

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.108>



江汉平原旱地和水田土壤镉的 吸附与解吸特征及影响因素

陈孜涵, 汪丙国*, 赵建芳

中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

摘要: 为揭示旱地和水田土壤镉的吸附解吸特征, 以江汉平原黄豆地、棉花地以及水稻田土壤为研究对象, 开展土壤镉的吸附动力学实验、等温吸附—解吸实验以及有机质的影响实验。结果表明: 江汉平原土壤对镉的吸附是一个较为复杂的吸附动力学过程且以化学吸附为主, 研究区土壤镉的初始吸附速率总体上表现为水田土壤大于旱地土壤; 旱地土壤对 Cd^{2+} 具有较低的吸附能力和较高的解吸能力, 水田土壤对 Cd^{2+} 具有较高的吸附能力和较低的解吸能力, 这与土壤有机质含量、土壤粘粒含量等因素有关; 去除有机质后旱地、水田土壤对镉的吸附量均明显下降, 且旱地土壤降幅更为明显, 水田土壤去除有机质后对 Cd^{2+} 的吸附能力依然高于旱地土壤。研究结果可为不同类型农田土壤的镉污染修复提供理论依据。

关键词: 水田; 旱地; 镉; 吸附特征; 环境地质。

中图分类号: X141

文章编号: 1000-2383(2022)02-544-12

收稿日期: 2021-06-19

Adsorption and Desorption Characteristics of Cd in Upland and Paddy Soil of Jiangnan Plain

Chen Zihan, Wang Bingguo*, Zhao Jianfang

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

Abstract: In order to reveal the adsorption and desorption characteristics of Cd^{2+} in upland and paddy soil, the soil of soybean field, cotton field and rice field in Jiangnan Plain were taken as the research objects to carry out the adsorption kinetics experiment, isothermal adsorption desorption experiment and influence experiment of organic matter on soil Cd^{2+} . The results showed that: the adsorption of Cd^{2+} by soil in Jiangnan Plain was a complex adsorption kinetic process, and was dominated by chemisorption. The initial adsorption rate of Cd^{2+} in paddy soil was higher than that in dryland soil; while dryland soil had lower adsorption capacity and higher desorption capacity for Cd^{2+} , paddy soil had higher adsorption capacity and lower desorption energy for Cd^{2+} . This is related to soil properties such as organic matter content, Cd^{2+} background content and soil clay content. After removing organic matter, the adsorption capacity of Cd^{2+} in upland and paddy soil decreased significantly. The adsorption capacity of Cd^{2+} in paddy soil was still higher than that in upland soil after the removal of organic matter. The research in this paper can provide a theoretical basis for the remediation of Cd^{2+} pollution in different types of farmland soils.

Key words: paddy soil; upland; Cd; adsorption characteristics; environmental geology.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.41772268)、中国地质调查局项目 (Nos. DD20190263, 2019040022)。

作者简介: 陈孜涵 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要从事重金属分布及迁移规律研究。ORCID: 0000-0003-1633-1894. E-mail: 2536823580@qq.com

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

引用格式: 陈孜涵, 汪丙国, 赵建芳, 2022. 江汉平原旱地和水田土壤镉的吸附与解吸特征及影响因素. 地球科学, 47(2): 544—555.

Citation: Chen Zihan, Wang Bingguo, Zhao Jianfang, 2022. Adsorption and Desorption Characteristics of Cd in Upland and Paddy Soil of Jiangnan Plain. *Earth Science*, 47(02): 544—555.

镉(Cd)是一种可通过食物链进入人体的典型的有毒重金属,进入人体后引发肺癌和血尿等疾病(Cui *et al.*, 2019),直接或间接损害人类健康.人为活动如废水灌溉、施肥、采矿、冶炼和化石燃料燃烧造成了镉在土壤中的不断积累,构成严重的健康和生态威胁(Yang *et al.*, 2020).镉是中国农田土壤的主要无机污染物,2014年全国范围的土壤污染调查显示,19.4%的调查农田受到污染,7%的调查地点(包括城市和农田)受到镉污染.江汉平原作为中国重要的农产品出口基地,旱地约占耕地总面积的52%,水田约占48%.但其土壤重金属镉含量普遍超过国家背景值,江汉平原农田土壤镉含量的平均值为 $0.48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,与华北平原和珠江三角洲在同一水平,但是显著高于京津冀地区、松嫩平原和长江三角洲,是我国土壤镉含量背景值的4.8倍(王鹏聪, 2019),并在近13年来连续保持上涨趋势(Wang *et al.*, 2019),江汉平原农田土壤镉污染情况严峻,亟须得到有效处理.因此,迫切需要找到一种有效的方法来减轻镉污染土壤的风险(Huang *et al.*, 2020).

解决土壤镉污染就需要了解处于不断吸附解吸平衡状态下,土壤吸附镉的调控因子以及吸附解吸规律(黄园英等, 2012).其中土壤类型影响着土壤对镉的吸附与解吸,阐明不同类型土壤中的镉的吸附解吸行为,是推进重金属污染土壤整治研究的关键,是理解其生态风险的必要支撑(段燕等, 2021).

针对农田土壤中镉的吸附—解吸特性问题已经进行了大量的研究:张兰萍等(2020)研究了酸性紫色水稻土中颗粒有机质对镉的吸附特性,发现从土壤中分离出的颗粒有机质对 Cd^{2+} 的亲合力远高于其来源土壤;杨潞等(2018)研究了西南地区典型农田土壤对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特性,发现黄棕壤、紫色土对 Cd^{2+} 的吸附为吸热反应,升温有利于反应进行;Zhang *et al.* (2019)研究了微塑料对农田土壤中镉的吸附与解吸特性的影响,发现添加多磺酸粘土矿物降低了镉的吸附,但增加了解吸,提高了镉的迁移性.目前关于农田土壤镉的吸附解吸问题大都基于同种土地利用类型,对不同土地利用类型土壤对镉的吸附解吸特性研究很少.旱地和水田作为我国主要耕地类型具有重要的研究价值(王晋等, 2014),是研究土地利用和土壤环境影响下镉吸附解吸特征的典型和优秀的模式土壤.

本文以江汉平原为研究对象,选择同一流域的旱地、水田土壤为代表,获取不同类型土壤的吸附解吸规律及参数,并进一步探究有机质对镉吸附的影响,为修复不同类型土壤镉污染提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料

根据土地利用类型及地理位置,研究的代表土壤选自通顺河中游南侧的黄豆地($113^{\circ}11'55''\text{E}$, $30^{\circ}21'43''\text{N}$)、通顺河上游的水稻田1($113^{\circ}01'07.49''\text{E}$, $30^{\circ}26'37.09''\text{N}$)、通顺河与汉江中游之间的水稻田2($113^{\circ}18'07.51''\text{E}$, $30^{\circ}24'42.95''\text{N}$)和通顺河下游的棉花地($113^{\circ}39'25.55''\text{E}$, $30^{\circ}09'31.21''\text{N}$)4个采样点所采集的样品(图1),水田土壤在长期淹水后采集.采样深度0~30 cm,采用四分法取土壤样品,阴凉风干去除根茎、动物残渣等杂质后放入玛瑙中研磨,过10目筛,装入样品袋中保存备用.

土壤pH采用玻璃电极测定;土壤有机碳(TOC)采用重铬酸钾氧化还原容量法测定(Elementar, vario TOC select总有机碳分析仪);土壤粒度采用激光衍射粒度分析法测定(LS 13 320激光衍射粒度分析仪);土壤中的镉全量采用四酸溶样—电感耦合等离子体质谱法测定(ICP-OES 5100电感耦合等离子体质谱仪)土壤矿质元素含量采用X荧光光谱法(XRF)测定;土壤物质结构采用X射线衍射(XRD)表征;各代表点的土壤理化性质如表1所示,旱地土壤土地利用类型分别为黄豆地和棉花地,水田土壤土地利用类型均为水稻田,水田土壤总有机碳含量、粘粒含量、镉的本底含量均高于旱地土壤.

1.2 吸附动力学实验

以 0.01 mol/L CaCl_2 溶液为背景溶液,称取 1.00 g 供试土壤于 50 mL 离心管中,分别加入 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液 20 mL , 25°C 下振荡,分别在振荡时间为0、0.25、0.5、1、4、8和24 h时取样,以 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min ,取上清液测定 Cd^{2+} 浓度,以上处理各重复3次.根据初始溶液和取出溶液中 Cd^{2+} 浓度差,计算不同时间内土壤吸附量.

1.3 等温吸附实验

采用批量试验方法,以 0.01 mol/L CaCl_2 溶液为背景电解质溶液,配制含 Cd^{2+} 浓度分别为0、0.5、1、5、10、20、40、80、100、200 mg/L 的系列标准 Cd^{2+} 溶液,所有溶液调节pH至土壤本身pH.称取过10

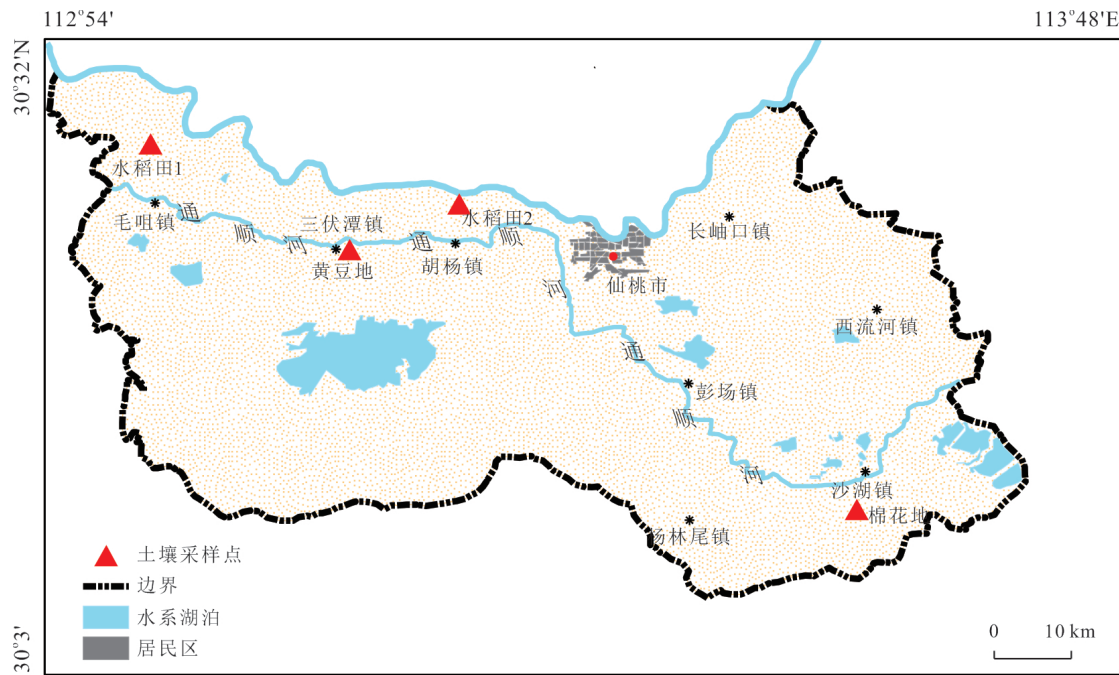


图1 研究区采样点位置

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

表 1 供试样品基本情况

Table 1 The basic information of test samples

样品名称	地理位置	土地利用	室内命名	pH	TOC(%)	粘粒(%)	Cd(mg·kg ⁻¹)
黄豆地	三伏潭镇李泰村	黄豆地	粉砂壤土	8.27	0.48	0.94	0.24
棉花地	沙湖镇沙湖原种场	棉花地	粉砂壤土	8.06	0.71	0.76	0.27
水稻田 1	郑场镇香卜村	水稻田	粉砂壤土	8.70	0.99	1.90	0.37
水稻田 2	胡场镇蔡滩村	水稻田	粉砂壤土	7.93	1.05	1.09	0.41

目筛土壤样品 1.000 ± 0.001 g 置于 50 mL 离心管中,按照水土比 20:1,加入系列标准 Cd^{2+} 溶液 20.00 mL,混合均匀后恒温 (25 ± 1 °C) 振荡 4 h,再以 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,取上清液测定 Cd^{2+} 浓度并计算吸附量 q_e ,计算公式如下:

吸附量计算公式:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}, \tag{1}$$

式中: q_e 为平衡吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); c_0 为起始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); c_e 为平衡浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为平衡溶液体积(mL); m 为土壤质量(g).

1.4 等温解吸实验

将上述等温吸附实验后残留的土样采用差减法进行解吸实验,将离心管中剩余上清液倒出,无水乙醇洗净残留液,离心管中倒入 20 mL 0.01 mol/L CaCl_2 溶液解吸剂,混匀后恒温 (25 ± 1 °C) 振荡 24 h, $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,取上清液测定解吸平衡

溶液中 Cd^{2+} 的浓度并计算其解吸量 q_d ,公式如下:

解吸量计算公式:

$$q_d = \frac{c_d V}{m}, \tag{2}$$

式中: q_d 为解吸量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); c_d 为平衡浓度($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); V 为平衡溶液体积(mL); m 为土壤质量(g).

1.5 有机质对镉吸附的影响实验

1.5.1 去除有机质 取上述 1.3 等温吸附实验中分别对应、过 10 目筛的相同土壤,分别加入过量的 30% H_2O_2 溶液,充分搅拌至样品中不再产生气泡,再加入少量 H_2O_2 溶液,重复 3 次至无气泡生成后,证明有机物分解完全. 经风干、过 10 目筛后贮藏备用.

1.5.2 等温吸附实验 以 0.01 mol/L CaCl_2 溶液为背景电解质溶液,配制含 Cd^{2+} 浓度分别为 0、0.5、1、5、10、20、40、80、100、200 mg/L 的系列标准 Cd^{2+} 溶液,所有溶液调节 pH 至土壤本身 pH. 称取 $1.000\pm$

表 2 吸附动力学模型拟合参数
Table 2 The fitting parameters of adsorption kinetic model

模型	参数	黄豆地	棉花地	水稻田 1	水稻田 2
Elovich 模型	β	0.046 4	0.047 6	0.051 2	0.048 0
	α	4.26E+08	2.57E+08	4.75E+08	5.72E+08
	R^2	0.952 7	0.877 9	0.914 1	0.982 1

0.001 g 过 10 目筛去除有机质的土壤样品置于 50 mL 离心管中,按照水土比 20:1,加入 CaCl₂ 溶液 20.00 mL,混合均匀后恒温(25±1 °C)振荡 4 h,再以 4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,取上清液测定 Cd²⁺ 浓度,根据溶液中元素起始浓度和平衡浓度计算土壤对 Cd²⁺ 的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力实验

吸附动力学实验表明:土壤在 4 h 时吸附解吸平衡,因此,在后续的吸附实验中,振荡时间设置为 4 h。从吸附动力学角度探讨镉在不同农田土壤上的吸附机理,采用 Elovich 模型对土壤吸附 Cd²⁺ 的过程进行拟合,Elovich 动力学模型用于描述污染物在非均匀固体吸附表面的吸附行为,可用于描述化学吸附过程动力学,其表达式为:

Elovich 模型:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \times \beta \times t), \tag{3}$$

式中: q_t 为 t 时刻土壤对 Cd²⁺ 的吸附量(mg·kg⁻¹); t 为振荡时间(h); β 为吸附剂表面覆盖程度及化学吸附活化能有关的参数(mg·kg⁻¹); α 为初始吸附速率常数[mg·(kg·h)⁻¹]。

拟合结果如图 2 所示,拟合参数见表 2(表内所有数据均采用置信区间在 95% 及以上的结果)。

通过对旱地与水田土壤镉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镉的吸附动力学过程(表 2、图 2),拟合方程的相关系数 R^2 皆大于 0.85,均达到极显著相关性($P<0.01$)。Elovich 模型中参数 α 为初始吸附速率常数, β 为吸附剂表面覆盖程度及化学吸附活化能有关的参数, α 与化学吸附速率有关, β 与表面覆盖率和化学吸附活化能有关(Pérez-Marín.*et al.*, 2007)。此次模拟结果如上表所示,初始吸附速率总体上表现为水田土壤>旱地土壤。

Elovich 动力学模型在化学吸附动力学中有广

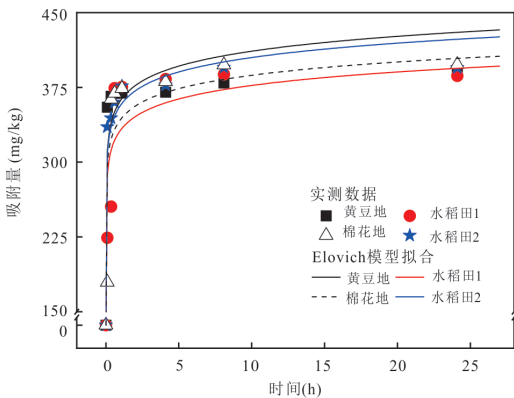


图 2 Cd²⁺ 的吸附量随时间的变化曲线
Fig. 2 The curve of adsorption capacity of Cd²⁺ with time

泛的应用,该方程假定固体表面活性中心在本质上是不均匀的,因此具有不同的活化能(Rosa *et al.*, 2019),对于吸附表面不均匀的体系,这个方程通常是成立的,说明该地区土壤对 Cd²⁺ 的吸附是一个较为复杂的吸附动力学过程且以化学吸附为主(Juang *et al.*, 1997),反应过程中活化能随着表面覆盖率的增大而线性增大,吸附速率随表面吸附量的增加呈指数下降(俞花美,2014),此次模型拟合水田土壤的初始吸附速率 α 总体上大于旱地土壤,说明水田土壤的吸附速率较早地土壤更快,这与水田土壤颗粒表面积较大导致的化学吸附位点更多,可直接吸附土壤溶液中的 Cd²⁺ 有关。

2.2 等温吸附实验

图 3 为 Cd²⁺ 在不同农田土壤中的吸附等温线。从图中可以看出,旱地、水田土壤对 Cd²⁺ 的吸附量均随平衡浓度的增加呈先急剧增大后缓慢增加的趋势。相同平衡浓度时,水田土壤的吸附量均大于旱地土壤。

各点吸附等温线在平衡浓度较低时,吸附速率最高并逐渐减慢,这是由于土壤表面的不均一性:土壤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 Cd²⁺ 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,此时重金属浓度的变化对吸附的影响较小;随

着平衡浓度不断升高,结合能高的点位逐渐达到饱和,吸附率达到最大,随后 Cd^{2+} 开始被结合能低的点位吸附,此时吸附密度较高,结合能低,离子间的斥力较大,因此吸附率随吸附平衡浓度的增加而下降(李虎等,2015).

旱地土壤(黄豆地、棉花地)和水田土壤(水稻田1、水稻田2)的等温吸附曲线趋势基本一致,且相同条件下旱地土壤的吸附量明显低于水田土壤,这受土壤本身的 TOC 含量、粘粒含量、镉本底含量等因素的综合影响. 本次实验中水田土壤(水稻田1、水稻田2)的 TOC 含量分别为 0.99% 和 1.05%,是旱地土壤(黄豆地、棉花地)TOC 含量的 2.06 和 1.48 倍;水田土壤粘粒含量分别为 1.90% 和 1.09%,是旱地土壤粘粒含量的 2.02 和 1.43 倍;水田土壤镉本底含量分别为 0.37 和 0.41 mg/kg,是旱地土壤镉本底含量的 1.54 和 1.51 倍.

旱地土壤和水田土壤微环境条件差别很大,土壤物理化学参数、耕作管理、施肥情况也不相同,这导致土壤 TOC 含量分布具有显著差别(Ai *et al.*, 2018). 前人大量田间调查数据表明,水田有机质平均含量高出同一区域的旱地 11.5%~57.5%(王媛华等,2011; Liu *et al.*, 2019). 这是由于水稻土通过有机肥料和植物残体获得了大量的有机碳输入(Pan *et al.*, 2010),并且在淹水条件下水稻土中有机质的分解速率比在好氧条件下慢,导致土壤有机质的积累(Wissing *et al.*, 2011). 而旱地土壤具有较高的年平均温度和有氧条件,土壤结构比较松散,有机质暴露在团聚体表面,且与空气充分接触,易于矿化(王媛华等,2011). 土壤中的有机物能够将可交换金属部分转化为强结合形式中的有机结合态(Mamun *et al.*, 2016),通过其表面官能团(羧基、羟基、酚类)与镉的结合来提高土壤对镉的吸附量(Hamid *et al.*, 2020).

粒径也是影响土壤对金属镉吸附的关键因素之一,最小粒径的土壤组分(如粘土)一般具有最大的吸附容量(Zhang *et al.*, 2020),土壤按粒径分为砂粒(0.05~2.00 mm)、粉粒(0.002~0.050 mm)和粘粒(<0.002 mm),本次实验水田土壤粘粒含量(1.09%~1.90%)高于旱地土壤(0.76%~0.94%),具有更高的比表面积和更多的吸附位点,所以对镉吸附能力也更强(Wang *et al.*, 2019);水田土壤镉的本底含量高于旱地土壤,土壤中 Cd^{2+} 含量的增加会抑制土壤对 Cd^{2+} 的吸附能力,然而在本研究区

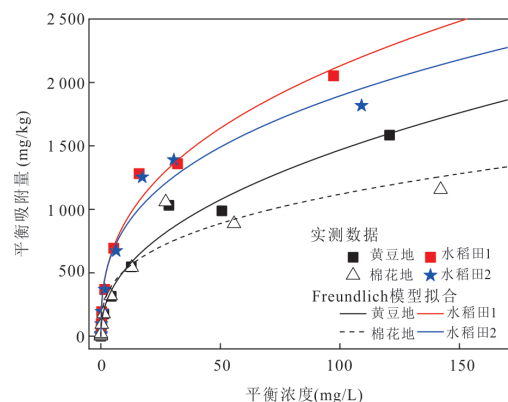


图3 土壤对 Cd^{2+} 的吸附等温线

Fig.3 The adsorption isotherm of soil for Cd^{2+}

中,水田土壤对 Cd^{2+} 的吸附能力明显高于旱地土壤,说明在该研究区域,镉的本底含量不是影响水稻土吸附 Cd^{2+} 能力强的主要原因.

水田土壤总氧化铁含量(6.65%~7.06%)大于旱地土壤(5.35%~6.16%),淹水条件下高浓度的溶解性有机物促进了粘土矿物中结构铁的变化和释放,支持了铁水合物的形成,反复氧化还原变质导致铁氧化物的结晶度增加,这也导致水稻土的总氧化铁含量高于非水稻土(Knabner *et al.*, 2010), Cd^{2+} 通过静电作用被吸附到铁氧化物上,铁氧化物增强了水田土壤对镉的固持能力(Zhang *et al.*, 2017).

以上因素的综合作用,使得水田土壤对 Cd^{2+} 的吸附量普遍大于旱地土壤.

为了进一步分析不同农田土壤对 Cd^{2+} 的等温吸附特征,分别采用 Langmuir 模型、Freundlich 模型进行拟合:

Langmuir 模型:

$$q_e = (S_m + K_f C_e) / (1 + K_f C_e), \quad (4)$$

Freundlich 模型:

$$q_e = K_f C_e^{1/n}, \quad (5)$$

式中: q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_e (mg/L) 为 Cd^{2+} 平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); S_m 为理论平衡吸附量, ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); K_f 和 K_f 为吸附平衡常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); $1/n$ 为 Freundlich 平衡常数,无量纲.

拟合结果如图3所示,拟合参数见表3(表内所有数据均采用置信区间在 95% 及以上的结果).

从表3中可以看出, Langmuir 等温模型拟合的相关系数 R^2 均小于 0.26,该模型不适用于拟合本研究区土壤对 Cd^{2+} 的吸附过程. Freundlich 等温线拟合的相关系数 R^2 均大于 0.92,能较好地拟合 Cd^{2+} 的

表 3 等温吸附模型拟合参数
Table 3 Fitting parameters of isothermal adsorption model

模型	参数	黄豆地	棉花地	水稻田 1	水稻田 2
Langmuir 等温线	K_1	-12.61	-14.68	-35.61	-26.94
Langmuir 等温线	S_m	588.5	538.8	727.1	703.3
$q_e = (S_m + K_1 C_e) / (1 + K_1 C_e)$	R^2	0.201 40	0.264 40	0.077 82	0.098 82
Freundlich 等温线	K_f	186.0	242.1	375.1	385.8
$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$1/n$	0.448 6	0.332 4	0.377 1	0.345 5
	R^2	0.980 6	0.921 6	0.984 1	0.967 4

吸附过程,说明研究区土壤颗粒表面发生了非均相吸附,吸附到活性中心邻近的离子之间发生了多位点分子间相互作用,形成了多层膜,在较强的结合位点完成吸附过程后,吸附能量将发生指数下降(Al-Ghouti *et al.*, 2020).

Freundlich 等温线的 K_f 值代表土壤吸附能力,其值由大到小依次为水稻田 2(385.8)>水稻田 1(375.1)>棉花地(242.1)>黄豆地(186),说明水稻田 2 对 Cd^{2+} 的吸附能力最大,其次为水稻田 1,再次为棉花地,吸附能力最小的为黄豆地,水稻田对 Cd^{2+} 的吸附能力明显强于旱地. 土壤重金属的有效性主要与土壤溶液和土壤颗粒表面的反应过程和机理有关,而 K_f 值由经验公式拟合得出,仅代表土壤对镉的吸附能力(Wang *et al.*, 2020). 为了探究土壤吸附 Cd^{2+} 的过程,我们引入固液分配系数 K_d 值,它是将这一过程定量化的一个重要指标,其公式如下:

$$K_d = q_e / C_e, \tag{6}$$

式中: K_d 为固液分配系数($L \cdot kg^{-1}$); q_e 为平衡吸附量($mg \cdot kg^{-1}$); C_e 为平衡溶液浓度($mg \cdot L^{-1}$). 图 4 为不同初始浓度下 Cd^{2+} 在土壤中固液分配系数(K_d)变化图. 从图中可以看出,旱地(黄豆和棉花)和水稻田根际土的 K_d 随初始浓度的增加呈先急剧增高后急剧降低最后缓慢下降的趋势. Cd^{2+} 初始浓度在 $0 \sim 1 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时, K_d 值呈急剧上升趋势,此时土壤结合能高的点位对 Cd^{2+} 的吸附未达饱和,土壤对 Cd^{2+} 的亲和能力随浓度升高而变大. Cd^{2+} 初始浓度达到约 $1 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时,各点 K_d 值达到最大峰值,说明该浓度的 Cd^{2+} 通过土壤吸附作用被固持的比例最高. 因此, $1 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 为研究区农田土壤溶液中 Cd^{2+} 的最理想浓度,该浓度最不易被农作物利用,从而降低农产品对重金属镉的富集. 当初始浓度介于 $1 \sim 40 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时,随着初始浓度的增加, K_d 急剧下降,表明越来越高的 Cd^{2+} 存在于土壤溶液中,更易于作物吸

收,对农产品形成潜在威胁. 当初始浓度大于 $100 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时,随着初始浓度的增加, K_d 缓慢下降并趋于稳定,黄豆地、棉花地、水稻田 1 和水稻田 2 分别稳定在 $16.33 \text{ L} \cdot kg^{-1}$ 、 $12.02 \text{ L} \cdot kg^{-1}$ 、 $31.74 \text{ L} \cdot kg^{-1}$ 、 $31.70 \text{ L} \cdot kg^{-1}$ 左右,旱地土壤明显低于水稻田. 对比不同利用类型土壤的 K_d 峰值,水稻田 1、水稻田 2 的 K_d 峰值明显高于黄豆地和棉花地,表明水稻田土壤对 Cd^{2+} 吸附能力强,水稻田土壤溶液中的 Cd^{2+} 更容易通过吸附过程被固持.

2.3 等温解吸实验

土壤对镉的吸附作用分为专性吸附与非专性吸附两种,当解吸实验以 $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液作为解吸剂时,解吸的 Cd^{2+} 属于非专性吸附,这部分的解吸量与植物的吸收利用密切相关. 通过研究土壤 Cd^{2+} 的解吸行为,还可以预测土壤环境中 Cd^{2+} 的再释放及其迁移转化规律,为镉污染土壤的防治与修复提供科学依据.

图 5 给出了土壤对 Cd^{2+} 解吸量与吸附量的关系. 随着土壤对 Cd^{2+} 吸附量的增加,解吸量呈指数上升趋势,黄豆地与棉花地的变化趋势相近,水稻田 1 与水稻田 2 的变化趋势相近;土壤解吸率随初始浓度的增加而增加;旱地土壤解吸率明显高于水田土壤,棉花地在初始浓度高于 100 mg/L 时对镉离子的吸附量接近饱和,解吸率趋于稳定.

土壤对 Cd^{2+} 具有解吸潜能,随着对 Cd^{2+} 吸附量增加,土壤 Cd^{2+} 的饱和度增加,土壤对 Cd^{2+} 的吸附势减弱,被土壤吸附 Cd^{2+} 的稳定性降低,因而释放潜力增加,解吸量和解吸比率也随之增大(Zhang *et al.*, 2017). 从解吸量与吸附量的关系来看,水田土壤相比旱地土壤,解吸量随吸附量的变化趋势更小,说明 Cd^{2+} 被水田土壤中胶体吸附的更牢固,表面活性物质的吸附位点与 Cd^{2+} 的结合的稳定性也更高(胡世民等, 2020),而旱地土壤中的 Cd^{2+} 更容易被解吸出来,重新释放到环境中;从土壤解吸率

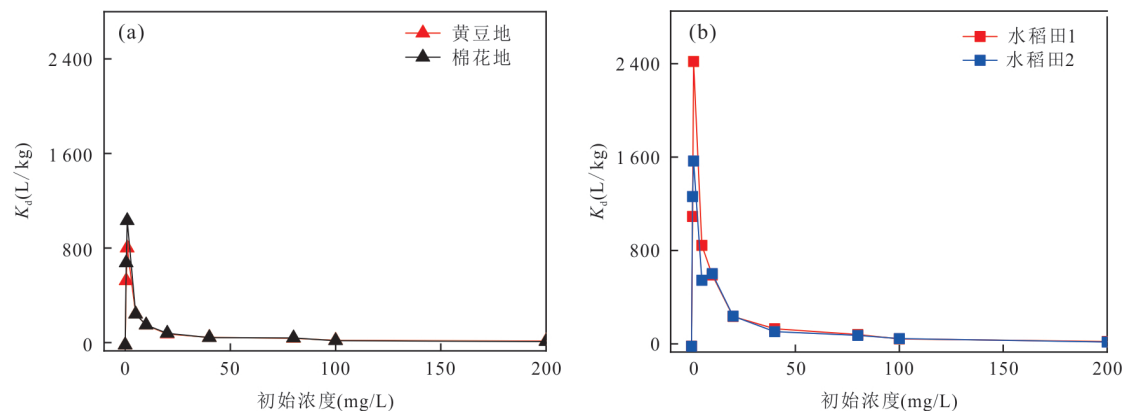


图 4 固液分配系数和初始浓度关系
Fig. 4 The relationship between solid-liquid partition coefficient and initial concentration
a. 黄豆地和棉花地; b. 水稻田 1 和水稻田 2

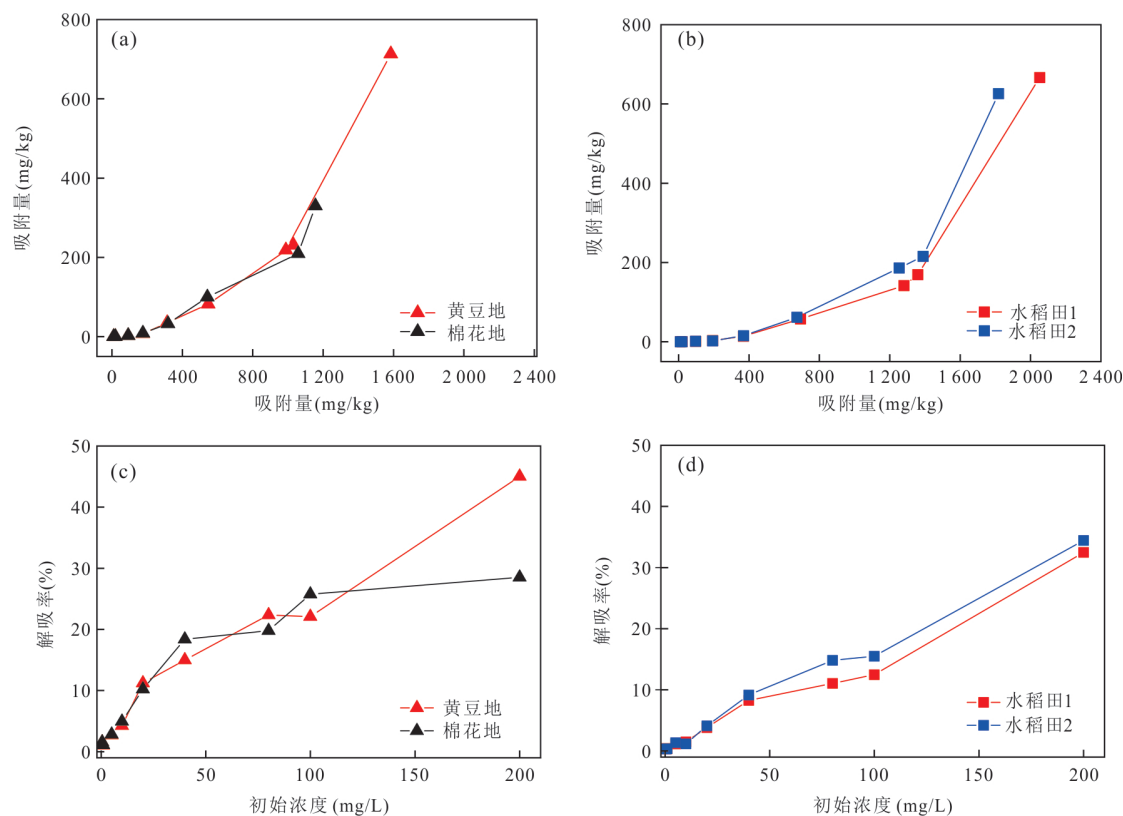


图 5 土壤对 Cd^{2+} 的解吸量与吸附量关系图(a,b);解吸率与初始浓度的关系图(c,d)
Fig. 5 The relationship between desorption and adsorption of Cd^{2+} in soil(a, b); The relationship between soil Cd^{2+} desorption rate and initial concentration(c, d)
a. 黄豆地和棉花地; b. 水稻田 1 和水稻田 2; c. 黄豆地和棉花地; d. 水稻田 1 和水稻田 2

与初始浓度的变化规律来看,旱地土壤和水田土壤对 Cd^{2+} 分别有相近的再释放的能力,且前者释放能力高于后者,说明前者对 Cd^{2+} 的固持能力弱于后者,植物更容易吸收到 Cd^{2+} ,这与水稻田土壤本身粘粒含量较高、有机质含量较多有关,与前文吸附动力学实验、等温吸附实验结论一致。

2.4 土壤结构及矿物组成

X 射线衍射(XRD)结果表明,旱地和水田土壤样品具有相似的体相物质结构和矿物组成.在这些土壤样品中检测到的主要矿物组分是石英、钠长石、伊利石、绿泥石.总量占矿物质的 90% 以上。

各代表点的土壤的矿质元素含量如表 3 所示，

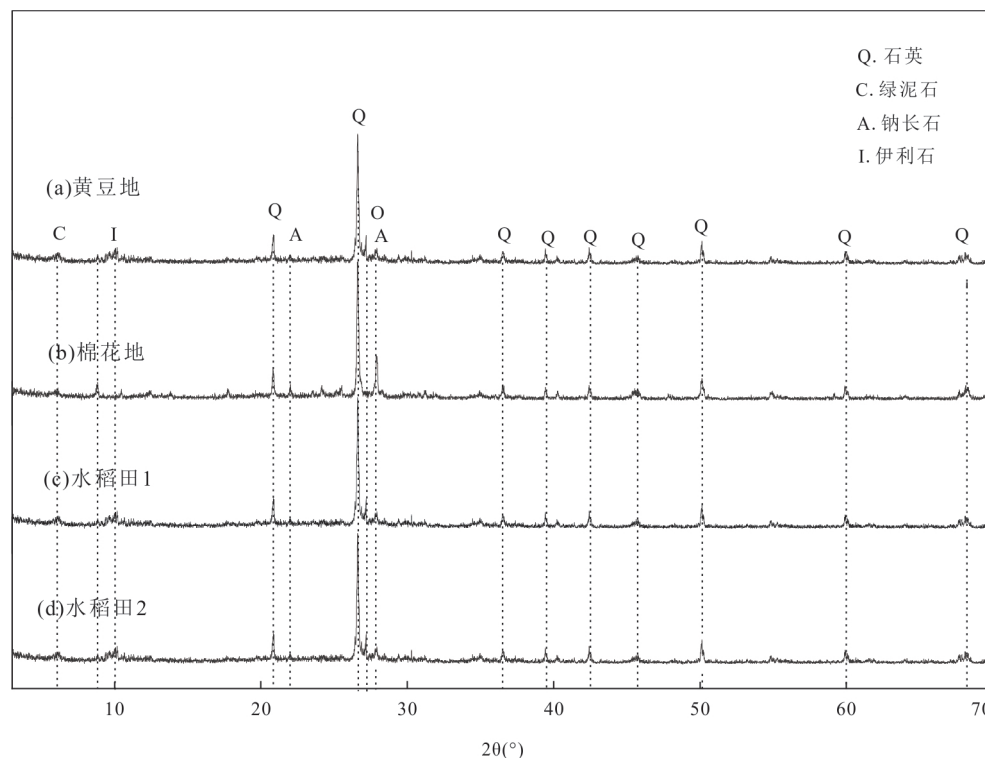


图 6 不同土壤 X 射线衍射图谱

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of different soils

表 3 土壤矿质元素含量(%)

Table 3 Content of mineral elements in soil

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TFe ₂ O ₃	SiO ₂
黄豆地	1.34	2.18	15.16	2.83	2.33	6.16	61.63
棉花地	1.68	1.87	13.88	2.44	1.82	5.35	64.91
水稻田 1	1.23	2.39	15.73	3.01	2.09	6.65	62.02
水稻田 2	0.98	2.46	15.79	3.07	2.33	7.06	61.39

不同土地利用类型土壤在矿物元素含量上的差异较小,与其他组分相比,水田土壤 MgO、Al₂O₃、K₂O、TFe₂O₃ 含量略高于旱地土壤。

从化学成分上看,土壤样品主要由 SiO₂ (61.63%~64.91%)、Al₂O₃ (13.88%~15.79%)、TFe₂O₃ (5.35%~7.06%)、CaO (1.82%~2.33%)、K₂O (2.44%~3.07%)、MgO (1.87%~2.46%)、Na₂O (0.98%~1.68%) 组成。不同土地利用类型土壤在矿物元素含量上的差异较小,与其他组分相比,水田土壤 MgO、Al₂O₃、K₂O、TFe₂O₃ 含量略高于旱地土壤。结合 XRD 和 XRF 结果看,土壤中的矿质组分具有相似性。

2.5 有机质对土壤镉吸附的影响

有机质是影响镉环境行为的重要土壤组分。通过吸附并与腐殖质形成稳定的络合物,可以降低重

金属的生物有效性(Zeng *et al.*, 2016)。有机质对土壤 Cd²⁺ 吸附的影响随土壤类型的不同而不同(Tang *et al.*, 2016)。

图 7a、7b 为旱地、水田土壤去除有机质前后对吸附 Cd²⁺ 影响的对比图。旱地土壤(黄豆地、棉花地)、水田土壤(水稻田 1、水稻田 2)去除有机质前后的变化趋势分别相同,旱地土壤去除有机质后的降幅更为明显,黄豆地和棉花地去除有机质后降幅最大为 58.36% 和 73.90%,分别为水稻田 1 和水稻田 2 的 2.64 和 1.69 倍,黄豆地和棉花地去除有机质后降幅平均为 20.15% 和 29.96%,分别为水稻田 1 和水稻田 2 的 2.24 和 2.25 倍;图 7c、7d 为去除有机质前后固液分配系数(K_d)变化图。旱地土壤和水田土壤去除有机质前后的 K_d 值随初始浓度的增加呈先急剧增高后急剧降低最后缓慢下降的趋势,去除有机质后 K_d 值随 Cd²⁺ 浓度增加而下降,降幅在 9.80%~95.50% 之间,平均降幅 44.91%,对比旱地和水田土壤去除有机质后的 K_d 峰值可以看出,水稻田 1、水稻田 2 的 K_d 峰值明显高于黄豆地和棉花地,说明水田土壤去除有机质后对 Cd²⁺ 的吸附能力依然高于旱地土壤。

对比 4 个样品,各样品去除有机质后土壤对

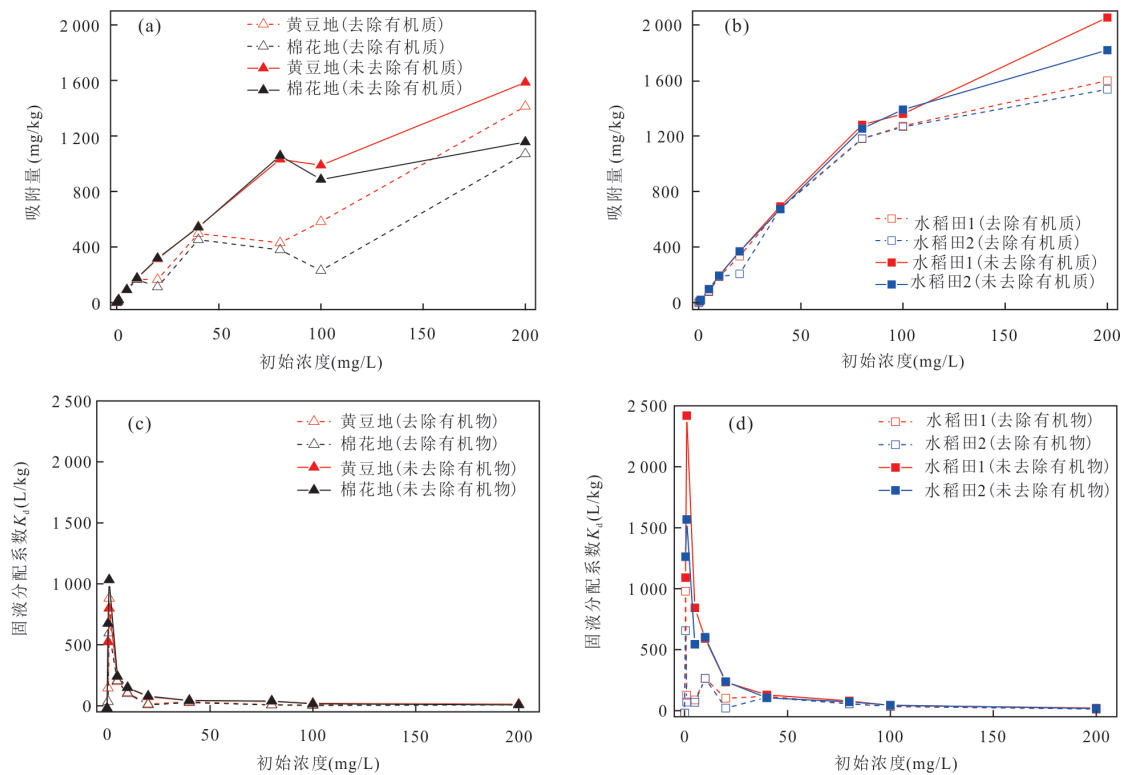


图 7 土壤有机质对土壤吸附 Cd 的影响对比图(a,b);去除有机质土壤的固液分配系数变化图(c,d)

Fig. 7 The comparison of effects of soil organic matter on Cd adsorption by soil(a,b); The variation of solid-liquid partition coefficient of soil with organic matter removed(c,d)

a. 黄豆地和棉花地; b. 水稻田 1 和水稻田 2; c. 黄豆地和棉花地; d. 水稻田 1 和水稻田 2

Cd^{2+} 的吸附量均有所下降,这是因为:(1)有机质中存在官能团和配体(羧基、羟基、酚类),它们可以通过络合作用与 Cd^{2+} 结合(Shakoor *et al.*, 2015),从而增强土壤对镉的吸附量。(2)有机质分解过程中会产生腐殖质,腐殖质含有大量无定形的胶体有机聚合物,离子化的羧基和酚羟基官能团使这些聚合物分子携带负电荷,从而让腐殖物质作为土壤中的阳离子交换剂,去除溶液中的金属阳离子,增大土壤对 Cd^{2+} 的吸附量(Mamun *et al.*, 2016)。(3)特定吸附也起着重要作用,由于镉是一种亲硫的微量元素,它本身与有机硫基(Sun *et al.*, 2007)、R-SH、R-S-R、R-SS-R 和杂环 S 具有较强的结合力,这同样增大了土壤对镉的吸附能力;旱地土壤与水田土壤相比,去除有机质后降幅更为明显,这是因为:(1)除有机质外,水田土壤粘粒含量更多,这增大了土壤的比表面积和结合位点,从而增大水田土壤对镉的吸附量。(2)淹水条件下高浓度的溶解性有机物促进了粘土矿物中结构铁的变化和释放,支持了铁水合物的形成,反复氧化还原变质导致铁氧化物的结晶度增加,这也导致水稻土的总氧化铁含量高于非

水稻土(Knabner *et al.*, 2010), Cd^{2+} 通过静电作用被吸附到铁氧化物上,铁氧化物增强了水田土壤对镉的固持能力,减缓了脱附过程(Zhang *et al.*, 2017)。

3 结论

(1)土壤镉的吸附动力学实验表明 Elovich 模型符合土壤镉的吸附动力学过程,研究区土壤镉的初始吸附速率总体上表现为水田土壤 > 旱地土壤。

(2)土壤镉的等温吸附—解吸实验表明在相同的平衡浓度下,水田土壤对 Cd^{2+} 的吸附量明显高于旱地土壤;在相同的吸附量下,旱地土壤对 Cd^{2+} 的解吸量明显高于水田土壤,说明水田土壤与旱地土壤相比,具有更强的吸附能力和更弱的解吸能力。

(3)有机质对吸附镉的影响实验表明去除有机质后旱地、水田土壤对 Cd^{2+} 的吸附量均有明显下降,且旱地土壤去除有机质后降幅更为明显,去除有机质后水田土壤的 K_d 峰值明显高于旱地土壤,说明水田土壤去除有机质后对 Cd^{2+} 的吸附能力依然高于旱地土壤。

(4)本研究得出的吸附解吸特征与淋洗剂的洗脱规律相耦合,可以为修复实际场地提供理论支撑;吸附解吸特征结果可以为预测未来镉污染情况提供参数。

References

- Ai, S. W., Liu, B. L., Yang, Y., et al., 2018. Temporal Variations and Spatial Distributions of Heavy Metals in a Wastewater-Irrigated Soil-Eggplant System and Associated Influencing Factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 153: 204—214. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.026>
- Al-Ghouti, M. A., Da'ana, D. A., 2020. Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 393(1): 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Bostick, B. C., Fendorf, S., Fendorf, M., 2000. Disulfide Disproportionation and CdS Formation Upon Cadmium Sorption on FeS₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2): 247—255. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(99\)00295-1](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00295-1)
- Cui, J., Wang, W. Q., Peng, Y., et al., 2019. Effects of Simulated Cd Deposition on Soil Cd Availability, Microbial Response, and Crop Cd Uptake in the Passivation-Remediation Process of Cd-Contaminated Purple Soil. *Science of The Total Environment*, 683(2): 782—792. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.292>
- Duan, Y., Wang, B. G., Wang, H. M., et al., 2021. Adsorption Characteristics of Cd in Alluvial and Lacustrine Soils: a Case Study in Dangtu County, Anhui. *Earth Science*, 46(4): 1490—1504(in Chinese with English abstract).
- Hamid, Y., Tang, L., Hussain, B., et al., 2020. Organic Soil Additives for the Remediation of Cadmium Contaminated Soils and their Impact on the Soil-Plant System: A Review. *Science of The Total Environment*, 707(23): 136121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136121>
- Hu, S. M., Chen, X. M., Jing, F., et al., 2020. Effect of Biochar Addition on the Adsorption and Desorption Characteristics of Cd²⁺ in Red Paddy Soil. *Journal of Soil and Water Conservation*, 34 (2): 360—364(in Chinese with English abstract).
- Huang, R., Dong, M. L., Mao, P., et al., 2020. Evaluation of Phytoremediation Potential of Five Cd (hyper)accumulators in Two Cd Contaminated Soils. *Science of The Total Environment*, 721(11): 137581. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137581>
- 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).
- Juang, R. S., Chen, M. L., 1997. Application of the Elovich Equation to the Kinetics of Metal Sorption with Solvent-Impregnated Resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(3): 813—820. <https://doi.org/10.1021/ie960351f>
- Khanam, R., Kumar, A., Nayak, A. K., et al., 2020. Metal (Loid)s (As, Hg, Se, Pb and Cd) in Paddy Soil: Bio-availability and Potential Risk to Human Health. *Science of The Total Environment*, 699(7): 134330. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134330>
- Kögel-Knabner, I., Amelung, W., Cao, Z. H., et al., 2010. Biogeochemistry of Paddy Soils. *Geoderma*, 157(1/2): 1—14. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.03.009>
- Li, H., He, J., Liu, C., et al., 2015. Adsorption and Desorption Characteristics of Zn on Calcareous Soil and Aeolian Sandy Soil in Arid Area. *Environmental Chemistry*, (4): 779—785(in Chinese with English abstract).
- Liu, K. L., Huang, J., Li, D. M., et al., 2019. Comparison of Carbon Sequestration Efficiency in Soil Aggregates between Upland and Paddy Soils in a Red Soil Region of China. *Journal of Integrative Agriculture*, 18(6): 1348—1359. [https://doi.org/10.1016/s2095-3119\(18\)62076-3](https://doi.org/10.1016/s2095-3119(18)62076-3)
- Livera, J., McLaughlin, M. J., Hettiarachchi, G. M., et al., 2011. Cadmium Solubility in Paddy Soils: Effects of Soil Oxidation, Metal Sulfides and Competitive Ions. *Science of The Total Environment*, 409(8): 1489—1497. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.12.028>
- Mamun, S., Chanson, G., Muliadi,., et al., 2016. Municipal Composts Reduce the Transfer of Cd from Soil to Vegetables. *Environmental Pollution*, 213: 8—15. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.072>
- Pan, G. X., Li, L. Q., Wu, L. S., et al., 2003. Storage and Sequestration Potential of Topsoil Organic Carbon in China's Paddy Soils. *Global Change Biology*, 10(1): 79—92. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2003.00717.x>
- Pérez-Marín, A. B., Zapata, V. M., Ortuño, J. F., et al., 2007. Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Adsorption Onto Orange Waste. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1): 122—131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.008>
- Rosa, M. A., Egidio, J. A., Márquez, M. C., 2019. Empirical Kinetic Models for the Electrochemical Extraction of Arsenic and Heavy Metals from Clay Containing Tailings. *Applied Clay Science*, 182(6—7): 105254. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105254>

- doi.org/10.1016/j.clay.2019.105254
- Shakoor, M., Niazi, N., Bibi, I., et al., 2015. Unraveling Health Risk and Speciation of Arsenic from Groundwater in Rural Areas of Punjab, Pakistan. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(10): 12371–12390. <https://doi.org/10.3390/ijerph121012371>
- Sun, L. N., Chen, S., Chao, L., et al., 2007. Effects of Flooding on Changes in Eh, PH and Speciation of Cadmium and Lead in Contaminated Soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79(5): 514–518. <https://doi.org/10.1007/s00128-007-9274-8>
- Tang, X., Li, Q., Wu, M., et al., 2016. Review of Remediation Practices Regarding Cadmium-Enriched Farmland Soil with Particular Reference to China. *Journal of Environmental Management*, 181: 646–662. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.043>
- Wang, A. H., Su, Y. R., Li, Y., et al., 2011. Characteristics and Differences of Soil Organic Carbon Mineralization in Paddy Field and Upland under Straw Returning. *Acta Pedologica Sinica*, 48 (5): 979–987(in Chinese with English abstract).
- Wang, F. Y., Yang, W. W., Cheng, P., et al., 2019. Adsorption Characteristics of Cadmium Onto Microplastics from Aqueous Solutions. *Chemosphere*, 235: 1073–1080. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.196>
- Wang, J. L., Guo, X., 2020. Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method. *Chemosphere*, 258(6): 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- Wang, J., Zhuang, S. Y., Zhu, Z. L., 2014. Changes of Organic Nitrogen Components in Paddy Field and Upland Soil with Different Planting Years. *Acta Pedologica Sinica*, 51 (2): 286–294(in Chinese with English abstract).
- Wang, P. C., 2019. Distribution Characteristics, Source Apportionment and Interaction with Soluble Organic Matter of Heavy Metals in Farmland Soil of Jiangnan Plain(Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan(in Chinese with English abstract).
- Wang, P. C., Li, Z. G., Liu, J. L., et al., 2019. Apportionment of Sources of Heavy Metals to Agricultural Soils Using Isotope Fingerprints and Multivariate Statistical Analyses. *Environmental Pollution*, 249(18): 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.034>
- Wissing, L., Kölbl, A., Vogelsang, V., et al., 2011. Organic Carbon Accumulation in a 2 000-Year Chronosequence of Paddy Soil Evolution. *CATENA*, 87(3): 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.07.007>
- Yang, H. F., Zhang, G., Fu, P., et al., 2020. The Evaluation of In-Site Remediation Feasibility of Cd-Contaminated Soils with the Addition of Typical Silicate Wastes. *Environmental Pollution*, 265: 114865. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114865>
- Yang, L., Zhang, Z., Li, Y. J., et al., 2018. Adsorption Characteristics of Cd²⁺ and Pb²⁺ in Typical Farmland Soils in Southwest China. *Soil Bulletin*, 49(4): 985–992 (in Chinese with English abstract).
- Yu, H. M., 2014. Adsorption and Desorption of Atrazine in Environment by Biochar and Its Mechanism(Dissertation). China University of mining and Technology, Beijing(in Chinese with English abstract).
- Zeng, F. R., Ali, S., Zhang, H. T., et al., 2011. The Influence of PH and Organic Matter Content in Paddy Soil on Heavy Metal Availability and their Uptake by Rice Plants. *Environmental Pollution*, 159(1): 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.09.019>
- Zhang, L. P., Min, W. H., Fan, Z. Q., et al., 2020. Adsorption Characteristics of Cadmium by Granular Organic Matter in Acid Purple Paddy Soil. *China Environmental Science*, 40(6): 2588–2597(in Chinese with English abstract).
- Zhang, Q., Li, Z. W., Huang, B., et al., 2017. Effect of Land Use Pattern Change from Paddy Soil to Vegetable Soil on the Adsorption-Desorption of Cadmium by Soil Aggregates. *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (3): 2734–2743. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7853-0>
- Zhang, S. W., Han, B., Sun, Y. H., et al., 2020. Microplastics Influence the Adsorption and Desorption Characteristics of Cd in an Agricultural Soil. *Journal of Hazardous Materials*, 388: 121775. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121775>
- Zhang, S. W., Han, B., Sun, Y. H., et al., 2020. Microplastics Influence the Adsorption and Desorption Characteristics of Cd in an Agricultural Soil. *Journal of Hazardous Materials*, 388: 121775. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121775>

附中文参考文献

- 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.
- 胡世民,陈效民,景峰,等, 2020. 添加生物质炭对红壤性水稻土Cd²⁺吸附解吸特性的影响. 水土保持学报, 34(2): 360–364.
- 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.

李虎, 贺婧, 刘冲, 等, 2015. 干旱区灰钙土和风沙土对 Zn 的吸附与解吸特性. 环境化学, 2015(4):779—785.

王媛华, 苏以荣, 李杨, 等, 2011. 稻草还田条件下水田和旱地土壤有机碳矿化特征与差异. 土壤学报, 48(5): 979—987.

王晋, 庄舜尧, 朱兆良, 2014. 不同种植年限水田与旱地土壤有机氮组分变化. 土壤学报, 51(2):286—294.

王鹏聪, 2019. 江汉平原农田土壤重金属的分布特征、源解析及与可溶性有机质的相互作用(博士学位论文). 武汉:中国地质大学.

杨璐, 张智, 李余杰, 等, 2018. 西南地区典型农田土壤中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特性研究. 土壤通报, 49(4):985—992.

俞花美, 2014. 生物质炭对环境中阿特拉津的吸附解吸作用及机理研究(博士学位论文). 北京:中国矿业大学.

张兰萍, 闵文豪, 范志强, 等, 2020. 酸性紫色水稻土颗粒有机质对镉的吸附特性. 中国环境科学, 40(6):2588—2597.

《地球科学》

2022年3月 第47卷 第3期 要目预告

川藏铁路廊道湖相地层斜坡断错变形机理分析及其稳定性评价——以松宗镇湖相剖面为例·····	王 虎等
川藏铁路廊道泸定段地质灾害孕育过程及成灾机制分析·····	王运生等
川藏铁路高地应力隧道减灾选线研究·····	陈仕阔等
挡墙限制型散粒体斜坡堆积特征模型试验·····	杨虎锋等
高位高能岩崩研究现状与发展趋势·····	罗 刚等
高速远程冰—岩碎屑流研究进展·····	杨倩倩等
高速远程滑坡颗粒流研究进展·····	李 坤等
新生逆冲断裂地表垂直位错分布与断层活动性关系——以河西走廊临泽断裂为例·····	李占飞等
基于航空物探的嘉黎—帕隆藏布构造混杂岩带边界厘定及其工程地质风险·····	罗 锋等