电解质浓度对土壤吸附铜离子时氢离子释放的影响*

邹献中[1]　张超兰[2] 魏　岚[1] 宁建凤[1] 杨少海[1]

（1 广东省农业科学院土壤肥料研究所，广东省养分资源循环利用与耕地保育重点实验室，广州 510640）

（2 广西大学环境学院，南宁 530004）

摘　要　研究了不同铜离子浓度、不同电解质浓度情况下，吸附铜离子时氢离子释放对两种可变电荷土壤和 4 种恒电荷土壤悬液 pH 的影响。研究结果表明，除了黄棕壤外，含铁量越高，由于吸附铜离子后所引起的土壤Δ pH $_{最大值}$越小。加入的铜离子浓度为 10^{-4}mol L^{-1}时，铜离子吸附对中和曲线形状没有根本影响。在较低浓度时，铜离子吸附时氢离子的释放较少；而在较高浓度时，当体系 pH 大于一临界值时，开始释放大量氢离子。氧化铁是引起恒电荷土壤和可变电荷土壤在吸附铜离子时氢离子释放差异产生的主要原因。电解质浓度的变化对恒电荷土壤和可变电荷土壤吸附铜离子后中和曲线变化影响有很大的区别，含铁量越高，电解质浓度对土壤吸附铜离子后的氢离子释放的影响越小。

关键词　铜离子浓度；表面电荷类型；临界值

中图分类号　S154　　**文献标识码**　A

有关土壤吸附重金属离子后释放氢离子引起土壤或悬液酸化的机理机制，一般学者认为是由于土壤中具有可变电荷特征表面-水合氧化物的羟基化、土壤有机质胶体的羧基和酚羟基、层状硅酸盐矿物边缘裸露的铝醇和硅烷醇等基团与重金属离子发生络合（或螯合）作用的专性吸附过程造成，使平衡体系 pH 下降[1-2]。对于可变电荷土壤如红壤或砖红壤，溶液中支持电解质的钠离子和铜离子可以置换出交换性铝或氢离子而提供质子，虽然铜离子的水解作用也能产生质子，使体系酸化，但在体系 pH<5 时，一般认为铜离子水解作用不可能发生，因为其水解常数（K）为 $10^{-7.6}$[1-3]。因此，对于可变电荷土壤，吸附铜离子或其他重金属离子所引起的氢离子释放主要是由于专性吸附作用或体系中的铜离子或其他金属离子交换土壤交换性铝或氢离子[1-2]。

一般研究重金属离子引起氢离子释放时，以研究重金属离子浓度变化对土壤释放氢离子的影响为多。近年来研究发现，土壤吸附铜离子后氢离子的释放具有 pH 起始性，即只有当土壤体系的 pH 达到一定值以后，才开始有大量的氢离子释放[4]，且起始 pH 与土壤对铜离子的 pH-吸附率曲线的转折点以及解吸时的 pH-解吸率曲线峰值所对应的 pH 具有一致性[5]。这说明对于可变电荷土壤，可能在不同 pH 段其对重金属离子的吸附机理是不一样的。但关

*中国博士后科学基金、 广东省重点科技攻关计划(2005A3040200)、广东省科学院探索项目、广东省农业科学院博士启动基金资助

作者简介：邹献中(1968-)，男，湖南怀化人，博士，副研究员，主要从事土壤化学和面源污染研究。
E-mail:patroonkiller@sina.com

收稿日期：2009-12-31；收到修改稿日期：2010-06-18

于这方面的研究才刚刚开始，还有很多没有解决的问题。例如，在上述研究过程中由于只有一种铜离子浓度，而没有不同铜离子浓度下的数据，因此，在相同 pH 条件下，不同铜离子浓度和电解质浓度对氢离子的释放的影响仍然是不清楚的。本研究中，主要研究了不同铜离子浓度、不同电解质浓度情况下，两种不同表面电荷类型土壤在吸附铜离子后有关氢离子释放对土壤悬液 pH 的影响。

1　材料与方法

1.1　供试样品

1.1.1 土壤样品　　供试土壤为我国南方的红壤、砖红壤和南京的黄棕壤、吉林的暗棕壤、山东的棕壤及哈尔滨的黑土。所有样品均为底层土壤，其基本性质见表 1。红壤、砖红壤属于可变电荷土壤，黄棕壤、黑土、暗棕壤和棕壤属于恒电荷土壤[4,6]。

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 OM ($g\ kg^{-1}$)	CEC ($cmol\ kg^{-1}$)	Fe_2O_3 ($g\ kg^{-1}$)	pH (H_2O) (1:2.5)	pH (KCl) (1:2.5)	黏土矿物组成 Dominant clay 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
砖红壤	广东徐闻	7.0	7.15	156	5.61	5.40	高岭石、三水铝石和赤铁矿
黄棕壤	南京	5.4	16.6	16.9	6.46	4.83	水云母为主，少量蛭石、高岭石
黑土	哈尔滨	13.5	25.0	11.4	6.26	5.58	水云母为主，一定量蒙皂石，少量绿泥石、高岭石、石英
暗棕壤	吉林带岭	1.02	15.8	0.69	5.2		绿泥石，水云母，蛭石
棕壤	山东威海	0.43	14.4		6.5		蛭石，水云母，蒙脱，石英

将土壤样品用电渗析法制成氢、铝质土壤[7]。

1.1.2　去铁土壤样品的制备　　见文献[4]。

1.1.3　氧化铁的制备　　按 Atkin Son 的方法制备氧化铁[8]，并用电渗析法进行纯化。

1.2　研究方法

1.2.1　不同铜离子浓度时氢离子释放对土壤中和曲线的影响　　取 50 ml 离心管若干支，根据所需加的不同铜离子浓度，分成若干组，每组由两列平行系列组成。分别称取土壤样品 1.00 g(针铁矿为 0.02 g)于已知质量的离心管中，加入适量去离子水，摇匀，使用电控微量加液器加入 1 mol L^{-1} NaOH（HNO_3）溶液若干毫升，记录加入量，根据浓度、用量和样品质量折算成 cmol g^{-1}，平衡 12 h，其中一组使用电子微量加液器加入 0.2～2 ml 浓度为 0.01～0.1mol L^{-1} 的 $Cu(NO_3)_2$ 溶液或 2 ml 浓度为 0.1 mol L^{-1} 的 $NaNO_3$ 溶液。另一组则为对照组。每只离心管添加不同量去离子水，使其中溶液最后体积为 20 ml，振荡平衡 4 h。吸附平衡

后离心分离，倾出上清液，使用玻璃电极法测定上清液中的 pH，以基本确定酸碱加入量与最终平衡液 pH 之间的关系。重复上述实验过程，控制加入的酸碱量，使平衡液 pH 大致控制在 2.5～8 之间。

1.2.2 电解质溶液存在条件下铜离子吸附对土壤中和曲线的影响　实验过程基本同上，只是将去离子水置换成 0.01～1 mol L^{-1}的 $NaNO_3$电解质溶液。

2 结果与讨论

2.1 铜离子浓度和平衡液 pH 变化

图 1 显示两种可变电荷土壤和 4 种恒电荷土壤吸附不同浓度铜离子时释放的氢离子对土壤悬液 pH 的影响。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。在此范围以外，土壤悬液的 pH 逐渐接近土壤的中和 pH。土壤吸附铜离子后，所有土壤的中和曲线较对照均有所平缓，这说明土壤吸附铜离子后，土壤胶体的酸缓冲性能增大。这是因为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比吸附前的氧化物小，或者说，吸附重金属离子后氧化物的表面酸性更弱的缘故[4]。

从图 1 中可以看出，无论是恒电荷土壤还是可变电荷土壤，当 pH 低于一定值时，加铜与不加铜的几条曲线基本重合。这说明在此 pH 以下，虽然加入铜离子，但基本无质子释放。当 pH 升高至一定值以后，加入铜离子后几条曲线逐渐分开，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质子释放的结果。这说明，只有当土壤悬液的 pH 高于一定值时，才能释放质子[4]。对于暗棕壤、黑土、棕壤和黄棕壤，此 pH 分别为 3.13、3.10、3.14 和 3.40 左右，砖红壤、红壤分别为 4.0、3.6 左右。Grimme 曾指出，针铁矿吸附铜离子的起始 pH 为 3.0[9]。Kinniburgh 等关于铁、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，Cu^{2+}离子的吸附百分数为 0；而对于铝凝胶，pH 为 4 左右时，离子的吸附百分数接近于 0[10]。这说明氧化物吸附重金属离子时，其体系 pH 可能具有起始点，或者说，只有当体系 pH 大于某一数值时，氧化物才能对重金属离子进行专性吸附。如果将氢离子吸附视为专性吸附的必然结果之一，则上述结果也从某种程度证明了这一点。

土壤在吸附铜离子后释放的质子来源有两个：一是铜离子交换土壤表面所饱和的氢、铝离子，一是铜离子专性吸附后释放的氢离子。有关铝离子交换作用所释放的氢离子的研究结果证明，当体系 pH>4 左右时，由于铜离子交换导致的铝离子数量几乎可以忽略不计（作者未发表资料），因此在本研究中，体系 pH>4 以后，加入铜离子导致的氢离子释放应该是由于铜离子交换土壤表面饱和的氢离子或专性吸附后释放的氢离子。

从图 1 中可以看出，铜离子吸附后，土壤悬液的 pH 下降，从而使中和曲线变得平缓，但不同铜离子浓度对中和曲线的影响是不一样的。对于恒电荷土壤，当加入的铜离子的浓度

为 10^{-4} mol L^{-1}时，黑土的Δ pH（即 pH 下降值，下同）在 pH4.48～5.57 间（以不加铜为参照，下同）最大，在此范围以外，Δ pH 的变化变小；棕壤则为 pH4.2～5.45；黄棕壤为 4.13～5.45；暗棕壤为 4.61～5.61。说明上述 pH 区域是土壤 pH 对加入的铜离子最敏感的区域。对于属于可变电荷土壤的红壤和砖红壤，Δ pH 变化最大的区域分别为：4.17～5.66、4.41～5.94。对比可以发现，除了黄棕壤外，含铁量越高，由于吸附铜离子后所引起的Δ $pH_{最大值}$越小。当加入铜离子的浓度为 10^{-4} mol L^{-1}时，砖红壤吸附铜离子后基本没有氢离子的释放。对于恒电荷土壤，Δ $pH_{最大值}$依次是暗棕壤≈黄棕壤>黑土>棕壤；对于可变电荷土壤，Δ $pH_{最大值}$依次是红壤>赤红壤>砖红壤。但总体而言，在加入的铜离子浓度为 10^{-4} mol L^{-1}时，铜离子吸附并没有引起中和曲线的形状发生根本变化。

当加入铜离子的浓度为 10^{-3} mol L^{-1}时，与未加铜相比，土壤的中和曲线形式则发生了根本的改变，整个曲线变成一条相对比较平缓的平滑曲线。说明当加入的铜离子浓度较高时，土壤释放了大量的氢离子。但与低浓度相比，开始释放氢离子的起始 pH 没有变化，说明加入铜离子浓度对氢离子释放的起始 pH 并无多大影响。仔细研究整个曲线在不同 pH 段的变化可以发现，对于恒电荷土壤，整个加入 10^{-3} mol L^{-1}铜离子的中和曲线是由 4 段以上斜率不同的直线组成，或者说整个曲线有 4 个以上的转折点。第一个转折点同时也是土壤吸附铜离子后开始有大量氢离子释放的起点。第二和第三转折点不同土壤类型不完全相同，对于属于恒电荷土壤的暗棕壤、黑土、棕壤和黄棕壤，第二和第三转折点依次为（4.52，5.26）、（4.01，5.17）、（4.58，5.26）、（4.62，5.50）；对于可变电荷土壤，整个曲线则是由三段斜率不同的曲线组成，红壤、赤红壤和砖红壤的第一和第二转折点分别为（4.82，6.26）、（4.97，6.49）和（4.94，6.36），对比恒电荷土壤和可变电荷土壤可见，恒电荷土壤的加铜中和曲线中斜率比较大的部分所对应的 pH 较可变电荷土壤者要低 0.4pH 单位左右。

当铜离子浓度增大到 10^{-2} mol L^{-1}时，土壤的中和曲线变化情况与 10^{-3} mol L^{-1}者相类似，所不同的是氢离子的释放量更大，这是由于铜离子浓度增大，由于交换或专性吸附所释放的氢离子的数量更多的缘故。

为了进一步探讨土壤吸附铜离子前后中和曲线分开时的 pH 与氧化铁含量的关系，本工作用去铁红壤和去铁砖红壤以及人工合成的针铁矿进行了试验，结果如图 1f 和图 1h～图 1i 所示。比较图 1a、图 1b 和图 1h、图 1i 可见，可变电荷土壤去除氧化铁后，其吸附铜离子与对照的中和曲线产生差异（分叉点）时所对应的 pH 较未去除氧化铁的为低。下降值与氧化铁含量有关，氧化铁含量越高，下降值越大。如砖红壤去铁后，其分叉点对应的 pH 较去铁前降低一个多 pH 单位；而红壤去铁后，中和曲线分开时的 pH 从 4.0 左右降至 3.1 左右，只降低了不到一个 pH 单位，且整个中和曲线形状也发生了变化。由此可见，土壤吸附铜离子前后的中和曲线所对应的分叉点 pH 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越高，去铁前后该点的 pH 的差别越大。当加入铜离子浓度为 10^{-4} mol L^{-1}时，两种可变电荷土壤的Δ pH 的变化与未去铁前基本相似，即红壤的Δ pH 依然比砖红壤的高，砖红

壤在去铁后，10^{-4}mol L^{-1}铜离子的加入所引起的氢离子释放基本没有。当加入铜离子浓度为10^{-3}molL^{-1}时，加入铜离子的土壤中和曲线的 pH 下降值Δ pH 发生突变所对应的 pH 也有所降低，砖红壤由（4.94，6.36）变成（4.36,5.3），红壤由（4.82，6.26）变成（4.47,5.45）。

图 1f 为针铁矿吸附铜离子后释放氢离子的情况，可见，当 pH<4.0 时，基本没有氢离子释放。当 pH>4.0 时,开始有大量氢离子释放,与可变电荷土壤相似,当加入的铜离子浓度较低时(10^{-4}mol L^{-1}),氢离子释放的数量不足以改变中和曲线的形状,且当 pH>7.0 以后,氢离子的释放数量明显减少,而当加入的铜离子浓度较高时(10^{-3}mol L^{-1}),释放的氢离子的数量则使中和曲线变得平缓,且在 pH5.0 开始转折，说明当加入铜离子浓度为 10^{-3} mol L^{-1}时，pH4.0 和 pH5.0 是针铁矿吸附铜离子的机理发生变化的两个转折点。

此外，从图 1b～图 1i 中结果还可以看出，当用 10^{-2} mol $L^{-1}$$NaNO_3$替代铜离子溶液加入土壤时，也会导致氢离子的释放，但释放氢离子所引起的体系pH下降的影响大于加入10^{-4}mol $L^{-1}$$Cu^{2+}$溶液，而小于 10^{-3}mol L^{-1} Cu^{2+}溶液者。且对于属于可变电荷土壤的红壤，10^{-2}mol $L^{-1}$$NaNO_3$对氢离子释放的影响与 10^{-4} mol L^{-1} Cu^{2+}溶液基本相似；对于恒电荷土壤，10^{-2} mol $L^{-1}$$NaNO_3$对氢离子释放的影响则大于 10^{-4} mol L^{-1} Cu^{2+}溶液的影响。说明对于可变电荷土壤，铜离子吸附所导致的氢离子释放较之恒电荷土壤更为强烈。

2.2 电解质浓度对土壤吸附铜离子后氢离子释放的影响

图 1b～图 1i 中的结果表明，Na^+离子对土壤 pH 变化的影响远小于 Cu^{2+}离子。为了进一步探讨铜离子进入土壤中时释放氢离子的来源和电解质浓度对土壤吸附铜离子后氢离子释放的影响，我们研究了不同电解质浓度下，可变电荷土壤和恒电荷不同铜离子浓度下的氢离子释放，其结果如图 2 所示。

总体而言，电解质浓度的变化时，恒电荷土壤和可变电荷土壤的变化有很大的区别。对于可变电荷土壤而言，含铁量越高，电解质浓度对土壤吸附铜离子后的氢离子释放的影响越小。例如，加入不同浓度铜离子时，砖红壤吸附铜离子后氢离子的释放在三种不同浓度的电解质溶液中基本没有太大的差别。而对红壤而言，随着电解质浓度的增加，在高浓度和低浓度铜离子加入后所引起的氢离子释放的差别却越来越小。对于属于恒电荷土壤的黄棕壤，当电解质浓度高达 1 mol L^{-1}时，加入铜离子浓度的差别所引起的氢离子的释放的差别已相当小。同时，电解质浓度的变化对加入 10^{-3} mol L^{-1} Cu^{2+}溶液的可变电荷土壤的中和曲线形状和曲线斜率变化规律基本没有影响。

与没有电解质加入相比，加入电解质后，加入低浓度铜离子的土壤中和曲线更加趋向于平缓。这是因为电解质中的 Na^+交换了土壤中的可交换性氢、铝离子，使得土壤的缓冲性能变大的缘故。无论加入的电解质浓度如何，在加入铜离子的浓度较低时（5×10^{-5} mol L^{-1}和 10^{-4} mol L^{-1}），两条土壤中和曲线基本完全重合。只有当加入的铜离子浓度较高的时候（10^{-3} mol L^{-1}），才会出现曲线的分叉，此时曲线的变化规律与没有电解质浓度加入时基本相同。由于在 pH 大于 4.0 后，基本没有水溶性铝离子的存在，因此，这些试验结果说明，对于可变电荷土壤，相当部分土壤吸附铜离子后所释放的氢离子，不是由于铜离子的交换性吸附所引起的，而是由于专性吸附的结果。但恒电荷土壤吸附铜离子后的氢离子释放，主要是由于铜离子的交换吸附所引起的，当高浓度电解质溶液将土壤中所吸附的交换性氢离子基本解吸下来后，土壤对铜离子的吸附基本对中和曲线没有影响。

3 结 语

加入铜离子浓度为 10^{-3} mol L^{-1} 以上时，土壤吸附铜离子后中和曲线的变化与加入较低浓度铜离子时有了很大的变化。主要表现为：较低浓度铜离子加入时，虽然也有氢离子的释放，但整个中和曲线的形状并未发生大的变化。而加入铜离子的浓度进一步升高时，土壤的中和曲线形状发生了变化，由出现 pH 突跃变成平缓变化的曲线。就曲线本身随 pH 的变化而言，在 pH5.0 至 6.3 左右，曲线的斜率变大。说明在此段 pH 范围内，由于铜离子的吸附所导致的氢离子的释放量在减少。而且电解质浓度的变化，也不能改变曲线这种变化的趋势，如果参考可变电荷土壤吸附铜离子随 pH 的变化规律[11]，我们可以发现，在这段 pH 范围内，正是土壤对铜离子的吸附接近完全吸附的范围。按照孙含元的观点[12]，在这段 pH 范围内，重金属离子主要是以 MOH^-的形式被吸附，这也许是导致氢离子释放量减少的原因，但还需要

进一步更深入的研究。

电解质浓度对恒电荷土壤和可变电荷土壤吸附铜离子后氢离子释放影响的差异表现为：对于可变电荷土壤，即使在高浓度电解质溶液中，随着加入的铜离子的增加，氢离子的释放还是会继续增加，说明这部分氢离子不是高浓度电解质所能解吸下来的，应该是专性吸附的后果；对于恒电荷土壤，在高浓度电解质溶液中，加入的铜离子的浓度增加，也基本不能使氢离子的释放量进一步增加，说明此时可被铜离子解吸的氢离子数量已经很少。因此，对于可变电荷土壤，吸附铜离子后所释放的氢离子中由于专性吸附而导致的应占相当比例，而对于恒电荷土壤，则主要是由于铜离子对氢离子的交换吸附所引起的。

综合本文的实验结果，我们还可以发现，土壤吸附铜离子前后中和曲线的分叉点所对应的 pH 基本与电解质浓度无关，而是与土壤中的氧化铁含量密切相关。可变电荷土壤中的氧化铁含量及其存在方式是导致两种不同表面电荷类型土壤在吸附铜离子时，氢离子释放表现明显差异的主要原因。

参 考 文 献

[1] 武玫玲，陈家坊．土壤对铜离子吸附特征的初步研究．环境化学，1983，2(1)：61-67．Wu M L，Chen J F. Pilot study on the characteristics of specific adsorption of copper ion by soils (In Chinese). Environmental Chemistry, 1983, 2(1):61-67

[2] 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. Study on the spcific adsorption of copper ion by soils and its characteristics (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1989, 26(1): 31-41

[3] 谢正苗．土壤中铜的化学平衡．环境科学进展，1996，4（2）：1-23. Xie Z M. Chemical equilibria of copper in soils (In Chinese). Advances in Environmental Science, 1996, 4(2): 1-23

[4] 邹献中，徐建民，赵安珍，等．可变电荷土壤中铜离子的解吸．土壤学报, 2004, 41（1）：68-73.Zou X Z, Xu J M, Zhao A Z, et al. Desorption of copper ions adsorbed by variable charge soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(1): 68-73

[5] 邹献中，徐建民，赵安珍，等．可变电荷土壤中铜离子的解吸．土壤学报，2004，41（1）：68-73. Zou X Z, Xu J M, Zhao A Z, et al. Desorption of copper ions adsorbed by variable charge soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(1): 68-73

[6] 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，1996：3-7. Yu T R, Ji G L, Ding C P, et al. Elctrochemistry of variable charge soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996:3-7

[7] 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(2)：204-211．Xu M G, Ji G L. Studies on the interaction of ions with constant charge soils and variable charge soils I. Effects of co-exiting cations and anions on adsorption of NO_3^- (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2001, 38(2): 204-211

[8] Atkinson R J, Posner A M, Quir J P. Adsorption of potiential-determing ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte. J Phys Chem, 1967, 71:550-558

[9] Grimme H. Adsorption of Mn, Co, Cu and Zn by goethite from dilute solutions. Z Pflanzenernahr Bodenk, 1968, 121:58-65

[10] Kinniburgh D G, Jackson M L, Syers J K. Adsorption of alkali earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxides of gels of iron an aluminum. Soil Sci Soc Am J, 1976, 40:796-799

[11] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 等. 离子强度和 pH 对可变电荷土壤与铜离子相互作用的影响. 土壤学报, 2003, 40（6）：845-851. Zou X Z, Xu J M, Zhao A Z, et al. Effects of ionic strength and pH on interaction between Cu^{2+} and variable charge soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(6): 845-851

[12] Sun H Y. Zn adsorption by variable charge soils in relation to pH. Pedosphere, 1993, 3(1):23-33

Effect of electrolyte concentration on release of hydrogen ions from soils adsorbing copper ions

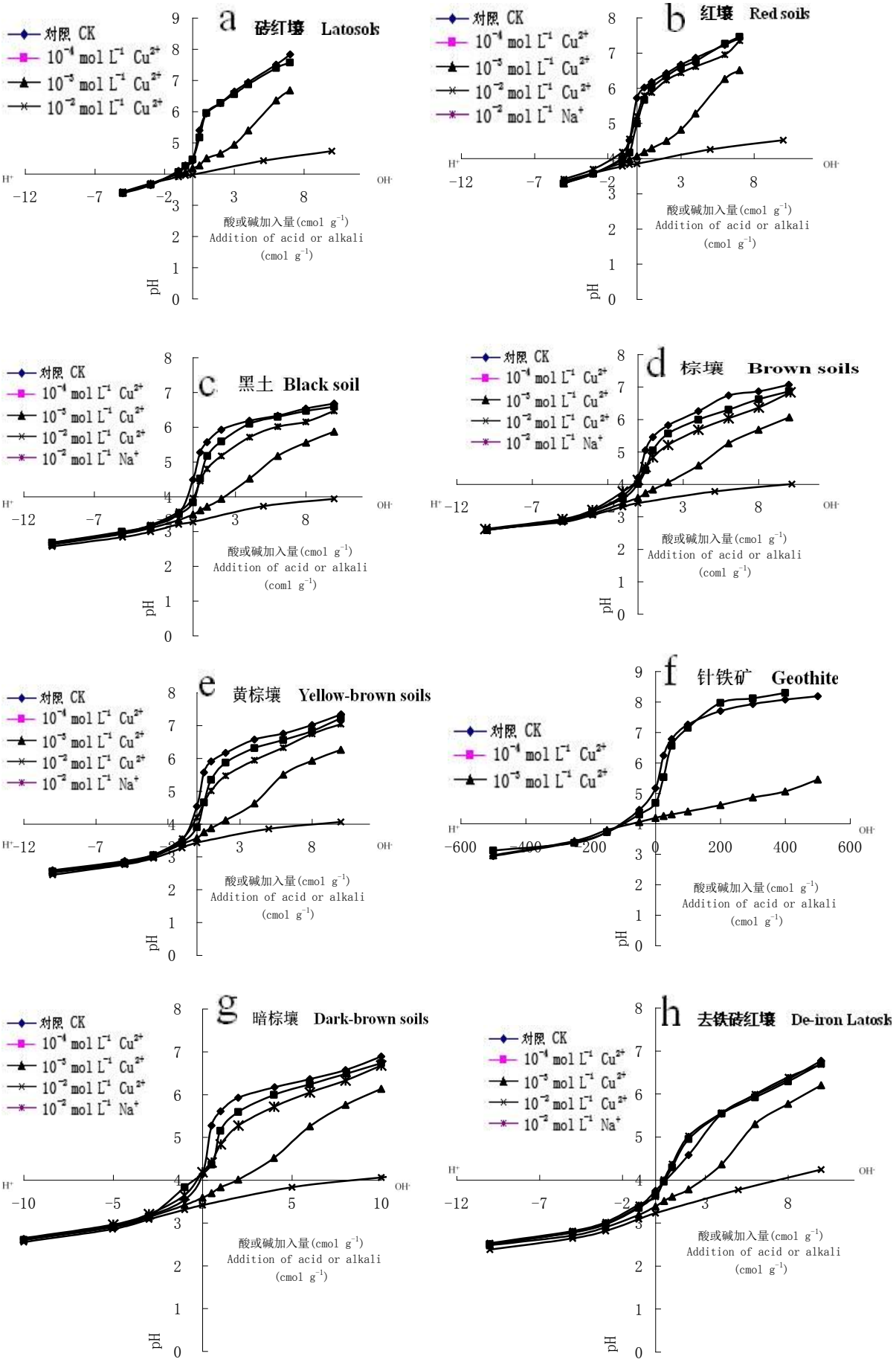
Zou Xianzhong[1] Zhang Chaolan[2] Wei Lan[1] Ning Jianfeng[1] Yang Shaohai[1]

(1 *Institute of Soil and Fertilizer, Guangdong Academy of Agriculture Science, Guangdong Key Laboratory of Nutrient Cycling and Farmland Conservation, Guangzhou* 510640, *China*)

(2 *College of Environment, Guangxi University, Nanning* 530004, *China*)

Abstract Effect of H^+ release from four constant charge soils and two variable charge soils on pH of their soil suspensions different in Cu ion concentration and in concentration of electrolyte was studied. Results indicate that for all the six samples, except for yellow brown soil, the higher their Fe content the lower the $\triangle pH_{max}$ caused by adsorption of copper ions. The adsorption of copper ions showed no significant effect on neutralization curves. When the copper ion was low in concentration, H^+ release was low, but when the copper ion was high in concentration and the pH value of the system exceeded a certain threshold, a large volume of H^+ was release. The presence of iron oxide was found to be the main cause for difference in H^+ release between constant charge soils and variable charge soils. The effect of electrolyte concentration on the neutralization curves of constant charge soils and variable charge soils after adsorption of Cu ions varied greatly. The higher the iron oxide content, the lower the effect of electrolyte concentration on post-Cu-ion-adsorption H^+ release.

Key words Copper ion concentration; Surface charge type; Certain threshold


a 砖红壤 Latosols
b 红壤 Red soils
c 黑土 Black soil
d 棕壤 Brown soils
e 黄棕壤 Yellow-brown soils
f 针铁矿 Geothite
g 暗棕壤 Dark-brown soils
h 去铁砖红壤 De-iron Latosls
对照 CK
10⁻⁴ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻³ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻² mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻² mol L⁻¹ Na⁺
H⁺
OH⁻
pH
酸或碱加入量(cmol g⁻¹)
Addition of acid or alkali
(cmol g⁻¹)

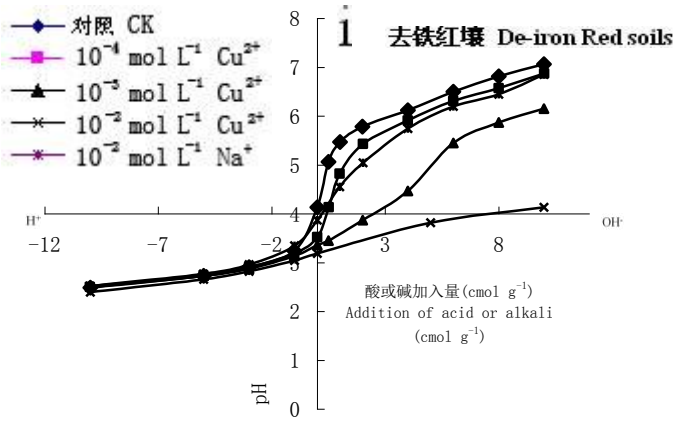
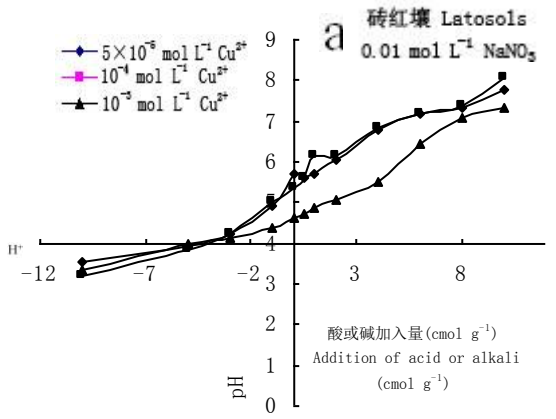
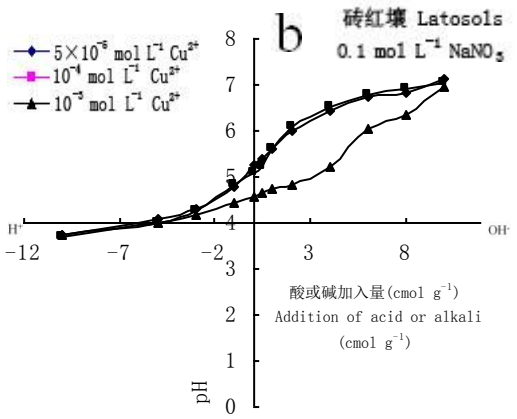
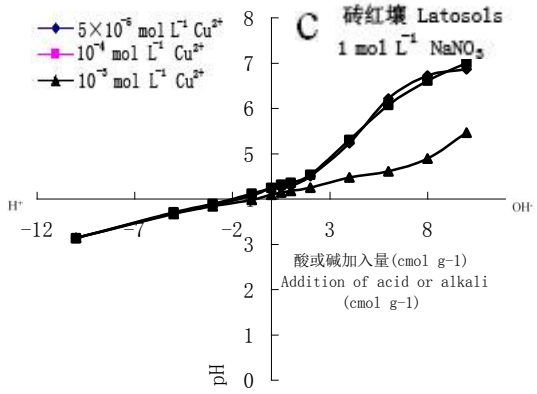


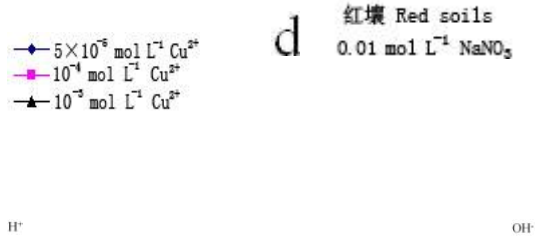
图 1 铜离子吸附对土壤中和曲线的影响

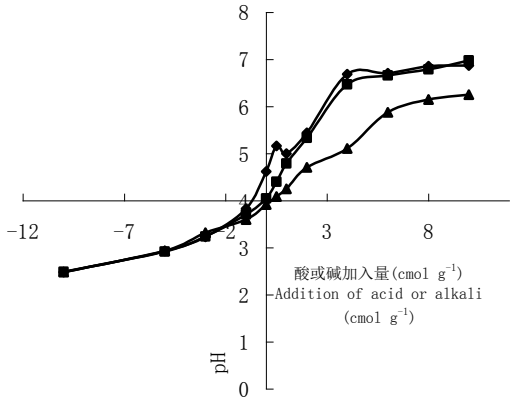
Fig. 1 Effect of Cu^{2+} adsorption on neutralization curve of the soils

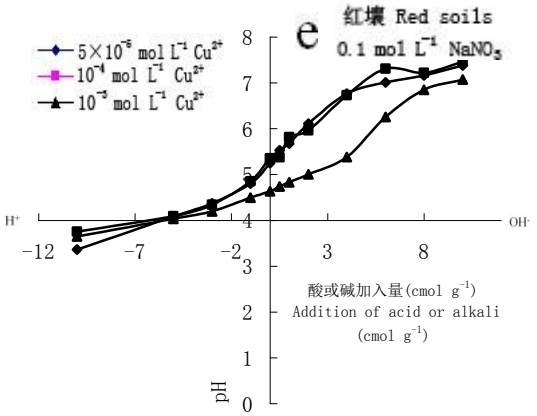

a
砖红壤 Latosols
0.01 mol L⁻¹ NaNO₃
5×10⁻⁶ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻⁴ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻³ mol L⁻¹ Cu²⁺
H⁺
OH⁻
-12
-7
-2
3
8
酸或碱加入量(cmol g⁻¹)
Addition of acid or alkali
(cmol g⁻¹)
pH

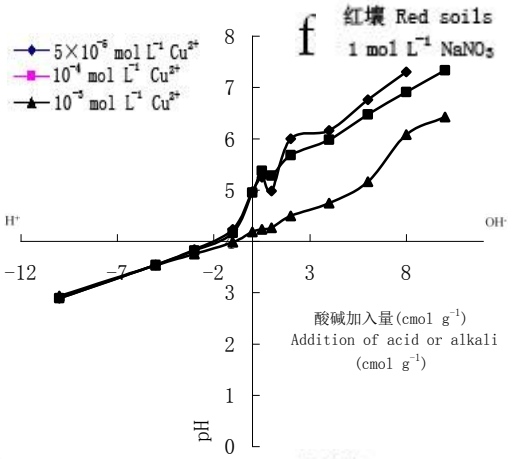

b
砖红壤 Latosols
0.1 mol L⁻¹ NaNO₃
5×10⁻⁶ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻⁴ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻³ mol L⁻¹ Cu²⁺
H⁺
OH⁻
-12
-7
-2
3
8
酸或碱加入量(cmol g⁻¹)
Addition of acid or alkali
(cmol g⁻¹)
pH

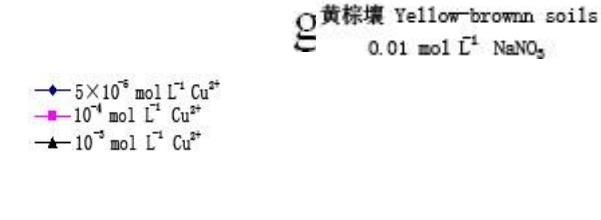

c
砖红壤 Latosols
1 mol L⁻¹ NaNO₃
5×10⁻⁶ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻⁴ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻³ mol L⁻¹ Cu²⁺
H⁺
OH⁻
-12
-7
-2
3
8
酸或碱加入量(cmol g-1)
Addition of acid or alkali
(cmol g-1)
pH

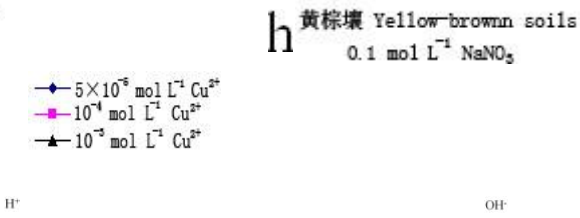

d
红壤 Red soils
0.01 mol L⁻¹ NaNO₃
5×10⁻⁶ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻⁴ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻³ mol L⁻¹ Cu²⁺
H⁺
OH⁻

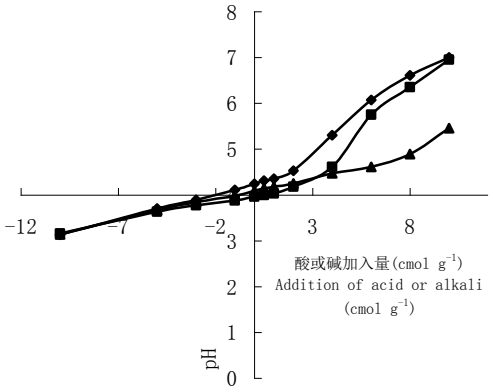

-12
-7
-2
3
8
酸或碱加入量(cmol g⁻¹)
Addition of acid or alkali
(cmol g⁻¹)
pH

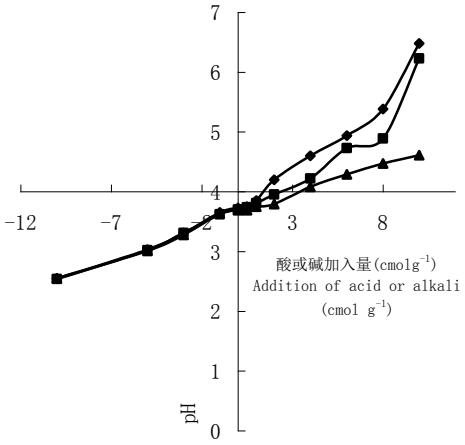

e
红壤 Red soils
0.1 mol L⁻¹ NaNO₃
5×10⁻⁶ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻⁴ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻³ mol L⁻¹ Cu²⁺
H⁺
OH⁻
-12
-7
-2
3
8
酸或碱加入量(cmol g⁻¹)
Addition of acid or alkali
(cmol g⁻¹)
pH


f
红壤 Red soils
1 mol L⁻¹ NaNO₃
5×10⁻⁶ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻⁴ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻³ mol L⁻¹ Cu²⁺
H⁺
OH⁻
-12
-7
-2
3
8
酸碱加入量(cmol g⁻¹)
Addition of acid or alkali
(cmol g⁻¹)
pH


g
黄棕壤 Yellow-brownn soils
0.01 mol L⁻¹ NaNO₃
5×10⁻⁶ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻⁴ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻³ mol L⁻¹ Cu²⁺


h
黄棕壤 Yellow-brownn soils
0.1 mol L⁻¹ NaNO₃
5×10⁻⁶ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻⁴ mol L⁻¹ Cu²⁺
10⁻³ mol L⁻¹ Cu²⁺
H⁺
OH⁻


8
7
6
5
3
2
1
0
pH
-12
-7
-2
3
8
酸或碱加入量(cmol g-1)
Addition of acid or alkali
(cmol g-1)


7
6
5
4
3
2
1
0
pH
-12
-7
-2
3
8
酸或碱加入量(cmolg-1)
Addition of acid or alkali
(cmol g-1)

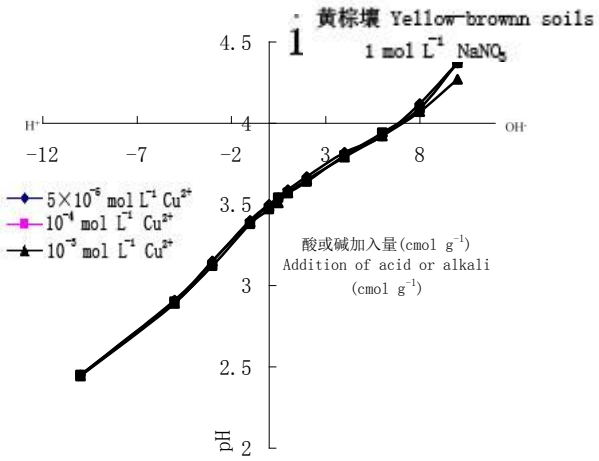


图 2 电解质存在条件下不同铜离子浓度对土壤中和曲线的影响

Fig. 2 Effect of Cu^{2+} adsorption on neutralization curve of the soils in presence of electrolyte