

Cu²⁺、Zn²⁺复合条件下 Cd²⁺在陕西 5 种土壤中的吸附

孟昭福¹, 万 丹², 邓 晶^{3*}, 马云飞², 满 楠², 李 婷², 傅海辉²

(1.西北农林科技大学理学院, 陕西 杨凌 712100; 2.西北农林科技大学资源与环境学院, 陕西 杨凌 712100; 3.西北农林科技大学图书馆, 陕西 杨凌 712100)

摘 要:通过平衡吸附的方法,研究了 Cd²⁺在单一及与 Cu²⁺、Zn²⁺复合条件下,在陕西壤土、黄绵土、黑垆土、黄褐土、砂土 5 种土壤中的吸附特征,并通过多重相关分析探讨了其吸附机制。结果表明,在 20、30 ℃条件下, Cd²⁺在各供试土样中吸附等温线总体上呈 H 或 L 型等温线形式,黑垆土对 Cd²⁺总是吸附最强,而砂土的吸附总是最弱; Cd²⁺吸附的温度效应呈现升温负效应特征,壤土土样中, Cu²⁺的共存对其温度效应影响较大,而在其他 4 种土样中 Zn²⁺的共存具有较大影响; Cu²⁺、Zn²⁺的共存均降低了 Cd²⁺的吸附量,具有显著的拮抗作用; Freundlich 模型是描述 Cd²⁺吸附等温线最佳模型。相关分析结果表明, Cd²⁺在土壤中的吸附主要以电性引力吸附为主, Cu²⁺的共存主要和其与土壤有机质之间的络和吸附等化学吸附作用有关, 因此其对 Cd²⁺以化学竞争性吸附的影响相对较弱, 而 Zn²⁺共存吸附与 Cd²⁺吸附机制类似, 因此表现出 Zn²⁺共存对 Cd²⁺吸附影响较大的特点。

关键词:复合吸附; 重金属; 陕西土壤; 镉; 铜; 锌

中图分类号: X131.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2011)01-0071-07

Adsorption of Cd²⁺ with Cu²⁺ Zn²⁺ Coexistence in Soils of Shaanxi, China

MENG Zhao-fu¹, WAN Dan², DENG Jing^{3*}, MA Yun-fei², MAN Nan², LI Ting², FU Hai-hui²

(1.College of Science, Northwest A & F University, Yangling 712100, China; 2.College of Natural Resource and Environment, Northwest A & F University, Yangling 712100, China; 3.Library, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

Abstract: The study of Cd²⁺ adsorption at Cd²⁺ sole treatment and complex treatment with Cu²⁺, Zn²⁺ coexistence on 5 kind of soils, Lou soil, Loessial soil, Dark loessial soil, Yellow cinnamon soil and Sandy soil, in Shaanxi province were carried out and the adsorption mechanism were discussed also by multi-correlation analysis. The results showed that Cd²⁺ adsorption isotherms display H or L type at 20 ℃ and 30 ℃. The Dark Loessial Soil (HL) had a strongest adsorption capacity while the Sandy soil's adsorption is the least; Cd²⁺ adsorption had a characteristics of negative temperature effect, i.e. the Cd²⁺ adsorption decreased with an increase of temperature, the coexistence of Cu²⁺ affected stronger than Zn²⁺ on the temperature effect of Cd²⁺ adsorption in Lou soil, while an opposite effect of Cu²⁺ and Zn²⁺ on the temperature effect of Cd²⁺ adsorption in other 4 kind of soils. The Cd²⁺ adsorption capacity could be decreased by coexistence of either Cu²⁺ or Zn²⁺, indicating that an antagonistic action resulted from competitive adsorption by Cu²⁺ and Zn²⁺ is existed; The Freundlich equation could be used to describe Cd²⁺ adsorption isotherms. Results of correlation showed that Cd²⁺ adsorption was mainly decided by electrostatic attraction, effect of Cu²⁺ coexistence on the Cd²⁺ adsorption was relative weak due to its chemical adsorption characteristics, this chemical adsorption mainly came from the complex adsorption of organic matter in soil. On the contrary, Zn²⁺ affected strongly Cd²⁺ adsorption because Zn²⁺ adsorption mechanism was similar to Cd²⁺ adsorption.

Keywords: complex adsorption; heavy metals; soils in Shaanxi; cadmium; copper; zinc

重金属是农业生态环境最主要的污染物之一,其对土壤生态环境的影响不单单体现在土壤生态环境

的恶化和土壤生产力下降上,同时还体现在对农业生态系统中的生物具有直接或间接的影响,影响农作物的生长和农产品品质,并可能通过食物链危害人体健康。因此,研究土壤中重金属,特别是多种重金属复合条件下重金属的吸附性质,对于保护生态环境和人体健康具有重要意义^[1-2]。

土壤中多种重金属的吸附研究已有较多报道,王

收稿日期: 2010-08-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(40301021)

作者简介: 孟昭福(1968—),男,辽宁盖州人,博士,教授,博士生导师,主要从事土壤污染及修复方面的研究。

E-mail: zfmeng1996@263.net

* 通讯作者: 邓 晶 E-mail: djing2008@hotmail.com

胜利等^[3]认为,竞争性阳离子也是影响土壤吸附重金属的一个重要因子。多离子共同竞争吸附时,其结果与单个外源金属阳离子的吸附结果不同^[4]。Xu R K 等^[5]研究结果表明,铬吸附和 $\text{Cu}(\text{II})$ 吸附具有协同作用,这主要是铬吸附使得土壤表面电荷减少的缘故。Serrano 等^[6]研究了土壤中 Pb 和 Cd 竞争吸附的表面络合和离子交换反应,结果表明,低 pH 值时铅和镉的吸附分散于离子交换点位之间,较高 pH 值时有特定吸附位,主要与 FeOH 点位有关。Jalali 和 Moharra-mi^[7]研究了 10 个石灰性表层土土壤中 Cu、Ni、Zn、Cd 和 Mn 离子的竞争吸附,发现 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 在供试土壤中吸附最强,而 Mn^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附最小。宋正国等^[8]的结果表明, Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} 共存均使赤红壤吸附镉的能力减弱,锌离子降低土壤镉的吸附能力最强;3 种离子两两共存均可降低赤红壤镉吸附能力。Srivastava 等^[9]在 pH6.0 时的多元素吸附中发现,高岭石对各种重金属离子的吸附有一种竞争机制存在。Flogeac 等^[10]结果表明,在单组分体系中其吸附能力的顺序依次为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, 在存在竞争的多组分体系中其吸附能力下降顺序依次为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。虽然目前对于土壤中重金属复合污染吸附的研究已有较多报道,但系统地对于不同类型土壤中多种重金属离子在单一及复合条件下吸附特征的研究目前还少见报道。

本文以陕西 5 种代表性土壤为研究对象,以 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 为重金属污染物,通过平衡吸附的方法研究 Cd^{2+} 在单一及与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 复合处理条件下在不同土壤中的吸附特征及其变化规律,探讨其吸附机制,为土壤生态环境中重金属复合污染的防治和修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土样分别为塿土、黄绵土、黑垆土、黄褐土、砂土,为简便起见,分别以 LT、HM、HL、HH、ST 简写代替。塿土、砂土均采自杨凌,黄绵土、黑垆土、黄褐土

分别采自米脂、洛川和汉中。采样深度均为 0~20 cm。土样采集后风干,过 2 mm 筛。供试土样基本理化性质见表 1。

3 种重金属污染物分别采用 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (AR), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR)。

1.2 实验设计

Cd^{2+} 单一处理浓度设为 1、5、10、20、50、100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 6 个浓度梯度, $\text{Cd}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ 复合处理的浓度梯度均设为 0.5+0.5、2.5+2.5、5+5、10+10、25+25、50+50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 6 个浓度梯度, $\text{Cd}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ 复合处理的浓度设 0.33+0.33+0.33、1.67+1.67+1.67、3.33+3.33+3.33、6.67+6.67+6.67、16.67+16.67+16.67、33.3+33.3+33.3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 6 个浓度梯度,各单一及复合处理溶液均以 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 作为背景电解质以保证溶液离子强度恒定。

实验温度设 20、30 $^{\circ}\text{C}$ 2 个温度,每个处理设 3 个重复。

1.3 实验方法

实验以批处理 (Batch) 法进行。分别称取 1.000 0 g (精确至 ± 0.0005 g) 供试土样置于 6 只 50 mL 聚乙烯离心管中,以移液管分别加入 10.00 mL 上述不同浓度梯度的单一或复合重金属离子溶液,将离心管放入水浴恒温振荡器中,严格控制温度,恒温振荡 24 h, 3 600 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 取上清液测定 Cd^{2+} 浓度,差减法确定供试土样中 Cd^{2+} 的吸附量。

Cd^{2+} 的测定采用日立 Z-5000 型原子吸收分光光度计,以火焰法测定,塞曼效应校正背景吸收。以上测定均以插入标准法进行分析质量控制。

1.4 数据处理

Freundlich 模型表达式为 $S = kc^{1/n}$, 式中 k 为与吸附容量有关的参数, $1/n$ 代表吸附强度,反映吸附剂对吸附质束缚力的强弱。模型均采用 Curvexpert 1.3 非线性拟合软件以逐步逼近法进行非线性拟合。

多重相关分析采用 xlstat 7.5.2 统计分析软件,以 Pearson 相关分析法进行。

表 1 供试土样基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soils used

土壤	pH	粘粒 Clay (<0.01mm)/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	OM/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	比表面/ $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	游离铁 (Fe_2O_3)/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
塿土 (LT)	8.21	510	146.0	13.1	1.67×10^5	11.8
黄绵土 (HM)	8.38	210	44.8	5.40	9.33×10^4	7.86
黑垆土 (HL)	8.31	420	101.7	11.5	1.12×10^5	10.6
黄褐土 (HH)	6.80	620	215.3	13.8	2.05×10^5	23.2
砂土 (ST)	8.70	49	13.8	3.0	8.84×10^4	—

2 结果与分析

2个温度下 Cd^{2+} 在单一及与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 复合条件下的吸附等温线的结果分别见图1、图2。

2.1 Cd^{2+} 在不同土壤中的吸附等温线

图1、图2结果显示,在20、30℃2个温度下,除砂土外,其余4种土样中 Cd^{2+} 在各供试土样中吸附等温线总体上均呈H型等温线形式,一致性良好, Cd^{2+} 的平衡吸附量均随平衡浓度上升而上升较快。砂土中 Cd^{2+} 吸附等温线总体上均呈L型等温线形式,随土壤溶液中 Cd^{2+} 的平衡浓度上升, Cd^{2+} 在低平衡浓度区的平衡吸附量上升较快,而在较高平衡浓度下 Cd^{2+} 的平衡吸附量增加减慢。

图1显示20℃时不同土样吸附量的高低顺序。 Cd^{2+} 单一处理: $\text{HL} > \text{LT} > \text{HM} > \text{HH} > \text{ST}$; $\text{Cd} + \text{Zn}$ 复合处理: $\text{HL} > \text{LT} > \text{HH} > \text{HM} > \text{ST}$; $\text{Cd} + \text{Cu}$ 复合处理: $\text{HL} > \text{HM} > \text{LT} > \text{HH} > \text{ST}$; $\text{Cd} + \text{Cu} + \text{Zn}$ 复合处理: $\text{HL} > \text{LT} > \text{HM} > \text{HH} > \text{ST}$ 。图2显示30℃时不同土样吸附量的高低顺序。 Cd^{2+} 单一处理: $\text{HL} > \text{LT} > \text{HH} > \text{HM} > \text{ST}$; $\text{Cd} + \text{Zn}$ 复合处理: $\text{HL} > \text{LT} > \text{HM} > \text{HH} > \text{ST}$; $\text{Cd} + \text{Cu}$ 复合处理: $\text{HL} > \text{LT} > \text{HH} > \text{HM} > \text{ST}$; $\text{Cd} + \text{Cu} + \text{Zn}$ 复合处理: $\text{HL} > \text{HM} > \text{LT} > \text{HH} > \text{ST}$ 。

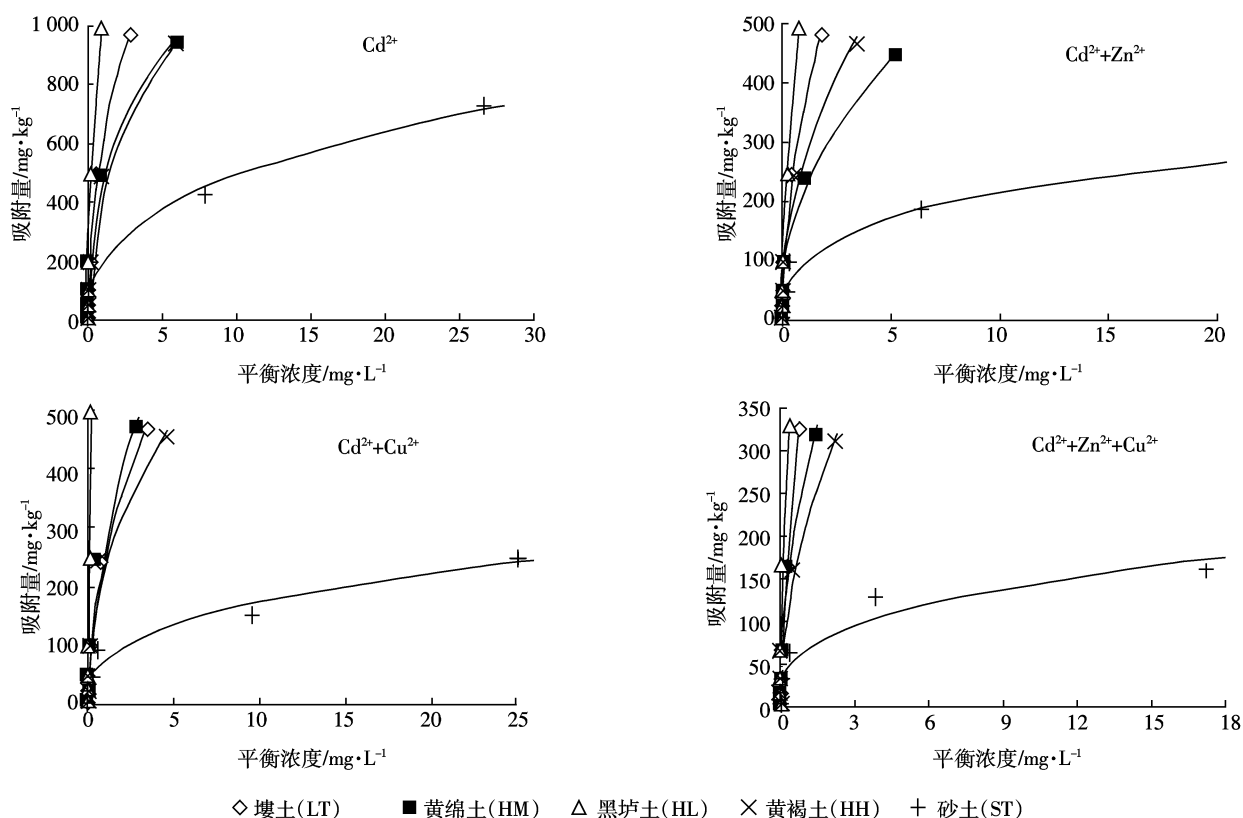


图1 20℃时 Cd^{2+} 在不同土壤中的吸附等温线

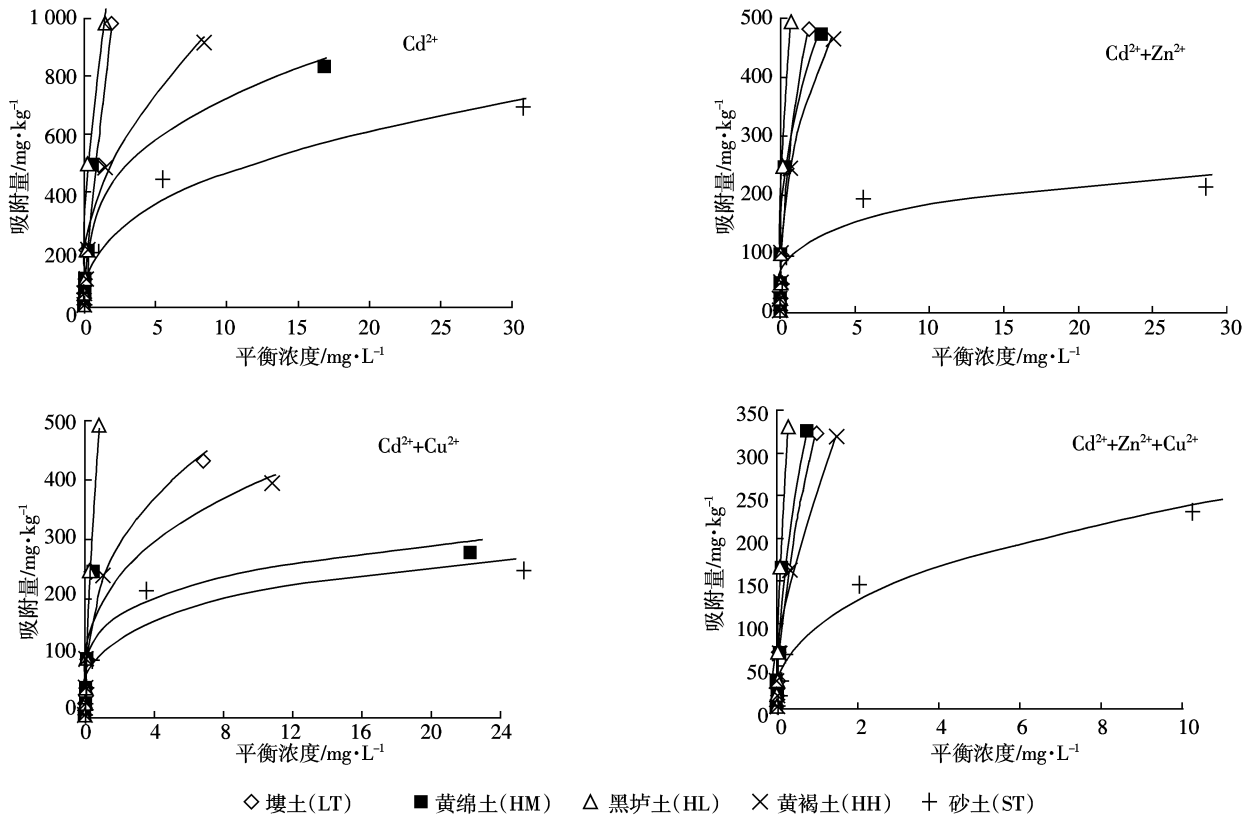
Figure 1 Cd^{2+} adsorption isotherms in different soils at 20 °C

上述结果表明,在2个温度下, Cd^{2+} 单一与复合处理中,黑垆土(HL)对 Cd^{2+} 总是具有最强的吸附作用,而砂土(ST)对 Cd^{2+} 的吸附作用总是最差。壤土(LT)、黄绵土(HM)、黄褐土(HH)在上述二者之间则各有高低,总体看来,2个温度下壤土的吸附能力略强一些,黄绵土次之,黄褐土略低一些。这表明土壤的性质显然对于 Cd^{2+} 的吸附具有决定作用。

2.2 温度对 Cd^{2+} 吸附的影响

比较图1、图2中相同土样和处理在不同温度下 Cd^{2+} 的吸附,结果显示,土样和其他金属离子的复合处理均对 Cd^{2+} 吸附的温度效应产生影响,关系比较复杂。在 Cd^{2+} 单一处理和 $\text{Cd} + \text{Cu}$ 复合处理中,除壤土土样在 Cd^{2+} 单一处理呈升温正效应,在 $\text{Cd} + \text{Cu}$ 复合处理中呈升温负效应外,其余4种土样具有较好的一致性,均表现出随温度升高 Cd^{2+} 吸附降低的升温负效应特征;在 $\text{Cd} + \text{Cu} + \text{Zn}$ 复合处理中, Cd^{2+} 吸附的温度效应表现出与 Cd^{2+} 单一处理完全相反的变化规律;而在 $\text{Cd} + \text{Zn}$ 复合处理中,除砂土表现出明显的增温负效应外,总体上其余4种土样均表现为随温度升高而增大的趋势。

上述结果表明,除壤土土样外,其余4种土样温

图 2 30 °C 时 Cd^{2+} 在不同土壤中的吸附等温线Figure 2 Cd^{2+} adsorption isotherms in different soils at 30 °C

度效应表现出较好的一致性,且这种一致性主要与共存的金属离子的种类有关。 Cd^{2+} 单一处理和 $\text{Cd}+\text{Cu}$ 复合处理表现一致, $\text{Cd}+\text{Zn}$ 和 $\text{Cd}+\text{Cu}+\text{Zn}$ 复合处理具有共性,说明 Cu^{2+} 的共存在这 4 种土样中对 Cd^{2+} 吸附的温度效应影响不大,而 Zn^{2+} 的共存在这 4 种土样中对 Cd^{2+} 吸附的温度效应具有较大影响,使得其由 Cd^{2+} 单一处理升温负效应向与 Zn^{2+} 的共存时的升温正效应转变,该结果意味着 Zn^{2+} 的共存对该 4 种土样中 Cd^{2+} 吸附机制具有较大影响。壤土土样比较特殊, Cd^{2+} 单一处理和 $\text{Cd}+\text{Zn}$ 复合处理温度效应一致,而 $\text{Cd}+\text{Cu}$ 和 $\text{Cd}+\text{Cu}+\text{Zn}$ 复合处理均与 Cd^{2+} 单一处理表现出相反的温度效应。由于重金属离子的温度效应与其吸附机制直接相关,因此证实在壤土土样中对 Cd^{2+} 吸附机制具有较大影响是 Cu^{2+} 的共存,而不是 Zn^{2+} 的共存。

2.3 共存离子对 Cd^{2+} 吸附的影响

图 1、图 2 结果表明,温度与土壤类型均对重金属离子之间的相互作用具有影响。比较相同的平衡浓度下,不同重金属共存处理中 Cd^{2+} 吸附的高低顺序。20 °C 时呈现, LT: $\text{Cd} > \text{Cd}+\text{Zn}+\text{Cu} \approx \text{Cd}+\text{Zn} > \text{Cd}+\text{Cu}$; HM: $\text{Cd} > \text{Cd}+\text{Cu} > \text{Cd}+\text{Zn}+\text{Cu} > \text{Cd}+\text{Zn}$; HL: $\text{Cd} > \text{Cd}+\text{Cu} >$

$\text{Cd}+\text{Zn}+\text{Cu} > \text{Cd}+\text{Zn}$; HH: $\text{Cd} > \text{Cd}+\text{Zn} > \text{Cd}+\text{Cu} > \text{Cd}+\text{Zn}+\text{Cu}$; ST: $\text{Cd} > \text{Cd}+\text{Zn} > \text{Cd}+\text{Cu} > \text{Cd}+\text{Zn}+\text{Cu}$ 。30 °C 时呈现, LT: $\text{Cd} > \text{Cd}+\text{Zn} > \text{Cd}+\text{Zn}+\text{Cu} > \text{Cd}+\text{Cu}$; HM: $\text{Cd} \approx \text{Cd}+\text{Zn} \approx \text{Cd}+\text{Zn}+\text{Cu} > \text{Cd}+\text{Cu}$; HL: $\text{Cd} > \text{Cd}+\text{Zn} \approx \text{Cd}+\text{Zn}+\text{Cu} > \text{Cd}+\text{Cu}$; HH: $\text{Cd} > \text{Cd}+\text{Zn} > \text{Cd}+\text{Zn}+\text{Cu} > \text{Cd}+\text{Cu}$; ST: $\text{Cd} > \text{Cd}+\text{Zn}+\text{Cu} > \text{Cd}+\text{Cu} > \text{Cd}+\text{Zn}$ 。

上述结果表明,2 个温度下,单一 Cd^{2+} 处理的吸附量总是最大,这一点在不同土壤中具有共性,证实 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的共存均降低了 Cd^{2+} 的吸附量,具有显著的拮抗作用,显然这主要与其他离子在土壤表面与 Cd^{2+} 竞争性吸附有关。进一步分析不同重金属的拮抗作用,上述结果显示:(1)20 °C 时共存重金属离子的影响比较混乱,表现出不同的对 Cd^{2+} 影响顺序,在黄绵土和黑垆土中, Zn^{2+} 使得 Cd^{2+} 吸附下降最多,而 Cu^{2+} 使得 Cd^{2+} 吸附下降最少,作为混合的 $\text{Cd}+\text{Zn}+\text{Cu}$ 对 Cd^{2+} 吸附影响居于 $\text{Cd}+\text{Zn}$ 和 $\text{Cd}+\text{Cu}$ 处理之间,意味着在一定程度上 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 在对 Cd^{2+} 吸附影响上部分抵消;在黄褐土和砂土中, $\text{Cd}+\text{Zn} > \text{Cd}+\text{Cu} > \text{Cd}+\text{Zn}+\text{Cu}$ 证实 Cu^{2+} 的影响相对高于 Zn^{2+} ,且二者具有一定程度上的协同作用;壤土中, Cu^{2+} 的影响高于 Zn^{2+} ,这一点与

黄褐土和砂土相一致,但 Cd+Zn+Cu 对 Cd²⁺吸附影响最小,这也说明 Zn²⁺和 Cu²⁺在对 Cd²⁺吸附影响上抵消程度较大;(2)30 ℃时共存重金属离子的影响规律性相对较好,除砂土外,其余 4 种土样均表现为 Cu²⁺影响最大,而 Zn²⁺影响相对较小,Cu²⁺、Zn²⁺之间对 Cd²⁺吸附影响上具有一定的抵消作用的结果。

3 讨论

3.1 Cd²⁺吸附的模型描述

在 20、30 ℃时 Cd²⁺吸附等温线拟合的结果总体上均以 Freundlich 模型为最佳模型,相关系数 r 在 0.837 4~0.995 3 之间,均达极显著相关,Freundlich 模型参数见表 2。

表 2 结果表明,在 2 个温度下,Freundlich 模型拟合的参数 k 的大小顺序与吸附等温线的结果完全一致,和许多作者 Langmuir、Freundlich 吸附等温式在描述土壤吸附 Cd²⁺应用广泛的结论相一致^[3,11-13]。进一步考察与吸附强度有关的参数 n ,可见除 HL 20 ℃ Cd+Cu 外,其他所有参数 n 均大于 1,说明其 H、L 型吸附等温线特征。 n 值的大小顺序总体上与 k 之间呈反向的变化趋势, n 大于 1 也就意味着吸附强度 $1/n$ 与最大吸附量 k 之间呈现相同的变化趋势,即吸附量大者其吸附强度相对较大,二者具有良好的一致性。这一点在许多学者的研究中也得到证实^[3,11-13]。

3.2 Cd²⁺吸附的机制

表 3 中 Cd²⁺单一及复合处理的模型拟合参数 k 值之间及 k 值与表 1 中各项土壤性质之间的多重相关分析结果见表 3。结果显示,Cd 单一处理的 k 值与其他重金属离子共存时的 k 值均具有显著的相关关

系,同时 2.3 部分表明 Cd 单一处理吸附量总是最大,说明其他重金属离子共存虽然对 Cd²⁺吸附具有拮抗作用,但共存对 Cd²⁺在不同土壤中的吸附规律影响不大。

虽然表 3 显示,拟合参数 k 与土壤诸性质之间的相关性均不显著,但在一定程度上,从相关系数大小可以判断土壤性质对 Cd²⁺吸附的影响。实验结果显示,土壤有机质 OM、粘粒含量以及 CEC 是 Cd 单一处理中对 k 值影响最大的土壤性质,其排序是 OM>粘粒>CEC。Cd²⁺在粘粒矿物上的吸附主要以电荷吸附为主^[12,14-16],而在土壤有机质上的吸附一方面可以通过有机质的羧基、羟基的电性引力吸附,同时还可能通过有机官能团通过络和等方式形成化学键的形式进行。2.2 部分 Cd²⁺吸附的温度效应显示其具有升温负效应特征,即以物理吸附为主,证实 Cd²⁺吸附主要是通过有机质的羧基、羟基以及粘粒矿物上负电

表 3 Cd²⁺的多重相关分析结果
Table 3 Multi-Correlation of Cd²⁺ adsorption

相关项	Cd- k	Cd+Zn- k	Cd+Cu- k	Cd+Zn+Cu- k
Cd- k	1			
Cd+Zn- k	0.917**	1		
Cd+Cu- k	0.697**	0.535	1	
Cd+Zn+Cu- k	0.867**	0.969**	0.416	1
温度	-0.192	0.107	-0.333	0.157
pH	0.036	-0.047	0.116	0.085
粘粒	0.458	0.502	0.094	0.361
CEC	0.260	0.310	-0.012	0.159
OM	0.557	0.586	0.165	0.449
比表面	0.061	0.098	-0.155	-0.055
游离铁	0.238	0.316	-0.004	0.181

表 2 Freundlich 模型拟合参数
Table 2 Fitted parameters of Freundlich model

温度/℃	土壤	重金属处理							
		Cd		Cd+Zn		Cd+Cu		Cd+Zn+Cu	
		k	n	k	n	k	n	k	n
20	LT	610.11	2.22	351.00	1.86	246.33	1.89	395.77	1.30
	HM	493.32	2.75	216.13	2.23	277.74	1.89	269.55	2.04
	HL	1 026.77	1.83	576.03	1.48	404 711.24	0.23	615.46	1.51
	HH	435.17	2.25	268.02	2.16	241.54	2.34	206.92	1.92
	ST	213.24	2.71	107.58	3.34	79.86	2.92	65.88	2.97
30	LT	576.79	1.31	351.79	1.93	229.31	2.91	332.43	1.66
	HM	351.29	3.16	340.51	2.99	149.57	4.51	387.94	1.83
	HL	816.64	1.72	602.78	2.09	575.83	1.47	816.47	1.44
	HH	364.27	2.26	287.74	2.57	189.24	3.13	261.63	1.83
	ST	191.54	2.59	106.32	4.28	113.58	3.73	96.25	2.57

荷点位的电性引力吸附为主。从表 1 中土壤物理性质看,在石灰性土壤中,黑垆土和壤土的 OM、粘粒、CEC 均较大,而砂土最小,这就解释了黑垆土和壤土吸附最强而砂土吸附最弱的实验现象。黄褐土虽然在 5 种土壤中 OM、粘粒、CEC 均最大,但其对 Cd^{2+} 的吸附却不是最强,显然这一点与其 pH 较低有关。由于所选土壤大部分 pH 十分接近,导致在相关分析中其影响较小。这一点也同时说明,OM、粘粒、CEC 只有在 pH 相近的条件下才是 Cd^{2+} 吸附的决定性因素^[17-18]。

Cu^{2+} 共存下,对 Cd^{2+} 吸附 k 值影响最大的因素是温度,其次是土壤有机质。该结果说明 Cu^{2+} 的共存主要是通过其与土壤有机质之间的络和吸附等化学吸附作用有关^[19-21],因此其对 Cd^{2+} 吸附的影响主要与温度和土壤有机质相关,这一点与 Cu^{2+} 吸附的温度效应在壤土及黑垆土中的升温正效应相呼应(限于篇幅,本文未列出数据)。由于 Cd^{2+} 吸附主要是通过有机质的羧基、羟基的电性引力吸附以及粘粒矿物上电荷吸附为主,有机质化学吸附作用较弱, Cu^{2+} 共存对 Cd^{2+} 以化学竞争性吸附的影响相对较弱,这也就解释了前述 Cu^{2+} 共存影响弱于 Zn^{2+} 的结论。

表 3 同样表明, Zn^{2+} 共存条件下, $\text{Cd}+\text{Zn}$ 处理和 $\text{Cd}+\text{Zn}+\text{Cu}$ 处理中土壤有机质 OM、粘粒含量以及 CEC 是影响 k 值最大的土壤性质,这一点与 Cd 单一处理完全一致,证实 Zn^{2+} 共存吸附与 Cd^{2+} 吸附机制类似,同时说明其对 Cd^{2+} 吸附的影响主要是通过有机质的羧基、羟基的电性引力吸附以及粘粒矿物上电荷的竞争性吸附所造成的^[21],而电性吸附是 Cd^{2+} 吸附的主要机制,因此表现出 Zn^{2+} 共存对 Cd^{2+} 吸附影响高于 Cu^{2+} 吸附的特点。

4 结论

Cd^{2+} 在各供试土样中吸附等温线总体上均呈 H 或 L 型等温线形式,黑垆土对 Cd^{2+} 总是吸附最强,而砂土的吸附总是最差; Cd^{2+} 吸附的温度效应呈现升温负效应特征,土样类型及共存离子均对其具有较大影响; Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的共存对 Cd^{2+} 的吸附具有显著的拮抗作用;Freundlich 模型是描述 Cd^{2+} 吸附等温线最佳模型; Cd^{2+} 在土壤中的吸附主要以电性引力吸附为主, Cu^{2+} 因其化学吸附的特点而对 Cd^{2+} 的吸附影响较弱, Zn^{2+} 吸附与 Cd^{2+} 吸附则因机制类似而对 Cd^{2+} 吸附影响较大。

参考文献:

[1] 张会民,吕家珑,徐明岗,等. 土壤镉吸附的研究进展[J]. 中国土壤与

肥料,2006(6):8-12.

ZHANG Hui-min, LU Jia-long, XU Ming-gang, et al. Review of studies on cadmium adsorption by soils[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2006(6):8-12.

[2] 林青,徐绍辉. 土壤中重金属离子竞争吸附的研究进展[J]. 土壤, 2008, 40(5):706-711.

LIN Qing, XU Shao-hui. A Review on competitive adsorption of heavy metals in soils[J]. *Soils*, 2008, 40(5):706-711.

[3] 王胜利,张俊华,刘金鹏,等. 土壤吸附铜离子的研究进展[J]. 土壤, 2007, 39(2):209-215.

WANG Sheng-li, ZHANG Jun-hua, LIU Jin-peng, et al. A review of studies on sorption of copper ion in soil[J]. *Soils*, 2007, 39(2):209-215.

[4] 王亚平,潘小菲,许春雪,等. 土壤对镉离子的竞争吸附研究——以北京城近郊为例[J]. 岩矿测试, 2007, 26(4):251-256.

WANG Ya-ping, PAN Xiao-fei, XU Chun-xue, et al. Competitive adsorption of cadmium ions in soils: A case study of the suburbs in Beijing[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(4):251-256.

[5] Xu R K, Xiao S C, Zhao A Z, et al. Effect of $\text{Cr}(\text{VI})$ anions on adsorption and desorption behavior of $\text{Cu}(\text{II})$ in the colloidal systems of two authentic variable charge soils[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284(1):22-29.

[6] Serrano S, O'Day P A, Vlassopoulos D, et al. A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(3):543-558.

[7] Jalali M, Moharrami S. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran[J]. *Geoderma*, 2007, 140:156-163.

[8] 宋正国,徐明岗,刘平,等. 钙钾共存对赤红壤镉吸附的影响[J]. 生态环境, 2006, 15(5):993-996.

SONG Zheng-guo, XU Ming-gang, LIU Ping, et al. Effects of co-existing cations, Ca, K and Zn on adsorption of cadmium in Lateritic red soil[J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(5):993-996.

[9] Srivastava P, Singh B, Angove M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 290(1):28-38.

[10] Flögeac K, Guillon E, Aplincourt M. Competitive sorption of metal ions onto a north-eastern France soil. Isotherms and XAFS studies[J]. *Geoderma*, 2007, 139:180-189.

[11] Gu X Y, Evans L J. Modelling the adsorption of $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, and $\text{Zn}(\text{II})$ onto Fithian illite[J]. *Colloid and Interface Science*, 2007, 307(2):317-325.

[12] 孟昭福,张一平. 有机修饰改性土对镉离子的吸附及温度效应[J]. 土壤学报, 2005, 42(2):238-246.

MENG Zhao-fu, ZHANG Yi-ping. Cd^{2+} adsorption of organic modified soils and its temperature effect[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(2):238-246.

[13] 刘鸣达,王耀品,李艳利,等. 不同磷浓度对土壤吸附锌特性的影响[J]. 土壤肥料, 2005(6):12-16.

LIU Ming-da, WANG Yao-jing, LI Yan-li, et al. Zn sorption characteristics of soil under different P levels[J]. *Soils and Fertilizers*, 2005(6):12-16.

- [14] John O, Agbenin, Latifatu A, et al. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter[J]. *Geoderma*, 2004, 119(1-2):85-95.
- [15] Seo D C, Yu K W, DeLaune R D. Comparison of monometal and multi-metal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: Batch and column experiments[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(11):1757-1764.
- [16] Covelo E F, Vega F A, Andrade M L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils I. Selectivity sequences[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147:852-861.
- [17] Ijagbemi C O, Baek M H, Kim D S. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1):538-546.
- [18] Bradl H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277:1-18.
- [19] 杨亚提, 张一平. 恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的静电吸附与专性吸附特征[J]. 土壤学报, 2003, 40(1):103-109.
YANG Ya-ti, ZHANG Yi-ping. The characteristics of Cu^{2+} and Pb^{2+} electrostatic and specific adsorptions of constant charge soil colloids[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(1):103-109.
- [20] Suraj G, Iyer C S P, Lalithambika M. Adsorption of cadmium and copper by modified Kaolinites[J]. *Applied Clay Science*, 1998, 13:293-306.
- [21] Arias M, Perez-Novo C, Lopez E, et al. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils[J]. *Geoderma*, 2006, 133:151-159.