

Hg在玲珑金矿区典型农田土壤中的吸附特征研究

王斐¹, 王敏¹, 唐景春^{1*}, 张磊^{2*}

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071; 2. 青岛农业大学资源与环境学院, 青岛 266109)

摘要:采集烟台玲珑金矿区不同性质的土壤, 通过吸附解析实验研究了矿区2种典型农田土壤对重金属汞的吸附特征. 等温吸附-解吸实验结果表明, 酸性土壤对Hg(Ⅱ)的平均吸附率高于中性土壤, 中性土对Hg(Ⅱ)的最大吸附量为156.9 μg/g, 酸性土达到201.38 μg/g. 2种土壤结合Hg(Ⅱ)的解吸量和解吸率都较低, 且酸性土的解吸率(13%)高于中性土(12%). Langmuir方程和Freundlich方程都能较好地描述酸性土对Hg(Ⅱ)的等温吸附过程, 相关系数 r 分别为0.9956和0.9826. 对于2个拟合方程, 2种土壤更适合用Langmuir方程描述, 对应的相关系数分别为0.9956和0.9559; Hg(Ⅱ)在土壤中的吸附过程可分为开始的快速吸附和随后的慢速吸附2个阶段, 快速反应阶段的吸附量和吸附速率均远大于慢速反应阶段. 相比抛物线扩散方程, Elovich方程更适合描述2种土壤的动力吸附过程, 所得到的相关系数 r 为0.9714和0.9672; pH 3.0~5.5时, Hg²⁺在土壤中的平衡吸附量呈上升趋势, 继续升高到pH 6.5, 则最大吸附量降低.

关键词:汞; 金矿区; 土壤; 吸附; pH; 动力学方程

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)09-2669-07

Absorption of Hg in Typical Farmland Soils in the Linglong Gold Mining Area

WANG Fei¹, WANG Ming¹, TANG Jing-chun¹, ZHANG Lei²

(1. Key Laboratory of Pollution Process and Environmental Criteria (Ministry of Education), College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: This study focused on the adsorption properties of Hg in 2 typical farmland soils in the Linglong gold mining area in Yantai area of China. The adsorption-desorption of Hg(Ⅱ) research result showed higher adsorption of Hg in neutral soil with the value of 201.38 μg/g than that in acid soil with the value of 156.9 μg/g. The desorption of Hg in both soils was low with neutral soil showing a higher desorption ratio (13%) than acid soil (12%). Hg(Ⅱ) adsorption isotherms were well fitted by Langmuir and Freundlich equation in the acid soil, with the correlation coefficient r value of 0.9956 and 0.9826, respectively. Langmuir equation can best describe Hg(Ⅱ) adsorption isotherm in the neutral soil and acid soil, with the r value of 0.9956 and 0.9559, respectively. The adsorption was a bi-phasic process which started with a fast-adsorption phase and a slow-adsorption phase. The adsorption amount and rate of Hg in the fast reaction phase were much larger than that in the slow one. The adsorption kinetic can be better fitted by Elovich equation with correlation coefficient of 0.9714 and 0.9672, respectively. At pH 3.0-5.5, the equilibrium adsorption amount of Hg(Ⅱ) increased with higher pH, and then decreased when the pH reached 6.5.

Key words: Hg; gold mining area; soil; adsorption; pH; kinetic equation

近年来, 矿业活动已成为农田及农产品中重金属超标的重要原因之一. 长期的金属矿业活动可导致矿区及其周边地区的土壤和作物汞、砷、铅和镉等重金属污染. 有毒重金属进入土壤环境后不能被生物降解, 通过各种途径进入人体, 在人体内积累, 危害人体健康^[1, 2]. 汞是一种人体非必需的有毒重金属元素, 由于其毒性的持久性、生物累积性和神经毒性, 已经被很多国际机构列为优先污染物.

中国的胶东金矿90%以上集中分布在招远-莱州市地区, 最主要矿区是玲珑金矿. 该矿区产金量一度居世界第5位. 汞是金矿伴生的最典型重金属, 因此矿区的汞污染十分严重, 对整个生态系统和人体健康造成威胁^[3]. 对重金属研究较多的是水中

各种类型物理、化学及生物的处理方法^[4], 但对土壤中重金属吸附行为的研究, 尤其是有关矿区汞污染的吸附解吸研究相对较少, 因此本研究选取烟台玲珑金矿区典型农田土壤为对象, 通过土壤对汞吸附解吸特征的分析, 进一步了解固定与释放机制, 以为金矿区汞的污染治理与修复提供理论基础.

收稿日期: 2010-10-24; 修订日期: 2010-12-16

基金项目: 山东省自然科学基金项目(2009ZRB019E5)

作者简介: 王斐(1987~)女, 硕士研究生, 主要研究方向为生态修复, E-mail: wangfei87528@163.com

* 通讯联系人, E-mail: tangjch@nankai.edu.cn, zhanglei_lw@163.com

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤取自烟台玲珑矿区周围生长有小麦, 玉米, 大葱和菠菜的农田土壤. 实验中所用土壤均用

不锈钢铲采集表层(0 ~ 20cm). 在矿区的不同地点分别采集了有代表性的 2 种不同土壤用于实验. 土壤理化性质参照中国土壤学会推荐方法测定^[5]. 土壤各理化性质如表 1.

1.2 等温吸附解吸实验

表 1 供试土壤理化特征

样品	Hg 本底含量 /mg·kg ⁻¹	pH	有机质 /%	CEC /%	粒径分布(质量分数)/%		
					1 ~ 0.02 mm	0.02 ~ 0.002 mm	< 0.002 mm
中性土	0.107 4	7.62	1.48	9.93	74.73	6.29	18.97
酸性土	0.356 0	5.23	2.28	15.83	62.01	9.14	28.85

精确称取 2 种供试土样 1.00g 于 50 mL 离心管中,再分别加入含 Hg(Ⅱ)浓度为 1、4、8、12、16、20、24 和 30 μg/mL 的溶液 25 mL(以 0.01 mol/L NaNO₃ 为支持电解质),配制的汞溶液所使用的是优级纯的氯化汞(国药集团化学试剂有限公司).在 25℃ 下恒温振荡 4 h,使溶液达到吸附平衡.然后在 3 500 r/min 下离心 10 min 后,取上清液用测汞仪(F732-V,上海华光仪器仪表厂)测定 Hg(Ⅱ)吸光度,以汞标准溶液(CAS7439-97-6)制作标准曲线.根据 Hg(Ⅱ)的初始浓度与平衡浓度之差计算吸附量.

解吸实验是在上述实验样品移出上清液后,再分别加入 25 mL 0.01 mol/L NaNO₃ 溶液.将离心管在 25℃ 下恒温振荡 4 h,使溶液达到解吸平衡.然后在 3 500 r/min 下离心 10 min,取上清液用测汞仪测定 Hg(Ⅱ)浓度.根据解吸液的平衡浓度计算其解吸量.以上实验均取 2 个平行样测定结果取平均值.

为计算 Hg(Ⅱ)在土壤中吸附的相关参数,采用线性方程分析,Langmuir 方程、Freundlich 方程进行拟合.

1.3 吸附-解吸动力学实验

配制 1 L 浓度为 20 μg/mL 含 Hg(Ⅱ)溶液(0.01 mol/L NaNO₃ 为支持电解质)于烧杯中,其中使用的是优级纯的氯化汞(国药集团化学试剂有限公司).称取 1 g 土加入溶液中,在室温条件下匀速搅拌,并分别于 0.5、1、2、3、4、5.5 和 7 h 取少量溶液在 3 500 r/min 下离心 10 min 后,过滤,取上清液测定汞浓度.

解吸实验是在上述实验样品移出上清液后,再分别加入 25 mL 0.01 mol/L NaNO₃ 溶液.条件如 1.2 节测定.以上实验均取 2 个平行样测定结果取平均值.

将不同时间 2 种土壤中汞的吸附量进行动力学方程拟合,本实验采用 Elovich 吸附速率方程和双常

数速率方程进行动力学方程拟合,寻求最优方程.

1.4 pH 对吸附的影响

将 pH 为 3.5、4.4、5.02、6.5、7.5、8.34 的 Hg(Ⅱ)浓度为 20 μg/mL 的 0.01 mol/L NaNO₃ 溶液 25 mL,置于含 1.00 g 土样的 50 mL 离心管中,其中汞溶液的配制使用的是优级纯的氯化汞(国药集团化学试剂有限公司),后续的测定,条件如 1.2 节.

2 结果与讨论

2.1 等温吸附-解吸

2.1.1 等温吸附曲线

图 1 是初始浓度分别为 1、4、8、12、16、20、24、30 μg/mL, NaNO₃ 浓度为 0.01 mol/L, 25℃ Hg(Ⅱ)在 2 种土壤中的等温吸附曲线.由图 1 可见,2 种土壤对 Hg(Ⅱ)的吸附量都随初始或平衡 Hg(Ⅱ)的浓度增加而增大.对于中性土在平衡液 Hg(Ⅱ)浓度较低时,吸附等温线的斜率较大,曲线急剧上升,表明吸附量随浓度增加较快,而随着平衡液 Hg(Ⅱ)浓度的增大,曲线变得较为平缓,吸附量随浓度增加较慢,最后达到稳定平衡.酸性土整体是上升的趋势,但是吸附等温线的斜率较小,比较平缓.

在本实验条件下,中性土对 Hg(Ⅱ)的最大吸附量为 156.9 μg/g,酸性土达到 201.38 μg/g.中性土对 Hg(Ⅱ)的平均吸附率为 36%,酸性土为 39%,酸性土高于中性土.这可能主要与酸性土的有机质和 CEC 含量比中性土更高,使得土壤表面拥有更多的吸附位点有关.

土壤中有机质含量可通过与土壤中重金属元素形成络合物来影响土壤中重金属的移动性及其生物有效性^[6].研究表明,重金属有机质结合态与土壤有机质含量具有相关性^[7].重金属常累积于有机质含量较高的表层土壤^[8],荆延德等^[9]指出,土壤有机质增加 1%,汞的固定率可提高 30%.依据土壤对重金属离子的吸附随着 pH 升高、土壤有机质和铁

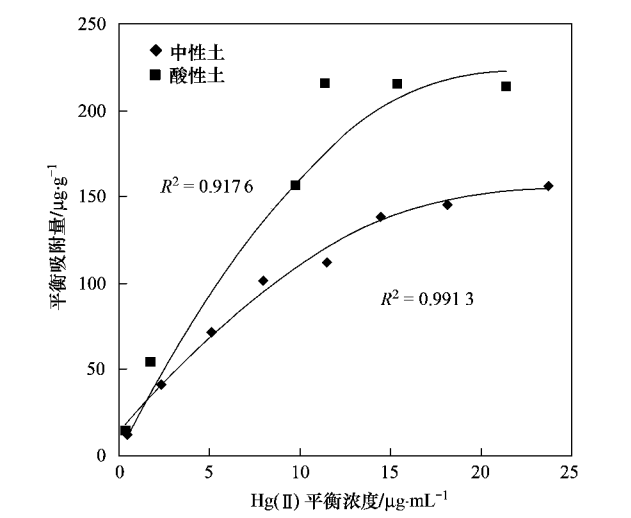
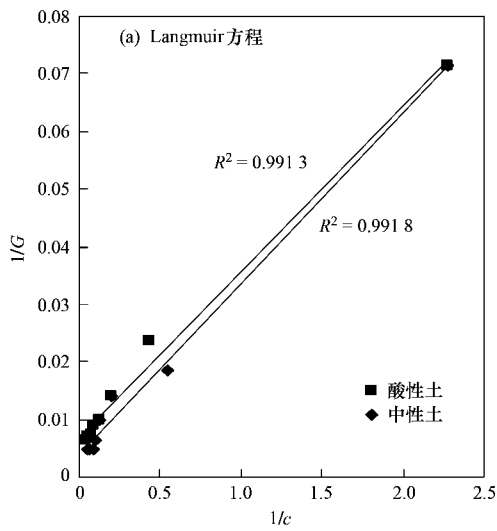


图 1 Hg(Ⅱ) 在酸性土和中性土中的吸附等温曲线

Fig.1 Adsorption isotherms of Hg(Ⅱ) in acid soil and neutral soil

锰氧化物含量增加而增大^[10, 11],表 1 中酸性土的有机质含量(2.28%)高于中性土(1.48%),它们吸附量大小与前人的研究结果是一致的。



土壤的 CEC 越大,说明土壤吸附阳离子的能力越大. 这样,当外源汞进入土壤后就能大量地被土壤所吸附,从而使汞主要累积在表层土壤中,所以土壤汞含量对 CEC 有高的正荷载^[12]. 国外一些研究结果表明,影响金属在土壤中吸附的因素如有机质、矿物组成是通过改变 CEC 来影响土壤重金属吸附的^[13]. 研究表明,CEC 反映了土壤胶体代换能力的大小,CEC 越高,代换能力越强,所吸附的重金属也就越多. 阳离子交换量 CEC 反映了土壤胶体的负电荷量,CEC 越高,负电荷量则越高,通过静电吸引而吸附的 Hg(Ⅱ) 因而越多^[14]. 有关学者通过实验也得出 CEC 与重金属最大吸附量显著相关的结论^[15]. 酸性土壤的 CEC (15.83%) 远高于 (9.93%),这也与吸附量大小一致。

2.1.2 等温方程线性拟合

在土壤吸附解吸特性的研究中,通常情况下会借助模型来进行描述^[16]. 对 Hg(Ⅱ) 在 2 种土壤中的等温吸附数据,采用 Langmuir 和 Freundlich 方程进行拟合. 拟合结果如图 2.

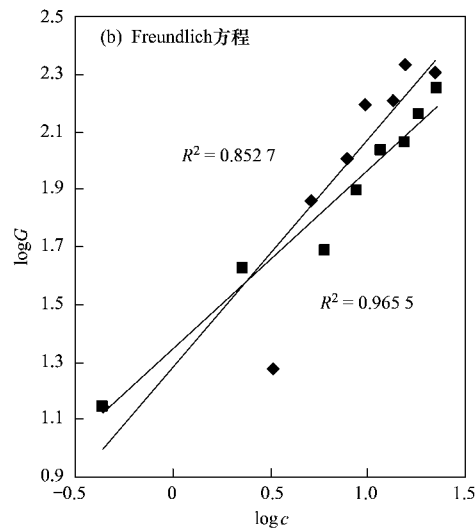


图 2 Hg(Ⅱ) 在酸性土和中性土中的 Langmuir 方程和 Freundlich 方程等温式线性拟合

Fig.2 Fitting curves of Langmuir equation and Freundlich equation of Hg(Ⅱ) adsorption in acid soil and neutral soil

通过拟合得出中性土的拟合 R^2 分别为 0.852 7 和 0.991 8,酸性土的拟合 R^2 分别为 0.965 5 和 0.991 3. 表 2 中是 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合计算出来的相关参数. 通过相关系数 r 的比较,由此得出 2 种方程式能较好地描述中性土对 Hg(Ⅱ) 的吸附等温线,相比之下 Langmuir 方程能更好地描述. 酸性土也较适合用 Langmuir 方程描述.

表 2 2 种土壤 Hg(Ⅱ) 的吸附等温线方程拟合参数¹⁾

Table 2 Parameters of Hg(Ⅱ) isothermal adsorption

土壤	equation in two soils					
	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$1/G = 1/G_m k_1 C + 1/G_m$			$G = k_2 c^{1/n}$		
	Y_m	k_1	r	k_2	n	r
酸性土	144.93	0.24	0.995 6	22.19	1.62	0.982 6
中性土	227.27	0.15	0.955 9	19.02	1.26	0.923 4

1) G_m : 最大吸附量, $\mu\text{g/g}$; c : 平衡浓度, $\mu\text{g/mL}$

G_m 值和 k_2 越大,意味着土壤对 $Hg(II)$ 的吸附能力越强,对于 2 个土样,仅依据这 2 个参数,不易清楚判断出两者的吸附能力大小, k_1 和 n 这 2 个参数可作为土壤对重金属离子吸附作用强弱的指标,越大则表示土壤对重金属离子吸附作用力越强^[17],由表 2 数据可知两者酸性土大于中性土,表明酸性土对 $Hg(II)$ 的吸附强度大于中性土. 这与 2 种土壤对 $Hg(II)$ 的吸附能力的大小顺序不一致. 由此可知,土壤对 $Hg(II)$ 的最大吸附量大,不一定吸附作用也强^[18]. 研究表明有机胶体(如腐殖质)与无机胶体(无定形 Fe、Al、Mn 氧化物)复合,形成有机无机复合体,从而使其对汞的吸附强度减弱^[19],但其对汞的吸附强度较大,使得吸附较强.

2.1.3 吸附量-解吸量关系

图 3 显示随着吸附量的增加,解吸量也随之增加,这与吸附过程有关. 随着吸附量的增加,土壤对 $Hg(II)$ 的专性吸附逐渐减少,交换吸附的 $Hg(II)$ 增多,而高浓度时吸附(交换吸附)在低位能点的 $Hg(II)$ 较容易解吸,从而使土壤吸附态汞的解吸量增加.

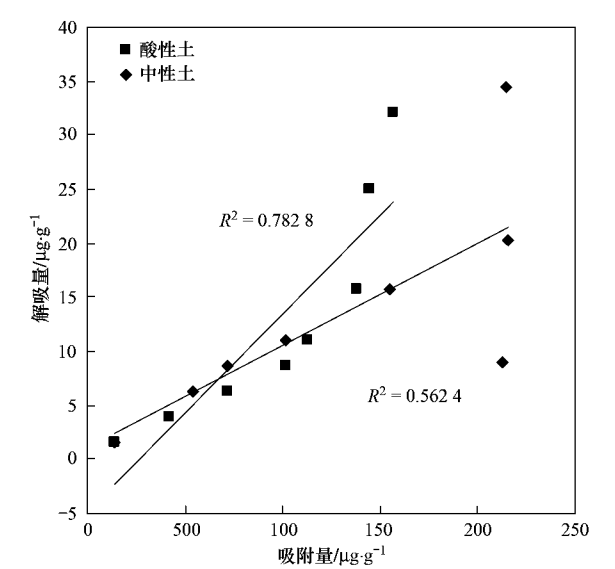


图 3 $Hg(II)$ 在酸性土和中性土中的吸附-解吸关系
Fig. 3 Relationship between $Hg(II)$ adsorption and desorption in acid soil and neutral soil

经过计算,中性土吸附汞的解吸率都平均在 12%,酸性土平均在 13%. 这说明 $Hg(II)$ 较易于吸附在 2 种土壤中且结合得较稳定,在土壤中的移动性较弱. 解吸率之低也说明土壤对汞的吸附中,化学吸附的比例较大,有机质和金属氧化物胶体对汞的专性吸附导致了吸附的不可逆性. 根据化学吸附理

论,吸附作用不一定要有活化能,而解吸作用总是需要一定的活化能. $Hg(II)$ 主要被土壤以专性吸附在 高能位点,难以解吸^[20]. 高能位点与汞结合非常牢固. Yin 等^[21]通过实验得出绝大多数 $Hg(II)$ 在土壤中都是化学吸附,仅有 4% 是静电引力吸附即交换吸附.

2.2 吸附动力学

2.2.1 吸附动力学曲线

与土壤对汞的静态吸附相同,在研究两土壤对汞的动态吸附时,同样发现中性土对汞的吸附都比酸性土相应吸附量大(见图 4),也说明了中性土对汞的吸附能力大于酸性土.

通过计算,酸性土对汞的吸附 0.5 h 达到 24%, 1 h 达到 35%, 2 h 达到 58%, 3 h 达到 80%, 4 h 达到最大 85%. 而中性土在 0.5 h 达到 13%, 4 h 达到 58%, 5.5 h 到 69%, 后维持不变. 可见汞在土壤中吸附一般集中在前 4 h. 该结果表明,汞进入土壤中可立即被吸附固定,很难向下层土壤移动,相关研究结果也说明了这一点^[22].

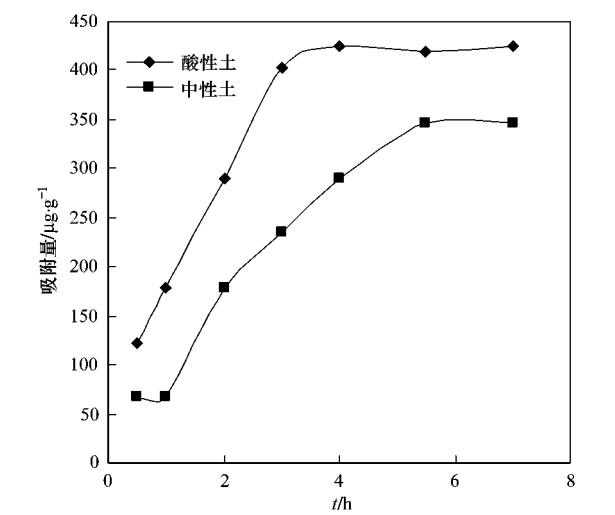


图 4 $Hg(II)$ 汞在酸性土和中性土中的吸附动力学曲线
Fig. 4 Adsorption kinetics of $Hg(II)$ in acid soil and neutral soil

吸附量的变化也显示了同样的趋势. 2 种土壤在 最开始的阶段吸附速度都很快,几乎呈直线上升, 然后突然放慢,进入吸附速度增长缓慢阶段. 吸附过程包括快速反应,慢速反应 2 个阶段,随着溶液与吸附剂作用时间的延长,吸附曲线变得十分平缓,吸附速度变缓,吸附与解吸逐渐趋于平衡.

2.2.2 动力学方程拟合

本实验采用 Elovich 方程和抛物线扩散方程进行动力学的拟合(图 5),抛物线方程说明了吸附与

解吸过程的扩散转运机制, Elovich 方程非常适用于反应过程中活化能变化较大、包括一系列反应机制的过程^[23].

表 3 是用 2 种动力学方程进行拟合得出的相关参数. 通过相关系数 r 的比较, Elovich 方程更适合描述 2 种土壤的动力吸附过程. Elovich 方程中, a 值大小反映了吸附速率的快慢, 酸性土的 a 值大于中性土, 显示了较高的吸附速率, 与实验结果相符. Aharoni 等^[24] 指出如果实验数据与

Elovich 方程具有较好的拟合性, 即具有相对较高的拟合相关指数 (r) 值, 说明实验过程是非均相扩散过程. 在本试验中 Elovich 方程的拟合相关系数值拟合度较好, 说明 Hg(II) 在土壤上的吸附过程近似非均相扩散过程. 抛物线扩散方程中 k 值是吸附速率常数, k 值愈大, 则表示重金属离子吸附速率愈快, 因此从表 3 中可知, 2 种土壤样品对汞的吸附速率, 酸性土高于中性土, 与实验结果也是符合的.

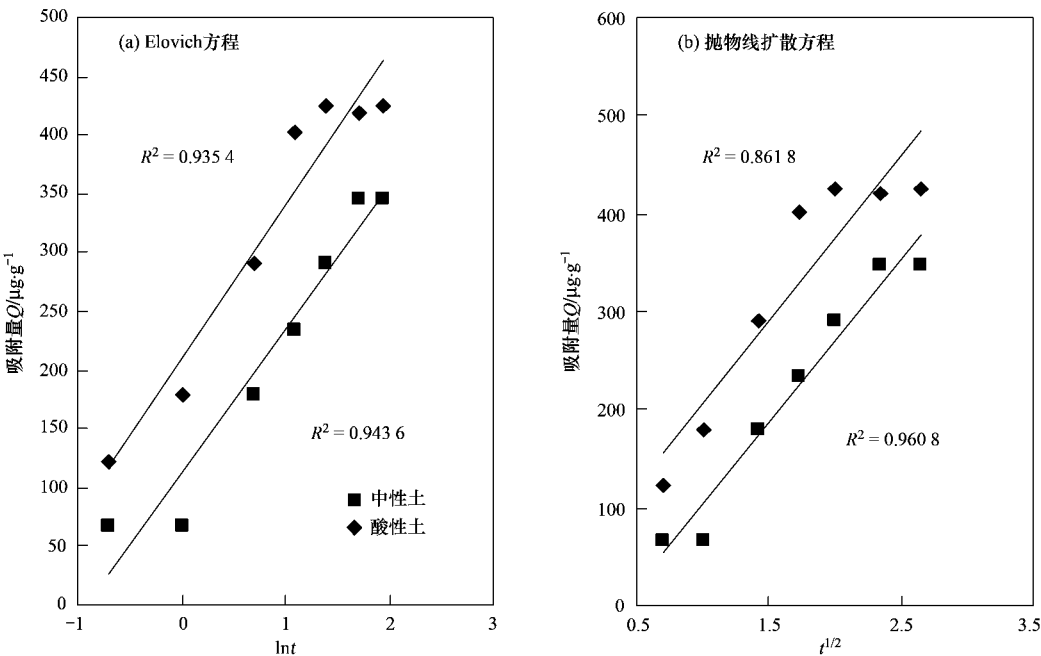


图 5 酸性土与中性土的 Elovich 方程和抛物线扩散方程线性拟合

Fig.5 Fitting curves derived from Elovich equation and Parabola equation for Hg(II) adsorption in acid soil and neutral soil

表 3 2 种土壤 Hg(II) 的吸附动力学方程拟合参数¹⁾

土壤	Table 3 Parameters of kinetics equation of Hg(II) adsorption in two soils					
	Elovich 方程 $Q = a_1 + b \ln t$			抛物线方程 $Q = a_2 + kt^{1/2}$		
	a_1	b	r	a_2	k	r
中性土	111.09	122.55	0.9714	-64.29	167.13	0.9802
酸性土	208.85	130.57	0.9672	36.71	169.38	0.9283

1) Q : 吸附量 ($\mu\text{g}/\text{g}$); t : 时间 (h)

2.3 pH 对土壤吸附汞的影响

pH 值是影响汞有效性的最重要因素, 它通过改变土壤溶液中汞的形态与土壤颗粒表面交换性能的大小而影响汞的有效性^[25]. 有研究通过对黄棕壤 pH 2 ~ 7、不同浓度下 Cd^{2+} 的吸附进行了测定, 根据吸附等温线参数与 pH 的相关方程, 得到镉吸附等温线的 pH 依存模式^[26]. 此外有研究发现 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 重金属离子在可变电荷土壤中吸附行

为的不同特征是由于 pH 导致的土壤表面电荷的变化和离子水解程度的变化共同作用的结果^[27]. 由此可见 pH 是最主要的影响土壤吸附重金属的条件之一^[28].

Hg(II) 溶液 pH 范围 3.5 ~ 8, Hg(II) 浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$. pH 值可通过影响汞在土壤的形态和稳定性, 影响汞在黏土矿物和有机质上的吸附, 进而影响土壤中汞的迁移转化反应. 在酸性条件下, 土壤对

Hg(Ⅱ) 吸附量较大. 在 pH 3 ~ 5 范围内, 随 pH 升高, Hg 的氢氧化物形式 [HgOH^+ 、 HgOHCl 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$] 的含量呈指数升高, 但 pH 继续升高时, Hg(Ⅱ) 吸附量却会降低, 这是由于当达到一定的 pH 以后, 随着 pH 的升高, OH^- 浓度增加, 使得 $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$ 的活性比 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 的活性高^[29].

2 种土样都表现出较一致的变化规律, pH 3.5 ~ 5.5 时, Hg(Ⅱ) 在土壤中的平衡吸附量呈上升趋势, 继续升高到 6.5, 则最大吸附量降低(图 6). 由此可以通过改变土壤平衡体系的酸度值来大量吸附汞.

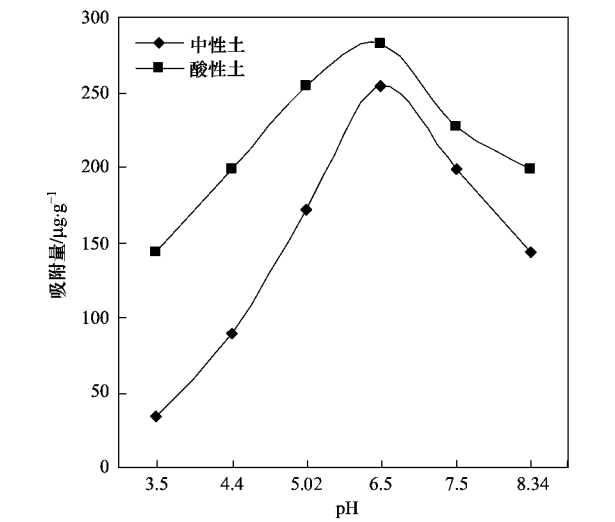


图 6 酸性土和中性土在不同 pH 下对汞的吸附曲线
Fig.6 Sorption curve of Hg at different pH values
in acid soil and neutral soil

3 结论

(1) 25℃ 时 Hg(Ⅱ) 在 2 种土样中的等温吸附-解吸实验结果表明: 两者对 Hg(Ⅱ) 均具有较弱的吸附能力, 中性土对 Hg(Ⅱ) 的最大吸附量为 156.9 $\mu\text{g/g}$, 酸性土达到 201.38 $\mu\text{g/g}$. 2 种土壤结合 Hg(Ⅱ) 的解吸量和解吸率都较低, 中性土吸附汞的解吸率平均在 12%, 酸性土平均在 13%, 酸性土的解吸率高于中性土.

(2) 相对中性土, Langmuir 方程和 Freundlich 方程都能较好地描述酸性土对 Hg(Ⅱ) 的等温吸附过程, 对于 2 个拟合方程, 中性土和酸性土更适合用 Langmuir 方程描述.

(3) 25℃ 时 Hg(Ⅱ) 在 2 种土壤中的吸附动力学实验结果表明: Hg(Ⅱ) 在土壤中的吸附过程可分为开始的快速吸附和随后的慢速吸附 2 个阶段, 快速反应阶段的吸附量和吸附速率均远大于慢速反应

阶段. 2 种动力学方程进行拟合得出的相关参数, 通过相关系数 r 的比较, Elovich 方程更适合描述 2 种土壤的动力吸附过程.

(4) 进行了不同 pH 下 Hg(Ⅱ) 在 2 种土壤中的等温吸附-解吸实验, 2 种土壤表现出较一致的规律即: pH 3.5 ~ 5.5 时, Hg(Ⅱ) 在土壤中的平衡吸附量呈上升趋势, 继续升高到 6.5, 则最大吸附量降低.

参考文献:

[1] De Kimpe C R, Morel J L. Urban soil management: A growing concern[J]. Soil Science, 2000, **165**(1): 31-40.

[2] 李敏, 林玉锁. 城市环境铅污染及其对人体健康的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2006, **18**(5): 6-10.

[3] 覃东立, 姜秋俚, 付友全. 全球汞污染回顾与分析[J]. 环境保护科学, 2009, **35**(4): 75-78.

[4] 王亚雄, 郭瑾珑, 刘瑞霞. 微生物吸附剂对重金属的吸附特性[J]. 环境科学, 2001, **22**(6): 72-75.

[5] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业技术出版社, 2000.

[6] 杜彩艳, 祖艳群, 李元. pH 和有机质对土壤中镉和锌生物有效性影响研究[J]. 云南农业大学学报, 2005, **20**(4): 539-543.

[7] Tu C, Zheng C R, Chen H M. Effect of applying chemical fertilizers on forms of lead and cadmium in red soil [J]. Chemosphere, 2000, **41**(1-2): 133-138.

[8] Dumat C, Quenea K, Bermond A, et al. Study of the trace metal ion influence on the turnover of soil organic matter in cultivated contaminated soils [J]. Environmental Pollution, 2006, **142**(3): 521-529.

[9] 荆延德, 赵石萍, 何振立. 土壤中汞的吸附-解吸行为研究进展[J]. 土壤通报, 2010, **41**(5): 1270-1274.

[10] Covelo E F, Andrade M L, Vega F A. Heavy metal adsorption by humic umbrilsols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **280**(1): 1-8.

[11] Fontes M P F, Gomes P C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils [J]. Applid Geochemistry, 2003, **18**(6): 795-804.

[12] 谭婷. 成都平原土壤重金属及类金属氟砷污染研究[D]. 成都: 四川农业大学, 2003.

[13] Basta N T, Tabatabai M A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: I. Single-metal adsorption[J]. Soil Science, 1992, **153**(2): 108-114.

[14] Hooda P S, Alloway B J. Cadmium and lead sorption behavior of selected English and Indian soils[J]. Geoderma, 1998, **84**(1-3): 121-134.

[15] 朱波, 汪涛, 王艳强, 等. 锌、镉在紫色土中的竞争吸附[J]. 中国环境科学, 2006, **26**(增刊): 73-77.

[16] 林陶, 张金洋, 石孝均, 等. 三峡水库消落区土壤汞吸附解吸动力学特征[J]. 环境化学, 2007, **26**(3): 302-306.

[17] 邵孝侯, 侯文华, 邢光惠. 土壤固相不同组分对镉、锌吸持的研究[J]. 环境化学, 1994, **13**(4): 340-345.

[18] 庄云龙, 石秀春. 铜、锌、铅和镉在淀山湖沉积物上的吸附

- 特性[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2002, **8**(6): 526-529.
- [19] 张彩峰. 南京市不同功能区土壤重金属污染状况及吸附特征[D]. 南京:南京林业大学, 2004.
- [20] 张扬珠, 刘学军, 肖永兰, 等. 耕型红壤和红壤性水稻土铜的化学行为及施铜效应研究: I. 土壤对铜的吸附和解吸特征[J]. 湖南农业大学学报, 1999, **25**(1): 21-26.
- [21] Yin Y J, Allen H E, Li Y M, *et al.* Adsorption of mercury(II) by soil: effects of pH, chloride, and organic matter[J]. Journal of Environmental Quality, 1996, **25**(4): 837-844.
- [22] Taylor R W, Griffin G E. The distribution of topically applied heavy metals in soil[J]. Plant and Soil, 1981, **62**(1): 147-152.
- [23] 涂从. 土壤体系中的化学动力学方程及其应用[J]. 热带亚热带土壤科学, 1994, **3**(3): 175-182.
- [24] Aharoni C D, Sparks L, Levinson S, *et al.* Kinetics of soil chemical reaction: Relationships between empirical equations and diffusion models [J]. Soil Science Society of America Journal, 1991, **55**(9-10): 1307-1313.
- [25] 王亚平, 潘小菲, 岑况, 等. 汞和镉在土壤中的吸附和运移研究进展[J]. 岩矿测试, 2003, **22**(4): 277-279.
- [26] 徐明岗, 张青, 李菊梅. 不同 pH 下黄棕壤镉的吸附-解吸特征[J]. 生态环境, 2004, **13**(3): 3-5.
- [27] 梁晶, 徐仁扣, 蒋新, 等. 不同 pH 下两种可变电荷土壤中 Cu(II)、Pb(II)和 Cd(II)吸附与解吸的比较研究[J]. 土壤, 2007, **39**(6): 992-995.
- [28] 王新宣, 张宇峰. 影响因素分析法在土壤吸附重金属上的研究进展[J]. 安徽农学通报, 2009, **15**(9): 91-93.
- [29] 和文祥, 朱铭莪, 张一平. 土壤酶与重金属关系研究现状[J]. 土壤与环境, 2000, **9**(2): 139-142.