

土壤环境化学

(Soil Environmental Chemistry)

本章重点：

1. 土壤物理化学性质；
2. 重金属在土壤-植物体系中积累与迁移；
3. 农药在土壤中迁移、转化和归趋。

土壤是自然环境要素主要组成之一，它是处于岩石圈最外面一层疏松部分，含有支持作物生长所需水、气、热和养料能力——**肥力作用**。

土壤还含有同化和代谢外界进入土壤物质能力——**净化能力**。所以，土壤又是保护环境主要净化剂。

全球范围土壤环境问题 (Environmental Problem in Soil)

- 土壤酸化、盐碱化、土壤污染
- 土壤沙漠化（石漠化）
- 陆地植被破坏
- 水土流失

一、研究简史

1850s' 英国学者Way和Lawes发觉土壤中阴离子交换作用，开创了土壤中元素化学行为研究新领域；

1930s'-1940s' 应用X射线进行黏土矿物分析；

1940s' Schofield提出土壤矿物中同晶置换引发永久负电荷和在酸性条件下质子化水合氧化物带有正电荷；

1950s' 配位化学和氧化还原反应理论促进了土壤中有有机物与金属离子配合物还原作用研究, Fe、Mn、As、Cr等元素价态改变与pH、 p_e 、有机质含量相关;

1970s'前后 重金属元素污染行为成为土壤环境化学研究重点;

1980s' 土壤环境化学研究重点为有机污染、酸雨和稀土农用等问题。在金属和类金属元素研究中, 最关注Se、Pb和Al等行为; 研究内容集中于化学物质形态及其在土壤中转化、降解等行为。

二、研究热点

1. 土壤中有毒有机污染物降解与转化等环境行为；
2. 金属存在形态及其转化过程；
3. 污染物在土壤固-液界面相互作用；
4. 稀土元素在土壤环境中归宿及其生态效应；
5. 土壤中温室气体释放、吸收与传输；
6. 土壤污染化学与生物修复。

三、我国研究现实状况

1970s'中期 调查以DDT和六六六为代表有机氯农药在粮、棉、油、烟草等主要作物区污染情况，为农药更新换代提供科学依据；

1980s'前后 调查三氯乙醛、三氯乙酸、苯并(a)芘、二苯醚、酞酸酚等有机物对农田污染；

1990s' 研究PCBs、PVCs和PAHs等难降解化合物、事故性排放有毒化合物和废物处理中有机物，用微生物降解等生物技术加速其降解可能性。

开展土壤中金属迁移和形态改变研究，证实克山病和大骨节病与土壤缺硒亲密关系；研究硒形态、生物有效性和地方病防治路径；

研究酸雨引发土壤活性铝浓度改变、 Al^{3+} 形态转化和生物有效性；

研究土壤对重金属、有机污染物吸附作用和污染控制；

全方面开展土壤元素背景值研究，为土壤环境质量评价、土壤质量标准 and 土壤环境容量研究提供科学依据和背景数据；

开展污染土壤化学与生物修复研究。

第一节 土壤形成、组成和性质

一、土壤形成

土壤形成与发展是在五大成土原因——母质、气候、地形、生物和时间影响下形成。

1983年，Hubble等从成土过程共性出发，把主要成土过程归纳为：

1. 消耗过程：包含淋溶、分解和溶解等，也包含盐基、其它可溶物质在土壤中重新分配和新矿物形成；

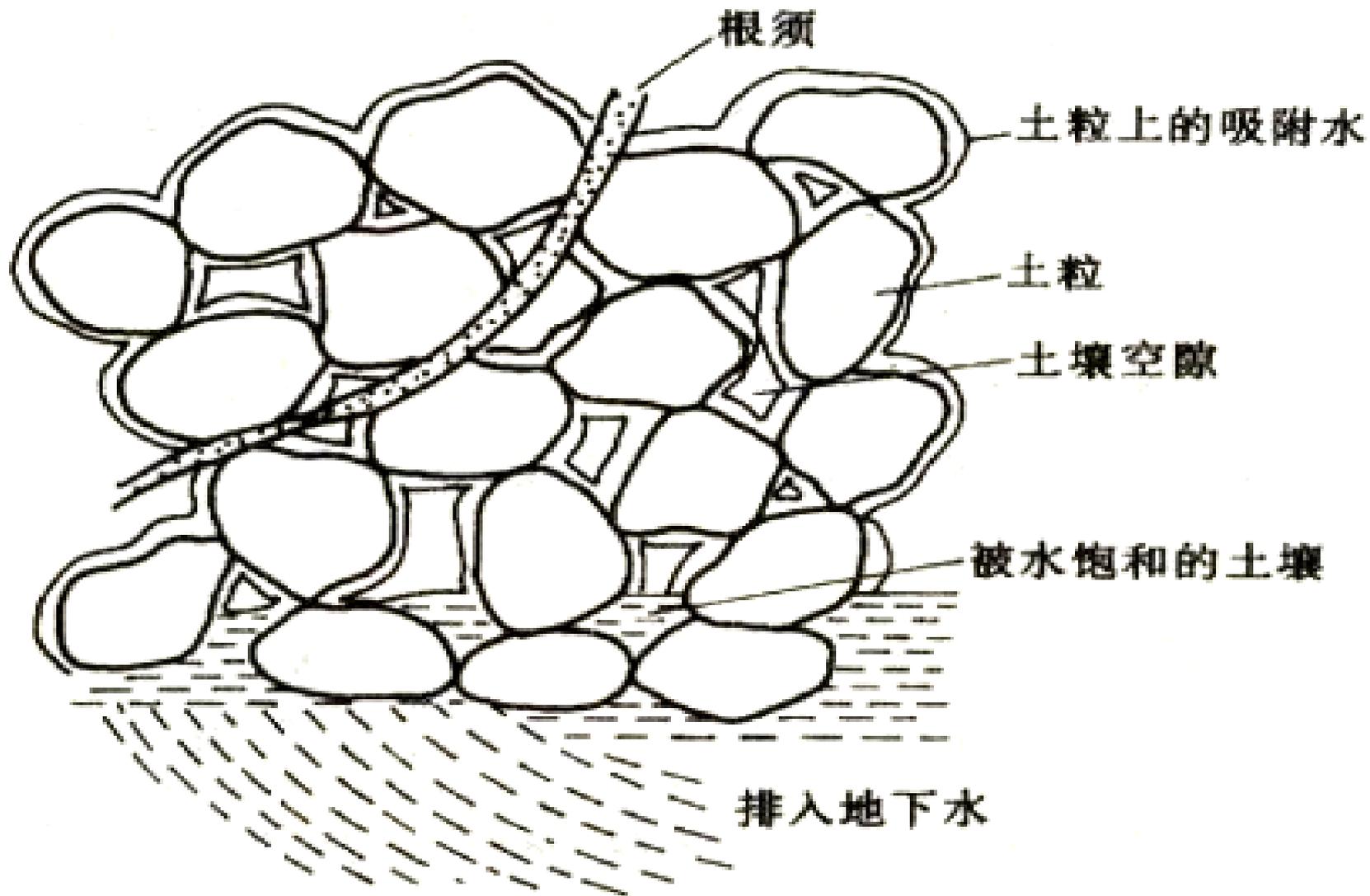
2. 有机物质循环：包含生物对养分选择吸收和积累，有机物质分解对消耗过程赔偿，可溶性有机物在矿物风化、元素活化和迁移中作用；

3. 无机物质循环：包含矿物由物理力引发加成、混合和分离。

总之，成土过程是在物理风化、化学风化和生物风化作用下进行。

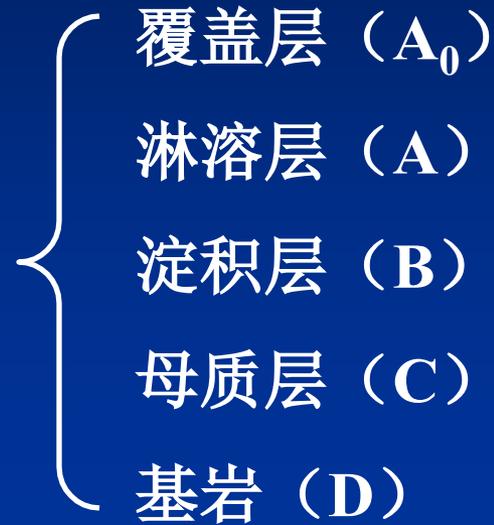
二、土壤基本物质组成





土壤中固、液、气相结构图

经典土壤随深度展现不一样层次



1. 土壤矿物质（Soil Minerals）

土壤矿物质是岩石经过物理风化和化学风化形成。按成因类型分类：

原生矿物

各种岩石受到程度不一样物理风化而未经化学风化碎屑物，其原有化学组成和结晶结构都没有改变。

次生矿物

大多数是由原生矿物经化学风化后形成新矿物，其化学组成和晶体结构都有所改变。

2. 土壤有机质 (Soil Organic Matter)

土壤有机质是土壤形成主要标志，土壤肥力表现，土壤中含碳有机物总称，含量在土壤中普通为5%以下。

土壤有机质主要起源于动植物残体，微生物体及其分解和合成有机物质。可分为非腐殖质和腐殖质两大类。

3. 土壤水分 (Water in Soil)

(1) 土壤水分存在形式

土壤颗粒吸附水分称**吸着水**，几乎不移动，不被植物吸收。

外层膜状水称**内聚水**或**毛细管水**，为植物生长主要水源。

(2) 土壤水分意义

土壤水分既是植物营养物起源，也是污染物向其它圈层迁移媒介。

4. 土壤空气 (Atmosphere in Soil)

特征:

- (1) 不连续性, 存在于土粒间隙之间;
- (2) 湿度高;
- (3) O_2 少, CO_2 多, 有机质腐烂分解;

	大气	土壤
O_2	20.95%	0-20.90%
CO_2	0.03%	0.03%-20%

(4) 有还原性气体 (H_2S 、 NH_3 、 H_2 、 CH_4) 存在。

5. 土壤生物 (Organisms in Soil)

土壤中存在大量生物群落，包含微生物和土壤动物两大类。

土壤动物包含原生动物、线虫类、蚯蚓、节肢动物和脊椎动物等。有机物料经土壤动物嚼细、破碎、吞食和消化，初步降解或释放养分；

土壤微生物包含细菌、放线菌、真菌和藻类；它们可使有机物彻底分解，释放出C、N、S、P等元素供本身生长和植物利用。

三、土壤物理化学性质

土壤含有肥力和净化力，其功效表达源于它特殊物理化学性质：特殊结构性和空隙性，尤其吸附性能、酸碱性和氧化还原性。

1. 土壤吸附性（Soil Adsorption）

土壤中两个最活跃组分是土壤胶体和土壤微生物，它们对污染物在土壤中迁移转化有着主要作用。土壤胶体以其巨大比表面和带电性，而使土壤含有吸附性。

土壤对不一样物质产生吸附性，是土壤力争使其表面能减小，方便使分散体系稳定结果。所以土壤吸附性表现为正吸附和负吸附两个方面。如：土壤对一些有机酸和无机碱，表现为正吸附；对一些无机酸及其盐类，表现为负吸附（解吸）。

(1) 土壤胶体性质

1) 含有巨大比表面和表面能

比表面是单位体积（或重量）物质总表面积。一定体积物质被分割时，伴随颗粒物增多，比表

面也显著地增大。

胶体表面分子与内部分子所处状态不一样，受到内外部两种不一样引力，因而含有多出自由能即**表面能**，这是土壤胶体含有吸附作用主要原因。

比表面积越大，表面能越大，胶体吸附性越强。

蒙脱石比表面积最大（600-800 m^2/g ），高岭石最小（7-30 m^2/g ），有机胶体比表面积也大（ $\sim 700 \text{m}^2/\text{g}$ ）。

2) 含有带电性

土壤胶体微粒内部普通带负电荷，形成一个负离子层（决定电位离子层），其外部因为电性吸引而形成 一个正离子层（反离子层或扩散层），合称为**双电层**。土壤胶体电荷产生原因为：

- a. 同晶置换：硅氧片或水铝片中配位中心离子，被大小相近离子所取代；
- b. 表面分子解离：土壤胶体上一些基团，因为解离出 H^+ ，而使胶核表面带负电荷；

c. 断键：硅酸盐黏土矿物在破碎时，引发晶层断裂，使硅氧片和水铝片断裂边角上出现电性未中和键。腐殖质胶体也常发生碳键断裂，从而产生剩下负电荷；

d. 胶体表面从介质中吸附离子：使得土壤胶体带电。

3) 土壤胶体分散性和凝聚性

因为土壤胶体微粒带负电荷，胶体粒子相互排斥，含有分散性。负电荷越多，负电动电位越高，

相互排斥力越强，分散性也越强；

因为胶体比表面和表面能都很大，为减小表面能，胶体含有相互吸引、凝聚趋势，这就是胶体凝聚性。

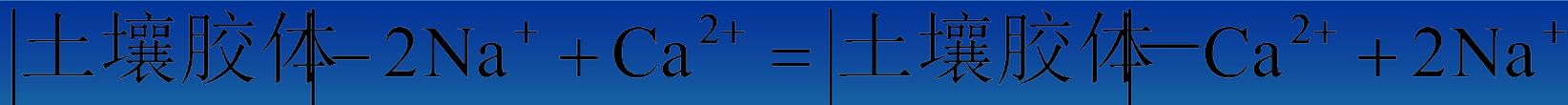
土壤胶体凝聚性主要取决于其电动电位大小和扩散层厚度。另外，土壤溶液中电解质和 pH 值也有影响。常见阳离子凝聚力强弱次序：



(2) 土壤胶体离子交换吸附

离子交换：土壤胶体扩散层中赔偿离子，能够和溶液中相同电荷离子以离子价为依据作等价交换。离子交换作用包含阳离子交换吸附和阴离子交换吸附。

1) 土壤胶体阳离子交换吸附 (Cation Exchange Adsorption)



土壤胶体对阳离子交换吸附过程是一个以等当量关系进行可逆反应，且普通能快速到达平衡。该平衡是相正确、动态平衡。

阳离子交换量（Cation Exchange Capacity, CEC）：每千克干土中所吸附全部交换性阳离子总量，是表示土壤吸附性质主要指标。

单位：厘摩尔/每千克土（ cmol/kg ）

测定：用 Ca^{2+} 作指示剂， Ba^{2+} 作萃取剂，原子吸收分光光度法测定。

各种阳离子交换能力强弱，主要依赖于以下原因：

a. 电荷数：离子电荷数越高，阳离子交换能力越强；

b. 离子半径和水化程度：同价离子中，离子半径越大，水化离子半径就越小，其交换能力越强。土壤中常见阳离子交换能力次序为： $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{H}^{+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cs}^{+} > \text{Rb}^{+} > \text{NH}_4^{+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+} > \text{Li}^{+}$ 。

不一样土壤阳离子交换量不一样。如我国土壤阳离子交换量从南到北，依次由低到高（mequiv/100 g 土）：东北黑土为24.44~34.34；华北褐土约为16.40；长江流域黄褐土约为13.23；南方红黄壤仅为4.77和4.09。影响原因：

a. 不一样种类胶体阳离子交换量次序：有机胶体 > 蒙脱石 > 水化云母 > 高岭土 > 水合氧化铁、铝；

b. 土壤质地越细，阳离子交换量越高；

c. 土壤胶体中 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ 比值越大，阳离子交换量越大；

d. 土壤pH值下降，阳离子交换量降低。

可交换性
阳离子

致酸离子 (Al^{3+} 、 H^+)

盐基离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 和 NH_4^+ 等)

盐基饱和土壤：当土壤胶体上吸附阳离子均为盐基离子，且已达到吸附饱和时土壤。

$$\text{盐基饱和度 (\%)} = \frac{\text{可交换性盐基总量}}{\text{阳离子交换量}} \times 100$$

2) 土壤胶体阴离子交换吸附 (Anion Exchange Adsorption)

土壤对阴离子吸附，能够因胶体带正电引发，也能够因电荷中和甚至带负电荷胶体所产生。按吸附机制，可分为非专性吸附和专性吸附两种类型。

吸附次序： $F^- > C_2O_4^{2-} > \text{柠檬酸根} > PO_4^{3-} >$

$HCO_3^- > H_2BO_3^- > Ac^- > SCN^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$

2. 土壤酸碱性 (Acidity-Alkalinity of Soil)

(1) 土壤酸度

依据土壤中 H^+ 存在形式:

活性酸度 (Active Acidity, 或有效酸度)

土壤溶液中 H^+ 浓度直接反应出来酸度, 通惯用pH表示。

潜性酸度 (Potential Acidity)

代换性酸度

水解性酸度

由土壤胶体吸附可代换性 H^+ 、 Al^{3+} 离子造成。

代换性酸度:

用过量中性盐 (KCl、NaCl等) 溶液淋洗土壤,

溶液中金属离子与土壤中 H^+ 、 Al^{3+} 发生离子交换作用:



水解性酸度:

用弱酸强碱盐（如NaAc）淋洗土壤，溶液中金属离子可将土壤胶体吸附 H^+ 、 Al^{3+} 代换出来，同时生成弱酸（HAc），再测定出该弱酸酸度。



代换性酸度只是水解性酸度一部分，所以水解性酸度高于代换性酸度。

活性酸度和潜性酸度二者关系：

*活性酸度与潜性酸度是存在于同一平衡体系两种酸度，二者能够相互转换，一定条件下可处于暂时平衡。

*活性酸度是土壤酸度现实表现，土壤胶体是 H^+ 和 Al^{3+} 储存库，所以潜性酸度是活性酸度贮备。

(2) 土壤碱度

土壤溶液中OH⁻离子，主要起源于碱金属和碱土金属碳酸盐类，即碳酸盐碱度和重碳酸盐碱度总量称为总碱度，可用滴定法测定。

不一样溶解度碳酸盐和重碳酸盐对碱度贡献不一样：



难溶，石灰性土壤

pH 7.5 - 8.5;



pH >10;



pH 7.5 - 8.5

土壤胶体上吸附阳离子（ Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} ）饱和度增加，可引发交换性阳离子水解作用：



结果在土壤溶液中产生 NaOH ，使土壤呈碱性。

(3) 土壤缓冲作用 (Buffer Action of Soil)

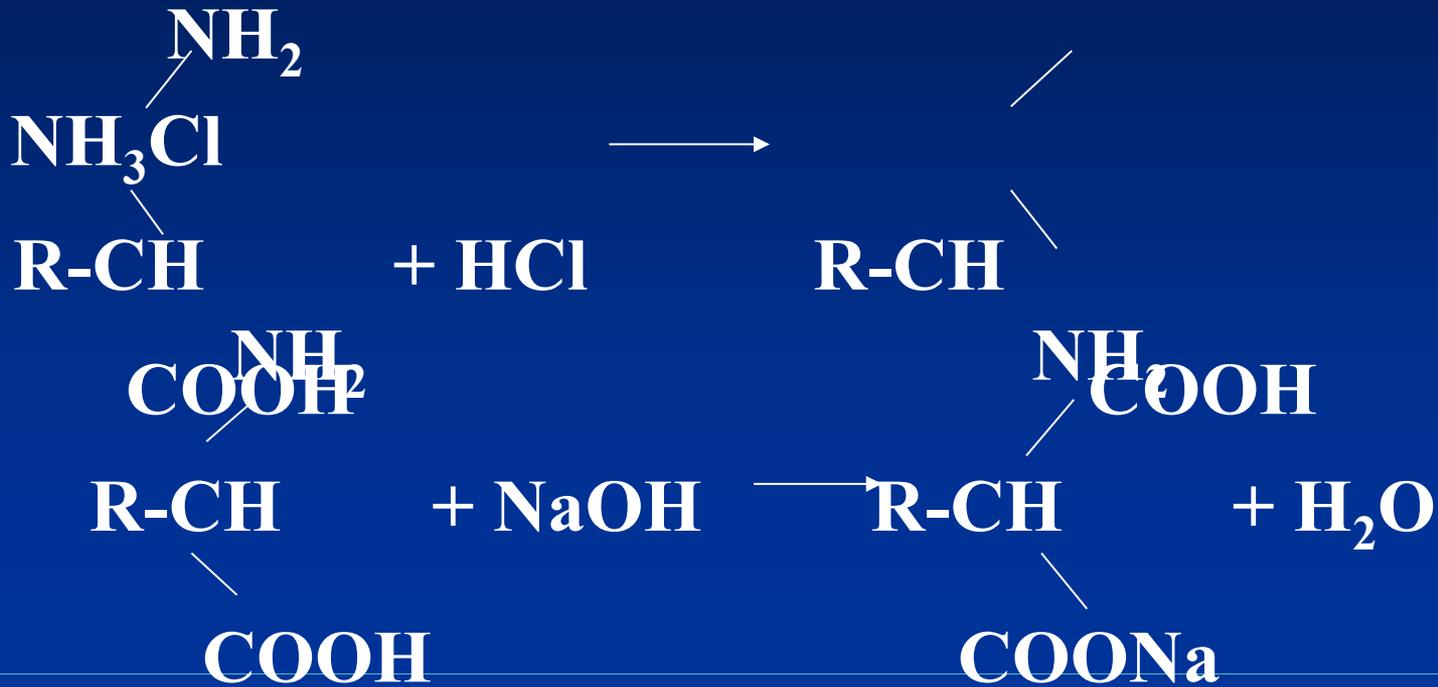
1) 土壤溶液缓冲作用

土壤溶液中含有碳酸、硅酸、磷酸、腐殖酸和其它有机酸及其盐类，组成很好缓冲体系。

如 H_2CO_3 - NaHCO_3 体系：



有机酸缓冲作用:



2) 土壤胶体缓冲作用

土壤胶体中存在有代换性阳离子。

缓冲酸：



缓冲碱：



土壤胶体数量和盐基代换量越大，缓冲能力越强。

代换量相当初，盐基饱和度越高，土壤对酸缓冲能力越大；反之，土壤对碱缓冲能力增加。

Al³⁺对碱缓冲作用:



pH > 5.5时, Al³⁺开始形成Al(OH)₃沉淀, 失去缓冲能力。

Al对土壤危害: Al³⁺与土壤胶体结合能力强, 易排挤其它阳离子使其进入土壤溶液而遭受淋溶损失。研究表明, 土壤对植物酸害实际是铝害, 过多铝离子抑制植物生长。

土壤缓冲能力大小次序普通为: 腐殖质土 > 黏土 > 砂土。

3. 土壤氧化还原性 (Oxidation and Reduction of Soil)

土壤氧化还原能力大小能够用土壤 Eh 或 pe 衡量。土壤溶液中能够产生氧化和还原反应物质很多，组成一系列氧化还原平衡体系（五大致系）。

旱地 pe 较高，以氧化作用为主，在土壤深处， pe 较低；水田 pe 可降至负值，以还原作用为主。

土壤pe可影响有机物和无机物存在形态，从而影响它们在土壤中迁移转化和对作物毒害程度。

如在pe很低还原条件下， Cd^{2+} 形成难溶 CdS 沉淀，难以被植物吸收，毒性降低。但水田落干后， CdS 被氧化为可溶性 CdSO_4 ，易被植物吸收，若 Cd^{2+} 含量较高，则会影响植物生长。所以，可经过调整土壤pe及pH，降低污染物毒性。

第二节 土壤污染

一、土壤污染与污染源

(一) 土壤污染发生

土壤污染：人类活动产生污染物进入土壤并积累到一定程度，引发土壤质量恶化现象。

土壤污染与水体和大气环境不一样，在位置上较水体和大气相对稳定，污染物易于集聚，有些人认为土壤是污染物“汇”。

污染物可经过各种路径进入土壤。若进入污染物量在土壤自净能力范围内，仍可维持正常生态循环。

土壤污染与净化是两个相互对立又同时存在过程。假如污染物进入土壤数量与速度超出净化速度，造成污染物在土壤中连续累积，表现出不良生态效应和环境效应，最终造成土壤正常功效失调，土壤质量下降，影响作物生长发育，作物产量和质量下降，即发生了土壤污染。土壤污染可从两个方面来判别：

- (1) 地下水是否受到污染；
- (2) 作物生长是否受到影响。

土壤受到污染后，不但会影响植物生长，同时会影响土壤内部生物群改变与物质转化，产生不良生态效应。土壤污染物会随地表径流而进入江、河、湖、库，当这种径流中污染物浓度较高时，会污染地表水。比如，土壤中过多N、P、有机磷农药、有机氯农药、酚和氰淋溶迁移造成地表水污染。所以，污染物进入土壤后有可能对地表水、地下水造成次生污染。土壤污染物还可经过土壤-植物系统，经由食物链最终影响人类健康。如日本“痛痛病”就是土壤污染间接危害人类健康经典例子。

(二) 土壤污染源及污染物

1. 土壤污染源

人为污染源：工业和城市废水、固体废物、农药和化肥、牲畜排泄物、生物残体和大气沉降物等。

污灌或污泥农用，造成土壤受到重金属、无机盐、有机物和病原体污染；

工业及城市固废任意堆放，引发有害物质淋溶、释放，造成土壤和地下水污染；

当代农业大量使用农药和化肥造成土壤污染；

禽畜粪便中寄生虫、病原菌和病毒污染土壤和水体；

大气中SO₂、NO_x及颗粒物经过干沉降或湿沉降抵达地面，引发土壤酸化。

自然污染源：在一些矿床或元素和化合物富集中心周围，因为矿物自然分解与风化，形成自然扩散带，使附近土壤中一些元素含量超出普通土壤含量。

土壤污染按性质可分为化学污染源、物理污染源和生物污染源，其污染源十分复杂。土壤化学污染最为普遍、严重和复杂。

2. 土壤主要污染物

(1) 无机污染物：对动、植物有危害作用元素及其无机化合物，如Cd、Hg、Cu、Pb、Cr、Zn、Ni、As等重金属；硝酸盐、硫酸盐、氟化物、可溶性碳酸盐等化合物；过量施用氮肥或磷肥。

(2) 有机污染物：化学农药、除草剂、石油类有机物、洗涤剂 and 酚类等。其中农药是土壤主要有机物，惯用农药约50种。

(3) 放射性物质，如 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 等。

(4) 病原微生物，如肠道细菌、炭疽杆菌、肠寄生虫和结核杆菌等。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/148033006130006060>