# 几种土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 吸附-解吸不可逆性特征<sup>\*</sup>

# 杨亚提", 张一平"

(西北农林科技大学 a 理学院, b 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 为了探讨土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 吸附- 解吸的不可逆性特征,采用一次平衡法研究了陕西 4 种土壤粘 粒对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附和解吸特征。结果表明,在恒定 pH 条件下,残留吸附常数 K<sub>a</sub> 与吸附常数 K<sub>a</sub> 的比值称为吸附- 解 吸的不可逆性特征参数,K<sub>a</sub>/K<sub>a</sub>= 1,表示吸附- 解吸过程是可逆的;K<sub>a</sub>/K<sub>a</sub> 1,表示该过程不可逆;在不同解吸溶 液中,供试土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> K<sub>a</sub>/K<sub>a</sub> 值由大到小依次表现为N aNO 3、草酸、柠檬酸,不可逆程度大小与此相同。在 不同 pH 条件下,供试土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 络合常数  $\log K_{a}^{n}$  与解吸常数  $\log K_{a}^{n}$  的比值也可作为过程不可逆性特征 参数;在不同介质中,其绝对值由大到小依次为 N aNO 3、柠檬酸、草酸,不可逆程度大小与此相反。

[关键词] 土壤粘粒; Pb<sup>2+</sup>; 吸附- 解吸; 不可逆 [**中图分类号**] S153 3 [**文献标识码**] A [**文章编号**] 1671-9387(2007)01-0127-06

# Irreversible characteristic of lead (II) adsorptiondesorption on soil clays

YANG Ya-ti<sup>a</sup>, ZHANG Yi-ping<sup>b</sup>

(a College of Science, b College of Resources and Environment, N orthwest A & F University, Yang ling, Shaanx i 712100, China)

**Abstract** In order to investigate the irreversibility of the adsorption and desorption of Pb<sup>2+</sup> on soil clays, one equilibrium method was used to study the characteristics of the adsorption and desorption of Pb<sup>2+</sup> on soil clays in Shaanxi The results were that the ratio of residual adsorption constant  $K_a$  to adsorption constant  $K_a$  was defined as the irreversible parameter of adsorption-desorption for Pb<sup>2+</sup> on the soil clay. If  $K_d/K_a = 1$ , the process of adsorption and desorption was reversible. If  $K_d/K_a = 1$ , the process of adsorption and desorption was reversible. If  $K_d/K_a = 1$ , the process of adsorption and desorption was reversible. If  $K_d/K_a = 1$ , the process of adsorption and desorption was reversible. If  $K_d/K_a = 1$ , the process of adsorption and desorption was reversible. If  $K_d/K_a = 1$ , the process of adsorption and desorption was reversible. If  $K_d/K_a = 1$ , the process of adsorption and desorption was reversible. If  $K_d/K_a = 1$ , the process of adsorption and desorption was reversible. If  $K_d/K_a = 1$ , the process of adsorption and desorption was reversible. If  $K_d/K_a = 1$ , the process of adsorption and desorption was reversible. If  $K_d/K_a = 1$ , the process of adsorption was reversible. The ratio  $K_d/K_a$  of soil clays showed the feature of N aNO 3> oxalic acid> citric acid at a constant pH, the irreversible degree showed the same sequence. So, concerning pH, the ratio of log  $K_d^{int}/\log K_a^{int}$  (the intrinsic desorption constant/surface intrinsic complexation constant) Pb<sup>2+</sup> on soil clays was defined as the parameter of irreversible, the ratio showed N aNO 3> citric acid> oxalic acid in different medium s, the irreversible degree was just the opposite.

Key words: so il clay; Pb<sup>2+</sup>; ad so rp tion-de so rp tion; irrever sible

污染土壤中的重金属绝大部分以不溶态与土壤 粘粒结合,水及稀的盐溶液很难将其解吸下来<sup>[1]</sup>,重 金属在土壤表面的吸附-解吸控制着其自身的活 性、生物有效性及生物毒性<sup>[2]</sup>。由于吸附和解吸机制 的不同, 解吸等温线与吸附等温线不相重合, 即吸附 - 解吸过程是不可逆的。关于不可逆性的研究多见 于土壤对除草剂 农药、磷及硼等吸附- 解吸的研 究<sup>[3-8]</sup>。这些研究发现, 解吸等温线滞后于吸附等温

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

<sup>[</sup>收稿日期] 2005-12-26 [基金项目] 西北农林科技大学重点专项基金项目

线,由此提出了不同的滞后特征值。但在不同条件 下,解吸等温线未必滞后于吸附等温线,而关于这方 面的研究尚未见报道。

土壤中重金属离子吸附-解吸不可逆性的大小 可表征这些元素及离子对植物的有效性和毒性,而 不可逆性的大小常受土壤酸度等因素的影响。在土 壤-植物体系中,植物根分泌的有机酸(柠檬酸、草 酸等)可改变根际土壤环境。前人<sup>[9-11]</sup>研究发现,小 分子量有机酸与金属离子形成可溶性的络合物,可 增加根区金属离子的活动性,从而影响土壤表面金 属离子的吸附-解吸过程。

本试验研究了陕西 4 种土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 吸

附- 解吸的不可逆性,分析了酸度、低分子量有机酸 等对吸附- 解吸的影响,确定了不可逆性特征值,以 期为这类土壤的综合治理,合理使用有机肥,调节、 改善土壤中微量元素养分状况提供理论依据,而且 研究成果和方法可服务于生态环境保护领域。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤样品为陕西黄褐土(汉中)、搂土(杨 凌)、黑垆土(洛川)和黄绵土(米脂),取样深度为 0~20 cm。供试土壤粘粒的基本理化性质见表 1。

| <b>  表     供试工璅股体的埋化性质</b> |
|----------------------------|
|----------------------------|

| Table 1 Some physic chemical properties of soil colloids teste | Table 1 | Som e physio | chem ical prope | erties of soil | colloids teste | d |
|--|---------|--------------|-----------------|----------------|----------------|---|
|--|---------|--------------|-----------------|----------------|----------------|---|

| 土壤<br>Soil                      | рН<br>(H <sub>2</sub> O) | 有机质/(g・kg <sup>-1</sup> )<br>Organic matter | 游离 Fe2O 3/(g · kg <sup>-1</sup> )<br>Free Fe2O 3 | $\frac{00}{(\mu C \cdot cm^{-2})}$ |
|---------------------------------|--------------------------|---|--|------------------------------------|
|                                 | 4.52                     | 18 4  | 98 2   | 2 56                               |
| 搂土 O ld m anured loessal soil   | 4. 77                    | 36 0  | 59. 1  | 5.54                               |
| 黑垆土Dark cultivated loessal soil | 4.61                     | 28 8  | 42 6   | 4.76                               |
| 黄绵土 Yellow cinamon soil         | 4.73                     | 28 3  | 33.0   | 5.33                               |

土样风干粉碎后提取< 2  $\mu$ m 的粘粒, 电析成 H-A1质, 烘干后磨碎过 0 25 mm 筛备用。土壤粘粒 的 pH、有机质、游离 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和表面电荷密度( $\sigma$ )分 别用 pH 计(水土比为 2 5 1)、重铬酸钾氧化法、连 二亚硫酸钠-柠檬酸钠法和M ehlich 法<sup>[12]</sup>测定。

#### 1.2 试验方法

1.2.1 吸附试验 (1)Pb<sup>2+</sup> 浓度的影响。称取0.1g 各类土壤粘粒于 50 mL 塑料离心管中,分别加入 25 mL 含有不同浓度系列(10~75 mg/L)Pb<sup>2+</sup> 的 0 01 mol/L NaNO3 溶液, 用 0 1 mol/L NaOH 或 HNO3 调节悬液 pH 值为 5.00 ± 0.02。 298 K 恒温间歇缓 慢振荡 2 h, 恒温 24 h, 离心分离, 取部分上清液用 于测定平衡液的pH值,部分上清液用火焰原子吸 收分光光度法测定平衡溶液中的 Pb<sup>2+</sup> 浓度。根据平 衡前后溶液中 Pb<sup>2+</sup> 浓度的变化计算土壤粘粒对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量。(2)pH 的影响。称取0.1g 土壤粘粒 若干份干一系列 50 mL 塑料离心管中, 每份加入适 量 0.02 mol/L NaNO3 溶液,再加入不等量 0.1 mol/L的HNO3或NaOH调节pH至不同值,加入 量之和为10mL。将制成的粘粒悬液振摇30min,放 置过夜, 再加入 10 mL 含 2 × 10<sup>-4</sup> mol/L Pb<sup>2+</sup> 的溶 液, 使溶液中 Pb<sup>2+</sup> 的起始浓度为  $10^{-4}$  mol/L, 支持 电解质的浓度为 0 01 mol/L。298 K 下恒温平衡 24 h, 期间慢速振摇 4 次, 每次 30 m in。测定平衡液的 pH,随后的试验步骤同(1)。含草酸和柠檬酸介质的 吸附试验在上述步骤的基础上加入定量草酸和柠檬 酸溶液即可进行。

1.2.2 解吸试验 将 1.2.1 吸附试验后的土壤悬 液离心后,土壤粘粒用无水乙醇洗去游离的 Pb<sup>2+</sup>, 恒温放置 12 h,做解吸试验。所用的解吸溶液分别 为A: 25 mL 0 01 mol/L 的 N aNO<sub>3</sub> 溶液; B: 25 mL 含有 1 mL 1 mmol/L 草酸的 0 01 mol/L N aNO<sub>3</sub> 溶液; C: 25 mL 含有 1 mL 1 mmol/L 柠檬酸的0 01 mol/L N aNO<sub>3</sub> 溶液。各吸附土壤粘粒中分别加入上 述溶液后,恒温振荡 30 m in,静置 2 h,离心分离,火 焰原子吸收分光光度法测定平衡溶液中 Pb<sup>2+</sup> 的浓 度,即为解吸的 Pb<sup>2+</sup>量。按上述方法解吸 4 次。pH 影响试验的悬液离心后,土壤粘粒用无水乙醇洗去 游离的 Pb<sup>2+</sup>,由高到低在 6 个 pH 下用上述 3 种溶 液依次进行解吸。

## 2 结果与讨论

2 1 供试土壤粘粒 Pb<sup>2+</sup> 的吸附- 解吸等温线

2 1.1 供试土壤粘粒吸附 Pb<sup>2+</sup> 的等温线特征 根据 各条件下的吸附 等温线形状,本研究利用 L (L angm uir) 方程  $\Gamma = \Gamma_m [K_{aC}(1 + K_{aC})^{-1}]$ 对各土壤粘粒的吸附等温线(图 1,其他 3 种土壤粘粒对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附-解吸曲线相似,图略)进行了拟合,结果相关系数 Y值均达显著相关水平<sup>(13)</sup>,说明各土壤粘粒对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附符合L 方程。L 方程中 为吸附

量, "为最大吸附量, C 为平衡溶液中的离子浓度,

 $K_a$ 为吸附常数。4种土壤的吸附常数 $K_a$ 值见表 2。



吸附常数  $K_a$  值反映了吸附亲和力的大小,  $K_a$ 值越大, 表示吸附亲和力越大。表 2 表明, 各土壤粘 粒吸附 Pb<sup>2+</sup> 的  $K_a$  值由大到小依次为搂土、黄绵土、 黑垆土、黄褐土, 这与各土壤粘粒表面电荷密度大小 的顺序一致, 即土壤粘粒表面电荷密度越大, 其对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附亲和力越大。另外, 通过L 方程拟合得 到各土壤粘粒对 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附量 "分别为: 搂土 24 32 mg/g, 黄绵土 22 95 mg/g, 黑垆土 21. 33 mg/g, 黄褐土 17. 83 mg/g, 与  $K_a$  值的大小顺序一 致。

2 1.2 供试土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 的解吸等温线特征

图 1 表明, 吸附量相同的条件下, 在不同的解吸溶 液中, 解吸等温线均位于吸附等温线的左侧, 各解吸 点的平衡浓度均显著小于相应吸附盖。图 2 表明, 不同吸 附量条件下, 在解吸溶液 A 和 B 中, 解吸等温线均 位于吸附等温线的左侧; 而在解吸溶液 C 中, 即含 柠檬酸体系中, 解吸等温线位于吸附等温线左右或 趋于与吸附等温线重合, 表明柠檬酸显著增加了对 Pb<sup>2+</sup> 的解吸。

根据不同条件下的解吸等温线特征,将各解吸 线用L 方程进行拟合,其结果见表 2。表 2 中的 *K* a 表示解吸后残留 Pb<sup>2+</sup> 的吸附亲和力。

| 土壤粘粒                               | K a     | 吸附量/<br>(mg·g <sup>-1</sup> )<br>Adsorbed<br>amount | 解吸溶液A<br>Desorption solutionA |         | <b>解吸溶液</b> B<br>Desorption solution B |         | <b>解吸溶液</b> C<br>Desorption solution C |         |
|------------------------------------|---------|---|-------------------------------|---------|--|---------|--|---------|
| Soil clay                          |         |   | K d                           | K d/K a | K d                                    | K d/K a | K d                                    | K d/K a |
|                                    |         | 10 48   | 1.16                          | 19.33   | 0 370                                  | 5. 28   | 0.055                                  | 0 92    |
| 黄褐土<br>Vellow lossal soil          | 0 060   | 12 28   | 1.49                          | 24.83   | 0 406                                  | 5.80    | 0.065                                  | 1. 08   |
| 1010W 10033a1 3011                 |         | 16 48   | 1.78                          | 29.67   | 0 478                                  | 7.97    | 0.120                                  | 2 00    |
|                                    | a 0 124 | 16 97   | 2 32                          | 18 71   | 0 326                                  | 1.82    | 0.125                                  | 1. 01   |
| 委土<br>Old manured bescal soil      |         | 19.50   | 2 82                          | 22 74   | 0 387                                  | 3.12    | 0 165                                  | 1. 33   |
|                                    |         | 23.75   | 3.36                          | 27.10   | 0 556                                  | 4.48    | 0.188                                  | 1.51    |
|                                    |         | 14.50   | 1.57                          | 16 17   | 0 180                                  | 1. 85   | 0.088                                  | 0 91    |
| 黑垆土<br>Dark cultivated bassal soil | 0 097   | 16 28   | 1. 63                         | 16 80   | 0 259                                  | 2 67    | 0.091                                  | 0 94    |
|                                    |         | 20 36   | 2 77                          | 28 56   | 0 286                                  | 2 95    | 0. 098                                 | 1. 01   |
|                                    |         | 14.84   | 0.89                          | 7.54    | 0 141                                  | 1. 19   | 0 092                                  | 0 78    |
| 黄绵土<br>Vellow cingmon soil         | 0 118   | 16 70   | 1. 02                         | 8 64    | 0 143                                  | 1. 21   | 0.108                                  | 0 92    |
| renow emanon son                   |         | 21.10   | 1.97                          | 16 69   | 0 233                                  | 1.97    | 0.145                                  | 1. 23   |

表 2 土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 吸附- 解吸不可逆性特征值 Table 2 Irreversible parameters for adsorption-desorption of Pb<sup>2+</sup> on soil colloids

表 2 表明,不同土壤的  $K_a$  值随土壤粘粒吸附 量的变化而变化,吸附量增加,  $K_a$  值增加,不同土壤 粘粒  $Pb^{2+}$  吸附量 (16 48~ 16 97 mg/g) 近似相等 时,在含有 N aNO<sub>3</sub>、草酸和柠檬酸的介质中,  $K_a$  值 由大到小基本为搂土、黄褐土、黑垆土、黄绵土,说明 解吸后残留  $Pb^{2+}$  吸附强度的大小与各土壤粘粒有 机质及游离氧化铁的含量有关,因为这类物质对 Pb<sup>2+</sup>可产生专性吸附作用,专性吸附态 Pb<sup>2+</sup>不能被 弱酸所解吸。表 2 还表明,在N aNO<sub>3</sub>和草酸介质中,  $K_d > K_a$ ;而在柠檬酸介质中, $K_d$ 接近或小于吸附常 数  $K_a$ 。这种现象说明在N aNO<sub>3</sub>介质中,能位较低的 吸附态 Pb<sup>2+</sup>靠浓度梯度的作用解吸,能位较高的吸 附态 Pb<sup>2+</sup> 不容易解吸, 因此具有较高的残留吸附常数; 在柠檬酸介质中, 由于吸附- 解吸曲线接近, 故

 $K_a$ 和 $K_a$ 值差异较小,说明柠檬酸对 Pb<sup>2+</sup> 的络合作 用强于土壤粘粒对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附。



图 2 不同解吸溶液中吸附量对黄褐土粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 解吸的影响

- . 吸附; - - . 第一循环解吸; - - . 第二循环解吸; - - . 第三循环解吸

Fig. 2 Effect of lead adsorbed amount on  $Pb^{2+}$  desorption isothems for yellow bess soil clay desorption solution A (NaNO<sub>3</sub>), desorption solution B (oxalic acid), and desorption solution C (citric acid) - - . adsorption; - - . the first cycle desorption;

- . the second cycle desorption; - - . the third cycle desorption

2 1.3 土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 吸附- 解吸不可逆 性特征参数 图 1 和图 2 表明, Pb<sup>2+</sup> 解吸等温线与 吸附等温线大多不相重合, 且吸附态 Pb<sup>2+</sup> 的量不 同, 解吸线与吸附线之间的距离不同。在N aNO<sub>3</sub> 介 质和草酸介质中, 吸附量愈大, 解吸线距吸附线愈 远, 说明了不可逆性程度越大。而在柠檬酸介质中, 随着吸附量的减小, 解吸等温线越接近吸附等温线 并越来越趋于与吸附等温线重合。

根据吸附- 解吸平衡原理,由于解吸是吸附的 逆过程,若两过程可逆,两线必然重合,因此土壤对 Pb<sup>2+</sup> 吸附- 解吸不可逆性可根据吸附线与解吸线 是否重合来判断,并显示  $K_a$  与  $K_a$  值越接近,不可 逆性越小。据此可用吸附常数和残留吸附常数的关 系来衡量不可逆性,即若两线重合,两常数值应相 等,认为吸附- 解吸过程是可逆的;若解吸线高于吸 附线(在吸附等温线的左侧),则常数的比值大于 1 ( $K_a/K_a > 1$ );若解吸线低于吸附线(在吸附等温线 的右侧),则 $K_a/K_a < 1$ ,此时吸附和解吸过程均具 有不可逆性,且偏离 1 的程度越大,不可逆性越强。 残留吸附常数与吸附常数的比值( $K_a/K_a$ )见表 2。

表 2 表明, 对于几种土壤粘粒来说,  $K_a/K_a$ 值 由大到小依次为N aNO<sub>3</sub>、草酸, 柠檬酸, 与等温线分 析结论一致。将表 2 中的 $K_a/K_a$ 值与图 2 比较后可 知, 解吸线低于吸附线时,  $K_a/K_a$ 值均小于 1 0; 解 吸线高于吸附线时,  $K_a/K_a$ 值均大于 1 0; 且解吸线 距吸附线差距越大, 偏离 1 0 的数值越大。证实以 *K<sub>a</sub>*/*K<sub>a</sub>*值作为表征 Pb<sup>2+</sup> 吸附- 解吸等温线不可逆性程度的判据具有可行性。

2 2 不同 pH 条件下土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 的吸附-解吸不可逆性特征

2 2 1 土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 吸附- 解吸- pH 曲线

2 1 节仅涉及在固定 pH 条件下吸附- 解吸等温 线的不可逆性。在可变 pH 条件下, Pb<sup>2+</sup> 吸附- 解吸 是否仍具有不可逆性特征, 至今尚未见研究报道, 本 节对此进行初步探讨。图 3 为不同介质中黄褐土粘 粒表面 Pb<sup>2+</sup> 的吸附- 解吸- pH 曲线, 其他 3 种土 壤与此相似, 故图略去。图 3 表明, 在 N aNO<sub>3</sub> 介质 中, 吸附线与解吸线比较接近; 在含有草酸和柠檬酸 的介质中, 解吸线出现了不同程度的右移, 即吸附-解吸之间仍存在着不可逆性特征, 且在草酸介质中 的右移程度较大。比较图 1、图 2 和图 3 可知, 在 2 种条件下, 吸附线与解吸线的位置刚好相反, 这种现 象与吸附- 解吸的反应机制有关。前者是在恒定 pH 下的吸附- 解吸, 其吸附- 解吸过程受溶液 Pb<sup>2+</sup> 浓 度的制约, 而后者受 pH 的制约。

2 2 2 不同 pH 条件下土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 吸附-解吸机制及不可逆性特征参数 不同 pH 下, 土壤 粘粒与 Pb<sup>2+</sup> 的作用机制如下所示:

S- OH+M<sup>2+</sup> <del>→</del>S- O- M<sup>2+</sup> + H<sup>+</sup>。 式中: [M<sup>2+</sup><sub>0</sub>] = [M<sup>2+</sup>]exp(- 2eΨ<sub>0</sub>/kT)。则表面络合 离子化常数为:

$$K_{a}^{int} = \frac{[S-O-M^{2+}][H^{+}]}{[S-OH][M^{2+}]} \exp(e\Psi_{0}/kT)_{\circ}$$

130

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

第1期

式中:  ${}^{*}K_{a}^{int}$  为络合离子化常数, e 为电子的电量, 4 为表面电势, k 为玻兹曼常数, T 为温度(K)。表面络 合离子化常数可根据表面络合模式中的DDL 模 型<sup>[14]</sup>进行优化。但在不同pH 条件下,粘粒表面要解 离的反应机制为:

S-  $O^{-} + M_{o}^{2+} = S - O - M^{2+}$ 

其平衡常数称为粘粒表面固有络合常数,用

 $K_a^{int}$  表示, 与<sup>\*</sup>  $K_a^{int}$  的关系为  $\log K_a^{int} = \log^* K_a^{int} +$ log K<sup>int</sup>,其中K<sup>int</sup>为粘粒表面的固有解离常数,根据 DDL 模型计算的 K at 值见表 3。在不同 pH 下, 粘粒 表面 Pb 的解吸是络合离子化反应的逆转, 其解吸 常数 K !!! 同样也可根据DDL 模型进行优化, 其结果 见表 3。



- . A d sorption; - - . Desorption;

A. N aNO 3 m edium; B. N aNO 3 m edium containing oxalic acid; C. N aNO 3 m edium containing citric acid

表 3 土壤粘粒 Pb<sup>2+</sup> 的固有络合和解吸常数

Intrinsic complexation constant and desorption constant of Pb<sup>2+</sup> on soil colloids Table 3

| 土壤粘粒<br>Soil clay                   | N aNO 3 介质<br>N aNO 3 m ed ium |                    |                                       | 含草酸的NaNO3介质<br>NaNO3medium<br>containing oxalic acid |                    |   | 含柠檬酸的N aNO 3 介质<br>N aNO 3 m ed ium<br>containing citric acid |                       |                                       |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------------------------|--|--------------------|---|---|-----------------------|---------------------------------------|
|                                     | $\log K_a^{int}$               | $\log K_{d}^{int}$ | $\log K_{a}^{int} / \log K_{a}^{int}$ | $\log K_a^{int}$                                     | $\log K_{d}^{int}$ | $\frac{\log K_{a}^{int}}{\log K_{a}^{int}}$ | $\log K_a^{int}$  | $\log K_{d}^{i\mu t}$ | $\log K_{a}^{int} / \log K_{a}^{int}$ |
| 黄褐土<br>Yellow loessal soil          | 4 021                          | - 3.900            | - 0.970                               | 3. 468   | - 1. 791           | - 0.815                                     | 3. 592  | - 3. 279              | - 0. 913                              |
| _ 送土<br>Old manured loessal soil    | 6 359                          | - 6 358            | - 1. 137                              | 5. 410   | - 4.345            | - 0. 963                                    | 5. 611  | - 5. 565              | - 0 992                               |
| 黑垆土<br>Dark cultivated loessal soil | 4.894                          | - 4.862            | - 0.993                               | 3. 762   | - 2 184            | - 0.847                                     | 4. 174  | - 3.735               | - 0 895                               |
| 黄绵土<br>Yellow cinamon soil          | 5. 558                         | - 5. 545           | - 0. 997                              | 4. 381   | - 3.047            | - 0.917                                     | 4.850   | - 4.543               | - 0. 937                              |

表 3 表明,在不同介质中,同一土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 的固有络合常数由大到小依次为NaNO3、柠檬 酸、草酸、解吸常数的大小正好与此相反、这与草酸 的一级解离常数大于柠檬酸的一级解离常数有关。 由络合离子化反应式可知, pH 越低, 越不利于粘粒 表面对 Pb<sup>2+</sup> 的络合, 但却有利于粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 的解 离,即在含草酸的介质中粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 容易解吸。

根据络合离子化反应,理论上络合常数K<sup>int</sup>与 解吸常数 K ät 互为倒数, 即 K at = 1/K at, 则 log K at /  $\log K_a^{int} = -1$ ,络合离子化反应是可逆的。但实际过 程中, log K "" / log K "" 的绝对值小于 1, 说明土壤粘

粒表面 Pb<sup>2+</sup> 的络合和解吸是不可逆的,  $\log K_a^{int}/$ log Kätt的绝对值愈接近于 1, 不可逆性越小; 反之, 不可逆性越大。表3表明,在各介质中,土壤粘粒表 面 Pb<sup>2+</sup> 的 log  $K_d^{int}/\log K_a^{int}$  绝对值大小依次为 NaNO3、柠檬酸、草酸, 与图3 解吸线右移程度大小 相对应。由此可见,由 log K<sup>int</sup>/log K<sup>int</sup> 绝对值所得 结论与 pH 曲线所得结论一致, 则  $\log K_{a}^{int}/\log K_{a}^{int}$ 值可作为表征不同pH 条件下土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 不 可逆性的特征参数。

## 3 结 论

4 种土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 吸附- 解吸之间存在着 不可逆性, 解吸等温线偏离吸附等温线。

1) 在恒定 pH 条件下, 残留吸附常数  $K_a$  与吸附 常数  $K_a$  的比值称为吸附- 解吸的不可逆性特征参 数,  $K_a/K_a = 1$ , 表示吸附- 解吸过程是可逆的;  $K_a/K_a = 1$ , 表示吸附- 解吸过程是不可逆的。在不同解 吸溶液中, 供试土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup>  $K_a/K_a$  值由大到 小依次为 N aNO 3、草酸、柠檬酸, 不可逆程度大小与 此相同。

2) 在不同 pH 条件下,供试土壤粘粒表面 Pb<sup>2+</sup> 络合常数 log K<sup>int</sup> 与解吸常数 log K<sup>int</sup> 的比值也可 作为过程不可逆性特征参数,在不同介质中,其绝对 值由大到小依次为N aNO s、柠檬酸、草酸,不可逆程 度大小与此相反。

#### [参考文献]

- Sauve S, M cBride M, Hendershot W. Soil solution speciation of lead (II): effect of organic matter and pH [J]. Soil Sci Soc Am J, 1998, 62: 618-621.
- [2] LiX Y,LingW T,HeJ Zh Interaction between charge characteristics and Cu<sup>2+</sup> adsorption-desorption of soils with variable or permanent charge[J]. Pedo sphere, 2002, 12(4): 327-328
- [3] M a L W, L loyd M Southwick, Guye H W illis, et al Characteristics of atrazine adsorption-desorption by a sharkey soil[J]. W eed Science, 1993, 41: 627-633.
- [4] 李俊国,孙红文 芘在土壤中的长期吸附和解吸行为[J].环境

科学, 2006, 27(1): 165-170

- [5] 马立新,陈吉平,郭荣波,等.农药保棉磷敌草隆莠去津和扑草
  净在土壤中不可逆吸附研究[J].精细化工,2004,21(6):456-460
- [6] He Z L, Zhu Z X, Yuan K N. Desorption of phosphate from some clay minerals and typical soil groups of china: 1. Hysteresis of sorption and desorption[J]. 浙江农业大学学报, 1988, 14 (4): 456-469.
- [7] 朱端卫, 皮美美, 刘武定 硼在土壤中的吸附-解吸及其对植物 吸收硼的影响[J]. 土壤学报, 1998, 35(1): 70-75.
- [8] M claren R G, W illiam s J G, Swift R S Some observations on the desorption and distribution behaviour of copper with soil components[J] J Soil Sci, 1983, 34: 325-331.
- [9] Krishnam urti G S R, Cieslinski G, Huang P M, et al Kinetics of cadmium release from soils as influenced by organic acids: implication in cadmium availablity [J]. J Environ Qual, 1997, 26: 271-277.
- [10] Chairidchai P, Ritchie G S P. Zinc adsorption by a Lateritic soil in the presence of organic ligands [J]. Soil Sci Am J, 1990, 54: 1242-1248
- [11] Naidu R, Harter D. Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractablity from soils [J]. Soil Sci Soc Am J, 1998, 62: 644-650
- [12] 熊 毅,陈家坊,武玫玲,等土壤胶体[M]北京:科学出版 社,1991: 250, 383-384, 399-401.
- [13] 杨亚提, 王旭东, 张一平, 等 小分子有机酸对恒电荷土壤胶体
  Pb<sup>2+</sup> 吸附- 解吸的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 14(11):
  1921-1924
- [14] Sposito G Foundation of surface complexation models of the oxide-aqueous solution interface [J]. J Collod Interface Sci, 1983, 91: 329-340