

重金属阳离子对可变电荷土壤吸附 Cl^- 的诱导效应

赵安珍, 徐仁扣, 肖双成

(中国科学院南京土壤研究所, 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 江苏 南京 210008)

摘要: 选择 3 种代表性可变电荷土壤(红壤、砖红壤和黄壤)用一次平衡法研究了 3 种重金属离子($\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$)对土壤吸附 Cl^- 的影响。结果表明, 与含钠离子的对照体系相比, 重金属离子促进了土壤对 Cl^- 的吸附, 3 种重金属离子影响 Cl^- 吸附的大小顺序为: $\text{Pb}(\text{II}) > \text{Cu}(\text{II}) > \text{Cd}(\text{II})$, 这与土壤对这 3 种重金属离子吸附量的大小顺序一致。重金属离子对 3 种土壤中 Cl^- 吸附促进作用的大小顺序为: 砖红壤 > 黄壤 > 红壤, 也与土壤对重金属吸附量的大小一致。 Cl^- 在土壤表面主要以静电吸附为主, 重金属离子可以通过 3 种机制促进可变电荷土壤对 Cl^- 的吸附: (1) 重金属离子在可变电荷土壤表面的专性吸附增加土壤的表面正电荷, 从而增加土壤对 Cl^- 的静电吸附量; (2) 重金属阳离子降低了体系的 pH, 导致土壤表面正电荷增加, 对 Cl^- 的静电吸附量增加; (3) 重金属阳离子与 Cl^- 形成 MCl^+ 型络合物, 当这种络合物被土壤吸附时, 土壤对 Cl^- 的吸附量增加。但 3 种机制中以前 2 种为主。

关键词: 重金属; 可变电荷土壤; Cl^- 吸附; 表面电荷

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 1672-2043(2008)01-0147-04

Heavy Metal Cation-Induced Cl^- Adsorption by Variable Charge Soils

ZHAO An-zhen, XU Ren-kou, XIAO Shuang-cheng

(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Three variable charge soils were chosen to investigate the effects of three heavy metal cations on Cl^- adsorption by the soils with batch method. The results showed that the presence of heavy metal cations induced the increase of Cl^- adsorption by the variable charge soils compared with that in Na^+ system. The ability of heavy metal cations to enhance Cl^- adsorption followed the order: $\text{Pb}(\text{II}) > \text{Cu}(\text{II}) > \text{Cd}(\text{II})$, consistent with the quantity of these cations adsorbed by the soils. It was found that the enhancement of Cl^- adsorption by heavy metal cations in these soils followed the order: latosol > yellow soil > red soil, which was also related with the amount of heavy metal cations adsorbed by the three soils. Cl^- was mainly adsorbed on the positive sites of the soils through electrostatic attraction between soil surface and cations. The enhancement of Cl^- adsorption by heavy metal cations involved in three possible mechanisms: (1) specific adsorption of heavy metal cations increased soil positive surface charge and thus increased Cl^- adsorption by the soils; (2) the presence of heavy metal cations decreased system pH and resulted in the increase of soil positive surface charge, and thus led to an increase of Cl^- adsorption; (3) the complex such as MCl^+ was formed between heavy metal cations and Cl^- , when MCl^+ was adsorbed by the soils, the amount of Cl^- adsorbed by the soils increased. While among the three mechanisms, the first one and the second one were the main mechanisms.

Keywords: heavy metal; variable charge soil; Cl^- adsorption; surface charge

我国南方热带、亚热带地区分布有大面积的酸性红、黄壤, 这类土壤有一个显著不同于温带地区土壤的特点, 即土壤所带表面电荷随环境条件特别是 pH 的改变而变化^[1]。世界上其他热带、亚热带地区的情况

也是如此。这类土壤称为可变电荷土壤。可变电荷土壤的另一个重要特点是既可吸附阳离子又可吸附阴离子, 而且对某些离子具有一定程度的专性吸附。离子的专性吸附又对土壤的表面电荷性质产生重要影响, 从而影响土壤对其他离子的吸附^[1]。文献上对阴离子专性吸附导致土壤和矿物表面正电荷减少和表面负电荷增加的现象及其原因已有大量的研究报道^[1-4], 但对阳离子特别是重金属阳离子吸附后导致

收稿日期: 2007-01-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20577054)

作者简介: 赵安珍(1952—), 女, 副研究员, 主要从事土壤表面化学的研究。

通讯联系人: 徐仁扣 E-mail: rkxu@issas.ac.cn

的土壤表面电化学性质变化的研究相对较少。邵宗臣等研究认为,多价阳离子在土壤表面的专性吸附及由此导致的土壤表面正电荷的增加是 Cu(II)和 Al(III)增加可变电荷土壤吸附 Cl⁻ 的原因之一^[6]。肖双成和徐仁扣的结果表明,Cu(II)在红壤性水稻土表面的吸附使土壤胶体的 pH-zeta 电位曲线向正值方向位移,并导致土壤对 CrO₄²⁻ 的静电吸附量增加^[6]。在黏土矿物和氧化物体系中也观察到类似的现象,Co²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺和 Pb²⁺等重金属离子使高岭石、蒙脱石和磁铁矿的 zeta 电位向正值方向位移^[7,8]。

本文研究了 Pb(II)、Cu(II)和 Cd(II)等 3 种重金属阳离子在可变电荷土壤表面的吸附及其对 Cl⁻ 吸附的诱导效应,研究结果可以加深人们对可变电荷土壤中重金属的行为及其后果的认识,为重金属污染控制和污染土壤修复提供参考。

1 材料和方法

1.1 土壤样品

本文所选的 3 种可变电荷土壤分别为云南昆明的砖红壤、江西进贤的红壤和贵州贵阳的黄壤。所有土壤经过自然风干、磨细后过 60 目筛,然后用电渗析方法将土壤制备成氢铝饱和样品。提取粒径小于 2 mm 的土壤胶体用于 zeta 电位的测定,土壤胶体的提取采用沉降法,详细步骤参见有关文献^[9]。土壤的基本性质列于表 1 中。

1.2 实验方法

分别配制含 0.1 mol·L⁻¹ NaCl, 0.05 mol·L⁻¹ PbCl₂、

CuCl₂ 和 CdCl₂ 的溶液作母液。再以这些母液稀释配制不同浓度系列的盐溶液用于离子吸附实验。称取 5.00 g 土样于 100 mL 的塑料离心管中,向离心管中加入一定量的去离子水,再分别加入上述盐溶液 2、4、6、8 和 10 mL 并使去离子水与溶液的总体积为 50 mL。摇匀后在 25 °C 下振荡 2 h,放置平衡 24 h 后用 3 500 r·min⁻¹ 的速度离心 10 min,依次测定上清液中阳离子和 Cl⁻ 的浓度及溶液 pH 值,计算土壤对阳离子和 Cl⁻ 的吸附量。Cl⁻ 用硝酸银电位滴定法测定,Na⁺ 用火焰光度法测定,Cu(II)、Pb(II)和 Cd(II)用原子吸收分光光度法测定,pH 用玻璃电极法测定。

当测定土壤悬液的 zeta 电位时,称取 0.025 0 g 土壤胶体于 250 mL 塑料瓶中,分别加入 200 mL 0.1 mmol·L⁻¹ NaCl 或 0.05 mmol·L⁻¹ 的 Cu(II)、Pb(II)或 Cd(II)溶液,用 NaOH 或 HCl 将 pH 调至不同值,然后超声波分散 1 h,放置平衡 3 d 后,用 JS94G+微电泳仪测定胶体颗粒在悬液中的电泳速度,仪器自带的专用软件根据测定的电泳速度计算 zeta 电位值。

2 结果与讨论

图 1-图 3 的实验结果表明,如以 NaCl 体系作对照,共存于体系中的 Pb(II)、Cu(II)和 Cd(II)均不同程度增加了土壤对 Cl⁻ 的吸附量。除个别数据点例外,3 种重金属阳离子对可变电荷土壤吸附 Cl⁻ 影响的程度按下列顺序递减:Pb(II)>Cu(II)>Cd(II),这与土壤对这 3 种重金属离子吸附量的大小顺序一致,说明同一种土壤中某一重金属离子的吸附量越高,该重金属离

表 1 供试土壤的基本性质
Table 1 Basic properties of the study soils

土壤	地点	pH	有机质/g·kg ⁻¹	游离铁/g·kg ⁻¹	主要黏土矿物
砖红壤	云南昆明	5.48	12.9	148.4	高岭石,三水铝石和赤铁矿 [*]
红壤	江西进贤	4.80	4.4	51.1	高岭石,水云母和少量蛭石
黄壤	贵州贵阳	5.00	7.3	80.3	高岭石,蛭石,三水铝石和针铁矿 [*]

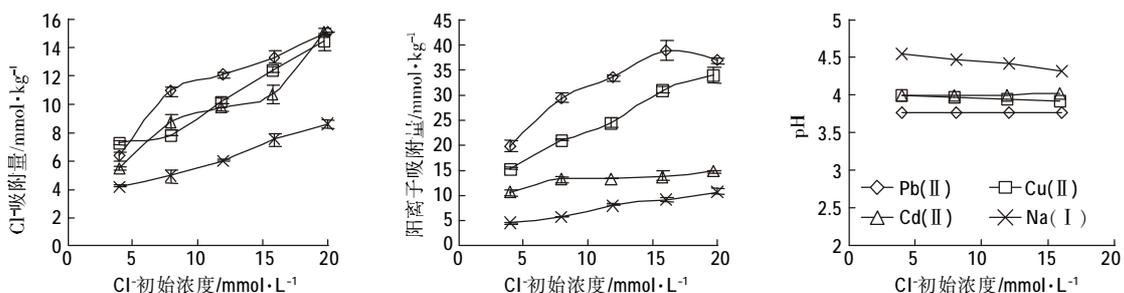


图 1 不同氯化物初始浓度下红壤对 Cl⁻ 和金属阳离子的吸附量及平衡溶液 pH

Figure 1 Adsorption of Cl⁻ and cations by red soil and equilibrium solution pH under different initial concentration of chlorides

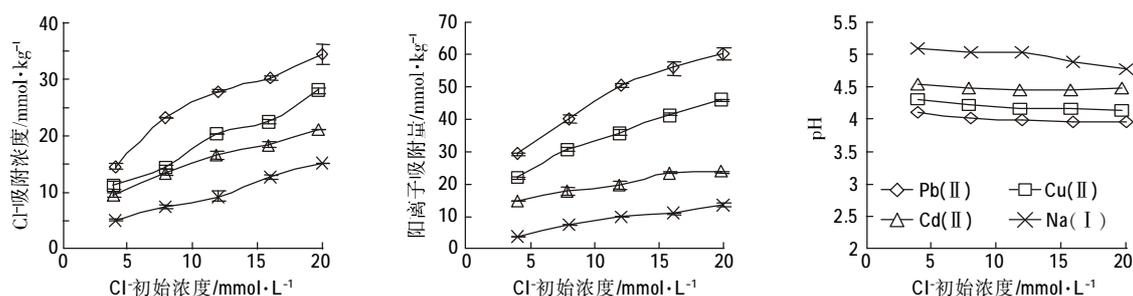


图2 不同氯化物初始浓度下砖红壤对Cl⁻和金属阳离子的吸附量及平衡溶液pH

Figure 2 Adsorption of Cl⁻ and cations by latosol and equilibrium solution pH under different initial concentration of chlorides

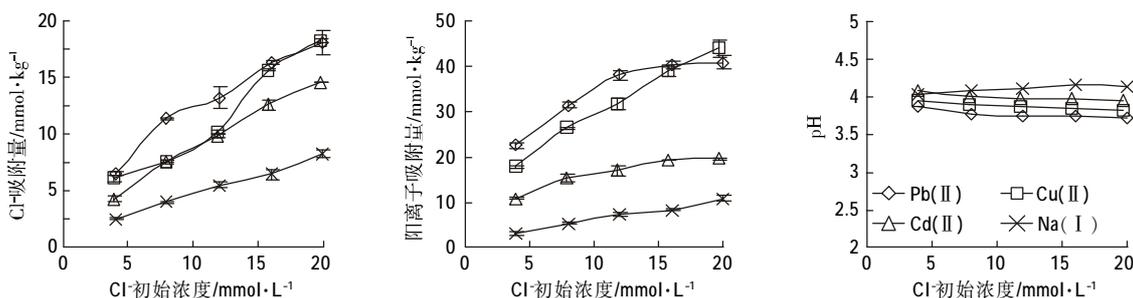


图3 不同氯化物初始浓度下黄壤对Cl⁻和金属阳离子的吸附量及平衡溶液pH

Figure 3 Adsorption of Cl⁻ and cations by yellow soil and equilibrium solution pH under different initial concentrations of chlorides

子对Cl⁻吸附的诱导作用越大。比较3种土壤中的结果可以发现,由于它们对重金属离子吸附量的大小顺序为:砖红壤>黄壤>红壤,同一重金属离子对不同土壤中Cl⁻吸附的促进作用的大小顺序也是如此。如以Pb(II)为例,Cl⁻初始浓度为20.0 mmol·L⁻¹时,砖红壤、黄壤和红壤对Pb(II)的吸附量分别为60.15、40.72和36.85 mmol·kg⁻¹,相应地当Cl⁻初始浓度分别为4.0和20.0 mmol·L⁻¹时,砖红壤中Cl⁻的吸附增量(含Pb(II)体系与对照体系中Cl⁻吸附量的差值)分别为9.58和19.34 mmol·kg⁻¹,黄壤中的数据为3.95和9.92 mmol·kg⁻¹,红壤中的数据为2.13和6.54 mmol·kg⁻¹。

重金属可以在可变电荷土壤表面发生专性吸附,进入土壤胶体表面双电层的紧密层中,从而将部分正电荷转移到土壤表面,使土壤表面正电荷增加,使土壤胶体的zeta电位向正值方向位移。土壤表面正电荷和zeta电位的增加使胶体表面对阴离子的静电引力增强,这是重金属离子促进可变电荷土壤吸附Cl⁻离子的原因之一,因为Cl⁻是以电性吸附为主的阴离子,土壤表面正电荷增加有利于吸附反应的进行。图4示不同阳离子体系中红壤的pH-zeta电位曲线,结果表明当有重金属阳离子存在时土壤胶体的pH-zeta电位曲线向正值方向位移,3种重金属阳离子对zeta电

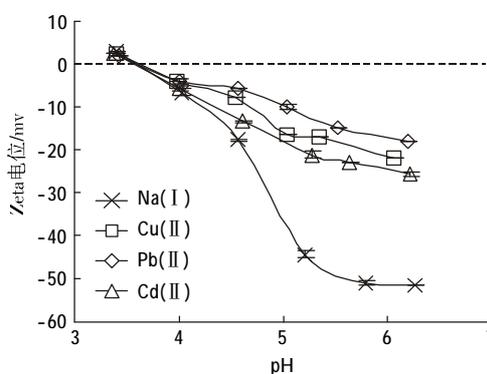


图4 不同阳离子电解质溶液中红壤胶体的zeta电位

Figure 4 Zeta potential of red soil colloid in electrolyte solutions with different cations

位影响的大小顺序为:Pb(II)>Cu(II)>Cd(II),这一顺序也与它们对Cl⁻吸附的促进作用的大小顺序相一致,说明重金属离子对土壤表面性质的影响程度越大,对阴离子吸附的促进作用越强。

重金属阳离子可以与Cl⁻形成1:1型络合物MCl⁺,这些络合物阳离子也可被土壤吸附,从而增加土壤对Cl⁻的吸附量^[6]。但本文所用的3种重金属阳离子与Cl⁻的络合能力很弱,如Pb(II)、Cu(II)和Cd(II)与Cl⁻形成1:1型络合物的稳定常数logK分别为1.2、

0.1 和 1.6, 因此重金属阳离子通过这一机制促进 Cl^- 吸附的贡献应该不大。

pH 的改变会影响可变电荷土壤表面电荷的数量, 从而影响土壤对离子的静电吸附。由图 1~图 3 可以看出, 与 Na^+ 体系相比, 加入重金属阳离子使体系的 pH 显著降低。这是因为重金属阳离子比 Na^+ 有更强的交换能力, 它们在土壤表面的吸附导致土壤表面的交换性铝释放(本文所用土壤为 H/AI 饱和样品, 土壤表面交换位的大部分被铝离子占据), 进入溶液的交换性铝的水解反应使溶液 pH 降低。溶液 pH 的降低又使可变电荷土壤表面正电荷增加, 表面负电荷减小, 对 Cl^- 的静电吸附能力增强。这也是重金属离子促进 Cl^- 吸附的原因之一。从图中还可以看出, 3 种重金属离子降低土壤溶液 pH 能力的大小顺序为: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)}$, 这一顺序也与土壤对不同重金属离子吸附量的大小顺序及重金属离子对 Cl^- 吸附促进作用的大小顺序一致。说明重金属对 pH 的影响程度越大, 对 Cl^- 吸附的促进作用越强。

虽然本文没有对重金属专性吸附和 pH 降低对诱导 Cl^- 吸附的相对贡献进行区分, 但从上述结果可以看出, 与形成 1:1 型络合物的贡献相比, 专性吸附和 pH 降低是导致可变电荷土壤对 Cl^- 吸附量增加的

主要原因。

参考文献:

- [1] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [2] 赵安珍, 张效年. 磷酸盐吸附对可变电荷土壤正负电荷的影响[J]. 土壤学报, 1997, 34(2): 123-129.
- [3] Naidu R, Syers J K, Tillman R W, et al. Effect of liming and added phosphate on charge characteristic of acid soils[J]. J Soil Sci, 1990, 41: 157-164.
- [4] Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low molecular weight organic anions on surface charge of variable charge soils[J]. J Colloid Interface Sci, 2003, 264(2): 322-326.
- [5] 邵宗臣, 赵美芝, 李清曼, 等. 土壤中金属阳离子对 Cl^- 离子吸附的诱导效应[J]. 环境化学, 2003, 22(1): 1-8.
- [6] 肖双成, 徐仁扣. Cu(II) 对红壤性水稻土吸附 CrO_4^{2-} 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 262-264.
- [7] Erdemoglu M, Saikay M. Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite[J]. J Colloid Interface Sci, 2006, 300:795-804.
- [8] Kaya A, Yukselen Y. Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2005, 42(5): 1280-1289.
- [9] 于天仁, 等. 土壤的电化学性质及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 1976.