

干旱区绿洲灌漠土对铜的吸附解吸特性研究^①

王胜利, 周婷, 南忠仁*, 廖琴, 武文飞, 刘姣, 晋王强, 赵翠翠, 王斌

(兰州大学西部环境教育部重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 土壤对重金属的吸附解吸是影响土壤系统中重金属的移动性和归宿的主要过程。本文使用序批实验方法、单步提取方法、连续提取方法等研究了干旱区绿洲灌漠土 Cu 的吸附解吸特性。结果表明, 灌漠土对 Cu 的吸附等温线可很好地用 Freundlich 等温方程拟合, 灌漠土的 Cu 吸附可能受土壤理化综合因素影响, 而不仅是某个土壤理化指标所控制; 二次幂函数可用于模拟灌漠土剖面不同层次土壤 Cu 解吸量与解吸前吸附量的关系; 土壤对 Cu 的吸附几乎是不可逆的, 阳离子交换机制不是灌漠土吸附 Cu 的主要机制, 灌漠土吸附的 Cu 主要以无机态和有机态的形式存在, 且无机态 Cu 所占百分比高于有机态。

关键词: 绿洲; 灌漠土; 铜; 吸附解吸

中图分类号: X5

铜 (Cu) 既是重金属污染元素又是植物必要的营养元素, 过量的土壤 Cu 不仅影响植物的生长与质量, 更为严重的是将通过食物链对人畜的健康产生危害。土壤重金属的污染可能来源于开矿和冶炼、化肥和农药的使用、生物固体的土地利用等各种人类活动。土壤重金属的危害主要通过食物链传递以及沥滤污染地下水, 危害的程度取决于重金属的性质和土壤溶液中重金属的浓度, 而土壤溶液中重金属的浓度取决于土壤对重金属的吸附和解吸。土壤对重金属的吸附解吸和很多因素有关, 比如土壤的理化性质、土壤类型、土壤溶液的组成、温度、氧化还原电位、溶液 pH、其他重金属的竞争等等^[1-6]。西北地区有色金属矿产资源的开采和冶炼等活动已经造成了周边土壤环境重金属的污染; 土壤重金属的污染成为西北干旱区环境污染关注的一个重要方面。灌漠土是西北干旱区重要的土壤类型之一, 研究灌漠土与重金属的相互作用对环境质量评价、土壤污染的修复和防治等具有重要的意义。一些研究者^[7-12]对干旱区灰钙土的土壤植物系统重金属的迁移转化等做过一些研究, 但是灌漠土重金属的吸附解吸机理的有关研究未见报道。本文以灌漠土为供试土壤, 以 Cu 为目标重金属, 研究了灌漠土对 Cu 的吸附解吸, 为重金属污染土壤的修复和地下水重金属污染的防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采集于西北干旱区张掖绿洲区 (38°59'42"N, 100°25'54"E, 海拔 1 454 m), 选择了一个剖面 (0~100 cm) 进行采集, 每间隔 20 cm 采集一个样品, 共 5 个样品。土壤基本理化性质的测试包括 pH、有机质、碳酸盐等。pH 的测定采用电位法 (土:水 = 1:2.5), 土壤有机质测定采用重铬酸钾氧化法, 碳酸盐测定采用气量法, 阳离子交换量 (CEC) 测定采用 EDTA-铵盐法^[13]。土壤重金属的全量分析按照国家标准进行测定^[14]。供试土壤剖面的基本理化性质见表 1。根据国际制土壤质地分类^[15], 供试土壤样品属于黏壤土。5 个土壤样品都为碱性, pH 的变化范围是 8.34~8.59。5 层土壤有机质含量均较低 (13.4~26.7 g/kg), 碳酸盐含量的变化范围是 139~382 g/kg。中国西北干旱半干旱区, 土壤原生矿物组成以石英为主, 绿帘石等蚀变矿物质量分数较高, 次生矿物含有较高的石膏和方解石等; 黏土矿物主要为伊利石、绿泥石、高岭石和蒙脱石^[16]。供试土壤样品的总 Cu 量变化范围为 31.7~59.1 mg/kg。根据中国土壤环境质量标准^[17]和所测定的 5 种重金属含量, 供试土壤的环境质量属于 II 级。

①基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (NSFC91025015)、国家环境保护公益性项目 (NEPCP 200809098)、兰州大学中央高校基本科研业务费专项项目 (lzujbky-2009-65) 资助。

* 通讯作者 (submitpaper@163.com)

作者简介: 王胜利 (1979—), 男, 河南信阳人, 博士, 副教授, 主要从事土壤污染与控制修复的教学与研究。E-mail: wangshengli03@yahoo.cn

表 1 供试土壤剖面基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of tested soil

土层 (cm)	砂粒 (g/kg)	粉粒 (g/kg)	黏粒 (g/kg)	pH	有机质 (g/kg)	CaCO ₃ (g/kg)	Cu (mg/kg)
0~20	235	521	244	8.38	26.7	139	56.2
20~40	297	484	219	8.50	15.1	188	59.1
40~60	237	547	216	8.59	13.4	263	33.7
60~80	220	591	189	8.45	14.8	382	40.6
80~100	212	578	210	8.34	15.3	367	31.7

1.2 吸附等温实验

配制含不同 Cu 浓度的溶液,所有溶液均含有 0.01 mol/L NaNO₃ 作支持电介质,用 NaOH 或 HNO₃ 来调节重金属溶液的酸度,使溶液的 pH 都为 3, Cu 浓度分别为 1、2、5、10、20、25、50、100、200 mg/L。称取 2.5 g 的灌漠土若干份放入 50 ml 的塑料离心管中,分别向离心管中加入不同 Cu 浓度溶液 25 ml,把离心管放在 HZQ-X100A 型振荡培养箱 (25℃, 200 r/min) 中振荡 24 h,然后取出,放在 LD5-2A 型离心机上 (4 000 r/min) 离心 10 min,用定量滤纸过滤离心管中的上清液,过滤后的溶液用原子吸收分光光度计 (M6MK2) 测定 Cu 的浓度。根据吸附实验前后 Cu 离子浓度的差值计算其吸附量。

1.3 解吸实验

吸附反应 24 h 后,将平衡液从离心管中倒尽,吸附重金属后的土壤用乙酸铵进行解吸。向装有吸附 Cu 后的土壤的离心管中分别加入 1 mol/L 乙酸铵 25 ml,其余过程与吸附等温实验相同。

1.4 形态分析实验

称取 2 g 的灌漠土若干份放入 50 ml 的塑料离心管中,分别向离心管中加入不同浓度 Cu 溶液 25 ml,把离心管放在 HZQ-X100A 型振荡培养箱 (温度设置 25℃, 200 r/min) 中振荡 24 h,其余过程与吸附等温实验相同。24 h 的吸附反应后,在不同的平衡浓度条件下, Cu 被土壤吸附后的形态分析采用 Waler 和 Cuevas^[18] 所提出的连续提取方法。自然土壤中 Cu 的形态分布也采用相同的方法进行了研究。

测定 Cu²⁺ 浓度时,在测试前加 HNO₃ 使溶液的 pH 值 < 2。实验前所有器皿用 20% 的 HNO₃ 浸泡过夜,然后依次用自来水和去离子水洗涤备用。试验中所有用水均为去离子水 (Milli-Q 超纯水仪所制得)。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

为了比较不同土壤对 Cu 的吸附量,建立了 Cu 的

吸附等温线 (图 1)。对于 Cu 来说,在初始浓度为 0~50 mg/L 的时候,土壤对 Cu 的吸附量随溶液中平衡浓度的增加而急速增加,但是当加入的初始浓度为 50~200 mg/L 时,吸附等温线的斜率随着溶液平衡浓度的增加而降低。出现这种吸附行为可能是因为 Cu 在土壤样品上有多个吸附位^[2]。

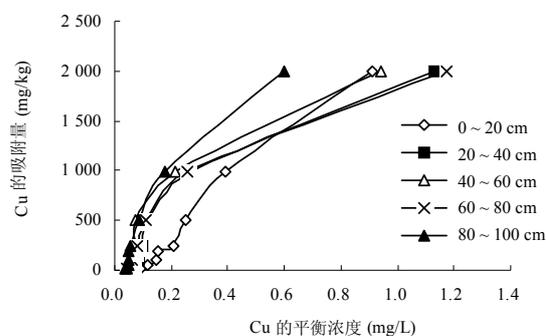


图 1 剖面土壤对 Cu 的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isothermal of Cu in soil profile

从图 1 来看, Cu 初始浓度为 0~100 mg/L 时, 20~40、40~60、60~80 和 80~100 cm 土层土壤对 Cu 的吸附等温线接近重合,但是随着 Cu 浓度的进一步增加,不同土层土壤对 Cu 的吸附量为: 80~100 cm > 40~60 cm > 20~40 cm > 60~80 cm。Cu 初始浓度为 0~100 mg/L 时,土壤表层 0~20 cm 样品对 Cu 的吸附量基本上都小于其他 4 层土壤,但是随着 Cu 浓度的增加, 0~20 cm 土层吸附等温线和其他 4 层土壤样品发生交叉。在 Cu 初始浓度为 200 mg/L 时,土壤剖面 0~20、20~40、40~60、60~80 和 80~100 cm 各层土壤样品对 Cu 的吸附量分别为: 1 991、1 989、1 991、1 988 和 1 994 mg/kg, 5 层土壤样品对 Cu 的吸附百分率都大于 99%。由吸附等温线的形状和吸附百分率的情况可以推断出即使在实验设计的最大初始 Cu 浓度的加入条件下,土壤剖面各层土壤样品对 Cu 的吸附也没有达到最大吸附量。

使用吸附等温线方程对实验数据进行拟合,可以

用来进行有关参数的比较和说明有关参数之间的相关性。文献中常见的吸附等温线方程主要有 3 类：Henry 型（直线型或 H 型）、Freundlich 型（F 型）和 Langmuir 型（L 型）。H 型仅仅在溶液中重金属污染物的浓度较低时被使用；当溶液中重金属浓度较高时，吸附是非线形的，是更复杂的，通常使用 Freundlich 型和 Langmuir 型方程。灌漠土对 Cu 的等温吸附特征通过 Freundlich 型和 Langmuir 型方程进行拟合，有关参数列于表 2。由表 2 可知，表层土壤对 Cu 的吸附等温线与 Freundlich 型和 Langmuir 型方程有较好的拟合，而且剖面各层土壤样品的吸附等温线与 Freundlich 型方

程拟合情况好于 Langmuir 型方程。从 Langmuir 方程计算出的最大吸附量为负值（表 2），而本实验设计的 Cu 浓度范围内，土壤剖面各层土壤样品对 Cu 的最大吸附量分别为：1 991、1 989、1 991、1 988 和 1 994 mg/kg。由此可以看出，计算所得与实际情况不符合，因而 Langmuir 方程不宜描述 Cu 在灌漠土中的等温吸附行为。Harter 和 Baker^[19]认为 Langmuir 方程中的参数大小不能用于解释反应的机理和结合键的强度。陈苏等^[20]研究根际和非根际土壤对 Cd²⁺ 吸附时也发现了 Langmuir 方程计算得出的结果与实际情况不符合的现象。

表 2 灌漠土对 Cu 的吸附等温线拟合参数

Table 2 Parameters of copper ion adsorption isotherms in irrigated desert soils

土层 (cm)	Freundlich 方程 ($q = K_F C^{1/n}$)			Langmuir 方程 ($q = K_L C Q_M / (1 + K_L C)$)		
	K_F	$1/n$	R^2	K_L	Q_M	R^2
0~20	5 382.69	2.134 7	0.915 0	-3.675 7	-36.764 7	0.856 6
20~40	4 191.79	1.558 6	0.741 1	-5.954 6	-38.167 9	0.617 0
40~60	4 742.42	1.453 4	0.635 8	-7.235 3	-40.650 4	0.442 8
60~80	3 700.84	1.421 1	0.690 2	-6.666 7	-41.666 7	0.520 7
80~100	9 979.29	1.627 0	0.699 9	-8.518 5	-43.478 3	0.450 8

注： q 是土壤对 Cu 的吸附量 (mg/kg)； C 是溶液中 Cu 平衡浓度 (mg/L)； Q_M 是最大吸附量 (mg/kg)； K_F 是和吸附能力有关的常数； K_L 是和土壤对 Cu 吸附的键合能有关的常数； $1/n$ 是土壤对 Cu 亲和力的指标。

用 Freundlich 型方程去模拟异质性表面的固体对重金属的吸附，通常是一个有用的方法；土壤对阳离子或阴离子的吸附时，Freundlich 型方程已经不断地被证明是优先于 Langmuir 方程^[21]。许多学者认为，Freundlich 方程中 K_F 可以大致表示吸附能力的强弱， $1/n$ 值也可作为土壤对重金属离子吸附作用的亲和力指标， $1/n$ 值愈大，表示土壤对重金属离子的吸附作用力愈大。由表 2 可以看出，剖面各层土壤样品对 Cu 吸附的 K_F 值大小顺序是 80~100 cm>0~20 cm>40~60 cm>20~40 cm>60~80 cm，这就表明剖面各层土壤样品对 Cu 吸附能力的大小顺序也是如此。土壤样品对 Cu 的吸附能力顺序和土壤的单个理化性质指标的相关性都比较差，说明土壤对 Cu 的吸附能力不是土壤单个理化性质指标所控制的，而是由土壤的理化指标联合控制的。Hooda 和 Alloway^[22]研究英国和印度土壤对 Cd 吸附的研究得出具有更高 pH 的土壤并没有吸附更多的 Cd。

剖面各层土壤样品对 Cu 吸附的 $1/n$ 大小顺序是 0~20 cm>80~100 cm>20~40 cm>40~60 cm>60~80 cm，这就表明剖面各层土壤样品对 Cu 亲和

力的大小顺序也是如此。亲和力的顺序与土壤有机质的含量大小顺序有较好的一致性，说明土壤对 Cu 的亲和力可能受土壤有机质的控制。焦文涛等^[23]研究得出 3 种土壤对 Cd 的亲和力的大小为乌栅土 (0.635) > 黄泥土 (0.526) > 红壤 (0.147)，与土壤有机质含量的顺序一致，本研究得出的结果与此相同。土壤对 Cu 吸附的 $1/n$ 值在表层土壤最大，但是第 5 层 80~100 cm 对 Cu 吸附的 K_F 值最大，这说明土壤对重金属吸附能力最大的时候并不一定土壤对重金属的亲和力也最大。

2.2 铜的解吸

本研究中，1 mol/L NH₄Ac 作为解吸剂而被使用。很多研究表明，和 NaNO₃ 或 CaCl₂ 进行解吸土壤重金属相比，NH₄Ac 解吸重金属的量 and 植物吸收重金属的量有更好的相关性。从表 3 可以看出，土壤剖面各层土壤样品对 Cu 的解吸百分率为 5.56%~64.5%，这说明在所研究的条件下，每个土壤样品上都有相当一部分 Cu 不被解吸，这部分不被解吸的 Cu 可能和土壤上的高能位结合，它们对植物可能是没有生物有效性的。Yu 等^[2]研究中国红壤 Cu 的吸附-解吸时发现吸

表 3 灌漠土重金属 Cu 的解吸率 (%)
Table 3 Desorption rate of copper in irrigated desert soils

土层 (cm)	Cu 的初始浓度								
	1 mg/L	2 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L	25 mg/L	50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L
0~20	10.9	6.18	5.56	8.14	12.6	14.7	24.1	34.9	47.6
20~40	17.6	12.0	10.3	15.1	22.7	25.4	36.3	50.3	60.4
40~60	16.5	14.8	16.8	22.5	31.3	32.6	45.3	55.1	63.0
60~80	16.3	14.0	17.0	25.1	33.3	37.2	50.2	57.3	64.5
80~100	17.6	10.3	9.00	13.4	11.8	23.6	33.7	46.0	55.7

附 Cu 后用 NH_4Ac 解吸(First extraction)率大于 75%; 灌漠土 Cu 的解吸率比红壤 Cu 的解吸率小, 可能是因为所研究灌漠土的 pH、有机质和碳酸盐含量较高。总体而言, 在低浓度加入的条件下, 土壤对 Cu 的解吸率较小, 在高浓度加入条件下, 土壤解吸率较大。从图 2 可以看出, 灌漠土 Cu 的解吸量随土壤中 Cu 吸附量的增加而增加, 基本全部土壤的 Cu 解吸曲线向上弯曲, 并呈极显著幂函数关系, 说明在低吸附量区域, Cu 可能占据着高能量吸附点位, 并且以专性吸附为主, 解吸剂很难将其置换下来; 达到一定饱和度后, 专性吸附点位逐渐减少, 以非专性吸附为主, 因此被土壤吸附的重金属稳定性降低, 易于解吸, 解吸量也随之增加。土壤中重金属的解吸过程与吸附行为密切相关。为了定量地了解灌漠土剖面各层土壤重金属解吸量与解吸前吸附量的关系, 对不同土壤样品中 Cu 解吸量随解吸前吸附量的变化进行各种模式(方程)模拟, 发现二次幂函数模拟的最好, 幂函数见表 4。

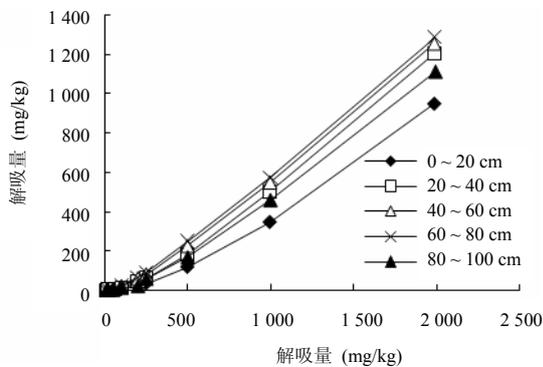


图 2 灌漠土重金属 Cu 的解吸与吸附的关系

Fig. 2 Relation between adsorption and desorption of Cu in irrigated desert soil

表 4 绿洲灌漠土 Cu 的解吸量与解吸前吸附量之间的关系模拟方程

Table 4 Simulation equations of relationship between desorption and adsorption of Cu in the irrigated desert soils from oasis regions

土层 (cm)	方程	相关系数 r	变量个数 n
0~20	$Y = 0.0001X^2 + 0.2081X - 11.068$	0.9991	9
20~40	$Y = 0.0001X^2 + 0.373X - 18.475$	0.9984	9
40~60	$Y = 0.00009X^2 + 0.458X - 18.412$	0.9989	9
60~80	$Y = 0.00008X^2 + 0.4996X - 18.991$	0.9991	9
80~100	$Y = 0.0001X^2 + 0.3407X - 19.107$	0.9978	9

注: Y 为 Cu 的解吸量 (mg/kg), X 为解吸前 Cu 的吸附量 (mg/kg)。

当灌漠土对 Cu 的吸附量小于 500 mg/kg 时, 各层土壤样品 Cu 的解吸量相差不大, 曲线几乎重合, 当土壤对 Cu 的吸附量大于 500 mg/kg (即 Cu 的初始浓度大于 50 mg/kg) 时, 随着吸附量的增加, 解吸量变化明显(图 2), 解吸率增加(表 3)。以初始浓度 50 mg/L 为例, 土壤各层样品对 Cu 的解吸率 > 24%, 土壤随深度(0~80 cm)的增加, Cu 的解吸率增加。以上分析也说明, 灌漠土对 Cu 有一定的固定能力, 特别在低浓度的情况下, 吸附在灌漠土上的 Cu 难以解吸下来。当低浓度的 Cu 一旦进入灌漠土中, 被土壤吸附后便很难被溶液解吸而进入土壤溶液中, 也不会发生大范围迁移, 生物有效性也是低的。

2.3 铜吸附后的形态变化

土壤吸附重金属后, 对土壤重金属形态的分析可以推断出吸附的机理; 不同形态可以认为重金属靠不同的吸附机理而保持在土壤中。在本研究中, 可交换态包括自由和络合重金属离子的非专性吸附; 有机态代表靠络合、螯合等过程而保持的重金属; 无机态包括重金属化合物的表面沉淀或共沉淀(碳酸盐, 氧化物或氢氧化物); 残渣态是指和硫化物结合的重金属或

保持在矿物的晶格内的重金属^[24-25]。

表 5 显示了灌漠土自然土壤中 Cu 的形态分布和每个形态在总量中所占的比例。在供试土壤样品中, Cu 主要分布在残渣态中, 其次是无机态; 两个形态在所有的土壤样品中所占的比例之和大于 77%, 这也说明自然的灌漠土中 Cu 优先存在于残渣态中。从图 3 可以看出, 在实验设置的重金属 Cu 浓度范围内和土壤样品

内, 可交换态 Cu 仅仅占总吸附 Cu 量的 0~3%, 这就说明阳离子交换机制并不是灌漠土吸附 Cu 的主要机制。同时也说明土壤对 Cu 的吸附几乎是不可逆的。土壤吸附 Cu 的不可逆性可能是因为吸附和解吸所需要的活化能不同^[26]。灌漠土对 Cu 的高吸附量以及吸附 Cu 的不可逆性说明在一般条件下, 灌漠土可以很强地保持 Cu, 可以减少 Cu 对地下水和食物链污染的风险。

表 5 自然灌漠土中 Cu 的化学形态

Table 5 Chemical fractions of copper in natural irrigated desert soil

土层 (cm)	可交换态 (mg/kg)	有机态 (mg/kg)	无机态 (mg/kg)	残渣态 (mg/kg)
0~20	0.39 (1.12)	7.47 (21.3)	8.82 (25.2)	18.36 (52.4)
20~40	0.54 (2.27)	4.66 (19.6)	6.23 (26.1)	12.41 (52.0)
40~60	0.56 (2.48)	2.68 (11.8)	5.62 (24.8)	13.82 (60.9)
60~80	0.49 (2.67)	2.51 (13.5)	5.19 (27.8)	10.46 (56.1)
80~100	0.18 (0.70)	4.21 (15.8)	7.38 (27.7)	14.87 (55.8)

注: 括号里的数值为每个形态所占的百分比 (%)。

同时图 3 也表明, 在实验设置的重金属 Cu 浓度范围内和土壤样品内, 有机态 Cu 占总吸附 Cu 量的 3%~35%, 这就说明络合、螯合等过程对 Cu 的吸附贡献较大。对每个土壤样品来说, 在低的浓度加入条件下, 有机态 Cu 所占百分比比高浓度时所占百分比高, 这说明 Cu 优先和土壤有机物结合, 随着 Cu 加入浓度的增加, Cu 逐渐占据土壤其他成分的吸附位。但总体上来说, 土壤有机态 Cu 所占百分比比无机态低。有机态 Cu 并不是土壤中 Cu 各个形态中最大的, 这与 Agbenin 和 Atin^[27]的研究结果一致。一些研究结果^[28-29]表明 Cu 主要和土壤有机物结合, 有机态 Cu 所占比例最大。焦文涛等^[23]研究指出在红壤、黄泥土、乌栅土 3 种土壤中 Cd²⁺ 的吸附量大小顺序与土壤有机质含量的顺序一致。本文所研究的结果与这些研究的结果是不同的, 可能是因为本研究所加入的 Cu 浓度较大或本文所研究的干旱区土壤有机质很低。灌漠土表层土壤 Cu 的有机态所占百分比比其他层土壤样品要高, 这可能是因为表层土壤有机质含量高于其他层土壤样品。

在实验设置的重金属 Cu 浓度范围内和土壤样品内, 无机态 Cu 占总吸附 Cu 量的 25%~93%, 这说明重金属化合物的表面沉淀或共沉淀等过程对 Cu 的吸

附贡献最大。对每个土壤样品来说, 无机态 Cu 所占百分比随着 Cu 加入浓度的增加而增加, 这说明 Cu 在浓度达到一定程度时将主要和土壤中的碳酸盐或氧化物结合, 本实验中供试土壤对 Cu 的吸附均没有达到饱和, 碳酸盐或氧化物还有空的吸附位。所研究的浓度范围内, 普遍是土壤无机态 Cu 所占百分比比有机态高; Cu 主要和灌漠土中无机部分结合, 这可能与土壤具有高的碳酸盐含量以及高的土壤 pH 有关。60~80 cm 土层样品 Cu 的无机态所占百分比比其他层土壤样品要高, 这可能是因为这层土壤碳酸盐含量高于其他层土壤样品。

在实验设置的重金属 Cu 浓度范围内和土壤样品内, 残渣态 Cu 占总吸附 Cu 量的 3%~42%, 这说明重金属 Cu 有一部分进入了土壤矿物的晶格而保持下来。对每个土壤样品来说, 残渣态 Cu 所占百分比随着 Cu 加入浓度的增加而减小, 这说明外来的 Cu 很难进入残渣态。所研究的浓度范围内, 普遍是土壤残渣态 Cu 所占百分数比有机态和无机态低, 这和自然灌漠土的情况是不一样的, 这也说明了灌漠土具有大量的表面活性位而去截留重金属 Cu, 表面活性位的数量比高能位的数量多 (重金属以残渣态的形式存在所占据的高能位)^[30]。

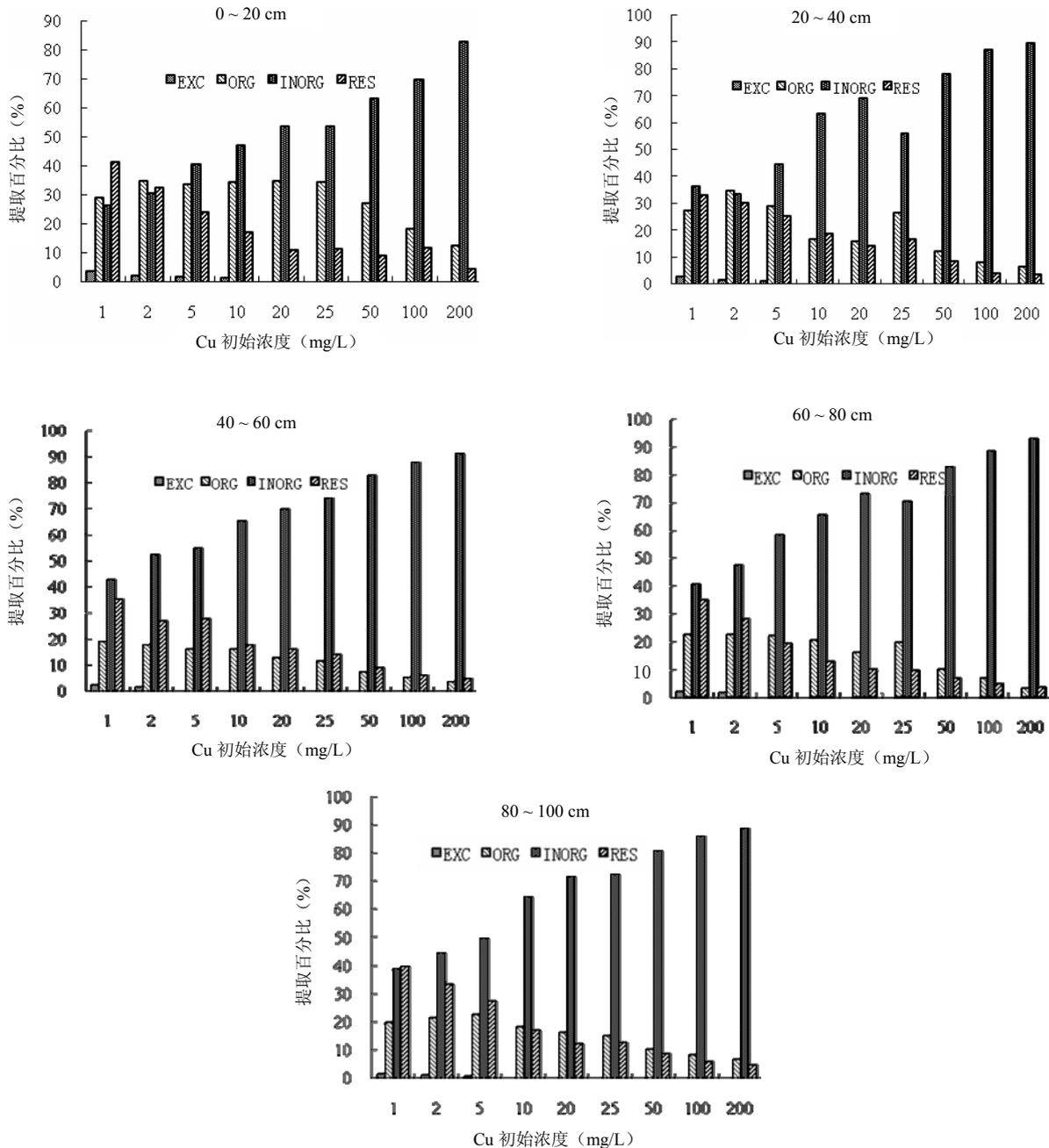


图 3 灌漠土各层土壤在不同添加浓度下 Cu 各个形态所占百分比

Fig. 3 Percentages of various fractions of Cu under different concentrations of Cu solution at different depth in irrigated desert soil

3 结论

(1) 当平衡液中 Cu 离子浓度较低时, 吸附量随浓度增加而急剧上升; 当平衡液中 Cu 离子浓度继续增加, 吸附量增加速度渐趋缓慢 (曲线斜率低)。灌漠土对 Cu 的吸附等温线可以很好地用 Freundlich 等温方程来拟合。灌漠土 Cu 的吸附可能是土壤理化指标的一个

联合控制, 而不是仅由某个土壤理化指标所控制。

(2) 二次幂函数可以用来模拟灌漠土剖面不同层次土壤 Cu 解吸量与解吸前吸附量的关系。灌漠土对 Cu 的高吸附量以及吸附 Cu 的不可逆性 (低的可交换态量) 说明在一般条件下, 灌漠土可以很强烈地保持 Cu, 减少 Cu 对地下水和食物链污染的风险。

(3) 实验设置的 Cu 浓度范围内, 灌漠土吸附的

Cu 主要以无机态和有机态的形式存在, 普遍是土壤无机态 Cu 所占百分比比有机态高, 这可能和土壤具有高的碳酸盐含量以及高的土壤 pH 有关。

参考文献:

- [1] Morera MT, Echeverria JC, Mazkieran C. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environmental Pollution*, 2001, 113: 135-144
- [2] Yu S, He ZL, Huang CY. Adsorption-desorption behavior of copper at contaminated levels in red soils from china. *Environ. Qual.*, 2002, 31: 1 129-1 136
- [3] 杨亚提, 张平. 离子强度对恒电荷土壤胶体吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响. *环境化学*, 2001, 20(6): 565-571
- [4] O'Connor GA, O'Connor C, Cline GR. Sorption of cadmium by calcareous soils: Influence of solution composition. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1984, 48: 1 244-1 247
- [5] Agbenin JO, Atin AM. Copper sorption characteristics and activity in Asavanna acid soil from Nigeria. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 150: 43-58
- [6] Dho NY, Raelee S. Effect of temperature on single and competitive adsorptions of Cu (II) and Zn(II) onto natural clay. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2003, 83: 177-203
- [7] Nan ZR, Zhao CY, Li JJ. Relations between soil properties and selected heavy metal concentrations in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, 133: 205-213
- [8] Nan ZR, Li JJ, Zhang JM. Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions. *The Science of the Total Environment*, 2002, 285: 187-195
- [9] Nan ZR, Cheng GD. Accumulation of Cd and Pb in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) and corn (*Zea mays* L.) grown in calcareous soil irrigated with wastewater. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2001, 66: 748-754
- [10] Nan ZR, Cheng GD. Copper and zinc uptake by spring wheat (*Triticum aestivum* L.) and corn (*Zea mays* L.) grown in Baiyin region. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2001, 67: 83-90
- [11] Nan ZR, Zhao CY. Field survey of Cd and Pb contents in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) grain grown in Baiyin city, Gansu province, P.R.China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2001, 63: 546-552
- [12] Nan ZR, Zhao CY. Heavy metal concentrations in gray calcareous soils of Baiyin region, Gansu Province, P.R.China. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2000, 118: 131-141
- [13] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000
- [14] 国家环境保护局. 土壤质量. 铜、锌的测定. 火焰原子吸收分光光度法. GB/T17138-1997
- [15] 戴树桂. 环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1996: 208
- [16] 张铭杰, 张昱, 李小虎, 王记周, 孟广路, 史宝光. 干旱半干旱地区土壤矿物组成特征及其环境意义. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2007, 43(3): 1-7
- [17] 夏立江, 王宏康. 土壤污染及其防治. 上海: 华东理工大学出版社, 2001: 222-223
- [18] Walter I, Cuevas G. Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application. *Sci. Total Environ.*, 1999, 226: 113-119
- [19] Harter RD, Baker DE. Applications and misapplications of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1977, 41: 1 077-1 080
- [20] 陈苏, 孙铁珩, 孙丽娜, 晁雷, 杨春璐. Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在根际和非根际土壤中的吸附-解吸行为. *环境科学*, 2007, 28(4): 843-851
- [21] Arias M, Pérez-Novo C, Osorio F. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 288: 21-29
- [22] Hooda PS, Alloway BJ. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. *Geoderma*, 1998, 84: 121-134
- [23] 焦文涛, 蒋新, 余贵芬, 王代长, 卞永荣, 邓建才. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解吸行为的影响. *环境化学*, 2005, 24(5): 545-549
- [24] Tesster A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate metals. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851
- [25] McBride MB. Chemisorption of Cd on calcite surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1980, 44: 26-33
- [26] McBride MB, Fraser AR, Mchardy WJ. Cu^{2+} interactions with microcrystalline gibbsite: Evidence for oriented chemisorbed copper ions. *Clays and Clay Minerals*, 1984, 32: 12-18
- [27] Agbenin JO, Atin AM. Copper sorption characteristics and activity in a savanna acid soil from Nigeria. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 150: 43-58
- [28] Alva AK, Huang B, Paramasivan S. Soil pH effects Cu fractions and phytotoxicity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2000, 64: 955-962
- [29] Zhu B, Alva AK. Distribution of trace metals in some sandy soils under citrus production. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1993, 57: 721-726
- [30] Covelo EF, Vega A, Andrade ML. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 140: 308-315

Sorption and Desorption of Copper in Irrigated Desert Soils from Oasis Regions

WANG Sheng-li, ZHOU Ting, NAN Zhong-ren, LIAO Qin, WU Wen-fei, LIU Jiao, JIN Wang-qiang, ZHAO Cui-cui, WANG Bin

(Key Laboratory of Western China's Environmental Systems, Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Sorption and desorption of heavy metals is one of the primary processes that affect the destination and mobility of heavy metals in soils. Laboratory batch experiments, single extraction procedure and sequential extraction procedure were conducted to study the sorption and desorption of copper (Cu) in irrigated desert soils from the oasis regions. Cu sorption behavior could be described by Freundlich equation. Cu sorption capacity in the irrigated desert soils was likely to be controlled by the combination of soil characteristics such as texture, pH, organic matter, and CaCO₃ rather than a single factor. Secondary power function can be used to simulate the relationship between Cu desorption capacity and sorption capacity before desorption in the irrigated desert soils. Cu sorption was irreversible (low exchangeable fraction) in the irrigated soils. Absorbed Cu was distributed mainly in inorganic fraction and organic fraction. In general, Cu percentage in inorganic fraction was higher than that in organic fraction at the studied Cu concentration, probably because CaCO₃ content and high pH in the soils from arid regions.

Key word: Oasis, Irrigated desert soil, Cu, Sorption and desorption