

摘 要

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。重金属污染是其环境污染的主要特征之一,其中土壤汞污染是这一地区历史悠久、污染突出的环境问题,对自然生态环境安全、人类健康和社会经济发展造成了巨大的潜在威胁。重金属污染土壤的治理与修复,首先要了解土壤重金属的有效性,其有效性的大小与重金属在土壤界面中的吸附-解吸密切相关,尤其是重金属进入土壤之后的吸附-解吸行为是其主要作用机理。重金属在土壤中的吸附-解吸作用是影响其在环境中的浓度、迁移、转化、生物可利用性及毒性的重要过程。因此,结合东北黑土独特的化学结构和区域特征,研究重金属汞在典型黑土中的固定与释放机制,对了解东北老工业基地土壤中汞的污染危害性具有十分重要的理论和实际意义,为治理汞污染土壤提供理论基础。

本研究选择东北典型黑土为供试土壤并以南方典型红壤作为对照,通过室内模拟实验研究了 Hg(II)在这两种土壤中的热力学和动力学吸附特性。分别对热力学和动力学吸附实验取得的数据进行拟合分析,并进行了多种物理及化学环境影响因素的控制实验,以此探讨这两种中国典型土壤对 Hg(II)的吸附特性,比较其吸附-解吸性能的异同表现,以期充分认识吸附-解吸机理和规律。

本文的主要研究内容和结果如下:

(1) 25℃时 Hg(II)在黑土和红壤中的等温吸附-解吸实验结果表明:两者对 Hg(II)均具有较强的吸附能力,能吸收大于 95%的外加 Hg(II),其中黑土对 Hg(II)的最大吸附量(5122 mg kg^{-1})要远高于红壤(1781 mg kg^{-1}),约为后者的 3 倍。两种土壤结合 Hg(II)的解吸量和解吸率都非常低($< 0.5\%$),且红壤的解吸率高于黑土。

(2) Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程都适合用来描述 Hg(II)在土壤中的等温吸附过程。通过相关系数的比较,黑土对 Hg(II)的等温吸附曲线用 Langmuir 方程描述更佳,红壤对 Hg(II)的等温吸附曲线用 Freundlich 方程描述更佳。拟合方程的参数表明,黑土对具有比红壤更高的吸附容量,但红壤对 Hg(II)的吸附强度却大于黑土。

(3) 25℃时 Hg(II)在黑土和红壤中的吸附动力学实验结果表明: Hg(II)在土壤中的吸附过程可分为开始的快速吸附和随后的慢速吸附两个阶段,快速反应阶段的吸附量和吸附速率均远大于慢速反应阶段。通过不同动力学方程的拟合和其相关系数的比较, Elovich 方程最适合描述动力吸附过程。由拟合方程参数计算出,与红壤相比,黑土的

瞬时吸附速率更大，平均吸附速率更快，快速反应阶段时间更短。

(4) 通过等温吸附实验中初始 pH 的梯度设定，发现初始 pH 对 Hg(II)在黑土和红壤中的吸附量基本没有影响。

(5) 进行了不同温度下 Hg(II)在黑土和红壤中的等温吸附-解吸实验，通过对数据进行热力学参数的计算，可知不同温度下 Hg(II)在两种土壤中的吸附自由能 ΔG^0 均为负数，表示吸附可自动进行；焓变 ΔH^0 也都为负数，表明两种土壤中 Hg(II)的吸附都为放热反应，且红壤的放热大于黑土；黑土的 ΔS^0 基本为正值，说明分子吸附重排趋于无序；红壤的 ΔS^0 则皆为负值，表明其吸附使微观分子趋于有序排列。 Q_m 均为正值表明两种土壤对汞的吸附都较为牢固。

(6) 去除有机质对吸附影响的实验结果表明：有机质的去除使两种土壤对 Hg(II)的吸附能力都明显下降，对黑土的影响（最大吸附量减少 50%）高于红壤（减少 30%）。失去了有机质的黑土解吸率也大于红壤。

(7) 电解质浓度变化对吸附影响的实验结果表明：当以 NaNO_3 为 Hg(II)在土壤中吸附的支持电解质时，其浓度变化对吸附量基本无影响。 SO_4^{2-} 对吸附的影响实验结果也证明其浓度变化基本不改变吸附量。

(8) Cl^- 对吸附的影响实验结果表明其浓度变化对 Hg(II)在土壤中的吸收有着极大影响。当 Cl^- 浓度小于 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 时，对吸收量影响不大； Cl^- 浓度由 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 增加到 $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 时，土壤对 Hg(II)的吸附量急剧减少； Cl^- 浓度大于 $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 时，土壤出现负吸附，反而释放出原有吸附的汞。

关键词：Hg(II)；吸附；黑土；红壤；影响因素； Cl^-

ABSTRACT

Northeast area of China is a major base of food supplies as well as an important old industrial one. Heavy metal pollution is one of the primary factors in environmental pollution. Mercury pollution in soil has always been an old and big environmental problem in this area. The exacerbating pollution has become a huge potential threat to ecological environment safety, public health and social economy development. The treatment and restoration of soil with heavy metal pollution start with research on mobility of heavy metal in soil which mostly relates to the adsorption-desorption progress in soil. The adsorption-desorption of heavy metal in soil is a key step to effect its concentration, migration, transformation bioavailability and toxicity. This study focused on the mechanism of mercury fixing and releasing based on the unique chemical structure and regional characteristics of black soil in northeast area. Therefore it will be very helpful to supply the academic basis for soil restoration of mercury pollution.

In this research, two typical soils in China-northeast black soil and southern red soil (as contrast). We investigated the Hg(II) adsorption-desorption thermodynamics and kinetics characteristics in black soil and red soil through a series of indoor simulating experiments. This study also contained curve data analysis using different fitting equations and a series of experiments under various physical and chemical conditions. Through these works, we hope that we could illustrate the adsorption performances and characteristics of mercury by two soils based on different mechanisms and rules.

The main research contents and results are as follows:

(1) A series of batch equilibration experiments were conducted in order to assess the adsorption-desorption of Hg(II) in black soil and red soil. The study showed that both of them have high adsorption capacity by fixing over 95% Hg(II). Black soil has nearly triple adsorption capacity (5122 mg kg^{-1}) for Hg(II) than those of red soil (1781 mg kg^{-1}). The desorption in both soils were less than 0.5%. Furthermore, red soil has a higher desorption ratio than black soil.

(2) Hg(II) adsorption isotherms were well fitted with Langmuir, Freundlich and

Temkin equations. Langmuir equation can best describe Hg(II) adsorption isotherm in black soil for higher relative coefficient. So is Freundlich equation for red soil. The fitting curve parameters suggest black soil has higher adsorption capacity and weaker affinity with Hg(II) than red soil.

(3) Kinetic experiments were conducted in two soils at 25°C. The results indicated that the adsorption was a bi-phasic process which started with a fast-adsorption phase and a slow-adsorption phase ensued. The adsorption amount and speed in the fast reaction phase were much larger than the slow one. The Elovich equation was well fitted with kinetic adsorption process. And the fitting curve parameters showed black soil had a higher initial instant and average adsorption speed with a shorter reaction time.

(4) Initial pH has no impact on Hg(II) adsorption in two soils.

(5) A series of batch equilibration experiments were conducted under various temperatures. The thermodynamics calculation revealed that Hg(II) adsorption in both soils was spontaneous exothermic reaction with negative ΔG^0 and ΔH^0 values. The values of ΔS^0 suggested the adsorption in black soil was approaching unordered while red soil reversely. Both soils showed strong bonding with Hg(II) for positive Q_m values.

(6) The removal of organic matter results in significant declined on Hg(II) adsorption capacity of both soils. Black soil reduced more adsorption (50% loss) than red soil (30% loss) with a higher desorption ratio.

(7) The concentration of NaNO_3 as electrolyte has no effect of Hg(II) adsorption in two soils. And so was SO_4^{2-} .

(8) The concentration of Cl^- hugely effected Hg(II) adsorption in two soils. When the concentration was lower than $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, the impact was neglectable. As the concentration added from $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ to $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, the amount of adsorption sharply decreased. With over $10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cl}^-$, both soils turned out to be negative adsorption by releasing their originally fixed mercury.

Keywords: Hg(II); Adsorption; Black soil; Red soil; Influential factors; Cl^-

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 刘佳 日期： 2008.5.10

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解山东大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权山东大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名： 刘佳 导师签名： 姜明 日期： 2008.5.10

第一章 前言

1.1 土壤重金属污染概述

1.1.1 土壤重金属污染的来源及危害

重金属一般是指密度在 5 g cm^{-3} 以上的金属元素。在环境科学领域中，重金属主要指 Hg、Cd、Pb、Cr 等对人体有毒性作用的金属以及类金属 As 等生物毒性显著的元素。土壤本身均含有一定量的重金属元素，其中有些是作物生长所需要的微量元素，如 Mn、Cu、Zn 等，而有些重金属如 Cd、As、Hg 等则不利于植物的生长。土壤中重金属有多种赋存形态，其生理活性和毒性均各有差异，并影响着重金属在土壤中的迁移转化、生物有效性及生态效应。

土壤重金属污染（主要包括 Cu、Zn、Cd、Pb、Hg、Cr、As、Ni、Co）是指由于人类活动，将重金属及其化合物输入土壤中。当进入土壤的重金属积累浓度超过土壤的承受能力，使其含量明显高于土壤环境背景值，致使土壤环境质量下降和生态恶化的现象。由于采用城市污水或工业污水灌溉，使其中的有机物及重金属污染物进入农田；含汞烟气的排放，随着大气运动长距离输送，随降水进入水体或直接进入土壤；矿渣、炉渣及其他固体废弃物任意堆放，其淋溶液下渗或随地表径流迁移；这些都可以造成土壤的重金属污染。以各种化学状态或化学形态存在的重金属，在进入环境或生态系统后就会相互转化、积累和迁移，造成危害。随废水排出的重金属，即使初始浓度很小，也可在藻类和底泥中积累，被鱼和贝的体表吸附，产生食物链浓缩，其在生物体内的浓度经过食物链的传递呈几何级数递增，从而造成公害。

土壤重金属污染的典型事例最早可追溯到十九世纪发生在日本的足尾铜山公害事件。进入二十世纪五十至六十年代，相继发生了举世瞩目的“八大公害事件”，其中发生在日本的“骨痛病”和“水俣病”公害事件就是土壤受到重金属 Cd 和 Hg 污染的两个典型。公害事件的痛苦经历有力推动了人们对土壤重金属污染问题的认识和研究，研究视角从最初的重金属来源调查、含量分析、形态转化、对农作物生长发育的障碍等扩展到重金属在土壤-植物系统中的迁移转化和对人体小剂量累计慢性毒害方面。

概括来看，重金属污染具有以下特点：

(1) 形态多变, 价态不同毒性不同: 随环境的 Eh、pH、配位体的不同, 重金属常有不同的价态、化合态和结合态, 并且形态不同, 重金属的稳定性和毒性也不同。例如, 六价铬的毒性大于三价铬, 亚砷酸盐的毒性比砷酸盐大 60 倍。重金属从自然态转变为非自然态时, 常常毒性增加, 金属羰基化合物常常剧毒。离子态的重金属毒性大于络合态, 铜、铅等重金属的离子态毒性远远大于络合态, 而且络合物越稳定, 毒性越低。

(2) 迁移转化时参与的物理化学过程多: 例如参与的物理过程有分子扩散、混合、稀释、沉积等; 化学反应有水解、沉淀、络合、氧化还原等; 胶体化学过程有吸附、解吸、絮凝等; 生物过程有生物富集和生物甲基化等。

(3) 产生毒性效应的浓度范围低: 一般在 $1-10 \text{ mg L}^{-1}$, 重金属五毒——汞、镉、铅、铬、砷的毒性阈值都很小。

(4) 生物对重金属具有富集能力: 陆生植物由土壤中吸收重金属, 再通过水介质运送到叶和果实, 水分蒸腾后, 重金属在植物体内蓄积。经过食物链的逐级转移浓集, 大大提高了人对重金属的接触量, 从而增加了重金属对人体健康的潜在威胁。一些动物的富集系数甚至高达几十倍至几十万倍。因此, 即使微量重金属的存在也可能形成污染。

土壤重金属污染的危害主要表现在以下几个方面:

(1) 土壤一旦受到重金属污染, 就很难予以彻底消除。重金属易与环境中的有机或无机配体形成络合物, 可被土壤胶体吸附, 移动性小, 不易被水淋溶, 也不易被微生物所降解, 基本上是一个不可逆转的过程。当进入土壤的重金属元素积累到一定程度, 超过作物的需要和可耐受的程度, 就会影响作物的生长。

(2) 一方面, 土壤中重金属会对微生物产生抑制作用。重金属离子对微生物的毒性顺序为: $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Cu}$, 其中 Hg^{2+} 、 Ag^+ 对微生物的毒性最强; 通常浓度在 $1 \mu\text{g g}^{-1}$ 时, 就能抑制许多细菌的繁殖, 进而影响土壤生物群的变化及有机物的生物化学降解。另一方面, 重金属可在微生物作用下转化成毒性更大的金属有机化合物, 如大多数汞化合物在污泥中微生物的作用下可转化成毒性极强的甲基汞。

(3) 受降水淋溶或地表径流作用, 重金属进入地表水和地下水, 可加重水体污染, 影响水生生物; 经化学或微生物的作用转化为金属有机化合物或蒸气态金属或化合物(如汞、氢化砷)而挥发到大气中。

(4) 土壤重金属含量超过卫生标准, 就有可能对人、畜产生一定的危害。土壤中重金属可通过上述几种途径造成二次污染, 最终通过呼吸作用、饮水及食物链进入人体内, 在人体内蓄积而危害到人体健康。

1.1.2 汞的性质及其危害

汞，又称水银，银白色，是常温下唯一的液态金属。元素符号Hg，元素序号80，位于元素周期表第六周期第IIB族，原子量为200.6，外层电子构型为 $5d^{10}6s^2$ ，特征氧化数为+2。汞的熔点： -38.87°C ，沸点： 356.6°C ，密度： 13.59 g cm^{-3} 。汞的蒸汽压较高，具有很强的挥发性。

汞在自然界浓度不大，但分布很广。除来源于母岩以外，汞主要来自污染源，在汞的开采、冶炼及工农业生产活动中，汞可以通过大气沉降、废水排放、农药施用等过程直接或间接地进入土壤中，当达到一定含量时，便会引起土壤污染，对人类生存的环境及人体健康构成危害。随着工业的发展，汞的产量急剧增加，全世界每年开采应用的汞量约在 $1\times 10^4\text{ t}$ 以上，其中绝大部分最终以三废形式进入环境。

土壤中汞的自然含量差异很大，但从总体上说，北方土壤含汞量低，变幅较小；南方土壤含汞量高，变幅较大。中国土壤中汞的背景含量平均值为 0.04 mg kg^{-1} ，范围值为 $0.01\text{--}0.3\text{ mg kg}^{-1}$ 。汞主要分布在土壤表层（0-20 cm）范围内。土壤胶体及有机质对汞的吸附作用相当强，使得汞在土壤中移动性较弱。土壤中的汞不易随水流失，但易挥发至大气中。土壤中的汞按其化学形态可分为金属汞、无机汞和有机汞。无机汞化合物有HgS、HgO、HgCl₂、Hg(NO₃)₂、HgSO₄、HgCO₃等，有机汞化物有甲基汞、乙基汞、苯基汞，有机络合汞等，有机汞均具有极强的毒性。除HgCl₂、Hg(NO₃)₂和甲基汞等化合物外，多数汞化合物是难溶的，因而在土壤中易被吸持固定。

通常有机汞和无机汞化合物以及蒸气汞都会引起植物中毒。植物吸收汞的数量不仅决定于土壤含汞量，还决定于其有效性。汞对植物的有效性和土壤氧化还原条件、酸碱度、有机质含量等有密切关系。土壤中含汞量如果过高，不但能在植物体内积累，还会对植物产生毒害，甚至通过食物链进入人体，产生更大危害。汞的毒性很大，汞蒸汽具有高度的扩散性和较大的脂溶性，通过呼吸道进入肺泡，经血液循环运至全身。无机汞化合物在肝、肾、脑等器官组织中富集。Hg(II)可与蛋白质的巯基结合，抑制酶活性，使细胞代谢发生障碍。有机汞摄入体内后98%被吸收，不易排出，可随血液分布到各组织器官而逐渐累积（主要是脑组织和肝脏）。其中甲基汞能伤害大脑产生慢性严重的中枢神经系统损害，称为“水俣病”，毒性最大，危害最普遍。

1.1.3 土壤重金属污染治理

(1) 土壤重金属污染源的控制

切断重金属污染源是消除重金属污染的有效措施。

(2) 土壤重金属污染的调控

利用重金属的特性和土壤中转化迁移规律,通过物理、化学手段改变重金属在土壤中的存在形态,固定或降低其在环境中的迁移性和生物可利用性,从而减轻污染和毒性。

改良剂的应用:如在酸性污染土壤上施用石灰性物质,可明显降低重金属的毒害。另一种改良剂是有机物,施用有机物可促使土壤溶液中的重金属离子形成络合物,螯合物,增大土壤对重金属离子的吸附能力,从而减轻重金属对作物的危害。根据重金属沉淀和吸附特性,加入特异性物质如易溶性的正磷酸化合物使某种重金属形成难溶性盐沉淀,降低其毒性。

调节土壤 Eh:土壤 Eh 与水田土壤重金属的转化迁移有密切关系。通过调节土壤水分,进而调节土壤 Eh,控制重金属的转化。

(3) 土壤重金属污染的工程治理^[2-6]

客土、换土法:客土稀释是治理污染土壤最传统的方法,利用非污染土壤覆盖的办法对降低重金属向植物传递起到了明显作用。但是深耕和客土都将破坏土壤的自然性状,同时深耕的方法还可能影响到地下水的安全。此法需要大量的人力和财力,而且挖走的污染土壤也存在处理问题,只能适用于小面积污染严重和特殊地点的污染土壤治理。

水洗法:采用清水灌溉稀释或洗去重金属离子,使其迁移到更深土层,或排出田外。此法也仅适用于小面积污染严重的土壤处理。

电动力学法:通过电极使土壤中的重金属运送到土壤中的一个电极处,把低强度电流通过电极导入土壤,使重金属离子迁移到阳极附近土壤中,集中去除,这些产物随时通过收集系统从地里取出。该法特别适用于其它方法难以处理的透水性差的粘土类土壤。当电压固定时,土壤重金属的去除效率与通电时间成正比。但此法同样只能小范围使用,有水流慢、金属离子迁移速度不够大的缺点。

热解吸法:主要应用加热使易挥发的重金属如汞从土壤中解吸出来,然后再回收利用。

淋溶法:运用试剂和土壤中的重金属作用,形成溶解性的重金属离子或金属与试剂

的络合物，通过土壤淋溶回收重金属，并循环利用提取液。淋洗法对重金属的重度污染效果较好，适于轻质土壤。日本、美国用此法进行治理取得了良好的效果，但是由于费用较高，无法在大面积受污染的土壤中使用。

(4) 土壤重金属污染的生物修复

生物修复是利用各种天然生物过程而发展起来的一种现场处理各种环境污染的技术，具有不破坏土壤生态环境，处理费用低，对环境影响小，效率高等优点。被认为是最有前途的重金属污染处理技术。重金属的生物两种方法，一种是利用生物化学、生物有效性和生物活性原则，把重金属转化为较低毒性产物，或利用重金属与微生物的亲合性进行吸附，降低重金属的毒性和迁移能力^[7]。一种是在污染土壤上种植木本植物、经济作物和野生植物，利用其对重金属的吸收、积累和耐性去除重金属。植物修复是利用某些能够富集重金属的植物来消除土壤重金属污染的方法。超富集植物的发现和利用，为土壤重金属污染修复开辟了新的途径。但目前大范围的应用仍受到局限，主要是由于超富集植物是在重金属胁迫环境下长期诱导、驯化的一种适应性突变体，一般生长缓慢、生物量低、干物质积累少，在单位时间内所能吸收的重金属量被限制在一个低水平上，直接限制了修复效果。

1.2 土壤环境中汞的迁移转化

1.2.1 土壤中重金属的迁移转化

重金属在土壤中的迁移转化主要有物理、物理化学、化学和生物过程。如物理过程有分子扩散、涡流扩散、混合、稀释、沉积、再悬浮等；胶体化学（物理化学）过程有离子交换、表面络合、吸附、解吸、吸收、聚合、凝聚、絮凝等；化学过程有水合、水解、溶解、中和、沉淀、络合、解离、氧化、还原、有机化等；生物过程有生物摄取、生物富集、生物甲基化等。

土壤重金属的物理迁移是指土壤溶液中的重金属离子吸附于土壤矿物颗粒表面进行水迁移的过程。物理化学过程则主要指土壤中重金属的吸附和解吸作用。化学迁移实际上是重金属难溶电解质在土壤固相与液相之间的离子多相平衡，包括重金属与土壤无机胶体结合，发生非专性吸附或专性吸附；被土壤中有机胶体络合或螯合，或者由有机胶体表面吸附，以及重金属化合物的溶解和沉淀作用。生物过程系指土壤重金属污染对

植物的影响或对植物的有效性。

土壤中的重金属可能借助于植物根或土壤微生物随液体和悬浮液迁移。可溶性金属化合物可能在土壤溶液中扩散,也可能随液体流动。淋洗粘土和有机质可促使所有与之结合的金属迁移。植物对离子的吸收可使离子从土壤下层向上层富集,这种过程可称为土壤上层的生物学过程。重金属可被土壤微生物吸收,因此微生物也参与重金属的迁移,通过机械的或生物的途径促进重金属的迁移^[8]。土壤中重金属的移动除受土壤导水率、水分含量和该离子浓度影响外,主要制约于土壤胶体吸附量的大小。因此凡影响土壤吸附量的诸多因素均能影响重金属在土体中的迁移,如土壤质地、有机质和 pH 值等条件。

1.2.2 土壤中汞的迁移转化

土壤中汞的迁移和转化形式复杂多样,常常是多种形式同时或交错发生。其物理迁移是指土壤溶液中的 Hg(II)或汞络合物离子可随水分从土壤表层运移至土壤下部,和随水流进入地表水体或地下水体。其生物迁移主要是指植物通过根系吸收并在体内积累的过程。而物理化学和化学迁移转化主要包括以下几类:

(1) 土壤汞的氧化还原:

土壤中汞有三种价态形式存在: Hg^0 、 Hg^+ 、 Hg^{2+} 。在一定条件下,各种形态的汞可以相互转化。汞以何种价态存在取决于土壤环境的 Eh 值和 pH 值。旱地土壤的 Eh 值较高,汞主要以 HgCl_2 和 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 形态存在。Hg(II)在含有 H_2S 的还原条件下,将生成难溶性的 HgS ,难于被植物吸收,此时汞主要以 HgS 形式残存于土壤中。但当土壤中氧化条件占优时, HgS 也可缓慢地被氧化为亚硫酸汞和硫酸汞。在正常的 Eh 和 pH 范围内,土壤中的汞以零价汞(单质汞)形式存在。单质汞在常温下有很高的挥发性,除部分存在于土壤中外,还以蒸气的形式挥发进入大气圈参与大气循环。

(2) 土壤胶体对汞的吸附与解吸:

土壤中各类胶体对汞均有强烈的表面吸附(物理吸附)和离子交换吸附作用,大约可吸附固定 95%以上的汞。以阳离子形式存在的 Hg^+ 、 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 易被带负电荷的胶体吸附;而以阴离子存在的汞如 HgCl_3^- 则可被带正电荷的铁、锰氧化物吸附。不同粘土矿物对汞的吸附能力差别较大。一般来说,蒙脱石和伊利石吸附能力强,高岭石较弱。当土壤溶液中有较多的 Cl^- 存在时,可形成 HgCl_2^0 和 HgCl_3^- 等络合离子,从而使带负电荷的粘土矿物胶体对汞的吸附作用显著降低。土壤对汞的吸附还受 pH 的影响。当土壤

pH 值为 1-8 时, 随着 pH 值的增大, 汞的吸附量逐渐增大; 而当 pH 大于 8 时, 吸附量基本不随 pH 变化而变化。此外, 土壤矿物胶体对甲基汞和 HgCl_2 的吸附作用大致相当, 而腐殖质对甲基汞的吸附能力远低于对 Hg(II) 的吸附能力。

(3) 土壤中无机和有机配位体与汞的络合-螯合作用

络合-螯合作用对汞的迁移转化影响较大。如 OH^- 、 Cl^- 与 Hg(II) 的络合作用大大提高了汞化物的溶解度。为此, 可应用 CaCl_2 等盐类来消除土壤汞污染的可能性。土壤有机配位体如腐殖质的羟基和羧基对汞有很强的螯合能力, 加以腐殖质对 Hg(II) 有很强的吸附交换能力, 使得土壤腐殖质中的汞含量远高于土壤矿物质中汞的含量, 腐殖酸结合汞的植物活性也远高于矿物结合态汞。

(4) 汞的甲基化作用

在还原性条件及厌气性微生物作用下, 土壤无机汞可转化为甲基汞和二甲基汞。土壤湿度、温度、质地以及溶液中 Hg(II) 的浓度等都对汞的甲基化作用有一定的影响。汞的甲基化不但加强了汞的毒性, 而且不易被腐殖质吸附, 加强了其发生大气和水迁移的能力。

1.3 汞在土壤中的吸附

1.3.1 吸附理论

吸附作用是指始于吸着物的定位吸附同吸附质最终在空间上达到两相间的真实分配的各种相互作用的连续过程。在两相中 (在此主要指固-液两相) 化学物质在液相中浓度降低, 而在固相中浓度升高, 这一现象称为吸附。通常把具有吸附介质分子能力的固体称为吸附剂, 而把被吸附剂所吸附的物质称为吸附质。吸附是一种由不饱和表面原子产生力场的饱和现象, 吸附作用仅仅发生在两相交界面上, 所以是一种表面现象。

广义上, 吸附是指原子、离子、分子被细小的颗粒状固体、孔材料或者凝胶物质吸收, 发生在几何外表面、带有孔、缝隙结构的内表面^[9]。因此具有较大活性表面积的物质都是很好的吸附剂。在多数情况下, 吸附都被看作是分子或原子在固体表面的单层吸附。即使是多层吸附, 每一层也被看作单层模型。在吸附过程, 当溶液中存在两种或两种以上的分子时, 有一种分子有可能易于吸附, 即存在吸附选择性。

吸附剂与吸附质之间的作用力除了分子之间的引力以外, 还有化学键力和静电引

力。根据固体表面吸附力的不同,吸附可以分为物理吸附、化学吸附和离子交换吸附三种类型^[10]。这些不同的吸附通常能量不同,并且所发生的温度也不同。不论原子的特性如何,物理吸附都比化学吸附的能量低,能量界限一般为 0.3 eV。

(1) 物理吸附

由吸附质与吸附剂之间的范德华力所决定的吸附称为物理吸附,其特点在于没有选择性,吸附质并不固定在吸附剂表面的专门格点上,即在界面范围内可以自由移动。吸附速度较快。物理吸附是一种常见的吸附现象,它是一种物理作用,它是通过分子间的范德华力使吸附质与吸附剂表面结合,这种作用发生的原因主要是吸附剂具有巨大的比表面积和表面能。由于吸附是范德华力引起的,所以吸附热比较小;物理吸附不发生化学作用,所以在低温下就能进行。被吸附的分子由于热运动还会离开吸附剂表面,这种现象称为解吸,它是吸附的逆过程。降温有利于解吸,升温有利于解吸。在温度上升或介质中吸附质浓度降低时,在吸附剂表面的吸附质可以克服范德华力发生解吸。物理吸附没有选择性,而且可以形成多分子层吸附。由于分子间力的普遍存在,所以一种吸附剂可以吸附多种吸附质,但由于吸附质性质的差异,某一种吸附剂对各种吸附质的吸附量是不同的。

物理吸附具有下特征: 1) 吸附时土壤胶体颗粒的表面能降低,所以是放热反应,一般吸附每克分子放热约为 21 kJ; 2) 吸附基本上没有选择性,即对于各种不同的物质,只不过是分子间力的大小有所不同,分子引力随分子量的增加而加大。对于同一系列化合物中,吸附随分子量的增加而增加。不产生化学反应,因此不需要高温; 3) 由于热运动,被吸附的物质可以在胶体表面作某些移动,亦较易解吸。基于上述特征,所以凡是能降低表面能的物质,如有机酸、无机盐等,都可以被土壤胶粒表面所吸附,称为正吸附;能够增加表面能的物质,如无机酸及其盐类、酚化物、硫酸盐、硝酸盐等,则受土壤胶粒的排斥,称为负吸附。此外,土壤胶粒还可以吸附 NH_3 、 H_2 以及 CO_2 等气态分子。

(2) 化学吸附

吸附剂和吸附质之间发生由化学键力引起的吸附称为化学吸附。化学吸附一般在较高温度下进行,吸附热较大。化学吸附具有选择性,一种吸附剂只能对某种或几种吸附质发生化学吸附,此时吸附质由于某种化学键使之牢固地附着于吸附剂表面上而不能自由移动,吸附速度比较慢。通常在化学吸附中只形成单吸附层,且吸附质被吸附在吸附剂表面固定位置上,不能在吸附剂表面迁移,大多属于不可逆的过程。化学吸附比较稳

定；吸附热大，相当于化学反应热；当化学键力大时，会引起吸附的不可逆性^[11]。

(3) 离子交换吸附

吸附质的离子由于静电引力作用聚焦在吸附剂表面的带电点上，称为交换吸附，离子交换属于此范畴。它是一种物理化学吸附，是呈离子状态的吸附质与带异号电荷的吸附剂表面间因静电引力而引起的。在吸附过程中，吸附剂在吸附一部分离子的同时释放出带等量异号电荷的离子。

土壤胶体一般呈带负电荷，因此易于吸附阳离子；对于阴离子吸附起作用的是带正电的胶体，它比阳离子所产生交换吸附作用要弱。阴离子交换吸附作用是可逆的反应，能很快达到平衡，平衡的转移受质量守恒定律支配。但是，土壤中阴离子交换吸附常与化学吸附作用同时发生，两者不易区别清楚。土壤阴离子交换量与粘土矿物成分和土层反应有关。

物理吸附、化学吸附和离子交换吸附这三种过程并不是孤立的，往往是相伴发生。在吸附过程中，大部分的吸附现象是几种吸附综合作用的结果。由于吸附质、吸附剂及其它因素的影响，可能某种吸附是主要的，一般温度低时发生物理吸附，温度升高时发生化学吸附。

如果吸附过程是可逆的，当溶液和吸附剂充分接触后，一方面吸附质被吸附剂吸附，另一方面一部分已被吸附的吸附质由于热运动的结果，能够脱离吸附剂的表面，又回到液相中去，则前者称为吸附过程，后者称为解吸过程。当吸附速度和解吸速度相等时，即单位时间内表面上的浓度都不再改变而达到吸附平衡。此时，吸附质在液相中的浓度称为平衡浓度。

对污染物的吸附与解吸作用的研究及认识可从宏观和微观两个角度进行概括。从宏观上对吸附作用的研究又是从热力学和动力学两个方面进行描述的。从热力学方面开展的研究，在简单体系中，通常是把有机物在固体表面的吸附密度 / 吸附量作为状态函数，把体系的 pH 值、离子强度、温度等环境因素及有机污染物浓度作为自变量，用图形、数学解析方程或列表的形式来描述吸附密度和这些自变量之间的关系。实验数据主要是根据批量平衡技术来获得，pH 关系等温线和浓度关系等温线是主要要获得的结果。对浓度关系等温线的模拟通常采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程等典型等温吸附方程，把固体浓度、离子强度和 pH 值都固定下来，只把吸附质的浓度作为自变量，通过模拟得到等温吸附系数、单分子层饱和吸附密度和吸附热几个热力学参数或其它几个经验参数。

对比较复杂的体系，采用上述简单的模型处理往往不适用，拟合得到的热力学参数不具有真正的常数性，其作用也是很有限制的。研究表明，仅把吸附质浓度作为变量是不行的。为此，以环境地质化学家 Stumm, Shindler 等人^[12-13]为代表的一批科学家提出和发展了“表面络合模型理论”，专门用来描述包括金属离子在内的各种无机物及小分子有机物在固-液界面上的吸附作用。在这种模型中，仍然把吸附密度作为描述吸附作用的状态函数，但除了把吸附质的平衡浓度作为自变量外，还把吸附位密度、pH 值和离子强度作为自变量。配合这种模型，实验中要测定在不同离子强度下固体颗粒物悬浮液的电位滴定曲线、pH 关系等温线和浓度关系等温线。通过模拟实验数据，获得内禀电离常数、内禀表面络合常数和表面电容等一组热力学参数，从而实现对吸附作用的定量描述。可以说，该模型理论提出后，几十年来在地质化学、地球化学、海洋化学和环境化学领域中得到了广泛的应用。

1.3.2 吸附等温线

从吸附等温线的类型可以获得关于吸附剂表面性质、孔径分布以及吸附剂与吸附质相互作用等知识^[14]。反过来，用某些方程式对实验测得的各种类型的吸附等温线加以描述，或提出某些吸附模型来说明实验所得的结果，以便从理论上加深认识，从而产生了一些吸附理论并总结、推导出若干吸附等温方程式。Henry、Langmuir、Freundlich 和 BET 等类型的吸附等温式，虽然都是以气体在固体表面上的吸附为研究对象而提出来的，但是在用于固-液界面吸附的研究时，能基本拟合固-液界面吸附的结果。

(1) Henry 吸附等温线

又称线性吸附等温线，由 Henry 定律发展而来，可以表述为：

$$y = kC \quad (1-1)$$

式中： y 为吸附平衡时的吸附量； C 为吸附平衡时吸附质浓度； k 为常数，与吸附剂的性质和用量，吸附质的性质及吸附温度等有关。该模型只适合吸附质浓度很低的情况。

(2) Langmuir 吸附等温式

1916 年 Langmuir 首先提出单分层吸附模型。

Langmuir 吸附等温式是在 Langmuir 假设基础上建立的。Langmuir 假设：1) 吸附剂表面是均一的；2) 吸附分子之间无相互作用；3) 吸附限于单分子层。

推导 Langmuir 公式的方法很多, 归纳起来可分为三类, 即动力学、热力学、统计力学。动力学理论认为, 吸附是一种动态平衡过程, 被吸附分子有一定时间停留在活性中心点上, 然后又脱离吸附剂。当整个吸附表面上吸附的速度与解吸的速度相等时, 吸附过程达到平衡。

根据上述 Langmuir 假设和吸附动力学推导的 Langmuir 吸附等温式为:

$$y = \frac{kC}{1+kC} y_m \quad (1-2)$$

式中, y 为吸附平衡时的吸附量; C 为吸附平衡时吸附质浓度; y_m 为单位吸附剂表面盖满单分子层时的吸附量, 即饱和吸附量; k 为吸附系数, 与温度及吸附热有关。

将上式进行变换有:

$$\frac{C}{y} = \frac{1}{ky_m} + \frac{1}{y_m} C \quad (1-3)$$

当溶质浓度很低时, $kC \ll 1$, (3)式可表示为:

$$y = y_m C \quad (1-4)$$

当溶质浓度足够高时, $kC \gg 1$, (3)式可表示为:

$$y = y_m \quad (1-5)$$

根据式(1-4)、(1-5)可以认为: 在低浓度时, 吸附量与浓度成正比; 在高浓度时, 吸附量接近一个定值。

(3) Freundlich 吸附等温线

Freundlich 在大量吸附实验的基础上, 总结出被称为 Freundlich 吸附等温式这一经验方程式。

$$y = kC^{1/n} \quad (1-6)$$

式中, y 为吸附平衡时的吸附量; C 为吸附平衡时吸附质浓度; k 为常数, 与吸附剂的性质和用量, 吸附质的性质以及温度等有关; n 也为常数, 与吸附体系的性质有关, n 决定了等温线的形状。

Freundlich 等温式虽为经验式, 但它是从固体的表面是不均匀的观点出发, 并假设吸附热随表面覆盖度增加而指数下降, 由多重位置微观的 Langmuir 模型导出, Freundlich 等温式可以认为是 Langmuir 等温式的热力学统计形式。

Freundlich 吸附方程式, 作为不均匀表面的一个经验吸附等温式是非常合适的, 它往往能够在相当广的浓度范围内很好地吻合实验结果。但是它的缺点是没有一个最大的

吸附量，在低浓度时不能近似为 Henry 定律。因此它不能在得出参数的浓度范围以外用来估计吸附作用。

(4) Temkin 等温式

$$y = a \ln C + b \quad (1-7)$$

式中， y 为吸附平衡时的吸附量； C 为吸附平衡时吸附质浓度； a 和 b 为常数。

Temkin 公式可从 Langmuir 方程推导而来，但修正了其缺点，即假定吸附能随着表面覆盖度的增加而直线下降。

(5) BET 吸附等温式

从实验测得的许多吸附等温线看，大多数固体对气体的吸附并不是单分子层，尤其是物理吸附基本都是多分子层的吸附。1938 年 Brunauer、Emmett 和 Teller 三人在 Langmuir 单分子层吸附理论的基础上，提出了多分子层吸附理论，简称 BET 吸附理论。BET 吸附等温式，也称 BET 公式。将 BET 二常数公式推广到固液吸附，则为：

$$y = \frac{y_m \cdot k \cdot C}{(C_0 - C)[1 + (k - 1)C/C_0]} \quad (1-8)$$

式中， y 为吸附平衡时的吸附量； C 为吸附平衡时吸附质浓度； y_m 为单位吸附剂表面盖满单分子层时的吸附量，即饱和吸附量； C_0 为溶液的饱和浓度； k 为常数，与单分子层吸附的吸附热有关。

当 $C \ll C_0$ 时，BET 公式则简化为 Langmuir 等温式。

1.3.3 重金属在土壤中的吸附

土壤是极其复杂的多相体系，重金属与土壤中各种固相组分发生如上所述的各种物理化学反应，这其中重金属吸附于土壤颗粒是决定重金属在土壤中移动性的最重要因素^[15]。一般来说吸附反应包括四种：专性吸附，非专性吸附，沉淀反应，有机络合。专性吸附是指重金属离子与土壤颗粒之间通过共价键和配位键结合在土壤固相表面；非专性吸附是指重金属与土壤矿物通过静电引力结合在土壤固相表面，土壤中铁、铝、锰等的氧化物是对阳离子进行专性吸附的主要土壤组分；沉淀反应包括金属离子同一些阴离子反应产生不溶性沉淀；土壤有机质通过表面所含有的官能团与重金属形成配位键相结合。

(1) 非专性吸附^[16]

由于静电引力和热运动平衡作用产生的离子吸附，如负电荷位点对重金属 Cu^{2+} ， Cd^{2+} ， Pb^{2+} 及 Cr^{3+} ，正电荷位点对 AsO_3^{2-} 等的吸持。这类吸附也可借助带相反电荷的多价离子的桥接作用实现。对阳离子态重金属来说，还可能以羟基或其它络离子的形态被吸附。吸附过程由土壤胶体表面与离子间的库仑力引起，吸附自由能为两者间的库仑作用能。

非专性吸附的特征是被吸附离子以水化离子的形态被吸持，被吸附离子与吸附点位之间没有电子转移或共享的电子对，而是被一至数层水分子隔开。所形成的表面络合物为外围络合物，能够被带相同电荷的其它离子所代换并遵循质量作用定律。

(2) 专性吸附

亦称为配位体交换，主要发生在羟基化表面。配位吸附与土壤的表面性质、离子本性及其介质条件有关。能对阳离子发生配位吸附的土壤表面是可变电荷胶体表面，土壤中 铁、铝、锰、硅等的氧化物及其水合物和有机质是阳离子配位吸附的主要土壤组分，层状硅酸盐矿物断键的边面也可对阳离子发生配位吸附。

专性吸附的特征是吸附离子与表面之间以共价键结合，吸附发生在土壤胶体双电层的内层或 Stem 层，被吸附离子可与配位壳中的羟基或水合基重新配位，并直接通过共价键或配位键结合在固相表面，形成的络合物为内围络合物。每吸附一个 M^{n+} ，释放出 n 个 H^+ ，并且一定的矿物对特定金属离子表现出高度的专一性。同时，吸附过程趋向于不可逆，至少其解吸速率要比吸附速率慢得多。被专性吸附的重金属离子是非交换态的，通常不被氢氧化钠或醋酸钙、醋酸钠等中性盐所置换，只能被亲和力更强和性质相似的元素所解吸或部分解吸，或者在低 pH 条件下解吸。

所谓交换吸附即可逆吸附或离子非专性吸附，吸附离子通过静电引力和热运动的平衡作用，保持在扩散层的外层中，可以为等当量的离子所置换。而专性吸附与此相反，被吸附的金属离子进入 Helmholtz 双电层的内层。专性吸附通常定义为“在有常量（或大量）浓度的碱土金属或碱金属阳离子存在时，土壤（或吸附剂）对痕量浓度的重金属离子（二者浓度一般相差 3-4 个数量级以上）的吸附作用称之为专性吸附”。在土壤吸附过程中有人将土壤所吸持的不能为 $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+/\text{NH}_4^+$ 等离子所置换的重金属，即作为土壤对该金属离子的专性吸附^[17-24]。专性吸附的重金属离子与土壤矿物的结合力很强，且往往发生在表面的活性点位上，在一定条件下呈现吸附饱和性。

前人对土壤吸附重金属元素的影响因素作了大量的研究^[25]。首先是土壤组分影响因素的研究。Petrovic^[26]研究了腐殖酸存在下重金属在矿物表面的吸附，结果表明腐殖酸

显著影响了重金属在矿物表面的固定,提高了重金属的迁移性。陈怀满^[27]采用选择溶解法研究了有机质、游离铁、无定形硅、铝等土壤组分对青黑土、黄棕壤、红壤和砖红壤胶体对镉的吸附的影响。结果表明,去除有机质后胶体吸附镉减少,这可能是由于交换吸附的减少所致;用游离氧化铁去除镉时,黄棕壤、红壤和砖红壤对镉的吸附量显著减少,显示了这些土壤中游离氧化铁专性吸附的重要性。陈同斌^[28-29]提出溶解性有机质(DOM)对土壤中重金属的溶解、吸附、解吸、吸收、迁移和生物毒性等行为均有显著的影响。马明广等^[30]研究表明土壤中不溶性腐殖酸(HA)对重金属离子具有强烈的吸附作用且吸附率稳定。张桃红等^[31]研究富啡酸对潮褐土吸附重金属离子的影响,结果表明,在低 pH 值下富啡酸促进潮褐土对 Cu、Pb、Cd 的吸附;在高 pH 值下富啡酸抑制土壤对 Cu 的吸附,而促进 Pb、Cd 的吸附。

符娟林等^[32]对长三角和珠三角农业土壤吸附重金属的研究表明,粘粒含量较高的土壤对重金属吸附能力高于粘粒含量较低的土壤。王芳等^[33]研究了黄泥土不同粒径微团聚体对 Cd^{2+} 的吸附与解吸。结果表明,不同粒径的微团聚体对重金属的吸附解吸性能存在着很大的差异,其中以 $< 0.002 \text{ mm}$ 为最高, $0.02-2.00 \text{ mm}$ 次之, $0.002-0.02 \text{ mm}$ 最低。微团聚体颗粒组对重金属的吸附能力与土壤中 CEC 和游离氧化铁的含量呈显著正相关。

研究者在概括不同 pH 对土壤吸附重金属离子的影响时,认为其主要原因是由于 pH 升高,土壤表面负电荷密度增大,重金属的电性吸附量增加; pH 升高有利于金属离子水解成羟基离子,降低了其向氧化物表面靠近时所需克服的能障,有利于胶体表面的吸附^[34]。有研究^[35]报道:土壤体系 pH 对土壤吸附 Cu^{2+} 的影响较为明显,在不同的 pH 范围内吸附率随 pH 的升高增大速度不一样,总体是吸附率随着 pH 升高而增大,基本呈 S 形曲线变化。陆雅海等^[36]对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 在砖红壤、针铁矿、无定形氧化铝专性吸附的研究证实, pH 值是影响重金属离子吸附过程的最重要因素。Alloway 等^[37]用多元回归法证实, pH 是控制 22 种不同土壤 Cd 专性吸附的关键因素之一。Marques 研究^[38]表明,当 $\text{pH} > 4.5$ 以后重金属吸附量快速增加。

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^[39]。恒电荷土壤对重金属离子的吸附量比可变电荷土壤的高,原因是恒电荷土壤带有大量的负电荷,基本不带或很少带正电荷,其表面电荷性质基本不受 pH 和电解质浓度的影响;而可变电荷土壤的表面负电荷比恒电荷土壤少得多,并带有大量的正电荷,其表面电荷性质随环境条件特别是 pH 的变化而变化

[40]。王维君等对[41]7种土壤研究表明,重金属的吸附量主要受控于它的氧化物和高岭石的可变电荷表面,而恒电荷表面为主的2:1型粘土矿物的作用不大。马毅杰等[42]研究表明黑土的表面负电荷比黄绵土的高,其电荷零点比黄绵土的低,黑土对金属离子的吸附量高于黄绵土。邹献中等[43]研究表明可变电荷土壤中 Cu^{2+} 比恒电荷土壤更容易解吸。

1.3.4 汞在土壤中吸附的影响因素

前人对土壤吸附重金属元素的影响因素作了大量的研究,其中对影响汞的土壤吸附的各种因素也得到了大量的研究成果[44]。和文祥、姚爱军等在研究中发现,外源汞进入土壤后,一方面对土壤功能产生影响,特别是对土壤生物的影响,包括生物类型、种群数量、生物活性以及土壤酶系统等。另一方面,汞一旦进入土壤又常常能迅速被土壤固定和强烈吸附。但是被吸附的汞不会一成不变,可以被激活,形态发生变化,在土壤中产生迁移[45]。土壤汞的这些行为与汞在土壤中的固定方式、激活因子以及土壤矿粒、土壤有机质、土壤pH值、阳离子交换量(CEC)、盐基饱和度、氧化还原电位和土壤微生物等都密切相关[46]。

丁疆华等[47]研究了土壤吸附和甲基化过程对土壤中汞的化学行为及效应的作用,认为影响土壤吸附汞的主要因素为pH值、有机质、 Cl^- 及温度。

(1) pH值

pH值是影响重金属汞有效性的最重要的因子,因为它不仅影响重金属汞在土壤溶液中的形态,而且通过影响土壤颗粒表面交换性能而影响其有效性。在酸性条件下土壤对 $\text{Hg}(\text{II})$ 吸附量较大,在pH 3-5时,随pH的升高, $\text{Hg}(\text{II})$ 的氢氧化物形式的浓度呈指数提高,由于 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 形式比 HgCl_2 形式更易被吸附,因此,土壤中吸附的 $\text{Hg}(\text{II})$ 含量提高。但在pH继续升高时, $\text{Hg}(\text{II})$ 吸附量却会降低。这是由于当达到一定的pH以后,随着pH的升高, OH^- 浓度增加,使得 $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$ 的活性比 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 的活性高,土壤中矿物高岭石、蒙脱石、含水铁氧化物、二氧化硅吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 的量也降低,因此土壤中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附量也随之降低。然而在pH较高的情况下,对 $\text{Hg}(\text{II})$ 吸附起最重要作用的因子也有可能是可溶性的有机质。由于土壤的组成不同,当除去DOM时,出现土壤中 $\text{Hg}(\text{II})$ 最大吸附量的pH不同,如粘土矿物、含水铁氧化物、高岭石等,粘土矿物对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附量在pH 8-9时,随pH上升而上升,因此粘土矿物含量高的土壤最大吸附量可能发生在较高范围的pH,而 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 量在pH 6.2-8.5内也随pH增大而增大,由此可能导致一些含铁氧化物的土壤吸

附Hg(II)最大值时的pH值也比较高。

(2) 有机质

Andersson^[48]认为在酸性土壤中 ($\text{pH} < 4.5$) 吸附无机汞离子的有效物质是有机质, 而在中性土壤中氧化物和粘土矿物的吸附作用则更显著, 到达一定的pH后, 继续提高土壤pH将导致吸附Hg(II)量减少, 但减少程度要小于未去除有机质处理的变化量, pH 4-10时, 吸附Hg(II)量随pH上升而减少。这很好地证明了有机质能减少Hg(II)的吸附, 但随着pH升高, 作用减弱。当pH太小 ($\text{pH} < 4$) 或太大 ($\text{pH} > 10$) 时, 所增加的DOM在土壤溶液中会呈沉积态, 因此对土壤中重金属汞的吸附没有影响或影响很小。DOM对Hg(II)的吸附量的影响也依赖于土壤中Hg的含量, 在较低的Hg(II)浓度下, 大量的Hg(II)可能被DOM结合, 呈有机态。Hg含量提高会导致土壤固体吸附土壤中无机态Hg(II)的有效性提高, 由DOM引起的吸附量则相应减少。

腐殖质是土壤中常见的有机质, 它通过非生物作用 (Hg^{2+} 和 Hg^0 的非生物还原和 Hg^{2+} 的非生物甲基化) 与Hg形成大量稳定化合物来影响Hg在环境中的化学行为。例如, 应用有机酸修复受重金属汞污染的土壤。腐殖酸对汞具有较粘土矿物和氧化物高得多的吸附容量。南京土壤研究所曾对我国主要土壤类型进行了土壤中汞的固定与释放的试验, 结果发现, 汞的吸收与腐殖酸的络合有很大关系, 若把供试土壤的腐殖酸去除后, 它们对汞的固定率下降了48%, 固定能力几乎降低了一半。土壤中有机质含量增加1%, 汞的吸附能力增加30%以上。在富含有机质的土壤中, 汞多数与有机质结合, 而且这种结合比较牢固; 在酸性土壤中, 矿物吸附汞的能力较弱, 而有机质即使在很低的pH值条件下, 仍然是一种有效的吸附剂。一般情况下, 土壤对汞的吸附量与其腐殖酸含量成正比。

(3) Cl^-

一般具有强亲和力的基团能与Hg(II)形成高溶解度的化合物, 从而提高汞化合物的溶解度。Gilmour^[49]计算出Hg(II)对 Cl^- 、 NH_3 、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 有较高的稳定常数, 但 F^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 在自然状况下浓度较低, Cl^- 、 OH^- 却在自然体系有较高的浓度和稳定常数, 但只有土壤中 $\text{Hg(II)} > 107 \mu\text{g g}^{-1}$ 时, 才能形成 Hg(OH)_2 , 而 Cl^- 对Hg(II)而言是最易移动和常见的结合剂, Cl^- 对Hg(II)有很强的亲和力, 因此也是影响土壤中Hg(II)被吸附的一个重要因子。

(4) 温度

土壤对重金属离子的吸附除了决定于土壤的本身性质外, 还受环境因素的影响。罗志刚等^[50]在研究红壤吸附汞的特征时考察了温度对吸附量的影响作用, 认为温度低于

25℃时, 吸附量随温度升高而减少, 说明土壤对汞的吸附是一个放热过程, 因而升高温度对解吸有利, 当温度高于25℃时, 升高温度而吸附量不再减少, 这是因为土壤对汞的吸附从物理过程转变为化学吸附。

1.4 选题来源及意义

本文来源于国家重点基础研究发展计划(973计划)项目的子课题“东北老工业基地环境污染特征与时空演变”(No.2004CB418501)、山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(No.2007BS08001)“溶解性有机质对汞在土壤中溶解迁移的影响机制研究”和中国博士后科学基金(No.20060400981)

重金属污染是东北老工业基地环境污染的主要特征之一, 其中土壤汞污染是这一地区历史悠久、污染突出的环境问题, 且近年来污染程度有不断加重的趋势。该地区重金属汞的污染主要来自污水灌溉、污泥施用、干湿沉降、含汞废弃物规程、矿山和金属冶炼等途径。

随着现代工业的发展, 通过各种途径进入土壤环境中的重金属不断增加。重金属是一种不容易通过化学或物理方法除去的环境污染物, 因此, 必须通过吸附、离子交换和沉淀等将它转化为固定形态或良性形态。土壤中的重金属可以通过淋溶作用进入水体, 也可以通过种植等农业活动进入作物, 导致农业土壤受重金属的污染。重金属进入土壤后, 首先和必然发生的过程是吸附和解吸, 而吸附和解吸是控制土壤重金属活性的重要物理化学过程之一。有资料表明, 重金属污染土壤的治理与修复, 首先要研究土壤重金属活动性, 它与其在土壤界面中的吸附-解吸有很大关系, 尤其是重金属进入土壤之后的吸附-解吸行为是其主要作用机理。重金属在土壤中的吸附-解吸作用是影响其在环境中的浓度、迁移、转化、生物可利用性及毒性的重要过程。因此, 结合东北黑土独特的化学结构和区域特征, 研究重金属汞在典型黑土中的固定与释放机制, 对了解东北老工业基地土壤中汞的污染危害性具有十分重要的理论和实际意义, 为治理汞污染土壤提供理论基础。

土壤性质对重金属在土壤中的结合特性及迁移转化具有重要的影响, 影响土壤中汞的赋存形态和汞在环境中的循环。因此研究重金属汞在土壤中的结合特性以及环境因素对其迁移的影响, 探讨汞在东北典型黑土中是如何被固定和释放的, 明确其在土壤中的迁移转化机制, 确定其影响因素, 为控制土壤中重金属汞的危害和污染土壤的治理提供

了理论依据和参考。

研究中选择东北典型黑土为供试土壤并以南方典型红壤作为对照,通过室内模拟实验研究了 Hg(II)在这两种土壤中的热力学和动力学吸附特性。本研究分别对热力学和动力学吸附实验取得的数据进行拟合分析,并进行了多种物理及化学环境影响因素的控制实验,以此探讨这两种中国典型土壤对 Hg(II)的吸附特性,比较其吸附-解吸性能的异同表现,以期充分认识吸附机理和规律。

第二章 实验材料、仪器和方法

2.1 实验材料和仪器

2.1.1 样品采集及处理

实验中所用两种土壤均用不锈钢铲采自表层 (0-20 cm), 其中黑土采自吉林省公主岭农科院实验田, 红壤采自江西鹰潭红壤站。将土样在室温下风干并完全混合, 剔除植物根、砂砾等杂物, 按四分法获取足量样品, 研磨, 过 2 mm 孔径筛, 保存于聚乙烯塑料封口袋中备用。

黑土, 属于钙层土, 分布在温带季风气候区, 夏季温暖多雨, 冬季严寒少雨, 土壤冻结期长。成土过程是腐殖质积累过程和钙积过程并存。特征是具有饱和暗色表层, 剖面上具有钙积层或强石灰特征, 具有明显的腐殖层和钙积层, 一般具有石灰反应, 土壤中易溶盐含量较少, 土壤交换量和盐基饱和度很高, 主要为钙离子所饱和, 土壤矿物组成中二氧化硅和三氧化物在土体中无明显移动, 粘土矿物以蒙脱石为主。腐殖质含量高, 有良好的团粒状结构, 表层有机质含量丰富, 自然肥力较高。腐殖质层的阳离子交换量较高, 盐基饱和度一般在 40% 以上, 并以钙镁为主。

红壤, 属于铁铝土, 形成于亚热带生物气候条件下, 气候温暖、雨量充足, 无霜期长。一般说颗粒较细, 排列较紧, 粘粒活度低, 膨胀较小, 并有较多无定形铁铝氧化物的胶结作用, 因此所形成的团聚体, 尤其是微团聚体的水稳定性很强。富铝土含有较多的游离氧化铁, 它是正电荷的主要载体, 易受环境的影响而活化或老化, 又常以胶膜状包裹在其他矿物颗粒的外表, 氧化铁对富铝土的表明性质有较大的影响。本文采集的江西红壤, 发源于第四纪红色粘土的红壤胶体, 以高岭石为主, 有水云母和赤铁矿。

2.1.2 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
消解仪	AIM600	A. I. Scientific Pty Ltd., Australia
氢化物发生原子荧光分光光度计	AFS-930	北京吉天仪器有限公司

原子吸收分光光度计	TAS-990	北京普析仪器通用有限公司
电感耦合等离子体发射光谱仪	Vista-pro CCD	Varian Co., USA
高速离心机	TGL-16G	上海安亭科学仪器厂
大容量离心机	TDL-40B	上海安亭科学仪器厂
电动搅拌机	JJ-1	江苏金坛医疗仪器厂
水浴恒温振荡器	SHZ-88	江苏金坛医疗仪器厂
精密 pH 计	PB-10	Sartorius, Germany
移液器	—	Thermo Co., USA
电子天平	FA1004	上海精密科学仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9140A	上海一恒科学仪器有限公司

2.1.3 实验试剂

试剂名称	化学式	规格	生产厂家
去离子水	H ₂ O	高纯	山东大学
硝酸	HNO ₃	GR	国药集团化学试剂有限公司
硼氢化钾	KHB	95%	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钾	KOH	GR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	NaOH	GR	国药集团化学试剂有限公司
双氧水	H ₂ O ₂	30%	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠	NaCl	GR	天津科密欧化学制剂厂
硫酸钠	Na ₂ SO ₄	GR	天津科密欧化学制剂厂
硝酸钠	NaNO ₃	GR	天津科密欧化学制剂厂
硝酸汞	Hg(NO ₃) ₂	AR	贵州铜仁化学制剂厂
汞标准溶液	Hg(II)	100 mg kg ⁻¹	国家标准物质研究中心

2.2 样品分析方法

土壤理化性质参照中国土壤学会推荐方法测定^[51]。

(1) pH 值测定:

土壤 pH 值用玻璃电极法测定。称取通过 2 mm 筛孔的风干土样 10.00 g 于 50 mL 高型烧杯中, 加入 25 mL 无 CO₂ 蒸馏水, 用玻璃棒剧烈搅动 1-2 min, 静置 30 min 后用 pH 计测定, 取二次测量平均值。

(2) 土壤有机质测定:

土壤有机质的测定采用中国土壤学会推荐的高温外热重铬酸钾氧化-容量法。称取过 0.125 mm 筛土壤 0.2 g 左右准确到 0.1 mg, 放入 150 mL 消煮管中, 加粉末状硫酸银 0.1 g, 然后准确加入 5 mL 配制好的重铬酸钾溶液和 5 mL 硫酸摇匀, 瓶口上装简易空气冷凝管, 放到预热到 180°C-185°C 的消解仪上加热, 当看到消煮管中溶液微沸时开始计时, 消煮 5 min, 取下消煮管冷却片刻, 用水洗冷凝器内壁及下端外壁, 洗涤液收集于原消煮管中, 管中液体总体积控制在 60-80 mL, 加 3-5 滴邻菲罗啉指示剂, 用硫酸亚铁滴定剩余的重铬酸钾。溶液颜色先由橙黄变为绿, 再变为棕红时, 即为终点。同时做 2 个空白, 取 0.5 g 粉状二氧化硅代替土样, 其他步骤与土样测定相同。取测定结果平行值。按下列公式进行计算:

$$O.M = [(c \times V_1 / V) \times (V_0 - V) \times M \times 10^{-3} \times 1.08 \times 1.724] \times 100 / m \quad (2-1)$$

式中, *O.M*——土壤中有有机质的质量分数, %;

c——重铬酸钾标准溶液的浓度, mol L⁻¹;

*V*₁——加入重铬酸钾标准溶液体积, mL;

*V*₀——空白标定用去硫酸亚铁溶液体积, mL;

V——滴定土样用去硫酸亚铁溶液体积, mL;

M——1/4C 的摩尔质量, 为 3 g mol⁻¹;

1.08——氧化校正系数 (按平均回收率 92.6% 计算);

1.724——将有机碳换算成有机质的系数 (按土壤有机质的平均含碳量为 58% 计);

m——风干土样质量, g。

(3) 游离氧化铁和游离氧化铝测定:

游离氧化铁的测定: 分离游离氧化铁的方法采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠提取法, 简称 DCB 法。称取过 0.25 mm 筛土壤 0.5-1.0 g, 准确至 0.5 mg (万分之一天平), 置于 50 mL 离心管中。加 20 mL 0.3 mol L⁻¹ 柠檬酸钠溶液和 2.5 mL 1 mol L⁻¹ 重碳酸钠溶液, 在水浴上热至 80°C, 用骨勺加入连二亚硫酸钠 0.5 g, 不断搅动, 维持 15 min。冷却后用离心机分离。如果分离不清, 可加饱和 NaCl 溶液 5 mL。将清液倾入 250 mL

容量瓶中，如此重复处理一到两次。此时离心管中的残渣是浅灰色或灰白色。最后用 1 mol L^{-1} 氯化钠溶液洗涤离心管中的残渣两到三次。洗液一并倾入同一容量瓶，定容，用原子吸收分光光度计测定溶液中铁的含量。结果按下列公式进行计算：

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \rho \times V \times ts \times 1.43 / m \quad (2-2)$$

式中： $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——土壤中游离 Fe_2O_3 的质量分数， mg kg^{-1} ；

ρ ——测得铁的浓度， mol L^{-1} ；

m ——土样的质量，g；

V ——定容体积，mL；

ts ——分取倍数；

1.43——由铁换算成三氧化二铁的系数。

游离氧化铝的测定：用 DCB 法分离出的氧化铁提取液也可用于铝的测定，溶液中铝含量采用 ICP-OES 进行测定。结果按下列公式进行计算：

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \rho \times V \times ts \times 1.8895 / m \quad (2-3)$$

式中： $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ——土壤中游离 Al_2O_3 的质量分数， mg kg^{-1} ；

ρ ——测得铝的浓度， mol L^{-1} ；

m ——土样的质量，g；

V ——定容体积，mL；

ts ——分取倍数；

1.8895——由铝换算成三氧化二铝的系数。

(4) CEC 测定：红壤交换性阳离子组成中以氢离子和铝离子为主，土壤呈酸性；黑土交换性阳离子的组成中以钙离子为主，土壤呈中性到微碱性。

红壤采用乙酸铵法测定：用 1 mol L^{-1} 乙酸铵反复处理过 0.25 mm 筛孔土样，使土壤成为 NH_4^+ 饱和土。然后用淋洗法或离心法将多余的乙酸铵用 95% 乙醇或 99% 异丙醇反复洗去后，用水将土壤洗入凯氏瓶中，加固体氧化镁蒸馏。蒸馏出来的氨用硼酸溶液吸收，然后用盐酸标准溶液滴定。根据 NH_4^+ 的量计算土壤阳离子交换量。结果按下列公式进行计算：

$$\text{CEC, cmol kg}^{-1} = c \times (V - V_0) \times 10^{-1} \times 1000 / m \quad (2-4)$$

式中：CEC——土壤阳离子交换量， cmol kg^{-1} ；

c ——盐酸标准溶液的浓度， mol L^{-1} ；

V ——盐酸标准溶液的用量，mL；

V_0 ——空白试验盐酸标准溶液的用量, mL;

m ——土样的质量, g;

10^{-1} ——将 mmol 换算成 cmol 的系数;

1000——换算成每 kg 土的交流量。

黑土样品首先用 1 mol L^{-1} 氯化铵溶液加热处理, 分解除去土壤中的碳酸钙, 然后用乙酸铵交换法测定阳离子交换量。计算公式同上。

(5) 土壤粒径分析:

土壤粒径分析采用吸管法分析测定^[52]。

(6) 土壤中总汞测定:

土壤样品采用王水消解, 用原子荧光分光光度计进行测定。

消解时称取 1.000 g 土样于消化管中, 用少量水湿润, 加新配王水 (1:1) 20 mL, 摇匀, 置于消解仪上加热消解一定时间, 取下冷却后, 移入容量瓶中, 定容, 摇匀, 过滤, 待测。同样条件作样品空白。

原子荧光测定的原理: 当气态基态原子被具有特征波长的共振线光来照射后, 此原子的外层电子吸收辐射能, 从基态或低能态, 同时发射出与照射光相同或不相同的波长的光, 这种现象称为原子荧光。这是一种光致发光 (或二次发光), 当照射光停止照射后, 荧光也不再发射。基于各种原子都有自特定的原子荧光光谱, 故可以用于定性分析, 而根据原子荧光强度, 与待测浓度成正比, 即: $I_F = ac$, 可进行定量分析, 目前这种方法主要用于痕量元素的定量分析。

基态汞原子被波长为 253.7 nm 的紫外光激发而产生共振荧光, 在一定的测量条件下和较低浓度范围内, 荧光强度与汞浓度成正比。样品在加热消解或用不同提取剂分步提取时, 使所含汞全部以二价汞的形式进入到溶液中, 再由 KBH_4 将二价汞还原成汞单质, 形成汞蒸汽, 在载气 (氩气) 带动下导入仪器的荧光池中, 测量荧光强度, 求得样品中汞的含量^[53]。

实验中 AFS-930 双道原子荧光光度计参数设置: 工作温度: 15°C - 30°C ; 湿度 $\leq 75\%$; 灯电流: 30 mA; 载气: 氩气 (99.99%); 载气流量: 0.5 L min^{-1} ; 载气压力: 0.25 MPa; 还原剂: 0.05% KBH_4 + 0.5% KOH ; 火焰炉原子化高度: 9 mm; 测试溶液空白: 3.5% HNO_3 溶液; 载流: 2% HNO_3 溶液^[54-55]。

2.3 实验设计方案

2.3.1 吸附-解吸热力学

精确称取 6 份 0.2500 g 黑土（红壤为 0.5000 g）于 100 mL 离心管中，再分别加入含 Hg(II)（以硝酸汞配制）浓度为 0、10、20、30、40 和 50 mg L⁻¹ 的溶液 20 mL（以 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 为支持电解质^[56-58]）。将离心管盖严，在 25℃ 下恒温振荡 24 h，使溶液达到吸附平衡。然后在 12000 rpm 下离心 10 min，过滤，取上清液用原子荧光仪（AFS-930，北京吉天仪器有限公司）测定 Hg(II) 浓度。根据 Hg(II) 的初始浓度与平衡浓度之差计算吸附量。

解吸实验是在上述实验样品移出 10 mL 上清液后，再分别加入 10 mL 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液^[59-60]。将离心管在 25℃ 下恒温振荡 24 h，使溶液达到解吸平衡。然后在 12000 rpm 下离心 10 min，过滤，取上清液用原子荧光仪测定 Hg(II) 浓度。根据解吸液的平衡浓度计算其解吸量。以上实验均取平行样测定。

按照质量守恒，Hg(II) 吸附量及解吸量可按以下公式计算：

$$q = V(C_i - C_e) / m \quad (2-5)$$

其中， q 为 Hg(II) 吸附量或解吸量(mg g⁻¹)， V 为平衡溶液体积， C_i 和 C_e 分别为 Hg(II) 初始溶液浓度和平衡溶液浓度(mg L⁻¹)， m 为土壤质量。

为计算 Hg(II) 在土壤中吸附的相关参数，采用线性方程分析，Langmuir 方程、Freundlich 方程及 Temkin 方程进行拟合。

$$\text{Langmuir equation: } 1/y = 1/y_m + 1/(y_m k_1) (1/c) \quad (2-6)$$

$$\text{Freundlich equation: } y = k_2 c^{1/n} \quad (2-7)$$

$$\text{Temkin equation: } y = a \ln c + b \quad (2-8)$$

其中， y 为吸附量(mg g⁻¹)， y_m 为最大吸附量， c 为溶液平衡浓度(mg L⁻¹)， k_1 和 k_2 为常数。

2.3.2 吸附动力学

分别对黑土和红壤进行了 Hg(II) 的吸附动力学实验。配制 1 L 含 Hg(II) 溶液（以硝酸汞配制）浓度为 20 mg L⁻¹（0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 为支持电解质）于烧杯中，称取 12.5000 g 黑土（25.0000 g 红壤）加入溶液中，在室温条件下匀速搅拌，并分别于 1 min、2 min、

4 min、6 min、8 min、10 min、15 min、20 min、30 min、45 min、1 h、1.5 h、2 h、3 h、4 h、6 h、8 h、10 h、12 h 和 24 h 时取少量溶液在 12000 rpm 下离心 1 min 后，过滤，取上清液上机测定汞浓度。

将不同时间两种土壤中汞的吸附量进行动力学方程拟合，寻求最优方程，以模型线性化相关系数大小判断模型优劣。一般常用一级动力学方程、抛物线扩散方程、Elovich 吸附速率方程和双常数速率方程 4 种方程。

$$\text{The first order equation: } \ln S/S_{\max} = A + Bt \quad (2-9)$$

$$\text{Parabola equation: } S/S_{\max} = A + Bt^{1/2} \quad (2-10)$$

$$\text{Elovich equation: } S = A + B \ln t \quad (2-11)$$

$$\text{Two-constant equation: } \ln S = A + B \ln t \quad (2-12)$$

上述方程都可简化成 $y = a + bx$ 形式。

其中 S 为吸附量(mg kg^{-1})， S_{\max} 为最大吸附量(mg kg^{-1})， t 为时间(min)， A 和 B 均为常数。

2.3.3 初始 pH 值对吸附的影响

精确称取 15 份 0.2500 g 黑土（红壤为 0.5000 g）于 100 mL 离心管中，再分别加入事先用 0.1 mol L^{-1} 的 NaOH 溶液和 HNO_3 溶液将 pH 值微调至 3.0-10.0 的含 Hg(II)（以硝酸汞配制）浓度为 20 mg L^{-1} 的溶液 20 mL（以 0.1 mol L^{-1} NaNO_3 为支持电解质）。每隔 0.5 设一梯度，共 15 个梯度。将离心管盖严，在 25°C 下恒温振荡 24 h，使溶液达到吸附平衡。然后在 12000 rpm 下离心 10 min，过滤，取上清液用原子荧光仪（AFS-930，北京吉天仪器有限公司）测定 Hg(II) 浓度。根据 Hg(II) 的初始浓度与平衡浓度之差计算吸附量。

2.3.4 温度对吸附-解吸的影响

将 2.2.2 中的等温吸附-解吸实验分别在 35°C 、 25°C 、 15°C 、 10°C 和 5°C 下进行。Hg(II) 吸附量及解吸量也如前计算。

2.3.5 有机质对吸附-解吸的影响

将黑土和红壤分别加入 30% 的双氧水去除有机质^[57, 61]，待无气泡产生后风干，再

同样进行 2.2.2 中的等温吸附-解吸实验，称取的质量分别为黑土 0.5000 g 和红壤 1.0000 g。

2.3.6 电解质、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 对吸附的影响

精确称取 15 份 0.2500 g 黑土（红壤为 0.5000 g）于 100 mL 离心管中，五个一组，共三组。第一组加入含 $\text{Hg}(\text{II})$ （以硝酸汞配制）浓度为 20 mg L^{-1} 的溶液 20 mL，所含支持电解质 NaNO_3 浓度依次为 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} 和 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 。第二组加入含 $\text{Hg}(\text{II})$ （以硝酸汞配制）浓度为 20 mg L^{-1} 的溶液 20 mL（以 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 为支持电解质），所含 SO_4^{2-} （以硫酸钠配制）浓度依次为 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} 和 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 。第三组加入含 $\text{Hg}(\text{II})$ （以硝酸汞配制）浓度为 20 mg L^{-1} 的溶液 20 mL（以 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 为支持电解质），所含 Cl^- （以氯化钠配制）浓度依次为 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} 和 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 。将离心管盖严，在 25°C 下恒温振荡 24 h，使溶液达到吸附平衡。然后在 12000 rpm 下离心 10 min，过滤，取上清液用原子荧光仪（AFS-930，北京吉天仪器有限公司）测定 $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度。根据 $\text{Hg}(\text{II})$ 的初始浓度与平衡浓度之差计算吸附量。

2.4 数据处理分析

实验数据、吸附等温线的拟合及方程参数的计算采用 Microsoft Excel，Origin 7.5 等软件进行分析处理。

第三章 汞在土壤中的吸附-解吸热力学和动力学吸附特性

3.1 引言

已有研究的结果表明,虽然地球上的土壤多种多样,但从其表面化学性质来看,基本可区分为恒电荷土壤和可变电荷土壤两大类^[62-63]。供试土壤为东北黑土,属于典型的恒电荷土壤,故采用典型的可变电荷土壤——江西红壤作为参照对比的土壤。

本章进行的是标准常态下的热力学和动力学吸附实验,来探讨两种性质不同的土壤最基本的吸附性能。

3.2 吸附等温线

图 3.1 是 Hg(II)初始浓度分别为 0、10、20、30、40 和 50 mg L⁻¹,支持电解质 NaNO₃浓度为 0.1 mol L⁻¹, 25℃时在两种土壤中的等温吸附曲线。

从图中可以看出两种土壤对 Hg(II)的吸附量都随初始或平衡 Hg(II)的浓度增加而增大,在平衡液 Hg(II)浓度较低时,吸附等温线的斜率较大,曲线急剧上升,表明吸附量随浓度增加较快,而随着平衡液 Hg(II)浓度的增大,曲线变的较为平缓,吸附量随浓度增加较慢,最后达到稳定平衡。

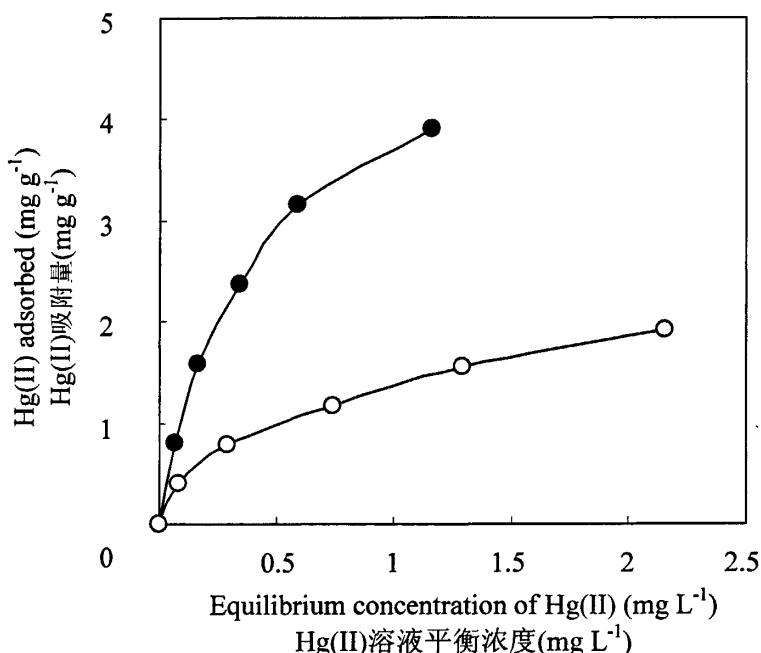


图 3.1 Hg(II)在黑土(●)和红壤(○)中的吸附等温曲线
 Fig 3.1 Hg(II) adsorption isotherms of black soil (●) and red soil (○)

在吸附表面存在着两类不同的吸附点位，即结合能高的点位与结合能低的点位^[64-67]。初始浓度较低时，重金属首先被吸附在结合能高的点位上，随浓度的升高，低结合能点位也开始吸附重金属离子。吸附于高结合能点位上的重金属离子，受 pH 值变化的影响较小；而吸附在低结合能点位上的重金属离子，由于受到质子的作用而受 pH 值变化的影响较大。一般来说，以静电作用而被吸附的重金属离子（如被吸附在层状硅酸盐矿物板面上的重金属离子）结合能较低，而通过专性吸附机制被吸附的重金属离子（如大部分吸附于氧化物和有机质上的以及层状硅酸盐矿物边面上的重金属离子）结合能较高。初始浓度低时，由于结合能较高，且吸附密度低，离子之间的斥力较小，因此浓度的变化不会导致吸附率的变化。当重金属离子开始被吸附在低结合能点位上时，由于吸附密度较大，离子之间斥力增加，因此吸附率随初始浓度的增加而下降。

低浓度下 Hg(II)首先与土壤的高吸附位点结合，随着处理浓度的增加，与土壤的高吸附位点结合呈现饱和和以后才依次与低吸附位点结合从而使土壤中的 Hg(II)与溶液中的 Hg(II)浓度形成动态平衡^[68]。

表 3.1 中是两种土壤的基本理化性质。

表 3.1 两种供试土壤的基本理化性质

Table 3.1 Characteristics of the two different types of soils used in this study

Soil samples 土壤	pH (H ₂ O)	SOM (%)	Particle size distribution (%)†			Textural classification	Total Hg ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	CEC (cmol kg^{-1} soil)	Free Fe oxide (%)	Free Al oxide (%)
			Sand	Silt	Clay					
Black soil 东北黑土	6.30	3.03	17.4	60.3	22.3	Silt loam	186.1	29.61	0.25	0.25
Red soil 江西红壤	5.03	1.33	24.9	35.4	39.7	Clay loam	257.4	9.72	3.86	0.73

†: Sand (0.05–2 mm), Silt (0.002–0.05 mm), Clay (<0.002 mm)

吸附率和吸附量是反应吸附能力的两个重要参数。在本实验条件下，黑土对 Hg(II) 的平均吸附率为 98.7%，红壤为 97.5%，黑土高于红壤。由实验数据可知，Hg(II) 进入土壤后，超过 95% 的 Hg(II) 能迅速被土壤吸附或固定，并发生一系列转化而使其活性降低^[69-70]。从图 3.1 可以清楚地看出黑土对 Hg(II) 的吸附量远高于红壤。这可能主要是与黑土的有机质和 CEC 含量比红壤更高，使得土壤表面拥有更多的吸附位点有关。

(1) 许多研究表明有机质含量与土壤对重金属吸附量的正相关性^[48, 57, 58, 70-76]，有机质能强烈吸附重金属阳离子。表 3.1 中黑土的有机质含量 (3.03%) 高于红壤 (1.33%) 与它们吸附量大小一致。

(2) 土壤的 CEC 越大，说明土壤吸附阳离子的能力就越大。这样，当外源汞进入土壤后就能大量地被土壤所吸附，从而使汞主要累积在表层土壤中，所以土壤汞含量对 CEC 有高的正荷载^[8]。国外一些研究结果也表明，CEC 是影响土壤对重金属吸附的重要因素，其他影响金属在土壤中吸附的因素（有机质、矿物组成等）也是通过改变 CEC 来影响土壤重金属吸附的^[68]。研究表明，CEC 反映了土壤胶体代换能力的大小，CEC 越高，代换能力越强，所吸附的重金属也就越多。阳离子交换量 CEC 反映了土壤胶体的负电荷量，CEC 越高，负电荷量则越高，通过静电吸引而吸附的 Hg(II) 因而越多^[77-79]。有关学者通过实验也得出 CEC 与重金属最大吸附量显著相关的结论^[80]。

黑土的 CEC ($29.61 \text{ cmol kg}^{-1}$) 远高于红壤 ($9.72 \text{ cmol kg}^{-1}$)，前者是几乎后者的 3 倍。这也与吸附量大小一致。

(3) 土壤 pH 的变化也深刻影响着土壤组分粘土矿物、有机质对汞的吸附。大量的研究证明：在一定 pH 范围内，粘土矿物对汞的吸附随土壤 pH 值的增大，吸附量增大，而且由于腐殖质的主要功能团在与金属离子结合时释放 H^+ ，所以增高 pH 值可以提高腐殖质对汞的吸附量。就环境条件而言，已有研究表明土壤 pH 值是决定土壤吸附重金属能力的关键因素^[15]。土壤 pH 值较高，则土壤中的粘土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷较多，因而对重金属离子的吸附力较高。另外在较高 pH 条件下土壤有机质-金属络合物的稳定性较高，同样会增加重金属在土壤中的吸附。Elliott^[81]认为 pH 上升增加铅吸附量的原因主要有：1) pH 升高，金属羟基复合物增加，降低了离子的平均电荷，使吸附反应的能障减

小；2) OH^- 增加削弱了 H^+ 对交换位点的竞争。

供试黑土的 pH 也高于红壤，与较高吸附量一致。

(4) 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^[39]。恒电荷土壤对重金属离子的吸附量比可变电荷土壤的高，原因是恒电荷土壤带有大量的负电荷，基本不带或很少带正电荷，其表面电荷性质基本不受 pH 和电解质浓度的影响；而可变电荷土壤的表面负电荷比恒电荷土壤少得多，并带有大量的正电荷，其表面电荷性质随环境条件特别是 pH 的变化而变化^[40]。

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。氧化物是土壤中对阳离子专性吸附的主要载体，它们的含量决定着土壤对重金属离子的吸附强度和牢固程度，可变电荷土壤与恒电荷土壤所含的氧化物种类和数量不同，可变电荷土壤因含有较多的氧化铁铝，而带的能对阳离子进行电性吸附的负电荷点较少^[62]，对重金属离子专性吸附的影响较恒电荷土壤更为显著。恒电荷土壤和可变电荷土壤表面电荷特征有着明显的不同，如恒电荷土壤（棕壤）的电荷零点（PZC）比可变电荷土壤（砖红壤和红壤）的小，而表面的可变负电荷量却比可变电荷土壤（砖红壤和红壤）的高。在 pH 3 至 pH 10 范围内土壤表面的可变电荷量基本上随 pH 升高而增大^[82]。

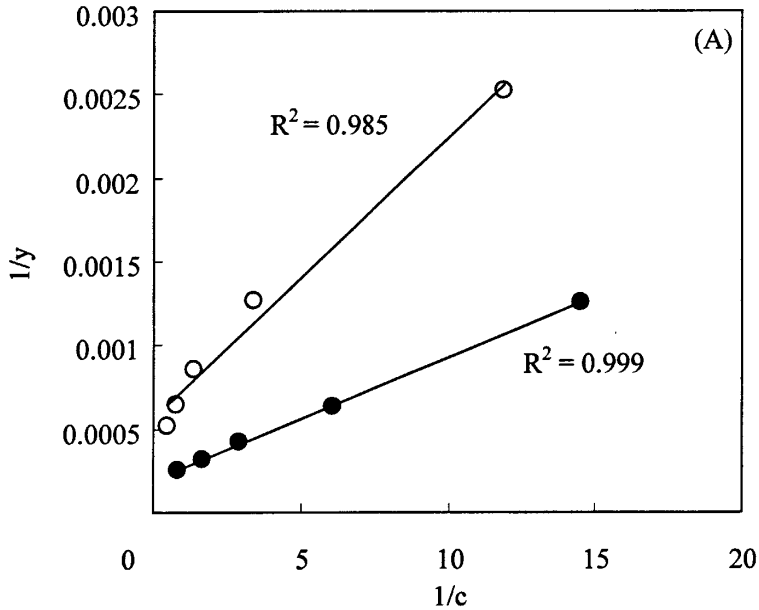
供试平衡条件下的 $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度范围内，供试恒电荷土壤（东北黑土）和可变电荷土壤（江西红壤）对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附量，均随吸附平衡液中 $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度的提高而增加，但恒电荷土壤 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附量明显地比可变电荷土壤的高。这与它们的组成和表面电荷特性不同有关。黑土的粘土矿物以 2:1 型矿物硅石为主，它的永久负电荷量比红壤高得多，表面的可变负电荷量也比红壤的高。黑土对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的静电吸附作用比红壤的强，静电吸附量也明显地比红壤和砖红壤的高。这与它们 CEC 的大小相符也说明了这一点。然而，红壤中铁、铝氧化物的含量远比黑土的高，对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的专性吸附作用和 $\text{Hg}(\text{II})$ 专性吸附的量都会大大地超过黑土，尽管如此，它们对 $\text{Hg}(\text{II})$ 专性吸附的量还是比黑土对 $\text{Hg}(\text{II})$ 静电吸附的量小的多。所以整体上看，黑土的 $\text{Hg}(\text{II})$ 吸附量还是比红壤的高^[82]。

以上各项理化性质参数均与两种土壤对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附量大小保持一致，但实验中发现 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附量与土壤颗粒组成的关系与其他文献报道不一致，有关学

者研究了泥沙粒径^[83]以及不同粒径微团聚体^[33]对重金属吸附的影响，其基本规律是颗粒越细吸附能力越强。究其原因，可能是由于两种土壤的粘粒含量差异并不是很大，再加上各种影响因素共同作用，掩盖了颗粒大小所能引起的效应。这从另一侧面也表明，各种理化因素对土壤吸附重金属元素的影响程度是不同的，对某一具体土壤而言，哪些因素作为主要因素要作具体分析，而判断这种影响因素的相互关系也就成为有价值的研究^[84]。

3.3 线性拟合方程

对 Hg(II)在两种土壤中的等温吸附数据，采用 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程进行拟合。图 3.2 显示，三种方程均能很好地描述两种土壤对 Hg(II)的吸附等温线。



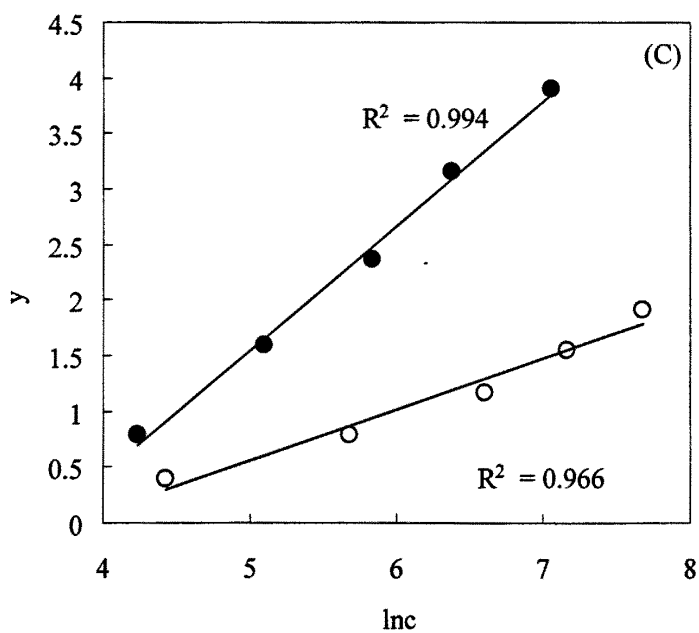
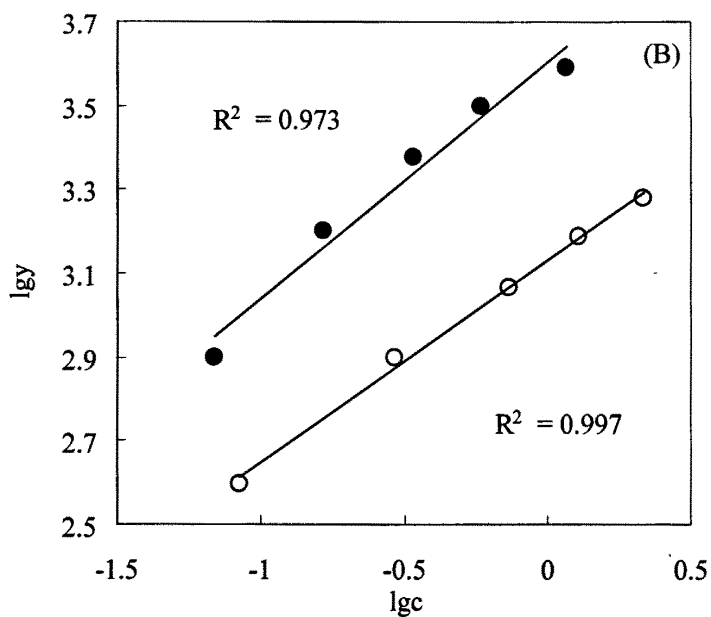


图 3.2 Hg(II)在黑土(●)和红壤(○)中吸附的
Langmuir (A)、Freundlich (B)和 Temkin (C)方程拟合曲线
Fig. 3.2 Fitting curves derived from Langmuir (A), Freundlich (B) and
Temkin (C) equations of Hg(II) adsorption on black soil (●) and red soil (○)

表 3.2 中是 Langmuir, Freundlich 和 Temkin 三种方程拟合计算出来的相关参数。各方程对汞在土壤中吸附拟合的线性相关性均达到极显著水平。通过相关系数 r 的比较, 黑土更适合用 Langmuir 方程描述, 红壤更适合用 Freundlich 方程描述。Langmuir 和 Freundlich 方程中的相关参数都有着确定的物理意义。Langmuir 方程中, 参数 y_m 为最大吸附值, 用来比较不同吸附剂之间吸附容量的差别, 能很好地预测理论饱和吸附量; k_1 则是与结合能有关的吸附-解吸平衡常数, 其值大小可以反映土壤对重金属的吸附强度; r 为相关性系数, 在 0 到 1 之间 r 值越大表明方程拟合程度越好。Freundlich 公式中, 参数 k_2 可粗略描述吸附能力, n 值描述吸附强度, r 为相关性系数。

表 3.2 两种土壤吸附等温线方程拟合参数
Table 3.2 Isotherm constants and characteristics derived from Langmuir, Freundlich and Temkin equations for Hg(II) adsorption in two soils

Soil types 土壤	Langmuir equation			Freundlich equation			Temkin equation		
	$1/y = 1/y_m + 1/(y_m k_1) (1/c)$			$y = k_2 c^{1/n}$			$y = a \ln c + b$		
	y_m	k_1	r	k_2	n	r	a	b	r
Black soil 东北黑土	5122	2.67	0.9997	4018.09	1.77	0.9865	1.117	-4.03	0.9971
Red soil 江西红壤	1781	3.35	0.9924	1355.25	2.07	0.9986	4.589	-1.73	0.9828

y —the amount adsorbed (mg kg^{-1} soil), y_m —the maximum sorption value (mg kg^{-1} soil), c —the equilibrium concentration in solution (mg L^{-1}), k_1, k_2 —constants

y_m 值和 k_2 越大, 意味着土壤对 Hg(II)的吸附能力越强, 表中的两项数据都显示黑土对 Hg(II)的吸附能力远高于红壤, 这与实验结果一致。通过之前的分析可知, 这与黑土较高的有机质含量、CEC 容量、pH 以及表面负电荷有关。而 k_1 和 n 这两个参数均可作为土壤对重金属离子吸附作用强弱的指标, 越大则表示土壤对重金属离子吸附作用力越强^[85], 由表中数据可知两者红壤大于黑土, 表明红壤对 Hg(II)的吸附强度大于黑土。这与两种土壤对 Hg(II)的吸附能力的大小顺序不一致。由此可知, 土壤对 Hg(II)的最大吸附量大, 不一定吸附作用也强^[86]。尽管黑土的有机质含量较高, 对 Hg(II)的吸附量远大于红壤, 但其对汞的吸附强度较小, 其原因之一可能是由于黑土对 Hg(II)的吸附以有机质胶体吸附为主, Hg(II)主要通过氢键或静电引力与有机胶体结合, 而无机胶体对 Hg(II)的吸附所占的比例相对较少, 红壤对汞的吸附却是以无机胶体(红壤中氧化铁、氧化铝含

量均大大高于黑土) 吸附为主, 有研究^[16, 87-88]也表明无机胶体的吸附作用力(特别是铁氧化物)要比有机胶体的氢键和静电引力作用力强; 原因之二可能是黑土有机质含量较高, 有机胶体(如腐殖质)与无机胶体(无定形 Fe、Al、Mn 氧化物)复合, 形成有机无机复合体^[89], 从而使其对汞的吸附强度减弱^[90]。这与恒电荷土壤对重金属阳离子的吸附容量高、结合强度低一致^[91]。与恒电荷土壤相比, 可变电荷土壤对所吸附的重金属离子有着更强的保持。由此可见, 同样的重金属离子, 在两种不同种类土壤中的化学行与最后归宿将有明显的不同。可以预料, 可变电荷土壤与重金属离子之间相互作用的特征和机理明显不同于恒电荷土壤。

3.4 吸附量-解吸量关系

图 3.3 显示随着吸附量的增加, 解吸量也随之增加, 这与吸附过程有关。随着吸附量的增加, 土壤对 Hg(II) 的专性吸附逐渐减少, 交换吸附的 Hg(II) 增多, 而高浓度时吸附(交换吸附)在低位能点的 Hg(II) 较容易解吸, 从而使土壤吸附态汞的解吸量增加。

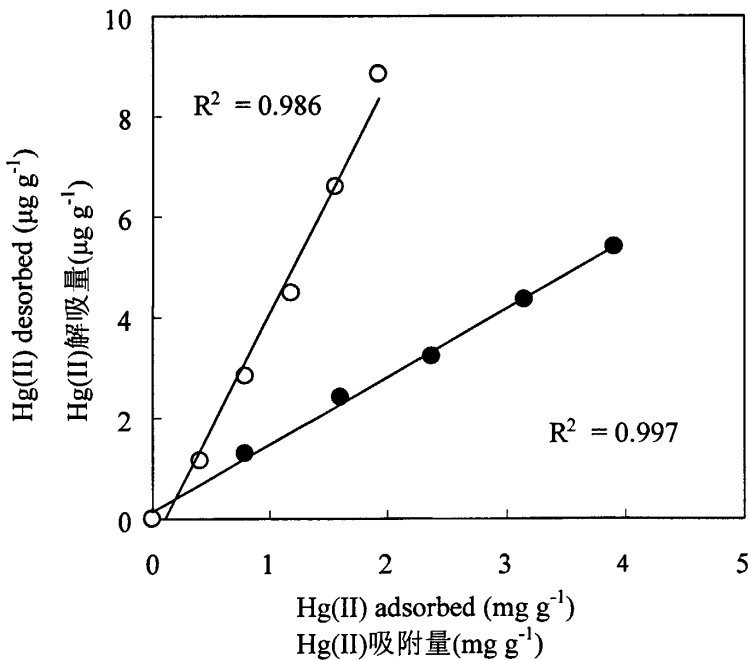


图 3.3 Hg(II)在黑土(●)和红壤(○)中的吸附量-解吸量关系

Fig 3.3 Relationship between Hg(II) adsorption and desorption in black soil (●) and red soil (○)

经计算，两种土壤吸附汞的解吸率都小于 0.5%^[54]，几乎完全没有解吸，这说明 Hg(II) 易于吸附在两种土壤中且结合得非常稳定，在土壤中的移动性较弱。解吸率之低也说明土壤对汞的吸附中，化学吸附的比例较大，有机质和金属氧化物胶体对汞的专性吸附导致了吸附的不可逆性。专性吸附于铁铝氧化物上的 Hg(II) “惰性”是很强的，只有通过化学变化才会释放出来。根据化学吸附理论，吸附作用不一定要有活化能，而解吸作用总是需要一定的活化能。Hg(II) 主要被土壤以专性吸附在高能位点，难以解吸^[92-93]，高能位点与汞结合非常牢固^[94]。Yin 等通过实验得出绝大多数 Hg(II) 在土壤中都是化学吸附，仅有 4% 是静电引力吸附即交换吸附^[61]。

图中也显示出红壤的解吸率高于黑土，这可能与两种土壤不同的电荷性质及粒径构成有关。邹献中等研究^[43]表明可变电荷土壤中铜离子比恒电荷土壤更容易解吸，也有研究表明因此土壤汞的含量对土壤砂粒百分含量有较高的荷载^[8]，即土壤的砂粒含量越高，土壤的结构性就越差，这种砂质土壤结构对重金属汞的移动是十分有利的，当外源汞进入土堆后，由于降水等的作用，汞能迅速地地下移，从而降低表层土壤汞的含量。

3.5 吸附动力学

与土壤对汞的静态吸附相同，在研究两种土壤对汞的动态吸附时，同样发现黑土对汞的吸附都比红壤相应吸附量大很多，如图 3.4 所示，也说明了黑土对汞的吸附能力远远大于红壤。

由实验数据可知黑土对汞的吸附在 5 min 内即可达到 60%，10 min 达到 80%，15 min 内达到 90%，1 h 后可完成 95%，之后吸附进行得十分缓慢。红壤的动力学吸附在 5 min 内达到 60%，15 min 达到 80%，2 h 后完成接近 90%，12 h 完成 95%。可见汞在土壤中吸附的绝大部分都集中在最初的一两小时内，其后的吸附则进行得十分缓慢，黑土达到吸附平缓期（完成 95% 的吸附量）的时间（1 h）要短于红壤（12 h）。该结果表明，汞进入土壤中可立即被吸附固定，很难向下层土壤移动，相关研究结果也说明了这一点^[95]。

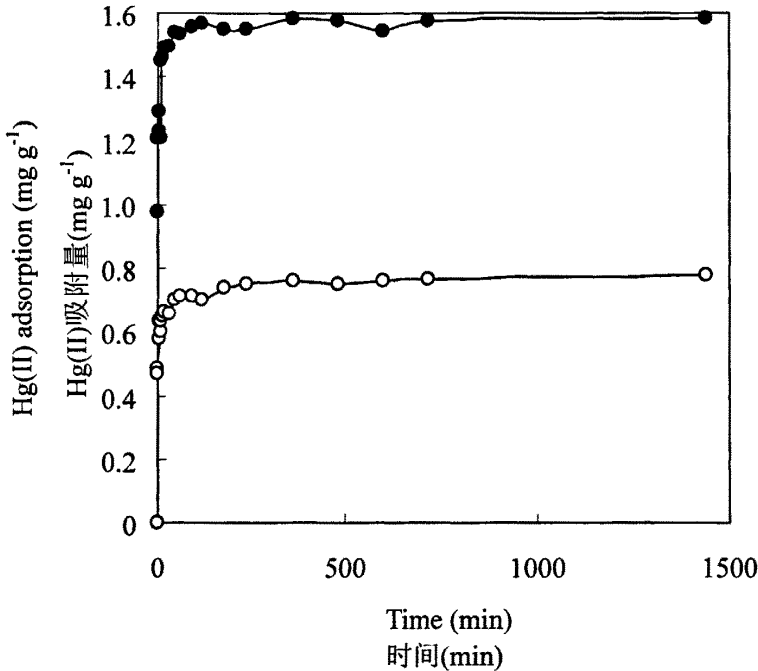


图 3.4 Hg(II) 在黑土(●)和红壤(○)中的吸附动力学曲线
Fig. 3.4. Adsorption kinetics of Hg(II) in black soil (●) and red soil (○)

图 3.4 中吸附量的变化也显示了同样的趋势。两种土壤在最开始的阶段吸附速度都很快，几乎呈直线上升，然后突然放慢下来，进入吸附速度增长缓慢的阶段。吸附过程包括最初的快速反应，1.3.3 中提到的四种吸附反应即属于重金属在土壤中的快速反应，之后是慢速反应阶段，随着溶液与吸附剂作用时间的延长，吸附曲线变得十分平缓，吸附速度变缓，吸附与解吸逐渐趋于平衡。土壤中慢速反应的机制至少包括以下两个过程：1) 金属离子扩散至土壤空隙及之后的吸附反应；2) 吸附络合反应可能经历后续反应以形成稳定结构。金属离子在空隙中的解吸和形成络合稳定结构要比初始吸附慢得多。

吸附速率与参与吸附反应的吸附质和吸附剂性质有关。物理吸附一般在几毫秒或几秒内就可以达到局部平衡，但其它的吸附过程如化学吸附反应需要较大的活化能，存在慢吸附反应步骤。通常情况下，重金属等污染物在土壤及土壤组分上的吸附过程分为快速阶段和慢速阶段，一般认为快速阶段可归因于化学反应和表面扩散机制（表面扩散是反应限速步骤）；而慢速阶段与污染物向无机矿物和腐殖质的微孔、反应能态较低位点扩散以及表面沉淀现象有关。Lehmann^[96]的

Cu^{2+} 吸附动力学试验表明, 94%的 Cu^{2+} 吸附在 15 分钟内完成, 提示 Cu^{2+} 先吸附在高能位点上。如果 Cu^{2+} 过量, 剩余的 Cu^{2+} 再去填充低能位点, 这种松结合态的键合反应可持续几小时到一天左右。 Cu^{2+} 在针铁矿上的吸附快反应发生在毫秒级时间尺度上。

这种吸附模式可以称为两阶段过程(bi-phasic process), 通常有两个概念模型解释“两阶段吸附”机理^[97], 即两点模型(two-site model)和多层理论(multi-layer theory)。两点模型认为吸附的每个阶段分别由不同的吸附位(低能位和高能位)产生, 而多层吸附理论认为, 最初的快速吸附是开始在吸附表面形成第一个分子层的结果, 而非平衡吸附即慢速吸附则是吸附质在第一分子层的基础上继续积累的结果, 而非平衡(或慢速吸附)是吸附质从颗粒间向有机质内部扩散的过程。多层理论通常指 BET 理论。Shonnard^[98]等曾成功应用这一理论解释了某些吸附。

3.6 动力学方程拟合

常用来描述离子吸附的动力学过程的数学模型包括两类: 一类是建立在化学动力学模型基础上, 如零级方程、一级动力学方程等; 另一类属经验性方程, 如 Elovich 方程及双常数方程等^[99-100]。

一级方程是基于反应物浓度与反应速度之间调控关系的化学动力学方程。抛物线方程说明了吸附与解吸过程的扩散转运机制, Elovich 方程是基于吸附剂表面吸附热随其表面覆盖度的增加而线性下降, 并于此条件对理想吸附等温式加以改进而推导得到的方程, 它描述的是包括一系列反应机制的过程, 如溶质在溶液体相或界面处的扩散、表面的活化与去活化作用等, 它不适合描述单一反应机制的过程, 却非常适用于反应过程中活化能变化较大、包括一系列反应机制的过程^[101-102], 如土壤和沉积物界面上的吸附过程。双常数方程也是经验式, 即修改的 Freundlich 方程, 经实验应用表明, 它同样适合于描述反应过程较复杂的动力学方程, 可用于研究磷、砷等含氧酸根和重金属的吸附解吸动力学^[100]。

表 3.3 是用四种动力学方程进行拟合得出的相关参数。可见 Elovich 和双常数方程拟合的相关性均达到了显著水平, 通过相关系数 r 的比较, Elovich 方程更适合描述两种土壤的动力吸附过程。Elovich 方程中, a 值大小反映了吸附速率的快慢, 黑土的 a 值大于红壤, 显示了较高的吸附速率, 与实验结果相符。双常

数方程中^[103], a 被视为初始瞬时速率, a 值高, 意味着吸附瞬间速率高; 而 b 则反映了一定范围内动力学过程的一个平均速率, b 值高, 意味着在一定浓度范围内, 吸附速率较低。当 $b > 1$ 时, 则吸附速率随时间的延长而增大; 当 $0 < b < 1$ 时, 吸附的速率随时间的延长而下降; 如果 b 趋近于 1, 则接近于零级方程^[104], 因而, 吸附的速率约为一常数。由表中可以看出, 双常数方程中黑土的 a 值高于红壤的, 说明黑土的初始吸附速率高于红壤, 这与黑土的吸附量大而红壤的吸附量小的实验结果是一致的; 两者的 b 值都小于 1, 说明它们吸附的速度都随时间的延长而下降; 红壤的 b 值较黑土稍高, 说明其平均吸附速率较黑土低一些。

图 3.5 是 Elovich 方程的线性拟合图。

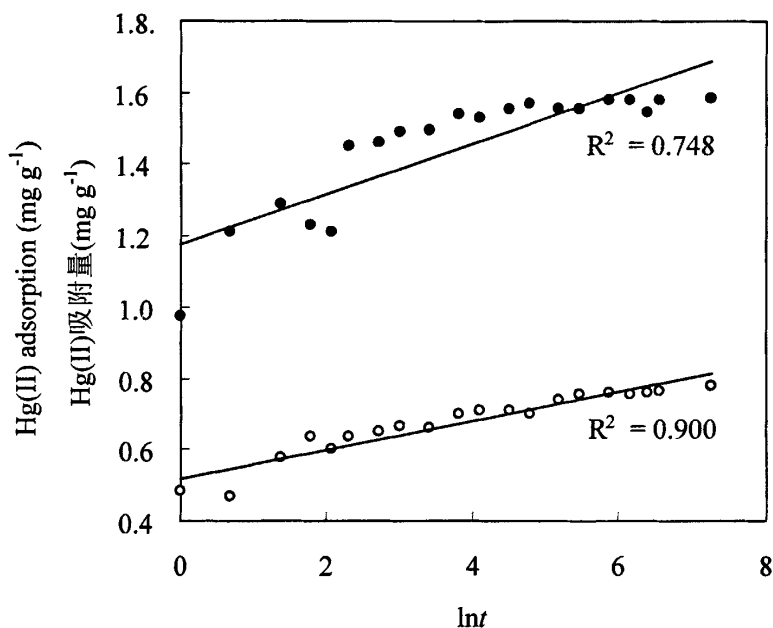


图 3.5 Hg(II)在黑土(●)和红壤(○)中吸附的 Elovich 方程拟合曲线

Fig. 3.5 Fitting curves derived from Elovich equation of Hg(II) adsorption in black soil (●) and red soil (○)

图中斜率的不同也说明了黑土吸附的平均速率大于红壤。表 3.4 是用 Elovich 方程参数计算出的吸附动力学速率和需要的平衡时间^[105], 同样能得出黑土吸附的平均速率大于红壤结论。并且红壤达到平衡态及 90%吸附量的时间大约都是黑土的 3 倍。

表 3.3 两种土壤动力学吸附方程拟合参数

Table 3.3 Kinetic constants and characteristics derived from four equations for Hg(II) adsorption in two soils

Soil types 土壤	The first order equation $\ln S/S_{\max} = a + bt$			Parabola equation $S/S_{\max} = a + bt^{1/2}$			Elovich equation $S = a + blnt$			Two-constant equation $\ln S = a + blnt$		
	a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
Black soil 东北黑土	-0.08	-0.0001	0.4273	0.84	0.0066	0.6297	1176.01	70.34	0.8647	7.07	0.05	0.8442
Red soil 江西红壤	-0.20	-0.0002	0.5631	0.77	0.0086	0.7745	519.65	40.14	0.9489	6.26	0.06	0.9253

表 3.4 吸附平衡时间推算

Table 3.4 Balance time of adsorption in two soils acquired by the Elovich equation

Soil types 土壤	The Elovich equation	Max adsorbed capacity S_{\max} (mg kg ⁻¹)	Average adsorbing velocity (mg kg ⁻¹ min ⁻¹)	Balance time t_{equ} (min)	90% of balance time $t_{90\%}$ (min)
Black soil 东北黑土	$S = 1176.0076 + 70.3404 \ln t$	1582.03	4.93	321	34
Red soil 江西红壤	$S = 519.6545 + 40.1394 \ln t$	778.36	1.24	630	91

3.7 本章小结

(1) 两种土壤对 Hg(II)的吸附都随着加入 Hg(II)浓度的增加而增加,但增加的速度却越来越慢,这反映了 Hg(II)吸附时倾向于先占据高结合位能点,再去填充低位能点。

(2) 两种土壤都能吸附 95%以上的加入 Hg(II),黑土对 Hg(II)吸附率高于红壤且吸附量要远高于红壤,这与黑土较高的有机质含量、CEC 容量、pH 以及表面负电荷有关。

(3) 两种土壤对 Hg(II)的吸附都可以用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程进行拟合,并达到极显著相关。黑土对 Hg(II)的等温吸附曲线用 Langmuir 方程描述更佳,红壤对 Hg(II)的等温吸附曲线用 Freundlich 方程描述更佳。

(4) 方程拟合参数表明,黑土的最大吸附容量 (5122 mg kg^{-1}) 远大于红壤的 (1781 mg kg^{-1}),接近于后者的 3 倍,但红壤对 Hg(II)的吸附强度却大于黑土。

(5) 吸附 Hg(II)后两种土壤的解吸量和解吸率都非常低,解吸率都小于 0.5%,说明 Hg(II)在土壤中的吸附以化学吸附为主。红壤的解吸率高于黑土。这可能与两种土壤不同的电荷性质及粒径构成有关。

(6) Hg(II)在两种土壤中的动力吸附都是两阶段过程,快速反应 ($t < 120 \text{ min}$) 和慢速反应阶段 ($t > 120 \text{ min}$)。在快速反应阶段,可以迅速完成 90%以上的吸附,且吸附速率远大于慢速阶段。黑土的快速反应阶段历时更短。

(7) 通过四种动力学方程的拟合,确定 Elovich 方程最适合描述两种土壤对 Hg(II)的动力学吸附过程,且根据方程参数计算出黑土的初始瞬时吸附速率、平均吸附速率都大于红壤,其达到平衡态的时间和完成 90%吸附的时间都短于红壤。

第四章 物理因素对土壤吸附汞的影响

4.1 引言

本章实验研究的是两种物理因素：pH 值和温度土壤吸附汞的影响。由于整个反应过程中恒定 pH 的吸附已经有相当多的研究了，也有了相当成熟的结论，因此这里研究的 pH 值指的是加入溶液的初始 pH 值。而温度的影响在汞的吸附上做得非常少，结合东北地区低温时间较长的特点，故选取这两个物理因素进行研究。

4.2 初始 pH 值对吸附的影响

实验中选定初始 Hg(II)溶液的 pH 范围为 3.0-10.0，Hg(II)初始浓度为 20 mg L⁻¹。实验观察到吸附量几乎不随 pH 变化，如图 4.1 所示。

pH 值对土壤吸附重金属的影响一般表现在以下几个方面：1) 制约重金属的溶解度等许多重要的性质；2) 影响固体颗粒物中自然胶体表面的吸附特征；3) 控制固体颗粒物表面的各种吸附反应。

图 4.2 是 Hg(NO₃)₂ 溶液在各 pH 条件下的形态分布，水解平衡组分图^[106]。可见，在实验 pH 范围 3-10 内，Hg (II)主要以 Hg(OH)₂ 形式存在。金属离子水解后形成的羟基金属离子比金属离子本身更易被吸附^[107]。羟基金属离子比例越高，吸附量也越高。

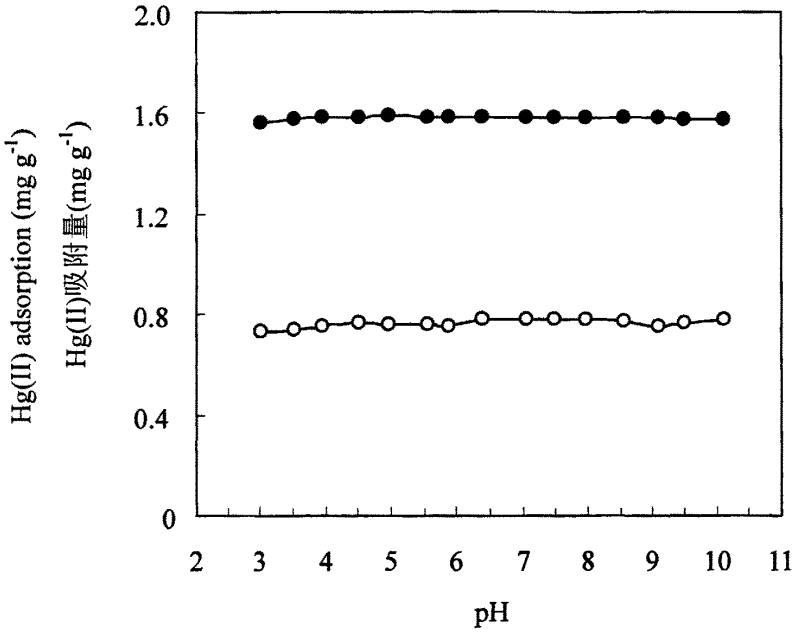


图 4.1 初始 pH 对 Hg(II)在黑土(●)和红壤(○)中的吸附影响

Fig. 4.1 Effects of initial pH on Hg(II) adsorption in black soil (●) and red soil (○)

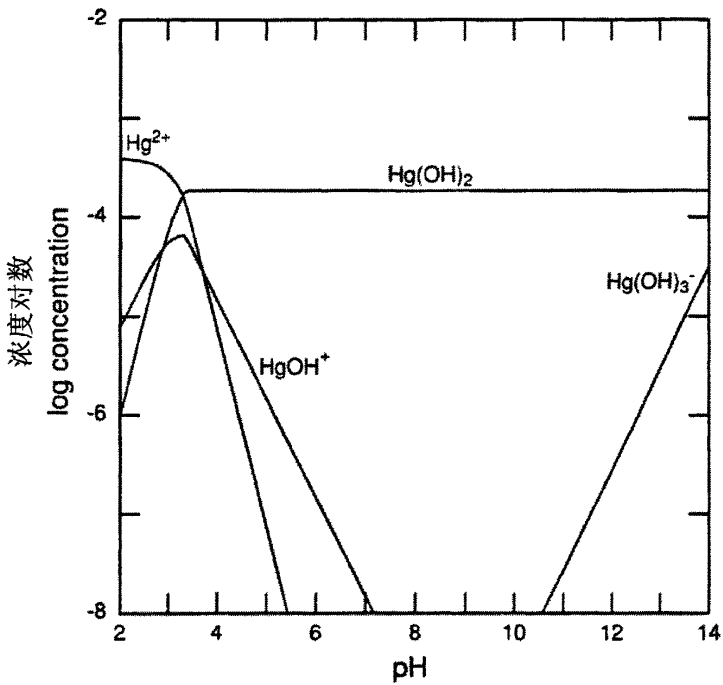


图 4.2 Hg(II)各水解组分的浓度对数图

Fig. 4.2 Aqueous speciation diagram of Hg(II) as a function of pH

本实验中吸附量不随 pH 呈现明显变化的原因主要是两种土壤均具有较强的 pH 缓冲能力^[108]。在自然条件下,土壤 pH 值不因土壤酸碱环境条件的改变而发生剧烈的变化,而是保持在一定的范围内,土壤这种特殊的抵抗能力,称为缓冲性。缓冲能力的大小,决定于土壤胶体的类型与含量(特别是腐殖质)以及铁、铝氧化物的影响。黑土中有机质含量(特别是腐殖酸)较高,提供了较大的酸碱缓冲容量;而红壤中有机质含量虽不及黑土,但其含有较多的铁、铝氧化物,对 pH 也能有较强的缓冲能力。

需要说明的是这里探讨的是初始溶液 pH 对平衡吸附量的影响,并没有进行吸附过程中溶液的 pH 恒定控制。已经有很多研究表明在吸附过程中的 pH 值对吸附机理影响很大。所以,虽然初始 pH 对平衡吸附量影响不大,但吸附过程中的 pH 则对吸附影响很大。

4.3 温度对吸附-解吸的影响

4.3.1 吸附等温线

图 4.3 是 Hg(II)初始浓度为 20 mg L^{-1} ,支持电解质 NaNO_3 浓度为 0.1 mol L^{-1} , 5°C 、 10°C 、 15°C 、 25°C 和 35°C 时在两种土壤中的等温吸附曲线。

如图所示,黑土的等温线互相重叠,红壤的等温线区分较明显。在不同的温度下,两种土壤对 Hg(II)的吸附量都随着平衡浓度的增大而增大。但相同温度下,黑土的吸附量仍远高于红壤,原因如 3.2 中所分析,与黑土较高的有机质含量、CEC 容量、pH 以及表面负电荷有关。

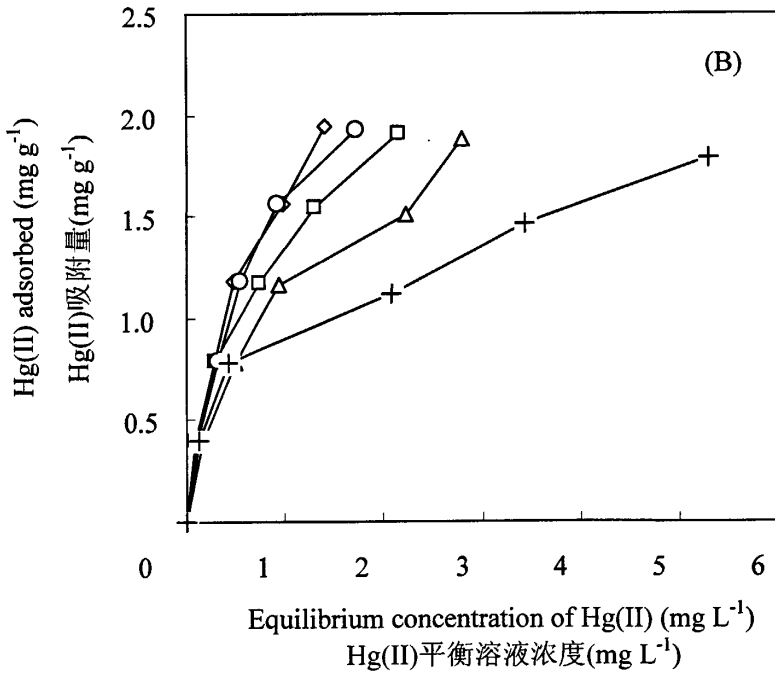
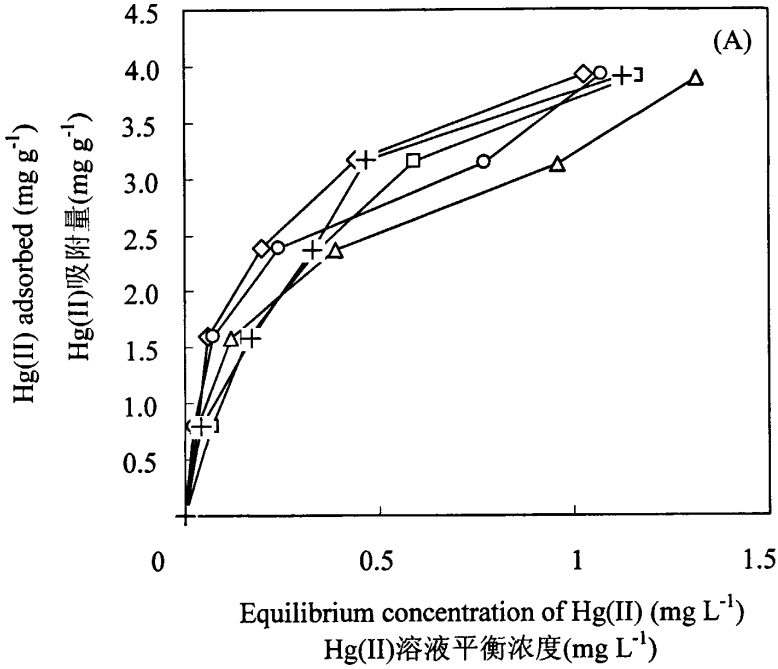


图 4.3 Hg(II)在黑土(A)和红壤(B)中

35°C(◇),25°C(□),15°C(O),10°C(△)和 5°C (+)时的吸附等温曲线

Fig. 4.3 Hg(II) adsorption isotherms of black soil (A) and red soil (B)

at 35°C(◇), 25°C(□), 15°C(O), 10°C(△) and 5°C(+)

4.3.2 线性拟合方程

从表 4.1 中可以看出, 试验结果用 Langmuir 吸附模型以及 Freundlich 吸附模型都可以较好地拟合, 相关系数都能达到 0.95 以上, 绝大多数在 0.98 以上。但是从其余的拟合参数来看, 对同一土壤而言, 不同实验温度下得出的吸附等温式拟合参数均存在一定差异, 但都无明显单调递增或递减趋势或规律存在。

表 4.1 两种土壤在不同温度下的吸附等温线方程拟合参数

Table 4.1 Isotherm constants and characteristics derived from Langmuir and Freundlich equations for Hg(II) adsorption at various temperature in two soils

Soil types 土壤	Temperature (°C)	Langmuir equation			Freundlich equation		
		$1/y = 1/y_m + 1/(y_m k_1) (1/c)$			$y = k_2 c^{1/n}$		
		y_m	k_1	r	k_2	n	r
Black soil 东北黑土	35	4392	7.7309	0.9845	4310.72	2.3834	0.9635
	25	5122	2.6666	0.9998	4018.09	1.7700	0.9865
	15	3404	13.5399	0.9950	3802.86	2.6169	0.9866
	10	3346	9.3588	0.9928	3418.46	2.4668	0.9926
	5	3536	7.2089	0.9842	4033.67	2.0119	0.9909
Red soil 江西红壤	35	2765	1.4719	0.99954	1653.10	1.6113	0.9915
	25	1781	3.3463	0.9924	1355.25	2.0697	0.9986
	15	2365	1.8026	0.99745	1539.54	1.6924	0.9903
	10	1921	1.6668	0.99485	1133.52	1.9305	0.9989
	5	1528	2.7621	0.99132	928.22	2.6594	0.9879

y —the amount adsorbed (mg kg^{-1} soil), y_m —the maximum sorption value (mg kg^{-1} soil), c —the equilibrium concentration in solution (mg L^{-1}), k_1, k_2 —constants

对于吸附来说都是自发过程, 吉布斯自由能减少($\Delta G < 0$), 金属离子从溶液中转变成固体表面, 运动自由度减少, 因而熵值也减少了($\Delta S < 0$); 在等温条件下根据热力学基本公式: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, 可推知 $\Delta H < 0$, 因而金属离子在固体表面上的吸附过程通常是放热过程, 因而升高温度不利于吸附。但另一方面, 由于温度提高, 有利于颗粒物表面吸附的金属离子向颗粒物内部扩散, 也有利于外层络合物向内层络合物转化, 还有利于热力学不稳定化合态向稳定化合态转变, 这些又有利于吸附。这两个方面不断地变化着, 最终达到平衡, 所以温度对吸附的影响是比较复杂的^[109]。温度的变化既会引起溶解度的变化, 也会引起吸附机理的变化, 因为吸附包括物理吸附和化学吸附, 而化学吸附受温度影响较大, 这是因为化学反应往往需要一定的活化能, 温度的升高能增大溶质分子的平均能

量, 所以, 能促进化学反应的进行。

为了从具体参数上更为直接地反映温度对吸附的影响, 故对其热力学特征进行分析。热力学特征可用标准自由能(ΔG^0), 标准焓(ΔH^0)及标准熵(ΔS^0)等热力学函数和吸附热(Q_m)来表征^[110-112]:

$$dG^0 = -RT \ln K^0 \quad (4-1)$$

$$dH^0/RT^2 = (d \ln K)/dT \quad (4-2)$$

$$dS^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T \quad (4-3)$$

$$Q_m = nRT \quad (4-4)$$

式中, T ——绝对温度 (273.16 K);

R ——气体常数, ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

K^0 ——热力学平衡常数, 其值由 Langmuir 方程中的 K_1 值转变而来;

n ——即 Freundlich 方程中的 n 。

计算结果^[113]见表 4.2。

表 4.2 不同温度下 Hg(II) 在两种土壤中吸附的热力学参数

Fig. 4.2 Thermodynamics constants and characteristics of Hg(II) adsorption in two soils

热力学参数	温度 $^{\circ}\text{C}$	东北黑土 Black soil	江西红壤 Red soil
ΔG^0 (kJ mol^{-1})	35	-5.237	-0.990
	25	-2.430	-2.993
	15	-6.239	-1.411
	10	-5.262	-1.202
	5	-4.566	-2.348
ΔH^0 (kJ mol^{-1})	—	-2.737	-28.486
ΔS^0 ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	35	8.114	-89.227
	25	-1.029	-85.502
	15	12.155	-93.958
	10	8.918	-96.355
	5	6.575	-93.966
Q_m (kJ mol^{-1})	35	6.103	4.126
	25	4.386	5.128
	15	6.266	4.053
	10	5.805	4.543
	5	4.651	6.147

从表中可以看出, ΔG^0 和 Q_m 均为正值, ΔH^0 均为负值, ΔS^0 则有正有负, 下面先讨论同一温度下各热力学函数特征。等温等压下, 自由能 ΔG^0 的变化可以作为反应方向和限度的判断依据, ΔG^0 为负值, 说明吸附反应能自动进行, 即土壤对 Hg(II) 的吸附过程中, 伴随着自由能的降低, 自由能降幅越大, 越有利于吸附反应进行。 ΔH^0 是等压下汞在土壤中吸附反应的标准热效应, ΔH^0 为正值, 表明汞吸附的吸热反应, ΔH^0 值小者吸附汞所需热量较少, 吸附易于进行; 负值则表明放热反应。 ΔS^0 是汞被土壤吸附前后混乱度或有序性的量度, ΔS^0 为正值, 越大表示混乱度越大。 Q_m 值越大表明土壤对汞的吸附越牢固。

表中两种土壤的 ΔG^0 均为负值, 说明吸附反应都能自动进行。而两种土壤的 ΔH^0 值均为负值, 说明两种土壤吸附汞皆为放热反应, 且红壤放热大于黑壤。 ΔS^0 是分子排列有序性的量度, 正值表示体系中分子的排列是趋于随机的, 无序的, 而负值表示分子趋向于有序排列。黑土的 ΔS^0 基本为正值, 说明分子吸附重排趋于无序; 红壤的 ΔS^0 则皆为负值, 表明其吸附使微观分子趋于有序排列。 Q_m 均为正值表明两种土壤对汞的吸附都较为牢固。

温度是影响化学反应的重要因素, 但它对汞在土壤中的吸附过程的影响是复杂的, 从以上的分析说明黑土和红壤在吸附汞时均为放热反应, 随着温度的升高, 吸附量总体呈上升趋势, 因为化学吸附通常远比物理吸附有更大的吸附热, 所以表明汞在土壤中的吸附过程也是一个化学吸附的过程, 而不仅仅是单纯的物理吸附过程。

4.3.3 吸附量-解吸量关系

图 4.4 是不同温度下, 两种土壤中 Hg(II) 的吸附量和解吸量的关系图。且五个温度梯度中, 相同温度下的红壤的解吸率总是高于黑土。原因分析可见 3.4, 可能与两种土壤不同的电荷性质及粒径构成有关。但同一种土壤随着温度升高, 解吸率并无明显规律性。

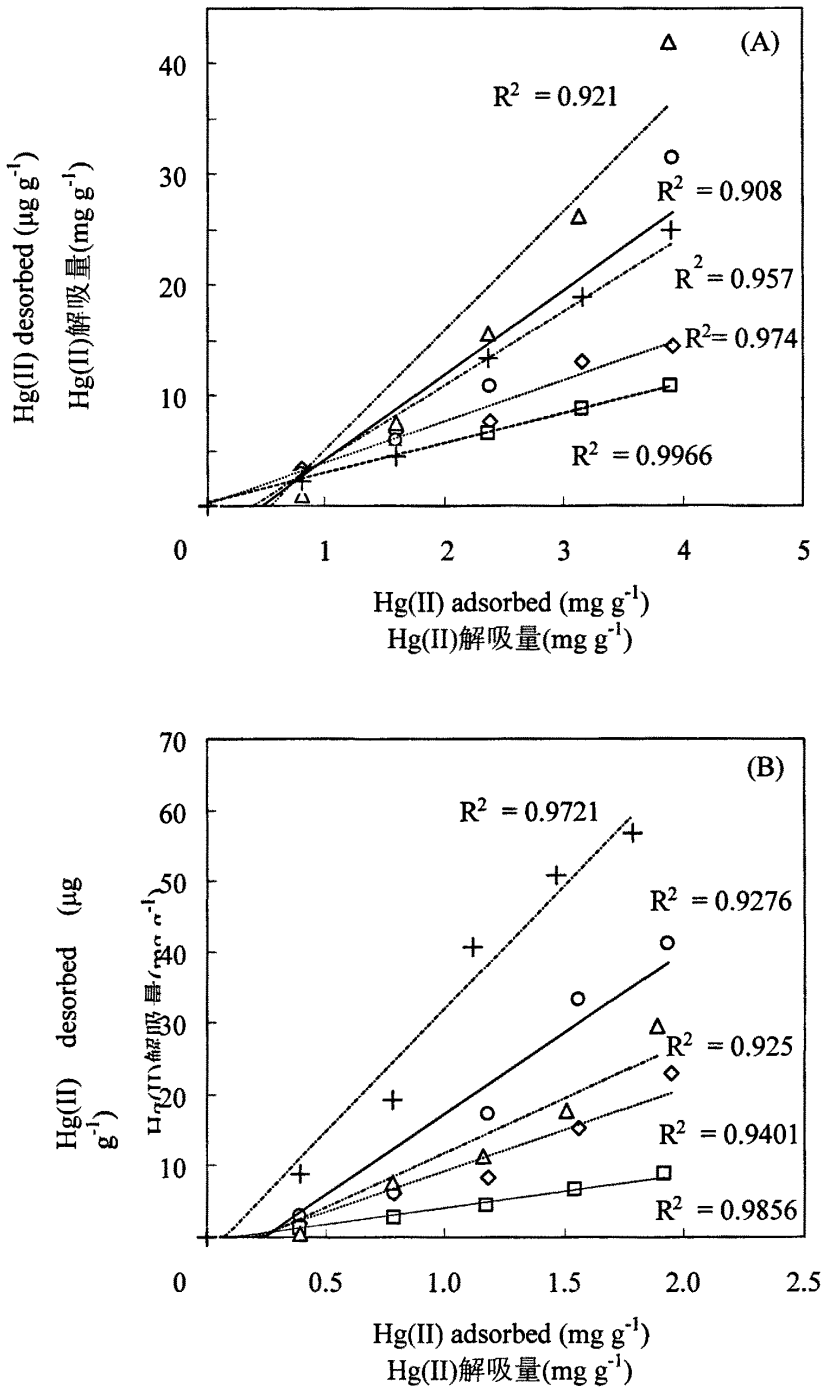


图 4.4 35 $^{\circ}\text{C}$ (\diamond), 25 $^{\circ}\text{C}$ (\square), 15 $^{\circ}\text{C}$ (\circ), 10 $^{\circ}\text{C}$ (\triangle)和 5 $^{\circ}\text{C}$ (+)时
Hg(II)在黑土(A)和红壤(B)中的吸附量-解吸量关系

Fig 4.4 Relationship between Hg(II) adsorption and desorption in
black soil (A) and red soil (B) at 35 $^{\circ}\text{C}$ (\diamond), 25 $^{\circ}\text{C}$ (\square), 15 $^{\circ}\text{C}$ (\circ), 10 $^{\circ}\text{C}$ (\triangle) and 5 $^{\circ}\text{C}$ (+)

4.4 本章小结

- (1) 溶液初始 pH 对 Hg(II)在两种土壤中的吸附量都基本没有影响。
- (2) 不同温度下，两种土壤的吸附等温线形状仍相似，吸附量都随着平衡浓度的增大而增大。
- (3) 通过热力学参数的计算，可知不同温度下 Hg(II)在两种土壤中的吸附自由能 ΔG^0 均为负数，表示吸附可自动进行；焓变 ΔH^0 也都为负数，表明两种土壤中 Hg(II)的吸附都为放热反应，且红壤的放热大于黑土；黑土的 ΔS^0 基本为正值，说明分子吸附重排趋于无序；红壤的 ΔS^0 则皆为负值，表明其吸附使微观分子趋于有序排列。 Q_m 均为正值表明两种土壤对汞的吸附都较为牢固。
- (4) 同一温度下红壤的解吸率大于黑土。

第五章 化学因素对土壤吸附汞的影响

5.1 引言

有机质的影响对土壤吸附 Hg(II)非常重要, 实验采取了去除法来加以考察。研究表明大多数土壤具有 SO_4^{2-} 吸附能力^[114-115], 但土壤对 NO_3^- 吸附能力较弱, 甚至一部分土壤没有吸附 NO_3^- 的能力^[116]。且 SO_4^{2-} 和 Cl^- 是自然界中浓度较高的易存在的阴离子, 尤其是 Cl^- 对土壤吸附 Hg(II)的影响一直以来都只有定性描述, 故选择它们进行 Hg(II)的定量吸附影响实验。

5.2 有机质对吸附-解吸的影响

5.2.1 吸附等温线

图 5.1 是用双氧水去除有机质后的黑土和红壤在 25°C , NaNO_3 浓度为 0.1 mol L^{-1} , Hg(II)的加入浓度分别为 0、10、20、30、40 和 50 mg L^{-1} 时取得的吸附等温线。从实验数据可计算出两种土壤对 Hg(II)的吸附率仍都能达到 95%以上, 仍属易吸附。由图可以看出黑土对 Hg(II)的吸附量仍大于红壤。但与 3.2 中未去除有机质时相比, 两种土壤的吸附量都有不同程度下降, 尤其是黑土有显著减少。这说明有机质对土壤吸附汞的能力有很大的影响。

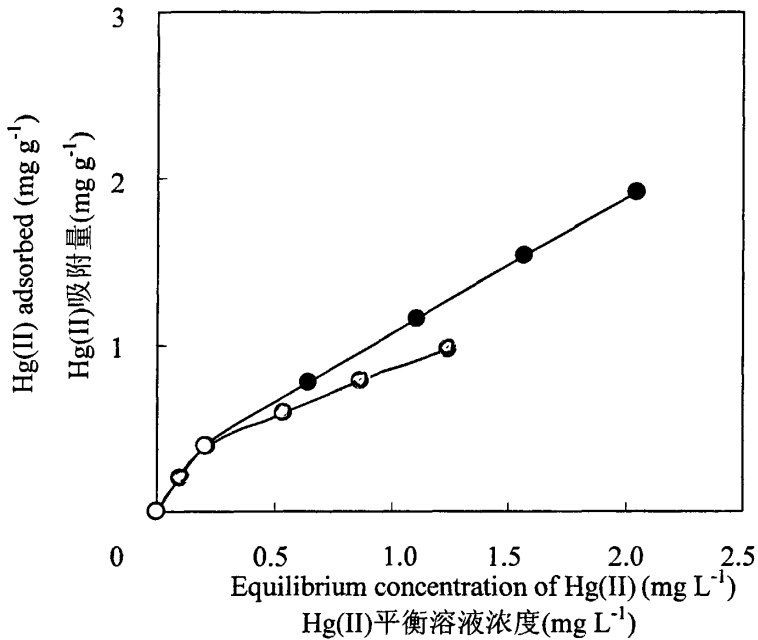


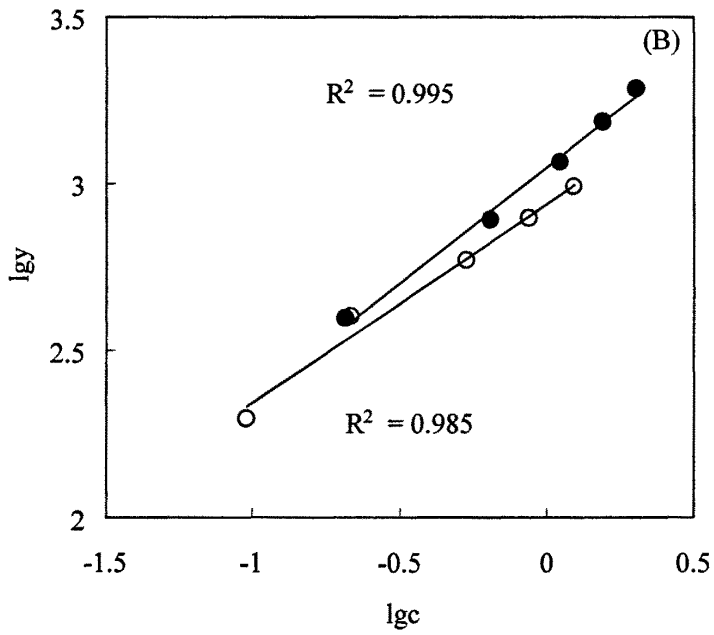
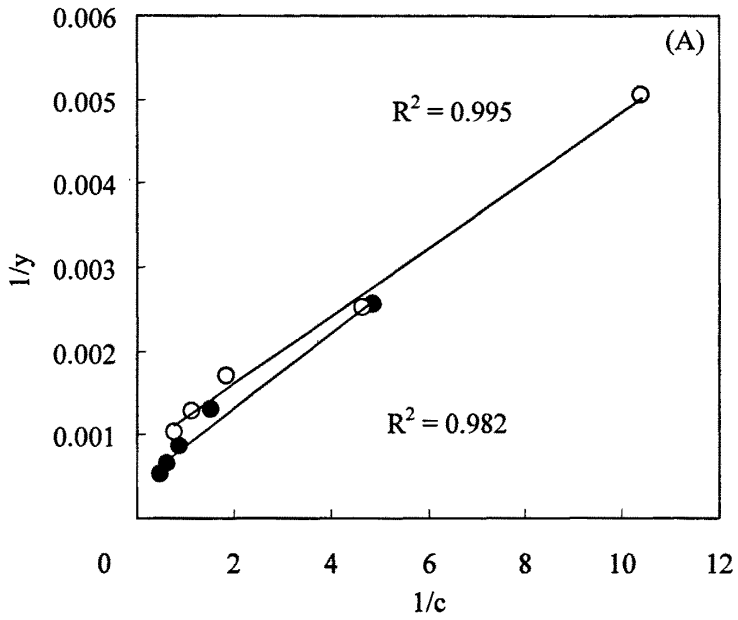
图 5.1 去除有机质后，Hg(II)在黑土(●)和红壤(O)中的吸附等温曲线

Fig 5.1 Adsorption of Hg(II) on black soil (●) and red soil (○) after removal of organic matter

有机质对恒电荷土壤的表面负电荷总量的影响较大，且含量越高影响越大^[57, 117]，黑土是典型的恒电荷土壤，其有机质含量大大高于红壤，有机质的去除，对黑土吸附的影响也就会大于红壤。由 3.2 中的分析可知，表面负电荷总量大小与土壤对 Hg(II)的吸附能力密切相关。有机质（主要为腐殖酸）能提供大量的高以吸附位点；去除有机质后，土壤对 Hg(II)的吸附位点也随之减少，所以对汞的吸附量也下降。黑土因为本来含有更多的有机质，去除后损失了更多的吸附位点，导致吸附量下降的程度比红壤大。

5.2.2 线性拟合方程

对 Hg(II)在去除有机质后的两种土壤中的等温吸附数据，采用 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程进行拟合。图 5.2 显示，前两种方程均能很好地描述两种土壤对 Hg(II)的吸附等温线。



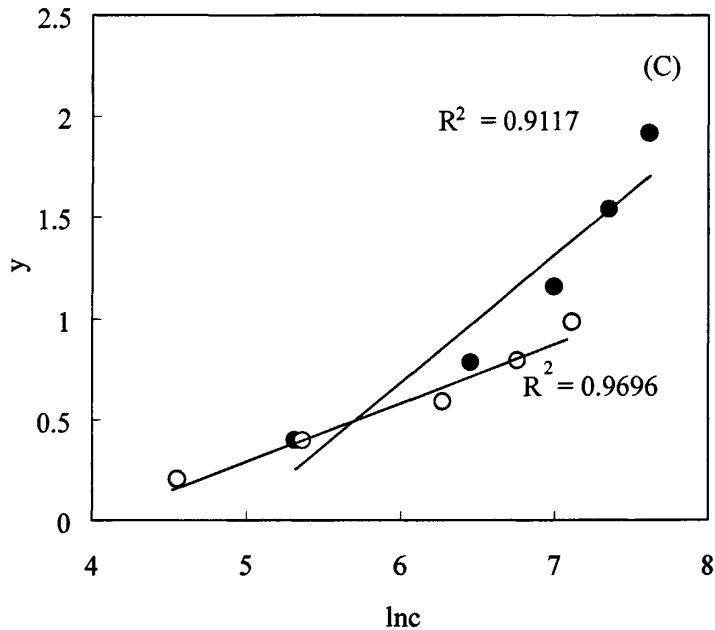


图 5.2 Hg(II)在黑土(●)和红壤(O)中吸附的

Langmuir (A)、Freundlich (B)和 Temkin (C)方程拟合曲线

Fig. 5.2 Fitting curves derived from Langmuir (A), Freundlich (B) and Temkin (C) equations of Hg(II) adsorption in black soil (●) and red soil (○) after removal of organic matter

表 5.1 中是 Langmuir, Freundlich 和 Temkin 三种方程拟合计算出来的相关参数。 y_m 和 k_2 在去除有机质后仍是黑土大于红壤, 说明其吸附能力仍高于红壤。而 k_1 和 n 都还是红壤较大, 说明红壤在去除有机质后对汞的吸附强度仍大于黑土, 这与红壤含有较多铁铝氧化物, 易于对 Hg(II)进行专性吸附有关。

去除有机质后, 表面负电荷总量的减少^[118], 即可以吸附 Hg(II)的可变负电荷点位减少, 那么有机质含量越高减少的可变负电荷点位就越多, 因而 Hg(II)的吸附量减少的就越多^[117]。南京土壤研究所曾对我国主要土壤类型进行了土壤中汞的固定与释放的试验, 结果发现, 汞的吸收与腐殖酸的络合有很大关系, 若把供试土壤的腐殖酸去除后, 它们对汞的固定率下降了 48%, 固定能力几乎降低了一半。据表 5.1 中计算出的 y_m 数值, 去除有机质后, 黑土的最大吸附量为 2393 mg kg^{-1} , 下降了将近 50%, 与前人的研究一致; 红壤最大吸附量为 1282 mg kg^{-1} , 只下降了 30%。由此也可以推断出, 黑土中有机质贡献了几乎一半的吸附容量, 红壤中则是矿物粘粒和金属氧化物的贡献更大。

表 5.1 去除有机质后的两种土壤吸附等温线方程拟合参数

Table 5.1 Isotherm constants and characteristics derived from Langmuir, Freundlich and Temkin equations for Hg(II) adsorption in two soils after removal of organic matter

Soil types 土壤	Langmuir equation			Freundlich equation			Temkin equation		
	$1/y = 1/y_m + 1/(y_m k_1) (1/c)$			$y = k_2 c^{1/n}$			$y = a \ln c + b$		
	y_m	k_1	r	k_2	n	r	a	b	r
Black soil 东北黑土	5122	2.67	0.9997	4018.09	1.77	0.9865	1.117	-4.03	0.9971
Red soil 江西红壤	1781	3.35	0.9924	1355.25	2.07	0.9986	0.459	-1.73	0.9828
Black soil 黑土 (OM removed)	2393	0.93	0.9908	1116.68	1.45	0.9972	0.634	-3.13	0.9548
Red soil 红壤 (OM removed)	1282	1.92	0.9975	869.38	1.68	0.9922	0.289	-1.15	0.9847

y —the amount adsorbed (mg kg^{-1} soil), y_m —the maximum sorption value (mg kg^{-1} soil), c —the equilibrium concentration in solution (mg L^{-1}), k_1 , k_2 —constants

5.2.3 吸附量-解吸量关系

由图 5.3 可看出, 去除有机质后, 黑土的解吸率反而超过了红壤, 与去除前不同。

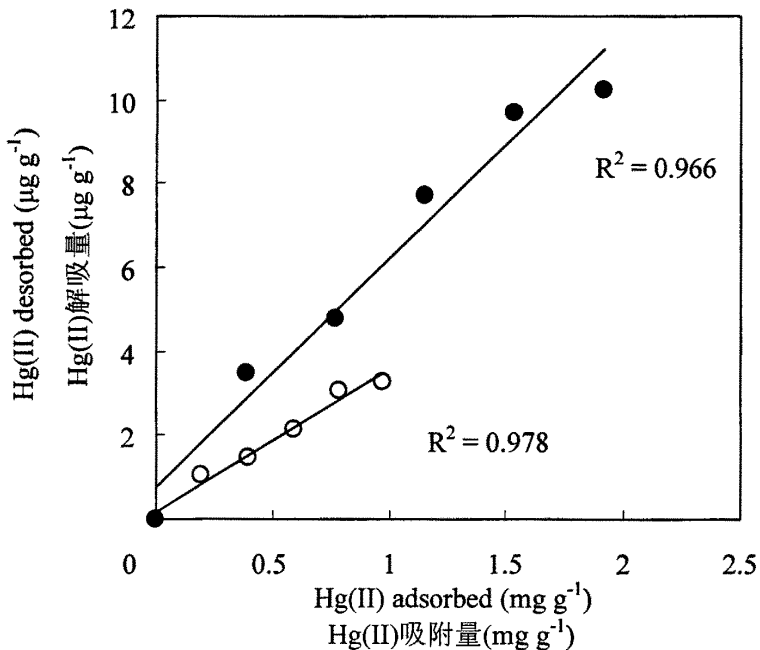


图 5.3 去除有机质后 Hg(II)在黑土(●)和红壤(○)中的吸附量-解吸量关系

Fig. 5.3. Relationship between Hg(II) adsorption and desorption in black soil (●) and red soil (○) after removal of organic matter

这说明有机质对土壤中结合 Hg(II)的解吸过程有相当大的作用，去除有机质会使土壤不易保持汞，增加对环境的危害。

这与两种土壤中氧化铁氧化铝的量有关，黑土的远小于红壤。可变电荷土壤表面吸附位数量虽不及恒电荷土壤，但高能吸附位点的比例较高，结合程度较强，属于不可逆的化学吸附，无法解吸。有机胶体（如腐殖质）与无机胶体(无定形 Fe、Al、Mn 氧化物)复合，容易形成有机无机复合体。一些研究表明，去除有机质会引起土壤胶体氧化物表面的暴露和活性铁铝的释放，使土壤的活性铁铝不同程度的增加^[119]，从而强化其对 Hg(II)强度。

5.3 电解质对吸附的影响

在固/液界面吸附实验中，通常加入 NaNO₃、CaCl₂ 之类的惰性电解质来调节离子强度。惰性电解质又称支持电解质，通常指电解液中不参与电极反应的电解质。但研究发现，所谓的惰性电解质并不完全呈“惰性”，有可能影响到过渡金属和重金属离子的吸附^[120]。这与重金属的性质的吸附质的性质有关，有的电解质可能对一种重金属离子有较大影响，但对另一种没有，需要具体问题具体对待。通常认为，离子强度可通过三条途径影响土壤对重金属离子的吸附：1) 由于生成离子对或者影响介质的 pH，使游离金属离子的活度发生变化；2) 支持电解质的阳离子与重金属离子发生竞争吸附；3) 使土壤吸附平面的静电电位发生变化。

由图 5.4 可看出，虽然加入的支持电解质 NaNO₃ 浓度从 10⁻¹-10⁻⁵ mol L⁻¹ 变化，离子强度的变化却基本上不影响两种土壤对 Hg(II)的吸附量，这从侧面反映了它们吸附 Hg(II)的主要机理是专性吸附^[121]。

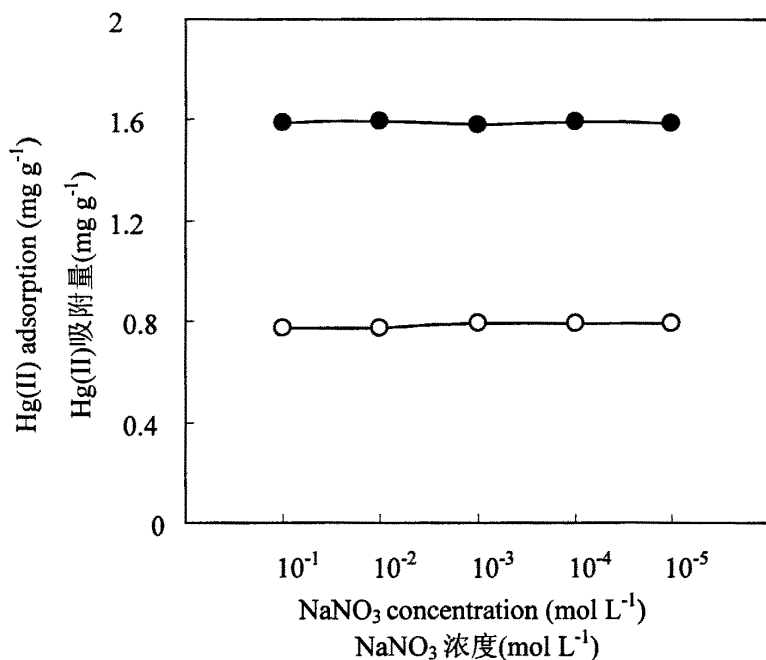


图 5.4 NaNO₃ 对 Hg(II) 在黑土(●)和红壤(O)中吸附的影响

Fig. 5.4 Effects of NaNO₃ on Hg(II) adsorption in black soil (●) and red soil (O)

目前土壤化学家们普遍认为阳离子的吸附机理可区分为下面两种作用方式:

1) 电性吸附, 主要是由土壤表面负电荷与阳离子之间的静电引力; 2) 专性吸附, 即阳离子与土壤表面活性功能团 (主要是表面羟基) 直接通过配位键结合, 形成所谓的内圈表面络合物, 它在土壤表面为中性即不带电荷甚至带有正电荷时仍然存在, 这是电性吸附所不具备的特征。由于电性吸附受离子强度的强烈影响, 根据质量作用定律可知: 如果离子强度足够高, 电性吸附对阳离子吸附量的贡献可完全忽略。因此, 通过研究离子强度对阳离子吸附的影响被认为是区分上述两种作用方式的一种非常简便的手段, 并已得到非常广泛的应用^[58, 122-124]。经典的方法是根据电解质浓度对吸附过程的影响来判断离子是内层吸附 (专性) 还是外层吸附 (非专性) 的。在离子强度很大的溶液中, 形成的外层复合物数量会显著减少, 而内层复合物却不随离子强度变化而变化。这说明 Hg(II) 在土壤中吸附属于内层络合吸附。

5.4 SO₄²⁻对吸附的影响

SO₄²⁻是我国大气酸沉降中最主要的无机阴离子，由图 5.5 可以看出，随着向土壤中加入的 SO₄²⁻浓度变化，两种土壤对 Hg(II)的吸附量基本保持不变。造成这种现象的可归结为两点：一是土壤对 Hg(II)具有很强的专性吸附，二是与 Cl⁻相比，SO₄²⁻和 Hg(II)形成络合物的稳定性比较低。式(5-1)-(5-3)为体系中的几个主要化学反应：

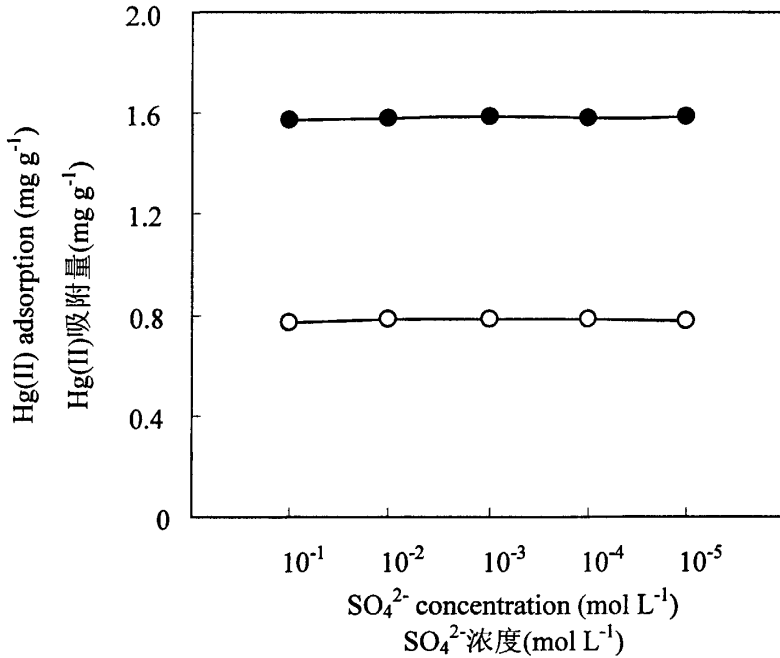
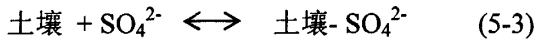
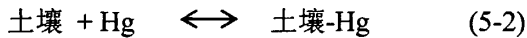
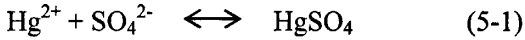


图 5.5 SO₄²⁻对 Hg(II)在黑土(●)和红壤(O)中吸附的影响

Fig. 5.5 Effects of SO₄²⁻ on Hg(II) adsorption in black soil (●) and red soil (O)

通过分析以上的几个反应可知：由于土壤与 Hg(II)之间极强的相互作用，加上土壤对 SO₄²⁻又有一定的专性吸附，而 SO₄²⁻与 Hg(II)的络合作用较弱。因此，根据化学平衡原理可知，反应(5-2)、(5-3)向右移动引起反应(5-1)向左移动，最终将可能导致 Hg-SO₄ 络合物的离解，从而使得 SO₄²⁻的加入对土壤吸附 Hg 不产生

影响。至于土壤吸附 SO_4^{2-} 后, 表面负电荷将增加, 可能有人会认为这将导致 Hg(II) 的吸附增加, 但正如 5.2 中所分析, 支持电解质中所存在的大量的阳离子将使这种静电力完全抵销, 以至于在促进汞的吸附方面不起任何作用^[121]。类似的研究也认为由于土壤对 Zn(II) 的专性吸附, 土壤吸附 Zn(II) 不受 SO_4^{2-} 加入的影响^[125]。

由图 5.6^[126]可以看出, 当溶液中的 SO_4^{2-} 的浓度从 0 到 1 mol L^{-1} 变化时, 溶液中 Hg(II) 始终是以水解的 Hg(OH)_2 占主导部分, 它易于与土壤进行吸附。与之相比, SO_4^{2-} 与 Hg(II) 则结合得非常少, 所以对 Hg(II) 在土壤中的吸附量基本没有影响, 这与实验结果是一致的。

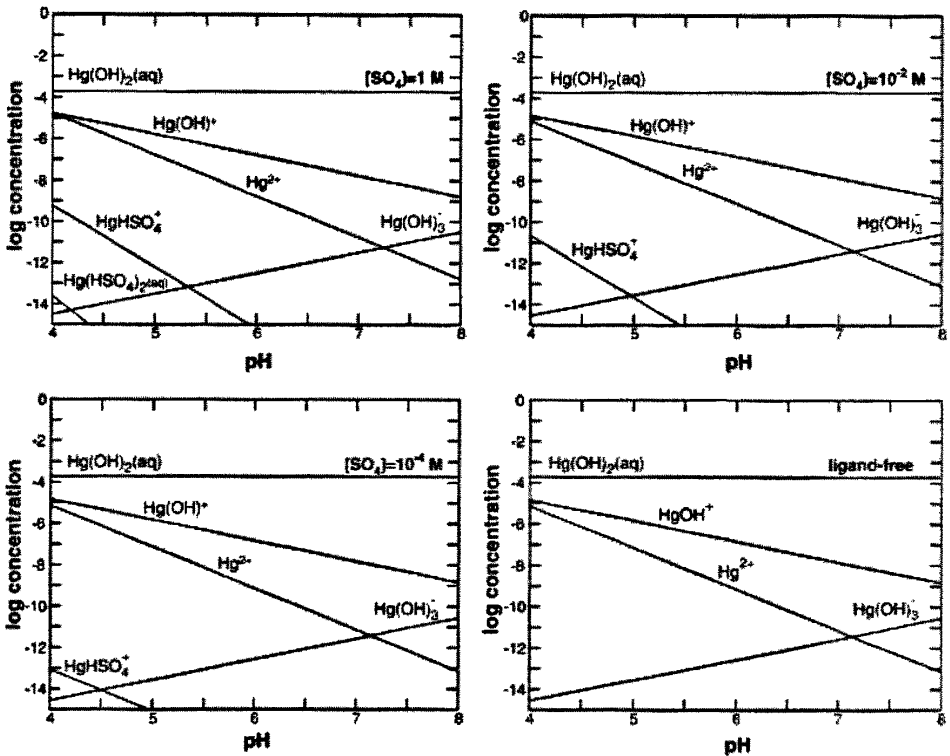


图 5.6 与 SO_4^{2-} 共存时 Hg(II) 各水解组分的浓度对数图

Fig. 5.6 Aqueous speciation diagrams of Hg in the presence of sulfate and inligand-free systems

5.5 Cl^- 对吸附的影响

由图 5.7 可以看出, 随着 Cl^- 加入浓度的增大, 两种土壤对 Hg(II) 的吸附都急

剧减少。当 Cl^- 的加入浓度为 10^{-5} 和 $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 时，吸附量与无 Cl^- 加入时并没有太大差别，影响不大。一旦 Cl^- 的加入浓度达到 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 数量级时， Hg(II) 在两种土壤中的吸附量都急剧下降，黑土中 Hg(II) 的吸附量立即下降了 25%，而在红壤中， Hg(II) 的吸附量骤降了 75%。当 Cl^- 浓度到达 $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 数量级时，黑土继续降到了原有水平的 25% 左右，红壤则已经几乎丧失了对汞的吸附能力。

而当 Cl^- 浓度继续加大到 $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 时，两种土壤均出现了不同程度的“负吸附”，即不但无法吸附外源加入汞，反而将土壤中原有的汞释放出来，分别为黑土 0.171 mg g^{-1} 和红壤 0.070 mg g^{-1} 。对比前面表 3.2 中黑土 (0.186 mg g^{-1}) 和红壤 (0.257 mg g^{-1}) 的总汞背景值，这种释放量是相当惊人的，对比于同样外加汞源量但不加入 Cl^- 时黑土 (0.005 mg g^{-1}) 和红壤 (0.003 mg g^{-1}) 正常的解吸量，则显得更加惊人。

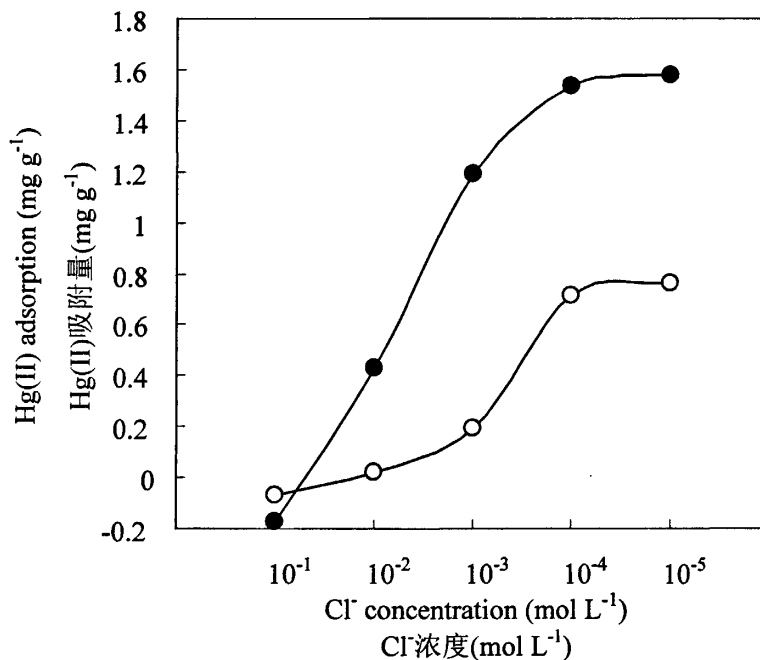


图 5.7 Cl^- 对 Hg(II) 在黑土(●)和红壤(O)中吸附的影响

Fig. 5.7 Effects of Cl^- on Hg(II) adsorption in black soil (●) and red soil (O)

这些无疑说明高浓度的 Cl^- 环境是极其不利于 Hg(II) 在土壤中的吸附，一旦土壤环境溶液中 Cl^- 浓度达到 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 数量级时，土壤对外源汞的吸附能力就大打折扣，随着 Cl^- 浓度继续升高到 $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 时，甚至会出现“负吸附”的现象，反而释放出土壤中原有固定的汞，造成额外的污染。所以，用含盐量高的水

来浇灌作物可能会造成汞的二次污染，盐碱化会令已受污染的土地雪上加霜。

但反过来，这种“负吸附”的现象也为土壤中汞污染的治理提供了另一种可能的思路，用含盐量高的溶液来洗涤重度汞污染土壤，迫使它释放出已固定的汞，未尝不是一种办法，虽然并无先例，但值得继续探索。可考虑 NaCl 溶液作为淋溶液，在价格上具有很大优势，或者直接引用含盐量高的河水，变废为宝。

Hg(II)与 Cl^- 的络合能力较大，当土壤溶液中有较多的 Cl^- 存在时，可形成 HgCl_2^0 和 HgCl_3^- 等络合离子，从而使带负电荷的粘土矿物胶体对汞的吸附作用显著降低。 OH^- 、 Cl^- 与汞的络合作用大大提高了汞化物的溶解度。为此，可应用 CaCl_2 等盐类来消除土壤汞污染的可能性。此外，当土壤溶液中有 Cl^- 存在时，可以显著减弱对 Hg(II) 的吸附，例如，盐渍土会生成溶解度很低的 Hg_2Cl_2 、 HgCl_2 和不溶性的 HgS ，可是由于含有大量的 Cl^- 而生成的 HgCl_4^{2-} 即可大大提高汞的迁移能力^[113]。

由图 5.8^[126] 可以看出当 Cl^- 浓度为 10^{-4} 和 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 时，Hg(II) 在溶液中仍主要以 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 的形式存在，所以这两个浓度数量级并不影响 Hg(II) 在土壤中的吸附量，这符合实验结果。当 Cl^- 浓度上升到 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 时，Hg(II) 的主导形式变成了 HgCl_2 ，高于易于在土壤中吸附的形式 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ，这导致了 Hg(II) 在土壤中的吸附量的下降，因为 HgCl_2 是一种稳定的不易被吸附的络合物， Cl^- 与 Hg(II) 的大量络合减少了能被土壤吸附的 Hg(II) 的数量。当 Cl^- 浓度为 $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 时， HgCl_2 的主导地位进一步上升， HgCl_3^- 的浓度也随之上升，引起了土壤对 Hg(II) 吸附的进一步下降，这与实验结果非常吻合。

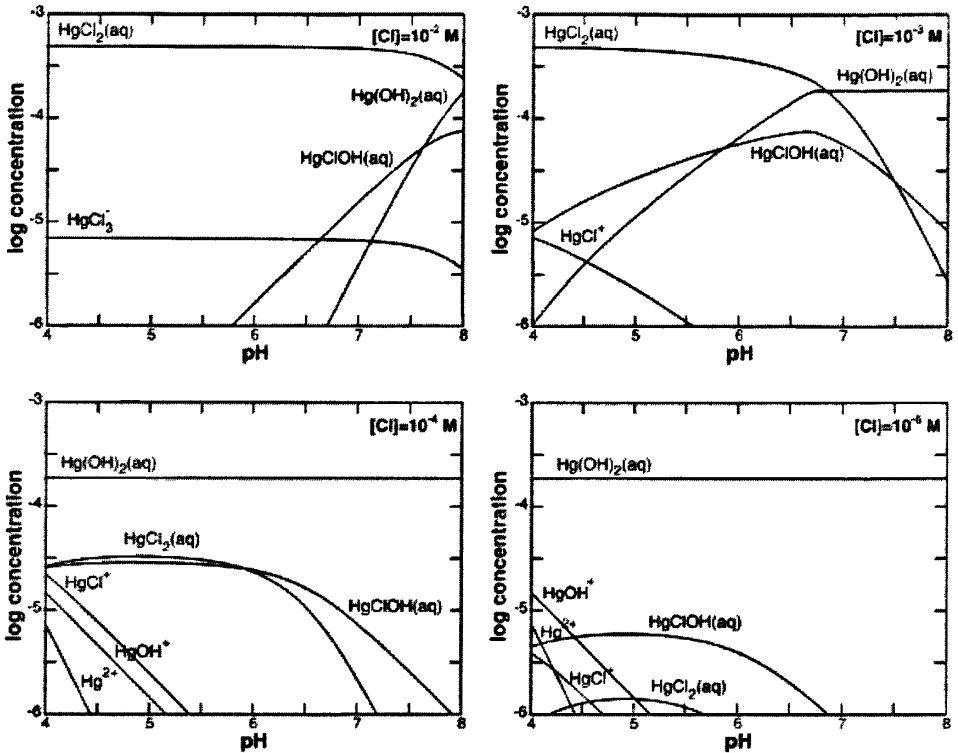


图 5.8 与 Cl⁻共存时 Hg(II)各水解组分的浓度对数图

Fig.5.8 Aqueous speciation diagrams of Hg in the presence of chloride.

故可将 10^{-3} 和 $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 视为 Cl⁻对土壤吸附 Hg(II)影响的两个临界点或警戒指标。

5.6 本章小结

(1) 去除有机质后，两种土壤对 Hg(II)的吸附量都明显下降。黑土的最大吸附量仍大于红壤，但其中黑土减少的吸附量（50%）的程度大于红壤（30%），且黑土的解吸率也大于红壤。

(2) 以 NaNO₃ 为支持电解质时，其浓度变化对两种土壤中 Hg(II)的吸附量基本没有影响，这从侧面反映了它们吸附 Hg(II)的主要机理是专性吸附。

(3) 向土壤中加入的 SO₄²⁻浓度变化，对 Hg(II)的吸附量基本没有影响。

(4) Cl⁻浓度对土壤吸附 Hg(II)有极大影响。当 Cl⁻浓度小于 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 时，对吸附量影响不大；当 Cl⁻浓度超过 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 时，随着其浓度越来越大，土壤所能吸附的 Hg(II)则越来越少，直至 Cl⁻浓度到达 $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 时，出现“负吸附”的现象。可将 10^{-3} 和 $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 视为 Cl⁻对土壤吸附 Hg(II)影响的两个临界指标。

第六章 结论及创新点

本文以实验研究考察了 Hg(II)在中国两种典型土壤中的吸附-解吸的热力学和动力学过程及部分物理因素和化学因素对吸附的影响。本中的主要结论和创新点有：

(1) 等温吸附-解吸实验结果表明：两者均具有对 Hg(II)较强的吸附能力 (> 95%)，且黑土对 Hg(II)的最大吸附量 (5122 mg kg^{-1}) 要远高于红壤 (1781 mg kg^{-1})。两种土壤结合 Hg(II)的解吸量和解吸率都非常低 (< 0.5%)，且红壤的解吸率高于黑土。

(2) 黑土对 Hg(II)的等温吸附曲线用 Langmuir 方程描述更佳，红壤对 Hg(II)的等温吸附曲线用 Freundlich 方程描述更佳。拟合结果表明，黑土比红壤具有更高的吸附容量，但红壤的吸附强度大于黑土。

(3) 动力学实验结果表明：Hg(II)在土壤中的吸附过程可划分为开始的快速吸附和随后的慢速吸附两个阶段，快速反应阶段的吸附量和吸附速率均远大于慢速反应阶段。通过不同动力学方程的拟合，Elovich 方程相关系数最高，最适合描述动力吸附过程。由拟合参数计算出，黑土与红壤相比，前者瞬时吸附速率更大，平均吸附速率更快，快速反应阶段时间更短。

(4) 初始 pH 对吸附影响的实验结果表明基本没有影响。

(5) 不同温度下 Hg(II)在黑土和红壤中的等温吸附-解吸实验结果表明：通过热力学参数的计算，可知不同温度下 Hg(II)在两种土壤中的吸附自由能 ΔG^0 均为负数，表示吸附可自动进行；焓变 ΔH^0 也都为负数，表明两种土壤中 Hg(II)的吸附都为放热反应，且红壤的放热大于黑土；黑土的 ΔS^0 基本为正值，说明分子吸附重排趋于无序；红壤的 ΔS^0 则皆为负值，表明其吸附使微观分子趋于有序排列。 Q_m 均为正值表明两种土壤对汞的吸附都较为牢固。

(6) 去除有机质对 Hg(II)在黑土和红壤中的等温吸附-解吸实验结果表明：有机质的去除使两种土壤对 Hg(II)的吸附能力都明显下降，对黑土的影响（减少 50%）大于红壤（减少 30%）。失去了有机质的黑土解吸率反而大于红壤。

(7) 电解质对吸附影响的实验结果表明：当以 NaNO_3 为 Hg(II)在土壤中吸

附的电解质时，其浓度变化对吸附量基本无影响。 SO_4^{2-} 对吸附的影响实验结果也证明其浓度变化基本不改变吸附量。

(8) Cl^- 对吸附的影响实验结果表明其浓度变化对 $\text{Hg}(\text{II})$ 在土壤中的吸收有极大影响。当 Cl^- 浓度小于 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 时，对吸收量影响不大； Cl^- 浓度由 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 增加 $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 时，土壤对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附量急剧减少； Cl^- 浓度大于 $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 时，土壤出现负吸附，反而释放出原有吸持的汞来。

参考文献

- [1] 何峰. 重庆市农田土壤-粮食作物重金属关联特征与污染评价[D]. 西南农业大学博士论文, 2004.
- [2] Watanabe ME. Phytoremediation on the brink of commercialization[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 182-186.
- [3] 夏星辉, 陈静生. 土壤重金属污染治理方法研究进展[J]. 环境科学, 1997, 18 (3): 72-76.
- [4] 王向健, 郑玉峰, 赫冬青. 重金属污染土壤修复技术现状与展望[J]. 环境保护科学, 2004, 30 (122): 48-49.
- [5] 夏来坤, 郭天财, 康国章, 岳艳军. 土壤重金属污染与修复技术研究进展[J]. 河南农业科学, 2005 (5): 88-92.
- [6] 郑喜砢, 鲁安怀, 高翔, 赵谨, 郑德圣. 土壤中重金属污染现状与防治方法[J]. 土壤与环境, 2002 (1): 19-23.
- [7] 田吉林. HAL1 和 merB 基因增强转基因植物耐盐和抗汞能力研究[D]. 浙江大学博士论文, 2003.
- [8] 谭婷. 成都平原土壤重金属及类金属氟砷污染研究[D]. 四川农业大学硕士论文, 2003.
- [9] 顾惕人. 表面化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994: 234-354.
- [10] 沈自彬. 铁锰氧化物吸附镉的影响因素的实验研究[D]. 天津师范大学硕士论文, 2007.
- [11] Burgos WD, Novak JT, Berry DF. Reversible sorption and irreversible binding of naphthalene and α -naphthol to soil: elucidation of processes[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 1205-1211.
- [12] Stumm W, Hohl H, Dalany F. Interaction of metal ions with hydrous oxide surfaces[J]. *Croat Chem Acta*, 1976, 48: 491-504.
- [13] Schindler PW. In: Anderson MA, Rubin AJ, Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces[M]. Ann Arbor Science, 1981: 1-47.
- [14] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 326-328.
- [15] Alloway BJ. Soil processes and the behavior of heavy metals. In: Alloway BJ, Heavy Metals in Soils[M], 2nd edition. Blackie, 1995: 7-28.

- [16] 何振立, 周启星, 谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [17] McLaren RG, Crawford DV. Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils[J]. *J Soil Sci*, 1973, 24: 443-452.
- [18] Garcia-Miragaya J. Specific sorption of trace amounts of cadmium by soil[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1980, 11: 1157-1166.
- [19] Tiller KG, Gerth J, Brümmer G. The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions: Procedures for partition of bound forms and their interpretation[J]. *Geoderma*, 1984, 34: 1-16.
- [20] Tiller KG, Gerth J, Brümmer G. The relative affinity of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite[J]. *Geoderma*, 1984, 34: 17-35.
- [21] 于天仁. 土壤化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 73-115, 246-235
- [22] Hinz C, Selim HM. Kinetics of Zn sorption-desorption using a thin disk flow method 1[J]. *Soil Science*, 1992, 164: 92-100.
- [23] Krishnamurti GSR, Huang PM, Kozak LM. Desorption kinetics of cadmium from soils using M ammonium nitrate and M ammonium chloride[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1999, 30: 2785-2800.
- [24] Krishnamurti GSR, Huang PM, Van Rees KCJ, Kozak LM, Rostad HPW. A new soil test method for the determination of plant-available cadmium in soils[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1995, 26: 2857-2867.
- [25] Christl I, Kretschmar R. Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface[J]. *Geochim Cosmo chim Acta*, 2001, 65: 3435-3442.
- [26] Petrovic M, Kaštelan-macan M, Horvat AJM. Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1999, 111: 41-56.
- [27] 陈怀满. 土壤对镉的吸附与解吸: I. 土壤组分对镉的吸附和解吸的影响[J]. 土壤学报, 1988, 25 (1):66-73.
- [28] 陈同斌, 陈志军. 土壤中溶解性有机质及其对污染物吸附和解吸行为的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 1998, 4 (3): 201-210.
- [29] 陈同斌, 陈志军. 水溶性有机质对土壤中镉吸附行为的影响[J]. 应用生态学报, 2002, 13 (2): 183-186.

- [30] 马明广, 周敏, 蒋煌峰, 吴应琴, 张媛, 陈慧. 不溶性腐殖酸对重金属离子的吸附研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6 (3): 68-71.
- [31] 张桃红, 张桂银, 毕淑琴, 魏静, 张海涛. 富啡酸对潮褐土吸附重金属离子的影响[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24 (3): 460-464.
- [32] 符娟林, 章明奎, 黄昌勇. 长三角和珠三角农业土壤对 Pb、Cu、Cd 的吸附解吸特性[J]. 生态与农村环境学报, 2006, 22 (2): 59-64.
- [33] 王芳, 李恋卿, 潘根兴. 黄泥土不同粒径微团聚体对 Cd^{2+} 的吸附与解吸研究[J]. 环境科学, 2006, 27 (3): 590-593.
- [34] Yang JY, Yang XE, He ZL, Li TQ, Shentu JL, Stoffella PJ. Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead desorption from soils[J]. *Environ Pollut*, 2006, 143 (11): 9-15.
- [35] 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[J]. 生态环境, 2003, 12 (1): 8-11.
- [36] 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[J]. 土壤学报, 1995, 32 (4): 370-376.
- [37] Alloway BJ. Heavy Metals in Soils[M]. Blackie, 1990: 176-183.
- [38] Marques PASS, Rosa MF, Pinheiro HM. pH effects on the removal of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution by waste brewery biomass[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2000, 23 (2): 135-141.
- [39] 凌婉婷, 李学垣, 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[J]. 土壤通报, 2002, 33 (6): 456-460.
- [40] 李成保, 季国亮. 恒电荷土壤和可变电荷土壤动电性质的研究: II. 阴离子吸附和 pH 的影响[J]. 土壤学报, 2000, 37 (1): 62-68.
- [41] 王维君, 邵宗臣, 何群. 红壤粘粒对 Co, Cu, Pb 和 Zn 吸附亲和力的研究[J]. 土壤学报, 1995, 32 (2): 167-178.
- [42] 马毅杰, 袁朝良. 我国五种主要土壤胶体的表面化学性质研究[J]. 土壤通报, 1988, 19 (1): 25-27.
- [43] 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[J]. 土壤学报, 2004, 41 (1): 68-73.
- [44] 王亚平, 潘小菲, 岑况, 刘素芳, 韩志文. 汞和镉在土壤中的吸附和运移研究进展[J]. 岩矿测试, 2003, 22 (4): 277-283.

- [45] 和文祥, 朱铭菽, 张一平. 土壤酶与重金属关系研究现状[J]. 土壤与环境, 2000, 9 (2): 139-142.
- [46] 姚爱军, 青长乐, 牟树森. 腐殖酸对矿物结合汞活性的影响: I. 腐殖酸对矿物结合汞挥发活性的影响[J], 土壤学报, 1999, 36 (4): 477-483.
- [47] 丁疆华, 温琰茂, 舒强. 土壤汞吸附和甲基化探讨[J]. 农业环境与发展, 2001 (1): 34-36.
- [48] Andersson A. Mercury in soils. In: Nriagu JO, The Biogeochemistry of Mercury in the Environment[M]. Elsevier, 1979: 79-112.
- [49] Gilmour JT. Effect of some negative ions on mercury adsorption by soils[J]. *Environ Lett*, 1977, 2: 143-147.
- [50] 罗志刚, 游植萍. 红壤对汞的吸附特性研究[J]. 农业环境保护. 1996, 15 (5): 228-230.
- [51] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 中国土壤学会编, 中国农业技术出版社, 2000.
- [52] Miller WP, Miller DM. A micro-pipette method for mechanical analysis[M]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1987, 18: 1-15.
- [53] 金洪蕊. 成都市城市土壤汞形态研究[D]. 成都理工大学硕士论文, 2005.
- [54] Jing YD, He ZL, Yang XE. Effects of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soils[J]. *Chemosphere*, 2007, 69: 1662-1669.
- [55] Jones RD, West-Thomas J, Arfstrom C. Closed-ampule digestion procedure for the determination of mercury in soil and tissue using cold vapor atomic fluorescence spectrometry[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1997, 59: 29-34.
- [56] Newton DW, Ellis R, Paulsen GM. Effect of pH and complex formation of mercury(II) adsorption to bentonite[J]. *J Environ Qual*, 1976, 5: 251-254.
- [57] Semu E, Singh BR. Adsorption of mercury compounds by tropical soils II. Effect of soil: solution ratio, ionic strength, pH, and organic matter[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1987, 32: 1-10.
- [58] Yin YJ, Allen HE, Huang, CP., Sanders PF. Adsorption/desorption isotherms of Hg(II) by soil[J]. *Soil Science*, 1997, 162: 5-45.
- [59] Yin YJ, Allen HE, Huang CP, Sparks DL, Sanders PF. Kinetics of mercury(II) adsorption and desorption on soil[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 498-503.
- [60] Cruz-Guzman M, Celis R, Hermosin RC, Leone P, Nègre M, Cornejo J.

- Sorption-desorption of Lead(II) and Mercury(II) by model associations of soil colloids[J]. *Soil Sci Soc Am*, 2003, 67: 1378-1387.
- [61] Yin YJ, Allen HE, Li YM, Huang CP, Sanders PF. Adsorption of mercury(II) by soil: effects of pH, chloride, and organic matter[J]. *J Environ Qual*, 1996, 25: 837-844.
- [62] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [63] Theng BKG, Soils with Variable Charge[M]. Offset Publications, 1980.
- [64] Benjamin MM, Leckie JO. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1981, 79: 209-221.
- [65] McLaren RG, Swift RS, Williams JG. The adsorption of copper by soil materials at low equilibrium solution concentrations[J]. *J Soil Sci*, 1981, 3 (23): 247-256.
- [66] Schindler PW, Liechti P, Westall JC. Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface[J]. *Neth J Agric Sci*, 1987, 35: 219-230.
- [67] Zasoski RJ, Burau RG. Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide soil[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1988, 52: 81-87.
- [68] Basta NT, Tabatabai MA. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: I. Single-metal adsorption[J]. *Soil Sci*, 1992, 153: 108-114.
- [69] 朱小翠, 青长乐, 皮广洁. 土壤汞形态及其影响因素研究[J]. *土壤学*, 1996, 33 (1): 94-100.
- [70] Miretzky P, Bisinoti MC, Jardim WF. Sorption of mercury(II) in Amazon soils from column studies[J]. *Chemosphere*, 2005, 60: 1583-1589.
- [71] Schuster E. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes-a review of the literature[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 56: 667-680.
- [72] Johansson K, Aastrup M, Andersson A, Bringmark L, Iverfeldt Å. Mercury in Swedish forest soils: Assessment of critical load[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 56: 267-281.
- [73] Johansson K, Iverfeldt Å. The relation between mercury content in soil and the transport of mercury from small catchments in Sweden. In: Watras CJ, Huckabee JW, Mercury Pollution: Integration and Synthesis[M]. CRC Press, 1994: 323-328.
- [74] Grigal DF. Mercury sequestration in forests and peatlands: a review[J]. *J Environ Qual*, 2003, 32, 393-405.

- [75] Trost PB, Bisque RE. Distribution of mercury in residual soils. In: Hartung R, Dinman BD, Environmental Mercury Contamination[M]. Ann Arbor Science, 1972: 178-196.
- [76] Estes GO, Knoop WE, Houghton FD. Soil-plant response to surface applied mercury[J]. *J Environ Qual*, 1973, 2: 451-452.
- [77] 王果. Cu, Cd 在 2 种土壤上的吸附特征[J]. 福建农业大学学报, 1995, 24 (4): 436-441.
- [78] Ross SM. Toxic Metals in Soil-plant Systems[M]. John Wiley & Sons Ltd, 1994: 98-106.
- [79] Hooda PS, Alloway BJ. Cadmium and lead sorption behavior of selected English and Indian soils[J]. *Geoderma*, 1998, 84: 121-134.
- [80] 朱波, 汪涛, 王艳强, 高美荣, 青长乐. 锌、镉在紫色土中的竞争吸附[J]. 中国环境科学, 2006, 26: 73-77.
- [81] Elliott HA, Liberati MR, Huang CP. Competitive adsorption of heavy metals by soils[J]. *J Environ Qual*, 1986, 15: 214-219.
- [82] 凌婉婷. 土壤表面电荷特征与 Cu^{2+} 离子吸附-解吸的相互关系[D]. 华中农业大学硕士学位论文, 2001.
- [83] 黄岁梁, 王兰香. 泥沙粒径对重金属污染物吸附影响的研究[J]. 水利学报, 1994 (10): 53-60.
- [84] Ramamoorthy S, Rust BR. Mercury sorption and desorption of some Ottawa River sediments[J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1976, 13: 530-536.
- [85] 丁昌璞, 潘映华. 红壤对铝锰离子的吸附特征:III. 铝锰离子对的交换吸附[J]. 土壤学报, 2004, 41 (2): 259-264.
- [86] 庄云龙, 石秀春. 铜、锌、铅和镉在淀山湖沉积物上的吸附特性[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2002, 8 (6): 526-529.
- [87] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 256-273.
- [88] 王敬国. 植物营养的土壤化学[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1995: 155-159.
- [89] Richardson CJ. Mechanisms controlling phosphorus retention capacity in freshwater wetlands[J]. *Science*, 1985, 228: 1424-1427.
- [90] 张彩峰. 南京市不同功能区土壤重金属污染状况及吸附特征[D]. 南京林业大学硕士学位论文, 2004.
- [91] 熊毅, 陈家坊. 土壤胶体(第三册): 土壤胶体的性质[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [92] 张扬珠, 刘学军, 肖永兰, 黄运湘, 周清, 袁正平. 耕型红壤和红壤性水稻土铜的化学

- 行为及施铜效应研究: I. 土壤对铜的吸附和解吸特征[J]. 湖南农业大学学报, 1999, 25 (1): 21-26.
- [93] Arias M, Barral MT, Silva-Carvalho JDA, Mejuto JC, Rubinos D. Interaction of Hg(II) with kaolin-humic acid complexes[J]. *Clay Minerals*, 2004, 39: 35-45.
- [94] Schultz-von, IN, Steckhan E. Electroreductive cleavage of carbon-sulphur bonds in dithioacetals[J]. *Tetrahedron*, 1987, 43: 2475-2484.
- [95] Taylor RW, Griffin GF. The distribution of topically applied heavy metals in soil[J]. *Plant and Soil*, 1981, 62: 147-152.
- [96] Lehmann RG, Harter RD. Assessment of copper-soil bond strength by desorption kinetics[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1984, 48 (4): 769-772.
- [97] Morrissey FA, Grismer ME. Kinetics of volatile organic compound sorption/desorption on clay minerals[J]. *J Contam. Hydrology*, 1999, 36, 291-312.
- [98] Shonnard DR, Bell RL, Jackman AP. Effects of nonlinear sorption on the diffusion of benzene and dichloromethane from two air-dry soils[J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 457-466.
- [99] 胡国松, 赵春生. 可变电荷土壤和矿物对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附动力学[J]. 热带亚热带土壤科学, 1994, 3 (3): 146-152.
- [100] 魏俊峰, 吴大清. 铅在高岭石表面的解吸动力学[J]. 矿物岩石, 2002 (2): 5-8.
- [101] 涂从. 土壤体系中的化学动力学方程及其应用[J]. 热带亚热带土壤科学. 1994, 3 (3): 175-182.
- [102] Ahrland S, Grenthe I, Noren B. The ion exchange properties of silica gel: I. The sorption of Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , UO_2^{2+} , Gd^{3+} , $Zr(IV) + Nb$, $U(IV)$ and $Pu(IV)$ [J]. *Acta Chem Scand*, 1960, 14: 1059-1076.
- [103] Chien SH, Clayton WR. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1980, 44: 260-264.
- [104] Allen ER, Hossner LR, Ming DW, Henninger DL. Release rates of phosphorus, ammonium, and potassium in Clinoptilolite-Phosphate rock systems[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1996, 60: 1467-1472.
- [105] 王英英, 温华, 史小云, 魏世强. 土壤矿质胶体对镉的吸附-解吸热力学与动力学研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6: 72-76.

- [106] Kim CS, Rytuba JJ, Brown GE. Exafs study of mercury (II) sorption to Fe-andAl-(hydr)oxides: I. Effects of pH[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 271: 1-15.
- [107] James RO, Healy TW. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface: III. A thermodynamic model of adsorption[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1972, 40: 65-81.
- [108] 冯伟明. 动电法修复铅镉污染土壤试验研究[D]. 哈尔滨工业大学硕士论文, 2005.
- [109] 田艳丽. 大气颗粒物界面电性能及重金属 Hg、As、Pb 的解吸性能研究[D]. 山东大学硕士论文, 2007.
- [110] 周孝德, 韩世平, 陈惠君. 环境因素对滇池底泥磷吸附的影响[J]. *水利学报*, 1998 (1), 12-17.
- [111] 杜建军, 张一平, 白锦麟. 陕西几种土壤磷吸附特征及温度效应的研究[J]. *土壤通报*, 1993, 24 (6): 241-243.
- [112] 吕家琰, 张一平, 张君常. 陕西几种土壤磷吸附动力学特征及过渡态理论应用的研究[J]. *土壤通报*, 1997, 28 (3): 112-115.
- [113] 陶春军. 合肥市郊水稻土中重金属的吸附淋溶特性研究[D]. 合肥工业大学硕士学位论文, 2007.
- [114] Harrison RB, Johnson DW, Todd DE. Sulfate adsorption and desorption reversibility in a variety of forest soils[J]. *Environ Qual*, 1989, 18: 419-426.
- [115] Prenzel J. Sulfate sorption in soils under acid deposition: Comparison of two modeling approaches[J]. *Environ Qual*, 1994, 23: 188-194.
- [116] Huete AR, McColl JG. Soil cation leaching by 'acid rain' with varying nitrate-to-sulfate ratios[J]. *Environ Qual*, 1984, 13: 366-371.
- [117] 崔桂芳. 有机质及其结合形态对棕壤表面电荷及 NH_4^+ 、 HPO_4^{2-} 吸附解吸特性的影响[D]. 沈阳农业大学硕士论文, 2005.
- [118] Perrott KW. Surface charge characteristics of amorphous aluminosilicates[J]. *Clay and Clay Minerals*, 1977, 5: 417-421.
- [119] 夏汉平, 高子勤. 磷酸盐在白浆土中的吸附与解吸特性[J]. *土壤学报*, 1993, 30 (2): 146-157.
- [120] Criscenti LJ, Sverjensky DA. The role of electrolyte anions (ClO_4^- , NO_3^- , and Cl^-) in divalent metal adsorption on oxide and hydroxide surfaces in salt solutions[J]. *Am J Sci*, 1999, 299: 828-899.

- [121] 杨杰文. 可变电荷土壤对铝离子吸附特征的研究[D]. 中国科学院南京土壤研究所博士论文, 2003.
- [122] Stumm W. Chemistry of the solid-water interface[M]. John Wiley & Sons, 1992.
- [123] Hayes KF, Leckie JO. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1987, 115: 564-572.
- [124] Goldberg S, Forster HS, Heick EL. Boron adsorption mechanisms on oxides, clay minerals, and soils inferred from ionic strength effects[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J*, 1993, 57: 704-708.
- [125] Elrashidi MA, O'Connor GA. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1982, 46: 1153-1158.
- [126] Kim CS, Rytuba JJ, Brown GE. EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe-andAl-(hydr)oxides: II. Effects of chloride and sulfate[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 270: 9-20.

硕士期间发表论文

J Liu, J.L. Dai, R.Q. Wang, F.S. Li, X.M. Du, W.X. Wang, Adsorption and desorption of mercury(II) by typical black soil and red soil in China, Australian Journal of Soil Research, submitted

致 谢

本文是在导师王仁卿教授和戴九兰老师的悉心指导下完成的。王老师忘我的工作热情，活跃的思维，敏锐的洞察能力，一丝不苟的治学精神和孜孜不倦的教诲为我形成正确的工作态度和方法树立了榜样。王老师虽然教学行政事务繁忙，却仍能让人感受到他无微不至的关怀。

从论文方案设计到实验准备，从文献查阅到论文写作，这其中的任何一个环节都离不开戴老师的认真指导和帮助。她严谨的学术态度，认真求实的科研要求，精益求精的治学品质，都使我受益良多，并且在生活中，她也给予我极大的关心和热情的帮助。值此论文完成之际，向两位恩师致以诚挚的感谢和美好的祝福。

感谢环境研究院的王文兴院士、刘建、江翠娟、孙廷利和王晓粉等老师，在学业和工作生活中所给予的热情关怀及帮助。感谢生命科学院的魏英华、孟振农、张淑萍、郭卫华、何同利、王玉志老师等老师对实验的大力协助。

感谢环境研究院张永利、田艳丽、徐洁、王瑶、刘江生、张杰、陈华、梁学峰、薛娜、滕立臻、迟兴运、高晓梅等环境研究院所有同学以及化学院的胡群群同学给我的指导和帮助。感谢三年来和我共同度过的室友杨颖、周洁琼和赵娜。感谢 2005 年的夏天给我带来的美丽。

感谢家人一直以来对我的期望和关怀，谢谢你们无私付出的一切，希望你们能够知道。

最后，衷心感谢所有关心过我的老师同学亲人朋友，不管你们在哪，都会在我的心里，我愿把一切的美好都献给你们。

也以此文纪念我的母亲章萍。