

南方酸沉降区土壤硫酸根吸附解吸特性及其数值拟合^{*}

仇荣亮¹, 尧文元², 潘 蓉¹

(1. 中山大学环境科学系, 广东 广州 510275; 2. 广州市环境卫生研究所, 广东 广州 510170)

摘 要: 通过 8 种典型土样的硫酸根吸附解吸实验, 研究了我国南方土壤硫酸根的吸附解吸特性, 并运用 Freundlich、Langmuir 和 Temkin 等温方程对试验数据进行了拟合. 结果表明, Freundlich 方程和 Langmuir 方程对土壤硫酸根吸附过程拟合较好, Temkin 方程则不太适合, 但上述方程对硫酸根解吸过程拟合结果均较差, 土壤硫酸根的解吸不是吸附的简单逆过程. 而纯矿物对硫酸根的吸附解吸过程均可用上述 3 个方程拟合, 且相关系数均在 0.9 以上. 南方土壤中, 蒙脱石的存在对硫酸根的吸附可能起特殊的促进作用.

关键词: 土壤; 硫酸根; 吸附解吸; 等温方程; 中国南方

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 06-0086-05

酸雨对生态系统的危害往往通过土壤间接体现, 因此酸沉降对土壤系统的影响成为衡量酸沉降危害的重要环节^[1, 2]. 我国酸雨阴离子组成以 SO_4^{2-} 为主^[3], 且南方酸沉降区主要土壤类型为氧化物含量较高的铁铝土纲土壤^[4]. 鉴于酸雨成分和分布的特殊性, 土壤硫酸根吸附解吸特点的研究成为酸雨研究的基础性工作^[5~7].

我国尚缺乏对南方土壤类型硫酸根吸附, 尤其是解吸过程的系统研究^[8]. 本文以我国南方酸沉降区的主要土壤为研究对象, 通过主要土壤类型以及纯矿物对硫酸根的吸附解吸实验, 探求土壤硫酸根的吸附解吸规律和机制, 以期为我国南方土壤酸沉降容量研究提供依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

样品采自贵阳 (石灰土), 重庆 (黄壤), 广州 (赤红壤), 汕头 (滨海盐土), 韶关 (红壤), 番禺 (水稻土), 考虑到供试土壤类型和性质的全面性, 还采集了广东茂名的砖红壤和广西百色的变性土进行对照研究. 样品采集均为 0~20 cm 表层样品, 土壤所处自然环境及其基本理化性质参见文献 [4, 9].

1.2 实验步骤

1.2.1 吸附液和解吸液的制备 吸附液系列:

用分析纯的 Na_2SO_4 和无 CO_2 蒸馏水制备成 SO_4^{2-} 浓度为 0, 24, 36, 48, 120, 240, 480 (合 10 mmol/L), 960, 1 440 (mg/kg) 等 9 种浓度的标准溶液, 并把这些溶液的 pH 调至 4.0.

解吸液的制备:

① W 解吸液: 把无 CO_2 蒸馏水的 pH 调至 4.0 即可.

② N 解吸液: 用分析纯的 NaNO_3 和无 CO_2 水制成 849.9 mg/kg (合 10 meq/L) 的 NaNO_3 溶液, 并用低浓度的 HCl 溶液和 NaOH 溶液调其 pH 至 4.00.

③ P 解吸液: 用分析纯的 NaH_2PO_4 和无 CO_2 水制成 1 199.8 mg/kg (合 10 meq/L) 的 NaH_2PO_4 溶液, 并用低浓度的 HCl 溶液和 NaOH 溶液调其 pH 至 4.00.

1.2.2 硫酸根吸附解吸实验

① 吸附实验: 称取土样 9 份, 每份 10 g, 放入 100 mL 的振荡瓶, 按液土质量比 5:1 分别加入 9 种浓度的吸附液 50 mL. 振荡 1 h 后再在室温下静置 24 h, 使土壤和溶液之间达到平衡. 过滤后, 用硫酸钡比浊法测定滤液的 SO_4^{2-} 浓度.

② 解吸实验: 把吸附实验中过滤后留在滤纸上的土壤风干, 得到吸附土, 磨碎后过 20 目筛, 称取吸附土 4 g, 放入 100 mL 的振荡瓶, 按

^{*} 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (960043); 中国科学院鹤山站开放基金资助项目

收稿日期: 2000-11-20; 作者简介: 仇荣亮 (1967—), 男, 教授.

液土质量比 5 :1 分别加入解吸液. 振荡 1 h 后再在室温下静置 24 h, 使土壤和溶液之间达到平衡. 过滤后, 硫酸钡比浊法测定滤液的 SO_4^{2-} 浓度.

2 结果与讨论

2.1 土壤对硫酸根的吸附解吸特点

图 1a 和 b 分别为土壤硫酸根吸附解吸过程的 Freundlich 方程拟合图, 纵座标 $w(\text{soil})$ 表示土液平衡体系中土壤硫酸根的浓度, 为对数坐标; 横座标 $w(\text{ad})$ 表示土液平衡体系中溶液硫酸根的浓度, 为线性坐标. 结合土壤硫酸根吸附 (图 1a) 和去离子水解吸的方程拟合特征值表 (表 1), 可见供试土壤硫酸根吸附解吸能力之间存在明显差异.

变性土和石灰土对硫酸根的吸附能力最强, 吸附率一直保持在较高水平. 土壤硫酸根最大吸附量均在 1 000 mg/kg 以上. 同时解吸剂对两种土壤的解吸能力最低, 解吸率在 20% 以下, 解吸量分别在 80 和 180 mg/kg 以下, 说明非可逆吸附占很大的比重. 这是因为土壤原始 pH 值较高, 土壤中活性铁锰含量高, 并且钙镁离子丰富的缘故.

滨海盐土对硫酸根的吸附呈现出特别的情形, 在低中浓度时, 随加入硫酸根的增加, 吸附率近乎直线上升; 在高浓度时, 随加入硫酸根的增加, 吸附率近乎直线下降, 表现在 Freundlich 曲线上是: 在低浓度时曲线段在其它曲线左侧之上, 在高浓度时曲线段近于水平而在上述土样相应曲线之下. 其原因可能是滨海盐土中盐基含量高, 能迅速与硫酸根结合而使之被吸附, 随加入硫酸根的增加, 这些盐基耗尽, 因此对硫酸根的吸附能力也迅速下降. 其较低的解吸能力也从另一侧面说明不可逆的共沉淀过程是这种盐成土纲硫酸根吸附解吸的主要机制.

水稻土随溶液硫酸根的增加, 吸附率几乎不减少, 一直保持较高的水平, 最大吸附量在供试土样中处第 3 位. 但相较而言, 解吸剂对水稻土中硫酸根的解吸能力较强. 可能是由于供试水稻土氧化物总量不高, 同时活化率较低, 活性铁锰含量低于其他土壤, 因此可逆的分子吸附及静电吸引可能是这种土壤高吸附的主要机制.

铁铝土纲土壤中, 砖红壤对硫酸根的吸附与

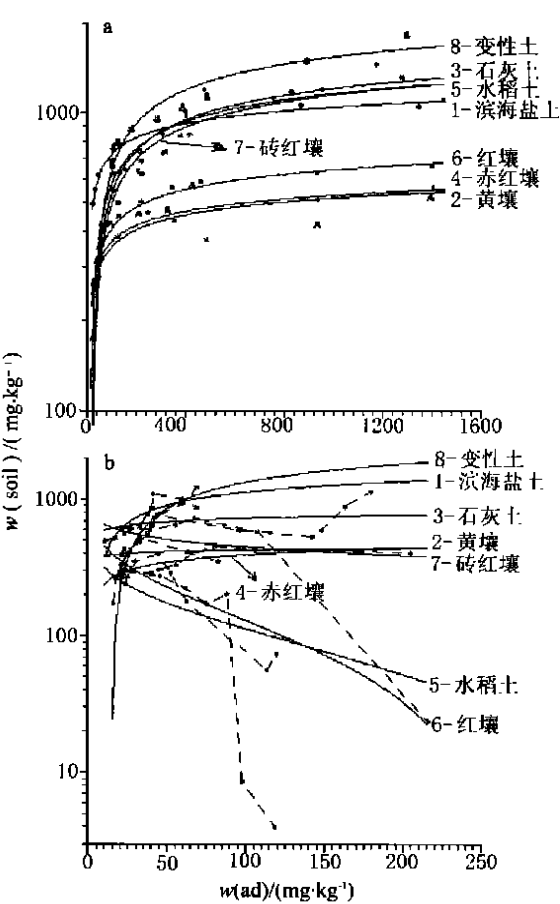


图 1 8 种原样土硫酸根吸附过程 (a) 和解吸过程 (b) Freundlich 方程拟合图

Fig. 1 Simulating processes of sulfate adsorption (a) and sulfate desorption (b) by Freundlich Fomula

水稻土相近, 表现在 Freundlich 曲线上是曲线有大段的重叠. 但在高浓度时吸附率明显下降, 这在 Freundlich 拟合曲线是看不出来的, 在高浓度时 Freundlich 拟合线与实测数据相差较大, 这也是超出最大吸附量后不宜用 Freundlich 曲线的一个证据. 赤红壤、红壤及黄壤对硫酸根的吸附过程相似, 对硫酸根的吸附在很低的浓度是就达到最大值, 土壤对硫酸根的吸附能力相对较小, 而解吸率则随吸附量增加而急剧增大, 表现在 Freundlich 曲线上是解吸曲线近于水平. 显然这与几种土壤均采于酸沉降严重地区, 土壤硫酸根本底浓度较高有关.

2.2 纯矿物硫酸根吸附解吸

3 种纯矿物对硫酸根吸附解吸方程拟合特征值见表 1 和 2. 图 2 则是 3 种纯矿物对硫酸根吸附解吸过程 Freundlich 方程拟合图. 图中虚线所连结的点为实测数据, 实线为拟合曲线. 其中

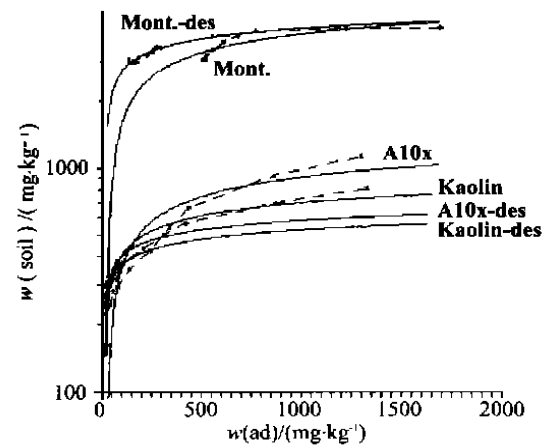


图 2 3 种纯矿物硫酸根吸附
解吸过程 Freundlich 方程拟合图

Fig. 2 Simulating processes of sulfate adsorption-desorption in three pure minerals by Freundlich fomula

A10x 指氧化铝, Kaolin 指高岭土, Mont 指蒙脱石, 后缀 des 表示此线为解吸曲线.

氧化铝和高岭土的吸附曲线出现了交叉, 在低中浓度时, 对硫酸根的吸附能力大小是高岭土 > 氧化铝; 在高浓度时, 顺序正好相反. 氧化铝的解吸曲线一直在高岭土的解吸曲线之上, 说明氧化铝所吸附的硫酸根比高岭土吸附的硫酸根不易解吸. 其原因可能是在低中浓度粘粒表面的正电荷点位较丰富, 故高岭土的吸附能力比氧化铝强; 在高浓度时, 氧化铝形成的羟基和水合基可以与硫酸根形成配位体交换, 从而吸附硫酸根,

因此在高浓度时氧化铝的吸附能力高于高岭土. 由于经配位体交换造成的吸附其吸引力远大于电荷引力, 因此氧化铝所吸附的硫酸根比高岭土吸附的硫酸根不易解吸.

蒙脱石的吸附解吸曲线在图中的位置远在前两者之上, 也即蒙脱石对硫酸根的吸附能力特别强而解吸剂对蒙脱石吸附的硫酸根解吸能力很弱, 其原因是蒙脱石中硫酸根的本底浓度特别高, 在长期的酸沉降吸持过程中, 大量的硫酸根可能进入蒙脱石晶层内部吸附位, 与羟基铝反应生成 $Al(OH)_2.5(SO_4)_{0.25}$, 同时螯合作用也会参与蒙脱石对硫酸根吸附的联结, 因而吸附比较牢固, 能解吸的只是蒙脱石表面的硫酸根. 因此南方土壤中, 蒙脱石的存在对硫酸根的吸附可能起特殊的促进作用.

2. 3 原样土及纯矿物硫酸根吸附解吸曲线拟合的可行性分析

将 8 种供试土样及 3 种纯矿物的吸附数据分别按 Freundlich 方程、Langmuir 方程和 Temkin 方程拟合, 拟合时剔除个别离差绝对值大于 2 倍标准差的点, 所得各项参数见表 2.

由表可见, 3 种等温方程以 Langmuir 方程拟合最好, 相关系数 (r) 都在 0.9 以上; Freundlich 方程次之, 相关系数也大都 在 0.9 以上; 而 Temkin 方程最差, 基本不适合用于拟合所得的实验结果.

按同样的方法将供试土样原样土及纯矿物用

表 1 原样土及纯矿物吸附 硫酸根的 方程拟合特征值表

Tab. 1 The fitting indices of SO_4^{2-} adsorption in primary soils and minerals

样号	样品类型	Langmuir 拟合方程			Freundlich 拟合方程			Temkin 拟合方程		
		$1/y = k * 1/c + 1/x_m$			$\lg y = k * \lg c + a$			$y = k * \lg c + a$		
		k	x_m	r	k	x_m	r	k	x_m	r
1	滨海盐土	0.030	866.48	0.923	0.190	2.480	0.972	0.0002	2.834	0.757
2	黄壤	0.071	759.08	0.988	0.232	2.139	0.954	0.0000	2.618	0.178
3	石灰土	0.089	1039.05	0.973	0.405	1.861	0.977	0.0005	2.610	0.901
4	赤红壤	0.058	838.41	0.951	0.198	2.147	0.843	0.0001	2.571	0.544
5	水稻土	0.046	964.98	0.915	0.155	2.521	0.975	0.0001	2.843	0.955
6	红壤	0.059	817.94	0.980	0.182	2.162	0.950	0.0002	2.509	0.751
7	砖红壤	0.016	919.55	0.922	0.173	2.499	0.990	0.0002	2.801	0.805
8	变性土	0.078	1087.98	0.958	0.148	2.371	0.933	0.0001	2.666	0.742
9	氧化铝	0.116	715.89	0.926	0.435	1.664	0.987	0.0005	2.472	0.940
10	高岭土	0.065	634.16	0.914	0.248	2.104	0.987	0.0003	2.539	0.917
11	蒙脱石	0.067	5611.92	0.904	0.268	2.794	0.848	0.0001	3.471	0.767

表 2 原样土及纯矿物用去离子水解吸硫酸根的方程拟合特征值表

Tah 2 The fitting indices of deionized water desorpted sulfate
in primary soils and minerals by three fomulae

样号	样品类型	Langmuir 拟合方程			Freundlich 拟合方程			Temkin 拟合方程		
		$1/y = k * 1/ c + 1/ x_m$			$\lg y = k * \lg c + a$			$y = k * \lg c + a$		
		k	x_m	r	k	x_m	r	k	x_m	r
1	滨海盐土	0.078	1018.99	0.866	0.183	2.42	0.892	0.0001	2.81	0.762
2	黄壤	0.028	700.66	0.602	-0.153	4.19	-0.626	-0.014	2.96	-0.736
3	石灰土	-0.038	931.07	0.573	-0.204	2.83	-0.763	-0.001	2.55	-0.871
4	赤红壤	0.632	26.26	-0.367	1.263	4.11	-0.618	-0.014	2.85	-0.760
5	水稻土	-0.083	294.13	-0.897	-0.528	3.69	-0.445	-0.003	2.93	-0.925
6	红壤	-0.288	72.90	-0.715	-0.910	3.82	-0.832	-0.007	2.71	-0.916
7	砖红壤	-0.006	673.24	-0.834	-0.117	2.59	0.738	-0.006	2.99	-0.854
8	变性土	0.025	598.98	0.665	0.218	2.28	0.533	0.0004	2.63	0.128
9	氧化铝	0.022	437.73	0.974	0.228	2.16	0.993	0.0019	2.41	0.954
10	高岭土	0.017	368.60	0.933	0.144	2.26	0.928	0.0013	2.43	0.901
11	蒙脱石	0.010	3889.77	0.889	0.190	3.07	0.924	0.0004	3.42	0.946

去离子水解吸土壤/固相硫酸根的数据进行方程拟合，所得各项相应参数见表 2。可以看到，3 种方程拟合相关性大体接近，对 3 种纯矿物拟合的相关性较好，而对 8 种原样土拟合均不理想，这是由于土样的物质组成及性质太复杂，在实验的各环节中易受改变的缘故。同时也说明解吸过程并非吸附过程的简单逆过程。

通过综合比较，当要得到一个最大吸附量时，可采用 Langmuir 方程拟合，因为其拟合相关性较好，并且可以得到一个最大吸附量。在最大吸附量的范围内，要描绘出随溶液浓度增加的土壤硫酸根吸附曲线，用 Freundlich 方程拟合也是可行的。

3 结 论

3.1 土壤硫酸根最大吸附量是客观存在的

各种原样土和纯矿物对硫酸根的吸附解吸存在这样的共同特征：吸附率先随加入溶液硫酸根浓度的增大而增大，当加入溶液硫酸根浓度增大到某一特定浓度时，吸附率随加入溶液硫酸根浓度的增大而逐渐减小，直至土壤不再从溶液中吸附额外的硫酸根；而无论是用何种解吸液，解吸率均随土壤中硫酸根浓度的增加而增大，并存在一个解吸率突然增大的拐点。因此，土壤对硫酸根的吸附存在一个最大值即土壤硫酸根最大吸附量。

3.2 定量方程对土壤硫酸根吸附解吸过程的拟合存在一个适宜范围

对供试的 8 种原样土和 3 种纯矿物的吸附数据分析表明，Freundlich 方程、Langmuir 方程和 Temkin 方程 3 种方程以 Langmuir 方程拟合最好，相关系数都在 0.9 以上，并且可以得到一个最大吸附量，因此，当要得到一个最大吸附量时，可以采用 Langmuir 方程拟合。在最大吸附量的范围内，要描绘出随溶液浓度增加的土壤硫酸根吸附过程，用 Freundlich 方程拟合也是可行的，超出最大吸附量的范围后则不适合。

纯矿物对硫酸根的吸附解吸过程基本均可用上述方程方程拟合，3 个方程拟合的相关系数均在 0.9 以上，说明对比较均一的物质来说，3 个方程的理论依据都基本成立。

3.3 土壤硫酸根解吸并非吸附的简单逆过程

硫酸根被土壤吸附后再在一定的条件下解吸出来，这个过程不能由上述的方程进行拟合，这是因为土壤在吸附硫酸根的过程中其性状有所改变，且被土壤吸附的硫酸根在土壤胶体中的部位存在一个从表面到内部的动态变化。土壤硫酸根的解吸不是吸附的简单逆过程。

参考文献：

[1] 冯宗炜. 酸雨对生态系统的影响—西南地区酸雨研究[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 85—108.
[2] 仇荣亮, 吴 箐. 陆地生态环境酸沉降敏感性研究[J]. 环境科学进展, 1997, 5(4): 8—22.

[3] 中国环境科学学会. 酸雨文集[M] . 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

[4] QIU R L, WU Q, ZHANG Y N. Solid components and acid buffering capacity of soils in South China[J] . J Environmental Sci, 1998, 10(2): 169—175.

[5] DAVID M B, FASTH W J, VANCE G F, et al. Forest soil response to acid and salt additions of sulfate I : sulfur constituents and net retention[J] . Soil Sci, 1990, 151(2) : 136—144.

[6] 黄润华, 张连杰, 曹洪法, 等. 峨眉山酸性森林土对硫酸盐的吸附特性[J] . 中国环境科学, 1987, 7(5): 15—19.

[7] 吴杰民. 土壤对 SO_4^{2-} 的吸附-解吸特征[J] . 环境化学, 1992, 11(5): 39—45.

[8] 尧文元, 仇荣亮. 土壤中硫酸根吸附解吸的研究进展[J] . 环境科学进展, 1998, 6: 6—11.

[9] 仇荣亮, 董汉英, 吕越娜, 等. 南方土壤酸沉降敏感性研究 VII[J] . 环境科学, 1997, 18(5): 23—27.

Modeling Sulfate Adsorption-Desorption Process
by Soils in South China with Isotherms

QIU Rong-liang¹, YAO Wen-yuan², PAN Rong¹

(1. Department of Environmental Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;
2. Guangzhou Institute of Environmental Health, Guangzhou 510171, China)

Abstract: The properties of sulfate adsorption-desorption by soils in South China was studied by means of equilibrium test. Eight soils collected from four provinces were tested. Na_2SO_4 was added in a series of nine concentrations as adsorption solution, while deionized water, NaNO_3 and NaH_2PO_4 were used as desorption solution. The data were modeled with three sorts of isotherms, namely Freundlich, Langmuir and Temkin isotherms. It was found that Freundlich and Langmuir adsorption isotherms were fit to the data of sulfate adsorption by soils with high coefficient, while Temkin isotherm was not fit well yet. But none of the three isotherms was fit to the data of sulfate desorption by soils. The results indicate that the capacity of sulfate adsorption and the firmness of sulfate adsorption by soils is decided by soil properties, especially the soil components, and that the desorption is not the simply reverse process of adsorption. As to the pure minerals, the three isotherms were all fit well to the data of sulfate adsorption and desorption.

Keywords: soil; sulfate; adsorption-desorption; isotherm; South China