

DOI: 10.11766/trxb202108080413

李静, 林青, 徐绍辉. 不同 pH/离子强度时 Cu/Cd 复合污染土壤解吸和迁移特征[J]. 土壤学报, 2023, 60 (4): 1026–1034.

LI Jing, LIN Qing, XU Shaohui. Desorption and Migration Characteristics of Cu/Cd Composite Contaminated Soil under different pH/Ionic Strength[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (4): 1026–1034.

不同 pH/离子强度时 Cu/Cd 复合污染土壤解吸和迁移特征*

李 静, 林 青, 徐绍辉[†]

(青岛大学环境科学与工程学院, 山东青岛 266071)

摘 要: 重金属污染土壤在用固化/稳定化技术修复后, 若外部环境发生变化, 失去活性的重金属是否再次释放并在土壤中迁移, 造成污染风险, 是一个值得探讨的重要科学问题。为揭示不同化学因素对污染土壤中重金属活化及迁移过程的影响, 通过室内土柱实验, 研究了不同离子强度、pH 及阳离子类型 (Ca^{2+} 、 Na^{+}) 下 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 在土壤中的解吸及迁移行为。结果表明: 总体而言, 离子强度增大, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 淋出浓度峰值也随之增大; 此外, 在 CaCl_2 淋溶阶段, 0.005、0.01、0.05、0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 时, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 解吸量依次增加, 且 Cd^{2+} 的解吸量高于 Cu^{2+} , 而 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 时抑制了 Cd^{2+} 的解吸, 且 Cu^{2+} 的解吸量高于 Cd^{2+} 。pH 减小时, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 解吸量增大, 即偏酸性的环境有利于 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的解吸; 但从 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度峰值来看, pH 为 3 时的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度峰值反而小于 pH 为 4、5 时。 Ca^{2+} 较 Na^{+} 更有利于 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的解吸, 但在 0.005 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NaCl 溶液更有利于 Cu^{2+} 的解吸, 并且去离子水淋溶阶段 Cu^{2+} 浓度要高于 CaCl_2 淋溶阶段; 此外, 离子强度为 0.005、0.05 和 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 的三种情况下均出现了土壤颗粒的出流, 且 0.05 和 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 时, 存在流速下降的现象。

关键词: 重金属; 离子强度; pH; 离子类型; 解吸; 迁移

中图分类号: X53 文献标志码: A

Desorption and Migration Characteristics of Cu/Cd Composite Contaminated Soil Under Different pH/Ionic Strength

LI Jing, LIN Qing, XU Shaohui[†]

(College of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract: 【Objective】Some changes in the external environment are often observed after the remediation of heavy metal polluted soils with solidification stabilization technology. Thus, an important scientific question worth discussing is whether the inactivated heavy metals will be released again and migrate in the soil, causing pollution risk, and under what conditions.

【Method】In order to reveal the effects of different chemical factors on the activation and migration of heavy metals in contaminated soil, the desorption and migration behavior of Cu^{2+} and Cd^{2+} in soil under different ionic strength, pH and cation types (Ca^{2+} , Na^{+}) were studied by laboratory soil column experiments. 【Result】In general, the peak leaching concentration of

* 国家自然科学基金项目 (41571214) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41571214)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: shhxu@qdu.edu.cn

作者简介: 李 静 (1996—), 女, 山东潍坊人, 硕士研究生, 主要从事地下环境中水流和溶质运移及模拟研究。E-mail: lj96188@163.com

收稿日期: 2021-08-08; 收到修改稿日期: 2022-01-16; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2022-04-02

Cu^{2+} and Cd^{2+} increased with the increase in ionic strength. Using CaCl_2 as a leaching agent, the desorption capacity of Cu^{2+} and Cd^{2+} increased at 0.005, 0.01, 0.05 and 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 , and the desorption capacity of Cd^{2+} was higher than that of Cu^{2+} . However, 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 inhibited the desorption of Cd^{2+} and the desorption of Cu^{2+} was higher than that of Cd^{2+} . When pH decreased, the desorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} increased, that is, the acidic environment was conducive for the desorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} . However, the concentration peak of Cu^{2+} and Cd^{2+} at pH 3 was smaller than that at pH 4 and 5. Ca^{2+} was more favorable for the desorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} than Na^+ , but NaCl solution was more favorable for the desorption of Cu^{2+} at 0.005 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Also, the concentration of Cu^{2+} in the leaching stage with deionized water was higher than that in the leaching stage with CaCl_2 . In addition, soil particles exhaled at 0.005, 0.05 and 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl , and the flow rate decreased at 0.05 and 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl .

【Conclusion】 The increase in ionic strength, decrease in pH and presence of divalent cations were beneficial to the desorption and migration of heavy metals in soil. This study provides a theoretical basis for soil remediation and heavy metal release after soil remediation.

Key words: Heavy metals; Ionic strength; pH; Cationic type; Desorption; Transport

土壤是经济社会可持续发展的重要资源保障。根据 2014 年《全国土壤污染状况调查》，我国土壤总的超标率为 16.1%，其中以无机型污染为主，土壤中 Cd、Hg、As、Cu、Pb、Cr、Zn 和 Ni 的点位超标率分别为 7.0%、1.6%、2.7%、2.1%、1.5%、1.1%、0.9%、4.8%^[1]。从污染分布来看，我国土壤重金属污染问题主要集中在珠江三角洲、长江三角洲以及西南等地区^[2]。据报道，土壤中镉浓度的升高，主要是由于各种人为活动，如施用含镉杂质的肥料和工业废水的排放^[3]。2006—2014 年，我国仅媒体报道的土壤镉污染事件就有 21 起，根据全国范围内对农业土壤中镉污染的评估，南方地区发现了镉浓度相对较高的土壤^[4-5]。铜虽是动植物生长发育的必需微量元素，但也是造成土壤污染的重金属元素之一。工业废水的排放、铜矿的开采、含 Cu 农药的使用等增加了土壤中的 Cu 含量，远远超出了土壤自身的承载能力^[6]。我国土壤 Cu 污染问题形势十分严峻，未受污染的土壤中 Cu 含量通常为 2~40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[7]，但在污染严重地区土壤中 Cu 含量高达 5 000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤环境重金属污染很少以单元素的形式存在，多为两种或多种元素共存，形成重金属复合污染。

土壤中重金属的化学行为受多种因素的影响，包括从污染物（如肥料、污泥、冶炼厂、弹药、矿渣）中释放的金属阳离子，矿物和有机物表面的吸附以及次生矿物的沉淀等，这些过程取决于土壤组成和化学性质。重金属复合污染土壤中重金属迁移转化的影响因素更多且更为复杂。Zhai 等^[8]采用土壤淋溶（ FeCl_3 ）与原位固定（石灰、生物炭、黑炭）相结合的方法来修复重金属污染土壤，结果表明，

用 FeCl_3 淋溶后，Cd、Pb、Zn 和 Cu 的去除率分别为 62.9%，52.1%，30.0%和 16.7%；1%（w%）的石灰固化后，用 0.11 M 乙酸提取的 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的生物有效性降低了 36.5%、73.6%、70.9%和 53.4%。Ottosen 等^[9]对工业污染土壤中的重金属进行了研究，发现随着 pH 的降低，Zn、Cu 和 Pb 依次解吸；不同土壤中，单一重金属开始解吸时的 pH 存在巨大差异，Pb 的变化最为明显。谢冰怡等^[10]利用蒙脱石胶体悬液、胡敏酸胶体悬液和蒸馏水模拟无机、有机和纯净型灌溉水，进行重金属污染土壤的解吸和土柱淋溶实验，结果表明，三种灌溉水对 Cd 的解吸能力最大且解吸率最高，Ni 次之，Pb 最差。Li 等^[11]用 FeCl_3 、 CaCl_2 和柠檬酸（CA）的混合物对湖南省的重金属（Cd、Pb）污染土壤进行复合淋溶实验，结果表明， FeCl_3 与 CA 混合使用，Cd 和 Pb 的去除率分别为 44%和 23%； CaCl_2 与 CA 混合使用，Cd 和 Pb 的去除率分别为 49%和 32%。

对已修复的重金属污染土壤而言，探讨其外部环境变化时的解吸过程是非常重要的，它可以预测土壤重金属的再次污染风险。以往的研究多集中于重金属在土壤中的吸附迁移行为，而对已污染土壤重金属的解吸迁移特征研究较少。土壤环境的变化，如酸化、盐渍化及氧化还原电位等，均可引起土壤中重金属存在形态的变化，而且有可能使原先以相对稳定态存在的重金属元素大量活化，经淋滤溶出或被植物吸收而产生有害生态效应。因此，本文采用土柱淋溶实验研究重金属在土壤中的解吸及迁移行为，选用常见的中性盐 CaCl_2 、 NaCl 作为解吸剂，研究不同离子强度、pH 和离子类型对重金属 Cu、

Cd 在污染土壤中解吸迁移行为的影响, 以期为土壤修复以及土壤修复后残留重金属的再释放提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

实验土壤取自青岛市即墨区农田, 为砂质壤土, 置于阴暗处自然风干, 过 10 目筛备用, 其理化性质如表 1 所示。

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soil

土壤质地 Soil texture	pH	有机质	氧化还原电位 Eh/mV	阳离子交换量	粒径分布		
		Organic matter / (g·kg ⁻¹)		CEC / (cmol·kg ⁻¹)	Particle size distribution/%		
					<2 μm	2~50 μm	50~200 μm
砂质壤土	6.51	8.52	444	10.23	7.51	36.8	55.69

将 CuCl₂、CdCl₂ 混合溶液加入到土壤中, 混合搅拌均匀, 获取相应污染水平的实验土壤。土壤在室温条件下风干, 老化一个月, 研磨, 过 10 目筛备用。

1.3 土柱填装及实验方法

(1) 不同离子强度下 Cu/Cd 解吸及迁移实验。实验是在室内一维垂向饱和土柱中进行的, 土柱高 20 cm, 内径 5 cm, 由有机玻璃加工而成。土柱采用干法填装, 为了使土柱装填均匀, 避免大孔隙的出现, 将约 455 g 土壤分五次填装, 每次均用压实器压实后再填装下一层。在土柱两端的接口处均放置适量脱脂棉, 以防止土壤颗粒随溶液流出, 堵塞出液口; 然后在柱子两端分别加入一个与土柱直径相当的滤纸, 并填装约 2 cm 厚度的石英砂, 以保证供液时溶液均匀渗入土壤中。填装土柱后, 启动蠕动泵, 将去离子水自下而上以 4 cm·h⁻¹ 的流速输入土柱中, 使土柱饱和并排除空气, 待出流稳定后, 调节流速和入流方向, 自上而下以 6.78 cm·h⁻¹ 的流速输入 2.5 PV 浓度为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5 mol·L⁻¹、pH 为 6 的 CaCl₂ 溶液 (以不同浓度的 CaCl₂ 溶液表征不同的离子强度), 再用 7 PV 去离子水进行淋溶。用自动部分收集器收集淋出液, 测定淋出液中 Cu²⁺、Cd²⁺、Ca²⁺ 的含量和 pH。实验设置两个重复。

实验用品 CaCl₂、NaCl、CuCl₂·2H₂O、CdCl₂·2.5H₂O 均为分析纯。本研究所用到的仪器有: ICP-OES (Optima8000 型、PerkinElmer 公司)、pH 计 (PHS-3C, 上海精科仪器有限公司)。

1.2 污染土壤制备

根据我国《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB15618-2018)^[12], 设置污染土壤的重金属含量, Cu 污染水平为 500 mg·kg⁻¹, 是风险值 (5.5<pH≤6.5) 的 10 倍; Cd 污染水平为 20 mg·kg⁻¹, 是质量标准管控值 (5.5<pH≤6.5) 的 10 倍。

$$PV = vt/l \quad (1)$$

式中, PV 为无量纲时间; v 为孔隙水流速, cm·h⁻¹; t 为时间, h; l 为土体长度, cm。

(2) 不同 pH 下 Cu/Cd 解吸及迁移实验。土柱自上而下输入 pH 为 3、4、5、6、7 的 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液 2.5 PV, 再用 7 PV 去离子水进行淋溶。用自动部分收集器收集淋出液, 测定淋出液中的 Cu²⁺、Cd²⁺、Ca²⁺ 的含量和 pH。实验设置两个重复。其余步骤同 (1)。

(3) 不同离子类型下 Cu/Cd 解吸及迁移实验。土柱自上而下输入 pH 为 6 的 0.005、0.05、0.5 mol·L⁻¹ NaCl 溶液 2.5 PV, 再用 7 PV 去离子水进行淋溶。用自动部分收集器收集淋出液, 测定淋出液中的 Cu²⁺、Cd²⁺ 的含量和 pH。实验设置两个重复。其余步骤同 (1)。

2 结果与讨论

2.1 不同离子强度对 Cu²⁺/Cd²⁺ 解吸及迁移的影响

图 1a 为不同离子强度下 Cu²⁺ 浓度变化曲线, 用 CaCl₂ 溶液淋溶土柱大约 1 PV 后, Cu²⁺ 浓度逐渐增大, 随后维持在一定水平, 直至去离子水淋溶阶段, Cu²⁺ 浓度开始下降。淋出液中 Cu²⁺ 浓度峰值随着离子强度的增大而升高, 分别为 0.191、0.568、2.777、

6.549 和 23.95 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明离子强度的增大有利于重金属在土壤中的解吸, 这主要是因为 Ca^{2+} 与 Cu^{2+} 发生阳离子交换反应, 且 Ca^{2+} 浓度越高, Cu^{2+} 交换量越大。在 Cu^{2+} 开始出流时, Ca^{2+} 浓度也随之发生变化(如图 2a 所示), 且它们具有相似的变化特点。 CaCl_2 浓度为 $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 去离子水淋溶阶段 Cu^{2+} 浓度出现先降低后持续升高的现象, 这是因为输入 CaCl_2 阶段 CaCl_2 浓度低, Ca^{2+} 对 Cu^{2+} 的解吸量较少, 土壤中残留大量 Cu^{2+} , 去离子水淋溶会使一部分 Cu^{2+} 出流。此外, 污染土壤时部分重金属未被土壤颗粒所吸附而发生解吸迁移。

如图 1b 所示, 离子强度对 Cd^{2+} 淋出的影响与

Cu^{2+} 相似, 但 Cd^{2+} 浓度峰值大于 Cu^{2+} , 分别为 0.422、0.944、9.852、25.19 和 $61.68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明离子强度对 Cd^{2+} 解吸具有较大影响。在 CaCl_2 淋溶阶段, 从释放时间来看, 离子强度较大时 (0.1 和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$), Cd^{2+} 在较短时间内被解吸出来; 当离子强度较低时 (0.005 、 0.01 和 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$), Cd^{2+} 持续释放。在去离子水淋溶阶段, Cd^{2+} 淋出浓度较小且后期不再出流, 一方面是因为不同类型土壤中 Cd^{2+} 的解吸形态主要为可交换态^[13], 易在土壤上发生解吸, 使得大部分 Cd^{2+} 在 CaCl_2 淋溶阶段被解吸出来; 另一方面, 在去离子水淋溶阶段 pH 升高(图 2b), 土壤表面的含氧基团得到活化, Cd^{2+} 被络合, 不易发生解吸^[14]。

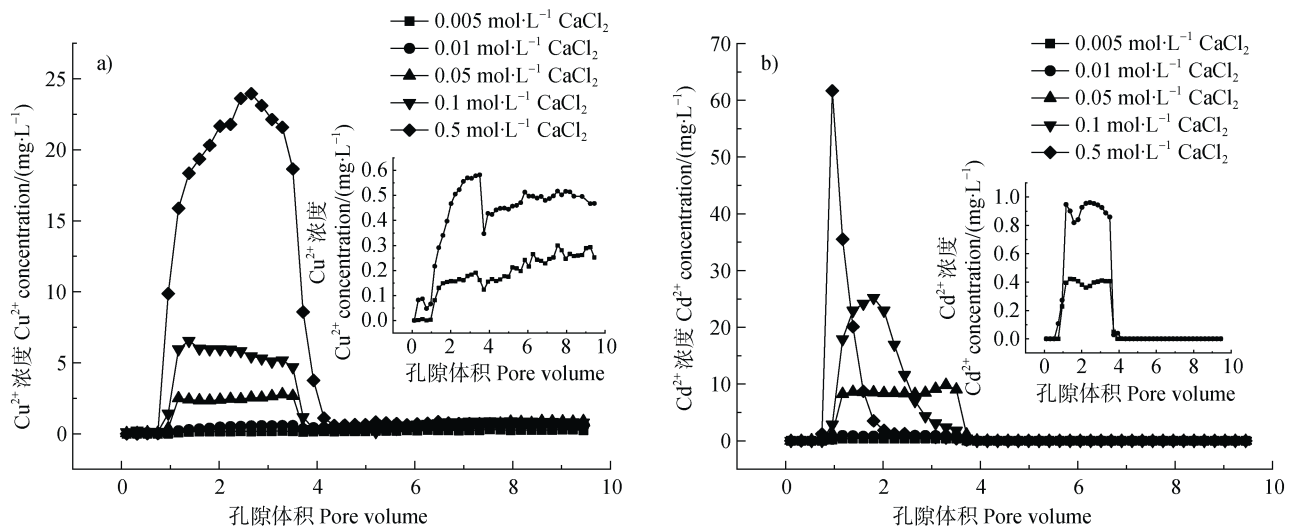


图 1 不同离子强度 (CaCl_2 溶液) 下 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 淋出浓度变化

Fig. 1 Variation of leaching concentration of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ under different ionic strength (CaCl_2 solution)

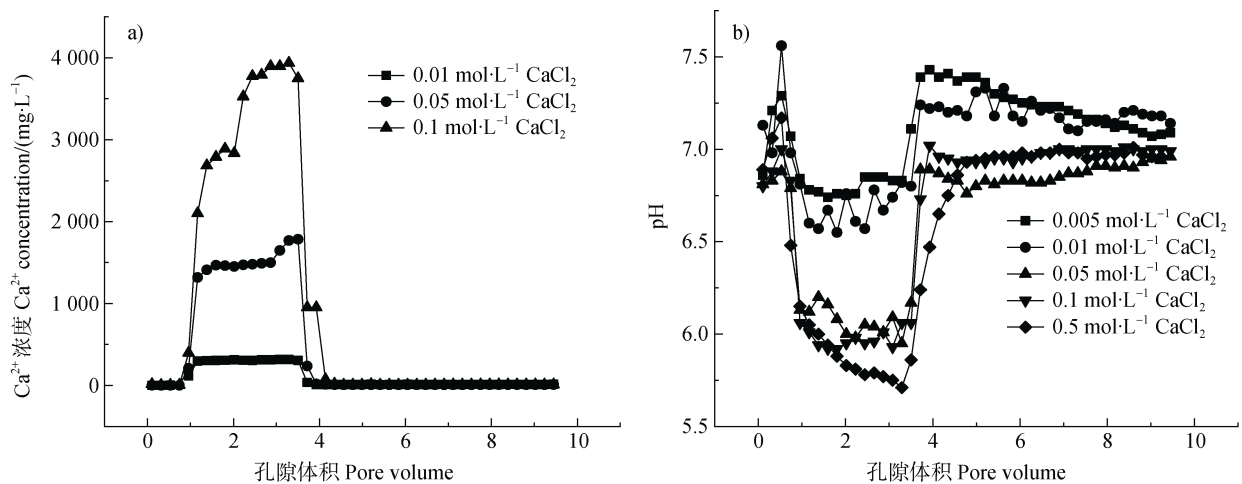


图 2 不同离子强度 (CaCl_2 溶液) 下 Ca^{2+} 浓度、pH 变化

Fig. 2 Variation of Ca^{2+} concentration and pH under different ionic strength (CaCl_2 solution)

从图 2b 可以看出, CaCl_2 的加入不仅置换出了土壤颗粒表面吸附的大量金属离子, 而且也置换出了部分 H^+ , 即随着 Ca^{2+} 的输入 pH 逐渐降低, 采用去离子水淋溶后, pH 逐渐升高后维持不变 (0.05 、 0.1 、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 而在离子强度较低 (0.005 、 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, pH 升高后又逐渐降低, 这主要是因为此时有部分 Cu^{2+} 被释放出来, Cu^{2+} 在土壤溶液中可发生水解生成 CuOH^+ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 释放出 H^+ 。在 CaCl_2 输入过程中, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ca^{2+} 的交换反应很可能是控制重金属释放的主要过程。

图 3 为不同离子强度下 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 总解吸量比较, 总体来看, Cu^{2+} 的解吸量均随着离子强度的增大而增大, 而 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 时 Cd^{2+} 解吸量偏小。 Cd^{2+} 的解吸主要发生在 CaCl_2 淋溶阶段, 去离子水淋溶阶段解吸量较小; 在 CaCl_2 淋溶阶段, 离子强度为 0.005 、 0.01 、 0.05 、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cd^{2+} 的解吸量高于 Cu^{2+} , $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时反而抑制了 Cd^{2+} 的解吸。 CaCl_2 浓度增大, Cl^- 的数量增多, 使得 Cl^- 在土壤颗粒表面形成保护层, 妨碍了土壤基质中的重金属溶解^[15]; 此外, Cu 的解吸量相对 Cd 要小, 可能是因为土壤质地以砂粒为主, 富含矿物质, 部分金属可能呈颗粒状或“含金属颗粒”容易包裹在矿物晶格中^[16]。研究表明, 供试土壤所含金属中, 虽然 Cu 含量和超标率远大于其他金属, 但 Cd 的可交换态比例最高, 为 33.0% , Pb 、 Zn 和 Cu 依次为 12.3% 、 10.8% 、 4.1% ^[17]。

2.2 pH 对 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 解吸及迁移的影响

金属阳离子的释放通常依赖于酸碱度, 这是由于酸碱度对矿物溶解度、矿物表面电荷、溶液中的金属形态 (金属羟基化) 以及有机物溶解度和结构的影响^[18]。图 4a 为不同 pH 下 Cu^{2+} 浓度变化曲线。在 CaCl_2 淋溶阶段, Cu^{2+} 浓度峰值分别为 1.256 、 2.813 、 1.836 、 0.582 、 $0.756 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 3 时的 Cu^{2+} 浓度峰值反而小于 pH 为 4、5 时, 这可能是因为是在酸性的环境下, H^+ 数量增多, 胶体双电层的厚度压缩, 胶体稳定性减弱, 使一部分胶体重金属结合态发生聚沉。在去离子水淋溶阶段, Cu^{2+} 仍然发生解吸, 表现出明显的拖尾现象, 说明该阶段存在化学非平衡吸附解吸现象。图 4b 为不同 pH 下 Cd^{2+}

浓度变化曲线, 可见 pH 对 Cd^{2+} 解吸量的影响不显著。在 CaCl_2 淋溶阶段, Cd^{2+} 浓度峰值分别为 1.233 、 1.292 、 1.21 、 0.961 、 $0.894 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 3、4、5 时, 整体浓度变化相差不明显, 曲线几乎重合, 且 Cd^{2+} 浓度高于 pH 为 6、7 的情况, 表明偏酸性条件有利于 Cd^{2+} 的解吸及迁移。 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的解吸一方面是 H^+ 的置换反应; 另一方面是由于 Ca^{2+} 的置换, 如图 5a 所示, 淋出液中 Ca^{2+} 浓度低于输入的 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

图 6 为不同 pH 下 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 总解吸量变化图, 随着 pH 的增大, 总解吸量呈减小趋势。在较低的 pH 下, H^+ 可以与重金属离子进行交换, 使得重金属离子解吸出来; 相反, 高 pH 会形成金属氢氧化物沉淀, 使得迁移率降低^[19]。由于溶液 pH 较低会存在较多的 H^+ , 与吸附在固相上的重金属竞争固相上的离子交换或表面配合等快速结合位点, 使得重金属与固相分离重新进入溶液中^[20]。pH 呈酸性时, H^+ 数量增多, 大多数碳酸盐、氢氧化物及水合氧化物和可交换的 Cd^{2+} 发生解吸。所以, 在酸性条件下是有利于重金属的浸出。当 pH 增大时, 由于 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的水解作用增强, 土壤胶体吸附的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 中羟基金属离子能形成单基配位或者双基配位的表面络合物, 它们不容易被中性盐解吸^[21], 导致 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的解吸量随着 pH 的增加而减小。

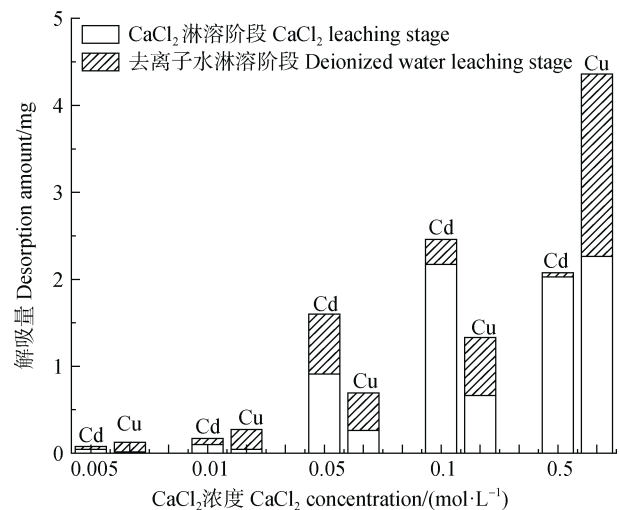


图 3 不同离子强度下 (CaCl_2 溶液) $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 总解吸量变化

Fig. 3 Variation of total desorption capacity of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ under different ionic strength (CaCl_2 solution)

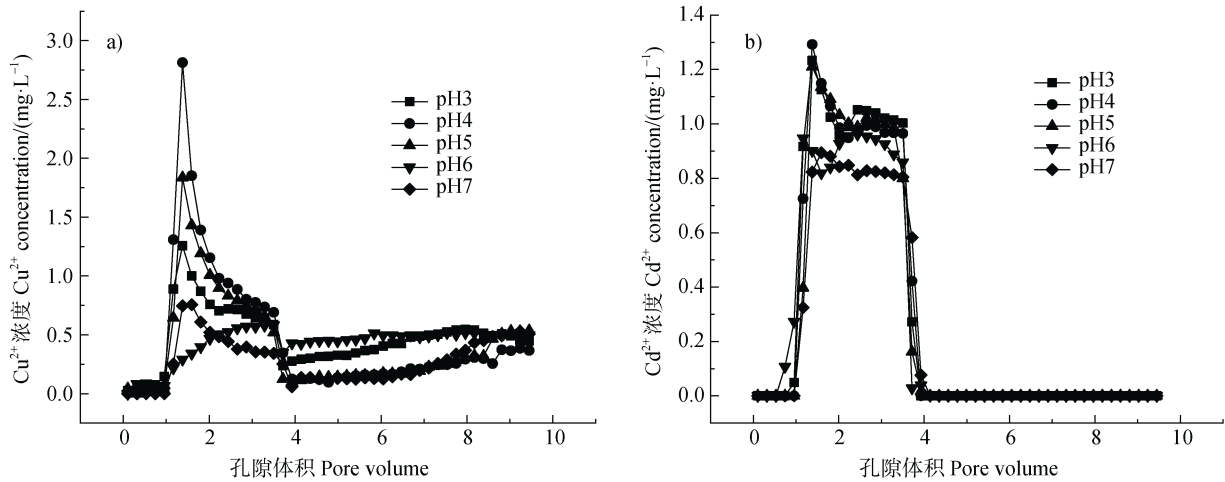


图 4 不同 pH 下 Cu²⁺/Cd²⁺淋出浓度变化

Fig. 4 Variation of leaching concentration of Cu²⁺/Cd²⁺ under different pH values

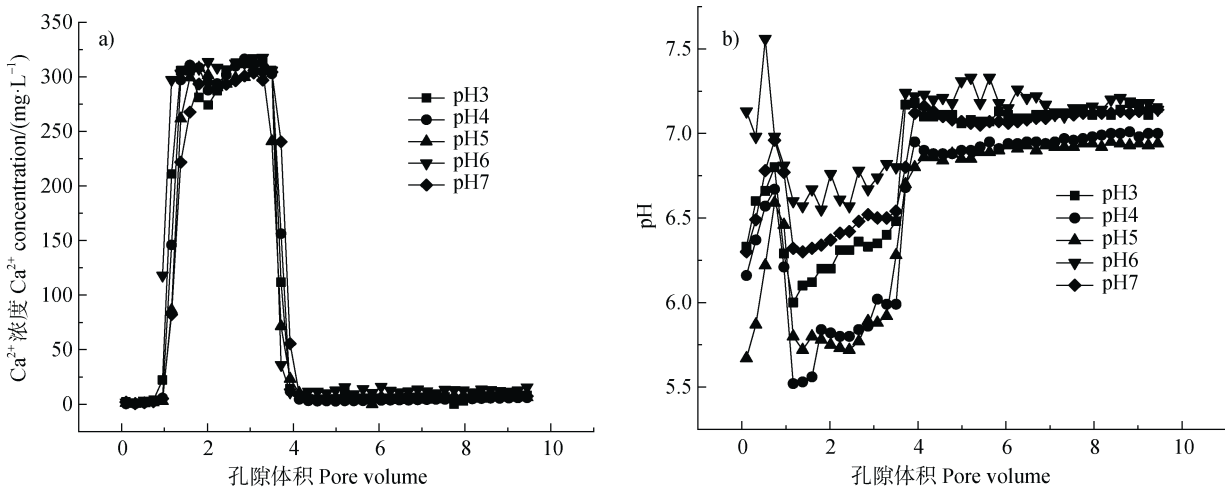


图 5 不同 pH 下 Ca²⁺浓度、pH 变化

Fig. 5 Variation of Ca²⁺ concentration and pH under different pH values

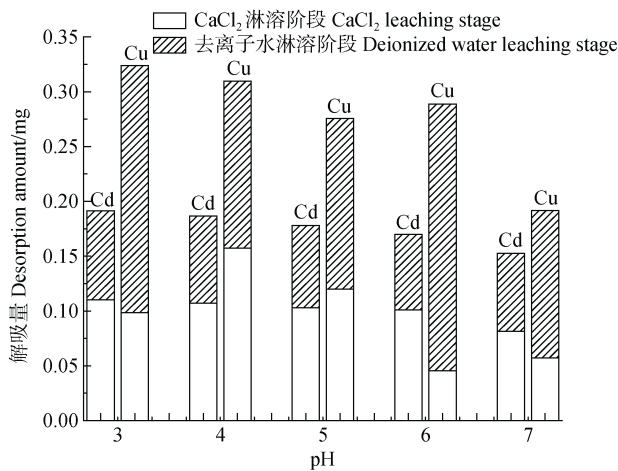


图 6 不同 pH 下 Cu²⁺/Cd²⁺总解吸量变化

Fig. 6 Variation of total desorption capacity of Cu²⁺/Cd²⁺ under different pH values

2.3 不同离子类型对 Cu²⁺/Cd²⁺解吸及迁移的影响

图 7a 和图 7b 为不同离子类型下 Cu²⁺/Cd²⁺浓度变化曲线。不同阳离子价态时，Cu²⁺、Cd²⁺淋出浓度有所差异，总体而言，Ca²⁺更有利于 Cu²⁺、Cd²⁺的解吸，这主要是因为 Ca²⁺与 Na⁺的离子交换选择性系数比为 3.8~7.8^[22]，Ca²⁺的交换能力远强于 Na⁺。但是，当离子强度为 0.005 mol·L⁻¹ 时，NaCl 溶液更有利于 Cu²⁺的解吸，并且去离子水淋溶阶段 Cu²⁺浓度要高于 CaCl₂ 淋溶阶段，可能是因为采用去离子水淋溶时，土壤环境的离子强度降低，胶体双电层厚度增加，促进了胶体携带重金属的释放。

不同 NaCl 浓度的淋溶阶段，Cu²⁺、Cd²⁺浓度峰值随着 NaCl 浓度的增大而增大。当离子强度较低时

($0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), Na^+ 不具备数量优势,此时竞争性更强的金属离子占据土壤中吸附活性位点的概率就越高,并且多价离子较一价离子表现出更强的吸附竞争能力,解吸效果差。而当离子强度较高时(0.05 、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),土壤中存在多种类型的胶体,在高浓度下,会出现絮凝现象,原本具有较强竞争能力的多价离子失去占据吸附位点的主导能力,此时离子数量成为主要的影响因素。因此, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 淋出浓度呈现增大的趋势。在去离子水淋溶阶段,三种离子强度下均出现了土壤颗粒流出现象,且随着 NaCl 浓度的增大,土壤颗粒流出现象越严重;当离子强

度为 0.05 和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,出流速度变缓,呈阶梯式下降,离子强度越大,流速下降越明显, $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 不再出流。这可能是因为输入 NaCl 溶液后,盐分对土壤有润滑作用使得土粒间的摩阻力减小^[23];另一方面,交换性 Na^+ 增多导致土壤发生分散、膨胀,破坏土壤团聚体的稳定性,使土壤孔隙减小^[24],出现渗透性差与无法出流的现象。 NaCl 浓度越高,土壤渗透性降低就越大。此外,随着盐浓度的增大,打破了土壤间的静电力平衡,减弱了土粒间排斥作用,土粒发生聚集^[25],并且起主导作用的大孔隙被大土粒阻塞,对土体中的水流速度产生影响。

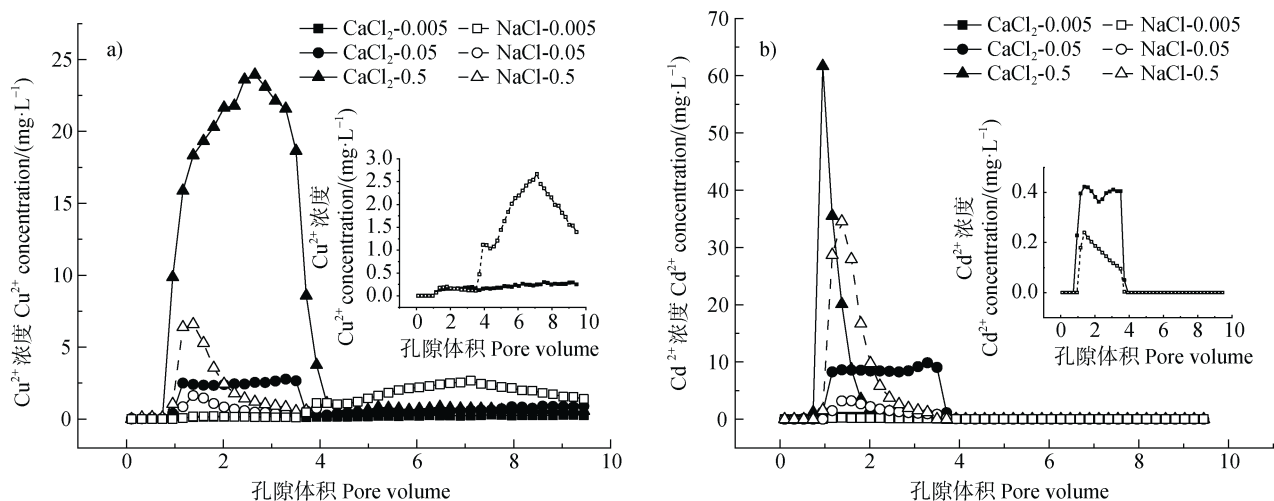


图 7 不同离子类型下 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 淋出浓度变化

Fig. 7 Variation of leaching concentration of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ under different ionic types

图 8 为不同 NaCl 浓度下淋溶阶段 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 解吸量变化图,由图可知,浓度越大越有利于 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的解吸。当浓度为 $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 解吸量小,当浓度为 0.05 和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,二者解吸量增大,且 Cd^{2+} 解吸量明显大于 Cu^{2+} ,这是因为 Cd^{2+} 更容易发生解吸, Cd^{2+} 在土壤中以静电吸附为主,而 Cu^{2+} 可发生明显的专性吸附和表面沉淀^[26-28]。

3 结论

通过室内土柱实验,研究了输入溶液离子强度、离子类型和 pH 等因素对 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 解吸及迁移的影响,得出以下结论:(1)随离子强度的增大, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 浓度峰值依次增大,说明高离子强度对重金属解吸的影响更为明显;在 CaCl_2 淋溶阶段, 0.005 、 0.01 、 0.05 、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 时, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 解吸量依次

增多, Cd^{2+} 的解吸量高于 Cu^{2+} , 而 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2

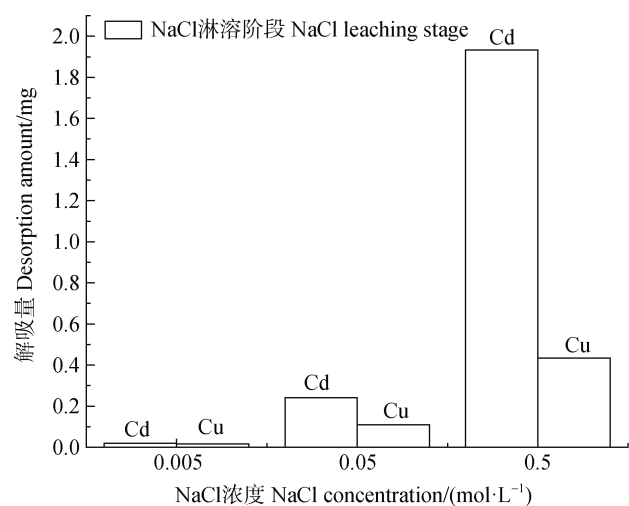


图 8 不同 NaCl 浓度下淋溶阶段 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 解吸量变化
Fig. 8 Variation of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ desorption capacity in leaching stage at different NaCl concentrations

时反而抑制了 Cd^{2+} 的解吸, 可能是因为 CaCl_2 浓度增大, Cl^- 的数量增多, 使得 Cl^- 在土壤颗粒表面形成保护层, 阻碍了重金属溶解。(2) 从总解吸量来看, 酸性条件有利于重金属的解吸, 在较低的 pH 下, 解吸剂里的 H^+ 可以与 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 进行交换, 使得重金属离子发生解吸, 且各 pH 间 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 解吸量差距不明显; 从 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 浓度峰值来看, pH 为 4、5、6、7 的浓度峰值依次增大, 但 pH 为 3 的浓度峰值要小于 pH 为 4、5, 可能是因为强酸性环境使得胶体重金属结合态发生聚沉, 抑制了重金属的解吸。(3) CaCl_2 较 NaCl 更有利于 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的解吸, 虽然 Cl^- 能与 Cd^{2+} 形成络合物, 但 Ca^{2+} 与 Na^+ 的离子交换选择性系数比为 3.8~7.8, 所以 Ca^{2+} 的交换能力远强于 Na^+ ; 在去离子水淋溶阶段, 三种 NaCl 浓度条件下均出现了土壤颗粒流出现象, 0.05、0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 存在流速降低的现象, 这是因为交换性 Na^+ 增多导致土壤发生分散、膨胀, 破坏土壤团聚体的稳定性, 使土壤孔隙减小, 出现渗透性差与无法出流的现象。

参考文献 (References)

- [1] Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. National soil pollution survey bulletin [R]. Beijing: Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, 2014. [环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京: 环境保护部, 2014.]
- [2] Hu W Y, Tao T T, Tian K, et al. Status and prospect of farmland soil environmental quality management in China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58 (5): 1094—1109. [胡文友, 陶婷婷, 田康, 等. 中国农田土壤环境质量管理现状与展望[J]. 土壤学报, 2021, 58 (5): 1094—1109.]
- [3] Kubier A, Wilkin R T, Pichler T. Cadmium in soils and groundwater: A review[J]. Applied Geochemistry, 2019, 108: 104388.
- [4] Shi T R, Zhang Y Y, Gong Y W, et al. Status of cadmium accumulation in agricultural soils across China (1975—2016): From temporal and spatial variations to risk assessment[J]. Chemosphere, 2019, 230: 136—143.
- [5] Chen W P, Yang Y, Xie T, et al. Challenges and countermeasures for heavy metal pollution control in farmlands of China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018, 55 (2): 261—272. [陈卫平, 杨阳, 谢天, 等. 中国农田土壤重金属污染防治挑战与对策[J]. 土壤学报, 2018, 55 (2): 261—272.]
- [6] Yuan J H, Li J R, Zhang H Y. Structure and function of copper transporters in plants[J]. Chinese Bulletin of Botany, 2016, 51 (6): 849—858. [袁金红, 李靖锐, 张海燕. 植物铜转运蛋白的结构和功能[J]. 植物学报, 2016, 51 (6): 849—858.]
- [7] Weng H X, Zhang X M, Chen X H, et al. The stability of the relative content ratios of Cu, Pb and Zn in soils and sediments[J]. Environmental Geology, 2003, 45(1): 79—85.
- [8] Zhai X Q, Li Z W, Huang B, et al. Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and *in situ* immobilization[J]. Science of the Total Environment, 2018, 635: 92—99.
- [9] Ottosen L M, Hansen H K, Jensen P E. Relation between pH and desorption of Cu, Cr, Zn, and Pb from industrially polluted soils[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2009, 201 (1/2/3/4): 295—304.
- [10] Xie B Y, Jiang Y J, Sun H M, et al. Effect of different colloids in irrigation water on the desorption and migration of heavy metals in Lou soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(11): 2094—2100. [谢冰怡, 姜延吉, 孙慧敏, 等. 不同胶体类型灌溉水对壤土中重金属解吸及运移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35 (11): 2094—2100.]
- [11] Li Y J, Hu P J, Zhao J, et al. Remediation of cadmium and lead-contaminated agricultural soil by composite washing with chlorides and citric acid[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 22 (7): 5563—5571.
- [12] Ministry of Ecological and Environmental Protection State Administration for Market Regulation. Soil environmental quality soil pollution risk control standard for agricultural land (Trial) (GB15618—2018) [M]. Beijing: China Environmental Science Press. [生态环境部国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行) (GB15618—2018) [M]. 北京: 中国环境科学出版社.]
- [13] Sajadi Tabar S, Jalali M. Kinetics of Cd release from some contaminated calcareous soils[J]. Natural Resources Research, 2013, 22 (1): 37—44.
- [14] Zhang D L, Jin M G, Fang Y, et al. Effect of different acidic conditions on the adsorption-desorption characteristics of Cd^{2+} in a silt loam[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2014 (4): 29—34. [张德乐, 靳孟贵, 方远, 等. 酸性条件下粉砂质壤土对 Cd^{2+} 的吸附解吸特性研究[J]. 中国土壤与肥料, 2014 (4): 29—34.]
- [15] Moutsatsou A, Gregou M, Matsas D, et al. Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities[J]. Chemosphere, 2006, 63 (10): 1632—1640.
- [16] Ke X, Zhang F J, Zhou Y, et al. Removal of Cd, Pb, Zn, Cu in smelter soil by citric acid leaching[J]. Chemosphere, 2020, 255: 126690.
- [17] Ren L L, Wu W C, Chen X B, et al. Different effects of

- CaCO₃ and Ca(OH)₂ on heavy metals remediation in contaminated farmland soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(5): 22—27, 99. [任露陆, 吴文成, 陈显斌, 等. 碳酸钙与氢氧化钙修复重金属污染土壤效果差异研究[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(5): 22—27, 99.]
- [18] Xu X R, Huang R L, Liu J G, et al. Fractionation and release of Cd, Cu, Pb, Mn, and Zn from historically contaminated river sediment in Southern China: Effect of time and pH[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2019, 38(2): 464—473.
- [19] Zhang W H, Tong L Z, Yuan Y, et al. Influence of soil washing with a Chelator on subsequent chemical immobilization of heavy metals in a contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/2/3): 578—587.
- [20] Li R S, Hua X Y, Dong D M, et al. Redistribution of heavy metals caused by pH value change in the coexistence system of solid phases of the aquatic environment[J]. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, 2009, 47(4): 852—858. [李仁声, 花修艺, 董德明, 等. 由 pH 值改变引起的水环境多种固相物质共存体系中重金属的再分布行为[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2009, 47(4): 852—858.]
- [21] 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[J]. *Soils*, 2007, 39(6): 992—995. [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[J]. *土壤*, 2007, 39(6): 992—995.]
- [22] Chen C L, Wang G, Wang J W. Leaching effect of three composite neutral salt solutions with hydrochloride acid on removing Cd from a Cd-contaminated soil[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2014, 14(5): 205—210. [陈春乐, 王果, 王珺玮. 3 种中性盐与 HCl 复合淋洗剂对 Cd 污染土壤淋洗效果研究[J]. *安全与环境学报*, 2014, 14(5): 205—210.]
- [23] Yu Q C, Sun W, Chen B, et al. Research y on strength of Song-Nen Plain soda-saline soil[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2008, 29(7): 1793—1796, 1801. [于青春, 孙婉, 陈波, 等. 松-嫩平原苏打型盐渍土强度特性研究[J]. *岩土力学*, 2008, 29(7): 1793—1796, 1801.]
- [24] Li H, Lin Q, Xu S H. Effect of infiltration of saline water/brackish water on soil permeability and transport of salt cations in the soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57(3): 656—666. [李慧, 林青, 徐绍辉. 咸水/微咸水入渗对土壤渗透性和盐分阳离子运移的影响[J]. *土壤学报*, 2020, 57(3): 656—666.]
- [25] Dan C, He C Z. The effective factor of the potential distribution in diffused double layer[J]. *Chemical Research and Application*, 1998, 10(3): 323—326. [但春, 贺承祖. 关于扩散双电层中影响电位分布因素的讨论[J]. *化学研究与应用*, 1998, 10(3): 323—326.]
- [26] Zhou Q, Jiang J, Xu R K. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) on colloidal and non-colloidal particles in two red soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55(1): 131—138. [周琴, 姜军, 徐仁扣. Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 在红壤胶体和非胶体颗粒上吸附的比较[J]. *土壤学报*, 2018, 55(1): 131—138.]
- [27] Yu Y, Zhou Q X. Comparison on desorptive behavior of copper in phaeozem and burozem[J]. *Environmental Science*, 2004, 25(1): 128—132. [于颖, 周启星. 重金属铜在黑土和棕壤中解吸行为的比较[J]. *环境科学*, 2004, 25(1): 128—132.]
- [28] Gomes P C, Fontes M P F, da Silva A G, et al. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65(4): 1115—1121.

(责任编辑: 檀满枝)