

影响土壤中铬迁移转化的几个因素

朱月珍

(中国科学院南京土壤研究所)

FACTORS INFLUENCING THE MIGRATION AND TRANSFORMATION OF CHROMIUM IN SOIL

Zhu Yuezhen

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

环境中的铬主要以三价和六价态存在,六价铬的毒性比三价铬大。天然水中的三价铬和六价铬可以相互转化^[1],土壤中的铬通常以三价态的 Cr^{+3} 阳离子及 CrO_2^- 的阴离子和六价态的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 及 CrO_4^{2-} 存在^[3]。它们在土壤中的迁移转化与土壤类型、土壤 pH、Eh、有机质含量、无机胶体组成、土壤质地及其它化合物的存在有关^[4]。在一般的土壤条件下是有利于 Cr^{+6} 还原成 Cr^{+3} 呈低溶解度的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 存在^[5]。本文侧重探讨不同土壤类型和粘粒矿物、有机质、土壤质地等对三价铬和六价铬吸附与还原的影响,为防治铬对土壤污染提供依据。

一、供试样品和研究方法

供试土壤有红壤、黑土、壤土以及水稻土。粘粒矿物有高岭石、伊利石、蒙脱石。试验加入的三价铬为 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(以 Cr^{+3} 计),六价铬为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液(以 Cr^{+6} 计)。

1. 土壤和粘粒矿物对 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附容量测定: 称取 20 目土壤样品每种 12 份(每份 1 克),取 6 份分别加入 10 毫升 25、50、100、250、500、1000ppm $\text{Cr}(\text{III})$ 溶液,另 6 份分别加入 10 毫升 5、10、25、50、100、250 ppm $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液。称取 60 目粘粒矿物样品每种 2 份(每份 0.2 克),一份加入 10 毫升 50ppm $\text{Cr}(\text{III})$ 溶液,另一份加入 20 毫升 10ppm $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液,振荡 2 小时,过滤,溶液中铬用原子吸收分光光度计测定。

2. $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原能力测定: 称取土样 5 克,置于 50 毫升具塞玻璃管中,按每克土加入 100 微克 $\text{Cr}(\text{VI})$,保持田间持水量,置于保温箱中(30—33°C)培育两周。取出,加入 0.1 M KH_2PO_4 溶液(土:液=1:5),振荡半小时,过滤,比色法测定铬。

二、结果与讨论

(一) 影响 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附的因素

1. 土壤类型 土壤胶体有巨大的比表面和电荷,能强烈地吸附金属离子。研究表

明(图 1、图 2), 不论何种土壤吸附 Cr(III) 的能力均大于吸附 Cr(VI) 的能力, 而且不同类型土壤对铬的吸附能力也各不一样。土壤对 Cr(III) 的吸附量序为: 壤土 > 黑土 > 黄泥土 > 红壤; 对 Cr(VI) 的吸附量序则相反, 即红壤 > 黑土 > 壤土。这种差异的原因, 主要是与土壤中无机胶体组成有关。因为黑土和壤土中的粘粒矿物组成以蒙脱石和伊利石为主, 负电性强, 对 Cr(III) 的吸附力较强, 而红壤的矿物组成以高岭石为主, 负电性弱, 并含有大量带正电荷的铁、铝氧化物凝胶, 所以对六价阴离子铬的吸附能力较强。

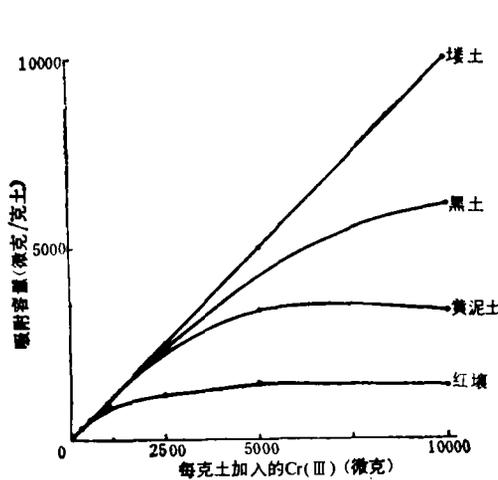


图 1 土壤对 Cr(III) 的吸附容量

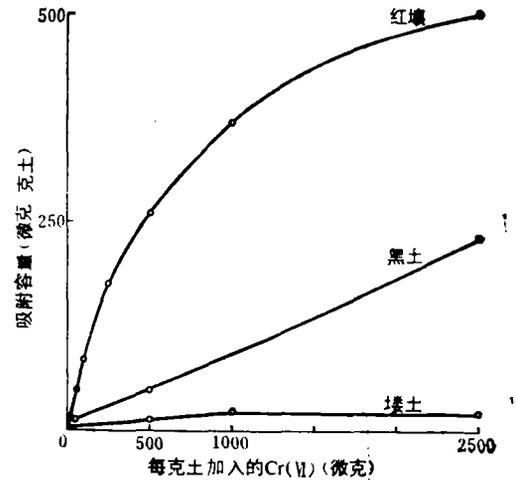


图 2 土壤对 Cr(VI) 的吸附容量

表 1 粘粒矿物对 Cr(III) 和 Cr(VI) 的吸附量

矿物名称	样重 (克)	Cr(III)		Cr(VI)	
		加入量(微克)	吸附量(微克)	加入量(微克)	吸附量(微克)
高岭石	0.2	500	190	200	26
伊利石	0.2	500	323	200	15
蒙脱石	0.2	500	495.7	200	8

表 2 土壤中有机碳含量对 Cr(III) 的吸附力

土壤名称	采样地点	处理	有机碳 (%)	吸附率 (%)
红壤	江西进贤	去有机质	0.094	50.8
		未去有机质	0.248	51.8
黑土	黑龙江	去有机质	0.124	59.5
		未去有机质	4.621	98.5
黄泥土 (水稻土)	江苏吴县	去有机质	0.345	74.5
		未去有机质	2.172	96.9
淀浆白土 (水稻土)	浙江长兴	去有机质	0.287	50
		未去有机质	1.959	73.5

2. 粘粒矿物类型 不同类型粘粒矿物对 Cr(III) 和 Cr(VI) 的吸附力各不相同, 从表 1 可看出, 高岭石、伊利石、蒙脱石三种粘粒矿物对 Cr(III) 的吸附均比对 Cr(VI) 强, 并且不同类型的粘粒矿物对 Cr(III) 或 Cr(VI) 的吸附量也有明显差异, 三种粘粒矿物对 Cr(III) 的吸附量序为: 蒙脱石>伊利石>高岭石; 对 Cr(VI) 的吸附量序为: 高岭石>伊利石>蒙脱石。这与粘粒矿物本身所带的电荷性质有关, 如带负电荷的粘粒矿物吸附阳离子较强, 带正电荷的粘粒矿物吸附阴离子较强。

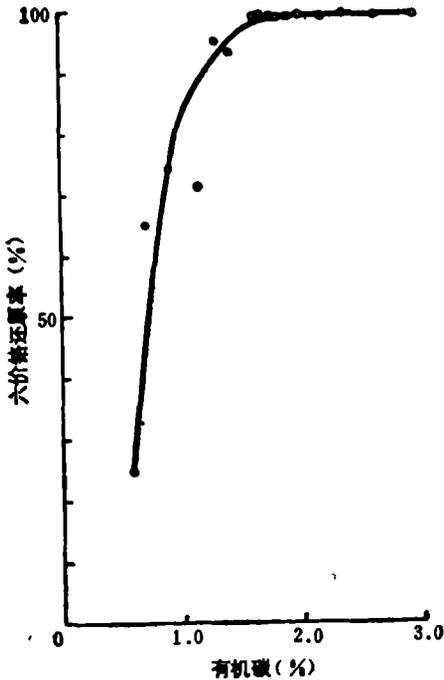


图 3 有机碳对六价铬还原的影响

土壤施加牛粪可使 Cr(VI) 迅速还原成 Cr(III)^[4]。我们用 16 个有机碳含量不同的水稻土测定其对 Cr(VI) 的还原能力(图 3)。证明土壤对 Cr(VI) 的还原能力随土壤有机碳含量的增加而增强, 当土壤有机碳量达 1.60% 时, 每克土加入的 100 微克量的六价铬几乎全部被还原。此外, 我们采用不同粒级的红壤, 按每克土加入 133 微克量的 Cr(VI)。结果表明对 Cr(VI) 的还原力随土壤颗粒的增大而降低, 例如 <5 μ 、5—20 μ 、>20 μ 的红壤颗粒还原 Cr(VI) 的能力分别为 89.6%、77.2%、59.4%, 这是由于土壤颗粒越细, 有机质含量越多, 从另一方面证实了有机物对 Cr(VI) 的还原能力。

三、小 结

1. 不同类型土壤吸附 Cr(III) 量的顺序为: 壤土>黑土>黄泥土>红壤; 吸附 Cr(VI) 量序相反为: 红壤>黑土>壤土

2. 不同粘粒矿物吸附 Cr(III) 的顺序为: 蒙脱石>伊利石>高岭石; 吸附 Cr(VI)

3. 有机质 腐殖质带有大量的负电荷, 是由于腐殖质的羟基和酚羟基的 H 解离所引起。红壤性水稻土每增加有机质 1% 可使 100 克土壤增加负电荷 0.6 毫当量, 长江中下游土壤可增加 1—2 毫当量^[2]。试验结果表明(表 2), 有机质含量高的黑土、黄泥土、淀浆白土用 H₂O₂ 去除有机质后吸附 Cr(III) 的能力明显降低, 而有机质含量低的红壤去除有机质前后吸附 Cr(III) 差异不明显。可能是红壤在低有机质情况下, 土壤无机胶体对 Cr(III) 的吸附起主导作用。

4. 土壤颗粒大小 土壤颗粒越细, 吸附 Cr(VI) 的能力越强, 例如, 当红壤颗粒 <5 μ 时吸附率为 42%, 5—20 μ 时为 19%。又如黄棕壤颗粒 <5 μ 时吸附率为 54.5%, 5—20 μ 时为 27%。因为土壤颗粒越细, 比表面积越大, 吸附 Cr(VI) 能力越强。

(二) 有机质对土壤中六价铬的还原能力

顺序为: 高岭石>伊利石>蒙脱石。

3. 红壤、黑土、黄泥土、淀浆白土去除有机质后, 吸附 Cr(III) 的能力降低。

4. 土壤颗粒越细, 吸附 Cr(VI) 和还原 Cr(VI) 的能力越强。

5. 土壤对 Cr(VI) 的还原能力随土壤有机质含量增加而增强, 当土壤有机质达 1.60% 时, 可将加入的 100 微克/克土 Cr(VI) 全部还原。

参 考 文 献

- [1] 夏世钧, 1979: 铬的环境毒理学。环境科学情报资料, 8—9 期, 101—115 页。
- [2] 于天仁等, 1976: 土壤的电化学性质及其研究法。233—237 页, 科学出版社。
- [3] Bartlett, R. J. and Kimble, J. M., 1976: Behavior of chromium in soils. I. Trivalent forms, *J. Environ Qual.*, 5: 379—383.
- [4] Bartlett, R. J. and Kimble, J. M., 1976: Behavior of Chromium in soils. II. Hexavalent forms. *J. Environ Qual.*, 5: 383—386.
- [5] Bolt, G. H. and Bruggenwert, M. G. M., 1976: Soil Chemistry. A. Basic elements, 224—225.