

锑矿冶炼区周边土壤吸附 Sb(V) 的行为研究

姜再菊¹, 吴攀¹, 李玲^{2,*}, 廖路¹, 吴复忠³

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 2. 中国科学院地球化学研究所
环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 3. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要: 本文通过吸附平衡和动力学实验方法对 Sb(V) 在锑矿冶炼区周边土壤表面开展吸附行为研究, 用常用的等温吸附模型和动力学吸附模型分别对等温吸附曲线和动力学吸附曲线进行拟合。结果表明: Langmuir 与 Freundlich 模型对荒地土和林地土吸附 Sb(V) 的等温吸附曲线均有较好的拟合效果, 拟合系数 $R^2 \geq 0.988$ 。荒地土对 Sb(V) 的吸附能力大于林地土, 其吸附量是林地土的 2.9 ± 0.2 倍, 这与 Langmuir 模型预测的该两种土壤的吸附倍数相当, 荒地土表现出强烈吸附 Sb(V) 的能力, 尤其在锑浓度较高的体系中更为明显。结合土壤基本理化性质及矿物学特征, 认为土壤粘粒、铁矿物和碳酸钙是影响土壤吸附 Sb(V) 的主要因素。有机质对土壤吸附 Sb(V) 有一定促进作用, 但这种影响只表现在 Sb(V) 初始浓度低的条件下; 而在 Sb(V) 初始浓度高的条件下, 有机质对土壤吸附 Sb(V) 的影响不明显。土壤吸附 Sb(V) 的过程分为快速吸附和慢速吸附两个阶段, 快速反应发生在 70 min 以内。初始浓度低 (0.01 mmol/L) 的条件下, Elovich 方程能够很好地拟合荒地土和林地土吸附 Sb(V) 的动态曲线; 初始浓度高 (2 mmol/L) 的条件下, 双常数方程对荒地土吸附 Sb(V) 的拟合效果较好, 拟一级动力学方程和拟二级动力学方程则适用于拟合林地土吸附 Sb(V) 的过程。

关键词: 土壤; Sb(V); 等温吸附; 吸附动力学

中图分类号: X53; X751 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2020)01-0112-08 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2020.48.002

锑 (Sb) 作为环境中的有害元素, 早已被美国环境保护局和欧盟列为优先控制污染物^[1-2]。土壤中 Sb 的化学形态与归趋很大程度上取决于其在土壤/水界面的吸附行为特征, 而土壤理化性质 (矿物组成、pH、有机质等) 又显著影响锑在土壤中的吸附行为。活性铁、铝及其铁铝氧化物、氢氧化物和氧化锰是影响土壤吸附锑的主要因素^[3-4], 游离态 Fe、Al 含量显著影响土壤对 Sb(V) 的吸附^[5], 土壤对 Sb(V) 的吸附量与土壤中水合金属氧化物含量密切相关^[6]。溶液 pH 对 Sb(V) 吸附影响显著: 当 pH 在 4~5 之间, Sb(V) 吸附达到最大值^[7]; 席建红等^[8] 对高岭土表面 Sb(V) 的吸附行为的研究发现, 体系 pH 在 3~8 范围时, 随着 pH 的升高, 高岭土对 Sb(V) 的吸附能力减弱。Steely 等^[9] 研究发现土壤有机质层中的胡敏酸强烈吸附 Sb(V), Dousova 等^[10] 研究表明土壤有机质层对 Sb 有很强的吸附能力, Sb 可与腐殖酸的配位体结合形成配合物在土壤有机层中

积累^[11], 削弱其活动性。而另一方面, 有研究表明铁铝氧化物表面可以被有机质覆盖, 进而可能减少吸附位点, 从而降低土壤对 Sb 的吸附能力^[12]。可见, 土壤吸附 Sb 的行为是非常复杂的。

矿业活动是 Sb 在环境中的重要人为来源, 我国作为锑资源大国^[13], 锑产量约占世界锑总产量的 90%。锑矿区的矿山活动向周围环境释放大量 Sb, 锑矿冶炼区周边土壤遭受冶炼过程释放锑的长期影响, 土壤中累积了高含量 Sb。已有研究表明, 锡矿山矿区土壤总锑含量高达 108~4 029 mg/kg^[14]; 在锑冶炼厂附近表层土和植被中锑的含量分别高达 5 045 mg/kg 和 121.4 mg/kg^[15]; 广西河池铅锑矿冶炼区土壤锑含量高达 195~3 330 mg/kg^[16-17]。而世界卫生组织 (WHO)^[18] 推荐锑在土壤中的最高允许含量为 3.5 mg/kg, 中国土壤锑的背景值为 0.4~2.9 mg/kg^[19]。锑污染已成为我国特有的土壤环境污染问题之一^[20], 土壤环境中 Sb 的吸附行为特

收稿日期: 2019-03-08; 改回日期: 2019-08-24

基金项目: 国家自然科学基金委员会-贵州省人民政府喀斯特科学中心项目 (U1612442); 贵州省科技计划项目 (黔科合支撑 [2019]2838 号); 国家重点研发计划项目 (2018YFC1801701)。

第一作者简介: 姜再菊 (1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境地球化学研究。E-mail: 1498428997@qq.com.

* 通讯作者: 李玲 (1983-), 女, 副研究员, 博士, 研究方向为矿山环境地球化学。E-mail: liling@vip.skieg.cn.

Copyright © China Academic Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

征等影响着锑矿区周边土壤 Sb 的生态环境效应。

结合当前我国锑矿冶炼区土壤的污染现状, Sb(V) 是冶炼区土壤中的主要存在形态^[21-22], Sb 显著富集在冶炼区土壤表层, 该特征在未受人工干扰的林地和荒地土壤剖面中更为明显^[23]。因此, 本研究选取锑矿冶炼区周边林地土和荒地土为供试土样, 通过开展土壤吸附 Sb(V) 的行为研究, 以探究不同土地利用类型土壤中 Sb(V) 的吸附行为特征及其主要影响因素, 为深入认识 Sb(V) 在土壤中的环境地球化学行为和相关锑矿冶炼区土壤污染防治治理提供科学依据。

1 实验材料与方法

1.1 供试土壤

本文供试土壤取自广西壮族自治区河池市某锑冶炼厂周围接近区内背景值^[17]的两类典型土地利用类型土壤, 分别为荒地土和林地土。土样经自然风干后, 分别进行研磨、筛分(20目~300目)。其中 ≤ 60 目土样用来测定土壤基本性质和开展吸附实验, ≤ 100 目土样用于样品消解测定土壤锑总量, ≤ 300 目土样用于矿物成分分析。

1.2 土壤基本理化性质的测定

按照《土壤 pH 的测定》(NY/T 1121.6-2006)方法称 10 g 土溶于 25 mL 去除 CO₂ 的去离子水, 用 pH 计(型号为上海雷磁 PHS-3C)测定土壤 pH; 按照《土壤有机质的测定》(NY/T 1121.6-2006)方

法测定土壤有机质; 按照《石灰性土壤阳离子交换量的测定》(NY/T 1121.65-2006)方法测定土样阳离子交换量; 土壤碳酸钙测定采用 KMnO₄ 滴定法^[24]; 采用激光粒度分析仪(型号为 BT-9300H)测定土壤黏粒含量, 土壤总铁的测定用 HNO₃-HF(V:V=2:1)消解土壤样品, 然后用原子吸收光谱法测定土壤总铁含量。土壤基本理化性质结果见表 1 所示。

1.3 土壤总锑含量分析测试

取供试土壤 10 mg 分别置于聚四氟乙烯闷罐内, 采用 HNO₃:HF(V:V=2:1) 高压密闭消解, 消解液用 ICP-MS(型号为赛默飞世尔 X II) 分析其中的总锑含量, 测试分析精度为 2%(表 2)。

1.4 矿物成分分析

土壤矿物成分分析在中国科学院地球化学研究所资源环境分析测试中心完成, 使用 XRD(X 射线衍射仪)对其矿物含量进行分析, 结果见表 3。

1.5 等温吸附实验

用焦硫酸钾(化学纯)配置 4 mmol/L 的 Sb(V) 储备液, 用 KCl 和 MOPS(3-吗啉丙磺酸) 配备 0.01 mol/L 背景质溶液, 其中 KCl 和 MOPS 各 0.005 mol/L。分别取 0.50 g 土样于一系列 50 mL 离心管中, 向各组离心管中分别加入含背景质溶液的不同初始浓度 Sb(V) 溶液 40 mL, Sb(V) 的浓度分别为 0.01、0.02、0.04、0.08、0.16、0.2、0.4、0.8、1.6、2 mmol/L, 用 0.1 mol/L KOH 和 0.1 mol/L HCl 调

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soils

土样	有机质含量/(g/kg)	pH	阳离子交换量/(cmol/k)	碳酸钙含量/(g/kg)	黏粒含量/%	土壤总铁/(mg/kg)
荒地土	11.77	7.8	18	15.73	20.95	53.71
林地土	19.25	5.9	13	2.73	7.67	23.46

表 2 土壤总锑含量

Table 2 The contents of total antimony in soils

土样	林地土	荒地土	区域背景值	标准物质 1	标准物质 2
Sb 实测值/(mg/kg)	21.1	16	21 ^[23]	5.9	6.5
Sb 理论值/(mg/kg)				6.3±1.1	6.3±1.1
回收率/%				94	103

表 3 土样 XRD 分析结果

Table 3 XRD analysis results of soil samples

样地	石英	叶蜡石	高岭石	蒙脱石	伊利石	角闪石	长石	方解石	白云石	铁矿物	勃姆石
荒地土	76.3		3.7	4.6	3.4	3.1	2.4	1.7	1.0	2.8	1.0
林地土	94.4	y	y	3.8	y	0.6	0.7	y	y	0.5	y

注: y 表示有, 含量很少, 未参与计算; 以上数据为相对百分含量, 非晶质未参与计算。

节溶液 pH 至 7.2,在室温(25 °C)下振荡(振速为 200 转/min) 24 h 后高速离心,用 0.45 μm 滤膜过滤后用 ICP-OES(型号: Wass-mpx) 测定 Sb 浓度。每组实验均重复三次。

1.6 吸附动力学实验

分别取 0.50 g 土样于一系列 50 mL 离心管中,向各组离心管中加入浓度分别为 0.01 mmol/L 和 2 mmol/L Sb(V) 溶液 40 mL,用 0.1 mol/L KOH 和 0.1 mol/L HCl 调节溶液 pH 至 7.2,在室温(25 °C)下振荡(振速为 200 转/min),在不同的时间点: 10、25、40、70、130、250、470、970、1 440、2 880、10 080 min 取出相应的离心管高速离心,用 0.45 μm 滤膜过滤,用 ICP-OES 测定 Sb 浓度。每组实验均重复三次。

1.7 土壤有机质的去除

为了考察有机质对土壤吸附 Sb(V) 的影响,用 30% 的 H₂O₂ 对土壤进行处理^[25-26] 以去除土壤有机质,去除有机质的土壤样品分别按照 1.5 和 1.6 部分做相应的吸附实验。

1.8 数据处理

Sb(V) 吸附量计算公式:

$$Q = (C_0 - C_e) V / m \quad (1)$$

式中, Q 为 Sb(V) 吸附量, μg/g; C_0 为溶液初始 Sb(V) 浓度, μg/L; C_e 为吸附平衡时 Sb(V) 浓度, μg/L; V 为溶液体积, L; m 为土壤质量, g。

用 excel2010 处理数据,用 origin2017 作图。

1.9 等温吸附模型

Langmuir 等温吸附模型为:

$$Q_e = Q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (2)$$

式中, Q_e 为吸附平衡时吸附量, μg/g; C_e 为吸附平衡时液体浓度, μg/L; Q_m 是最大吸附量, μg/g。

Freundlich 等温吸附模型为:

$$Q_e = K C_e^{1/n} \quad (3)$$

式中, Q_e 为吸附平衡时吸附量, μg/g; C_e 为吸附平衡时液体浓度, μg/L; K 为 Freundlich 亲和系数,与吸附容量有关; n 为常数, $1/n$ 被认为是吸附群强度的指标。

1.10 动力学吸附模型描述

拟一级动力学方程、拟二级动力学方程、Elovich 方程和双常数方程表达式见表 4。

1.11 质量控制

为提高实验精确度与准确度,所有实验均采用 1 组空白实验与 3 组平行实验进行质量控制,同时

表 4 动力学模型方程

Table 4 Kinetic model equations

方程名称	动力学方程	参数意义
拟一级动力学方程	$q_t = q_{e1} [1 - \exp(-k_1 t)]$	q_{e1} 为平衡吸附量(μg/g); k_1 为一级方程吸附速率常数
拟二级动力学方程	$t/q_t = 1/k_2 q_{e2}^2 + t/q_{e2}^2$	q_{e2} 为平衡吸附量(μg/g); k_2 为二次方程吸附速率常数
Elovich 方程	$q_t = 1/B \ln(AB) + 1/B \ln t$	A 可看做是表观吸附速率常数; B 是反应吸附活化能随吸附剂表面覆盖率增加而上升的比例系数,通过其可了解吸附活化能的变化
双常数方程	$q_t = k t^n$	k, n 为双常数方程动力学参数

还采用标准物质(GBW-07404) 监测实验精确度,相对标准偏差在 0.5%~2.2% 之间。实验用水均为去离子水,实验用的消解罐用浓硝酸煮沸 16 h 后洗净烘干用,玻璃器皿用 10% 的硝酸浸泡 24 h 后洗净烘干用。实验有关精确度与回收率结果见表 2。

2 结果与讨论

2.1 土壤对 Sb(V) 的吸附能力及其主要影响因素

对比不同高低 Sb 浓度条件下土壤对 Sb(V) 的吸附量大小。从图 1 可以看出,在体系 Sb(V) 浓度低($C_0 = 0.02$ mmol/L) 的环境中(图 1a),土壤对 Sb(V) 的吸附能力大小为荒地土>林地土>(去除有机质林地土,去除有机质荒地土);而当 Sb(V) 浓度高($C_0 = 2$ mmol/L) 的时候(图 1b),土壤对 Sb(V) 的吸附能力大小则表现为荒地土>去除有机质荒地土>(林地土,去除有机质林地土)。很明显,荒地土表现出了最为强烈的吸附 Sb(V) 的能力;有机质对土壤吸附 Sb(V) 有一定的促进作用,但这种作用只在镱浓度相对低的体系中较为显著,而在高镱浓度的体系中,有机质的影响并不明显。结合土壤基本理化性质(表 1) 与矿物成分情况(表 3),荒地土含有的铁矿物比重与总铁含量均高于林地土。已有研究发现土壤中 Sb 主要和 Fe 氧化物相结合^[20],Guo 等^[27] 通过 EXAFS 研究表明氧化铁表面吸附的镱形成了与镱铁矿结构很相似的双齿单核共边缘络合结构,表明土壤中的铁矿物能够有效促进土壤对 Sb(V) 的吸附,该特征对本实验结果做出了较好地解释,荒地土表现出的最大镱吸附能力与其含有较高的铁矿物有关。其次,荒地土的黏粒含量也明显高于林地土(表 1),土壤黏粒具有较大的比表面

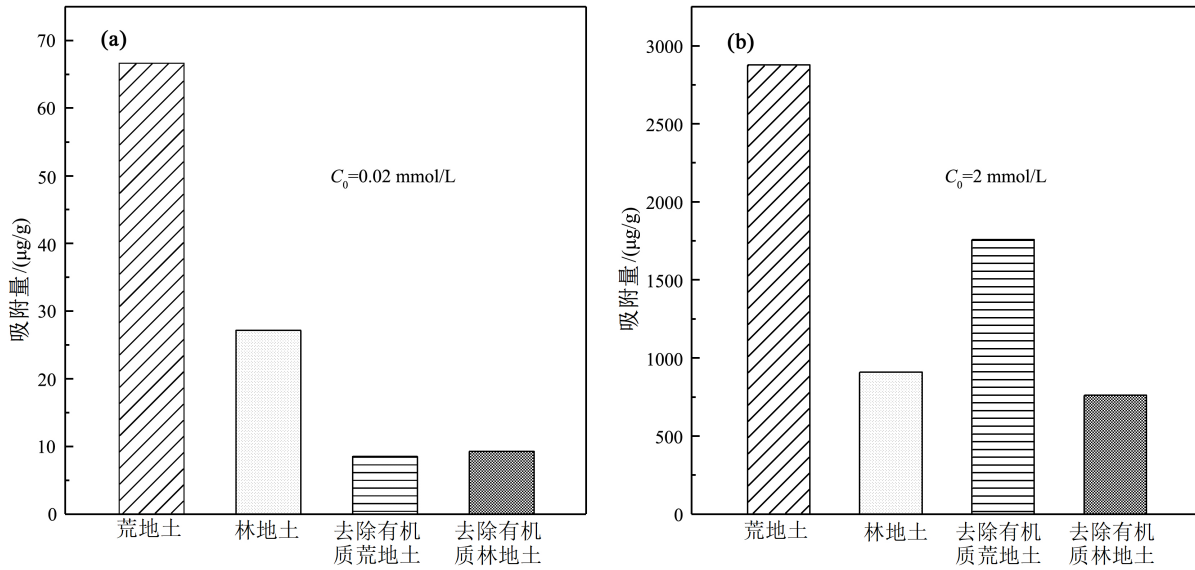


图 1 不同土壤对 Sb(V) 的吸附能力比较

Fig.1 Sorption abilities of Sb(V) on different soils

表 5 Freundlich 方程和 Langmuir 等温吸附拟合参数

Table 5 Fitting parameters of Freundlich and Langmuir equations

样品	Freundlich			Langmuir		
	K	1/n	R ²	Q _m	b	R ²
荒地土	0.273 2	0.050 4	0.996	6 867.670 8	3.227 3	0.990
林地土	0.754 0	0.797 9	0.988	2 677.312 1	2.373 8	0.988
去除有机质荒地土	1.012 5	1.532 3	0.933	—	—	—
去除有机质林地土	8.423 6	1.480 4	0.963	—	—	—

注: —表示不适合拟合。

积^[28]黏粒含量越多,对 Sb(V) 的吸附能力自然越强,故吸附量还受到了土壤黏粒含量的影响。此外,荒地土的碳酸钙含量也显著高于林地土,有研究显示,当土壤中 Sb(V) 浓度较高时,Sb(V) 和 Ca²⁺ 将形成 Ca [Sb(OH)₆]₂ 沉淀,从而降低溶液中 Sb 的浓度^[21]。结合实验结果(图 1b),在体系锑浓度高(C₀ = 2 mmol/L)的条件下,即使是去除了有机质的荒地土其吸附 Sb(V) 的能力仍然强于林地土,而林地土无论是否去除有机质,其对 Sb(V) 的吸附能力差别不大。这一方面说明在高锑溶液的环境中,土壤对 Sb(V) 的吸附取决于土壤本身含有的碳酸钙含量高低,碳酸钙含量越高的土壤其吸附 Sb(V) 的能力越强,原因是生成了 Ca [Sb(OH)₆]₂ 沉淀;另一方面则表明在高锑溶液的环境中,土壤吸附 Sb(V) 的能力与其有机质的影响关系不大。

2.2 等温吸附特征

用 Freundlich 方程和 Langmuir 对荒地土和林地土进行拟合,拟合参数见表 5。

由表 5 所知,该两种模型对荒地土和林地土原始土壤均有较好的拟合效果,拟合系数均在 0.988 以上,说明 Langmuir 和 Freundlich 两种模型均适用于拟合荒地土和林地土吸附 Sb(V) 的行为。相对来说,去除有机质土壤仅适合用 Freundlich 等温吸附模型拟合,拟合系数在 0.933 以上。具体地,Langmuir 模型拟合参数 Q_m 代表最大吸附量,参数 b 代表吸附平衡常数,其值越大说明吸附效果越好。根据表 5 中 Langmuir 模型所得出的 Q_m 值和 b 值,荒地土均高于林地土,表明荒地土对 Sb(V) 具有更强的吸附能力。而在 Freundlich 模型中,1/n 值是吸附亲和力指标,1/n 值愈小,表示土壤对重金属离子的吸附作用力愈大,从拟合的参数来看,荒地土 1/n 值也较林地土的小,进一步证实研究区荒地土对 Sb(V) 的吸附能力强于林地土。这与实验结果是一致的,实验中荒地土吸附量平均是林地土的 2.9±0.2 倍。

图 2 为两种模型分别拟合 Sb(V) 在荒地土和

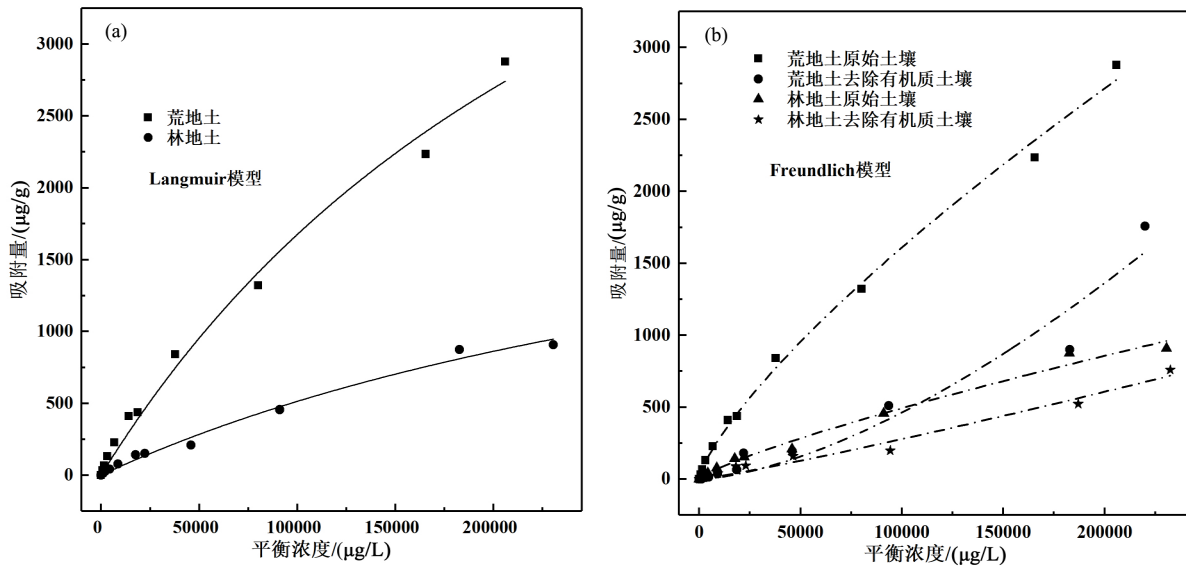


图2 Sb(V)在供试土壤上的吸附等温线

Fig.2 Sorption isotherms of Sb(V) on different soils

林地土上的吸附等温线。如图2所示,随着溶液Sb(V)初始浓度的增加,两种土壤样品的吸附量差别也随之增大。这可能与土壤表面的吸附点位有关。Bradl^[29]研究表明,重金属初始浓度低时,土壤表面的吸附点位多,土壤对重金属的吸附以专性吸附为主,重金属离子易于被吸附;随着重金属初始浓度的增大,专性吸附点位逐渐被占据达到饱和,非专性吸附的作用开始凸显,吸附点位相对减少,此时由土壤理化性质引起的吸附能力差异就逐渐明显。从(图2b)可以看出,去除有机质后,荒地土对Sb(V)的吸附率变化较大,其吸附率减少了5.7%~30.4%,而林地土对Sb(V)的吸附率相对变化较小,仅减少了1%~9.35%,且去除有机质的荒地土在高浓度范围下的Sb(V)吸附量高于林地土,再次表明土壤吸附Sb(V)的能力在高浓度区间受有机质的影响并不明显,而是与其土壤自身的其它理化性质相关。

2.3 供试土壤对Sb(V)的吸附动力学过程及特征

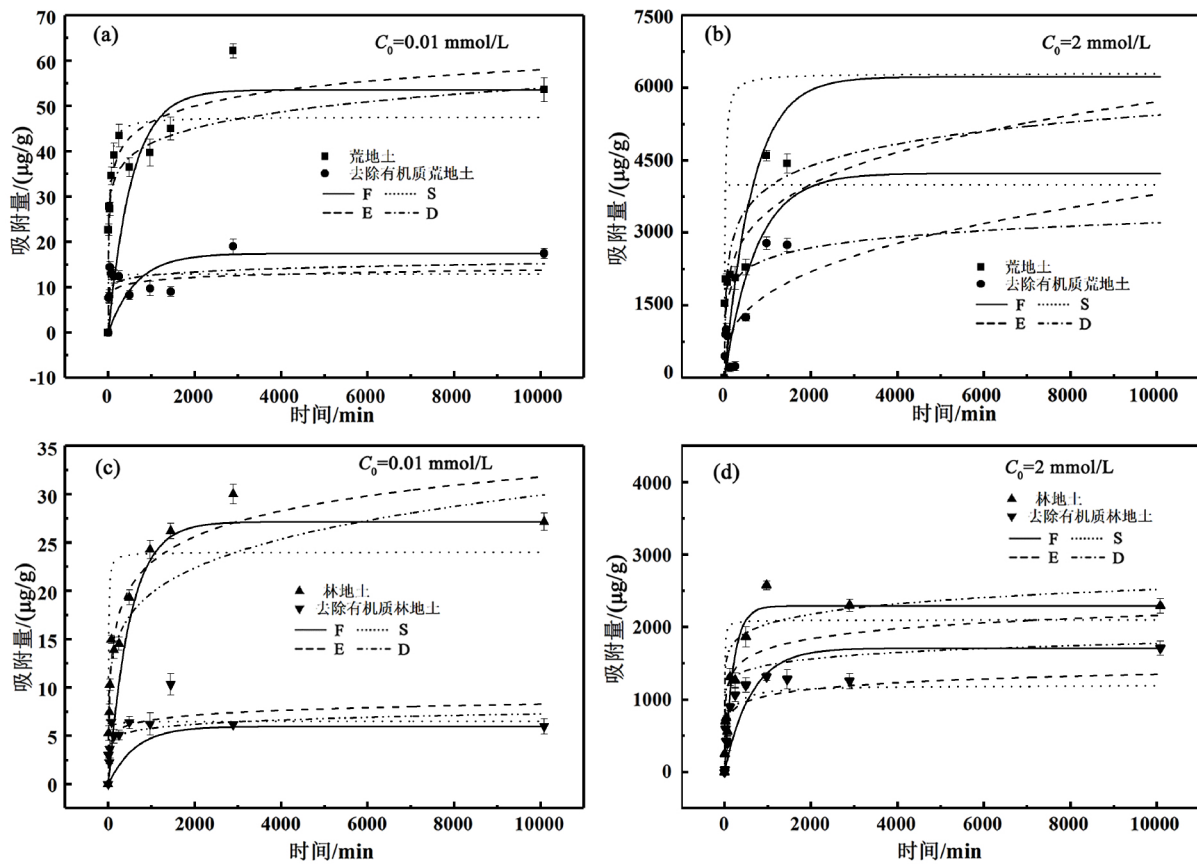
对土壤吸附Sb(V)的吸附动力学过程分别用拟一级动力学方程、拟二级动力学方程、Elovich方程和双常数方程进行拟合。拟合公式表达式见表4,拟合参数见表6。在初始浓度低的条件下,对于原始土壤,Elovich方程和双常数方程均有较好的拟合效果,相对来说,Elovich方程的拟合效果更优,荒地土 $R^2=0.899$,林地土 $R^2=0.940$,表明Sb(V)在土壤表面的吸附动力学过程可能受到了化学反应

过程和扩散过程的共同影响^[12]。而对于去除有机质荒地土,相对来说双常数方程拟合的效果略好($R^2=0.586$);对于去除有机质林地土则用拟二级动力学模型拟合效果较好($R^2=0.693$),拟合得出的饱和吸附量($6.97 \mu\text{g/g}$)与实验所得饱和吸附数据($6.154 \mu\text{g/g}$)也很接近,说明该吸附过程主要以化学吸附为主^[30]。在初始浓度高的条件下,双常数方程对荒地土($R^2=0.902$)和去除有机质荒地土($R^2=0.786$)拟合效果均最好,而对于林地土和去除有机质林地土,拟一级动力学方程和拟二级动力学方程拟合效果优于双常数方程和Elovich方程。

土壤对Sb(V)的吸附过程可分为快速吸附和慢速吸附两个阶段^[12]。如图3所示,快速吸附阶段在70 min之内完成,之后是慢速反应阶段,且70 min之后,随着吸附时间的增大,吸附量上下波动,说明在吸附的过程中伴随有解吸现象。随着吸附时间增长,吸附曲线趋于平缓,吸附速度变慢,吸附与解吸逐渐达到平衡。有研究表明快速吸附阶段受其化学反应和表面扩散机制影响,而慢速吸附阶段与重金属向腐殖质的微孔、反应能态较低点位、无机矿物扩散以及表面沉淀有关^[31]。本实验结果显示在初始浓度较低(0.01 mmol/L)的条件下(图3a、c),锑在较短的时间内吸附趋于平衡;而初始浓度相对较大(2 mmol/L)时(图3b、d),土壤吸附Sb(V)趋于平衡的时间相对慢一些,该特征在荒地土中尤为明显。原因可能还是与荒地土含有相对高

表 6 动力学吸附拟合参数
Table 6 Fitted parameters of the sorption kinetics

初始浓度 C_0 (mmol/L)	土壤	拟一级动力学方程			拟二级动力学方程			Elovich 方程			双常数方程		
		q_{e1}	k_1	R^2	q_{e2}	k_2	R^2	A	B	R^2	k	n	R^2
0.01	荒地土	45.199 4	0.031 4	0.730	47.60	0.001 0	0.811	55.494	0.203 8	0.899	19.561 9	0.119 6	0.890
	林地土	24.954 4	0.007 6	0.820	26.90	4.089 2	0.909	1.522	0.265 8	0.940	5.752 6	0.188 7	0.884
	去除有机质荒地土	12.751 7	0.072 3	0.530	13.10	0.011 1	0.520	1 075.500	1.055 4	0.575	7.385 2	0.083 5	0.586
	去除有机质林地土	6.570 2	0.024 5	0.658	6.97	0.005 0	0.693	7.921	1.461 6	0.627	2.972 3	0.106 5	0.587
2	荒地土	4967.880 9	0.002 6	0.590	6 269.00	8.509 2	0.680	244.870	0.0015	0.835	753.008 6	0.2294	0.902
	林地土	2 597.633 9	0.018 8	0.761	2 742.00	9.541 8	0.718	678.490	0.003 1	0.540	994.623 5	0.123 3	0.474
	去除有机质荒地土	3 342.528 9	0.001 1	0.691	4 225.90	2.475 0	0.782	41.772	0.002 1	0.668	166.537 5	0.348 8	0.786
	去除有机质林地土	1 738.420 7	0.018 9	0.853	1 826.00	1.470 2	0.784	403.940	0.004 6	0.590	649.810 1	0.126 4	0.515



F-拟一级动力学方程; S-拟二级动力学方程; E-Elovich 方程; D-双常数方程

图 3 土壤吸附 Sb(V) 的动力学过程

Fig.3 Kinetics of Sb(V) sorption on soils

含量的碳酸钙有关,李璐璐等^[12]研究锑在石灰土中的吸附也出现了类似现象,由于石灰土含有大量碳酸钙,其吸附进行到 30 天仍未完全达到平衡。在碳酸盐岩类型的土壤中,当体系锑初始浓度较高时, Sb(V) 和 Ca^{2+} 易发生沉淀反应,该沉淀反应是导致吸附反应缓慢的原因^[32],使得体系锑初始浓度升高时,土壤对锑的吸附量越大,吸附达到平衡所需时间也就越长。

3 结论

1) 两种供试土壤均对 Sb(V) 表现出了一定的吸附能力,相对来说,荒地土具有最大的吸附能力,其对 Sb(V) 的最大吸附量是林地土的 2.9 ± 0.2 倍。结合土壤基本理化性质及矿物学特征,研究认为土壤粘粒、铁矿物和碳酸钙是影响土壤吸附 Sb(V) 的主要因素。有机质对土壤吸附 Sb(V) 的促进作用

只表现在锑浓度较低的体系中,而在锑浓度较高的体系中有机的影响并不显著。

2) Langmuir 模型与 Freundlich 模型对两种供试土壤吸附 Sb(V) 均有较好的拟合效果,拟合系数 $R^2 \geq 0.988$ 。根据 Langmuir 模型拟合的最大吸附量,荒地土是林地土的 2.6 倍,与实验结果(2.9 倍) 相

差不多,表明荒地土具有最强的吸附能力。

3) 动力学模型拟合结果表明,在初始浓度低的条件下,荒地土和林地土对锑的吸附适用 Elovich 进行拟合;在初始浓度高的条件下,双常数方程对荒地土拟合效果较好,拟一级动力学方程和拟二级动力学方程对林地土拟合效果较好。

参 考 文 献

- [1] United States Environmental Protection Agency. Water Related Fate of the 129 Priority Pollutants. Vol. 1[R]. Washington DC, USA, EP-440/4-79-029A, 1979: 23-29.
- [2] Council of the European Communities (1976) Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the community [J]. Official Journal of the European Communities, 1976, 129: 23-29.
- [3] Johnson C A, Moench H, Wersin P, et al. Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges [J]. Journal of Environmental Quality, 2005, 34(1) : 248-254.
- [4] Mitsunobu S, Takahashi Y, Terada Y. Micro-XANES evidence for the reduction of Sb(V) to Sb(III) in soil from Sb mine tailing [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4) : 1281-1287.
- [5] Fan J X, Wang Y J, Cui X D, et al. Sorption isotherms and kinetics of Sb(V) on several Chinese soils with different physicochemical properties [J]. Journal of Soils and Sediments, 2013, 13(2) : 344-353.
- [6] 孙倩, 王玉军, 范婷婷, 等. Sb(V) 在不同类型土壤上的吸附及其影响因素研究 [J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(8) : 1507-1514.
- [7] Vithanage M, Rajapaksha A U, Dou X, et al. Surface complexation modeling and spectroscopic evidence of antimony adsorption on iron-oxide-rich red earth soils [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 406(18) : 217-224.
- [8] 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 [J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2011, 47(1) : 76-79.
- [9] Steely S, Amarasiriwardena D, Xing B. An investigation of inorganic antimony species and antimony associated with soil humic acid molar mass fractions in contaminated soils [J]. Environmental Pollution, 2007, 148(2) : 590-598.
- [10] Dousova B, Buzek F, Herzogova L, et al. Effect of organic matter on arsenic(V) and antimony(V) adsorption in soils [J]. European Journal of Soil Science, 2015, 66(1) : 74-82.
- [11] Ceriotti G, Amarasiriwardena D. A study of antimony complexed to soil-derived humic acids and inorganic antimony species along a Massachusetts highway [J]. Microchemical Journal, 2009, 91(1) : 85-93.
- [12] 李璐璐, 张华, 周世伟, 等. 中国南方两类典型土壤对五价锑的吸附行为研究 [J]. 土壤学报, 2014, 51(2) : 278-285.
- [13] 宁增平, 肖唐付. 锑的表生地球化学行为与环境危害效应 [J]. 地球与环境, 2007(2) : 176-182.
- [14] Okkenhaug G, Zhu Y G, Luo L, et al. Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(10) : 2427-2434.
- [15] 何孟常, 季海冰, 赵承易, 等. 锑矿区土壤和植物中重金属污染初探 [J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2002(3) : 417-420.
- [16] Tserenpil S, Liu C Q. Study of antimony (III) binding to soil humic acid from an antimony smelting site [J]. Microchemical Journal, 2011, 98(1) : 15-20.
- [17] 项萌, 张国平, 李玲, 等. 广西铅锑矿冶炼区表层土壤重金属污染的分布规律 [J]. 矿物学报, 2011, 31(2) : 250-255.
- [18] Chang A C, Pan G X, Page A L, et al. Developing human health-related chemical guidelines for reclaimed water and sewage sludge applications in agriculture [A]. In: Division of Environmental Health: World Health Organization [M]. Greece: 2002, 1-94.
- [19] 齐文启, 曹杰山. 锑(Sb) 的土壤环境背景值研究 [J]. 土壤通报, 1991, 22(5) : 209-211.
- [20] He M, Wang X, Wu F, et al. Antimony pollution in China [J]. Science of the Total Environment, 2012, 421-422(3) : 41-50.
- [21] Oorts K, Smolders E, Degryse F, et al. Solubility and toxicity of antimony trioxide (Sb₂O₃) in soil [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(12) : 4378-83.
- [22] Mitsunobu S, Harada T, Takahashi Y. Comparison of antimony behavior with arsenic under various soil redox conditions [J]. Acta Geochimica, 2006, 40(s1) : 98-99.
- [23] 项萌, 张国平, 李玲, 等. 广西铅锑矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律 [J]. 环境科学, 2012, 33(1) : 265-272.
- [24] 杨黎芳, 李贵桐, 林启美, 等. 栗钙土不同土地利用方式下土壤活性碳酸钙 [J]. 生态环境学报, 2010, 19(2) : 428-432.
- [25] 胡宁静, 骆永明, 宋静. 长江三角洲地区典型土壤对镉的吸附及其与有机质、pH 和温度的关系 [J]. 土壤学报, 2007, 44(3) : 437-443.
- [26] He Y, Xu J, Wang H, et al. Potential contributions of clay minerals and organic matter to pentachlorophenol retention in soils [J]. Chemosphere, 2006, 65(3) : 497-505.

- [27] Guo X , Wu Z , He M , et al. Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: adsorption behavior and surface structure [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2014 , 276: 339–345.
- [28] 江承香, 夏建国, 贺文林, 等. 老冲积黄壤微团聚体对 As(V) 与 P 竞争吸附—解吸特性 [J]. *水土保持学报* , 2015 , 29(5) : 212–219.
- [29] Bradl H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents [J]. *Journal of Colloid & Interface Science* , 2004 , 277(1) : 1–18.
- [30] Ho Y S. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat [J]. *Water Research* , 2000 , 34(3) : 735–742.
- [31] Axe L , Anderson P R. Experimental and theoretical diffusivities of Cd and Sr in hydrous ferric oxide [J]. *Journal of Colloid & Interface Science* , 1997 , 185(2) : 436–448.
- [32] Carriere P P E , Reed B E , Cline S R. Retention and release of lead by a silty loam and a Fine sandy loam. II. kinetics [J]. *Separation Science and Technology* , 1995 , 30(18) : 3471–3487.

Sorption Behaviors of Sb(V) on Soils from an Antimony Smelting Area

JIANG Zaiju¹ , WU Pan¹ , LI Ling² , LIAO Lu¹ , WU Fuzhong³

(1. College of Resources and Environmental Engineering , Guizhou University , Guiyang 550025 , China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 , China; 3. College of Materials and Metallurgy , Guizhou University , Guiyang 550025 , China)

Abstract: This study investigated sorption isotherms and kinetics of Sb(V) on different soils from an antimony smelting area. Results showed that sorption isotherms of wasteland and woodland soils fitted well with both Langmuir and Freundlich equations ($R^2 \geq 0.988$). Wasteland soils showed higher sorption abilities to Sb(V) than woodland soils, approximately 2.9 ± 0.2 times higher. Wasteland soils showed a strong sorption ability of Sb(V), especially at high Sb(V) concentrations. By comprehensive considerations of basic physico-chemical properties and mineralogical characteristics of soils, this study concluded that contents of clay, iron minerals and calcium carbonate are main controlling factors of Sb(V) sorption on these soils, while effects of organic matter (OM) was only notable in cases of low initial concentrations of Sb(V) but high initial concentrations. Sorption rates of Sb(V) in all treatments were fast during the first 70 min, and then slower for the rest experiment period. The sorption kinetics of Sb(V) on both wasteland and woodland soils could be described well by the Elovich equation when the initial concentration was low ($C_0 = 0.01$ mmol/L), but when the high initial concentration was high ($C_0 = 2$ mmol/L), the double constant equation fitted better for wasteland soils, while pseudo-first-order and pseudo-second-order models were more suitable for woodland soils.

Key words: soil; Sb(V); equilibrium sorption; sorption kinetics