恒电荷土壤及可变电荷土壤与离子间相互作用的研究*

㈣ Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附特征

徐明岗　季国亮
(中国科学院南京土壤研究所, 南京　210008)

摘　要　研究了 3 种典型可变电荷土壤和 4 种典型恒电荷土壤在不同 pH 和不同浓度下单纯及共存体系中 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附及其影响因素。结果表明, 两类土壤对 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 的吸附量均随平衡浓度增加而增大, 符合 Langmuir 吸附等温式; 当 Cu^{2+}、Zn^{2+} 浓度一定时, pH 升高使 Cu^{2+}、Zn^{2+} 吸附量增大, 但当 pH > 5 时, Cu^{2+}、Zn^{2+} 吸附量随 pH 变化甚微, 出现一个接近最大吸附量的"平台"。当添加 Cu^{2+}、Zn^{2+} 浓度相同, 但二种离子的总浓度不同时, 平衡液的 Cu^{2+}/Zn^{2+} 浓度比均小于 1, 说明两类土壤对 Cu^{2+} 的吸附选择性大于 Zn^{2+}, 且这种趋势不因 pH 和离子浓度而改变。当 Cu^{2+}、Zn^{2+} 共存时, 使可变电荷土壤的 Zn^{2+} 吸附量减小约 70%, 是恒电荷土壤降低量的约 1.5 倍; 可变电荷土壤吸附一个 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 时所释放 H^+ 的平均数, 明显大于恒电荷土壤者, 说明可变电荷土壤对 Cu^{2+} 及 Zn^{2+} 的吸附中专性吸附的比例较恒电荷土壤大。

关键词　Cu^{2+} 吸附; Zn^{2+} 吸附; 恒电荷土壤; 可变电荷土壤
中图分类号　S153.3　　文献标识码　A

研究土壤对 Cu^{2+}、Zn^{2+} 的吸附特性, 不仅有助于阐明土壤中 Cu^{2+}、Zn^{2+} 的移动及植物有效性, 从而因地制宜地合理施用微肥, 而且可以为制定土壤对 Cu^{2+}、Zn^{2+} 的环境容量, 防治 Cu^{2+}、Zn^{2+} 污染的控制措施等提供理论依据。因此, Cu^{2+}、Zn^{2+} 吸附的研究, 对土壤管理和环境保护都有重要的理论和实际意义。

一般认为, Cu^{2+}、Zn^{2+} 主要依靠专性吸附而存在土壤中[1,2], 土壤中的氧化物及其水合物, 能对 Cu^{2+}、Zn^{2+} 发生专性吸附[3,4]。这种吸附, 在电中性表面, 甚至在带与被吸附离子相同符号电荷的表面(即带正电荷的表面)也能进行。专性吸附具有很强的选择性, 被吸附离子和胶体本性都会影响到这种吸附的选择性。Grimme[5] 指出, 在相同 pH 条件下, 针铁矿对重金属离子的吸附顺序为 $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$; Kinniburgh 等[6,7] 则发现, 新鲜水合氧化铁的选择吸附次序为 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Sr^{2+}$, 氧化铝凝胶的选择吸附次序为 $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+}$。目前人们对氧化物上 Cu^{2+}、Zn^{2+} 的吸附特性研究较多, 而对土壤中特别是对恒电荷土壤和可变电荷土壤中 Cu^{2+}、Zn^{2+} 的吸附特性及其吸附选择性的直接比较研究尚很少报道。本文研究了我国 3 种典型可变电荷土壤和 4 种典型恒电荷土壤在单纯或共存离子体系中 Cu^{2+}、Zn^{2+} 的吸附特性, 以阐明两类土壤对 Cu^{2+}、Zn^{2+} 的吸附选择性及其异同。

1　材料与方法

供试土壤为砖红壤、红壤、赤红壤、黄棕壤、棕壤、暗棕壤和黑土。前三种土壤为可变电荷土壤, 后四种土壤为恒电荷土壤[2], 样品均采自底层, 其处理方法和基本性质见前文[8]。

采用一次平衡法, 测定不同介质条件下 Cu^{2+}、Zn^{2+} 的吸附量。其基本操作如下: 称取电析氢质土 2.50 g 置于 50 ml 离心管中, 加入不同浓度或不同 pH 的 Cu^{2+}、Zn^{2+} 溶液 25 ml, 加塞在 25℃恒温条件下振荡 2 h, 平衡 48 h, 离心分离, 分别用 pH 玻璃电极和原子吸收分光光度计测定平衡清液的 pH 和 Cu^{2+}、Zn^{2+} 浓度, 用差减法求得土壤的 Cu^{2+}、Zn^{2+} 吸附量。

不同浓度下单纯或共存体系中 Cu^{2+}、Zn^{2+} 吸附特性: 测定了内含 1 mmol L^{-1} NaCl, $CuCl_2$ 和/或 $ZnCl_2$ 的初始浓度为 0.1～10 mmol L^{-1} 时土壤对 Cu^{2+}、Zn^{2+} 之吸附量。

* 国家自然科学基金项目(49831005) 和国家重点基础研究发展规划项目(973 课题 2002CB410809) 资助
作者简介: 徐明岗(1961～), 男, 博士后, 研究员, 主要从事土壤化学特性及其利用研究。现在中国农科院土壤肥料研究所工作
收稿日期: 2004-05-24; 收到修改稿日期: 2004-07-16

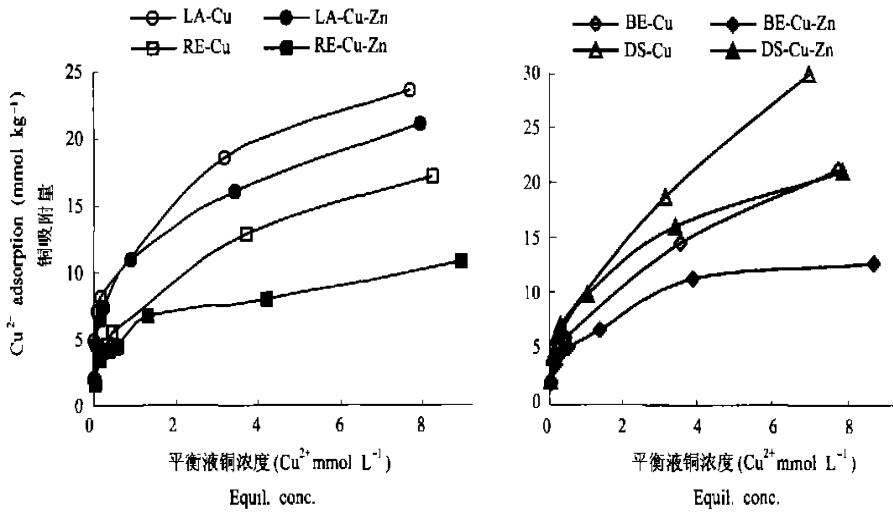
pH 对共存体系中 Cu^{2+}、Zn^{2+} 吸附的影响：测定了内含 1 mmol L^{-1} NaCl, $CuCl_2$ 和 $ZnCl_2$ 初始浓度均为 0.5 mmol L^{-1} 时不同 pH 下土壤对 Cu^{2+}、Zn^{2+} 的吸附量(pH 用 NaOH 和 HCl 调节)。

2 结果与讨论

2.1 Cu^{2+} 浓度及 Zn^{2+} 共存对 Cu^{2+} 吸附的影响

供试 7 种土壤的 Cu^{2+} 吸附量均随平衡 Cu^{2+} 浓度增加而增大。在浓度较低时，吸附量随浓度变化较快，吸附曲线较陡；随浓度进一步增大，吸附量随浓度变化减慢，曲线渐趋平缓(图 1)。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(表 1)，该方程的拟合相关系数较高，均在 95% 以上，由其估测出的 Cu^{2+} 最大吸附量与实测值最为接近。武玫玲等[9]和 Li 等[10~11]也曾用这一方程描述 Cu^{2+} 的吸附。

与单纯体系相比，在 Cu^{2+} / Zn^{2+} (1∶1) 体系中，



LA-砖红壤 Rhodic Ferralsol；RE 红壤 Ali-Haplic Acrisol；BE-棕壤 Eutric Cambisol；DS-黑土 Phaeozem

图 1 单纯(Cu)及 Cu^{2+} / Zn^{2+} (1∶1) 混合体系中(Cu-Zn) Cu^{2+} 的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherm of Cu^{2+} in $CuCl_2$ and $CuCl_2/ZnCl_2$(1∶1) systems

表 1 单纯及等浓度 Cu^{2+}、Zn^{2+} 共存时 Cu^{2+} 吸附的 Langmuir 拟合方程参数

Table 1 Parameters of Langmuir equation for Cu^{2+} adsorption by soils without and with the presence of Zn^{2+} equal in concentration

土壤 Soil	Cu^{2+} 体系 $CuCl_2$ system			Cu^{2+} / Zn^{2+} (1∶1) 共存体系 $CuCl_2$/ $ZnCl_2$(1∶1) system		
	X_m	K	r	X_m	K	r
砖红壤 Rhodic Ferralsol	23.7	3.92	0.994	21.3	2.21	0.991
红 壤 Ali-Haplic Acrisol	19.3	1.09	0.986	11.4	1.43	0.985
赤红壤 Ferrali-Haplic Acrisol	15.5	1.23	0.976	10.4	1.31	0.984
黄棕壤 Haplic Luvisol	26.2	0.87	0.974	13.2	1.18	0.993
棕 壤 Eutric Cambisol	23.9	0.88	0.978	13.6	1.22	0.994
暗棕壤 Mollie-Boric Argosols	22.2	0.76	0.984	13.1	1.24	0.998
黑 土 Phaeozem	31.8	1.02	0.974	22.4	1.25	0.991

注：添加 Cu^{2+} 浓度 0.1~10 mmol L^{-1} 时的拟合方程；X_m—最大吸附量(mmol kg^{-1})，K—与吸附结合能有关的常数(L $mmol^{-1}$)；n = 7，$r_{0.01}$ = 0.874

Note: Equation with added Cu^{2+} from 0.1 to 10 mmol L^{-1} in concentration, X_m—maximum adsorption (mmol kg^{-1}), K—constant relative to adsorption energy (L $mmol^{-1}$); n = 7, $r_{0.01}$ = 0.874

相同浓度下 7 种土壤 Cu^{2+} 吸附量均有显著降低, 可变电荷土壤与恒电荷土壤的降低程度仍有较大差异。对可变电荷土壤, 等浓度 Zn^{2+} 共存时 Cu^{2+} 吸附量降低较小, 最大吸附量平均降低了 28%, 即降低了约 1/4; 而对恒电荷土壤, Zn^{2+} —Cu^{2+} 体系中, Cu^{2+} 吸附量降低较大, 最大吸附量仅相当于单纯体系的 60%, 平均降低了约41% (表 1)。这说明, 可变电荷土壤对 Cu^{2+} 的吸附选择性要比恒电荷土壤大。因为专性吸附较强的 Zn^{2+} 对可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的影响仍较恒电荷土壤小得多。同时, 该结果也说明, 在可变电荷土壤中专性吸附 Cu^{2+} 的比例比恒电荷土壤中者大[10]。

2.2　Zn^{2+} 浓度及 Cu^{2+} 共存对 Zn^{2+} 吸附的影响

无论是在 Zn^{2+} 单纯体系还是在 1∶1 Zn^{2+} / Cu^{2+} 混合体系中, 供试土壤 Zn^{2+} 吸附量均随平衡 Zn^{2+} 浓度增加而增大(图 2)。拟合结果表明, 不同介质下 Zn^{2+} 吸附等温线均很好地符合 Langmuir 方程 (表 2)[11]。

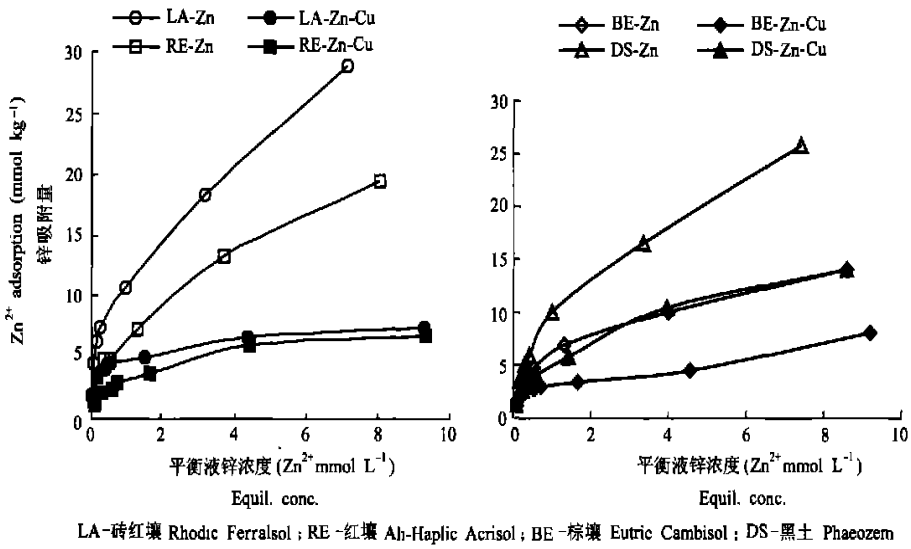


图 2　单纯(Zn)及 Zn^{2+} / Cu^{2+} (1∶1) 混合体系中(Zn+Cu) Zn^{2+} 的吸附等温线

Fig. 2　Adsorption isotherm of Zn^{2+} in $ZnCl_2$ and $ZnCl_2/CuCl_2$(1∶1) systems

不同土壤对 Zn^{2+} 的吸附能力不同(图 2)。在单纯 Zn^{2+} 体系中, 相同浓度下 7 种土壤对 Zn^{2+} 吸附量一般是黑土和砖红壤> 黄棕壤> 红壤和暗棕壤> 赤红壤和棕壤, 从吸附等温线计算的最大吸附量也呈现出类似的变化趋势(表 2)。这一顺序和这些土壤的 CEC 次序不太一致。说明土壤对 Zn^{2+} 的吸附能力不单纯与土壤净负电荷或阳离子代换能力有关, 因为 Zn^{2+} 具有较强的专性吸附能力[2]。但是, 如果把可变电荷土壤和恒电荷土壤吸附 Zn^{2+} 的能力分别排序, 则发现 4 种恒电荷土壤及 3 种可变电荷土壤 Zn^{2+} 吸附量的大小与 CEC 次序具有一致性。这说明, 一方面, 土壤对 Zn^{2+} 的吸附能力与其表面电荷性质特别是负电荷量或阳离子代换能力密切相关; 另一方面, 两类土壤的化学组成对 Zn^{2+} 的吸附量也有较大的影响。可变电荷土壤对 Zn^{2+} 的最大吸附量远高于其 CEC, 是 CEC 的 3 倍以上; 而恒电荷土壤 Zn^{2+} 最大吸附量仅是其 CEC 的 1.3 倍左右。说明可变电荷土壤因其含有较多的铁、铝氧化物, 从而对 Zn^{2+} 具有较强的专性吸附, 其 Zn^{2+} 吸附量由其表面电荷决定的阳离子交换量要大得多。而恒电荷土壤, 氧化物及其水合物含量甚少, 虽然 Zn^{2+} 具有较强的专性吸附, 但吸附 Zn^{2+} 中仍有相当大部分以电性引力保持于土壤表面, 因而其 Zn^{2+} 吸附量仅比由其表面电荷决定的阳离子交换量高约 30%。上述结果从一个方面表明, 可变电荷土壤对 Zn^{2+} 的吸附选择性比恒电荷土壤大。这和 Cu^{2+} 吸附的结果相类似, 因为氧化物对 Cu^{2+}、Zn^{2+} 具有较强的专性吸附[2, 6, 7]。

在 Zn^{2+} / Cu^{2+} = 1∶1 的混合体系中, 两类土壤的 Zn^{2+} 吸附量均明显降低(图 2), 表明 Cu^{2+} 的存在对 Zn^{2+} 吸附有显著影响。但在可变电荷土壤和恒电荷土壤中 Cu^{2+} 对 Zn^{2+} 吸附的影响程度有较大差异。相同浓度下, Cu^{2+} 抑制 Zn^{2+} 吸附的程度是可变电荷土壤大于恒电荷土壤(图 2); 3 种可变电荷土壤中的

最大吸附量下降了 65%～ 74%，平均为 68%，而恒电荷土壤中下降了 38%～ 54%，平均为 46%（表 2）。也就是说，Cu^{2+} 的存在使可变电荷土壤 Zn^{2+} 最大吸附量仅相当于单纯 Zn^{2+} 体系的 32%。换句话说，Cu^{2+} 的加入，使可变电荷土壤吸附的大部分 Zn^{2+} 解吸，解吸量占吸附总量的 1/2 以上，平均为 68%，高者可达 74%，而并不是 Cu^{2+}、Zn^{2+} 吸附各约占 1/2。由于加入 Cu^{2+}、Zn^{2+} 浓度相等，因此这一结果表明，可变电荷土壤对 Cu^{2+} 的吸附选择性大于 Zn^{2+}。这和前人的结果[2, 3, 11, 12]基本吻合。这是因为可变电荷土壤含有较多铁、铝氧化物，而这些氧化物对 Cu^{2+} 的亲和力大于 Zn^{2+} [5～ 7, 11]。

表 2 单纯及等浓度 Cu^{2+}、Zn^{2+} 共存时 Zn^{2+} 吸附的 Langmuir 拟合方程参数

Table 2 Parameters of Langmuir equation for Zn^{2+} adsorption by soils without and with the presence of Cu^{2+} equal in concentration

土壤 Soil	Zn^{2+} 体系 $ZnCl_2$ system			Cu^{2+}/Zn^{2+} (1∶1) 共存体系 $ZnCl_2/CuCl_2$ (1∶1) system		
	X_m	K	r	X_m	K	r
砖红壤 Rhodic Ferralsol	28.5	1.30	0.964	7.5	2.89	0.997
红 壤 Ali-Haplic Acrisol	20.6	0.73	0.971	7.2	1.07	0.995
赤红壤 Feual-Haplic Acrisol	17.8	0.87	0.952	6.1	1.26	0.994
黄棕壤 Haplic Luvisol	23.1	0.94	0.986	12.6	0.92	0.991
棕 壤 Eutric Cambisol	17.6	0.74	0.968	8.1	0.75	0.940
暗棕壤 Mollie-Boric Argosols	20.3	0.42	0.926	13.1	0.31	0.927
黑 土 Phaeozem	29.1	0.68	0.976	15.9	0.65	0.984

注：添加 Cu^{2+} 浓度 0.1～ 10 mmol L^{-1} 时的拟合方程；X_m- 最大吸附量（mmol kg^{-1}），K- 与吸附结合能有关的常数（L $mmol^{-1}$）；n= 7，$r_{0.01}$= 0.874

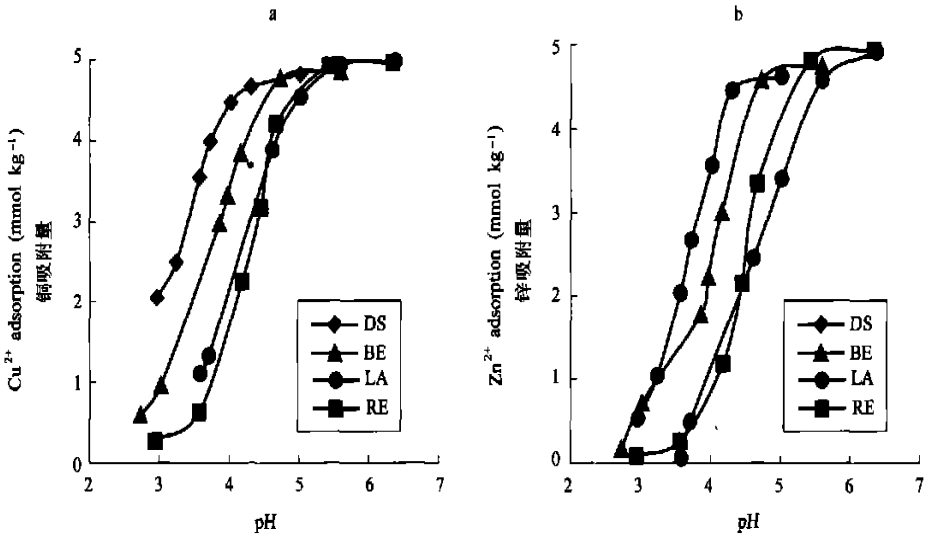
Note: Equation with added Cu^{2+} from 0.1 to 10 mmol L^{-1} in concentration, X_m- maximum adsorption (mmol kg^{-1}), K- constant relative to adsorption energy (L $mmol^{-1}$); n= 7, $r_{0.01}$= 0.874

Cu^{2+}、Zn^{2+} 共存时，4 种恒电荷土壤的 Zn^{2+} 最大吸附量减少了约 50%，即 Cu^{2+}、Zn^{2+} 近乎平分了吸附点位或配位基，说明对恒电荷土壤，Cu^{2+}、Zn^{2+} 的吸附选择性相差较小。这说明，恒电荷土壤对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附主要与土壤的表面电荷有关，较大部分属于电性吸附[10]。

由表 2 还可看出，在 Cu^{2+}、Zn^{2+} 混合体系中，7 种土壤的 Zn^{2+} 最大吸附量大小次序与 Zn^{2+} 单纯体系中不同，为黑土> 暗棕壤和黄棕壤> 棕壤> 砖红壤和红壤> 赤红壤，这一顺序和这些土壤的 CEC 大小次序基本一致。说明在混合体系中，Zn^{2+} 吸附量与土壤表面负电荷或阳离子交换能力关系更加密切，使 Zn^{2+} 的电性吸附机理更为明显。

2.3 pH 对共存体系中 Cu^{2+}、Zn^{2+} 吸附的影响

当土壤中加入等浓度 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 时，不同 pH 下 Cu^{2+}、Zn^{2+} 的吸附量随 pH 升高而增加，随 pH 降低而减少（图 3），与 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 单独存在时的变化趋势基本相同[2]。在试验的 pH 范围内，当 pH> 5 时，Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 吸附量随 pH 变化极小，曲线表现为明显的“平台”；当 pH< 5 时，Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 吸附量才随 pH 降低而迅速减小。这主要是因为，随着 pH 降低，土壤表面正电荷增加，其对 Cu^{2+}、Zn^{2+} 的电性斥力增大，同时 pH 降低 H^+ 浓度增大，其与 Cu^{2+}、Zn^{2+} 吸附竞争力增强[2]，也会使 Cu^{2+}、Zn^{2+} 的吸附量降低。众所周知，随着 pH 的升高，Cu^{2+}、Zn^{2+} 的水化能力增大，也可能使土壤的 Cu^{2+}、Zn^{2+} 吸附量增大。当 pH> 5 时，土壤表面带有较多的负电荷，对 Cu^{2+}、Zn^{2+} 的吸附容量较大，土壤溶液中的 Cu^{2+}、Zn^{2+} 几乎全部被吸附，即吸附近乎达到最大值，因而吸附量随 pH 变化甚微。



LA-砖红壤 Rhodic Ferralsol ; RE-红壤 Ali-Haplic Acrisol ; BE-棕壤 Eutric Cambisol ; DS-黑土 Phaeozem

图 3　Cu^{2+} / Zn^{2+} (1∶1) 混合体系中 Cu^{2+} (a) 和 Zn^{2+} (b) 吸附量与 pH 的关系

Fig. 3　Adsorption of Cu^{2+} (a) and Zn^{2+} (b) varied with pH in $CuCl_2$/$ZnCl_2$(1∶1) system

Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 吸附量随 pH 变化的这种 S 型曲线, 表明 Cu^{2+}、Zn^{2+} 吸附过程中可能包括 H^+ – Cu^{2+}、Zn^{2+} 交换反应, 即 H^+ 经反应从氧化物表面的弱酸性基团中解离。根据前人的研究[2, 9], 假定土壤 Cu^{2+}、Zn^{2+} 吸附以配位体反应为基础, 反应中都有 H^+ 被交换释放到溶液中来, 则据热力学质量作用定律来处理 Cu^{2+}、Zn^{2+} 的吸附反应, 可得[2, 13]:

$$\lg(X/C) = \lg(k) + x \cdot pH$$

式中, X 为 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 吸附量(mg kg^{-1}); C 为平衡液中 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 浓度(mg L^{-1}); X/C 表示 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 在固液相的分配比率; 称为分配系数, 通常用 K_d 表示; k 为 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 吸附反应的表观平衡常数; x 表示吸附一个 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 所释放 H^+ 的平均数, 反映土壤对 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 的吸附特性。

统计结果(表 3) 表明, 7 种土壤吸附 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 的 $\lg K_d$ 和 pH 均呈显著的线性相关, 其 x 值为

表 3　等浓度 Cu^{2+}、Zn^{2+} 共存时 Cu^{2+}、Zn^{2+} 吸附与 pH 的关系方程[$\lg(X/C) = \lg(k) + x \cdot pH$]

Table 3　Regression equation between Cu^{2+} or Zn^{2+} adsorption and pH in the co-existing system

土壤 Soil	Cu^{2+} 吸附 Adsorption Cu^{2+}			Zn^{2+} 吸附 Adsorption Zn^{2+}		
	$\lg(K_d)$	x	r	$\lg(K_d)$	x	r
砖红壤 Rhodic Ferralsol	– 3.86	1.19	0.995	– 5.13	1.28	0.976
红　壤 Ali-Haplic Acrisol	– 4.13	1.09	0.987	– 4.79	1.29	0.992
赤红壤 Feual-Haplic Acrisol	– 3.40	1.05	0.978	– 4.20	1.15	0.988
黄棕壤 Haplic Luvisol	– 2.52	0.99	0.986	– 3.31	1.12	0.986
棕　壤 Eutric Cambisol	– 2.27	0.90	0.980	– 2.86	0.96	0.974
暗棕壤 Mollie-Boric Argosols	– 1.89	0.78	0.972	– 3.35	1.03	0.956
黑　土 Phaeozem	– 1.57	0.83	0.977	– 2.91	1.04	0.971

注: pH 2.8~5.5 时的拟合方程; $n = 6$, $r_{0.01} = 0.917$

Note: Equation in range of pH from 2.8 to 5.5; $n = 6$, $r_{0.01} = 0.917$

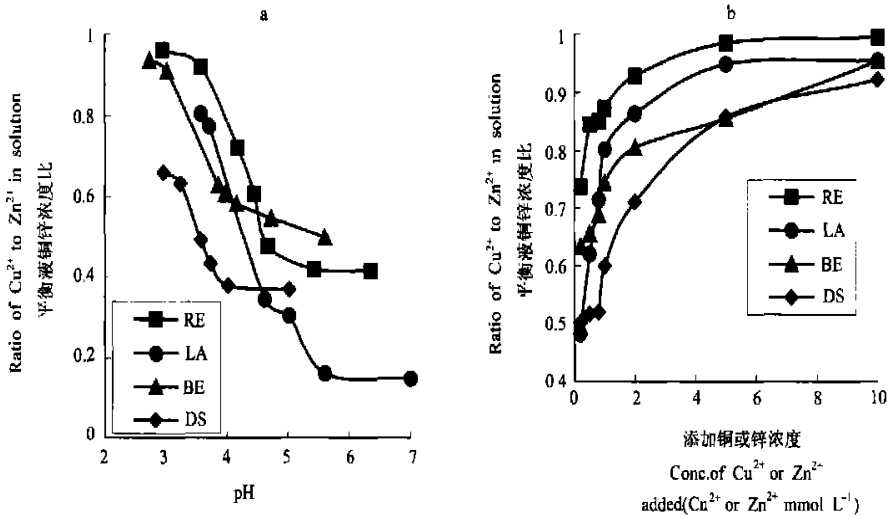


图4 不同pH(a)和不同浓度下(b)Cu^{2+}/Zn^{2+} (1∶1)混合体系中平衡液Cu^{2+}与Zn^{2+}浓度比

Fig.4 Ratio of Cu^{2+} to Zn^{2+} in equilibrium solutions different in pH (a) and in concentrations (b) in $CuCl_2/ZnCl_2$(1∶1) system

1左右,说明这些土壤对Cu^{2+}或Zn^{2+}的吸附以专性吸附为主。在相同pH下(pH 2.8~5.5),可变电荷土壤吸附一个Cu^{2+}所释放的H^+平均数(1.12)和吸附一个Zn^{2+}所释放的H^+平均数(1.24)均大于恒电荷土壤吸附一个Cu^{2+}所释放的H^+平均数(0.87)和吸附一个Zn^{2+}所释放的H^+平均数(1.04),说明恒电荷土壤吸附Cu^{2+}或Zn^{2+}时H^+释放的少,也即其吸附中不释放H^+的静电吸附或非专性吸附的比例较大。这些结果与这两类土壤的电荷性质不同相吻合,也和上述分析结果相一致,说明土壤对Cu^{2+}或Zn^{2+}的吸附特性受土壤表面性质的强烈影响。

2.4 土壤平衡液Cu^{2+}/Zn^{2+}浓度比与离子浓度及pH的关系

向土壤中加入Cu^{2+}、Zn^{2+}浓度相同,但总浓度不同的一系列混合溶液,平衡溶液中Cu^{2+}/Zn^{2+}浓度比虽随加入Cu^{2+}或Zn^{2+}浓度增加而增大(图4),但其值均小于1,说明在任何离子浓度下,这些土壤对Cu^{2+}的吸附选择性均大于Zn^{2+}。

同样,在7种土壤中加入等浓度Cu^{2+}和Zn^{2+},但总离子浓度不变的一系列pH混合溶液,吸附平衡时的Cu^{2+}/Zn^{2+}浓度比虽随pH升高有所降低,但其比值均小于1(图4),说明无论是可变电荷土壤还是恒电荷土壤,对Cu^{2+}的亲和力均大于对Zn^{2+}的亲和力,pH的变化改变不了这种趋势。而且随着pH升高,土壤对这两种离子的亲和力的差异增大。因为试验中吸附是在等浓度Cu^{2+}、Zn^{2+}混合溶液中进行的,因此,这种亲和力差异只能是由两种离子本身性质差异所致。

参 考 文 献

[1] Mclaren R G, Grawford D V. Studies on soil copper. 2. The specific adsorption of copper by soils. J. Soil Sci., 1973, 24: 443~452

[2] 于天仁,季国亮,丁昌璞. 可变电荷土壤的电化学. 北京:科学出版社,1996. Yu T R, Ji G L, Ding C P. Electrochemistry of Variable Charge Soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996

[3] Forbes E A, Posner A M, Quirk J P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. J. Soil Sci., 1976, 27: 154~166

[4] Mckenzie R M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. Aust. J. Soil Res., 1980, 18: 61~73

[5] Grimme H. Adsorption of Mn, Co, Cu and Zn by goethite from dilute solution. Z. Pflanzenernährung. Dung. Bodenk., 1968, 121: 58~65

[6] Kinniburgh D G, Jackson M L. Adsorption of Hg^{2+} by iron hydrous oxide gel. Soil Sci. Soc. Am. J., 1978, 42: 45~47

[7] Kinniburgh D G, Jackson M L, Syers J K. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxides of gels of iron and aluminium. Soil Sci. Soc. Am. J., 1976, 40: 796~799

[8] 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 iv. 共存离子对NO_3^-吸附的影响. 土壤学报, 2001, 38(2): 204~211. Xu M G, Ji G L. Interaction of ions with constant charge soils and variable charge soils. iv. Effect of co-existing cations and anions on adsorption of NO_3^- (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2001, 38(2): 204~211

[9] 武玫玲. 土壤对铜离子的专性吸附及其特征的研究. 土壤学报, 1989, 26(1): 31~41. Wu M L. Specific adsorption of copper ion by soils and its characteristics (In Chinese). Acta Pedologica

Sinica, 1989, 26(1): 31~41

[10] Li X Y, Ling W T, He J Z. Interaction between charge characteristics and Cu^{2+} adsorption-desorption of soils with variable or permanent charge. Pedosphere, 2002, 12(4): 321~328

[11] Li X Y, Dong Y Y, Luo H T. Effects of phosphate adsorption on adsorption-desorption and availability of Cu and Zn ions in Ultisols and Alfisols. Pedosphere, 2000, 10(4): 355~362

[12] Duguette M, Hendershot W H. Copper and zinc sorption on some B horizons of Quebec soils. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 1990, 21: 377~394

[13] 王维君, 邵宗臣, 何群. 红壤粘粒对 Co、Cu、Pb 和 Zn 吸附亲和力的研究. 土壤学报, 1995, 32(2): 167~178. Wang W J, Shao Z C, He Q. Study on adsorption affinities of Co, Cu, Pb and Zn for different red soil clays (in Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1995, 32(2): 167~178

INTERACTION OF IONS WITH CONSTANT CHARGE SOILS AND VARIABLE CHARGE SOILS ㈣ CHARACTERISTICS OF Cu^{2+} AND Zn^{2+} ADSORPTION IN SINGLE AND CO-EXISTING SYSTEMS

Xu Minggang　Ji Guoliang

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

Abstract　Adsorptions of Cu^{2+} and Zn^{2+} by three typical variable charge soils and four typical constant charge soils different in pH and in accompanying ion, Na^{+}, Zn^{2+} or Cu^{2+} were determined, respectively. The results showed that adsorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} by the soils could be described by the Langmiur equation $C/(X_m) = 1/Kb + C/b$ both in the single ion and co-existing ions systems. The adsorption of Cu^{2+} or Zn^{2+} increased with pH and reached a plateau value when the pH value was 5. The affinity in adsorption of Cu^{2+} was greater than that of Zn^{2+}. The mechanism of adsorption Cu^{2+} and Zn^{2+} was closely related to chemical composition and surface properties of the soils. The relative contribution of specific adsorption to the adsorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} by the variable charge soils was greater than that by the constant charge soils.

Key words　Adsorption; Cu^{2+}, Zn^{2+}; Constant charge soils; Variable charge soils