

## 阴离子对可变电荷土壤吸附铜离子的影响机理\*

邹献中<sup>1,3</sup> 姜军<sup>2</sup> 赵安珍<sup>2</sup> 季国亮<sup>2</sup>

(1 广东省农业科学院土壤肥料研究所, 广州 510640)

(2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

(3 广东省养分循环和耕地保育重点实验室, 广州 510640)

**摘要** 根据  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  对可变电荷土壤和恒电荷土壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响的比较, 探讨了阴离子对可变电荷土壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响机理。结果表明, 当 3 种阴离子的浓度相同时, 在  $\text{SO}_4^{2-}$  体系中铁质砖红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率较在  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  体系中大多, 而在浓度相同的 3 种阴离子体系中, 黄棕壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率相差不大。在离子强度相近的  $\text{NaCl}$  体系中, 砖红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率相近。在 3 种阴离子体系中, 随着 pH 升高, 砖红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率均增大; 但在  $\text{NO}_3^-$  体系和  $\text{Cl}^-$  体系中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率相近; 而在  $\text{SO}_4^{2-}$  体系中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率最大。随着  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度的增大, 铁质砖红壤和砖红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率减小。但在  $0.005 \text{ mol L}^{-1}$  和  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  体系中,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率大于在不含  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的体系中者。而在  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  体系中,  $\text{Cu}^{2+}$  吸附率小于在不含  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  体系中者。在 3 种浓度的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  体系中, 黄棕壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率均小于在不含  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  体系中者。总之, 阴离子可通过离子强度、专性吸附和形成离子对影响土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附。在可变电荷土壤中, 阴离子对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的影响机理较在恒电荷土壤中复杂得多。

**关键词** 可变电荷土壤;  $\text{Cu}^{2+}$ ; 吸附; 阴离子**中图分类号** S153 **文献标识码** A

随着工业的发展, 环境污染问题日益严重。在诸多污染物中, 重金属是主要污染元素之一。在自然界中, 相当大部分污染重金属存在于土壤中<sup>[1-2]</sup>。由于土壤中重金属元素的迁移、转化和生物毒性等与土壤的化学性质密切相关, 因此土壤化学性质对重金属元素的化学行为的影响受到了广泛的关注<sup>[3-7]</sup>。

在自然界中, 伴随着重金属阳离子, 总是存在着多种阴离子。当研究土壤与重金属离子的相互作用时, 在向土壤中输入重金属离子的同时, 也不可避免地输入阴离子。由于各种阴离子的化学性质不同, 不同土壤的化学性质也不一样, 不同阴离子对土壤中重金属离子的化学性质及其与土壤之间的相互作用的影响也不一样<sup>[8-11]</sup>。

广泛分布于热带、亚热带地区的红壤, 其化学性质随环境条件, 特别是 pH 而变, 因此又称为可变电荷土壤。由于对可变电荷土壤研究的增多, 逐渐认识到这类土壤的黏土矿物组成和化学性质明显不同于恒电荷土壤。恒电荷土壤的矿物组成以水

云母、蒙脱石和蛭石为主。这 3 种矿物表面带有大量永久负电荷, 在一般土壤 pH 条件下可变电荷不至表现出来。这类土壤, 主要是永久负电荷决定其表面化学性质。热带、亚热带地区的大部分土壤的黏土矿物主要是高岭石, 这种黏土矿物的表面负电荷很少, 并有明显的可变正电荷和可变负电荷。这类土壤氧化铁的含量在 5% 以上, 有的高达 20%, 甚至更多, 并含有大量的氧化铝<sup>[12-13]</sup>。

关于阴离子对土壤中重金属离子的吸附和解吸的影响, 已有一些研究。但过去这类研究大多在恒电荷土壤或土壤矿物中进行, 对可变电荷土壤中这类研究则较少<sup>[14-17]</sup>。已有的研究表明, 各种阴离子对重金属离子在土壤中的吸附和解吸行为的影响明显不同<sup>[18-20]</sup>。谭文峰等<sup>[21]</sup>研究了支持电解质对水钠锰矿表面  $\text{Cu}^{2+}$  吸附-解吸的影响, 指出  $\text{KCl}$  的影响较  $\text{KNO}_3$  大。但迄今为止, 对于可变电荷土壤中不同阴离子的这种影响的特征研究较少, 其机理也不甚清楚。

本工作以  $\text{Cu}^{2+}$  为例, 研究了几种阴离子对可变

\* 广东省重点科技攻关计划项目(2005A3040200)、国家自然科学基金项目(No. 40701079)、广东省科技计划项目(2009B030802038)、广州市农业科技项目(GZC100208015)和广东省农科院博士启动项目资助

作者简介: 邹献中(1968—), 男, 湖南怀化人, 博士, 主要从事土壤化学、环境化学研究。E-mail: patroonkiller@sina.com

收稿日期: 2010-12-10; 收到修改稿日期: 2011-03-24

电荷土壤吸附重金属离子的影响,以阐明阴离子对可变电荷土壤与重金属离子之间的相互作用的影响机理。作为对照,也研究了阴离子对恒电荷土壤中  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的影响。

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试样品

供试土壤为采自我国云南昆明的铁质砖红壤、广东徐闻的砖红壤和江苏南京的黄棕壤。所有土壤样品均为底层土壤。它们的基本性质见表 1。铁质砖红壤、砖红壤的黏土矿物以高岭石为主,含有大量氧化铁,属于可变电荷土壤。黄棕壤的黏土矿物以水云母为主,并含有少量蛭石和高岭石,氧化

铁含量很低,属于恒电荷土壤<sup>[12]</sup>。

将土壤样品风干、磨碎,过 60 目筛,用电渗析法制成氢、铝质样品后,在红外灯下烘干,磨碎,过 60 目筛备用<sup>[22]</sup>。

### 1.2 研究方法

称取土壤样品 1.00 g 于 50 ml 离心管中,分别加入 20 ml 不同浓度的  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  或  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液,必要时用稀  $\text{NaOH}$  或  $\text{HNO}_3$  溶液调节至一系列合适的 pH,振荡平衡 12 h 后,用微量加液器加入 0.2 ml 浓度为  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液。再次振荡平衡 4 h 后,离心分离土壤上清液,测量上清液的 pH 和  $\text{Cu}^{2+}$  浓度。根据吸附平衡前后溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,计算  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量。每个处理重复 3 次。

表 1 供试土壤的基本性质  
Table 1 Basic properties of soils used

土壤 Soil	地点 Location	有机质 O M ——(g kg <sup>-1</sup> )——	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CEC (cmol kg <sup>-1</sup> )	pH (H <sub>2</sub> O, 1:2.5)	pH (KCl, 1:2.5)	黏土矿物组成* Clay minerals
铁质砖红壤 Hyper-Rhodic Ferralsol	云南昆明 Kunming, Yunnan	6.9	211.4	5.28	4.80	4.40	高岭石、三水铝石、赤铁矿为主,少量蛭石 <sup>1)</sup>
砖红壤 Rhodic Ferralsol	广东徐闻 Xuwen, Guangdong	7.0	156.4	7.15	5.61	5.40	高岭石、三水铝石、赤铁矿 <sup>2)</sup>
黄棕壤 Cambisol	江苏南京 Nanjing, Jiangsu	5.4	16.9	16.61	6.46	4.83	水云母为主,少量蛭石和高岭石 <sup>3)</sup>

1) kaoline, haemitite, gibbsite, vermiculite (a little); 2) kaoline, haemitite, gibbsite; 3) hydrous mica, vermiculite (a little); kaoline (a little)

用双环己酮乙二酰二胺(BCO)法<sup>[23]</sup>测定吸附平衡后溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度。吸取一定体积的待测液于 50 ml 容量瓶中,加入 10 ml 柠檬酸盐缓冲液(75 g 柠檬酸溶于 100 ml 水中,加入 95 ml 浓氨水,稀释至 250 ml)和 1 滴 0.1% 中性红指示剂,加氨水中至微黄,并过量 2~3 滴,加 5 ml 0.5% BCO 溶液(50% 乙醇水溶液),于 595 nm 波长下测量吸光度。用玻璃电极电位法测定溶液 pH。

## 2 结 果

### 2.1 阴离子浓度对土壤吸附铜离子的影响

不同浓度的  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中铁质砖红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率示于图 1。由图 1 可见,随

着  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  浓度的增加,铁质砖红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率变化不大,且在同浓度的  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{NaCl}$  体系中,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率相近。但在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  体系中,  $\text{SO}_4^{2-}$  使  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率明显增大。当  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度从 0 增大至  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率从 35% 左右增大至近 100%。随后,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度即使增加至  $2 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率变化也不大。但当  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度增大至  $1 \text{ mol L}^{-1}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率又降低至 60% 左右。3 种离子相比,当  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度在  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  至  $2 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率较在同浓度的  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  体系溶液中者大得多。例如,当 3 种阴离子的浓度同为  $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  时,在  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  体系溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率分别为 45%、

35% 和 100% 左右。但当 3 种阴离子的浓度同为  $1 \text{ mol L}^{-1}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率又趋近。

$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  3 种阴离子的浓度对恒电荷土壤黄棕壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响示于图 2。由图 2 可见, 随着 3 种阴离子浓度的增大, 黄棕壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率明显减小。当土壤悬液中 3 种阴离子的浓度为 0 时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率为 40% 左右; 而当 3 种阴离子的浓度为  $1 \text{ mol L}^{-1}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率仅为 4% 左右。由图 2 也可见, 在同浓度的不同阴离子溶液中,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率相差不大。

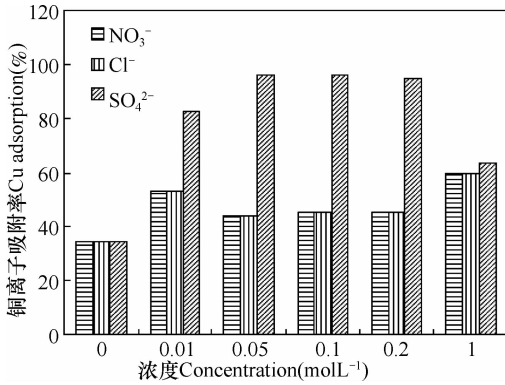


图 1 阴离子浓度对铁质砖红壤吸附铜离子的影响  
Fig. 1 Effect of anion concentration on Cu adsorption by Hyper-Rhodic Ferralsol

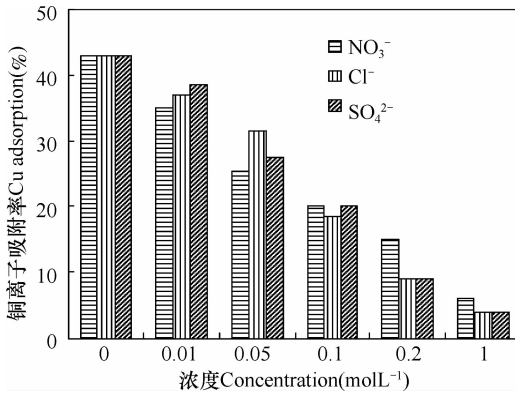


图 2 阴离子浓度对黄棕壤吸附铜离子的影响  
Fig. 2 Effect of anion concentration on Cu adsorption by Cambisol

### 2.2 阴离子浓度对土壤悬液 pH 的影响

不同浓度的  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对铁质砖红壤悬液 pH 的影响分别示于图 3 和图 4。由图 3 可见, 随着  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度的增高, 铁质砖红壤悬液的 pH 逐渐增高, 但  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对悬液 pH 的影响较  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{NaCl}$  大得多。众所周知, 一种无机盐对土壤悬液 pH 的影响, 是其阳离子和阴离子分别与土壤的交换性酸和交换性碱发生交换作用的

共同结果<sup>[24]</sup>。图 3 所示的研究结果表明, 在一定的条件下,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  可以交换出可变电荷土壤的交换性碱, 如果土壤含铁量很高, 其量甚至可以超过  $\text{Na}^+$  交换出的土壤可交换性酸, 致使土壤悬液 pH 升高。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  与  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{NaCl}$  相比, 前者使土壤悬液 pH 的升高较后二者大得多。说明由于  $\text{SO}_4^{2-}$  发生配位吸附, 释放出的  $\text{OH}^-$  较  $\text{Na}^+$  交换出的  $\text{H}^+$  多得多, 从而使土壤悬液 pH 明显升高<sup>[25]</sup>。

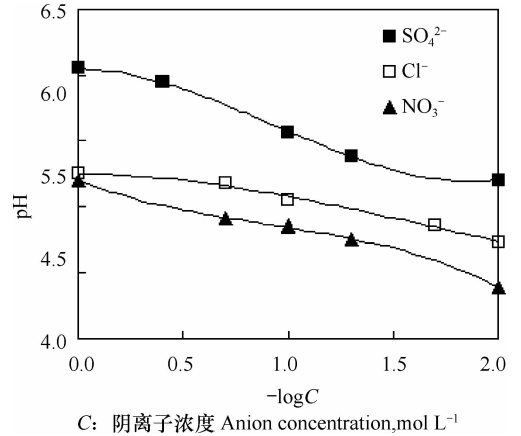


图 3 阴离子浓度对铁质砖红壤 pH 的影响  
Fig. 3 Effect of anion concentration on pH value of Hyper-Rhodic Ferralsol

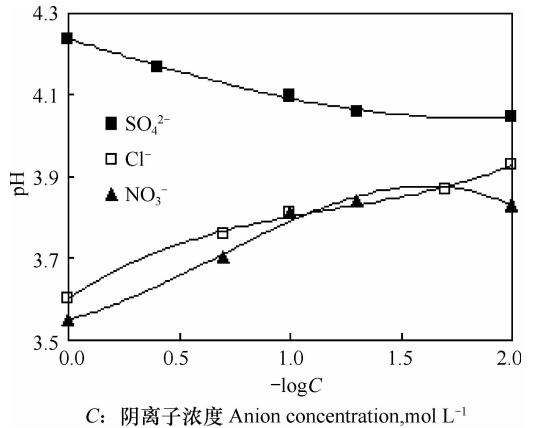


图 4 阴离子浓度对黄棕壤 pH 的影响  
Fig. 4 Effect of anion concentration on pH value of Cambisol

图 4 所示为  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对恒电荷土壤黄棕壤 pH 的影响。由图 4 可见, 这 3 种无机盐对黄棕壤 pH 的影响与对铁质砖红壤 pH 的影响完全不同。随着  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{NaCl}$  浓度的增高, 土壤悬液 pH 不但不升高, 反而有所降低。对于  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 即使其浓度增高至  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , 土壤 pH 也无明显升高。说明作为恒电荷土壤的黄棕壤, 其交换性碱较铁质砖红壤的交换性碱少得多, 甚至没有交换性碱, 但

含有大量交换性酸,可以被  $\text{Na}^+$  交换,从而使土壤悬液的 pH 降低。

### 2.3 离子强度对砖红壤吸附铜离子的影响

通常认为,NaCl 是一种典型的中性电解质。本工作以 NaCl 作为离子强度调节剂,研究离子强度对砖红壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响。结果示于图 5。

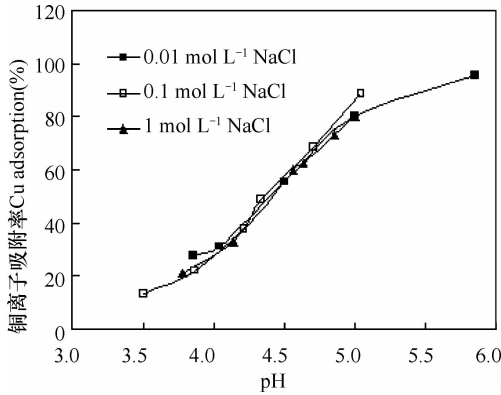


图 5 离子强度对砖红壤吸附铜离子的影响

Fig. 5 Effect of ionic strength on Cu adsorption by Rhodic Ferralsol

由图 5 可见,虽然 NaCl 的浓度从 0 增大至  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ,在相同 pH 时砖红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率几乎没有变化。说明离子强度对这类土壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  几乎没有影响。邹献中等<sup>[26]</sup>曾用  $\text{NaNO}_3$  作为离子强度调节剂,研究了离子强度对土壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响。其结果表明,离子强度对土壤中  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的影响程度与土壤中氧化铁含量的大小有关。对不含氧化铁或氧化铁含量很低的恒电荷土壤,离子强度的影响较大,但对氧化铁含量较高的可变电荷土壤,离子强度的影响较小,当氧化铁的含量足够高时,甚至没有影响。

### 2.4 不同阴离子对铁质砖红壤吸附铜离子的影响

图 6 所示为不同阴离子介质中、不同 pH 时铁质砖红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率。由图 6 可见,在同一种离子介质中,pH 越高, $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率越大。这是因为随着 pH 的升高,属于可变电荷土壤的铁质砖红壤的表面负电荷增多,正电荷减少<sup>[27]</sup>。同时,随着 pH 升高, $\text{Cu}^{2+}$  的水化程度增高,其吸附能力也增强<sup>[28-29]</sup>。这些因素的共同作用,使得  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率随着 pH 升高而增大<sup>[30-31]</sup>。由图 6 也可见,在所研究的 pH 范围内,在浓度相近的  $\text{NaNO}_3$  介质和 NaCl 介质中, $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率相差不大,但在 NaCl 介质中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率总是稍大于在  $\text{NaNO}_3$  介质中者,而在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  介质中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率总是较在  $\text{NaNO}_3$  和 NaCl 介质中者大得多。

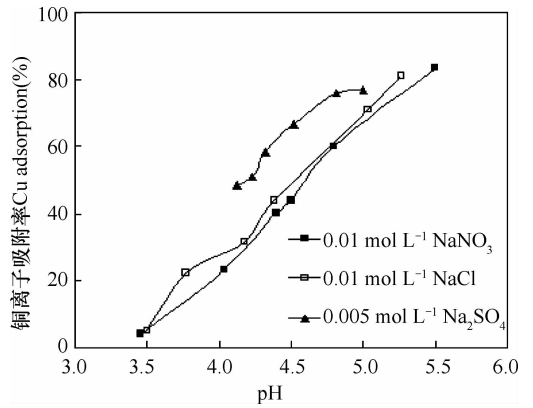


图 6 不同阴离子对铁质砖红壤吸附铜离子的影响  
Fig. 6 Effect of the kind of anion species on Cu adsorption by Hyper-Rhodic Ferralsol

### 2.5 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度对土壤吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的影响

在不同浓度  $\text{SO}_4^{2-}$  介质中铁质砖红壤和砖红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率分别示于图 7 和图 8。可见,随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的增大,在同一 pH 时  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率均减小。但当  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度为  $0.005 \text{ mol L}^{-1}$  和  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  时, $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率较不含  $\text{SO}_4^{2-}$  时大,而当  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度为  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  时, $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率较不含  $\text{SO}_4^{2-}$  时小。

图 9 所示为  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度对黄棕壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响。由图 9 可见,与  $\text{SO}_4^{2-}$  对铁质砖红壤和砖红壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响相同,随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的增大,3 种土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率均减小。但与铁质砖红壤和砖红壤不同,当  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度为  $0.005 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  和  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  时,黄棕壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率均较不含  $\text{SO}_4^{2-}$  时小。

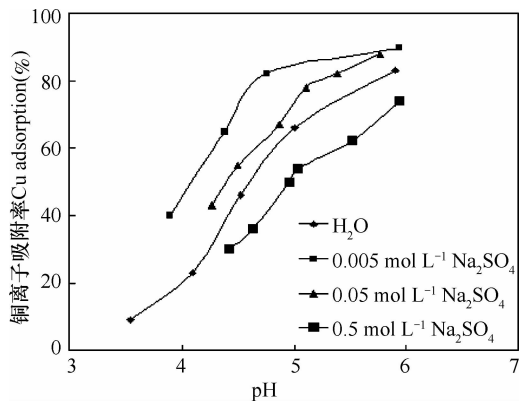


图 7 硫酸根浓度对铁质砖红壤吸附铜离子的影响  
Fig. 7 Effect of sulfate concentration on Cu adsorption by Hyper-Rhodic Ferralsol

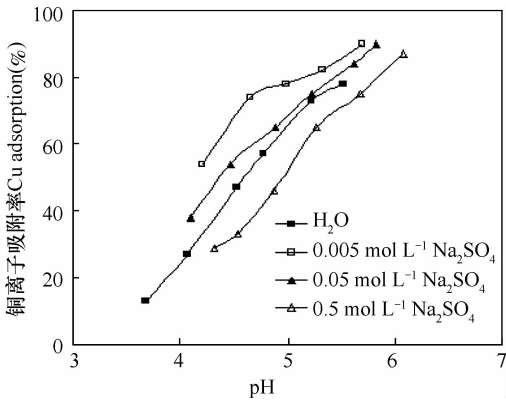


图8 硫酸根浓度对砖红壤吸附铜离子的影响  
Fig. 8 Effect of sulfate concentration on Cu adsorption by Rhodic Ferralsol

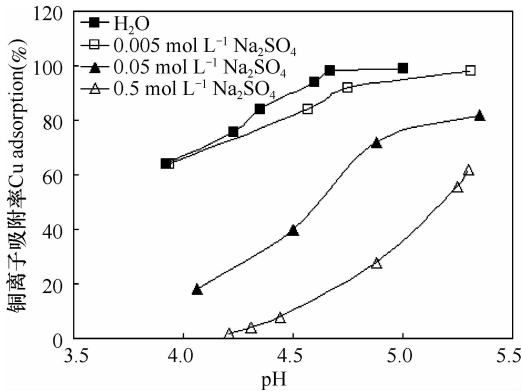


图9 硫酸根浓度对黄棕壤吸附铜离子的影响  
Fig. 9 Effect of sulfate concentration on Cu adsorption by Cambisol

### 3 讨论

通常认为,阴离子可能通过3条途径影响共存阳离子的吸附<sup>[32]</sup>。(1)离子强度。由于不同阴离子的组成、结构和化学性质不同,即使它们的摩尔浓度相同,不同阴离子对溶液的离子强度的影响也不相同,因此使得共存阳离子的活度系数也不一样,从而可以影响阳离子的吸附。(2)专性吸附。如果阴离子在土壤胶体表面发生专性吸附,则可以与土壤胶体表面羟基发生配位交换反应,并释放羟基,因此改变土壤胶体表面和土壤悬液的化学性质,从而影响阳离子的吸附能力。(3)形成离子对。根据离子对理论,某些阴离子可以与阳离子形成离子对。离子对化学性质不同于其组成离子,其吸附能力也将明显不同于其组成离子。

Rao等<sup>[18]</sup>在研究土壤和离子交换树脂在Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>体系中Na-Ca和Na-Mg的离子交换平衡时发

现,在Cl<sup>-</sup>体系中根据离子浓度计算的Na-Ca和Na-Mg离子交换平衡系数与在SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>体系中差别很大,但如果根据体系的离子强度对各体系中的离子活度进行校正,则可以使二体系中Na-Ca和Na-Mg离子交换平衡系数的差别大为减小。

在本工作中,Cu<sup>2+</sup>的吸附实验分别在NaNO<sub>3</sub>、NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系中进行。假设体系中NaNO<sub>3</sub>和NaCl的质量摩尔浓度均为0.01 mol kg<sup>-1</sup>,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的质量摩尔浓度为0.005 mol kg<sup>-1</sup>,Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的质量摩尔浓度为0.001 mol kg<sup>-1</sup>,忽略土壤胶体对离子强度的影响,则根据离子强度的定义<sup>[33]</sup>:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

可以计算出NaNO<sub>3</sub>和NaCl体系中离子强度 $I = 0.013 \text{ mol kg}^{-1}$ ,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系中离子强度 $I = 0.018 \text{ mol kg}^{-1}$ 。根据德拜-休克尔极限定律<sup>[33]</sup>:

$$\lg r_i = -AZ_i^2 \sqrt{I}$$

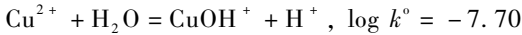
可以计算出NaNO<sub>3</sub>和NaCl体系中Cu<sup>2+</sup>的活度系数 $r_{\text{Cu}} = 0.586$ ,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系中Cu<sup>2+</sup>的活度系数 $r_{\text{Cu}} = 0.533$ 。显然,考虑到不同阴离子对体系离子强度的影响,在不同的阴离子体系中,Cu<sup>2+</sup>的吸附能力也不一样。

然而,图5的结果表明,离子强度对砖红壤中Cu<sup>2+</sup>的吸附几乎没有影响。周代华等<sup>[34-35]</sup>指出,随着悬液中KNO<sub>3</sub>浓度的增大,针铁矿对Cu<sup>2+</sup>的吸附率增大,铁、铝氧化物对Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>的解吸率减小。邹献中等<sup>[26]</sup>的研究结果也指出,离子强度对土壤吸附Cu<sup>2+</sup>的影响程度与土壤中氧化铁的含量有关。对于氧化铁含量很低的恒电荷土壤,离子强度的影响较大。对于氧化铁含量很高的可变电荷土壤,离子强度的影响较小。这是由于在恒电荷土壤中,Cu<sup>2+</sup>吸附中电性吸附的贡献较大,而在可变电荷土壤中,Cu<sup>2+</sup>专性吸附的贡献较大<sup>[26]</sup>。

因此可以认为,阴离子虽然可以通过影响离子强度影响土壤对Cu<sup>2+</sup>的吸附,但在可变电荷土壤中这种影响较小,而在恒电荷土壤中这种影响较大。

图3和图4的研究结果表明,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的吸附可以使可变电荷土壤pH明显升高,而NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和Cl<sup>-</sup>则对土壤pH的影响不大。这是因为,可变电荷土壤含有大量氧化铁,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>可在这类土壤表面发生配位交换反应,并释放羟基,从而使土壤pH明显升高<sup>[36]</sup>。而NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和Cl<sup>-</sup>在土壤中的吸附能力较弱,而且主要是电性吸附,因此它们对土壤pH的影响较小<sup>[37]</sup>。

土壤 pH 升高可以直接产生两个后果。一是使土壤表面正电荷减少,负电荷增加,从而使土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力增大。二是土壤 pH 升高使  $\text{Cu}^{2+}$  的水化能力增大。Lindsay<sup>[29]</sup> 指出,  $\text{Cu}^{2+}$  在水溶液中可发生水解反应:



可以计算出,在 pH3.0、5.0 和 7.0 时,  $[\text{CuOH}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$  之比分别为 1/5 000、1/500 和 1/5。由此可知,由于 pH 升高,可以使体系中  $\text{CuOH}^+$  的比例迅速增加,从而使  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力增大。此外,图 6~图 8 所示的研究结果也清楚地表明,随着 pH 的升高,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力显著增强。因此可以认为,阴离子通过专性吸附影响土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附是确实存在的。

从图 6 可见,即使 pH 相同,在浓度同为 0.01 mol L<sup>-1</sup> 的  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{NaCl}$  体系中,砖红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率相近,而在浓度为 0.005 mol L<sup>-1</sup> 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  体系中,砖红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率明显大于在前二种体系中者。砖红壤属于可变电荷土壤,从前面的讨论可知,离子强度对这类土壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响很小。因此,离子强度的变化不可能是引起上述 3 种体系中  $\text{Cu}^{2+}$  吸附率差异的原因。其次,在上述 3 种体系中,砖红壤只有对  $\text{SO}_4^{2-}$  才可发生明显的专性吸附。然而,众所周知,阴离子的专性吸附只有通过 pH 的变化才能影响阳离子的吸附。但图 6 所示的结果表明,即使将 3 种体系调至相同的 pH,在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  体系中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率总是大于在  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{NaCl}$  体系中者。因此,除了离子强度和专性吸附以外,阴离子还可通过其他途径影响阳离子的吸附。

Rao 等<sup>[18]</sup> 发现,虽然根据体系的离子强度对离子的活度进行校正,可以使分别在  $\text{Cl}^-$  体系和  $\text{SO}_4^{2-}$  体系中测定的 Na-Ca 和 Na-Mg 交换平衡系数之间的差别减小,但并不能消除二者之差。但如果考虑到 Ca 和 Mg 与  $\text{SO}_4^{2-}$  易生成离子对,并对此进行校正,则可使二者完全一致。

根据离子对理论,由于库伦力作用,一些阴离子可以与阳离子生成离子对。但由于各种阴离子的组成和化学性质不同,它们与同一种阳离子生成离子对的能力也不一样。这种能力的大小可以用离子对生成常数  $pK$  表示。 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{Cu}^{2+}$  的离子对生成常数分别为  $pK(\text{CuSO}_4^\circ) = 2.36$ ;  $pK(\text{CuCl}_2^\circ) = 0.4$  和  $pK(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^\circ) = 0.4$ <sup>[38]</sup>。可见  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  生成离子对的能力较  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  大得多。

从理论上讲,阳离子与阴离子生成离子对应该使其被吸附的能力减小<sup>[18]</sup>。但图 6 所示的研究结果表明,在初始浓度为 0.005 mol L<sup>-1</sup> 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  介质中,铁质砖红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率总是大于在初始浓度为 0.01 mol L<sup>-1</sup>  $\text{NaNO}_3$  和 0.01 mol L<sup>-1</sup>  $\text{NaCl}$  介质中者。表面看来,这似乎是与离子对生成对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的影响的理论相矛盾的。但应该注意到,在图 6 中所用的吸附剂为属于可变电荷土壤的铁质砖红壤,从表 1 可见其氧化铁的含量高达 211.4 g kg<sup>-1</sup>,因此它对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附能力很强。可以认为,当少量  $\text{SO}_4^{2-}$  加入这类土壤中时,大部分  $\text{SO}_4^{2-}$  将很快被土壤吸附。由于  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  生成离子对  $\text{CuSO}_4^\circ$  的能力很强,这些被吸附的  $\text{SO}_4^{2-}$  将通过离子对的形式诱导  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附。与  $\text{SO}_4^{2-}$  相比,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Cu}^{2+}$  生成离子对的能力较小,而且土壤对它们的吸附能力很弱,他们对  $\text{Cu}^{2+}$  不会产生诱导吸附。因此可以认为,  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  生成离子对是其影响可变电荷土壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的主要途径之一。

图 7 和图 8 所示的结果表明,在 0.005 mol L<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  介质中,铁质砖红壤和砖红壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率大于在 0.05 mol L<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  介质中者;但在这两种浓度的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中他们对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率均大于在水介质中者;而在 0.5 mol L<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  介质中这两种土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率较在水介质中者小得多。这表明,  $\text{SO}_4^{2-}$  对可变电荷土壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响程度和机理与  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度有关。

可以认为,由于可变电荷土壤对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附能力很强,在  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度较低的介质中,大部分  $\text{SO}_4^{2-}$  均被土壤吸附。由于  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  生成离子对的能力较强,被吸附的  $\text{SO}_4^{2-}$  可以诱导  $\text{Cu}^{2+}$  吸附,从而使  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率增大。随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的增大,介质中未被土壤吸附的  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度也迅速增大。这部分  $\text{SO}_4^{2-}$  既可与介质中游离  $\text{Cu}^{2+}$  形成离子对,也可与土壤表面竞争  $\text{Cu}^{2+}$  形成离子对,以致使  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率降低。可以预期,介质中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度越大,这种影响越大。

因为恒电荷土壤对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附能力很弱,根据上述推论可以预期,即使在  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度很低的介质中,恒电荷土壤对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率也应该小于在水介质中者,而且  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度越大,  $\text{Cu}^{2+}$  吸附率越小。图 9 所示的结果证实了这种预期。因此,上述关于  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度对土壤吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响机理的推论是合理的。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] 陈怀满,等. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京:科学出版社,1996:1—340. Chen H M, et al. Heavy metal pollution in soil-plant system (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996: 1—340
- [ 2 ] 陈英旭,等. 土壤重金属的植物污染化学. 北京:科学出版社,2008:1—153. Chen Y X, et al. Plant pollution chemistry in heavy metal-contaminated soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 2008: 1—153
- [ 3 ] 周怀东,彭文启. 水污染与水环境修复. 北京:化学工业出版社, 2005:15—16. Zhou H D, Peng W Q. Water pollution and water environmental restoration (In Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 15—16
- [ 4 ] Meng W, Qin Y, Zheng B, et al. Heavy metal pollution in Tianjin Bohai Bay, China. *J Environ Sci*, 2008, 20:814—819
- [ 5 ] Zarcinas B A, Pongsakul P, McLaughlin M J, et al. Heavy metals in soils and crops in Southeast Asia. I. Peninsular Malaysia. *Environ Geochem Health*, 2004, 26: 343—357
- [ 6 ] Aydinalp C, Fitzpatrick E A, Cresser M S. Heavy metals pollution in some soil and water resources of Bursa Province, Turkey. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 2005, 36: 1 691—1 716
- [ 7 ] Loland J O, Singh B R. Copper contamination of soil and vegetation in coffee orchards after long-term use of Cu fungicides. *Nutr Cycling Agroecosyst*, 2004, 69: 203—211
- [ 8 ] Ji G L. Electrostatic adsorption of anions//Yu T R. Chemistry of variable charge soils. New York, Oxford: Oxford University Press, 1997: 112—139
- [ 9 ] Chaignon V, Sanchez-Neira I, Herrmann P, et al. Copper bio-availability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environ Pollut*, 2003, 123: 229—238
- [ 10 ] Ponzovsky A A, Studenikina T A, Mironenko E V, et al. Copper(II) retention by Chernozem, Gray Forest, and Dermopodzolic soils: pH effect and cation balance. *Soil Sci*, 2001, 166: 239—248
- [ 11 ] Arias A, Lopez E, Fernandez D, et al. Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. *Soil Sci*, 2004, 169: 796—805
- [ 12 ] 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—8. Yu T R, Ji G L, Ding C P, et al. Electrochemistry of variable charge soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996: 1—8
- [ 13 ] Theng B K G. Soils with variable charge. Lower Hutt: New Zealand Society of Soil Science, 1980
- [ 14 ] Keren R, Oconnor G A. Strontium adsorption by noncalcareous soils-Exchangeable ions and solution composition effects. *Soil Sci*, 1983, 135: 308—315
- [ 15 ] McBride M, Martinez C E, Sauve S. Copper(II) activity in aged suspensions of goethite and organic matter. *Soil Sci Soc Am J*, 1998, 62: 1 542—1 548
- [ 16 ] Maqueda C, Morillo E, Undabaytia T. Cosorption of glyphosate and copper(II) on goethite. *Soil Sci*, 2002, 167: 659—665
- [ 17 ] Harsh J, Doner H E. Specific adsorption of copper on anhydroxyl-aluminum-montmorillonite complex. *Soil Sci Soc Am J*, 1984, 48: 1 034—1 039
- [ 18 ] Rao T S, Page A L, Coleman N T. The influence of ionic strength and ion-pair formation between alkaline-earth metals and sulfate on Na-divalent cation-exchange equilibria. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1968, 32: 639—643
- [ 19 ] Shainberg I, Kemper W D. Ion exchange equilibria on montmorillonite. *Soil Sci*, 1976, 103: 4—9
- [ 20 ] Ponzovsky A, Studenikina T A, Mironenko E V. Copper retention as affected by complex formation with tartaric and fulvic acids//Selim H M, Iskander I K. Fate and transport of heavy metals in the Vadose Zone. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1999: 107—125
- [ 21 ] 谭文峰,王远鹏,刘凡,等. 支持电解质对水钠锰矿表面  $\text{Cu}^{2+}$  吸附-解吸的影响. 土壤学报,2008,45(1): 176—178. Tan W F, Wang Y P, Liu F, et al. Effect of electrolyte on adsorption/desorption of  $\text{Cu}^{2+}$  on birnessite (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(1): 176—178
- [ 22 ] 于天仁,等. 土壤的电化学性质及其研究法. 北京:科学出版社, 1976: 513—538. Yu T R, et al. Electrochemical properties of soils and their research methods (In Chinese). Beijing: Science Press, 1976: 513—538
- [ 23 ] 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. Zhang S W, Wu S S, Liu S P. Application of organic reagents in analytical chemistry (In Chinese). Beijing: Science Press, 1981: 190—192
- [ 24 ] Kong X L, Zhang X N, Wang J H, et al. Acidity//Yu T R. Chemistry of variable charge soils. New York, Oxford: Oxford University Press, 1997: 360—406
- [ 25 ] Zhang X N, Zhang G Y, Zhao A Z, et al. Surface electrochemical properties of the B horizon of a Rhodic Ferralsol, China. *Geoderma*, 1989, 44: 275—286
- [ 26 ] 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的相互作用的影响. 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  $\text{Cu}^{2+}$  and variable charge soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(6): 845—851
- [ 27 ] Zhang X N, Zhao A Z. Surface charge//Yu T R. Chemistry of variable charge soils. New York, Oxford: Oxford University Press, 1997: 17—63
- [ 28 ] 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—221
- [ 29 ] Lindsay W L. Chemical equilibria in soils. New York: John Wiley & Sons, 1979: 222—236
- [ 30 ] Perez-Novo C, Fernandez-Calvino D, Novoa-munez J C, et al. Acid-base adjustment and chemical fractionation to assess copper availability in Spanish vineyard soils and sediments. *Soil Sci*, 2008, 173(11): 807—819
- [ 31 ] Fernandez-Calvino D, Pateiro-Moure M, Lopez-Periago E, et al.

- Copper distribution and acid-base mobilization in vineyard soils and sediments from Galicia (NW Spain). *Eur J Soil Sci*, 2008, 59: 315—326
- [32] Yu T R, Beyme B, Richter J. Direct determination of potassium-calcium activity ration in soils with two ion-selective electrodes. II. Interactions of potassium and calcium ions with soils. *Z Pflanzenernahr Bodenk*, 1989, 152: 359—365
- [33] 金若水,王韵华,芮承国. 现代化学原理:上册.北京:高等教育出版社,2007:248—282. Jin R S, Wang Y H, Rui C G. *Modern chemical principles: The first volume* (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2007: 248—282
- [34] 周代华,李学垣,徐凤琳. 重金属在氧化物表面的吸附形态. *土壤学报*,1997,34(3): 348—351. Zhou D H, Li X Y, Xu F L. Some experimental problems related to distinguishing specific adsorption from non-specific adsorption of heavy metal on the surface of oxide (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1997, 34(3): 348—351
- [35] 周代华,李学垣,徐凤琳. 电解质浓度对铁、铝氧化物表面解吸重金属离子的影响及原因. *科学通报*,1995,40(22): 2088—2090. Zhou D H, Li X Y, Xu F L. Effect of electrolyte concentration on desorption of heavy metal ions from the surface of Fe, Al oxides and its cause (In Chinese). *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(22): 2088—2090
- [36] Zhang G Y, Zhang X N, Yu T R. Adsorption of sulfate and fluoride by variable charge soils. *J Soil Sci*, 1987, 38: 29—38
- [37] Wang P G, Ji G L, Yu T R. Adsorption of chloride and nitrate by variable charge soils in relation to the electric charge of the soil. *Z Pflanzenernahr Bodenk*, 1987, 150: 17—23
- [38] Daries C W. *Ion association*. London: Butter Worths, 1962: 170

## MECHANISM OF ANION EFFECT ON ADSORPTION OF $\text{Cu}^{2+}$ BY VARIABLE CHARGE SOILS

Zou Xianzhong<sup>1,3</sup> Jiang Jun<sup>2</sup> Zhao Anzhen<sup>2</sup> Ji Guoliang<sup>2</sup>

(1 Institute of Soil and Fertilizer Science, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China)

(2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(3 Key Laboratory of Crop Nutrient Cycling and Farmland Conservation, Guangdong Province, Guangzhou 510640, China)

**Abstract** Based on comparison between the effects of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  on the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  by variable charge and constant charge soils, the mechanism of the anion effect was studied. Results show that when the initial concentrations of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in the systems studied were identical, the adsorption percentage of  $\text{Cu}^{2+}$  by Hyper-Rhodic Ferralsol was larger in the  $\text{SO}_4^{2-}$  system than in the  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$  systems, while the adsorption percentage of  $\text{Cu}^{2+}$  by Cambisol in the three anion systems were very close to each other. The adsorption percentage of  $\text{Cu}^{2+}$  by Rhodic Ferralsol in the systems containing different concentrations of NaCl differed insignificantly, suggesting the effect of ionic strength on the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  by variable charge soils was small. The adsorption percentage of  $\text{Cu}^{2+}$  by Hyper-Rhodic Ferralsol in the systems containing  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  increased with increasing pH of the media. At the same pH value, the percentage in the system containing  $\text{NO}_3^-$  was close to that in the system containing  $\text{Cl}^-$ , but lower than that in the system containing  $\text{SO}_4^{2-}$ . The adsorption percentage of  $\text{Cu}^{2+}$  by Hyper-Rhodic Ferralsol and Rhodic Ferralsol decreased with increasing concentration of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . However, the percentages were larger in the systems containing 0.005 mol L<sup>-1</sup> and 0.05 mol L<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , but smaller in the system containing 0.5 mol L<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  than in the system without  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . On the other hand, all the adsorption percentages of  $\text{Cu}^{2+}$  by Cambisol were smaller in the systems containing different concentrations of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  than in the system without  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . It is, therefore, concluded that kind of anion species can affect the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  by soils through changing the ionic strength of the media, the degree of formation of ion-pairs and the specific adsorption of anions by soils. The mechanism of anion effect on the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  is more complicated in variable charge soils than in constant charge soils.

**Key words** Variable charge soil;  $\text{Cu}^{2+}$ ; Adsorption; Anion