

土壤对镉的吸附与解吸*

II. 吸附势与解吸势

陈 怀 满

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文提出了吸附势 ($\log K_a$) 和解吸势 ($\log K_d$ 或相对解吸势 $\log K_{dr}$) 两个有关吸附和解吸的强度概念, 并进行了理论推导和实验验证。 $\log K_a$ 和 $\log K_d$ 或 $\log K_{dr}$ 是影响土壤或胶体吸附和解吸因素的综合反应。实验证实 $\log K_a$ 可用于表征土壤胶体对 Cd 的相对选择性, 并且对胶体吸附 Cd 有着良好的预测性; $\log K_{dr}$ 可用于表征土壤胶体对 Cd 的相对固定能力, 并可用于估测 Cd 的污染程度。盆栽试验表明, 随着土壤胶体 $\log K_a$ 的增加, 或 $\log K_{dr}$ 的降低, 稻草或糙米中 Cd 的含量下降。可以预期, 吸附势和解吸势不但在土壤物理化学, 土壤环境化学研究中, 而且在植物营养化学、水化学、以及界面化学等方面有可能获得实际应用。

土壤对镉 (Cd) 的吸附和解吸受着 pH、Eh、温度、有机质含量、CEC、矿物类型和组成等多种因素的影响, 而这些因素同样影响着植物对 Cd 的吸收。用选择溶解和数理统计方法来分析土壤组份对 Cd 吸附行为的影响, 对于理解 Cd 在土壤中的化学行为、控制和改善 Cd 污染具有重要的理论和实践意义。但是, 作为一个整体, 一种土壤对 Cd 的制约程度最终取决于这些因素的综合影响, 而不管其单独存在或相互作用时的影响如何, 因此人们必须寻找一个指标来体现这些因素的综合效应; 另一方面, 既然影响土壤对 Cd 的吸附和解吸作用的因素同样影响着生长于土壤中的植物对 Cd 的吸收, 那么将土壤-水-植物作为一个体系联系起来研究是十分必要的。本文报道了实验条件下体现土壤对 Cd 的吸附和解吸能力的两个强度因子——吸附势和解吸势的理论推导; 它们在预测 Cd 的吸附和估测土壤 Cd 污染程度方面的应用; 以及吸附势和解吸势与水稻吸收 Cd 之间的关系。

一、材料和方法

有关吸附和解吸的方法已如前文所述^[2]。水稻的盆栽试验在温室中进行, 分别称取风干、磨碎、并已过 1 厘米筛, 均匀混合的青黑土 (IB)、黄棕壤 (YB)、红壤 (R) 和砖红壤 (L) 各 6 公斤, 与适量 Cd ($0, 5, 10, 20$ 毫克 Cd/千克, $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) 和 2 克氮 (尿素)、2 克磷 ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、2 克钾 (KCl)

* 该工作在 [熊毅] 和陈家坊教授指导下完成。

均匀混和,然后转移到 10 升瓷盆中,添加足量的自来水,过夜,秧苗于第二天移栽,秧龄两周,每盆四穴,每穴三株。盆栽始终保持渍水,直至收获。设有三个重复。以随机区组排列。

糙米和植株中 Cd 的分析采用 HNO₃ 消化、KI-MIBK 无焰原子吸收分光光度法测定。取适量样品经冷消化、加热消化后,用与测定吸附平衡液中 Cd 浓度的相同方法^[2]测定糙米和植株中的 Cd 含量。

二、结果和讨论

(一) 吸附势和解吸势的理论推导和实验验证

关于吸附势和解吸势的理论推导和应用曾进行过简要的报道^[1]。许多数学模式可用于描述土壤对溶液中一些活性溶质的吸附^[7],其中 Langmuir 方程式在研究土壤的吸附行为时是最常用和最普通的模式之一,它最常见的形式为:

$$S = \frac{K_c b C_1}{1 + K_c C_1} \quad (1)$$

上式可用直线方程表示为:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{b} + \frac{1}{K_c b} \cdot \frac{1}{C_1} \quad (2)$$

上述二式中 S 为吸附量, b 为最大吸附量, C_1 为平衡液浓度, K_c 是与土壤表面键合能有关的常数。当以 $1/S$ 相对于 $1/C_1$ 作图时,可获得一直线方程。如果平衡液浓度很小,即 $K_c C_1 \ll 1$, 则方程式(1)可简写为:

$$S = (K_c b) C_1 \quad (3)$$

或

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{K_c b} \cdot \frac{1}{C_1} \quad (4)$$

方程式(3)和(4)在吸附等温线的分类上属直线型(或 C 型)吸附等温线^[3],所求得的 $(K_c b)$ 值应当相等。关于如何实现直线型吸附等温线,顾惕人^[3]在用活性炭对有机溶质的吸附试验中进行了一些讨论。但是,在许多情况下,特别是土壤本身的复杂性,实验远非理想状态,因而吸附等温线并非标准的 C 型,而是属于 HC 型,即实验数值往往对方程式(2)而不是对方程式(4)有较为良好的拟合性。在实际工作中,使用方程式(2)时由于实验误差可能会带来与求解 Michaelis-Menten 动力学常数时一些相同的问题^[4],但这并不影响从数学推导上所确立的该式的正确性。上述方程式的 $(K_c b)$ 值均可从直线的斜率而求得,且(2)、(3)、(4)式中的 $(K_c b)$ 值应该是相等的。

另一方面,我们在计算吸附量时采用这样的公式:

$$S = \frac{(C_0 - C_1)V}{W} \quad (5)$$

式中 S 为吸附量, C_0 为吸附开始前溶液的浓度, C_1 为平衡液浓度, V 为添加的溶液体积, W 为添加的土壤或胶体的重量。经过一系列换算得:

$$S = \frac{P_a}{(100 - P_a)} \cdot \frac{W}{V} \cdot C_1 \quad (6)$$

这里 P_a 为吸附百分数。

令

$$K_a = \frac{P_a}{(100 - P_a) \frac{W}{V}}$$

并定义 $\log K_a$ 为吸附势, 即

$$\log K_a = \log \left[\frac{P_a}{(100 - P_a) \frac{W}{V}} \right] \quad (7)$$

在本实验条件下, $\log K_a$ 与 $\log (K_c b)$ 的值具有良好的相关性:

$$\log K_a = 0.2079 + 0.9270 \log (K_c b) \quad (8)$$

$r = 0.993 (P < 0.01)$, t 检验表明, $\log K_a$ 和 $\log (K_c b)$ 事实上并无显著差异 ($t = 0.064$, $t_{0.01}(15) = 2.95$, $t_{0.05}(15) = 2.13$), 因而 $\log K_a$ 值具有明确的物理意义, 它本身是强度因子, 但又反映了 Langmuir 方程式中的强度因素 (K_c) 和容量因素 (b) 的综合效应, 它的数值即是特定条件下 Langmuir 方程式斜率的对数值, 但它的求得要比 $\log (K_c b)$ 方便得多, 因为 $\log (K_c b)$ 值必须通过相同条件的一个系列浓度的实验才能求得, 而 $\log K_a$ 仅需一个浓度的实验即可得到, 这是吸附势 $\log K_a$ 的优点之一。

方程式 (7) 表明 $\log K_a$ 值为以吸附 % 表示的分配比和固液比对数的函数。表 1 列出了部分实验结果。在实验中所得的 $\log K_a$ 和 pH 的简单直线回归方程为:

青黑土胶体 (IBC₀):

$$\log K_a = 0.5360 + 0.5211(\text{pH}) \quad r = 0.993^{**}(n = 20) \quad (9)$$

黄棕壤胶体 (YBC₀):

$$\log K_a = 0.4754 + 0.4903(\text{pH}) \quad r = 0.996^{**}(n = 20) \quad (10)$$

红壤胶体 (RC₀):

$$\log K_a = -1.1695 + 0.7322(\text{pH}) \quad r = 0.996^{**}(n = 20) \quad (11)$$

砖红壤胶体 (LC₀):

$$\log K_a = -1.1432 + 0.7497(\text{pH}) \quad r = 0.991^{**}(n = 18) \quad (12)$$

这些方程的相关系数均可达极显著水平 ($p < 0.01$)。表 1 还说明了 $\log K_a$ 值在实验条件下与体系中的 Cd 含量无关。

实验还证实了在固定的 pH 条件和一定土液比范围内, $\log K_a$ 基本上为一恒定值, 例如青黑土 (IB) 在 pH7.0 ± 0.1、土液比为 1:40、1:60、1:80、1:100 时, 所得的 $\log K_a$ 值为 3.78 ± 0.09; 而砖红壤 (L) 在 pH4.6 ± 0.1 时, 土液比为 1:10、1:20、1:30、1:40 和 1:60, 其 $\log K_a$ 值为 1.71 ± 0.04。这些结果表明了在一定的 pH 条件下, 尽管土水比有些差异, 但 $\log K_a$ 值基本恒定。

解吸是吸附的相反过程, 和定义 $\log K_a$ 一样, 我们定义 $\log K_d$ 为解吸势:

$$\log K_d = \log \left[\frac{P_d}{(100 - P_d) \frac{V}{W}} \right] \quad (13)$$

式中 P_d 为解吸 %, V/W 为液土比。它亦和 $\log K_a$ 一样, 在一定 pH 条件下和适当水土

表1 $\log K_d$ 与 pH 的关系*Table 1 The relationship between $\log K_d$ and pH

添加 Cd Add. Cd ($\mu\text{g/l}$)	IBC_0		YBC_0		RC_0		LC_0	
	pH	$\log K_d$ (ml/g)	pH	$\log K_d$ (ml/g)	pH	$\log K_d$ (ml/g)	pH	$\log K_d$ (ml/g)
40	6.96	4.14	6.65	3.81	6.51	3.69	6.69	4.03
	5.65	3.46	5.44	3.11	5.70	2.90	5.52	2.79
	4.71	2.96	5.02	2.93	4.74	2.24	4.74	2.26
	3.91	2.45	3.85	2.31	3.70	1.47	3.21	1.21
80	6.94	4.11	6.65	3.76	6.51	3.65	6.65	3.95
	5.40	3.39	5.45	3.14	5.55	2.85	5.54	2.95
	4.96	3.01	5.10	3.00	4.74	2.31	4.75	2.33
	3.85	2.44	3.88	2.43	3.75	1.62	4.16	1.98
120	6.91	4.10	6.62	3.70	6.52	3.64	6.68	3.92
	5.45	3.49	5.45	3.04	5.54	2.81	5.52	2.84
	4.60	3.09	5.00	2.94	4.59	2.17	3.10	1.16
	3.75	2.47	3.72	2.33	3.50	1.49		

* IBC_0 , YBC_0 , RC_0 and LC_0 denote the colloids of calcic concretion black soil, yellow brown earth, red earth and latosol respectively

比范围内对特定的土壤或胶体来说,其值基本恒定,例如在 pH6.0、水土比为 40:1、60:1、80:1 和 100:1 时,青黑土 (IB) 用 0.1 摩尔 NaNO_3 解吸时的 $\log K_d$ 值为 (-3.15 ± 0.06) 。同样,在实验条件下 $\log K_d$ 值与 pH 亦呈良好的直线关系,而且与 Cd 含量的多少无关。但在实验中我们所得的 $\log K_d$ 值均为负值,为了相互比较的方便,在此将 $\log K_d$ 值加上了 4.60 这个数,并将此时的 $\log K_d$ 值写为 $\log K_{dr}$,且定义 $\log K_{dr}$ 为相对解吸势,现以青黑土和砖红壤为例,将所得结果列于表 2。 $\log K_{dr}$ 越大,表示所吸附的 Cd 越容易解吸。供试土壤胶体的 $\log K_{dr}$ 与 pH 的简单回归方程为:

青黑土胶体 (IBC_0):

$$\log K_{dr} = 4.3468 - 0.5254(\text{pH}) \quad r = -0.996^{**} \quad (14)$$

黄棕壤胶体 (YBC_0):

$$\log K_{dr} = 4.9078 - 0.5474(\text{pH}) \quad r = -0.951^{**} \quad (15)$$

红壤胶体 (RC_0):

$$\log K_{dr} = 5.0059 - 0.5426(\text{pH}) \quad r = -0.927^{**} \quad (16)$$

砖红壤胶体 (LC_0):

$$\log K_{dr} = 5.5515 - 0.6860(\text{pH}) \quad r = -0.945^{**} \quad (17)$$

(二) 吸附势与相对解吸势的应用

1. 吸附势 $\log K_d$ 可用于表征土壤或胶体对 Cd 的相对选择性。以胶体为例,由回归方程式 (9-12) 所得四种土壤胶体对 Cd 的相对选择性在不同 pH 条件下其顺序不完全相同,例如在 pH6 以下,它们的顺序为 $\text{IBC}_0 > \text{YBC}_0 > \text{LC}_0 > \text{RC}_0$; 但在 pH6.5 时,它们的顺序变为 $\text{IBC}_0 > \text{LC}_0 > \text{YBC}_0 > \text{RC}_0$; 可是在 pH7.0 时,其顺序为 $\text{IBC}_0 > \text{LC}_0 > \text{RC}_0 > \text{YBC}_0$ 。这些变化反映了胶体对 Cd 的选择性的实际情况,它是由胶体本身的特性

表 2 $\log K_{dr}$ 值与 pH 的关系Table 2 The relationship between $\log K_{dr}$ and pH

IBC ₀				LC ₀			
Cd 含量 Cd cont. ($\mu\text{g/g}$)	pH	解吸 % Desor. %	$\log K_{dr}$ (g/ml)	Cd 含量 Cd cont. ($\mu\text{g/g}$)	pH	解吸 % Desor. %	$\log K_{dr}$ (g/ml)
7.87	6.49	3.6	0.87	7.74	6.22	6.6	1.15
7.47	5.51	13.2	1.48	6.01	5.55	21.5	1.74
6.53	4.51	29.9	1.93	3.80	5.00	36.4	2.05
11.47	6.48	4.2	0.94	11.74	6.20	7.8	1.23
10.95	5.48	12.6	1.45	8.97	5.52	23.6	1.79
10.33	4.74	24.6	1.81	6.24	5.02	35.6	2.04
15.60	6.35	5.1	1.03	15.60	6.28	7.4	1.20
14.65	5.22	17.4	1.62	12.96	5.72	18.1	1.91
13.22	4.59	30.6	1.94	8.19	5.02	35.1	2.03
19.37	6.39	4.8	1.00	19.35	6.21	8.3	1.25
18.56	5.44	14.9	1.54	16.35	5.84	19.0	1.66
16.66	4.65	31.7	1.94				
23.53	6.39	5.0	1.02	23.16	6.24	7.5	1.20
22.29	5.45	13.3	1.48	18.56	5.84	20.3	1.70
20.49	4.60	28.1	1.89				

所决定的,它可能比广泛沿用的 pH_{50} 值^[6]要好,因为根据 pH_{50} 值(本文未列出),我们只能排出这样一个选择性顺序,即 $\text{IBC}_0 > \text{YBC}_0 > \text{LC}_0 > \text{RC}_0$, 它不能反映选择性随 pH 的变化而变化的情况。 $\log K_a$ 值对于评价固态物质吸附的选择性可能更符合实际情况。

2. 相对解吸势可用于表征土壤或胶体对 Cd 的相对固定能力。由四种土壤胶体 $\log K_{dr}$ 相对于 pH 的回归方程可得,在 $\text{pH}5.5-6.5$ 的范围内,其 $\log K_{dr}$ 的顺序为 $\text{RC}_0 > \text{YBC}_0 > \text{LC}_0 > \text{IBC}_0$, 表明在污染程度相同的情况下,红壤胶体释放出较多的 Cd,因而对地下水和植物的污染最为严重;青黑土胶体对 Cd 的固定能力最强,对地下水和植物的污染可能最小。

3. 吸附势 $\log K_a$ 可用来预测胶体对 Cd 的吸附。吸附势 $\log K_a$ 对胶体吸附 Cd 在一定范围内有良好的预测性,我们从 60 微克 Cd/升时胶体对 Cd 的吸附获得了如下的模式:

青黑土胶体 (IBC_0):

$$\log K_a = 0.5022 + 0.5198(\text{pH}) \quad (18)$$

黄棕壤胶体 (YBC_0):

$$\log K_a = 0.3401 + 0.5094(\text{pH}) \quad (19)$$

红壤胶体 (RC_0):

$$\log K_a = -1.0199 + 0.7046(\text{pH}) \quad (20)$$

砖红壤胶体 (LC_0):

$$\log K_a = -1.8832 + 0.8827(\text{pH}) \quad (21)$$

假定添加的 Cd 浓度为 40 和 80 微克/升, 则用模式(18—21)所预测的吸附结果如表 3 所示。由表可见, 四种胶体、两个 Cd 浓度、三个 pH 值的预测值和测量值的 % 平均数为 100.6 ± 3.3 , 变异系数仅为 0.14; 一元回归方程表明, $A_1 = 0.95A_2 + 4.39$ ($r = 0.992^{**}$)。这些均说明所使用的模式具有良好的预测性。对 Cd 吸附的预测, 对于 Cd 污染, 特别是污灌对不同类型土壤地区的地下水和地表水的污染及其生态意义有可能作出预测和评价。

表 3 模式(18—21)对胶体吸附 Cd 的预测性

Table 3 Prediction of adsorption % by colloids with model 18—21

添加 Cd Add. Cd ($\mu\text{g/g}$)	pH	预测值 Pred. v. ($A_1, \%$)	测量值 Meas. v. ($A_2, \%$)	A_1/A_2 (%)	pH	预测值 Pred. v. ($A_1, \%$)	测量值 Meas. v. ($A_2, \%$)	A_1/A_2 (%)	
40	IBC ₀				YBC ₀				
	6.96	98.5	98.6	99.9	6.65	96.4	97.0	99.4	
	5.65	93.2	93.6	99.6	5.44	86.6	86.7	99.9	
	4.71	81.7	82.3	99.3	5.02	79.9	81.2	98.4	
	RC ₀				LC ₀				
	6.51	94.9	96.1	98.8	6.69	98.1	98.2	99.9	
	5.70	83.3	80.0	104.1	5.52	83.0	75.4	110.1	
	4.74	51.1	46.8	109.2	4.74	49.9	48.1	103.7	
	80	IBC ₀				YBC ₀			
		6.94	98.5	98.5	100	6.65	96.4	96.7	99.7
		5.40	91.1	92.6	98.4	5.45	86.6	87.4	99.1
		4.69	81.3	83.8	97.0	5.10	81.3	83.6	97.2
RC ₀				LC ₀					
6.51		94.9	95.7	99.2	6.65	98.0	97.8	100.2	
5.55		79.5	78.1	101.2	5.54	83.3	81.9	101.7	
4.74		51.1	50.9	100.4	4.75	50.5	51.6	97.9	

4. $\log K_{dr}$ 可用来估测胶体的污染程度。相对解吸势 $\log K_{dr}$ 可用来估测土壤胶体的污染程度, 其污染量可由下式求得:

$$A = \frac{C_2 R}{1000} \left(\frac{40000}{K_{dr} \cdot R} + 1 \right) \quad (22)$$

式中 A 为 Cd 的污染量(微克/克)、 C_2 为 0.1 摩尔 NaNO_3 在 25°C 时解吸的 Cd 浓度(微克/升), R 为液固比, K_{dr} 为 $\log K_{dr}$ 的反对数。应用模式(22)求 Cd 的污染量时, 一是要求得 0.1 摩尔 NaNO_3 解吸时的 Cd 浓度 C_2 ; 二是要求得 K_{dr} 值。应用式(22)和式(14—17)对胶体 Cd 污染量的估测结果如表 4 所示, 预测值 (A_1) 和实测值 (A_2) 的一元回归方程为:

$$A_1 = 1.06A_2 - 0.40 \quad r = 0.992^{**} \quad (23)$$

表明了模式的预测精度较高。

5. 吸附势 $\log K_a$ 、相对解吸势 $\log K_{dr}$ 与水稻吸收 Cd 的关系。生长于四种土壤中的水稻对 Cd 的吸收与添加 Cd 浓度、pH6.5 时(此值接近于盆栽试验中土壤 pH 值, 原位测定)胶体的吸附势和解吸势的关系, 经逐步回归分析表明, 它们之间有着良好的相关性, 糙

表 4 胶体 Cd 污染量的预测

Table 4 Prediction of pollution amount in colloids

pH	解吸 Cd 浓度 Desor. c. ($\mu\text{g/l}$)	预 测 值 Pred. v. (A_1) ($\mu\text{g/g}$)	测 量 值 Meas. v. (A_2) ($\mu\text{g/g}$)	A_1/A_2 (%)
		IBC ₀		
5.51	4.90	7.9	7.5	105
6.35	4.05	16.6	15.6	106
5.45	15.00	22.7	22.3	102
		YBC ₀		
5.22	11.90	6.6	6.9	96
6.20	10.50	15.0	15.3	98
6.25	15.25	22.9	22.8	100
		RC ₀		
4.60	11.10	5.6	3.7	97
5.42	25.50	13.9	12.4	112
6.15	24.00	25.4	22.7	112
		LC ₀		
5.00	7.00	3.5	3.8	92
5.72	11.85	13.5	13.0	104
6.28	5.75	14.3	15.6	92

米 Cd(Y) 与添加 Cd 浓度 (X_1) 和胶体 $\log K_a$ 的关系为:

$$Y = 6.8540 + 0.0958X_1 - 1.8245 \log K_a \quad (24)$$

$R^2 = 0.933 (p < 0.01)$; 糙米 Cd 与添加 Cd 浓度和胶体解吸势的关系为:

$$Y = -1.3810 + 0.0958x_1 + 1.1866 \log K_{dr} \quad (25)$$

$R^2 = 0.946 (P < 0.01)$.

植株中 Cd 含量与土壤中添加 Cd 浓度 (X_1) 和 pH6.5 时胶体吸附势的关系为:

$$Y = 82.0796 + 1.1171X_1 - 22.4537 \log K_a \quad (26)$$

$R^2 = 0.902 (p < 0.01)$; 植株中 Cd 含量与添加 Cd 浓度和 $\log K_{dr}$ 的关系为:

$$Y = -17.0686 + 1.1171X_1 + 12.7902 \log K_{dr} \quad (27)$$

$R^2 = 0.902 (p < 0.01)$.

将式(24,25)和式(26,27)作一比较,我们不难发现,无论是植株 Cd 或糙米 Cd 含量,它们与吸附势 $\log K_a$ 均成反比,即土壤对 Cd 的吸附势越大,植株和糙米所吸收的 Cd 越小;而与此相反,无论是植株 Cd 或糙米 Cd 含量,它们与相对解吸势 $\log K_{dr}$ 均成正比,即相对解吸势越高,植株和糙米所吸收的 Cd 越多。在实际盆栽下所进行的验证,亦说明糙米和植株中的 Cd 含量与 $\log K_a$ 值成负相关^[1]。

上述结果说明,吸附势 $\log K_a$ 、相对解吸势 $\log K_{dr}$ 不但在预测土壤和胶体对 Cd 的吸附、污染程度的估测等方面有其实用价值,而且它们与植物对 Cd 的吸收亦有密切的关系,这就有可能将土壤-水-植物体系之间的关系变得较为简单而明确。可以预期,吸附势和解吸势不但在土壤环境化学和土壤物理化学,而且在土壤植物营养化学和水化学、以及固液界面化学等的研究中有可能获得实际应用。

参 考 文 献

- [1] 陈怀满, 1986: 土壤或胶体对 Cd 的吸附势与解吸势及其应用, 科学通报, 31: 698—701。
- [2] 陈怀满, 1988: 土壤对镉的吸附与解吸, I. 土壤组份对 Cd 的吸附和解吸的影响。土壤学报, 第 25 卷 1 期, 66—74 页。
- [3] 顾惕人, 1984: 溶液中的理想吸附—直线型等温线的实现和展望, 环境化学, 第 3 期, 1—10 页。
- [4] Dowd, J. E. and Riggs, D. S., 1965: A comparison of estimates of Michaelis-Menten kinetic constants from various linear transformations. *J. Biol. Chem.*, 240: 863—869.
- [5] Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N. and Smith, D., 1960: Studies in adsorption, Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 3973—3993.
- [6] Kinniburgh, D. G., Jackson, M. L. and Syers, J. K., 1976: Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxides of gels of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40: 769—799.
- [7] Travis, C. C. and Etner, E. L., 1981: A survey of sorption relationships for reactive solutes in soils. *J. Environ. Qual.*, 10: 8—17.

ADSORPTION AND DESORPTION OF CADMIUM IN SOILS

II. ADSORPTION AFFINITY AND DESORPTION POTENTIAL

Chen Huaiman

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

The adsorption affinity ($\log K_a$) and desorption potential ($\log K_d$, or relative desorption potential $\log K_{dr}$) of cadmium in soil colloids were proposed and deduced theoretically, as well as confirmed with experiment in detail. The definitions of adsorption affinity and desorption potential were given by

$$\log K_a = \log \left[\frac{P_a}{(100 - P_d) \frac{W}{V}} \right]$$

$$\log K_d = \log \left[\frac{P_d}{(100 - P_d) \frac{V}{W}} \right]$$

$$\log K_{dr} = \log K_d + 4.60$$

respectively, where P_a is adsorption % of Cd by colloids from solution, P_d is desorption % of Cd from colloids with 0.1M NaNO₃, W is weight of colloids and V is volume of solution in the adsorption or desorption processes respectively. Both $\log K_a$ and $\log K_d$ (or $\log K_{dr}$) are intensive factors that deal only with the nature and characteristics of soil colloids, and are independent of the ratio of solid to liquid and concentration of Cd addition for adsorption or the ratio of liquid to solid and content of Cd for desorption in the certain range. $\log K_a$ depends significantly directly on pH, and $\log K_d$ ($\log K_{dr}$) is markedly inversely correlated to pH.

Some experiments applying $\log K_a$ and $\log K_d$ (or $\log K_{dr}$) showed that 1. $\log K_a$ could be used as a indicator of relative selectivity of soils or colloids for Cd; 2. $\log K_{dr}$ could be used as a indicator of relative fixed capacity of soils or colloids for Cd; 3. $\log K_a$ and $\log K_d$ could be used to predict Cd adsorption % or pollution extent of soil colloids; 4. Cd uptake by wetland rice was significantly correlated to $\log K_a$ and $\log K_d$ (or $\log K_{dr}$); Cd concentration in brown rice was decreased with increasing of $\log K_a$ or decreasing of $\log K_d$ (or $\log K_{dr}$).

Adsorption affinity ($\log K_a$) and desorption potential ($\log K_d$, or $\log K_{dr}$) can reflect the resultant effect of the factors that affect adsorption or desorption of cadmium in soil colloids. It would be expected that $\log K_a$ and $\log K_d$ might be used in some research fields, such as the chemistry of soil environment, soil physical chemistry, the chemistry of plant nutrient, water chemistry, interface chemistry, etc.