

# 红壤粘粒对 Co、Cu、Pb 和 Zn 吸附亲和力的研究\*

王维君 邵宗臣 何群

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

## 摘 要

本文研究了高度风化的酸性红壤对 Co、Cu、Pb、Zn 离子的吸附特性。用吸附曲线形状, 吸附方程, 分配系数,  $pH_{0.5}$  值等讨论了吸附亲和力特征及其影响因素和吸附反应的机理。结果表明, 红壤粘粒吸附重金属离子主要由 Fe、Al 氧化物所控制。金属离子对红壤粘粒的吸附亲和力(以  $pH_{0.5}$  表示)主要决定于离子本身的化学性质, 亲和力以  $Cu \geq Pb > Zn > Co$  顺序减少, 易水解的离子吸附亲和力较大, 亲和力也受土壤组分及其表面性质影响, 含 Fe、Al 氧化物多的粘粒其表面的反应活性也较大, 对金属离子的亲和力较强。通过竞争吸附方程对吸附-pH 曲线的描述和分配系数等的讨论, 揭示出四种离子与红壤粘粒的反应机理并不相同, Cu、Pb 离子以专性吸附反应为主, Zn、Co 则非专性吸附占一定比例。对专性吸附机理, 可以认为从低 pH 时的配位机理和水解-吸附机理共存逐渐转为高 pH 时的水解-吸附机理为主是合理的。

**关键词** 酸性红壤, 重金属, 吸附亲和力, 吸附特性, 表面化学性质

植物所需的微量元素和致污染的重金属在土壤和河湖沉积物中的存在、迁移、转化等主要决定于有机或无机矿质组分对它们的吸附特性。土壤对金属离子的吸附特性受到多种因素的影响, 与土壤组分及其表面化学性质、土壤 pH 等有密切关系<sup>[3,4,10,16]</sup>。吸附剂对金属离子的吸附亲和力是重要的吸附特性。矿物组分和合成的氧化物对金属离子的吸附亲和力曾进行过许多研究, 表明氧化物型表面是高亲和力型表面, 部分工作涉及到土壤对金属离子的吸附亲和力。土壤是由具不同反应性表面的组分组成的非均质混合物, 它对金属离子的吸附特征比单一土壤组分的吸附特征要复杂, 而纯模拟体系中得出的结论也需推广到土壤中才有实际意义。研究土壤粘粒对重金属离子的吸附亲和力及其变化规律对更好理解和解决土壤污染和植物营养问题有重要理论和实践意义。

本文研究中国南方红壤的粘粒对重金属 Co、Cu、Pb 和 Zn 的吸附亲和力, 并讨论亲和力特征和主要影响因素, 阐述红壤表面化学性质与金属离子吸附特征的关系。

## 一、材料与方 法

### (一) 供试土壤样品

采自华南亚热带地区不同母质不同发育程度的红壤样品共 7 个, 样品均为心土层土壤(曾用于红

\* 国家自然科学基金资助课题。本研究承蒙陈家坊教授提供宝贵意见和审阅, 谨致谢意。

表 1 土壤样本的基本情况

Table 1 Description of the soil samples

样本号 Sample No.	土壤类型 Soil type	母质 Parent material	地点 Location	深度 Depth (cm)
1	红壤	花岗岩	江西南昌	40—60
4	赤红壤	花岗岩	广东广州	40—50
6	砖红壤	花岗岩	广东高州	40—50
7	黄壤	花岗岩	福建永安	30—45
8	红壤	玄武岩	福建明溪	55—70
10	砖红壤	凝灰岩	广东湛江	40—50
12	红壤	第四纪红土	江西进贤	>30

表 2 土壤粘粒的基本性质

Table 2 Basic properties of the soil clay fractions

样本号 Sample No.	pH <sup>1)</sup>		有机质 O. M. (g/kg)	游离铁 (Fe <sub>f</sub> ) Free iron oxides (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g/kg)	无定形铁 (Fe <sub>0</sub> ) Amor. iron oxides (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g/kg)	无定形铝 (Al <sub>0</sub> ) Amor. Al oxides (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g/kg)	Fe <sub>0</sub>		有效阳离子交换量 <sup>2)</sup> ECEC (cmol(+) / kg)	主要粘粒矿物 Main clay minerals
	H <sub>2</sub> O	KCl					Fe <sub>d</sub>	(%)		
	1	5.02					4.10	11.6		
4	4.69	4.05	23.8	51.3	3.83	5.4	7.5	3.65	高岭石, 少量水云母、三水铝石	
6	4.88	3.99	12.4	124.8	1.61	3.26	1.3	4.62	高岭石, 一定量铝蛭石, 少量三水铝石	
7	4.56	4.04	13.7	65.8	1.97	5.62	3.0	4.41	高岭石, 相当量铝蛭石, 一定量三水铝石	
8	4.86	4.29	14.6	184.1	4.68	6.14	2.5	1.86	结晶差高岭石, 一定量铝蛭石	
10	5.12	4.08	10.3	138.0	2.72	6.40	2.0	5.84	结晶差高岭石, 埃洛石	
12	4.72	3.96	8.9	133.7	3.83	6.47	2.9	5.29	高岭石, 一定量水云母	

1) 水土比=2.5:1.

2) 过 60 目土壤测定。

壤表面电荷特征的研究<sup>[13]</sup>),基本情况列于表1。提取的土壤粘粒为 $<1\mu\text{m}$ ,用Ca饱和,红外烘干,磨细过60目,粘粒的基本性质列于表2。粘粒的矿物组成主要是结晶程度不同的高岭石,铁、铝氧化物和少量的2:1型层状矿物。

## (二) 试验方法

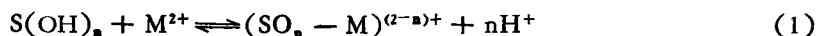
称一系列0.2000g粘粒于50ml塑料离心管,加适量去离子水,加不同量的0.1mol/L HNO<sub>3</sub>或饱和Ca(OH)<sub>2</sub>,以调节粘粒悬液的pH,加一系列分别含不同金属离子(Co,Cu,Pb,Zn)和Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>支持电解质的溶液10ml,再加若干毫升去离子水使其总体积为25ml,最终浓度分别为Co 0.85 $\mu\text{mol/ml}$ ,Cu 0.79 $\mu\text{mol/ml}$ ,Pb 1.45 $\mu\text{mol/ml}$ ,Zn 0.76 $\mu\text{mol/ml}$ ,Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>均为0.05mol/L。样品在25 $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$ 振荡2小时,平衡22小时,然后离心,分离清液。平衡液中重金属离子浓度用原子吸收光谱法测定,金属离子的加入量和剩余量之差作为吸附量,吸附量占加入量的百分数为吸附百分数。测定平衡液pH。表2所示基本性质按常规方法测定或引自文献<sup>[13]</sup>。

## 二、结果与讨论

### (一) 溶液 pH 对红壤粘粒吸附 Co,Cu,Pb,Zn 的影响

图1 pH-吸附曲线表示不同类型红壤粘粒中pH对四种金属离子吸附的影响,各土壤粘粒间同一离子的吸附曲线形状大致相似,只是不同离子的吸附量或曲线位置有差异。图1表明pH对重金属离子的吸附有明显影响。在任一pH值,Pb的吸附量都大于其他三种离子,这可能是由于Pb的加入量约为其他离子的1倍左右,而加入量相似的另三种离子中,吸附量为Cu>Zn>Co。当以吸附百分数与pH作图(图2,以8号土样为代表),吸附曲线表明四种离子的吸附起始pH各不相同,随后在某一特定的约2pH单位内,吸附百分数从很低到近100%吸附,呈S形分布。从总体看,粘粒吸附四种离子曲线的位置按pH升高依次为Cu、Pb、Zn、Co,即表明吸附强度大小为Cu $\geq$ Pb>Zn>Co,这一顺序与针铁矿、铝凝胶对这四种离子吸附强度的顺序一致,而与铁凝胶、赤铁矿和锰氧化物的略有不同,这些氧化物吸附Pb的能力更强些<sup>[3,9,12]</sup>。红壤粘粒具S形特征的吸附曲线与Fe、Al氧化物吸附重金属的曲线很相似;也与金属离子的水解曲线相似,只是位置向低pH方向移动。

S形曲线表明吸附过程可能包括H<sup>+</sup>-M<sup>2+</sup>交换反应,即H<sup>+</sup>经反应从氧化物型表面上弱酸性基团中解离。关于金属离子被氧化物表面吸附,已经提出了一些机理<sup>[1,6,12]</sup>。James等(1975)认为不管这些机理在概念上有多大差异,由此推导出的表达吸附特征的数学模型都是相似的,都能与实验结果很好拟合。因为这些机理均以配位体反应为基础,都有H<sup>+</sup>被交换释放到溶液里。土壤是多组分的不均匀体,表面具多重性,吸附时可能多种机理并存,所以可用热力学质量作用定律来处理式(1)所示重金属离子在粘粒表面的吸附反应。



式(1)中S(OH)<sub>n</sub>表示粘粒吸附剂,(SO<sub>n</sub>-M)<sup>(2-n)+</sup>表示与M<sup>2+</sup>起配位体交换反应的吸附剂,当(1)式反应达平衡时,条件平衡常数K为:

$$K = \frac{[(\text{SO}_n - \text{M})^{(2-n)+}][\text{H}^+]^n}{[\text{S(OH)}_n][\text{M}^{2+}]} \quad (2)$$

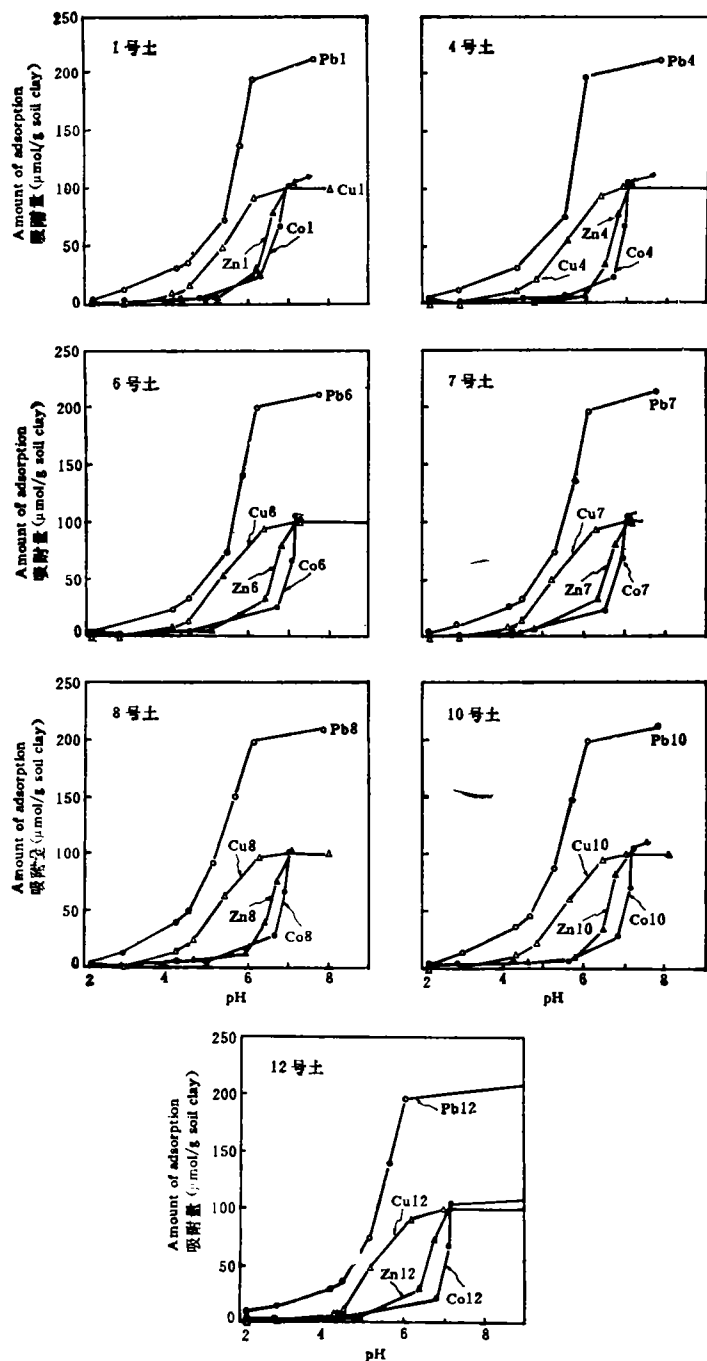


图 1 pH 对四种重金属离子吸附的影响

Fig. 1 Effect of pH on adsorption of Cu, Pb, Zn, Co by soil clays

其中,  $[(SO_n - M)^{(2-n)+}]$  表示溶液中  $M^{2+}$  被吸附的量 ( $\mu\text{mol}/\text{ml}$ ), 用  $Y/a$  表示,  $Y$  为吸附剂的吸附量 ( $\mu\text{mol}/\text{g}$ ),  $a$  为换算系数,  $[S(OH)_n]$  表示吸附剂上的未吸附位, 在低浓度金属离子存在下, 假定只有少量吸附位被占据, 故其浓度认为保持不变,  $[M^{2+}]$  表

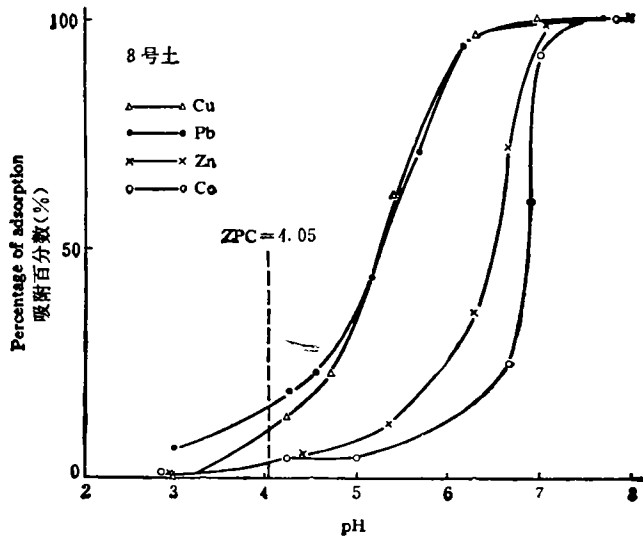


图 2 红壤粘粒对四种重金属离子的吸附-pH 曲线

Fig. 2 Percent adsorbed against pH curves for four heavy metal cations by red earth clay

示溶液中重金属离子的浓度,用C表示 ( $\mu\text{mol/ml}$ ), 方程(2)简化, 并取对数形式使其线性化,得:

$$\log\left(\frac{Y}{C}\right) = \log K' + n \cdot \text{pH} \quad (3)$$

式中,  $Y/C$  表示  $M^{2+}$  在固液两相间分布的分配系数, 用  $K_d$  表示,  $K' = K \cdot a \cdot [S(OH)_n]$  为表观平衡常数,  $n$  表示吸附一个  $M^{2+}$  所释放  $H^+$  的平均数。

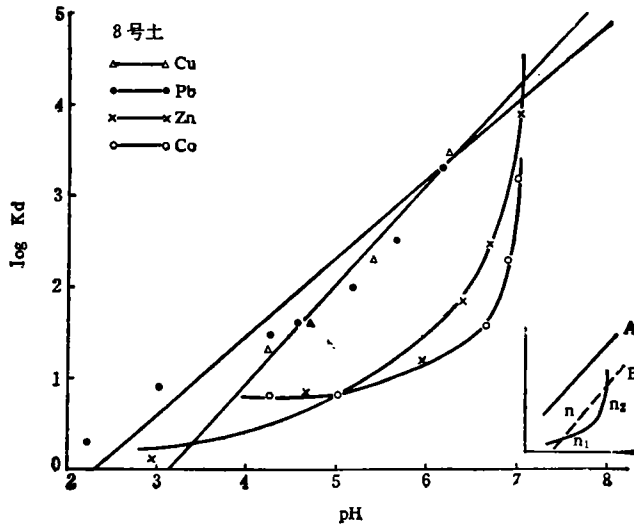


图 3 金属离子吸附分配系数 ( $K_d$ ) 和 pH 的关系

Fig. 3 Relationship between distribution coefficient of cation adsorption and final pH

根据方程(3),以分配系数的对数值与 pH 作图,图 3 为  $K_d$  与 pH 的关系。拟合方程的相关系数 ( $r$ ) 和  $n$  值列于表 3。

表 3 红壤粘粒吸附金属离子的拟合吸附方程(3)的参数

Table 3 Fitting parameters of adsorption equation (3) of metal ion adsorption by clays

样本号 Sample No.	Cu		Pb	
	n	r	n	r
1	1.04	0.996**(4)	0.87	0.920**(8)
4	1.00	0.992**(4)	0.84	0.939**(6)
6	1.01	0.999**(4)	0.88	0.942**(7)
7	1.00	1.000**(4)	0.82	0.938**(8)
8	1.08	0.992**(4)	0.86	0.964**(8)
10	1.03	0.992**(4)	0.82	0.971**(8)
12	1.17	0.998**(4)	0.57	0.971**(8)
$\bar{x} \pm S_x$	1.05 ± 0.06		0.81 ± 0.11	
c.v.(%)	5.7		13.6	

样本号 Sample No.	Zn		Co	
	n	r	n	r
1	1.11	0.892*(5)	0.88	0.913*(5)
4	1.68	0.944*(5)	0.86	0.826 <sup>n.s.</sup> (5)
6	0.93	0.904*(6)	0.70	0.865 <sup>n.s.</sup> (5)
7	0.94	0.930**(6)	0.76	0.890*(5)
8	0.75	0.868*(6)	0.70	0.866 <sup>n.s.</sup> (5)
10	0.84	0.872*(6)	0.70	0.814 <sup>n.s.</sup> (5)
12	0.81	0.876*(6)	0.68	0.859 <sup>n.s.</sup> (5)
$\bar{x} \pm S_x$	0.90 ± 0.13		0.75 ± 0.08	
c.v.(%)	14.4		10.7	

注: 括号中数字为样本数; n. s. 为不显著。

从图 3 和表 3 可见,各土壤粘粒对 Cu、Pb 吸附的  $\log K_d$  和 pH 呈显著的直线关系,而 Zn 和 Co 的直线关系明显不如 Cu、Pb。在实验条件下,  $r$  值的大小表示吸附反应符合(1)–(3)式的程度,方程(3)是基于金属离子在水合氧化物型表面发生专性吸附的机理而建立的,尽管并不能据此完全确定具体的吸附机理。在 Ca 饱和条件下红壤粘粒表面与金属离子交换反应产生的  $H^+$  只能来自表面羟基的解吸,即反应为专性吸附,而静电吸附无  $H^+$  释放。因此可以推论 Cu、Pb 在粘粒表面主要是专性吸附,而 Zn、Co 的吸附包含有一定程度的不释放  $H^+$  的非专性吸附。所以红壤粘粒对四种离子的吸附强度为  $Cu \geq Pb > Zn > Co$ 。

从图 3 还可发现,  $\log K_d$  与 pH 关系至少可以分为 A 型(直线型)和 B 型(曲线型)。吸附亲和力较大的 Cu、Pb 表现为 A 型,吸附亲和力较小的 Zn、Co 为 B 型,并且有按 Cu、Pb、Zn、Co 顺序,两者关系从典型 A 型渐变为典型 B 型的趋势。A 型意味着在较大 pH 范围内吸附反应以(3)式所示专性吸附机理为主。B 型则表明机理比 A 型的复杂,曲

线至少可分为斜率不同的两个区段,这表明在不同 pH 范围, B 型的反应机理不同,且静电吸附的比例较大。对同一土壤,在相同 pH 时,不同元素的分配系数 (Kd) 不同,因此用 Kd 也可以判断元素的吸附亲和力。

$n$  表示整个吸附过程中吸附一个  $M^{2+}$  所释放的  $H^+$  数的平均值,可用  $n$  来反映红壤粘粒对金属离子吸附的特性。计算某一元素在不同粘粒间  $n$  的平均值 (表 3),可知 Cu(1.05) 最大, Co(0.75) 最小,表明 Co 的吸附中有部分不释放  $H^+$  的静电吸附,吸附亲和力  $Cu > Co, Pb, Zn$  的平均值为 0.81 和 0.90,表明与粘粒的亲和力比 Cu 小,大于 Co,与前述结果相似。 $n$  值除与离子种类有关外,与红壤粘粒的表面性质也相关,当表面电荷以永久电荷为主时, $n$  值较小,当表面电荷以可变电荷为主时, $n$  值较大<sup>[2]</sup>。本文样品均以高岭石为主,含一定量氧化物和 2:1 型矿物,在粘粒组成上的差异不甚明显,所以各元素在不同样品间  $n$  值的变幅不大 (*c.v.*% 在 5—15),反映了南方酸性红壤吸附重金属离子的主要影响因子是离子的化学性质,土壤性质只在一定程度上起作用。

## (二) 红壤粘粒对 Co、Cu、Pb、Zn 的吸附亲和力

表示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 值)<sup>[9]</sup>。Kinniburgh 等(1975)认为当吸附剂量一定时, $pH_{50}$  与反应平衡常数有关,实则与吸附自由能相关。 $pH_{50}$  越小则表面对该离子的亲和力越大。

表征红壤粘粒吸附重金属亲和力的参数  $pH_{50}$  列于表 4。 $pH_{50}$  从图 2 算得。全部样品对四种离子的  $pH_{50}$  值均为  $Cu \leq Pb < Zn < Co$ ,任一离子在不同土壤粘粒间  $pH_{50}$  的差异不如四种离子在任一土壤间的差异显著,如以一个离子对不同粘粒  $pH_{50}$  的平均值作为吸附亲和力的量度,则亲和力大小为  $Cu(5.33) > Pb(5.50) > Zn(6.55) > Co(6.88)$ ,这表明红壤粘粒对四种离子的吸附亲和力主要决定于离子本身的化学特性。Fe、Al 凝胶的  $pH_{50}$  值与粘粒的  $pH_{50}$  顺序大致相同,但都小于红壤粘粒的相应值,表明粘粒对重金属离子的亲和力比 Fe、Al 凝胶的小。因为粘粒中氧化物型表面的作用因大量粘粒矿物

表 4 红壤粘粒对四种离子的吸附亲和力 ( $pH_{50}$ )

Table 4 Adsorption affinities of Cu, Pb, Zn and Co for different red soil clays

样本号 Sample No.	Cu	Pb	Zn	Co
1	5.42	5.62	6.45	6.65
4	5.50	5.62	6.65	6.95
6	5.35	5.65	6.55	6.97
7	5.27	5.55	6.50	6.80
8	5.20	5.25	6.55	6.82
10	5.40	5.40	6.57	7.00
12	5.20	5.40	6.55	7.00
$\bar{x} \pm S_x$	5.33 ± 0.12	5.50 ± 0.15	6.55 ± 0.06	6.88 ± 0.13
Fe (凝胶) <sup>1)</sup>	4.4	3.1	5.4	6.0
Al (凝胶) <sup>1)</sup>	4.8	5.2	5.6	6.5
$p^*K_1$ <sup>2)</sup>	8.0	8.0	9.0	9.5

1)  $pH_{50}$  引自文献(10); 2)  $p^*K_1$  为金属离子的第一水解常数,数据引自文献(13)。

的存在而被减弱<sup>[16]</sup>。

虽然  $pH_{50}$  主要受离子特性影响,但与红壤粘粒的表面化学性质也有关系,  $pH_{50}$  在不同样品间仍有一些差异。选择部分性质差异较大的样品以比较其对  $pH_{50}$  的影响(图 4)。  $pH_{50}$  都是 8 号最大, 4 号最小, 12 号和 6 号居中,但 Co 例外。

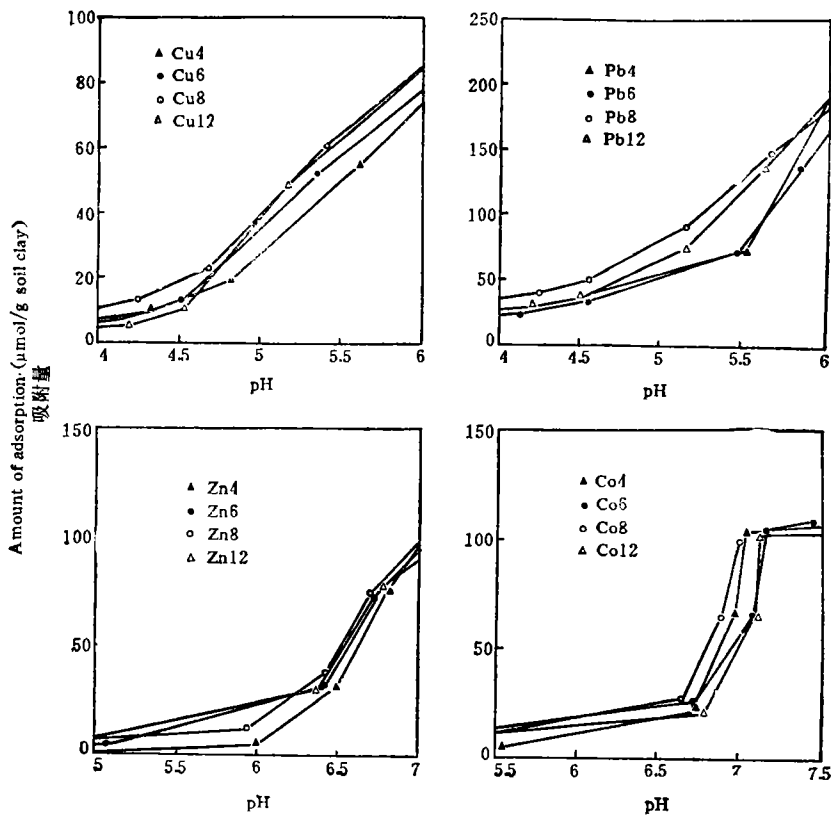


图 4 不同性质土壤粘粒吸附重金属离子的比较 (4, 6, 8, 12 为样本号)

Fig. 4 Comparisons of heavy metal ions adsorption by soil clays with different properties

吸附亲和力大小与粘粒游离铁 ( $Fe_d$ ), 无定形铁 ( $Fe_0$ ) 和 Tamm's 溶液提取铝 ( $Al_0$ ) 含量多少一致(表 5),因为重金属离子的专性吸附主要发生在水合氧化物型表面。综合反映可变电荷土壤表面化学特征的可滴定酸度和可滴定碱度<sup>[14]</sup>的大小可用以表征与金属离子起配位体交换反应能力的大小,所以吸附亲和力和表 5 所示的可滴定酸度及可滴定碱度大小一致。亲和力与粘粒有机质无对应关系,与有机酸络合能力较大的 Cu 也未见受明显影响,说明红壤中有机质对吸附强度的贡献被 Fe、Al 氧化物减弱了。亲和力与代表粘粒永久负电荷的有效阳离子交换量 (ECEC) 也无明显关系。从上述讨论可知,红壤性质中决定吸附亲和力的主要因子是铁、铝氧化物,氧化物引起的表面性质则是影响因素的综合表现。此外, S 形吸附曲线也表明吸附主要由氧化物或者高岭石表面所控制, 2:1 型层状矿物的作用不大<sup>[16]</sup>。



表 5 部分土壤粘粒的某些性质

Table 5 Some properties of selected red soil clays

样本号 Sample No.	Fe <sub>d</sub>	Fe <sub>o</sub>	Al <sub>o</sub>	可滴定酸度 <sup>1)</sup> Titratable acidity	可滴定碱度 <sup>1)</sup> Titratable alkalinity	ECEC <sup>1)</sup>	有机质 O. M. (g/kg)
	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /kg)(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /kg)			(cmol(+)/kg)			
8	184.1	4.68	6.14	3.94	6.07	1.86	14.6
12	133.7	3.83	6.47	2.16	4.00	5.29	8.9
6	124.8	1.61	3.26	1.41	1.81	4.62	12.4
4	51.3	3.83	5.48	0.77	2.45	3.65	23.8

1) 用过 60 目土壤的测定值。

一些研究认为土壤粘粒吸附重金属离子与其水解反应有关<sup>[1,6,16]</sup>。表 4 所列各离子平均  $pH_{50}$  值与其相应的第一水解常数 ( $p^*K_1$ ) 两者呈显著正相关, 回归方程为  $pH_{50} = -2.66 + 1.01p^*K_1$  ( $r = 0.991^{**}, n = 4$ )。方程系数  $b = 1.01$  表明  $pH_{50}$  随  $p^*K_1$  增加成正比例增长, 易水解的金属离子 ( $p^*K_1$  小) 与粘粒的吸附亲和力大, S 形吸附曲线 (图 2) 也与金属离子水解曲线的形状相似, 这都说明红壤吸附重金属离子与水解吸附机理有关。系数  $a = -2.66$  意味着在实验条件下吸附反应除与离子的水解有关外, 还受粘粒表面对离子作用的影响,  $a$  表示这种影响的程度。由于表面的存在, 使离子水解的  $pH$  大为降低<sup>[12]</sup>。

如果离子在溶液或粘粒表面的水解是影响离子对土壤粘粒吸附亲和力的主要因子, 那么任意两元素的  $pH_{50}$  值之差应与相应元素的  $\Delta p^*K_1$  值相符<sup>[16]</sup>。不同离子, 不同粘粒的  $\Delta pH_{50}$  值列于表 6。结果显示除  $pH_{50}Pb \geq pH_{50}Cu$  外, 大部分  $\Delta pH_{50}$  接近相应的  $\Delta p^*K_1$ , 表明吸附亲和力确与离子的水解有关。但  $\Delta pH_{50}$  和  $\Delta p^*K_1$  间的差异也表明红壤粘粒对重金属离子的吸附反应比较复杂, 可能不同粘粒组分对离子水解的影响程度不同, 也可能存在其它吸附机理。

表 6 红壤粘粒吸附 Cu, Pb, Zn, Co 的  $\Delta pH_{50}$ Table 6 Differences ( $\Delta pH_{50}$ ) in adsorption affinities of Cu, Pb, Zn and Co for clays

样本号 Sample No.	$\Delta pH_{50}$		
	Cu-Pb	Pb-Zn	Zn-Co
1	-0.20	-0.83	-0.20
4	-0.12	-1.03	-0.30
6	-0.30	-0.90	-0.42
7	-0.28	-0.95	-0.30
8	-0.05	-1.30	-0.27
10	-0.00	-1.17	-0.43
12	-0.20	-1.15	-0.45
$\Delta p^*K_1$	0.0	-1.0	-0.5

### (三) 红壤吸附重金属离子机理的分析

从氧化物型表面发生专性吸附机理推导而得的方程 (3) 与红壤粘粒吸附实验数据的

拟合程度 ( $r$ ) 和吸附一单位离子释放的平均  $H^+$  数 ( $n$ ) 的讨论可知由于红壤粘粒除含氧化物外还有 1:1 和 2:1 型矿物, 所以吸附的离子中有部分是以静电吸附等非专性机理吸附的, 所占比例与离子的化学性质有关, 反映了红壤在吸附重金属机理上的特性, 揭示了即使在富含铁、铝氧化物的红壤中金属离子的存在形态仍有一定量的可交换形态。

金属离子在氧化物型表面专性吸附的机理有多种学说, 主要有: (1) 游离金属离子与表面  $H^+$  起离子交换的配位机理, (2) 金属羟基络合物与表面质子交换的水解-吸附机理, (3) 认为  $pH$  影响表面配位基团活性的表面络合机理等。不同机理则表面和金属离子参与反应的形态, 结合强度和反应产生的  $H^+$  数不同, 因此讨论专性吸附机理具有理论和实际意义。

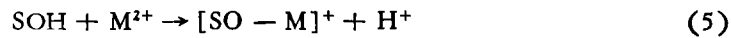
从金属离子的  $pH_{50}$  和  $p^*K_1$  呈正相关, 以及  $\Delta pH_{50}$  近似与  $\Delta p^*K_1$  相等, 表明在红壤粘粒表面发生的吸附与金属离子的水解产物和表面质子反应的水解-吸附机理有关,



由此反应释放的  $2H^+$ , 一个来自表面, 另一个来自  $H_2O$ 。

但是从竞争吸附方程求得的  $n$  值多在 1 左右, 并且, 假定纯溶液中  $M^{2+}$  水解 1% 时的  $pH$  作为水解起始  $pH$ , 根据  $\frac{[M(OH)^+][H^+]}{[M^{2+}]} = *K_1$ , 那么,  $pH_{\frac{1}{100}} = p^*K_1 - 2$ , 显

然  $pH_{50} < pH_{\frac{1}{100}}$ , 即当金属离子已在粘粒表面吸附 50% 时, 其在水溶液中还未“开始”水解, 这意味着吸附开始时离子可能主要以  $M^{2+}$  形态存在, 这些又表明专性吸附与游离金属离子和表面质子以配位机理反应有关,



即吸附  $M^{2+}$  释放的  $H^+$  来自表面。

如何分析这两种不同的结论? 应该指出, (2) 式和 (3) 式均能表示 (4), (5) 式所示机理的数学意义。用 (3) 式计算求得的  $n$  值是全部试验  $pH$  范围内每个  $n$  值的平均值,  $n$  近似于 1 并不表明整个  $pH$  范围的  $n$  都为 1。一些研究表明吸附一个金属离子释放的  $H^+$  数变动在 1—2 间, 并随  $pH$  上升比值增加<sup>[5,15]</sup>。另外, 红壤粘粒含有永久电荷表面, 这使  $n$  值变小, 同时释放的  $H^+$  在 24 小时内也可能与矿物反应而消耗掉部分, 这些均为与纯氧化物的不同之处。Mckenzie (1979) 认为随离子强度 ( $I$ ) 增大,  $n$  值逐渐减小, 本研究溶液中  $I$  为 0.15 mol/L, 因此对  $n$  值的影响当是很大的了。以上因素都可使  $n$  值变小, 且  $n$  为非整数。

另一方面, 虽然  $pH_{50} < pH_{\frac{1}{100}}$ , 若考虑 Cu、Pb、Zn、Co 的平均  $pH_{50}$  和  $p^*K_1$  (表 4), 则纯溶液中当  $pH$  为粘粒吸附金属离子的  $pH_{50}$  时,  $\frac{[M(OH)^+]}{[M^{2+}]} = 10^{(-p^*K_1 + pH_{50})}$ , 两者

浓度之比分别为 Cu  $10^{-2.67}$ , Pb  $10^{-2.50}$ , Zn  $10^{-2.45}$ , Co  $10^{-2.62}$ , 约在 1/300—1/500。如溶液中含粘粒时, 粘粒表面的静电场会诱导促进  $M^{2+}$  的水解, 使水解  $pH$  比纯溶液中降低<sup>[12]</sup>。所以水-粘粒体系中  $[M(OH)^+]/[M^{2+}]$  比值应比相应纯溶液的要高, 即  $M(OH)^+$  增加, 而且  $M(OH)^+$  比  $M^{2+}$  更易被表面专性吸附<sup>[6]</sup>。这使  $pH$  比  $p^*K_1$  低得多的溶液里可能发生水解-吸附机理控制的反应, 而随着溶液  $pH$  提高, 水解-吸附机理占的比例会更高。

综上所述,红壤对重金属离子-专性吸附的机理在不同条件下会有不同机理起主导作用。在 pH 较低时,配位机理和水解-吸附机理共同存在, pH 逐渐升高后,则以水解-吸附机理为主。

### 参 考 文 献

1. 武玫玲,1990: 土壤矿质胶体可变电荷表面对重金属离子的专性吸附。《土壤胶体》第三册(熊毅,陈家坊等编著),298—375页,科学出版社。
2. 蔡祖聪、刘铮,1990: 中国主要土壤对钴的吸附特征。环境科学学报,第10卷3期,272—279页。
3. Forbes, E. A., Posner, A. M. and Quirk, J. P., 1976: The specific adsorption of divalent Cd, Co, Pb and Zn on goethite. *J. Soil Sci.*, 27:154—166.
4. Harter, R. D., 1983: Effect of soil pH on adsorption of Pb, Cu, Zn and Ni. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 47:47—51.
5. Hohl, H. and Stumm, M., 1976: Interaction of  $Pb^{2+}$  with hydrous  $\gamma-Al_2O_3$ . *J. Colloid Interface Sci.*, 55:281—288.
6. James, R. O. and Healy, T. W., 1972: Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface. III. A thermodynamic model of adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 40:65—81.
7. James, R. O., Stiglich, P. J. and Healy, T. W., 1975: Analysis of models of adsorption of metal ions at oxide/water interfaces. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 59: 142—156.
8. 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. Amer. Proc.*, 39:464—470.
9. Kinniburgh, D.G., Jackson, M.L. and Syers, J. K., 1976: Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxides of gels of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40:796—799.
10. Kuo, S. and Baker, A.S., 1980: Sorption of Cu, Zn and Cd by some acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:969—974.
11. Mckenzie, R. M., 1979: Proton release during adsorption of heavy metal ions by hydrous manganese dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1855—1857.
12. Mckenzie, R. M., 1980: The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.*, 18:61—73.
13. Shao, Z.C., He, Q. and Wang, W.J., 1992: Effect of electrolytes on surface charge characteristics of red soils. *Pedosphere*, 2:327—336.
14. Shao, Z. C., He, Q. and Wang, W.J., 1993: Titratable acidity and titratable alkalinity of red soil surface. *Pedosphere*, 3:107—117.
15. Sun, H. Y., 1993: Zn adsorption by variable charge soils in relation to pH. *Pedosphere*, 3:23—33.
16. Tiller, K. G., Gerth, J. and Brummer, G., 1984: The relative affinity of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite. *Geoderma*, 34:17—35.

## STUDY ON ADSORPTION AFFINITIES OF Co, Cu, Pb AND Zn FOR DIFFERENT RED SOIL CLAYS

Wang Weijun, Shao Zongchen and He Qun  
(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008)

### Summary

An experiment on the characteristics of Co, Cu, Pb and Zn adsorption by seven highly weathered acid soils derived from different parent materials in different areas

of southern China was conducted to study affinity characteristics and factors affecting affinity as well as the mechanism of adsorption reaction by using shapes of adsorption curve,  $pH_{50}$  values and competitive adsorption equations and distribution coefficients. Clay fractions ( $<1\mu\text{m}$ ) separated from red soils with different properties were allowed to react with solutions of Co, Cu, Pb and Zn in 25 ml 0.05 mol/L  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  as supporting electrolyte containing the desired amount of adsorbate ion, respectively. The pH values of suspension were adjusted by adding appropriate amounts of 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  or saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution prior to metal addition to obtain a series of suspensions with various pH values.

The results showed that the adsorption-pH curves of metal ions by red soil clays have very similar sigmoidal shapes which differ mainly in displacement along the pH axis, suggesting that adsorption reactions of heavy metal cations with the clays were largely controlled by Fe or/and Al oxides, namely common adsorption surfaces. Adsorption affinities (represented by  $pH_{50}$  values) of metal ions for all red soil clay samples, which were mainly dependent upon the chemical properties of heavy metal cations, decreased in the following order:  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Co}$ . The easily hydrolysed metal cations of relatively smaller  $p^*K_1$  have a higher affinity than those of larger  $p^*K_1$ . On the other hand, adsorption affinity was also influenced by soil constituents and their surface properties. Surfaces of the clays dominated by Fe and Al oxides strongly adsorbed metal cations because of much higher reactivity, so these clays showed a greater affinity for metal ions. Among properties of red soil, the principal factors affecting adsorption affinity of heavy metal cations on one adsorbent were the content and form of Fe and Al oxides, etc..

Through fit and description of competitive adsorption equation to the adsorption-pH curves and discussion of distribution coefficients, it was revealed that there were a little differences in the mechanism of reaction of the four metal cations with red soil clays to some extent. Adsorption of Cu and Pb cations appeared to be mainly controlled by specific adsorption mechanism, while Zn and Co were thought to be adsorbed by mechanisms involving specific and non-specific adsorption, such as electrostatic adsorption. As to the specific adsorption mechanism, it was reasonable to consider that there was a change from adsorption of the unhydrolysed metal ion and mono-hydroxo complex ion at low pH to the adsorption of the mono-hydroxo complex at higher pH.

**Key words** Acid red soil, Heavy metal ions, Adsorption affinity, Adsorption Characteristics, Surface chemical properties