

# 碳酸钙对土壤镉吸附及解吸的影响

汪 洪, 周 卫, 林 葆

(中国农业科学院土壤肥料研究所, 农业部植物营养学重点开放实验室, 北京 100081)

**摘要:**采用等温吸附法,并以 1mol/L  $\text{KNO}_3$  进行解吸试验,研究  $\text{CaCO}_3$  对 3 种土壤镉吸附和解吸的影响。结果表明,3 种土壤的原状土样对镉吸附总趋势为:栗钙土>棕壤>淋溶褐土,均符合 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temink 方程,其中以 Freundlich 方程最佳。镉的专性吸附量表现为栗钙土>淋溶褐土>棕壤。添加  $\text{CaCO}_3$  使 3 种土壤中镉的吸附量增加,增加幅度棕壤为 4%~11%,淋溶褐土 2%~11%,栗钙土 2%~8%。外界加入的镉浓度越高,增加幅度越大。Freundlich 方程( $\lg X = \lg K + \lg C/n$ )拟合的参数结果表明:加入  $\text{CaCO}_3$  后, $K$  和  $n$  值均下降;Langmuir 方程中镉最大吸附值增加,吸附平衡常数减小。可以推测, $\text{CaCO}_3$  的存在之所以能够使土壤体系吸附镉能力增加,除  $\text{CaCO}_3$  本身的吸附作用外,还可能影响反应体系的平衡系数。加入  $\text{CaCO}_3$ ,土壤对镉的专性吸附明显增加,尤其以棕壤专性吸附的镉最多,淋溶褐土其次,而栗钙土增加较少。栗钙土去除  $\text{CaCO}_3$  后,镉的吸附减少了 2.0%~26.0%,土壤专性吸附的镉减少 4.0%~38.2%。3 种土壤镉的解吸能力表现为:棕壤>淋溶褐土>栗钙土。添加  $\text{CaCO}_3$ ,土壤镉的解吸量下降。去除  $\text{CaCO}_3$  后,栗钙土镉的解吸量明显增加。

**关键词:**土壤镉;吸附;解吸;碳酸钙

## Effect of calcium carbonate on adsorption and desorption of cadmium in soils

WANG Hong, ZHOU Wei, LIN Bao (Soil and Fertilizer Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Plant Nutrition Research, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)

**Abstract:** A batch experiment was conducted to study the effect of calcium carbonate on the adsorption and desorption of Cd in three kinds of soils. The solution of different Cd concentrations prepared with  $\text{CdCl}_2$  was equilibrated with soil samples by shaking for 12 hours and 1mol/L  $\text{KNO}_3$  was used to extract the exchangeable Cd. The effect of calcium carbonate was investigated by removal of calcium carbonate (by 0.5mol/L pH5.0 NaAc-HAc) in castanozem soil and by adding of calcium carbonate (1.0%) to leached cinnamon soil, brown earth and castanozem soil, respectively. The results showed that (1) the total amounts of Cd adsorption and specific Cd adsorption were increased in the following order: leached cinnamon soil < brown earth < castanozem soil. The adsorption isotherms of Cd in the three tested soils could be described by the Langmuir, Freundlich, and Temink equations, especially the Freundlich equation was fitted best. (2) With the addition of  $\text{CaCO}_3$ , the Cd adsorption in brown earth could be increased by about 4%~11%, that in leached cinnamon soil was increased by about 2%~11%, and that in castanozem soil about 2%~8%. (3) The addition of  $\text{CaCO}_3$  might also lead to the increase of specific Cd adsorption in those soils. The highest (40%~100%) increase occurred in the brown earth, the next is leached cinnamon soil, about 2.2%~26.5%, castanozem soil just had little increase of Cd specific adsorption. (4) The maximum adsorption capacity ( $X_m$ ) described in the Langmuir equation was 10.42mg/g in castanozem soil, 6.60mg/g in brown earth, and 5.78mg/g in leached cinnamon soil, respectively. The  $X_m$  increased by adding  $\text{CaCO}_3$  to soils. The two constants in the Freundlich equation ( $\lg X = \lg K + \lg C/n$ ) such as the  $K$  values, as a measurement of

基金项目:国家自然科学基金资助项目(批准号 49671044)

收稿日期:1999-07-30;修订日期:2000-04-10

作者简介:汪 洪(1970~),男,安徽省桐城市人,博士,助理研究员。主要从事土壤和植物中微量元素营养及重金属污染研究。

the capacity of adsorption, and the  $n$  values, related to the ratio of the solvent molecular released from solute and adsorbent surface, were decreased by the addition of  $\text{CaCO}_3$ . (5) The amounts of Cd desorbed by  $\text{KNO}_3$  were increased in the following order, brown earth > leached cinnamon soil > castanozem soil. The capacity of Cd desorption significantly was decreased by adding  $\text{CaCO}_3$  to soils. (6) The removal of  $\text{CaCO}_3$  from castanozem soil could lower both adsorption capacity and the amount of specific Cd adsorption, but increased the Cd desorption markedly.

**Key words:** cadmium; adsorption; desorption; calcium carbonate

文章编号: 1000-0933(2001)06-0932-06 中图分类号: S153 文献标识码: A

长期污灌、含镉磷肥施用以及工业地区大气沉降等,都会造成土壤镉污染,土壤中的镉可通过食物链直接危害人类健康。作物吸收的镉及食物链中镉的积累受到土壤溶液中镉浓度控制。而土壤溶液中镉则与吸附和解吸、沉淀和溶解反应有密切关系。业已证明,施用石灰后,土壤  $\text{NaNO}_3$  浸提的镉量减少<sup>[1]</sup>,植物对镉的吸收下降<sup>[2]</sup>。对于酸性土壤,一般认为施用石灰,提高了土壤 pH,使土壤表面负电荷增加,从而导致土壤对镉的亲合性增加<sup>[3]</sup>,而且 pH 升高,有利于  $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CdOH}^+ + \text{H}^+$  反应向右进行,  $\text{CdOH}^+$  的存在,有利于镉的吸附量提高<sup>[4]</sup>。然而迄今利用 pH 较高的土壤进行该研究的较少,从土壤吸附和解吸反应这一角度去研究  $\text{CaCO}_3$  减轻镉毒害的报道也不多。为此本文选用 3 种土壤,通过添加或去除  $\text{CaCO}_3$  方法,对此问题进行了研究,以探讨施用  $\text{CaCO}_3$  改良镉污染土壤的机理。

## 1 材料和方法

**1.1 供试土壤** 分别是采自山东莱阳的棕壤、北京顺义的淋溶褐土、青海湟中的栗钙土。土壤均取自荒地 0~20cm 表层,风干后过 1mm 筛备用。土壤基本性状见表 1。

表 1 供试原状土壤基本性状

Table 1 The basic properties of the soils used

| 土壤<br>Soils              | pH   | $\text{CaCO}_3$ 含量<br>Concentration of<br>$\text{CaCO}_3$ (g/kg) | 有机质<br>O. M.<br>(g/kg) | 颗粒(mm)组成(%)<br>Mechanical composition |           |            |        |
|--------------------------|------|------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------|-----------|------------|--------|
|                          |      |                                                                  |                        | >0.05                                 | 0.05~0.01 | 0.01~0.001 | <0.001 |
| 棕壤<br>Brown earth        | 6.05 | —                                                                | 16.0                   | 35                                    | 35        | 13         | 17     |
| 淋溶褐土<br>Leached cinnamon | 7.70 | —                                                                | 11.5                   | 56                                    | 29        | 8          | 7      |
| 栗钙土<br>Castanozem        | 7.80 | 56.0                                                             | 10.3                   | 21                                    | 47        | 21         | 11     |

—,未测出 Not determined

**1.2 去  $\text{CaCO}_3$  土样的制备** 参照蒋以超等方法<sup>[5]</sup>,将土壤样品用 pH5.0 NaAC-HAC 缓冲液反复处理,除去碳酸盐直至酸检无  $\text{CO}_2$  气泡反应为止,用去离子水反复洗涤去除多余的缓冲液后,加入 0.5mol/L  $\text{CaCl}_2$  溶液处理制成钙饱和土壤,再用去离子水反复洗涤至用  $\text{AgNO}_3$  检验无白色沉淀为止。将此土样烘干后备用。

**1.3 加  $\text{CaCO}_3$  处理** 原土样各称 1.000g 加入 1%  $\text{CaCO}_3$  混匀制成加  $\text{CaCO}_3$  土样。

**1.4 等温吸附试验** 称 1.000g 土样加入 100ml 离心管中,按土液比 1:20 加入  $\text{CdCl}_2$ , Cd 浓度处理 0, 25, 50, 100, 150, 200, 250mg/L 土共 7 个系列, 25℃ 下振荡 12h 后,静置过夜 12h,次日离心(转速 5000rpm),取上清液测定 Cd 浓度,根据吸附平衡前后镉浓度差计算土壤镉吸附量。

**1.5 解吸实验** 取上述盛有镉吸附平衡后土样的离心管,沉淀用 95% 乙醇洗涤至溶液中无  $\text{Cd}^{2+}$  (本试验共洗三次),加入 1mol/L  $\text{KNO}_3$  10ml 振荡浸提 16h,离心,上清液测定 Cd 浓度,计算出 Cd 解吸量。用土壤镉吸附量减去 1mol/L  $\text{KNO}_3$  交换出的 Cd 量即为专性吸附态  $\text{Cd}^{[6]}$ 。

**1.6 测定方法** Cd 的测定采用原子吸收分光光度计法。其它是用常规方法。

## 2 结果与讨论

## 2.1 不同土壤对镉的吸附特性

3 种土壤的原状土样品对镉的吸附总量均随平衡液中 Cd 的浓度增加而增大(图 1)。多种方程拟合结果表明,3 种原状土样对镉的吸附均符合 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temink 方程(表 2,表 3,表 4),其中以 Freundlich 方程最佳,具有较高的相关系数和  $F$  值,均达极显著性水平。

不同土壤间比较可得出镉吸附总趋势是栗钙土>棕壤>淋溶褐土,只是在外界加入的镉浓度低(<100mg/L)时,差别不明显。从方程拟合的参数看,Langmuir 方程的最大吸附值 3 种土壤分别为栗钙土(10.42mg/g)>棕壤(6.60mg/g)>淋溶褐土(5.78mg/g)。吸附平衡常数  $K$  分别  $0.002<0.003<0.004$ 。Freundlich 方程模拟的参数中, $K$  值是与平衡常数呈正比的特征参数,本试验  $K$  值均小于 1, $K$  越小, $\lg K$  越大,表示反应越易进行, $n$  值可作为吸附强弱的一个指标, $n$  越小,显示吸附剂的吸附强度愈强,吸附热降低,覆盖度增加。 $K$  和  $n$  值大小顺序为淋溶褐土>棕壤>栗钙土。

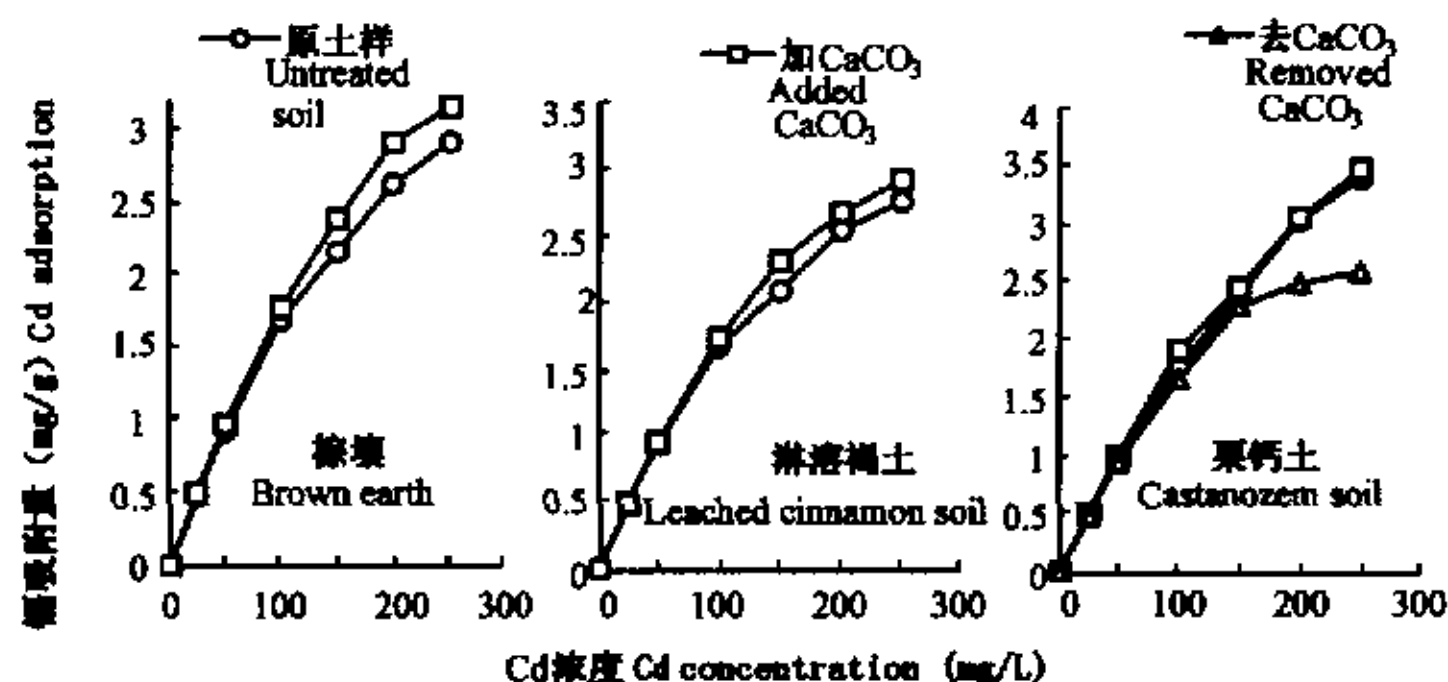


图 1 土壤对镉的吸附等温曲线

Fig. 1 Soil Cd adsorption isotherms

不同土壤对镉的吸附强弱不同,与土壤性质有关。John<sup>[7]</sup>利用 Langmuir 方程描述镉的吸附,其  $K$  值大小是有机土最高,另外质地较粘, $K$  值也增大。Levi-Minzi<sup>[8]</sup>发现土壤对镉的吸附可用 Freundlich 方程很好拟合,同时也符合 Langmuir 方程。Langmuir 方程计算的参数最大吸附值  $X_m$  和结合能系数与 CEC 和有机质含量呈很好的相关性。Filius 等(1998)<sup>[9]</sup>研究结果表明,土壤对镉的吸附符合 Freundlich 方程,且吸附量与土壤 pH 和有机质(OC)存在以下关系: $S=K(H^+)^a(OC)^b c^M$ 。土壤中粘粒矿物、氧化物及其有机质是吸附镉的主要物质,土壤 pH 是一重要影响因素,随之提高,土壤对镉的吸附量增加<sup>[10]</sup>。同时土壤胶体表面的负电荷密度对镉的吸附具有重要作用,2:1 型粘粒矿物,具有较高的 CEC,对镉的吸附量较高<sup>[4]</sup>。本试验所用 3 种土壤,栗钙土的 pH 和粘粒含量较高,土壤镉吸附量较高。淋溶褐土,尽管 pH 较高,但土壤质地偏砂,粘粒含量低,相对于粘粒较高的棕壤,镉吸附量相对较低。

表 2 等温吸附方程拟合棕壤对镉的吸附

Table 2 Parameters for the isotherm equations describing cadmium adsorption in brown earth

| 方程<br>Equation              | 原土样<br>Untreated soil |        |       |        | 加 CaCO <sub>3</sub><br>Added CaCO <sub>3</sub> |        |       |        |
|-----------------------------|-----------------------|--------|-------|--------|------------------------------------------------|--------|-------|--------|
| Langmuir 方程                 | $R^2$                 | $F$ 值  | $X_m$ | $K$    | $R^2$                                          | $F$ 值  | $X_m$ | $K$    |
| $C/X=$<br>$1/(X_m K)+C/X_m$ | 0.986                 | 282.47 | 6.60  | 0.0033 | 0.939                                          | 61.83  | 7.47  | 0.0030 |
| Freundlich 方程               | $R^2$                 | $F$ 值  | $n$   | $K$    | $R^2$                                          | $F$ 值  | $n$   | $K$    |
| $\lg X=\lg K+\lg C/n$       | 0.991                 | 426.10 | 1.27  | 0.0406 | 0.987                                          | 310.09 | 1.23  | 0.0386 |
| Temkin 方程                   | $R^2$                 | $F$ 值  | $A$   | $B$    | $R^2$                                          | $F$ 值  | $A$   | $B$    |
| $X=A+B\ln C$                | 0.981                 | 205.89 | -3.14 | 1.075  | 0.979                                          | 187.43 | -3.44 | 1.166  |

表 3 等温吸附方程拟合淋溶褐土对镉的吸附

Table 3 Parameters for the isotherm equations describing cadmium adsorption in leached cinnamon soil

| 方程<br>Equation                    | 原土样<br>Untreated soil |        |       |        | 加 CaCO <sub>3</sub><br>Added CaCO <sub>3</sub> |        |       |        |
|-----------------------------------|-----------------------|--------|-------|--------|------------------------------------------------|--------|-------|--------|
| Langmuir 方程<br>$C/X=1/(XmK)+C/Xm$ | $R^2$                 | $F$ 值  | $Xm$  | $K$    | $R^2$                                          | $F$ 值  | $Xm$  | $K$    |
|                                   | 0.986                 | 288.38 | 5.78  | 0.0039 | 0.970                                          | 131.44 | 6.63  | 0.0034 |
| Freundlich 方程<br>$lgX=lgK+lgC/n$  | $R^2$                 | $F$ 值  | $n$   | $K$    | $R^2$                                          | $F$ 值  | $n$   | $K$    |
|                                   | 0.988                 | 343.47 | 1.32  | 0.0456 | 0.987                                          | 308.47 | 1.27  | 0.0417 |
| Temkin 方程<br>$X=A+BlnC$           | $R^2$                 | $F$ 值  | $A$   | $B$    | $R^2$                                          | $F$ 值  | $A$   | $B$    |
|                                   | 0.985                 | 255.47 | -2.93 | 1.0197 | 0.985                                          | 270.16 | -3.20 | 1.102  |

表 4 等温吸附方程拟合栗钙土对镉的吸附

Table 4 Parameters for the isotherm equations describing cadmium adsorption in castanozem soil

| 方程<br>Equation                    | 原土样<br>Untreated soil |        |       |        | 加 CaCO <sub>3</sub><br>Added CaCO <sub>3</sub> |       |       |        | 去 CaCO <sub>3</sub><br>Removed CaCO <sub>3</sub> |       |       |        |
|-----------------------------------|-----------------------|--------|-------|--------|------------------------------------------------|-------|-------|--------|--------------------------------------------------|-------|-------|--------|
| Langmuir 方程<br>$C/X=1/(XmK)+C/Xm$ | $R^2$                 | $F$ 值  | $Xm$  | $K$    | $R^2$                                          | $F$ 值 | $Xm$  | $K$    | $R^2$                                            | $F$ 值 | $Xm$  | $K$    |
|                                   | 0.987                 | 365.0  | 9.79  | 0.0022 | 0.957                                          | 81.5  | 9.86  | 0.0022 | 0.943                                            | 65.3  | 5.16  | 0.0046 |
| Freundlich 方程<br>$lgX=lgK+lgC/n$  | $R^2$                 | $F$ 值  | $n$   | $K$    | $R^2$                                          | $F$ 值 | $n$   | $K$    | $R^2$                                            | $F$ 值 | $n$   | $K$    |
|                                   | 0.996                 | 1340.6 | 1.19  | 0.0355 | 0.992                                          | 414.0 | 1.18  | 0.0354 | 0.976                                            | 160.8 | 1.34  | 0.0484 |
| Temkin 方程<br>$X=A+BlnC$           | $R^2$                 | $F$ 值  | $A$   | $B$    | $R^2$                                          | $F$ 值 | $A$   | $B$    | $R^2$                                            | $F$ 值 | $A$   | $B$    |
|                                   | 0.964                 | 94.3   | -3.86 | 1.279  | 0.973                                          | 169.4 | -3.91 | 1.301  | 0.984                                            | 239.6 | -2.79 | 0.986  |

3 种土壤的原状土样对镉的专性吸附量表现为:栗钙土>淋溶褐土>棕壤。在棕壤和淋溶褐土上,外界加入镉较高浓度的处理,镉的专性吸附量下降(表 5)。专性吸附的镉量占土壤镉总吸附量的比例是栗钙土>淋溶褐土>棕壤,尤其是栗钙土,低浓度镉的加入,基本上以专性吸附为主,但是不能排除该土壤中还存在镉的化学沉淀平衡,因为土壤中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 较多且 pH 较高时,土壤存在 CaCO<sub>3</sub> 平衡<sup>[11]</sup>。

表 5 土壤对镉的专性吸附量(mg/g)

Table 5 The amount of Cd specific adsorption in soils

| 镉浓度<br>Concentration<br>of Cd(mg/L) | 棕壤<br>Brown earth |                    | 淋溶褐土<br>Leached cinnamon soil |                    | 栗钙土<br>Castanozem soil |                    |                    |
|-------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
|                                     | 原土样               | +CaCO <sub>3</sub> | 原土样                           | +CaCO <sub>3</sub> | 原土样                    | +CaCO <sub>3</sub> | -CaCO <sub>3</sub> |
| 25                                  | 0.21              | 0.42               | 0.44                          | 0.45               | 0.50                   | 0.50               | 0.48               |
| 50                                  | 0.50              | 0.72               | 0.71                          | 0.76               | 0.97                   | 1.00               | 0.90               |
| 100                                 | 0.65              | 0.95               | 1.00                          | 1.08               | 1.75                   | 1.92               | 1.45               |
| 150                                 | 0.54              | 0.82               | 1.02                          | 1.27               | 2.26                   | 2.35               | 1.85               |
| 200                                 | 0.64              | 0.94               | 1.20                          | 1.37               | 2.78                   | 2.79               | 1.84               |
| 250                                 | 0.47              | 0.78               | 1.13                          | 1.23               | 2.92                   | 2.99               | 1.81               |

## 2.2 去除和添加 CaCO<sub>3</sub> 对土壤镉吸附特性的影响

向 3 种土壤中添加 CaCO<sub>3</sub>, 镉的吸附量增加, 对镉吸附增加幅度棕壤为 4%~11%, 淋溶褐土幅度 2%~11%, 栗钙土 2%~8%。只是土壤中原有 CaCO<sub>3</sub> 较高的栗钙土, CaCO<sub>3</sub> 的加入影响程度较小。镉处理浓度较低和较高时, CaCO<sub>3</sub> 的加入, 3 种土壤对镉的吸附增加较少。等温吸附曲线拟合, 也以 Freundlich 方程最好,  $K$  和  $n$  值均下降, 表明吸附强度较高, 吸附反应较易进行。可以推测, CaCO<sub>3</sub> 的存在之所以能够使土壤体系吸附镉能力增加, 除 CaCO<sub>3</sub> 本身的吸附作用外, 还可能明显改变了反应体系的平衡系数。Langmuir

方程的拟合参数也得到一致结果:最大吸附值  $X_m$  均增加,增加的百分数分别为:栗钙土  $0.7\% <$  棕壤  $13.2\% <$  淋溶褐土  $14.7\%$ 。吸附平衡常数  $K$  值棕壤和淋溶褐土表现下降(表 2,表 3,表 4)。

栗钙土去除  $\text{CaCO}_3$  后,镉的吸附下降,下降幅度为  $2.0\% \sim 26\%$ ,在外界镉浓度较高,镉的吸附下降更大(图 1)。Langmuir 方程的拟合参数表明,去除  $\text{CaCO}_3$  后,最大吸附值比起原状土样,降低了  $47.3\%$ ,吸附反应平衡常数增加了 1 倍。Freundlich 方程拟合的结果也表明,参数  $K$  和  $n$  值均有较大幅度升高(表 4)。由此可见, $\text{CaCO}_3$  的存在,对栗钙土镉吸附具有一定的作用,尤其外界镉浓度较高时,作用更大。

表 6 3 种土壤专性吸附的镉量占土壤总的吸附镉量的比例(%)

Table 6 The percentage of specific Cd adsorption in the total Cd adsorption

| 镉浓度<br>Concentration<br>of Cd(mg/L) | 棕壤          |                   | 淋溶褐土                  |                   | 栗钙土             |                   |                   |
|-------------------------------------|-------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
|                                     | Brown earth |                   | Leached cinnamon soil |                   | Castanozem soil |                   |                   |
|                                     | 原土样         | + $\text{CaCO}_3$ | 原土样                   | + $\text{CaCO}_3$ | 原土样             | + $\text{CaCO}_3$ | - $\text{CaCO}_3$ |
| 25                                  | 22          | 85                | 91                    | 92                | 100             | 100               | 98                |
| 50                                  | 55          | 75                | 76                    | 80                | 100             | 100               | 96                |
| 100                                 | 38          | 54                | 59                    | 61                | 98              | 100               | 87                |
| 150                                 | 25          | 34                | 49                    | 55                | 94              | 95                | 81                |
| 200                                 | 24          | 32                | 47                    | 51                | 91              | 91                | 74                |
| 250                                 | 16          | 26                | 41                    | 42                | 86              | 86                | 69                |

加入  $\text{CaCO}_3$ ,土壤对镉的专性吸附也明显增加,尤其以棕壤专性吸附的镉最多,增加幅度为  $40\% \sim 100\%$ ,这可能与棕壤的 pH 值较低有关。淋溶褐土加入  $\text{CaCO}_3$  后,专性吸附量增加了  $2.2\% \sim 26.5\%$ 。而栗钙土专性吸附的镉增加较少,无论镉浓度较低或较高,基本没有增加。栗钙土去除  $\text{CaCO}_3$  后,土壤专性吸附的镉下降幅度在  $4.0\% \sim 38.2\%$ 。随外界加入镉的浓度增加,专性吸附的镉占总吸附量的比例越小(表 6)。

### 2.3 土壤镉的解吸特性以及 $\text{CaCO}_3$ 对解吸的影响

3 种土壤的原状土样镉解吸能力正好与土壤对镉的吸附相反,解吸程度表现为:棕壤  $>$  淋溶褐土  $>$  栗钙土。添加  $\text{CaCO}_3$  可使土壤镉的解吸量下降,当外界镉浓度为  $50\text{mg/L}$  时,棕壤、淋溶褐土镉解吸下降达  $40\%$  以上。而在外界镉处理浓度为  $100$  和  $150\text{mg/L}$  时,栗钙土的镉解吸下降最甚。去除  $\text{CaCO}_3$  后,栗钙土对吸附镉的解吸量明显增加,与原状土样相比,解吸量增加幅度高达  $60\%$  以上。可见  $\text{CaCO}_3$  的存在,对土壤体系中镉的保留能力具有重要的作用。

土壤中施用石灰减少植物对镉的吸收<sup>[2]</sup>和土壤  $\text{NaNO}_3$  浸提的镉量<sup>[1]</sup>,主要原因有以下几种:(1)可以认为是由于施用石灰后,土壤 pH 提高,土壤表面负电荷增加,从而土壤对镉的亲合性增加<sup>[3]</sup>,同时 pH 升高,也有利于  $\text{CdOH}^+$  的存在,从而提高镉吸附量<sup>[4]</sup>。(2)采用连续提取法研究受镉污染的红壤中镉的形态发现,添加  $\text{CaCO}_3$  可降低水溶态镉和  $0.1\text{mol/L}$   $\text{HCl}$  提取的镉量,并能使土壤交换态镉明显向有机态、铁铝氧化物包被态及硫化物态的镉转化<sup>[12]</sup>。但是 Ma & Uren<sup>[13]</sup> 的研究表明: $\text{CaCO}_3$  加入对土壤中其它形态的镉没有多大影响。在本试验中,所用土壤 pH 在  $6.0 \sim 8.0$  之间,加入  $\text{CaCO}_3$  后,土壤吸附和专性吸附镉的程度有所加强,在不含  $\text{CaCO}_3$  的淋溶褐土和棕壤上时,加入  $\text{CaCO}_3$  的效应更甚。栗钙土去除  $\text{CaCO}_3$  后,土壤镉吸附量下降。 $\text{CaCO}_3$  本身可能会作为镉吸附载体。Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合的参数表明, $\text{CaCO}_3$  的加入,土壤体系吸附反应的平衡常数和结合能会发生变化;同时, $\text{CaCO}_3$  的加入,土壤镉的解吸程度也减少,保留镉的能力较强。而栗钙土中去除  $\text{CaCO}_3$  后,土壤吸附的镉解吸程度增强。这些结果从一定角度上解释了  $\text{CaCO}_3$  改良土壤镉污染的机理。

### 3 结论

3 种土壤原状土样对镉吸附总的趋势是:栗钙土  $>$  棕壤  $>$  淋溶褐土,对吸附镉的解吸能力表现为:棕壤  $>$  淋溶褐土  $>$  栗钙土。而对镉的专性吸附遵从以下顺序:栗钙土  $>$  淋溶褐土  $>$  棕壤。添加  $\text{CaCO}_3$  到土壤中,镉的吸附量和专性吸附量都增加,增加幅度一般以棕壤加较多,淋溶褐土其次,而栗钙土较少。从栗钙土中

去除  $\text{CaCO}_3$  后,镉的吸附量和专性吸附量均下降。Langmuir、Freundlich、Temink 方程均能较好地拟合土壤对镉的吸附,加入  $\text{CaCO}_3$  后, Freundlich 方程中参数  $K$  和  $n$  值下降, Langmuir 方程中的参数  $X_m$  值增加,  $K$  下降,表明  $\text{CaCO}_3$  的存在之所以使土壤体系吸附镉能力增加,除  $\text{CaCO}_3$  本身的吸附作用外,还可能明显影响整个反应体系的平衡系数。添加  $\text{CaCO}_3$ ,土壤镉的解吸量下降。栗钙土去除  $\text{CaCO}_3$  后,吸附的镉解吸量明显增加。可见  $\text{CaCO}_3$  的存在,对土壤体系中镉的保留也起到了重要作用。

#### 参考文献

- [1] Krebs R, Gupta S K, Furrer G, *et al.* Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludge-amended soils. *J. Environ. Qual.*, 1998, 27: 18~23.
- [2] Hooda P S, Alloway B J. The effect of liming on heavy metal concentrations in wheat, carrots and spinach grown on previously sludge-applied soils. *J. Agric. Sci.*, (Cambridge), 1996, 127: 289~294.
- [3] Naidu R, Bolan N S, Kookana R S, *et al.* Ionic strength and pH effects on surface charge and Cd sorption characteristics of soil. *J. Soil Sci.*, 1994, 45: 419~429.
- [4] Naidu R, Kookana R S, Sumner M E, *et al.* Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A review. *J. Environ. Qual.*, 1997, 26: 602~617.
- [5] 蒋以超,刘继芳,马义兵.  $\text{Zn}^{2+}$  在土壤中吸附的动力学. 土壤学报, 1993, 30(增刊): 11~18.
- [6] Tiller K G, Gerth J, Brummer G. The sorption of Cd, Zn, and Ni by soil clay fractions; procedures for partition of bound forms and their interpretation. *Geoderma*, 1984, 34: 1~16.
- [7] John M K. Cadmium adsorption maxima of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Can. J. Soil Sci.*, 1972, 52: 343~350.
- [8] Levi-minizi R, Soldatini G F, Riffaldi R. Cadmium adsorption by soils. *J. Soil Sci.*, 1976, 27: 10~15.
- [9] Filius A, Steck T, Richer J. Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH, isotherms and simulated leaching. *J. Environ. Qual.*, 1998, 27: 12~18.
- [10] 张桂银,董元彦,李学超. 土壤对镉的吸附及影响因素. 见:中国土壤学会,中国植物营养学会青年工作委员会编. 迈向 21 世纪的土壤与植物营养科学. 北京:中国农业科学出版社. 1997, 107~111.
- [11] Street J J, Lindsay W L, Sabey B R. Solubility and plant uptake of cadmium in soils amended with cadmium and sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 1997, 6: 72~77.
- [12] 吴留松,顾宗谦,谢思琴,等. 添加物对土壤提取液中铜、镉生物毒性的影响. 土壤学报, 1992, 29(4): 377~382.
- [13] Ma Y B, Uren N C. Transformations of heavy metals added to soil-application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma*, 1998, 84: 157~168.