

黄棕壤中活性有机碳对 Cu 吸附的影响

张亚楠, 饶 伟, 衡利沙, 王代长*, 张文豪, 李 腾

(河南农业大学资源与环境学院 河南省高校农业资源与环境工程技术研究中心, 郑州 450002)

摘 要:通过盐酸酸化法来去除 4 种不同利用方式黄棕壤的活性有机碳(AOC),得到相对稳定的有机碳土壤,用于研究去除活性有机碳前后对 Cu^{2+} 吸附行为的影响。结果表明,黄棕壤去除有机碳前后,对 Cu^{2+} 吸附量与平衡液浓度的关系符合 Langmuir 方程和 Freundlich 方程,其拟合都呈现极显著相关($P<0.01$),去除 AOC 后,黄棕壤各层次对 Cu^{2+} 的最大吸附量明显降低,是原土 Cu^{2+} 最大吸附量的 10%~30%。盐酸酸化法对 4 种不同利用方式的黄棕壤有机碳的去除率为 30%~75%,对 Cu^{2+} 吸附的减少率为 54%~86%。去除活性有机碳前后,有机碳含量与对 Cu^{2+} 的吸附量都呈显著线性相关。土壤有机碳的去除率与对 Cu^{2+} 吸附的减少率间相关性达到极显著水平。

关键词:黄棕壤;盐酸酸化法;活性有机碳; Cu^{2+} 吸附

中图分类号:S153.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)01-0113-06

Effect of Active Organic Carbon on Cu Adsorption in Yellow Brown Soils

ZHANG Ya-nan, RAO Wei, HENG Li-sha, WANG Dai-zhang*, ZHANG Wen-hao, LI Teng

(College of Resources and Environment, Henan Agricultural University, Engineering Research Center of Agricultural Resources and Environment, Colleges and Universities of Henan Province, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Active organic carbon was removed by HCl acidification in yellow brown soils under different patterns of land use and relatively stable soil organic carbon sample was obtained. The effect of active organic carbon(AOC) by HCl removed on Cu adsorption was studied. It showed that before and after removal of active organic carbon, Cu adsorption by yellow brown soil could be fit well with both Langmuir and Freundlich equations and reached a significant correlation($P<0.01$). After removing AOC, the maximum adsorption capacity obviously reduced in every layers of yellow brown soil, and was about 10%~30% of original soil. Removal rate of organic carbon was between 30% and 50% with HCl acidification in yellow brown soils, and Cu adsorption rate reduced between 54% and 86%. Before and after removal of active organic carbon, the linear correlation was very significant between organic carbon contents and Cu adsorption capacities. Furthermore, there was an extremely significant level between the removal percentages of organic carbon and decrement rate of Cu adsorption in yellow brown soils.

Keywords: yellow-brown soils; HCl acidification; active organic carbon; Cu adsorption

土壤中有机物质与重金属相互作用及其作用机理的研究一直深受研究者的重视,这些研究是全面了解重金属在环境中行为的重要组成部分。土壤对重金属的吸附作用通常分为专性吸附和非专性吸附,其中铜的专性吸附能力^[1-4]最强。恒电荷土壤胶体虽然带有大量永久负电荷,可以与带正电荷的 Cu^{2+} 发生静电吸附作用,但其也含有一定量的氧化物及有机质,有机质中的羧基或酚羟基通过共价键或配位键进行吸附和络合,对重金属离子的吸附应包括静电吸附、专性

吸附及沉淀吸附^[5-7]。黄棕壤为恒电荷土壤,活性有机质对 Cu 吸附的贡献研究较少,其吸附能力的大小将影响到铜在土壤中的迁移转化。然而影响铜吸附的因素有很多,例如土壤颗粒组成、土壤 pH 值、有机质含量、阳离子交换量(CEC)等^[8-11]。因此,对铜的吸附作用及其影响因素进行分析,对土壤中铜的迁移转化以及归宿具有非常重要的意义。

Cu 的污染源主要是矿山开采、金属冶炼及污泥处理等。土壤中的铜(Cu)主要有水溶态铜、交换态铜及铁锰氧化物和有机质铜,由于铜离子半径小,具有较强的极化力和显著的变形性,易与土壤溶液中的无机/有机配位体形成络合物^[12]。土壤中的有机碳库分为活性、中性和惰性有机碳库^[13-14],在土壤有机物质与重金属相互作用及其作用机理的研究中涉及的有机物质

收稿日期:2011-07-12

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2008BAJ08B13)

作者简介:张亚楠(1985—),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤环境与污染化学。E-mail:Zyanan03969@163.com

* 通讯作者:王代长 E-mail:dzwang@henau.edu.cn

主要为简单的有机化合物和腐殖物质^[15-18]。关于铜与有机质的相互作用已有大量报道^[19-20]。土壤活性有机质在土壤中存在的时间相对较短,易被微生物分解和利用,但是有机碳中活性部分对 Cu 吸附的贡献目前研究甚少。本试验通过分析 4 种不同利用方式的黄棕壤在去除活性有机碳(AOC)前后对铜吸附的变化研究,来分析黄棕壤有机碳中活性有机碳对铜吸附行为的影响。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为采自河南信阳地区(以黄棕壤为母土)的 4 种不同利用方式水稻土(32°06'24N,114°09'37E)、林地土(32°01'51N,114°04'51E)、旱地耕作土(31°49'21N,115°01'45E)和菜园土(32°08'09N,114°05'46E),其中每种土壤又分别采集了 3 个剖面层次(0~10 cm、10~20 cm 和 20~30 cm),其基本理化性质见表 1。

1.2 研究方法

1.2.1 土壤样品基本理化性质的测定

土壤有机碳和氮的测定采用 Macro Elemental Analyzer(Vario MAX CN,Elementar)。比表面积的测定采用 N2 吸附法,仪器为全自动比表面积及孔径分析仪 F-Sorb 3400(北京金埃谱)。阳离子代换量的测定采用 pH 7.0 乙酸铵法。

1.2.2 活性有机碳去除

HCl 酸解按照 Leavitt 等的方法^[22]。称取 10 g 风干土样与 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 充分发生反应,土水比 1:50,在 105 ℃ 的条件下反应 8 h,倒出上层酸液并用蒸馏水将土样转移至 100 mL 离心管中,用离心机(转速

4 000 r·min⁻¹)离心 10 min 分离洗去上清液,残留的酸再用去离子水洗 3~5 次。剩余的土在 60 ℃ 的条件下烘干,用 Macro Elemental Analyzer(Vario MAX CN,Elementar)测定土样处理前后的土壤有机碳。

1.2.3 Cu²⁺吸附

称土样 0.1 g 至离心管中(各有一个重复),加入 0.4 mmol·L⁻¹ 浓度的铜溶液(均含 0.1 mol·L⁻¹ KCl)5 mL,振荡 2 h,静置 10 h 之后再振荡 2 h,然后离心,分别取上清液用原子吸收法测定平衡液中的 Cu²⁺浓度。用差减法计算 Cu²⁺的吸附量,并与平衡液中的 Cu²⁺浓度做吸附等温曲线。

2 结果与讨论

2.1 黄棕壤去除活性有机质前后平衡液 Cu²⁺浓度与 Cu²⁺吸附量的关系

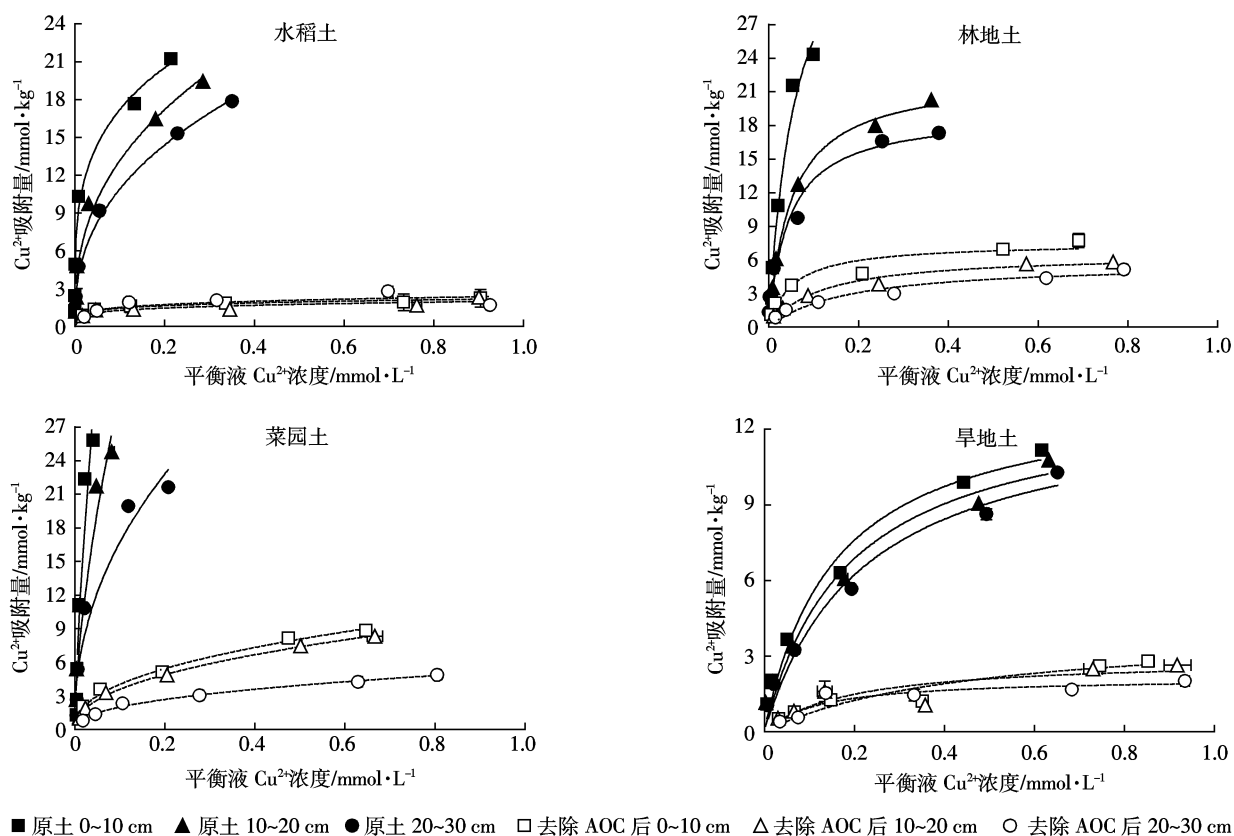
Cu²⁺在供试土壤中的吸附等温线如图 1。当 Cu²⁺初始浓度较低时,吸附量随浓度变化很快,吸附曲线较陡;随 Cu²⁺浓度的增大,吸附曲线增势减缓,最后到达平台阶段,此时吸附基本达到平衡。本实验研究结果表明,黄棕壤原土对 Cu²⁺吸附量随 Cu²⁺浓度的变化较大,4 种不同利用方式的黄棕壤也未达到平衡,吸附等温线的斜率较大,吸附量随 Cu²⁺浓度的增加上升较快,其吸附曲线为 H 型;而一大部分有机质被去除掉后,有机质含量大为减少,土壤表面吸附位点相应减少,在平衡液 Cu²⁺浓度很低时就已经达到吸附平衡。Cu²⁺吸附量随平衡液中 Cu²⁺浓度的增加而缓慢上升,吸附曲线为 L 型^[23-24]。

已有的研究表明,土壤对重金属的吸附规律

表 1 土壤的基本理化性质

Table 1 Selected properties in yellow brown soil

土地利用方式	土层/cm	pH(H ₂ O)	有机碳/ g·kg ⁻¹	CEC/ cmol·kg ⁻¹	比表面积/ m ² ·g ⁻¹	微团聚体粒级组成 Composition of microaggregates/%			
						砂粒 20~250 μm	粉粒 2~20 μm	粗粘粒 0.2~2 μm	细粘粒<0.2 μm
水稻土壤	0~10	5.81	13.40	12.93	19.5	16.0	62.5	16.6	4.9
	10~20	6.24	12.60	14.02	19.7	24.3	53.7	18.6	3.4
	20~30	6.86	6.62	12.37	23.2	43.6	36.4	14.9	5.1
林地土壤	0~10	6.37	12.50	17.08	19.5	56.9	21.2	18.3	3.5
	10~20	5.87	9.03	16.92	26.9	42.5	31.6	23.0	2.9
	20~30	6.03	6.55	15.92	28.1	39.6	32.5	23.2	4.7
菜园土壤	0~10	6.67	19.12	21.48	29.9	34.4	33.7	24.8	7.2
	10~20	6.63	15.10	19.62	28.9	38.8	32.7	23.3	5.2
	20~30	6.52	9.45	20.78	34.2	34.3	33.2	27.4	5.1
旱地耕作土壤	0~10	5.95	7.20	9.64	9.1	64.6	21.8	11.4	2.2
	10~20	5.53	7.60	9.11	9.5	69.6	15.0	12.1	3.3
	20~30	5.85	4.50	8.96	11.5	70.8	11.7	15.2	2.3

图1 平衡液 Cu^{2+} 浓度与 Cu^{2+} 吸附量的关系Figure 1 Relationship between Cu^{2+} concentration in equilibrium solution and Cu^{2+} adsorption capacity

可用 Langmuir 或 Freundlich 方程拟合^[25-26], Langmuir 吸附等温线模型是基于吸附剂的表面只能发生单分子层吸附的假设提出的, Freundlich 吸附等温线模型则提供了一种单组分吸附平衡的经验描述, 这两种等温吸附模型应用范围较广。本文采用这两种吸附方程对供试土壤吸附 Cu^{2+} 的规律进行拟合, 其结果见表 2。每个土壤各个层次 Cu^{2+} 吸附等温线拟合的 R^2 值都达极显著相关。

Langmuir 方程中 q_e 描述的是最大吸附容量(表2), 即均匀表面的单分子层吸附量。比较 4 种不同利用方式的黄棕壤 q_e 值, 去除 AOC 后土壤对 Cu^{2+} 最大吸附量仅为原土的 10%~30%。该方程中 b 是反映吸附能力大小的重要参数, b 值大表明吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附速率相对较快。最大缓冲容量($q_e b$)是综合了强度因子和容量因子两方面因素的一个参数, 原土对 Cu^{2+} 的吸附速率(b 值)和最大缓冲容量($q_e b$)远大于去除活性有机质的土壤。总体来看, 4 种不同利用方式的黄棕壤对 Cu^{2+} 最大吸附量依次为菜园土>林地土>水稻土>旱地耕作土。

Freundlich 方程中的 k 代表相对吸附容量, k 值越

大, 吸附容量越大, 这与上述 q_e 的结果基本一致。 $1/n$ 值可表征吸附过程的亲和力^[27]。从 Freundlich 方程拟合的 k 值看, 4 种不同利用方式的黄棕壤对 Cu^{2+} 的吸附能力均为原土>去除 AOC 后土壤。去除 AOC 后对 Cu^{2+} 的吸附能力是原土对 Cu^{2+} 吸附能力的 4%~21%。

Cu^{2+} 在土壤溶液中的浓度取决于其在土壤中的溶解沉淀、络合解离、吸附解吸平衡等一系列化学过程。由于铜离子半径小, 具有较强的极化力和显著的变形性, 易与土壤溶液中的无机/有机配位体形成络合物^[28]。经过处理后土壤对铜离子的吸附量的减少是土壤中活性有机碳被去除而不能与 Cu^{2+} 形成络合物所致。

2.2 去除活性有机碳前后有机碳含量与 Cu^{2+} 吸附量的关系

本实验采用 HCl 酸化法来去除黄棕壤中活性有机碳。去除 AOC 前后土壤有机碳含量变化及加入 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 的吸附量变化见表 3。HCl 酸化法来去除部分活性有机碳后, 剩余的-一般是较稳定的有机碳, 水稻土与旱地耕作土去除有机碳占原土有机质的 60%~75%, 林地土和菜园土去除率为 30%~42%。

原土各层次在加入 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 后吸附量的变

化范围在 $8.6\sim 11.1\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, HCl 酸化法来去除部分活性有机质后, Cu^{2+} 的吸附量变化范围在 $1.3\sim 5.1\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cu^{2+} 吸附量大为降低, 占原土 Cu^{2+} 吸附量的 14%~46%, 减少率为 54%~86%, 其中水稻土和旱地耕作土减少率最大, 达到 80%~85%, 其次为林地土和菜园土, 减少率为 53%~71%, 这与原土有机碳去除率结果一致。

4 种不同利用方式黄棕壤有机碳含量与 Cu^{2+} 吸附量之间均呈显著的线性关系 (如图 2), 随着有机碳含量的增加, 黄棕壤对 Cu^{2+} 的吸附也逐渐增大。黄棕壤原土有机碳含量与 Cu^{2+} 吸附量之间线性方程为:

$$q=8.26+0.16C, r^2=0.605$$

去除 AOC 后线性方程为:

$$q=0.69+0.43C, r^2=0.884$$

可以得出, 去除有机质前后, 有机碳含量与 Cu^{2+} 吸附量均有显著的线性关系, 即随有机碳的增加, Cu^{2+} 的吸附量增加。

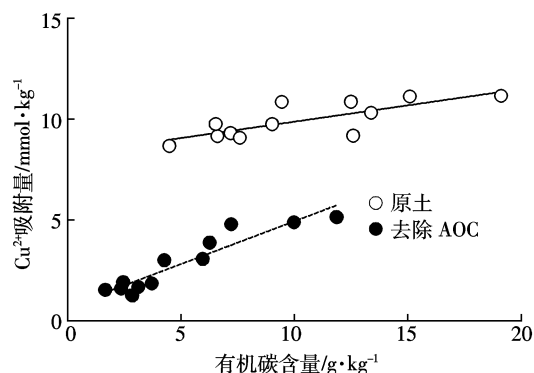


图 2 黄棕壤有机碳含量与 Cu^{2+} 吸附量的关系

Figure 2 Relationship between OC capacity and Cu^{2+} adsorption capacity of yellow-brown soil

Trumbore 等^[29]和 Leavitt 等^[22]指出, 用盐酸处理能够去除 30%~77% 的土壤有机质。本实验采用盐酸酸化法, 对黄棕壤有机碳的去除率为 30%~75%。实验表

表 2 两种等温吸附的拟合参数

Table 2 Parameters of two different isothermal adsorption equations

土地利用方式		土层/cm	Langmuir 方程 $q=q_e b C_e/(1+b C_e)$				Freundlich 方程 $q=k C_e^{1/n}$		
			q_e	b	$q_e b$	R^2	k	$1/n$	R^2
水稻土	原土	0~10	20.1	145.5	2 929	0.927	30.9	0.26	0.985
		10~20	20.1	35.7	719	0.974	32.1	0.39	0.976
		20~30	19.1	21.7	413	0.972	27.5	0.40	0.991
	HCl 去除 AOC	0~10	2.1	40.6	84	0.920	2.2	0.18	0.923
		10~20	1.8	39.9	74	0.605	2.0	0.20	0.755
		20~30	2.4	24.4	58	0.709	2.4	0.20	0.562
林地土	原土	0~10	41.5	16.2	671	0.968	120.5	0.66	0.929
		10~20	22.5	20.1	452	0.995	32.2	0.42	0.962
		20~30	19.1	22.1	423	0.966	25.8	0.36	0.992
	HCl 去除 AOC	0~10	7.5	18.8	141	0.902	8.7	0.33	0.959
		10~20	6.5	8.6	56	0.958	6.7	0.39	0.981
		20~30	5.8	5.7	33	0.931	5.5	0.43	0.988
菜园土	原土	0~10	54.2	24.8	1 346	0.953	300.7	0.74	0.922
		10~20	40.0	21.6	864	0.883	124.4	0.62	0.870
		20~30	25.2	31.4	789	0.986	47.1	0.45	0.940
	HCl 去除 AOC	0~10	10.0	8.4	84	0.957	10.9	0.43	0.984
		10~20	9.7	6.7	65	0.967	10.1	0.45	0.992
		20~30	5.4	6.4	35	0.967	5.3	0.42	0.986
旱地耕作土	原土	0~10	13.6	6.4	86	0.980	14.2	0.46	0.998
		10~20	13.3	5.4	71	0.971	13.2	0.47	0.997
		20~30	13.1	4.5	59	0.977	12.6	0.50	0.998
	HCl 去除 AOC	0~10	4.1	2.2	9	0.873	3.0	0.55	0.926
		10~20	2.9	5.3	15	0.718	2.7	0.44	0.788
		20~30	2.1	8.0	17	0.835	2.1	0.36	0.778

注: q 土壤 Cu^{2+} 的吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_e 平衡液 Cu^{2+} 浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; q_b 最大吸附量; b 、 k 、 $1/n$ 为参数。

表 3 去除 AOC 前后黄棕壤有机碳含量及 Cu^{2+} 吸附量的变化Table 3 Change of yellow-soil OC capacity and Cu^{2+} adsorption capacity before and after removal of AOC

土地利用方式	土层/cm	有机碳含量/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$			Cu^{2+} 吸附量/ $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$		
		原土	去除 AOC	去除率/%	原土	去除 AOC	减少率/%
水稻土	0~10	13.40	3.72	72.24	10.31	1.84	82.15
	10~20	12.60	3.13	75.16	9.17	1.68	81.68
	20~30	6.62	2.46	62.84	9.15	1.91	79.13
林地土	0~10	12.50	7.22	42.24	10.86	4.78	55.99
	10~20	9.03	6.28	30.45	9.74	3.87	60.27
	20~30	6.55	4.28	34.66	9.75	3.00	69.23
菜园土	0~10	19.12	11.87	37.92	11.15	5.14	53.90
	10~20	15.10	9.99	33.84	11.12	4.88	56.12
	20~30	9.45	5.97	36.83	10.84	3.06	71.77
旱地耕作土	0~10	7.20	2.86	60.28	9.30	1.26	86.45
	10~20	7.60	2.37	68.82	9.07	1.60	82.36
	20~30	4.50	1.67	62.89	8.66	1.53	82.33

明,土壤对 Cu^{2+} 的吸附随着土壤有机碳含量的增加而增大,并且呈现显著的线性关系。有机碳是土壤吸附重金属的最主要土壤组分之一,因其具有大量不同的功能团、较高的阳离子交换量和较大的土壤比表面积,它们通过表面络合、离子交换和表面沉淀 3 种方式来增加土壤对重金属的吸附能力^[24]。已有研究表明,土壤对 Cu^{2+} 的吸附量与有机碳含量极显著相关^[30-31],这也正好解释了本实验供试土壤中菜园土和林地土有机质含量最高,对 Cu^{2+} 的吸附量也最大。去除 AOC 后,土壤有机碳含量减少,对 Cu^{2+} 的吸附率也相应减少,仍呈现显著的正线性相关。土壤有机碳的去除率与对 Cu 吸附的减少率的相关性达到极显著,其决定系数(r^2)为 0.706,表明土壤对 Cu^{2+} 的吸附受有机碳含量的影响极为显著。不同利用方式黄棕壤的各个土层,有机碳的去除率<Cu 吸附的减少率,说明了去除的那部分活性有机碳对 Cu 吸附的能力要高于剩余部分非活性有机碳对 Cu 吸附的能力^[32]。

3 结论

(1)黄棕壤去除有机碳前后,对 Cu^{2+} 吸附量与平衡液浓度与吸附等温方程 Langmuir 和 Freundlich 的拟合,都呈现极显著相关($P<0.01$)。去除 AOC 后,黄棕壤各层次对 Cu^{2+} 的最大吸附量是原土 Cu^{2+} 最大吸附量的 10%~30%。

(2)活性有机碳对 Cu 的吸附能力要高于非活性有机碳,去除 AOC 后,对 Cu^{2+} 的吸附率迅速降低。

(3)加入 Cu^{2+} 的初始浓度为 $0.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,盐酸化法对 4 种不同利用方式的黄棕壤有机碳的去

除率为 30%~75%,对 Cu^{2+} 吸附的减少率为 54%~86%。去除 AOC 前后,有机碳含量与对 Cu^{2+} 的吸附量都呈显著线性相关,随着有机碳含量的增加土壤对 Cu^{2+} 的吸附量增大。

参考文献:

- [1] Weng L P, Temminghoff E J M, Lofts S, et al. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36:4804-4810.
- [2] 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 Science Society of America Journal*, 2000, 64:144-156.
- [3] Heredia W, Peirano P, Borie G, et al. Soil organic matter- metal interactions in Chilean volcanic soils under different agronomic management[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2002, 33:2083-2099.
- [4] Impellitteri C A, Lu Y F, Saxe J K, et al. Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils[J]. *Environment International*, 2002, 28:401-410.
- [5] 杨亚提, 张一平. 恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的静电吸附与专性吸附特征[J]. 土壤学报, 2003, 40(1):102-109.
YANG Ya-ti, ZHANG Yi-ping. The characteristics of Cu^{2+} and Pb^{2+} electrostatic and specific adsorptions of constant charge soil colloids[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(1):102-109.
- [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] 徐应明, 梁学峰, 孙国红, 等. 海泡石表面化学特性及其对重金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(10):2057-2063.

- XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, SUN Guo-hong, et al. Surface chemical characteristics of sepiolites and their adsorption mechanisms of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(10):2057-2063.
- [8] Duguet M, Hendershol N H. Copper and zinc sorption on some B horizons of Quebec soils[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1990, 21:377-394.
- [9] Chairdchai P, Ritchie G S P. Zinc adsorption by a lateritic soil in the presence of organic ligands[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1990, 54:1242-1248.
- [10] 龙新宪,倪吾钟,杨肖娥.菜园土壤铜吸附-解吸特性的研究[J].农村生态环境,2000,16(3):39-41.
- LONG Xin-xian, NI Wu-zhong, YANG Xiao-e. Characteristic of Cu adsorption/desorption of vegetable garden soils[J]. *Rural Eco-Environment*, 2000, 16(3):39-41.
- [11] 胡红青,陈松,李妍,等.几种土壤的基本理化性质与 Cu^{2+} 吸附的关系[J].生态环境,2004,13(4):544-545,548.
- HU Hong-qing, CHEN Song, LI Yan, et al. Effects of physiochemical and surface characteristics of soils on copper adsorption[J]. *Ecology and Environment*, 2004, 13(4):544-545, 548.
- [12] 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.
- HE Zhen-li. Contaminative and beneficial elements in soil environment and chemical balance[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1998.
- [13] Sollins P, Homann P, Caldwell B A. Stabilisation and destabilisation of soil organic matter: Mechanisms and controls[J]. *Geoderma*, 1996, 74:65-105.
- [14] Von Lutzow M, Kogel-Knabner I, Ekschmitt K, et al. Stabilization of organic matter in temperate soils: Mechanisms and their relevance under different soil conditions: A review[J]. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57:426-445.
- [15] 倪英才,刘永厚,姚益云,等.不同质地土壤对铜的吸附性能试验[J].江西农业大学学报,1996,18(4):426-430.
- NI Ying-cai, LIU Yong-hou, YAO Yi-yun, et al. On the characters of Cu adsorption of soils of different textures[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 1996, 18(4):426-430.
- [16] 武玫玲,陈家访.土壤对铜离子吸附特性的初步研究[J].环境化学,1983,2(1):61-67.
- WU Mei-ling, CHEN Jia-fang. Preliminary study on soil specific adsorption of copper ions[J]. *Environmental Chemistry*, 1983, 2(1):61-67.
- [17] Vemer J F, Ramemeyn H, Hellosybickae E, et al. Heavy metal contamination of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland[J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(1):11-16.
- [18] 张杨珠,刘学军,肖永兰,等.耕性红壤和红壤性水稻土铜的化学行为及施铜效应[J].湖南农业大学学报,1999,25(1):21-26.
- ZHANG Yang-zhu, LIU Xue-jun, XIAO Yong-lan, et al. A study on the chemical behavior of Cu and the effect of fertilization of Cu in cultivated red earth and red earth paddy soil[J]. *Journal of Hunan Agricultural University*, 1999, 25(1):21-26.
- [19] Petrovic M, Kastelan-Macan M, Horvat A J M. Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 1999, 111(1):41-56.
- [20] Benedetti M F. Metal Ion Binding to Humic substances: Application of the non-ideal competitive adsorption model[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29(2):446-457.
- [21] Wu J, Laird D A, Thompson M L. Sorption and desorption of copper on soil clay components[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1999, 28(1):334-338.
- [22] Leavitt S W, Follett R F, Paul E A. Estimation of slow- and fast-cycling soil organic carbon pools from 6N HCl hydrolysis[J]. *Radiocarbon*, 1996, 38:231-239.
- [23] Giles C H, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1974, 47:755-765.
- [24] Christoph H. Description of sorption data with isotherm equations[J]. *Geoderma*, 2001, 99:225-243.
- [25] Huang Q Y, Wu J M, Chen W L, et al. Adsorption of cadmium by soil colloids and minerals in presence of rhizobia[J]. *Pedosphere*, 2000, 10(4):299-307.
- [26] 于颖,周启星,王新,等.黑土和棕壤对铜的吸附研究[J].应用生态学报,2003,14(5):761-765.
- YU Ying, ZHOU Qi-xing, WANG Xin, et al. Cu adsorption by phaeozem and burazem[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(5):761-765.
- [27] Recep G, Bilal A, Mehmet H A. Copper(II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 269:303-309.
- [28] 王胜利,张俊华,刘金鹏,等.土壤吸附铜离子的研究进展[J].土壤,2007,39(2):209-215.
- WANG Sheng-li, ZHANG Jun-hua, LIU Jin-peng, et al. A review of studies on sorption of copper ion in soil[J]. *Soils*, 2007, 39(2):209-215.
- [29] Trumbore S E, Zheng S H. Comparison of fraction at ion methods for soil organic matter C-14 analysis[J]. *Radio Carbon*, 1996, 38:219-229.
- [30] 赵天一,黎成厚,杨斌,等.几种土壤对铜吸附(附)特性的研究[J].山地农业生物学报,2006,25(3):203-207.
- ZHAO Tian-yi, LI Cheng-hou, YANG Bin, et al. Retention(adsorption) characteristics of copper in several types of soils[J]. *Journal of Mountain Agriculture and Biology*, 2006, 25(3):203-207.
- [31] 徐宁彤,谷思玉,刘胜利,等.有机质对黑土中 Cd、Cu、Zn、As 的吸附解吸行为的影响[J].黑龙江水利科技,1999(1):58-59.
- XU Ning-tong, GU Si-yu, LIU Sheng-li, et al. Effect of organic matter on sorption and desorption of Cd, Cu, Zn and As in black land[J]. *Heilongjiang Science and Technology of Water Conservancy*, 1999(1):58-59.
- [32] 祝亮,伍钧,周江敏,等.溶解性有机质对 Cu 在土壤中吸附-解吸行为的影响[J].农业环境科学学报,2008,27(5):1779-1785.
- ZHU Liang, WU Jun, ZHOU Jiang-min, et al. Effect of dissolved organic matter on sorption-desorption behavior of copper in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5):1779-1785.