

花岗岩上发育的几种土壤表面 氟、磷、硫的竞争吸附*

沈阿林

(河南省农业科学院土壤肥料研究所, 郑州 450002)

姚同山

(黄河水利委员会设计院, 郑州 450003)

李学垣

徐凤琳

(华中农业大学土壤农化系, 武汉)

摘 要 对中南地区花岗岩上发育的 5 种土壤的氟吸附特征及其与磷、硫竞争吸附的研究结果表明: (1)土壤对氟的吸附量随加入氟浓度增大而增加,且在吸附时不断释放 OH⁻,使平衡液 pH 升高。氟吸附容量的大小次序为: 红壤> 赤红壤> 黄棕壤和砖红壤。氟吸附与 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程有极好的拟合性; (2)氟、磷、硫之间存在着竞争吸附,在磷酸根或硫酸根存在时,土壤对氟的吸附量增加,氟吸附等温线位置上移,曲线斜率变大。

关键词 中南地区 花岗岩母质 氟吸附 阴离子竞争吸附

氟作为一种微量元素,与人类生活有着极其密切的关系。适量的氟为人和动物所必需,但过量时则会产生不同程度的氟毒害^[2 3 6]。各种来源的氟通过不同途径进入大气、水体、土壤和生物。土壤作为其中重要的一环,对氟运移及其环境分布,尤其是对进入地下水和食物链中氟量,有着直接的影响^[1 7]。由于不同土壤的理化性状有很大差异,通过灌水、施肥等途径进入土壤中的氟的化学行为迥然不同。笔者就中南地区花岗岩上发育的 5 种土壤,研究了其对氟的吸附特征及其与磷、硫的竞争吸附,旨在探明这些土壤氟污染的环境化学特点,为制定合理的农业措施和氟污染治理措施提供依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

供试的 5 种由花岗岩母质发育的土壤采自中南地区不同的纬度带,其基本性状见表 1 和图 1。

1996-06-05 收稿。
 * 高校博士点基金资助项目。

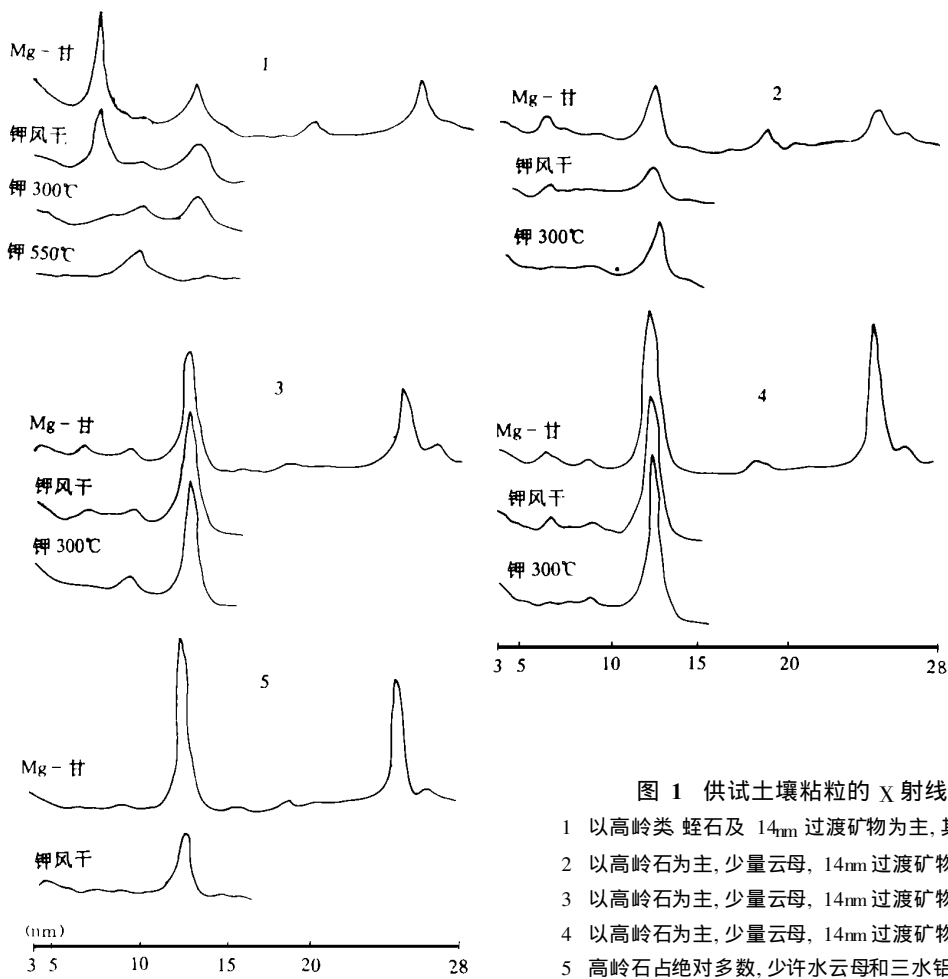


图 1 供试土壤粘粒的 X 射线图谱

- 1 以高岭类 蛭石及 14nm 过渡矿物为主, 其次为水云母;
 - 2 以高岭石为主, 少量云母, 14nm 过渡矿物和三水铝石;
 - 3 以高岭石为主, 少量云母, 14nm 过渡矿物和三水铝石;
 - 4 以高岭石为主, 少量云母, 14nm 过渡矿物和三水铝石;
 - 5 高岭石占绝对多数, 少许水云母和三水铝石。
- 从 1 至 5 土壤中高岭石含量逐渐增加; 14nm 过渡矿物逐渐减少至零

1 2 测试方法

1 2 1 土壤基本性质测定 pH(H₂O)—电位计法(土:液= 1: 1); 粘粒含量—沉降法; 有机质—重铬酸钾法; CEC—醋酸铵法; 交换性钙镁—1m ol/L醋酸铵浸提, 原子吸收分光光度计测定; 土壤比表面—甘油吸附法; 粘土矿物鉴定—X 射线衍射仪法; 磷—磷钼兰比色法测定。

1 2 2 土壤氟吸附试验 称取供试土壤(W)若干份, 分别置于带塞离心管(W₀)中, 并加入系列氟标准液 25m l(C₀, 0~ 100mg /kg), 每浓度点 3次重复。恒温(25℃)振荡 24h, 离心分离上清液。用氟离子选择电极测其氟浓度(C_E), 根据下式计算氟吸附量(X):

$$X=\frac{(C_0-C_E) \times 25}{W} \times 100$$

表 1 供试土壤的基本性状

编号	土壤类型	采样地点	采样深度 (cm)	pH (H ₂ O)	有机质 (g/kg)	CEC (mol/kg)	粘粒 (%)	交换性盐基 (mol/kg)		比表面 (m ² /g)
								Ca	Mg	
1	黄棕壤	湖北罗田	10~ 22	5.50	8.4	17.69	8.26	6.29	3.29	41.0
2	红壤	湖北通城	28~ 90	4.86	3.6	10.99	16.15	0.10	Tr	41.8
3	红壤	湖北宜章	16~ 42	5.02	10.1	8.29	34.53	0.22	0.07	54.9
4	赤红壤	广东惠阳	21~ 45	5.33	13.1	6.17	39.03	0.33	0.17	42.4
5	砖红壤	海南儋县	30~ 90	4.75	11.6	5.98	27.72	0.72	0.07	35.6

1 2 3 氟与磷酸根 (或硫酸根) 的竞争吸附试验 称取 1.00g 土样若干份, 加入含氟和磷 (或硫) 的系列标准液 (含 0.05mol/L 高氯酸钠作支持电解质), 同上法进行振荡、离心、测定上清液中的氟和磷 (硫) 的浓度, 计算各自的吸附量。

2 结果与讨论

2 1 供试土壤的氟吸附特征

2 2 1 氟吸附量和氟吸附等温线 从表 2 可以看出, 5 种供试土壤的吸附量, 随加入氟浓度的增加明显增加, 但增加量视土壤不同而有差异。将供试土壤在不同氟浓度点的吸附量对相应的平衡浓度作图, 可得到氟吸附等温线 (图 2)。在供试氟浓度范围内, 赤红壤和砖红壤已接近出现最大吸附点, 曲线斜率较小, 而其它 3 种土壤的吸附曲线斜率较大。

表 2 土壤对氟的吸附量和平衡液 pH

编号	项 目	F (mg/kg)							
		10	20	30	40	50	60	80	100
1	C _E	4.35	9.95	15.62	21.11	26.45	36.32	50.94	63.84
	吸附量	141.3	251.3	359.5	472.0	588.8	592.0	726.5	904.0
	pH	5.25	5.60	5.75	5.90	6.00	6.15	6.25	6.30
2	C _E	4.52	8.56	12.95	18.16	22.75	32.44	43.82	59.20
	吸附量	137.0	286.0	426.3	546.0	681.3	689.0	904.5	1020.0
	pH	5.08	5.20	5.38	5.50	5.82	5.95	6.20	6.30
3	C _E	3.61	8.25	12.95	18.16	23.63	32.44	47.26	61.48
	吸附量	159.0	293.8	426.3	546.0	659.3	689.0	818.5	963.0
	pH	5.00	5.20	5.35	5.55	5.74	5.92	6.18	6.30
4	C _E	3.34	7.94	18.95	19.57	25.47	34.98	49.03	63.84
	吸附量	166.5	301.5	426.5	510.8	613.3	625.5	774.3	904.0
	pH	5.34	5.73	5.84	6.31	6.43	6.58	6.70	6.85
5	C _E	2.67	6.83	12.47	18.16	25.47	33.68	50.94	66.28
	吸附量	183.3	329.3	438.3	546.0	613.3	658.3	726.5	843.0
	pH	5.28	5.70	5.95	6.10	6.20	6.30	6.55	6.70

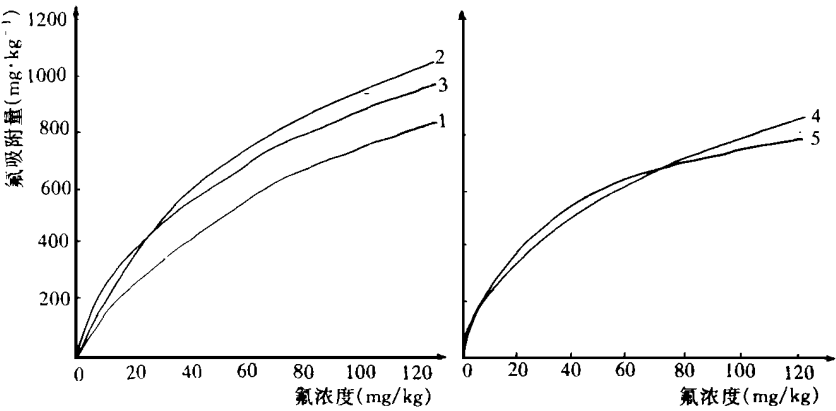


图 2 供试土壤的氟吸附等温线

1 黄棕壤; 2 红壤 (通城); 3 红壤 (宜章); 4 赤红壤; 5 砖红壤

表 2 还显示, 平衡液 pH 随氟吸附量增加而升高。统计表明, 两者呈极显著正相关, 相关系数为 0.9506~0.9928。氟吸附过程中伴随羟基 (OH⁻) 释放, 这主要是 F⁻ 与矿物表面上 OH⁻ 发生配位交换之结果^[1-10]。

2.1.2 氟吸附特征的数学表述 近年来有关文献中常用 Langmuir 方程, Freundlich 方程和 Temkin 方程描述。本试验中, 5 种土壤的氟吸附与上述各方程均有较好的拟合性。相关系数达极显著水准 (见表 3), 但以 Langmuir 方程描述最为理想。

表 3 供试土壤氟吸附等温方程的特征

土 壤	$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{X_m} \cdot \frac{1}{C}$			$X = a + b \log c$			$\log x = \log k + \frac{1}{n} \log c$		
	r	x_m	k	r	a	k	r	k	n
黄棕壤	0.9856	1180.8	32.77	0.9704	338.9	633.5	0.9914	54.5	1.47
红壤 (通城)	0.9932	3865.4	118.36	0.9884	-430.7	794.4	0.9774	54.0	1.30
红壤 (宜章)	0.9984	1285.0	25.75	0.9879	206.0	651.6	0.9873	79.7	1.46
赤红壤	0.9930	925.8	15.52	0.9699	-187.2	557.5	0.9918	89.2	1.78
砖红壤	0.9968	843.2	9.80	0.9938	41.0	463.0	0.9878	130.2	2.18

2.1.3 供试土壤间氟最大吸附量 (X_m) 的差异 从表 3 可以看出, 通城红壤的 X_m 值最大, 为 3865.4 mg/kg; 砖红壤最小, 为 843.2 mg/kg。5 种供试土壤的最大氟吸附量具有明显的地带性差异, 即自南向北分布的土壤, 氟吸附容量依次增大。显然这与土壤的发育环境及土壤性质有关。由图 2 可知, 从红壤、黄棕壤、赤红壤到砖红壤, 土壤中高岭石含量逐渐增加, 14nm 过渡矿物逐渐减少。氧化物, 特别是无定形氧化物含量变少, 结晶相对较好的氧化铁铝含量较高。而无定形氧化物和 14nm 过渡矿物对氟有较强的吸附势^[4-11]。因此不难理解, 氟吸附容量出现上述有规律的序列。

将拟合方程推定的土壤 X_m 值与加入最高氟浓度 (100 mg/kg) 时土壤吸附氟量相比, 其比值按通城红壤 (0.2)、宜章红壤 (0.75)、黄棕壤 (0.76)、赤红壤 (0.98) 和砖红壤 (0.99) 依次增

大。说明红壤的氟吸附容量较大,尤其是通城红壤,有很大的吸附潜力。一般而言,吸附容量大的土壤遭受氟污染的可能性较小。因此,在本实验中,红壤不易引起氟污染,而砖红壤则相反,在农业生产活动中应特别引起注意。

2 2 氟与磷酸根、硫酸根的竞争吸附

氟进入农业土壤主要通过磷肥的大量施用和氟污染水的灌溉,与此同时,往往伴随有磷酸根、硫酸根离子。这些离子会对氟的吸附过程产生影响

2 2 1 磷酸根 (H_2PO_4^-) 对氟的竞争吸附 磷酸根与氟竞争吸附的试验结果 (表 4)表明: (1) 在氟吸附溶液中加入磷酸根后,土壤对氟的吸附量增大,其增加幅度随加入磷酸根浓度的增加而增加。砖红壤氟吸附的增加量与加入的磷浓度呈显著相关,相关系数为 0.8312 其它土壤氟吸附的增加量与加入磷的浓度呈极显著的正相关 ($r = 0.9791 \sim 0.9912^*$)。 (2)供试土壤在有 H_2PO_4^- 存在时对氟的吸附量均增加,且有较明显差异。黄棕壤的增加量最大,红壤、砖红壤依次减少。

从图 3(左)可知,磷酸根的存在使氟吸附等温线的坐标位置提高,曲线斜率增大。与之相反,在磷系列标准液中加入 50mg/kg 氟 (F^-),可使磷的吸附等温线坐标位置下移,曲线斜率变小 (图 3右)。

表 4 磷 (H_2PO_4^-) 对氟吸附的影响

土 壤	不同磷 (H_2PO_4^-) 浓度下的 F 吸附量 (mg/kg)					
	0	10	20	40	60	80
黄棕壤	588.8	638.9	672.9	716.3	764.3	766.0
红壤(通城)	681.3	746.8	736.8	766.0	784.5	802.3
红壤(宜章)	659.3	684.3	705.8	726.8	746.8	746.3
赤红壤	613.3	649.9	649.9	661.5	672.9	684.3
砖红壤	613.3	613.8	638.3	661.5	661.5	661.5

一般认为,只有氧化物表面的 A 型羟基才能参与阴离子的配位交换反应^[9],但当两种阴离子发生竞争吸附时,产生的配位水合基和桥接羟基有可能参与配位交换^[8]。在氟吸附中,磷酸根的存在产生了一些可供氟吸附的“配位水合基”,这可能是氟吸附量增加的主要原因。

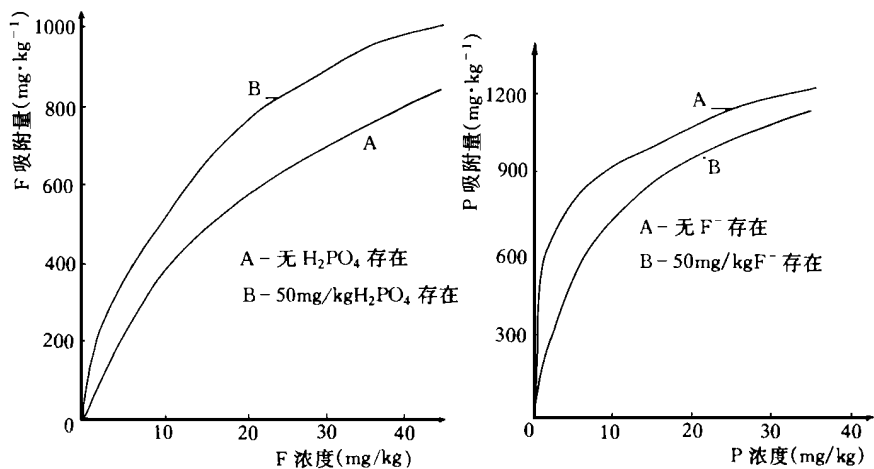


图 3 H_2PO_4^- 对 F 吸附等温线的影响(左)和 F^- 对 P 吸附等温线的影响(右)

酸根的存在产生了一些可供氟吸附的“配位水合基”,这可能是氟吸附量增加的主要原因。

2 2 2 氟与 SO_4^{2-} 的竞争吸附 表 5 的数据表明, 硫酸根的存在, 也使土壤对氟的吸附增加, 黄棕壤和赤红壤的氟吸附量有随着加入硫酸根浓度增大而增加的趋势, 但氟吸附增加量与硫酸根浓度间没有明显的相关性 硫酸根对氟吸附的促进作用没有磷对氟的促进作用强 这可能是由于硫对土壤矿物表面的吸附点位的亲和力不如磷酸根 (H_2PO_4^-) 强^[5], 在与氟竞争吸附中只有相对较少的硫酸根被吸附, 因而有利于氟吸附的“配位水合基”产生得就较少。

同磷酸根一样, 硫酸根的存在亦使土壤对氟的吸附等温线坐标位置提高, 曲线斜率变大。

表 5 硫酸根对土壤氟吸附量的影响 (mg /kg)

土 壤	不 同 磷 SO_4^{2-} 浓 度 下 的 F 吸 附 量 (mg /kg)					
	0	10	20	40	60	80
黄棕壤	588.8	601.1	613.8	613.8	613.8	613.8
红壤 (通城)	681.3	766.0	746.8	726.8	766.0	746.8
红壤 (宜章)	659.3	705.5	716.3	716.3	684.3	695.0
赤红壤	613.3	649.8	661.5	684.3	661.5	672.8
砖红壤	613.3	661.5	661.5	661.5	649.8	661.5

3 结 论

供试土壤对氟的吸附与 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程有极好的拟合性, 相关系数为 0.9522~0.9984 氟吸附容量以通城红壤最大, 海南儋县砖红壤最小。在本试验的氟浓度范围内 (0~100mg /kg), 赤红壤和砖红壤的最高吸附量已接近由方程推定的 X_m , 而红壤和黄棕壤则仍有较大的吸附潜力。吸附容量大的土壤遭受氟污染的可能性相对较小。

供试土壤在氟吸附过程中不断释放 OH^- , 使平衡液 pH 升高, 吸附量与平衡液 pH 的相关性达极显著水平 ($r = 0.9502 \sim 0.9928^{**}$)

H_2PO_4^- 和 SO_4^{2-} 均能促进土壤对氟的吸附, 使吸附等温线的坐标位置上移, 曲线斜率变大, 而且前者的刺激吸附作用明显大于后者。其原因可能是磷酸根或硫酸根存在时, 会产生有利于氟吸附的“配位水合基”, 同时, H_2PO_4^- 对吸附点位的亲和力大于 SO_4^{2-} 。

参 考 文 献

1 刘忠翰. 土壤氟环境容量的初步探讨. 见: 中国土壤学会第六次理事会暨学术年会论文集. 1987

2 何世春. 饮水氟与水的健康. 环境保护, 1987(1): 39~40

3 邹邦基. 土壤与植物中卤族元素 I 氟. 土壤学进展, 1984, 12(2): 13~18

4 邹宗臣, 陈家坊. 几种氧化铁的离子吸附特性研究. 土壤学报, 1984, 21(2): 153~162

5 章钢姬, 张效年. 可变电荷土壤中阴离子的吸附. 土壤学进展, 1986(4): 11~19

6 裘家奎. 痕量元素对人体健康的影响. 环境保护, 1977(6): 33~36

7 Getob EB. 进入土壤和植物中的氟及其测定法. 土壤学进展, 1986, 14(4): 47~50

8 Cavallaro T, McBride M B. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: Effect of selective dissolutions. Soil Sci Soc Am J. 1984, 48: 1050~1054

9 Hingston F, Fisher J, Blaser P. Accumulation of air-borne fluoride. Physiol Plant, 1982, 57: 579~583

- 10 Hingston FJ, Ponser AM, Quirk JP. Anion adsorption by goethite and gibbsite: Desorption of anion from hydrous oxides surface. *J Soil Science*, 1974, 25: 16~26
- 11 Omuett JA L, Robertl J. Fluoride adsorption by Illinois soil. *J Soil Science*, 1977, 28: 564~572

Competitive Adsorption of Fluoride Phosphate and Sulphate to Some Soils Derived From Granite

Shen A lin

(Soil and Fertilizer Institute, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002)

Yao Tongshan

(Second Department of Planning, Huanghe River Conservancy Committee, Zhengzhou 450003)

Li Xueyuan Xu Fenglin

(Department of Soil and Agricultural Chemistry, Huazhong Agricultural University, Wuhan)

Abstract The adsorption of fluoride and its competitive adsorption with phosphate or sulphate on 5 kinds of soils derived from granite in middle-south China were studied. Results indicated that: (1) The amount of fluoride adsorption increased with the increasing of fluoride concentration and the pH value of equilibrium solution raised with the releasing of OH^- in the process of F^- adsorption. The order of F^- adsorption capacity was as follows: red soil > lateritic soil > yellow brown soil and latosol. The trial data of F^- adsorption in the examined soils significantly well conformed to the Langmuir, Freundlich and Temkin equations ($r = 0.9552 - 0.998^*$). (2) There was a competitive adsorption among fluoride, phosphate and sulphate, and the amount of soil adsorption of fluoride could be raised with the occurrence of phosphate or sulphate. The effect of phosphate on soil adsorption of fluoride was more remarkable than that of sulphate.

Key words Middle-south China; Granite; Adsorption of fluoride; Competitive adsorption of anion; H_2PO_4^- ; SO_4^{2-}