

土壤吸附铜离子的研究进展

王胜利, 张俊华, 刘金鹏, 南忠仁

(兰州大学资源环境学院 西部环境教育部重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 对土壤吸附 Cu 的研究进行了综述。主要讨论了吸附速率, 吸附等温线, 表面络合模式和影响吸附量的因子等方面的问题。目前对土壤吸附 Cu 的速率研究主要有两种方法: 一是根据实验数据绘制吸附量随时间变化的曲线, 根据所绘制的曲线斜率来研究吸附动力学过程; 二是选择经验性的化学动力学方程对数据进行拟和, 依据较高的相关系数和较低的标准误差选择最优方程, 根据吸附速率系数来进行定量的研究。土壤对 Cu 吸附的定量描述, 经验性的吸附等温式仍不失为一个十分有用的方法; 考虑到土壤性质和环境因子对吸附的影响, 模型中应该加入这些参数使其更能反映土壤对重金属的吸附过程, 但这方面的研究相对较少。土壤表面电荷特征、低分子有机酸对土壤吸附 Cu 的影响和吸附过程中 Cu 形态的变化等方面研究也较少。

关键词: 铜; 吸附; 土壤; 综述

中图分类号: X131.3

铜 (Cu) 是一种生物必需的微量营养元素, 但是土壤 Cu 含量高于某一临界值就会对生物产生一定的毒性效应; 土壤中 Cu 污染主要来源于含 Cu 废水的农田灌溉、含 Cu 农药和肥料的施用、污泥的土地利用和大气颗粒物的沉降等^[1-3]。20 世纪 60 年代以来, 土壤重金属污染已经引起了对重金属在土壤环境中行为的广泛研究, 关注的焦点是重金属在食物链中传递和重金属进入地表水和地下水的风险^[4-6], 这些关注主要取决于重金属在土壤溶液中的浓度, 而土壤溶液中重金属的浓度受到土壤对重金属吸附的控制。土壤对 Cu 的吸附-解吸是影响土壤系统中 Cu 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 Cu 的植物有效性和在食物链中传递的程度等^[7-8]。本文就土壤对 Cu 吸附的速率、吸附等温线、表面络合模式和影响吸附量的因子等进行了综述, 并进行了研究展望。

1 研究方法和机理

1.1 吸附速率

土壤对 Cu 吸附速率的大小, 直接反映 Cu 在一定环境条件下的迁移性能。了解土壤颗粒吸附 Cu 达到平衡所需的时间及吸附量(或水相浓度)随时间增长(或减少)的特性, 有助于深化认识 Cu 在土壤中物质转化动态规律。

Cavallaro 等^[9]指出, 土壤对 Cu 的吸附平衡在 24 h 内达到。Zhou 等^[5]通过实验得出, 所选的酸性砂壤土

根据砖红壤对 Cu 吸附动力学, 溶液中 Cu 的浓度在 30 min 内达到平衡^[10]。一般情况下, 选择的平衡时间是 24 h^[11]。谢忠雷等^[12]在研究 Cu、Ni、Pb、As 在草甸黑土中的吸附动力学时发现, 吸附动力学可用双常数速率方程和 Elovich 方程很好地拟合, Elovich 方程拟合的效果更好, 吸附速率为 Pb>As>Cu>Ni。Yu 等^[13]通过研究土壤吸附 Cu 动力学指出土壤对 Cu 的吸附先经历一个快速的反应阶段, 然后是一个慢的反应阶段; 没有加入农药的情况下, 两种土壤对 Cu 的吸附在 1 min 内 >98% 的 Cu 被吸附; 通过经验性的动力学方程(一级方程、双常数方程、Elovich 方程和抛物线扩散方程)对实验数据进行拟合, 得出 Elovich 方程、双常数方程和一级方程都能够很好地描述土壤对 Cu 的吸附, 但是双常数方程是最好的。

目前对土壤吸附 Cu 的速率研究主要有两种方法, 一是根据实验数据绘制吸附量随时间变化的曲线, 根据所绘制的曲线斜率来研究吸附动力学过程。二是选择经验性的化学动力学方程对数据进行拟和, 依据较高的相关系数和较低的标准误差选择最优方程, 根据吸附速率系数来进行定量的研究。影响吸附速率的因数有很多, 比如 Cu 的初始浓度、土壤的组成、温度、其他重金属的竞争吸附和土壤固液比等等。土壤对 Cu 的吸附平衡时间目前没有定论, 因为平衡时间受到许多环境条件的影响。共存重金属对 Cu 的吸附速率的影响以及几种条件耦合作用下对 Cu 吸附速率的影响研

①基金项目: 国家自然科学基金(40671167)资助项目。

作者简介: 王胜利(1979—), 男, 河南信阳人, 博士研究生, 主要从事土壤污染和防治方面的研究工作。E-mail: wangshl03@st.lzu.edu.cn

究较少。

1.2 吸附等温线

土壤对重金属的吸附是一个动态平衡过程，在固定的温度条件下，当吸附达到平衡时，土壤对重金属吸附量与溶液中重金属平衡浓度之间的关系，可用吸附等温线来表达，等温线在一定程度上反映了吸附剂与吸附质的特性^[14]；吸附等温线是用来描述土壤中 Cu 吸附的常用方法。

Yu 等^[15]研究红壤对 Cu 的吸附-解吸时，得出两种红壤对 Cu 的吸附行为可以用 Freundlich 和 Langmuir 方程来描述，Freundlich 比 Langmuir 更好，两种土壤从 Langmuir 方程得出的最大吸附量分别为 Cu^{2+} 25.90 mmol/kg 土和 20.17 mmol/kg 土。Mesquita^[16]用平衡等温线阐述了 Cu、Zn 的土壤吸附；平衡等温线符合 Freundlich 和 Langmuir 等温式；用于 Cu 和 Zn 值预测的竞争性 Langmuir 和扩散性 Freundlich 方程与实验数据具有很好的一致性。周代华等^[17]提出 Langmuir 方程和 Freundlich 方程原先是描述气固体系的经验方程，固液体系要比气固体系复杂得多，将这两个方程应用于土壤体系时产生一些问题；根据表面化学反应平衡原理，推导出了一个描述液-固吸附的质量作用模型。Harter 和 Baker^[18]认为 Langmuir 方程中参数的大小不能用于解释反应的机理和结合键的强度；Elprince^[19]等指出传统的 Langmuir 方程不能用来描述离子交换过程。尽管有一些学者对 Langmuir 方程和 Freundlich 方程用于解释金属阳离子在土壤中的吸附有异议，但是模型中的一些参数如最大吸附量和分配系数等在描述土壤中 Cu 的吸附时还是有用的。

用来描述土壤吸附 Cu 的吸附等温式有 Langmuir 吸附等温式、Freundlich 吸附等温式、Temkin 方程和 Henry 吸附等温式，也不断有人改进这些吸附等温式，比如双表面吸附等温式和 Langmuir 竞争吸附等温式等等。但是应用最广泛的是 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式。有时候土壤对 Cu 的吸附既符合 Langmuir 吸附等温式也符合 Freundlich 吸附等温式，但通常 Langmuir 方程被优先使用，因为它可以计算出潜在的吸附量和吸附系数，可以对土壤吸附 Cu 进行预测。一些研究者把从方程得出的吸附参数和土壤理化性质的关系进行拟合，对土壤吸附 Cu 进行评价和预测。在土壤吸附 Cu 的研究中应用吸附等温线对重金属吸附数据进行分析已经相当普遍；尽管 Cu 的吸附机制是否符合吸附模式的假设是值得考虑的，但是由于许多实验结果与经验吸附等温线相符，所以作为土壤对 Cu 吸附的定量描述，经验性的吸附等温式仍不失为一个十分有用的方法。考虑到土壤性质和

环境因子对吸附的影响，模型中应该加入这些参数使其更能反映土壤对重金属的吸附过程，这方面的研究相对较少。

1.3 表面络合模式

对金属离子的吸附，已经有许多学者提出各种模型来说明氧化物表面上的吸附机理，例如离子交换、水解吸附、表面沉淀、氧化物胶体内层离子交换、表面络合及同晶置换作用等^[1, 14]。其中表面络合模式是 Stumm 等^[20]在 20 世纪 70 年代初期基于水合氧化物分散体系中金属的专属吸附作用提出来的，用于描述固液界面的表面特征和吸附研究。该模式已经得到了广泛的应用，目前已经成为主要的理论模式之一。

陆雅海等^[21]对 Cu^{2+} 在砖红壤、针铁矿、无定形氧化铝和高岭石表面上的专性吸附进行的研究结果表明，重金属离子在 4 种材料上的吸附过程符合三层络合模式。魏俊峰等^[22]对 Cu (II) 在常见的重要高岭石表面的吸附进行了实验和模式研究，结果表明在同时考虑自由水合离子 Cu^{2+} 和羟基金属离子 CuOH^+ 与高岭石表面络合的情况下，单一表面基团、无静电表面络合模式能很好地描述 Cu (II) 的吸附行为，拟合得到的 CuOH^+ 的络合常数比 Cu^{2+} 的大得多。Weirich 等^[23]利用表面络合模式研究了简单有机酸存在条件下针铁矿对 Cu、Ni 和 Cd 的吸附行为。Karthikeyan 等^[24]使用表面络合模式模拟了铁氧化物和铝氧化物对 Cu 的吸附行为。Ravat 等^[25]利用表面络合模式研究了有机物表面对 Cu 吸附。

文湘华等^[26-29]应用表面络合理论及其研究方法对乐安江沉积物的表面特征及对重金属的吸附特性进行了研究，结果表明 3 种表面络合模式即恒定容量模式、扩散层模式和三层模式均能较好地描述天然沉积物的吸附过程。杨亚提等^[30]采用表面络合模式研究了不同陪伴离子对陕西 4 种典型土壤胶体（黄褐土、壤土、黑垆土和黄绵土）吸附 Cu 和 Pb 的影响。Wang 等^[31]证实了表面络合模式能应用于模拟重金属在沉积物上的吸附。应用表面络合模式可以解释吸附量随 pH 而变，又可解释 $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ 交换不是 2 而是介于 1 ~ 2 之间的实验结果，还能较合理地解释各种离子的吸附选择顺序，认为氧化物表面优先吸附羟基金属离子是目前比较普遍接受的^[32]。

表面络合模式虽然广泛应用在氧化物对 Cu 的吸附研究上，但是目前也用在有机物、黏土矿物、河流沉积物和土壤对 Cu 的吸附行为研究上。利用表面络合模式还可以解释许多现象。由于土壤是一个多组分、多表面的复杂体系，土壤对 Cu 的吸附过程也是很复杂的，关于 Cu 的吸附机理有待进一步研究。

2 影响土壤铜吸附的因子

2.1 土壤表面电荷特征

土壤表面电荷性质制约着重金属离子在土壤胶体表面的吸附解吸行为,是影响土壤吸附解吸重金属最根本的因素之一。恒电荷和可变电荷土壤表面电荷的性质明显不同,对重金属吸附解吸的影响也不一样。恒电荷土壤电性吸附重金属离子的比例比可变电荷土壤电性吸附的比例高^[33]。温带土壤和热带土壤的表面特征是不一样的,温带土壤主要由带永久电荷的矿物组成,热带土壤经常具有可变电荷。通常永久电荷的矿物有相对较高的比表面积。对一种给定的土壤矿物来说,比表面积是恒定的,电荷的发生将导致颗粒表面电荷浓度增加^[34]。Wen^[29]等指出沉积物表面电荷特征是控制Cu吸附最重要的因素。邹献中等^[35-36]的研究结果表明,随pH升高,可变电荷土壤的表面负电荷增加,正电荷减少,土壤对Cu²⁺的吸附量增大;随着离子强度增大,可变电荷土壤对Cu²⁺的吸附百分率降低的幅度比恒电荷土壤者小得多,土壤中氧化铁的含量越高,降低的幅度越小;在可变电荷土壤对Cu的吸附中,专性吸附较为重要;可变电荷土壤中吸附性Cu²⁺的解吸规律,完全不同于恒电荷土壤。

由于表面性质的差异,土壤对Cu吸附量也存在差异;与可变电荷土壤比,恒定电荷土壤对所吸附的Cu有更强的吸附力。目前对土壤表面电荷对Cu吸附的影响的报导相对较少,有很多研究避开了土壤表面的电荷特征。利用能反映吸附性能指标的参数(如吸附速率系数、分配系数、最大吸附量等)和土壤表面电荷的关系式来研究土壤表面电荷的影响是一个有用的方法,但是目前研究较少。

2.2 土壤物理化学特征

Wan等^[37]研究英国威尔士粘质土对重金属Pb、Cu和Zn的吸附时,发现金属最大吸附量和土壤的物理化学性质(CEC、比表面积、无定性氧化物、碳酸盐含量和黏土含量)相关性较好,相关系数>0.52。Atanassova等^[38]的研究表明黏土含量(40 g/kg)低的灰化土对Cu的吸附量比黏土含量(41 g/kg)高的灰化土要高,说明了灰化土对Cu的吸附和土壤中黏土含量无关。Matos等^[39]研究了巴西土壤(氧化土和老成土)特征和重金属移动性的关系,结果表明土壤对Cu吸附率与土壤可交换基总量、CEC、Ca-KCl、Ca-HCl和有机物相关性好,说明络合物或螯合物的形成可能对Cu在土壤中的运动起一个重要的作用。McLaren等^[40-41]通过对新西兰土壤吸附Cu影响因素的研究发现,Cu的吸附强烈地受到添加Cu的量和土壤pH的影响;但是在研究苏格兰土壤对Cu(低浓度)的吸

附时发现,土壤成分是最重要的,有机物和铁锰氧化物可以用来预测土壤对Cu的吸附。Zhang等^[42]研究了Cu和Zn在污染土壤不同颗粒大小有机物上的富集,结果表明随颗粒减小,Cu和Zn的浓度增加。

Meyers等^[43]用双氧水处理的海底沉积物和天然的海底沉积物对Cu吸附对比的研究表明,和天然的沉积物相比,双氧水处理的海底沉积物吸附Cu的量增加了3倍,说明了本地的有机物明显干涉了Cu的吸附。周代华等^[44]研究供试的3种土壤对Cu的吸附特点时发现,吸Cu量的大小顺序是灰潮土>黄棕壤>红壤。罗洪亮等^[45]研究指出几种土壤对Cu的最大吸附量的大小顺序为黄棕壤>砖红壤>红壤>赤红壤。李红军等^[46]指出潮褐土对Cu的吸附量是红壤对Cu吸附量的5倍多。Farrah等^[47]研究指出对重金属的吸附量随着黏土矿物的类型而变化,即蒙脱石>伊利石>高龄石;Aualitita等^[48]报道无机颗粒物对Cu的吸附量以下面的顺序降低:Mn(IV)氧化物>Fe(III)氧化物>Al(OH)₃>黏土>iron ores;Adediran等^[49]研究指出有机物含有最多吸附的Cu,吸附量按照这个顺序减少:有机物>铁锰氧化物>>>黏土矿物。

以上研究表明不同的地区土壤物理化学特征和土壤吸附Cu的关系可能是不一样的,一个地区的土壤物理化学特征和土壤吸附Cu的关系可能对另外一个地区是不适用的;不同的土壤类型和不同的土壤组分对Cu的吸附也是不一样的;颗粒大小对水体沉积物吸附Cu的影响研究较多,而土壤颗粒大小对Cu吸附影响的研究较少。归纳起来,研究土壤理化性质对土壤吸附Cu的影响有5种方法:①拟合所求土壤吸附Cu的性能指标和土壤理化性质的关系而进行研究;②对土壤进行处理,去掉某一种成分或几种成分,用处理过的土壤和原土壤进行对比研究;③用不同类型的土壤进行对比研究;④利用人工土壤来研究土壤不同组分对吸附Cu的影响;⑤用Tessier连续化学提取法研究吸附Cu的形态,进而研究研究土壤组分对吸附Cu的影响。尽管对土壤物理化学性质和土壤吸附Cu的关系已经做了大量的研究,但是它们之间的详细的关系还没有清楚的揭示,有待于进一步研究。

2.3 土壤溶液

2.3.1 pH Chen等^[50]在研究坡缕石黏土矿物时指出pH是重要的影响因子,坡缕石的表面水解提高了固液界面的碱度,促进了Cu的水解,提高了吸附。Kishk等^[51]研究了不同pH下黏土矿物对Cu的吸附,结果表明:随着平衡溶液pH的增加,Cu的吸附量增加;低pH条件下,吸附量低是H⁺、酸性条件下矿物释放的Mg、Fe、Al和Cu竞争的结果;在比较高的pH条件下,吸附量较高是和H⁺的短缺和在高岭石、水铝矿表

面负电荷的增加有关。Agbenin 等^[52]发现随着 pH 的增加, Cu 的吸附量增加;但是本质上不能仅仅从依赖于 pH 的电荷上进行解释,在 pH 3.0 的时候多于 65% 的 Cu 被吸附,这个 pH 远远低于土壤电荷零点。Zhou 等^[5]的研究中指出,酸性土壤和钙质土壤对 Cu 的吸附在 pH 2~10 时吸附量明显增加,一个急剧的变化发生在 pH 为 4~5 之间。李瑛等^[53]指出体系 pH 显著影响土壤(潮褐土、红壤)对 Cu^{2+} 的吸附,随 pH 升高 Cu^{2+} 吸附率增加,基本呈 S 形曲线变化。一些研究者利用土壤或土壤成分对重金属吸附达到饱和和吸附量的一半时的 pH 值,即 pH_{50} 来反映土壤或土壤成分对重金属的作用力。

pH 是影响土壤对重金属吸附的一个重要因子,如果实验中没有测量 pH,可能使吸附数据不能被有意义地解释^[11]。pH 对重金属吸附的影响主要表现在:制约重金属的溶解度等许多重要的性质;影响固体颗粒物中自然胶体表面的吸附特征;控制固体颗粒物表面的各种反应^[54]。Harter 等^[55]指出所有金属都有一个吸附的突越,在一个相对窄的 pH 范围内,吸附量急剧增加;当重金属添加量增加的时候,吸附突越变的更明显,同时转向更高的 pH;当溶液中重金属浓度低的时候,这种急剧的变化不能被解释为是重金属沉淀的结果,这种变化通常被认为是土壤或土壤成分表面电荷和溶液中重金属离子种类发生变化的结果;对重金属的移动性来说,我们不能仅仅考虑到 pH 的作用,因为其他的重要的因子也可能受到 pH 的影响,例如在 DOC(溶解性有机物)等的作用下高 pH 的时候重金属的移动性可能增强。

从上面可以看出土壤体系中 Cu 吸附随 pH 变化的趋势并不是不变的,有时随着 pH 的升高,对 Cu 的吸附量也增加;有时随着 pH 的升高,吸附量反而降低;有时变化不明显。这可能与土壤体系中其他组成和性质(例如 DOC 等)有关。

2.3.2 其他重金属离子的竞争吸附 徐明岗等^[56]研究了不同土壤(砖红壤、红壤、赤红壤、黄棕壤、棕壤、暗棕壤和黑土)对 Cu 和 Zn 的吸附,当添加 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度相同,但二种离子的总浓度不同时,平衡液的 $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 浓度比均 < 1 ,说明土壤对 Cu^{2+} 的吸附选择性大于 Zn^{2+} ,且这种趋势不因 pH 和离子浓度而改变。Veeresh 等^[57]研究了 Cd、Pb、Cu、Ni、Zn 在印度 3 种典型土壤—酸性红土、红色淋溶土和黑色变性土(3 种土壤添加飞灰和污泥)上的竞争吸附,根据它们的吸附量得出的亲和力的顺序为: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$ 。陆雅海等^[58]指出 Zn 存在对 Cu 吸附影响很小。何宏平等^[59]研究了蒙脱石、高岭石和伊利石对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 共存体系的吸附,

指出 5 种重金属离子的选择性依次为,蒙脱石: $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$;高岭石: $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$;伊利石: $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。

2.3.3 溶解性有机物 溶解性有机物(DOM)也是土壤溶液中一个组分,由于含有羧基、羟基、羰基和甲氧基等活性功能团,作为有机配位体可以与 Cu 元素之间发生络合作用形成无机复合体,这将影响 Cu 在土壤中的吸附。丁永祯^[60]指出土壤低分子量有机酸来源于动植物残体的分解、植物根系的分泌和微生物的合成,其组成复杂,主要包括脂肪族和芳香族两大类,含量一般为微摩尔至毫摩尔级;土壤低分子量有机酸能促进矿物溶解和成土作用;降低土壤根际环境 pH;影响土壤微生物和酶的活性;影响重金属在土体中的迁移行为等。周江敏等^[61]指出水溶性有机质主要由碳水化合物组成,含有大量的羟基,芳香族不饱和物质少。

一些研究^[62-64]研究了低分子量有机酸对土壤吸附 Cu 的影响,研究结果表明:有机酸对土壤吸附 Cu 既有促进作用,又有抑制作用,当有机酸浓度较低时随着其酸度的增加,吸附量增大,但达到一定峰值后,再增加浓度,吸附量下降,即吸附曲线呈峰型;不同有机酸对土壤吸附 Cu 的影响不同;有机酸在不同 pH 下对土壤吸附 Cu 的影响不同。Lehman 等^[65]认为不管在任何氧化-还原条件下,DOM 都能使 Cu 的迁移能力大大增加。Sebastien 等^[66]的研究结果表明,DOC 含量增加 300%~400%,可溶性 Cu 增加 400%~500%。Kuiters 等^[67]的研究表明,向土壤中加入水溶性有机碳(WSOC)后,土壤溶液中的 WSOC 有显著的增加,同时土壤中的 Al、Fe 和 Cu 溶解也增加,且 Cu 的增加达到显著水平,这是由于这些金属离子和络合剂有很高的亲和性。曹军等^[68]研究了 DOC 对香港地区新娘潭赤红壤样品吸附 Cu 的影响,结果表明:由于 DOC 的加入,尽管反应平衡后溶液中 DOC 含量明显上升,溶液中总 Cu 含量并未因所加入 DOC 与 Cu 发生络合作用呈上升趋势,而大体保持恒定。其原因仍在于桥接作用的存在,DOC 的加入浓度(最高为 8 mg/L)尚不足以导致平衡显著向大量在水相聚集的方向移动。Zhou 等^[5]研究了来源于污泥和污泥堆肥的两种 DOM 对 Cu 在两种土壤上的吸附影响,结果表明,添加 DOM 后,酸性和石灰性两种土壤对 Cu 的吸附能力降低,尤以石灰性土壤最明显,增加 DOM 的浓度能明显减少两种土壤对 Cu 的吸附。同时发现污泥 DOM 对 Cu 的吸附能力的降低比污泥堆肥 DOM 强,原因主要是在堆肥过程产生大量的疏水性物质,在 $\text{pH} > 6.8$ 时 DOM 能明显降低 Cu 的吸附。

溶解性有机物对土壤吸附 Cu 的影响与溶解性有

机物的浓度、来源、土壤类型、环境 pH 和离子强度等有关。由于低分子有机酸是土壤中普遍存在的, 对土壤吸附重金属有重要的影响, 目前成为研究的热点。

2.4 温度

温度是影响吸附的重要环境因子之一, 在夏季和冬季温度可能相差很大, 即使是每天白天和黑夜也有可能相差很大, 温度的变化也可能导致吸附量的变化。随着温度的升高, 土壤或土壤组分对 Cu 的吸附有可能升高, 也有可能降低。

一些文献^[69-75]表明: Cu 在高岭石上的吸附为放热反应, 而在蒙脱石和针铁矿上的吸附为吸热反应; 在斑脱土和砖红壤上的吸附为放热反应, 而在自然黏土上为吸热反应, 这可能是由于土壤不同组分造成的。在研究土壤对 Cu 的吸附时我们一般应该在恒定的温度下进行或周围环境温度条件下进行, 同时应该把温度记录下来, 为了我们能够更好地解释吸附的结果。

此外溶液中的阴阳离子、土壤固液比和不同的研究方法等也会影响土壤对 Cu 的吸附。

3 结束语

综上所述, 土壤吸附 Cu 的规律已经引起人们的注意, 开展了大量的研究, 基本上明确了影响土壤吸附 Cu 的各种因素: 土壤表面电荷特征、土壤物理化学特征、pH、背景电解质、溶解性有机物、其他重金属的竞争吸附、温度和土壤颗粒(吸附剂)浓度等等。对于土壤或土壤成分对 Cu 吸附的研究虽然已经做了大量的工作, 但是下面几方面应该加强:

- (1) 污泥施用和污水灌溉对土壤吸附 Cu 的影响, 随着时间的变化对 Cu 移动性的影响。
- (2) 低分子有机物对土壤吸附 Cu 的影响。
- (3) 土壤颗粒大小对土壤吸附 Cu 的影响。
- (4) 多个影响因子交互作用下对土壤吸附 Cu 的影响, 寻找综合因子表征影响因子对土壤吸附 Cu 的影响。
- (5) 研究全球变暖, 酸雨等全球环境问题对土壤吸附 Cu 的影响。
- (6) 吸附的 Cu 在土壤或土壤成分上的微观结合方式。
- (7) 复合重金属污染对土壤吸附 Cu 的影响。
- (8) 吸附过程中 Cu 形态的变化, 把土壤对 Cu 的吸附研究和形态结合起来研究。

参考文献:

[1] 陈怀满等. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996: 168-194
 [2] 薛艳, 沈振国, 周东美. 蔬菜对土壤重金属吸收的差异与机

理. 土壤, 2005, 37 (1): 32-36

- [3] U.弗斯特纳, G.T.W. 维特曼. 水环境的金属污染. 北京: 海洋出版社, 1987: 7-13
 [4] Elrashidi MA, O'Connor GA. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1982, 46: 1153-1158
 [5] Zhou LX, Wong JWC. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *J. Environ. Qual.*, 2001, 30: 878-883
 [6] Naidu R, Sumner ME, Harter RD. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: An overview. *Environmental Geochemistry and Health*, 1998 20: 5-9
 [7] Scheidegger AM, Sparks DL. A critical assessment of sorption-desorption mechanism at the soil mineral/water interface. *Soil Science*, 1996, 161 (12): 813-831
 [8] Doula M, Ioannou A, Dimirkou A. Thermodynamics of copper adsorption-desorption by Ca Kaolinite. *Adsorption*, 2000, 6: 325-335
 [9] Cavallaro N, McBride MB. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1978 42: 550-556
 [10] Chang TW, Wang MK, Lin C. Adsorption of copper in the different sorbent/water ratios of soil systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, 138: 199-209
 [11] USEPA. Batch type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. Report no:EPA/530/SW-87/006F. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 1992, 53-57, 19
 [12] 谢忠雷, 董德明, 赵晓松, 邱立民, 章洋. 草甸黑土对铜镍铅砷的吸附特征. *吉林大学自然科学学报*, 2000 (4): 99-101
 [13] Yu Y, Zhou Q. Effect of methamidophos on sorption-desorption behavior of copper in soils. *Environmental contamination and Toxicology*, 2003, 71: 979-987
 [14] 戴树桂. 环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1996: 120-125
 [15] Yu S, He ZL, Huang CY. Adsorption-desorption behavior of copper at contaminated levels in red soils from China. *J. Environ. Qual.*, 2002, 31: 1129-1136
 [16] Mesquita ME. Influence of pH on copper-zinc competitive adsorption by a sandy soil. *Environ. Tech.*, 2002, 23 (9): 1043-1050
 [17] 周代华, 李学垣, 徐凤琳, 董元彦. 用质量作用模型描述重金属离子在土壤中的吸附特点. *环境科学学报*, 1996, 16 (4): 425-430
 [18] Harter RD, Baker DE. Applications and misapplications of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1977 (41): 1077-1080
 [19] Elprince AM, Sposito G. Thermodynamic derivation of equations of the Langmuir type for ion equilibria in soils. *Soil Sci. Soc. Am.*

- J., 1981, 45: 1077-1080
- [20] Stumm W, Huang CP, Jenkins SR. Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croat Chem Acta*, 1970, 42: 423-425
- [21] 陆雅海, 黄昌勇, 袁可能, 朱祖祥. 砖红壤及其矿物表面对重金属离子的专性吸附研究. *土壤学报*, 1995, 32 (4): 370-376
- [22] 魏俊峰, 吴大清, 彭金莲, 刁桂仪. 铜 (II) 在高岭石表面的吸附. *矿物岩石*, 2000, 20 (3): 19-22
- [23] Weirich DB, Philippe B, Laura S. Adsorption of copper, nickel, and cadmium on goethite in the presence of organic ligands aquatic geochemistry. *Aquatic Geochemistry*, 2003, 9 (2): 65-85
- [24] Karthikeyan KG, Elliott HA. Surface complexation modeling of copper sorption by hydrous oxides of Iron and aluminum. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 220 (1): 88-95
- [25] Ravat C, Dumonceau J, Rivera FM. Acid/base and binding properties of metal organic matter extracted from wheat bran: Modeling by the surface complexation model. *Wat. Res.*, 2000, 34 (4): 1327-1339
- [26] 文湘华, 杜青, 李莉莉, 汤鸿霄. 天然水体沉积物的表面特征. *环境化学*, 1996, 15 (2): 97-106
- [27] 文湘华, 杜青, 汤鸿霄. 乐安江沉积物对重金属的吸附模式研究. *环境科学学报*, 1996, 16 (1): 13-21
- [28] 杜青, 文湘华, 李莉莉, 汤鸿霄. 天然水体沉积物对重金属离子的吸附特性. *环境化学*, 1996, 15 (3): 199-200
- [29] Wen X, Wu L, Tang H. Adsorption of copper on polluted river sediment. *Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, 67: 913-920
- [30] 杨亚提, 张一平. 陪伴离子对土壤胶体吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响. *土壤学报*, 2003, 40 (2): 218-223
- [31] Wang F, Chen J, Forsling W. Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 448-453
- [32] 李学恒. *土壤化学*. 北京: 高等教育出版社, 2001, 185-198
- [33] 凌婉婷, 李学恒, 贺纪正, 高彦征. 土壤表面电荷特征与重金属吸附-解吸的相互关系. *土壤通报*, 2002, 32 (6): 456-460
- [34] Naidu R, Sumner ME, Harter RD. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: An overview. *Environmental Geochemistry and Health*, 1998, 20: 5-9
- [35] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 季国亮. 离子强度和 pH 对可变电荷土壤与铜离子相互作用的影响. *土壤学报*, 2003, 40 (62): 845-851
- [36] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 季国亮. 可变电荷土壤中铜离子的解吸. *土壤学报*, 2004, 41 (1): 68-73
- [37] Zuhairi WYW. Sorption capacity on lead, copper and zinc by clay soils from South Wales, United Kingdom. *Environmental Geology*, 2003 (45): 236-242
- [38] Atanassova ID. Adsorption and desorption of Cu at high equilibrium concentrations by soil and clay samples from Bulgaria. *Environmental Pollution*, 1995, 87 (1): 17-21
- [39] Matos ATD, Fontes MPF, Costa LMD, Martinez MA. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environmental Pollution*, 2001, 111 (3): 429-435
- [40] McLaren RG, Hogg DS, Swift RS. Some factors affecting the availability of native and applied soil copper in New Zealand soils. *Forest Ecology and Management*, 1990, 37: 131-142
- [41] McLaren RG, Williams JG, Swift RS. The adsorption of copper by soil samples from Scotland at low equilibrium solution concentrations. *Geoderma*, 1983, 31 (2): 97-106
- [42] Zhang MK, Ke ZX. Copper and zinc enrichment in different size fractions of organic matter from polluted soils. *Pedosphere*, 2004, 14 (1): 27-36
- [43] Meyers PA, Quinn JG. Organic matter on clay minerals and marine sediments—Effect on adsorption of dissolved copper, phosphate, and lipids from saline solutions. *Chemical Geology*, 1974, 13 (1): 63-68
- [44] 周代华, 李学恒, 董元彦, 徐凤琳. De Boer-Zwicker 方程描述土壤吸附行为的初步探讨. *华中农业大学学报*, 1995, 14 (1): 58-63
- [45] 罗洪亮, 周剑, 黄钊. 有机酸对几种土壤吸附铜的影响. *中国岩溶*, 2002, 21 (3): 160-164
- [46] 李洪军, 李瑛, 张桂银, 薛宝民, 高如泰. 有机酸对潮褐土和红壤吸附 Cu (II) 的影响及其机制. *土壤与环境*, 2002, 11 (4): 343-347
- [47] Farrah H, Hatton D, Pickering WF. The affinity of metal ions for clay surfaces. *Chemical Geology*, 1980, 28: 55-68
- [48] Aualiitia TU, Pickering WF. The specific sorption of trace amounts of Cu, Pb, and Cd by inorganic particulates. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1987, 35: 171-185
- [49] Adediran SA, Kramer JR. Copper adsorption on clay, iron-manganese oxide and organic fractions along a salinity gradient. *Applied Geochemistry*, 1987, 2 (2): 213-216
- [50] Chen TH, Peng SC, Xu HF, Shi XL, Huang CH. Mechanism for Cu^{2+} sorption on Palygorskite. *Pedosphere*, 2005, 15 (3): 334-340
- [51] Kishk FM, Hassan MN. Sorption and desorption of copper by and from clay minerals. *Plant and Soil*, 1973, 39(3): 497-505
- [52] Agbenin JO, Atin AM. Copper sorption characteristics and activity in Asavanna acid soil from Nigeria. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 150: 43-58
- [53] 李瑛, 李洪军, 张桂银, 刘树庆, 高如泰. 几种电解质对土壤吸附 Cu^{2+} 的影响. *生态环境*, 2003, 12 (1): 8-11
- [54] 孙卫玲, 倪晋仁. 泥沙吸附重金属研究中的若干关键问题. *泥沙研究*, 2002, (6): 53-59

- [55] Harter RD, Naidu R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2001, 65 (3): 597-612
- [56] 徐明岗, 季国亮. 恒电荷土壤及可变电荷土壤与离子间相互作用的研究: III Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附特征. *土壤学报*, 2005, 42 (2): 225-231
- [57] Veeresh H, Tripathy S, Chaudhuri D, Hart BR, Powell MA. Competitive adsorption behavior of selected heavy metals in three soil types of India amended with fly ash and sewage sludge. *Environmental Geology*, 2003, 44: 363-370
- [58] 陆雅海, 朱祖祥, 袁可能, 黄昌勇. 针铁矿对重金属离子的竞争吸附研究. *土壤学报*, 1996, 33 (1): 78-84
- [59] 何宏平, 郭九皋, 谢先德, 彭金莲. 蒙脱石等黏土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究. *矿物学报*, 1999, 19 (2): 231-235
- [60] 丁永祯, 李志安, 邹碧. 土壤低分子量有机酸及其生态功能. *土壤*, 2005, 37 (3): 243-250
- [61] 周江敏, 代静玉, 潘根兴. 土壤中水溶性有机质的结构特征及其与富里酸、胡敏酸的比较. *土壤*, 2004, 36 (1): 46-50
- [62] 李洪军, 李瑛, 张桂银, 薛宝民, 高如泰. 有机酸对潮褐土和红壤吸附 Cu (II) 的影响及其机制. *土壤与环境*, 2002, 11(4): 343-347
- [63] 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. *土壤学报*, 2005, 42 (2): 232-237
- [64] 徐仁扣, 肖双成, 李九玉. 低分子量有机酸对两种可变电荷土壤吸附铜的影响. *农业环境科学学报*, 2004, 23 (2): 304-307
- [65] Lehman RM, Mills AL. Field evidence for copper mobilization by dissolved organic matter. *Water Research*, 1994, 28(12):2487-2497
- [66] Sebastien S, McBride MB, Norvell WA. Copper solubility and speciation of in situ contamination soils: Effects of copper level, pH and organic matter. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997 (100): 133-140
- [67] Kuiters AT, Mulder W. Watersoluble organic matter in forest soils. *Plant and Soil*, 1993, 152: 215-224
- [68] 曹军, 李本纲, 徐福留. 土壤中水溶性有机碳与铜的相互影响. *环境化学*, 2001, 20 (6): 561-565
- [69] Doula M, Ioannou A, Dimirkou A. Thermodynamics of copper adsorption-desorption by Ca-Kaolinite. *Adsorption*, 2000, 6: 325-335
- [70] Suraj G, Iyer CSP, Lalithambika M. Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. *Applied Clay Science*, 1998, 13 (4): 293-306
- [71] Batouti ME, Sadek OM, Assaad FF. Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na-montmorillonite clay mineral. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 259 (2): 223-227
- [72] Rodda DP, Wells JD, Johnson BB. Anomalous Adsorption of Copper (II) on Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 184 (2): 564-569
- [73] Dho NY, Raelee S. Effect of Temperature on Single and Competitive Adsorptions of Cu (II) and Zn (II) onto Natural Clay. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2003, 83: 177-203
- [74] Airoldi, Claudio, Critter, Sivana AM. Brazilian red latosol a typical soil as an exchanger: A thermodynamic study involving Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ca and Na. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45 (2): 125-131
- [75] Bereket G, Arog AZ, Özel MZ. Removal of Pb (II), Cd (II), Cu (II), and Zn (II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 187 (2): 338-343

A Review of Studies on Sorption of Copper Ion in Soil

WANG Sheng-li, ZHANG Jun-hua, LIU Jin-peng, NAN Zhong-ren

(Key Laboratory of Western China's Environmental Systems (Ministry of Education), College of Resource and Environmental Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A review is presented of the study on sorption processes of copper ion in soils, discussing mainly sorption velocity, sorption isotherm, surface complexation models and factors affecting sorption rate. There are mainly two methods for measuring sorption velocity of copper in soil at present: 1) plotting curves of sorption capability varying with time, based on experimental data and studying gradients of the plotted curves for dynamics of the sorption; and 2) selecting experiential chemical dynamic equations to fit the data and picking out an optimum equation according to the principle of higher correlation coefficient and lower standard error, to carry out quantitative research based on sorption rate coefficient. With regard to quantitative description of copper sorption in soil, the experiential equation of sorption isotherm remain to be a very useful method; Considering effects of soil properties and environmental factors on the sorption, these parameters should be added into the model, making it better reflect the sorption process of copper ion in soil; however, little has been reported on this aspect, relatively. And not much has been done on influence of soil surface charge characteristics, and low molecular organic acid on copper sorption in soil and change in form of copper in the sorption process, either.

Key words: Copper, Sorption, Soil, Review