

发育程度对海南玄武岩发育土壤吸附铬酸根和磷酸根的影响^①钟凯^{1,2}, 徐仁扣^{1*}, 赵安珍¹, 姜军¹, 李航²

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 西南大学资源与环境学院, 重庆 400715)

摘要: 选择海南岛北部 3 个不同年代喷发的玄武岩发育的土壤研究了其对铬酸根(CrO_4^{2-})和磷酸根(PO_4^{3-})的吸附特征, 结果表明随着母岩年龄的增加, 土壤发育程度提高, 土壤游离氧化铁和表面正电荷数量增加, 对 2 种阴离子的吸附量增加。土壤 CrO_4^{2-} 的解吸率在 19.8% ~ 39.6% 之间, 表明土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附涉及静电吸附和专性吸附 2 种机制, 且随着土壤发育程度增加, CrO_4^{2-} 静电吸附所占比例增加。土壤对 PO_4^{3-} 的吸附以非静电吸附为主, 吸附的 PO_4^{3-} 的解吸量非常低, 其解吸率不超过 6%。吸附 PO_4^{3-} 在去离子水中的解吸量高于在 0.1 mol/L NaNO_3 和 KNO_3 中的解析量, KNO_3 体系中的解吸量低于 NaNO_3 体系中的, 电解质主要通过改变胶体表面离子吸附面上的静电电位影响 PO_4^{3-} 的解吸。

关键词: 磷酸根; 铬酸根; 吸附; 解吸; 发育程度; 离子强度; 动电位

中图分类号: S153.2

在我国南方热带和亚热带地区, 由于水热条件丰富, 土壤遭受的风化和淋溶作用强烈^[1], 这一地区土壤一般具有比较高的发育程度。我国地域辽阔, 热带、亚热带地区南北跨度大, 即使发育于相似母质的土壤, 由于所处地理位置不同, 土壤的发育程度存在差异^[2]。同一地区发育于相同母岩的土壤, 由于母岩喷发时间不同, 土壤发育程度也不相同^[3]。土壤的发育程度影响土壤的表面电学性质^[2], 从而影响土壤对离子的吸附和解吸行为^[4]。我们的研究表明, 随着土壤发育程度增加, 土壤表面负电荷数量减少^[2], 土壤对 Cu(II) 和 Cd(II) 的吸附量显著减小^[4]。

与温带地区土壤不同, 热带、亚热带地区土壤由于富含铁铝氧化物, 它们不仅能够吸附阳离子, 而且对阴离子也有比较强的吸附能力^[5]。但土壤发育程度与阴离子吸附的关系还少有研究报道。本文选择海南岛北部 3 个不同时期喷发的玄武岩发育的土壤, 研究土壤发育程度对磷酸根(PO_4^{3-})和铬酸根(CrO_4^{2-})吸附的影响, 研究结果可为热带地区土壤污染控制和养分管理提供参考。

1 材料和方法

1.1 土壤样品

供试 3 个土壤剖面采自海南岛北部, 分别发育于 1 万年、133 万年和 229 万年前喷发的玄武岩, 代表一个热带土壤发育的时间序列^[6]。选择发育于 1 万和 133 万年玄武岩的土壤剖面的 40 ~ 60 cm 土层样品和发育 229 万年玄武岩的土壤剖面的 50 ~ 80 cm 土层样品用于本研究中。由于 3 个剖面表层土壤有机质含量的差异很大^[4], 它们会影响土壤对阴离子的吸附。为了考察土壤无机组分对 2 种阴离子的吸附机制, 我们首先选择有机质含量相对较低的心土层开展工作。土壤样品按土壤的发生层次采集, 所以不同剖面的采样深度不完全相同, 但本文所选心土层的深度相近。土样经风干磨细、过 60 目筛备用, 土壤基本理化性质列于表 1。黏土矿物用 X-射线衍射法测定; 游离氧化铁用 DCB 法提取, 提取液中的 Fe 用原子吸收分光光度法测定; CEC 用醋酸铵法测定; 有机质用重铬酸钾氧化法测定^[7]。

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 The basic properties of studied soils

母岩年龄 (百万年)	有机质 (g/kg)	CEC (cmol/kg)	游离氧化铁 (g/kg)	主要黏土矿物
0.01	15.9	16.4	122.4	蒙脱石, 埃络石, 蒙脱石与高岭石混层矿物
1.33	8.2	7.7	134.2	高岭石, 埃络石, 三水铝石
2.29	10.6	5.1	158.2	高岭石, 埃络石, 三水铝石

①基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KZCX2-YW-409)资助。

* 通讯作者 (rkxu@issas.ac.cn)

作者简介: 钟凯(1983—), 男, 吉林省吉林市人, 硕士研究生, 主要从事土壤表面化学研究。E-mail: 624666201@qq.com

1.2 试验方法

分别用 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NaH_2PO_4 配制 0.01 mol/L 的 CrO_4^{2-} 溶液和 0.01 mol/L PO_4^{3-} 溶液, 用作母液。经过稀释配制成一系列浓度的 CrO_4^{2-} 溶液 (0.1、0.3、0.5、0.8、1.0、1.5 mmol/L) 用于 CrO_4^{2-} 吸附等温线的测定。用相似方法配制一系列 PO_4^{3-} 溶液 (0.8、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mmol/L) 用于 PO_4^{3-} 吸附等温线的测定。所有溶液中均含 0.01 mol/L 的 NaNO_3 为支持电解质, 用 HNO_3 和 NaOH 将 CrO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 溶液 pH 调至 4.6。准确称取 1.000 g 土壤样品若干份于塑料瓶中, 将土壤样品连同塑料瓶一起称重。分别依次加入上述 CrO_4^{2-} 溶液和 PO_4^{3-} 溶液 25 ml, 将溶液与土壤样品混合均匀后在恒温振荡机中振荡 1 h, 用稀 HNO_3 和 NaOH 再次调节 pH, 如此反复 3 次后, 放置恒温箱中平衡 12 h, 然后离心过滤, 取适量上清液稀释后测定其中阴离子的含量, 用差减法计算土壤对阴离子的吸附量。溶液中 P 用钼锑抗比色法测定, CrO_4^{2-} 用二苯碳酰二肼分光光度法测定^[7]。

将残留于塑料瓶中的土样、残留溶液连同塑料瓶再次称重, 以计算残留溶液量。然后向塑料瓶中加入 1 mol/L 的 KNO_3 溶液 25 ml, 将溶液与土样混合均匀后在恒温振荡机上振荡 1 h, 放入恒温箱中平衡 12 h, 然后以 4000 r/min 离心 5 min, 取上清液测定阴离子的含量, 减去残留液中阴离子含量, 计算阴离子的解吸量。

当比较不同解吸剂对 P 的解吸影响时, 所用解吸剂分别为去离子水、0.1 mol/L 的 NaNO_3 和 0.1 mol/L 的 KNO_3 溶液, 用 HNO_3 和 NaOH 将解吸悬液 pH 调至 5.4, 其他步骤与上述解吸试验相同。

土壤胶体动电电位的测定: 用沉降法提取粒径 $< 2 \mu\text{m}$ 的土壤胶体, 准确称取 0.05 g 土壤胶体 12 份, 分为两组, 一组加入 0.1 mmol/L PO_4^{3-} 与 0.1 mol/L NaNO_3 的混合溶液, 另一组加入 0.1 mmol/L PO_4^{3-} 与 0.1 mmol/L 的 NaNO_3 的混合溶液。将体系 pH 分别调至 3.0、3.8、4.6、5.4、6.2 和 7.0, 将悬液用超声波分散 1 h, 放置 3 天后用 JS94G+ 微电泳仪测定土壤胶体的 zeta 电位^[8]。

2 结果与讨论

2.1 土壤发育程度对其基本性质的影响

本文所用 3 个剖面的土样分别发育于 1 万年、133

万年和 229 万年前喷发的玄武岩^[5]。由于土壤的实际年龄的测定很困难, 本文用母岩的喷发年龄代表土壤的相对年龄。

表 1 中的结果表明, 随着母岩年限的增加土壤黏土矿物组成发生显著变化, 发育于 1 万年玄武岩的土壤, 黏土矿物以蒙脱石、埃络石和高岭石与蒙脱石混层矿物为主, 没有检测到单一的高岭石和三水铝石, 说明土壤还处于成土过程的早期。发育于 133 万年和 229 万年玄武岩的土壤, 黏土矿物以高岭石、埃络石和三水铝石为主, 没有检测到蒙脱石等 2:1 型黏土矿物, 说明土壤发育程度较高。土壤 CEC 的大小与黏土矿物组成相一致, 发育于 1 万年玄武岩的土壤由于含有较多 2:1 型黏土矿物, 其 CEC 最高, 其次为发育于 133 万年玄武岩的土壤, 发育于 229 万年玄武岩的土壤的 CEC 最低。

土壤氧化铁是硅酸盐矿物风化的最终产物, 也是成土过程的产物。由于玄武岩本身 Fe 含量高, 因此玄武岩发育土壤的游离氧化铁含量较高。表 1 结果表明, 随着成土年龄的增加, 土壤游离氧化铁含量增加。发育于 133 万年土壤的游离氧化铁含量比发育于 1 万年玄武岩土壤增加 9.6%, 发育于 229 万年玄武岩土壤的游离氧化铁分别比发育于 1 万年和 133 万年玄武岩土壤增加 29.2% 和 17.9%, 说明土壤发育过程中存在富 Fe 现象。

2.2 不同发育年限的土壤中阴离子的吸附与解吸

图 1 表示发育于不同喷发年代的玄武岩的土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附等温线和吸附 CrO_4^{2-} 的解吸曲线。结果表明, 229 万年和 133 万年玄武岩发育的砖红壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量远大于 1 万年玄武岩发育的土壤。但 229 万年和 133 万年玄武岩发育土壤对 CrO_4^{2-} 吸附量的差异不大。如当 CrO_4^{2-} 初始浓度为 1.5 mmol/L 时, 133 万年和 229 万年玄武岩发育土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量分别是 1 万年玄武岩发育土壤的 1.56 倍和 1.45 倍。铁铝氧化物是土壤吸附阴离子的主要组分^[5], 发育于 133 万年和 229 万年玄武岩土壤的游离氧化铁高于发育于 1 万年玄武岩土壤, 这是前两种土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量高于后一种土壤的主要原因。另一方面, 发育于 1 万年玄武岩土壤的 CEC 比其他两种土壤高得多, 说明其表面带有大量负电荷, 对阴离子具有较大的排斥力, 不利于其对 CrO_4^{2-} 的吸附。较高的有机质含量也不利于土壤对 CrO_4^{2-} 阴离子的吸附。

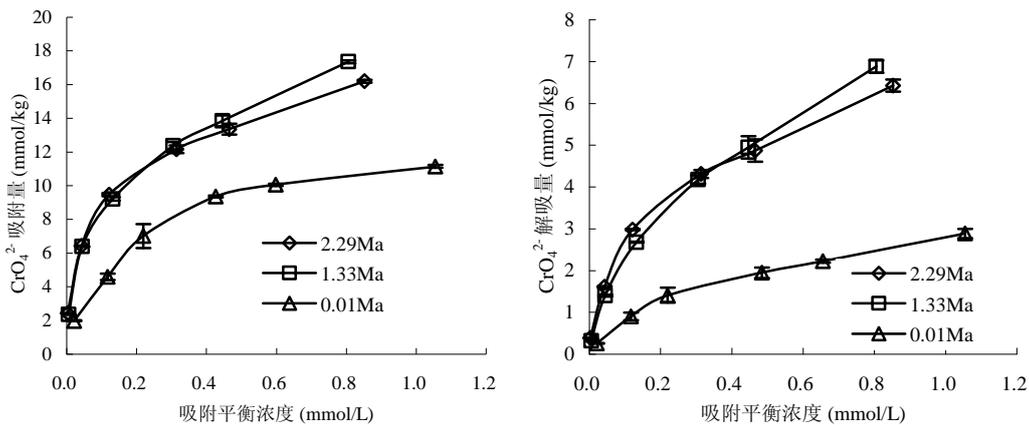


图 1 发育于不同年龄玄武岩土壤中 CrO_4^{2-} 的吸附等温线和解吸曲线 (Ma: 百万年, 下同)

Fig. 1 Adsorption isotherms and desorption curves of CrO_4^{2-} in basalt-derived soils with different ages

解吸试验的结果表明, 3 种土壤吸附 CrO_4^{2-} 的解吸量的大小顺序与其吸附量顺序一致, 说明土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量越高, CrO_4^{2-} 的解吸量也越高。一般认为能够被中性盐解吸的离子是通过静电引力被土壤吸附的^[9], 因此, 图 1 中解吸试验的结果说明 CrO_4^{2-} 在这 3 种土壤中的吸附至少存在静电吸附和专性吸附两种机制。由图 1 中吸附量和解吸量数据可以计算出 CrO_4^{2-} 的解吸率 (解吸量与吸附量的比值), 结果列于表 2 中, 它代表静电吸附所占比例^[9]。

发育于 1 万年玄武岩土壤中 CrO_4^{2-} 的解吸率在 19.8% ~ 23.3% 之间, 发育于 133 万年和 229 万年玄武岩土壤中 CrO_4^{2-} 的解吸率分别在 31.4% ~ 39.6% 和 33.6% ~ 39.2% 之间。发育程度较高的后两种土壤, 不仅对 CrO_4^{2-} 的吸附量高于前者, 吸附的 CrO_4^{2-} 的解吸率也高于前者。这说明随着土壤发育程度增加, 土壤游离氧化铁含量增加, 土壤表面正电荷数量增加, CrO_4^{2-} 在土壤表面的静电吸附所占比例相应增加。

表 2 CrO_4^{2-} 吸附量与解吸量的比较

Table 2 Comparison of adsorption and desorption of CrO_4^{2-} in basalt-derived soils with different ages

平衡浓度 (mmol/L)	0.01 Ma			1.33 Ma			2.29 Ma		
	吸附 (mmol/kg)	解吸 (mmol/kg)	解吸率 (%)	吸附 (mmol/kg)	解吸 (mmol/kg)	解吸率 (%)	吸附 (mmol/kg)	解吸 (mmol/kg)	解吸率 (%)
0.2	6.9	1.4	20.3	10.5	3.3	31.4	10.7	3.6	33.6
0.4	9.1	1.8	19.8	13.2	4.7	35.6	13.0	4.7	36.2
0.8	10.6	2.47	23.3	17.3	6.85	39.6	15.8	6.2	39.2

图 2 示发育于不同年龄玄武岩土壤对 PO_4^{3-} 的吸附等温线。结果表明, 不同土壤对 PO_4^{3-} 吸附量的大小顺序与其对 CrO_4^{2-} 的吸附大小顺序相似, 发育于 133 万年和 229 万年玄武岩土壤对 PO_4^{3-} 的吸附量大于发育于 1 万年玄武岩土壤对 PO_4^{3-} 的吸附量。前 2 种土壤中较高含量的游离氧化铁是它们对 PO_4^{3-} 的吸附量高于后者的主要原因。发育于 229

万年土壤对 PO_4^{3-} 的吸附量小于 133 万年玄武岩发育土壤, 可能主要由于前者相对较高含量的有机质覆盖了铁铝氧化物表面的部分吸附位, 导致其对 PO_4^{3-} 的吸附量减小。比较图 1 和图 2 中的结果可以发现, 相同土壤对 PO_4^{3-} 的吸附量比其对 CrO_4^{2-} 的高得多, 说明热带地区土壤对 PO_4^{3-} 有更高的吸附容量。

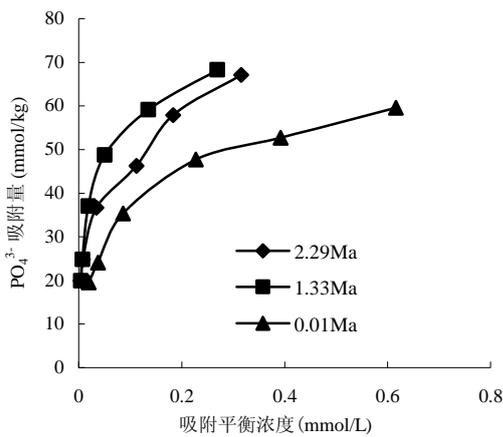


图 2 发育于不同年龄玄武岩土壤对 PO_4^{3-} 的吸附等温线
Fig. 2 Adsorption isotherms of phosphate in basalt-derived soils with different ages

2.3 不同解吸剂对吸附磷酸根的解吸

已有研究表明，当体系 pH 高于土壤的净电荷零点时，可变电荷土壤对 PO_4^{3-} 的吸附量随离子强度增加而增加^[10]，吸附的 PO_4^{3-} 的解吸量随离子强度呈相反的变化趋势^[11]。为了进一步研究吸附的 PO_4^{3-} 的解吸行为，比较了去离子水、0.1 mol/L 的 NaNO_3 和 0.1 mol/L 的 KNO_3 对吸附于 229 万年玄武岩发育土壤表面的 PO_4^{3-} 解吸的影响，结果列于图 3 中。结果表明，可变电荷土壤吸附的 PO_4^{3-} 的解吸率很低，最高不超过吸附量的 6%，说明 PO_4^{3-} 在可变电荷土壤中以非静电吸附机制为主。不同解吸剂对 PO_4^{3-} 解吸的大小顺序为：去离子水 > 0.1 mol/L NaNO_3 > 0.1 mol/L KNO_3 ，说明随着离子强度增加， PO_4^{3-} 的解吸量减小，0.1 mol/L KNO_3 体系中 PO_4^{3-} 的解吸量几乎为零，这些结果与离子强度和不同电解质对 PO_4^{3-} 吸附影响的趋势刚好相反^[9]。

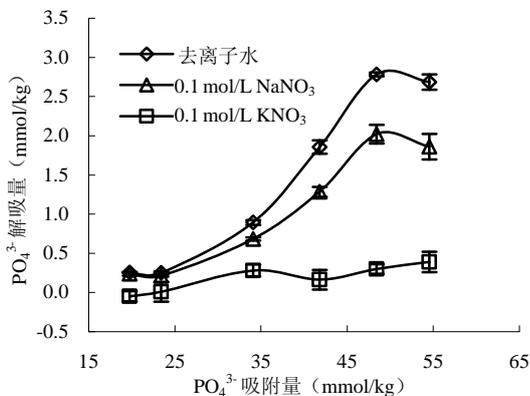


图 3 PO_4^{3-} 在不同解吸剂中解吸量的比较
Fig. 3 Comparison of desorption of pre-adsorbed phosphate in different desorption agents

离子强度和电解质对 PO_4^{3-} 吸附和解吸的影响主要通过改变胶体表面吸附面上的静电电位所致。Barrow 等^[12]认为 PO_4^{3-} 的专性吸附主要发生在土壤胶体双电层紧密层与扩散层之间的吸附面上，当 pH 高于土壤的净电荷零点时，土壤表面带净负电荷，吸附面上的电位为负，扩散层中的反号离子为阳离子。随着离子强度增加，扩散层中反号离子浓度增加，导致吸附面上的静电电位绝对值减小，对 PO_4^{3-} 的排斥作用减小，不利于 PO_4^{3-} 的解吸。因此 PO_4^{3-} 在去离子水中的解吸量高于在电解质溶液中的。由于 K^+ 的水合离子半径小于 Na^+ ，因此 K^+ 比 Na^+ 更容易靠近土壤胶体表面，相同浓度下 K^+ 对吸附面上电位的影响程度大于 Na^+ ^[10]。

Zeta 电位的测定结果为上述解释提供了证据（图 4）。当悬液中 PO_4^{3-} 浓度相同，但 NaNO_3 浓度不同时，zeta 电位 -pH 曲线相交于一点，该点为土壤胶体的等电点（IEP）。由于土壤表面吸附了 PO_4^{3-} ，所以 IEP 处于很低值（<4.0）。当 pH 高于 IEP 时，zeta 电位为负值，且随离子强度增加，zeta 电位数值（绝对值）减小。Zeta 电位是胶体滑动面上的电位，滑动面的位置与离子吸附面位置相近，因此，吸附面上电位随离子强度的变化与 zeta 电位具有相似的趋势，即随离子强度增加，其数值减小，与理论预测一致。

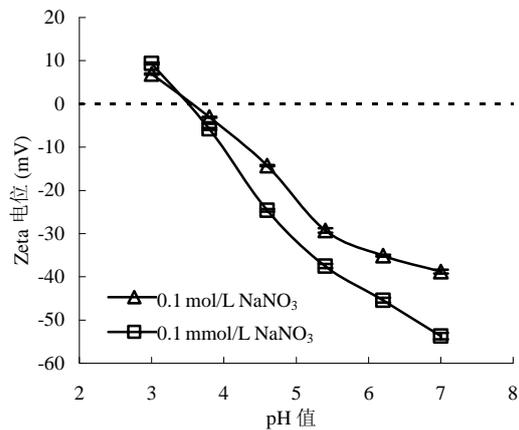


图 4 离子强度对发育于 229 万年玄武岩的砖红壤胶体动电电位的影响（两悬液中均含 0.1 mmol/L PO_4^{3-} ）

Fig. 4 Effect of ionic strength on zeta potential of colloid of latosol derived from 2.29Ma basalt

因此，通过施肥措施提高土壤溶液的离子强度，特别是大量施用 K 肥可能会进一步增加红壤对 P 的固定，降低其有效性。

3 结论

本文的研究表明,随着热带地区玄武岩年龄的增加,土壤发育程度提高,土壤表面负电荷减少,游离氧化铁含量增加,土壤对 PO_4^{3-} 和 CrO_4^{2-} 的吸附量显著增加。 CrO_4^{2-} 的吸附涉及静电吸附和专性吸附 2 种机制,且随着土壤发育程度增加,静电吸附所占比例增加。 PO_4^{3-} 以非静电吸附为主,吸附的 PO_4^{3-} 的解吸量很低。吸附 PO_4^{3-} 的解吸量随离子强度增加而减小, KNO_3 体系中的解吸量低于 NaNO_3 体系的,电解质主要通过改变胶体表面离子吸附面上的静电电位影响 PO_4^{3-} 的解吸。

参考文献:

- [1] 熊毅,李庆逵. 中国土壤. 2 版. 北京: 科学出版社, 1990
- [2] Jiang J, Xu RK, Zhao AZ. Comparison of the surface chemical properties of four variable charge soils derived from quaternary red earth as related to soil evolution. *Catena*, 2010, 80: 154–161
- [3] 姜军, 徐仁扣, 赵安珍. 雷州半岛和海南岛北部玄武岩发育土壤的表面电学性质及其演变. *土壤*, 2010, 42(2): 275–279
- [4] Zhong K, Xu RK, Zhao AZ, Jiang J, Li H. Adsorption and desorption of Cu(II) and Cd(II) in the tropical soils during pedogenesis in the basalt from Hainan, China. *Carbonates and Evaporates*, 2010, 25: 27–34
- [5] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996
- [6] Ho KS, Chen JC, Juang WS. Geochronology and geochemistry of late Cenozoic basalts from the Leiqiong area, southern China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2000, 18: 307–324
- [7] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [8] Hou T, Xu RK, Tiwari D, Zhao AZ. Interaction between electric double layers of soil colloids and Fe/Al oxides in suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310: 670–674
- [9] Jiang J, Xu RK, Wang Y, Zhao AZ. The mechanism of chromate sorption by three variable charge soils. *Chemosphere*, 2008, 71: 1465–1471
- [10] Wang Y, Jiang J, Xu RK, Tiwari D. Phosphate adsorption at variable charge soils/water interfaces as influenced by ionic strength. *Australian Journal of Soil Research*, 2009, 47: 529–536
- [11] 程程, 姜军, 徐仁扣. 支持电解质浓度对磷酸根在可变电荷土壤表面吸附和解吸的影响. *土壤学报*, 2011, 48(3): 557–562
- [12] Barrow NJ, Bowden JW, Posner AM, Quirk JP. Describing the effects of electrolyte on adsorption of phosphate by a variable charge surface. *Australian Journal of Soil Research*, 1980, 18: 395–404

Effect of Soil Development on Adsorption of Chromate and Phosphate by Basalt-derived Soils with Different Ages in Hainan

ZHONG Kai^{1,2}, XU Ren-kou¹, ZHAO An-zhen¹, JIANG Jun¹, LI Hang²

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;

2 College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The adsorption characteristics of chromate and phosphate in basalt-derived soils with different ages in Hainan were investigated. The results indicated that free iron oxides and positive surface charge of the soils increased with the increase of soil age or soil development degree, thus the amount of chromate and phosphate adsorbed by soils changed in the same trends. Desorption rate of chromate adsorbed ranged from 19.8% to 39.6%, which suggested that both specific and electrostatic adsorption were involved in chromate adsorption. However phosphate was mainly adsorbed through non-electrostatic adsorption mechanisms. The amount of phosphate desorbed from soil surfaces was very low and less than 6%. The desorption of phosphate in deionized water was greater than that in 0.1 mol/L NaNO_3 and KNO_3 . Desorption of phosphate in 0.1 mol/L KNO_3 was lower than that in 0.1 mol/L NaNO_3 . Electrolyte affected the desorption of phosphate through the change of electric potential in adsorption plane on soil surfaces.

Key words: Phosphate, Chromate, Adsorption, Desorption, Soil development degree, Ionic strength, Zeta potential