

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.08.005

## 三峡库区消落带土壤对Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的吸附特征<sup>\*</sup>

朱 强<sup>1</sup> 王素梅<sup>1</sup> 胡红青<sup>1\*\*</sup> 万成炎<sup>2</sup> 胡 莲<sup>2</sup> 张自永<sup>2</sup>

(1. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉, 430070; 2. 水利部中国科学院水工程生态研究所, 武汉, 430079)

**摘 要** 以三峡库区消落带紫色土为对象,采用平衡吸附法研究了Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)在紫色土中的吸附特征,分析了紫色土对重金属的吸附能力.结果表明:(1)随着加入Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)浓度增高,紫色土对Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的吸附量增大,碱性紫色土对Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的吸附量最高分别为1499.5 mg·kg<sup>-1</sup>、2845.4 mg·kg<sup>-1</sup>;(2)土壤中有Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的专性吸附位点,在两者共存的条件下存在竞争吸附,Cu(Ⅱ)的竞争吸附能力大于Zn(Ⅱ),其各自的最大吸附量小于单一离子条件下的吸附量,碱性、中性、酸性紫色土Cu(Ⅱ)最大吸附量的下降幅度分别是14.5%、15.2%、15.9%,Zn(Ⅱ)的最大吸附量下降幅度分别为31.7%、28.1%、25.7%;(3)共存阳离子类型及浓度影响紫色土有效Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)含量,随着阳离子的加入,碱性紫色土的有效Cu(Ⅱ)含量增加,酸性紫色土减少,而3种紫色土的有效Zn(Ⅱ)含量均增加.消落带土壤淹水后,水体中Cu(Ⅱ)及其他阳离子的存在使土壤对Zn(Ⅱ)的吸附力降低,造成Zn(Ⅱ)污染的环境风险增加.

**关键词** 消落带, 紫色土, Cu(Ⅱ), Zn(Ⅱ), 吸附, 竞争, 阳离子.

长江三峡水利枢纽工程建成后,在库区形成了一个最高水位175 m和最低水位145 m,垂直落差30 m的消落带.三峡库区消落带总面积302.0 km<sup>2</sup>,大多数次级河流在蓄水后形成雍水河段,污染物的滞留时间加长,消落区作为水域与陆地环境系统的过度地带,受库区水位周期性涨落影响,成为生态系统中物质、能量变化的活跃地带,是污染物的源和汇<sup>[1]</sup>.重金属具有非降解性,其在江水中可通过吸附、沉淀等方式迁移到消落带土壤而引起土壤环境的改变;并可能成为潜在的污染源,通过溶解、交换、扩散等方式再进入水体而引起水污染<sup>[2]</sup>,有研究表明,外源的Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)进入土壤后,Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)可能比Pb(Ⅱ)更易向四周转移<sup>[3]</sup>.

已有研究表明,三峡库区土壤中存在不同程度的Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)等污染<sup>[4-5]</sup>,这些积蓄在土壤中的重金属可能迁移到江水中.土壤吸附重金属的强度受重金属离子的水化热、电价、离子半径和有效离子半径等因素控制,随着重金属离子浓度的增大,土壤对重金属的吸附量增大,另外,由于重金属离子不同的水解常数、离子半径、电位势及溶解度等,其间存在普遍的竞争吸附<sup>[6-7]</sup>.三峡库区主要分布有紫色土以及地带性黄壤等,重金属在土壤中的专性吸附受土壤氧化物等影响较大,黄壤游离氧化铁含量及活化度均高于紫色土;另外,紫色土无机胶体以2:1型粘土矿物为主,区别于以1:1型为主的地带性黄壤,从而表现出不同的重金属吸附特征<sup>[8]</sup>.目前,关于消落带的研究多侧重于模拟江水污染或pH改变对土壤重金属形态的影响,而对消落带紫色土壤中重金属的吸附机制等研究较少.

本文研究Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)在消落带紫色土中的单一及竞争吸附特征,探讨其在三峡消落带土壤-江水体系统中的迁移规律,以期消落区土壤重金属污染防治提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

供试土壤为重庆市云阳县消落带的3种紫色土,采样深度均为0—20 cm.土样风干后,磨细过2 mm塑料筛备用.土壤基本理化性质如表1所示.

2012年10月30日收稿.

<sup>\*</sup> 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07104-003)资助.

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, E-mail: hqhu@mail.hzau.edu.cn

表 1 供试土壤的基本化学性质

Table 1 Basic chemical properties of the studied soils

| 土壤    | pH   | 有机质/<br>(g·kg <sup>-1</sup> ) | CEC/<br>(cmol·kg <sup>-1</sup> ) | 全 Cu(Ⅱ)/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 全Zn(Ⅱ)/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 有效Cu(Ⅱ)/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 有效Zn(Ⅱ)/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 游离氧化铁/<br>(g·kg <sup>-1</sup> ) |
|-------|------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| 碱性紫色土 | 8.16 | 19.96                         | 19.79                            | 14.84                              | 87.92                             | 0.31                               | 0.39                               | 11.87                           |
| 中性紫色土 | 6.94 | 8.18                          | 16.95                            | 13.34                              | 94.37                             | 0.56                               | 0.74                               | 11.43                           |
| 酸性紫色土 | 6.26 | 17.31                         | 18.81                            | 15.77                              | 93.7                              | 1.81                               | 0.20                               | 12.39                           |

1.2 实验方法

1.2.1 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)等温平衡吸附及竞争吸附实验

分别用分析纯 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 配制含 2、5、8、10、15、20、25、30、50 mg·L<sup>-1</sup> Cu(Ⅱ) 和 2、5、8、10、15、20、25、30、50、100、200 mg·L<sup>-1</sup> 的 Zn(Ⅱ) 溶液(以 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 作电解质,调节 pH 5.5)。称取若干份过 20 目筛的风干土 1.00 g 置入 50 mL 塑料离心管(江苏海门 ht016)中,按水土比 20:1 加入不同浓度的单一或混合重金属(按 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 质量浓度比 1:1 混合)溶液 20 mL,加盖,在 25 ℃ 下振荡 24 h(220 r·min<sup>-1</sup>),离心,测定上清液重金属浓度及 pH。因土壤有效 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 含量很低,水溶态可忽略不计,根据吸附前后重金属浓度差计算吸附量,并作等温吸附曲线<sup>[9]</sup>。实验均设 2 次重复。

1.2.2 不同阳离子对紫色土重金属有效态含量的影响

配制浓度为 0.2—20.0 mmol·L<sup>-1</sup> 的 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 溶液,称取若干份过 20 目筛的风干土样置入 100 mL 聚四氟乙烯瓶中,以水土比为 5:1 加入不同浓度的阳离子溶液,在 25 ℃ 下振荡 24 h(220 r·min<sup>-1</sup>),离心,弃上清液,土样风干后过 20 目筛,测定土样的有效态重金属 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 含量及 pH。

1.3 测定方法

土壤 pH 采用水土比为 2.5:1, pH 计测定。有机质采用重铬酸钾容量法测定;CEC 采用 1 mol·L<sup>-1</sup> 乙酸铵交换法(酸性、中性土)及乙酸钠交换法(碱性土)测定;重金属 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 全量采用 HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 消煮,有效态重金属 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 含量采用 DTPA-TEA 浸提,由原子吸收火焰分光光度法(FAAS-240)测定<sup>[10]</sup>。

1.4 数据分析

用 Langmuir 方程,即  $Q = bK_L C / (1 + K_L C)$ ,来描述吸附实验结果<sup>[11]</sup>。式中,  $b$  为土壤对重金属的最大吸附量(mg·kg<sup>-1</sup>),  $K_L$  为土壤对重金属的吸附常数,  $Q$ 、 $C$  分别为吸附量和平衡液浓度,吸附实验数据用 OriginPro 8.0、Sigmaplot10.0 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 紫色土对重金属Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的吸附特征

供试紫色土对Cu(Ⅱ)的等温吸附曲线及平衡液 pH 的变化如图 1 所示。

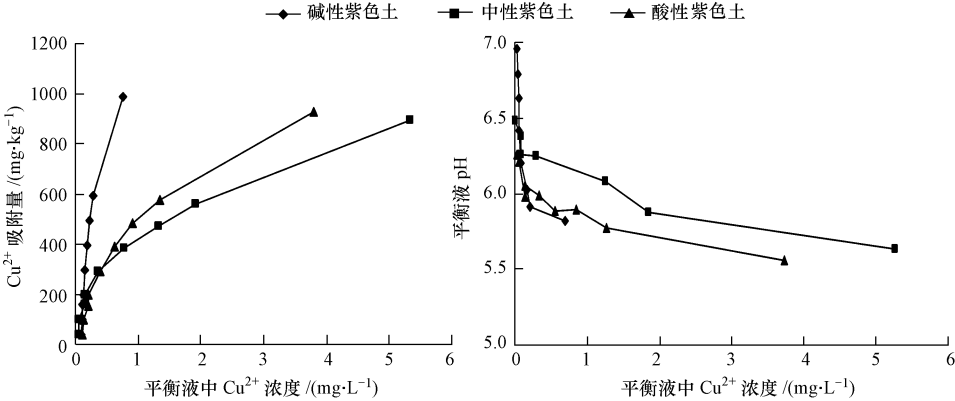


图 1 供试紫色土对Cu(Ⅱ)的等温吸附曲线和 pH 变化

Fig. 1 The adsorption isotherm of Cu(Ⅱ) on the three purple soils and pH changes of the equilibrium solution

由图 1 可知,随着平衡液中Cu(Ⅱ)浓度的增大,3 种紫色土对Cu(Ⅱ)的吸附量增加,且增幅渐缓.初始浓度相同时,碱性紫色土的吸附量明显高于中性和酸性紫色土;中性和酸性紫色土吸附量相差不大,在Cu(Ⅱ)初始浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup>时,碱性、中性、酸性紫色土对Cu(Ⅱ)的吸附量分别为 986.2、894.8、925.4 mg·kg<sup>-1</sup>,吸附率分别为 98.6%、89.5%、92.5%.

随着平衡液Cu(Ⅱ)浓度的增加,碱性、中性、酸性紫色土平衡液的 pH 值不断降低,分别由 6.86、6.42、6.23 降至 5.82、5.66 和 5.45,说明土壤吸附Cu(Ⅱ)时表面的 H<sup>+</sup>被 Cu<sup>2+</sup>或 Cu(OH)<sup>+</sup>置换出来.当平衡液Cu(Ⅱ)浓度较低时,pH 随Cu(Ⅱ)浓度的增加而大幅降低,与低浓度下吸附量随初始浓度的增大而快速增加有关.碱性紫色土 pH 降幅大于中性紫色土和酸性紫色土,与前者对Cu(Ⅱ)的吸附能力强于中性、酸性紫色土有关.

3 种紫色土对Cu(Ⅱ)的等温吸附实验数据均用 Langmuir 方程拟合,结果如表 2 所示.从表 2 可见,3 种紫色土中Cu(Ⅱ)的吸附实验数据用 Langmuir 方程拟合效果较好( $R^2 > 0.92$ ),达到显著水平.拟合的碱性、中性、酸性紫色土的最大吸附量为 1499.5、985.6、1150.8 mg·kg<sup>-1</sup>,表明供试 3 种紫色土对Cu(Ⅱ)的最大吸附量依次为碱性紫色土>酸性紫色土>中性紫色土,这也可能与土壤的 CEC 和有机质含量有关.

表 2 3 种紫色土中Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)吸附等温线的 Langmuir 方程拟合特征值  
Table 2 Langmuir equation parameters of Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) adsorption on the purple soils

| 土壤类型  | Cu(Ⅱ)/(mg·kg <sup>-1</sup> ) |        |       | Zn(Ⅱ)/(mg·kg <sup>-1</sup> ) |        |       |
|-------|------------------------------|--------|-------|------------------------------|--------|-------|
|       | $K_L$                        | $b$    | $R^2$ | $K_L$                        | $b$    | $R^2$ |
| 碱性紫色土 | 2.910                        | 1499.5 | 0.988 | 0.076                        | 2845.4 | 0.975 |
| 中性紫色土 | 0.980                        | 985.6  | 0.920 | 0.069                        | 2247.8 | 0.989 |
| 酸性紫色土 | 0.937                        | 1150.8 | 0.985 | 0.071                        | 2098.4 | 0.987 |

注: $R^2$ 表示拟合相关系数, $b$ 为最大吸附量(mg·kg<sup>-1</sup>); $K_L$ 为吸附常数.

供试紫色土对Zn(Ⅱ)的等温吸附曲线和 pH 变化如图 2 所示.从图 2 可以看出,随平衡液中Zn(Ⅱ)浓度的增大,3 种紫色土对Zn(Ⅱ)的吸附量增加,且增幅随平衡液Zn(Ⅱ)浓度的增大而减缓,趋势与Cu(Ⅱ)相似.相同初始浓度时,3 种紫色土对Zn(Ⅱ)的吸附量大小顺序为:碱性紫色土>中性紫色土>酸性紫色土,且随着浓度的增加,中性紫色土和酸性紫色土的吸附量相差较小.在供试最高Zn(Ⅱ)初始浓度(200 mg·L<sup>-1</sup>)下,碱性、中性、酸性紫色土对 Zn(Ⅱ)的吸附量分别为 2521.8、2020.2、1930.6 mg·kg<sup>-1</sup>,吸附率分别为 63.0%、50.5%、48.3%.

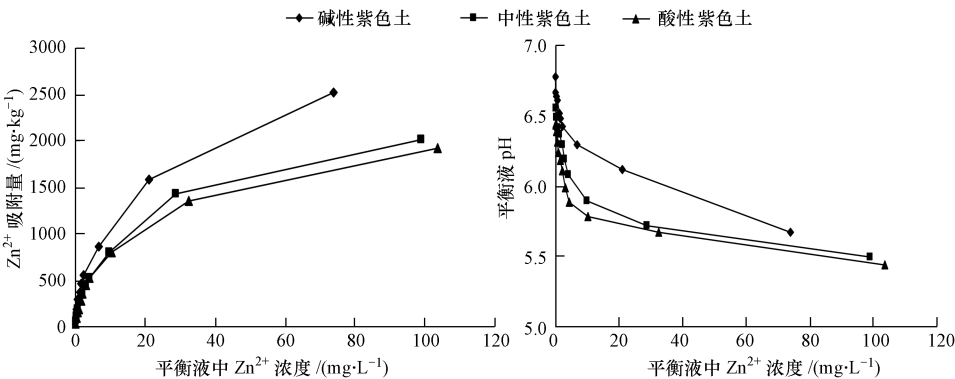


图 2 供试紫色土对Zn(Ⅱ)的等温吸附曲线和 pH 变化

Fig. 2 The adsorption isotherm of Zn(Ⅱ) on the three purple soils and pH changes of the equilibrium solution

由图 2 可知,随着Zn(Ⅱ)浓度增加,碱性、中性、酸性紫色土平衡液 pH 值逐渐降低,分别由 6.88、6.45、6.28 降至 5.59、5.39、5.30,降幅大于Cu(Ⅱ)的吸附.在平衡液 Zn<sup>2+</sup>浓度较低时,pH 值随平衡液中 Zn<sup>2+</sup>浓度的增大降低较快,与吸附量迅速增大相符,碱性紫色土的 pH 值降低幅度大于中性和酸性紫色土,说明碱性紫色土的吸附量较大.

3 种紫色土对Zn(Ⅱ)的等温吸附用 Langmuir 方程拟合结果见表 2.表 2 可看出,Langmuir 方程拟合

的  $R^2 > 0.97$ , 达显著水平. 由 Langmuir 方程拟合的碱性、中性、酸性紫色土的最大吸附量分别为 2845.4、2247.8、2098.4  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 即 3 种紫色土对 Zn(Ⅱ) 的最大吸附量顺序为: 碱性紫色土 > 中性紫色土 > 酸性紫色土, 与对 Cu(Ⅱ) 的吸附略有不同.

碱性紫色土对 Cu(Ⅱ) 的吸附量明显大于中性、酸性紫色土, 主要原因有: (1) 碱性紫色土的 pH 值较高, 有利于 Cu(Ⅱ) 水解生成羟基金属化合物, 比 Cu(Ⅱ) 更易被吸附<sup>[12]</sup>; (2) 供试碱性紫色土的有机质含量相对较高, 对 Cu(Ⅱ) 有较强的吸附能力<sup>[13]</sup>. 虽然中性紫色土 pH 值比酸性紫色土高, 但因为供试酸性紫色土有机质含量远高于供试中性紫色土, 从而使前者对 Cu(Ⅱ) 的吸附量大于后者.

紫色土对 Zn(Ⅱ) 的吸附顺序为碱性紫色土 > 中性紫色土 > 酸性紫色土. 有研究表明<sup>[14]</sup>, 紫色土的表面电荷密度大小顺序为碱性紫色土 > 中性紫色土 > 酸性紫色土, Zn(Ⅱ) 在土壤中的吸附量与土壤表面电荷性质密切相关. 丁武泉<sup>[15]</sup> 等认为, Zn(Ⅱ) 在紫色土表面以静电吸附为主. 碱性土对 Zn(Ⅱ) 的吸附能力远远大于中性和酸性土, 也与碱性紫色土的 pH 值、有机质含量、CEC 及黏粒含量相对较高有关.

2.2 紫色土中Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的竞争吸附特征

在供试条件下, 单一及 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 共存溶液在紫色土中的吸附量变化趋势如图 3 所示.

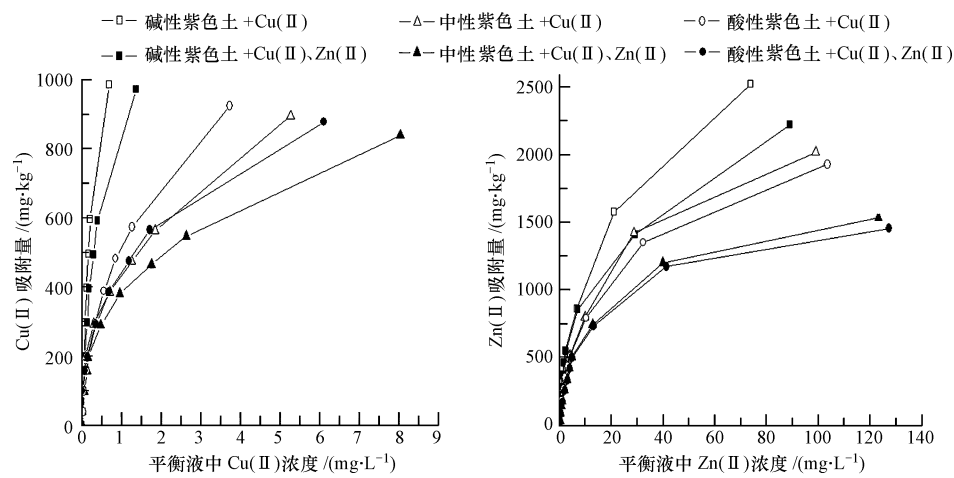


图3 紫色土中Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的吸附量随平衡溶液中浓度的变化曲线

Fig.3 The adsorption of Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) by the three purple soils as a function of the equilibrium concentration in solution

从图 3 可看出, 在相同初始浓度下, 3 种紫色土对 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 单一存在时的吸附量大于两者共存时的吸附量. 在低初始浓度 ( $\text{Cu(Ⅱ)} < 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Zn(Ⅱ)} < 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 下, Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 共存时的吸附量与单独存在下的吸附量相差不大, 但随着添加浓度的增加, 则表现出明显差异, 这是因为低浓度时, 土壤表面吸附位点数量大于溶液中的 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 量, 离子间不存在对吸附位点的竞争<sup>[16]</sup>; 而在高浓度时, 由于吸附位点的重叠, 存在竞争吸附, 从而各离子的吸附量下降<sup>[17]</sup>.

Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 共存时的等温吸附曲线仍可用 Langmuir 方程拟合, 且相关系数  $R^2 > 0.94$ . Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 共存及单独存在下等温吸附的 Langmuir 拟合最大吸附量  $b$  值如表 3 所示.

表3 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)共存及单独存在下 Langmuir 方程拟合的最大吸附量  $b(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$   
Table 3 Calculated Langmuir parameter of the adsorption isotherms for the single and coexisting Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) by the studied soils

| 土壤类型  | $b$    |               |        |               |                       |
|-------|--------|---------------|--------|---------------|-----------------------|
|       | Cu(Ⅱ)  | Cu(Ⅱ)<br>(共存) | Zn(Ⅱ)  | Zn(Ⅱ)<br>(共存) | Cu(Ⅱ) + Zn(Ⅱ)<br>(共存) |
| 碱性紫色土 | 1499.5 | 1281.8        | 2845.4 | 1944.7        | 3226.5                |
| 中性紫色土 | 985.5  | 835.5         | 2247.8 | 1615.2        | 2450.7                |
| 酸性紫色土 | 1150.8 | 968.0         | 2098.4 | 1559.5        | 2527.5                |

注: Cu(Ⅱ) + Zn(Ⅱ) 为共存条件下的两种离子的最大吸附量之和.



由表 3 可知,离子共存时的Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)最大吸附量比单独存在下均减少,碱性、中性、酸性紫色土中Cu(Ⅱ)最大吸附量的下降幅度分别是 14.5%、15.2%、15.9%,Zn(Ⅱ)最大吸附量下降幅度分别为 31.7%、28.1%、25.7%.由表 3 知,Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)共存时的最大吸附量之和分别大于Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)单独存在下的最大吸附量,表明土壤中有专门的Cu(Ⅱ)或Zn(Ⅱ)吸附位点,在单独存在条件下,这些吸附位点不会对另一离子产生吸附.

土壤对重金属的吸附能力不仅与土壤性质有关,也与重金属的电负性、离子半径、水解常数等有关.由实验结果可知,在初始浓度 50 mg·L<sup>-1</sup>时,碱性、中性、酸性紫色土的Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)吸附量分别为 986.2、864.1 mg·kg<sup>-1</sup>,894.8、802.9 mg·kg<sup>-1</sup>,925.4、795.5 mg·kg<sup>-1</sup>,即 3 种紫色土对Cu(Ⅱ)的吸附能力均大于Zn(Ⅱ).随着平衡液浓度的增加,紫色土对Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的吸附量差距增大,且碱性紫色土的吸附量最大.

吸附分配系数  $K_d$  可用来描述土壤对重金属吸附能力的大小,其为固相介质吸附的重金属离子浓度与液相中重金属离子浓度的比值.  $K_d$  值越高说明土壤对重金属的吸附能力越强<sup>[18]</sup>. 3 种紫色土中Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的吸附分配系数如表 4 所示.

表 4 不同初始浓度的吸附分配系数  $K_d$  (L·kg<sup>-1</sup>)

| 初始浓度/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 碱性紫色土  |        | 中性紫色土  |       | 酸性紫色土  |       |
|--------------------------------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|
|                                | Cu(Ⅱ)  | Zn(Ⅱ)  | Cu(Ⅱ)  | Zn(Ⅱ) | Cu(Ⅱ)  | Zn(Ⅱ) |
| 2                              | 1521.4 | 1736.8 | 1105.0 | 360.8 | 1181.2 | 296.6 |
| 10                             | 3330.1 | 471.3  | 2383.8 | 223.2 | 1374.2 | 199.1 |
| 15                             | 3746.5 | 379.9  | 1018.1 | 196.4 | 886.3  | 176.8 |
| 50                             | 1429.6 | 127.2  | 170.1  | 81.5  | 248.0  | 77.8  |

从表 4 可以看出,3 种紫色土对Zn(Ⅱ)的吸附分配系数  $K_d$  均随初始浓度的增大而降低,表明在低平衡液浓度条件下,主要是高结合能吸附点位的专性吸附;随着平衡液中金属离子浓度增大,土壤吸附位点逐渐饱和,专性吸附点位逐渐被占据,非专性吸附增加,吸附力相对较低,从而使  $K_d$  降低<sup>[18-19]</sup>. 由于碱性、中性、酸性紫色土在吸附量上的差异,土壤Cu(Ⅱ)吸附的  $K_d$  值分别在初始浓度为 15 mg·L<sup>-1</sup>、10 mg·L<sup>-1</sup>、10 mg·L<sup>-1</sup>时最高,而后降低. 3 种紫色土Cu(Ⅱ)吸附的  $K_d$  值明显大于Zn(Ⅱ),说明Cu(Ⅱ)存在将增加土壤中Zn(Ⅱ)的移动性及有效性<sup>[20-21]</sup>. 3 种紫色土对Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)吸附的  $K_d$  值大小顺序一般为碱性紫色土 > 中性土紫色土 > 酸性紫色土.

2.3 不同阳离子对紫色土有效Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)含量的影响

由图 4 可见,不同类型及浓度的阳离子对碱性紫色土中有效Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)含量产生了一定影响,加入阳离子后有效Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)含量与不加的土壤相比,均有不同程度的增加. 在 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 浓度为20 mmol·L<sup>-1</sup>时,对有效Cu(Ⅱ)含量的增加幅度分别为 6.3%、12.1%、33.1%、19.4%,二价阳离子(M<sup>2+</sup>)对有效Cu(Ⅱ)的增加幅度大于一价阳离子(M<sup>+</sup>);加入阳离子后有效Zn(Ⅱ)含量呈增加的趋势,增幅顺序为 Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup>,即 M<sup>+</sup> 的影响大于 M<sup>2+</sup>.

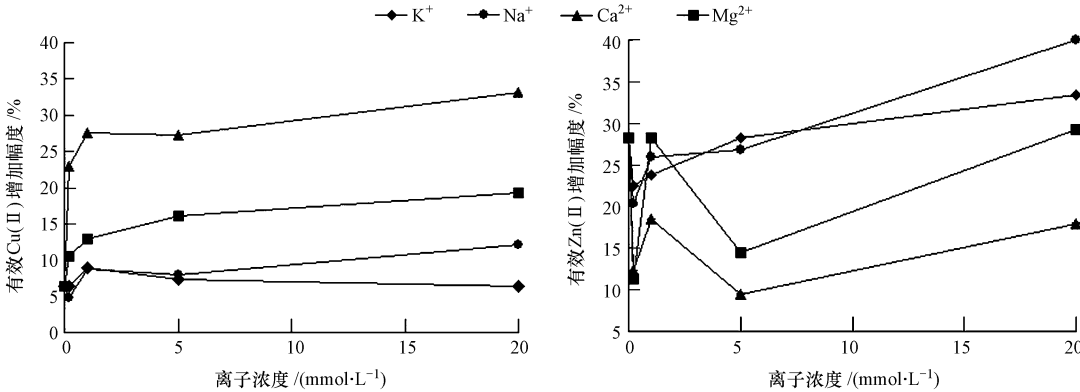


图 4 不同阳离子对碱性紫色土中有效态Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)含量的影响  
Fig. 4 The effect of cations on the content of available Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) in alkali purple soil

由图 5 可见,不同类型及浓度的阳离子对中性紫色土中有效Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)含量产生不同影响. 加入不同浓度的  $K^+$ 、 $Na^+$  后有效 Cu(Ⅱ) 含量降低,  $Mg^{2+}$  浓度高于  $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $Ca^{2+}$  浓度高于  $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时有效Cu(Ⅱ)含量增加;加入阳离子后土壤中有有效Zn(Ⅱ)含量均有不同程度的增加,  $M^{2+}$  对有效Zn(Ⅱ)含量的增加幅度大于  $M^+$ .

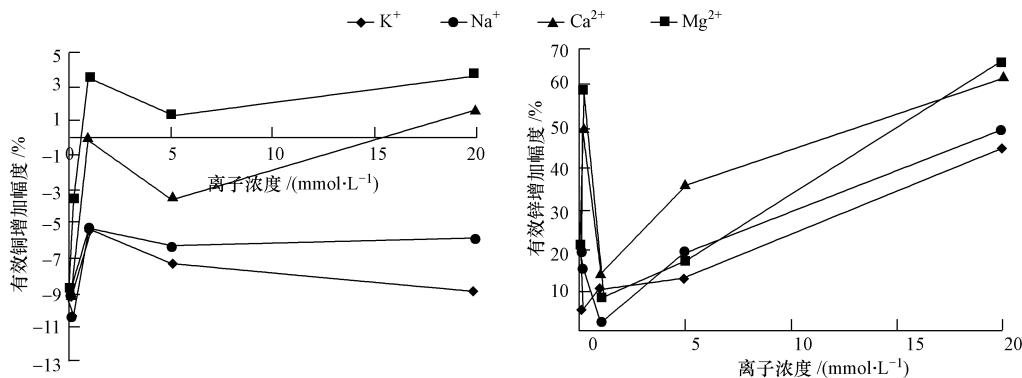


图 5 不同阳离子对中性紫色土中有效态Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)含量的影响

Fig. 5 The effect of cations on the content of available Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) in neutral purple soil

由图 6 可以看出,不同类型及浓度的阳离子加入时,酸性紫色土有效Cu(Ⅱ)含量有不同程度的降低,  $M^{2+}$  对有效Cu(Ⅱ)含量的降低作用小于  $M^+$ ,且在阳离子浓度增加到  $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时有效Cu(Ⅱ)含量趋于稳定;有效Zn(Ⅱ)含量则随着阳离子浓度的增加而快速增加.

由于Zn(Ⅱ)在紫色土表面的吸附以静电吸附为主,在碱性土中,加入阳离子 Ca、Mg 可能形成沉淀,不能与土壤吸附的Zn(Ⅱ)发生交换;而在酸性土中,Ca、Mg 以离子形态存在,从而对土壤中的有效Zn(Ⅱ)影响较大.

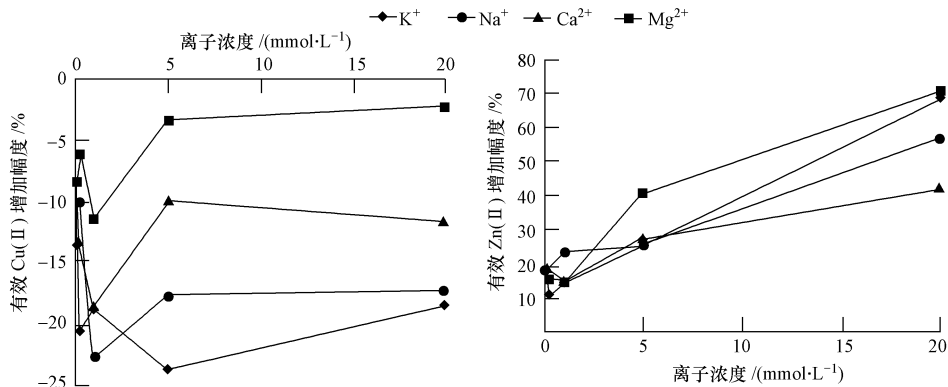


图 6 不同阳离子对酸性紫色土中有效态Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)含量的影响

Fig. 6 The effect of cations on the content of available Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) in acid purple soil

3 结论

- (1) 重金属Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)在 3 种紫色土中的等温吸附都可用 Langmuir 方程较好地拟合. 碱性紫色土对Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的吸附能力明显大于中性与酸性紫色土,且 3 种紫色土对Cu(Ⅱ)的吸附能力均远大于Zn(Ⅱ). 随着Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)初始浓度的增加,土壤平衡液的 pH 值降低,其中碱性紫色土的降幅大于中性、酸性紫色土.
- (2) 在Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)共存时存在竞争吸附,Cu(Ⅱ)的竞争吸附能力大于Zn(Ⅱ),其各自的最大吸附量小于单独存在下的吸附量,但两种离子的最大吸附量之和均大于单独存在下的最大吸附量.
- (3) 加入不同类型及浓度的阳离子对紫色土中有效态Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的含量均有影响. 碱性紫色土的有效态Cu(Ⅱ)含量增加,酸性紫色土减少,中性紫色土大部分呈减少趋势;而 3 种紫色土的有效态Zn(Ⅱ)含量均增加,且增加幅度为酸性紫色土 > 中性紫色土 > 碱性紫色土.

## 参 考 文 献

- [1] 傅杨武,陈明君,祁俊生. 重金属在消落带土壤-水体系中的迁移研究[J]. 水资源保护,2008,24(5):8-11
- [2] 吉芳英,王图锦,胡学斌,等. 三峡库区消落区水体-沉积物重金属迁移转化特征[J]. 环境科学,2009,30(12):3481-3487
- [3] 胡小娜,南忠仁,王胜利,等. 干旱区绿洲灌漠土 Cu、Zn 和 Pb 的吸附解吸特征[J]. 生态环境学报,2009,18(6):2183-2188
- [4] 李其林,黄昀,刘光德,等. 三峡库区主要土壤类型重金属含量及特征[J]. 土壤学报,2004,41(2):301-304
- [5] 黎莉莉,张晟,刘景红,等. 三峡库区消落区土壤重金属污染调查与评价[J]. 水土保持学报,2005,19(4):127-130
- [6] Sastre J, Rauret G, Vedral M. Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption-desorption parameters of heavy metals in soils[J]. Environ Pollut, 2006, 140(2): 322-339
- [7] 胡小娜,南忠仁,王胜利,等. 干旱区绿洲灌漠土 Cu、Zn 和 Pb 的吸附解吸特征[J]. 生态环境学报,2009,18(6):2183-2188
- [8] 李叔南,西南红壤和黄壤游离氧化物初探[J]. 四川农业大学学报,1988,6(2):117-124
- [9] Arias M, Perez-Novo C, Lopez E, et al. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils[J]. Geoderma, 2006, 133: 151-159
- [10] 鲍士旦主编. 土壤农化分析(第三册)[M]. 北京:中国农业出版社,1999
- [11] Heidmann I, Christi I, Leu C, et al. Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: Experiments and modeling[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 282(2): 270-282
- [12] 胡红青,陈松,李妍,等. 几种土壤的基本理化性质与  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附关系[J]. 生态环境,2004,13(4):544-545
- [13] 吴曼,刘军领,徐明岗,等. 有机质对典型铜锌污染土壤自然修复过程的影响[J]. 农业工程学报,2011,27(2):211-217
- [14] 杨兴伦,李航. 三种紫色土表面电荷性质的研究[J]. 土壤学报,2004,41(4):577-583
- [15] 丁武泉. 紫色土中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  吸附特征研究[J]. 安徽农业科学,2008,36(31):13741-13742
- [16] Covelo E F, Andrade M L, Vega F A. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by different soils[J]. Journal of Food Agriculture and Environment, 2004, 2: 244-250
- [17] Pérez-Novo C, Pateiro-Moure M Osorio F, et al. Influence of organic matter removal on competitive and noncompetitive adsorption of copper and zinc in acid soils[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 322: 33-40
- [18] 王玉军,周东美,孙瑞娟,等. 土壤中铜、铅离子的竞争吸附动力学[J]. 中国环境科学,2006,26(5):555-559
- [19] 孙军娜,徐绍辉,林青. 土壤中镉、锌离子的单一及竞争吸附研究[J]. 安全与环境学报,2009,9(6):1-5
- [20] 丁武泉,包兵,李航,等. 三峡库区消落区紫色土对重金属的吸附特征[J]. 生态与农村环境学报,2007,23(1):40-42
- [21] 陈苗,白帆,崔岩山. 几种沼渣中 Cu 和 Zn 的含量及其形态分布[J]. 环境化学,2012,31(2):175-181

## Adsorption of Cu(Ⅱ), Zn(Ⅱ) by the purple soils in water-level-fluctuating belt of the Three-Gorge-Reservoir region

ZHU Qiang<sup>1</sup>    WANG Sumei<sup>1</sup>    HU Hongqing<sup>1\*</sup>    WAN Chengyan<sup>2</sup>    HU Lian<sup>2</sup>    ZHANG Ziyong<sup>2</sup>

(1. College of Resource and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan, 430070, China;

2. Institute of Hydroecology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, 430079, China)

### ABSTRACT

By batch adsorption method, Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) adsorption by the purple soils in water-level-fluctuating belt of the Three Gorges Reservoir area, and the effect of different cations on available heavy metals' content were studied. The results showed that as the concentrations of Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) in solution increased, the amount of Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) adsorbed by the three purple soils increased. The maximum amount of Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) adsorbed by the alkaline soil were the highest among the three soils, reaching 1499.5  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  and 2845.4  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  respectively; There are specific adsorption sites for Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) in the soils. Under the condition of coexisting Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ), there is adsorption competition between them, and the adsorption ability is  $\text{Cu(Ⅱ)} > \text{Zn(Ⅱ)}$ . The maximum adsorption capacity of each metal ions is less than that of the single ion. The maximum amount of Cu(Ⅱ) adsorbed by alkaline, neutral, and acid soil decreased by 14.5%, 15.2%, 15.9%, and by 31.7%, 28.1%, 25.7% for Zn(Ⅱ). The content of available Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) in the purple soil was affected by the types and concentrations of cations. The addition of cations leads to an increase of available Cu(Ⅱ) content in alkaline purple soil but a decrease in the acid and neutral purple soil. It leads to a decrease of the available Zn(Ⅱ) in all the three purple soils. In the flooded soil, the existence of Cu(Ⅱ) and other cations in the cover water would decrease the adsorption ability of soil for Zn(Ⅱ) and increase the risk of Zn pollution.

**Keywords:** water-level-fluctuating belt, purple soil, Cu(Ⅱ), Zn(Ⅱ), adsorption, competitive, cations.