

# 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\*

胡宁静<sup>1, 2, 3</sup> 骆永明<sup>1, 2, 3†</sup> 宋 静<sup>1, 2</sup>

(1 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心, 南京 210008)

(2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008)

(3 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘 要** 土壤重金属吸附-解吸反应影响重金属的迁移性、生物有效性和潜在毒性, 研究土壤重金属的吸附-解吸过程及其机制对土壤污染评价、修复及环境容量预测至关重要。本文研究了长江三角洲地区四种典型土壤对 Cd 的吸附行为及有机质、pH 和温度对土壤 Cd 吸附的影响, 并运用热力学参数  $K^\circ$ 、 $G^\circ$ 、 $H$  和  $S$  解释了土壤镉的吸附机制。研究表明, 在本实验条件下, 四种典型土壤镉吸附反应均很好地符合 Freundlich 模型。土壤镉吸附  $K_f$  值大小为: 滩潮土(石质淡色潮湿锥形土) ( $238.8 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) > 乌黄土(底潜铁聚水耕人为土) ( $115.4 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) > 青紫泥(普通潜育水耕人为土) ( $54.40 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) > 黄泥砂土(铁聚潜育水耕人为土) ( $10.74 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ ), 滩潮土镉吸附  $K_f$  是黄泥砂土的 24 倍。土壤镉吸附量随溶液初始 pH 和土壤 pH 升高而增大; 去除有机质后的土壤对镉的吸附量降低。吸附反应热力学表明,  $K$  和  $S$  随温度升高而增大,  $G$  随温度升高而降低。  $G$  为负值表明镉吸附反应为自发反应,  $H$  为正值表明土壤镉吸附为吸热反应。

**关键词** 吸附; 热力学参数; 镉; 长江三角洲; 影响因素

**中图分类号** S153 **文献标识码** A

高强度的人类活动如工业三废排放、污水灌溉、污泥农用加剧了有毒土壤重金属尤其是 Cd 的污染。植物对土壤重金属的吸收以及重金属对植物和微生物的毒性主要取决于土壤中重金属的活性和生物有效性<sup>[1]</sup>, 而土壤对重金属的吸附-解吸反应控制着它们的生物有效性、迁移性和潜在毒性。因此, 研究土壤重金属的吸附和解吸过程及其机制对重金属污染评价、重金属污染土壤修复及未污染土壤重金属容量预测很重要<sup>[2]</sup>。影响土壤重金属离子吸附-解吸反应的因子很多, 主要有土壤 pH、有机质、碳酸钙和铁锰氧化物含量、温度和土壤老化等<sup>[3~8]</sup>。通常, 有机质含量和 pH 高的土壤对重金属的吸附能力也较高<sup>[3, 5, 6, 8]</sup>, 但可溶性有机质 (DOM) 可能抑制土壤对 Cd 的吸附, 且这种抑制作用与土壤类型和 DOM 的种类有关<sup>[9]</sup>。最近的研究还表明, pH 不仅影响土壤矿物表面对重金属离子吸附量的大小, 而且影响其吸附机制<sup>[10, 11]</sup>。pH < 4.5 时, Pb 与 SiO<sub>2</sub>

形成单齿内圈化合物, 4.5 < pH < 5.6, 双齿内圈化合物增多<sup>[12]</sup>。温度也影响土壤对 Cd 的吸附, 但因土壤类型而异, 黄壤对 Cd 的吸附随温度升高而减小, 砂土对 Cd 的吸附却随温度的升高而增加<sup>[13]</sup>。热力学方法可用来预测土壤系统中重金属从初始的非平衡状态到终止状态<sup>[14, 15]</sup>。计算重金属元素从溶液到进入双电层或与土壤粘土矿物晶格结合过程中自由能的变化有助于解释重金属的吸附过程。同样地, 了解吸附过程中熵和焓的变化也有助于确定吸附过程的自由能变化和混乱度。

长江三角洲地区是我国典型经济快速发展地区, 局部土壤 Cd 污染已经显现<sup>[16]</sup>, 亟待了解该区典型类型土壤中 Cd 的归趋及其影响因素。因而, 本文研究了长江三角洲地区典型土壤对 Cd 的吸附行为及有机质、pH 和温度对土壤 Cd 吸附的影响, 试图探明 Cd 在土壤中的环境行为及影响因素, 为长江三角洲地区土壤 Cd 的归趋阐明、环境质量标准制

\* 国家自然科学基金项目 (40432005; 40125005)、国家重点基础研究发展规划项目 (2002CB410810) 和中荷战略科学联盟项目 (2004CB720403) 资助

† 通讯作者, E-mail: ymluo@mail.issas.ac.cn

作者简介: 胡宁静 (1975~), 女, 湖南道县人, 博士研究生, 主要从事土壤环境质量和修复研究

收稿日期: 2006-01-10; 收到修改稿日期: 2006-04-29

定及 Cd 污染土壤的修复提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

供试土壤采自长江三角洲地区四种典型土壤的表层(0~20 cm),分别为上海的滩潮土(石质淡色潮湿锥形土)、浙江嘉兴的青紫泥(普通潜育水耕人为

土)、江苏常熟的乌黄土(底潜铁聚水耕人为土)和浙江湖州的黄泥砂土(铁聚潜育水耕人为土)。这些土壤代表了从滨海到平原、丘陵的主要土壤类型。土壤经自然风干并除去草根、石块等杂物,过 20 目尼龙筛,装瓶备用。碳酸钙、有机质和阳离子交换量采用常规方法测定<sup>[17]</sup>。土壤粘粒含量采用激光颗粒分析仪(Beckman Coulter, LS230)测定。土壤的基本物理化学性质见表 1。

表 1 土壤基本物理化学性质

Table 1 Some physico-chemical properties of the experimental soils

土壤 Soil	系统分类名称 Soil type in terms of Taxonomy	pH <sup>1)</sup>	有机质 O. M. (g kg <sup>-1</sup> )	碳酸钙 CaCO <sub>3</sub> (%)	CEC (cmol kg <sup>-1</sup> )	粘粒 Clay (%)	粉砂 Silt (%)	砂粒 Sand (%)
乌黄土 Dark yellow soil	底潜铁聚水耕人为土 Endogleyic Fe-accumulic Stagnic Anthrosols	6.39	25.0	0.30	21.3	17.3	59.9	22.8
青紫泥 Blue purple soil	普通潜育水耕人为土 Typic Geyic Stagnic Anthrosols	6.22	34.1	0.17	20.0	17.0	63.6	19.4
滩潮土 Shoaly land soil	石质淡色潮湿锥形土 Lithic Ochri-Aquic Cambosols	7.58	26.0	3.0	14.8	15.8	50.1	34.1
黄泥砂土 Yellow sand soil	铁聚潜育水耕人为土 Fe-accumulic Geyic Stagnic Anthrosols	4.92	43.6	0.02	11.2	11.6	38.0	50.4

1) 土水比 1 2.5  $W_{\text{soil}}/W_{\text{water}} = 1/2.5$

### 1.2 实验方法

**1.2.1 吸附等温实验** 称取 2.00 g 土壤于 100 ml 经酸泡、去离子水洗干净的塑料离心管,分别加入 20.0 ml 0.01 mol L<sup>-1</sup> 含有不同 Cd<sup>2+</sup> 浓度 (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O: 0、2、4、8、15、30、45 和 75 mg L<sup>-1</sup>, 即 Cd<sup>2+</sup> 为 0~27.27 mg L<sup>-1</sup>) 的 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液,恒温 (25 ± 0.5) 振荡 24 h 后,测定溶液 pH,以 4 000 r min<sup>-1</sup> 速度离心 10 min,上清液用中速定量滤纸 (GB/T 1914-93) 过滤。用火焰 (Varian 220FS) 或石墨炉原子吸收仪 (Varian 220Z) 测定平衡液 Cd 的浓度。

**1.2.2 溶液初始 pH 值对镉吸附的影响** 溶液初始 pH 以 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaOH 或 0.1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 调节为 1.9、2.9、4.0、5.5 和 7.2。其他同 1.2.1。

**1.2.3 温度对镉吸附的影响** 温度为 25 ± 0.5 和 35 ± 0.5,其他同 1.2.1。

**1.2.4 有机质对镉吸附的影响** 用 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

去除土壤有机质:取风干并过 20 目筛的土样 80 g 于 500 ml 烧杯中,先加少量的蒸馏水使之润湿,然后加 15 ml 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,并将其放在 55 水浴中,搅拌,静止待无气泡产生后,再加入 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,如此反复多次,至土色变淡,无气泡为止,55 烘干,磨碎备用。该实验仅选择除有机质含量有较大差异,其他性质较接近的乌黄土和青紫泥,见表 1。其他同 1.2.1。

### 1.3 计算方法

**1.3.1 吸附量** 以上实验的土壤 Cd 吸附量 ( $Q_e$ ) 根据下式计算:

$$Q_e = V_0(C_0 - C_e) / M \quad (1)$$

其中,  $Q_e$  为吸附量 (mg kg<sup>-1</sup>),  $V_0$  为吸附实验初始溶液体积 (L),  $M$  为烘干土重量 (kg),  $C_0$  为吸附实验初始液浓度 (mg L<sup>-1</sup>),  $C_e$  为平衡溶液浓度 (mg L<sup>-1</sup>)。

实验数据分别用 Freundlich 和 Langmuir 模型进行了模拟,结果表明, Freundlich 模型拟合更好。用

于模拟的 Freundlich 吸附模型为:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (2)$$

其中,参数  $K_f$  ( $\text{dm}^3 \text{kg}^{-1}$ ) 表示土壤的吸附能力, $n$  表征吸附强度。

1.3.2 热力学参数 Adhikari 和 Singh<sup>[15]</sup>认为土壤金属吸附热力学平衡常数 ( $K^\circ$ ) 可根据 Baggar 和 Cheung<sup>[18]</sup> 给出的公式计算:

$$K^\circ = a_s / a_e = {}_s C_s / {}_e C_e \quad (3)$$

式中, $a_s$  为吸附态金属的活度, $a_e$  为平衡溶液中金属的活度, $C_s$  为与吸附面接触的吸附态金属浓度 ( $\text{mg L}^{-1}$ ), $C_e$  为平衡溶液中金属浓度 ( $\text{mg L}^{-1}$ ), ${}_s$  是吸附态金属的活度系数, ${}_e$  为平衡溶液中金属的活度系数。低浓度条件下,活度系数趋于相同 ( ${}_s = {}_e$ ),因此,式(3)可简化为式(4)<sup>[15]</sup>:

$$K^\circ = C_s / C_e \quad (4)$$

本文计算所得的  $K^\circ$  值为不同镉浓度计算得到的平均值。

标准 Gibbs 自由能变 ( $G^\circ$ ) 根据式(5)计算:

$$G^\circ = -R \cdot T \ln K^\circ \quad (5)$$

标准焓变 ( $H^\circ$ ) 根据 Vant Hoff 等式计算:

$$H^\circ = 2.303RT_1 T_2 / (T_1 - T_2) \log_{10} K_1 / K_2 \quad (6)$$

标准熵变 ( $S^\circ$ ) 根据式(7)计算:

$$S^\circ = (H^\circ - G^\circ) / T \quad (7)$$

## 2 结果

### 2.1 吸附等温曲线

四种土壤对 Cd 的吸附行为均能很好地用

Freundlich ( $Q_e = K_f \cdot C_e^n$ ) 吸附方程拟合(见图 1),拟合结果见表 2。从图 1 和表 2 可以看出,所有吸附都是非线性的,四种土壤吸附能力( $K_f$ 值)为:滩潮土 > 乌黄土 > 青紫泥 > 黄泥砂土,其中,碳酸钙含量较高的微碱性滩潮土  $K_f$  值 ( $238.8 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) 最大,是微酸性黄泥砂土  $K_f$  值 ( $10.74 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) 的 24 倍。 $K_f$  与  $\text{CaCO}_3$  和 pH 的相关系数  $r$  分别为 0.967 和 0.947 ( $p < 0.05$ , 因  $\text{CaCO}_3$  含量差异很大,因此将其值对数化后,再与  $K_f$  值作相关分析)。根据 Freundlich 方程计算平衡溶液 Cd 浓度为  $2 \text{ mg L}^{-1}$  时,四种典型土壤对 Cd 的吸附量以碳酸钙含量较高的微碱性滩潮土 Cd 吸附量最大 ( $360.7 \text{ mg kg}^{-1}$ ),中性乌黄土和青紫泥 Cd 吸附量分别为  $195.5 \text{ mg kg}^{-1}$  和  $92.1 \text{ mg kg}^{-1}$ ,酸性黄泥砂土 Cd 吸附量最小 ( $22.7 \text{ mg kg}^{-1}$ )。这表明 pH 值和碳酸钙含量较高的土壤对 Cd 有更大的吸附容量。

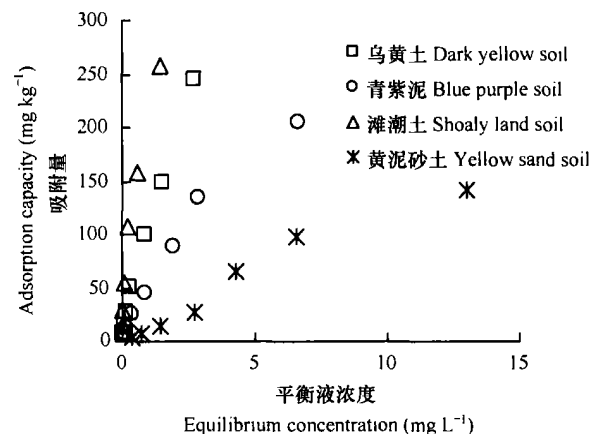


图 1 四种土壤镉的吸附等温曲线

Fig. 1 The isotherm of sorption for soils

表 2 土壤在 25 和 35 条件下镉吸附 Freundlich 参数

Table 2 Freundlich parameter of cadmium sorption at 25 and 35

土壤 Soil	Freundlich ( $Q_e = K_f \cdot C_e^n$ )					
	T=25			T=35		
	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
乌黄土 Dark yellow soil	115.4	0.76	1.00	134.9	0.72	0.99
青紫泥 Blue purple soil	54.40	0.76	1.00	61.53	0.83	0.99
滩潮土 Shoaly land soil	238.8	0.60	0.97	477.1	0.66	0.99
黄泥砂土 Yellow sand soil	10.74	1.08	0.99	17.96	0.84	1.00

### 2.2 溶液初始 pH 对镉吸附的影响

四种土壤在不同 pH 条件下,Cd 吸附 Freundlich 模型拟合参数见表 3。溶液初始 pH 在 1.9~2.9 时,

土壤对 Cd 的吸附量随 pH 升高大幅度提高;pH 在 4.0~5.5 时,土壤对 Cd 的吸附量随 pH 升高而明显增大,且吸附强度变化不明显;pH 在 5.5~7.2 时,

土壤对镉的吸附参数  $K_f$  随 pH 值升高增加,但不明显,吸附强度变化不明显。

表 3 溶液初始 pH 对 Freundlich 模型参数的影响

Table 3 The influence of solution pH on Freundlich parameters

土壤 Soil	pH	Freundlich ( $Q_e = K_f \cdot C_e^n$ )			土壤 Soil	pH	Freundlich ( $Q_e = K_f \cdot C_e^n$ )		
		$K_f$ (dm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> )	n	R <sup>2</sup>			$K_f$ (dm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> )	n	R <sup>2</sup>
乌黄土 Dark yellow soil	1.9	5.54	1.92	0.97	滩潮土 Shoaly land soil	1.9	141.5	0.62	0.99
	2.9	91.59	0.80	0.99		2.9	382.9	0.61	0.96
	4.0	96.54	0.75	0.99		4.0	— <sup>1)</sup>	— <sup>1)</sup>	— <sup>1)</sup>
	5.5	120.3	0.74	0.99		5.5	432.4	0.67	0.97
	7.2	131.0	0.70	0.97		7.2	463.1	0.66	0.97
青紫泥 Blue purple soil	1.9	0.46	3.48	0.97	黄泥砂土 Yellow sand soil	1.9	0.73	2.83	0.90
	2.9	47.02	0.80	0.95		2.9	6.01	1.77	0.93
	4.0	56.25	1.00	0.98		4.0	9.94	1.54	0.94
	5.5	60.50	0.85	0.99		5.5	12.94	1.39	0.93
	7.2	61.72	0.84	0.99		7.2	13.47	1.36	0.94

1) 无数据 No data

2.3 土壤有机质对镉吸附的影响

土壤去除有机质后,乌黄土和青紫泥 Cd 吸附 Freundlich 模型的  $K_f$  值分别从 115.3 dm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> 和 54.39 dm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> 降至 18.18 dm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> 和 7.55 dm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>, 表明土壤去除有机质后对 Cd 的吸附量明显降低(图 2),说明土壤有机质是影响 Cd 吸附的重要因素。

2.4 吸附热力学

四种土壤在 25 和 35 条件下 Cd 吸附 Freundlich 拟合结果见表 2。从表中可知乌黄土、青紫泥、滩潮土和黄泥砂田对 Cd 的吸附量均随温度的升高而增加。

乌黄土、青紫泥、滩潮土和黄泥砂土 25 和 35 条件下 Cd 吸附反应的吉布斯自由能变化  $\Delta G^\circ$  均为负值(见表 4),在同一温度条件下,其绝对值大小为:滩潮土 > 乌黄土 > 青紫泥 > 黄泥砂土。同一土壤 Cd 吸附反应的  $\Delta G$  在较高温度条件下(35 )

比较低温度(25 )下负值的绝对值更大。

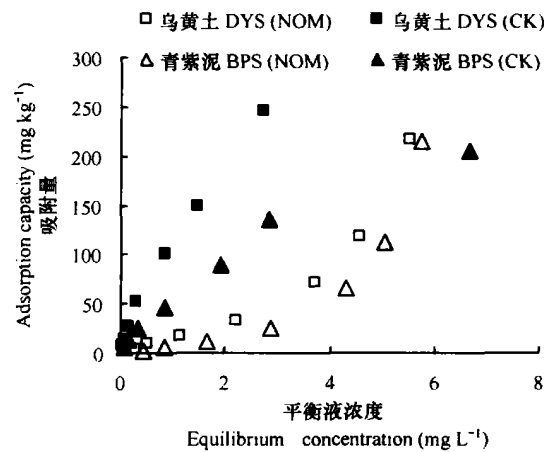


图 2 土壤有机质对镉吸附的影响(NOM 为去除有机质土壤)

Fig. 2 The influence of SOM on isotherm of Cd sorption(NOM denotes organic matter removed soils)

表 4 土壤吸附镉的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of Cd sorption in soils

土壤 Soil	K°		G°(kJ mol <sup>-1</sup> )		S°(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )		H° (kJ mol <sup>-1</sup> )
	25	35	25	35	25	35	
乌黄土 Dark yellow soil	16.41	22.75	- 6.76	- 7.70	106.3	109.5	24.92
青紫泥 Blue purple soil	6.28	6.89	- 4.39	- 4.84	38.42	39.94	7.06
滩潮土 Shoaly land soil	93.79	182.7	- 10.52	- 12.87	206.1	214.0	50.91
黄泥砂土 Yellow sand soil	1.17	1.66	- 0.35	- 1.23	90.80	93.77	26.71

乌黄土、青紫泥、滩潮土和黄泥砂土 Cd 吸附反应焓变化  $\Delta H$  均为正值 ( $7.06 \sim 91 \text{ J mol}^{-1}$ ), Cd 吸附反应焓变 ( $25^\circ\text{C}$  和  $35^\circ\text{C}$ ) 大小均为:滩潮土 ( $206.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $214.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) > 乌黄土 ( $106.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $109.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) > 黄泥砂土 ( $90.80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $93.77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) > 青紫泥 ( $38.42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $39.94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )。

### 3 讨 论

#### 3.1 pH 对土壤镉吸附的影响

四种土壤吸附  $K_f$  值与土壤 pH 的相关关系 ( $r = 0.947$ ) 以及 pH 条件实验表明, pH 的升高, 土壤 Cd 吸附容量和固持力增加, 说明 pH 是影响土壤对 Cd 吸附重要的因素, 与前人的研究结论一致<sup>[3,5,15]</sup>。可能的原因是:一方面 pH 升高, 来自  $\text{H}^+$  的竞争吸附减小<sup>[19]</sup>;另一方面, 土壤中存在大量的硅烷醇、无机羟基和有机功能团等表面功能团, 高 pH 时这些土壤表面功能团和边面断键的  $-\text{OH}$  功能团带负电荷, 与阳离子 (如  $\text{Cd}^{2+}$ ) 吸附形成内圈化合物, 即  $\text{S}-\text{OH} + \text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}-\text{O}-\text{MeOH}_2^+$ <sup>[20]</sup>。土壤中的氧化物和胡敏酸对重金属的吸附遵从“类金属”吸附机制, 吸附量随 pH 值升高而增加<sup>[21]</sup>。

pH 条件实验中, 当溶液初始 pH = 4.0 时, 吸附  $K_f$  值较小, 当 pH = 5.5 时, 土壤对 Cd 的吸附量明显增大且吸附强度变化不明显, 如 pH 为 4.0 和 5.5 时, 乌黄土对镉的吸附常数  $K_f$  分别为  $96.54 \text{ dm}^{-3} \text{ kg}^{-1}$  和  $120.3 \text{ dm}^{-3} \text{ kg}^{-1}$ , 吸附强度参数  $n$  分别为 0.76 和 0.75, 也就是说吸附量的显著加大, 同时可推测没有导致解吸的明显增加。这表明溶液初始 pH 在 4.0 ~ 5.5 范围内, pH 对土壤 Cd 固持容量影响显著, pH 的升高明显提高了土壤 Cd 的固持容量。溶液初始 pH > 5.5 时, 土壤对镉的吸附量增加不明显, 且吸附强度 (解吸) 变化不明显, 这与章钢娅和骆永明研究结果一致<sup>[5]</sup>。

长江三角洲地区土壤 pH 差异很大 (据未报道数据表明 pH 为 4.3 ~ 8.9, 30 种典型土壤中, 近 40% 土壤的 pH 小于 5.5)。对于 pH 较低的土壤, 一方面土壤本身对 Cd 的吸附能力和强度较低, 对外源 Cd 的缓冲能力小, 且土壤吸附的 Cd 也较易释放 (据未报道数据表明, 以  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液为背景溶液解吸本试验黄泥砂土 Cd 吸附土壤的平均解吸率为 35.85%), 在较低的外源 Cd 浓度下就可能对生态和环境造成潜在危害; 另一方面, 由于酸雨沉

降, 导致土壤进一步酸化, 土壤对 Cd 的固持能力下降。因此, 在制定地区或区域性土壤环境质量标准时, 应考虑土壤 pH 对土壤吸附和固持容量的贡献。

不同土壤在相同溶液初始浓度和相同溶液初始 pH 条件下, 土壤对 Cd 的吸附能力也不相同 (如, pH = 5.5 时, 乌黄土、青紫泥、滩潮土和黄泥砂土 Cd 吸附的  $K_f$  值分别为  $120.3 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ 、 $60.50 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ 、 $432.4 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$  和  $12.94 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ ), 这表明尽管 pH 是影响土壤对 Cd 吸附的重要因素, 但不是唯一的, 土壤对 Cd 的吸附还受其他因素影响, 如有机质含量、反应温度。

#### 3.2 土壤有机质对镉吸附的影响

本研究中, 去除有机质后的乌黄土和青紫泥吸附量明显降低 (图 2), 与 Elliot 等的研究结论一致<sup>[22,23]</sup>, 说明土壤有机质对土壤 Cd 的吸附起重要作用。土壤有机质具有大量不同的功能团、较高阳离子交换量 (CEC) 和较大的土壤表面积, 它们通过表面络合、离子交换和表面沉淀三种方式增加土壤对重金属的吸附能力<sup>[24]</sup>。因此, 土壤中的有机质影响了镉的归宿: 有机质含量高的土壤对镉的吸附量较高<sup>[3]</sup>。但也有研究表明, 土壤 Cd 吸附能力与土壤有机质含量之间未发现明显的相关性<sup>[25]</sup>, 可溶性有机质 (DOM) 对土壤中 Cd 的吸附行为具有明显的抑制作用, 且这种抑制作用与土壤类型和 DOM 种类有关<sup>[9]</sup>。

#### 3.3 温度对镉吸附的影响及吸附热力学

吉布斯自由能变化  $\Delta G$  值可衡量 Cd 吸附反应从  $a_{\text{ion}} = 1$  开始到达到平衡之前溶液中 Cd 的减少量,  $\Delta G$  值越负, 土壤对 Cd 的吸附量越大<sup>[15]</sup>。乌黄土、青紫泥、滩潮土和黄泥砂土四种土壤 Cd 吸附的吉布斯自由能变  $\Delta G$  均为负值, 且随温度升高  $\Delta G^\circ$  也越负 (表 4)。表明四种土壤 Cd 吸附反应为自发反应, 其吸附量随温度的升高而加大, 土壤中 Cd 的解吸 (释放) 过程是非自发过程。四种土壤 Cd 反应焓变  $\Delta H$  均为正值 ( $7.06 \sim 50.91 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), 表明四种土壤 Cd 吸附反应为吸热反应。吉布斯自由能变化  $\Delta G$  值和反应焓变  $\Delta H$  两个热力学参数表明温度升高有利于乌黄土、青紫泥、滩潮土和黄泥砂土对 Cd 的固持, 意味着四种土壤对外源 Cd 的缓冲能力以及土壤中 Cd 的迁移性和活性可能具有季节性 (夏季 > 冬季)。

在同一温度条件下, 乌黄土、青紫泥、滩潮土和黄泥砂土四种土壤  $\Delta G$  值均为负值, 但是其大小差异较大, 其绝对值大小为: 滩潮土 > 乌黄土 > 青紫

泥 > 黄泥砂土,表明四种土壤对 Cd 的吸附能力大小为:滩潮土 > 乌黄土 > 青紫泥 > 黄泥砂土,这与 Freundlich 方程  $K_f$  值大小得出的结果互相印证。 $G^\circ$  越负,其化合物越稳定,因此可推断四种土壤中,滩潮土对 Cd 的固持力最大,Cd 的迁移性和有效性最低,其次是乌黄土,再次是青紫泥,而黄泥砂土对 Cd 的固持力最小,土壤中的 Cd 最易解吸,Cd 的迁移性和有效性最大(这与未报道的背景溶液为  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液,解吸时间为 24 h 的解吸试验所得结果一致,四种土壤平均解吸率大小为:黄泥砂土 (35.85%) > 青紫泥 (9.44%) > 乌黄土 (3.62%) > 滩潮土 (0.67%)。可见,土壤 Cd 吸附反应  $G$  值可能用于预测土壤对 Cd 的吸附能力和解吸能力,具体应用有待于进一步深入的研究。

滩潮土 Cd 吸附反应熵在 25 和 35 时均显著大于其他几种土壤,说明滩潮土对 Cd 吸附的混乱度更大、更稳定、更不易被解吸。

吸附热是区别化学吸附和物理吸附的一个重要标志,是吸附质和吸附剂间各种作用力共同作用的结果,不同作用力在吸附中所放出的热不同,Von 等<sup>[26]</sup>测定了各种不同作用力引起的吸附热范围,范德华力的吸附热为  $4 \sim 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,疏水键力约为  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,氢键力为  $20 \sim 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,配位基交换约为  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,偶极间力为  $2 \sim 29 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,化学键力  $> 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。本研究中,乌黄土和黄泥砂土对 Cd 的吸附热分别为  $24.92$  和  $26.71 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,因此,推断其主要吸附机理为偶极间力和氢键力共同作用;青紫泥对 Cd 的吸附热为  $7.06 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,推断其吸附机理主要为范德华力和疏水键力作用;而滩潮土的吸附热最大,为  $50.91 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,推断其主要吸附作用力为配位基交换和氢键力。由此可以看出土壤类型性质不同,对 Cd 的吸附机理也可能不同。

## 4 结论

长江三角洲地区的滩潮土、青紫泥、乌黄土和黄泥砂土对 Cd 的吸附可用 Freundlich 模型很好地拟合。pH 和土壤有机质是影响土壤对 Cd 固持的重要因素。四种土壤吸附 Cd 均为自发吸热反应,温度的升高有利于 Cd 吸附反应。土壤 Cd 吸附反应的吉布斯自由能变化  $G$  值可能预测土壤 Cd 的解吸能力,从而预测土壤 Cd 的移动性及生物有效性。热力学分析表明,四种土壤对 Cd 的吸附机制不同,乌黄土和黄泥砂土对 Cd 的吸附主要是偶极间力和

氢键力共同作用;青紫泥对 Cd 吸附的主要为范德华力和疏水键,而滩潮土为配位基交换和氢键力作用。

## 参考文献

- [1] Knight B, McGrath S P. A method to buffer the concentrations of free Zn and Cd ions using a cation exchange resin in bacterial toxicity studies. *Environ. Toxicol.*, 1995, 14: 2 033 ~ 2 039
- [2] Adhikari T, Singh M V. Sorption of cadmium in some soils of India. In: Yadav, J S P. ed. *International Conference on Managing Natural Resources for Sustainable Agricultural Production for 20th Century*. New Delhi: ICAR, 2000. 143 ~ 144
- [3] 陈怀满. 土壤对 Cd 的吸附与解吸. 土壤组分对镉的吸附和解吸的影响. *土壤学报*, 1988, 25 (1): 66 ~ 74. Chen H M. Adsorption and desorption of cadmium in soils. The influence of soil components on Cd adsorption and desorption (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1988, 25 (1): 66 ~ 74
- [4] 陈怀满, 郑春荣. 用吸附势  $\log K_a$  评估河流悬浮物对水体重金属的净化功能. *土壤学报*, 1995, 25 (增刊 1): 66 ~ 72. Chen H M, Zheng C R. Evaluate the elimination role of suspension on heavy metals in river with  $\log K_a$  (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1995, 25 (Suppl. 1): 66 ~ 72
- [5] Temminghoff E J M, van der Zee S E A T M, Haan F A M de. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 1 109 ~ 1 115
- [6] 章钢娅, 骆永明. 太湖流域典型水稻土对镉吸附特征的初步研究. *土壤*, 2000, 32 (2): 91 ~ 94. Zhang G Y, Luo Y M. Primary research on cadmium sorption by typical paddy soils from Taihu Lake area (In Chinese). *Soils*, 2000, 32 (2): 91 ~ 94
- [7] 李光林, 魏世强, 青长乐. 镉在胡敏酸上的吸附动力学和热力学研究. *土壤学报*, 2004, 41 (1): 74 ~ 80. Li G L, Wei S Q, Qing C L. Kinetics and thermodynamics of cadmium adsorption on humic acid (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41 (1): 74 ~ 80
- [8] Liao M. Effects of organic acids on adsorption of cadmium onto kaolinite, goethite, and bayerite. *Pedosphere*, 2006, 16 (2): 185 ~ 191
- [9] 陈同斌, 陈志军. 水溶性有机质对土壤中镉吸附行为的影响. *应用生态学报*, 2002, 13 (2): 183 ~ 186. Chen T B, Chen Z J. Cadmium adsorption in soil influenced by dissolved organic matter derived from rice straw and sediment (In Chinese). *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13 (2): 183 ~ 186
- [10] Ostergren J D, Trainor T P, Bargar J R, et al. Inorganic ligand effects on Pb (II) sorption to goethite (-FeOOH): I. Carbonate. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 225: 466 ~ 482
- [11] Ostergren J D, Brown G E Jr, Parks G A, et al. Inorganic ligand effects on Pb (II) sorption to goethite (-FeOOH): II. Sulphate. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 225: 483 ~ 493
- [12] Elzinga E, Sparks D. X-ray absorption spectroscopy study of the effects of pH and ionic strength on Pb (II) sorption to amorphous silica. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 4 352 ~ 4 357
- [13] 张增强, 张一平, 全林安, 等. 镉在土壤中吸持等温线及模拟

- 研究. 西北农业大学学报, 2000, 5: 88 ~ 94. Zhang Z Q, Zhang Y P, Quan L A, *et al.* Soil cadmium retention isotherms and simulation research (In Chinese). *Acta Univ. Agric. Borealioccidentalis*, 2000, 5: 88 ~ 94
- [14] Jurinak J J, Bauer N. Thermodynamics of zinc adsorption on calcite, dolomite and magnesite type minerals. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 1956, 20: 466 ~ 471
- [15] Adhikari T, Singh M V. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. *Geoderma*, 2003, 114: 81 ~ 92
- [16] 姜理英, 杨肖娥, 叶海波, 等. 炼铜厂对周边土壤和作物体内重金属含量及其空间分布的影响. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2002, 28(6): 689 ~ 693. Jiang L Y, Yang X E, Ye H B, *et al.* Effect of copper smelting on spatial distribution of heavy metal in surrounding soils and crops (In Chinese). *Journal of Zhejiang University (Agric. & Life Sci. Edition)*, 2002, 28 (6): 689 ~ 693
- [17] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业出版社, 1998. Lu R K. ed. *The Analysis Methods of Soil Agriculture Chemistry (In Chinese)*. Beijing: China Agriculture Press, 1998
- [18] Biggar J E, Cheung M W. A thermodynamic approach to the adsorption mechanism. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 1973, 37: 863 ~ 868
- [19] Spark K M, Johnson B B, Wells J D. Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *Eur. Soil Sci.*, 1995, 46: 621 ~ 631
- [20] Bradl H B. Adsorption of heavy metal ions on soil and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277: 1 ~ 18
- [21] Kooner Z S. Comparative study of adsorption behavior of copper, lead, and zinc onto goethite in aqueous systems. *Environ. Geol.*, 1998, 21: 242 ~ 250
- [22] Elliot H A, Liberati M R, Huang C P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.*, 1986, 15: 214 ~ 219
- [23] Zhen B L, James A R, Jvanr-Long C, *et al.* Absorption of Cd on biosolids-amended soils. *J. Environ. Qual.*, 2001, 30: 903 ~ 911
- [24] Kalbitz K, Wennrich R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *Sci. Total Environ.*, 1998, 209: 27 ~ 39
- [25] Yuan G, Lavkulich L M. Sorption behaviour of copper, zinc and cadmium in response to simulated changes in soil properties. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1997, 28: 571 ~ 587
- [26] Von Open B, Kordel W, Klein W. Sorption of nonplus and polar compounds to soils: Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECED-guideline. *Chemosphere*, 1991, 22: 285 ~ 304

## INFLUENCE OF SOIL ORGANIC MATTER, pH AND TEMPERATURE ON Cd SORPTION BY FOUR SOILS FROM YANGTZE RIVER DELTA

Hu Ningjing<sup>1, 2, 3</sup> Luo Yongming<sup>1, 2, 3†</sup> Song Jing<sup>1, 2</sup>

(1 Soil and Environment Bioremediation Research Center, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Nanjing 210008, China)

(3 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract** The mobility, bioavailability and toxicity of soil metals are most likely controlled by sorption-desorption reactions. A better understanding of the sorption-desorption processes and mechanisms is crucial for assessment and remediation of heavy metal polluted soils, and for prediction of the metal sorption capacity of soils. Laboratory batch experiments were carried out to study Cd sorption by four representing soils from Yangtze River Delta in China. The thermodynamic parameters including  $K^{\circ}$ ,  $G^{\circ}$ ,  $H^{\circ}$  and  $S^{\circ}$  were calculated by using sorption data for two different temperatures  $25 \pm 0.5$  and  $35 \pm 0.5$ . Results showed that Cd sorption can be well described by Freundlich model. The sorption  $K_f$  values decreased in the order: Lithic Ochric Aquic Cambosols ( $238.8 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) > Endogleyic Fe-accumulic Stagnic Anthrosols ( $115.4 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) > Typic Geyic Stagnic Anthrosols ( $54.40 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) > Fe-accumulic Geyic Stagnic Anthrosols ( $10.74 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ ). The Cd sorption capacity of Lithic Ochric Aquic Cambosols was 24 times as much as that of Fe-accumulic Geyic Stagnic Anthrosols. The Cd sorption capacity of soils decreased after removal of organic matter. For four tested soils, Cd sorption increased with solution pH. The  $K^{\circ}$  and  $S^{\circ}$  values increased with temperature, while  $G^{\circ}$  values decreased with temperature. The negative values of  $G^{\circ}$  suggested that Cd sorption was a spontaneous process. The positive  $H^{\circ}$  values indicated that Cd sorption was an endothermic process for four tested soils.

**Key words** Sorption; Thermodynamic parameter; Cd; Yangtze River Delta; Influencing factors