

离子强度对可变电荷土壤吸附 Cu(II) 的影响

杨耐德

(广东海洋大学 农学院, 广东 湛江 524025)

摘要: 研究了离子强度对可变电荷土壤吸附 Cu(II) 的影响。结果表明, 提高 NaNO_3 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 浓度对红壤与砖红壤吸附 Cu(II) 有抑制作用, 而且随着土壤 pH 升高, 抑制作用逐渐减弱。此外, 提高离子强度对红壤吸附 Cu(II) 的抑制作用要强于砖红壤。就所研究的 3 种支持电解质而言, CaCl_2 对土壤吸附 Cu(II) 的抑制作用强于 NaNO_3 、 Na_2SO_4 。

关键词: 离子强度; 土壤; 吸附; Cu(II)

中图分类号: S153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-3268(2009)07-0066-03

随着工农业生产的发展, 土壤铜污染已成为一种比较常见的环境问题。而铜元素在土壤中的迁移、转化和生态毒理越来越受到关注^[1]。土壤对铜的吸附很大程度上影响着铜的环境行为^[2]。大量研究表明, 影响土壤吸附的主要因素有: 土壤表面电荷数量、有机酸配体、离子强度、pH 值等^[3~5]。目前研究大多集

中在 pH、有机酸配体对土壤吸附 Cu(II) 的影响, 而关于离子强度对可变电荷土壤吸附 Cu(II) 的影响研究较少。为了进一步阐明可变电荷土壤与铜离子相互作用的机理, 研究了离子强度对红壤和砖红壤 2 种可变电荷土壤吸附 Cu(II) 的影响, 进而为土壤 Cu(II) 污染的治理和修复提供理论依据。

收稿日期: 2008-12-28

作者简介: 杨耐德(1967—), 男, 山西闻喜人, 高级讲师, 硕士, 主要从事农业资源与环境、动物营养与饲料等方面教学与研究工作。

(pH > 7.5) 条件下, 提高 pH 值能显著降低土壤中 Fe、B、Mn、Cu、Zn 的有效性, 所以石灰土壤容易缺乏这些微量元素。(2) 氧化还原状况。在相同 pH 条件下, 还原态 Fe、Mn、Cu 的溶解度一般以氧化态的大, 因而有效性较高。(3) 有机质。土壤有机质是一种天然螯合剂, 它可以与金属微量元素螯合, 如 Fe、Mn、Cu、Zn 等, 使其有效性降低。但是一些简单的螯合物可以被作物吸收利用。

如果要研究农业生产中土壤微量元素的供给状况, 还要进一步分析有效含量的多少, 并对照全量分析造成某种元素缺乏或过剩的原因, 有针对性的采取措施。当全量高, 有效量也高时, 对植物生长和提高品质都是有利的; 当全量高, 但有效含量低时, 应采取一定的调节措施, 如通过调节土壤 pH 值、Eh 值等措施促使无效态微量元素转化为有效态; 当全量低, 有效态含量相对较高时, 作物暂时不会表现缺乏症状, 但长期下去, 缺素现象会逐渐明显, 发现有缺素现象时, 应酌量补施; 当全量低, 有效态含量也较低时, 应当补施一定量的微量元素肥料。

参考文献:

- [1] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 209-213
- [2] 朱喜梅, 郑长训, 宁爱民, 等. 河南省土壤微量元素含量分布及施用效果的研究[J]. 河南职技师院学报, 1994, 22(6): 8-10
- [3] 魏克循. 河南土壤地理[M]. 郑州: 河南科技出版社, 1995: 563-626
- [4] 刘铮. 我国土壤中 Zn 含量的分布规律[J]. 中国农业科学, 1994, 27(1): 30-37
- [5] 寇长林, 王永岐, 连东军. 施肥结构对砂质潮土中微量营养元素空间变化的影响[J]. 土壤通报, 2001(1): 35-37
- [6] 张琴. 平衡施肥也要关注微量元素肥[J]. 中国农资, 2006(3): 69-70
- [7] 魏克循. 河南土壤[M]. 北京: 中国农业出版社, 2004: 511-545
- [8] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000
- [9] 关连珠. 土壤肥料学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001: 132-220
- [10] 王介元, 王昌全. 土壤肥料学[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1997
- [11] 陈翠玲, 张玉兰, 蒋爱凤, 等. 河南省主要土壤耕层有效养分含量分析[J]. 河南农业科学, 2007(2): 60-62

1 材料和方法

1.1 试验材料

1.1.1 土壤样品 供试土壤采自我国南方的 2 种代表性可变电荷土壤,即红壤和砖红壤,所有样品均为底层土壤,经风干、磨细后,得到粒径为 0.15mm 土壤样品。供试土壤的基本性质见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质

土壤	pH	有机质 (g/kg)	阳离子交换量 (cmol/kg)	游离 Fe ₂ O ₃ (g/kg)
砖红壤	5.46	3.80	11.73	92.7
红壤	4.73	3.56	3.42	41.1

1.1.2 试剂 所用试剂均为分析纯,其中 Cu(II) 母液由 Cu(NO₃)₂ 配得;玻璃器皿均在稀酸溶液中浸泡,过夜后,经自来水冲洗、蒸馏水润洗干净后备用。

1.2 研究方法

称取若干份 0.5000g 土壤样品于离心管中,分别加入以一定浓度 NaNO₃、CaCl₂、Na₂SO₄ (0.001、0.01、0.1mol/L) 为支持电解质的 0.1mmol/L Cu(NO₃)₂ 溶液 25mL,再向离心管内滴加入少量酸或碱以使土壤悬液 pH 值在 3.0~5.5。将离心管在室温下振荡 4h,静置过夜后,4000 r/min 离心 10min,过滤,得到上清液。上清液 pH 用 pH 复合电极测定,Cu(II) 浓度用铜试剂比色法测定,具体步骤参考文献[6]。

2 结果与分析

由图 1、2 可知,在 pH 3.0~5.5 范围内,NaNO₃ 的浓度从 0.001mol/L 增大至 0.1mol/L 时,红壤对 Cu(II) 的吸附百分比分别为 29.67%~99.87%、21.88%~97.9%、16.04%~95.93%;砖红壤对 Cu(II) 的吸附百分比分别为 44.51%~99.2%、38.85%~99.2%、33.19%~97.31%。表明随着 NaNO₃ 浓度的增大,红壤和砖红壤对 Cu(II) 的吸附量均明显降低。从图 3~6 也可以看出,随着 Na₂SO₄、CaCl₂ 浓度的增大,红壤和砖红壤对 Cu(II) 的吸附量也明显降低。以上结果表明:提高支持电解质 NaNO₃、Na₂SO₄ 或 CaCl₂ 的浓度,对红壤与砖红壤吸附 Cu(II) 有抑制作用。其原因是离子浓度通过改变土壤吸附平面的静电电位影响土壤对 Cu(II) 的吸附,这表明土壤对 Cu(II) 包含部分静电吸附。

对比在同等条件下红壤和砖红壤对 Cu(II) 的吸附量可知,在同一离子浓度条件下,砖红壤对 Cu(II) 的吸附量大于红壤(图 1~6)。当 pH 在 3.0~5.5 范围内,NaNO₃ 浓度为 0.01 mol/L 时,红壤对 Cu(II) 的吸附百分比为 21.88%~97.90%,砖红壤对 Cu(II) 的吸附百分比为 38.85%~99.2%,说明离子强度对红壤吸附 Cu(II) 的抑制作用要强于砖红壤。其原因是砖红壤中的游离 Fe₂O₃ 含量是红壤的 2 倍,而土壤中氧化铁含量越高,其吸附位点就越高,从而对 Cu(II) 的吸附量也就越大。

从图 1~6 还可以看出,随着 pH 升高,对 Cu(II) 的吸附逐渐增加,说明随着 pH 升高时,离子浓度对土壤吸附 Cu(II) 的抑制作用逐渐减弱。如图 1 中,当 NaNO₃ 浓度为 0.001mol/L, pH 为 3.03、3.45、3.94、4.33、4.84、5.12、5.55 时,红壤对 Cu(II) 的吸附

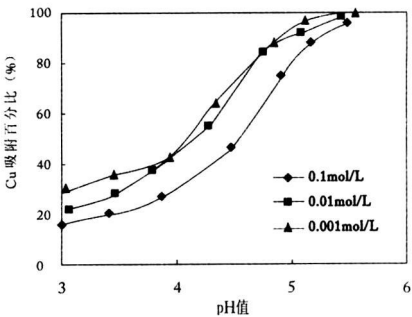


图 1 不同浓度 NaNO₃ 对红壤吸附 Cu(II) 的影响

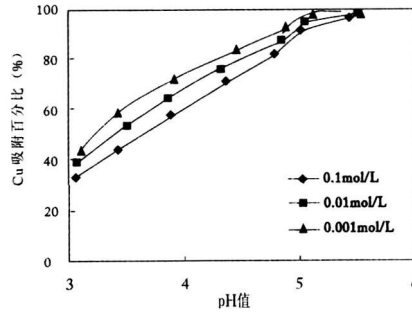


图 2 不同浓度 NaNO₃ 对砖红壤吸附 Cu(II) 的影响

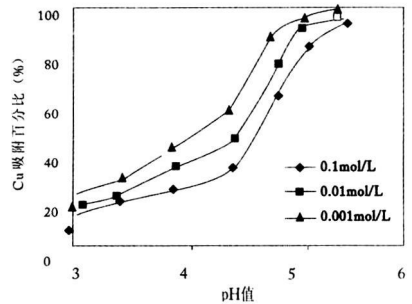


图 3 不同浓度 Na₂SO₄ 对红壤吸附 Cu(II) 的影响

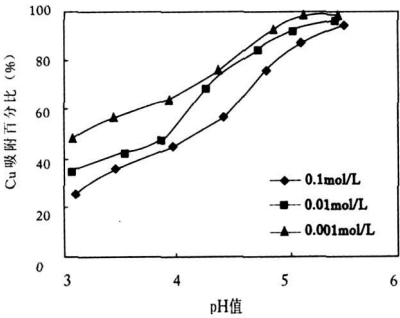


图 4 不同浓度 Na_2SO_4 对砖红壤吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 的影响

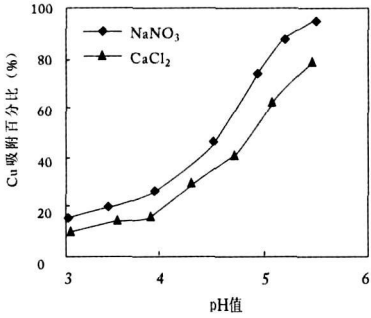


图 7 不同支持电解质(0.1 mol/L)对红壤吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 的影响

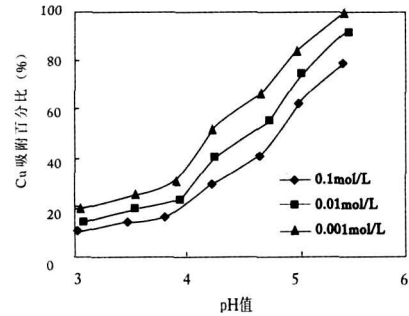


图 5 不同浓度 CaCl_2 对红壤吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 的影响

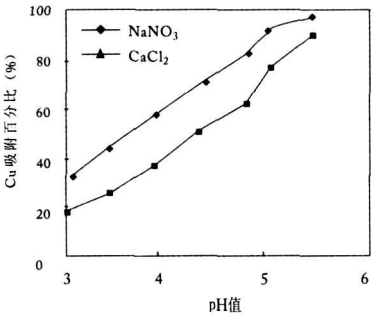


图 8 不同支持电解质(0.1 mol/L)对砖红壤吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 的影响

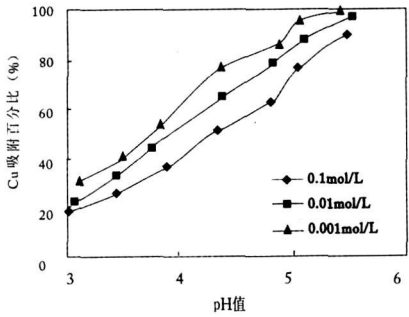


图 6 不同浓度 CaCl_2 对砖红壤吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 的影响

3 结论

提高支持电解质 NaNO_3 、 CaCl_2 或 Na_2SO_4 浓度对红壤与砖红壤吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 有抑制作用, 且对红壤吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 的抑制作用强于砖红壤。随着 pH 的升高, 抑制作用减弱。产生此现象的原因: 随 pH 的上升, 土壤表面负电荷逐渐增加, 正电荷逐渐减少, 而负电荷的增加有利于土壤吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 。此外, Ca^{2+} 对红壤和砖红壤吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 的抑制作用比 Na^+ 强。

参考文献:

[1] Doula M, Ioannou A, Dimirkou A. Thermodynamics of copper adsorption-desorption by Ca Kaolinite[J]. Adsorption, 2000, 6: 325-335.

[2] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 168-194.

[3] 袁可能. 植物营养元素的土壤化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 142-158.

[4] Shuman L M. Effects of nitrilotriacetic acid on metal absorption is other for two soils[J]. Soil Science, 1995, 5: 92-99.

[5] Shuman L M. Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils[J]. Soil Sci Soc Am J, 1986, 6(50): 1438-1442.

[6] 金凤明, 杨扬, 杜晓刚, 等. 茶叶中微量铜的水相比色测定[J]. 江苏工业学院学报, 2005, 17(4): 13-15

百分比分别为 29.67%、35.51%、42.82%、64.46%、88.06%、97.31%、99.87%。说明随着 pH 的上升, 土壤表面负电荷逐渐增加, 正电荷逐渐减少, 而负电荷的增加有利于土壤吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 。

从图 7、8 可以看出, 当 pH 在 3.0~5.5 范围内, NaNO_3 和 CaCl_2 浓度为 0.1 mol/L 时, 红壤对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附百分比分别为 16.04%~95.93% 和 10.56%~78.34%; 砖红壤对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附百分比分别为 33.19%~97.31% 和 18.1%~90.02%。说明 Na^+ 对红壤和砖红壤吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 的抑制作用比 Ca^{2+} 弱, 这是因为 Ca^{2+} 竞争吸附能力比 Na^+ 要强。