

硫酸根离子添加顺序对可变电荷土壤 吸附铜离子的影响*

邹献中 陈勇 刘辉 许桂芝 欧俊 杨少海[†]

(广东省农业科学院农业资源与环境研究所, 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)

摘要 研究了 SO_4^{2-} 添加顺序对三种可变电荷土壤(昆明铁质砖红壤、徐闻砖红壤和江西红壤)吸附 Cu^{2+} 的影响, 作为对照, 也研究了其对恒电荷土壤(黄棕壤、棕壤)以及两种不同矿物(高岭石与针铁矿)吸附铜离子的影响。实验结果表明, 在同等条件下, SO_4^{2-} 添加顺序对两类表面性质不同的土壤吸附 Cu^{2+} 有着不同的影响。对于恒电荷土壤, SO_4^{2-} 添加顺序对土壤吸附 Cu^{2+} 几乎没有影响。同等 pH 条件下, 对可变电荷表面而言, 加入 CuSO_4 者具有最高的 Cu^{2+} 吸附率; 对昆明砖红壤、徐闻砖红壤以及针铁矿和高岭石而言, 先加入 Cu^{2+} 者相对先加入 SO_4^{2-} 者 Cu^{2+} 吸附率更高; 对江西红壤而言, 上述这个次序则刚好相反。 SO_4^{2-} 浓度和有机质去除对同等 pH 条件下铜离子吸附率高低的排序并无实质性影响。

关键词 可变电荷土壤; SO_4^{2-} 离子; 添加顺序; Cu^{2+} 离子

中图分类号 S54 **文献标识码** A

广泛分布于热带、亚热带地区的红壤, 其化学性质随着环境条件, 特别是 pH 而变, 被称为可变电荷土壤。随着对可变电荷土壤研究的深入, 逐渐认识到这类土壤的黏土矿物组成和化学性质明显不同于温带地区的恒电荷土壤。由于温带地区的恒电荷土壤的矿物组成以矿物表面带有大量永久负电荷的水云母、蒙脱石和蛭石为主, 所以在一般土壤 pH 条件下可变电荷不至表现出来, 而可变电荷土壤的黏土矿物主要是带明显可变正电荷和可变负电荷的高岭石为主, 并含有大量的氧化铝和氧化铁。

在自然界, 伴随着重金属阳离子, 总是存在多种阴离子, 当研究土壤与重金属离子的相互作用的同时, 也不可避免输入阴离子。不同化学性质的阴离子, 其对土壤表面吸附重金属离子有着不同的影响^[1-3]。研究工作已发现, 相对 NO_3^- 和 Cl^- 而言, SO_4^{2-} 对土壤, 特别是可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的影响更为复杂, 不同浓度的 SO_4^{2-} 对可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 有着截然相反的影响, 并推断出 SO_4^{2-} 与 Cu^{2+}

生成离子对是影响可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的主要途径之一^[4]。但 $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cu}^{2+}$ 离子对在可变电荷土壤表面的吸附机理, 相关研究还相对较少。Zhang 等^[5] 曾就有关硫酸根离子添加顺序对与铅和镉离子在可变电荷土壤中吸附影响做过研究。为了进一步了解 SO_4^{2-} 对土壤, 特别是可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的机理, 本工作研究了两种不同浓度 SO_4^{2-} 情况下, SO_4^{2-} 添加顺序对三种可变电荷土壤(江西红壤、徐闻砖红壤和昆明铁质砖红壤)吸附 Cu^{2+} 的影响。还研究了对两种具有可变电荷表面的矿物(高岭石和针铁矿)吸附 Cu^{2+} 的影响, 以及去有机质对昆明铁质砖红壤吸附 Cu^{2+} 的影响。作为对照, 也研究了 SO_4^{2-} 添加顺序对恒电荷土壤(棕壤和黄棕壤)吸附 Cu^{2+} 的影响。

1 材料与方法

1.1 供试样品

供试土壤为采自我国南方的红壤、砖红壤、铁

* 广东省财政专项资金项目(粤财农[2013]563号, [2012]471号)、广东省科技厅科技攻关项目(2012B030800007)、广东省农业科学院博士启动基金资助

[†] 通讯作者, E-mail: yshaoh@21cn.com

作者简介: 邹献中(1968—), 男, 湖南怀化人, 博士, 副研究员, 主要从事土壤化学方面研究工作。E-mail: patroonkiller@sina.com

收稿日期: 2014-01-02; 收到修改稿日期: 2014-03-24

质砖红壤和采自我国北方的棕壤以及黄棕壤。江西红壤采自江西进贤县红壤站,为地表 60 ~ 100 cm 的底层土壤;徐闻砖红壤采自广东徐闻县城区近郊,为地表以下 60 ~ 100 cm 的底层土壤;昆明铁质砖红壤采自云南昆明黑龙潭公园,为地表 30 ~ 50 cm 之亚表层土壤;黄棕壤采自南京郊区,为地表 60 ~ 100 cm 的底层土壤。五种土壤的基本性质见表 1。红壤、砖红壤和铁质砖红壤的黏土矿物以高

岭石为主,且含有大量的氧化铁,属可变电荷土壤。棕壤和黄棕壤的黏土矿物以水云母为主,并含有少量蛭石和蒙皂石,属于恒电荷土壤^[6]。

高岭石系德国 SIGMA-ALDRICH 公司 Fluka 品牌。针铁矿采用 Atkin Son 法制取^[7]。铁质砖红壤有机质去除采用双氧水法去除。红壤、砖红壤、铁质砖红壤、棕壤和黄棕壤以及针铁矿样品均已用电渗析法制成氢、铝质样品^[8]。

表 1 供试土壤的基本性质
Table 1 Basic properties of soils tested

土壤 Soil	地点 Locality	有机质 OM(g kg ⁻¹)	CEC (cmol kg ⁻¹)	游离氧化铁 Free Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	全铁 Total iron oxide(g kg ⁻¹)	pH (KCl ¹⁾ , 1:2.5)	黏土矿物组成 Clay minerals ²⁾
红壤 Ali-Haplic Acrisol	江西进贤 Jiangxi Jinxian	4.58	11.07	33.23	39.50	3.78	高岭石、水云母为主, 少量蛭石 K,I(V,F)
砖红壤 Rhodic Ferralsol	广东徐闻 Guangdong Xuwen	22.08	10.05	39.90	86.08	3.91	高岭石、三水铝石和 赤铁矿 K,G,H(Co)
铁质砖红壤 Hyper-Rhodic Ferralsol	云南昆明 Yunnan Kunming	36.21	16.51	48.83	148.3	3.78	高岭石、三水铝石 和赤铁矿 K,G,H(Go)
黄棕壤 Haplic Luvisol	江苏南京 Jiangshu Nanjing	5.13	13.78	13.29	30.22	3.29	水云母为主,少量蛭石、 高岭石 I(V,K)
棕壤 Burozem	山东威海 Shandong Weihai	5.70	15.38	15.99	30.05	3.35	蛭石,水云母,蒙脱, 石英 V,I,M,Q

1) KCl: 1 mol L⁻¹; 2) F, Ferric oxide; G, Gibbsite; Go, Goethite; H, Hematite; I, Hydrous mica; K, Kaolinite; V, Vermiculite; M, Morillone; Q, Quartz

1.2 研究方法

取已经酸洗过的 100 ml 离心管,分为三批。称取土壤样品 1.000 g (高岭石 1.000 g、针铁矿 0.100 g)于离心管中。在去离子水中加入适量的 1 cmol L⁻¹ NaOH 和 1 cmol L⁻¹ HNO₃ 溶液,调节至合适的 pH,随后在每只试管中加入处理过的去离子水 16 ml,三组中实验序号对应的试管所加去离子水的 pH 完全一致。试管摇匀后分三批处理:

处理 1(先添加 SO₄²⁻ 组):加入 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液 2 ml;处理 2(同时添加 SO₄²⁻ 和 Cu²⁺ 组):同时加入 1 cmol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ 溶液 2 ml 和 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液 2 ml;处理 3(先添加 Cu²⁺ 组):加入 1 cmol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ 溶液 2 ml,摇匀。静置 12 h

后,振荡 4 h,振荡箱为上海-恒科 THE-98C 型恒温振荡箱。在振荡过程中保持恒温 25℃,振荡速度为 220 r min⁻¹。再分别在处理 1 中加入 1 cmol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ 2 ml,处理 3 中加入 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ 2 ml,静置 12 h 后在恒温振荡箱中继续振荡 4 h,使用 Thermo Legend T+ 型离心机进行离心(4 000 r min⁻¹,离心 4 min)。将离心后的上清液分成两组,一组使用玻璃电极法测定 pH,使用仪器为 Thermo orinon 4star 型 pH 复合电极;一组采用原子吸收光谱法测定 Cu²⁺ 浓度,所用仪器为 PerkinElmer AAnalyst 800 型原子吸收仪。采用差减法计算吸附量和吸附率。体系 SO₄²⁻ 离子浓度为 0.1 cmol L⁻¹ 者,除添加的 Na₂SO₄ 溶液浓度改为 0.1 cmol L⁻¹ 外,其他处理程序相同。

1.3 数据处理

每个样点处理 2 重复,用平均值绘图。江西红壤、砖红壤添加 $1 \text{ cmol L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ 者均做两次平行实验以验证实验结果精度。数据处理软件为 Excel2010,作图软件为 SigmaPlot2.5。

2 结果与讨论

2.1 对恒电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的影响

SO_4^{2-} 离子添加顺序对恒电荷土壤黄棕壤和棕壤吸附 Cu^{2+} 的影响如图 1 所示。可见无论是先加入 SO_4^{2-} , 还是先加入 Cu^{2+} , 或者两者同时加入, 在所研究的 pH 范围内, 两种恒电荷土壤中 Cu^{2+} 的吸附率从不到 5%~15% 左右平滑上升到接近 100%, 且三条 pH - Cu^{2+} 吸附率曲线基本重合, 或者说 SO_4^{2-} 添加顺序对这两种恒电荷土壤吸附 Cu^{2+} 基本没有影响。

2.2 对可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的影响

SO_4^{2-} 添加顺序对三种可变电荷土壤(红壤、砖红壤和铁质砖红壤)吸附 Cu^{2+} 的影响如图 2~图 4 所示。结果表明, SO_4^{2-} 添加顺序的不同导致了三种土壤的 pH - Cu^{2+} 吸附率曲线有所不同。具体表现为: 对于红壤, 在所研究的 pH 范围内 (pH 3.0~6.0), SO_4^{2-} 浓度并不影响同 pH 条件下 Cu^{2+} 吸附率的高低排列顺序。两种不同 SO_4^{2-} 浓度条件下, pH 相同时, 均为同时加入 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 者和先加入

SO_4^{2-} 者 Cu^{2+} 吸附率大于后加入 SO_4^{2-} 者。但所加入 SO_4^{2-} 浓度不同还是会影响到这种差异性的表现。在较低 SO_4^{2-} 浓度 (0.1 cmol L^{-1}) 时, 三种 SO_4^{2-} 的加入顺序导致的 Cu^{2+} 吸附差异只在所研究 pH 范围中段 (pH 3.8~5.0) 出现, 差值大致在 4% 以内。低于或高于此段 pH, 三者基本无差异。而在较高 SO_4^{2-} 浓度 (1 cmol L^{-1}) 时, 基本在所研究的整个 pH 范围内, 均可以见到 SO_4^{2-} 添加顺序导致的 Cu^{2+} 吸附率差异, 其差值大致在 10% 以内。对于砖红壤, SO_4^{2-} 浓度变化导致的 Cu^{2+} 吸附率表现基本与红壤无异, 但与红壤不同的是, 后加入 SO_4^{2-} 者 Cu^{2+} 吸附率要 \geq 先加入 SO_4^{2-} 者。具体表现为: 在所研究的 pH 范围内 (pH 3.0~6.5), 两种不同 SO_4^{2-} 浓度下, Cu^{2+} 吸附率的排序均为: 同时加入 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 者 \geq 后加入 SO_4^{2-} 者 > 先加入 SO_4^{2-} 者。对于铁质砖红壤, 在所研究的 pH 范围内 (pH 3.0~6.5), SO_4^{2-} 浓度对 Cu^{2+} 吸附率影响基本与砖红壤相同, 以 pH 4.5 左右为界, 低于此 pH 时, 后加入 SO_4^{2-} 者 Cu^{2+} 吸附曲线基本与先加入 SO_4^{2-} 者重合; 高于此 pH 者, 后加入 SO_4^{2-} 者 Cu^{2+} 吸附曲线基本与同时加入 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 者重合。由此可以推断, SO_4^{2-} 的添加顺序确实导致了可变电荷土壤中 Cu^{2+} 吸附率的变化, 同时加入 SO_4^{2-} 和 Cu^{2+} 者具有最高的 Cu^{2+} 吸附率。 SO_4^{2-} 浓度的变化会导致 Cu^{2+} 吸附率之间的差异大小发生变化, 但不影响 Cu^{2+} 的 pH - 吸附率曲线左右的排列顺序。

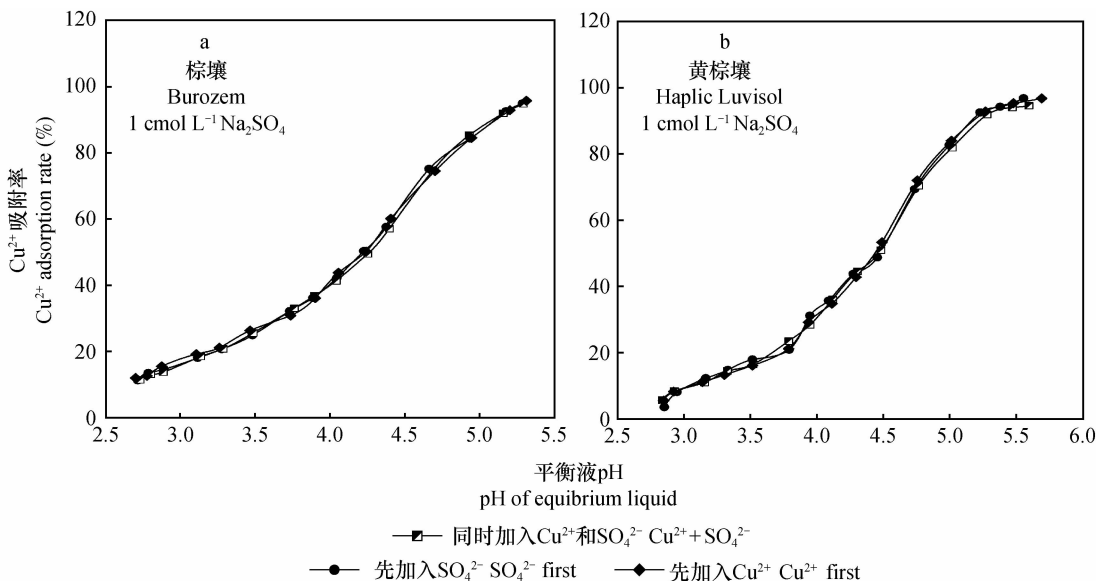


图 1 SO_4^{2-} 离子添加顺序对恒电荷土壤吸附 Cu^{2+} 离子的影响

Fig. 1 Effect of sequences of sulfate addition on adsorption of Cu^{2+} by constant charge soils

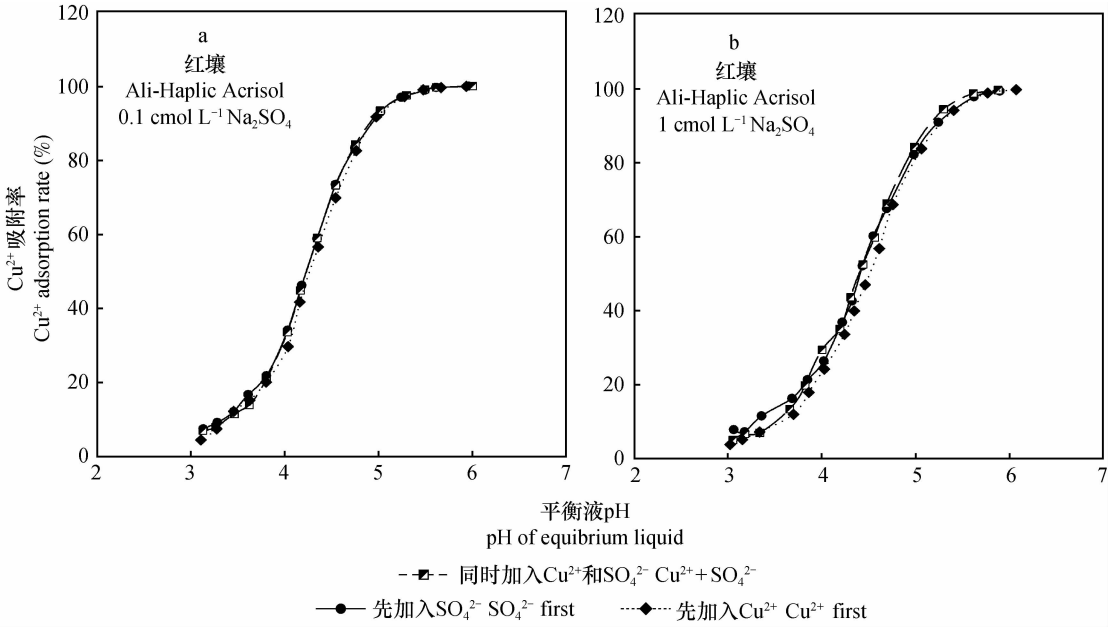


图 2 SO₄²⁻ 离子添加顺序对红壤吸附 Cu²⁺ 离子的影响

Fig. 2 Effect of sequences of sulfate addition on adsorption of Cu²⁺ by Ali-Haplic Acrisol

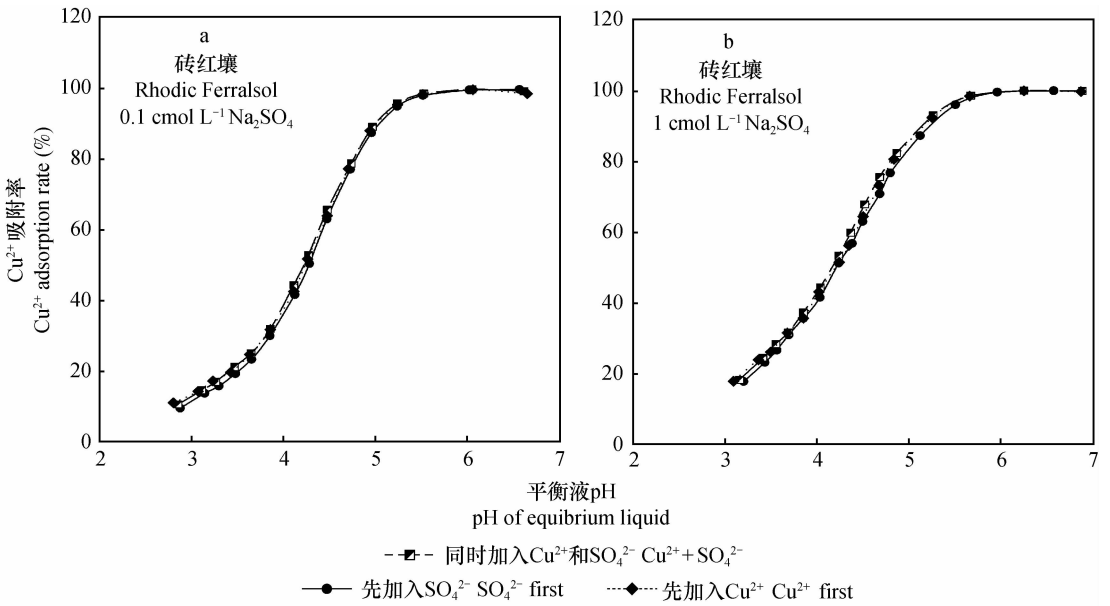


图 3 SO₄²⁻ 离子添加顺序对砖红壤吸附 Cu²⁺ 离子的影响

Fig. 3 Effect of sequences of sulfate addition on adsorption of Cu²⁺ by Rhodic Ferralsol

2.3 对高岭石、针铁矿吸附 Cu²⁺ 的影响

为了进一步研究可变电荷土壤中 SO₄²⁻ 添加顺序导致 Cu²⁺ 吸附率差异的原因,本研究以高岭石和针铁矿为吸附质,研究了其在与上述可变电荷土壤同等条件下的表现,实验结果如图 5 所示。结果表明,高岭石和针铁矿表现基本与砖红壤和铁质砖红壤相同,其中针铁矿在 pH 4.3 以上时,

同等 pH 条件下,同时加入 Cu²⁺ 和 SO₄²⁻ 者的 Cu²⁺ 吸附率最大,先添加者 Cu²⁺ 者最低。在高岭石和针铁矿中,后加入 SO₄²⁻ 者表现与铁质砖红壤相似,均在某一 pH 前与先加入 Cu²⁺ 者 pH - Cu²⁺ 吸附曲线基本重合,而在此 pH 之后与同时加入 Cu²⁺ 和 SO₄²⁻ 者曲线重合。

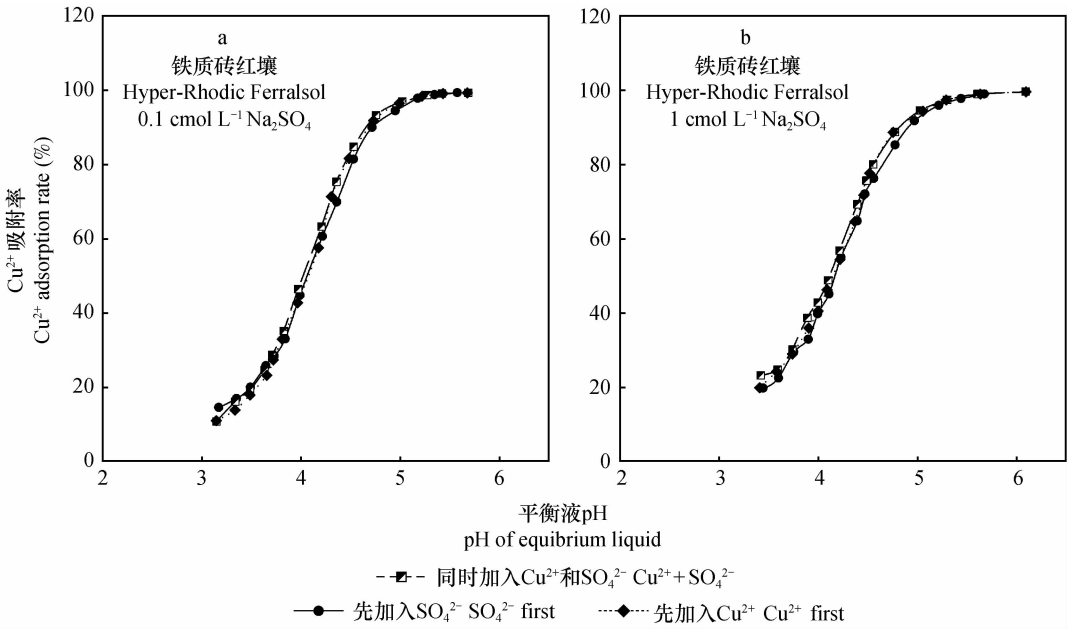


图 4 SO₄²⁻ 离子添加顺序对铁质砖红壤吸附 Cu²⁺ 离子的影响

Fig. 4 Effect of sequences of sulfate addition on adsorption of Cu²⁺ by Hyper-Rhodic Ferralsol

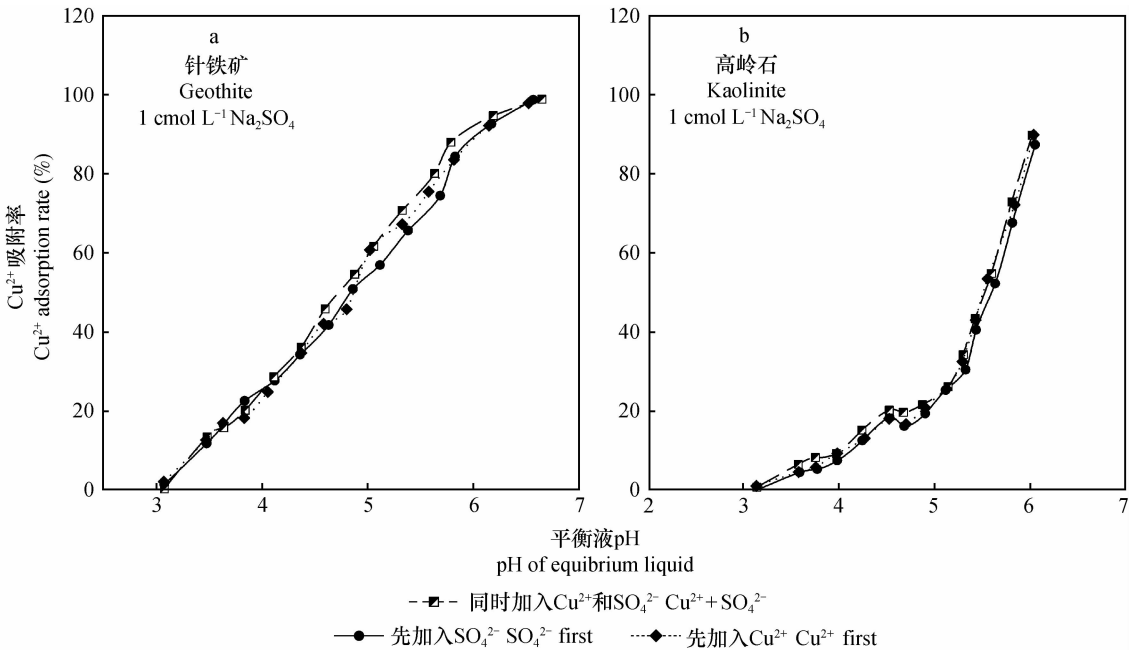


图 5 SO₄²⁻ 离子添加顺序对高岭石和针铁矿吸附 Cu²⁺ 离子的影响

Fig. 5 Effect of sequences of sulfate addition on adsorption of Cu²⁺ by Gibbsite and Goethite

2.4 去除有机质条件下对吸附 Cu²⁺ 的影响

铁质砖红壤去除部分有机质后 SO₄²⁻ 添加顺序对其 Cu²⁺ 吸附率影响的实验结果如图 6 所示。图中结果表明,大部分有机质的去除后,后加入 SO₄²⁻

者与同时加入 Cu²⁺ 和 SO₄²⁻ 者 pH - Cu²⁺ 吸附率曲线基本重合,但均大于先加入 SO₄²⁻ 者,总体而言,有机质去除并未对 Cu²⁺ 吸附率大小的排序产生颠倒性影响。

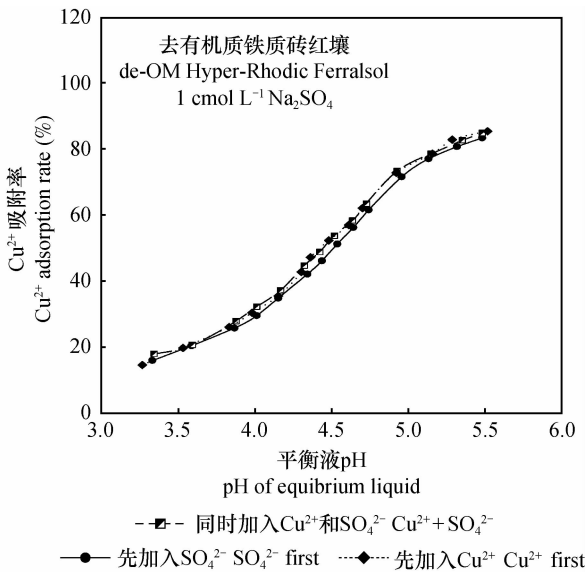


图 6 SO_4^{2-} 离子添加顺序对去有机质铁质砖红壤吸附 Cu^{2+} 离子的影响

Fig. 6 Effect of sequences of sulfate addition on adsorption of Cu^{2+} by de-OM Hyper-Rhodic Ferralsol

3 讨 论

通常认为,阴离子可能通过 3 条途径影响共存阳离子的吸附^[9]。(1)离子强度。由于阴离子的组成、结构和化学性质不同,即使他们的摩尔浓度相同,不同阴离子对溶液的离子强度也不相同,不同阴离子对溶液的离子强度的影响也不相同,因此使得共存阳离子的活度系数也不一样,从而可以影响阳离子的吸附;(2)专性吸附。如果阴离子在土壤胶体表面发生专性吸附,则可以与土壤胶体表面羟基发生配位交换反应,并释放羟基,因此改变土壤胶体表面和土壤悬液的化学性质,从而影响阳离子的吸附能力。(3)形成离子对。根据离子对理论,某些阴离子可以与阳离子形成离子对。离子对化学性质不同于其组成离子,其吸附能力也将明显不同于其组成离子。

从实验结果可见, SO_4^{2-} 添加顺序对表面性质不同的两种土壤吸附 Cu^{2+} 的影响存在比较明显的差异性,对于可变电荷土壤, SO_4^{2-} 添加顺序在一定的 pH 范围内存在较为明显的影响,而对于恒电荷土壤,则基本不存在影响。产生这种现象应该是由于可变电荷土壤与恒电荷土壤表面性质的差异。

在本研究工作中,由于三个处理的土壤溶液中各阴阳离子 (Cu^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-) 最终浓度一

致。恒电荷土壤对 Cu^{2+} 的吸附主要是电性吸附为主,无论是 Cu^{2+} 或 SO_4^{2-} ,土壤胶体对其表面专性吸附能力很弱,因此当离子强度一致时, Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 添加顺序对其吸附 Cu^{2+} 基本无影响。已有的研究结果表明,离子强度对可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的影响基本可以忽略不计^[10],所以在本研究工作中,离子强度对可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的影响可以忽略不计。

虽然由于 SO_4^{2-} 的专性吸附可以释放羟基,改变土壤悬液的化学性质^[11],但在本研究中,由于各离子浓度一致,且对铜离子吸附率的比较均在同等 pH 条件下,所以专性吸附更可能的是通过与土壤胶体表面发生配位交换反应,改变土壤胶体表面的化学性质,而非改变土壤悬液的化学性质来影响对 Cu^{2+} 的吸附能力。

在研究可变电荷土壤对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附时,Zhang 等^[5] 发现当 SO_4^{2-} 先于重金属离子添加到土壤溶液时,可变电荷土壤对两种重金属离子的吸附较重金属离子先于 SO_4^{2-} 添加到土壤溶液中者,其吸附率更大,推测其原因包括由于 SO_4^{2-} 的专性吸附导致土壤表面负电荷密度和负电位增加以及形成 $-\text{S}-\text{SO}_4-\text{M}$ 型络合体所至。在邹献中等^[4] 对有关 SO_4^{2-} 对可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的研究中,发现相对无支持电解质情况下,低浓度 SO_4^{2-} (1 cmol L^{-1}) 可以增加可变电荷土壤对 Cu^{2+} 的吸附,而高浓度 SO_4^{2-} (1 mol L^{-1}) 则降低了其对 Cu^{2+} 的吸附。对于恒电荷土壤,无论其浓度高低,都将导致土壤对 Cu^{2+} 吸附率的降低,且 SO_4^{2-} 浓度越高,土壤对 Cu^{2+} 吸附的负影响越强,从而推断出在低浓度 SO_4^{2-} 存在条件下,由于可变电荷土壤对 SO_4^{2-} 的专性吸附作用以及 SO_4^{2-} 与 Cu^{2+} 间较强的络合势,使得土壤对 Cu^{2+} 的吸附位较无 SO_4^{2-} 存在时有所增加。

从本研究的实验结果可以看出,在同等 pH 条件下,铁质砖红壤、砖红壤、针铁矿,乃至高岭石,均为先加入 Cu^{2+} 者吸附率要高于或等于先加入 SO_4^{2-} 者,说明这一现象的普遍性,其原因可能与 Cu^{2+} 跟 SO_4^{2-} 竞争土壤表面专性吸附位有关。如果 SO_4^{2-} 与 Cu^{2+} 存在专性吸附位重叠的现象,对于重叠部分的专性吸附位而言, SO_4^{2-} 如果优先占据吸附位,虽然上述研究结果表明存在形成 $-\text{S}-\text{SO}_4-\text{M}$ 型络合体的可能性,但 Cu^{2+} 通过这种方式被吸附的比例应该低于 Cu^{2+} 优先占据吸附位者,所以相比先加入 Cu^{2+} 者,先加入 SO_4^{2-} 者的 Cu^{2+} 吸附率稍低。

江西红壤的表现刚好与上述其他吸附质相反, 由于其主要组成成分高岭石和氧化铁也遵循先加 Cu^{2+} 者吸附率要高于先加硫酸根离子者这一规律, 所以这一现象的出现应该并非其组分的原因。如果假定江西红壤因为某种原因, 导致其表面性质在 SO_4^{2-} 与 Cu^{2+} 专性吸附与铁质砖红壤等有一定差异, 以至于其 SO_4^{2-} 与 Cu^{2+} 的专性吸附位不存在重叠的现象, 那么上述这种异常就可以通过 Zhang 等^[5] 等的络合理论进行合理解释。由于红壤中这一现象的存在已被重复实验结果所证实, 所以不太可能是实验误差的结果, 而是一种确定存在的实验现象。无论如何, 铁质砖红壤、砖红壤和针铁矿、高岭石等在 SO_4^{2-} 与 Cu^{2+} 由于添加顺序的原因导致的差异值得进一步研究和探讨, 相关假定和解释也有待进一步研究证实。

对于 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 同时加入时具有最高的 Cu^{2+} 吸附率这一现象也可以通过相关的络合理论来解释。可以认为, 由于 SO_4^{2-} 与 Cu^{2+} 生成离子对 CuSO_4^0 的能力很强, 相比先加入或后加入 SO_4^{2-} 者, 同时加入 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 者结合生成离子对 CuSO_4^0 的比例要高于前两者。单独的 Cu^{2+} 与 SO_4^{2-} 均为专性吸附离子, 无论两者的吸附位是否有重叠, 由于离子对 CuSO_4^0 表观电荷为零, 所以相比在带相反电荷的吸附位所专性吸附的 Cu^{2+} 或 SO_4^{2-} , 更容易克服能障而被土壤表面胶体专性吸附。因此, 同时加入 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 者, 相比先加入 Cu^{2+} 或先加入 SO_4^{2-} 者, 此体系中可变电荷表面对 Cu^{2+} 的吸附率要稍微高点。

4 结 论

有关 SO_4^{2-} 离子添加顺序对三种可变电荷土壤铁质砖红壤、砖红壤和红壤以及两种恒电荷土壤黄棕壤和棕壤中铜离子吸附影响的研究结果表明, SO_4^{2-} 的添加顺序影响了可变电荷表面对 Cu^{2+} 的吸附, 且 SO_4^{2-} 浓度变化和土壤有机质的去除并不导致同等 pH 条件下 Cu^{2+} 吸附量大小顺序的改变, 而在恒电荷土壤中, 则无此影响。导致这种现象的主要原因应该是由 Cu^{2+} 与 SO_4^{2-} 之间的络合作用和恒电荷土壤与可变电荷土壤表面性质的差异所致。

参 考 文 献

- [1] Ji G L. Electrostatic adsorption of anions//Yu T R. Chemistry of variable charge soils. New York, Oxford: Oxford University Press, 1997:112—139
- [2] Chaignon V, Sanchez-Neira I, Herrmann P, et al. Copper bio-availability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. Environmental Pollution, 2003, 123(2):229—238
- [3] Ponizovsky A A, Studenikina T A, Mironenko E V, et al. Copper(II) retention by Chernozem, Gray Forest, and Dermopodzolic soils: pH effect and cation balance. Soil Science, 2001, 166(3):239—248
- [4] 邹献中, 姜军, 赵安珍, 等. 阴离子对可变电荷土壤吸附铜离子的影响机理. 土壤学报, 2012, 49(2):311—318. Zou X Z, Jiang J, Zhao A Z, et al. Mechanism of anion effect on Cu^{2+} by variable charge soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2012, 49(2):311—318
- [5] Zhang G Y, Brummer G W, Zhang X N. Effect of sulfate on adsorption of zinc and cadmium by variable charge soils. Pedosphere, 1998, 8(3):245—250
- [6] 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, 1996:3—7. Yu T R, Ji G L, Ding C P, et al. Electrochemistry of variable charge soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996:3—7
- [7] Atkinson R J, Posner A M, Quir J P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte. Journal of Physical Chemistry, 1967, 71(3):550—558
- [8] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 等. 可变电荷土壤中铜离子的解吸. 土壤学报, 2004, 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, 2004, 41(1):68—73
- [9] Yu T R, Beyme B, Richater J. Direct determination of potassium-calcium activity ration in soils with two ion-selective electrodes. II. Interactions of potassium and calcium ions with soils. Z Pflanzenemahr Bodenk, 1989, 152(4):359—365
- [10] 邹献中, 徐建民, 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
- [11] Zhang G Y, Zhang X. N, Yu T R. Adsorption of sulfate and fluoride by variable charge soils. Journal of Soil Science, 1987, 38(1):29—38

EFFECT OF SEQUENCES OF SULFATE ADDITION ON ADSORPTION OF COPPER IONS BY VARIABLE CHARGE SOILS

Zou Xianzhong Chen Yong Liu Hui Xu Guizhi Ou Jun Yang Shaohai[†]

(*Institute of Agricultural Resources and Environment, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer in South Region, Ministry of Agriculture, Guangdong Key Laboratory of Nutrient Cycling and Farmland Conservation, Guangzhou, 510640, China*)

Abstract To investigate effect of sequence of sulfate addition on adsorption of Cu^{2+} by soils, samples of variable charge soils (Ali-Haplic Acrisol from Jinxian, Rhodic from Xuwen and Hyper-Rhodic from Kunming), constant charge soils (Haplic Luvisol from Nanjing and Brown soil from Weihai), goethite and kaolinite were used in the experiment. All the samples, except kaolinite, were treated with electro dialysis. Copper ion was spiked at a rate of 1 cmol L^{-1} , and sulfate at a rate of 0.1 cmol L^{-1} and 1 cmol L^{-1} , separately. The experiment was designed to have three treatments in sequence, that is, Treatment 1: addition of copper nitrate, stand, vibration and addition of sulfate; Treatment 2: addition of copper sulfate and nitrate the same time, stand and vibration; and Treatment 3: addition of sulfate, stand, vibration and addition of copper nitration. All the samples were treated to keep copper ions and sulfate the same in concentration in the suspensions before vibration in the end. Soil pH of the samples was measured with glass electrodes, and copper ions measured with Atomic Adsorption Spectrometry. Results show that the effect of sequence of sulfate addition on Cu^{2+} adsorption by soils varied from soil to soil different in surface charge properties. For constant charge soils, the sequence of sulfate addition did not have much effect on Cu^{2+} adsorption. On the other hand, among the three treatments, when pH was kept the same, variable charge soils, kaolinite and goethite in Treatment 2 were the highest in Cu^{2+} adsorption rate. For Ali-Haplic Acrisol, the samples in Treatment 3 were higher than those in Treatment 1 in Cu^{2+} adsorption rate. For Hyper-Rhodic Ferrasol, Rhodic Ferrasol, kaolinite and goethite, the effect was just the opposite to that on Ali-Haplic Acrisol when they were under the same condition. No matter on what samples, application rate of sulfate did not have any effect on the order of the treatments in Cu^{2+} adsorption rate, and a similar phenomenon was observed when Hyper-Rhodic Ferrasol was deprived some of its organic matter. It is generally accepted that anions may affect soil adsorption of coexisting cations in three ways: (1) ion strength; (2) specific adsorption; (3) ion pairing. As in the end, the anions and cations in the suspension are the same in type and concentration, the effect of ion strength on Cu^{2+} adsorption should not have any difference. Although specific adsorption of sulfate will lead to release of hydroxyl, thus altering Cu^{2+} adsorption electrochemical properties of the suspension, the comparison of the treatments in was done under the condition that the suspensions were the same in pH. In this experiment, the only factor causing differences between the soils in Cu^{2+} adsorption might be the complexing reaction of sulfate and copper ions with soil surface. After careful consideration of the findings in the experiment and the differences in surface electrochemical properties between the soils used in the experiment, it can be concluded that the causes of the differences between the soils in Cu^{2+} adsorption should be the complexing reaction of copper ions and sulfate with soil sulfate, and the difference between variable charge soils and constant charge soils in surface charge properties.

Key words Variable charge soil; Sulfate; Addition sequence; Copper ion

(责任编辑:汪叔生)