

镉在针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体中 吸附解吸行为比较研究

罗文倩, 魏世强

(西南大学资源环境学院, 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要:采用批平衡试验法,比较研究了重金属镉在针铁矿和针铁矿-腐植酸复合胶体中的吸附热力学和动力学行为。结果表明,在试验浓度范围内,两种吸附剂对 Cd^{2+} 的等温吸附特征均可用 Langmuir、Freundlich 和 Linear 方程加以描述。其中以 Langmuir 方程的拟合效果最佳,线性相关系数为:0.991、0.999,由此推导出的最大吸附量分别为 41.667 和 45.455 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,表明腐植酸与针铁矿复合胶体较单一针铁矿的吸附力有所提高,且所吸附的镉均难以解吸,平均解吸率分别为 5.871% 和 1.068%。胶体对 Cd^{2+} 的吸附是一个快速反应过程,4 h 达到吸附平衡。Elovich 方程是拟合吸附动力学过程的最优方程(相关系数分别为 0.987 和 0.997)。通过计算镉在针铁矿和针铁矿-腐植酸复合胶体中的吸附自由能变化量(ΔG 的绝对值均 $<40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),推测镉在两种胶体中的吸附为物理吸附过程,其吸附机理可能有氢键、偶极作用力和范德华力等作用,而不存在化学键合作用。

关键词: 镉; 针铁矿; 针铁矿-腐植酸复合胶体; 吸附; 解吸; 热力学; 动力学

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)05-0897-06

Adsorption and Desorption Behaviors of Cadmium on/from Goethite and Its Compound Colloid with Humic Acids

LUO Wen-qian, WEI Shi-qiang

(College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: The thermodynamics and kinetics of Cd^{2+} adsorption and desorption on/from goethite and its compound colloid with humic acids were studied by batch experiments. The results showed that within the range of cadmium concentration tested, Cd^{2+} adsorption was increased with the increase of its initial concentration, and the compound colloid had a higher Cd^{2+} adsorption capacity than goethite. The adsorption isotherms of Cd^{2+} by the two samples could significantly confirm to Langmuir, Freundlich and Linear equation, while Langmuir was the best one. The maximum adsorption of Cd^{2+} by the two tested samples was 41.667 and 45.455 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, according to Langmuir equation. The compound colloid had a lower Cd^{2+} desorption rates than goethite, which was only 1.068% as compared to 5.871% from goethite, indicating that compound colloid had a higher adsorption strength for cadmium. The Cd^{2+} adsorption reactions by the two tested samples was a rapid process, which could reach an equilibrium within 4 hours. Elovich equation was the optimal model to describe the kinetics of Cd^{2+} adsorption. The enthalpy changes ΔH of the adsorption reaction were all positive and the changes of free energy ΔG were negative, while the changes of adsorption entropy ΔS were positive, which suggested that the adsorption processes of Cd^{2+} on goethite and its compound colloid with humic acid were both endothermic and belonged to a spontaneous process. And the absolute value of ΔG were all less than $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, much lower than the free energy change caused by chemical bonds ($>60\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), indicating that adsorption of Cd^{2+} by two tested samples belonged to physical adsorption processes, with possible mechanisms of H-bonds, dipolar action force and van der Waals force.

Keywords: cadmium; goethite; the compound colloid of goethite and humic acid; adsorption; desorption; thermodynamics; kinetics;

收稿日期: 2008-09-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(400710459)

作者简介: 罗文倩(1984—), 女, 四川成都人, 在读硕士研究生, 方向为环境污染化学。

通讯作者: 魏世强 E-mail: sqwei@swu.edu.cn

土壤中镉的背景值较低,但由于农业污水灌溉、施用污泥和磷肥、采矿和工业“三废”的随意排放,使土壤的镉污染问题日益严重^[1]。针铁矿(α -FeOOH)和腐植酸均为土壤中广泛分布的重要组分,前者是土壤中常见的无机胶体,具有较大的比表面积和较强的吸附能力,对重金属离子在地表环境中的迁移和沉淀有重要影响^[2]。后者是土壤中的重要有机组分,含有大量的功能基团,因而具有很好的络合性能,对重金属离子可起到显著的络合吸附作用^[3]。两者通过不同的机制对环境重金属的迁移、循环和生物活性有着十分重要的影响。因此,不少学者对针铁矿和腐植酸与重金属离子的相互作用进行了大量研究。由于两类胶体共存于环境,两者之间势必产生相互作用。但有关这两者相互作用对重金属吸附效果影响的研究很少,特别是有关两者所形成的复合胶体的研究甚少。

本文采用批平衡试验的方法,对比研究了针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体对镉的等温吸附/解吸热力学与动力学特征,以期深入了解土壤组分对重金属环境行为的影响以及土壤重金属污染的治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 针铁矿的制备

参考 Rietra 等人的方法^[4],通过 KOH 与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 配比制备 α -FeOOH (20~50 °C)。取 KOH 与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 按 5:1 的比例配成溶液混合,絮状沉淀出现,颜色由棕红转变为褐红色,调节 pH 值为 6,离心分离,在 40 °C 下烘干 60 h,形成褐红色晶体,磨碎,即为针铁矿样品。

1.2 针铁矿-腐植酸复合胶体的制备

采用湿法包覆的方法,将黑色生化腐植酸(商业用)固体配成溶液,将其与制备的针铁矿按浓度比 1:1 的比例充分混匀,在 60 °C 条件下烘干,形成深褐色晶体,磨碎成粉末,即为复合胶体。

1.3 试验方法

1.3.1 热力学试验

称取针铁矿或针铁矿-腐植酸复合胶体 125 mg (即 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 加入 50 mL PVC 离心管中,依次加入 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.0、2.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 质量浓度梯度的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,定容为 25 mL,25 °C 恒温振荡 24 h,4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 10 min,原子吸收分光光度法测定吸附平衡液中 Cd^{2+} 浓度,根据吸附前后溶液中 Cd^{2+} 浓度之差计算吸附量(扣除空白影响),所得不同 Cd^{2+} 浓度对应的吸附量用 Freundlich、Langmuir 和 Linear 方

程进行拟合,以线性化的 r 值判断拟合程度的优劣。

将吸附试验后的固体残渣用去离子水洗 2~3 次,洗去残留 Cd^{2+} ,加入 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液 25 mL 作为解吸剂,振荡、离心、测定上清液 Cd^{2+} 浓度,计算解吸率。

1.3.2 动力学吸附试验

向系列离心管加入针铁矿或针铁矿-腐植酸复合胶体 125 mg,0.4 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$,定容为 25 mL,分别振荡 5、10、20、40、60、120、240、480、960、1 440 min 取样,离心,测定方法同上,将计算得到不同时间点两种胶体对镉的吸附量用 Elovich 等动力学方程拟合,根据线性化的 r 值判断拟合程度的优劣。

取吸附动力学试验中离心分离的残渣样,用去离子水清洗 3 次,加入 25 mL 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液作为解吸剂,恒温振荡。设定分别在 1、2、4、6、12、24、48、72、96、120 h 取样,测定上清液 Cd 浓度。

2 结果与讨论

2.1 等温吸附热力学

温度为 25 °C,离子强度为 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, Cd^{2+} 在针铁矿和针铁矿-腐植酸复合胶体上的等温吸附曲线如图 1 所示。由图 1 可见,复合胶体对 Cd^{2+} 的吸附能力明显高于针铁矿单一体系。当平衡液中浓度较低时,曲线急剧上升,随着平衡液中 Cd^{2+} 浓度不断增大,曲线渐趋平缓至一拐点后迅速上升。两种吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附能力的差异也表现明显,在吸附平衡液浓度为 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 附近时,针铁矿对 Cd^{2+} 的吸附容量接近 $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而复合胶体对 Cd^{2+} 的吸附量高达 $40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是针铁矿吸附量的 4 倍。 Cd^{2+} 在针铁矿的表

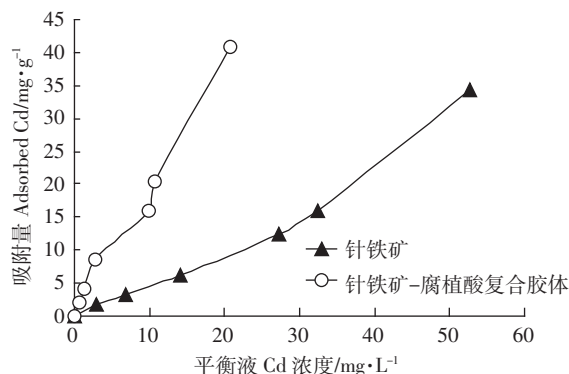


图 1 针铁矿和针铁矿-腐植酸复合胶体对 Cd 的等温吸附曲线(25 °C)

Figure 1 Adsorption isotherm of cadmium on/from goethite and its compound colloid with humic acids (25 °C)

面上形成微晶矿物与针铁矿表面具有微溶性密切相关,这是针铁矿对 Cd^{2+} 具有较强吸附作用的原因;而针铁矿和复合胶体之间吸附量的差异,主要是腐植酸在针铁矿表面产生了一层比较牢固且具有离子活性的有机包膜,形成针铁矿-腐植酸复合微粒,这种有机包膜增强了针铁矿这类矿物的吸附性^[5]。

针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体两种吸附剂对 Cd^{2+} 的热力学吸附行为可以通过以下 3 种等温吸附方程进行拟合和表征^[6-8]:

$$\text{Linear 方程: } S = KC + a \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 方程: } S = KC^{1/n} \quad (2)$$

$$\text{Langmuir 方程: } S = S_m C / (C + 1/K) \quad (3)$$

式中: S 为 Cd^{2+} 在针铁矿上的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; S_m 为 Cd^{2+} 在针铁矿上的最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C 为平衡液中 Cd^{2+} 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K 、 a 为常数项。

用以上方程对针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体的镉吸附等温线进行拟合,结果见表 1。判断模型拟合的效果可以用相关系数(r)和标准误差(s)来衡量。 r 值越大, s 值越小,拟合就越好。可见,3 种等温吸附方程均能很好地表达 Cd^{2+} 在针铁矿上的吸附行为,拟合效果均达极显著水平。在 3 种方程中,从相关系数(r)和标准误差(s)可见:Langmuir 方程对两种吸附剂的 Cd^{2+} 等温吸附拟合最好。运用该方程计算可得,在温度为 25 °C 时,两种吸附剂对 Cd 的最大吸附量分别为 41.667 和 45.455 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在实验设计的浓度范围内,针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体对 Cd^{2+} 的最大吸附量分别为 34.412 和 40.812 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,均在方程拟合的最大吸附量范围内,说明 Langmuir 方程符合描述 Cd^{2+} 在两种吸附剂中的等温吸附行为。方程中 K 值为强度因子, K 值越大,表示吸附剂与某离子的结合能越大。复合胶体的 K 值明显高于针铁矿^[8]。同时 S_m 和 K 的乘积可以反映土壤对 Cd^{2+} 的最大缓冲容量 ($\text{MBC} = S_m \cdot K$),两种吸附剂的 MBC 分别是 0.588 和 3.582 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。复合胶体对 Cd^{2+} 的最大缓冲量明显高于针铁矿。许多学者认为^[9-10],Freundlich 方程中的 K 值

可以作为吸附剂对重金属离子吸附作用的强度指标, K 值愈大,表示吸附剂对重金属离子的吸附作用力愈大。由表 1 可以看出,复合胶体的 K 值高于针铁矿,综上,复合胶体对 Cd^{2+} 有更强的吸附固定能力。

2.2 等温解吸热力学

由于针铁矿和复合胶体的结构等方面均有不同,被吸附的 Cd^{2+} 与吸附剂之间的作用强度不同,可以不同程度地发生解吸,解吸曲线见图 2。可见,两种吸附剂释放 Cd^{2+} 的能力差异较大。针铁矿的解吸率在 0%~13.296% 之间,平均为 5.871%;针铁矿-腐植酸复合胶体的解吸率为 0%~2.260%,平均为 1.068%,且其解吸曲线的变化趋势更平缓,由此也证明了根据 Freundlich 方程中的 K 值推导出的复合胶体对 Cd^{2+} 有更强的吸附固定能力这一结论。分析其原因,可能是针铁矿与腐植酸形成的复合胶体结构更复杂,分子间的作用力更大,使其中的 Cd^{2+} 被更加牢固地吸附。

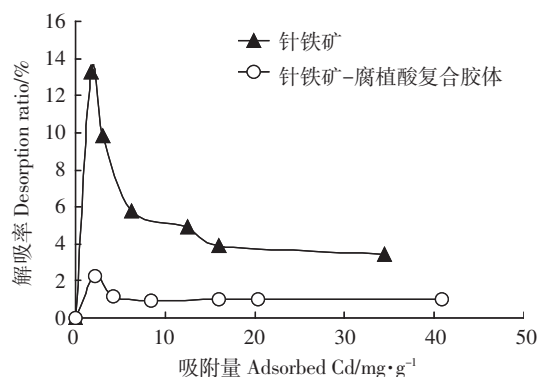


图 2 针铁矿和针铁矿-腐植酸复合胶体对 Cd^{2+} 的等温解吸曲线(25 °C)

Figure 2 Desorption isotherm of cadmium on/from goethite and its compound colloid with humic acids (25 °C)

2.2.1 吸附机制

吸附自由能的变化是反映吸附剂吸附特性的重要参数。由吸附自由能变化的大小,可推断吸附剂对吸附质的吸附机制。根据 Gibb's 方程:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1)$$

表 1 3 种等温吸附模型的特征值

Table 1 The characteristics of three adsorption isotherm models

吸附剂	Langmuir $s = S_m C / (1/K + C)$				Freundlich $s = KC^{1/n}$				Linear $s = KC + a$			
	r	s	S_m	K	r	s	n	K	r	s	a	K
针铁矿	0.991**	0.033	41.667	0.014	0.990**	0.077	1.015	2.512	0.982**	2.480	1.502	0.62
复合胶体	0.999**	0.009	45.455	0.079	0.992**	0.066	1.270	3.273	0.991**	2.007	0.949	1.854

注: * 表示在 $P = 0.05$ 水平显著性差异, ** 表示在 $P = 0.01$ 水平显著性差异。

Notes: * denotes significant difference at $P = 0.05$, ** denotes significant difference at $P = 0.01$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(2)

可计算出相关的吸附热及熵变,结果如表 2 所示。由表 2 可见,针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体在不同温度下的 ΔG (吸附自由能)均为负值,表明两种吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附过程都是自发的,两者的 ΔH ,即吸附热,均为正值表示他们的吸附过程是吸热的,且两者的熵变 ΔS 均为正,表示它们对 Cd^{2+} 的吸附过程是熵驱动过程。综上,针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体这两种吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附过程是自发的吸热过程。

而吸附热是区别化学吸附和物理吸附的一个重要标志,它是吸附质和吸附剂间各种作用力共同作用的结果,不同作用力在吸附中所放出的热不同,Von open B 等^[11]测定了各种作用力引起的吸附热的范围(见表 3)。镉在针铁矿上的吸附热为 $3.144\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,推断其主要吸附机理可能是偶极间力和氢键力的作用;在针铁矿-腐植酸复合胶体上的吸附热为 $37.452\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,推断其主要吸附机理可能是氢键力和范德华力的作用,因此吸附剂的结构、性质改变,吸附反应的主要作用力发生较大变化,即反应机制存在明显差异。但两者都属于物理吸附。

表 3 各种作用力引起的吸附热($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 3 The energy of sorption from different forces($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

范德华力	疏水键力	氢键力	配位基交换	偶极间力	化学键力
4~10	约 5	2~40	约 40	2~29	>60

2.2.2 等温吸附动力学

由图 3 可看出,针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体对 Cd^{2+} 吸附动力学曲线有共性:吸附开始阶段,针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体对 Cd^{2+} 的吸附量迅速增加,反应速率较大;一段时间后,吸附量呈缓慢增加趋势。反应 4 h 后,针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体对 Cd^{2+} 的吸附量占平衡吸附量的 90%~95%,溶液中的大部分 Cd^{2+} 进入吸附剂中。由此可以把两者吸附 Cd^{2+} 的过程划分为两个阶段:吸附开始 4 h 内的快速反应阶段和此后的慢速反应阶段。快速反应阶段的吸附速率远大于慢速反应阶段,但吸附达到平衡则需很长的时间。这说明不同能位的吸附速率差别很大。

针铁矿-腐植酸复合胶体对 Cd^{2+} 的吸附量远大于针铁矿,这可能是由于复合胶体表面产生了一层比较牢固且具有离子活性的有机包膜,它大大增加了吸附容量^[5]。可见,当外源 Cd^{2+} 进入土壤时,由于针铁矿-腐植酸复合胶体的强吸附性,能对其进行有效的吸附固定,一方面可以降低外源 Cd^{2+} 进入土壤环境后造成的生物毒害;同时,这种不易通过生物毒性表现出来的外源 Cd^{2+} 的进入,容易导致 Cd^{2+} 在土壤中的进一步累积,可能导致更大的环境风险。

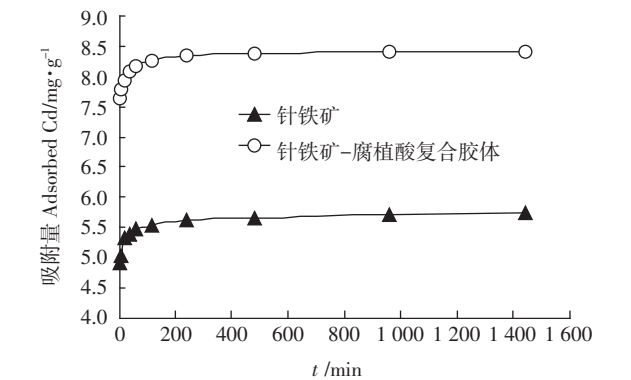


图 3 针铁矿和针铁矿-腐植酸复合胶体对 Cd 的动力学等温吸附曲线(25 °C)

Figure 3 Adsorption kinetics of cadmium on/from goethite and its compound colloid with humic acids (25 °C)

针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体两种吸附剂对 Cd^{2+} 的动力学吸附行为可以通过以下等温吸附方程进行拟合和表征^[6-8]:

Elovich 方程: $S = A + B\ln t$

(1)

双常数动力学一级方程: $\ln S = A + B\ln t$

(2)

动力学一级方程: $\lg \left(\frac{1-S}{S_m} \right) = A - Kt$

(3)

式中: S 为 Cd^{2+} 在吸附剂上的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; S_m 为 Cd^{2+} 在针铁矿上的最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, min; A 、 B 、 K 为常数项。

由表 4 可看出,两种吸附剂对 Cd^{2+} 的等温吸附动力学均以 Elovich 方程拟合效果最好,其相关系数最大,双常数方程次之,而一级动力学方程拟合效果最差,但 3 种方程的相关系数均达到极显著水平。

通过双常数方程可计算出针铁矿对 Cd^{2+} 吸附量

表 2 热力学特征参数

Table 2 The thermodynamic parameters

$T(\text{K})$	K		$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\Delta S/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	
	针铁矿	复合胶体	针铁矿	复合胶体	针铁矿	复合胶体	针铁矿	复合胶体
298	1.346	16.530	-0.735	-6.950	3.144	37.452	12.5	149
308	1.399	8.436	-0.860	-5.461				

表 4 3 种动力学等温吸附模型的特征值

Table 4 The characteristics of three kinetics adsorption isotherm models

吸附剂	Elovich 方程 $s=A+B\ln t$				双常数方程 $\ln s=A+B\ln t$				动力学一级方程 $\lg \frac{1-S(S_0)}{1-S(S_0)}=A-Kt$			
	r	s	A	B	r	s	A	B	r	s	A	K
针铁矿	0.987**	0.027	5.246	0.065	0.981**	0.005	1.659	0.012	0.925**	0.191	-1.124	0.001
复合胶体	0.997**	0.001	8.951	0.003	0.994**	0.000 1	2.190	0.003	0.966**	0.089	-2.883	0.001

注: * 表示在 $P=0.05$ 水平显著性差异, ** 表示在 $P=0.01$ 水平显著性差异。

Notes: * denotes significant difference at $P=0.05$, ** denotes significant difference at $P=0.01$.

的 90% 在 14 h 左右完成, 复合胶体的为 12 h 左右, 但两种胶体吸附达到平衡所需时间长得多。这说明不同能位的吸附速率差别很大。两种胶体对 Cd^{2+} 的吸附过程需要很长时间, 而通常绝对的平衡不可能达到。

2.2.3 等温解吸动力学

由图 4 可看出, 随着解吸时间的增加, 解吸率逐渐增大后趋于平缓, 针铁矿的解吸率远大于针铁矿-腐植酸复合胶体。这也说明复合胶体对 Cd^{2+} 具有更强的吸持作用。和吸附动力学相同, 两者所吸附 Cd^{2+} 的解吸过程也分快速和慢速两个反应阶段: 从 0~240 min 为第一阶段, 而 240 min 之后是第二阶段。大部分吸附态 Cd^{2+} 在较短时间内被释放出来, 而达到平衡却需要较长时间。从图 4 还可以看出, 即使在解吸 960 min 以后, Cd^{2+} 的解吸率仍略有上升趋势。

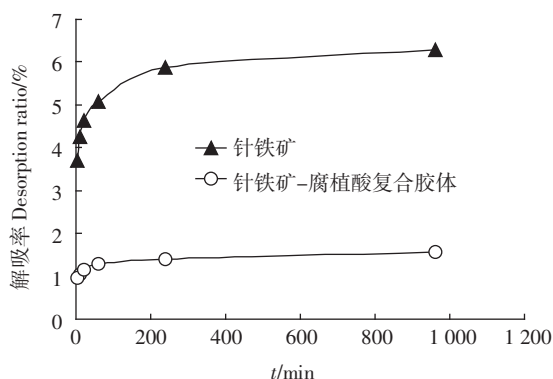


图 4 针铁矿和针铁矿-腐植酸复合胶体对 Cd 的动力学等温解吸曲线 (25 °C)

Figure 4 Desorption kinetics of cadmium on/from goethite and its compound colloid with humic acids (25 °C)

分别以双常数方程、Elovich 方程、一级动力学方程对试验数据进行拟合, 见表 5。从表 5 可以看出, 解吸动力学 3 种方程的相关系数均达到极显著水平, 其中以 Elovich 方程拟合最优。可以得出, 针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体两种吸附剂对 Cd^{2+} 解吸动力学与吸附动力学具有共性。

3 结论

(1) 在试验浓度范围内, Cd^{2+} 在针铁矿和针铁矿-腐植酸复合胶体中的吸附量均随着加入 Cd^{2+} 浓度的增加而增加。Langmuir、Freundlich 和 Linear 方程均可以用来拟合 Cd^{2+} 在这两种土壤中的等温吸附过程, 其中 Langmuir 的拟合相关性最高。针铁矿-腐植酸复合胶体对 Cd^{2+} 的最大吸附量 ($45.455 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 大于针铁矿对 Cd^{2+} 的最大吸附量 ($41.667 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 针铁矿的解吸率在 0~13.296% 之间, 平均为 5.871%; 针铁矿-腐植酸复合胶体的解吸率为 0~2.260%, 平均为 1.068%, 由此证明复合胶体对 Cd^{2+} 有更强的吸持作用。

(2) 针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体这两种吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附过程均为自发不可逆的吸热过程。镉在针铁矿上的吸附热为 $3.144 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 推断其主要吸附机理可能是偶极间力和氢键力的作用; 镉在针铁矿-腐植酸复合胶体上的吸附热为 $37.452 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 推断其主要吸附机理是氢键力和范德华力的作用, 两者都属于物理吸附。

(3) 针铁矿和针铁矿-腐植酸复合胶体吸附、解吸 Cd^{2+} 的动力学过程以 Elovich 方程拟合效果最好, 对

表 5 3 种动力学等温解吸模型的特征值

Table 5 The characteristics of three kinetics Desorption isotherm model

吸附剂	Elovich 方程 $s=A+B\ln t$				双常数方程 $\ln s=A+B\ln t$				动力学一级方程 $\lg \frac{1-S(S_0)}{1-S(S_0)}=A-Kt$			
	r	s	A	B	r	s	A	B	r	s	A	K
针铁矿	0.993**	0.005	0.177	0.028	0.984**	0.04	-1.651	0.098	0.979**	0.072	-1.124	-0.464
复合胶体	0.992**	0.003	0.012	0.064	0.991**	0.032	-2.640	0.095	0.927**	0.099	-0.495	-0.002

注: * 表示在 $P=0.05$ 水平显著性差异, ** 表示在 $P=0.01$ 水平显著性差异。

Notes: * denotes significant difference at $P=0.05$, ** denotes significant difference at $P=0.01$.

Cd^{2+} 的吸附解吸过程以快反应为主,但要达到完全的平衡需要相对较长的时间,针铁矿-腐植酸复合胶体对 Cd^{2+} 的吸附量远大于针铁矿,而针铁矿的解吸量远大于针铁矿-腐植酸复合胶体。这也说明复合胶体对 Cd^{2+} 具有更强的吸持作用。

参考文献:

- [1] 邵孝侯, 胡霁堂, 秦怀英. 镉在土壤上的吸附和解吸特性研究[J]. 环境化学, 1991(1):76-80.
SHAO Xiao-hou, HU Ai-tang, QIN Huai-ying. Study on the characteristics of adsorption and desorption of cadmium in soils[J]. *Environmental Chemistry*, 1991(1):76-80.
- [2] 汤艳杰, 贾建业, 谢先德. 铁锰氧化物在污染土壤修复中的作用[J]. 地球科学进展, 2002(4):557-562.
TANG Yan-jie, JIA Jian-ye, XIE Xian-de. The environmental mineralogical significance of iron and manganese oxides in remediation of contaminated soil[J]. *Advance in Earth Science*, 2002(4):557-562.
- [3] 王 晶, 张旭东, 李 彬, 等. 腐植酸对土壤中 Cd 形态的影响及利用研究[J]. 土壤通报, 2002(3):185-187.
WANG Jing, ZHANG Xu-dong, LI Bin, et al. The effect of humic acid on the cadmium transformation and the mechanism[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002(3):185-187.
- [4] Rietra R P J J, Hiemstra T, van Riemsdijk W H. Electrolyte anion affinity and its effect on oxyanion adsorption on goethite[J]. *J of Colloid Interface Sci*, 2000(2):199-206.
- [5] 王丹丽, 王恩德. 针铁矿及腐殖质对水体重金属离子的吸附作用[J]. 安全与环境学报, 2001(1):1-4.
WANG Dan-li, WANG En-de. Adsorption of heavy metal ions in aqueous-solution onto goethite and humic acid[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2001(1):1-4.
- [6] 王英英, 温 华, 史小云, 等. 土壤矿质胶体对镉的吸附-解吸热力学与动力学研究[J]. 安全与环境学报, 2006(3):72-76.
WANG Ying-ying, WEN Hua, SHI Xiao-yun, et al. Research on the thermodynamics and kinetics of adsorption-desorption of cadmium on the different soil colloids[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006(3):72-76.
- [7] 李光林, 魏世强, 青长乐. 镉在胡敏酸上的吸附动力学和热力学研究[J]. 土壤学报, 2004(1):74-80.
LI Guang-lin, WEI Shi-qiang, QING Chang-le. Kinetics and thermodynamics of cadmium adsorption on humic acid[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004(1):74-80.
- [8] 郭观林, 周启星. 镉在黑土和棕壤中的吸附行为比较研究[J]. 应用生态学报, 2005(12):2403-2408.
GUO Guan-lin, ZHOU Qi-xing. Adsorption behavior of cadmium in phaeozem and burozem [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2005(12):2403-2408.
- [9] Krishnamuri G S R, Huang P M. Sorption and desorption kinetics of cadmium from soils: influence of phosphate[J]. *Soil Sci*, 1999, 164(12):888-898.
- [10] 张增强, 张一平, 朱兆华. 镉在土壤中吸持的动力学特征研究[J]. 环境科学学报, 2000(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(3):370-375.
- [11] Von open B, Kordel W. Sorption of nonplus and polar compounds to Soils: process, measurement and experience with the applicability of the modified OECD-guideline[J]. *Chemosphere*, 1991(22):285-304.