

离子强度对铁质砖红壤铜离子连续解吸的影响^{*}

杨少海 陈勇 刘辉 魏岚 国彬 邹献中[†]

(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 研究了昆明铁质砖红壤中水吸附性铜离子依次在包括去离子水在内的浓度从低到高的 NaNO_3 溶液中连续解吸时, 电解质浓度和有机质去除对不同 pH 段铜离子解吸率的影响。结果表明, 当铁质砖红壤中水吸附性铜离子依次在去离子水、 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 、 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 及 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 中连续解吸时, 去离子水和 NaNO_3 溶液对铁质砖红壤 pH-铜离子解吸率曲线形状影响截然不同。在去离子水中解吸时, 解吸率曲线表现为单调下降, 当解吸平衡液 pH 达到 5.3 左右时, 铜离子解吸率降至基本为零, 且解吸次数不影响这一规律; 在 NaNO_3 溶液中解吸时, 除 1 mol L^{-1} 者外, 对于 0.01 mol L^{-1} 和 0.1 mol L^{-1} 者, 铜离子解吸率曲线均在 pH 4.4 ~ 4.6 之间出现解吸峰。部分去除有机质对解吸率的整体变化趋势并无根本影响。研究表明, 土壤中吸附性铜离子可在去离子水中解吸的原因与双电层重叠以及离子强度降低导致土壤表面对铜离子解吸势增加有关, 而解吸峰产生的可能原因与在不同 pH 段, 体系 pH 对铁质砖红壤中吸持铜离子的羟基化比例和表面电荷性质的综合影响有关。

关键词 可变电荷土壤; 铜离子; 离子强度; 连续性解吸; 有机质去除

中图分类号 S153.3 **文献标识码** A

土壤中金属离子的化学性质和移动性, 主要决定于土壤与离子之间的相互作用。这种相互作用通常表现为土壤对金属离子的吸附和解吸反应。因此, 土壤对金属离子的吸附和解吸成为土壤化学中重要的研究内容之一^[1]。土壤中重金属离子的解吸是其被土壤吸附的逆过程, 直接影响重金属在土壤及生态环境中的形态转化, 制约这些元素在环境中的迁移和归趋、对植物的有效性及对环境的生物毒性, 最终影响农产品的质量和人类生存环境^[2]。重金属在土壤中的吸附-解吸行为受诸多因素影响, 十分复杂^[3-5]。虽然温带土壤中重金属离子的吸附已经研究得很透彻, 但有关亚热带、热带土壤的吸附和解吸反应要少得多^[6]。

目前关于土壤中吸持性重金属离子的解吸研究主要分为两种类型, 一种是当土壤或矿物吸附重金属离子在短期内达到平衡后再用解吸剂进行解吸, 另一种则是对已存在于土壤中的重金属离子进行解吸^[7]。在前者的研究过程中, 又以研究重金属离子

不同浓度条件下, 土壤的吸附-解吸行为居多^[8-10], 或者是同一浓度解吸剂的连续性解吸^[11-12]。从吸附机理而言, 同一浓度重金属离子条件下, 不同浓度的同一解吸剂的连续性解吸可更真实、准确地反映该浓度条件下的重金属离子与土壤表面结合能的大小, 但尚未有文献报道过利用不同浓度 NaNO_3 溶液连续解吸可变电荷土壤中吸附性铜离子的研究结果。

本工作使用包括去离子水在内的浓度从低到高的 NaNO_3 溶液对铁质砖红壤中水吸附性铜离子进行连续解吸, 研究该过程对铜离子不同 pH 段解吸的影响, 并对比了有机质部分去除对铜离子解吸的可能影响, 以更好了解可变电荷土壤对铜离子的吸附-解吸机理及影响因素。

1 材料与方法

1.1 供试样品

供试土壤为我国南方的昆明铁质砖红壤, 采自

* 广东省科技厅科技攻关项目(2012B03080007, 2010B030900010)资助

[†] 通讯作者, E-mail: patroonkiller@sina.com

作者简介: 杨少海(1965—), 男, 广东揭阳人, 硕士, 研究员, 主要从事植物营养方面研究。E-mail: yshaoh@21.cn.com

收稿日期: 2014-04-10; 收到修改稿日期: 2014-07-21

云南昆明黑龙潭公园,为地表以下 30 ~ 50 cm 之间的亚表层土壤。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^[13]。

有机质去除采用双氧水法^[14]。原土与去有机质处理样品均已用电渗析法制成氢、铝质样品^[15]。供试土壤样品的基本性质见表 1。

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

土壤 Soil	地点 Location	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 composition
铁质砖红壤 Hyper-Rhodic Ferralsol	云南昆明 Kunming	36.21	16.51	44.90	148.3	3.78	高岭石、三水铝石和赤铁矿 K, G, H(Go) ²⁾
去除有机质铁质砖红壤 OM-depleted Hyper-Rhodic Ferralsol	云南昆明 Kunming	11.14	17.53	47.45	151.8	3.69	高岭石、三水铝石和赤铁矿 K, G, H(Go) ²⁾

1) KCl; 1 mol L⁻¹; 2) K, kaolinite; G, gibbsite; H, hematite; Go, goethite

1.2 研究方法

称土样 1.000 g 于已知重量的酸洗过的 100 ml 离心管中,加入已用不同体积 0.01 mol L⁻¹ NaOH 或 0.01 mol L⁻¹ HNO₃ 溶液调节过 pH 的去离子水 18 ml,所加入酸碱量已经过预实验,以保证最终吸附实验完成时,平衡液 pH 范围在 3.0 ~ 6.5 之间,且样点分布间隔合适。使用小型漩涡仪充分混合土壤悬液,10 s 次⁻¹,共 3 次。放置平衡 12 h 后用微量加液器加入 2 ml 0.01 mol L⁻¹ Cu(NO₃)₂ 标准溶液,恒温振荡箱振荡 4 h(25℃,220 r min⁻¹)。吸附平衡后,以 3 200 g 左右离心力离心 4 min,倾出上清液,一部分用玻璃电极法测定 pH,一部分用原子光谱吸收法(AAS)测定铜离子浓度。从吸附前后溶液中铜离子的浓度差计算吸附量和吸附率。样品 2 次重复,吸附率较低部分 3 次重复。

将上述含土壤残渣的离心管称重,计算土样中残留液的体积,由残留液体积和铜离子浓度,计算残留量。加入已用适量 0.01 mol L⁻¹ NaOH 或 0.01 mol L⁻¹ HNO₃ 溶液调节过 pH 的解吸液,使最终溶液体积为 20 ml,且所加入解吸液的初始 pH 与将被解吸的土样上次吸附或解吸完成时的平衡液 pH 基本一致。其后试验过程同吸附试验,根据平衡液体积和铜离子浓度计算出平衡液铜离子总量,减去解吸开始前的铜离子残留量,除以该样点的吸附量而得到该样次的铜离子解吸率。待该次解吸完成后,重复上述过程,直至该浓度解吸液条件下,铜离子最高解吸率低于 10% 为止,然后换用浓度高一级 NaNO₃ 溶液继续解吸,直至所用解吸液为 1 mol L⁻¹

NaNO₃ 为止。解吸液浓度和解吸次数依次分别为去离子水(3 次)、0.01 mol L⁻¹ NaNO₃(3 次)、0.1 mol L⁻¹ NaNO₃(3 次)和 1 mol L⁻¹ NaNO₃(2 次)。

1.3 数据处理

数据处理采用 Excel 2010,作图软件为 Sigma-Plot 12.5,用平均值绘图。

2 结果

2.1 pH-铜离子吸附率曲线

图 1 是铁质砖红壤和去除有机质铁质砖红壤在支持电解质浓度基本为零时的 pH-铜离子吸附率曲线。在本文所研究的 pH 范围(pH3.0 ~ 6.3 左右)内,土壤对铜离子的吸附率由 5% 左右迅速增至近

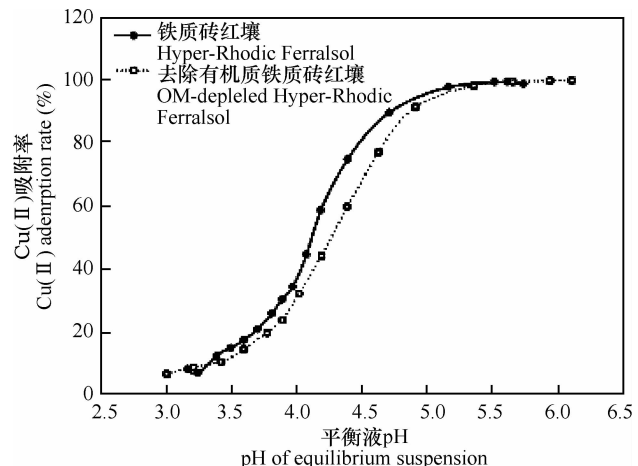


图 1 铁质砖红壤 pH-Cu(II) 吸附率曲线

Fig. 1 Curve of pH-Cu(II) adsorption rate in Hyper-Rhodic Ferralsol

100%, 整个 pH-吸附率曲线呈明显的 S 型, 结果与以前的研究相似^[15], 值得一提的是, 铁质砖红壤 pH-铜离子吸附率曲线斜率开始急剧增大的拐点(G 点)所对应的平衡液 pH 大致为 3.6 左右, 而去除有机质者则为 3.9 左右。铁质砖红壤部分去除有机质后, 在相同 pH 条件下, 土壤表面对铜离子的吸附率降低, 最大差值可达 13% 左右, 这是因为有机质对铜离子有较强吸附作用的缘故^[16]。

2.2 铜离子的连续解吸

图 2 为在去离子水中进行连续解吸时, 铁质砖红壤的 pH-铜离子解吸率曲线。由图可见, 在去离子水中解吸时, 解吸率曲线均表现为单调下降, 即随着解吸平衡液 pH 的升高, 铜离子解吸率迅速下降至接近 0%, 且被解吸次数不影响解吸曲线的单调性。每次解吸的最高解吸率随着解吸次数的增加而降低, 解吸率基本为零时所对应的平衡液 pH 均在 5.3 左右。

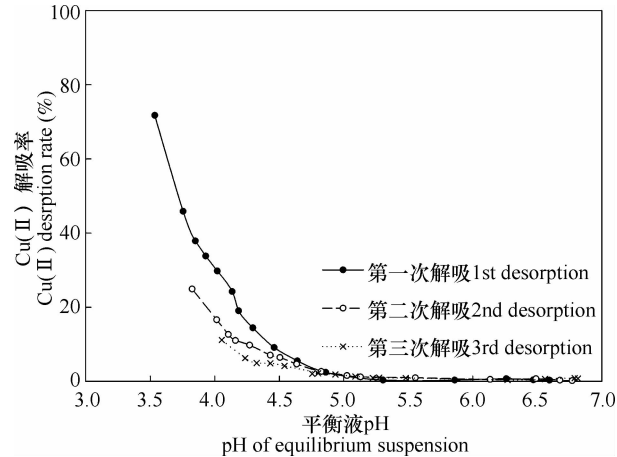


图 2 去离子水对铁质砖红壤中吸持铜离子连续解吸的影响

Fig. 2 Effect of de-ionized water on successive desorption of Cu(II)

from Hyper-Rhodic Ferralsol

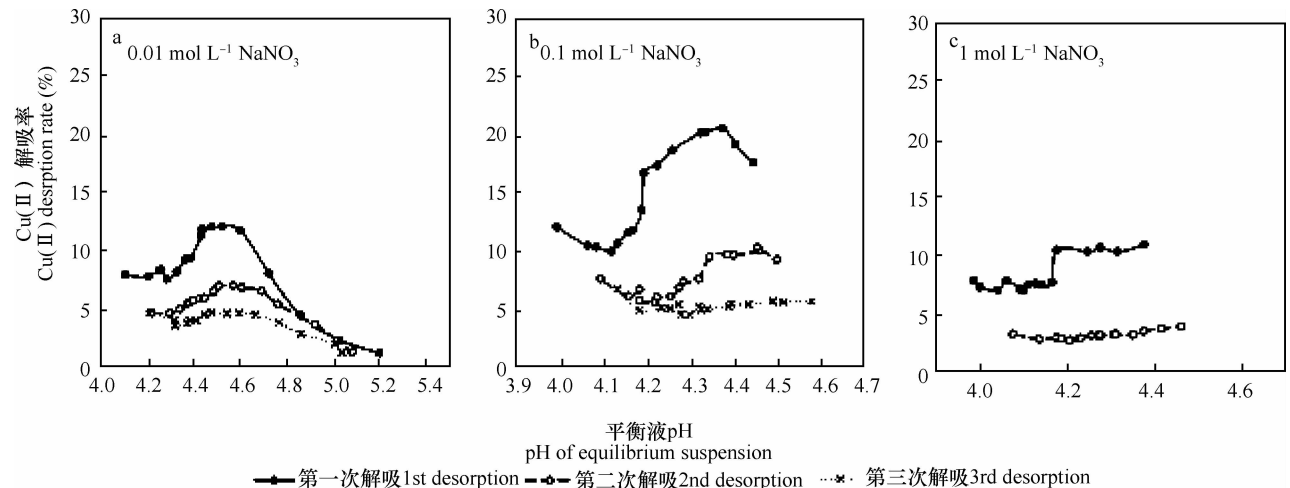


图 3 电解质浓度对铁质砖红壤吸持铜离子连续解吸的影响

Fig. 3 Effect of electrolyte concentration on successive desorption of Cu(II) from Hyper-Rhodic Ferralsol

<http://pedologica.issas.ac.cn>

图 3 是铁质砖红壤中水吸附性铜离子基本去除能在去离子水中解吸部分之后, 再依次被浓度从低到高的 NaNO_3 溶液解吸的结果。结果表明, 铁质砖红壤水吸附性铜离子中基本不能在去离子水中解吸的部分, 可部分被浓度从低到高的 NaNO_3 溶液依次解吸, 且随着解吸平衡液 pH 的升高, 不同浓度 NaNO_3 条件下的解吸率曲线大部分均出现了解吸峰现象。仔细观察图 3 还可以发现, 图中解吸峰左右两边非对称。解吸率随体系平衡液 pH 升高而产生的变化, 在所研究 pH 范围内, 大致可分为三段: 低 pH 段, 解吸率随 pH 升高而基本不变或轻微下降; 中 pH 段, 解吸率随体系 pH 的升高而急剧上升, 直至峰值, 不同解吸液浓度和解吸次数将导致峰值所对应的 pH 不一致, 但均基本在 pH 4.4 ~ 4.6 之间。 NaNO_3 浓度和解吸次数的差异也会引起峰值的不同, 如同为第一次解吸, $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 解吸时为 13%, $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 者为 20%, $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 者则为 11%。当解吸液为 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 时, 峰值已不明显; 高 pH 段, 该段解吸率随 pH 的升高而单调下降, 曲线相对比较光滑, 无明显转折点。但 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 的第三次和 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 的第二次解吸时, 解吸峰现象消失, 整个解吸率曲线变得略显 U 型。

鉴于有机质在土壤重金属吸附方面的重要性, 我们也选用了经过有机质部分去除处理的铁质砖红壤进行同样的解吸实验, 以研究有机质去除对这一过程的影响。结果如图 4 所示。与未去除有机质的铁质砖红壤在 pH 较低时, 不同浓度 NaNO_3 导致的解吸率更大, 且峰值所对应的 pH 值更低。如同

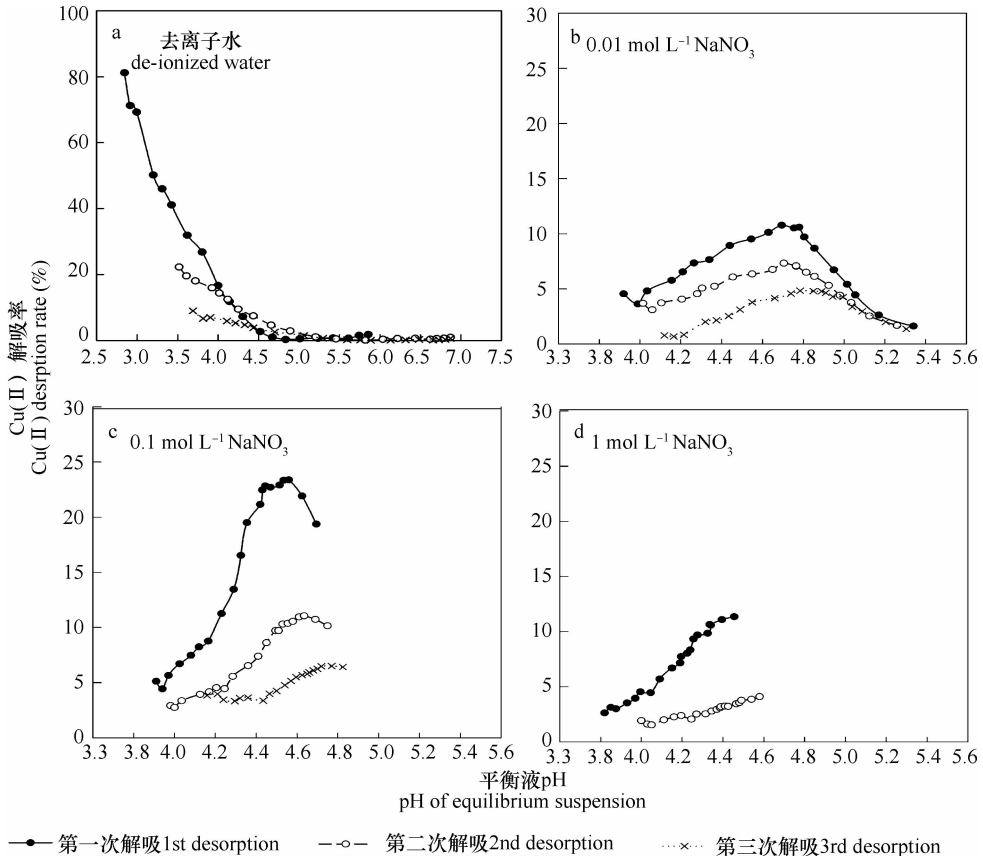


图 4 去离子水和不同浓度电解质对去除有机质铁质砖红壤吸持铜离子连续解吸的影响
 Fig. 4 Effect of deionized water and different concentration electrolytes on successive desorption of Cu(II) from OM-depleted Hyper-Rhodic Ferralsol

是在 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 中的第一次解吸,未去除有机质者,低段 pH 解吸率在 8% 左右,解吸峰对应的 pH 大致为 4.5 左右,而去除有机质者,低段 pH 解吸率降至 5% 左右,解吸峰对应 pH 则升至 4.7 左右,这种现象在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 解吸时同样存在。 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 解吸时,由于解吸峰现象不明显,所以无法判别。第二,未去除有机质者,在出现峰值现象之前,无论 NaNO_3 浓度或解吸次数,均不能改变解吸率随 pH 的升高而基本不变甚至还有轻微下降的趋势。去除有机质后,这一变化趋势则变成随 pH 升高而平缓上升。

一个有趣的现象是,无论是否去除有机质,当解吸液为 NaNO_3 溶液时,在大部分铁质砖红壤的 pH-解吸率曲线中,解吸率曲线斜率发生突变时所对应的样点刚好是吸附率曲线斜率增大的拐点(G 点)。这一现象在 NaNO_3 浓度为 0.01 mol L^{-1} 时的未去除有机质铁质砖红壤和 NaNO_3 浓度为 0.1 mol L^{-1} 时特别明显。

3 讨论

被铁质砖红壤吸附的铜离子,大致可分为能在去离子水中解吸和不能在去离子水中解吸但能被不同浓度 NaNO_3 解吸两部分。对于可在去离子水中解吸的铜离子,其原因可部分归结于可变电荷土壤中正负电荷点所导致的扩散层叠加中和所致^[1, 17-19]。邹献中等认为,除了上述原因之外,还应该有部分可在去离子水中解吸的铜离子是由于可变电荷胶体表面的表面电位 ψ_0 随着离子强度的降低而使其对铜离子的排斥势增加所致^[17]。应用可变电荷与 pH 的关系式推导也可得到类似的结论^[1]。表面电位除与体系 pH 强烈相关外,还与体系离子强度相关^[20-22]。第一次在去离子水中解吸时,相比第二次和第三次在去离子水中解吸,由于离子强度降低幅度最大,双电层重叠导致的扩散层电荷中和数量也将最多,解吸前扩散层中被吸附铜离子的数量相对而言也处于最高值,同时离子强度降低导致的排斥势增幅也应最大,所以能解吸的铜

离子数量也就最多。但由于第二次乃至第三次在去离子水中解吸仍会引起体系离子强度的降低,这种变化一方面将使排斥势继续增加,同时也导致扩散层的重叠程度继续扩大,所以虽然其后最高解吸率呈下降趋势,但不影响仍有部分吸附性铜离子被解吸的事实。

从图 3 和图 4 的结果可以看出,无论是否有去除有机质,铁质砖红壤在支持电解质浓度基本为零的条件下吸附的铜离子,有相当部分可被不同浓度电解质解吸。依据通常对被吸附离子的分类方法,这部分可被解吸的铜离子,应该属于交换态。按照传统的土壤化学原理,除非有较被交换离子吸附能力更强的离子进行交换吸附,否则惰性电性吸附离子,如 Na^+ 离子,所置换阳离子的被吸附原因通常是由电性吸附作用引起^[23]。但根据已有的资料显示,昆明铁质砖红壤 pH_0 大致在 6.2 左右^[15],根据离子吸附法和电位滴定法测定的铁质砖红壤电荷零点 (ZPC) 的结果虽然并非完全一致,但基本在 5.0~6.2 左右^[24],这说明在本研究所涉及 pH 范围内,大部分 pH 段铁质砖红壤表面净电荷应为正电荷,虽然不排除永久负电荷的存在,但由于永久负电荷不受体系 pH 的影响,因此如果这部分被吸附铜离子的解吸仅仅由于永久负电荷所引起,则其解吸量将不应该随 pH 的上升而增大。鉴于铁质砖红壤的黏土矿物主要是高岭石,而高岭石的 pH_0 大概只有 3.6 左右^[25],因此在本研究中的大部分 pH 段,高岭石的可变电荷应该表现为负值,所以导致铜离子解吸率上升的主要原因更有可能是由于高岭石的可变负电荷所引起。

本文的实验结果表明,可变电荷土壤中不能在去离子水中解吸但可被不同浓度 NaNO_3 解吸的铜离子,其解吸率随体系 pH 的升高而产生的变化与恒电荷土壤有所不同。后者吸附的金属离子的解吸率通常随体系 pH 的升高而单调下降^[26-27],而在铁质砖红壤中则出现了解吸峰现象。实验结果同时表明,解吸峰的存在与否,与解吸液电解质浓度大小或土壤中有有机质含量高低无关。对于这一现象,可以试着用水解作用来解释,因为胶体表面可能会诱发水解^[28],而且这一诱导水解还可能有起始点。对于铁质砖红壤,这一起始点可能就是吸附率曲线的拐点,因此在吸附过程中,当体系 pH 超过水解作用的起始点时,一定数量的羟基铜离子开始出现,随着 pH 的升高,被吸附铜离子中羟基铜离子所占比例随之增加。由于羟基铜离子的价态为一价,因

此土壤表面对其的静电引力将较 Cu^{2+} 离子者为弱,这将使之更易被 Na^+ 离子所解吸。但与此同时,体系 pH 的上升也将导致土壤表面可变负电荷密度的增大和数量的增加,这一变化乃有利于吸附而不利解吸。这一过程开始时,水解作用导致的解吸率增大的正效应超过可变负电荷数量和密度增大所起的负效应,所以随着体系 pH 的上升,解吸率持续急剧上升,当体系 pH 到达某一阈值时,两者的影响相互抵消,土壤表面吸持性铜离子的表观解吸率就达到了峰值。随着体系 pH 的继续上升,水解作用导致的正效应开始小于可变负电荷导致的负效应,铜离子的表观解吸率就随之开始下降,当羟基铜离子比例上升至极值时,其对解吸率增量的正效应将变为零,而可变负电荷者的负效应还将随着 pH 的升高而持续增加,直至铜离子解吸率降至基本为零为止。上述整个过程表现在 pH-Cu(II) 解吸率曲线上,就是一条相对平滑的峰型曲线。

如果上述关于铁质砖红壤中可交换态铜离子产生原因的解释正确,则说明至少对于高岭石,其可变电荷表面会诱发铜离子的水解作用。由于水解作用基本用来解释专性吸附作用,因此高岭石可变电荷表面是否会诱导电性吸附铜离子的水解作用还有待进一步研究和证实。

此外,铁质砖红壤去除大部分有机质后的 NaNO_3 对吸附性铜离子影响,也是一个值得深入研究的问题,从本文研究结果可以看出,铁质砖红壤被 NaNO_3 溶液解吸时,峰值现象出现之前,铜离子解吸率随 pH 的升高甚至轻微下降,当大部分有机质被去除后,这种解吸率突升的现象基本消失,解吸率曲线变得平缓上升,说明解吸率突升的现象与有机质含量密切相关,其中的有关机理值得进一步研究和探讨。

4 结 论

铁质砖红壤水吸附性铜离子的连续解吸实验结果表明,铁质砖红壤中水吸附性铜离子可依次在包括去离子水在内的不同浓度的 NaNO_3 溶液中解吸,且去离子水解吸和 NaNO_3 者解吸所对应的 pH-铜离子解吸率曲线形状完全不同。有机质的变化对铁质砖红壤的 pH-铜离子解吸率曲线没有根本性影响。导致水吸附性铜离子能在去离子水中解吸的原因与双电层重叠和由于离子强度减小导致的土壤胶体表面对铜离子的排斥势增加有关。出现

解吸峰现象的可能原因与不同 pH 段,体系 pH 对吸附铜离子的羟基化比例和表面电荷性质的综合影响有关。

致 谢 本文得到吕金洮、廖舒婷在实验分析方面的大力协助,以及季国亮研究员在论文修改方面给出的宝贵意见,特此表示感谢。

参 考 文 献

[1] 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

[2] 王健林,刘芷宇. 重金属在根际的化学行为 II 土壤中吸附态铜解吸的根际效应. 应用生态学报, 1990, 1(4):338—343. Wang J L, Liu Z Y. Chemical behavior of heavy metals in rhizosphere II. The rhizosphere effect of desorption of adsorbed Cu in soil (In Chinese). *Journal of Applied Ecology*, 1990, 1(4):338—343

[3] Zhou D M, Chen H M, Wang S Q, et al. Effect of organic acids, o-phenylenediamine and pyrocatechol on cadmium adsorption and desorption in soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 145:109—121

[4] Gao YZ, He Z L, Ling W T, et al. Effect of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils. *Environmental International*, 2003, 29:613—618

[5] 孙卫玲,赵蓉,张岚,等. pH 对铜在黄土中吸附及形态的影响. 环境科学, 2001, 22(3):78—83. Sun W L, Zhao R, Zhang L, et al. Effect of pH on the copper sorption by the Loess and its species (In Chinese). *Environmental Science*, 2001, 22(3):78—83

[6] Naidu R, Kookana R S, Sunner M E, et al. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A review. *Journal. Environmental Quality*, 1997, 26:602—617

[7] Paripurnanda L, Aravanamuthu V, Jaya K, et al. Cadmium sorption and desorption in soils: A review. *Environmental Science and Technology*, 2012, 42:489—533

[8] Moreno A M, Quintana J R, Perez L, et al. Factors influence lead sorption-desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxerals. *Chemosphere*, 2006, 64:758—763

[9] Arias M, Perez-Nov C, Lopez E, et al. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. *Geoderma*, 2006, 133:151—159

[10] Ma L, Xu R K, Jiang J. Adsorption and desorption of Cu (II) and Pb (II) in paddy soils cultivated for various years in the sub-tropical China. *Journal of Environmental Science*, 2010, 22(5):689—695

[11] Hogg D S, McLaren R G, Swift R S. Desorption of copper from some New Zealand soils. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57:361—366

[12] Shirvani M, Kalbasi M, Shariatmadari H, et al. Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, spiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis. *Chemosphere*, 2006, 65:2178—2184

[13] 于天仁. 绪论//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,1996:1—8. Yu T R. Introduction//Yu T R, Ji G L, Ding C P, et al. *Electrochemistry of variable charge soils (In Chinese)*. Beijing: Science Press, 1996:1—8

[14] 彭杰,张杨珠,周清. 去除有机质对土壤光谱特性的影响. 土壤, 2006, 38(4):453—458. Peng J, Zhang Y Z, Zhou Q. Spectral characteristics of soils in Hunan Province as affected by removal of soil organic matter (In Chinese). *Soils*, 2006, 38(4):453—458

[15] 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

[16] Besnard E, Chenu C, Robert M. Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils. *Environmental Pollution*, 2001, 112:329—337

[17] 邹献中,张超兰,宁建凤,等. 不同浓度铜离子土壤的吸附-解吸行为. 土壤学报, 2012, 49(5):892—900. Zou X Z, Zhang C L, Ning J F, et al. Behaviors of copper ions different in concentration in sorption-desorption by soils and existence of weak-specific-adsorption state (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(5):892—900

[18] Wang Y P, Xu R K, Li J Y. Effect of Fe/Al oxides on desorption of Cd^{2+} from soils and minerals as related to diffuse layer overlapping. *Soil Research*, 2011, 49(3):231—237

[19] Barber R G, Rowell D L. Charge distribution and the cation exchange capacity of an iron-rich kaolinite soil. *Journal of Soil Science*, 1972, 23:135—146

[20] 李航,陈明树. 关于“恒电位表面”的讨论. 土壤学报, 1999, 36(2):198—202. Li H, Chen M S. Discussion on the conception of “constant potential surface” (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(2):198—202

[21] Barrow N J, Bowden J W, Posner A M, et al. Describing the effects of electrolyte on adsorption of phosphate by a variable charge surface. *Australian Journal of Soil Research*, 1980, 18:395—404

[22] Bowden J W, Nagarajah S, Barrow N J, et al. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charge mineral surface. *Australian Journal of Soil Research*, 1980, 18:49—60

[23] 于天仁. 土壤化学原理. 北京:科学出版社,1987:246—324. Yu T R. *Principle of soil chemistry (In Chinese)*. Beijing: Science Press, 1987:246—324

[24] 张效年,赵安珍. 电荷性质//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,1996:9—38.

- Zhang X N, Zhao A Z. Surface charge//Yu T R, Ji G L, Ding C P, et al. Electrochemistry of variable charge soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996: 9—38
- [25] 袁朝良. 几种土壤胶体电荷零点(ZPC)的初步研究. 土壤学报, 1981, 18(4):345—352. Yuan Z L. A preliminary study of the zero point of charge (ZPC) of some soil colloid (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1981, 18(4):345—352
- [26] 徐明岗, 李菊梅, 张青. pH 对黄棕壤重金属解吸特征的影响. 生态环境, 2004, 13(3): 312—315. Xu M G, Li J M, Zhang Q. Effect of pH on desorption of heavy metals from yellow brown earth (In Chinese). Ecology and Environment, 2004, 13(3): 312—315
- [27] 宗良纲, 徐晓炎. 土壤中镉的吸附解吸研究进展. 生态环境, 2003, 12(3): 331—335. Zong L G, Xu X Y. Advance in studies of cadmium sorption and desorption in soils (In Chinese). Ecology and Environment, 2003, 12(3): 331—335
- [28] Stahl R S, James B R. Zinc Sorption by iron-oxide-coated sand as a function of pH. Soil Science Society of America Journal, 1991, 55:1287—1290

EFFECT OF ION-STRENGTH ON SUCCESSIVE DESORPTION OF COPPER IONS IN HYPER-RHODIC FERRALSOL

Yang Shaohai Chen Yong Liu Hui Wei Lan Guo Bin Zou Xianzhong[†]

(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 effects of change in ion-strength and depletion of organic matter on desorption of copper ions, a test was conducted on using electrolyte solutions, including de-ionized water, varied in NaNO_3 concentration from low to high, to desorb successively copper ions adsorbed by Hyper-Rhodic Ferralsol, which is a typical variable charge soil collected from Kunming, China. Results show that de-ionized water and NaNO_3 electrolyte solutions (0.01 mol L^{-1} NaNO_3 , 0.1 mol L^{-1} NaNO_3 and 1 mol L^{-1} NaNO_3) differed in effect on Cu(II) desorption with pH of the solutions. In de-ionized water, the pH-dependent Cu(II) desorption rate displayed a linear declining curve, and almost down to zero around pH5.3, on which frequency of the desorption did not have any effect. In NaNO_3 solutions, except for the solution 1 mol L^{-1} in concentration, Cu(II) desorption rate peaked when pH lingered in the range of 4.4 ~ 4.6. Compared with Cu(II) desorption in OM depleted Hyper-Rhodic Ferralsol, that in the original Hyper-Rhodic Ferralsol was much higher in rate during its first time desorption test, and pH-Cu(II) desorption changed in shape of its rate curve and the desorption peak appeared at a lower pH. However, the pH-desorption rate curve as a whole was not much affected in tendency. The effects of overlapping of the electronic double layers and the relationship between ion strength and surface potential on repulsive potential of the surface sorption layer to copper ions could be used to explain how de-ionized water desorbed copper ions from the soil. According to the relationship between the surface potential and ion-strength, the decrease in ion-strength always means increase in absolute value of surface potential of the sorption layer, that is to say, when the surface potential of the soil is positive, the repulsive potential will increase with increasing surface charge and on the same time, the decreasing ion-strength will also lead to expansion of the diffusion layer, which will eventually result in neutralization of more charges through overlapping of electronic double layers. The two above-mentioned causes would both trigger desorption of adsorbed copper ions in de-ionized water. The appearance of peaks of Cu(II) desorption rate could also be explained as effect of hydrolysis. As the ratio of hydroxide copper ions increases with increasing pH and hydroxide copper ion is lower than Cu^{2+} in valence its electrostatic attraction to the surface of the adsorption layer is weaker than that of Cu^{2+} , which makes it easier for adsorbed hydroxide copper ions to be replaced by Na^+ , so the increasing ratio of hydroxide copper ions along with pH increases the desorption rate of copper ions. On the other hand, the density and amount of negative charges on soil surface increase with increasing pH. Such a change favors adsorption of Cu^{2+} , rather than desorption of the ions. When pH of the system reaches a certain threshold value and the positive effect of hydrolysis on desorption is offset by the negative effect of increased amount and density of negative charges, the apparent Cu(II) desorption rate will be at its maximum, and begin to decline. Base on the above-mentioned observation, it is held that there is ample reason to be-

lieve that the induced hydrolysis of copper ions on soil surface is also effective on exchangeable copper ions, in other words, the copper ions that are adsorbed in the diffusion layer are also very likely to be hydrolyzed. Besides, this paper also has some lines devoted to the discussion of the relationship between pH_0 of kaolinite and the threshold pH value, at which the rising slope of the adsorption rate curve with rising pH undergoes a sudden change.

Key words Variable charge soil; Copper ion; Ion-strength; Successive desorption; Depletion of organic matter

(责任编辑:汪叔生)