

腐殖酸对矿物结合汞活性的影响研究*

II. 腐殖酸对矿物结合汞挥发活性影响的动态特征

姚爱军

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

青长乐 牟树森

(西南农业大学资环学院, 重庆 400716)

摘要 汞的挥发动力学表明: 腐殖酸对矿物结合汞活性兼具抑制与活化的双重效应, 突出表现为对矿物结合汞的挥发具有先期抑制与后期活化最后趋于稳定的动态影响特征, 其效应具长期性渐变特点。不同腐殖酸针对不同矿物类型结合汞, 其作用速率与强度不同。

关键词 腐殖酸, 矿物结合汞, 挥发动态特征

中图分类号 S153.6[†]22

业已发现, 腐殖酸能够显著影响矿物结合汞的挥发活性, 突出表现为它能够显著影响矿物结合汞的挥发总量^[1]。但由于腐殖酸性质的复杂性与易变性, 因此仅从数量上是无法全面认识其影响规律的。本文拟通过考察汞挥发的动力学特征, 深入了解其反应历程与作用机制, 从而最终为全面揭示腐殖酸影响矿物结合汞活性之规律提供可能。

1 材料与方法

本文采用的五种矿物结合态汞的制备, 三种腐殖酸的制备, 挥发试验设置与试验方法均同于已发表的“腐殖酸对矿物结合汞挥发活性的影响”一文^[1]。

2 结果与讨论

2.1 各形态汞的挥发动力学特征

矿物结合态汞的挥发性随时间而变异的情况见图 1。CaCO₃-Hg 的挥发表现明显的阶段性: 在其前期快速释放后, 挥发量又出现一较大突跃, 随后趋于稳定。这可能与 CaCO₃ 的表面性质及其与重金属相互作用的特性有关。CaCO₃ 表面与重金属间存在简单的物理

* 国家教委博士点基金资助项目(批准号: 970601)

收稿日期: 1998-11-27; 收到修改稿日期: 1999-07-15

吸附,共沉淀和假同晶形式^[2]。初期较快速挥发的汞可能为 CaCO_3 物理吸附部分,随后迅猛释放的汞可能是以共沉淀形式存在,两部分挥发量约占总汞量的 26.2%,与水溶交换态部分比例相当。后期挥发力较弱的汞可能是以假同晶形态存在,该部分约占总汞量的 73.8%,与酸溶态部分比例相当,见表 1^[1]。

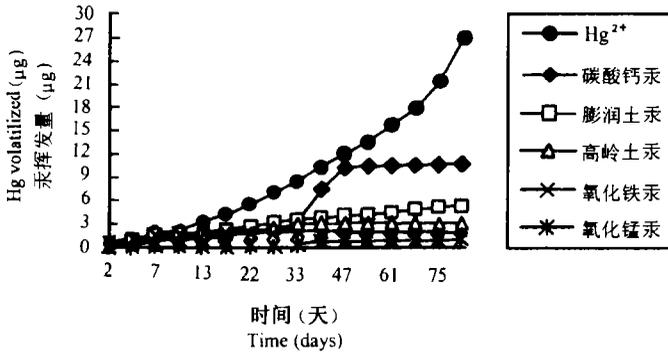


图 1 矿物结合态汞的挥发性随时间的变异

Fig.1 Kinetic characteristics of volatilization of mineral bound Hg

表 1 矿物结合汞的形态分布 (%)^[1]

Table 1 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

膨润土结合态汞的挥发始终保持较稳定的匀速释放。试验进行 75 天后,总挥发量仍有继续增长的态势。与 CaCO_3 结合汞明显不同,膨润土结合态汞始终为一中等强度的吸持力所束缚,其挥发可能存在扩散机制。

高岭土-Hg 与 Fe_2O_3 -Hg 二者在试验的中前期阶段挥发较强,其后趋于稳定。其结合机制可能存在较为松弛的表面吸附和较牢固的深层吸持与专性吸附作用。

MnO_2 结合态汞挥发性表现最弱,其挥发量约为总汞量的 2.5%,在挥发试验的前 22 天,甚至难于检测出其挥发量。然而 22 天后,其挥发量有一定的增长;到 44 天以后,趋于稳定。意味着 MnO_2 对汞的结合力虽然甚强,但仍有微弱转化的后效性。

综观矿物结合汞的挥发,可以看到,其释放具明显阶段性特点。对比各阶段汞的挥发量与矿物结合汞的形态分布(见表 1),可以发现二者在数量上具有一定的对应关系:先期迅猛释放的汞可能为活性较高的水溶交换态汞,后期挥发缓慢,不易释放的汞则为以惰性态(酸溶态,碱溶态与残渣态)存在的汞。

三种腐殖酸汞的挥发动态过程见图 2。试验期间,富里酸汞始终保持较强的挥发态势,至第 75 天,其挥发量已达总汞量的 69.1%,且仍有继续增长的趋势。在整个过程中,汞均保持持续释放特征。表明富里酸与汞的结合强度较弱,结合机制可能较为单一。

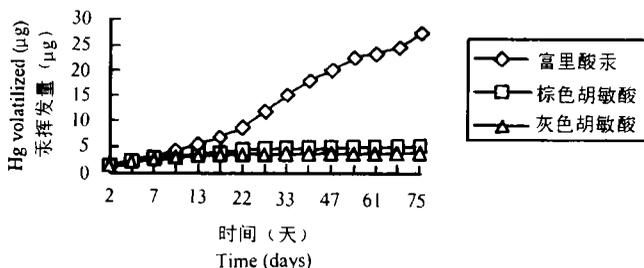


图 2 三种腐殖酸汞挥发的动态变化

Fig.2 Kinetic characteristics of volatilization of humus bound Hg

棕色胡敏酸汞与灰色胡敏酸汞的挥发则表现为前期较快速的释放,在试验进行的第 17 天,即已分别完成其挥发总量的 69.6% 和 83.8%。中后期的挥发则维持在较低水平上。表明棕色胡敏酸与灰色胡敏酸对汞可能存在两种强度不同的结合机制。初期快速释放的汞可能处于较松弛结合状态,该部分约占总汞量的 12.5% 和 9.43%;中后期稳定存在,不易释放的汞则是结合较为牢固的部分,它们约占总汞量的 87.5% 和 90.6%。

以动力学模型^[3~5]模拟各形态汞的挥发过程,则不同结合机理所导致的汞的挥发速率差异可以得到清楚地表达。结果发现,双常数速率方程对各形态汞的挥发过程拟合均最优,且其常数 a 、 b 值的大小所表达的物理意义与实际过程符合最佳, a 值可反映初始挥发速率, b 值反映中后期转化释放速率。对各形态汞的挥发动力学特点仅以双常数速率方程的拟合参数进行比较讨论,见表 2。

表 2 各形态汞挥发动力学模拟

Table 2 Fitting of kinetic volatilization process of humus bound Hg and mineral bound Hg

汞形态 Hg form	双常数速率方程 Double constant equation $y=at^b$			汞形态 Hg form	双常数速率方程 Double constant equation $y=at^b$		
	a	b	r		a	b	r
富里酸汞	0.305	0.878	0.995	高岭土-Hg	1.217	0.681	0.966
棕色胡敏酸汞	0.717	0.699	0.963	膨润土-Hg	1.441	0.625	0.991
灰色胡敏酸汞	0.880	0.606	0.894	Fe ₂ O ₃ -Hg	2.342	0.223	0.858
CaCO ₃ -Hg	1.203	0.953	0.966	MnO ₂ -Hg	1.003	0.357	0.986

y : 挥发累积量; t : 时间; a 、 b : 速率常数。

矿物结合汞中,Fe₂O₃-Hg的 a 值最大,反映其挥发具迅猛释放的特点,这与其形态分布中水溶交换态汞高达 24.9% 的结果也是一致的;与之正相反,MnO₂-Hg的 a 值最小,反映二者结合较为牢固,不易释放的特征。CaCO₃-Hg 的 b 值最大,表征其挥发具较强的后效性。MnO₂-Hg和 Fe₂O₃-Hg的 b 值则最小,表达二者中后期转化释放较为微弱的特点;膨

润土汞和高岭土汞 *a*、*b* 值均处居间位置,其挥发具相对持续性。

三种腐殖酸结合汞其初始挥发速率常数 *a* 值按富里酸 < 棕色胡敏酸 < 灰色胡敏酸依次递增,但后续挥发速率常数 *b* 值则反之,按富里酸 > 棕色胡敏酸 > 灰色胡敏酸依次递减。反映出灰色胡敏酸汞快速释放,富里酸汞持续匀速释放的特点。

对比腐殖酸汞与矿物结合汞的挥发速率常数 *a*、*b* 值,可以看到,三种腐殖酸汞的初始挥发速率均低于各矿物结合汞,但后续挥发速率则是腐殖酸汞较高,反映矿物结合汞挥发猛而快,腐殖酸汞挥发则相对稳而匀的特点。该两种性质截然不同的物质相遇,它们又将表现怎样的作用特点呢? 以下分别讨论之。

2.2 腐殖酸对矿物结合汞挥发影响的动态特征

富里酸对矿物结合汞的挥发表现显著的先期抑制与后期促进效应,但对不同矿物结合汞其影响速率与程度不同(图 3)。图中,各矿物结合汞的初始挥发因富里酸的存在而受

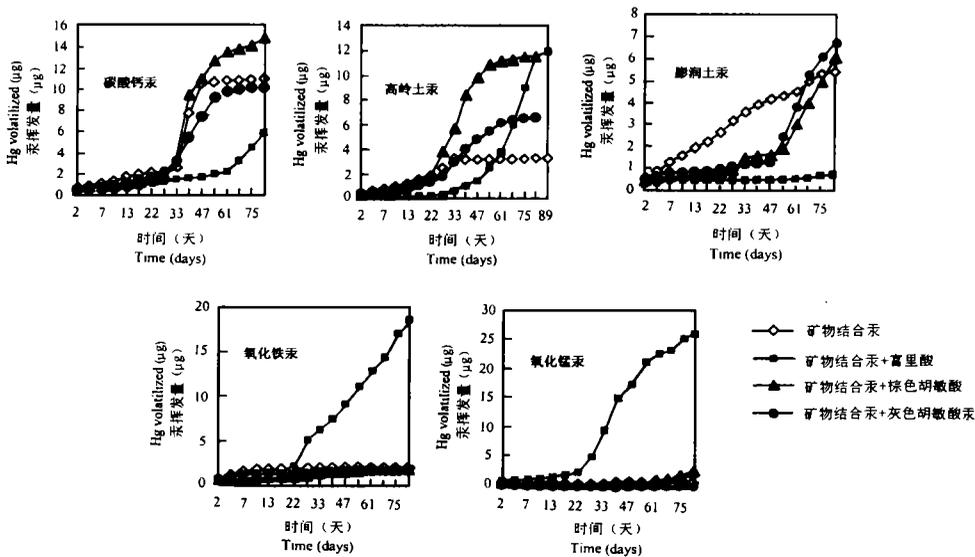


图 3 腐殖酸对矿物结合汞挥发性影响的动态特征

Fig.3 Kinetic characteristics of influence of humus on the volatilization of mineral bound Hg

到显著抑制。随着时间的推移,富里酸对 Fe_2O_3 -Hg, MnO_2 -Hg 与高岭土汞中后期挥发表现极显著促进作用;对膨润土-Hg 和 $CaCO_3$ -Hg 的后续挥发仍表现抑制,但从其挥发随时间而增长的趋势看,有理由推测:富里酸终将对它们表现活化效应,只是时间迟早的问题。看来,富里酸对矿物结合汞挥发的影响具有强烈的时间效应。它对铁锰氧化物结合汞的挥发影响最为迅速而强烈,对膨润土-Hg 和 $CaCO_3$ -Hg 影响相对缓慢微弱。

棕色胡敏酸对矿物结合态汞挥发性的影响亦表现为先抑制后活化,抑制与活化效应兼具的特征(图 3)。图中,继其对各矿物结合汞起始挥发速率的明显抑制后,随着时间的推移,棕色胡敏酸对矿物汞渐次表现出活化效应:它对高岭土汞的挥发在 22 天后开始表现促进,对碳酸钙汞始于第 33 天。对 MnO_2 -Hg 挥发的促进,是在 61 天后。对膨润土汞的挥发促进出现较晚,始于第 75 天。与富里酸相比,棕色胡敏酸对硅酸盐矿物结合汞活性的

影响不论是作用速率还是作用强度都相对较强,但对铁锰氧化物结合汞其活化效应则和缓得多。

灰色胡敏酸对矿物结合态汞的挥发表现微弱的抑制或促进作用,但不能根本改变矿物结合汞自身的挥发特性。由图 3 可见,灰色胡敏酸仍明显抑制各矿物汞初始挥发速率。随着时间的推移,灰色胡敏酸对层状硅酸盐矿物结合汞的挥发表现一定的促进效应:对高岭土汞的促进是从第 33 天开始,对于膨润土汞的促进作用始于第 68 天。但对铁锰氧化物结合汞在试验期间内仍以抑制效应占主导。

对汞的挥发过程以动力学模型模拟,发现仍以双常数速率方程拟合最佳,结果列于表 3。

表 3 腐殖酸对矿物结合汞挥发动力学的影响(双常数速率方程)

Table 3 Influence of humus on the kinetics parameters of the volatilization of mineral bound Hg

汞形态 Hg form	双常数速率方程 Double-constant equation											
	$y=at^b$											
	无腐殖酸			投加富里酸			投加棕色胡敏酸			投加灰色胡敏酸		
	Control			Adding fulvic acid			Adding brown humic acid			Adding grey humic acid		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
CaCO ₃ -Hg	1.204	0.953	0.967	0.088	0.858	0.965	0.119	1.060	0.935	0.169	0.911	0.963
高岭土汞	1.217	0.682	0.965	0.0018	1.822	0.959	0.033	1.378	0.977	0.116	0.901	0.952
膨润土汞	1.442	0.625	0.992	0.186	0.317	0.880	0.137	0.755	0.913	0.177	0.710	0.866
Fe ₂ O ₃ -Hg	2342	0.224	0.858	0.084	1.201	0.984	0.419	0.345	0.983	0.598	0.265	0.955
MnO ₂ -Hg	1.003	0.358	0.987	0.089	1.2837	0.968	0.031	0.899	0.898	0.030	0.619	0.987

y: 挥发累积量; *t*: 时间; *a*, *b*: 速率常数。

与对照相比,因腐殖酸的投加,各处理汞挥发动力学的初始挥发速率常数 *a* 值均表现极显著下降,下降幅度为富里酸 > 棕色胡敏酸 > 灰色胡敏酸,反映三种腐殖酸对各矿物结合汞起始挥发速率的抑制能力由富里酸向灰色胡敏酸依次递减的趋势;后续挥发速率常数 *b* 值除富里酸对碳酸钙汞和膨润土结合汞下降,其余均呈明显增长趋势,其增长幅度依然为富里酸 > 棕色胡敏酸 > 灰色胡敏酸,这应是三者对矿物结合汞后续挥发活化促进能力的大小顺序。

同一腐殖酸针对不同矿物,其影响速率与强度不同。对比不同矿物结合汞挥发动力学速率常数 *a*, *b* 值变化情况,不难发现,富里酸对铁锰氧化物结合汞活性影响最为迅速强烈,对富含盐基的层状硅酸盐结合汞活化较为迟缓;棕色胡敏酸对各类型矿物结合汞均表现了普遍而和缓的活化效应,其中,对硅酸盐结合汞活化效应尤为显著;灰色胡敏酸不能根本改变矿物结合汞的挥发特性。前文^[1]中已详细讨论了矿物类型决定了其对汞的结持强度以及和腐殖酸的作用特性。在此,它也最终成为影响反应进展速度与强度的内在决定因素。

汞的挥发动力学表明:腐殖酸对矿物结合汞的挥发兼具抑制与活化的双重效应,突出表现为对矿物结合汞挥发具有先期抑制与后期活化最后趋于稳定的动态变化特征。推断

这是腐殖酸对汞络合特性的外在反映。

从腐殖酸对汞的络合稳定常数(表 4)^[1], 不难发现, 三种腐殖酸与汞均存在松弛结合

表 4 三种腐殖酸与 Hg^{2+} 的络合特性^[1]

Table 4 Complex characteristics of the humus with Hg

腐殖酸 Humus	吸附容量 Hg adsorption capacity ($\mu\text{g/g}$ carbon)	Hg/HA (mmol/cmole carbon)	络合稳定常数 Complex constant	
			k_2	k_1
富里酸	889	0.25	1.46×10^{-3}	3.27×10^{-7}
棕色胡敏酸	565	0.25	1.31×10^{-2}	1.44×10^{-7}
灰色胡敏酸	322	0.25	7.36×10^{-2}	7.68×10^{-5}

态与牢固结合态, 二者的络合稳定常数 k_1 与 k_2 相差 3~5 个数量级单位, 推测腐殖酸结构上存在两类活性与络合稳定性迥异的官能团。在腐殖酸与矿物结合汞作用的初期阶段, 矿物结合汞中活性较高的水溶交换态汞首先挥发释放, 但被能量较低, 络合稳定性较强的腐殖酸官能团吸持, 其挥发受到暂时的抑制, 且腐殖酸络合容量越高, 其受到的抑制作用越强。随着时间的推移, 矿物结合汞中活性汞部分挥发殆尽, 腐殖酸中络合稳定性高的吸持位点也渐趋饱和, 抑制能力渐弱, 继而矿物结合汞中挥发性较弱的惰性汞部分(如酸溶态, 碱溶态以及残渣态)将被腐殖酸中活性较高, 络合稳定性较差的吸持位点竞争吸持, 由矿物结合态向活性较高的有机络合态转化, 但因络合稳定性较差, 被腐殖酸吸持的汞又将不断地挥发释放出来。腐殖酸对矿物结合汞如此不断地竞争吸持与释放, 形成对矿物结合汞中后期挥发的活化效应。腐殖酸对矿物结合汞中的惰性汞部分的竞争吸持力的大小, 决定了活化反应进展的速率与强度。

富里酸络合容量最高, 但络合稳定性最差, 其丰富的吸持位点一方面能对矿物结合汞初始挥发起到显著的抑制效应, 且矿物结合汞水溶交换态汞比例越高, 矿物汞自身挥发性越强, 其抑制效应越显著; 另一方面, 富里酸对矿物结合汞的竞争吸持能力也因其丰富的吸持位点而增强, 较易使惰性态的矿物汞向活性高的有机络合态转化, 因该络合物络合稳定性较差, 所吸持的汞又源源不断地挥发释放出来, 如此, 形成对矿物汞中后期挥发较为强劲的活化效应。灰色胡敏酸在三种腐殖酸中络合容量最低, 但络合稳定性最高, 其有限的活性吸持位点, 不仅使其对矿物汞初始挥发抑制力最弱, 且其对惰性态矿物汞竞争吸持力亦弱, 不易促使矿物汞向络合态转化, 即使形成络合态汞, 因其结合强度甚高, 所结合的汞也不易挥发释放出来, 故灰色胡敏酸对矿物结合汞中后期挥发的活化速率与强度均较低。棕色胡敏酸络合容量居间, 而与其与汞的一级络合稳定常数甚至低于富里酸, 因此, 该部分官能团具有相当的活性, 能够对矿物结合汞表现普遍的活化效应, 但从棕色胡敏酸结合汞的挥发动力学(图 2)的讨论中可以看出, 该类官能团占整个官能团的比例较低, 因此其活化效应也是有限的。

参 考 文 献

1. 姚爱军, 青长乐, 牟树森. 腐殖酸对矿物结合汞挥发活性的影响. 土壤学报, 1999, 36(4): 477~483

2. 涂光炽. 地球化学. 上海科技出版社, 1984. 349
3. Clare A Backes, Ronald G. McLaren et al. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. *Soil Soc. Am. J.*, 1995, 59:778~785
4. Lu Xiao-nian, Lu Yun-fu. Kinetic equations of potassium desorption and the application of equation constants. *Pedosphere*, 1995, 5(4):371~378
5. B. Prasad, Rajkumar, S K Sinha. Kinetics of iron fulvates reaction in a calcareous soil. *J. of the Indian Soc. of Soil Sci.* 1994. 42(4):548~554

EFFECTS OF HUMUS ON THE ACTIVITY OF MINERAL BOUND Hg

II. KINETIC CHARACTERISTICS OF THE INFLUENCE OF HUMUS ON THE VOLATILITY OF MINERAL BOUND Hg

Yao Ai-jun

(Institute of soil science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)

Qing Chang-le Mou Shu-sen

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

Summary

The kinetics of Hg volatilization indicated that humus (including fulvic acid, brown humic acid and grey humic acid) have either suppressing or activating effect on the volatility of mineral bound Hg. Initially the volatilization of mineral bound Hg is depressed and then is promoted, but eventually it turns into a stable state. The effect is characterized by long term and gradual change. Various kinds of humic acids have different rate and intensity to depress or promote the volatilization of mineral bound Hg. The type of mineral bound to the Hg is the internal factor that will determine the progress of the volatilization reaction.

Key words Humus acids, Kinetic influencing characteristics, Mineral bound Hg