

pH 对 Cu() 和 Pb() 在可变电荷土壤表面竞争吸附的影响*

徐仁扣¹ 肖双成¹ 蒋新¹ 吴建军^{1,2} 谢丹^{1,2}

(1 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)

(2 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

EFFECT OF pH ON COMPETITIVE ADSORPTION OF Cu() AND Pb() ON VARIABLE CHARGE SOILS

Xu Renkou¹ Xiao Shuangcheng¹ Jiang Xin¹ Wu Jianjun^{1,2} Xie Dan^{1,2}

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

(2 College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

关键词 可变电荷土壤; Cu(); Pb(); 竞争吸附; pH

中图分类号 S153

文献标识码 A

在实际的重金属污染体系中往往有多种重金属元素同时存在^[1,2], 当这一污染体系与土壤作用时不同重金属离子对土壤表面存在竞争吸附^[3,4]。Cu() 和 Pb() 是土壤中常见的 2 种重金属离子^[5,6], 土壤和矿物表面对 2 种离子的竞争吸附或 2 种离子吸附亲和力的比较已有一些研究报道^[7~12]。一般认为土壤对 Pb() 的吸附亲和力大于对 Cu() 的吸附亲和力^[10], 但在可变电荷土壤和矿物中情况有所不同。McKenzie 的结果表明合成赤铁矿在 pH 3.0~6.0 范围内对 Pb() 的吸附亲和力大于 Cu(), 而针铁矿的结果相反^[7]。王维君等的结果表明, 红壤胶体对 Cu() 和 Pb() 的吸附亲和力相近^[12]。谢丹等的研究结果表明, 几种水稻土对 Pb() 的吸附亲和力大于对 Cu() 的, 但一种旱地可变电荷土壤对 2 种重金属离子的吸附亲和力的相对大小随 pH 而变化^[13]。为了验证这一现象存在的广泛性及这一现象产生的原因, 本文选择 5 种可变电荷土壤研究了体系 pH 对 Cu() 和 Pb() 竞争吸附的影响, 并用针铁矿和高岭石进行对比。

1 材料与方法

1.1 土壤和矿物

本文所选的 5 种可变电荷土壤分别为广东徐闻的铁铝土、云南昆明的铁铝土、广东乐昌的富铁土、江西进贤的富铁土和贵州贵阳的淋溶土。所有土壤经过自然风干、磨细后过 60 目筛备用, 土壤的基本性质列于表 1 中。针铁矿按文献报道的方法合成^[14], 样品经过电析纯化后备用。高岭石采自苏州阳山, 风干、磨细后过 60 目筛备用。高岭石的基本性质见参考文献[15]。

1.2 实验方法

分别配制含 1.0 mmol L⁻¹ Cu() 和 1.0 mmol L⁻¹ Pb() 的单一重金属溶液, 再配制含 1.0 mmol L⁻¹ Cu() 和 1.0 mmol L⁻¹ Pb() 的混合溶液, 用 NaOH 和 HNO₃ 将溶液 pH 调至不同值。所有重金属溶液以 0.02 mol L⁻¹ NaNO₃ 作为支持电解质。准确称取 1.000 g 土样(或 0.500 g 针铁矿)于 100 ml 的烧杯中, 用移液管向烧杯中加入 25 ml 重金属溶液, 用磁力搅拌器搅拌使体系在均匀条件下反应, 同时

* 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410808)和中国科学院知识创新工程领域前沿项目(ISSASIP0202)

作者简介:徐仁扣(1965~),男,江苏东台人,博士,研究员,主要从事土壤表面电化学的研究。E-mail: rkxu@issas.ac.cn

收稿日期:2005-07-14;收到修改稿日期:2005-11-03

用复合 pH 电极连续监测反应体系的 pH,当体系 pH 变化时,用微量加液器加入少量酸或碱以维持反应过程中体系 pH 基本不变。反应 4 h 后,停止搅拌(此时体系 pH 已基本不变),将 pH 电极取出,用塑料

薄膜将烧杯口密封后放置 20 h,然后将悬液转入塑料离心管中,用 $3\ 500\ \text{r}\ \text{min}^{-1}$ 的速度离心 10 min,测定上清液的 pH 及重金属离子 Cu()和 Pb()的浓度,计算土壤和矿物对 Cu()和 Pb()的吸附量。

表 1 供试土壤的基本性质

土壤	地点	pH	有机质 ($\text{g}\ \text{kg}^{-1}$)	游离铁 ($\text{g}\ \text{kg}^{-1}$)	主要黏土矿物
铁铝土	广东徐闻	5.08	13.8	108.3	高岭石、三水铝石和赤铁矿
铁铝土	云南昆明	5.48	12.9	148.4	高岭石、三水铝石和赤铁矿
富铁土	江西进贤	4.80	4.4	51.1	高岭石、水云母和少量蛭石
富铁土	广东乐昌	5.11	4.4	79.0	高岭石、水云母和少量蛭石
淋溶土	贵州贵阳	5.00	7.3	80.3	高岭石、蛭石和少量水云母

2 结果与讨论

图 1 示 4 种土壤在单一体系和竞争条件下对 Cu()和 Pb()吸附量的比较,在 2 种铁铝土中,无论在 pH4.3 还是在 pH5.3 条件下,土壤对 Pb()的吸附量均大于对 Cu()的,单一体系和竞争条件下的情况相同。但竞争条件下土壤对 Cu()和 Pb()的吸附量低于单一体系中的,说明当 2 种金

属离子共存时它们对土壤表面的吸附位存在竞争作用。从图中还可以看出,pH4.3 条件下土壤对 Cu()和 Pb()吸附量的差值大于 pH5.3 条件下的。2 种富铁土的结果与铁铝土的有所不同,pH4.3 条件下 2 种富铁土对 Pb()的吸附量大于对 Cu()的,但体系 pH 增至 5.3 时,土壤对 Cu()的吸附量大于对 Pb()的,说明土壤对 2 种重金属离子的吸附亲和力的大小顺序随 pH 而变,而且单一体系和竞争条件下的结果相似。

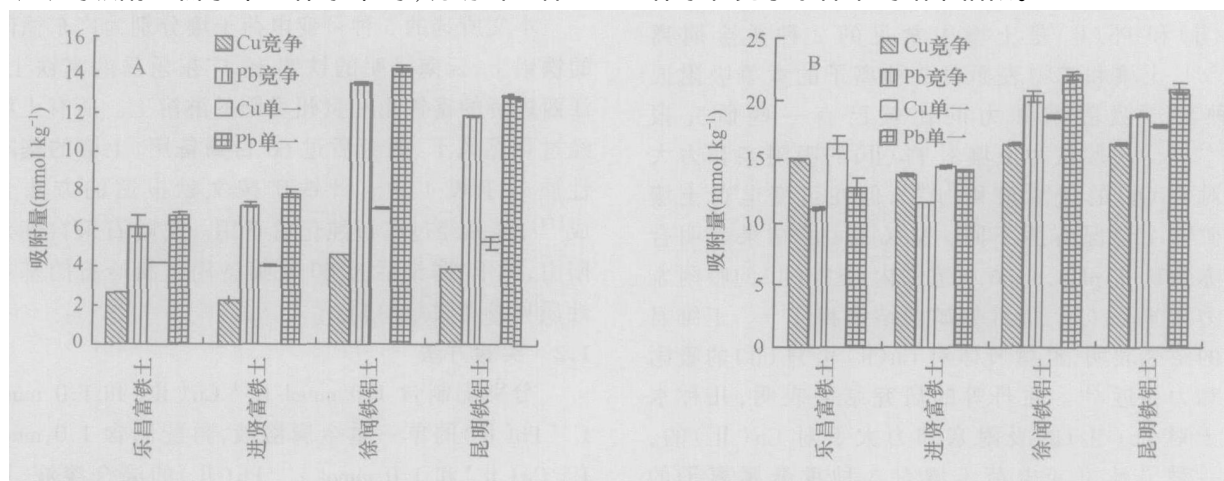


图 1 四种可变电荷土壤在单一体系和竞争条件下对 Cu()和 Pb()吸附量的比较(A. pH4.3; B. pH5.3)

为了探讨上述现象产生的原因,在竞争条件下研究了 5 种可变电荷土壤对 Cu()和 Pb()的吸附量随 pH 变化的趋势,如图 2 所示。在所有体系中,土壤对 2 种重金属离子的吸附量均随 pH 的升高而增加,这与相关报道一致,但 pH 对不同重金属离子吸附的影响程度不同。与图 1 中的结果相似,在 pH3.7~5.7 范围内,两种铁铝土对 Pb()的吸附量大于对 Cu()的,但土壤对 Cu()和 Pb()

吸附量之间的差值随 pH 的升高而逐渐减小,在 pH5.7 时两者基本相等,说明 Cu()的吸附量随 pH 升高的增幅大于 Pb() (徐闻铁铝土的结果与昆明铁铝土者相似,具体数据未列出)。这一结果与 McKenzie 报道的赤铁矿对 Cu()和 Pb()吸附量随 pH 的变化趋势相似^[7]。铁铝土游离氧化铁含量高,且氧化铁的结晶形态以赤铁矿为主,所以图 2 中铁铝土的结果说明游离氧化铁在土壤对重金属的吸

附过程中起重要作用。富铁土和淋溶土对 2 种重金属的吸附量随 pH 的升高出现一个转折点,在转折点处土壤对 2 种重金属离子的吸附量相等。当 pH 低于转折点时,土壤对 Pb()的吸附量大于 Cu();当 pH 大于转折点时,土壤对 Cu()的吸附量大于 Pb()。这些结果说明,这 2 类土壤对

Cu()和 Pb()吸附的亲合力在低 pH 时 Pb()大于 Cu(),高 pH 时 Cu()大于 Pb()。不同土壤转折点的 pH 值不同,进贤富铁土为 5.15,乐昌富铁土为 5.0,贵阳淋溶土为 4.5。所以由于不同土壤的矿物组成和表面化学性质的差异,它们对重金属的吸附也表现出不同的特点。

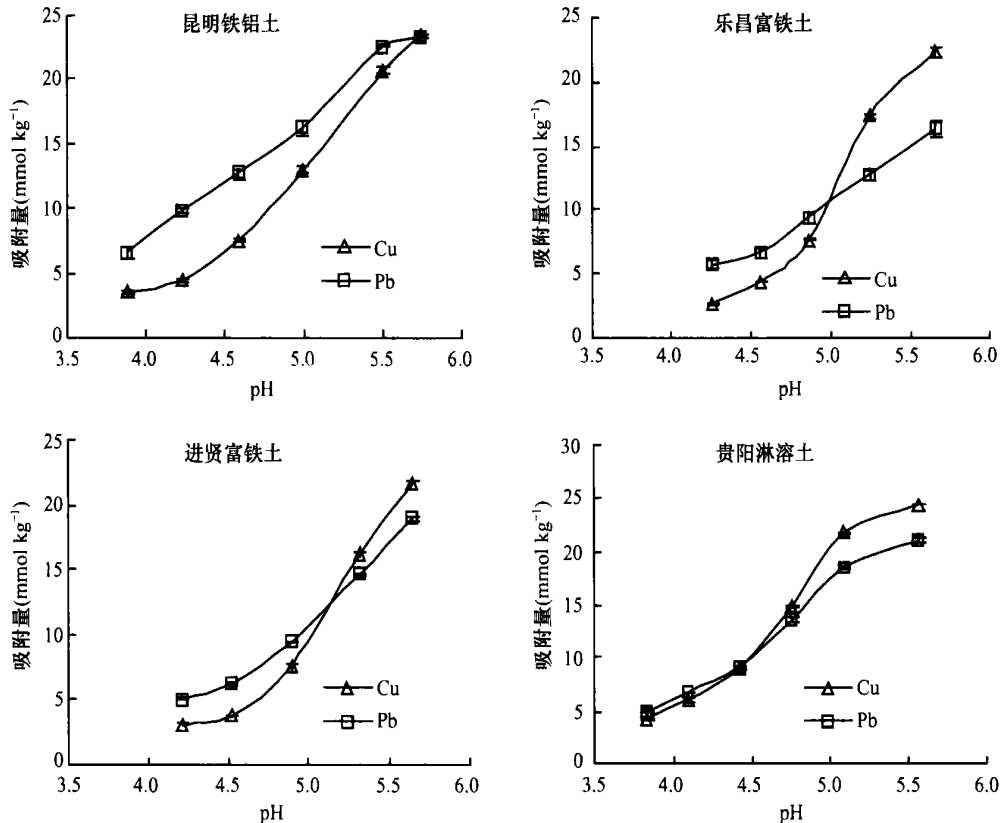


图2 竞争条件下 pH 对可变电荷土壤吸附 Cu()和 Pb()的影响(Cu()和 Pb()的初始浓度均为 1.0 mmol L^{-1})

为了探讨不同土壤组分对重金属吸附的贡献,在合成针铁矿和高岭石体系中研究了 pH 对 Cu()和 Pb()竞争吸附的影响,结果如图 3 和图 4 所示。针铁矿对 Cu()和 Pb()的吸附量随 pH 的变化趋势与富铁土中的结果相似,出现转折点时的 pH 为 4.35(图 3),低于富铁土和淋溶土转折点时的 pH。高岭石对 Cu()和 Pb()的吸附随 pH 的升高也出现一个转折点,转折点的 pH 为 5.0(图 4)。比较图 3 和图 4 的结果可以发现,针铁矿对 Cu()和 Pb()的吸附量比高岭石对 2 种重金属的吸附量大得多,所以尽管土壤氧化铁的含量比黏土矿物低,但它对重金属离子的吸附有重要贡献。针铁矿是淋溶土和富铁土中氧化铁的主要存在形态,高岭石是 2 类土壤的主要黏土矿物。由于针铁矿和高岭石对 Cu()和 Pb()的吸附均随 pH 的升高出现转折点,富铁土和淋溶土对这 2 种重金属离子吸附

时也出现同样的现象。在铁铝土中,由于赤铁矿的作用可能掩盖了高岭石的贡献,所以尽管 2 种重金属离子的吸附量的差值随 pH 的升高而减小,但在所研究的 pH 范围内没有出现转折点。

一般认为可变电荷土壤对 Cu()和 Pb()的专性吸附在低 pH 时以配位机理为主,在高 pH 时以水解-吸附机理为主^[12]。上述结果说明,低 pH 下 Pb()在土壤和矿物表面的配位吸附能力大于 Cu()。但由于 2 种重金属离子的水解常数是 $pK_{\text{Cu}} < pK_{\text{Pb}}$,如文献中报道的 pK_{Cu} 的实测值和计算值分别为 6.5 和 7.0, pK_{Pb} 的对应值为 7.2 和 11.7^[16]。所以 Cu()的水解能力大于 Pb(),在相同条件下 Cu()的水解可以比 Pb()生成更多的金属羟基离子。土壤和矿物对金属羟基离子的吸附亲和力大于自由离子,这导致在较高 pH 下铜离

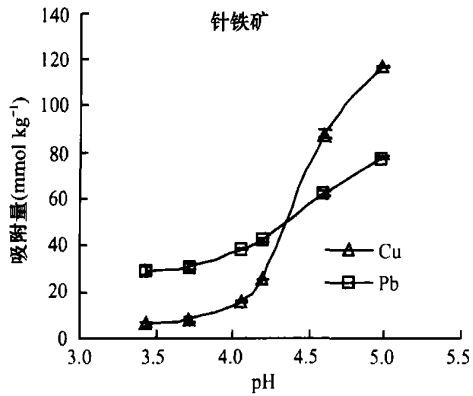


图3 pH对Cu()和Pb()在针铁矿表面竞争吸附的影响

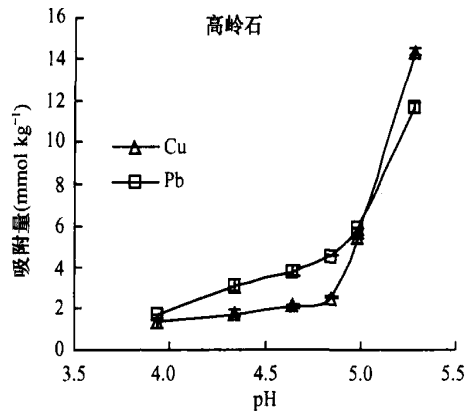


图4 pH对Cu()和Pb()在高岭石表面竞争吸附的影响

子吸附量随pH升高而增加的幅度大于铅的,土壤和矿物对铜离子的吸附量等于甚至大于对铅离子的吸附量,这也是富铁土和淋溶土对Pb()和Cu()的吸附亲和力的大小顺序随pH升高发生变化的主要原因。

参考文献

[1] 曹尧东,孙波,宗良纲,等. 丘陵红壤重金属复合污染的空间变异分析. 土壤, 2005, 37(2): 140~146

- [2] 章明奎,符娟林,黄昌勇. 杭州市居民区土壤重金属的化学特性及其与酸缓冲性的关系. 土壤学报, 2005, 42(1): 44~51
- [3] 虞锁富. 土壤对重金属离子的竞争吸附. 土壤学报, 1991, 28(1): 50~57
- [4] 陆雅海,朱祖祥,袁可能,等. 针铁矿对重金属离子的竞争吸附研究. 土壤学报, 1996, 33(1): 78~84
- [5] 吴新民,潘根兴. 城市不同功能区土壤重金属分布初探. 土壤学报, 2005, 42(3): 513~517
- [6] Zhang M K, Ke Z X. Heavy metals, phosphorus and some other elements in urban soils of Hangzhou city, China. *Pedosphere*, 2005, 14(2): 177~185
- [7] 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
- [8] Harter R D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1983, 47: 47~51
- [9] Echeverr J C, Morera M T, Mazkiar C, *et al.* Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution*, 1998, 101: 275~284
- [10] Gomes P C, Fontes M P F, Silva A G, *et al.* Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2001, 65: 1115~1121
- [11] Fontes M P F, Gomes P C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry*, 2003, 18: 795~804
- [12] 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
- [13] 谢丹,徐仁扣,卞永荣,等. 不同体系中不同土壤对Cu(), Pb()和Cd()的吸附能力的比较. 农业环境科学学报, 2005, 24(5): 899~904
- [14] Atkinson R J, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of potential determining ion on the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *The Journal of Physical Chemistry*, 1967, 71: 550~558
- [15] Xu R K, Ji G L. Effect of anions of low-molecular-weight organic acids on adsorption and desorption of aluminum by and from a kaolinite at different pH. *Soil Sci.*, 2003, 168(1): 39~44
- [16] 温元凯,邵俊. 离子极化和重金属离子水解规律性. 科学通报, 1977, 22(6): 267~268