

蒙山茶园土壤组分对铝的吸附解吸动力学特征的影响

夏建国, 何芳芳, 罗婉

(四川农业大学资源环境学院, 成都 611130)

摘要:为了探讨铝在土壤中迁移、转化的环境化学行为,以蒙山茶园土壤为供试土壤,采用间歇法研究了原土及各粒级对铝吸附解吸的动力学特征,分析土壤有机质、游离氧化铁含量和CEC与铝的吸附解吸动力学特征的关系,以期为茶园土壤科学管理、降低茶叶中铝含量提供科学参考。结果表明:两种茶园土壤对铝的吸附量均随时间的延长而增加,以最大吸附量为例,紫色土表现为粘粒($1\,009.26\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>粉粒($510.17\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>细砂粒($269.13\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>原土($144.91\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>粗砂粒($217.94\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),黄壤表现为粘粒($477.56\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>粉粒($327.62\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>原土($152.54\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>细砂粒($136.90\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>粗砂粒($174.61\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);两种土壤对铝均存在静电吸附和专性吸附,以60 min为界分为快速反应阶段和慢速反应阶段,吸附平衡时间为240 min;双常数方程及Elovich方程可以很好地描述两种土壤对铝的吸附解析动力学过程,方程拟合均能达到极显著水平($P<0.01$);土壤的有机质、游离氧化铁、CEC与吸附速率呈显著或极显著正相关,与吸附速率的下降率呈显著负相关,而在解析阶段,三项指标与两种土壤的解析率相关性都不明显。

关键词:茶园土壤;土壤组分;铝;吸附-解吸;动力学特征

中图分类号:X131.3 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)02-0358-09 doi:10.11654/jaes.2014.02.022

Effect of Kinetics Characteristics of Aluminum Adsorption-desorption by Components of Tea Garden Soil in Mengshan

XIA Jian-guo, HE Fang-fang, LUO Wan

(College of Resources and Environment, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

Abstract: Soil aluminum (Al) availability is critical to tea growth. A study was carried out to examine adsorption and desorption kinetics of aluminum by bulk soil and different soil particles collected from Mengshan tea garden using intermittent method. Relationship of adsorption-desorption kinetics characteristics of Al with soil organic matter, free iron oxide content, and CEC was explored. In purple soil, maximum adsorption of Al was clay ($1\,009.26\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)> silt ($510.17\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)> fine sand ($269.13\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)> raw soil ($144.91\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)> coarse sand ($217.94\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), while it was clay ($477.56\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)> silt ($327.62\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)> raw soil ($152.54\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)> fine sand ($136.90\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)> coarse sand ($174.61\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in yellow soil. Electrostatic and specific adsorption contributed to Al adsorption by two soils. Adsorption of Al by soils increased with time, reaching an equilibrium in 240 min. Fast adsorption was complete at 60 min. Double constant equation and Elovich equation could fit the process of Al kinetics ($P<0.01$). Soil organic matter, free iron oxide, and CEC were significantly or extremely significantly positively correlated with Al adsorption rates, but not with Al desorption rates.

Keywords: tea soil; soil particles; aluminum; adsorption-desorption; kinetics

茶树具有喜酸和喜暖湿的生态特性,其体内累积的铝比同样在酸性土壤中生长的桑树、柑桔等植物几乎高10倍,茶树体内平均含铝量在 $1500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上,有些老叶中含铝量甚至达 $20\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。研究

表明,茶树能在活性铝含量较高的酸性土壤上生长得很好,且适量的铝会促进茶树生长,如增强茶树净光合作用,提高 CO_2 同化能力,从而提高茶叶产量^[4-5]。茶叶中的铝含量与土壤中的水溶态铝和交换态铝等活性铝的含量有关,且在一定土壤条件下,土壤固相表面的吸附作用是控制土壤中水溶态铝和交换态铝含量的重要过程。因此,土壤中铝的吸附特性对土壤活性铝含量具有显著影响,进而影响茶树的生理效应^[6]。但也有

收稿日期:2013-05-22

基金项目:四川农业大学学科建设双支计划项目(2013)

作者简介:夏建国(1967—),男,博士,教授,研究方向为土地利用与环境。E-Mail: xiajianguo@126.com

研究表明,在酸性条件下,土壤中的铝会从难溶性的硅酸盐或氧化铝等形式转化为大量的可溶性铝,从而对大多数植物的生长产生抑制或毒害^[7-8],因而有关铝毒的研究也越来越引起人们的重视。目前,关于土壤对铝的吸附及其形态变化特征及铝毒对农作物的影响研究较多^[9-13],但对环境特别是铝毒对茶树的生理影响的研究较少^[5],众多的研究都是将土壤作为一个整体来分析铝的吸附特征、影响因素及其形态转化规律,而较少考虑土壤中不同粒径在理化性质上的差异对铝环境化学行为所造成的影响。因此,本研究以蒙山茶园土壤为例,研究其不同粒径对铝的吸附解吸动力学特征,探讨铝在茶园土壤中迁移、转化的环境化学行为,以期为我国茶叶原产地保护及铝毒的防治提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与制备

蒙山是中国茶业和茶文化发祥地之一,也是四川名优茶重点产区。蒙山茶园主要分布在山体的阳坡面,茶园依坡而建,是典型的亚热带中低山茶园,其土壤类型主要为黄壤和酸性紫色土。2012 年 11 月采集蒙山茶园土壤——黄壤和酸性紫色土,每个采样区按照“S”形采集 0~20 cm 表层土壤,均匀混合,用四分法取土,新鲜土样装入无菌塑料袋内,实验室自然风干,四分法取部分风干土研磨过 0.15 mm 尼龙筛备用。

1.2 土壤粒径分级方法和性质测定

1.2.1 土壤粒径的分级

土壤的机械组成采用国际制,分为粘粒、粉粒、细砂粒和粗砂粒,其对应的粒径分别为 ≤ 0.002 、 $0.002\sim 0.02$ 、 $0.02\sim 0.2$ 、 $0.2\sim 2$ mm^[14-15]。分离方法为:称 200 g 风干土样于塑料袋中,加去离子水 1 L,混匀浸泡过夜后

超声 30 min,用湿筛法分离出 >2 mm 和 $0.2\sim 2$ mm 的土壤颗粒,剩下的浊液用沉降虹吸法分离,通过 Stokes 定律计算沉降时间,用虹吸-沉降法反复提取出 ≤ 0.002 、 $0.002\sim 0.02$ 、 $0.02\sim 0.2$ mm 粒径土粒,直至悬液接近澄清。以上步骤重复多次直至样品数量达到实验分析所需要的数量,所有的样品冷冻干燥后,研磨过 0.15 mm 筛备用。

1.2.2 土壤理化性质的测定

根据土壤农业化学分析方法^[16]测定:土壤 pH 值按 1:2.5 的水土比,采用电位法;土壤有机质含量采用重铬酸钾外加热法;阳离子交换量(CEC)采用醋酸铵交换法(pH=7.0);游离氧化铁采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠(DCB 法)提取,邻啡罗啉比色法;土壤中交换态铝采用 1 mol·L⁻¹ KCl 提取,铬天青 S 比色法;土壤中全铝采用浓 HF-HClO₄(1:1)消化法提取,铬天青 S 比色法。供试茶园土壤原土及各粒径组分的基本性质见表 1。

1.3 动力学描述实验

1.3.1 各粒径土壤组分对铝的吸附动力学实验

称取原土及各个粒径土样若干份,每份 1.0 g 置于离心管中,均加入浓度 100.0 mg·L⁻¹ 的铝溶液 20.0 mL,以 0.01 mol·L⁻¹ NaCl 作为支持电解质,用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 和 NaOH 将混合溶液 pH 调至 (4 ± 0.5),恒温(25 ± 1)℃分别振荡 5、10、20、40、60、120、240、360、720、1440 min,离心后用铬天青 S 比色法测铝的含量,再用差减法计算土壤铝的吸附量,实验均设 3 个重复。

1.3.2 各粒径土壤组分对铝的解吸动力学实验

将离心管进行称重后,称取原土及各个粒径土样若干份,每份 1.0 g 于离心管中,然后加入浓度 100.0 mg·L⁻¹ 的铝溶液 20.0 mL,以 0.01 mol·L⁻¹ NaCl 作为

表 1 土壤原土及各粒径组分的基本性质
Table 1 Basic properties of bulk soils and soil particles

土壤类型	粒径	粒径含量/%	有机质含量/g·kg ⁻¹	pH(H ₂ O)	游离氧化铁含量/g·kg ⁻¹	CEC/cm ^{ol} ·kg ⁻¹	交换态铝/mg·kg ⁻¹	总铝/g·kg ⁻¹
紫色土	原土	—	16.06	4.1	11.91	11.3	310.41	104.97
	粗砂粒	69.51	9.51	4.4	7.21	6.65	140.17	112.95
	细砂粒	16.71	29.42	4.4	15.80	18.07	240.74	85.04
	粉粒	8.13	42.94	4.2	21.27	20.16	475.16	151.58
	粘粒	5.57	56.65	4.4	27.14	32.53	774.43	148.06
黄壤	原土	—	28.62	3.8	15.45	10.03	475.16	109.57
	粗砂粒	53.60	19.04	4.3	12.26	9.46	265.76	94.55
	细砂粒	18.03	14.46	4.4	11.47	6.64	339.35	91.18
	粉粒	11.65	33.75	4.1	20.05	19.21	502.15	126.59
	粘粒	16.52	35.61	4.1	23.98	28.73	958.41	270.55

支持电解质,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 NaOH 将混合溶液 pH 调至 (4 ± 0.5) , 恒温 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 振荡 4 h (此为依据吸附动力学实验得出的吸附平衡时间), 平衡过夜后离心过滤测定铝的浓度, 再称取吸附实验后得到的样品残渣与离心管的重量, 然后向离心管中加入 $20 \text{ mL } 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液, 用以解吸吸附的铝, 恒温 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 分别振荡 5、10、20、40、60、120、240、360、720、1440 min, 离心过滤后用铬天青 S 比色法测铝的含量, 根据吸附平衡液的浓度、残留液体积和不同时间的解吸浓度计算土壤铝的解吸量。

1.3.3 空白实验

由于茶园土壤中的活性铝含量较高, 在吸附过程中土壤中的活性铝也可以溶出, 解吸过程中也可能溶出一部分交换态铝, 这些铝都会对实验数据产生影响。因此, 在所有吸附动力学实验中均设置空白对照, 即称取相同量的土样, 加入不含铝离子的空白溶液, 与外源铝的吸附动力学实验相同条件下进行吸附实验, 在数据处理时扣除空白吸附-解吸溶液中的铝浓度, 空白实验均设置 3 个重复。

1.4 铝的测定

铝的测定均按照国标 GB/T 9793—2008, 采用铬天青 S 比色法, 选用上海安亭 7200 型分光光度计, 以试剂空白为参比溶液, 在波长 620 nm 下测定。其所需各溶液的配制如下。

(1) 铝标准溶液: 准确称取 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 13.888 9 g 置于烧杯中, 加蒸馏水将其完全溶解后, 转移至 1 L 容量瓶中, 并用微量加液器加入少量浓硝酸将其酸化, 定容, 摇匀, 即配得浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铝标准溶液, 其余各浓度的铝标准溶液, 用此浓度溶液逐级稀释即可。

(2) 铬天青 S 混合液 (GB/T 603—2002) 两种。

溶液 I: 称取 0.5 g 十六烷基三甲基溴化铵, 溶于水, 稀释至 100 mL; 溶液 II: 称取 0.04 g 铬天青 S, 加 5 mL 乙醇 (95%) 溶解, 稀释至 100 mL。

取 10 mL 溶液 I 及 50 mL 溶液 II, 稀释至 100 mL, 保存于棕色瓶备用, 本研究以此为基础, 临用时现配。

(3) pH=6.5 的乙酸-乙酸钠缓冲液 (GB/T 603—2002): 称取 59.8 g 乙酸钠, 溶于水, 加 1.4 mL 乙酸 (冰醋酸) 稀释至 200 mL。

(4) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液: 吸取 84.63 mL 浓盐酸, 加水稀释定容至 1 L 容量瓶中。

(5) $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的抗坏血酸溶液: 准确称取 1.00 g 抗

坏血酸, 加蒸馏水将其完全溶解后, 转移至 100 mL 容量瓶中, 定容, 临用时现配。

2 结果与讨论

2.1 原土及各粒级土壤组分对铝的吸附动力学特征

2.1.1 吸附动力学曲线

从两种茶园土壤原土及各粒级组分对铝的吸附动力学曲线来看, 吸附初期吸附量急剧增加, 但随着时间的延长, 吸附量的增加变缓直到趋于平衡。这表明两种土壤对铝的吸附过程可分为快速反应和慢速反应两个阶段, 其结果与前人研究一致^[17-18]。紫色土在前 60 min 为快速反应阶段, 原土和粗砂粒可达最大吸附量的 79% 以上, 细砂粒、粉粒和粘粒可达最大吸附量的 90% 以上, 特别是在前 5 min, 所有粒级土壤对铝的吸附量可达最大吸附量的 50% 以上, 其中粘粒的吸附量在前 5 min 能达到最大吸附量的 78.07%; 此后, 吸附呈现慢速反应过程, 120 min 后土壤吸附量均能达到最大吸附量的 94% 以上, 粘粒达到吸附平衡, 240 min 后原土及各粒级土壤均达到吸附平衡。而黄壤在前 5 min 内, 原土及各粒级土壤对铝的吸附量均能达最大吸附量的 28.86%~58.00%, 10 min 时能完成最大吸附量的 41.05%~74.66%, 60 min 时达最大吸附量的 76% 以上; 此后, 吸附呈现慢速反应过程, 120 min 时吸附量均能达到最大吸附量的 83% 以上, 到 240 min, 基本达到吸附平衡 (图 1)。

土壤吸附铝的速率在不同阶段表现出不同的特点, 在初期吸附速率上升迅速, 但随时间的延长反应速率逐渐减小最终接近平衡状态。产生这种现象的原因是因为土壤表面的吸附点位是一定的, 在初期, 吸附点位较多因此吸附反应较快, 随着吸附点位的不断减少, 吸附速率必然会逐渐减小, 直至吸附平衡。同时由于土壤固相表面存在高能和低能两种不同能态的吸附位点, 铝离子既可吸附于土壤的低能吸附位, 又可以吸附于土壤的高能吸附位。在反应初期土壤颗粒的外表面暴露了大量吸附位点, 从而静电吸附和专性吸附会同时发生, 且吸附速率较快, 但一段时间以后, 静电吸附基本达到饱和, 且暴露于颗粒表面的活性反应吸附位点也逐渐减少, 虽然专性吸附仍然存在, 但由于吸附位点减少, 其增长速度也会减缓, 直至颗粒外的吸附位点吸附完全后, 吸附容量不会再随时间变化而增大, 从而达到了吸附的饱和平衡值^[19-20]。

不同茶园土壤原土及各粒级土壤组分对铝的吸附能力也不尽相同, 其中紫色土对铝的吸附量为粘

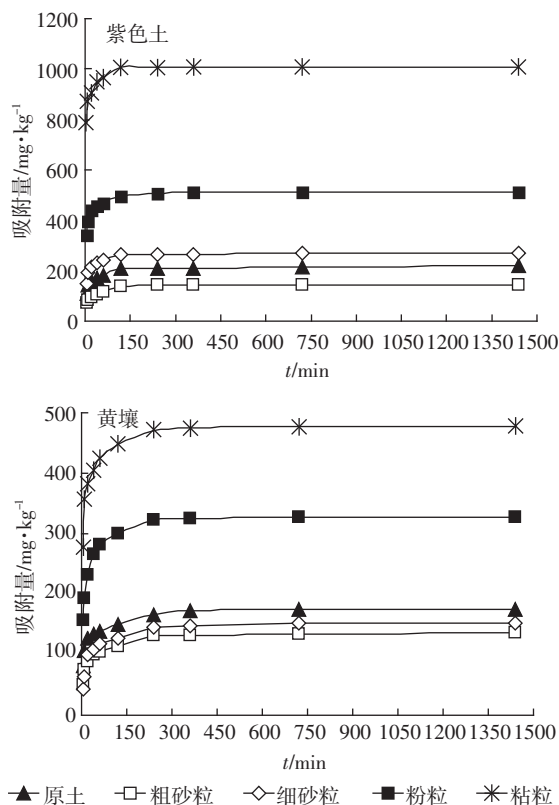


图1 土壤原土及各粒级土壤组分对铝的吸附动力学曲线

Figure 1 Kinetic curves of aluminum adsorption by bulk soils and soil particles

粒>粉粒>细砂粒>原土>粗砂粒,黄壤对铝的吸附量为粘粒>粉粒>原土>细砂粒>粗砂粒,两种土壤对铝的吸附量均以粘粒最大、粗砂粒最小,吸附量大小基本与颗粒大小成反比,说明铝的吸附量一定程度上取决于土壤颗粒的表面积大小^[21]。因为随着粒级的减少,比表面增大,单位质量内含有的粘土矿物及金属氧化物就越多,便能提供更多的吸附位点,从而有利于铝的吸附。除黄壤的细砂粒和粗砂粒外,两种土壤的原土和各粒级对铝的吸附量均与土壤有机质、游离氧化铁、CEC的含量大小顺序一致。研究表明,土壤有机质及游离氧化铁是专性吸附的载体,有机质含量的提高一般能增加金属离子的吸持量^[22],CEC的大小对金属离子的吸附行为也有较大影响^[23],这与实验中铝的吸附量与土壤组分呈正比的现象相一致。黄壤中细砂粒和粗砂粒的吸附量与有机质、游离氧化铁和CEC的含量大小顺序相反。这主要是由于粗砂粒中含有部分未分离的植物残体所以有机质含量较高^[24],但与细砂粒相比有机质、游离氧化铁等的含量相差并不大,同时由于其比表面较小,能提供的吸附位点少于细砂粒,因而细砂粒对铝的吸附量仍然高于粗砂粒。

2.1.2 吸附动力学速率与时间的关系

不同反应阶段吸附速率(V)与时间(t)的关系可用双常数速率方程来描述,其表达式如下:

$$\ln V = A + B \ln t \quad (1)$$

式中: V 为不同反应阶段的吸附速率; t 为时间; A 和 B 为常数。 B 是反应速率随时间延长,吸附速率下降快慢的量度(即下降率), B 越小,表明吸附速率下降越快; A 越大,表明反应初期,即 $t=1$ min时的反应速率越快。

从两种茶园土壤吸附速率与时间的方程拟合参数来看,原土及各粒级土壤组分对铝的吸附速率 V 的自然对数与时间 t 的自然对数均呈极显著相关($P < 0.01$)。 A 和 B 的大小随粒级的变化趋势则正好相反,表现出粒径越小,反应初期的速率越快(即 A 越大),随后其吸附速率下降也越快(即 B 越小)的趋势。从反应初期的吸附速率 A 来看,黄壤的吸附速率较紫色土慢(表2)。这是由于紫色土是恒电荷土壤,其表面带有大量的负电荷,基本不带或很少带正电荷;而黄壤是可变电荷土壤,其表面不仅带有负电荷,还带有大量的正电荷^[25]。一般情况下,土壤对金属离子的吸附所涉及的作用力主要是土壤固相表面的负电荷与金属离子间的静电引力^[26],黄壤表面的正电荷要对铝离子产生排斥,加之其负电荷少于紫色土,静电引力相对较弱,因而对铝离子的吸附速率相对缓慢。

2.1.3 吸附动力学模型

描述土壤吸附动力学过程的方程较多,目前常用

表2 土壤原土及各粒级土壤组分吸附速率与时间的方程拟合参数

Table 2 Equation fitting adsorption rate and time for bulk soils and soil particles

土壤类型	粒级	双常数速率方程 $\ln V = A + B \ln t$		
		r	A	B
紫色土	原土	-0.943**	6.002 5	-1.747 3
	粗砂粒	-0.967**	5.474 7	-1.684 1
	细砂粒	-0.968**	7.038 4	-1.978 4
	粉粒	-0.978**	7.688 0	-2.060 8
	粘粒	-0.982**	9.498 6	-2.433 2
黄壤	原土	-0.959**	5.649 4	-1.661 4
	粗砂粒	-0.956**	4.910 9	-1.509 1
	细砂粒	-0.962**	5.384 4	-1.567 9
	粉粒	-0.975**	6.725 8	-1.790 1
	粘粒	-0.974**	7.342 5	-1.900 8

注:**表示参数检验在0.01水平下显著;*表示参数检验在0.05水平下显著;ns表示参数检验不显著。下同。

的有 Elovich 方程、双常数方程、一级动力学方程和抛物线扩散方程,其表达式分别为:

$$S=a+b\ln t \quad (2)$$

$$\ln S=a+b\ln t \quad (3)$$

$$\ln S=a+bt \quad (4)$$

$$S/S_{\max}=a+bt^{1/2} \quad (5)$$

式中: S 为 t 时间的吸附量或解吸量; t 为反应时间; $S_{\max}$ 为饱和(即最大)吸附量或解吸量; a 、 b 为模型常数。

从两种茶园土壤吸附铝的不同动力学方程拟合参数来看,Elovich 方程和双常数方程拟合均能达到极显著水平($P<0.01$),不适合用一级动力学方程和抛物线扩散方程描述(表 3)。由于 Elovich 方程和双常数方程都属于经验式,其中 Elovich 方程的基本论点是吸附速率会随固相表面吸附量的增加而呈指数下降,主要反映的是包含土体膨胀、吸附位活化、表面扩散等许多因素的化学动力学过程。双常数方程又叫幂函数方程,是由 Kuo 等^[27]根据 Freundlich 方程导出的,两者都适用于描述比较复杂的反应过程,对单一的反应机理并不适合^[28-29]。一级动力学方程和抛物线扩散方程则是建立在化学动力学模型基础上的,抛物线扩散方程适合描述粒子在颗粒内的扩散过程,体现吸附与解吸过程中离子的扩散和转运机制^[30]。由此也说明两种土壤的原土及各粒级土壤对铝的吸附动力学过程不是一个简单可逆的动力学反应,而是一个可能包含吸附、沉淀、聚合、扩散等反应的复杂过程^[31]。

2.2 原土及各粒级土壤组分对铝的解吸动力学特征

2.2.1 解吸动力学曲线

从两种茶园土壤对铝的解吸量变化曲线来看,原

土及各粒级土壤组分对铝的解析量均随时间的增加而增加(图 2)。紫色土原土和粗砂粒在前 60 min 的解吸量能达到最大解吸量的 69.03%~77.35%,此后反应缓慢进行,360 min 时能达到解吸平衡;而细砂粒虽然开始反应较原土和粗砂粒快,在前 60 min 的解吸量能达到 80.54%,但此后反应较慢,360 min 时只能解吸 96.23%,到 720 min 解吸完全;粉粒和粘粒的反应速率则更为缓慢,均以快速反应和慢速反应交叉的形式进行解吸,其中粉粒的转折点出现在 240 min,此时解吸量达到 91.67%,而粘粒则没有明显的转折点,两者都在 720 min 左右达到解吸平衡。黄壤原土在前 60 min 的解吸量能达到最大解吸量的 73.75%,60 min 后反应缓慢进行,到 720 min 才能达到解吸平衡;而粗砂粒和细砂粒解吸速率较原土慢,在前 60 min 解吸量能达到 61.03%~68.11%,此后反应比原土快,在 360 min 时达到解吸平衡;粉粒在 120 min 时解吸量达到 82.11%,在 720 min 时达到解吸平衡;粘粒在 120 min 时解吸量为 73.46%,720 min 达到解吸平衡。

一般来说,静电吸附态的离子可以被碱金属或碱金属盐溶液解吸,且解吸速率较快,但专性吸附的离子则不易被解吸,只能被亲和力更强的金属离子置换,或在酸性条件下解吸^[32]。两种土壤的原土及各粒级组分对铝的解吸过程也分为快速和慢速两个反应过程,表明两种茶园原土及各粒级对铝的吸附除了静电吸附外,还存在专性吸附以及未知吸附。加之铝离子既可吸附于土壤的低能吸附位,又可以吸附于土壤的高能吸附位^[19-20]。在解吸时,吸附在低能吸附位点的铝较容易被解吸,而高能吸附位则较难。因此,快速反

表 3 土壤原土及各粒级土壤组分吸附铝的动力学方程拟合参数

Table 3 Equations for Al kinetics by bulk soils and soil particles

方程	参数	紫色土					黄壤				
		原土	粗砂粒	细砂粒	粉粒	粘粒	原土	粗砂粒	细砂粒	粉粒	粘粒
Elovich 方程	a	100.545 4	54.990 1	147.369 2	339.032 1	789.780 7	70.157 7	39.858	28.620 7	134.492 8	271.024 5
	b	18.491	14.221 9	19.870 2	27.966 9	36.340 8	16.208 3	14.981 2	19.503 6	31.054 6	33.169 2
	r	0.953**	0.958**	0.909**	0.919**	0.902**	0.965**	0.962**	0.955**	0.945**	0.935**
双常数方程	a	4.705 4	4.167 9	5.035 5	5.852 7	6.678	4.379 1	3.915 7	3.775 3	5.017 4	5.644 7
	b	0.108 2	0.130 0	0.092 5	0.062 5	0.040 1	0.124 4	0.159 8	0.203 5	0.126 3	0.085 5
	r	0.932**	0.949**	0.880**	0.895**	0.899**	0.935**	0.917**	0.905**	0.919**	0.905**
一级动力学方程	a	5.106 5	4.648 5	5.383 7	6.087 9	6.828 6	4.837 8	4.507 8	4.535	5.489 9	5.963 8
	b	0.000 3	0.000 3	0.000 2	0.000 1	0.000 1	0.000 3	0.000 4	0.000 5	0.000 3	0.000 2
	r	0.580*	0.599*	0.507 ^{ns}	0.516 ^{ns}	0.520 ^{ns}	0.596*	0.572*	0.544 ^{ns}	0.547 ^{ns}	0.546 ^{ns}
抛物线扩散方程	a	0.690 1	0.640 9	0.751 8	0.817	0.886 1	0.646 5	0.583 2	0.533 9	0.670 9	0.758 4
	b	0.011 3	0.013 1	0.009 3	0.006 9	0.004 4	0.012 6	0.014 7	0.016 9	0.012 2	0.009
	r	0.788**	0.801**	0.708*	0.719**	0.683*	0.819**	0.807**	0.786**	0.763**	0.752**

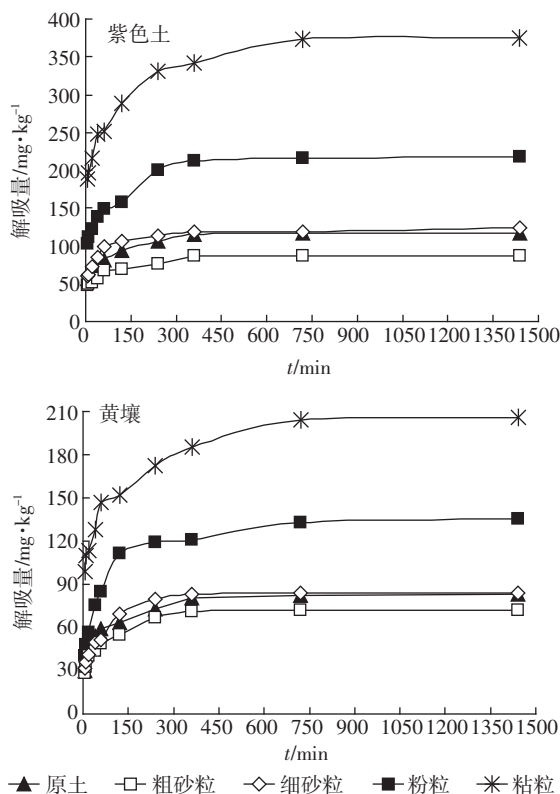


图2 土壤原土及各粒级土壤组分对铝的解吸动力学曲线

Figure 2 Kinetic curves of Al desorption from bulk soils and soil particles

应阶段解吸的主要是依靠静电引力吸附在土壤表面低能吸附位上的铝,而慢速反应阶段解吸的可能是依靠静电引力吸附在高效吸附点上的铝。

2.2.2 解吸动力学速率与时间的关系

从两种土壤原土及各粒级组分对铝的解吸过程的拟合结果来看,解吸速率 V 的自然对数与时间 t 的自然对数均存在极显著的线性关系 ($P < 0.01$),且根据 A 值可以得出紫色土反应初期的解吸速率表现为粘粒 $>$ 粉粒 $>$ 粗砂粒 $>$ 原土 $>$ 细砂粒,黄壤则是细砂粒 $>$ 粗砂粒 $>$ 粉粒 $>$ 粘粒 $>$ 原土,而根据 B 值可以得出不同粒级土壤解吸速率的下降率,其中紫色土是细砂粒 $>$ 粘粒 $>$ 粉粒 $>$ 原土 $>$ 粗砂粒,黄壤是粘粒 $>$ 粉粒 $>$ 原土 $>$ 粗砂粒 $>$ 细砂粒(表4)。由此说明, A 和 B 不存在相关性,且与粒径大小、有机质、游离氧化铁等也无直接的关系,说明土壤对铝的解吸过程不仅与土壤基本理化性质有关,而且还与土壤颗粒表面对铝的亲合力有关。由于黄壤是可变电荷土壤,不仅带有较多的负电荷,而且带有一定量的正电荷,其吸附的铝受到表面正电荷的排斥,便需要较高的吸附结合能才能保持铝吸附于土壤表面^[33]。因此,黄壤解吸的铝大多来自高

表4 土壤原土及各粒级土壤组分解吸速率与时间的回归方程拟合参数

Table 4 Equation fitting desorption rate and time for bulk soils and soil particles

土壤类型	粒级	双常数速率方程		
		r	A	B
紫色土	原土	-0.939**	4.193 7	-1.372 9
	粗砂粒	-0.871**	4.479	-1.630 9
	细砂粒	-0.919**	3.760 7	-1.265 3
	粉粒	-0.947**	4.546 6	-1.308 9
	粘粒	-0.908**	4.783 5	-1.270 1
黄壤	原土	-0.969**	3.988 7	-1.350 3
	粗砂粒	-0.950**	4.136	-1.455 9
	细砂粒	-0.866**	5.644 2	-1.912 4
	粉粒	-0.955**	4.026 3	-1.247 3
	粘粒	-0.914**	4.018 9	-1.195 5

能吸附位上,其解吸速率主要由土壤表面吸附位点对铝的亲合力决定。

2.2.3 解吸动力学模型

从两种茶园土壤解吸铝的不同动力学方程拟合来看(表5),原土及各粒级土壤组分对铝的解吸过程均可以用 Elovich 方程、双常数方程和抛物线扩散方程拟合 ($P < 0.01$),用一级动力学方程拟合时,除紫色土的粉粒和粘粒及黄壤的粘粒能达到极显著水平 ($P < 0.01$)外,其余粒级只能达到显著水平 ($P < 0.05$)。这说明土壤吸附态铝的解吸过程为非均相扩散过程,吸附态铝的解吸可能由不同吸附位点所控制,反映了土壤表面吸附位点对铝的亲合力存在差异^[34]。

2.3 土壤有机质、游离氧化铁、CEC 与土壤铝的吸附解吸动力学特征的关系

从土壤有机质、游离氧化铁、CEC 与土壤对铝的吸附解吸速率和吸附解吸速率的下降率的相关性分析可知,在吸附阶段,土壤有机质、游离氧化铁和 CEC 与土壤的吸附速率 (A) 呈显著 ($P < 0.05$) 或极显著正相关 ($P < 0.01$),与吸附速率的下降率 (B) 呈极显著负相关 ($P < 0.01$);在解吸阶段,土壤有机质、游离氧化铁、CEC 与土壤的解吸速率 (A) 的关系差异较大,而除有机质与黄壤解吸速率的下降率 (B) 呈显著正相关 ($P < 0.05$) 外,游离氧化铁和 CEC 与解吸速率下降率 (B) 相关不显著(表6)。由此说明:在吸附阶段,土壤有机质、游离氧化铁和 CEC 是决定铝吸附速率的主要因素,这3个指标越高,反应初期体系的吸附速率就越快,随后其吸附速率的下降率也就越大,吸附量也越多,说明快速反应阶段是决定其吸附量的主要阶段;

表 5 土壤原土及各粒级土壤组分解吸铝的动力学方程拟合参数
Table 5 Equations for kinetics of Al desorption from bulk soils and soil particles

方程	参数	紫色土					黄壤				
		原土	粗砂粒	细砂粒	粉粒	粘粒	原土	粗砂粒	细砂粒	粉粒	粘粒
Elovich 方程	<i>a</i>	34.229 5	31.026 2	38.638 7	58.158	113.855 9	18.476 3	13.550 2	11.525 2	7.824 7	57.798 2
	<i>b</i>	12.478	8.244 7	12.800 5	23.431 3	37.828 9	9.640 9	8.860 4	11.033 1	18.900 1	20.786 5
	<i>r</i>	0.979**	0.973**	0.970**	0.976**	0.989**	0.986**	0.981**	0.969**	0.983**	0.988**
双常数方程	<i>a</i>	3.822 3	3.636 2	3.890 9	4.392 2	5.001 8	3.314 1	3.117 9	3.168 7	3.411 1	4.347 7
	<i>b</i>	0.144 5	0.124 6	0.142 7	0.149	0.137 4	0.170 4	0.180 1	0.196 7	0.231 1	0.141 7
	<i>r</i>	0.980**	0.973**	0.957**	0.980**	0.990**	0.964**	0.976**	0.970**	0.969**	0.990**
一级动力学方程	<i>a</i>	4.340 9	4.081 5	3.890 9	4.924 4	5.489 4	3.933 5	3.771 2	3.168 7	4.251 9	4.847 5
	<i>b</i>	0.000 4	0.000 4	0.000 4	0.000 4	0.000 4	0.000 5	0.000 5	0.000 5	0.000 6	0.000 4
	<i>r</i>	0.704*	0.711*	0.634*	0.717**	0.744**	0.657*	0.671*	0.663*	0.657*	0.761**
抛物线扩散方程	<i>a</i>	0.552	0.676 3	0.587 2	0.532 5	0.546 4	0.518 3	0.501 3	0.476 8	0.417 6	0.529 4
	<i>b</i>	0.015 4	0.015 7	0.014 3	0.016	0.015 1	0.016 5	0.017 6	0.018 7	0.019 9	0.015 3
	<i>r</i>	0.890**	0.890**	0.836**	0.897**	0.921**	0.863**	0.872**	0.856**	0.873**	0.932**

表 6 土壤性质与双常数速率方程参数的相关性
Table 6 Correlation between parameters of two-constant rate equation and soil properties

土壤性质	吸附				解吸			
	紫色土		黄壤		紫色土		黄壤	
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
有机质	0.987**	-0.978**	0.873*	-0.913*	0.462 ^{ns}	0.747 ^{ns}	-0.758 ^{ns}	0.911*
游离氧化铁	0.976**	-0.961**	0.972**	-0.982**	0.454 ^{ns}	0.779 ^{ns}	-0.580 ^{ns}	0.798 ^{ns}
CEC	0.956**	-0.941**	0.943**	-0.938**	0.390 ^{ns}	0.801 ^{ns}	-0.525 ^{ns}	0.745 ^{ns}

而在解吸阶段,土壤有机质、游离氧化铁、CEC 的含量与其解吸速率的相关性差异较大,不如吸附阶段明显,也说明除了这 3 个指标外,土壤对铝解吸速率的下降率还受其他因素的影响。

3 结论

(1)两种茶园土壤对铝的吸附量表现出反应初期吸附速率迅速上升,随着时间的延长,反应速率逐渐减小并最终接近平衡。其中紫色土对铝的吸附量表现为粘粒>粉粒>细砂粒>原土>粗砂粒,黄壤对铝的吸附量表现为粘粒>粉粒>原土>细砂粒>粗砂粒。两种土壤对铝的吸附量均以粘粒最大,粗砂粒最小,表明原土及各粒级对铝的吸附量与土壤颗粒的比表面大小成正比。

(2)两种茶园土壤对铝的吸附均较快,在反应前 60 min 的吸附量均达到最大吸附量的 70%~90%,吸附动力曲线表明两种茶园土壤对铝的吸附过程由快速吸附、慢速吸附和吸附达动态平衡 3 个阶段组成,说明在对铝的吸附过程中均存在静电吸附和专

性吸附。

(3)双常数方程及 Elovich 方程可以很好地描述两种土壤原土及各粒级对铝的吸附解析动力学过程。这说明两种土壤对铝的吸附动力学过程是一个可能包含吸附、沉淀、聚合、扩散等反应的复杂过程。研究表明吸附态铝的解吸过程为非均相扩散过程,吸附态铝的解吸可能是由不同吸附位点所控制,反映了土壤表面吸附位点对铝的亲合力存在差异。

(4)吸附速率与土壤的有机质、游离氧化铁、CEC 呈显著正相关,3 个指标越高,吸附速率就越快,吸附量也越多,说明快速反应阶段是决定其吸附量的主要阶段。解吸速率与 3 项指标的相关性不明显,表明解析速率与土壤表面对离子的亲和力、离子在不同粒径土壤中的扩散速度等有关。

由此可以看出,影响茶园土壤对铝离子吸附解吸的因素很多,本研究仅选取了有机质、游离氧化铁和 CEC 进行探讨,由于茶园土壤是一个复杂的多相体系,其自身含有的较多的铝,除了理化性质,是否涉及其他一些因素,如离子强度、溶液 pH 值、共存离子

等。因此,在以后研究中可选取更多的影响因素进行分析,从而更全面地把握茶园土壤的理化特性,以期对茶园土壤的合理施肥和科学管理提供理论参考。

参考文献:

- [1] 丁瑞兴,黄 晓. 茶园-土壤系统铝和氟的生物地球化学循环及其对土壤酸化的影响[J]. 土壤学报, 1991, 28(3):229-236.
DING Rui-xing, HUANG Xiao. Biogeochemical cycle of aluminium and fluorine in tea garden soil system and its relationship to soil acidification[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1991, 28(3):229-236.
- [2] 廖万有. 茶生物圈中铝的生物学效应及其研究展望[J]. 福建茶叶, 1995(4):13-17.
LIAO Wan-you. An overview and perspective of aluminum's biological effects from tea biosphere[J]. *Tea in Fujian*, 1995(4):13-17.
- [3] 林郑和,陈荣冰. 铝对茶树叶片抗氧化系统的影响[J]. 热带作物学报, 2009, 30(5):598-602.
LIN Zheng-he, CHEN Rong-bing. The influence of aluminum on the tea tree leaf antioxidant system[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2009, 30(5):598-602.
- [4] 吴 询,林 智. 茶树喜酸及茶园土壤酸化问题的研究结果及进展[J]. 茶叶文摘, 1991(1):1-7.
WU Xun, LIN Zhi. The research results and progress of tea tree is fond of acid and tea garden soil acidification[J]. *Abstract the Tea*, 1991(1):1-7.
- [5] 罗 亮,谢忠雷,刘 鹏,等. 茶树对铝毒生理响应的研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(2):305-308.
LUO Liang, XIE Zhong-lei, LIU Peng, et al. Physiological response of tea plant to aluminum toxicity[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(2):305-308.
- [6] Swift R S, McLaren R G. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids [C]//Bolt G H, Boodt M F, Hayes M H B, et al.(Eds.), Interaction at the soil colloid—soil solution interface. Kluwer Academic Publ., Dordrecht, The Netherlands, 1991:257-292.
- [7] Delhaize E, Ryan P R. Update on environmental stress: Aluminum toxicity and tolerance in plant[J]. *Plant Physiol*, 1995, 107:315-321.
- [8] Kochian L V. Cellular mechanism of aluminum toxicity and resistance in plant[J]. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol*, 1995, 46:237-260.
- [9] 侯赞梅. 茶园土壤铝的吸附特征及形态转化规律[D]. 长春:吉林大学, 2007.
HOU Zan-mei. The adsorption characteristics and morphological transformation regularity of aluminum in tea garden soil[D]. Changchun:Jilin University, 2007.
- [10] 谢忠雷,孙文田,陈 卓,等. 氟铝交互作用对茶园土壤铝吸附特征及形态分布的影响[J]. 吉林大学学报(理学版), 2008, 46(3):565-570.
XIE Zhong-lei, SUN Wen-tian, CHEN Zhuo, et al. Fluorine aluminum interaction in tea garden soil adsorption characteristics and the distribution of the form[J]. *Journal of Jilin University(Science Edition)*, 2008, 46(3):565-570.
- [11] 何芳芳. 蒙山茶园土壤各粒级组分对铝的吸附解吸特征研究[D]. 成都:四川农业大学, 2012.
HE Fang-fang. Study on the adsorption-desorption characteristics of aluminum by particle-sized fractions of Mengshan tea plantation soils[D]. Chengdu:Sichuan Agricultural University, 2012.
- [12] 谢忠雷,李 航,汪精华. 外源有机质存在下钙铝交互作用对茶园土壤铝的吸附能力与活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(2):293-298.
XIE Zhong-lei, LI Hang, WANG Jing-hua. Effects of interaction of calcium-aluminum on the adsorption capacity and active aluminum in tea garden soil under extraneous source organic matter[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(2):293-298.
- [13] 李 航. 硅钙铝交互作用对茶园土壤铝的吸附能力和活性的影响[D]. 长春:吉林大学, 2011.
LI Hang. Effects of interaction of silicon-calcium-aluminum on the adsorption capacity and active aluminum in tea garden soil[D]. Changchun:Jilin University, 2011.
- [14] 李朝丽,周立祥. 我国几种典型土壤不同粒级组分对镉吸附行为影响的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):516-520.
LI Zhao-li, ZHOU Li-xiang. Adsorption of Cd(II) by particle-sized fractions of four typical soils in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):516-520.
- [15] 李朝丽,周立祥. 黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力学研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5):1406-1411.
LI Zhao-li, ZHOU Li-xiang. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) adsorption onto particle-sized fractions of Yellow-Brown soil[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(5):1406-1411.
- [16] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.
LU Ru-kun. The analysis method of soil agricultural chemical[M]. Beijing:Chinese Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [17] Liu Y T, Chen T Y, Wang M K, et al. Mechanistic study of arsenate adsorption on lithium/aluminum layered double hydroxide [J]. *Applied Clay Science*, 2010, 48(3):485-491.
- [18] Strawn D G, Sparks D L. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2000, 64:144-156.
- [19] 薛泉宏,尉庆丰,李宝安,等. 黄土性土壤 K⁺吸附、解吸动力学研究[J]. 土壤学报, 1997, 34(2):113-122.
XUE Quan-hong, WEI Qing-feng, LI Bao-an, et al. Study on K⁺ adsorbing-desorbing kinetics of loessial soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1997, 34(2):113-122.
- [20] Kandpal G, Sivrastava P C, Ram B. Kinetics of desorption of heavy metals from polluted of soils:Influence of soil type and metal source[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2005, 161:353-363.
- [21] William J Walker, Christopher S Cronan, Howard H Patterson. A kinetic study of aluminum adsorption by aluminosilicate clay minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(1):55-62.
- [22] SIX J. Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: A mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture[J]. *Soil Biochem*, 2000, 32:2099-2103.
- [23] 董长勋,熊建军,李 园. 土壤微团聚体基本性质及其对重金属吸

- 附的研究进展[J]. 土壤通报, 2009, 40(4): 792-976.
- DONG Chang-xun, XIONG Jian-jun, LI Yuan. Study progress of basic properties and heavy metal adsorption in micro-aggregates of soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(4): 792-976.
- [24] Amelung W, Zwch W, Follet R F X. Carbon, nitrogen, and sulfur pools in particle-size fractions as influenced by climate[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 62(1): 172-181.
- [25] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 等. 可变电荷土壤中铜离子的解吸[J]. 土壤学报, 2004, 41(1): 68-73.
- ZOU Xian-zhong, XU Jian-min, ZHAO An-zhen, et al. Desorption of copper ions adsorbed by variable charges soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(1): 68-73.
- [26] 凌婉婷, 李学垣, 贺纪正. 土壤表面电荷特征与重金属吸附-解吸的相互关系[J]. 土壤通报, 2002, 33(6): 456-460.
- LING Wan-ting, LI Xue-yuan, HE Ji-zheng. Interaction between heavy metals adsorption-desorption and charge character of soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002, 33(6): 456-460.
- [27] Courchesene F, hendershot W H. Kinetics of sulfate desorption from two spodosols of the laurentians Quebec[J]. *Soil Sci*, 1990, 150: 858-866.
- [28] Shang C, Huang P M, Stewart J W B. Kinetics of adsorption of organic and inorganic phosphates by short-range ordered precipitate of aluminum[J]. *Can J Soil Sci*, 1990, 70(3): 461-470.
- [29] 林玉锁, 薛家骅. 几种动力学方程用于描述土壤锌吸附动力学特性的比较[J]. 南京农业大学学报, 1989, 12(1): 112-117.
- LIN Yu-suo, XUE Jia-hua. Comparison of kinetic equations for desorbing zinc sorption in soils[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 1989, 12(1): 112-117.
- [30] 陈英旭, 朱祖祥, 何增耀. 土壤、矿物对 Cr(VI) 吸附机制的研究[J]. 农业环境保护, 1993, 12(4): 150-152.
- CHEN Ying-xu, ZHU Zu-xiang, HE Zeng-yao. Mechanism of adsorption of Cr(VI) by soils and minerals[J]. *Agro-environmental Protection*, 1993, 12(4): 150-152.
- [31] 魏志远, 黎成厚, 漆智平. 几种土壤氟吸附动力学研究[J]. 土壤通报, 2006, 37(4): 720-722.
- WEI Zhi-yuan, LI Cheng-hou, QI Zhi-ping. Kinetics of fluorine adsorption in several soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(4): 720-722.
- [32] 马海清, 董长勋, 王梦驰. 水稻土团聚体中 Cu^{2+} 的解吸动力学特征[J]. 环境化学, 2010, 29(2): 195-199.
- MA Hai-qing, DONG Chang-xun, WANG Meng-chi. The paddy soil desorption kinetics characteristics of Cu^{2+} in the aggregate[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(2): 195-199.
- [33] 徐明岗. 恒电荷土壤与可变电荷土壤 K^+ 的吸附特性[J]. 土壤肥料, 2002(2): 13-17.
- XU Ming-gang. Study on characteristics of K^+ adsorption by constant charge soils and variable charge soils[J]. *Soil and Fertilizer Institute*, 2002(2): 13-17.
- [34] Stemmer M, Gerzabek M H, Kandeler E. Organic matter and enzyme activity in particle-size fractions of soils obtained after low-energy soil biochemistry[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1998, 30(1): 9-17.