

土壤中重金属离子竞争吸附的研究进展^①

林 青, 徐绍辉*

(青岛大学环境科学系, 山东青岛 266071)

摘 要: 本文主要对土壤中重金属离子竞争吸附的研究现状进行了综述。讨论了影响重金属离子竞争吸附能力的一些主要因子、吸附平衡模型及吸附反应的动力学过程。重金属离子的一级水解常数、离子半径、电负性等性质及其外界环境条件, 如 pH 值、离子强度、有机质含量等因素影响着离子选择性吸附的强弱。竞争的 Langmuir 方程和扩展的 Freundlich 方程被用来对竞争吸附过程进行描述, 同时指出竞争吸附过程中存在着一个“过饱和点”。最后, 对竞争吸附的发展方向进行了展望, 指出应加强理论模型和多因子综合作用影响的研究。

关键词: 土壤; 重金属离子; 竞争吸附; 过饱和点

中图分类号: S152.7

污水灌溉、污泥的土地利用、农药化肥的施用、冶炼等人类活动使大量的重金属元素进入土壤, 造成土壤重金属元素的复合污染^[1-3]。进入土壤的重金属可以被植物吸收, 进入食物链, 也可在一定的条件下向下迁移污染地下水, 威胁生态环境的平衡和人类健康。吸附是重金属元素在土壤中积累的一个主要过程, 是一个溶质由液相转移到固相的物理化学过程, 其决定着重金属在土壤中的移动性、生物有效性和毒性^[4]。许多国内外学者对重金属在土壤上的吸附行为进行了较为深入的研究, 发现不同金属离子对土壤表面存在竞争吸附, 并分析研究了竞争吸附的作用机理及各种影响因素, 如pH值、离子强度、有机质含量等^[5-7]。本文主要综述了近年来国内外学者对土壤中重金属竞争吸附的各方面的研究成果, 并展望了该方面未来研究的发展方向。

1 竞争吸附

土壤对重金属离子的吸附分为专性吸附和非专性吸附, 专性吸附主要是离子与土壤表面的官能团发生表面络合反应, 形成内圈化合物; 非专性吸附主要是指离子与土壤表面电荷的静电吸附作用, 多形成外圈化合物。电性吸附的离子在环境条件改变时容易解吸, 而专性吸附的离子不易解吸, 其只能被吸附亲和力更强的离子或有机络合剂解吸^[8]。土壤表面含有多种吸附位, 不同种吸附位点对同一金属离子的吸附亲和力的大小可相差一个或几个数量级^[9]; Saha 等^[10]在金属

离子的解吸实验中发现, Na、Cu 对 Cd、Zn 的解吸量不同, 说明土壤表面存在着吸附亲和力强弱不同的阳离子交换吸附位点。重金属复合污染土壤中, 不同重金属离子对土壤表面存在竞争吸附, 即一种离子的存在会对共存的其他离子的吸附产生抑制作用。Flogeac 等^[11]研究发现, Cu、Zn、Cr 共存时, 土壤对各离子的吸附量比单一离子存在的情况下明显下降 (30%~50%); 在竞争条件下, 与非竞争相比 Cu 和 Cd 的吸附量均有明显降低, 这主要是因为土壤的总吸附位量是一定的, 离子间对吸附位的竞争使各离子的吸附量降低^[12]。分配系数 (K_d) 为单位质量土壤颗粒表面吸附的金属离子的量与平衡溶液中金属离子浓度的比值, 可用来描述土壤对金属离子吸附亲和力的大小。在竞争吸附过程中, 由于离子对吸附位的竞争, 以致吸附曲线表现出不规则性, 故可用土壤的吸附分配系数 K_d 来表示土壤中离子的迁移性和吸附亲和力的大小^[13]。竞争吸附降低了土壤的 K_d 值, 说明土壤对离子的吸附量减少, 不同离子 K_d 值的降幅不同。Antoniadis 等^[14]在污水灌溉土壤中重金属竞争吸附的研究中发现, 与单一离子的吸附相比, K_d 值降幅的大小顺序为 $Cd > Ni > Zn$, 说明 3 种金属离子共存时, Zn 优先被吸附。

重金属离子竞争吸附能力的大小与该离子的一级水解常数、离子半径、电负性等因素有关。Saha 等^[15]研究认为离子的一级水解常数可以预测铁氧化物和土壤胶体对重金属离子竞争吸附能力的大小, 金属离子

^①基金项目: 国家自然科学基金项目 (40771095) 资助。

* 通讯作者 (shhxu@qdu.edu.cn)

作者简介: 林青 (1981—), 女, 山东人, 硕士研究生, 主要从事于地下环境中水流和溶质运移的数值模拟方面的学习和研究。E-mail: qdulinqing@163.com

水解后形成的羟基金属离子比金属离子本身更易被土壤吸附, 吸附亲和力的大小随一级水解常数负对数 pK_1 的增大而减小: $Pb(7.8) > Zn(9.0) > Cd(10.1)$; Alloway^[16]研究指出, 专性吸附与离子的水解能力有关, 随着离子水解常数的升高, 土壤对离子的专性吸附降低。McBride^[17]研究发现金属离子选择吸附性的强弱和亲和力的大小与离子的电负性有关, 电负性越大, 金属离子选择吸附性越强, 与 $Zn(1.6)$ 相比, 土壤表现出对 $Cu(2.0)$ 更强的选择吸附性; 对于相同化合价的金属离子, 选择吸附性强弱的顺序并不总是与离子的电负性大小顺序相同^[18]。王玉军等^[19]研究指出水合离子半径越小, 金属离子在土壤表面的吸附能力就越强, 因此 $Pb(0.802\text{ nm})$ 在土壤上的吸附能力比 $Cu(0.838\text{ nm})$ 强。土壤对重金属离子选择吸附性的大小还与离子的软度系数有关, 该系数可用来表述土壤胶体与金属离子形成共价键能力的大小, 其为离子电荷和离子化程度的函数。土壤对 Cu 、 Zn 的竞争吸附与离子的电负性、一级水解系数、电荷与半径之比、Misono 软度系数的大小具有显著的相关性^[11]。

重金属离子竞争吸附能力的大小还与土壤表面的吸附位点是否与离子形成共价键有关, 吸附过程中易于与吸附位点形成共价键的离子较其他离子优先被吸附。 Cd 主要是通过静电作用吸附在土壤颗粒表面, 而 Pb 则大多数是通过共价键作用吸附在土壤颗粒上, 这使土壤对 Pb 的吸附能力较 Cd 强^[18,20]。一些研究还指出, 在低离子浓度的条件下, 不存在离子的竞争吸附。Saha 等^[15]在对 Cd 、 Zn 、 Pb 竞争吸附的研究中指出, 在低浓度的条件下(离子浓度 $< 0.02\text{ mg/kg}$), 吸附主要是专性吸附, 不存在离子对吸附位的竞争; 高浓度时由于竞争吸附位的重叠, 从而使各离子的吸附量降低, 存在着竞争吸附。有的学者对此解释为, 可能是由于低浓度时, 吸附位点较多, 竞争不明显^[21]; Harter^[22]发现溶液中 Ni 的存在并没有抑制 Cu 的吸附, 认为这可能与 Cu 吸附机理的复杂性有关。

2 竞争吸附等温式与吸附动力学

土壤中的吸附过程常用吸附等温方程或吸附动力学方程来定量描述, 两者可用来表述土壤颗粒对金属离子吸附量大小和吸附速率的快慢。Xiao 等^[23]和 Serrano 等^[24]对多组分溶液中离子的平衡竞争吸附模型和动态的竞争吸附性能进行了研究。

2.1 平衡吸附等温方程

吸附等温方程是在一定温度条件下, 描述溶质的吸附量与溶液中该溶质浓度关系的经验方程。对于溶液中重金属离子的吸附, 最常用的吸附等温方程为

Langmuir 方程和 Freundlich 方程:

$$S = \frac{bkC}{1+kC} \quad (1)$$

$$S = kC^n \quad (2)$$

式中: S 为单位质量土壤所吸附的溶质量, C 为平衡溶液中离子浓度, b 为平衡时溶质的最大吸附量, k 和 n 是常数 ($n < 1$)。Langmuir 方程认为, 吸附平衡时单位时间内土壤表面吸附和解吸的离子量相等, 且忽略被吸附离子在土壤表面的反应和水平迁移; Freundlich 方程考虑了不均匀表面的吸附情况。低离子浓度的情况下, Langmuir 方程的拟合效果较好; 而高浓度时, Freundlich 方程拟合效果好; 适中浓度条件下, 两个方程的拟合效果都良好^[25]。吸附等温式在一定程度上反映了吸附剂和吸附质的特性, 是用来定量描述土壤中金属离子吸附的常用方法。对于多组分离子存在的溶液中, 由于存在着离子对土壤吸附位的竞争, 致使一些情况下上述两个吸附等温模型对实验数据的拟合效果较差。因此, 一些学者提出用竞争吸附 Langmuir 方程和扩展的 Freundlich 方程来对离子的竞争吸附进行描述。Mesquita 等^[26]在平衡液中 H^+ 浓度对 Cu 、 Zn 竞争吸附影响的研究中发现, $pH < 4$ 时, Langmuir 方程和竞争吸附 Langmuir 方程对实验数据的拟合效果相差不大, 但 Freundlich 方程的拟合效果与扩展的 Freundlich 方程相差很大, 后者的拟合效果较好。竞争吸附 Langmuir 方程认为^[27], 组分中每一个离子都遵循 Langmuir 等温式, 其方程式为:

$$S_i = \frac{b_i k_i C_i}{1 + \sum_j k_j C_j} \quad (3)$$

式中: S_i 为单位质量土壤所吸附的溶质量, C_i 为平衡溶液中离子的浓度, b_i 为平衡时溶质最大吸附量, k_i 、 k_j 为平衡吸附常数, i, j 为溶质种类。Van der Zee 和 Van Riemsdijk^[28]在 Freundlich 方程中加入了土壤的 pH 值和有机碳含量两个变量:

$$S_i = k C_i^M \quad (4)$$

$$S_i = k^* [H^+]^a oc^b C_i^M$$

(5)

式中: S_i 、 C_i 的意义同 (3) 式, k 、 k^* 、 a 、 b 、 M 为吸附常数, $[H^+]$ 为氢离子浓度, oc 为有机碳含量。Welp 和 Brümmer^[29]在方程中加入了可溶性有机碳、总碳、 pH 值、离子半径及金属离子的浓度等变量, 得到了 Freundlich 方程的扩展式。Langmuir-Freundlich 等温式也可用来对土壤溶液中金属离子的竞争吸附进行描述。

2.2 吸附动力学

吸附动力学的研究有利于了解和预测反应接近平衡或准平衡状态的快慢,得到实验的速率常数,并可揭示反应的机理。常用的吸附动力学方程为:一级反应方程、二级反应方程、抛物线方程、幂函数方程和 Elovich 方程。王玉军等^[19]研究发现幂函数方程能较好地拟合 Pb 和 Cu 在红壤和乌桕土上的吸附过程,吸附初期 Pb 的存在增加了 Cu 在红壤上的吸附,主要是因为 Pb 的存在促进了 Ca、Mg 的解吸,使土壤的吸附位得以释放。竞争过程中伴随着吸附离子间吸附位的交换反应,竞争性强的离子能把已吸附在土壤表面的竞争性弱的离子置换出来。刘继芳等^[12]在研究褐土中 Cu、Cd 竞争吸附规律过程中发现,竞争吸附进行一段时间后,竞争性强的 Cu 能将 Cd 已占据的吸附位交换下来,交换的开始点(也为 Cd 的最大吸附量点)称为“过饱和点”。Covelo 等^[30]在研究 Cr、Cu、Pb、Cd、Ni 和 Zn 离子在 4 种腐殖质土壤中的竞争吸附动力学时发现, Cr、Cu、Pb 3 种离子的吸附速率很快,其与 Cd、Ni、Zn 离子竞争吸附位点。吸附过程可分为快速吸附和缓慢平衡两个反应阶段,快速吸附阶段发生的主要是静电吸附、表面络合、离子交换等化学反应;平衡阶段可能主要是表面吸附离子的进一步深层扩散。朱波等^[31]对 Zn、Cd 竞争吸附的研究中发现, Zn 快速吸附阶段的吸附规律以一级动力学方程的拟合效果最佳,慢速阶段以 Elovich 方程的拟合效果较好。土壤对重金属的吸附是一个动态的平衡过程,其吸附平衡的时间目前没有定论,因为平衡时间受到许多环境条件的影响。研究发现,大部分金属离子在快速反应阶段就可被吸附在土壤表面,土壤对 Cd 的吸附在 10 min 后即可达 95%, 1 h 后吸附达平衡^[32]。

3 竞争吸附的影响因素

目前,各国学者对重金属离子竞争吸附的研究多以黏土矿物、Fe、Mn、Al 氧化物,腐殖质,土壤有机无机胶体等单一土壤组分作为吸附剂,而不是整个原土。研究认为,影响重金属离子竞争吸附的因素包括: pH 值、离子强度、有机质含量、矿物类型等。Spark 等^[33]研究发现影响土壤吸附重金属的主要物理化学因素是 pH 值和有机无机胶体; McBride 等^[34]研究认为,土壤 pH 值和游离含水氧化物对重金属污染土壤中 Cu、Zn、Cd、Pb 等的吸附力和溶解性具有极大的影响。

3.1 pH 值

pH 值是决定土壤吸附重金属能力大小的重要参数,其影响着土壤中金属离子的水解、离子对的形成、有机物的溶解性以及土壤的表面电荷,对于大多数重金属离子来说,土壤对其的吸附量在较窄的范围内即

可完成从 0 到接近 100% 的增加。一些研究指出,在低 pH 条件下,重金属多与土壤表面反应生成外圈化合物,而在高 pH 条件下,则反应生成内圈化合物^[35,36]。Markiewicz-Patkowska 等^[37]对城市污染土壤的重金属吸附行为进行了研究,发现 Cd 的最大吸附量由 pH = 2 时的 0.246 mg/g 增大到 pH = 7 时的 2.294 mg/g,这可能是因为随着 pH 的升高,土壤表面负电荷量增多,因而有利于吸附量的增加。从专性吸附的机理看, pH 值的升高有利于土壤表面质子的释放,从而提供更多的吸附位,所以 pH 值对金属离子在土壤表面吸附的影响可被解释为质子与金属离子间对吸附位的竞争。可变电荷土壤对 Cu、Pb 的专性吸附在低 pH 值时以配位机理为主,在高 pH 值时以水解吸附机理为主^[38]。由于重金属离子本身电子层结构的特点,容易水解,升高 pH 值有利于水解的进行,而土壤和黏土矿物对水解生成的金属羟基离子的吸附亲和力大于自由离子。对于 Cr、As 等离子,其在土壤中主要以含氧阴离子的形态存在,土壤对它们的吸附量随着 pH 值的升高而降低,这主要是因为随着 pH 值的升高,土壤表面负电荷量增加,与带同种电荷的含氧阴离子相互排斥导致吸附量下降^[39-40]。pH 值的变化对离子的竞争吸附能力和吸附亲和力的大小产生了影响。刘继芳等^[12]研究发现, pH 值由 6 提高到 7 时, Cd 的竞争系数由 0.027 提高到 0.095,同时 Cu 的竞争系数则由 0.973 下降到 0.905,说明提高 pH 值,有利于 Cd 的竞争。徐仁扣等^[41]对富铁土壤中 Cu、Pb 竞争吸附的研究发现, pH = 4.3 时 2 种富铁土对 Pb 的吸附量大于对 Cu 的,但 pH 值增至 5.3 时,土壤对 Cu 的吸附量大于对 Pb 的,说明土壤对两种重金属离子的吸附亲和力的大小随 pH 值而变, Cu 的吸附量随 pH 值升高的增幅大于 Pb 的。

土壤 pH 的改变可导致土壤体系中物质组成和物理化学性质的改变,从而间接地影响了土壤对重金属离子的吸附,这种综合作用的结果导致了土壤对重金属离子的吸附随 pH 值的变化趋势不是不变的。

3.2 离子强度

pH 值、离子强度、表面反应基的性质决定了该离子与其他离子竞争吸附位点的强烈程度。金属离子与土壤表面发生吸附的作用方式不同,其受离子强度影响的结果也不相同。McBride^[42]研究发现,随着离子强度的增大而吸附量降低的金属离子,其与土壤表面的作用结果是形成外圈化合物;随离子强度的增大而吸附量也增大或吸附量不随离子强度的变化而变化的离子,其主要与土壤表面官能团反应生成内圈化合物。离子强度的变化可引起土壤悬液 pH 值的改变,使土

壤中金属离子的形态分布发生变化, 从而影响着土壤对重金属离子的吸附。Benjamin 和 Leckie^[9]认为, 重金属离子水解生成的羟基金属离子比自由离子易于被土壤表面吸附, 是土壤表面吸附的主要金属离子形态。离子强度对金属离子吸附的影响同时还受 pH 值的制约, pH<7 时, Ni 的吸附受离子强度的影响, 且随着离子强度的增大, 其吸附量减少; pH>7 时, 离子强度对 Ni 吸附的影响不明显^[43]。背景溶液不同, 离子强度影响的作用结果不同, NaNO₃ 溶液中离子强度对金属离子的吸附没有影响, NaCl 溶液中随着离子强度的增加吸附量降低, NaClO₄ 溶液中吸附量随着离子强度的增大而增大^[44]。Boekhold 等^[45]研究发现, Cl 可以与 Cd 生成络离子, 从而影响着土壤对 Cd 的吸附, 使其吸附量降低。Shuman^[46]指出, 离子强度的增加使土壤对 Zn 的吸附能力降低, 其可能是由于背景溶液中 Na 竞争吸附的结果。邹献中等^[47]在研究离子强度对可变电荷土壤与 Cu 相互作用的影响时发现, 离子强度不是通过影响土壤表面电荷, 而是通过改变土壤吸附平面的静电电位影响土壤对 Cu 的吸附, 表明土壤对 Cu 发生了专性吸附。因此通常认为, 离子强度主要是通过以下 3 条途径影响土壤对重金属离子的吸附: ①生成离子对或影响介质的 pH 值, 使游离金属离子的活度发生变化; ②背景溶液中的阳离子与重金属离子发生竞争吸附; ③改变土壤吸附平面的静电电位。

3.3 有机质

有机质是土壤的重要组成部分, 有机质含有大量的负电荷, 对土壤表面负电荷量有着重要的贡献, 与原土相比, 去除有机质后, 土壤表面的可变电荷量减少^[48]。有机质是吸附重金属离子的最主要土壤组分之一, 土壤去除有机质后, 土壤对 Cd、Pb 的吸附均降低^[49]。Yuan 和 Lvkulich^[50]研究发现, 当土壤有机质的含量从 46.0 g/kg 降低到 40.9 g/kg 时, 土壤吸附 Zn 的量下降了 28%。与其他金属相比, 即使在浓度很低的条件下, Cu 对有机质有很强的吸附亲和力。John 和 Latifatu^[51]研究认为土壤去除有机质后, Cu 的分配系数较原土降低了 40 倍, 这主要是因为有机质含有大量能与 Cu 配位的官能团。土壤有机质主要通过络合作用与金属离子结合, 与矿物质土粒紧密结合的非水溶性有机物质与重金属离子络合会增加重金属离子的吸附, 而水溶性有机物的络合作用则使更多的重金属离子留在土壤溶液中, 从而降低了土壤对重金属离子的吸附。土壤腐殖质属于一类高分子有机物, 含有多种含氧功能团, 如羧基、酚羟基和醇羟基等, 它们容易和重金属元素发生络合或螯合反应。研究表明, 土壤水

溶性有机质 (DOM) 比固相有机质具有更多的活性点位, 是土壤中一种重要的活性组分, 能够充当污染物的“配位体”和“迁移载体”, 使污染离子的水溶性和迁移性提高^[52-53]。DOM 对土壤中 Cd 吸附行为的影响与土壤的类型和 DOM 的种类有关, 其主要的作用机理是 DOM 的酸碱缓冲作用和络合作用^[54]。杨仁斌等^[55]对 Pb、Zn 污染土壤的研究发现, 柠檬酸对土壤中重金属有较强的活化效应, 能增加其生物有效性和移动性, 甚至能将重金属离子从污染土壤中释放出来。

重金属离子的浓度和种类也对金属离子的竞争吸附产生影响。Heidmann 等^[56]研究了 Cu、Pb 在高岭石上的竞争吸附, 发现 Pb 的存在降低了 Cu 的吸附, 且 Pb 的浓度越高, 其降低的程度也就越大。离子种类的影响表现在土壤中迁移性强的离子 (Cd、Zn) 较迁移性弱的离子 (Cu、Pb) 的竞争吸附现象明显^[57-58]。总的来说, 土壤的组成和性质对金属离子吸附和持留能力的影响比金属离子本身性质对其的影响要大。

4 研究展望

综上所述, 目前对土壤吸附重金属离子的研究多用分配系数 K_d 、吸附等温式等经验方法, 这些方法并没有描述金属离子与土壤表面官能团的反应机理, 使各种研究的结果带有猜想性, 总的来说并不统一。大多数研究由于其没有考虑到化学因子 (如 pH 值) 时空变化对吸附反应的影响, 使研究的结果具有一定的局限性。因此, 在今后的研究中应加强理论模型和动态吸附的研究。土壤是一个复杂的体系, 重金属离子在土壤中的迁移转化是各种影响因子综合作用的结果, 因此, 我们应加强多因子综合作用影响下金属离子竞争吸附的研究, 把影响因子的作用效果耦合到吸附方程中。土壤中还含有一些其他污染物, 如有机污染物等, 它们的存在将影响重金属离子在土壤中的保持能力和迁移性, 故今后还应加强有机污染物与重金属离子联合作用的研究。

参考文献:

- [1] 曹尧东, 孙波, 宗良纲, 汤勇辉. 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] 陈怀满, 郑春荣. 中国土壤重金属污染现状与防治对策. AMBIO: 人类环境杂志, 1999, 28(2): 130-134
- [3] Beavington F. Heavy metal contamination of vegetables and soil in domestic gardens around a smelting complex. Environmental Pollution, 1975, 9(3): 211-217

- [4] Arias M, Pérez-Novo C, Osorio F, López E, Soto B. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2005, 288 (1): 21–29
- [5] 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
- [6] 陆雅海, 朱祖祥, 袁可能, 黄昌勇. 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
- [7] Covelo EF, Andrade ML, Vega FA. Competitive adsorption and desorption of cadmium, chromium, copper, nickel, lead and zinc by humic umbrisols. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2004, 35 (19/20): 2709–2729
- [8] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 季国亮. 可变电荷土壤中铜离子的解吸. *土壤学报*, 2004, 41(1): 68–73
- [9] Benjamin MM, Leckie JO. Multiple-site adsorption of Cd,Cu,Zn,and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1981, 79: 209–221
- [10] Saha UK, Iwasaki K, Sakurai K. Desorption behavior of Cd, Zn and Pb sorbed on hydroxyaluminum-and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. *Clays and Clay Minerals*, 2003, 51(5): 481–492
- [11] Flogeac K, Guillon E, Aplincourt M. Competitive sorption of metal ions onto a north-eastern France soil: Isotherms and XAFS studies. *Geoderma*, 2007, 139: 180–189
- [12] 刘继芳, 曹翠华, 蒋以超, 李韵珠. 重金属离子在土壤中的竞争吸附动力学初步研究. II. 铜与镉在褐土中竞争吸附动力学. *土壤肥料*, 2000, 3: 10–15
- [13] Vega FA, Covelo EF, Andrade ML. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2006, 298: 582–592
- [14] Antoniadis V, Tsadilas CD, Ashworth DJ. Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil. *Chemosphere*, 2007, 68: 489–494
- [15] Saha UK, Taniguchi S, Sakurai K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2002, 66: 117–128
- [16] Alloway BJ. Soil processes and the behaviour of heavy metals // Alloway BJ. *Heavy Metals in Soils*, Second Edition. London: Blackie Academic and Professional, 1995: 11–37
- [17] McBride MB. *Environmental Chemistry of Soils*. New York: Oxford Univ. Press, 1994
- [18] Gomes PC, Fontes MPF, Silva AG, Mendonça ES, Netto AR. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2001, 65: 1115–1121
- [19] 王玉军, 周东美, 孙瑞娟, 郝秀珍, 仓龙. 土壤中铜、铅离子的竞争吸附动力学. *中国环境科学*, 2006, 26(5): 555–559
- [20] Fontes MPF, Matos AT, Costa LM, Neves JCL Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper and lead in three highly weathered Brazilian soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2000, 31: 2939–2958
- [21] Benjamin MM, Leckie JO. Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1981, 83: 410–419
- [22] Harter RD. Competitive sorption of cobalt, copper and nickel ions by calcium-saturated soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1992, 56: 444–449
- [23] Xiao B, Thomas KM. Competitive adsorption of aqueous metal ions on an oxidized nonporous activated carbon. *Langmuir*, 2004, 20: 4566–4578
- [24] Serrano S, Garrido F, Campbell CG, García-González MT. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of central Spain. *Geoderma*, 2005, 124: 91–104
- [25] Bradl HB. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2004, 277: 1–18
- [26] Mesquita ME, Vieirae Silva JM. Preliminary study of pH effect in the application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu–Zn competitive adsorption. *Geoderma*, 2002, 106: 219–234
- [27] Murali V, Aylmore LAG. Competitive adsorption during solute transport in soils: 1. Mathematical models. *Soil Sci.*, 1983, 135: 143–150
- [28] Van der Zee SEATM, Van Riemsdijk WH. Transport of reactive solute in spatially variable soil systems. *Water Resour. Res.*, 1987, 23: 2059–2069
- [29] Welp G, Brümmer GW. Extended Freundlich isotherms for metal sorption in soils: Relations to soil and metal parameters. *Proceedings 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Vienna, 1999: 350–351
- [30] Covelo EF, Andrade ML, Vega FA. Heavy metal adsorption by humic umbrisols: Selectivity sequences and competitive sorption kinetics. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2004, 280(1): 1–8
- [31] 朱波, 汪涛, 王艳强, 高美荣, 青长乐. 锌、镉在紫色土中的竞争吸附. *中国环境科学*, 2006, 26(增): 73–77
- [32] Santillan-Medrano J, Jurinak JJ. The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 1975, 39: 851–856
- [33] Spark KM, Wells JD, Johnson BB. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. *Eur. J. Soil Sci.*, 1995, 46(4): 633–640
- [34] McBride MB, Suave S, Hendershot W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 1997, 48(3): 337–346
- [35] Scheidegger AM, Lamble GM, Sparks DL. Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon metal sorption on clays and aluminum oxides. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1997, 186: 118–128

- [36] Chang PP, Wang XK, Yu SM, Wu WS. Sorption of Ni(II) on Na-rectorite from aqueous solution: Effect of pH, ionic strength and temperature. *Colloid Surf. A*, 2007, 302: 75–81
- [37] Markiewicz-Patkowska J, Hursthouse A, Przybyla-Kij H. The interaction of heavy metals with urban soils: Sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit. *Environment International*, 2005, 31: 513–521
- [38] 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
- [39] 仓龙, 周东美, 邓昌芬. 柠檬酸和 EDTA 对 Cr(VI) 在黄棕壤和红壤上吸附行为的影响. *农业环境科学学报*, 2004, 23(4): 710–713
- [40] 石荣, 贾永锋, 王承智. 土壤矿物质吸附砷的研究进展. *土壤通报*, 2007, 38(3): 584–589
- [41] 徐仁扣, 肖双成, 蒋新, 吴建军, 谢丹. pH 对 Cu(II) 和 Pb(II) 在可变电荷土壤表面竞争吸附的影响. *土壤学报*, 2006, 43(5): 871–874
- [42] McBride MB. A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45:598–608
- [43] Xu D, Zhou X, Wang XK. Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences. *Appl. Clay Sci.* (2007), doi:10.1016/j.clay.2007.05.006
- [44] Criscenti LJ, Sverjensky DA. The role of electrolyte anions (ClO₄⁻, NO₃⁻, Cl⁻) in divalent metal (M²⁺) adsorption on oxide and hydroxide surfaces in salt solutions. *Am. J. Sci.*, 1999, 299: 828–899
- [45] Boekhold AE, Temminghoff EJM, Van der Zee SEATM. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid soil. *J. Soil Sci.*, 1993, 44: 85–96
- [46] Shuman LM. Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, 50: 1438–1442
- [47] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 季国亮. 离子强度和 pH 对可变电荷土壤与铜离子相互作用的影响. *土壤学报*, 2003, 40 (6): 845–851
- [48] 周世伟, 章钢娅, 张效年. 可变电荷土壤及矿物的交换性碱. *土壤*, 2002, 34(2): 61–67
- [49] Harter RD, Naidu R. Role of metal–organic complexation in metal sorption by soils. *Adv. Agron.*, 1995, 55: 219–263
- [50] Yuan G, Lvkulich LM. Sorption behavior of copper, zinc, and cadmium in response to simulated changes in soil properties. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1997, 28: 571–587
- [51] John OA, Latifatu AO. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt Horizon of a savanna alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. *Geoderma*, 2004, 119: 85–95
- [52] Johnson WP, Gary A. Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbon by natural organic matter in aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29(3): 807–817
- [53] 林滨, 陶澍, 刘晓航. 土壤与沉积物中水溶性有机物释放动力学研究. *环境科学学报*, 1997, 17(1): 8–13
- [54] 陈同斌, 黄泽春, 陈煌. 废弃物中水溶性有机质对土壤吸附 Cd 的影响及其机制. *环境科学学报*, 2002, 22(2): 150–155
- [55] 杨仁斌, 曾清如, 周细红, 铁柏青, 刘声扬. 植物根系分泌物对铅锌尾矿污染土壤中重金属的释放效应. *农业环境保护*, 2000, 19(3): 152–155
- [56] Heidmann I, Christl I, Leu C, Kretzschmar R. Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: Experiments and modeling. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2005, 282: 270–282
- [57] Basta NT, Tabatai MA. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: III. Competitive adsorption. *Soil Sci.*, 1992, 153: 331–337
- [58] Zhu B, Alva AK. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Sci.*, 1993, 155: 61–66

A Review on Competitive Adsorption of Heavy Metals in Soils

LIN Qing, XU Shao-hui

(Department of Environmental Science, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract: The competitive adsorption of heavy metals in soils has been a hot research field. Many studies have been done on the adsorptive equilibrium models, adsorptive kinetics as well as the factors influencing the adsorptive reactions. Competitive Langmuir equation and extended Freundlich equation are used commonly in the batch experiments. In the kinetics study the “supersaturation point” is brought forward to describe the competitive adsorption process. The preferential retention or affinity of heavy metals can be explained by the differences in the first hydrolysis parameter, ionic radii, electronegativity and some environmental factors: pH, ionic strength, organic matter content etc. In the future more studies should emphasize on the mechanistic approaches and integrated factors that influence the adsorption.

Key words: Soil, Heavy metal ions, Competitive adsorption, Supersaturation point