

# 不同性质铁铝土对砷酸根吸附特性的比较研究\*

李士杏<sup>1,3</sup> 骆永明<sup>1,2,3†</sup> 章海波<sup>1</sup> 黄玉娟<sup>1</sup> 李振炫<sup>1</sup>

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所),南京 210008)

(2 中国科学院烟台海岸带研究所,山东烟台 264003)

(3 中国科学院研究生院,北京 100049)

**摘要** 采用批平衡法研究了8种不同性质铁铝土对砷酸根的吸附特性,分别运用Langmuir单表面方程和Langmuir双表面方程对等温吸附数据进行拟合,以较优拟合方程求出土壤对砷的最大吸附量,并采用简单线性相关分析法探讨土壤性质对砷吸附能力的影响。结果显示,铁铝土对砷吸附强烈,吸附等温线均为非线性。双表面方程对吸附等温线的拟合效果优于单表面方程。采用双表面方程预测的吸附量和实测值的决定系数(0.935~0.978)大于采用单表面方程预测获得的决定系数(0.989~0.998)。土壤的砷吸附能力可采用高能表面和低能表面两种吸附位点进行解释。采集于云南昆明的砂页岩母质发育的红壤具有最强的砷吸附能力,根据Langmuir双表面方程计算的最大吸附量为3 498 mg kg<sup>-1</sup>。土壤的砷吸附能力受到土壤中游离氧化铁、全铝、全铁、黏粒和全磷含量的显著影响,最大吸附量与这几种土壤组成与性质因子呈显著正相关关系。

**关键词** 砷;铁铝土;吸附;Langmuir方程;土壤性质

**中图分类号** X131.3 **文献标识码** A

我国南方热带和亚热带地区分布着大面积的铁铝土,包括砖红壤、赤红壤、红壤和黄壤。在发育过程中的强烈风化和淋溶作用下,土壤中的铁铝氧化物富集,硅酸和可溶性盐大量淋失。铁铝氧化物具有的可变电荷表面对重金属离子可产生专性吸附作用。在我国南方一些地区,土壤和水体砷污染比较严重。台湾南部地区曾发生饮用高砷地下水导致居民砷中毒的事件,云南的部分地区也存在高砷地下水的威胁<sup>[1-3]</sup>。我国具有丰富的砷矿资源,主要分布在广西、云南、湖南等南方地区。矿物开采和冶炼等人为活动是加速砷进入环境的另一重要途径。大量尾矿、废渣和废水的排放导致矿区大面积农田土壤遭受砷污染<sup>[4]</sup>。近年来,云南省大面积突发性水体砷污染事件进一步引起了研究者对砷化学行为的强烈关注<sup>[5]</sup>。在天然环境中,砷在土壤-水体界面的吸附-解吸和溶解-沉淀行为是控制砷迁移的主要过程,并直接决定其毒性和生物有效性<sup>[6]</sup>。大量研究表明,铁铝氧化物对砷有强烈的吸附作用<sup>[7]</sup>。与黄棕壤、黑土和黄壤等其他类型土壤

相比,红壤和砖红壤表现出更强的吸附能力<sup>[8]</sup>。因此,具有强固砷作用的铁铝土是砷难以通过的地球化学屏障。研究砷在铁铝土表面的吸附过程和特性对于进一步了解砷在土壤-水体界面的环境化学行为有重要意义。

国内外学者关于土壤对砷的吸附行为已经开展了大量研究,但是大部分集中于土壤砷吸附的影响因素和机理研究方面<sup>[9]</sup>。对于砷在铁铝土表面的吸附解吸特性目前已有一些研究<sup>[10]</sup>。然而,我国幅员辽阔,不同地区不同母质发育的铁铝土性质差异较大。目前,有学者开展了不同类型土壤之间的砷吸附能力的比较研究<sup>[11]</sup>,但是对于不同性质铁铝土的砷吸附特性的比较研究还较为缺乏。在研究方法方面,前人通常采用吸附等温方程对吸附过程进行描述,其中Langmuir方程最为常用,可计算出最大吸附量和与结合能相关的参数。然而,对于土壤这类异质性表面上的吸附过程,简单的Langmuir方程存在局限性,而假设存在两种吸附位点的Langmuir双表面方程则更适合<sup>[12]</sup>。Langmuir双表面方

\* 国家自然科学基金项目(40810180,40921061)、江苏省自然科学基金创新学者攀登项目(BK2009016)资助

† 通讯作者,E-mail:ymluo@issas.ac.cn

作者简介:李士杏(1978—),女,贵州龙里人,博士研究生,主要从事土壤重金属污染化学和生物修复研究。E-mail:lishixing@issas.ac.cn

收稿日期:2011-02-22;收到修改稿日期:2011-05-18

程在土壤磷吸附的研究中已得到大量运用<sup>[13-14]</sup>。还有学者采用多表面(点位)的 Langmuir 方程描述土壤的表面电荷特性<sup>[15]</sup>。富含铁铝氧化物的土壤是一种具有前景的天然低价砷修复剂。印度的研究者采用砖红壤对含砷地下水的处理已经取得了理想的效果<sup>[16-17]</sup>。了解不同性质铁铝土对砷的吸附能力和吸附特性对于选择高效天然砷修复剂具有一定的参考价值。

本文选择了中国南方不同省份不同母质发育的 8 种典型铁铝土作为研究对象,采用平衡吸附法研究了铁铝土对砷酸根的吸附特性,比较了 Langmuir 单表面方程和 Langmuir 双表面方程对吸附过程的拟合效果,计算出砷最大吸附量,并探讨土壤性质与砷吸附能力之间的关系。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

供试土壤分别采集于铁铝土分布面积较广的云南、浙江、江西和广东四省。土壤类型包括铁铝土的三种主要类型,分别为红壤、砖红壤和赤红壤。土壤发育母质包括铁铝土的几种典型母质,分别为砂页岩、第四纪红土、花岗岩、玄武岩和砂岩。样点远离污染源,土地利用类型主要为林灌地和荒地。每个样点挖取土壤剖面,为避免土壤表层有机质的影响,采样深度为 B 层。土壤样品自然风干后,研磨过 60 目筛,保存备用。

土壤样点编号及理化性质见表 1。土壤 pH 采

表 1 供试土壤采样地点和理化性质

Table 1 Location and physico-chemical properties of the red soils tested

编号 Code	采样地点 Location	土壤类型 Classification	发育母质 Parent materials	pH (H <sub>2</sub> O)	有机质 OM (g kg <sup>-1</sup> )	CEC (cmol kg <sup>-1</sup> )	全量 Total content (g kg <sup>-1</sup> )					Fe <sub>CD</sub> <sup>1)</sup>	Fe <sub>OX</sub> <sup>2)</sup>	颗粒组成(v/v) <sup>3)</sup> Texture(%)		
							P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO			黏粒 Clay	粉砂 Silt	砂粒 Sand
S1	云南昆明 Kunming, Yunnan	红壤 Red soil	砂页岩 Sand stone /shale	5.4	7.5	11.8	1.19	295.1	144.8	1.25	1.87	128.9	6.17	55.4	41.4	3.2
S2	云南阳宗海 Yangzonghai, Yunnan	红壤 Red soil	砂页岩 Sand stone /shale	4.4	11.5	21.0	0.48	230.2	104.7	0.38	3.20	87.8	2.80	36.1	46.2	17.8
S3	云南黑芥母 Heiqiaomu, Yunnan	红壤 Red soil	砂页岩 Sand stone /shale	5.3	6.0	9.3	0.48	270.2	107.6	0.21	2.31	92.7	3.65	44.2	46.6	9.2
S4	浙江杭州 Hangzhou, Zhejiang	红壤 Red soil	第四纪红土 Quaternary earth	4.4	8.5	10.5	0.22	116.1	49.8	0.69	0.91	30.8	0.52	30.4	60.9	8.7
S5	浙江舟山 Zhoushan, Zhejiang	红壤 Red soil	第四纪红土 Quaternary earth	5.5	6.7	12.3	0.34	149.2	47.7	2.15	1.59	29.4	1.85	22.9	53.7	23.4
S6	广东惠州 Huizhou, Guangdong	赤红壤 Latosolic	花岗岩 Granite	4.6	13.4	11.9	0.44	224.0	119.0	0.13	0.73	57.5	1.20	19.3	28.9	51.7
S7	广东湛江 Zhanjiang, Guangdong	砖红壤 Latosol	玄武岩 Basalt	4.2	20.8	17.5	0.91	251.2	169.0	2.32	1.60	144.8	1.48	55.7	19.0	25.3
S8	江西鹰潭 Yingtian, Jiangxi	红壤 Red soil	砂岩 Sand stone	5.0	5.2	15.5	0.31	91.6	32.7	0.09	2.54	22.8	0.50	15.5	31.5	53.6

1) Fe<sub>CD</sub>: 游离氧化铁 Citrate-dithionite (CD) extractable Fe. 2) Fe<sub>OX</sub>: 无定形铁 Amorphous Fe extracted by acidified ammonium oxalate buffer.

3) 颗粒组成包括黏粒 (< 2 μm)、粉砂 (2 ~ 50 μm) 和砂粒 (50 ~ 2 000 μm) Particle composition includes clay (< 2 μm), silt (2 ~ 50 μm) and sand (50 ~ 2 000 μm)

用无 CO<sub>2</sub> 水以 1:2.5 水土比测定,阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵法测定,有机质(OM)采用重铬酸钾氧化-容量法测定,Fe、Al、Mn、K、Na、Ca、Mg 等元素采用混酸消煮、电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES, Perkin Elmer Optima 2100DV)进行测定,游离态氧化铁采用连二亚硫酸钠提取-分光光度法测定,无定形氧化铁采用草酸钠提取-分光光度法测定<sup>[18]</sup>。土壤颗粒组成采用激光粒度仪(LS230, Beckman Coulter)测定。

## 1.2 等温吸附试验

称取一定量的 Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (Sigma) 溶于 Milli-Q 超纯水配制成 1 000 mg L<sup>-1</sup> 的砷储备液,采用 NaOH 溶液调节 pH 至 5.5。配制 0.01 mol L<sup>-1</sup> 的 NaNO<sub>3</sub> 溶液,调节 pH 至 5.5。分别称取土壤样品 1.000 g 于离心管中,加入 15 ml 0.01 mol L<sup>-1</sup> 的 NaNO<sub>3</sub> 溶液,用 NaOH 溶液调节 pH 至 5.5,平衡 1 d,使 pH 稳定。用移液枪向离心管中准确加入一定量的砷溶液,再用 0.01 mol L<sup>-1</sup> 的 NaNO<sub>3</sub> 溶液补足使溶液总量为 20 ml,获得不同砷初始浓度的反应系列溶液。将离心管盖紧,于 (25 ± 1) °C 下振荡平衡 24 h,取出于 3 000 r min<sup>-1</sup> 离心 10 min,取上清液过 0.45 μm 滤膜,滤液采用原子荧光法测定总砷含量。每个处理设 3 次重复。吸附量通过方程  $q = \frac{(c_0 - c)v}{w}$  进行计算,式中,  $q$  为砷吸附量 (mg kg<sup>-1</sup>),  $c_0$  初始浓度 (mg L<sup>-1</sup>),  $c$  为平衡浓度 (mg L<sup>-1</sup>),  $v$  为溶液体积 (L),  $w$  为烘干土重量 (kg)。

## 1.3 等温吸附方程

采用 Langmuir 单表面方程和 Langmuir 双表面方程拟合砷的吸附过程。

$$\text{Langmuir 单表面方程: } q = \frac{KM_c}{1 + Kc}$$

式中,  $q$  为砷吸附量 (mg kg<sup>-1</sup>),  $c$  为平衡浓度 (mg L<sup>-1</sup>),  $K$  为与吸附能有关的平衡常数 (L mg<sup>-1</sup>),  $M$  为最大吸附量 (mg kg<sup>-1</sup>)。

$$\text{Langmuir 双表面方程: } q = \frac{K_1 M_1 c}{1 + K_1 c} + \frac{K_2 M_2 c}{1 + K_2 c}$$

式中,  $K_1$  和  $K_2$  为不同表面的吸附平衡常数 (L mg<sup>-1</sup>),  $M_1$  和  $M_2$  分别为不同表面的单层最大吸附量 (mg kg<sup>-1</sup>)。总的最大吸附量为  $M_T = M_1 + M_2$ 。

## 1.4 数据处理

土壤对砷的吸附等温线数据采用 Origin8.0 进行非线性回归拟合。最大吸附量与土壤性质之间的联系采用 SPSS17.0 进行相关分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附等温线拟合

8 个土壤样品对砷的等温吸附数据以及采用 Langmuir 单表面方程和 Langmuir 双表面方程对吸附数据进行拟合的结果分别见图 1 和图 2。各土壤对砷的吸附等温线均为非线性。随平衡浓度的增大,砷吸附量先急剧增加随后趋于稳定。采用 Langmuir 单表面方程进行拟合时,平衡浓度较高的部分数据点偏离拟合曲线,尤其是对于吸附能力较强的土壤,如采集于云南昆明(S1)和云南黑芥母(S3)的土壤,偏离现象较为严重。然而,采用 Langmuir 双表面方程进行拟合时,绝大部分数据点均能落在拟合曲线上,平衡浓度较高的数据点也能与拟合曲线保持一致。因此,采用 Langmuir 单表面方程对这

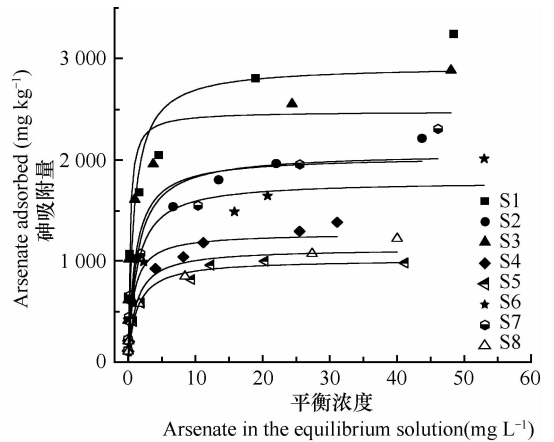


图 1 土壤砷吸附等温线和 Langmuir 单表面方程拟合结果  
Fig. 1 Fitting of adsorption isotherms of arsenate by soils with the Langmuir one-surface equation

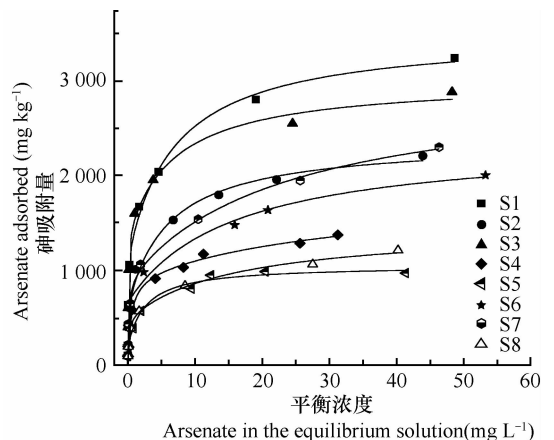


图 2 土壤砷吸附等温线和 Langmuir 双表面方程拟合结果  
Fig. 2 Fitting of adsorption isotherms of arsenate by soils with the Langmuir two-surface equation

种土壤的吸附过程进行描述并不合适,而 Langmuir 双表面方程能更好地反映吸附过程。

将 Langmuir 单表面方程和 Langmuir 双表面方程的拟合参数进行比较(表 2),可发现采用 Langmuir 单表面方程拟合得到的最大吸附量  $M$  均低于采用 Langmuir 双表面方程拟合得到的总最大吸附量( $M_T$ ), $M$  与  $M_T$  的比值为 0.67 ~ 0.96。因此,采用 Langmuir 单表面方程对这几种土壤进行最大砷吸附量的估计会导致结果偏低。

为进一步比较两种方程拟合的优劣程度,将平衡浓度代入已获得的 Langmuir 单表面和 Langmuir 双表面拟合方程,计算得到砷吸附量预测值,将预测值和实测值进行线性回归,回归参数见表 3。采用 Langmuir 单表面方程进行预测时,线性回归方程的决定系数在 0.935 ~ 0.978 之间,低于采用 Langmuir 双表面方程进行预测时的决定系数(0.989 ~ 0.998)。因此,采用 Langmuir 双表面方程对这几种土壤的砷吸附能力进行预测较 Langmuir 单表面方程更加可靠。

表 2 土壤砷吸附等温线拟合方程参数

Table 2 Langmuir equation parameters for fitting of arsenate adsorption isotherms of the soils

编号 Code	Langmuir 单表面方程 Langmuir one-surface equation		Langmuir 双表面方程 Langmuir two-surface equation				
	$K$	$M$	$K_1$	$M_1$	$K_2$	$M_2$	$M_T$
S1	1.121	2.925	0.142	2.348	39.97	1.150	3.498
S2	0.938	2.029	0.162	1.717	19.57	655	2.372
S3	3.817	2.474	0.143	1.619	21.30	1.394	3.013
S4	1.226	1.269	0.027	960	2.24	938	1.898
S5	0.781	1.009	0.383	850	86.98	201	1.056
S6	0.796	1.785	0.064	1.699	151.2	676	2.375
S7	0.754	2.065	0.042	2.084	8.27	911	2.995
S8	0.353	1.116	0.062	960	8.37	507	1.467

表 3 吸附等温线方程预测值和实测值线性回归参数

Table 3 Parameters of the linear regression between the predicted and the observed adsorption data

编号 Code	Langmuir 单表面方程 Langmuir one-surface equation			Langmuir 双表面方程 Langmuir two-surface equation		
	$a$	$b$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$
S1	1.082	-268.9	0.943	0.994	13.72	0.996
S2	1.064	-124.0	0.973	1.014	-26.06	0.994
S3	1.030	-124.9	0.940	1.019	-43.82	0.994
S4	0.986	5.7	0.966	0.990	17.23	0.998
S5	1.103	-94.8	0.978	0.991	5.60	0.991
S6	1.113	-220.8	0.935	1.062	-97.10	0.989
S7	1.059	-136.8	0.948	1.024	-40.96	0.996
S8	0.058	-13.4	0.969	1.006	-6.76	0.997

Langmuir 单表面方程不能对吸附等温线进行很好拟合是由于推导方程的一些边界条件和限制条件被忽略了。Langmuir 方程式来源于气体吸附理论,假定固体表面是均匀的,吸附的气体是单分子层的,被吸附分子间没有相互作用,等等。而在土壤-溶液体系中,土壤表面是异质性的不均一体系,在表面吸附密度很高时,被吸附的阴离子会相互重

叠,表面吸附能随表面覆盖度的增加而下降<sup>[12]</sup>。Langmuir 双表面方程假设存在两种不同的吸附位点,即结合能高的位点和结合能低的位点,采用两个连续的方程来描述试验结果,将吸附等温线化为两个连续的区域,增加了方程参数,因此有效地改善了拟合效果。

在前人的研究中,Langmuir 双表面方程常用于

描述磷在土壤表面的吸附。对于砷在土壤表面的吸附过程研究中,大部分采用 Langmuir 单表面方程进行拟合。Jiang 等<sup>[11]</sup>在研究不同性质的土壤对砷的吸附时,发现对于有机质较低、砷吸附能力较高的土壤,采用 Langmuir 双表面方程才能得到理想的拟合结果,与本研究的结果类似。

## 2.2 最大吸附量与土壤性质间的关系

本研究中的 8 种土壤对砷均产生强烈吸附。采用 Langmuir 双表面方程对吸附等温线进行拟合时,各土壤的总最大吸附量  $M_T$  范围在 1 056 ~ 3 498 mg kg<sup>-1</sup> 之间。在 8 种土壤中,砷吸附能力最强的为云南昆明采集的红壤(S1),采集于云南黑芥母的土壤(S3)和广东湛江的土壤(S7)次之,而吸附能力最弱的为浙江舟山采集的红壤(S5)。砷吸附能力较强的土壤抵抗外界砷输入的能力更强,具有更大的环境容量。同时,吸附能力较强的土壤对砷的固定能力更强,使得砷在土壤中具有较弱的活性和迁移性。

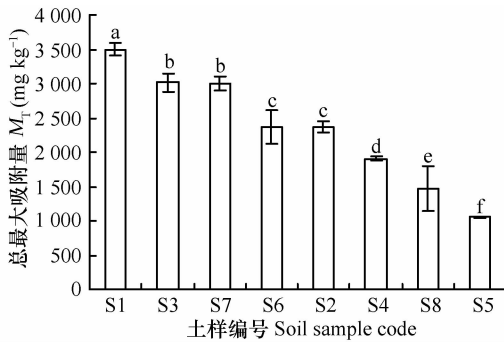


图3 8种土壤的砷吸附能力

Fig. 3 Arsenate adsorption capacities of 8 soils

土壤基本性质的差异是造成不同土壤砷吸附能力产生差异的根本原因。为明确影响铁铝土砷吸附能力的主要因子,将表1中的11项土壤基本性质与砷吸附等温线拟合参数进行相关分析,发现影响低能表面的最大吸附量  $M_1$  和总最大吸附量  $M_T$  的主要因子为全磷、全铝、全铁、游离氧化铁和黏粒含量(表4)。其他的土壤基本性质与拟合参数间相关关系不显著。并未发现土壤基本性质与高能表面的最大吸附量  $M_2$  之间存在显著相关关系。相关系数的大小可反映影响因子对最大吸附量影响的重要程度。对于低能表面的最大吸附量  $M_1$ ,相关系数大小为全铁 > 游离氧化铁 > 全铝 > 全磷 > 黏粒;而对于总最大吸附量  $M_T$ ,则为游离氧化铁 > 全铝 > 全铁 > 黏粒 > 全磷。

表4 部分土壤性质与吸附等温方程参数的相关系数  
Table 4 Correlation coefficients between parameters of the adsorption isotherm equations and some soil properties

土壤基本性质 Properties of soils	$M_1$	$M_T$
全磷( $P_2O_5$ ) Total P	0.893 **	0.802 *
全铝( $Al_2O_3$ ) Total Al	0.913 **	0.894 **
全铁( $Fe_2O_3$ ) Total Fe	0.953 **	0.878 **
游离氧化铁 $Fe_{CD}$	0.933 **	0.895 **
黏粒 Clay	0.795 *	0.849 **

注: \*\*表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关, \*表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关 Note: \*\* means significant correlation at  $p < 0.01$  (two tails). \* means significant correlation at  $p < 0.05$  (two tails)

在前人的大量研究中,发现铁铝氧化物对砷有强烈的吸附作用,土壤中含有的铁铝氧化物越多,对砷的吸附能力就越强<sup>[19-21]</sup>。Manning 和 Goldberg<sup>[22]</sup>的研究表明,游离氧化铁和黏粒含量高的土壤对砷有较强的吸附能力。Jiang 等<sup>[23]</sup>研究了 16 种不同性质土壤的砷吸附能力差异,发现游离氧化铁、黏粒和有机质含量对土壤的砷吸附能力产生重要的影响。本文的研究结果与前人的研究结果一致。土壤中的铁铝氧化物含有大量的可变正电荷和负电荷,对金属离子和含氧酸根均能产生吸附作用。砷酸根通过与氧化物表面羟基的交换,形成内圈层表面络合物,在土壤表面发生专性吸附<sup>[11,24]</sup>。土壤中的铁铝氧化物含量越高,能提供的吸附位点就越多,对砷的吸附能力越强。此外,铁铝氧化物是土壤黏粒的重要组分,因此黏粒含量对于土壤的砷吸附能力也产生重要的影响。在土壤和矿物表面,磷酸根与砷酸根具有类似的吸附特性,二者之间存在着强烈的竞争吸附。砷酸根可以将土壤中吸附的磷酸根交换出来,占据磷酸根的吸附位点。因此,在磷含量较高的土壤中,砷酸根能占据磷酸根的吸附位点,使得土壤的砷吸附能力增加。

总最大吸附量  $M_T$  分别由低能表面的最大吸附量  $M_1$  和高能表面的最大吸附量  $M_2$  两部分组成,其中  $M_1$  所占比例为 50.6% ~ 80.6%。比较表 4 中的相关系数,可发现全铁、全铝、游离氧化铁和全磷含量与  $M_T$  的相关系数略低于这几个因子与  $M_1$  的相关系数,而黏粒与  $M_T$  的相关系数则略高于其与  $M_1$  的相关系数。表明黏粒含量可能对高表面能的最大吸附量  $M_2$  产生影响。

## 3 结论

在本研究中,Langmuir 单表面方程不能对铁铝

土砷的吸附等温线进行很好拟合,导致预测得到的最大吸附量偏低。而 Langmuir 双表面方程对铁铝土的砷吸附等温线拟合效果较好,对最大砷吸附量的估计更准确。几种不同性质铁铝土的砷吸附能力存在差异,砷吸附能力最强的为云南昆明采集的红壤,最大吸附量为  $3\ 498\ \text{mg}\ \text{kg}^{-1}$ 。土壤基本性质的差异是造成不同铁铝土砷吸附能力产生差异的根本原因。影响铁铝土的砷吸附能力的主要因子为土壤中游离氧化铁、全铝、全铁、黏粒和全磷含量。

## 参考文献

- [1] 林年丰,汤洁. 我国砷中毒病区的环境特征研究. 地理科学, 1999, 19(2): 135—139. Lin N F, Tang J. The study on environmental characteristics in arseniasis areas in China (In Chinese). *Scientia Geographica Sinica*, 1999, 19(2): 135—139
- [2] 金银龙,梁超轲,何公理,等. 中国地方性砷中毒分布调查(总报告). 卫生研究, 2003, 32(6): 519—540. Jin Y L, Liang C K, He G L, et al. Study on distribution of endemic arsenism in China (In Chinese). *Journal of Hygiene Research*, 2003, 32(6): 519—540
- [3] 李燕,王强,蒋成兴,等. 云南耿马孟定盆地高砷水成因及其危害. 云南地质, 2009, 28(4): 367—373. Li Y, Wang Q, Jiang C X, et al. The genesis and harm of As-high water in Mengding basin of Gengma, Yunnan (In Chinese). *Yunnan Geology*, 2009, 28(4): 367—373
- [4] 肖细元,陈同斌,廖晓勇,等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题. 地理研究, 2008, 27(1): 201—212. Xiao X Y, Chen T B, Liao X Y, et al. Regional distribution of arsenic contained minerals and arsenic pollution in China (In Chinese). *Geographical Research*, 2008, 27(1): 201—212
- [5] 齐剑英,许振成,李祥平,等. 阳宗海水体中砷的形态分布特征及来源研究. 安徽农业科学, 2010, 38(20): 10 789—10 792. Qi J Y, Xu Z C, Li X P, et al. Study on source and speciation distribution of arsenic in Yangzonghai Lake water (In Chinese). *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(20): 10 789—10 792
- [6] 胡立刚,蔡勇. 砷的生物地球化学. 化学进展, 2009, 21(2/3): 458—466. Hu L G, Cai Y. Biogeochemistry of arsenic (In Chinese). *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2/3): 458—466
- [7] 石荣,贾永锋,王承智. 土壤矿物质吸附砷的研究进展. 土壤通报, 2007, 38(3): 584—589. Shi R, Jia Y F, Wang C Z. A review of arsenic adsorption on to mineral constitution in the soil (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(3): 584—589
- [8] 蒋成爱,吴启堂,陈杖榴. 土壤中砷污染研究进展. 土壤, 2004, 36(3): 264—270. Jiang C A, Wu Q T, Chen Z L. Arsenic contamination in the soil (In Chinese). *Soils*, 2004, 36(3): 264—270
- [9] Zhang H, Selim H M. Reaction and transport of arsenic in soils: Equilibrium and kinetic modeling. *Advances in Agronomy*, 2008, 98: 45—115
- [10] 王永,徐仁扣,王火焰,等. 砷酸根在可变电荷土壤颗粒表面的配位吸附. 环境化学, 2009, 28(2): 163—167. Wang Y, Xu R K, Wang H Y, et al. Coordination adsorption of arsenate on the particles of variable charge soils (In Chinese). *Environmental chemistry*, 2009, 28(2): 163—167
- [11] Jiang W, Zhang S Z, Shan X Q, et al. Adsorption of arsenate on soils. Part 1: Laboratory batch experiments using 16 Chinese soils with different physiochemical properties. *Environmental Pollution*, 2005, 138(2): 278—284
- [12] 熊毅,陈家坊. 土壤胶体. 第三册. 北京: 科学出版社, 1990: 380—400. Xiong Y, Chen J F. *Colloid in soil (III)* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1990: 380—400
- [13] Holford I C R, Wedderburn R W M, Mattingly G E G. A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *Journal of Soil Science*, 1974, 25: 242—255
- [14] Sui Y B, Thompson M L. Phosphorus sorption, desorption and buffering capacity in a biosolids-amended mollisol. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64: 164—169
- [15] 王代长,蒋新,贺纪正,等. 应用 Multi-Langmuir 模型评价土壤的表面电荷特性. 土壤学报, 2009, 46(4): 611—616. Wang D Z, Jiang X, He J Z, et al. Evaluation of surface charge characteristic of soils using Multi-Langmuir model (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(4): 611—616
- [16] Maji S K, Pal A, Pal T, et al. Modeling and fixed bed column adsorption of As (V) on laterite soil. *Journal of Environmental Science and Health*, 2007, 42(11): 1 585—1 593
- [17] Maji S K, Pal A, Pal T. Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption on laterite soil. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2/3): 811—820
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. Lu R K. *Analytical methods for soil and agricultural chemistry* (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [19] 谢正苗. 砷的土壤化学. 农业环境保护, 1989, 8(1): 36—38. Xie Z M. Soil chemistry about arsenic (In Chinese). *Journal of Agro-environmental Science*, 1989, 8(1): 36—38
- [20] 李勋光,李小平. 土壤砷吸附及砷的水稻毒性. 土壤, 1996, 28(2): 98—100. Li X G, Li X P. Arsenic adsorption on soils and toxicity of arsenic to rice (In Chinese). *Soils*, 1996, 28(2): 98—100
- [21] de Brouwere K, Smolders E, Merckx R. Soil properties affecting solid-liquid distribution of As (V) in soils. *European Journal of Soil Science*, 2004, 55: 165—173
- [22] Manning B A, Goldberg S. Arsenic (III) and arsenic (V) absorption on three California soils. *Soil Science*, 1997, 162(12): 886—895
- [23] Jiang W, Zhang S Z, Shan X Q, et al. Adsorption of arsenate on soils. Part 2: Modeling the relationship between adsorption capacity and soil physiochemical properties using 16 Chinese soils. *Environmental Pollution*, 2005, 138(2): 285—289
- [24] 罗磊,张淑贞,马义兵,等. 应用 XAFS 研究草酸根和胡敏酸

对 As ( V) 在红壤中吸附的影响. 土壤学报, 2009, 46(2): 315—320. Luo L, Zhang S Z, Ma Y B, et al. Effect of oxalate

and humic acid on arsenate sorption by a red soil using XAFS method. Acta Pedologica Sinica, 2009, 46(2): 315—320

## COMPARATIVE STUDY ON ADSORPTION OF ARSENATE ON FERRALLITIC SOILS DIFFERENT IN PROPERTY

Li Shixing<sup>1,3</sup> Luo Yongming<sup>1,2,3\*</sup> Zhang Haibo<sup>1</sup> Huang Yujuan<sup>1</sup> Li Zhenxuan<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Yantai Institut of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China)

(3 Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** Laboratory batch experiments were carried out to study adsorption of arsenate on eight ferrallitic soils different in property. The Langmuir one-surface equation and the Langmuir two-surface equation was used to fit the data of arsenate adsorption, separately. Adsorption capacities of the soils were derived by the better fitting equation. Effects of soil properties on arsenate adsorption were explored through simple linear regression analysis. Results show that ferrallitic soils were high in arsenic adsorption capacity, all displaying non-linear adsorption isotherms, which were better fitted by the Langmuir two-surface equation than by the one-surface equation. The correlation coefficients between the adsorption capacities predicted by the two-surface equation and measured values (0.989 to 0.998), were higher than the determination coefficients obtained through prediction by the one-surface equation (0.935 to 0.978). The high adsorption capacity of the soils could be explained with the existence of high-energy and low-energy surface adsorption sites in the soils. Among all the soils tested, the red soil developed from sand shales in Kunming, Yunnan Province showed the highest arsenic adsorption capacity, which was 3 498 mg kg<sup>-1</sup>, according to the calculation with the Langmuir two-surface equation. Contents of citrate-dithionite extractable Fe, total Al, total Fe, clay and total P exhibited more significant positive influence on arsenic adsorption capacity of the ferrallitic soils than any other soil properties.

**Key words** Arsenate; Ferrallitic soils; Adsorption; Langmuir equation; Soil properties