

土壤对铜的吸附—解吸特征及对土地利用的响应

刘庆¹, 赵西梅¹, 舒龙², 陆兆华^{1,3}

(1. 滨州学院/山东省黄河三角洲生态环境重点实验室, 山东 滨州 256603;

2. 博兴县农业局能源环保站, 山东 博兴 256500; 3. 中国矿业大学 恢复生态研究所, 北京 100083)

摘要: 用吸附平衡法研究黄河三角洲地区土壤对 Cu^{2+} 的吸附和解吸特征, 对比了农田和未利用地土壤吸附和解吸能力的差异, 并分析了差异形成的原因。结果表明, 土壤对 Cu^{2+} 的吸附量随着平衡液 Cu^{2+} 质量浓度的增加而增加, 其吸附作用可用 Langmuir, Temkin 和 Freundlich 方程来拟合, 以 Langmuir 方程拟合结果最佳。根据 Langmuir 方程计算出的两种土壤最大吸附量分别为 3 961 mg/kg 和 3 521 mg/kg, 农田土壤对 Cu^{2+} 的吸附能力强于未利用地土壤; 土壤 Cu^{2+} 的解吸量远远小于土壤对 Cu^{2+} 的吸附量, 与农田土壤相比, 未利用地土壤 Cu^{2+} 的解吸有滞后现象; 农田土壤和未利用地土壤 Cu^{2+} 的解吸率变化范围分别为 0.1%~0.35% 和 0.15%~1.8%, 农田土壤的解吸率明显低于未利用地土壤。综合分析认为, 两种土壤吸附—解吸特征的差异与农田土壤具有较高的有机质含量, 从而在土壤胶体表面形成较多的吸附位点有关。

关键词: 铜; 吸附—解吸; 土壤; 土地利用; 黄河三角洲

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2012)05-0128-04

中图分类号: S153.3

Characteristics of Copper Adsorption—Desorption by Soils and Its Responses to Land Use

LIU Qing¹, ZHAO Xi-mei¹, SHU long², LU Zhao-hua^{1,3}

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Eco-environmental Science for the Yellow River Delta, Binzhou University, Binzhou, Shandong 256603, China; 2. Energy and Environment Protection Station, Agricultural Bureau of Boxing County, Boxing, Shandong 256500, China; 3. Institute of Restoration Ecology, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The characteristics of Cu^{2+} adsorption—desorption by soils in the Yellow River Delta were studied using isothermal equilibrium adsorption method. Differences in the adsorption—desorption capacity of soils in farmland and unused land were compared and the reasons for the differences were analyzed. Results showed that the adsorption capacity for the two types of soils increased with Cu^{2+} equilibrium concentration. The adsorption characteristics could be simulated by Langmuir, Freundlich and Temkin models. Langmuir model was found to be the best one. The maximum adsorption capacity of soil was 3 961 mg/kg for farmland and 3 521 mg/kg for unused land, respectively. The Cu^{2+} adsorption capacity of soil in farmland was much higher than that in unused land. The Cu^{2+} desorption capacity was far lower than the Cu^{2+} adsorption capacity. There was an obvious lag period of the Cu^{2+} desorption by soil in unused land, as compared with that in farmland. The Cu^{2+} desorption ratio for soil in unused land was greater than that in farmland, and the desorption ratio was between 0.1% and 0.35% in farmland and between 0.15% and 1.8% in unused land, respectively. The results from the comprehensive analysis suggest that the differences in the adsorption—desorption for the two types of soils are related with soil organic matter content which leads to more adsorption points on the soil colloid surface in farmland.

Keywords: copper; adsorption—desorption; soil; land use; Yellow River Delta

收稿日期: 2011-05-22

修回日期: 2011-07-21

资助项目: 山东省高等学校科研发展计划项目“黄河三角洲典型农田土壤重金属的环境行为研究”(J10LC62); 山东省青年科学家奖励基金项目(BS2011HZ001); 滨州学院重大课题(2010ZDL03)

作者简介: 刘庆(1972—), 男(汉族), 山东省菏泽市人, 博士, 副教授, 主要从事土地利用与土壤生态学方面的研究。E-mail: qy7271@163.com。

通信作者: 陆兆华(1964—), 男(汉族), 黑龙江省哈尔滨市人, 博士, 教授, 主要从事恢复生态学研究。E-mail: Lu-zhh@263.net。

铜既是植物生长发育必需的微量元素,同时又是一种重金属,它在土壤中的过量累积会导致土壤的污染^[1-2]。进入到土壤中的铜可以在液相、固相、生物相(植物、微生物等)中存在,它在固相和液相中的分配受土壤胶体的调节,这种调节是通过吸附和解吸作用来实现的^[3-4]。吸附和解吸是铜进入土壤后首先发生的重要反应,该反应是控制土壤溶液中重金属离子质量浓度的主要化学过程之一,不仅影响着土壤对铜的供应能力,还决定着土壤能够承受的最大外源铜的量^[5]。因此,吸附—解吸的最终结果直接影响铜在土壤中的迁移行为和生物可利用性^[3-4,6]。国内外学者对铜等金属离子在土壤中的吸附—解吸规律及其影响因素进行了大量研究^[7-10],初步明确了不同生态系统对金属离子的吸附—解吸行为及其影响机理,但由于不同的研究在实验设计、过程控制等方面的差异,其研究结果具有较大的差异,精确程度也有待进一步验证^[11]。

目前,针对黄河三角洲地区土壤对重金属离子吸附—解吸特征的研究还很少见,本文利用吸附平衡法研究了黄河三角洲地区土壤对铜的吸附—解吸特征,并采用数学模型进行拟合,为明确该地区农田土壤对元素铜的供应能力,确定土壤环境容量提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

土壤样品采集自黄河三角洲垦利县永安镇。该区域土壤类型为沉积潮土,机械组成以粉砂为主。为研究农业利用对土壤吸附—解吸的影响,土壤样品采集时,除采集以粮—棉轮作为主要利用方式的农田土壤外,同时还采集附近新淤未利用地土壤作为对照。采样时采集多点混合样品,然后按四分法取出一个混合土样带回实验室。

将采集的土壤样品于室内干燥通风处自然风干后,挑出其中的植物残体,磨细过 1 mm 筛后储存备用。供试土壤样品的基本理化性状见表 1。

表 1 供试土壤样品基本理化性状

土壤样品来源	pH 值	有机碳/ (g·kg ⁻¹)	阳离子交换量/ (cmol·kg ⁻¹)	全 N/ (g·kg ⁻¹)	全 Cu/ (mg·kg ⁻¹)
农田	8.07	11.35	12.38	1.42	18.98
未利用地	9.08	1.72	7.62	0.57	9.75

1.2 试验方法

1.2.1 土壤对 Cu²⁺ 的吸附等温线 以 0.01 mol/L 的 CaCl₂ 作为支持电解质,使用 1 次平衡法,最初

Cu²⁺ 的质量浓度分别为 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200 mg/L。主要的操作过程如下:称取经预处理的土样 1 g 于 50 ml 塑料离心管中(每个样品做 3 次重复),按照土液比 $m_{\pm} : V_{液} = 1 \text{ g} : 20 \text{ ml}$ 的比例,分别加入不同 Cu²⁺ 质量浓度的 0.01 mol/L 的 CaCl₂ 溶液(溶液用 0.01 mol/L HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 至 5.00),于 180 次/min 往返式振荡机振荡 2 h 后,室温静置 22 h,然后以 4 000 r/min 的速度离心 10 min,过滤,用原子吸收分光光度计测定滤液中 Cu²⁺ 的质量浓度^[10]。结合平衡液中 Cu²⁺ 的质量浓度数据,用差减法计算 Cu²⁺ 吸附量,并与平衡液中 Cu²⁺ 浓度作等温吸附曲线。

1.2.2 Cu²⁺ 解吸的测定 上述吸附试验倾出上清液后,称量离心管和土壤残渣重量,并根据事先称好空离心管重量,计算土壤残渣中 Cu²⁺ 的残留量。然后加入 10 ml, 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液,同上述吸附方法振荡 2 h 后,室温静置 22 h,以 4 000 r/min 的速度离心 10 min,过滤,测定滤液中 Cu²⁺ 质量浓度,该量减去土壤残渣中 Cu²⁺ 的残留量即为其解吸量^[10]。Cu²⁺ 的吸附等温线拟合分析及图形绘制由 Origin 8.0 软件完成。

2 结果与讨论

2.1 土壤对 Cu²⁺ 的吸附特性与模型拟合

2.1.1 土壤对 Cu²⁺ 的吸附特性 两种土壤对溶液中 Cu²⁺ 的吸附显示了大致相同的规律,即土壤的吸附随着平衡液 Cu²⁺ 质量浓度的增加而增加,在平衡液 Cu²⁺ 浓度较低时(0, 20, 40 mg/L), Cu²⁺ 吸附量随 Cu²⁺ 浓度增大急剧上升,但随着平衡液 Cu²⁺ 质量浓度增大,吸附等温线逐渐趋于平缓(见图 1)。这表明在平衡液 Cu²⁺ 浓度较低时,两类土壤的吸附都较强,而且其吸附量接近,加入到溶液中的 Cu²⁺ 大部分为土壤所吸附,此时溶液中 Cu²⁺ 浓度是限制吸附的主要因素;在平衡液 Cu²⁺ 浓度较高时,土壤对 Cu²⁺ 的吸附增加速度减慢,但由于农田土壤的吸附能力强于未利用地土壤,因此农田土壤对 Cu²⁺ 的吸附量比未利用地土壤要高,此时土壤的组成和性质成为限制吸附的主要因素。

土壤对溶液中 Cu²⁺ 吸附作用的产生,主要是由于土壤胶体表面存在着两类不同的吸附位点,即低能位点和高能位点。低能位点主要是土壤胶体所带负电荷与 Cu²⁺ 的正电荷通过静电引力产生吸附作用,因此也称非专性吸附或静电吸附;高能位点主要是通过 Cu²⁺ 与土壤胶体的双电层通过共价键或配位键结合产生吸附作用,因此也称专性吸附或配位吸附。专

性吸附的 Cu^{2+} 进入了土壤胶体双电层的内层, 直接通过共价键或配位键结合在土壤胶体的固相表面, 成为非交换态。低 Cu^{2+} 浓度时, Cu^{2+} 主要是专性吸附在土壤高能位点, 一般不能被 0.01 mol/L 的 CaCl_2 解吸。随着 Cu^{2+} 浓度逐渐升高, 专性吸附相应逐渐增加而使高能位点趋于饱和, 低能位点的非专性吸附也逐渐开始, 所以 Cu^{2+} 的浓度增加到一定程度时, 吸附总量的增加主要是非专性吸附的贡献。同理, 由非专性吸附作用固定的这部分 Cu^{2+} 容易被 0.01 mol/L 的 CaCl_2 解吸。

土壤吸附能力大小与其自身的理化性质有关, 如土壤胶体含量、胶体种类、土壤质地、有机质含量及 pH 值等。由于农业耕作可使土壤理化性质发生改变, 如有机质含量升高, 阳离子交换量 (CEC) 增大, 黏粒含量增多等。本研究中农田土壤对 Cu^{2+} 吸附量高于未利用地土壤, 可能与农田土壤具有较高的有机质含量, 较高的有机质形成的有机胶体又具有比无机胶体大得多的阳离子交换量, 从而在土壤胶体表面有较多的吸附位点有关。

2.1.2 土壤对 Cu^{2+} 的吸附的模型拟合 用平衡法研究土壤体系的吸附现象时, 常常用吸附方程来描述

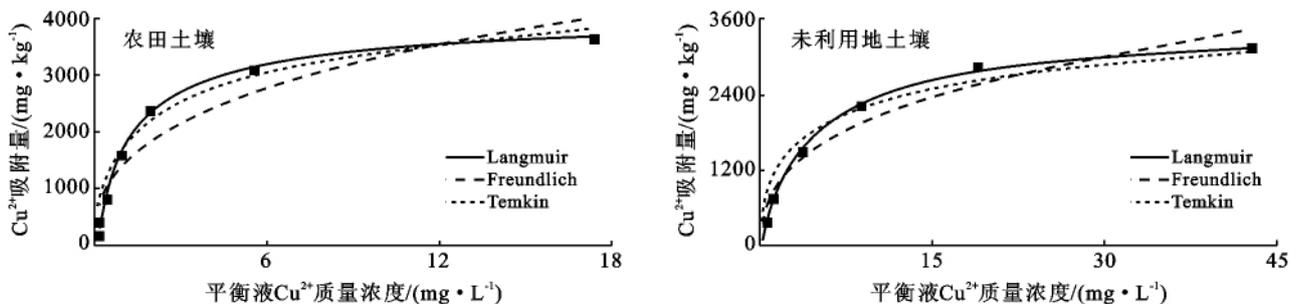


图 1 土壤对 Cu^{2+} 的吸附等温线

表 2 吸附方程对供试土壤吸附 Cu^{2+} 的拟合结果

土壤样品来源	Langmuir 方程 $C/X=C/X_m+1/KX_m$	Freundlich 方程 $\lg X=a\lg C+\lg K$	Temkin 方程 $X=a+K\lg C$
农田	$R^2=0.996, X_m=3961, K=0.703$	$R^2=0.879, a=0.3543, K=1461$	$R^2=0.988, a=1685, K=749$
未利用地	$R^2=0.985, X_m=3521, K=0.275$	$R^2=0.936, a=0.3451, K=999$	$R^2=0.959, a=1166, K=550$

注: X 为平衡时的吸附量; X_m 为最大吸附量; C 为平衡液 Cu^{2+} 质量浓度; K, a 为吸附方程式常数; R^2 为决定系数。

2.2 土壤对 Cu^{2+} 的解吸特性及其与吸附作用的关系

2.2.1 土壤对 Cu^{2+} 的解吸量随吸附量的变化 土壤吸附依据其机理不同可分为专性吸附和非专性吸附。以 0.01 mol/L CaCl_2 溶液解吸的 Cu^{2+} 为易解吸态铜, 即非专性吸附态铜。非专性吸附的存在是因为土壤胶体表面带有剩余的负电荷, 从而与带正电荷的 Cu^{2+} 发生静电吸附作用的结果。本研究用 0.01 mol/L

实验所测得的吸附等温线, 以帮助说明吸附作用的机制。吸附等温线可直观地反映土壤对 Cu^{2+} 的吸附特性。文献中经常用到的有 Langmuir, Temkin 和 Freundlich 方程^[12-13], 其中以 Langmuir 和 Freundlich 方程应用得最多^[14]。一般情况下, 土壤中许多吸附数据都能用 Freundlich 方程较好地描述, 因为其适用浓度范围较宽, 且由该方程可以求出最大吸附量这一数值^[14]。但众多的研究表明, 通过 Langmuir 方程拟合所得的最大吸附量与实验得出的实际最大吸附量往往有较大的出入^[14]。

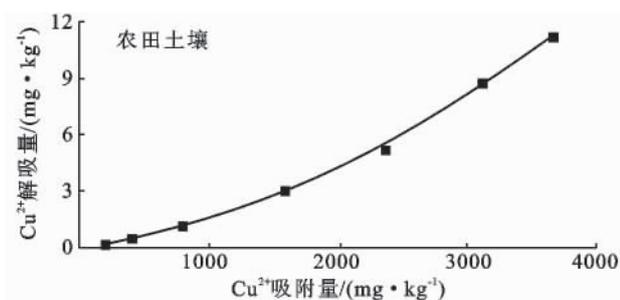
因此, 有学者认为, Langmuir 方程是一种假相关现象^[13]。本研究用这 3 种吸附方程对供试土壤吸附 Cu^{2+} 的规律进行拟合, 其拟合结果图与拟合参数分别见图 1 和表 2。

从各方程对土壤吸附 Cu^{2+} 拟合结果的相关系数来看, 以 Langmuir 方程拟合为佳 (见表 2), 说明 Cu^{2+} 在土壤表面上的吸附属于单层吸附, 这与前人许多研究结果基本一致^[11]。根据 Langmuir 方程计算出的农田土壤和未利用地土壤的最大吸附量分别为 3961 mg/kg 和 3521 mg/kg , 这与本实验结果有一定的出入, 但是差异并不太大 (图 1)。

CaCl_2 溶液对土壤非专性吸附态 Cu^{2+} 进行解吸, 其解吸量随吸附量的变化关系见图 2。

由图 2 可见, 土壤 Cu^{2+} 的解吸量远远小于土壤对 Cu^{2+} 的吸附量, 这说明土壤对外源 Cu^{2+} 具有缓冲和固定作用。另外, 由图 2 还可以看出, 两种土壤对 Cu^{2+} 的解吸量均随吸附量的增大而增大, 但与农田土壤相比, 未利用地土壤 Cu^{2+} 的解吸有滞后现象。即低吸附量条件下, 农田土壤对 Cu^{2+} 解吸量随吸附量

增大的速度要快于未利用地土壤,而在较大吸附量条件下,未利用地土壤对 Cu^{2+} 解吸量随吸附量增大的速度又快于农田土壤。其原因可能是解吸作用发生时,非专性吸附的 Cu^{2+} 首先进入溶液,在较低吸附量下,此时的吸附大多为专性吸附,发生非专性吸附的 Cu^{2+} 较少,所以解吸作用非常微弱;在较高吸附量下,吸附作用既包括专性吸附又包括非专性吸附,因此,解吸下来的 Cu^{2+} 既包括专性吸附态 Cu^{2+} 又包括非专性吸附态 Cu^{2+} ,故解吸量大幅度上升。两种用地土壤对 Cu^{2+} 的解吸都可以用 Freundlich 方程的扩展形式进行拟合,其拟合方程式为: $y = ax^{bx-c}$,拟合参数见表 3。



土样来源	a	b	c	R^2
农田	1.59×10^{-16}	-30.55	0.396	0.991 1
未利用地	5.14×10^{-8}	-12.69	0.216	0.997 5

2.2.2 土壤对 Cu^{2+} 的解吸率与吸附量的关系 为进一步探讨本研究土壤对 Cu^{2+} 的解吸特性,定义一定吸附量下土壤对 Cu^{2+} 的解吸量与该吸附量的比率为土壤对 Cu^{2+} 的解吸率,通过研究 Cu^{2+} 的解吸率随吸附量的变化探讨 Cu^{2+} 在不同吸附量下的解吸特性。两种土壤对 Cu^{2+} 的解吸特性与吸附作用的这种关系见图 3。

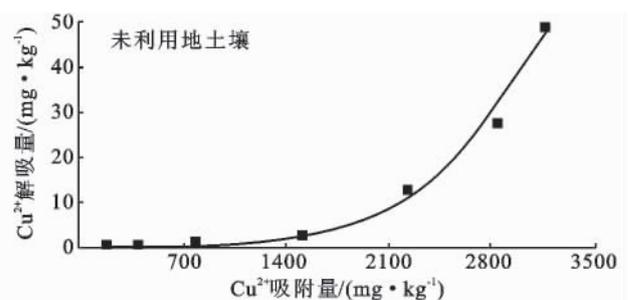


图 2 Cu^{2+} 解吸量与吸附量的关系

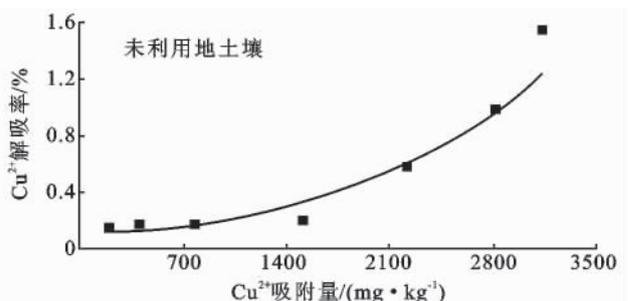
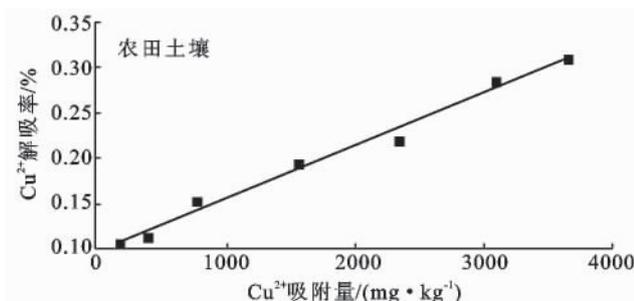


图 3 Cu^{2+} 的解吸率随吸附量的变化

由图 3 可以看出,两种土壤对 Cu^{2+} 的解吸率均随吸附量的增大而增大,但农田土壤 Cu^{2+} 的解吸率变化范围仅为 0.1%~0.35%,而未利用地土壤 Cu^{2+} 的解吸率变化范围为 0.15%~1.8%,未利用地土壤 Cu^{2+} 的解吸率明显高于农田土壤。

从图 3 还可以看出,农田土壤 Cu^{2+} 的解吸率随吸附量的增大呈直线关系上升,而未利用地土壤 Cu^{2+} 的解吸率随解吸量的增大呈指数关系上升,其上升的速度要远大于农田土壤。

3 结论

(1) 土壤对 Cu^{2+} 的吸附量随着平衡液 Cu^{2+} 质量浓度的增加而增加,其吸附作用可用 Langmuir, Temkin 和 Freundlich 方程来拟合,以 Langmuir 方

程拟合最佳。根据 Langmuir 方程计算出的农田土壤最大吸附量大于未利用地土壤,二者的最大吸附量与实际实验结果有一定的出入,但是差异并不大。

(2) 土壤对 Cu^{2+} 的解吸量远远小于土壤对 Cu^{2+} 的吸附量,说明土壤对外源 Cu^{2+} 具有缓冲和固定作用。与农田土壤相比,未利用地土壤 Cu^{2+} 的解吸有滞后现象,两种用地土壤对 Cu^{2+} 的解吸作用都可以用 Freundlich 方程的扩展形式进行拟合。

(3) 两种不同土壤对 Cu^{2+} 的解吸率均随吸附量的增大而增大,但未利用地土壤 Cu^{2+} 的解吸率明显高于农田土壤解吸率。农田土壤 Cu^{2+} 的解吸率随解吸量的增大呈直线关系上升,而未利用地土壤 Cu^{2+} 的解吸率随解吸量的增大呈指数关系上升,其上升的速度要远大于农田土壤。

(下转第 230 页)

- sustainable land management based on farmer surveys in Vietnam, Indonesia and Thailand. *Agriculture[J]. Ecosystem and Environment*, 2000, 81(2):137-146.
- [2] 张凤荣. 土地综合生产力评价与土地质量变化研究[J]. *资源科学*, 2003, 25(5):58-64.
- [3] 虎陈霞, 傅伯杰, 陈利顶, 等. 黄土丘陵区农户生产决策行为和对土地政策的认知分析[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(2):554-559.
- [4] 马骥. 农户粮食作物化肥施用量及其影响因素分析[J]. *农业技术经济*, 2006(6):206-212.
- [5] Frank E. *Rural livelihoods and diversity in developing countries[M]*. UK, Oxford: Oxford University Press, 2000:78-42.
- [6] Holden S, Shiferaw B, Pender J. Non-farm income, household welfare, and sustainable land management in a less-favored area in the Ethiopian highlands[J]. *Food Policy*, 2004, 29(4):369-392.
- [7] 马岩, 陈利顶, 虎陈霞. 黄土高原地区退耕还林工程的农户响应与影响因素:以甘肃定西大牛流域为例[J]. *地理科学*, 2008, 28(1):34-40.
- [8] 谭淑豪, 曲福田, 黄贤金. 市场经济环境下不同类型农户土地利用行为差异及土地保护政策分析[J]. *南京农业大学学报*, 2001, 4(2):110-114.
- [9] 李小建. 欠发达农区经济发展中的农户行为:以豫西山地丘陵区为例[J]. *地理学报*, 2002, 57(4):459-469.
- [10] Nico H, Arie K Marten S. Economic policy reforms and sustainable land use in developing countries: issues and approaches [C]. *Economic Policy and Sustainable Land Use*, 2001, 1007(10):1-20.
- [11] 欧阳进良, 宋春梅, 宇振荣, 等. 黄淮海平原农区不同类型农户的土地利用方式选择及其环境影响:以河北省曲周县为例[J]. *自然资源学报*, 2004, 19(1):1-11.
- [12] 孔祥斌, 李翠珍, 张凤荣, 等. 基于农户土地利用目标差异的农用地利用变化机制研究[J]. *中国农业大学学报*, 2010, 15(4):57-64.
- [13] 孔祥斌, 刘灵伟, 秦静. 基于农户土地利用行为的北京大兴区耕地质量评价[J]. *地理学报*, 2008, 63(8):856-868.
- [14] 李春越, 谢永生. 黄土高原土地生态经济适宜性评价指标体系初步研究[J]. *水土保持通报*, 2005, 25(2):53-53.
- [15] 韩书成, 濮励杰. 基于供给约束与需求的土地开发适宜性空间分异研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2001, 9(3):262-278.
- [16] 韩素卿. 生产函数在土地质量指标体系中的应用研究[D]. 石家庄:河北师范大学, 2002.

(上接第 131 页)

[参 考 文 献]

- [1] Ursula P, McPhail D C. Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia[J]. *Geoderma*, 2004, 122(2/3/4):151-166.
- [2] 王敬国. 植物营养的土壤化学[M]. 北京:北京农业大学出版社, 1995:155-159.
- [3] 李文庆, 张民, 束怀瑞. 棕壤对铜的吸附特性研究[J]. *水土保持学报*, 2006, 20(4):113-117.
- [4] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2001:406.
- [5] 冯军, 孟凯, 崔晓阳, 等. 农田黑土铜、锌吸附解吸特性分析[J]. *东北林业大学学报*, 2009, 37(10):60-62.
- [6] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1998:362-390.
- [7] Doula M. Influence of ionic strength and pH on Cu^{2+} adsorption and on Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} release by kaolinite[J]. *Agrochimica*, 1999, 43(5/6):215-222.
- [8] 王维君, 邵宗臣, 何群. 红壤黏粒对 Cr, Cu, Pb 和 Zn 吸附亲和力的研究[J]. *土壤学报*, 1995, 32(2):167-178.
- [9] 徐明岗, 曾希柏, 李菊梅. pH 对砖红壤和黄棕壤土 Cu^{2+} 吸附与解吸的影响[J]. *土壤通报*, 2005, 36(3):349-351.
- [10] 于颖, 周启星. 重金属铜在黑土和棕壤中解吸行为的比较[J]. *环境科学*, 2004, 25(1):128-132.
- [11] 董长勋, 李恋卿, 王芳, 等. 黄泥土对铜的吸附解吸及其 pH 变化[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2):521-525.
- [12] Huang Qiaoyuan, Wu Jianmei, Chen Wenli, et al. Adsorption of cadmium by soil colloids and minerals in presence of rhizobia[J]. *Pedosphere*, 2000, 10(4):299-307.
- [13] 于颖, 周启星, 王新, 等. 黑土和棕壤对铜的吸附研究[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(5):761-765.
- [14] 林玉锁. Langmuir, Temkin 和 Freundlich 方程应用于土壤吸附锌的比较[J]. *土壤*, 1994, 26(5):269-272.