

酸性条件下可变电荷土壤表面 $Pb^{2+}-H^+$ 反应动力学特征*

王代长^{1, 2*} 孙志成^{2, 3} 蒋 新² 卞永荣² 周立祥³

(1 河南农业大学资源与环境学院, 郑州, 450002 2 中国科学院南京土壤研究所, 南京, 210008

3 南京农业大学资源与环境学院, 南京, 210095)

摘 要 研究了酸性条件下 Pb 在可变电荷土壤表面的反应动力学. 结果表明, 在酸性条件下, 从一级动力学方程拟合的参数可知, 三种土壤的最大吸附量依次为砖红壤 > 赤红壤 > 红壤, Pb 最大吸附量随酸度的增加显著下降. 红壤、赤红壤和砖红壤在 pH 5.5 处理的半反应时间 ($t_{1/2}$) 分别为 231 min, 266 min 和 182 min; pH 3.3 处理的 $t_{1/2}$ 分别为 43 min, 26 min 和 32 min. 用 Elovich 方程和抛物线扩散方程常数 (b) 解释离子的表现扩散速率, 三种土壤的 b 值依次为砖红壤 > 赤红壤 > 红壤, 且随酸度的增大而降低. 在 Pb 的吸附过程中, pH 值为 5.5 和 4.3 时, 红壤和赤红壤流出液中有质子释放; 当原液 pH 值为 3.3 和 3.8 时, 都存在质子的消耗. 三种土壤 H^+ 的消耗过程有较大的区别, 砖红壤快速消耗的 H^+ 量远远大于红壤和赤红壤. 反应初期, H^+ 的消耗是快速反应, 主要包括土壤交换阳离子的缓冲作用、土壤表面的质子化及硫酸根专性吸附释放的羟基中和 H^+ ; 而后反应中 H^+ 对矿物的溶解是一个缓慢过程.

关键词 酸化, 土壤, 反应动力学, 铅离子.

被污染土壤和水体中铅的生态毒性研究在环境风险评价中起重要作用^[1-2]. 铅在固液界面发生许多重要的化学反应, 如溶解、沉淀、吸附与解吸、运移等, 其中离子交换反应是控制元素在固液相分配的重要过程之一^[3-4].

本文研究酸性条件下, 铅在可变电荷土壤-水固液两相之间反应动力学特征, 为阻止铅污染土壤通过食物链产生危害提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤分别为广东省徐闻县砖红壤、广东省石牌县赤红壤的底土、江西省鹰潭市红壤的表土. 砖红壤和赤红壤的粘土矿物组成以高岭石为主, 基本上不含其它层状硅酸盐矿物, 含有三水铝石和氧化铁; 江西省红壤以高岭石和水云母为主, 含有氧化铁、三水铝石和少量蛭石. 供试土样的基本性质列于表 1.

表 1 土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the soils tested

土壤	母质	深度 /cm	pH(H ₂ O)	有机质 /g·kg ⁻¹	粘粒 /g·kg ⁻¹	交换性酸 /cmol ⁺ ·kg ⁻¹	CEC /cmol ⁺ ·kg ⁻¹	氧化铁 /g·kg ⁻¹
砖红壤	玄武岩	> 50	5.66	5.86	625	0.60	7.15	137
赤红壤	花岗岩	120-155	4.71	4.20	471	2.31	6.05	48.9
红壤	第四纪粘土	0-20	4.57	9.10	515	5.87	11.2	43.4

1.2 吸附动力学实验

根据我国南方雨水和云水的化学成分, 将 H₂SO₄ 和 HNO₃ 摩尔比为 4:1 的混合液用去离子水稀释成 pH 值分别为 3.3, 3.8, 4.3 和 5.5 的酸溶液 (均含 Pb 0.05 mmol·l⁻¹).

称取 2.00 g 土壤放入反应池中, 用蠕动泵快速将酸溶液泵入反应池, 立即调节到设计流速, 开

2008 年 5 月 9 日收稿.

* 土壤与农业可持续发展国家重点实验室的开放基金 (0751010004), 国家杰出青年科学基金 (40325001), 河南农业大学博士基金 (30200165-2006-cx-017). ** 通讯作者, E-mail daizhwang@sina.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

启磁力搅拌器, 使酸溶液以 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒定流速通过反应池, 液相中 Pb 在 298K 下为土壤表面吸附, 待第一滴流出液流出时开始计时, 每 10 min 收集一个滤液样, 连续自动收集直至吸附达到平衡, 精确测定滤液体积。

Pb 用原子吸收分光光度计测定 (Analytic Jena AG); pH 值用玻璃电极测定 (231C型), 参比电极 为饱和甘汞电极, 离子计为 PQJ-IC DIGITAL ION METER.

2 结果与讨论

2.1 Pb 吸附动力学模型

通过测定流出液中 Pb 的含量, 计算土壤对 Pb 的累积吸附量与反应时间的关系 (图 1). 同一种土壤的 pH 值愈高, Pb 的吸附量愈大, 达到吸附平衡所用时间愈长; pH 值愈低, Pb 的吸附量愈小, 达到吸附平衡所用时间愈短. 如 pH 值为 3.3 和 3.8 时, 三种土壤在 $100-105\text{ min}$ 左右都已达到吸附平衡, 而 pH 值为 5.5 和 4.3 时, 在反应时间内仍未达到吸附平衡. 相同 pH 值下, Pb 的累计吸附量的大小顺序为砖红壤 > 赤红壤 > 红壤.

以常用的三种动力学方程拟合 Pb 的吸附动力学数据 (表 2), 相关系数 (R^2) 均达到显著水平.

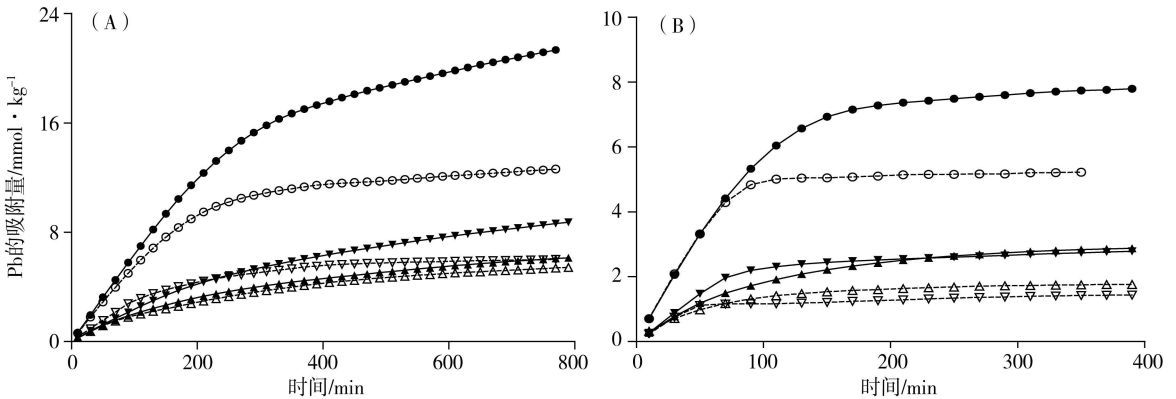


图 1 铅在可变电荷土壤上的吸附动力学

(A) —▲—pH5.5 红壤 —▼—pH5.5 赤红壤 —●—pH5.5 砖红壤 —△—pH4.3 红壤 —▽—pH4.3 赤红壤 —○—pH4.3 砖红壤
 (B) —▲—pH3.8 红壤 —▼—pH3.8 赤红壤 —●—pH3.8 砖红壤 —△—pH3.3 红壤 —▽—pH3.3 赤红壤 —○—pH3.3 砖红壤

Fig 1 Pb adsorption kinetics in variable charge soils

表 2 Pb 吸附动力学经验方程的拟合参数

Table 2 Parameters of several kinetic equations of Pb adsorption

pH	土壤	一级动力学方程: $\ln(1 - q_t/q_\infty) = -k't$					抛物线方程: $q_t = a + bt^{1/2}$			Elovich 方程: $q_t = a + b \ln t$		
		q_∞	$k' (\times 10^3)$	$t_{1/2}$	R^2	SE	b	R^2	SE	b	R^2	SE
5.5	红壤	7.70	3.0	231.0	0.993	0.16	0.28	1.00	0.09	1.88	0.937	0.48
	赤红壤	10.25	2.6	266.6	0.998	0.11	0.38	1.00	0.15	2.49	0.927	0.68
	砖红壤	22.32	3.8	182.4	0.997	0.33	0.88	0.96	1.15	5.97	0.951	1.33
4.3	红壤	5.79	4.0	173.3	0.991	0.14	0.22	0.99	0.18	1.47	0.965	0.28
	赤红壤	6.01	6.4	108.3	0.999	0.06	0.21	0.89	0.51	1.53	0.974	0.25
	砖红壤	12.53	6.3	110.0	0.996	0.22	0.45	0.88	1.16	3.26	0.960	0.65
3.8	红壤	2.91	9.9	70.0	0.999	0.03	0.15	0.945	0.18	0.78	0.989	0.08
	赤红壤	2.71	16.2	42.8	0.987	0.08	0.12	0.801	0.31	0.68	0.946	0.16
	砖红壤	7.91	12.3	56.4	0.993	0.18	0.40	0.853	0.82	2.15	0.956	0.45
3.3	红壤	1.73	16.0	43.3	0.993	0.03	0.08	0.867	0.15	0.41	0.980	0.06
	赤红壤	1.34	25.8	26.9	0.927	0.08	0.05	0.749	0.14	0.28	0.908	0.09
	砖红壤	5.25	21.4	32.4	0.980	0.18	0.23	0.684	0.73	1.24	0.871	0.47

注: a, b 为常数, R^2 为相关系数, SE 为标准误差, t 为时间 (min), $t_{1/2}$ 为半反应时间 (min), q_t 为 t 时的吸附量 ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), q_∞ 为最大吸附量 ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), k' 为表观吸附速率常数.

从实验结果看, Pb的累积吸附量与时间的关系表明: Pb的吸附遵循一级动力学方程, 酸度(或 H^+)对Pb的最大吸附量有明显影响, Pb的最大吸附量和表观速率常数随流入液酸度的增加, 表观最大吸附量显著下降, 如三种土壤在pH5.5时为pH3.3时的5—6倍. 在四种不同pH值流入液处理中, 砖红壤对Pb的表观吸附量比红壤和赤红壤高2倍左右. 表观速率常数(k')应该是指趋向平衡时的速率变化, k' 值愈大, 愈易达到平衡, k' 值随酸度的增加而增大, 反应达到平衡愈快. 从动力学曲线和 k' 值的变化来看, Pb吸附反应可以划分为快反应和慢反应过程, 快反应对应的主要是静电吸附, 慢反应对应的主要是专性吸附.

Pb吸附反应: (1) Pb通过固相颗粒表面的液膜扩散(膜扩散); (2) Pb通过矿物晶体的水化间层离子扩散到反应位(颗粒内扩散); (3) Pb与反应位的离子发生交换反应或吸附到空反应点位. Pb吸附速率限制步骤取决于膜扩散速率、颗粒内扩散速率和化学反应速率中最小的速率. 以往研究土壤动力学的方法大多采用间歇法和柱实验法, 这两种方法从理论上讲不能消除膜扩散, 但在搅动时, 膜厚度的降低有利于Pb通过固相颗粒表面的液膜^[5]. 尽管一级动力学方程能描述在反应点位上的离子交换吸附过程, 但离子的交换过程通常是很快, 显然化学交换反应不是反应速率的控制步骤.

抛物线扩散方程常常用来描述离子在颗粒内的扩散过程, 常数 b 用来解释离子的表观扩散速率. 从 b 值的大小看, 随酸度的增大, Pb离子在颗粒内的扩散速率降低; Elovich方程也有相似的结果, 可以推断离子在颗粒内的扩散是决定反应的速率限制步骤. b 值是离子在颗粒内的扩散速率常数, 在颗粒内扩散速率的大小顺序为砖红壤 > 赤红壤 > 红壤. 随酸度的增加离子在颗粒内的扩散速率降低.

与其它金属离子的吸附相比, 在红壤上, pH5.5、pH4.3、pH3.8和pH3.3处理中, Cu的表观平衡吸附量分别为4.05、2.33、0.85和0.57 $mmol \cdot kg^{-1}$ [4]; Ca的吸附量在pH5.5、4.5和3.5时分别为8.77、6.45和3.25 $mmol \cdot kg^{-1}$ [6]; 在pH3.5—pH5.0红壤和砖红壤上Cd的吸附量分别为0.019—0.026和0.19—0.22 $mmol \cdot kg^{-1}$ [7]. 由此可见, Pb的吸附量接近 Ca^{2+} , 几乎是 Cu^{2+} 的2倍, 是 Cd^{2+} 的20—100倍.

土壤的组成和表面性质对土壤吸附重金属离子的能力有重要影响. 可变电荷土壤的矿物组成中除了硅铝酸盐外, 还含有大量氧化铁. 由于砖红壤、赤红壤和红壤中氧化铁数量的不同, 它们对Pb的吸附量显示出较大的差异.

2.2 Pb吸附过程中 H^+ 的释放

三种土壤流出液的pH值为砖红壤 > 赤红壤 > 红壤(图2). 当原液pH值为4.3和5.5时, 流出液pH值低于原液及土壤的pH值, 表明有质子的释放, 在一定时间后, 质子的释放趋于平衡. 当流入液pH值为3.3和3.8时, 流出液pH值高于流入液pH值, pH3.8酸处理一直到100min后流出液pH值从4.5开始下降到3.8左右, pH3.3酸处理在200min后流出液pH值接近流入液pH值, 这表明土壤对强酸输入的缓冲作用强弱与程度存在较大的差异, 这也是土壤因缓冲作用而消耗 H^+ 的过程.

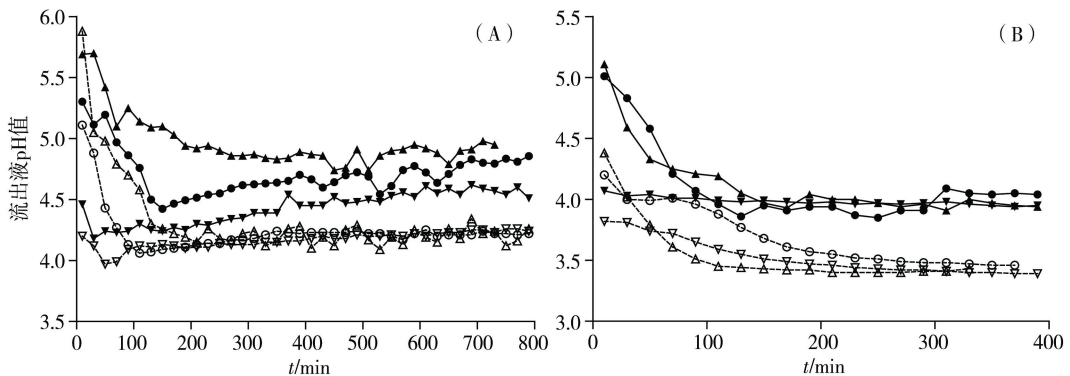


图2 流出液pH值

(A) ∇ —pH5.5 红壤 \bullet —pH5.5 赤红壤 \blacktriangle —pH5.5 砖红壤 ∇ —pH4.3 红壤 \circ —pH4.3 赤红壤 ∇ —pH4.3 砖红壤
(B) ∇ —pH3.8 红壤 \bullet —pH3.8 赤红壤 \blacktriangle —pH3.8 砖红壤 ∇ —pH3.3 红壤 \circ —pH3.3 赤红壤 ∇ —pH3.3 砖红壤

三种可变电荷土壤吸附 Pb 后, pH 4.3 和 pH 5.5 处理中, 流出液的 pH 值低于原液的 pH 值 (砖红壤和赤红壤在反应初始阶段除外), 表明 Pb 在吸附过程中有质子的释放, H^+ 的释放量为: 红壤 > 赤红壤 > 砖红壤。

土壤对 pH 值的缓冲机制研究表明^[8], 阳离子交换的缓冲范围 pH 值为 4.6—5.6 铝的缓冲范围 pH 值为 3.5—4.5 阳离子交换的缓冲范围和铝释放的缓冲范围是相互关联的, 两者取决于土壤表面的交换特性。从 H^+ 释放的总量来看, 却大于土壤中交换性氢的含量, 可认为 H^+ 的来源是 Pb 与土壤表面 Al^{3+} 的交换, Al^{3+} 的水解又产生 H^+ , 引起流出液 pH 值降低。在砖红壤上, 由于交换性铝的含量最低, 仅为 $0.60 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而红壤上为 $5.87 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 交换性铝的水解引起 pH 值的下降更快。随流入液 pH 值的进一步降低, 溶液中 H^+ 浓度增加, Pb 在土壤表面的吸附量减少, Pb 以专性吸附的形式保持在土壤表面。

2.3 Pb 吸附过程中 H^+ 的消耗

pH 3.3 和 pH 3.8 处理时, 原液流经反应池 200 m in 后流出液 pH 值的变化与原液基本一致, 但 H^+ 的消耗量却存在差异: 砖红壤 > 赤红壤 > 红壤。

流出液 pH 值的变化先上升后下降, 表明存在质子的消耗过程, 这可能有以下的作用机制^[9]: ① 阳离子交换机制, 特别是砖红壤上离子交换作用显著; ② SO_4^{2-} 的专性吸附, 酸溶液中含有 SO_4^{2-} , 与矿物表面的羟基交换释放 OH^- 中和质子; ③ 铁、铝氧化物和粘土矿物边部表面羟基的质子化过程, 使溶液中 H^+ 的浓度迅速降低。

几种土壤中均含有一定量的氧化铁, 其中砖红壤中氧化铁的含量最高, 其次是赤红壤和红壤, 对以硫酸盐为主的酸雨在短时间内的影响明显不同。当加入含 SO_4^{2-} 的酸溶液后, SO_4^{2-} 在铁铝氧化物表面产生专性吸附, 释放出羟基离子, 中和溶液中的部分 H^+ , 这在砖红壤和赤红壤反应初期表现最为明显, pH 5.5 和 pH 4.3 时, 流出液的 pH 值在开始阶段高于原液。已有的研究表明^[10], H^+ 可使土壤颗粒表面的一OH 基团发生质子化作用, 它是一快速反应, 并主要由扩散作用控制。因此, 可变电荷土壤中 H^+ 快速消耗的过程应是由质子化作用引起的。质子化作用的强弱主要与 Fe—OH 和 Al—OH 等基团, 特别是 Fe—OH 基团的性质和数量有关^[11]。由表 1 可知, 砖红壤中氧化铁的含量最高, 因此, 快速反应过程中 H^+ 的消耗量较红壤和赤红壤都大得多。

3 结论

(1) 土壤表面吸附性质的变化对 Pb 的吸附影响极为明显, 砖红壤对 Pb 的吸附量比红壤和赤红壤大约高 2—3 倍。用常见动力学方程拟合 Pb 的吸附动力学, 以一级动力学方程为最佳模型, 抛物线扩散方程和 Elovich 方程的速率常数 (b) 是砖红壤大于红壤和赤红壤。随酸度的增大, 质子 (H^+) 和 Pb 一起竞争土壤表面的交换点位, Pb 吸附量下降。

(2) Pb 吸附过程中, 流入液 pH 值为 5.5 和 4.3 时, 流出液中有质子释放, 这涉及 Pb 与 H^+ 和 Al^{3+} 的交换以及 Pb 和 Al^{3+} 的水解。当原液 pH 值为 3.3 和 3.8 时, 存在质子的消耗。对三种可变电荷土壤而言, 砖红壤 H^+ 的消耗量远远大于红壤和赤红壤。由于土壤对强酸输入的缓冲作用存在较大的差异, 这也是土壤因缓冲作用而消耗 H^+ 的过程。红壤、赤红壤和砖红壤表面性质及矿物组成的差异, 对以硫酸盐为主酸雨的影响在短时间表现明显不同。

参 考 文 献

- [1] 郭观林, 周启星, 污染黑土中重金属的形态分布与生物活性研究 [J]. 环境化学, 2005, 24 (4): 383—388
- [2] 邵学新, 黄标, 赵永存等, 长江三角洲典型地区土壤中重金属的污染评价 [J]. 环境化学, 2008, 27 (2): 218—221
- [3] 余国营, 吴燕玉, 土壤环境中重金属元素的相互作用及其对吸附特性的影响 [J]. 环境化学, 1997, 16 (1): 30—36
- [4] 孙志成, 王代长, 蒋新等, 酸性条件下 H^+-Cu^{2+} 在红壤表面反应的能量特征 [J]. 环境化学, 2006, 25 (6): 705—709
- [5] Sparks D L, Potassium Dynamics in Soil [C]. In: Stewart B A, ed. Advances in Soil Science. New York: Springer-Verlag New York Inc, 1987, 6: 1—62
- [6] 王代长, 蒋新, 贺纪正等, 酸性条件下 H^+-Ca^{2+} 在红壤表面反应的能量特征 [J]. 土壤学报, 2004, 41 (4): 536—543

- [7] 王代长, 蒋新, 贺纪正等. 酸性土壤中重金属 Cd的吸附与运移特性 [J]. 环境化学, 2007, 26 (3) : 307—313
- [8] Norton S A, Lindberg S E, Page A L. Acidic Precipitation [C]. In: Russ J O, W alhall P M, Soil Reaction and Acidic Deposition. Springer-Verlag Berlin, 1989, 4 : 1—33
- [9] Yu T R. Chemistry of Variable Charge Soils [M]. New York: Oxford University Press, 1997, 339—367
- [10] Zhang F S, Zhang X N, Yu T R. Reactions of Hydrogen Ions with Variable Charge Soils. I. Mechanisms of Reaction [J]. Soil Sci., 1991, 151 (6) : 436—443
- [11] 王代长, 蒋新, 贺纪正等. H^+ 和有机酸对可变电荷土壤铝释放的动力学研究 [J]. 地球化学, 2006, 35 (6) : 651—659

CHARACTERISTICS OF KINETICS OF Pb^{2+} - H^+ ADSORPTION BY SELECTED VARIABLE CHARGE SOILS UNDER ACIDIC CONDITIONS

WANG Dai-zhang^{1, 2} SUN Zhi-cheng^{2, 3} JIANG Xin² BIAN Yong-rong² ZHOU Li-xiang³

(1 College of Resources and Environmental Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou, 450002, China)

(2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(3 College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

ABSTRACT

Characteristics of the reaction kinetics of Pb adsorption by three variable charge soils under acidic conditions were investigated. Results showed that maximal amounts of Pb adsorption fitted by the first order equation remarkably were the order of Latosol > Latosolic red soil > Red soil and decreased with increase in acidity. The half-time values ($t_{1/2}$) were 231 min, 266 min and 182 min for the pH 5.5 treatment of the influent and 43 min, 26 min and 32 min for the pH 3.3 treatment of the influent in the Red soil, Latosolic red soil and Latosol respectively. The b values of the rate constant of Elovich and parabolic diffusion equation, by explaining the apparent diffusion rate of ions, were in the sequence of Latosol > Latosolic red soil > Red soil and decreased with increase in acidity. In the processes of Pb adsorption, the pH values of effluent were lower than that of pH 4.3 and pH 5.5 of influent in latosolic red soil and red soil and higher than that of pH 3.3 and pH 3.8. It showed that the former released H^+ and the latter consumed H^+ . The amounts of H^+ consumption in Latosol were bigger than that in Latosolic red soil and Red soil. At the initial stage, H^+ consumption was the rapid reaction, which could be cation exchange, and the specific adsorption of SO_4^{2-} to release OH^- for neutralizing H^+ in the solution, and surface protonation of soil minerals, and then H^+ dissolution to minerals was a slow processes.

Keywords acidification, soils, reaction kinetics, lead ions