

新疆棕漠土无机胶体对 Cu^{2+} 的吸附特征研究

孙红专^{1,2}, 陈秋兰³, 杨剑虹⁴

(1. 新疆塔里木大学生物技术与开发中心, 新疆阿拉尔 843300; 2. 塔里木盆地生物资源保护与利用重点实验室, 新疆阿拉尔 843300; 3. 厦门大学环境科学研究中心, 福建厦门 361005; 4. 西南大学资源环境学院, 重庆北碚 417706)

摘要: 选用采自新疆阿克苏地区典型的棕漠土壤, 用模拟吸附方法研究棕漠土无机胶体在不同阴阳离子作用下对 Cu^{2+} 的吸附特征, 得出: 棕漠土无机胶体对铜的等温吸附曲线可以用 Langmuir 等温方程式拟合, 解吸后, 铜在胶体内的残余量与加入溶液的浓度呈很好的一次函数关系; 随着加入支持电解质浓度的增加, 胶体对铜的吸附量逐渐减少; 不同电解质溶液对土壤无机胶体吸附铜的影响不一样, 在 Cl^- 存在下, 对铜竞争吸附的影响 $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$; 当支持电解质阳离子浓度相同时, 阴离子对胶体吸附铜的影响都为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$

关键词: 棕漠土; 无机胶体; 铜吸附; 支持电解质浓度

中图分类号: S155.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1004-1389(2008)05-0220-04

Study on Absorption of Cu^{2+} by Inorganic Colloid of Brown Desert Soil in Xinjiang

SUN Hong-zhuan^{1,2}, CHEN Qiu-lan³ and YANG Jian-hong⁴

(1. Biological Technology Research and Development Center, Tarim University, Alaer Xinjiang 843300, China; 2. Key Laboratory of Protection and Utilization of Biological Resources in Tarim Basin, Alaer Xinjiang 843300, China; 3. Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China; 4. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 417706, China)

Abstract: This paper chose typical brown desert soil from Aksu, Xinjiang, studied the absorption of Cu^{2+} by inorganic colloid, the results as follows: Isothermal adsorption curve of copper absorbed by brown desert soil can match with Langmuir equation well, after desorption the relationships between original Cu^{2+} concentration and remainder Cu^{2+} content in colloid was a linear function. With the increasing of electrolyte strength, the absorption quantity of Cu^{2+} by colloid decreases gradually; Different compounded negative ion and positive ion have different influence on copper absorbed by colloid. When negative ion is Cl^- only in solution, the order of the influence on copper absorption is $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$. SO_4^{2-} on copper absorption is higher than that of Cl^- .

Key words: Brown desert soil; Inorganic colloid; Cu^{2+} absorption; Electrolyte strength

土壤中的铜主要来自于土壤中的原生及次生矿物中, 土壤对铜的吸附—解吸平衡决定铜离子的有效性, 以及进入食物链的数量和容量^[1-3]。国内外专家学者研究了阳离子强度对土壤胶体吸附重金属的影响^[4-9], 也研究了陪伴阴离子对吸附的影响^[10-11], 但很少有研究阴阳离子共同作用对土壤胶体吸附铜的影响。

与其他多数土壤相比, 由于气候和地形、地质条件的影 响, 新疆棕漠土壤中含有更高的盐分, 因而棕漠土无机胶体对铜的吸附必将受到所含盐分的强烈影响。国内外直接对新疆棕漠土的研究, 特别是针对棕漠土壤中主要盐分阴阳离子共同作用对土壤胶体吸附铜的影响少见报道。棕漠土是新疆的主要耕作土壤, 随着化肥和农药的使用, 加

* 收稿日期: 2008-02-12 修回日期: 2008-05-12

作者简介: 孙红专(1973-), 男, 湖南省双峰县人, 实验师, 硕士, 主要从事土壤农化分析及农产品检测。E-mail: sunhongzhu@

126.com

上人为因素的影响,土壤重金属污染也开始影响棕漠土耕作区农产品的产量和安全性。因此,研究有阴阳离子共同作用时土壤对铜的吸附特征,对预测重金属的环境效应应具有一定的指导意义和现实意义。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤

供试土壤为新疆阿克苏地区典型的棕漠土,经风干后过 1 mm 筛备用,基本性质见表 1

表 1 新疆棕漠土基本组成成分

Table 1 The basic compose of brown desert soil in Xinjiang

成分 Component	有机质 Organic matter /(g/kg)	总盐 Total salt /(g/kg)	Ca^{2+} /(cmol /kg)	Mg^{2+} /(cmol /kg)	K^{+} /(cmol /kg)	Na^{+} /(cmol /kg)	SO_4^{2-} /(cmol /kg)	HCO_3^{-} /(cmol /kg)	Cl^{-} /(cmol /kg)	粘粒 Clay /(g/kg)	砂粒 Grit /(g/kg)	砾石 Gravel /(g/kg)
含量 Current	3.54	11.3	5.0	0.73	0.33	10	3.74	0.85	0.05	209	583	184

1.2 试验设计

1.2.1 提取土壤无机胶体^[1] 称取过孔径 1 mm 筛的风干土样 20 g 除去有机质和碳酸盐后加入 2% 碳酸钠分散搅匀,加热煮沸 15 min;冷却至室温后,将土壤浑浊液通过 0.25 mm 筛后转入 1 000 mL 大烧杯中。用玻棒搅拌 1 min 后计时,按司笃克斯定律计算吸取时间,在规定时间内前 30 s 将钩型吸管吸出悬液。于悬液中滴加 1:9 HCl 絮凝;将沉淀的粘粒取出,用热纯水洗至无 Cl^{-} ,离心分离、取出粘粒,50 °C 下烘干,过 0.25 mm 筛,储存备用。

1.2.2 吸附—解吸模拟试验 无机胶体对 Cu^{2+} 的等温吸附—解吸试验:称取 0.1000 g 无机胶体若干份于一系列 50 mL 塑料离心管中,分别加入 20 mL 不同浓度 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。25 °C 下恒温平衡 24 h,振摇,离心。用原子吸收分光光度计测定离心管上清液中 Cu^{2+} 浓度。根据平衡前后 Cu^{2+} 浓度的变化计算土壤胶体对 Cu^{2+} 的吸附量。

洗涤胶体:将 0.5 mol/L NaCl、 Na_2SO_4 、KCl 分别加入到吸附铜的胶体中,按吸附试验步骤测定 Cu^{2+} 浓度。根据测定结果计算土壤胶体对 Cu^{2+} 的解吸量。

不同离子对土壤无机胶体吸附 Cu^{2+} 影响的试验:称取 0.1000 g 土壤无机胶体于一系列 50 mL 塑料离心管中,分别加入 10 mL 2×10^{-2} 、 5×10^{-2} 、 1×10^{-1} mol/L 的 NH_4NO_3 、NaCl、KCl、 NH_4Cl 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 溶液作为支持电解质,再分别加入 10 mL 2×10^{-4} mol/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。25 °C 下恒温平衡 24 h,振摇,离心。用原子吸收分光光度计测定离心管上清液中 Cu^{2+} 浓度。根据平衡前后 Cu^{2+} 浓度的变化计算土壤胶体对 Cu^{2+} 的吸附量。

再称取 0.1000 g 土壤无机胶体于一系列 50 mL 塑料离心管中,分别加入 NH_4NO_3 、NaCl、KCl、 NH_4Cl 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 等按同种阴离子或阳离子不同比例两两混合的溶液 10 mL,再分别加入 10 mL 浓度为 2×10^{-4} mol/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。按吸附—解吸试验测定 Cu^{2+} 的浓度变化,计算无机胶体对 Cu^{2+} 的吸附量。

2 结果与分析

2.1 土壤无机胶体对 Cu^{2+} 的吸附—解吸

为了研究新疆棕漠土无机胶体在没有盐基离子影响下对 Cu^{2+} 的吸附,土壤胶体在没有支持电解质存在下吸附一系列不同浓度的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,根据吸附前后 Cu^{2+} 浓度的变化,得到土壤胶体对 Cu^{2+} 的吸附量(表 2)。

表 2 新疆棕漠土无机胶体对 Cu^{2+} 的吸附

Table 2 Adsorption of Cu^{2+} by inorganic colloid of brown desert soil in Xinjiang

Cu^{2+} 浓度/(mol/L) Concentration of Cu^{2+}	Cu^{2+} 吸附量/(mol/g) Absorption quantity of Cu^{2+}
1×10^{-2}	2.56×10^{-5}
5×10^{-2}	1.22×10^{-4}
1×10^{-1}	2.23×10^{-4}
5×10^{-1}	9.04×10^{-4}
1.00	1.81×10^{-3}

将 Langmuir 等温方程式变形,得到如下的直线型式:

$$\frac{1}{n^s} = \frac{1}{n_m^s} + \frac{1}{n_m^s \cdot b} \cdot \frac{1}{c}$$

式中 n^s 为溶质的吸附量, n_m^s 为极限吸附量, b 为常数, c 为溶质的浓度

代入表 2 的数据就可得到土壤无机胶体对铜的吸附方程 $y = 387.95x + 375.19$ ($r^2 = 0.9999$) (图 1),其中 y 为吸附量的倒数, x 为浓度倒数,说明无机胶体吸附铜的等温吸附曲线能被 Lang-

muir 等温方程拟合。同时根据方程可以得到新疆棕漠土无机胶体吸附铜的极限值为0.00361 mol/ g。

新疆棕漠土经过耕作后, 土壤中盐基离子主要有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 等, 所以研究铜的吸附-解吸时, 选择与土壤溶液基本一致的支持电解质, 选定 $NaNO_3$ 、 NH_4NO_3 、 KNO_3 作支持电解质进行研究。将吸附不同浓度 $Cu(NO_3)_2$ 的胶体用纯水洗净后, 加入 0.5 mol/L 同浓度不同的支持电解质对胶体进行解吸试验, 得到如表 3 的试验结果。

表 3 不同支持电解质下无机胶体对 Cu^{2+} 的解吸

Table 3 Desorption of Cu^{2+} by inorganic colloid in different electrolyte strength

Cu^{2+} 浓度/(mol/L) Concentration of Cu^{2+}	胶体解吸 Cu^{2+} 量/(mol/g) Desorption quantity of Cu^{2+}		
	NaCl	$(Na)_2SO_4$	KCl
1×10^{-2}	1.75×10^{-6}	1.88×10^{-6}	2.38×10^{-6}
5×10^{-2}	2.50×10^{-6}	2.93×10^{-6}	4.00×10^{-6}
1×10^{-1}	3.39×10^{-6}	3.97×10^{-6}	3.74×10^{-6}
5×10^{-1}	5.05×10^{-6}	4.87×10^{-6}	3.26×10^{-6}
1.00	4.34×10^{-6}	3.49×10^{-6}	4.57×10^{-6}

虽然加入 3 种支持电解质之后, 胶体解吸出来的 Cu^{2+} 与原溶液浓度的相关性并不好。但当考虑土壤胶体吸附残余的铜的量与原溶液浓度的关系时发现: 土壤胶体在有支持电解质存在的情况下, 它吸附铜的量与加入到土壤中溶液的 Cu^{2+} 浓度在一定范围内呈正相关($r^2 = 0.9999$), 如图 2 所示。同时加入金属离子都可以使铜解吸出来, 说明加入的金属离子对铜有竞争吸附。并且对于铜来说, 竞争吸附的能力 $K^+ > Na^+$ 。

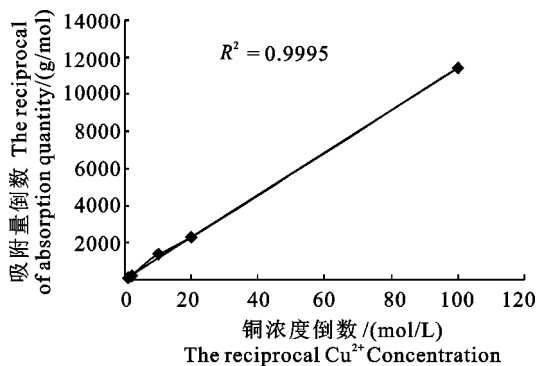


图 1 新疆棕漠土无机胶体对铜的等温吸附
Fig. 1 Isotherms adsorption curve of Cu^{2+} by inorganic colloid of brown desert soil in Xinjiang

2.2 不同支持电解质对土壤无机胶体吸附 Cu^{2+} 的影响

从表 4 可以得出: 随着离子浓度增大, 土壤胶

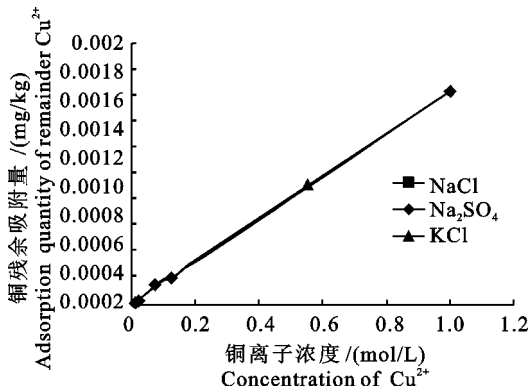


图 2 解吸后胶体中残余铜与原溶液的关系

Fig. 2 Relationships between original Cu^{2+} concentration and remainder Cu^{2+} content in colloid after desorption

体吸附铜的量逐渐减少; 在氯离子溶液下, 对铜竞争吸附的影响 $K^+ > NH_4^+ > Na^+$ 。而对于硫酸根来说则不同浓度阳离子对胶体吸附铜的影响大小并不一致。对于阴阳离子交互作用则是: 在低浓度时 $KCl > (NH_4)_2SO_4 > K_2SO_4 > NH_4Cl > Na_2SO_4 > NaCl$; 高浓度时 $KCl > K_2SO_4 > (NH_4)_2SO_4 = NH_4Cl > Na_2SO_4 > NaCl$ 。所以在研究离子强度对土壤胶体吸附铜的影响时, 必须综合考虑阴阳离子的交互作用。

表 4 不同支持电解质下土壤无机胶体对 Cu^{2+} 的吸附

Table 4 Absorption of Cu^{2+} by inorganic colloid in different electrolyte strength

支持电解质 Electrolyte	不同支持电解质浓度下铜的吸附量/(mg/kg) The absorption quantity of Cu^{2+} in different electrolyte strength		
	2×10^{-2}	5×10^{-2}	1×10^{-1}
KCl	233	233	206
$(NH_4)_2SO_4$	239	220	221
K_2SO_4	245	221	211
NH_4Cl	277	260	221
Na_2SO_4	302	265	224
NaCl	329	300	277

将 1×10^{-1} mol/L 的 6 种盐溶液按不同比例混合, 保障阴离子浓度一致, 阳离子浓度比为 4:1, 1:1, 1:4。再分别加入到土壤胶体作为支持电解质, 研究不同阳离子对比对土壤胶体吸附铜的影响(表 5)。

结合表 4、5 可以发现: 当混合溶液中二种阳离子浓度比一致时, 阴离子对胶体吸附铜的影响都为 $SO_4^{2-} > Cl^-$; 在 Cl^- 体系下, 离子之间的相互作用的影响力依次为: $K^+ > K^+ + Na^+ > K^+ + NH_4^+ > NH_4^+ > Na^+ + NH_4^+ > Na^+$; 在 SO_4^{2-} 浓度不变的情况下, K^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 之间相互作用比离子各自单独作用时的吸附量都减少, 而且 K^+/NH_4^+ 、 K^+/Na^+ 、 Na^+/NH_4^+ 值越

大, 吸附量越少; 说明在 SO_4^{2-} 体系下, 离子之间的相互作用抑制了土壤胶体对铜离子的吸附, 离子之间属于协同作用。

表 5 支持电解质不同比例混合后土壤胶体对 Cu^{2+} 的吸附量/(mg/kg)

Table 5 Absorption quantity of Cu^{2+} by inorganic colloid in different electrolytes mixed by different rate

电解质 Electrolyte	K_2SO_4+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	K_2SO_4+ Na_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+$ Na_2SO_4	$\text{KCl}+$ NH_4Cl	$\text{KCl}+$ NaCl	$\text{NaCl}+$ NH_4Cl
4+ 1	211	204	211	217	211	247
1+ 1	204	210	210	231	229	226
1+ 4	188	213	194	212	218	209

无论何种比例, 两种离子相互作用都比 K^+ 单独作用时胶体吸附铜的量增多, 比 Na^+ 单独作用时吸附的量减少。 Na^+ 、 NH_4^+ 相互作用比 Na^+ 单独作用时, 吸附量减少, $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ 值越大, 吸附量越多。

将 1×10^{-1} mol/L 的 6 种盐溶液按不同比例混合, 再分别加入一定体积的纯水以保障阳离子浓度一致, 混合后的溶液作为土壤胶体吸附铜的支持电解质, 以研究不同阴离子对比对土壤胶体吸附铜的影响(表 6)。

表 6 支持电解质不同比例混合后土壤胶体对 Cu^{2+} 的吸附量/(mg/kg)

Table 6 Absorption quantity of Cu^{2+} by inorganic colloid in different electrolytes mixed by different rate

电解质 Electrolyte	K_2SO_4+ $\text{KCl}+$ H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+$ $\text{NH}_4\text{Cl}+$ H_2O	Na_2SO_4+ $\text{NaCl}+$ H_2O
2+ 8+ 0	219	220	249
3.5+ 5+ 1.5	218	242	253
5+ 2+ 3	218	248	225

在 K^+ 、 NH_4^+ 溶液中, SO_4^{2-} 与 Cl^- 相互作用对无机胶体吸附铜的影响都小于它们单独作用, 但在 Na^+ 溶液中, SO_4^{2-} 与 Cl^- 相互作用对无机胶体吸附铜的影响小于 SO_4^{2-} , 而大于 Cl^- ; 相同的阳离子下, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 值变化, 土壤胶体吸附铜的影响变化都不大。

3 结论

棕漠土无机胶体对铜和铅的等温吸附曲线可以用 Langmuir 等温方程式拟合, 对铜的吸附方程为 $y = 387.95x + 375.19 (r^2 = 0.9999)$; 解吸后, 铜在胶体内的残余量与加入的铜和铅的浓度呈很好的一次函数关系。

棕漠土无机胶体随着支持电解质浓度的增加对铜的吸附量减少; 而不同阴阳离子组合对土壤胶体吸附铜的影响不一样, 在氯离子溶液下, 对铜竞争吸附的影响 $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$; 而对于硫酸根来说不同浓度阳离子对铜竞争吸附的影响大小

并不一致; 二种支持电解质混合后, 当阳离子浓度比一致时, 阴离子对胶体吸附铜的影响都为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, 当阴离子浓度比一致时, 阳离子对胶体吸附铜的影响为 $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$; 阴离子以 SO_4^{2-} 为主时, 离子之间的相互作用抑制了土壤胶体对铜离子的吸附, 离子之间属于协同作用。不同浓度阴阳离子交互作用对土壤无机胶体吸附铜的影响程度并不一致, 因此在研究不同离子强度对土壤胶体吸附铜的影响时, 需要综合考虑阴阳离子的交互作用。

参考文献:

- [1] 陈世俭, 胡霏堂. 土壤铜形态及有机物质的影响[J]. 长江流域资源环境, 1995, 4: 367-371.
- [2] 谢正苗. 土壤中铜的化学平衡[J]. 环境科学进展, 1996, 4(2): 11-23.
- [3] 王 贵. 包头公园土壤重金属形态分布特征及环境意义[J]. 西北农业学报, 2007, 16(6): 273-276.
- [4] Bittell J E, Miller R F. Lead, cadmium and calcium selectivity coefficients on montmorillonite, illite, and kaolinite[J]. Journal of Environmental Quality, 1974, 3: 250-253.
- [5] Elrashidi M A, O' Connor G A. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1982, 46: 1153-1158.
- [6] Shuman L M. Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1986, 50: 1438-1442.
- [7] Keren R, O' Connor G A. Strontium adsorption by noncalcareous soils - exchangeable ions and solution composition effects[J]. Soil Science, 1983, 135: 308-315.
- [8] 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相互作用的影响[J]. 土壤学报, 2003, 40(6): 845-851.
- [9] 杨亚提. 铜在土壤-溶液界面吸附-解吸特性的研究[J]. 西北农业学报, 1998, 7(4): 82-85.
- [10] 杨亚提. 陪伴离子对土壤胶体吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响[J]. 土壤学报, 2003, 2(40): 218-223.
- [11] 杨亚提. 小分子有机酸对恒电荷土壤胶体 Pb^{2+} 吸附解吸的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 11(14): 1921-1924.