

粘粒和阳离子交换量对土壤中钍形态分布的影响*

郭鹏然^{1,2} 段太成¹ 刘欣丽^{1,2} 陈杭亭^{1**}

(1 中国科学院长春应用化学研究所国家电化学光谱研究分析中心, 长春, 130022; 2 中国科学院研究生院, 北京, 100039)

摘要 利用连续萃取程序和加入外源化合物进行培养的方法, 考察了土壤阳离子交换量(CEC)和土壤粘粒矿物含量的变化对土壤中钍形态分布的影响, 随着 CEC 的增加, 土壤中非残留态钍增加, 而稳定态钍降低. 随着土壤粘粒矿物含量的增加, 土壤中残留态钍的含量明显增加, 非残留态钍含量降低.

关键词 连续萃取, 土壤, 钍, 形态.

土壤的离子交换量(CEC)和粘粒含量与土壤吸附重金属密切相关^[1]. 中性盐可改变 CEC 和土壤溶液的离子强度, 影响金属离子在不同土壤组分上的吸附^[2,3], 特别是对金属离子以离子交换作用为主的吸附^[4]影响更大. 土壤粘粒矿物包括晶质层状硅酸盐矿物和非晶质的铁、锰、铝等氧化物, 以及组分不定的凝胶类硅酸盐^[5]. 土壤粘粒矿物表面带有电荷, 能与土壤中的各种粒子相互作用, 影响着土壤中的物理、化学、生物过程和性质. 同时土壤粘粒矿物表面具有配体官能团^[6], 它的络合反应影响土壤氧化物对金属的吸附^[7]. 本文以包头地区的土壤为例, 研究土壤 CEC 和粘粒含量对土壤中钍形态分布的影响.

1 材料和方法

1.1 土壤样品的培养

土壤样品采自包头市某稀土分离厂内废水排放管道旁(BTS2)的表层土. 每个采样点采集三个平行样, 将三个平行样混匀后装入经氮气吹扫的聚乙烯袋中. 土壤样品经自然风干后进行研磨, 过 100 目筛, 土壤的性质见表 1.

表 1 土壤样品的性质

Table 1 The physicochemical properties of soil samples

样品	pH (H ₂ O)	吸湿水/%	土壤有机质/g · kg ⁻¹	CEC/cmole · kg ⁻¹ 土	粘粒/%	
					<10 μm	<1 μm
BTS2	7.42	1.08	4.41	5.84	14.9	3.32

在底部开有许多小孔(直径 1mm)的柱状塑料容器中, 铺两层 300 目的尼龙布, 加入石英砂使砂柱高 5cm, 石英砂上面铺一层石英棉, 再铺一层 300 目尼龙布, 在最上面加入定量的土壤样品.

在一系列定量的 BTS2 土壤样品中, 加入不同量的 NaCl 溶液, 并混合均匀, 将 CEC 从初始的 5.84 cmole · kg⁻¹ 分别调节到 10.8 cmole · kg⁻¹, 23.1 cmole · kg⁻¹, 40.3 cmole · kg⁻¹, 67.0 cmole · kg⁻¹ 和 101 cmole · kg⁻¹. 室温下将土壤(30%湿度)蒸发至土壤样品的初始湿度(10%), 在空气中培养 1 个月, 最后风干、研磨和过 100 目筛, 在聚乙烯袋中保存备用.

在一系列定量的 BTS2 土壤样品中按 1:1:1 的比例加入 Na₂SiO₃ · 9H₂O, Fe₂O₃ 和 MnO₂, 以增加土壤粘粒的含量. 粘粒的增量分别为 0.3%, 6%, 12%, 24% 和 36%. 培养方法同上.

1.2 土壤样品中钍形态的连续提取

优化的 Martine-Aguirre 连续提取法^[8]适于包头土壤中钍形态的提取分离, 单一萃取中 1 mol · l⁻¹

2008 年 3 月 11 日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目 (NO. 20677057). ** 联系人, E-mail: htchen@ciac.jl.cn

NaAc (pH = 5.0) 的萃取量与连续萃取中离子交换态和碳酸盐结合态的总量相当, 且这两种形态都是元素的可利用态, 因此本工作中省略了 $MgCl_2$ 提取离子交换态. 称取改变 CEC 培养的土壤样品(6 个)和改变土壤粘粒培养的土壤样品(6 个)各 3 份, 置于 100 ml 离心管中, 每份 2.0 g, 分别按表 2 形态连续提取法进行提取分离, 以 $4000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 上清液收集于聚乙烯瓶中. ^{115}In 作内标, ICP-MS 法(X series 2, Thermo Fisher 公司)测定上清液中 ^{232}Th .

表 2 土壤中钍形态的连续提取程序

Table 2 The sequential extraction procedure for the fraction of thorium

形态	操作条件
F1 离子交换态	$1\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{ MgCl}_2$ (pH = 7.0), 土/液 = 1/10, 室温振荡 4 h
F2 碳酸盐结合态	$1\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{ NaAc}$ (pH = 5.0), 土/液 = 1/15, 室温振荡 5 h
F3 腐殖质和无定形氧化物吸附态	$0.1\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pH = 9.8), 土/液 = 1/10, 室温振荡 4 h
F4 无定形铁锰氢氧化物共沉淀态	Tamm's acid oxalate ($0.2\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 草酸铵和 $0.2\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 草酸), (pH = 2.1), 土/液 = 1/10, 室温振荡 6 h
F5 晶形铁锰氢氧化物结合态	Coffin's 试剂 ($0.175\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 柠檬酸钠和 $0.025\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 柠檬酸), (pH = 5.7), 土/液 = 1/10, 室温振荡 4 h
F6 残渣态	王水, HClO_4 , HF 消解

注: 土/液: 样品重 (g) / 提取液体积 (ml).

2 结果与讨论

2.1 土壤阳离子交换量的变化对钍形态分布的影响

由图 1 可见, 随着土壤阳离子交换量(CEC)的增加, 土壤中非残留态(包括 F1—F4^[9])钍的含量逐渐增加. 由于钍的 F3 和 F4 含量的变化不明显, 非残留态的增加主要来自于 F1 和 F2. 钍的稳定态或残留态(包括 F6 和 F5^[11])随着 CEC 的增加而逐渐降低. 钍形态分布的这些变化表明, 土壤的盐渍化会使土壤中钍的可利用性和潜在可利用性增加, 对生态环境的毒害程度也会增加. 包头地区属于半干旱区, 蒸发比较强烈, 因此, 在农田灌溉时应避免过量引水和排水不畅, 从而减少土壤的盐渍化.

加入中性盐培养的过程中, 在积盐的同时由于离子交换作用发生脱盐而释放出 Ca^{2+} , 这一方面使以类质同象形式加入的钙矿物晶格中的钍释放, 另一方面 Th 与 Ca 的离子半径相近, 在岩石矿物中 Ca 与 Th 是负相关关系, 释放的 Ca^{2+} 容易与 F5 中的钍发生同晶置换^[10], 这两方面都会使钍稳定态减少, 非残留态增加.

随着 CEC 的增加, 由于离子竞争作用会使钍的 F1 提取量增加. 土壤钠碱化会使土壤中粘粒与邻近的多价交换性阳离子形成静电桥, 把粘粒堆积成大颗粒^[5], 减少了粘粒比表面积, 从而减少了粘粒矿物对钍的结合和吸附位点, 使 F5 减少 F1 增加. 由于中性盐的加入, 使土壤溶液的离子强度增加, 平衡常数 $\lg k$ 降低, 使反应 $\{ \equiv \text{FeOH} + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons \equiv \text{FeOHTh}^{4+}, \lg k (I=0) = 28.9 \}$ ^[6] 向左移动, 从而使 F5 减少, 可利用态增加.

2.2 土壤粘粒含量变化对钍形态分布的影响

土壤粘粒是土壤显示表面活性的主要固相部分, 它的无机组成部分主要由层状硅酸盐和铁、锰、铝的氧化物组成, 它们影响着污染元素在土壤固相表面或溶液中的积聚、滞留、迁移和转化. 随着土壤粘粒的增加, 钍的残留态逐渐增加, 非残留态逐渐降低, 可利用性的 F1 和 F2 也明显降低, 同时 F3 和 F4 的量也有不同程度的减少, 结果见图 2. 土壤粘粒的增加使土壤中钍的可利用性和潜在危害降低, 使钍更多以稳定的形式存在.

氧化铁和氧化锰进入土壤后, 以凝胶态或胶膜状包被在硅酸盐和腐殖质上, 形成较大的比表面积, 它们的表面活性功能团多且带有负电荷, 通过络合作用和静电引力对土壤中可交换态和碳酸盐结合态钍产生吸附, 使 F1 和 F2 的量减少. 铁锰氧化物的化学活性高, 易随环境条件变化使氧化物在晶态和非晶态之间转化, 由分析结果, 吸附钍后的铁锰氧化物多向晶态转化, 使 F5 和残留态增加.

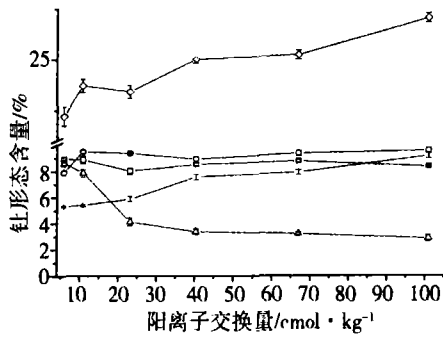


图1 CEC对土壤样品中钍形态分布的影响
—○—F1+F2 —□—F3 —△—F4 —◇—F5 —○—非残留态 (F1-F4)

Fig. 1 The effect of CEC on distribution of thorium fractions in soil samples

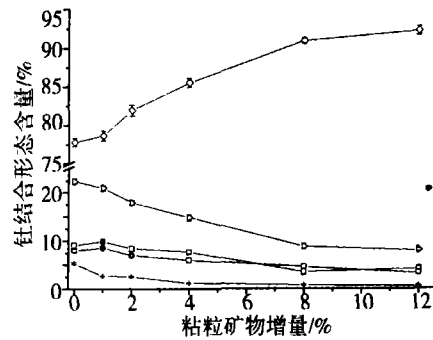


图2 粘粒含量对土壤样品中钍形态分布的影响
—○—F1+F2 —□—F3 —△—F4 —◇—非残留态 —○—残留态 (F5+F6)

Fig. 2 The effect of clay content on distribution of thorium fractions in soil samples

由于土壤粘粒的增加,更多的腐殖质被包裹,从而使被腐殖质吸附的钍难以被提取出来造成F3量偏低.另外,随粘粒量的增加,较多的土壤有机质会以配体交换方式吸附到粘粒表面^[11],使吸附钍的位点被占据而造成F3量的降低.土壤pH>7,在土壤溶液中钍会水解生成 $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$ ^[6],水解离子易与粘粒矿物中无定形铁锰氢氧化物的羟基生成表面络合物而被专性吸附.当水合硅酸钠加入时,认为部分无定形铁锰氢氧化物会附着在硅酸盐的八面体结构上,随着水合硅酸钠的老化和矿化,这部分无定形铁锰氢氧化物会逐渐转化为晶态,使F4量减少F5量增加.

水合硅酸钠加入土壤后,除存在 SiO_3^{2-} 外,在Si—OH表面由于Si的电负性较大,—OH能解离出 H^+ 而形成许多带负电荷的 SiO^- ,使带正电荷的 Th^{4+} 更多结合到硅酸盐晶格中最终以残渣态存在.同时钍也与—OH发生络合反应而被硅酸盐结合.

3 结论

(1) 土壤阳离子交换量(CEC)的增加能使土壤中非残留态钍含量逐渐增加,而稳定的残留态逐渐降低,非残留态的增加主要来自于F1和F2含量的增加.这表明土壤的盐渍化会使土壤中钍的可利用性和潜在可利用性增加,对生态环境的毒害程度也会增加.

(2) 土壤粘粒的增加使钍的残留态逐渐增加,而可利用性的F1和F2也明显降低,潜在可利用的F3和F4的量也有所减少,使钍更多以稳定的形式存在,降低了对环境危害影响.

致谢: 本试验的土壤样品采集是在包头稀土研究院理化检测中心的帮助下完成的,在此表示诚挚的谢意.

参 考 文 献

- [1] 陈世宝,朱永官,马义兵,添加羟基磷灰石对土壤铅吸附与解吸特性的影响[J].环境化学,2006,25(4):409—413
- [2] Hunter K A, Hawke D J, Choo L K, Equilibrium Adsorption of Thorium by Metal Oxides in Marine Electrolytes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 627—636
- [3] Chen C L, Wang X K, Influence of pH, Soil Humicfulvic Acid, Ionic Strength and Foreign Ions on Sorption of Thorium (IV) onto $[\text{Gamma}]\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22: 436—445
- [4] 李世红,李春江,于涛等, Ca^{2+} 和 Yb^{3+} 在方解石、高岭石、蒙脱石、绿泥石和海绿石上的吸附实验研究[J].核放射化学,2002,24(2):70—83
- [5] 李学垣,土壤化学[M].北京:高等教育出版社,2001,83—98
- [6] Murphy R J, Lenhard J J, Honayman B D, The Sorption of Thorium (IV) and Uranium (VI) to Hematite in the Presence of Natural Organic Matter [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1999, 157: 47—62
- [7] Geibert W, Usbeck R, Adsorption of Thorium and Protactinium onto Different Particle Types: Experimental Findings [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(7): 1489—1501
- [8] Guo P R, Duan T C, Song X J et al., Evaluation of a Sequential Extraction for the Speciation of Thorium in Soils from Baotou Area, Inner Mongolia [J]. *Talanta*, 2006, 71(2): 778—783

- [9] Mart nez-Aguirre A, Garcia-Le n M, Ivanovich M. U and Th Speciation in River Sediments [J] . *Sci. Total Environ.* 1995, **173/174**: 203—209
- [10] 王汝成, 王硕, 邱检生等, CCSD 主孔超高压榴辉岩金红石中的矿物包裹体研究 [J] . *岩石学报*, 2006, **22** (7) : 1855—1866
- [11] Gu B H, Schmitt J, Chen Z H et al. , Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide Mechanisms and Models [J] . *Environmental Science and Technology*, 1994, **28**: 38—46

EFFECTS OF SOIL CLAY AND CATION EXCHANGE CAPACITY ON FRACTION DISTRIBUTION OF THORIUM IN SOIL FROM BAOTOU AREAS

GUO Peng-ran^{1,2} DUAN Tai-cheng¹ LIU Xin-li^{1,2} CHEN Hang-ting¹

(1 National Analytical Research Center of Electrochemistry & Spectroscopy, Changchun Institute of Applied

Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun, 130022, China;

2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

ABSTRACT

Accumulation, transfer and impact to environment of thorium are governed directly by fractions bound in soil. The thorium fractions in soil are affected by soil properties. The effects of cation exchange capacity (CEC) and clay content on the distribution of thorium fractions were investigated by sequential extraction procedure and incubation of adding foreign compounds, and the reasons that the thorium fractions transferred with changes of CEC and clay content were discussed. Increase of CEC could enhance the content of non-residual fractions, however, reduce the content of stable fractions. Increase of clay content could enhance obviously stable fractions, meanwhile reduce non-residual fractions.

Keywords: sequential, extraction, soil, thorium, speciation.