

文章编号:1671-9352(2007)05-0050-05

东北草甸棕壤对重金属铅的吸附行为研究

徐 洁¹, 侯万国^{1,2,*}, 周维芝¹, 台培东³, 王文兴¹

(1. 山东大学 环境研究院, 山东 济南 250100;

2. 山东大学 胶体与界面化学教育部重点实验室, 山东 济南 250100;

3. 中国科学院 沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:研究了重金属铅(Pb^{2+})在东北草甸棕壤上的吸附行为,探讨了吸附机理.结果表明,重金属铅(Pb^{2+})在东北草甸棕壤上的吸附动力学符合准二级吸附速率方程,吸附等温线为 Langmuir 型;随 pH 增大,吸附量在 pH = 2~4 范围内急剧增大,而在 pH = 4~6 范围内基本不变;惰性电解质($NaNO_3$)的存在可明显抑制 Pb^{2+} 的吸附,随 $NaNO_3$ 浓度的增大,吸附量先急剧下降,后趋于平缓. Pb^{2+} 在草甸棕壤颗粒上的吸附机理包括离子交换吸附和表面功能基团键合作用吸附,其中表面功能基团键合作用吸附又可分为化学键合吸附和静电键合吸附,前者形成内络合层,后者形成外络合层.

关键词:黏土;吸附;重金属;铅;草甸土壤

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A

Sorption of lead on meadow brown soil in the northeast of China

XU Jie¹, HOU Wan-guo^{1,2,*}, ZHOU Wei-zhi¹, TAI Pei-dong³ and WANG Wen-xing¹

(1. Environment Research Institute, Shandong Univ., Jinan 250100, Shandong, China;

2. Key Laboratory for Colloid & Interface Chemistry of Education Ministry,
Shandong Univ., Jinan 250100, Shandong, China;

3. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China)

Abstract: Sorption of Pb^{2+} on meadow brown soil in northeast of China were studied, and the sorption mechanism was discussed. The results reveal that the sorption kinetic and the sorption isotherm of Pb^{2+} on the soil sample can be described by the pseudo-second order kinetic and Langmuir isotherm. With pH increasing, the sorption amount (q_e) decreases rapidly in the pH range of 2~4 and does not change on the whole in the pH range of 4~6. The presence of the inert electrolyte ($NaNO_3$) can obviously restrain the sorption of Pb^{2+} on the soil sample. The initial rapid decrease and subsequent gentle decrease of q_e are observed with an increase of $NaNO_3$ concentration. The sorption mechanism of Pb^{2+} on the soil sample can be described as ion-exchange sorption and surface functional group binding sorption. Furthermore, surface functional group binding sorption can be divided into chemical binding sorption to form the inner-sphere surface complexes and electrostatic binding sorption to form the outer-sphere surface complexes.

Key words: clay; sorption; heavy metal; lead; meadow brown soil

我国东北地区是重要的粮食生产基地,同时也是重要的老工业基地.几十年来,由于工业“三废”

(废水、废气、废渣)的排放和农药、化肥的大量施用,特别是一些区域的污水灌溉(如沈阳市的张士污灌

收稿日期:2007-01-10

基金项目:国家重大基础研究(973)计划资助项目(2004CB418504);国家自然科学基金资助项目(20573065);山东省自然科学基金资助项目(Z2005B02)

作者简介:徐 洁(1979-),女,硕士研究生,从事重金属在土壤固液界面上的吸附、解吸研究.

* 通讯作者

区和沈抚污灌区),造成严重的重金属及有机物污染,土壤质量快速退化^[1,2],已对东北地区生态环境安全和可持续性发展构成严重威胁.科学认识东北土壤污染形成机制,探索有效的修复途径,已成为我国环境科学与工程领域的重大课题之一.

污染物在土壤-水界面的吸附-脱附、形态转换和迁移是其环境行为的基础,因而一直是人们研究的重要内容之一^[3,4].实际土壤颗粒的组成非常复杂,可分为矿物质、有机质和微生物.矿物质主要包括成分较简单的次生含水氧化物(如含水氧化铁、含水氧化铝、含水氧化硅等)和成分较复杂的结晶层状次生铝硅酸盐(即粘土矿物,如高岭石、水云母和蒙脱石等).有机质占土壤干重的0.5%~2.5%,主要成分为各种腐殖质,占有机质总量的85%~90%以上.腐殖质是由碳、氢、氧、氮、硫、磷等组成的高分子有机化合物,是无定性物质,含有羧基(-COOH)、羟基(-OH)和胺基(-NH₂)等.微生物包括细菌、真菌、放线菌和藻类等.土壤颗粒组成的复杂性导致其界面物化性能的复杂性,因而重金属离子在土壤颗粒上的吸附机制也是非常复杂的,目前还没有统一的认识.本文以采之沈阳市沈抚污灌区的草甸棕壤为模型土,考察了重金属铅的吸附行为,探讨了吸附机制,以期为东北土壤重金属污染形成机制的认识和修复途径的探索提供基础依据.

1 材料与实验方法

1.1 土壤样品的采集、处理和表征

实验用土壤样品采自东北沈阳市东陵区深井子镇康红台村沈抚灌区,为草甸棕壤.布设若干采样点,采集0~20 cm的表层土壤,混合均匀后按四分法获取足量的样品装入塑料袋中.于实验室内自然风干,剔除植物残体和石块,磨碎,过250目尼龙筛,选取粒径<63 μm的组份,保存于塑料瓶中备用.

用N₂-BET吸附法测得比表面积为12.86 m²/g;电位滴定法^[5]测得零净电荷点(PZNC)为pH(PZNC)=2.9;氯化铵-乙醇提取法^[6]测得阳离子交换容量(CEC)为62 mmol/100 g;X射线荧光光谱仪(XRF)测得样品的元素组成及质量分数分别为:SiO₂ 67.53%, Al₂O₃ 14.32%, Fe₂O₃ 5.88%, K₂O 2.36%, MgO 1.38%, CaO 1.06%, TiO₂ 0.91%, MnO 0.07%, Cu 0.0025%;有机碳分析仪(TOC-5000A, Shimadzu, Japan)测得有机碳(TOC)质量分数为2.87%;X射线衍射仪(XRD)测得矿物组成质量分数为:α-石英>60%,长石20%左右,伊利石7%~8%;土壤样品

pH值(水)为5.38.

1.2 吸附实验

称取0.2 g供试土壤样品若干份于一系列50 mL塑料离心管中,分别加入适量NaNO₃溶液、Pb(NO₃)₂溶液和蒸馏水,用0.1 mol/L的HNO₃或NaOH调节pH,使体系中液体的总体积为20 mL.25 °C下恒温震荡一定时间(*t*),以4 000 r/min转速下离心5 min,取上清液经酸化并过0.45 μm滤膜后,用ICP-AES(IRIS Intrepid II XSP Duo)测定Pb²⁺的质量浓度.同时做空白实验(不加土样)以校正可能存在的误差.根据吸附前后Pb²⁺质量浓度的变化得出吸附量(*q_t*).测定平衡吸附量(*q_e*)时吸附时间(*t*)为24 h.

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

图1是Pb²⁺的初始浓度(ρ_0)为125 mg/L,支持电解质(NaNO₃)浓度为0.01 mol/L, pH分别为2和5, 25 °C下Pb²⁺在东北草甸棕壤样品上的吸附动力学曲线.可以看出, pH=2时吸附速率很快,约20 min即达平衡; pH=5时吸附速率相对较慢,且可分为快速吸附阶段(*t*<25 min)和随后的慢速吸附阶段(*t*>25 min),约120 min后吸附达到平衡.测定平衡吸附量(*q_e*)时,为使吸附达到充分平衡,吸附时间定为24 h.

图1 不同pH时Pb²⁺在东北草甸棕壤样品上的吸附动力学曲线
Fig.1 Sorption kinetics of Pb²⁺ on tested soil sample for different pH values
(25 °C, $\rho_0 = 125$ mg/L, concentration of NaNO₃ is 0.01 mol/L)

分别采用准一级^[7]和准二级^[8]速率方程对吸附动力学过程进行拟合,表明Pb²⁺在东北草甸棕壤样品上的吸附很好地符合准二级速率方程.准二级速率方程的直线式为:

$$t/q_t = 1/h + t/q_e$$

式中, $h = k_2 q_e^2$, 可视为初始吸附速率, k_2 为准二级速率常数. 准二级速率方程拟合曲线见图 2. pH 为 2 和 5 时均为很好的直线, 线性相关系数 (R^2) 分别为 0.997 8 和 0.999 5, h 值分别为 3.70 和 1.48 ($\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{mg}^{-1}$), k_2 值分别为 0.724 和 0.025 ($\text{mg} \cdot \text{min} \cdot \text{g}^{-1}$). pH = 2 时的 h 和 k_2 值明显比 pH = 5 时的高, 表明低 pH 时 Pb^{2+} 的初始吸附率和吸附速率比高 pH 时高.

图 2 准二级速率方程拟合曲线

Fig.2 Pseudo-second-order sorption kinetics

(25 °C, $\rho_0 = 125 \text{ mg/L}$, concentration of NaNO_3 is 0.01 mol/L)

2.2 吸附等温线

图 3 是 pH = 5, 25 °C 时 Pb^{2+} 在东北草甸棕壤样品上的吸附等温线, 可见 q_e 随平衡浓度 (ρ_e) 的增大先急剧上升, 后在 ρ_e 高于约 200 mg/L 后趋于平衡, 很明显这是 Langmuir 型等温线. Langmuir 吸附等温式为:

$$\rho_e/q_e = 1/(kq_{\max}) + \rho_e/q_{\max}$$

图 3 Pb^{2+} 在东北草甸棕壤样品上的吸附等温线

Fig.3 Sorption isotherm of Pb^{2+} on tested soil sample

(25 °C, pH = 5, concentration of NaNO_3 is 0.01 mol/L)

式中, q_{\max} 是饱和吸附量, k 是与吸附能有关的常数. 以 ρ_e/q_e 对 ρ_e 作图得到良好的直线 (见图 4), 相关

系数 $R^2 = 0.986 1$, 证明吸附等温线的确符合 Langmuir 方程. 根据直线的斜率和截距得到 q_{\max} 和 k 值分别为 14.24 mg/g 和 0.030 mg/L.

图 4 Pb^{2+} 在东北草甸棕壤样品上吸附的 Langmuir 等温线

Fig.4 Langmuir model of Pb^{2+} sorption on tested soil sample

(25 °C, pH = 5, concentration of NaNO_3 is 0.01 mol/L)

2.3 pH 对 Pb^{2+} 吸附量的影响

图 5 是 Pb^{2+} 在东北草甸棕壤样品上的吸附量和吸附率随 pH 的变化, 可见 pH 在 2 ~ 4 范围内 q_e 随 pH 急剧上升, pH 在 4 ~ 6 范围内 q_e 基本不再变化, 此规律与文献 [9, 10] 结果一致. 供试土壤样品的 pH (PZNC) 为 2.9, pH 低于 2.9 时土壤颗粒带正净电荷, 而 pH 高于 2.9 时土壤颗粒带负净电荷. pH 在 2 ~ 4 范围内增大, Pb^{2+} 与土壤颗粒间的相互作用将由静电排斥变为静电吸引, 故 q_e 急剧上升; 而 pH 在 4 ~ 6 范围内变化, 土壤颗粒的负净电荷密度变化不大, 故 q_e 的变化也不大.

由图 5 还可看出, 在 pH = 3 时土壤样品对 Pb^{2+} 的吸附率已在 50% 左右, 王维君等 [11] 曾发现砖红壤在 pH = 2.70 时对 Pb^{2+} 的吸附率仅约为 12%, 这是因为砖红壤的 pH (PZNC) 在 4.0 左右. 王维君等 [11] 将吸附率为 50% 时的 pH 作为特征吸附 pH 值 (pH_{50}), 其值大小可反映胶体颗粒对金属离子发生强烈吸附的 pH 范围. 土壤颗粒的 pH (PZNC) 越低, pH_{50} 就越低, 在更宽的 pH 范围内对金属离子就有较高的吸附率.

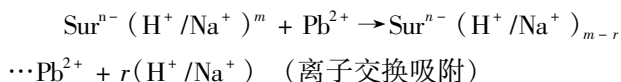
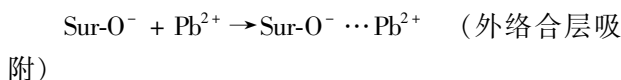
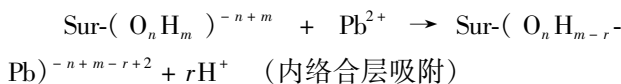
2.4 离子强度对 Pb^{2+} 吸附量的影响

图 6 是 pH = 5 时, 离子强度 (I) 或电解质 (NaNO_3) 浓度对 Pb^{2+} 在东北草甸棕壤样品上吸附的影响, 可见 q_e 随 I 增大先急剧下降, 后趋于平缓, 与文献 [9] 结果一致. 这是因为 I 增大, 一方面会压缩土壤颗粒的双电层, 降低 Pb^{2+} 与土壤颗粒间的静电引力, 另一方面电解质的阳离子 (Na^+) 也会在土壤颗粒表面吸附, 占据一定量的吸附位, 故使 q_e 下降.

图5 pH对 Pb^{2+} 在东北草甸棕壤样品上的吸附量和吸附率的影响

Fig.5 Effect of pH on the sorption of Pb^{2+} on tested soil sample
(25 °C, concentration of NaNO_3 is 0.01 mol/L)

意如下:



式中,“Sur”代表土壤颗粒表面,“…”代表静电作用, n , m 和 r 为常数.内络合层吸附具有强的选择性和不可逆性,不受离子强度的影响;离子交换吸附和外络合层吸附的驱动力在本质上是一致的,皆为静电作用,因而其吸附没有选择性,具有较强的可逆性,受离子强度的影响较大.

I 增大使 q_e 降低的结果(见图6)可归因于对离子交换吸附和外络合层吸附的抑制作用,而 $I = 1.0$ mol/L时仍存在1.5 mg/g左右的吸附量,可认为是化学键合吸附存在的证据.于天仁等^[10]将土壤胶体在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 电解质溶液中对重金属离子的吸附曲线看作特性吸附曲线,认为在这种条件下电性吸附几乎被完全抑制.另外,一般认为因静电作用而形成的吸附速率相对较快,而因化学键合作用而形成的吸附速率相对较慢,这可能是吸附动力学曲线分为快速吸附阶段和慢速吸附阶段的主要原因.从图1可以看出, $\text{pH} = 5$ 时慢速吸附阶段吸附量的变化约为1.5 mg/g,与 $I = 1.0$ mol/L时的吸附量一致.由此可以推断, $\text{pH} = 5$ 和 $\rho_0 = 125$ mg/L的条件下,化学键合吸附量约为1.5 mg/g,约占总吸附量(7.5 ~ 8.5 mg/g)的19%左右.

所研究土壤样品的 $\text{pH}(\text{PZNC}) = 2.9$,在 $\text{pH} = 2 \sim 4$ 的范围内 $\text{Sur}-\text{O}^-$ 基团的含量很低,外络合层吸附很弱;因而, pH 在 $2 \sim 4$ 范围内减小而导致的 q_e

图6 离子强度(I)对 Pb^{2+} 在东北草甸棕壤样品上吸附的影响

Fig.6 Effect of ionic strength (I) on the sorption of Pb^{2+} on tested soil sample
(25 °C, $\text{pH} = 5$, $\rho_0 = 125$ mg/L)

2.5 吸附机制探讨

从胶体界面电性能角度考虑,土壤所带电荷可分为两类:其一是晶体结构产生的负电荷,称为结构负电荷;其二是界面功能基团(酸碱)反应产生的电荷,称为吸附质子电荷.重金属离子在土壤颗粒上的吸附位也可分为两类:结构负电荷吸附位和界面功能基团吸附位.在结构负电荷吸附位的吸附常伴随离子交换过程,且多发生在粘土晶体层间,故称为离子交换吸附或层间离子交换吸附.界面功能基团吸附位上的吸附依据作用力又可分为两类:其一是化学键合吸附,即重金属离子与土壤粒子表面功能基团间发生化学键合反应,形成内层络合物,也称为特性吸附;其二是静电键合吸附,重金属离子与荷负电的界面功能基团因静电吸引作用而分布在离土壤粒子表面一定距离上,形成外层络合物,也称为非特性吸附.各种吸附的微观界面过程还不清楚,可示

急剧降低可主要归因于对离子交换吸附的强抑制作用,吸附量降低值(约 5.5 mg/g)占总吸附量(约 7.5 mg/g)的 73%左右,证明离子交换吸附在所研究的 pH 范围内起主要作用.

3 结论

重金属铅(Pb^{2+})在东北草甸棕壤上的吸附动力学符合准二级吸附速率方程,吸附等温线为 Langmuir 型. 随 pH 增大,吸附量在 pH = 2 ~ 4 范围内急剧增大,而在 pH = 4 ~ 6 范围内基本不变. 惰性电解质($NaNO_3$)的存在可明显抑制 Pb^{2+} 的吸附,随 $NaNO_3$ 浓度的增大,吸附量先急剧下降,后趋于平缓. 吸附机理可分为离子交换吸附和表面功能基团键合作用吸附,其中表面功能基团键合作用吸附又可分为化学键合吸附和静电键合吸附,前者形成内络合层,后者形成外络合层.

参考文献:

- [1] 汪景宽,王铁宇,关连珠,等. 黑土土壤质量演变初探 I: 不同开垦年限黑土主要质量指标演变规律[J]. 沈阳农业大学学报, 2002, 33(1): 43 ~ 47.
- [2] 郭关林,周启星. 中国东北北部黑土重金属污染趋势分析[J]. 中国科学院研究生院学报, 2004, 21(3): 386 ~ 392.
- [3] Wang Kaijun, Xing Baoshan. Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate[J]. *Chemosphere*, 2002, 48: 665 ~ 670.
- [4] Heike B Bradl. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277: 1 ~ 18.
- [5] 张乃娴. 粘土矿物研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1990. 180 ~ 182.
- [6] 熊毅. 土壤胶体(第二册)[M]. 北京: 科学出版社, 1985. 404 ~ 406.
- [7] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances[J]. *Vetenskapsakad Handl*, 1898, 24(4): 1 ~ 39.
- [8] Ho Y S. Adsorption of heavy metals from waste streams by peat [D]. Birmingham: The University of Birmingham, 1995.
- [9] 杨亚提,张一平. 恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的静电吸附与专性吸附特征[J]. 土壤学报, 2003, 40(1): 103 ~ 109.
- [10] Jyotsna Goel, K Kadirvelu, Chitra Rajagopal, et al. Investigation of adsorption of lead, mercury and nickel from aqueous solutions onto carbon aerogel[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2005, 80: 469 ~ 476.
- [11] 王维君,邵宗臣,何群. 红壤粘粒对 Co、Cu、Pb 和 Zn 的吸附亲和力的研究[J]. 土壤学报, 1995, 32(2): 167 ~ 178.
- [12] 于天仁,季国亮,丁昌璞,等. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996. 65 ~ 85.

(编辑: 胡春霞)