

干旱区绿洲灌漠土 Cu、Zn 和 Pb 的吸附解吸特征

胡小娜¹, 南忠仁^{1*}, 王胜利¹, 黄璜¹, 胡志远²

1. 兰州大学西部环境教育部重点实验室/资源环境学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 兰州大学大气科学学院, 甘肃 兰州 730000

摘要: 土壤重金属吸附解吸是影响土壤系统中重金属移动性和归宿的主要过程, 影响重金属的生物有效性以及重金属在食物链中的传递等。配制一系列不同浓度的重金属, 灌漠土对重金属溶液进行吸附实验 24 h 以达到平衡, 再用硝酸铵和乙酸铵进行解吸实验 24 h 以达到平衡。利用热力学吸附平衡法, 对西北干旱区绿洲灌漠土重金属 Cu、Ni 和 Pb 的吸附解吸行为进行序批实验研究。实验结果表明: (1) 灰漠土在常温下对铜、锌和铅重金属离子的吸附等温线符合 Freundlich 型吸附模式, 灰漠土对重金属铜、锌和铅的吸附能力由强到弱的顺序为: 铅, 铜, 锌。(2) 硝酸铵和乙酸铵解吸重金属的量与灰漠土吸附重金属量呈现出线性正相关, 乙酸铵解吸重金属的量比硝酸铵解吸重金属的量, 两种解吸剂对铜、锌和铅重金属离子的解吸能力由大到小的顺序都为: 铜, 锌, 铅, 说明了一般外源的铜、锌和铅进入土壤以后, 铜和锌可能比铅容易向四周转移。(3) 硝酸铵和乙酸铵的解吸率呈谷形曲线, 开始时硝酸铵和乙酸铵解吸重金属量的百分比随灰漠土吸附重金属量的增加而减小, 在吸附量达到某一特定值时, 解吸率随吸附量的增加而增加。灰漠土对铜、锌和铅的吸附作用以专性吸附为主, 被灰漠土吸附的铜、锌和铅重金属离子较难解吸。

关键词: 灰漠土; 铜; 锌; 铅; 吸附; 解吸

中图分类号: X131.3

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 06-2183-06

重金属污染物在土壤中化学行为的研究, 近十几年来格外受到人们的重视。重金属进入土壤中所经历的化学反应, 主要有吸附和解吸, 络合和解络以及沉淀与溶解^[1]。土壤既是重金属污染物的源和汇, 也是污染物相互作用的媒介。土壤对重金属的吸附-解吸是影响土壤系统中重金属的移动性和归宿的主要过程, 影响着植物养分和污染物的控制, 影响着重金属的植物有效性和在食物链中传递的程度等^[2,3]。已有的研究表明影响重金属在土壤中的吸附与解吸行为的因子主要有: 土壤类型、土壤组分、土壤溶液环境、土壤的 pH、Eh 以及重金属本身的化学特性等^[4,5]。目前关于砖红壤、红壤、黄棕壤、黄褐土、水稻土等对重金属的吸附解吸特性研究的较多^[4,6,7], 但对于灰漠土吸附-解吸重金属的研究相对较少。灰漠土主要分布在漠境边缘地带内蒙古河套平原、宁夏银川平原的西北角, 新疆准噶尔盆地沙漠的南北两边山前倾斜平原、古老冲积平原和剥蚀高原地区, 甘肃河西走廊的西段也有一部分^[8]。本文以灰漠土为吸附剂, 以 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 为吸附质, 研究了灰漠土对重金属的吸附解吸特性。为了解灰漠土对重金属的迁移转化和生物有效性以及重金属污染的灰漠土修复提供科学依据。

1 材料与与方法

1.1 样品采集与制备

灌漠土样品采集于甘肃省张掖绿洲区。采样深度为 0~20 cm, 土壤的特点是碱性和低的有机质含量。土壤样品经自然风干, 剔除植物残体, 磨碎过 2 mm 筛子后储存备用。土壤 pH 采用电极法测定, 有机质(OM)含量采用重铬酸钾容量法测定, 阳离子交换量(CEC)采用 NH_4OAc 交换法测定, 供试土壤的主要化学性质见表 1。实验中所用化学试剂 HAc、NaAc、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯, 实验用水均为去离子水。

表 1 供试土壤的主要化学性质
Table 1 Chemical characteristics of the soils used

| 土壤样品 | 采样位置 | pH | b(CEC) /($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) | w(CaCO_3) /% | w(OM) /% |
|------|------|------|---|----------------------------|-------------|
| 灌漠土 | 张掖地区 | 8.16 | 21.01 | 4.7 | 1.14 |

1.2 实验方法

1.2.1 吸附实验

称取 2.5 g 的灰漠土若干份放入 50 mL 的塑料离心管中, 再依次在离心管中加入含有 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 背景离子强度的不同质量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 25 mL (Cu 的质量分别为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 把离心管放在振荡培养箱(温度设置为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 振荡速度为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 中振

基金项目: 国家自然科学基金项目(40671167); 国家环境保护公益性项目(NEPCP 200809098); 国家 973 项目(2008 CB 417 212)

作者简介: 胡小娜(1984 年生), 女, 硕士研究生, 研究方向为重金属污染过程与生态修复。E-mail: huxn03@lzu.cn

*通讯作者: 南忠仁, 教授, 博士生导师。E-mail: nanzhongren@lzu.edu.cn

收稿日期: 2009-10-20

荡 24 h, 然后取出, 放在离心机上 (离心的速度为 $4\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 离心 10 min, 用定性滤纸过滤离心管中的上清液, 过滤后的溶液用原子吸收分光光度计测定 Cu 离子的浓度。

不同质量浓度的 Zn 和 Pb 对灰漠土吸附 Zn 和 Pb 的影响实验重复上述实验过程, 其中 Zn 的初始质量浓度分别为 $0.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $25\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Pb 的初始质量浓度分别为 $5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $25\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

重金属溶液的初始 pH 值都在 3 左右, 用 NaOH 或 HNO_3 来调节 pH。

1.2.2 解吸实验

吸附反应 24 h 后, 吸附重金属后的土壤用硝酸铵或乙酸铵进行解吸。往装有吸附重金属后的土壤的离心管中分别加入 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铵或乙酸铵 25 mL。然后将离心管放在振荡培养箱 (温度设置为 $25\ ^\circ\text{C}$, 振荡速度为 $200\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 中振荡 24 h, 然后取出, 放在离心机上 (离心的速度为 $4\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 离心 10 min, 用定性滤纸过滤离心管中的上清液, 过滤后的溶液用原子吸收分光光度计测定重金属离子的浓度。

需要测试 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 浓度的溶液, 在测试前加硝酸使溶液的 pH 值小于 2 来保存。实验中所用的离心管和容量瓶等在使用之前都用 20% 的硝酸浸泡过夜, 冲洗。以上实验均做空白实验和平行样进行质量控制。

1.3 数据分析

本文所用的数据为所有平行试样测试结果的平均值, 数据用 Excel 来统计和处理。本实验是用 Langmuir 型和 Freundlich 型吸附等温线来描述吸附实验数据。

吸附等温式: L 型吸附等温式, $G=G^0\cdot C/(A+C)$

F 型吸附等温式: $G=k\cdot C^{1/n}$

其中: G 为土壤表面的吸附量; G^0 为土壤的最大吸附量; C 为溶液中溶质的平衡质量浓度; A 为常数; k 为分配系数。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度的重金属对灰漠土吸附重金属的影响

吸附等温线如图 1 所示, 灰漠土吸附重金属的吸附量随着重金属溶液平衡质量浓度的增大而增加; 随着铜平衡质量浓度的增大, Cu 吸附量的增加趋势变化逐渐减缓; 随着锌平衡质量浓度的增大, Zn 吸附量的增加趋势急剧减缓; 而随着铅平衡质量浓度的增大, Pb 吸附量的增加趋势增大。在 pH=3 左右, 当重金属溶液的平衡质量浓度小于 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

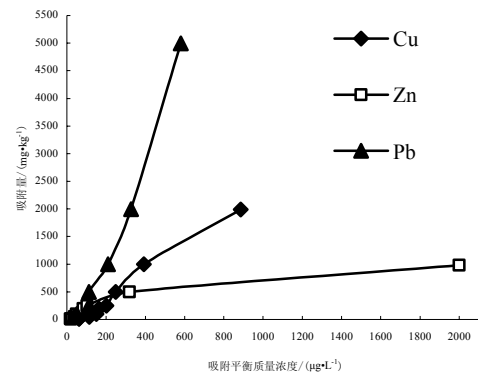


图 1 灰漠土对 Cu、Zn、Pb 吸附等温线

Fig 1 Competitive sorption isotherms for Cu, Zn and Pb by the irrigated desert soil

时, 灰漠土对重金属的吸附量的大小是 $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$; 当重金属溶液的平衡质量浓度在 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ - $250\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 灰漠土对重金属的吸附量的大小顺序是 Pb, Zn, Cu; 当重金属溶液的平衡质量浓度大于 $250\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 灰漠土对重金属的吸附量大小顺序是 Pb, Cu, Zn。由此可以看出当一般外源重金属 (质量浓度大于 $250\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 进入土壤时, 灰漠土对 Pb 的吸附能力远远大于灰漠土对 Cu 和 Zn 的吸附能力。

为了进一步的得到吸附量和平衡质量浓度之间的关系, 将吸附等温线和 Langmuir 型吸附模式、Freundlich 型吸附模式^[9]进行拟合。

建立吸附量的倒数 $1/G$ 和溶液中重金属离子平衡质量浓度的倒数 $1/C$ 之间的关系, 得到 Langmuir 型吸附模式的拟合线, 见图 2:

建立吸附量的对数 $\lg G$ 和溶液中重金属离子平衡质量浓度的对数 $\lg C$ 之间的关系, 得到 Freundlich 型吸附模式的拟合线, 见图 3:

由图 2 和图 3 得知: Cu 和 Pb 用 Langmuir 方程的拟合结果, 其相关性不如 Freundlich 方程好; 而 Zn 用 Langmuir 方程的拟合结果则比 Freundlich 方程的拟合结果好; 虽然 Zn 用 Langmuir 方程的拟合结果较好, 但是由于 G^0 与实际情况不吻合, 无法计算出土壤对重金属吸附的最大量。总体来说选用 Freundlich 方程的拟合较好。

由 Freundlich $G=k\cdot C^{1/n}$ 吸附等温式变换得: $\lg G = \lg k + 1/n \times \lg C$ 。根据图 3 Freundlich 拟合方程式, 经计算得出 Freundlich 型吸附等温线方程:

$$G_{\text{Cu}} = k \times C_{\text{Cu}}^{1/n} = 4\ 122.873 \times C_{\text{Cu}}^{1.861}$$

$$G_{\text{Zn}} = k \times C_{\text{Zn}}^{1/n} = 531.985 \times C_{\text{Zn}}^{0.6963}$$

$$G_{\text{Pb}} = k \times C_{\text{Pb}}^{1/n} = 12\ 456.614 \times C_{\text{Pb}}^{1.6328}$$

许多学者认为^[10, 11], Freundlich 方程中 $1/n$ 值也可作为土壤对重金属离子吸附作用的强度指标, $1/n$ 值愈大, 表示土壤对重金属离子的吸附作用力愈大。由此可以看出, 灰漠土对 Pb 的吸附作用力 > 其对 Cu 的吸附作用力 > 其对 Zn 的吸附作用力。

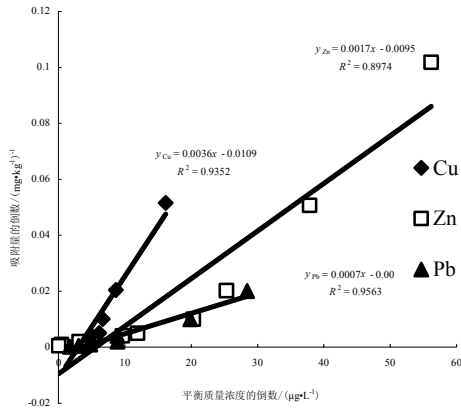


图2 Langmuir吸附拟合
Fig.2 Parameters of Langmuir isotherms for the sorption of Cu, Zn and Pb

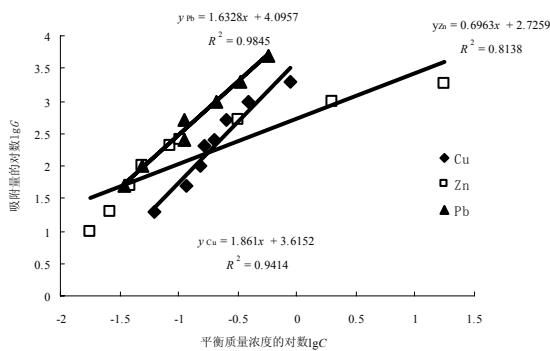


图3 Freundlich吸附拟合
Fig.3 Parameters of Langmuir isotherms for the sorption of Cu, Zn and Pb

不同重金属离子在土壤中的吸附,依吸附机理的不同,大体可分为表面吸附、离子交换吸附和专性吸附。表面吸附是由于胶体巨大的比表面和表面能吸附重金属离子的作用;离子交换吸附是指在吸附过程中,胶体每吸附一部分阳离子,同时也放出等量的其它阳离子;专性吸附是指在吸附过程中,除了化学键的作用外,尚有加强的憎水键和范德华力或氢键在起作用^[9]。土壤中专性吸附的主要载体是有机质和氧化物,后者主要是氧化锰和氧化铁、铝^[12, 13]。由以上可知:灰漠土对重金属离子的吸附作用力大小顺序为: Pb, Cu, Zn。这种现象可能是由于重金属进入土壤形成重金属碳酸盐,重金属碳酸盐溶度积是: PbCO_3 为 7.4×10^{-14} , CuCO_3 为 5.2×10^{-12} , ZnCO_3 为 1.4×10^{-11} , 溶度积小的吸附量大^[14, 15]。

2.2 灰漠土吸附重金属的解吸

2.2.1 重金属的吸附量和硝酸铵解吸重金属量的关系

详见图 4。

由图 4 可以看出:硝酸铵解吸重金属的量随灰漠土吸附重金属量的增加而增加,两者之间呈极显著的线性正相关 ($R^2 > 0.93$)。硝酸铵对铜的解吸量 >

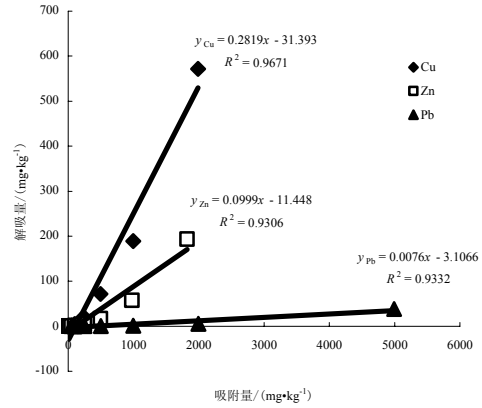


图4 重金属的吸附量与硝酸铵解吸重金属量之间的关系
Fig.4 Relationship between the sorption capability and the desorption rate by ammonium acetate

硝酸铵对锌的解吸量 > 硝酸铵对铅的解吸量。

解吸量可作为吸附强度指标,往往用来说明胶体表面活性吸附位与重金属离子结合的牢固程度。吸附于土壤上的重金属的解吸具有重要的生态意义,因为解吸量的多少,标志着在一定条件下对地下水、土壤溶液以及作物吸收重金属的潜在影响。本实验选择 NH_4NO_3 作解吸剂,所解吸的重金属与植物吸收的重金属具有可比性,是重金属在土壤中的移动量。在预测土壤对重金属的吸收、土壤污染程度方面具有实用价值^[16, 17]。由此可以看出:当 Cu 的最大吸附量为 $1991.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,解吸量是 $571.56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Zn 的最大吸附量为 $1822.433 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,解吸量是 $193.228 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Pb 的最大吸附量为 $4994.201 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,解吸量是 $37.872 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这说明,一般外源铜和锌进入土壤后可能较容易向水平方向和垂直方向转移,而一般外源铅进入土壤后可能就被固定在表土层,水平移动和垂直移动较困难。

2.2.2 重金属的吸附量和乙酸铵解吸重金属量的关系

详见图 5。

由图 5 可以看出,乙酸铵解吸重金属的量随灰漠土吸附重金属量的增加而增加,它们两者之间呈

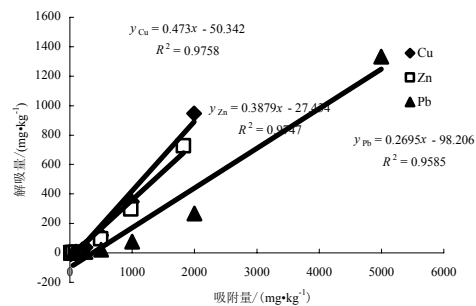


图5 重金属吸附量与乙酸铵解吸重金属量之间的关系
Fig.5 Relationship between the sorption capability and the desorption rate by ammonium nitrate

现出线性正相关 ($R^2 > 0.95$)。乙酸铵解吸重金属时既有 NH_4^+ 的离子交换作用, 也有 OAC^- 的络合作用 (主要作用)。由于 Pb 是不活泼金属元素^[18], 一旦形成络合物, 用乙酸铵就很难解吸出来, 而 Cu 对 OH^- 的亲合力较大^[19] 易于 OAC^- 进行络合反应, 解吸量较大; Zn 是两性金属元素, 可以与 OAC^- 进行络合反应, 但解吸量没有 Cu 的大。因此, 乙酸铵解吸重金属量的大小顺序为: Cu, Zn, Pb。

图 4、图 5 相比较可知, 乙酸铵解吸重金属的量明显比硝酸铵解吸重金属的量, 特别是解吸铅的量远远大于硝酸铵解吸铅的量。主要是由于硝酸铵是一种代换剂, 它解吸重金属主要是 NH_4^+ 的离子交换作用, 而乙酸铵也是代换剂, 且是具有较强缓冲能力中性盐, 它解吸重金属主要有 NH_4^+ 的离子交换作用和 CH_3COO^- 离子的络合作用 (与土壤作用较弱的重金属); 且在碱性土壤中 NH_4^+ 离子交换作用减弱, 灰漠土属于碱性土壤, 因此乙酸铵解吸重金属量大于硝酸铵解吸重金属量。

2.2.3 重金属的吸附量和硝酸铵解吸重金属量百分比的关系

由图 6 可知, 硝酸铵解吸率曲线呈谷形曲线, 开始时硝酸铵解吸重金属量的百分比随灰漠土吸附重金属量的增加而减小, 在吸附量达到某一特定值时, 解吸率随吸附量的增加而增加。当 Cu 的吸附量在 $48.874 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Zn 的吸附量在 $99.509 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Pb 的吸附量在 $99.497 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 硝酸铵解吸重金属量的百分比达到最低值; 在小于这一值时, 硝酸铵解吸重金属量的百分比随着重金属吸附量的增加而减小; 而大于这一值时, 硝酸铵解吸重

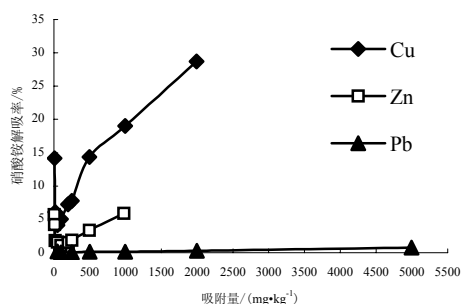


图6 重金属的吸附量与硝酸铵解吸率的关系
Fig.6 Relationship between the sorption capability and the desorption percent by ammonium acetate

金属量的百分比随着重金属吸附量的增加而增大。在重金属的吸附量相同的情况下, 硝酸铵解吸重金属量百分比的大小顺序是: Cu, Zn, Pb。硝酸铵解吸 Pb 的百分比特别小 (小于 1%), 且在 Pb 的吸附量增加较大时, 硝酸铵解吸铅的百分比变化基本不大。

2.2.4 重金属的吸附量和乙酸铵解吸重金属量百

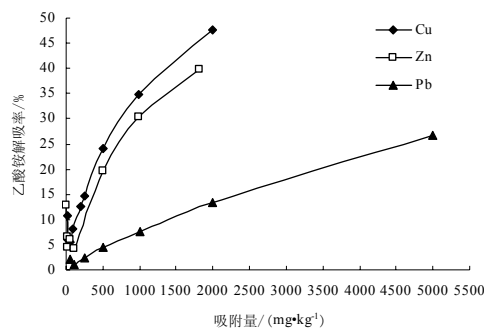


图7 重金属的吸附量与乙酸铵解吸率的关系
Fig.7 Relationship between the sorption capability and desorption percent by ammonium nitrate

分比的关系

详见图 7。

由图 7 可知, 随着重金属吸附量的增加, 乙酸铵解吸重金属量百分比呈现出的曲线与硝酸铵解吸重金属量百分比的曲线基本相同。在本次实验中, 当 Cu 的吸附量在 $48.874 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Zn 的吸附量在 $99.509 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Pb 的吸附量在 $99.497 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 乙酸铵解吸重金属量的百分比达到最低值; 在小于这一值时, 乙酸铵解吸重金属量的百分比随着重金属吸附量的增加而减小; 而大于这一值时, 乙酸铵解吸重金属量的百分比随着重金属吸附量的增加而增大。在重金属的吸附量相同的情况下, 乙酸铵解吸重金属量百分比的大小顺序是: Cu, Zn, Pb。灰漠土对铜的非专性吸附率可达到 47.6%, 对锌的非专性吸附率可达到 39.9%, 对铅的非专性吸附率可达到 26.7%。也就是说灰漠土对铜的专性吸附率为 52.4%, 对锌的专性吸附率为 60.1%, 对铅的专性吸附率为 73.3%。因此灰漠土对重金属的吸附作用是以专性吸附为主, 被吸附的重金属难以解吸。

由图 6、图 7 可以看出, 两种解吸剂解吸重金属量的百分比随着重金属吸附量的增加所呈现的曲线基本相同, 且重金属吸附量为同一值 (Cu 的吸附量为 $48.874 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Zn 的吸附量为 $99.509 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Pb 的吸附量为 $99.497 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 两种解吸剂解吸重金属量的百分比达到最低值; 在重金属吸附量相同的情况下, 两种解吸剂解吸重金属量百分比的大小顺序都是: Cu, Zn, Pb。

乙酸铵解吸重金属量百分比的曲线比硝酸铵解吸重金属量百分比的曲线高出好多, 乙酸铵的解吸能力明显比硝酸铵的解吸能力大。在本次实验中, 乙酸铵对 Cu 的最大解吸率达到 47.6%, 对 Zn 的最大解吸率达到 39.9%, 对 Pb 的最大解吸率达到 26.7%; 而硝酸铵对 Cu 的最大解吸率为 19.0%, 对 Zn 的最大解吸率为 10.6%, 对 Pb 的最大解吸率为 0.76%。

在土壤吸附重金属的过程中, 由于土壤表面的

不均一性, 存在两类不同的吸附点位, 即结合能高的点位与结合能低的点位。初始质量浓度较低时, 重金属首先被吸附在结合能高的点位上; 随质量浓度的升高, 低结合能点位也开始吸附重金属离子。一般来说, 以静电作用而被吸附的重金属离子结合能较低, 而通过专性吸附机制被吸附的重金属离子结合能较高^[20,21]。由图 6、图 7 得知 Cu 初始质量浓度小于 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 硝酸铵的解吸率小于 15%, 乙酸铵的解吸率小于 25%; Zn 的初始质量浓度小于 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 硝酸铵的解吸率小于 6%, 乙酸铵的解吸率小于 20%; Pb 的初始质量浓度小于 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 硝酸铵的解吸率小于 0.2%, 乙酸铵的解吸率小于 8%。可能由于在重金属初始质量浓度较低范围内重金属主要吸附在土壤的高能位点上, 吸附速率较慢, 吸附较牢固, 不易解吸, 故解吸百分比比较低; 当 Cu 的初始质量浓度大于 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Zn 的初始质量浓度大于 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Pb 的初始质量浓度大于 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 即随着重金属初始质量浓度的增加, 高能位点吸附饱和, 低能位点开始吸附, 与低能位点结合的重金属结合的不牢固, 很容易被解吸出来, 特别是离子交换吸附的部分, 很容易被中等质量浓度的惰性电解质解吸出来, 故其解吸百分比随重金属吸附量的升高而增加。

3 结论

(1) 灰漠土对重金属 Cu、Pb 的吸附等温线符合 Freundlich 型吸附模式, 对重金属 Zn 的吸附等温线符合 Langmuir 型吸附模式; 由 Freundlich 拟合方程中参数 $1/n$ 可以看出灰漠土对重金属吸附作用力大小顺序是: Pb, Cu, Zn。

(2) 硝酸铵和乙酸铵解吸重金属的量与灰漠土吸附重金属量呈现出线性正相关。且两种解吸剂解吸重金属能力大小顺序都为: Cu, Zn, Pb, 乙酸铵解吸重金属的量明显比硝酸铵解吸重金属的量。一般外源的铜、锌和铅进入土壤以后, 铜和锌可能比铅容易向四周转移。

(3) 硝酸铵和乙酸铵解吸率呈谷形曲线, 开始时硝酸铵和乙酸铵解吸重金属量的百分比随灰漠土吸附重金属量的增加而减小, 在吸附量达到某一特定值时, 解吸率随吸附量的增加而增加。在灰漠土对重金属的吸附量相同的情况下, 两种解吸剂解吸重金属量的百分比的大小顺序都为: Cu, Zn, Pb。灰漠土对铜的专性吸附率为 52.4%, 对锌的专性吸附率为 60.1%, 对铅的专性吸附率为 73.3%; 土壤对重金属的吸附作用分为非专性吸附和专性吸附, 其中灰漠土对铜、锌和铅的吸附作用是以专性吸附为主的吸附作用, 因此被灰漠土吸附的铜、锌和铅重金属离子难以解吸。

参考文献:

- [1] 沈东升. 砷在土壤中有有效性及价态转化[J]. 农业环境保护, 1992, 11(5): 206-208.
SHEN Dongsheng. The Extractability And Chemical Valence Changes Of Arsenic In Soil [J]. Journal Of Agro-Environmental Science, 11(5): 206-208.
- [2] Scheidegger A M, Sparks D L. A critical assessment of sorption-desorption mechanism at the soil/mineral/water interface[J]. Soil Science, 1996, 161(12):813-831.
- [3] Doula M, Ioannou A, Dimirkou A. Thermodynamics of copper adsorption-desorption by CaKaolinite[J]. Adsorption, 2000, 6:325-335.
- [4] 王维君, 邵宗臣. 红壤粘粒对 Co, Cu, Pb 和 Zn 吸附亲和力的研究[J]. 土壤学报, 1995, 32(2):167-178.
WANG Weijun, SHAO zongchen. Study On Adsorption Affinities Of Co, Cu, Pb And Zn For Different Red Soil Clays[J]. Acta Pedologica Sinica, 1995, 32(2):167-178.
- [5] 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: 276-303.
HE Zhenli. The Chemical Equilibrium Of Pollute And Useful elements in the soil [M]. Beijing: Environmental Science In China Press, 1998: 276-303.
- [6] 胡红青, 刘华良, 贺纪正. 几种有机酸对恒电荷和可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的影响[J]. 土壤学报, 2005, 42(2):233-236.
HU Hongqing, LIU Hualiang, HE Jizheng. Effects Of Several Organic Acids On Copper Adsorption By Soils With Permanent And Variable Charges[J]. Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(2):233-236.
- [7] 刘平, 徐明岗, 宋正国. 伴阴离子对土壤中铅和镉吸附-解吸的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1):252-256.
LIU Ping, XU Minggang, SONG Zhengguo. Effects Of Accompanying Anions On Adsorption-Desorption Of Pb And Cd By Two Typical Soils Of China[J]. Journal Of Agro-Environment Science, 2007, 26(1): 252-256.
- [8] 林成谷. 土壤学[M]. 北京: 农业出版社, 1981:273-275.
LIN Chenggu. Pedology [M]. Beijing: Agriculture Press, 1981:273-275.
- [9] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997:121-122.
DAI Shugui. Environmental Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1997:121-122.
- [10] 林玉锁. 由 Freundlich 方程探讨锌在石灰性土壤中的吸附机制和迁移规律[J]. 土壤学报, 1991, 28 (4):390-394.
LIN Yusuo. Using Of Freundlich Equation For Studying Mechanism And Movement Of Zn Added In Calcareous Soil [J]. Acta Pedologica Sinica, 1991, 28 (4):390-394.
- [11] 张增强, 张一平, 朱兆华. 镉在土壤中吸持的动力学特征研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(3): 370-375.
ZHANG Zengqiang, ZHU Zhaohua. Study On The Characteristics Of Kinetic Of Cadmium Retention On Soils [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2000, 20(3): 370-375.
- [12] 杨金燕, 杨肖娥, 何振立, 等. 土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(1): 102-107.
YANG Jinyan, YANG Xiaoe, HE Zhenli et al. Advance In The Studies Of Pb Adsorption And Desorption In Soils [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2005, 14(1): 102-107.
- [13] 熊毅, 陈家坊, 武玫玲, 等. 土壤胶体[M]. 北京: 科学出版社, 1991: 25-27.

- XIONG Yi, CHEN Jiafang, WU Meiling, et al. The Soil Colloid [M]. Beijing: Science Press, 1991:25-27.
- [14] 张森, 李亚青, 王敏新. 黄土体对重金属(Cd、Pb、Zn、Cu)吸附试验研究[J]. 西北水资源与水工程, 1996, 7(2):35-40.
ZHANG Miao, LI Yaqing, WANG Minxin.
- [15] 李福燕, 张黎明, 李许明. 土壤—植物系统锌污染与修复技术研究进展[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(22):5920-5921, 5979.
LI Fuyan, ZHANG Liming, LI Xuming. Research Advances On Zinc Pollution And Remediation Of Soil-Plant System [J]. Journal Of Anhui Agricultural Sciences, 2006, 34(22):5920-5921, 5979.
- [16] 林玉锁. 土壤对重金属缓冲性能的研究[J]. 环境科学学报, 1995, 15(3): 289-293.
LIN Yusuo. Study On Soil Buffering Capacity To Zinc [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1995, 15(3):289-293.
- [17] 贺建群, 许嘉琳, 杨居荣, 等. 土壤中有有效态 Cd、Cu、Zn、Pb 提取剂的选择[J]. 农业环境保, 1994, 13(6):246-251.
HE Jianqun, XU Jialin, YANG Jurong, et al. Abstractstudy Of The Extractents For Available Cd, Cu, Zn And Ph In Soils[J]. Agro-Environmental Protection, 1994, 13(6):246-251.
- [18] 朱宁, 颜丽. 棕壤及其各粒级微团聚体对吸附解吸特性的研究[J]. 土壤通报, 2006, 37(1):92-95.
ZHU Ning, YAN Li. Analysis Of Adsorption-Desorption Of Cu-(2+) On Brown Earth And Its Particle Fractions Of Microaggregates [J]. Chinese Journal Of Soil Science, 2006, 37(1):92-95.
- [19] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001:185-190.
LI Xuehuan. The Soil Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001: 185-190.
- [20] 杨亚提, 张卫华. 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.
YANG Yati, ZHANG Weihua. Adsorption Desorption Characteristics Of Copper (II) At The Soil Solution Interface [J]. Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica, 1998, 7(4): 82-85.
- [21] 王涛, 刘廷凤, 何忠. 砂壤中铜的吸附行为及其影响因素研究[J]. 土壤学报, 2007, 44(1):84-89.
WANG Tao, LIU Tingfeng, HE Zhong. Adsorption Behavior Of Cu In Sandy Loam And Its Affecting Factors[J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, 44(1): 84-89.

Sorption and desorption of copper, zinc and lead in the irrigated desert soil from the oasis in the arid regions, northwest China

HU Xiaona¹, NAN Zhongren¹, WANG Shengli¹, HUANG Huang¹, HU Zhiyuan²

1. National Laboratory of Western China's Environmental System & College of Resource and Environment Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Department of Atmospheric Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: Sorption - desorption of heavy metals in soils, one of the primary processes controlling the fate and mobility of heavy metals in soils, play a dominant role in the migration and pollution effects of heavy metals in the soil-plant system. The sorption experimentation of copper, zinc and lead by grey desert soil absorbed at equal rates for 24 hours, The desorption experimentation of copper, zinc and lead by ammonium acetic and ammonium nitrate desorbed at equal rates for 24 hours, Laboratory batch experiments were carried to study the sorption and desorption of Cu, Ni and Pb in the irrigated desert soil from the oasis in the arid regions, northwest China. Experimental results show: (1) the adsorption isotherm model of copper, zinc and lead by grey desert soil at 25 °C fits the Freundlich adsorption equation; the sorption capability on copper, zinc and lead in grey desert soil was in the following order: lead > copper > zinc. (2) extremely significant positive linear relationship was observed between heavy metal adsorption capability of the grey desert soil and heavy metal desorption capability. The desorption capability of copper, zinc and lead desorbed by ammonium acetic was more than the desorption capability of copper, zinc and lead desorbed by ammonium nitrate, their desorption capability on copper, zinc and lead in gery desert soil was in the follwing order: copper > zinc > lead, it explain that copper and zinc were easier transferred than lead around the soil. (3) the desorption rate of copper, zinc and lead desorbed by ammonium acetic and ammonium nitrate characterized generally as valley-like curves. with the increasing of the copper, zinc and lead adsorption, the desorption rate decreased first, then increased. the adsorption of copper, zinc and lead by the grey desert soil is mainly specific adsorption. Heavy metal adsorbed by the grey desert soil will be difficult to be released.

Key word: grey desert soil; copper; zinc; lead; adsorption; desorption