

几种土壤对砷酸盐的吸附*

姜永清

(中国科学院西北水土保持研究所)

砷化合物一般都具有毒性,它对环境的污染引起人们的重视。砷污染土壤后,被土壤吸附、贮存。同时,通过植物的摄取,可进入动物和人体中。植物吸收的砷量和受害的程度,不仅与土壤砷的水平有关,而且还受土壤吸附砷的状况的影响。中国科学院南京土壤研究所试验研究指出,按土壤对砷的吸附量的差异而规定各种土壤的最大允许残留量^[2]。砷在土壤中的行为与磷酸盐相似,很多学者借用杰克逊的无机磷形态的区分法^[6],来区分土壤中砷的形态^[3,15,16,19,20]。

据研究,水溶性砷的百分数与加入砷量成正比,与加砷后的时间成反比,与铁铝的含量成反比^[20]。用 NH_4OAc 和 Bray P-1 试剂 ($0.03\text{N}\text{NH}_4\text{F} + 0.025\text{N}\text{HCl}$) 浸提的砷的吸附量随土壤中倍半氧化物含量的增加而增加,草酸盐除去无定形的铁、铝后,则大大减小对砷的吸附^[15]。此外, Hess 等用铝、钙、铁、锰和铅的化合物与砷酸盐生成沉淀,估计其溶度积及在土壤中存在时的稳定性^[13]。砷在土壤中的移动也是较为困难的,这可以用如下事实得到证明:即用含砷废水污灌十年后的土壤,0—30厘米内砷积累量占整个剖面的50%—90%,30厘米以下,积累量突然下降^[5]。土壤吸附砷的等温式仅见有一般报道^[14,15]。本文主要讨论五种土壤的吸附等温式,并涉及土壤中可能存在的无机态的砷的化学分配问题。

一、材料和方法

供试土壤为壤土、黄绵土和黄棕壤。土壤的矿质全量用常规方法分析,用甘油吸附法测定土壤的表面积^[1]。分析结果列于表1。用杰克逊的无机磷的分类操作程序^[6],称取过100目筛的风干土1克(准至0.5毫克),依次用 NNH_4Cl , $0.5\text{N}\text{NH}_4\text{F}$, $0.1\text{N}\text{NaOH}$ 和 $0.5\text{N}\text{H}_2\text{SO}_4$ 浸提,并分别称为水溶性砷,与铝结合的,与铁结合的和与钙结合的砷。提取时土:液比为1:50,每次浸提后离心,测定其上清液中的砷。用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3\text{—HClO}_4$ 消化土样,再用氯仿-三乙胺作溶剂的二乙基二硫代氨基甲酸银吸收砷化氢,520m μ 波长下比色测定总砷^[13]。测定浸提液中的砷,除不消化外,余类同。各类砷的含量见表2。

土壤吸附砷的等温线的制作:把 pH7.0, 含砷量 2, 4, 8, 12, 16, 20, 40, 60, 80, 100, 140, 180 微克/毫升的砷酸盐 (Na_2HAsO_4 形态) 的溶液 25 毫升, 加入 5.00 克过 100 目筛的土壤中, 在 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 下振荡 4 小时后, 过滤, 按前述方法测定上清液中的砷, 它与加入量之差, 即为土壤吸附的砷量。另取 As_2O_3 , 溶解于 NaOH 后, 调节 pH 至 7.0, 作为亚砷酸盐 (NaH_2AsO_3 形态), 按上述步骤试验, 以资比较。砷酸盐的浓度不宜过高, 否则影响测定结果。

*本工作曾得到唐克丽同志指导;胡光荣、郝小品同志参加试验工作;白志坚同志提供黄棕壤样品,特此致谢。

二、几种等温吸附公式的比较

常见的等温吸附公式有: Langmuir 公式, Freundlich 公式和 Temkin 公式^[11], Barrow 曾用这些等温吸附公式阐述吸附磷酸盐的概况^[7]。Huang 等^[14,15]曾应用前两类公式研究磷酸盐的吸附。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Some physical and chemical properties of the soil used

土壤 Soil	采样地点 Locality	土壤编号 No.	质地 Texture	全量组成(%) Total composition							pH (1:1)	有机质 (%) O. M.	总表面积 (M ² /g) Total surface area
				SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO			
黄棕壤, 耕作层	陕西省安康恒口	1	粘土 Clay	63.79	7.42	16.48	0.72	0.10	0.62	1.87	7.4	1.26	208
黄绵土, 耕作层	陕西省绥德石人渠	7	砂壤 Sandy loam	62.16	4.45	11.12	0.53	0.07	7.10	2.70	8.8	0.58	48
壤土, 耕作层	陕西省兴平	Sp-CK ₁	中壤 Medium loam	57.07	6.26	13.24	0.63	0.10	6.05	3.00	7.8	2.21	75
壤土, 粘化层	陕西省兴平	Sp-CK ₇	重壤 Heavy loam	62.99	6.78	15.01	0.66	0.11	3.14	1.48	8.1	0.93	125
壤土, 母质层	陕西省兴平	Sp-CK ₁₁	重壤 Heavy loam	54.06	5.28	12.18	0.55	0.08	10.41	2.59	8.2	0.72	92

表 2 土壤的总砷和可浸提砷的含量 (ppm)

Table 2 Total content As and extractible As of soils

土壤编号 No.	总砷 Total As	水溶性砷 Water soluble-As	Al-As	Fe-As	Ca-As
Sp-CK ₁	17.66	0.00	0.62	0.45	2.95
Sp-CK ₇	18.29	0.00	0.62	1.23	1.91
Sp-CK ₁₁	14.28	0.00	0.41	0.22	4.64
1	20.76	0.00	0.22	2.39	0.95
7	11.53	0.00	0.63	0.46	2.98

Langmuir 公式假定, 在整个表面上吸附力是恒定的, 不随盖度而变化^[7,11], 一般采用的是:

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \frac{k}{X_m} \cdot \frac{1}{C} \quad (1)$$

或

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{a \cdot X_m} + \frac{C}{X_m} \quad (2)$$

式中 C 为平衡液的浓度, X 为吸附量, X_m 为最大吸附量, k 和 a 为常数, 下述讨论中各符号的意义相同。由于它不能良好地拟合各种试验资料, 作了许多修正。当双原子分子以原子态被吸附或一个分子分拆开在吸附表面上各占一个位置的两个粒子时, 表示为:

$$\frac{\sqrt{P}}{X} = \frac{1}{a \cdot X_m} + \frac{\sqrt{P}}{X_m} \quad (P \text{ 为被吸附气体的压力})^{[9]} \text{ 在溶液中的可变为:}$$

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{\sqrt{a} \cdot X_m} \cdot \frac{1}{\sqrt{C}} \quad (3)$$

Gunay 提出了拟合试验资料良好的公式^[10]:

$$\frac{C}{X} = a_1 + b_1 \cdot C + d_1 \cdot \sqrt{C} \quad (4)$$

或

$$\frac{1}{X} = B + \frac{A}{C} + \frac{D}{\sqrt{C}} \quad (5)$$

当 $C \rightarrow \infty$ 时, $X \rightarrow X_m$, 即 $\frac{1}{B}$ 为最大吸附量。

Holford 等认为土壤中吸附作用发生在两种结合能明显差异的表面上, 提出双表面的 Langmuir 公式^[11]。Ryden 等提出用三个不同参数的 Langmuir 公式描述某一吸附等温线, 显示出吸附能和吸附机制均不相同的三个吸附区^[10]。

Temkin 公式假定, 吸附力随盖度呈对数下降^[11]:

$$X = a + k \cdot \lg C \quad (6)$$

Freundlich 公式是经验公式, 应用范围比 Langmuir 公式广^[11], 似乎比 Langmuir 公式及其修正式能更好地拟合资料^[7]:

$$X = k \cdot C^{\frac{1}{n}} \text{ 或 } \lg X = \lg k + \frac{1}{n} \cdot \lg C \quad (7)$$

Barrow 指出, 拟合曲线的公式的重要标准是简便, 用最大似然计算机程序求解的双表面 Langmuir 公式有四个常数, 用逼近法求解三个表面的 Langmuir 公式表达一条吸附曲线有六个常数^[17]。常数项多, 变化和含义难以确定, 这两类公式本文暂不讨论。仅比较上述 7 个公式, 用最小二乘法求其各项系数, 标准差 (s) 和相关指数 (R^2)。其结果是: (3) 式拟合资料很差, 不讨论。其余公式的拟合结果见表 3。(1) 式最差, 除一个样品外, R^2 均低于 0.45。多项式拟合的 (4) 式最好, 但各项系数时正时负, 难以定义。(5) 式与 (4) 式有相同的问题, 且相关指数变动大, 也不高 (0.57—0.99)。除此外, (7) 式即 Freundlich 公式的 R^2 最大 (0.91—0.99), s 最小 (4.3—39.4), 它的平均值比 (2) 式约低 50%, 是 (6) 式的一半, 且 (6) 式的 R^2 也低 (0.78—0.93), 它只在中等浓度的一小段内与实测值相近, 低浓度时高于实测值, 高浓度下又偏低。(2) 式在中等浓度范围内明显地高估了测定值, 且经过曲线斜率变化较大的上升阶段后, 斜率显著下降而成为趋于平坦的“最大吸附量”阶段。这与实测值的变化趋势差别很大。(7) 式描述的曲线与实测值的变化相吻合, 只是 1 号样品的两种高浓度下高估了测定值, 这大概是吸附量大的样品, 在高

表 3 各种吸附等温式的比较

Table 3 Comparison of the adsorption isotherms

土壤编号 No.	处理 Treatment	(1)				(2)				(4)				
		X_m	K	R^2	S	a	X_m	R^2	S	a_2	b_2	d_2	R^2	S
1	AsO ₄ ''	153.9	1.20	0.3759	142.41	0.9092	463.5	0.9487	35.98	0.003339	0.0005334	0.01573	0.9959	10.17
1	AsO ₄ ''	272.2	0.96	0.7606	81.28	0.1989	452.7	0.9217	46.49	0.0009875	0.01136	-0.0007085	0.9971	8.92
7	AsO ₄ ''	90.74	11.23	0.4262	48.98	0.01949	233.6	0.9320	17.40	0.02639	-0.002943	0.02639	0.9795	9.56
7	AsO ₄ ''	66.58	3.87	0.2275	44.10	0.001073	160.7	0.9345	12.86	-0.009691	-0.0003706	0.08653	0.9862	5.89
Sp-CK ₁	AsO ₄ ''	87.72	3.81	0.3180	61.41	0.03465	238.9	0.9479	16.98	0.009356	-0.0003940	0.05700	0.9968	4.19
Sp-CK ₁	AsO ₄ ''	85.40	3.25	0.4373	46.59	0.05433	189.0	0.9631	11.93	0.01408	0.001918	0.04266	0.9920	5.56
Sp-CK ₁	AsO ₄ ''	94.33	1.05	0.3689	75.47	0.06075	281.8	0.9250	26.01	-0.004356	-0.0001556	0.03898	0.9971	5.11
Sp-CK ₁	AsO ₄ ''	88.57	0.96	0.0001	106.0	0.04234	341.4	0.9287	28.29	0.01552	0.0004305	0.03098	0.9326	27.51
Sp-CK ₁₁	AsO ₄ ''	102.6	4.42	0.4284	68.12	0.03013	308.5	0.9037	28.46	-0.008589	-0.001716	0.06265	0.9773	14.09
Sp-CK ₁₁	AsO ₄ ''	114.4	3.97	0.2491	92.11	0.1129	298.5	0.9568	22.10	0.003082	0.001762	0.01819	0.9914	9.87
平均 Average					76.64				24.65					10.09

续表

土壤编号 No.	处理 Treatment	(5)						(6)				(7)			
		$\frac{1}{X} = A + \frac{B}{C} + \frac{D}{\sqrt{C}}$						$X = a + K \cdot \lg C$				$\lg X = k' + \frac{1}{n} \cdot \lg C$			
		A	B	D	R ²	S	a	k	R ²	S	k'	$\frac{1}{n}$	R ²	S	
1	AsO ₃ '	0.001303	0.004233	0.01322	0.9487	35.97	83.81	140.9	0.8761	55.91	1.6698	0.5329	0.9864	21.06	
1	AsO ₄ '	0.004550	0.003845	-0.001643	0.6114	103.54	139.9	128.3	0.9345	42.51	1.880	0.4454	0.9438	39.38	
7	AsO ₃ '	-0.00005189	0.07118	0.06408	0.9574	13.77	-21.90	79.10	0.8164	28.58	0.8915	0.6483	0.9812	9.15	
7	AsO ₄ '	0.001143	0.01213	0.07148	0.9812	6.89	-0.0967	55.88	0.8692	18.16	1.079	0.5071	0.9875	5.99	
Sp-CK ₁	AsO ₃ '	0.0001864	0.01340	0.05244	0.9966	5.67	1.759	79.81	0.8578	28.04	1.180	0.5465	0.9967	4.25	
Sp-CK ₁	AsO ₄ '	0.0003679	0.01056	0.05078	0.9327	15.57	10.60	67.44	0.9229	17.25	1.130	0.5014	0.9635	11.86	
Sp-CK ₁	AsO ₃ '	0.002576	0.002801	0.02582	0.8933	31.01	39.15	83.82	0.8676	31.23	1.464	0.4649	0.9696	5.28	
Sp-CK ₁	AsO ₄ '	0.003349	0.01968	0.02744	0.5730	69.24	39.02	92.45	0.7833	49.32	1.433	0.4912	0.9284	28.35	
Sp-CK ₁₁	AsO ₃ '	0.005297	0.02957	0.01610	0.6146	58.04	7.151	90.48	0.8288	36.68	1.2532	0.5431	0.9698	15.66	
Sp-CK ₁₁	AsO ₄ '	0.002432	0.002581	0.01682	0.9578	21.85	64.54	90.99	0.9092	32.03	1.6028	0.4498	0.9093	27.56	
平均 Average						36.16				35.46				16.85	

注: 表中 X 为吸附量 (As μg/g soil); C 为平衡液浓度 (As μg/ml); X_m 为最大吸附量 (As μg/g soil); 余为常数。

浓度下需要更长的平衡时间的缘故。因此,将对 Freundlich 公式进一步讨论。

另外,比较五种土壤对磷酸盐和亚磷酸盐吸附力的差别。对(7)式中常数项 $\frac{1}{n}$ 进行显著性检验, $\frac{1}{n}$ 越大表示吸附力越弱。由土壤 1, 7, Sp-CK₁, Sp-CK₇, Sp-CK₁₁ 对磷酸盐和亚磷酸盐吸附求得 $\frac{1}{n}$, 计算 t 值是: 2.530, 5.290, 2.063, 0.615 和 3.320。当自由度为 20 时,查表得 t 值: 2.086($\alpha = 0.05$), 2.845($\alpha = 0.01$)。因此,土壤 7 和 Sp-CK₁₁ 的差异最显著,即对磷酸盐的吸附力显著地大于亚磷酸盐 ($\alpha = 0.01$), Sp-CK₇ 的差异不显著,1 和 Sp-CK₁ 的差异较显著 ($\alpha = 0.05$),对磷酸盐的吸附力较大。

三、对 Freundlich 公式的进一步讨论

Freundlich 公式中的 k 为系数, $\frac{1}{n}$ 是指数。Van Bladel 等定义 K 是吸附容量, C 是平衡浓度(微克/毫升), $\frac{1}{n}$ 反应吸附的非线性度,是吸附强度^[10]。陈家坊等^[4]指出, K 表示稀溶液中的最大吸附量,可作为吸附强度的指标, $\frac{1}{n} = \frac{\Delta \lg X}{\Delta \lg C}$, 决定曲线的形状, $\frac{1}{n}$ 越大表示土壤的束缚力越弱,并指出由 Langmuir 公式推导出的最大吸附量与实际不符合。目前已能从热力学及动力学的角度证明 Freundlich 公式是正确的, Hayward 等介绍了其热力学和动力学的推导过程^[11], 用它计算热力学参数^[7]。从下述公式中不同温度下的截距,可求得最大吸附量 V_m ^[11]:

$$\lg V = \lg V_m + \frac{RT}{Q_m} \cdot \lg a_0 + \frac{RT}{Q_m} \cdot \lg P \quad (8)$$

V 为吸附量, P 为气体压力, R 为气体常数, T 为绝对温度, Q_m 为吸附热, 反应活化能, a_0 为常数。类似地,对于固体从溶液中的吸附,写成:

$$\lg X = \lg X_m + \frac{RT}{Q_m} \cdot \lg a_0 + \frac{RT}{Q_m} \cdot \lg C \quad (9)$$

比较(7)与(9)式得到:

$$k' = \lg k = \lg X_m + \frac{RT}{Q_m} \cdot \lg a_0 \quad (10)$$

而

$$\frac{1}{n} \cdot \lg C = \frac{RT}{Q_m} \cdot \lg C, \quad \text{即} \quad \frac{1}{n} = \frac{RT}{Q_m} \quad (11)$$

在吸附试验中,吸附量随磷酸盐的浓度增加而增大。磷酸盐和磷酸盐的理化性质很相似,并在土壤中互相争夺吸附位置。因此,在加入磷酸盐的同时应加入磷酸盐作吸附试验,当加入磷酸盐 (KH_2PO_4 形式)浓度是 60, 100, 200, 400 P 微克/毫升时,加入磷酸盐浓度是 12, 20, 60, 80, 100, 140, 180 As 微克/毫升。用最小二乘法求解各种磷浓度下,

吸附砷量与磷酸盐的起始浓度 (C_0) 的指数回归公式为: $\lg X = k_0 + \frac{1}{n_0} \cdot \lg C_0$, 结果列于表 4。随着磷酸盐浓度的增加, 同一土壤的 k_0 逐渐变小而趋于零, 而 $\frac{1}{n_0}$ 几乎不变。表明土壤对磷酸盐的吸附量, 随着磷酸盐的加入量的增加而下降, 看来这是二者竞争吸附的结果。

用最小二乘法求解加入不同磷酸盐量时, 砷的吸附量 (X) 与平衡液浓度 (C) 关系的 Freundlich 公式, 结果列于表 5。随着磷酸盐浓度的增大, k' 有规律地减少, $\frac{1}{n}$ 有规律地增大。由公式 (10) 知, k' 与最大吸附量有关。对同一土壤加入不同量的磷酸盐得出各个 Freundlich 公式的 k' 和 $\frac{1}{n}$, 用最小二乘法联立求解并外推得到每种土壤的最大吸附量

表 4 加入不同量的磷酸盐的情况下, 土壤吸附磷酸盐量 (X) 与加入磷酸盐浓度 (C_0) 的相关分析
Table 4 Correlation between As adsorbed by soil (X) and As added in soil (C_0) under various P levels

土壤编号 No.	处理水平 Treatment level (ppm KH_2PO_4)	$\lg X = k_0 + \frac{1}{n_0} \lg C_0$			
		k_0	$1/n_0$	R^2	S
1	0	0.8064	0.8626	0.9746	38.01
	20	0.9420	0.7666	0.9894	22.37
	60	0.7449	0.8149	0.9986	4.85
	200	0.4191	0.8896	0.9837	14.93
	400	0.4061	0.7729	0.8523	17.17
7	0	0.7552	0.6449	0.9825	6.65
	20	0.2726	0.7286	0.8607	15.93
	60	-0.1483	0.8760	0.4368	34.56
Sp-CK ₁	0	0.8128	0.6742	0.9458	14.46
	20	0.4621	0.7325	0.9799	8.71
	60	0.1108	0.8672	0.9766	8.37
Sp-CK ₂	0	0.7807	0.7774	0.9950	25.25
	20	0.6677	0.7587	0.9240	19.21
	60	0.4334	0.8372	0.9853	8.46
	200	0.2625	0.8055	0.6195	22.54
Sp-CK ₁₁	0	0.8017	0.7728	0.9302	27.73
	20	0.7822	0.7182	0.9884	8.85
	60	0.4493	0.7961	0.9529	12.93
	200	0.2820	0.7462	0.4979	31.44

(X_m), 活化能 (Q_m) 和常数 a_0 (表 5)。这样得到的最大吸附量比由 Langmuir 公式 (1) 和 (2) 式求出的高 (比较表 3)。尽管这种方法求出的供试样本的 X_m 与 (2) 式的大小顺序相同, 但 (1) 式拟合资料很差, 其 X_m 值不可作为代表最大的吸附值。(2) 式虽然拟合资料稍好, 但曲线形状与实际情况不相符合, 不存在吸附量缓慢变化的“平台区”, 所得到的 X_m 可能有某种意义, 却不能代表最大吸附量的真值。此外, Freundlich 公式的 k 值是与最大吸附量有关的常数, 而本身并非最大吸附值。由 (9) 式的联立方程组求解的 X_m , 为 528.9—2130.3As 微克/克土壤, 是 Langmuir 公式 (2) 的 3—4.7 倍。陈家坊等^[4]指出, Langmuir 公式求出的最大吸附量与实测结果不符。Holford 等的双表面的 Langmuir 公式求得的 X_m 比均一表面的 Langmuir 公式求得的 X_m 高 48%^[12]。Ryden 等用三个 Langmuir 公式描述一条等温吸附线求出磷的最大吸附量 11.0 微摩尔—170 微摩尔/克土

表 5 加入不同磷酸盐的情况下, 土壤吸附磷酸盐量 (X) 与平衡液浓度 (C) 的相关分析

Table 5 Correlation between As adsorbed by soils (X) and As concentration of equilibrium solution (C), under various P levels

土壤编号 No.	处理水平 Treatment level (ppm KH_2PO_4)	$\lg X = k' + \frac{1}{n} \lg C$				$q_m = nRT$ 千卡 Cal.	a_0 ml/ μ g	X_m As μ g/g Soil
		k'	$1/n$	R^2	S			
1	0	1.880	0.4454	0.9438	39.38	1.321	-3.379	2130
	20	1.738	0.4675	0.9805	19.95	1.259		
	60	1.242	0.6576	0.9912	11.99	0.895		
	200	0.6586	0.8379	0.9715	21.62	0.702		
	400	0.5670	0.7134	0.8200	18.96	0.825		
7	0	1.079	0.5071	0.9875	5.99	1.160	-3.329	528.9
	20	0.3979	0.6816	0.7262	17.52	0.863		
	60	-0.0526	0.8425	0.6879	21.50	0.698		
Sp-CK ₁	0	1.230	0.5014	0.9635	11.86	1.174	-3.126	663.4
	20	0.6172	0.6828	0.9785	9.74	0.862		
	60	0.2133	0.8436	0.9436	9.50	0.698		
Sp-CK ₇	0	1.443	0.4912	0.9284	28.35	1.198	-3.204	1020.0
	20	0.9760	0.6574	0.9051	17.92	0.895		
	60	0.9450	0.7819	0.9763	10.72	0.753		
	200	0.4464	0.7299	0.7237	19.21	0.806		
Sp-CK ₁₁	0	1.603	0.4498	0.9093	27.56	1.308	-3.343	1290
	20	1.140	0.5921	0.9760	12.73	0.994		
	60	0.6521	0.7342	0.9289	15.81	0.804		
	200	0.4121	0.7000	0.4504	34.13	0.841		

注: $T = (273.15 + 23)^\circ K$, $R = 1.987$ 卡/克分子·度。

壤(相当于 340—5942 微克磷/克土壤)^[17]。Gunary 改进后的 Langmuir 公式求得磷的 X_m 325—1427 微克/克土壤,是 Langmuir 公式的 1.39—2.40 倍^[10]。

土壤的吸附表面盖度,随着磷酸盐的加入而增加。因此,与最大吸附量有关的 k' 值有规律地下降, $\frac{1}{n}$ 却逐渐升高(表 5)。 $\frac{1}{n}$ 值反应曲线的形状,表征土壤的吸附力, $\frac{1}{n}$ 越大,吸附力越弱。 k' 与 $\frac{1}{n}$ 呈一定的负相关,对于供试土壤 1, 7, Sp-CK₁, Sp-CK₇, Sp-CK₁₁, 其相关系数依次是: -0.9391^* , $-0.9951(P<0.1)$, $-0.9965(P<0.1)$, $-0.9313(P<0.1)$ 和 -0.9516^* 。土壤的吸附表面盖度增加,吸附量达到某一值后,吸附力的减弱必然导致测定误差的加大,相关系数下降,表 5 反映了这种趋势。接近吸附饱和区时, R^2 最小, s 最大。从图 1 看出,磷酸盐加入量达 200 或 400ppm 时,即土壤吸附磷量可能达饱和时,则土壤对砷的吸附量与平衡液浓度的关系,似乎均不能拟合各公式,也不存在缓慢变化的吸附“平台区”。

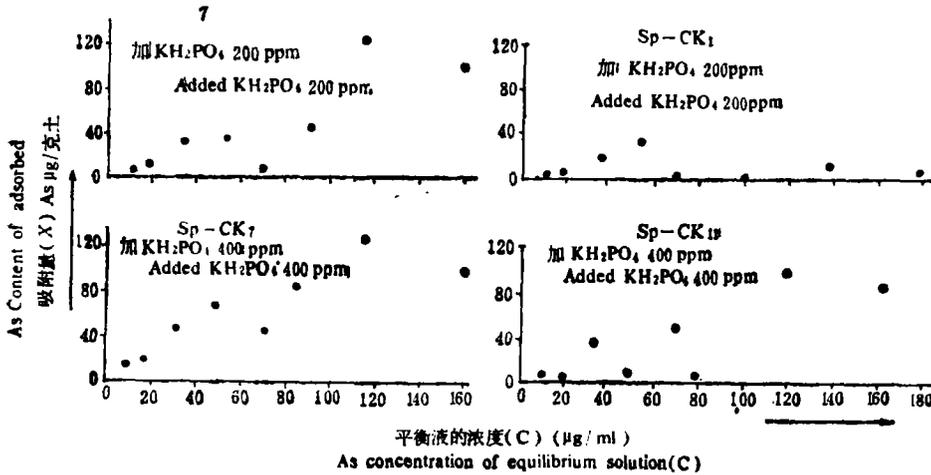


图 1 饱和时,土壤吸附砷与平衡液浓度的关系

Fig. 1 Relationship between content of As adsorbed by soil and As concentration of equilibrium solution under saturated condition of soil

四、土壤吸附砷形态的初步讨论

称取土壤 25.00 克,加入含砷量 80 微克/毫升, 160 微克/毫升的 pH7.0 磷酸盐溶液 25 毫升,先振荡 24 小时后,再每天振荡一小时,两周后让其风干一个月磨细过 80 目筛,按前述方法测定各类砷,结果列于表 6。除 1 号土外,其余土壤的四类无机砷总量占加入砷量的平均百分数是 92% (变异系数 0.06),最低 80%,最高 97%,这表明被吸附的砷基本上是:水溶性的, Al-As, Fe-As 和 Ca-As 四种形态。看来少于 10% 的砷未被回收,主要是试验误差引起的,如果还有其他机制的话,其作用是很小的。至于黄棕土(1 号土)的差别较大,除了上述四种形态(约 70%)被吸附外,还可能存有其他吸附机制。不同

表 6 土壤吸附砷的化学分配
Table 6 The distribution of As adsorbed in the soil

土壤编号 No.	加砷量 Added As	水溶性砷 Water soluble As				水溶性砷 Water soluble As				浸提砷的总量 Total content of extractible As		
		Al-As	Fe-As	Ca-As		Al-As	Fe-As	Ca-As		As $\mu\text{g}/$ 100g soil	占加入砷 的百分比 (%) % of As added	平均 (%) Average
		As $\mu\text{g}/\text{g}$ soil				占加砷量的百分比(%) Percentage of total As added						
1	80	1.19	7.59	42.17	3.06	1.49	9.49	52.71	3.83	54.01	67.51	70.88
	160	1.87	20.34	88.82	7.75	1.17	12.21	55.51	4.84	118.8	74.24	
7	80	41.19	7.19	1.02	28.1	51.48	8.99	1.28	35.25	77.47	96.84	91.92
	160	91.76	10.99	1.22	47.86	57.35	6.87	0.76	29.91	151.9	94.89	
Sp-CK _I	80	25.71	14.70	3.51	32.03	32.14	18.38	4.39	40.24	75.95	91.94	
	160	70.78	25.20	6.32	52.18	44.24	15.75	3.95	32.61	155.0	96.83	
Sp-CK _V	80	12.43	23.97	16.92	24.47	15.54	29.96	21.15	30.59	77.59	96.99	
	160	46.41	25.98	17.15	55.85	29.01	16.23	10.72	34.74	145.4	90.87	
Sp-CK _{II}	80	23.48	10.62	1.05	28.80	29.35	13.27	1.31	28.50	63.95	79.94	
	160	61.92	12.12	1.50	63.79	38.31	7.58	0.94	39.87	139.3	87.08	

的土壤, 吸附砷的形态差别很大, 黄棕壤中, 以 Fe-As 为主, 占加砷量的平均百分数是 54%, 其余四种土壤以水溶性砷和 Ca-As 占优势, 分别平均为 37% 和 34%。陕北的黄绵土(7号土), 水溶性砷占四类浸提砷总和的一半多, Ca-As 是水溶性砷的一半多, Al-As 较少, 几乎无 Fe-As。关中的瘠土 (Sp-CK_I), 水溶性砷与 Ca-As 相近, 比较高, Al-As 次之, Fe-As 最小。同一剖面中最大吸附量几乎相等的粘化层和母质层 (Sp-CK_V 和 Sp-CK_{II}), 差别较大, 前者富集铁铝, Fe-As 和 Al-As 明显高于后者, 特别是 Fe-As; 而后者含钙量较高, 水溶性砷和 Ca-As 明显高于前者。表明磷酸盐进入土壤后的形态, 受土壤组成成份的影响。

五、结 语

1. 本文在研究土壤吸附磷酸盐时, 比较了各种等温吸附公式的拟合程度。结果表明, (1) 至 (6) 式拟合试验资料, 都不如 Freundlich 公式, 它的相关指数高, 标准差低, 与实际资料变化的趋势相符, 近于多项式拟合公式 (Dunay 的公式)。Langmuir 公式在中等浓度后, 其曲线的斜率明显降低, 与实测值的变化趋势相比, 出入较大。Temkin 公式拟合资料的曲线图更差。

2. 利用 Freundlich 公式求最大吸附量 X_m 。联立求解不同加入磷酸盐量的 $k' (= \lg k)$

和 $\frac{1}{n}$ 得到活化能 $Q_m = 0.8-1.3$ 千卡/克分子·度; $X_m = 528.9-2130.3A_s$ 微克/克土壤,比由 Langmuir 公式 (2) 求得的高 2—3.7 倍。 k' 是与最大吸附量有关的常数,与 $\frac{1}{n}$ 呈负相关。随着吸附量的增加, k' 减少, $\frac{1}{n}$ 增加,即随吸附量的增加吸附力降低。

3. 由于土壤化学组份的差别,被土壤吸附的砷化学分配不一样。除黄棕壤外,四个含钙高的土壤, NNH_4Cl , $0.5N NH_4F$, $0.1N NaOH$, $0.5N H_2SO_4$ 浸提了总加入砷量的 92%, 其中水溶性砷和 Ca-As 为主, Al-As 次之, Fe-As 最小。黄棕壤中,四类砷总和占加入总砷量的 70%, 其中 Fe-As 为主,占加入砷量的 54%。

参 考 文 献

- [1] 于天仁等编著,1976:《土壤的电化学性质及其研究法(修订本)》,科学出版社。
- [2] 中国科学院南京土壤研究所,1977:土壤砷污染及其防治的研究。环境科学,3期,41页。
- [3] 北京市环境保护科学研究所等编,1978:环境污染分析技术资料汇编,77页,工业出版社。
- [4] 陈家坊、蒋佩弦,1963:几种水稻土对铵离子的吸附特性,土壤学报,第11卷,2期,171—184页。
- [5] 姜永清 郝小品,1983:兴平化肥厂含砷废水对土壤的污染。环境科学,2期,48页。
- [6] M. L. 杰克逊著(蒋柏藩等译)1964:土壤化学分析。科学出版社。
- [7] Barrow, N. J. 1978: The description of phosphate adsorption curves. J. Soil Sci. 29: 447.
- [8] Bigger, J. M. Cheung, M. W. 1973: Adsorption of picloram (4-3, 5, 6-trichloropicolinic Acid) on Panoche, Ephrata, palouse: A thermodynamic approach to the adsorption mechanism. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 37: 863.
- [9] Fromhrz, H. 1964: Physics-chemical calculation in science and industry, London.
- [10] Gunay, D. 1970: A new adsorption isotherm for phosphate in soil. J. Soil Sci. 21: 72.
- [11] Hayward, D. O. and Trapnell, B. M. W. 1964: Chemisorption, London.
- [12] Holford, I. C. R., Weelerburn, R. M. W. and Maffingly, G. E. G. 1974: A Langmuir two-surface equation as model for phosphate adsorption by soil. J. Soil Sci., 25: 242.
- [13] Hess, R. E. and Blanchar, R. W. 1976: Arsenic stability in contaminated soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 40(b): 847—852.
- [14] Huahg, P. M. 1970: Retention of arsenic by hydroxy-Aluminum on surface of micaeous mineral colloids. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 39: 271.
- [15] Jacobs, L. W., Syers, J. K. and Keeney, D. D. 1970: Arsenic sorption by soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 34: 750—754.
- [16] Johnston, S. E. and Barnard, W. M. 1979: Comparative effectiveness of fourteen solutions for extracting arsenic from four western New York soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 43: 304.
- [17] Ryden, J. C., Molanglip, J. B. and Syers, J. K. 1977: Mechanisms of phosphate sorption by soil and hydrous oxide gel. J. Soil Sci., 28: 72.
- [18] VAN, R. Blade and Moreale, A. 1977: Adsorption of herbicidederived p-chloroaniline residues in soil: A predictive equation. J. Soil Sci., 28: 93.
- [19] Woolson, E. A., Axley, J. H. and Keakney, P. C. 1971: The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soil: 1. Contaminated field soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35: 938—943.
- [20] Woolson, E. A., Axley, J. H. and Keakney, P. C. 1973: The chemeistry and phytotoxicity of arsenic in soil: 2. Effects of time and phosphorus. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 37: 257—259.

ADSORPTION OF ARSENATE BY SOILS

Jiang Yongqing

(Northwest Institute of Soil and Water Conservation, Academia Sinica)

Summary

The present paper deals with a comparison of regression equations for describing arsenate adsorption by soils. Five soils including manured loessial soil, loessial soil and yellow brown earth collected from Shaanxi Province were used in experiment. The results obtained has shown that Freundliche equation fits better for the experimental data than those and the revised ones of Temkin and Langmuir. The As adsorption curve derived from Freundliche equation is identical with the trend of variation of As adsorption measured directly, its standard deviation (S) is minimum (4.3—39.4), and the correlation coefficient (R^2) is maximum (0.91—0.99). The curves derived from other equations differ greatly from their respective values measured directly. A group of simultaneous Freundliche equations were obtained on the basis of the adsorption isotherms derived from various levels of P and As added in the soils. The maximum adsorption capacity (X_m) and activation energy (Q_m) can be calculated by solving these equations with method of least squares and extrapolated method. Q_m ranges from 0.8—1.3 Kcal/mole. k, and it falls with the increase of the fraction surface covered. $X_m = (528.9—2130.3 \mu\text{g})$ is 3—4.7 times as great as those calculated by Langmuir's equation. Adsorptive capacity for arsenate of loessial soil and parent material of manured loessial soil is much greater than that for arsenite (highly significant, $\alpha = 0.01$); and that of plowed horizons of yellow brown earth and manured loessial soil is also greater (significant, $\alpha = 0.05$); but that of argillic horizon of manured loessial soil is insignificant. Approximately 92% of the total As was extracted by $N \text{ NH}_4\text{Cl}$, $0.5N \text{ NH}_4\text{F}$, $0.1N \text{ NaOH}$, and $0.5N \text{ H}_2\text{SO}_4$ with the Jackson's procedures for fractionation of P from the four soils containing a large percentage of CaO (3.1—10.4%). On a rough average, water-soluble As and Ca-As which amounted to 37% and 34% respectively were the dominant in total As. Yellow brown earth was an exception, in this soil the extractable As amounted only to 70% of the added As, and Fe-As was dominant (54%).