

CrO₄²⁻对两种可变电荷土壤表面电荷的影响^①

徐仁扣 赵安珍 季国亮
(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要 对两种可变电荷土壤的研究结果表明, 加入铬酸根 (CrO₄²⁻) 能增加土壤的表面负电荷, 减小土壤的表面正电荷的量。CrO₄²⁻对表面正电荷的影响程度随体系 pH 的增加而减小, 对负电荷的影响呈相反的趋势。CrO₄²⁻对表面电荷的影响程度也随其加入量的增加而增加。CrO₄²⁻主要通过自身的吸附来影响土壤的表面电荷, 因为伴随着土壤表面电荷的变化, CrO₄²⁻在土壤中发生明显的吸附。而且土壤对 CrO₄²⁻的吸附量随其加入量的增加而增加, 随 pH 的升高而减小, 与土壤电荷的变化趋势基本一致。

关键词 铬酸根; 可变电荷土壤; 表面电荷
中图分类号 S153

随着工业化的进展, 受重金属污染的土壤面积不断扩大, 重金属污染问题越来越受到人们的关注。近几十年来, 人们已对包括 Cr 在内的重金属在土壤中的化学行为进行了大量的研究, 取得了许多有意义的研究成果^[1~4]。这些研究成果为重金属污染控制对策的制定和污染土壤修复方法的选择提供了重要依据。另一方面, 重金属进入土壤后也可对某些土壤本身的化学性质, 特别是表面化学性质产生影响。有关这个方面, 目前文献上的相关研究报道还不多。

在我国南方热带、亚热带地区分布有大面积的可变电荷土壤。由于遭受强烈的风化和淋溶作用, 这类土壤酸度较高, 土壤 CEC 很低^[5,6]。可变电荷土壤既可吸附阳离子也可吸附阴离子, 而且对某些阴离子具有一定程度的专性吸附^[6]。离子专性吸附的一个后果是导致土壤表面电荷的改变。研究结果

表明, 无机阴离子 F⁻、SO₄²⁻和 PO₄³⁻及低分子量有机酸阴离子都可使可变电荷土壤的表面正电荷减少, 表面负电荷增加^[6~10]。可变电荷土壤表面净负电荷的增加将增强这类土壤对养分阳离子的保持能力, 但会减弱这类土壤对养分阴离子如 NO₃⁻和 Cl⁻的吸附能力^[11,12]。但至今为止, 很少有人研究污染物阴离子如 CrO₄²⁻和 AsO₃³⁻等对可变电荷土壤表面电荷的影响。因此, 本文就 CrO₄²⁻对砖红壤和赤红壤表面电荷的影响进行了初步探讨。

1 材料和方法

1.1 土壤样品

分别采自广东徐闻和广州的两种可变电荷土壤的底层土壤用于本研究中。土样经风干磨细过 60 目筛备用。供试土壤的基本性质见表 1。

表 1 供试土壤样品的基本性质
Table 1 Basic properties of the soil used

土壤	地点	pH	有机质 (g/kg)	游离铁 (g/kg)	主要黏土矿物
砖红壤	广东徐闻	5.53	7.0	156.4	高岭石, 三水铝石和赤铁矿
赤红壤	广东广州	4.71	4.2	48.9	高岭石, 少量水云母和蛭石

1.2 实验方法

称取 5.0 g 土壤样品于 100 ml 塑料离心管中, 将离心管连同土样一起称重, 并将重量记为 W₁(g)。配制含 0.01 mol/L KCl 和 5.0 mmol/L Na₂CrO₄ 的混合溶液, 用 HCl 和 NaOH 将溶液 pH 调至所需的值。向离心管中加入 25 ml 上述混合溶液, 充分摇匀后

放置, 并每天摇动数次, 每次 2 分钟。3 天后测定上清液的 pH 值, 然后离心 (3000 r/min) 分离固液相。用二苯碳酰二肼分光光度测定上清液中 CrO₄²⁻的平衡浓度, 并计算土壤对 CrO₄²⁻的吸附量。再配制 pH 和 Na₂CrO₄ 浓度与该上清液相同, KCl 浓度为 0.01 mol/L 的混合溶液, 用该混合溶液将上述土样

①国家重点基础规划项目(2002CB410808)资助。

再处理 3 次(加 Na_2CrO_4 的目的是防止已吸附的 CrO_4^{2-} 发生解吸), 离心后弃去前 2 次的上清液, 保留第 3 次上清液并测定 K^+ 和 Cl^- 的浓度。将倒出上清液后的离心管连同内容物再次称重, 将重量记为 $W_2(\text{g})$ 。向离心管中加入 25 mL 0.5 mol/L 的 NH_4NO_3 以解吸吸附的 K^+ 和 Cl^- 。充分混合后离心, 将上清液收集在 200 mL 的容量瓶中。此步骤重复 5 次。用 NH_4NO_3 溶液将容量瓶定容至刻线, 测定溶液中 K^+ 和 Cl^- 的浓度。用下列公式计算土壤吸附的 K^+ 和 Cl^- 的量, 其值分别代表土壤负电荷和正电荷的量:

$$\text{电荷量}(\text{cmol/kg}) = \{C_r \times 200 - C_e \times (W_2 - W_1)\} / 5$$

其中 C_r 为取代液中 K^+ 或 Cl^- 离子的浓度(cmol/L); C_e 为平衡液中 K^+ 或 Cl^- 的浓度(cmol/L)。

所有实验均重复 1 次, 文章中结果为两次平行实验结果的平均值。

2 结果和讨论

2.1 CrO_4^{2-} 对土壤表面电荷的影响

图 1 和图 2 示加入 CrO_4^{2-} 对两种可变电荷土壤表面电荷的影响。结果表明, 与其他具有专性吸附的阴离子相似^[6~9], 加入 CrO_4^{2-} 使土壤的表面正电荷减小, 表面负电荷增加。 CrO_4^{2-} 对表面正电荷的影响程度随体系 pH 的增加而减小, 而负电荷呈相反的变化趋势。当 pH 大于约 5.5 时, 由于此时土壤所带正电荷很少, CrO_4^{2-} 对正电荷的影响很小。 CrO_4^{2-} 主要通过自身的吸附来中和土壤的表面正电荷并增加土壤表面负电荷。图 3 示两种可变电荷土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量, 结果表明, 两种土壤对 CrO_4^{2-} 均有较大的吸附容量, 土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量随体系 pH 的增

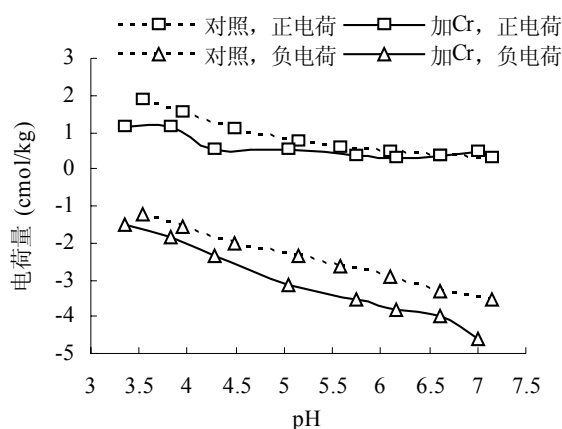


图 1 CrO_4^{2-} 在不同 pH 下对砖红壤表面电荷的影响 (CrO_4^{2-} 的加入量为 25.0 mmol/kg)

Fig. 1 Effect of CrO_4^{2-} on surface charge of latosol at different pH (the amount of CrO_4^{2-} added was 25.0 mmol/kg)

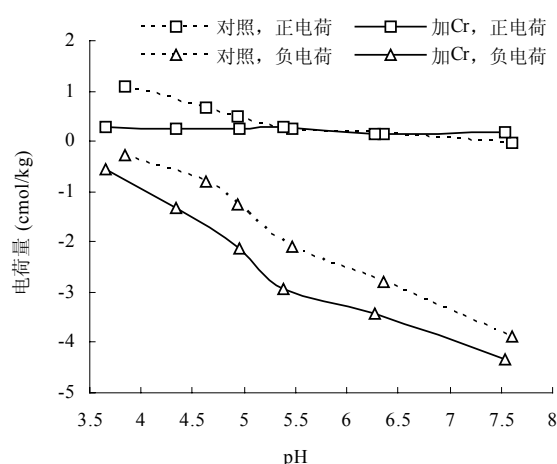


图 2 CrO_4^{2-} 在不同 pH 下对赤红壤表面电荷的影响 (CrO_4^{2-} 的加入量为 25.0 mmol/kg)

Fig. 2 Effect of CrO_4^{2-} on surface charge of lateritic red soil at different pH (the amount of CrO_4^{2-} added was 25.0 mmol/kg)

加而降低。从图 3 还可以看出砖红壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量大于赤红壤, 这主要与土壤游离氧化铁含量有关。因为土壤中的氧化铁是土壤吸附阴离子的主要载体^[6], 氧化铁含量越高, 土壤对阴离子的吸附量越大(表 1)。比较图 1 和图 2 中的结果可以发现, 虽然砖红壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量大于赤红壤, 但 CrO_4^{2-} 对两种土壤表面电荷的影响程度却相差无几, 说明 CrO_4^{2-} 对土壤表面电荷的影响程度还与土壤的其他性质有关。虽然土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量随 pH 的升高而减小, 但即使在较高 pH 下, CrO_4^{2-} 仍可明显增加土壤表面负电荷的量。这是因为铬酸为弱酸, 随着 pH 的增加, 铬酸的离解度增加, 相同吸附量的 CrO_4^{2-} 可以向土壤表面传递更多的负电荷。

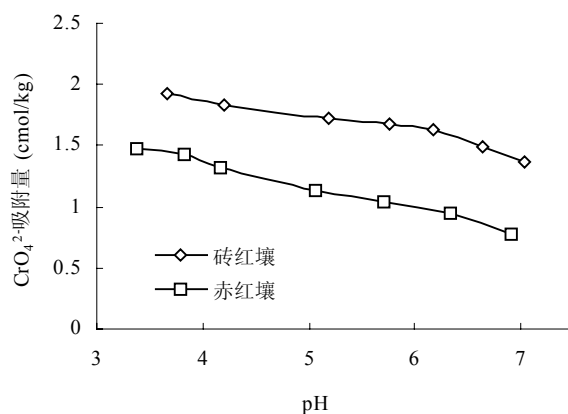


图 3 两种可变电荷土壤在不同 pH 下对 CrO_4^{2-} 的吸附量 (CrO_4^{2-} 的加入量为 25.0 mmol/kg)

Fig. 3 Adsorption of chromate by two variable charge soils at different pH (the amount of CrO_4^{2-} added was 25.0 mmol/kg)

2.2 土壤表面电荷与 CrO_4^{2-} 加入量的关系

图4示砖红壤表面电荷随 CrO_4^{2-} 加入量的变化趋势。在 pH5.3 的体系中, 当 CrO_4^{2-} 加入量 $< 2.0 \text{ cmol/kg}$ 时, 土壤正电荷随 CrO_4^{2-} 加入量的增加而明显减小, 从对照的 0.65 cmol/kg 减小至 0.17 cmol/kg , 而在这一范围内土壤负电荷变化很小。当 CrO_4^{2-} 加入量 $> 2.0 \text{ cmol/kg}$ 时, 土壤负电荷随 CrO_4^{2-} 加入量的增加而逐渐增加, 而正电荷基本保持不变。这些结果与前人报道的 SO_4^{2-} 和有机阴离子对可变电荷土壤的表面电荷的影响相似^[6,9]。说明当 CrO_4^{2-} 浓度较低时主要是 CrO_4^{2-} 的吸附中和土壤的表面正电荷, 在较高浓度时, 由于土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量增加(图5), 传递到土壤表面的负电荷也增加。在

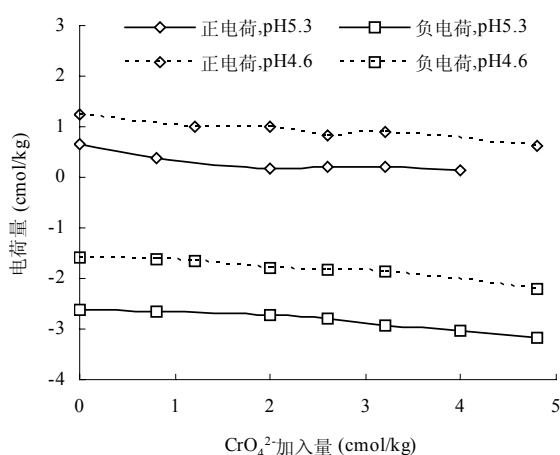


图4 砖红壤的表面电荷与 CrO_4^{2-} 加入量的关系

Fig. 4 Relationship between surface charge of the latosol and amount of CrO_4^{2-} added

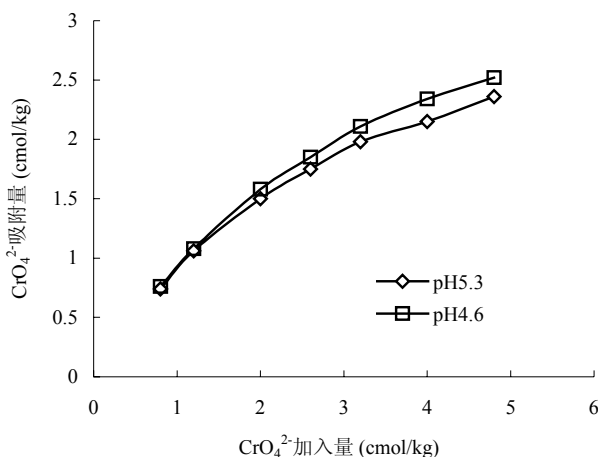


图5 砖红壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量与 CrO_4^{2-} 加入量的关系

Fig. 5 Relationship between adsorption of CrO_4^{2-} by latosol and CrO_4^{2-} added

pH4.6 的体系中土壤正负电荷的变化趋势与 pH 5.3 中的相似。

从上述分析可以看出, 污染元素 Cr 进入土壤后除对作物的产量和品质产生影响外, 还影响可变电荷土壤的表面化学性质, 并从而影响土壤对营养元素及其他污染元素的吸附行为。

参考文献

- 1 陈怀满等著. 土壤中化学物质的行为与环境质量. 北京: 科学出版社, 2001
- 2 Chen YX, Zhu ZX, He ZY. Mechanisms of chromium transformations in soils and its effect on rice growth. 浙江农业大学学报, 1994, 20 (1): 1 ~ 7
- 3 张乃明, 陈建军, 常晓冰. 污灌区土壤重金属累积影响因素研究. 土壤, 2002, 34 (2): 90 ~ 93
- 4 蒋定安, 汤旭东. 宜兴市农田保护区重金属铅污染状况研究. 土壤, 2002, 34 (3): 156 ~ 159
- 5 熊毅, 李庆远主编. 中国土壤. 第2版. 北京: 科学出版社, 1987
- 6 于天仁, 季国亮, 丁昌璞等著. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996
- 7 赵安珍, 张效年. 磷酸盐吸附对可变电荷土壤正负电荷的影响. 土壤学报, 1997, 34 (2): 123 ~ 129
- 8 Naidu R, Syers JK, Tillman RW, Kikman J. Effect of liming and added phosphate on charge characteristic of acid soils. J. Soil Sci., 1990, 41: 157 ~ 164
- 9 Xu RK, Zhao AZ, Ji GL. Effect of low molecular weight organic anions on surface charge of variable charge soils. J. Colloid Interface Sci., 2003, 264: 322 ~ 326
- 10 李成保, 徐仁扣, 季国亮. 低分子量有机酸对砖红壤动电性质的影响. 土壤学报, 2004, 41 (5): 676 ~ 680
- 11 徐仁扣, 杨玛丽, 赵安珍, 王强盛. 低分子量有机酸对可变电荷土壤吸附 NO_3^- 的影响的初步研究. 土壤学报, 2005, 42 (1): 156 ~ 158
- 12 Xu RK, Yang ML, Wang QS, Ji GL. Effect of low molecular weight organic acids on the adsorption of Cl^- by variable charge soils. Pedosphere, 2004, 14 (3): 405 ~ 408

EFFECT OF CrO_4^{2-} ON SURFACE CHARGE OF VARIABLE CHARGE SOILS

XU Ren-kou ZHAO An-zhen JI Guo-liang

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)

Abstract The presence of CrO_4^{2-} induced increase in negative surface charge and decrease in positive surface charge of two variable charge soils. The effect on positive surface charge increased with the decrease in pH, while an opposite trend was observed for negative surface charge. The effect also increased with the level of CrO_4^{2-} added. The mechanism of the effect may involve adsorption of CrO_4^{2-} in the soils, because with the change in soil surface charge, CrO_4^{2-} adsorption occurred in the soils. The quantity of CrO_4^{2-} adsorbed by the soils also increased with the decrease in pH and the increase in level of CrO_4^{2-} added, which was generally consistent with the change of soil surface charge.

Key words Chromate, Variable charge soil, Surface charge