

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2020.089>



冲积和湖积成因土壤 Cd 的吸附特征：以安徽省当涂县为例

段 燕¹, 汪丙国^{1*}, 王慧敏¹, 焦团理², 秦一雄¹, 次仁卓玛¹

1. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430078

2. 安徽省地质调查院, 安徽合肥 230001

摘要: 为揭示冲积与湖积成因土壤镉的吸附特征, 以安徽省当涂县冲积成因的江心洲和冲积、湖积成因的大陇乡根际土壤为研究对象, 开展土壤镉的等温吸附实验和吸附动力学实验。等温吸附实验结果表明, 冲积土壤镉的吸附量(S)、等温吸附常数(K)和固液分配系数(K_d)均较湖积土壤明显偏大, 显示冲积土壤对镉的吸附能力较湖积土壤强; 吸附动力学实验表明, 冲积土壤的最大吸附量、平衡吸附量均较湖积土壤大, 吸附速率也明显偏大, 尤其在吸附实验早期更为显著; 等温吸附常数 K 和平衡吸附速率 V_0 与土壤理化性质的分析表明, 土壤 pH 是造成研究区土壤镉吸附能力差异的主要原因, 其次为物理性粘粒含量; 土壤 pH 是影响研究区冲积土壤镉吸附能力的主要因素; 湖积土壤镉的吸附能力受土壤 pH、有机质含量、Cd 含量、物理性粘粒含量等因素的综合影响。研究对于揭示 Cd 在水土系统的迁移转化规律以及土壤 Cd 的污染防治具有重要的指导意义。

关键词: 冲积土壤; 湖积土壤; Cd; 吸附特征; 地球化学。

中图分类号: P595

文章编号: 1000-2383(2021)04-1490-15

收稿日期: 2020-01-20

Adsorption Characteristics of Cd in Alluvial and Lacustrine Soils: A Case Study in Dangtu County, Anhui Province

Duan Yan¹, Wang Bingguo^{1*}, Wang Huimin¹, Jiao Tuanli², Qin Yixiong¹, Ciren Zhuoma¹

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Geological Survey of Anhui Province, Hefei 230001, China

Abstract: In order to reveal the adsorption characteristics of alluvial and lacustrine soil cadmium, in this paper it takes alluvial soils of Jiangxin Town and alluvial, lacustrine soils of Dalong Town as the research object in Dangtu County, Anhui Province. The isothermal adsorption experiment and adsorption kinetics experiment of soil cadmium were carried out. The results of isothermal adsorption experiments show that the soil cadmium adsorbance (S), the isothermal adsorption constant (K) and solid-liquid partition coefficient (K_d) of alluvial soils are significantly greater than those of the lacustrine soils, which indicates that the cadmium adsorption capacity of alluvial soils is stronger than that of lacustrine soils. The adsorption kinetics experiment shows that the largest adsorbance, balance adsorbance of soil cadmium in alluvial soils are bigger than those of the lacustrine soils, and the adsorption rate of alluvial soils is also higher than that of lacustrine soils, especially in the early stage of adsorption experiments. The correlation analysis between isothermal adsorption constant K , balance adsorption rate V_0 and soil physical and chemical properties shows that soil pH is the main factor for the adsorption capacity of soil cadmium in the study area, which is followed by

基金项目: 安徽省公益性地质项目(No.2015-g-19).

作者简介: 段燕(1994-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为饱和-非饱和带溶质运移研究. ORCID: 0000-0002-2791-0798.
E-mail: duanyan2012@cug.edu.cn

* 通讯作者: 汪丙国, ORCID: 0000-0002-3682-6846. E-mail: bgwang@cug.edu.cn

引用格式: 段燕, 汪丙国, 王慧敏, 等, 2021. 冲积和湖积成因土壤 Cd 的吸附特征: 以安徽省当涂县为例. 地球科学, 46(4): 1490-1504.

the physical clay content. Soil pH is the main factor of cadmium adsorption capacity for alluvial soils in the study area. The cadmium adsorption capacity for lacustrine soils is affected by pH, organic matter content, Cd content and the physical clay content synthetically in the study area. It has great significance to reveal the law of Cd migration and transformation in soil and water system and the prevention and control of Cd pollution in soil.

Key words: alluvial soil; lacustrine soil; Cd; adsorption characteristics; geochemistry.

Cd是有毒的重金属元素,环境中Cd难以被微生物分解,易在土壤、沉积物中积累且易被植物吸收,并通过食物链在动物及人体内富集,从而对人体造成伤害(王岚,2010).土壤Cd的吸附和解吸过程是控制Cd在土壤溶液中浓度的关键过程,直接影响土壤-植物系统中Cd的迁移、转化、生物利用度和生态毒性(Elbana and Selim,2010),最终影响农产品的质量及人类的生存环境.因此,研究土壤中Cd的吸附和解吸特性,对于了解和控制土壤-植物系统中Cd的环境行为、预测重金属Cd的环境效应具有重要的现实意义(Li *et al.*, 2016).

目前研究者们主要通过假设吸附反应达到平衡,通过实验所获得的分配系数和最大吸附量来预测环境中重金属污染物的运移(Covelo *et al.*, 2004),广泛运用吸附等温线来评价土壤颗粒固持重金属的特性(Shirvani *et al.*, 2006).土壤中Cd的吸附行为因土壤的不同而不同,并且受pH、土壤有机质、离子交换量和粘粒含量等土壤性质的影响(Bai *et al.*, 2017);宗良纲和徐晓炎(2003)概述了国内外关于土壤对Cd的吸附解吸的基本研究方法,并就土壤pH和水分条件的影响机制进行了分析;Itami and Yanai(2006)研究了Cd在不同粘土矿物中的吸附解吸特征及其影响因素,结果表明pH对于减缓不同粘性土中的Cd污染程度起着决定性作用.Lair *et al.*(2006)也认为pH是影响土壤重金属吸附过程主要的因素之一,土壤pH值越高,吸附能力越强.

近年来,我国开展的多目标区域地球化学调查结果表明,长江流域安徽段沿岸冲积平原土壤中Cd等多种重金属元素富集的现象十分明显(刘意章等,2013).王慧敏等(2018)揭示了安徽省当涂县不同成土母质土壤中Cd含量的空间分布特征,并对其来源进行了解析.但前人研究中尚未见分析报道不同成因土壤的吸附特征研究.故本文选取安徽省当涂县的江心洲、大陇乡冲积和湖积成因的根际土壤作为研究对象,开展Cd的等温吸附实验和吸附动力学实验,分析冲积和湖积成因根际土Cd的吸附特征

及其影响因素.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

当涂县地处安徽省东部、长江下游东岸,东与江苏省接壤,西以长江为界与和县隔江相望,全县总面积1 002 km².当涂县位于下扬子台坳北部燕山晚期宣一广断陷盆地北东部,第四系芜湖组广泛分布,表层主要岩性为浅灰、青灰色粉砂质粘土夹灰黑色淤泥、浅棕黄色粉砂质粘土.县内成土母质以河流冲积物和残坡积物为主,局部为湖沼相沉积物母质、黄土母质、火山岩母质和碎屑岩母质,不同成土母质土壤的地球化学特征具有明显的差异,因此本文选取当涂县的江心洲(冲积成因)、大陇乡(冲积和湖积成因)的根际土壤作为研究对象(图1).

江心洲属于沿江平原区,位于长江中下游段东侧,海拔高度较低,为长江所携带泥沙冲积而成.土壤母质为河流冲积物,土壤类型为潮土,是由河流冲积物在地下水参与下,干湿交替,并经耕作熟化而成,土壤质地以粘质、壤质为主.土壤发育历史相对较短,理化性质受母质影响较大,很大程度上继承了河流冲积物的特性.大陇乡东侧属于丹阳湖平原区,位于当涂县东南端,长江支流的运粮河和姑溪河似玉带绕境而过.据资料显示,原丹阳湖区位于运粮河以东至石臼湖地区,为湖沼相沉积.土壤母质为湖沼相沉积物,土壤类型为潜育水稻土,是由湖泊沉积物母质土壤经水耕熟化而成.位于运粮河西侧的大陇乡区域,属于南部水网圩区,成土母质为河流冲积物,土壤发育历史相对较长,土壤类型为潜育水稻土,土壤质地以粘质、壤质为主(图1).

1.2 样品采集与预处理

为研究冲积和湖积环境作物根际土壤的吸附特征,在水稻、玉米成熟时期,采集根际土样品约1 kg,采样深度为植株以下0~30 cm.土样密封于双层聚乙烯塑料袋,带回实验室处理分析.其中,江心洲采集玉米根际土样品3个,均为河流冲积物;大陇乡采集水稻根际土样品5个,其中河流冲积物样品2

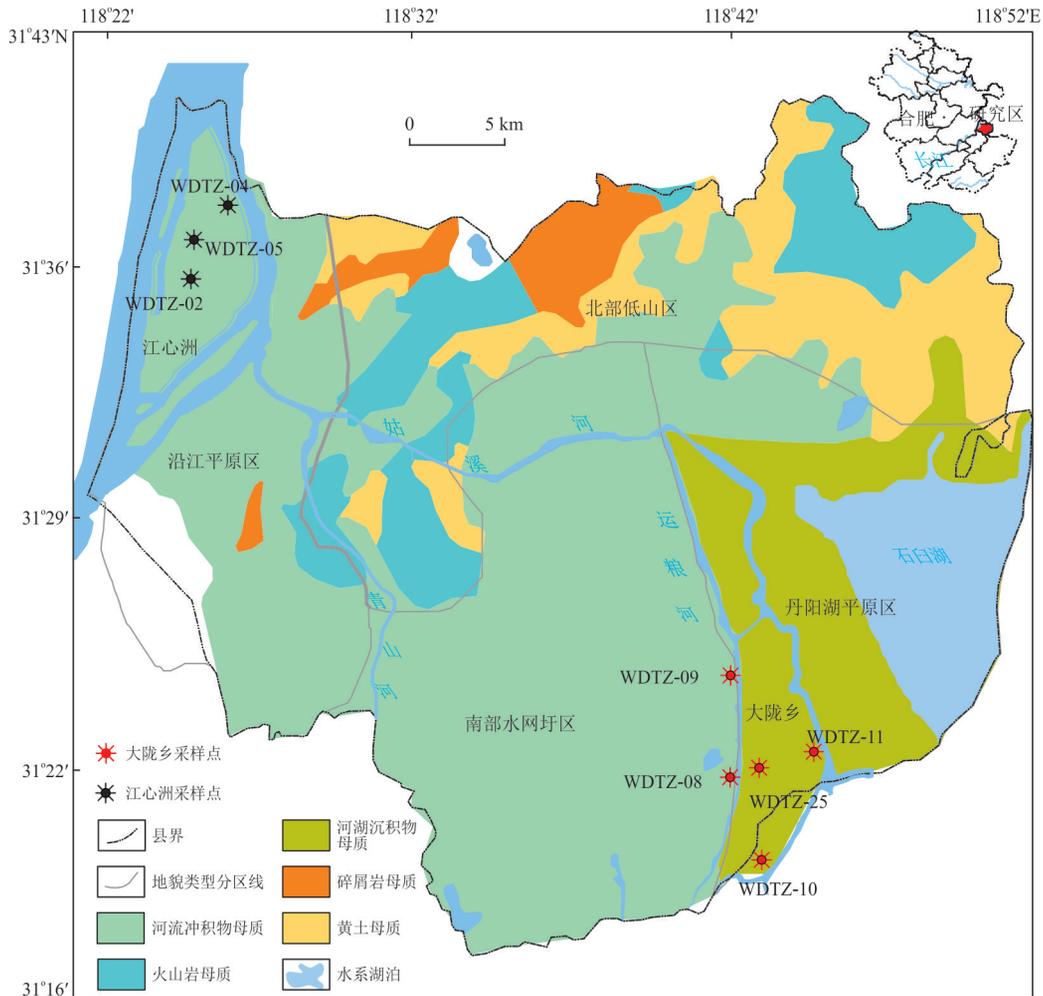


图1 研究区采样点位置

Fig.1 The location of sampling sites in the study area

个,湖沼相沉积物样品3个.具体实验样品采集点见图1,采样点基本信息见表1.

将收集的土壤样品在阴凉、干燥和通风的室内自然风干.土样风干后混合均匀,然后用四分法取出土壤,除去根茎、动物残渣、岩石、砾石等杂质;将土壤放入玛瑙研钵中研磨,将研磨后的土壤样品全部通过10目尼龙筛,放入样品袋中进行测试分析.

1.3 样品测试方法

土壤粒度采用 H_2O_2-HCl -纯净水-六偏磷酸钠进行样品前处理,用激光粒度分析仪(型号LS13-320,分辨率 $< \pm 0.5\%$)进行粒度测试,根据国际制土壤质地分类标准,将土壤颗粒分为粘粒(< 0.002 mm)、粉粒(0.002~0.020 mm)和砂粒(> 0.020 mm);土壤pH值采用1:10无二氧化碳水浸提,用离子选择性电极法(ISE)测定;土壤有机质采用重铬酸钾氧化还原容量法(VOL)测定;土壤Cd含量采用 $HCl-HNO_3-HF-HClO_4$ 溶样,用电感

耦合等离子体质谱法(型号ICP-MS,精度 ≤ 10 ng/L,分辨率 $\leq 0.8\%$)测定浸提液中Cd含量;土壤镉吸附实验Cd含量采用原子吸收光谱仪(型号TAS-990,吸光度 ≥ 1.0 Abs)测试.

1.4 土样基本理化性质

江心洲冲积成因根际土壤(WDTZ-02、WDTZ-04、WDTZ-05),土地类型为玉米,pH值分别为8.30、8.19和7.12,土壤呈弱碱性,有机质含量分别为0.76%、0.90%和1.52%,土壤Cd含量分别为0.28、0.34和0.46 $mg \cdot kg^{-1}$;大陇乡运粮河西河冲积成因根际土壤(WDTZ-08、WDTZ-09),土地类型为水稻,pH值分别为7.32和8.13,土壤呈弱碱性,有机质含量分别为1.47%和0.95%,土壤Cd含量分别为0.31和0.28 $mg \cdot kg^{-1}$ (表1);大陇乡运粮河以东的湖积成因根际土壤(WDTZ-10、WDTZ-11、WDTZ-25),土地类型为水稻,pH值分别为7.02、6.55和5.68,土壤呈弱酸性,有机质含量高,分

表1 供试样品基本情况
Table 1 Basic information of test samples

沉积物类型	野外编号	pH	有机质(%)	Cd (mg·kg ⁻¹)	粘粒(%)	粉粒(%)	砂粒(%)	作物类型	土壤质地
					(<2 μm)	(2~20 μm)	(>20 μm)		
大陇乡湖积物	WDTZ-10	7.02	1.52	0.39	10.04	78.04	11.93	水稻	粉砂质壤土
	WDTZ-11	6.55	1.20	0.64	3.47	82.99	13.54	水稻	粉砂质壤土
	WDTZ-25	5.68	1.44	0.30	16.34	72.99	10.68	水稻	粉砂质粘壤土
平均值	/	6.42	1.39	0.44	9.95	78.01	12.05	水稻	/
大陇乡冲积物	WDTZ-08	7.32	1.47	0.31	1.99	55.00	43.01	水稻	粉砂质壤土
	WDTZ-09	8.13	0.95	0.28	1.11	70.34	28.55	水稻	粉砂质壤土
	平均值	/	7.73	1.21	0.30	1.55	62.67	35.78	水稻
江心洲冲积物	WDTZ-02	8.30	0.76	0.28	1.83	58.07	40.10	玉米	粉砂质壤土
	WDTZ-04	8.19	0.90	0.34	3.05	73.31	23.64	玉米	粉砂质壤土
	WDTZ-05	7.12	1.52	0.46	6.44	76.40	17.16	玉米	粉砂质壤土
平均值	/	7.87	1.06	0.36	3.77	69.26	26.97	玉米	/

别为1.52%、1.20%和1.44%，土壤Cd含量为0.39、0.64和0.30 mg·kg⁻¹(表1)。研究区表层根际土壤质地以粉砂质壤土为主，除WDTZ-25为粉砂质粘壤土，江心洲壤土较湿，结构松散，含较多贝壳与田螺，韧性好，植物根系发育；大陇乡湖积壤土粘粒含量相对较高(WDTZ-10、WDTZ-25)，结构呈块状、紧密、硬塑状，含较多水稻根系。

1.5 吸附实验方法

1.5.1 等温吸附实验 采用一次平衡法进行等温吸附实验。以0.01 mol·L⁻¹ NaCl溶液作为支持电解质溶液，配制含Cd浓度分别为0、0.5、1、5、10、50、100、500、1000 mg·L⁻¹的系列标准溶液。称取1.000 0±0.000 5 g土样置于50 mL塑料离心管中(每个样品做两组平行样)，按照水土比20:1，加入系列标准Cd溶液20 mL，混合均匀后恒温振荡24 h，使其充分吸附，再放入离心机中以4 000 r/min离心20 min，取上清液用TAS-990原子吸收光谱仪测试上清液中Cd含量。根据溶液中镉元素起始浓度和平衡浓度计算土壤对Cd的吸附量S，公式如下：

$$S = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

式中：S为土壤对镉的吸附量(mg·kg⁻¹)；C₀为溶液中镉的起始浓度(mg·L⁻¹)；C_e为平衡溶液中镉的浓度；V为平衡溶液的体积(mL)；m为土壤的质量(g)。

文中选用Freundlich方程对吸附等温线进行拟合，如下式所示(黄园英等,2012)。

$$S = KC_e^{1/n}, \quad (2)$$

式中：S为吸附量(mg·kg⁻¹)，C_e为平衡溶液的浓度(mg·L⁻¹)，K、1/n为吸附常数。

固-液相的平衡控制着重金属在土壤中的移动性及其毒性，针对土壤吸附Cd²⁺的过程，文中引入固液分配系数K_d值，它可由实验结果直接计算得出，是将这一过程定量化的一个重要指标(Krishnamurti and Naidu, 2003)。

$$K_d = S/C_e, \quad (3)$$

式中：K_d单位为L·kg⁻¹；S为吸附量(mg·kg⁻¹)；C_e为平衡溶液浓度(mg·L⁻¹)。

1.5.2 吸附动力学实验 以0.01 mol·L⁻¹ NaCl作为支持电解质溶液，配制含Cd浓度为100 mg·L⁻¹的标准溶液。称取1.000 0±0.000 5 g土样置于50 mL塑料离心管中(每个样品做两组平行样)，按照水土比20:1，加入系列标准Cd溶液20 mL。置于恒温振荡器中匀速振荡，并在振荡开始后0.5 h、1 h、2.5 h、4 h、6 h、8 h、10 h、12 h、24 h进行取样，每次取样时将离心管置于4 000 r/min的离心机中离心5 min，取1 mL上清液放入离心管。取样后振荡经离心机离心的离心管，使土壤和溶液混合均匀。为了保持土液比不变，还需要向离心管中加入1 mL 0.01 mol·L⁻¹ NaCl溶液，继续振荡直至下次取样。利用TAS-990原子吸收光谱仪测试上清液中Cd含量。根据溶液中镉起始浓度和平衡浓度计算土壤对Cd的吸附量S。

1.6 数据处理

本文采用EXCEL2016软件进行实验数据整理分析，并开展等温吸附模型和吸附动力学模型参数拟合。采用SPSS 25.0软件进行相关性分析，以揭示

研究区不同沉积环境土壤对 Cd 的吸附特征及其影响因素.

2 结果及讨论

2.1 不同沉积环境根际土 Cd 等温吸附特征

2.1.1 土壤镉吸附等温线特征 由图 2 可知,不同沉积环境土壤对 Cd^{2+} 的吸附量均随着初始浓度或平衡浓度的增大而增大,变化过程可分为 3 个阶段(图 2a):当平衡浓度介于 $0\sim 6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,土壤对 Cd^{2+} 的吸附速率较慢;当平衡浓度介于 $6\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,土壤对 Cd^{2+} 的吸附速率显著增大;平衡浓度大于 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附速率趋缓.在平衡浓度较低($6\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)时,土壤 Cd^{2+} 吸附速率高,随后吸附

速率趋缓,这一现象与 Naidu *et al.* (1997) 的研究结果相一致.

对比不同沉积成因土壤镉的吸附等温线可发现(图 2a),湖积土壤和冲积土壤的平衡浓度分别约 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到实验过程中的最大吸附量,相等的平衡浓度下,冲积土壤对 Cd^{2+} 的吸附量大于湖积土壤.湖积土壤 WDTZ-25、WDTZ-11 和 WDTZ-10 最大吸附量分别为 19 099.90、18 857.13、18 996.14 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而冲积土壤 WDTZ-08、WDTZ-09、WDTZ-02、WDTZ-04 和 WDTZ-05 最大吸附量则分别为 19 267.70、19 395.17、19 445.16、19 437.01 和 19 459.95 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 2a),冲积土壤最大吸附量明显较湖积土壤偏大.

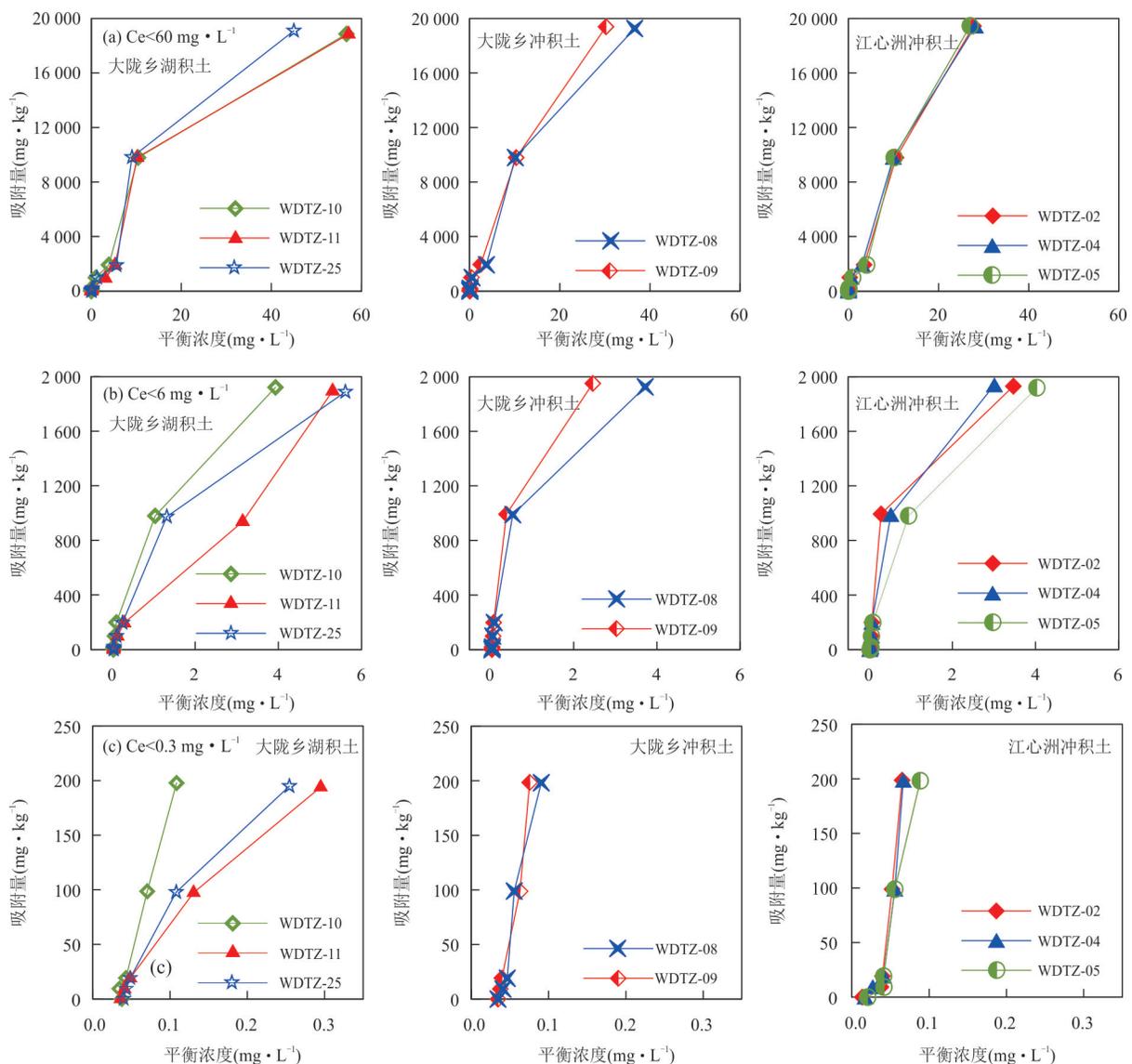


图 2 冲积和湖积土壤镉的吸附等温线

Fig.2 The isothermal adsorption curves of cadmium in alluvial and lacustrine soils

平衡浓度在 $0\sim 6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时(图2b,图2c),冲积土壤吸附量随平衡浓度的增大显著增加,湖积土壤吸附量增加则相对较缓慢,冲积土壤在平衡浓度 $<0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的吸附量即可达到 $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而湖积土壤在平衡浓度介于 $0.1\sim 0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时吸附量才达到 $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图2c).李传飞等(2017)指出土壤表面存在不均一性,有结合能高的点位和结合能低的点位,平衡浓度较低时,结合能高的点位首先对 Cd^{2+} 进行吸附,由于吸附密度低,结合能高,同时离子间的斥力较小,此时 Cd^{2+} 浓度的变化对吸附率的影响较小,说明冲积成因土壤较湖积成因土壤可提供更多结合能较高的点位.

2.1.2 土壤吸附常数对比分析 (1)等温吸附常数 Krishnamurti and Naidu (2003)的研究表明 Freundlich 方程可以对土壤Cd的等温吸附曲线进行一个较好的拟合.故本文采用 Freundlich 方程对实验结果进行拟合,拟合方程的复相关系数 R^2 值均在0.88以上,皆达到极显著相关($P<0.01$),拟合效果良好(表2).湖积土壤 WDTZ-10、WDTZ-11 和 WDTZ-25 采用 Freundlich 方程拟合的复相关系数分别为 0.939 7、0.967 1 和 0.960 9,平均为 0.955 9,而冲积土壤 WDTZ-08、WDTZ-09、WDTZ-02、WDTZ-04 和 WDTZ-05 的复相关系数分别为 0.911 6、0.913 0、0.887 9、0.927 7 和 0.926 1,平均值为 0.913 1(表2),湖积土壤拟合结果明显优于冲积土壤.

Freundlich 方程中等温吸附常数 K 常被用来比较土壤对 Cd^{2+} 的吸附能力, K 值越大,表示土壤对 Cd^{2+} 的吸附能力越强(Satish *et al.*, 2011).研究区湖积土壤 WDTZ-10、WDTZ-11 和 WDTZ-25 镉的等温吸附常数 K 分别为 664.66、442.08 和 539.01,均值为 548.58,而冲积土壤 WDTZ-08、WDTZ-09、WDTZ-02、WDTZ-04 和 WDTZ-05 的 K 分别为 796.71、942.11、956.31、948.20 和 785.78,均值为 883.09,冲积土壤的等温吸附常数 K 明显较湖积土壤大,说明冲积土壤对 Cd^{2+} 的吸附能力较湖积土壤强.

(2)固液分配系数(K_d).为表征 Cd^{2+} 的吸附过程,用吸附量与溶液平衡浓度的比值可以计算出固液分配系数 K_d , K_d 值越高,代表土壤溶液中 Cd^{2+} 容易通过吸附过程被固持; K_d 值越低,代表较多的 Cd^{2+} 存在于土壤溶液中(Sauvé *et al.*, 2003);当 K_d 值趋于稳定时,说明土壤通过吸附作用固持 Cd^{2+} 的

表2 冲积和湖积土壤镉的等温吸附实验 Freundlich 方程拟合结果

Table 2 The fitting results of the isothermal adsorption by Freundlich model in alluvial and lacustrine soils

沉积物类型	野外编号	K	$1/n$	R^2
大陇乡湖积物	WDTZ-10	664.66	0.96	0.939 7**
	WDTZ-11	442.08	1.02	0.967 1**
	WDTZ-25	539.01	1.04	0.960 9**
	平均值	548.58	1.00	0.955 9
大陇乡冲积物	WDTZ-08	796.71	0.99	0.911 6**
	WDTZ-09	942.11	1.00	0.913 0**
	平均值	869.41	0.99	0.912 3
江心洲冲积物	WDTZ-02	956.31	0.97	0.887 9**
	WDTZ-04	948.20	0.98	0.927 7**
	WDTZ-05	785.78	1.01	0.926 1**
	平均值	896.76	0.98	0.913 9

注:**在0.01水平(双侧)上显著相关;*在0.05水平(双侧)上显著相关,下表同.

能力达到平衡.固液分配系数 K_d 随初始溶液浓度的变化如图3,不同沉积环境根际土 K_d 均表现为随初始溶液浓度的升高呈现先增加后降低最后趋于稳定的趋势.不同沉积环境下 K_d 变化趋势基本一致,在初始浓度为 $0\sim 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 K_d 值快速增加;在初始浓度达到约 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 K_d 值达到最大峰值;在初始浓度为 $50\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 K_d 值快速降低;在初始浓度达到 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时 K_d 值趋于稳定.考虑不同沉积环境土壤 K_d 稳定值变化不明显,而 K_d 峰值变化显著,因此选用 K_d 峰值来表征土壤对 Cd^{2+} 的固持能力.对比不同成因根际土壤 K_d 峰值,冲积土壤 WDTZ-08、WDTZ-09、WDTZ-02、WDTZ-04 和 WDTZ-05 的 K_d 峰值分别为 2 189.94、2 629.01、3 056.92、2 987.52 和 2 239.89 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$,湖积土壤 WDTZ-10、WDTZ-11 和 WDTZ-25 的 K_d 峰值分别为 1 823.32、959.19 和 1 082.11 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$,冲积土壤 K_d 峰值明显大于湖积土壤,说明冲积土壤溶液中 Cd^{2+} 更容易通过吸附作用被固持,其吸附能力更强.

2.2 不同沉积环境土壤镉的吸附动力学特征

2.2.1 土壤镉吸附动力学行为分析 从图4可以看出,在振荡时间从 $0.5\sim 1.0\text{ h}$,土壤对Cd的吸附量从最大值显著减小到最小值,之后随振荡时间的增加,土壤对Cd的吸附量逐渐增加并趋于稳定,基本达到平衡吸附.在吸附开始时,土壤吸附 Cd^{2+} 通过双电位层以简单库仑作用力与土壤结合,进行非专性吸附(林青和徐绍辉, 2008),吸附速度很快达到

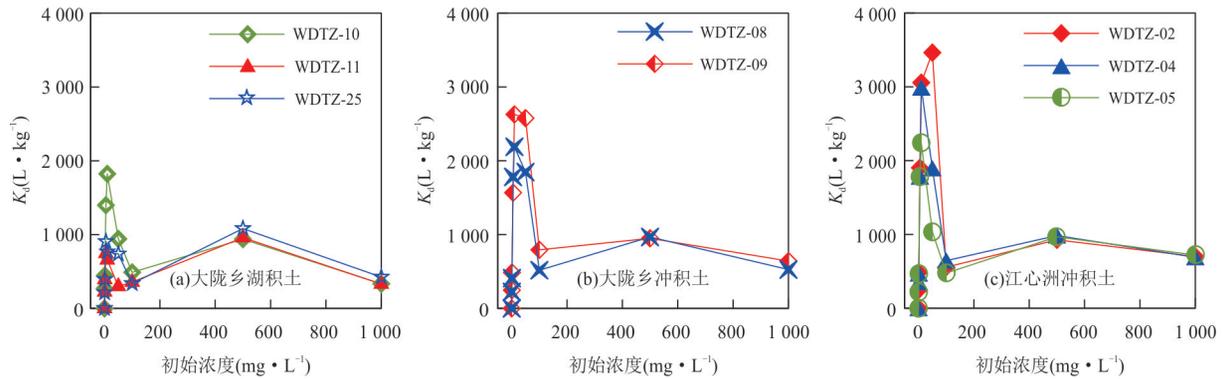
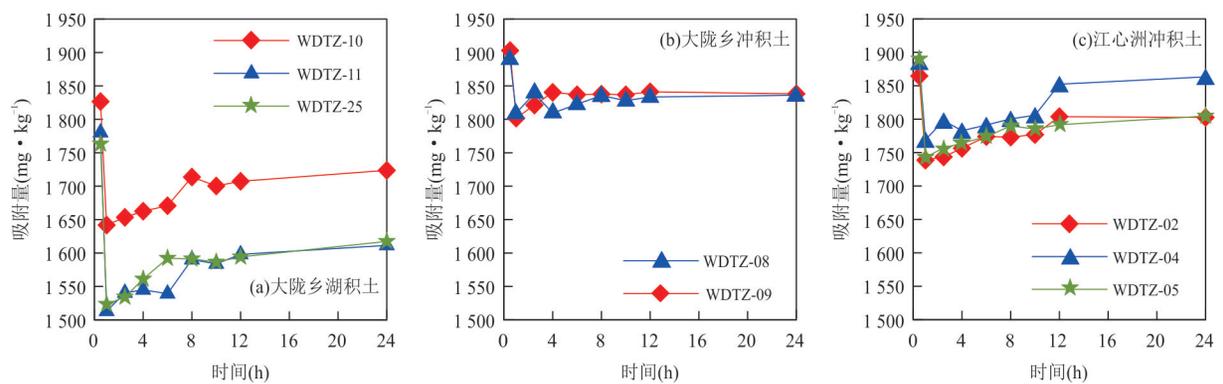
图 3 冲积和湖积土壤镉的固液分配系数 K_d 与初始浓度关系Fig.3 The relationship between K_d of cadmium and initial concentration in alluvial and lacustrine soils

图 4 冲积和湖积土壤振荡时间与镉吸附量关系

Fig.4 The relationship between oscillation time and cadmium adsorbance of alluvial and lacustrine soils

饱和,吸附量达到最大值;在 0.5~1.0 h 发生解吸导致平衡浓度增加,吸附量减少;1 h 后, Cd^{2+} 向专性吸附转变,吸附速度较慢,平衡浓度逐渐减小,并趋于稳定,土壤对 Cd 的吸附量趋于稳定,达到平衡吸附.

对比不同沉积环境土壤吸附量与振荡时间的关系曲线,湖积土壤 WDTZ-10、WDTZ-11 和 WDTZ-25 的最大吸附量 ($t=0.5$ h) 分别为 1 826.60、1 780.20 和 1 763.20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,冲积土壤 WDTZ-08、WDTZ-09、WDTZ-02、WDTZ-04 和 WDTZ-05 的最大吸附量 ($t=0.5$ h) 分别为 1 890.60、1 903.00、1 864.60、1 885.70 和 1 891.40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;冲积土壤平衡吸附量 ($t=24$ h) 在 1 800 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,湖积土壤 WDTZ-10 平衡吸附量 ($t=24$ h) 在 1 720 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右, WDTZ-11 和 WDTZ-25 平衡吸附量在 1 600 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,冲积土壤的最大吸附量、平衡吸附量均较湖积土壤明显偏大.

吸附量随时间的变化关系可以用吸附速率来表征,吸附速率指单位时间单位质量土壤吸附 Cd 的量(王展等, 2012),即 $V=S/t$,绘制的冲积与湖积

土壤镉吸附速率与吸附时间关系图如图 5 所示.在吸附时间达到 0.5 h 时,吸附速率最大,随吸附时间的增加,土壤吸附速率随之减小,在吸附时间为 24 h 时,吸附速率 V_b 达到最小值,并处于平衡吸附状态(图 5a).从图中可以看出,土壤镉的吸附速率分为 3 个阶段,在 pH 值介于 5.68~6.55 时,土壤吸附速率基本保持不变;在 pH 值介于 6.55~7.32 时,土壤吸附速率呈逐渐增大的趋势,尤其在 pH 值为 7.12~7.32 时更为显著,并且随吸附时间的增大,其变化幅度越小;在 pH 值介于 7.32~8.30 时,土壤吸附速率达到最大值,处于基本稳定状态.

图 5b 为吸附时间为 0.5 h 的吸附速率和 24 h 的平衡吸附速率 V_b 随吸附时间的变化图,从该图可以看出土壤 pH 值对镉吸附速率的影响主要体现在 pH=6.55~7.32 范围,随 pH 值的增大而增大;平衡吸附速率 V_b 变化幅度明显偏小,约为 67.15~76.50 $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$,显著小于 0.5 h 的吸附速率,其变化范围达到 3 560.4~3 782.8 $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$.结合图 5a 可以看出,随吸附时间的增加,土壤镉吸附速率的变化幅度越来越小;而且湖积土壤吸附速率均明显小于冲

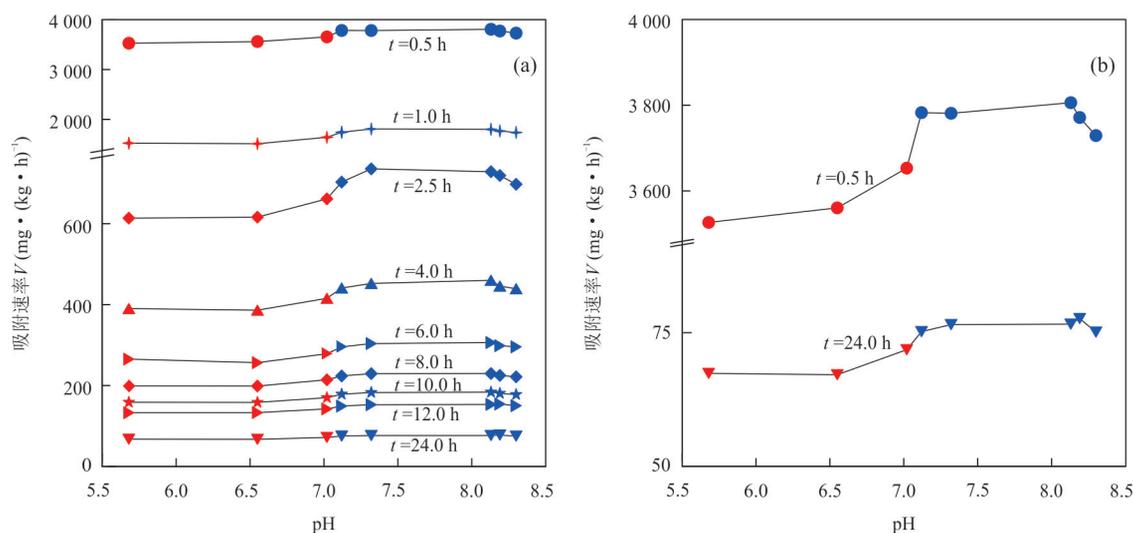


图5 不同pH条件下冲积与湖积土壤镉吸附速率与吸附时间关系

Fig.5 The relationship between cadmium adsorption rate of alluvial and lacustrine soils and adsorption time in different pH
a. $t=0\sim 24$ h 吸附速率, b. $t=0.5$ h 和 24 h 吸附速率;图中红色符号表示湖积土壤,蓝色符号表示冲积土壤

积土壤,尤其在吸附实验早期更为显著.张增强等(2000)的研究表明,石灰性土壤的吸附速率大于酸性土壤,由此说明土壤pH值是决定土壤吸附镉能力大小的重要参数.研究区湖积土壤的pH值介于5.68~7.12,冲积土壤的pH值介于7.12~8.30,在弱碱性条件下($\text{pH}=7.12\sim 8.30$),土壤表面的负电荷更多,其吸附镉的能力也更强(王玉军等,2006).

2.2.2 初始吸附速率对比分析 通过对冲积与湖积土壤Cd的吸附动力学过程的拟合,发现Elovich模型能够较好地拟合土壤Cd的吸附动力学过程(表3),拟合方程的复相关系数 R^2 皆大于0.7,均达到极显著相关性($P<0.01$).Elovich方程假设吸附速率随固体表面吸附量增加而降低,这与动力学实验中吸附速率变化情况一致(马培根等,2019).Elovich方程中参数 α 是初始吸附速率,参数 β 是解吸常数(Ahamada *et al.*, 2018). α 与土壤颗粒表面积有关,参数 α 高,表明土壤颗粒表面积较大,可直接吸附土壤溶液中的 Cd^{2+} (Manjuladevi *et al.*, 2018);参数 β 与土壤表面覆盖程度和化学吸附活化能相关.模拟结果显示, α 值显著大于 β 值(表3),说明实验过程中吸附速率大于解吸速率,吸附过程是可行的(Ahamada *et al.*, 2018).大陇乡冲积物WDTZ-08、WDTZ-09的初始吸附速率分别为 4.65×10^{78} 、 $4.71 \times 10^{69} \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h})^{-1}$,江心洲冲积物WDTZ-02、WDTZ-04和WDTZ-05的初始吸附速率分别为 1.37×10^{34} 、 2.87×10^{24} 、 $3.38 \times 10^{38} \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h})^{-1}$,大陇乡湖积物WDTZ-10、WDTZ-11和WDTZ-25的

初始吸附速率分别为 9.19×10^{25} 、 2.25×10^{21} 、 $3.00 \times 10^{22} \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h})^{-1}$,初始吸附速率总体上表现为:大陇乡冲积物>江心洲冲积物>大陇乡湖积物,说明研究区冲积物比湖积物能提供更大的颗粒表面积,且吸附速率较湖积物更快.

2.3 影响因素分析

从前文分析可知,冲积土壤镉的吸附能力明显较湖积土壤强,吸附速率也较湖积土壤快.究竟是什么造成土壤镉吸附特征的显著不同?影响土壤镉吸附行为的因素很多,除土壤质地外,土壤pH值、有机质含量、离子交换量CEC、粘粒含量以及土壤Cd含量等土壤理化性质是影响镉吸附的重要因素(Bai *et al.*, 2017).考虑研究区土壤质地比较单一(主要为壤土),下文将重点从土壤pH值、有机质、Cd含量以及物理性粘粒含量等方面来分析其对湖积和冲积土壤镉吸附的影响,揭示影响不同沉积环境根际土壤吸附Cd的关键因素.

为探讨影响研究区根际土壤吸附Cd的主要因素,分别选择等温吸附实验中Freundlich方程拟合参数——等温吸附常数 K 和吸附动力学实验平衡吸附速率 $V_b(t=24 \text{ h})$ 来定量刻画研究区土壤的吸附能力和吸附速率,并与研究区土壤理化性质(pH值、有机质、土壤Cd含量、物理性粘粒含量等)进行相关性分析(表4).由表4可以看出研究区土壤镉的等温吸附常数 K 、平衡吸附速率 $V_b(t=24 \text{ h})$ 均与土壤pH值达到极显著正相关,相关系数分别为0.911和0.858,等温吸附常数 K 和平衡吸附速率 $V_b(t=$

表 3 冲积与湖积土壤镉的吸附动力学方程

Table 3 Adsorption kinetics equation of Cd²⁺ on alluvial and lacustrine soils

沉积物类型	模型	Elovich 模型: $S(t)=(1/\beta)\ln\alpha\beta+(1/\beta)\ln t$		
	参数	$\alpha(\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1})$	$\beta(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2
江心洲冲积物	WDTZ-02	1.37×10^{34}	0.043 6	0.878 2**
	WDTZ-04	2.87×10^{24}	0.030 3	0.760 0**
	WDTZ-05	3.37×10^{38}	0.049 2	0.966 7**
大陇乡冲积物	WDTZ-08	4.65×10^{78}	0.099 0	0.764 6**
	WDTZ-09	4.71×10^{69}	0.087 2	0.700 2**
大陇乡湖积物	WDTZ-10	9.19×10^{25}	0.034 5	0.871 3**
	WDTZ-11	2.25×10^{21}	0.030 3	0.869 3**
	WDTZ-25	3.00×10^{22}	0.031 8	0.922 5**

表 4 K 和 V_b 与土壤理化性质之间的 Pearson 相关系数

Table 4 Pearson correlation coefficient between K, V_b and soil physical and chemical properties

参数	pH	有机质 (%)	Cd(mg·kg ⁻¹)	物理性粘粒 (%)
等温吸附常数 K	0.911**	-0.595	-0.661	-0.721*
平衡吸附速率 V _b	0.858**	-0.370	-0.525	-0.717*

24 h)均随 pH 值增大而增大(图 6),说明土壤 pH 值增大,能够增强土壤吸附镉的能力和吸附速率.徐明岗等(2004)和张德乐等(2014)分别通过开展 pH 值为 2~7 区段中国黄棕壤土和 pH 值为 2~6 区段马鞍山粉砂质壤土对镉的吸附解吸实验,均得出等温吸附常数 K 随 pH 值升高而增大的结论;研究区为 pH 值介于 5.68~8.30 的壤土,综合以上说明当壤土 pH 值介于 2.00~8.30 区段时,等温吸附常数 K 随 pH 值升高而增大,土壤 pH 增大能够增强壤土对 Cd²⁺ 的吸附能力.

等温吸附常数 K、平衡吸附速率 V_b 与土壤物理性粘粒含量的相关系数分别为 0.721 和 -0.717,均达到显著负相关(图 7),说明土壤物理性粘粒含量越大,越有利于抑制土壤吸附镉的能力.等温吸附常数 K、平衡吸附速率 V_b 与土壤有机质和 Cd 含量均达到显著相关性,但表现为一定负相关的趋势.由此说明土壤 pH 值是影响研究区土壤吸附 Cd 的主要因素,其次是物理性粘粒含量.

下文将分别从土壤 pH 值、有机质含量、Cd 含量以及物理性粘粒含量等方面来分析其对湖积和冲积土壤镉吸附的影响.

2.3.1 土壤 pH 值 从前文可知,土壤 pH 值是影响研究区冲积和湖积土壤 Cd 吸附能力的主要因素.土壤 pH 值增大能够增强土壤对 Cd²⁺ 的吸附能力.

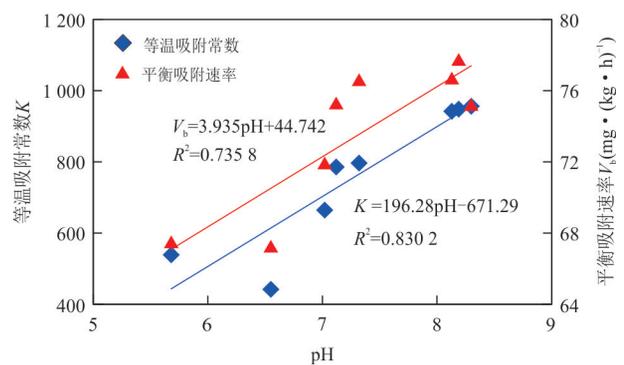


图 6 土壤 pH 与 K 和 V_b 关系

Fig.6 The relationship between soil pH and K, V_b

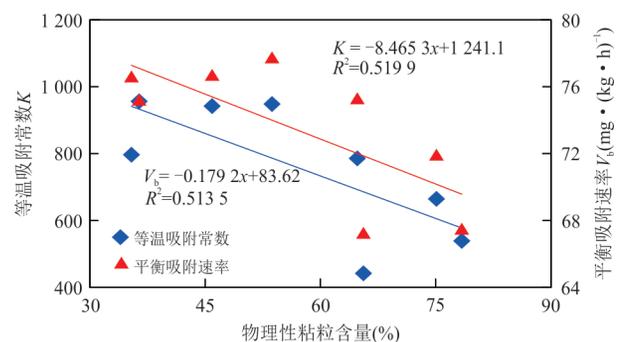
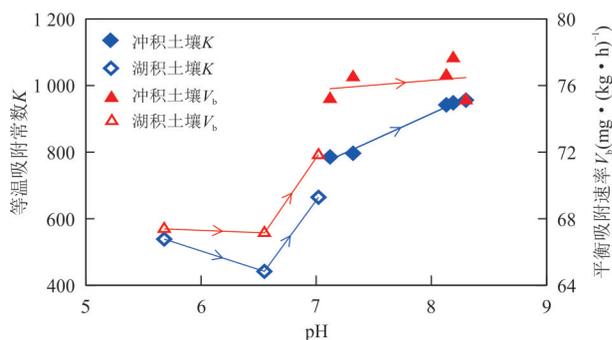


图 7 物理性粘粒含量与 K 和 V_b 关系

Fig.7 The relationship between soil physical clay content and K, V_b

研究区冲积土壤的 pH 值介于 7.32~8.30,等温吸附常数 K 和平衡吸附速率 V_b 均表现为明显的随土壤 pH 值增大而增大的趋势(图 8).这是因为在 pH 值较高的弱碱性环境下,土壤 pH 值的增加会使镉转变为碳酸盐态和铁锰氧化态,形成沉淀络合物,增加负电荷,从而降低重金属的迁移率(Chen *et al.*, 2020);此外,pH 值升高导致溶液中 OH⁻ 与土壤颗粒表面基团发生反应,土壤表面负电荷越来越多,

图8 冲积和湖积土壤K和V_b与pH的关系Fig.8 The relationship between K, V_b and pH in alluvial and lacustrine soils

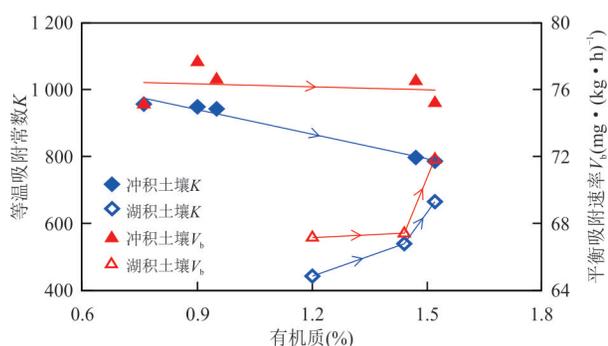
Cd²⁺在土壤表面吸附位点上的竞争越小,土壤对Cd²⁺的吸附能力更强,吸附速率更快(王玉军等, 2006).

湖积土壤pH值介于5.68~7.12,等温吸附常数K和平衡吸附速率V_b与土壤pH值均无明显的线性关系(图8),从前文的分析可知,土壤平衡吸附速率V_b在pH=6.55~7.32时,呈逐渐增大的趋势,在pH=5.68~6.55时,基本没什么变化.湖积土壤WDTZ-25和WDTZ-11的pH从5.68增加到6.55,土壤pH不是影响镉吸附能力的主要因素,但等温吸附常数K和平衡吸附速率V_b均表现为随pH值增加而减小的趋势,说明有其他因素影响,对比二样品的有机质含量、土壤Cd含量和物理性粘粒含量可知,有机质含量从1.44%减小到1.20%,土壤Cd含量从0.30 mg.kg⁻¹增加到0.64 mg.kg⁻¹,物理性粘粒含量从78.4%减小到65.6%,此时土壤镉的吸附能力受土壤有机质、Cd含量和物理性粘粒的综合影响,随土壤Cd含量的升高而减小,随土壤有机质含量和物理性粘粒含量的减小而减小.而当湖积土壤WDTZ-11和WDTZ-10土壤pH值从6.55增加到7.02时,有机质含量从1.20%增加到1.52%,物理性粘粒含量从65.6%增加到75.1%,土壤Cd含量从0.64 mg.kg⁻¹减小到0.39 mg.kg⁻¹,此时土壤镉的吸附能力受土壤pH值、有机质含量、物理性粘粒含量和Cd含量的综合影响,随土壤Cd含量的减小而升高,随土壤pH值、有机质含量和物理性粘粒含量的增大而增大.这是因为在pH值较低的弱酸性环境下(湖积土壤),H⁺与Cd²⁺的竞争吸附作用不利于土壤对Cd²⁺的吸附,H⁺离子可以取代粘土表面的Cd²⁺离子,因为H⁺离子与晶体边缘的氧原子有很强的结合(张德乐等, 2014; Inyang *et al.*, 2016); Cerqueira *et al.* (2011)认为在酸性环境中,Cd²⁺被有效

的解吸,pH值越低,吸附过程可逆性越高,Cd²⁺较难被吸附在土壤颗粒表面.

2.3.2 土壤有机质 土壤有机质是土壤重要的组成部分,因为它含有较大的表面积和官能团.有机质通常能与重金属离子产生络合作用,形成比交换反应稳定性更强的络合物.有机质含量越高,吸附量越大(王岚, 2010).林大松等(2007)通过水稻土吸附Cd²⁺的实验,表明土壤去除有机质后Cd²⁺的吸附量与对照组比平均减少20%(林大松等, 2007).Ren *et al.* (2020)的研究指出,去除有机质后,土壤对Cd的吸附能力普遍下降.从图9可以看出,冲积土壤对镉的吸附能力(K和V_b)均呈现随有机质含量增大而减小的趋势,与前文的分析正好相反(图9),究竟是什么原因导致了如此相反的结论?

研究区冲积土壤WDTZ-02、WDTZ-04、WDTZ-09、WDTZ-08和WDTZ-05,土壤有机质含量分别为0.76%、0.90%、0.95%、1.47%和1.52%,呈现增大的趋势,土壤Cd含量(分别为0.28、0.34、0.28、0.31和0.46 mg.kg⁻¹)和物理性粘粒含量(分别为36.4%、53.7%、45.9%、35.4%和64.8%)均无明显变化趋势,但土壤pH值分别为8.30、8.19、8.13、7.32和7.12,呈现减小的趋势,与土壤有机质表现为较为明显的负相关关系(R²=0.985 9);土壤等温吸附常数K则分别为956.31、948.2、942.11、796.71和785.78,呈现减小的趋势,与土壤pH值变化趋势一致.由此说明,当冲积土壤有机质含量从小变大时,土壤Cd含量和物理性粘粒含量不是影响土壤镉吸附能力的主要因素,影响土壤镉吸附能力的主要因素还是pH值,随pH值的减小而减小.在较高pH值(7.12~8.30)条件下,H⁺含量减少,土壤的吸附点位相对增加,土壤对Cd的吸附量增加,此时有机质含量的高低不能体现土壤镉吸附能力的

图9 冲积和湖积土壤K和V_b与土壤有机质的关系Fig.9 The relationship between K, V_b and organic matter in alluvial and lacustrine soils

显著变化。

湖积土壤 WDTZ-11 和 WDTZ-25 土壤有机质含量从 1.20% 增加到 1.44%，土壤镉的吸附能力呈现随有机质含量增大而增大的趋势，此时土壤 pH 值从 6.55 减小到 5.68，pH 值对土壤镉的吸附能力影响较小，但土壤 Cd 含量从 $0.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 减小到 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，土壤物理性粘粒含量从 65.6% 增加到 78.4%，此时土壤吸附能力受土壤有机质含量、Cd 含量和物理性粘粒含量的综合影响，随有机质含量和物理性粘粒含量的增大而增大，随土壤 Cd 含量的减小而增大。当湖积土壤有机质含量从 1.44% 增加到 1.52%，土壤镉的吸附能力亦表现为随有机质含量增大而增大的趋势，此时土壤 pH 值从 5.68 增加到 7.02，pH 对土壤镉的吸附能力影响较小，但土壤 Cd 含量从 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 $0.39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，土壤物理性粘粒含量从 78.4% 减小到 75.1%，此时 Cd 含量和物理性粘粒的变化较小，其对土壤镉吸附能力的影响较小，土壤镉吸附能力主要受土壤 pH 值和有机质的影响，随土壤 pH 值和有机质的增大而增大。Zhou *et al.* (2020) 认为在 pH 值较低时，有机质对土壤吸附 Cd^{2+} 的作用更为明显 (Zhou *et al.*, 2020)。

2.3.3 土壤 Cd 含量 陈苏等 (2007) 研究不同土壤重金属负荷条件下土壤 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附解吸行为，表明土壤重金属含量越高，其吸附能力越小，解吸率越高，且吸附态 Cd^{2+} 的解吸率随吸附量的增加而增加。研究区冲积土壤镉吸附能力 (K 和 V_b) 均呈现随土壤镉含量的增加而减小的趋势 (图 10)。这是因为在镉的吸附过程中，存在着各种带电荷和不带电荷的镉，土壤与含有 Cd^{2+} 离子溶液之间的相互作用可能导致复杂化合物 (如 CdCl^+ 、 CdOH_2^+) 的吸附，从而抑制土壤对 Cd^{2+} 的吸附 (Inyang *et al.*, 2016)。

而湖积土壤 WDTZ-25、WDTZ-10 和 WDTZ-11 镉的吸附能力则随土壤 Cd 含量增加表现为先增大后减小的趋势，这和土壤 pH (从 5.68→7.02→6.55) 变化趋势一致。当土壤 Cd 含量从 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 $0.39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时，土壤有机质含量从 1.44% 增加到 1.52%，物理性粘粒含量从 78.4% 减小到 75.1%，由于 Cd 含量、有机质含量和物理性粘粒的变化很小，而土壤 pH 的变化较大 (5.68→7.02)，土壤 pH 是主要影响因素，土壤镉吸附能力呈现随 pH 增大而增大的趋势；当土壤 Cd 含量从 $0.39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

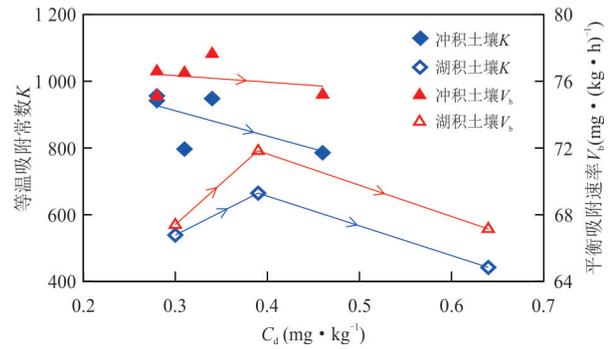


图 10 冲积和湖积土壤 K 和 V_b 与土壤 Cd 含量的关系
Fig.10 The relationship between K , V_b and Cd in alluvial and lacustrine soils

增加 $0.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时，虽然土壤 pH 值的变化较小 (7.02→6.55)，但其对镉吸附能力的影响较大，而且土壤 Cd 含量、有机质含量 (1.52%→1.20%)、物理性粘粒含量 (75.1%→65.6%) 变化显著，土壤镉的吸附能力随 pH 值、有机质含量和物理性粘粒含量的减小而减小，随土壤 Cd 含量的增大而减小，此时土壤吸附能力受土壤 pH 值、Cd 含量、有机质含量和物理性粘粒含量的综合影响。

2.3.4 土壤物理性粘粒含量 土壤物理性粘粒为粒径小于 0.01 mm 的细小颗粒，比表面积大，表面通常带负电，具有很高的阳离子交换量，在静电力的作用下带正电的阳离子会在粘土矿物的表面产生吸附 (黄爽等, 2012)，故认为土壤物理性粘粒含量越高，土壤吸附 Cd^{2+} 能力越强。Covelo *et al.* (2004) 的研究也表明：重金属吸附量最大的土壤也含有最高的有机物、氧化物和粘土含量。从图 11 可以看出，无论是冲积土壤还是湖积土壤，土壤物理性粘粒含量与土壤镉的吸附能力均无显著性正相关关系，但总体上可以看出，冲积土壤物理性粘粒含量低，占比为 35.4%~64.8%，土壤吸附能力强，而湖积土壤物理性粘粒含量高，占比为 65.6%~78.4%，土壤吸附能力弱，该结论与 Covelo *et al.* (2004) 的研究明显不一致。Aşçı *et al.* (2008) 的研究表明，常见粘粒矿物的吸附能力为蒙脱石>绿泥石>伊利石>高岭土，说明决定镉吸附能力的不是土壤粘粒的百分含量，而是其粘粒矿物的组成。何梦颖等 (2011) 研究表明长江下游芜湖地区冲积物的粘土矿物主要由伊利石 (79.26%)、绿泥石 (11.80%) 和高岭石 (8.57%) 组成，孟凡德等 (2004) 研究表明长江中下游湖泊沉积物中粘土矿物以伊利石/蒙脱石混层为主，约占 70% (其中混层中蒙脱石约占 45%)，蒙脱

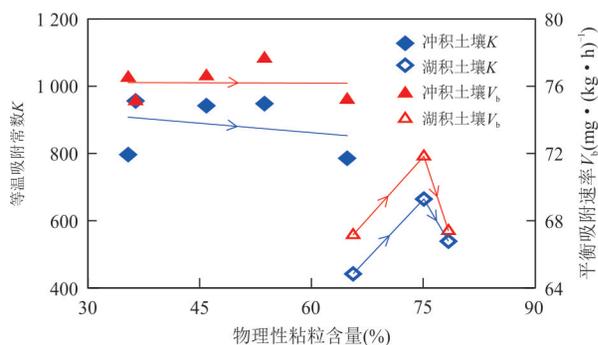


图 11 冲积和湖积土壤 K 和 V_b 与物理性粘粒含量的关系
Fig.11 The relationship between K , V_b and clay grain content in alluvial and lacustrine soils

石的比表面积显著高于其他粘土矿物,晶体内的孔隙也大于其他粘土矿物(吉利明等,2012),由此表明含有较多蒙脱石的湖积物吸附能力比冲积物要强,但研究区的结果正好相反,究竟是什么原因导致这种现象?汤鸿霄等(1981)研究了不同 pH 值条件下粘土矿物吸附镉的基本特征,结果表明:粘土矿物对镉的吸附曲线分为 3 个区,低 pH 值负吸附至零吸附区、中 pH 值稳定吸附区、高 pH 值强吸附和沉淀区,粘土矿物对镉的吸附能力随 pH 值的增大而增大.在中、高 pH 两区之间,粘土矿物可吸附绝大部分土壤溶液中的 Cd^{2+} ,在中 pH 值时蒙脱石对镉的吸附达到初始浓度的 60% 左右,伊利石约为 20%;在高 pH 时二者对土壤溶液中的 Cd^{2+} 的吸附均达到初始浓度的 95% 以上.林大松等(2007)也认为 pH 值增大会加快金属离子与粘土矿物表面的络合和吸附作用,随土壤溶液 pH 值升高,土壤颗粒对 Cd^{2+} 吸附量增大.由此说明虽然粘土矿物在土壤吸附镉的过程中扮演者重要的作用,但粘土矿物对土壤吸附镉的影响明显弱于 pH 值,由于研究区冲积土壤 pH 值大于湖积土壤,从而导致研究区冲积土壤的吸附能力大于湖积土壤.研究区湖积土壤 WDTZ-11、WDTZ-10 和 WDTZ-25 镉的吸附能力则随土壤物理性粘粒含量增加表现为先增大后减小的趋势,这和土壤 pH(从 5.68→7.02→6.55)变化趋势一致.当物理性粘粒含量从 65.6% 增加到 75.1%,土壤 Cd 含量从 $0.64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 减小到 $0.39 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,有机质含量从 1.20% 增加到 1.52%,土壤 pH 值从 5.68 增加到 7.02,土壤镉吸附能力呈现随 pH 值、物理性粘粒含量、有机质含量增大而增大的趋势,随土壤 Cd 含量减小而增大的趋势;当物理性粘粒含量从 75.1% 增加到 78.4%,土壤 Cd 含量

从 $0.39 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 减小到 $0.30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,有机质含量从 1.52% 减小到 1.44%,土壤物理性粘粒含量、Cd 含量、有机质含量的变化均较小,而土壤 pH 值(7.02→5.68)变化显著,此时,土壤 pH 值是影响土壤镉的吸附能力的主要因素,随土壤 pH 值的减小而减小.

3 结论

(1)土壤镉的等温吸附实验表明湖积土壤和冲积土壤分别在平衡浓度约 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大吸附量,相等的平衡浓度下,冲积土壤对 Cd^{2+} 的吸附量大于湖积土壤;冲积土壤的等温吸附常数 K 明显较湖积土壤大,说明冲积土壤对 Cd^{2+} 的吸附能力较湖积土壤强.

(2)土壤镉的吸附动力学实验表明研究区土壤镉的吸附速率分为 3 个阶段,在 pH 值介于 5.68~6.55 时,土壤吸附速率基本保持不变;在 pH 值介于 6.55~7.32 时,土壤吸附速率呈逐渐增大的趋势,尤其在 pH 值为 7.12~7.32 时更为显著;在 pH 值介于 7.32~8.30 时,土壤吸附速率达到最大值,处于基本稳定状态.湖积土壤吸附速率明显小于冲积土壤,尤其在吸附实验早期更为显著.

(3)等温吸附常数 K 和平衡吸附速率 V_b 与土壤理化性质的分析表明,土壤 pH 值是造成研究区土壤镉吸附能力差异的最主要原因,其次是物理性粘粒含量.土壤 pH 值是影响研究区冲积土壤 Cd 吸附能力的主要因素;湖积土壤镉的吸附能力受土壤 pH 值、有机质含量、Cd 含量、物理性粘粒含量等因素的综合影响.

致谢:感谢安徽省地质调查院和安徽省地质实验研究所在野外工作、土样分析测试等方面给予的大力支持;感谢匿名审稿专家的意见和建议.

References

- Ahamada, K.U., Singh, R., Baruah, T., et al., 2018. Equilibrium and Kinetics Modeling of Fluoride Adsorption onto Activated Alumina, Alum and Brick Powder. *Groundwater for Sustainable Development*, 7: 452–458. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.06.005>
- Aşçı, Y., Nurbaş, M., Açikel, Y. S., 2008. A Comparative Study for the Sorption of Cd(II) by Soils with Different Clay Contents and Mineralogy and the Recovery of Cd(II) Using Rhamnolipid Biosurfactant. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3): 663–673. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.078>

- Bai, J., Ye, X., Jia, J., et al., 2017. Phosphorus Sorption-Desorption and Effects of Temperature, pH and Salinity on Phosphorus Sorption in Marsh Soils from Coastal Wetlands with Different Flooding Conditions. *Chemosphere*, 188: 677–688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.117>
- Cerqueira, B., Covelo, E.F., Andrade, L., et al., 2011. The Influence of Soil Properties on the Individual and Competitive Sorption and Desorption of Cu and Cd. *Geoderma*, 162(1): 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.08.013>
- Chen, S., Sun, T.H., Sun, L.N., et al., 2007. Sorption-Desorption Behavior of Cd^{2+} and Pb^{2+} in Rhizosphere and Bulk Soil. *Environmental Sciences*, 28(4): 4843–4851 (in Chinese with English abstract).
- Chen, D., Wang, X., Wang, X., et al., 2020. The Mechanism of Cadmium Sorption by Sulphur-Modified Wheat Straw Biochar and Its Application Cadmium-Contaminated Soil. *The Science of the Total Environment*, 714: 136550. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136550>
- Covelo, E.F., Andrade, M.L., Vega, F.A., 2004. Heavy Metal Adsorption by Humic Umbrisols: Selectivity Sequences and Competitive Sorption Kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1): 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.024>
- Elbana, T.A., Selim, H.M., 2010. Cadmium Transport in Alkaline and Acidic Soils: Miscible Displacement Experiments. *Soil Science Society of America Journal*, 74(6): 1956–1966. <https://doi.org/10.2136/sssaj2010.0146>
- He, M.Y., Zheng, H.B., Huang, X.T., et al., 2011. Clay Mineral Assemblages in the Yangtze Drainage and Provenance Implications. *Acta Sedimentologica Sinica*, 29(3): 544–551 (in Chinese with English abstract).
- Huang, S., Zhang, R.D., Zhang, J.Y., et al., 2012. Effects of Physical and Chemical Properties of Soil on Adsorption of Heavy Metals to Cadmium. *Journal of Irrigation and Drainage*, 31(1): 19–22 (in Chinese with English abstract).
- Huang, Y.Y., Liu, D.D., Li, G.R., 2012. Adsorption Kinetics of As (III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Earth Science*, 37(2): 294–300 (in Chinese with English abstract).
- Inyang, H.I., Onwawoma, A., Bae, S., 2016. The Elovich Equation as a Predictor of Lead and Cadmium Sorption Rates on Contaminant Barrier Minerals. *Soil and Tillage Research*, 155: 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.07.013>
- Itami, K., Yanai, J.T., 2006. Sorption and Desorption Properties of Cadmium and Copper on Soil Clays in Relation to Charge Characteristics. *Soil Science and Plant Nutrition*, 52(1): 5–12. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2006.00015.x>
- Ji, L.M., Qiu, J.L., Zhang, T.W., et al., 2012. Experiments on Methane Adsorption of Common Clay Minerals in Shale. *Earth Science*, 32(5): 1043–1050 (in Chinese with English abstract).
- Krishnamurti, G.S.R., Naidu, R., 2003. Solid-Solution Equilibria of Cadmium in Soils. *Geoderma*, 113(1–2): 17–30. [https://doi.org/10.1016/s0016-7061\(02\)00313-0](https://doi.org/10.1016/s0016-7061(02)00313-0)
- Lair, G.J., Gerzabek, M.H., Haberhauer, G., et al., 2006. Response of the Sorption Behavior of Cu, Cd, and Zn to Different Soil Management. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169(1): 60–68. <https://doi.org/10.1002/jpln.200521752>
- Li, C.F., Li, T.X., Zhang, X.Z., et al., 2017. Stabilization Characteristics of Cadmium in Some Typical Agriculture Oils. *Journal of Agro-Environment Science*, 36(1): 85–92 (in Chinese with English abstract).
- Li, P., Lang, M., Wang, X., et al., 2016. Sorption and Desorption of Copper and Cadmium in a Contaminated Soil Affected by Soil Amendments. *Clean-Soil, Air, Water*, 44(11): 1547–1556. <https://doi.org/10.1002/clen.201500555>
- Lin, D.S., Xu, Y.M., Sun, G.H., et al., 2007. Effects of pH, Organic Matter and Hydrous Oxides on Competitive Adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by Soil. *Journal of Agro-Environment Science*, 26(2): 510–515 (in Chinese with English abstract).
- Lin, Q., Xu, S.H., 2008. A Review on Competitive Adsorption of Heavy Metals in Soils. *Soils*, 40(5): 706–711 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y.Z., Xiao, T.F., Ning, Z.P., et al., 2013. Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition. *Chinese Journal of Environmental Science*, 34(6): 2390–2398 (in Chinese with English abstract).
- Ma, P.G., Zhang, H.T., Ding, W.M., 2019. Kinetics and Thermodynamics of Modified Granular Activated Alumina for Fluoride Removal. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 46(3): 1–6 (in Chinese with English abstract).
- Manjuladevi, M., Anitha, R., Manonmani, S., 2018. Kinetic Study on Adsorption of Cr(VI), Ni(II), Cd(II) and Pb(II) Ions from Aqueous Solutions Using Activated Carbon

- Prepared from Cucumis Melo Peel. *Applied Water Science*, 8(1): 1–8. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0674-1>
- Meng, F. D., Jiang, X., Jin, X. C., 2004. Physical-Chemical Characteristics of the Sediments in Lakes from the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River. *Research of Environmental Sciences*, 17: 24–29(in Chinese with English abstract).
- Naidu, R., Kookana, R. S., Sumner, M. E., 1997. Cadmium Sorption and Transport in Variable Charge Soils: A Review. *Journal of Environmental Quality*, 26(3): 602–617. <https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600300004x>
- Ren, B.Z., Wu, Y., Deng, D.P., et al., 2020. Effect of Multiple Factors on the Adsorption of Cd in an Alluvial Soil from Xiba, China. *Journal of Contaminant Hydrology*, 232: 103605. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103605>
- Satish, P., Sameer, R., Naseema, P., 2011. Removal of Methylene Blue, a Basic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption Using Teak Tree (*Tectona Grandis*) Bark Powder. *International Journal of Environmental Sciences*, 5(1): 711–725.
- Sauvé, S., Manna, S., Turmel, M. C., et al., 2003. Solid-Solution Partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in the Organic Horizons of a Forest Soil. *Environmental Science & Technology*, 37(22): 5191–5196. <https://doi.org/10.1021/es030059g>
- Shirvani, M., Kalbasi, M., Shariatmadari, H., et al., 2006. Sorption-Desorption of Cadmium in Aqueous Palygorskite, Sepiolite, and Calcite Suspensions: Isotherm Hysteresis. *Chemosphere*, 65(11): 2178–2184. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.002>
- Tang, H.X., Xue, H.B., Lin, G.Z., et al., 1981. Basic Characteristics of Adsorption of Cd Contaminants by Clay Minerals. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1(2): 140–154(in Chinese with English abstract).
- Wang, H.M., Wang, B.G., Jin, M.G., et al., 2018. Spatial Distribution and Source of Heavy Metals in Alluvial Soils and Lacustrine Soils—A Case Study in Dangtu County, Anhui. *Safety and Environmental Engineering*, 25(5): 55–63(in Chinese with English abstract).
- Wang, L., 2010. Study of the Environmental Geochemical Behavior of Cd and Other Heavy Metals in the Changjiang River and Typical Soil in It's Basin(Dissertation). Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 4–60(in Chinese with English abstract).
- Wang, Y.J., Zhou, D.M., Sun, R.J., et al., 2006. Competitive Adsorption Kinetics of Copper and Lead Ions in Soils. *China Environmental Sciences*, 26(5): 555–559(in Chinese with English abstract).
- Wang, Z., Zhang, L., Dang, X. L., 2012. Effect of the Freezing-Thawing on Kinetics of Adsorption-Desorption of the Soil Cadmium. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 32(3):721–725(in Chinese with English abstract).
- Xu, M.G., Li, J.M., Zhang, Q., 2004. Effect of pH on the Desorption Characteristics of Heavy Metals in Yellow Brown Soil. *Ecology and Environment*, 13(3):312–315 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, D.L., Jin, M.G., Fang, Y., et al., 2014. Adsorption and Desorption of Cadmium in Silty Loam under Acidic Conditions. *Chinese Soil and Fertilizer*, (4): 29–34(in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z. Q., Zhang, Y. P., Zhu, Z. H., 2000. Study on the Characteristics of Kinetic of Cadmium Retention on Soils. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 20(3): 370–375 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Y.T., Sherpa, S., McBride, M.B., 2020. Pb and Cd Chemisorption by Acid Mineral Soils with Variable Mn and Organic Matter Contents. *Geoderma*, 368: 114274. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114274>
- Zong, L.G., Xu, X.Y., 2003. Advances in Adsorption and Desorption of Soil Cadmium. *Ecology and Environment*, 12(3): 331–335 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈苏,孙铁珩,孙丽娜,等,2007.Cd²⁺、Pb²⁺在根际和非根际土壤中的吸附-解吸行为. *环境科学*, 28(4):4843–4851.
- 何梦颖,郑洪波,黄湘通,等,2011.长江流域沉积物黏土矿物组合特征及物源指示意义. *沉积学报*, 29(3): 544–551.
- 黄爽,张仁铎,张家应,等,2012.土壤理化性质对吸附重金属镉的影响. *灌溉排水学报*, 31(1):19–22.
- 黄园英,刘丹丹,李桂荣,2012.纳米铁对地下水中As(Ⅲ)的吸附动力学. *地球科学*, 37(2):294–300.
- 吉利明,邱军利,张同伟,等,2012.泥页岩主要黏土矿物组分甲烷吸附实验. *地球科学*, 32(5):1043–1050.
- 李传飞,李廷轩,张锡洲,等,2017.外源镉在几种典型农耕土壤中的稳定化特征. *农业环境科学学报*, 36(1):85–92.
- 林大松,徐应明,孙国红,等,2007.土壤pH、有机质和含水氧化物对镉、铅竞争吸附的影响. *农业环境科学学报*, 26(2): 510–515.
- 林青,徐绍辉,2008.土壤中重金属离子竞争吸附的研究进展. *土壤*, 40(5): 706–711.
- 刘意章,肖唐付,宁增平,等,2013.三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究. *环境科学*, 34(6): 2390–2398.

- 马培根,张海涛,丁文明,2019.颗粒改性活性氧化铝吸附除氟动力学和热力学的研究.北京化工大学学报(自然科学版),46(3):1-6.
- 孟凡德,姜霞,金相灿,2004.长江中下游湖泊沉积物理化性质研究.环境科学研究,17:24-29.
- 汤鸿霄,薛含斌,林国珍,等,1981.粘土矿物吸附锦污染物的基本特征.环境科学学报,1(2):140-154.
- 王慧敏,汪丙国,靳孟贵,等,2018.冲积与湖积成因土壤重金属的空间分布特征及其来源——以安徽当涂县为例.安全与环境工程,25(5):55-63.
- 王岚,2010.长江水系及流域典型土壤中Cd等重金属元素的环境地球化学行为研究(博士学位论文).北京:中国地质科学院,4-60.
- 王玉军,周东美,孙瑞娟,等,2006.土壤中铜、铅离子的竞争吸附动力学.中国环境科学,26(5):555-559.
- 王展,张良,党秀丽,等,2012.冻融作用对土壤镉动力学吸附解吸的影响.环境科学学报,32(3):721-725.
- 徐明岗,李菊梅,张青,2004.pH对黄棕壤重金属解吸特征的影响.生态环境,13(3):312-315.
- 张德乐,靳孟贵,方远,等,2014.酸性条件下粉砂质壤土对Cd~(2+)的吸附解吸特性研究.中国土壤与肥料,(4):29-34.
- 张增强,张一平,朱兆华,2000.镉在土壤中吸持的动力学特征研究.环境科学学报,20(3):370-375.
- 宗良纲,徐晓炎,2003.土壤中镉的吸附解吸研究进展.生态环境,12(3):331-335.