

DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdtqk.2019.0016

宁卓,蔡萍萍,张翠云.不同土壤对化肥厂废水中铵的吸附特征[J].南水北调与水利科技,2019,17(1):113-119. NING Z, CAI P P, ZHANG C Y. Adsorption of ammonium in wastewater from fertilizer plant by different kinds of soils[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2019, 17(1): 113-119. (in Chinese)

不同土壤对化肥厂废水中铵的吸附特征

宁卓^{1,2,4}, 蔡萍萍^{1,3}, 张翠云^{1,4}

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061; 2. 中国地质大学(北京), 北京 100083;
3. 合肥工业大学, 合肥 230009; 4. 河北省地下水污染机理与修复重点实验室, 石家庄, 050061)

摘要:含铵化肥厂废水污灌有可能引起地下水污染。包气带土壤的吸附作用是阻滞其铵进入含水层的重要过程。选取某包气带不同深度4个典型土样,利用室内批模拟实验,以实验室配制硫酸铵溶液作对比,研究土壤对化肥厂废水中铵的吸附动力学及等温吸附特征。结果显示:土壤颗粒极易吸附铵,废水有机物等物质能延长吸附平衡时间,并影响土壤对铵的吸附能力——在低浓度铵溶液中表现为增加作用,在高浓度铵溶液中的表现为受土壤有机质含量影响;不同质地土壤对铵具有不同的吸附行为,总体上黏性土的吸附能力大于砂土;与 *Freundlich* 和 *Langmuir* 等温式相比, *BET* 等温式能够与实验吸附数据更好拟合,验证了 *BET* 公式用于铵等温吸附特征研究的可行性,表明铵在土壤胶体颗粒中的吸附方式为多分子层吸附。

关键词:化肥厂废水;土壤;铵; *BET*;多分子层吸附

中图分类号: X53 文献标志码: A 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Adsorption of ammonium in wastewater from fertilizer plant by different kinds of soils

NING Zhuo^{1,2,4}, CAI Pingping^{1,3}, ZHANG Cuiyun^{1,4}

(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China; 2. China University of Geosciences in Beijing, Beijing 100083, China; 3. Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 4. Key Laboratory of Groundwater Remediation of Hebei Province, Shijiazhuang 050061, China)

Abstract: The discharge of ammonium-containing wastewater from fertilizer plants may cause groundwater contamination. The adsorption by soil in the vadose zone is an important process to prevent ammonium from entering the aquifer. We selected four typical soil samples at different depths in a vadose zone, and conducted batch laboratory experiments to study the adsorption kinetics and isothermal adsorption characteristics of the soils with regard to ammonium in wastewater from fertilizer plants. The ammonium sulfate solution was prepared for the experiments. Results showed that: ammonium can be adsorbed easily by various soil particles. Some materials such as organic matters in the wastewater can prolong the adsorption equilibrium time, and affect the adsorption capacity of soils to ammonium; specifically, they will increase the capacity in low-concentration ammonium solution, but their effects in high-concentration ammonium solution depend on the soil organic matter content. Soils with different textures have different adsorption behaviors. Generally, the adsorption capacity of cohesive soil is better than that of sandy soil. Compared with the *Freundlich* and *Langmuir* isothermal, *BET* adsorption isothermal can better fit the experimental adsorption data. This verifies the feasibility of applying *BET* formula to the study of isothermal adsorption of ammonium and indicates that

收稿日期: 2018-06-15 修回日期: 2018-11-29 网络出版时间: 2018-12-04

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1334.tv.20181203.0910.004.html>

基金项目: 国家自然科学基金项目(41402233; 40872200); 中国地质科学院水文地质环境地质研究所基本科研业务费项目(SK201702)

作者简介: 宁卓(1985—), 男, 陕西宝鸡人, 助理研究员, 主要从事地下水环境与微生物方面研究。E-mail: ningzhuozhuo@163.com

通信作者: 张翠云(1962—), 女, 江西赣州人, 研究员, 博士, 主要从事环境同位素与微生物方面研究。E-mail: zcygeology@163.com

the adsorption of ammonium in soil particles is multi-molecular layer adsorption.

Key words: wastewater from fertilizer plants; soil; ammonium; BET; multi-molecular layer adsorption

铵(Ammonium, NH_4^+)是农作物生长的重要氮源,但具有生物毒性。铵的不合理施用排放不仅能引起地表水的富营养化,还能恶化地下水水质,威胁人体健康^[1-2]。化肥厂废水常作为厂区周边地区的灌溉水源^[3]。在灌溉过程中,废水中的铵会随水向下迁移,有可能污染地下水。土壤的吸附作用可阻滞铵向地下水的迁移^[4]。作为影响铵迁移转化的主要因素,铵的吸附作用引起广泛关注。研究较多的吸附介质有沉积物^[5]、沸石^[6]和各种土壤^[7,8],研究较多的含铵溶液多为配制溶液,也有屠宰场废弃液^[7,9]。土壤对化肥厂废水中铵的吸附研究还比较少见。化肥厂废水具有铵含量高、含有有机质和较多的阴阳离子等特点^[10],并且其铵浓度随化肥厂产品的改变而波动^[11]。因此,有必要进行土壤对化肥厂废水中铵的吸附特征研究。

包气带对铵的吸附性能随着土壤性质和厚度等

性质的变化而变化^[12]。为搞清土壤对铵的吸附影响因素,选取某包气带钻孔不同深度 4 个具有不同性质的典型土样,用 0.01 mol/L CaCl_2 含铵配制溶液作为对比,进行吸附动力学和等温吸附等批实验,研究不同土壤对化肥厂废水铵的吸附特征,有望对化肥厂废水灌溉的可行性评估提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 土壤和化肥厂废水样品的采集与分析

在我国华北某一包气带钻孔中,于不同深度共采集 4 种典型土样(表 1)。采集的样品送回实验室后,进行自然风干、研磨并过孔径为 2 mm 的筛子以去除植物残渣和土壤结核。按照《土壤农业化学分析》方法^[13],对土壤阳离子交换量、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 和土壤有机质进行测定,测试结果见表 1。

表 1 土样采集信息及物化性质

Tab. 1 The sampling information and characteristics of soils

土样	土壤质地	深度/ cm	阳离子交换量								有机质含量/ %	pH
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	/($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)		
T07-2	粉砂质壤土	20	11	124.00	6.09	0.35	1.02	0.02	0.22	0.003	0.41	8.82
T07-6	壤土	150	14	142.00	5.50	0.24	0.67	0.01	0.17	0.002	0.12	9.03
T07-15	砂土	600	4	1.30	5.10	0.19	0.38	0.01	0.08	0.002	0.04	9.15
T07-33	粉砂质黏壤土	1 500	15	165.00	10.10	2.09	19.80	0.01	0.01	0.003	0.12	8.73

化肥厂水样采集于华北某化肥厂废水排污渠。在该取样点上游,化肥厂及周边村庄的生活废水及粪便也排入渠中。采集的水样收集于 10 L 的塑料桶中,并在 1 h 之内运回实验室于 -20°C 保存待

用。另取 1 L 水样,对三氮(NH_4^+ 、 NO_2^- 和 NO_3^-)及其它离子含量、pH、溶解性有机氮(DON)和化学需氧量(COD)进行测定,测定方法参见《水和废水监测分析方法》^[14]。结果见表 2。

表 2 化肥厂废水物化性质

Tab. 2 Characteristics of wastewater from a fertilizer plant

参数 名称	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	Cl^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	DON	COD	pH	电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
	/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)														
数值	0.95	58.46	0.34	144	105	87	378	101	25.1	5.5	52.2	14	173	7.4	1 470

1.2 吸附动力学实验方法

为了解化肥厂废水中除铵之外物质对其吸附性能的影响,所有实验均用含有 0.01 mol/L CaCl_2 的硫酸铵配制,与废水含有同浓度铵的溶液作为对比。硫酸铵溶液配好后,调整 pH 使其与废水保持一致。

称取 3 g 土样于 100 mL 具塞锥形瓶中,加入

30 mL 的硫酸铵溶液或者废水,再加入 100 μL 的氯仿,盖好,150 r/min 的摇床中,室温振荡。分别于 10 min、20 min、30 min、1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h、8 h、10 h、12 h、24 h、36 h、48 h、60 h、72 h、84 h、96 h、108 h 和 120 h 取出锥形瓶,取水土混合液于 50 mL 离心管中,5 000 g 离心 10 min,其上清液通过孔径为 0.45 μm 的滤膜进行过滤,采用靛酚蓝比

色法测定铵浓度进行^[13]。吸附前后溶液铵浓度之差为土壤对铵的吸附量。每个样品重复两次。

1.3 等温吸附实验方法

化肥厂废水铵浓度波动较大,为了全面了解不同浓度下铵的等温吸附性能,配制了质量浓度跨度较大的铵溶液。对于配制溶液,在 0.01 mol/L CaCl₂ 中加入硫酸铵固体,使其铵质量浓度为 10、20、40、80、160、320、640、1 280、1 700、2 100 和 2 560 mg/L。对于废水,先在废水样品中添加 10 mol/L 的 NaOH 溶液,使其 pH 大于 10,而后将其放入 60 °C 的水浴中 8 h,使其铵质量浓度低于 10 mg/L,再用 6 mol/L HCl 调 pH 至原废水 pH 值。加入硫酸铵,使其铵质量浓度同配制溶液。

称取 3 g 土样于 100 mL 具塞锥形瓶中,加入 30 mL 的硫酸铵溶液或者废水,再加入 100 μL 的氯仿,盖好,150 r/min 的摇床中,室温振荡 96 h。取水土混合液,按先前提到的方法进行离心和过滤,并测定其上清液的铵质量浓度。每个样品重复两次。

1.4 计算及等温吸附方程拟合原理

土壤吸附浓度计算公式为

$$q = \frac{30(C_0 - C + C_b)}{3} = 10(C_0 - C + C_b) \quad (1)$$

式中: q 为土壤铵吸附浓度(mg/kg); C_0 为溶液中铵的初始质量浓度(mg/L); C 为吸附后溶液铵质量浓度(mg/L); C_b 为空白浓度,即当溶液中铵的质量浓度为 0 mg/L 时,吸附平衡后溶液中的铵质量浓度。

为拟合方便,对 *Freundlich* 和 *Langmuir* 方程进行线性化处理^[15],分别对应方程(2)和(3):

$$\lg q = \lg k + \frac{1}{n} \lg C \quad (2)$$

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{kq_m} + \frac{1}{q_m} C \quad (3)$$

式中: q 为单位重量干土铵的吸附量(mg/kg); q_m 是 *Langmuir* 吸附等温式中,单位重量干土的最大铵吸附量(mg/kg); C 为达到平衡时,溶液中铵离子质量浓度(mg/L); k 和 n 是常数。

土壤对铵吸附过程可为多层吸附,可以用 BET 公式来描述^[16]。

$$q = \frac{K_1 C}{(1 + K_2 C)(1 - K_3 C)} \quad (4)$$

其中, $K_1 = \frac{Q_m K}{C_s}$, $K_2 = \frac{K-1}{C_s}$, $K_3 = \frac{1}{C_s}$ 。

该公式源于固气体系吸附模型,后来也应用于固液体系中^[16]。其中 Q_m 表示第一层的最大吸附量(mg/kg)。 C_s 一般认为饱和吸附量,而 Ebadi 认为 C_s 仅仅为能够被上部表层吸附的量,可表征吸附能力^[17]。 K 为经验常数。

根据实验数据,利用软件 Origin 8.0 的线性拟合功能(linear curve fit analysis)拟合 *Freundlich* 和 *Langmuir* 线性化方程,利用非线性拟合功能(nonlinear curve fit analysis)拟合 BET 方程。

2 结果与分析

2.1 吸附平衡特征

根据测试数据,做不同类型土壤对废水和配制溶液中铵的吸附动力学曲线(图 1)。结果显示,铵能够被土壤快速吸附。无论是何种溶液和土壤,土壤对铵的吸附量均能在 1 h 内接近平衡状态下的吸附

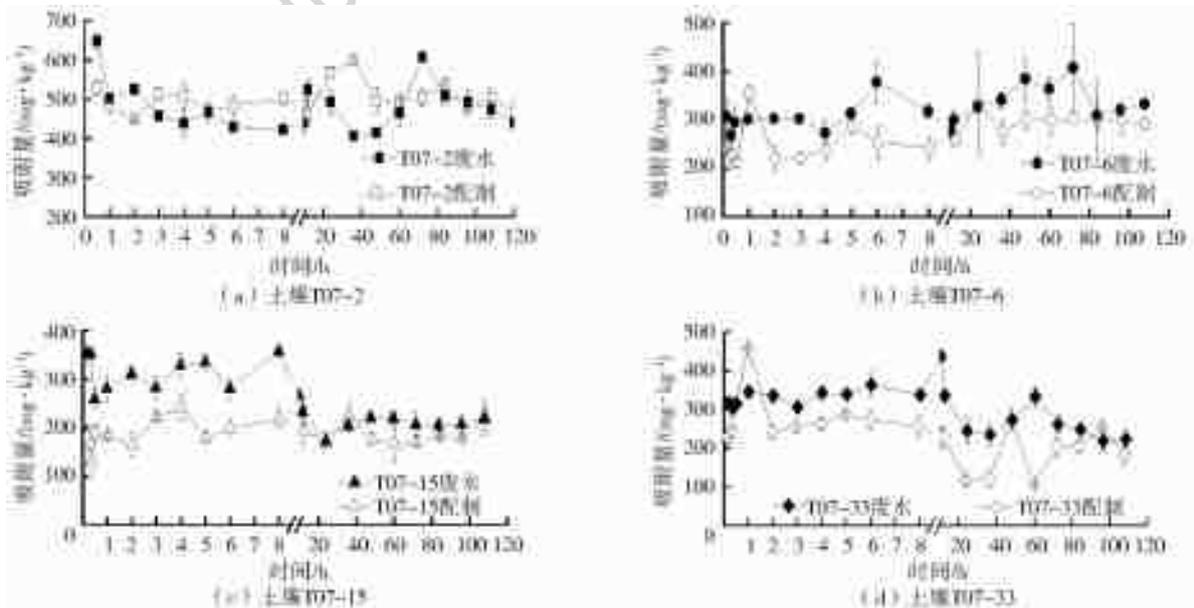


图 1 土壤对铵的吸附量随时间变化曲线

Fig. 1 The changes of ammonium absorption amount by the soils over time

能够被土壤快速吸附。无论是何种溶液和土壤,土壤对铵的吸附量均能在 1 h 内接近平衡状态下的吸附量。因此,进入到包气带土壤中的铵很快被吸附,而阻滞其迁移至地下水中。

对于土样 T07-2 和 T07-6,废水溶液的吸附平衡时间大于配制溶液(48 h vs. 96 h)。而土样 T07-15 和 T07-33 在两种溶液中的吸附平衡时间大致相等。所有体系均在 96 h 达到相对的吸附平衡状态。

对于特定的溶液,不同土样具有不同的吸附平衡浓度。无论在何种溶液中,土壤对铵的吸附量从大到小依次为: T07-2、T07-6、T07-33 和 T07-15。这与土壤性质(如土壤质地和有机质含量)有关。黏土矿物、金属氧化物(主要为铁锰氧化物)、有机物和胶体都是很重要的吸附剂^[18]。T07-2 和 T07-6 含有较高的黏土比例和有机质含量,导致其吸附能力较高。而 T07-33 黏土比例虽高,但其吸附量较低。可能因为 T07-33 含有吸附能力较低的黏土矿物有关:不同的黏土矿物的离子交换性能不同(3~150 meq/100 g)^[19],如蒙脱石与伊利石相比具有较高的离子交换能力^[20]。

除 T07-2 外,特定土壤在废水中的吸附量大于配制溶液。测定吸附平衡后吸附体系的 pH 和电导率(表 3)发现,废水溶液的 pH 微高于配制溶液,而废水溶液的电导率明显低于配制溶液。研究认为,

低 pH 和高电导率能够减少吸附量^[21-24]。废水中还含有较多的有机质,这些有机质能够自身或者与 Ca²⁺ 或 NH₄⁺ 形成络合物而减少溶液中铵离子的量^[9]。同时,这些络合物能形成新的吸附位点而使铵发生吸附。T07-2 含有较多的有机质,所以废水中的有机质对其吸附影响相对较小,土壤对废水和配制溶液中铵的吸附量大致相等。

表 3 达到吸附平衡时溶液的 pH 和电导率

Tab. 3 The pH and electrical conductivity of the solutions at adsorption equilibrium

参数	溶液	T07-2	T07-6	T07-15	T07-33
pH	配制溶液	7.28	7.80	7.64	7.77
	废水	8.06	7.93	8.09	8.20
电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	配制溶液	1 928	2 160	2 380	2 400
	废水	915	999	1 097	1 030

2.2 等温吸附特征

经过 96 h 的振荡,吸附达到平衡状态,溶液中的铵质量浓度与通过公式(1)计算得到的吸附量关系如图 2—5 左列所示。为了研究不同土壤和不同溶液体系下铵的吸附特征,利用 Langmuir, Freundlich 和 BET 吸附等温式对其关系拟合结果见图 2—5 拟合曲线。图左侧为 BET 拟合曲线,中间为 Langmuir 等温式拟合曲线,右侧为 Freundlich 等温式拟合曲线。红色标注为拟合时忽略点。拟合参数见表 4。下面详细讨论不同土壤对不同溶液中铵的吸附特征。

表 4 不同土壤不同溶液的主要吸附等温式拟合参数

Tab. 4 The adsorption isotherm parameters of different soil samples in different solutions

土样	溶液	Langmuir 式			Freundlich 式			BET 式		
		拟合质量浓度 ($</\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	R ²	q _m	拟合质量浓度 ($</\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	R ²	拟合质量浓度 ($</\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	R ²	Q _m /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	C _s /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
T07-2	配制	2 500	0.97	2 914±109	2 500	0.98	2 500	0.99	1 853±792	5 957±532
	废水	2 500	0.91	3 885±270	2 500	0.98	2 500	0.94	2 706±795	6 355±2 170
T07-6	配制	500	0.92	1 106 ±90	2 500	0.99	2 500	0.99	1 141±403	3 810±127
	废水	2 000	0.92	2 143±146	2 000	0.99	2 500	0.99	6 79±518	2 779±48
T07-15	配制	500	0.51	833±219	2 500	0.94	2 500	0.90	703±990	3 607±364
	废水	2 000	0.77	1 473±183	2 500	0.97	2 500	0.94	828±872	4 246±429
T07-33	配制	2 500	0.96	2 963±137	2 500	0.98	2 500	0.99	1 771±1 439	7 052±1 505
	废水	1 500	0.97	1 747±75	2 500	0.97	2 500	0.99	1 185±416	4 940±273

土样 T07-2 在整个质量浓度范围内符合 Freundlich 等温式和 Langmuir 等温式。但低质量浓度点偏离 Langmuir 拟合等温线较为明显。q—C 的分布规律呈“S”型,可用 BET 公式(5)对吸附数据进行拟合。结果显示,在整个质量浓度范围内,q—C 数据与 BET 曲线拟合程度较高,且数据点均

未明显偏离拟合曲线。

土样 T07-6 配制溶液和废水具有相似的吸附特征。总体上,q—C 曲线呈“S”型,除个别点,能够很好地与 BET 公式拟合。对于废水溶液,在平衡质量浓度 C 为 300 mg/L 至 1 500 mg/L 范围内,吸附量 q 随着 C 的增长而缓慢增长。而配制溶液这一现象不明

显。对于配制溶液,以平衡质量浓度 C 等于 500 mg/L 为界,Langmuir 等温式可分段拟合,不同拟合浓度段具有不同拟合参数。而废水溶液只能在 C 小于 1 200 mg/L 的范围内与 Langmuir 等温式较好地拟合。对于 Freundlich 等温式,在废水溶液 C 小于 2 000 mg/L 和配制溶液 C 小于 2 500 mg/L 的整个质量浓度范围内,数据均有很好的拟合关系。

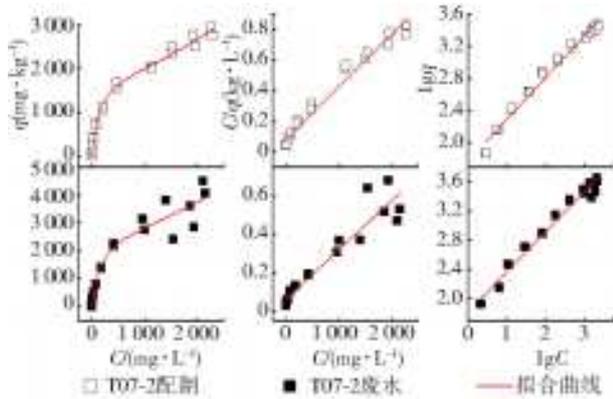


图 2 T07-2 吸附等温式拟合曲线

Fig. 2 The adsorption isotherms fitting curves of T07-2

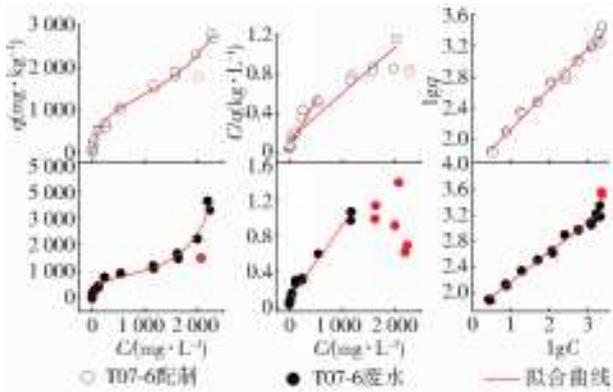


图 3 T07-6 吸附等温式拟合曲线

Fig. 3 The adsorption isotherms fitting curves of T07-6

土样 T07-15 为砂土,等温吸附数据与 Langmuir 方程拟合度较差,但与 Freundlich 和 BET 方程拟合度较好。此外,该土壤 $q-C$ 关系波动幅度较大,但总体上 q 随着 C 的增大而增大。

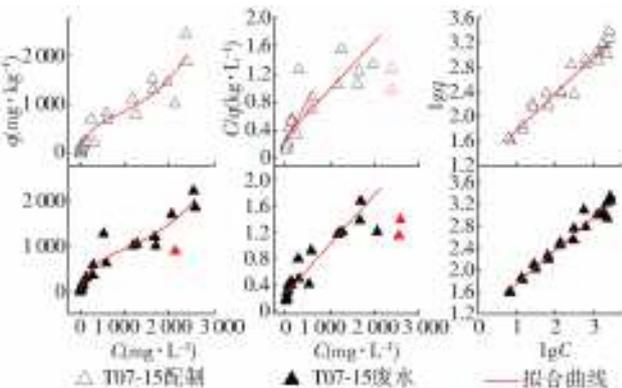


图 4 T07-15 吸附等温式拟合曲线

Fig. 4 The adsorption isotherms fitting curves of T07-15

土样 T07-33 除了废水体系平衡浓度大于 1 500 mg/L 数据点不能与 Langmuir 等温式进行拟合外,数据点与所有等温式均有较好的拟合。

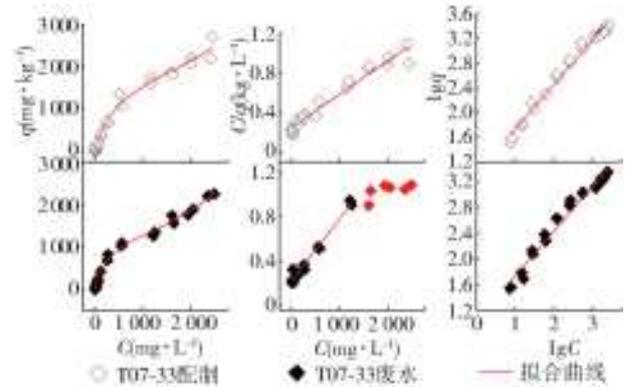


图 5 T07-33 吸附等温式拟合曲线

Fig. 5 The adsorption isotherms fitting curves of T07-33

总体来说,当质量浓度跨度较大时,吸附数据与 Freundlich 和 BET 等温式的拟合关系要优于 Langmuir 等温式。Langmuir 等温式为单分子层吸附模型,仅适用于较低质量浓度^[9]。Freundlich 等温式是经验公式,各参数没有明确的物理意义^[25]。BET 等温式是多层吸附模型,数据与 BET 等温式的很好拟合表明土壤对铵的吸附是典型的多层吸附。而虽然人们对铵的吸附进行了大量研究,即使有些结果显示 $q-C$ 关系呈现明显“S”型,但未指出铵的吸附可以用 BET 等温式研究^[9]。

从 BET 等温式拟合参数看出,土样 T07-6 和 T07-33 在配制溶液中的第一层最大吸附量(Q_m)及饱和吸附量(C_s)大于废水,土样 T07-2 大致相等,而 T07-15 则相反。 q_m (Langmuir 等温式参数最大吸附量)和 Q_m 有同样的趋势,且 q_m 大于 Q_m ,这是由于在 Langmuir 等温式拟合过程中忽略小质量浓度点造成的。

T07-6 和 T07-33 分别为壤土和粉砂质黏壤土,其黏土矿物可提供一定量的吸附位点^[26]。同时,这两土样具有的有机质含量大于 T07-15 而小于 T07-02,有机颗粒可能会阻塞吸附位点,使吸附能力减少。T07-2 具有较高的有机质含量,废水中的有机质贡献率相对偏小。T07-15 为砂土,具有较小的吸附位点和有机质含量,缺少较强的吸附力,导致其吸附易受外界因素(如振荡和离心)干扰,使 $q-C$ 变化趋势较为波动,而废水中的有机质能够增加土壤吸附位点,且其颗粒间孔隙较大不易阻塞,使得废水中的 Q_m 和 q_m 值略大于配制溶液。

因此,化肥厂废水中的有机质等物质影响土壤对铵的吸附:在低质量浓度铵溶液(87 mg/L)实验中表

现为增加吸附能力;当实验溶液质量浓度较高(2 000 mg/L)时,在高有机质含量土壤中几乎无影响,在中等有机质含量土壤中表现为降低吸附能力,在低含量有机质土壤中表现为增加吸附能力。可能原因为:低浓度铵溶液实验中,土壤颗粒表层吸附位点未饱和,有机质的作用以提供吸附位点为主;当铵浓度接近土壤颗粒表层吸附饱和时,有机质的作用可能表现为有机颗粒对内部吸附位点的阻塞作用。

BET 等温式中的参数 Q_m 仅能用于特定层位的吸附量,所以, Q_m 不能直接指示土壤对铵的吸附能力,但是 Q_m 能作为土壤吸附能力的参考值。

3 结 语

包气带土壤颗粒极易吸附水溶液中的铵。废水中的有机物等物质能够延长吸附平衡时间,并影响土壤对铵的吸附能力;在低浓度铵溶液中表现为增加作用,在高浓度溶液中的表现受土壤有机质含量影响。不同质地土壤对铵也具有不同的吸附行为,总体上黏性土的吸附能力大于砂土。

BET 吸附等温式能够与实验吸附数据很好拟合,说明 BET 公式可用于研究铵的等温吸附特征,铵在土壤颗粒中的吸附方式为多分子层吸附。经拟合分析,配制溶液体系中粉砂质壤土、壤土、砂土和粉砂质黏壤土的第一层最大吸附量分别为 1 853、1 141、703 和 1 771 mg/kg;废水体系中的吸附量为 2 706、679、828 和 1 185 mg/kg。

选取某包气带不同类型典型土样,研究其对铵的吸附动力学特征和吸附等温式,提供了化肥厂废水灌溉可行性分析的基础数据。铵还会发生解吸、生物降解和植物利用等迁移转化作用,在废水灌溉评估中,应考虑多种作用,综合评判。

参考文献(References):

[1] ALLY S H. An investigation into the effect of climate change on eutrophication and surface water quality of Voelvlei Dam with an emphasis on algal growth[D]. Stellenbosch: Stellenbosch University, 2013.

[2] 石敏,肖伟华,王春梅,等. 施肥与灌溉对黑土区稻田氮素渗漏淋溶的影响[J]. 南水北调与水利科技, 2016(1): 42-49. (SHI M, XIAO W H, WANG C M, et al. Influence of fertilization and irrigation on nitrogen percolation leaching in black soil region [J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2016(1): 42-49. (in Chinese)) DOI: 10. 13476/j. cnki. nsbdqk. 2016. 01. 007.

[3] 马建华,马诗院,陈云增. 河南某污灌区土壤-作物-人

发系统重金属迁移与积累[J]. 环境科学学报, 2014, 34(6): 1517-1526. (MA J H, MA S Y, Chen Y Z. Migration and accumulation of heavy metals in soil-crop-hair system in a sewage irrigation area, Henan, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(6): 1517-1526. (in Chinese)) DOI: 10. 13671/j. hjkxxb. 2014. 0216.

[4] CEAZAN M L, THURMAN E M, SMITH R L. Retardation of ammonium and potassium transport through a contaminated sand and gravel aquifer: the role of cation exchange[J]. Environ Sci Technol, 1989, 23(11): 1402-1408. DOI: 10. 1021/es00069a012.

[5] SEITZINGER S P, GARDNER W S, SPRATT A K. The effect of salinity on ammonium sorption in aquatic sediments: Implications for benthic nutrient recycling [J]. Estuaries, 1991, 14(2): 167-174. DOI: 10. 2307/1351690.

[6] PI N-VILLARREAL A R, BAWAZIR A S, SHUKLA M K, et al. Retention and transport of nitrate and ammonium in loamy sand amended with clinoptilolite zeolite[J]. Journal of Irrigation and Drainage Engineering, 2013, 139(9): 755-765. DOI: 10. 1061/(ASCE)IR. 1943-4774. 0000618.

[7] RANJBAR F, JALALI M. Measuring and modeling ammonium adsorption by calcareous soils[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185(4): 3191-3199. DOI: 10. 1007/s10661-012-2782-y.

[8] YU X. Freeze-thaw effects on sorption desorption of ammonium in wetland soils[M]. Material Cycling of Wetland Soils Driven by Freeze-Thaw Effects. ; Springer, 2013: 67-77. DOI: 10. 1007/978-3-642-34465-7_6.

[9] FERNANDO W A R N, XIA K, RICE C W. Sorption and desorption of ammonium from liquid swine waste in soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2005, 69(4): 1057-1065. DOI: 10. 2136/sssaj2004. 0268.

[10] MINOCHA V K, RAO A P. Ammonia removal and recovery from urea fertilizer plant waste[J]. Environmental Technology, 1988, 9(7): 655-664. DOI: 10. 1080/09593338809384616.

[11] UBA B N, EKUNDAYO J. Nutrient status of wastewater in a fertilizer-factory-waste discharge equalization basin [J]. Bioresource Technology, 1995, 51(2): 135-142. DOI: 10. 1016/0960-8524(94)00106-B.

[12] TRISKA F J, JACKMAN A P, DUFF J H, et al. Ammonium sorption to channel and riparian sediments: a transient storage pool for dissolved inorganic nitrogen [J]. Biogeochemistry, 1994, 26(2): 67-83. DOI: 10. 1007/BF02182880.

[13] 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 R K. Soil agrochemistry analysis protocols [M]. Beijing: China Agriculture Science Press,2000. (in Chinese))
- [14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版) [M]. 北京:中国环境科学出版社,2002. (State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring and analysis methods[M], 4th ed. Beijing:China Environmental Science Press,2002. (in Chinese))
- [15] HUO H, LIN H, DONG Y, et al. Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229-230 (5): 292-297. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.06.001.
- [16] FILIPE O M S, VIDAL M M, SCHERER H W, et al. Effect of long term organic amendments on adsorption-desorption of thiram onto a luvisol soil derived from loess[J]. *Chemosphere*, 2010, 80 (3): 293-300. DOI:10.1016/j.chemosphere.2010.04.003.
- [17] EBADI A, MOHAMMADZADEH JSS, KHU DIEV A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? [J]. *Adsorption*, 2009, 15(1):65-73.
- [18] BRADL H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277 (1): 1-18. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.04.005.
- [19] MERKEL B J, PLANER-FRIEDRICH B. Groundwater geochemistry: A practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic systems [M]. Springer, 2008. DOI:10.1007/b138774.
- [20] DUMAT C, STAUNTON S. Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1999, 46 (2): 187-200. DOI: 10.1016/S0265-931X(98)00125-8.
- [21] KITHOME M, PAUL J W, LAVKULICH L M, et al. Kinetics of ammonium adsorption and desorption by the natural zeolite clinoptilolite[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1998, 62 (3): 622-629. DOI: 10.2136/sssaj1998.03615995006200030011x.
- [22] WALLACE S H, SHAW S, MORRIS K, et al. Effect of groundwater pH and ionic strength on strontium sorption in aquifer sediments; Implications for 90Sr mobility at contaminated nuclear sites [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(8): 1482. DOI:10.1016/j.apgeochem.2012.04.007.
- [23] YU T, FAN Q H, WU W, et al. Sorption of Am(III) on attapulgite/iron oxide magnetic composites; effect of pH, ionic strength and humic acid[J]. *Radiochimica Acta*, 2012, 100 (10): 753-758. DOI: 10.1524/ract.2012.1943.
- [24] BAR-YOSEF B, ROSENBERG R, KAFKAFI U, et al. Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite; I. Effect of time, ionic strength, and pH[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1988, 52 (6): 1580-1585. DOI: 10.2136/sssaj1988.03615995005200060011x.
- [25] LIMOUSIN G, GAUDET J-P, CHARLET L, et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22 (2): 249-275. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010. DOI:10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
- [26] KAUR P, KAUR P, SINGH K, et al. Adsorption and desorption characteristics of pretilachlor in three soils of punjab[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2016, 227 (10): 376. DOI:10.1007/s11270-016-3074-x.