

外源铜在土壤中的老化研究进展^①

周世伟^{1,2}, 徐明岗¹, 马义兵^{1*}, 韦东普¹

(1 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081;

2 中国科学院烟台海岸带可持续发展研究所, 山东烟台 264003)

摘要: 水溶性 Cu 添加到土壤后, 其可浸提性、生物有效性或毒害随时间逐渐降低, 这个过程称为老化过程。田间污染土壤中的 Cu 与人工新添加的 Cu 在生物有效性上存在着明显的差异, 因此, 在生态风险评价和环境质量标准制定中, 考虑 Cu 的老化过程显得十分必要。而且, 它对污染土壤的管理和修复也有重要的指导意义。本文详细综述了外源 Cu 在土壤中的老化机理及影响因素, 指出老化过程主要受扩散作用、聚合/沉淀作用和包裹作用共同控制, 而且在长期老化阶段, 微孔扩散成主导作用机理; pH、温度、有机质和土壤类型是老化的主要影响因子, 其中 pH 影响聚合/沉淀作用和扩散作用, 温度主要影响扩散作用, 而有机质对上述各个机理都有影响。

关键词: 老化; 外源 Cu; 扩散; 聚合/沉淀; 包裹

中图分类号: X131.3

随着农业和养殖业的发展, 工业化和城镇化进程的加快, 土壤 Cu 污染也日趋严重。除矿区及冶炼厂周围土壤严重污染外^[1-2], 农业土壤, 尤其是菜地和果园, Cu 污染的报道正在逐渐增多^[3-6]。外源 Cu 输入农业土壤主要通过以下几个途径: ① Cu 制剂农药和肥料。长期喷施 Cu 制剂农药使咖啡园表层土壤 (0 ~ 5 cm) 的 Cu 浓度高达 1400 mg/kg, 而当地未喷施 Cu 农药的土壤 Cu 含量仅 39 ~ 78 mg/kg^[5]。② 畜禽粪便。我国畜禽粪便产量已经达到 27 亿 t^[7], 并且富 Cu 饲料添加剂已使畜禽粪便含 Cu 量增加 10 倍以上, 含量高达 732 mg/kg^[8]。③ 污水污泥。2003 年我国城市污水排放总量约为 350 亿 t, 产生污泥约 280 万 t, 污泥中 Cu 含量平均为 486 mg/kg^[9], 一部分 Cu 随长期污水灌溉和污泥农用进入农田导致土壤 Cu 污染^[10-11]。④ 大气沉降。Nicholson 等^[12]发现英格兰和威尔士的农业土壤中 Cu 的总来源依次为畜禽粪便 (40%) ≈ 大气沉降 (38% ~ 48%) > 污水污泥 (8% ~ 16%) > 工业废弃物等, 所以, 大气沉降也可能是市郊土壤中 Cu 逐年积聚的重要途径之一。

这些外源 Cu 进入土壤后, 迅速完成固-液分配, 然后进入缓慢的老化过程, 使吸附在土壤表面的 Cu 得以重新分配, 从而降低其生物有效性和毒害。老化

和修复以及土壤环境质量的制定等都有重要的指导意义。本文简单介绍了老化的概念和研究意义, 重点阐释了老化机理和影响因素, 最后对该领域的研究进行了展望, 旨在推动我国土壤外源重金属老化研究。

1 老化的概念和研究意义

“老化 (aging)”指添加到土壤中的水溶性 Cu, 其可浸提性、可交换性、生物有效性和毒害随时间延长而缓慢降低的过程^[13-16]。也有人将老化称为“自然消减 (natural attenuation)”、“不可逆吸持 (irreversible sorption)”等^[17-18]。

早期, 人们发现在缺 Cu 土壤上施用的 Cu 肥 (硫酸铜) 随时间延长, 其肥效下降, 即它的可提取性和生物有效性降低^[19-20]。后来, 进一步认识到外源 Cu 污染土壤后, 它的可浸提性^[15,21]、可交换性^[16-17]以及生物有效性^[14,18,21]都会随接触时间而缓慢下降。在对长期 Cu 污染田间土壤与人工新添加的 Cu 污染土壤的生物毒害比较时也发现二者有明显的差别, 无论是旋花属植物 (*Fallopia convolvulus*) 和大麦 (*Hordeum vulgare* L.), 还是弹尾目昆虫 (*Folsomia fimetaria*) 和蚯蚓

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (40571071)、国家重点基础研究发展规划项目 (2002CB410809) 和国家 863 计划项目 (2006AA06Z360) 资助。

* 通讯作者 (ybma@caas.ac.cn)

作者简介: 周世伟 (1975—), 男, 河南滑县人, 博士, 助理研究员, 主要从事土壤表面化学和环境化学研究。E-mail: swzhou@yic.ac.cn

人工新添加Cu污染土壤的毒害^[13, 22-24]。这些结果表明不管是在低Cu的状况还是高Cu的环境下,都存在着外源Cu的老化过程。老化过程对生物毒害影响的研究主要是通过不同老化时间影响重金属(包括Cu)和生物(包括植物、微生物和无脊椎动物)的剂量-效应关系的研究实现的。如随着老化的时间延长,Cu在土壤中的半抑制浓度(EC₅₀)增加,Cu的生物毒害随之降低。

正是由于老化作用,使得田间污染土壤中的Cu与人工新添加的Cu(即使经过短期培养)的有效性或毒害存在着较大的差异。因此,当对Cu污染土壤进行生态风险评价或修复治理时,考虑老化过程就显得十分必要。长期以来,人们一直都认为土壤中外源Cu的反应会很快达到平衡,从而忽视了实验室短期培养过程与田间长期过程的差异,以至于国内外现行的土壤环境质量标准都是建立在新添加的重金属实验条件下产生的生物效应和生态毒理数据,往往高估了其生态风险^[14,18,21,25]。可见,查明外源Cu在土壤中的老化过程机理、速率以及影响因素,从而定量评价、模拟和预测Cu生物毒性,建立Cu生物毒性和老化时间的定量关系,将有助于校正生态毒理数据,正确评价Cu毒害的生态风险以及制定合理的土壤环境质量标准。

如上所述,土壤金属的老化研究为土壤环境质量标准的制定提供了科学依据,这不仅有助于指导Cu缺乏土壤的施肥和Cu污染土壤的生态风险评价,而且对污染土壤的管理和修复也有重要的指导意义。

2 老化机理

迄今,人们已经对重金属在土壤固-液界面的慢反应提出了许多机理解释,包括:①扩散进入土壤矿物或有机质的微孔和裂隙,或者固态扩散进入土壤矿物的晶格^[26-30];②表面络合物类型改变(如外层络合物到内层络合物,单核络合物到多核络合物等),或者表面聚合成簇或沉淀^[31-34];③通过再结晶或共沉淀被铁锰氧化物或有机质包裹^[35-37]。

外源水溶性Cu进入土壤后,与土壤活性组分发生复杂的反应,包括吸附、沉淀、扩散等,依据环境条件和作用时间,可能向不同的方向渐变,最终达到一种动态平衡。Sparks^[34]描述了两种类型的渐变过程:一是在表面的聚集。低表面覆盖度时金属离子占据一些孤立的吸附位,随覆盖度增加,金属的氢氧化物晶核形成,最终成为表面沉淀或表面金属簇。二是由表面向晶层内的转变。先是形成外层络合物,然后脱水生成内层络合物,再经扩散或同晶替代进入到矿物的晶格;或者经快速侧向扩散到达边缘,在此被吸附或

形成聚合体,最后随颗粒增长,这些表面聚合体被埋入晶格内。这预示着表面聚合/沉淀和扩散是控制金属离子活性的两个主要作用,并可能取决于二者的相对强弱。McLaughlin^[18]则认为在短期内(数分钟到数小时)吸附作用有显著的影响,表面沉淀只可能发生在高浓度金属离子的环境中,而在较长接触时间内(老化阶段),可能的反应机理有:①金属扩散进入土壤矿物或有机质的表面微孔;②金属通过慢的固态扩散进入到土壤矿物的晶格内;③一些条件下(如季节性淹水),土壤铁锰氧化物发生还原反应和氧化反应,引起这些氧化物溶解和再沉淀,从而包裹一些金属离子;④高浓度金属和高浓度阴离子(如磷酸盐、碳酸盐等)生成新的固相沉淀;⑤金属或者扩散进入有机质分子内部或者通过有机质分子的包裹作用而使金属与有机质紧密结合。

总而言之,归纳起来,外源Cu在土壤中的老化机理主要有3种作用:扩散、聚合/沉淀和包裹。根据这3个作用机理,Ma等^[16-17]发展了一个半机理老化模型:

$$100 - E = \frac{B}{10(pK^0 - pH) + 1} \times t^{c/t} + F \times C_{org} \times t^{G/t} \quad (1)$$

$$+ 600 \text{ pH} \sqrt{D'/\pi r^2} \sqrt{t \times \exp(E_a/293R) - E_a/RT}$$

式中: E 指活性Cu(如同位素交换的Cu)占添加Cu总量的百分数(%); B 是有关表面沉淀/晶核作用的常数; pK^0 是Cu的一级水解常数(=7.7); pH 指土壤pH; t 为老化时间(s); C 是有关表面沉淀/晶核作用的反应速率常数; F 是有关有机质包裹作用的常数; C_{org} 指土壤有机质含量(%); G 是有关有机质包裹作用的反应速率常数; $\sqrt{D'/r^2} \times pH = \sqrt{D/r^2}$,其中 D 是扩散系数(cm^2/s), r 是土壤或矿物固体颗粒半径(cm), D/r^2 表示表观扩散速率系数(/s); E_a 是反应活化能(kJ/mol); R 为气体常数 8.314 J/(K·mol); T 是绝对温度(K)。

模型的第一部分代表了表面沉淀/晶核作用,第二部分是有有机质包裹作用,第三部分则是扩散作用。它表明外源Cu在土壤中的老化主要受土壤pH、有机质、温度、接触时间以及土壤表面性质的影响,是多种反应机理共同作用的结果。该模型已成功应用于欧洲19个代表性土壤(pH 3~7.5,有机C含量4~233 g/kg)中Cu的短期(30天)和长期(2年)老化。并且,计算得到表观扩散速率系数($0.66 \times 10^{-10} \sim 20.9 \times 10^{-10}/\text{s}$)和活化能(33~36 kJ/mol)均暗示微孔扩散是土壤外源Cu的主要老化过程。

整体来看,外源Cu在土壤中的老化机理还缺少足够的和直接的光谱学证据。He等^[29]表明在加热条件下

($\leq 300^\circ\text{C}$), 蒙脱石层间的水化Cu离子能够失去配位水进入六角形洞穴; 当进一步加热 ($461 \sim 700^\circ\text{C}$), 能发生脱羟基作用, 从而推动六角形内的Cu离子渗入到八面体孔穴。Karmous等^[30]应用X射线衍射技术(XRD)发现Cu离子带有一个水层, 位于蒙脱石层间的中部, 当温度升高至 250°C 时, 层间水丢失; 当温度升高至 350°C 时, 一定比例的Cu离子扩散进入八面体孔穴, 并且这个比例随受热程度而增加。常温下, Cu离子如何向层状铝硅酸盐黏土矿物的层间扩散? 我们的研究显示Cu离子向膨润土层间的扩散依赖于pH值: 在较低pH (< 5.5)时, Cu^{2+} 是主要扩散离子; 而在较高pH (7.68)时, CuOH^+ 成为主导扩散离子^[38]。关于表面沉淀/晶核作用, Lee^[39]应用扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)证实Zn在蒙脱石表面生成外层单核络合物, 当样品老化到11天, 生成多核表面络合物或表面沉淀; 当老化到20天后, 则生成类似Zn-贝硅酸盐(Zn-*phyllosilicate*)或Zn/Al-水滑石(Zn/Al-*hydrotalcite*)的混合金属共沉淀。而在氧化铁表面, 低浓度时生成内层络合物, 高浓度时生成内层络合物和多核聚合物, 并且这些表面络合物形式不随培育时间改变。意味着金属离子在不同的矿物表面有不同的老化机理。关于有机质的包裹作用^[18], 光谱数据仅证实有机质可与Cu生成稳定的五元环螯合物^[40-41]或有机质-Cu-矿物三元络合物^[41-43], 还没见有关有机质对Cu包裹的直接证据的报道。

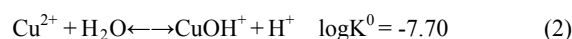
研究土壤外源Cu老化的主控过程、发生条件以及影响因素是十分有意义的。如果土壤中Cu的老化过程主要是扩散作用, 那么它受浓度和温度控制, 应该持续较长的时间达到平衡, 而且, 当土壤溶液和颗粒表面的活性Cu数量随时间的延长而降低后(植物吸收或淋溶等), 由扩散导致失去活性的Cu会通过向外扩散的过程而活化, 并且这个活化过程应比老化过程慢。相反, 如果老化过程主要是表面聚合/沉淀作用, 那么它主要受控于土壤pH, 应该在较短的时间内达到平衡, 而且, 当土壤pH降低时, 土壤中老化的Cu容易被溶解而活化。显然, 前者的可逆性要远低于后者。

3 老化的影响因素

因为老化是快反应(主要是吸附反应, 高pH值和高Cu含量时有沉淀反应)的继续, 所以金属在土壤矿物表面的吸附特性和形态特征是解释土壤中金属老化过程的关键问题。影响金属离子形态以及吸附、沉淀、扩散等反应的因子如土壤pH、有机质含量、温度、土壤类型等都对其老化过程有着重要的影响。

3.1 土壤pH

Cu离子的一级水解反应式如下:



由(2)式可知: 随pH升高, CuOH^+ 增加。已经证实一价 MOH^+ 比二价 M^{2+} 更容易被土壤表面吸附^[44-46], 并且pH增加到某一值时, 将生成羟化物表面聚合体甚至氢氧化物表面沉淀^[31-32, 47-48]。因此, pH升高无疑将增加表面聚合/沉淀作用的比重。另外, Alloway^[44]认为金属离子可以扩散进入针铁矿、氧化锰、伊利石、蒙脱石等矿物, 其相对扩散速率随pH升高而增加, 直至 $\text{MOH}^+ = \text{M}^{2+}$ (即 $\text{pH} = \text{pK}$)时达到最大。这可能是因为 MOH^+ 有较小的水化半径, 更容易扩散进入矿物层间; pH更高时($> \text{pK}$), 扩散速率的降低主要应归因于金属大量生成了稳定的表面沉淀。

土壤pH既影响表面聚合/沉淀作用, 又影响扩散作用, 是外源Cu在土壤中老化的一个最重要因子, Ma等^[16-17]提出的机理模型也证实了这一结论。在pH接近pK的较高区域, 主要促使Cu生成表面沉淀。但是, 沉淀反应通常在较短的时间内完成, 而且氢氧化铜沉淀的稳定性很强, 故在较长的时间内Cu的可浸提性、生物有效性和毒害等没有明显的变化。相反, 在较低pH区域, 随pH的升高, 一方面表面聚合/沉淀趋势加强, 另一方面扩散作用增强。因此, pH主要是通过影响土壤溶液或土壤固体表面Cu形态从而影响着外源Cu在土壤中的沉淀反应和扩散过程。

3.2 土壤温度

在土壤金属离子吸附反应中, Barrow^[49-50]以及Brummer等^[28]指出升高温度主要是增加离子的扩散速率, 并且Brummer等^[28]提出一个类似阿累尼乌斯公式(Arrhenius equation)用以计算扩散系数 D (cm^2/s):

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

式中: D_0 为指前因子(cm^2/s), 代表扩散系数不随温度改变部分; E_a 为扩散的活化能(kJ/mol); R 是气体常数 $8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$; T 是绝对温度(K)。

再结合描述金属老化过程的扩散方程:

$$Y_n/Y_m = M + 6 \sqrt{Dt/(\pi r^2)} \quad (4)$$

式中: Y_n 是土壤中添加金属的非活性部分(mg/kg); Y_m 是土壤中添加金属的总浓度(mg/kg); M 是常数, 代表表面络合等快反应的影响; D 是扩散系数(cm^2/s), r 是土壤或矿物固体颗粒半径(cm), D/r^2 表示表观扩散速率系数($1/\text{s}$); t 是老化时间(s)^[17, 51]。

这样, 最终可以得到一个温度影响老化反应的等式:

$$Y_n/Y_m = M + 6 \sqrt{D_0/\pi r^2} \sqrt{e^{-E_a/RT}} \sqrt{t} \quad (5)$$

根据这些公式,能够求出金属离子在土壤中的表观扩散速率系数(D/r^2)和扩散的活化能(E_a),从而有助于深入认识外源Cu在土壤中的扩散作用。例如,现已计算得到土壤中Zn和Cu的 D/r^2 分别为 $10^{-10} \sim 10^{-11}/s$ ($22^\circ C$)和 $0.66 \times 10^{-10} \sim 20.9 \times 10^{-10}/s$ ($20^\circ C$), E_a 分别为 $55 kJ/mol$ 和 $33 \sim 36 kJ/mol$ ^[17,51]。据此,可推断微孔扩散是外源重金属在土壤中的主要老化机理,而且Cu比Zn更容易进行扩散过程,受温度影响小。

考察不同温度对土壤外源金属老化的影响,可以通过计算当量时间(equivalent time)进行^[17,49,51]。假使在一定温度范围内,增加温度的效应等同于延长老化时间,故可将不同温度的效应统一到一个温度下(例如 $25^\circ C$),从而更直观地比较老化反应过程。当量时间 t_{eq} (s)由下式计算:

$$t_{eq} = t \times \exp(E_a/298R - E_a/RT) \quad (6)$$

式中: t 和 T 为实际老化时间(s)和温度(K); E_a 为反应的活化能(kJ/mol); R 是气体常数 $8.314 J/(K \cdot mol)$ 。

依据土壤中Cu和Zn老化反应的活化能数据^[17,51],就可利用公式(6)轻易地地推知温度升高 $10^\circ C$,相当于Cu和Zn的老化时间分别延长 $1.54 \sim 1.60$ 倍和 2.06 倍。这也从另一个侧面再次证实了Cu比Zn在土壤中的老化受温度影响较小。

3.3 土壤有机质

普遍认为土壤有机质的羧基、羟基、氨基、羰基等官能团能够与金属离子发生金属-有机配合作用,并且相对来说,有机物质对Cu有更强的亲和力。目前,已经应用XAFS证实Cu与土壤有机质生成稳定的内层络合物^[52-53],甚或更为稳定的五元环螯合物^[40-41];或者与有机质和矿物共同作用形成稳定的有机质-Cu-矿物(A型)或Cu-有机质-矿物(B型)三元络合物^[41-43,54]。这些络合作用将显著降低溶液中游离Cu浓度,在pH 4.8 ~ 6.3 的有机土壤中,游离 Cu^{2+} 不到总Cu的0.2%^[40]。

然而,有机质与Cu的络合作用似乎更容易受环境变化的干扰,有机质的水解和分解都有可能增加可溶性Cu浓度。因此,在pH高的土壤,有机质的分解速度大,腐殖酸的溶解性也大^[55],造成可溶性有机质(DOM)增多,它与Cu的络合将使Cu的移动性和活性增强^[56-57]。McBride等^[58]研究了针铁矿和有机质悬液中Cu的活度变化,也发现虽然有机质中Cu活度低于针铁矿,但升高pH后,二者的差异明显减小,并且高pH时有机质中Cu活度随老化时间而明显升高。

有机质对Cu的络合作用也应该在较短的时间内

完成,因而它的影响主要在Cu的短期老化过程,而对长期老化没有明显作用。由于有机质和Cu的相互作用的复杂性,目前难以对有机质在Cu老化中的影响给出明确的结论。

3.4 土壤类型

如上所述, Lee^[39]的研究表明金属在不同的土壤矿物表面形成不同的络合物,而且这些表面络合物形式随老化时间有不同的变化,预示金属离子在不同的矿物表面有不同的老化机理,即土壤类型和矿物组成也是外源重金属在土壤中老化的一个主要影响因素。

不同土壤类型及矿物组成拥有不同的阳离子交换量(CEC)、比表面积(SSA)等,对Cu有不同的吸附能力,通常表现为黏质土壤>沙质土壤,有机质>铁/锰氧化物>>黏土矿物,高岭石>伊利石>蒙脱石^[59]。因此,Cu在不同类型的土壤表面能够以不同的强度结合,或者呈交换吸附(非专性吸附),或者配位吸附(专性吸附),这些不仅影响到金属的表面聚合/沉淀作用,而且影响金属向矿物层间的扩散作用。无疑,都将明显对Cu的老化过程产生重要影响。但是有关Cu在不同类型土壤表面吸附及生成表面络合物对Cu老化过程的影响研究,特别是不同强度表面吸附对Cu表面聚合/沉淀作用和扩散作用的相对贡献研究,还涉及甚少。我们的研究结果表明对Cu短期老化(表面聚合/沉淀作用),影响次序是腐殖酸>碳酸钙>针铁矿>膨润土;而对Cu长期老化(扩散作用),影响次序是针铁矿>膨润土>腐殖酸>碳酸钙(未发表材料)。

由于土壤类型不同,其pH、有机质等通常有较大差别,而这些往往成为外源Cu老化的最至关重要的因素,所以土壤类型及矿物组成对Cu老化的影响,常常被直接归于土壤pH、有机质等贡献。Lu等^[15]应用连续提取法证实相比北京褐土和黑龙江黑土,江西红壤中有较多的可交换态金属,并且随时间延长其降低的幅度较小,即红壤中金属老化进程慢;我们对湖南红壤、浙江水稻土和北京褐土中Cu、Zn的老化研究也得到了相似的结果^[60]。其结果证明土壤pH的影响是最重要的。

除了pH、温度、有机质以及土壤类型是Cu老化的主要影响因素外,其他一些因子,如Cu添加量和来源、土壤氧化还原电位等,也将影响老化过程。Arias-Estevez等^[61]证实在酸性土壤中,当Cu添加量超过 $500 mg/kg$ 时,500天的培育对老化作用仍是不够的;Wang和Staunton^[62]表明土壤在淹水时水溶性Cu高;Ma和Uren^[51]的研究结果显示干湿交替可降低DTPA提取的Zn浓度,特别在较高温度下更为明显。干湿交替可

能加强了Zn的微孔扩散过程。总之, 深入研究土壤Cu老化过程的影响因素, 对于认识和控制外源Cu以及其他重金属在土壤中的老化过程及生物有效性/毒性是十分重要的。

4 前景展望

外源 Cu 的老化过程研究不仅有助于 Cu 污染土壤的生态风险评价和环境质量标准制定, 而且对污染土壤的管理和修复也有重要的指导意义, 正日益受到土壤化学家、环境学家的重视。目前, 对于老化过程的机理、速率和影响因素虽然取得一些有益的进展, 但是还需要在以下几个方面深入研究:

(1) 土壤中 Cu 老化的分子机理。充分利用化学和物理形态分析技术, 尤其是 XAFS 为首的原子、分子尺度手段, 结合宏观的动力学数据、平衡吸附实验以及计算机模拟, 揭示 Cu 老化的实质。

(2) Cu 老化反应的可逆性。在理论上能揭示反应机理, 如沉淀作用主要受土壤 pH 控制, 可逆性强; 扩散作用主要受浓度和温度控制, 可逆性弱。在实践上可为人工调控提供科学依据。

(3) Cu 在田间污染土壤和人工添加土壤中老化过程的比较。通过系统地比较, 可以对基于实验室人工添加 Cu 污染土壤的老化模型进行修正、补充和完善, 从而直接应用于田间长期 Cu 污染土壤的生态风险评价, 进而指导土壤环境质量标准制定。

参考文献:

- [1] 周东美, 王玉军, 郝秀珍, 陈怀满. 铜矿区重金属污染分异规律初步研究. 农业环境保护, 2002, 21(3): 225-227
- [2] Burt R, Wilson MA, Keck TJ, Dougherty BD, Strom DE, Lindahl JA. Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Advances in Environmental Research*, 2003, 8: 51-67
- [3] 马海燕, 倪吾钟, 龙新宪, 何积秀. 杭州市郊菜园土壤镉、铜、铅污染状况的调查. 环境与健康杂志, 2000, 17(3): 165-166
- [4] 单正军, 王连生, 蔡道基, 朱忠林, 石利利. 果园土壤铜污染状况及其对作物生长的影响. 农业环境保护, 2002, 21(2): 119-121
- [5] Loland JØ, Singh BR. Copper contamination of soil and vegetation in coffee orchards after long-term use of Cu fungicides. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2004, 69: 203-211
- [6] Pietrzak U, McPhail DC. Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. *Geoderma*, 2004, 122: 151-166
- [7] 谷洁, 高华, 李鸣雷, 秦清军. 养殖业废弃物对环境的污染及肥料化资源利用. 西北农业学报, 2004, 13(1): 132-135
- [8] 张艳云, 孙龙生, 申春平, 黄胜海. 日粮中添加高剂量铜对肉用子鸡生长和肝、粪铜浓度的影响. 禽业科技, 1996, 12(4): 3-5
- [9] 陈同斌, 黄启飞, 高定, 郑玉琪, 吴吉夫. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势. 环境科学学报, 2003, 23(5): 561-569
- [10] Cao ZH, Hu ZY. Copper contamination in paddy soils irrigated with wastewater. *Chemosphere*, 2000, 41: 3-6
- [11] Mapanda F, Mangwayana EN, Nyamangara J, Giller KE. The effect of long-term irrigation using wastewater on heavy metal contents of soils under vegetables in Harare, Zimbabwe. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2005, 107: 151-165
- [12] Nicholson FA, Smith SR, Alloway BJ, Carlton-Smith C, Chambers BJ. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of the Total Environment*, 2003, 311: 205-219
- [13] Bruus Pedersen M, Van Gestel CAM. Toxicity of copper to the collembolan *Folsomia fimetaria* in relation to the age of soil contamination. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2001, 49: 54-59
- [14] Lock K, Janssen CR. Influence of ageing on copper bioavailability in soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22: 1162-1166
- [15] Lu A, Zhang S, Shan XQ. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma*, 2005, 125: 225-234
- [16] Ma YB, Lombi E, Oliver IW, Nolan AL, McLaughlin MJ. Long-term aging of copper added to soils. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 6310-6317
- [17] Ma YB, Lombi E, Nolan AL, McLaughlin MJ. Short-term natural attenuation of copper in soils: Effects of time, temperature and soil characteristics. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25: 652-658
- [18] McLaughlin MJ. Ageing of metals in soils changes bioavailability. *Fact Sheet on Environmental Risk Assessment*, 2001, 4: 1-6
- [19] Brennan RF, Gartrell JW, Robson AD. The decline in the availability to plants of applied copper fertilizer. *Australian Journal of Soil Research*, 1986, 37: 107-113
- [20] McLaren RG, Ritchie GSP. The long-term fate of copper fertilizer applied to a lateritic sandy soil in Western Australia. *Australian Journal of Soil Research*, 1993, 31: 39-50
- [21] Tom-Petersen A, Hansen HCB, Nybroe O. Time and moisture effects on total and bioavailable copper in soil water extracts. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33: 505-512
- [22] Ali NA, Ater M, Sunahara GI, Robidoux PY. Phytotoxicity and bioaccumulation of copper and chromium using barley (*Hordeum*

- vulgare* L.) in spiked artificial and natural forest soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 57: 363–374
- [23] Bruus Pedersen M, Kjær C, Elmgaard N. Toxicity and bioaccumulation of copper to black bindweed (*Fallopia convolvulus*) in relation to bioavailability and the age of soil contamination. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2000, 39: 431–439
- [24] Scott-Fordsmand JJ, Weeks JM, Hopkin SP. Importance of contamination history for understanding toxicity of copper to earthworm *Eisenia fetica* (Oligochaeta: Annelida), using neutral-red retention assay. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19: 1774–1780
- [25] Renella G, Chaudri AM, Brookes PC. Fresh additions of heavy metals do not model long-term effects on microbial biomass and activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 2002, 34: 121–124
- [26] Axe L, Trivedi P. Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous amorphous Al, Fe, and Mn oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 247: 259–265
- [27] Bourg IC, Bourg ACM, Sposito G. Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: A critical review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, 61: 293–302
- [28] Bruemmer GW, Gerth J, Tiller KG. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *Journal of Soil Science*, 1988, 39: 37–51
- [29] He HP, Guo JG, Xie XD, Peng JL. Location and migration of cations in Cu^{2+} -adsorbed montmorillonite. *Environment International*, 2001, 26: 347–352
- [30] Karmous MS, Rhaïem HB, Naamen S, Oueslati W, Amara ABH. The interlayer structure and thermal behavior of Cu and Ni montmorillonites. *Zeitschrift für Kristallographie Supplement*, 2006, 23: 431–436
- [31] Du Q, Sun Z, Forsling W, Tang H. Adsorption of copper at aqueous illite surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 187: 232–242
- [32] Karthikeyan KG, Elliott HA, Chorover J. Role of surface precipitation in copper sorption by the hydrous oxides of iron and aluminum. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 209: 72–78
- [33] Hyun SP, Cho YH, Hahn PS. An electron paramagnetic resonance study of Cu (II) sorbed on kaolinite. *Applied Clay Science*, 2005, 30: 69–78
- [34] Sparks DL. *Environmental soil chemistry*. Second edition. San Diego, California: Academic Press, 2003
- [35] Martínez CE, McBride MB. Solubility of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 743–748
- [36] Martínez CE, McBride MB. Aging of coprecipitated Cu in alumina: Changes in structural location, chemical form, and solubility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64: 1729–1736
- [37] Elzinga EJ, Reeder RJ. X-ray absorption spectroscopy study of Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorption complexes at the calcite surface: Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66: 3943–3954
- [38] Zhou SW, Xu MG, Ma YB, Chen SB, Wei DP. Aging mechanism of copper added to bentonite. *Geoderma*, 2008, 147: 86–92
- [39] Lee S. An XAFS study of Zn and Cd sorption mechanisms on montmorillonite and hydrous ferric oxide over extended reaction times (Ph.D. dissertation). Ann Arbor, MI: ProQuest Information and Learning Company, 2003
- [40] Karlsson T, Persson P, Skyllberg U. Complexation of copper (II) in organic soils and in dissolved organic matter-EXAFS evidence for chelate ring structures. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 2623–2628
- [41] Sheals J, Granström M, Sjöberg S, Persson P. Coadsorption of Cu (II) and glyphosate at the water-goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) interface: Molecular structures from FTIR and EXAFS measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 262: 38–47
- [42] Alcacio TE, Hesterberg D, Chou JW, Martin JD, Beauchemin S, Sayers DE. Molecular scale characteristics of Cu (II) bonding in goethite-humate complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 1355–1366
- [43] Liu A, Gonzalez RD. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals and clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 218: 225–232
- [44] Alloway BJ. *Soil processes and the behaviour of metals* // Alloway BJ. *Heavy Metals in Soils*. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1990: 7–28
- [45] Kinniburgh DG, Jackson ML. Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay // Anderson MA, Rubin AJ. *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers Inc., 1981: 91–160
- [46] McBride MB. Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals // Bolt GH, De Boedt MF, Hayes MHB, McBride MB. *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991: 149–175
- [47] Chang TW, Wang MK, Jang LY. An extended X-ray absorption

- spectroscopy study of copper (II) sorption by oxides. *Geoderma*, 2005, 129: 211–218
- [48] Morton JD, Semrau JD, Hayers KF. An X-ray absorption spectroscopy study of the structure and reversibility of copper adsorbed to montmorillonite clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 2709–2722
- [49] Barrow NJ. Testing a mechanistic model. II. The effects of time and temperature on the reaction of zinc with a soil. *Journal of Soil Science*, 1986, 37: 277–286
- [50] Barrow NJ. A brief discussion on the effect of temperature on the reaction of inorganic ions with soil. *Journal of Soil Science*, 1992, 43: 37–45
- [51] Ma YB, Uren NC. The effects of temperature, time and cycles of drying and rewetting on the extractability of zinc added to a calcareous soil. *Geoderma*, 1997, 75: 89–97
- [52] Korshin GV, Frenkel AI, Stern EA. EXAFS study of the inner shell structure in copper (II) complexes with humic substances. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 2699–2705
- [53] Xia K, Bleam WF, Helmke PA. Studies of the nature of Cu^{2+} and Pb^{2+} binding sites in soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 2211–2221
- [54] Boudesocque S, Guillon E, Aplincourt M, Marceau E, Stievano L. Sorption of Cu (II) onto vineyard soils: Macroscopic and spectroscopic investigations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 307: 40–49
- [55] 朱祖祥. 中国农业百科全书—土壤卷. 北京: 农业出版社, 1996
- [56] Temminghoff EJM, Van der Zee SEATM, de Haan FAM. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 1109–1115
- [57] Zhou LX, Wong JWC. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30: 878–883
- [58] McBride MB, Martínez CE, Sauvé S. Copper (II) activity in aged suspensions of goethite and organic matter. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 62: 1542–1548
- [59] Baker DE. Copper // Alloway BJ. *Heavy Metals in Soils*. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1990: 151–176
- [60] 徐明岗, 王宝奇, 周世伟, 李淑芹, 陈苗苗, 段改莲. 外源铜锌在我国典型土壤中的老化特征. *环境科学*, 2008, 29(11): 3213–3218
- [61] Arias-Estevéz M, Novoa-Munoz JC, Pateiro M, Lopez-Periago E. Influence of aging on copper fractionation in an acid soil. *Soil Science*, 2007, 172: 225–232
- [62] Wang G, Staunton S. Evolution of water-extractable copper in soil with time as a function of organic matter amendments and aeration. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57: 372–380

Aging of Exogenous Copper in Soils: A Review

ZHOU Shi-wei^{1,2}, XU Ming-gang¹, MA Yi-bing¹, WEI Dong-pu¹

(1 *Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;*

2 *Yantai Institute of Coastal Zone Research for Sustainable Development, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China)*

Abstract: The extractability, bioavailability and/or toxicity of water-soluble exogenous Cu (Cu added to soils) decrease with the contact time, which is termed as “aging”, which means a great difference in the Cu bioavailability between field contaminated soils and freshly spiked soils, thus, it is very necessary to understand the aging process of Cu in the assessment of ecological risk and the establishment of environmental quality criteria, moreover, it is also helpful in guiding the management and remediation of contaminated soils. This paper reviewed detailedly the mechanisms and influential factors for the aging process of exogenous Cu in soils, and it was concluded that the aging process of exogenous Cu was mainly controlled by diffusion, surface nucleation/precipitation and occlusion, and micropore-diffusion played the dominant role during long-term aging; the main influential factors of the aging of exogenous Cu included soil pH, temperature, organic matter and soil type, where pH affected surface nucleation/precipitation and diffusion, temperature affected mainly diffusion, and organic matter affected all reactions mentioned above. Also in this paper some perspectives for further research in this field were presented.

Key words: Aging, Exogenous Cu, Diffusion, Nucleation/precipitation, Occlusion