

土壤吸附磷酸盐动力学的初步研究*

姜永清

(中国科学院西北水土保持研究所)

摘 要

本研究目的是了解陕西省的几种土壤吸附和解吸附磷酸盐的速率和过程, 以及其吸附能量。Kuo 和 Lotse 导出的双常数速率公式拟合试验资料优于一级、二级、三级反应公式, 抛物线扩散和 Elovich 公式等五个公式。用双常数速率公式 ($C = k \cdot C_0 \cdot t^{1/m}$) 分两段拟合能进一步提高拟合优度。根据 Arrhenius 公式计算出的吸附活化能是 0.70—3.40 千卡/克分子。低的活化能表明, 供试土壤对磷酸盐的吸附作用是一种完全不同于真溶液条件化学反应的物理过程。

土壤吸附和解吸附磷酸盐的速度和容量受作用时间、温度、溶液:土壤比率, 加入的砷量和浓度, 以及土壤特性的影响。粘土的吸附反应常数(k), 吸附量比沙壤土大。而沙壤土有高的解吸附反应速度常数(k_1), 磷酸盐容易被解吸附而释放出来。

近年来, 土壤或粘土吸附动力学的研究受到了很大的重视。土壤吸附动力学公式的推导及解释, 对于理解土壤过程中可能进行的反应, 土壤地球化学过程中元素的迁移转化, 植物的根际营养状态, 特别是土壤对污染物的行为等都具有很重要的意义。我们曾经调查过含砷废水污染土壤的情况, 其主要是以磷酸盐形态被固定吸附^[2], 对几种土壤吸附磷酸盐的等温公式进行比较, 其中以 Freundlich 公式为拟合性最佳^[3]。土壤质地不同, 对磷酸盐的吸附和土壤中最大允许残留的砷量不同, 引起对作物的危害亦不相同^[1]。土壤吸附磷酸盐的等温式虽有报道^[3,5,6,8], 但尚未见吸附动力学研究。本文就此问题进行了初步探讨。

一、实验材料和方法

供试材料系陕西省的三个主要土类, 包括五个土样: 陕北绥德的黄绵土; 关中的壤土(耕作层、粘化层和母质层); 陕南安康的黄棕壤。土壤的矿质全量等特性见表 1^[1]。

土壤对磷酸盐的吸附量: 称取过 80 目筛的风干土 2.00 克, 加入 20 毫升含砷量 16 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的磷酸盐溶液(先用 0.1 N NaOH 溶解 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 后, 再调至 pH 7.0), 在所需的温度条件下, 用往复式振荡机振荡 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 96 小时后, 立即过滤, 取适量清液测定残留的砷量, 加入砷量与之差为土壤砷吸附量。另外, 改变土:液比例和砷浓度进行试验。

土壤对磷酸盐的解吸附量: 先将前述土壤各 25.00 克, 加入含砷量分别为 40, 80, 160 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的含

* 本工作曾得到唐克丽同志的指导, 胡光荣、郝小品同志参加实验工作, 特此致谢。

表 1 供试土壤的理化性质
Table 1 Some physical and chemical properties of the soils used in experiment

土壤名称 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.	总面积 (m ² /g) Total area of soil surface	
				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	63.79	7.42	16.48	0.72	0.10	0.62	1.87	7.4	1.26	207.72
黄绵土(耕作层)	陕西省绥德石人梁	7	砂壤	62.16	4.45	11.12	0.53	0.07	7.10	2.70	8.8	0.58	48.05
坡土(耕作层)	陕西省兴平	Sp-CK ₁	中壤	57.07	6.26	13.24	0.63	0.10	6.05	3.00	7.8	2.21	74.95
坡土(粘化层)	陕西省兴平	Sp-CK ₂	重壤	62.99	6.78	15.01	0.66	0.11	3.14	1.48	8.1	0.93	124.88
坡土(母质层)	陕西省兴平	Sp-CK ₁₁	重壤	54.06	5.28	12.18	0.55	0.08	10.41	2.59	8.2	0.72	92.34

表 2 土壤总砷和有效砷含量(ppm)
Table 2 Total and available As content in the soils (ppm)

土壤编号 No.	总砷 Total content	水溶性砷* Water-soluble As	有效砷** Available As	
			浸提 0.5 小时 0.5 hr.	浸提 12 小时 12 hr.
1	20.76	0.00	0.21	0.51
7	11.53	0.00	0.24	0.37
Sp-CK ₁	17.66	0.00	0.24	0.87
Sp-CK ₂	18.29	0.00	0.37	0.49
Sp-CK ₁₁	14.28	0.00	0.21	0.63

* 1.0N NH₄Cl 浸提; ** 0.5N NaHCO₃ 浸提。

砷液 25ml 于 180ml 塑料瓶中, 在摇头振荡机上每日振荡 2 小时, 20 天后取出令其自然风干, 又磨细过筛 80 目, 采用与石灰性土壤中有磷提取相同的方法^[1], 称取土壤 2.00 克, 加 0.5 N 的 NaHCO₃ 20 毫升, 振荡 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48 小时后, 过滤, 取清液中和后, 再测定解吸的砷量。

含砷量测定¹⁾。精确称取 0.5 克土壤, 用 HNO₃-H₂SO₄-HClO₄ 消化, AgDDC 吸收发生的砷化氢, 比色测定总砷。取适量的滤清液, 加水至约 33 毫升, 不经消化, 直接发生砷化氢, 以同样的方法测定溶液中的砷。测定结果, 均用 $\mu\text{g/g}$ 土壤或 $\mu\text{g/ml}$ 溶液的含砷量表示。自然土壤总砷及有效砷含量见表 2。

二、结果和讨论

(一) 吸附动力学公式的比较

为比较各个公式的拟合优度, 比较其相关指数 (R^2) 和标准误差 (S):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(C_i - \hat{C}_i)^2}{\sum(C_i - \bar{C}_i)^2}$$

$$\bar{C}_i = \frac{1}{n} \sum C_i$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum(C_i - \hat{C}_i)^2}{n - 2}}$$

n 为测定的总次数, C_i 为时间 t 的第 i 次测定的吸附量, \hat{C}_i 为由公式计算的相应测定的吸附量。我们比较了六个公式, 其中一级、二级、三级反应动力学公式拟合性都很差。从表 3 看出, 抛物线扩散规律拟合性较好, 但不及修改的 Elovich 型公式和双常数速率公式, 似乎以 Elovich 型公式更优。双常数速率公式中, C_0 是初始砷的浓度, 在不同的土: 液比值, 砷加入的浓度不同的条件下, k 和 m 值不同。从表 4 看出, 同一土壤, 加入砷的浓度(每毫升溶液的初始含砷量)相同时, 随液: 土比值加大, 总加入砷增加, $1/m$ 值增加, 速度常数 k 减少, 即反应减慢, 吸附率(48 小时土壤吸附砷量与加入砷量之比)降低。当加入的总砷量相同时, 随液: 土比值减少, 砷浓度增加, $1/m$ 降低, 速度常数 k 增加, 吸附率增大, 反应加速。因此, 污水处理厂利用粘土吸附特性净化污水时, 工厂应设置在距砷废水排污口的距离越近越好, 避免净水的加入, 提高吸附效率。在利用污水浇灌农田时, 尽量不要单独使用污水。净水与污水混灌, 可减少土壤液中的砷浓度, 降低耕作层土壤对砷的吸附量, 将大大减轻对耕作层土壤的污染和对作物的危害。土壤不同, k 与 $1/m$ 各异。粘重的、吸附量高的黄棕壤, 速度常数 k 最高, $1/m$ 低。吸附率高, 而吸附量低的黄绵土则相反。不同土壤, k 受温度影响的变化也不相同。温度升高, 吸附率和反应速度都有所增加(表 5)。利用阿累尼乌斯公式, 得出供试土壤的活化能约为 0.74—3.36 千卡/克分子之间。这和我们以前的研究所表明的, 土壤吸附磷酸盐具有低的活化能是相吻合的^[3]。尽管土壤吸附磷酸盐与其化学组分, 如 Fe、Al、Ca 等以及所吸附的阳离子有关^[1,5-7,9-11], 甚至在实验室条件下, 磷酸盐与 Fe、Al、Ca、Mg、Mn、Pb 等的氯化物生成难溶性化合物^[4]。但是, 随着砷量增加, 土壤吸附的 Fe-As, Al-As, Ca-As 等的量都在增加^[3], 而不

1) 环境化学研究所, 1978: 砷的测定, 环境科学情报资料, 3: 71。

表 3 土壤吸附磷酸盐的动力学公式的比较(溶液:土为 20:2,30℃)

模型 Models	Elovich 公式 $C = a + b \cdot \ln t$		双常数速率公式 Two-constant rate		抛物线扩散 Parabolic diffusion	
公式 Equation	$C = a + b \cdot \ln t$		$C = k \cdot C_0 \cdot t^{1/2}$		$C = a - k \cdot t^{1/2}$	
系数 Coefficient	R ²	S	R ²	S	R ²	S
1	0.8897	4.8990	0.8675	5.3690	0.6578	8.6280
7	0.8388	6.0054	0.8681	5.4313	0.8904	4.9496
Sp-CK _I	0.9529	4.3667	0.9467	4.6462	0.8691	7.2806
Sp-CK _I	0.9151	5.3139	0.8932	5.9614	0.7627	8.8846
Sp-CK _{II}	0.9777	2.2020	0.9712	2.5028	0.9083	3.8686
平均 Average	0.9148	4.5574	0.9093	4.7821	0.8177	6.7223
标准差 Standard error	0.05435		0.04726		0.1058	

表 4 加入不同量的磷酸盐,双常数速率公式中各常数

Table 4 The constants in two-constant rate equation of various As added

溶液:土 Solution:Soil	20:2		10:2		20:2		40:2		20:2	
	k × 10 ⁻³ **	1/m	q***	1/m	k × 10 ⁻³	1/m	q	1/m	k × 10 ⁻³	1/m
浓度 (As μ g/ml) Concentration	8		16		16		16		32	
常数 Constant	8		16		16		16		32	
土壤编号 No.	1	7	Sp-CK _I	Sp-CK _I	Sp-CK _I	Sp-CK _I	Sp-CK _I	Sp-CK _I	Sp-CK _I	Sp-CK _{II}
	9.869	1.203	26.86	13.84	22.81	7.464	13.71	4.803	18.45	0.09550
	0.1717	0.1439	0.009922	0.1124	0.04997	0.1208	0.99	0.08462	0.84	0.08715
	0.69	0.82	1.00	0.83	0.83	0.1440	0.43	0.1281	0.24	0.62
			0.81	0.92	0.81	0.09685	0.58	0.1260	0.33	0.53
			0.92	0.95	0.92	0.06582	0.72	0.49	0.49	0.69
			0.95	0.95	0.95	0.06582	0.81	0.53	0.53	0.69

* k 是速度常数,秒⁻¹; ** 吸附率 (q) = 48 小时的吸附量/加磷量。

遵守溶液反应中难溶物质首先形成的原理。Livesey^[8] 等的研究表明, As 被土壤保留, 不是由难溶的磷酸盐化合物沉淀而发生, 而是由吸附机制所致。

表 5 土壤吸附磷酸盐的动力学参数

Table 5 Kinetic parameters for the adsorption of As by soils

土壤编号 No.	温度 °C Temperature	$\frac{1}{m}$	$k \times 10^{-3}$ *	活化能 E (kcal./k ^o . mole) Activation energy
1	3	0.05147	20.89	0.766
	16	0.03514	23.34	
	26	0.03457	23.92	
	36	0.03224	24.26	
7	3	0.2203	4.461	3.363
	16	0.1640	6.126	
	26	0.1499	6.958	
	36	0.1137	8.761	
Sp-CK ₁	3	0.1976	6.919	2.911
	16	0.1542	9.601	
	26	0.1321	10.36	
	36	0.0021	12.48	
Sp-CK ₂	3	0.1038	14.57	0.843
	16	0.08630	15.99	
	26	0.08598	16.39	
	36	0.01411	17.27	
Sp-CK ₁₁	3	0.09846	14.71	1.526
	16	0.08218	16.39	
	26	0.0641	17.81	
	36	0.0471	19.89	

* k 是速度常数, 秒⁻¹。

(二) 双常数速率公式对吸附作用的拟合性

吸附作用的动态变化曲线, 通常在初始阶段, 吸附量随时间而徒直地上升, 其后上升速度明显变慢, 曲线平缓。因此, 将一条吸附动力学反应曲线分为两段, 在第一段用双常数速率公式来拟合, 在第二段用双常数速率公式经过经验校正后进行拟合。实际上, 吸附作用的初始阶段, 吸附作用占优势, 土壤吸附磷酸盐的能力强, 吸附量随着时间的增长而迅速增加, 随之解吸附的作用增加, 使解吸附与吸附作用趋于相对的平衡。在吸附动力学反应曲线上, 找出曲线斜率变化最明显的点(本试验中选择四小时), 这点之前用一双常数速率公式拟合, 并用此公式外推出 8, 12, 24, 48, 96 小时的吸附量(C'), 算出它与实测值之差 $\Delta C = C' - C$, ΔC 与第二阶段反应时间 ($t-8$, 8 小时以前的反应不另计算), 在对数纸上作图得一条直线, 可求出不同时间条件下的理论回归值 $\Delta C'$, 它与 C' 之差 ($C' - \Delta C'$) 为 8 小时后的各点的吸附量回归值, 这样, 在本实验条件下两次分段拟合的结果, 更接近实测值(图 1), 改变了整个反应阶段仅用一个双常数速率公式拟合而造成的

初始反应时试验值低估,而反应接近平衡时试验值高估,改变了曲率变化与实际出入较大的不良现象,从而提高了拟合优度(表6)。相关指数(R^2)由平均0.86提高到0.94,标准误差由5.88降低至3.49,约为原来的60%。这样有四个常数:第一阶段反应速度常数 k_1 ,第二阶段反应速度常数 k_2 ,以及 $\frac{1}{m_1}$ 与 $\frac{1}{m_2}$,参数的变化见表7。从表中看出,一个双常数速率公式拟合的速度常数 k 与 k_1 几乎相等,在多数情况下 k_2 比 k_1 小得多。由 k_1 计算的活化能,除1号土外,其余略高。

表6 用双常数速率公式分段和不分段拟合试验数据的比较

Table 6 Comparison between experimental data fitted by two-constant rate equation and sectionally fitted by two-constant rate equation

土壤编号 No.	温度 $^{\circ}\text{C}$ Temperature	双常数速率公式不分段拟合 Two-constant rate equation		双常数速率公式分段拟合 Two-constant rate equation sectionally fitted	
		R^2	S	R^2	S
1	3	0.8244	6.2447	0.9911	1.4042
	16	0.8907	3.2784	0.9382	2.5712
	26	0.8696	3.6385	0.9763	1.5508
	36	0.7797	4.4093	0.9468	2.2591
7	3	0.7827	7.3041	0.7848	7.2685
	16	0.8583	4.9297	0.9824	1.9721
	26	0.7179	8.2585	0.8140	6.7045
	36	0.8530	6.1808	0.9020	4.7635
Sp-CK ₁	3	0.9055	6.6080	0.9808	2.9762
	16	0.7318	11.0351	0.9161	6.1733
	26	0.9544	4.2782	0.9700	3.4685
	36	0.9448	4.4725	0.9564	4.0028
Sp-CK ₂	3	0.8276	8.4694	0.9560	4.2801
	16	0.8764	6.3060	0.9781	2.6556
	26	0.9234	4.9850	0.9946	1.3280
	36	0.8064	8.1040	0.9442	4.3500
Sp-CK ₁₁	3	0.9256	5.2677	0.9744	3.0920
	16	0.7909	8.1528	0.9537	3.8378
	26	0.9694	2.4670	0.9906	1.3692
	36	0.9235	3.2104	0.8901	3.8471
平均 Average		0.8578	5.8800	0.9420	3.4932
标准差 Standard error		0.07355		0.05695	

(三) 土壤中磷酸盐的解吸

与吸附作用相类似,对土壤中磷酸盐的解吸过程,也比较了各种动力学反应的公式(表8)。与吸附过程相似,采用双常数速率公式分两段拟合试验数据,结果见表9和图2。一级、二级、三级反应动力学公式拟合性差。双常数速率公式有着良好的拟合性,现进行进一步的讨论。随着加入土壤的磷酸盐量的增加,解吸附反应常数 k_{-1} 增大,解吸量和

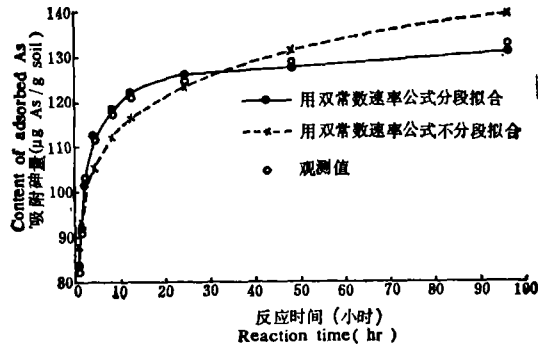


图1 Sp-CK, 的吸附曲线(加入砷浓度 $16\mu\text{g/ml}$, 液: 土=20:2, 26°C)

Fig. 1 Adsorption curve by Sp-CK, (As concn. added $16\mu\text{g/ml}$,
Solution:Soil = 20:2, 26°C)

表7 使用双常数速率公式分段拟合后吸附数据常数的变化

Table 7 The variation of the adsorption constants sectionally fitted by
two-constant rate equation

土壤编号 No.	温 度 $^\circ\text{C}$ Temperature	双常数速率公式不分段拟合 Two-constant rate equation			双常数速率公式分两段拟合 Two-constant rate equation (sectionally)				
		$k \times 10^{-5}$	$\frac{1}{m}$	活化能 E	$k \times 10^{-5}$	$\frac{1}{m_1}$	活化能 E	$k_2 \times 10^{-5}$	$\frac{1}{m_2}$
1	3	20.98	0.05147	0.766	21.03	0.1093	0.668	2.799	0.5126
	16	23.34	0.03514		23.12	0.05957		3.819	0.4430
	26	23.92	0.03457		23.64	0.06735		4.846	0.3900
	36	24.26	0.03224		23.96	0.06904		5.161	0.3759
7	3	4.461	0.2203	3.363	4.436	0.5107	3.418	2.916	0.5034
	16	6.126	0.1640		5.850	0.3180		4.304	0.4165
	26	6.958	0.1499		6.623	0.3593		4.995	0.3832
	36	8.761	0.1137		8.890	0.1806		15.79	0.1262
Sp-CK ₁	3	6.919	0.1976	2.911	6.636	0.2626	3.368	0.380	0.9584
	16	9.601	0.1542		9.304	0.3015		3.523	0.4612
	26	10.36	0.1321		10.38	0.1770		16.37	0.1182
	36	12.48	0.0021		12.48	0.1489		19.75	0.7631
Sp-CK ₂	3	14.57	0.1083	0.843	14.07	0.1558	0.914	1.940	0.5944
	16	15.99	0.08630		15.59	0.1618		5.243	0.3649
	26	16.39	0.08598		16.05	0.1427		3.023	0.4954
	36	17.27	0.001411		16.90	0.1418		4.721	0.3958
Sp-CK ₁₁	3	14.71	0.09846	1.526	14.57	0.1008	1.580	0.8519	0.7783
	16	16.39	0.08218		15.86	0.1744		3.754	0.4473
	26	17.81	0.0641		17.67	0.07985		9.844	0.2317
	36	19.89	0.0671		19.82	0.05029		15.92	0.1244

k 是速度常数, 秒^{-1} ; E 是活化能, $\text{千卡}/\text{K}^\circ \cdot \text{摩尔}$ 。

解吸率(48 小时的解吸量与加入砷量之比)增加。其中, 质地粗的, 吸附容量小的陕北黄

表 8 土壤解吸附磷酸盐动力学公式的比较 (加砷量 $80\mu\text{g/g}$ 土)
 Table 8 Comparison between various kinetic equations for soil As desorption
 (Initial As conc. $80\mu\text{g/g}$ soil)

模型 Models		Elovich 公式		双常数速率公式 Two-constant rate equation		抛物线扩散公式 Parabolic diffusion	
公式 Equation		$C = a + b \cdot \ln t$		$C = k \cdot C_0 \cdot t^{1/m}$		$C = a - k \cdot t^{1/2}$	
系数 Coefficient		R^2	S	R^2	S	R^2	S
土壤编号 No.	1	0.8904	0.8624	0.8773	0.9125	0.7973	1.1727
	7	0.9851	1.2657	0.9780	1.5388	0.8871	3.4892
	Sp-CK ₁	0.9647	2.2772	0.9766	1.8517	0.9497	2.7157
	Sp-CK ₁₁	0.9407	2.2218	0.8962	2.9393	0.7742	4.3355

表 9 使用双常数速率公式分段拟合后,解吸磷酸盐常数的变化 (30°C)

Table 9 The variation of the desorption constants sectionally fitted by two-constant rate equation

土壤编号 No.	加入砷量 ($\mu\text{gAs/g}$ soil) Initial As conc.	双常数速率公式不分段拟合 Two-constant rate equation			双常数速率公式分段拟合 Two-constant rate equation (sectionally fitted)				
		$k_{-1} \times 10^{-3}$	$\frac{1}{m_{-1}}$	q_{-1}	$k'_{-1} \times 10^{-3}$	$\frac{1}{m'_{-1}}$	q'_{-1}	$k''_{-1} \times 10^{-3}$	$\frac{1}{m''_{-1}}$
1	80	2.133	0.1562	0.141	2.089	0.2111	0.137	5.234	0.3725
	160	2.759	0.1293	0.164	2.743	0.1623	0.163	1.270	0.2666
	320	3.747	0.1372	0.229	3.658	0.1863	0.232	0.578	0.8646
	640	4.934	0.1715	0.345	4.828	0.1803	0.352	0.033	0.5076
	2000	8.863	0.08162	0.438	8.675	0.1729	0.426	6.283	0.3320
7	20	6.110	0.1897	0.459	6.047	0.2394	0.457	5.738	0.3520
	40	6.968	0.1623	0.470	6.758	0.2129	0.497	0.010	1.7688
	80	9.181	0.1533	0.598	9.058	0.1769	0.600	2.087	0.5783
	160	11.16	0.1031	0.599	11.29	0.1202	0.621	0.155	1.2006
	500	14.36	0.1018	0.767	14.26	0.1296	0.791	2.349	0.5517
Sp-CK ₁	40	5.438	0.2256	0.469	5.238	0.3961	0.465	3.568	0.5563
	80	6.767	0.2259	0.584	6.747	0.2447	0.582	7.769	0.3457
	160	8.466	0.1768	0.604	8.297	0.2639	0.577	4.676	0.4830
	320	9.699	0.1807	0.714	9.756	0.1945	0.738	8.164	-0.7775
	1000	11.21	0.1478	0.715	11.02	0.2279	0.687	5.012	0.4642
Sp-CK ₁₁	40	6.427	0.2127	0.527	6.347	0.2763	0.425	1.700	0.7573
	80	8.011	0.1636	0.543	7.853	0.2398	0.541	4.123	0.5171
	160	9.702	0.1813	0.705	9.389	0.2370	0.615	1.174	0.8576
	320	12.03	0.1274	0.709	11.71	0.2415	0.619	3.231	0.5832
	1000	12.71	0.1095	0.699	12.25	0.1795	0.648	4.942	0.4603

k^* 是速度常数, 秒^{-1} ; q_{-1} (解吸率) = 48 小时解吸量/加入砷量。

绵土,解吸附常数 k_{-1} 最高,即磷酸盐最容易释放出来;而质地粘重的,吸附容量大的黄棕壤,则相反,磷酸盐释放最缓慢。说明粘重而吸附容量大的土壤,砷不易解吸,对植物的毒性

低;砂性土壤则相反,造成的危害大^[9,11]。同一土壤,加入砷量越高,解吸量越大,危害越严重。分段拟合的结果(表 9)也说明,它的拟合优度高,更接近于实际的反应过程(图 2)。比较表 7 和表 9 可以看出,除 7 号砂性土壤外,解吸附反应常数 k_{-1} (或 k'_{-1}) 都比吸附反应常数 k (或 k_1)低,尤其是 1 号土壤, k_1 约为解吸附反应常数 k'_{-1} 的 10 倍,而 7 号土壤则刚相反, k'_{-1} 高于吸附反应常数,这也说明,在一般粘重的土壤中,磷酸盐较易被吸附固定,而吸力低的土壤中,易造成植物受害。

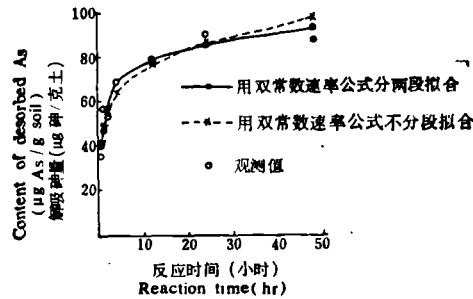


图 2 Sp-CK, 的解吸附曲线(加砷量 $160\mu\text{g/g}$ 土)

Fig. 2 Desorption curve by Sp-CK, (As added $160\mu\text{g/g}$ soil)

三、小 结

从上述试验结果和讨论中,我们可以得出:

1. 在土壤吸附磷酸盐的动力学的公式中,双常数速率公式 $C = k \cdot C_0 \cdot t^{\frac{1}{m}}$ 对试验数据的拟合性最好,它不仅有很高的相关系数和低的标准误差,而且公式中各系数的含义也较明确。为了更精确地拟合试验资料,采用双常数速率公式分段拟合,在实验条件下能更好地反映实际作用的过程,对解吸附作用也采用相同的方法,得到同样良好的效果。

2. 吸附反应的速度常数 k 与分段拟合的吸附反应速度常数 k_1 都很相近。利用阿累尼乌斯公式,由速度常数计算出吸附反应的活化能是很低的,约 $0.7-3.4$ 千卡/克分子。从这一点来看,磷酸盐的吸附反应可能主要是物理过程,是通过土壤表面的某些化学组成份而实现的。

3. 深入研究土壤对磷酸盐的吸附动力学反应在实际应用中是很有意义的。同一土壤中,增大加入的砷浓度,土壤对砷的吸附率和反应速度常数 k 增加。随着加入的砷液:土比值的增大,吸附率下降,反应速度常数减小。砂性土壤吸附反应速度低而解吸附反应速度常数大,因此砷容易被解吸而植物易遭危害,粘重的土壤相反,磷酸盐则被牢固地吸附。

参 考 文 献

- [1] 南京土壤研究所, 1977: 土壤砷污染及其防治的研究。环境科学, 第 3 期 41 页。
- [2] 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, 第二期 48 页。
- [3] 姜永清, 1983: 几种土壤对磷酸盐的吸附。土壤学报, 第 20 卷 4 期, 394 页。

- [4] Hess, R. E. and Blanchar, R. W., 1976: Arsenic stability in contaminated soil. *Soil Sci. Amer. Proc.*, 40(b): 847—852.
- [5] Huang, P. M., 1975: Retention of arsenic by hydroxy-Aluminum on surface of micaeous mineral colloids. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39: 271.
- [6] Jacobs, L. W., Syers, J. K. and Keeney, D. D., 1970: Arsenic sorption by soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34: 750.
- [7] Johnston, S. E. and Barnard, W. M., 1979: Comparative effectiveness of fourteen solutions for extracting arsenic from western New York soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 43: 304.
- [8] Livesey, T. N. and Huang, P. M., 1981: Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Sci.* 131: 88.
- [9] Woolson, E. A., Axley, J. H., and Kearney P. C. 1971: Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of corn (*Zea mays* L.) *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35: 101.
- [10] Woolson, E. A., Axley, J. H. and Kearney, P. C., 1971: The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soil: 1. Contaminated field soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35: 938—943.
- [11] Woolson, E. A. Axley, J. H. and Kearney, P. C., 1973: The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soil: 2. Effects of time and phosphorus. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 37: 257—259.

A PRIMARY STUDY ON KINETICS OF ARSENATE ADSORPTION BY SOILS

Jiang Yongqing

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

Summary

The present paper is to investigate the rate and process of arsenate adsorption and desorption, and the energy of arsenate adsorption by some soils in Shaanxi Province. A two-constant rate equation ($C=k \cdot C_0 \cdot t^{\frac{1}{n}}$) developed by Kuo and Lotse is better than other five equations, i.e. first-order reaction, second-order reaction, third-order reaction, parabolic diffusion and the elovich equations used for fitting the experimental data. Sectionally fitting by two-constant rate equation can further improve the goodness of fit. The activation energy of adsorption calculated according to the Arrhenius equation was 0.7—3.4 kcal/mole. The relatively low activation energy suggests that adsorption of arsenate in the soils might probably be a physical process, which obviously differs from the chemical reaction in true solution.

The rate and capacity of adsorption and desorption by soils are affected by incubating time, temperature, ratio of solution and soil, concentration and amount of As added, and soil characteristics. Clay soil has a higher adsorption rate constant (k), and higher adsorption amount than sandy loam. But the sandy loam has a higher desorption rate constant (k_{-1}), so arsenate is more easily released from soil into solution.