



泥炭土中提取的腐黑物对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附模型

Quynh Nguyen-Phuong^{1, 2} Marie Ponthieu¹ St é phanie Sayen² 等 著

尚 倩³ 韩 艳³ 赵红艳^{3*} 译

1 法国兰斯香槟 - 阿登大学地质材料与自然、人类及考古环境研究组 (GEGENAA) 兰斯 51100

2 法国兰斯香槟 - 阿登大学分子化学研究所 (ICMR), 法国国家科学研究中心第 7312 联合
研究机构 兰斯 51100

3 东北师范大学地理科学学院 长春 130024

摘 要: 腐黑物作为腐殖质中不溶于水的组分, 在调节土壤 / 水界面上金属微量元素的行为和归趋起着重要作用。然而, 对比腐殖质的另外 2 个组分腐植酸和黄腐酸, 腐黑物因不易溶解且提纯困难而研究最少。按照国际腐殖质协会 (IHSS) 提出的方法, 从泥炭土中提取腐黑物。通过改变固体表面电荷与金属阳离子浓度, 研究了 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在腐黑物上的吸附行为及其与 pH 的关系, 并用 NICA-Donnan 模型进行描述。利用交叉极化 / 魔角旋转固态 ^{13}C 核磁共振光谱 (^{13}C CP/MAS NMR), 确定了该模型中羧基和酚基 2 种类型官能团的比例。采用 NICA-Donnan 模型, 描述腐黑物对 Cu^{2+} 与 Pb^{2+} 的吸附时, 所有参数为腐植酸的通用参数, 仅对部分参数进行少量调整。这种方法可以很好地描述不同测试条件下的吸附实验数据, 主要涉及金属阳离子吸附中的羧基部分。本研究强调土壤有机质中研究甚少的重要组分——腐黑物对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的显著吸附活性, 并首次提出一种简单而有针对性的方法, 使用 NICA-Donnan 模型能够成功描述和预测这 2 种金属阳离子与腐黑物结合行为。

关键词: 有机质; 腐殖质; 金属阳离子; 吸附; ^{13}C CP/MAS NMR 光谱; 表面络合模型

中图分类号: TQ314.1, S153.6⁺22 文章编号: 1671-9212(2025)03-0059-10

文献标识码: A DOI: 10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2025.03.009

Adsorption Modeling of Cu^{2+} and Pb^{2+} onto Humins Extracted from a Peat Soil

Quynh Nguyen-Phuong^{1, 2}, Marie Ponthieu¹, St é phanie Sayen², et al write

Shang Qian³, Han Yan³, Zhao Hongyan^{3*} translate

1 Study Group on Geomaterials and Natural, Anthropogenic and Archaeological Environments (GEGENAA), University of Reims Champagne Ardenne, Reims, France, 51100

2 Molecular Chemistry Institute of Reims (ICMR), UMR CNRS 7312, University of Reims Champagne Ardenne, Reims, France, 51100

3 School of Geographical Sciences, Northeast Normal University, Changchun, 130024

Abstract: Humins, which is the insoluble part of humic substances, plays an important role in regulating the behavior and fate of metallic trace elements at the soil/water interface. However, compared to the two other fractions of humic substances, humic and fulvic acids, humins has been the least studied due to its insolubility and difficulties in purification. In this study, humins was extracted from a peat soil following the International Humic Substances Society (IHSS) protocol. The adsorption behavior of Cu^{2+} and Pb^{2+} onto

[收稿日期] 2024-10-10

[译者简介] 尚倩, 女, 2000 年生, 硕士研究生, 主要研究方向为自然地理学, E-mail: shangq377@nenu.edu.cn。* 通讯
联系人: 赵红艳, 女, 教授, E-mail: hyzhao@nenu.edu.cn。

humins as a function of pH was studied at different solid charges and metallic cation concentrations and was described by the NICA–Donnan model. The proportion of the two types of functional groups considered in this model, carboxylic and phenolic groups, was determined by cross polarization/magic angle spinning solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{13}C CP/MAS NMR). The NICA–Donnan model was applied to describe the adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} onto humin using generic parameters previously defined for humic acids with only few parameter adjustments. This approach allowed a good description of experimental adsorption data at the different tested conditions with the main involvement of carboxylic moieties in the metallic cation adsorption. This study highlights the reactivity of humin, an important fraction of soil organic matter little studied until now, toward Cu^{2+} and Pb^{2+} and proposes, for the first time, a simple and pertinent approach using the NICA–Donnan model to successfully describe and predict the binding of these two metallic cations onto humin.

Key words: organic matter; humic substances; metal cation; sorption; ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy; surface complexation model

腐殖质作为土壤和地表水中有机质的主要成分,对调节土壤/水界面上金属微量元素的行为和动态归趋具有重要作用。腐殖质根据其溶解特性分为三大类:腐植酸(可溶/不可溶,取决于pH)、黄腐酸(可溶)和腐黑物(不可溶)。腐黑物是一种大分子,但其结构和组成与腐植酸相似。腐黑物的不溶性是由于其羧基和其他含氧官能团的含量较低。腐黑物因可用结合位点较少,其对金属阳离子的吸附能力通常低于黄腐酸和腐植酸。然而,尽管对腐黑物的研究很少,但已有研究证明其是土壤中的一种活性固相组分。

迄今为止,大量的研究都集中在腐殖质的可溶性组分(腐植酸和黄腐酸)对金属微量元素的吸附行为,因为它们比腐黑物更容易提取和纯化。因此,腐黑物仍然是研究最少的组分。由于腐黑物占土壤中腐殖质的50%以上,其活性官能团(如羧基、羟基和酚基)使其成为影响金属阳离子环境迁移能力的潜在吸附剂。然而,目前仅有少量文献探讨了不同来源(例如褐煤、泥炭土、矿物土壤)中提取的腐黑物对金属微量元素的吸附作用。因此,研究金属微量元素与腐黑物的结合机制,可以提高对它们在土壤中迁移和转化风险的认识。

由于 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在环境中的广泛存在和毒性,本研究以这2种金属元素为研究对象,探讨

它们与泥炭土中提取的腐黑物的相互作用。 Cu 是一种重要元素,在高浓度下可能有毒;而 Pb 被认为是对生物体最具毒性的物质之一,常见于污染的土壤中。它们容易在土壤中积累,并可通过植物吸收进入食物链,对人类健康构成威胁。此外,已有研究表明 Cu 和 Pb 对腐殖质和腐黑物的亲和力很高。为评估在土壤中腐殖质控制金属微量元素归趋作用机制,表面络合模型(SCM)可以用来研究金属微量元素和腐殖质之间的相互作用。NICA–Donnan模型是描述腐殖质吸附离子的2种最常用的SCM之一。该模型通过Donnan方法,既考虑了官能团的异质性,又涵盖特异性吸附、非特异性结合、静电相互作用。NICA–Donnan模型已被广泛用于描述在不同条件下腐植酸和黄腐酸与金属阳离子的结合行为。然而,尚未有研究通过地球化学模型描述和预测腐黑物与金属阳离子的结合行为。据我们所知,只有López等(2012)的研究使用NICA–Donnan模型对从泥炭土中提取的腐黑物进行了研究,并测定了其表面位点酸度常数,但未涉及 Cu^{2+} 或 Pb^{2+} 等金属阳离子的特异性参数信息。

因此,本研究的目的在于:(1)研究从泥炭土中提取的腐黑物在较宽的pH范围内和不同固/液比条件下对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附行为;(2)利用



NICA-Donnan 模型定义描述这些金属阳离子与腐黑物相互作用的通用参数。通过关注这个长期被忽视的土壤腐殖质中组分——腐黑物,将有助于更精准地解析 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 等金属阳离子在土壤中的动态归趋行为,进而科学评估其潜在的环境影响。

1 材料和方法

1.1 腐黑物提取

按照国际腐殖质协会 (IHSS) 标准流程,从位于法国东北部马恩省奥耶斯的泥炭土中提取腐黑物。选择这种泥炭土是因为其有机质含量高达 83.5%,保证能够提取足够量的腐黑物。经法国兰斯的马恩-阿登测试公司 (Chaine d'Analyses Marne Ardenne, CAMA, 兰斯, 法国) 测定,泥炭 pH 和阳离子交换容量 (CEC) 分别为 7.0 和 117 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ 。首先,将 50 g 过 2 mm 筛的泥炭土与 0.1 mol/L 的 HCl (分析纯, NORMAPUR) 溶液混合,固液比 (质量/体积) 为 1 : 10 (1 g 固体对应 10 mL 溶液)。将悬浮液振荡 1 h,然后以 4500 rpm 离心 10 min,去除上清液。将沉淀置于聚丙烯塑料容器中,用超纯水 (18.2 M Ω /cm) 洗涤后,悬浮于 0.1 mol/L 的 NaOH (分析纯, NORMAPUR) 溶液中,控制固液比为 1 : 10,在氮气中避免碳化,悬浮液振荡 4 h 后静置过夜。随后,在 4500 rpm 下离心 10 min,去除上清液,沉淀用超纯水洗涤。重复 NaOH 提取步骤,直到上清液变得澄清。下一步,用超纯水反复冲洗沉淀,直到上清液的 pH 接近中性。将沉淀在 40 °C 的烘箱中干燥,然后用 HCl/HF 混合液纯化。为了纯化腐黑物,将干燥的沉淀按固液比为 2 : 50 加入到 0.1 mol/L HCl 与 0.3 mol/L HF 的混合溶液,振荡过夜。离心后,去除上清液,重复数次该步骤以降低灰分含量。最后用超纯水充分洗涤直到 Cl^- 浓度低于 2 $\mu\text{mol/L}$ (通过离子色谱法, DIONEX ICS 2000 测量),即得到腐黑物样品。

1.2 腐黑物特征

使用元素分析仪 (CHNS 分析仪, Thermo Scientific) 对泥炭和腐黑物进行元素分析 (C、

H、N 和 S 含量)。使用热重分析法,在马弗炉 (HERAUS M110) 中,将样品温度从 105 °C 升高到 550 °C 持续 10 h,测定灰分含量 (美国材料和试验学会 2020)。通过具有衰减全反射模式的傅里叶变换红外光谱 (Perkin Elmer FTIR) 对泥炭和腐黑物进行表征。使用交叉极化/魔角旋转 ^{13}C 核磁共振 (^{13}C CP/MAS NMR) 波谱仪对泥炭和腐黑物样品中的碳分布进行研究。固态 ^{13}C NMR 光谱通过配备有 4 mm CP/MAS 探头的 Bruker AVANCE III-500 MHz NMR 采集,转子旋转速率为 10 kHz,弛豫延迟为 5 s,累计扫描 13000 次。

1.3 吸附实验

在 20 °C 条件下于聚丙烯容器中制备不同 pH 悬浮液,分批次进行腐黑物对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附实验。制备 2 种浓度的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 储备溶液,分别为 5×10^{-4} 和 2×10^{-3} mol/L (pH 约为 3)。设置 3 种不同的实验条件: (1) 引入浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的金属元素 (Cu^{2+} 或 Pb^{2+}) 和 0.5 g/L 的腐黑物; (2) 引入浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的金属元素 (Cu^{2+} 或 Pb^{2+}) 和 0.1 g/L 的腐黑物; (3) 引入浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 的金属元素 (Cu^{2+} 或 Pb^{2+}) 和 0.5 g/L 的腐黑物。使用不同浓度 (10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} mol/L) 的 KOH 和 HNO_3 水溶液 (AVS TITRINORM) 来调节悬浮液的 pH。将样品振荡 21 h 以确保吸附平衡 (通过动力学实验预先确定),并通过 0.45 μm 醋酸纤维素膜过滤悬浮液。然后,用 69% 的 HNO_3 (分析纯, NORMAPUR) 酸化滤液,以防止分析前金属元素沉淀。使用 iCAP 6300 duo 等离子体发射光谱仪 (Thermo Scientific) 以轴向模式通过电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测量滤液中剩余金属元素 (Cu 或 Pb) 的浓度。最终通过引入浓度和剩余浓度之间的差值计算吸附量。

1.4 NICA-Donnan 模型

NICA-Donnan 模型的详细原理和理论在其他文献中已有详细阐述。该模型考虑了 2 类主要结合位点: 羧基和酚基。Milne 等 (2001, 2003) 已为腐植酸和黄腐酸与质子和金属阳离子结合提供了通用参数。本研究使用 Milne 等 (2001, 2003) 为腐植酸定义的通用参数,构建 NICA-Donnan 模

型, 并针对腐黑物对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性, 对一些参数进行调整。该方法的合理性源于 Li 等 (2019) 提出的腐黑物和腐植酸对 Cu^{2+} 的吸附机制相似。

首先, Milne 等 (2001, 2003) 为腐植酸定义的所有参数都用于描述 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在腐黑物上的吸附行为, 但由腐黑物 ^{13}C CP/MAS NMR 光谱确定的位点密度 (羧基的 $Q_{\text{max1, H}}$ 和酚基的 $Q_{\text{max2, H}}$) 除外。这些位点密度根据 ^{13}C CP/MAS NMR 光谱信号确定的羧基和酚基的比例计算而来, 并以此调整这些位点密度以符合实验数据。然后, 调整 Pb^{2+} 与腐黑物结合的一些参数来拟合实验数据。根据计算出的均方根差 (RMSE) 值, 手动调整参数使模型对数据拟合最优。所有的模型计算均使用 Visual Minteq 3.1 完成。在模型输入中考虑了用于调整批次中 pH 的 KOH 和 HNO_3 添加量, 并将 CO_2 的分压固定为 380 μatm 。

2 结果与讨论

2.1 腐黑物的特性

经过 HCl/HF 混合液提纯后, 腐黑物灰分含量 (3.5%) 明显低于泥炭灰分含量 (16.5%)。提纯后得到的腐黑物的 C 和 H 含量高于泥炭, 而 N、S 和 O 含量低于泥炭, 这是由于提纯去除了腐植酸、黄腐酸和其他杂质 (表 1)。泥炭和腐黑物表现出相似的 H/C 比, 而腐黑物具有更高的 C/N 比和较低的 O/C 比, 这是由于它们具有相似的脂肪族性质, 但泥炭的极性更高。X 射线荧光光谱分析表明, 所研究泥炭中 Cu 和 Pb 的浓度低于 100 mg/kg。经过提取步骤, 特别是用 HCl/HF 混合液对腐黑物进行纯化后, 提取所得腐黑物中的金属离子 (尤其是 Cu 和 Pb) 与泥炭中的金属离子浓度相比可忽略不计, 更远低于吸附实验中所使用的金属离子浓度 ($> 1270 \text{ mg/kg}$), 故也可忽略不计。

表 1 泥炭和腐黑物的特征
Tab.1 Characteristics of peat and humin

样品	灰分含量 (%wt)	C (%wt)	H (%wt)	N (%wt)	S (%wt)	O (%wt)	C/N	H/C	O/C
泥炭	16.5	43.68	5.30	2.69	1.02	47.31	16.24	0.12	1.08
腐黑物	3.5	52.46	6.05	1.67	0.62	39.20	31.42	0.12	0.75

泥炭和腐黑物的红外光谱和主要红外振动谱带分别见图 1 和表 2。根据 Li 等 (2019) 的结果, 主要的红外光谱波段归属如下: 3317 cm^{-1} (泥炭) 和 3346 cm^{-1} (腐黑物) 的宽峰分别为酚羟基、醇和羧基官能团的 $\nu_{\text{O-H}}$ 振动, 以及酰胺和胺的 $\nu_{\text{N-H}}$ 振动。2 种固体 (泥炭和腐黑物) 在 2920 和 2851 cm^{-1} 的吸收峰, 分别对应脂肪链 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的对称和不对称 $\nu_{\text{C-H}}$ 拉伸。腐黑物在 1703 cm^{-1} 处的吸收峰被归类为羧基的 $\nu_{\text{C=O}}$ 拉伸, 而泥炭 (1631 cm^{-1}) 中的羧基拉伸并不明显。与泥炭相比, 腐黑物中的羟基比例明显减少, 腐黑物中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 基团的比例增加, 这与元素分析结果一致。此外, 由于去除了腐植酸、黄腐酸和其他杂质, 腐黑物在 $1000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内红外光谱分辨率优于泥炭 (图 1)。

为了增进对腐黑物组成的了解, 在 NICA-Donnan 模型中引入相关参数, 进行固态 NMR 研究。 ^{13}C CP/MAS NMR 光谱是一种适宜土壤腐殖质中不同碳组分的半定量比较技术。

NMR 光谱中有 4 个主要的化学位移区域, 分别为 (1) 烷基 C ($0 \sim 50 \text{ ppm}$), (2) O-烷基 C ($50 \sim 110 \text{ ppm}$), (3) 芳香族 C ($110 \sim 160 \text{ ppm}$), (4) 羰基 C ($160 \sim 200 \text{ ppm}$)。O-烷基 C 包括甲氧基 C ($50 \sim 60 \text{ ppm}$) 和碳水化合物 C ($60 \sim 110 \text{ ppm}$), 而芳香 C 进一步分为芳基 C ($110 \sim 145 \text{ ppm}$) 和酚基 C ($145 \sim 160 \text{ ppm}$)。图 2 展示了泥炭和腐黑物的 ^{13}C CP/MAS NMR 光谱。这 2 种光谱相似, 但腐黑物在 66 ppm 处有一个额外的特征峰且具有更好的峰分辨率 (表 3)。



对 2 种物质光谱的化学位移区域进行整合, 以证明官能团分布的差异 (表 3)。与泥炭相比, 腐黑物的烷基 C、O- 烷基 C 比例较大, 但芳基 C、酚基 C 和羧基 C 的比例较小。基于上述 C 形态分析数据, 计算了脂肪族 C/ 芳香族 C、烷基 C/ O-

烷基 C 和疏水 C/ 亲水 C 比值。它们分别用于表征腐黑物的脂肪化程度、腐殖化程度和疏水性。因此, 具有较高比值的腐黑物比泥炭表现出更显著的脂肪族、烷基化和疏水性特征, 这是由于腐植酸在纯化过程中去除了腐植酸、黄腐酸和其他杂质。

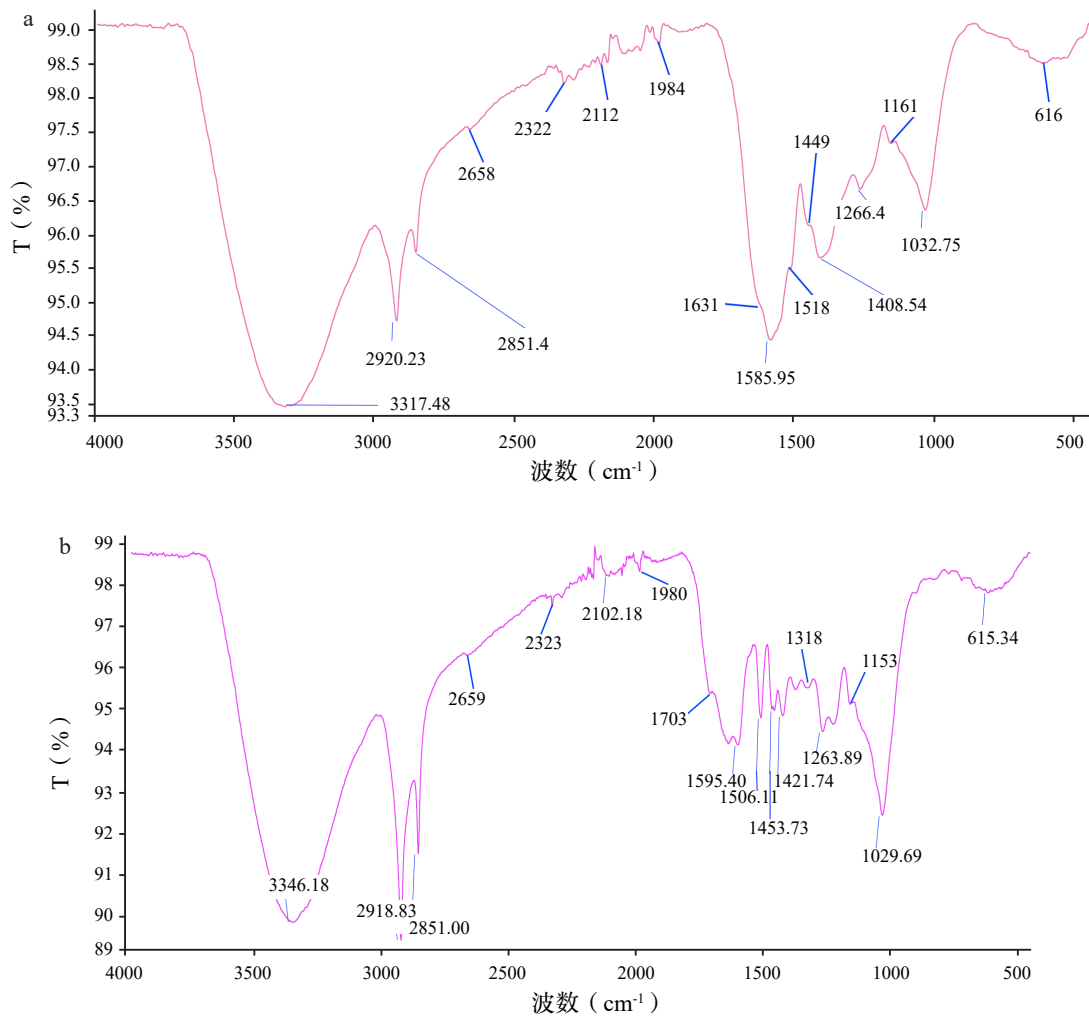


图 1 泥炭 (a) 和腐黑物 (b) 的红外光谱
Fig.1 FTIR of peat (a) and humin (b)

表 2 泥炭和腐黑物的主要红外振动谱带
Tab.2 Main IR vibration bands of peat and humin

Tab.2 Main IR vibration bands of peat and humin							cm ⁻¹
样品	主要红外谱带						
	$\nu_{\text{O-H}}/\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$		$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-OH}}/\nu_{\text{C-O-C}}$	$\nu_{\text{C-O}}/\nu_{\text{Si-O}}$	
		-CH ₃	-CH ₂				
泥炭	3317	2920	2851	1631	1266	1032	
腐黑物	3346	2919	2851	1703	1264	1029	

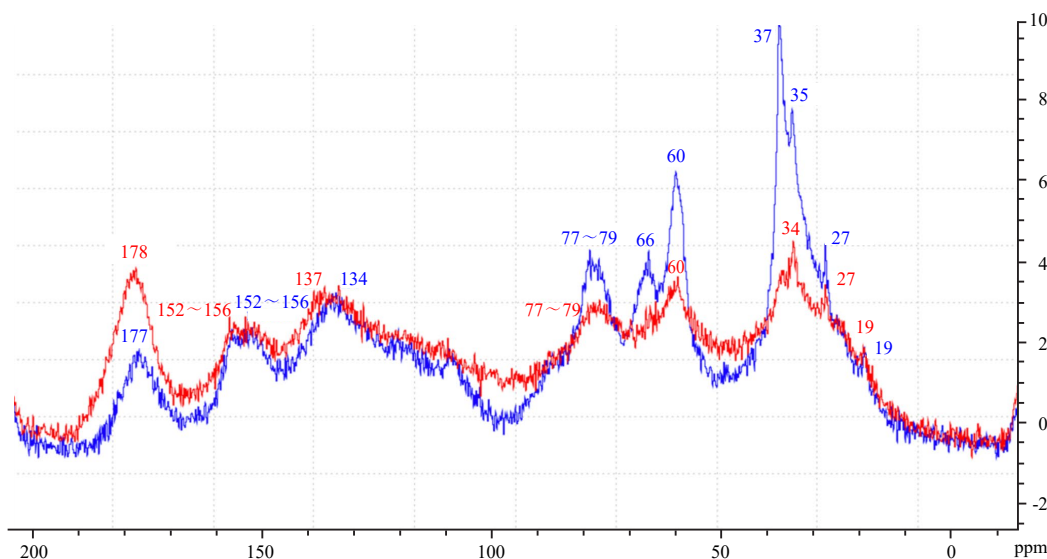


图 2 泥炭（红色）及其提取的腐黑物（蓝色）的固态 ^{13}C CP/MAS NMR
Fig.2 Solid-state ^{13}C CP/MAS NMR spectra of peat (red) and its extracted humin (blue)

表 3 泥炭和腐黑物在 ^{13}C CP/MAS NMR 光谱中化学位移区域的碳相对分布

Tab.3 Carbon relative distribution in chemical shift regions of interest from peat and humin ^{13}C CP/MAS NMR spectra

样本	化学位移区域碳相对分布（%）					脂肪族 C/ 芳香族 C ^a	烷基 C/O- 烷基 C	疏水 C/ 亲水 C ^b
	烷基 C 0 ~ 50 ppm	O- 烷基 C 50 ~ 110 ppm	芳香族 C		羧基 C 160 ~ 200 ppm			
			芳基 C 110 ~ 145 ppm	酚基 C 145 ~ 160 ppm				
泥炭	23.2	28.3	27.7	9.9	10.9	1.37	0.82	1.55
腐黑物	31.0	31.4	23.1	7.6	6.7	2.04	0.98	1.61

注：a, 脂肪族 C/ 芳香族 C= (烷基 C+O- 烷基 C) / 芳香族 C; b, 疏水 C/ 亲水 C= (烷基 C+ 芳香族 C) / (O- 烷基 C+ 羧基 C)。

为了优化 NICA-Donnan 模型中的 $Q_{\text{max1, H}}$ (羧基位点) 和 $Q_{\text{max2, H}}$ (酚基位点) 参数, 本研究计算了二者的比值, 即羧基和酚基含量的比值 (泥炭和腐黑物分别为 0.52/0.48 和 0.47/0.53)。这些比值表明, 腐黑物比泥炭含有更丰富的酚基, 而泥炭则以羧基为主。因此, 在建模时要考虑这一观察结果 (使用 $Q_{\text{max1, H}}$ 和 $Q_{\text{max2, H}}$ 参数值)。根据提取方法和原始泥炭土的性质, 提取的腐黑物中羧基与酚基的比例可能不同。根据 ^{13}C CP/MAS NMR 光谱, Li 等 (2019) 和 Zhang 等 (2013) 的文章中使用的腐黑物中羧基的比例高于酚基 (分别为 0.69/0.31 和 0.60/0.40)。在另一项研究中, López 等 (2012) 同样基于 ^{13}C CP/MAS NMR 光谱, 使用了与本研

究相似的比值 (0.47/0.57)。

2.2 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在腐黑物上的吸附

Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在腐黑物上的吸附量 (以 $\mu\text{mol/g}$ 表示) 随 pH 的变化而变化 (图 3)。随着 pH 的升高, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量均显著增加。2 种金属阳离子在腐黑物上的吸附, 在极低 pH 条件 ($\text{pH} < 2$) 即开始发生, 随后在 $\text{pH} 4 \sim 4.5$ 范围内达到最大吸附量 (平台期), 此时吸附率达到 100%。结果表明, Cu^{2+} 或 Pb^{2+} 的最大吸附量随着金属阳离子浓度 / 固体浓度比值的增加成比例增加。当该比值为 200, 即 Cu^{2+} 或 Pb^{2+} 浓度为 $100 \mu\text{mol/L}$, 腐黑物为 0.5 g/L 时, 最大吸附量为 $200 \mu\text{mol/g}$, 而当该比值为 20, 即 Cu^{2+} 或 Pb^{2+} 浓度为 $10 \mu\text{mol/L}$, 腐黑物为 0.5 g/L 时,



最大吸附量为 $20\ \mu\text{mol/g}$ ；在这 2 种情况下，金属阳离子浓度 / 固体浓度比和吸附量均存在 10 倍的递减因子。此外，可以看出 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在腐黑物上的吸附行为（pH 临界点和吸附量）非常相似。文献中关于金属阳离子在腐黑物上吸附的研究较少。仅有少量文献报道了 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 或其他金属微量元素（如 Al^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} ）在腐黑物上的吸附行为。

所有这些研究都强调腐黑物对金属具有较高吸附能力，使其成为土壤中的一种活性组分，这对于更好地预测土壤中金属微量元素的动态归趋至关重要。还有研究表明，腐黑物可以作为一种有效的吸附剂，用于去除污染基质中的金属阳离子。所有这些研究都将通过地球化学建模方法受益，以便更好地理解土壤中金属与腐黑物的相互作用。

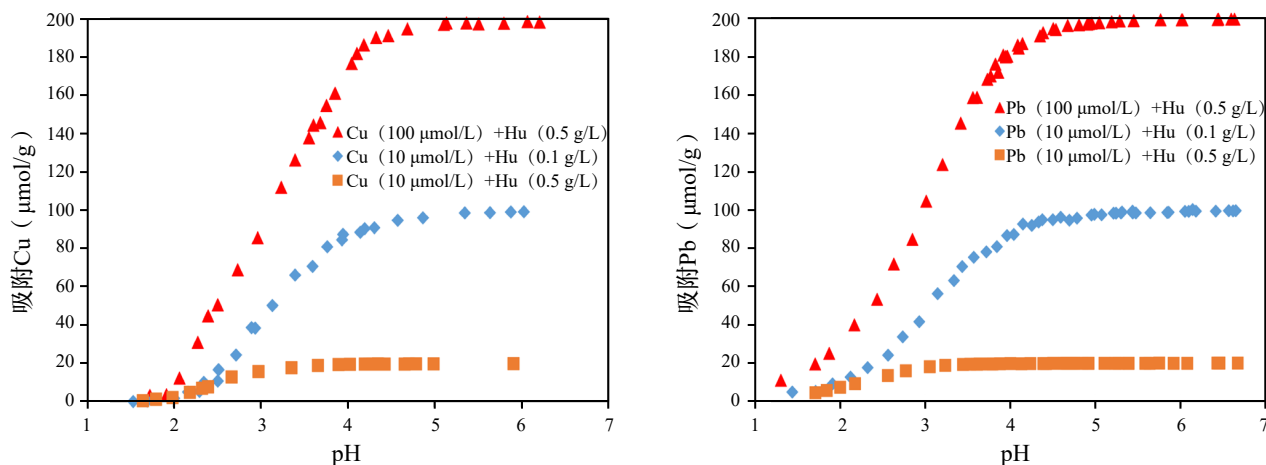


图 3 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} (10 和 $100\ \mu\text{mol/L}$) 在腐黑物 (Hu: 0.1 和 $0.5\ \text{g/L}$) 上的吸附量与 pH 的函数关系
Fig.3 Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} (10 and $100\ \mu\text{mol/L}$) onto humin (Hu: 0.1 and $0.5\ \text{g/L}$) as a function of pH

仅有 Wang 等 (2016) 一项研究比较了 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在不同的摩尔浓度的腐黑物上的吸附行为。他们观察到腐黑物对 Pb^{2+} 的吸附能力高于对 Cu^{2+} 的吸附能力。在引入金属离子量相同的情况下，pH 为 3 时 Pb^{2+} 吸附量最大，而 pH 为 4 时 Cu^{2+} 吸附量最大。

关于金属离子在腐植酸上的吸附行为，Martyniuk 和 Więckowska (2003) 文献中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 对腐植酸的亲和力在不同的吸附条件下并没有明显的规律。例如，Jin 等 (1999) 提到 Pb^{2+} 对腐植酸的亲和力高于 Cu^{2+} ，而 Gondar 等 (2006) 则认为 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附能力与金属离子浓度的变化有关。在 $1 \sim 500\ \mu\text{mol/L}$ 的金属离子浓度范围内，他们得出结论：在高浓度下， Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量几乎相同，而在对应环境条件较低浓度下， Cu^{2+} 的吸附量高于 Pb^{2+} 。

2.3 NICA-Donnan 模型

通过对腐黑物的 ^{13}C CP/MAS NMR 分析确定

位点密度值 ($Q_{\text{max}1, \text{H}}$ 和 $Q_{\text{max}2, \text{H}}$ ，单位： mol/kg ，见 2.1)。Milne 等 (2001, 2003) 用这些位点密度结合通用参数很好地描述了 Cu^{2+} 在腐黑物上的吸附数据 (图 4)。然而，采用 Milne 等 (2001, 2003) 的通用参数无法成功拟合 Pb^{2+} 在腐黑物上的实验数据。Xiong 等 (2013) 在使用 Milne 通用参数模拟 Pb^{2+} 在土壤腐植酸上的吸附时也观察到类似的结果。为了拟合他们的实验数据，需要对一些模型参数进行调整。

同样，在本研究中，也对 Pb^{2+} 在 2 个表面位点上吸附的离子特异参数，即结合常数 ($\log K_1$ ， $\log K_2$) 和离子非理想性参数 (n_1 ， n_2) 进行了调整 (表 4)。调整后的参数值与已有文献报道的腐植酸参数范围相符， $\log K_1$ 的取值范围为 1.25 至 4.20， $\log K_2$ 的取值范围为 4.84 至 10.20， n_1 的取值范围为 0.40 至 0.92， n_2 的取值范围为 0.53 至 0.74。所有优化后的 NICA-Donnan 模型参数如表 4 所示。

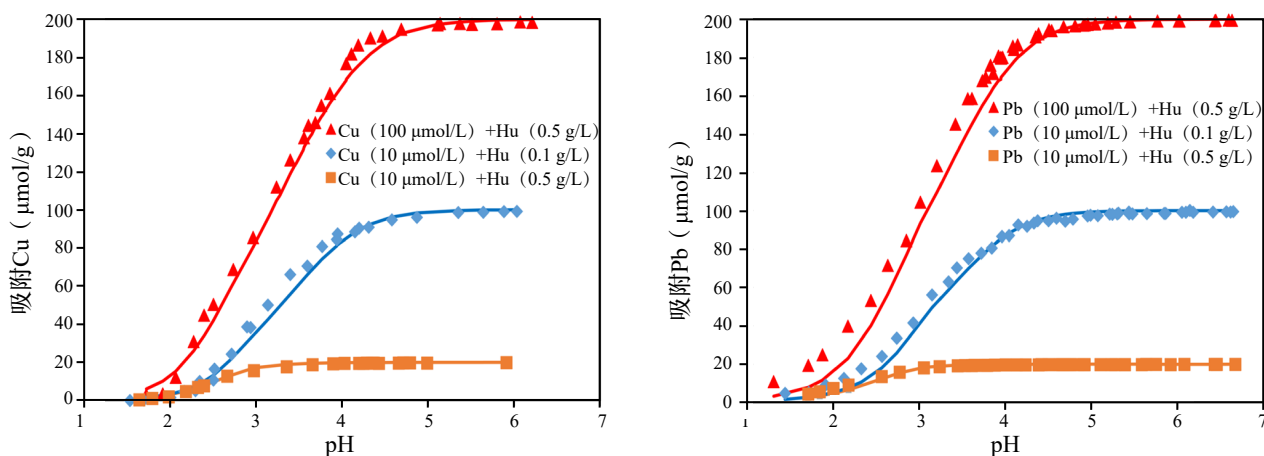


图 4 不同条件下利用 NICA-Donnan 模型拟合 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在腐黑物上的吸附曲线
Fig.4 Fitting curves of Cu^{2+} and Pb^{2+} adsorption onto humin as a function of pH at different conditions using the NICA-Donnan model

注：实心符号为实验数据，线条表示拟合结果。

表 4 质子和金属离子与腐黑物结合的 NICA-Donnan 模型参数
Tab.4 NICA-Donnan model parameters for proton and metal ions binding to humin

腐黑物通用参数					
羧基（位点 1）				酚基（位点 2）	
b	0.49*				
Q _{max, H}	0.564				0.636
P	0.62*				0.41*
离子特性参数					
	log <i>K</i> ₁	<i>n</i> ₁	log <i>K</i> ₂	<i>n</i> ₂	RMSE ^a : （log mol/kg）
H	2.93*	0.81*	8.00*	0.63*	
Cu	2.23*	0.56*	6.85*	0.34*	0.1449
Pb	2.70	0.40	5.45*	0.60	0.0975

注：* 参数引自 Milne 等（2001，2003）的研究。a，不同实验条件下最终拟合结果的均方根差平均值。

采用 NICA-Donnan 模型（图 4），结合表 4 中的通用参数和优化参数（ Pb^{2+} ），对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在腐黑物上的吸附实验数据进行了拟合。根据 Visual Minteq 软件的计算，在研究条件下没有 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的沉淀。使用 NICA-Donnan 模型得到的拟合曲线（实线）与实验数据（实心符号）。特别是对于 Cu，假设其在腐黑物和腐植酸上的吸附机制相似，可以提出使用腐植酸确定的参数作为预测 Cu^{2+} 在腐黑物上吸附的简单方法。对于 Pb，通过对离子特性参数进行适当的调整，除在酸性介质（ $\text{pH} < 4$ ）中腐黑物（0.5 g/L）对 Pb^{2+} 的吸附量（100 $\mu\text{mol/L}$ ）

略有低估外，实验数据均得到较好描述了。本研究 中 Cu^{2+} （RMSE=0.1449 log mol/kg）和 Pb^{2+} （RMSE=0.0975 log mol/kg）的拟合 RMSE 值优于 Milne 等（2003）的研究结果，当 RMSE < 0.25 log mol/kg 时，拟合良好。

Koopal 等（2005）报道了每类官能团的 $n_{\text{Me}}/n_{\text{H}}$ 比值，以比较金属离子与质子结合到表面位点 [羧基位点 ($n_{1, \text{Me}}/n_{1, \text{H}}$) 和酚基位点 ($n_{2, \text{Me}}/n_{2, \text{H}}$)] 的化学计量比。当 $n_{\text{Me}}/n_{\text{H}}$ 值接近 1 时，表面络合物为单齿配位；而当 $n_{\text{Me}}/n_{\text{H}}$ 值接近 0.5 时，表面络合物为双齿配位（Xu 等，2016）。在本研究中，



羧基和酚基的 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{H}}$ 比值均接近 0.5, 说明 Cu^{2+} 主要在腐黑物表面形成双齿络合物, 这与 Vidali 等 (2011) 和 Xu 等 (2016) 的研究一致。对于 Pb^{2+} , $n_{1, \text{Pb}}/n_{1, \text{H}}$ 的比值接近 0.5, 而 $n_{2, \text{Pb}}/n_{2, \text{H}}$ 的比值接近 1。因此, 可以推测, Pb^{2+} 与羧基形成双齿表面络合物, 与酚基形成单齿络合物。Xiong 等 (2013) 通过研究 Pb^{2+} 与土壤腐植酸的结合, 获

得 $n_{2, \text{Pb}}/n_{2, \text{H}}$ 比值低于 $n_{1, \text{Pb}}/n_{1, \text{H}}$, 由于 $n_{1, \text{Pb}}/n_{1, \text{H}}$ 值较高, 提出 Pb^{2+} 与羧基形成单齿表面络合物。

NICA-Donnan 模型描述了金属微量元素在腐黑物上的吸附行为, 区分位于 Donnan 相中的非特异性吸附 ($\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}\text{-D}$)、羧基位点的特异性吸附 ($\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}\text{-Q}_1$) 和酚基位点的特异性吸附 ($\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}\text{-Q}_2$) (图 5)。

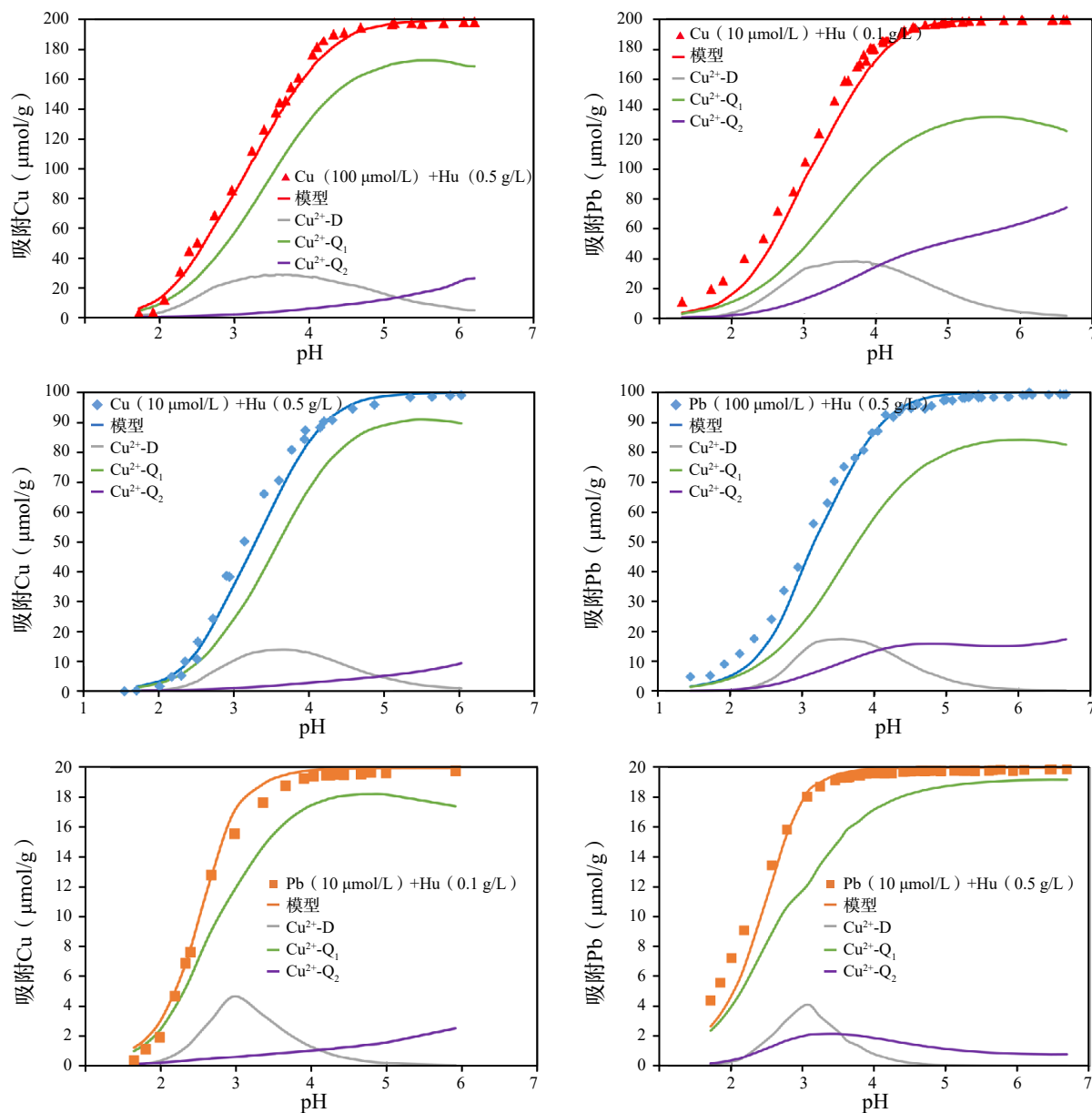


图 5 分布曲线: 根据 NICA-Donnan 模型得出的金属阳离子在腐黑物表面的 Donnan 相 ($\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}\text{-D}$)、羧基位点 ($\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}\text{-Q}_1$) 和酚基位点 ($\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}\text{-Q}_2$)

Fig.5 Distribution curves: Donnan phase ($\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}\text{-D}$), carboxylic sites ($\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}\text{-Q}_1$) and phenolic sites ($\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}\text{-Q}_2$) of metallic cations onto humin surface derived from NICA-Donnan modeling

金属阳离子的分布大致相同,这意味着 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 以相似的比例结合在相同的表面位点上。在 3 种实验条件下,无论 pH 如何,与羧基位点结合的金属都是 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的主要存在形式。参与特异性吸附的金属阳离子总量远高于非特异性吸附,这与 Xu 等 (2016) 研究结果一致。考虑到 pH 的影响, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在羧基位点和非特异性 Donnan 相中的贡献非常相似,而酚基位点对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附的贡献略有不同。更准确地说,对于 Pb^{2+} ,其对酚基位点结合的贡献更为显著。对于 Cu^{2+} ,这一贡献随着 pH 的增加而增加,但没有达到稳定期,直到达到 10% 左右的最大值。在 2 种最高金属浓度 / 固体浓度比条件下, Pb^{2+} 也有类似的趋势,但比 Cu^{2+} 的贡献更高,约 20% ~ 25%。在最低的金属阳离子浓度 / 固体浓度 (Cu^{2+} 或 Pb^{2+} 为 10 $\mu\text{mol/L}$, 腐黑物为 0.5 g/L 时) 比下,酚基的贡献在 pH 为 3.5 时达到最大值,随后逐渐减小。 Cu^{2+} 在表面的存在形态受金属浓度和腐黑物含量变化的影响比 Pb^{2+} 小。

尽管 NICA-Donnan 模型仍被广泛用于描述在不同条件下金属阳离子与腐植酸和黄腐酸的结合行为, 但该模型中用于表征静电相互作用的 Donnan 理论方法的适用性近来已引发学术争议。基于此, 有学者提出一种基于胶体静电作用基本定律的新方法——泊松 - 玻尔兹曼方程。在进一步的研究中, 采用这种新方法将有助于更精准地区分羧基和酚基位点上的非特异性和特异性吸附过程。

3 结论

通过吸附实验和 NICA-Donnan 模型模拟相结合的方法, 了解腐黑物与所研究的金属元素 (Cu^{2+}

和 Pb^{2+}) 之间的相互作用, 对评估这些金属元素在各种环境条件下的动态归趋和生物地球化学循环具有重要意义。众所周知, 土壤有机质, 特别是腐黑物, 在金属阳离子的固定和迁移中起着关键作用。考虑到这一点, 本研究使用 NICA-Donnan 模型对腐黑物与 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 之间相互作用进行简单而有效地描述, 将迄今研究中尚未得到充分关注的土壤活性组分纳入环境行为研究。为此, 通过全面的实验流程研究了 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在腐黑物上的吸附行为。利用固体 NMR 表征技术测定腐黑物质子结合位点最大容量 ($Q_{\text{max1, H}}$ 和 $Q_{\text{max2, H}}$), 这些关键参数被用于 NICA-Donnan 模型中, 以描述金属在腐黑物上的吸附行为。NICA-Donnan 模型显示, 无论在何种实验条件下, 2 种金属阳离子在腐黑物表面的吸附行为均相似。它们的吸附量随着金属阳离子浓度 / 固体浓度比的增加而增加。此外, 基于腐植酸和腐黑物具有相似的吸附行为的假设, NICA-Donnan 模型通过采用 Milne 等 (2001, 2003) 定义的腐植酸的通用参数 (仅对 Pb^{2+} 的部分参数进行优化), 成功地描述了 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在腐黑物上的吸附行为。这 2 种金属阳离子主要与羧基结合, 少量与酚基结合。

总的来说,本研究揭示了腐黑物与 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的显著吸附特性,并首次提出了一种简单而有针对性的方法,成功地描述和预测了这 2 种金属阳离子与腐黑物的结合行为,从而为预测它们在污染自然土壤中的动态变化提供了可靠工具。

声明和参考文献 (略)

译自: *Journal of Soils and Sediments*, 2024,
24: 769 ~ 778。

(上接第 58 页) GB/T 35107—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

- [12] 姚菁华, 李北霖, 刘萌园, 等. 机械力化学活化对新疆风化煤腐植酸的活性影响研究 [J/OL]. 煤炭转化, 2025: 1 ~ 10. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/14.1163.TQ.20250311.1112.002.html>.

- [13] 赵雪姣. 风化煤中腐殖酸的活化工艺及对植物生长的影响[D]. 山东农业大学硕士学位论文, 2016.
- [14] Zhang W Q, Jin D, Liu C X, et al. Wet ball milling activated oyster shells for multifunctional slow-release compound fertilizer production[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 155380.