

# 影响土壤吸附镉的若干因子

陈怀满

(中国科学院南京土壤研究所)

人体中 Cd 的累积主要来自于食物链,而食物生产与土壤有着十分密切的关系。虽然 Cd 能通过叶片的直接吸收进入植物体,但土壤是植物中 Cd 的主要来源,土壤溶液中 Cd 浓度直接影响植物对 Cd 的吸收。

在研究河泥和颗粒物对 Cd 的吸附中发现,吸附和解吸过程是最有可能控制天然水中 Cd 浓度的主要因子;某些研究表明,吸附是低浓度的 Cd 与土壤反应的作用机理;因此,吸附现象在控制污染方面起着重要作用。本文报道了离子强度、温度、pH,以及活性硅、铁、铝、锰、有机质、阳离子交换容量、粘粒含量等因子对土壤吸附 Cd 的影响。

## 一、材料和方法

(一)供试土壤 实验中采用了四种土壤:青黑土(安徽宿县)、黄棕壤(江苏江宁)、红壤(江西进贤)和砖红壤(广东徐闻)。所有样品经风干过筛后贮藏备用。供试土壤的某些理化性质列于表 1,其测定方法参照文献[1]进行。

(二)土壤镉吸附量及吸附平衡液中镉的测定 称取已风干、研磨并过 0.25 毫米塑料筛的青黑土 0.500 克,黄棕壤、红壤、砖红壤各 2.000 克共若干份,置于 100 毫升具塞塑料离心管中,分别添加含 Cd 系列溶液,并以 0.01、0.1 和 1.0 M NaNO<sub>3</sub> 为支持电解质,其中 Cd<sup>2+</sup> (CdCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) 浓度分别为 40—160 或 40—240 微克/升,所加的溶液体积均为 40 毫升,用 HCl 或 NaOH 调节所需 pH,在往复振荡机上恒温振荡两小时,再置于恒温箱中保持 24 小时。溶液离心分离后测定清液 pH 和 Cd 浓度,采用差减法计算吸附量;温度对吸附反应的影响试验分别在 25 ± 1°C 和 15 ± 1°C 下进行。

表 1 供试土壤的一些理化性质

测定项目	青黑土	黄棕壤	红壤	砖红壤
pH(1:2.5)	7.45	6.50	4.95	4.58
有机质(%)	1.06	0.72	0.76	1.42
阳离子交换容量 (毫克当量/100 克)	34.87	21.86	14.1	10.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)*	0.12	0.37	0.42	0.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)*	0.29	0.24	0.41	0.51
SiO <sub>2</sub> (%)*	0.12	0.093	0.075	0.078
MnO(%)	0.025	0.042	0.018	0.092
粘粒含量% <0.002 毫米)	46.46	38.5	56.2	75.6
主要矿物类型	蒙脱石	水云母	高岭石 水云母	高岭石

\* 为 pH 3.2 的草酸—草酸铵所提取

吸附反应平衡液中 Cd 的分析经 KI—MIBK 萃取后采用无焰原子吸收分光光度法,其有机相的制备步骤类似于先前的报道[2]。

## 二、结果和讨论

### (一) 离子强度对土壤吸附 Cd 的影响

本试验选择不同浓度的 NaNO<sub>3</sub> 作为离子强度调节剂,因为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 Cd 生成的络合物在给定 Cd 浓度下均可以忽略。离子强度对四种土壤在 Cd 的吸附量上有着明显的影响,虽然这种影响在程度上有差异,所得结果如

图1—4所示。由图可见,离子强度对四程土壤吸附 Cd 的影响可分为两种类型; 1. 青黑土和黄棕壤, 它们随着  $\text{NaNO}_3$  浓度的增加而吸附量下降, 但下降的幅度两者有着较大的差别。F 检验表明, 在三种  $\text{NaNO}_3$  浓度的情况下, 青黑土的吸附量没有明显差别, 这是由于青黑土在实验条件下对 Cd 有着很强的亲和势和选择性, 在所有三种离子强度的情况下, 吸附量都很高, 因而在给定的 Cd 浓度范围内未呈现显著差异。黄棕壤对 Cd 的吸附明显地受着离子强度的影响, F 检验表明, 在三种  $\text{NaNO}_3$  浓度下, 黄棕壤对 Cd 的吸附量有着明显的差异, 这也表明离子强度对黄棕壤的表面吸附位的影响较青黑土为大; 2. 红壤和砖红壤, 这两种土壤当  $\text{NaNO}_3$  的浓度从 0.01 增加到 0.1 或 1.0 M 时, 吸附量均有明显的下降。一般说来 Cd 的吸附随着电解质浓度的增加而减少可归因于三种主要原因:(1)高浓度的电解质阳离子跟 Cd 对有效粘土表面的竞争;(2) 由于离子强度的增加, 在吸附开始前 Cd 的活度减少; (3)

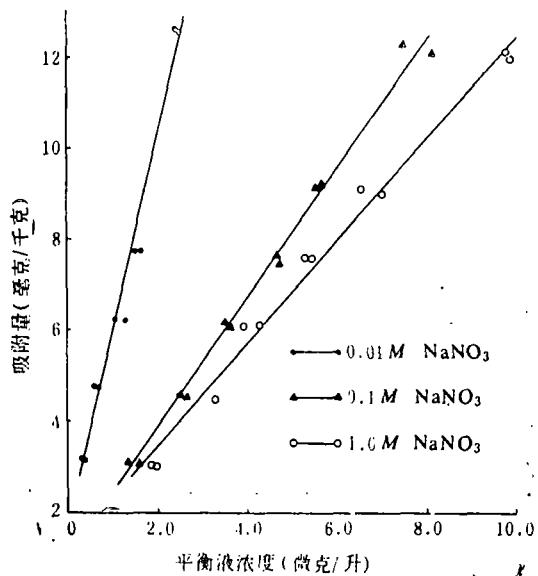


图 1 离子强度对青黑土吸附 Cd 的影响  
( $T = 15 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$ )

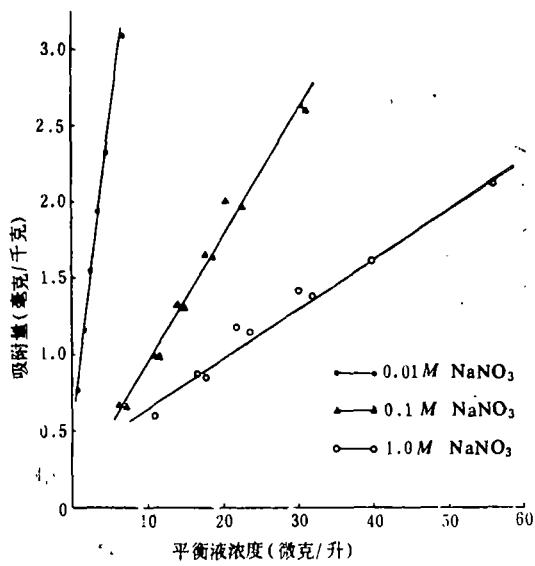


图 2 离子强度对黄棕壤吸附 Cd 的影响  
( $T = 15 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6.5 \pm 0.1$ )

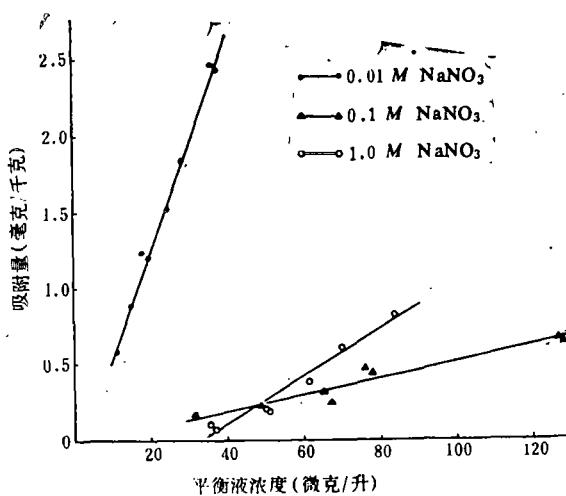


图 3 离子强度对红壤吸附 Cd 的影响  
( $T = 15 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4.8 \pm 0.1$ )

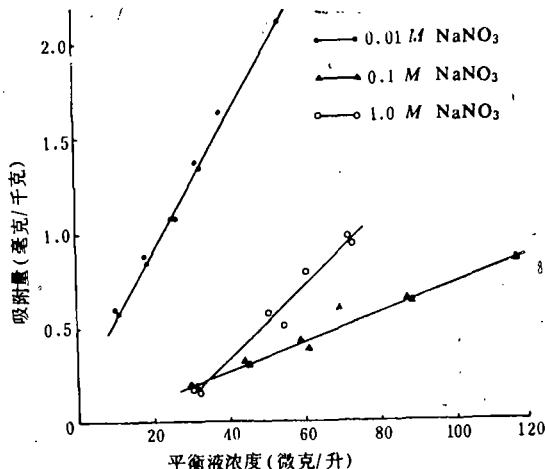


图 4 离子强度对砖红壤吸附 Cd 的影响  
( $T = 15 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4.6 \pm 0.1$ )

离子对或络合物的形成。这三种原因中,第三种原因在本实验中可以忽略,其理由已如前述。图3和图4还表明,红壤和砖红壤两者在0.1和1.0M NaNO<sub>3</sub>中,对Cd吸附的行为有异常现象,当红壤平衡液浓度>50微克/升、砖红壤平衡液浓度>35微克/升时,它们对Cd的吸附量随NaNO<sub>3</sub>浓度从1.0M降到0.1M而降低。在用Na<sup>+</sup>饱和的土壤进行实验时亦观察到随着NaCl浓度的下降吸附量降低的现象<sup>[3]</sup>。红壤和砖红壤在0.1和1.0M NaNO<sub>3</sub>时对Cd吸附的反常现象的原因尚不清楚,它可能是:

(1)从土壤性质看,红壤和砖红壤富含三氧化二铁, pH均小于5(表1),在这种情况下盐基饱和度低(红壤为28.2%,砖红壤为4.4%),高浓度的Na<sup>+</sup>有可能取代一些Al<sup>3+</sup>而占据较多一些的交换位,而Cd<sup>2+</sup>与Na<sup>+</sup>的交换要比与Al<sup>3+</sup>的交换来得容易,因此在1.0M的情况下Cd的吸附量反而较0.1M的情况下略高;

(2)从电荷密度

$$\sigma = \frac{KD}{4\pi} \times \frac{2.303RT}{nF} (\text{pH}_0 - \text{pH}) \quad (1)$$

来看(式中K为双电层厚度的倒数, pH<sub>0</sub>为零点电荷时的pH值),由于红壤和砖红壤有着净负电荷,因而当电解质浓度增加时,双电层的厚度受到抑制而减小,K值上升,负电荷密度也随之上升,所以出现了在1.0M NaNO<sub>3</sub>中Cd的吸附反而略高于0.1M NaNO<sub>3</sub>溶液中的现象。至于0.01M NaNO<sub>3</sub>溶液中Cd的吸附量又为什么最高,这可能是由于离子强度的影响和上述因素净效应的结果。

## (二)温度对土壤吸附Cd的影响

比较了各土壤在15±1℃和25±1℃时吸附Cd量的变化,四种土壤在不同温度下吸附量(y,毫克/千克)与平衡液浓度(x,微克/升)的简单线性回归方程为:

青黑土:

$$15 \pm 1^\circ\text{C} \quad y = 1.452 + 4.378x \quad r = 0.988^{**} \quad (n = 10) \quad (2)$$

$$25 \pm 1^\circ\text{C} \quad y = 2.848 + 5.216x \quad r = 0.981^{**} \quad (n = 10) \quad (3)$$

黄棕壤:

$$15 \pm 1^\circ\text{C} \quad y = 0.551 + 0.388x \quad r = 0.994^{**} \quad (n = 12) \quad (4)$$

$$25 \pm 1^\circ\text{C} \quad y = 0.824 + 0.654x \quad r = 0.951^{**} \quad (n = 10) \quad (5)$$

红壤:

$$15 \pm 1^\circ\text{C} \quad y = -0.164 + 0.071x \quad r = 0.997^{**} \quad (n = 12) \quad (6)$$

$$25 \pm 1^\circ\text{C} \quad y = 1.203 + 0.040x \quad r = 0.952^{**} \quad (n = 8) \quad (7)$$

砖红壤:

$$15 \pm 1^\circ\text{C} \quad y = 0.180 + 0.036x \quad r = 0.997^{**} \quad (n = 11) \quad (8)$$

$$25 \pm 1^\circ\text{C} \quad y = 0.629 + 0.040x \quad r = 0.995^{**} \quad (n = 10) \quad (9)$$

由上述回归方程可见,当温度由15℃升到25℃时,这四种土壤的吸附量均随着温度的上升而增大。方差分析表明,青黑土和黄棕壤在温度由15℃上升到25℃时吸附量虽有上升,但它们之间并无统计上的显著差异;而砖红壤和红壤的吸附量差异显著(0.05>P>0.01)。我们将实验数据对Freundlich方程进行拟合,所得结果如下:

青黑土:

$$15 \pm 1^\circ\text{C} \quad \log y = 0.788 + 0.677 \log x \quad r = 0.981^{**} \quad (n = 10) \quad (10)$$

$$25 \pm 1^\circ\text{C} \quad \log y = 0.955 + 0.482 \log x \quad r = 0.977^{**} \quad (n = 10) \quad (11)$$

黄棕壤：

$$15 \pm 1^\circ \text{C} \quad \log y = -0.058 + 0.654 \log x \quad r = 0.998^{**} \quad (n = 12) \quad (12)$$

$$25 \pm 1^\circ \text{C} \quad \log y = 0.031 + 0.717 \log x \quad r = 0.987^{**} \quad (n = 10) \quad (13)$$

红壤：

$$15 \pm 1^\circ \text{C} \quad \log y = -1.428 + 1.165 \log x \quad r = 0.995^{**} \quad (n = 12) \quad (14)$$

$$25 \pm 1^\circ \text{C} \quad \log y = -0.528 + 0.618 \log x \quad r = 0.972^{**} \quad (n = 8) \quad (15)$$

砖红壤：

$$15 \pm 1^\circ \text{C} \quad \log y = -1.092 + 0.808 \log x \quad r = 0.995^{**} \quad (n = 11) \quad (16)$$

$$25 \pm 1^\circ \text{C} \quad \log y = -0.861 + 0.773 \log x \quad r = 0.970^{**} \quad (n = 10) \quad (17)$$

上述方程式的截距即为 Freundlich 方程式  $X = KC^{1/n}$  中的  $\log K$  值。比较一下  $15^\circ \text{C}$  和  $25^\circ \text{C}$  时  $K$  值的变化，我们不难发现，随着温度的升高  $K$  值亦上升，这和一元回归方程式中 (2—9 式) 截距的趋势是一致的。随着温度的升高而吸附量增大，表明了这四种土壤对 Cd 的吸附在本质上至少部分是化学吸附，因为在表面上的化学反应，其反应热可正可负，所以温度升高时反应产物的量有可能增加或减少。而物理吸附则与此不同，它总是伴随有能量的释放因此随着温度的升高而吸附量减少。

### (三)pH 和添加 Cd 浓度对土壤吸附的影响

pH 和添加 Cd 浓度对四种土壤吸附 Cd 的影响如表 2 所示。由表可见，土壤对 Cd 的吸附量受到 pH 和添加 Cd 浓度的影响，随着浓度的升高，Cd 的吸附量明显增大，pH 对 Cd 吸附量的影响在四种土壤之间有着明显的差异。表中在相同浓度下两个 pH 值之间吸附量相对百分数 (RP) 的变化表明，在整个浓度范围内，砖红壤和红壤受 pH 的影响要比青黑土和黄棕壤明显得多，这是由土壤的不同矿物类型所决定的。

多元逐步回归分析表明，青黑土、黄棕壤、红壤、砖红壤对 Cd 的吸附量 ( $y$ , 毫克/千克) 与添加 Cd 浓度 ( $x_1$  微克/升) 和 pH ( $x_2$ ) 之间有着良好的相关性，它们的回归方程分别为：

青黑土：

$$y = -4.032 + 0.072x_1 + 0.720x_2 \quad R^2 = 0.993 \quad (18)$$

黄棕壤：

$$y = -0.937 + 0.018x_1 + 0.168x_2 \quad R^2 = 0.995 \quad (19)$$

红壤：

$$y = -2.582 + 0.016x_1 + 0.496x_2 \quad R^2 = 0.950 \quad (20)$$

表 2 pH 和添加 Cd 浓度对土壤吸附 Cd 的影响

土壤名称		青黑土			黄棕壤			红壤			砖红壤		
pH		A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	RP	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	RP	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	RP	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	RP
添 加 Cd 浓度 (微克/ 升)	40	3.0	3.0	0	0.8	0.8	0	0.7	0.8	13.3	0.7	0.8	13.3
	80	6.1	6.3	6.5	1.5	1.6	6.5	1.4	1.6	13.3	1.3	1.6	20.7
	120	8.8	9.3	5.7	2.2	2.3	8.9	2.0	2.3	14.0	2.1	2.4	13.3
	160	11.6	12.2	5.0	2.9	3.1	6.7	2.7	3.1	13.8	2.8	3.2	13.3
	200	14.2	15.2	6.8	3.5	3.8	8.2	3.3	3.8	14.1	3.2	3.9	19.7
	240	17.2	18.3	7.3	4.3	4.6	6.7	3.6	4.5	22.2	3.7	4.6	21.7

注：1. A<sub>1</sub> 和 A<sub>2</sub> 分别为 pH 5.0 和 6.0 的吸附量 (毫克/千克)。

2. RP =  $\frac{A_2 - A_1}{(A_2 + A_1)/2} \times 100\%$ 。

砖红壤：

$$y = -2.930 + 0.014x_1 + 0.577x_2 \quad R^2 = 0.903 \quad (21)$$

F 检验表明，上述四个方程均可达极显著 ( $P < 0.01$ )。

pH 对吸附量的影响可能与表面电荷的数量、性质、被吸附离子的本性等有关。对可变电荷的胶体，其表面电荷密度  $\sigma$  可由式 (1) 获得，由式(1)可知，在其它条件相同的情况下随着 pH 的上升负电荷量增多，因而有利于吸附量的增加。此外，红壤和砖红壤胶体的等电点在 pH4—5 之间，当 pH < 4—5 时，吸  $Cd^{2+}$  量随 pH 的上升而上升，可能是由于“相斥”的减弱以及  $H^+$  离子与  $Cd^{2+}$  竞争的减少所致。从专性吸附的机理看，重金属离子的吸附总是伴随着氢离子的释放，因而不难理解，pH 的升高将有利于 Cd 的吸附。另一方面，过渡金属和一些重金属由于本身电子层结构的特点，容易水解，在一定 pH 范围内，Cd 可以水合离子的形式存在：



由式可知，pH 的升高有利于反应向右进行， $CdOH^+$  的存在，有可能使 Cd 的吸附量增高。

#### (四) 活性硅、铁、铝、锰对土壤吸附 Cd 的影响

土壤中含有一定量的活性铁、铝、锰和硅，它们的活动性对土壤理化特性有一定的影响。活性铁、铝、锰易转化为离子态，铁、铝和锰离子对土壤溶液的组成，养分的淋失和作物的生长等有直接和间接的影响，溶液中铁、铝、锰离子的存在无疑对 Cd 的吸附行为将带来影响。我们将添加 Cd 浓度、pH 分别与活性硅 ( $SiO_2$ , %)、铁 ( $Fe_2O_3$ , %)、铝 ( $Al_2O_3$ , %)、锰 ( $MnO$ , %) 组合在一起进行多元逐步回归分析，视其对吸附量的影响，所得结果如方程式 (23)—(26) 所示：

$$y = -14.25 + 0.030(Cd) + 157.5(Si) \quad (23)$$

$$y = 7.739 + 0.030(Cd) - 22.11(Fe) \quad (24)$$

$$y = 4.708 + 0.030(Cd) - 12.53(Al) \quad (25)$$

$$y = 1.996 + 0.030(Cd) - 41.34(Mn) \quad (26)$$

方程 (23)—(26) 的  $R^2$  分别为 0.914 ( $P < 0.01$ )、0.950 ( $P < 0.01$ )、0.503 ( $P < 0.05$ )、0.417 ( $P < 0.05$ )，它们清楚地表明，草酸—草酸铵缓冲液 (pH3.2) 所提取的活性硅、铁、铝、锰对土壤的吸附行为有着明显的影响。活性铁、铝、锰含量的增加，都将显著地减少土壤对 Cd 的吸附量。John[4] 曾经指出，土壤中全量铝和代换性铝跟 Cd 的吸附成负相关，这是由于 Al 对交换位的竞争。如果将  $Al^{3+}$  添加到土壤中，特别是在酸性条件下将减少  $Cd^{2+}$  的吸附[3]。活性 Fe 和 Mn 与 Al 的行为相似，它们的含量增高使得 Cd 的有效吸附位减少，Fe 处理过的污泥对 Cd 的吸附与对照相比明显地减少，很好地说明了这一点[5]。方程式 (23) 表明，与活性铁、铝、锰相反，活性硅能显著地增加土壤对 Cd 的吸附量，这与硅酸对粘土吸附锌的影响相似[6]。

#### (五) 有机质、粘粒 (<0.002 毫米) 含量、阳离子交换容量对土壤吸附的影响

土壤有机质和粘粒含量对土壤的理化性质有着重要的影响，而离子交换性质与有机质和粘粒含量又有着十分密切的关系，这些因素对土壤吸附重金属的能力有着显著的影响。我们在实验中分析了有机质、阳离子交换容量、以及粘粒含量对青黑土、砖红壤、红壤和黄棕壤吸附的影响：

(1) 添加 Cd 浓度 ( $x_1$ , 微克/升)、pH ( $x_2$ )、CEC ( $x_3$ , 毫当量/100 克土)、有机质 ( $x_4$ , %) 与土壤吸附量 ( $y$ , 毫克/千克) 的关系，经多元逐步回归分析为：

$$y = -9.523 + 0.030x_1 + 3.317x_2 + 0.316x_3 \quad R^2 = 0.939 \quad (27)$$

(27)式表明,与添加Cd浓度、pH和CEC相比,在本实验条件下,有机质( $x_4$ )对Cd的吸附量未显现重要影响。

(2) 将上述有机质换成粘粒含量,则吸附量与添加Cd浓度( $x_1$ )、pH( $x_2$ )、CEC( $x_3$ )和粘粒含量( $x_4$ ,%)之间的关系可用下式表示:

$$y = -16.202 + 0.030x_1 + 0.332x_2 + 0.410x_3 + 0.116x_4 \quad R^2 = 0.963 \quad (28)$$

F检验表明,方程式(27)和(28)可达显著水平( $P < 0.05$ )。它们清楚地显示了阳离子交换容量、以及粘粒含量的上升都能增加Cd的吸附量。曾有报道,Cd的吸附量与有机质含量和CEC有关,粘粒与土壤Cd的最大吸附量可能有很好的相关性。这些事实表明,土壤对Cd的吸附有一部分是通过离子交换和络合而实现的。

#### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所,土壤理化分析。上海科学技术出版社,1978。
- [2] 陈怀清,土壤溶液动态变化和CdCO<sub>3</sub>、CdS的平衡研究。土壤学报。21:258—267, 1984。
- [3] Lagerwerff, J. V. and D. L. Brower., Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36: 734—737, 1972.
- [4] John, M. K., Can. J. Soil Sci. 52: 343—340, 1972.
- [5] Riffaldi, R. et al., J. Environ. Qual. 12:253—256, 1983.
- [6] Tiller, K. G., Nature, 214:852, 1967.

(上接第161页)

它则在0.2%左右。

色石灰土的矿质养分磷、钾、钠、钙等元素的全量和有效态含量都超过红壤,特别以富含碳酸钙为主要特征,一般含量均在8%以上,而且上下层无明显差异。通体中性至碱性反应。pH值7.5—8.5,在多年耕作的耕层pH值近于中性。

### 三、农业性状及其改良前景

**1. 农业性状** 白色石灰土目前有60%左右处于低产和尚未开发状态,主要有粘、瘦、薄、碱四个方面的影响因素。

- (1) 粘重、板结、耕作困难,农民称:“天晴一把刀,下雨一团糟”。透水透气性不良。
- (2) 缺少有机养分。该类土壤植被稀少,有机养分来源少,流失多,生物富集不起来。
- (3) 土层浅薄。该土母质虽易风化,但土壤富钙,风化度不深,加上丘坡水土流失,浅层土多。
- (4) 土壤富钙,pH值偏高,适宜种植喜钙作物。

**2. 改良措施** 针对白色石灰土的特点,应采取综合改良措施。首先,应整平土地,坡地实行带状耕作,减少水土流失;其次,广辟肥源,种植绿肥,增加土壤有机质含量;第三,浅层坡地实行深耕改土。