起来。如果水质系中蛋白质含量甚高，脱氨的速度较大，则因产生NH_4OH甚多，有可能是体系的pH超过8.0，也使发酵难以进行。

发酵的产物甲烷在环境转为有氧条件下，仍可发生氧化降解，直到完全成CO_2和H_2O为止，其经路如饱和烃的氧化。

综合碳水化合物、脂肪、蛋白质等有机物降解的共同规律，可以看出：他们都是首先在细胞体外发生水解；其后在细胞内部继续水解和氧化降解的后期产物都是各种有机酸；在有氧条件下，可以一直达到无机化，其最终产物是CO_2、H_2O以及NO_3^-、SO_4^{2-}等；在缺氧条件下进行反硝化反硫化、甲烷发酵酸性发酵等各种过程，其最终产物除CO_2和H_2O外，还有NH_3、H_2S、CH_4、有机酸、醇等。若从有机物氧化顺序来看，可归纳为典型的各种反应，以葡萄糖为例，如表9.3所示：

表 9.3 有机物生物氧化

有机物	受氢体	反应式	自由能（千卡/电子当量）
葡萄糖	O_2	$C_6H_{12}O_6+6O_2\rightarrow 6CO_2+6H_2O$	−28.58
葡萄糖	NO_3^-	$C_6H_{12}O_6+12NO_3^-\rightarrow 6CO_2+6H_2O+12NO_2^-$	−19.45
葡萄糖	SO_4^{2-}	$C_6H_{12}O_6+3SO_4^{2-}+\frac{3}{2}H_2\rightarrow 6CO_2+6H_2O+\frac{3}{2}H_2S+\frac{3}{2}HS^-$	−4.94
葡萄糖	CO_2	$C_6H_{12}O_6\rightarrow 3CO_2+3CH_4$	−4.26
葡萄糖	葡萄糖	$C_6H_{12}O_6\rightarrow 2CH_3CH_2OH+2CO_2$	−2.43

表9.3中的自由能按照每摩尔物质在反应中转移的电子当量来计算，它也反映进行生物氧化时所释放的能量值。自由能越低，放出的能量就越多，反应就易于进行。因此，生物氧化进行的顺序是，在有O_2时总是首先进行有氧化，在无O_2时，依次发生反硝化反硫化、甲烷发酵、酸性发酵等。前一种反应条件不具备时才进行后一种反应。这就是有机物进行生物降解的基本情况。

四、耗氧有机物的降解与水体溶解氧平衡

前几节较详细地阐述了耗氧有机物的生物化学降解过程。下面从宏观动力学方面，讨论由这种降解过程所引起的对河流溶解氧状况的影响。

（一）Phelps耗氧作用定律

早在1944年，Streeter和Phelps就指出："有机物的生物化学氧化速率与剩下的尚未被氧化的有机物的数量成正比"。Phelps定律可表达为下列方程：

$$-\frac{dL}{dt}=K_1L \quad 或 \quad \frac{dL}{dt}=-K_1L$$

积分得：$L_t=L\cdot e^{-k_1t}$ 或 $L_t=L\cdot 10^{-k_1't}$ （1）

（以自然对数表示） （以常用对数表示）

$$k_1=0.434K_1$$

上式中 L——起始时有机物量；L_t——t时间后剩余有机物量；t——天数；k_1——耗氧速率常数。如果时间以日计算，对普通生活污水来说，在20℃时，k_1值大致为0.1，工业废水的k_1值可以或大或小，视污水组成而异。

Phelps定律也可以下列形式表示：

$$\frac{d(L-y)}{dt}=-K(L-y)$$

式中 L——起始时有机物量（总BOD）；y——已分解掉的有机物量（已分解BOD）；$L-y$——t时间后剩余有机物量（剩余BOD）。

积分得 $L-y=L\cdot 10^{-kt}$ （$y=L-L\cdot 10^{-kt}$）

$$y=L(1-10^{-kt}) \qquad (2)$$

根据上式，在$k=0.1$时，有机物的正常氧化速度是，在第一天末氧化掉$L(1-10^{-0.1})$，为20.6%×L。每延续一天，就从剩余的有机物中再氧化掉20.6%。虽然氧化的速率是不变的，但每延续一天，其进一步氧化掉的量都在减少（表9.4）。

把表9.4第一列和第二列数据绘在半对数坐标纸上（图9.5）就可得出时间t（以日计）和剩余有机物百分数（Y）之间的线性关系式：

$$\lg Y=2.0-k_1 t$$

式中，反应速率k_1是直线的斜率

$$\frac{\Delta Y}{\Delta t}$$

从图9.6中可以看出，在有机物的正常耗氧过程中，有两个时间有重要意义：3天和5天。在第三天末，有机物氧化分解了50%。因此可以认为，3天是有机物分解的半衰期。按Phelps定律。再过3天，又把剩下的有机物分解50%，即到第六天末，剩下的有机物只有25%，到第九天末，则只剩下12.5%，以此类推。

表9.4　在20℃，$k=0.1$时水体中有机物的正常氧化速度

天数	占总有机质的百分率		
	剩余量	当日氧化量	累积氧化量
0	100	20.6	0
1	79.4	16.4	20.6
2	63.0	13.0	37.0
3	50.0	10.2	50.0
4	39.8	8.2	60.2
5	31.6	6.6	68.4
6	25.0	5.0	75.0
7	20.0	4.2	80.0
8	15.8	3.3	84.2
9	12.5	2.5	87.5
10	10.0	2.1	90.0
11	7.9	1.6	92.1
12	6.3	1.3	93.7
13	5.0	1.0	95.0
14	4.0	0.8	96.0
15	3.2	0.7	96.8
16	2.5	0.5	97.5
17	2.0	0.4	98.0
18	1.6	0.4	98.4
19	1.3	0.3	98.7
20	1.0	0.3	9.90

在正常速率情况下，20℃时的五日生化耗氧量只相当于有机物总生化耗氧量的68%。

温度对反应速率常数k有显著影响。温度对k影响的一般表达式为

$$\frac{k_1}{k_2}=\theta^{(T_1-T_2)}$$

式中，k_1和k_2代表温度T_1和T_2情况下的反应常数。θ为温度系数，在河流通常的温度范围内，由实验所求得的公认的系数$\theta=1.047$。因此，在偏离20℃的任何实际温度下，BOD的反应速率k是：

$$k_{(T)}=k_{(20℃)}\times 1.047^{(T-20)}$$

图9.6是温度影响有机物耗氧速率的图解。曲线A是20℃时的正常速率（$k=0.1$），其半衰期是3天，BOD_5是68%（100%—32%）。温度增加到29℃，则k增加到0.15(曲线B)，半衰期降低到2天。BOD_5增加到82%（100%—18%）。相反，温度减到14℃，k降到0.075（曲线C），半衰期增加到4天，BOD_5减到58%（100%—42%）。

有机物的耗氧过程是一个十分复杂的生物化学现象，上面介绍的是耗氧过程的正常情况。事实上，在自然界的实际情况下，由于多种多样的其他因素的影响，会出现许多偏离正常情况的现象。但这些变化并不影响上述基本理论在河流分析中的有效运用。

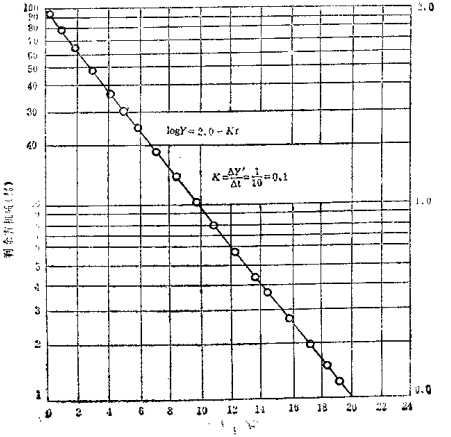


图9.5　在20°C，$K=0.1$时需氧有机物分解过程

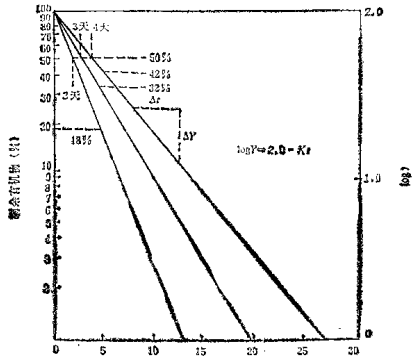


图9.　　总度对有机物分解过程的影响
$K(T) = (K_{(20°C)} \times 1.047^{(T-20)})$

（二）Phelps曝气（复氧）作用

河流中溶解氧的主要来源是大气。当由于有机物耗氧作用使水中溶解氧降到饱和浓度以下时，大气中的氧便向河流补充。前已述及，这一现象称为曝气作用（或称复氧作用）。

曝气作用主要受溶解定律所控制：氧的溶解速度与溶解氧低于饱和浓度的亏值成正比，一定水层的曝气作用也受扩散定律的影响，如果主要考虑溶解定律，则曝气作用可用下式表示：

$$-\frac{dD}{dt}=K_2D$$

式中：D——水中的氧亏值，K_2——曝气速率常数。

（三）河流溶解氧下垂曲线方程

根据耗氧作用和曝气（复氧）作用的综合效应，沿河流纵断面可以绘出一条溶解氧下垂曲线，它是指溶解氧亏值随时间变化的轨迹。（图9.7）

下垂曲线对评价河流污染状况有十分重要的意义。

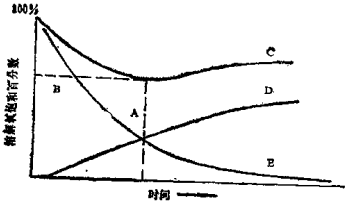


图 9.7 耗氧作用、曝气作用和溶解氧下垂曲线

A——最大亏氧点（外） B——氧亏临界点（时间） C——下垂曲线（曝气作用和耗氧作用之和） D——曝气作用（新增） E——耗氧作用（新减）

从图9.7可以看出，耗氧速度开始时最大，以后逐渐减少而趋于零。曝气作用速度开始时为零（因开始时水中溶解氧饱和），以后随氧亏数的增大而加大。

随着强耗氧作用，使水中溶解氧在某一时刻降低至最低点。这一点被称为临界点。在临界点以后，曝气作用逐渐占优势，使溶解氧开始上升。

Streeler-Phelps等研究所确定的溶解氧下垂曲线方程为（未考虑光合作用的影响）

$$\frac{dD}{dt}=K_1L-K_2D$$

即水体中溶解氧亏增加的速度是耗氧速度和曝气速度的代数和。若考虑光合作用的影响，方程为

$$\frac{dD}{dt}=K_1L-K_2D-a$$

上式中K_1L代表耗氧反应，它所造成的氧亏的增加与剩余有机物量（L）和耗氧速率常

数K_1成正比。

上式中K_2D代表曝气（复氧）反应，它所造成的氧亏的减少与现有的亏数（D）和曝气速率常数K_2成正比。

上式积分后得：

$$D=\frac{k_1L_a}{k_2-k_1}(10^{-k_1t}-10^{-k_2t})+D_a\cdot10^{-k_2t}$$

这里，L_a和D_a分别代表河流中开始时的BOD和溶解氧的亏值；k_1和k_2是通常用对数表示的耗氧作用速度常数和曝气作用速度常数，d是流经t时间（日数）后氧的亏数。

因此，当我们已知D_a和L_a及k_1和k_2值时，我们便可以计算下游任意时间的溶解氧的亏数。如前所述，这些亏数值随时间而变化的轨迹，即为溶解氧下垂曲线。

耗氧作用速度常数可按下式求得：

$$-k_1=\frac{1}{\Delta t}\lg\frac{L_a}{L_b}$$

式中，L_a和L_b为A点和B点的BOD值，Δt为流经时间（日）。曝气作用速度常数k_2决定于流速、坡降、水深等许多因素，有许多计算公式，此处介绍的是较通用的公式：

$$k_2=k_1\frac{\overline{L}}{\overline{D}}-\frac{\Delta D}{2.3\,\Delta t\overline{D}}$$

式中 $\overline{L}$——A、B两点间BOD的平均值；$\overline{D}$——A、B两点间的平均氧亏值；Δt——流经时间（日）；ΔD——A点至B点的氧亏变化。

在溶解氧下垂曲线上有重要意义的数值是临界时间（即到时达最大氧亏）和临界氧亏（最大氧亏值）。

临界时间：$t_c=\frac{1}{k_2-k_1}\lg\frac{k_2}{k_1}\left(1-\frac{D_a(k_2-k_1)}{L_ak_1}\right)$

临界氧亏：$D_c=\frac{k_1}{k_2}L_a\times10^{-k_1t_c}$

在进行上述计算中，Dean Fair(1939)引入了一个新的比值f，令$f=\frac{k_2}{k_1}$，称为自净速度。他根据大量资料求得了其不同水文特征的水体中的f值（表9.5）。并且发现，温度每上升一度，f值的下降3%。

表9.5 各种水体的"f"值范围

受污水体性质	20℃时的f值
(a) 小池沼	0.5—1.0
(b) 滞缓的河流和大型式静止水库	1.0—2.0
(c) 低流速的大河	1.5—2.0
(d) 正常流速的大河	2.0—3.0
(e) 高流速的河流	3.0—5.0
(f) 急流和跌水	>5.0

用Fair的f值代入求t_c和D_a的方程式，方程式就变得简单些，并且通过表9.5中的f值来代替k_2/k_1，这样就可省去计算k_2，这时：

$$t_c=\frac{1}{k_1(f-1)}\lg\left\{f\left[1-(f-1)\frac{D_a}{L_a}\right]\right\}$$

$$D_c=\frac{1}{f}L_a\cdot10^{-k_1t_c}$$

五、耗氧有机物的降解与水体富营养化作用

（一）概述

耗氧有机物降解，不仅严重影响水体的溶解氧状况，而且可促进湖泊、海湾等静滞水体的富营养化过程。水体富营养化过程与植物营养物质氮、磷等元素的排入有关，而水中的氮和磷既可能是一次污染物，也可能是二次污染物。

氮、磷的一次污染物，是指通过化肥和洗涤剂的使用而排入水体的氮、磷物质。据统计，1963年世界氮肥产量约3 000万吨，到2000年估计将达1亿吨。联合国发表的资料，1972年世界磷肥产量为2 109万吨。化肥事业的发展是农业获得高产的保证，但是施入农田的化肥只有一部分为农作物所吸收。以氮肥为例，在一般情况下未被植物利用的超过50%，在个别情况下达至超过80%。这样多未被植物利用的氮化合物，绝大部分被农田排水和地表径流携至地下水与地表水中。某些研究表明，一些地区河、湖水中硝酸盐的含量与上游地区前一年的农田施肥量正相关。图9.8表示美国内布拉斯加地区氮肥施用量与密苏里河硝酸盐含量的关系，在这个地区内，河水中的氮含量与农田施肥量之间有一年的滞后关系。这说明从土壤中淋失的氮肥首先进入地下水中，然后再进入地表水中。

近十多年来，国外因大量使用含磷洗涤剂，生活污水中磷的含量增加。例如，目前美国生活污水中50—75%的磷是因使用洗涤剂产生的，英国约是30—50%，联邦德国是36%左右。

氮、磷的二次污染物，是指农业废弃物，城市生活污水与某些工业废水废物、城市生活污水与某些工业废水中的耗氧有机物的降解产物等。农业废弃物（植物秸秆、牲畜粪便等）是水体中氮化合物的重要来源。据国外资料，一个机械化养牛场。400头母牛每天可产生14吨固体废物和4.5吨液体废物，一个机械化养鸡场10万只家鸡每天可产生5吨废物。所有这些废物降解后，氮和磷被释放出来进入水体中。城市生活污水和某些工业废水（洗毛、制革、造货、印染和食品工业等）中的耗氧有机物降解后将产生丰富的氮、磷物质。图9.9表示城市生活污水排入河流后，BOD溶解氧变化与有机氮转化为无机氮的关系。其转化的具体化学反应已在本章第三节中予以讨论。此处不再赘述。这里我们所感兴的是，水体中大部分氮和磷物质来自耗氧有机物，尤其是含氧有机化合物的降解。这样产生的氮、磷物质系二次污染物，因此水体富营养现象实际为二次污染现象；是耗氧有机物降解作用的结果。从图9.9中可以看出，从耗氧有机物在水体中的转化过程来看，有机氮→NH_3—N→NO_2—N→NO_3—N可作为耗氧有机物自净过程的判别标志。但从氮、磷污染的角

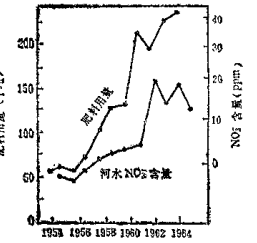


图9.8 美国内布拉斯加地区氮肥施用量与密苏里河NO_3含量的关系

度看，又可看作是从耗氧有机物污染向植物营养物污染的转化过程。

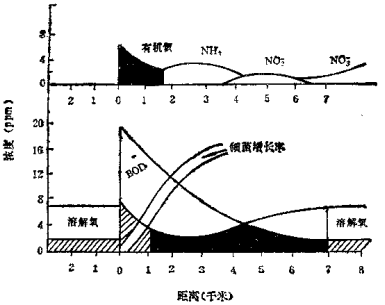


图9.9　水体中耗氧有机物（BOD）降解与氮形态转化的关系

“富营养化”是湖沼分类与演化方面的概念。湖沼学家一致地认为，富营养化是水体衰老的一种表现（图9.10）。其意思是说，随着水体中植物营养物含量的增加，将导致水生生物主要是各种藻类大量繁殖。藻类将占据湖泊中越来越大的空间，有时甚至有填满湖泊的危险，这样便使鱼类生活的空间越来越缩小。随着水体富营养化的发展，藻类的种类数逐渐减少，而个体数迅速增加，通常以硅藻和绿藻为主。蓝藻有不少种有胶质膜，不是鱼类的良好食料，而且有一些种是有毒的。尤其是藻类过渡旺盛的生长繁殖将造成水中溶解氧的急剧变化。藻类呼吸作用和死亡藻类的分解作用耗氧，能在一定时间内使水体中处于严重缺氧状态，从而严重影响鱼类生存，常使鱼类大量死亡。表9.6列举了富营养化水体水质的特征及

表 9.6　水体富营养化作用及其影响

	贫营养	中营养（前期）	中营养（后期）	富营养
BOD	<1毫克/升	1—3毫克/升	3—10毫克/升	>10毫克/升
细菌	$<1\times10^3$个/毫升	1×10^3—1×10^4个/毫升	1×10^4—1×10^5个/毫升	$>10^5$个/毫升
叶绿素-a	<1微克/升	1—3微克/升	3—10微克/升	>10微克/升
磷	<0.001毫克/升	0.001—0.005毫克/升	0.005—0.01毫克/升	>0.01毫克/升
氮	<0.1毫克/升	0.1—0.2毫克/升	0.2—0.3毫克/升	>0.3毫克/升
水道阻塞	×	×××	×××	×××
恶臭		××	×××	×××
着色		×	××	×××
锰危害		××	×××	×××
鱼种		××	×××	×××
死鱼			×	×××

表注：×，××，×××，表示危害程度的大小。

影响。

在自然界物质的正常循环过程中，有可能使某些湖由贫营养湖发展为富营养湖，并进一步发展为沼泽和干地（图9.10）。水体富营养化现象除发生在湖泊、水库中，也发生在海湾内。在水流急速的水体中发生较少。

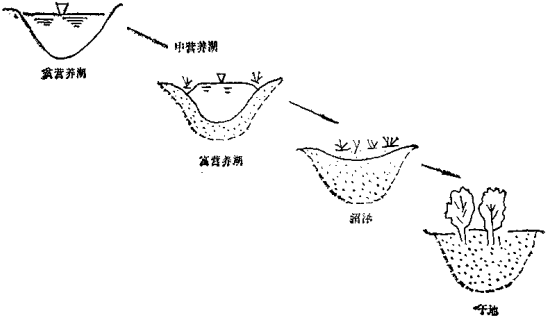


图9.10 富营养化作用引起的湖泊生态系统的变化

在人类工农业活动影响下，过量植物营养物排入水体将加速水体的富营养过程。目前在欧、美及日本等国，由植物营养物污染所引起的水体富营养化已成为极严重的问题。这方面可以举出伊利湖和濑户内海的例子。伊利湖面积2.6万平方公里，由于沿湖城市和工厂每年向湖中排放含氮、磷等营养元素的生活污水与工业废水，使得湖中养分过量，藻类大量繁殖，严重影响鱼类和其他水生生物的生存，蓝梭子鱼、白鱼、青鱼等优质鱼种大量减少，而劣质鱼种增多。前几年美国的一些环境研究者认为，伊利湖已提前“老化”，面临“湖泊死亡”的危机。

濑户内海是日本最大的内海，据日本京都大学等十八所大学的联合调查，前些年濑户内海有三分之一的海域完全没有生物生存，有三分之一的海域几乎没有生物生存。这种状况是由多种污染原因造成的，但重要的原因之一是植物营养物的污染造成的。由于植物营养物的污染，濑户内海频繁发生“红潮”（指由藻类繁殖所引起的海水变色现象），毁坏渔业，如1971年曾发生133起“红潮”死鱼事件。1972年8月17—21日的一次严重红潮死亡的鱼达1 428万尾，损失约71亿日元。十八所大学的调查结论称濑户内海是“死亡的水域”、“阴冷的坟墓”。

（二）水体的营养化程度与氮、磷含量关系

水体中氮、磷含量的高低与水体富营养化的程度有密切关系。但两者不是直线相关关系。据瑞典各湖的资料，不同富营养程度的水体，总磷及无机氮含量示于表9.7。美国Thomas以这些资料为基础，对水体的富营养化程度进行了划分（表9.8）。

表9.7 瑞典湖泊氮、磷含量与富营养化关系

富营养程度	总磷(毫克/米³)	无机氮(毫克/米³)
贫—中	8.0(7.8—8.7)	312(228—392)
中—富	17.6(11.0—26.6)	470(342—618)
富	84.4(45.8—144)	1170(420—2370)

一般地说，总磷和无机氮分别超过20毫克/米³，300毫克/米³就可以认为水体处于富营养化状态。

板本调查日本湖泊，得出如表9.8所示的总磷及总氮的临界值。

Sawyes综合分析上述结果，建议磷和氮的最大允许浓度PO_4^{3-}-P为10毫克/米³无机氮为300毫克/米³。

表9.8 水体富营化程度划分（托马斯）

富营养程度	总磷（毫克/米³）	无机氮（毫克/米³）
①极贫	<5	<200
②贫—中	5—10	200—400
③中	10—30	300—400
④中—富	30—100	500—1500
⑤富	>100	>1500

表9.9 水体富营养化程度划分（板本）

富营养程度	总磷（毫克/米³）	总氮（毫克/米³）
贫营养	2—20	20—200
中营养	10—30	100—700
富营养	10—90	500—1500
流动水	7—230	50—1100

从上述几个表中可以看到，对发生富营养化作用来说，磷的作用远大于氮的作用，磷的含量不很高时就可引起富营养化作用，但也不能忽视高浓度氮的作用。

上述几表中规定的判断水体富营养程度的指标均是用统计方法得出的一般的规律，应该根据各地实际情况加以改进、应用。近年来有人认为，富营养化问题的关键，不是水中营养物的浓度，而是连续不断流入水体中的营养盐的负荷量，因此不能过多地依赖水中营养盐浓度来判断水体富营养化程度。

据认为，水体富营养化的核心问题是植物营养物在水体中的极限负荷量。其极限负荷量有两种表示方法：单位体积负荷量（克/米³·年）与单位表面负荷量（克/米²·年），现在一般多采用后者。据研究，认为进入水体的磷大部分以生物代谢的方式流入时，则贫营养湖与富

表 9.10 水体总氮及总磷允许负荷（克/米²·年）

平均水深（米）	允许负荷		危险负荷	
	N	P	N	P
5	1.0	0.07	2.0	0.13
10	1.5	0.15	3.0	0.20
50	4.0	0.25	8.0	0.50
100	6.0	0.40	12.0	0.80
150	7.5	0.50	15.0	1.00
200	9.0	0.60	18.0	1.20

营养湖之间的临界负荷量是：总磷为0.2—0.5克/米^2·年，总氮为5—10克/米^2·年。表9.10是日本制定的水体总氮和总磷的允许负荷量，美国的水质标准中所规定的警戒值是：流水中的磷为100微克/升，湖泊水中磷不得超过50微克/升。

参 考 文 献

[1] 沈同，王镜岩，赵邦悌，1980，生物化学（下册），人民教育出版社。

[2] 汤鸿宵，1979，用水废水化学基础，中国建筑工业出版社。

[3] Thomas, R.Camp, 1963, *Water and Its Impurities*(2nd edition).

[4] Haque, R.和N.Ash, 1979, 环境中影响各种化学物质行为的因素，地理环境污染与保护译文集，第7集，科学技术文献出版社。

[5] 刘培桐、张益秋主编，1981，环境科学概论，水利出版社。

[6] Nemerow, N.L.1974, *Scintific Stream Pollution Analysis*, Scripta Book Company.

[7] Busch, A.W., and Myrick, N.,Aerobic bacterial degradation of glucose.*Jour.Water Pollution Fed.*33(1961), 98, 97.

[8] Gaudy, A.F.Jr.and E.T.Gaudy, 1960.*Microbiology for Environmental Sciencists and Engineers*, McGraw-Hill Book Company.

[9] Syers, J.K R.F.Haris and D.E.Armstrong, 1977. 沉积物中的磷酸盐化学，地理环境污染与保护译文集，第8集，科学技术文献出版社。

[10] 刘永可编译，1977，富营养化与生物指标，地理环境污染与保护译文集，第6集，科学技术文献出版社。

第10章　化学农药在环境中的迁移转化作用和影响

一、概　述

各类农药陆续大量使用开始于40年代前后。美国是生产农药最多的国家。1972年美国农药年产量约60万吨，到1975年超过100万吨，至70年代末全世界农药年产量约400万吨左右。尽管人们目前大力提倡综合防治（如“以虫治虫”等），尽可能少用农药，但农药每年增长率仍在5%以上，农药的发展所以如此迅速，与它在保证农业增产方面所起的作用是分不开的。只要看一看作物和家畜所处的生态环境就可以知道这一点。在作物和家畜所处的环境中，大约有50 000种真菌，它能引起1 500种病害；全世界大约有30 000种杂草，其中有1 800种以上可造成经济上的损失；大约有10 000种昆虫产生各类危害。有人估计，如果不施用农药，现在全世界粮食总收成的一半将会被各种病虫害和杂草所吞噬。由于使用了农药，目前已能挽回总收成的15%，而由于农药不足，每年造成的损失仍达总收成的35%。其中虫害造成的损失约占13.8%。在造成的损失中，又以同人类关系最为密切的棉粮损失最多。全世界由于虫害造成的棉花损失达17.7%，玉米达22%，大米8.7%，蔬菜为51%左右。还有人做了统计，在美国如不使用农药，作物和家畜产量将立即减少30%，农产品价格至少将增加50—70%。日本由于施用农药防治病虫害所得的利润占整个农业收入的1/5，而防治所耗费用则仅占3%。因此，目前人类实际上已处于不得不用农药的地步，尤其在一些用药水平很低的亚、非、拉国家，为解决粮食问题，农药用量将会有较快的增加。在一些发达的国家，为实行所谓“免耕法”，大量使用除莠剂，农药用量仍会有所增长。

和在农业上所起的作用相似，农药在卫生保健方面所起的作用也是极为巨大的。如在1955—1965年的10年间，由于使用合成杀虫剂所挽救的人数，单就疟疾而言，就达1 500万，远远超过了抗菌素所挽救的人数。相反，由于药剂品种有限和长期使用，导致害虫产生抗药性，使一些地区又一度面临疾病的威胁，如在当时锡兰（即斯里兰卡）总人口1 300万人中有200万人患有疟疾。

目前，全世界农药品种有1200种左右，农药剂型达60 000种。我国解放以后农药的生产和使用发展很快，1972年农药的生产量约为解放初期的200倍，目前大量使用的有20多种，对保护我国农业丰收和人民的卫生健康起了很大的作用。

但是，任何事物都是一分为二的，合成的化学农药既有如上所述的巨大作用，同时也产生一些不良后果。例如六十年代人们已认识到，DDT等有机氯农药的不良后果是：（1）有机氯农药对害虫的天敌及传粉昆虫等益虫也有杀伤作用，因而打破了生物界的相互制约和相互依赖的相对稳定的局面，可能引起新的害虫猖獗。例如，用滴滴涕防治果树害虫，同时杀伤了山楂红蜘蛛的天敌，则可能引起山楂红蜘蛛的猖獗。（2）使害虫发生抗性，因而增加了

防治药量、防治次数及防治费用。我国关于对害虫发生抗性尚缺乏系统调查，但根据部分资料，发生抗性的害虫有棉蚜、棉红蜘蛛、棉铃虫、棉红铃虫、山楂红蜘蛛，黏曲[illegible]三化螟、菜青虫、黄条跳甲、家蝇、蚊类、臭虫、人虱等十几种。据联合国卫生组织统计，到1968年，已发生抗性的害虫有237种，其中对DDT产生抗性的有91种，对其他有机氯产生抗性的有135种。由于害虫发生抗性，喷洒次数与用量逐年增加，提高了生产成本。1953年我国用1065农药防治棉蚜可稀释一万倍（50%乳剂），甚至10万倍，每亩用1毫升就能控制棉蚜的发生，目前使用1065仅能稀释500—800倍，而且要连续喷洒3～5次，防治费用大大提高。

除以上不良后果外，还存在一个更为重要的问题，即农药污染问题，最突出的是有机氯农药的污染问题。有机氯农药在环境中和生物体内比较稳定，不易分解。有机氯农药水溶性差，脂溶性强，如DDT在水中的溶解度仅0.002毫克/升，而在脂肪中的溶解度高达106克/千克，两者相差5 000万倍。这样很容易使其在生物体内累积起来，通过食物链，构成对人体健康的威胁。

二、农药在土壤中的迁移、降解和残留

农药进入环境后与固、气、液各类环境物质接触，发生一系列化学、物理化学和生物化学反应。农药进入土壤后有下列几方面的行为和归宿：（1）被土壤吸附，使农药较大量地残留于土壤中；（2）挥发入大气和进入水体，进行气迁移和水迁移；（3）被生物吸收，在生物体中积累；（4）发生化学、光化学和生物化学降解的作用，使农药在环境中的数量逐渐减少。

（一）土壤对农药的吸附作用

进入土壤的农药可通过物理吸附、化学吸附、氢键结合和配价键结合等形式吸附于土壤颗粒表面。有些农药被吸附后能降低其移动性能和生理毒性。所以土壤对农药吸附作用，在某种意义上，被认为是对有毒物质的净化与解毒作用。但这种净化作用是不稳定的，也是有限度的。当被吸附的农药被溶液中的其他物质重新置换出来时，即又恢复了原来的性质。

土壤对农药吸附力的强弱既决定于土壤条件，也决定于农药性质。残留在土壤中的农药，在土壤溶液中一般都离解为有机阳离子，被土壤中带负电的胶体吸附。土壤中粘土矿物的种类和数量对农药吸附作用影响很大。Bailey和White指出，土壤有机质和各种粘土矿物对农药的吸附能力，随以下序列递减：有机质＞蛭石＞蒙脱石＞伊利石＞绿泥石＞高岭石。

土壤有机质的代换量很大，对农药的吸附力最强。Adams和O'connor等人指出，残留在土壤中的林丹、西玛津和2，4，5-T，其大部分都吸附于土壤有机质部分。土壤腐殖质对有机磷农药——马拉硫磷的吸附力也很强，它比钾蒙脱石对马拉硫磷的吸附能力大70倍。在各种粘土矿物之间由于比表面的不同，对农药的吸附能力也有很大差异。蒙脱石的比表面比高岭石大，前者对丙体六六六的吸附容量为10.3毫克/克，后者为2.7毫克/克。

化学农药各自的性质对吸附作用的影响也很大。在各种农药的分子结构中，凡带有

R_3N^+—、—$CONH_2$、—OH、—NH_2COR、—NH_2、—OCOR、—NHR功能团的农药都能增强吸附强度，尤其是带—NH_2的化合物，吸附能力更强。Weler J. B. 对16种不同分子结构的均三氮苯类除草剂进行了研究并指出，在苯环第二位上带有不同功能团的农药，被钠饱和的蒙脱石吸附时，其吸附能力依下列顺序递减：

$$-SC_2H_5 > -SCH_3 > -OCH_3 > -OH > -Cl$$

有一些农药在不同的酸碱条件下，有不同的吸附形式，如2，4-D在pH3—4的环境中离解成有机阳离子，与土壤中带负电的胶体吸附，在pH6—7时，它离解成有机阴离子，被土壤中带正电的胶体吸附。在同一类型的农药品种中，农药的分子量愈大，吸附能力愈强。农药的溶解度对吸附也有影响，溶解度小者易被吸附。

土壤对农药的吸附作用可用Frederich吸附等温式表示：

$$\frac{X}{m} = kC^n$$

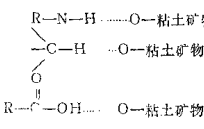
式中，X为被吸附的农药的数量；m为作为吸附剂的土壤的单位重量；C为平衡浓度；k和n为常数。

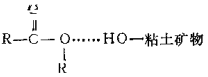
不同类型矿物对醋酸2，4-D吸附作用的n和k值如表10.1所示（Hague和Sexton，1968）。常数k是吸附程度的一种量度，而n则说明某些吸附作用的机制。高k值意味着该矿物表面有较高的吸附力，比面积小，k值较小。砂子的k值小表示其比表面小，腐殖质的k值高，是由于它的比表面较大和有较多的吸附功能团与吸附位。

表10.1 各种矿物对醋酸2，4-D的吸附作用，Frederich等温吸附式k和n值

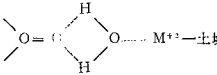
矿物类别	温度（℃）	n	$\log k$
伊利石	0 25	0.658 0.719	1.11 1.02
蒙脱石	0 25	0.925 1.004	−0.63 −0.186
砂	0 25	0.671 0.837	−0.984 −1.45
腐植酸	0 25	0.86 2.01	0.937 1.9
机土	0 25	0.97 1.01	−0.06 −0.08
硅胶	0 25	1.0 1.0	0.58 0.31

土壤胶体除通过交换作用吸着农药外，也可藉氢键将农药与土壤胶体联系在一起，如





土壤胶体扩散层上的阳离子也可以通过“水桥”与极性农药分子相连：



农药也可与粘土矿物构成复合体，如杀虫强（3-氨基-均三嗪）可与粘土矿物中的金属构成复合体。在蒙脱土上发现镍复合体：

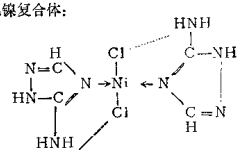
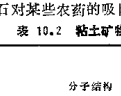
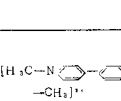
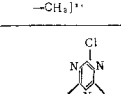
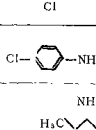


表10.2列举蒙脱石对某些农药的吸附分配系数（Kd）。

表 10.2 粘土矿物对某些农药的吸收分配系数

化学类型	农药名称	分子结构	水溶解度（微克分子/升）	吸收分配系数 Kd 蒙脱石 pH<4	蒙脱石 pH>6	高岭石
阳离子型	百草枯(Para quat) 1，1′-二甲基-4,4′-二吡啶基离子	$[H_3C-N\langle\rangle-\langle\rangle N-CH_3]^{++}$	2.7×10^5	—	$4.\times10^4$	1.7×10^3
碱性型	莠去津（Atrazine）2-氯-4-（2胺）-6-（异丙胺）-6-（异丙胺）-5-三嗪		1.6×10^3	5.0×10^3	1.5×10^3	2.0（pH<4）
	莠灭净(Ameleyne) 2-（乙胺）-4-（异丙胺）-6-（甲硫基）-5-三嗪		8.6×10^3	3.5×10^4	1.8×10^4	—
	扑灭通（Prometone）2，4-双（异丙胺）-6-甲氧基-5-三嗪		3.0×10^5	6.0×10^4	3.5×10^4	9

化学类型	农药名称	分子结构	水溶解度（微克分子/升）	吸收分配系数 Kd		
				蒙脱石		高岭石
				pH<4	pH>8	
酸性型	地散（Dinoseeb） 2-另-T基-4，6-二硝基苯		2.2×10^3	6.0×10^4	0	—
	毒莠定（Picloram-Tordin） 4-氨基-3，5，6-三氯吡啶羧酸		1.8×10^3	50	0	—
	2，4滴 2，4-二氯苯氧（基）醋酸		2.9×10^3	0	0	0
有机氯	灭草隆（Monuron） 3-（对氯苯基）-1，1-二甲基脲异		1.2×10^3	27	5	—
	异草定（Isocil） 5-溴-3-异丙基-6-甲基脲嘧啶		3.7×10^3	—	1.5	1.0
	艾氏剂（Aldrin） 1，2，3，4，10，10-六氯-1，4，4a，5，8，8a-六氢-1，4-桥-挂-5，8-二甲萘		2.7×10^{-9} 至 5.5×10^{-4}	—	2.5	2.5
	林丹（Lindane） 1，2，3，4，5，6，六氯环已烷β异构体		34	—	2.5	0.6
有机磷	对硫磷（Para-thion） 0，0-二乙基-0-（对硝基苯）硫代磷酸盐		82	—	100	34

化学类型	农药名称	分子结构	水溶解度（毫克分子/升）	吸收分配系数 Kd		
				蒙脱石		高岭石
				pH<4	pH>6	
有机磷	达沙尼特（Dasanit）0.0-二乙基-0[对-（甲亚磺酰苯]硫化磷酸盐	$(C_2H_5O)_2-\overset{S}{\overset{\|}{P}}-O-\langle\bigcirc\rangle-S-CH_3$	5.7×10^3	1 180	100	—

$$Kd=\frac{\text{被吸附的农药量（微摩尔/千克土）}}{\text{溶液中的农药量（微摩尔/升）}}$$

土壤对农药吸附力的大小，关系到农药在土壤中的有效性，以及土壤对有毒药物的净化效果，土壤对农药的吸附能力愈强，农药在土壤中的有效度愈低，而土壤对农药的净化效果则愈好。有人曾用西玛津的两种具有不同吸附能力的土壤中进行ED_{50}（半成活率剂量）的测定，在吸附能力小的沙土上ED_{50}为12微克，而在吸附量大的黑钙土上ED_{50}为850微克。为了消除土壤污染，E. P. Lichtenstein等人曾用施加活性炭的办法来消除土壤中的农药对作物的危害。在土壤中加入0.4%的活性炭时，豌豆从土壤中吸收的艾氏剂量就降低了96%。因此，在土壤中添加一些强吸附性物质，可减轻或消除土壤污染的影响。

（二）农药在环境中的气迁移与水迁移

进入环境的农药可以通过挥发，溶解及扩散等方式在环境各要素之间运行。

表10.3 某些农药的蒸汽压
（Hague，1974）

农药名称	蒸 气 压
2,4-D	0.4毫米（160℃）
P.P′-DDT	1.9×10^{-3}毫米（20℃）
Aroclor1254（PCBs）	0.3毫米（150℃）
Dichlrivos	1.2×10^{-2}毫米（20℃）
狄氏剂	7.78×10^{-7}毫米（25℃）
丙体六六六	9.4×10^{-6}毫米（20℃）

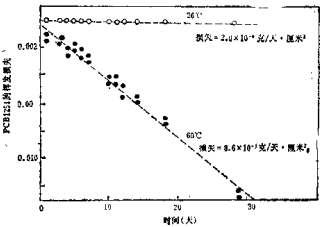


图10.1 Aroclor 1254 的损失与时间的关系
（R.Hague，1974）

农药挥发作用的大小，主要决定于农药本身的蒸气压和环境的温度。表10.3列举了某些农药的蒸气压的值。由表10.3数值可知，有机磷和某些氨基甲酸酯类农药蒸气压较高，而DDT、狄氏剂和丙体六六六等属于低蒸气压化合物。研究表明，只要化合物处于游离态和从惰性表面上进行蒸发时，就能从蒸气压的数值估计出这类物质的气迁移情况。据研究，Aroclor 1254的挥发损失是显著的（图10.1），特别是在较高温度的情况下（Hague等，

1973），在吸附较差的沙土表面上也有挥发损失（图10.2）。而且决定于这些异构体中所具有的氯原子数，正如图所示，含有较多的氯原子的异构体损失较小，氯原子数少的异构体，损失

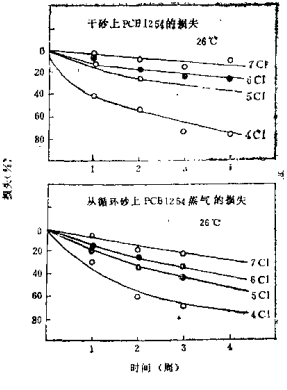


图10.2 Ottawa砂土中Aroclor 1254的损失

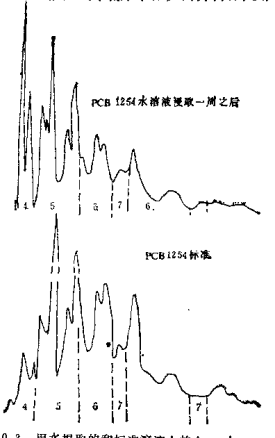


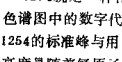
图10.3 用水提取的和标准溶液中的Aroclor 1254的标准气相色谱图

较大。气体的损失，在很大的程度上取决于土壤表面对农药的吸附作用，吸附愈强，损失较小。

农药在水中的溶解度是控制农药在水体中迁移的一项重要因素。大部分农药属非极性有机化合物，在水中的溶解度很低，其溶解度介于ppm和ppt级的范围内。一些氯化碳氢化合物如ppt、聚氯联苯（Aroclor 1254）、狄氏剂和高丙体六六六等，在水中的溶解度均在ppb级范围内。

一些有机氯农药的溶解度，与其分子中所含的氯原子数有关，如聚氯联苯（PCB）即是一个很好的例子。

聚氯联苯是由联苯氯化而产生的，其分子一般结构式如下：



因此聚氯联苯有许多异构体。Aroclor 1254就是一种在联苯中含有54%氯的商品，这种化合物的标准气相色谱如图10.3所示。色谱图中的数字代表峰的个数即相当于该种异构体中所存在的氯原子数。比较一下Aroclor 1254的标准峰与用水提取的色谱峰强度是很有意思的，在这种异构体中，用水提取的色谱峰高度是随着氯原子数的增加而降低的。已发现Aroclor 1254的总溶解度为53ppb，各种纯聚氯联苯异构体的溶解度，在很大程度上取决于其分子中所含有的氯原子数，五种聚氯联苯异构体的溶解度列于表10.4。

有人用各种农药在等体积水和空气中的溶解量的比值，作为衡量各种农药气扩散或水扩散性能的指标。E.P. Lichtenstein指出，当此比值小于1×10^{4}时，农药在土壤中的移动主要通过蒸汽扩散的形式。当比值大于3×10^{4}时，则以水扩散为主。根据这一标准，他们认为氯内卜、DDT、菌达灭、林丹、CDEC、氟乐灵以及一般的熏蒸剂，在土壤中移动的主要形式是蒸汽扩散；三氮杂苯类、敌草隆、灭草隆等在土壤中的移动，主要是通过水扩散的形式；而CDEC、E605和地亚农等农药则介于其间。不少研究指出，农药在土壤溶液中的扩散速度实际上是很慢的（随水移动除外），而蒸汽扩散速度比在水中的扩散速度要大一万倍。有人曾计算过，一个分子量为200、蒸汽压为10^{-4}毫米水银柱的农药，每公顷每月从地面损失的农药量可达20千克。

表10.4 聚氯联苯异构体在水中的溶解度
（Haque和Schmedding，1975）

聚氯联苯异构体	25℃时的溶解度（ppb）
2,4′-二氯联苯	773
2,5,2-三氯联苯	307
2,5,2′,5′-四氯联苯	38.5
2,4,5,2,5-五氯联苯	11.7
2,4,5,2′,4′,5′-六氯联苯	1.3

农药随水移动流入江河，是导致水体农药污染的主要原因。一些水溶性大的农药，则直接随水流入水域；一些难溶性的农药，如DDT，吸附于土壤颗粒表面，随同泥沙径流一起带入江河。农药在土壤中的移动性能，与农药本身的溶解度及土壤的吸附性能有关。农药在吸附性能小的砂质土壤中易于迁移，在粘粒和含有机质多的土壤中不易迁移。C.S. Helling曾用土壤薄层分析法对76种农药的移动性进行了研究，他直接用土壤作为薄层板的吸附剂，用水作展开剂，以此来出各种农药的移动性能，结果表明，一般农药在土壤中的移动均较慢。酸性化合物如三氯醋酸，茅草枯等农药在土壤中的移动性最大，其次是取代脲类和三氮杂苯类的除草剂（如西玛津、敌草隆），最慢是氯化了的烃类化合物如DDT、六六六等。由于一般农药在土壤中的移动性都很弱，所以农药在土壤中多存在于上部30厘米的土层内，往深处移动很少，如前节所谈及的农药对地下水的污染影响一般是不大的。

农药在土壤中的气迁移能力和水迁移能力可用挥发指数可淋溶指数进行比较(表10.5)。

（三）农药在土壤中的降解作用和持续性

化学农药大部分是人工合成的有机化合物。人工合成的有机化合物与天然有机化合物相比，稳定性较强，不易被化学作用和生物化学作用所分解，能在环境中较长期地存在。正是这种性质使得某些农药，尤其是有机氯农药，能在环境各部分及生物体与人体中积累起来，产生危害。但是不管其稳定性有多强，作为有机化合物的农药终究要在各种化学作用与生物化学作用下逐渐分解，最后转化为无机化合物。这一过程称为化学农药的降解过程。降解速度快的农药在环境中残留的时间短，称为低残留农药。降解速度慢的农药在环境中残留时间长，称为高残留农药。

1. 农药生物降解的基本反应　农药的降解可分为生物降解和非生物降解两类过程。前者指微生物对农药的分解作用，后者指由单纯的化学作用所引起的分解作用。在降解过程中，农药的化学结构发生变化，基本反应是：

（1）脱氯作用：许多微生物对有机氯农药有脱氯作用，如p,p′-DDT经脱氯作用变为p,p′-DDD

表 10.5 某些农药在土壤中挥发和淋溶能力比较

农药名称	挥发指数	淋溶指数
除草剂		
氯铝剂(Alchlor)	3.0	1.0—2.0
普罗帕尼尔(Propanil)	2.0	1.0—2.0
氟乐灵(Trifluralin)	2.0	1.0—2.0
茅枯草(Dalapon—Na)	1.0	4.0
2甲-4氯(Mopa)	1.0	2.0
2,4-D	1.0	2.0
2,4,5-T	1.0	2.0
杀虫剂		
西维因(Carbaryl-Sevin)	3.0—4.0	2.0
马拉硫磷(Mala thion)	2.0	2.0—3.0
二溴磷(Naled)	4.0	3.0
乐果(Dimethoate)	2.0	2.0—3.0
倍硫磷(Fenthion)	2.0	2.0
地亚农(Diajinon)	3.0	2.0
乙硫磷(Ethion)	1.0—2.0	1.0—2.0
甲基氧内吸磷(Oxydemetonmethyl)	3.0	3.0—4.0
甲基连氮磷(Ajinophosmet yl)	—	1.0—2.0
磷胺(Phasphamidon)	2.0—3.0	3.0—4.0
灭线诺磷(Meninophos)	3.0—4.0	3.0—4.0
甲基对硫磷(Methyl-parathion)	4.0	2.0
对硫磷(Parathion)	3.0	2.0
DDT	1.0	1.0
六六六(BHC)	3.0	1.0
氯丹(Chlordane)	2.0	1.0
七氯(Hepta chlon)		
毒杀芬(Toxaphene)	3.0	1.0
杀虫剂		
艾氏剂(Aldren)	1.0	1.0
狄氏剂(Dieldrin)	1.0	1.0
异狄氏剂(Endrin)	1.0	1.0
杀菌剂		
克菌丹(Captan)	2.0	1.0
苯菌灵(Benomyl=Benlate)	3.0	2.0—3.0
代森锌(Zineb)	1.0	2.0
代森锰(Maneb)	1.0	2.0
代森锰锌(Marcozeb)	1.0	1.0

注：（1）挥发指数：1.0——表示蒸发损失小于0.1千克/公顷·年

2.0——表示蒸发损失为0.2—3.0千克/公顷·年

3.0——表示蒸发损失为3.5—6.5千克/公顷·年

4.0——表示蒸发损失为7—14千克/公顷·年或以上

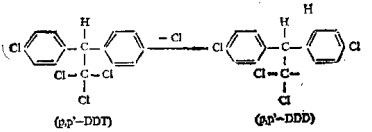
（2）淋滤指数表示年降雨量1500毫米，农药沿土壤剖面下渗的大约深度（厘米数）。

淋滤指数：1.0——表示10厘米

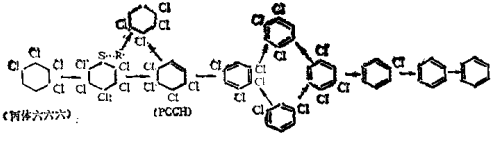
2.0——表示10—35厘米

3.0——表示35—50厘米

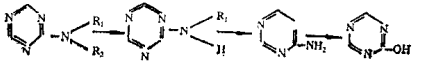
4.0——表示50厘米



又如林丹（即丙体六六六）经梭状芽孢杆菌和大肠杆菌作用，脱氯形成苯与一氯苯：

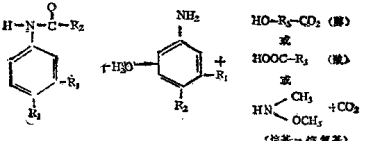


（2）脱烷基作用：烷基与氮、氧或硫原子相连的农药在微生物作用下常发生脱烷基作用，如微生物常作用于二烷基胺三氮苯的脱烷基过程如下：



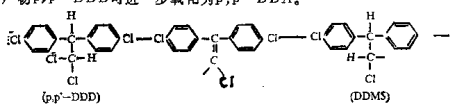
甲苯胺农药在土壤好气或嫌气微生物作用下也可发生脱烷基作用。

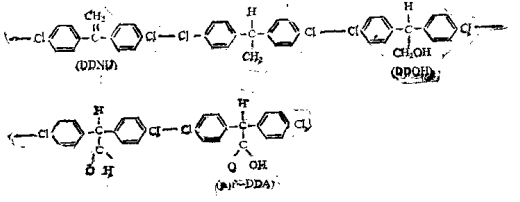
（3）水解作用：许多无机酸酯农药[如磷酸酯农药（对硫磷、马拉硫磷）]和苯酰氨类农药在微生物作用下，酰氨和酯键易发生水解作用。酰氨类农药在土壤中的水解过程如下：



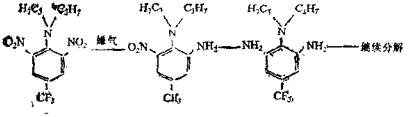
式中，R_1为H或Cl
R_2为H或Cl或Br或NO，
R_3为烷基或烷氧基或烷基烷氧基胺

（4）氧化作用：许多农药的降解属氧化反应，形成羰基、或过氧化物，如p,p'-DDT脱氯后的产物p,p'-DDD可进一步氧化为p,p'-DDA。

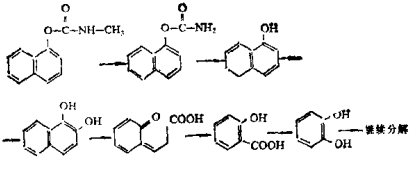




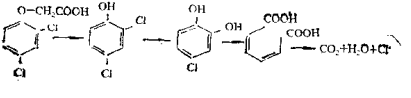
（5）还原作用：某些农药在嫌气条件下可发生还原作用，如氯乐灵在嫌气条件下，其中的硝基被还原为氨基：



（6）环破裂作用：土壤中的许多细菌和真菌能引起芳香环破裂，这是环状有机物在土壤中彻底降解的关键性步骤，如西维因（胺甲萘）降解时，其中的一个苯环破裂，最后形成苯儿酚：



再如2,4-D在无色杆菌作用下也发生苯环破裂

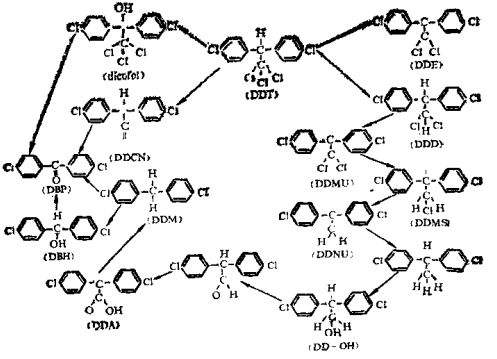


2，几种常用的代表性农药的降解过程

（1）有机氯农药：除硫丹和毒杀芬在土壤中是否能降解尚待查明外，其他有机氯农药

虽然均较难降解，但仍然是可以降解的。

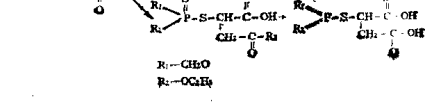
滴滴涕在嫌气条件下的降解速度大于好气条件下的降解速度。微生物能使DDT脱氯变为DDD，也能使DDT脱氯、脱氢变成DDE。DDE和DDD的进一步降解就很困难。据研究，有一种叫*Enterobacter aerogenes*的细菌还能使DDT通过一系列过程降解为DBP。最近研究表明，有一种氢极毛杆菌（*Hydrogenomanas* sp.）能使其中的一种中间产物DDM和DBP的环破裂形成P-氯苯乙酸。



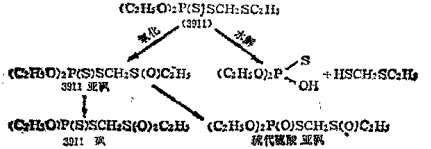
与滴滴涕相比，林丹（丙体六六六）比较易于降解，可经脱氯作用形成γ-五氯环己烯，也可在嫌气条件下转化为α，β，δ-666异构体，在积水土壤中完全迅速地降解。

其他有机氯农药，如艾氏剂、异艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、氯丹、七氯等是环境中最稳定的农药，但在土壤中可发生脱氯、水解、还原和羟基化作用形成环氧化物。七氯和艾氏剂的环氧化物（即环氧七氯）的毒性仍然很大。

（2）有机磷农药：有机磷农药远不如有机氯农药稳定，在土壤中很易降解，既能直接水解和氧化，也能被微生物分解，其降解速度随土壤温度、湿度和酸度增高而加快。如马拉硫磷在水中可以水解，也可在绿色木霉（*Trichoclerma viride*）作用下分解，反应过程如下：



又如3911农药可在土壤中氧化为亚砜或砜，亚砜和砜水解为烷基硫酯或芳香硫酯



同时，土壤中的荧光极毛杆菌(*Pseudomonos fluorscens*)和氧化硫细菌(*Thiobacillus Thiooxidans*)、有用圆酵母(*Torulopsis utilis*)，粉核小球藻(*Chlorella Pyrenoidosa*)也能引起3911的上述类似反应。

其他的有机磷农药，如对硫磷、甲基对硫磷和乙基对硫磷，能被枯草杆菌(*Bacillus subtilis*)降解，所含的硝基被还原为氨基。有些微生物能使对硫磷水解为P-硝基酚。杀螟松在土壤中同样发生硝基还原为氨基的作用。地亚农在土壤中经极毛杆菌、节杆细菌和链霉属的共同作用，发生水解，引起嘧啶环破裂。敌敌畏、敌百虫等也可被土壤微生物降解。

（3）氨基甲酸酯农药：此类农药在土壤中残留时间短，易被多种微生物分解，它们的降解过程大体如下：甲基氨基甲酸酯在苹果干腐病极毛杆菌与茄病镰刀菌、土霉霉、粉红酵霉及毛霉属、青霉属和根霉属的作用下发生降解，引起其中烷基或芳香基发生羟基化作用或整个分子水解。硫基氨基甲酸酯在土壤中的降解过程尚未完全弄清。据研究，可能是在微生物作用下引起烷基、胺键和酯键发生变化，可能是酯键水解形成硫醇、二氧化碳和烷胺，硫醇可转变为醇，并被继续氧化。二硫氨基甲酸酯农药在土壤中降解形成乙二胺、乙硫脲和CS_2等。其中乙硫脲是致癌物质，但很不稳定，易被化学作用、光化学作用和微生物作用彻底分解为SO_2、CO_2、H_2O等。

此外，苯酰胺类农药与苯氧羧酸类农药，因在我国生产和应用较少，对它们的降解过程不一一列举了。以上所述说明，每一种农药都有自己的分解过程。研究化学农药的降解过程是农业环境保护方面的一个十分重要的课题。

3. 农药在环境中的残留时间　由于各种农药的化学性质和分解难易不同，因此它们在土壤中的持续性是不相同的。对农药在土壤中的持续性常用两种概念表示：半衰期和残留期（又称长效期）。半衰期指施药后附着于土壤的农药因降解等原因含量减少一半所需要的时间。残留期指土壤中的农药因降解等原因含量减少75—100%所需要的时间。

许多学者对农药在土壤中的持续性进行了测定，多数结果认为，有机氯杀虫剂在土壤中残留期最长，一般都有数年之久；其次是均三氮苯类、取代脲类和苯氧乙酸类除草剂，残留期一般在数月至1年左右；有机磷杀虫剂和氨基甲酸酯类杀虫剂以及一般杀菌剂，残留时间一般只有几天或几周时间，在土壤中很少有积累。但也有少数的有机磷农药在土壤中的残留期较长，如二嗪皮的残留期可达数月之久。表10.6至表10.9是不同学者所测得和计算的不同农是不同药在土壤中的半衰期、残留期以及施药一年后的残留率。

各种农药在土壤中残留时间的长短，对环境保护工作与植物保护工作两者的意义是不同的。对于环境保护来说，希望各种农药的残留期愈短愈好，以免因残留期长造成环境的污染。

表10.6 各类农药在土壤中的半衰期

农药种类	半衰期（年）
含铅、砷、铜、汞的农药	10—30
滴滴涕等有机氯农药	2—4
三嗪类除草剂	1—2
2，4滴，2，4，5涕除草剂	0.1—0.4
有机磷农药	0.02—0.2

表10.7 有机磷杀虫剂在土壤中的半衰期

农药名称	半衰期（天）	农药名称	半衰期（天）
对硫磷(1605)	180	敌百虫	140
甲基对硫磷	45	乙拌磷	290
甲拌磷(3911)	2	甲基内吸磷	28
氯硫磷	36	乐果	122
敌敌畏	17	内吸磷(1059)	54

表10.8 有机氯农药在土壤中的残留率

农药名称	一年后的残留率(%)
滴滴涕	80
狄氏剂	75
林丹	60
艾氏剂	56
氯丹	55
七氯	45

表10.9 有机氯杀虫剂在土壤中的消长情况

农药名称	处理药量（磅/英亩）*	消灭95%所需年数
艾氏剂	1—3	1—6
氯丹	1—4	3—5
DDT	1—2.5	4—30
狄氏剂	1—3	5—25
七氯	1—3	3—5
林丹	1—2.5	3—10
碳氯特灵	0.25—1	2—7

* 1磅＝0.453 592 37千克，
1英亩＝4046.86米^2。

但是从植物保护的角度来说，如果残留期太短，就难以达到理想的杀虫、治病、灭草的要求，特别是用土壤作处理剂的农药，更是希望残留期要长一些，才能达到理想的效果。因此对于农药残留期的评价，要从防治污染和提高药效两方面来衡量，两者不能偏废。

土壤质地状况、有机质含量、酸碱度、水分含量、土壤微生物群落、耕作制度和作物类型等，对农药的残留性都有影响。关于这方面的研究，早期的工作多以旱地为对象。近年来对有机氯农药在水田中的分解特点及其残留性问题已有不少报道，有人指出，西体六六六在水田中分解速度很快，一个月以后在土壤中的残留量已经很少，特别是在高温浸水的条件下，分解速度更快。有的试验表明，在浸水条件下，DDT、六六六、七氯、艾氏剂、狄氏剂和DDD等六种杀虫剂及衍生物，除DDD外，它们的分解速度都要比在好气条件下快，特别是在添加绿肥的情况下，DDT的分解速度更快。可见有机氯农药在不同的土壤耕作条件

下持续性是不一样的。

三、 农药在植物体内的代谢和残留

（一）植物体对农药的吸收

农药进入植物体主要有两条途径：1）喷洒的农药附着于植物表面，经由植物表皮向植物组织内部渗透；2）残留于土壤中的农药被植物根系吸收。后一条途径是农药进入植物体的主要途径。

喷洒的农药最初以物理的方式附着于植物表面。附着量依植物的表面积和表面性质的不同而不同。粗糙多毛的叶片与果实比光滑的叶片和果实附着量大。小粒径的果实（如葡萄）比大粒径的果实（如苹果）附着量大（因前者的比表面大于后者）。蔷薇、菠菜、白菜等叶菜类，由于表面积大，农药的附着量很大。象杨梅这样的果实由于表面粗糙有毛，农药附着量也较大。同一种农药使用乳剂时比施用粉剂时在植物上的附着量大。

附着于植物体上的农药一部分向空中挥发散失，一部分被雨水冲刷流失，其中脂溶性的农药（如有机氯杀虫剂），由于能溶于植物表面的腊质层，故能经表皮渗入植物组织内。植物表面脂肪的性质和厚度对药剂渗入内部的量有很大影响。例如，施于桔子上的二嗪皮、乐果、马拉硫磷和对硫磷，在桔皮上的残留量为3.1—3.2ppm，而在桔叶中的残留量仅0.03—0.2ppm。

植物根系对农药的吸收与农药的特点和土壤性质有关。一般说来，植物根系能把分子量

表 10.10 由根吸收的农药在植物体内转移情况

农药名称	根吸收	能否转移至体内	转移后发现的化合物	
			原有化合物	代谢产物
艾氏剂	吸收	转移	有	有
狄氏剂	吸收	转移	有	可能
异狄氏剂	吸收	转移	有	有
异艾氏剂	吸收	可能转移	无	有
七氯	吸收	转移	有	有
环氧七氯	吸收	转移	有	不明
氯丹	吸收	不可能	不明	不明
硫丹	吸收	转移	有	不明
毒杀芬	可能吸收	不可能	不明	不明
六六六	吸收	转移	有	有
林丹	吸收	转移	有	有
滴滴涕	吸收	可能转移	可能	有
地亚农	吸收	转移	有	可能
乐果	吸收	可能	不明	可能
乙拌磷	吸收	转移	有	有
亚美特	吸收	转移	有	有
对硫磷	吸收	可能	可能	不明
代森氨	吸收	转移	有	有
铅	吸收	转移	有	—
砷	吸收	转移	有	—

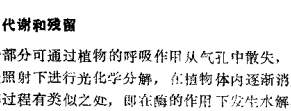
小于500的有机化合物吸收进去。如果分子量大于500，根系能否吸收，决定于这类化合物在水中的溶解度，溶解度愈大、极性愈大者愈容易为植物根系吸收，也愈易在植物体内转移。分子量大于500的非极性有机化合物只能被根表面吸收，不易进入组织内部。如DDT为非极性农药，在水中的溶解度又很小（1.2ppb），多附着于根表面。某一土壤中，DDT含量高于20ppm，可是在其上生长的大豆的叶片上DDT含量极微，接近于未检出。土壤有机质是影响植物根系吸收的重要因素，主要作用是腐殖质能增大非极性农药的溶解度，使其进入植物体的机率增多。粘土矿物妨碍植物根系对极性农药的吸收。

由于上述因素的影响，植物吸收各种农药的能力是不同的。如植物吸收有机氯农药的难易顺序是：丙体六六六>异狄氏剂>艾氏剂>七氯>氯丹>狄氏剂>毒杀芬>DDT。农药在植物体内的转移情况也不一样（表10.10）。不同植物对或变种对同一种农药的吸收和转移也是有差别的。如下面几种作物对艾氏剂和七氯吸收能力的大小顺序为：花生>大豆>燕麦>玉米。蔬菜类对农药的吸收能力顺序是：根菜类>叶菜类>果菜类。农药被吸收后在植物体内分布的顺序是：根>茎>叶>果。

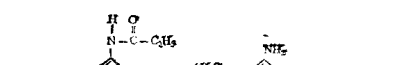
（二）农药在植物体内的代谢和残留

进入植物体内的农药，一部分可通过植物的呼吸作用从气孔中散失，一部分在酶的作用下分解代谢，一部分在紫外光照射下进行光化学分解，在植物体内逐渐消失。农药在植物体内的分解代谢与土壤中的降解过程有类似之处，即在酶的作用下发生水解、氧化（羟基化作用，β-氧化作用，环氧化作用等）、还原、脱烷基、脱氯、脱氢等作用及芳香环的破坏作用与缀合作用等。兹举几例说明如下：

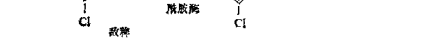
敌稗在水稻中发生水解作用：



有机磷农药在植物体内可发生氧化作用，彻底分解为无机化合物，如稻瘟光在水稻中氧化最后可形成磷酸：



异稻瘟净发生类似反应：



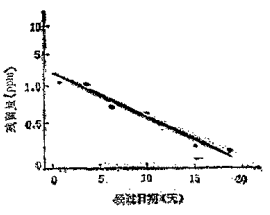


图10.4 葡萄果实中对硫磷残留量

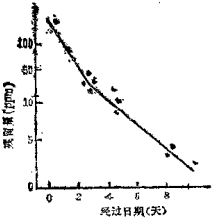


图10.5 油菜的对硫磷残留量

有机氯农药在植物体内的代谢没有上述反应彻底。如艾氏剂经环氧化作用成为狄氏剂。此外，如百草枯或杀草快在植物体内可发生还原作用。2,4-D可发生脱羧作用，苯脲和均三氮苯可发生脱烷基作用等。

总之，农药在植物体内的代谢有几种情况：一类如有机磷农药，在植物体内能彻底分解，所以在植物体内的残留量低，残留期短。另一类如有机氯农药，代谢的结果形成与其结构类似的代谢产物，与植物体内的有机物相缀合，残留在植物体内。也有农药代谢结果介于上述两者之间。

植物体内农药量的减少过程与施药后经过的日数呈负指数函数关系。假如以农药残留量的对数为纵坐标，施药后经过的日数为横坐标，则可得一直线。在农药残留研究中常以半衰期作指标（指植物吸收的农药量在体内减少到一半所需的时间）。计算半衰期应以同一地区同一耕作条件下同一品种的作物为依据。在多数情况下农药在植物体内的半衰期是不变的（如图10.4）。在有些情况下曲线上有一转折处（图10.5）：斜率大的线段代表附着农药通过物理方式减少的部分，斜率小的线段代表侵入腊质层的农药通过蒸发和代谢分解而散失的部分。在大多数情况下，施在果实上的农药，侵入果皮中的残留量都随时间呈负指数函数而减少。但内吸传导型农药和由根吸收的农药，残留规律则有所不同。图10.6表示桃子的甲基内吸磷残留试验结果。残留物甲基内吸磷的氧化物，在果皮中随时间呈负指数函数减少，在果肉中，第一天至第八天增多，以后逐渐减少。

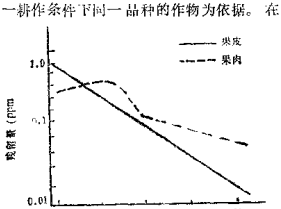


图 10.6 桃子的甲基内吸磷残留量

表 10.11 不同的农药在不同作物中的半衰期

农药	作物	半衰期(天)	农药	作物	半衰期(天)
DDT	柑桔(果)	50—58	谷硫磷	苜蓿	2
	桃(叶)	14—18	1605	柑桔(果)	61—78
	桃(果)	8—11		桃(果)	3—7
	三叶草	10—15		蔷柑	3—7
	苜蓿	5—7		苹果(果)	3—6
	莴苣	2—5		梨(果)	2
丙体六六六	苜蓿	4—6		苜蓿	2
				莴苣	1—3
狄氏剂	柑桔(果)	44—80	草硫磷	桃(果)	8—10
	桃(叶)	6—7			
	苹果(叶)	5—6		苹果(叶)	4—6
马拉硫磷	柑桔(果)	17—32			
	桃(果)	4—6			
	莴苣	4—6	三硫磷	柠檬(果)	22
	苹果(果)	2—5			
	圆苞	1—2		蜜柑(果)	40—43
	小麦(贮藏)	150—190			

表 10.12 农作物中农药残留物与残留量

农药	施用量	最后施药至收获(天数)	作物	残留物	残留量(ppm)
阿尔丁卡尔布	115.4克/树	143	苹果	亚砜	0.83(1970)
				砜	0.14
	1.6克/米²	48	葡萄	阿尔丁卡尔布	4.00(1969)
	40.0克/树	100	桔皮	亚砜	12.75(1969)
				砜	2.27
			桔肉	亚砜	2.63
				砜	0.53
	2.24千克/公顷*	126	甜菜叶	亚砜	0.58(1970)
				砜	0.86
艾氏剂	10克/100克(处理种子)	—	胡萝卜	艾氏剂	0.41(1970)
谷硫磷	1.12千克/公顷	14	高粱	—	0.99(1968)
	3.0毫升/树	12	苹果	—	0.75(1970)
甘汞	3.6克/10米²	84	甘兰	汞	1.6(1967)
磺映磷	1.12千克/公顷	21	紫苜蓿	3—OH	1.26(1969)
杀螟威	5.6千克/公顷	50	胡萝卜	—	0.40
苹瓜枯	2.24千克/公顷	84	紫苜蓿	—	6.00(1969)

续 表

农 药	施用量	最后施药至收获（天数）	作 物	残留物	残留量(ppm)
DDT	1.12千克/公顷	24	雁荷草	DDT	4.21(1970)
			雁荷油	DDT	1.54
	4.48千克/公顷	8	烟 草	—	128.70(1967)
	2.24千克/公顷	90	烟 草	P,P'-DDE	0.09(1969)
				P,P' DDT	0.18
			大 豆	P,P'-DDT	0.29
				P,P'-DDT	0.08
				P,P'-DDT	0.48
地亚农	2.24千克/公顷	15	甘 兰	—	1.60(1970)
	60克/树	62	橄榄油	—	0.80(1969)
	12.32千克/公顷	70	胡萝卜	—	0.30(1968)
狄氏剂	1.01千克/公顷	70	花生枝叶	—	0.13(1970)
		112	花 生	—	1.27
		112	花生壳	—	3.97
乐 果	1.12千克/公顷	70	牧 草		0.56(1966)
	同 上	14	高 粱		0.64(1966)
乙拌磷	2.24千克/公顷	49	菠 菜	—	0.27(1968)
	1.68千克/公顷	77	马铃薯	—	0.29(1967)
异狄氏剂	1.41千克/公顷	31	烟 草	—	2.10(1969)
硫 丹	2.24千克/公顷	8	烟 草	硫酸盐	33.10(1967)
	8毫升/树	54	橘 柑 果	硫酸盐	1.31
非硫酸	6.7千克/公顷	56	胡萝卜	—	0.36(1970)
非诺弗斯	2.2千克/公顷	苗	胡萝卜	—	0.37(1970)
七 氯	3.36千克/公顷	174	大豆油	环氧化物	0.38(1969)
	6.72千克/公顷	174	大豆油	环氧化物	0.81(1969)
林 丹	90千克/种子	28	萝 卜	—	0.80(1967)
		51	芜 青	—	0.50(1967)
乙基对硫磷	0.56千克/公顷	15	紫苜蓿	—	2.61(1969)
甲基对硫磷	0.56千克/公顷	15	紫苜蓿	—	0.60
普里克亚	30克/棵树	28	苹 果	锡	0.29(1970)
			梨	锡	0.07
杀鼠威	2.24千克/公顷	86	马铃薯	—	0.18(1969)
	2.86千克/公顷	55	甜菜叶	—	0.43
硫连氮	6.72千克/公顷	56	胡萝卜	—	0.35(1970)
三氯酸	20克/千克种子	47	萝 卜	—	0.55(1970)
	9克/122米²	100	胡萝卜	—	0.82

• 一公顷等于10000平方米，等于15亩。

四、 农药对动物的危害及其在动物体内的代谢与浓集

农药对植物的影响主要是积极的影响：保护植物免受病害、虫害、草害。农药对植物的不良影响在于植物体内有一定的残留性。而农药对动物的影响远较对植物的影响复杂。农药在杀菌、灭害虫以及保护鱼类和牲畜的健康方面起很大的作用，但同时对某些益虫、鱼类、鸟禽和家畜也有毒害甚至致死作用。农药还通过水生和陆生食物链在生物体内逐级浓集，构成对人体健康的威胁。农药在动物体内也有代谢解毒作用，如果这种作用发生在害虫体内，则使害虫产生抗药性。

1. 农药对动物的影响

（1）对微生物和无脊椎动物的影响：据研究，农药对土壤中的硝化细菌、根瘤菌和根际微生物的影响较大。如敌草隆和普罗帕尼尔的降解产物对亚硝化细菌和硝化细菌有抑制作用。苯氧羧基类除草剂和有机氯杀虫剂对根瘤菌尚未发现有直接的影响，但可通过影响寄生植物而抑制固氮菌的生长和活动。杀菌剂氯化苦（三氯硝基甲烷）、棉隆和滴-滴混剂对豌豆的根瘤菌有抑制作用，使根瘤大大减少。有机磷农药，如地亚农能使土壤根际微生物数目减初大大减少，以后增多，还使微生物种类组成发生变化，由球菌和杆菌占优势，转而使链霉菌大大增加。

农药影响无脊椎动物的数量和种类，如每亩施0.3—0.6千克除草剂西玛津时，使土壤中的无椎脊动物的数目减少33—50%，一些捕食蜱、蚯蚓、双翅目、鞘翅目幼虫等也受到影响，甚至在施西玛津3至4个月后，土壤中的这些生物数目与未施药的仍有明显的差别。

（2）对鱼类的影响：农药对鱼类的毒害作用，以有机氯农药中的狄氏剂的毒性最大，毒杀芬次之，六六六毒性较小（表10.13）。正由于六六六的毒性相对较低，我国水产部门常用六六六来防治鱼虱、水蜈蚣、剑水蚤等虫害。在1吨水内放1克6%可湿性六六六，对鱼无毒，若浓度过大则有毒害作用。

虾、蟹、蛤、牡蛎等对DDT较敏感，例如DDT对牡蛎和虾的半致死浓度分别为0.007ppm与0.01ppm．对蟹的致死浓度为0.001ppm。因此，在水域附近大量使用DDT很可能引起渔业减产。此外，马拉硫磷对鱼体中的胆碱脂酶有抑制作用（表10.14）。

表 10.13 几种有机氯农药对鱼的毒性

农药	半致死浓度 96小时(ppm)	达半致死浓度时每亩所用农药克数(假定水深1米)
异狄氏剂	0.000 6	13.5
毒杀芬	0.003 5	36.0
狄氏剂	0.007 9	18.9
艾氏剂	0.013 0	29.7
DDT	0.016 0	35.1
七氯	0.019 0	43.2
氯丹	0.022 0	48.6
甲氧DDT	0.062 0	137.7
灭丹	0.077 0	170.1
六六六	0.790 0	1726.0

表 10.14 农药对鱼体中胆碱脂酶的影响

鱼 类	农 药	浓 度（毫克/升）	接触时间	对胆碱脂酶的抑制(%)
鱼	对硫磷	0.1	7小时	85
金 鱼	对硫磷	0.1	7小时	75
大鳞赤鱼	对硫磷	0.1	7小时	15
Lepomis pallidus	对硫磷	0.001	15天	30
Lepomis pallidus	马拉硫磷	0.001	15天	80
Lepomis pallidus	Guthion	0.001	15天	10

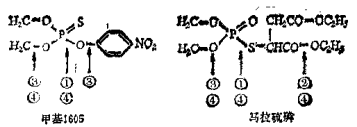
（3）对鸟类的影响：农药对鸟类的影响主要是引起鸟类死亡和使卵壳变薄。如用艾氏剂、狄氏剂、1605等农药拌种，及喷洒大量DDT都能产生鸟类死亡。美国在旧金山附近的明湖，为防治湖中的蚋，曾在1949、1954、1957三年分别喷洒大量DDT，结果发现大批水鸟不回湖产卵，并且陆续发现有鸟死亡。又如1960年美国在克拉玛斯盆地用毒杀芬防治地下害虫，短期内就发现307只鸟死亡，死亡最多的是白鹈鹕及美国白鹭。解剖发现，在白鹈鹕的肝与肾内分别含毒杀芬2.9ppm、23.4ppm，美国白鹭肝脏内含毒杀芬为50.2ppm。

DDT等还可使鸟类卵壳变薄，以致影响孵化率。DDT对鸟类卵壳的影响还因鸟的种类不同而有所区别，据调查，对野鸭、游隼的卵壳有显著影响，而对野雉、鹌鹑的卵壳无不良影响。

（4）对野生哺乳动物的影响：一般说来，农药对野兽的污染不象对鱼类及飞禽那样严重，但也造成了威胁。如在英国，1959—1960年冬季，在用有机氯拌种的地区，发现狐狸尸体1 300头以上，尸体经解剖，未发现任何病症，只发现体内有高浓度的有机氯杀虫剂，可能是由于捕食了啄食拌种的飞禽所致。

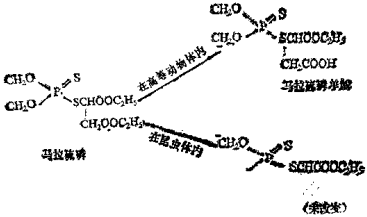
总之，农药对动物的影响很大，可归纳为：影响群体数目、种类组成，改变动物的栖居地和动物的正常习性，刺激或抑制动物生长（如狄氏剂抑制鹿的生长），增加或减少动物繁殖能力，改变食物营养组成等。

2. 农药在动物体内的代谢作用　进入动物体内的农药，在酶的作用下分解。人们早就发现，昆虫体内的脱氯氢化酶可使昆虫体内的DDT迅速分解为DDE。除脱氯氢化酶外，目前还发现多功能氧化酶、羧酸脂酶、RSH-S-转移酶都可使农药分解。下列图式表示几种酶对有机磷农药的分解作用。



①磷酸脂酶 ②羧酸脂酶 ③GSH－S－转移酶
④多功能氧化酶；↓指示作用部位。

图式表明，多功能氧化酶对农药结构的作用部位最多。这些酶在高等动物肝内和低等动物体内都有，是重要的解毒酶，但据说在初生婴儿体内及鱼体内没有这种酶，或者较少。蝇虫体内没有多功能氧化酶，一般昆虫体内没有羧酸脂酶。马拉硫磷在高等动物体内能很快分解为马拉硫磷单酸，而在昆虫体内不易分解，如下列图式所示：



鱼体内含有偶氮还原酶和硝基还原酶，能引起含偶氮基或硝基的农药发生还原作用。太阳鱼和北美大头鱼体内的反胆碱脂酶可使对硫磷的4-硝基还原。鱼体内的另外一些酶，能使其他一些农药发生代谢作用。

总之，农药在动物体内代谢的结果，有的彻底分解成为无毒的，有的代谢产物仍有一定毒性，或者毒性更大，它们可以与动物体内的葡萄糖酸、甘氨酸、脂肪等结合残留在体内，或随排泄物排出体外。

3. 农药通过食物链的浓集作用　已经查明，残留性高的有机氯农药可通过食物链浓集，有机氯农药在水中的溶解度虽然很低，但是通过水→水草→浮游植物→浮游动物→小鱼→肉食性鱼的食物链系统，成千万倍地在鱼体内浓集起来。以美国旧金山北部的明湖为例，在那里，由于曾一度大量使用DDT防治湖内的蚊蚋，几百种鱼都含有较高量的DDT。据调查，一个时期内，明湖湖水DDT含量为0.02ppm，而浮游生物DDT含量却为5.3ppm，为水中含量的265倍，小鱼吃绿藻，大鱼又吃小鱼，最后使某些鱼体内的DDT含量高达44—2500ppm，这是一个较突出的例子。一般情况下，有机氯农药在鱼体内的浓集量为水的5—40 000倍（表10.15）。上述浓缩倍数之所以差别很大，这是因为生物对农药的逐渐浓缩作用并不遵循一个简单的规律，而是受到多种因素的影响：（1）鱼取食于浮游生物，浮游生物体内农药的积蓄量当然影响鱼体内的含量。但同时，鱼在水中进行呼吸，有大量的水通过鳃，水中的农药也就通过鱼鳃进入鱼体内。有人把杜父鱼放在含有0.5×10^{-6}ppm的狄氏剂的水槽内三周，并用没有污染的颤蚓喂它，另外把一部分鱼放在清水内用污染的颤蚓喂养，结果鱼体内狄氏剂的浓集量都在8ppm左右；（2）农药在鱼体内的浓集量与鱼的食性有关，肉食性的比草食性的要高，虫食性的介乎两者之间；（3）与代谢速度及排泄速度有关系，有人曾用含狄氏剂的蚯蚓喂*Turdus ericetorum*鸟，42天后，这些鸟类的狄氏剂含量仍较蚯蚓为低。加拿大环境质量研究机构曾用含同量DDT的食物分别喂鸽、海鸥及大鼠，经过一定时间后测定其体内的DDT残留量：鸽为喂食量的75—90%，海鸥为30%，大鼠仅10%。原因是，鸽对DDT的代谢速度慢，而且脂肪含量高，容易积存；海鸥对DDT的代谢也不快，但脂肪少，不容易留存；大鼠代谢及排泄速度快，因而留存的DDT少。脊椎动物肝脏

表 10.15 鱼类对有机氯农药的浓集情况

鱼 类	杀虫剂	水中含量 (ppb)	鱼中含量 (ppm)	浓缩倍数
大马哈鱼	DDT	20.0	4.15	207
大马哈鱼	毒杀芬	0.41	7.72	18829
鲑 鱼	艾氏剂+狄氏剂	0.044	0.07	1590
史氏鲟	异狄氏剂	0.015	0.15	10000
针 鱼	DDT	0.1	0.4	40000
石斑鱼	DDT	5.8	0.029	5
石斑鱼	氯丹	5.6	0.008	4.7
石斑鱼	异狄氏剂	10.5	0.05	200
石斑鱼(内脏)	总六六六	0.21	0.375	1285
石斑鱼(肌肉)	总六六六	0.21	0.131	627
石斑鱼(内脏)	P,P'-DDE	0.024	0.304	12667
石斑鱼(肌肉)	P,P'-DDE	0.024	0.184	7667
鲫 鱼(内脏)	总六六六	1.61	3.24	2010
鲫 鱼(肌肉)	总六六六	1.61	0.669	415
鲫 鱼(内脏)	P,P'-DDT	0.026	0.291	11192
鲫 鱼(肌肉)	P,P'-DDT	0.026	0.155	5962
竹荚鱼(内脏)	总六六六	0.122	0.055	450
竹荚鱼(肌肉)	总六六六	0.12.	0.027	221
鲈鱼(内脏)	总六六六	0.065	0.110	1700
鲈鱼(肌肉)	总六六六	0.065	0.053	815
蛤 子	总六六六	0.065	0.013	200

内的微粒体酶是代谢药物的主要酶系。有人发现，鱼的肝脏内没有这类酶，因而容易累积农药。

五、农药在人体内的积累和对健康的危害

1. 农药由食物进入人体 由于农药的大量施用，广泛地污染了环境和农畜产品。目前世界上很多食物中都含有农药残毒。美国的各类食物中农药的检出率达50%，其中25%超过0.1ppm，5%超过0.5ppm。1964—1965年，美国曾分析了216种食物，有机氯农药残毒很普遍，其中39%含DDT（最高为0.8ppm），21%含狄氏剂（最高为0.14ppm），17%含丙体六六六（最高为0.2ppm）。1967—1970年，美国的一些食物中有机氯农药的残留量有所下降（检出率由69.8%降为67.3%），而有机磷农药则上升（由16.5%增至26.9%）。有机氯农药是脂溶性的，在含脂肪类的肉类、乳类和蛋白中残留量较高。表10.16至表10.17列举稻米和水果中残留农药的分布；表10.18至表10.19分别列举英、美、日等国牛肉、水果、蔬菜及奶品中各类农药的残留量。

进入人体的农药99%左右是由食物摄入的（其余的通过饮水与呼吸）。美国人平均每人每年食入农药35.4毫克（1967—1969年），日本人为35毫克。

农药进入人体后，在各种酶的作用下发生一系列变化，大多数毒性消失或降低，也有的加强，其变化过程大致分为两个阶段：第一阶段为水解、氧化、还原、羟基化、芳香环断裂等；第二阶段代谢产物与葡萄糖醛或甘氨酸相结合，有的排出体外，有的在体内积聚。一般来说，有机氯在体内代谢速度慢，积累时间长。有机磷农药代谢较快，积累时间短。据有关

表 10.16 糙米中残留农药的分布（在各部位所占%）

农药	糠中	白米中	农药	糠中	白米中
P,P'-DDT	70	30	倍硫磷	94	6
林丹	40	60	BPMC	80	20
马拉松	87	13	害扑威	80	20
伊皮恩	80	20	醋酸苯汞	40	60
乙拌磷	65	35	CPA	40	60

表 10.17 水果中残留农药的分布（在各部位所占%）

农药	品种	果皮中	果肉中
P,P'-DDT	苹果	97	3
西维因	苹果	22	78
敌菌丹	苹果	97	3
倍硫磷	桃子	70	30
异狄氏剂	柿子	96	4
乐果	柑桔	85	15
杀螨桥	葡萄	98	2

表 10.18 牛肉中农药残留量

国家	年度	样品数	丙体六六六 (ppm)	总六六六 (ppm)	总DDT (ppm)	狄氏剂 (ppm)
日本	1965	3	5.55	8.86	0.46	0.05
	1969	10	8.22	13.68	0.55	0.25
	1971	10	4.32	8.00	0.34	0.05
	1972	6	0.92	1.17	0.83	0.04
英国	1968	34	/	0.04	0.03	0.03

表 10.19 美国水果、蔬菜、粮食与奶品中DDT残留量

食物	代表样品(ppm)	全部样品(ppm)
水果	0.02—0.25(0.10)	0.006—0.010(0.010)
粮食	<0.005—0.04(0.02)	0.003—0.008(0.005)
叶菜	0.08—0.15(0.14)	0.006—0.016(0.012)
根菜	0.03—0.04(0.04)	<0.001—0.007(0.003)
奶品	0.01—0.04(0.03)	0.017—0.037(0.023)

资料，有机氯在人体内的残留是相当普遍的（表10.22至表10.23），多集中于脂肪中，如DDT在血液、大脑皮质、肝脏和脂肪组织中的比例为1:43:30:300，狄氏剂为1:5:30:150。特别值得指出的是人乳中也有农药残毒（表10.24）。

表10.20 英、美、日人民每天食入的残留农药量（微克/千克体重•天）

农药	每日可承受量（世界卫生组织）	英 1966—1967	美 1968	日 1971
丙体六六六	12.5	0.09	0.04	0.10
总六六六	—	0.24	0.08	1.34
乙体六六六	50(日本生育)	0.07	—	0.39
DDT	55	0.63	0.64	0.46
狄氏剂	0.1	0.09	0.06	0.10

表 10.21 1965—1970年美国食物中农药检出率与每日进入人体的量

农药	食物中的检出率(%)	每日进入人体量(毫克)
DDT	37.3—55.6	0.015—0.041
DDE	31.1—50.6	0.010—0.028
TDE	19.4—32.8	0.004—0.018
狄氏剂	15.3—31.3	0.004—0.007
林丹	10.6—15.8	0.001—0.005
七氯环氧化物	8.0—13.4	0.001—0.003
六六六	6.0—13.1	0.001—0.003
马拉硫磷	1.9—11.1	0.003—0.013
西维因	未检出至7.4	未检出至0.15
艾氏剂	0.8—5.6	<0.0005—0.002
2,4-D	0.3—4.2	<0.0005—0.005
地亚农	0.3—5.8	<0.0005—0.001
三氯杀螨醇	0.5—5.6	0.003—0.010
五氯苯胺	未检出至3.3	未检出至0.006
异狄氏剂	1.3—3.3	<0.0005—0.001
甲氧氯	未检出—1.9	未检出—0.001
七氯	未检出—1.9	未检出—7
芥塔氯	未检出—3.6	未检出—0.002
倍查	未检出—1.3	未检出—0.004
对硫磷	0.6—5.0	<0.0005—0.001
硫丹	0.3—5.3	<0.0005—0.001
乙硫磷	0.3—4.4	<0.0005—0.004

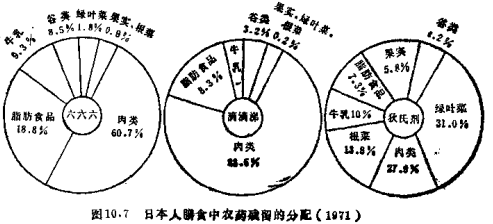


图10.7 日本人膳食中农药残留的分配（1971）

表10.22 一些国家人体血液中有机氯农药含量（ppb）

国家	年份	样品数	血的类别	P,P'-DDT	P,P'-DDE	P,P'-DDD	总DDT	六六六	狄氏剂	七氯或环氧化物
英国：										
一般居民	1964	14	全血	—	—	—	13.0	—	1.4	
职业人员	1954	138	全血	—	—	—	—	—	46.5	
美国：										
一般居民(男)	1965	10	全血	4.8	11.4	—	19.3	3.1	1.4	0.8
一般居民(男)	1965	10	血浆	13.2	25.7	—	41.5	3.4	1.9	1.1
一般居民(女)	1965	10	血清	9.3	15.2	—	26.0	4.2	1.3	0.8
DDT制造者	1965	55	血清	214.0	224.0	90.3	566.5	4.7	5.9	1.3
一般居民(男)	1976	10	血浆	26.3	25.7	8.3	59.3	5.7	2.8	
一般居民(女)	1967	10	血浆	8.6	13.5	1.7	25.8	0.8	0.9	
美国爱达荷州										
一般居民	1967	100	血清	4.7	22.0	0.2	26.9	—	0.5	
美国加利福尼亚州：										
一般居民	1969	18	血清	12.0	35.0	—	51.0	—	—	
职业者	1969	24	血清	573.0	566.0	97.0	1359.0	—	—	

表10.23 各国人体脂肪组织中滴滴涕及其代谢产物含量（ppm）

国家	测定年份	样品数	分析方法	DDT	DDE	总DDT	DDE占DDT%
英	1965—1967	248	气相色谱	0.7	2.2	3.0	74
法	1961	10	比色	1.7	3.5	5.2	67
比利时	—	20	气相色谱	1.2	2.1	3.3	64
荷兰	—	11	气相色谱	0.3	1.8	2.2	86
丹麦	1965	18	气相色谱	0.8	2.7	3.3	82
联邦德国	1958—1959	60	比色	1.0	1.3	2.3	57
民主德国	1956—1957	100	气相色谱	3.7	9.4	13.1	71
捷克	1963—1964	229	比色	3.5	4.1	8.6	43
波兰	1965	72	比色	—	—	13.4	—
匈牙利	1960	48	比色	5.7	6.0	12.4	48
意大利	1966	22	气相色谱和薄层色谱	4.8	10.8	15.4	98
西班牙	1966	44	—	6.5	9.2	15.7	59
印度	1964	67	比色	15.0	10.0	26.0	39
新西兰	1966	52	气相色谱	1.6	4.2	5.8	72
加拿大	1966	47	气相色谱	1.0	2.9	4.3	67
澳大利亚	1965—1966	46	比色	3.6	6.6	10.2	64
美国：北部白人	1968	2835		—	3.3	4.8	68
北部黑人	1968	291		—	5.3	7.9	67
南部白人	1968	1476		—	6.8	9.2	71
南部黑人	1968	588		—	9.8	14.4	68
日本：高知	1969—1970			0.14	4.67	6.92	68
爱知	1970			0.01	12.62	17.16	74
新泻	1970—1971			0.18	2.97	4.99	60
东京	1971			0.11	2.53	3.60	70
京都	1971			—	7.50	9.80	76

表10.24 一些国家人乳中残留的农药量（ppm）

国家	测定年份	样品数	乙体六六六	仓六六六	总DDT	狄氏剂
美国	1964	19	—	0.013	0.128	0.006
美国	1968	5	—	0.008	0.063	0.007
联邦德国	1970	43	0.018	—	0.112	—
瑞典	1970	22	—	—	0.108	—
日本	1971	454	0.120	0.126	0.081	0.004

2. 化学农药对人体健康的影响　化学农药会引起毒性中毒。如果人大量食进DDT，影响中枢神经，以致痉挛而死。对一些误食或服DDT自杀者的尸体解剖发现，死者肝脏严重坏死，肾脏及其他器官也受到损害。由于农药的广泛使用和污染环境、食品，容易造成急性中毒。但目前广泛引起人们注意的是农药的致癌与致畸问题。

（1）致癌问题：近几年来通过动物（大白鼠）实验，发现有十几种农药有致癌的可能性，它们是DDT、艾氏剂、狄氏剂、甲体六六六、灭蚁灵，杀螨特、乙酰杀螨醇、冰片基氯、七氯、杀虫强、燕麦敌、五氯硝基苯、双氯乙基醚、烃基乙肼、代森锰、代森锌、双（2-羟乙基）二硫代基甲酸甲盐及乙基硫酸脂等18种农药。这些农药有些对动物有直接致癌作用，如艾氏剂、狄氏剂；有些因含有杂质，如代森锰与代森锌内含有乙撑硫脲而有致癌作用。

但这些农药对人体是否有致癌作用，看法很不一致。例如，早在1947年，即有人用DDT喂老鼠（食物中含100ppmDDT），18个月后发现肝内有肿瘤，从而人们怀疑DDT可能引起人类的癌症。但在1963年，又有人重复前一项试验，没有引起肝肿瘤现象；再用猴子作同样实验，也没有发现肝肿瘤现象。世界卫生组织认为，20年来为了防治疟疾，训练了20万名左右的技术人员，同时在6—10亿居民中经常喷洒DDT，没有发现癌症发病率增加。DDT工厂的工人经常接触DDT，也未发现癌症发病率增加。所以世界卫生组织与美国医药学会都认为DDT引起人类癌症缺乏证据。

关于六六六的致癌问题，曾有人用工业六六六对小白鼠做试验，用药量为660ppm，24周后发现有肝肿瘤。1972年有人用六六六的四种异构体分别做实验，仅发现甲体六六六致癌（用药量250—500ppm），产生0.3—2.0厘米直径的黄色瘤。同年还有人发现甲体六六六对小白鼠引起肝肿瘤现象。

（2）致畸问题：过去曾有不少报告指出，怀孕的动物或受精的鸡胚过量接触某些农药后，后代发生畸形，这些农药包括西维因、狄氏剂、氯丹、开蓬、克菌丹、灭菌丹、福美双、杀虫快、百草枯、保棉磷、对硫磷、地亚农、百治磷、三硫磷、苯硫磷、有机汞及2，4，5-T等。这些均为动物试验结果，并非常见现象，但在农药污染严重的湖泊中曾发现鱼类椎骨变形现象。

帝国主义在侵略战争中曾大量使用2，4，5-T等作为化学武器，不但毁坏了大批森林与庄稼，而且使妇女过量接触后引起怪胎，激起了世界人民的公愤。2，4，5-T的致畸作用，经用大白鼠试验认为，主要是由于2，4，5-T内含有二噁英类。因此，不少国家禁止在住宅区、水域附近及水田中使用2，4，5-T，并禁止妇女操作。据实验，2，4，5-T内二噁英含量在1ppm以下时就没有致畸的危险。美国已改进此产品，二噁英类含量已降至0.1ppm以

下，并在1975年后允许使用改进后的产品。

致癌与致畸的原因，一般认为与细胞内的染色体有关。如果农药影响细胞染色体，引起细胞的恶性分裂，就有引起肿瘤的可能性，当其影响到生殖细胞时就会发生怪胎等现象。化学农药对植物细胞的影响早有人发现，如林丹常使植物根端细胞的染色体畸变、断裂和有丝分裂反常。敌敌畏能使洋葱细胞内染色体断裂，产生一些不正常的生长现象。绝大多数化学农药都是生物活性物质，如果影响到细胞染色体内脱氧核糖核酸（DNA），就可能引起遗传变异、致畸、致癌等不良后果。被怀疑对DNA有影响的农药达近百种，其中有一些是根据它们的结构推测的，并不是实验结果，还有一些是经过动物实验证明的，但投食量均很大。在目前污染情况下，农药对人体的致畸、致癌作用尚缺乏实例证明。

参 考 文 献

[1] 周原惠等，1977：农药和环境．环境科学情报资料，第1期，全国环境保护科技情报网。

[2] 周原惠等，1977，农药残留研究概况：环境科学情报资料，第1期，全国环境保护科技情报网。

[3] 周原惠等，1977，杀虫剂毒理研究现状及发展趋势，环境科学情报资料，第1期，全国环境保护科技情报网。

[4] 潘坤元，1977，关于农药环境毒理的研究问题，环境科学情报资料，第1期，全国环境保护科技情报网。

[5] 陈静生等，1981，环境污染与保护简明原理，商务印书馆。

[6] Haque, R.和N.Ash, 1979, 环境中影响各种物质行为的因素，地理环境污染与保护译文集，第7集，科学技术文献出版社。

[7] Pionke, H.B.和G.Chesters,1977，杀虫剂-沉积物-水的相互作用：地理环境污染与保护译文集，第6集，科学技术文献出版社。

[8] W.E.韦斯特莱克和F.A.贡特纳尔，1974，农药在环境中的出现和进入方式，地理环境污染与保护 译文集，第2集，科学技术文献出版社。

[9] 松岛悟策，1974，农药污染环境残留于食品及人体内问题，地理环境污染与保护译文集，第3集，科学技术文献出版社。

[10] *Report of Secretary's Commission on Pesticides and Their Relationship to Environmental Health*, Part1 and 2, U.S.Department of Health, Education, and Welware, 1969.

[11] Louis J.Thibodeaux, *Chemodynamics, Environmental Movement of Chemicals in air, Water, and Soil*, 1979。

第11章　酚、氰在环境中的迁移转化作用和影响

一、酚类化合物

芳烃的氢原子为羟基所取代，并且羟基直接连在苯环上的化合物称为酚。酚的种类很多。由于羟基取代芳环上的氢原子数目不同而分为一元酚、二元酚、三元酚等。两个或两个以上羟基的酚统称为多元酚。沸点低于230℃时称为挥发酚，如一元酚。沸点在230℃以上的称为不挥发酚，如多元酚。目前在环境保护上引起重视的主要是挥发性的一元酚，尤其是苯酚和甲酚。

环境中的酚污染物主要来源于工业企业排放的含酚废水。排放含酚废水的主要工业企业有：煤气与炼焦工业的煤气厂、焦化厂、煤炼油厂；冶金、机械、玻璃制造、陶瓷等工业的煤气发生站；石油工业中的炼油厂、页岩干馏厂、石油化工厂、木材纤维厂、林产化工厂；化学工业与有机合成工业中用苯酚或其他酚类化合物作原料或合成酚的各种企业：树脂、塑料、合成纤维、染料、医药、香料、农药、除草剂、炸药、油漆、消毒剂、化学试剂、油脂化工等工厂。

除酚污染物外，自然界的植物与土壤中还含有丰富的各类天然酚化合物。

（一）酚化合物在地表水体中的净化作用

环境中所有的天然有机化合物与大部分人工合成的有机化合物都可以通过一系列复杂的氧化阶段而转化为简单的无机化合物（H_2O和CO_2）。来自动植物残体的天然酚化合物与来自炼焦、煤气发生、炼油、合成化学工业及其他污染源的酚化合物都是可被天然分解的有机物，其中挥发酚是易被分解的有机物。下面我们概略地介绍酚化合物在地表水体中的净化过程。

1. 酚的生物化学氧化　在天然水体条件下，酚类化合物的分解主要是靠生物化学氧化。在自然界中存在着分解酚的微生物。这类微生物对酚的分解作用是含酚废水生化处理方法的基础。

酚的生物化学氧化经历复杂的阶段，生成一系列中间产物。B.梅依斯涅尔曾提出关于最简单的酚化合物——苯酚的生物化学分解图式（图11.1）[12]。

地表水体中酚的分解速度决定于酚化合物的结构、起始浓度、微生物条件、水温及曝气条件等一系列因素[13]。

从酚化合物的结构看，羟基的数目有重要意义。单元酚较二元酚易于生化分解，二元酚又较三元酚易于生化分解。二元酚及萘酚对生化分解有很大的稳定性。如据实验，在25℃条件下，起始浓度为1毫克/升的挥发酚在不到3小时内生化分解99%以上。而在同样条件

下，β-萘酚经过13天才分解完毕，邻苯三酚经过21天没有充分分解。

不仅是羟基的数目，而且羟基的位置也影响酚化合物的分解速度。在25℃条件下，起始浓度为5毫克/升的间苯二酚经过25天分解了近90%，而在同样条件下，对苯二酚经过30天只分解了50%。对苯二酚只在嫌气条件下分解，在好气条件下，对苯二酚和苯醌抑制生物化学活动。据研究，相当一部分对位酚，如对苯二酚、对甲酚、对乙基酚对生物化学分解都有抑制作用。

起始浓度对酚的分解速度的影响似乎有几种情况。对挥发酚而言，在有利的微生物条件下，在一定的浓度范围内，自净速度有随浓度增大而加快的情况。但当超过一定的浓度后，浓度越高，越不利于自净。因为过高的酚浓度一方面直接抑制和杀害水体中的微生物。一方面其自身氧化消耗大量氧，从而显著地减缓酚及其他化合物的转化过程。

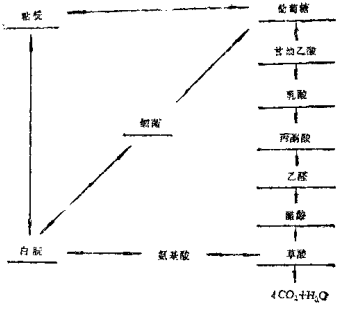


图11.1 酚的生物化学分解图式[1]

对于不挥发酚而言，随着起始浓度增加，分解速度均显著降低，特别是在开始约10—15天内。如在10℃条件下，浓度为1毫克/升的邻苯三酚经过15天分解了70%，而浓度为5毫克/升的邻苯三酚经过同样天数只分解了35%。

所有的酚化合物（包括挥发酚和不挥发酚）在一定的温度范围内（如0—30℃），其分解速度都随水温提高而加快。其中对苯二酚对温度提高最为敏感。如5毫克/升的对苯二酚在0℃时经过25天仅分解3%，可是在25℃时经过同样天数可分解45%。试验证实，对酚类化合物生化分解的最合适的水温是15°—25℃。因为低于10℃时，会大大降低微生物的活性。

微生物条件对酚的分解速度影响最大。如我们曾对两个焦化厂排水渠道中挥发酚的自净速度进行研究[1]。其中一个焦化厂的含酚废水已经生化处理，排水中酚浓度小于1毫克/升，排水中挟带有从生化处理池中携出的微量活性污泥，排水中汇入有来自化肥厂的含营养元素的废水，在这条排水渠岸坡上终年生长有对酚有强分解力的以球衣菌为主的生物膜[2]，所以在这条排水渠中酚的分解速度很快。如1毫克/升左右的酚水流经7—8公里的距离，浓度即降低到接近地面水标准。而另一个焦化厂的废水，目前未经任何处理即排放，排水酚浓度一般在50毫克/升以上，过高的酚浓度加上该水渠中还汇入有从另一个厂排出的高浓度合成染料废水，严重地毒杀了水体中的微生物，该渠岸坡上找不到任何生物膜，故在这条渠道看不出任何酚的生化分解迹象，这条渠中酚浓度的缓慢降低几乎全部是由各种汇入水稀释所致。

从上面的对比中不难看出，高浓度含酚废水必须经生化处理后才能排放，生化处理用的活性污泥不仅在处理池中起除酚作用，而且随污水排出后可在厂外排水渠中继续起除酚作

1) 河流自净的初步研究，北京市环境保护科学研究所资料，1975。

用。对于高浓度含酚废水而言，只有在厂内水处理的基础上才能更好地利用大自然界的净化能力。

2. 酚的化学氧化　在前节中说明，生物化学氧化是地表水体中酚化合物分解的主要过程。除生化分解外，在地表水体中也存在着空气中的氧对酚化合物的氧化过程，即所谓酚的化学氧化。

据报道，酚的化学氧化需要“起爆作用”，譬如紫外线照射或过氧化物参与，这在自然条件下是可能发生的。有人总结了关于水溶液中的酚被空气氧所氧化和氧化产物进一步转化的图式（图11.2）。

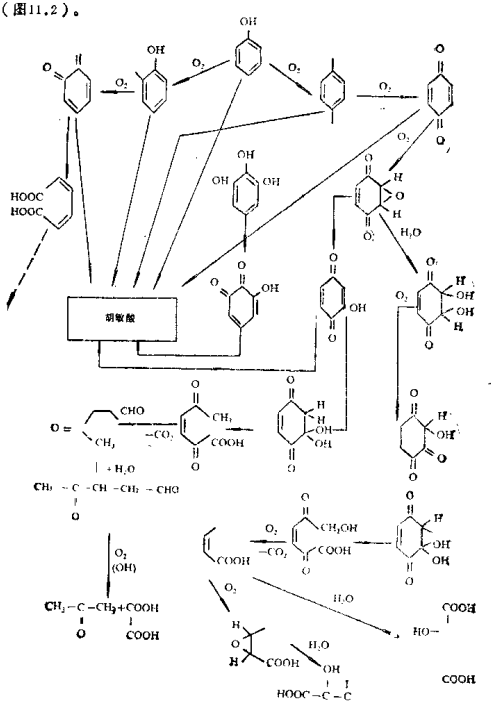


图11.2　酚在天然水体中被空气中的氧氧化的中间产物[11]

从图11.2中可以看出，酚的化学氧化过程有两个主要的转化方向：或者形成一系列循序的氧化物，最终分解至碳酸、水和脂肪酸，或者由于缩合和聚合反应的结果，形成胡敏酸和其他更复杂的稳定有机化合物。

国内外的试验研究表明，自然界存在着酚的化学氧化作用。但速度极为缓慢，即使对挥发酚而言，化学分解速度与生化分解速度无法比拟，在含酚废水的处理中与河道自净中不起重要作用。

3. 酚的挥发作用　挥发酚的挥发作用在地表水体含酚废水的自净过程中有重要意义。我们曾进行一组实验[4]，将从某焦化厂出水口采回的已经生化处的含酚废水，分两种处理方法进行进一步曝气试验。一种处理方法，加$HgCl_2$至0.1%以灭菌；另一种处理方法不加$HgCl_2$，分别进行曝气。将曝气过程中挥发出来的酚导引至盛0.1%Na_2CO_3溶液的吸收管中，隔一定时间分析曝气水样与挥发气样中的酚的含量。试验结果表明，曝气过程中挥发出的酚量，占未灭菌水总自净量的近40%，占灭菌水总自净量的几乎100%。这说明挥发作用在酚的自净过程中有重要作用。这一点不仅为实验室试验所证明，也为野外气样测定所证明。我们在某焦化厂排水渠渠面上空0.5米处，及用该水灌溉的农田近地面层所采集的空气样品中均检出酚（表11.1）。空气中酚的浓度与采样时的气温成正比

表 11.1　某焦化厂排水渠面以上0.5米处空气中的酚含量（毫克/米³）[4]

采样点号	1	3	5	8	13	14	35
水温℃	41.7	40.8	38.3	38.2	29	36	35.8
气温℃	28	28	32.4	26.8	32	29.2	29.0
pH	—	7.32	7.51	7.51	8.01	7.54	7.49
酚	0.177	0.162	0.231	0.162	0.232	0.213	0.099

4. 底泥在水体酚自净过程中的作用　塔普林等人研究了水体自净过程中底部沉积物对酚类化合物的作用。研究结果表明，在天然水与底部沉积物接触良好的情况下，底泥对水体中酚的分解起重要作用。作者把由底泥作用所分解的酚量称为“底泥效应”值。酚的底泥效应主要由存在于底泥中的微生物所引起，即生物化学分解在底泥效应中起主导作用。底泥的吸附在水体酚自净过程中不起重要作用。构成悬浮物与底泥的常见的矿物对酚的吸附量很低（表11.2）。

表 11.2　酚的吸附实验[4]

吸附剂	吸附剂浓度(克/升)	酚的浓度(微克/升)	被1克物质吸附的酚量(微克)	吸附率（%）
硅石	1.1	1 000	18	1.8
	1.4	5 000	40	0.8
	1.1	10 000	26	0.26
蒙脱石	1.1	1 000	14	1.4
	1.4	5 000	26	0.52
	1.4	10 000	12	0.21

吸 附 剂	吸附剂浓度(克/升)	酚的浓度(微克/升)	被1克饱和吸附的酚量(微克)	吸附率(%)
高 岭 石	1.1	1 000	17	1.7
	1.3	5 000	56	1.12
	1.1	10 000	60	0.60
$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$*	0.045	1 000	22	2.20
	0.046	5 000	28	0.56
	0.046	10 000	34	0.34
$Mn_2O_3 \cdot nH_2O$*	0.11	1 000	8	0.80
	0.11	5 000	78	1.56
	0.11	10 000	68	0.68
Al_2O_3	1.2	1 000	5	0.5
	1.1	5 000	11	0.22
	1.1	10 000	12	0.12
滑 石	1.8	11 000	0	0
	1.8	5 000	0	0
	1.7	10 000	0	0
活 性 碳	1.4	1 000	1 000	100
	1.4	5 000	5 000	100
	1.4	10 000	10 000	100

* 换算为氧化物的吸附剂浓度。

5. *酚在河渠中的自净方程*　酚在河渠中的自净过程可用下列两方程式表示。

当所研究的河段没有稀释水流汇入时，即河水流量无变化时，水团酚浓度与水团流经时间的关系为负指数方程的关系。

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

式中，　C_0——某水团酚的起始浓度；C_t——该水团流至任一点时酚的浓度；　t——该水团由起始点流至任一点时的时间；　k——自净系数。

即在开始时河水中酚浓度下降很快，随着流经时间（亦可按流速换算为流经距离）的延长，酚浓度下降逐渐缓慢(图11.3)。

式中的k是河流中各种自净作用（生物化学氧化、挥发、化学分解、吸附等）的综合反

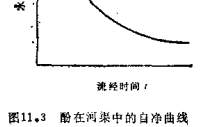


图11.3　酚在河渠中的自净曲线

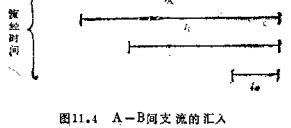


图11.4　A—B间支流的汇入

应。k值愈大表示自净速度愈快。

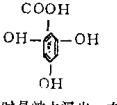
当在所研究的河段上有支流汇入时，即水流量沿河长发生变化时（图11.4）[53]，必须考虑支流汇入所产生的稀释作用。如图11.3所示，在A，B两点间有若干支流汇入，设各支流的流量为q_1，$q_2\cdots q_n$；在各汇入点酚的浓度为C_1，$C_2\cdots C_n$；在A，B两点干流流量为Q_A与Q_B；水流从A点及各支流汇入到达B点的时间分别为t_A，t_1，t_2，$\cdots t_n$；并设AB区间的自净系数k是不变的，则得

$$Q_B\cdot C_B=Q_A C_A\cdot e^{-kt_A}+q_1C_1\cdot\Delta e^{-kt_1}+q_2C_2\cdot e^{-kt_2}+\cdots+q_nC_n\cdot e^{-kt_n}$$

（二）酚在植物体中的转化

1．*植物体中的天然酚化合物*　自然界中存在的酚及其衍生物不少于二千余种。天然酚化合物绝大部分是植物生命活动的结果。形成和积累酚类化合物是植物体固有的特性。高等植物体内都含有一定数量的酚类化合物，以多元酚及其衍生物为主要形式。简单酚，特别是自由态的简单酚，很少在植物体中发现。

植物体中的酚类化合物主要有三大类，即：花白素、黄酮类化合物和羟基芳香酸。在40%的有花植物中都含有花白素，以木本植物最普遍。许多植物中常见的丹宁就是一种花白素。丹宁是一种复杂的有机物，是五倍子酸



的衍生物。它具有涩味，特别是在水沸腾时易被水浸出。在60%的有花植物中都含有黄酮类化合物。羟基芳香酸也是植物体常见的酚类化合物，特别是与奎宁酸结合的咖啡酸及β-香豆酸最普遍。

植物的不同种、属和同种植物的不同器官，所含酚类化合物不一样。禾本科的谷类和麦类中，经常出现的有黄酮和阿魏酸等。各种豆类，如蚕豆等荚果和种子多含有三羟基酚。百合科的洋葱和葱的可食部分经常出现黄酮醇、咖啡酸和阿魏酸。大麦的种皮中含有花白素，而茎和根中则没有。在菜豆中有β-香豆酸，在菠菜、番茄和西葫芦中有栎精、山萘酚和咖啡酸等。

植物体中存在的酚类化合物在其生命活动中起着重要的作用。如在其生长发育、免疫、抗菌等生理过程中，以及在光合和呼吸代谢等生化过程中都起着不可忽视的作用。酚类化合物属非激素物质。它可以较直接地影响植物或通过影响植物生长素的代谢而影响植物的生长，并能促进以色氨酸合成吲哚基醋酸，这是二种重要的植物生长素。酚类化合物可以调节植物生长素对生长的作用。控制植物生长素破坏的速度。酚类化合物对植物的各种影响决定于其本身的化学结构。如多羟基的酚类化合物可以破坏植物生长素，阻碍植物的生长。相反，二羟基的酚类化合物可以作为植物生长氧化酶的抑制素，可以防止植物生长素受到破坏，促进植物生长。又如一些黄酮类化合物具有强烈的抑制植物细胞伸长作用[1]。

关于植物体中总酚和游离酚的含量，据近年来中国科学院北京植物研究所的研究资料[1]（表11.3），小麦、水稻等主要农作物（在无污染条件下）植株各部分的总酚含量在28—68

1）酚对农作物的影响，中国科学院植物研究所资料，1975。

表 11.3 小麦与水稻（清潼）植株体中酚的含量（毫克/千克鲜重）[97]

作物类别	采样地点	生长期	采样日期	根		茎 叶		种 子	
				总酚	游离酚	总酚	游离酚	总酚	游离酚
小麦	北京南平庄大队	营养期	1974.4.28	—	—	48.10	1.32	—	—
		花 期	1974.5.23	52.92	2.35	49.32	1.80	49.20	1.72
		成熟前	1974.6.14	28.80	0.73	69.20	1.85	19.00	0.81
	北京老营房大队	成熟期	1974.6.14	36.80	1.00	56.20	1.78	20.00	0.79
水稻	北京玉泉大队	营养期	1974.7.30	43.40	0.55	56.80	0.82	—	—
		花 期	1974.8.27	52.16	2.22	75.55	2.07	—	—
		成熟期	1974.9.29	55.35	1.72	84.80	1.81	22.90	0.74

表 11.4 蔬菜（清潼）可食部分游离酚含量（毫克/千克鲜重）

序 号	蔬菜名称	样品数	平均值	含量范围
1	黄 瓜	17	0.29	0.10—0.43
2	大 白 菜	18	0.13	0.09—0.32
3	心里美萝卜	8	0.17	0.08—0.27
4	白 萝 卜	4	0.19	0.15—0.28
5	青 萝 卜	1	0.11	—
6	卞 萝 卜	1	0.18	—
7	水 萝 卜	2	0.39	0.36—0.41
8	豌 豆	3	0.34	0.30—0.38
9	豇 豆	1	0.36	—
10	番 茄	15	0.38	0.08—0.71
11	茄 子	5	0.32	0.08—0.79
12	青 椒	1	0.60	—
13	土 豆	4	0.43	0.36—0.70
14	西 葫 芦	4	0.25	0.20—0.35
15	扁 豆	1	0.28	—
16	韭 菜	2	0.65	0.60—0.71
17	油 菜	3	0.62	0.60—0.68
18	甘 蓝	2	0.25	0.18—0.32
19	莴 苣	2	0.31	0.29—0.33
20	莴苣茎	1	0.08	—
21	菠 菜	2	0.56	0.43—0.68
22	芹 菜	5	0.56	0.34—0.60
23	小 白 菜	2	0.56	0.51—0.60
24	茎 瘤	1	0.20	—
25	小 葱	2	0.63	0.56—0.70
26	洋 葱	2	0.30	0.21—0.38
27	大 葱	1	0.34	—
28	茴 香	2	0.45	0.39—0.51
29	大 蒜 头	1	0.31	—
30	芫 荽	2	0.69	—
31	胡 萝 卜	2	0.48	—
32	云 豆	4	0.26	0.20—0.40

注： 北京市农科院环境保护资料，1976。

毫克/千克（鲜重）之间；简单游离酚的含量在0.65—2.35毫克/千克之间。植物的不同生长期与不同器官中含量稍有差别。对小麦而言，不同器官比较，茎、叶和花穗中含酚量最高，根次之，种子中含量最少。不同生长期比较，根中花期含量较高，茎叶中花期和成熟期含量较高。对水稻而言，不同生长发育阶段和植株不同器官的酚含量也不同。一般来说，成熟期高于花期，花期高于营养期；植株的不同器官比较，花穗中总酚含量最高，比其他部分高出二倍以上；茎叶中含量也较高，再次是根，糙米中酚含量最低，总酚含量比茎叶低1—3倍。

北京市农业科学院对32种游灌蔬菜中游离酚含量进行了测定（表11.4）[1]。其平均值为0.37毫克/千克。不同种类的蔬菜中含酚量有所差别。以香辛类的韭菜、小葱等酚含量最高（0.68—0.63毫克/千克），其次为叶菜类的油菜、菠菜、芹菜等（0.56—0.62毫克/千克）各类蔬菜含游离酚量的顺序为：香辛类>叶菜类>茄果类>豆类>瓜类>根菜类。蔬菜不同部位含酚量也有差异，一般说来，果实中含量较少，叶片中含量较高。如莴苣叶含酚量为0.29毫克/千克，茎为0.08毫克/千克；萝卜真根中含酚量为0.08毫克/千克，叶片中为1.68毫克/千克。

2. *外源酚在植物体内的转化与残留动态* 植物可以从含酚灌溉水与土壤中吸收外源酚。植物吸收外源酚后，通过维管束运输至植物各器官，尤其是生长旺盛的器官。外源酚进入植物体后，很少以游离状态存在，大多与其他物质形成复杂的化合物，最常见的是酚糖甙。当酚形成糖甙后，则酚类物质的介导联作用和对膜的损害作用被消除，从而解除酚对植物的毒性。又据报道，以均匀标记的苯酚-^{14}C溶液从根部供给茶树、葡萄、玉米、菜豆等作物的幼苗。在黑暗条件下24—48小时，这些植株吸收苯酚，随之将其一部分转化为二氧化碳放出。所以，进入植物体内的外源酚在一定剂量范围内，不会构成对植物的损害。

植物不仅对外源酚有解毒能力，而且植物还能氧化、同化这两类物质。即使在较高浓度下，只要经过一个诱导期后，产生了适应的酶系统，植物细胞便有能力利用这些物质。植物体内的各种氧化酶和过氧化物酶都能氧化它们。据报道，在高等植物体内广泛地存在着能氧化一元酚和二元酚的酶类，如多酚氧化酶、酪氨酸氧化酶等，过氧化物酶对邻甲酚的氧化早已发现。而过氧化氢酶除能氧化邻甲酚外，还能氧化连苯三酚和邻苯二酚。酶对酚类物质氧化的能力，还随植物体内酚的累积而使自身活性增加。如罹病甘薯组织中有多元酚的积累。伴随多元酚的出现，组织内能氧化多元酚的氧化酶和过氧化物酶的活性同时提高了2—4倍，加速了对多元酚的氧化作用。

据文献，用100毫克/升的苯酚、间苯二酚、邻苯二酚的水溶液灌溉玉米，然后定期测定玉米根和叶中上述物质的含量，以观测其外源酚在植物体内的动态。结果发现：间苯二酚与邻苯二酚在玉米内不积累，苯酚有积累；灌溉后2天，在玉米根和叶内检出有痕量酚；经过三天在叶里检出为0.25毫克/千克；以后植物体内酚的含量增加，在第6天达到峰值，根中酚含量为2毫克/千克，叶中为0.6毫克/千克；然后酚的含量逐渐减少，到第9天，根里含酚为1毫克/千克；在叶里为0.4毫克/千克；以后酚以十分缓慢的速度减少，灌溉后一个月还检出有痕迹酚。

北京市农业科学院研究了外源酚在某些蔬菜（莴苣和萝卜）体内的残留动态[2]。当用含酚污水（酚含量0.15—0.27毫克/升）灌溉后，随污水进入莴苣、萝卜体内的外源酚有一个

1）北京西郊污水灌区酚氰等毒物污染状况研究，西郊环境质量评价污灌组资料，1976。
2）同上。

增长期，含酚量较灌溉前为高，其增长高峰出现在第24小时。以后即进入酚含量的下降期，经过6—7天恢复到灌前含量（图11.5）。

用芹菜切枝水培作补充试验，在5毫克/升含酚水的培育下，芹菜体内的游离酚含量，前6小时内未见有增长迹象，随着植物吸酚量的增多，6—48小时内，体内游离酚含量显著上升。至48小时含量达3.26毫克/千克。为了避免由于外源酚继续进入使芹菜生长受到干扰，此时转放清水。酚含量开始下降，再经过72小时后酚含量回复到原先水平（图11.6）。

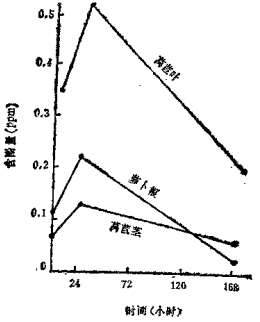


图11.5 蔬菜体内酚残留动态

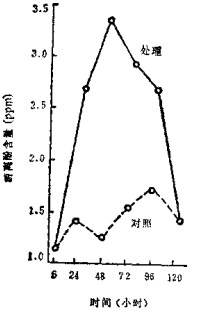


图 11.6 芹菜体内酚残留动态

以上试验结果表明，外源酚进入植物体内含量变化情况可分为三个时期：

平衡期：在这个时期中，进入植物体的酚量小于或等于植物的解毒（氧化、同化）能力，植物体内的游离酚含量无明显增加。

增长期：此时，进入植物体的酚量大于植物当时的解毒能力，有部分酚呈游离态留在植物体内，残留量明显。

下降期：此时，进入的外源酚在植物体内经过一段诱导期，已产生了相适应的酶。或酶的活性被驯化和提高，植物对酚的同化作用逐步加强，使植物体内的游离酚含量逐步下降，此时残留量很少，终至消失。

以上三个时期的出现、转变速度、停留时间长短，取决于一系列复杂因素。其中主要因素是酚的浓度与总灌入量和不同植物对它的适应力。通常在低浓度条件下，上述过程不明

表 11.5 一些蔬菜体内游离酚的残留期

蔬菜名称	游离酚残留期(天)	培育方式	蔬菜名称	游离酚残留期(天)	培育方式
黄瓜茎	6	大 田	小白菜	2	大 田
黄瓜叶	6	大 田	芹菜茎	3	实验室切枝
萝卜根	4	大 田	芹菜叶	2	实验室切枝
萝卜叶	1	大 田			

显，只有在较高浓度的条件下才表现出来。

根据酚在植物体内的残留动态，北京市农业科学院的同志提出了酚在植物体内的“残留期”与“残留率”的概念。残留期指从末期灌溉（即临收前最后一次灌溉）后植物体内的含酚量有增加时开始，至逐渐被植物氧化或同化下降到同于清灌对照含量（自然本底值）所需之时间。据实验，酚在一些蔬菜中的残留期为1—6天（表11.5）。

另据材料，用邻硝基酚，对硝基酚，2,4-硝基酚等酚类化合物的500—1000毫克/升溶液喷洒作物，在植物体内的残留期为7—10天。因此，为防止酚在蔬菜中残留，应在收获前一周停止污灌。

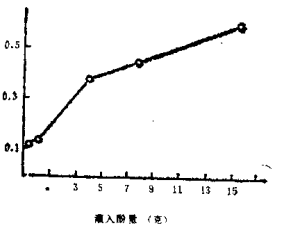


图11.7 灌入总酚量与黄瓜酚残留率关系

残留率指在外源酚影响下（全生育期均灌污水），收获时植物体内比清灌对照高出的酚量占灌入水总酚量的百分比。通常由于植物对酚的解毒能力很强，在一定剂量下，残留率并不高。对莴苣、黄瓜、番茄、菜豆、萝卜等5种蔬菜17种样品测定的结果，残留率一般在0.0007—3%之间，均值为0.55%，植物体内酚残留率的大小主要与灌入的总酚量有关（图11.7）。

（三）酚在土壤中的净化与残留

1. 土壤中的天然酚化合物　众所周知，土壤含有相当数量的有机质。土壤有机质主要来源于高等绿色植物的死亡残体。如前节所述，植物体中含有丰富的酚类化合物。不难设想，当植物死亡残体进入土壤时必然会把酚类化合物带进土壤。进入土壤的有机质在微生物的作用下一部分分解为无机物，一部分分解转化为一种相对稳定的有机产物——腐殖质。如本书第2章所述，按目前的认识，腐殖质主要由胡敏酸分子组成。构成胡敏酸分子有两个基本的结构单元，一个是多元酚，一个是氨基酸，其中多元酚是胡敏酸分子的主体。

土壤中的酚主要是各种“结合态”的多元酚，简单的游离挥发酚很少。在未耕作的天然植被下，土壤中的酚含量与土壤腐殖质的含量呈正相关。据我们对北京西山几个淋溶褐色土剖面的研究[1]，在土壤腐殖质含量为0.4—3.76%的范围内，土壤中的结合酚含量为361.9—878.9毫克/千克。游离挥发酚的含量为0.001—0.018毫克/千克。酚在土壤剖面中的分布同于腐殖质的分布，集中在土壤上部，尤其是表层（表11.6）。

在未受污染的耕作土壤中的酚还来自施入的有机农肥。据我们对北京西郊西北旺公社和北安河公社平原区耕作浅色草甸土的研究，熟化的耕作土壤中，酚含量与施肥水平密切相关。施肥水平较高的菜园地土壤，酚含量高于施肥水平较低的旱作地土壤。我们所研究的几个耕作土壤中酚的含量与该区所施用的有机农肥中的酚含量载于表11.7与表11.8。

2. 外源酚在土壤中的净化与残留　和在地表水体中一样，进入土壤的酚化合物能被土壤所迅速分解净化。其分解净化机制基本上同于水体，即生物化学分解作用（土壤中有比水

1）北京大学自然地理专业资料，北京西郊土壤酚、氰本底含量调查报告，1975。

表 11.6 北京西山天然植被下淋溶褐色土中含酚量(毫克/千克)

剖面号	采样地点	地形与植被	深度(厘米)	腐殖质(%)	结合酚(毫克/千克)	游离挥发酚(毫克/千克)
102	北安河公社玉灯台	海拔600米阴坡灌丛	0—10	3.76	878.9	0.018
			10—23	2.03	853.1	0.005
			23以下	0.72	878.9	未检出
001	北安河公社金仙庵	海拔300米阴坡鹅耳枥大叶榉罗林	0—10	5.22	646.3	0.012
			10—25	2.48	594.6	0.004
			35—45	2.38	775.5	0.001
			72—82	1.54	517.0	未检出
502	西北旺公社马家川	海拔80米山坡人工栽培油松林	0—10	2.27	—	0.012
			40—50	0.98	413.6	0.011
			60—75	0.44	361.9	未检出

表 11.7 北京西郊耕地土壤中游离挥发酚含量

耕地类型	剖面号	采样地点	采样深度(厘米)	游离挥发酚(毫克/千克)
菜园地	301	北安河三队园地(菠菜、韭菜、小葱等)	0—10	0.02
	302	北安河三队,自菜小麦轮作地	0—10	0.018
水稻田	003	北安河三队	0—25	0.030
			28—38	0.010
	304	北安河三队	0—10	0.016
	505	西北旺公社韩家川	0—10	0.011
水浇小麦地	002	北安河三队	0—10	0.014
			50—60	0.011
			91—99	0.004
	303	北安河三队	0—10	0.007
	501	西北旺公社韩家川	0—10	0.014
旱地(高粱)	305	北安河三队	0—10	0.004

表 11.8 各类农家有机肥中酚含量

肥料种类	结合酚(毫克/千克)	游离总酚(毫克/千克)	游离挥发酚(毫克/千克)
马粪	7640	548	0.233
人粪	4945	891	9.980
鸡粪	4326	108.8	2.670
牛粪	3439	28.9	0.305
马粪堆肥	2774	16.54	0.704
杂物堆肥	634.0	12.26	0.085
炕土	381.0	2.41	0.755
猪粪	298.4	18.62	0.038
垃圾	245.5	10.20	0.026
河泥	127.8	54.5	0.029
塘泥	55.0	37.05	0.050
草木灰	12.0	11.10	0.355
炉渣	4.0	3.52	0.030

体中更良好的微生物条件）、挥发作用、化学分解，加上植物对酚的吸收与同化。所以，随污灌水进入土壤的外源酚化合物只有很少一部分被残留在土壤中。下面我们从几个方面简要地说明这个问题。

（1）酚化合物在土壤中的存在方式：在前节中已说明，多元酚是土壤腐殖质胡敏酸分子的基本结构单元，在天然土壤中，酚主要存在于腐殖质中，在耕作土壤中还存在于施入的有机肥中。随污灌水进入土壤的外源酚，则主要存在于土壤溶液中和以非极性吸附的方式被土壤颗粒吸附。也有极少部分与其他化学物质相结合，形成结合酚。

在“地表水体酚的自净作用”一节中，我们介绍了组成底泥的常见矿物（硅石、蒙脱土、高岭土等）对水中挥发酚的吸附容量（一般在14—80微克/克即14—60毫克/千克之间）（表11.2）。这里我们再介绍某几类土壤对空气中挥发酚的吸附容量（表11.9）。表11.9列举的数字，是将土壤放在箱内，用浓度为40毫克/米^{3}的酚空气熏蒸一小时后土壤所吸附的酚量，其值介于8—85毫克/千克之间，基本上同于上述各单项粘土对酚的吸附容量。

表 11.9 土壤对酚的吸附量[8]

土　　壤	吸　附　量　（毫克/千克）
黑　土	25.4
粘　土	33.5
砂　土	8.2
泥　炭	26.6
黑土加泥炭(1:1)	65.0
砂土加泥炭(1:1)	35.2

（2）土壤微生物对酚的分解作用：挥发酚在土壤中极易被微生物分解。中国科学院南京土壤研究所对土壤分解苯酚的速度进行了试验研究[1]。试验处理分3组：第一组采用新鲜土壤50克（含水量19.1%），投加含苯酚2.5毫克/升的水100毫升；第二组采用经高压灭菌处理的风干土壤50克，投加含苯酚2.5毫克/升的水100毫升；第三组未用土壤，采用高压灭菌水，苯酚浓度2.5毫克/升的水100毫升，在28℃恒温条件下，间隔2小时、4小时、1天、2天、3天进行酚的测定，结果见表11.10。灭菌土壤和灭菌水中的苯酚量3天内变化不大，而新鲜土壤在间隔一天后，酚含量降低为原来的15%，2天后降低为0.5%，3天后未测出。

他们还用含苯酚10毫克/升的水进行试验，在50克新鲜土壤（含水量16.3%）中投加25毫升上述浓度的水，在28℃恒温条件下间隔8小时，1天，2天进行酚的测定。8小时后含

表 11.10 土壤微生物对苯酚的分解速度试验

样　品	苯酚投加量	苯酚含量（微克）					
		0 时	2 时	4 时	1 天	2 天	3 天
新鲜水稻土	2.5毫克/升×100毫升/50克新鲜土	204 (100%)	205 (100%)	202 (99%)	30 (15%)	1 (0.5%)	未测出
灭菌土壤	2.5毫克/升×100毫升/50克风干土	214	209	203	228	225	205
灭菌蒸馏水	25毫克/升×100毫升	236	236	236	205	200	220

注，中国科学院南京土壤研究所资料，1973。

1）炼油污水灌溉与环境保护，中国科学院南京土壤研究所资料，1975。

酚量降低为原来的24%，1天后降低为5%，2天后未测出。

上述试验中土壤起始含酚量约为5毫克/千克左右，二、三天后，在未灭菌土中就未能测出酚量，而经过灭菌的土与水中，酚含量变化不大。这充分说明，微生物分解过程在土壤酚化合物的净化过程中起主导作用。

研究表明，在土壤中，特别是在利用含酚废水灌溉的土壤中存在着丰富的分解酚的微生物。据南京土壤研究所材料，随着灌溉水酚浓度的增高，灌溉土壤中的酚细菌数有增多的趋势（表11.11）。

表 11.11 不同浓度苯酚水灌溉水稻的盆栽土壤中的酚细菌数

处理		灌入盆内		收获后土壤中	
灌溉水酚浓度（ppm）	灌溉时期	水量（升）	酚量（毫克）	游离酚（毫克/千克）	酚细菌数（万个/克干土）
0	清水			未检出	22.6
1	全期	36.2	86.2	未检出	15.2
10	全期	36.8	868	未检出	29.7
50	全期	37.8	1890	未检出	35.9
100	全期	37.2	8720	0.03	38.9
250	全期	37.2	9300	0.03	60.3
500	全期	37.8	18900	0.20	78.7
10	前期	22.4	224	未检测	16.7
50	前期	23.2	1160	未检测	40.6
100	前期	22.3	2230	未检测	41.2

注：中国科学院南京土壤研究所资料，1975。

（3）低浓度含酚废水灌区土壤中酚的残留特征：下面我们以一个较老的灌区为例，说明长期使用低浓度含酚废水灌溉时，酚在土壤中的残留特征[1]。

这个污灌区位于北京西郊，利用钢铁工业企业低浓度含酚废水灌溉已有近20年的历史。头十几年用河水与含酚废水的混合水灌溉，近十年来全部用含酚废水灌溉。污水酚浓度大部分在0.5毫克/升以下，偶然在0.5—1.0毫克/升甚至1.0毫克/升以上。每年浇灌水量与次数因作物而异，平均为1500米³/亩·年。

目前，灌区土壤表层挥发酚含量在0.025—0.272毫克/千克之间，均值为0.083毫克/千克，深度为20厘米处酚含量在0.039—0.113毫克/千克之间，均值为0.056毫克/千克。和非污灌区一样，污灌区土壤中的酚也主要集中在土壤上部，向下层显著减少。这一情况充分说明，该灌区长期使用低浓度含酚废水灌溉并未造成对土壤的明显污染。

随年内气候条件与浇灌次数和灌水量的变化，在灌区土壤的酚含量表现出明显的季节动态（图11.8），约为：每年3—6月土壤含酚量有增加趋势，因为本区春季干旱，灌溉次数与水量均较大，麦收前达全年最高值（>0.1毫克/千克）；7—8月酚含量显著减少，因为此时为雨季，一方面污灌次数与灌水量减少，另方面此时微生物活动增强，降水也有一定的淋洗作用，8月份土壤酚含量达全年最低值（<0.05毫克/千克）；9—11月份酚含量又有缓慢上升，因雨季过后污灌次数又有所增加；12月至次年4月为酚含量相对稳定时期，此

1）北京西郊污水灌区酚氰等毒物污染状况研究，西郊环境质量评价污灌组资料，1976。

时基本上停止污灌，微生物活动也大大减弱。

中国科学院贵阳地球化学研究所与北京市环境保护研究所等单位，对本灌区土壤酚残留量与污灌水酚浓度和污灌年限等之间的关系进行了研究，认为若本灌区灌溉水中酚浓度控制在0.5毫克/升以下，则本灌区土壤受酚的污染状况不会随污灌年限增加而加重。

计算方法如下：

先确定酚在本区土壤中的残留率（K），酚残留率指经过一年污灌后酚在土壤中的年终残留量占全年酚灌入总量的百分比。

$$K=\frac{\text{酚的年终残留量(毫克/亩)}}{\text{酚的全年灌入量(毫克/亩)}}$$

$$=\frac{[\text{年终土壤含酚量(毫克/千克)}-\text{土壤本底含酚量(毫克/千克)}]\times\text{耕层土重(千克/亩)}}{\text{污灌水酚平均浓度(毫克/升)}\times\text{污水全年灌入量(升/亩)}}$$

由于污灌每年都在持续进行，所以在污灌持续若干年后，土壤中积累的酚总量遵循下列公式：

$$W=aK+aK^2+aK^3+\cdots+aK^n$$

$$=aK\ \frac{1-K^n}{1-K}$$

式中，W——耕层土中酚的积累总量（毫克/千克）；

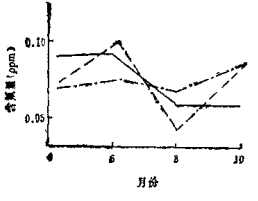


图11.8 京西郊污灌区土壤酚含量季节变化
——水稻土壤
——菜地土壤
——水稻田土壤

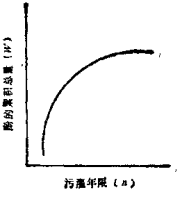


图11.9

a——每年灌入一千克土中的酚总量（毫克/千克）；K——酚残留率；

n——污灌年限。

因为：$a=\frac{Q\times C}{M}$（Q——全年灌入水总量升/年·亩；M——每亩耕层土壤总重千克/亩；C——污水中酚浓度毫克/升）。

再考虑到土壤中酚的本底值B，所以上式可写为：

$$W=B+\frac{Q}{M}CK\ \frac{1-K^n}{1-K}$$

上公式在"W-n"坐标系中的轨迹为一抛物线（图11.9），即随着污灌年限的无限延长，酚在土壤中的含量逐渐趋向一平衡值（当$n\to\infty$时，$K^n\to 0$）。因此，平衡值的大小则取决于污灌水量（Q）、污水浓度（C）、残留率（K）和本底值（B），而与污灌年限无关。

综上所述，不难看出，挥发酚类虽然是重要的环境污染物，但挥发酚类在环境中极易被生物化学分解，合理地利用河渠及土壤对含酚废水的净化作用可以补充厂内处理的不足，对高浓度含酚废水，只有在厂内处理的基础上才能更有效地利用大自然的净化能力。利用低浓度含酚废水灌溉旱作农田，掌握合理的污灌制度，将不致造成对土壤与作物的污染。

二、氰化物

氰化物是含有—CN基的一类化合物的总称，分无机氰化物、与有机氰化物两类。最常见的无机氰化物是氢氰酸（HCN）、氰化钠、氰化钾。有机氰化物即腈，如乙腈（CH_3—CN）、丙腈（CH_3—CH_2CH）、丙烯腈（CH_2=CH—CN）等。

环境中的氰污染物主要来源于工业企业排放的含氰废水。在电镀、焦化、煤气、冶金、化肥、金属加工、化纤、农药等工业部门和照相、印刷制版等车间的生产中使用或产生相当数量的氰化物，因此常有许多含氰废水排出，如电镀工业的漂洗水、焦化厂与煤气厂的煤气冷却水、化工厂氰化物产品的结晶母液与洗涤液等。

除氰污染物外，自然界的植物和土壤中也含有丰富的各类天然氰化物。

（一）氰化物在地表水体中的净化作用

大量的试验研究与野外实际监测表明，氰化物在地表水体中有很强的净化作用。下面从几个方面来说明这个问题。

1. 简单的可溶性氰化物在水体中的净化速度　图11.10表示的是含氰化物(23毫克/升，25.9毫克/升）的河水在开口容器中的净化速度[12]。

在放置五昼夜之后，氰化物的浓度下降到起始浓度的25%，在放置10—12昼夜之后，氰化物完全消失。

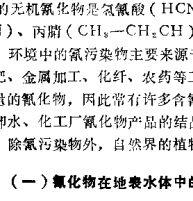


图11.10　含CN^-河水在开口容器中的净化速度[12]
—pH=5.2，CN^-起始浓度=23.3毫克/升
—pH=9.0，CN^-起始浓度=25.9毫克/升

在流动水体中，当河水流动缓慢时，氰化物的净化速度缓慢，如某河流接纳含氰废水后，流经了700米，氰的浓度由0.28毫克/升下降到0.04毫克/升。而另一水流速度较快的河流氰化物的消失过程很快，河水中5毫克/升浓度的氰化物只流经了4公里（2小时）便完全消失[1]。

2. 简单的可溶性氰化物的净化机制　据研究，在天然水体中氰化物的净化主要有下述两个途径：

（1）氰化物的挥发排出，氰化物在水中游离CO_2的作用下产生HCN，排向空气中，

$$CN^- + CO_2 + H_2O = HCN\uparrow + HCO_3^-$$

据报道[1]，在一般水质与pH条件下，这种净化机制所产生的净化量可以占到水体中氰化物总自净量的90%左右。

（2）氰化物的氧化分解：曾有报道[1]，水中的氰化物在游离氧氧化作用下生成铵离子和CO_3^{2-}

$$2CN^- + O_2 = 2CNO^-$$

$$CNO^- + 2H_2O = NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

后来进一步的研究证明，上述过程在含氰化物的蒸馏水中并不存在，而在天然水体中确实存在。当氰化物排入天然水后，氰化物分解形成NH_4^+离子的过程立即开始。而且氰化物的数量越大，所出现的NH_4^+的数量也越大，NH_4^+进一步被氧化为亚硝酸盐。这一情况说明天然水中的微生物促进氰化物氧化反应形成NH_4^+。

进一步的实验证明了上述氧化过程只发生在有微生物参与的情况下。上述氧化过程不是简单的化学氧化过程，而是生物化学氧化过程。在天然水体中存在着破坏氰化物的细菌，这些细菌利用氰化物分解时放出的能量而生存。这些微生物是氧的载体。如曾有报道，*Hiltneri* 细菌能够分解氢氰酸形成氮和二氧化碳。

已经表明，在一般天然水条件下，微生物氧化过程所造成的氰的自净量，只占水体中氰化物总自净量的10%左右。在夏季温度较高，光照良好的最有利条件下，微生物氧化过程的自净量可以达到30%左右，在冬季条件下（光照不足和气温较低），氰化物的氧化过程显著减慢。

3. 氰化络合物在水体中的行为　在含氰废水的处理中，有些单位使用络盐法，即投加铁矾（$FeSO_4$）于含氰废水中，使其生成亚铁氰化物。这种处理方法并没有导致氰化物的破坏，而是使它由一种状态转变为另一种状态。

据研究[1]，在天然水体中，在提高温度和有光照的条件下，亚铁氰化物可被分解形成氢氰酸，先是亚铁氰化物被空气中的氧氧化成高铁氰化物，以后缓慢地转化为氢氧化铁和可溶性氰化物与氢氰酸的混合物：

$$4Fe(CN)_6^{4-} + O_2 + 2H_2O = 4Fe(CN)_6^{3-} + 4OH^-$$

$$4Fe(CN)_6^{3-} + 12H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow + 12HCN + 12CN^-$$

$$4Fe(CN)_6^{4-} + O_2 + 10H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + 8HCN + 16CN^-$$

实测结果表明，当水中亚铁氰化物浓度为56毫克/升时，水中简单氰化物的数量可以达到0.4毫克/升，大大超过地面水允许浓度。故认为用亚铁盐处理含氰废水不是良好的处理方法。

在电镀废水中常存在着氰合锌络离子（$Zn(CN)_4^{2-}$）与氰合铜络离子$Cu(CN)_3^{2-}$，$Cu(CN)_3^{2-}$，$Cu(CN)_2^{3-}$。氰合锌络离子$Zn(CN)_4^{2-}$在水溶液中很不稳定。由于这个络合物有很大的不稳定常数，形成大量的游离CN^-离子。因此可以设想，$Zn(CN)_4^{2-}$离子在水中的行为与简单的CN^-的行为有很大的近似性。据研究，由$Zn(CN)_4^{2-}$离解形成CN^-的速度，与由CN^-转变为可挥发的HCN和氧化为NH_4^+与CO_3^{2-}离子的速度大致相同。

氰合铜络离子$Cu(CN)_3^{2-}$，$Cu(CN)_2^{3-}$，$Cu(CN)_4^{3-}$则是另一种情况。由于这些络离子非常稳定，特别是在水中有多余的游离CN^-存在时。只有当所有游离CN^-从水中消失后，才

可期望氰合铜离子开始分解，且这一过程进行得很缓慢。另外，氰合铜络离子自身的毒性很高，由于它的存在，将抑制分解氰的微生物的活动，因此应该严禁向水域中排放这种毒物。

（二）氰在植物体中的转化

1. 植物体中的天然氰化物　植物体中有多种氰化物，可分为有机氰和无机氰两大类。有机氰有脂链氰和苦族氰等。无机氰有简单氰和比较复杂的复盐与络合物等，不同氰化物之间可以相互转化。有些高等植物，如高粱、木薯、苦杏仁、白果等存在着氰糖甙。

大田作物如小麦、水稻、玉米植株中的含氰量一般在0.01—0.5毫克/千克鲜重之间，其中根含氰量较高，茎、叶次之，籽粒中含氰量最低，多在0.06毫克/千克鲜重以下（表11.12）。

各类蔬菜可食部分的含氰量多在0.01—0.1毫克/千克之间（表11.13）。

2. 外源氰对植物的影响和在植物体内的残留特征　植物对氰化物的吸收、代谢与酚类化合物有些类似。近年来^{14}C,^{15}N的应用，比较清楚地了解了高等植物体内氰化物的代谢过程。研究证明，氰与丝氨酸结合而形成腈丙氨酸，依次转化成天冬酰胺及天冬氨酸。其过程如下：

表 11.12　主要大田作物植株各部分含氰量*（毫克/千克鲜重）

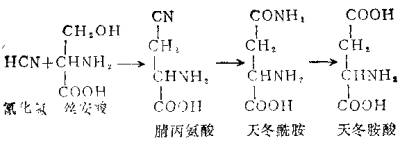
作　物	采　样　地　点	生长期	采样日期	根	茎	叶	种　子
小　麦	北京四季青公社南平庄7队	营养期	1974.4.26	—	0.00		—
		花　期	5.23	0.30	0.00		0.00
		成熟期	6.14	0.11	0.22		0.04
水　稻	北京四季青公社玉泉12队	营养期	1974.7.30	0.23	0.02		—
		花　期	8.27	0.02	0.01		0.05
		成熟期	9.29	0.01	0.02		0.00
玉　米	北京四季青公社南平庄7队	营养期	1974.7.27	0.08	0.02	0.008	—
		花　期	8.22	0.55	0.01	0.02	—
		成熟期	9.25	0.08	0.00	0.05	0.00

* 中国科学院北京植物研究所资料，1974。

表 11.13　清蒸蔬菜可食部分的含氰量*（毫克/千克鲜重）

名称(样品数)	含量范围	名称(样品数)	含量范围	名称(样品数)	含量范围
卞萝卜(8)	0.04—0.134	番茄(2)	0.02—0.05	葱姑(1)	痕
白萝卜(10)	未—0.08	芹菜(1)	0.039	马铃(1)	0.10
心里美萝卜(3)	0.143—0.190	青皮萝卜(1)	0.014	茭白(1)	痕
大白菜(10)	未—0.056	茄子(4)	0.004—0.019	莲藕(1)	0.010
黄瓜(6)	0.003—0.054	菠菜(1)	0.056	荷蔻(3)	未检出
架豆(4)	未—0.032	蕹菜(1)	0.015	豌豆(1)	0.103
油菜(3)	0.016—0.044	西洋菜(1)	0.039		

* 北京市农业科学院资料，1974。



这些物质是植物细胞内正常存在的代谢产物。因此，在一定剂量范围内，氰不构成对植物的毒害，当浓度提高时，由于植物代谢能力的限制，对植物的生命活动会产生抑制作用。

用不同浓度的氰化钠溶液（0.1，1.0，10，20，50毫克/升）浇灌小麦、水稻的土培试验表明，灌水中氰的浓度在10毫克/升以下，小麦水稻生长正常。氰的浓度在10毫克/升以上时，生长未见异常，但产量明显下降（表11.14）[1]。

表 11.14 灌溉水中不同浓度氰化物对植物生长发育影响*（土培）

小	麦			水	稻		
处理浓度（毫克/升）	检穗/墒	千粒重（克）	产 量（克/每池）	处理浓度（毫克/升）	既谷率（%）	千粒重（克）	产 量（克/每池）
对照	21.3	17.8	62.0	对照	3.1	21.94	182.64
0.1	20.2	17.7	61.6	1	7.2	20.52	172.46
1	22.9	20.1	48.9	10	4.2	22.18	128.16
10	27.2	21.6	77.7	20	5.8	22.12	78.78
50	21.2	19.5	38.9	50	6.0	22.02	57.40

* 中国科学院 植物所资料，1974。

用不同浓度（0，1，10，15，20ppm）氰化钠溶液水培水稻的试验表明，氰的浓度达10ppm时，植株生长明显受抑，根短、稀疏，植株低矮，叶有褐色斑纹，千粒重及产量均明显下降，秕谷率增高。氰的浓度达20ppm时，水稻严重受害，三分之二植丛死亡，产量比对照低6倍。

用不同浓度氰溶液作栽培试验，随着氰浓度的提高，植物体中的含氰量也增高。同时根中氰的含量显著地高于茎叶和种子（图11.11）。

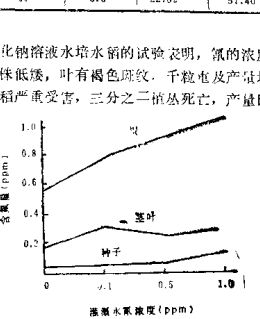


图11.11 灌溉水中的氰浓度与小麦成熟期各器官含氰量的关系

用不同浓度的氰化钠溶液浇灌小油菜的试验表明，灌溉水中氰浓度在10毫克/升以下时，对油菜的生长无不良影响。但当灌溉水中氰浓度大于1.0毫克/升时，油菜体内的氰含量有所增加，还原糖含量明显下降。据报道，氢氰酸能影响大豆体内蔗糖的运输，从而使含糖量下降。油菜体内的还原糖含量下降可能也与此有关。

用同位素^{14}C标记灌溉水中的CN^-的试验研究表明[2]，在^{14}CN的处理浓度（0.1—0.5

1）北京西郊污水灌区受害、氰等有物污染状况研究。西郊环境质量评价课题资料，1976。

2）中国农业科学院，原子能利用研究所资料，1974年。

ppm）范围内，随着灌溉水中^{14}CN浓度的增高，进入小麦体中的^{14}CN量也增加。进入地上植株部分的^{14}CN基不超过灌入量的0.2%，进入地上植株部分的^{14}CN量80%以上集中在麦秸中。麦粒中的^{14}CN的残留量也随灌水中^{14}CN浓度的升高而增加，但残留量比进入量低得多。残留的^{14}CN量约占进入植物体量的2—4%，占总灌入量的0.03—0.07%。可见灌水中的^{14}CN有相当大的一部分被土壤所净化。而进入植物体中的^{14}CN又绝大部分被植物代谢转化为其他形态的化合物。残留在植物体中的^{14}CN只是极少一部分（不及万分之几）。

氰在植物体中的残留期（指从末期灌溉后植物体中的氰量有所增加时至下降到同于灌溉对照的含量时为止）比酚更短，以油菜为例，用30毫克/升NaCN溶液浇灌盆栽油菜后，油菜中的氰含量在灌后4小时达峰值，约24小时后即恢复到灌前含量水平。

总结以上所述，植物对氰有很强的代谢能力。灌溉水中氰浓度在10毫克/升以下，不对大田作物和蔬菜产生不良影响。灌水中氰浓度超过10毫克/升时，植物生长受到抑制。灌水中氰浓度大于1毫克/升会引起油菜还原糖下降。据此，一些研究者提议，氰的灌溉水水质标准订为0.5毫克/升。

（三）氰化物在土壤中的转化与残留

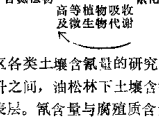
1. 土壤中的天然氰化物　生物化学已证明，含氮的植物残体在土壤中经生物分解能生成氰化物。氰化物也是某些真菌和至少是几种细菌的代谢产物。另一方面土壤中的氰化物也可被高等植物，某些真菌和细菌所利用。因此被认为，在自然界，在土壤中存在着“氰化物的小循环”[4]。

最采用两种示踪氰化物（^{14}CN，$C^{15}N$）的实验研究，氰基碳和氰基氮在有微生物的土壤中分别转化为CO_2和NH_3。

$$CN\rightarrow CNO\begin{cases}NH_4\rightarrow NO_2\rightarrow NO_3\\(HCOOH)\rightarrow CO_2\end{cases}$$

土壤保持氰基氮的能力远大于保持氰基碳的能力。各种土壤代谢氰化物的能力不同。最能代谢氰化物的土壤是生长有含氰甙植物的土壤，如亚麻中含丰富的氰糖甙，故生长亚麻的土壤代谢氰化物的能力很强。

土壤中的氰含量是土壤中“氰化物小循环”动态平衡的结果。



据我们对北京西郊非污染区各类土壤含氰量的研究[1]，天然植被下的山地淋溶褐色土的含氰量多在0.003—0.080毫克/升之间，油松林下土壤含氰量较多(0.117—0.130毫克/千克)。氰在土壤剖面中的分布集中于表层。氰含量与腐殖质含量呈正相关（图11.12）。

各类果园土壤含氰量都很高，尤其是柿子、板栗、核桃林下的土壤（含氰量0.33—0.56毫克/千克）（表11.16）。北京西郊平原各类耕作土壤的含氰量在0.01—0.152毫克/千克之间（表11.15）其土壤含氰量的顺序是：菜园土壤>麦地土壤>高粱地土壤。这可能与这些

1）北京大学自然地理专业资料，北京西郊土壤酚、氰本底含量调查报告，1974。

表 11.16 北京西郊各类土壤含氮量*

土壤类别	地点	地形与植被	土壤层（厘米）	含氮量（毫克/千克）
天然植被下的山地淋溶褐色土	海淀区北安河公社炒儿洼	海拔800米山坡阳坡天然灌丛	0—15	0.077
			15—32	—
			32以下	0.022
	同上	海拔800米山坡阳坡，天然灌丛	0—15	0.048
			15—30	0.017
	北安河公社玉仙台	海拔600米山坡灌丛	0—10	0.028
			10—23	0.008
			23以下	未测出
	北安河公社金仙庵	海拔300米山坡鹅耳枥大叶胡罗林	0—10	0.023
			10—26	0.012
			26—45	0.009
			72—82	0.003
	海淀区西北旺公社韩家川	海拔80米山坡人工油松林	0—10	0.130
			40—50	0.126
			60—75	0.117
各类果园土壤	海淀西山农场车站附近	洪积扇桃园	0—25	0.006
			25—43	0.042
	同上	洪积扇苹果园	0—15	未测出
			15以下	0.061
	北安河公社周家巷	洪积扇苹果园	0—15	0.122
			33—43	0.144
			58—68	0.178
	平谷县刘店公社	柿子树下	0—15	0.54
			30—40	0.56
	同上	核桃树下	0—15	0.37
			30—40	0.34
	密云县西风庆公社	板栗树下	0—10	0.33
			10—30	0.55
菜园与大田土壤	北安河大队三队	菜园地板菜韭菜等	0—10	0.162
	同上	白菜、小麦轮作地	0—10	0.134
	同上	水稻地	0—25	0.041
			28—38	0.028
	西北旺公社韩家川	水稻地	0—10	0.062
	北安河大队三队	小麦地	0—10	0.112
			50—60	0.024
			91—99	未测出
	同上	同上	0—10	0.043
	同上	高粱地	0—10	0.045

* 北京大学地理系资料，1974。

土壤的不同施肥水平有关。某些农家有机肥中含氟量也较高（表11.16）。

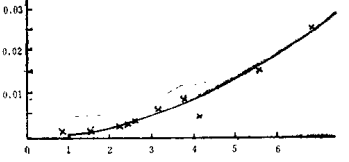


图11.12 北京西郊天然土壤含氟量与腐殖质的关系（北京大学地理系资料，1974）

表 11.16 京郊常用农家肥含氟量

肥料类别	含氟量（毫克/千克）	肥料类别	含氟量（毫克/千克）
马粪	0.678	鸡粪	0.060
人粪	0.847	牛粪	0.011
堆肥（杂）	0.009	河泥	0.015
堆肥（马粪为主）	0.027	塘泥	0.044
炕土	0.729	垃圾	0.085
猪粪	0.232	炉渣	0.015
草木灰	1.299		

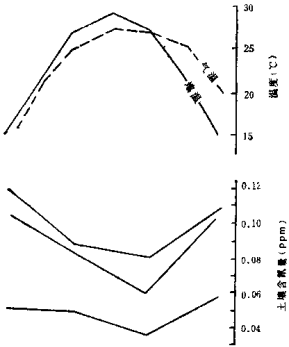


图 11.13 某含氟废水灌区土壤含氟量季节变化

2．外源氟在土壤中的净化与残留

当利用含氟工业废水灌溉农田时，外源氟进入土壤。外源氟进入土壤后迅速被净化（微生物分解，挥发，植物吸收同化），经用同位素标记氟进行实验证明[1]，在土壤中氟化物可被微生物转化为碳酸盐与氮。据实验，用1升30毫克/升的氟化钠溶液灌入盆栽油菜土壤（土重7千克），在灌入1—4小时后土壤含氟量剧增，以后即迅速下降，1天后即有90%的氟被净化，两天后净化量达99%，以后缓慢下降，至第10天到灌前含量水平。这一情况充分说明外源氟在土壤中只有“暂时残留”作用。

据对一个老污灌区的研究[2]，这个灌区利用焦化厂含氟废水灌溉已有近20年的历史，灌水中氟的平均浓度在0.6毫克/升左右，每年灌溉水量平均为1500米³/亩。据近几年内监测，这个灌区目前土壤耕层的含氟

1）中国农业科学院原子能利用研究所资料，1974。
2）北京西郊环境质量评价污灌组资料，1976。

量维持在0.07—0.12毫克/千克之间，只比本区非污灌土壤耕层含氰量（即自然本底值—0.05毫克/千克）高出1倍左右。这说明这个灌区每年灌入的氰量与土壤对氰的净化量之间已形成了一个较固定的动态平衡关系。在一年中的不同季节，由于灌水量不同以及四季自然条件（特别是气温）的差别，这种动态关系略有变化。因此决定了不同季节土壤中的含氰量也略有变化（图[illegible]）。这个情况也说明，在本灌区灌溉水中氰的浓度保持在0.5—0.6毫克/升左右，土壤受氰的污染状况不会随污灌年限增加而加重。

参 考 文 献

[1] В. Т. 本特林等，1976，关于陆地地表水酚化合物的自净机制，地理环境污染与保护译文集，第5集，科学技术文献出版社。

[2] В. Т. 卡普林等，1976，在水体自净过程中底部沉积物对酚类化合物的作用，地理环境污染与保护译文集，第5集，科学技术文献出版社。

[3] В. Г. 巴基林等，1976，在污染的天然水中多元酚和萘酚的分解与温度的关系，地理环境污染与保护译文集，第5集，科学技术文献出版社。

[4] 北京大学自然地理专业，酚、氰在河流中自净作用初步探讨，环境科学，1978年，第1期。

[5] 安部喜也，1973，河流的自净作用，地理环境污染译文集（水体污染），科学技术文献出版社。

[6] 中国科学院植物研究所，酚对几种农作物的影响，环境科学，1977年，第1期。

[7] М. М. 科诺诺娃，1959，土壤有机质，科学出版社。

[8] Д. Г. 道尔格娃，В. Н. 库其玛，1975，土壤对酚的分解能力，地理环境污染与保护译文集，第4集，科学技术文献出版社。

[9] Ю. Ю. 卢利耶，В. А. 帕诺娃，1976，在水体中氰化物的行为，地理环境污染与保护译文集，第5集，科学技术文献出版社。

[10] 中国农业科学院、原子能利用研究所等，应用标记物 $K^{14}CN$ 研究生物膜对污水中氰的净化机制，环境科学，1977年第2期。

[11] Г. А. 斯特罗贝尔等，1975，土壤中的氰化物，地理环境污染与保护译文集，第4集，科学技术文献出版社。

第12章　地球化学环境与地方病

一、概　述

在本书的绪言中已指出，环境地球化学的主要任务之一是，研究环境元素与生命元素之间的关系，研究环境中与生命有关的化学物质对生物体和人体健康的影响。

早在本世纪30年代，这一问题即引起了地球化学家们的重视。苏联生物地球化学家А.П.Виноградов当时便指出，植物和动物对环境中某些元素含量的变化具有一定的生物学反应。当环境中某种元素含量特别多或特别少时，生物的反应就越强烈。据此，他提出了著名的“生物地球化学省”学说（1938）。所谓生物地球化学省，是指由于地球上不同地区的元素含量不同，因而引起地方植物群和动物群的不同生物反应的地区。在极端的情况下，由于某一元素（或某几种元素）含量显著不足或过剩的结果，在一定的生物地球化学省境内，产生生物地球化学地方病。А.П.Виноградов曾划分出所谓“负的生物地球化学省”与“正的生物地球化学省”。前者是指在地球上的某些现代土壤-气候地带内，如北半球的灰化土与生草灰化土泰加林地带内，由于在成土过程中各类元素大量淋溶，致使这个地带内许多对生命有益的元素含量过低，从而引起植物和动物广泛的生物学反应，产生了多种生物地球化学地方病，如地方性甲状腺肿，植物缺锰病、动物的脆骨病和牲畜的贫血，等等。正的生物地球化学省，是指由于某些特殊地质条件引起该地区某些元素含量过高，而引起生物地球化学地方病的地区，如活火山及温泉地区的氟中毒，铅产地附近的铅中毒病。这种类型的生物地球化学省可以分布在任何土壤-气候带内。

继А.П.Виноградов之后，В.В.Ковальский、В.Г.Хобчев、М.Я.Школьник、Ю.П.Раевская等人对苏联和全球的生物地球化学省问题进行了广泛的研究。

资料表明，土壤中各种元素的过量聚积，可以引起植物的生理和形态的改变，在许多情况下会引起植物的病理形态，或使植物死亡。В.В.Ковальский等人（1970）提出了土壤中某些微量元素的临界含量，低于或高于这个临界含量，就会引起植物和动物的各种疾病（表12.1）。

W. G. Hoekstra（1972）指出，对任何一种元素，有机体的合适浓度范围是较窄的，例如家畜，必需元素（如铁、锌、锰、铜、硒）需要量与最小中毒量之间的典型比值为50左右（第5章表5.13）。摄取过量或不足，都会破坏体内生态平衡，从而发生生化演变，引起病患。

关于地球化学环境与健康和疾病的关系问题，七十年代初在我国受到广泛重视。当时的背景情况是：（1）在过去曾经是主要威胁我国人民健康的各种各样的传染病先后得到相对有效控制的情况下，另外一些长期病因不明的地方病的危害性日益显现出来，而这些病的病因与区域环境地球化学条件有密切关系；（2）高度工业化国家出现的严重的环境污染危害，

表 12.1 引起植物病害的土壤中微量元素的临界浓度

元素	临界值 (ppm)		机体功能正常调节范围
	下限	上限	(ppm)
Cu	6—15	60	15—60
Co	2—7	30	7—30
Zn	30	70	30—70
Mn	400	3000	400—3000
Mo	1.5	4	1.5—4
Sr	—	6—10	0—6—10
I	2—5	40	2—5—40
B	3—6	30	3—6—30

在六十年代末和七十年代初几乎达到了顶峰。由汞污染引起的水俣病和镉污染引起的痛痛病等“公害病”，引起了各国政府和学者的高度重视。化学污染物质对人体健康危害的特点是低剂量长效应，与原生环境中由于某种元素含量过多所造成的对人体健康的危害过程有十分近似之处。在这种情况下，环境地质学与环境地球化学等新兴学科在我国应运而生。我国环境地质学（地球化学）的开拓人刘东生等及时指出：“深入研究第一环境（原生环境）和第二环境（受人类活动深刻影响的环境）中各种与生命有关的化学物质的环境地球化学行为，研究这些地球化学行为与人体健康和环境保护的关系，是环境地质学（地球化学）的主攻方向之一”[4]。

当时中国科学院贵阳地球化学研究所出版了专门刊物《环境地质与健康》，刘东生、李昌生等多次撰文，从地壳物质演化与生命演化方面，从地壳元素和生命元素的相互作用方面，论述了地球化学环境演化与人体健康和疾病的关系，他们的主要论点如下：

“生命和人类是地壳物质长期演化的必然结果。自从地球上出现生命以来，地壳已经发生过多次变化，地壳的每一次演化都与生命的进化紧密联系着。地壳的演化不断为生命活动提供了新的物质基础。而生命通过本身的自然选择，始终和地壳物质保持统一。生命物质和地壳物质始终保持着动态平衡。人类可以不断地调节自己的适应性来与不断变化着的地壳物质保持平衡。但是，如果由于某些特殊原因，使人类的适应性赶不上地球物质变化时，就可能出现影响人类健康的广泛性问题。”

“在地质历史的发展过程中，逐渐形成了地壳表面元素分布的不均一性。这种不均一性，在一定程度上控制和影响着世界各地区人体、动物和植物的发育，造成了生物生态的明显的地区差异。有时这种不均一性会超过正常变化的范围，于是就造成了人类、动物和植物的各种各样的地方病。”

“除了上述在地质历史发展过程中自然形成的地表元素分布的不均一性外，随着人类对自然资源的大规模开发利用，许多人为的因素也进入地质环境——土壤、地下水、河流、湖泊和海洋，强烈地改变了原始地壳的组成。这种环境地质（地球化学）条件的改变，已开始逐渐显露出它对人类健康的巨大威胁。如在工矿和农业的迅速发展中，许多对人体有害的元素（如汞、镉、铅、砷、磷、硒等）被人们从地球深部开掘出来，而后又被随意地散落到地球表面。这些有害元素在地球表层的积累，改变了人们原来所适应的地表物质组成，从而给人类健康带来了现实威胁和隐患。这一随着人类向大自然界更大规模地进军出现的威胁人类

健康的阴影，即为环境污染。”[4]

以上论述，深刻地揭示了当代地球化学环境与人类健康和疾病的内在联系，同时也说明，我国的环境地质学与环境地球化学从一开始即建立了严谨的理论体系，其研究工作有明确的目的性。

在地球化学环境与健康和疾病关系的研究中，当前引起国际上广泛重视的是，研究地球化学环境中的微量元素与健康和疾病的关系。美国科学促进会（1970）曾组织了关于这个问题的专门讨论会，提出了这一研究领域内的一系列迫切要求解决的问题和应该遵循的途径。会议组织者为召开这次会议而发布的文件中所提出的一系列问题，对当前的研究工作仍具有重要指导意义。

“人们正逐渐地认识到，许多功能性疾病的出现可能与环境诸因素之间存在着联系。应对环境中有关岩石、土壤、植物和水的地球化学问题进行深入研究，将微量元素的分布与动物、人的健康和疾病的地区性相比较。人们已经知道钙、磷、铁、铜和所有其他元素来源于取之不尽的大陆岩石，并通过土壤和水，最后到达植物、动物和人体内。但这些迁移过程是如何完成的，气候和时间对这种迁移起什么作用？各种不同的元素之间有什么样的相互作用？当各种不同的元素共存时，对这种迁移是起了促进作用还是抑制作用？不同机体怎样利用这些元素？当某种元素的少许过剩或缺乏，对动植物的健康有什么影响？这些问题包括着许多复杂的相互关系。这些问题不是由某一个领域中的科学家所能解决的。如果我们要回答这些问题，就需要在许多科学家之间建立迅速而有效的情报交流。对这些问题研究的意义远远超出了学院式的兴趣，因为需要准确地了解病区的情况，并调整和改造有关情况，以增进人的健康。地球化学家了解不同地区不同岩石和不同沉积物中元素的含量；水文学家了解地壳水和地下水的成分；土壤学家了解在不同气候条件下土壤的形成和成分；植物生理学家了解土壤中有效态元素对植物的作用；医学生物化学家和生理学家了解生理过程中元素的作用；医生和畜医了解元素过剩和缺乏对健康和疾病的影响。但是在上述各知识领域之间却仍然存在着广阔的空白。在这方面，人们知道得最少的是元素如何由一种环境介质转移到另一种环境介质中？在每种介质中元素的赋存状态如何？在这个长链的每一个步骤中，元素的基本化学行为如何为它们所在的物理、化学微环境所影响？有些元素易于从造岩矿物中风化释放出来，而有些却易被残余的粘土所吸附。在环境中特别重要的是在不同酸碱条件和氧化还原条件下铁和锰的行为，以及它们对一大组金属活性的影响，一旦有了更灵敏的化学测试手段时，就可查出许多微量金属的地球化学异常区，使由于许多金属的缺乏而对健康造成的影响有可能得到研究。……人们正逐步地认识到微量元素（如镉、铬、钼、锶、氟、锂等）的自然浓度和人的许多功能性疾病之间的关系。因此需要许多学科的恰当合作，来开展自然环境中元素的地理分布与动物和人的疾病的对比研究。这个多学科性的科学领域将给积极地调整人类环境带来希望。”[5]

遵循以上认识，近十多年来，我国环境地球化学工作者与化学、生物学和医学工作者密切配合，积极开展我国几种主要地方病的环境病因、病区环境地球化学条件及可能与疾病有关的某些元素及化合物（如碘、氟、硒、钼、亚硝酸盐、腐植酸等）环境地球化学行为的研究，取得了极为可喜的进展。本章主要介绍我国学者在这个领域中的某些研究成果。

二、地球化学环境与地方性甲状腺肿

地方性甲状腺肿是一种世界性的地方病。尽管某些国家在20多年前或者在近20年中已经消灭或基本上消灭了这种疾病，但据联合国世界卫生组织统计，全世界此病患者仍有2亿左右。

地方性甲状腺肿分布很广。严重的发病地区有亚洲的喜马拉雅山地区，非洲的刚果河流域，南美洲的安底斯山区，欧洲的阿尔卑斯山区，北美洲的美国和加拿大之间的大湖周围地区，以及大洋洲的一些地区。我国的不少山区也是较严重的地方性甲状腺肿病区。

早在上一世纪中叶和本世纪初叶，Chatin、Baumann、Provost和Marine等人即已确立了地方性甲状腺肿的缺碘病因学说，这一学说为近100年来的研究和临床防治实践充分证明。1965年，Suzuki报道了，因食用高碘性食物引起的高碘性地方性甲状腺肿。

碘是动物和人体的必要营养元素。人体中的碘主要浓集在甲状腺内。甲状腺的主要生理功能是产生甲状腺激素。甲状腺激素具有促进新陈代谢和神经、骨骼生长发育的功能。如果机体摄取碘量不足，甲状腺产生的甲状腺激素便减少；如果机体摄取碘量过多，过氧化物酶的活性受抑制，也限碍甲状腺激素的合成。同时，过多的碘会抑制蛋白水解酶和腺嘌呤基环酶的活性，阻碍甲状腺滤泡腔内甲状腺球蛋白的水解，从而降低甲状腺激素水平。由于甲状腺激素减少，会导致腺垂体反馈性地增加促甲状腺激素的分泌，从而使甲状腺组织发生代偿性增生肿大，即甲状腺肿。缺碘性甲状腺肿与高碘性甲状腺肿在外观上无区别。

碘作为一种生命元素，对人类的生理作用服从于G.Bertrand的生物最适浓度定律，亦即碘具有双侧阈浓度。碘缺乏或过剩都会导致人体甲状腺代谢功能障碍，发生甲状腺肿。因此，碘异常的程度与地方性甲状腺肿患病率之间，表现为一种概率统计关系，即碘的缺乏或过剩的程度越严重，人群中甲状腺代谢功能障碍的个体数也就越多，地方性甲状腺肿患病率就越高。

碘是地壳中的稀有分散元素，迁移能力很强，容易淋溶流失。因此世界上缺碘地区分布很广。但海生生物和油田地下水通常是富碘的。地表水的碘含量在一个微克/升之间。地表水和潜水的碘含量在一定程度上可作为一个区域的碘水平的指标。关于环境中碘含量异常与地方性甲状腺肿关系的资料极为丰富，表12.2列举了外国和我国某些地区的代表性资料。

我国幅员广大，自然条件复杂，缺碘性地方性甲状腺肿分布广泛，高碘性地方性甲状腺肿也不少见。为了探讨在当地饮食条件下，饮用水碘的异常程度与地方性甲状腺肿的相关模式，及饮用水碘的最适浓度和上下限阈浓度，王明远、章申等（1983）收集了我国201个地区（包括碘正常、缺乏和过剩的地区）饮用水的碘含量，及地方性甲状腺肿患病率的资料，并作出了相关统计分析。他们先将饮水的碘含量（微克/升）乘以10，取自然对数值，即$\ln(10C_i)$，然后将$\ln(10C_i)$与地方性甲状腺肿患病率在普通坐标纸上作相关图，得到如图12.1所示的抛物线。并根据此抛物线、有关方程式及河北新医大等单位所确定的以地方性甲状腺肿患病率5%作为划分病区的标准，确定饮水碘的最适浓度的上、下限各为10微克/升和300微克/升。当低于最适浓度的下限时，水碘的浓度越低，地方性甲状腺肿患病率越高，两者呈负相关；高于最适浓度的上限时，水碘的浓度越高，地方性甲状腺肿患病率越高，两者呈正相关[6]。王明远、章申等得到饮用水碘含量与地方性甲状腺肿相关系的区

表 12.2 若干代表性地区饮水碘含量与缺碘性甲状腺肿发病率的关系[61]

地区	饮水碘含量（微克／升）	缺碘性地方性甲状腺肿发病率（%）	资料来源
苏联 哈萨克斯坦地区	0—1.2	25	施提圆诺娃
	0.6—3.8	12	
	2.4—5.8	6	1962
美国	0—0.5	15—30	
	0.5—2.0	5—15	
	2.0—9.0	1—5	
	9.0—20	0—1	
新疆,南疆	0.5—1.0	50	马润金等
	2.0—	30—40	
	4.0	0	
冀东地区	0.21	1.72	河北新医大等
	0.36	7.87	
	14.57	1.44	
	10.5	1.22	
陕西眉县	1.33	37.37	董方雄
	2.66	21.31	
	4.15	5.23	
吉林省	0.5—2.0	30	林年丰等
	2—6	15	
	6—10	5	
	>10	0	

式，与Б.Б.Ковальский关于饲料中碘含量与实验动物碘代谢功能的关系图式（亦呈抛物线）是一致的（图12.2）。即实验动物碘代谢功能随饲料中碘缺乏或过剩而下降[62]。

我国地方性甲状腺肿病区分布很广（图12.3）。造成环境中碘异常的原因是多种多样的。一般说来，土壤中的碘主要来源于母岩和降水补给。碘在土壤中易被土壤粘粒和有机质吸附。在泥炭沼泽土中碘被有机物固定，难以参加生物循环。王明远等根据较大量资料，归纳出我国碘的地理分异和地方性甲状腺肿分布的一般规律为：从湿润地带到干旱地带，从内陆到沿海，从山岳到平原，从河流的上游到下游，地表环境中的碘由淋溶到积累，因而使缺碘性地方性甲状腺肿的流行强度逐渐递减，最后消失。相反，在干旱和半干旱气候区的油田地区和沿海地区，人们往往由于摄入过量的碘而可能引起高碘性地方性甲状腺肿。他们把我国的地方性甲状腺肿病区，划分为5种地球化学成因类型。

1. 山区碘淋溶类型　如图12.3所示，我国地方性甲状腺肿主要分布在各山区。如大小兴安岭、长白山、燕山、太行山、六盘山、祈连山、阿尔泰山、天山、喜马拉雅亚山、横断山、秦岭、云贵高原、大别山、大巴山、武夷山、南岭、鲁中山地等，均为缺碘性甲状腺肿流行地区，并经常伴有地方性克汀病流行（克汀病是在地方性甲状腺肿流行区出现的一种先天性地方病，由于胎儿和婴儿在发育期缺碘，导致甲状腺激素缺乏，引起大脑、神经、骨骼和肌肉等发育迟缓或停滞。地方性克汀病也是世界性的地方病）。山区由于土层浅薄，土壤保持碘的功能差，故水、土缺碘。然而在有第三纪红土和第四纪黄土覆盖的山区，由于土

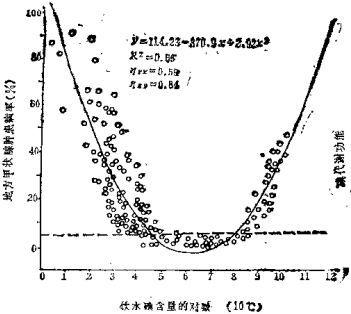


图12.1 饮用水的碘含量与地方性甲状腺肿的相关关系

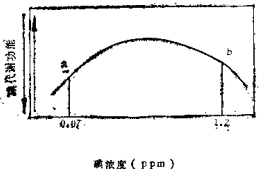


图12.2 动物碘代谢与饲料中碘浓度的关系
(a—b为动物正常碘代谢)

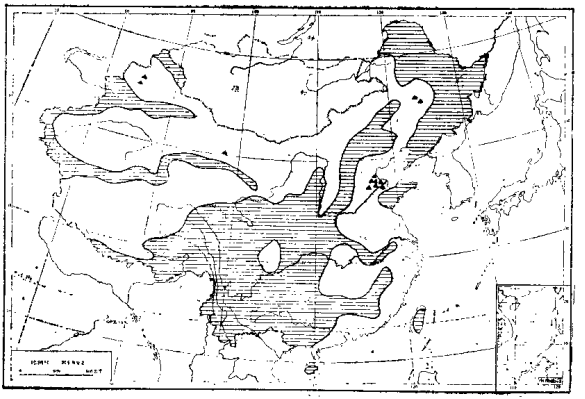


图 12.3 中国地方性甲状腺肿分布图[87]
■缺碘性地方性甲状腺肿▲高碘性地方性甲状腺肿

层厚和土壤中粘粒含量高，使土壤保持碘的能力增强，通常地方性甲状腺肿比较轻，甚至为非病区。在黄土高原和新疆，这种现象很常见。

2. 砂土碘淋溶类型　由于砂土中有机质含量大多小于1%和粘粒含量小于10%，对碘的吸附能力很弱，碘易于淋失。因此，砂土地区水和土的碘含量均很低。在一般情况下砂土碘含量低于1毫克/千克，饮水碘含量低于5微克/升。尤其是在土层浅薄且下伏流沙层或砾石层的地区，水、土缺碘尤为严重。砂土缺碘类型的病区，主要分布在西北地区山前洪积扇上部和沙漠边缘地区。

3. 沼泽泥炭碘固定类型　在大小兴安岭、长白山、东北三江平原、黄河河源山地等，由于气候寒冷，在地势相对低洼积水区常发育沼泽泥炭，水中和土中有机质丰富。泥炭层有机质含量达70—90%，地表水和潜水被有机质染成褐色。土壤虽然含碘量较高，有时达12毫克/千克，但由于有机质分解速度慢，碘被禁锢于有机物中。水、土中植物可利用态的碘很少。有些地方，沼泽疏干，泥炭土被改良后，地方性甲状腺肿患病率下降，甚至消失。沼泽泥炭是寒冷地区地方性甲状腺肿病区的主要成因类型。

4. 油田地下水高碘类型　通常，油田地下水是富碘的（0.3—11毫克/升）。一般深层地下水含碘量高于浅层地下水。在饮用富碘的深层地下水（碘含量0.3—1.9毫克/升）的地区，以每个成年人每日摄水量为3升计，人体从饮水摄取的碘量可达0.9—5.7毫克，相当于成年人最适日摄取量（0.1—0.2毫克）的4.5—57倍。在干旱气候区，由于地表水和浅层地下水水量不足，或因矿化度过高（大于1克/升）而不能饮用时，居民只好饮用深层地下水，特别是在干旱季节或者干旱年份更是如此。这就是水源性高碘性地方性甲状腺肿发病的原因。水源性高碘地方性甲状腺肿，主要分布在东北、西北和华北的一些大油田区。在水源性高碘地方性甲状腺肿病区，只要改饮浅层地下水，地方性甲状腺肿流行会自然消退。

5. 沿海食源性高碘类型　自从1965年日本发现北海道渔民，因食用含碘丰富的海藻引起高碘性地方性甲状腺肿以来，70年代后期，在我国黄海之滨的山东省日照县和南海北部湾海滨的广西省北海市，也发现因食用高碘食物而引起的高碘性地方性甲状腺肿。海产品十分富碘，海鱼含碘为1—30毫克/千克；海带含碘量为440—1080毫克/千克；用海盐腌制的咸菜含碘量为210—1380毫克/千克。经按渔民的鱼虾、海带和咸菜的日食量，并扣除烹调时碘损失量（15—50%）计算。结果表明，渔民成人每日从海产品摄取的碘量约为1.4—2毫克，相当于最适日摄取量的7—240倍。在本区域内，只要节制富碘海产品的食用量，甲状腺肿将会自然消退。

三、地球化学环境与地方性氟病

地方性氟病也是一种世界性的地方病，在各大洲均有分布，主要流行于印度、苏联、波兰、捷克斯洛伐克、联邦德国、意大利、英国、美国、阿根廷、墨西哥、摩洛哥、日本、朝鲜、马来西亚等国。在我国主要流行于河北、陕西、山西、内蒙、甘肃、宁夏、辽宁、吉林、黑龙江、山东、贵州、云南、四川等省和自治区。目前除上海市外，几乎所有省、市、自治区都已发现这种地方病，初步估计，患病人数在5千万左右。

地方性氟病，是由于长期饮、食当地高氟水或食物引起的一种慢性氟中毒，是一种全身性疾病。过量的氟在体内会代替骨骼中羟基磷灰石上的羟基，生成氟磷灰石沉积在骨骼和与

之相接触的软组织上，破坏其正常功能。过量的氟使人体内钙、磷的代谢平衡受到破坏，血钙浓度下降，甲状旁腺代偿性增生，溶骨细胞活性增高，促进骨溶作用。氟对骨骼的作用是十分复杂的。适量的氟有利于骨骼的稳定性和坚固性；过量的氟有时导致骨骼硬化，有时导致骨骼软化和变形。神经细胞对氟的敏感性极高，神经细胞在过量氟的作用下发生变性、坏死，因此氟中毒病人常出现一系列神经损害症状。氟还会对人体内各种酶的活性起抑制作用。这种作用有时是直接的，有时是因为过量氟的摄入使体液内钙、磷的浓度下降，因此需要这些离子激活的一些酶的活性下降。氟中毒最明显的早期症状是氟斑牙。氟对牙齿中羟基磷灰石的作用与对骨骼的作用是一致的。氟斑牙事实上是牙齿吸收氟过多而引起的一种牙齿钙化障碍现象。氟还对发育中的牙釉质母细胞起直接毒害作用，因此使牙釉质发育受阻，釉柱紊乱，失去釉质的特有光泽，呈白垩样改变，容易为色素沉着着色，并使牙齿质地松脆，易发生缺损。值得指出的是，氟主要伤害釉质发育期牙胚的造釉细胞，这时牙齿尚未萌出。已经发生氟斑釉的牙齿即不能再改变。另一方面，儿童一般在8岁以后造釉细胞即停止活动，因此，在低氟地区成长到牙齿已发育完全的人，再到高氟区去一般不会再发生氟斑牙。

人体可以经由大气、饮水和食物摄入氟，一般情况下，其主要部分来自饮水。氟的化学性质活泼，自然环境中的各种条件都会对其迁移和富集产生影响。因此，氟在环境中的分布很不均匀，形成了以氟不足为特征的龋齿高发区和以氟过剩为特征的地方性氟病区。氟亦具

表 12.3 各典型氟病点饮水中的氟含量与患病情况[8]

地区		饮水中氟含量(ppm)	患病情况(%)	
黑龙江省	肇东县、安达县	1.5—16	氟骨症	50
吉林省	农安县	1.5—9.3	斑齿	74.14
辽宁省	昭乌达盟	1.5—10	氟骨症	43.12
			斑牙	49.7
河北省	阳原县	1.5—17.5	氟骨症	54.2
			斑齿	84.4
北京市	小汤山	0.2—8.8	斑齿	99.3
河南省	坟丘	1.0—1.5	斑齿	53.2
山西省	东寺庄	8.1	"黑牙症"普遍	
山东省	蒲狼地区	4.0—9.0	有氟骨症	
			斑牙	99.0
陕西省	大荔县	1.3—9.5	氟骨症	5.0
	定边县	4—28	氟骨症严重	
宁夏回族自治区	盐池县	2.8—21.8	氟骨症	7.7
	灵武县		斑牙	100
天津市	宜兴埠			
	北塘	2.6—4.8	斑齿(7—16岁)100	
	大港庄			
新疆		8	氟骨症严重	
贵州省	纳雍县	0.05—1.02	氟骨症	19.4
	毕节地区	0.1—0.5	氟骨症	25.5
			斑齿	98.2
	铜仁县	0.1	氟骨症	28.7
			斑齿	69.5

有双阙阈浓度。对人体来说，饮水中氟的适宜浓度的区间非常小，大约在0.5—1.0毫克/升之间。一般来说，大于此值氟斑牙的发病率就会明显升高；低于此值，龋齿的发病率也会明显升高。一般认为，当氟含量为1.0毫克/升时，具有防龋齿的作用，故低氟区饮水“氟化”的标准多采用0.5—1.0毫克/升。表12.4列举了我国各典型氟病点饮水中的氟含量和患病情况的关系。在大部分情况下，随着饮水中氟含量的增高，地方性氟病的患病率增加。但在我国的一些地区，居民氟中毒严重，但饮水中氟含量却不高。现已证实，这是一种室内燃煤生活污染性的氟中毒。对此将在本节后面有关部分作稍详细的讨论。

在某一地区出现氟中毒必须具备两个条件，一方面要有富氟的物质来源，另一方面要有氟积聚并进入人体的条件。富氟的碱性岩、碱性花岗岩、海相磷酸盐岩、近代或现代的火山岩，往往是饮水型氟病区饮水中氟的来源。由于干旱、半干旱的气候利于氟在地下水中积聚，所以饮水型氟病区大多分布在这一气候带内。在气候潮湿的地区，有时有高氟温泉存在，在其周围也会形成氟中毒病区。但高氟温泉水很快被周围低氟水所稀释，危害面积一般较小。

在干旱、半干旱地区，地下水在自降水补给区到排泄区或蒸发区的转移过程中，由于溶解了含水层中的可溶性物质，并不断蒸发浓缩，其水的矿化度不断增高。与此同时，由于水中各种无机离子复杂的相互作用，地下水的水质经历了HCO_3-Ca型→HCO_3-Na型→SO_4-Na、Mg型→Cl-Na、Mg型的演化阶段。在此过程中，以HCO_3-Na型水的pH值为最高，碳酸根离子总量($HCO_3^-+CO_3^{2-}$)也最高。根据化学平衡原理，pH值高和碳酸根离子总量高，水中Ca^{2+}的活度降低，因此，抑制水中氟离子积聚的作用减弱，所以，高氟地下水多为HCO_3-Na型水。

刘东生等(1980)曾讨论了我国地方性氟病的环境地质与地球化学问题，指出，我国地方性氟病大致分布在4个比较集中的地区(图12.4)。

(1)从黑龙江省的三肇地区(肇州、肇东、肇源)，经吉林的白城、辽宁的赤峰、河北的阳原、山西的大同、山阴到陕西的三边、宁夏的盐池、灵武，以及甘肃和新疆的一些地区，大致自东向西呈一宽条带状分布。

(2)北方沿海局部高氟地区，如渤海湾附近(天津)、山东沿海及昌潍地区。

(3)在南方主要分布在川南、鄂西北黔北和滇东北，大致呈东北—西南方向分布。

(4)一些零星的局部高氟区，大部分与地热和温泉有关，也有一些与由于局部分布的含氟极高的岩石或矿床有关的高氟地下水有关。如辽宁的汤岗子、熊岳、兴城，北京的小汤山，陕西的关中地区，云南的元谋盆地，广东、福建、江西、浙江等地均有程度轻重不等的地方性氟病。

刘东生等认为，我国地方性氟病的有规律的地理分布，与我国氟物质来源的地质地球化学背景有关(图12.5)。

我国最大的地方性氟病区处于大小兴安岭及燕山和大青山、狼山山脉的南侧。这里在地质历史上火山活动频繁；大兴安岭区侏罗纪、白垩纪中酸性火山岩及侵入岩十分发育，在燕山地区东部，中酸性岩浆岩及基性火山岩也相当发育。在长期的风化剥蚀过程中，含氟的岩石为其南部平原地区的第四纪沉积物提供了氟的物质来源，因而使区内的地下水中，特别是浅层地下水在一定的条件下富含氟。而这一地区相对干旱、半干旱的气候条件，使这里的地

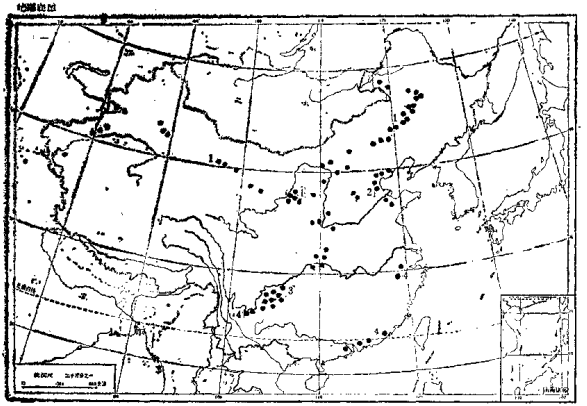


图 12.4 中国地方性氟病分布示意图[8]
1.我国北方沙漠外围大致自东向西呈一带状分布的高氟地区 2.我国北方沿海边部高氟地区 3.我国南方大致呈东北西南向高氟地区 4.零星局部高氟地区

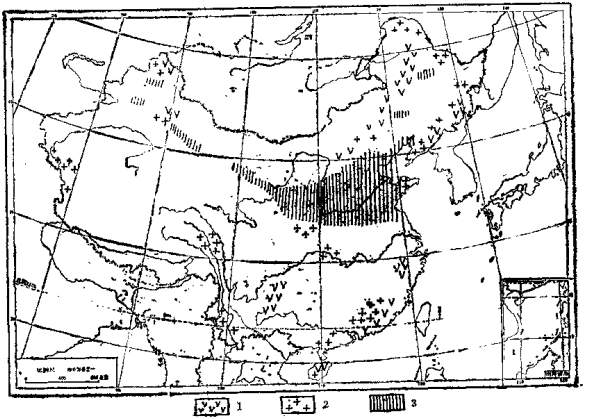


图 12.5 中国氟钙质来源分布简图[9]
1.火山岩类分布区 2.花岗岩类分布区 3.黄土类物质沉积分布区

下水以重碳酸钠型水为主，土壤的盐化类型属于苏打盐化类型。重碳酸钠型水与苏打盐化类型的土壤有利于氟离子在水和土壤中积累。

郑宝山（1983）对包头附近地区土壤苏打盐渍化与地方性氟病的关系进行了较详细地研究。大量的实测资料表明：（1）重碳酸钠型的地下水中富含氟，地下水中氟的浓度与pH值有相同的增减趋势；（2）苏打盐渍化土壤中水溶性氟含量随盐化程度的增加而增加。

郑宝山还研究了古代苏打盐渍化过程与现代高氟地下水的形成问题；研究了苏打盐化过程中氟的地球化学行为，证明，高氟地下水中的碳酸钙已由于饱和和过饱和而沉淀。在此过程中，苏打水中重碳酸根离子也促进了碳酸钙的沉淀。当钙离子从水中较多地去除后，限制氟在水中积累的因素便大大减弱，从而使氟离子有可能在水中较多地积累，达到较高的含量。

我国北方干旱、半干旱区与苏打盐化作用有关的潜水富氟地方性氟病区，是我国危害最大的一个氟病区。在这一地区内（包括华北各平原地区和陕北黄土高原区），病区和非病区的基岩是相同的，两者的主要区别是氟在地下水中的富集条件不同。重碳酸钠型地下水与土壤苏打盐化过程提供了氟离子在水中富集的化学条件，加上在相对干旱气候条件下，由于蒸发浓缩作用进一步提高了水中氟离子的浓度。我国的这一广大氟病区为典型的水源型地方性氟病区。

我国南方的地方性氟病区亦呈东北—西南走向分布。本区的主要特点是，地表水和地下水中氟含量并不高。自1931年证实了饮水中的氟与人的氟斑牙的关系以来，人们一直认为，人主要经由饮水摄入氟，由空气和食品摄入的氟量微不足道。1976年，我国贵阳医学院等单位首先在贵州证实了存在着非水源性氟中毒，发现病区粮食中氟含量很高，当时认为，粮食中的氟来自当地高氟岩石和土壤。1978年湖北省恩施地区卫生防疫站等单位发现，经过石煤烘烤过的粮食氟含量高于新鲜粮食。他们认为，病区用水溶氟很高的石煤渣为肥料，造成粮食中较高的氟含量，再经过石煤烘烤使粮食氟含量达到使人中毒的水平。此后，李日邦等对此问题也进行了研究。他们认为，病区和非病区粮食中氟含量没有差别，烘烤后的粮食氟含量较高，是由于在烘烤过程中遭沾污的结果。郑宝山等（1984）对此问题作了进一步研究。通过大量调查，对当地岩石、土壤及主要食粮（小麦、玉米等）的氟含量进行相关统计，证明了当地岩石-小麦、土壤-小麦、岩石-玉米、土壤-玉米的含氟量之间没有相关性，从而否定了当地粮食中的氟来自高氟岩石和土壤的见解。

郑宝山等通过高氟粮食成因的流行病学模拟实验，证明了当地粮食中的氟来自当地特有的煤烟烘烤过程。其具体情况为：当地的海拔和气候条件决定了当地的主要粮食作物为玉米。玉米收获日期恰逢秋雨期，为防止粮食霉烂，不得不用煤火烘烤，而使用的煤是当地蕴藏量丰富的高氟无烟煤，且烘烤方式落后。居民习惯于在室内用竹子架顶棚，粮食堆放在顶棚上，下面用明火燃烧。在此过程中，高氟煤燃烧时释放出的氟为玉米所吸收。特别是在烘烤初期，由于玉米含水量大，呼吸作用强烈，在呼吸作用吸入氧的同时，空气中的氟也被谷物吸收并积累起来。高氟煤燃烧时释放的氟，也可通过污染室内饮水、蔬菜等而进入人体。

燃煤污染型地方性氟病病区的分布，受气候条件、高氟无烟煤的分布和居民生活习惯等多种因素的影响。郑宝山等尝试性地以玉米在当地居民粮食中所占的比例和居民的用煤情况为两个基本环境参数，建立了一个简单的模式，来估计病区缺损型氟斑牙的患病率。获得可喜的结果。同时，他们还根据古地理条件和地质历史上的火山活动，探讨了当地高氟煤的成

因。这是近年来我国在地方性氟病地球化学病因研究方面的一个有意义的进展。郑宝山等认为，我国西南地区燃煤污染型地方性氟病的产生，有环境污染的因素。但由于人类的上述活动，是由当地的气候条件和特有的煤炭资源条件所决定的，因此，这里的氟病仍应主要归于地方病的范畴之内。目前已在我国12个省、市、自治区发现了此类氟中毒。初步估计，患者在1千万人以上。在贵州织金县荷花大队及四川省彭水县小厂乡等特重病点上，由于煤中氟含量超过世界平均值5倍以上，居民中氟斑牙达到百分之一百，氟骨症也在百分之五十以上，出现大量燥疾病人。特别是由于摄氟量太大，许多青少年骨骼严重变形，发育出现障碍，危害极大。现已受到有关部门的重视，正积极开展防治工作。

另外，在我国还有一些局部的富氟地区，可分为两类：一类与局部的高氟地质背景有关，一类与工业污染有关。

在地壳板块接触碰撞的地区，大地构造运动剧烈的地区，有深大断裂或有近期岩浆活动的地区，地热增温率较高。在这些地区，大气降水渗入地下，随着深度增加，温度逐渐升高，同时对围岩中各种化学成分的溶滤作用增强，水中氟的含量也升高。如果是在富含钾、钠的岩浆岩地区，地下水多为HCO_3-Na型水，对围岩中氟的溶解力更强，往往形成氟含量极高的地下水。这些地下水在上述地质构造条件下，多形成温泉。在温泉周围往往形成地方性氟病区。世界上及我国早期发现的氟病区，都是在火山活动区或温泉附近发现的。

在我国，近年来由于工业污染（如炼铝工业、磷肥工业、玻璃工业等）造成的局部高氟地区，已对人体和牲畜的健康及农作物的生长产生危害。这虽不属于地方病，但也可作为一种类型列入讨论。

针对上述三种情况，对氟病和氟污染防治应取三种途径：对北方水源型地方性氟病，应通过寻找低氟饮水源和改水予以防治；对西南地区煤烟污染型地方性氟病，应通过改变当地落后的生活方式予以防治；对由工业污染造成的氟危害，应通过防治污染予以解决。

四、地球化学环境与克山病

克山病是一种以心肌坏死为主要症状的地方病。因1935年最早发现于我国黑龙江省克山县而得名。患者发病急，死亡率高，是我国重点防治的地方病之一。

克山病在我国分布很广。据近年来的调查，在我国的吉林、辽宁、陕西、甘肃、内蒙古、宁夏、河北、河南、山西、山东、四川、云南、湖北及西藏等省、自治区的某些地区内均发现有此病（图12.6）。在国外，除朝鲜和日本曾有过关于克山病的报道外，在其他国家尚未发现与有克山病症状完全相同的疾病。

克山病的病因尚未查明，曾提出过多种假说。目前较流行的假说有两类：生物病因说和水土病因说。

生物病因说认为，本病是一种自然疫源性疾病，由致病因子通过媒介物传染给人体所致。这种假说的主要依据是：急型克山病的发病特点有地区性、波浪性、季节性和人群免疫现象等，符合自然疫源地区性疾病的一般规律。如病区多分布在山区、丘陵地带，居住环境与荒野关系密切；病区早期病例有“周边”现象；波浪性指年度发病率的差异，高发年与低发年的发病率相差可达几十倍；高发季节的发病人数可占全年发病人数的60—70%以上；以及新来户发病率高，老病区儿童患者较多，说明克山病区人群中有免疫性。[117]

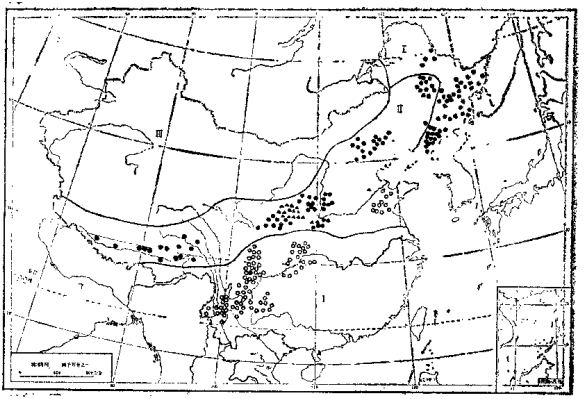
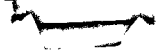


图12.· 中国克山病分布图

Ⅰ 湿润带（干旱系数<0.5—1.5） Ⅱ 过渡带（干旱系数1.5—5） Ⅲ 干旱带（干旱系数>5），天然病原环境模式类型（东北型）▲黄土残塬山丘沟谷病区类型（西北型）。高原山丘坝子病区类型（西南型）

黑龙江省地方病研究所根据病区与非病区鼠类组成不同，病区野外巢鼠和家屋内黑纹姬鼠较非病区多；病区鼠心病变检出率及寄生螨的检出率高于非病区，并有季节性高峰，且出现于急型克山病发病高峰之前；在采取杀鼠灭虫等预防性措施之后，病情有所下降，控制了急性发病等，因而认为克山病是鼠类传染的病毒性疾病。目前有关医学部门正集中于病毒的研究，已从患者的血液和脏器标本中分离出多种病毒。还有些研究者正在研究粮食被真菌污染与克山病的关系。

水土病因说又称生物地球化学病因说，或称环境地球化学病因说。此说认为，本病是由于环境中对心肌代谢有重要意义的某种或某些元素的缺乏或比例失调所致，或者由于环境中某元素过多，通过饮水和粮食进入人体后，选择性地作用于心肌所致。这种假说的主要论据是，克山病的发病有明显的地区性。对病区自然环境的调查结果表明，克山病区的地质、地貌、土壤、水文和气候条件有一定特点：病区多分布于山地、丘陵等剥蚀地区，而在盆地和河谷等堆积地区则较少发病；分析病区与非病区地表水与地下水的离子组成表明，病区多为元素淋溶区，非病区为元素堆积区；从岩相特点上看，病区多分布在火成岩和陆相沉积地区，在海相沉积的碳酸盐岩石出露地区病情很轻。在不少情况下，病区与非病区，在病区范围内的重病点与轻病点的分界线往往受控于环境条件的分界线。病区内岩石、土壤、水、粮食、蔬菜中某些微量元素的含量，与本病的发病率表现出明显的相关性。另外，克山病的病理变化主要是无菌性心肌坏死，一年四季均可检出新鲜病变，且离开病区后病变不再发生。这说明，致病因子长年存在于病区，在较长时间内反复作用于人体，特别是心肌。



在克山病环境地球化学病因研究中，目前集中地注意到以下三方面的问题。(1)病区水、土中亚硝酸盐过多与克山病发病的关系。(2)病区粮食和患者体内缺硒与克山病发病的关系。(3)病区粮食和患者体内缺钼与克山病发病的关系。

鉴于克山病病因的复杂性，无论是生物病因假说或水土病因假说，均远未达到可以定论的阶段。但可喜的是，近十多年来，我国有关的地学工作者密切与医学部门合作，积极开展克山病环境病因的研究，已经在实践和理论方面积累了丰富的资料。下面着重介绍，在地球化学环境与克山病关系研究方面取得的若干进展，及有关学者的见解。

（一）环境缺硒与克山病

国际上通常把动物因硒营养缺乏引起的病理症状，称之为硒反应症，主要指家畜的白肌病，包括家畜的营养性肌萎缩、肌变性等。鉴于家畜白肌病与克山病在发病学和病理形态上有相似之处，以及克山病与家畜白肌病在地理位置上呈现重叠分布，因而促使某些克山病环境病因研究者去探讨硒与克山病的关系。

西安医学院克山病研究室曾用亚硒酸钠进行实验性预防观察，取得一定效果。中国医学科学院防治克山病科研小分队在病区对2000余人，于三个发病季节进行口服亚硒酸钠的预防观察，证明口服亚硒酸钠对预防克山病的急性发作有明显效果。但未能防止潜型克山病新发[10]。

中国医学科学院防治克山病科研小分队（1979）测定了病区及非病区居民血液和头发中的硒含量，发现前者显著地低于后者。非病区居民进入病区后血硒含量下降，返回病区后又有所恢复。用膳食调查方法并直接分析每日膳食中硒的摄入量表明，病区居民的血硒下降与硒摄入量较低有关。

在上述工作的基础上，中国科学院地理研究所环境与地方病组（1981）为查明粮食中硒含量与克山病的关系，曾对我国二十四个省、市、自治区的202个县（包括病区与非病区）的20多种粮食及油料作物，共1600多份标本的硒含量进行了分析。发现粮食中的硒含量有明显的地域分异规律：（1）我国自东北至西南的整个克山病带，与此带以西的西北非病带及此带以东的东南非病带，粮食含硒量有显著差异。病带内三种主要粮食（小麦、玉米、水稻）的硒含量大多低于0.025毫克/千克，很少超过0.04毫克/千克。而两侧非病带大多在此值以上。其他粮食的硒含量亦有相同趋势，即病带全都明显地低于非病带；（2）在病带内，有病和无病区主要粮食平均硒含量也有差异，但都处于低硒水平，大都在0.025毫克/千克以下，只有水稻接近此值；（3）在西北和东南的两个非病带内部，粮食中硒含量也都表现有地域差异，但都是高含量之间的差异，而且总的分布趋势是：**离病带愈远，硒含量愈有增高的趋势。**

上述工作结果说明，我国粮食低硒带与克山病带基本上能很好地吻合，这就更加推动了某些学者从这个方面进一步去探索克山病病因。

郑达贤、李日邦、王五一等（1982）提出了在地球表面上存在着低硒自然带的概念，并从环境地球化学过程和条件方面讨论了低硒自然带的形成。全世界报道发现硒反应症的有20多个国家。郑达贤等把硒反应症的概念由动物扩大到人群，把各国报道的硒反应症的分布区标在世界自然地带图上[11]。从图中可以看出：（1）硒反应症在南北半球各呈现一条大致纬向性的分布带，分布带的范围基本上为30°以上的中高纬度；（2）在北半球，硒反应症分布区基本上与北温带湿润、半湿润森林、森林草原和草甸草原地带及地中海型气候区的硬叶林

和灌丛带相一致；在南半球，主要分布在各大陆南端地中海型气候区的硬叶林和灌丛带；(3)这些地带大部分地区的降水量为400—1000毫米，主要土壤为灰化土、棕壤、暗棕壤、褐色土、草甸黑土及与其性质相近的土壤。总之，从总体上看，硒反应症在上述地带内的集中带状分布是相当清楚的。

郑达贤等指出，与硒反应症分布带相适应，存在着世界性的植物低硒带；在低硒自然带内，人和动物处于低硒营养状态。表12.4列举了我国各自然带的谷物含硒量。我国以温带棕褐土为中心的硒反应症分布带，其作物的含硒量显著地低于热带砖红壤地带、亚热带红、黄壤地带和干旱与半干旱的草原、荒漠草原及荒漠地带。

表 12.4　我国各自然带谷物含硒量（ppm）[11]

自　然　带	小　麦	稻　谷
热带季雨林砖红壤地带		0.101±0.025*（16）
南亚热带常绿林赤红壤地带	0.061±0.028（22）	0.077±0.025（106）
中亚热带常绿林红黄壤地带	0.056±0.029（36）	0.060±0.030（105）
北亚热带阔叶林黄棕壤地带	0.039±0.018（13）	0.040±0.019（25）
温带森林、森林草原、草甸草原棕褐土系和草甸黑土地带**	0.018±0.010（255）	0.021±0.014（97）
温带干草原栗钙土地带	0.049±0.041（34）	
温带荒漠草原灰钙土地带	0.057±0.020（15）	0.040（5）
荒漠带	0.128±0.094（135）	0.091±0.046（19）

* $\bar{X}\pm SD$，括号内为样品数。**硒反应症主要分布带。

J.Kubota等（1967）的研究表明，美国硒反应症分布区与低硒作物的分布区是相当吻合的。北欧温带湿润森林带的牧草与作物含硒量也是很低的。澳大利亚西南部硒反应症分布区牧草含硒最低。而到草原和半干旱灌丛带硒含量依次上升（表12.5），硒反应症也随之消失。

人发含硒量，在一定程度上可以反应人体对硒的摄入水平及代谢状态。表12.6为我国各自然地带儿童发硒含量。从表中可以看出，我国整个硒反应症分布带儿童发硒处于各自然带的最低水平。从这个带向东南的亚热带、热带及向西北的半干旱与干旱地带，儿童发硒量都明显上升。

表112.5　澳大利亚西南部各自然带牧草含硒量（ppm）

自　然　带	年降水量（mm）	牧草含硒量
地中海型气候硬叶林灰化土带*	>650	0.042±0.019**（11）
萨王纳群落红棕色土带	500—650	0.064±0.072（18）
半干旱灌丛碱性钙棕色土带	<500	0.252±0.183（10）

*硒反应症分布带。**$\bar{X}\pm SD$，括号内为样品数。

表 12.6　我国不同自然带儿童发硒含量[11]

自　然　带	儿童发硒含量*（ppm）
西北荒漠与荒漠草原带	0.377±0.134　(363)
温带森林、森林草原和草甸草原带	0.099±0.023　(444)
东南湿润亚热带和热带	0.378±0.102　(176)

* $\bar{X}\pm SD$，括号内为样品数

郑达贤等根据硒的环境地球化学行为对低硒自然带的形成进行了讨论其主要论点是：

（1）随着岩石的风化作用和成土过程的发展，土壤含硒量趋向于地带性分异。地壳平均含硒量估计为0.09×10^{-6}，除了富含有机质的岩层和某些火山喷出岩外，各类岩石含硒量一般不高，大致范围为$n\times10^{-8}$—$n\times10^{-7}$。这一含量及其区域差异，比起成土过程中各种营力所造成的硒含量的区域差异来是很小的。由于各地成土过程和土壤性质不同，亚热带的富铝化风化壳和红壤等有利于硒的富集。干旱和半干旱地区的碱性土壤虽有利于硒的溶解，但由于降水少，淋溶弱，以及在内陆土壤中发生蒸元素的蒸发浓集过程，使硒在内陆盆地的土壤中相对富集。而温带湿润地区一般不利于硒的保留。由于这些原因，使现代土壤中的含硒量，除年青土壤外，与区域岩石的含硒量相差甚远。表12.7列举了我国几个典型土壤剖面中硒的分布。由表中不难看出，我国热带与亚热带土壤强烈富集硒，硒反应症地带的土壤（由地褐土和暗棕壤）的含硒量较低，而干旱、半干旱地区的灰钙土和灰漠土的含硒量又较高。

（2）植物对硒的吸收不仅决定于土壤中的总硒，尤其决定于土壤中的可溶态硒（即有效硒）的含量。由于土壤酸碱性质和氧化还原条件的差别，使得干旱地区土壤中有效态硒的含量较高，而硒反应症分布带是一个土壤有效硒含量较低的地带（表12.7），这一情况构成植物低硒的环境基础。

表 12.7　我国各自然带几个土壤样品的硒状况[11][12]

编　号	土壤类型	A 土壤总硒 (ppm)	B 土壤可溶硒 (ppm)	B/A	土壤溶液Se^{+6}/B
1	砖红壤	0.501	0.0041	0.0082	0
2	红壤	0.456	0.0035	0.0076	0
3	黄壤	0.359	0.0022	0.0062	0
4	黄褐土	0.200	0.0024	0.0121	0
5	褐土	0.103	0.0008	0.0081	0.10
6	暗棕壤	0.213	0.0016	0.0077	0.15
7	黑土	0.329	0.0008	0.0027	0
8	淡黑钙土	0.218	0.0008	0.0037	0.60
9	灰钙土	0.214	0.0025	0.0115	0.85
10	灰漠土	0.293	0.0093	0.0316	0.45

（3）硒由外环境到动物和人的传输，是一条紧密关联的生态链。在土壤低硒的基础上造成了植物的低硒带。作物的低硒决定了人体的低硒（以发硒为指标）。正是硒传输的这一生态链，在特定的自然地带，把环境与动物和人结合成为一条完整的低硒自然带。

（二）环境缺钼与克山病

关于钼在人体中的含量及作用问题，直到不久前才有所阐明。Я.В.Пейве、Н.А.Бабенко（1972）以及H.A.Schroeder(1970)等的研究工作表明，钼是一种活跃的生物元素，积极地参与了人体器官组织生成的有关化学过程。钼是某些酶（如醛脱氢酶、黄嘌呤氧化酶等）的激活剂。Н.А.Баценко（1972）认为，一些酶系统的活性有随年龄增长而降低的现象，是与钼在人体中的含量随人衰老而降低的情况相关的[12]。

在我国，最早把钼与克山病联系起来进行研究的是洪业汤等，他们在对黑龙江省克山病病区的地球化学环境进行调查的工作报告（1971）中指出克山病可能与有机体内钼的缺乏

有关，在他们后来的工作中，以及在克山病病因地学联合调查组的全国范围的调查（1974）中，进一步证实了洪业汤等的“病区粮食（玉米）含钼量低于非病区粮食（玉米和大米）”的结论。

继后，洪业汤、蒋九余、余志成、姚在永（1978）又较详细地讨论了病区岩石类型、土壤环境特征、粮食钼水平、膳食钼水平等方面与克山病的关系，提出了关于居民的“地球化学环境态”的概念[11]。朱梅年（1980）从生物地球化学环境中钼的多元函数关系方面，讨论了克山病环境病因的化学机制[12]。蒋九余（1981）讨论了钼与地方性心肌病病因关系的分子生物学概念[13]。下面对这些学者提供的材料与观点作简要介绍。

1. *克山病的分布与岩石类型的关系*　洪业汤等指出，在自东北的兴安岭，经太行山、六盘山到云贵高原的东北—西南走向的我国克山病分布带内，病区出露多种类型的岩石，包括陆相碎屑沉积岩、黄土、各类火成岩、变质岩及第四纪松散沉积物。引人注意的是，凡在石灰岩大面积出露的海相沉积区，克山病患病率很低，或为非病区。如云南省的克山病主要分布在中生代陆相碎屑沉积区，在云南省东南部及相邻的贵州省分布的三迭纪海相石灰岩地区，则为非病区。又如在四川省东部的条状山地区，山的中下部由陆相碎屑沉积岩组成，上部以石灰岩为主。结果岩层的分界线也就是病情的分界线，上部为非病区，下部为病区。洪业汤等指出，这种情况的发生，主要与钼在上述两大类岩石中的地球化学行为不同有关。概括地说，砂岩、黄土，酸性、基性、超基性火成岩和变质岩中的钼含量既低，含钼矿物又相对稳定，在风化过程中钼不易被释放。因此在这类岩石大面积出露的地区，水中钼含量往往偏低。这类岩石为成土过程提供的是一种含钼低的母质。相比之下，在石灰岩形成之先和形成过程中，钼至少发生了两次富集：一次是地表水和地下水中的钼，以钼酸根（MoO_4^{2-}）的形式向海盆地中输送；另一次是在海盆地中被粘土和有机质吸附。这些地球化学过程，使石灰岩中钼的含量趋于增高（表12.8）。这些特性使石灰岩不但为成土过程提供了一种含钼较高的母质，并且使钼不断地补充到水体中去，使石灰岩地区水中钼的含量偏高。

表 12.8　主要类型岩石中钼的含量[11]

岩　类	Mo(ppm)	岩　类	Mo(ppm)
超基性岩	0.2	花岗片麻岩	0.5
基性岩	1.4	砂　岩	0.8
中性岩	0.9	黄　土	0.8
酸性岩	1.0	粘　土	0—1.3
板　岩	0.9	页　岩	0.2—87
千板岩	0.2—1.2	石灰岩	<2—100
片　岩	0.2—1.4		

2. *克山病分布与土壤环境特征的关系*　前述可能与克山病有关的各类岩石地区，并非全部都为克山病病区。洪业汤等认为，在同一岩类地区的发病率，需要进一步从土壤环境对元素迁移的影响方面去阐明。我国发生克山病地区的土壤环境特征可分为三种类型。

在东北地区，克山病所处的自然地带性土壤是灰棕壤，主要农业旱作土壤为黑土型土壤。土壤有机质含量很高，且质地粘重，富水缺氧，为强还原性环境。这种还原条件有利于钼在土壤中积累。本区大多数土壤含钼量均高于世界土壤的平均含钼量。但也正是由于同样原因，使土壤中钼的活性大大地受到束缚。土壤中有效钼含量低，造成本区作物相对低钼

或缺钼的特点。而在黑龙江省和吉林省西部的轻病区或非病区，土壤偏碱性，且土壤疏松，通透性好，这些条件有利于土壤中的钼以高价的活性离子状态存在。

在西北黄土高原地区，黄土母质含钼量普遍很低，但不同的土壤理化性质对钼的活动性产生不同的影响。如在地形开阔的黄土塬面上，在温带半干旱条件下，使土壤全剖面有强石灰反应，土壤通气性也好。这种碱性强氧化条件使土壤中的钼有较大的活性，部分地抵偿了母质含钼量低造成的影响。在这些地区，克山病病情大大减轻。而在地形破碎的陕北黄土梁、峁地区，土壤质地较粘重，腐殖质含量也较高。在母质含钼量较低的背景下，粘土和有机质对钼的较强吸附，进一步限制了钼的活性，使这里成为本区克山病病情较重的地区。

西南地区的克山病区主要为紫色土。母质含钼量较低，加上土壤一般呈微酸性或中性，使土壤中活性钼的含量不高。

3. 粮食与膳食中的钼水平及居民的地球化学环境态与克山病的关系　洪业汤等提供了关于我国东北、西北及西南克山病病区与非病区粮食及居民膳食中钼水平的资料，充分证明我国克山病区主要粮食中钼的含量较低，克山病患病率与粮食中钼的含量呈负相关。我国克山病区居民膳食的特点是，以植物性食物为主，含钼较高的动物性食物较少。在植物性食物中，含钼丰富的豆类食物只占很小的比例，而以含钼较低的马铃薯、萝卜等根茎类和一般叶菜类为主。其结果使居民对钼的摄取明显受植物性食物中钼含量的影响。病区低钼、缺钼的环境条件反映到居民膳食中，使成年居民每日摄取的钼处于低水平。相比之下，非病区有利于钼活动的环境条件，使植物性食物中钼的含量提高，居民因此避免了缺钼状态而达到较高的摄取量。为此，洪业汤等提出了用“地球化学环境态”，一词来描述某区居民的状态。所谓“地球化学环境态”，是指在一定的地球化学食物链条件下，反映生存环境中微量物质含量水平的人体内部状态。人处于某种“地球化学环境态”，就意味着外部的地球化学环境特征已转化为人体内部的特点。克山病病区的居民处于低钼的地球化学环境态。

4.“饮水亚硝酸盐过高”和“粮食缺钼”两者之间的相互作用与克山病的关系　北京军区卫生部在进行克山病水土病因研究时发现：(1)黑龙江、内蒙古、陕西、河北诸省克山病病区水源中亚硝酸盐含量较高，其含量高低与病情分布相一致，且病区水在煮沸后置于热水瓶中，其亚硝酸盐含量显著上升，增加几十倍到几千倍；(2)病人血液中亚硝酸盐含量比健康人高4倍；(3)动物亚硝酸盐急性中毒表现与克山病临床表现一致。因而提出水源性慢性、亚急性亚硝酸盐中毒，是造成克山病的主要原因。[18]

吉林医科大学与中国医学科学院，为观察亚硝酸盐中毒对心肌病变的影响，曾同时在两地进行实验，却得出了不同的结果。在吉林医科大学，用较大剂量亚硝酸盐溶液给大白鼠灌胃，短期内大部分动物发生缺氧性心肌坏死，其病情特点与克山病相类似；而中国医学科学院在北京用同样方法，却未能在大白鼠身上见到有明显的病变发生。他们抓住了这一差异设计了一系列新的实验，终于发现，上述差异与两地实验所用鼠种无关，与动物饲料不同配方引起的一般营养素的差异无关，而肯定了仅仅与饲料中所用粮食的不同产地有关，即用克山病区的粮食做饲料，用亚硝酸盐灌胃，就能引起大鼠心肌病变，而用非克山病区的粮食做饲料，同样用亚硝酸盐灌胃就不能引起显著的病变。

洪业汤等根据他们自己对克山病区粮食缺钼与病因关系的看法，对上述两单位动物实验用的饲料中钼的含量进行了测定。结果正如预料的那样，不管饲料的配方如何，凡以克山病区粮食做饲料的，饲料中钼的含量都低；凡以非克山病区粮食做饲料的，饲料中钼含量就明

量的高，可以十分清楚地看出，粮食中硒的含量与动物在亚硝酸盐作用下引起心肌病变的程度成负相关

洪业汤等指出，硒与亚硝酸盐在心肌代谢中的相互作用机制尚不清楚，但上述相关性的发现启示人们，动物处于低硒状态是危险的。它将使动物失去对某些不良环境条件的防御能力。体内有足够的硒将增加动物对心脏的保护能力。同样地可以认为，处于低硒地球化学环境态的人群，心脏很可能是缺乏防御能力的。鉴于低硒的还原性环境往往伴随着亚硝酸盐聚集。因此，这两者的联合作用，可能是克山病区人群心脏易于受损的背景。

5. 缺硒、低硒、亚硝酸盐这些等因子的相互作用与克山病的关系　在前几节中，就低硒与克山病的关系，缺钼与克山病的关系，和亚硝酸盐过多与克山病的关系，分别介绍了有关学者的观点。但在这些方面也都存在着一些疑点和矛盾。例如，如果低硒是克山病的病因，但为什么在某些低硒地区并没有克山病；假如说缺钼是克山病的病因，为什么在某些高钼地区也发现有克山病；假如说亚硝酸盐中毒能使全身乏氧，引起心肌坏死，那么为什么不会同时引起其他器官，如脑、肝等的乏氧改变，等等。所有这些问题促使人们去思考，上述三种因素是彼此孤立地作用于人体呢，还是它们之间可能存在着某种联系。

针对这一情况，朱梅年探讨了克山病病区生物地球化学环境中，上述因子之间的相互促进和相互抑制作用，从化学反应的机制方面提供了一些设想。首先他提出以下论述："钼作为心肌代谢中发挥重要作用的心肌黄酶及一系列脱氢酶的活性中心，如果长期缺乏，必然导致心肌细胞营养代谢障碍，从而造成心肌坏死。体内缺钼状态很可能是克山病发病的主要内因"。接着，他从钼在心肌细胞内的生物化学反应过程方面，综合地讨论了亚硝酸盐过多、低硒和缺钼等因素在致病过程中的相互作用，提出了心肌细胞内钼的生化反应关系图式，并指出，这个反应正常进行所需要的条件是：(1)外环境必须供给必需量的钼和维素B_2（作为酶的辅基），而这些因素在克山病区是相对缺乏的；(2)不可有过量的亚硝酸盐摄入，以保证体内血红素供应正常，但病区水、土、粮中亚硝酸盐含量过高，对上述反应不利；(3)反应产物必须迅速分解和消耗，而这一点在病人体内难以达到，一方面是因为病区可能存在某些物质，进入人体后强烈地抑制过氧化氢酶，另一方面可能是由于缺硒，影响含硒的谷胱甘肽过氧化物酶的催化，从而使体内的过氧化氢积累，反过来使钼脱氢酶受抑制和被破坏。因此，他认为造成克山病人缺钼，可能不仅是因为外环境的粮食中钼的背景值偏低，而且可能是由于外环境中存在着多种干扰钼吸取和发挥作用的因子，这些因子中包括了缺硒和亚硝酸盐过量。[12]

6. 钼与克山病病因关系的分子生物学模型探讨　在上述工作的基础上，蒋九余(1981)根据医学部门对心肌的超微结构研究，和对心肌生化反应过程的机理分析，提出了关于克山病心肌腺粒体的分子模型图解[13]。对克山病的致病因子和过程进行了综合分析，提出了如下的致病过程假说，即克山病的发生不是单因子造成的，可能是在特定的生物地球化学环境中某几种因子综合作用的结果。蒋九余指出："我国地方性心肌病的发生，是在特定的生物地球化学环境下，由于需要大量核黄素的人群个体食物链缺钼、低硒和亚硝酸盐过量，使心肌细胞线粒体内三羧酸循环、电子传递以及氧化磷酸化过程中的某些酶的活性受影响，使电子传递链素中各组分的氧化还原态发生变化，使氧代谢异常，线粒体功能失调，心脊和基质受损，进而使缺氧性心肌坏死发生，即潜性地方性心肌病出现。"

从以上的介绍中可以看出，近十多年来，我国学者在研究克山病的环境病因方面进行了

大量和深入的工作。尽管这一问题本身远未解决，许多问题停留在讨论阶段，但已经积累的大量环境地球化学资料，和提出的许多有价值的见解与设想，无疑地有助于对这一问题作进一步研究。

五、地球化学环境与大骨节病

大骨节病是一种世界性的地方病。患者在发病初期不易觉察，后来发现关节疼痛、增粗等症状，晚期发生关节畸形和功能障碍。重患者臂弯腿短、关节粗大、步态蹒跚，不仅丧失劳动力，甚至连生活也不能自理。这也是我国重点防治的地方病之一。

大骨节病由来已久。目前已知关于大骨节病最早的记载见于苏联赤塔州的涅尔琴斯基地方志（1849）。Л. М. Юренский，（1844）在乌洛夫河两岸发现一种骨关节肿大的侏儒病人，称其为乌洛夫病。日本称之为卡辛-贝克病（Kashin-Beck）。大骨节病在我国民间有"柳拐子"、"大罗拐"等俗称。

大骨节病分布于苏联的西伯利亚东部、朝鲜北部、越南太平省，以及蒙古、日本、瑞典和荷兰等国某些地区。在我国分布于黑龙江、吉林、辽宁、河北、河南、山东、山西、陕西、甘肃、四川、台湾、内蒙古和西藏等地（图12.7）。

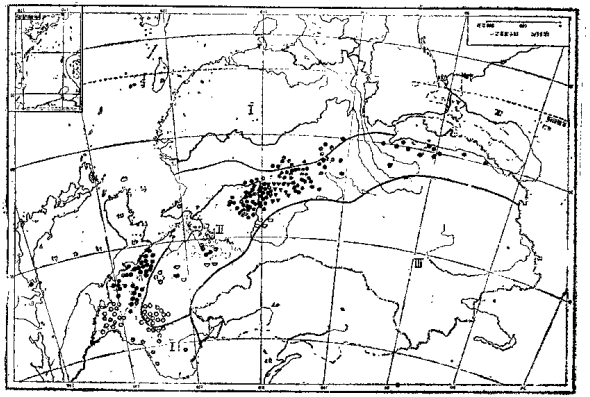


图 12.7 中国大骨节病分布图

Ⅰ 湿润带（干旱系数<0.5—5） Ⅱ 过渡带（干旱系数1.5—5） Ⅲ 干旱带（干旱系数>5）

○天然腐殖质环境病区类型 △半沙漠草原沉积环境病区类型 ●耕垦相沉积环境病区类型 ▲黄土坡塬山丘沟谷病区类型

在我国，曾有人把大骨节病称作是克山病的"姊妹病"，因为在某些地区这两种病紧相伴随。但通过多年来的流行病学调查，发现大骨节病与克山病的分布有合有分。大体上是：

在东北地区，克山病与大骨节病是平行分布的。有些村屯，不仅是克山病病村，也是大骨节病病村，有些人同患两病。在西北地区，克山病分布虽较广，但患者相对少而轻，而大骨节病却比较严重。在西南地区，一般只有克山病，而无大骨节病（对照图12.6与图12.9）。

与克山病一样，大骨节病的病因亦尚未查明，同样地，存在着多种病因假说，目前较为流行的有三种：食物性真菌中毒说、腐植酸致病说和环境缺硒说。

食物性真菌中毒说最早是由Ф.П.Сергеев（1941）提出的。他认为，病源由谷物传播。1956—1962年在我国开展了真菌中毒说的病因研究。在病区的玉米和小麦中检出了较多的毒性镰刀菌，而且，用分离出来的镰刀菌株给狗和大鼠接种，使动物的骨骼产生了类似大骨节病的病变。流行病学调查还表明，玉米、小麦中检出的镰刀菌多，所以以玉米和小麦为主食的居民患病较多。而稻米中很少检出镰刀菌，以稻米为主食的居民发病很少。另外，本病的发病高峰与多雨潮湿的年度相一致，而潮湿正是某些生物，特别是真菌类生长繁殖的良好条件。上述这些是食物性真菌中毒说的主要依据。

腐植酸致病说和环境缺硒致病说实际上同属水土病因说，即环境地球化学病因说。下面对其作稍详细介绍。

（一）环境腐植酸过多与大骨节病

早在19世纪末和本世纪初，就有人指出过，大骨节病分布在富含腐殖质的环境中。И.М.Юженский（1844）指出，乌洛夫病区多饮用含腐殖质和铁多的沼泽水。车焕文（1930）指出，病区多饮用“林木泉水”（吉林省辉南县志）。病区群众对饮水中腐植酸过多的情况有普遍和强烈的反映。林年丰（1982）曾收集整理了许多这类反映（见长春地质学院：环境水文地质学讲义，1982）。40年代至70年代，许多日本学者，如野口喜三雄、绪方知三郎（1943），泷泽延次郎（1943，1970）、半谷高久、三浦良辅（1970）等曾研究了饮水中的腐植酸与大骨节病的关系。如泷泽等人提出，大骨节病区饮水中的低分子量有机酸，如阿魏酸和对羟基桂皮酸含量偏高而导致发病率升高。

我国这方面的研究工作始于1960年，是由内蒙古医学院和内蒙古地方病研究所进行的。长春地质学院从1968年起开始注意到，大骨节病的分布与环境中腐植酸的多寡有密切关系，尔后开展了专门研究。经过多年来对全国范围内许多病区与非病区饮用水中腐殖质总量和羟基功能团数量的对比研究（表12.9），已经查明的基本事实是：大骨节病区饮水中的腐植酸总量和腐植酸（—OH）含量都明显地高于非病区[1]，饮水中腐植酸的含量与大骨节病患病率之间存在着正相关关系。

摄入过多的腐植酸对机体有损害已为动物实验所证明，但对其具体致病机制尚有待查明。

（二）环境缺硒与大骨节病

在缺碘致病学说出现之前，还曾出现过关于缺乏其他无机元素的多种病因假说。在20年代有人提出过铁中毒说和铅中毒说。在40年代，А.П.Виноградов提出了缺钙说，并将其作为他所提出的“生物地球化学者”学说的一个例证。60年代，В.Г.Хобчеев提出了钙低锶高说。他发现，在苏联外贝加尔东部地区和阿穆尔州的成土母质-土壤-水-植物系统中的

1）全国克山病病因地学联合调查组，1974年总结报告。

表 12.9 克山病、大骨节病病点、非病点饮水中腐植酸总量、腐植酸（—OH）含量

地区	病情	克山病 水样数	克山病 腐植酸总量（毫克/升）	克山病 腐植酸（—OH）（毫克/升）	大骨节病 水样数	大骨节病 腐植酸总量（毫克/升）	大骨节病 腐植酸（—OH）（毫克/升）
四川	病点	5	0.646	0.083	4	0.770	0.125
	非病点	4	0.455	0.068	4	0.455	0.072
陕西	病点	3	0.696	0.080	5	0.750	0.080
	非病点	4	0.340	0.027	5	0.330	0.048
东北	病点	5	0.985	0.151	7	1.430	0.198
	非病点	4	0.690	0.052	6	0.586	0.049
总计	病点	13	1.000	0.106	16	1.050	0.145
	非病点	12	0.495	0.051	15	0.467	0.053
差异性测验			$t=2.0$ $P=0.05$	$t=2.03$ $P=0.05$		$t=3.16$ $P<0.01$	$t=3.03$ $P<0.01$

Ca/Sr比值小，与乌洛夫病的发病率有一定关系[1]。后来又有些学者提出了多种金属中毒说（如铜、铅、锌、镍、钼、锰、银等）和多种元素缺乏说（如硫、碘、氟等）。但近20多年来，经过我国医学和地学有关部门对全国所有大骨节病区的调查，未能找到关于上述假说的足够根据。许多元素在病区与非病区水、土、粮中的含量达不到统计学上的显著性差异。而近年来积累的资料却充分表明了，在病区和非病区的各种环境因子中硒的含量有非常显著的差异。

目前，硒是一个引起全世界瞩目的元素。许多研究已经证明，硒对镉、汞、砷等的毒性有抑制作用。动物实验也已证明，硒能抑制如多环芳烃、偶氮化合物等有机化合物的致癌作用。在前节，我们讨论环境缺硒与克山病关系时曾提到，缺硒反应症和在全球存在着低硒自然带的问题。我国的大骨节病与克山病一样，也分布在我国低硒带内。李崇道等（1979）曾给患大骨节病的儿童口服亚硒酸钠，对防治该病有一定效果。李继云、任尚军和陈代中等（1982）近四年来，对陕西省全省范围内不同自然类型区中硒的分布特点，进行了较全面而详细的研究，证实了低硒与大骨节病的分布十分吻合；并查明了反映人体硒水平的人发含硒量直接受水、土、粮等含硒量的影响。陕西省是全国大骨节病最严重的地区之一。李继云等的资料表明，陕西省大骨节病区的环境和人体含硒处于最低水平（表12.10）。他们确定陕西省病区与非病区粮食含硒量的界限值为10微克/千克，人发含硒量的界限值为110微克/千克；并计算了每人每日水、粮供硒量与人发含硒量的关系（图12.8）；查明了每日人体通过饮水和粮食摄入的硒量与患病的关系（图12.9）。

与此同时，我国一些医学部门围绕低硒致病说开展了一系列动物实验研究。如王德全等（1982）应用亚硒酸钠研究了硒与骨代谢的关系，对硒在大白鼠脏器组织中的分布，以及在骨、软骨和硫酸软骨素代谢中的动态进行了观察，发现用含0.015ppm的低硒饲料喂养大白

[1] 林年丰：环境水文地球化学，长春地质学院讲义，1982.

表 12.10 陕西省不同自然类型区的环境和人发含硒量[14]

地区	地图分区号	自然类型区	土壤 全硒	土壤 水溶态硒	饮水	粮食 小麦	粮食 玉米	人发
病区	I_1	毛乌素沙带东部泥炭沼泽病点	53±31 (5)	1.1±0.5 (5)	0.04 (2)	9.4±5.6 (2)	8.8 (2)	79 (2)
	I_2	陕北南部黄土丘陵区	71±9.5 (17)	1.5±0.5 (17)	0.1±0.04 (17)	7.0±1.8 (11)	8.7±1.1 (12)	84±17 (15)
	I_3	陕西中部渭北高塬区	80±9 (25)	1.6±0.5 (25)	0.08±0.04 (17)	7.3±3.0 (23)	5.2±1.7 (22)	59±21 (25)
非病区	II_1	陕南秦巴山高中山丘陵地区	98±34 (9)	1.3±0.5 (9)	0.08±0.02 (9)	8.3±2.5 (9)	4.7±2.5 (9)	68±29 (8)
	II_1	毛乌素沙带西部盐碱滩地区	73±27 (5)	1.5±0.8 (5)	8.2±9.4 (4)	38.0 (2)	10.3±3.0 (4)	231±118 (4)
	II_2	陕北北部黄土丘陵区	62±22 (8)	1.8±0.8 (8)	2.2±2.4 (10)	19±5.8 (5)	12.7±4.6 (8)	228±78 (9)
	II_3	陕西中部关中平原	99±1.5 (25)	2.6±0.7 (27)	1.0±1.1 (24)	27.6±19.5 (25)	15.5±9.0 (20)	212±67 (16)
	II_4	陕南秦巴山区 高、中山及丘陵非病区	187±240 (14)	1.8±1.1 (15)	0.11±0.05 (15)	35±26 (15)	10.2±10.2 (14)	187±55 (15)
	II_5	安康盆地及相邻巴山地区的中硒区	190±102 (9)	1.9±0.9 (9)	0.12±0.05 (9)	63±82 (9)	27±24 (9)	392±171 (9)
	II_6	安康盆地及相邻巴山地区的高硒点	4714±1406 (8)	11.2±14.8 (9)	2.0±2.9 (8)	1087±1771 (8)	128±93 (5)	2965±1221 (8)

* 含量均为ppb，以平均值±标准差表示，括号内均为病点数。

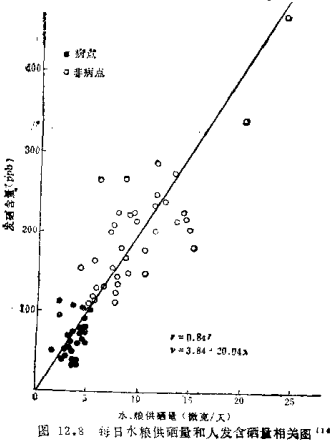


图 12.8 每日水粮供硒量和人发含硒量相关图[14]

鼠可引起动物循板软骨萎缩和营养不良。在模拟大骨节病区居民生活特点，应用人工半合成的低硒低磷脂饲料的动物实验中，初步观察到软骨组织病理形态学出现类大骨节病的病变。

在腐植酸对实验动物的毒性方面，近年来也进行了实验研究。通过内、外环境研究，特别是一系列动物实验，在低硒基础上，多因素致病的“协同因子”观点已为愈来愈多的大骨节病研究者所接受。

在前述工作的基础上，彭安、徐朗秋（1984）探讨了低硒和过量腐植酸之间的相互作用与大骨节病的关系。他们采集了陕西永

寿典研大骨节病区的饮水，从中提取腐植酸，以腐植酸配合硒对实验白鼠及发光杆菌进行了一系列有关硒吸收和分布的研究。观察到了当机体摄入过多腐植酸后，使得白鼠主要脏器对硒的吸收次序发生改变，证明了硒与腐植酸之间存在着拮抗作用。目前他们正从机制上探讨低硒与腐植酸过多对大骨节病的“协同致病作用”。

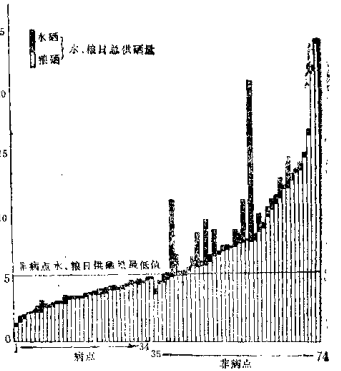


图12.9　各病点和非病点水、粮日供硒量[141]

参　考　文　献

[1] A.И.维诺格拉多夫，1965，生物地球化学学，生物地球化学省与土壤-植物元素交换，科学出版社。

[2] A.И.维诺格拉多夫，1965，论生物地球化学省的成因，科学出版社。

[3] В.В.何瓦尔斯基，1965，苏联的生物地球化学省及研究方法，科学出版社。

[4] 中国科学院贵阳地球化学研究所环境地质组，环境地质学的内容，环境地质与健康，1972，第1，2期。

[5] 美国科学促进协会科学讨论会，地球化学环境中微量金属元素与健康和疾病的关系，环境地质与健康，1972，第1，2期。

[6] 王明远、章申、李东志，环境中的碘与地方性甲状腺肿，环境科学学报，3（1983），4。

[7] 刘东生等，我国地方性氟病的地球化学问题，地球化学，1980，第1期。

[8] 郑宝山，上壤茶打松流化与地方性氟病，环境科学学报，3（1983），2。

[9] 中国科学院地理研究所环境与地方病组，我国克山病分布和以粮食低硒为特征的地理环境的关系，地理学报，36（1981），3。

[10] 郑达贤等，初论能界低硒带，环境科学学报，2（1982），3。

[11] 洪业汤等，钼的环境地球化学与心肌健康，地球化学，1979，第2期。

[12] 朱梅年，克山病环境病因的化学机制探讨，环境科学，1981，第3期。

[13] 蒋九余，我国地方性心肌病的分子生物学模型，环境科学，1981，第3期。

[14] 李继云等，陕西省环境中的硒与大骨节病关系的研究，环境科学学报，2（1982）2。

[15] 朱瑞源等，大骨节病克山病的地理病因——低硒统一病因说，地理科学，4（1984）4。

[16] 于维汉等，克山病病因研究概况，科学通报，1975，第1期。

[17] 洪业汤，地质环境中的钼与人体健康，环境地质与健康，1975，第1期。

[General Information]
书名=环境地球化学
作者=
页数=348
SS号=10946500
出版日期=

封面页
书名页
版权页
前言页
目录页
绪论
一、什么是地球化学
二、什么是环境科学
三、什么是环境地球化学
第 1 章　元素的起源、丰度及其在地球与地壳中的分布
一、恒星演变与元素的核合成
二、元素的宇宙丰度
三、元素在地球和地壳中的分布
四、元素在地壳中的存在形态
第 2 章　岩石圈表生自然体的地球化学
一、原生矿物的化学风化过程
二、粘土矿物的结构、性质、分类和形成
三、风化壳发展过程中的元素迁移特征
四、成土过程中元素迁移特征
五、大陆沉积物中化合物的水成淀积作用
六、我国土壤和第四纪沉积物中化学淀积物的形成和地理分布规律
第 3 章　水田地球化学
一、水分子的组成、结构和特性
二、影响水圈溶质成分的因素
三、天然水中主要离子的来源、反应、含量和存在形态
四、天然水中的主要气体成分
五、各类陆地水体离子组成特征
第 4 章　大气圈地球化学
一、大气圈的结构
二、大气圈的化学组成
三、低层大气圈化学成分的演化与地球化学循环
四、高层大气化学
第 5 章　生物圈地球化学
一、生物圈的结构
二、生命起源与主要生命过程的化学
三、生物圈元素组成特征
四、生命元素的分类
五、元素在生物体内的功能和分布

第6章　影响元素在环境中迁移的主要地球化学参数与外部条件
一、若干基本概念
二、影响元素在环境中迁移的主要地球化学参数
三、环境的酸碱条件与元素迁移
四、环境的氧化-还原条件与元素迁移
五、区域自然地理条件与元素迁移
第7章　元素在环境中迁移的主要物理化学作用
一、沉淀-溶解作用与元素迁移
二、水解作用与元素迁移
三、络合、整合作用与元素迁移
四、吸附作用与元素迁移
第8章　若干重金属在环境中的迁移转化作用和影响
一、概述
二、汞在环境中的迁移转化作用和影响
三、镉在环境中的迁移转化作用和影响
四、砷在环境中的迁移转化作用和影响
五、铅在环境中的迁移转化作用和影响
六、铬在环境中的迁移转化作用和影响
第9章　有机物在环境中的降解作用与影响
一、有机物的化学氧化作用
二、有机物的生物化学氧化作用
三、代表性耗氧有机物的生化降解过程
四、耗氧有机物的降解与水体溶解氧平衡
五、耗氧有机物的降解与水体富营养化作用
第10章　化学农药在环境中的迁移转化作用和影响
一、概述
二、农药在土壤中的迁移、降解和残留
三、农药在植物体内的代谢和残留
四、农药对动物的危害及其在动物体内的代谢与浓集
五、农药在人体内的积累和对健康的危害
第11章　酚、氰在环境中的迁移转化作用和影响
一、酚类化合物
二、氰化物
第12章　地球化学环境与地方病
一、概述
二、地球化学环境与地方性甲状腺肿
三、地球化学环境与地方性氟病
四、地球化学环境与克山病
五、地球化学环境与大骨节病

附录页