不同浓度铜离子土壤的吸附-解吸行为

——兼论弱专性吸附态的存在*

邹献中[1]　张超兰[2]　宁建凤[1]　魏　岚[1]　杨少海[1]

(1 广东省农业科学院土壤肥料研究所,农业部南方植物营养与肥料重点实验室,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　研究了三种可变电荷土壤和两种恒电荷土壤不同铜离子浓度条件下的吸附-解吸行为。结果表明,不同铜离子浓度下土壤的 pH-Cu^{2+} 吸附率曲线均在低 pH 段出现会合,且随着铜离子浓度升高,pH-Cu^{2+} 吸附率曲线有向右偏移的趋势。证实了可变电荷土壤中吸附性铜离子可被去离子水解吸,并存在解吸峰现象。针对解吸前后吸附体系 pH 值的变化研究结果显示,吸附时体系 pH 低于 5.0 时,解吸后 pH 上升;而吸附体系 pH 高于 5.0 时,解吸后 pH 下降,表明 pH5.0 可能是土壤吸附铜离子机理发生变化的又一个转折点。本文还对专性吸附中弱吸附态的存在和形成原因进行了初步探讨。

关键词　铜离子;解吸;弱专性吸附态

中图分类号　S158;TP18　　**文献标识码**　A

土壤对重金属离子的吸附主要可分为专性吸附和电性吸附,而两者所占比例则与土壤化学性质,尤其是表面化学性质有着密切的关系[1]。关于可变电荷土壤中重金属离子的吸附-解吸的研究结果表明,可变电荷土壤对重金属离子的吸附-解吸行为不同于恒电荷土壤[2]。但到目前为止,有关重金属离子浓度对吸附-解吸行为的影响还是以吸附等温线的研究形式居多,由于不同浓度重金属离子专性吸附释放不同数量的氢离子以及 pH 对重金属离子的吸附-解吸的强烈影响,使得关于其中吸附-解吸机理的讨论略显乏力。

以前的研究结果表明,对于可变电荷土壤,存在吸附性铜离子可被去离子水解吸和解吸峰现象[2],但这些现象与所加入铜离子浓度的关系如何,还没有进一步得到研究和证实,对于吸附性铜离子被去离子水解吸现象,还缺乏较合理的解释。对这种现象形成原因的探讨和研究有助于更深入了解土壤化学中有关重金属离子吸附的本质和机理。

1　材料与方法

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红壤、赤红壤、砖红壤和南京的黄棕壤及山东威海的棕壤。所有样品均为底层土壤,土壤基本性质见表 1。红壤、赤红壤、砖红壤和铁质砖红壤属于可变电荷土壤,黄棕壤和黑土属于恒电荷土壤[3]。

将土壤样品用电渗析法去除土壤中所吸附的除氢铝以外的其他阴阳离子,制成氢、铝质土壤[4]。

1.1.2　去铁土壤样品的制备　　将 31.52 g 草酸和 62.10 g 草酸铵溶于 2 500 ml 去离子水中,配制酸性草酸-草酸铵提取液。该溶液的 pH 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,将去铁的样品按前述方法制成氢、铝质样品。

* 国家科学自然基金项目(批准号:49831005,49971045)、广东省重点科技攻关计划项目(2005A3040200)、广东省科技计划项目(2009B030802038)、广州市农业科技项目(GZC1002FG08015)、广东省农业科学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:2011-12-28;收到修改稿日期:2012-04-01

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 ($g\ kg^{-1}$) (1:2.5)	pH (H_2O) (1:2.5)	pH ($KCl^{1)}$) (1:2.5)	黏土矿物组成 Clay minerals[2)]
红壤 Ali-Haplic Acrisol	江西进贤 Jinxian	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 Ferrali-Haplic Acrisol	广州石牌 Guangzhou	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 Rhodic Feralsol	广东徐闻 Xuwen	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)
黄棕壤 Yellow-brown soil	南京 Nanjing	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)
棕壤 Brown soil	山东威海 Weihai	0.43	14.4		6.50		蛭石,水云母,蒙脱,石英 V,I,S,Q

1) 1 mol L^{-1}; 2) F: ferric oxide; G: gibbsite; Go: goethite; H: haematite; I: hydrous mica; K: kaolinite; Q: quaqz; S: smectite; V: vermiculite

1.2　研究方法

1.2.1　铜离子的吸附　　考虑到陪伴阴离子对土壤吸附铜离子的影响,所使用铜盐选取硝酸盐形态。根据以前的研究结果,选取 1.00×10^{-4}、1.00×10^{-3}、1.00×10^{-2} mol L^{-1}三种不同水平的铜离子浓度。称取土壤样品 1.00 g 于已知重量的离心管中,加入 18 ml 用适量稀 NaOH 或稀 HNO_3溶液调节过的去离子水,平衡 12 h 后用电动微量加液器加入 2 ml 浓度为 0.001 ~ 0.1 mol L^{-1}的 $Cu(NO_3)_2$溶液,恒温振荡箱中振荡平衡 4 h。吸附平衡后,用离心机在 4000 r min^{-1}转速下离心分离 4 min,倾出上清液,测定上清液中铜离子的浓度和 pH。从吸附前后溶液中铜离子的浓度计算铜离子的吸附量并计算土壤对铜离子的吸附率。

1.2.2　铜离子的解吸　　将上述内含土壤残渣的离心管称重,计算残留于土壤样品中平衡溶液的体积,从平衡溶液的体积和浓度,计算土壤中铜离子的残留量。加入 20 ml 酸化(与平衡液 pH 相同)或未酸化的去离子水($NaNO_3$溶液),振荡平衡 12 h 后离心,测定上清液中铜离子的浓度和 pH,减去解吸前土壤溶液中残留的铜离子量,计算铜离子的解吸百分率。

pH 的测定采用玻璃电极法,铜离子测定采用原子吸收光谱法。

2　结　果

2.1　不同浓度铜离子下,pH 对可变电荷土壤吸附铜离子的影响

对于同一种阳离子,其 pH-吸附率曲线随离子的初始浓度而异。总的趋势是,在同一 pH 条件下,初始浓度越低,吸附百分数越高[5],红壤、赤红壤、砖红壤三种可变电荷土壤不同 pH 时对铜离子的吸附与初始浓度的关系如图 1 所示。可见,当平衡时体系 pH 大于某值时,三种可变电荷土壤对铜离子的 pH-吸附率曲线都随着加入铜离子浓度的增加向右偏移,即在相同 pH 时,加入的铜离子的浓度越大,土壤对铜离子的吸附率越低。对于砖红壤和红壤,此 pH 值大致在 3.6 左右;对于赤红壤,此 pH 大致在 3.4 左右。还可以看出,当加入铜离子浓度在 10^{-3} mol L^{-1}以上时,三种可变电荷土壤的 pH-Cu^{2+}吸附率曲线基本由两到三段斜率明显不同的曲线组成。其第一转折点所对应的 pH,对于砖红壤,为 4.0 左右;对于赤红壤,则为 3.9 左右;对于红壤,则是 4.0 和 4.3 左右。当加入铜离子浓度为 1.0×10^{-4} mol L^{-1}时,除了砖红壤外,其他两种可变电荷土壤的 pH-Cu^{2+}吸附率曲线在低 pH 段也出现了转折点,但转折点所对应的 pH 较高浓度铜离子浓度

时为低,红壤和赤红壤分别为 3.6 和 3.5 左右。其中有关铜离子浓度为 1.0×10^{-3} mol L^{-1}的实验结果与前面的研究基本相同[6]。

三种不同浓度的 pH-吸附率曲线均在低 pH 时出现了会合现象,砖红壤、赤红壤和红壤会合交叉点所对应的 pH 均为 3.6 左右。

表明土壤或矿物组分对重金属吸附亲和力的常用指标为 pH_{50}(即吸附剂吸附离子加入量 50% 时的 pH)[7]。

几种典型可变电荷土壤在不同浓度铜离子浓度条件下 pH_{50}如表 2 所示。pH_{50}从图 1 算得。表 2 表明,pH_{50}随加入铜离子浓度的增大而增大,说明 Cu^{2+}的亲和力与加入铜离子浓度成反比。红壤的 pH_{50}明显小于砖红壤和赤红壤。

表 2 不同铜离子浓度下几种典型可变电荷土壤 pH_{50}

Table 2 pH_{50} of several typical variable charge soils different in Cu^{2+} concentration

铜离子浓度 Cu^{2+} concentrations (mol L^{-1})	红壤 Ali-Haplic Acrisol	赤红壤 Ferrali-Haplic Acrisol	砖红壤 Rhodic Feralsol
1.00×10^{-4}	3.80	3.95	3.98
1.00×10^{-3}	4.10	4.45	4.50
1.00×10^{-2}	4.43	4.92	4.95

2.2 不同铜离子浓度下,pH 对恒电荷土壤吸附铜离子的影响

在相同的条件下,恒电荷土壤黄棕壤和棕壤在三种铜离子浓度下进行吸附,其结果如图 2a 和

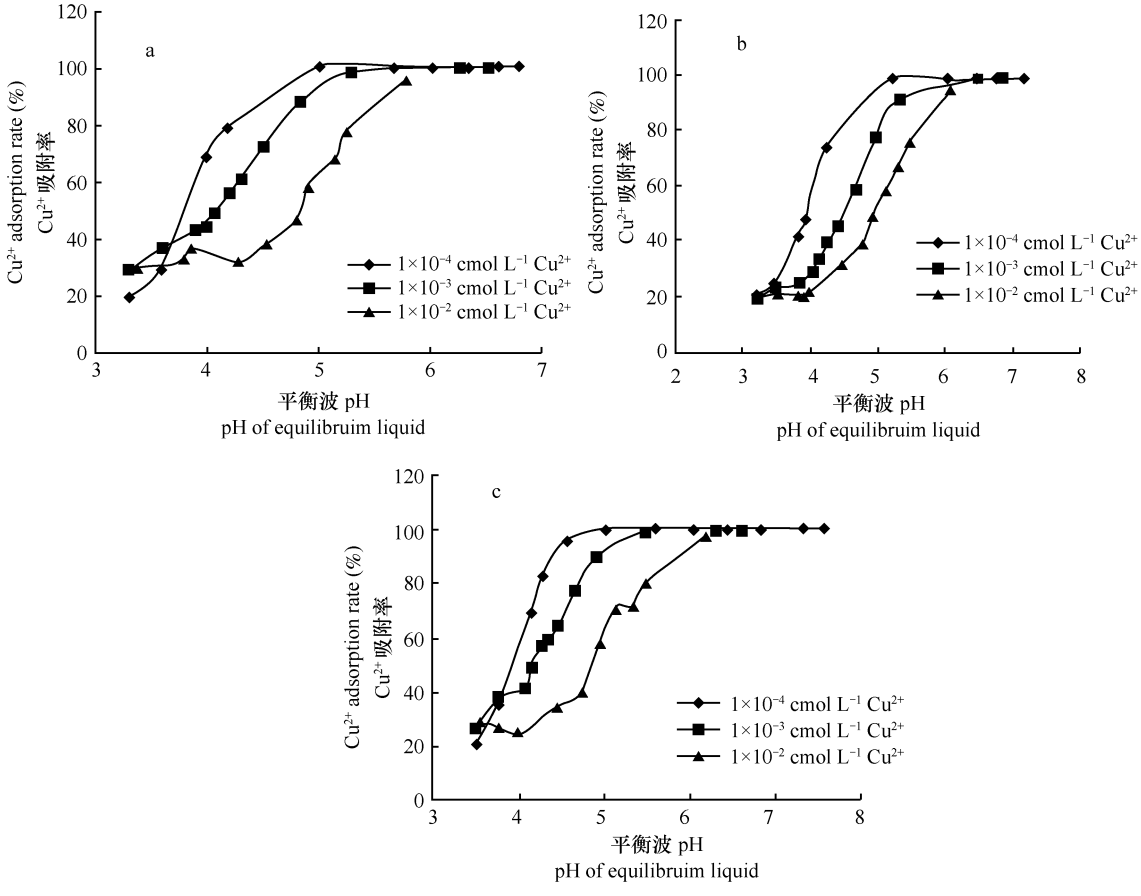

图 1 不同铜离子浓度下红壤(a)、赤红壤(b)和砖红壤(c)pH-Cu^{2+}吸附率曲线

Fig. 1 Curves of pH-Cu^{2+} adsorption rate of Ali-Haplic Acrisols(a)、Ferrali-Haplic Acrisols(b) and Rhodic Feralsols(c) different in Cu^{2+} concentration

图 2b 所示。实验结果与可变电荷土壤有相似之处，棕壤三条曲线会合点所对应的 pH 大致为 2.8 左右，黄棕壤为 3.0 左右。棕壤和黄棕壤 pH-Cu^{2+} 吸附率曲线转折点基本相同，都大致为 3.1 和 3.8 左右。

如果将红壤去除氧化铁，在同样的条件下吸附铜离子，可以发现其表现变得与恒电荷土壤相似（图 2c）。其会合点 pH 降低为 2.6 左右，而 1.00×10^{-4} mol L^{-1}浓度下的 pH-Cu^{2+} 吸附率曲线转折点 pH 也为 3.8 左右，1.00×10^{-3} mol L^{-1} 和 1.00×10^{-2} mol L^{-1}浓度下 pH-Cu^{2+} 吸附率曲线转折点则表现不明显。

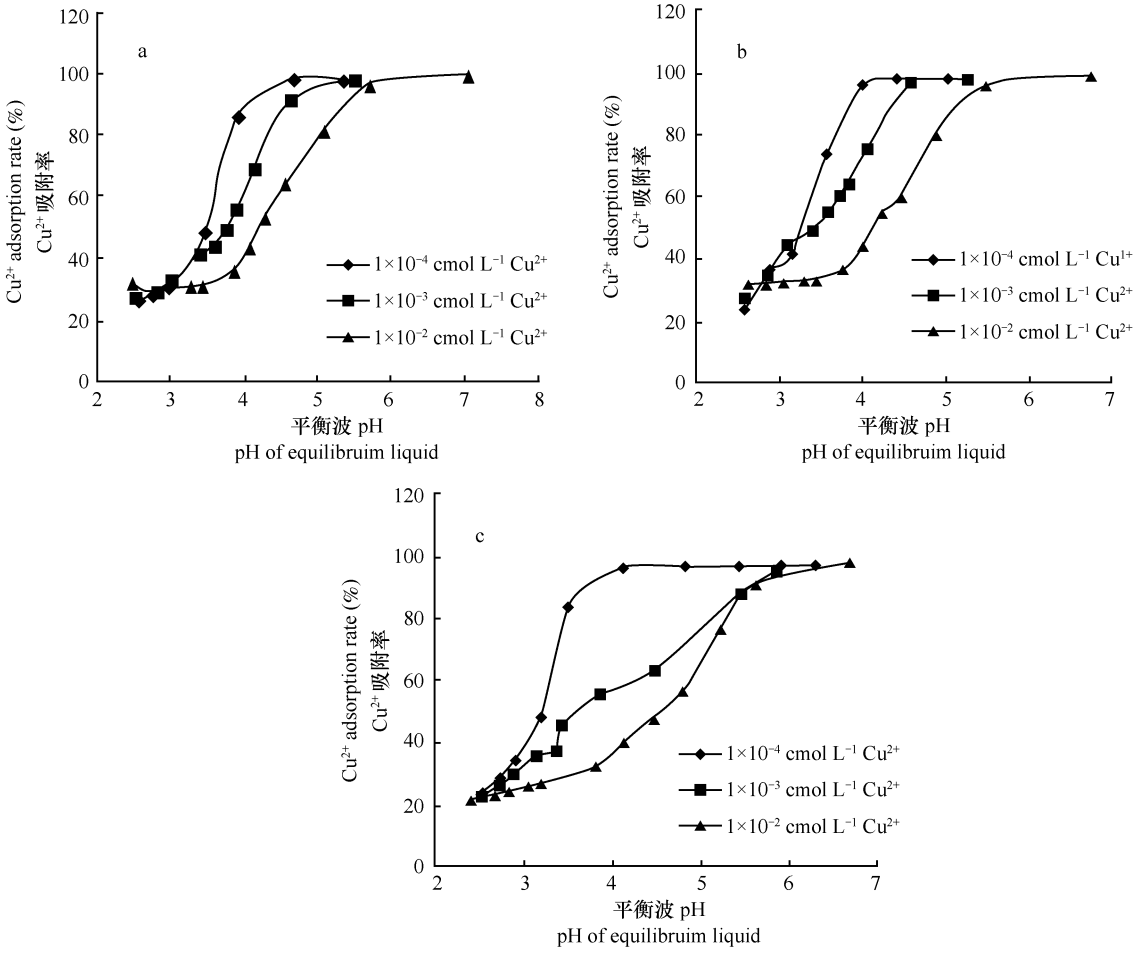

图 2　不同铜离子浓度下黄棕壤（a）、棕壤（b）和去铁红壤（c）pH-Cu^{2+} 吸附率曲线

Fig. 2　Curves of pH-Cu^{2+} adsorption rate of Yellow-brown soils（a）、Brown soils（b）and de-iron Ali-Haplic Acrisols（c）different in Cu^{2+} concentration

几种恒电荷土壤和去铁红壤不同初始铜离子浓度下，从图 2 所算得 pH_{50}见表 3。

两种典型恒电荷土壤在不同浓度铜离子浓度条件下 pH_{50}如表 3 所示。结果表明，与可变电荷土壤相似，pH_{50}随加入铜离子浓度的增大而增大，黄棕壤的 pH_{50}大于棕壤；与可变电荷土壤相比，恒电荷土壤 pH_{50}明显大于可变电荷土壤，说明恒电荷土壤对铜离子的亲和力不及可变电荷土壤。当将红壤中氧化铁去除后，其 pH_{50}明显降低，说明在本研究的实验条件下，pH_{50}大小与土壤中氧化铁含量呈正相关。

表 3　不同铜离子浓度下几种典型恒电荷土壤 pH_{50}

Table 3　pH_{50} of several typical constant charge soils different in Cu^{2+} concentration

铜离子浓度 Cu^{2+} concentration（mol L^{-1}）	黄棕壤 Yellow-brown soil	棕壤 Brown soil	去铁红壤 De-iron Ali-Haplic Acrisol
1.00×10^{-4}	3.46	3.26	3.20
1.00×10^{-3}	3.76	3.46	3.60
1.00×10^{-2}	4.20	4.15	4.52

2.3 去离子水对可变电荷土壤吸附性铜离子的解吸作用

将赤红壤、砖红壤两种可变电荷土壤在上述三种 $Cu(NO_3)_2$ 溶液中吸附铜离子达到平衡后，用去离子水进行解吸。结果如图 3 所示。虽然两种可变电荷土壤的组成和性质各异，但它们吸附的铜离子都可被去离子水解吸，并出现解吸峰现象[2]。对于砖红壤，在三种铜离子浓度下吸附后再用去离子水解吸时，其中铜离子浓度为 1.00×10^{-3} mol L^{-1}、1.00×10^{-2} mol L^{-1} 时，pH-Cu^{2+} 解吸率曲线与 1.00×10^{-4} mol L^{-1} Cu^{2+} 曲线有明显区别，主要表现为(1)在pH3.8～4.8 之间，相同 pH 情况下，后者的解吸率明显高于前两者；(2)前两者的曲线随着 pH 升高，铜离子的解吸率逐渐增大，在 pH4.1 左右达到最大值，然后又逐渐降低，而后者则随着 pH 的升高，解吸率急剧降低。对于赤红壤，则情况又有所变化，有两条曲线出现了随 pH 升高，先升后降的现象。且解吸率最高者为在 1.00×10^{-3} mol L^{-1} $Cu(NO_3)_2$ 溶液中的吸附者，其次为 1.00×10^{-2} mol L^{-1}，而去离子水基本不能解吸在 1.00×10^{-4} mol L^{-1} $Cu(NO_3)_2$ 中吸附的铜离子。

2.4 解吸前后溶液 pH 的变化

用去离子水或 0.1 mol L^{-1} $NaNO_3$ 解吸砖红壤的吸附性铜离子前后体系的 pH 变化情况如表 4

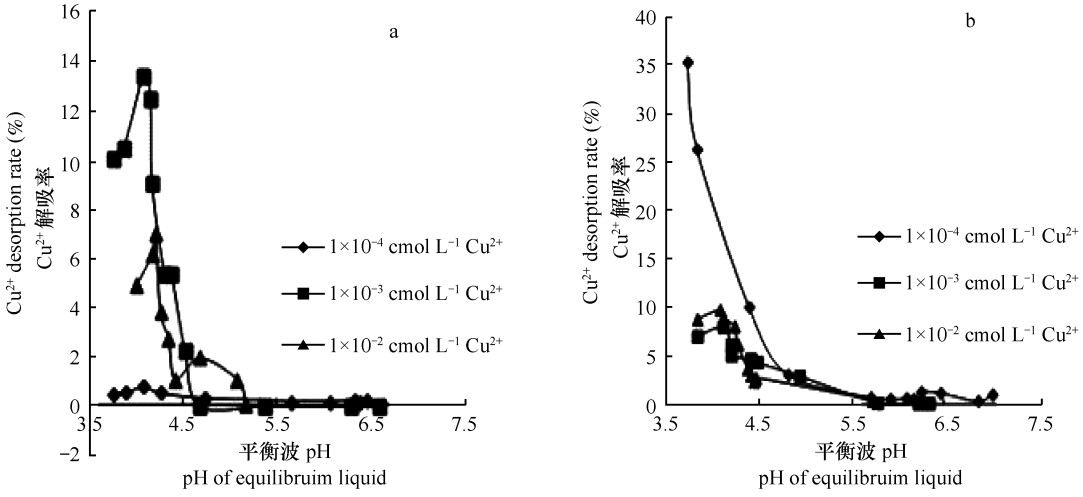

图 3 不同 pH 时赤红壤(a)和砖红壤(b)中铜离子的解吸曲线

Fig. 3 Desorption of Cu ions adsorbed by Ferrali-Haplic Acrisols(a) and Rhodic Feralsols(b) different in pH

表 4 砖红壤吸附性铜离子解吸时体系 pH 的变化

Table 4 Changes in pH of Rhodic Feralsol as affected by desorption of Cu^{2+}

加入铜离子浓度 Concentration of copper ions added (mol L^{-1})	pH1) 吸附 Adsorption	pH1) 解吸 Desorption	加入铜离子浓度 Concentration of copper ions added (mol L^{-1})	pH2) 吸附 Adsorption	pH2) 解吸 Desorption
1.00×10^{-5}	6.62	6.52			
	6.28	6.01			
	5.30	5.23			
	4.61	4.90			
	4.15	4.36			
	3.08	3.79			
1.00×10^{-4}	6.28	5.99	1.00×10^{-4}	6.40	5.79
	5.96	5.47		6.13	5.68
	4.81	4.97		4.92	5.12
	4.31	4.49		4.29	4.79
	3.66	3.99		4.01	4.70
	3.06	3.79		3.05	4.20

1)去离子水解吸，2)0.1 mol L^{-1} $NaNO_3$ 解吸 1)desorption in de-ion water; 2)desorption in 0.1 mol L^{-1} $NaNO_3$ solution

和表 5 所示。可以看出，无论是否用调节过 pH（酸化）的去离子水（或 0.1 mol L^{-1} $NaNO_3$）对吸附性铜离子进行解吸，体系 pH 的变化总是以吸附平衡时 pH5.0 左右为中轴。当吸附平衡时 pH 低于 5.0 时，解吸平衡后的 pH 上升。当吸附平衡时 pH 高于 5.0 时，体系 pH 反而下降。反映了对于可变电荷土壤，pH5.0 可能是其吸附铜离子机理发生变化的一个转折点。

表 5　酸化解吸液对砖红壤铜离子解吸 pH 影响

Table 5　Effect of acidification of stripping liquid on pH of Rhodic Feralsol desorbing Cu^{2+}

加入铜离子浓度 Concentration of copper ions added ($mol\ L^{-1}$)	pH[1)] 吸附 Adsorption	pH[1)] 解吸 Desorption	加入铜离子浓度 Concentration of copper ions added ($mol\ L^{-1}$)	pH[2)] 吸附 Adsorption	pH[2)] 解吸 Desorption
1.00×10^{-5}	5.63	5.38	1.00×10^{-4}	6.38	5.15
	4.95	5.18		6.13	5.43
	4.13	4.68		4.53	4.89
	3.88	4.53		4.25	4.68
	3.35	4.21		3.60	4.30
	2.73	3.38		2.90	3.11

1）去离子水解吸，2）0.1 mol L^{-1} $NaNO_3$解吸 1）desorption in de-ion water; 2）desorption in 0.1 mol L^{-1} $NaNO_3$ solution

3　讨　论

从图 1～图 3 的有关土壤对铜离子的 pH-吸附率实验结果可以发现，在低 pH 段，土壤对铜离子的吸附率降低很慢或基本不降低。此吸附率的大小与所加入铜离子的浓度关系不大，即土壤对铜离子的吸附存在最低吸附率现象。此现象的产生可以解释如下：可变电荷土壤并不是纯的可变电荷矿物，而是含有或多或少的 2∶1 型黏土矿物，实际上是可变电荷矿物和永久负电荷矿物的混合体系。因此对可变电荷土壤而言，必然存在或多或少的永久负电荷，而这部分永久负电荷是不受体系 pH 或离子强度等环境因素影响的。因此当体系 pH 低至某一点之后，即使所有可变电荷均表现为正电荷，但永久负电荷依然存在并发挥作用。而对于恒电荷土壤，永久负电荷的存在则更加明显。因此永久负电荷的存在导致土壤对铜离子的电性吸附不受环境因素特别是体系 pH 的影响的，这应该是土壤对铜离子的吸附存在最低吸附率现象的根本原因。

铜离子在土壤中的吸附点位有两类：一是强吸附位点，即具有较高的吸附能量，主要是专性吸附，不被 Ca^{2+} 等其他阳离子所交换；二是弱吸附位点，主要是交换吸附。当土壤的全铜含量低于一定值时，铜离子的吸附发生在强吸附位点；而当含量大于该值时，铜离子吸附发生在弱吸附位[8]。因此，当加入的铜离子浓度较低时，其中专性吸附所占的比例要高于加入铜离子浓度较高者，而当加入的铜离子浓度增大时，电性吸附占总吸附量的比例随之上升，这也可以解释加入不同浓度铜离子时有关 pH_{50} 的变化。Kinniburgh 等认为当吸附剂量一定时，pH_{50} 与反应平衡常数有关，实则与吸附自由能有关。pH_{50} 越小则表示表面对该离子的亲合力越大[9]。可以推断，专性吸附的铜离子与土壤表面的亲和力明显大于电性吸附的铜离子与土壤表面的亲和力，因此，可变电荷土壤铜离子的 pH_{50} 明显大于恒电荷土壤者，而当可变电荷土壤中氧化铁去除之后，其 pH_{50} 也明显增大，也主要由于氧化铁对铜离子的专性吸附的缘故。Cu 的第一水解常数 pK_1 为 8.0[10]，Lindsay 的研究结果表明，在 pH3.0、5.0 和 7.0 时，$[CuOH^+]/[Cu^{2+}]$ 之比分别为 1/5 000、1/500 和 1/5[11]。但当溶液中含黏粒时，黏粒表面的静电场会诱导促进 Cu^{2+} 的水解，使水解 pH 较纯溶液中降低[12]。而且羟基 Cu^{2+}（CuOH）比 Cu^{2+} 更容易被表面专性吸附[13]，这使得 pH 较 pK_1 低得多的溶液中可能发生水解-吸附机理控制的反应，而随着溶液 pH 的提高，水解-吸附机理占的比例会更高[14]。因此，随着 pH 值的上升，水解反应对专性吸附的影响应较电性吸附者更大，由于当加入铜离子浓度较低时，专性吸附的铜离子在所有加入铜离子中的比例要明显大于加入铜离子浓度较高者，因此相比铜离子浓度加入较高者，其吸附率达到 100% 时的 pH 要较加入铜离子浓度较高者要低，而

当 pH 高于 8 时,不排除沉淀反应的可能,导致土壤对铜离子的表观吸附率达到 100%。

三种土壤的 pH-Cu^{2+} 吸附率曲线出现明显转折点时的 pH 随着加入铜离子的浓度的增加而上升,即加入铜离子浓度较低时,出现明显转折点时所对应的 pH 相应较低,其具体机理尚无法完全了解。或者与加入的铜离子浓度较低时,在被吸附的铜离子中,专性吸附所占比例比较大,随着加入的铜离子浓度的增加,电性吸附的铜离子所占比例在总的吸附量中比例增大的原因有关。这一现象的原因还有待进一步研究。

解吸前后体系 pH 的变化表明,用去离子水进行解吸时,在一特定 pH 以下时,解吸后的 pH 都会上升,这说明土壤在铜离子解吸时,又有氢离子的吸附或羟基的释放。结合土壤吸附铜离子后氢离子释放和 pH 对铜离子吸附影响的有关试验结果[6,15-16],我们可以发现,pH5.0 左右可能是铜离子吸附机理发生变化的另一个转折点。从 pH-Cu^{2+} 吸附率曲线来分析,在 pH5.0 左右,土壤对铜离子接近完全吸附,也是曲线出现转折的地方,而有关铜离子吸附后氢离子释放的实验结果表明,在 pH5.0 左右,铜离子吸附后氢离子的释放量发生了变化。由于缺乏更多的实验材料,其中原因有待进一步深入研究探讨。

在土壤化学中,通常认为土壤对离子的吸附机理可以分为电性吸附和专性吸附。根据土壤化学中的有关定义,凡是能被中等或中等以上浓度惰性电解质解吸的离子,称为电性吸附离子;反之,则称为专性吸附离子[1]。前者主要是由于土壤胶体表面与离子之间的库仑力的作用发生吸附,而后者则是由于土壤胶体表面与离子之间的某种化学力的作用发生吸附,这类吸附性离子只能被吸附能力更强的离子或有机络合剂解吸[5]。本文及以前的研究结果表明[2],可变电荷土壤中吸附性铜离子确实可以被去离子水明显解吸,且还可能与吸附时铜离子的浓度有一定关系。显然,这部分铜离子既不是经典定义上的电性吸附离子,也不是经典定义上的专性吸附离子[2]。

由于上述实验结果一再可重复,而不是偶然出现,因此应该是一种客观事实的存在。周代华等在有关氧化物中吸附铜离子的解吸时也发现,Cu^{2+} 在针铁矿表面的解吸率随着 KNO_3 浓度的增加而降低,在解吸剂为去离子水时其解吸率最大[17]。关于氧化铁和去铁可变电荷土壤的实验结果综合说明,引起这种现象的根本原因应是由于氧化物的存在[2]。由于所加入解吸液为去离子水,因此不存在交换吸附的问题,这种被吸附的铜离子也就显然不能归于电性吸附,按照上述对电性吸附离子和专性吸附离子划分的定义,应属于专性吸附离子,但又不符合专性吸附离子只能被吸附能力更强或有机络合剂解吸的实验区分,因此应属于一种新的专性吸附类型,由于其吸附强度较弱,因此我们暂称其为弱专性吸附态。有关引起弱专性吸附态的原因,似乎可以从可变电荷表面的表面电位特征进行探讨。

由于氧化物对重金属离子开始吸附时体系的 pH 通常低于氧化物 ZPC[5],因此从吸附自由能的角度看,此时氧化物对重金属离子的专性吸附是由于非静电因素所引起的自由能变化大于所要克服的静电引力而引起的。从这个意义上而言,氧化物(包括可变电荷土壤)对重金属离子的专性吸附量与氧化物表面的电化学性质有密切关系[5]。

一个金属离子 M^{n+} 从扩散层的边缘到带正电荷胶体表面所受到的排斥(吸引)势,可以从静电学中推出:

$$\Delta G_{斥} = ZF\psi_0$$

根据上面的公式,胶体表面对金属离子的排斥势只与胶体的表面电位和金属离子所带电荷数量有关,而与双电层厚度、电荷密度无关。因此,胶体表面电位 Ψ_0 的变化对重金属离子的吸附-解吸具有相当大的影响。李航等的研究结果表明,可变电荷表面的表面电位除与 pH 有关外,还应与离子强度有关,离子强度减小,将使可变电荷表面的电位绝对值增加[18]。当吸附体系的 pH 低于 ZPC(pH_0)时,离子强度减小使吸附平面的静电位变正(即正电位增大)。当使用去离子水进行解吸时,通常会使吸附体系中离子强度降低,也就意味着使可变电荷胶体表面电位绝对值增加,当胶体表面电位值为正时,也就意味着可变电荷胶体表面对金属离子的排斥势的增加,或者说此时有利于解吸,而不利于吸附。氧化物的 ZPC 大致在 5.0 以上[19],根据对红壤和铁质砖红壤 pH_0 的测定结果[6],红壤 pH_0 值约为 3.5,而铁质砖红壤 pH_0 约为 6.2,由于 pH_0 与氧化铁含量的关系,因此可以推断赤红壤值与红壤相当,而砖红壤应在 3.5 ~6.2 之间。从表 4 和表 5 中数据可知,平衡液 pH4.2 左右时,其吸附平衡 pH 基本在 3.6 以下,基本可以推断,当用去离子水进行解吸时体系 pH 基本低于土壤 pH_0。因此当用去离子

水进行解吸时，由于体系离子强度的降低，导致可变电荷胶体表面电位 Ψ_0 绝对值增大。由于此时可变电荷胶体表面电位 Ψ_0 为正，意味着可变电荷胶体表面对金属离子的排斥势增加，从而使部分被吸附离子被解吸。此结论与应用可变电荷表面与 pH 的关系式推导结论相类似[2]。

从上述分析和讨论的结果可见，如果将非电性吸附均归于专性吸附，则专性吸附也存在两种吸附强度不同的吸附类型，其中一种吸附作用较强，只能被吸附能力更强的离子或有机络合剂解吸，而另一种吸附作用较弱，用去离子水就能解吸。对于这种弱专性吸附态的形成机理机制的研究还有待于进一步深入。

参 考 文 献

[1] 于天仁. 土壤化学原理. 北京：科学出版社，1987：246—324. Yu T R. Principle of soil chemistry (In Chinese). Beijing: Science Press, 1987: 246—324

[2] 邹献中，徐建民，赵安珍，等. 可变电荷土壤中吸附性铜离子的解吸. 土壤学报，2003，41(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, 2003, 41(1): 68—73

[3] 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

[4] 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 constants 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

[5] 于天仁，孙含元，张宏. 阳离子的专性吸附//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. Yu T R, Sun H Y, Zhang H. Cation special adsorption//Yu T R, Ji G L, Ding C P, et al. Electrochemistry of variable charge soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996: 67—87

[6] 邹献中，徐建明，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 Cu^{2+} and variable charge soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(6): 845—851

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

[8] Basta N T, Tabatabai M A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: 1. Single-metal adsorption. Soil Sci, 1992, 153: 108—114

[9] Kinniburgh D G, Jackson M L, Syers J K. Specific adsorption of trace amounts of Ca and Sr by hydrous oxides of iron and aluminum. Soil Sci Soc Am J, 1975, 39: 464—470

[10] Shao Z C, He Q, Wang W J. Effect of electrolytes on surface charge characteristics of red soil. Pedosphere, 1992, 2: 327—336

[11] Lindsay W L. Chemicale quilibrium in soils. New York: John Willey & Sons, 1979: 222—236

[12] 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

[13] James R O, Healy T W. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface. III. A thermodynamic model of adsorption of adsorption. J Colloid Interface Sci, 1972, 40: 65—81

[14] 王维君，邵宗臣，何群. 红壤黏粒对 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

[15] 邹献中，赵安珍，季国亮. 可变电荷土壤吸附铜离子时氢离子的释放. 土壤学报，2002，39(3)：308—317. Zou X Z, Zhao A Z, Ji G L. Release of hydrogen ions during adsorption of copper ions by variable charge soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2002, 39(3): 308—317

[16] 邹献中，张超兰，魏岚，等. 电解质浓度对土壤吸附铜离子时氢离子释放的影响. 土壤学报，2011，48(5)：964—970. Zou X Z, Zhang C L, Wei L, et al. Effects of eletrolyte concentration on release of hydrogen ions from soils adsorbing copper ions (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2011, 48(5): 964—970

[17] 周代华，李学垣，徐凤琳. 电解质浓度对铁、铝氧化物表面吸附重金属离子的影响及其原因. 科学通报，1995，40：2 088—2 090. Zhou D H, Li X Y, Xu F L. Effect of electrolyte concentration on desorption of heavy metal ions from surface of iron and aluminum oxides and its cause (In Chinese). Chinese Science Bulletin, 1995, 40: 2 088—2 090

[18] 李航，陈明树. 关于“恒电荷表面”的讨论. 土壤学报，1999，36(2)：198—202. Li H, Chen M S. Discussion on the conception of “constant potential surface” (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1999, 36(2): 198—202

[19] 张效年，赵安珍. 电荷性质//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，1996：9—38. Zhang X N, Zhao A Z. Electric charge characteristic//Yu T R, Ji G L, Ding C P, et al. Electrochemistry of variable charge soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996: 9—38

BEHAVIORS OF COPPER IONS DIFFERENT IN CONCENTRATION IN SORPTION-DESORPTION BY SOILS—AND EXISTENCE OF WEAK-SPECIFIC-ADSORPTION STATE

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

(1 *Institute of Fertilizer and Soil Science*, *Guangdong Agriculture Sciences Academy*; *Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer in South Region*, *Ministry of Agriculture Guangzhou*; *Guangdong Key Laboratory of Nutrient Cycling and Farmland Conservation*, *Guangzhou* 510640, *China*)

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

Abstract Behaviors of Cu^{2+} in adsorption-desorption in three variable charge soils and two constant charge soils as affected by its concentration were studied. It was found that the curves of pH and Cu^{2+} adsorption rate always intersected in the section of low pH, and the curves tendedd to lean towards the right when Cu^{2+} rose in concentration, and confirmed that in variable charge soils, adsorbed copper ions could be desorbed with deionized water and desorption peaks observed. The study on change in pH of the adsorption system as affected by desorption revealed that when the system adsorbing Cu^{2+} was lower than 5.0 in pH, its pH would rise after desorption of the ions, but when the system was higher than 5.0 in pH, ts pH would decline, which suggest that pH5.0 is probably another turning point where the mechanism of the soil adsorbing Cu^{2+} changes. Existence of weak adsorption state in specific adsorption and causes of its formation were also discussed.

Key words Copper ion; Desorption; Weak-specific-adsorption state