

# 土壤和粘粒矿物对亚硒酸盐的吸附和解吸\*

赵美芝

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

本文研究了三种土壤(砖红壤、红壤和黄棕壤)、高岭土和两种合成氧化铁(无定形氧化铁和针铁矿)对亚硒酸盐的吸附和解吸作用。讨论了亚硒酸盐的吸附特征,以及土壤中氧化铁对亚硒酸盐吸附和解吸的影响,根据实验资料与吸附等温方程式的拟合情况,作者认为以 Freundlich 和 Langmuir 公式为宜。此外,供试样品对亚硒酸盐的吸附和解吸结果表明,Se 的吸附量随 Se 的添加量的增加而增加,但由于矿物组成各异,吸附量的差异显著。其吸附量的大小顺序为:无定形氧化铁>针铁矿>砖红壤>红壤>黄棕壤>高岭土;而被吸附 Se 的解吸能力则是高岭土>黄棕壤>红壤>砖红壤>针铁矿>无定形氧化铁。

实验结果还表明,在各种矿物组成中,亚硒酸盐的吸附和解吸受氧化铁的影响很明显,三个土壤样品的吸附等温线都表现出氧化铁在初始阶段对亚硒酸盐吸附快而强烈的特征,而在去除氧化铁以后,这一特征也随之消失,硒的吸附量显著降低,而解吸率则明显上升。

硒是人和动物必需的微量元素之一,但纵观 50 年代至今的 30 余年的研究,Se 素研究与其它微量元素相比,还是一个较新的研究课题。国外偏重于对动物生理和健康方面的研究<sup>[12,14,15,17,18]</sup>,而对土壤和植物中 Se 的研究较少。我国对 Se 素的研究起步于 70 年代,且与地方病的研究联系在一起<sup>[3,5]</sup>。

Se 素的一个重要特点是毒害量和缺乏量的允许幅度极小,一般认为饲料植物中含 Se 0.05—0.1ppm 为缺乏界线,5ppm 以上为毒害界线<sup>[2,6,10]</sup>。在缺乏界线以下,会引起牲畜患白肌病等缺 Se 疾病<sup>[2,10,13,14]</sup>,而在毒害界线上,又会导致牲畜患“硒毒病”。而植物中 Se 的含量又直接受土壤中 Se 含量的影响。研究证明,土壤中的硒,有元素硒、硒化物、硒酸盐、亚硒酸盐和有机硒等形态<sup>[2,6]</sup>。其中能为植物有效吸收的是有机硒化物、硒酸盐和部分亚硒酸盐。土壤中存在的亚硒酸盐比硒酸盐多,其溶解度虽低于硒酸盐,但却能为植物所利用,且易于被土壤粘粒复合体所吸附,特别是与铁、铝氧化物形成难溶性复合体<sup>[8,12]</sup>,有效地控制着土壤溶液中 Se 的含量,从而既有利于土壤对 Se 的保持,又有利于植物的吸收。同时由于亚硒酸盐氧化成硒酸盐需要较高的电位,因此,它是土壤中较稳定的硒化合物,所以是不少土壤中主要的 Se 源。

本文的目的是通过选用不同粘粒矿物组成的供试样品,研究其对亚硒酸盐的吸附和解吸作用,探讨亚硒酸盐的吸附特征及其与粘粒矿物组成的关系,以求初步了解如何有效地控制土壤溶液中 Se 的含量,达到有利植物吸收,并期望找出降低牲畜的“缺硒病”和“硒

\* 本工作是中国科学院科学基金资助的课题。

毒病”发生的可能途径,为提高病区土壤中 Se 的有效性,以及有效地防治 Se 的污染,提供一些依据。

## 一、材料和方法

### (一) 供试样品

1. 土壤样品 (1) 砖红壤: 采自广东省徐闻县,系发育于玄武岩风化物上的底土层。粘粒矿物组成以高岭石和三水铝石为主<sup>[1]</sup>。(2) 红壤: 采自江西省进贤县,为发育于第四纪红色粘土上的底土层。粘粒矿物组成以高岭石和水化云母为主<sup>[1]</sup>。(3) 黄棕壤: 采自江苏省江宁县,为发育于下蜀系黄土上的底土层。粘粒矿物组成以水化云母为主<sup>[1]</sup>。

2. 粘土矿物 高岭土: 采自江苏省苏州市阳山矿。

3. 人工合成氧化铁 (1) 无定形氧化铁 ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ): 用  $0.2\text{molL}^{-1}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液加浓氨水至  $\text{pH}7.0$  沉淀而成。沉淀用蒸馏水渗析至无  $\text{NO}_3^-$  离子,  $60^\circ\text{C}$  下干燥。(2) 针铁矿 ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ): 用 Atkinson 等(1967)合成针铁矿方法制备<sup>[7]</sup>。

上述样品除人工合成的氧化铁过 100 孔外,其余样品均过 60 孔备用。供试样品的基本性质见表 1。

表 1 供试样品的基本性质  
Table 1 Some preperities of the samples

样品 Sample	pH ( $\text{H}_2\text{O}$ )	有机质 (O.M.)	游离氧化铁 Free iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ )	无定形氧化铁 Amorphous iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ )	活化度 Degree of activity
砖红壤 (L)	6.02	0.36	12.6	0.316	0.025
红壤 (R)	4.66	0.38	4.64	0.190	0.341
黄棕壤 (Y)	6.40	0.66	2.71	0.390	0.144
高岭土 (K)	6.44	—	—	—	—
*无定形氧化铁 (A)	4.62	—	57.2	59.3	1.04
*针铁矿 (G)	6.02	—	83.6	0.669	0.008

\* 由杨德湧同志进行 X 射线衍射鉴定。

### (二) 实验方法

1. 亚硒酸盐的吸附 将  $0.01\text{molL}^{-1}\text{Na}_2\text{SeO}_3$  和  $0.01\text{molL}^{-1}\text{NaCl}$  (作支持电解质)溶液,用稀  $\text{NaOH}$  和  $\text{HCl}$  调节  $\text{pH}$  至 8.0,在 50ml 离心管中,将土壤和高岭土按 2.5g:25ml 的比例制成 0、5、10、25、50、75 和  $100\mu\text{mol/g}$  系列;氧化铁按 0.25g:25ml 的比例制备成 50、100、150、200、250 和  $500\mu\text{mol/g}$  系列。在  $25^\circ\text{C}$  下振荡 1 小时,再放入  $25^\circ\text{C}$  恒温箱内平衡 24 小时,并不时摇动,然后离心分离,用等离子光谱仪测定上清液中 Se 的含量,用差减法计算出供试样品对 Se 的吸附量。

2. 亚硒酸盐的解吸 将上述作过等温吸附后的样品,用 95% 的乙醇,洗去管内残留液中的硒,再分别加入  $0.5\text{molL}^{-1}\text{NH}_4\text{F}$  25ml,在  $25^\circ\text{C}$  下振荡 1 小时,放入  $25^\circ\text{C}$  恒温箱平衡 24 小时,并不时摇动,然后离心分离,用等离子光谱仪测定上清液中 Se 的含量,计算出供试样品 Se 的解吸量。

## 二、结果和讨论

### (一) 吸附特征

供试样品对亚硒酸盐的吸附等温线,如图 1a、b 所示,在三个供试土壤的曲线上出现

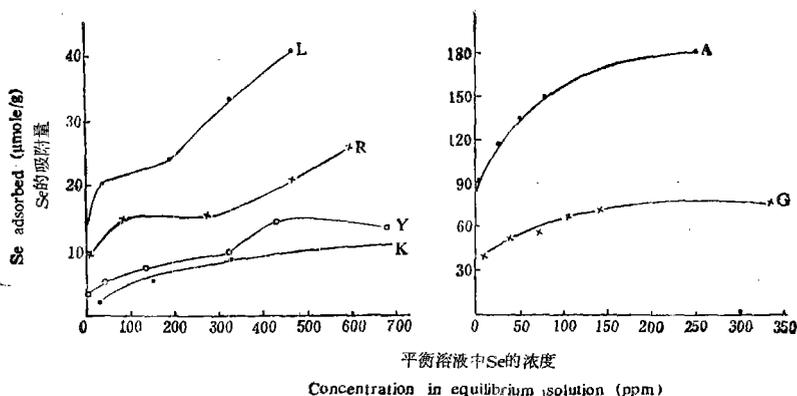


图1 不同的土壤矿物组成对硒吸附量的影响

Fig. 1 Influence of soil mineral composition on the amount of Se adsorbed

明显的平台,这可能与相同试样在吸附磷酸盐时出现平台的原因相似<sup>[4]</sup>,即与样品中存在水稳性较高的微团聚体有关。高岭土则可能因吸附量较低,而两个合成氧化铁,则因分散较强而不显平台。

其次,从图 1a,b 中还可以看到砖红壤、红壤和无定形氧化铁三条曲线,起始时斜率很高,其后则较缓,而黄棕壤、高岭土和针铁矿,则可能因氧化铁含量低或无,或因结晶好、比表面小而斜率变化微弱。表明各试样因组分不同而导致吸附反应强弱的不同。图 1 的吸附等温线,引用下列几种常用的吸附方程式进行拟合<sup>[8,16]</sup>:

### 1. Freundlich 方程式

$$Y = KC^{\frac{1}{n}} \text{ 或 } \log Y = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (1)$$

式中  $Y$  为吸附量,  $C$  为平衡溶液的浓度,  $K$  和  $\frac{1}{n}$  为常数。

### 2. Langmuir 方程式

$$Y = \frac{MC}{C+K} \text{ 或 } \frac{1}{Y} = \frac{1}{M} + \frac{K}{M} \cdot \frac{1}{C} \quad (2)$$

$$\text{或} \quad \frac{C}{Y} = \frac{K}{M} + \frac{1}{M} \cdot C \quad (3)$$

式中  $Y$  和  $C$  意义同(1),  $M$  为最大吸附量,  $K$  为与结合能有关的常数。(2)式和(3)式均为直线方程,但(2)式中直线在  $Y$  轴上的截距的倒数为最大吸附量,而(3)式中则以直线的斜率的倒数为最大吸附量,因此,(2)和(3)式求得的最大吸附量的数值和意义是不同的。

### 3. Temkin 方程式

$$Y = a + K \log C \quad (4)$$

式中  $Y$  和  $C$  意义同(1)式,  $a$  和  $K$  为常数。

结果表明,供试样品的吸附等温线,与上述方程式(1)、(2)、(3)、(4)的拟合情况见表 2。从表 2 可以看到六个供试样品,均能不同程度地服从上述各式,从相关显著性来看,式

表 2 吸附等  
Table 2 The characteristics.

样 品 Sample	样品数 Number of sample (N)	(1)			(2)		
		$\log Y = \log K + \frac{1}{n} \log C$			$\frac{1}{Y} = \frac{1}{M} + \frac{K}{M} \cdot \frac{1}{C}$		
		<i>r</i>	<i>K</i>	$\frac{1}{n}$	<i>r</i>	<i>M</i>	<i>K</i>
砖红壤 (L)	6	0.989***	13.5	0.242	0.945**	22.0	0.071
红壤 (R)	6	0.975***	10.2	0.167	0.921**	15.2	0.200
黄棕壤 (Y)	5	0.999***	3.02	0.324	0.944*	10.6	3.27
高岭土 (K)	5	0.993***	1.18	0.511	0.997***	10.8	14.3
无定形氧化铁 (A)	6	0.999***	64.6	0.177	0.946**	130	0.340
针铁矿 (G)	6	0.987***	26.9	0.178	0.926**	68.3	6.73

\*\*\*  $P < 0.001$ , \*\* $P < 0.01$ , \* $P < 0.05$ .

(1) > (3) > (4) > (2)。但具体情况则很复杂,远非由显著性所能概括,从表 2 看,砖红壤和红壤对 Langmuir 公式(2)和(3)拟合结果,相关显著性等级相同,但根据(2)式计算的  $M$  值与实测的  $M$  值相差甚远,  $\frac{M_{\text{计}}}{M_{\text{测}}}$  分别为 54.3% 和 59.8%, 而(3)式的该值则都达 95.3%, (3)式显然优于(2)式。另外,从表 2 还可以看到, (1)式的拟合显著性虽高于(3)式,但对矿物样品而言,两式的拟合显著性级别相同,且(3)式能计算出最大吸附量,可与实测进行比较,显然优于(1)式,对三个土壤样品拟合的结果,虽然相关显著性级别(3)式略低于(1)式,但(3)式能求得最大吸附量,且  $M_{\text{计}}$  与  $M_{\text{测}}$  较为接近,  $\frac{M_{\text{计}}}{M_{\text{测}}}$  达  $99.5 \pm 7.33\%$ 。同时注意到(1)式,设  $C = 1$  时,则  $Y = K$ ,表明  $K$  是试样从较稀的亚硒酸盐溶液中对 Se 的最大吸附值,且与  $M_{\text{测}}$  具有极显著的正相关 ( $r = 1.000$ ), 具有强度指标的意义。所以,两式相比各具特点。因此,对本实验而言,可以认为(1)式和(3)式均很适宜。

## (二) 土壤中氧化铁对亚硒酸盐吸附和解吸的影响

粘土矿物在亚硒酸盐的吸附和解吸过程中起着重要的作用。本实验每个供试样品, Se 的吸附量都随其加入量的增加而增加,但由于矿物组成各异,其吸附量差异显著,其大小顺序是: 无定形氧化铁 > 针铁矿 > 砖红壤 > 红壤 > 黄棕壤 > 高岭土(图 1a, b)。这与 Hamdy 及 Gissel-Nielsen (1977) 的结果相一致,他们通过三种粘土矿物和氧化铁对 Se 的吸附表明, 1:1 型矿物比 2:1 型矿物对 Se 有更强的吸持力,而氧化铁又优于其它的粘土矿物,从而认为在湿润地区,亚硒酸盐可能主要吸附在水化三氧化物上。本实验证实了这一论断,从图 1a 及表 1 都表明供试的土壤样品对 Se 的吸附量与氧化铁含量的一致性,尤其是氧化铁含量较高的砖红壤和红壤的吸附等温线,显示出氧化铁在最初阶段对亚硒酸盐吸附快而强烈的特征,而在去氧化铁以后,这一特征也随之消失(图 2a, b),此外,去除氧化铁以后,吸附量明显下降,其中砖红壤降低了 67—77%, 红壤和黄棕壤分别降低了 94—85% 和 96—26%(图 2a, b, c),这一结果还表明亚硒酸盐的吸附,不仅与氧化铁的含量有关,而且还与氧化铁的活化程度有关(表 1)。

再从解吸来看,供试样品的解吸量均随其吸附量而变化,呈现良好的正相关。若以回

## 温线的特征

of adsorption isotherms

(3)			实测M值 Measured M value	(4)		
$\frac{C}{Y} = \frac{K}{M} + \frac{1}{M} \cdot C$				$Y = a + K \log C$		
r	M	K		r	a	K
0.966**	38.6	4.01	40.5	0.939**	17.6	9.02
0.962**	24.2	5.62	25.4	0.989***	4.47	12.0
0.986**	14.3	10.9	13.3	0.972**	1.79	5.33
0.997***	12.9	20.6	10.6	0.992***	-1.47	6.06
0.997***	186	14.4	181	0.972**	67.0	39.8
0.998***	80.7	23.6	77.0	0.979***	16.0	23.2

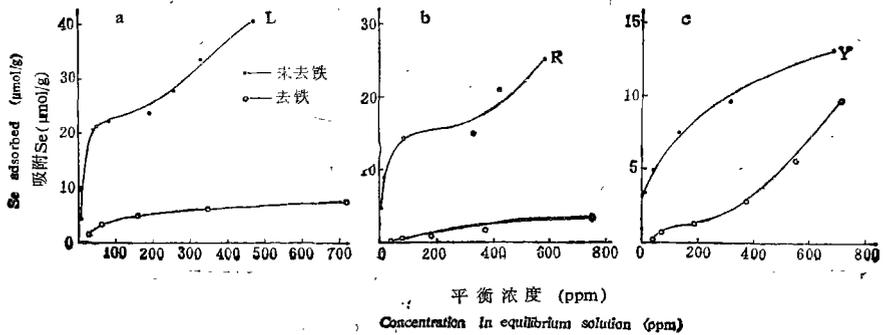


图2 土壤中氧化铁对硒吸附的影响

Fig. 2 Influence of iron oxides in soil on Se adsorption

归方程的斜率  $b$  值代表其解吸能力, 则高岭土 > 黄棕壤 > 红壤 > 砖红壤 > 针铁矿 > 无定形氧化铁(表 3)。而土壤样品中, 砖红壤和红壤在去氧化铁以后, 由于吸附量的下降较解吸量的下降幅度大, 因而解吸率分别增加了 27—51% 和 27—32% (图 3a, b)。这与氧化铁的高吸附量(图 1b) 和低解吸率(无定形氧化铁的解吸率为 2.23—9.31%, 针铁矿为

表 3 硒的吸附量( $X$ )与解吸量( $Y$ )之间的关系

Table 3 Correlation between the adsorbed and desorbed amounts of Se

样品 Sample	相关系数 Correlation coefficient $r$	样品数 Number of sample $n$	回归方程式 Regression equation
砖红壤	0.987***	6	$Y = 0.66X - 0.55$
红壤	0.987***	6	$Y = 0.74X - 0.06$
黄棕壤	0.967***	6	$Y = 0.89X - 0.17$
高岭土	0.998***	5	$Y = 1.47X - 1.57$
无定形氧化铁	0.857*	6	$Y = 0.11X - 6.89$
针铁矿	0.890*	6	$Y = 0.30X - 12.3$

\*\*\*  $P < 0.001$ , \*  $P < 0.05$ .

4.11—19.4%)是一致的。但黄棕壤的情况不完全一样,去除氧化铁以后,试样在低浓度(5—25Se $\mu\text{mol/g}$ )时,吸附量的下降较解吸量的下降幅度大,故解吸率由原来的73—90%变为全部解吸,而在高浓度(50—100Se $\mu\text{mol/g}$ )时,由于吸附量下降较解吸量下降的幅度小,因而解吸率反而有所下降,由原来的96%下降到78—66%(图3c)。这种高低浓度不一致的情况,原因尚不清楚,有待进一步研究。

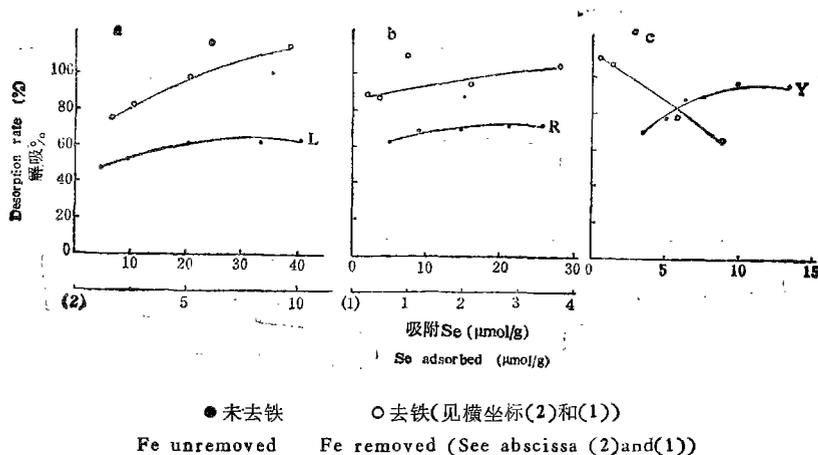


图3 土壤中氧化铁对Se解吸的影响

Fig. 3 Influence of iron oxides in soil on Se desorption

从上述对吸附和解吸资料的分析中,不难看出,土壤的粘粒矿物组成,在对亚硒酸盐的吸附和解吸中起着重要的作用,其中氧化铁的含量和活化的程度又居明显优势地位,这可能是由于土壤中的氧化铁与亚硒酸盐形成了氢氧化铁复合物或有机质铁复合物之故<sup>[9,11]</sup>。因此,探索这些复合物形成的条件,从而有效地控制土壤中亚硒酸盐的储存与释放,提高Se的有效性,将有必要进一步研究。以求在合理施用Se肥的同时,防止Se对环境的污染,更好地造福于人类。

### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所主编,1978: 中国土壤。科学出版社。
- [2] 中国科学院南京土壤研究所微量元素组编著,1979: 土壤和植物中微量元素分析方法, p246—257, 科学出版社。
- [3] 程伯容等,1980: 我国东北地区土壤中的硒。土壤学报,第17卷1期,55—61页。
- [4] 赵美芝、陈家坊,1981: 土壤对磷酸离子( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )吸附的初步研究。土壤学报,第18卷1期,71—79页。
- [5] 李继云等,1982: 陕西省环境中的硒与大骨节病关系的研究。环境科学学报,第2卷2期,91—101页。
- [6] 邹邦基,1983: 土壤—植物体系中的硒。土壤学进展,第3期1—10页。
- [7] Atkinson, R. Y., Posner, A. M. and Quirk, J. P., 1967: Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. phys. chem.*, 7: 550—558.
- [8] Barrow, N. J., 1978: The desorption of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.*, 29: 447—462.
- [9] Cary, E. E. and Allaway, W. H., 1969: The stability of different forms of selenium applied to low-selenium soil. *Soil Sci. Soc. Am. proc.*, 33: 571—574.
- [10] Gissel-Nielsen, G., 1984: Selenium in soil plants and nutrition. *Advances in Agronomy*, 37: 397—460.
- [11] Hamdy, A. A. and Gissel-Nielsen, G., 1977: Fixation of selenium by clay minerals and iron oxides. *Z. pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 140: 63—70.
- [12] Hartley, W. J., 1961: Selenium treatment of animal diseases and unthriftiness. *N. Z. Journal of Agri-*

- culture. 103: 475—483.
- [13] John, By. M. K., et al., 1976: Selenium adsorption by New Zealand soils:  
1. Relative adsorption of selenite by representative soils and the relationship to soil properties. *New Zealand J. Agri. Res.*, 19: 143—151.
- [14] Nicholas, D. J. D., 1975: "Trace elements in soil-plant-animal systems". p 384—450. (Judson, G. J.)
- [15] Ochme, F. W., 1978: "Toxicity of heavy metals in the environment". New York & Basel. p 445—490. (Ewan, R. C.)
- [16] Parfitt, R. L., 1978: Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, 30: 1—50.
- [17] Rosenfeld, I., Beath, O. A., 1964: Selenium (Geobotany, Biochemistry, Toxicity and nutrition) New York. London. p 9—55, p 233—296.
- [18] Watkinson, J. H., 1962: Soil selenium and animal health. *Transactions, Commissions IV & V International Society of Soil Science.* 149—154.

## ADSORPTION AND DESORPTION OF SELENITE BY SOME SOILS AND CLAY MINERALS

Zhao Meizhi

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

### Summary

The adsorption and desorption of Se by three soils (latosol, red earth and yellow brown earth), kaolin and two synthetic iron oxides (amorphous iron oxide and goethite) are discussed in the present paper. On the basis of characteristics of adsorption isotherms, Freundlich equation and Langmuir equation  $\left(\frac{C}{Y} = \frac{K}{M} + \frac{1}{M} \cdot C\right)$  fit best for experimental data of samples used.

The results obtained show that clay minerals play an important role in the adsorption and desorption of selenite. The amount of Se adsorbed in the samples increased with the amount of Se added, but the amounts of Se adsorbed varied greatly with the mineral composition of samples. The amounts of Se adsorbed were in the order: amorphous iron oxide > goethite > latosol > red earth > yellow brown earth > kaolin, but the desorption power was in the order: kaolin > yellow brown earth > red earth > latosol > goethite > amorphous iron oxide.

The data obtained also indicate that the adsorption and desorption of selenite were influenced obviously by iron oxides in mineral components. For example, the characteristics of adsorption isotherms of three soils showed that selenite was adsorbed rapidly and intensely by iron oxide at first stage, but after removal of iron oxides, the characteristics disappeared and the amounts of Se adsorbed were reduced remarkably by 67—77%, 94—85% and 96—60% for latosol, red earth and yellow brown earth respectively. These results indicate that the adsorption of selenite was not only influenced by the amount of iron oxides but also related to the degree of activity of iron oxides (degree of activity of iron oxides is 0.025, 0.041 and 0.144 for latosol, red earth and yellow brown earth respectively). On the other hand, the desorption rates of samples were raised obviously by 27—51% and 27—32% for latosol and red earth respectively, and 73—90% to 100% for yellow brown earth when Se concentration was low (5—25  $\mu\text{mol/g}$ ).