

岩溶区棕色石灰土胶体对镉铅的等温吸附特性研究

张蓉蓉, 蒋代华, 史鼎鼎, 王世佳

引用本文:

张蓉蓉, 蒋代华, 史鼎鼎, 等. 岩溶区棕色石灰土胶体对镉铅的等温吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3): 554–562.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1101>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Cu²⁺和Zn²⁺在土壤电场中的极化对黑土胶体凝聚的影响](#)

高晓丹, 徐英德, 张广才, 张昀, 李嵩, 李少博, 安雨鑫, 汪景宽

农业环境科学学报. 2018, 37(3): 440–447 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1302>

[DNA在黑土胶体微界面的吸附与解吸特性](#)

王志刚, 陈文晶, 胡影, 徐伟慧, 王春龙, 吕智航, 刘泽平

农业环境科学学报. 2017, 36(10): 2058–2062 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0619>

[玉米秸秆炭对红壤镉吸附及养分含量、赋存形态的影响](#)

汪宜敏, 唐豆豆, 张晓辉, 袁旭音, 徐兰

农业环境科学学报. 2017, 36(12): 2445–2452 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0964>

[土壤性质对烟叶中铅、镉含量的影响及预测模型研究](#)

胡鑫, 罗真华, 谢会雅, 周毅, 晏哲, 彭亮, 曾清如

农业环境科学学报. 2016, 35(3): 449–454 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.03.006>

[四种材料对灌溉水中镉净化性能的比较](#)

和君强, 李菊梅, 马义兵, 纪雄辉, 赵会薇

农业环境科学学报. 2016, 35(10): 1984–1991 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0363>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

张蓉蓉, 蒋代华, 史鼎鼎, 等. 岩溶区棕色石灰土胶体对镉铅的等温吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3): 554–562.

ZHANG Rong-rong, JIANG Dai-hua, SHI Ding-ding, et al. Isothermal adsorption of cadmium and lead by brown calcareous soil colloids in a Karst Area[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(3): 554–562.

岩溶区棕色石灰土胶体对镉铅的等温吸附特性研究

张蓉蓉, 蒋代华*, 史鼎鼎, 王世佳

(广西大学农学院, 南宁 530004)

摘要: 为了解岩溶地区石灰性土壤胶体对重金属 Cd、Pb 离子的吸附特性, 本研究选取广西岩溶区具有代表性的棕色石灰土来提取土壤胶体, 模拟实际土壤污染情况, 开展土壤胶体对 Cd、Pb 的吸附试验, 并研究了 Cd、Pb 离子间的竞争关系及有机质在吸附试验中的作用效果。结果表明: 胶体对两种重金属离子的等温吸附用 Langmuir、Freundlich 和 D-R 模型均能拟合, 拟合优度均在 0.93 以上; 单一溶液中 Cd、Pb 的平均分配系数与混合溶液相比有所提高, 分别升高 0.81 和 0.30, 去除有机质后的胶体对 Cd 吸附量降低了 30%~46%, 对 Pb 吸附量下降了 14%~25%。与 Cd^{2+} 相比, Pb^{2+} 与胶体亲和力更大更易牢固地吸附在胶体上; 混合溶液中两种离子间存在竞争干扰作用, 其中 Cd^{2+} 更易受到 Pb^{2+} 的影响; 去除有机质会减少胶体吸附位点使吸附量下降。

关键词: 岩溶区; 胶体; 镉; 铅; 等温吸附

中图分类号: S153.3 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2020)03-0554-09 doi:10.11654/jaes.2019-1101

Isothermal adsorption of cadmium and lead by brown calcareous soil colloids in a Karst Area

ZHANG Rong-rong, JIANG Dai-hua*, SHI Ding-ding, WANG Shi-jia

(College of Agriculture, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: We aimed to understand the adsorption characteristics of brown calcareous soil colloids on cadmium and lead ions in Karst Area. The brown calcareous soil in a Karst Area in Guangxi was sampled to extract soil colloids, which were used to evaluate the adsorption characteristics of cadmium and lead. The results revealed the following. In the Langmuir, Freundlich, and D-R isothermal models for the two heavy metal ions, the isothermal adsorption curve fit results were above 0.93. Compared with the mixed solution, the distribution coefficient in the single solution of lead and cadmium was increased by 0.81 and 0.30, respectively. After removing the organic matter, the adsorption capacity of cadmium by colloids decreased by 30%~46% and that of lead by 14%~25%. The affinity of colloids for lead was greater than that for cadmium. Cadmium was easily affected by lead in a mixed solution of metal ions. The removal of organic matter decreased the adsorption capacity of colloids.

Keywords: Karst Area; colloid; cadmium; lead; isothermal adsorption

随着经济的发展, 土壤环境污染问题越来越严重。《全国土壤污染调查公报》指出: 我国土壤污染物以无机污染物(重金属)为主, 全国土壤重金属总超标率高达 16.1%, 其中 Cd 超标率为 7.0%, Pb 为 1.5%^[1]。

重金属在影响土壤环境健康的同时, 还会对生态环境和人体健康等造成严重威胁^[2], 因此, 对重金属进入土壤后的转化与迁移机制的研究刻不容缓。重金属进入土壤后会与土壤颗粒之间发生吸附作用, 这一行

收稿日期: 2019-10-09 录用日期: 2020-01-10

作者简介: 张蓉蓉(1995—), 女, 陕西宝鸡人, 硕士研究生, 从事土壤环境生态研究。E-mail: 1103726826@qq.com

*通信作者: 蒋代华 E-mail: dhjiang2008@gxu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41661076)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41661076)

为直接影响重金属离子在土壤中的存在形态与活性,并最终影响重金属离子在土壤中的生物有效性及其去向^[3-4]。土壤胶体作为土壤黏粒的重要组成部分,它具有比表面积大、活性强、表面带电荷等特点,这些特点使土壤不仅具有保水保肥作用,还可以起到调控重金属离子在土壤中的生物有效性和毒性的作用。

岩溶地貌又称喀斯特地貌,是广西的主要地貌类型之一,面积约占广西总面积的41.57%^[5],石灰性土壤为该地区代表性土壤。岩溶区土壤以石灰岩为主要发育母质,因此,相较于本区域的地带性红壤类土,该类土壤pH较高、矿物组成中钙镁化合物含量较高,从而使重金属离子更易被吸附固定在土壤中^[6]。同时,广西也是全国有名的“有色金属之乡”,矿产资源开采产生的尾矿库重金属污染情况严重,这些重金属离子会直接或间接进入土壤,对土壤生态环境造成较大的威胁^[7]。目前国内外已开展有关重金属在土壤中的吸附规律研究,Serrano等^[8]研究发现西班牙酸性土壤无论是在单独吸附还是Cd、Pb共存的情况下对Cd的吸附量均低于对Pb的吸附量。王维君等^[9]在研究酸性红壤土对Zn、Pb、Co、Cu离子的吸附亲和力时发现:红壤黏粒与重金属离子间的亲和力与离子本身的理化性质有关,它们的亲和力大小为:Cu>Pb>Zn>Co。崔明阳等^[10-11]以贵州省的黄壤和石灰土为吸附材料,对7种重金属(Pb、Cd、Zn、Cu、Cr、As、Hg)进行吸附研究后发现随着土壤黏粒含量的增加,两种土壤对重金属的吸附量均有所提高;pH的升高有利于大多数重金属在土壤表面的吸附,但会阻碍Cr的吸附。朱丹妮^[6]在研究对比了棕色石灰土、黑色石灰土和红色石灰土对重金属Cd的吸附后发现:三种石灰性土壤对Cd的吸附能力大小为黑色石灰土>棕色石灰土>红色石灰土;而且三种石灰性土壤与Cd的结合机制也是不同的,其中黑色石灰土与棕色石灰土以化学吸附为主,红色石灰土以静电吸附为主。随着岩溶区的重金属污染问题日益加重,开展石灰性土壤的重金属吸附机制探讨势在必行。目前的研究大多集中于单一离子在土壤中的吸附行为,实际环境中几乎不存在

单一污染的情况,土壤通常呈现两种及以上的复合污染状况,因此,开展复合污染土壤中重金属的吸附、转化与迁移等方面的研究很有必要。

本研究选取广西岩溶区典型石灰性土壤,以棕色石灰土胶体作为吸附剂,通过批量吸附试验并结合热力学模型拟合的方法来研究两种重金属镉(Cd²⁺)、铅(Pb²⁺)在棕色石灰土胶体上的吸附特性,以期揭示重金属离子在岩溶区土壤上的吸附迁移特性,从而为石灰性土壤的重金属污染防治提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

根据五点采样法采集广西壮族自治区崇左市扶绥县郊区(22°56′43.6″N, 107°15′46.7″E)未污染的表层土壤(0~20 cm),其基本理化性状见表1。

1.2 试验方法

土壤胶体采用沉降-虹吸法提取:采回土壤后剔除杂质,称取80 g过18目的土壤于1 L烧杯中,加去离子水进行分散处理(加去离子水后用0.5 mol·L⁻¹的NaOH溶液调节pH为7.0~8.0,使土壤颗粒呈悬浮状态)。分散后的土样使用超声波继续分散,并不断搅拌,30 min后使悬液通过320目的土筛,使用另一个烧杯承接滤液,然后向承接滤液的烧杯中加水,水位至距烧杯底部15 cm处,测量温度并根据斯托克斯定律确定<1.00 μm的土壤颗粒在室温下的沉降时间,使用搅拌棒(底部铁片带孔)上下提动使悬液均匀混合后开始计时,静置,到提取时间使用虹吸管收集胶体溶液,反复多次使用虹吸法抽提悬液于抽提桶中。向收集的土壤胶体悬液中滴加絮凝剂(0.5 mol·L⁻¹ HCl),将收集到的土壤胶体经过去离子水与酒精清洗后置于40 ℃的烘箱中低温烘干,烘干后研磨粉碎后过100目土筛,装瓶保存^[12]。

等温吸附试验:根据国家《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)的农用地土壤污染风险筛选标准^[13],当6.5<pH≤7.5的土壤Cd≥0.3 mg·kg⁻¹、Pb≥120 mg·kg⁻¹时可能存在污染风险,容易对环境造成污染。因此,本试验配制的重金

表1 土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of tested soil

土壤 Soil	黏土矿物 Clay mineral	土壤粒径 Soil particle/μm	pH	有机质 Organic matter/g·kg ⁻¹	阳离子交换量 CEC/cmole·kg ⁻¹	全Pb Total lead/ mg·kg ⁻¹	全Cd Total cadmium/ mg·kg ⁻¹
棕色石灰土	高岭石为主、少量针铁矿、蛭石	<1.00	7.07	18.08	23.67	33.23	0.23

属Cd、Pb混合溶液[以0.001 mol·L⁻¹ NaNO₃为支持电解质, Pb(NO₃)₂、Cd(NO₃)₂配制,下同]浓度分别为(mg·L⁻¹): Cd5Pb100、Cd10Pb200、Cd20Pb400、Cd40Pb600、Cd60Pb800、Cd80Pb1000。配制好溶液后,吸取20 mL加入装有0.5 g土壤胶体的50 mL离心管中,25℃振荡2 h,恒温静置24 h(先前研究^[9,14-16]表明重金属吸附试验24 h内均能达到平衡),用高速离心机4000 r·min⁻¹、20 min离心后通过0.45 μm过滤,上清液即为待测液,用原子吸收光谱(PinAAcle 900T型,铂金埃尔默管理(上海)有限公司)测定Cd、Pb含量,试验过程中设置3次重复,同时进行空白试验。

胶体在单一溶液中的吸附试验:配制同等温吸附试验相同浓度梯度的单一重金属溶液,即Cd溶液浓度分别为(mg·L⁻¹)Cd5、Cd10、Cd20、Cd40、Cd60、Cd80; Pb溶液浓度分别为(mg·L⁻¹)Pb100、Pb200、Pb400、Pb600、Pb800、Pb1000,然后进行同等温吸附试验相同的试验操作步骤。

有机质对胶体吸附的影响试验:使用30% H₂O₂(分析纯)溶液加入原胶体中,搅拌使胶体与H₂O₂溶液充分接触产生气泡,待溶液中不再产生气泡时,再加入少量30% H₂O₂,如此反复多次,直至无气泡生成时将样品用去离子水清洗后离心,置于50℃烘箱中烘干,研磨过250目筛收集备用。配制等温吸附试验相同浓度梯度的Cd、Pb混合溶液,然后进行同等温吸附试验相同的操作步骤。

土壤胶体比表面积采用N₂法测定(Tristar3020型,麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司),Zeta与等电点使用电泳法测定(JS94G+型微电泳仪,上海中晨数字技术设备有限公司)。

1.3 数据处理

根据初始溶液与吸附平衡溶液中Cd²⁺、Pb²⁺浓度之差,计算土壤胶体对Cd²⁺、Pb²⁺的吸附量。吸附量计算方法如下:

$$Q = \frac{(P_0 - P)V}{m}$$

式中:Q为胶体对重金属离子的吸附量,mg·kg⁻¹;P₀和P为初始溶液和平衡液中重金属离子的浓度,mg·L⁻¹;V为体系溶液的体积,mL;m为称取的胶体质量,g。

数据处理使用Excel 2007,作图使用Origin 2017。

1.4 等温吸附模型

等温吸附模型常用来描述当吸附达到平衡时平衡浓度与吸附量间的关系。本研究应用Langmuir、

Freundlich和D-R三种常用的吸附等温模型拟合重金属在土壤上的吸附。一般Langmuir用于描述单层均匀表面的吸附, Freundlich用于描述多层不均匀表面的吸附。D-R假设吸附是土壤孔隙被填充的过程。它们的表达式如下^[17]:

$$\text{Langmuir: } Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e};$$

式中:Q_e代表平衡时吸附量,mg·g⁻¹;Q_m代表饱和吸附量,mg·g⁻¹;C_e代表平衡时溶液浓度,mg·L⁻¹;b代表吸附常数,L·mg⁻¹;C₀代表初始溶液浓度,mg·L⁻¹。

根据Langmuir吸附曲线的b值可以得到分离因子R:

$$R = \frac{1}{1 + b C_0}$$

当R=0时,吸附最易发生且不可逆;当0<R<1时,吸附过程容易发生,当R>1时,吸附不易发生^[18]。

$$\text{Freundlich: } Q_e = K_1 C_e^n$$

式中:Q_e代表平衡时吸附量,mg·g⁻¹;C_e代表平衡时溶液浓度,mg·L⁻¹;K₁为表征吸附能力的方程常数,其值越大,吸附能力越强;n代表吸附特征系数,其值越小,吸附越易发生。

$$\text{D-R: } \ln Q_e = \ln Q_m - K_2 \varepsilon, \text{ 其中 } \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

式中:Q_e代表平衡时吸附量,mg·g⁻¹;Q_m代表最大吸附量,mg·g⁻¹;C_e代表吸附平衡时的溶液浓度,mg·L⁻¹;ε代表吸附势,J·mol⁻¹;R为理想气体常数,值为8.31;T为反应绝对温度,273.15+25℃。

2 结果与讨论

2.1 Cd²⁺、Pb²⁺在棕色石灰土胶体上的吸附特性

图1为两种重金属离子在胶体上的等温吸附曲线。如图所示,随着平衡液中Cd²⁺和Pb²⁺浓度的升高,棕色石灰土胶体对Cd²⁺和Pb²⁺的吸附量不断增大且逐渐趋于饱和,两种离子等温吸附曲线的斜率均随着平衡液浓度的增大而逐渐平缓,其主要原因可能是重金属离子在吸附初始阶段会先与胶体表面的高吸附位点发生结合,在高吸附位点饱和后重金属离子再与低吸附位点结合,胶体能提供的吸附位点是有限的,当所有位点都饱和后即达到一种平衡的状态^[19-20]。

随着平衡溶液重金属浓度的升高,Cd²⁺和Pb²⁺在棕色石灰土胶体上的吸附率均呈下降的趋势,其中

Cd^{2+} 的吸附率分别为 28.67%、21.60%、13.17%、8.44%、6.17%、5.19%; Pb^{2+} 的吸附率分别为 83.84%、82.00%、47.45%、34.43%、31.97%、17.56%。根据 Giles 等^[21]对等温曲线的分类, Cd^{2+} 吸附曲线符合“L”型曲线的描述, Pb^{2+} 吸附曲线在离开原点后向坐标轴方向高度突出, 符合“H”型曲线的描述, 这种曲线又称作高亲和力曲线, 换言之, 较 Cd^{2+} 而言, 棕色石灰土胶体对 Pb^{2+} 吸附作用更强。

两种重金属离子在棕色石灰土胶体上吸附特性存在差异主要由离子本身性质及它们与土壤胶体间的作用力决定: (1) 与 Cd^{2+} 相比, Pb^{2+} 的水解常数较大, 这使得 Pb^{2+} 在水溶液中更容易发生水解, 水解后的 Pb^{2+} 与羟基形成的羟基化合物与胶体颗粒亲和力更强, 使 Pb^{2+} 更易结合在胶体上^[20]。(2) Pb^{2+} 的水合离子半径比 Cd^{2+} 小, 水合离子半径越小, 与胶体颗粒更易结合^[22], 这也会导致胶体对 Pb^{2+} 的吸附量比 Cd^{2+} 大。(3) 两种离子与土壤胶体间的吸附类型不同。 Pb^{2+} 容易与土壤中的一些酚类官能团结合, 因此土壤对 Pb^{2+} 的吸附以专性吸附为主, 而 Cd^{2+} 与土壤胶体间的吸附以非专性吸附为主^[22-23], Yang 等^[24]也认为: Pb^{2+} 比 Cd^{2+} 更易与土壤胶体形成稳定性较高的复合物。(4) 黏土

矿物对重金属离子选择性不同, 棕色石灰土黏土矿物以高岭石为主, 高岭石对 Pb^{2+} 的吸附选择性大于 Cd^{2+} , 而且 Pb^{2+} 水化能比 Cd^{2+} 低, 更易与高岭石的配位体发生吸附^[25]。

2.2 等温吸附模型拟合

用 Langmuir、Freundlich 和 D-R 三种模型对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的等温吸附曲线拟合, 以期了解 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在棕色石灰土胶体上的吸附机理。表 2 为拟合模型的相关参数。棕色石灰土对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附过程用三种模型拟合的效果都很好, 三种模型对 Cd^{2+} 的拟合度分别为 0.98、0.99、0.99; 对 Pb^{2+} 的拟合相关性为 0.93、0.98 和 0.97, 三种模型对 Cd^{2+} 拟合的相关系数均高于 Pb^{2+} 。通过 Langmuir 模型拟合可以得出土壤胶体对两种重金属离子的理论饱和吸附量, 其中 Cd^{2+} 的饱和吸附量为 $106.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Pb^{2+} 为 $4\,643.90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。通过计算, 两种离子的 R 值均在 0~1, 说明两种离子在胶体表面容易发生吸附作用, 而且 Pb^{2+} 的分离因子均小于 Cd^{2+} , 说明棕色石灰土胶体对 Pb^{2+} 的亲和力较 Cd^{2+} 更大。

三种模型中 Freundlich 模型对两种离子吸附的拟合相关度最高, 这说明两种重金属离子在棕色石灰

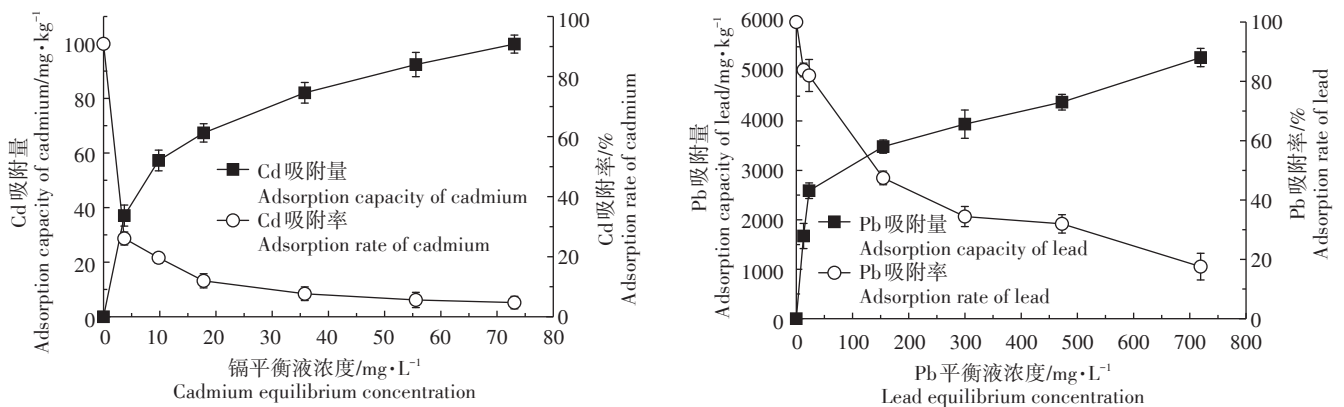


图1 棕色石灰土胶体对Cd、Pb的等温吸附曲线-吸附率图

Figure 1 Isothermal adsorption curves and adsorption rate charts of cadmium and lead on brown calcareous soil colloids

表2 棕色石灰土胶体对镉、铅等温拟合参数

Table 2 Fit parameters for isothermal adsorption of cadmium and lead by brown calcareous soil colloids

金属 Metal	Langmuir模型 Langmuir model			Freundlich模型 Freundlich model			D-R模型 D-R model			
	Q_m	b	R^2	K_1	n	R^2	Q_m	K_2	E	R^2
Cd	106.20	0.12	0.98	27.41	0.30	0.99	259.93	2.9×10^{-9}	13.15	0.99
Pb	4 643.90	0.04	0.93	1 040.83	0.24	0.98	8 213.19	2.5×10^{-9}	13.91	0.97

注: D-R模型参数中 $E = -1/\sqrt{2K_2}$, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Note: E is the parameter of D-R model, $E = -1/\sqrt{2K_2}$, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

土胶体表面的吸附更符合多层吸附理论,且土壤胶体表面的吸附能量是不均匀的^[26]。Freundlich模型参数中 K_1 为表征吸附能力的方程常数,其值越大,吸附能力越强,从表2中可以得出 Pb^{2+} 吸附在胶体上的能力远强于 Cd^{2+} ; n 通常是用来反映吸附的难易程度的常数, n 值越小,说明吸附性能越好,当 $0.1 < n < 0.5$ 时,吸附容易发生,当 $n > 2$ 时,吸附作用不易发生^[27],两种离子拟合 n 值均在0.1~0.5范围内,那么说明 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在棕色石灰土胶体表面是容易被吸附的,这与前文Langmuir模型参数分析中得出的结论相符。

D-R模型是假设吸附过程就是吸附质在吸附剂孔隙中填充的过程而建立起来的一种模型,利用D-R模型也可以拟合出吸附剂的最大吸附量,但这个值比实际饱和吸附量大,因为现实情况很难达到吸附剂孔隙被完全填充的理想状态。但根据D-R模型,可以计算出与吸附相关的平均吸附自由能 E ,吸附自由能可以用来判断吸附类型,当 $1.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < E < 8.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,吸附过程主要为物理吸附;当 $8.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < E < 16.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,物理吸附与化学吸附共同进行,即离子交换;当 $E > 16.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,吸附以化学吸附为主^[28-32]。本试验 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的平均吸附自由能分别为 $13.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $13.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,均在 $8.0 \sim 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间,说明棕色石灰土胶体对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附过程以离子交换吸附为主,离子交换也是一种吸附形式,既有因静电引力使离子间发生吸附的物理作用特征,又具有化学吸附的特点^[17],所以并不是单纯的物理吸附或化学吸附,而是两种吸附作用的复合形式。

2.3 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 共存对其吸附的影响

图2为棕色石灰土胶体在不同溶液体系中的吸

附等温曲线图。如图所示,与单一离子存在条件下相比,在混合重金属溶液中, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量均有降低,这是因为当 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 共存于一个体系中时,离子之间会发生竞争吸附,进而导致它们在土壤胶体上的吸附量下降^[29-30]。

分配系数为吸附的重金属离子浓度与平衡液中重金属离子浓度的比值,是用来表征土壤胶体对重金属离子亲和力的一个重要参数^[22],一般亲和力强弱与分配系数数值大小呈正相关关系,亲和越大则说明重金属离子更易吸附在胶体表面上^[31]。表3为 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在不同溶液体系中的分配系数。 Cd^{2+} 在单独溶液体系中的平均分配系数为0.98,在混合溶液体系中的平均分配系数为0.17; Pb^{2+} 在两种体系中的平均分配系数分别为2.13和1.83, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的分配系数均表现为在单一溶液体系中大于在混合溶液体系中,说明在单一溶液中土壤胶体对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的亲和力均大于在混合溶液中。对 Cd^{2+} 而言,当溶液中存在竞争性 Pb^{2+} 时分配系数分别下降了69.8%、82.9%、88.7%、88.3%、85.2%、84.9%,而 Pb^{2+} 在竞争性 Cd^{2+} 存在时的分配系数也相应有所降低,降幅分别为:1.3%、3.9%、51.1%、42.3%、12.2%、49.0%, Cd^{2+} 的下降幅度远高于 Pb^{2+} ,可见土壤胶体在吸附重金属离子时具有一定的选择性。两种离子的分配系数存在差异说明在混合体系中, Cd^{2+} 的吸附过程容易被 Pb^{2+} 干扰,而 Pb^{2+} 在胶体上的吸附受 Cd^{2+} 的影响较小。棕色石灰土自然状态下pH呈碱性,有利于重金属离子的水解,可见在吸附环境相同的条件下吸附亲和力大小与重金属离子自身的性质有很大关系^[30]。结合前面对两种离子的等温吸附差异的分析得出结论:无论是在单一溶液还

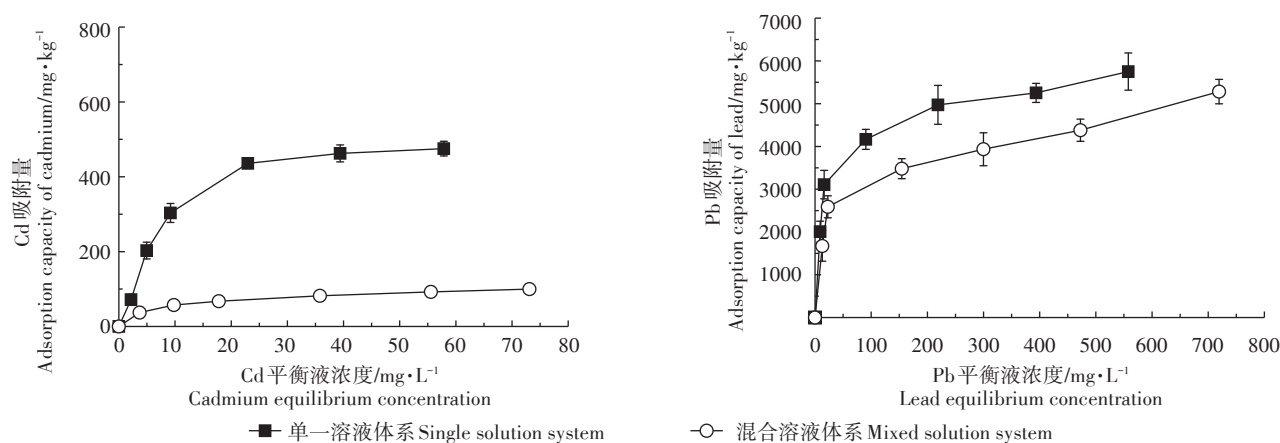


图2 Cd 、 Pb 在不同溶液体系中的等温吸附

Figure 2 Isothermal adsorption of cadmium and lead in different solution systems

表3 Cd、Pb在不同溶液体系中的分配系数
Table 3 Distribution coefficient of Cadmium and Lead in different solution systems

初始浓度/ mg·L ⁻¹	Cd		Pb	
	单一溶液体系	混合溶液体系	单一溶液体系	混合溶液体系
	Single solution system	Mixed solution system	Single solution system	Mixed solution system
Cd5/Pb100	1.32±0.15	0.40±1.53	4.78±1.28	4.72±1.22
Cd10/Pb200	1.64±1.38	0.28±0.48	4.32±0.45	4.15±0.43
Cd20/Pb400	1.33±0.43	0.15±0.64	1.85±0.93	0.90±0.62
Cd40/Pb600	0.77±0.62	0.09±0.78	0.91±1.79	0.53±1.33
Cd60/Pb800	0.47±0.67	0.07±1.54	0.53±0.32	0.47±1.92
Cd80/Pb1000	0.33±1.72	0.05±0.43	0.42±0.99	0.21±1.47
平均值	0.98±0.83	0.17±0.90	2.13±0.96	1.83±1.17

是混合溶液中 Pb²⁺的吸附亲和力均强于 Cd²⁺,而且 Cd²⁺的吸附更易受到 Pb²⁺的干扰,Qin 等^[32]也得出了相似的结论。

2.4 有机质对 Cd²⁺和 Pb²⁺吸附的影响

图3为去除有机质前后棕色石灰土胶体对重金属的等温吸附曲线图。去除有机质后,无论是对 Cd²⁺还是 Pb²⁺,棕色石灰土胶体的吸附量均下降,说明有一部分重金属离子吸附在有机质上。虽然两种离子的吸附量在去除胶体上的有机质后都有所下降,但两种重金属离子吸附量的下降比例不一样,Cd²⁺的降幅在30%~46%,Pb²⁺的降幅在14%~25%,由此可见,与 Cd²⁺相比,Pb²⁺的吸附受有机质影响较小。

表4为去除有机质前后土壤胶体表面化学性质的测定值。比表面积、Zeta电位和等电点都是土壤胶体基本的表面性质,与吸附作用的发生也有着密切的关系,同时也会受到有机质的影响。如表4所示,去有机质使土壤胶体的比表面积,Zeta电位和等电点均产生改变。土壤比表面积越大,可以为吸附提供更多的吸附位点,更有助于吸附的发生。去有机质使棕色石灰土胶体的比表面极大降低,从360.75 m²·g⁻¹下降到38.21 m²·g⁻¹,这说明有机质作为胶体的一部分对胶体的比表面积贡献率很大。

Zeta电位又叫电动电位,用来表征土壤胶体双层滑动面上的电位^[33],Zeta电位的正负表征胶体颗粒表

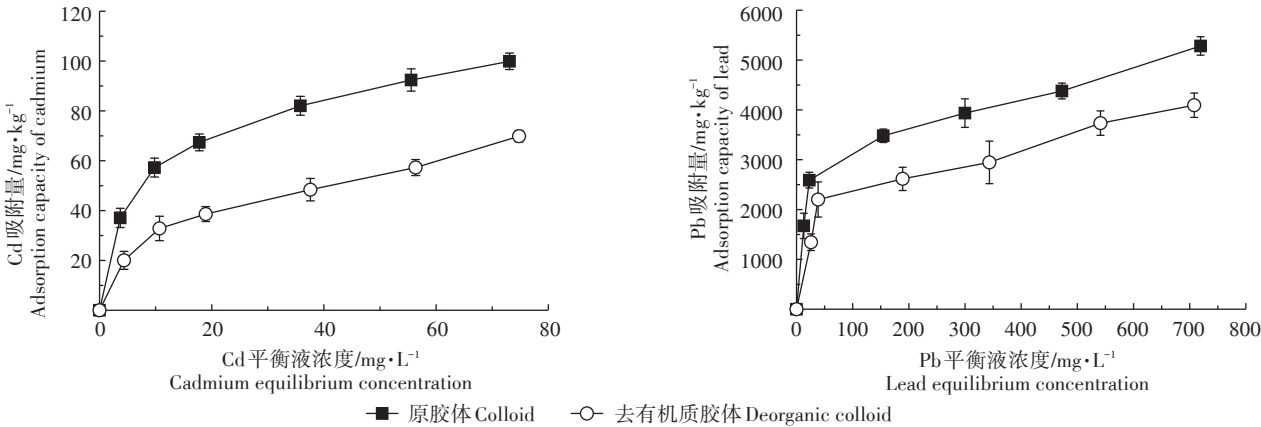


图3 去除有机质前后 Cd、Pb 的等温吸附

Figure 3 Isothermal adsorption of cadmium and lead before and after organic matter removal

表4 去除有机质前后棕色石灰土胶体表面性质
Table 4 Surface properties of brown calcareous colloids before and after organic matter removal

胶体类型 Colloid type	比表面积 Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	Zeta 电位 Zeta potentia/mV	等电点 Isoelectric point
原胶体 Colloid	360.75±1.62	-49.10±0.24	2.81±0.02
去有机质胶体 Deorganic colloid	38.21±0.13	-21.18±0.47	3.34±0.01

面的电荷以哪种电荷为主,其值大小可以反映胶体体系稳定性,Zeta电位数值越大,说明胶体体系越稳定,重金属离子更容易接触到胶体,接触机会越多,重金属离子在胶体表面的吸附量就会越大,反之亦然。土壤胶体在去除有机质后Zeta电位由-49.1 mV变化到-21.18 mV,胶体表面负电荷减少,进而对重金属的吸附量减少;而且Zeta电位表征体系的稳定性,去除有机质后Zeta电位(绝对值)变小使胶体体系的无序性增加,重金属离子与土壤胶体接触的机会减少,导致吸附量下降。

土壤胶体的等电点又叫电荷零点,指当土壤胶体表面正负电荷数量相等时(即胶体表面净电荷为零时)的pH值^[33],土壤胶体在去除有机质后等电点从2.81升高到3.34,分析原因为:一般有机质表面带有负电荷,去除有机质相当于减少了胶体表面的一部分负电荷数量,而胶体表面的正电荷数量不变,要使胶体表面的净电荷数量为零,就需要更多的负电荷,最终会使得零点电位升高。

有机质表面带电是土壤胶体颗粒表面可变电荷的一个重要来源,通常状况下有机质表面的电荷以负电荷为主,这些负电荷的来源主要是其原子表面的羧基、羟基和酚羟基等高分子聚合物的解离作用以及氨基的质子化,而且腐殖质作为有机质的重要组成部分,是一种重要的重金属螯合剂,其表面带有许多官能团,这些官能团对重金属离子具有较强的络合及吸附富集作用^[34],这些特点也使得有机质能够为胶体吸附重金属离子时提供一定数量的吸附位点^[35-37]。去除胶体就相当于减少了胶体表面的负电荷数量并且去除了一部分可以络合重金属离子的官能团,导致吸附位点减少,吸附量下降,而且土壤胶体与离子间的作用力及胶体表面官能团与两种重金属离子的亲和力不同导致Cd²⁺和Pb²⁺的吸附量降幅出现差异。

3 结论

(1)广西岩溶区棕色石灰土胶体对Pb²⁺的吸附亲和力和力远高于Cd²⁺,Langmuir、Freunlich和D-R模型均能很好地描述胶体对Cd²⁺和Pb²⁺的等温吸附过程,且吸附曲线相关性均能达到0.93以上。棕色石灰土胶体对Cd²⁺和Pb²⁺的吸附过程更符合多层吸附理论,吸附作用力以离子交换为主,吸附过程容易发生。

(2)Cd²⁺和Pb²⁺在单一重金属溶液中的吸附量均比在混合溶液中高。当Cd²⁺、Pb²⁺共存时,两者间存在竞争关系,Cd²⁺吸附时更容易受到Pb²⁺的干扰,但Pb²⁺

受Cd²⁺的影响较小。

(3)有机质可以为吸附提供一部分吸附位点,去除有机质使两种离子的吸附量明显下降,其中Cd²⁺吸附量下降30%~46%,Pb²⁺吸附量下降14%~25%。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部,中华人民共和国国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京:中华人民共和国环境保护部,中华人民共和国国土资源部,2014.
Ministry of Environmental Protection of PRC, Ministry of Land and Resources of PRC. Report on the national general survey of soil contamination[R]. Beijing: Ministry of Environmental Protection of PRC, Ministry of Land and Resources of PRC, 2014.
- [2] Toppi L, Gabbriellini R. Response to cadmium in higher plants[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 1999, 41(2): 105-130.
- [3] Arias M, Pérez-Novo C, Osorio F, et al. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils[J]. *Colloid Interface Sci*, 2005, 288(1): 21-29.
- [4] 虞锁富. 土壤对重金属离子的竞争吸附[J]. 土壤学报, 1991, 28(1): 50-57.
YU Suo-fu. Competitive adsorption of heavy metals by soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1991, 28(1): 50-57.
- [5] 韦跃龙, 李成展, 陈伟海, 等. 广西岩溶景观特征及其形成演化分析[J]. 广西科学, 2018, 25(5): 465-504.
WEI Yue-long, LI Cheng-zhan, CHEN Wei-hai, et al. Characteristics and formation and evolution analysis of the Karst landscape of Guangxi[J]. *Guangxi Sciences*, 2018, 25(5): 465-504.
- [6] 朱丹尼. 岩溶区典型石灰性土壤对Cd²⁺的吸附解吸特性[D]. 北京: 中国地质大学, 2016: 5-7.
ZHU Dan-ni. Adsorption and desorption characteristics of cadmium in calcareous soils on Karst Area[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2016: 5-7.
- [7] 刘建丽. 广西典型有色金属尾矿原位矿化修复中细菌群落响应机制[D]. 北京: 北京科技大学, 2019: 1-6.
LIU Jian-li. Response mechanisms of bacterial communities to typical nonferrous metal (loid) tailings with in-site mineralization bio-treatment in Guangxi[D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2019: 1-6.
- [8] Serrano S, Garrido F, Campbell C G, et al. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of central Spain[J]. *Geoderma*, 2005, 124: 91-104.
- [9] 王维君, 邵宗臣. 红壤黏粒对Co, Cu, Pb和Zn吸附亲和力的研究[J]. 土壤学报, 1995, 32(2): 167-178.
WANG Wei-jun, SHAO Zong-chen. Study on adsorption affinity of Co, Cu, Pb and Zn for different red soil clays[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1995, 32(2): 167-178.
- [10] 崔明阳, 何腾兵, 王道平, 等. 贵州黄壤、石灰土的重金属吸附解吸特性[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(29): 212-219.
CUI Ming-yang, HE Teng-bing, WANG Dao-ping, et al. Adsorption and desorption characteristics for heavy metals of yellow soil and lime

- soil in Guizhou Province[J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(29):212-219.
- [11] 崔明阳. 碳酸钙和土壤黏粒对土壤重金属蓄积能力的影响[D]. 贵阳:贵州大学, 2017:17-42.
- CUI Ming-yang. Effects of calcium carbonate and soil clay on the storage capacity of heavy metals in soil[D]. Guiyang: Guizhou University, 2017:17-42.
- [12] 熊毅. 土壤胶体:土壤胶体研究法[M]. 二版. 北京:科学出版社, 1984:162-165.
- XIONG Yi. Soil colloids: Soil colloidal method[M]. 2th Edition. Beijing: Beijing Science Press, 1984:162-165.
- [13] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)(GB 15618—2018)[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2018.
- Ministry of Ecological Environment of PRC. Risk control standard for soil contamination of agricultural land in soil environment quality (GB 15618—2018)[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2018.
- [14] 王岚, 王亚平, 许春雪, 等. 水稻土中重金属元素Cd、Pb的竞争吸附——以长株潭地区水稻土为例[J]. 地质通报, 2012, 31(4): 601-607.
- WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, et al. Competitive adsorption of cadmium and lead in paddy soils: A case study of paddy soils in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan Area of Hunan Province[J]. *Geological Bulletin of China*, 2012, 31(4):601-607.
- [15] 常娟, 白玲, 冷婧, 等. 江西省典型水稻土对镉的吸附解吸特性研究[J]. 土壤通报, 2016, 47(4):986-991.
- CHANG Juan, BAI Ling, LENG Jing, et al. Studies on the adsorption and desorption of cadmium in typical paddy soil in Jiangxi Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2016, 47(4):986-991.
- [16] 王金贵, 吕家珑, 曹莹菲. 镉和铅在2种典型土壤中的吸附及其与温度的关系[J]. 水土保持学报, 2011, 25(6):254-259.
- WANG Jin-gui, LÜ Jia-long, CAO Ying-fei. Adsorption of cadmium and lead in two typical soils as affected by temperature[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25(6):254-259.
- [17] 邹成龙. 磁性膨润土材料制备及吸附重金属离子与再生研究[D]. 沈阳:沈阳工业大学, 2019:9-12.
- ZOU Cheng-long. Study on the preparation of magnetic bentonite material and its adsorption of heavy metal ions and regeneration[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2019:9-12.
- [18] 周建兵, 吴平霄, 朱能武, 等. 十二烷基磺酸钠(SDS)改性蒙脱石对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2010(1):90-98.
- ZHOU Jian-bing, WU Ping-xiao, ZHU Neng-wu, et al. Adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} by SDS-modified montmorillonite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010(1):90-98.
- [19] 缪鑫, 李兆君, 龙健, 等. 不同类型土壤对汞和砷的吸附解吸特征研究[J]. 核农学报, 2012, 26(3):552-557.
- MIU Xin, LI Zhao-jun, LONG Jian, et al. Mercury and arsenic adsorption-desorption behaviors in the different soils[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2012, 26(3):552-557.
- [20] 杨潞, 张智, 李余杰, 等. 西南地区典型农田土壤中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特性研究[J]. 土壤通报, 2018, 49(4):235-242.
- YANG Lu, ZHANG Zhi, LI Yu-jie, et al. Adsorption characteristics of Cd^{2+} and Pb^{2+} in typical agricultural soils in the southwest of China[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(4):235-242.
- [21] Giles C, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1974, 47(3):766-778.
- [22] 杨贞, 石辉, 王会霞, 等. Pb和Cd在壤土不同剖面土壤中的竞争吸附作用[J]. 土壤通报, 2017, 48(3):730-735.
- YANG Zhen, SHI Hui, WANG Hui-xia, et al. Competitive adsorption behavior and mechanism toward Pb and Cd at different tier soil profiles[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2017, 48(3):730-735.
- [23] 林大松, 徐应明, 孙国红, 等. 土壤pH、有机质和含水氧化物对镉、铅竞争吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):510-515.
- LIN Da-song, XU Ying-ming, SUN Guo-hong, et al. Effects of pH, organic matter and hydrous oxides on competitive adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):510-515.
- [24] Yang J Y, Yang X E, He Z L, et al. Adsorption-desorption characteristics of lead in variable charge soils[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2004, 39(8):1949-1967.
- [25] 朱维, 刘代欢, 陈建清, 等. 黏土矿物在土壤重金属污染中的应用研究进展[J]. 土壤通报, 2018, 49(2):499-504.
- ZHU Wei, LIU Dai-huan, CHEN Jian-qing, et al. Research progress on the application of clay minerals in the remediation of cadmium polluted farmland[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(2):499-504.
- [26] 邓天天, 段海煦, 刘碧波, 等. 四种典型重金属污染对土壤吸附磷的影响[J]. 土壤通报, 2019, 50(2):463-473.
- DENG Tian-tian, DUAN Hai-xu, LIU Bi-bo, et al. Effects of four typical heavy metal pollutions on soil phosphorus adsorption[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2019, 50(2):463-473.
- [27] 黄晓薇. 6种典型黏土矿物对 Cr^{6+} 吸附特性的比较研究[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2016:57-58.
- HUANG Xiao-wei. Study on comparison of adsorption characteristics of Cr^{6+} on six typical clay minerals[D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2016:57-58.
- [28] 王艳. 黄土对典型重金属离子吸附解吸特性及机理研究[D]. 杭州:浙江大学, 2012:16-19.
- WANG Yan. Sorption and desorption mechanism of loess soil towards typical heavy metals[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012:16-19.
- [29] 王永, 徐仁扣, 王火焰. 可变电荷土壤对As(Ⅲ)和As(V)的吸附及二者的竞争作用[J]. 土壤学报, 2008, 45(4):622-627.
- WANG Yong, XU Ren-kou, WANG Huo-yan. Adsorption and competitive adsorption of As(Ⅲ) and As(V) on three variable charge soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(4):622-627.
- [30] 陆中桂, 黄占斌, 李昂, 等. 腐植酸对重金属铅镉的吸附特征[J]. 环境科学学报, 2018, 38(9):3721-3729.
- LU Zhong-gui, HUANG Zhan-bin, LI Ang, et al. The adsorption behavior of lead and cadmium by humic acid[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(9):3721-3729.

- [31] Covelo F, Andrade L, Vega A. Heavy metal adsorption by humic umbrilsols: Selectivity sequences and competitive sorption kinetics[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2004, 280(1):1-8.
- [32] Qin F, Wen B, Shan X Q, et al. Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(2): 669-680.
- [33] 姜 军, 徐仁扣. 离子强度对三种可变电荷土壤表面电荷和 Zeta 电位的影响[J]. *土壤*, 2015, 47(2):422-426.
JIANG Jun, XU Ren-kou. Effects of ionic strengths on surface charge and ζ potential of three variable charge soils[J]. *Soils*, 2015, 47(2): 422-426.
- [34] 郭 微. 溶解性有机质对不同类型土壤吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响机制研究[D]. 济南:山东大学, 2011:7-10.
GUO Wei. The effect mechanism of dissolved organic matter on Cu^{2+} and Pb^{2+} adsorption by different types of soil[D]. Jinan:Shandong University, 2011:7-10.
- [35] 卢 胜. 湖北几种地带性土壤颗粒的物质组成与表面化学性质 [D]. 武汉:华中农业大学, 2015:4-5.
LU Sheng. The composition and surface chemical properties of several kinds of zonal soil in Hubei Province[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2015:4-5.
- [36] 张亚楠. 去除活性有机质前后黄棕壤 Cu^{2+} 吸附特征及电荷性质的变化[D]. 郑州:河南农业大学, 2012:2-4.
ZHANG Ya-nan. Cu^{2+} adsorption characteristics and electric charge property changes before and after removal of active organic carbon in yellow-brown soils[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2012:2-4.
- [37] 李杰颖, 梁成华, 杜立宇. 土壤有机质对汞在棕壤中吸附-解吸行为的影响[J]. *水土保持通报*, 2014, 34(6):32-35, 42.
LI Jie-ying, LIANG Cheng-hua, DU Li-yu. Effects of organic matter on mercury adsorption-desorption in brown soil[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2014, 34(6):32-35, 42.