

土壤溶液动态变化和 CdCO_3 , CdS 的平衡研究*

陈怀满

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤渍水后带来了一系列的电化学和化学变化, pH、氧化还原电位 (Eh)、电导 (EC)、离子交换、吸附和解吸、化学动力学和化学平衡等都有着显著的改变^[9,11,13], 它们影响着土壤肥力状况和植物对毒性元素的吸收。本文报道了在添加 Cd, P, Zn 化合物的情况下土壤溶液动态变化和 CdCO_3 , CdS 平衡研究的结果。

一、材料和方法

温室试验于 1981 年在国际水稻研究所 (IRRI) 土壤化学系进行, 供试土壤为马哈赫斯粘土 (Maahas Clay), 其理化性质为: pH 6.1 (土:水为 1:1), EC. 0.72 dS/m, CEC 367 毫克分子/公斤, 代换性钙 450 毫克分子/公斤, 代换性镁 291 毫克分子/公斤, 有机碳 1.55%, 总氮 0.99%, 有效磷 3.0 毫克/公斤, 有效锌 0.8 毫克/公斤, 可提取性 Cd (0.1 N HCl 提取) 0.09 毫克/公斤, 活性铁 2.18%, 活性锰 0.16%, 土壤粘土矿物以蒙脱为主。

将土壤风干、敲碎并过 1.25 厘米的筛, 然后混和均匀, 将适量镉 (0, 0.1, 1.0, 10 毫克镉/公斤, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、磷 (0, 50 毫克磷/公斤, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、锌 (0, 10, 10 毫克锌/公斤, ZnCl_2) 以及氮肥 (75 毫克氮/公斤, 尿素) 与 10 公斤土分别混和均匀, 然后转移到 16 升的磁盆中 (盆的底侧留有土壤溶液取样口), 添加足量的去离子水并将土壤溶液循环两次。取秧龄为两周、且健壮的秧苗 IR 36 在土壤淹水后的第二天移栽。将盆置于装满水的水泥池中, 以减少温度的波动。

从淹水后的第二天至第八周, 每两周取土壤溶液一次。采用重力法将土壤溶液导入预先充满氮气的三角瓶中 (图 1)。玻璃电极、铂电极、电导电极、硫电极装于同一测量池 (图 2), 分别用于 pH, Eh, EC 和 E_s 的测定。 NH_4^+-N 采用微量凯氏定氮法^[12]; 水溶性 P 采用苯异丁醇萃取的钼兰法^[11]; P_{CO_2} 由电位滴定法测定^[14]; Mg, Fe, Mn, Zn 等直接用原子吸收测定; Ca, K 用火焰分光光度法; Cd 用 KI-MIBK 提取浓缩后用原子吸收测定, 其步骤相似于文献 [1]。

由于土壤的复杂性, 直接鉴别土壤中微量元素化合物困难很多, 因而土壤化学家广泛使用间接方法来研究, 其中之一是根据溶度积理论来实现的。如果某一矿物的溶度积 (K_{sp}) 等于测量离子的活度积 (IAP), 便认为这一矿物存在于土壤中并从而控制着土壤溶液中该微量元素的活度^[12]。对于镉的碳酸盐, 由热力学方法我们可以求得^[16]:

$$2\text{pH} + \log \text{P}_{\text{CO}_2} + \log (\text{Cd}^{2+}) = 6.08 \quad (1)$$

* 本文系作者在国际水稻研究所、菲律宾大学进修时完成的硕士论文之一部分。

该工作是在国际水稻研究所 (IRRI) 土壤化学系主任、Principal Soil Chemist Dr. F. N. Ponnamperna 指导下完成的; 工作进行中得到了土壤化学系其他同事的热情支持与帮助。特此致谢。

此次发表时, 承熊毅教授的鼓励与指导, 作者表示深切的谢意。

式中 6.08 为反应的 $\log K^\circ$ 值。镉的硫化物可由下列反应而形成:



或



反应式 (6) 的 $\text{p}K_{\text{sp}}$ 值不同作者所报道的数值有所差异, 其范围在 26.15—28.46 之间^[3,4,17]。

由反应式 (1) 和 (6) 可以知道, 如果 $2\text{pH} + \log P_{\text{CO}_2} + \log(\text{Cd}^{2+})$ 的计算值接近于 6.08 并且基本保持不变, 那么意味着固体 CdCO_3 的存在; 如果 $\text{pCd}^{2+} + \text{pS}^{2-}$ 的值基本保持恒定并且在 26—28.5 之间, 那么意味着在土壤中存在有 CdS 。

我们假定土壤溶液中 Cd 的形态仅为 Cd^{2+} , 而其它 Cd 的络合物可以忽略, 那么 Cd^{2+} 的活度可由下式来计算:

$$(\text{Cd}^{2+}) = \text{Cd}_T \times \gamma \quad (7)$$

式中 (Cd^{2+}) 为 Cd^{2+} 的活度(克分子/升); Cd_T 是由原子吸收分光光度法测定的土壤溶液中 Cd 的总浓度(克分子/升); γ 是活度系数, 它可由溶液的电导而求得^[17]。

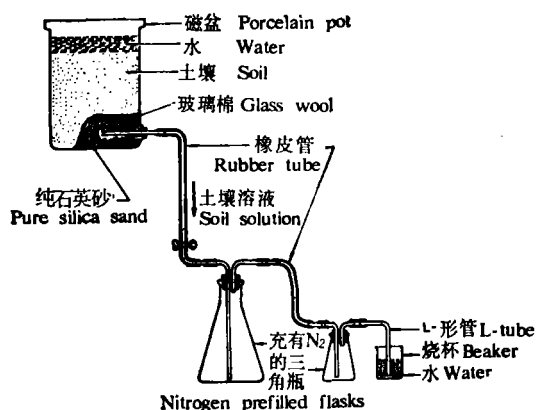


图 1 土壤溶液的取样装置

Fig. 1 Device for the sampling of soil solution

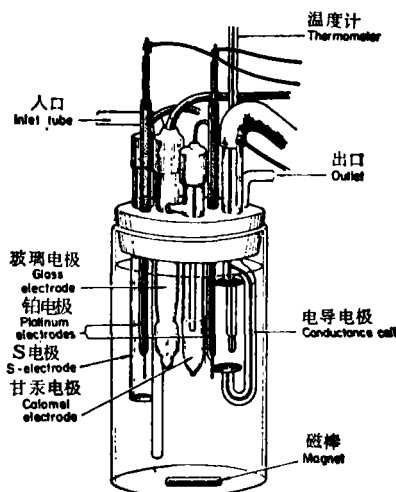


图 2 电位测量池

Fig. 2 The electrometric cell

二、结果和讨论

(一) 电化学动态变化

和先前的报道一样^[14], 土壤淹水后 pH , Eh 和 EC 都有着明显的变化(图 3, 4, 5)。所有处理的 pH 随着淹水时间的加长而上升, 由起初的 6.1 增加到第八周的 6.8 左右, 然后基本恒定。 pH 的上升可能是由于 Fe 的还原所引起:



添加高量的 ZnCl_2 (100 毫克 Zn /公斤) 使得开始阶段土壤溶液的 pH 值比其它处理约低 0.2 左右, 这种降低可能是由于离子强度的增加^[10]以及 ZnCl_2 的水解:

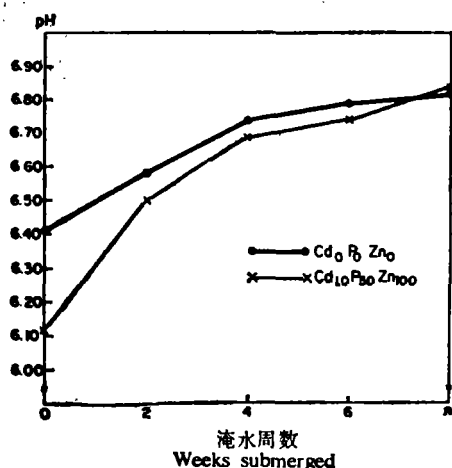


图 3 不同处理对土壤溶液 pH 动态变化的影响

Fig. 3 Kinetics of soil solution pH as affected by the different treatments

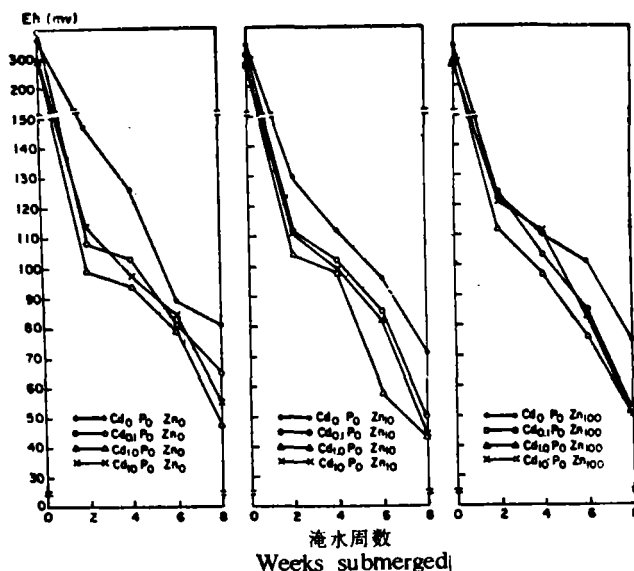
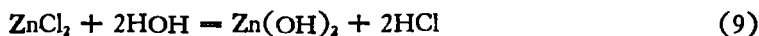


图 4 不同处理对土壤溶液 Eh 变化的影响

Fig. 4 Changes in soil solution Eh as affected by the different treatments



土壤溶液的氧化还原电位在淹水后的 1—2 周迅速地下降至 110 毫伏左右,然后慢慢

降低,到第八周时在 $\text{Cd}_x\text{P}_y\text{Zn}_z$ ($x=0, 0.1, 1.0, 10; y=10, 100$ 毫克/公斤) 的处理中,大约降为 35 毫伏(图中未画出)。Eh 在开始阶段的迅速下降是由于氧气的耗尽和还原物质的释放^[13];同时 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-Fe}^{2+}$ 体系在大部分淹水土壤中占有重要的地位,而且 pH 对该体系有着强烈的影响,其关系可表示为^[15]:

$$\text{Eh} = 1.06 - 0.059 \log \text{Fe}^{2+} - 0.177\text{pH} \quad (10)$$

在 P_0Zn_0 和 P_0Zn_{10} 的两个处理中, Cd 的添加(0.1, 1.0, 10 毫克 Cd/公斤)明显地降低了土壤溶液的 Eh (图 4),其原因有待探讨。

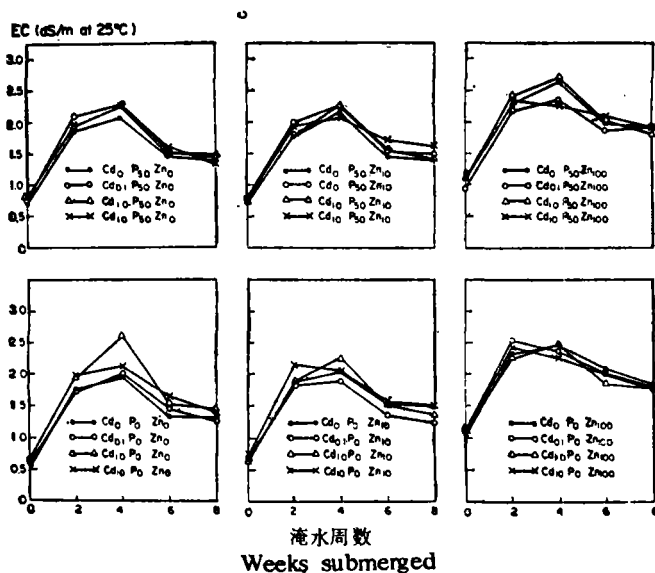


图 5 不同处理对土壤溶液 EC 动态变化的影响

Fig. 5 Kinetics of soil solution EC as affected by the different treatments

土壤溶液的 EC 在淹水后逐步增加,到第四周达最大值,约为 2.3—2.7 dS/m,然后慢慢下降。EC 的增加是由于 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 离子的释放及其对土壤胶体中阳离子的取代以及有机质的分解^[12]。第四周以后的降低则是由于植物对离子的吸收,土壤胶体对离子的吸附以及盐的沉淀等^[4]。

(二) 化学动态变化

研究了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、水溶性 P, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Zn 和 Pco_1 的化学动态变化。所得结果表明(表 1)在所有处理中,淹水后的第二周 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 达到了最高值(9—15 毫克/升)。在淹水后的第四周,在仅用镉处理的土壤溶液中,其 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 高于对照的浓度,这可能是由于低浓度的镉刺激了呼吸作用^[3],从而促进了有机质的分解;同时,镉的添加在一定程度上抑制了植物的生长,从而减少了对氮的吸收¹⁾。

表 1 不同处理对水溶性铵态氮动态变化的影响

Table 1 Kinetics of water-soluble $\text{NH}_4^+\text{-N}$ as affected by the different treatments

处 理 Treatments			淹水周数 Weeks submerged				
Cd	P	Zn	0	2	4	6	8
mg/kg			mg/l				
0	0	0	4.58	8.61	6.56	6.08	3.35
0	0	10	3.96	10.39	7.31	8.14	4.92
0	0	100	4.31	10.04	9.98	8.81	7.25
0	50	0	3.35	11.34	8.95	3.28	3.28
0	50	10	5.47	10.59	8.34	4.03	2.26
0	50	100	6.02	13.32	10.73	10.18	7.93
0.1	0	0	5.13	10.39	8.95	7.38	4.17
0.1	0	10	4.03	10.80	8.13	7.04	4.03
0.1	0	100	6.84	11.41	10.25	10.86	8.54
0.1	50	0	2.32	12.57	10.39	4.65	1.64
0.1	50	10	6.56	13.60	10.59	5.88	2.12
0.1	50	100	4.58	10.93	9.36	7.99	6.29
1.0	0	0	4.99	11.20	10.80	6.90	3.08
1.0	0	10	5.81	14.28	9.84	8.27	4.79
1.0	0	100	4.92	13.73	11.27	10.59	9.02
1.0	50	0	6.90	13.73	10.52	5.26	1.92
1.0	50	10	5.19	10.87	8.61	5.13	2.39
1.0	50	100	5.67	12.98	10.66	10.52	7.79
10	0	0	4.51	12.37	9.98	7.38	4.24
10	0	10	4.72	11.14	9.98	7.04	4.03
10	0	100	5.74	12.30	10.52	10.25	7.86
10	50	0	4.58	12.57	10.32	5.40	2.40
10	50	10	4.65	13.53	10.80	5.40	2.60
10	50	100	5.47	14.83	10.69	10.52	7.45

1) 陈怀满,土壤中 Cd, P, Zn 含量对水稻产量和矿物浓度的影响。土壤学报(待刊稿)。

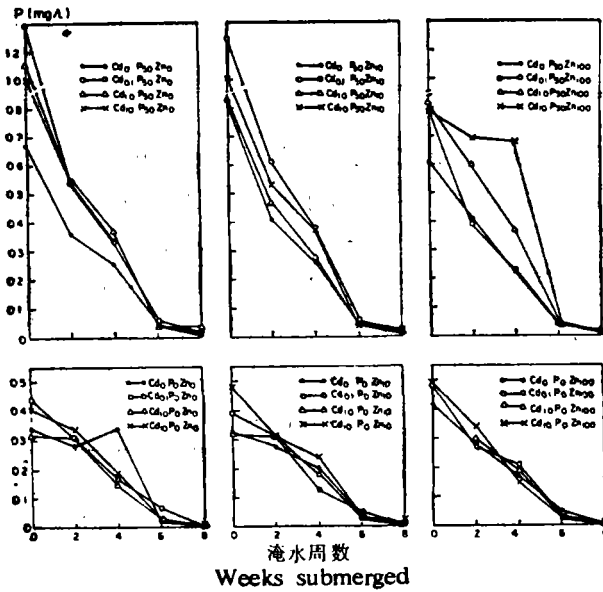


图 6 不同处理对水溶性 P 动态变化的影响

Fig. 6 Kinetics of water-soluble P as affected by the different treatments

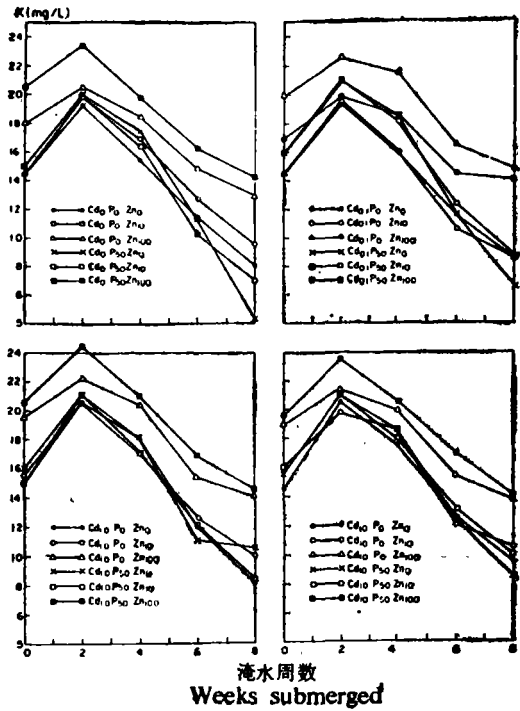


图 7 不同处理对水溶性 K 动态变化的影响

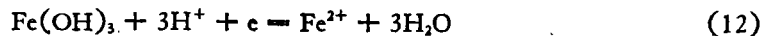
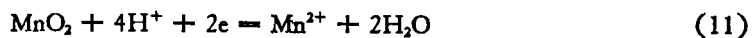
Fig. 7 Kinetics of water-soluble K as affected by the different treatments

在所有处理中,土壤的水溶性 P 随着时间的推移而不断下降(图 6),这可能是由于植物的吸收、土壤的吸附和固定所致。在淹水六周后, P_0 和 P_{50} 之间的水溶性磷差异甚微,这可能意味着马哈赫斯粘土对磷具有较高的固定能力。

水溶性 K 的变化如图 7 所示,所有高锌处理(100 毫克 Zn/公斤)的土壤溶液中具有较高浓度的 K,这可能是由于 $K^+ - Zn^{2+}$ 离子交换使得土壤中释放出较多的 K^+ 所致。

淹水后的 4—6 周, Ca 和 Mg 的浓度达到了最大值。总的看来,在 Zn_{100} 的处理中,其 Ca, Mg 的峰值高于其它同类处理(表 2),这可能是由于添加的 Zn 使得在交换位上的 Ca 和 Mg 较多地释放到溶液中所造成的。由表中我们不难看出,对比相同 Cd 浓度和 Zn_{100} 处理中的 P_0 与 P_{50} 的差异,大部分 P_{50} 的处理中 Ca 和 Mg 的浓度低于 P_0 处理,这可能是由于 Zn-P 化合物的形成而降低了 Zn^{2+} 离子的浓度,从而减少了 Zn^{2+} 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的交换。这种 Zn-P 化合物的形成在水溶性 Zn 的研究中似乎也获得了证实, P 的添加亦明显地减少了 Cd_0 和 Cd_{10} 处理中 Zn 的浓度(图 8)。

水溶性 Fe 和 Mn 在淹水后显著增加(表 2),这是由于 Fe(III) 和 Mn(IV) 氧化物的还原^[12]:



在淹水后的第四周, Fe 与 Mn 的浓度达到了最大值,随后逐步下降。这种下降可能是由于难溶化合物的形成以及植物的吸收所造成。

表 2 添加的 Cd , P , Zn 化合物对土壤溶液中 Ca , Mg , Mn , Fe 浓度的影响Table 2 Initial and peak concentration of Ca , Mg , Mn and Fe in soil solution as affected by addition of Cd , P and Zn compounds

处 理 Treatments			起 始 Initial*				峰 值 Peak**			
Ca	P	Zn	Ca	Mg	Mn	Fe	Ca	Mg	Mn	Fe
mg/kg			mg/l				mg/l			
0	0	0	48	11	1.3	1.3	157	94	37.0	28.0
0.1	0	0	54	6	1.7	3.3	155	104	38.0	30.5
1.0	0	0	58	9	1.9	0.8	174	110	40.5	38.0
10	0	0	58	9	1.3	1.3	171	106	41.5	30.0
0	0	10	46	11	1.7	2.2	173	106	41.0	27.3
0.1	0	10	54	6	1.3	1.0	158	94	38.5	29.0
1.0	0	10	59	11	1.6	1.6	168	102	39.0	36.5
10	0	10	73	9	1.8	1.3	175	116	45.0	36.5
0	0	100	84	15	2.3	1.0	240	130	49.0	36.0
0.1	0	100	95	18	1.9	0.8	224	140	56.0	34.5
1.0	0	100	101	14	2.1	0.6	218	133	51.0	36.5
10	0	100	134	12	2.1	0.9	228	129	52.5	29.5
0	50	0	56	9	1.0	1.2	164	100	41.0	28.0
0.1	50	0	105	8	1.4	1.0	193	113	41.0	36.5
1.0	50	0	63	8	1.4	0.9	185	112	43.0	33.5
10	50	0	64	9	1.5	1.6	189	106	43.0	35.5
0	50	10	60	9	1.5	1.4	162	100	37.0	28.5
0.1	50	10	63	8	1.5	1.0	174	107	40.0	33.0
1.0	50	10	85	9	1.5	1.3	167	106	41.0	41.5
10	50	10	63	5	1.2	1.2	182	98	43.0	29.5
0	50	100	106	23	2.5	2.2	180	128	50.5	30.0
0.1	50	100	84	18	2.0	1.2	198	122	48.5	30.5
1.0	50	100	93	15	2.7	1.2	230	140	54.0	40.0
10	50	100	98	18	1.6	1.4	213	127	51.5	23.0

* 淹水后的第二天。

Second day of submergence.

** 淹水后 4—6 周。

4—6 weeks submerged.

(三) CdCO_3 , CdS 的平衡研究

不同处理、不同淹水时间的 $2\text{pH} + \log \text{Cd}^{2+} + \log \text{P}_{\text{CO}_2}$ 的计算结果表明, 其值均在 4.5 左右, 该值与理论值 6.08 相差较远, 因而可以认为在实验条件下没有热力学依据说明 CdCO_3 的存在。

$\text{pCd}^{2+} + \text{pS}^{2-}$ 的计算值列于表 3。其平均值的变化情况示于图 9。由图可见, $\text{pCd}^{2+} + \text{pS}^{2-}$ 的计算值随着渍水时间的加长逐步接近 CdS 的理论 pK_{sp} 值 (26.15—28.46)。在淹水后的第五周, 其离子活度积 (IAP) 接近于 CdS 的溶度积 (K_{sp}), 这表明自此以后, 土壤中可能存在有固相的 CdS 。

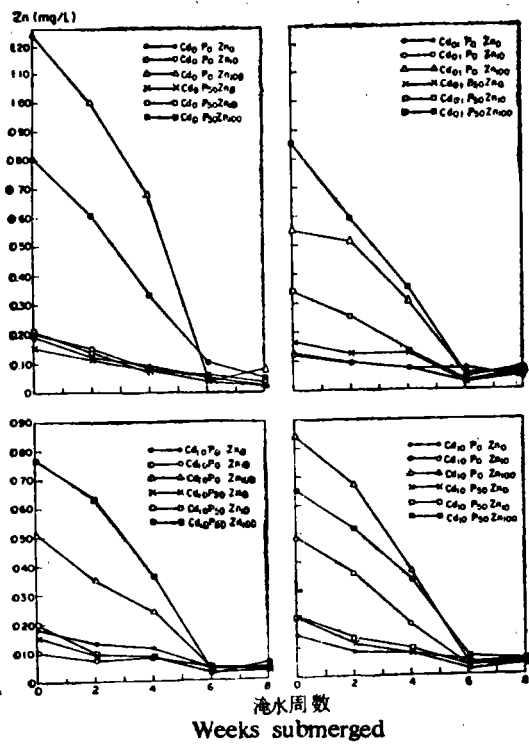


图 8 不同处理对水溶性 Zn 动态变化的影响

Fig. 8 Kinetics of water-soluble Zn as affected by the different treatments

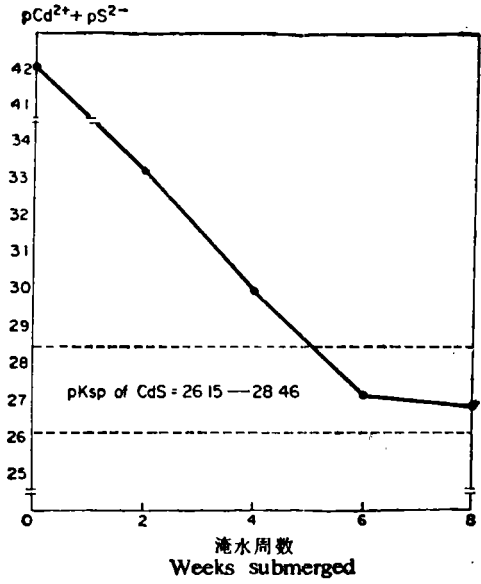


图 9 $pCd^{2+} + pS^{2-}$ 随时间的推移而接近 CdS 的 pK_{sp}

Fig. 9 Approach of $(pCd^{2+} + pS^{2-})$ with time towards pK_{sp} of CdS

表 3 淹水时间对不同处理的 pCd^{2+} 和 $(\text{pCd}^{2+} + \text{pS}^{2-})$ 值的影响Table 3 Influence of submerged time on pCd^{2+} and $(\text{pCd}^{2+} + \text{pS}^{2-})$ value in different treatments

处 理 Treatments			淹水周数 Weeks submerged							
Cd	P	Zn	2		4		6		8	
mg/kg			pCd^{2+}	$\text{pS}^{2-} + \text{pCd}^{2+}$	pCd^{2+}	$\text{pS}^{2-} + \text{pCd}^{2+}$	pCd^{2+}	$\text{pS}^{2-} + \text{pCd}^{2+}$	pCd^{2+}	$\text{pS}^{2-} + \text{pCd}^{2+}$
0	0	0	8.27	33.45	8.25	29.25	8.33	27.18	8.45	26.85
0.1	0	0	8.84	33.80	8.32	30.18	8.39	27.12	8.39	26.57
1.0	0	0	8.32	32.92	8.26	29.94	8.44	27.33	8.37	26.87
10	0	0	8.02	32.71	8.16	30.02	8.39	27.17	8.37	26.77
0	0	10	8.84	33.71	8.31	29.92	8.33	27.32	8.43	27.04
0.1	0	10	8.17	33.06	8.19	29.94	8.34	27.31	8.36	27.17
1.0	0	10	8.43	32.98	8.21	29.82	8.41	27.21	8.34	26.95
10	0	10	8.00	32.71	8.21	30.18	8.47	27.20	8.30	26.69
0	0	100	8.87	34.28	8.37	30.12	8.42	27.24	8.39	26.86
0.1	0	100	8.32	33.66	8.27	30.13	8.24	27.16	8.39	26.90
1.0	0	100	8.20	33.04	8.33	30.05	8.40	27.05	8.34	26.66
10	0	100	7.91	32.82	8.22	30.51	8.41	27.03	8.37	26.57
0	50	0	8.54	33.84	8.38	29.63	8.32	26.77	8.39	27.36
0.1	50	0	8.44	33.29	8.16	29.73	8.35	27.27	8.34	26.79
1.0	50	0	8.09	32.83	8.21	29.86	8.35	27.17	8.33	26.90
10	50	0	7.85	32.77	8.30	30.02	8.28	26.89	8.31	26.44
0	50	10	8.84	33.93	8.20	29.81	8.35	27.09	8.37	26.95
0.1	50	10	8.03	32.82	8.46	29.78	8.39	26.96	8.40	26.89
1.0	50	10	8.20	32.68	8.21	29.75	8.44	27.31	8.34	26.81
10	50	10	7.86	32.92	8.31	30.13	8.36	27.09	8.33	26.77
0	50	100	8.32	33.62	8.28	30.25	8.35	27.19	8.30	26.85
0.1	50	100	8.03	33.05	8.17	29.96	8.43	27.01	8.40	26.75
1.0	50	100	8.12	31.81	8.23	29.98	8.40	27.07	8.35	26.86
10	50	100	7.80	33.55	8.28	30.79	8.36	27.23	8.31	26.69

如前所述,在本研究的 pH 范围内,随着渍水时间的加长, Eh 降低;但 pCd^{2+} 对活度积的影响不大,而 pS^{2-} 的影响十分显著(表 3),因此可以认为供试土壤中 CdS 的形成主要取决于 S^{2-} 离子的活度。由此我们不难设想,在 Cd 污染的土地上施用适量的硫酸盐,例如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 则由于 SO_4^{2-} 在积水条件下很快还原为 S^{2-} , 从而与 Cd 形成难溶性 CdS (方程式 2—5), 加上栽插前将耕地进行一段时间的积水培育(例如 5 周左右), 则有可能减少植物对 Cd^{2+} 的吸收。

参 考 文 献

- [1] 环境污染分析方法编辑组编, 1980: 环境污染分析方法。科学出版社。
- [2] Brewner, J. M. 1965: Methods of Soil Analysis. C. A. Black et al. (eds.). Amer. Soc. Agron. Inc. Publisher, Wisconsin.

- [3] Chaney, W. R., Kelly, J. M. and Strickland, R. C., 1978: Influence of cadmium and zinc on carbon dioxide evolution from a Black Oak forest. *J. Environ. Qual.*, 7:115—119.
- [4] IRRI (International Rice Research Institute), 1964: Annual Report for 1963. IRRI, Los Baños, Philippines.
- [5] Ito, H. and Iimura, K., 1976: The absorption and translocation of cadmium in rice plant and its influence on their growth, in comparison with zinc—studies on heavy metal pollution of soils (Part I), *Bull. Hokuriku Nat'l. Agric. Exp. Stn.* 19:71—139.
- [6] Linke, W. F., 1958: Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds. Van Nostrand, Vol. 1:p747.
- [7] Mattigod, S. V., Sposito, G. and Page, A. L., 1981: Factors affecting the solubilities of trace metals in soil. *In Chemistry in the Soil Environment*. SAS Special Publication Number 40.
- [8] Olsen, S. R. and Dean, L. A., 1965: Methods of Soil Analysis. C. A. Black et al. (eds.). Amer. Soc. Agron. Inc. Publisher, Wisconsin.
- [9] Ponnamperuma, F. N., 1981: Some aspects of the physical chemistry of paddy soils. *In Proceeding of Symposium on Paddy Soils*. ed. by Institute of Soil Science, Academia Sinica. Science Press.
- [10] Ponnamperuma, F. N., 1978: Electrochemical changes in submerged soil and the growth of rice. *In Soil and Rice*. IRRI Los Baños, Laguna, Philippines. p421—444.
- [11] Ponnamperuma, F. N., 1977: Behavior of minor elements in paddy soils. IRRI Research Paper No 8, 15pp.
- [12] Ponnamperuma, F. N., 1976: Physicochemical properties of submerged soils in relation to fertility. *In the Fertility of Paddy Soils and Fertilizer Applications for Rice*. ASPAC Taipei, China.
- [13] Ponnamperuma, F. N., 1972: The chemistry of submerged soil. *Adv. Agron.* 24:29—96.
- [14] Ponnamperuma, F. N., Martinez, E. and Loy, T. A., 1966: The influence of redox potential and partial pressure of CO₂ on the pH values and the suspension effects of flood soils. *Soil Sci.* 101: 421—431.
- [15] Ponnamperuma, F. N., Tianco, E. M. and Loy, T. A., 1966: Ionic strengths of the solutions from specific conductance. *Soil Sci.* 102:408—413.
- [16] Street, J. J., Lindsay, W. L. and Sabey, B. R., 1977: Solubility and plant uptake of cadmium in soils amended with cadmium and sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 6:72—77.
- [17] Wakita, H. and Schmitt, R. A., 1970: Cadmium. *In Handbook of Geochemistry* (Wedepohl et al. eds.) II/2.

STUDIES ON KINETICS AND EQUILIBRIA OF CdCO_3 AND CdS IN SOIL SOLUTION

Chen Huaiman

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Summary

Some chemical and eletrochemical kinetics and the equilibria of CdCO_3 and CdS in soil solution were investigated under the condition of additional Cd, P and Zn compounds. Submergence brought about a series of physicochemical and chemical changes that markedly influenced the pH, Eh, EC, Es, chemical kinetics and mineral equilibrium in paddy soils. The pH of soil solution gradually increased while Eh decreased with the time of soil flooding. Some of Cd treatments decreased Eh. The maximum EC value reached at 4th week after flooding and then declined gradually. The concentrations of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, K, Ca, Mg, Fe and Mn in soil solution increased markedly during first 2 to 4 weeks after flooding, while those of Zn and P were getting decreased. A study of CdCO_3 and CdS equilibria by means of IAP method showed that there might be CdS present in the soil after 5 weeks of submergence. But results gave no thermodynamic evidence for CdCO_3 existence.