

有机修饰 土对 CrO_4^{2-} 吸附特征的初步研究*孟昭福¹ 张一平² 龚 宁¹

(1 西北农林科技大学生命科学院, 陕西杨凌 712100)

(2 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100)

摘 要 以 CTMAB(十六烷基三甲基溴化铵)单一修饰和 CTMAB+ SDS(十二烷基磺酸钠)混合修饰土耕层、粘化层土样,从修饰比例、土层、温度角度探讨了有机修饰 土对 CrO_4^{2-} 的平衡吸附特征。结果表明,各供试土样中 CrO_4^{2-} 平衡吸附量均随 CrO_4^{2-} 平衡浓度增高而增大,有机修饰土对 CrO_4^{2-} 的吸附等温线呈现 L 型等温线形式,原土土样的吸附等温线基本上类似于 S 型吸附等温线形式,两层次各土样对 CrO_4^{2-} 的吸附量呈现 100CB> 120CS> 50CB> CK 的顺序(100, 120, 50 分别表示修饰比例为 100, 100+ 20, 50; CB 为 CTMAB 修饰; CS 为 CTMAB+ SDS 修饰; CK 为未修饰原土);随着平衡浓度的增大,耕层原土对 CrO_4^{2-} 的吸附能力增加较快而粘化层原土增加较慢, 土粘化层修饰土样对 CrO_4^{2-} 的平衡吸附量均高于 土耕层土样,但修饰比例增高导致两层次土样对 CrO_4^{2-} 吸附亲和力的差异减小;未修饰原土对 CrO_4^{2-} 吸附呈现增温效应,粘化层 CK 土样增温效应高于耕层 CK 土样,表明增温促进粘粒矿物对 CrO_4^{2-} 的专性吸附。随平衡浓度的增大,修饰土样 CrO_4^{2-} 吸附温度效应比值均变化不大,耕层各修饰土样对 CrO_4^{2-} 吸附呈现增温负效应,而粘化层修饰土样对 CrO_4^{2-} 吸附的温度效应则与修饰剂和修饰比例有关。

关键词 有机修饰; CrO_4^{2-} ; 吸附特征; 土; 耕层; 粘化层

中图分类号 S153

文献标识码 A

为了提高天然土壤或粘土矿物吸附固定水中有机污染物的能力,Boyd 等^[1]提出以阳离子型表面活性剂改性天然土壤或粘土矿物,制成有机修饰土(Organosoil)或有机修饰粘土矿物(Organoclay),利用表面活性剂长碳链所具有的疏水性以达到增强吸附的目的,该设想为许多学者的研究成果所证实^[2~10]。还有学者进行了两种表面活性剂混合修饰粘土矿物以提高对有机污染物吸附能力的实验^[11, 12]。

阳离子型有机修饰剂对土壤或粘土矿物修饰的着重点在于提高对有机污染物的吸附能力,由于其改变了天然土壤或粘土矿物的表面特性,使之由亲水性表面转变为疏水性表面,因此土壤表面的修饰对于土壤吸附亲水性重金属污染物的特性必然也会产生重要影响。

由于污水和污泥的土地施用的增加,土壤中重金属铬的量呈现增加趋势^[13, 14],铬离子在土壤中具有多种价态,其中 Cr(VI) 是具有较大环境危害的污

染物。 Cr(VI) 一般是以含氧酸阴离子 CrO_4^{2-} 的形式存在,天然的恒电荷土壤和粘土矿物对于 Cr(VI) 的吸附能力较差, Cr(VI) 具有较大的活动性,因而具有较大的危害。土壤经阳离子型有机修饰剂修饰后,由于土壤表面性质的改变,必然影响到土壤对亲水性阴离子型重金属 Cr(VI) 吸附特征的变化,因此研究有机修饰土对 Cr(VI) 的吸附作用,有助于在有机物和 Cr(VI) 复合污染条件下,更好地探讨应用有机修饰土防治有机污染物和 Cr(VI) 的有效途径,同时,对于描述 Cr(VI) 在土壤环境中的土壤化学行为,预测其归宿及危害性也具有重要的意义。

有机修饰粘土矿物对 CrO_4^{2-} 的吸附已有研究报告,Haggerty 等^[15]的研究表明,过量的 HDTMA(十六烷基三甲基铵)改性蛭石可以除去铬酸根和硒酸根离子, Li 等^[16, 17]研究表明,高岭石、蒙脱石、蛭石类粘土矿物以 HDTMA 修饰至其 CEC 的 2~ 2.5 倍,可以产生对硝酸盐、砷酸盐和铬酸盐等含氧酸阴离子的吸附,他们认为有机修饰粘土矿物对阴离子的吸

* 国家自然科学基金项目(40301021)资助

作者简介: 孟昭福(1968~),男,博士,副教授,主要从事土壤环境化学方面的研究。E-mail: zmeng1996@263.net

收稿日期: 2004- 11- 03; 收到修改稿日期: 2005- 03- 15

附是由于超过粘土矿物 CEC 的 HDTMA 以疏水键被吸附在有机修饰粘粒矿物表面, 使表面带有正电荷, 因此过量的 HDTMA 修饰的有机粘土矿物表面可以通过静电作用吸附溶液中的阴离子, 该吸附过程同时表现出阴离子交换吸附的特点, 这一点也为其他学者^[18, 19]的实验所证实。有学者研究了 pH^[20]、补偿离子^[21]对有机修饰粘土矿物对 CrO_4^{2-} 吸附的影响, Krishna 等^[19]从热力学角度对 HDTMA 修饰蒙脱石对 CrO_4^{2-} 的吸附进行了研究。

虽然前人研究的结果对阳离子型有机修饰剂修饰的粘土矿物对于 CrO_4^{2-} 的吸附及机理做了较多的研究和论述, 但是对于有机修饰土壤中 CrO_4^{2-} 的吸附特性的研究目前还很少见到报道。本工作初步研

究有机修饰 土对 CrO_4^{2-} 的吸附特征, 为土壤环境中含氧酸型重金属阴离子的环境化学行为的描述提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土样为黄土母质的 土, 采自西北农林科技大学西农校区北校外 200 m 处农田, 其中耕层土样(Tillage layer of Lou soil, TLIS) 采样深度为 0~ 10 cm, 粘化层土样(Clay layer of Lou soil, CLIS) 采样深度为 1.1~ 1.3 m。两种土样均风干, 过 1 mm 尼龙筛, 备用。供试土样基本理化性质见表 1。

表 1 供试土样基本理化性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of the soils used

土壤 Soils	pH	粘粒 Clay(< 0.01 mm) (g kg ⁻¹)	OM (g kg ⁻¹)	CEC (mmol kg ⁻¹)	CaCO ₃ (g kg ⁻¹)	游离氧化铁 Free Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)
土耕层 TLIS	8.66	452.2	11.2	206.0	75.5	3.45
土粘化层 CLIS	8.24	530.4	8.8	280.9	3.2	4.48

供试修饰剂, 阳离子型采用十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethylammonium Bromide, CTMAB, AR); 阴离子型采用十二烷基磺酸钠(Sodium Dodecylsulfonate, SDS, AR)。

土壤表面修饰采用湿法。称取一定质量土样, 按其 CEC 以一定比例(设 50%、100%)称取 CTMAB, 加入去离子水中, 加热至 60℃, 搅拌使其溶解。在搅拌下, 加入供试土样, 水浴保持温度反应 3 h, 真空抽滤, 以去离子水(土水比= 1:2)洗涤 5 遍, 60℃烘干, 过 1 mm 尼龙筛, 备用。CTMAB、SDS 混合型修饰土样的制备采用先加入 CTMAB 反应 3 h, 再加入 SDS 反应 3 h 的制备方法。

阴离子型重金属污染物采用 CrO_4^{2-} 溶液, 以 K_2CrO_4 (AR) 配制。

1.2 实验设计

以 土耕层、粘化层土壤为供试土样, 按土样 CEC 各以 50% 比例 CTMAB、100% 比例 CTMAB、100% 比例 CTMAB+ 20% 比例 SDS 进行修饰, 以未修饰原土为对照。

为叙述简便起见, 土耕层原土、CTMAB 50% 修饰土样、CTMAB 100% 修饰土样、CTMAB 100% + SDS 20% 修饰土样分别以 GCK、50GCB、100GCB、120GCS 表示; 土粘化层原土、CTMAB 50% 修饰土

样、CTMAB 100% 修饰土样、CTMAB 100% + SDS 20% 修饰土样分别以 NCK、50NCB、100NCB、120NCS 表示。

CrO_4^{2-} (以 Cr^{6+} 计) 设 1、5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 浓度。实验温度设 20、40℃两个温度, 每个处理设 4 个重复。

1.3 实验方法

各称取 2 g 土样于 7 只 50 ml 具塞塑料离心管中, 以移液管分别加入 20 ml 上述不同浓度梯度的 CrO_4^{2-} 溶液, 以水浴控制温度, 恒温振荡 24 h, 2 500 r min^{-1} 离心分离, 取上清液测定平衡液中 CrO_4^{2-} 浓度, 同时测定 pH 值。土样吸附的 CrO_4^{2-} 的量以差减法计算。

CrO_4^{2-} 采用 SP-2100 型 UV-VIS 分光光度计, 以二苯碳酰二肼法测定, 试剂空白校正背景吸收。以上测定均以插入标准法进行分析质量控制。

1.4 数据处理

在图 1~ 图 4 中, 分别查出 CrO_4^{2-} 平衡浓度为 0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.80、1.00、1.20、1.40、1.50、1.60、1.80、2.00 mmol L^{-1} 的 CK、50CB、100CB、120CS 土样的平衡吸附量, 由于粘化层修饰土样吸附量较高, 故此粘化层土样的共有平衡浓度范围较窄(0.10~ 1.40 mmol L^{-1}), 相应的耕层修饰

土样吸附量较低, 共有平衡浓度范围较宽(0.10~2.00 mmol L⁻¹)。

在同一温度下和相同的修饰比例下, 在共有的平衡浓度范围内, 定义相同平衡浓度下的土层 CrO₄²⁻ 吸附比= 粘化层 CrO₄²⁻ 平衡吸附量/ 耕层 CrO₄²⁻ 平衡吸附量。

对于同一土样, 在共有的平衡浓度范围内, 定义相同平衡浓度下的 CrO₄²⁻ 吸附温度效应比= 40℃ CrO₄²⁻ 平衡吸附量 / 20℃ CrO₄²⁻ 平衡吸附量。

2 结果与讨论

2.1 土壤修饰对 CrO₄²⁻ 吸附的影响

CrO₄²⁻ 在供试土样中的吸附等温线见图 1~ 图 4。由图可见, 在两种温度下, 各供试土样随 CrO₄²⁻ 平衡浓度增高, CrO₄²⁻ 平衡吸附量均呈增大趋势, 其中有机修饰土对 CrO₄²⁻ 的吸附等温线均呈现 L 型等温线形式, 但原土的吸附等温线形状基本上类似于 S 型吸附等温线形式。原土为恒电荷土壤, 具净负电荷, 对 CrO₄²⁻ 阴离子亲和力很小, 其对 CrO₄²⁻ 的微弱吸附可能主要是通过与粘土矿物的羟基或水合基配位体的专性吸附和以 Ca²⁺ 为桥形成的共吸附(土样-Ca²⁺-CrO₄²⁻) 所致^[22], 因此供试的两种原土土样在低平衡浓度下对 CrO₄²⁻ 的吸附量很小, 其起始等温线的斜率呈现随平衡浓度的增加而增加的趋势, 但随平衡浓度的增大, 专性吸附和共吸附作用增强, CrO₄²⁻ 吸附量随之增大; 对于修饰土而言, L 型等温线则表明土壤固相对 CrO₄²⁻ 相对亲和力较强, 其起始等温线的斜率不随平衡浓度的增加而增大。可见土壤修饰后对 CrO₄²⁻ 的吸附产生了机理性的变化。

图 1~ 图 4 表明, 在两个温度下, 土耕层和粘化层两层次各土样对 CrO₄²⁻ 的吸附量基本上呈现 100CB> 120CS> 50CB> CK 的顺序, 土壤经修饰后对于 CrO₄²⁻ 的吸附能力显著增高, 而且随修饰比例的增大而增高。以 20℃ 时 CrO₄²⁻ 平衡浓度 1.0 mmol L⁻¹ 为例, 土壤耕层未修饰土样(GCK) 对 CrO₄²⁻ 的平衡吸附量为 0.40 mmol kg⁻¹, 相应 50GCB、100GCB、120GCS 土样对 CrO₄²⁻ 的平衡吸附量分别增加到 1.98、15.10、7.30 mmol kg⁻¹, 分别为 GCK 土样吸附量的 4.95 倍、37.75 倍、18.25 倍, 较为显著。在共有的平衡浓度范围内, 除 50GCB 土样在 40℃ 高平衡浓度区平衡吸附量略低于 GCK 土样外, 两个温度

下, 两层次各修饰土样对 CrO₄²⁻ 的平衡吸附量均大于相应的 CK 土样, 耕层修饰土样对 CrO₄²⁻ 平衡吸附量的增加值在整个实验平衡浓度范围内最高可达耕层 CK 土样的 357 倍, 粘化层最高可达粘化层 CK 土样 210 倍。120GCS(NCS) 土样对 CrO₄²⁻ 的平衡吸附量低于 100GCB(NCB) 土样, 可能与 SDS 所带负电荷有关。

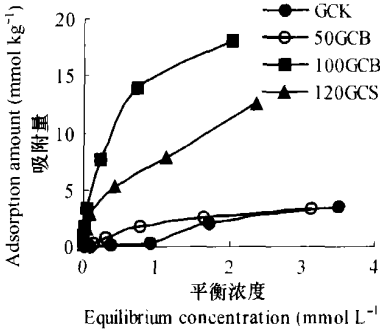


图 1 20℃ 耕层供试土样中 CrO₄²⁻ 吸附等温线
Fig 1 Adsorption isotherms of CrO₄²⁻ at 20℃ on TLIS with organic modifier

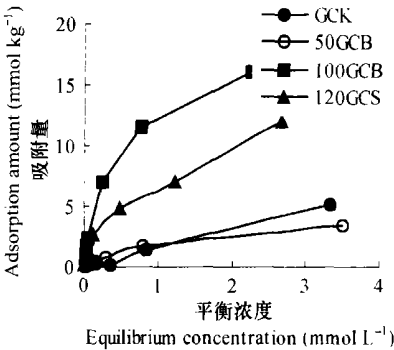


图 2 40℃ 耕层供试土样中 CrO₄²⁻ 吸附等温线
Fig 2 Adsorption isotherms of CrO₄²⁻ at 40℃ on TLIS with organic modifier

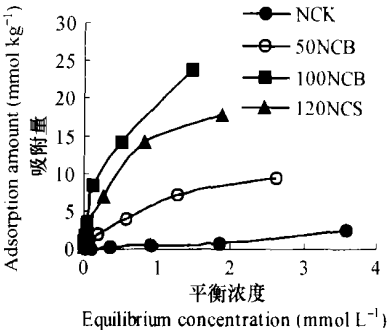


图 3 20℃ 粘化层供试土样中 CrO₄²⁻ 吸附等温线
Fig 3 Adsorption isotherms of CrO₄²⁻ at 20℃ on CLS with organic modifier

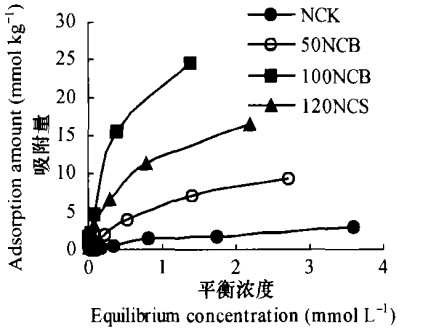


图 4 40℃粘化层供试土样中 CrO_4^{2-} 吸附等温线
Fig 4 Adsorption isotherms of CrO_4^{2-} at 40°C on CLS with organic modifier

2.2 不同土壤层次供试土样对 CrO_4^{2-} 吸附的影响
由图 1~ 图 4 计算出在相同的 CrO_4^{2-} 平衡浓度下土层 CrO_4^{2-} 吸附比, 结果见图 5~ 图 6。

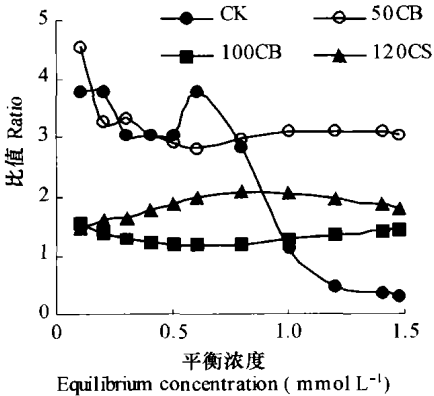


图 5 20℃时, 粘化层与耕层 CrO_4^{2-} 平衡吸附量的比值
Fig. 5 The ratio of EAA on CLS to that on TLIS at 20°C

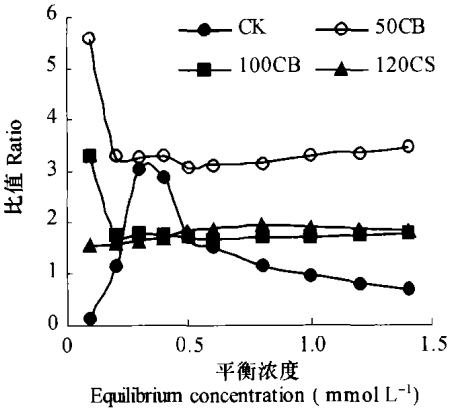


图 6 40℃时, 粘化层与耕层 CrO_4^{2-} 平衡吸附量的比值
Fig. 6 The ratio of EAA on CLS to that on TLIS at 40°C

结果显示: 对于原土而言, 40℃ CrO_4^{2-} 的平衡浓度小于 0.30 mmol L^{-1} 时, 土层 CrO_4^{2-} 吸附比值小于

1, 并具有随 CrO_4^{2-} 的平衡浓度增加而增加的趋势。此外在两个温度下, 随 CrO_4^{2-} 的平衡浓度升高, 土层 CrO_4^{2-} 吸附比值均呈现下降趋势, 在小于 1 mmol L^{-1} 低平衡浓度区, 比值大于 1; 而在高于 1 mmol L^{-1} 较高平衡浓度区, 比值小于 1; 说明随着平衡浓度的增大, 耕层与粘化层对 CrO_4^{2-} 的吸附能力增加的程度不同。显然耕层增加较快而粘化层增加较慢, 因此导致二者比值的下降, 最终在高浓度区, 耕层的平衡吸附量超过粘化层。在低平衡浓度下, 粘化层土样 CrO_4^{2-} 吸附量较大, 这是由于 Cr(VI) 的吸附与土壤中游离氧化铁含量密切相关, 游离氧化铁含量越高, Cr(VI) 的吸附量越大^[22]。表 1 显示供试粘化层土样游离氧化铁含量相对较高, 因此在低平衡浓度下, 土层 CrO_4^{2-} 吸附比大于 1; 在较高的平衡浓度(平衡浓度 > 1 mmol L^{-1}) 时, 一是由于粘化层土样已吸附了较多的 CrO_4^{2-} , 对 CrO_4^{2-} 的吸附能力已趋于减弱, 二是耕层土样中含 Ca^{2+} 较多, 在较高平衡浓度下, Ca^{2+} 桥导致的 CrO_4^{2-} 共吸附作用增强, 从而导致耕层土样对 CrO_4^{2-} 吸附量增大, 并出现土层 CrO_4^{2-} 吸附比小于 1 的现象。

在相同的温度、相同的修饰比例下, 土粘化层修饰土样对 CrO_4^{2-} 的平衡吸附量均高于耕层土样, 因而粘化层与耕层修饰土样 CrO_4^{2-} 的平衡吸附量比值均大于 1, 50% 比例和 100% 比例修饰土样的土层 CrO_4^{2-} 吸附比值在两个温度下基本上呈现相同的变化规律, 即在低平衡浓度区下降, 而后随 CrO_4^{2-} 的平衡浓度的上升比值趋近于不变。在较高的平衡浓度区(0.2~ 1.5 mmol L^{-1}), 50CB 修饰土样土层 CrO_4^{2-} 吸附比值 20℃时在 2.90~ 3.33 之间, 40℃时在 3.07~ 3.44 之间, 100CB 修饰土样土层 CrO_4^{2-} 吸附比 20℃时在 1.29~ 1.42 之间, 40℃时在 1.68~ 1.79 之间, 表明粘化层修饰土样在较高的 CrO_4^{2-} 平衡浓度下, 50% 修饰比例时对 CrO_4^{2-} 平衡吸附量比相同修饰比例的耕层修饰土样要高 3 倍左右, 而 100% 修饰比例时与耕层修饰土样相近。显然在低修饰比例下, 修饰对增加粘化层土样对 CrO_4^{2-} 的吸附能力作用较大, 随修饰比例增高, 修饰耕层土样与粘化层土样对 CrO_4^{2-} 吸附亲和力的差异减小。该结果说明在高修饰比例下, 修饰粘化层和耕层土样表面对 CrO_4^{2-} 吸附性能的相似性增强。这些现象产生的原因是因为供试阳离子型修饰剂主要吸附在粘粒矿物的负电荷点上, 因此在减弱负电荷点对 CrO_4^{2-} 吸附的斥力和通过疏水键增加修饰土样表面正电荷吸附

点方面的作用较大,由于粘化层土样 CEC 较大,且修饰剂是按照土壤 CEC 的比例加入的,因此 50% 修饰比例对粘化层土样吸附 CrO_4^{2-} 的能力增加较大,而对耕层土样影响相对较小。在 100% 比例下,修饰对两土层土样吸附 CrO_4^{2-} 的影响均显著增大,使得两土层土样表面对 CrO_4^{2-} 吸附亲和力的差异相对减小,因此造成上述随修饰比例增大,土层 CrO_4^{2-} 吸附比明显减小的结果。

对于 120CS 土样来说,在两个温度下,土层 CrO_4^{2-} 吸附比值基本上呈现中间高两边低的变化趋势,但总体变化不大,20℃时在 1.7~ 2.09,40℃在 1.64~ 1.92 之间变化,120CS 土样土层 CrO_4^{2-} 吸附比值略高于 100CB 而低于 50CB 土样,这与阴离子修饰剂 SDS 通过疏水键形式增加两土层 120CS 修饰土样表面负电荷,增大对 CrO_4^{2-} 吸附的斥力有关。

2.3 温度对供试土样吸附 CrO_4^{2-} 的影响

由图 1~ 图 4 计算出在相同的 CrO_4^{2-} 平衡浓度下 CrO_4^{2-} 吸附温度效应比,以 CrO_4^{2-} 吸附温度效应比考察其温度效应,结果见图 7~ 图 8。

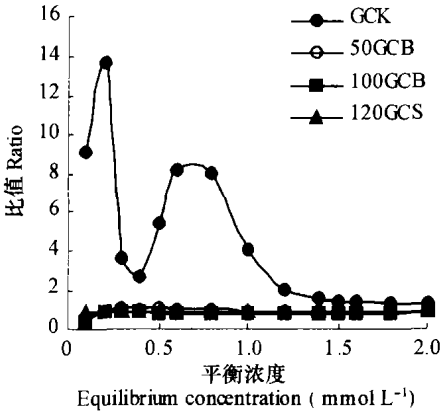


图 7 耕层土样 40℃与 20℃ CrO_4^{2-} 平衡吸附量之比

Fig. 7 The ratio of EAA at 40°C to that at 20°C on TLLS

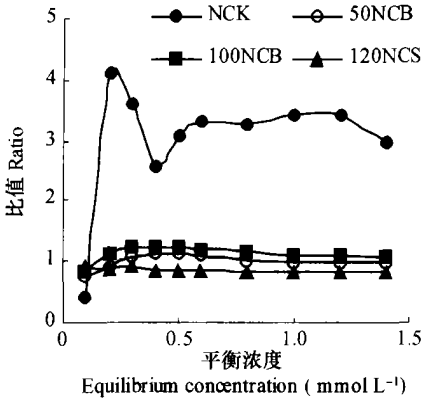


图 8 粘化层土样 40℃与 20℃ CrO_4^{2-} 平衡吸附量之比

Fig. 8 The ratio of EAA at 40°C to that at 20°C on CLLS

图 7~ 图 8 显示,未修饰原土(CK 土样)的 CrO_4^{2-} 吸附温度效应比值随 CrO_4^{2-} 平衡浓度增加,在低平衡浓度区两层次土样均波动较大,但在较高的平衡浓度区, CrO_4^{2-} 吸附温度效应比均趋于稳定,显然这与 CK 土样对 CrO_4^{2-} 吸附等温线不太规则,类似 S 型曲线有关。耕层、粘化层 CK 土样,从 20℃ 增温到 40℃,除粘化层土样 0.10 mmol L⁻¹ 平衡浓度略有例外, CrO_4^{2-} 吸附量均明显增加,呈现增温效应,显示 CrO_4^{2-} 的吸附属吸热反应,证实供试土样对 CrO_4^{2-} 吸附属化学吸附。耕层 CK 土样温度由 20℃ 升高到 40℃,在较高平衡浓度区, CrO_4^{2-} 平衡吸附量增加约 0.3 倍左右,而粘化层 CK 土样在较高平衡浓度区, CrO_4^{2-} 平衡吸附量增加约 2 倍左右,增温效应高于耕层 CK 土样,显示粘化层土样对 CrO_4^{2-} 的化学吸附作用比耕层土样更强,表明增温在促进粘粒矿物对 CrO_4^{2-} 的专性吸附过程中起重要作用。

此外图 7~ 图 8 显示,土样经修饰后, CrO_4^{2-} 吸附的温度效应出现一些新的特征。其一是与未修饰原土(CK 土样)比较, CrO_4^{2-} 吸附温度效应比值明显降低,比值近于 1,呈现微弱的温度效应现象,其中耕层各修饰土样,总体上随温度升高,平衡吸附量下降,温度效应比值小于 1,呈现增温负效应现象,而粘化层修饰土样, CrO_4^{2-} 吸附的温度效应与修饰剂种类和修饰比例有关,对于 100NCB 土样,在实验平衡浓度范围内,基本上随温度升高,平衡吸附量略有增大,呈现微弱的 CrO_4^{2-} 吸附的增温效应;50NCB 土样,在较低和较高的平衡浓度区,平衡吸附量均随温度升高而略有下降,在中等平衡浓度区,平衡吸附量呈现增温效应,但从 CrO_4^{2-} 吸附的温度效应的比值上看,该土样在实验浓度范围内均十分接近于 1,说明温度效应也比较微弱。120NCS 土样则呈现 CrO_4^{2-} 吸附增温负效应现象;其二是不同修饰剂和不同修饰比例修饰土样其 CrO_4^{2-} 吸附温度效应比值较相近,且随平衡浓度的变化而变异较小。从以上两个特征均表明供试修饰土样对 CrO_4^{2-} 吸附时,其对增温不敏感,呈现“感温钝化”现象。

修饰剂导致修饰土样对 CrO_4^{2-} 吸附的“感温钝化”现象的原因,主要可以归因于修饰剂对土样表面的覆盖作用。修饰剂对土样表面的覆盖作用,一方面可以抑制 CrO_4^{2-} 与土样表面的化学吸附作用,减弱吸热反应,另一方面修饰剂形成的有机相通过疏水键形式可带正电荷,增强了修饰土样的正电性,可导致对 CrO_4^{2-} 物理吸附作用(放热反应)增强,两种

反向热效应的综合作用的结果, 必然导致供试修饰土样对 CrO_4^{2-} 的吸附呈现“感温钝化”现象的特征。耕层修饰土样粘粒含量较低, 通过专性吸附等作用对 CrO_4^{2-} 的化学吸附较弱, 也即吸热反应相对较弱, 而修饰剂导致的 CrO_4^{2-} 的物理吸附放热反应显著增强, 因而呈现 CrO_4^{2-} 吸附的增温负效应现象; 粘化层修饰土样粘粒含量较高, CrO_4^{2-} 吸附的吸热反应较强, 虽然该土样 CEC 较高, 所用修饰剂较多, 对土样的覆盖作用较强, 但由于土壤粘粒外表面的表面修饰剂 CTMAB 能够由粘粒的外表面向粘粒内部交换点位上转移^[23], 表面不会出现过强的正电性, 同时, 粘化层粘粒矿物表面上仍保持一定粘粒— CrO_4^{2-} 相互作用的空间, 因此两种反向的温度效应的结果导致了粘化层修饰土样对 CrO_4^{2-} 的吸附呈现微弱的增温效应特征。对于 120CS 土样, CrO_4^{2-} 的吸附温度效应所出现的特征显然与所添加的阴离子修饰剂的作用有关。

参考文献

- [1] Boyd S A, Lee J F, Mortland M M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature*, 1988, 33: 345~ 347
- [2] 王晓蓉, 吴顺年, 李万山, 等. 有机粘土矿物对污染环境修复的研究进展. *环境化学*, 1997, 16(1): 1~ 13. Wang X R, Wu S N, Li W S, *et al.* Contaminated environment remediation with organoclay minerals (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 1997, 16(1): 1~ 13
- [3] Redding A Z, Burns S E. Organoclay sorption of benzene as a function of total organic carbon content. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 250(1): 261~ 264
- [4] Wibulswas R, White D A, Rautiu R. Adsorption of phenolic compounds from water by surfactant-modified pillared clays. *Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B*, 1999, 77(2): 88~ 92
- [5] 高斌, 王晓蓉, 章敏, 等. 改性土壤对模拟含油废水中油的吸附. *环境科学*, 2000, 21(3): 89~ 92. Gao B, Wang X R, Zhang M, *et al.* Sorption of oil in simulated oil polluted water on modified soils (In Chinese). *Environmental Science*, 2000, 21(3): 89~ 92
- [6] 陈宝梁, 朱利中, 林斌, 等. 阳离子表面活性剂增强固定土壤中的苯酚和对硝基苯酚. *土壤学报*, 2004, 41(1): 148~ 151. Chen B L, Zhu L Z, Lin B, *et al.* Enhancement of cationic surfactant on immobilizing *p*-Nitrophenol and phenol in soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(1): 148~ 151
- [7] Wu P X, Guo J G, Zhang H F, *et al.* Adsorption of environmental pollutants on pillared montmorillonite. *Pedosphere*, 2001, 11(2): 159~ 166
- [8] Lee J F, Crum J R, Boyd S A. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organocations. *Environmental Science and Technology*, 1989, 23: 1 365~ 1 372
- [9] Koh S M, Dixon J B. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Applied Clay Science*, 2001, 18: 111~ 122
- [10] 梁重山, 党志, 刘丛强, 等. 菲在土壤/沉积物上的吸附—解吸过程及滞后现象的研究. *土壤学报*, 2004, 41(3): 329~ 335. Liang C S, Dang Z, Liu C Q, *et al.* Studies on sorption-desorption equilibria and hysteresis of phenanthrene by soil and sediment (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3): 329~ 335
- [11] 朱利中, 苏玉红, 沈学优, 等. 阴阳离子有机膨润土协同吸附作用及其机理研究. *中国环境科学*, 2001, 21(5): 408~ 411. Zhu L Z, Su Y H, Shen X Y, *et al.* Studies on the synergic sorption and its mechanism of anion-cation organobentonites (In Chinese). *China Environmental Science*, 2001, 21(5): 408~ 411
- [12] 朱利中, 冯少良. 混合表面活性剂对多环芳烃的增溶作用及机理. *环境科学学报*, 2002, 22(6): 774~ 778. Zhu L Z, Feng S L. Water solubility enhancement of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed surfactant solutions (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(6): 774~ 778
- [13] 张乃明, 陈建军, 常晓冰. 污灌区土壤重金属累积影响因素研究. *土壤*, 2002, 34(2): 90~ 93. Zhang N M, Chen J J, Chang X B. Studies on factors affecting accumulation of heavy metal in sewage irrigated soil (In Chinese). *Soils*, 2002, 34(2): 90~ 93
- [14] Chen N C, Kanazawa S. Chromium (VI) reduction in wheat rhizosphere. *Pedosphere*, 2000, 10(1): 31~ 36
- [15] Haggerty G M, Bowman R S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28: 452~ 458
- [16] Li Z H, Bowman R S. Sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clay minerals. *Environmental Engineering Science*, 1998, 15(3): 237~ 245
- [17] Li Z H, Bowman R S. Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite. *Water Research*, 2001, 35(16): 3 771~ 3 776
- [18] Sullivan E J, Hunter D B, Bowmans R S. Fourier transform Raman spectroscopy of sorbed HDfMA and the mechanism of chromate sorption to surfactant-modified clinoptilolite. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(13): 1 948~ 1 955
- [19] Krishna B S, Murty D S R, Jai Prakash B S. Thermodynamics of chromium (VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 229(1): 230~ 236
- [20] Krishna B S, Murty D S R, Jai Prakash B S. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied Clay Science*, 2001, 20: 65~ 71
- [21] Li Z H, Bowman R S. Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(8): 2 407~ 2 412
- [22] 李学恒. *土壤化学及实验指导*. 北京: 中国农业出版社, 1995. Li X H. *The Instruction Book of Soil Chemistry and Experiment* (In Chinese). Beijing: China Agriculture Press, 1995
- [23] Xu S H, Boyd S A. Cation exchange chemistry of hexadecyltrimethylammonium in a subsoil containing vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1994, 58: 1 382~ 1 391

CrO₄²⁻ ADSORPTION CHARACTERISTICS OF LOU SOILS MODIFIED WITH ORGANIC SUBSTANCES

Meng Zhaofu¹ Zhang Yiping² Gong Ning¹

(1 College of Life Science, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

(2 College of Natural Resource and Environment, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract From the angles of modification rate, soil layers, and temperature, CrO₄²⁻ adsorption characteristics were studied of the soil samples gathered from the tillage layer (TLLS) and clay layer of lou soil (CLLS) modified with cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) and cetyltrimethylammonium bromide + sodium dodecylsulphonate (CTMAB + SDS) mixture at various rates. The results show that CrO₄²⁻ equilibrium adsorption amounts (EAA) in the soil samples increased with the CrO₄²⁻ equilibrium concentration; the adsorption isotherms appeared in the shape of L in the modified soils and of S in the unmodified soil. In terms of adsorption of CrO₄²⁻ the soil samples from both layers were in the order of 100CB> 120CS> 50CB> CK. CrO₄²⁻ adsorption in unmodified TLLS increased faster than that in unmodified CLLS with the increase in CrO₄²⁻ equilibrium concentration. The EAA of CrO₄²⁻ in modified CLLS were higher than that in modified TLLS, however, the difference in soil affinity to CrO₄²⁻ between modified CLLS and modified TLLS decreased with the increase in modification rate. CrO₄²⁻ adsorption in unmodified soils increases with the temperature, and the effect was stronger on unmodified CLLS than on unmodified TLLS, indicating increase in temperature promotes CrO₄²⁻ special adsorption on clay mineral. The CrO₄²⁻ adsorption rate from 20 °C to 40 °C on modified soils did not vary much with the increase in CrO₄²⁻ equilibrium concentration. With rise in temperature, CrO₄²⁻ adsorption on modified TLLS decreased while the CrO₄²⁻ adsorption on modified CLLS was related to both modifier and modification rate.

Key words Organic modification; CrO₄²⁻; Adsorption characteristics; Lou soil; Tillage layer; Clay layer