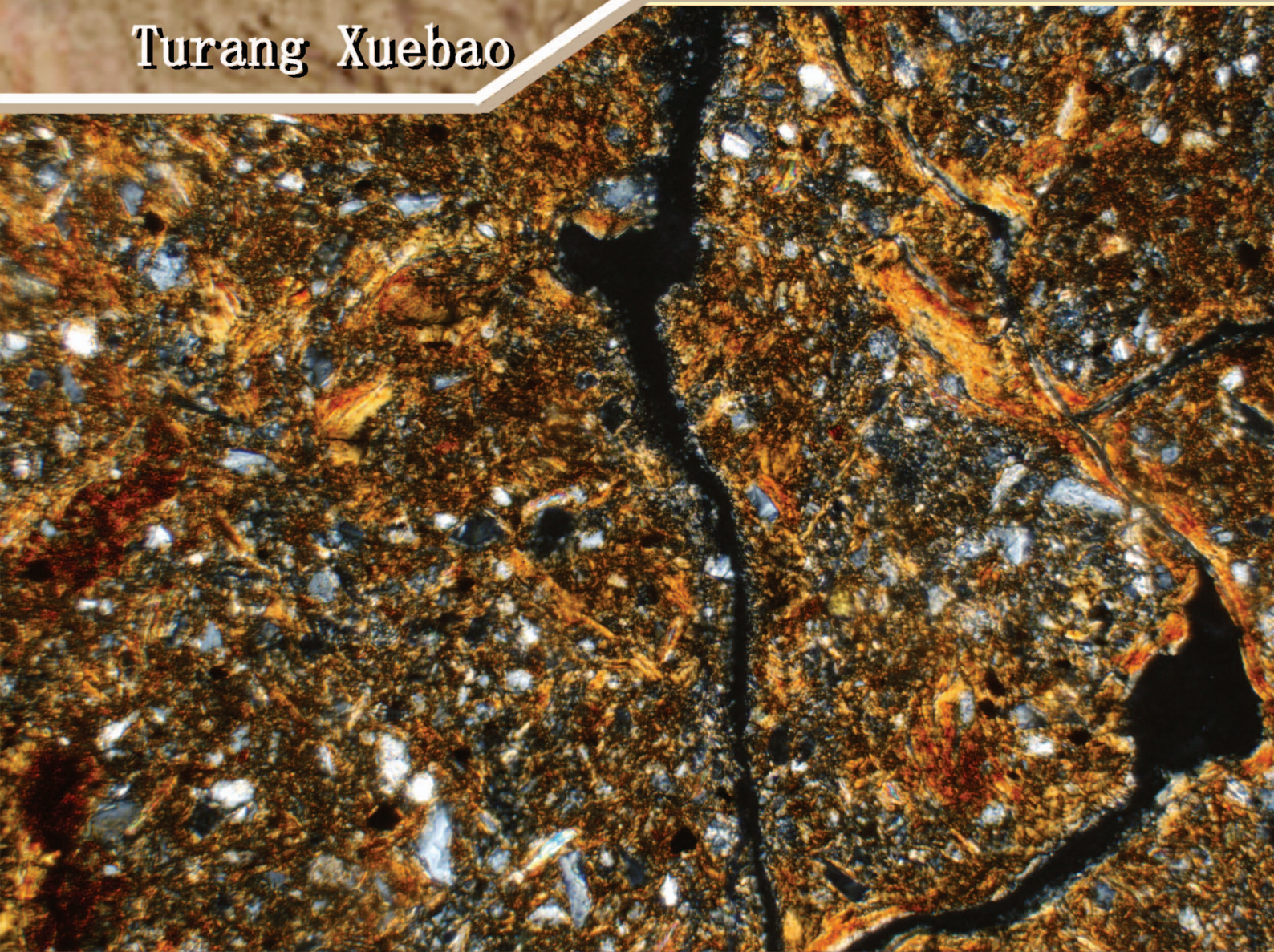


ISSN 0564-3929

Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



中国土壤学会 主办
科学出版社 出版

2015

第 52 卷 第 2 期

Vol.52 No.2

《土壤学报》编辑委员会

主 编: 史学正

执行编委: (按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任: 陈德明

责任编辑: 汪枏生 卢 萍 檀满枝

土 壤 学 报

Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第52卷 第2期 2015年3月

ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 2 Mar., 2015

编 辑 《土壤学报》编辑委员会
地址: 南京市北京东路71号 邮政编码: 210008
电话: 025 - 86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史学正
主 管 中国科学院
主 办 中国土壤学会
承 办 中国科学院南京土壤研究所

出 版 科 学 出 版 社
地址: 北京东黄城根北街16号 邮政编码: 100717

印刷装订 北京中科印刷有限公司
总 发 行 科 学 出 版 社
地址: 北京东黄城根北街16号 邮政编码: 100717
电话: 010 - 64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司
地址: 北京399信箱 邮政编码: 100044

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China
Tel: 025 - 86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Editor-in-Chief Shi Xuezheng
Superintended by Chinese Academy of Sciences
Sponsored by Soil Science Society of China
Undertaken by Institute of Soil Science,
Chinese Academy of Sciences

Published by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company
Distributed by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China
Tel: 010 - 64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Foreign China International Book Trading Corporation
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号: CN 32-1119/P

国内邮发代号: 2-560

国外发行代号: BM45

定价: 60.00元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929



9 770564 392156

DOI: 10.11766/trxb201405280254

五价锑在中国南方两类典型土壤中的迁移特征*

李璐璐^{1,2} 张 华² 周世伟² 徐绍辉^{1†}

(1 青岛大学环境科学系, 山东青岛 266071)

(2 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所), 山东烟台 264003)

摘 要 通过土柱出流实验研究锑在我国南方的红壤和棕色石灰土中的迁移行为, 对实验结束后的土柱进行分级提取, 得出土壤中不同形态锑的百分比。为分析氧化还原电位对锑迁移的影响, 探讨了不同 pH 条件下锑在覆铁石英砂中的迁移行为。实验结果表明, 锑在棕色石灰土中迁移时穿透曲线的峰值 ($C/C_0 = 0.88$) 比在红壤 ($C/C_0 = 0.26$) 中的高, 出流所需时间短; 在红壤中迁移时穿透曲线的“拖尾”现象较明显。第二次出流的情况正好相反, 锑在红壤中的穿透曲线峰值明显升高 C/C_0 达到 0.58, 而锑在棕色石灰土中的穿透曲线峰值较第一次明显降低 ($C/C_0 = 0.70$), 说明红壤第一次淋洗不彻底, 棕色石灰土第一次淋洗比较彻底。土柱实验结束后的土壤中锑主要以铁铝氧化物结合态存在, 非专性吸附态、专性吸附态和残渣态含量很少, 棕色石灰土中的弱结合态锑含量较红壤中多。不同 pH 条件下锑在覆铁石英砂中迁移特征为, 当 pH 为 4 时锑在覆铁石英砂中的穿透曲线对称性较好, “拖尾”现象不明显, 随着 pH 变大穿透曲线对称性变差, “拖尾”现象变明显。

关键词 土壤; 锑; 迁移特征; 土柱实验; 覆铁石英砂; 分级提取

中图分类号 S153.4 **文献标识码** A

近年来, 土壤中锑污染问题一直受到人们的热切关注。锑 (Sb) 是一种天然存在的有毒类金属元素。我国锑矿储量和产量均位居世界第一位, 湖南、江西、广西等是锑矿生产大省, 著名的锑矿有湖南锡矿山、广西大厂矿区等^[1], 在这些地方常有锑污染事故报道, 因此了解锑矿区周围的锑污染现状迫在眉睫。本文研究对象为我国南方锑矿附近的两种典型土壤—红壤和棕色石灰土, 前者呈酸性, 后者呈弱碱性。传统上把土壤中的重金属看作是难移动的, 对地下水系统的威胁也不大。但是如果土壤中的重金属大量富集, 富集的重金属离子将不可避免地释放到土壤溶液中, 并随之对地下水环境造成污染^[2], 鉴于此, 开展锑在土壤中的迁移研究十分必要。

有关锑在土壤中的形态分布、生物有效性及化学因素影响下锑在土壤中的吸附特征等方面的研究国内外已有一些报道。而有关锑在土壤中迁移方面的研究相对较少^[3-4]。Martínez-Lladó 等通过土

柱实验研究了锑在石灰土中的吸附和运移, 在静态批量实验中, 影响土壤中锑的吸附量的因素主要是活性 Fe、Al 含量, 土柱实验中的有机质含量成为重要参数, 淋洗实验提供了快速有效的回收石灰土中锑的方法^[5]。

本文通过室内土柱出流实验明确锑在红壤、棕色石灰土中的运移特征, 另外还探讨了不同 pH 影响下锑在覆铁石英砂中的迁移特征。实验结果可以为矿区的土壤污染范围和程度估计提供基本数据, 还可以为锑矿区锑污染防治和修复提供理论依据^[6]。

1 材料与amp;方法

1.1 供试土壤

实验所用土壤采自中国科学院红壤生态实验站的红壤和中国科学院环江喀斯特生态实验站的棕色石灰土, 根据中国土壤系统分类^[7], 亚类名称

* 国家自然科学基金面上项目(41271506, 40771095)资助

† 通讯作者, 徐绍辉(1963—), 男, 山东人, 博士, 教授, 主要从事地下环境中水流和溶质运移的数值模拟及土壤水、地下水资源评价与管理等研究。E-mail: shhxu@qdu.edu.cn

作者简介: 李璐璐(1987—), 女, 山东人, 硕士研究生, 主要从事重金属在土壤中运移等方面的研究

收稿日期: 2014-05-28; 收到修改稿日期: 2014-10-15

分别为普通黏化湿润富铁土(红壤)和棕色钙质湿润锥形土(棕色石灰土)。采样深度为0~20 cm,在室温下自然风干,研磨过2 mm筛,待用。按照土壤农业化学分析方法^[8],测定土壤基本物理化学性质,见表1。

覆铁石英砂的制备^[9-12]:称取50 g石英砂过30~40目筛,放于直径10 cm的培养皿中,加入0.17 mol L⁻¹Fe(NO₃)₃·9H₂O 25 ml,在玻璃棒搅拌

下,用5 mol L⁻¹NaOH调节pH至12,放于烘箱中,设置温度55℃,老化1 h,然后把温度设置成90℃老化48 h,期间每隔2 h加一次超纯水。待冷却后从烘箱中取出,分别用1 mmol L⁻¹HCl和NaOH洗去表面弱吸附的Fe,最后用去离子水洗2~3次至颜色稳定,烘干备用。用上述方法制备500 g覆铁石英砂备用。用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)测得铁含量为1 g kg⁻¹。

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of tested soils

土壤类型 Soil type	pH(H ₂ O)	TOC (%)	黏粒 Clay <2 μm (%)	粉粒 Silt 2~20 μm (%)	砂粒 Sand 20~2000 μm (%)	总铁 Total Fe (g kg ⁻¹)	非晶质氧化铁 Amorphous iron oxide (g kg ⁻¹)	总铝 Total Al (g kg ⁻¹)	非晶质氧化铝 Amorphous alumina (g kg ⁻¹)
红壤 Red soil	4.80	0.21	14.31	54.29	31.39	26.48	0.12	13.05	0.46
棕色石灰土 Brown calcareous soil	7.37	2.47	16.47	49.98	33.56	52.19	0.19	22.09	0.53

1.2 土柱出流实验

填装土柱:迁移实验是在室内一维饱和土柱中进行的,土柱规格见表2,由有机玻璃加工而成。将过2 mm筛的红壤和棕色石灰土分别按照原土壤容重均匀装填土柱。

土柱淋洗实验时,先打开蠕动泵自下而上输入背景溶液KClO₄(0.01 mol L⁻¹)饱和土柱,待出液pH稳定后,再从土柱下端输入0.01 mol L⁻¹KClO₄+10 mg kg⁻¹KSb(OH)₆溶液,进行锑的迁移实验;出液用自动部分收集器定时收集(每一小时收集一个样品),共收集1 000个样品(红壤土柱),300个样品(棕色石灰土土柱)。分别从1 001(红壤土柱)/301(棕色石灰土土柱)个样品开始用背景溶液KClO₄(0.01 mol L⁻¹)淋洗土柱,淋洗1 500(红壤土

柱)/450(棕色石灰土土柱)个小时,实验结束,共收集2 500(红壤土柱)/750(棕色石灰土土柱)个样品。

对照组做如下处理,在上述实验的基础上,饱和-淋洗阶段结束后分别停止一周,重复饱和-淋洗各一次,做两个连续的穿透曲线。用自动部分收集器收集流出液,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定流出液中的Sb的含量。

数据处理:通过土柱出流实验可获取两种土壤中锑的穿透曲线(BTCs),即流出液中溶质的相对浓度(观测浓度与输入浓度之比,C/C₀)随孔隙体积(PV,pore volume,PV=vt/L,式中v表示孔隙水流速,t表示时间,L表示填装土壤的长度)变化的曲线,孔隙体积是一个无量纲时间量^[13]。

表2 土柱实验基本条件

Table 2 Basic conditions of the soil column experiment

土壤类型 Soil type	土柱规格/长度×内径 Column Size / length × inner diameter (mm)	入流液 Sb 浓度 Sb concentration in influent (mg kg ⁻¹)	入流液 KClO ₄ 浓度 KClO ₄ concentration in influent (mol L ⁻¹)	平均孔隙水流速 Average pore water velocity (cm min ⁻¹)
红壤 Red soil	85 × 25	10	0.01	0.02
棕色石灰土 Brown calcareous soil	85 × 25	10	0.01	0.02

1.3 化学分级提取实验

土柱实验结束后,对土柱中的土,从进水端到出水端分为四层,冷冻干燥过后,对每一层土进行

化学分级提取。本研究采用 4 步提取方法,表 3 给出了分级提取各个步骤的具体实验条件。

表 3 土壤样品的分级提取步骤
Table 3 Procedure for sequential extraction of soil samples

步骤 Step	提取剂 Extractant	提取条件 Extraction conditions	土水比 Ratio of soil to water	吸附类型 Type of adsorption
1	0.05 mol L ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄	25 ± 1 °C, 振荡 4 h Shaking for 4 h at 25 ± 1 °C	1:25	非专性吸附 Non-specific adsorption
2	0.05 mol L ⁻¹ (NH ₄) ₂ HPO ₄	25 ± 1 °C, 振荡 16 h Shaking for 16 h at 25 ± 1 °C	1:25	专性吸附 Specific adsorption
3 ¹⁾	0.20 mol L ⁻¹ NH ₄ -oxalate 缓冲液和 0.10 mol L ⁻¹ 抗坏血酸维生素 C; pH 3.25 0.20 mol L ⁻¹ NH ₄ -oxalate buffer and 0.10 mol L ⁻¹ ascorbic acid; pH 3.25	光照条件下,在水浴锅中(96 ± 3 °C)加热 30 min 30 min in a water basin at 96 ± 3 °C in the light	1:25	晶态和非晶态 Fe、Al 氧化物结合态 Crystalline and amorphous iron, aluminum oxide bound
4 ²⁾	浓 HF, HNO ₃ 和 HClO ₄ 以 5:2:1 的比例 Concentrated HF, HNO ₃ /HClO ₄ ratio: 5:2:1	消解 Microwave digestion		残渣态 Residue

1) 第三步之后的清洗: NH₄-oxalate buffer (0.20 mol L⁻¹); pH 3.25; 土水比 1:12.5; 避光振荡 10 min Leaching after Step 3: in NH₄-oxalate buffer (0.20 mol L⁻¹); pH 3.25; Soil/water: 1:12.5; 10 min shaking in the dark

2) 前 4 步完成后,残渣进行冷冻干燥 24 h, 然后称取 0.20 g 土, 8.00 ml 酸进行消解 After Step 4, residue freeze-dried for 24 h, and then 0.20 g sampled for digestion in 8.00 ml acid

1.4 不同 pH 对锑在覆铁石英砂中迁移的影响

通过恒定水流条件下的饱和土柱混合置换实验,采用蠕动泵,将 KClO₄ 0.01 mol L⁻¹, 调节 pH 分别为 4、6、7.5 输入土柱,待出流液 pH 稳定为 4、6、7.5 时输入 10 mg kg⁻¹ KSb(OH)₆ 溶液 (KClO₄ 0.01 mol L⁻¹ 为背景溶液), pH 分别为 4、6、7.5, 收集并测定锑的浓度,作穿透曲线,并对结果进行讨论分析。实验过程中调节流速为: 7 cm h⁻¹。

淋洗到 250 个 PV 时,土壤中的锑基本稳定不再析出。由此不难看出,锑在红壤中的迁移能力较棕色石灰土中要弱得多。所以,红壤周围的锑矿造成的污染,在土壤中的存留时间长,对地下水等造成的污染相对较小;而棕色石灰土周围的锑矿造成的污染,在短时间内迁移,对地下水等带来的威胁相对较大,需要及时处理^[15-16]。

当设置土柱迁移实验过程如下时: 输入锑溶液—暂停一周—淋洗—暂停一周—再输入锑溶液—再淋洗, 无论是红壤还是棕色石灰土, 得出的实验现象均有较大差异, 观察图 2 首先前一个穿透曲线峰值, 红壤中是 $C/C_0 = 0.26$, 棕色石灰土中的峰值是 $C/C_0 = 0.88$, 分别对应的时间为红壤 (PV = 350), 棕色石灰土 (PV = 150)。淋洗开始后 C/C_0 有一个突降的过程, 这是因为淋洗开始前暂停一周, 期间锑在土壤中发生复杂的理化反应, 结合能力较强的锑酸根离子固定在土壤中的强吸附点位上, 弱结合态的锑很容易被淋洗下来, 因此有一个明显的突降过程, “拖尾”现象与前述相似。后一个穿透曲线峰值, 红壤中是 $C/C_0 = 0.58$, 棕色石灰土中的峰值是 $C/C_0 = 0.70$, 并且红壤和棕色石灰土峰

2 结果与讨论

2.1 锑在红壤和棕色石灰土中运移的穿透曲线

图 1 左图是红壤中锑的穿透曲线, 可见穿透曲线呈非对称性。Sb 在吸附阶段 (左半部分) 呈现比较剧烈的上升趋势, 解吸阶段 (右半部分) 有较长的“拖尾”^[14], 表明是一个持续缓慢的过程。同时, 我们发现, 锑在红壤中的出流峰值 ($C/C_0 = 0.13$) 明显小于在棕色石灰土中的出流峰值 ($C/C_0 = 0.35$); 达到峰值的时间, 也是前者 (400 PV) 明显长于后者 (100 PV)。当淋洗到 800 多个 PV 时, 在红壤中锑的析出仍未达到平衡, 而在棕色石灰土当

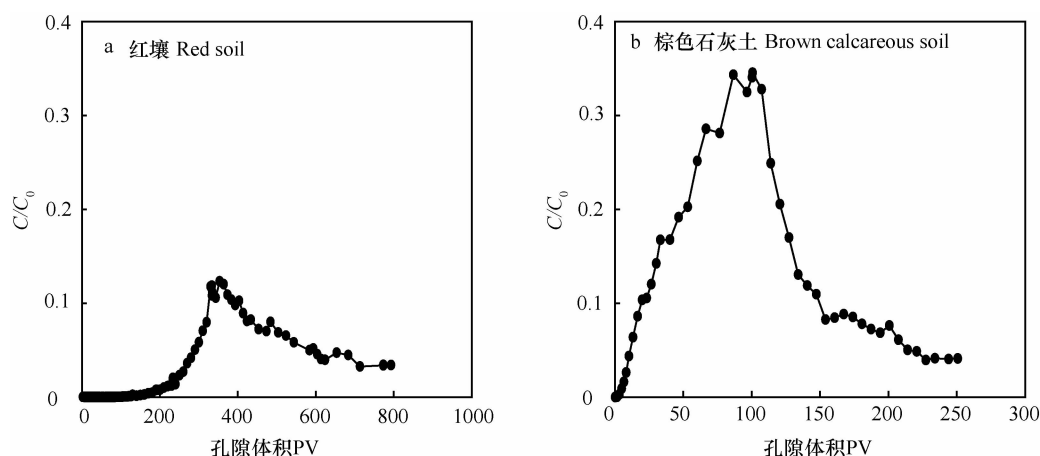


图 1 锑在红壤(a)和棕色石灰土(b)中迁移的穿透曲线

Fig. 1 Antimony penetration curve in red soil (a) and brown calcareous soil (b)

均达到了平衡,综合整个实验过程,我们认为产生这种现象是由于红壤土柱完成一次穿透曲线需要 4 个月,完成两个穿透曲线需要 8 个月,溶液长时间贯穿红壤,加之红壤吸附点位减少,对锑的吸附能力下降,因此峰值升高并达到平衡。随着反应时间的延长,棕色石灰土柱中发生了复杂的物理化学反

应,包括酸碱环境的变化、土壤吸附点位被激活等,因此对锑的吸附能力增强,穿透曲线峰值下降并达到平衡。由于土壤是一个十分复杂的系统,土壤中的有机质和微生物含量多种多样,不排除对锑迁移会产生一定的影响^[17]。

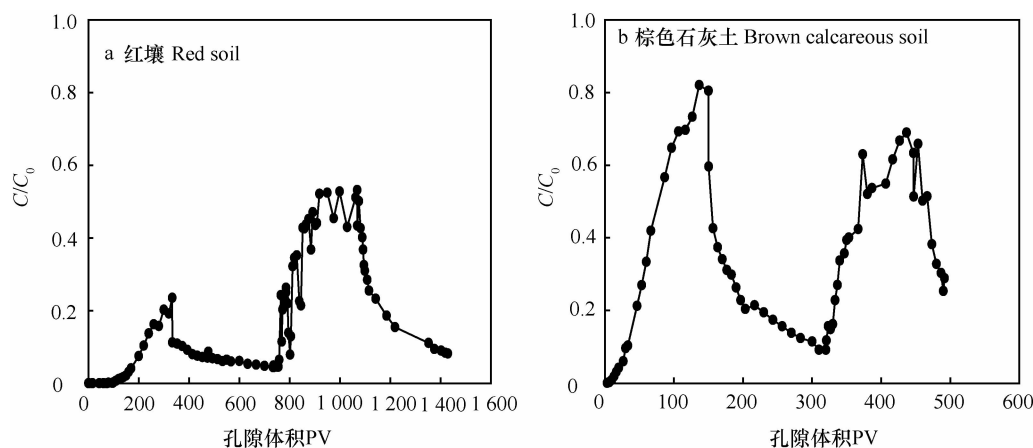


图 2 锑在红壤(a)和棕色石灰土(b)中迁移的穿透曲线

Fig. 2 Antimony penetration curve of antimony in red soil (a) and brown calcareous soil (b)

2.2 锑的化学形态分布

红壤和棕色石灰土土柱中锑的 4 种分布形态为非专性吸附态,专性吸附态,Fe、Al 氧化物结合态,残渣态。由图 3 可以看出,红壤中 Fe、Al 氧化物结合态锑的百分比最大,残渣态、非专性吸附态和专性吸附态中 Sb 的百分比均较低,并且,每一层的形态分布基本相同。这说明,锑在酸性红壤中主要以结合能较强的化学形态稳定存在,因此穿透时间

长,穿透不明显。棕色石灰土土柱中锑的形态分布与红壤中的趋势相同,但是锑的弱结合形态(非专性吸附态和专性吸附态)的百分比明显较红壤中高,显示其吸附有一定的可逆性,这也是迁移实验中锑在棕色石灰土穿透时间短,穿透峰值高的原因。残渣态含量均较低,这是因为土柱实验经过长时间的淋洗,残留在土壤中的锑大部分被淋洗下来,这与他人关于砷、锑的研究结果相似^[18-19]。

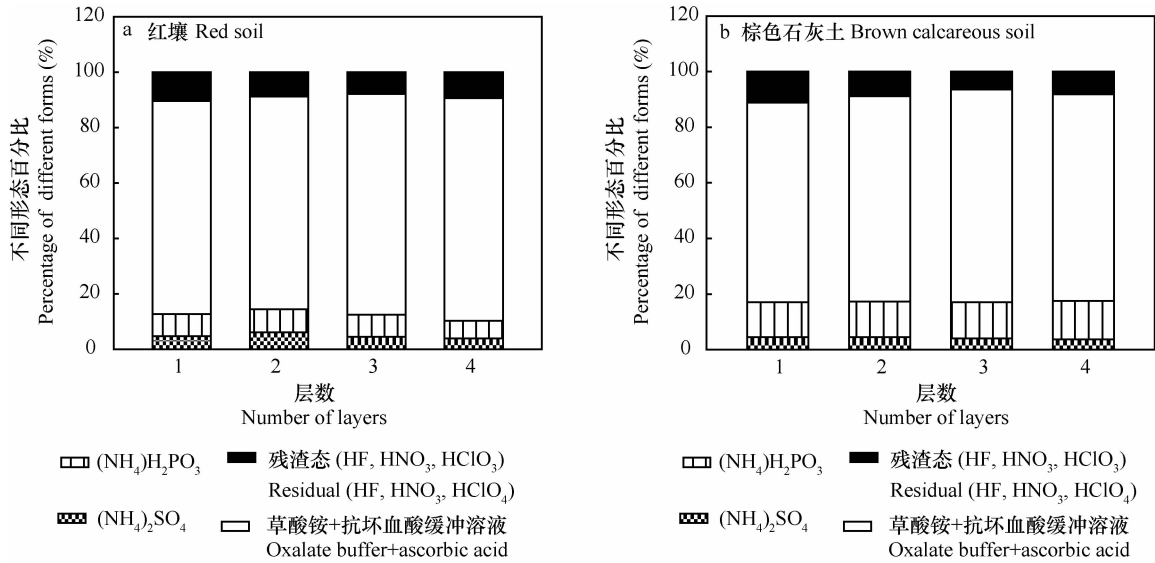


图3 红壤(a)和棕色石灰土(b)土柱中不同形态铈分布
 Fig. 3 Distribution of different forms of Sb in red soil (a) and brown calcareous soil (b) column

2.3 不同 pH 条件下覆铁石英砂中铈的迁移

本实验选择一种非反应物质 (Br^-) 作为示踪剂首先加入覆铁石英砂柱中,目的是通过 Br^- 的穿透曲线反映填装土柱是否均匀,是否存在大孔隙等影响因素,是否可以顺利开展迁移实验,通过对比重金属和 Br^- 的穿透曲线的形状特征来确定控制溶质迁移的主导过程。

观察图 4 不难发现溴的穿透曲线对称性良好,“拖尾”不明显,表明此时土柱填装均匀不存在大孔隙,当流速控制在 1.2 cm h^{-1} ,土壤中不动水体对溴离子和重金属的迁移基本没有影响。但是 C/C_0 未能达到或接近于 1,并且 C/C_0 呈以下规律:红壤 < 棕色石灰土 < 覆铁石英砂,一方面这与土壤质地有关,物理非平衡吸附作用所致,表明在 1.2 cm h^{-1} 孔隙水流速范围内,可以忽略土壤中不动水体对 Br^-

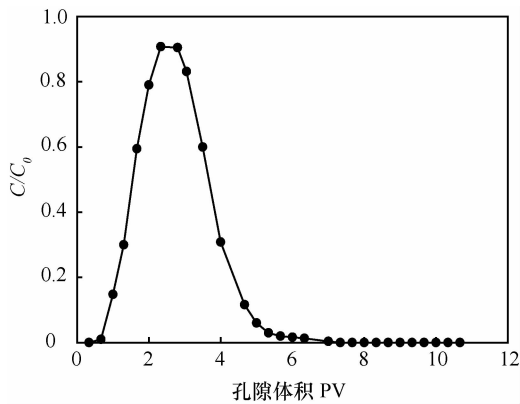


图4 溴在覆铁石英砂中的穿透曲线
 Fig. 4 Bromine penetration curve in iron-coated quartz sand

与重金属迁移的影响;另一方面实验装置中溶液流经的小细管太长,土柱中弥散性强烈。研究重金属在石英砂柱中迁移时,可采用非平衡数学模型对其迁移行为进行描述。排除了除土壤本身的性质差异之外的其他干扰因素^[20]。

由于土壤是一个复杂的系统,为了研究单一因素影响下铈的迁移现象,我们制备覆铁石英砂,研究不同 pH 条件下铈在覆铁石英砂中的迁移规律^[21]。观察图 5,实验结果表明在低 pH (4) 条件下,穿透曲线对称性良好,未出现明显拖尾现象,穿透峰值较高。随着 pH (6,7.5) 增大,穿透曲线非对称性越明显,出流时间越早,拖尾现象越明显。这表明在低 pH 条件下,铈在土壤中主要发生吸附现象等物理变化,而在高 pH 条件下铈在土壤中还会发生化学非平衡反应。即低 pH 条件更有利于土壤吸附铈,随着 pH 变大,覆铁石英砂对铈的吸附能力下降,铈在覆铁石英砂中的迁移能力变强,更容易随水流移动,对地下水造成污染加重。这与前面的实验结论是一致的。

3 结 论

通过研究我们得出以下结论,单次穿透曲线实验结果表明铈的迁移性在红壤中较棕色石灰土中弱,迁移过程在红壤中较棕色石灰土缓慢得多。两次穿透曲线实验结果表明,铈在红壤中的第二次穿透曲线峰值上升明显,表明当时间足够长时,铈在红壤中也会有较强的迁移性。通过对红壤和棕色石

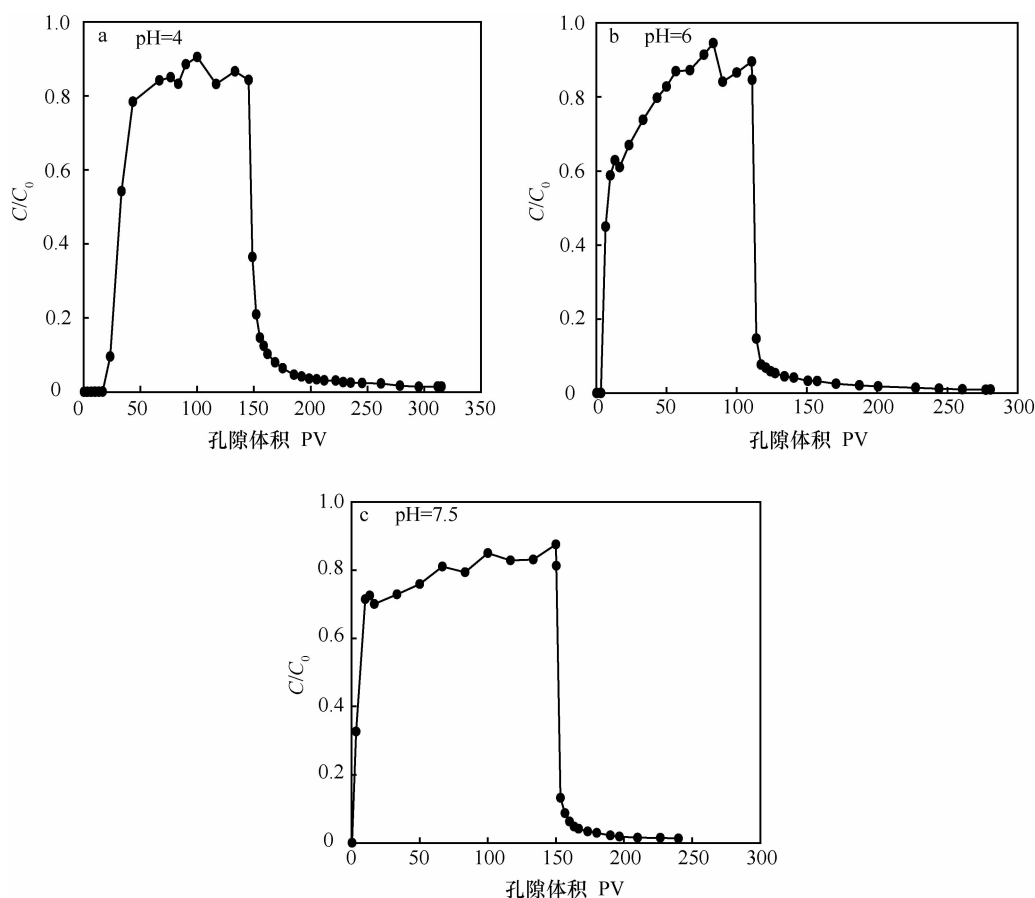


图5 锑在不同 pH 覆铁石英砂中的穿透曲线

Fig. 5 Antimony penetration curve in iron-coated quartz sand at different pH

灰土土柱的分级提取实验,得出土柱实验结束后的土壤中锑主要以铁铝氧化物结合态存在,非专性吸附态、专性吸附态和残渣态含量很少,棕色石灰土中的弱结合态锑含量较红壤中多,正因为此,锑在棕色石灰土中的迁移性才会较红壤中强。不同 pH 条件下锑在覆铁石英砂中的迁移现象有明显差异,随 pH 变大,锑在覆铁石英砂中的迁移性变小。

参考文献

- [1] 何孟常, 云影. 锑矿区土壤中锑的形态及生物有效性. 环境化学, 2003, 22(2): 126—130. He M C, Yun Y. The speciation and bioavailability of antimony in the soils near antimony mine area (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 2003, 22(2): 126—130
- [2] Okkenhaug G, Amstatter K, Bue H L. Antimony (Sb) contaminated shooting range soil: Sb mobility and immobilization by soil amendments. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(3): 6431—6439
- [3] Zhang H, Li L L, Zhou S W. Kinetic modeling of antimony(V) adsorption-desorption and transport in soils. *Chemosphere*, 2014, 111: 434—440
- [4] 李璐璐, 张华, 周世伟, 等. 中国南方两类典型土壤对五价

锑的吸附行为研究. 土壤学报, 2014, 51(2): 278—285. Li L L, Zhang H, Zhou S W, et al. Pentavalent antimony adsorption behavior in two types of soils typical to south China (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(2): 278—285

- [5] Martínez-Lladó X. Sorption and mobility of Sb(V) in calcareous soils of Catalonia (NE Spain): Batch and column experiments. *Geoderma*, 2011, 160(1): 468—476
- [6] 张丛志, 徐绍辉, 张佳宝. 多孔介质中多组分反应性溶质迁移的研究进展. 土壤, 2006, 38(3): 242—248. Zhang C Z, Xu S H, Zhang J B. Advances in study on multicomponent reactive solute transport in porous medium (In Chinese). *Soils*, 2006, 38(3): 242—248
- [7] 熊毅, 李庆远. 中国土壤. 北京: 科学出版社, 1990: 15—19. Xiong Y, Li Q K. *Soils of China* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1990: 15—19
- [8] 宗良纲, 徐晓炎. 土壤中镉的吸附解吸研究进展. 生态环境, 2003, 12(3): 331—335. Zong L G, Xu X Y. Advance in studies of cadmium sorption and desorption in soils (In Chinese). *Ecology and Environment*, 2003, 12(3): 331—335
- [9] 郝孝波. 土壤消解液赶酸的探讨. 重庆三峡学院学报, 2013, 28(3): 99—101. Hao X B. A probe into removing acid in soil digestion solution (In Chinese). *Journal of Chongqing Three Gorges University*, 2013, 28(3): 99—101

- [10] 许光眉, 施周, 邓军. 石英砂负载氧化铁的特征及其除锑吸附性能研究. 环境科学学报, 2006, 26(4): 607—612. Xu G M, Shi Z, Deng J. Characterization of iron oxide coated sand and its adsorption properties in antimony removal (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(4): 607—612
- [11] Benjamin M M, Sletten R S, Bailey R P, et al. Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. Water Research, 1996, 30(11): 2609—2620
- [12] 黄自立, 胡岳华, 徐兢, 等. 涂铁石英砂的制备及其对锑的吸附. 污染防治技术, 2003, 16(4): 13—16. Huang Z L, Hu Y H, Xu J, et al. Preparation of iron oxide coated sand and adsorption of As (In Chinese). Pollution Control Technology, 2003, 16(4): 13—16
- [13] 孙军娜, 徐绍辉. Cu/Pb/Zn/Cd 在石英砂中的迁移实验及模拟. 土壤学报, 2010, 47(6): 1101—1109. Sun J N, Xu S H. Modeling Cu/Pb/Zn/Cd transport in quartz sand column (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2010, 47(6): 1101—1109
- [14] 于童, 徐绍辉, 林青. 不同初始氧化还原条件下土壤中重金属的运移研究 I. 单一 Cd、Cu、Zn 的土柱实验. 土壤学报, 2012, 49(4): 688—697. Yu T, Xu S H, Lin Q. The transport of heavy metals in soils with different initial redox potential I. Single Cd, Cu, Zn in the soil column experiments (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2012, 49(4): 688—697
- [15] 任理, 毛萌. 阿特拉津在饱和砂质壤土中非平衡运移的模拟. 土壤学报, 2003, 40(6): 829—837. Ren L, Mao M. Simulation of nonequilibrium transport of atrazine in saturated sandy loam under steady-state water flow condition (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(6): 829—837
- [16] 李勇, 王超, 汤红亮. 土壤中不动水体对溶质运移影响模拟研究. 农业环境科学学报, 2005, 24(1): 104—108. Li Y, Wang C, Tang H L. Experimental and model simulation of influence of immobile water on solute transportation in soil (In Chinese). Journal of Agro-Environment Science, 2005, 24(1): 104—108
- [17] Zhang H, Selim H M. Modeling the transport and retention of arsenic(V) in soils. Soil Science Society of America Journal, 2006, 70(5): 1677—1687
- [18] Zhang H, Selim H M. Kinetics of arsenate adsorption-desorption in soils. Environmental Science and Technology, 2005, 39(16): 6101—6108
- [19] 蔡永兵, 李玲, 魏晓飞. 广西茶山锑矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究. 环境科学, 2012, 33(8): 2840—2848. Cai Y B, Li L, Wei X F. Leaching experiments on the release of trace elements from tailings of Chashan antimony mine (In Chinese). Environmental Science, 2012, 33(8): 2840—2848
- [20] Kookana R S, Naidu R, Tiller K G. Sorption non-equilibrium during cadmium transport through soils. Australian Journal of Soil Research, 1994, 32(4): 635—651
- [21] 徐伟, 刘锐平, 曲久辉, 等. 铁锰复合氧化物吸附去除五价锑性能研究. 环境科学学报, 2012, 33(2): 270—275. Xu W, Liu R P, Qu J H, et al. The adsorption behaviors of Fe-Mn binary oxide towards Sb(V) (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 33(2): 270—275

MIGRATION OF PENTAVALENT ANTIMONY IN TWO TYPES OF SOILS TYPICAL TO SOUTH CHINA

Li Lulu^{1,2} Zhang Hua² Zhou Shiwei² Xu Shaohui^{1†}

(1 Department of Environmental Science, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

(2 Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China)

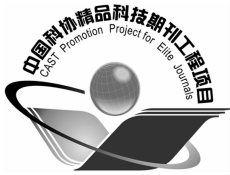
Abstract Through soil column leaching experiments, migration of antimony in red and brown calcareous soil, typical to South China was studied. Samples were collected from the columns at the end of the experiment for analysis of proportions of various fractions of Sb(V) different in binding form using the sequential extraction method, based on which impacts of redox potential on migration of antimony, and of pH on migration of antimony in iron-coated quartz sands. The experimental results show that the migration of antimony in the brown calcareous soil had a higher peak value ($C/C_0 = 0.88$) on its penetration curve than that in the red soil ($C/C_0 = 0.26$), and the effluence of antimony was observed earlier in the former than in the latter. In the red soil, "hangover" of the penetration curve was quite apparent. Things went just reversely with the second leaching effluence. The peak value of the penetration curve increased significantly with C/C_0 reaching up to 0.58 in the red soil, but decreased significantly in the brown calcareous soil as compared with the first leaching and C/C_0 reduced to 0.70, which indicates that the first leaching was incomplete in the red soil and fairly thorough in the brown calcareous soil. The sequential extraction experiment reveals in the acid red soil antimony exists mainly in the form fairly strong in binding energy and stable chemically, so it takes a longer time for antimony to get through the

soil column and the process of penetration is not so clear. In the brown calcareous soil, antimony exists quite similarly to its presence in the red soil in form and distribution pattern, but the proportion of weakly bonded forms of antimony (non-specifically adsorbed and specifically adsorbed forms) is higher than that in the red soil, which indicates that its adsorption is somewhat reversible, and may also explain why Sb in the brown calcareous soil needs less time to penetrate with a higher penetration peak. Soil pH has some effect on migration of antimony in iron-coated quartz sands. When pH was 4, antimony penetrated iron-coated quartz sands displaying a nice symmetric penetration curve, without much hangover. With rising pH, symmetry of the curve was disturbed and the phenomenon of hangover became obvious.

Based on the experiments it could be concluded that the antimony in the red soil is quite lower in mobility than that in the brown calcareous soil as is shown in the first leaching experiment, and the mobility improves in the red soil when leaching lasts long enough as is indicated in the second leaching experiment. Through the soil column extraction experiment, it is found that the antimony in the soils exists mainly in iron and aluminum oxides-complexed form, and a limited proportion in non-specifically adsorbed, specifically adsorbed or residue form, while the antimony content in brown calcareous soil consists more of weakly bonded forms, and that soil pH has some obvious effect on migration of antimony in iron-coated quartz sands and with rising pH, antimony weakens in mobility in the quartz sands.

Key words Soil; Antimony; Migration characteristics; Soil column experiment; Iron-coated quartz sand; Sequential extraction

(责任编辑:汪叔生)



土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 2 期 2015 年 3 月

目次

综述与评论

- 理论施氮量的改进及验证——兼论确定作物氮肥推荐量的方法 巨晓棠(249)
- 森林土壤氧化亚氮排放对大气氮沉降增加的响应研究进展 方华军 程淑兰 于贵瑞等(262)

研究论文

- 商丹盆地黄土母质发育土壤的微形态特征及其诊断意义 庞奖励 黄春长 查小春等(272)
- 基于土壤氮素平衡的氮肥推荐方法——以水稻为例 宁运旺 张永春(281)
- 三峡库区紫色土的碎石分布特征 王小燕 王天魏 蔡崇法等(293)
- 黄土区坡耕地土壤结皮对入渗的影响 吴秋菊 吴佳 王林华等(303)
- 基于局部加权回归的土壤全氮含量可见-近红外光谱反演 陈颂超 冯来磊 李硕等(312)
- 五价砷在中国南方两类典型土壤中的迁移特征 李璐璐 张华 周世伟等(321)
- 柠檬酸盐对黑云母表面溶解及微结构变化的影响 李继福 张文君 鲁剑巍等(329)
- 活化过硫酸钠氧化土壤对挥发性有机污染物吸附特性的影响 丁浩然 王磊 龙涛等(336)
- 退化喀斯特森林植被自然恢复中土壤有机碳 $\delta^{13}C$ 值特征 黄宗胜 喻理飞 符裕红等(345)
- 缓释复合肥对茄子产量和不同采果期品质的影响 王菲 李银科 王正银等(355)
- 氮肥和秸秆施用对稻麦轮作体系下土壤剖面 N_2O 时空分布的影响 潘晓健 刘平丽 李露等(364)
- 应用 ^{15}N 示踪法研究咸水滴灌棉田氮肥去向 张文 周广威 闵伟等(372)
- 中国南方基础工程建设中土壤生态修复技术体系与实践 徐国钢 程睿 赖庆旺等(381)
- 黑土农田施加 AM 菌剂对大豆根际菌群结构的影响 宋福强 程蛟 常伟等(390)
- 自生固氮菌对土壤钾的活化作用 张亮 袁玲 黄建国(399)
- 长期保护性耕作对纤维素降解基因 *cbh 1* 多样性的影响 陈坤 李传海 朱安宁等(406)
- 模拟条件下土壤硝化作用及硝化微生物对不同水分梯度的响应 刘若萱 张丽梅 白刃等(415)
- 水力侵蚀影响下土壤有机碳和微生物数量动态变化特征 喻为 李忠武 黄金权等(423)

研究简报

- 土壤制图中土壤类型配色模型构建与应用 徐爱国 张维理 张怀志等(431)
- 土壤专题图中采样点点位标识模型的构建 张怀志 张维理 徐爱国等(440)
- 非对称混合电解质体系中恒电荷颗粒表面与 Stern 电位的测定 樊会敏 赵艳 刘新敏等(446)
- 植被重建下露天煤矿排土场边坡土壤碳储量变化 李俊超 党廷辉 薛江等(453)
- 滨海盐渍化土壤理化性质与小麦生产间的关系 谢文军 张衍鹏 张森等(461)

信息

- 第 20 届国际土壤与耕作研究组织大会 (414)
- 《土壤学报》2014 年度审稿专家名录 (467)

封面图片:陕西丹凤盆地土壤黏化层典型微形态(由庞奖励提供)

CONTENTS

Reviews and Comments

- Improvement and validation of theoretical N rate (TNR)—Discussing the methods for N fertilizer recommendation Ju Xiaotang(261)
- Study on the responses of nitrous oxide emission to increased nitrogen deposition in forest soils; A review Fang Huajun, Cheng Shulan, Yu Guirui, et al. (270)

Research Articles

- Micromorphological features of soils derived from loess in Shangdan Basin and their significance in soil diagnosis Pang Jiangli, Huang Chunchang, Zha Xiaochun, et al. (279)
- Soil nitrogen balance based recommendation of nitrogen fertilization; A case study of rice ... Ning Yunwang, Zhang Yongchun(292)
- Spatial distribution of rock fragments in purple soil in Three Gorges Reservoir Area Wang Xiaoyan, Wang Tianwei, Cai Chongfa, et al. (301)
- Effects of soil crusts on infiltration in slope land in the Loess Area Wu Qiuju, Wu Jia, Wang Linhua, et al. (311)
- Vis-NIR spectral inversion for prediction of soil total nitrogen content in laboratory based on locally weighted regression Chen Songchao, Feng Lailei, Li Shuo, et al. (319)
- Migration of pentavalent antimony in two types of soils typical to South China Li Lulu, Zhang Hua, Zhou Shiwei, et al. (327)
- Effects of citrate dissolving surface and altering microstructure of biotite Li Jifu, Zhang Wenjun, Lu Jianwei, et al. (335)
- Effect of soil oxidation with reactivated sodium persulfate on sorption of volatile organic contaminants Ding Haoran, Wang Lei, Long Tao, et al. (343)
- Characteristics of $\delta^{13}\text{C}$ value of soil organic carbon under naturally restoring degenerative karst forest Huang Zongsheng, Yu Lifei, Fu Yuhong, et al. (353)
- Effects of slow-release compound fertilizer on yield and quality of eggplant relative to timing of harvest Wang Fei, Li Yinke, Wang Zhengyin, et al. (362)
- Spatial and temporal distributions of soil profile N_2O as affected by N fertilization and straw incorporation in the rice-wheat rotation system Pan Xiaojian, Liu Pingli, Li Lu, et al. (371)
- Fate of fertilizer N in saline water drip-irrigated cotton field using ^{15}N tracing method Zhang Wen, Zhou Guangwei, Min Wei, et al. (379)
- Soil ecology remediation technical system and its practice in infrastructure construction in South China Xu Guogang, Cheng Rui, Lai Qingwang, et al. (389)
- Impact of inoculation with AM fungi on microbial community structure in soybean rhizosphere in farmland of black soil Song Fuqiang, Cheng Jiao, Chang Wei, et al. (397)
- Mobilization of potassium in soils by *Azotobacter* Zhang Liang, Yuan Ling, Huang Jianguo(404)
- Effects of long-term conservation tillage on diversity of cellulose degradating gene *cbh I* in Fluvo-aquic soil Chen Kun, Li Chuanhai, Zhu Anning, et al. (413)
- Response of nitrification and nitrifier to change in soil moisture content under simulated conditions Liu Ruoxuan, Zhang Limei, Bai Ren, et al. (421)
- Dynamics of soil microbial population and organic carbon under water erosion Yu Wei, Li Zhongwu, Huang Jinquan, et al. (430)

Research Notes

- Construction of a color matching model for soil types and its application to soil mapping Xu Aiguo, Zhang Weili, Zhang Huaizhi, et al. (439)
- Development of soil sampling point labeling model for the matic soil maps Zhang Huaizhi, Zhang Weili, Xu Aiguo, et al. (445)
- Principle for determination of surface potential and Stern plane potential of constant charged particles in asymmetric mixed electrolyte solutions Fan Huimin, Zhao Yan, Liu Xinmin, et al. (452)
- Variability of soil organic carbon storage in dump slope of opencast coal mine under revegetation Li Junchao, Dang Tinghui, Xue Jiang, et al. (460)
- Relationships between soil physicochemical properties and wheat production in coastal saline soil Xie Wenjun, Zhang Yanpeng, Zhang Miao, et al. (466)

Cover Picture: Typical micromorphological photos in Horizon Bt of the soil profile in Danfeng Basin, Shaanxi Province, China (by Pang Jiangli)