

南方土壤硫酸根吸附解吸影响因子研究*

仇荣亮¹, 吴 菁¹, 尧文元²

(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: 采用固相组分连续提取和单独组分分析相结合的方法, 研究了有机质、活性氧化物、晶态氧化物等土壤固相组分在南方土壤硫酸根吸附解吸中所起的作用. 研究表明, 活性氧化物在土壤硫酸根吸附中起主要作用, 是土壤硫酸根的主要吸附体; 在高浓度时晶态氧化物对硫酸根的潜在吸附能力也会表现出来; 有机质在硫酸根吸附解吸中所起的作用较为复杂, 一般情况下, 有机质对硫酸根吸附起正作用.

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) 04-0088-05

中国南方土壤硫酸根吸附解吸特性是定量研究酸沉降生态影响的重要基础性工作^[1~3]. 但由于土壤体系较为复杂, 影响吸附解吸因素众多, 研究方法各不相同, 目前对硫酸根吸附解吸机理的研究尚未取得满意结果^[4~6]. 鉴于我国酸雨成分和分布的特殊性, 硫酸根吸附解吸的研究更具有现实意义. 本文以我国南方酸沉降主要土壤类型为研究对象, 通过原样土, 去除不同组合固相组成的土样以及纯矿物对硫酸根的吸附解吸实验, 旨在系统探讨我国南方土壤硫酸根的吸附解吸规律.

1 材料与方法

1.1 样品采集

样品采自贵州贵阳(石灰土), 重庆(黄壤), 广东汕头(滨海盐土), 广东茂名(砖红壤). 土壤所处自然环境及其基本理化性质参见表1及参考文献[7, 8].

1.2 样品准备

通过选择性去除土壤固相组分后^[9], 共制得

5组土样. 分别为原样(a组), 去有机质土样(b组), 去活性氧化物土样(c组), 去有机质+活性氧化物土样(d组)及去有机质+游离氧化物土样(e组). 具体方法见文献[9, 10].

1.3 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(=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:

w解吸液: 把无 CO_2 蒸馏水的pH调至4.0.

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.

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.

表1 土壤基本理化性状

Tab.1 Physico-chemical properties of soils tested

土壤类型	pH 值	有机质含量 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	粘粒含量 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	CEC ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	BSP/%	$w_B/(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$			
						游离 Fe	游离 Mn	活性 Fe	活性 Mn
滨海盐土	8.55	4.55	24.72	27.84	100.0	7.25	0.37	2.12	0.11
黄壤	3.90	10.94	168.13	6.20	31.8	15.42	0.27	1.02	0.05
黑色石灰土	7.06	44.49	573.35	48.36	100.0	64.22	1.36	8.06	0.73
砖红壤	4.56	28.74	220.44	3.69	51.8	22.77	0.69	7.06	0.23

* 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(960043); 中国科学院鹤山开放实验站开放基金资助项目

收稿日期: 2000-10-09; 作者简介: 仇荣亮(1967-), 男, 教授.

1.4 SO_4^{2-} 吸附解吸实验

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, 测定滤液的 SO_4^{2-} 浓度.

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, 按液土比 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, 测定滤液的 SO_4^{2-} 浓度.

1.5 SO_4^{2-} 浓度的测定

SO_4^{2-} 浓度用 BaSO_4 比浊法测定. 超出测定范围的, 稀释后测定.

2 结果与讨论

2.1 不同组土壤硫酸根吸附能力比较

图 1 为供试土壤原样土及其处理土样硫酸根

吸附过程实测图和方程拟合图. 由图可见, 与原样土相比, 在去除有机质及氧化物等各种组分后, 对硫酸根的吸附能力均普遍下降, 各种土样去掉特定固相组成(或组合)后对硫酸根吸附能力的排列大致是: 原样土 > 去有机质 > 去活性氧化物 > 去有机质及游离氧化物 > 去有机质及活性氧化物.

一般而言, SO_4^{2-} 的吸附机制可归纳为:

① 与水合氧化物的结合, 多表现为专性吸附; ② 粘粒表面上 SO_4^{2-} 与表面基团进行配位交换, 这种交换吸附可以由 SO_4^{2-} 置换水合基, 也可以由 SO_4^{2-} 置换羟基; ③ 分子吸附; ④ 静电吸引^[2,11,12]. 后两种机理控制下的吸附为非专性吸附, 遵循质量作用定律. 显然, SO_4^{2-} 吸附能力与土壤固相组成密切相关. 有机质多通过把无机态 SO_4^{2-} 转化为有机复合态 SO_4^{2-} 从而使之固定^[2,13]. 与原样土相比, 去除有机质后(b组)土壤对硫酸根的吸附能力基本表现为不同程度的减少, 表明有机质的存在可增加 SO_4^{2-} 的吸附量.

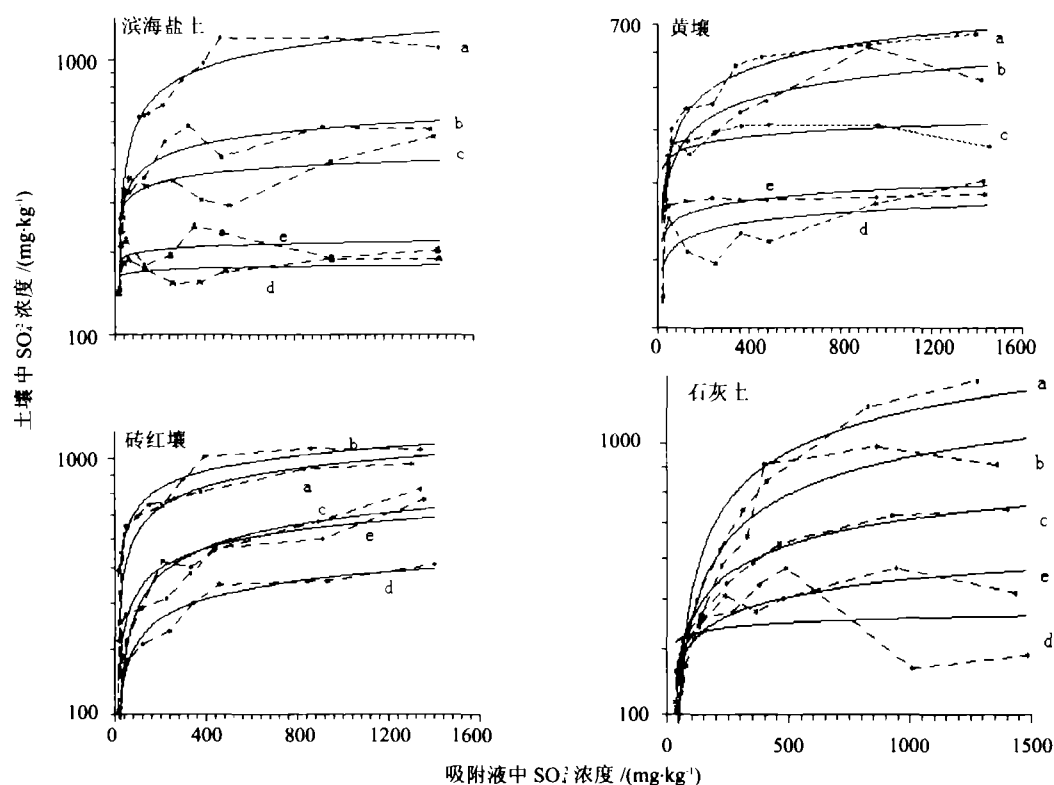


图 1 供试土壤 SO_4^{2-} 吸附 Freundlich 拟合图

Fig.1 Simulated processes of sulfate adsorption by Freundlich Formula in soils tested

虚线所连结的点为实测数据, 实线为拟合曲线

但对于砖红壤而言, 去除有机质后, 吸附量反而略有下降, 可能由于有机质的去除使得很多粘土矿物或氧化物交换点位得以暴露, 成为 SO_4^{2-} 的新的吸附源^[13]. 因此, 有机质对 SO_4^{2-} 吸附解吸具有正反两方面的影响. 一方面, 由于有机质在粘粒表面的质子化作用, 使粘粒内部的正电荷表面化, 从而更容易吸附 SO_4^{2-} , 但这种方式吸附的 SO_4^{2-} 易于解吸; 另一方面, 由于多数有机胶体以带负电荷为主, 它们掩盖了土壤中 SO_4^{2-} 的吸附点位, 使 SO_4^{2-} 吸附能力减弱. 通常而言, 有机质可增加土壤对 SO_4^{2-} 的吸附, 尤其是非专性吸附量.

与原样土相比, 去除活性氧化物 (c 组) 后, 土壤 SO_4^{2-} 吸附量均明显下降. 土壤中的氧化物一般被看作 SO_4^{2-} 的主要吸附体, 其中的活性氧化物起主要作用, 活性氧化铁活化后具有丰富的配位体, 这些配位体可以与含氧酸的阴离子发生配位体交换, 从而对阴离子形成专性吸附^[13].

由于土壤固相组成及其联结方式的复杂性, 同时化学浸提可能对有机胶体和无机胶体产生活化作用, 如改变以可变电荷为主的南方土壤表面电荷类型或离子吸附特点等, 从而在一定程度上影响了对连续提取实验结果的专一性解释^[9]. 从本实验中去有机质及游离氧化物 (e 组) 的 SO_4^{2-} 吸附能力均略大于去有机质及活性氧化物 (d 组) 的结果看, 似乎晶态氧化物对 SO_4^{2-} 的吸附是起负作用的, 这与一般的观点有矛盾, 其原因一则是因为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{Vc}$ 溶液不能

完全提取晶态氧化物并且会破坏土壤结构从而剥露出能吸附 SO_4^{2-} 的点位; 另一方面, 还原性 Vc 对 SO_4^{2-} 的溶液反应可能有较大影响.

不同组土壤硫酸根吸附能力的差异也反映在吸附率的变化上, 由图 2 可见, 去除不同组分后, 硫酸根吸附率均普遍下降, 特别是在中高浓度时明显下降, 同时最大吸附率前移. 说明土壤吸附点位减少, 吸附能力下降, 吸附反应更易达到平衡饱和状态.

2.2 土壤解吸特点分析

解吸常被看成是吸附的逆过程. 为探求不同解吸剂所起的作用, 对原样土及其处理样品的硫酸根解吸实验使用了 w(去离子水)、n(硝酸盐溶液)和 p(磷酸盐溶液)3 种不同的解吸剂. 实验结果(图 3)表明, w 解吸剂的解吸能力稍强于 n 解吸剂, 但很接近; 而 p 解吸剂的解吸能力远强于前两者. 这与 Curtin^[15]的研究结论是一致的: 低浓度的 NO_3^- (本实验 n 解吸剂是 0.01 mol/L) 对土壤 SO_4^{2-} 的吸附有一定的促进作用, 表现出的解吸作用比水稍弱; 而 PO_4^{3-} 对 SO_4^{2-} 的吸附有强烈的抑制作用, 表现出对土壤 SO_4^{2-} 的强大解吸力.

去掉特定固相组成后, 解吸剂对土壤 SO_4^{2-} 的解吸能力排列顺序基本表现为: 原样土 < 去有机质 < 去活性氧化物 < 去有机质及游离氧化物 < 去有机质及活性氧化物, 与吸附能力的排列顺序刚好相反, 说明其非可逆吸附的能力是基本固定的. 而各种土样去掉某种固相组成 (或组合) 后用去离子水解吸 SO_4^{2-} 的解吸率/解吸量随吸附率/吸附量的变化而变化, 一般吸附率/吸附量增

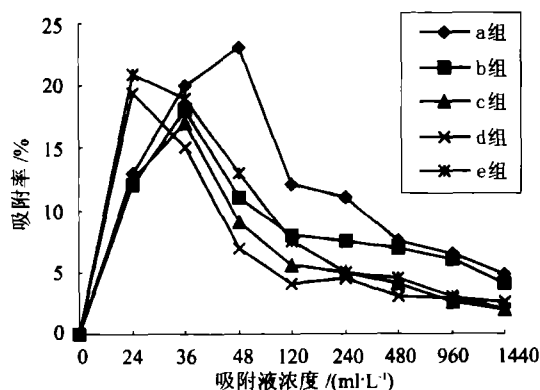


图 2 黄壤不同组土样 SO_4^{2-} 吸附率比较图

Fig.2 Sulfate adsorption rate of five Yellow Soil treated groups

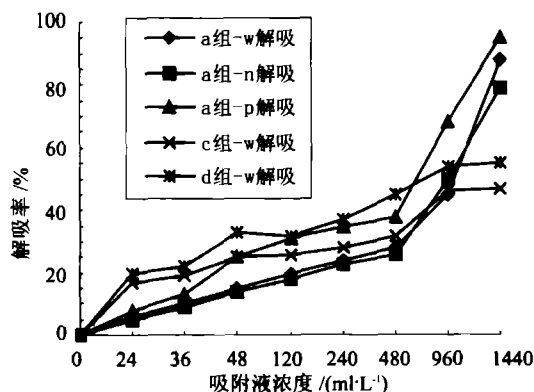


图 3 砖红壤不同组土样 SO_4^{2-} 解吸率比较图

Fig.3 Desorption rate of different Latosols treated groups

大, 解吸率/解吸量也增大, 但变化幅度不大。

另外, 各种原样土和纯矿物对 SO_4^{2-} 的吸附解吸存在这样的共同特征: 吸附率先随加入溶液 SO_4^{2-} 浓度的增大而增大, 当加入 SO_4^{2-} 的浓度增大到某一特定浓度时, 吸附率随加入 SO_4^{2-} 的浓度增大而逐渐减小, 直至土壤不再从溶液中吸附额外的 SO_4^{2-} ; 而无论是用何种解吸液, 解吸率均随土壤中 SO_4^{2-} 的浓度增加而增大, 并存在一个解吸率突然增大的拐点。因此, 土壤对 SO_4^{2-} 的吸附存在一个最大值, 即土壤 SO_4^{2-} 最大吸附量。

2.3 去除不同组分土样 SO_4^{2-} 最大吸附量的比较分析

表2列出供试4种土样原样土及其处理土样吸附硫酸根的 Langmuir 方程拟合特征参数 (K 和 X_m 为方程参数, R 为相关性系数)。与 Freundlich 方程相比, Langmuir 方程能更好地反映出吸附过

程的特征, 且可得到最大吸附量。

由表2及表3可见, 与原样土相比, 去掉特定固相组成(或组合)后对硫酸根吸附能力的排列是: 原样土 > 去有机质 > 去活性氧化物 > 去有机质及游离氧化物 > 去有机质及活性氧化物, 这个结果与 Freundlich 方程基本一致, 表现在 Freundlich 图上是硫酸根最大吸附量高, 其相应的曲线所处的位置也高。说明两个方程的理论依据基本成立, 均可以用来表征土壤硫酸根的吸附过程。

由表3可见, 氧化物尤其是活性氧化物对土壤硫酸根吸附的影响远大于土壤有机质的影响, 氧化物是土壤硫酸根吸附过程的主要受体。尽管砖红壤去除有机质后, 最大吸附量略有增加, 但从其d组最大吸附量低于c组的结果以及其他土壤的拟合结果看, 土壤有机质对硫酸根的吸附有促进作用。

表2 供试土壤 SO_4^{2-} 吸附的 Langmuir 方程拟合

Tab.2 Fitting index of soil SO_4^{2-} adsorption by Langmuir formula

处理	滨海盐土			黄壤			砖红壤			黑色石灰土		
	K	X_m	R	K	X_m	R	K	X_m	R	K	X_m	R
a	0.0296	866.48	0.923**	0.0708	759.08	0.988**	0.0159	919.55	0.922**	0.0892	1039.05	0.973**
b	0.0666	752.63	0.902**	0.0580	508.49	0.926**	0.0272	924.25	0.960**	0.0968	872.28	0.953**
c	0.0296	582.39	0.933**	0.0246	405.54	0.851**	0.0630	689.80	0.957**	0.0535	664.12	0.948**
d	0.0129	475.29	0.417	0.0296	245.64	0.651*	0.0555	630.44	0.950**	0.0285	468.12	0.492
e	0.0275	515.77	0.654*	0.0403	293.70	0.832**	0.0082	645.65	0.229	0.0450	536.68	0.979**

* 指在 0.05 显著性水平相关; ** 指在 0.01 显著性水平相关。 $r_{0.05} = 0.602$, $r_{0.01} = 0.732^{[9]}$

表3 不同组土样与原样土 SO_4^{2-} 最大吸附量差值

Tab.3 Difference of maximum sulfate adsorption amounts between treated groups and original soil

处理	滨海盐土	黄壤	砖红壤	黑色石灰土
a	0	0	0	0
b	-113.8	-250.6	+4.7	-166.8
c	-284.1	-353.5	-229.7	-374.9
d	-391.2	-513.4	-289.1	-570.9
e	-350.7	-465.7	-274.9	-502.4

表2中相关性分析数据表明, 原样土及去除单一组分(组)后, 方程均能较好的拟合吸附过程。但对于去除多个组分(组)的连续提取实验而言, 部分处理方程拟合相关显著性受到影响,

说明连续提取实验过程会在一定程度上影响对实验结果的专一性解释。

由最大吸附量的拟合结果可知, 本实验中 SO_4^{2-} 吸附液最高浓度均超出了最大吸附量。在高浓度, 尤其是超出最大吸附量范围时, d、e 组处理土样的实测线常出现交叉, 而 Freundlich 拟合曲线未能反映出这种情况, 这是 Freundlich 方程不宜用于超出最大吸附量之外范围的又一证据。同时, d、e 实测线在高浓度的交叉现象也表明: 虽然在硫酸根加入浓度较低时去有机质及游离氧化物的土壤(e)对 SO_4^{2-} 的吸附量大于去有机质及活性氧化物的土壤(d), 但在 SO_4^{2-} 加入浓度较高时, 情形将会相反。这说明, 在 SO_4^{2-} 加入浓度较高时晶态氧化物对 SO_4^{2-} 的潜在吸附能力将会表现出来。

由此可见,4种土样去除特定组分后对硫酸根吸附的变化,其相似性是主要的,而差异性次要的,也说明有机质、活性氧化物和晶态氧化物对 SO_4^{2-} 吸附解吸所起的作用是有一定的规律可循的。

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] 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.
- [3] 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, 1991, 151(2): 136-145.
- [4] 林玉锁, 蓝叶青, 薛家骅. 溶液中金属离子和 pH 对红壤吸附 SO_4^{2-} 的影响[J]. 环境化学, 1992, 11(2): 39-42.
- [5] 黄润华, 张连杰, 曹洪法. 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.
- [6] 吴杰民. 土壤对 SO_4^{2-} 吸附-解吸特征[J]. 环境化学, 1992, 11(5): 39-45.
- [7] 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.
- [8] 仇荣亮, 杨平. 南方土壤酸沉降敏感性研究Ⅴ[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1998, 37(4): 91-94.
- [9] 仇荣亮, 张云霓, 莫大伦. 南方土壤酸沉降敏感性研究Ⅵ[J]. 环境科学学报, 1998, 18(5): 517-521.
- [10] QIU R L, WU Q, ZHANG Y N. Solid Components and acid buffering capacity of soils in South China[J]. J Environ Sci, 1998, 10(2): 169-175.
- [11] SHANLEY J B. Sulphate retention and release in soils at Panola Mountain, Georgia[J]. Soil Sci, 1992, 153(6): 499-507.
- [12] 章钢娅, 张效年, 于天仁. 可变电荷土壤对 SO_4^{2-} 的吸附[J]. 土壤学报, 1987, 24(1): 14-17.
- [13] SINGH B R. Sulfate sorption by acid forest soils: 2. Sulfate adsorption isotherms with and without organic matter and oxides of aluminum and iron[J]. Soil Sci, 1984, 138(4): 294-297.
- [14] 陈铭, 谭见安, 孙富臣, 等. 湘南第四纪红壤对 SO_4^{2-} 的吸附机理研究[J]. 环境化学, 1995, 14(2): 129-133.
- [15] CURTIN D, SYERS J K. Influence of nitrate and chloride on the adsorption and transport of sulfate in soils[J]. J Soil Sci, 1990, 41: 433-442.

Study on Affecting Factors of Soil Sulfate Adsorption-Desorption Process in South China

QIU Rong-liang¹, WU Qing¹, YAO Wen-yuan²

(1. Department of Environmental Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;

2. Guangzhou Environmental Sanitation Institute, Guangzhou 510170, China)

Abstract: The properties of sulfate adsorption-desorption by soils in South China were studied by means of equilibrium test. Four 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. By the method of eliminating four sets of the three components, namely organic matter, active oxide and free oxide, their roles in soil sulfate adsorption-desorption were studied. It was proved that activated oxides were the main adsorption minerals, free oxides would play some roles in high sulfate concentration, organic matters usually play positive roles in sulfate adsorption and montmorillonites play particular positive roles in sulfate adsorption in soils of South China.

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