

# 苏南水稻土对铜离子专性吸附的初步研究\*

武玫玲 陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所)

六十年代以来,土壤对多价离子特别是重金属离子的专性吸附,已日益成为土壤化学领域中一个受人注意的问题。土壤胶体中铁、锰、铝、硅等氧化物及其水合物和土壤有机质是专性吸附的主要载体<sup>[12,16,17,19,20,21]</sup>,它们对许多重金属元素的专性吸附所引起的富集过程,起着控制这些金属元素在土壤溶液和海水中浓度的作用<sup>[9,15,18]</sup>;一些微量营养元素在土壤中的移动及其对植物的有效性,也深受土壤中氧化物胶体的专性吸附的影响<sup>[11,14,21]</sup>。因此,铁、锰等水合氧化物对重金属离子的专性吸附的研究,不仅是土壤化学领域,而且也是土壤环境保护和地球化学等领域中的重要研究课题。

前几年我们曾以铜离子为指示离子,对水稻土的表现络合能力作了初步研究<sup>[8]</sup>,结果似乎表明水稻土对铜吸附量(不能为 $\text{NH}_4^+$ 离子置代的吸附铜量,即为土壤对铜的专性吸附量),可以分为两部份,一部份是以交换量降低值为表现形式,主要受氧化铁的性质所制约;另一部份即为“差值”,主要与有机质相关。本文即在该工作的基础上,对上述专性吸附的两个部份与土壤性质的关系作进一步的讨论。

## 一、供试土壤与试验方法

### (一) 供试土样标本

第一组供试标本采自苏南地区发育于黄土性物质或湖积物上的水稻土耕层。在前文<sup>[8]</sup>研究中,曾用此组标本。本文除引用铜吸附量、交换量降低值和“差值”<sup>[8]</sup>以及游离氧化铁和络合态铁<sup>[4-6]</sup>等资料外,着重研究了部份土样在用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠和过氧化氢处理以后,对铜吸附量和吸附型态的影响。并补充分析了上述全组供试土样的无定形铁含量和氧化铁活化度。

第二组供试土样为人工培育标本,以下蜀系黄土发育的黄棕壤底土为材料,添加不同有机物质(均为干土重的5%),在爽水和滞水条件下淹水培育16个月后,风干备用<sup>[7]</sup>。

### (二) 试验方法

取试样4份,其中两份先用1N  $\text{CuCl}_2$  (pH 5.5左右)处理至铜饱和为止,而后像通常测定交换量一样,用1N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH 6.5左右)处理土样至 $\text{NH}_4^+$ 饱和为止。继用乙醇洗去游离的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,然后用0.1N HCl提取,在提取液中测定 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 。另二份未经铜处理的土样,用同样方法测定交换量。据此计算出铜吸附量、交换量降低值及其“差值”。

\* 赖辉比同志参加部份分析,谨表谢意。

无定形铁用 Tamm 溶液(草酸和草酸铵缓冲液 pH 3.2)提取,邻菲络林比色法测定。现将第一、二组供试土样的分析结果列于表 1、2。

表 1 水稻土的无定形铁含量和游离氧化铁活化度

Table 1 Content of amorphous iron oxides and activity of free iron oxides in paddy soils

| 土号<br>Soil number | 无定形铁 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %)<br>Amorphous iron oxides | 游离氧化铁活化度<br>Activity of free iron oxides | 土号<br>Soil number | 无定形铁 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %)<br>Amorphous iron oxides | 游离氧化铁活化度<br>Activity of free iron oxides |
|-------------------|--|--|-------------------|--|--|
| 无-1               | 1.02   | 0.56                                     | 无-18              | 0.99   | 0.56                                     |
| 无-2               | 0.72   | 0.44                                     | 无-19              | 0.91   | 0.46                                     |
| 无-3               | 1.16   | 0.57                                     | 练-3               | 1.71   | 0.57                                     |
| 无-4               | 0.96   | 0.59                                     | 练-7               | 1.47   | 0.58                                     |
| 无-6               | 1.10   | 0.58                                     | 常-1               | 1.10   | 0.61                                     |
| 无-7               | 0.92   | 0.50                                     | 常-6               | 1.12   | 0.55                                     |
| 无-8               | 1.01   | 0.54                                     | 74004             | 0.90   | 0.48                                     |
| 无-9               | 0.82   | 0.44                                     | 74005             | 0.85   | 0.47                                     |
| 无-12              | 0.75   | 0.49                                     | 74006             | 0.90   | 0.54                                     |
| 无-13              | 0.67   | 0.40                                     | 74007             | 0.84   | 0.37                                     |
| 无-17              | 0.98   | 0.49                                     | 74008             | 0.85   | 0.44                                     |

注: 游离氧化铁活化度 =  $\frac{\text{无定形铁}}{\text{游离铁}}$

Note: Activity of free iron oxides =  $\frac{\text{Amorphous iron oxides}}{\text{free iron oxides}}$

表 2 培育标本的测定结果

Table 2 Results obtained from samples after incubation

| 处 理<br>Treatment                 | 铜吸附量<br>(meq/100g)<br>Cu adsorbed | 交换量降低值<br>(meq/100g)<br>Δvalue of<br>CEC | 络合态铁<br>(mg/100g)<br>Complex Fe | 无定形铁(Fe <sub>a</sub> )<br>(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %)<br>Amorphous<br>iron oxides | 游离铁 (Fe <sub>d</sub> )<br>(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %)<br>free iron<br>oxides | 氧化铁活化度<br>(Fe <sub>a</sub> /Fe <sub>d</sub> )<br>Activity of<br>iron oxides | 有机碳(%)<br>Organic<br>carbon |
|----------------------------------|-----------------------------------|--|---------------------------------|--|---|---|-----------------------------|
| 原 土<br>Original soil             | 1.13                              | 0.15*                                    | 6.25                            | 0.40   | 1.92  | 0.21  | 0.34                        |
| N <sub>1</sub> (对照)<br>(control) | 1.43                              | 0.26*                                    | 19.4                            | 0.52   | 2.06  | 0.25  | 0.34                        |
| DN <sub>1</sub>                  | 1.70                              | 0.53*                                    | 42.2                            | 0.54   | 1.82  | 0.29  | 0.84                        |
| HN <sub>1</sub>                  | 2.48                              | 0.87**                                   | 46.4                            | 0.67   | 1.85  | 0.36  | 0.58                        |
| DHN <sub>1</sub>                 | 2.46                              | 0.74**                                   | 63.0                            | 0.57   | 1.85  | 0.31  | 0.78                        |
| N <sub>2</sub> (对照)<br>(control) | 1.46                              | 0.29*                                    | 30.5                            | 0.52   | 1.92  | 0.27  | 0.39                        |
| DN <sub>2</sub>                  | 3.60                              | 1.37**                                   | 117.5                           | 0.64   | 1.89  | 0.34  | 0.90                        |
| HN <sub>2</sub>                  | 2.90                              | 1.03**                                   | 74.3                            | 0.78   | 1.89  | 0.41  | 0.71                        |
| DHN <sub>2</sub>                 | 2.70                              | 1.17*                                    | 96.2                            | 0.66   | 1.89  | 0.36  | 0.84                        |

注: 1. 人工培育样品中, N<sub>1</sub> = 爽水田, N<sub>2</sub> = 滞水田, D = 稻草, H = 紫云英。

2. 几种形态铁量及有机碳为何群和许祖贻同志提供。

3. 交换量降低值 t 检验显著水准 \*P<0.05, \*\* P<0.01。

Note: 1. In incubated samples, N<sub>1</sub> = under permeable condition; N<sub>2</sub> = under stagnating condition; D = straw; H = astragalus.

2. Contents of different forms of iron and organic carbon, data provided by comrades He Qun and Xu Zu-Yi.

3. Significance level of t test of Δ value of CEC, \*P<0.05, \*\*P<0.01.

## 二、结果和讨论

### (一) 交换量降低值与土壤氧化铁的关系

交换量降低值反映了土壤“专性吸附点”的一部份。在自然条件下,它起阳离子交换点的作用,土壤经  $\text{Cu}^{2+}$  处理后,这些“点”紧紧地吸持了铜离子,消失了阳离子交换点的作用。这样,就反映在阳离子交换量的下降。对于田间水稻土,根据曾测定的交换量降低值<sup>[8]</sup>、土壤有机质含量、游离氧化铁含量<sup>[4,6]</sup>和表 1 数据,对交换量降低值与各种形态铁含量等的关系,进行了统计。结果是:田间水稻土耕层的交换量降低值除与土壤有机质含量和氧化铁活化度无相关性外,其余的均呈显著相关性(表 3),表明交换量降低值与游离氧化铁的关系密切。

表 3 交换量降低值和各种形态氧化铁的相关性

Table 3 Correlation between the  $\Delta$  value of CEC and the forms of iron oxide

| 标本数<br>Number of<br>samples | y                               | x   | r     | a     | b    | P      |
|-----------------------------|---------------------------------|---|-------|-------|------|--------|
| 22                          | 交换量降低值<br>$\Delta$ value of CEC | 游离氧化铁 ( $\text{Fe}_d$ )<br>Free iron oxides       | 0.794 | -2.88 | 2.86 | <0.001 |
| 22                          | 交换量降低值<br>$\Delta$ value of CEC | 无定形氧化铁 ( $\text{Fe}_o$ )<br>Amorphous iron oxides | 0.747 | -1.13 | 3.75 | <0.001 |
| 22                          | 交换量降低值<br>$\Delta$ value of CEC | $\text{Fe}_d - \text{Fe}_o$                       | 0.466 | -0.20 | 3.03 | <0.05  |

土壤中游离氧化铁( $\text{Fe}_d$ )实际上是由一组晶质强弱不同的氧化铁和无定形铁所组成。通常认为,无定型铁( $\text{Fe}_o$ )是游离氧化铁中晶质最差、但较为活跃的部份,而游离铁与无定

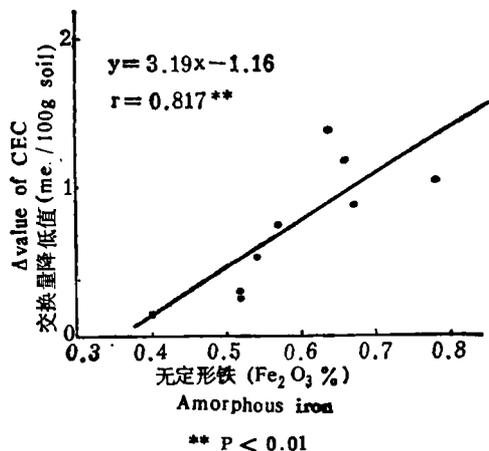


图 1 交换量降低值与无定形铁的关系

Fig. 1 Relationship between the  $\Delta$  value of CEC and amorphous iron

形铁的差值 ( $\text{Fe}_d - \text{Fe}_o$ ) 可作为衡量土壤中晶质氧化铁的尺度。根据胶体化学观点,推测游离氧化铁中  $\text{Fe}_o$  和 ( $\text{Fe}_d - \text{Fe}_o$ ) 两部份在土壤交换量降低值中所起作用的大小,可能是前者大于后者。表 3 的统计结果证实了这点。黄棕壤经添加有机质并淹水培育后,测定结果也反映这点,其交换量降低值与无定型铁的相关性极显著 ( $r = 0.817^{**}$ , 图 1)。

为了进一步研究游离铁对铜吸附量和交换量降低值的影响,曾对去除游离铁(连二亚硫酸钠还原法)后样品进行测定,并根据已发表资料<sup>[6,8]</sup>计算出游离氧化铁等的减少量(表 4)。由表 4 可见,去除游离铁后,土壤对铜吸附量降低了 25—74%,多数样品降低 64—

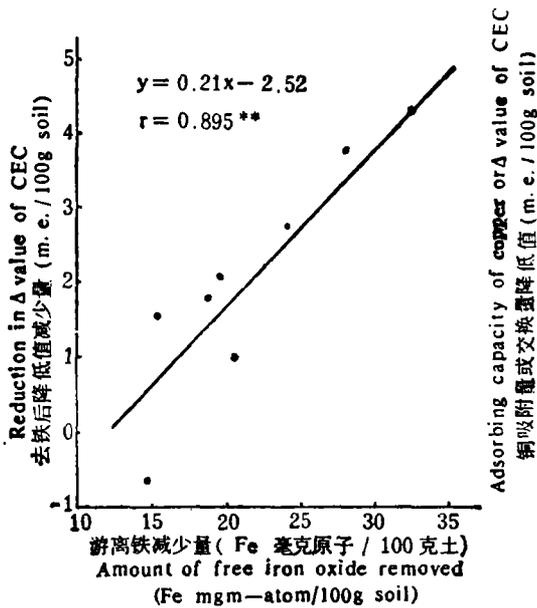
74%。交换量降低值在去除氧化铁后,其降低幅度比铜吸附量表现更为显著。部份样品

表 4 除去游离氧化铁前后铜吸附量等的变化  
 Table 4 The influence of removal of free iron oxides on the amount of adsorbed copper and  $\Delta$ value of CEC

| 土 号<br>Soil No. | 交换量降低值 (meq/100g)<br>$\Delta$ value of CEC |                                   |                             | 铜 吸 附 量 (meq/100g)<br>Cu adsorbed |                                |                             | 游离氧化铁 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %)<br>Free iron oxides |                             | 有机质 (%)<br>Organic matter |                             |
|-----------------|--|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
|                 | 去铁前 (A)<br>Before<br>deferrization         | 去铁后 (B)<br>After<br>deferrization | 减少量<br>(A)-(B)<br>Reduction | 去铁前 (A)<br>Before deferrization   | 去铁后 (B)<br>After deferrization | 减少量<br>(A)-(B)<br>Reduction | 剩 余 量<br>Remainder   | 减少量<br>Amount of<br>removed | 剩 余 量<br>Remainder        | 减少量<br>Amount of<br>removed |
| 无-2             | 1.78                                       | 0.26                              | 1.52                        | 8.42                              | 2.79                           | 5.63                        | 0.42   | 1.20                        | 2.19                      | 0.28                        |
| 无-3             | 2.58                                       | 0.41                              | 2.17                        | 8.40                              | 2.22                           | 6.18                        | 0.28   | 1.76                        | 1.70                      | 0.95                        |
| 无-7             | 2.12                                       | 0.08                              | 2.04                        | 8.70                              | 2.23                           | 6.47                        | 0.27   | 1.56                        | 1.94                      | 0.74                        |
| 无-9             | 1.99                                       | 1.00                              | 0.99                        | 6.14                              | 2.19                           | 3.95                        | 0.24   | 1.62                        | 1.67                      | 0.55                        |
| 无-12            | 0.94                                       | 1.27                              | -0.33                       | 3.94                              | 2.96                           | 0.98                        | 0.36   | 1.17                        | 1.79                      | 0.50                        |
| 练-3             | 5.53                                       | 1.24                              | 4.29                        | 8.00                              | 4.22                           | 3.78                        | 0.41   | 2.58                        | 2.40                      | 0.63                        |
| 74005           | 2.52                                       | 0.77                              | 1.75                        | 7.54                              | 2.40                           | 5.14                        | 0.33   | 1.49                        | 1.92                      | 0.76                        |
| 74007           | 3.36                                       | 0.60                              | 2.76                        | 11.6                              | 3.39                           | 8.21                        | 0.32   | 1.93                        | 2.11                      | 0.64                        |

几乎消失了这部份“吸附点”；但与此相反，样品无-12 在去铁后，降低值似有增加，这可能与土壤中氧化铁与粘土矿物和腐殖质结合的复杂性，消耗的“交换点”不同有关；同时还可能与去铁后样品比表面积的变化有关<sup>[20]</sup>。去铁后引起样品的“降低值”的减少量与游离氧化铁的减少量(表 4) 呈极显著的正相关性(图 2)。这些现象都表明“降低值”所反映的土壤“专性吸附点”，游离氧化铁起着重要的作用。

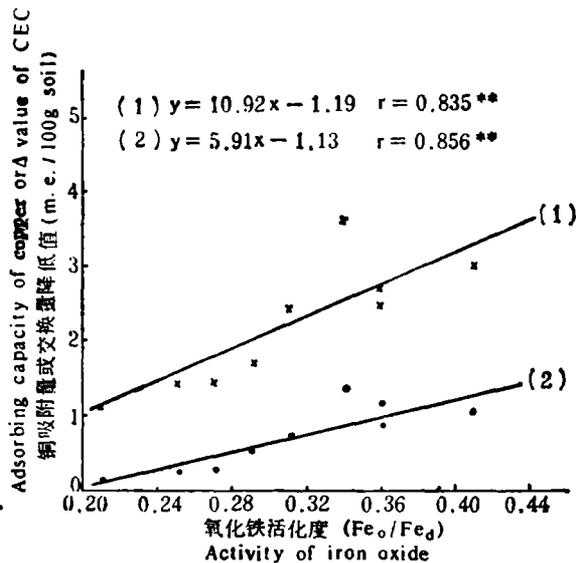
此外，关于有机质对交换量降低值的影响问题，除田间标本不显相关性外，表 4 所示去铁后样品“降低值”的减少量与有机质的减少量无相关性 ( $r = 0.315$ )；“降低值”的剩余值与有机质的剩余量亦不显相关性 ( $r = 0.028$ )。但在人工培育样品中“降低值”(表 2) 与有机质含量<sup>[7]</sup>却呈极显著的正相关 ( $r = 0.824^{**}$ )，这可能和有机质与粘粒(包括游离氧化铁)的结合状况有所不同之故。但其回归线的斜率 ( $b = 1.56$ ) 却远较“降低值”与无定型铁的斜率 ( $b = 3.19$ ) 为小。因此，这些现象似乎表明，虽不能完全排除有机质对交换量降低值的影响，但其影响的程度远不及氧化铁。



\*\*  $P < 0.01$ .

图 2 去铁后“降低值”减少量与游离铁减少量的相关性

Fig. 2 Correlation between the reduction in  $\Delta$  value of CEC (after deferrization) and the amount of free iron oxide removed



注: 1. x—x 铜吸附量 copper adsorbed  
●—● 降低值  $\Delta$  value of CEC

2. \*\*  $P < 0.01$ .

图 3 铜吸附量或交换量降低值与氧化铁活化度的关系

Fig. 3 Relationship between the amount of copper adsorbed (or  $\Delta$  value of CEC) and the activity of iron oxide

### (二) 铜吸附量和交换量降低值与氧化铁活化度的关系

根据上面讨论，研究铜的专性吸附与氧化铁活化度(根据 Schwertmann 无定形铁与游离铁的比值称为氧化铁活化度<sup>[29]</sup>)的关系，是有意义的。培育标本的测定表明，在水分和添加有机物质作用下，样品的铜吸附量和交换量降低值均较原土有明显增长(表 2)。处理间铜吸附量最多可较原土增长两倍多；而交换量降低值则较原土增长八倍左右。同时，图 3 还表明，铜吸附量和交换量降低值与氧化铁活化度均呈极显著的正相关性 ( $r$  分别为

0.835\*\* 和 0.865\*\*。

但在田间水稻土中,铜吸附量和交换量降低值与氧化铁活化度间没有显示这种相关性,这可能与田间水稻土的复杂性有关。事实上测定结果也表明了,有时土壤中氧化铁活化度相近时,游离铁和无定形铁含量都可能有悬殊的差异;或者,当土壤中无定形铁相近时,又可能因游离铁含量不同而使活化度有差别。

在通常情况下,铁、铝水合氧化物表面上存在着三种基团,即水合基(aquo group)、配位羟基(hydroxo group)和羟桥基(ol group)<sup>[23]</sup>。水合氧化铁、铝对金属离子的专性吸附涉及其表面上的水合基(-OH<sub>2</sub>)和配位羟基(-OH)<sup>[12,16,17]</sup>。同时,根据 Quirk 和 Posner 提出,当 pH 在氧化物的等电点以下时,不仅水合基相对更丰富一些,而且水合基上的 H<sup>+</sup> 较之配位羟基的 H<sup>+</sup> 更容易解离<sup>[24]</sup>,因此与水合基反应的机会就更多一些。在本试验所用的人工培育标本,随着氧化铁活化度增大,表面上水合基相应有所增多<sup>[7]</sup>。这些可能就是铜吸附量和交换量降低值与氧化铁活化度呈良好正相关的原因。

以上这些相关性都可说明,用交换量降低值来表示的土壤对铜离子的专性吸附是由氧化铁引起的。去除有机质(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)后的土壤样品,对铜吸附量则降低至与交换量降低值相接近(表 5),从另一方面证实了上述论断。

### (三) 铜吸附量和“差值”(铜吸附量减去交换量降低值)与土壤有机质的关系

根据以前的研究,对于田间水稻土来说,铜吸附量与土壤粘粒含量和土壤原始 pH 值无相关性,而与土壤有机质的相关性也不明显<sup>[6]</sup>。但对人工培育土样,铜吸附量与有机碳间有一定的正相关性( $r = 0.780, P < 0.02$ , 标本数为 9)。产生这种差别可能与前者的供试土壤有机质特性有一定差异有关<sup>[6]</sup>。关于人工培育土样,铜吸附量随添加有机物质而有明显增多(表 2),其原因是容易理解的,因土壤有机质中某些官能团(如羧基、酚羟基等)可通过螯合作用对铜产生强烈的专性吸附<sup>[13,22,26,27]</sup>。

此外,如将在滞水和爽水条件下人工培育的样品分别进行统计,则从图 4 可见,对于滞水条件下人工培育土样来说,铜吸附量与有机碳含量有极显著相关性( $r = 0.961^{**}$ );但对爽水条件下的样品,相关性不显著。这与以前曾指出的,“僵土”中有机质对铜的吸附上有较多的共性<sup>[8]</sup>是一致的。另外,

从表 2 还可看出,滞水条件下添加不同有机质样品对铜吸附量均较相应爽水条件下为高。根据已有的研究表明,在两种水分条件下所形成的能为焦磷酸钠溶液(pH 8.5 左右)所提取的有机质中,其胡敏酸与富里酸的比值,爽水条件的可能比滞水大<sup>[7]</sup>。也就是说,在滞

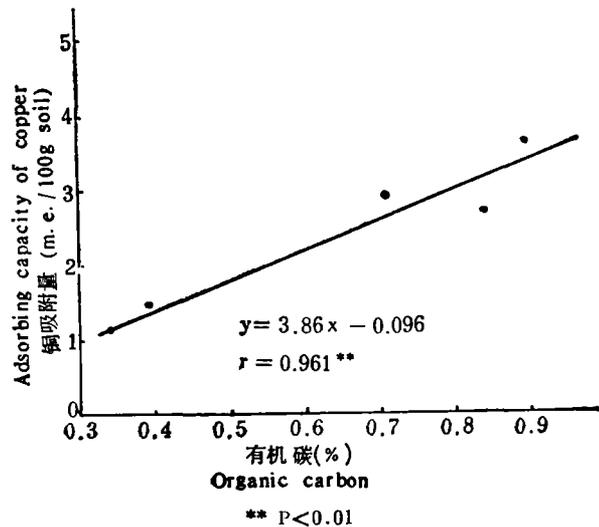


图 4 滞水条件下铜吸附量与有机碳的相关性

Fig. 4 Correlation between the amount of copper adsorbed and organic carbon under stagnant condition

水条件下所形成的富里酸数量相对要比爽水条件下为多。据研究认为富里酸对金属的络合能力要比胡敏酸强<sup>[1,25,26]</sup>,所以在滞水条件下添加有机物质时,铜吸附量要比相应的爽水条件下为多。

交换量降低值是因铜的吸附而引起的,因此,从铜吸附量中减去“降低值”所得的“差值”反映了另一种表现形式的铜离子的专性吸附。人工培育标本,“差值”与有机碳含量有一定正相关性( $r = 0.694^*$ ,标本数为9),而“差值”与络合态铁间的相关性达到极显著水准(图5,  $r = 0.881^{**}$ )。在田间水稻土中“差值”与有机质含量和络合态铁均无明显相关性,这也可能由于供试土壤有机质特性有一定差异之故<sup>[6]</sup>。但正如前报<sup>[8]</sup>中曾指出的,“差值”占铜吸附量的百分比与土壤有机质间具有负相关性<sup>[8]</sup>( $r = -0.666^{***}$ ,标本数为22),表明“差值”虽与土壤有机质间有一定的关系,但又受铜吸附量的制约。

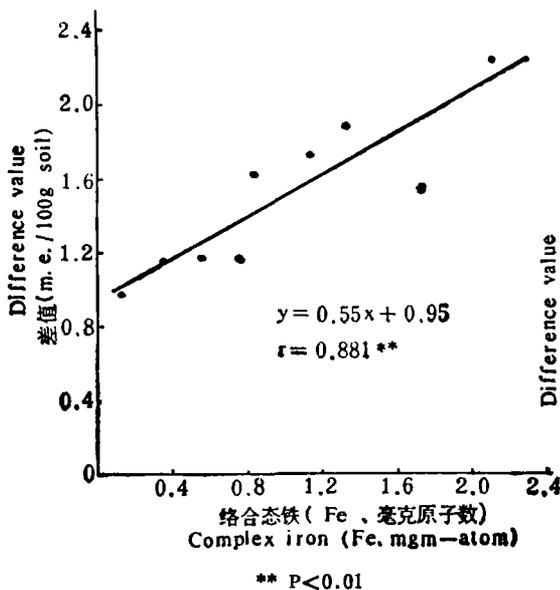


图5 “差值”与络合态铁的相关性

Fig. 5 Correlation between the “difference value” and content of complex iron

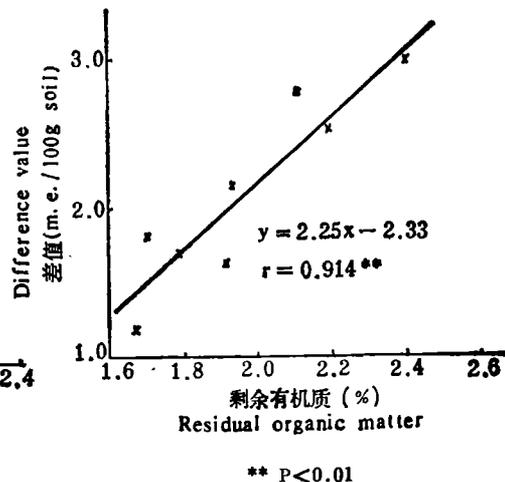


图6 去除游离铁后“差值”与剩余有机质的相关性

Fig. 6 Correlation between the “difference value” and residual organic matter in the sample removed free iron oxide

如用过氧化氢去除土壤有机质,则铜吸附量减少到与“降低值”相接近的水平(表5)。换言之,去除有机质后,“差值”近乎消失。表5结果还表明,因去除有机质引起的铜吸附的减少量与有机质的减少量之间有一定的相关性( $r = 0.738^*$ ,标本数为8)。此外,根据表4所示结果,在去除游离铁样品中,“差值”与剩余有机质含量之间的相关性达到极显著水平(图6,  $r = 0.914^{**}$ )。这些结果都从不同角度表明,以“差值”为表现形式的另一种铜离子的专性吸附,是以有机质为载体的。

#### (四) 铜的专性吸附复回归方程分析

据上所述,可以看到,土壤氧化铁和有机质都是影响铜的专性吸附的因素,前者主要影响“降低值”;后者主要影响“差值”。然而,土壤氧化铁和有机质二者对铜的专性吸附总量影响如何呢?为此,我们进行了二元回归分析,结果是:人工培育标本,有机碳含量

表 5 去除有机质后对铜吸附量等的影响

Table 5 The influence of removal of organic matter on the amount of adsorbed copper and  $\Delta$ value of CEC

| 土 号<br>Soil No. | 铜 吸 附 量<br>Cu adsorbed (meq/100g)                                 |   |                               | 去 有 机 质 后<br>After removal of<br>organic matter |  | 有 机 质<br>Organic matter (%) |                               |
|-----------------|---|---|-------------------------------|---|--|-----------------------------|-------------------------------|
|                 | 去有机质前<br>Before H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>treatment<br>(A) | 去有机质后<br>After H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>treatment (B) | 减 少 量<br>Reduction<br>(A)-(B) | 降 低 值<br>Value of CEC<br>(meq/100g)             | “差 值”<br>“Difference<br>value”<br>(meq/100g) | 剩 余 量<br>Remainder          | 减 少 量<br>Amount of<br>removed |
| 无-2             | 8.42  | 2.02  | 6.40                          | 2.03  | -0.01  | 0.36                        | 2.11                          |
| 无-3             | 8.40  | 1.26  | 7.14                          | 1.44  | -0.18  | 0.51                        | 2.14                          |
| 无-7             | 8.70  | 1.52  | 7.18                          | 1.34  | 0.18   | 0.33                        | 2.35                          |
| 无-9             | 6.14  | 1.47  | 4.67                          | 1.31  | 0.16   | 0.41                        | 1.81                          |
| 无-12            | 3.94  | 1.36  | 2.58                          | 1.29  | 0.07   | 0.38                        | 1.91                          |
| 练-3             | 8.00  | 1.18  | 6.82                          | 1.29  | -0.11  | 0.84                        | 2.19                          |
| 74005           | 7.54  | 1.15  | 6.39                          | 1.44  | -0.29  | 0.34                        | 2.34                          |
| 74007           | 11.6  | 1.87  | 9.73                          | 1.26  | 0.61   | 0.47                        | 2.28                          |

注: #等于(B) - 降低值。

Note: Equal to (B) -  $\Delta$ value of CEC.(x<sub>1</sub>) 和无定型铁 (x<sub>2</sub>) 对铜专性吸附 (y) 的复回归方程为:

$$y = -1.24 + 1.70x_1 + 4.02x_2 \quad (R = 0.896)$$

经方差分析<sup>[2]</sup>, 回归方程达到极显著水准 ( $F = 12.28^{**}$ , 查表  $F_{2,9}^{0.01} = 10.92$ )。同时  $t_1 = 2.16$ ,  $t_2 = 2.44$ , 均大于 2<sup>[3]</sup>, 表明有机碳和氧化铁均为影响铜专性吸附的重要因素。对于田间水稻土, 有机质含量 (x<sub>1</sub>) 和游离铁含量 (x<sub>2</sub>) 对铜的专性吸附 (y) 的复回归方程为:

$$y = 1.62 - 0.87x_1 + 3.93x_2 \quad (R = 0.533)$$

此回归方程达到显著水准 ( $F = 3.77^*$ , 查表  $F_{2,9}^{0.05} = 3.52$ )。但  $t_1 = 0.50$ ,  $t_2 = 2.70$ , 即  $t_1 < 2$  而  $t_2 > 2$ , 表明只有氧化铁为影响铜专性吸附的重要因素, 而有机质影响不大。这可能与供试土壤有机质特性有一定差异有关<sup>[6]</sup>。

## 参 考 文 献

- [1] 文启孝, 1965: 土壤有机质的本性。土壤物理化学专题综述, 科学出版社, 34—59 页。
- [2] 中国科学院数学研究所统计组编, 1975: 回归分析方法。科学出版社。
- [3] 中国科学院数学研究所统计组编, 1979: 常用数理统计方法。100—105 页, 科学出版社。
- [4] 陈家坊、武玫玲、何群、刘彬, 1975: 苏州平田地区水稻土发僵问题的探讨。土壤, 第 6 期, 286—291 页。
- [5] 陈家坊、赵诚斋、周正度, 1978: 苏州地区水稻土发僵田块耕层的土壤孔隙特性。土壤, 第 3 期, 81—85 页。
- [6] 陈家坊、何群, 1979: 中性水稻土的胶体含量及其对土壤物理性质的影响。土壤, 第 2 期, 45—50 页。
- [7] 陈家坊、何群、许祖贻, 1980: 土壤透水性能对土壤化学性质影响的初步研究。土壤, 第 5 期, 169—174 页。
- [8] 陈家坊、武玫玲, 1979: 苏南地区水稻土表观络合能力的初步研究。土壤学报, 第 16 卷 2 期, 138—144 页。
- [9] Childs, C. W., 1975: Composition of iron-manganese concretion from some New Zealand soil. Geoderma, 13: 141—152.
- [10] Deshpande, T. L., Greenland, D. J. and Quirk, J. P., 1968: Changes in soil properties associated with the removal of iron and aluminum oxides. J. Soil Sci., 19: 108—122.
- [11] Ellis, B. G. and Knezek, B. P., 1972: Adsorption Reaction of Micronutrients in Soils. pp. 59—78. In "Micronutrients in Agriculture." Mortvedt, J. J. et al. (Eds.), Madison, Wisconsin, USA.
- [12] Forbes, E. A., Posner A. M. and Quirk, J. P., 1976: The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. J. Soil Sci., 27: 154—166.

- [13] Hayes, M. H. B. and Swift, R. S., 1978: The Chemistry of Soil Organic Colloids. In "The Chemistry of Soil Constituents." Greenland, D. J. and Hayes, M. H. B. (Eds.), pp. 179—320. John Wiley and Sons, New York.
- [14] Hodgson, J. F., 1968: Chemistry of the micronutrients elements in soils. *Adv. Agron.*, 15: 119—159.
- [15] Jenne, E. A., 1968: Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn Concentration in Soils and water: The Significant Role of Hydrous Mn and Fe Oxides. In "Trace Inorganics in Water." *Adv. Chem. Ser.*, 73: 337—387.
- [16] Kalbasic, M., Racz, G. J. and Loewen-rudgers, L. A., 1978: Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminum oxide. *Soil Sci.*, 125: 146—150.
- [17] Kinniburgh, D. G., Syers, J. K. and Jackson, M. L., 1975: Specific adsorption of trace amounts of Ca and Sr by hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 464—470.
- [18] Krauskopf, K. B., 1956: Factors controlling the concentration of 13 rare metal in sea-water. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 9: 1—32.
- [19] McBride, M. B., 1978: Retention of  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ , and  $\text{Mn}^{++}$  by amorphous alumina. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42: 27—31.
- [20] McLaren, R. G. and Crawford, D. V., 1973: Studies on soil copper. 2. The specific adsorption of copper by soils. *J. Soil Sci.*, 24: 443—452.
- [21] McKenzie, R. M., 1978: The effect of two manganese dioxide on the uptake of lead, cobalt, nickel, copper and zinc by subterranean clover. *Aust. J. Soil Res.*, 16: 209—214.
- [22] Mortensen, J. W., 1963: Complexing of metals by soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 27: 179—186.
- [23] Parks, G. A., 1965: The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.*, 65: 177—198.
- [24] Quirk, J. P. and Posner, A. M., 1975: Trace Elements Adsorption by Soil Minerals. In "Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems." Nicholas, D. J. D. and Egan, A. R. (Eds.) pp. 95—107. Academic Press, N. Y. (cf. ref. No. 16).
- [25] Rashid, M. A., 1971: Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and tri-valent metals. *Soil Sci.*, 111: 298—306.
- [26] Schnitzer, M., 1969: Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33: 75—81.
- [27] Schnitzer, M. and Khan, S. U., 1972: Reactions of Humic Substances with Metal Ions and Hydrous Oxides. In "Humic Substances in the Environments", pp. 203—252. Marcel Dekker, New York.
- [28] Schnitzer, M. and Kodama, H., 1977: Reactions of Minerals with Soil Humic Substances. In "Minerals in Soil Environments", Dixon, J. B. and Weed, S. B. (Eds.) Chapter 21, pp. 741—770. Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wisconsin, USA.
- [29] Schwertmann, U., 1964: Differenzierung der Eisenoxide des Bödens durch Extraktion mit Ammonium-Oxalat-Lösung. *Z. Pfl. Düng. Bodenk.*, 105: 194—202.

## A PRIMARY STUDY ON THE SPECIFIC ADSORPTION OF COPPER ION OF PADDY SOILS IN SOUTHERN JIANGSU

Wu Mei-ling and Chen Jia-fang

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

### Summary

The present paper deals with the effect of the components of paddy soils on the specific adsorption of copper ion and its behavior. The samples used in present experiment were collected from Southern Jiangsu province, and they were obtained from the cultivated layers of paddy soils derived from lacustrine deposits with pH 6.2—6.8. Incubated samples were also used in this experiment. The methods and results of experiment are summarized as follows:

1. The amount of specific adsorbed copper is the amount of fixed  $\text{Cu}^{++}$  of soil which can not be replaced by  $\text{NH}_4^+$  ions but may be extracted by 0.1 N HCl. The  $\Delta$  value of CEC, an expression of the specific adsorption sites in soil, is a reducing value of CEC of soil samples saturated previously with 1 N  $\text{CuCl}_2$  before determining the CEC by routine method. The amount of specific adsorbed  $\text{Cu}^{++}$  minus the  $\Delta$  value of CEC is termed the "difference value" which is another expression of specific adsorption sites in soils.

2. The value of CEC was significantly correlated with free iron oxide and amorphous iron oxide (Table 3, Fig. 1). The decrease in  $\Delta$  value of CEC of samples as a result of their deferrization showed a significant positive correlation with the amount of free iron oxide removed (Table 4, Fig. 2). It is indicated that the free iron oxide may play an important role in the specific adsorption site which is expressed as the  $\Delta$  value of CEC. In addition, the amount of adsorbed copper approached to the  $\Delta$  value of CEC when the organic matter was removed by  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Table 5). It gives another evidence for the conclusion mentioned above.

3. In free iron oxide, amorphous iron oxide is thought to exert the most important effect on specific adsorption, because it is more active, It was confirmed by the result obtained from incubated samples that the  $\Delta$  value of CEC increased with increasing activity of iron oxide, and there were highly significant correlations between them with a correlation coefficient of 0.865\*\* (Fig. 3).

4. The "difference value" showed a significant correlation with organic carbon and complex-iron contents of the incubated samples (Table 4, Fig. 4), in the natural paddy soils, there were no significant correlation between them. But there was highly significant correlation between the "difference value" and the amount of organic material remained in residue of deferrized samples (Table 4, Fig. 6). On the other hand, the removal of organic material led to elimination of the "difference value" from the amount of adsorbed copper approximately (Table 5). These results further indicate that the organic matter is another form of the carrier of specific adsorption of copper expressed as "difference value".