

Cu(Ⅱ)对红壤吸附 Cr(VI)的影响

徐仁扣, 肖双成, 赵安珍

(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 种红壤研究了 Cu(Ⅱ)对土壤吸附 CrO_4^{2-} 的影响,结果表明 Cu(Ⅱ)显著增加了土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量,Cu(Ⅱ)对 CrO_4^{2-} 吸附的影响程度随着 Cu(Ⅱ)加入量的增加和体系 pH 的升高而增加。3 种土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量及 Cu(Ⅱ)对土壤吸附 CrO_4^{2-} 影响的大小顺序为:广西红壤>湖南红壤>江西红壤,这与这些土壤游离氧化铁和游离氧化铝含量的大小顺序基本一致。Cu(Ⅱ)不仅增加土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量,在铜存在下土壤吸附的 CrO_4^{2-} 的解吸量也高于对照体系中的,但解吸增量(加铜体系与对照体系之间解吸量的差值)比吸附增量(加铜体系与对照体系之间吸附量的差值)低得多,说明 Cu(Ⅱ)对 CrO_4^{2-} 在土壤中吸附的促进作用机制涉及静电作用、专性吸附和表面共沉淀。不同土壤中,不同机制对 Cu(Ⅱ)促进 CrO_4^{2-} 吸附的相对贡献不同,广西红壤中静电吸附的贡献很小;而在江西红壤和湖南红壤中,由于铜的吸附导致土壤表面正电荷增加使土壤对 CrO_4^{2-} 静电吸附量增加是铜增加 CrO_4^{2-} 吸附的重要原因之一。铜的促进作用增加了红壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量,降低了 CrO_4^{2-} 在土壤中的活动性。

关键词:红壤;Cu(Ⅱ); CrO_4^{2-} ;吸附-解吸

中图分类号:S153.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)03-0944-04

Effect of Cu(Ⅱ) on Adsorption of Cr(VI) by Red Soils

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

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

Abstract: Three red soils collected from the south of China were used to study the effect of Cu (Ⅱ) on CrO_4^{2-} adsorption by the soils. Results showed that the presence of Cu(Ⅱ) led to the increase in CrO_4^{2-} adsorption, and the extent of the effect increased with the increase in the amount of Cu(Ⅱ) added and the rise in pH. The amount of CrO_4^{2-} adsorbed and the effect of Cu(Ⅱ) on CrO_4^{2-} adsorption by the soils followed the same order: the soil from Guangxi > the soil from Hunan > the soil from Jiangxi. The presence of Cu (Ⅱ) increased not only the adsorption of CrO_4^{2-} , but also the desorption of pre-adsorbed CrO_4^{2-} . However, the increment in CrO_4^{2-} desorption was lower than that of CrO_4^{2-} adsorption, suggesting that the enhancement mechanisms of Cu (Ⅱ) on CrO_4^{2-} adsorption by the soils involved electrostatic attraction, specific adsorption and formation of surface co-precipitates. The specific adsorption of Cu(Ⅱ) on the soil increased the positive surface charge and surface potential and thus resulted in the increase in CrO_4^{2-} adsorption through electrostatic attraction. The relative contribution of different mechanisms to CrO_4^{2-} adsorption changed with location of the soils. In the soil from Guangxi, the specific adsorption and the formation of surface co-precipitates were predominant mechanisms. While, in the soils from Hunan and Jiangxi, enhanced electrostatic adsorption of CrO_4^{2-} due to Cu (Ⅱ) adsorption was an important mechanism in addition to specific adsorption and the formation of surface co-precipitates. The effect of Cu (Ⅱ) on surface potential also increased with the rise of pH and this was one of the reasons for the increase of Cu (Ⅱ) enhancement with rising pH. The enhancement of Cu(Ⅱ) increased the amount of CrO_4^{2-} adsorbed by the soils and reduced its mobility in the soils.

Keywords: red soil; Cu(Ⅱ); CrO_4^{2-} ; adsorption and desorption

收稿日期:2007-09-03

基金项目:国家自然科学基金项目(20577054)

作者简介:徐仁扣(1965—),男,研究员,主要从事土壤表面电化学的研究。E-mail: rkxu@issas.ac.cn

在实际环境中污染物多以复合形式存在,不同污染物与土壤之间存在相互作用,如多种重金属阳离子共存时它们竞争土壤表面的吸附位,并影响彼此的吸附量^[1-5];而当污染物阴离子与重金属阳离子共存时,它们与土壤之间有可能发生协同反应。我们的研究结果表明,铬酸根或砷酸根可以促进可变电荷土壤对 Cu(Ⅱ)的吸附^[6,7]。协同作用可以增加土壤对污染物的固定量,降低污染物的活动性和生物有效性。同样阳离子的存在也可以促进土壤对阴离子的吸附,如我们在前文中的研究发现,当红壤性水稻土先吸附铜后,它对 Cr(VI)的吸附量显著增加^[8]。本文用 3 种旱地红壤进一步研究了 Cu(Ⅱ)对土壤吸附 Cr(VI)的影响,并对阴、阳离子在土壤表面的协同作用机制进行了探讨。由于在实际污染土壤中,铬与铜共存现象普遍存在,因此,本文的研究结果可为土壤污染控制提供参考。

1 材料与方法

供试红壤分别采自广西柳州、江西进贤和湖南邵阳,前 2 种土壤发育自第四纪红色黏土母质,第 3 种土壤发育于板页岩。土样风干磨细后过 0.25 mm 筛备用,同时提取粒径小于 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]。供试土样的基本性质列于表 1 中。

配制含一定量的 Cu(Ⅱ)和 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaNO₃ 的混合溶液,用稀 NaOH 和稀 HNO₃ 将溶液 pH 调至所需值。称取 1.000 g 土壤样品于 80 mL 塑料瓶中,加入 25 mL 含 Cu(Ⅱ)混合溶液,25 ℃下振荡 2 h 后,用微量加液器加入一定量的 Na₂CrO₄ 溶液,使其初始浓度分别为 0.1、0.3、0.5、0.7、1.0 和 1.5 mmol·L⁻¹,再次调节体系的 pH,然后在 25 ℃下再振荡 2 h。放置过夜后离心过滤,滤液供测定铬和铜,用差减法计算土壤对 CrO₄²⁻和 Cu(Ⅱ)吸附量。吸附实验完成后进行解吸实验,具体做法与前文相同^[8]。

所有处理均设置 2 个平行重复,文中数据是 2 次

平行结果的平均值。

2 结果与讨论

2.1 CrO₄²⁻吸附等温线

图 1 示先向体系中加入 Cu(Ⅱ)对 CrO₄²⁻的吸附等温线的影响,结果表明无论在对照体系中还是在加铜体系中,广西红壤对 CrO₄²⁻的吸附量均比江西红壤和湖南红壤大得多,加入 Cu(Ⅱ)显著促进了土壤对 CrO₄²⁻的吸附,而且 Cu(Ⅱ)的促进作用随着 CrO₄²⁻初始浓度的增加而增大。Cu(Ⅱ)对 3 种土壤吸附 CrO₄²⁻的促进作用的大小顺序为:广西红壤 > 湖南红壤 > 江西红壤,与对照体系中 3 种土壤对 CrO₄²⁻吸附量的大小顺序相一致,如当吸附平衡液浓度为 0.5 mmol·L⁻¹ 时,广西红壤、湖南红壤和江西红壤在对照体系中对 CrO₄²⁻的吸附量分别为:12.7、7.8 和 7.45 mmol·kg⁻¹,在加铜体系中对 CrO₄²⁻的吸附量分别为:15.6、9.7 和 9.0 mmol·kg⁻¹,3 种土壤对 CrO₄²⁻的吸附增量(加铜体系和对照体系中 CrO₄²⁻吸附量的差值) 分别为:2.9、1.9 和 1.55 mmol·kg⁻¹。铜对红壤吸附 CrO₄²⁻影响的大小顺序与土壤游离氧化铁和游离氧化铝的含量的大小顺序相一致。如表 1 所示,广西红壤游离氧化铁和游离氧化铝的含量比湖南红壤和江西红壤高得多,前者对 CrO₄²⁻的吸附量及 Cu(Ⅱ)对土壤吸附 CrO₄²⁻的影响程度均比后 2 者大得多。这是因为铁、铝氧化物是土壤吸附阴离子的主要载体,其含量越高,土壤对阴离子的吸附量越大。无定形铁、铝氧化物是土壤铁、铝氧化铁中最活跃的部分,它们对离子的吸附能力大于结晶型铁、铝氧化物。但在本文中,无定形铁、铝氧化物仅占游离铁、铝氧化物的很小部分,尽管湖南红壤和江西红壤无定形氧化物的含量高于广西红壤的,它们没有改变 3 种土壤对 CrO₄²⁻吸附的大小顺序。

铜对 CrO₄²⁻吸附的促进作用是通过铜自身在土壤表面的吸附来实现的,随着铜加入量的增加土壤对 CrO₄²⁻的吸附量呈直线增加(图 2),这是因为土壤对 Cu(Ⅱ)的吸附量随铜初始浓度的增加而显著增加(图3)。

表 1 供试土壤基本性质
Table 1 Basic properties of tested soil samples

土壤	地点	深度/cm	有机质含量/ g·kg ⁻¹	pH/H ₂ O	CEC/ cmol·kg ⁻¹	游离氧化物		无定形氧化物	
						Fe ₂ O ₃ /g·kg ⁻¹	Al ₂ O ₃ /g·kg ⁻¹	Fe ₂ O ₃ /g·kg ⁻¹	Al ₂ O ₃ /g·kg ⁻¹
红壤	广西柳州	60~120	3.5	5.2	4.5	104.7	25.3	0.31	2.4
红壤	湖南邵阳	60~120	7.3	4.7	7.5	57.3	17.3	2.4	5.2
红壤	江西进贤	80~130	4.4	4.8	10.4	51.1	11.5	3.8	5.5

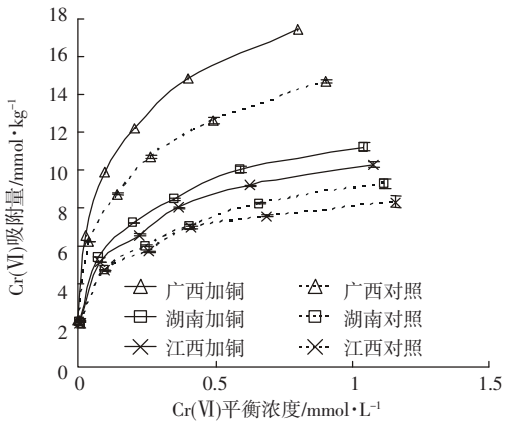


图1 加铜对3种土壤 CrO_4^{2-} 吸附等温线的影响(pH5.2, Cu(II) 初始浓度为 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Figure 1 Effect of Cu(II) on adsorption isotherms of CrO_4^{2-} in three red soils (pH5.2, initial concentration of Cu(II) was $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

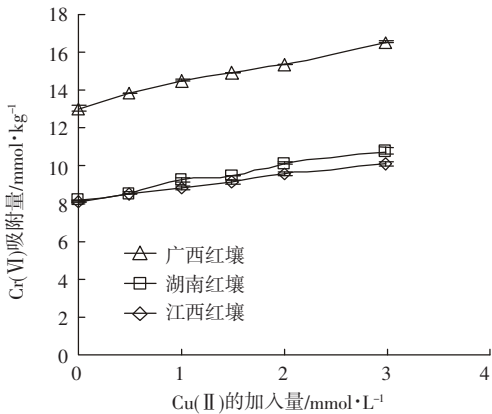


图2 铜加入量对 Cr(VI) 吸附量的影响(pH5.2, Cu(II) 初始浓度为 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Figure 2 Effect of the amount of Cu(II) added on CrO_4^{2-} adsorption (pH5.2, initial concentration of Cu(II) was $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

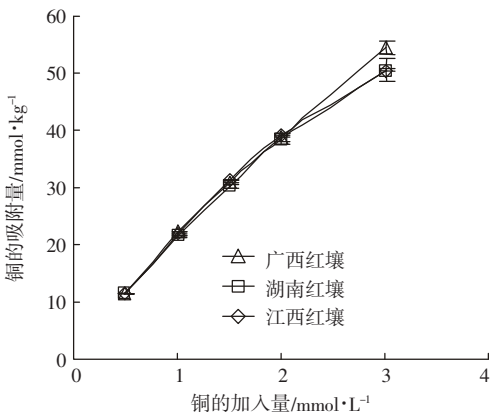


图3 不同加入量时土壤对 Cu(II) 的吸附量

Figure 3 Adsorption of Cu(II) by three red soils at its different initial concentration

2.2 不同 pH 下铜对 CrO_4^{2-} 吸附的影响及其机制

不同 pH 下 Cu(II) 对 CrO_4^{2-} 吸附的影响结果列于图 4 中,从图中可以看出在 3 种土壤的对照体系和江西红壤的加铜体系中,土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量随体系 pH 的增加而减小,这是因为随着 pH 的增加土壤表面的负电荷增加,土壤表面对阴离子的排斥力增大。在湖南红壤和广西红壤的加铜体系中,当 $\text{pH} < 4.0$ 时 CrO_4^{2-} 吸附量基本不随 pH 而变化,但当 $\text{pH} > 4.0$ 时 CrO_4^{2-} 吸附量随 pH 增加而增加。从图中还可以看出,当 $\text{pH} < 4.0$ 时铜对 CrO_4^{2-} 吸附的影响很小,但当 $\text{pH} > 4.0$ 时,铜对 CrO_4^{2-} 吸附的影响程度随 pH 的增加而增大。如可从图 4 的趋势线计算出铜的存在导致广西红壤、湖南红壤和江西红壤对铬酸根的吸附增量分别从 pH5.0 时的 1.5 、 1.3 和 $1.6 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 pH6.0 时的 2.8 、 1.9 和 $2.2 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这是因为随着体系 pH 的增加,土壤对 Cu(II) 的吸附量显著增加, Cu(II) 的吸附导致 CrO_4^{2-} 的吸附量增加。从图 5 中不同 pH 下土壤胶体的 Zeta 电位 (Zeta 电位是胶体双电层滑动面上的电位,它反映了胶体表面的电荷状况) 的结果表明,随着体系 pH 增加,土壤胶体 Zeta 电位的负值增大,说明土壤表面的负电荷增加,这是对对照体系中土壤对 CrO_4^{2-} 的吸附量随 pH 增加而减小的主要原因。当体系中加入 Cu(II) 后,土壤胶体的 Zeta 电位升高,而且加 Cu(II) 体系的 Zeta 电位与对照之间的差值也随着 pH 的升高而增大,说明随着铜吸附量的增加,它对土壤胶体 Zeta 电位的影响程度也增加,这是 Cu(II) 对土壤吸附 CrO_4^{2-} 的影响程度随 pH 增加而增加

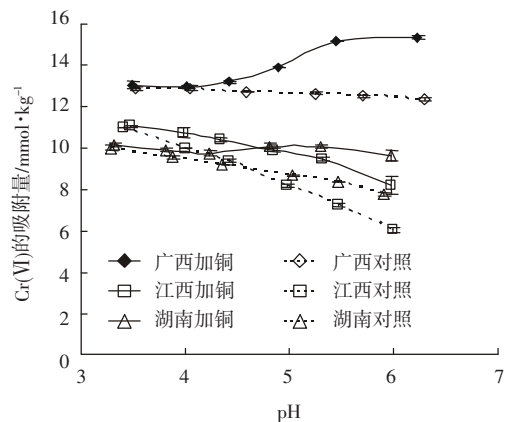


图4 不同 pH 下铜对 Cr(VI) 吸附的影响 (Cu(II) 和 CrO_4^{2-} 的初始浓度分别为 2.0 和 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Figure 4 Effect of Cu(II) on adsorption of CrO_4^{2-} at different pH (initial concentration of Cu(II) and CrO_4^{2-} was 2.0 and $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively)

的原因之一。

图 6 中 CrO_4^{2-} 解吸结果表明, CrO_4^{2-} 解吸量也随 pH 增加而有所降低, 加 $\text{Cu}(\text{II})$ 体系中 CrO_4^{2-} 解吸量高于对照中的, 说明 $\text{Cu}(\text{II})$ 对 CrO_4^{2-} 吸附的影响中存在静电作用的机制。图 6 中结果还表明, 加铜与对照体系中 CrO_4^{2-} 解吸量之间的差值随着 pH 的增加而增加, 说明铜促进 CrO_4^{2-} 吸附机制中静电作用成分随 pH 升高而增加。如在广西红壤、湖南红壤和江西红壤中由于铜存在导致铬酸根的解吸量增加值在 pH5.0 时分别为: 0.6 和 0.5; 在 pH6.0 时分别为: 0.5、0.8 和 0.8。根据解吸增量与吸附增量的比值可以计算出由于铜存在而导致土壤对 CrO_4^{2-} 吸附增量中静电吸附

的百分比, pH5.0 时分别为: 0.46.2% 和 31.3%; pH6.0 时分别为: 17.8%、44.4% 和 36.4%。这些结果说明, 广西红壤中铜主要通过自身的吸附增加土壤对 CrO_4^{2-} 的专性吸附及形成表面沉淀促进 CrO_4^{2-} 的吸附; 湖南红壤和江西红壤中, 由于铜吸附导致土壤表面负电荷减小, 使土壤对 CrO_4^{2-} 的静电吸附量增加是铜促进 CrO_4^{2-} 吸附的重要机制, 但专性吸附和形成表面沉淀仍为主要机制。

3 结论

本文结果说明, 当 3 种红壤先吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 后它们对 CrO_4^{2-} 的吸附量显著增加, $\text{Cu}(\text{II})$ 与 CrO_4^{2-} 在红壤表面存在相互作用, 其机制涉及静电作用、专性吸附和表面共沉淀等。无论在对照还是在加 $\text{Cu}(\text{II})$ 体系中, 吸附性 CrO_4^{2-} 的解吸量均比它的吸附量低得多, 说明绝大部分被土壤吸附的 CrO_4^{2-} 不能被中性盐解吸。不同土壤中, 不同机制对 $\text{Cu}(\text{II})$ 促进 CrO_4^{2-} 吸附的相对贡献不同, 广西红壤中静电吸附的贡献很小; 而在江西红壤和湖南红壤中, 静电作用也是重要机制之一。因此, CrO_4^{2-} 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 之间的相互作用增加了红壤对 CrO_4^{2-} 的固定量, 减小了其在这类土壤中的活动性。

参考文献:

- [1] 陈怀满, 等. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [2] 虞锁富. 土壤中重金属离子的竞争吸附 [J]. 土壤学报, 1991, 28(1): 50-57.
- [3] 谢 丹, 徐仁扣, 卞永荣, 等. 不同体系中不同土壤对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附能力的比较 [J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(5): 899-904.
- [4] Fontes M P F, Gomes P C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils [J]. *Appl Geochem*, 2003, 18:795-804.
- [5] Echeverría J C, Morera M T, Mazkiarín C, et al. Competitive sorption of heavy metal by soils: Isotherms and fractional factorial experiments[J]. *Environ Pollut*, 1998, 101:275-284.
- [6] Xu R K, Xiao S C, Zhao A Z, et al. Effect of $\text{Cr}(\text{VI})$ anions on adsorption and desorption behavior of $\text{Cu}(\text{II})$ in the colloidal systems of two authentic variable charge soils[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 284: 22-29.
- [7] 徐仁扣, 肖双成, 赵安珍. 磷酸根对砖红壤中铜吸附和解吸的影响的初步研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(6):1145-1147.
- [8] 肖双成, 徐仁扣. $\text{Cu}(\text{II})$ 对红壤性水稻土吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 262-264.
- [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.

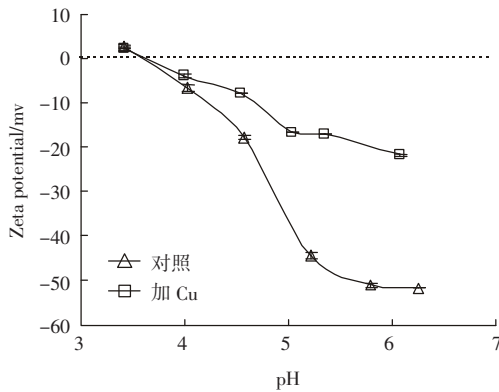


图 5 $\text{Cu}(\text{II})$ 吸附对江西红壤胶体 Zeta 电位的影响
Figure 5 Effect of $\text{Cu}(\text{II})$ on Zeta potential of red soil colloid from Jiangxi

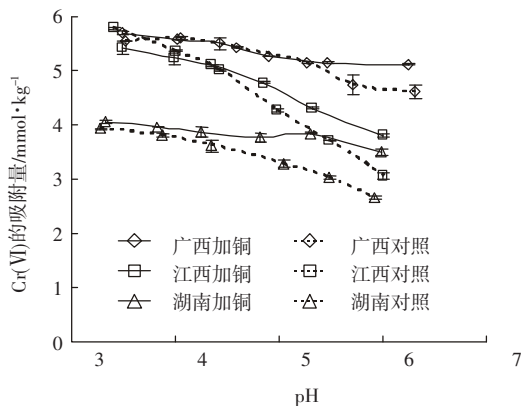


图 6 铜存在下土壤吸附的 CrO_4^{2-} 的解吸量与吸附时体系 pH 的关系(吸附实验时 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 CrO_4^{2-} 的初始浓度分别为 2.0 和 1.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Figure 6 Relationship between desorption of the pre-adsorbed CrO_4^{2-} in the presence of $\text{Cu}(\text{II})$ and pH of adsorption system (initial concentration of $\text{Cu}(\text{II})$ and CrO_4^{2-} was 2.0 and 1.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ in adsorption experiment, respectively)