

共存阳离子对土壤吸附 Cu^{2+} 的影响特征

徐明岗, 李菊梅, 陈世宝

(中国农业科学院土壤肥料研究所, 北京 100081)

摘要: 采用室内试验方法, 研究了我国 4 种典型土壤——砖红壤、赤红壤、黄棕壤和暗棕壤在伴随阳离子分别为 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 时对 Cu^{2+} 的吸附。结果表明, 无论是单溶质或复合离子体系下, 土壤对 Cu^{2+} 的吸附等温线都可用 Langmuir 方程很好地拟合; Cu^{2+} 的吸附结合能 (K) 在 Na^+ 体系下为砖红壤 > 赤红壤 > 黄棕壤 > 暗棕壤, 说明 4 种土壤对 Cu^{2+} 吸附的亲合力依次减弱, 但 Ca^{2+} 共存时使土壤对 Cu^{2+} 的吸附结合能明显增大, 说明 Ca^{2+} 可使土壤对 Cu^{2+} 专性吸附增强; Na^+ 共存时不影响土壤对 Cu^{2+} 的吸附, 而 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 共存时可使土壤对 Cu^{2+} 的最大吸附量 (X_m) 平均分别降低 14.5% 和 33.6%, 且降低的程度为暗棕壤和黄棕壤 > 赤红壤 > 砖红壤, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 之间存在明显的竞争吸附。

关键词: Cu^{2+} ; 共存离子; 砖红壤; 黄棕壤; 吸附等温线

中图分类号: S153.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2004)05-0935-04

Adsorption of Cu^{2+} by Soils Under Different Co-existing Cations

XU Ming-gang, LI Jü-mei, CHEN Shi-bao

(Soil and Fertilizer Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: The adsorption of Cu^{2+} by four typical soils——latersol, red latersol, yellow brown earth and dark brown earth of China were measured under single and coexisting Na^+ , Ca^{2+} or Zn^{2+} conditions, respectively. The results showed that adsorption of Cu^{2+} by these soils could be described by the Langmuir equation $C/X = 1/(X_m \cdot K) + C/X_m$ both in single and co-existing cation systems. The affinity characteristics (K) of four soils in Na^+ system decreased in an order: latersol > red latersol > yellow brown earth and dark brown earth. Coexisting Na^+ had no significant effect on the adsorption of Cu^{2+} by soils, while Ca^{2+} or Zn^{2+} caused the adsorption of Cu^{2+} decreasing significantly. Compared with Cu^{2+} single system, the maximums adsorption of Cu^{2+} (X_m) reduced by 11.5% and 33.6% on average under coexisting Ca^{2+} and Zn^{2+} , respectively. The adsorption of Cu^{2+} was mainly controlled by specific adsorption, and there was highly competitive adsorption between Cu^{2+} and Zn^{2+} .

Keywords: Cu^{2+} ; co-existing cation; latersol; yellow brown earth; adsorption isotherm

土壤对 Cu^{2+} 的吸附作用, 不仅影响植物对 Cu^{2+} 的吸收, 而且影响 Cu^{2+} 在土壤-植物系统中的迁移与富集。研究不同土壤对 Cu^{2+} 的吸附亲合力及其变化规律, 对更好理解和解决土壤 Cu^{2+} 污染及其植物营养问题具有重要的理论和实际意义。一般认为, Cu^{2+} 主要依靠专性吸附而保持在土壤中^[1-3], 这种吸附, 在中性表面, 甚至在与吸附离子带相同电荷符合的表面(即带正电荷的表面)均能进行。

土壤对 Cu^{2+} 的吸附特性受到多种因素的影响, 与土壤 pH、土壤矿物组成及其表面化学性质等因素

密切相关。现有大量资料表明^[3-5], 土壤中水合氧化物对 Cu^{2+} 的专性吸附过程强烈依赖于体系的 pH 变化及与伴随离子的相互作用。为了解释这种吸附机制及对其进行定量描述, 不同的研究者提出了许多吸附模型, 比较普遍采用的有 Langmuir 模式及其扩展模型, Freundlich 吸附-水解模型^[2,6,7]等。目前, 人们对土壤 Cu^{2+} 的吸附与 pH、矿物组成如氧化物的关系研究较多^[1,4-8], 而对共存离子对土壤 Cu^{2+} 吸附的影响还鲜见报道。本文研究了我国 4 种典型土壤在单溶质及复合离子体系下对 Cu^{2+} 的吸附, 并用 Langmuir 吸附模式分析了土壤 Cu^{2+} 的吸附特性。

1 材料和方法

供试土壤为砖红壤、赤红壤、黄棕壤和暗棕壤的

收稿日期: 2004-02-03

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(2002CB410809); 国家自然科学基金(49831005)

作者简介: 徐明岗(1961—), 男, 研究员, 博士生导师, 从事土壤污染生态环境的修复研究。E-mail: mgxu@caas.ac.cn

底层土壤,其中砖红壤和赤红壤含有较多的铁、铝氧化物,粘粒矿物以高岭石为主,表面有较多的可变电荷,黄棕壤和暗棕壤的粘粒矿物以伊利石、绿泥石等

为主,很少含有铁铝氧化物,其电荷多为永久性负电荷,供试土壤的主要化学性质见表1。

土壤风干后研磨,过60目筛。取土壤1000g,加

表1 供试土壤的主要化学性质

Table 1 Basic chemical properties of the soils used

样号	土壤	采样点	pH(H ₂ O)	阳离子交换量 CEC/cmol · kg ⁻¹	氧化铁 Fe ₂ O ₃ /g · kg ⁻¹	主要粘粒矿物
1	砖红壤	广东徐闻	5.6	7.2	158	高岭石,三水铝石,赤铁矿
2	赤红壤	广州石牌	4.7	6.8	48.6	高岭石,水云母,蛭石
3	黄棕壤	江苏南京	6.5	16.6	16.3	水云母,蛭石,高岭石
4	暗棕壤	黑龙江带岭	5.2	15.8	6.9	绿泥石,蛭石,水云母

适量水,用1 mol · L⁻¹的NaOH调节pH至8.5左右,超声波处理30 min,用HCl调pH至胶体絮凝,用蒸馏水洗3次后,置于电渗析槽中电析。净化好的土样在红外灯60℃下烘干,再研磨过60目筛,储存备用。

采用一次平衡法,测定不同介质条件下Cu²⁺的吸附量。其基本操作如下:称取电析氢质土2.50g置于50mL离心管中,在25℃恒温条件下加入不同浓度的Cu²⁺溶液25mL,加塞振荡2h,平衡48h,离心分离,用原子吸收分光光度计测定平衡液中的Cu²⁺浓度,差减法求得土壤对Cu²⁺的吸附量。所有试验均重复2次。

不同介质(NaCl)浓度对Cu²⁺吸附的影响:测定了添加CuCl₂浓度分别为0.01、0.1、0.4和1.0 mmol · L⁻¹下,NaCl浓度为0.1~10 mmol · L⁻¹时,Cu²⁺的吸附量。

不同浓度下单纯或共存体系中Cu²⁺吸附:以1 mmol · L⁻¹ NaCl作支持电解质,测定了单纯CuCl₂,或1:1(浓度比)NaCl/CuCl₂、CaCl₂/CuCl₂、ZnCl₂/CuCl₂,初始CuCl₂浓度为0.1~10 mmol · L⁻¹时土壤Cu²⁺的吸附量。

2 结果与讨论

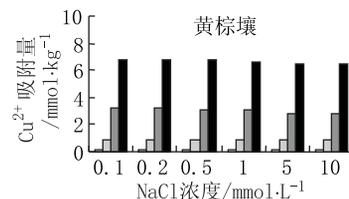
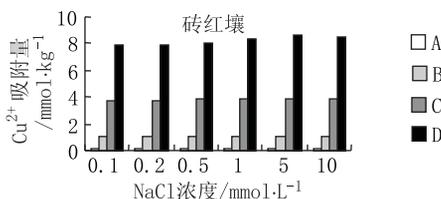
2.1 不同介质(NaCl)浓度下土壤对Cu²⁺的吸附

在加入CuCl₂浓度一定时,砖红壤对Cu²⁺吸附量随NaCl浓度的增加稍有增加,如在CuCl₂加入浓度

为0.4 mmol · L⁻¹时,NaCl浓度为0.1、1和10 mmol · L⁻¹下砖红壤对Cu²⁺的吸附量分别为3.81、3.90和3.92 mmol · kg⁻¹;在CuCl₂加入浓度为1.0 mmol · L⁻¹时Cu²⁺的吸附量分别为8.01、8.32和8.51 mmol · kg⁻¹。与砖红壤相反,黄棕壤对Cu²⁺的吸附量随NaCl浓度的增加稍有降低,如在CuCl₂加入浓度为1.0 mmol · L⁻¹时,NaCl浓度为0.1、1和10 mmol · L⁻¹下Cu²⁺的吸附量分别为6.75、6.65和6.43 mmol · kg⁻¹,见图1。这主要是因为对含有较多可变电荷的砖红壤,其表面电荷随电解质浓度增加稍有增加^[9];而对以恒电荷为主的黄棕壤,其表面电荷随电解质浓度的增加变化不大,但土壤表面的离子扩散双电层随电解质浓度的增加而变薄,以及阳离子的竞争作用^[9]使其对Cu²⁺的吸附量随NaCl浓度的增加稍有降低。

但是,总体来看,在试验条件下,NaCl浓度百倍的变化对土壤Cu²⁺吸附量影响不是很大,最大与最小值相差通常在5%以下,统计检验无显著性差异。也就是说,无论是Cu²⁺浓度比NaCl浓度高几十倍还是低几十倍,土壤Cu²⁺吸附量均无显著变化,这是因为土壤Cu²⁺吸附主要是专性吸附^[1-3,9]。因此,土壤Cu²⁺的吸附测定中,介质NaCl的浓度是无关紧要的。但为了和实际土壤中电解质浓度相接近,对Cu²⁺的吸附一般选择1.0 mmol · L⁻¹的NaCl作为支持介质。

2.2 土壤Cu²⁺吸附的基本特征



(A、B、C、D分别为添加CuCl₂浓度0.01、0.1、0.4、1.0 mmol · L⁻¹)

图1 不同NaCl浓度下砖红壤和黄棕壤对Cu²⁺的吸附量

Figure 1 Amount of Cu²⁺ adsorption by laterite soil (left) and yellow brown earth (right) under various concentration of NaCl

在单溶质体系中,供试的 4 种土壤对 Cu^{2+} 吸附量均随平衡 Cu^{2+} 浓度增加而增大,在浓度较低时,吸附量随浓度增长变化较快,浓度进一步增大,吸附量随浓度变化减慢,见图 2。多种方程拟合结果表明, Cu^{2+} 吸附等温线很好地符合 Langmuir 方程,见表 2。该方程不仅具有较高的相关系数,且由其估测出的 Cu^{2+} 最大吸附量与实测值较为接近,该方程也被其他研究者用于描述 Cu^{2+} 的吸附^[1,7]。

由图 2 可知,4 种土壤对 Cu^{2+} 的吸附能力有所不同。相同浓度下,土壤 Cu^{2+} 吸附量一般是黄棕壤 > 砖红壤和暗棕壤 > 赤红壤。从 Langmuir 方程看, Cu^{2+} 的最大吸附量 (X_m) 也呈现出类似的变化趋势。黄棕壤、暗棕壤和赤红壤 Cu^{2+} 吸附量与其 CEC 顺序很一致,说明土壤 Cu^{2+} 的吸附量与其净负电荷量或阳离子交换能力密切相关。而砖红壤与赤红壤的 Cu^{2+} 吸

附量与其铁、铝氧化物含量大小顺序更为一致,说明土壤 Cu^{2+} 吸附量与铁铝氧化物含量有关,因为氧化物及其水合物是 Cu^{2+} 专性吸附的主要基质^[1,4-6,9]。也可能正是由于氧化物含量的差异,土壤 Cu^{2+} 的吸附结合能常数(表 2 中的 K 值)为砖红壤 > 赤红壤 > 黄棕壤 > 暗棕壤,表明这 4 种土壤对 Cu^{2+} 的亲合力

表 2 单纯体系 Cu^{2+} 吸附的 Langmuir 拟合方程参数

Table 2 Parameters of Langmuir equation for Cu^{2+} adsorption by soils

土壤	X_m	K	r
砖红壤	23.7	3.92	0.994
黄棕壤	26.2	0.87	0.974
赤红壤	15.5	1.23	0.976
暗棕壤	22.2	0.76	0.984

注:添加 Cu^{2+} 浓度为 $0.1 \sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的拟合方程; X_m 为最大吸附量 ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$), K 为与吸附结合能有关的常数 ($\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$); $n = 7$, $r_{0.01} = 0.874$ (下表同)。

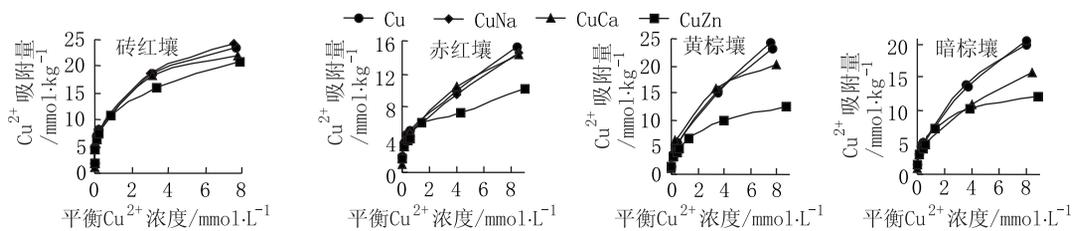


图 2 不同介质中 ($\text{Cu}-\text{CuCl}_2$, $\text{CuNa}-1:1 \text{ CuCl}_2/\text{NaCl}$, $\text{CuCa}-1:1 \text{ CuCl}_2/\text{CaCl}_2$, $\text{CuZn}-1:1 \text{ CuCl}_2/\text{ZnCl}_2$) 土壤 Cu^{2+} 吸附等温线

Figure 2 Adsorption isotherms of Cu^{2+} by soils under different coexisting cations

依次减弱。

2.3 共存阳离子体系下土壤 Cu^{2+} 的吸附变化

在等浓度的 Na^+ 、 Ca^{2+} 或 Zn^{2+} 共存体系中,不同浓度下土壤 Cu^{2+} 的吸附量仍随浓度的增加而增大,吸附等温线形状与单纯 CuCl_2 体系中的极相似,拟合方程也均以 Langmuir 方程为优。但在不同阳离子共存下,上述土壤对 Cu^{2+} 的吸附量及最大吸附量有所不同。

在等浓度 $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$ 体系中,与单溶质 CuCl_2 体系相比,相同浓度下 Cu^{2+} 的吸附量变化不大,最大吸附量也相差甚微,见表 3。说明对于以电性吸附为主的一价 Na^+ ,无论是从与土壤的吸附结合能上还是与土壤的静电作用力上,其都要比 Cu^{2+} 弱得多^[9],因而它的存在对 Cu^{2+} 的吸附基本无影响。

在 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 体系中,相同浓度下上述 4 种土壤 Cu^{2+} 吸附量与单纯体系相比都有所降低,但不同土壤在降低程度上有较大的差异。砖红壤和赤红壤对 Cu^{2+} 的吸附量降低很小,尤其是在浓度较低时,几乎与单纯体系中相同,其最大吸附量平均仅降低

4.6%; 而黄棕壤和暗棕壤对 Cu^{2+} 的吸附量则明显减小,最大吸附量仅相当于单纯体系的 73% ~ 78%,平均下降了 24.2%。这说明,对含有较多氧化物从而含有较多可变电荷的土壤,其对 Cu^{2+} 的亲合力要比含较多恒电荷的土壤大,因而以电性吸附为主的二价 Ca^{2+} 不足以与其竞争吸附点位,从而等浓度 Ca^{2+} 的存在对其 Cu^{2+} 吸附影响较小;而含较多恒电荷的土壤,吸附的 Cu^{2+} 一部分依靠化学键力,而其余相当部分以电性引力保持于土壤表面,特别是在 Cu^{2+} 浓度较高时,由于其氧化物含量极少, Cu^{2+} 专性吸附作用力弱,因而部分被吸附的 Cu^{2+} 可被专性吸附弱的 Ca^{2+} 所代换,尤其是在 Ca^{2+} 浓度较高时。

由表 3 还可看出,在 Ca^{2+} 共存时,土壤 Cu^{2+} 的吸附结合能(K 值)均比单纯体系增大,说明 Ca^{2+} 使土壤 Cu^{2+} 的专性吸附增强。

在等浓度 $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 的共存体系中,与单纯体系相比,相同浓度下 4 种土壤对 Cu^{2+} 的吸附量均有显著降低,但在降低程度上 4 种土壤仍有较大差异,砖红壤、赤红壤、黄棕壤和暗棕壤的 Cu^{2+} 最大吸附量降低

表3 不同阳离子共存时土壤 Cu^{2+} 吸附的 Langmuir 拟合方程参数Table 3 Parameters of Langmuir equation for Cu^{2+} adsorption by soils under different coexisting cations

土壤	$\text{Cu}^{2+}/\text{Na}^{+} 1:1$			$\text{Cu}^{2+}/\text{Ca}^{2+} 1:1$			$\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+} 1:1$		
	X_m	K	r	X_m	K	r	X_m	K	r
砖红壤	24.4	3.33	0.995	22.6	4.14	0.996	21.3	2.21	0.991
赤红壤	14.9	1.13	0.973	14.8	1.46	0.985	10.4	1.31	0.984
黄棕壤	25.9	0.76	0.982	20.5	1.71	0.994	13.2	1.18	0.993
暗棕壤	23.0	0.70	0.978	16.3	1.07	0.980	13.1	1.24	0.998

量分别为 10.1%、32.9%、48.6% 和 41.1%，与这些土壤的氧化物含量很为一致，见表 3。这再次说明，含较多氧化物从而含有较多可变电荷的土壤对 Cu^{2+} 的吸附选择性要比含较多恒电荷的土壤大。因为即使是专性吸附较强的 Zn^{2+} [3, 7, 9]，其对含较多可变电荷的土壤中 Cu^{2+} 的吸附影响仍较含较多恒电荷的土壤小得多。

无论是在 Cu^{2+} 单纯体系还是在其共存体系中，土壤平衡液的 pH 都随 Cu^{2+} 吸附量的增加而降低。 Cu^{2+} 单纯体系中，吸附量与平衡液 pH 的关系，见图 3。统计表明，4 种土壤 Cu^{2+} 的吸附量 (X , $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 与

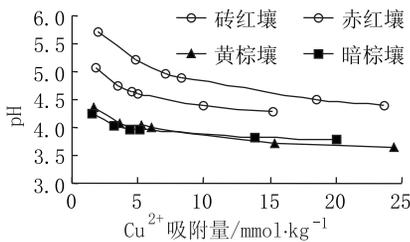
图3 单纯体系中 Cu^{2+} 的吸附量与土壤平衡液 pH 的关系

Figure 3 Relationship between adsorption of Cu^{2+} and equilibrium pH in soil solution

pH 的关系方程为:

$$\text{砖红壤 } \text{pH} = 5.515 - 0.053X (n=6, r=0.921^{**})$$

$$\text{赤红壤 } \text{pH} = 4.958 - 0.051X (n=6, r=0.893^{*})$$

$$\text{黄棕壤 } \text{pH} = 4.216 - 0.027X (n=6, r=0.907^{*})$$

$$\text{暗棕壤 } \text{pH} = 4.132 - 0.020X (n=6, r=0.867^{*})$$

相关方程的系数表明，砖红壤、赤红壤、黄棕壤和

暗棕壤 Cu^{2+} 的吸附量每增加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，平衡液 pH 平均分别降低 0.056、0.051、0.027 和 0.020 个单位。根据前人的研究 [1, 4, 7, 9]，只有 Cu^{2+} 的配位体吸附（专性吸附）反应才有 H^{+} 被交换释放到溶液中来。因此这一结果表明，4 种土壤中 Cu^{2+} 专性吸附的比例砖红壤和赤红壤大于黄棕壤和暗棕壤。正由于此，在 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 共存体系中，黄棕壤和暗棕壤 Cu^{2+} 吸附降低的程度大于砖红壤和赤红壤。

参考文献:

- [1] 武政玲. 土壤对铜离子的专性吸附及其特征的研究[J]. 土壤学报, 1989, 26: 31-41.
- [2] McLaren R G and Crawford D V. Studies on soil copper. 2. The specific adsorption of copper by soils[J]. *J Soil Sci*, 1973, 24: 443-452.
- [3] Duguet M and Hendershot N H. Copper and zinc sorption on some B horizons of Quebec soils[J]. *Comm Soil Sci Plant Anal*, 1990, 21: 377-394.
- [4] Forbes E A, Posner A M and Quirk J P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite[J]. *J Soil Sci*, 1976, 27: 154-166.
- [5] Grimme H. Adsorption of Mn, Co, Cu and Zn by goethite from dilute solution[J]. *Z Pfl Dung Bodenk*, 1968, 121: 58-65.
- [6] Kinniburgh D G, Jackson M L and Syers J K. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxides of gels of iron and aluminium[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1976, 40: 769-799.
- [7] 徐明岗. 砖红壤铜锌吸附等温线与 pH 的关系[J]. 热带亚热带土壤科学, 1997, 6(3): 217-220.
- [8] 王维君, 等. 红壤粘粒对 Co, Cu, Pb 和 Zn 吸附亲和力的研究[J]. 土壤学报, 1995, 32(2): 167-178.
- [9] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.