

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.07.2015120402

朱丹尼, 邹胜章, 周长松, 等. 岩溶区石灰性土壤对 Cd^{2+} 吸附的解吸特性及滞后效应[J]. 环境化学, 2016, 35(7): 1407-1414

ZHU Danni, ZOU Shengzhang, ZHOU Changsong, et al. Desorption characteristics and hysteresis of adsorbed cadmium in calcareous soils on karst area[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(7): 1407-1414

岩溶区石灰性土壤对 Cd^{2+} 吸附的解吸特性及滞后效应*

朱丹尼 邹胜章** 周长松 李录娟

(中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 桂林, 541000)

摘 要 采用一次平衡法对 Cd^{2+} 在岩溶区典型石灰性土壤(棕色石灰土和黑色石灰土)中的解吸特性及滞后效应进行研究. 结果表明, Cd^{2+} 在两种石灰性土壤中的解吸量及解吸率均随初始 Cd^{2+} 浓度和吸附量的增加而增大, 解吸量与吸附量呈极显著二次幂函数关系; Cd^{2+} 于两种土壤中的解吸率均较小, 分别为 4.64%—28.93% (棕色石灰土) 和 2.27%—10.02% (黑色石灰土), 显然黑色石灰土对 Cd^{2+} 的固持性较好. Linear 模型是描述 Cd^{2+} 在 2 种石灰性土壤中解吸等温模型的最佳方程. Cd^{2+} 吸附-解吸等温线不重合, 解吸等温线明显滞后于吸附等温线, 表明滞后效应的存在. 基于 Freundlich 系数、 Cd^{2+} 分配系数及吸附量与解吸量间的差异 3 种方法计算滞后指数, 计算结果表明, 石灰土中 Cd^{2+} 初始浓度越高则解吸滞后程度越大, 且黑色石灰土中 Cd^{2+} 的滞后程度略高于棕色石灰土.

关键词 石灰性土壤, Cd^{2+} , 解吸特性, 解吸滞后.

Desorption characteristics and hysteresis of adsorbed cadmium in calcareous soils on karst area

ZHU Danni ZOU Shengzhang** ZHOU Changsong LI Lujuan

(Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences/Key Laboratory of Karst Dynamics,
Ministry of Land and Resources & Guangxi Zhuang Autonomous Region, Guilin, 541000, China)

Abstract: Cadmium desorption characteristics and hysteresis by calcareous soils on karst area were investigated in batch sorption experiments. The results showed that the amount and rate of Cd^{2+} desorption increased with the initial concentration of cadmium and the amount of adsorbed Cd in the two calcareous soils. The relationship between amount of desorbed Cd^{2+} and sorbed Cd^{2+} was significantly quadratic power function. The quantity of Cd^{2+} desorbed from the soils after three desorption runs was small, varying between 4.64% to 28.93% for Brown rendzina, and 2.27% to 10.02% for Rendzina. Obviously the latter had higher retention for Cadmium. Both Cd^{2+} desorption isotherms were adequately described by Linear equation. In particular, there was an apparent sorption-desorption hysteresis of Cd^{2+} in soils. The extent of hysteresis was quantified based on the Freundlich exponent, the Cd^{2+} distribution coefficient, and the differences obtained from sorption and desorption amount of Cd^{2+} . The results revealed that hysteresis indices significantly increased as the amount of

2015 年 12 月 4 日收稿 (Received: December 4, 2015).

* 国土资源部地质调查项目 (1212011121166), 973 计划课题项目 (2011CB201001), 中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研业务费项目 (2014030) 共同资助.

Supported by the Geological Survey Project of Ministry of Land and Resources (1212011121166), National Basic Research Program of China (2011CB201001), Basic Scientific Research Operating Expenses of IKG (2014030).

** 通讯联系人, Tel: 18978382580, E-mail: zshzh@karst.ac.cn

Corresponding author, Tel: 18978382580, E-mail: zshzh@karst.ac.cn

Cd^{2+} in the systems increased. Higher hysteretic degree was obtained for Rendizina.

Keywords: calcareous soils, Cd^{2+} , desorption characteristics, desorption hysteresis.

近年来西南岩溶区镉污染事件频发,其已成为典型的岩溶区土壤重金属污染类型.镉的来源广泛,包括冶金业、聚氯乙烯塑料制造、杀虫剂使用、瓷漆(器)生产、纺织业、电镀及橡胶业、污水污泥处理、磷肥施用等^[1].就岩溶区典型土壤镉污染事件而言,污染源多为工矿企业,其排放的含镉污水用于农田灌溉,进而导致土壤污染,并引发一系列粮食安全问题.镉在土壤环境中的迁移转化显著受控于镉的吸附-解吸作用,且解吸作用控制着重金属离子从土壤胶体表面进入土壤水溶液的数量和释放速率,从而决定重金属离子的生物有效性^[2].土壤中镉可经解吸作用进入土壤水溶液、地下水系统及动植物体内,进而危害生态、人类及动植物安全.对土壤镉解吸特性研究有助于揭示土壤环境中镉的迁移转化规律,为镉污染土壤的治理提供理论依据.

目前,国内外有关非岩溶区土壤中镉吸附解吸行为的研究较多^[1,3-5],对岩溶区石灰性土壤中镉吸附解吸行为的研究不足,加之岩溶区镉污染隐患严峻,因此有必要展开岩溶区土壤镉解吸行为的研究.本文通过对岩溶区两种典型石灰土(棕色石灰土、黑色石灰土)中镉的解吸试验研究,着重探讨重金属镉在典型石灰性土壤中的吸附-解吸行为及解吸滞后效应,以期更深入地揭示镉在岩溶区土壤中的吸附迁移规律,从而为西南岩溶地区工农业安全生产和污染土壤诊断治理提供科学参考.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 供试材料

供试石灰土均采自桂林市郊的毛村,采样深度为 0—30 cm;土样风干后过 10 目筛备用.本试验中土壤各属性参数分别按照 DD2005-01、LY/1243-1999 标准进行测试,土壤基本参数见表 1.

表 1 试验土壤参数

Table 1 Characteristics of the experimental soils

土壤类型 Soil types	pH	CEC/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	OC/%	CaO/%	Al_2O_3 /%	TFe_2O_3 /%	SiO_2 /%
棕色石灰土 Brown rendzina	7.60	43.40	2.40	1.12	18.71	9.8	50.64
黑色石灰土 Rendizina	7.51	74.30	11.80	2.88	18.46	7.72	28.37

1.2 试验试剂与设备

试验试剂包括 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCl_2 ,均为分析纯,配制含 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 为背景电解质的 CdCl_2 溶液, Cd^{2+} 初始浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.试验设备包括等离子体发射光谱仪(ICP)、恒温培养振荡器、电子天平、台式高速离心机,其中 ICP 的 Cd^{2+} 最低检出限为 $0.004 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.3 解吸试验

试验在原始土壤 pH 下进行,试验设定温度为 $20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.具体过程如下:称取过 10 目筛的风干土 1.00 g 于 50 mL 塑料离心管中,加 20 mL 含 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca^{2+} (支持电解质 CaCl_2) 的 CdCl_2 溶液(含纯 Cd^{2+} 浓度 C_0 分别为: 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、25、50、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),恒温振荡 ($180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 24 h 后取出,以 $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,再用 0.45 mm 滤膜过滤出上清液,并用等离子体发射光谱仪(ICP)测定上清液中 Cd^{2+} 浓度(C_1).由式(1)计算 Cd^{2+} 在土壤中的吸附量 $X(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$:

$$X = V_1(C_0 - C_1)/W \quad (1)$$

式中, X 为土壤对 Cd^{2+} 的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), V_1 为离心管中液体体积 (20 mL), C_0 为 Cd^{2+} 初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_1 为离心管上清液中 Cd^{2+} 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), W 为土重 (g).

随后将平衡液从离心管中倒尽,并用无水乙醇将残留液洗净,再往离心管中加入 20 mL $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液,恒温 ($20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) 振荡 24 h 后迅速取出, $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,再用 0.45 mm

滤膜过滤出上清液,最后用等离子体发射光谱仪(ICP)测定上清液中 Cd²⁺ 浓度(C_2).由式(2)计算得出不同初始浓度下 Cd²⁺ 在 2 种土壤中的解吸量 $Y(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$:

$$Y = V_2 C_2 / W \quad (2)$$

式中, C_2 为解吸上清液浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V_2 为解吸液体积(20 mL); W 为土重(g).解吸试验共进行连续3步解吸操作,3次解吸量之和为 Cd²⁺ 的总解吸量.

以上试验均重复 2 次,解吸数据用 Originlab 和 EXCEL 软件进行分析处理.

1.4 数据处理与分析

1.4.1 吸附-解吸等温模型计算

石灰性土壤对 Cd²⁺ 解吸等温线用 Langmuir、Freundlich 和 Linear 等温方程进行拟合.Langmuir 吸附-解吸等温式是最常用的吸附模型,其方程为:

$$q_e = q_{\max} b C_e / (1 + b C_e) \quad (3)$$

式中, q_e 为土壤对重金属的吸附量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_e 是解吸平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_{\max} 是最大吸附量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), b 是与吸附能有关的常数.

Freundlich 模型也是常用的吸附-解吸等温模型,等温式为:

$$q_e = K_f C_e^N \quad (4)$$

式中, K_f 和 N 是 Freundlich 方程系数. K_f 为吸附平衡常数,指溶质在某一具体浓度下,固体吸附剂的吸附容量. N 为指数因子,反映了等温吸附线的弯曲程度,表示与吸附过程相关的能量大小和非均质性.

Linear 等温吸附-解吸模型方程式为:

$$q_e = k_d C_e \quad (5)$$

式中, k_d 为吸附质于固相和液相间的分配系数($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$). k_d 的值越大,说明溶质在固相中的分配比例越大,易被吸附,不易迁移;反之则相反.

1.4.2 滞后指数计算

解吸滞后程度用滞后指数来表征,其常用的 3 种计算方法如下:

(I) 基于吸附量和解吸量的滞后指数计算^[6].鉴于解吸滞后是定义于吸附和解吸等温线的差异,因此可以用吸附-解吸等温线上吸附量和解吸量的最大差值来量化滞后系数,如式(6)所示:

$$\text{HI} = \frac{\text{Max}(q_{e(\text{desorp})} - q_{e(\text{sorp})})}{q_{e(\text{sorp})}} \times 100\% \quad (6)$$

式中, $q_{e(\text{sorp})}$ 和 $q_{e(\text{desorp})}$ 分别为吸附等温线和解吸等温线上吸附质在土壤中的吸附量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).在 Freundlich 方程中吸附量 q_e 是与平衡浓度 C_e 相关的,因此吸附、解吸量的最大差值应该出现于某一平衡浓度 C' 下.基于这一条件,可以将(6)式转化成式(7)形式

$$\text{HI} = \left[\frac{N_{\text{sorp}}}{N_{\text{desorp}}} - 1 \right] \times 100\% \quad (7)$$

式中, N_{sorp} 和 N_{desorp} 分别为 Freundlich 吸附和解吸等温方程的系数.为了简化计算,诸多学者直接采用 N_{desorp} 与 N_{sorp} 的比值来表述滞后系数^[7-8].本文也以此做滞后指数的计算,如式(8)

$$\text{HI}_1 = \frac{N_{\text{desorp}}}{N_{\text{sorp}}} \quad (8)$$

(II) 分配系数(k_d)是指平衡系统中固相溶质浓度和液相溶质浓度的比值^[8].基于 Cd²⁺ 在土壤固相和水溶液间的分配系数的滞后指数计算如下^[9-10]:

$$\text{HI}_2 = \frac{k_{d(\text{desorp})} - k_{d(\text{sorp})}}{k_{d(\text{desorp})}} \times 100\% \quad (9)$$

式中, $k_{d(\text{desorp})}$ 和 $k_{d(\text{sorp})}$ 分别为 Cd²⁺ 解吸和吸附过程的分配系数.

(III) 根据 Huang 等^[11]定义的滞后系数为:

$$\text{HI}_3 = \frac{|q_{e(\text{desorp})} - q_{e(\text{sorp})}|}{q_{e(\text{sorp})}} \Bigg|_{T, C_e} \quad (10)$$

式中, T 、 C_e 分别表示一定的试验温度和液相平衡浓度; $q_{e(\text{desorp})}$ 和 $q_{e(\text{sorp})}$ 分别指在单循环吸附-解吸试验中, 相应 T 和 C_e 条件下解吸和吸附过程中吸附质在土壤固相中的吸附量. 该方程可用来消除吸附等温线非线性对解吸滞后的影响^[12]. HI_3 值越大, 则吸附-解吸滞后程度越大, 越难解吸.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 石灰性土壤中被吸附 Cd^{2+} 的解吸特性

2.1.1 解吸量与吸附量及初始 Cd^{2+} 浓度的相关关系

Cd^{2+} 在石灰性土壤中的解吸行为与其吸附过程密切相关, 为定量描述解吸与吸附的关系, 本文对 Cd^{2+} 总解吸量和吸附量进行二项式数学拟合. 结果表明, 二次幂函数为最佳拟合方程:

$$\text{棕色石灰土: } Y = 7 \times 10^{-5} X^2 + 0.045X + 0.1989 \quad (R^2 = 0.9995) \quad (11)$$

$$\text{黑色石灰土: } Y = 2 \times 10^{-5} X^2 + 0.0224X + 0.1917 \quad (R^2 = 0.9991) \quad (12)$$

式中, Y 为 Cd^{2+} 的解吸量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), X 为解吸前 Cd^{2+} 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

图 1 为 Cd^{2+} 在石灰性土壤中经三步解吸的总解吸量随吸附量和初始 Cd^{2+} 浓度的变化曲线, 可见解吸量随吸附量及初始 Cd^{2+} 浓度的增加而增加. 对 (11) 和 (12) 方程求导得 Cd^{2+} 在石灰性土壤中的解吸率 (表 2), 两种石灰性土壤中 Cd^{2+} 的解吸率均随初始 Cd^{2+} 浓度的增加而逐渐增大, 且在初始 Cd^{2+} 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时解吸率最大, 但在相同初始 Cd^{2+} 浓度下棕色石灰土的解吸率明显高于黑色石灰土. 在本试验浓度范围内, 棕色石灰土和黑色石灰土的解吸率分别为 4.64%—28.93% 和 2.27%—10.02%. 在同一吸附量下, 棕色石灰土的解吸量亦高于黑色石灰土 (图 1). 总体而言, 在初始 Cd^{2+} 浓度较低、吸附量较小的情况下, 棕色石灰土的解吸量略高于黑色石灰土; 随着吸附量的增大, 棕、黑色石灰土中 Cd^{2+} 解吸量的差异亦增大. 对比两种石灰土, 黑色石灰土具有更高的有机质和碳酸钙含量, 在吸附过程中形成结合能强、可逆性差的有机结合态和碳酸盐结合态镉, 从而使被吸附的 Cd^{2+} 更难脱附. 因而黑色石灰土中 Cd^{2+} 的解吸量及解吸率均小于棕色石灰土.

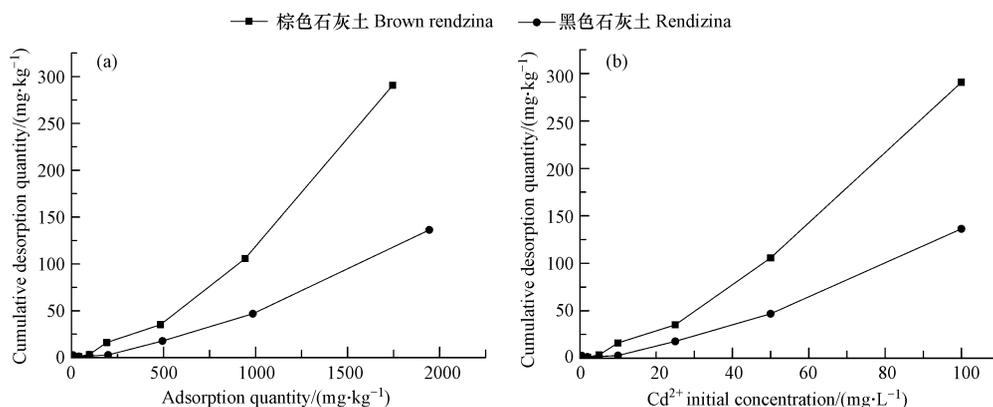


图 1 总解吸量与吸附量(a)及初始 Cd^{2+} 浓度(b)的变化曲线

Fig.1 Relationship between the cumulative amount of desorbed Cd^{2+} and the amount of adsorbed Cd^{2+} (a), the Cd^{2+} initial concentration (b)

表 2 Cd^{2+} 在石灰性土壤中的总解吸率/%

Table 2 Percentage of cumulative desorbed Cd^{2+} in calcareous soils/%

土壤 Soils	初始 Cd^{2+} 浓度 the Cd^{2+} initial concentration/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)							
	0.5	1	2	5	10	25	50	100
棕色石灰土 Brown rendzina	4.64	4.78	5.05	5.87	7.18	11.27	17.70	28.93
黑色石灰土 Rendizina	2.27	2.32	2.40	2.64	3.34	4.22	6.18	10.02

重金属离子在土壤颗粒上的吸附可分为化学吸附和静电吸附(包括静电键合吸附和离子交换吸附),而各种吸附的微观界面过程还不清楚^[13].伊如汗等运用 FTIR 分析表明,炭石灰主要通过化学沉淀、络合和物理吸附等方式固定土壤中的镉^[14].本研究显示,初始 Cd²⁺ 浓度成倍增加时,2 种石灰土的解吸率并未呈现成倍增长的规律;当初始 Cd²⁺ 浓度由 0.5 mg·L⁻¹ 增大 200 倍至 100 mg·L⁻¹ 时,棕色石灰土和黑色石灰土的解吸率增加倍数分别仅为 6.23 和 4.41.另外,综合棕色石灰土和黑色石灰土的解吸率可得石灰性土壤的平均解吸率为 3.46%—19.48%,石灰性土壤对 Cd²⁺ 解吸能力较弱.可见,岩溶区石灰性土壤对 Cd²⁺ 的吸附是以化学吸附作用为主.

2.1.2 解吸量与解吸次数的关系

表 3 列出了 3 次解吸中 Cd²⁺ 的单次解吸量和累计解吸量.3 次连续解吸过程中 Cd²⁺ 的释放量相当,且解吸量整体上均随着初始 Cd²⁺ 浓度的增大而增加,表明石灰性土壤中 Cd²⁺ 的持续性脱附能力较好,被吸附 Cd²⁺ 的可逆性较高,3 次解吸不足以达到其解吸极限.值得注意的是,在较高初始 Cd²⁺ 浓度范围内两种石灰性土壤的第二次解吸量均比第一次和第三次的解吸量高,其原因有待进一步探究.Azeez 等^[15] 和 Hamidpou 等^[16] 的研究表明单次解吸量随着解吸步骤的增加而减少,本结果与此有所出入,这可能与土壤特性及试验条件不同有关.

本试验结果也说明了岩溶区可能存在的一种镉污染情形.当土壤包气带出现镉污染时,丰水期随着地下水位的抬升,部分 Cd²⁺ 经解吸作用进入土壤水溶液或地下水,进而在土壤内或地下水中迁移扩散造成大面积污染.地下水位的再次抬升,则土壤中被吸附的 Cd²⁺ 继续脱附进入土壤孔隙水,如此便会造成地下水的二次镉污染.

表 3 解吸量随解吸次数的变化

Table 3 Relationship between the amount of desorbed Cd²⁺ and successive desorption steps

C ₀ / (mg·L ⁻¹)	棕色石灰土解吸量				黑色石灰土解吸量			
	Desorption quantity in Brown rendzina/(mg·kg ⁻¹)				Desorption quantity in Rendizina/(mg·kg ⁻¹)			
	D ₁	D ₂	D ₃	D _c	D ₁	D ₂	D ₃	D _c
0.5	0.67	0.29	0.16	1.11	1.32	1.22	0.10	2.64
1	0.31	0.22	0.20	0.73	0.36	0.41	0.13	0.90
2	0.44	0.34	0.42	1.20	0.34	0.57	0.32	1.22
5	1.01	1.13	1.29	3.43	0.39	0.82	0.53	1.740
10	4.69	5.16	6.28	16.12	0.66	1.22	0.96	2.84
25	10.26	12.47	12.43	35.15	3.40	7.36	6.45	17.80
50	33.51	37.18	35.01	105.70	11.73	17.75	17.38	46.86
100	90.98	107.62	92.07	290.67	29.58	54.59	52.10	136.27

注:D₁、D₂、D₃、D_c分别为第一、二、三次解吸量及总解吸量.Note: D₁、D₂、D₃、D_c are first, second, third time desorption quantity and the cumulative desorption quantity respectively.

2.1.3 Cd²⁺ 解吸等温线参数化分析

土壤中重金属镉的解吸作用具有重要的生态环境效应,其意味着 Cd²⁺ 进入土/水溶液的潜在威胁.图 2 所示为供试土壤对 Cd²⁺ 的吸附-解吸等温线,可见两种石灰性土壤中 Cd²⁺ 解吸曲线的变化趋势相近,均随平衡浓度的增加呈非线性增长.解吸等温线通过 Freundlich 模型、Langmuir 模型、Linear 模型进行方程拟合,拟合结果如表 4 所示.结果表明,Freundlich 模型和 Linear 模型对棕色石灰土中 Cd²⁺ 解吸等温线的拟合度较高,相关系数分别为 0.94405 和 0.97718;黑色石灰土对 Cd²⁺ 解吸等温线仅与 Linear 模型具有显著相关关系($r=0.98576$).这说明当 Cd²⁺ 在石灰性土壤上的负载量越大,则解吸量越大.

表 4 解吸等温线拟合参数

Table 4 Model parameters for the desorption isotherms

土壤类型 Soil types	Freundlich model			Langmuir model			Linear model	
	lgK _f	N	r	b	q _{max}	r	k _d	r
棕色石灰土 Brown rendzina	2.76981	0.83112	0.94405 *	0.2344	3333.3	0.44163	381.5	0.97718 *
黑色石灰土 Rendizina	3.07677	0.88439	0.77469 *	-0.4663	-1111.1	-0.14833	1288.5	0.98576 *

注: * P<0.01.

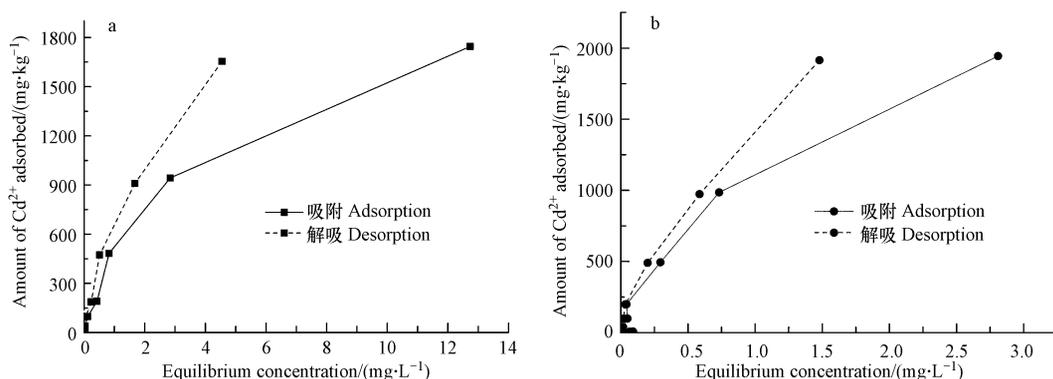


图2 Cd²⁺在棕色石灰土(a)和黑色石灰土(b)中的吸附-解吸等温曲线

Fig.2 Adsorption-desorption isotherms of Cd²⁺ in Brown rendzina (a) and Rendizina (b)

2.2 石灰性土壤中被吸附 Cd²⁺ 的解吸滞后效应

滞后现象是吸附、解吸等温线不重合的表现,其机制包括化学沉淀作用、金属与土壤颗粒结合机制随时间变化的多样性、溶质迁移扩散进入土壤基质、土壤微孔变形及滞留^[17]。从图2可直观地发现,低浓度条件下解吸与吸附等温线重合度较高,随平衡浓度的增加解吸等温线逐渐偏离吸附等温线而向纵轴靠近,明显滞后于吸附等温线。为了进一步认识 Cd²⁺ 吸附-解吸滞后效应,用滞后指数对其作定量化描述。

棕色石灰土、黑色石灰土的吸附 Freundlich 系数 N_{sorp} 分别为 0.73 和 0.81,相应地解吸 Freundlich 系数 N_{desorp} 分别为 0.83 和 0.88,所以得到基于 Freundlich 系数的滞后指数 HI_1 分别为 1.14 和 1.10。 HI_1 值均大于 1,即 $N_{\text{desorp}} > N_{\text{sorp}}$,表明解吸滞后。解吸滞后反映了吸附的不可逆性,滞后指数 HI_1 越小,则被吸附的金属离子越不易从吸附剂表面解吸附^[18],吸附的不可逆性越强。对比棕色石灰土和黑色石灰土的 HI_1 值可知,黑色石灰土中的吸附 Cd²⁺ 较难解吸。这与前文 Cd²⁺ 在两种石灰性土壤中的解吸特性相吻合。该滞后系数可反映 Cd²⁺ 与吸附剂间化学结合形式的不可逆程度^[10]。相较于吸附反应,解吸反应需要更高的活化能来打破吸附质与土壤颗粒表面的结合能^[19],从而出现解吸滞后现象。

棕色石灰土、黑色石灰土的吸附和解吸分配系数见图3。

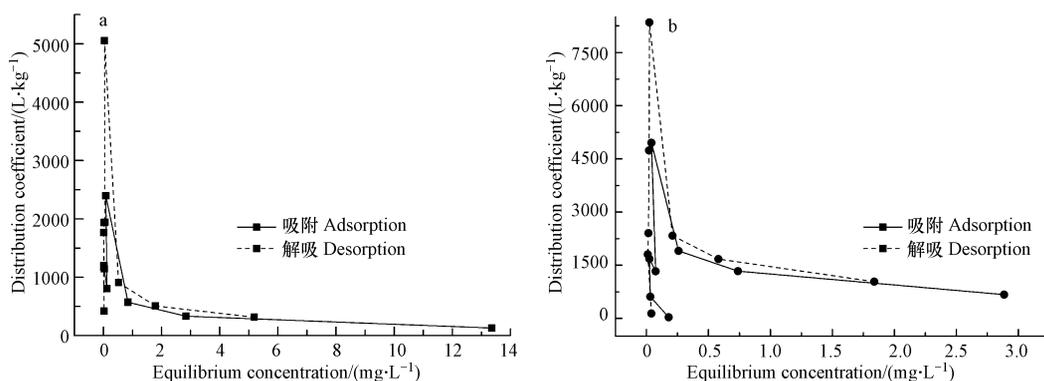


图3 棕色石灰土(a)黑色石灰土(b)中Cd的分配系数与平衡浓度间的关系

Fig.3 Relationship between Cd distribution coefficient and equilibrium Cd concentration in Brown rendzina (a) and Rendizina (b)

两种石灰性土壤的分配系数随平衡浓度的曲线变化特征相似,总体上均随着平衡浓度的增加而降低。 $k_{d(\text{sorp})}$ 值在低平衡浓度时存在一个峰值,表明在平衡浓度较低时土壤表面对 Cd²⁺ 具有更高的亲和力。 $k_{d(\text{sorp})}$ 值的减小通常意味着土壤胶体表面吸附位点的饱和,同时也表明了土壤中 Cd²⁺ 的非线性吸附行为^[6]。另外,解吸反应的 $k_{d(\text{desorp})}$ 值总体上略高于吸附方向的分配系数 $k_{d(\text{sorp})}$,表明解吸滞后,滞后系数 HI_2 见表5。石灰性土壤中 Cd²⁺ 的负载量较低时, HI_2 在一个较小的浓度范围内表现出随 Cd²⁺ 添加浓度增加而增大的特征,则石灰性土壤中被吸附 Cd²⁺ 的解吸难度在降低;随着 Cd²⁺ 负载量的升高, HI_2 值呈现减

小的趋势,被吸附的 Cd²⁺ 解吸较困难.这可能与吸附-解吸机理的转变相关.Cd²⁺ 添加浓度较低时,Cd²⁺ 首先占据土壤表面的高能吸附位点,此时被吸附的 Cd²⁺ 可逆性较低或不可逆;随着高能吸附位点的饱和,Cd²⁺ 只能与低能吸附位点结合,而表现出一定的可逆性、易解吸.继续增大 Cd²⁺ 的浓度,则其开始与石灰性土壤中碳酸盐形成 CdCO₃ 沉淀,该碳酸盐结合态镉在酸性条件下经溶解反应可释放被吸附的 Cd²⁺.Bradl^[20] 曾指出在低 Cd²⁺ 浓度时石灰性土壤对 Cd²⁺ 的吸附以离子交换作用为主,而高 Cd²⁺ 浓度时则以沉淀作用为主.因此,本试验中在 Cd²⁺ 添加浓度较高时,Cd²⁺ 不易解吸.

由表 5 可知,随着初始 Cd²⁺ 浓度的增加,滞后系数 HI₃ 整体上亦呈增长趋势.HI₃ 值越大,则解吸滞后越明显,被吸附的 Cd²⁺ 越难脱附.Cd²⁺ 浓度较低时,则浓度梯度亦较小,从而由浓差扩散作用进入土壤结构空隙的 Cd²⁺ 含量较少;然而当 Cd²⁺ 浓度较高时,较高的浓度差将促使更多的 Cd²⁺ 进入土壤空隙.这些被固定于土壤结构空隙的 Cd²⁺ 很难解吸附再次进入平衡溶液.

表 5 滞后指数 HI₂ 和 HI₃
Table 5 Hysteresis indexes HI₂ and HI₃

C ₀ / (mg·L ⁻¹)	棕色石灰土 Brown rendzina		黑色石灰土 Rendzina	
	HI ₂ /%	HI ₃ /%	HI ₂ /%	HI ₃ /%
1	32.17	1.12	65.98	1.09
2	40.97	1.02	30.06	0.82
5	58.54	1.02	71.91	0.42
10	52.59	0.39	40.65	0.24
25	37.24	2.15	18.34	0.85
50	34.72	3.79	20.42	1.18
100	58.69	5.99	35.06	1.89

综上,Cd²⁺ 在石灰性土壤中的解吸存在明显的滞后效应.石灰性土壤具有较高的 pH 值和碳酸钙及有机碳含量,可与 Cd²⁺ 结合形成难解吸的内圈配合物和碳酸镉沉淀^[21],导致 Cd²⁺ 在石灰性土壤中的解吸滞后效应;另外,在较高的添加 Cd²⁺ 浓度时,浓差扩散作用促使更多的 Cd²⁺ 进入土壤结构空隙而难解吸,亦呈现明显的解吸滞后.

2.3 滞后效应对土/水污染的影响

综合前文解吸特性和解吸滞后效应的研究可发现,本试验的两种石灰性土壤(棕色石灰土和黑色石灰土)具有极为相近的解吸特征,都存在明显的吸附/解吸滞后现象.石灰性土壤和 Cd²⁺ 组成的系统中,石灰性土壤对 Cd²⁺ 具有较强的吸附性,一旦吸附则较难解吸.当表层石灰性土壤受到重金属 Cd²⁺ 的污染时,由于其对 Cd²⁺ 的固持作用较强,在短时间内不会对当地地下水造成污染.但在雨水长期淋溶和淋滤的作用下,部分 Cd²⁺ 解吸进入土壤孔隙水;随着地下水位的上升,将土壤包气带中部分被解吸的 Cd²⁺ 带入地下水,从而降低了土壤孔隙水中的 Cd²⁺ 浓度.当孔隙水中的 Cd²⁺ 浓度逐渐下降之后,吸附-解吸平衡则向解吸方向进行,结果则会导致更多的 Cd²⁺ 进入地下水.另外,碳酸盐结合态的 Cd²⁺ 对溶液特性十分敏感,溶液 pH 的波动、竞争离子的出现均会导致该类污染物的溶解,进而解吸进入地下水,从而对地下水造成低浓度却持久性的污染^[22].在西南岩溶区湿润多雨的气候条件下,大气降水将大量的 CO₂ 带入土壤包气带,这势必导致碳酸镉沉淀的溶解,加大石灰性土壤中吸附 Cd²⁺ 的解吸.

3 结论(Conclusion)

(1) 低 Cd²⁺ 初始浓度和低 Cd²⁺ 吸附量时,石灰性土壤中 Cd²⁺ 解吸量和解吸率均较小,随着初始浓度和吸附量的增加,Cd²⁺ 的解吸量和解吸率明显增加;Cd²⁺ 解吸量和吸附量呈极显著的二次幂函数关系.石灰性土壤对 Cd²⁺ 解吸能力较弱,平均解吸率为 3.46%—19.48%.其中,棕色石灰土 Cd²⁺ 解吸率高出黑色石灰土 2 倍有余,这可能源于黑色石灰土比棕色石灰土具有更高的有机质和碳酸钙含量.三步连续解吸中 Cd²⁺ 的解吸量相当,表明岩溶区石灰土中 Cd²⁺ 的持续性脱附能力较好.在吸附-解吸等温线的模型拟合中,Linear 和 Freundlich 方程均能很好地描述棕色石灰土对 Cd²⁺ 的等温解吸过程;黑色石灰土对 Cd²⁺

的解吸等温拟合仅与 Linear 模型呈显著相关关系。

(2) 棕色石灰土和黑色石灰土中 Cd^{2+} 的解吸存在明显的滞后现象. 初始 Cd^{2+} 浓度越大 (或土壤中 Cd^{2+} 的负载量越大), 则解吸滞后程度越显著, Cd^{2+} 越不易从石灰性土壤表面脱附. 黑色石灰土的滞后程度略高于棕色石灰土, 与两者的解吸特性相吻合。

参考文献 (References)

- [1] GHRAIR A M, INCWERSEN J, STRECK T. Immobilization of heavy metals in soils amended by nanoparticulate zeolitic tuff: Sorption-desorption of cadmium[J]. *J Plant Nutr Soil Sci*, 2010, 173: 852-860.
- [2] SWIFT R S, MCLAREN R G. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids[J]. *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*, 1991, 190: 257-292.
- [3] 陈苏, 孙丽娜, 晁雷, 等. 污染土壤中 Sn, Hg, Sb, Bi 解吸动力学特性的研究[J]. *生态环境*, 2008, 17(2): 627-630.
CHEN S, SUN L N, CHAO L, et al. The desorption kinetics character of Sn, Hg, Sb and Bi in polluted soils[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(2): 627-630 (in Chinese).
- [4] 郭观林, 周启星. 重金属镉在黑土和棕色石灰土中的解吸行为比较[J]. *环境科学*, 2006, 27(5): 1013-1019.
GUO G L, ZHOU Q X. Comparison on desorptive behavior of cadmium in rendzina and brown rendzina[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(5): 1013-1019 (in Chinese).
- [5] HAMIDPOURA M, KALBASI M, AFYUNI M, et al. Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181: 686-691.
- [6] MA L, SOUTHWICK L M, WILLIS G H, et al. Hysteresis characteristics of atrazine adsorption-desorption by a Sharkey soil[J]. *Weed Sci*, 1993, 41: 627-633.
- [7] BARRIUSO E, LAIRD D A, KOSKINEN W C, et al. Atrazine desorption from smectites[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1994, 58: 1632-1638.
- [8] O'CONNOR G A, WIERENGA P J, CHENG H H, et al. Movement of 2,4,5-T through large soil columns[J]. *Soil Sci*, 1980, 130(3): 157-162.
- [9] MEHRAN S, MAHMOUD K, HOSEIN S, et al. Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis[J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 2178-2184.
- [10] YELIZ A, ÜNSAL A, YEŞİM S A. Equilibrium, hysteresis and kinetics of cadmium desorption from sodium-feldspar using rhamnolipid biosurfactant[J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(16): 1857-1868.
- [11] HUANG W L, YU H, WEBER W J. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 1. A comparative analysis of experimental protocols[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 31: 129-148.
- [12] HUANG W L, WEBER W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(9): 2562-2569.
- [13] 徐洁, 侯万国, 台培东, 等. 东北污灌区草甸棕壤吸附重金属铅的形态分布及解吸行为[J]. *环境化学*, 2010, 29(2): 210-214.
XU J, HOU W G, TAI P D, et al. Speciation distribution and desorption of lead adsorbed on meadow brown soil in northeastern sewage irrigation district of China[J]. *Environment Chemistry*, 2010, 29(2): 210-214 (in Chinese).
- [14] 伊如汗, 张佳文, 陈明, 等. 炭石灰体系对于土壤中 Cd 赋存形态的影响[J]. *环境化学*, 2013, 32(11): 2044-2049.
YI R H, ZHANG J W, CHEN M, et al. Effect of char-lime system on the speciation of cadmium in the soil[J]. *Environment Chemistry*, 2013, 32(11): 2044-2049 (in Chinese).
- [15] AZEEZ J O, OBANLA S O, OJO A O, et al. Cadmium sorption and desorption characteristics of tropical alfisols from different land uses [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2010, 41: 108-121.
- [16] HAMIDPOUR M, AFYUNI M, KALBASI M, et al. Mobility and plant-availability of Cd(II) and Pb(II) adsorbed on zeolite and bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 48: 342-348.
- [17] SANDER M, LU Y F, PIGNATELLO J J. A thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis[J]. *J Environ Qual*, 2005, 34: 1063-1072.
- [18] CHEFFTZ B, BILKIS Y I, POLUBESOVA T. Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments [J]. *Water Research*, 2004, 38: 4383-4394.
- [19] APPEL C, MA L. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils[J]. *J Environ Qual*, 2002, 31: 581-589.
- [20] BRADL H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277: 1-18.
- [21] 王金贵, 吕家珑, 李宗仁. 镉在土壤中吸附的能量特征和解吸滞后效应研究[J]. *安徽农业科学*, 2013, 41(25): 10290-10293.
WANG J G, LYU J L, LI Z R. Study on energy characteristics and hysteresis effect of cadmium in soils[J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2013, 41(25): 10290-10293 (in Chinese).
- [22] 李振泽. 土对重金属离子的吸附解吸特性及其迁移修复机制研究[D]. 杭州: 浙江大学工程学院博士学位论文, 2009.
LI Z Z. Adsorption-desorption characteristics and migration repair mechanism of heavy metal ions on soils[D]. Hangzhou: College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University Ph.D. Thesis, 2009 (in Chinese).