

可变电荷土壤吸附铜离子时氢离子的释放*

邹献中 赵安珍 季国亮

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 可变电荷土壤吸附铜离子后, 土壤的中和曲线上不出现 pH 突跃, 而变成一条平缓变化的曲线。当土壤悬液的 pH 低于一定数值时, 加入铜离子后不释放氢离子。该 pH 值与土壤中氧化铁的含量有关。氧化铁的含量越高, 该 pH 值越高。对于大多数可变电荷土壤, 此 pH 值为 4 左右。对可变电荷土壤, pH 值越接近 4, 氢离子释放的快速过程越不明显。在 pH 4 左右, 加入铜离子后 10 分钟时, 释放的氢离子量仅占 65 分钟时释放量的 30% 左右。但当 pH 值高于 4.5 时, 在大多数情况下, 加入铜离子后半分钟时释放的氢离子量即可占 65 分钟时的 50% 以上。恒电荷土壤吸附铜离子时氢离子的释放速度比可变电荷土壤快得多。即使 pH 值低至 3.8, 在加入铜离子后半分钟时氢离子的释放量即占 65 分钟时的 56% 以上。可变电荷土壤吸附铜离子时的 H/Cu 比比恒电荷土壤大得多。当恒电荷土壤悬液中加入 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 作支持电解质时, 吸附铜离子时的 H/Cu 比增大。

关键词 可变电荷土壤, 铜离子, 氢离子, 吸附

中图分类号 S153.3

土壤对各种金属离子的吸附既与离子的本性有关, 又与土壤的表面性质有关。可变电荷土壤的显著特点, 是其中含有大量的铁、铝氧化物, 黏土矿物以带负电荷较少的高岭石为主。已有的研究表明, 各种氧化物是土壤中能够对阳离子进行专性吸附的主要物质^[1]。因此可以预料, 与恒电荷土壤比较起来, 可变电荷土壤对金属离子的专性吸附具有较大的重要性。

阳离子专性吸附的显著特点是它与介质的 pH 密切相关。Kinniburgh 和 Jackson^[2]指出, pH 升高一个单位可使水合氧化铁对微量锌的吸附量增加 45 倍。不少研究表明, 在一定的 pH 范围内, 一个单位 pH 的变化, 可使土壤对许多重金属离子的吸附百分数从百分之几迅速升高至 100% (James 等^[3]; Benjamin 和 Leckie^[4]; Kinniburgh 等^[5]; Padmanabham^[6]; Lyklema^[7])。氧化物对重金属离子的专性吸附受 pH 强烈影响的原因通常与金属离子的水解、金属离子与水合氧化物表面形成表面 —M(OH)_x 络合物和金属离子通过与表面质子交换被氧化物吸附等有关^[8]。因为这种交换总是伴随着 H^+ 离子的释放, pH 升高, 有利于吸附的进行^[9]。

然而, 不管土壤或氧化铁对重金属离子的专性吸附机理如何, 当发生专性吸附时总是

* 国家自然科学基金(批准号: 49831005, 49971045) 和中国博士后科学基金资助项目

收稿日期: 2000-09-28; 收到修改稿日期: 2001-12-24

有氢离子的释放, 而且吸附同量金属离子时释放氢离子的数量与吸附机理有关。因此, 人们常常根据土壤吸附金属离子时释放氢离子的情况, 研究土壤对重金属离子吸附的机理^[10]。

本文研究了可变电荷土壤吸附铜离子时氢离子的释放对土壤悬液 pH 的影响、氢离子释放的动力学和氢/铜离子交换比(H/Cu), 以阐明可变电荷土壤对重金属离子吸附的特征和机理。作为对照, 也研究了一些恒电荷土壤对铜离子的吸附。

1 材料和方法

1.1 供试样品

1.1.1 土壤样品 供试土壤为采自我国不同地区的四种代表性可变电荷土壤和二种恒电荷土壤。所有样品都为底层土壤。它们的基本性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of soils used

土壤 Soil	地点 Locality	有机质 O. M. (g kg ⁻¹)	CEC (cmol kg ⁻¹)	Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	pH (H ₂ O) (1:2.5)	pH (mol L ⁻¹ KCl) (1:2.5)	黏土矿物组成 Dominant minerals
红壤	江西进贤	4.4	8.91	51.1	4.80	4.37	高岭石、水云母为主, 少量蛭石
赤红壤	广州石牌	4.2	6.05	48.9	4.71	4.37	高岭石为主, 少量水云母、蛭石
砖红壤	广东徐闻	7.0	7.15	156.4	5.61	5.40	高岭石、三水铝石和赤铁矿
铁质砖红壤	昆明黑龙潭	6.9	5.28	211.4	4.80	4.40	高岭石、三水铝石、赤铁矿为主, 少量蛭石
黄棕壤	南京	5.4	16.61	16.9	6.46	4.83	水云母为主, 少量蛭石、高岭石
棕壤	山东威海	7.0	14.41	24.0	6.40	5.01	水云母为主, 少量高岭石、蒙皂石、蛭石、石英

表 1 中前四种土壤黏土矿物组成以高岭石为主, 并含有大量氧化铁, 属于可变电荷土壤。采自南京的黄棕壤和山东威海的棕壤的黏土矿物组成以水云母为主, 并含有少量蛭石和蒙皂石, 氧化铁的含量很低, 属于恒电荷土壤。

将土壤样品用电渗析法制成氢、铝质土壤^[11]。

1.1.2 氧化铁的制备 按 Atkin Son^[12]的方法制备氧化铁, 并用电渗析法进行纯化。

1.1.3 去铁土壤标本的制备 将 31.52g 草酸和 62.1g 草酸铵溶于 2500ml 去离子水中, 配制酸性草酸—草酸铵提取液。该溶液的 pH 值为 3.2。将过 60 目筛的土壤样品浸泡于提取液中, 并置于阳光可照射处, 使样品在进行溶液化学反应的同时发生光化学反应。每隔二、三天更换一次溶液, 换液次数视土壤含铁量而定。将去铁的样品按前面所述方法制成氢、铝质样品。

1.2 仪器和方法

1.2.1 仪器 离子计, SA 720 型, Orion 公司生产。自动滴定仪, DTS800 型, Radiometer 公司生产。722 型分光光度计, 上海分析仪器厂生产。

1.2.2 研究方法 氢离子释放对 pH 的影响: 取 100 ml 离心管若干支, 分为两组。分别称取土壤样品

1.00 g(氧化铁为 0.20g)加入离心管中,加适量水,用微量加液器分别加入不同体积的 NaOH 或 HNO₃ 标准溶液,并使溶液的总体积为 20 毫升。放置并不时摇动。12h 后向其中一组离心管中加入 0.2ml 浓度为 0.1mol L⁻¹的 Cu(NO₃)₂ 溶液,振荡 12h 后离心,测定上清液的 pH 值。

氢离子释放动力学:取 50ml 烧杯若干,分别称取 1.00g 土壤样品(氧化铁为 0.20g)加入烧杯中,加入适量水,用稀 NaOH 或 HNO₃ 溶液调节至不同 pH 值,并使最后总体积为 20ml。搅拌并放置 12h 后,插入 pH 玻璃电极和饱和甘汞电极,加入 0.2ml 浓度为 0.1mol L⁻¹的 Cu(NO₃)₂ 溶液,立即计时,并在不同时间读取毫伏数,直至体系 pH 基本不变。

H/Cu 交换比的测定:称取土壤样品 2.00g 置于 50ml 烧杯中,加入 40ml 去离子水,分别用稀 HNO₃ 或 NaOH 溶液调节至不同 pH 值,在水饱和的密封容器中平衡 2~3d。以 pH 玻璃电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,用毫伏计测定电位值。当向土壤悬液中加入 0.4ml 浓度为 0.1mol L⁻¹的 Cu(NO₃)₂ 溶液后,悬液 pH 值降低。迅速用微量加液器加入 NaOH 标准溶液,以保持 pH 值不变。如此持续 2h 后, pH 基本保持不变。立即过滤分离土壤悬液,并记录所消耗的 NaOH 溶液的体积。用双环己酮乙二酰二脲(BCO)法测定滤液中铜离子的浓度^[13]。从滤液中铜离子的浓度和加入的铜离子量,计算铜离子的吸附量。从消耗的 NaOH 溶液的体积和浓度计算 H⁺ 的释放量,从而计算 H/Cu 交换比。

H/Cu 交换比的动力学:称取 2.00g 土壤样品,加入 40ml 去离子水,用稀 NaOH 或 HNO₃ 溶液调节至不同的 pH 值。放置平衡 24h。将 pH 玻璃电极、铜电极和两支双液接参比电极(外盐桥溶液为 0.2mol L⁻¹LiAc)插入土壤悬液中,加入一定体积的 Cu(NO₃)₂ 溶液后,土壤悬液的 pH 值将降低。加入适量的 NaOH 标准溶液,以保持 pH 值不变。在不同时刻记录所加入的 NaOH 溶液的体积和测量电池的电位值,从而计算不同时刻铜离子的吸附量和氢离子的释放量,并计算不同时刻的 H/Cu 交换比。

当研究离子强度对 H/Cu 交换比的影响时,用 NaNO₃ 作支持电解质。用铜电极和 pH 玻璃电极作指示电极,用 NaOH 溶液返滴定法,加入铜离子后 40 分钟时测定 H/Cu 比。

2 结果与讨论

2.1 氢离子释放对土壤悬液 pH 的影响

图 1 所示为四种可变电荷土壤吸附铜离子时释放的 H⁺ 离子对土壤悬液 pH 的影响。因为土壤是一种弱酸—弱碱体系。图 1 中未加铜离子的曲线可视为土壤的中和曲线。由图可见,对于未加铜离子的土壤悬液,随着加酸量的减少和加碱量的增加,土壤的中和曲线上出现一个缓冲能力较弱的范围。在此范围内,加碱或加酸量的微小变化,都会引起土壤 pH 的急剧变化。在此 pH 范围以后,土壤悬液的 pH 逐渐接近土壤的中和 pH 值。由图可见,土壤吸附铜离子后,所有可变电荷土壤的中和曲线都没有出现 pH 急剧变化的情况,中和曲线都变成平滑的曲线。因为本工作应用的是氢、铝质土壤样品,上述现象是否可能由铜离子交换出的铝离子造成的? 我们的一个辅助试验的结果排除了这种可能性。研究表明,在本工作的实验条件下,加铜与不加铜的溶液中铝离子浓度都在 10⁻⁵ mol L⁻¹ 数量级(pH 4.8 以下),只是加铜者铝离子的浓度稍高。显然如此低浓度的铝离子不可能对中和曲线产生明显的影响。此外,如果用合成的针铁矿代替土壤样品,同样可以发现上述现象。这表明可变电荷土壤吸附铜离子后,土壤胶体的酸缓冲性能增大。从氧化铁对金属离子的吸附机理,可以说明这一点。

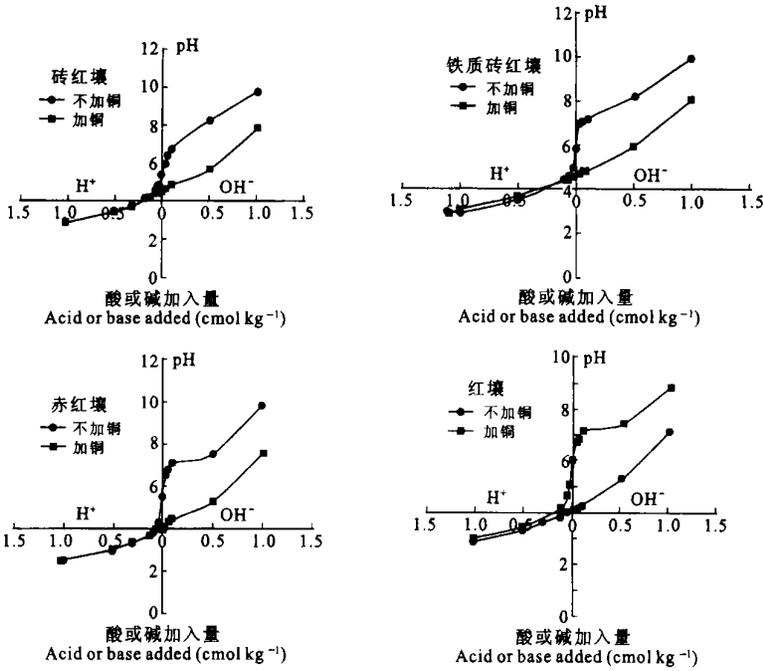
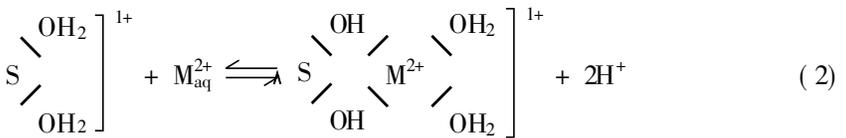
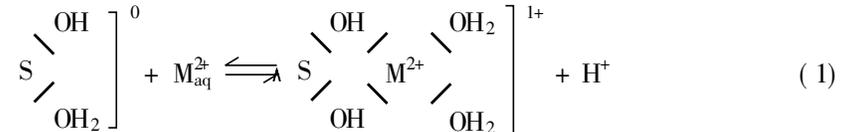


图 1 铜离子吸附对土壤中和曲线的影响

Fig. 1 Effect of Cu adsorption on neutralization curve of soils

氧化铁对重金属离子的吸附机理可用下列二式表示:



其中 S 代表 Fe 原子, M^{2+} 代表重金属离子。

从上述二反应式可见, 氧化铁吸附重金属离子并释放 H^+ 离子, 可以中和土壤悬液中的 OH^- 离子。根据一般化学原理, 氧化铁吸附重金属离子所生成的表面络合物的质子化能力, 应该比吸附前的氧化物表面小。也就是说, 吸附重金属离子后氧化物的表面酸性更弱。因此, 它具有较大的缓冲性能, 使得土壤吸附铜离子后的中和曲线成为一条平滑的曲线。

从图 1 还可看出, 对于可变电荷土壤, 当 pH 低于一定值时, 加铜与不加铜的两条曲线基本重合。这说明在此 pH 值以下, 虽然加入铜离子, 但基本上无 H^+ 离子释放。当 pH 升高到一定值以后, 加入铜离子后两条曲线逐渐分开, 且加入铜离子的悬液的中和曲线始终位于 pH 较低的范围。显然这是由于铜离子吸附释放 H^+ 的结果。这说明, 只有当土壤悬液的 pH 高于一定值时, 才能释放氢离子。对于铁质砖红壤、砖红壤、赤红壤、红壤和黄棕壤, 此 pH 值分别为 4.2、

4.0、4.0、3.8和3.4左右。Grimme^[14]曾指出,针铁矿吸附铜离子的起始pH值为3.0。Kinniburgh等^[15]关于铁、铝凝胶对重金属离子的吸附的研究结果也指出,对于铁凝胶,pH值为3.5时,Cu²⁺离子的吸附百分数为0;而对于铝凝胶,pH值为4左右时,Cu²⁺离子的吸附百分数接近于0。这说明吸附剂的组成和表面性质对土壤吸附重金属离子的能力有重要影响。可变电荷土壤的组成矿物中除了硅铝酸盐外,还含有大量氧化铁。前者主要带负电荷,后者主要带正电荷,而且正电荷的数量随环境条件特别是pH而变。因此,可变电荷土壤对重金属离子的吸附比纯铁、铝氧化物,甚至比恒电荷土壤更为复杂。

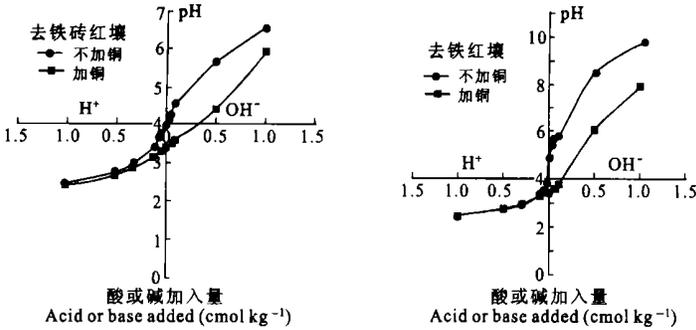


图2 铜离子吸附对土壤(去铁)中和曲线的影响

Fig. 2 Effect of Cu adsorption on neutralization curve of soils after removal of iron oxide

为了进一步探讨土壤吸附铜离子前后两条中和曲线分开时的pH值与氧化铁含量的关系,本工作用去铁红壤和去铁砖红壤进行了试验,结果示于图2。从图2与图1的比较可见,砖红壤去除氧化铁后,两条中和曲线分开时的pH值从4.0左右降至2.5左右,下降了一个多pH单位;而江西红壤去铁以后,两条中和曲线分开时的pH值由3.7左右降至3.1左右,只降低了0.6pH单位。由此可见,土壤吸附铜离子前后的中和曲线分开时的pH值的高低,确与土壤中氧化铁的含量有关。土壤中氧化铁的含量愈高,去铁前后该pH值的差别愈大。

2.2 氢离子释放动力学

关于土壤悬液中加入少量铜溶液后pH变化的动力学的研究表明,对于可变电荷土壤,当初始pH值高于4左右时,加入铜溶液后pH急剧下降,在1分钟内pH值即可降低至接近平衡pH值,然后缓慢变化,但即使65分钟后pH仍有缓慢的变化(图3)。土

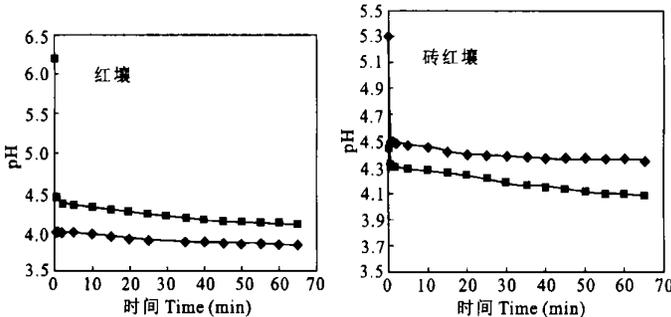


图3 土壤中加入铜离子后pH随时间的变化

Fig 3 Change in pH with time after addition of Cu ions

壤悬液中加入铜离子后 pH 的这种变化情况表明, 铜离子与土壤表面的初始反应与电性吸附有关, 或者与胶体表面诱导 Cu^{2+} 离子的水解反应有关。这是一个快速过程。与此同时, 有部分被电性吸附的铜离子开始与土壤胶体表面能垒较低的羟基发生反应, 释放氢离子, 然后又逐渐与能垒较高的羟基反应, 交换出氢离子。慢速反应可能是氧化铁吸附阳离子时的一种普遍现象。

从图 3 可见, 对于砖红壤和红壤, 当土壤悬液的初始 pH 值高于 4 左右时, 即使加入的铜离子量相同, 初始 pH 值越高, pH 的降低越明显。当土壤悬液的初始 pH 值接近 4 左右时, 加入等量铜离子后, pH 值几乎不变, 说明基本上没有氢离子释放。这些结果表明, 土壤悬液的初始 pH 值不同, 吸附铜离子时释放氢离子的动力学明显不同。如果以加入铜离子后 65 分钟时氢离子的释放量为 1, 计算加入铜离子后不同时间氢离子释放百分数 (表 2), 则可发现对于可变电荷土壤, 当土壤悬液的 pH 值为 4 左右时, 在加入铜离子的初期, 氢离子的释放量很小, 甚至为 0。此后随着时间的增长, 氢离子的释放百分数逐渐增大。但即使到第 10 分钟时, 氢离子的释放百分数也不超过 65 分钟时的 30%。但当初始 pH 值比 4 高得多时, 即使在加入铜离子后半分钟, 氢离子的释放百分数即可达 50% 左右。此后随着时间的增长, 氢离子的释放百分数逐渐增大, 但增幅较小。而对于属于恒电荷土壤的黄棕壤, 即使初始 pH 值低至 3.8, 在加入铜离子后半分钟, 氢离子的释放百分数即可达 56%。当初始 pH 值为 4.08 时, 氢离子的释放百分数即达 72% 以上。这种情况表明, 恒电荷土壤吸附铜离子时氢离子释放的动力学明显不同于可变电荷土壤。这是由于在恒电荷土壤对铜离子的吸附中电性吸附的贡献较大的缘故。

表 2 不同 pH 时氢离子释放的动力学¹⁾

Table 2 Kinetics of release of hydrogen ions at different pH

土壤 Soil	初始 pH Initial pH	时间 Time(min)							
		0.5	1	2	5	10	20	40	65
红壤	3.90	0	0	4.8	14.9	30.9	60.2	—	100
	6.19	43.2	45.3	52.1	55.9	60.0	69.0	77.5	100
砖红壤	4.44	26.8	29.4	32.0	34.7	37.5	49.2	62.1	100
	5.40	50.4	54.8	57.8	62.7	66.1	73.4	83.6	100
铁质砖红壤	4.07	0	0	16.2	17.0	29.9	59.7	76.2	100
	5.76	54.9	57.7	62.1	68.3	75.2	88.8	97.7	100
赤红壤	5.32	51.2	52.6	55.4	60.0	63.2	68.3	77.7	100
黄棕壤	3.80	56.1	56.2	61.2	66.3	71.6	82.6	88.3	100
	4.08	72.1	76.5	81.0	81.0	81.0	85.6	90.3	100

1) 以加入铜离子后不同时间氢离子释放的百分数表示

2.3 土壤吸附铜离子时的 H/ Cu 比

土壤对重金属离子发生专性吸附时, 都会释放氢离子。但由于吸附机理不同, 吸附等量重金属离子时释放氢离子的数量不同。因此, 研究土壤吸附重金属离子时释放氢离子

的数量与被吸附的金属离子的数量之比即 H/M, 有助于阐明土壤对重金属离子吸附的机理。

通常认为, 如果重金属离子以 M^{2+} 的形态被专性吸附, 则可形成单配位基表面络合物。此时吸附一个重金属离子将释放一个 H^+ 离子。如果重金属离子先发生水解, 然后以 MOH^+ 的形态被专性吸附, 吸附一个金属离子则可导致两个 H^+ 离子的释放。因此, 可变电荷土壤吸附重金属离子时释放 H^+ 离子的数量决定于电性吸附与专性吸附的相对比例及被专性吸附的金属离子的形态。

表 3 为几种可变电荷土壤与恒电荷土壤吸附 Cu^{2+} 离子时的 H/Cu 比。因为在本工作中所用的样品都为氢、铝质土壤。因此, 当将铜溶液加入土壤悬液时, 由于 Cu^{2+} 离子吸附而释放的 H^+ 离子, 应为由于 Cu^{2+} 的专性吸附和电性吸附所释放的 H^+ 离子之和。由表 3 可见, 当土壤悬液的 pH 值相近时, 几种可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 离子时的 H/Cu 比比恒电荷土壤大得多。这表明在可变电荷土壤中专性吸附的 Cu^{2+} 离子的比例比恒电荷土壤中大得多。从表 3 可见, 在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 支持电解质中, 黄棕壤和棕壤吸附 Cu^{2+} 离子时的 H/Cu 比比无支持电解质时明显增大。显然, 这是由于电解质抑制恒电荷土壤对 Cu^{2+} 离子的电性吸附的缘故。

表 3 土壤吸附铜离子时的 H/Cu¹⁾

Table 3 Exchange ratio H/Cu during adsorption of Cu ions by soils

土壤 Soil	pH	H/Cu	pH	H/Cu
铁质砖红壤	4.50	1.52	4.98	1.65
赤红壤	4.60	1.41	4.91	1.53
红壤	4.62	1.53	4.81	1.61
黄棕壤	4.45	1.18	4.83	1.23
棕壤	4.51	1.14	4.91	1.21
黄棕壤 ²⁾	4.58	0.67	4.95	0.71
棕壤 ²⁾	4.64	0.72	4.86	0.85

1) 支持电解质 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$; 2) 无支持电解质

图 4 所示为可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 离子时的 H/Cu 比随着时间的变化。已有的研究表明, 可变电荷土壤对重金属离子的吸附在约 4min 内即可基本上达到平衡^[1]。由图

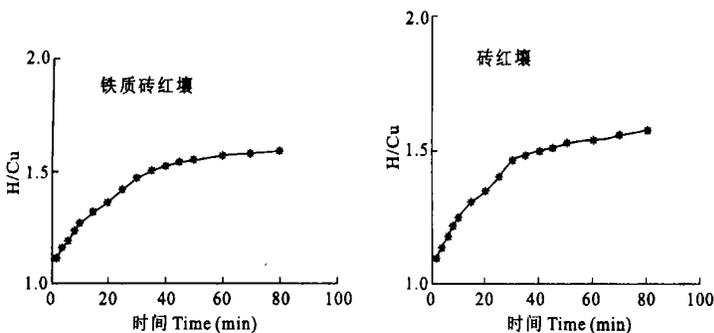


图 4 可变电荷土壤吸附铜离子时 H/Cu 比随时间的变化

Fig 4 Change in exchange ratio H/Cu with time during Cu adsorption by variable charge soils (latosol pH, 5.41; ferruginous latosol pH, 5.25)

可见, 可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 离子时 H^+ 离子的释放比 Cu^{2+} 离子的吸附慢得多, 而且也有一个快速过程和一个慢速过程。这样, H/Cu 比也随着时间发生变化。在反应初期数值较小, 以后逐渐增大, 但即使到第 60 分钟仍有缓慢的变化。这也表明, 铜离子与土壤表面的初始反应主要与静电引力有关。

表 4 为在不同 pH 时红壤、赤红壤、砖红壤和铁质砖红壤吸附铜离子时的 H/Cu 比。由表可见, 对于可变电荷土壤, 随着 pH 的升高, H/Cu 逐渐增大。这个结果与 Quirk 和 Posner^[16] 对针铁矿吸附 Cu^{2+} 离子时的 H/Cu 比的研究结果一致。造成这种现象的原因, 可能是因为 pH 升高, 土壤胶体表面诱导 Cu^{2+} 离子水解的能力增大。因为 Cu^{2+} 离子水解时可以产生 H^+ 离子, 羟基铜离子吸附时也可释放 H^+ 离子, 从而使 H/Cu 比增大。

表 4 不同 pH 时可变电荷土壤吸附铜离子时的 H/Cu 比

Table 4 Exchange ratio H/Cu during Cu adsorption by variable charge soils at different pH

土壤 Soil	pH	消耗碱量	铜离子吸附量	H/Cu
		Base consumed (mmol kg^{-1})	Cu adsorbed (mmol kg^{-1})	
铁质砖红壤	3.96	5.9	11.6	0.51
	4.35	18.4	18.2	1.01
	4.95	49.7	33.9	1.47
	5.06	52.3	35.5	1.48
	5.31	68.4	40.0	1.71
砖红壤	4.14	1.1	1.6	0.68
	4.22	20.5	16.5	1.24
	4.29	20.0	16.5	1.21
	4.71	38.5	27.6	1.39
	4.91	41.9	32.2	1.30
赤红壤	5.36	54.4	40.0	1.36
	3.84	3.90	16.0	0.24
	4.07	13.8	21.1	0.65
	4.13	10.0	15.1	0.66
	4.28	23.7	26.4	0.90
红壤	4.53	37.7	36.1	1.04
	3.92	5.0	9.1	0.55
	4.14	14.1	15.5	0.91
	4.16	14.3	12.0	1.19
	4.60	30.0	17.5	1.71
	4.88	50.0	29.5	1.69

由表 4 也可看到, 当土壤悬液的 pH 值低于 4 左右时, 吸附 Cu^{2+} 离子时的 H/Cu 比都很小。但当 pH 值大于 4 时, H/Cu 比值急剧增大。这表明, 当 pH 值高于 4 时, 吸附单位铜

离子所释放的 H^+ 离子量急剧增大。这个结果与前述关于不同 pH 时 Cu^{2+} 离子吸附对土壤中曲线的影响和吸附 Cu^{2+} 离子时 H^+ 离子释放的动力学的研究结果一致。这些研究结果充分说明, 在一定的 pH 值时, 各种可变电荷土壤对 Cu^{2+} 离子的吸附机理发生了明显的变化。这是一个值得进一步深入研究的问题。

参 考 文 献

1. 于天仁, 季国亮, 丁昌璞等. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996, 67~ 87
2. Kinniburgh D G, Jackson M L. Concentration and pH dependence of calcium and zinc adsorption by iron hydrous oxide gel. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 1982, 46: 56~ 61
3. James R O, Healy T W. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. II. Charge reversal of SiO_2 and TiO_2 colloids by adsorbed Co^{2+} , La^{3+} and Th^{4+} as model systems. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1972, 40: 53~ 64
4. Benjamin M M, Leckie J O. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1981, 79: 209~ 224
5. Kinniburgh D G, Syers J K, Jackson M L. Specific adsorption of trace amounts of Ca and Sr by hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1975, 39: 464~ 470
6. Padmanabham M. Comparative study of Cu adsorption-desorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} and Pb^{2+} at the goethite-solution interface. *Aust. J. Soil Res.*, 1983, 21: 515~ 525
7. Lyklema J. Points of zero charge in the presence of specific adsorption. *J. Colloid Interf. Sci.*, 99: 109~ 117
8. Schindler P W. Surface complexes at oxide-water interfaces. In: Anderson M A, Rubin A J eds. *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*. Ann Arbor, Michigan: Ann Arbor Science, 1981. 1~ 50
9. Morel F M M, Yeasted J G, Westall T C. A adsorption model: a mathematical analysis in the framework of general equilibrium calculations. In: Anderson M A, Rubin A J eds. *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*. Ann Arbor, Michigan: Ann Arbor Science, 1981. 263~ 294
10. 李成保, 季国亮. 恒电荷土壤和可变电荷土壤动电性质的研究 II. 阴离子吸附和 pH 的影响. *土壤学报*, 2000, 37: 62~ 68
11. 徐明岗, 季国亮. 恒电荷土壤及可变电荷土壤与离子间相互作用的研究 I. 共存离子对 NO_3^- 吸附的影响. *土壤学报*, 2001, 38: 204~ 211
12. Atkin Son R J, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte. *J. Phys. Chem.*, 1967, 71: 550~ 558
13. 张孙玮, 吴水生, 刘绍璞. 有机试剂在分析化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1981. 190~ 192
14. Grimme H. Adsorption of Mn, Co, Cu and Zn by goethite from dilute solutions. *Z. Pflanzenernahr. Bodenk.*, 1968, 121: 58~ 65
15. Kinniburgh D G, Jackson M L, Syers J K. Adsorption of alkali earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 1976, 40: 796~ 799
16. Quirk J P, Posner A M. Trace element adsorption by soil minerals. In: Nicholas D J D, Egan A R eds. *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*. New York: Academic Press Inc., 1975. 95~ 107

RELEASE OF HYDROGEN IONS DURING ADSORPTION OF COPPER IONS BY VARIABLE CHARGE SOILS

Zou Xian-zhong Zhao An-zhen Ji Guo-liang

(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008*)

Summary

In the present work, release of hydrogen ions during adsorption of copper ions by variable charge soils was studied. The results showed that there was an abrupt change in pH on neutralization curve of H⁺ saturated variable charge soils, but no such an abrupt change in pH could be observed when copper ions were added into the suspension of variable charge soils. The two neutralization curves of variable charge soils with and without the addition of copper ions coincided each other when the pH of soil suspension was lower than a certain value, and separated obviously when the pH was higher than that value. It is suggested that no hydrogen ions were released after the addition of copper ions when the pH of soil suspension was lower than a certain value. This pH value was related to the content of iron oxide. The larger the iron oxide content, the higher the pH value. For the majority of variable charge soils, this pH value was about 4. Kinetic studies on the release of hydrogen ions during adsorption of copper ions by variable charge soils showed that the release of hydrogen ions consisted of a rapid process and a slow process. For variable charge soils, the rapid process was getting less and less distinct when the pH approached about 4 from higher value. At about pH4, the amount of hydrogen ions released after 10 min of addition of copper ions accounted for only 30% of that after 65 min of addition of copper ions. The release of hydrogen ions by adsorption of constant charge soils was much quicker than that by adsorption of variable charge soils. Even at pH 3.8, the amount of hydrogen ions released after 0.5 min of addition of copper ions accounted for 56% of that after 65 min of addition of copper ions. The exchange ratio H/Cu during the adsorption of copper ions was larger for variable charge soils than that for constant charge soils. When 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ was used as indifferent electrolyte in suspension of constant charge soils, the ratio H/Cu increased.

Key words Copper ions, Hydrogen ions, Adsorption, Variable charge soils