

土壤固相组分对镉吸持试验研究

朱 亮 邵孝侯

(河海大学 南京 210098)

摘要 选用三种不同类型的土壤,用连续提取法去除土壤固相中碳酸盐(石灰性土壤)、氧化锰、有机质、无定型氧化铁和晶型氧化铁组分,制得分离某一组分或某几个组分后土壤钙饱和的样品,研究土壤固相各组分对 Cd 吸持的影响。研究表明,Cd 的吸持能力除受土壤理化性质的影响外,土壤固相组分及其相互作用直接控制着土壤对重金属 Cd 的吸持。

关键词 土壤污染 固相组分 Cd 吸持 重金属 镉,吸持试验,土质试验,

近年来国内外就土壤、矿物、腐殖质等对重金属吸持作用作了许多研究^[1-3],而对土壤中各固相组分对重金属吸持作用研究甚少。众所周知,土壤是由多个固相组分组成的复杂系统,土壤种类不同,其固相组分组成及含量也不同,固相组分及其组分之间相互作用直接影响土壤对重金属的吸持作用。分析研究土壤各固相组分对重金属的吸持作用,有助于进一步研究重金属在土壤中的形态分布及转化规律。

本文利用重金属形态分级方法^[4],依次去除土壤中某些固相组分,对红壤、水稻土、潮土三种不同类型土壤进行吸持实验研究,研究各组分对吸持重金属 Cd 的贡献。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

表 1 为供试土壤的基本理化性质,土样

采集地点分别为江西鹰潭红壤、江苏吴江水稻土及江苏淮阴潮土。各基本性质差异较大,有助于研究组分对 Cd 的吸持。

1.2 实验方法

1.2.1 土壤对 Cd 吸持试验

试验采用一次平衡法,用 0.01 mol/L NaNO₃ 作支持电解质,原土溶液中 Cd 浓度为 0, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0 mg/L, 土:液为 1:10,土壤 Cd 吸持量根据添加 Cd 和平衡液中 Cd 浓度差求得。

1.2.2 土壤固相组分分离方法及吸持试验

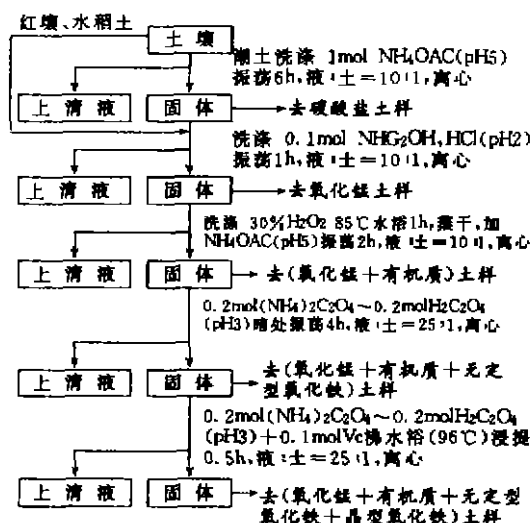
按附图,选择性地溶去土壤各固相组分,将上述去除某一固相组分或多个组分的残余土样每升分别加 2.0 mol CaCl₂(液:土 = 5:1),振荡一小时,离心去除清液,水洗直至无 Cl⁻ 为止(用 AgNO₃ 检验)。土样在 35℃ 烘干,磨细过 20 目筛,即得到去除某一组分或多个组

表 1 供试土壤的主要理化性质

土壤类型	母质	土层 (cm)	pH CaCl ₂	pH H ₂ O	CEC mol/kg	有机质 g/kg	CaCO ₃ g/kg	无定型氧化锰/mg·kg ⁻¹	无定型氧化铁/mg·kg ⁻¹	晶型氧化铁/mg·kg ⁻¹	物理性粘粒/g·kg ⁻¹
红壤	第四纪红色粘土	0~30	4.02	5.08	9.05	11.3	—	33.4	1905	1200	589
水稻土	黄土地残积物	~20	5.04	6.64	21.02	30.5	—	68.4	5980	6690	625
潮土	黄河冲积	~19	7.84	8.11	10.67	5.8	144.9	129	1425	8175	289

河海大学水资源开发利用国家专业实验室资助项目。

第一作者简介:朱亮,男,讲师,从事环境工程治理及保护研究。



附图 土样制备流程图

分的钙饱和土样。

去除某组分或多个组分的钙饱和土样对 Cd 吸持试验方法同 1.2.1。待测液中的 Cd 用 DCP 测定。

2 结果与分析

2.1 结果

2.1.1 潮土、水稻土、红壤对 Cd 吸持作用

土壤去除各固相组分后的吸附平衡试验结果见表 2。上述三种土壤吸持 Cd 均符合

Freundlich 方程 $S = kC_{eq}^{1/n}$, 式中 S 为吸持量 ($\mu\text{g/g}$), C_{eq} 为平衡液浓度 ($\mu\text{g/g}$), k, n 为与土壤和吸持质有关的常数。

通过比较吸持常数 k 值可以得出, 潮土对 Cd 吸持能力大于水稻土, 水稻土大于红壤。吸持量占投加量的比例称为土壤对 Cd 的吸持率, 经计算, 潮土对 Cd 吸持率为 99%, 水稻土为 96%, 红壤为 59%。可见红壤对 Cd 的吸持率较低, 而水稻土、潮土对重金属 Cd 有较大的吸附容量。从以上结果可以看出, 土壤理化性质不同, Cd 吸持率有明显差异。

2.1.2 土壤各相组分吸持 Cd 作用

表 3 为土壤各固相组分对 Cd 吸持贡献分析结果, 土样去除某些固相组分之后, 吸持常数 k 值变化很大。假设土壤各相组分对 Cd 吸持具有“加和性”, 则经计算可以看出, 各固相组分对重金属 Cd 吸持贡献大小不一样, 其中某些组分表现为正贡献, 某些组分表现为负贡献。

从表 3 还可看出, 红壤以原生或次生矿物等残渣对 Cd 吸持贡献最大, 水稻土中以氧化锰和残渣对 Cd 吸持贡献最大, 潮土中以碳酸盐组分对 Cd 吸持贡献最大。同时, 原生或次生矿物等残渣对 Cd 吸持亦有一定贡献。

表 2 土壤去除各固相组分后的吸附平衡试验结果

土壤	试验处理	吸附等温方程	吸持强度 k	n	相关系数 r
红壤	原土样	$S = 23.7 C_{eq}^{1.01}$	23.7	0.99	0.99
	去氧化锰	$S = 34.7 C_{eq}^{0.92}$	34.7	1.09	0.99
	去氧化锰、有机质	$S = 33.9 C_{eq}^{1.01}$	33.9	0.99	0.99
	去氧化锰、有机质、无定型铁、氧化铁	$S = 47.8 C_{eq}^{1.01}$	47.8	0.99	1.00
	去氧化锰、有机质、无定型铁、晶型铁	$S = 21.2 C_{eq}^{1.02}$	21.2	0.98	1.00
水稻土	原土样	$S = 176.8 C_{eq}^{0.74}$	176.8	1.36	1.00
	去氧化锰	$S = 83.0 C_{eq}^{0.93}$	83.0	1.07	1.00
	去氧化锰、有机质	$S = 98.6 C_{eq}^{0.97}$	98.6	1.03	1.00
	去氧化锰、有机质、无定型铁、晶型铁	$S = 99.1 C_{eq}^{0.73}$	99.1	1.33	1.00
潮土	原土样	$S = 1475.3 C_{eq}^{1.00}$	1475.3	1.00	1.00
	去碳酸盐	$S = 1.34 C_{eq}^{0.94}$	1.34	1.06	1.00
	去碳酸盐和氧化锰	$S = 0.60 C_{eq}^{1.00}$	0.60	1.00	1.00
	去碳酸盐和氧化锰、有机质	$S = 2.69 C_{eq}^{0.74}$	2.69	1.36	1.00
	去碳酸盐和氧化锰、有机质、无定型铁	$S = 0.91 C_{eq}^{0.92}$	0.91	1.09	1.00
	去碳酸盐和氧化锰、有机质、无定型铁、晶型铁	$S = 23.8 C_{eq}^{0.87}$	23.8	1.15	1.00

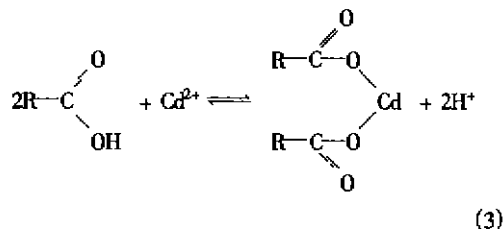
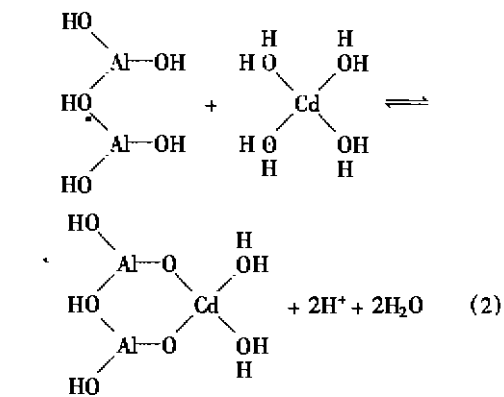
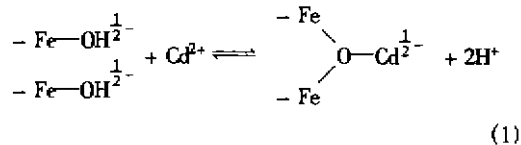
下面就其结果进行讨论。

表3 土壤各相组分对Cd吸持贡献分析结果

土壤	固相组分	吸持常数k
红壤	原土	23.7
	氧化锰	-11.0
	氧化铁	0.8
	无定型氧化铁	-13.9
	晶型氧化铁	-26.5
	残渣	21.3
水稻土	原土	176.8
	氧化锰	93.7
	有机质	-15.3
	氧化铁	0.5
	残渣	99.1
潮土	原土	1475.3
	碳酸盐	1474.0
	氧化锰	0.7
	有机质	-2.1
	无定型氧化铁	1.8
	晶型氧化铁	-22.5
	残渣	23.4

2.2 讨论

a. 土壤中各相组分如氧化锰、有机质、氧化铁、粘土矿物本身带有电荷,使其对Cd具有吸持能力,而且这些组分边缘的一些功能团可以以专性吸持重金属Cd。反应式为



所以当去除某一组分后,该组分对重金属吸持贡献消除,表现为k值减小,该组分对Cd吸持贡献表现为正贡献。同时,由于不同土壤中各固相组分相对含量和活性不同,导致了土壤间的某一固相组分吸持差异。

b. 土壤中某一组分不是单独存在的,而是以结合态形式存在。各种作用的化学键力使各组分形成无机-有机复合体,从而影响土壤电荷特性。如带负电荷粘土矿物通过氧化铁、铝或其它阳离子桥接作用与带负电荷有机质结合在一起,形成有机-无机复合体。Al、Fe及其它金属阳离子可以与有机质发生络合作用等等。从化学反应角度看,这种作用越强,其对负电荷抵消越多,所以导致某一组分对吸持重金属表现为负贡献。红壤中晶型氧化铁和残渣相互作用较强,当去除晶型氧化铁后,残渣表面负电荷得以充分展现,导致其对重金属Cd的强烈吸持作用。文[5]~[7]均得到类似结果或结论。以上分析表明,土壤固相组分间相互作用制约着对Cd的专性吸附,也表明在土壤这个复杂系统中,组分之间对Cd吸持的“加和性”是不确切的。

3 结论

a. 不同土壤对重金属Cd吸持能力不同,吸持能力的大小主要受土壤理化性质影响。本试验潮土>水稻土>红壤。

b. 土壤固相组分直接控制着土壤对重金属Cd的吸持能力,不同土壤由于其固相组分相对含量及活性不同而导致同一固相组分间的吸持能力的差异。

c. 土壤中各固相组分之间相互作用制约着土壤对重金属Cd的吸持。各组分之间相互作用使其对重金属Cd吸附达到某种平衡。由此可见,当重金属由于植物吸收或淋溶使其在土壤中某一形态减少时,土壤中各相组分之间相互作用会使吸持Cd达到新的平衡。由于土壤各相组分和活性相对不变,而且各组分数量较大,因而导致重金属形态在土壤中分配比例基本稳定。(下转第42页)

效用增量和生产者效益增量的基础上,用协商公理化方法建立分时电价协商模型,提供了制定电价的又一思路。此外,水电项目上网电价亦应按动态考虑,使得投入与产出计算口径一致。

3.5 改革水电前期工作经费的筹集机制

我国水力资源丰富,但开发利用程度很低,其项目储备减少是影响因素之一。为使水电前期工作满足水电发展需要,文献[8]建议国家对水电应与石油、煤炭一样,享受一次能源勘探的待遇,增拨资源勘探费;国家开发银行每年按排一定的水电前期工作软贷款,向已建水电站回收水能源勘探前期工作费,可行性研究阶段所需工作经费由项目业主承担。以改变水电前期投入与产出分离的两条线运行机制,走资源勘探与开发一体化的路子,改善前期工作资金短缺的状况。

4 结 语

环境恶化是影响人类生存的三大因素之一,制定有利于环境保护的产业政策已是必然。国家对电力工业的发展方针也是优先发展水电,大力发展火电,积极发展核电,水电建设实行大中小结合,梯级滚动开发,综合利用。这一政策为水电发展创造了机遇,但同时由于水电工程一次性投资较大、工期较长、淹没移民等问题,又给水电开发蒙上一层阴影。如何运用市场经济的思想对水电开发问题进行多方

位的定性、定量研究,以科学的理论来支撑“优先开发水电”这一观点是我们今后努力的方向。

参考文献

- 1 罗西北.关于优先发展我国水电的思考.水能技术经济,1995,15(2):4~9
- 2 中国水力发电工程学会课题组.我国90年代水电科技发展战略研究.水力发电学报,1995(1):1~12
- 3 陈宪.市场经济中的政府行为.上海:立信会计出版社,1995,162,194
- 4 何格高,朱培林.在社会主义市场经济体制下如何加快水电建设的探讨.水能技术经济,1995,15(2):7~10
- 5 张德旺.争取煤炭和环保基金促进我国水电开发.水能技术经济,1995,15(1):12~16
- 6 朱军峰.水电需要国家优惠政策.水能技术经济,1995,15(3):20~25
- 7 王先甲,冯尚友.基于均时电价的分时电价协商模型.水电能源科学,1995,13(3):160~166
- 8 中电联课题组.改革水电前期工作经费筹措及其管理的研究.水能技术经济,1995,15(4):8~14

(收稿日期:1996-03-26 编辑:马敏峰)

(上接第33页)

- 8 叶书麟.地基处理.北京:中国建筑工业出版社,1988
- 9 张雁,黄强.半刚性桩复合地基性状分析.岩土工程学报,1993,15(2):86~93
- 10 吴春林等.CFG桩复合地基承载力简易计算方法.岩土工程学报,1993,15(2):94~103
- 11 宰金珉.复合桩基设计的新方法.见:龚晓南等编.第七届全国土力学与基础工程学术会议文集.北京:中国建筑工业出版社,1994.611~615
- 12 唐业清.工业废料在建筑地基处理工程中的应用.岩土工程学报,1990,12(4):73~78
- 13 张雁.混凝土-二灰组合桩试验研究.见:第三届全国地基处理学术讨论会论文集.杭州:浙江大学出版社,1992.459~462
- 14 沙俊民等.南通粉煤灰填筑工程的试验研究.岩土工程学报,1988,10(5):93~99
- 15 汪肇京.粉煤灰在土工方面的应用——加拿大安大略省粉煤灰处理与利用经验.岩土工程学报,1990,12(3):98~107

(收稿日期:1996-01-25 编辑:许宇鹏)

(上接第39页)

参考文献

- 1 陈怀满.土壤对镉的吸附与解吸.土壤学报,1988,25(1):65~74
- 2 McBride M B. Reaction controlling heavy metal solubility in soils. Advances in soil science, 1989, 10:1~55
- 3 Elliott H A. Adsorption behavior of Cd in response to soil surface charge. Soil science, 1983, 136(5):317~321
- 4 Shuman L M. Fractionation method for soil microelements. Soil science, 1985, 140:11~22
- 5 张效年.土壤电化学性质的研究,Ⅲ红壤胶体的电荷特性.土壤学报,1964,12(2):120~131
- 6 袁朝良.几种土壤胶体电荷零点(ZPC)的初步研究.土壤学报,1981,18(4):345~352
- 7 Elliott H A. Effect of iron oxide removal on heavy metal sorption in acid subsoil water. Air and soil pollution, 1986, 27:237~389

(收稿日期:1996-12-18 编辑:许宇鹏)