

不同初始氧化还原条件下土壤中重金属的运移研究 I. 单一 Cd、Cu、Zn 的土柱实验*

于童 徐绍辉[†] 林青

(青岛大学环境科学系, 山东青岛 266071)

摘要 以重金属离子镉、铜、锌为研究对象, 通过室内土柱混合置换实验, 分析了五种不同氧化还原电位对 Cd、Cu、Zn 在土壤中运移的影响。结果表明, 氧化条件的土壤中 Cd 的穿透曲线(BTCs)峰值大小的顺序为 $E_h = 490 \text{ mV} > 350 \text{ mV} > 240 \text{ mV}$; 还原条件的土壤中 Cd 的 BTCs 的峰值为 $E_h = 20 \text{ mV} > 100 \text{ mV} > 240 \text{ mV}$ 。在氧化条件下, 高 E_h 能明显促进 Cu 在土壤中的迁移; 还原条件下, 低 E_h 会抑制 Cu 的迁移, 抑制程度与还原剂浓度无关。与原土(氧化还原电位 240 mV)相比, 氧化性土壤中 Zn 运移较快, 表现为相对浓度峰值较高, 而不同的还原条件对 Zn 的迁移影响并不明显。三种重金属 Cd、Cu、Zn 出流液的 pH 均表现为先下降后上升最后趋于平缓, 氧化条件土壤出流液的 pH 小于还原条件; 而 E_h 正好相反。

关键词 重金属; 氧化还原电位; 吸附; 运移; 土壤

中图分类号 S131 **文献标识码** A

近几十年来, 重金属在土壤中的迁移研究一直受到人们的广泛关注^[1-2]。一般情况下, 土壤中重金属离子的环境行为主要以吸附作用为主, 然而当环境条件发生变化时, 重金属的溶解度、有效性等均会发生改变^[3-4]。其中, 氧化还原作用是表征土壤环境条件的重要因素之一, 能较大地影响某些重金属元素的溶解度, 进而影响其运移能力^[5-6]。

土壤的氧化还原状况受氧化还原物质相对含量的控制。Fe、Mn 是土壤环境中分布相当普遍的变价金属元素, 是土壤固相胶体中较活跃的部分。Fe 的含量是其他氧化性物质含量总和的许多倍, 在特定的氧化还原条件下 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 可以相互转化, 对进入土壤中的痕量重金属存在巨大的吸附容量^[7-8]。在大多淹水土壤的氧化还原体系中, 铁氧化物通过接受电子、消耗 H^+ 参与氧化还原反应, 而被看作是土壤中氧化还原状况的主要表现形式^[9-10]。另一方面, L-抗坏血酸是一种具有强还原性的水溶性有机物, 直接参与土壤中多种物理化学平衡, 极易失去电子而被氧化, 是氧化还原反应中最

主要的电子供体^[11]。当土壤淹水之后, 由于还原作用导致各种有机的还原物质大量产生, 它们直接或间接地参与重金属离子的吸附反应, 同时又会对土壤表面电荷性质带来一定的影响, 从而影响淹水土壤中重金属离子的吸附—解吸行为^[12]。

目前, 有关土壤氧化还原状况变化对重金属形态特征、吸附—解吸行为等的影响, 已有许多报道^[13-18], 但考虑土壤氧化还原条件的改变对重金属运移过程的影响方面的研究相对较少, 而且由于野外实际土壤氧化还原条件的改变难以控制或捕捉, 故本研究通过对土壤加入氧化剂或还原剂的方式, 人为改变土壤的氧化还原状况, 借以分析其对重金属在土壤中运移行为的影响。本文通过室内土柱实验, 在给定 pH 和离子强度条件下, 初步探讨在五种不同初始氧化还原电位(E_h)的土壤中, 氧化还原度($pe + pH$)对重金属 Cd、Cu、Zn 迁移的影响。研究结果对深入了解重金属在土壤中的运移行为和归宿、评价其污染风险以及进行污染修复有重要意义。

* 国家自然科学基金项目(40771095)资助

[†] 通讯作者, E-mail: shhxu@qdu.edu.cn

作者简介: 于童(1986—), 女, 山东人, 硕士研究生, 主要从事地下环境中水流和溶质运移的数值模拟方面的研究。E-mail: yutong426

@163.com

收稿日期: 2011-07-07; 收到修改稿日期: 2012-03-09

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

土样取自山东省青岛市即墨赵家疃,为棕壤,其理化性质^[19-22]见表 1。样品经 110 °C 烘干、研磨,过 10 目筛备用。辅助材料为石英砂,每次实验前,将所用的石英砂过 20 目筛,用 1+2 的硝酸溶液(1 体积的原装浓硝酸和 2 体积的水混配而成)浸泡 24 h,水洗,用去离子水洗净至恒定的 pH,在 110 °C 下烘干备用。

实验中所用的氧化剂为三氯化铁,分子式为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,外观为黄褐色晶体或结晶块,在空气中易潮解,易溶于水,具有强氧化性;还原剂为 L-抗坏血酸,分子式为 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$,外观为白色结晶或结晶性粉末,加热或在溶液中易氧化分解,在碱性条

件下更易被氧化,具有较强的还原性。

测定原棕壤的初始 pH、Eh 的方法是:称取少量的土壤,按照土水质量比为 1:2.5,加入去离子水,搅拌至均匀,用 pHS-3C 酸度计来测定土壤溶液的 pH、Eh,得到土壤的初始 pH 为 7.05,初始 Eh 为 240 mV。称取原棕壤(初始 Eh 为 240 mV) 300 g,分别加入 150 ml 0.1 mol L⁻¹、0.05 mol L⁻¹ 的三氯化铁,经 110 °C 烘干、研磨,得到氧化条件下的土壤备用。同样,加入 150 ml 0.05 mol L⁻¹、0.1 mol L⁻¹ 的 L-抗坏血酸,经 110 °C 烘干、研磨,得到还原条件下的土壤备用。用同样的方法,称取少量的 2 种氧化条件和 2 种还原条件的土壤,按照土水质量比为 1:2.5,加入去离子水,搅拌至均匀,分别用 pHS-3C 酸度计来测定土壤溶液的 pH、Eh,得到氧化条件和还原条件的土壤的初始 pH 和初始 Eh,见表 2。

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soil

土壤类型 Soil type	pH	有机质 OM (g kg ⁻¹)	容重 Bulk density (g cm ⁻³)	氧化还原电位 Eh (mV)	阳离子交换量 CEC (cmol kg ⁻¹)	电导率 EC (μS m ⁻¹)	Fe (g kg ⁻¹)	Mn (g kg ⁻¹)
棕壤 Brown soil	7.05	7.98	1.40	240	10.81	82.50	0.51	0.01

表 2 五种供试土壤的初始 Eh、pH 和 pe + pH

Table 2 Initial Eh, pH and pe + pH of the soils

土壤类型 Soil type	初始 Eh Initial Eh (mV)	初始 pH Initial pH	pe + pH
氧化性土壤 Oxidation of soil	490	4.36	12.64
氧化性土壤 Oxidation of soil	350	5.80	11.71
原土 Original soil	240	7.05	11.10
还原性土壤 Reducing soil	100	6.72	8.41
还原性土壤 Reducing soil	20	5.94	6.28

对于任何一个特定的氧化还原反应,总伴随着电子和质子的参与,如果同时考虑电子(即 pe 值)和质子(即 pH)的影响,用电子活度的负对数与质子活度的负对数之和,即氧化还原度 pe + pH 能较好地说明整个土壤体系的氧化还原状态,其中 $pe = Eh(V) \cdot 0.0592^{-1} (25\text{ °C})$ ^[23-24],通过土壤的初始 pH 和 Eh 计算得到 pe + pH,见表 2。用原子吸收分光光度计测定出流液中的 Cd、Zn、Cu 和 Fe 的含量。

1.2 Cd/Zn/Cu 的迁移实验

填装土柱:迁移实验是在室内一维饱和土柱中进行的,土柱高 10.0 cm,内径 5.0 cm,由有机玻璃加工而成。填装土柱时采用分层填装法,将烘干的土样共 170 g 分 5 次填装到土柱中,每次均用塑料压实器压实,以保证土壤颗粒均匀分布;每个土柱的上端和下端分别填装 1 cm 的石英砂,加一层滤纸,以保证供液时溶液能均匀地入渗到土壤中;并

在两端接口中各加入一定量的脱脂棉,以防止土粒堵塞出水口。

土柱淋洗实验为:以大烧杯和蠕动泵作为供水装置,先打开蠕动泵,以固定的转数(对应不同的流速)将调好 pH 的背景溶液($\text{NaCl } 0.01 \text{ mol L}^{-1}$)由下至上缓慢注入以饱和土柱(排尽柱中的空气),待形成稳定的流场后(流速为 5.1 cm h^{-1}),采用脉冲输入的方式,从土柱上端输入 CdCl_2 、 ZnCl_2 溶液(调节 pH 为 5.5, Eh 为 274 mV、297 mV), CuCl_2 溶液(调节 pH 为 4, Eh 为 424 mV),浓度均为 500 mol L^{-1} ,分别加入 66、42、45 个孔隙体积,然后用去离子水冲洗,直至出流液中重金属离子的观测浓度趋于零,实验终止。每种实验设两次重复,共 30 个土柱实验。用自动部分收集器收集流出液,用原子吸收分光光度计测定出流液中的 Cd、Cu、Zn 和 Fe 的含量,用 pHS-3C 酸度计来测定溶液的 pH、Eh。

数据处理:通过土柱出流实验可获取五种不同 Eh 的土壤中重金属的穿透曲线(BTCs),即出流液中溶质的相对浓度(观测浓度与输入浓度之比,

C/C_0)随孔隙体积(PV, pore volume, $PV = \frac{vt}{L}$,式中 v

表示孔隙水流速, t 表示时间, L 表示填充土壤的长度)变化的曲线,孔隙体积是一个无量纲时间量。

2 结果与讨论

2.1 不同初始 Eh 土壤对单一 Cd 迁移的影响

2.1.1 不同初始 Eh 对 Cd 迁移的影响 图 1 是重金属 Cd 在五种不同初始氧化还原电位(Eh)土壤中的穿透曲线(BTCs)。可见,穿透曲线呈现不同程度的非对称性,Cd 在吸附阶段(左半部分)呈现比较剧烈的上升趋势,解吸阶段(右半部分)有较长的拖尾,表明是一个持续缓慢的过程^[25]。土壤初始氧化还原电位(Eh)不同,其穿透曲线的形状、溶质的起始出流时间、峰值的大小及溶质淋洗结束时间等各不相同。

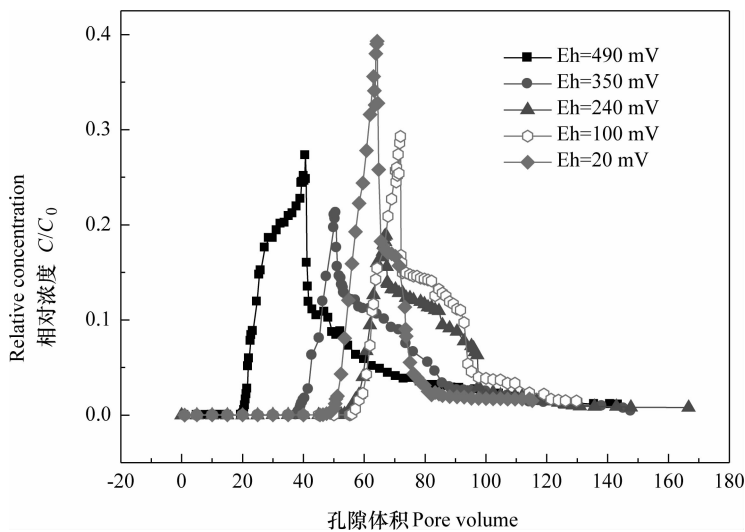


图 1 Cd 在不同初始氧化还原条件的土壤中的穿透曲线

Fig. 1 Breakthrough curves of Cd for different redox potential of soil

与原土相比,氧化性土壤中 Cd 运移较快,表现为出流时间较早;当土壤的初始 Eh 由 490 mV 降至 240 mV 时,穿透曲线的峰值由 0.27 降至 0.19。这主要是因为实验通过 FeCl_3 来调控土壤的初始氧化还原电位,而土壤发生氧化还原变化,会导致铁离子发生氧化性沉淀或还原性溶解等结构的改变,铁离子结构的改变会增加或减少土壤的吸附电位,从而影响土壤中其他重金属离子的迁移转化。当经

$110 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后,土壤中大部分的 Fe^{3+} 会转化成氧化铁;当氧化性土壤的初始 Eh 降低时,pH 上升,pe + pH 下降,原有氧化铁表面基团释放出 H^+ ,负电性增加,从而对溶液中带正电的 Cd 离子或离子团的吸附量增大,Cd 的活性降低,出流量减小。土壤中的 Cd 虽不参与氧化还原反应,但它的活性仍受铁氧化物的氧化性沉淀或还原性溶解的影响,而 Cd 在铁氧化表面的吸附机制因各种铁氧化物表面活

性吸附点位的不同而发生变化^[26-27]。

当土壤的初始 Eh 由 240 mV 降至 20 mV 时, Cd 穿透曲线的峰值由 0.19 升至 0.39。在初始 Eh 较低时, 抗坏血酸发生氧化溶解反应的同时, 也会增加与 Cd 的络合作用, 增强了 Cd 的可移动性, 减少了土壤对 Cd 的吸附量。由于还原剂的影响而使土壤 pH 降低, 土壤中的黏土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷减小, 对重金属离子的吸附力降低, 出流量增加。

2.1.2 出液液 pH 和 Eh 的变化特点 图 2 为在不同初始氧化还原条件下, Cd 在土壤中迁移时 pH 和 Eh 的变化曲线。可见, 氧化条件下出流液的 pH 小于还原条件, Eh 则相反。在还原性土壤中 Eh 较低, 抗坏血酸发生还原溶解, 增加了土壤有机物的含量, 具有较多的吸附点位, 以及较强的表面能, 可大量吸附土壤中的 H^+ , 造成还原条件的土壤 pH 偏高。

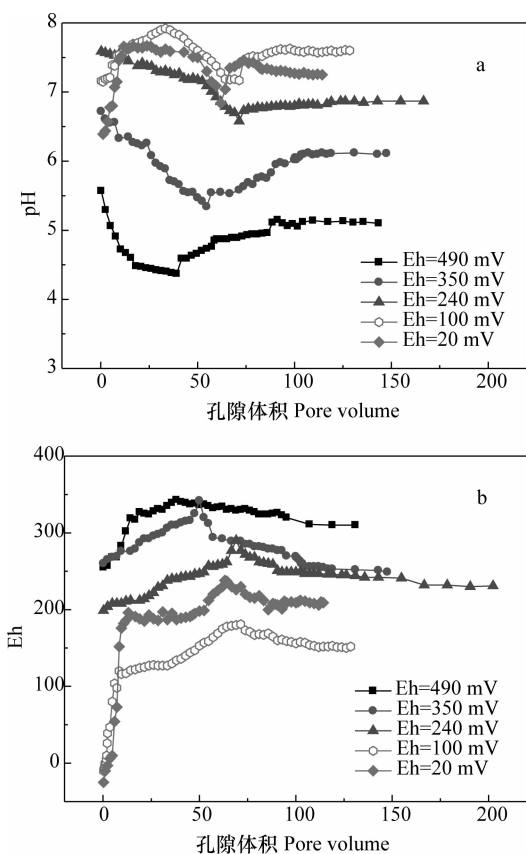


图 2 Cd 在不同初始氧化还原条件的土壤中迁移时 pH 和 Eh 的变化曲线

Fig. 2 Changes of redox potential and pH of Cd for different redox potential of soil

2.2 不同初始 Eh 土壤对单一 Cu 迁移的影响

2.2.1 不同初始 Eh 对 Cu 迁移的影响 从图 3 可见, 氧化性土壤能明显促进 Cu 的迁移, 表现为相对浓度峰值较高。当初始 Eh 从 490 mV 降至 240 mV, Cu 穿透曲线的峰值从 0.83 降至 0.46。由于 $FeCl_3$ 是强酸弱碱盐, 随着 $FeCl_3$ 的添加量越多, pH 下降越大, 土壤表面所带正电荷就越多, 排斥力增强, 吸附量减少, 出流量增大。此外由于土壤对重金属的吸附位量是一定的, Cu 的活性受铁氧化物的氧化性沉淀或还原性溶解的影响, 而 Cu 在铁氧化表面的吸附机制因各种铁氧化物表面活性吸附点位的不同而发生变化, 在氧化条件下, Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 共存时相互竞争吸附点位使吸附受到彼此的牵制, Fe^{3+} 大量占据土壤表面的负电荷点位, 降低了电性吸附作用, 使电性吸附点位的离子趋于饱和, 导致 Cu 吸附速率降低, 吸附量下降, 出流量增多^[29]。研究表明, 金属离子在土壤中的吸附/解吸行为强烈影响其在土壤中的运移, 即在土壤中具有较强吸附性的金属离子, 其运移较难^[30]。

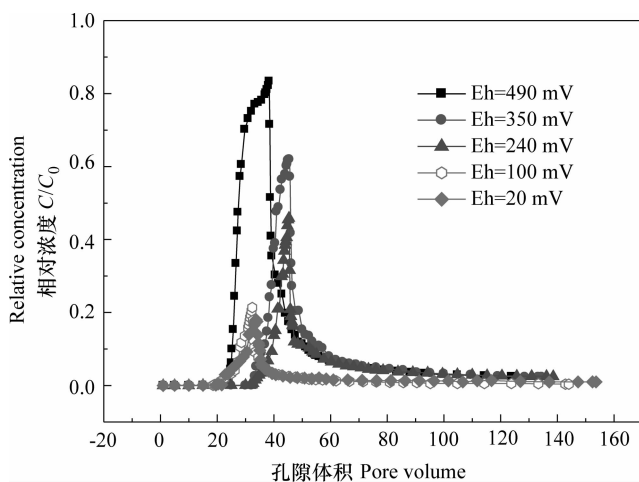


图 3 Cu 在不同初始氧化还原条件的土壤中的穿透曲线

Fig. 3 Breakthrough curves of Cu for different redox potential of soil

与原土和氧化性土壤相比, 还原性土壤能明显抑制 Cu 的迁移。由于抗坏血酸一种还原性有机物质, 极易失去电子而被氧化, 降低了初始 Eh, 同时也降低了 $pe + pH$, 增加了土壤中的有机物含量^[31]; 而有机物含有大量的官能团, 其中大部分的活性基团可以跟溶液中的 Cu 离子在一定条件下通过络合作用形成稳定的络合物对重金属离子产生络合作用, 增加土壤对 Cu 的吸附量, 使其出流受阻。

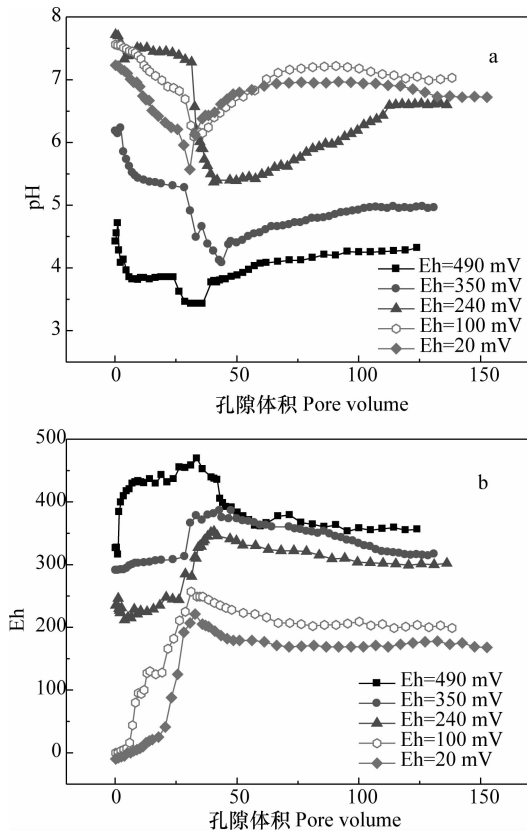


图4 Cu在不同初始氧化还原条件的土壤中迁移时pH和Eh的变化曲线

Fig. 4 Changes of redox potential and pH of Cu for different redox potential of soil

2.2.2 出流液 pH 和 Eh 的变化特点 图4为Cu在不同初始氧化还原条件的土壤中迁移时pH和Eh的变化曲线。可见,出流液pH均呈现先下降后上升最后趋于平缓,Eh则相反。因为实验中所用棕壤呈弱碱性,实验开始时加入的重金属溶液(pH=4)与土壤发生中和反应,造成pH下降;而土壤在解吸阶段时,既有 Cu^{2+} 解吸,又有 H^+ 的吸附,pH上升。氧化性土壤中含有带可变电荷的氧化铁,氧化铁吸附重金属离子并释放 H^+ 离子,初始pH越高,pH的降低越明显,表明土壤的初始pH不同,吸附铜离子时释放氢离子的动力学明显不同^[32]。土壤中pH和Eh的变化是同步的,因此,Eh呈现先上升后下降,最后趋于平缓。

2.3 不同初始 Eh 土壤对单一 Zn 迁移的影响

2.3.1 不同初始 Eh 对 Zn 迁移的影响 图5中的穿透曲线呈现明显的非对称性,这是因为在反应开始时土壤表面有许多吸附点位,可以吸附溶液中的离子,因而迁移速率快,吸附量迅速增加,随着时间的不断延长,土壤表面的吸附点位逐渐被重金属离子饱和,导致出流液浓度逐渐增加^[33-34]。从图5可见,与原土相比,氧化性土壤中Zn运移较快,表现为出流较早,峰值较高,说明氧化性土壤的初始Eh由490 mV降至240 mV时,pH升高,pe+pH降低,土壤对 Zn^{2+} 的吸附容量和固持力增加,这一方

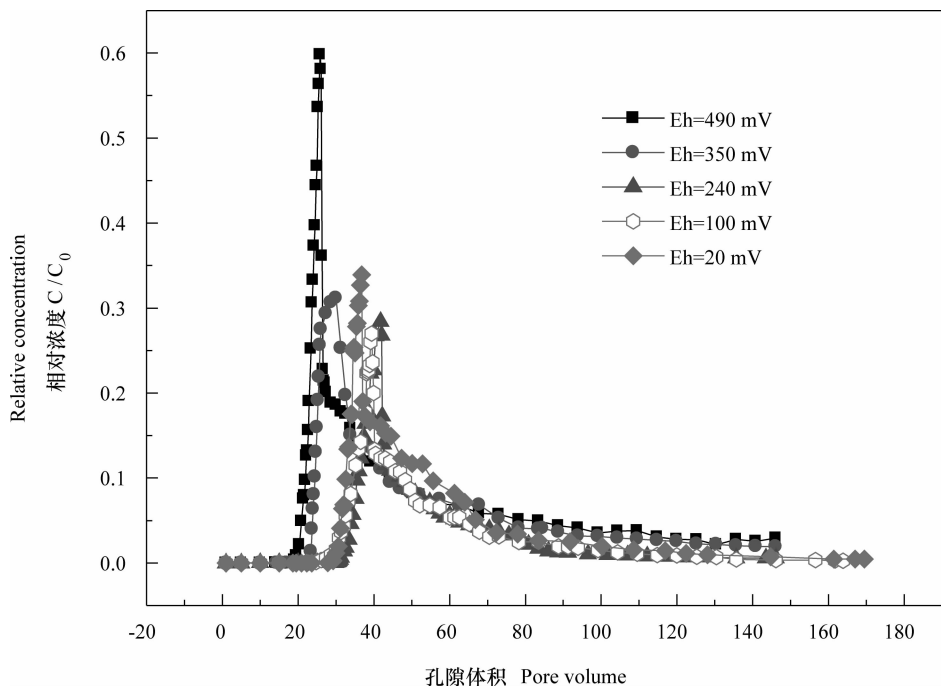


图5 Zn在不同初始氧化还原条件的土壤中的穿透曲线

Fig. 5 Breakthrough curves of Zn for different redox potential of soil

面来自 H^+ 的竞争吸附减小,大量 Zn^{2+} 占据土壤表面的吸附点位;另一方面,随 pH 升高,溶液中阳离子和 OH^- 的离子积增大,重金属 Zn 离子经由吸附、表面配位和沉淀反应而提高了其在介质表面的截留能力。此外,Zn 的活性仍受铁氧化物的氧化性沉淀或还原性溶解的影响,氧化性土壤中,铁离子含量较高的土壤中,土壤的吸附点位是一定的,大量的 Zn^{2+} 与铁离子共同竞争吸附点位,导致土壤对 Zn^{2+} 的吸附量较少,出流量增大。

还原性土壤中初始 Eh 的改变对 Zn 的迁移影响并不明显,这与还原条件对 Zn 的溶解更有利不相符^[35]。这可能是因为本文主要采用室内土柱实验,有一定的局限性,当土柱饱和时,易形成 $Zn(OH)_2$ 、 $ZnCO_3$ 沉淀或硫化物沉淀而降低其生物有效性^[36-37]。

2.3.2 出流液 pH 和 Eh 的变化特点 从图 6 可见,Zn 出流液的 pH 也呈现先下降,后上升最后趋于平缓;而 Eh 的变化相反。由于棕壤呈弱碱性,当 Eh 为 240 mV,在孔隙体积小于 50 PV 时,是土壤吸附重金属的过程;土壤与加入的溶液发生中和反应,导致出流液呈现 pH 下降、Eh 上升的趋势;同时,在此反应过程中 Zn^{2+} 或 $Zn(OH)^+$ 通过交换吸附作用将土壤介质表面的 H^+ 置换出来,造成溶液 H^+ 浓度增加。而孔隙体积大于 50 PV,即用去离子水进行反冲洗阶段, Zn^{2+} 或 $Zn(OH)^+$ 发生解吸反应,增加了土壤对 H^+ 的吸附,导致 pH 上升和 $pe + pH$ 下降。总体而言,氧化条件下土壤的 pH 小于还原条件下的,Eh 则相反,这可能是因为,与还原剂相比,土柱饱和后,原铁氧化物对金属离子或离子团的吸附反应总伴随着表面基团释放出 H^+ ,造成出流液的 pH 偏低。

2.4 五种不同初始 Eh 土壤对 Cd、Cu 和 Zn 迁移的对比分析

由表 3 可知,在单一离子的土柱实验中,无论是氧化还是还原条件下,对于同种初始 Eh 的土壤,重金属 BTCs 的峰值顺序为 $Cu > Zn > Cd$,土壤对重金属的吸附量顺序为 $Cd > Zn > Cu$ 。研究表明,在相同环境条件下,重金属离子的迁移竞争能力的大小与其本身的性质有关,总而言之,主要影响因素为化合价、水合离子半径、重金属离子的电负性、一级水解常数等^[38-40]。对比三种重金属离子半径,顺序为: $Cd(0.97) > Zn(0.74) > Cu(0.7)$,Cd 的离子半径较大,其水合半径相对较小,较易被吸附于介质表面,出流量较少。对比三种重金属离子的一级水

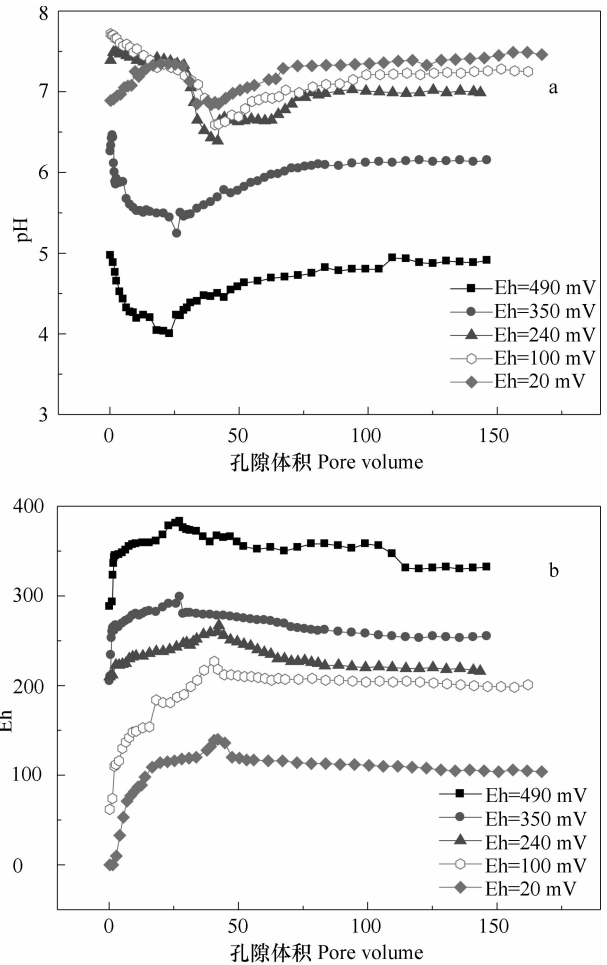


图 6 Zn 在不同初始氧化还原条件的土壤中迁移时 pH 和 Eh 的变化曲线

Fig. 6 Changes of redox potential and pH of Zn for different redox potential of soil

解常数 pK : $Cu(8.0) > Zn(9.0) > Cu(10.1)$, pK 越小,水解能力越强,溶液中有较多的羟基离子存在,而羟基离子较自由离子更容易被介质吸附,因此,Cd 的吸附量较大,迁移能力较弱,植物的有效性较低,易被介质固定而减少其对地下水的污染。

由表 3 可以看出,Cd、Zn、Cu 峰值出现的时间较加入的孔隙体积要小,这主要是因为实验过程中为了更好地模拟实际条件下的土壤,而实际情况下,重金属的出流时间并不完全相同,条件的改变可能会影响其出流时间的快慢,多加入相同数量孔隙体积的重金属溶液,保证不同重金属溶液均可以完全出流,也可以更好地比较初始氧化还原点位的不同对重金属迁移转化的影响。加入一定浓度的重金属溶液之后,由于土壤对重金属离子的吸附位量是

表 3 五种不同 Eh 土壤中 Cd、Zn 和 Cu 穿透曲线的对比分析

Table 3 Comparative Analysis of Cd, Zn and Cu breakthrough curves in five different redox potential of soil

Eh (mV)	Cd		Cu		Zn	
	峰值 Peak value	出流时间 Time	峰值 Peak value	出流时间 Time	峰值 Peak value	出流时间 Time
490	0.273	19.56	0.834	23.33	0.598	14.08
350	0.213	37.62	0.620	32.14	0.311	18.26
240	0.189	51.19	0.459	33.52	0.284	29.74
100	0.293	50.24	0.214	21.43	0.27	22.69
20	0.393	45.48	0.181	19.56	0.339	18.65

一定的,土壤的吸附点位逐渐饱和,而此时再向土柱中加入重金属溶液,土壤将不再吸附重金属离子,使出流液中重金属离子浓度增大。由于野外实际土壤氧化还原电位的改变难以控制或捕捉,而本文主要采用室内土柱实验,有一定的局限性,可能得到的结论与实际存在一定的差异,需要进一步探讨和研究。

此外,由于本实验过程中,铁离子发生了一定的结构变化,但是相对重金属离子而言,其变化量较小,因实验仪器的限制,并未测出,需要进一步探讨和研究。

3 结 论

1) 在土柱混合置换实验中,三种重金属在五种不同初始氧化还原电位(Eh)土壤中的穿透曲线呈现不同程度的非对称性,而且是一个持续缓慢吸附/解吸的过程。土壤初始氧化还原电位(Eh)不同,其穿透曲线的形状、重金属 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的起始出流时间、峰值的大小及淋洗结束时间等各不相同。

2) 对比五种不同初始 Eh 土壤中 Cd 的 BTCs,还原性土壤中 Cd 运移最快,表现为相对浓度峰值较大;原土中 Cd 运移最慢,氧化性土壤介于两者之间。这可能是 Cd 在铁氧化表面的吸附机制因各种铁氧化物表面活性吸附点位的不同而发生变化,也与不同还原强度下还原物质的络合作用有关;Cd 出流液的 pH 呈现先下降,之后均表现为先上升最后趋于平缓,Eh 则相反。

3) 氧化性土壤能明显促进 Cu^{2+} 的迁移,表现

为运移最快,相对浓度峰值较高。这主要是由于 $FeCl_3$ 是强酸弱碱盐,随着 $FeCl_3$ 的添加量越多,pH 下降越大,土壤表面所带正电荷就越多,排斥力增强,吸附量减少;而还原条件下的土壤能促进 Cu 的迁移。Cu 出流液的 pH 呈现先下降,之后均表现为先上升最后趋于平缓,Eh 则相反。

4) 对比 Zn 的 BTCs 发现,氧化性土壤中 Zn 运移较快,表现为出流较早,峰值较高。这是因为初始 Eh 下降,pH 升高,土壤对 Zn^{2+} 吸附容量和固持力增加;而还原条件下 Eh 的改变对 Zn^{2+} 的迁移影响并不明显;Zn 出流液的 pH、Eh 与单一 Cd、Cu 规律相同。

5) 在单一离子的土柱实验中,五种不同的 Eh 的土壤对重金属的吸附量均表现为 $Cd > Zn > Cu$,这可能与重金属离子本身的性质有关。

参 考 文 献

- [1] 廖敏,谢正苗,黄昌勇. 镉在土水系统中的迁移特性. 土壤学报, 1998, 35(2): 170—185. Liao M, Xie Z M, Huang C Y. Transport characteristics of cadmium in soil-water system (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1998, 35(2): 170—185
- [2] 邹献中,徐建民,赵安珍,等. 离子强度和 pH 对可变电荷土壤与铜离子相互作用的影响. 土壤学报, 2003, 40(6): 845—850. Zou X Z, Xu J M, Zhao A Z, et al. Effects of ionic strength and pH on interaction between Cu^{2+} and variable charge soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(6): 845—850
- [3] 胡宁静,骆永明,宋静. 长江三角洲地区典型土壤对镉的吸附及其与有机质、pH 和温度的关系. 土壤学报, 2007, 44(3): 437—443. Hu N J, Luo Y M, Song J. Influence of soil organic matter, pH and temperature on Cd sorption by four soils from Yangtze River Delta (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2007, 44(3): 437—443

- [4] 梁晶, 徐仁扣, 蒋新, 等. 不同 pH 下两种可变电荷土壤中 Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 吸附与解吸的比较研究. 土壤, 2007, 39(6): 992—995. Liang J, Xu R K, Jiang X, et al. Adsorption and desorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in two variable charge soils different in pH (In Chinese). Soils, 2007, 39(6): 992—995
- [5] 李其林, 魏朝富, 王定勇, 等. 重金属在土壤载体中的行为和环境响应. 土壤通报, 2008, 39(2): 441—447. Li Q L, Wei C F, Wang D Y, et al. Environmental response and behavior of heavy metal in soil (In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 2008, 39(2): 441—447
- [6] Davranche M, Bollinger J C. Heavy metals desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides: Effect of reduction conditions. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 227: 531—539
- [7] 丁昌璞, 潘映华. 红壤对铝、锰离子的吸附特性 I. 铝、锰离子的非等当量交换. 土壤学报, 2002, 39(4): 560—567. Ding C P, Pan Y H. Exchange-adsorption characteristics of aluminum and manganous ions by red soils I. Nonequivalent exchange of aluminum and manganous ions (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2002, 39(4): 560—567
- [8] 刘桂秋, 谭文峰, 冯雄汉, 等. 几种土壤铁锰结核对 Cr(III) 的氧化特性 II. pH、离子强度、温度等因素的影响. 土壤学报, 2003, 40(6): 852—857. Liu G Q, Tan W F, Feng X H, et al. The characteristics of Cr(III) oxidation by several Fe-Mn nodules in soils II. Effect of pH, ionic strength and temperature (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(6): 852—857
- [9] 祖艳群, 冯雄汉, 刘凡, 等. 针铁矿对几种氧化锰矿物氧化 As(III) 特性的影响. 生态环境, 2004, 13(4): 538—541. Zu Y Q, Feng X H, Liu F, et al. Effects of goethite on As(III) oxidation by several manganese oxide minerals (In Chinese). Ecology and Environment, 2004, 13(4): 538—541
- [10] 徐仁扣, 肖双成. 氧化铁的存在方式对土壤和黏土矿物胶体电动电位的影响. 土壤学报, 2009, 46(5): 945—947. Xu R K, Xiao S C. Effect of the existing type of iron oxides on zeta potential of a soil and minerals (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2009, 46(5): 945—947
- [11] 丁昌璞, Nobili M D, Ceccanti B. 绿肥分解产物中水溶性有机物质的伏安行为及其影响因素. 土壤学报, 1989, 26(4): 331—336. Ding C P, Nobili M D, Ceccanti B. Voltammetric behavior of water-soluble organic substances in decomposition products of green manures and its effecting factors (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1989, 26(4): 331—336
- [12] 丁昌璞, Ceccanti B. 土壤中水溶性有机物质的数量、性质及其变化. 土壤学报, 1987, 24(3): 210—217. Ding C P, Ceccanti B. Amounts, properties and changes of water-soluble organic substances in soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1987, 24(3): 210—217
- [13] 齐雁冰, 黄标, Darilek J L, 等. 氧化与还原条件下水稻土金属形态特征的对比. 生态环境, 2008, 17(6): 2228—2233. Qi Y B, Huang B, Darilek J L, et al. Comparison of heavy metal fractions distribution in paddy soil under anoxic and oxidized conditions (In Chinese). Ecology and Environment, 2008, 17(6): 2228—2233
- [14] Chatain V, Sanchez F. Effect of experimentally induced reducing conditions on the mobility of arsenic from a mining soil. Journal of Geochemical Exploration, 2005, 22: 119—128
- [15] 张桃林, 高超, 吴蔚东. 氧化还原条件对土壤磷素固定与释放的影响. 土壤学报, 2002, 39(4): 542—549. Zhang T L, Gao C, Wu W D. Phosphorus sorption and release of paddy soils: Effect of alternation of oxidized reduced conditions (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2002, 39(4): 542—549
- [16] 曹心德, 陈莹, 王晓蓉. 环境条件变化对土壤中稀土元素溶解释放的影响. 中国环境科学, 2000, 20(6): 486—490. Cao X D, Chen Y, Wang X R. The effects of change of environment conditions on the release and species transformation of rare earth elements in soil (In Chinese). China Environment Science, 2000, 20(6): 486—490
- [17] 倪吾钟, 沈仁芳, 朱兆良. 不同氧化还原电位条件下稻田土壤中¹⁵N 标记硝态氮的反硝化作用. 中国环境科学, 2000, 20(6): 519—523. Ni W Z, Shen R F, Zhu Z L. Denitrification of ¹⁵N labeled nitrate-N in rice field soil under different redox conditions (In Chinese). China Environment Science, 2000, 20(6): 519—523
- [18] 刘鑫, 雷宏军, 朱端卫. 变动氧化还原状况下酸性土壤中活性锰的变化. 土壤学报, 2008, 45(4): 734—739. Liu X, Lei H J, Zhu D W. Change in soil activated manganese under varying oxidation-reduction regime in acid soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2008, 45(4): 734—739
- [19] 刘芬. 株洲地区土壤 pH 值测定方法研究. 农业环境保护, 1998, 17(2): 84—85. Liu F. Determination of soil pH in Zhuzhou area (In Chinese). Agro-environment Protection, 1998, 17(2): 84—85
- [20] 林义成, 丁能飞, 傅庆林, 等. 土壤溶液电导率的测定及其相关因素的分析. 浙江农业学报, 2005, 17(2): 83—86. Liu Y C, Ding N F, Fu Q L, et al. The measurement of electric conductivity in soil solution and analysis of its correlative factors (In Chinese). Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2005, 17(2): 83—86
- [21] 褚龙, 贺斌. 土壤阳离子交换量的测定方法. 黑龙江环境通报, 2009, 33(1): 81—83. Chu L, He B. Determining method of soil cation exchange capacity (In Chinese). Heilongjiang Environment Journal, 2009, 33(1): 81—83
- [22] 李卓, 汪雁, 孔瑾. 土壤氧化还原电位测定方法的探讨与研究. 环境科学与管理, 2008, 33(10): 172—174. Li Z, Wang Y, Kong J. Discussion and research of the determination of soil redox potentials (In Chinese). Environment Science and Management, 2008, 33(10): 172—174
- [23] 李义纯, 葛滢. 淹水还原条件下土壤铁氧化物对镉活性制约机理的研究进展. 土壤, 2009, 41(2): 160—165. Li Y C, Ge Y. Influence of iron oxides on activity of Cd in soils under reductive conditions: A review (In Chinese). Soils, 2009, 41(2): 160—165
- [24] 丁昌璞. 中国自然土壤、旱作土壤、水稻土的氧化还原状况和特点. 土壤学报, 2008, 45(1): 66—75. Ding C P. Oxidation-reduction regimes and characteristics of natural soil, upland soil and paddy soil in China (In Chinese). Acta Pedologica Sinica,

- 2008, 45(1): 66—75
- [25] Brusseu M L, Hu Q, Srivastava R. Using flow interruption to identify factors causing nonideal contaminant transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1997, 24: 205—219
- [26] 章海波, 骆永明. 水稻土和潮土中铁锰氧化物形态与稀土元素地球化学特征之间的关系研究. *土壤学报*, 2010, 47(4): 639—645. Zhang H B, Luo Y M. Relationship between geochemical characteristics of rear earth elements and speciation of iron/manganese oxides in paddy soil and Chao soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(4): 639—645
- [27] Zhu B, Alva A K. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Science*, 1993, 155: 61—66
- [28] 李九玉, 徐仁扣. 低分子量有机酸对土壤中铝的化学行为的影响. *土壤*, 2007, 39(2): 196—203. Li J Y, Xu R K. Effect of low-molecular-weight organic acids on chemical behavior of aluminum in soils (In Chinese). *Soils*, 2007, 39(2): 196—203
- [29] 谭文峰, 周素珍, 刘凡, 等. 土壤中铁铝氧化物与黏土矿物交互作用的研究进展. *土壤*, 2007, 39(5): 726—730. Tan W F, Zhou S Z, Liu F, et al. Advancement in the study on interactions between iron-aluminum (hydro-) oxides and clay minerals in soil (In Chinese). *Soils*, 2007, 39(5): 726—730
- [30] Randall S R, Sherman D M, Ragnarsdottir K V, et al. The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(19/20): 2 971—2 987
- [31] 丁昌璞. 低分子量有机还原性物质与土壤的相互作用 I. 低分子量有机还原性物质的化学性质. *土壤学报*, 2010, 47(3): 451—457. Ding C P. Interaction between low-molecular-weight organic reducing substances and soils I. Chemical properties of low-molecular-weight organic reducing substances (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(3): 451—457
- [32] 邹献中, 赵安珍, 季国亮. 可变电荷土壤吸附铜离子时氢离子的释放. *土壤学报*, 2002, 39(3): 308—317. Zou X Z, Zhao A Z, Ji G L. Release of hydrogen ions during adsorption of copper ions by variable charge soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(3): 308—317
- [33] 李仁英, 杨浩. Cd 和 Zn 在滇池沉积物中的吸附—解吸特征. *土壤*, 2007, 39(2): 274—278. Li R Y, Yang H. Adsorption and desorption characteristics of Cd and Zn in sediments of lake Dianchi (In Chinese). *Soils*, 2007, 39(2): 274—278
- [34] 林青. 土壤中重金属 Cu、Cd、Zn、Pb 吸附及迁移的实验研究. 青岛: 青岛大学化学化工与环境学院, 2008. Lin Q. The heavy metals Cu, Cd, Zn and Pb adsorption and migration residues of experimental in soils (In Chinese). Qingdao: School of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Science, Qingdao University, 2008
- [35] Chuan M C, Shu G Y, Liu J C. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1996, 90: 543—556
- [36] 徐明岗, 张青, 李菊梅. 土壤锌自然消减的研究进展. *生态环境*, 2004, 13(2): 268—270. Xu M G, Zhang Q, Li J M. Natural attenuation of zinc in soil (In Chinese). *Ecology and Environment*, 2004, 13(2): 268—270
- [37] Yang J Y, Yang X E. Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead desorption from soils. *Environmental Pollution*, 2006, 143: 9—15
- [38] Elliot H A, Liberati M R, Huang C P. Effect of iron oxide removal on heavy metal adsorption by acid subsoil. *Water Air, and Soil Pollution*, 1986, 27: 379—389
- [39] 王玉军, 周东美, 孙瑞娟, 等. 土壤中铜、铅离子的竞争吸附动力学. *中国环境科学*, 2006, 26(5): 555—559. Wang Y J, Zhou D M, Sun R J, et al. Competitive adsorption kinetics of copper and lead in soils (In Chinese). *China Environment Science*, 2006, 26(5): 555—559
- [40] Saha U K, Taniguchi S, Sakurai K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxylaluminum and hydroxylaluminosilicate-montmorillonite complexes. *Soil Sci Soc Am J*, 2002, 66: 117—128

THE TRANSPORT OF HEAVY METALS IN SOILS WITH DIFFERENT INITIAL REDOX POTENTIAL I. SINGLE Cd, Cu, Zn IN THE SOIL COLUMN EXPERIMENTS

Yu Tong Xu Shaohui[†] Lin Qing

(Department of Environmental Science, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract Heavy metal cadmium, copper and zinc were used to study single and the effect of five different redox potential for transport amounts through an outflow experiment using saturated soil column. The results indicate that oxidizing conditions in the soil, the sequence of the cadmium in the BTCs (Breakthrough Curves) was $E_h = 490 \text{ mV} > 350 \text{ mV} > 240 \text{ mV}$. Reducing conditions in the soil, the sequence of the cadmium in the BTCs was $E_h = 490 \text{ mV} > 350 \text{ mV} > 240 \text{ mV}$. In oxidizing conditions, high redox potential of soil can significantly promote the transport of copper. In reducing conditions, low redox potential of soil can inhibit the transport of copper, which has nothing to do with the reducing agent

concentration. The BTCs peak value of zinc in the highly oxidized conditions were significantly higher than the lowly oxidation conditions; and the effect of different reduction conditions for transport of zinc is not obvious. The transport of three heavy metals ions cadmium, copper and zinc in the flow of liquid pH value decreased, then increased and final equilibrium, the flow of fluid oxidizing condition of the soil pH value is less than reducing conditions; and Eh value of just the opposite.

Key words Heavy metal; Redox potential; Adsorption; Transport; Soil