

恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的静电吸附与专性吸附特征

杨亚提¹ 张一平²

(1 西北农林科技大学生命科学学院; 2 西北农林科技大学, 资源与环境学院, 陕西杨凌 712100)

摘要 供试土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附强度用 pH_{50} 值表示, 其大小次序为: 土 > 黄绵土、黑垆土 > 黄褐土。离子强度实验和表面络合反应机制证明恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附含有专性吸附, n 值可作为判断专性吸附与静电吸附比例的特征值, 低 pH 值时, 以水解-络合吸附为主; 高 pH 值时, 以水解-络合与沉淀吸附为主。静电吸附和专性吸附的比例与 pH 有关, 各土壤胶体专性吸附百分数大小为: 黄褐土 > 土 > 黑垆土 > 黄绵土。不同土壤胶体在同一介质中对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的固有络合常数 $\log K_{\text{ML}}^{\circ}$ 值及固有络合 $\Delta G_{\text{m}}^{\circ}$ 负值大小次序与吸附强度大小一致。在定 pH 定浓条件下, 考虑离子之间的相互作用时, 土壤胶体对重金属离子的吸附过程可用 BDM 等温式描述。供试土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 专性吸附 $\Delta G_{\text{m}}^{\circ}$ 的大小与固有络合 $\Delta G_{\text{m}}^{\circ}$ 接近且大小次序也一致。

关键词 恒电荷土壤, 静电吸附, 专性吸附, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} , 表面络合

中图分类号 S153.2

随着工业的发展, 工厂三废的排放, 空气中 SO_2 及 NO_2 等气体含量的增加, 造成酸雨, 从而改变土壤的环境状态, 使土壤酸化, 有害重金属离子的活动性增加。土壤及其矿物对重金属离子在土壤中的形态分布、迁移转化及富集起着重要的控制作用。许多实验表明^[1~3], 水合氧化物、可变电荷土壤对重金属离子的吸附主要是专性吸附。恒电荷土壤胶体虽然带有大量永久负电荷, 但其也含有一定量的氧化物及有机质, 对重金属离子的吸附应包括静电吸附, 专性吸附及沉淀吸附。关于专性吸附的研究报道较少。另外, 由于土壤中大量施用无机肥, 土壤溶液中含有多种电解质离子而呈现一定的离子强度效应, 且带电离子之间发生相互作用, 在其周围形成一定强度的静电场, 影响着土壤表面特性及其与金属离子的相互作用, 有关这方面的研究尚未见报道。

本文选用陕西 4 种典型的恒电荷土壤胶体, 研究了 pH 值及离子强度对土壤胶体吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响, 首次用表面络合模型及 BDM 等温式探讨陕西 4 种土壤胶体表面 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附作用机制, 求取了表面络合稳定常数及专性吸附自由能, 为污染土壤的化学平衡模式提供必要的基础数据。

1 样品和方法

1.1 样品制备

供试土壤样品为陕西黄绵土(米脂)、黑垆土(洛川)、土(杨凌)和黄褐土(汉中), 取样深度为 0~20 cm; 风干粉碎后提取 < 2 μm 的粘粒, 电析成 H-Al 质, 烘干后磨碎过 60 目筛备用。供试土壤胶体的基本理化性质见表 1, 表面永久负电荷密度(σ_p)、可变负电荷密度(σ_v)及总负电荷密度(σ_0)用 Mehlich 法^[4]测定, 电荷零点(PZC)用电位滴定法^[4], 结果见表 2。

1.2 实验方法

1.2.1 不同 pH 下的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附量 称取 0.1 g 供试土壤胶体若干份于一系列 50 ml 塑料离心管中, 每份加入适量 0.02 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液, 再加入不等量 0.1 mol L⁻¹ 的 HNO₃ 或 NaOH 调节 pH 至不同值, 加入量之和为 10 ml, 将制成的胶体悬液振荡 30 min, 放置过夜, 再加入 10 ml 含 2×10^{-4} mol L⁻¹ 重金属离子的溶液, 使溶液中重金属离子的起始浓度为 10^{-4} mol L⁻¹, 支持电解质的浓度为 0.01 mol L⁻¹。

298 K 下恒温平衡 24 h, 其间在 HY-4 型振荡机上慢速振摇 4 次, 每次 30 min。用 Beckman-6-pH 计测定平衡液的 pH。以 4000 r min^{-1} 离心 5~10 min, 用日立-岛津原子吸收分光光度计测定清液中的重金属离子浓度。根据平衡前后重金属离子浓度变化和 H^+ 或 OH^- 浓度变化计算土壤胶体对重金属离子吸附量和 H^+ (或 OH^-) 吸附量。

表 1 供试氢铝质土壤胶体的理化性质

Table 1 Some physical and chemical properties of hydro-aluminide soil colloids tested

土壤 Soil	pH H ₂ O	有机质 O. M. (g kg ⁻¹)	游离 Fe ₂ O ₃ Free Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	比表面 Specific surface (m ² kg ⁻¹)	矿物组成 ^[5] Mineral component
黄褐土	4.52	18.4	98.2	3.70×10^6	伊利石为主、蒙脱次之、少量高岭石、蛭石
土	4.77	36.0	59.1	2.91×10^6	伊利石为主、含蛭石
黑垆土	4.61	28.8	42.6	2.46×10^6	伊利石为主、绿泥石、少量蒙脱
黄绵土	4.73	28.3	33.0	2.51×10^6	伊利石、绿泥石为主、一定量的云母

pH 用 Beckman-Φ₆-pH 计测定; 比表面用乙二醇乙醚吸附法; 有机质用重铬酸钾氧化法(外加加热法); 游离 Fe₂O₃ 用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠法

表 2 供试土壤胶体的表面电荷性质

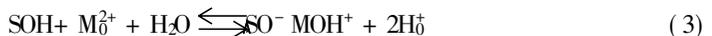
Table 2 Surface charge characteristics of soil colloids tested

土样 Soil sample	σ_v	σ_p ($\mu\text{C cm}^{-2}$)	σ_0	σ_v / σ_0	PZC
黄褐土	1.40	2.56	3.96	35.48%	2.85
土	2.26	5.54	8.13	33.64%	2.43
黑垆土	2.45	4.76	7.21	33.95%	2.75
黄绵土	2.72	5.33	8.05	33.80%	2.50

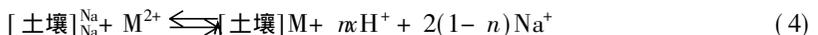
1.2.2 不同离子强度下的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附量 称取 0.1 g 土壤胶体若干份于一系列 50 ml 塑料离心管中, 分别加入 10 ml 不同浓度($0.02 \sim 2.0 \text{ mol L}^{-1}$) NaNO_3 溶液作为支持电解质, 再分别加入 10 ml 重金属离子浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。按 1.2.1 节方法进行。

1.3 理论基础

1.3.1 土壤胶体与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的表面络合离子化反应 供试土壤胶体的 PZC 在 pH 2.0~3.0 之间, 因此在实验 pH 范围内土壤胶体表面呈负电性, 即以负电荷表面(SO^-) 的吸附结合为主, 金属离子或其水解形态与 SO^- 结合而形成表面络合物, 如 $\text{SO}^- - \text{M}^{2+}$, $(\text{SO}^-)_2\text{M}$ 或 $\text{SO}^- \text{MOH}^+$, 其反应



式中 M_0^{2+} 和 H_0^+ 分别为扩散层中的金属离子和氢离子。但恒电荷土壤胶体对重金属离子的吸附含有定量的静电吸附, 于天仁等^[1]指出, 当土壤胶体在 0.01 mol L^{-1} NaNO_3 溶液中进行吸附时, 若要考虑静电吸附, 吸附反应可以如下表示



式中 $[\text{土壤}]$ 代表土壤对金属离子的所有吸附点, 包括专性吸附和静电吸附, x 代表每单位被专性吸附的金属离子释放的 H^+ 量, 2Na^+ 代表单位金属离子被非专性吸附时交换出 2 个单位 Na^+ 。根据质量作用定律, 可以写出关系式

$$\log K_d = \log K + n\text{pH} \quad (5)$$

式(5)中 $K_d = [\text{M}]_{\text{吸附}} / [\text{M}]_{\text{溶液}}$, 表示 M^{2+} 在固液两相间的分配系数; K 为表观平衡常数; n 值的意义表征了在一定 pH 条件下每单位被吸附的金属离子中专性吸附所占的分数。根据方程(5), 以分配系数的对

数值与 pH 进行线性回归,由 nx 值可判断专性吸附的比例。

1.3.2 表面络合模式^[2,6-8] 表面络合模式认为,各种阴、阳离子在表面的吸附作用被看作是一种表面络合物形成反应,颗粒表面羟基基团与重金属离子之间可能发生的表面络合离子化反应见(1)(2)(3)式,反应平衡常数表示如下

$$*K_{\text{IM}}^{\text{int}} = \frac{\{\text{SO}^- - \text{M}^{2+}\}[\text{H}^+]}{\{\text{SOH}\}[\text{M}^{2+}]} \exp(e\psi_0/kT) = *K_{\text{IM}}^{\text{S}} \exp(e\psi_0/kT) \quad (6)$$

$$*\beta_{\text{M}}^{\text{int}} = \frac{\{(\text{SO}^-)_2\text{M}^{2+}\}[\text{H}^+]^2}{\{\text{SOH}\}^2[\text{M}^{2+}]} \quad (7)$$

$$*K_{\text{MOH}^+}^{\text{int}} = \frac{\{\text{SO}^- - \text{MOH}^+\}[\text{H}^+]^2}{\{\text{SOH}\}[\text{M}^{2+}]} \exp(e\psi_0/kT) = *K_{\text{MOH}^+}^{\text{S}} \exp(e\psi_0/kT) \quad (8)$$

其中 $\{\text{SO}^- - \text{M}^{2+}\}$ 为金属离子吸附量, $\{\text{SOH}\}$ 胶体表面未吸附点位, $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{M}^{2+}]$ 分别为平衡液中 H^+ 和 M^{2+} 浓度, e 为电子电量, ψ_0 为表面电位, k 为 Boltzmann 常数。

若用恒定容量模式(CCM),表面电荷密度 $\sigma_0 = C\psi_0$,其中 C 为双电层电容。对 $*K_{\text{IM}}^{\text{int}}$ 、 $*K_{\text{MOH}^+}^{\text{int}}$ 两边取对数,例如式(6),整理得

$$\log^* K_{\text{IM}}^{\text{int}} = \log^* K_{\text{IM}}^{\text{int}} - e\psi_0/2.303kT = \log_{\text{IM}}^* K^{\text{int}} - e\sigma_0/2.303CkT \quad (9)$$

式中 $*K_{\text{I}}^{\text{S}}$ 根据实验数据计算,表面质子电荷密度根据下式计算:

$$\sigma_{\text{H}} = F(\Gamma_{\text{H}} - \Gamma_{\text{OH}}) = F(C_{\text{A}} - C_{\text{B}} - [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])/S_{\text{A}}C_{\text{s}} \quad (\text{Cm}^{-2}) \quad (10)$$

式中 Γ_{H} 和 Γ_{OH} 分别为不同 pH 时颗粒表面吸附的 H^+ 和 OH^- (mol g^{-1})量; F 是 Faraday 常数; C_{A} 和 C_{B} 分别是加入的酸、碱的摩尔浓度(mol L^{-1}); $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 分别为平衡液中 H^+ 和 OH^- 浓度; C_{s} 为固体颗粒浓度(g L^{-1}); S_{A} 为固体比表面积($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)。由于供试土壤胶体具有一定的永久电荷,根据文湘华等^[7]的研究,在不同离子强度下表面电荷密度

$$\sigma_0 = \sigma_{\text{H}} - \sigma_{\text{p}} \quad (11)$$

以 $\log^* K_{\text{I}}^{\text{S}}$ 对 σ_0 做图,直线的截距为金属离子的络合离子化反应常数 $\log^* K_{\text{IM}}^{\text{int}}$ 。或用 FITEQL 程序^[8]计算。表面固有络合常数 $\log K_{\text{IM}}^{\text{int}}$ 与络合离子化反应常数 $\log^* K_{\text{IM}}^{\text{int}}$ 的关系^[2]为:

$$\log K_{\text{IM}}^{\text{int}} = \log^* K_{\text{IM}}^{\text{int}} - \log K_{\text{a2}}^{\text{int}} \quad (12)$$

由此式即可求出 $\log K_{\text{IM}}^{\text{int}}$,其中 $\log K_{\text{a2}}^{\text{int}}$ 是胶体表面固有解离常数。

若用扩散双电层模型(DDL),所有吸附离子也都进入固体表面内配位区,其电荷的平衡即电位降是在扩散层中最终完成。电荷与电位的关系为: $\sigma_0 = 0.1174 I^{1/2} \sinh(zF\psi_0/RT)$ 。式中, z 是离子价数; I 是离子强度; R 是气体常数。恒定容量模型可看作是它的一种特例。

1.3.3 BDM 吸附等温式^[9] 在恒定 pH 值和恒定重金属离子浓度条件下,随着支持电解质浓度的增加,土壤胶体对重金属离子的吸附量不同。在这种情况下,必须考虑介质中离子间的相互作用,Langmuir 等温式不能适用。从电化学的角度出发,1963 年 Bockris、Devanathan 和 Muller(BDM)根据某些研究用电极表面上离子的吸附等温线来验证双电层理论,并在 1965 年由 Wroblowa、Kovac 等加以改进。这种等温线称为 BDM 等温线。BDM 等温线给出的最后方程式为

$$n_{\text{CA}} = (1 - \theta) \frac{N_0 2r_i}{1000} \gamma \exp \left[- \frac{\Delta G_{\text{m}}^{\circ}}{RT} + \frac{q_0 e(x_1 - x_2)}{\epsilon_i \epsilon_0 kT} - \frac{e^2 r_i^2 \Pi^{7/2} n_{\text{CA}}^{3/2}}{4\epsilon_i \epsilon_0 kT} \left(1 - \frac{3}{4} \frac{\Pi^3}{15} r_i^2 n_{\text{CA}} \right) \right]$$

式中, n_{CA} 为每平方米接触吸附的离子数, θ 为离子覆盖度, γ_i 为离子活度系数, r_i 为离子半径, N_0 为阿伏加德罗常数, ϵ_i 为双电层内 Helmholtz 层介电常数, ϵ_0 为外 Helmholtz 层介电常数, x_1 和 x_2 分别为外平面与内平面的位置, $\Delta G_{\text{m}}^{\circ}$ 为单个离子经受接触吸附,不考虑与其他离子电场相互作用影响时发生化学相互作用的标准自由能,既当覆盖度 θ 趋于零时反映专性吸附的标准自由能。指数中的另两项为静电作用能和离子相互作用能。Wroblowa 与 Kovac 指出,当电荷密度 $\sigma_0 = 0$ (PZC)时,上式可表示如下:

$$\log \gamma_{\pm} - \log \theta / (1 - \theta) = C + B\theta^{3/2} \quad (13)$$

式中

$$B = \frac{\pi^{7/2} e^2 r_i^2}{2.3 \times 4 \epsilon_r \epsilon_0 h T} \left(\frac{\alpha_M N}{F} \right)^{3/2}$$

$$C = \frac{\Delta G_m^\circ}{2.3 RT} - \log \left[\frac{2 r_i F}{1000 \alpha_M} \right]$$

式中 α_M 为最大电荷密度, 即为各土壤胶体的总电荷密度。如果将 $\log \gamma_{\pm} - \log \theta / (1 - \theta)$ 对 $\theta^{3/2}$ 作图, 应为一 条直线, 由此就能估算出在覆盖度为零时标准自由能变 ΔG_m° 。

离子平均活度系数 γ_{\pm} 与支持电解质的浓度(离子强度 I) 密切相关, 可由 Davis 方程计算

$$\log \gamma_{\pm} = -Az^2 \left[I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) - 0.3I \right] \quad (14)$$

298K 下, A 为 0.5115。本实验溶液中含有 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaNO_3 电解质, 以 NaNO_3 电解质改变离子强度, 则 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的浓度受介质离子强度的影响, 其活度系数可根据(14)式来计算。

2 结果与讨论

2.1 供试土壤胶体 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附量与 pH 的关系

图 1 表明, 各土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附百分数在 pH 3~ 5 范围内呈突跃式增加, 随后吸附百分数趋于恒定, 呈 L 型吸附等温线特征。而可变电荷土壤如砖红壤相应等温线则呈 S 形^[3], 砖红壤在 pH 2.70 处对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附百分数分别约为 0 和 12%; 而恒电荷土壤在 pH < 3.0 时, 对 Pb^{2+} 的吸附百分数已大

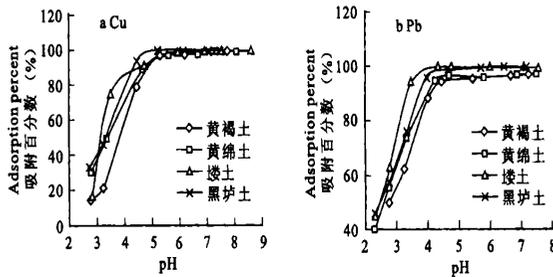


图 1 pH 对 Cu、Pb 离子吸附的影响

Fig. 1 Effect of pH on the adsorption of Cu, Pb ions

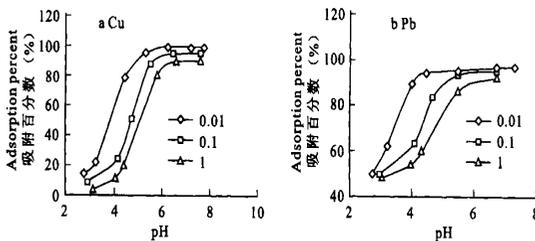


图 2 不同离子强度下黄褐土胶体对 Cu、Pb 离子吸附- pH 曲线

Fig. 2 The pH~ adsorption curves of Cu, Pb ions adsorbed by yellow loessal soil colloid in different ionic strengths

于 50%, 对 Cu^{2+} 的吸附百分数大于 20%, 这与两类土壤胶体的电荷零点大小不同有关。由于恒电荷土壤胶体的 PZC 在 2.0~ 3.0 之间, 且在电荷零点时各土壤胶体带有大量的永久负电荷, 因此对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 产生静电吸附; 而可变电荷土壤胶体的电荷零点在 4.0 左右, 且在电荷零点时永久负电荷量很低或为零, 因此在 pH < 3.0 时, 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量较低或为零。随着 pH 的增加, 恒电荷土壤胶体表面羟基氢离子的解离度增强, 可变负电荷量增加, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的静电吸附量增大, 同时 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的水解程度也增加, 专性

吸附量也增大,二者的加和使吸附百分数呈突跃式增加。

图1还表明,几种土壤胶体在 pH < 3.0 时对 Pb²⁺ 的吸附百分数已大于 50%,在 pH > 3 以上对 Cu²⁺ 吸附百分数大于 50%。王维君等³⁾将离子吸附百分数为 50% 时的 pH 作为特征吸附值 pH₅₀,其值大小反映了胶体对金属离子发生强烈吸附的 pH 范围, pH₅₀愈大,需在较高 pH 下才发生强烈吸附,显示胶体对重金属离子的吸附能力小。4 种土壤胶体对 Cu²⁺、Pb²⁺ 吸附的 pH₅₀分别为黄褐土 3.80、2.73, 土 3.15、2.50, 黑垆土 3.30、2.55, 黄绵土 3.30、2.55。由此可见供试土壤胶体 pH₅₀(Cu) > pH₅₀(Pb),说明供试土壤胶体对 Pb²⁺ 的吸附能力大于 Cu²⁺ 者。不同土壤胶体对 Cu²⁺、Pb²⁺ 的吸附 pH₅₀大小次序均为:黄褐土 > 黑垆土、黄绵土 > 土;吸附强度的大小次序与此相反,与各土壤胶体电荷密度大小次序基本一致,表明土壤胶体表面电荷密度对金属离子吸附强度的影响较大。供试土壤胶体的 pH₅₀小于可变电荷土壤³⁾,显示恒电荷土壤胶体对 Cu²⁺、Pb²⁺ 的吸附强度较大。

2.2 供试土壤胶体对 Cu²⁺、Pb²⁺ 的静电吸附与专性吸附

2.2.1 供试土壤胶体存在两种吸附机制的判据 根据表 2 各土壤胶体的 σ_v/σ₀ 值可知,供试土壤胶体可变负电荷密度占总负电荷密度的比例在 33.64% ~ 35.68% 之间,由此可以初步判断供试土壤胶体对 Cu²⁺、Pb²⁺ 的吸附含有专性吸附。

由于永久电荷表面仅发生静电吸附,且永久电荷量不随 pH 发生变化,所以图 1 中 pH > 2.7 时土壤胶体对 Cu²⁺、Pb²⁺ 的吸附量突增的原因,除可变负电荷的贡献外,显然与土壤胶体表面发生了专性吸附有关;此外当 pH > 6 时,由于 Cu²⁺、Pb²⁺ 的一级水解使金属离子的形态变为 MOH⁺,这种形态比单离子形态更易进行专性吸附¹⁾,因此虽随 pH 增加胶体可变负电荷量增加,但由于专性吸附正处于控制阶段,故供试土壤胶体 Cu²⁺、Pb²⁺ 吸附百分数趋于恒定。

图 2 表明,供试黄褐土胶体对 Cu²⁺、Pb²⁺ 吸附随着支持电解质浓度的增加,吸附曲线右移,于天仁等¹⁾将土壤胶体在 1 mol L⁻¹ 电解质溶液中对重金属离子的吸附曲线认为是专性吸附曲线,因为在这种条件下,电性吸附几乎被完全抑制,所以图 2 也证明了供试恒电荷土壤胶体表面不仅有静电吸附亦存在着专性吸附,这种条件下供试土壤胶体对 Cu²⁺、Pb²⁺ 的吸附量为专性吸附量,且专性吸附量随 pH 增加亦呈 S 形变化,即专性吸附量与静电吸附量的比例与 pH 有关。

2.2.2 供试土壤胶体对 Cu²⁺、Pb²⁺ 的静电吸附与专性吸附的比例 图 3 表明,不同土壤胶体在不同离

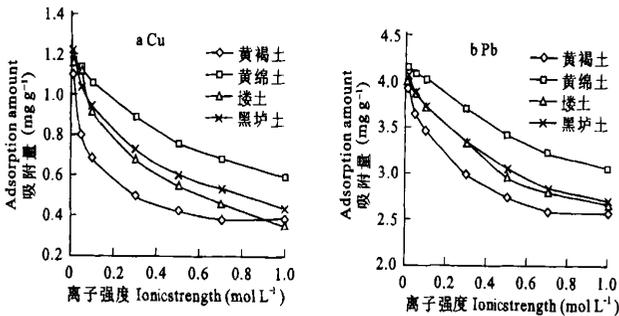


图 3 离子强度对土壤胶体 Cu、Pb 离子的吸附量的影响

Fig.3 The effect of ionic strength on Cu, Pb ions adsorbed on soil colloids

子强度(I)下对 Cu²⁺、Pb²⁺ 的吸附曲线变化具有共性,即呈现随 I 增加, Cu²⁺、Pb²⁺ 吸附量降低, I 达一定值后,吸附量趋于稳定的规律性变化,称之为 Cu²⁺、Pb²⁺ 吸附的离子强度效应。土、黄绵土和黑垆土在 I 为 0~ 0.7 mol L⁻¹ 间对 Pb²⁺ 的吸附量近似呈直线下降,随后变化趋于平缓,黄褐土在 I 大于 0.5 mol L⁻¹ 时,吸附量变化即趋于平缓;对 Cu²⁺ 吸附而言,各土壤胶体当 I > 0.5 mol L⁻¹ 时,吸附量趋于平缓。Cu²⁺、Pb²⁺ 吸附量降低较快阶段,显然是由于随离子强度增加,Na⁺ 大量占据土壤胶体表面负电荷点位,从而降低电性吸附作用所致;曲线平缓阶段,则显示电性吸附点位吸附离子已趋饱和,Cu²⁺、Pb²⁺ 已达专性吸附控制阶

段。将 I 为 1 mol L^{-1} 时各土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量与 I 为 0.01 mol L^{-1} 时各土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量相比结果见表 3。

表 3 供试土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的专性吸附量占总吸附量的百分数

Table 3 Percent age of Cu^{2+} 、 Pb^{2+} specific adsorption amount on soil colloids

土 样 Soil sample	离子强度实验结果		络合反应结果(n)	
	Ionic strength experiment results		Complex reaction results	
	Pb	Cu	Pb	Cu
黄褐土	68.16%	50.71%	64.66%	61.33%
土	67.00%	48.09%	61.33%	58.67%
黑垆土	57.50%	38.85%	58.66%	51.33%
黄绵土	56.92%	30.72%	53.33%	46.67%

表 3 表明, 在 pH 5.0 时, 供试土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 专性吸附在总吸附中占的比例较大, 其大小次序为: 黄褐土 > 土 > 黑垆土 > 黄绵土, 与供试土壤胶体氧化物及有机质含量大小有关。供试土壤胶体对 Pb^{2+} 的专性吸附百分数大于 Cu^{2+} , 与吸附强度大小一致。

Hu^[1]研究的砖红壤 (pH5~6) 在 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 介质中的专性吸附量占总吸附量的百分数为: Pb 68%, Cu 84%, 与表 3 比较可知, 除 土外, 恒电荷土壤胶体对 Pb^{2+} 的专性吸附百分数稍低于砖红壤对 Pb^{2+} ; 而恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 的专性吸附百分数小于砖红壤, 这与各土壤胶体中可变电荷组分含量及其与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 络合反应特点有关。

另一方面, 根据土壤胶体与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 络合反应可以推算专性吸附比例 n 值。表 4 表明, 除个别外, 各土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 络合过程分为两个区, 各区 $\log K_d$ 和 pH 呈显著相关, 即符合于表面络合反应(5)式定量关系, 证实供试恒电荷土壤与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附确为表面络合反应和静电作用。王维君等^[3]研究的红壤粘粒对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附的 $\log K_d$ 与 pH 呈直线关系, 意味着在较大的 pH 值范围内吸附反应以专性吸附为主; 而对 Co、Zn 吸附的 $\log K_d$ 与 pH 呈曲线, 曲线可分为三个区, 于天仁等^[1]认为三个区域的出现反映了反应体系释放 H^+ 的数目和金属离子专性吸附比例的差异, 说明在不同 pH 范围, 反应的机理不同。

根据反应(4), 只有专性吸附(发生络合反应)才能释放 H^+ , 静电吸附无 H^+ 释放。若专性吸附反应按(1)式进行, $x=1$; 若反应按(2)(3)式进行, $x=2$, 因此专性吸附百分数 n 值的大小与 nx 值的大小有关。若 $nx=1$, 反应按(1)式进行, $x=1$, 则 $n=1$, 即专性吸附占吸附总量的 100%; 若 $nx=2$, 反应按(2)或(3)进行, $x=2$, 则 n 值仍为 1, 专性吸附仍占吸附总量的 100%。若 nx 在 1.0~2.0 之间, 说明反应在不同的阶段中以不同的机理进行, 即当 pH 较低时, 以络合反应为主, 随着 pH 的增加, 以水解—络合反应为主; 当 $nx < 1$, 说明反应中含有一定的静电吸附。表 4 表明, 陕西 4 种土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附过程 $nx < 1$, 且吸

表 4 土壤胶体的 $\log(K_d)$ 与 pH 的拟合参数

Table 4 The drafting parameters of $\log(K_d)$ and pH

土 样 Soil sample	Cu		Pb	
	nx	r	nx	r
	黄褐土	0.92(pH < 5.0)	0.9941**	0.97(pH < 5.0)
土	0.53(pH > 5.0)	0.8769	0.33(pH > 5.0)	0.9972**
黑垆土	0.88(pH < 5.0)	0.9325**	0.92(pH < 5.0)	0.9971**
土	0.45(pH > 5.0)	0.9764**		
黄绵土	0.77(pH < 5.0)	0.9844**	0.88(pH < 5.0)	0.9787**
土	0.50(pH > 5.0)	0.8862	0.33(pH > 5.0)	0.9845**
黄绵土	0.70(pH < 5.0)	0.9995**	0.80(pH < 5.0)	0.9953**
土	0.53(pH > 5.0)	0.8769	0.30(pH > 5.0)	0.9575**

附分为两个区,证实了吸附过程中有部分不释放 H^+ 的静电吸附。若知道反应在不同 pH 区间所释放的 H^+ 离子数 x ,则可求出 n 值,由此可判断恒电荷土壤胶体在吸附过程中专性吸附与静电吸附的比例。

于天仁等^[1]报道,当金属离子与土壤胶体表面羟基作用时, H^+ / M^{2+} 交换比不是 2,而是介于 1~2 之间的非整数,在很小的 pH 范围吸附量的剧增归因于金属离子的一级水解态 MOH^+ 的吸附。重金属离子的水解程度受胶体表面带电性质影响,土壤胶体带永久负电荷愈多,使重金属离子在胶体表面发生水解时的 pH 较在溶液中水解时低得多,所以在恒电荷土壤胶体悬液中,表面永久负电荷可以诱发 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 水解,使两种离子水解 pH 降低。因此由图 1 供试土壤胶体 pH 突变范围可知, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 在 pH3~5 之间开始水解,结合表 4 中 $nc < 1$ 可推断在 pH < 5.0 时,供试土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附以水解-络合和静电吸附为主,这样在络合-水解吸附共存的情况下,单位 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附相当于 1.5 个 H^+ 离子的释放^[1],即 $x = 1.5$,由此可得 pH < 5.0 区间专性吸附的百分数(n)见表 3。而在 pH > 5.0 时,氢氧化物沉淀吸附影响专性吸附, nc 值减小,说明在高 pH 时,沉淀吸附占主要地位。

综上所述,不论从离子强度实验,还是从表面络合反应均证实供试恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附存在着静电吸附和专性吸附,并获得两者所占比例,表明专性吸附在恒电荷土壤 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附中占有重要地位。 n 值可以作为判断专性吸附与静电吸附比例的特征值。

2.3 供试土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 专性吸附的能量特征

2.3.1 供试土壤胶体与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的固有络合常数及络合自由能变 根据上节分析,确定了土壤胶体表面与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的反应含有专性吸附,具有络合反应的特征,可用 FITEQL32 程序^[6]对吸附数据进行处理。处理结果见表 5。

表 5 土壤胶体与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的表面络合常数 $\log K_M^{int}$ 及络合自由能变 ΔG_m°

Table 5 The surface complex constants of Cu^{2+} 、 Pb^{2+} on soil colloids and ΔG_m°

土 样 Soil sample	Cu			Pb		
	CCM	DDL	ΔG_m° (kJ mol ⁻¹)	CCM	DDL	ΔG_m° (kJ mol ⁻¹)
黄褐土	3.372	2.848	-16.25	4.216	4.021	-27.92
土	5.167	5.615	-32.04	6.399	6.359	-36.28
黑垆土	4.240	4.125	-23.54	4.978	4.894	-27.82
黄绵土	4.773	4.810	-27.45	5.482	5.558	-31.71

表 5 表明,供试土壤胶体对 Pb^{2+} 的表面络合常数(K_M^{int})大于 Cu^{2+} ,与吸附曲线分析一致。以 DDL 模式优化值进行比较,各土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的络合常数大小次序为: 土 > 黄绵土 > 黑垆土 > 黄褐土。显示 土对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 具有较强的络合能力,与各土壤胶体的总表面电荷密度大小顺序一致。根据化学平衡原则,络合平衡时,络合反应的标准自由能变 $\Delta G_m^{\circ} = -2.303RT \log K_M^{int}$,则在实验温度 298K 时,若 $\log K_M^{int}$ 用 DDL 模式优化值,则供试土壤胶体 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 表面固有络合自由能变 ΔG_m° 见表 5。由表可见, ΔG_m° 值为一较大的负值,表明土壤胶体与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 络合反应是自发的, ΔG_m° 负值越大,络合能力越强,专性吸附强度越大。因此 ΔG_m° 负值大小反映了土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的固有络合强度。

2.3.2 BDM 等温式对数据的拟合结果与土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 专性吸附自由能 表 6 表明, $\log y \pm \log \theta / (1 - \theta)$ 对 $\theta^{3/2}$ 的线性拟合相关系数均达到显著水平,说明了此模式的适应性。重金属离子表面专性吸附自由能变 ΔG_m° 可由截距 C 计算。表 6 表明,定 pH 定浓条件下,各土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的专性吸附自由能为一较大的负值,与表 5 中络合自由能大小接近,说明了吸附的自发性, ΔG_m° 的大小反映了土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的固有吸附强度,负值越大,专性吸附强度越大。各土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的专性吸附自由能(负值)大小为: 土 > 黄绵土 = 黑垆土 > 黄褐土,与络合 ΔG_m° 、pH₅₀ 和电荷密度判据一致,证实用 BDM 等温式判断土壤胶体与重金属离子作用强弱是可行的。

表 6 BDM 等温式的拟合参数与专性吸附自由能变 ΔG_m^0 Table 6 Fitting parameters of BDM isothermal equation and ΔG_m^0

土壤 Soil sample	Pb				Cu			
	<i>C</i>	<i>B</i>	<i>r</i>	ΔG_m^0 (kJ mol ⁻¹)	<i>C</i>	<i>B</i>	<i>r</i>	ΔG_m^0 (kJ mol ⁻¹)
黄褐土	- 0.49	9.06	0.9915**	- 33.70	0.39	6.90	0.9989**	- 28.27
土	- 1.71	21.87	0.9809**	- 42.57	- 1.24	27.24	0.9955**	- 39.44
黑垆土	- 0.64	13.88	0.9985**	- 36.14	0.30	18.30	0.9802**	- 30.32
黄绵土	- 0.57	15.47	0.9928**	- 36.01	0.33	11.86	0.9998**	- 30.42

参考文献

1. 于天仁, 季国亮, 丁昌璞等编著. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996. 65~ 85
2. Spoto G. Foundation of surface complexation models of the oxide-aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, 91: 329~ 340
3. 王维君, 邵宗臣, 何群. 红壤粘粒对 Co、Cu、Pb 和 Zn 的吸附亲和力的研究. *土壤学报*, 1995, 32(2): 167~ 178
4. 熊毅, 陈家坊, 武玫玲, 等. 土壤胶体. 北京: 科学出版社, 1991. 399~ 401
5. 田均良, 彭祥林, 田积莹, 等. 黄土高原土壤地球化学. 北京: 科学出版社, 1994. 33~ 35
6. 杜青, 文湘华, 李莉莉, 等. 天然水体沉积物对重金属离子的吸附特性. *环境化学*, 1996, 15(3): 199~ 206
7. 文湘华, 杜青, 李莉莉, 等. 天然水体沉积物的表面特征. *环境化学*, 1996, 15(2): 97~ 106
8. Amardo L, Herbelin, John C Westall. A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experiment data. Version 3.2, 1996
9. J. O' M. 博克里斯, D. M. 得拉齐克著. 夏熙译. 电化学科学. 北京: 人民教育出版社, 1980. 71~ 76

THE CHARACTERISTICS OF Cu^{2+} AND Pb^{2+} ELECTROSTATIC AND SPECIFIC ADSORPTIONS OF CONSTANT CHARGE SOIL COLLOIDS

Yang Ya-ti¹ Zhang Yi-ping²

(1 College of Life Science; 2 College of Resource and Environment Science, Northwest Science & Technology University of Agriculture & Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Summary

The strength of Cu^{2+} , Pb^{2+} adsorbed by the tested soil colloids could be expressed by pH_{50} value. The strength of Cu^{2+} , Pb^{2+} adsorbed was in sequence of old manured loessal soil > dark cultivated loessal soil > yellow loessal soil > yellow cinamon soil. Cu^{2+} , Pb^{2+} adsorption of the tested soil colloids mainly include specific adsorption, and n value was regarded as characteristic value of specific and electrostatic adsorption proportion. The proportion between specific and electrostatic adsorption was related to pH. The percentage of Cu^{2+} , Pb^{2+} specific adsorption by the tested soil colloids showed the trend of yellow cinamon soil > old manured loessal soil > dark cultivated loessal soil > yellow loessal soil. At lower pH, adsorbed mechanism was mainly controlled by hydrolysis-complex reaction; at higher pH, it was controlled by hydrolysis-complex and precipitating adsorption. The sequence of Cu^{2+} , Pb^{2+} intrinsic complex constant of different soil colloids was consistent in adsorbed strength. If the interaction of metal ions was considered, the adsorption of soil colloids to metal ion could be described through BDM equation. ΔG_m^0 value was expressed as Cu^{2+} , Pb^{2+} adsorbed strength by soil colloid, the larger the negative value was, the larger the specific adsorbed strength was. The negative value of ΔG_m^0 in different soil colloids was consistent with the sequence of Cu^{2+} , Pb^{2+} intrinsic complex constant and permanent charge density.

Key words Constant charge soil, Electrostatic adsorption, Specific adsorption, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Surface complexation