维普资讯 http://www.cqvip.com

(18) 88-94

第28卷 第5期 西北农业大学学报 Vol. 28 No. 5
2000年10月 Acta Univ. Agric. Boreali-occidentalis Oct. 2000

[文章编号]1000-2782(2000)05-0088-07

镉在土壤中吸持等温线及模拟研究

S153

张增强[1]，张一平[2]，全林安[2]，刘爽雨[2]

(1 西北农林科技大学 生命科学学院；2 西北农林科技大学 资源与环境学院，陕西 杨陵 712100)

[摘 要] 研究了重金属镉在黄绵土、黑垆土、垆土、黄褐土、黄棕壤、黄壤和渭河砂土上的吸附特征。结果表明，供试土壤镉吸持能力为石灰性土壤>砂土>酸性土壤，黄棕壤显著大于黄壤。在试验浓度范围内，镉在土壤中吸持的最佳模型为 Henry 模型。黄壤 Cd^{2+} 吸持过程为放热反应，黄棕壤的热效应不明显，其余土壤为吸热反应；pH 对 Cd^{2+} 吸持有显著影响，是这3类土壤吸持 Cd^{2+} 能力产生差异的主导因素；粘粒对镉吸持也有一定的影响。

[关键词] 镉；土壤化学；吸持等温线；吸附等温线、平衡模型、土壤吸附

[中图分类号] [S19] [文献标识码] A

镉是重金属中毒性较大者之一，由于其易于在土壤-植物-地下水系统中迁移而倍受关注。由于重金属镉在土壤-植物-地下水系统中的迁移决定于镉在土壤中的吸附性能，因而国内外学者在这方面已作了大量工作[1~11]。但诸学者尤其是国内学者所用的平衡模型主要为 Langmuir 模型和 Freundlich 模型，而用不同的吸附等温模型系统研究 Cd^{2+} 在不同土壤中的吸持特征则比较少见。

本研究采用 Langmuir 模型、Freundlich 模型、Henry 模型、Temkin 模型和 BEP 模型系统地研究了重金属镉在黄绵土、黑垆土、垆土、黄褐土、黄棕壤、黄壤和渭河砂土上的吸附特征，并对它们之间的关系进行了论述。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

选用陕西省具有代表性的 4 种土壤——黄绵土、黑垆土、垆土、黄褐土及渭河砂土和安徽及广西具有代表性的土壤黄棕壤及黄壤，其中陕西的4种土壤分别采自米脂、洛川、杨陵和汉中；黄棕壤采自安徽省舒城市柏林乡双土丁队农田；黄壤采自广西壮族自治州荔浦县新坪乡鲁仙屯农田，采样点附近未受工业污染，采样深度为0～20 cm。土样风干，过 2 mm 筛。

pH 值用 ORION-811 pH/mV 计测定(20 C)；有机质用重铬酸钾容量法(外加热)测定；CEC 用批技术平衡法测定；粘粒含量用吸管法(超声波分散)测定；游离铁(Fe_2O_3)用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠(DCB)提取，邻菲口罗淋比色法测定；Cd 背景值是经王水-$HClO_4$ 消解后，用原子吸收分光光度法测定。供试土壤的基本理化性质如表 1。

[收稿日期] 1999-09-28
[作者简介] 张增强(1963—)，男，博士，副教授。

维普资讯 http://www.cqvip.com

表1　供试土壤基本理化性质

样号	土　样	pH(水/土=2.5/1)	有机质/(g·kg⁻¹)	CEC/(cmol·kg⁻¹)	粘粒/(g·kg⁻¹)		游离铁/(g·kg⁻¹)	Cd 背景值/(mg·kg⁻¹)
					<0.001 mm	<0.01 mm		
A	黄绵土	8.38	5.40	4.48	126	210	7.86	0.10
B	黑垆土	8.31	11.5	10.17	165	420	10.6	0.083
C	埁　土	8.21	13.1	14.60	231	510	11.8	0.12
D	黄褐土	6.80	13.8	21.53	394	620	23.2	0.12
E	黄棕壤	5.50	14.6	18.03	106	240	22.9	0.13
F	黄　壤	4.85	28.2	19.55	147	436	21.8	0.11
G	砂　土	8.70	3.0	1.38	4.4	1.90	—	0.06

根据 pH 等性状，将供试土壤分为石灰性土壤(黄绵土、黑垆土、埁土)、酸性土壤(黄棕壤、黄壤)、微酸性土壤(黄褐土)和砂土几类。

1.2　试验方法

配制以 0.005 mol/L $Ca(NO_3)_2$为背景溶液的镉离子溶液(以 3 $CdSO_4 \cdot 8\ H_2O$，AR 配制)系列，其质量浓度分别为 0.5，1.0，5.0，10，50 和 100 mg/L。每种土样各称 5.000 g，共 6 份置于 6 个100 mL 离心管中，各离心管依次加入上述不同质量浓度镉离子系列溶液 50.00 mL，各重复 1 次。试样保持恒温，每 4 h 振荡 1 次，每次 20 min。直到各土样吸持达到平衡为止(经预备试验知，各土样平衡时间约为 24 h)，离心(3 000 r/min)分离，取上清液 1.00 mL，用日立-1800原子吸收分光光度计测 Cd^{2+} 浓度、pH 值及电导率(EC)。

该试验做 2 个温度：20 和 40 ℃，以便求算热力学参数。

1.3　计算方法

1.3.1　*平衡吸持量的计算*　吸持达平衡状态时的吸持量的计算方法为：

$$S = (C_0 - C_e)V_0/m \tag{1}$$

式中，C_0、V_0分别为初始加入 Cd^{2+} 离子的质量浓度(mg/L)和体积(L)；C_e 为平衡时溶液中的 Cd^{2+} 浓度；S 为平衡时被土壤吸持的 Cd^{2+} 量(mg/kg)；m 为烘干土样质量(kg)。

1.3.2　*平衡模型的确定*　用上面所计算的不同土壤 Cd^{2+} 吸持达到平衡时的累积吸持量和所对应的平衡浓度，用 Langmuir 模型、Freundlich 模型、Henry 模型、Temkin 模型和 BET 模型分别对试验数据进行拟合，该计算过程用 BASIC 语言编写了计算机程序。在该拟合程序中，r 为把各模型线性化后所得该线性方程的相关系数，用它来检验拟合的显著性。而判断模型的优劣用相关指数(R^2)和标准误差(SE)，R^2愈大，SE 愈小，则该模型愈优。其中

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (S_i - \hat{S}_i)^2}{\sum (S_i - \bar{S})} \tag{2}$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (S_i - \hat{S}_i)^2}{n - 2}} \tag{3}$$

式中，S_i、$\hat{S}_i$、$\bar{S}$ 及 n 分别为吸持量的测定值、计算值、平均值和测定次数。

1.3.3　*BET 方程中 C_0值的确定*　在土壤体系中，土壤基质对溶质的吸附用 BET 公式描

维普资讯 http://www.cqvip.com

述时，其形式为：

$$\frac{C}{S(C_0-C)}=\frac{1}{S_{max}K}+\frac{K-1}{S_{max}} \tag{4}$$

式中，S 意义同前；C、S_{max}、K 分别为平衡液的浓度、最大吸附量和吸附平衡常数；C_0为形成吸附物的拟固态沉淀时所需的吸附物浓度[12]。在本试验中，以生成 $Cd(OH)_2$沉淀为基准，计算 C_0值。已知在 25 ℃时，$K_{sp}^{\varphi}(Cd(OH)_2)=4.0\times10^{-15}$，因而对每种土壤的 pH 值，生成 $Cd(OH)_2$沉淀的最小 Cd^{2+}浓度可由下式计算：

$$C(Cd^{2+})=K_{sp}^{\varphi}/C^2(OH^-) \tag{5}$$

又

$$pH+pOH=14.00$$

$$pOH=14.00-pH \tag{6}$$

把每种土壤的 pH 值代入(6)式，并把计算结果代入(5)式即可得到不同土壤的 C_0值，见表 2。

表2 不同土壤的 C_0值

样号	土 壤	pH	pOH	C_0浓度/(mol·L^{-1})	C_0质量浓度/(mg·L^{-1})
A	黄绵土	8.38	5.62	6.95×10^{-4}	78.13
B	黑垆土	8.31	5.69	9.60×10^{-4}	107.8
C	埁 土	8.21	5.79	1.52×10^{-3}	170.9
D	黄褐土	6.80	7.20	1.005	>105
E	黄棕壤	5.50	8.50	—	>106
F	黄 壤	4.85	9.15	—	>106
G	砂 土	8.70	5.30	1.59×10^{-4}	17.90

2 结果与讨论

2.1 不同土壤镉吸持等温线

不同温度下供试土壤镉吸持等温线见图 1，2。由图知，不同温度下，供试土壤镉吸持等温线具有共性，即 A，B，C，D，G 5 种土壤镉吸持量较大，而 E，F 2 种土壤镉吸持量较小，在试验浓度范围内，不同温度下各土壤镉吸持都未达到最大吸附量。

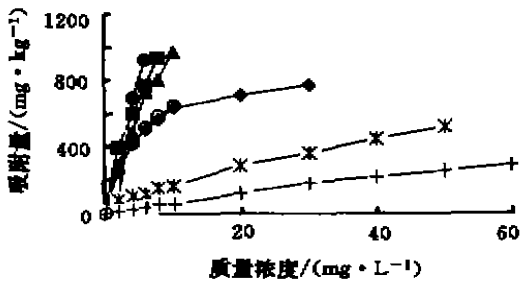

图1 293 K(20 ℃)下镉吸持等温线

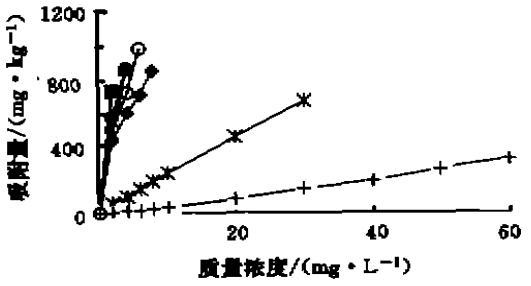

图2 313 K(40 ℃)下镉吸持等温线

—◆—A；—■—B；—▲—C；—●—D；—×—E；—+—F；—○—G

现将各土壤在不同温度下平衡质量浓度为 5.0 mg/L 时的吸持量列于表 3。由表 3

维普资讯 http://www.cqvip.com

可见，高、低温下镉吸持量的大小顺序为石灰性土壤＞砂土＞酸性土，黄棕壤显著大于黄壤，这与张增强等[13]所指出的镉的初始吸持量(S_{1h})、平均吸持速率($V_{平}$)等呈现相同的变化规律，佐证了 pH 是影响镉吸持的主导因素的结论[3,4,7~9]。pH 相近的土壤、粘粒含量高的垆土、黄褐土吸持量大，这也与张增强等[13]所得结论相同，相互得以印证，并显示初始吸持量(S_{1h})大，平衡吸持量($q_{吸}$)也大的对应关系。

表3　不同土壤平衡质量浓度为5.0 mg/L 时的镉吸持量　　mg·kg^{-1}

温度/K	A	B	C	D	E	F	G
293	470.6	676.9	967.7	800.0	123.8	29.4	470.3
313	653.8	＞1 000	＞1 000	＞1 000	123.1	17.5	848.0

由表 3 还可看出，温度升高，石灰性土壤镉吸持量增大，证实石灰性土壤中镉的吸持是吸热过程；黄棕壤在 2 种温度下的 $q_{吸}$，S_{1h}均近于相等，表明在试验温度范围内，增温对黄棕壤吸持镉无明显作用，或称之为无明显热效应过程；黄壤则相反，随温度增加，$q_{吸}$，S_{1h}均明显降低，呈现放热过程。供试土壤镉吸持呈现吸热、放热、无明显热效应 3 种过程，证实了张增强等[13]所指出的镉吸持可能存在化学吸持为主和物理吸附为副的机制；石灰性土壤 pH 高，镉的化学吸持作用强，呈现吸热过程；黄壤 pH 最低，化学吸持作用较弱，物理吸附作用相对较强，呈现放热过程；而黄棕壤虽仍属酸性土，但 pH 比黄壤略高，因此化学吸持作用会有所增强，从而导致吸热、放热反应相互制约，呈现出无明显热效应过程的特征。

2.2　镉在土壤中吸持的平衡模型

镉离子在不同土壤、不同温度下达吸持平衡状态时，用上述 5 种等温吸附模型对试验数据的拟合结果见表 4。由表 4 可见，在高、低温下，除Ⅳ，Ⅴ号模型对几种土壤相关性不好外，其余Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ模型的线性相关系数个别为显著，绝大多数为极显著。由各模型的相关指数(R^2)和标准误差(SE)比较可见，总体上Ⅱ号模型的 R^2较大，SE 较小，表明该模型(Henry 模型)对各供试土壤总体上具有较好的适应性。其原因可能有二，一是土壤吸持 Cd^{2+} 能力较强；二是供试土壤溶液中 Cd^{2+} 浓度范围较低，远未达到土壤的最大吸持量所要求的 Cd^{2+} 浓度水平。因此可保证在供试 Cd^{2+} 浓度范围内，Cd^{2+} 吸持量和平衡浓度(C)呈较好的线性关系。这恰好与 Henry 模型($S=K_dC$)的要求相适应。由表4还可以看出，Ⅰ号模型和Ⅰ号模型即 Langmuir 模型和 Freundlich 模型，其线性方程线性相关都达极显著水平。但与Ⅱ号模型相比，Langmuir 模型的相关指数(R^2)很低，表明 Lanmuir 方程虽可用于定量描述供试土壤 Cd^{2+} 的吸持，但不如其他模型尤其不如 Henry 模型优越，这可能与 Langmuir 模型可适用于 Cd^{2+} 浓度的较大变化范围有关，这显示利用 R^2，SE 进行模型筛选的必要性。而 Freundlich 模型的相关指数略小于 Henry 模型，说明 Freundlich 模型也能较好地模拟镉在土壤中的吸持。这与在大多数情况下，Freundlich 模型参数 n 接近于1有关，因为当 $n=1$时，Freundlich 模型即变成 Henry 模型。同时，该研究还表明，Cd 在不同类型土壤中的吸附模型除与土壤的本性有关外，还与供试溶液的浓度、平衡的时间等因素有关，这也可能是不同学者所得结论有所差异的原因所在[1~4,6~8,11]。

维普资讯 http://www.cqvip.com

表4 镉在不同土壤中吸持平衡模型拟合结果

土壤类型	项目	293 K					313 K				
		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
A	r	0.9975**	0.9691**	0.9676**	0.9519**	0.9928**	0.9590**	0.9676**	0.9643**	0.9440**	0.9627**
	R^2	−2.6869	0.8438	0.9362	0.9062	0.9735	-6.39×10^{-3}	0.7981	0.9299	0.8912	0.9955
	SE	728.5	149.9	95.82	116.2	61.76	413.2	185.1	109.0	135.9	27.75
B	r	0.9946**	0.9802**	0.9817**	0.9293**	0.9783**	0.9722**	0.9688**	0.9863**	0.9378**	0.7718
	R^2	−2.3745	0.9089	0.9637	0.8635	0.9765	−1.0446	0.8732	0.9728	0.8795	0.9979
	SE	764.4	125.6	79.29	153.7	63.74	628.6	156.6	72.52	152.6	20.17
C	r	0.9644**	0.9619**	0.9936**	0.9357**	0.8668*	0.9947**	0.9753**	0.9975**	0.9244**	0.8989*
	R^2	−12.289	0.9371	0.9873	0.8755	0.9743	−1.3935	0.9484	0.9951	0.854	0.9486
	SE	1577.9	108.6	48.75	152.7	69.35	673.4	98.87	30.47	166.0	98.68
D	r	0.9923**	0.9586**	0.9862**	0.9498**	0.9476**	0.9885**	0.9696**	0.9833**	0.9455**	0.9332**
	R^2	−1.1340	0.8844	0.9725	0.9021	0.9594	−1.1869	0.8545	0.9668	0.8939	0.9857
	SE	633.8	147.5	71.89	87.45	87.45	665.4	169.0	80.76	144.3	52.97
E	r	0.9997**	0.9887**	0.9861**	0.9246**	0.9727**	0.9666**	0.9939**	0.9995**	0.8198*	0.7844
	R^2	−0.6430	0.9127	0.9723	0.8549	0.9867	−0.2656	0.9385	0.9989	0.6721	0.9330
	SE	291.1	67.08	37.76	86.51	26.19	347.0	76.48	10.01	176.6	79.84
F	r	0.9942**	0.9906**	0.9923**	0.9035*	−0.4100	0.9850**	0.9386**	0.8312*	0.6412	0.2677
	R^2	−2.1767	0.8181	0.9847	0.8162	0.8518	−0.02642	0.4166	0.6908	0.4112	0.3096
	SE	260.17	62.26	18.05	62.57	56.19	160.98	121.4	88.35	121.9	132.0
G	r	0.9743**	0.9711**	0.9651**	0.9569**	0.1314	0.9817**	0.9645**	0.9849**	0.9507**	0.8967*
	R^2	−4.3058	0.8512	0.9314	0.9157	−10.1023	−0.9846	0.8172	0.9700	0.9038	0.9948
	SE	535.2	89.64	60.84	67.44	774.1	599.9	182.1	73.76	132.1	30.68

对于Ⅱ号模型，只有 1 个参数 K_d（固液相分布系数），其物理意义是当吸持反应达平衡状态时，土壤固相吸持的溶质质量与相应平衡溶液中溶质的量的比（$K_d=S/C$）。不同土壤镉吸持达平衡状态时由 Henry 模型所求得的 K_d 值列于表 5。

表5 镉在不同土壤中吸持的 K_d 值

温度/K	A	B	C	D	E	F	G
293	50.71	114.4	190.5	146.5	9.944	4.769	10.29
313	99.32	329.5	209.4	203.4	10.54	4.237	16.23

由表 5 可见，在高、低温下，K_d 值石灰性土壤≥砂土＞酸性土。如前所述，由于这 3 类土壤粘粒含量为石灰性土壤≈酸性土壤≥砂土；而 pH 为砂土＞石灰性土壤＞酸性土壤，所以土壤 pH 对 Cd^{2+} 吸持有显著影响，是这 3 类土壤吸持 Cd^{2+} 能力产生差异的主导因素。对石灰性土壤，K_d 值的大小顺序为垆土、黑护土＞黄绵土，由于这 3 种土壤 pH 值相近（黄绵土略大），显示粘粒对 Cd^{2+} 吸持影响明显。对于酸性和弱酸性土壤，K_d 值大小为黄褐土＞黄棕壤＞黄壤，黄褐土 K_d 值较大，主要原因是黄褐土的 pH、粘粒含量都比黄棕壤、黄壤高。黄棕壤 K_d 大于黄壤 K_d，主要因为黄棕壤的 pH 大于黄壤，这与前述结论一致，与 Kinniburgh 等[9]的结论相似。此外由表 5 可知，除黄壤外，温度升高，分布系数 K_d 增加，即土壤固相镉吸持量增加，说明除黄壤为放热反应、黄棕壤热效应不明显外，其余土壤的镉吸持过程均为吸热反应，这与前述所得结论一致，佐证了供试土壤镉吸持呈现吸热、放热和无明显热效应 3 种过程的结论。

维普资讯 http://www.cqvip.com

3 结 论

1）供试土壤在不同温度下，平衡液质量浓度为 5.0 mg/L 时的吸附量大小顺序为石灰性土壤＞砂土＞酸性土壤，黄棕壤显著大于黄壤，佐证了前述 pH 是影响镉吸持的主导因素的结论，并显示初始吸持量（S_{ih}）大，平衡吸持量（$q_{吸}$）也大的对应关系。

2）在吸持平衡状态，Langmuir，Freundlich，Henry，Temkin 和 BET 5 个模型对试验数据的拟合除 BET 模型在有些情况下线性相关不显著外，其余各模型线性相关均极显著。用相关指数（R^2）和标准误差（SE）对不同模型的优劣判断表明，无论是在高温还是在低温下，Henry 模型在绝大多数情况下都是描述镉在土壤中吸持的最佳平衡模型。

3）在吸持平衡状态时，随温度升高，黄壤的 K_d 减小，黄棕壤 K_d 变化不大，其余土壤的 K_d 值增大，说明 Cd^{2+} 吸持过程黄壤为放热反应，黄棕壤的热效应不明显，其余土壤为吸热反应。在 2 个温度下，K_d 值表现为石灰性土壤＞砂土＞酸性土壤，显示 pH 对 Cd^{2+} 吸持有显著影响，是这 3 类土壤吸持 Cd^{2+} 能力产生差异的主导因素。对于石灰性土壤，K_d 值的大小顺序为楼土、黑垆土＞黄绵土，表明粘粒对镉吸持有明显影响；对于酸性和微酸性土壤，K_d 值的大小顺序为黄褐土＞黄棕壤＞黄壤，显示 pH、粘粒共同对 Cd^{2+} 吸持有显著的影响。

[参考文献]

[1] 许鸥泳，张毓明. 铜、镉在颗粒物上吸附的结合态平衡模式[J]. 环境科学学报，1983，3(1)：14－24.

[2] 刘兆昌，聂永丰，张兰生，等. 重金属污染物在下包气带饱水条件下迁移转化的研究[J]. 环境科学学报，1990，10(2)：160－172.

[3] 陈怀满. 土壤对 Cd 的吸附与解吸[J]. 土壤学报，1986，25(1)：66－73.

[4] 汤鸿霄，薛含斌，林国珍，等. 粘土矿物吸附镉污染物的基本特征[J]. 环境科学学报，1981，1(2)：140－155.

[5] 夏增禄. 中国土壤环境容量[M]. 北京：地震出版社，1992.

[6] Amacher M C，Kotuby Amacher J，Selim H M，et al. Retention and release of metals by soils-evaluation of several models[J]. Geoderma，1986，38：131－135.

[7] Angelika F，Thilo S，Jorg R. Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as pH：Isotherms and simulated leaching[J]. J Environ Qual，1998，27：12－18.

[8] Christensen T H. Cadmium soil sorption at low concentrations Ⅰ. Effect of time，cadmium load，pH and calcium [J]. Water Air and Soil pollution，1984，21：105－114.

[9] Kinnburgh D G，Jackson M L，Syers J K. Adsorption of alkaline earth，transition and heavy metal cations by hydrous oxides of gels of iron and aluminum[J]. Soil Sci Soc Amer J，1976，40：796－799.

[10] Kuo S，McNeal B L. Effects of pH and phosphate on cadmium sorption by a hydrous ferric oxide[J]. Soil Sci Soc Amer，1984，48：1040－1044.

[11] Schulte A，Beese F. Isotherms of cadmium sorption density[J]. J Environ Qual，1994，23：712－718.

[12] 蒋以超，张一平. 土壤化学过程的物理化学[M]. 北京：中国科学技术出版社，1993.

[13] 张增强，张一平. 镉在土壤中吸持的动力学特征研究[J]. 环境科学学报，2000，20(3)：370－375.

维普资讯 http://www.cqvip.com

Soil cadmium retention isotherms and simulation research

ZHANG Zeng-qiang[1], ZHANG Yi-ping[2],
QUAN Lin-an[2], Liu Shi-yu[2]

(1 College of Life Science; 2 College of Resources and Environmental Sciences, Northwest Science and Technology University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: The ability of cadmium retention in the test soils are as follows: calcareous soil > sand soil > acid soil. The yellow brown soil is much bigger than that of yellow soil. In the range of concentration of experiment, the optimal model of cadmium retention in the soils is Henry model. The result of the experiments express that the processes of cadmium retention of yellow soil is exothermic, and of yellow brown soil has little heating effect, and of the other soils are endothermic reactions. The soil pH and clay content have significant effects on cadmium retention reaction, and the soil pH is the dominant factor of the three kinds of soils influencing the soil cadmium retention ability.

Key words: soil cadmium; retention isotherm; adsorption isotherm

《植物遗传资源科学》简介

《植物遗传资源科学》是中国农业科学院作物品种资源研究所和中国农学会遗传资源分会联合主办的专业性学术期刊，由中国工程院院士董玉琛研究员担任主编，2000年创刊。主要发表植物遗传资源研究报告，介绍研究成果和学科进展，进行学术交流，提供可供遗传育种和农业生产利用的优异资源以及国外有关研究信息。

读者对象：从事植物遗传资源科学研究工作的人员，各有关大专院校的师生，农业行政和推广人员。季刊。16开本，64页。准印证号：京内资准字99—L0722。每期收工本邮寄费5元，全年20元。本刊编辑部常年办理订阅手续，如需邮挂每期另加2元。

编辑部地址：北京白石桥路30号　　邮编：100081

电话：010—62186657　　传真：010—62186629