

黄褐土与水稻田沙土对 $Mn(II)$ 和 $Ni(II)$ 的吸附

宋凤敏^{1,2}, 张兴昌^{3,4}, 葛红光¹, 李琛¹, 刘智峰¹, 刘军海¹, 汤波¹

(1. 陕西理工大学化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723001; 2. 陕西秦巴山区生物资源综合开发协同创新中心, 陕西 汉中 723001;
3. 西北农林科技大学水土保持研究所, 陕西 杨凌 712100; 4. 中科院水利部水土保持研究所, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 为探明陕南矿区典型土壤(黄褐土和水稻田沙土)对 $Mn(II)$ 和 $Ni(II)$ 的吸附特性, 采用振荡平衡法研究黄褐土与水稻田沙土对 $Mn(II)$ 和 $Ni(II)$ 的等温吸附过程, 并用数学模型模拟其吸附动力学过程, 结合红外光谱(FTIR)分析, 探讨 2 种土壤吸附 $Mn(II)$ 和 $Ni(II)$ 的机理及其影响因素。结果表明: $Mn(II)$ 和 $Ni(II)$ 在 2 种土壤中的吸附均在 120 min 达到平衡, 黄褐土对 $Mn(II)$ 和 $Ni(II)$ 的吸附能力远远高于水稻田沙土, 黄褐土对 $Mn(II)$ 和 $Ni(II)$ 的最大吸附量分别为 2.12, 1.19 mg/g, 沙土对 $Mn(II)$ 和 $Ni(II)$ 的最大吸附量为 1.32, 0.78 mg/g; 准一级动力学模型、双常数模型和内扩散模型均适合于表征 $Mn(II)$ 和 $Ni(II)$ 的吸附动力学特征, 黄褐土吸附动力学特性的模型吻合度高于水稻田沙土; Langmuir 吸附等温方程可较好地模拟 $Ni(II)$ 在 2 种土壤中的等温吸附过程, Freundlich 吸附等温方程可很好模拟 $Mn(II)$ 黄褐土吸附等温过程; 在研究 pH 范围内, $Mn(II)$ 的吸附率随 pH 的增加变化不大, $Ni(II)$ 的吸附率均随 pH 的增加而增加, 土壤 pH 对重金属离子解吸影响较大, 当 pH 小于 3 时有利于重金属离子解吸; 通过土壤基本理化性质与吸附参数相关分析, 结合吸附前后土壤的红外光谱分析, 说明土壤有机质含量对重金属 $Mn(II)$ 和 $Ni(II)$ 的吸附起重要作用, 有机质所含官能团对重金属起到一定的化学吸附作用。

关键词: 锰; 镍; 黄褐土; 沙土; 吸附

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2242(2017)01-0265-07

DOI: 10.13870/j.cnki.stbxb.2017.01.044

Adsorption Characteristics of $Mn(II)$ and $Ni(II)$ in Browns Soil and Rice Paddies Sand

SONG Fengmin^{1,2}, ZHANG Xingchang^{3,4}, GE Honghuang¹,

LI Chen¹, LIU Zhifeng¹, LIU Junhai¹, TANG Bo¹

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Shaanxi Sci-Tech University,

Hanzhong, Shaanxi 723001; 2. Collaborative Innovation Center, Hanzhong, Shaanxi 723001; 3. Institute of

Soil and Water Conservation, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100; 4. Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Resources, Yangling, Shaanxi 712100)

Abstract: In order to find out the adsorption characteristics of $Mn(II)$ and $Ni(II)$ in typical soil (browns soil and rice paddies sand) in mining area of southern Shaanxi, in this paper the adsorption behavior of $Mn(II)$ and $Ni(II)$ in typical soil was studied by using vibration batch equilibrium techniques, coupled with dynamics and thermodynamic absorption models and infrared spectroscopic (FTIR) analysis, it aimed to determine the mechanism and affecting factors of $Mn(II)$ and $Ni(II)$ absorption by the soil. The results showed that the absorptions of $Mn(II)$ and $Ni(II)$ by the two types soil achieved equilibrium within 120 min, the adsorption capacity of the metal on browns soil was much higher than the rice paddies sand, the maximum adsorption capacity of $Mn(II)$ and $Ni(II)$ on browns soil was determined to be 2.12 mg/g and 1.19 mg/g, whereas on rice paddies sand reached 1.32 mg/g and 0.78 mg/g respectively. The adsorption kinetics process of $Mn(II)$ and $Ni(II)$ in the two kinds of soil could be well interpreted by three isotherm models (i.e., pseudo-first-order kinetic, bi-constant and intra-particle diffusion models), the alignment with the models for the browns soil of adsorption dynamics were higher than for the rice paddies sand. In two

kinds of soil the adsorption isotherm of Mn (Ⅱ) and Ni (Ⅱ), Freundlich equation was superior to the Langmuir adsorption isotherm equation. Within the pH range in the study, pH value had little influence on the adsorption efficiency of Mn (Ⅱ) from aqueous solution, but had some influence on Ni (Ⅱ), whereas the desorption of the two kinds metal was affected by pH value, and metal could be desorbed from soil only when the pH value of solution was less than 3. The relation of basic physical and chemical properties of soil with adsorption parameters and FTIR analysis demonstrated that soil organic matter played an important role in adsorption of Mn (Ⅱ) and Ni (Ⅱ).

Keywords: manganese; nickel; browns soil; rice paddies sand; adsorption

矿业是人类社会继农业发展后产生的最重要的工业。社会发展和科技进步的同时,人类对矿产资源需求增大,对生态环境质量的要求也逐渐提高,矿产资源开发带来的环境问题受到了人们的重视,尤其是各种金属矿产的开采,使矿产中的重金属元素通过不同种方式进入土壤环境,产生重金属污染问题。我国的锰、镍需求量较大,锰镍矿的大规模开采,促进了锰镍在各行业的应用,但是由于存在落后的生产工艺和管理水平,也使得锰镍对土壤的污染越来越严重,锰镍在土壤环境不能降解易积累,易于通过生物放大对人类健康造成威胁,同时对生态系统产生重大影响,对于锰镍的污染研究受到越来越多的关注。

重金属元素进入土壤后会改变土壤的物理化学过程。吸附是指土壤中某些物质与重金属产生了某种作用,使其从土壤液相转移到固相,在固相中积累的一个过程,因此说吸附是决定重金属在土壤中的迁移性、生物有效性和毒性的主要因素。重金属在土壤中的吸附过程受到很多因素影响,近年来一些学者主要对土壤吸附重金属的行为进行了大量研究,并取得了重要成果^[1-2]。对于土壤中锰的吸附迁移,王艳等^[3]做了 Mn(Ⅱ)在黄土上的吸附特性研究,发现黄土很容易吸附 Mn(Ⅱ),可以作为水体中 Mn(Ⅱ)的吸附剂,该研究从水体中 Mn(Ⅱ)污染治理方面研究,而并未从土壤锰污染方面讨论。土壤中镍的吸附迁移,研究的侧重点一直关注土壤中植物对于金属镍的富集^[4],镍在土壤中的吸附研究较少,王胜利等^[5]对于旱地区绿洲土壤对镍的吸附解吸做了分析研究,发现 pH 值不是影响绿洲土壤吸附镍的主要因素,而

与土壤其他理化性质相关。

陕西南部地区自西往东依次是汉中、安康、商洛 3 个地市。这些地区矿产资源丰富,尤其是铁、锰、镍等金属矿产储量大,在矿产资源开发利用过程中重金属通过各种途径进入环境,造成影响。土壤作为所有污染物最终汇源地,不同的土壤类型具有不同理化性质,对金属锰和镍的迁移影响不同。陕南地区土壤的类型为黄棕壤、黄粘土以及水稻田沙土,其中黄棕壤主要分布海拔 900~1 500 m,黄褐土和水稻田沙土分布在海拔 900 m 以下的谷地,水稻土是汉中地区水稻种植形成的特殊土壤,3 种土壤由于形成的过程和组分不同,对重金属的吸附规律也可能呈现不同规律。本研究选择矿区普遍所处海拔存在的黄褐土和水稻田沙土作为研究土体,研究 2 种土体对 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)的吸附规律和影响因素,为评价金属锰和镍在陕南矿区不同土壤迁移规律及其污染治理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与测定

供试土壤于 2015 年 10 月采自陕西勉县驿巴乡(远离城区和金属矿区)的坡地和农田,随机采黄褐土和水稻田沙土各 10 kg,采样深度 0—20 cm。土样经风干碾碎处理,过 0.25 mm 尼龙筛,装入自封袋备用。

土壤有机质采用水合热重铬酸钾氧化—比色法测定;土壤 pH 的测定以水土比为 2.5:1,pH 计测定;土壤 CEC 采用乙酸钠—火焰光度法测定;土壤颗粒分布用马尔文激光粒度分析仪测定;Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)用原子吸收分光光度法测定。测定结果见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质及颗粒组成

土壤类型	有机质/ (g·kg ⁻¹)	pH	阳离子交换量/ (cmol·kg ⁻¹)	土壤颗粒组成/%		
				粘粒(<0.002 mm)	粉砂(0.002~0.2 mm)	砂粒(0.02~2 mm)
黄褐土	25.3	6.81	36.13	24.39	70.95	4.66
水稻田沙土	11.9	6.96	18.52	17.05	52.39	33.56

1.2 主要仪器设备和药品

TS-110 恒温振荡机(江苏金坛市科析仪器有限公司);752N 型紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);离心机 LD5-10(北京京立离心机有限公司);pH-3c pH 计(上海雷磁精密仪器公

司);Mastersizer 2000(马尔文,英国);AA-800 原子吸收分光光度计(日本,岛津)。MnSO₄·2H₂O(>99%,天津天力化学试剂厂),Ni(NO₃)₂·6H₂O(>99%,西安化学试剂厂),K₂Cr₂O₇(>99%,成都化学试剂厂)。

1.3 试验方法

1.3.1 Mn(II) 和 Ni(II) 的吸附试验 于 100 ml 三角瓶中分别称取 5.000 g 黄褐土和水稻田沙土各 24 份,加入含一定浓度重金属离子溶液 50 ml。置于恒温振荡机中,温度恒定在 25 ℃,转速为 160 r/min,在规定时间内取样。恒温平衡 24 h 后,将浆液用离心机以 4 000 r/min 的转速离心 10 min,检测上清液中重金属离子的浓度,根据差减法计算其吸附量。其他等温吸附试验同样。

1.3.2 pH 对土壤重金属吸附和解吸的影响 于 100 ml 三角瓶中分别称取 5.000 g 黄褐土和水稻田沙土各 24 份,加入一定浓度的金属离子的溶液 50 ml,盐酸(1:1)调节 pH,使 pH 在 3.0~7.0 之间。于 25 ℃下连续振荡 2 h,取出恒温平衡 24 h,4 000 r/min 转速离心 10 min,检测上清液中重金属离子浓度,根据差减法计算吸附量;分别称取 5.000 g 饱和吸附重金属离子的黄褐土和水稻田沙土各 24 份于 100 ml 编号的锥形瓶,加入蒸馏水 50 ml,用 1:1 的盐酸调节 pH,使水土溶液 pH 在 3.0~7.0 之间,于 25 ℃下连续振荡 2 h,取出恒温平衡 24 h,4 000 r/min 转速离心 10 min,检测上清液中重金属离子浓度,根据差减法计算解吸量。

1.3.3 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)表征 分别取适量吸附前后的烘干后的黄褐土和水稻田沙土与 KBr 粉末均匀混合,研磨压片,用傅里叶变换红外光谱表征 2 种土壤吸附前后的表面官能团变化。

1.4 数据处理

试验数据用 Excel 2010 和 SPSS 21.0 处理。

1.4.1 吸附量计算 金属离子的初始浓度为 C_0 ,第 t 时刻平衡液金属离子浓度的测定值为 C_t (去除空白),则第 t 时刻的表观吸附量 Q_t 和吸附率 R 为^[6]:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: C_0 为初始加入 Mn^{2+} (Ni^{2+}) 的浓度(mg/L); C_t 为第 t 时刻溶液中金属离子浓度(mg/L); Q_t 为第 t 时刻被土壤吸附的金属离子的量(mg/g); m 为土样重(g)。

1.4.2 金属离子吸附的模型拟合及参数计算

(1) 动力学模型^[7]:

准一级动力学模型:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_{e,cal} - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{e,cal}} + \frac{1}{Q_{e,cal}} \quad (4)$$

双常数模型:

$$\ln Q_t = A + B \ln t \quad (5)$$

内扩散模型:

$$Q_t = k_{int} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (6)$$

式中: Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻和平衡时刻吸附量的试验测定值(mg/g); $Q_{e,cal}$ 为模型对平衡吸附量的拟合结果(mg/g); t 为吸附反应时间(h); k_1 和 k_2 分别为准一级和准二级动力学吸附速率常数[1/h,g/(mg·h)]; k_{int} 为内扩散速率常数[mg/(g·min^{1/2})]; C 为截距,与边界层的厚度有关; A 和 B 为模型的拟合常数。

(2) 等温吸附模型^[8]:

Freundlich 模型:

$$Q_e = k_1 C_e^{1/n} \quad (7)$$

Langmuir 模型:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{k_2 Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (8)$$

Temkin 模型:

$$Q_e = A + B \log C_e \quad (9)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量(mg/g); C_e 为平衡溶液金属离子浓度(mg/L); Q_m 为土壤对金属的最大吸附量(mg/g)的模型拟合结果; k_1 , k_2 , A , B 是模型拟合常数; $1/n$ 是各向异性指数。

2 结果与分析

2.1 Mn(II) 和 Ni(II) 在 2 种土壤中的吸附动力学

图 1 为 2 种土壤中 Mn(II) 和 Ni(II) 的吸附量与反应时间之间的关系曲线。由图 1 可见,黄褐土和水稻田沙土对 2 种重金属离子吸附量随吸附时间延长而逐渐增加,在吸附时间到 120 min 后吸附量变化不大,认为吸附反应在 120 min 基本达到平衡。土壤 Mn(II) 和 Ni(II) 吸附过程可划分 3 个阶段:第 1 阶段 40 min 内,表观吸附量增加较慢;第 2 阶段 40~100 min 内表观吸附量增加速度较快;第 3 阶段 100~180 min 后表观吸附量增加缓慢。出现 3 个阶段的原因在于:随吸附时间的延长,吸附在土壤颗粒表面金属离子会扩散到土壤颗粒内部,并与土壤颗粒形成复合体^[9],当吸附的表面位点和内部沉淀位点被占满后,金属离子吸附达到饱和状态,表观吸附量基本不变。比较每个吸附时间 2 种土壤对于 2 种金属离子的表观吸附量可以看出,黄褐土对于金属离子的吸附性能明显高于水稻田沙土,黄褐土对 Mn(II) 最大量为 2.12 mg/g, Ni(II) 为 1.19 mg/g,沙土 Mn(II) 的吸附量最大达到 1.32 mg/g, Ni(II) 为 0.78 mg/g,为黄褐土吸附量的 63.07%。黄褐土形成过程中,富铝化成土过程受含钙黄土母质阻滞和延缓,粘化过程比较强,土质粘重,土壤盐基饱和或基本饱和,形成了较高的代换阳离子,同时硅铁铝性粘粒含量也较高^[10],因此,黄褐土对重金属离子吸附较强;而水稻田沙土是源于河滩地的冲击坡积性水稻土,土壤粘粒、阳离子交换量和有机质均低于黄褐土,对重金属离子吸附较弱。

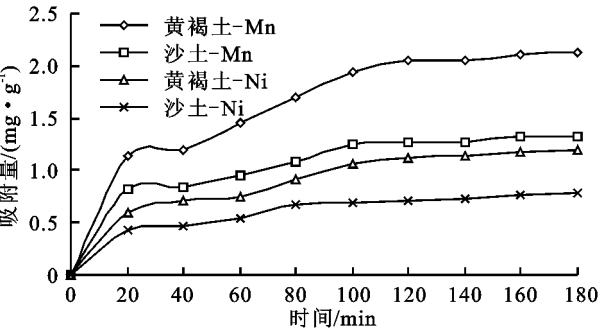


图 1 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)在 2 种土壤中吸附量随时间的变化曲线

分别对 2 种土壤对 2 种金属吸附量进行双因素方差分析,表 2 数据结果表明:黄褐土与水稻田沙土对于同一种金属的相同时间的吸附量差异极显著($p<0.001$),而相同的土壤对于 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)的吸附量也呈现极显著差异($p<0.001$),说明 2 种土壤对 2 种金属的吸附能力具有明显的差异,不同的土壤对同一种金属的吸附能力差异明显。

为了研究 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)在 2 种土壤上吸附的速率变化的规律,用准一级动力学模型、准二级动力学模型、

双常数模型和内扩散模型对 Mn(Ⅱ)动力学曲线进行拟合(表 3)。结果表明:准二级动力学模型不能很好模拟 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)吸附动力学过程,而准一级动力学模型、双常数模型和内扩散模型更适合于表征 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)的吸附动力学特征,其中一级动力学方程模拟效果最好,模型拟合所得 $Q_{e,cal}$ 与实测 Q_e 较为接近。同时 R^2 最大,均达到 0.93。每个拟合模型中均是黄褐土的 R^2 值大于沙土的 R^2 值,说明黄褐土更适合动力学模拟。在准一级模型中表观速率常数 k_1 是指趋向平衡时的速率变化,其绝对值越大,越易达到平衡,比较 2 种土壤对于 2 种重金属离子的吸附拟合中,黄褐土的 k_1 大于沙土 k_1 ,说明黄褐土吸附 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)比沙土易达到平衡;内扩散模型可以揭示吸附的控制机理及吸附速率, C 不为零,表明 2 种土壤对金属的吸附存在一定程度的边界层控制,吸附的反应速率通过颗粒内扩散和膜扩散共同控制,比较 2 种土壤对于 2 种金属离子的吸附拟合中,黄褐土对 2 种重金属离子的 C 值均大于沙土,说明黄褐土对于金属吸附外部传质对吸附过程的控制作用更加明显于沙土。

表 2 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)在 2 种土壤中吸附量的方差分析

方差数据	黄褐土与沙土对	黄褐土与沙土对	黄褐土对 Mn(Ⅱ)与	沙土对 Mn(Ⅱ)
指标	Mn(Ⅱ)吸附	Ni(Ⅱ)吸附	Ni(Ⅱ)的吸附	与 Ni(Ⅱ)的吸附
F	45.381	42.146	56.854	62.955
P -Value	8.49×10^{-5}	1.20×10^{-4}	3.54×10^{-5}	2.30×10^{-5}
F -crit	5.117	5.117	5.117	5.117

表 3 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)在 2 种土壤中的吸附动力学参数

土壤类型	金属	$Q_e/(mg\cdot g^{-1})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型			双常数模型			内扩散模型		
			$Q_{e,cal}$	k_1	R^2	$Q_{e,cal}$	k_2	R^2	A	B	R^2	k_{int}	C	R^2
黄褐土	Mn	2.120	6.686	0.255	0.959	2.221	0.479	0.812	2.120	0.339	0.939	0.436	0.456	0.954
水稻田沙土		1.325	1.396	0.234	0.929	1.344	0.204	0.767	1.840	0.267	0.913	0.227	0.447	0.932
黄褐土	Ni	1.197	1.365	0.024	0.958	1.137	0.031	0.879	-1.607	0.349	0.962	0.253	0.074	0.961
水稻田沙土		0.788	0.669	0.019	0.958	0.809	0.063	0.842	-1.755	0.294	0.943	0.243	0.042	0.944

2.2 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)在 2 种土壤中等温吸附过程

图 2 为 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)在 2 种土壤中的吸附等温吸附曲线。根据 Giles 等^[11]对等温吸附曲线的分类,在低浓度时增加较快,随平衡浓度的提高增加幅度平衡吸附量逐渐趋缓,直到接近或达到吸附最大值,这种等温吸附形式为“L”型吸附,而“F”型等温线是吸附量随平衡浓度增大而增大。由图 2 可知,Mn(Ⅱ)在 2 种土壤上的吸附属于“F”型,Ni(Ⅱ)在 2 种土壤上的吸附接近“L”型。

为进一步解释 2 种土壤对 2 种金属的吸附机理,选用 Freundlich 模型、Langmuir 模型和 Temkin 模型对 2 种金属等温吸附数据进行拟合(表 4)。

结果表明,Freundlich 模型和 Langmuir 模型可较好地拟合 Mn(Ⅱ)在黄褐土中的等温吸附,决定系数 R^2 均达 0.92 以上,其中 Langmuir 模型的 R^2 最大拟合效果最好的,Freundlich 模型拟合效果次之,

Temkin 模型的拟合效果最差, R^2 值仅为 0.749。而 Mn(Ⅱ)在沙土中吸附,这几种模型的拟合效果均差于黄褐土, R^2 均小于 0.90。Ni(Ⅱ)在黄褐土中的吸附 Freundlich 模型拟合效果好于 Langmuir 模型,而在沙土中拟合结果却是却 Langmuir 模型优于 Freundlich 模型,这与吸附等温线的变化基本一致。

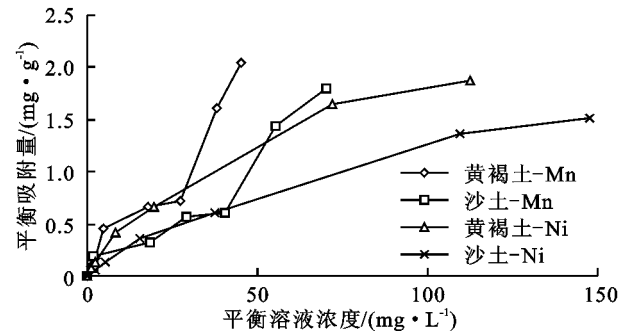


图 2 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)在 2 种土壤上的等温吸附曲线
Langmuir 模型假设吸附剂表面均匀各向同性,吸附

为单分子层吸附,最大吸附量(Q_m)是表征土壤对金属吸附的容量指标, k_2 表示吸附亲和力,值越小亲和力越大^[12],根据拟合结果,黄褐土对 2 种金属离子的吸归属于均属单层吸附,拟合结果显示,黄褐土 Mn(Ⅱ)的最大

吸附量为 8.354 mg/g,Ni(Ⅱ)最大吸附量 7.289 mg/g,说明黄褐土对于 Mn(Ⅱ)的吸附能力大于 Ni(Ⅱ),而沙土对 Ni(Ⅱ)最大吸附量大于 Mn(Ⅱ)的最大吸附量,说明沙土对 Ni(Ⅱ)的吸附能力大于 Mn(Ⅱ)。

表 4 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)在 2 种土壤上的等温吸附参数

金属	土壤类型	Freundlich			Langmuir			Temkin		
		1/ n	k_1	R^2	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	k_2	R^2	A	B	R^2
Mn	黄褐土	0.772	0.088	0.942	8.354	0.007	0.922	-0.222	1.035	0.749
	水稻田沙土	0.871	0.032	0.870	0.905	12.570	0.788	-0.168	1.051	0.398
Ni	黄褐土	0.739	0.068	0.977	7.289	0.007	0.968	-0.269	0.969	0.927
	水稻田沙土	0.768	0.074	0.989	3.623	0.006	0.999	-0.487	0.853	0.916

Freundlich 模型是在 Langmuir 模型基础上建立的经验模型,其假设吸附剂表面是不均匀的,模型拟合常数 1/ n 可以反应吸附强度^[8]。本研究 Freundlich 模型拟合结果中,常数 1/ n 都介于 0~1 之间,说明 2 种土壤对 2 种重金属离子的吸附反应是易于进行的^[13],属于非线性吸附。 k_1 值均大于零,说明在试验温度条件下,土壤对 2 种重金属离子的吸附反应是自发进行的^[14]。

由表 1 土壤有机质含量和土壤矿物组成得知,2 种土壤的有机质含量都比较高,其中黄褐土达 25.2 mg/g,是水稻田沙土有机质含量的 2.11 倍,而从 Q_m 最大吸附量看出,黄褐土的吸附量也高于沙土。

2.3 pH 对土壤吸附 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)的影响

已有研究结果表明,重金属离子在土壤中的水解行为和存在形态受到 pH 的重要影响,因为土壤 pH 可以改变土壤的表面电荷特征,进而影响土壤对重金属离子的吸附,而土壤溶液中的羟基离子浓度影响重金属离子的水解和沉淀^[15]。研究区域位于陕西南部,土壤的 pH 在 7 以下,且在靠近钢厂和电厂的区域,偶尔有酸雨出现,所以土壤总体呈中性偏酸的趋势,试验模拟不同的酸性 pH 水溶液中,土壤对 2 种金属吸附的影响。由图 3 可知,在研究范围内,土壤 Mn(Ⅱ)的吸附率随 pH 的增加变化不大,Ni(Ⅱ)的吸附率随 pH 的增加而增加,但在 pH 大于 4 后增加不明显,基本变化不大。

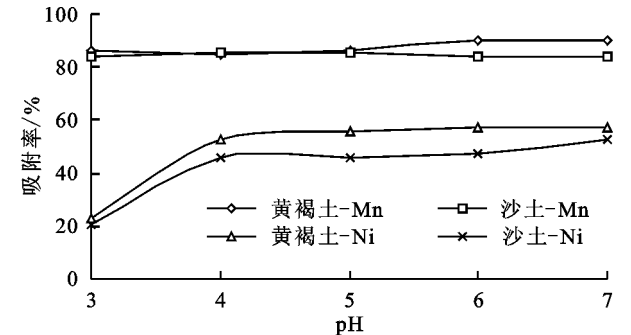


图 3 pH 值对 2 种土壤吸附 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)的影响

2.4 pH 对土壤重金属离子解吸的影响

由图 4 可知,随 pH 不断增加,2 种土壤中 2 种金

属离子的解吸率呈下降趋势。当 pH 从 1 增加到 2 时,金属离子解吸率变化不大,当 pH 大于 2 时解吸率急剧下降,当 pH 达到 4 时 2 种土壤 Mn(Ⅱ)几乎不能解吸,pH 达到 5 时沙土 Ni(Ⅱ)几乎不能解吸;2 种重金属离子在不同土壤中解吸率差异较大,黄褐土 Ni(Ⅱ)的解吸率最高,当 pH=1 时,解吸率达到 8.80%,当 pH=6 时解吸率几乎为零;沙土 Mn(Ⅱ)的解吸最低,当 pH=1 时,解吸率达到 1.87%,当 pH=6 时解吸率为零。表明土壤 pH 对重金属离子解吸影响较大,酸性条件下有利于重金属离子解吸。重金属离子解吸率越高,说明其与土壤亲和力越弱。对比研究重金属离子的最大吸附量 Q_m ,发现黄褐土的 Mn(Ⅱ) Q_m 最大,沙土的 Mn(Ⅱ) Q_m 最小,说明黄褐土与 Mn(Ⅱ)亲和力强,不易解吸,沙土与 Ni(Ⅱ)亲和力弱,容易解吸。

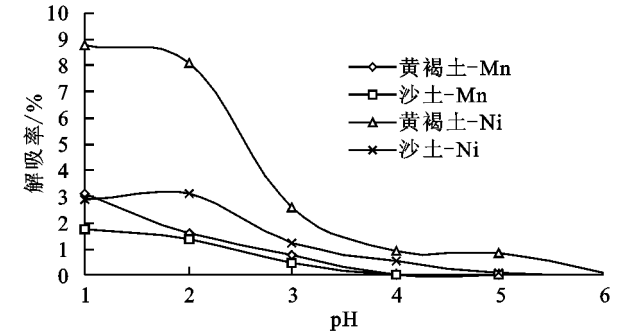


图 4 pH 值对 2 种土壤解吸 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)的影响

2.5 土壤理化性质对其吸附动力学参数的影响

运用 SPSS 软件计算土壤理化性质与吸附动力学参数间的 Pearson 相关系数。从相关系数(表 5)来看,对于金属 Mn(Ⅱ),一级动力学模型中的 $Q_{e,cal}$ 和内扩散模型中的 k_{int} 与土壤有机质含量、黏粒含量和阳离子交换量呈显著正相关($p<0.01$),与 pH 呈显著负相关($p<0.05$), k_1 与土壤有机质含量、黏粒含量和阳离子交换量相关性不明显,与 pH 呈显著负相关($p<0.05$),说明在酸性土壤中,如果具有较小的 pH 值和较高的有机质、黏粒含量和阳离子交换量,则 Mn(Ⅱ)平衡时的表观吸附量和内扩散速率较大;Ni(Ⅱ)一级动力学模型中的 $Q_{e,cal}$ 与土壤有机质

含量、黏粒含量和阳离子交换量呈极显著相关性,相关系数 R^2 几乎达到1($p<0.01$), k_1 与土壤有机质含量、黏粒含量、和阳离子交换量具有较显著相关性($R^2>0.85$, $p<0.05$),说明在酸性土壤,如果土壤具

有较高的有机质、黏粒含量和阳离子交换量,则 Ni(Ⅱ)平衡时的表观吸附量和吸附速率较大,但 Ni(Ⅱ)的内扩散模型中的 k_{int} 与土壤有机质含量、黏粒含量、阳离子交换量和 pH 相关性不明显。

表 5 土壤理化性质与吸附动力学参数相关分析

金属	吸附动力学参数	有机质	粘粒含量	CEC	pH
Mn	$Q_{e,cal}$ (一级)	0.998**	0.998**	0.998**	-0.914*
	k_1 (一级)	0.675	0.663	0.633	-0.826*
	k_{int} (内扩散)	0.928**	0.925**	0.925**	-0.93**
Ni	$Q_{e,cal}$ (一级)	0.999**	0.999**	0.999**	-0.907*
	k_1 (一级)	0.869*	0.857*	0.858*	-0.684
	k_{int} (内扩散)	0.618	0.603	0.605	-0.311

注:**表示 $p<0.01$ 水平上极显著;*表示 $p<0.05$ 水平上显著。

2.6 土壤在吸附重金属离子前后 FIRT 表征

由图 5 可知,2 种土壤吸附金属 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)前后的红外光谱图类似,尤其对于黄褐土吸附金属前后变化很小,仅有个别峰有微小的漂移,而沙土出现了原有峰的消失和部分峰的漂移。黄褐土在吸附重金属前后的在高频区没有吸收带,在低频区 1 001 cm^{-1} 附近有一强吸收峰,为 Si—O 伸缩振动;在低频区出现的 2 个强的吸收谱带分别在 542 cm^{-1} 和 442 cm^{-1} 处附近,主要与 Si—O 与 M—O(M 为金属离子)的偶合振动有关^[16]。吸附重金属后,在 777 cm^{-1} 和 687

cm^{-1} 出现较明显吸收峰,表明羟基与 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)发生了作用。沙土吸附前而在 1 666 cm^{-1} 和 1 545 cm^{-1} 有微弱吸收峰属于 COOH 的伸展振动,应为沙土中天然有机成分所带,而吸附金属后,这 2 个吸收峰均消失,表明羧基与 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)发生了作用,羧基上的氢离子被金属离子取代,形成饱和羧基金属配合物:—COOH+Mn²⁺(Ni²⁺)COOMn(Ni)⁺+H⁺。土壤吸附金属所有红外数据图谱说明黄褐土和水稻田沙土对于 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)吸附除了静电吸附和离子交换,还存在着化学吸附。

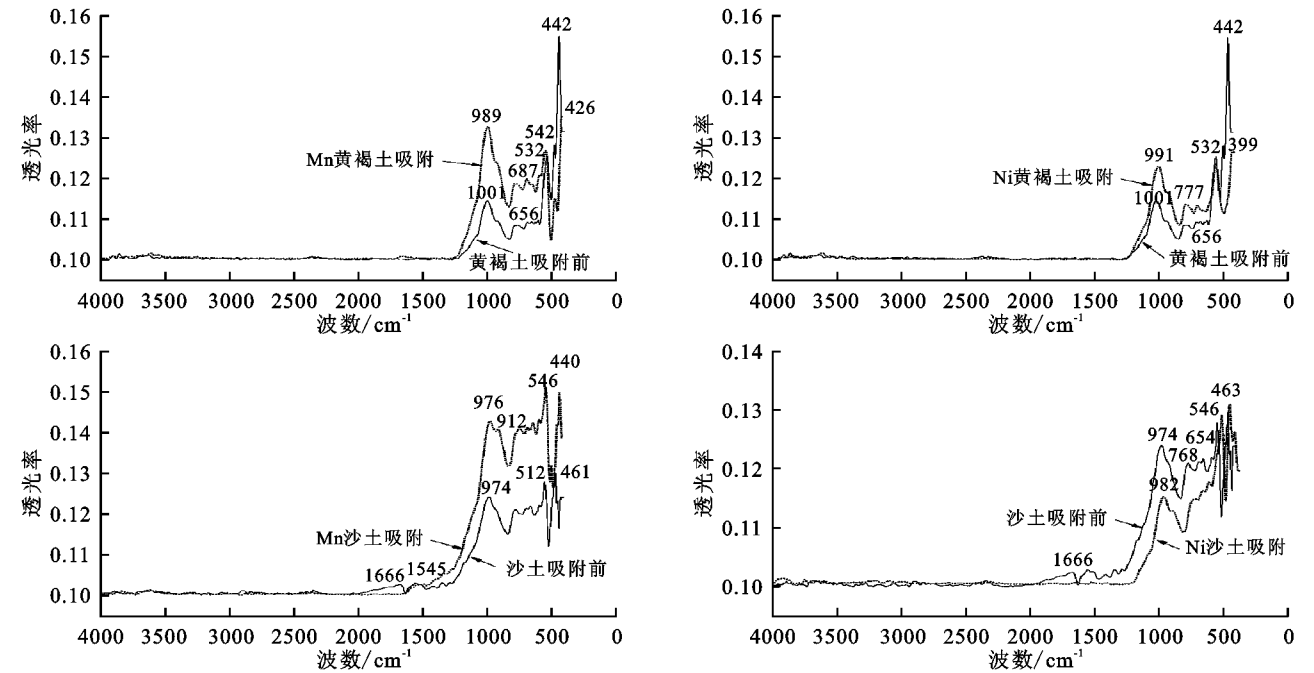


图 5 2 种土壤吸附 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)前后的红外光谱

3 结论

(1)Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)在 2 种土壤中吸附平衡时间为 120 min,除准二级动力学模型外,其他 3 个模型均能较好拟合黄褐土重金属离子的吸附动力学特征;Langmuir 吸附等温方程可较好地模拟 Ni(Ⅱ)在 2 种土壤中的等温吸附过程,Freundlich 吸附等温方程可很好模拟 Mn(Ⅱ)黄褐土等吸附温过程。

(2)在设定 pH 范围内,对 2 种土壤吸附 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)影响不大,2 种土壤均在 pH=7 的中性条件下对 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)的吸附率最高;pH 对 Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)从 2 种土壤中解吸影响很大,Mn(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)能在低 pH 条件下从土壤中解吸,但解吸率较低,如果要完全解吸还需要有特殊解吸剂。

(3)土壤对重金属离子的吸附能力受土壤理化性

质影响,尤其是土壤有机质、阳离子交换量和粘粒含量,表现为重金属在土壤中的平衡吸附量与土壤有机质、阳离子交换量和粘粒含量呈显著正相关;2种土壤对重金属离子的吸附除了静电吸附,离子交换吸附外,还存在其他化学吸附。

参考文献:

- [1] 梁晶,徐仁扣,蒋新,等.不同 pH 下两种可变电荷土壤中 Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II):吸附与解吸的比较研究[J].土壤,2007,39(6):992-995.
- [2] 章明奎,郑顺安,王丽平.土壤中颗粒状有机质对重金属的吸附作用[J].土壤通报,2007,38(6):1100-1104.
- [3] 王艳,唐晓武,刘晶晶,等.黄土对锰离子的吸附特性及机理研究[J].岩土工程学报,2012,34(12):2292-2298.
- [4] 蔡信德,仇荣亮.植物吸收修复对土壤镍及其主要化学性质的影响[J].生态环境,2007,16(6):1705-1709.
- [5] 王胜利,武文飞,南忠仁,等.绿洲区土壤镍的吸附解吸特性[J].干旱区研究,2010,27(6):825-831.
- [6] 闫峰,刘合满,梁东丽,等.不同土壤对 Cr 吸附的动力学特征[J].农业工程学报,2008,24(6):21-26.
- [7] 摄晓燕,魏孝荣,马天娥,等.砒砂岩改良风沙土对磷的吸附特性影响研究[J].植物营养与肥料学报,2015,21(5):1373-1380.
- [8] 陈云敏,王誉泽,谢海建,等.黄土—粉土混合土对 Pb(II) 的静平衡和动态吸附特性[J].岩土工程学报,2014,36(7):1185-1194.
- [9] Flogeac K,Guillon E,Aplincourt M. Adsorption of several metal ions onto a model soil sample:Equilibrium and EPR studies[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2005,286(2):596-601.
- [10] 王朝建,庞奖励,黄春长,等.汉江上游谷地黄褐土粒度组成特征及其意义[J].陕西师范大学学报(自然科学版),2012,40(3):76-80.
- [11] Glies C H,Smith D,Huison A. A general treatment and classification of the solute sorption isotherms. I. Theoretical[J]. Journal of Colloid and Interface Science,1974,47(3):51-55.
- [12] 陈波浪,盛建东,蒋平安,等.不同质地棉田土壤对磷吸附与解吸研究[J].土壤通报,2010(2):303-307.
- [13] 吴代赦,杜俊逸,李萍.水溶液中氟的吸附平衡模型研究进展[J].南昌大学学报,2010,32(2):103-112.
- [14] 傅正强.靖远凹凸棒石吸附水溶液中 Cd(II) 性能的研究[D].兰州:兰州交通大学,2013.
- [15] 徐仁扣,肖双成,蒋新,等. pH 对 Cu(II) 和 Pb(II) 在可变电荷土壤表面竞争吸附的影响[J].土壤学报,2006,43(5):871-874.
- [16] 温婧,朱元骏,殷宪强,等.砒砂岩对 Pb(II) 的吸附特性研究[J].环境科学学报,2014,34(10):2491-2499.
- [17] soils[J]. Soil Science,1978,125(2):95-101.
- [12] 赵吴琼,李菊梅,徐明岗,等.长期不同施肥下灰漠土有机磷组分的变化[J].生态环境,2007,16(2):569-572.
- [13] 荆瑞勇,王丽艳,郭永霞.生物有机肥对盆栽小白菜土壤酶活性和微生物数量的影响[J].水土保持学报,2015,22(2):79-89.
- [14] 张红,吕家珑,曹莹菲,等.不同植物秸秆腐解特性与土壤微生物功能多样性研究[J].土壤学报,2014,51(4):743-752.
- [15] 徐春阳,沈其荣,茆泽圣.长期施用有机肥对土壤及不同粒级中有机磷含量与分配的影响[J].土壤学报,2003,40(2):593-598.
- [16] 陈平军,王金舫.长期施肥条件下潮土耕层有机磷含量与形态的变化研究[J].中国生态农业学报,2008,16(2):311-334.
- [17] 尹岩,梁成华,杜立宇,等.施用有机肥对土壤有机磷转化的影响研究[J].中国土壤与肥料,2012(4):39-43.
- [18] 李彦森,闫锐,高雪松,等.不同种养废弃物还田对复垦宅基地土壤酶活性和微生物数量的影响[J].水土保持学报,2016,30(2):283-288.
- [19] 秦胜金,刘景双,王国平,等.三江平原湿地土壤磷形态转化动态[J].生态学报,2007,27(9):3844-3851.

(上接第 264 页)

- [5] 陶磊,褚贵新,刘涛,等.有机肥替代部分化肥对长期连作棉田产量、土壤微生物数量及酶活性的影响[J].生态学报,2014,34(21):6137-6146.
- [6] Vanden-Nest T,Vandecasteele B,Ruysschaert G,et al. Effect of organic and mineral fertilizers on soil P and C levels,crop yield and P leaching in a long term trial on a silt loam soil[J]. Agriculture,Ecosystems and Environment,2014,197(11):309-317.
- [7] Wei Y Q,Zhao Y,Xi B D,et al. Changes in phosphorus fractions during organic wastes composting from different sources[J]. Bioresource Technology,2015,189(8):349-356.
- [8] Annaheim K E,Doolette A L,Smernik R J,et al. Long-term addition of organic fertilizers has little effect on soil organic phosphorus as characterized by ³¹P NMR spectroscopy and enzyme additions[J]. Geoderma,2015,257/258(11):67-77.
- [9] 杨艳菊,王改兰,张海鹏,等.长期施用不同肥料对栗褐土有机磷形态的影响[J].土壤,2013,45(3):426-429.
- [10] 张福锁,王激情,张伟峰,等.中国主要粮食作物肥料利用率现状与提高途径[J].土壤学报,2008,45(5):915-924.
- [11] Bowman R A,Cole C V. An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland