

陕西三种土壤对铅、镉吸附特性的研究

杨亚提 白锦麟 曹翠兰 路大公

(西北农业大学基础课部, 陕西杨陵·712100)

摘 要 用一次平衡法研究结果表明: 土壤附铅、镉的等温线均符合于 Langmuir 方程, Freundlich 方程和 Temkin 方程。用 Temkin 方程处理可将吸附量与化学位或结合能沟通起来。三种土壤吸附铅的量及结合能为: 黄泥巴 > 黑垆土 > 红油土; 吸附镉的量及结合能为: 红油土 > 黑垆土 > 黄泥巴。温度升高, 吸附量增大, 吸附热均为正值。当 pH 值分别为 4.0 和 5.0 时, 铅、镉吸附量分别突增。土壤去有机质后, 铅吸附量变化不大, 而镉吸附量明显下降。

关键词 土壤污染; 重金属污染; 镉; 铅; 化学吸附

中图分类号 X53

铅、镉是土壤中的重金属污染物, 土壤对重金属离子的吸附主要是由于土壤中的腐殖质及其粘土矿物对其络合和吸附引起的, 被认为是专性吸附, 所以说专性吸附作用是控制重金属离子在土壤溶液中, 植株体内及海水中浓度的重要因素^[1]。

近年来, 关于土壤对常量和微量营养元素的吸附研究较多, 对污染元素研究较少, 对镉的研究则主要为南方土壤。本文主要探讨陕西几种土壤对铅、镉的吸附特性, 旨在为研究土壤金属污染提供一定的理论依据。

1 材料与方法

供试土样 土样采自陕西境内的红油土, 黑垆土, 黄泥巴, 采样深度 0~20 cm。基本性状列于表 1。土样风干后, 研磨过 0.25 mm 筛, 用 0.05 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液处理土样 3~4 次, 使之为 Ca 饱和, 风干后再研磨过 0.25 mm 筛, 装瓶备用。

表 1 供试土壤基本性质

土壤	采样地点	有机质 (%)	pH (H_2O)	阳离子交换量 (cmol/kg)	物理粘粒含量 (0.01mm) (%)	比表面	矿物组成
红油土	陕西杨陵	1.05	8.32	12.79	46.4	102.4	伊利、高岭、蒙脱
黑垆土	陕西洛川	1.04	8.15	12.09	30.8	67.6	伊利、高岭、蒙脱
黄泥巴	陕西城固	0.78	7.00	19.42	60.8	152.7	蒙脱、高岭、伊利

试验方法 用一次平衡法进行铅、镉吸附等温线的测定。以 0.01 mol/L NaNO_3 作支持电解质, 系列溶液中铅、镉的浓度分别为 20~120 mg/L, 40~280 $\mu\text{g/L}$ 。土: 水 = 1: 100。称取 0.200 g 土样于 100 mL 磨口三角瓶中, 移入 20 mL 预先配好的不

收稿日期: 1991-10-11

* 西北农业大学青年科学基金资助项目

同浓度的铅或镉溶液, 定温下在往复振荡机上振荡 2 h, 恒温静置 24 h, 平衡后的土壤悬液离心分离, 取上层清液供原子吸收法测定平衡液中铅或镉的浓度, 由差减法可求得 1 g 土壤吸附铅或镉的量, 然后以吸附量(Y)对平衡浓度(C)作图, 即得吸附等温线。

2 试验结果

2.1 土壤对铅、镉的吸附等温线特征

供试 3 种土壤吸附铅、镉等温线示于图 1。根据土壤对离子吸附常用的公式:

$$1/Y = (1/M) + (K/MC) \quad (\text{Langmuir 方程}) \quad (1)$$

$$\ln Y = \ln k + (1/n) \ln C \quad (\text{Freundlich 方程}) \quad (2)$$

$$Y = (RT/b) \cdot \ln AC \quad (\text{Temkin 方程}) \quad (3)$$

作数据处理(表 2)。可以看出 3 种土壤吸附铅、镉的等温线都服从(1)(2)(3)式, 相关系数均达显著水平, 表明土壤对铅、镉吸附属单层吸附。

表 2 铅、镉的吸附等温线特征

元素	土样	样品数	公式(1)	公式(2)		公式(3)	
			r	回归方程	r	回归方程	r
铅	红油土	5	0.918	$Y = 1.3219 + 0.8954X$	0.878	$Y = 14.6268 + 12.5022X$	0.954
	黑垆土	5	0.995	$Y = 1.2742 + 0.8524X$	0.987	$Y = 13.3009 + 10.8721X$	0.979
	黄泥巴	5	0.962	$Y = 1.4911 + 1.0969X$	0.960	$Y = 16.5488 + 14.6766X$	0.997
镉	红油土	6	0.989	$Y = 0.6603 + 0.5599X$	0.996	$Y = 4.0062 + 10.9921X$	0.996
	黑垆土	6	0.907	$Y = 0.4522 + 0.6751X$	0.907	$Y = 0.2938 + 12.752X$	0.894
	黄泥巴	6	0.944	$Y = 0.4832 + 0.6395X$	0.940	$Y = -6.0533 + 12.1874X$	0.929

注: 以上数据处理均用 FACOM M340S 计算机应用软件《ANALYST》, r 为相关系数。

用式(1)处理, 最大吸附量与实验浓度区所测定的最大值相差甚远, 原因是实验所用铅、镉浓度低, 还没有达到土壤的最大吸附量。这从图 1 的吸附等温线亦可看出。

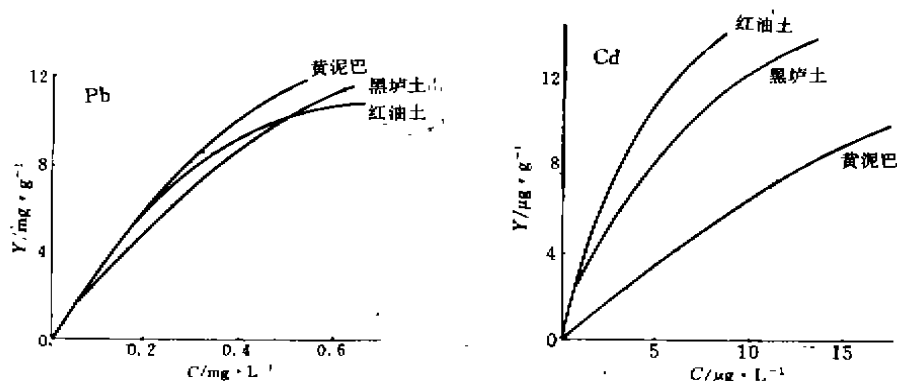


图 1 铅镉吸附等温线

在低浓度区, 3 种土壤对铅的吸附量接近; 而在高浓度区, 吸附量顺序为黄泥巴 > 黑垆土 > 红油土, 这与土壤负电荷量有关。由表 1 可知, 黄泥巴含有较多的 2:1 型矿物蒙脱石, 其永久负电荷最多为 80~150 cmol/kg_±。一般来说土壤中矿质部分贡献负

电荷大于有机部分⁽²⁾, 尽管红油土、黑垆土有机质含量高, 但在土壤吸铅过程中起主要作用的是粘土矿物。据文献(3)报道, 土壤对铅的吸附与土壤有机质含量之间并无相关性, 这与上述观点一致。由图1还可看出, 土壤对镉的吸附正好与铅吸附相反, 无论在低浓度区还是高浓度区, 吸附量顺序为红油土>黑垆土>黄泥巴。由此可见土壤有机质含量愈高, 对镉的吸附量越大, 即有机质在土壤吸镉过程中起主要作用, 这与Hodgson的发现一致。某些土壤吸附镉的能力与土壤高有机质含量有关, 甚至在酸雨条件下, 有机质亦能在很大程度上阻延镉在土壤中的移动⁽³⁾。

由表2可看出, 用Freundlich方程对数据进行处理, 相关性很好, 即用此等温式可很好表述土壤对铅及镉的吸附特性, 这与Garcio-miragar等和Street等的发现一致^(4,5)。

用Temkin方程处理数据, 相关性也很好, 而且通过此式可将吸附量与化学位或结合能沟通起来⁽⁶⁾。由化学位的数学表达式可知, 溶液中每种离子的化学位表达式为:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C$$

吸附前后能量变化为:

$$\Delta G = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln C a^{-1} \pm RT \ln f^{\pm} \quad (4)$$

将 ΔG 称离子的吸附结合能, 比较(3)(4)两式可看出其相似性, 即可将吸附量 Y 与结合能 ΔG 联系起来, 离子的吸附结合能与平衡液中离子的活度系数成反相关关系, 结合能愈大, f 愈小, 说明溶液中离子的有效度小。吸附量大, 说明溶液中离子浓度小, 对植物的有害性小, 所以说只要能测出每种土壤吸附铅、镉的最大吸附量, 即可求出结合能。结合能是反映离子有效度的强度指标。由表2中公式(3)可以看出, 当溶液中离子浓度趋近于1 mg/L或1 $\mu\text{g/L}$ 时, $x \rightarrow 0$, 此时对铅的吸附量: 红油土 14.6268 mg/g $_{\pm}$, 黑垆土 13.3009 mg/g $_{\pm}$, 黄泥巴 16.5488 mg/g $_{\pm}$, 即黄泥巴的吸附量大, 结合能大, 铅对植物的有效性小。对镉的吸附量: 红油土 4.0062 $\mu\text{g/g}_{\pm}$, 黑垆土 0.2938 $\mu\text{g/g}_{\pm}$, 黄泥巴 -6.0533 $\mu\text{g/g}_{\pm}$ 。即红油土结合能最大, 而黄泥巴出现负吸附现象, 亦即溶液中镉浓度低于1 $\mu\text{g/L}$ 时, 土壤中的镉反而会溶解下来, 黄泥巴对镉结合能低, 镉的有效性大, 对植物的毒性大。

2.2 温度对吸附的影响

由图2可看出, 温度升高, 对铅或镉的吸附量均明显增加, 反映了吸附是以化学吸附为主。由于温度升高, 加快了有机质对金属离子的络合速度, 及粘土矿物对其吸附速

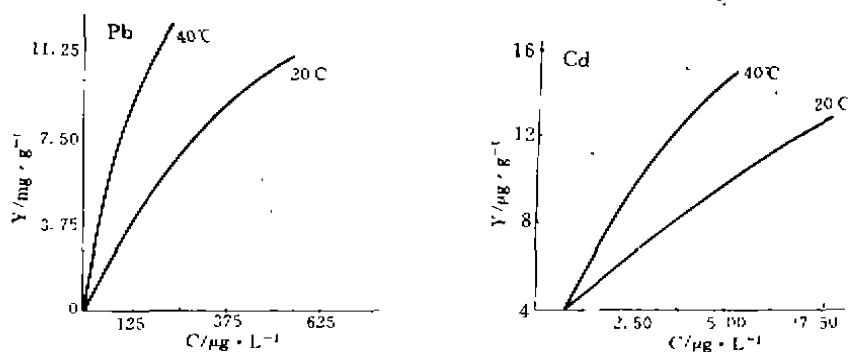
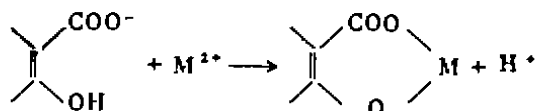


图2 温度对土壤吸附铅、镉的影响

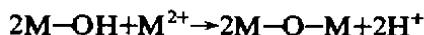
度。另外, 由 Freundlich 公式中的 n , 可求出吸附热 $Q_m = nRT^{(7)}$ 。由表 2 中公式(2)可看出 $n > 0$, 即 $Q_m > 0$, 说明吸附为吸热反应, 即温度升高有利于吸附正向进行。温度对 3 种土壤吸附铅、镉的影响具有相似性。

2.3 pH 值对吸附的影响

本研究配相同底液的铅、镉溶液, 但系列溶液 pH 变化范围为 3.0~8.0。实验结果表明, 对铅来说, pH 值 3.0~5.0 时, 吸附量迅速增大; 当 pH 值 > 5.0 时, 吸附量接近恒定值。对镉来说, pH 值为 3.0~6.0 时, 吸附开始缓慢上升; 在 pH=5.0 后, 突变至最大; pH 值 > 6.0, 吸附量接近恒定值。主要原因是 pH 值增大, 加快了金属离子与腐殖酸及粘土矿物的络合和吸附作用, 腐殖酸中的酚羟基与羧基都可与金属离子络合:



放出 H^+ , pH 值增大, 使溶液中 OH^- 增多: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, 加快了络合反应进行。粘土矿物对铅、镉吸附图示如下:



也是放出 H^+ 离子, 因此说 pH 值增大, 土壤吸铅、镉量增大。另外, 当 pH 值在 6.0~8.0 之间, 会出现少量的氢氧化物及碳酸盐沉淀, 也会加快吸附的进行, 使吸附量增大。这就是说, 在中性及碱性土壤中, 有害金属对植物的毒害性会减小。

2.4 土壤有机质对吸附的影响

用 30% H_2O_2 在 80℃ 下氧化去除有机质, 处理后的土样用 0.05 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液处理制成 Ca 饱和样品, 然后分别作出它们对铅及镉的吸附等温线(见图 3)。与图 1 相比较可看出, 去掉有机质后, 红油土和黑垆土吸铅量变化不大, 而黄泥巴则变小, 说明黄泥巴中有机质对吸铅起一定作用。3 种土壤吸镉量明显下降, 也证实了前述观点。

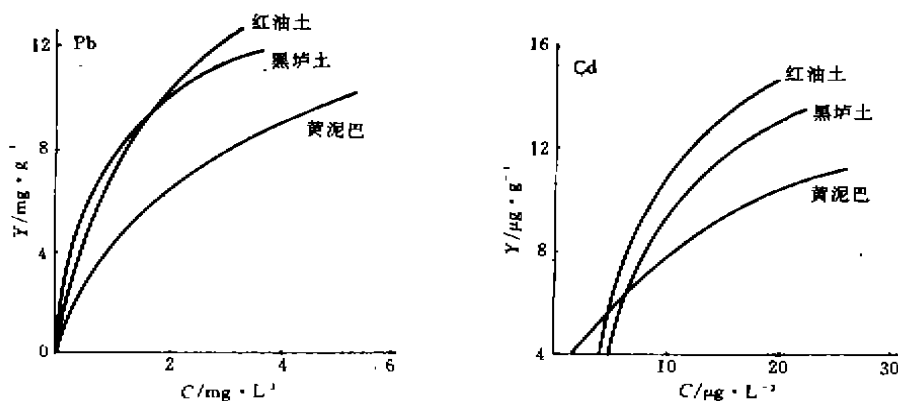


图 3 去有机质后土壤吸附铅、镉等温线

参 考 文 献

- 1 武玫玲. 土壤对铜离子的专性吸附及其特征的研究. 土壤学报, 1989; 26(1): 31~40
- 2 熊毅, 朱祖祥. 土壤物理化学专题综述. 北京: 科学出版社, 1965: 15~16, 60~62
- 3 Elliott H A 著; 郑春荣译. 土壤对重金属离子的竞争吸附. *J Environ Qual*, 1986; 15: 214~219
- 4 Garica-Miragaya J, Page A L. Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite. *Soil Sci Soc Am J*, 1976; 46: 658~663
- 5 Street J J, Lindsay W L, Sabey B R. Solubility and plant uptake of cadmium in soils amended with cadmium and sewage sludge. *J Environ Qual*, 1977; 6: 72~77
- 6 熊毅, 张敬森, 傅积平等编著. 土壤胶体(第二册). 北京: 科学出版社, 1985: 515~537
- 7 白锦麟, 张一平. 不同施肥土壤磷酸盐位及磷酸吸附能量的研究. 土壤通报, 1989; 20(5): 208~210

Studies on the Adsorption Properties of Lead, Cadmium in Three Kinds of Shaanxi Soils

Yang Yati Bai Jingling Cao Chuilan Lu Dagong

(Dept. of Basic Courses, Northwest Agricultural University, Yangling, Shaanxi, China, 712100)

Abstract The adsorption properties of Lead, Cadmium in three kinds of Shaanxi Soils were studied using equilibrium. The results showed that Pb, Cd adsorption isotherms of tested soils followed the Langmuir equation, Freundlich equation and Temkin equation. Adsorption capacity and chemical potential or adsorption energy were linked with by Temkin equation. Adsorption capacity and adsorption energy of Pb in tested soils were in the sequence of Clayey loessal soil > dark cultivated loessal soil > old manured red loessal soil; and that of Cd followed the orders of old manured red loessal soil > dark cultivated loessal soil > clayey loessal soil. The adsorption capacity increased with an increase in temperature, the adsorption heat was positive. When pH value was 4.0 and 5.0, the adsorption capacity of Pb and Cd increased very quickly. There is no much change in amount of Pb adsorption after the removal of organic matters while the amount of Cd adsorption dropped obviously.

Key words soil pollution; heavy metal pollution; cadmium; lead; chemical adsorption