

有机质和陪伴阴离子对土壤吸附Zn的影响*

虞锁富

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文研究了土壤有机质和陪伴阴离子对黄棕壤、红壤和砖红壤吸附 Zn^{2+} 的影响。结果表明:土壤有机质含量与吸附 Zn^{2+} 的数量呈正相关;陪伴阴离子对土壤吸 Zn^{2+} 量有显著的制约作用,土壤从 $ZnCl_2$ 溶液中吸附的 Zn^{2+} 数量高于 $Zn(NO_3)_2$ 的0.77—1.16倍; ΔpH 值与吸 Zn^{2+} 量呈直线关系。由解吸情况可以判明红壤胶体表面的高能吸附位占的比例明显大于黄棕壤或砖红壤。

土壤对重金属离子的吸附除取决于土壤组成和特性外,还受环境因素的制约。关于土壤特别是土壤粘土矿物和铁铝氧化物对重金属离子的吸附,已进行了广泛深入的研究,并取得重大的进展。其中包括对环境因素,如溶液的pH、离子本性以及离子强度对吸附剂吸附重金属离子影响的研究已取得比较一致或肯定的看法。

本文主要讨论土壤有机质和溶液中陪伴阴离子对土壤吸附Zn的影响及与其性质的关系。

一、材料和方法

(一)供试土壤 下蜀系黄土母质发育的黄棕壤;第四纪红色粘土发育的红壤以及玄武岩风化物发育的砖红壤。其理化性质已在有关文章^[1]中介绍,不再赘述。

(二)土样处理 将上述的3种土壤风干后,挑去植物根系和小石子等,过60孔筛。然后,把每种土壤分为3份,除保留1份原样外,其余2份分别用连二亚硫酸钠去游离氧化铁和用双氧水去掉土壤中的有机质。所有土壤均用0.5N $Ca(NO_3)_2$ 溶液处理4次,制成Ca-质土(多余的Ca盐用95%乙醇洗掉)。然后将土壤移至烧杯中用去离子水进行稀释,土水比为1:2。继而用稀 $Ca(NO_3)_2$ 和HCl溶液将悬液调至pH6左右,平衡4天后,放在红外灯下(60℃左右)烘干过60孔筛,装瓶备用。

(三)吸 Zn^{2+} 量的测定 称取2.50克上述土壤于100毫升塑料离心管中,加入含有不同Zn量(5—600 $\mu g/ml$)的0.05M $Ca(NO_3)_2$ 溶液50毫升。溶液的pH为5。在25℃保温箱中平衡4天,经常摇动。然后取出离心,用等离子光谱仪测定上清液中 Zn^{2+} 浓度。以平衡前后浓度之差,计算成吸附量。

(四) ΔpH 值的计算 在作 Zn^{2+} 的吸附量测定时,另取1份相同土壤加入不含Zn的0.05M $Ca(NO_3)_2$ 溶液,而其它处理相同。再分别测定平衡溶液A(不含 Zn^{2+})和平衡液B(含 Zn^{2+})

*本工作是中国科学院科学基金资助课题“红黄壤中粘粒矿物及其物理化学性质”中的一部份。

的pH值。再按下式计算 Δ pH值:

$$\Delta\text{pH} = \text{pHA} - \text{pHB}$$

(五)解吸量的测定 将(三)中经离心后留在管中的土壤用95%乙醇洗去游离的 Zn^{2+} ,接着用0.01MEDTA溶液解吸,离心,吸出上清液,然后再用0.01NHCl进行第2次解吸,离心,吸出上清液,分别测定两次上清液中 Zn^{2+} 量(用等离子光谱仪测定)。

二、结果和讨论

(一)有机质对吸附Zn的影响 Zn^{2+} 在固液中的分配完全服从质量作用定律,表现在吸附

表1 吸附等温线的相关系数及常数 ($y = a + bx$)

项目	黄棕壤		红壤		砖红壤	
	原土样	去有机质后土样	原土样	去有机质后土样	原土样	去有机质后土样
r	0.992***	0.982	0.982***	0.982	0.984***	0.987***
a	-26.6	136.4	-206.9	-191.3	-76.3	-35.3
b	3.81	3.76	3.85	3.78	38.4	3.75

表2 有机质对土壤吸附Zn的影响 (mg/g)

处理	黄棕壤		红壤		砖红壤	
	范围	($\bar{M} \pm S$)	范围	($\bar{M} \pm S$)	范围	($\bar{M} \pm S$)
原土样	0.09—2.45	1.05 ± 0.86	0.02—2.18	0.73 ± 0.89	0.06—2.12	0.87 ± 0.86
去有机质后土样	0.07—2.30	0.90 ± 0.87	0.01—2.17	0.72 ± 0.89	0.05—2.16	0.85 ± 0.88

等温线上呈线性关系,其相关系数和常数见表1, r值从0.982—0.992,均达极显著水准($p < 0.001$)。土壤去除有机质后,吸附Zn量均有不同程度的降低(表2)。其降低值分别是:黄棕壤为14.2%;红壤为1.4%;砖红壤为2.3%。土壤中有有机质含量高,降低得也就多;有机质含量低,降低得也就少。这表明土壤中的有机质对吸附 Zn^{2+} 有明显的影晌,而有机质对锌的吸附属于非静电引力的专性吸附。有机胶体表面的吸附位是通过共价键或配位键与重金属离子相连接。在本试验条件下,主要是通过 Zn^{2+} 取代了羟基(-OH)、水基(-OH₂)以及羧基(-COOH)等中的质子。其中羧基的数量取决于土壤有机质的含量。羧基与 Zn^{2+} 间的作用,可用下述反应式表示[2]:

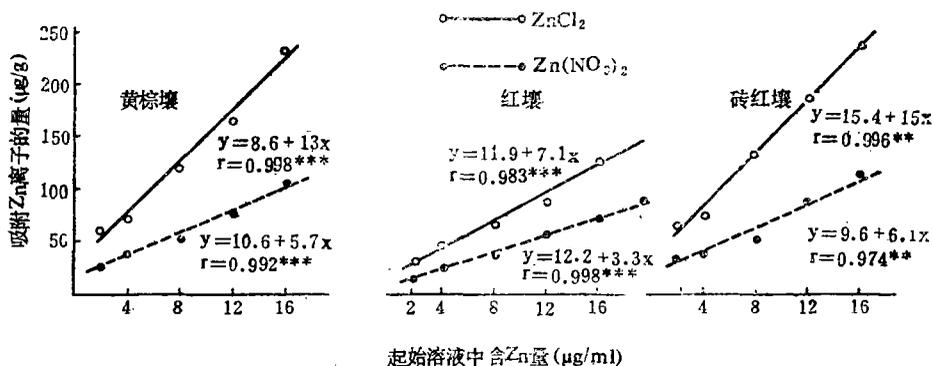
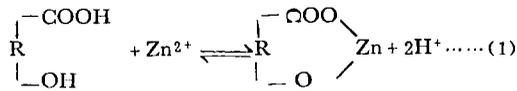
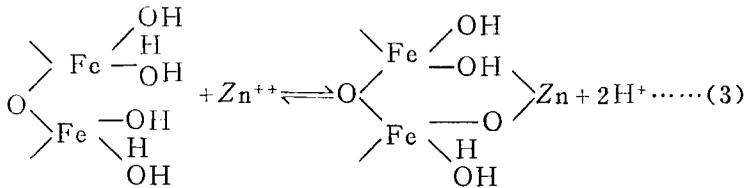
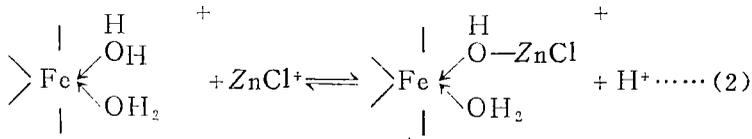


图1 不同陪伴阴离子的Zn对土壤吸附Zn的影响



关于土壤中氧化铁对吸附 Zn^{2+} 的影响已进行过讨论^[3,4],关于去除氧化铁土壤吸附 Zn 的解吸状况将在本文的后面部份讨论。

(二) 陪伴阴离子对 Zn 吸附的影响 土壤对重金属离子的吸附量虽然主要取决于吸附剂的组成、特性及环境因素。但是,陪伴阴离子的作用也不容忽视。从图1的吸附等温线可以看出,氯化锌(ZnCl_2)的吸附等温线在纵坐标上的位置明显高于硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)。其差值是:黄棕壤为1.13倍;红壤为0.77倍;砖红壤为1.2倍。这是因为水溶液中的自由 Cl^- 在酸性条件下易形成络离子(ZnCl^+),而无机配位体 NO_3^- 体系中不能形成络离子。 ZnCl^+ 的化学稳定性较好^[5],与 Zn^{2+} 相比,更易被专性吸附。因为前者能降低离子的水化度和它的平均电荷,导致溶剂化能的降低,从而降低了能障^[6]。土壤中氧化铁与 ZnCl^+ 及 Zn^{2+} 的反应式^[5,7]如下:



(2) 式中的 Zn^{2+} 以 ZnCl^+ 型的单配位基被吸附,因此一个 Zn^{2+} 只能取代一个 H^+ ; (3) 式中的 Zn^{2+} 以自由离子型被吸附,每个 Zn^{2+} 可以释放两个 H^+ 。这两种不同类型的反应在各自的体系中不断的进行着,最终将导致吸附 Zn^{2+} 数量上的巨大差异。

(三) 吸附 Zn^{2+} 量与 ΔpH 关系 土壤在吸附 Zn^{2+} 的过程中,伴随有 H^+ 的释放。因此,随着吸附量的增加,平衡液的 pH 则相应降低(图2),且两者之间有很好的相关性(表3)。

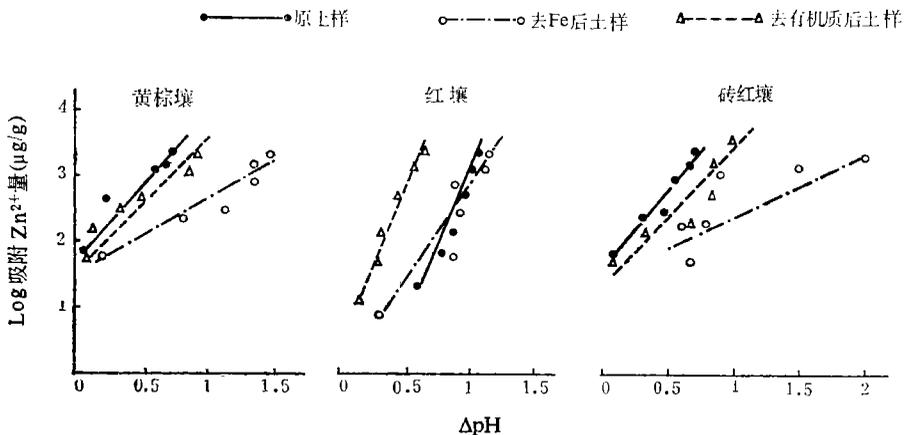
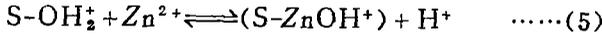
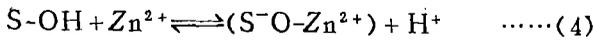


图2 土壤吸附 Zn^{2+} 量与平衡液 pH 降低值(ΔpH)的关系

专性吸附是由于重金属离子取代了无机胶体上 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OH}_2$ 以及有机胶体上 $-\text{COOH}$ 的 H^+ 而形成新的配位化合物,其反应式如下^[8]:



从反应式(1-5)可明显的看出,土壤胶体从溶液中吸附的 Zn^{2+} 越多,则由固相到液相中的 H^+ 也就越多.因此 ΔpH 值也相应的增加.这是专性吸附的特有现象,也是区别于静电吸附的主要标志。

(四) Zn^{2+} 的解吸 众所周知,吸附量是评价某吸附物的容量依据,也是讨论胶体表面性质的基本资料,而作为强度指标的解吸量,则是讨论胶体吸附位与离子结合牢固度

表3 土壤吸Zn量与平衡液pH降低值(ΔpH)的关系

处 理	r		
	黄棕壤	红壤	砖红壤
原土样	0.879	0.731	0.856
去Fe后土样	0.796	0.706	0.888
去有机质后土样	0.881	0.934	0.820

表4 解吸等温线的常数及相关系数 ($y = a + bx$)

项	黄 棕 壤						红 壤						砖 红 壤					
	原土样		去O·M后		去Fe后		原土样		去O·M后		去Fe后		原土样		去O·M后		去Fe后	
	E*	H**	E	H	E	H	E	H	E	H	E	H	E	H	E	H	E	H
R	0.869	0.846	0.702	0.886	0.850	0.789	0.752	0.885	0.858	0.858	0.896	0.796	0.864	0.947	0.878	0.723	0.880	0.809
a	130.9	43.2	70.6	27.6	122.4	66	21.5	21.9	28.8	15.2	25.3	15	38.1	10.5	87.9	16.7	83.3	21.1
b	0.11	0.03	0.03	0.04	0.10	0.04	0.01	0.08	0.02	0.01	0.02	0.02	0.06	0.11	0.05	0.01	0.13	0.01

* E为EDTA解吸 ** H为HCl解吸

的基础.为此,对不同处理的试样用两种解吸剂依次进行解吸.以每次从固相解吸下 Zn^{2+} 量为Y轴和留在固相上 Zn^{2+} 数量为X轴作图,其解吸等温线的相关系数及常数见表4.从表中可以看出,解吸量与吸附量之间有良好的相关性,相关系数(r)绝大多数在0.860**—0.896**之间.从 Zn^{2+} 解吸情况看(图3),未处理样首先经EDTA解吸后,其解吸量的顺序是:黄棕壤>砖红壤>红壤;接着用HCl溶液解吸,它们解吸量大小为:红壤>黄棕壤>砖红壤.用EDTA解吸的解吸大小的趋势是与CEC和有机质含量呈正相关.这表明黄棕壤胶体表面的吸附位虽多,但是高能吸附位却较少.EDTA能使吸附位结合得较松的 Zn^{2+} 分离而形成新的络合物.红壤吸附容量低,因此相应地解吸下来的 Zn^{2+} 就少.而用取代能力较强的HCl解吸时,红壤的解吸率则明显提高.相同土壤经不同的处理后,用EDTA进行解吸,其结果也不相同.去除Fe后的土壤,其解吸量均大于原土样,这显然与体系的pH有关.当体系的pH为6.5左右, Zn -EDTA络合物最稳定;若体系偏酸性,则EDTA易与 Fe^{3+} 形成络合物,或者 Fe^{3+} 取代 Zn -EDTA络合物中的 Zn^{2+} 并形成新的络合物;如体系偏碱性,则易形成Ca的络合物.[9,10]而本工作的试验体

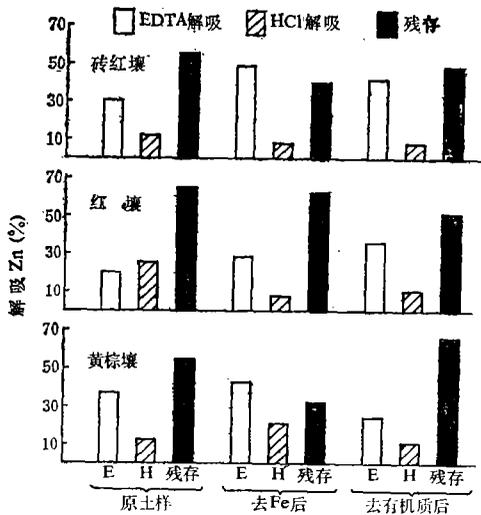


图3 各土壤的Zn的解吸情况

系的pH均偏酸性，一般在pH4.1—5.4之间。因原土样中含游离氧化铁较多，易与EDTA形成Fe的络合物(Fe-EDTA)。即使已形成Zn-EDTA的络合物，其化学稳定性也较差。而去除Fe后，由于体系中不存在Fe²⁺的竞争，因而EDTA络合Zn²⁺的能力大为提高^[9]，解吸Zn²⁺的量自然也随之增加。去有机质后的土壤，用EDTA进行解吸，其解吸量的次序是：砖红壤>红壤>黄棕壤。继而用HCl溶液解吸，从胶体表面移向液相Zn²⁺的相对量，土壤之间差别不大。土壤经不同的解吸剂进行解吸后，最后残留在胶体表面的这些Zn²⁺与吸附位结合得较紧，因而不易被解吸。从图3中可以看出，未处理土壤保留在胶体表面的Zn²⁺量的顺序：红壤>砖红壤>黄棕壤。此序列与土壤吸附位结合能的高低趋势是一致的；也是与土壤吸附容量的顺序相同。因此，可以认为，红壤的吸附位虽比黄棕壤和砖红壤要少，但其高能吸附位所占比例大于后两种土壤。可是，不同处理的土壤经解吸后，最后保留在胶体表面的Zn²⁺量也有变化。去Fe后的顺序是：红壤>砖红壤>黄棕壤；去除有机质后的次序改为：黄棕壤>红壤>砖红壤。由此可见，由于处理不同，对土壤的表面性质的影响也不一样，表现在吸附位与离子的结合能也各有异。

参 考 文 献

- [1] 虞锁富，土壤学报，25(3):288-293, 1988。
- [2] Tan, K. H., La. D. King and Mqrris, H. D., Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 35: 748-752, 1971.
- [3] 虞锁富，土壤学报(待刊稿)。
- [4] 虞锁富，土壤学报，18(6):265, 1987。
- [5] Padmanabham, M., Aust. J. Soil Res. 21: 515-525, 1983.
- [6] Jancs, R. O. and T. W. Healy, J. Colloid Interface Sci. 40: 42-53, 1972.
- [7] Kalbasi, M., G. J. Racz, and A. Loewen-Rudges, Soil Sci. 125: 146-150. 1978.
- [8] Mckenzie, R. M., Aust. J. Soil Res. 18: 61-75, 1980.
- [9] Lindsay, W. L., Adv. AGron. 24: 515-156, 1972.
- [10] Mcclu, C. P. and Randhawa, N. S., J. Agric. Sci. 41: 730-736, 1971.