

# 几种土壤铁锰结核对 Cr( III) 的氧化特性 II. pH、离子强度、温度等因素的影响\*

刘桂秋 谭文峰 冯雄汉 刘 凡†

(华中农业大学资源与环境学院, 农业部亚热带农业资源与环境重点开放实验室, 武汉 430070)

**摘 要** 以我国几种土壤中铁锰结核为材料, 研究了不同 pH、离子强度和温度条件下氧化锰矿物对 Cr( III) 的氧化。结果表明: 随着体系 pH 的降低、离子强度的增加以及温度的升高, 供试铁锰结核对 Cr( III) 的氧化量增加, 这除了与其氧化还原反应本身消耗  $H^+$  有关外, 还与氧化锰矿物表面电荷性质和电位变化、共存的氧化铁矿物有关。而上述因素的变化导致 N21、N41 号样氧化 Cr( III) 的增幅比 N51 号样的大, 则可能与氧化锰矿物的结晶程度、晶体构造和铁锰结核中 Mn( IV) 的含量等有关。

**关键词** 氧化锰矿物, Cr( III), 氧化还原, 铁锰结核

**中图分类号** X13, S153.6

氧化锰矿物是土壤和沉积物中常见的活性氧化物, 不仅对重金属污染元素具有很强的专性吸附能力<sup>[1]</sup>, 还具有较强的氧化特性, 能将移动性较小的重金属污染元素 Cr( III) 氧化成移动性大、毒性比 Cr( III) 高出几十倍的 Cr( VI) <sup>[2]</sup>。对于氧化锰氧化 Cr( III) 的机理与特性的相关研究已有报道, 氧化锰矿物氧化 Cr( III) 的能力的大小随其结晶程度、矿物类型、锰的价态和易还原锰含量的不同而不同, 如结晶差、表面积大的  $\delta$ - $MnO_2$  的氧化能力比结晶好、表面积小的  $\alpha$ - $MnO_2$ 、 $\gamma$ - $MnOOH$  强, 片状结构的水钠锰矿比隧道结构的钙锰矿强, 结晶好、Mn( IV) 含量高的锂硬锰矿则比结晶差、Mn( IV) 含量低的钙锰矿强<sup>[3,4]</sup>。对影响它们反应的因素也有报道, 特别是 pH 的影响, 如氧化锰对 Cr( III) 的氧化在 pH 1.0~5.5 时, 随体系 pH 值的升高反应趋向完全, 而在 pH 5.5~7.0 时, 反应程度几乎没有变化<sup>[5,6]</sup>; Jeffrey 等<sup>[7]</sup>则研究认为 Cr( III) 的氧化在 pH 3.5~4.5 间随 pH 降低反应愈完全; 陈英旭等<sup>[8]</sup>研究发现其反应能力先随 pH 升高而增加, 到某一峰值后再随 pH 升高而降低, 此峰值一般出现在 pH 4.0~6.5 之间, 上述结果的分歧较大。

关于氧化锰矿物对 Cr( III) 的氧化特性研究, 大多用合成的矿物, 以土壤中的氧化锰矿物为材料的研究较少。我国地域辽阔, 气候与环境差异大, 特别是土壤环境条件如土壤物质组成、酸碱度、介质浓度和温度等很不相同, 氧化锰矿物在土壤中对 Cr( III) 的氧化能力随之会有所不同。为此, 本文研究了几个不同地区的土壤氧化锰矿物富集体——铁锰结核在不同 pH、离子强度及温度条件下对 Cr( III) 的氧化特性, 希望为土壤铬污染的治理提供某些依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

供试土壤铁锰结核分别采自湖北省和山东省的三个土壤剖面, 基本情况列于表 1。采集的结核先用去离子水将表面洗净, 选取粒径小于 5 mm 的结核, 经磨细、过 0.25 mm 筛备用。

\* 国家自然科学基金(批准号: 40101017) 和教育部博士点基金项目资助

† 通讯作者, E-mail: liufan@mail.hzau.edu.cn

收稿日期: 2002-06-29; 收到修改稿日期: 2003-02-18

表 1 采样地与供试结核的基本情况  
Table 1 Basic properties of the tested Fe-Mn nodules in soils

| 样品编号<br>Sample No. | 采样地<br>Locality | 土壤类型<br>Soil type | 母质<br>Parent material        | 土层深度<br>Depth (cm) | 结核<br>pH <sup>1)</sup> | 锰矿物类型 <sup>1)</sup><br>Type of manganese oxide mineral | 铁、锰含量 Contents of Fe or Mn                                            |                                                         |                             |                             |
|--------------------|-----------------|-------------------|------------------------------|--------------------|------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                    |                 |                   |                              |                    |                        |                                                        | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2)</sup><br>(g kg <sup>-1</sup> ) | MnO <sub>2</sub> <sup>2)</sup><br>(g kg <sup>-1</sup> ) | Mn(II) <sup>3)</sup><br>(%) | Mn(IV) <sup>3)</sup><br>(%) |
| N2-1               | 湖北武汉            | 黄棕壤               | Q <sub>3</sub> <sup>4)</sup> | 11~26              | 7.84                   | 水钠锰矿、锂硬锰矿                                              | 120.8                                                                 | 99.4                                                    | 53.6                        | 46.4                        |
| N4-1               | 湖北枣阳            | 黄褐土               | Q <sub>3</sub> <sup>4)</sup> | 15~34              | 7.33                   | 水钠锰矿、锂硬锰矿                                              | 108.4                                                                 | 98.9                                                    | 43.6                        | 56.4                        |
| N5-1               | 山东临沂            | 砂姜黑土              | 河流冲积物                        | 15~42              | 7.96                   | 钙锰矿、锂硬锰矿                                               | 271.1                                                                 | 105.4                                                   | 58.9                        | 41.1                        |

1) 样水比为 1:2.5; 2) 王水消化; 3) 占总锰含量的原子百分数<sup>1,4)</sup>; 4) 第四纪沉积物

1.2 实验方法

1.2.1 pH 对 Cr( III) 氧化反应的影响 在一系列含有 0.1 g 供试样品的塑料离心管中, 分别加入系列含 1.0 mmol L<sup>-1</sup> Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液 10 ml, 充分分散后, 用 KOH/HNO<sub>3</sub> 溶液调节悬液 pH, 使其分布在 2.0~6.0 的范围, 25℃ 下振荡, 每隔一定时间调节 pH 致起始值, pH 恒定后再振荡 4 h, 离心, 倒出上清液待测, 然后向离心管中加入 0.01 mol L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液 10 ml, 振荡 2 h, 解吸样品表面吸附的 Cr( VI), 离心, 分别测定两次上清液中的 Cr( VI), 体积校正后计算净解吸的 Cr( VI) 量, 两次测定 Cr( VI) 的总量为 Cr( III) 的氧化量。

1.2.2 离子强度对 Cr( III) 氧化反应的影响 在一系列加有 0.1 g 供试样品的塑料离心管中, 分别加入含 0.5 mmol L<sup>-1</sup> Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的 0、0.01、0.1、1.0、2.0 mol L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> 溶液 10 ml, 调节悬液 pH=5.0, 25℃ 下振荡 4 h, 离心, 保留上清液。Cr( VI) 的解吸操作同 1.2.1。

1.2.3 温度对 Cr( III) 氧化反应的影响 在一系列加有 0.1 g 供试样品的塑料离心管中, 分别加入 0.5 mmol L<sup>-1</sup> Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液 10 ml, 调节悬液 pH=5.0。分别在 10、20、30、40 和 50℃ 下振荡 4 h, 离心, 保留上清液。Cr( VI) 的解吸操作同 1.2.1。

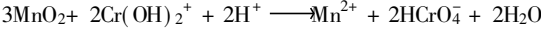
Cr( VI) 用二苯碳酰二肼比色法测定; pH 用 mV pH 酸度计测定。

2 结果与分析

2.1 pH 对 Cr( III) 氧化反应的影响

图 1 为 Cr( III) 的氧化量随 pH 变化的关系曲线图。从图中可以看出, 供试样中氧化锰矿物氧化 Cr( III) 的量随 pH 的升高而明显地降低。pH 由 3.0 升至 6.0, N2-1、N4-1 与 N5-1 号样降低幅度分别达 146、236 和 93 mmol kg<sup>-1</sup>, 低 pH 时的降低幅度明显大于高 pH。由此可见, pH 影响试样中氧化锰矿物对 Cr( III) 氧化量的程度是 N4-1 号样大于 N2-1、N5-1 号样, 以 N5-1 号样降低的幅度最小。

氧化锰矿物在氧化 Cr( III) 的过程中, 溶液 Eh 升高, pH 上升<sup>[3]</sup>, 这表明该氧化还原反应是消耗 H<sup>+</sup> 过程:



因此 pH 的升高, 即 H<sup>+</sup> 浓度的减少, 抑制了氧化锰对 Cr( III) 的氧化。

本实验中, pH 升高使 Cr( III) 的氧化量降低还可能存在以下原因: (1) 由表 2 可知, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 对不同 pH 下反应后结核吸附的 Cr( VI) 的解吸率, 总的变化趋势是随着 pH 的增加而降低, 这是由于供试铁锰结核中氧化铁的 PZC 较高, 在低 pH 时, 表面带有大量的正电荷, 对带负电荷的 Cr( VI) 酸根有较强的吸附能力, 从而促使 Cr( III) 的氧化反应向右进行。(2) pH 升高引起氧化还原电位差值减小。根据上述反应方程及 Cr( III) 水解常数计算出的反应初始时 MnO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup> 与 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cr<sup>3+</sup> 电位差值与 pH 的理论关系图(图 2) 显示, 由 pH 2 至 pH 3.2, 其电位差值缓慢升高, 但从 pH 3.2 至 pH 6, 其电位差值显著下降。这表明 MnO<sub>2</sub> 对 Cr( III) 的氧化随 pH 从 3 升至 6 的过程之中, 其氧化能力是降低的。对于供试样品从 pH 2 升至 pH 3.2 期间, MnO<sub>2</sub> 对 Cr( III) 的氧化量与理论曲线不符, 应与其酸性条件下体系中共存的氧化铁对 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的吸附更强, 促进了上述氧化还原反应向右进行有关。(3) 虽然氧化锰矿物表面所带负电荷增多

有利于对 Cr( III) 的吸附, 但 pH 升高, Cr( III) 的水化作用使其所带电荷密度降低<sup>[10]</sup>, 体积增大, 以致氧化锰对其键合减弱, 而且 Cr( III) 吸附量随 pH 升高而增加, 增加部分可能主要位于扩散层或以其它形式存在, 这些不利于氧化锰对 Cr( III) 的氧化。

表 2  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  对不同 pH 下反应后结核所吸附的 Cr( VI) 的解吸率  
Table 2 The desorption of Cr( VI) in nodules by  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  at different pH( % )

| pH  | 解吸率 Percentage of desorption( % ) |        |        |
|-----|-----------------------------------|--------|--------|
|     | N2 1                              | N4 1   | N5- 1  |
| 2 0 | 53. 88                            | 38 01  | 57. 04 |
| 3 0 | 64. 62                            | 44 22  | 68. 98 |
| 4 0 | 62. 25                            | 41. 23 | 54. 14 |
| 5 0 | 52. 20                            | 37. 90 | 64. 32 |
| 6 0 | 28. 02                            | 30 24  | 35. 91 |

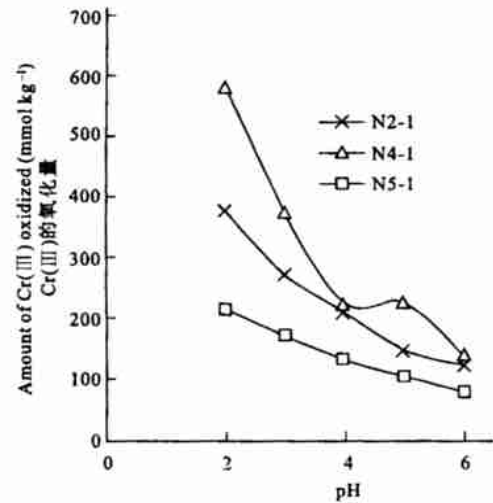


图 1 pH 与 Cr( III) 的氧化量关系图

Fig. 1 The relationship between pH and the amount of Cr( III) oxidized

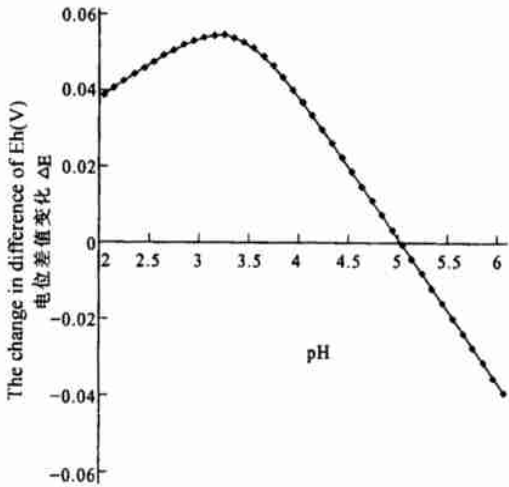


图 2 反应初始时电位差变化与 pH 的关系图

Fig. 2 The relationship between the change in difference of Eh at the beginning of the reaction and pH

2.2 离子强度对 Cr( III) 氧化反应的影响

图 3 是 Cr( III) 的氧化量随支持电解质浓度变化的关系图。由图可知, Cr( III) 的氧化量随着支持电解质浓度的增加而增加: N2 1、N4 1 与 N5 1 号样对 Cr( III) 的氧化量分别从支持电解质浓度为 0 时的 232、280 和 177  $\text{mmol kg}^{-1}$  增加到支持电解质浓度为  $2.0 \text{ mol L}^{-1}$  时的 271、313 和 207  $\text{mmol kg}^{-1}$ , 增加幅度分别为 39、33、31  $\text{mmol kg}^{-1}$ 。由上得知, Cr( III) 氧化量的增长幅度, 供试样品相差不大。

已知氧化物表面具有双电层结构, 其双电层电位  $\phi_o$  是 Stern 层  $\phi_s$  电位和扩散层  $\zeta$  电位之和 ( $\phi_o = \phi_s + \zeta$ )。由于此表面为恒电位表面 ( $\phi_o$  恒定), pH 一定时,  $\phi_o$  不受离子强度的影响; 但当体系的电解质浓度增加时, 双电层被压缩, 使 Stern 层 ( $\phi_s$ ) 和扩散层 ( $\zeta$ ) 的电位发生变化<sup>[11]</sup>。通常土壤 pH 范围内 ( $\text{pH} < 8$ ), 表面带正电荷的铁、铝氧化物的扩散层  $\zeta$  电位随离子强度的增加而下降, Stern 层  $\phi_s$  电位则相应有所增加, 重金属离子接近 Stern 层表面的能障增大, 被专性吸附的相应减少<sup>[11]</sup>; 但表面带负电荷的氧化锰

矿物的电位  $\phi_s$  和  $\zeta$  都为负值,随着离子强度的增加,扩散层负电位将降低(即下降),Stern 层负电位上高(即  $\phi_s$  上升),在这种情况下 Cr(III) 离子易于接近 Stern 层,反而促进了氧化锰矿物对 Cr(III) 的专性吸附。因而随着离子强度的升高,氧化锰矿物表面对 Cr(III) 的专性吸附能力增强,使氧化锰矿物对 Cr(III) 的氧化能力增强,氧化量增加,还原出来的锰也增加(图 4)。相反,离子强度的增加则能促进供试样中氧化铁矿物组分对铬酸根离子的吸附,促使 Cr(III) 的氧化反应向正方向进行。另一方面,Cr(VI) 在氧化锰表面的吸附随离子强度的增加而降低<sup>[12]</sup>,换言之,使带正电荷的 Cr(III) 吸附量增大。

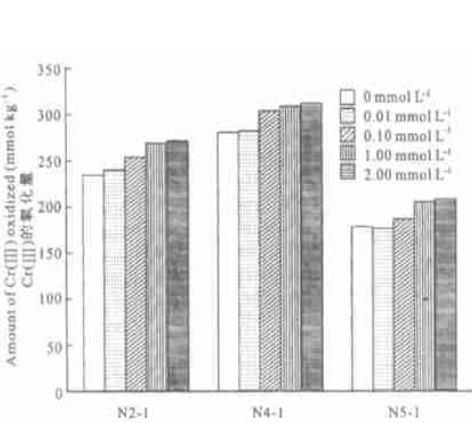


图 3 离子强度(KNO<sub>3</sub> 浓度)与 Cr(III) 的氧化量关系图  
Fig. 3 The relation between ion strength and the amounts of Cr(III) oxidized

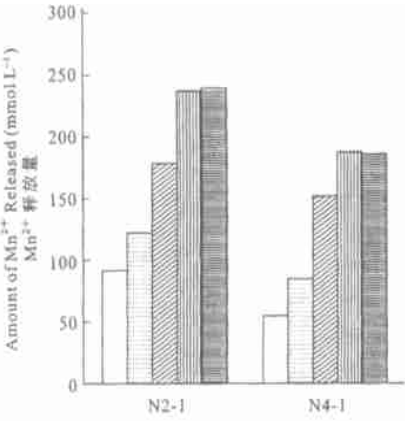


图 4 Mn<sup>2+</sup> 释放量与离子强度(KNO<sub>3</sub> 浓度)的关系  
Fig. 4 The relation between Mn<sup>2+</sup> released and ion strength

2.3 温度对 Cr(III) 氧化反应的影响

图 5 为 Cr(III) 的氧化量随温度变化的关系图。由图可以看出,Cr(III) 的氧化量随温度的升高而明显增加。温度由 10℃ 升至 50℃,N2-1、N4-1 和 N5-1 号样对 Cr(III) 的氧化量分别从 80、118 和 61 mmol kg<sup>-1</sup> 增加到 250、294 和 186 mmol kg<sup>-1</sup>,增加幅度达 170、176 和 126 mmol kg<sup>-1</sup>;并且高温时 Cr(III) 被氧化的量增加幅度要比低温时的高,温度变化对供试样品氧化 Cr(III) 影响程度的顺序为:N4-1>N2-1>N5-1。

铁锰结核对溶液 Cr(III) 的氧化反应不仅取决于氧化锰对 Cr(III) 的氧化能力(即电位差值),而且受共存体系中多相氧化物吸附(尤其是专性吸附)的影响,属非均相反应。温度升高,反应速率增加。另外,在本实验 pH 5.0 条件下,结核中的氧化锰(PZC 在 4 以下)和氧化铁(PZC 在 7.0 左右)分别带可变负电荷和可变正电荷。由 Gouy Chapman 公式可知<sup>[11]</sup>:

表面电位

$$\phi_0 = \frac{2 \cdot 303kT}{e} (pH_0 - pH)$$

表面电荷密度

$$\sigma_0 = \left( \frac{2N\epsilon kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sinh 1.5z (pH_0 - pH)$$

故温度升高,表面电位和电荷密度都增大。对带正荷的氧化铁,正电位升高,正电荷密度增加(即吸

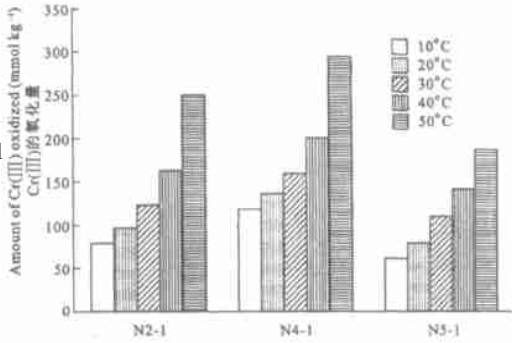


图 5 温度与 Cr(III) 的氧化量关系图  
Fig. 5 The relationship between the amount of Cr(III) oxidized and temperature

附  $H^+$ , 正电荷增加), 有利于对  $Cr(VI)$  的吸附; 对带负电荷的氧化锰, 负电位升高, 负电荷密度增加(即羟基解离, 负电荷增加), 有利于对  $Cr(III)$  的吸附和对  $Cr(VI)$  的解吸。因而促进了氧化锰对  $Cr(III)$  的氧化。

### 3 讨 论

从以上结果可知, N2-1、N4-1 对  $Cr(III)$  的氧化量随着 pH 的降低、温度的升高而增加的幅度都大于 N5-1, 与它们的氧化锰含量并不一致, 这可能与供试样品中氧化锰矿物的结晶程度、晶体结构以及锰的价态等有关: (1) 由表 1 得知, N4-1 和 N2-1 的氧化锰矿物为水钠锰矿/锂硬锰矿组合, N5-1 为钙锰矿/锂硬锰矿组合。供试结核中锰矿物的透射电镜(TEM) 结果表明, 水钠锰矿和钙锰矿在 TEM 明场像下均为微晶集合体, 前者的单个晶粒不易分辨, 电子衍射花样呈多晶环, 只在暗场像下才显示出了 20 nm~40 nm 的极细小的晶体颗粒; 后者多呈纤维状、长片状或针状, 结晶也较差, 但其电子衍射花样呈较清晰的多晶环, 晶粒大小约为 30 nm~60 nm<sup>[4]</sup>。水钠锰矿的结晶程度比钙锰矿差, 故其具有更大的比表面积和氧化还原反应活性, 对外界环境变化更敏感。(2) 钙锰矿、水钠锰矿和锂硬锰矿的晶体结构差异也可能是导致氧化量增幅不同的原因<sup>[4]</sup>。(3) 锰矿物中  $Mn(IV)$  的含量越高, 其氧化能力越强, 氧化容量越大。由于 N5-1 中  $Mn(IV)$  的含量比其他两个供试样品都低(表 1), 这可能也是造成其对  $Cr(III)$  的氧化能力受 pH 与温度的影响要比水钠锰矿和锂硬锰矿的小的另一个原因。就氧化锰矿物类型一致的 N2-1、N4-1 号样, N4-1 号样对  $Cr(III)$  的氧化量和受 pH 与温度的影响程度均比 N2-1 号样的大, 也可能与  $Mn(IV)$  百分率的不同有关。

### 参考文献

1. 刘铮. 土壤与植物中锰的研究进展. 土壤学进展, 1991, 19(6): 1~10
2. Bartlett R J, James J M. Behavior of chromium in soils. III. Oxidation. J. Environ. Qual., 1979, 8: 31~35
3. 陈英旭, 朱祖祥, 何增耀. 环境中氧化锰对  $Cr(III)$  氧化机理的研究. 环境科学学报, 1993, 13(1): 45~50
4. 谭文峰, 刘凡, 李学垣, 等. 几种土壤铁锰结核对  $Cr(III)$  的氧化特性 I. 氧化锰矿物类型与吸附态离子的影响. 环境科学学报, 2001, 21(5): 592~596
5. Huang P M. Kinetics of redox reactions on manganese oxides and its impact on environmental quality. In: Sparks D L, Suarez D L eds. Rate of Soil Chemical Processes. SSSA Apec. Publ. 27. SSSA Madison, WI, 1991. 191~230
6. 何振立, 周启星, 谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡. 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 162~208
7. Jeffrey A R, George W B. Spectroscopic study of surface redox reactions with manganese oxides. Soil Science Society American Journal, 1992, 56: 82~88
8. Chen Y X, Chen Y Y, Liu Q. Factors affecting  $Cr(III)$  oxidation by manganese oxides. Pedosphere, 1997, 7(2): 185~192
9. 谭文峰, 刘凡, 李永华, 等. 我国几种土壤铁锰结核中的锰矿物类型. 土壤学报, 2000, 37(2): 192~201
10. 罗勤慧, 沈孟长, 丁益, 等. 铬(III) 离子在水溶液中的状态. 中国科学(B), 1986, 2: 137~145
11. 于天仁. 土壤的电化学性质及其研究法. 北京: 科学出版社, 1976
12. 陈英旭, 朱荫涓, 袁可能, 等. 土壤中铬的化学行为研究 I. 几种矿物对六价铬的吸附作用. 浙江农业大学学报, 1990, 16(2): 119~124

(1) 谭文峰. 我国几种土壤中铁锰结核的物质组成及表面化学性质. 华中农业大学博士学位论文, 2000

## THE CHARACTERISTICS OF Cr( III) OXIDATION BY SEVERAL Fe-Mn NODULES IN SOILS

### II. EFFECT OF pH, IONIC STRENGTH AND TEMPERATURE

Liu Gui-qiu Tan Wen-feng Feng Xiong-han Liu Fan

*(Key Lab of Subtropical Agricultural Resource and Environment, Ministry of Agriculture.*

*Dept. of Resource and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)*

#### Summary

Manganese oxide minerals are important scavenger of heavy metals and oxidants of changeable valent elements in soils and aquatic environment. Previous studies on redox reaction between Mn oxides and Cr( III) were mainly achieved by using synthetic Mn oxides, and little literature is available on redox reaction of Cr( III) and Mn oxides from soils. Fe-Mn nodules were major depositing forms of Mn in soils. Influences of pH, ion strength and temperature on the oxidation of Cr( III) by Fe-Mn nodules from soils were investigated by means of chemical analysis and equilibrium techniques. The results showed that the amounts of Cr( III) oxidized by Fe-Mn nodules increased as pH decreasing, ion strength and temperature increasing. It was related to charge properties and electric potential of Mn oxide surface, and coexistence of Fe oxides besides consumption of  $H^+$  during redox reaction. The ranging amounts of Cr( III) oxidized by N2-1 and N4-1 contained birnessite and lithiophorite were larger than that by N5-1 contained todorokite and lithiophorite under above conditions. These diversities were related to crystallinity, crystal structure, and Mn( IV) content of Mn oxides in Fe-Mn nodules. These data are useful for predicting chrome transport in the environment, and understanding functions of Mn oxide minerals in soil and sediment particles.

**Key words** Manganese oxide, Cr( III), Redox, Iron-manganese nodule, Soil