

# 离子强度和 pH 对可变电荷土壤与铜离子相互作用的影响\*

邹献中<sup>1,2</sup> 徐建民<sup>1</sup> 赵安珍<sup>2</sup> 季国亮<sup>2</sup>

(1 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310029)

(2 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

**摘 要** 研究了离子强度和 pH 对可变电荷土壤表面电荷与铜离子吸附的影响。作为对照, 也研究了它们对恒电荷土壤黄棕壤的有关性质的影响。结果表明, 随 pH 升高, 土壤的表面负电荷增加, 正电荷减少。对于可变电荷土壤, 可出现电荷零点(pH<sub>0</sub>)。随 pH 升高, 土壤对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附量增大。随着离子强度增大, 恒电荷土壤对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附百分率明显降低, 可变电荷土壤对 Cu<sup>2+</sup> 离子的吸附百分率也降低, 但降低的幅度比恒电荷土壤者小得多。土壤中氧化铁的含量越高, 降低的幅度越小。对于含 21% 左右游离氧化铁的铁质砖红壤, 即使支持电解质 NaNO<sub>3</sub> 的浓度高达 1mol L<sup>-1</sup>, 对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附仍然几乎没有影响。从离子强度和 pH 与土壤表面电荷和铜离子吸附的关系, 可以推测在土壤对铜离子的吸附中, 既存在电性吸附, 又存在专性吸附。在可变电荷土壤对铜离子的吸附中, 专性吸附较为重要。

**关键词** 可变电荷土壤, 离子强度, 铜离子, 吸附

**中图分类号** S153.3

可变电荷土壤含有大量的铁、铝氧化物, 表面带有大量正电荷, 而其所带的能够吸附阳离子的负电荷又较少, 可以预期, 这类土壤对金属离子的吸附机理应明显不同于恒电荷土壤<sup>[1]</sup>。此外, 由于可变电荷土壤的表面电化学性质受环境条件的强烈影响, 环境条件对这类土壤与离子之间的相互作用的影响较大。在可以影响土壤与离子之间的相互作用的环境条件中, 对 pH 的影响研究最多, 而对离子强度的影响则研究较少。关于离子强度对可变电荷土壤和恒电荷土壤与重金属离子之间相互作用影响的直接比较更少。

迄今为止, 关于离子强度对土壤与重金属离子之间相互作用的影响是众说纷纭。大多数研究者认为, 离子强度增大使土壤胶体和粘土矿物对重金属离子的吸附能力降低, 但对其原因则看法各异。Shurman<sup>[2]</sup>指出, 离子强度使土壤对 Zn<sup>2+</sup> 的吸附能力降低, 可能是由于反应介质中 Na<sup>+</sup> 竞争吸附的结果。Keren 和 O' Connor<sup>[3]</sup>则认为, 离子强度增大使土壤对 Sr<sup>2+</sup> 吸附能力降低的原因, 是由于离子强度增大使 Sr<sup>2+</sup> 活度减小的原故。Swallow 等<sup>[4]</sup>认为, 离子强度不影响水合氧化铁对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附, 而 Cl<sup>-</sup> 的络合作用可以使氧化铁对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附率降低。Garcia Miragaya 和 Page<sup>[5]</sup>、Mattigod 等<sup>[6]</sup>、Bowman 和 O' Connor<sup>[7]</sup>都认为离子强度增大使粘土对金属离子的吸附量降低, 但他们将其原因分别归因于阳离子竞争作用、阴离子的络合作用和离子活度系数效应。Davies Colley 等<sup>[8]</sup>认为离子强度增大将使氧化铁对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量降低。

为了进一步阐明可变电荷土壤与重金属离子相互作用的特征, 本工作研究了离子强度和 pH 对可变电荷土壤与 Cu<sup>2+</sup> 相互作用的影响, 并进一步探讨了其机理。作为对照, 也研究了离子强度对恒电荷土壤和针铁矿吸附 Cu<sup>2+</sup> 的影响。

## 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南方的四种代表性可变电荷土壤和南京的一种恒电荷土壤。

\* 国家自然科学基金项目(49831005)资助

收稿日期: 2002-07-01; 收到修改稿日期: 2003-03-06

所有样品均为底层土壤,它们的基本性质见表1。表1中前四种土壤的粘土矿物以高岭石为主,并含有大量氧化铁,属于可变电荷土壤。采自南京的黄棕壤的粘土矿物以水云母为主,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。

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 ( $\text{g kg}^{-1}$ )	CEC ( $\text{cmol kg}^{-1}$ )	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )	pH ( $\text{H}_2\text{O}$ , 1:2.5)	pH ( $\text{KCl}^1$ ), 1:2.5)	粘土矿物组成 Dominant minerals <sup>2</sup>
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 K, I(V, F)
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 K(I, V)
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 K, G, H(Go)
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 K, G, H(V, A, Go)
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 I(V, K)

1)  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; 2) A: anatase; F: ferriic oxide; G: gibbsite; Go: goethite; H: haemite; I: hydrous mica; K: kaolinite; V: vermiculite

1.1.2 氧化铁的制备 按 Atkinson<sup>[9]</sup>的方法制备,并用电渗析法进行纯化。

## 1.2 研究方法

1.2.1 铜离子的吸附 称取1.00g土壤样品于离心管中,加入20ml不同浓度的 $\text{NaNO}_3$ 溶液,用稀 $\text{NaOH}$ 或 $\text{HNO}_3$ 溶液调节至合适的pH值,振荡平衡12h后,对可变电荷土壤,用微量加液器加入0.2ml浓度为 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。对恒电荷土壤,加入0.4ml同浓度的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。振荡4h后离心,测定上清液的pH值和 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度。根据吸附平衡前后溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度,计算吸附量。每个处理重复3次。

1.2.2 表面电荷的测定 分别吸取浓度为 $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.02 \text{ mol L}^{-1}$ 和 $0.002 \text{ mol L}^{-1}$ 的 $\text{KCl}$ 溶液各若干份于离心管中,每份溶液的体积为10ml。按照 $\text{KCl}$ 溶液浓度分为3组。于离心管中分别加入不同体积的稀 $\text{HCl}$ 或 $\text{KOH}$ 标准溶液,使每组溶液pH值在3~7范围内。于每份溶液中加入去离子水,使其总体积为20ml。不断摇动,平衡后测定pH值。以 $\text{HCl}$ 或 $\text{KOH}$ 加入量对pH作图,即得到3种浓度 $\text{KCl}$ 溶液的工作曲线。

称取土壤样品若干份于离心管中,每份4g,分为3组,每组加入浓度分别为 $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.02 \text{ mol L}^{-1}$ 和 $0.002 \text{ mol L}^{-1}$ 的 $\text{KCl}$ 溶液各10ml。每份样品中加入不同体积的稀 $\text{HCl}$ 或 $\text{KOH}$ 标准溶液,使每组溶液的pH值在3~7之间,再加入一定体积的去离子水,使每份溶液的总体积为20ml。剧烈摇动,放置3d,并不时摇动,平衡后离心,测定离心清液的pH值。根据测定的pH值,从标准曲线查出每份溶液中剩余的 $\text{H}^+$ 或 $\text{OH}^-$ 离子量,并从加入的 $\text{H}^+$ 或 $\text{OH}^-$ 离子量,计算土壤吸附的 $\text{H}^+$ 或 $\text{OH}^-$ 量,分别以3种不同浓度 $\text{KCl}$ 溶液中土壤对 $\text{H}^+$ 或 $\text{OH}^-$ 的吸附量对pH作图,得到3条曲线。在一定pH时,土壤吸附的 $\text{H}^+$ 离子量为土壤表面正电荷量,吸附的 $\text{OH}^-$ 离子量为土壤表面负电荷量。3条曲线的交点为土壤的表面电荷零点( $\text{pH}_0$ )。

1.2.3 铜离子的测定 用双环己酮乙二酰二胺(BCO)法<sup>[10]</sup>测定溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,用 pH 玻璃电极法测定溶液的 pH 值。

## 2 结果

### 2.1 离子强度对土壤表面电荷的影响

已有研究结果表明,在本工作研究的 pH 范围内,黄棕壤表面带负电荷,基本不带正电荷。红壤、赤红壤、砖红壤和铁质砖红壤表面既带负电荷,又带正电荷,并且随着 pH 的降低,表面正电荷逐渐增加,负电荷逐渐减少。这是由于黄棕壤的粘土矿物以水云母为主,氧化铁的含量很低,而红壤、赤红壤、砖红壤和铁质砖红壤的粘土矿物以高岭石为主,并且含较多的氧化铁、铝<sup>[1]</sup>。

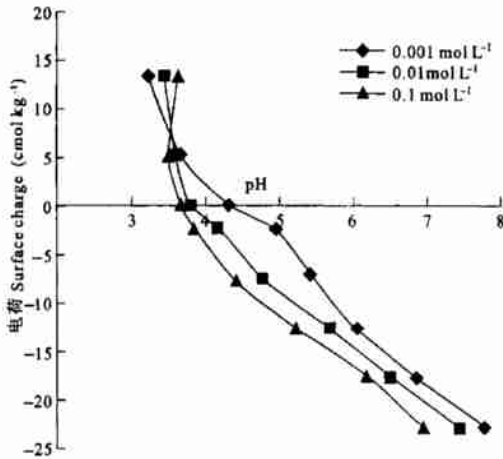


图 1 红壤在不同浓度 KCl 溶液中电荷随 pH 的变化  
Fig. 1 Change in surface charge of Alf-Haplic Acrisol with pH in KCl solution of different concentrations

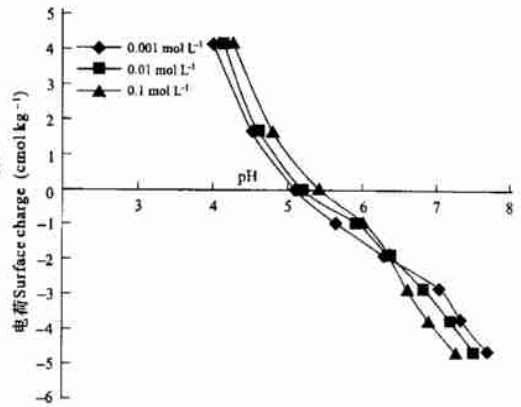


图 2 铁质砖红壤在不同浓度 KCl 溶液中电荷随 pH 的变化  
Fig. 2 Change in surface charge of Hyper-Rhodic Ferralsol with pH in KCl solution of different concentrations

根据土壤化学中的有关定义,土壤在不同浓度的 KCl 溶液中,几条酸碱滴定曲线的交点对应的 pH 值称为电荷零点( $\text{pH}_0$ )。该电荷零点实际上为土壤可变电荷组分的电荷零点,它不同于土壤的净电荷零点,但对于粘土矿物以高岭石为主的可变电荷土壤,两者相近。红壤和铁质砖红壤的 pH~ 表面电荷曲线分别示于图 1 和图 2。由图可见,在所研究的 pH 范围内,两种土壤都可出现电荷零点。红壤的  $\text{pH}_0$  为 3.5 左右,铁质砖红壤的  $\text{pH}_0$  为 6.2 左右。

### 2.2 离子强度对恒电荷土壤吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 离子的影响

本工作以  $\text{NaNO}_3$  作离子强度调节剂,研究了离子强度对属于恒电荷土壤的黄棕壤和四种可变电荷土壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响。图 3 所示为在含不同浓度  $\text{NaNO}_3$  的悬液中,不同 pH 时黄棕壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附。由图可见,当  $\text{NaNO}_3$  的浓度从 0 增大至  $1 \text{ mol L}^{-1}$  时,黄棕壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附百分率逐渐减小。例如,在 pH 4,  $\text{NaNO}_3$  的浓度分别为 0、0.01、0.1 和  $1 \text{ mol L}^{-1}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  离子的吸附百分率分别为 60%、42%、23% 和 3% 左右;当 pH 为 5.0,  $\text{NaNO}_3$  的浓度分别为 0、0.01、0.1 和  $1 \text{ mol L}^{-1}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  离子的吸附百分率分别为 92%、80%、68% 和 54% 左右。可见随着离子强度的增大,黄棕壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量明显降低。

### 2.3 离子强度对可变电荷土壤吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的影响

图 4~ 图 7 所示分别为离子强度对红壤、赤红壤、砖红壤和铁质砖红壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响。从图 3 与图 4~ 图 7 的比较可见,在离子强度相同的情况下,恒电荷土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量比可变电荷土壤高得多。

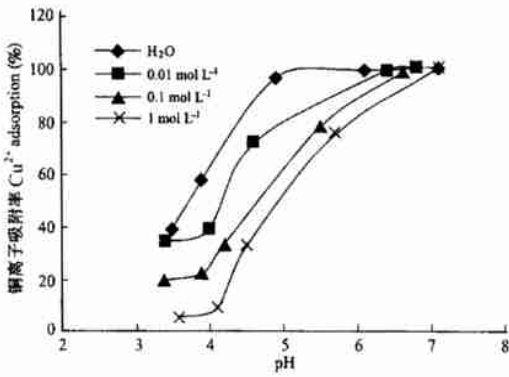
图3 离子强度对黄棕壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响

Fig. 3 Effect of ionic strength on adsorption of Cu ions by Yellow Brown Soil

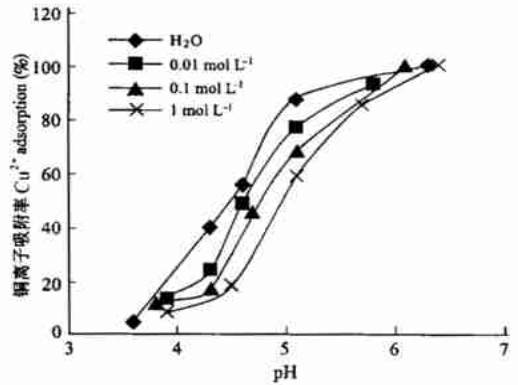
图4 离子强度对红壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响

Fig. 4 Effect of ionic strength on adsorption of Cu ions by Ali Haplic Acrisol

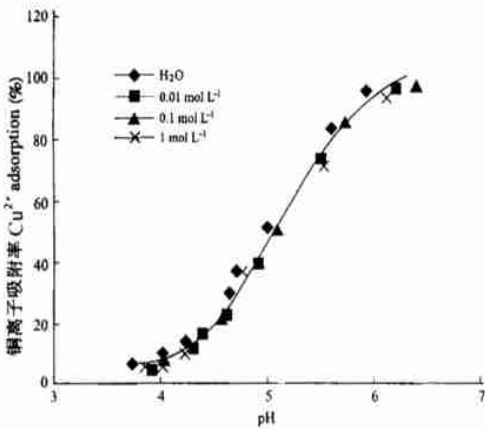
图5 离子强度对赤红壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响

Fig. 5 Effect of ionic strength on adsorption of Cu ions by Ferrali Haplic Acrisol

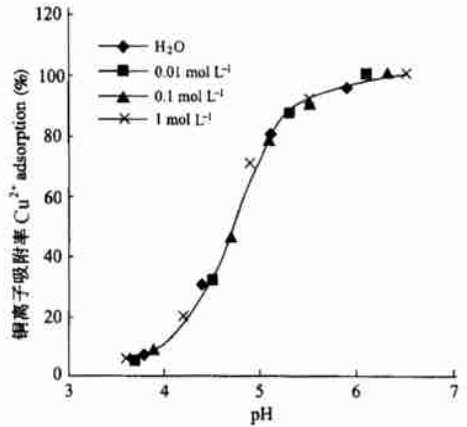
图6 离子强度对砖红壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  离子的影响

Fig. 6 Effect of ionic strength on adsorption of Cu ions by Rhodic Ferralsol

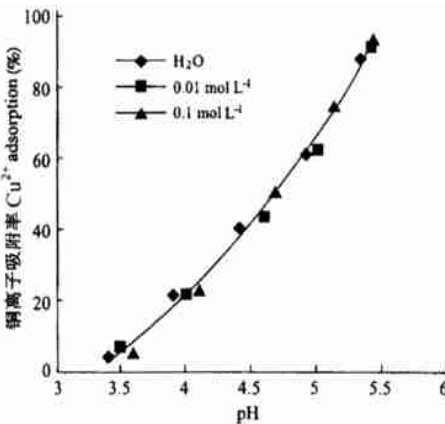
图7 离子强度对铁质砖红壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响

Fig. 7 Effect of ionic strength on adsorption of Cu ions by Hyper Rhodic Ferralsol

从图3与图4和图5的比较可见,离子强度增大使黄棕壤、红壤和赤红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附百分率都降低,但对前者的影响比对后二者的影响大得多。例如,当 pH 为 4.5,  $\text{NaNO}_3$  的浓度分别为 0、0.01、0.1 和  $1 \text{ mol L}^{-1}$  时,黄棕壤对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附百分率分别为 85%、67%、44% 和 30%; 而红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附百分率分别为 51%、42%、32% 和 24%; 赤红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附百分率分别为 23%、20%、17% 和 15% 左右。从图5与图6的比较可见,离子强度对砖红壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响又比对赤红壤者小得多。例如,当 pH 为 4.5,  $\text{NaNO}_3$  的浓度分别为 0 和  $1 \text{ mol L}^{-1}$  时,砖红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附百分率分别为 38% 和 28%。从图7可见,离子强度对铁质砖红壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  几乎没有影响。当介质中  $\text{NaNO}_3$  的浓度从 0 变化为  $1 \text{ mol L}^{-1}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  吸附百分率几乎相同。

## 2.4 离子强度对氧化铁吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的影响

图 8 所示分别为在去离子水和  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$  介质中针铁矿对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附。结果表明, 在 pH 3~6.5 的范围内, 离子强度增大均使针铁矿对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附百分率增大。

## 3 讨论

从图 1 和图 2 可见, 随着 pH 升高, 土壤表面负电荷逐渐增加, 正电荷逐渐减少。从图 3~ 图 7 可见, 随着 pH 升高,  $\text{Cu}^{2+}$  吸附百分率逐渐增加。图 9 表明,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量与土壤表面的净负电荷量密切相关。这种现象完全符合电性吸附的原理, 表明在土壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的初始阶段, 电性吸附起了主要作用。这种吸附机理在恒电荷土壤中更为重要。

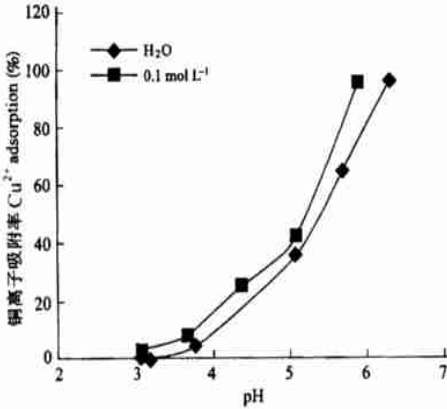


图 8 离子强度对针铁矿吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响

Fig 8 Effect of ionic strength on adsorption of Cu ions by goethite

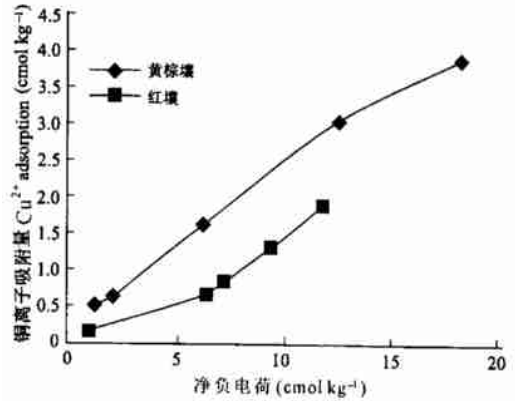


图 9 土壤表面负电荷与  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量的关系

Fig 9 Relationship between negative surface charge and adsorption of Cu

通常认为, 离子强度可通过三条途径影响土壤对重金属离子的吸附。(1) 由于生成离子对或者影响介质的 pH, 使游离金属离子的活度发生变化; (2) 支持电解质的阳离子与重金属离子发生竞争吸附; (3) 使土壤吸附平面的静电电位发生变化。

Boekhold 等<sup>[11]</sup>指出,  $\text{Cl}^-$  可以与  $\text{Cd}^{2+}$  生成络离子, 从而影响  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附。如果对存在  $\text{Cl}^-$  时游离  $\text{Cd}^{2+}$  的活度进行校正, 则在含  $\text{Cl}^-$  或  $\text{NO}_3^-$  的介质中  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附等温线可以重合。从  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的化学性质看,  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  生成络离子的能力较大, 而与  $\text{NO}_3^-$  生成络离子的能力则很小。本工作中用  $\text{NaNO}_3$  作支持电解质,  $\text{NO}_3^-$  对  $\text{Cu}^{2+}$  活度的影响应该较小。

离子强度的变化可引起土壤悬液 pH 的改变, 使溶液中金属离子的形态分布发生变化, 从而影响土壤对金属离子的吸附。Benjamin 和 Leckie<sup>[12]</sup>认为, 重金属离子水解生成的羟基金属离子  $\text{MOH}^+$  是在氧化物表面发生吸附的主要离子形态。Lindsay 指出,  $\text{Cu}^{2+}$  在水溶液中可发生下列水解反应<sup>[13]</sup>:



由此式可以计算出, 在 pH 3.0、5.0 和 7.0 时,  $[\text{CuOH}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$  之比分别约为  $1/50000$ 、 $1/500$  和  $1/5$ 。由此可见, 溶液 pH 越低,  $\text{CuOH}^+$  占的比例越小。根据一般化学原理, 在酸性土壤溶液中, 中性电解质的浓度越高, pH 越低。因此, 离子强度增大将使  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量降低。但图 3~ 图 7 所示的研究结果表明, 即使在同一 pH 值时, 在不同离子强度的介质中, 土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量仍然明显不同。说明离子强度对土壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响, 不能完全用离子强度引起 pH 的变化来解释。

Zhu 和 Alva<sup>[14]</sup>将离子强度影响土壤对重金属离子的吸附的原因归之于支持电解质中的阳离子与重金属离子在土壤胶体表面发生竞争吸附。在本工作中, 支持电解质中的阳离子为  $\text{Na}^+$ 。  $\text{Na}^+$  为一典型的电性吸附离子, 它与  $\text{Cu}^{2+}$  发生竞争吸附的能力很小。从图 3 和图 4 可以看出, 在溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度为  $0.001 \sim 0.002 \text{ mol L}^{-1}$  时, 即使  $\text{NaNO}_3$  的浓度低至  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , 仍然可以明显看出离子强度对  $\text{Cu}^{2+}$  吸

附的影响。实际上在这种情况下,  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cu}^{2+}$  发生竞争吸附的能力应该很小。特别是当土壤胶体表面  $\text{Cu}^{2+}$  的覆盖率很低时, 更是如此。此外, 如果由于  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cu}^{2+}$  的竞争吸附作用影响土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附, 则这种影响在砖红壤和铁质砖红壤上同样可以表现出来。但图 6 和图 7 所示的研究结果表明, 即使作为支持电解质的  $\text{NaNO}_3$  的浓度从  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  增加至  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , 两种土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量仍然几乎没有变化。这也表明,  $\text{Na}^+$  的竞争作用不是影响  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的主要因素。

从图 1 和图 2 可见, 当  $\text{pH} > \text{pH}_0$  时, 随着离子强度增大, 土壤胶体表面负电荷逐渐增加。当  $\text{pH} < \text{pH}_0$  时, 随着离子强度增大, 土壤胶体表面正电荷逐渐增加。如果土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附完全是电性吸附, 则当  $\text{pH} > \text{pH}_0$  时, 随着离子强度增大,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量应该逐渐增加。当  $\text{pH} < \text{pH}_0$  时, 随着离子强度增大,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量应该逐渐减小。已有的研究表明, 大多数恒电荷土壤的  $\text{pH}_0$  都低于 2.5, 可变电荷土壤  $\text{pH}_0$  的变化范围较大, 如红壤的  $\text{pH}_0$  为 3.5 左右, 砖红壤的  $\text{pH}_0$  为 6.2 左右, 针铁矿的  $\text{pH}_0$  则可高达 8.5 以上<sup>[15]</sup>。图 3~ 图 7 所示的研究结果表明, 对于恒电荷土壤, 离子强度增大总是使  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量减小; 对于可变电荷土壤, 离子强度增大也使  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量减小, 但随着氧化铁含量的增加, 减小的幅度逐渐减小, 直至离子强度基本不影响土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附。对于针铁矿, 在  $\text{pH} 3\sim 6$  的范围内, 在  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaNO}_3$  的介质中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附百分率则比在水介质中大。上述情况表明, 土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力不是直接与土壤表面电荷的数量有关。这意味着, 离子强度不是通过影响土壤表面电荷, 而是通过改变土壤吸附平面的静电电位影响土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附, 这表明土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  发生了专性吸附。

#### 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. 1~ 134
2. Shuman L M. Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, 50: 1 438~ 1 442
3. Keren R, O' Connor G A. Strontium adsorption by noncalcareous soils exchangeable ions and solution composition effects. *Soil Science*, 1983, 135: 308~ 315
4. Swallow K C, Hume D N, Morel F M M. Sorption of copper and lead by hydrous ferric oxide. *Environ. Sci. Technol.*, 1980, 14: 1 326~ 1 334
5. Garcia Misagaga J, Page A L. Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1976, 40: 658~ 663
6. Mattigod S V, Giball A S, Page A L. Effect of ionic strength and ion pair formation on the adsorption of nickel by kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 1979, 27: 411~ 416
7. Bowman R S, O' Connor G A. Control of nickel and strontium sorption by free metal ion activity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1982, 46: 933~ 936
8. Davies Colley R J, Nelson P O, Williamson K J. Copper and cadmium uptake by Estuarine sedimentary phases. *Environ. Sci. Technol.*, 1984, 18: 491~ 499
9. Atkinson 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
10. 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
11. Boekhold A E, Temminghoff E J M, van der Zee. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid soil. *J. Soil Sci.*, 1993, 44: 85~ 96
12. Benjamin M M, Leckie J O. Multiple site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, 79: 209~ 221
13. Lindsay W L. *Chemical Equilibria in Soils*. New York: John Wiley & Sons, 1979. 222~ 236
14. Zhu B, Aka A K. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Sci.*, 1993, 155: 61~ 66
15. Park G A, DeBruyn P L. The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.*, 1962, 66: 967~ 973

## EFFECTS OF IONIC STRENGTH AND pH ON INTERACTION BETWEEN $\text{Cu}^{2+}$ AND VARIABLE CHARGE SOILS

Zou Xiarzhong<sup>1,2</sup> Xu Jiarmin<sup>1</sup> Zhao Arrzhen<sup>2</sup> Ji Guoliang<sup>2</sup>

(1 *College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China*)

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

### Summary

Four variable charge soils from south China and one constant charge soil from Nanjing were used to examine the effects of ionic strength and pH on the surface charge of soils and adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ions. Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  was measured at different pH in water,  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  and  $1 \text{ mol L}^{-1}$  of  $\text{NaNO}_3$  solutions was measured respectively.

In the soils studied, the net surface charge decreased with an increase in pH. The pH at which the net surface charge was zero ( $\text{pH}_0$ ) differed between the soils. The  $\text{pH}_0$  was higher for soils dominated by variable charge components. For all soils studied, the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  increased with an increase in pH and was closely related to the negative surface charge. The effect of ionic strength on  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption differed between the soils. For constant charge soils, the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  always decreased with an increase in ionic strength irrespective of pH. For variable charge soils, the effect of ionic strength on adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  was much smaller than that for constant charge soils. The higher the content of iron oxide in soil, the smaller the effect of ionic strength on  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption. For iron oxide, the amount of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbed in  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3$  solution was larger than that in water. The results suggest that the  $\text{Cu}^{2+}$  ions were retained by both non-specific and specific bonding. For constant charge soil, non-specific bonding played an important role in the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ; whereas for variable charge soil, specific bonding played an important role in the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ions.

**Key words** Variable charge soil, Ionic strength, Copper ions, Adsorption