

# 几种合成铁锰铝氧化物对铜离子的吸附作用及其影响因素研究

王 帅<sup>1</sup>, 张晋京<sup>1</sup>, 窦 森<sup>1</sup>, 王玉军<sup>1</sup>, 谢忠雷<sup>2</sup>

(1. 吉林农业大学资源与环境学院, 吉林 长春 130118; 2. 吉林大学环境与资源学院, 吉林 长春 130026)

**摘 要:**应用平衡吸附法,研究了在不同的 pH、离子强度、温度、Cu<sup>2+</sup>浓度及接触时间条件下,针铁矿、赤铁矿、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 和三羟铝石对 Cu<sup>2+</sup>的吸附作用。结果表明,随 pH 升高,几种氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附率增大;针铁矿、赤铁矿和三羟铝石对 Cu<sup>2+</sup>的吸附边界 pH 分别为 4.5 和 4,而  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的吸附边界 pH 不明显;随离子强度增大,针铁矿和赤铁矿对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量增加,而  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 和三羟铝石则降低;随 Cu<sup>2+</sup>浓度增加,几种氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量增加,Langmuir 方程的拟合效果最好。表观热力学参数指出,几种氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附是自发、吸热和混乱度增加的过程;几种氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附动力学过程可划分为快速和慢速反应阶段,Elovich 方程更适于描述针铁矿和  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 对 Cu<sup>2+</sup>的吸附动力学过程,双常数和抛物线扩散方程更适于赤铁矿,而一级动力学方程更适于三羟铝石。活化能和活化热力学参数指出, $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 对 Cu<sup>2+</sup>吸附所需能量少、容易达到有序态,吸附速率大;而赤铁矿对 Cu<sup>2+</sup>吸附所需能量多、不易达到有序态,吸附速率小。几种氧化物对 Cu<sup>2+</sup>吸附的强弱顺序通常为  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>>三羟铝石>针铁矿>赤铁矿。

**关键词:**针铁矿;赤铁矿; $\delta$ -MnO<sub>2</sub>;三羟铝石;铜;吸附;影响因素

**中图分类号:**X131.3   **文献标识码:**A   **文章编号:**1672-2043(2008)03-0937-07

## Adsorption of Cu(II) on Synthetic Fe, Mn, Al-Oxides Minerals and Its Influencing Factors

WANG Shuai<sup>1</sup>, ZHANG Jin-jing<sup>1</sup>, DOU Sen<sup>1</sup>, WANG Yu-jun<sup>1</sup>, XIE Zhong-lei<sup>2</sup>

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China)

**Abstract:** Adsorption processes of Cu<sup>2+</sup> on synthetic goethite, hematite,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> and bayerite were studied by batch equilibrium at different pH, ionic strength, temperature, Cu<sup>2+</sup> concentration and contact time. The results showed that the adsorption of Cu<sup>2+</sup> increased with an increase of solution pH from 2 to 8. The threshold pH values of Cu<sup>2+</sup> adsorption were 4, 5 and 4 for goethite, hematite and bayerite respectively, but, it was not obvious for  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. With an increase of ionic strength, the adsorption of Cu<sup>2+</sup> increased on goethite and hematite while it decreased on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> and bayerite. The amount adsorbed increased with an increase of the Cu<sup>2+</sup> concentration. The Langmuir model was better than the Freundlich and Temkin models for describing the Cu<sup>2+</sup> adsorption isotherms. The adsorption processes of Cu<sup>2+</sup> were spontaneous and endothermic with higher disorder. The adsorption of Cu<sup>2+</sup> could be divided into two stages: rapid and slow adsorption, and the Elovich model can be used to describe the Cu<sup>2+</sup> adsorption rate on goethite and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, the dual-constant and parabola model for hematite and the first-order kinetic model for bayerite respectively. The activation energy (*E*) and the activation thermodynamic parameters ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) indicated that Cu<sup>2+</sup> adsorption had the least energy requirement and the highest adsorption rate on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, while the greatest energy requirement and the lowest adsorption rate were appeared on hematite. In general, the adsorption affinity of these oxides to Cu<sup>2+</sup> were in order of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>>bayerite>goethite>hematite.

**Keywords:** goethite; hematite;  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>; bayerite; copper; adsorption; influencing factor

收稿日期:2007-08-30

基金项目:国家自然科学基金(40471076);吉林农业大学博士后基金

作者简介:王 帅(1982—),男,硕士研究生,研究方向为土壤环境化学。E-mail:wangshuai419@126.com

通讯作者:张晋京 E-mail:zhangjinjing@126.com

$\text{Cu}^{2+}$ 既是营养元素又是污染元素,其在土壤中的行为,很大程度上取决于它和土壤组分之间的相互作用关系。吸附作用是  $\text{Cu}^{2+}$ 和土壤组分之间发生的最重要的相互作用,决定着  $\text{Cu}^{2+}$ 在土壤中的累积、迁移和转化过程,进而也影响着其生物有效性和毒性。铁、锰、铝氧化物是土壤矿物的重要组成部分,具有比表面大、表面活性功能团多、电荷可变性强的特点,因此对  $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附具有极其重要的作用<sup>[1]</sup>。

针铁矿、赤铁矿、 $\delta\text{-MnO}_2$ 和三羟铝石,是土壤中重要的铁、锰、铝氧化物。目前,关于这些氧化物对  $\text{Cu}^{2+}$ 吸附作用的研究较多<sup>[2-7]</sup>,但它们之间吸附作用差异的比较研究较少<sup>[8,9]</sup>,并且现有的研究结果也不尽相同,如有研究表明氧化物对  $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附量随离子强度而变化<sup>[4,16]</sup>,但也有研究指出氧化物对  $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附量与离子强度无关<sup>[9,17,18]</sup>;而有关这些氧化物在不同环境因素条件下,对  $\text{Cu}^{2+}$ 吸附作用及其差异的系统研究更少见报道。本研究的目的在于系统地研究不同 pH、离子强度、温度、接触时间等条件下,上述 4 种人工合成氧化物对  $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附规律及其差异,为阐明  $\text{Cu}^{2+}$ 的环境行为和保护土壤生态环境提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试氧化物包括针铁矿(Goethite,  $\alpha\text{-FeOOH}$ )、赤铁矿(Hematite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )、 $\delta\text{-MnO}_2$ 和三羟铝石(Bayerite,  $\beta\text{-Al(OH)}_3$ )。

针铁矿参照 Atkinson 等<sup>[10]</sup>的方法合成:称取  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  50 g 于广口塑料瓶中,加入 825 mL 蒸馏水使之溶解,在不断搅拌下缓慢滴加  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液至悬液 pH 11.9,  $60^\circ\text{C}$  陈化 48 h。

赤铁矿参照 Cornell and Schwertmann<sup>[11]</sup>的方法合成:将  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液加入到  $98^\circ\text{C}$  的  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液中,  $98^\circ\text{C}$  放置 7 d。

$\delta\text{-MnO}_2$  参照 Parida<sup>[12]</sup> 等的方法合成:取 180 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶解到 1 500 mL 浓度为  $29 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,另取 120 g  $\text{KMnO}_4$  溶于 1 500 mL 蒸馏水中并在搅拌下将该溶液缓慢加入到  $\text{MnSO}_4$  溶液中。

三羟铝石参照 Hsu<sup>[13]</sup>的方法合成:将  $0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 KOH 溶液以  $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度滴加到  $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液中,并不断搅拌,直到悬液 pH 9.0,室温下老化 30 d。

以上合成的所有氧化物均用蒸馏水反复洗涤至近中性,然后在玻璃纸半透膜中渗析至膜外液体的电

导率与蒸馏水的电导率接近,然后于  $60^\circ\text{C}$  下烘干,磨细过 0.1 mm 筛备用。

### 1.2 试验方法

称取合成矿物粉末 0.1 g 于 25 mL 塑料离心管中,采用平衡吸附法,分别研究它们在不同 pH、离子强度、温度、 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度和接触时间条件下对  $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附作用。具体条件设置如下:(1)不同 pH 系列吸附试验。pH 分别设为 2、3、4、5、6、7 和 8 (用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 调节),  $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为  $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,支持电解质( $\text{NaNO}_3$ )浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,温度为  $25^\circ\text{C}$ ,最终溶液体积为 25.00 mL。(2)不同离子强度系列吸附试验。 $\text{NaNO}_3$  浓度分别设为 0.01、0.05、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80 和  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为  $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,温度为  $25^\circ\text{C}$ ,不调节体系 pH,最终溶液体积为 25.00 mL。(3)等温吸附试验。温度分别设为  $25^\circ\text{C}$  和  $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 浓度分别设为 0、10、20、40、60、80、100、200、400、600、800 和  $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{NaNO}_3$  浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,不调节体系 pH,最终溶液体积为 25.00 mL。以上 3 组吸附试验的平衡时间均为 24 h,即恒温振荡 10 h 后再静置 14 h。(4)吸附动力学试验。温度分别设为  $25^\circ\text{C}$  和  $35^\circ\text{C}$ ,接触时间分别设为 10、30、60、120、240、360、480、720 和 1 440 min,  $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为  $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{NaNO}_3$  浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,不调节体系 pH,最终溶液体积为 25.00 mL。

以上所有吸附试验均在 HZS-H 水浴振荡器上进行,吸附达规定时间后,取出离心管并高速离心分离 ( $12\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ),以 TAS-990 原子吸收分光光度计测定上清液中的  $\text{Cu}^{2+}$ 浓度,根据  $\text{Cu}^{2+}$ 的初始浓度与平衡浓度之差计算矿物粉末对  $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附量。

### 1.3 数据处理

#### 1.3.1 表观热力学参数

根据 Langmuir 方程的拟合结果,按照下列公式(1)~(3)计算吸附反应的表现热力学参数<sup>[14]</sup>:

$$\Delta G = -RT \ln k_L (1)$$

$$\Delta H = R [T_2 T_1 / (T_2 - T_1)] \cdot \ln (k_{L(T_2)} / k_{L(T_1)}) (2)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T (3)$$

式中: $\Delta G$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  分别为表观自由能变( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )、表观焓变( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )、表观熵变( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $R$  为气体常数 ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  为绝对温度 (K),  $k_L$  为 Langmuir 方程中的平衡常数 ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

#### 1.3.2 活化能和活化热力学参数

根据一级动力学方程的拟合结果,按照下列公式(4)~(7)计算吸附反应的活化能和活化热力学参数<sup>[1]</sup>:

$$E=2.303R(\lg k_{D(T2)}-\lg k_{D(T1)})/[(T_2-T_1)/T_1T_2](4)$$
$$\Delta G^\#=-RT\ln(k_Dh/k_BT)(5)$$
$$\Delta H^\#=E-RT(6)$$
$$\Delta S^\#=(\Delta H^\#-\Delta G^\#)/(T(7))$$

式中： $E$ 、 $\Delta G^\#$ 、 $\Delta H^\#$ 、 $\Delta S^\#$  分别为活化能( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )、活化自由能( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )、活化焓( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )、活化熵( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )， $k_D$  为一级动力学方程中的反应速率常数( $\text{s}^{-1}$ )， $k_B$  为玻尔兹曼常数 ( $1.38\times10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ )， $h$  为普朗克常数 ( $6.62\times10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$ )， $R$ 、 $T$  的意义同前。

2 结果与讨论

2.1 pH 对 Cu<sup>2+</sup>吸附的影响

本文中 Cu<sup>2+</sup>吸附率定义为被吸附 Cu<sup>2+</sup>的量占初始 Cu<sup>2+</sup>加入量的百分数。由图 1 可见，低 pH 时，几种氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附率较低；随 pH 升高，由于氧化物表面性质的改变以及金属离子的水解作用等原因<sup>[7]</sup>，使得它们对 Cu<sup>2+</sup>的吸附率增大。

具体来看，pH 为 2 时，针铁矿、赤铁矿、 $\delta\text{-MnO}_2$  和三羟铝石对 Cu<sup>2+</sup>的吸附率相差不大，分别为 11.8%、10.9%、14.7%和 11.1%；pH 为 3~4 范围内， $\delta\text{-MnO}_2$  的吸附率(35.8%~49.9%)明显高于其他三种氧化物(15.7%~25.3%)；pH 为 5 时，仍然是  $\delta\text{-MnO}_2$  的吸附率(82.4%)最高，其次分别为三羟铝石(60.7%)>针铁矿(39.3%)>赤铁矿(24.5%)；pH 为 6 时，几种氧化物的吸附率均在 90%以上；至 pH 为 7 时，所有氧化物的吸附率均已接近 100%。针铁矿、赤铁矿和三羟铝石对 Cu<sup>2+</sup>的吸附边界 pH 分别为 4、5、4，而  $\delta\text{-MnO}_2$  的吸附边界 pH 不明显。以上结果均与现有的研究结果基本一致<sup>[4,9,15]</sup>。

2.2 离子强度对 Cu<sup>2+</sup>吸附的影响

由图 2 可见，随离子强度增大，针铁矿和赤铁矿

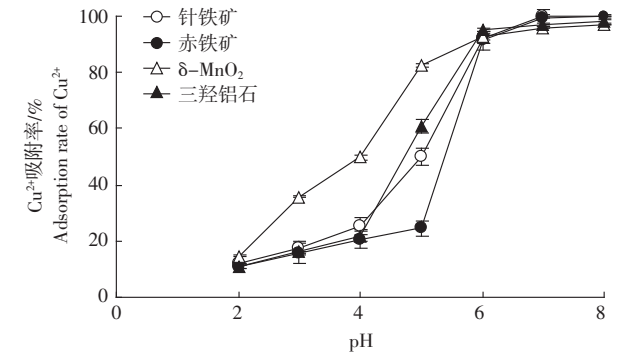


图 1 不同初始 pH 条件下铁、锰、铝氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附率  
Figure 1 Adsorption rates of Cu<sup>2+</sup> on Fe, Mn, Al-oxides at different initial pHs

对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量增加，而  $\delta\text{-MnO}_2$  和三羟铝石对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量则降低。在不同的离子强度范围内，几种氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量也不同：(1) 在各离子强度下， $\delta\text{-MnO}_2$  对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量均高于其他 3 种氧化物。(2) 赤铁矿与针铁矿相比，在离子强度  $0.40\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  之前，针铁矿对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量高于赤铁矿；离子强度达  $0.40\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，两者对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量基本相同；而当离子强度超过  $0.40\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，赤铁矿对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量反而高于针铁矿。(3) 与针铁矿和赤铁矿相比，在离子强度  $0.01\sim0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内，三羟铝石对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量较高于针铁矿和赤铁矿；离子强度达  $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，三羟铝石对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量介于针铁矿和赤铁矿之间；而当离子强度在  $0.20\sim1.00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内时，三羟铝石对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量反而低于针铁矿和赤铁矿。

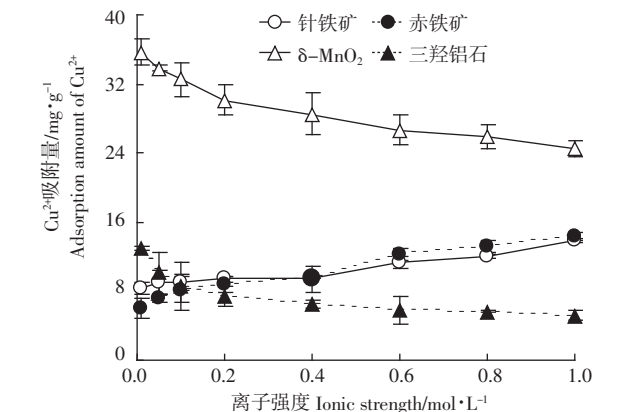


图 2 不同离子强度条件下铁、锰、铝氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量  
Figure 2 Adsorption amounts of Cu<sup>2+</sup> on Fe, Mn, Al-oxides at different ionic strengths

邹卫华等<sup>[4]</sup>的研究表明，随支持电解质( $\text{NaNO}_3$ )浓度增加，合成  $\delta\text{-MnO}_2$  对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量减少。周代华等<sup>[16]</sup>的研究认为，随支持电解质( $\text{KNO}_3$ )浓度增加，合成针铁矿对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量增加，这些与本研究的结果一致。但也有研究发现，针铁矿和赤铁矿对 Cu<sup>2+</sup>的吸附与离子强度无关<sup>[9,17,18]</sup>。

2.3 Cu<sup>2+</sup>离子的吸附等温线

由图 3 可见，随平衡液中 Cu<sup>2+</sup>浓度的增加，几种氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量均增加。低浓度时，吸附量增加很快，到某一浓度时，吸附量的增加开始变慢。随温度增加，氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量均呈增大趋势，表明 Cu<sup>2+</sup>在氧化物表面的反应是吸热过程<sup>[19]</sup>。

几种氧化物相比， $\delta\text{-MnO}_2$  对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量高于其他 3 种氧化物；而针铁矿的吸附量通常高于赤铁矿，尤其在较高浓度下更为明显。在  $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下三

羟铝石的吸附量低于针铁矿和赤铁矿,40 mg·L<sup>-1</sup> 以上则三羟铝石的吸附量超过了针铁矿和赤铁矿。林玉锁的研究表明,合成针铁矿对 Cu<sup>2+</sup>的吸附率高于赤铁矿<sup>[8]</sup>,也与本文的研究结果相互印证。

分别应用 Freundlich、Langmuir 和 Temkin 方程,

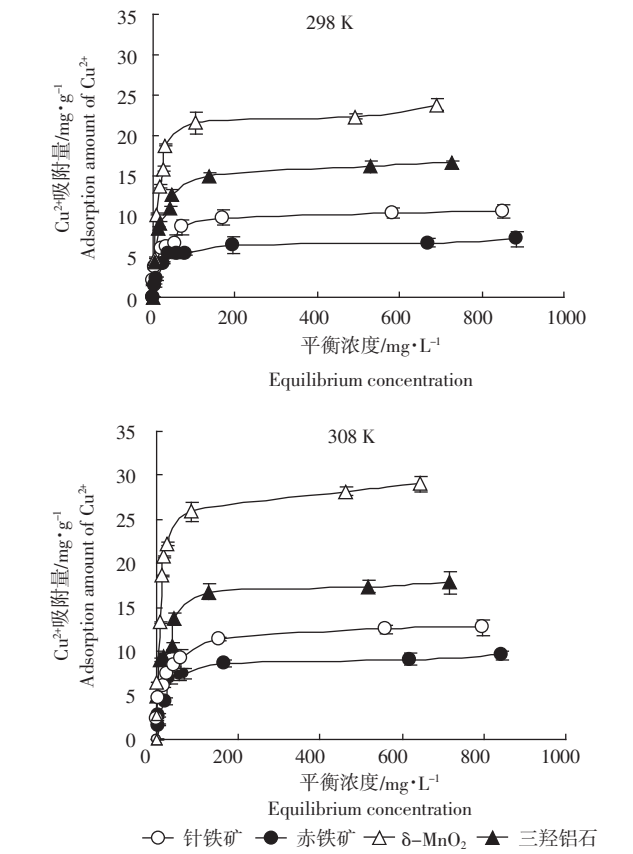


图 3 不同温度条件下铁、锰、铝氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附等温线  
Figure 3 Adsorption isotherms of Cu<sup>2+</sup> on Fe, Mn, Al-oxides at different temperatures

对 Cu<sup>2+</sup>在几种氧化物上的吸附等温线进行了拟合,结果见表 1。由表 1 可以看出,3 种吸附方程拟合的相关系数均达到了显著性水平( $P<0.01$ ),说明它们都能很好描述氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附特征。在 3 种吸附方程中,Langmuir 方程的拟合效果最好,该模型拟合的 Cu<sup>2+</sup>最大吸附量( $Y_m$ )顺序为  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>>三羟铝石>针铁矿>赤铁矿,与不同矿物对 Cu<sup>2+</sup>吸附等温线的高低顺序一致。

由表 2 可见,几种氧化物对 Cu<sup>2+</sup>吸附的表现热力学参数  $\Delta G<0$ 、 $\Delta H>0$ 、 $\Delta S>0$ ,说明它们对 Cu<sup>2+</sup>的吸附是自发、吸热和混乱度增加的过程。随温度升高, $\Delta G$ 有所降低,说明增温有利于吸附的自发性, $\Delta H$ 为正值也支持这一点。几种氧化物相比, $\Delta G$ 的顺序为  $\delta$ -MnO<sub>2</sub><三羟铝石<针铁矿<赤铁矿, $\Delta H$ 为赤铁矿<针铁矿<三羟铝石< $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, $\Delta S$ 为赤铁矿<针铁矿<三羟铝石< $\delta$ -MnO<sub>2</sub>,这表明  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 对 Cu<sup>2+</sup>吸附的自发性最高,但需要热能最多且混乱度最大,其吸附的自发性主要决定于熵增,也即意味着 Cu<sup>2+</sup>在  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 上的吸附力小、活动性大、容易解吸;而赤铁矿则相反,对于

表 2 铁、锰、铝氧化物吸附 Cu<sup>2+</sup>的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters for adsorption of Cu<sup>2+</sup> on Fe, Mn, Al-oxides

| 氧化物                        | <i>T</i> /K | $\Delta G/kJ\cdot mol^{-1}$ | $\Delta H/kJ\cdot mol^{-1}$ | $\Delta S/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ |
|----------------------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|
| 针铁矿                        | 298         | -20.38                      | 2.107                       | 75.44                                  |
|                            | 308         | -21.13                      |                             |                                        |
| 赤铁矿                        | 298         | -20.20                      | 0.826                       | 70.54                                  |
|                            | 308         | -20.90                      |                             |                                        |
| $\delta$ -MnO <sub>2</sub> | 298         | -21.49                      | 22.52                       | 147.7                                  |
|                            | 308         | -22.96                      |                             |                                        |
| 三羟铝石                       | 298         | -20.92                      | 6.754                       | 92.87                                  |
|                            | 308         | -21.85                      |                             |                                        |

表 1 铁、锰、铝氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附等温线参数( $n=9$ )

Table 1 Parameters of adsorption isotherm models for Cu<sup>2+</sup> on Fe, Mn, Al-oxides

| 氧化物                        | <i>T</i> /K | Freundlich                      |       |           | Langmuir                  |       |           | Temkin            |       |           |
|----------------------------|-------------|---------------------------------|-------|-----------|---------------------------|-------|-----------|-------------------|-------|-----------|
|                            |             | $\ln Y = (1/n) \ln C + \ln k_f$ |       |           | $C/Y = C/Y_m + 1/Y_m k_L$ |       |           | $Y = A + B \ln C$ |       |           |
|                            |             | $k_f$                           | $n$   | $r$       | $Y_m$                     | $k_L$ | $r$       | $A$               | $B$   | $r$       |
| 针铁矿                        | 298         | 2.400                           | 3.971 | 0.939 5** | 10.78                     | 0.058 | 0.999 7** | 1.523             | 1.443 | 0.978 0** |
|                            | 308         | 2.968                           | 4.062 | 0.942 3** | 12.92                     | 0.060 | 0.999 7** | 1.988             | 1.691 | 0.988 4** |
| 赤铁矿                        | 298         | 1.592                           | 3.951 | 0.915 5** | 7.205                     | 0.054 | 0.999 2** | 0.945             | 0.982 | 0.964 1** |
|                            | 308         | 1.803                           | 3.494 | 0.919 1** | 9.643                     | 0.055 | 0.999 5** | 0.876             | 1.395 | 0.960 6** |
| $\delta$ -MnO <sub>2</sub> | 298         | 4.286                           | 3.169 | 0.896 2** | 23.70                     | 0.091 | 0.999 4** | 3.776             | 3.352 | 0.960 9** |
|                            | 308         | 6.030                           | 3.349 | 0.869 4** | 29.16                     | 0.123 | 0.999 9** | 6.538             | 3.891 | 0.961 0** |
| 三羟铝石                       | 298         | 3.286                           | 3.488 | 0.914 4** | 16.81                     | 0.073 | 0.999 8** | 2.387             | 2.327 | 0.981 6** |
|                            | 308         | 3.755                           | 3.632 | 0.921 0** | 18.02                     | 0.079 | 0.999 7** | 2.947             | 2.432 | 0.976 5** |

注:  $Y$  为吸附量( $mg\cdot g^{-1}$ );  $Y_m$  为最大吸附量( $mg\cdot g^{-1}$ );  $n$ 、 $k_f$ 、 $k_L$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $Y_m$  为模型拟合常数;  $r$  为相关系数  
Note:  $Y$ : the amount of adsorption ( $mg\cdot g^{-1}$ );  $Y_m$ : the maximum amount of adsorption ( $mg\cdot g^{-1}$ );  $n$ ,  $k_f$ ,  $k_L$ ,  $A$ ,  $B$  and  $Y_m$ : parameters of adsorption isotherm models;  $r$ : correlation coefficient

Cu<sup>2+</sup>的吸附力大、活动性小、不易解吸。

2.4 Cu<sup>2+</sup>的吸附动力学曲线

由图 4 可以看到,几种氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附动力学曲线具有共性。反应开始阶段(0~120 min),氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附量迅速增加;此后(120~1440 min),Cu<sup>2+</sup>吸附量的增加幅度变小。由此可把氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附过程划分为两个阶段,即开始时的快速反应阶段和经过一段时间后的慢速反应阶段。

选择 4 种动力学方程<sup>[20]</sup>拟合了 Cu<sup>2+</sup>的吸附动力学过程。由表 3 可见,几种动力学方程的拟合结果均达到了极显著水平,说明这几种方程都可以用来描述氧化物矿物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附动力学。对于针铁矿和 δ-MnO<sub>2</sub>,用 Elovich 方程描述较为合适,对于赤铁矿,用双常数方程和抛物线扩散方程描述较为合适,而对于三羟铝石,则用一级动力学方程描述更为合适。

表 4 是以一级动力学方程拟合参数计算所得的几种氧化矿物对 Cu<sup>2+</sup>吸附的活化能和活化热力学参

数。结果表明,*E* 值的大小顺序为赤铁矿>针铁矿>三羟铝石>δ-MnO<sub>2</sub>,说明赤铁矿吸附 Cu<sup>2+</sup>需要克服的能障最大,吸附速率最低,而 δ-MnO<sub>2</sub> 正好相反,吸附 Cu<sup>2+</sup>需要克服的能障最小,吸附速率最高,这与图 4 所反映的规律性是一致的。根据 *E* 值,应用过渡态理论进一步计算出吸附反应的活化热力学参数<sup>[1]</sup>,结果见表 4。活化热力学参数是由反应动力学方程的速率常数获得的动力学参数,是反应物形成活化复合物过程中能量变化的量度,与前述由吸附等温线得到的热力学参数是有区别的,因此活化热力学参数通常又称为假热力学参数<sup>[21]</sup>。表 4 的活化热力学参数中,活化自由能变(Δ*G*<sup>#</sup>),是由自由态 Cu<sup>2+</sup>转变为活化 Cu<sup>2+</sup>的自由能变,它决定着反应的速率<sup>[1,22]</sup>。Δ*G*<sup>#</sup>>0,说明反应是需要能量的过程。几种氧化物 Δ*G*<sup>#</sup> 的大小顺序为赤铁矿>针铁矿>三羟铝石>δ-MnO<sub>2</sub>,说明自由态 Cu<sup>2+</sup>转变为活化 Cu<sup>2+</sup>的活化自由能变依次减小,相应的 Cu<sup>2+</sup>吸附速率依次增大;活化焓变(Δ*H*<sup>#</sup>),是由自由态 Cu<sup>2+</sup>转

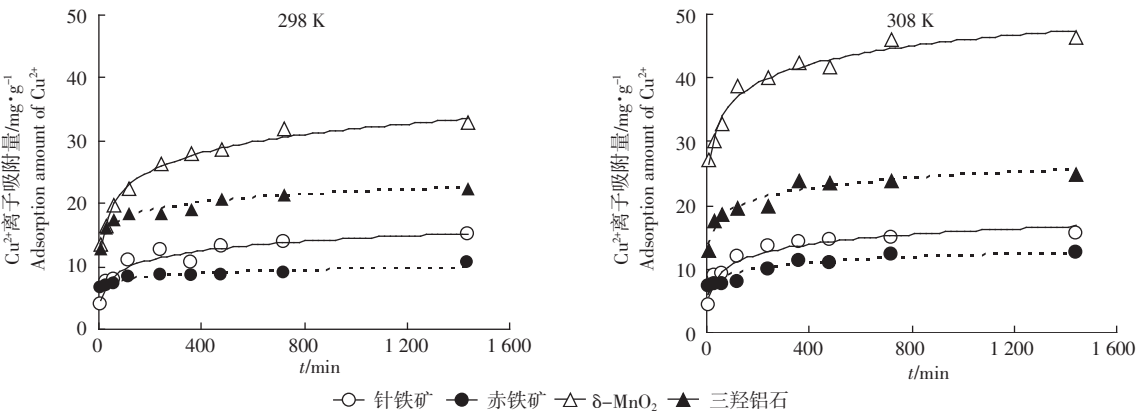


图 4 不同温度条件下铁、锰、铝氧化物对 Cu<sup>2+</sup>的吸附动力学曲线  
Figure 4 Adsorption kinetic curves of Cu<sup>2+</sup> on Fe, Mn, Al-oxides at different temperatures

表 3 铁、锰、铝氧化物吸附 Cu<sup>2+</sup>的动力学参数(*n*=9)  
Table 3 Kinetic parameters for adsorption of Cu<sup>2+</sup> on Fe, Mn, Al-oxides

| 氧化物                | T/K | Elovich方程    |          |          | 一级动力学方程               |          |          | 双常数方程            |          |          | 抛物线扩散方程            |          |          |
|--------------------|-----|--------------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|------------------|----------|----------|--------------------|----------|----------|
|                    |     | $Y=A+B\ln t$ |          |          | $\ln (1-Y/Y_m)=-A+Bt$ |          |          | $\ln Y=A+B\ln t$ |          |          | $Y/Y_m=A+Bt^{1/2}$ |          |          |
|                    |     | <i>A</i>     | <i>B</i> | <i>r</i> | <i>A</i>              | <i>B</i> | <i>r</i> | <i>A</i>         | <i>B</i> | <i>r</i> | <i>A</i>           | <i>B</i> | <i>r</i> |
| 针铁矿                | 298 | 8.440        | 2.140    | 0.964**  | -0.668                | -0.157   | 0.892**  | 2.045            | 0.246    | 0.940**  | 0.398              | 0.144    | 0.884**  |
|                    | 308 | 9.621        | 2.245    | 0.972**  | -0.801                | -0.225   | 0.943**  | 2.172            | 0.238    | 0.922**  | 0.485              | 0.144    | 0.845**  |
| 赤铁矿                | 298 | 7.490        | 0.701    | 0.949**  | -1.172                | -0.076   | 0.886**  | 2.007            | 0.087    | 0.963**  | 0.434              | 0.052    | 0.961**  |
|                    | 308 | 8.394        | 1.272    | 0.936**  | -0.755                | -0.189   | 0.976**  | 2.112            | 0.134    | 0.942**  | 0.442              | 0.095    | 0.950**  |
| δ-MnO <sub>2</sub> | 298 | 20.167       | 4.183    | 0.994**  | -0.609                | -0.217   | 0.985**  | 2.965            | 0.189    | 0.993**  | 1.003              | 0.291    | 0.913**  |
|                    | 308 | 34.145       | 4.202    | 0.984**  | -0.923                | -0.264   | 0.954**  | 3.516            | 0.116    | 0.983**  | 1.943              | 0.287    | 0.913**  |
| 三羟铝石               | 298 | 16.701       | 1.798    | 0.980**  | -1.125                | -0.170   | 0.967**  | 2.802            | 0.103    | 0.969**  | 0.651              | 0.083    | 0.913**  |
|                    | 308 | 18.114       | 2.327    | 0.968**  | -1.069                | -0.230   | 0.928**  | 2.877            | 0.123    | 0.959**  | 0.626              | 0.095    | 0.882**  |

注: *Y* 为吸附量(mg·g<sup>-1</sup>); *t* 为时间(h); *Y<sub>m</sub>* 为最大吸附量(mg·g<sup>-1</sup>); *A*、*B* 为拟合常数; *r* 为相关系数。  
Note: *Y*: the amount of adsorption (mg·g<sup>-1</sup>); *t*: time (h); *Y<sub>m</sub>*: the maximum amount of adsorption (mg·g<sup>-1</sup>); *A* and *B*: parameters of fitness models; *r*: correlation coefficient

变为活化  $\text{Cu}^{2+}$  的焓变,是参加反应的分子必须克服的势垒的量度<sup>[1,22]</sup>。 $\Delta H^\# > 0$ ,说明反应是吸热即耗能的过程。与  $\Delta G^\#$  一样,几种氧化物  $\Delta H^\#$  的大小也为赤铁矿>针铁矿>三羟铝石> $\delta\text{-MnO}_2$ ,说明赤铁矿吸附  $\text{Cu}^{2+}$  需要的热能最多,因而吸附速率最小;而  $\delta\text{-MnO}_2$  吸附  $\text{Cu}^{2+}$  需要的热能最少,所以吸附速率最大。另外,随温度增加, $\Delta H^\#$  值有所降低,可能因为温度升高使  $\text{Cu}^{2+}$  的动能增大,其与氧化物之间的作用力减弱,因而吸附所需热能较小;活化熵变( $\Delta S^\#$ ),由自由态  $\text{Cu}^{2+}$  转变为活化  $\text{Cu}^{2+}$  的熵变,是参加反应的分子所需势能鞍点宽度的量度,也是吸附前后体系有序度或混乱度的量度,也有人将其作为判断反应机制(缔合或解离)的指标<sup>[1,22]</sup>。 $\Delta S^\# < 0$ ,说明吸附后体系的有序度提高,从机制而言是属于缔合反应。几种氧化物  $\Delta S^\#$  的大小顺序为赤铁矿>针铁矿>三羟铝石> $\delta\text{-MnO}_2$ ,说明  $\delta\text{-MnO}_2$  对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附最易达到有序,因此吸附速率也最大。综上所述,活化能与活化热力学参数所反映的规律一致,即表明  $\delta\text{-MnO}_2$  对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附所需能量少,容易达到有序态,因而吸附速率大;而赤铁矿则相反,对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附所需能量多,不易达到有序态,所以吸附速率小,这从能量角度解释了几种氧化物对  $\text{Cu}^{2+}$  具有不同吸附速率的原因。

表 4 铁、锰、铝氧化物吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的活化能和活化热力学参数

Table 4 Activation energy and activation thermodynamic parameters for adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  on Fe, Mn, Al-oxides

| 氧化物                   | $T/\text{K}$ | $E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\Delta G^\#/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\Delta H^\#/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\Delta S^\#/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ |
|-----------------------|--------------|-----------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 针铁矿                   | 298          | 27.47                             | 97.91                                       | 25.01                                       | -244.5                                                       |
|                       | 308          |                                   | 100.4                                       | 24.93                                       | -244.8                                                       |
| 赤铁矿                   | 298          | 69.53                             | 99.71                                       | 67.11                                       | -109.4                                                       |
|                       | 308          |                                   | 100.8                                       | 67.03                                       | -109.7                                                       |
| $\delta\text{-MnO}_2$ | 298          | 14.96                             | 97.11                                       | 12.50                                       | -283.8                                                       |
|                       | 308          |                                   | 99.95                                       | 12.41                                       | -284.1                                                       |
| 三羟铝石                  | 298          | 23.07                             | 97.71                                       | 20.61                                       | -258.6                                                       |
|                       | 308          |                                   | 100.3                                       | 20.53                                       | -258.9                                                       |

2.5 几种氧化物对  $\text{Cu}^{2+}$  离子吸附作用的比较

本研究表明,几种氧化物对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量不同,通常  $\delta\text{-MnO}_2$  的吸附量高于其他 3 种氧化物,而针铁矿的吸附量又高于赤铁矿,这种吸附量上的差异与它们各自的表面性质密切相关。一般来说,锰氧化物不仅其比表面积大于铁、铝氧化物,而且电荷零点(PZC,  $2.0\pm 0.5$ )很低<sup>[1,15]</sup>,在通常的土壤 pH 条件下显强的负电性,结构表面具有较多的电荷,因此能引起大量  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附积累<sup>[1]</sup>;另一方面,赤铁矿和针铁矿的表面

形貌也不同,赤铁矿中占优势的表面是不带电的惰性(001)面,有活性点位的边面所占的比例很小,而针铁矿的(010)、(100)和(110)面均含有相邻的单配位羟基,且以(110)面为主,因此针铁矿比赤铁矿的活性表面多、表面活性<sup>[1]</sup>和比表面积大<sup>[23,24]</sup>,因此单位质量针铁矿的  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量一般高于赤铁矿。另外,表观热力学参数的结果指出, $\text{Cu}^{2+}$  在  $\delta\text{-MnO}_2$  上的吸附力小、活动性大、容易解吸,而在赤铁矿上的吸附力大、活动性小、不易解吸,这是由于  $\text{Cu}^{2+}$  在  $\delta\text{-MnO}_2$  表面是以角-角形式弱吸附为主<sup>[5]</sup>,而在铁氧化物表面则是以边-边形式强吸附为主<sup>[25,26]</sup>的缘故。

此外,在供试离子强度范围内,随离子强度增大,针铁矿和赤铁矿对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量增加,而  $\delta\text{-MnO}_2$  和三羟铝石对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量降低,这说明支持电解质对不同氧化物吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响机制不同。对于针铁矿和赤铁矿,两者的电荷零点(8.2~8.9)较高<sup>[1,27]</sup>,支持电解质浓度升高后,由于表面  $\text{OH}^-$  的释放以及电解质对双电层的压缩作用<sup>[16]</sup>,可使得  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量增加;而对于  $\delta\text{-MnO}_2$  和三羟铝石,尽管后者的 PZC(8.2)也较高<sup>[1,27]</sup>,但可能由于它对  $\text{Cu}^{2+}$  具有较强的电性吸附能力, $\text{Na}^+$  通过竞争作用占据了表面的负电荷点位,从而导致  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量也减少。

3 结论

- (1) 随 pH 增大,几种氧化物对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率增加。针铁矿、赤铁矿和三羟铝石对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附边界 pH 分别为 4、5、4,而  $\delta\text{-MnO}_2$  则不明显。
- (2) 随离子强度增大,针铁矿和赤铁矿对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量增加,而  $\delta\text{-MnO}_2$  和三羟铝石则降低。
- (3) 随温度升高和  $\text{Cu}^{2+}$  浓度增加,几种氧化物对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量增加,以 Langmuir 方程拟合的效果为最好,最大吸附量的顺序为  $\delta\text{-MnO}_2 >$  三羟铝石 > 针铁矿 > 赤铁矿。 $\text{Cu}^{2+}$  在几种氧化物上的吸附是自发、吸热和混乱度增加的过程。
- (4) 几种氧化物对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附动力学过程可划分为快速和慢速反应两个阶段。Elovich 方程更适于描述针铁矿和  $\delta\text{-MnO}_2$  对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程,双常数和抛物线扩散方程更适于赤铁矿,而一级动力学方程更适于三羟铝石。

参考文献:

[1] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2001.

Li Xue -yuan. Soil Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.

- [2] 张晋京, 王 帅, 窦 森, 等. pH 对溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  微观结构及  $\text{Cu}^{2+}$  吸附对针铁矿微观结构的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 1: 277–281.  
ZHANG Jin-jing, WANG Shuai, DOU Sen, et al. Effects of pH on microscopic structure of  $\text{Cu}(\text{II})$  in copper nitrate solution and effects of  $\text{Cu}(\text{II})$  adsorption on microscopic structure of goethite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 1: 277–281.
- [3] 高美媛. 重金属离子在不同锰氧化物/水界面上的吸附行为研究[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2006.  
GAO Mei-yuan. The Adsorption-Desorption Behavior of Heavy Metal at Manganese-oxides/water Interfaces[D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2006.
- [4] 邹卫华, 刘晨湘, 江 利, 等. 二氧化锰对铜、铅离子的吸附研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2005, 26(3): 15–19.  
ZOU Wei-hua, LIU Chen-xiang, JIANG Li, et al. Single and binary component adsorption of copper cation and lead cation from aqueous solutions using fresh  $\delta\text{-MnO}_2$  [J]. *Journal of Zhengzhou University (Engineering Science)*, 2005, 26(3): 15–19.
- [5] 李贤良. Zn、Cu 在  $\delta\text{-MnO}_2$  和水锰矿表面的吸附-解吸机理研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2004.  
LI Xian-liang. Studies on Adsorption-Desorption Mechanism of Zn, Cu on  $\delta\text{-MnO}_2$  and  $\gamma\text{-MnOOH}$  Surface [D]. Beijing: Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2004.
- [6] Lin Su-Hsia, Kao Hsiang-Chien, Cheng Chieng-Hsien, et al. An EX-FAS study of the structures of copper and phosphate sorbed onto goethite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 234: 71–75.
- [7] Peacock C L, Sherman D M. Copper ( $\text{II}$ ) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 2623–2637.
- [8] 林玉锁. 三种氧化铁样品吸附铜离子性能的研究[J]. 土壤学报, 1996, 33(1): 111–112.  
LIN Yu-suo. Study on copper sorption by three ferric oxides [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1996, 33(1): 111–112.
- [9] Jung J, Cho Y-H, Hahn P. Comparative study of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption on goethite, hematite and kaolinite: mechanistic modeling approach [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 1998, 19: 324–327.
- [10] Atkinson R J, Posnel A M, Quirk J J P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte [J]. *J Phys Chem*, 1967, 71: 550–558.
- [11] Poulton S W, Krom M D, Raiswell R. A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr) oxide minerals towards dissolve sulfide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 3703–3715.
- [12] 赵振华, 黄巧云, 李学垣, 等. 磷酸盐对土壤胶体和矿物表面吸附酸性磷酸酶的影响[J]. 土壤学报, 2003, 40(3): 353–359.  
ZHAO Zhen-hua, HUANG Qiao-yun, LI Xue-yuan, et al. Effect of phosphate on adsorption of acid phosphatase to the surface of soil colloids and minerals[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(3): 353–359.
- [13] 程东升, 朱端卫, 刘武定. 几种常见矿物与硼作用的红外光谱特性研究[J]. 土壤学报, 2002, 39(5): 671–678.  
CHENG Dong-sheng, ZHU Duan-wei, LIU Wu-ding. Infrared spectral characteristics of reaction of boron with several minerals [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(5): 671–678.
- [14] 孟昭福, 张一平. 有机修饰改性土对镉离子的吸附及温度效应[J]. 土壤学报, 2005, 42(2): 238–246.  
MENG Zhao-fu, ZHANG Yi-ping.  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption of organic modified soils and its temperature effect[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(2): 238–246.
- [15] 冯雄汉. 几种常见氧化锰矿物的合成、转化及表面化学性质[D]. 武汉: 华中农业大学, 2003.  
FENG Xiong-han. Syntheses, Transformations and Surface Chemistry Characteristics of the Common Manganese Oxide Minerals in Soils[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2003.
- [16] 周代华, 徐凤琳, 董元彦, 等. 氧化物表面重金属专性吸附实验区分的有关问题——兼论陪补阴离子效应 [J]. 科学通报, 1996, 41(16): 1523–1526.  
ZHOU Dai-hua, XU Feng-lin, DONG Yuan-yan, et al. Some problems relating to characterizing specific adsorption of heavy-metal ions on surface of oxide—effect of accompanying anions [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1996, 41(16): 1523–1526.
- [17] Bochatay L, Persson P, Lovgren L, et al. XAFS study of  $\text{Cu}(\text{II})$  at the water-goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) interface [J]. *Journal of Phys IV France*, 1997, 7: 819–820 (Colloque C2).
- [18] Trivedi P, Axe L, Dyer J. Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 191: 107–121.
- [19] Huang Y H, Hsueh C L, Cheng H P, et al. Thermodynamics and kinetics of adsorption of  $\text{Cu}(\text{II})$  onto waste iron oxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144: 406–411.
- [20] 张增强, 张一平, 朱兆华. 镉在土壤中吸持的动力学研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(3): 370–375.  
ZHANG Zeng-qiang, ZHANG Yi-ping, ZHU Zhao-hua. Study on the characteristics of kinetic of cadmium retention on soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(3): 370–375.
- [21] 徐明岗, 张一平, 孙本华. 土壤磷扩散规律及其能量特征的研究Ⅲ. 土壤磷扩散的动力学及能量特征[J]. 土壤学报, 1998, 35(2): 202–209.  
XU Ming-gang, ZHANG Yi-ping, SUN Ben-hua. Diffusion of phosphate in soils Ⅲ. kinetics and energy characteristics[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35(2): 202–209.
- [22] Scheckel K G, Sparks D L. Temperature effects on nickel sorption kinetics at the mineral water interface [J]. *Soil Science Society of American Journal*, 2001, 65: 719–728.
- [23] O'Reilly S E. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides [D]. Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 2002. 1–42.
- [24] Fu H, Quan X. Complexes of fulvic acid on the surface of hematite, goethite, and akaganeite: FTIR observation [J]. *Chemosphere*, 2006, 63: 403–410.
- [25] Alcacio T E. The molecular scale nature of copper ( $\text{II}$ ) and arsenate bonding with goethite-humate complexes[D]. Carolina: North Carolina State University, 2001. 1–101.
- [26] Scheinost A C, Abend S, Pandya K I, et al. Kinetic controls on Cu and Pb sorption by ferrihydrite [J]. *Environment Science and Technology*, 2001, 35: 1090–1096.
- [27] Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge Ⅲ. Update [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 298: 730–741.