

模拟酸雨条件下 Cd^{2+} 在土壤及其矿物表面的解吸动力学特征

王代长, 蒋新, 卞永荣, 郜红建, 焦文涛

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要: 利用流动搅动法研究在模拟酸雨条件下土壤和矿物表面 Cd^{2+} 的解吸动力学特征, 结果表明, Cd^{2+} 的解吸动力学能用一级动力学描述, 红壤和针铁矿上 Cd^{2+} 解吸率为 70% ~ 100%, 砖红壤和高岭土上解吸率为 25% ~ 50%; 砖红壤上 Cd^{2+} 解吸动力学可用扩散方程描述, 但该方程并不适合描述红壤、针铁矿和高岭土上 Cd^{2+} 的解吸; Elovich 方程在描述 Cd^{2+} 解吸时比双常数方程和抛物线扩散方程要好, 这也说明 Cd^{2+} 的解吸为一非均相扩散过程. Cd^{2+} 的解吸过程分为快反应和慢反应, 快反应过程在 60 min 内完成(除砖红壤外), 随后达到平衡状态. Cd^{2+} 在土壤表面的快反应与交换态 Cd^{2+} 有关, 边面羟基化的键合点位与 Cd^{2+} 亲和力的不同是导致 Cd^{2+} 解吸速率和解吸量差异的原因. 流出液 pH 值的上升反映出土壤表面存在质子的消耗, 这可能与硫酸根的专性吸附释放羟基和矿物表面的质子化有关, 这在砖红壤上表现得特别明显.

关键词: 镉离子; 解吸动力学; 土壤; 矿物; 土壤酸化

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)04-0117-06

Kinetic Characteristics of Cd^{2+} Desorption in Minerals and Soils under Simulated Acid Rain

WANG Dai-chang, JIANG Xin, BIAN Yong-rong, GAO Hong-jian, JIAO Wen-tao

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: The kinetic characteristics of Cd^{2+} desorption in minerals and soils under simulated acid rain were studied by using the flow stirred method. It showed that Cd^{2+} desorption could be described by first-order kinetics. Percents of desorption amounts of Cd^{2+} calculated were 70% ~ 100% in red soil and goethite, and 25% ~ 50% in latosols and kaolinite. Parabolic diffusion could describe Cd^{2+} desorption kinetics in latosols and not suitable for red soil and goethite and kaolinite. Cd^{2+} desorption, regarded as a heterogeneous diffusion in minerals and soils, could be fitted by Elovich equation more than Parabolic diffusion and two-constant equation. Cd^{2+} desorption could be divided into fast reaction and slow reaction. Except for latosols, fast reaction would be over during 60 min and be close to quasi-equilibrium. Adsorption forms of Cd^{2+} in soil surface could be exchangeable and specific. Fast reaction was relative to easily desorbed Cd^{2+} . The affinity of edge hydroxyl to Cd^{2+} would lead to the difference of Cd^{2+} desorption rate and amounts. Increase of pH value in effluent indicated H^+ consumption in the processes of Cd^{2+} desorption.

Key words: Cd^{2+} ion; desorption kinetics; soils; minerals; soil acidification

随着工业的快速发展, 我国南方地区酸沉降污染相当严重^[1], 土壤酸化程度不断加剧, 其本质是外源氢离子进入土壤, 致使铝离子和重金属离子活化度提高^[2,3], 特别是近年来矿区过度开采、冶炼、电镀、染料等工业废水的超负荷排放、大量施用劣质化肥以及污泥废弃物利用等, 环境中镉含量急剧上升^[4]. 镉进入土壤-水环境后, 可能进入植物体而对食物链产生危害, 还可能随土壤水下渗而使地下水源遭受污染, 其在土壤-水-植物生态系统的污染倍受关注^[5]. 镉在土-水界面发生许多重要的化学反应, 如溶解、沉淀、吸附与解吸、运移等化学过程, 其中离子交换反应是控制元素在固液相分配的重要过程之一^[6~9]. 土壤的物质组成和性质影响镉的吸附与解吸, 其化学行为受环境 pH 的影响较大^[10~12],

研究模拟酸雨条件下镉在土-水固液两相之间反应动力学特征, 可为阻止土壤中镉通过食物链产生危害提供科学指导.

本文采用流动搅动法研究模拟酸雨条件下镉在不同土壤和矿物表面的解吸动力学特征, 以期探讨镉的解吸机理, 为预测和控制土壤镉污染提供理论依据.

1 实验材料与方法

1.1 供试样品

收稿日期: 2003-09-11; 修订日期: 2003-12-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40071046, 40201025), 国家重点基础研究发展规划项目(1999011801-3)

作者简介: 王代长(1965~)男, 博士后, 主要研究方向为土壤环境与污染化学.

(1)土壤样品 采自第四纪红色粘土母质发育的江西红壤表土,其粘土矿物为高岭石、水云母、蛭石;玄武岩发育的广东徐闻砖红壤底土,其粘土矿物为高岭石、三水铝石和赤铁矿.将土壤样品风干后细磨过 1 mm 筛备用,其主要性质列于表 1.

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of soils tested

土壤	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	有机质 /g·kg ⁻¹	粘粒 /g·kg ⁻¹	游离铁 /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹
红壤	4.57	3.81	9.1	515.4	43.4	11.2
砖红壤	5.61	5.4	5.8	640.0	137.0	7.15

(2)矿物样品 针铁矿的制备:按 Atkinson 的方法合成^[13].高岭土:购自上海三浦化工有限公司,分子式为 Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O.

1.2 研究方法

(1)模拟酸雨的配制 根据雨水和云水样品的化学成分分析^[14],本文仅考虑酸雨中的主要阴离子组成,将 H₂SO₄:HNO₃ 摩尔比为 4:1 的混合液用去离子水稀释成 pH 值为 3.5 和 4.5 的酸溶液.

(2)动力学实验装置 由交换液、蠕动泵 (BT00-300 M,保定兰格恒流有限公司制造)、磁力搅拌器 (GSP-77-02,江苏电子仪器厂)、恒温水浴池 (控制温度 ±0.5℃)、反应池和数控计滴自动部分收集器 (SBS-100,上海沪西分析仪器厂) 组成.工作原理为:由蠕动泵将交换液很快泵入反应池,溶液进入反应池后,在磁力搅拌器的作用下与土壤充分反应,因内压的作用下从反应池的顶部自动流出清液,待第一滴溶液流出时打开自动部分收集器,按设计的时间自动收集溶液.

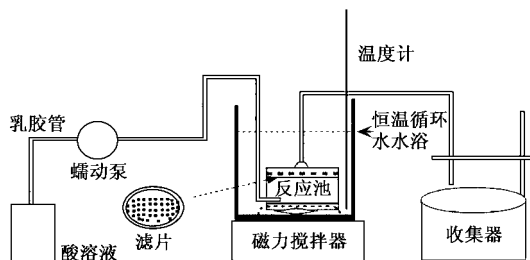


图 1 连续流动-搅动法动力学测定装置示意图

Fig.1 Sketch of a continuous-flow-stirred kinetic device

(3) Cd²⁺ 的平衡吸附与解吸动力学实验 Cd²⁺ 的平衡吸附:在 25℃称取一定量的土壤(矿物),按液土比为 10:1 (矿物为 50:1)加入 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mmol/L 含 Cd²⁺ 的溶液,平衡 24 h,抽滤后的溶液测定 Cd²⁺ 的浓度,计算 Cd²⁺ 的平衡吸

附量,残留的土样(矿物)自然风干,磨细,制备成 Cd²⁺ 吸附的土壤(矿物)样品,为镉离子的解吸动力学作准备.

解吸动力学实验:称取一定量的上述土壤(矿物),用 pH 值为 3.5 和 4.5 的酸溶液(SO₄:NO₃ 摩尔比为 4:1),在搅动流动的反应池中进行 Cd²⁺ 的解吸动力学实验.

1.3 测定方法

Cd²⁺ 用原子吸收分光光度计测定 (Hitachi Polarized Zeeman AAS Z-8200);pH 用玻璃电极测定 (江苏电分析仪器厂生产,231C 型),参比电极为饱和甘汞电极,离子计为 PQJ-IC DIGITAL ION METER (江苏电分析仪器厂生产).

2 结果与讨论

2.1 Cd²⁺ 平衡等温吸附

用平衡法研究土壤体系吸附现象时,常用 Langmuir 和 Freundlich 吸附方程来描述实验现象^[15],可直接对 2 方程的非线性形式作图 (图 2) 和求出参数.

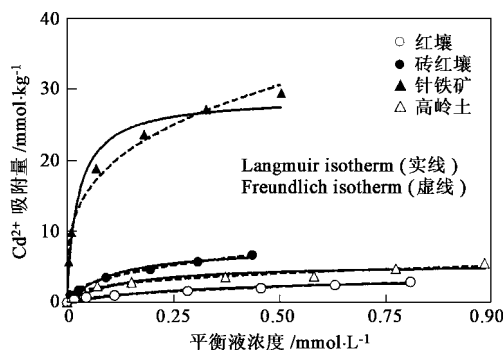


图 2 Cd²⁺ 的平衡吸附曲线

Fig.2 Equilibrium isotherm adsorptions of Cd²⁺

Langmuir 等温吸附方程的非线性表达形式为:

$$q_e = \frac{Qbc_e}{1 + bc_e} \quad (1)$$

q_e 是土壤的吸附量 (mmol/kg), c_e 平衡液浓度 (mmol/L), Q 描述最大吸附容量, b 是与表面吸附强度有关的常数. Cd²⁺ 等温吸附反应的数据经 Langmuir 方程拟合, 2 种矿物对 Cd²⁺ 吸附的最大吸附量 (mmol/kg) 为针铁矿 (28.79) > 高岭土 (7.42); 2 种土壤对 Cd²⁺ 吸附的最大吸附量 (mmol/kg) 为砖红壤 (9.23) > 红壤 (3.69).

Freundlich 方程描述物质在能量分布不均一表面的吸附现象,吸附热随吸附量呈对数形式降低,方

程的非线性表达形式为：

$$q_e = K_f c^{1/n} \quad (2)$$

K_f 和 $1/n$ 分别是相对吸附容量和吸附强度. 2 种矿物对 Cd^{2+} 吸附的 K_f 值 (mmol/kg) 为针铁矿 (37.24) > 高岭土 (5.06), 2 种土壤对 Cd^{2+} 吸附的 K_f 值为砖红壤 (9.46) > 红壤 (3.06).

Langmuir 和 Freundlich 方程能很好拟合 Cd^{2+} 在土壤和矿物表面的等温吸附数据, 其相关系数 (R^2) 为 0.922 ~ 0.998, 比较相关系数和标准误差, Freundlich 方程更适合拟合 Cd^{2+} 的吸附数据, 适用

浓度范围较宽.

2.2 Cd^{2+} 解吸动力学

2.2.1 Cd^{2+} 解吸动力学特征

Cd^{2+} 解吸动力学曲线 (图 3) 有 3 个特点: ①随加入 Cd^{2+} 溶液浓度的增加, Cd^{2+} 的平衡解吸量增加, 其解吸量也增加; ②随流入液酸度的增加其解吸量增加, 并且达到平衡的时间要提前; ③ Cd^{2+} 解吸动力学过程分为快反应和慢反应 2 个阶段, 除砖红壤上 Cd^{2+} 解吸在实验时间内未达到平衡外, 其它处理在 40 ~ 50 min 达到平衡.

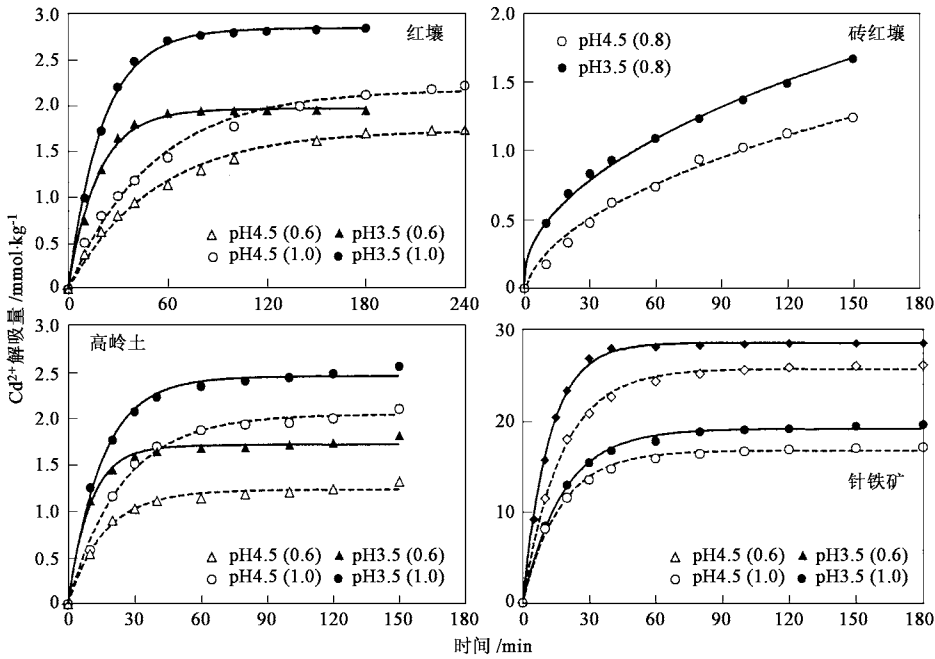


图 3 Cd^{2+} 解吸动力学

Fig. 3 Kinetics of Cd^{2+} desorption

采用常见的动力学方程对 Cd^{2+} 解吸数据拟合, 其拟合参数列于表 2. 一级动力学方程能更好拟合 Cd^{2+} 解吸过程, Cd^{2+} 解吸达到平衡时最大解吸量作为理论上的解吸量, 在土壤 (或矿物) 的吸附量作为实际值, 可求得 Cd^{2+} 的解吸率 (%). 红壤和针铁矿吸附 Cd^{2+} 的解吸率大于 70 %, 有的处理解吸率接近 100 %; 砖红壤和高岭土吸附 Cd^{2+} 的解吸率为 25 % ~ 50 %; 随溶液酸度的增加, Cd^{2+} 的解吸率增加. Cd^{2+} 解吸率大小的顺序依次为红壤 (75 % ~ 100 %) > 针铁矿 (70 % ~ 96 %) > 高岭土 (34 % ~ 45 %) > 砖红壤 (25 % ~ 28 %). 表观解吸速率常数 (k') 应指 Cd^{2+} 解吸速率的变化, 随流入液酸度的增加, k' 值增加, Cd^{2+} 解吸速率加快.

抛物线扩散方程常用来描述离子在颗粒内的扩

散过程, 常数 b 值用来解释离子的表观扩散速率. 抛物线扩散方程在描述红壤、针铁矿和高岭土表面 Cd^{2+} 解吸时的相关系数 (R^2) 为 0.7 ~ 0.8, 描述砖红壤表面 Cd^{2+} 的解吸时为 0.99, 这反映出 Cd^{2+} 有不同的解吸机制.

从相关系数的比较看, Elovich 方程在描述 Cd^{2+} 的解吸数据比双常数方程和抛物线扩散方程要好. Sparks^[16] 认为 Elovich 方程能描述慢反应扩散机制, 如果实验数据与 Elovich 方程具有较好的拟合性, 说明实验过程为一非均相扩散过程. 双常数方程实际上是修正的 Freundlich 方程, 也用来描述土壤表面能量分布的非均质性, 反映土壤和矿物表面的吸附点位对 Cd^{2+} 的亲合力存在差异.

2.2.2 Cd^{2+} 解吸过程中流出液 pH 变化

表 2 Cd^{2+} 解吸动力学方程的参数¹⁾
Table 2 Parameters of Cd^{2+} desorption kinetics

土壤矿物	平衡吸附加入镉浓度 $/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	动力学实验中流入液 pH	平衡吸附量 q_e $/\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	一级动力学方程 $\ln(1 - q_t/q_\infty) = -k't$				扩散方程 $q_t = a + bt^{1/2}$		Elovich 方程 $q_t = a + b\ln t$		双常数方程 $q = at^b$	
				最大解吸量 q_∞ $/\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$k' \times 10^2$	解吸率/% $\left \frac{\text{理论值}}{\text{实际值}} \times 100 \right $	R^2	b	R^2	b	R^2	b	R^2
红壤	0.6	4.5	1.97	1.69	2.00	85.8	0.992	0.12	0.973	0.46	0.998	0.41	0.985
	1.0	4.5	2.84	2.15	2.00	75.7	0.992	0.14	0.969	0.56	0.997	0.39	0.984
	0.6	3.5	1.97	1.95	5.58	99.1	0.996	0.13	0.741	0.38	0.930	0.21	0.905
	1.0	3.5	2.84	2.83	4.78	99.7	0.998	0.20	0.797	0.61	0.948	0.24	0.918
砖红壤	0.8	4.5	5.62	1.40	1.3	25.2	0.998	0.11	0.985	0.41	0.985	0.62	0.991
	0.8	3.5	5.62	1.58	2.3	28.1	0.966	0.13	0.996	0.43	0.985	0.45	0.999
针铁矿	0.6	4.5	23.6	16.7	5.85	71.0	0.996	1.15	0.790	3.03	0.977	0.20	0.962
	1.0	4.5	29.4	25.7	5.74	87.3	0.998	1.77	0.783	4.77	0.968	0.21	0.950
	0.6	3.5	23.6	19.2	5.50	81.2	0.997	1.33	0.801	3.68	0.972	0.22	0.954
	1.0	3.5	29.4	28.53	8.31	96.9	0.999	1.81	0.675	4.94	0.916	0.19	0.882
高岭土	0.6	4.5	3.61	1.22	6.13	33.8	0.991	0.10	0.820	0.24	0.970	0.22	0.955
	1.0	4.5	5.43	2.03	4.19	37.4	0.994	0.17	0.876	0.52	0.967	0.31	0.934
	0.6	3.5	3.61	1.71	9.91	47.4	0.994	0.12	0.697	0.21	0.982	0.13	0.978
	1.0	3.5	5.43	2.44	6.57	44.9	0.996	0.19	0.805	0.44	0.980	0.20	0.968

1) a, b 为常数, R^2 为相关系数($a = 0.01, R > 0.798 \sim 0.735, n = 9 \sim 14$), t 为时间, q_t 为在 t (min) 时的解吸量(mmol/kg), q_∞ 为最大解吸量(mmol/kg), k' 为表观解吸速率常数, 处理编号按照流入液的 pH 值和加入 Cd^{2+} 浓度进行编号, 如 pH4.5 (0.6) .

Cd^{2+} 解吸过程中流出液 pH 变化如图 4. 流出液 pH 值的变化与流入液 pH 值有关, 同一酸处理流出液的 pH 值几乎相同. 红壤和针铁矿处理的流出液 pH 值变化有同样的规律, 对于 pH3.5 的流入液, 先有质子的快速消耗过程, 在 90 ~ 120 min 后流出液的 pH 值接近 3.5; 对于 pH4.5 的流入液, 流出液

pH 在 5.0 ~ 6.0 之间, 也存在质子的消耗. pH3.5 流入液对于高岭土来说, 流出液 pH 在 3.7 ~ 3.9, pH 值的变化没有大的波动, 质子消耗量没有红壤和针铁矿明显. 流出液 pH 值的变化对于砖红壤而言, 明显不同于红壤. 针铁矿和高岭土, 流入液的 pH 值为 3.5 时, 流出液的 pH 值在 6.0 左右变动; 流入液 pH

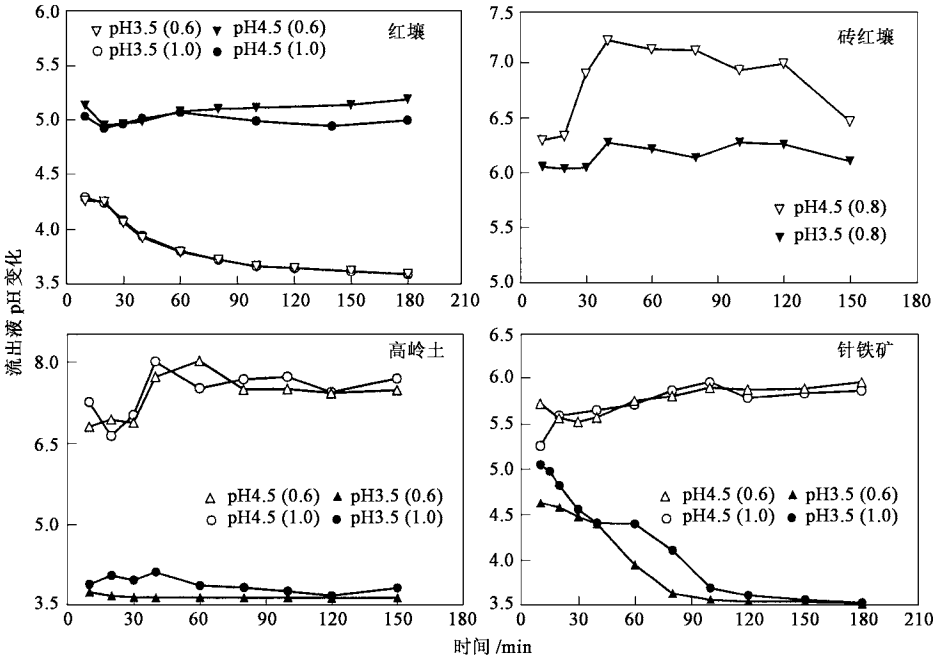


图 4 流出液 pH 变化

Fig. 4 Changes of effluent pH

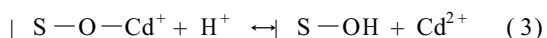
值为 4.5 时,流出液的 pH 值可以上升到 7.3 左右, pH 值的上升大于土壤本身的 pH 值(5.3)和流入液的 pH 值,表明在 Cd^{2+} 的解吸过程中伴随着 OH^- 的释放。

2.3 Cd^{2+} 解吸过程的机制

Cd^{2+} 的解吸分为快反应和慢反应过程,在酸性条件下,快反应过程在 30 ~ 60 min 内完成(除砖红壤外),随后达到平衡状态,直至 Cd^{2+} 离子完全被解吸。Elovich 方程和双常数方程在描述 Cd^{2+} 的解吸动力学数据的相关系数(R^2)大多在 0.95 ~ 0.99,达到极显著水平,这表明 Cd^{2+} 在胶体表面能量分布的不均匀性;从 Cd^{2+} 的平衡等温吸附更适合用 Freundlich 方程拟合也支持这一观点。 Cd^{2+} 在胶体表面的存在形态区分为易解吸态(交换态)和专性吸附态,快反应与易解吸的 Cd^{2+} 有关;当 H^+ 浓度(pH3.5)较高时,也有一部分专性吸附态 Cd^{2+} 被质子交换下来,这可从 pH4.5 和 pH3.5 酸溶液下 Cd^{2+} 解吸率得到证实。

由于抛物线扩散方程不宜描述针铁矿、高岭土 Cd^{2+} 的扩散过程,适合描述砖红壤上 Cd^{2+} 解吸动力学数据;在 pH4.5 流入液下红壤表面 Cd^{2+} 的解吸能用扩散方程拟合,对于 pH3.5 流入液则不能用扩散方程拟合, Cd^{2+} 的解吸受不同的速率机制控制,这与反应体系溶液的 pH 有密切关系^[17,18]。

随酸度的增加, Cd^{2+} 的解吸速率显著增加(b 值),质子引起 Cd^{2+} 的解吸量增加;质子在矿物表面键合点位的吸附是导致金属离子的解吸原因^[19]:

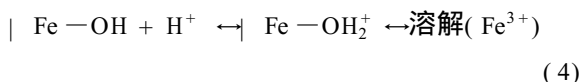


式中 $|\text{S}-\text{O}-$ 代表矿物边面羟基化的键合点位(如 $|\text{Fe}-\text{O}-$ 、 $|\text{Al}-\text{O}-$),质子 H^+ 与 Cd^{2+} 离子的交换有利于 Cd^{2+} 的解吸。由于土壤(矿物)边面羟基化的键合点位与 Cd^{2+} 的亲力的差异导致 Cd^{2+} 解吸速率和解吸量的差异。各种氧化物对专性吸附的阳离子的吸附能力有相当大的差异,Brummer^[20] 研究对锌离子的吸附,钠水锰矿 > 无定形氧化铝 > 无定形氧化铁;有人认为,层状硅酸盐边面上裸露的 $\text{Al}-\text{OH}$ 基和 $\text{Si}-\text{OH}$ 基与氧化物表面的羟基相似,有一定程度的专性吸附能力,这种专性吸附主要与 MOH^+ 离子被吸持有关^[21]。

Cd^{2+} 的平衡等温吸附结果表明,针铁矿表面吸附的 Cd^{2+} 大于高岭土,这与针铁矿的比表面积大于高岭土,以及不同矿物对重金属离子吸附的选择性有关。但吸附 Cd^{2+} 的解吸难易程度又有差别,从 Cd^{2+} 的解吸动力学特征看,针铁矿吸附 Cd^{2+} 的解

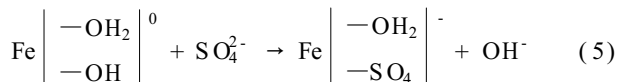
吸率大于高岭土的解吸率,这是因为高岭土边面由 $\text{Al}-\text{OH}$ 组成,对 Cd^{2+} 的亲力大于 $\text{Fe}-\text{OH}$ ^[22]。

在酸性条件下,针铁矿表面 Cd^{2+} 的解吸可能与针铁矿的部分溶解也有关系,质子吸附到羟基点位引起矿物的边面溶解^[23]:



红壤与砖红壤表面 Cd^{2+} 的解吸率与其土壤中粘土矿物的组成、酸溶液阴离子及其对土壤表面酸度性质的影响有关。砖红壤粘土矿物以高岭土占绝对优势(含量为 85 % ~ 90 %),同时也含有大量的氧化铁,这导致砖红壤吸附 Cd^{2+} 的数量远高于红壤;从 Cd^{2+} 的解吸动力学特征看,砖红壤 Cd^{2+} 的解吸率(小于 30 %)明显低于红壤 Cd^{2+} 的解吸率(75 % ~ 100 %),这与砖红壤中高岭土性质及含量对 Cd^{2+} 有较高的亲和力($\text{Al}-\text{OH}$)有关外,还与氧化铁的含量和性质也有关。Parfitt^[24] 曾将针铁矿表面 OH 基团分为 A、B、C 3 类;A 类连接一个 Fe^{3+} 离子,活性高;而 B 和 C 类分别连接 3 个和 2 个 Fe^{3+} 离子,活性低;这就把针铁矿表面吸附位分成强吸附力和弱吸附力 2 类,这可能与 2 种土壤在含铁氧化物的性质也有关系。

酸性溶液阴离子组成也是影响砖红壤 Cd^{2+} 解吸的原因,砖红壤表面 Cd^{2+} 解吸过程中,无论是 pH3.5 还是 pH4.5 的酸溶液,流出液 pH 值在 6.0 ~ 7.3 之间;红壤表面 Cd^{2+} 解吸时,流出液 pH 值在 3.5 ~ 5.0 之间,这表明砖红壤消耗质子的途径不同于红壤^[3]。砖红壤中游离氧化铁的含量大约是红壤的 4 倍,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^[25],释放出羟基离子,中和溶液中部分的 H^+ ,其机理为:



已有的研究表明,加入的 H^+ 可使土壤颗粒表面上的 $-\text{OH}$ 基团发生质子化作用,它是一快速反应,质子化作用的强弱主要与 $\text{Fe}-\text{OH}$ 基团的性质和数量有关^[3]。

红壤与砖红壤表面性质及矿物组成的差异,对以硫酸盐为主酸雨的影响在短时间内的表现明显不同。在可变电荷土壤表面,羟基的释放和质子化作用过程如果快于 H^+ 交换土壤表面吸附的 Cd^{2+} 离子,在很大程度上影响 Cd^{2+} 离子的解吸,至于砖红壤表面 Cd^{2+} 的解吸机理还需进一步深入研究。

3 结论

(1) 用平衡法研究 Cd^{2+} 等温吸附反应, 其数据经过 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合, 相关系数在 0.92 ~ 0.99 之间, 比较相关系数和标准误差, Freundlich 方程更适合拟合 Cd^{2+} 的吸附数据, 表明在土壤和矿物表面的吸附点位的能量分布的非均匀性。

(2) 比较几种动力学方程的相关系数, 一级动力学方程能更好拟合 Cd^{2+} 的解吸动力学数据, 通过计算 Cd^{2+} 的解吸率, 红壤和针铁矿吸附 Cd^{2+} 的解吸率大于 70%, 有的接近 100%; 砖红壤和高岭土吸附 Cd^{2+} 的解吸率为 25% ~ 50%; 从理论上说, 只要延长反应时间, 在酸性条件下 Cd^{2+} 可以完全被解吸下来。一级动力学方程计算出的表观速率常数的物理意义不明确, 这可能是由于 Cd^{2+} 的解吸机制造成的。抛物线扩散方程可以描述砖红壤表面 Cd^{2+} 的解吸动力学数据, 并不适合描述红壤、针铁矿和高岭土表面 Cd^{2+} 解吸过程; Elovich 方程描述 Cd^{2+} 的解吸数据比双常数方程和抛物线扩散方程要好, 说明实验过程为一非均相扩散过程。

(3) Cd^{2+} 的解吸过程分为快反应和慢反应, 快反应在 60 min 内完成(除砖红壤外), 随后达到平衡状态。 Cd^{2+} 在胶体表面的存在形态区分为易解吸态和专性吸附态, 快反应与易解吸的 Cd^{2+} 有关, 边面羟基化的键合点位与 Cd^{2+} 的亲力的不同是导致 Cd^{2+} 解吸速率和解吸量的差异。

(4) 流出液 pH 值的上升反映出在 Cd^{2+} 的解吸过程中有质子的消耗, 一方面是置换矿物表面吸附的 Cd^{2+} 离子; 另一方面是硫酸根的专性吸附, 解吸羟基(OH^-), 这在砖红壤处理上表现为特别明显。

参考文献:

- [1] 王敬华, 张效年, 于天仁. 华南红壤对酸敏感性的研究[J]. 土壤学报, 1994, 31(4): 348 ~ 354.
- [2] 于天仁, 陈忠诚. 土壤发生中的化学过程[M]. 北京: 科学出版社, 1990. 96 ~ 132.
- [3] 朱茂旭, 蒋新, 季国亮, 等. 可变电荷土壤和恒电荷土壤与氢离子的反应动力学[J]. 环境科学, 2001, 22(3): 49 ~ 53.
- [4] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 46 ~ 53.
- [5] 曹洪法. 陆地生态系统中重金属污染[J]. 环境科学, 1981, 2(2): 216 ~ 220.
- [6] Lindsay W L. Chemical Equilibria in Soils [M]. New York: John Wiley & Sons, 1979. 57 ~ 77.
- [7] 何振立, 周启星, 谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境出版社, 1998. 129 ~ 160.
- [8] 百庆中, 宋燕光, 王晖. 有机物对重金属在粘土中吸附行为的影响[J]. 环境科学, 2000, 21(5): 64 ~ 67.
- [9] 余贵芬, 蒋新, 吴泓涛, 等. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响[J]. 环境科学, 2002, 23(5): 109 ~ 112.
- [10] Puls R W, Powell R W, Clark D, et al. Effects of pH, solid/solution ratios, ionic strength, and organic acids on Pb and Cd adsorption on kaolinitic[J]. Water Air and Soil Pollution, 1991, 58: 423 ~ 430.
- [11] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH 对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1): 81 ~ 86.
- [12] Boekhold A E, Temminghoff E J M, Van Der Zee S E A T M. Influence of electrolyte composition and pH on Cd sorption by an acid sandy soils [J]. Journal of Soil Science, 1993, 44: 85 ~ 96.
- [13] Atkinson R J, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide aqueous electrolyte [J]. J. Phys. Chem., 1967, 40: 796 ~ 799.
- [14] 丁国安, 晓斌, 房秀梅, 等. 中国酸雨现状及发展趋势[J]. 科学通报, 1997, 42: 169 ~ 173.
- [15] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. 280 ~ 315.
- [16] Sparks D L. Potassium dynamics in soils [A]. In: Steward B A, ed. Advances in Soil Science [C]. New York: Springer-Verlag New York, Inc., 1987. 1 ~ 62.
- [17] Harter R G. Effects of soil pH on adsorption of Pb, Cu, Zn and Ni [J]. Soil Sci Soc Am J., 1983, 47: 47 ~ 51.
- [18] McBride M B, Pinnavis T J, Mortland M M. Electron spin resonance studies of cation in restricted water layers or phyllosilicate (smectite surface) [J]. J. Phys. Chem., 1974, 79: 2430 ~ 2435.
- [19] Stumm W. Chemistry of the Solid-Water Interface [M]. New York: John Wiley & Sons, 1992.
- [20] Brümmer G, Tiller K G, Herms U, et al. Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution process of Zn in soils [J]. Geoderma, 1983, 31: 337 ~ 354.
- [21] Koppelman M H, Dillard J G. A study of the adsorption of Ni and Cu by clay minerals [J]. Clay and Clay Miner., 1997, 25: 457 ~ 462.
- [22] 熊毅, 陈家坊, 等. 土壤胶体(第三册) [M]. 北京: 科学出版社, 1990. 298 ~ 375.
- [23] Lasaga A C, Soler J M, Ganor J, et al. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 2361 ~ 2386.
- [24] Parfitt R L. Chemical Properties of variable charge soils [A]. In soils with variable charge [C], ed By Chang B K G. New Zealand Soc Soil Sci., 1980. 167 ~ 194.
- [25] 章钢娅, 张效年, 于天仁. 可变电荷土壤对 SO_4^{2-} 吸附[J]. 土壤学报, 1987, 24(1): 14 ~ 17.