

不同温度下镉在典型农田土壤中的吸附动力学特征

王金贵, 吕家珑*, 张瑞龙, 代允超, 赵 聪

(西北农林科技大学资源环境学院, 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 吸附反应是重金属进入土壤后发生的重要过程, 其直接影响着重金属的生物有效性。以我国 12 种典型农田土壤为实验材料, 采用批次平衡法研究了镉在土壤中的吸附动力学特征, 并采用动力学方程进行拟合。结果表明, 在高、低两个温度条件下, 镉在土壤中的吸附均存在两个不同的反应阶段, 即快速吸附反应和慢速吸附反应阶段。25 °C 时, 反应开始 5 min 内的吸附量可达最大吸附量的 72.69% 以上, 至 0.5 h 时可达 83.76% 以上; 40 °C 时分别可达最大吸附量的 77.50% 和 87.02%。其中, 快速吸附反应以化学吸附为主, 慢速吸附反应则以物理吸附为主, 以化学吸附为主的快速反应又主导着整个反应过程。不同类型农田土壤对镉的吸附动力学模型以 Elovich 模型较优。碱性土壤吸附速率和吸附量都高于酸性土壤, 温度的升高也会促进土壤对镉的吸附速率和吸附量。pH 是影响镉吸附速率的主要因子。

关键词: 温度; 镉; 农田土壤; 吸附; 动力学

中图分类号: X131.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2012)06-1118-06

Effects of Temperature on the Adsorption Kinetics of Cadmium in Typical Agricultural Soils

WANG Jin-gui, LÜ Jia-long*, ZHANG Rui-long, DAI Yun-chao, ZHAO Cong

(College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China)

Abstract: Adsorption is the initial process when heavy metals enter soil. Adsorption is important because it directly influences the bioavailability of heavy metals in soil. In this experiment, batch techniques were used to study Cd adsorption by 12 typical agricultural soils from China. The adsorption data were fitted using kinetic equations. The results showed that Cd adsorption could be divided into two steps regardless of temperature: fast reaction and slow reaction. At 25 °C, Cd adsorption reached 72.69% of the soil's maximum adsorption capacity within the first 5 minutes of the reaction and 83.76% of the soil's maximum adsorption capacity within the first 30 minutes of the reaction. At 40 °C, Cd adsorption reached 77.50% of the soil's maximum adsorption capacity within the first 5 minutes of the reaction and 87.02% of the soil's maximum adsorption capacity within the first 30 minutes of the reaction. Chemical adsorption was the main adsorption mechanism for the fast reaction, whereas physical adsorption was the main adsorption mechanism for the slow reaction. Furthermore, the whole reaction mainly depended on the fast reaction, which is attributed to chemical adsorption. The Elovich model best described Cd adsorption by these soils. The adsorption rate and amount of Cd adsorption were both greater for alkaline soils than for acid soils. High temperatures also increased the adsorption rate and the amount of Cd adsorption by the soils. The Cd adsorption rate was mainly affected by pH.

Keywords: temperature; cadmium; agricultural soil; adsorption; kinetics

由于长期污水灌溉、含镉磷肥的施用以及工业地区大气沉降等原因, 造成了农田土壤重金属镉污染, 而且近年来其污染程度和速度都呈现加剧上升趋势。土壤中的镉经由农作物吸收进入食物链从而危害人类健康^[1], 农作物吸收的镉及食物链中镉的累积受土

壤溶液中镉浓度的控制, 而土壤溶液中的镉又与吸附和解吸、沉淀和溶解反应密切相关。研究镉在土壤中的化学行为, 可以为预测和控制土壤镉污染提供理论依据。我国地域辽阔, 自然条件复杂, 受地带性地理因素和人为活动的多方面影响。各类农田土壤的酸碱性质, 氧化还原状况, 有机和无机胶体的种类和数量及电荷特性等均呈现明显的差异; 不同类型土壤对重金属的吸附特性势必也有所差异。窦春英等^[2]研究了 6 种(黄绵土、石灰性褐土、壤土、红色石灰土、红壤和青

收稿日期: 2011-12-09

基金项目: 农业部公益性行业专项(200903015)

作者简介: 王金贵(1982—), 男, 青海民和人, 博士研究生, 主要从事土壤重金属污染及修复研究。E-mail: wangpg2008@yahoo.com.cn

* 通讯作者: 吕家珑 E-mail: ljll@nwsuaf.edu.cn

紫泥)典型农田土壤的锌吸附-解吸特性,结果表明 6 种不同土壤对锌的最大缓冲容量和解吸量均存在较大差异。因此,本试验对重金属镉在典型农田土壤中的吸附动力学特征进行了研究。

以往有关利用平衡模型研究镉在土壤中的吸附特征的文献报道较多^[3-11],但利用不同动力学模型研究镉在土壤中的吸附特征的文献报道相对较少^[12-14]。研究土壤吸附重金属常用的动力学模型有一级动力学模型、二级动力学模型、Elevich 模型、双常数模型和抛物线模型等。采用不同的动力学模型描述土壤对镉的吸附动力学特征,虽然能得到较好的拟合结果,但不同的动力学模型不利于土壤间动力学特征的比较研究。本文采用批次平衡法选用以上 5 种动力学模型,研究镉在我国 12 种典型农田土壤中的吸附动力学特征,以期选出最适合描述土壤吸附镉的动力学模型,并可进一步了解镉在不同土壤中的吸附机理,为预测镉在土壤中的运移提供依据。

1 材料和方法

1.1 土样采集与分析

本研究选择了我国 12 个省区具有代表意义的 12 种农田土壤,分别为 A 黑土、B 棕壤、C 栗钙土、D 灰漠土、E 灌淤土、F 塿土、G 褐土、H 潮土、I 紫色土、J 赤红壤、K 红壤和 L 黄棕壤,它们基本上能反映我国不同气候区典型农田的土壤特点。采样地点分别是吉林公主岭、辽宁沈阳、内蒙包头、新疆乌鲁木齐、甘肃张掖、陕西杨凌、山西太谷、山东德州、重庆北碚、云南昆明、江西鹰潭和江苏常熟。采样深度为 0~20 cm,取

回室内风干磨细,过 20 目尼龙筛,进行理化性质测定。土壤 pH(土/水比为 1:2.5)、有机质和阳离子交换量(CEC)的测定参考《土壤农化分析》^[15]。粘粒含量用吸管法;游离氧化铁用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠(DCB)提取,邻菲罗啉比色法测定。土样基本理化性质和相关信息见表 1。

1.2 吸附动力学试验

将浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的镉溶液(以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 为背景电解质)20 mL 置于装有 1.000 g 土样的 100 mL 聚乙烯离心管中,加盖密封后,恒温振荡。分别在 5、10、20、30 min,1、2、4、6、8、12、24 h 时取出 1 组,离心过滤,然后用原子吸收分光光度计测定滤液中镉的浓度。该试验设定两个温度:25 ℃和 40 ℃。

1.3 计算方法

不同时段土壤吸附镉的含量用以下公式计算:

$$S_i = (C_0 - C_i) \times V_0 / m$$

式中: C_0 为初始加入 Cd 离子的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V_0 为初始加入 Cd 离子溶液的体积, mL; C_i 为第 i 时刻溶液中 Cd 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; m 为烘干土重, g; S_i 为第 i 时刻被土壤吸附的 Cd 离子含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.4 数据处理

试验数据用 SPSS 16.0 for Windows 统计软件相应程序进行分析;作图软件为 Excel 2003。

2 结果与讨论

2.1 不同土壤对 Cd 的吸附动力学过程

在不同温度下不同土壤对镉的吸附量随时间变化的动力学曲线见图 1。吸附反应开始 2 h 之内,土壤

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of test soils

土壤编号 Number	pH	有机质 OM/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	碳酸钙 CaCO_3 / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	游离铁 Free iron oxide/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	粘粒 Clay/%	
						<0.001 mm	<0.01 mm
A 黑 土	7.12	30.10	31.11	1.14	7.60	41.82	60.69
B 棕 壤	5.93	20.58	12.19	0.63	12.66	13.91	34.22
C 栗钙土	8.94	14.06	11.61	24.00	4.13	13.69	22.58
D 灰漠土	8.29	16.84	25.25	30.38	3.73	25.15	54.91
E 灌淤土	7.65	13.86	11.23	66.39	9.53	14.46	37.39
F 塿 土	8.09	16.67	22.37	84.80	10.91	19.79	52.87
G 褐 土	8.57	16.77	16.80	54.20	6.74	20.24	33.60
H 潮 土	8.78	9.31	13.09	61.86	4.96	14.17	30.37
I 紫色土	5.74	15.93	21.34	0.82	8.94	15.03	46.48
J 赤红壤	5.63	33.22	11.10	0.72	53.72	24.72	43.59
K 红 壤	5.69	9.75	8.70	0.75	21.94	29.87	50.34
L 黄棕壤	6.66	51.97	26.20	1.08	13.33	35.77	67.71

对镉的吸附量迅速增加,随后吸附量增加逐渐变得缓和,进而趋于平衡。在本实验设定的浓度条件下,25℃时,在初始5 min内12种土壤可以达到最大吸附量的72.69%以上,其中重庆紫色土可达到最大吸附量的88.99%;至0.5 h时,可以达到83.76%以上,其中新疆灰漠土可达95.55%。在40℃时,在初始5 min内可达到77.50%以上,其中山西褐土可达到92.72%;至0.5 h可以达到87.02%以上,其中山东潮土可达到99.01%。因此,可以把土壤对镉动力学吸附过程分为两个阶段,分别为吸附开始的快速反应阶段和经过一段时间后的慢速反应阶段,类似的现象在以往学者的研究中均有报道^[14,16-17]。产生这种现象的原因可能是土壤表面吸附点位数量是一定的,吸附反应初期,吸附点位相对较多,因此吸附反应较快;而随着吸附反应时间的延长,土壤未被占据的吸附点位越来越少,因此吸附速率逐渐减小,直至土壤中所有吸附点位被重金属占据,即达到吸附平衡。而另一种可能的原因就是由于重金属复合体的形成,土壤表面吸附的金属扩散到土壤颗粒内部,表面沉淀的产生等因素使得土壤对重金属的吸附量越来越小,最后趋于平衡^[18]。两个不同温度条件下土壤对镉的吸附反应表明,高温有利于土壤对镉的吸附,产生这种现象的原因是因为 Cd^{2+} 具有很好的水合性,当镉被土壤吸附时, Cd^{2+} 将失去水合外壳而需要能量,从 Cd^{2+} 上脱离水分子式一个吸热过程^[19]。

同时,不同土壤的吸附动力学曲线表明(图1),不同土壤对镉的吸附能力也不尽相同。根据土壤pH将供试土壤大致分为酸性土(棕壤、紫色土、赤红壤和红壤)、中性土(黄棕壤和黑土)和碱性土3种类型。研究表明,土壤对镉的吸附量总体上呈现为碱性土>中性土>酸性土,与土壤pH值的变化趋势基本一

致。因为pH值高的土壤中的粘土矿物、水、氧化物和有机质表面的负电荷较多,从而对 Cd^{2+} 的吸附力加强,同时 Cd^{2+} 在氧化物表面的专性吸附、土壤有机质-金属络合物的稳定性随土壤pH升高而增强;随着土壤pH值升高,土壤溶液中 H^+ 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度减小,与 Cd^{2+} 竞争吸附减少,更利于土壤吸附镉;土壤pH高则有利于 CdOH^+ 生成, CdOH^+ 在土壤吸附点位上的亲和力明显高于 Cd^{2+} ,同时也会生产碳酸镉^[20-23]。但是,也有个别土壤与之不同,如:云南赤红壤(pH 5.63)和江西红壤(pH 5.69)的pH较小,其对镉的吸附量却较大;山东潮土pH(8.78)较大,但相比其他pH高的土壤其对镉的吸附量却较小。许多研究表明,土壤pH是影响土壤对镉吸附的重要影响因素^[24-26],除此之外土壤对镉的吸附可能还受土壤其他性质的影响。土壤对镉的吸附反应过程是一个综合因素影响的复杂过程。

2.2 Cd 吸附速率参数的温度效应

为进一步分析不同温度下土壤对镉的吸附特征,根据文献^[16]可求得各土壤在两个温度下镉全程吸附阶段的平均吸附速率 $V_{\text{平}}$,快速反应和慢速反应阶段的平均反应速率 $V_{\text{快}}$ 和 $V_{\text{慢}}$ 以及快速反应阶段与慢速反应阶段转折时间 $t_{\text{转}}$,所得各速度参数结果列于表2。温度对吸附速率的影响表现为 $V_{\text{平}}$ 和 $V_{\text{快}}$ 均随温度的升高而增大,而 $V_{\text{慢}}$ 则相反;从快速反应阶段转变为慢速反应阶段所用的时间也随温度的增高而减小。说明土壤吸附镉的初始反应、快速反应和总体反应均以化学吸附为主,而慢速反应则以物理吸附为主,并且化学吸附的贡献率远大于物理吸附,故土壤吸附镉的机制以化学吸附为主^[14]。与此同时,在相同条件下各土壤 $V_{\text{快}}$ 的大小顺序基本上与各土壤的 $V_{\text{平}}$ 大小顺序一致;而 $V_{\text{慢}}$ 变化趋势与 $V_{\text{平}}$ 相反。说明快速反应阶段

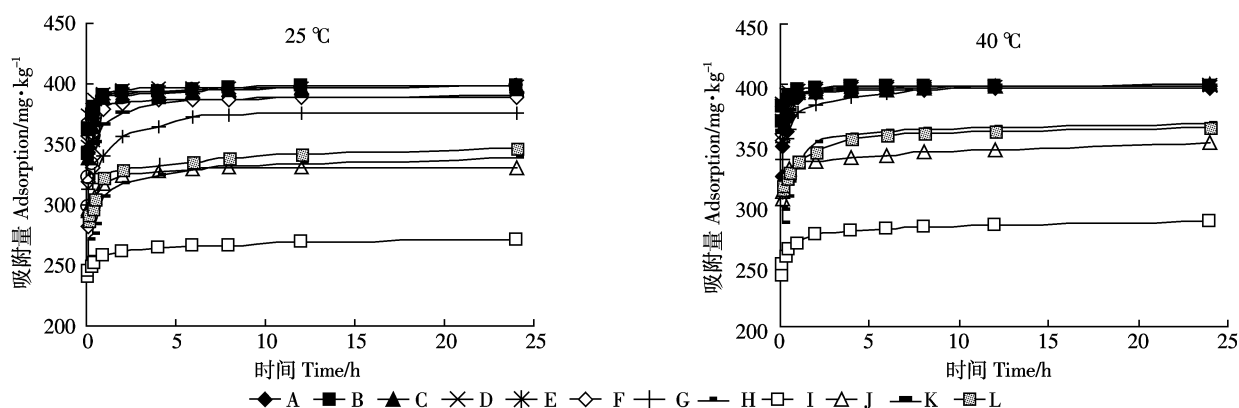


图1 不同土壤中镉的吸附动力学曲线

Figure 1 Adsorption kinetic curves of Cd on different soils

的平均吸附速率直接决定整个吸附过程的速率,整个吸附反应以快速吸附为主。

2.3 吸附动力学模型

为了量化各土壤对镉的吸附动力学特征,将不同土壤对镉的吸附量与时间的关系用以下模型进行拟合:

$$\text{Elovich 模型: } S = B \ln t + A \quad (1)$$

$$\text{双常数模型: } \ln S = B \ln t + A \quad (2)$$

$$\text{一级动力学模型: } \ln(1-S/S_{\max}) = A + Bt \quad (3)$$

$$\text{二级动力学模型: } 1/S = A + B/t \quad (4)$$

$$\text{抛物线模型: } S = A + B\sqrt{t} \quad (5)$$

以上各模型中, S 为任一时刻吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), $S_{\max}$ 为最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), t 为吸附时间(h), A 、 B 为模型参数。

试验数据由以上 5 个模型拟合,共获得 120 个拟合方程。通过相关系数(r)、相关指数(R^2)和标准误差(SE)对各土壤在高、低两个温度下拟合所得的动力学方程进行综合优劣判断。结果表明,Elovich 模型和双常数模型在高、低两个温度下均能较好地拟合各土壤吸附镉的动力学过程,其中 Elovich 模型的拟合结果更优。Elovich 模型中的参数 A 可以看作是当 $t=1$ h 时求得的最初镉吸附量。不同土壤的 A 的变化规律与前述 $V_{\text{快}}$ 基本相同,而且土壤吸附重金属镉的过程以化学吸附为主的快速反应阶段所决定,由此可见 Elovich 模型适合于描述重金属镉的吸附动力学过程。为了节省篇幅,在此仅列出了 Elovich 模型和双常数模型的拟合相关参数,见表 3。

2.4 速率参数之间的关联性

$V_{\text{快}}$ 、 $V_{\text{慢}}$ 、 $V_{\text{平}}$ 和 $t_{\text{转}}$ 等不同的速率参数用来表征各土壤对镉不同吸附阶段的速率特征,从上述速率参数的变化特征上看,不同阶段的速率参数之间具有一定的关联性。为了进一步确定这种相关性,对不同的速率参数进行相关分析,结果见表 4。相关分析结果表明,虽然各速率参数表示的是不同反应阶段吸附动力学的变化特征,且具有各自的变化特点,但在 0.01 的显著性水平上, $V_{\text{快}}$ 、 $V_{\text{平}}$ 和 A 相互之间呈现极显著正相关关系,3 个参数之间的变化趋势具有良好的一致性。同时,参数 $V_{\text{快}}$ 、 $V_{\text{平}}$ 和 A 与 $t_{\text{转}}$ 之间的相关性在 0.01 的显著水平上具有负相关关系。综合分析以上各参数之间的相关关系可知,各供试土壤对镉的吸附是以快速吸附反应为主;在相同的实验条件下,快速吸附反应阶段的速率越快,到达快速吸附反应阶段和慢速吸附反应阶段的转折时间就越短。由于快速吸附反应的速率决定着总体的吸附反应速率,在相同的吸附时间里,同时包含着快速吸附和慢速吸附, $V_{\text{平}}$ 与快速吸附阶段的 $V_{\text{快}}$ 具有相同的变化特征。

2.5 动力学特征参数与土壤理化性质间的关系

影响土壤吸附重金属镉动力学特征的理化性质很多,这些理化性质之间相互影响、相互制约。为了探讨影响土壤吸附重金属镉动力学特征的主要因素,剔除次要因素,采用逐步回归方法,建立了重金属镉平均吸附速率($V_{\text{平}}$)与土壤理化性质关系逐步回归方程。25℃和 40℃下的方程分别为:

$$Y=8.623\ 9+0.940\ 8\ X_{\text{pH}}, R=0.763\ 0, P<0.05$$

表 2 不同温度下供试土壤吸附镉的速率参数

Table 2 Velocity parameters of cadmium adsorption on soils at different temperatures

土壤编号 Number	25℃				40℃			
	$V_{\text{快}}$	$V_{\text{慢}}$	$V_{\text{平}}$	$t_{\text{转}}$	$V_{\text{快}}$	$V_{\text{慢}}$	$V_{\text{平}}$	$t_{\text{转}}$
A 黑土	35.50	0.25	16.22	1.11	44.95	0.26	16.59	0.74
B 棕壤	35.00	0.26	15.66	1.13	41.93	0.30	16.58	0.82
C 栗钙土	90.79	0.08	16.62	0.97	108.02	0.05	16.76	0.46
D 灰漠土	44.40	0.21	16.47	1.01	70.29	0.10	16.63	0.63
E 灌淤土	37.11	0.23	16.29	1.11	59.54	0.15	16.60	0.66
F 壤土	37.99	0.22	16.27	1.03	61.14	0.13	16.62	0.63
G 褐土	45.69	0.14	16.57	1.01	80.91	0.07	16.65	0.56
H 潮土	80.99	0.09	16.59	0.98	81.80	0.06	16.66	0.52
I 紫色土	21.65	1.79	11.28	2.58	28.97	0.56	11.96	1.47
J 赤红壤	23.89	1.30	13.80	1.81	29.56	0.46	14.66	1.17
K 红壤	24.76	0.30	14.80	1.42	36.91	0.35	15.21	0.97
L 黄棕壤	25.96	0.28	14.85	1.16	40.52	0.32	15.33	0.93

注: $t_{\text{转}}$ 单位为 h; $V_{\text{平}}$ 、 $V_{\text{快}}$ 、 $V_{\text{慢}}$ 单位均为 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

Note: $t_{\text{转}}$ (h); $V_{\text{平}}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)、 $V_{\text{快}}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)、 $V_{\text{慢}}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。

表 3 土壤吸附镉的动力学参数
Table 3 Kinetics parameters of cadmium adsorption on soils

温度 Temperature	土壤编号 Number	Elovich 模型 $S=B\ln t+A$ Elovich model $S=B\ln t+A$					双常数速率模型 $\ln S=B\ln t+A$ Two-constantrate model $\ln S=B\ln t+A$				
		A	B	r	R ²	SE	A	B	r	R ²	SE
25 ℃	A 黑土	352.21	10.323	0.912**	0.832	15.913	5.858	0.028	0.903**	0.801	17.320
	B 棕壤	339.46	12.112	0.988**	0.976	3.740	5.824	0.038	0.987**	0.975	3.795
	C 栗钙土	383.62	5.356	0.911**	0.830	15.667	5.949	0.019	0.905**	0.819	16.953
	D 灰漠土	374.86	8.836	0.907**	0.822	8.038	5.925	0.024	0.899**	0.808	8.350
	E 灌淤土	361.24	10.064	0.981**	0.962	5.843	5.884	0.027	0.979**	0.953	6.527
	F 壤土	364.87	9.663	0.926**	0.857	7.724	5.898	0.026	0.919**	0.844	8.063
	G 褐土	376.14	7.630	0.935**	0.873	7.690	5.929	0.024	0.932**	0.864	7.971
	H 潮土	379.41	7.126	0.861**	0.899	7.504	5.937	0.021	0.853**	0.730	8.421
	I 紫色土	256.03	18.088	0.965**	0.931	4.059	5.545	0.057	0.964**	0.925	4.249
	J 赤红壤	299.68	17.691	0.992**	0.984	4.308	5.698	0.053	0.990**	0.979	4.923
	K 红壤	313.58	17.311	0.979**	0.958	2.199	5.747	0.050	0.976**	0.952	2.336
	L 黄棕壤	315.07	15.096	0.979**	0.959	4.087	5.751	0.044	0.979**	0.956	4.226
40 ℃	A 黑土	373.11	8.143	0.903**	0.816	11.084	5.920	0.023	0.900**	0.796	11.669
	B 棕壤	371.05	8.221	0.991**	0.982	2.737	5.915	0.030	0.991**	0.980	2.937
	C 栗钙土	392.99	2.528	0.896**	0.803	7.974	5.974	0.007	0.893**	0.791	8.215
	D 灰漠土	387.42	5.345	0.887**	0.787	4.782	5.959	0.014	0.883**	0.779	4.864
	E 灌淤土	382.06	7.605	0.982**	0.965	4.197	5.945	0.022	0.980**	0.957	4.651
	F 壤土	383.82	6.886	0.883**	0.780	5.413	5.950	0.018	0.879**	0.772	5.508
	G 褐土	387.99	5.211	0.957**	0.916	3.163	5.961	0.014	0.955**	0.910	3.272
	H 潮土	390.11	4.694	0.883**	0.780	2.625	5.966	0.012	0.882**	0.777	2.647
	I 紫色土	265.69	15.956	0.970**	0.941	3.716	5.581	0.049	0.966**	0.934	3.928
	J 赤红壤	328.77	11.930	0.976**	0.953	6.905	5.791	0.033	0.973**	0.939	7.915
	K 红壤	329.46	11.290	0.985**	0.970	2.814	5.797	0.031	0.982**	0.962	3.154
	L 黄棕壤	336.56	10.427	0.942**	0.993	4.803	5.817	0.031	0.940**	0.879	4.971

注:**表示在 0.01 显著水平上相关;*表示在 0.05 显著水平上相关。下同。
Note:** Correlation is significant at the 0.01 level; * Correlation is significant at the 0.05 level. The same below.

表 4 不同速率参数、Elovich 模型拟合参数之间的相关关系
Table 4 Correlation between the various velocity parameters and Elovich model parameters

	$V_{快}$	$V_{慢}$	$V_{平}$	$t_{转}$	A	B
$V_{快}$	1					
$V_{慢}$	-0.56**	1				
$V_{平}$	0.62**	-0.84**	1			
$t_{转}$	-0.68**	0.90**	-0.87**	1		
A	0.75**	-0.80**	0.97**	-0.87**	1	
B	-0.87**	0.74**	-0.85**	0.86**	-0.94**	1

$Y=10.454\ 8+0.743\ 9X_{pH},R=0.676\ 1,P<0.05。$

由此可知,土壤 pH 是影响镉吸附速率的主要因子。

3 结论

重金属镉在不同供试土壤中的吸附具有相同的

动力学特征。在高、低两个温度条件下,不同土壤吸附镉的过程均可分为快速吸附反应阶段和慢速吸附反应阶段。不同土壤吸附镉的快速反应和总体反应以化学吸附为主,慢速吸附反应以物理吸附为主,两个反应阶段分别受化学反应和物理反应控制。快速吸附反应阶段镉的吸附速率 $V_{快}$ 与土壤 pH 呈显著正相关关系,总体规律为碱性土壤 $V_{快}>$ 中性土壤 $V_{快}>$ 酸性土壤 $V_{快}$,而且整个吸附反应过程的平均吸附速率 $V_{平}$ 与供试土壤 pH 大小顺序一致。由于不同类型土壤的性质有所不同,对镉吸附的最优动力学模型也不尽相同。然而,就总体而言,在高、低两个温度条件下用 Elovich 模型均可以很好地拟合供试土壤的镉吸附特征。反应体系温度的升高将会促进土壤对镉的吸附速率和吸附量。在众多土壤理化性质中,pH 是影响土壤镉吸附的主要因子。

参考文献:

- [1] 常静, 刘敏, 李先华, 等. 上海地表灰尘重金属污染的健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2009, 29(5): 548-554.
CHANG Jing, LIU Min, LI Xian-hua, et al. Primary research on health risk assessment of heavy metals in road dust of Shanghai[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(5): 548-554.
- [2] 窦春英, 徐温新, 叶正钱, 等. 6种典型农田土壤的锌吸附-解吸特性[J]. 浙江林学院学报, 2010, 27(1): 8-14.
DOU Chun-ying, XU Wen-xin, YE Zheng-qian, et al. Zinc adsorption-desorption characteristics of six typical cropland soils from northwest and southeast China [J]. *Journal of Zhejiang Forestry College*, 2010, 27(1): 8-14.
- [3] 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.
TANG Hong-xiao, XUE Han-bin, LIN Guo-zhen, et al. Adsorption characteristics of cadmium pollutants on the chinese clay minerals[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1981, 1(2): 140-155.
- [4] 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.
- [5] 陈怀满. 土壤对镉的吸附与解吸 I. 土壤组份对镉的吸附和解吸的影响[J]. 土壤学报, 1988, 25(1): 66-73.
CHEN Huai-man. Adsorption and desorption of cadmium in soils. I. The influence of soil components on Cd adsorption and desorption[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1988, 25(1): 66-73.
- [6] 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.
LIU Zhao-chang, NIE Yong-feng, ZHANG Lan-sheng, et al. Translocation and transformation of heavy metals in water logged aeration zone of soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1990, 10(2): 160-172.
- [7] 张增强, 张一平, 安林全, 等. 镉在土壤中吸持等温线及模拟研究[J]. 西北农业大学学报, 2000, 28(5): 88-94.
ZHANG Zeng-qiang, ZHANG Yi-ping, AN Lin-quan, et al. Soil cadmium retention isotherms and simulation research [J]. *The Journal of Northwest Agricultural University*, 2000, 28(5): 88-94.
- [8] 汪洪, 周卫, 林葆. 碳酸钙对土壤镉吸附及解吸的影响[J]. 生态学报, 2001, 21(6): 932-937.
WANG Hong, ZHOU Wei, LIN Bao, et al. Effect of calcium carbonate on adsorption and desorption of cadmium in soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21(6): 932-937.
- [9] 郭观林, 周启星. 镉在黑土和棕壤中吸附行为比较研究[J]. 应用生态学报, 2005, 16(12): 2403-2408.
GUO Guan-lin, ZHOU Qi-xing. Adsorption behavior of cadmium in phaeozem and burozem[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2005, 16(12): 2403-2408.
- [10] 李程峰, 刘云国, 曾光明, 等. pH值影响Cd在红壤中吸附行为的实验研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(1): 84-88.
LI Cheng-feng, LIU Yun-guo, ZENG Guang-ming, et al. A effect of pH on cadmium adsorption behavior in red soils[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2005, 24(1): 84-88.
- [11] 胡宁静, 骆永明, 宋静. 常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[J]. 土壤学报, 2007, 44(3): 437-443.
HU Ning-jing, LUO Yong-ming, SONG Jing. Influence of soil organic matter, pH and temperature on Cd sorption by four soils from Yangtze river delta[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(3): 437-443.
- [12] Aringhieri R, Carrai P, Petruzzelli. Kinetics of Cu and Cd adsorption by an Italian soil[J]. *Soil Science*, 1985, 139: 197-204.
- [13] Amacher M C, Selim H M, Iskandar I K. Kinetics of chromium(VI) and cadmium retention in soils: A nonlinear multireaction model[J]. *Soil Sci Soc Amer J*, 1988, 52: 398-408.
- [14] 张增强, 张一平, 朱兆华. 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.
ZHANG Zeng-qiang, ZHANG Yi-ping, ZHU Zhao-hua, et al. Study on the characteristics of kinetic of cadmium retention on soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(3): 370-375.
- [15] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
Bao Shi-dan. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000.
- [16] Strawn D G, Sparks D L. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2000(64): 144-156.
- [17] 孟昭福, 邓晶, 杨淑英, 等. 有机修饰壤土对苯酚的吸附动力学[J]. 环境科学, 2009, 30(1): 191-199.
MENG Zhao-fu, DENG Jing, YANG Shu-ying. Adsorption kinetics of phenol on organic modified loess soil[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(1): 191-199.
- [18] Flögeac K, Guillon E, Aplincourt M. Adsorption of several metal ions onto a model soil sample: Equilibrium and EPR studies[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 286: 596-601.
- [19] Faghihian H, Nejati-Yazdinejad M. A comparative study of the sorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solution by local bentonite and clinoptilolite[J]. *Adsorption Science and Technology*, 2009, 27: 107-115.
- [20] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1): 81-86.
LIAO Min, HUANG Chang-yong, XIE Zheng-miao. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soil water system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, 19(1): 81-86.
- [21] Hooda P S, Alloway B J. Cadmium and lead sorption behavior of selected English and Indian soils[J]. *Geoderma*, 1998, 84: 121-134.
- [22] 丁疆华, 温琰茂, 舒强. 土壤环境中镉、锌形态转化的探讨[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(2): 47-49.
DING Jiang-hua, WEN Yan-mao, SHU Qiang. Fraction transformation of cadmium and zinc in soils[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2001, 14(2): 47-49.
- [23] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. 施加石灰降低不同母质土壤中镉毒性机理研究[J]. 农业环境保护, 1998, 17(3): 101-103.
LIAO Min, HUANG Chang-yong, XIE Zheng-miao. The mechanism of detoxification of cadmium after liming in soils[J]. *Agro-environmental Protection*, 1998, 17(3): 101-103.
- [24] 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: 131-154.
- [25] Forbes E A, Posner A M, Quirk J P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on gothite[J]. *J Soil Sci*, 1976, 27: 154-166.
- [26] Kinniburgh D G, Jackson M L, Syers J K. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cation by hydrous oxides of gels of iron and aluminum[J]. *Soil Sci Soc Amer J*, 1976, 42: 45-47.