

锌在石灰性土壤中的吸附

林玉锁 薛家骅

(南京农业大学)

摘 要

本文用平衡法研究石灰性土壤对锌的吸附。供试土壤为徐州丰县的黄潮土表层(0—15厘米)。结果表明:吸附要用两个 Langmuir 方程来描述,可以假想成两个 L 型表面,采用平移坐标法求出最大吸附量与实验结果基本相符。pH 对锌的吸附影响很大,高 pH(7.5) 时, CaCO_3 组分对锌的吸附的贡献约占 70%,低 pH 时,对吸附的贡献较小。

锌是植物的微量营养元素,也常常成为土壤中的重金属污染物,石灰性土壤上作物缺锌症状的普遍出现和锌肥作为一种微量元素肥料在农业生产上得到应用,使锌在土壤中的吸附受到应有的重视。到目前为止,粘粒矿物、氧化物、有机质和 CaCO_3 组分对锌吸附的研究取得了一些进展^[1-4,6],而有关土壤吸附锌的文献尚不多见。Udo 等(1970)^[9]第一次用 Langmuir 方程研究石灰性土壤对锌的吸附,指出在低浓度范围内,吸附符合 Langmuir 方程,并且讨论了 Langmuir 常数与土壤性质的关系。Shuman (1975)^[2]在研究土壤对锌的吸附现象时发现,在较大的浓度范围内(0—80 ppmZn),Langmuir 图形(C/X 对 C 作图)明显地分裂成两段直线。

本文用平衡法研究石灰性土壤对锌的吸附,并讨论温度、pH 和组分对吸附的影响。

一、样品与方法

(一) 供试样品: 土样采自于江苏徐州丰县的黄潮土表层(0—15 厘米),属石灰性土壤。用 0.01 M CaCl_2 溶液制成水土比 1:1 的悬液测定 pH; 用重铬酸钾法测定有机质含量; 用气量法测定 CaCO_3 含量; 阳离子交换量(CEC)用 pH 8.2 NaOAc 提取,火焰光度法测定; 粘粒含量($< 2\mu$)用比重计法测定。样品的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土样的基本理化性质

Table 1 Chemical and physical properties of soil samples

样品编号 Sample No.	当地土壤名称 Soils	pH	CaCO_3 (%)	有机质 O. M.(%)	阳离子交换量 (meq/100 g soil) CEC	粘粒含量 Clay(%) ($< 2\mu$)
S-01	淤土	8.0	12.4	1.07	23.7	49.5
S-02	两合土	8.1	8.3	1.06	16.6	19.3
S-03	砂土	7.9	7.9	0.86	14.5	17.3

土壤风干后,研磨过 1 毫米筛孔,用 1N CaCl₂ 溶液与土壤一起振荡 1 小时(水土比: 5:1),离心后弃去清液,再重复二次,使之成为 Ca 饱和,多余的 CaCl₂ 溶液用少量去离子水洗去,直到用 AgNO₃ 试剂检查无 Cl⁻ 反应。风干后再研磨过 1 毫米筛,装入塑料瓶中待用。

(二) 方法: 称 1.00 克土样于 80 毫升聚乙烯塑料瓶中,移入 20 毫升预先配好的不同浓度的锌溶液(用 ZnSO₄·7H₂O 配制,其中还含有 0.01 M CaCl₂)。初始浓度控制在使得最后的平衡浓度处在 0—80 ppm 范围内。将塑料瓶置于水浴振荡机上,在一定的温度下(恒定在 ±0.01 °C),350 转/分时连续振荡 12 小时(经预备实验确定,足以使吸附达到平衡)。振荡过程中用 1 N HCl 或 Ca(OH)₂ 饱和溶液调节悬液的 pH 值。平衡后的土壤悬液经 6000 转/分离心分离 5 分钟,倾出上层清液,取出其中 10 毫升供原子吸收法测定平衡液中锌的浓度,其余部分立即测定其 pH 值。根据平衡前后溶液里锌的浓度变化,计算被 1 克土壤吸附的锌的量(毫克 Zn/克土),然后以吸附量 (X) 对平衡浓度 (C) 作图。

二、结果与讨论

(一) 用 Langmuir 方程估价土壤对锌的最大吸附量

自从 1919 年 Langmuir 提出描述气固表面吸附的理论以来,Langmuir 方程不仅用于气体吸附,也用于处理土壤体系中的吸附现象。

Langmuir 方程的直线形式为:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{bk} + \frac{C}{b} \quad (1)$$

其中 X 为吸附量, b 为最大吸附量, C 为吸附质的浓度, k 是与吸附能有关的一个参数。由于土壤中的吸附远比气体吸附复杂,Langmuir 吸附式能否用于土壤体系,公式中的参数是否还能保持原有的意义,土壤化学界是有不同看法的,然而作为处理数据的一种手段仍广泛地应用着。

三种土壤的吸附等温线见图 1。如果用 C/X 对 C 作图得到的图形不是一条直线(见图 2)。Shuman (1975) 曾得到类似的结果,他将曲线按高浓度和低浓度分成两段直线,并且认为这代表了两类活性不同的表面。本实验的结果也能近似地分裂成两条直线 I 和 II。用方程式 (1) 分别求出 b 和 k 的值(见表 2)。表 2 中最后一列中的 C₀ 为两条直线交点处的浓度,可以通过两个直线方程求得, X₀ 为交点处锌的吸附量,可以根据相应的 C₀ 从

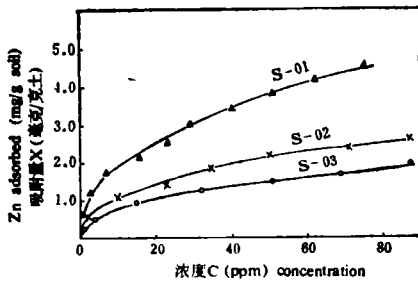


图 1 三种土壤的吸附等温线 (20°C, pH7.5)

Fig. 1 Isotherms for Zn adsorption on three calcareous soils

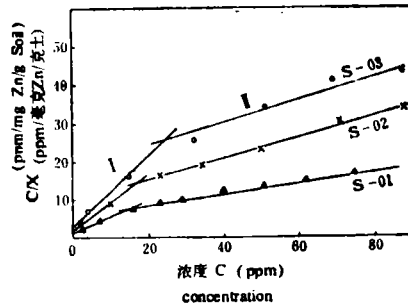


图 2 三种土壤的 Langmuir 图形 (20°C, pH7.5)

Fig. 2 Langmuir plots for Zn adsorption on three calcareous soils

表 2 直线 I、II 的 Langmuir 常数 (pH 7.5)
Table 2 Langmuir constants of straight line I and II

土样 Sample	温度 Temp. (°C)	直线 I Straight line I			直线 II Straight line II			交 点 Point of intersection	
		b_1	k_1	r	b_2	k_2	r	C_0	X_0
S-01	20	2.32	0.49	0.995	6.42	0.029	0.997	16.07	2.30
	30	2.75	0.71	0.996	6.55	0.085	0.994	6.04	2.50
	40	2.97	1.20	0.997	8.91	0.077	0.994	5.26	2.95
S-02	20	1.30	0.39	0.993	3.84	0.025	0.994	17.14	1.32
	30	1.84	0.55	0.991	4.85	0.027	0.994	19.68	1.85
	40	2.11	0.79	0.997	7.84	0.027	0.989	11.90	2.20
S-03	20	1.10	0.38	0.987	3.49	0.016	0.976	25.57	1.10
	30	1.27	0.44	0.992	3.79	0.026	0.971	16.82	1.30
	40	1.87	0.58	0.989	4.13	0.044	0.995	15.60	1.90

等温线求出。

由于吸附等温线分裂成两条直线,我们曾用双表面 Langmuir 复合方程

$$X = \frac{b_1 k_1 C}{1 + k_1 C} + \frac{b_{11} k_{11} C}{1 + k_{11} C}$$

处理吸附数据。这是假设两类表面从低浓度开始就同时吸附锌,式中 X , b , C 和 k 的意义同于单一的 Langmuir 方程,标号 I 和 II 代表两类表面,用 Ryden 的递次近似法^[5]由计算机求出参数 b_1 , k_1 , b_{11} 和 k_{11} 的值见表 3。但是这种处理法有两个缺陷:一方面它具有一定的任意性,如果将实验数据划分成三个表面则拟合程度将更好;另一方面在转折点附近误差相对较大,以致吸附量小的等温线(如 S-03 土),就难以计算。

表 3 双表面 Langmuir 方程求出的最大吸附量 (20°C, pH7.5)
Table 3 Adsorption maxima calculated by two surface Langmuir equation

土样 Sample	表面 I Surface I		表面 II Surface II		最大吸附量 Adsorption maxima
	b_1	k_1	b_{11}	k_{11}	$b_1 + b_{11}$
S-01	1.28	1.21	6.83	0.013	8.11
S-02	1.32	0.23	4.67	0.007	5.99

我们采用另一种处理法,假设表面 I 吸附达到“饱和”值时 (b_1), 表面 II 的吸附才出现,使直线偏离线段 I。如果以转折点为原点建立 $\Delta X(X - X_0)$ 和 $\Delta C(C - C_0)$ 的新坐标,通过 $\Delta C/\Delta X$ 对 ΔC 作图得一直线,由此求出表面 II 的参数 b_{11} , 见图 3 所示。 b_1 和 b_{11} 的和列于表 4 中,用这种方法求出最大吸附量 ($b_1 + b_{11}$) 比较接近于实测的最大吸附量。

(二) pH 和温度对吸附的影响

pH 一直被认为是石灰性土壤中影响锌有效性的一个重要因素,许多文献报道作物缺锌症大多发生在 pH > 6 的土壤上。实验结果表明: pH 对锌吸附的影响大致上可以分

表 4 最大吸附量的理论值和实验值 (20°C, pH7.5)

Table 4 Calculated and experimental values of adsorption maxima

土样 Sample	L型表面 I L-surface I		L型表面 II L-surface II		最大吸附量理论值 Adsorption maxima	最大吸附量实验值 Experimental value
	b_1	k_1	b_{11}	k_{11}	$b_1 + b_{11}$	
S-01	2.32	0.49	5.31	0.011	7.63	7.51
S-02	1.30	0.39	2.88	0.012	4.18	4.46
S-03	1.10	0.38	2.69	0.007	3.79	3.72

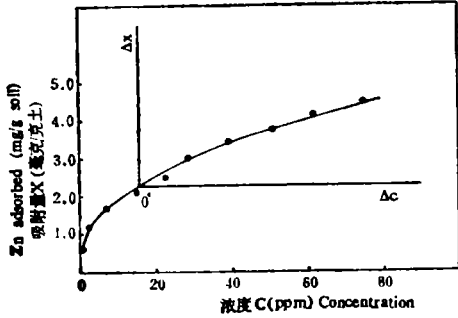
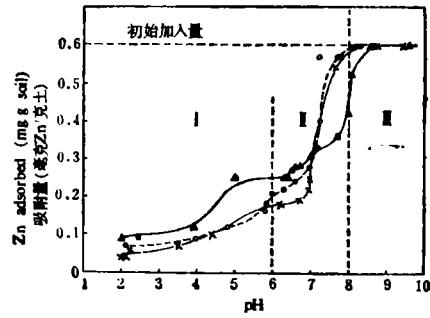


图 3 平移坐标法计算最大吸附量 (S-01; 20°C, pH7.5)

Fig. 3 Calculation of adsorption maxima based on moving the origin of coordinate



—△—S-01 ...○...S-02 —×—S-03

图 4 pH 对吸附的影响

Fig. 4 The effect of pH on Zn adsorption

成三个区域(见图 4)。

(I) pH < 6: 吸附量很小, 吸附率为 20% 左右, 并随 pH 值增大而渐渐增加;

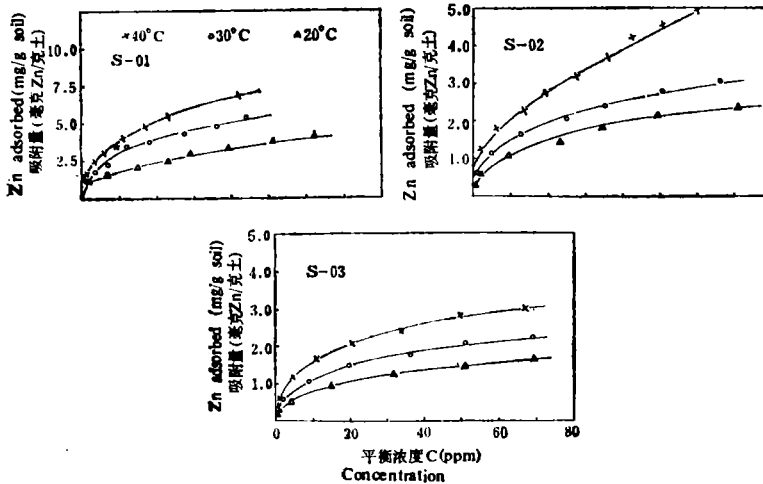


图 5 温度对吸附的影响 (pH 7.5)

Fig. 5 The effect of temperature on Zn adsorption

(II) $6 < \text{pH} < 8$: 这是 pH 最敏感的区域,随 pH 的增大,吸附量陡然上升;

(III) $\text{pH} > 8$: 吸附率已达 100%, 一般认为发生了化学沉淀。

图 5 为不同温度时土壤吸附锌的等温线。实验结果表明: 随着温度的升高, 吸附量增大。pH 和温度对吸附的影响机制目前仍不很清楚,有待进一步的研究。

(三) 几种主要的土壤组分对吸附的贡献

土壤是一个多组分的复杂体系, 各种组分对锌的吸附的贡献是不一样的。我们拟从两个方面讨论它们对锌吸附的贡献。

方法一: 选用适当的化学试剂先将土壤中某一组分去掉, 然后比较它们对锌吸附的影响。去除土壤组分的方法为: 用 30% H_2O_2 在 80°C 下氧化去除土壤有机质; 用 pH 5 NaOAc-HOAc 溶液反复去除土壤中 CaCO_3 组分; 土壤中的氧化物组分则采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠还原法 (DCB 法) 去除, 经上述处理后的土壤样品按前面的方法用 1N CaCl_2 溶液制备成 Ca 饱和样品, 然后分别做它们的吸附等温线(见图 6)。结果表明: 三种土壤均以 CaCO_3 组分的贡献为最大。

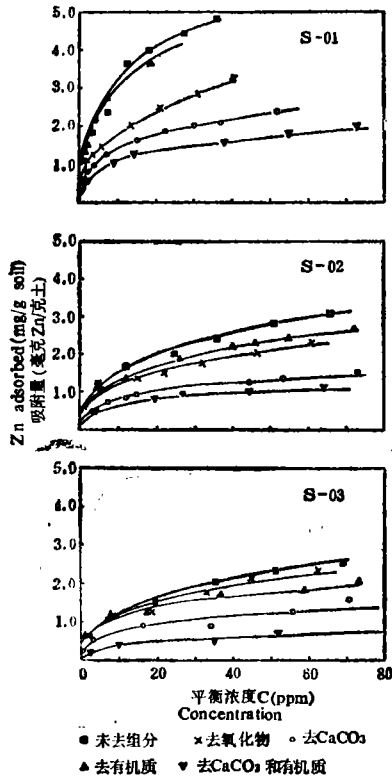


图 6 去组分后的吸附等温线 (30°C , $\text{pH}7.5$)

Fig. 6 The effect of soil components on Zn adsorption

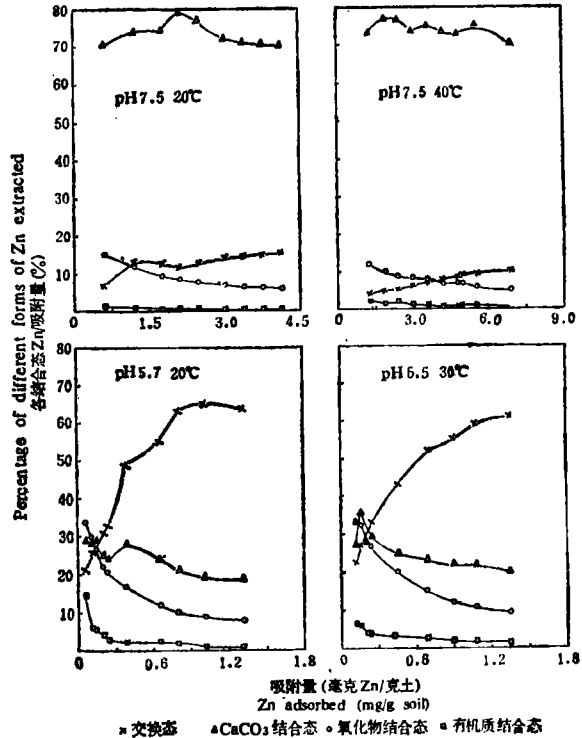


图 7 S-01 土样的提取结果

Fig. 7 Extraction of Zn from soil sample S-01

方法二: 先让土壤吸附一定量的锌, 然后采用 Tessler (1979) 提出的连续提取法^[8], 分别提取交换态, CaCO_3 结合态, 氧化物结合态和有机质结合态的锌量, 提取实验误差在 $\pm 10\%$ 以内。图 7 为 S-01 土的提取结果, 横坐标为土壤吸附锌的量, 纵坐标为提取出的

某一形态的锌量占总吸附量的百分数。

从实验结果可以看出：石灰性土壤中，从各种组分上提取出来的锌量在高 pH(7.5) 时以 CaCO_3 结合态为最大，约占 70% 以上，但在低 pH(5.5—5.7) 时，仅占 20—30%。能被 1 M MgCl_2 所提取的可交换态 Zn 在高 pH(7.5) 时只占总吸附量的 15% 左右，低 pH 时则大得多，且随吸附量增加可交换态锌可占 60—70%。

三、结 论

本文研究了石灰性土壤吸附锌的特性。在低浓度和高浓度范围内吸附分别要用不同的 Langmuir 方程来描述，采用平移坐标法求出最大吸附量与实验值比较接近；在石灰性土壤的 pH 条件下， CaCO_3 组分对锌的吸附贡献最大，约占总吸附量的 70%。

参 考 文 献

- [1] Bingham, F. T., et al., 1964: Retention of Cu and Zn by H-montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28: 351—354.
- [2] DeMumbrum & Jackson, 1956: Infrared adsorption evidence on exchange reaction mechanism of Cu and Zn with layer silicate clays and peat. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 20: 334—337.
- [3] KalBasi, M., 1978: Mechanism of zinc adsorption by Fe and Al oxides. *Soil Sci.*, 125: 146—150.
- [4] Reddy, M. R. & H. F. Perkins, 1974: Fixation of zinc by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38: 229—231.
- [5] Ryden, J. C. et al., 1977: Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. *J. Soil Sci.* 28: 72—92.
- [6] Shuman, L. M., 1977: Adsorption of zinc by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41: 703—706.
- [7] Shuman, L. M., 1975: The effects of soil properties on zinc adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 454—458.
- [8] Tessler et al., 1979: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844—851.
- [9] Udo, E. J., et al., 1970: Zinc adsorption by calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 34: 405—407.

ZINC ADSORPTION IN CALCAREOUS SOILS

Lin Yusuo and Xue Jiahua

(*Nanjing Agricultural University*)

Summary

The effects of pH, temperature and soil components on Zn adsorption in calcareous soils were studied. The soil samples were collected from the surface layer (0—15 cm) of yellow fluvo-aquic soil in Fongxian, Jiangsu.

The experimental results showed that fitting of the adsorption data to the Langmuir equation, the Langmuir plots should be split into two linear portions. This may be considered that two Langmuir type surfaces existed. The adsorption maxima determined by a method based on the moving of the origin of coordinates approximately agreed with the experimental results. The effect of pH on Zn adsorption was very significant. At high pH range (7.5), the contribution of CaCO_3 to Zn adsorption was approximately 70% of the total amount adsorbed. At low pH the contribution became less significant. The adsorption capacity increased with increasing the temperature.