

酸性条件下可变电荷土壤对铜吸附动力学特征

王代长^{1,2}, 孙志成^{1,3}, 蒋 新¹, 卞永荣¹, 周立祥³

(1.中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008; 2.河南农业大学资源与环境学院, 河南 郑州 450002; 3.南京农业大学资源与环境学院, 江苏 南京 210095)

摘要:用自行设计的动力学装置,研究了酸性条件下 Cu 在可变电荷土壤表面的反应动力学吸附特征。结果表明,在酸性条件下, Cu 吸附过程分为快反应和慢反应。从一级动力学方程拟合的参数可知,3 种土壤的最大吸附量依次为砖红壤 > 赤红壤 > 红壤, Cu 最大吸附量随酸度增加显著下降;用 Elovich 方程和抛物线扩散方程常数 b 值,解释离子的表观扩散速率,3 种土壤的 b 值依次为砖红壤 > 赤红壤 > 红壤,且随酸度的增大而降低。从相关系数的比较看, Elovich 方程在描述 Cu 的吸附数据比一级动力学方程和抛物线扩散方程要差。在 Cu 吸附过程中, pH 为 5.5 和 4.3 时,红壤和赤红壤流出液中有质子释放,质子的释放可能涉及铜离子的水解;而砖红壤在 pH 为 5.5 有质子的释放, pH4.3 时有质子的消耗。当原液 pH 为 3.3 和 3.8 时,都存在质子的消耗。3 种土壤 H^+ 的消耗过程有较大的区别,砖红壤上快速消耗 H^+ 量远远大于红壤和赤红壤。反应初期, H^+ 质子的消耗是快速反应,主要包括土壤交换阳离子的缓冲作用、土壤表面的质子化及硫酸根专性吸附释放的羟基中和 H^+ 质子;而以后的反应中, H^+ 质子对矿物的溶解是一缓慢过程。

关键词:土壤酸化;可变电荷土壤;表面反应动力学;铜离子

中图分类号: S153.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)02-0275-05

Kinetics of Cu Adsorption by Selected Variable Charge Soils Under Acidic Conditions

WANG Dai-zhang^{1,2}, SUN Zhi-cheng^{1,3}, JIANG Xin¹, BIAN Yong-rong¹, ZHOU Li-xiang³

(1. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. College of Resources and Environmental Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 3. College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Characteristics of the reaction kinetics of Cu adsorption by three variable charge soils under acidic conditions were investigated by using a home-made dynamic device. Results showed that Cu adsorption could be divided into rapid and slow reactions. The maximal capacity of Cu adsorption calculated from the first order equation was in the order of Latosol > Latosolic red soil > Red soil, and decreased with increasing acidity. The half-time values ($t_{1/2}$) were 249 min, 244 min and 444 min for the pH5.5 treatment of the influent, and 28 min, 99 min and 167 min for the pH3.3 treatment of the influent in the Red soil, Latosolic red soil and Latosol, respectively. The b values of the rate constant of Elovich and parabolic diffusion equation, by explaining the apparent diffusion rate of ions, were in the sequence of Latosol > Latosolic red soil > Red soil, and decreased with increasing acidity. The first order kinetics and parabolic diffusion equation were better described than Elovich equation by the comparison of the correlative coefficients. In the processes of Cu adsorption, the pH values of effluent were lower than that of pH5.5 and pH4.3 of the influent in the Latosolic red soil and Red soil, and higher pH3.3 and pH3.8. It showed that the former released H^+ and the latter consumed H^+ . The released H^+ could be involved in the hydrolyzation of the Cu ions. The amounts of H^+ consumption in the Latosol were bigger than that in the Latosolic red soil and Red soil. At the initial stage, H^+ consumption was a rapid reaction, which could include cation exchange, the specific adsorption of SO_4^{2-} to release OH^- for neutralizing H^+ in the solution, and surface protonation of soil minerals, while the dissolution of the minerals was a slow process.

Keywords: soil acidification; variable charge soils; surface reaction kinetics; copper ions

收稿日期: 2008-05-05

基金项目: 土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放基金(0751010004); 国家杰出青年科学基金(40325001); 中科院知识创新领域前沿项目(ISSASIP0202); 河南农业大学创新基金(30200165, 2006-CX-017)

作者简介: 王代长(1965—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为土壤环境与污染化学。E-mail: daizhwang@sina.com

我国南方属典型的硫酸型酸雨区域^[1],酸沉降会加剧可变电荷土壤的酸化过程^[2],且我国南方为有色金属及稀有金属之乡,随矿藏开采、冶炼等工业活动的迅速发展,可变电荷土壤中重金属 Cu 污染问题日益严重^[3]。土壤 pH、有机质和矿物组成是影响 Cu 环境行为的重要因素^[4-5]。土壤重金属污染和土壤酸化都涉及土壤胶体对离子的吸附和解吸的化学过程^[6]。

本文针对南方可变电荷土壤酸化问题,用化学动力学方法^[7-8],探讨 Cu 在酸性环境中的动力学特征,以揭示可变电荷土壤酸化过程与 Cu 污染问题间的相互关系^[9],为可变电荷土壤在重金属污染治理方面提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤分别为广东徐闻砖红壤、广东石牌赤红壤的底土、江西鹰潭红壤的表土。砖红壤和赤红壤的黏土矿物组成以高岭石为主,基本上不含其他层状硅酸盐矿物,含有三水铝石、氧化铁;江西红壤以高岭石和水云母为主,含有氧化铁、三水铝石和少量蛭石。供试土样的基本性质列于表 1。

1.2 模拟酸雨的配制

根据我国南方雨水和云水化学成分,模拟酸雨的配制法为:将 H₂SO₄ 和 HNO₃ 摩尔比为 4:1 的混合液,用去离子水稀释成 pH 值为 3.3、3.8、4.3 和 5.5 的酸溶液(均含 Cu 0.05 mmol·L⁻¹)。

1.3 吸附动力学实验

称 2.00 g 土壤放入反应池^[7],用蠕动泵快速将酸溶液(含 Cu 0.05 mmol·L⁻¹)泵入反应池,立即调节到设计流速,开启磁力搅拌器,使酸溶液以 1.0 mL·min⁻¹ 的恒定流速通过反应池,液相中 Cu 分别在 298K 下为土壤胶体表面吸附,待第一滴流出液流出时开始计时,每 10 min 收集一个滤液样,连续自动收集直至吸附达到平衡,精确测定其滤液体积。

1.4 测定方法

土壤理化性状测定方法参照文献[10],Cu 用原子吸收分光光度计测定 (Analytic Jena AG);pH 用玻璃

电极测定(231C 型),参比电极饱和甘汞电极,离子计为 PQJ-IC DIGITAL ION METER。

2 结果与讨论

2.1 Cu 吸附动力学模型

配制不同 pH 含 Cu 0.05 mmol·l⁻¹ 模拟酸雨,于 298K 下通过反应池,测定流出液中 Cu 的含量,计算土壤对 Cu 的累积吸附量与反应时间的关系(图 1)。

同一种土壤,pH 越高,Cu 的累计吸附量越大;pH 越低,Cu 的累计吸附量越小,达到吸附平衡所用时间越短。相同 pH 下,Cu 的累计吸附量的大小顺序和达到吸附平衡所用时间顺序为砖红壤 > 赤红壤 > 红壤。根据 Cu 吸附曲线的斜率,其吸附过程可分为快反应和慢反应两个阶段。

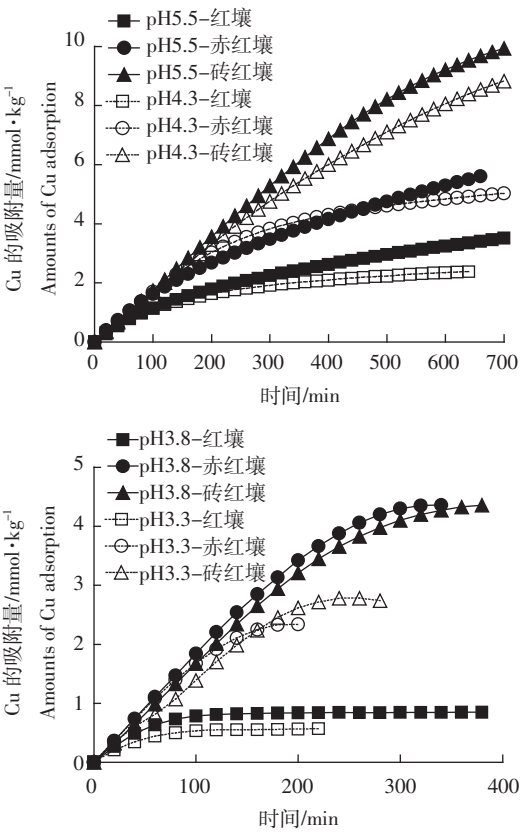


图 1 不同 pH 条件下 Cu 在可变电荷土壤上的吸附曲线
Figure 1 Cu adsorption kinetics in variable charge soils under different pH conditions

表 1 土壤的基本理化性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of the soils tested

土壤	母质	深度/cm	pH(H ₂ O)	有机质/g·kg ⁻¹	粘粒/g·kg ⁻¹	交换性酸/cmol·kg ⁻¹	CEC/cmol·kg ⁻¹	氧化铁/g·kg ⁻¹
砖红壤	玄武岩	> 50	5.66	5.86	625	0.60	7.15	137
赤红壤	花岗岩	120~155	4.71	4.20	471	2.31	6.05	48.9
红壤	第四纪粘土	0~20	4.57	9.10	515	5.87	11.2	43.4

用 3 种动力学方程对 Cu 吸附动力学的数据进行拟合,以相关系数(R^2)和标准误差(SE)作为综合判断指标。 R^2 越大, SE 越小,拟合性愈好,动力学方程参数见表 2。

由一级动力学方程拟合得出的 Cu 最大吸附量(q_{∞})因土壤类型不同而存在很大差异,并呈现出一定的规律,即在相同 pH 值下,砖红壤>赤红壤>红壤。同一种土壤,表观最大吸附量随 pH 的上升而增加。表观速率常数(k')是指趋向平衡时的速率变化, k' 值越大,越易达到平衡。随流入液酸度的增加,从 k' 计算的半反应时间($t_{1/2}$)看,pH5.5 处理的红壤、赤红壤、砖红壤所需时间分别为 249、244、444 min;pH3.3 处理红壤仅需 28 min 左右,而赤红壤需 99 min、砖红壤需 167 min。随 pH 的降低,3 种土壤吸附达到平衡的半反应时间缩短,其中红壤的变化最为明显。

抛物线扩散方程描述离子在颗粒内的扩散过程,其中常数 b 值可解释离子的表观扩散速率。抛物线扩散方程在描述红壤、砖红壤和赤红壤表面 Cu 吸附时的相关系数(R^2)为 0.99~0.96。同一种土壤的 b 值随 pH 值降低而减小;在相同 pH 值下的 b 值砖红壤>赤红壤>红壤,即 Cu 在颗粒内的扩散速率大小顺序为砖红壤>赤红壤>红壤。

从相关系数的比较看,Elovich 方程描述 Cu 的吸附数据比一级动力学方程和抛物线扩散方程要差。Sparks^[11]指出 Elovich 方程能描述慢反应扩散机制,如果实验数据与 Elovich 方程的拟合性较好,说明实验过程为非均相扩散过程。pH3.3 和 pH3.8 处理的 Cu

吸附很快达到平衡,相关系数比 pH5.5 和 pH4.3 处理的高,标准误差比后者的低,强酸性下 Cu 的吸附过程更适合用 Elovich 方程描述。

在 Elovich 方程中斜率 b 表示 Cu 的速率随时间下降快慢的量度(下降率), b 愈小,Cu 的吸附速率下降愈快。Elovich 方程是经验方程,研究表明它能较好地描述复杂的反应过程,用其他动力学方程难以描述的数据,Elovich 方程可以揭示它们的规律^[12]。Hingston 指出,该方程可以很好地描述土壤中的吸附反应,因为土壤的吸附表面很复杂,活化能变化很大^[13]。酸化条件下土壤吸附重金属污染的过程比较复杂,影响因素很多,而 Elovich 方程正好能描述该复杂过程。

土壤的组成和表面性质对土壤吸附重金属离子的能力有重要影响。可变电荷土壤的组成矿物中除了硅铝酸盐外,还含有大量氧化铁。由于砖红壤、赤红壤和红壤中氧化铁数量的不同,它们对 Cu 的吸附量显示出较大的差异。

2.2 Cu 吸附过程中 H⁺的变化

Cu 吸附过程中流出液 pH 变化的结果(图 2)表明,原液 pH 为 5.5 时的 3 种土壤和 pH 为 4.3 时红壤流出液的 pH 都急剧下降,说明体系中有质子放出;pH 为 4.3 时砖红壤和赤红壤 pH 在 4.3 左右变动,处于一种临界状态;原液 pH 为 3.8 时,红壤流出液的 pH 略高于原液 pH 值,而赤红壤和砖红壤流出液的 pH 远大于原液 pH 值;原液 pH 为 3.3 时,3 种土壤流出液的 pH 都远高于原液 pH 值,土壤对输入的 H⁺有

表 2 Cu 吸附动力学经验方程的参数
Table 2 Parameters of kinetics of Cu adsorption

pH	土壤	一级动力学方程 $\ln(1-q/q_{\infty})=-k't$					抛物线方程 $q_t=a+bt^{1/2}$			Elovich 方程 $q_t=a+blnt$		
		q_{∞}	$k'\times 10^3$	$t_{1/2}$	R^2	SE	b	R^2	SE	b	R^2	SE
5.5	红壤	4.05	2.78	249.3	0.992	0.09	0.143	0.998	0.04	1.01	0.947	0.23
	赤红壤	6.23	2.84	244.1	0.991	0.15	0.233	0.983	0.20	1.58	0.933	0.40
	砖红壤	14.6	1.56	444.3	0.994	0.26	0.446	0.982	0.46	3.44	0.908	1.04
4.3	红壤	2.35	6.07	114.2	0.994	0.05	0.095	0.965	0.11	0.62	0.988	0.07
	赤红壤	5.31	4.12	168.2	0.999	0.05	0.213	0.965	0.27	1.48	0.969	0.25
	砖红壤	12.8	1.59	435.9	0.997	0.17	0.387	0.985	0.37	3.05	0.913	0.89
3.8	红壤	0.85	22.5	30.8	0.996	0.01	0.031	0.972	0.11	1.67	0.887	0.07
	赤红壤	5.71	3.93	176.4	0.995	0.11	0.298	0.974	0.23	1.51	0.927	0.39
	砖红壤	6.78	3.36	206.3	0.989	0.15	0.270	0.974	0.23	1.50	0.937	0.36
3.3	红壤	0.57	24.2	28.7	0.997	0.01	0.038	0.970	0.25	0.15	0.965	0.03
	赤红壤	3.28	6.98	99.3	0.995	0.06	0.202	0.972	0.06	0.86	0.961	0.26
	砖红壤	4.34	4.14	167.4	0.984	0.12	0.212	0.972	0.13	1.01	0.920	0.27

注: a, b 为常数, R^2 为决定系数, SE 为标准误差, t 为时间(min), $t_{1/2}$ 为半反应时间(min), q_t 为 t (min)时的吸附量($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), q_{∞} 为最大吸附量($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), k' 为表观吸附速率常数。

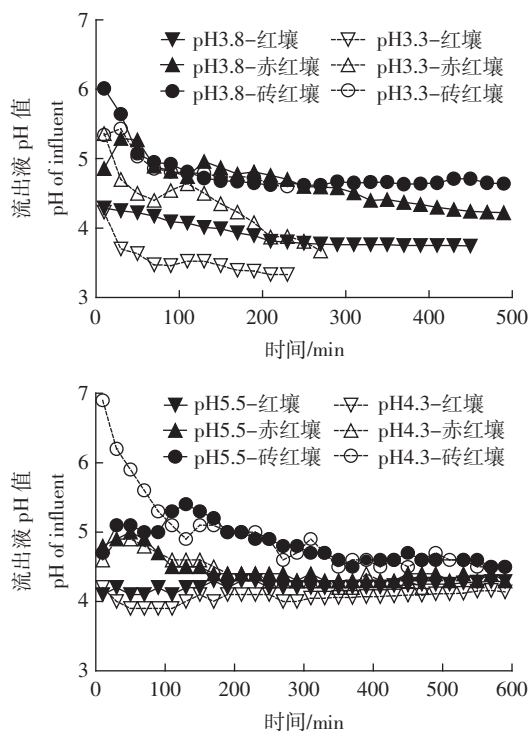


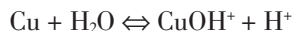
图 2 Cu 吸附过程中流出液 pH

Figure 2 pH of effluent in the processes of Cu adsorption

一定的缓冲作用,这种缓冲作用消耗了一部分 H^+ 。

2.2.1 H^+ 的释放过程

当土壤悬液的 pH 高于一定值时,才能释放氢离子。对于红壤、砖红壤和赤红壤,此 pH 值分别为 3.8、4.0 和 4.0 左右^[14]。土壤悬液中加入 Cu 后 pH 的这种变化情况表明,Cu 与土壤表面的初始反应与胶体表面诱导 Cu 离子的水解反应有关,这是一个快速过程。在溶液中,由于 Cu 的水解作用,可生成一系列可溶性羟基金属,其主要形态有: Cu 、 $CuOH^+$ 、 $Cu_2(OH)^{2+}$ 、 $Cu(OH)_3$ 和 $Cu(OH)_4^{2-}$ 等,对应的水解平衡反应式^[15]:



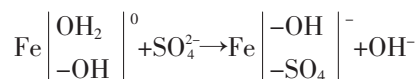
在 pH5.5 时,Cu 的水解释放 H^+ 并没有完全吸附到土壤表面,从而导致溶液的 pH 下降。土壤对 pH 的缓冲机制研究表明^[16],阳离子交换的缓冲范围 pH 为 4.6~5.6,铝的缓冲范围 pH 为 3.5~4.5,阳离子交换缓冲范围和铝的释放缓冲范围是相互关联的,两者取决于土壤表面的交换特性。赤红壤的 pH 值为 4.71,红壤的 pH 值为 4.57,流入液 pH5.5 和 4.3 时,在赤红壤上流出液的 pH 也保持在 4.5~4.3 之间,在红壤上流出液的 pH 也保持在 4.3~4.1 之间,由于这两种土壤的盐基离子含量低,交换性酸含量较高,存在 H^+ 的释放过程。流出液的 pH 相近,这也可能是 Cu 的吸附量相近的原因。

2.2.2 H^+ 的消耗过程

对于砖红壤来说,流出液 pH 在起始时比较高,可达到将近 7.0,表明存在质子的消耗过程,这可能有以下的作用机制^[2]:① 阳离子交换机制,特别是砖红壤上离子交换作用显著;② SO_4^{2-} 的专性吸附,酸溶液中含有 SO_4^{2-} ,与矿物表面的羟基交换释放 OH^- 中和质子;③ 铁、铝氧化物、粘土矿物边部的表面羟基($-OH$)质子化过程,使溶液中 H^+ 的浓度迅速降低。

几种土壤中砖红壤的 pH 是最高的(pH5.61),可认为砖红壤对 H^+ 的缓冲作用是以离子交换为主;在流入液 pH 为 4.3~3.3 时,砖红壤上流出液的 pH 反而上升到接近于 5~7,这可能与砖红壤的物质组成有关。由玄武岩发育的砖红壤,表面吸附的阳离子主要是盐基离子,交换性铝的含量仅仅为 $0.60 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,溶液中 H^+ 的浓度过高时,反而是 H^+ 交换土壤表面的盐基离子。

另一方面,砖红壤表中氧化铁最高,对以硫酸盐为主酸雨的影响在短时间内的表现与红壤和赤红壤明显不同。当加入含 SO_4^{2-} 的酸溶液后, SO_4^{2-} 在铁铝氧化物表面产生专性吸附^[2],释放出羟基离子,中和溶液中部分的 H^+ ,pH5.5 和 pH4.3 的流入液,其流出液的 pH 在开始阶段高于原液,其机理为:



已有研究结果表明^[2], H^+ 可使土壤颗粒表面的 $-OH$ 基团发生质子化作用,它是一快速反应,并主要由扩散作用控制。因此可变电荷土壤中 H^+ 快速消耗过程应是由质子化作用引起的。质子化作用的强弱主要与 $Fe-OH$ 和 $Al-OH$ 等基团,特别是 $Fe-OH$ 基团的性质和数量有关。由表 1 可知,砖红壤氧化铁的含量最高,因此快速过程中 H^+ 消耗量较红壤和赤红壤大。

3 种土壤消耗 H^+ 的过程有较大的区别,实验中 H^+ 浓度的变化可分为 2 个阶段,第 1 阶段为 H^+ 消耗的快速过程,第 2 阶段为慢速过程。而第 1 阶段中 H^+ 的消耗量远大于第 2 阶段。对 3 种可变电荷土壤而言,砖红壤的第 1 阶段 H^+ 消耗量远远大于红壤和赤红壤,但第 2 阶段中 H^+ 浓度变化不明显。

根据 H^+ 在土壤中的转化机理可知^[18],慢速反应阶段 H^+ 主要参与溶解矿物和转化为可交换性酸等,这两个过程都是慢速反应。慢速反应过程是 H^+ 转化为可溶性铝和可交换性酸两个动力学过程。对可变电荷土壤而言,因在快速反应过程中消耗了较多的 H^+ ,使得参与慢速反应的 H^+ 浓度下降,同时,这些土

壤中的粘土矿物中,以难被 H^+ 溶解的高岭石为主。因此在实验时间范围内慢速反应不明显, H^+ 浓度也无明显变化。

3 结论

(1) 在酸性条件下, Cu 吸附过程分为快反应和慢反应, 连续搅动有利于 Cu 通过固相颗粒表面的液膜, Cu 在颗粒内的扩散是决定反应速率的限制步。从一级动力学方程拟合的参数可知, Cu 最大吸附量随酸度增加显著下降。用抛物线扩散方程常数 b 值解释离子的表观扩散速率, Cu 扩散速率随酸度的增大而降低。对 3 种可变电荷土壤而言, 砖红壤氧化铁的含最高, Cu 的吸附量最大, 其次是赤红壤, 红壤对 Cu 的吸附量最低。

(2) Cu 吸附过程中 pH 为 5.5 和 4.3 时, 红壤的流出液中有质子释放, 这涉及 Cu 与 H^+ 、 Al^{3+} 的交换。当原液 pH 为 3.3 和 3.8 时, 存在质子的消耗。3 种土壤 H^+ 的消耗过程有较大的区别, 实验中 H^+ 浓度的变化可分为 2 个阶段, 第 1 阶段为质子的消耗快速过程, 第 2 阶段为慢速过程。对 3 种可变电荷土壤而言, 砖红壤的第 1 阶段 H^+ 消耗量远远大于红壤和赤红壤。反应中 H^+ 质子的消耗有多种途径, 反应初期, H^+ 质子的消耗是快速反应, 主要包括土壤交换阳离子的缓冲作用、土壤表面的质子化及硫酸专性吸附释放的羟基中和 H^+ 质子; 而以后反应中 H^+ 质子对矿物的溶解是一缓慢过程。

参考文献:

- [1] 刘菊秀. 酸沉降对森林生态系统影响的研究现状及展望[J]. 生态学杂志, 2003, 22(5): 113-117.
LIU Ju-xiu. Current and future study about effects of acid deposition on forest ecosystems[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2003, 22(5): 113-117.
- [2] Yu T R. Chemistry of variable charge soils[M]. New York: Oxford University Press, 1997: 339-367.
- [3] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998: 276-303.
HE Zhen-li. Soil chemical balances of pollution and beneficial elements[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1998: 276-303.
- [4] 王慎强, 王玉军, 周东美, 等. 邻苯二胺对外源铜在红壤中形态影响的研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(1): 9-12.
WANG Shen-qiang, WANG Yu-jun, ZHOU Dong-mei, et al. Effect of external source copper fraction in red soil in the presence of o-phenylenediamine[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(1): 9-12.
- [5] 张晋京, 王 帅, 窦 森, 等. pH 对溶液中 Cu^{2+} 微观结构及 Cu^{2+} 吸附对针铁矿微观结构的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 277-281.
ZHANG Jin-jing, WANG Shuai, DOU Sen, et al. Effects of pH on microscopic structure of Cu(II) in copper nitrate solution and Cu(II) adsorption on micro-structure of goethite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(1): 277-281.
- [6] 董长勋, 李恋卿, 王 芳, 等. 黄泥土对铜的吸附解吸及其 pH 变化[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 521-525.
DONG Chang-xun, LI Lian-qing, WANG Fang, et al. Sorption-desorption of Cu^{2+} by paddy soil and the pH change of equilibrium solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 521-525.
- [7] 王代长, 蒋 新, 贺纪正, 等. 酸性条件下 H^+ - Ca^{2+} 在红壤表面反应的能量特征[J]. 土壤学报, 2004, 41(4): 536-543.
WANG Dai-zhang, JIANG Xin, HE Ji-zheng, et al. Energy characteristics of reaction kinetics of H^+ - Ca^{2+} on red soil surface under acidic conditions[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(4): 536-543.
- [8] 王代长, 蒋 新, 卞永荣, 等. 酸沉降下红壤对 K⁺ 吸附特征及反应动力学[J]. 中国环境科学, 2003, 23(2): 171-175.
WANG Dai-zhang, JIANG Xin, BIAN Yong-rong, et al. K adsorption characteristics and reaction kinetics in red soil under acid deposition[J]. *Chinese Environmental Science*, 2003, 23(2): 171-175.
- [9] 孙志成, 王代长, 蒋 新, 等. 酸性条件下 H^+ - Cu^{2+} 在红壤表面反应的能量特征[J]. 环境化学, 2006, 25(6): 705-709.
SUN Zhi-cheng, WANG Dai-zhang, JIANG Xin, et al. Energy characteristics of the reaction kinetics of H^+ - Cu^{2+} on red soil surface under acidic conditions[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(6): 705-709.
- [10] 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, 1999.
LU Ru-kun. The analytical methods of soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: Chinese Agricultural Sci. and Tech. Press, 1999.
- [11] Sparks D L. Potassium dynamics in soil[G] // Steward B A, ed. Advances in soil science. New York: Springer-Verlag New York, Inc, 1987(6): 1-62.
- [12] Low M J D. Kinetics of chemisorption of gases on solids[J]. *Chem Rev*, 1960(60): 265-312.
- [13] Hingston R J. A review of anion adsorption[G] // Anderson M A, Robin A J (eds.). Adsorption of inorganics at solid-liquid surfaces. Ann Arbor Science, 1981.
- [14] 邹献中, 赵安珍, 季国亮. 可变电荷土壤吸附铜离子时氢离子的释放[J]. 土壤学报, 2002, 39(3): 308-316.
ZOU Xian-zhong, ZHAO An-zhen, JI Guo-liang. Release of hydrogen ions during adsorption of copper ions by variable charge soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(3): 308-316.
- [15] Lindsay W L. Chemical equilibria in soils[M]. New York: John Wiley & Sons, 1979: 57-77.
- [16] Norton S A, Lindberg S E, Page A L. Acidic precipitation[C] // Ruess J O, Walthall P M. Soil reaction and acidic deposition. Springer-Verlag Berlin, 1989(4): 1-33.
- [17] 王代长, 蒋 新, 贺纪正, 等. 模拟酸雨对阳离子在土体内迁移的影响[J]. 地球化学, 2004, 33(1): 46-52.
WANG Dai-zhang, JIANG Xin, HE Ji-zheng, et al. Influence of simulated acid rain on transferring of cations in soils[J]. *Geochimica*, 2004, 33(1): 46-52.
- [18] Zhang F S, Zhang X N, Yu T R. Reactions of hydrogen ions with variable charge soils: I. mechanisms of reaction[J]. *Soil Sci*, 1991, 151(6): 436-443.
- [19] 朱茂旭, 蒋 新, 杨杰文, 等. 可变电荷土壤和恒电荷土壤与氢离子相互作用机理[J]. 地球化学, 2001, 30(2): 194-199.
ZHU Mao-xu, JIANG Xin, YANG Jie-wen, et al. The mechanism of interaction of constant and variable charge soils with H^+ ions[J]. *Geochimica*, 2001, 30(2): 194-199.