

土壤酸度对重金属形态分配的影响*

王孝堂

(中国科学院南京土壤研究所)

EFFECT OF SOIL ACIDITY ON DISTRIBUTION AND CHEMICAL FORMS OF HEAVY METALS IN SOIL

Wang Xiaotang

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

在通常条件下, 重金属在土壤中的溶解度主要取决于土壤对它们的吸附性能。不同重金属在同种土壤中的吸附顺序为: 铅>铜>锌>镍>钴>镉。交换态重金属含量随pH的升高有最大值出现。出现最大值时pH的高低与重金属的专性吸附能力有关。土壤有机质和氧化物胶体对重金属有很大的吸附容量。且随pH升高而显著增大。升高pH, 充分发挥土壤有机质和氧化物胶体对重金属的净化作用, 可能是控制酸性土壤重金属污染的一个可行措施。对土壤中重金属元素的形态研究, 无论在土壤科学还是环境科学中, 均具有重要的意义。本项工作系应用逐级提取法把土壤中的重金属Cu、Zn、Cd、Pb、Co、Ni分为水溶态, 交换态, 有机结合态和闭蓄态四种不同的化学形态, 研究土壤酸度对它们在各种形态中分配规律的影响。此外, 对土壤重金属污染的控制途径也提出了一些尝试性建议。

一、材料和方法

(一) 供试土样: 苏州潭山果园表层土(0—15厘米, 黄棕壤); 湛江徐闻荒地中下层土(40厘米以下, 砖红壤)。土壤基本性质见表1

(二) 试剂及仪器: 试剂除DTPA⁴³为化学纯外, 其余全部为分析纯以上。欲测的金属离子是将其二氯化物配成混合液一次加入土壤的。采用PE-380型原子吸收分光光度计和PXJ-1B型数字式离子计。

(三) 恒温培养试验及各形态重金属分离: 称取土样5.00克放入80毫升塑料瓶内, 加入欲测金属离子混合液, 使其浓度分别为: Cu 396.6、Zn 1271、Cd 55.37、Pb 403.0、Co 200.0、Ni 793.8微克/克土; 随后加入适量0.1N HCl或饱和Ca(OH)₂溶液, 用去离子水加至总体积均为50毫升。每日

* 本文系作者学位论文的一部分, 在导师熊毅教授和胡荣梅教授指导下完成。工作中得到赣州地区环境研究所谭姿同志的大力帮助, 在此一并致谢。

表 1 供试土壤基本性质

土壤(过 20 目筛)	黄 棕 壤	砖 红 壤
采 样 点	苏州潭山	湛江徐闻
酸 度 pH	4.98	4.84
有机质(%)	1.86	1.55
代换量(毫克当量/100 克土)	16.56	5.54
游离铁 (Fe ₂ O ₃ %)	4.26	8.73
无定形铁 (Fe ₂ O ₃ %)	0.43	0.37
游离锰 (MnO ₂ %)	0.11	0.22
无定形锰 (MnO ₂ %)	0.08	0.13
持水量(毫升/5 克土)	3.16	3.23

注: (1) 游离铁锰和无定形铁锰分别用连二亚硫酸钠法和 Tamm's 溶液提取^[1,4]; (2) 持水量用差减法测定; (3) 其他按标准方法测定^[2]。

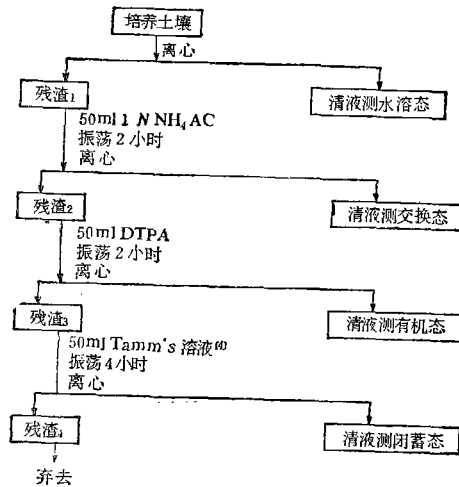


图 1 土壤重金属逐级提取步骤

在往复振荡机上连续振荡两小时,持续 14 天。使体系达到相对平衡,然后按图 1 分离不同形态重金属。按下式计算各形态重金属的浓度:

$$C_i = [(50.0 + V_0) \cdot C - V_0 \cdot C_{i-1} / 10] / 5.00$$

式中: C_i 为某种金属形态 i 在土壤中的实际浓度(微克/克土); 50.0 为加入的提取剂量(毫升); V_0 为 5.00 克土样的饱和持水量(毫升); C_{i-1} 为该种金属现态 i 的前种形态,如 i 为交换态, $i - 1$ 即为水溶态(微克/克土); 10 为水土量之比; 5.00 土样量(克)。

整个培养分离实验均在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的条件下进行。

二、结果与讨论

(一) 水溶态重金属与酸度的关系: 在重金属总含量固定不变的情况下,两种供试土壤中各元素在水溶态中的含量(占相应重金属总量的百分数)都随体系 pH 的升高而下降

表 2 pH 对水溶态重金属含量的影响*

土 壤	pH	重金属含量(微克/毫升)					
		Cu	Zn	Cd	Pb	Co	Ni
黄棕壤	2.21	88.12	73.93	101.5	65.19	81.14	85.77
	4.97	23.68	40.16	63.21	3.25	45.70	44.04
	7.36	0.02	0.42	9.30	ND	3.42	2.47
砖红壤	2.19	71.66	63.20	96.08	69.79	71.72	71.59
	4.84	37.10	58.40	83.62	12.34	63.46	61.93
	8.02	ND	0.78	6.32	ND	3.63	2.25

* 结果均为占相应金属总量的百分数。

(表 2)。这种依变关系可用几种不同机理来解释。

(1) 土壤中的粘土矿物、水合氧化物和有机质都具有一定数量的可变电荷,随着体系 pH 的升高,表面的负电荷增加,因而对重金属离子(以 M^{2+} 代表)的吸附力加强,致使溶液中 M^{2+} 浓度降低。(2) 土壤有机质-金属络合物的稳定性随 pH 的升高而增大,使溶液中 M^{2+} 浓度降低。(3) M^{2+} 在氧化物表面的专性吸附随 pH 的升高而增强。(4) 随 pH 的升高土壤溶液中多价阳离子和氢氧离子的离子积 $[M][OH]^2$ 增大,因而生成该元素的 $M(OH)_2$ 沉淀的机会增大,这些 $M(OH)_2$ 沉淀对土壤具有亲和力,增大了土壤对重金属离子 M^{2+} 的吸附力,致使其在溶液中的浓度降低。(5) 随着 pH 的升高下述反应: $\text{土壤}-M_1 + nH^+ \rightleftharpoons \text{土壤}-H_n + M_1^{n+}$ (M_1 代表 Fe, Al, Mg 等离子, H 代表氢离子)向左移动,溶液中 M_1 浓度减小,使土壤有利于吸附 M^{2+} 。由于土壤对 M^{2+} 吸附过程比较复杂的,故不能在不同 pH 范围用一个机理来解释重金属溶解度的变化^[5]。经回归分析,两种供试土样中各种重金属在水溶态的含量 C_M 与 pH 之间均存在显著的线性负相关。回归方程通式为 $C_M = a + b \cdot \text{pH}$ 。各重金属离子在两种供试土样中具有相同的选择吸附顺序 $Pb > Cu > Zn > Ni > Co > Cd$ (表 3)。

表 3 重金属元素的 $\text{pH}_{1/2}$ 值

元素 土壤	Pb	Cu	Zn	Ni	Co	Cd
黄棕壤	2.70	3.95	4.26	4.82	4.89	5.83
砖红壤	2.73	3.76	5.22	6.89	7.11	8.42

(二) 交换态重金属含量与酸度的关系: 除 Cd 外, 土壤中交换态重金属含量随 pH 变化可分为两部分(表 4): 1. 交换态重金属含量随 pH 的升高而增加,这是由于土壤胶体上的负电荷增加, 籍静电引力作用而被吸附的重金属随之增多。2. 在一定 pH 范围交换态含量随 pH 上升而下降是因大部分被吸附的重金属转变为专性吸附态所致, 而这种形态不能被中性醋酸铵解吸。交换态重金属与 pH 间的这种特殊关系提示我们, 要消除酸性土壤的重金属(除 Cd) 污染, 必须通过科学预算, 施入适量石灰, 使土壤 pH 在 6 以上, 因在 6 以下虽随 pH 上升, 土壤溶液中重金属量在下降, 但交换态重金属量却在上升, 后者

表 4 pH 对交换态重金属含量的影响*

土壤	pH	Cu	Zn	Cd	Pb	Co	Ni
黄棕壤	2.21	ND	ND	0.78	0.18	1.49	1.84
	4.97	13.58	15.52	41.61	16.06	26.35	28.30
	5.85	13.27	17.10	44.93	13.32	30.99	31.69
	7.36	4.83	3.63	54.61	6.69	7.97	8.68

* 结果为占相应重金属总量百分数,ND表示未检出。

对植物有毒害作用。故若施入的石灰量不足使土壤 pH 升至 6 以上则达不到减轻重金属污染的目的。Cd 与其他元素不同,在土壤中主要为交换性吸附,而土壤的交换吸附能力随 pH 的上升而增大。故随 pH 升高交换态 Cd 的含量增加。这一结果表明,土壤一旦被 Cd 污染很难治理,应以防为主,尽量消除 Cd 污染源。

(三) 有机态重金属与酸度的关系: 除 Cu 外,两种供试土样中几种重金属的有机态含量都随 pH 的升高而增加(表 5)。这与土壤有机质的性质密切相关。随 pH 升高,有机质溶解度增大,络合能力增强,故大量金属被络合。Cu 与其他离子不同,它在有机态中的含量先是随 pH 的升高而增加,出现最大值后,又随 pH 的升高而减少(表 5)。这和文献中的许多结果颇为相似^[5-7]。可推测, pH 升高到一定值后有机态 Cu 的减少是由于 Cu 与有机质之间的结合从一般的络合作用转变成稳定性更大的螯合物所致。因为以螯合态存在的 Cu 稳定性大,不能被 DTPA 所提取^[8]。

表 5 pH 对有机态重金属含量的影响*

土壤	pH	Cu	Zn	Cd	Pb	Co	Ni
黄棕壤	2.21	8.89	3.81	1.37	16.96	2.17	2.31
	4.97	39.12	15.95	3.99	49.19	6.65	8.51
	7.36	38.15	24.08	23.88	58.15	14.27	16.80
砖红壤	2.19	7.92	5.80	4.61	15.61	4.98	3.26
	6.73	43.30	20.89	10.71	54.49	11.21	9.00
	8.02	41.27	35.14	30.18	51.31	23.45	17.11

* 结果均为占相应重金属总量的百分数。

有机态重金属含量与 pH 之间有密切的相关性,有机态 Cu 和 Pb 与 pH 之间能很好地遵循线性方程 ($C_M = a + b \cdot \text{pH}$),而 Cd, Co 和 Ni 的有机态含量与 pH 之间的关系则更好地符合对数方程 ($\ln C_M = a + b \cdot \text{pH}$)。这表明有机态 Cd、Co 和 Ni 的增量除受体系 pH 的增量 ΔpH 的影响外,还受起始 pH 的影响。而 Cu 和 Pb 的增量与起始 pH 无关。有机态 Zn 含量与 pH 之间的关系对直线方程和对数方程的符合程度相近,这与它的络合能力居中有关。

(四) 闭蓄态重金属与酸度的关系: 表 6 表明除 Pb 外,各元素的闭蓄态含量随 pH 的升高缓慢增加,当 pH 升至 6 以上,则闭蓄态含量随 pH 升高迅速增加。这种情况可能与土壤氧化铁锰的性质有关^[9]。本实验中除 MnO_2 外,其他土壤氧化物胶体均为两性胶体,当 pH 小于它们的零电点时,胶体表面带正电,当 pH 高于零电点时则带负电。虽然带正电荷时仍能对重金属离子产生相当可观的专性吸附作用,但这种吸附会随正电荷的增

表 6 pH 对闭蓄态重金属含量的影响*

土 壤	pH	Cu	Zn	Cd	Pb	Co	Ni
黄棕壤	2.21	3.88	1.10	0.34	5.19	2.44	0.86
	6.76	22.81	16.49	2.76	15.73	15.60	16.11
	7.36	30.46	29.59	4.61	12.78	39.07	37.65
砖红壤	2.19	6.01	1.94	1.41	6.94	14.40	2.87
	6.73	26.11	5.20	3.92	13.48	27.28	8.81
	8.02	28.72	16.33	6.70	11.69	49.30	38.83

* 结果均为占相应重金属总量的百分数。

加而削弱^[10]。故尽管在小于氧化物零电点的条件下, 随 pH 升高其表面正电荷数量和密度不断下降, 但因电荷本性未变, 故其对重金属的吸附能力只有缓慢增加。当 pH 升至氧化物的零电点以上, 由于正电荷变为负电荷, 因此, 这时对重金属的吸附能力必然急剧增加。

闭蓄态重金属含量与 pH 之间的关系能很好服从对数方程 $\ln C_M = a + b \cdot \text{pH}$, 说明在高 pH 条件下改变 pH 会对闭蓄态重金属含量产生更大的影响。由于以闭蓄态存在的重金属一般条件下不会被作物吸收积累, 故对富含氧化物胶体的土壤来说, 升高 pH 可能是控制重金属污染的一个行之有效的措施。

参 考 文 献

- [1] 何群等, 1983: 土壤中游离铁和络合态铁的测定 土壤, 第 15 卷 6 期 242—244 页。
- [2] 中国科学院南京土壤研究所, 1978: 《土壤理化分析》。科学出版社。
- [3] Lindsay, W. L. et al., 1978: Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Sci. Soc. Am. J., 42(3): 421—428.
- [4] Chao, T. T. et al., 1983: Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. Soil Sci. Soc. Am. J., 47(2): 225—232.
- [5] McBride, M. B., 1979: Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 43(5): 866—870.
- [6] Kuo, S. et al., 1980: Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 44(5): 969—974.
- [7] Saced, M. et al., 1977: Relations between suspension pH and zinc solubility in acid and calcareous soils. Soil Sci., 124(4): 199—204.
- [8] Rajagopal, C. K. et al., 1974: Relation between organic carbon and available micronutrients in the soils of the Nilgiris. J. Indian Soil Sci. Soc., 22(4): 347—351.
- [9] Shuman, L. M., 1977: Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. Soil Sci. Soc. Am. J., 41(4): 703—706.
- [10] Forbes, E. A., 1976: The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite. J. Soil Sci., 27(2): 154—166.