

# 土壤对铜离子的专性吸附 及其特征的研究\*

武 玫 玲

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

供试土壤专性吸附铜的等温线均符合 Langmuir 方程。红壤吸附量最低,砖红壤与黄泥土最大吸附量相近,但在铜浓度低时砖红壤吸铜量远低于黄泥土,而在高浓度则反之。土壤专性吸附铜是在溶液中  $\text{Na}^+$  浓度比  $\text{Cu}^{2+}$  高 8.3—100 倍条件下,  $\text{Na}^+$  离子仍不足以与之竞争的那些专性吸附点所吸持的铜。按其解吸条件区分为松结合铜(可为  $N \text{ NH}_4\text{Cl}$  解吸)和紧结合铜(仅能为  $0.1 N \text{ HCl}$  解吸)两种。紧结合铜受平衡溶液铜浓度影响很小,所占据的吸附点对  $\text{Cu}^{2+}$  有较强亲和力。松结合铜则随平衡铜溶液浓度增大而增加,符合 Langmuir 方程。对于砖红壤和黄泥土,在铜浓度低时紧结合铜 > 松结合铜;浓度高时则反之。红壤专性吸附铜始终以松结合铜为主。三种土壤比较,紧结合铜是砖红壤 > 黄泥土 > 红壤;松结合铜则是黄泥土 > 砖红壤 > 红壤。造成这些差别的原因可能与土壤性质、氧化物、有机质和粘土矿物组成等不同有关。用平衡法研究三种土壤专性吸附铜在不同浓度  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{HCl}$  溶液中的解吸表明,可进一步区分为三或四种不同的结合状况。红壤对铜吸附容量最小,且最易解吸。

土壤对重金属离子的吸附,除交换吸附作用外,更重要的是专性吸附<sup>[1,4]</sup>。由于土壤胶体对重金属离子的专性吸附作用是控制重金属离子在土壤溶液、植株体内和海水中浓度的重要因素<sup>[6,10]</sup>,因此这一研究的理论和实际意义已超越土壤化学和植物营养化学的范围,也成为环境科学、地球化学等学科分支的重要研究课题。

前几年我们曾研究了三种土壤对铜离子的专性吸附及其与土壤性质的关系<sup>[2,5]</sup>。本文即在此基础上着重研究不同条件解吸的专性吸附铜的特征,为调节微量营养元素的供应和土壤对重金属的环境容量研究提供一定的理论依据。

## 一、供试土壤与试验方法

(一) 供试土壤 供试土壤采用矿物组成和氧化铁含量有较大差异的三个土类: (1) 玄武岩发育的砖红壤(广东徐闻); (2) 第四纪红色粘土发育的红壤(江西进贤); (3) 发育于湖积物的潴育性水稻土(江苏无锡黄泥土)。土壤的矿物组成和基本性质见表 1。

(二) 试验方法 吸附等温线的测定:

\* 1. 中国科学院科学基金资助的课题。  
2. 本工作在陈家坊教授指导下进行,谨致谢意。

表 1 土壤基本性质  
Table 1 The properties of test soils

土壤 Soils	pH	有机质(%) O. M.	代换量 (meq/100g CECsoil)	游离铁 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %) Free iron oxide	无定形铁 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %) Amorphous iron oxide	游离锰 (MnO%) Free mang- anese oxide	粘粒 ( $<0.001\mu\text{m}$ ) Clay(%)	矿物组成* Mineralogical composition
砖红壤	5.72	0.86	6.58	13.0	0.32	0.23	43.7	K1, Hm, Gb, 非 晶质 Si 和 Al
红壤	4.40	0.38	10.50	4.66	0.19	0.08	43.5	K1, I, 14 Å 过渡 矿物, 氧化铁
黄泥土	6.50	2.68	19.98	1.83	0.92	—	22.3	I, Mt

\* K1 高岭石; Hm 赤铁矿; Gb 三水铝石; I 水云母; Mt 蒙脱石。

本文使用一次平衡法(振荡 2 小时)进行铜的专性吸附等温线的测定。以 0.5 M NaCl 作支持电解质, 系列溶液中铜的浓度从 0.32—3.77 mg/ml。土:水=1:20。铜吸附总量由差减法求得。起始溶液 pH 均为 4.00, 并测定吸铜后溶液 pH 变化。由于本试验溶液中 Na<sup>+</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 离子的克分子浓度比在 8.3—100 之间, 这较一般采用的比值为低, 因此少量的交换吸附难于避免<sup>[14]</sup>。为此我们测定了 Cu—Na 二元溶液体系中土壤吸附钠量, 并根据 McLaren 等<sup>[14]</sup>提出方法进行计算交换吸附铜量。专性吸附铜量即由总吸附铜量减去交换吸附铜量。具体方法详见前报<sup>[3]</sup>。

铜的解吸测定: 1. 连续法, 即将上述研究吸附等温线所用的吸铜后的土壤, 用 95% 酒精洗去残留的游离铜; 然后在离心管中以 N NH<sub>4</sub>Cl (pH5) 溶液多次连续解吸, 直到溶液中无 Cu<sup>2+</sup> 为止。合并几次解吸液测定铜量; 这种解吸铜称为松结合铜。留下土样再用 95% 酒精洗去游离铜后, 继用 0.1 N HCl 多次连续解吸, 直到吸附铜全部解吸为止。测定 HCl 解吸铜量, 这种铜称为紧结合铜。2. 平衡法, 即称取 2.50 克土样置于离心管中, 加入 pH 4.00 的 Cu—Na 二元溶液 (3.77 mg Cu/ml, 含 0.5 M NaCl) 50 毫升, 振荡两小时, 离心, 测定上层清液铜量, 用差减法得出吸附铜量。然后用少量水和 65% 酒精洗去土体中游离铜和钠。制备上述处理样品多个, 置于系列离心管中分别加入不同浓度 (从 0.05—1.0 N) NH<sub>4</sub>Cl 溶液 (pH 5.0) 50 毫升, 用平衡法(振荡 2 小时, 温度 25 ± 1°C)测定解吸铜量, 并在溶液中测定土壤吸附 Na<sup>+</sup> 量, 以便校正专性吸附铜<sup>[3]</sup>。用上述同样方法, 将 N NH<sub>4</sub>Cl 解吸后留下的土壤, 再分别加入不同 pH HCl 溶液 50 毫升 (酸度从 0.005—0.20 N), 在同样条件下用平衡法测定解吸铜量和平衡后溶液 pH 值。NH<sub>4</sub>Cl 提取后土体中残留铜, 用称重法进行体积校正。其他测定均按常规法进行。

## 二、结果和讨论

### (一) 吸附等温线的特征

供试三种土壤的总吸附 Cu、专性吸附 Cu 和交换吸附 Cu 的等温线示于图 1-a, b。根据土壤离子吸附研究中常用的公式(参见表 2 脚注)对数据进行处理(表 2)。可以看出三种土壤铜的总吸附、专性吸附和交换吸附等温线均服从三个公式, 相关系数均达极显著水平。从最大吸附量比较, (2) 式的计算值与实测值较接近。因此, 本试验的吸附等温线可用 (2) 式表征。但红壤的总吸附铜和专性吸附铜等温线的最大吸附量的计算值与实测值相差较大。据 Harter<sup>[6]</sup> 研究指出, 用 Langmuir 方程求最大吸附量时, 如果等温线的形状不规则, 或是在低浓度的直线区及过渡区使用这一方程, 尽管相关性很好, 但也会带来

表 2 铜的吸附等温线特征 (Cu mg/g soil)  
Table 2 The characteristics of Cu adsorption isotherm

土壤 Soils	样品数 Number	公式 (1) eq. 1 $r$	公式 (2) eq. 2		公式 (3) eq. 3		等温线上最大 吸附量 $M$ $M$ Observation
			$r$	$M$	$r$	$M$	
总吸附铜 Total adsorbed Cu							
黄泥土	7	0.986	0.993	6.43 (107)	0.999	6.76 (112)	6.00
砖红壤	7	0.999	0.992	5.97 (110)	0.984	7.55 (139)	5.40
红壤	7	0.995	0.997	2.53 (126)	0.993	2.81 (140)	2.00
专性吸附铜 Specific adsorbed Cu							
黄泥土	7	0.979	0.994	5.03 (109)	0.998	5.16 (112)	4.58
砖红壤	7	0.999	0.993	5.35 (112)	0.982	6.87 (144)	4.77
红壤	7	0.994	0.999	2.59 (168)	0.991	2.66 (172)	1.54
交换吸附铜 Exchange adsorbed Cu							
黄泥土	7	0.998	0.981	1.39 (98)	0.995	1.60 (112)	1.42
砖红壤	7	0.999	0.991	0.66 (105)	0.996	0.75 (119)	0.63
红壤	7	0.986	0.993	0.49 (106)	0.998	0.51 (111)	0.46

注: 1. 公式 (1) 为 Freundlich 方程  $y = kc^{\frac{1}{n}}$ ; 公式 (2) 为 Langmuir 方程  $\frac{1}{y} = \frac{1}{M} + \frac{K}{M} \cdot \frac{1}{c}$ ; 公式

(3) 为 Langmuir 方程  $\frac{c}{y} = \frac{K}{M} + \frac{1}{M} \cdot c$

2.  $r$  为相关系数, 均达极显著 ( $P < 0.001$ );  $M$  为最大吸附量。

3. 括弧内数值为最大吸附量的计算值占实测值的百分数。

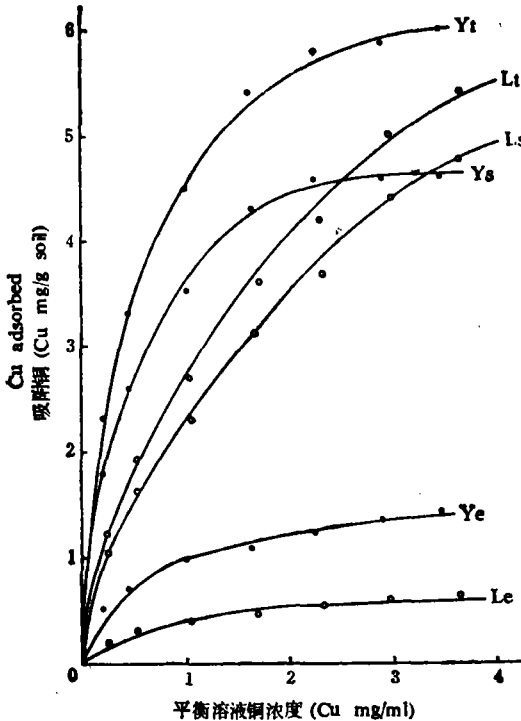
较大偏差。从图 1-b 看出红壤的总吸附铜和专性吸附铜的等温线似尚未达到坪区, 这与上述观点颇为吻合。

由图 1-a, b 看出对专性吸附而言, 在相同浓度条件下黄泥土和砖红壤吸附铜量较大, 红壤较小。如以最大吸附值相比较, 砖红壤和黄泥土专性吸附 Cu 分别为红壤的 3.1 和 3.0 倍。尽管砖红壤和黄泥土最大吸附量相近, 但二者吸附特性有明显差别。如计算出不同铜浓度时两种土壤专性吸附铜的比值, 可以得出在最低浓度时砖红壤吸铜量仅为黄泥土的 58%, 随着平衡溶液铜浓度增大, 比值不断上升, 当平衡铜浓度达 2.88 毫克/毫升时二者趋于接近, 溶液浓度继续增大, 甚至出现砖红壤吸铜量稍超过黄泥土 (图 1-a 中  $L_s$  和  $Y_s$  曲线)。推测可能与二者氧化铁活化度不同有关 (表 1)。

为了进一步探讨红壤吸铜量远比砖红壤、黄泥土低的原因, 我们进行了两种处理, 即在原土和添加紫云英 (加入量为干土重的 3%) 的两种条件下, 分别淹水培育 7 个月 (30°C) 后进行测定。由图 2 可见, 原土淹水培育和添加有机质后淹水培育均可明显增加铜吸附量。当平衡浓度大于 0.5 mg Cu/ml 时, 其吸附铜可分别较未淹水的原土增大 1—3 和 1—4 倍, 这可能与两种处理条件下, 氧化铁均得到一定程度的活化、无定形铁有明显增长 (分别比未淹水原土增加 79% 和 168%) 有关<sup>[2]</sup>。当然, 有机质也有一定的影响。

## (二) 两种专性吸附铜的特征

三种土壤专性吸附铜分别用  $N$   $NH_4Cl$  (松结合铜) 和  $0.1N$   $HCl$  (紧结合铜) 多次连续解吸 (图 3、4、5)。过去的研究<sup>[3]</sup>曾指出, 这两种专性吸附铜有着不同的物理意义。松

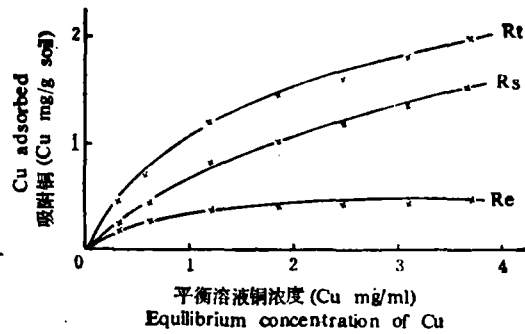


平衡溶液铜浓度 (Cu mg/ml)  
Equilibrium concentration of Cu  
Y 黄泥土(水稻土, 中性), L 砖红壤  
t 总吸附, s 专性吸附, e 交换吸附

图 1-a 铜的吸附等温线

Fig. 1a Cu adsorption isotherm of soils

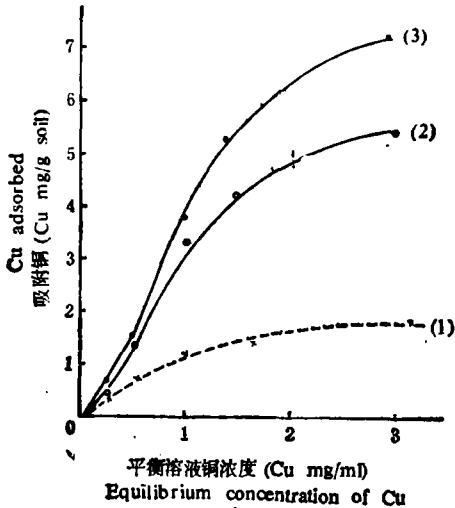
结合铜是在溶液中  $\text{Na}^+$  离子浓度比  $\text{Cu}^{2+}$  离子高 8.3—100 倍条件下, 仍不足以与之竞争的那些专性吸附点所吸持的铜, 但它能在  $\text{N NH}_4\text{Cl}$  溶液不断淋洗下解吸; 紧结合铜仅能为  $0.1 \text{ N HCl}$  解吸。因此, 可以想像两种不同方式解吸的专性吸附铜与土壤的结合机理、牢固程度以及对植物的有效性可能均有一定的差别。



t 总吸附, s 专性吸附, e 交换吸附

图 1-b 红壤铜的吸附等温线

Fig. 1b Cu adsorption isotherm of red earth



(1) 对照, (2) 淹水培育, (3) 添加紫云英淹水培育

图 2 不同处理条件下红壤的铜吸附等温线

Fig. 2 Cu adsorption isotherm of red earth under different conditions

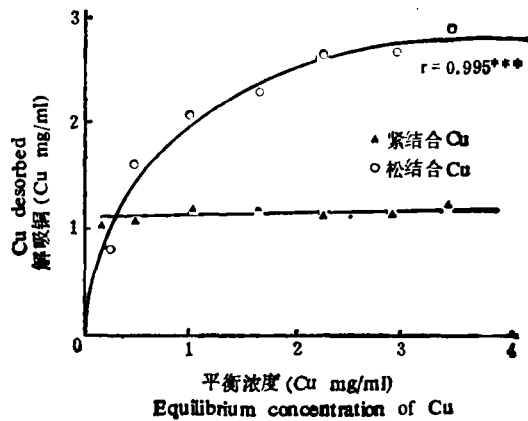


图 3 黄泥土两种专性吸附铜与平衡溶液铜浓度的关系

Fig. 3 Relationship between two forms of specific adsorbed Cu and equilibrium concentration of Cu in paddy soil

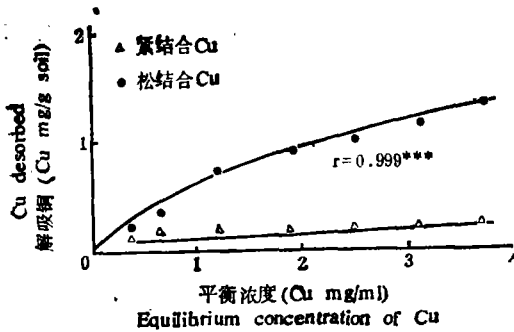


图4 红壤两种专性吸附铜与平衡溶液铜浓度的关系

Fig. 4 Relationship between two forms of specific adsorbed Cu and equilibrium concentration of Cu in red earth

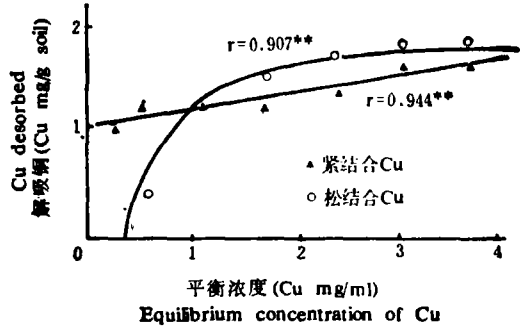


图5 砖红壤两种专性吸附铜与平衡溶液铜浓度的关系

Fig. 5 Relationship between two forms of specific adsorbed Cu and equilibrium concentration of Cu in latosol

两种解吸的专性吸附态铜与平衡溶液浓度的关系明显不同。黄泥土紧结合铜平均为  $3.58 \pm 0.23 \text{ mg/g}$  土变异系数仅为 0.06, 因此它受平衡溶液浓度的影响很小, 近似恒值。从图 3 也可看出是一条近似平行于横坐标的直线。图 4 表明红壤紧结合铜随溶液铜浓度的变化也很小, 且其数量很低, 看来也可视为恒值。砖红壤紧结合铜的平均值为  $4.20 \pm 0.70 \text{ mg/g}$  土, 变异系数为 0.17, 由图 5 看出其固定量与平衡溶液铜浓度虽呈直线正相关, 但斜率很小 ( $b = 0.008$ ), 即每毫升溶液增加 1 毫克铜时, 每克土吸附铜量仅增加 0.008 毫克, 因此受铜浓度影响也较微弱。总之, 供试土壤的紧结合铜似受溶液浓度影响很小。推测其原因可能由于这种专性吸附点对铜的吸持力强, 在较低浓度范围内即可得到满足<sup>[9]</sup>。从砖红壤和黄泥土在低浓度时, 紧结合铜明显超过松结合铜(图 3 和图 5)的这一事实亦可得到佐证。这方面砖红壤更为突出, 在低浓度时它占专性吸附铜总量高达 99.7%。McLaren<sup>[15]</sup> 的研究曾指出, 土壤胶体特别是氧化物和有机质具有一些对铜有较强亲和力的吸附点, 能在铜溶液浓度很低 (0.1—10 微克/毫升) 的条件下进行专性吸附。

由图 3、4、5 看出, 松结合铜与紧结合铜不同, 它随平衡溶液铜浓度增大而增加, 三种土壤均符合 Langmuir 方程, 相关系数都达极显著。两种吸附态铜与平衡溶液铜浓度关系的明显差异与近年 Padmanabham<sup>[16]</sup> 研究针铁矿对铜的吸附-解吸, 所得的易解吸性铜(可为 NaCl 解吸)和非易解吸铜(仅能为酸解吸)与铜浓度的关系极为相似。

三种土壤比较, 紧结合铜是砖红壤 > 黄泥土 > 红壤; 而松结合铜则为黄泥土 > 砖红壤 > 红壤。其原因可能与土壤组成密切相关。Jarvis<sup>[9]</sup> 曾指出, 在低浓度时土壤对铜离子的专性吸附, 主要由于土壤中游离氧化铁含有对铜离子具有强亲和力的专性吸附点所引起。Mckenzie<sup>[12]</sup>、Forbes 等<sup>[7]</sup> 都曾指出赤铁矿、针铁矿在体系 pH 低于电荷零点时, 对铜离子表现强烈的专性吸附。因而我们认为砖红壤对紧结合铜的强烈吸持能力, 可能与其含有大量游离氧化铁, 以及其他一些晶质和非晶质的氧化物有关。而在黄泥土专性吸附铜中, 起作用的可能有有机质、氧化铁(特别是其中活性较大的无定形铁)和粘土矿物(水云母)。在铜浓度低时, 推测有机胶体和氧化铁起作用可能大一些<sup>[15]</sup>。但随着平衡溶液浓度增大, 对铜亲和力较强的吸附点被占据后, 水云母所起作用就显得重要起来。正如

McLaren<sup>[44]</sup> 曾指出的, 虽然粘土矿物对铜离子专性吸附能力要比氧化物和有机质小, 但由于它在土壤中的数量要比氧化物和有机质多, 因此它所起的作用也是不能低估的。同时据他研究, 水云母对铜的吸持力要比砖红壤中的高岭石大 4 倍多, 这也可能就是黄泥土松结合铜比砖红壤大的原因。但红壤却不同, 紧结合铜很低, 专性吸附铜中以松结合态为主, 推测可能与其有机质很低、游离氧化铁活化度也较低有关, 这些都有待进一步证实。红壤和砖红壤所表现的明显差异, 也可能与两种土壤的电荷性质不同有关。据于天仁研究<sup>[4]</sup>, 在相同 pH 条件下, 红壤的可变电荷要较砖红壤少得多 (在 pH 4—7.4 范围内, 前者为每百克土 2.2 毫克当量, 后者为 4.7 毫克当量); 同时, 红壤的正电荷也远较砖红壤为少 (在 pH 2 时, 两种土壤的正电荷分别为每百克土 2.8 和 5.8 毫克当量)。

从植物营养观点看, 松结合铜可能具有重要意义。因通常土壤溶液中的水溶性铜 (包括有机铜络离子) 和代换性铜的数量均很低, 以肥料形式添加的铜大部分以专性吸附的形式被吸持在土壤固相表面, 作为土壤铜的储存场所<sup>[43, 44]</sup>。有人认为这种专性吸附铜与土壤溶液铜共处于动态平衡<sup>[43, 20]</sup>。

土壤溶液  $\text{Cu} \rightleftharpoons$  代换性  $\text{Cu} \rightleftharpoons$  土壤固相表面专性吸附  $\text{Cu}$

当植物从土壤溶液吸取  $\text{Cu}$  后, 土壤溶液中  $\text{Cu}$  浓度不断由固相吸持的专性吸附  $\text{Cu}$  所补充和调节<sup>[43, 20]</sup>。松结合铜比紧结合铜易于解吸, 因而在这方面所起作用可能会大一些。紧结合铜被吸持得较牢固, 较不易解吸。当外界铜浓度低时, 专性吸附铜中以紧结合铜占优势 (红壤例外)。因此从土壤对外来重金属污染的缓冲作用和环境容量看, 它可能起重要的作用。

### (三) 吸附铜的释放状况

为了进一步研究两种吸附态铜的释放状况和结合强度, 又采用平衡法分别测定了不同浓度  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{HCl}$  对吸附铜的解吸。图 6 表明三种土壤松结合铜在不同浓度  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中均以两种不同的解吸率解吸, 其间有一明显的转折点。对砖红壤和红壤该点约在溶液中铵离子浓度相当于吸附铜离子的 100 个对称量左右, 黄泥土约在 80 个对称量。第一种解吸率为每增加 1 毫克当量  $\text{NH}_4^+$  时, 每百克砖红壤可解吸 1.37 微克当量  $\text{Cu}^{2+}$ , 红壤和黄泥土分别为 1.71 和 2.47 微克当量; 第二种解吸率三种土壤每百克土依次分别为 0.66、0.30 和 0.83 微克当量。如以同种土壤比较, 两种解吸率的差异以红壤最大 (第一种为第二种的 5.7 倍), 黄泥土次之 (约 3 倍); 砖红壤最小 (2.1 倍)。第一种解吸率都大于第二种, 说明这部分松结合专性吸附点中吸持力弱的要多于吸持力较强的。解吸率的大小一方面反映解吸的难易, 即与铜离子被吸持的牢固程度有关; 另一方面, 它必然会受到松结合铜数量的制约。因此把第一种解吸率与松结合铜的比值暂称为解吸系数。以此对三种土壤进行比较。可看出红壤的解吸系数最大 0.40 (即  $\frac{1.71}{4.30}$ ); 黄泥土和砖红壤相近, 分别为 0.28 (即  $\frac{2.47}{8.91}$ ) 和 0.24 (即  $\frac{1.37}{5.75}$ )。这也表明红壤的松结合铜较易释放。

被  $N \text{ NH}_4\text{Cl}$  解吸后留下的专性吸附铜, 可为不同 pH 盐酸继续解吸。当平衡 pH 从 3.6 降至 1.0 时, 除砖红壤有两种不同解吸率外, 黄泥土和红壤均以恒解吸率解吸 (图 7)。体系 pH 每降低一个单位, 黄泥土和红壤每克土分别可解吸 14.56 和 7.87 微克当量铜、砖

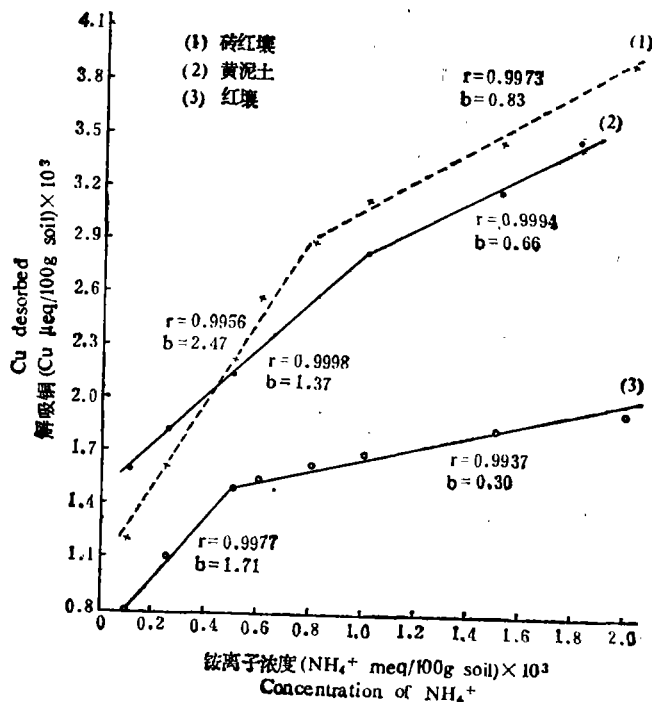


图 6 三种土壤吸附铜的解吸(平衡法)

Fig. 6 Desorption of Cu from tested soils (Equilibrium method)

红壤的两种解吸率分别为 15.94 和 9.14 微克当量。由上可见, 供试土壤专性吸附铜按其解吸条件似可区分为 3—4 种不同的结合强度。这可能与吸附载体和吸附机理有所不同有关。

再从两种试剂解吸铜量看(表 3), 三种土壤也有明显差别。N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  解吸铜, 黄泥土 > 砖红壤 > 红壤, 可见黄泥土、砖红壤解吸铜量还是可观的; 但从占专性吸附量的百分数看, 红壤 > 黄泥土 > 砖红壤, 说明红壤的专性吸附铜中易解吸部分是较多的。再从两种试剂分别平衡一次解吸铜合占总量的百分数看, 则以红壤最高, 砖红壤次之, 黄泥土最低(表 3)。这些结果与上述红壤的专性吸附铜中以松结合态为主, 解吸系数也是最大均相一致。都表明了红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  离子吸持力最弱。

一次平衡法黄泥土解吸铜量最低(60.6%), 这可能与有机质量较高有关。去有机质后的测定结果证实了这点。由表 3 可见, 去有机质后两种解吸铜均明显增加, 特别是能为  $\text{NH}_4^+$  解吸的铜比原土增加近一倍。此外值得注意的是专性吸附铜基本上全部可为两种试剂解吸。去有机质后黄泥土在不同浓度  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中也以两种不同解吸率解吸, 同时两种解吸率均比原土大, 特别是第一种解吸率比原土增大 2.4 倍。由图 7 看出, 去有机质后黄泥土吸附铜在  $\text{HCl}$  溶液中的解吸率也比原土大。这些都反映了去除有机质后黄泥土对  $\text{Cu}^{2+}$  的束缚力明显降低; 并为施用有机肥料方法来减轻过量铜的危害提供了依据。应指出, 去有机质样品吸铜量与原土接近(表 3), 这可能与经  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理后样品的表面性质有所变化有关, 还有待深入研究。

表3 土壤吸附铜的解吸(平衡法, Cu meq/100g soil)

Table 3 The amount of desorbed Cu from soils (Equilibrium method)

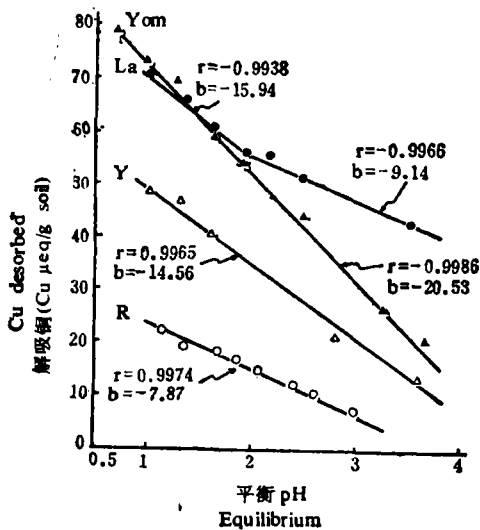
土壤 Soils	N NH <sub>4</sub> Cl 解吸 Cu N NH <sub>4</sub> Cl desorbed Cu		HCl(pH = 1) 解吸 Cu HCl(pH = 1) desorbed Cu		专性吸附 Cu 总量* Total specific adsorbed Cu	(1)(2)合占 吸附总量% Sum of (1) and (2)
	Cu 量 Amount of Cu	占专性吸附总量% (1) In percentage of total specific adsorbed Cu	Cu 量 Amount of Cu	占专性吸附总量% (2) In percentage of total specific adsorbed Cu		
砖红壤	3.50	23.3	7.00	46.6	15.01	69.9
红壤	1.96	40.4	2.28**	47.0	4.85	87.4
黄泥土	3.92	27.2	4.82	33.4	14.42	60.6
黄泥土 (去有机质)	7.55	51.3	7.22	49.1	14.71	100.4

\* 为总吸附 Cu 扣除交换吸附 Cu 的数值; \*\* 由图7解吸回归方程 ( $y = 30.64 - 7.87x$ ) 计算而得。

综上所述,就三种土壤比较,红壤对铜的吸附容量最小;专性吸附铜中大部分为松结合态(88%);且其解吸率又最高,因此从土壤对外来铜污染的缓冲作用和环境容量看,这种土壤的能力较差,容易受到外源铜的污染。

#### (四) 吸附机理的初步探讨

在进行吸附等温线研究的同时,并测定了土壤吸铜后溶液 pH 变化。结果表明几种土壤吸铜后溶液 pH 值均较对照有明显降低。黄泥土从 pH 6.12 (对照) 降至 4.00, 砖红壤从 pH 5.63 降至 4.08, 红壤由 pH 4.16 降至 3.85, 去有机质的黄泥土则由 pH 6.09 降至 4.08。且吸铜量与平衡 pH 呈极显著线性负相关<sup>[3]</sup>, 这与国外许多研究颇为一致。因土壤水合氧化物的羟基化表面、土壤腐殖质胶体中的羧基、酚羟基以及层状铝硅酸盐矿物边缘裸露的铝醇 (AlOH)、硅烷醇 (SiOH) 等基团,都能通过络合(或螯合)作用对  $\text{Cu}^{2+}$  进行专性吸附,与此同步发生固相表面质子的释放,使体系 pH 下降<sup>[4,11,19]</sup>。



La 砖红壤, R 红壤, Y 黄泥土(水稻土),  
Yom 黄泥土(去有机质)

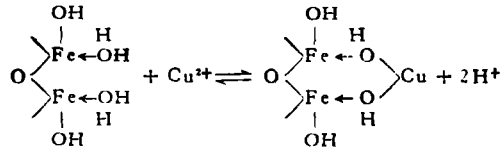
图7 不同 pH HCl 对三种土壤吸附铜的解吸(平衡法)

Fig. 7 Desorption of Cu from three type of soils in different pH of HCl (Equilibrium method)

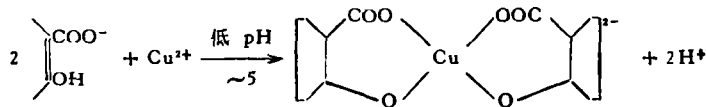
上述三种土壤对铜的吸附-解吸所表现的差异可能涉及不完全相同的吸附机理。如上所述,紧结合铜只能为酸解吸,它所占据的吸附点对  $\text{Cu}^{2+}$  离子的亲和力较强,受平衡溶液铜浓度影响很小。当铜浓度低时铜离子首先占据这种结合能较大的吸附点。随着添加的铜浓度增大,结合能较低的松结合铜逐渐增多,这与近年 Padmanabham<sup>[6]</sup> 研究针铁矿对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附-解吸的结果极为相似。他认为针铁矿表面存在两组结合能大小不同的专性吸附点。结合能较大的吸附点所吸附的非易解吸铜仅能为酸解吸,一旦这些吸附点



被这部分  $\text{Cu}^{2+}$  占据后, 即与添加的铜浓度无关<sup>[16]</sup>。由于体系 pH 在针铁矿的电荷零点以下, 此时矿物表面主要存在中性和带正电荷的吸附点, 因此认为其结合方式可能是两个中性吸附点与  $\text{Cu}^{2+}$  形成配位桥键<sup>[16]</sup>。Quirk 等<sup>[17]</sup>也曾提出类似观点。推测反应式如下<sup>[16]</sup>:

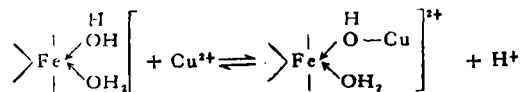


砖红壤的紧结合铜最高, 平衡溶液铜浓度低时占绝对优势 (99.7%), 这与其含有大量游离氧化铁有关。推测它的紧结合铜可能即以上述方式键合。当然也可能有其他氧化物对  $\text{Cu}^{2+}$  类似的固定作用。据以前研究<sup>[2,3]</sup>, 苏南水稻土对  $\text{Cu}^{2+}$  的专性吸附 (不能为  $\text{NH}_4^+$  解吸的专性吸附铜) 中, 游离氧化铁起重要作用。无疑, 上述结合方式在黄泥土紧结态铜中也会涉及。但由于这种土壤有机质量较高, 因此紧结态铜中有机质的作用应是不容忽视的<sup>[2,3]</sup>。去有机质后解吸铜量明显增大, 也间接证明这点。据 Schnitzer 等指出, 腐殖质中强酸性羧基与  $\text{Cu}^{2+}$  离子形成的螯合物较稳定, 反应模式如下<sup>[18]</sup>:

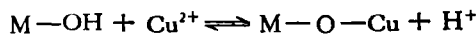


此外羰基、酮基、酰胺基等也均能与  $\text{Cu}^{2+}$  离子形成较稳定的螯合物。

松结合铜与平衡溶液铜浓度的关系较密切。当溶液中铜浓度降低时易于释放进入液相。供试土壤松结合铜在不同浓度  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中均以两种不同解吸率解吸, 这意味着可能涉及一组结合强度不完全相同的吸附点。Padmanabham<sup>[16]</sup> 得出针铁矿中低结合能吸附点所吸持的可为  $\text{NaCl}$  解吸的易解吸铜, 也随添加铜浓度增大而增加, 他认为可能是  $\text{Cu}^{2+}$  离子与表面形成单配位基键合<sup>[16]</sup>。图式如下:



这种键合方式的稳定性比前种为小。砖红壤松结合铜中可能具有这种方式结合的, 或还有高岭石边面破键所吸持的铜。黄泥土松结合铜除上述作用外, 可能还包含有腐殖质络合的、稳定性较差的、能为植物所利用的铜, 以及水云母专性吸附铜。它的松结合铜占较高比例 (约占总量 70%) 可能与此有关。粘土矿物对铜的吸附图式示意如下<sup>[19]</sup> (以 M 代表粘土矿物):



红壤的专性吸附铜中松结合铜占优势 (88.3%)。这种土壤有机质很低, 推测松结合铜可能即是氧化铁形成单配位基键合, 以及高岭石、水云母专性吸附铜。这也符合它较易解吸的特点。当然这些都有待进一步研究。

## 参 考 文 献

- [1] 于天仁, 1981: 可变电荷土壤。土壤通报, 第5期, 40—45页。
- [2] 武玫玲、陈家坊, 1981: 苏南水稻土对铜离子专性吸附的初步研究。土壤学报, 18卷3期, 234—243。
- [3] 武玫玲、陈家坊, 1983: 土壤对铜离子吸附特性的初步研究。环境化学, 第2卷1期, 61—67页。
- [4] 武玫玲, 1985: 土壤矿质胶体可变电荷表面对重金属离子的专性吸附(综述)。土壤通报, 第16卷2期, 89—94页, 第3期, 138—143页。
- [5] 陈家坊、武玫玲, 1979: 苏南地区水稻土表观络合能力的初步研究。土壤学报, 第16卷2期, 138—144。
- [6] Brummer, G., Tiller, K. G., Herms, U., & Clayton, P. M., 1983: Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution processes of Zn in soils. Geoderma, 31: 337—354.
- [7] Forbes, E. A., Posner, A. M., & Quirk, J. P., 1976: The specific adsorption of divalent Cd, Co, Pb and Zn on goethite. J. Soil Sci., 27: 154—166.
- [8] Harter, R. D., 1984: Curve-fit errors in Langmuir adsorption Maxima. Soil Sci. Soc. Am. J., 48: 749—752.
- [9] Jarvis, S. C., 1981: Copper sorption by soils at low concentration and relation to uptake by plants. J. Soil Sci., 32: 257—269.
- [10] Jenna, E. A., 1968: Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentration in Soils and Water: The Significant role of Hydrous Mn and Fe Oxides. In "Trace Inorganics in Water". Adv. Chem. Ser., 73: 337—387.
- [11] Kinniburgh, D. G., & Jackson, M. L., 1981: Cation Adsorption by Hydrous Metal Oxides and Clays., In "Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interface.", Anderson, M. A., & Rubins, A. J. (Eds), pp. 91—160., Ann Arbor. Sci., Ann Arbor.
- [12] McKenzie, R. M., 1980: The adsorption of lead and other heavy metals on oxide of manganese and iron., Aust. J. Soil Res., 18: 61—73.
- [13] McLaren, R. G., & Crawford, D. V., 1973: Studies on soil copper. 1. The fractionation of copper in soils., J. Soil Sci., 24: 172—181.
- [14] McLaren, R. G., & Crawford, D. V., 1973: Studies on soil copper. 2. The specific adsorption of copper by soils., J. Soil Sci., 24: 443—452.
- [15] McLaren, R. G., Williams, J. G., & Swift, R. S., 1983: The adsorption of copper by soil samples from Scotland at low equilibrium solution concentrations., Geoderma, 31: 97—106.
- [16] Padmanabham, M., 1983: Adsorption-desorption behaviour of  $\text{Cu}^{2+}$  at the goethite-solution interface., Aust. J. Soil Res., 21: 309—320.
- [17] Quirk, J. P., & Posner, A. M., 1975: Trace Elements adsorption by Soil Minerals., In "Trace Element in Soil-Plant-Animal Systems" Nichelas, D. J. D. & Egan, A. R. (eds) pp. 95—107. Academic Press, New York.
- [18] Schnitzer, M., & Khan, S. U., 1978: Soil Organic matter., Elsevier Sci., New York.
- [19] Steger, F. F., 1973: On the mechanism of adsorption of trace copper by bentonite. Clays, Clay mineral. 21: 429—436.
- [20] Stevensen, F. J., 1982: Organic matter and nutrient availability, in "Non-Symbiotic Nitrogen fixation and Organic Matter in the Tropics.", Symposia paper 1., 12th Inter. Cong. Soil Sci., India.

## STUDY ON THE SPECIFIC ADSORPTION OF COPPER ION BY SOILS AND ITS CHARACTERISTICS

Wu Meiling

(*Institute of Soil Science, Academic Sinica, Nanjing*)

### Summary

The present paper deals with the effect of the components of soils on the specific adsorption of copper ion and its characteristics. Latosol, red earth and paddy soil (neutral) were used in this paper. The specific adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ion was determined in the presence of 0.5 M NaCl as supporting electrolyte, and the initial pH of solution was 4.00.

The results showed that Cu specific adsorption isotherms of tested soils followed the Langmuir equation (Table 2). The specific adsorption of Cu by latosol and paddy soil was greater than that of red earth. By comparison of maximum adsorption, the specific adsorbed Cu of latosol and paddy soil was about 3.1 times and 3.0 times the amount of adsorbed Cu of red earth respectively.

Desorption experiments revealed that there existed two types of specific adsorbed Cu, one was with a low bonding energy and could be desorbed by 1 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH 5.0) and the other was with a high bonding energy and could only be desorbed by 0.1 N HCl, corresponding to the loosely bonding and tightly bonding fractions of copper respectively.

The tightly bonding Cu was independent of the concentration of Cu added, once the specific sites were filled with this fraction of copper (Fig. 3, 4, 5), it had greater affinity with the specific sites. The loosely bonding Cu increased with increasing concentration of copper added, and followed the Langmuir equation (Fig. 3, 4, 5). Thus there must be a fixed number of specific sites at a given pH from which copper is less readily desorbed (tightly bonding Cu), and with increasing concentration of copper added, there will be an increasing proportion of the adsorbed Cu at that pH which can be readily desorbed (loosely bonding Cu).

At lower concentration of copper added, tightly bonding Cu was more than loosely bonding Cu for latosol and paddy soil, and vice versa. Loosely bonding Cu dominated in specific adsorbed Cu for red earth. The amount of tightly bonding Cu in soils was in the order: latosol > paddy soil > red earth; while that of loosely bonding Cu in soils was in the order: paddy soil > latosol > red earth. This distinct difference in specific adsorbed Cu for the tested soils is probably related to the different content and properties of hydrous oxides, organic matter and composition of clay minerals of soils.