

## 中国南方两类典型土壤对五价锑的吸附行为研究\*

李璐璐<sup>1,2</sup> 张 华<sup>2†</sup> 周世伟<sup>2</sup> 徐绍辉<sup>1</sup>

(1 青岛大学环境科学系, 山东青岛 266071)

(2 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所), 山东烟台 264003)

**摘要** 研究我国南方两类典型土壤(红壤和棕色石灰土)对五价锑[Sb(V)]的等温吸附、动力学吸附-解吸过程,比较常用动力学方程对吸附动态曲线的拟合效果,采用分级提取方法分析锑在土壤中的结合形态。试验结果表明,酸性红壤对 Sb(V)的吸附量( $13.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ )和吸附速度( $0.58 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )均大于棕色石灰土( $9.19 \mu\text{mol g}^{-1}$ ;  $0.38 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ),Sb(V)在红壤表面吸附是一个快速不可逆过程。锑主要以结合较强的 Fe、Al 氧化物结合态和残渣态存留在两种土壤中,专性和非专性吸附形态含量很低,也说明锑在土壤中以不可逆吸附为主。比较 4 种动力学吸附方程对实验结果的拟合程度发现,对于红壤而言,浓度较高的情况下 Elovich 方程( $R^2 = 0.96$ )的拟合性较好,浓度较低的情况下拟二阶动力学方程( $R^2 = 0.97, 1.00$ )的拟合性较好;而对于棕色石灰土,在 3 种浓度下,双常数方程( $R^2 = 0.96, 0.94, 0.93$ )的拟合性均较好。

**关键词** 土壤;锑;等温吸附;动力学吸附;解吸;分级提取

**中图分类号** S153.4 **文献标识码** A

锑(Sb)是一种天然存在的有毒类金属元素,在元素周期表中与砷同族,许多研究证明锑对人体及生物具有慢性毒性及致癌性<sup>[1]</sup>。锑及其化合物在现代工业生产中有诸多用途,比如用于生产陶瓷、玻璃、电池、油漆、烟火材料及阻燃剂<sup>[2]</sup>,因而带动了锑矿开采和冶炼行业的发展。中国是世界最主要的锑生产国,局部地区存在严重的锑污染,例如世界最大的锑矿——湖南锡矿山矿区周围土壤平均锑浓度高达  $5\ 949 \text{ mg kg}^{-1}$ <sup>[3]</sup>。大量的锑及其化合物进入到各种环境介质中,对人体健康的危害逐渐显现,锑的环境污染效应开始引起重视<sup>[4-5]</sup>。

国内外对锑在土壤中的化学行为和生物有效性开展了一些研究。何孟常和云影<sup>[6]</sup>的研究表明矿区土壤中锑的存在形态主要以残渣态为主,其次是 Fe/Al 氧化物结合态、有机/硫化物结合态和碳酸盐结合态,可交换态和水溶态占的比率最小。Gudny<sup>[7]</sup>调查了锡矿山附近锑的移动性、溶解度和生物可利用性。结果表明,  $\text{Ca}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$  的出现控制锑的溶解度,柠檬酸提取的锑是土壤中的生物有效态锑。席建红等<sup>[2]</sup>调查了不同 pH、离子强度、胡敏

酸和竞争性离子存在的条件下 Sb(V)在高岭土表面的吸附行为。结果表明, pH 对 Sb(V)在高岭土表面的吸附影响显著:随 pH(3~8)升高, Sb(V)的吸附减弱;离子强度、胡敏酸的存在对吸附的影响均不显著;  $\text{PO}_4^{3-}$  的存在明显抑制 Sb(V)的吸附。Martínez-Lladó<sup>[8]</sup>通过批试验和土柱实验研究了锑在石灰土中的吸附和运移。结果表明影响土壤锑吸附量的主要因素是活性 Fe、Al 含量。

吸附-解吸反应直接影响锑在土壤环境中的形态转化、迁移和归趋,最终影响地下水和农产品的质量<sup>[9-12]</sup>。土壤中的氧化物和黏土矿物由于比表面积大并带电荷,对锑有很强的吸附<sup>[2]</sup>。虽然土壤对锑的吸附行为已有报道,但缺乏对不同类型土壤吸附和解吸动力学过程的研究。本文从我国锑矿分布较多的江西和广西两省<sup>[13]</sup>,采集红壤和棕色石灰土两种典型土壤,实验确定锑在两种土壤中吸附量和解吸量、吸附速率及化学结合形态,应用化学动力学方程描述吸附过程,为发展锑污染控制和治理技术提供参考。

\* 国家自然科学基金面上项目(No. 41271506)资助

† 通讯作者, E-mail: hzhang@yic.ac.cn

作者简介:李璐璐(1987—),女,山东人,硕士,主要从事锑在土壤中的吸附解吸及运移方面的研究。E-mail: lilulu.2007@163.com

收稿日期:2013-07-13;收到修改稿日期:2013-12-04

# 1 材料与方法

## 1.1 供试土壤

供试土壤采自江西省鹰潭市余江县中国科学院红壤生态实验站(28°15'N, 116°55'E)和广西省河池市环江县中国科学院环江喀斯特生态实验站(24°70'N, 108°05'E)。根据中国土壤系统分类<sup>[14]</sup>, 亚类名称分别为普通黏化湿润富铁土(红壤)和棕色钙质湿润锥形土(棕色石灰土)。红壤发育于第四纪红色黏土, 黏土矿物以高岭石、蛭石为主, 也含有一定的水云母、极少量的三水铝石和云母<sup>[15]</sup>; 棕色石灰土是碳酸盐岩风化发育的黏质土壤, 黏土矿物以高岭石、蛭石为主, 含有一定的伊利石<sup>[16]</sup>。棕色石灰土接近于地带性红壤, 所不同的是蛭石较

后者多而高岭石含量较少, 意味着棕色石灰土带有更多的永久负电荷。采样深度为 0~20 cm, 在室温下自然风干, 研磨过 2 mm 筛。

按照《土壤农业化学分析方法》<sup>[17]</sup>, 测定土壤基本理化性质, 见表 1。pH 的测定用自动滴定仪(Metrohm848 Titrand, 瑞士万通), 土水质量比为 1:2.5; 总有机碳(TOC)的测定用大进样量元素分析仪(Vario MACRO cube, 德国 Elementer); CEC 的测定以醋酸铵-EDTA 作交换剂, 采用凯氏定氮仪(K-1100, 济南海能); Fe、Al 的测定用电感耦合等离子体光谱仪(Optima DV7000, 美国 PerkinElmer); Sb(V)的测定用电感耦合等离子体质谱仪(ELAN DRC II, 美国 PerkinElmer); 土壤粒径的测定用激光粒度仪(Marlvorn Mastersizer 2000F, 英国 Marlvorn)。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the soils used

土壤 Soil	pH	总有机碳 TOC (g kg <sup>-1</sup> )	阳离子交 换量 CEC (cmol kg <sup>-1</sup> )	黏粒 Clay (%)	粉粒 Silt (%)	砂粒 Sand <sup>1)</sup> (%)	总铁 Fe <sub>T</sub> <sup>2)</sup> (g kg <sup>-1</sup> )	非晶质 氧化铁 Fe <sub>AM</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	总铝 Al <sub>T</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	非晶质氧化铝 Al <sub>AM</sub> (g kg <sup>-1</sup> )
红壤 Red soil	4.8	2.1	15.8	14	54	31	26	0.12	13	0.46
棕色石灰土 Brown calcareous soil	7.37	24.7	25.3	16	50	34	52	0.19	22	0.53

1) 黏粒 Clay (<2 μm), 粉粒 Silt (2~20 μm), 砂粒 Sand (20~2 000 μm); 2) Fe<sub>T</sub> = Total iron content; Fe<sub>AM</sub> = Amorphous iron oxide content; Al<sub>T</sub> = Total aluminum content; Al<sub>AM</sub> = Amorphous aluminum oxide content

## 1.2 批平衡吸附实验

吸附实验采用批平衡方法<sup>[12]</sup>, 取 3.00 g 土样于 50 ml 离心管中, 加入含 KSb(OH)<sub>6</sub> (0、0.001、0.005、0.01、0.05、0.10、0.50、1.00 mmol L<sup>-1</sup>) 的 0.01 mol L<sup>-1</sup> KClO<sub>4</sub> (支持电解质) 溶液 30.00 ml, 每个浓度处理有 3 个重复。恒温 (25 ± 1) °C、150 r min<sup>-1</sup> 振荡 48 h, 4 000 r min<sup>-1</sup> 离心 15 min, ICP-MS 测定上清液中锑的浓度。计算土壤对锑的吸附量, 绘出等温吸附关系曲线。

## 1.3 吸附动力学实验与解吸实验

取 3.00 g 土样于 50 ml 离心管中, 加入 30.00 ml 初始浓度为 0.02、0.16、1.48 mmol L<sup>-1</sup> 的 KSb(OH)<sub>6</sub> 溶液 (0.01 mol L<sup>-1</sup> KClO<sub>4</sub> 为背景溶液)。恒温 (25 ± 1 °C)、150 r min<sup>-1</sup> 振荡, 在吸附阶段分别于 30 min, 2 h, 6 h, 12 h, 24 h, 2 d, 7 d, 30 d 取样, 4 000 r min<sup>-1</sup> 离心 15 min, 每次取上清液 0.50 ml, 定容到 10.00 ml。在完成上述吸附动力学实验的土样中添加 0.01 mol L<sup>-1</sup> KClO<sub>4</sub> 30.00 ml, 进行解吸实验, 恒温

(25 ± 1 °C)、150 r min<sup>-1</sup> 振荡 48 h 后, 4 000 r min<sup>-1</sup> 离心 15 min, 取样时全部倒出上清液, 重复以上步骤 5 次。采用 ICP-MS 测定上清液中锑的浓度。每个浓度处理有 3 个重复。

## 1.4 化学分级提取实验

对完成解吸实验后土样进行冷冻干燥, 然后取 1.00 g 干土样在 50 ml 离心管中进行分级提取实验<sup>[9]</sup>, 本研究采用 4 步提取方法, 表 2 给出了分级提取各个步骤的具体实验条件。

## 1.5 数据处理

等温吸附实验中, 土壤对 Sb 的吸附量 (Q) 计算公式为:

$$Q = \frac{(C_0 - C_{ep})V}{W} \quad (1)$$

式中, C<sub>0</sub> 为初始溶液 Sb 浓度, μmol L<sup>-1</sup>; C<sub>ep</sub> 为平衡液 Sb 浓度, μmol L<sup>-1</sup>; V 为溶液体积, L; W 为土样质量, g。

动力学吸附解吸实验中, 土壤对 Sb 的吸附解吸

表 2 土壤样品的分级提取步骤

Table 2 Sequential extraction procedure for soil samples

步骤	提取剂	提取条件	土水比	吸附类型
Fraction	Extractant	Extraction conditions	Ratio of soil to water	Adsorption type
1	0.05 mol L <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25 ± 1 °C, 振荡 4 h Shaking for 4 h at 25 ± 1 °C	1:25	非专性吸附 Non-specific adsorption
2	0.05 mol L <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	25 ± 1 °C, 振荡 16 h Shaking for 16 h at 25 ± 1 °C	1:25	专性吸附 Specific adsorption
3 <sup>2)</sup>	0.20 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> -oxalate 缓冲液和 0.10 mol L <sup>-1</sup> 抗坏血酸 维生素 C; pH 3.25 0.20 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> -oxalate buffer and 0.10 mol L <sup>-1</sup> ascorbic acid; pH 3.25	光照条件下, 在水浴锅中 (96 ± 3 °C) 加热 30 min 30 min in a water basin at 96 ± 3 °C in the light	1:25	晶态和非晶态 Fe、Al 氧化物结合态 Crystalline and amorphous iron, aluminum oxide bound
4 <sup>2)</sup>	浓 HF、HNO <sub>3</sub> 和 HClO <sub>4</sub> 以 5:2:1 的比例 Concentrated HF, HNO <sub>3</sub> and HClO <sub>4</sub> in a ratio of 5:2:1	消解 Microwave digestion		残渣态 Residue

注:1)第三步之后的清洗: NH<sub>4</sub>-oxalate buffer(0.20 mol L<sup>-1</sup>); pH 3.25; 土水比 1:12.5; 避光振荡 10 min

2)前四步完成后,残渣进行冷冻干燥 24 h, 然后称取 0.20 g 土, 8.00 ml 酸进行消解

Note:1) Washing after step 3; in NH<sub>4</sub>-oxalate buffer(0.20 mol L<sup>-1</sup>); pH 3.25; Ratio of soil to water 1:12.5; 10 min shaking in the dark

2) After Step 4, residue was freeze-dried for 24 h, and then sampled 0.20 g for digestion in 8.00 ml acid

量(Q)计算公式为:

$$Q = \frac{\Delta C_t V_t}{W} \quad (2)$$

式中,  $\Delta C_t$  为溶液中 Sb 初始浓度和  $t$  时刻溶液 Sb 浓度之差,  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $V_t$  为  $t$  时刻溶液体积, L;  $W$  为土样质量, g。

实验数据用 Microsoft Excel 进行有关计算与处理, 用 Sigmaplot 进行作图与拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附等温式

图 1 表明, 在相同的锑浓度下红壤对锑的吸附量明显大于棕色石灰土。两种土对锑的等温吸附特征可用 Langmuir 方程、Freundlich 方程进行拟合<sup>[18-19]</sup>(表 3)。Langmuir 方程对红壤和棕色石灰土的数据拟合的相关系数分别达到 0.99 和 1.00。Freundlich 方程对红壤和棕色石灰土的数据拟合的相关系数分别达到 0.99 和 1.00。单从相关系数比较, 两个方程的拟合性都很好, 再比较均方根误差 (6.67, 30.07; 0.04, 0.05) 可以看出, Freundlich 方程对实验结果的拟合性更好。

以往研究表明锑主要吸附在铁铝氧化物、黏土矿物、有机质等土壤组分上, 特别是铁铝氧化物对

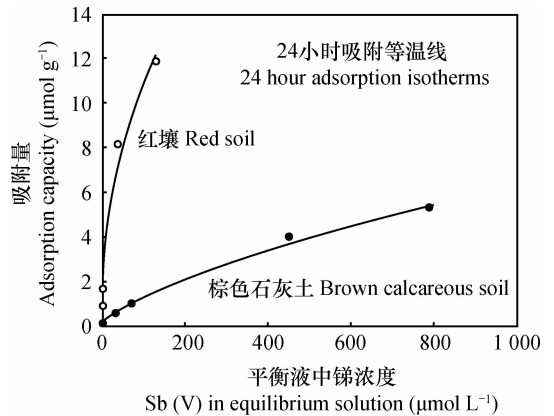


图 1 锑在红壤和棕色石灰土上的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of antimony in red soil and brown calcareous soil

锑的吸附很强, 而 pH 和粒径分布会影响土壤对锑的吸附<sup>[20]</sup>。综合比较两种土壤的性质差异(表 1), 棕色石灰土的铁铝氧化物含量、黏粒含量均高于红壤, 但前者土壤 pH(7.37) 较红壤(4.80) 高得多, 可能是其吸附量低于红壤的主要原因。席建红等<sup>[21]</sup>研究表明, pH 在 2.00 ~ 11.00 内, 随着 pH 的升高, Sb(V) 在土壤表面的吸附减弱。这是因为 Sb(V) 离解常数  $pK_{a1} = 2.72$ , 在溶液中主要以阴离子  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  形态存在。酸性条件下红壤表面主要是正电荷, 对阴离子有较强的吸附能力。而 pH 中性的

棕色石灰土表面带有更多的永久负电荷,因而对阴离子型态的 Sb(V) 吸附能力相对较弱<sup>[22]</sup>。此外,棕色石灰土有机质含量高于红壤(表 1),有机质对铁铝氧化物表面的覆盖也有可能减少土壤对锑的吸附位点。

### 2.2 动力学吸附-解吸

红壤和棕色石灰土对锑的吸附随时间变化情况见图 2a 和图 2b。可看出,锑的吸附分为快速吸

附阶段和慢速吸附阶段<sup>[23]</sup>。初始浓度较低的情况下,锑在极短的时间内完全吸附;初始浓度越高,吸附量越大,吸附平衡所需时间越长,棕色石灰土在吸附进行了 30 d 之后,仍未达到平衡。比较两种土壤发现,锑在红壤中的动力学吸附速度明显快于棕色石灰土(图 2a 和图 2b),这和平衡吸附的结果是一致的。

表 3 红壤和棕色石灰土的吸附等温线拟合参数

Table 3 Fitting parameters of adsorption isotherms of antimony in red soil and brown calcareous soil

重金属 Heavy metal	土壤 Soil	Langmuir 方程 Langmuir equation			Freundlich 方程 Freundlich equation		
		$X_m$	$K_d$	$R^2$	$K$	$n$	$R^2$
Sb	红壤 Red soil	13.83 ± 1.03	24.01 ± 6.67	0.99	1.64 ± 0.26	0.41 ± 0.04	0.99
	棕色石灰土 Brown calcareous soil	9.19 ± 0.23	588.9 ± 30.1	1.00	0.06 ± 0.02	0.68 ± 0.05	1.00

注:Y:吸附量;C:平衡液浓度; $X_m$ :最大吸附量; $k, k_d, n$ :常数; $p < 0.0001$ ;下同 Note:Y: Sorption rate ( $\text{mg kg}^{-1}$ ); C: Concentration in equilibrium solution ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $X_m$ : Maximal sorption rate ( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $k, k, n$ : Constant; The same below

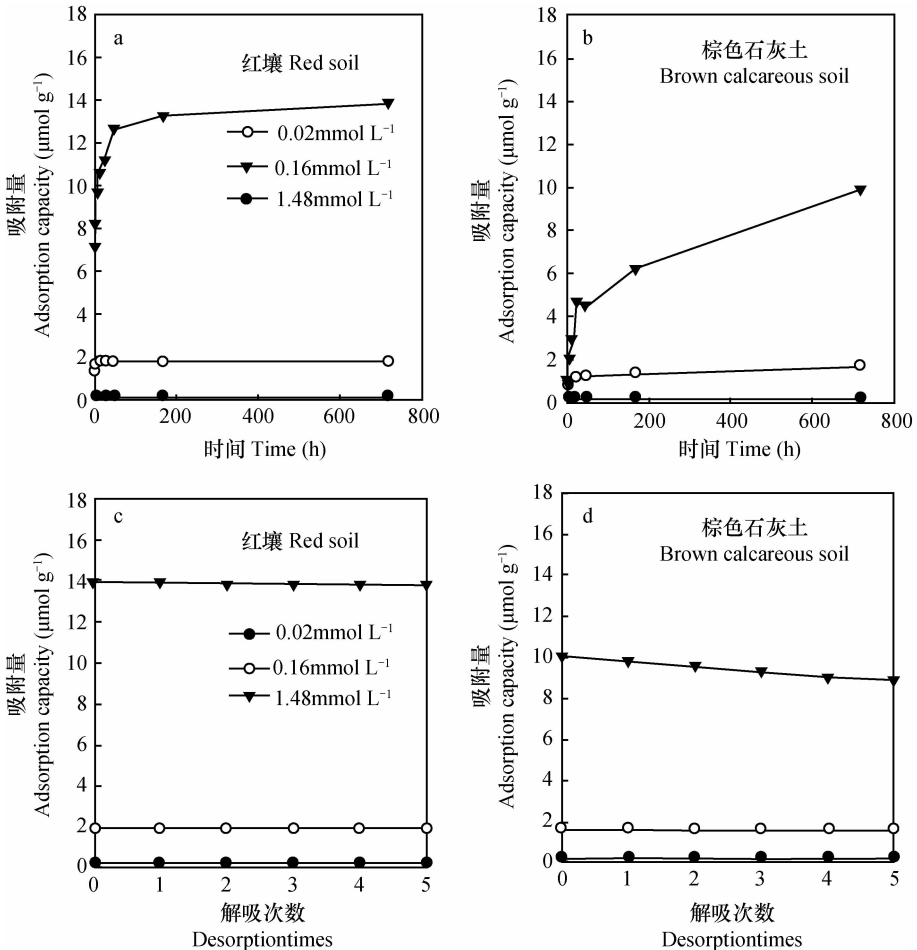


图 2 红壤和棕色石灰土的吸附动力学曲线(a,b)和解吸曲线(c,d)

Fig. 2 Kinetic adsorption curves (a,b) and desorption curves (c,d) of antimony in red soil and brown calcareous soil

无论是低浓度还是高浓度,红壤中锑的解吸均不明显(图 2c 和图 2d),说明锑在红壤中的吸附是不可逆的。在低初始浓度下棕色石灰土吸附锑的解吸不明显,而在高初始浓度条件下,有少量解吸,这与 Sb(V) 在石灰质土中吸附和运移的研究报道一致<sup>[8]</sup>。原因是,在低浓度下,锑主要结合在棕色石灰土吸附强度较高的位点;在浓度较高时,一部分锑结合在吸附强度弱的位点,易于解吸。土壤对锑的吸附解吸强度与速率受土壤性质的控制,与平衡条件下吸附量差异相似,造成吸附速率不同的原因主要是土壤 pH、有机质含量和黏土矿物的影响<sup>[24]</sup>。土壤 pH 直接控制着重金属的水解,离子半径的形成,有机物质的溶解及土壤表面电荷的性质,因而在重金属吸附解吸过程中可能起着关键作用<sup>[25-28]</sup>。

### 2.3 动力学吸附方程模拟

应用四种常用的土壤吸附动力学方程(表 4)描

述了锑在两种土壤表面的吸附过程。利用以上模型对各处理土样的吸附过程进行拟合,拟合参数见表 5。综合分析拟合参数表,可以看出,对于前两个处理的红壤(初始锑浓度:0.02 mmol L<sup>-1</sup>和 0.16 mmol L<sup>-1</sup>),拟二阶动力学方程是最优模型,对于第三种处理的红壤(初始锑浓度:1.48 mmol L<sup>-1</sup>),Elovich 方程是最优模型。而对于棕色石灰土,无论低浓度还是高浓度,双常数方程均是最优模型。尽管采用经验公式拟合的结果并不能直接证明动力学机制,但模拟结果还是在一定程度上说明锑在土壤表面的吸附动态是不同过程共同作用的结果。在高强度吸附点位上可能以化学反应控制的动力学过程为主,可以用拟二阶动力学方程描述。而在吸附强度相对较弱的点位上,可能主要以扩散过程控制的动力学过程为主,可以用 Elovich 方程或者双常数方程描述。

表 4 描述土壤吸附的反应动力学方程

Table 4 Reaction kinetics equations describing antimony adsorption in the soil

反应动力学方程 Reaction kinetics equation	微分方程 Differential equation	解析解( $S _{t=0}=0$ ) Analytical solution
Elovich 方程 Elovich equation	$\frac{dS}{dt} = \alpha e^{-\beta S}$	$S = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$
双常数方程 Two-constant equation	$\frac{dS}{dt} = kt^{n-1}$	$S = kt^n$
拟一阶动力学方程 First-order kinetics equation	$\frac{dS}{dt} = k(S_{eq} - S)$	$\frac{S}{S_{eq}} = 1 - e^{-kt}$
拟二阶动力学方程 Second-order kinetics equation	$\frac{dS}{dt} = k(S_{eq} - S)^2$	$\frac{1}{S_{eq} - S} = \frac{1}{S_{eq}} + kt$

式中, $t$  为时间, $S$  为  $t$  时间内的吸附量, $S_{eq}$  为平衡吸附量, $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $k$ 、 $n$  为动力学参数

### 2.4 化学形态分布

完成解吸实验之后的土壤中不同形态锑含量百分比见图 3,不同初始浓度下红壤中锑的形态分布分别为非专性吸附态(0.95%~3.20%)、专性吸附态(2.02%~3.48%)、Fe、Al 氧化物结合态(52.0%~54.7%)、残渣态(39.8%~43.6%)。棕色石灰土中锑的形态分布分别为非专性吸附态(3.62%~3.96%)、专性吸附态(8.43%~10.7%)、Fe、Al 氧化物结合态(43.5%~55.4%)、残渣态(36.0%~44.4%)。可见,红壤中 Fe、Al 氧化物结合态锑的百分比最大,其次为残渣态。非专性吸附态和专性吸附态中 Sb 的百分比都较低。这说明,锑在酸性红壤中主要以结合能较强的化学形态稳

定存在,这与解吸实验结果一致,也说明红壤对锑的吸附是不可逆的。这与他人关于砷、锑的研究结果相似<sup>[28-29]</sup>。棕色石灰土中锑的形态分布与红壤的趋势相同,但是锑的弱结合形态(非专性吸附态和专性吸附态)的百分比明显比红壤高,显示其吸附有一定的可逆性,这也是动力学实验中棕色石灰土在高浓度 Sb 下有明显解吸的原因。

## 3 结论

本研究通过平衡吸附、动力学吸附、解吸及分级提取对 Sb(V) 在红壤和棕色石灰土上的吸附特征进行了调查,得到以下主要结果:Sb(V) 在两种土

表 5 红壤和棕色石灰土动力学吸附曲线拟合参数

Table 5 Fitting parameters of kinetic adsorption of antimony in red soil, brown calcareous soil

重金属 Heavy metal	土壤 Soil	初始浓度 Initial concentration (mmol L <sup>-1</sup> )	Elovich 方程 Elovich equation			双常数方程 Two-constant equation			拟一阶动力学方程 Pseudo-first order kinetics equation			拟二阶动力学方程 Pseudo-second order kinetics equation		
			R <sup>2</sup>	α	β	R <sup>2</sup>	k	n	R <sup>2</sup>	S <sub>eq</sub>	k	R <sup>2</sup>	S <sub>eq</sub>	k
			Sb	红壤 Red soil	0.02	0.54	4.91 × 1047	625	0.53	0.19 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.93	0.19 ± 0.00	5.24 ± 0.23
		0.16	0.7	3.00 × 1014	21.4	0.67	1.71 ± 0.05	0.02 ± 0.01	0.81	1.88 ± 0.02	3.44 ± 0.39	0.97	1.91	4.21
		1.48	0.96	2955	1	0.93	8.34 ± 0.37	0.09 ± 0.01	0.44	11.67 ± 0.77	1.41 ± 0.64	0.71	12.33	0.14
	棕色石灰土 Brown Calcareous soil	0.02	0.99	0.63	55.87	0.93	0.07 ± 0.01	0.14 ± 0.02	0.72	0.14 ± 0.01	0.26 ± 0.10	0.87	0.15	2.45
		0.16	0.93	8.87	6.66	0.94	0.66 ± 0.05	0.14 ± 0.01	0.44	1.30 ± 0.15	0.20 ± 0.10	0.63	1.37	0.25
		1.48	0.91	1.74	0.8	0.96	1.35 ± 0.22	0.31 ± 0.03	0.83	7.98 ± 0.99	0.03 ± 0.01	0.90	9.07	3.52 × 10 <sup>-3</sup>

95% 置信区间 95% confidence interval

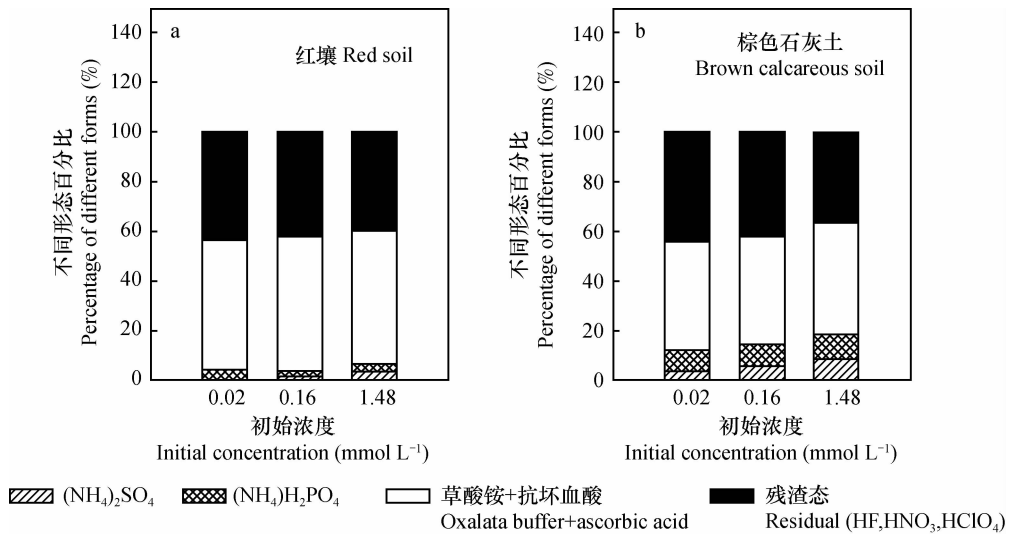


图 3 红壤和棕色石灰土中不同形态锑分布

Fig. 3 Distribution of different forms of Sb in red soil and brown calcareous soil

壤中均有较强吸附并且表现出一定程度的动力学特征,吸附以不可逆过程为主,最终以结合较强的 Fe、Al 氧化物结合态和残渣态存留在两种土壤中。比较两种土壤发现,红壤对 Sb(V) 的吸附量和吸附速率均明显大于棕色石灰土,没有明显解吸。棕色石灰土对 Sb(V) 的吸附受动力学过程控制,经过 30 d 仍未达到平衡,仅在高浓度下有少量解吸。模型拟合结果表明, Freundlich 方程对等温吸附实验结果的拟合性更好。在强吸附条件下二阶动力学方程对吸附结果拟合较好,而 Elovich 方程和双常数方程则对吸附强度相对较弱的结果拟合较好,体现出反应过程和扩散过程共同影响 Sb(V) 在土壤表面的吸附动力学。

参 考 文 献

[ 1 ] 何孟常,万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性. 化学进展,2004,16(1):131—135. He M C, Wan H Y. Distribution, speciation, toxicity and bioavailability of antimony in the environment (In Chinese). Progress in Chemistry,2004,16(1):131—135

[ 2 ] 席建红,何孟常,林春野,等. Sb(V) 在高岭土表面的吸附: pH、离子强度、竞争性离子与胡敏酸的影响. 北京师范大学学报:自然科学版,2011,47(1):76—79. Xi J H, He M C, Lin C Y, et al. Antimony (V) adsorption on kaolinite: Effect of pH, ionic strength, competitive ions and humic acid (In Chinese). Journal of Beijing Normal University: Natural Science Edition, 2011,47(1):76—79

[ 3 ] 齐翠翠. 锑在中国煤及典型矿区中的环境地球化学研究. 合肥:中国科学技术大学环境科学与工程,2010. Qi C C. Environmental geochemistry of antimony in chinese coals and

- two typical mining area (In Chinese). He fei, Environmental Science and Engineering, University of Science and Technology of China, 2010
- [ 4 ] McCallum R I. Occupational exposure to antimony compounds. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7 ( 12 ): 1245—1250
- [ 5 ] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. Liao Z J. Environmental chemistry and biological effect of trace element ( In Chinese ). Beijing: China Environmental Science Press, 1992
- [ 6 ] 何孟常, 云影. 锑矿区土壤中锑的形态及生物有效性. *环境化学*, 2003, 22 ( 2 ): 126—130. He M C, Yun Y. The speciation and bioavailability of antimony in the soils near antimony mine area ( In Chinese ). *Environmental Chemistry*, 2003, 22 ( 2 ): 126—130
- [ 7 ] Gudny O. Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area. *Environmental Pollution*, 2011, 15 ( 2 ): 2427—2434
- [ 8 ] Martínez-Lladó X. Sorption and mobility of Sb (V) in calcareous soils of Catalonia ( NE Spain ): Batch and column experiments. *Geoderma*, 2011, 160 ( 1 ): 468—476
- [ 9 ] 李瑛, 张桂银, 李洁, 等. Cd、Pb 在根际与非根际土壤中的吸附解吸特点. *生态环境*, 2005, 14 ( 2 ): 208—210. Li Y, Zhang G Y, Li J, et al. Adsorption and desorption characteristics of Cd, Pb in rhizosphere and non-rhizosphere ( In Chinese ). *Ecology and Environment*, 2005, 14 ( 2 ): 208—210
- [ 10 ] 曾希柏, 徐建明, 黄巧云, 等. 中国农田重金属问题的若干思考. *土壤学报*, 2013, 50 ( 1 ): 189—197. Zeng X B, Xu J M, Huang Q Y, et al. Some deliberations on the issues of heavy metals in farmlands of China ( In Chinese ). *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50 ( 1 ): 189—197
- [ 11 ] Zhuang P, Li Z A, Zou B. Heavy metal contamination in soil and soybean near the Dabaoshan mine, South China. *Pedosphere*, 2013, 23 ( 3 ): 298—304
- [ 12 ] OECD. OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline 106: Adsorption/desorption using a batch equilibrium method. Revised Draft Document. Paris: OECD, 2000: 1—45
- [ 13 ] 吴道明, 傅有强, 于智卫. 我国南方红壤酸化和铝毒现状及防治. *土壤*, 2013, 45 ( 4 ): 577—584. Wu D M, Fu Y Q, Yu Z W. Status of red soil acidification and aluminum toxicity in South China and prevention ( In Chinese ). *Soils*, 2013, 45 ( 4 ): 577—584
- [ 14 ] 熊毅, 李庆逵. 中国土壤. 北京: 科学出版社, 1990: 15—19. Hseung Y, Li Q K. Soils of China ( In Chinese ). Beijing: Science Press, 1990: 15—19
- [ 15 ] 孙本华, 胡正义, 吕家珑, 等. 大气氮沉降对阔叶林红壤淋溶水化学模拟研究. *生态学报*, 2006, 26 ( 6 ): 1872—1881. Sun B H, Hu Z Y, Lv J L, et al. The leaching solution chemistry of a broad-leaved forest red soil under simulated N deposition in southern China ( In Chinese ). *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26 ( 6 ): 1872—1881
- [ 16 ] 顾新运, 许冀泉. 中国土壤胶体研究 V. 淇桂地区石炭岩发育的三种土壤的黏土矿物组成和演变. *土壤学报*, 1963, 11 ( 4 ): 411—416. Gu X Y, Xu J Q. Soil colloid researches V. Clay minerals and their transformations in renadzina, terra fusca and terra rossa of Yunnan and Kwangsi ( In Chinese ). *Acta Pedologica Sinica*, 1963, 11 ( 4 ): 411—416
- [ 17 ] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry ( In Chinese ). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [ 18 ] 于颖, 周启星. 重金属铜在黑土和棕壤中解吸行为的比较. *环境科学*, 2004, 25 ( 1 ): 128—132. Yu Y, Zhou Q X. Comparison on desorptive behavior of copper in phaeozem and burozem ( In Chinese ). *Environmental Science*, 2004, 25 ( 1 ): 128—132
- [ 19 ] 宗良纲, 徐晓炎. 土壤中铜的吸附解吸研究进展. *生态环境*, 2003, 12 ( 3 ): 331—335. Zong L G, Xu X Y. Advance in studies of cadmium sorption and desorption in soils ( In Chinese ). *Ecology and Environment*, 2003, 12 ( 3 ): 331—335
- [ 20 ] Abou-l Kassim T A T, Simoneit B R T. The handbook of environmental chemistry vol. 5 part E, pollutant solid phase interactions: Mechanism, chemistry and modeling. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2001, 20 ( 1 ): 107—167
- [ 21 ] 席建红, 何孟常, 林春野, 等. Sb(V) 在三种矿物表面的吸附行为. *土壤通报*, 2010, 41 ( 1 ): 38—42. Xi J H, He M C, Lin C Y, et al. Adsorption of antimony (V) on three minerals ( In Chinese ). *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41 ( 1 ): 38—42
- [ 22 ] 邹献中, 姜军, 赵安珍, 等. 阴离子对可变电荷土壤吸附铜离子的影响机理. *土壤学报*, 2012, 49 ( 2 ): 311—318. Zou X Z, Jiang J, Zhao A Z, et al. Mechanism of anion effect on adsorption of Cu<sup>2+</sup> by variable charge soils ( In Chinese ). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49 ( 2 ): 311—318
- [ 23 ] 王振华, 朱波, 何敏, 等. 紫色土泥沙沉积物对磷的吸附-解吸动力学特征. *农业环境科学学报*, 2011, 30 ( 1 ): 154—160. Wang Z H, Zhu B, He M, et al. Characteristics of phosphorus adsorption and desorption kinetics of sediments from purple soils ( In Chinese ). *Journal of Agro-environment Science*, 2011, 30 ( 1 ): 154—160
- [ 24 ] 杨金燕, 杨肖娥, 何振立, 等. 土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展. *生态环境*, 2005, 14 ( 1 ): 102—107. Yang J Y, Yang X E, He Z L, et al. Advance in the studies of Pb adsorption and desorption in soils ( In Chinese ). *Ecology and Environment*, 2005, 14 ( 1 ): 102—107
- [ 25 ] Brummer G W, Gerth J, Tiller K G. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc, and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *Journal of Soil Science*, 1988, 39: 37—52
- [ 26 ] Sauve S, McBride M B, Hendershot W H. Lead phosphate solubility in water and soil suspensions. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 388—393
- [ 27 ] Sauve S, McBride M B, Hendershot W H. Soil solution speciation of lead: Effects of organic matter and pH. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 62: 618—621
- [ 28 ] 于童, 徐绍辉, 林青. 不同初始氧化还原条件下土壤中重金属的运移研究 I: 单一 Cd、Cu、Zn 的土柱实验. *土壤学报*, 2012, 49 ( 4 ): 688—697. Yu T, Xu S H, Lin Q. The transport of

- heavy metals in soils with different initial redox potential I : Single Cd, Cu, Zn in the soil column experiments ( In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(4) : 688—697
- [29] Zhang H, Selim H M. Kinetics of arsenate adsorption-desorption in soils. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(2) : 6101—6108
- [30] 蔡永兵, 李玲, 魏晓飞, 等. 广西茶山锑矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究. *环境科学*, 2012, 33(8) : 2840—2848. Cai Y B, Li L, Wei X F, et al. Leaching experiments on the release of trace elements from tailings of Chashan antimony mine ( In Chinese). *Environmental Science*, 2012, 33(8) : 2840—2848

## PENTAVALENT ANTIMONY ADSORPTION BEHAVIOR IN TWO TYPES OF SOILS TYPICAL TO SOUTH CHINA

Li Lulu<sup>1,2</sup> Zhang Hua<sup>2†</sup> Zhou Shiwei<sup>2</sup> Xu Shaohui<sup>1</sup>

(1 *Department of Environmental Science, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China*)

(2 *Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China*)

**Abstract** Isothermal adsorption, kinetic adsorption and desorption process of antimony [Sb(V)] in red soil and calcareous soil typical to South China were studied. Commonly used adsorption kinetics equations were compared in fitting of dynamic adsorption curves. Sb(V) binding forms in the soils were analyzed using the sequential extraction method. Results show that the acid red soil was higher than the brown calcareous soil in both Sb(V) adsorption capacity (being 13.83  $\mu\text{mol g}^{-1}$  and 9.19  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , respectively) and Sb(V) adsorption rate (being 0.58  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  and 0.38  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , respectively); the Sb(V) adsorption on the surface of the red soil is a rapid and irreversible process; Antimony found in the two soils was mainly in Fe-Al oxides bound form and residue form; the content of specific or non-specific adsorption form of Sb(V) was quite low, which indicates that the adsorption of antimony in the soils is mainly irreversible. The comparison of the four adsorption kinetics equations in fitting of the experimental results shows that for red soil, high in Sb(V) concentration, the Elovich equation ( $R^2 = 0.96$ ) fitted the best and for red soil, low in Sb(V) concentration, the pseudo-second order kinetics equation did the best ( $R^2 = 0.97, 1.00$ ), while for brown calcareous soil, regardless of Sb(V) concentration, the double constant equation ( $R^2 = 0.96, 0.94, 0.93$ ) fitted the best.

**Key words** Soil; Antimony; Isothermal adsorption; Kinetic adsorption; Desorption; Sequential extraction

(责任编辑:汪枫生)