

# 腐殖酸对矿物结合汞活性的影响<sup>\*</sup>

## I. 腐殖酸对矿物结合汞挥发活性的影响

姚爱军<sup>\*\*</sup> 青长乐 牟树森

(西南农业大学资环学院, 重庆 400716)

**摘 要** 挥发试验结果表明, 试验条件下, 富里酸能极显著地促进  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Hg}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Hg}$  与高岭土结合汞的挥发, 对膨润土结合汞和碳酸钙结合汞的挥发则表现抑制作用。棕色胡敏酸能促进各矿物结合汞的挥发。灰色胡敏酸影响最为微弱。腐殖酸对矿物结合态汞挥发性的影响与其对汞的络合容量与络合稳定性, 矿物对汞的吸持特性, 以及矿物与腐殖酸的作用特性密切相关。

**关键词** 腐殖酸, 矿物结合汞, 挥发活性

**中图分类号** S153.6 22

业已发现, 农业土壤中的汞 90% 以上为矿物固定态, 活性极低。然而近年来蔬菜可食部分含汞量出现超标现象<sup>[1,2]</sup>, 已引起人们的关注。农田蔬菜的汞源, 不外乎气汞与土汞。除大气传输的汞, 土壤库, 这一陆地生态系统中最大的汞库是否在受到不断的启动或活化, 并通过气态, 液态与固体吸附态多渠道, 源源不断向植物传递? 该问题是揭示与控制作物汞积累的关键。

要启动矿物结合汞的活性, 首先在于促进其溶解。由于汞的易络合性, 环境中的络合剂有可能成为汞的增溶剂与活化剂。腐殖酸就是土壤中经常而稳定存在的络合物。探明腐殖酸对矿物结合汞活性的影响就成为揭示土壤汞活性之谜的关键。由于腐殖酸组成的复杂性, 对其合理区分, 将有利于探明其不同组分活性的大小。本研究对腐殖酸在传统分类的基础上, 用依 Stevenson<sup>[3]</sup> 方法进一步将胡敏酸分离为棕色胡敏酸 (Brown humic acid) 与灰色胡敏酸 (Grey humic acid), 以此为基础, 从系统的角度, 探讨该三种腐殖酸组份 (富里酸, 棕色胡敏酸和灰色胡敏酸) 对土壤中最主要的矿物结合汞 ( $\text{CaCO}_3\text{-Hg}$ , 高岭土-Hg, 膨润土-Hg,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Hg}$  和  $\text{MnO}_2\text{-Hg}$ ) 在气迁移, 水迁移与生物迁移三方面的影响及其机理, 这将为揭示土壤汞活性, 并最终实现人工调控土壤汞活性, 抑制其向食物链迁移提供理论依据。

<sup>\*</sup> 国家教委博士点基金资助项目 (批准号: 970601)

<sup>\*\*</sup> 现在中国科学院南京土壤研究所从事博士后研究

收稿日期: 1998-06-18; 收到修改稿日期: 1999-05-26

# 1 材料与方法

## 1.1 供试材料

1.1.1 五种矿物结合汞的制备 分别在  $\text{CaCO}_3$ (A. R),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (A. R),  $\text{MnO}_2$ (A. R), 高岭土和膨润土中投加  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 混匀, 使其含  $\text{Hg}$  量达  $\text{Hg}^{2+} 8\mu\text{g}/\text{g}$  矿物。室温下陈化 7 周, 风干, 磨细, 过 0.25mm 筛, 备用。

1.1.2 三种腐殖酸的制备 对腐殖酸钠, 基于其各组分溶解特性的不同, 按 Stevenson<sup>[1]</sup> 方法进行分离, 获得富里酸(Fulvic acid), 棕色胡敏酸(Brown humic acid)和灰色胡敏酸(Grey humic acid)。具体方法: 将腐殖酸钠溶于碱, 加酸酸化(调 pH 至 2.0)后静置, 不能沉淀者为富里酸, 沉淀者为胡敏酸。离心, 将二者分离。进一步将胡敏酸溶于碱, 投加电解质  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 静置, 离心, 不能沉淀者为棕色胡敏酸, 沉淀者为灰色胡敏酸。将三种腐殖酸组分在低温水浴 ( $< 40^\circ\text{C}$ ) 上浓缩, 冷冻干燥后, 溶于丙酮, 除去盐分, 去除丙酮, 完成腐殖酸样品的制备。对样品未再做进一步的纯化处理。为保证各试验中腐殖酸样品的均匀一致, 整个研究所需的三种腐殖酸组分的制备为一次性完成。

## 1.2 试验设置

在各矿物结合汞以及离子态  $\text{Hg}^{2+}$  中分别投加三种腐殖酸组分, 进行汞的挥发扩散与吸收试验。同时设置不加腐殖酸的对照处理。

## 1.3 试验方法

扩散吸收法: 在系列直径为 10cm 的扩散皿外室中, 投加供试的各矿物结合汞和离子态  $\text{Hg}^{2+}$ , 均含汞  $40\mu\text{g}$ , 分别以含碳量为 75mg 的三种腐殖酸组分处理。各处理水分含量为水  $2\text{g}/\text{g}$  矿物。内室以 4ml 5%  $\text{KMnO}_4 + 5\% \text{H}_2\text{SO}_4$  混合液作挥发汞的吸收液<sup>[4]</sup>。扩散皿以磨面玻璃加盖, 密封, 在  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  下放置, 定期以盐酸羟胺还原吸收液中的  $\text{KMnO}_4$ <sup>[4]</sup> 后, 取吸收液, 测定其中的汞含量, 此为挥发态汞。每次取液毕, 内室及时更换新鲜吸收液。各处理重复 2 次, 同时作试剂空白。扩散试验历时 82 天, 共测定 18 次。汞以  $\text{SnCl}_2$  还原, 以 YYG-2 冷原子荧光测汞仪测定。

## 1.4 腐殖酸影响矿物结合汞挥发性的机理试验

1.4.1 矿物对汞的最大吸附量的测定 等温吸附试验: 称取五种供试矿物 2.000g 各八份, 置于 100ml 离心管中, 分别加入  $\text{Hg}^{2+}$  浓度为 1, 3, 5, 7, 10, 20, 40, 60, 80mg / L 0.01mol / L  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  的  $\text{Hg}^{2+}$  溶液, 于  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  等温吸附平衡 120min。离心, 测定平衡液中汞浓度。平行两次。计算不同浓度下各矿物对汞的吸附量, 以 Langmuir 等温吸附式  $C / Y = 1 / (K \cdot Q_m) + C / Q_m$  计算最大吸附量  $Q_m$ 。

1.4.2 矿物对汞的吸附动力学及其自由能变的计算 吸附动力学试验: 分别称取各供试矿物 10.000g 投入 2000ml 含  $\text{Hg}^{2+} 8\text{mg} / \text{L}$  0.01mol / L  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液中, 搅匀后, 在  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  下静置, 并于 0, 0.5, 1, 2, 4, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 960, 1440min 时分别吸取 5ml 溶液, 测定其汞浓度。取液毕, 密闭溶液, 防止水分蒸发。每一样品作两次重复。

自由能变的计算: 各矿物吸附汞的动力学数据以一级反应动力学方程拟合, 结果良好, 根据其动力学平衡常数  $K_{\text{eq}} = (C_0 - C_{\text{eq}}) / C_{\text{eq}}$  与  $\Delta G = -RT \ln K_{\text{eq}}$ <sup>[5]</sup> 的关系, 计算其吸附过程的自由能变。

1.4.3 矿物结合汞的形态分析 按参考文献 [6] 方法进行。

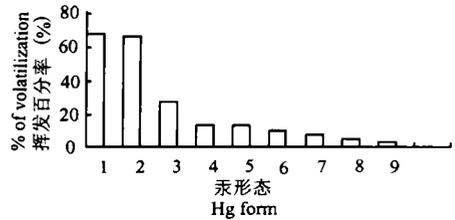
1.4.4 腐殖酸对汞的络合容量与络合稳定常数的测定 腐殖酸对汞的络合容量以等温吸附法测定: 络合稳定常数以电位滴定法测定。分别取含 15mg 碳的三种腐殖酸组份, 以 0.01mol / L NaOH 溶解, 投加一

定量的  $\text{Hg}^{2+}$ , 使其  $\text{Hg}^{2+}$  / 碳摩尔比为 0.025 和 0.035, 调节其 pH, 使其定容至 50ml 时, pH 达到 3.50。同时设不加汞的对照。以标准 NaOH(0.1510mol/L) 逐步滴定各腐殖酸汞样液, 记录 NaOH 滴定值与相应溶液 pH 值。获得各腐殖酸与汞的络合滴定曲线。按 Schnitzer<sup>[7]</sup>, Du<sup>[8]</sup> 等方法计算络合稳定常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各形态汞的挥发性

各形态汞的挥发性以其挥发百分率表示。试验条件下, 各形态汞表现不同的挥发性, 见图 1。在试验期间,  $\text{Hg}^{2+}$  的挥发率最高, 达 68.0%, 表明水溶性离子态汞是供试汞形态中最易向气态汞转化的一种。腐殖酸结合态汞中, 富里酸汞的挥发率达到 66.2%, 仅次于  $\text{Hg}^{2+}$ , 表现了较高的挥发性; 棕色胡敏酸汞和灰色胡敏酸汞的挥发率则相对较低, 分别为 13.7% 和 10.4%。矿物结合汞中,  $\text{CaCO}_3$ -Hg 挥发性最强, 挥发率为 27.5%, 铁锰结合汞的挥发性最弱, 挥发率为 5.2% 和 3.2%。膨润土-Hg 和高岭土-Hg 居间, 分别为 13.9% 和 8.2%。各形态汞挥发性依次为  $\text{Hg}^{2+} >$  富里酸汞  $\gg$   $\text{CaCO}_3$ -Hg  $>$  膨润土-Hg  $>$  棕色胡敏酸汞  $>$  灰色胡敏酸汞  $>$  高岭土-Hg  $>$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Hg  $>$   $\text{MnO}_2$ -Hg。这应是各物质对汞结合能由低到高的次序。汞挥发性越强, 表明汞与物质间的结合能越低, 其活性越高。从图 1 可以看到, 富里酸汞与矿物结合汞之间活性差异较大, 也即能差较大。棕色胡敏酸汞和灰色胡敏酸汞与矿物结合汞间的活性差异较小, 能差较低。由熵增原理, 试推测当结合能不同的物质相遇时, 将会发生汞在物质间的重新分配与再迁移, 进而活性发生改变, 且物质间能差越大, 汞的再迁移越显著。



1 汞( $\text{Hg}^{2+}$ ) 2 富里酸汞 (Fulvic acid Hg) 3 碳酸钙汞 ( $\text{CaCO}_3$ -Hg) 4 膨润土汞 (Bentonite-Hg) 5 棕色胡敏酸汞 (Brown humic acid-Hg) 6 灰色胡敏酸汞 (Grey humic acid-Hg) 7 高岭土汞 (Kaolinite-Hg) 8 氧化铁汞 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Hg) 9 氧化锰汞 ( $\text{MnO}_2$ -Hg)

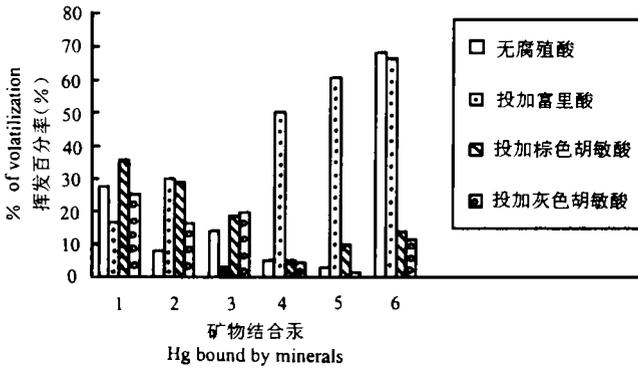
图 1 各形态汞的挥发百分率

Fig. 1 Volatilization percentage of Hg from different compound containing Hg

### 2.2 腐殖酸对矿物结合态汞挥发性的影响

在五种矿物结合汞中分别投加三种腐殖酸后, 其挥发率出现不同程度的变化, 见图 2。富里酸对矿物结合汞挥发性的影响因矿物类型而异: 对铁锰结合汞的挥发表现极显著的促进作用, 使其挥发率由 5.22% 和 3.18% 增长到 49.8% 和 60.5%; 高岭土结合汞的挥发率也因富里酸的存在而上升了 8.7%。相对地, 富里酸对膨润土结合汞和碳酸钙结合汞表现抑制作用。其作用机理尚有待进一步研究。推测这可能由于二者所含丰富的盐基离子如  $\text{Ca}^{2+}$  一方面占据富里酸的活性位点, 使其活性钝化, 另一方面盐基离子的桥键作用也促进富里酸与矿物间的结合或覆盖<sup>[9]</sup>, 造成富里酸对二者所结合汞挥发的一种屏蔽效应。

棕色胡敏酸对各矿物结合汞的挥发一般表现促进作用。与对照相比, 各矿物汞挥发率分别增长 4.65%~20.72%。但棕色胡敏酸对氧化铁结合汞的挥发略有抑制, 其挥发量仅为对照的 94.8%。



1 碳酸钙汞 (CaCO<sub>3</sub>-Hg) 2 高岭土汞 (Kaolinite-Hg) 3 膨润土汞 (Bentonite-Hg) 4 氧化铁汞 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hg)  
5 氧化锰汞 (MnO<sub>2</sub>-Hg) 6 汞 (Hg<sup>2+</sup>)

图 2 腐殖酸对矿物结合态汞挥发率的影响

Fig.2 Effect of humus on the volatilization percentage of mineral-bound Hg

灰色胡敏酸对 CaCO<sub>3</sub>-Hg, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hg 和 MnO<sub>2</sub>-Hg 的挥发表现弱抑制, 使其挥发量分别为对照的 91.7%, 87.9% 和 40.9%; 对高岭土结合汞和膨润土结合汞的挥发则表现一定促进作用, 二者挥发量分别为对照的 2.0 倍和 1.2 倍。

可以看到, 腐殖酸对矿物结合态汞挥发性的影响因腐殖酸及矿物类型不同而异。为探明其影响的本质与规律, 分别就腐殖酸和矿物对 Hg 的结合特性, 以及腐殖酸与矿物间的作用特性作进一步探讨。

### 2.3 腐殖酸对各形态汞挥发性影响差异的原因探讨

2.3.1 三种腐殖酸对汞的络合性质 上述讨论中, 可以看到, 富里酸对矿物汞挥发性无论是抑制还是活化, 其影响力都最强。而灰色胡敏酸对矿物汞挥发性的影响力最弱。吸附试验结果表明富里酸对汞的吸附容量最高, 为 Hg889μg/g 碳, 棕色胡敏酸次之, 为 Hg565μg/g 碳, 灰色胡敏酸吸附容量最低, 仅为 Hg322μg/g 碳 (见表 1)。看来, 腐殖酸对矿物汞活性的影响力与其络合容量有关, 络合容量越大, 其活性吸附位点越多, 影响力也越强。

腐殖酸与汞的络合稳定性也表现显著差异。结果见表 1。结果显示三种腐殖酸组分的二级络合稳定常数 K<sub>2</sub> 都远远大于一级络合稳定常数 K<sub>1</sub>。表明腐殖酸与汞的结合可能包括松弛结合与牢固结合两种形态。且不论哪一种结合形态, 灰色胡敏酸与汞的络合稳定常数都最大, 表明二者之间的络合稳定性最高, 而富里酸与汞的络合稳定常数最小, 二者络合稳定性最差; 棕色胡敏酸的 K<sub>1</sub> 值较富里酸更低, 意味着其松弛结合的汞具有相当的活性, 某些情况下甚至超过富里酸。三种腐殖酸组分对汞的络合稳定性差异可能与它们各自的分子结构特征有关, 富里酸应是三者中分子量最小的组分, 而其活性官能团却最多, 因此分子间的斥力是相当强的, 对汞将也是一种较松散的结合; 灰色胡敏酸是一类分子量较大的腐殖酸, 但其活性官能团数量却较少, 分子间斥力较弱, 推测它们对汞可以形成大分子紧密包裹结构, 故结合较强。三种腐殖酸汞的挥发试验结果表明, 富里酸汞挥发性最强, 灰色胡敏酸汞挥发性最弱, 看来, 腐殖酸对汞的络合稳定性决定着所结合汞活性的大小, 络合稳定性越强, 所结合汞的活性越低, 挥发性越弱。

表1 三种腐殖酸与Hg<sup>2+</sup>的络合特性

Table 1 Complex-ation characteristics of the humus fraction with Hg

腐殖酸 Humus	吸附容量 Adsorption capacity (Hg $\mu\text{g/g}$ carbon)	Hg/HA		
		(mmol/cmole carbon)	$K_2$	$K_1$
富里酸	889	0.25	$1.46 \times 10^{-3}$	$3.27 \times 10^{-7}$
		0.35	$9.44 \times 10^{-4}$	$5.71 \times 10^{-6}$
棕色胡敏酸	565	0.25	$1.31 \times 10^{-2}$	$1.44 \times 10^{-7}$
		0.35	$1.15 \times 10^{-2}$	$4.99 \times 10^{-7}$
灰色胡敏酸	322	0.25	$7.36 \times 10^{-2}$	$7.68 \times 10^{-5}$
		0.35	$2.96 \times 10^{-2}$	$2.09 \times 10^{-4}$

综上,腐殖酸对汞的络合容量决定了它对矿物汞活性的影响力大小,对汞的络合稳定性则决定所结合汞的活性。富里酸对汞的络合容量最高,但络合稳定性最低,表现出对矿物汞具有较强的竞争吸附能力,但终因结合强度甚低,所结合的汞又将重新释放出来,从而表现对矿物汞较强的活化能力。灰色胡敏酸与富里酸正好相反,它对汞的吸附容量最低,且络合稳定性最高,对矿物汞活性的影响相对最弱,甚至表现抑制效应。

2.3.2 腐殖酸对矿物结合汞挥发性的影响也受矿物对汞的吸附特性制约 同一腐殖酸对不同矿物结合汞活性影响不同,这必然与矿物对汞吸附特性相关。各矿物表面对汞的吸附特性包括容量因素与强度因素,可分别以各矿物对汞的最大吸附量与自由能变( $\Delta G$ )反映。结果列于表2。

表中,各矿物对汞的最大吸附量依次是  $\text{MnO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{膨润土} > \text{高岭土} > \text{碳酸钙}$ 。 $\text{MnO}_2$ 对汞吸附容量最大, $\text{CaCO}_3$ 则最小。从各矿物自由能变看, $\text{MnO}_2$ 吸附汞的自由能变为唯一负值,反映二者结合强度甚高,不易发生解离; $\text{CaCO}_3$ 吸附汞的过程,其自由能变则为一最高正值,表明二者易于解离的趋势。可以看到,各矿物对汞的吸附容量与强度次序与所结合汞的挥发次序确呈相反趋势。

表2 矿物对汞的吸附解吸特征及自由能变

Table 2 Adsorption characteristics of minerals with Hg and its free energy change

矿物 Mineral	吸 附 Adsorption			$\Delta G$ KJ/mol
	$Q_{\text{m吸}}$ $\mu\text{g/g}$	$K_{\text{吸附}}$	$r$	
碳酸钙	106.55	0.0734	0.9807	2.232
高岭土	115.48	0.1162	0.9773	1.768
膨润土	392.10	0.0522	0.9680	1.313
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	417.82	0.1746	0.9684	1.278
$\text{MnO}_2$	474.14	0.1944	0.9753	-1.260

矿物对汞的结合不仅局限于表面,它们之间亚表面的结合状态或存在形态亦将决定汞的活性。这可由其形态分布反映。见表3。可以看到,碳酸钙结合汞主要以水溶交换态和酸溶态为主。铁锰氧化物结合汞在四种形态中都有均匀分布,氧化铁汞的水溶态远高

于氧化锰汞, 后者的酸溶态比例更高。层状硅酸盐结合汞则以残渣态与酸溶态为主, 其中, 膨润土结合汞水溶交换态和残渣态较高岭土结合汞高, 后者酸溶态比例更高。可以看到, 碱溶态和残渣态比例越高, 相应矿物汞的挥发性越弱。水溶交换态和酸溶态比例越高, 则矿物结合汞挥发性越强。

表3 矿物结合汞的形态分布(%)

Table 3 Species distribution of mineral-bound Hg

矿物结合汞 Mineral-bound Hg	水溶交换态 Water soluble and exchangeable	酸溶态 Acid soluble	碱溶态 Alkali soluble	残渣态 Residual
碳酸钙汞	27.5	72.5	-	-
氧化铁汞	24.9	13.6	34.2	27.3
氧化锰汞	0.78	34.1	25.32	39.8
膨润土汞	10.3	18.2	9.6	61.9
高岭土汞	5.9	28.1	11.7	54.3

挥发试验中, 矿物结合汞碱溶态比例越高, 残留态比例越低者, 其挥发性受富里酸促进越强。如铁锰氧化物结合汞。矿物结合汞酸溶态和残留态比例越高, 碱溶态比例越低者, 棕色胡敏酸对其挥发性促进作用越显著, 如层状硅酸盐结合汞。灰色胡敏酸也有此趋势。看来, 不同腐殖酸可能是针对矿物结合汞的不同形态发生作用, 并进而影响其挥发性。

### 参 考 文 献

1. 青长乐, 牟树森. 抑制土壤汞进入陆生食物链. 环境科学学报, 1995, 15(2): 148~155
2. 牟树森, 青长乐. 酸沉降区作物对汞的积累及其影响因素的研究. 重庆环境科学, 1997
3. Stevenson F J. Humus Chemistry. John Wiley & Sons, 1982
4. James A Alberts, James E Schindler, Richard W Miller. Elemental mercury evolution mediated by humic acid. Science, 1974, 104: 895~897
5. M. Doula, A Ioannou, A Dimirkou. Thermodynamics of potassium exchange in calcium bentonite (Ca-B). Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1995, 26(9~10): 1535~1549.
6. 庞叔薇, 邱光葵, 孙景芳. 连续化学浸提法测定底泥中不同形态汞的探讨. 环境科学学报, 1981, 1(3): 234~241
7. Schnitzer M, Skinner S I M. Organo-metallic interactions in soils: stability constants of  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$ -fulvic acid complexes. Soil Science, 1967, 103: 247~251
8. Du Jin-zhou, Jing QI, Chu Tai-wei et al. Determination of formation constants of  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$  complexes with humic and fulvic acids by potentiometric titration method. Pedosphere, 1994, 4(4): 289~296
9. Chandrika Varadachari. Some aspects of clay-humus complexation: effect of exchangeable cations and lattice charge. Soil Science, 1991, 151(3): 220~227

## EFFECT OF HUMUS ON THE ACTIVITY OF MINERAL-BOUND Hg

Yao Ai-jun Qing Chang-le, Mou Shu-sen

(College of Resource and Environmental Science, Southwest Agricultural University, Chongqing 400716)

### Summary

Experimental results indicated that fulvic acid can significantly promote the volatilization of  $\text{MnO}_2\text{-Hg}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Hg}$  and kaolinite-Hg, but suppress that of bentonite-Hg and  $\text{CaCO}_3\text{-Hg}$ . Generally brown humic acid can enhance the volatilization of all the mineral-bound Hg except for  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Hg}$ . The effect of grey humic acid is the weakest. The influence of humus fractions on the activity of mineral-bound Hg is dependent on the complex capacity and complex stability of humus fractions with Hg, adsorption capacity and adsorption strength of the mineral with Hg as well as the interaction characteristics between humus fractions and minerals.

**Key words** Humus, Mineral bound Hg, Volatilization