

不同 pH 下两种可变电荷土壤中 Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 吸附与解吸的比较研究^①

梁 晶^{1,2}, 徐仁扣^{1*}, 蒋 新¹, 卞永荣¹, 谭文峰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 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

Adsorption and Desorption of Cu(II)、Pb(II) and Cd(II) in Two Variable Charge Soils Different in pH

LIANG Jing^{1,2}, XU Ren-kou¹, JIANG Xin¹, BIAN Yong-rong¹, TAN Wen-feng²

(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 Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

摘 要: 对两种可变电荷土壤的研究表明, 土壤对 Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 的吸附量均随 pH 的增加而增加, 但 Cu(II) 与 Pb(II) 吸附量之间的差值随 pH 增加而减小, Cu(II) 和 Pb(II) 与 Cd(II) 吸附量之间的差值随 pH 增大呈增大趋势。土壤吸附的 Cd(II) 的解吸量随吸附平衡液 pH 的增加而增加; 但 Cu(II) 和 Pb(II) 的解吸量先随 pH 增加而增加, 在某一 pH 时达最大, 随后再逐渐减小。3 种重金属离子在可变电荷土壤中吸附和解吸行为的不同特征是 pH 导致的土壤表面电荷的变化和离子水解程度的变化共同作用的结果。本文的研究结果对可变电荷土壤中重金属的控制和污染土壤的修复具有一定的指导意义。

关键词: 可变电荷土壤; Cu(II); Pb(II); Cd(II); 吸附-解吸; pH

中图分类号: S153

随着工业化的迅速发展, 土壤重金属污染问题越来越严重, 并引起了土壤学家和环境科学家的普遍关注。重金属离子的吸附-解吸是影响其在土壤中的活动性和生物有效性的重要化学过程^[1], 近几十年来, 人们已经对重金属在土壤中的吸附行为进行了大量研究, 并取得了许多有意义的成果^[2-5]。但对吸附重金属的解吸行为的研究相对较少, 对解吸机制的了解不够深入, 特别在可变电荷土壤中。研究表明, 由于解吸过程控制重金属释放的速率和程度而具有与吸附同样的重要性^[6-7]。因此加深对重金属离子解吸特征的了解可以使更好地评价重金属在土壤中的生物有效性和毒性^[7]。

土壤 pH 既影响可变电荷土壤的表面电荷特征, 又

影响重金属离子的水解行为及在溶液中的存在形态, 因此它对重金属离子在可变电荷土壤中的吸附和解吸行为有重要影响^[8-9]。本文比较了 2 种可变电荷土壤对 3 种重金属离子 Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 在不同 pH 条件下的吸附行为及吸附重金属离子的解吸特征, 并对相关机制进行了初步探讨, 研究结果可以为可变电荷土壤中重金属污染的控制和污染土壤的修复提供参考。

1 材料和方法

1.1 土壤样品

两种可变电荷土壤分别采自云南昆明和贵州贵阳。土样经过风干磨细过 60 目筛备用。供试土壤的基本理化性质列于表 1 中。

表 1 供试土壤样品的基本性质

土壤	地点	深度 (cm)	有机质 (g/kg)	pH (H ₂ O)	CEC (cmol/kg)	Fe ₂ O ₃ (g/kg)	黏土矿物组成
淋溶土	贵阳	110~130	7.3	5.0	12.6	80.3	高岭石、蛭石, 少量水云母和石英
铁铝土	昆明	50~110	12.9	5.5	11.9	148.4	高岭石、三水铝石和赤铁矿

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (20577054) 和国家重点基础研究项目 (2002CB410808) 资助。

* 通讯作者 (rxcu@issas.ac.cn)

作者简介: 梁晶 (1981—), 女, 山西长治人, 硕士研究生, 主要从事土壤表面化学的研究。E-mail: liangjing336@webmail.hzau.edu.cn

1.2 试验方法

分别配制含 0.01 mol/L NaNO₃ (支持电介质) 和 1.0 mmol/L Cu(NO₃)₂、Pb(NO₃)₂ 或 Cd(NO₃)₂ 的混合溶液, 用 NaOH (5.0 mol/L) 或 HNO₃ (1:1) 将溶液 pH 调至不同值。称取 1.000 g 土壤样品于 100 ml 的塑料离心管中, 称量并记为 W₁。向离心管中加入上述混合溶液, 在恒温 (28℃±1℃) 下振荡 2 h, 静置 24 h 后离心 (3000 r/min, 10 min), 过滤, 分别测定滤液的 pH 和重金属离子的浓度, 计算重金属离子的吸附量。将离心后的残留液、土样和离心管再次称重并记为 W₂, 加入 25 ml 0.1 mol/L KNO₃ 以解吸土壤吸附的重金属离子, 振荡 1 h 后按上述相同的方法离心过滤, 测定滤液中重金属的浓度, 计算解吸量。解吸量的计算公式如下:

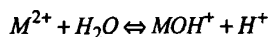
$$M(II)_{des} (mmol/kg) = \{ [M(II)]_K \times (25 + W_2 - W_1) - [M(II)]_{ad} \times (W_2 - W_1) \} \times 1000$$

式中, [M(II)]_K 为解吸平衡溶液中重金属离子的浓度 (mol/L); [M(II)]_{ad} 为吸附平衡溶液中重金属离子的浓度 (mol/L); W₁ 为离心管和土样的总重量 (g); W₂ 为土样、残留液和离心管的总重量 (g)。溶液中的重金属离子用火焰原子吸收分光光度法测定, pH 用玻璃电极法测定。

所有实验均设置 1 次重复, 文中数据为两次平行实验结果的平均值。

2 结果与讨论

图 1 所示为昆明铁铝土 (砖红壤) 对 Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 的吸附量随 pH 的变化趋势, 从图 1 中结果可以得知, 3 种重金属离子的吸附量随 pH 具有相似的变化趋势, 重金属离子的吸附量均随 pH 的增加而增加。在所研究的 pH 范围内, 土壤对 3 种重金属离子吸附量的大小顺序是: Pb(II) 的吸附量最大, Cu(II) 的吸附量次之, Cd(II) 吸附量最小。从图 1 中还可以看出, Pb(II) 和 Cu(II) 吸附量之间的差值随 pH 的增加明显减小, 但 Pb(II) 和 Cu(II) 与 Cd(II) 的吸附量之间的差值随 pH 的增加呈增大趋势。这说明 Cu(II) 的吸附量随 pH 升高而增加的幅度大于 Pb(II), Cu(II) 和 Pb(II) 吸附量的增幅大于 Cd(II)。这一结果与徐仁扣等^[9]报道的 pH 对 Cu(II) 和 Pb(II) 在可变电荷土壤表面竞争吸附的影响的结果一致。这一现象主要由不同重金属离子的水解能力的差异所致。由于金属离子 M²⁺ 在水溶液中发生水解, 形成羟基离子:



水解作用随体系 pH 的增加而增强, 形成的羟基金属离子比自由离子更易被土壤所吸附^[10], 这是图 1 中重金属离子的吸附量随 pH 升高而显著增加的一个原因。当然, 随着 pH 升高, 可变电荷土壤表面负电荷增加, 对阳离子的静电吸引作用增强是导致土壤对重金属离子吸附量增加的另一个原因。不同重金属离子的水解能力不同, 在相同 pH 下水解形成的羟基金属离子的数量也不同, 水解能力越强, 形成羟基金属离子数量越多, 随 pH 增加, 土壤对该金属离子的吸附增量也越大^[9]。水解常数 pK 是表征金属离子水解能力的重要参数, pK 越小, 水解能力越强。文献中报道的 Cu²⁺、Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的 pK 的实测值分别为 6.5、7.2 和 9.7^[11], 这与图 1 中 3 种重金属离子吸附量的增幅的大小顺序相反, 说明它们水解能力的大小与吸附量的增幅一致。

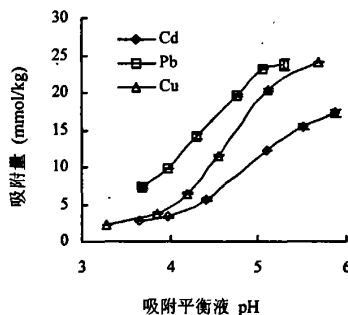


图1 pH对铁铝土吸附Cu(II)、Pb(II)和Cd(II)的影响 (重金属离子的初始浓度均为 1.0 mmol/L)

图 2 中吸附的重金属离子的解吸量随吸附平衡液 pH 的变化趋势进一步验证了上述对吸附机制的解释。从图 2 中可以看出, 吸附的 Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 的解吸量随吸附平衡液 pH 的变化趋势表现出了明显的不同。在所研究的 pH 范围内, Cd(II) 的解吸量的变化趋势与其吸附量的变化趋势 (图 1) 相似, 即随 pH 增加, 解吸量增加, 说明随着 pH 增加, 可变电荷土壤表面负电荷增加, 对 Cd(II) 的静电吸附作用增强。Cu(II) 和 Pb(II) 的解吸量先随吸附平衡液 pH 的增加而增加, 在某一 pH 时达最大, 随后逐渐减小, 这一现象是表面电荷和水解作用共同作用的结果。在低 pH 范围内 (pH 小于最大解吸量时的 pH), 由于土壤表面负电荷随 pH 增加而增加, 土壤对 Cu(II) 和 Pb(II) 的静电吸附作用增强, 其吸附量和解吸量均随 pH 的增加而增加, 与 Cd(II) 的行为相似, 这时水解作用对吸附的影响很小。

但当 pH 大于最大解吸量的 pH 时, 由于 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的水解作用增强, 土壤吸附的 Cu(II) 和 Pb(II) 中羟基金属离子所占比例不断增加, 由于这些羟基金属离子能形成单基配位或双基配位的表面配合物, 它们不容易被中性盐解吸^[10], 导致 Cu(II) 和 Pb(II) 的解吸量随 pH 增加而显著减小, 与吸附量的变化趋势相反。由于 Cd^{2+} 的水解常数 pK 比 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的大得多, 因此在酸性条件下水解作用对 Cd(II) 吸附和解吸的影响很小, 这是较高 pH 下 Cd(II) 的吸附和解吸行为与 Cu(II) 和 Pb(II) 明显不同的主要原因。

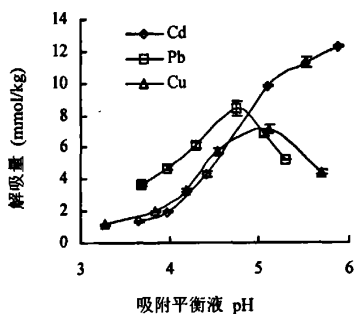


图 2 铁铝土吸附的 Cu(II) 、 Pb(II) 和 Cd(II) 的解吸量与吸附平衡液 pH 的关系

为了进一步考证上述现象, 我们选用贵州贵阳的淋溶土 (黄壤) 进行了同样的实验。结果如图 3 和图 4 所示。从图 3 中可以看出 Cu(II) 、 Pb(II) 和 Cd(II) 在淋溶土上的吸附曲线与昆明铁铝土的相似, 重金属离子的吸附量均随 pH 的增加而增加, 3 种重金属离子吸附量之间的差值随 pH 的变化趋势也与铁铝土中的结果一致。从图 4 中解吸曲线的结果可以看出, 3 种重金属离子解吸量随 pH 的变化趋势也与图 2 中铁铝土的结果相似, 即 Cd(II) 的解吸量随 pH 增加而增加; Cu(II) 和 Pb(II) 的解吸量先随 pH 的增加而增加, 在某一 pH 时达最大, 随后逐渐减小。上述结果说明 Cu(II) 、 Pb(II) 和 Cd(II) 在可变电荷土壤中吸附和解吸行为的差异具有普遍性。比较图 2 和图 4 的结果还可以看出, 尽管 2 种土壤中 Cu(II) 和 Pb(II) 的解吸量随 pH 的变化趋势相似, 但出现最大解吸量时的 pH 各不相同。铁铝土中 Cu(II) 和 Pb(II) 出现最大解吸量所对应的吸附平衡液 pH 分别为 5.1 和 4.7, 淋溶土中对应的 pH 分别为 4.6 和 4.2。淋溶土中出现最大解吸量的 pH 低于铁铝土中的, 产生这一现象的原因可能与两种土壤的矿物组成的差异、特别是土壤氧化铁的矿物形态有关 (表

1), 关于这个方面还有待今后的进一步研究。

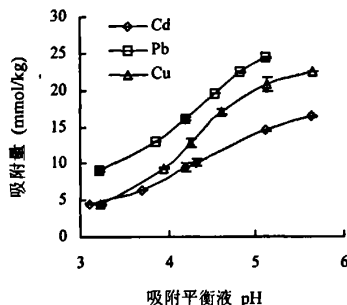


图 3 pH 对淋溶土吸附 Cu(II) 、 Pb(II) 和 Cd(II) 的影响 (重金属离子的初始浓度均为 1.0 mmol/L)

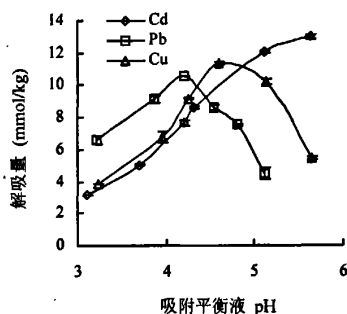


图 4 淋溶土吸附的 Cu(II) 、 Pb(II) 和 Cd(II) 的解吸量与吸附平衡液 pH 的关系

本文的结果表明, 污染物 Cu(II) 、 Pb(II) 和 Cd(II) 在可变电荷土壤中的吸附和解吸行为随 pH 值的变化表现出各自不同的特征, 这为污染的可变电荷土壤中重金属的控制提供了有益的信息。由于可变电荷土壤多为酸性土壤, 可以通过施用碱性改良剂来合理调节土壤的 pH, 增加土壤对 Cu 和 Pb 的吸附和固定量, 降低它们在这类土壤中的活动性和生物有效性。但对于污染土壤的植物修复来说, 也可以根据最大解吸量调节土壤 pH, 以提高植物修复效率。

参考文献:

- [1] Backes CA, McLaren RG, Rate AW, Swift RS. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1995, 59: 778-785
- [2] 陈怀满等著. 土壤中化学物质的行为与环境质量. 北京: 科学出版社, 2001: 79-144
- [3] Chen YX, Zhu ZX, He ZY. Mechanisms of chromium transformations in soils and its effect on rice growth. *浙江农业大学学报*, 1994, 20(1): 1-7

- [4] 张乃明, 陈建军, 常晓兵. 污灌区土壤重金属累积影响因素研究. 土壤, 2002, 34(2): 90-93
- [5] 蒋安定, 汤旭东. 宜兴市农田保护区重金属铅污染状况研究. 土壤, 2002, 34(3): 156-159
- [6] Swift RS, McLaren RG. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids // Bolt GH, de Boodt, Hayes MHB, McBride MB. Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1991: 257-292
- [7] Wang KJ, Xing BS. Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate. Chemosphere, 2002, 48: 665-670
- [8] Hornburg V, Brummer G. Verhalten von schwermetallen in boden: I. Untersuchungen zur Schwermetallmobilität. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 1993, 156: 467-477
- [9] 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
- [10] 李学垣等著. 土壤化学. 北京: 高等教育出版社, 2001: 185-196
- [11] 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