

土壤中铬的化学行为研究

V. 土壤对 Cr(III) 吸附和沉淀作用的影响因素

陈英旭 骆永明 朱永官* 朱祖祥 何增耀

(浙江农业大学, 310029)

摘 要

本试验研究了土壤、矿物对 Cr(III) 的吸附和沉淀作用, 结果表明: 在 pH 4.0 时, 三种土壤对 Cr(III) 的吸附量是青紫泥 > 黄筋泥 > 旱地红壤。Cr(III) 的吸附量和沉淀量之和随 pH 的变化曲线可分为四个区域。在 Cr(III) 吸附或吸附-沉淀区域的 pH 范围内 (pH < 6.0), 土壤对 Cr(III) 的吸附分量随溶液中 pH 升高而减少, 沉淀分量则随 pH 升高而增加; 溶液中富啡酸和柠檬酸的存在可以增加 Cr(III) 的沉淀量。

关键词 铬, 土壤吸附作用, 沉淀作用, 土壤污染, 土壤化学

一、引 言

土壤中 Cr(III) 的迁移转化和生物有效性受多种因素的控制, 其中土壤对 Cr(III) 的吸附和沉淀作用是其主要的因素, 对于 Cr(III) 在环境中迁移转化方面已作过一些研究^[1,4,7,8], Bartlett 和夏增禄等研究了土壤对 Cr(III) 吸附固定作用^[6,7,10,12], 庄源益等研究了底泥中 Cr(III) 的吸附和沉淀作用^[2]。本文在前人基础上, 着重研究 pH、有机酸和磷酸根等因子对土壤中 Cr(III) 吸附和沉淀作用的影响, 它对深入了解土壤中 Cr(III) 的化学形态、迁移转化规律, 防治环境中铬的污染都有重要的现实意义。

二、材料与方 法

(一) 材料

蒙脱石: 由浙江省地质所提供, 过 100 目筛。

土壤: 青紫泥(浙江嘉兴), 黄筋泥田和旱地红壤(浙江巨州), 土壤基本性质见土壤对 Cr(VI) 吸附和还原动力学一文^[3]。

试验加入的 Cr(III) 为 CrCl₃·6H₂O 溶液以 Cr³⁺ 浓度计。

(二) 试验方法

1. pH 对土壤中 Cr(III) 吸附和沉淀作用的影响: 称取 1.00g 青紫泥或 0.10g 蒙脱石于 100ml 塑

* 为浙江农业大学土化系 89 届毕业生, 现在中科院南京土壤研究所博士生

料离心管中,加入 50ml 500mg/L 的 Cr(III), 分别用 HCl 和 NaOH 调 pH 至 2—12 系列,振荡 2 小时,平衡一天后测定溶液中 Cr(III) 浓度和 pH 值,以平衡液中 pH 值和溶液中 Cr(III) 浓度减少百分比作图,另做一个不加土壤或矿物的纯 Cr(III) 溶液作为对照。

2. 土壤对 Cr(III) 吸附和沉淀作用中有机酸的影响: 胡敏酸和富啡酸从土壤中提取。富啡酸含 -COOH 8.4mol/g, 酚羟基 3.5mol/g。以 3 倍于 Cr(III) 摩尔浓度的 -COOH 的富啡酸浓度配制富啡酸铬溶液, Cr(III) 的浓度为 500mg/L; 称取青紫泥 1.00g 于 100ml 塑料离心管中,加入富啡酸铬溶液 50ml 调至 pH2—12 系列,振荡后测定平衡液中 pH 值和 Cr(III) 浓度。同时,以不加土壤作为对照。

3. 土壤对 Cr(III) 吸附和沉淀作用中磷酸根存在的影响, 试验用三种不同方法处理:

(1) 不加蒙脱石情况下,磷酸根和 Cr(III) 等摩尔浓度同时加入离心管,调至 pH2—12 系列。

(2) 称取 0.10g 蒙脱石于 100ml 塑料离心管中,加 25 ml 磷酸根溶液,振荡 2 小时放置过夜,然后再加 25ml 1000mg/L 的 Cr(III), 调节 pH 至 2—12 系列,磷酸根和 Cr(III) 的加入浓度为等摩尔浓度。

(3) 称取 0.10g 蒙脱石于 100ml 塑料管中,同时加入等摩尔浓度磷酸根和 Cr(III) 溶液各 25ml, 调至 pH2—12 系列, Cr(III) 的起始浓度为 500mg/L。

4. 测定上述三种处理平衡液中 pH 值和 Cr(III) 浓度: Cr(III) 的测定,用原子吸收分光光度法。

三、结果与讨论

(一) pH 对土壤中 Cr(III) 吸附和沉淀作用的影响

通常天然水中 Cr(III) 主要是 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 及其水解产物^[4,5,9,11]: $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ 、 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ (或 CrO_7^-)。溶液中 Cr(III) 和 Al(III) 一样,也易产生聚合反应,生成二聚体、低聚体和高聚体等多种聚合状态^[9],如 $[\text{Cr}_2(\text{OH})_4]^{(5-2)+}$ 、 $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_n^{(3+2n)+}$ 、 $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_3]_n^{(3+2n)+}$ 、 $[\text{Cr}_3(\text{OH})_3]^{6+}$ 和 $\text{Cr}_6(\text{OH})_6^{3+}$ 等,溶液中 Cr(III) 的形态和聚合态取决于溶液中 Cr(III) 浓度和 pH 值^[5,11]。

在相同 Cr(III) 的浓度下,溶液中 pH 值是影响 Cr(III) 形态的主要因素,为了解土壤、矿物对 Cr(III) 吸附和沉淀作用,我们进行了较广泛的 pH 范围内土壤或矿物吸附和沉淀试验,观察其行为表现,探讨一些作用机理。

图 1 是实验数据归纳的 Cr(III) 从浓度转移到固相中的转移总量占所加 Cr(III) 量的百分数对 pH 值变化曲线,由实验数据和曲线可作出以下结论: 在同一起始 Cr(III) 浓度下进行吸附沉淀试验时, pH 小于 10.5 的条件下, Cr(III) 从溶液中的转移总量随 pH 值升高而增加,即溶液中 Cr(III) 浓度随 pH 升高而降低;但当 pH 大于 10.5 条件下,溶液中 Cr(III) 浓度随 pH 升高而升高, Cr(III) 从溶液中的转移总量随 pH 升高而下降。从图 1 的曲线变化趋势看,可以分成四个区域:

(1) 第一区域为吸附区,即低 pH 范围内 (pH < 4.0 左右) 在这样低 pH 条件下,由于 Cr(III) 和 OH^- 难于形成氢氧化物沉淀,对照体系中 Cr(III) 浓度基本上没有降低,转移总量接近于零,那么这时土壤或矿物和 Cr(III) 溶液体系中 Cr(III) 浓度的降低可以认为主要是土壤或矿物对 Cr(III) 吸附作用引起的。

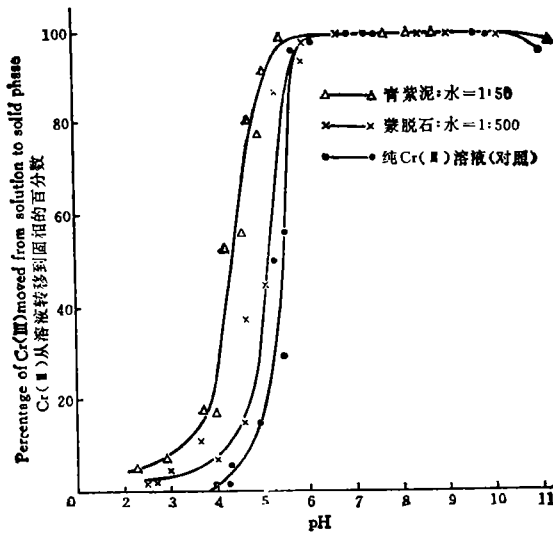


图1 不同pH条件 Cr(III) 从溶液转移到固相的百分数

Fig.1 The percentages of Cr(III) moved from solution to solid phases under conditions of different pH values

表 1 不同 pH 条件下土壤对 Cr(III) 吸附分量和沉淀分量

Table 1 The amounts of Cr(III) adsorption and precipitation under conditions of different pH values

pH	青紫泥 stagnogleyed paddy soil					蒙脱石 montmorillonite				
	转移总量 Cr(III) removal (mmol/g)	吸附量 Cr(III) adsorb- ed (mmol/ g)	吸附分量 (%) Perce- ntage	沉淀量 Cr(III) preci- pitated (mmol/ g)	沉淀分量 (%) Perce- ntage	转移总量 Cr(III) removal (mmol/ 0.1g)	吸附量 Cr(III) adsorb- ed (mmol/ 0.1g)	吸附分量 (%) Perce- ntage	沉淀量 Cr(III) preci- pitated (mmol/ 0.1g)	沉淀分量 (%) Perce- ntage
3.0	0.84	0.84	100	0	0	0.28	0.28	100	0	0
3.5	1.24	1.24	100	0	0	0.48	0.48	100	0	0
4.0	1.80	1.61	89	0.19	11	0.79	0.50	63.3	0.29	36.7
4.5	5.28	4.67	87.3	0.67	13	1.44	0.77	53.5	0.67	46.5
5.0	7.68	5.16	67	1.44	33	2.88	1.44	50	1.44	50
5.5	9.41	4.51	46	4.8	54	7.6	2.8	36	4.8	64
6.0	9.60	0	0	9.6	100	9.6	0	0	9.6	100

(2) 第二区域为吸附-沉淀区, pH 值 4—6 范围内。在这区域溶液中 Cr(III) 浓度随 pH 升高而急剧下降, 转移总量急剧增加, 表明溶液 pH 大于 4.0 时 Cr(III) 开始形成沉淀, 溶液中可看出有绿色絮状物产生; 同时, 土壤或矿物对阳离子的吸附能力随 pH 升高而增强, 从图 1 可看出土壤或矿物体系中 Cr(III) 转移总量急剧上升的临界 pH 值都能与对照开始沉淀的 pH 值有良好符合。在这一区域, 同一 pH 值条件下, 土壤或矿物和 Cr(III) 溶液体系中 Cr(III) 从溶液转移到固相的转移总量可以认为是土壤或矿物对 Cr(III) 的吸附量和沉淀量之和, 那么, 转移总量减去对照(相同 pH 值时) 溶液中 Cr(III) 沉淀量即为土壤或矿物吸附 Cr(III) 的量。吸附 Cr(III) 的量占转移总量的百分比为吸附分量,

表 2 有机酸对土壤和矿物-Cr(III) 溶液体系中 Cr(III) 浓度的影响 (mg/L)

Table 2 Effects of organic acids on Cr(III) concentration in solution

	pH	加柠檬酸	加富啡酸	加胡敏酸	对照 CK
		Adding citric acid	Adding fulvic acid	Adding humic acid	
蒙脱石	6.50±0.05	379.5	362.5	0.62	0
	5.50±0.05	373.3	364.8	259.9	254
土壤	6.50±0.05	349.8	340.0	0.39	0
	5.50±0.05	348.7	332.5	9.52	0.06

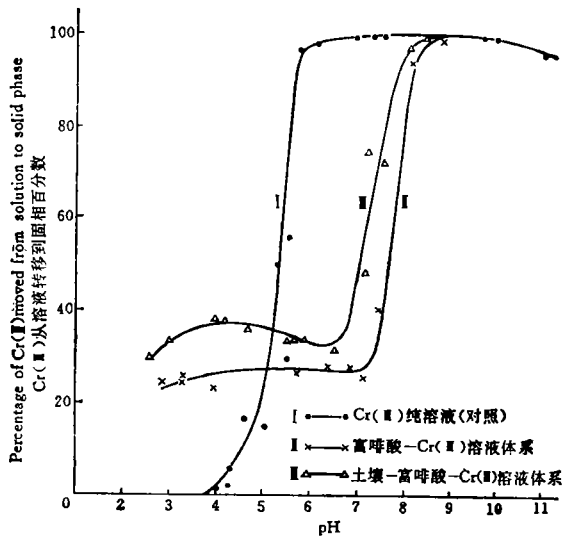


图 2 富啡酸存在条件下 Cr(III) 转移量与 pH 变化的关系

Fig. 2 The relationship between the amount of Cr(III) removal and pH in the presence of FA

沉淀量占转移总量的百分比为沉淀分量。表 1 是不同 pH 条件下,土壤或矿物和 Cr(III) 溶液体系中吸收和沉淀分量,可以看出,在 Cr(III) 吸附-沉淀区的 pH 范围内,吸附分量随 pH 升高而减少,沉淀分量随 pH 升高而增加,因此可认为在较低 pH 条件下,溶液中 Cr(III) 浓度主要由吸附作用所控制,而随着 pH 升高沉淀分量逐渐增大,溶液中 Cr(III) 浓度逐渐由沉淀反应所控制。

(3) 第三区域为稳定沉淀区域, pH 在 6.0—10.5 范围内, Cr(III) 主要以氢氧化铬沉淀形式存在,溶液中 Cr(III) 浓度要少于 10^{-1} mg/L。当 pH 大于 6.0 左右, Cr(III) 的沉淀是 Cr(III) 从溶液转入固相的主要途径。在这区域,土壤或矿物存在与否对溶液中 Cr(III) 浓度没有什么影响, Mertz 等人认为这种沉淀可能是 Cr(III) 和水基或羟基形成的配位大分子⁷⁾。

(4) 第四区域为水解区域,即高 pH 区域 (pH 大于 10.5 左右) 虽然这是溶液中 Cr(III) 大部分被沉淀,但由于 Cr(III) 和 Al(III) 一样具有两性性质可以发生水解,

其反应为 $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$ $k \sim 10^{-15.21}$, 由于 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 的生成, 此时土壤胶体也带很强的负电荷, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 难于被土壤胶体所吸附, 所以 Cr(III) 的水解可提高溶液中 Cr(III) 的浓度。

从以上讨论可看出, 自然环境中 pH 接近中性条件下, 容易发生沉淀和强烈的吸附作用, Cr(III) 的迁移能力是比较弱的, 植物的有效性是比较低的。但由于土壤、水体中都存在有机酸和无机酸, 那么它们的存在, 必将对 Cr(III) 的化学行为会产生一定影响。

(二) 有机酸存在的影响

不同有机络合剂和 Cr(III) 形成络合物的稳定性是不一样的, 并还与溶液中络合剂和 Cr(III) 的浓度比有关^[12]。本实验选用了柠檬酸、土壤中提取的胡敏酸和富啡酸, 这几种有机酸的存在对土壤或矿物体系溶液中 Cr(III) 浓度影响可以从表 2 看出: 当 pH 6.5 时土壤或矿物体系中, 由于吸附和沉淀作用使不加有机酸处理的溶液中 Cr(III) 难以检测出来, 而加入柠檬酸、富啡酸体系的溶液中, Cr(III) 浓度显著提高, 如土壤体系的溶液中加入柠檬酸和富啡酸处理者 Cr(III) 浓度可分别高达 349.8mg/L 和 340.0mg/L, 从中可说明, 柠檬酸和富啡酸的存在能够显著提高 Cr(III) 浓度, 减低土壤和矿物对 Cr(III) 吸附和沉淀作用。从表 2 中还可看出, 胡敏酸对提高溶液中 Cr(III) 不甚显著, 比柠檬酸和富啡酸的作用要弱得多。因为这时胡敏酸为碱溶性有机质, 在 pH 5.50 或 6.50 时只微溶于水, 加之大分子胡敏酸本身容易下降, 并可能吸附 Cr(III)。另外, 对比二个不同 pH 条件下的数据可发现, 在较高 pH 条件下, 柠檬酸和富啡酸与 Cr(III) 的络合作用更能显示出来, 加有机酸体系和未加有机酸处理的对照在 pH 6.50 时比 pH 5.50 时溶液中 Cr(III) 浓度差别更大, 如蒙脱石体系在 pH 6.50 时, 加柠檬酸比对照溶液中 Cr(III) 提高了 379.5mg/L, 转移总量减少了 75.9%, 而 pH 5.50 时, 溶液中 Cr(III) 浓度只提高了 119.3mg/L, 转移总量只减少了 23.9%, 明显低于前者。

图 2 是富啡酸存在条件下, Cr(III) 转移总量与 pH 变化的关系, 可以看出: 在低 pH 区域, 可能富啡酸不是很纯, 有部分杂质和 Cr(III) 发生沉淀和吸附, 致使溶液中 Cr(III) 浓度下降, 但在 pH 2.8—7.0 范围内, Cr(III) 转移到固相的量随 pH 变化不大。由于富啡酸和 Cr(III) 能形成稳定的络合物, 使富啡酸存在的溶液中 Cr(III) 发生沉淀的临界 pH 值明显向碱性方向移动, 在富啡酸-Cr(III) 溶液体系中, pH 7.2 左右 Cr(III) 的转移百分率随 pH 升高才显著上升, 到达 8.5 左右 Cr(III) 才进入稳定沉淀区; 在土壤-富啡酸-Cr(III) 溶液体系中, Cr(III) 的转移百分率在 pH 6.8 时才开始显著上升, 可认为, 富啡酸和 Cr(III) 作用形成络合物能提高溶液中 Cr(III) 的溶解度和稳定性, 它明显不同于无机形式的 Cr(III), 能在 pH 4—7 范围内存在于溶液中而不被沉淀, 同时也说明土壤对有机络合形式的铬吸附和沉淀能力明显减弱。因此, 在环境科学研究中, 不仅要注意无机 Cr(III) 的环境效应, 更重要的要注意 Cr(III) 和有机物形成的有机络合态的 Cr(III) 所引起的环境效应。

(三) 磷酸根存在的影响

磷酸根是土壤中广泛存在的阴离子, 人为不断地施用磷肥是磷酸根的重要来源。图

1) 式中 S 代表固相 (solid 的缩写)

k 代表平衡常数, 它的值约为 $10^{-15.2}$

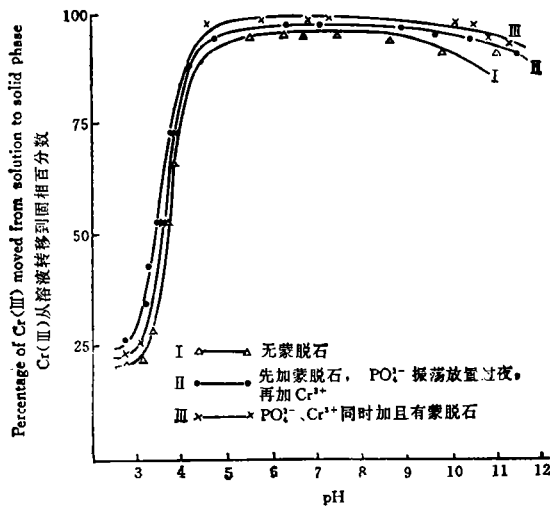


图3 磷酸根存在条件下, Cr(III) 转移量与 pH 关系

Fig. 3 The relationship between the amount of Cr(III) removal and pH in the presence of HPO_4^{2-} and H_2PO_4^-

3 表示磷酸根存在条件下三种不同处理方法, Cr(III) 转移总量随 pH 变化曲线, 从图可知, 三种处理的曲线并无明显差异, 这是因为不同处理中, 溶液中 Cr(III) 浓度主要由磷酸根的浓度和 pH 值所控制, 而蒙脱石的吸附作用处于次要地位, 可以被忽略, 从图 1 的对照曲线和图 3 的曲线对比可以看出, 磷酸根的存在明显减低溶液中 Cr(III) 的浓度, 使 Cr(III) 转移总量增加。这时的转移总量主要是包括磷酸根与铬的沉淀和生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的沉淀量。在磷酸根存在条件下, 曲线二个临界 pH 值都向酸性方向漂移, 第一个临界 pH 值为 3.0, 第二个临界 pH 值为 5.0 左右。当 pH 少于 3.0 时, 转移总量主要由磷酸根和铬的沉淀所控制; 在 pH 3—7 范围内, 磷酸根是以 H_2PO_4^- 为主, 它和 Cr(III) 生成 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, 沉淀而使溶液中 Cr(III) 浓度开始迅速下降, 另外溶液中 OH^- 浓度的增加而形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 两者叠加使 Cr(III) 浓度下降更快, 到达 pH 5.0 左右, 溶液中 Cr(III) 就已全部被转移到固相中, 进入稳定沉淀区域, 使第二临界 pH 值比无磷酸根存在时降低了约一个 pH 单位。而磷酸根的存在, 对溶液中 Cr(III) 水解反应影响不大, 第三临界 pH 值变化不大, 在 pH 10.5 左右固相中 Cr(III) 发生少量水解而生成 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, 使溶液中能测出少量的 Cr(III)。

(四) 土壤、矿物对 Cr(III) 的吸附作用

不同土壤、矿物对 Cr(III) 的吸附能力是不同的, 为了减少土壤 pH 不同而引起 Cr(III) 沉淀量的差异, 使土壤之间难以比较, 我们在同一 pH 条件下 (pH 4.0), 测定三种土壤对 Cr(III) 吸附量 (表 3), 结果表明: 三种土壤对 Cr(III) 的吸附量是青紫泥 > 黄筋泥田 > 旱地红壤, 这和朱月珍等的研究结果相似^[4] 这可能与土壤阳离子交换量、土壤胶体的组成和粘土矿物种类有关。吸附量的大小顺序和土壤阳离子交换量顺序是一致的; 另外青紫泥的粘土矿物以蒙脱石为主, 负电性强, 而旱地红壤和黄筋泥田则以高岭石和铁铝氧化物为主, 在 pH 4.0 时它们为正电荷, 负电性弱, 因而对 Cr(III) 的吸附量比较低。

表 3 不同土壤对 Cr(III) 的吸附量¹⁾($\mu\text{g/g}$ 土)
Table 3 The amount of Cr(III) absorbed by soils ($\mu\text{g}/\text{soil}$)

土壤类型 Soil type	Cr(III) 的吸附量 Absorbed amount of Cr(III) ($\mu\text{g/g}$)	阳离子交换量 (cmol/kg) CEC
青紫泥	4005	16.74
黄筋泥田	2905	10.25
旱地红壤	2210	7.5

1) 加入 Cr(III) 浓度为 500mg/L, 土:水为 1:50, pH 为 4.00 ± 0.05 。

表 4 不同浓度下青紫泥、蒙脱石对 Cr(III) 的吸附量
Table 4 The amounts of Cr(III) adsorbed by stagnogleyed paddy soil and
montmorillonite in solutions with different Cr(III) concentrations

项目 Item	青紫泥 Stagnogleyed paddy soil	蒙脱石 Montmorillonite
平衡浓度 (mg/L)	4.55 7.72 33.82 173.65 415.9	5.49 25.85 73.25 220.45 464.03
吸附量 (mg/g)	0.773 2.114 3.309 3.818 4.205	7.255 12.075 13.375 14.775 17.983
L型方程	$Q = \frac{1.9767C}{7.8379 + 0.2522C}$	$Q = \frac{38.0544C}{15.648 + 2.4319C}$
相关系数	$r = 0.825^*$	$r = 0.984^{**}$
F型方程	$Q = 0.8176C^{1/3.219}$	$Q = 5.7699C^{1/2.3493}$
相关系数	$r = 0.807$	$r = 0.9656^{**}$

表 4 是青紫泥、蒙脱石在不同 Cr(III) 浓度下的吸附量 (pH 4.0), 用 Freundlich 和 Langmuir 吸附方程对它进行拟合, 结果表明: 蒙脱石体系中这二个吸附方程拟合程度都比较好, 达显著相关。而在青紫泥体系中 L 型和 F 型拟合程度比较差。我们也作了高 pH 条件下吸附等温线用 L 型和 F 型拟合, 但由于 Cr(III) 的沉淀作用, 实验结果误差比较大, 拟合程度都是相当差的, 难以用 F 型和 L 型方程来表达。

四、结 语

1. 土壤、矿物对 Cr(III) 吸附和沉淀作用随 pH 变化曲线可以分为四个区域: 吸附区域、吸附-沉淀区域、稳定沉淀区域和水解区域。三个临界 pH 值分别为 4.0、6.0 和 10.5 左右。

2. 有机酸的存在可以提高溶液中 Cr(III) 的溶解度和稳定性, 富啡酸、柠檬酸这种效应非常明显, 富啡酸结合的 Cr(III) 发生沉淀的 pH 值明显向碱性方向移动升高约 3 个 pH 单位, 使 Cr(III) 在 pH 中性区域能够稳定溶液中而不被土壤吸附和沉淀。胡敏酸的这种效应则不明显。

3. 磷酸根的存在因其形成磷酸铬沉淀降低了溶液中 Cr(III) 的浓度, 使 Cr(III) 开始迅速沉淀的临界 pH 值降低。

4. 在 pH 4.0 条件下, 三种土壤对 Cr(III) 吸附能力顺序是青紫泥 > 黄筋泥田 > 旱地红壤。在蒙脱石体系中, Cr(III) 的吸附等温线可以用 Freundlich 和 Langmuir 方程来表示, 在土壤体系中吸附等温线难以用 Langmuir 和 Freundlich 方程来描述。

参 考 文 献

1. 朱月珍, 1985: 影响土壤中铬迁移转化的几个因素。土壤学报, 第 22 卷 4 期, 390—393 页。
2. 庄源益等, 1985: 海河水中 Cr(III) 的沉淀和吸附作用。环境化学, 第 4 卷 6 期, 61—65 页。
3. 陈英旭等, 1989: 土壤中铬的化学行为研究 II. 土壤对 Cr(VI) 吸附和还原动力学。环境科学学报, 第 9 卷 3 期, 137—143 页。
4. 周家义等, 1980: 海洋环境地球化学 I. 海水中铬的存在形态及其在海水—底质间相交换研究。海洋与湖沼, 第 11 卷 3 期, 30—45 页。
5. 罗勤慧等, 1986: Cr(III) 离子在水溶液中的状态。中国科学, B 辑第 2 期, 137—145 页。
6. 夏增禄, 1989: 北京地区铬的土壤化学地理。地理学报, 第 44 卷 4 期, 449—458 页。
7. Bartlett, R. J. and J. M. Kimble. 1976: Behavior of chromium in soils I. Trivalent form. J. Environ. Qual., 5:379—383.
8. Cary, E. E., W. H. Allaway and O. E. Olsen, 1977: Control of chromium concentrations in food plants II. Chemistry of Cr in soils and its availability to plants. J. Agri. Food Chem., 25: 305—309.
9. Eiichiro Nakayma et al., 1981: Dissolved state of chromium in seawater. Nature, 290:768—770.
10. Grove, J. H. and B. G. Ellis, 1980: Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium. S.S.S.A.J. 44:238—242.
11. Jan, T. K. and D. R. Young, 1978: Chromium speciation in municipal wastewaters and seawater. J. Water Pollut. Control Fed. 50:2327—2336.
12. Jame, B. R. and R. J. Bartlett. 1983: Behavior of chromium in soils V. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil. J. Environ. Qual., 12(2):169—172.

STUDY ON CHEMICAL BEHAVIOR OF CHROMIUM IN SOILS

V. FACTORS AFFECTING Cr(III) ADSORPTION AND PRECIPITATION IN SOILS

Chen Yingxu, Luo Yongming, Zhu Yongguan, Zhu Zuxiang and He Zengyao
(Zhejiang Agricultural University, 310029)

Summary

Cr(III) removal in solutions with different pH values was measured under conditions of adding and without adding soils and minerals. With pH increasing in soil solution, the amounts of Cr(III) removal by adsorption and precipitation increased when $\text{pH} < 10.5$, but decreased when $\text{pH} > 10.5$. The curve of Cr(III) removal by soils and minerals could be divided into four ranges: (1) pH range of Cr(III) adsorption when $\text{pH} < \text{about } 4.0$, (2) pH range of Cr(III) adsorption-precipitation when $\text{pH } 4\text{--}6$, (3) pH range of Cr(III) stable precipitation when $\text{pH } 6\text{--}10.5$, and (4) pH range of Cr(III) hydrolysis when $\text{pH} > 10.5$.

Organic acids such as citric acid and fulvic acid existing in soils would raise Cr(III) dissolubility and stability in pH range of $4\text{--}7$. The pH value causing precipitation of fulvic acid-Cr(III) was about pH 7.0 and rose by 3 pH unites compared with that of Cr(III) precipitation. Whereas, little effect on Cr(III) dissolubility was found for humic acid existing in soil solution. The existence of phosphate in solution would lower the pH value causing stable precipitation of Cr(III).

The amounts of Cr(III) adsorbed by three soils at pH 4.0 followed the sequence: stagnogleyed paddy soil $>$ submergic paddy soil from red soil $>$ upland red soil. Cr(III) adsorption isotherms fit Langmuir and Freundlich equations in the montmorillonite-Cr(III) system, but did not fit Langmuir and Freundlich equations in the soil-Cr(III) system.

Key words Chromium (III), Soil adsorption, Precipitation, Soil pollution, Soil chemistry