

酸性条件下红壤表面 Zn^{2+} - H^+ 反应动力学的能量特征

王代长^{1,2}, 孙志成², 蒋新², 饶伟¹, 张亚楠¹, 张文豪¹

(1.河南农业大学资源与环境学院, 河南 郑州 450002; 2.土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 江苏 南京 210008)

摘要:用自行设计的动力学装置研究了酸性条件下 Zn 在红壤表面的反应动力学能量特征。结果表明,酸性条件下,Zn 吸附分为快反应和慢反应。用一级动力学方程拟合的 Zn 最大吸附量:pH5.5 处理 Zn 的最大吸附量在 289 K 时为 $1.79 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,在 313 K 时为 $2.62 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$;pH3.3 处理 Zn 的最大吸附量在 289 K 时为 $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,在 313 K 时为 $0.16 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。即吸附量随酸度增加显著下降,随温度升高明显增加。用扩散速率常数计算的活化能 (ΔE^*):pH5.5 处理 Zn 的 ΔE^* 为 $9.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,pH3.3 处理 Zn 的 ΔE^* 为 $12.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,随酸度的增加 ΔE^* 增加,Zn 扩散需克服的能障加大,Zn 吸附量降低。 ΔH 值为正,温度升高可促进 Zn 的扩散; ΔS 值均为负,说明吸附反应使体系有序度增加。原液 pH 为 5.5 时,流出液的 pH 急剧下降;pH4.3、pH3.8 和 pH3.3 时流出液比流入液的 pH 高,是由于土壤的缓冲作用和土壤表面质子化;当溶液中 H^+ 超过一定数量后,反应初期的 H^+ 消耗是快反应过程, H^+ 对矿物的溶蚀成为速率控制步骤。

关键词:土壤酸化;表面反应动力学;能量特征;锌离子

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)11-2328-05

Energy Characteristics of Reaction Kinetics of Zn^{2+} - H^+ on Red Soil Surface Under Acidic Conditions

WANG Dai-zhang^{1,2}, SUN Zhi-cheng², JIANG Xin², RAO Wei¹, ZHANG Ya-nan¹, ZHANG Wen-hao¹

(1.College of Resources and Environmental Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 2.State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Energy characteristics of the reaction kinetics of Zn on red soil surface under acidic conditions were investigated by using a home made dynamic device. The results showed that Zn adsorption could be divided into rapid and slow reactions. The maximum amount of Zn adsorption fitted by the first order equation was 1.79 and $2.62 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ at 289 K and 313 K in pH5.5 treatment, and 0.12 and $0.16 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ at 289 K and 313 K in pH3.3 treatment, respectively. It remarkably decreased with increase in acidity and increased with increase in temperature. Activation energy (ΔE^*) of Zn diffusion calculated by using b value of the rate constant of parabolic diffusion law was 9.05 and $12.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in pH5.5 and pH3.3 treatments, respectively. It increased with increase in acidity, which reflected that the energy barrier to be overcome by Zn diffusion would rise up and the rate of diffusion in Zn adsorption decrease accordingly. Enthalpy of activation (ΔH) was positive in value and rising temperature could contribute to Zn diffusion. Entropy of activation (ΔS) was negative in all cases, suggesting that system could improve its degree of order. The effluent pH drastically dropped when the influent solution was pH5.6. There was the consumption process of H^+ by using influent of pH4.3 and pH3.8 and pH3.3, which was attributed to soil buffer mechanism. H^+ consumption was rapid at the initial stage of the reaction. Since H^+ dissolution of minerals became a controlling process.

Keywords: soil acidification; surface reaction; energy characteristics; zinc ions

锌既是植物生长发育所必需的微量元素,又是污染环境的主要重金属,过量的锌对生态环境和动植物

构成威胁^[1]。环境中的锌污染主要来源于矿山开采、金属冶炼、汽车废气、燃煤、油漆和涂料等^[2]。近年来的研究表明,土壤中过量的锌元素通过植物根系在植物体内积累,并通过食物链进入人体,危害人的身体健康。当锌及其他重金属进入土壤环境后,土壤中的活性组分,如粘土矿物、有机质、水合氧化物和碳酸盐等,对锌具有强烈的吸附作用^[3-4]。

本文研究酸性条件下,Zn 在红壤固液两相之间

收稿日期:2009-04-23

基金项目:土壤与农业可持续发展国家重点实验室的开放基金(0751010004);国家杰出青年科学基金(40325001);中科院知识创新领域前沿项目(ISSASIP0202);河南农业大学创新基金(30200165, 2006-CX-017)

作者简介:王代长(1965—),男,副教授,博士,主要研究方向为土壤环境与污染化学。E-mail:daizhwang@sina.com

反应动力学特征,并用化学动力学方法^[5]、过渡态理论^[6],探讨 Zn 的反应机理及动力学特征,以了解红壤中 Zn 的变化机制。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采集自江西鹰潭中国科学院红壤生态实验站,发育于第四纪红色粘土母质的红壤(0~20 cm),土壤样品自然风干,磨细,过 2 mm 筛。其基本理化性质:pH(H₂O)4.57,pH(KCl)3.81;有机质含量为 9.1 g·kg⁻¹;粉粒和粘粒含量分别为 289 和 515 g·kg⁻¹;阳离子交换量为 11.13 cmol·kg⁻¹,其中交换性氢和铝分别为 0.19 和 5.87 cmol·kg⁻¹,交换性钾为 0.09 cmol·kg⁻¹;土壤中游离态铁(Fe_d)为 43.4 g·kg⁻¹,活性态铁(Fe₀)为 19.0 g·kg⁻¹;粘土矿物组成以高岭石、蛭石为主,一定量的水云母,极少量的三水铝石和云母。

1.2 模拟酸雨的配制

根据我国南方雨水和云水化学成分,模拟酸雨的配制法为:将 H₂SO₄ 和 HNO₃ 按 4:1 的摩尔比混合,用去离子水稀释成 pH 值为 3.3、3.8、4.3 和 5.5 的酸溶液(均含 Zn 0.02 mmol·L⁻¹)。

1.3 吸附动力学实验

称 2.00 g 土壤放入反应池^[9],用蠕动泵快速将酸溶液(含 Zn 0.02 mmol·L⁻¹)泵入反应池,立即调节到设计流量,开启磁力搅拌器,使酸溶液以 1.0 mL·min⁻¹ 的恒定流量通过反应池,液相中 Zn 分别在 298 K 和 313 K 下为土壤胶体表面吸附,待第一滴流出液流出时开始计时,每 10 min 收集一个滤液样,连续自动收集直至吸附达到平衡,精确测定其滤液体积。

1.4 测定方法

土壤理化性状测定方法参照文献[7],Zn 用原子吸收分光光度计测定 (Analytic Jena AG);pH 用玻璃电极测定(231C 型),参比电极为饱和甘汞电极,离子计为 PQJ-IC DIGITAL ION METER。

2 结果与讨论

2.1 Zn 吸附动力学特征

不同 pH 值的含 Zn 0.02 mmol·L⁻¹ 模拟酸雨,分别于 298 K 和 313 K 通过反应池,通过测定流出液中 Zn 的含量,计算土壤对 Zn 的累积吸附量与反应时间的关系(图 1)。

根据 Zn 吸附曲线的斜率,其吸附过程可分为快反应和慢反应两个阶段。从图 1 可以看出,Zn 的累积

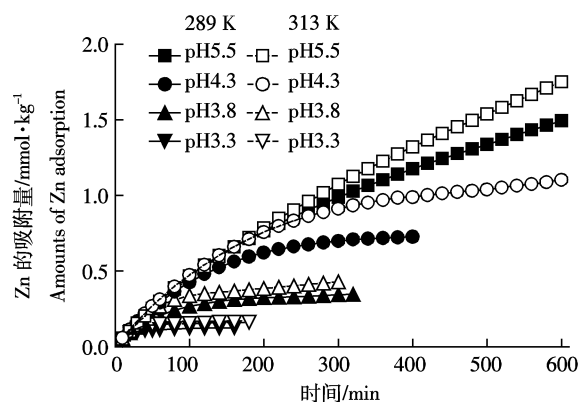


图 1 Zn 的吸附动力学

Figure 1 Kinetics of Zn adsorption

吸附量随流入液 pH 值的升高而增加;在 pH3.3 时,Zn 的吸附在 40 min 后趋向平衡;pH3.8 时在 100 min 后趋向平衡;pH4.3 在 298 K 时 300 min 后趋向平衡,在 313 K 时在 600 min 后趋向平衡;在实验时间内 pH5.5 没有达到平衡。温度由 298 K 升至 313 K 时,相同 pH 条件下 Zn 的累积吸附量有不同程度的增加。

2.2 Zn 吸附动力学模型

用动力学方程对 Zn 的吸附反应动力学的数据进行拟合,以相关系数(R^2)和标准误差(SE)作为综合判断指标^[8]。 R^2 越大, SE 越小,拟合性愈好,动力学方程参数如表 1。

一级动力学方程拟合得出的 Zn 最大吸附量(q_{∞})随酸度的增加而显著下降,同一 pH 值下,表观最大吸附量随温度上升而增加。与 Cu 和 Pb 的最大吸附量相比较^[9-11],如 pH5.5(298 K)处理 Cu 的最大吸附量为 4.05 mmol·kg⁻¹,Pb 的最大吸附量为 6.67 mmol·kg⁻¹,Zn 的最大吸附量为 1.79 mmol·kg⁻¹。Zn 的吸附量低于 Cu 和 Pb 的吸附量 1~3 倍,Zn 被认为是比 Cu 和 Pb 难吸附的重金属离子^[12]。

表观速率常数(k')越大,越易达到平衡,pH 值的降低, k' 值增大,Zn 吸附更容易达到平衡。从 k' 计算的半反应时间($t_{1/2}$),在 298 K 时 pH5.5、pH4.3、pH3.8 和 pH3.3 处理分别需要 251、84、45 和 13 min 左右;相同条件下,Cu 的处理分别需要 330、158、61 和 28 min 左右^[10-11];Pb 的处理分别需要 220、190、70 和 45 min 左右^[9]。随温度上升吸附快反应速率加快,吸附平衡提前。

一级动力学方程的速率常数有明确的物理含义,但它是描述整个吸附反应过程的。Zn 吸附反应有以下步骤:(1)Zn 通过固相颗粒表面的液膜扩散(膜扩散);(2)Zn 通过矿物晶体的水化间层离子扩散到反

表 1 Zn 吸附动力学经验方程的拟合参数

Table 1 Parameters of several kinetic equations of Zn adsorption

pH	温度/K	一级动力学方程 $\ln(1-q/q_{\infty})=-k't$					抛物线扩散方程 $q_t=a+bt_{1/2}$			Elovich 方程 $q_t=a+b\ln t$		
		q_{∞}	$k'\times 10^3$	$t_{1/2}$	R^2	SE	b	R^2	SE	b	R^2	SE
5.5	298	1.79	2.76	251.4	0.998	0.022	0.070	0.999	0.012	0.400	0.928	0.12
	313	2.62	1.78	389.4	0.999	0.017	0.083	0.994	0.042	0.469	0.895	0.17
4.3	298	0.76	8.23	84.3	1.000	0.005	0.042	0.965	0.046	0.215	0.978	0.034
	313	1.12	5.56	124.7	1.000	0.008	0.050	0.968	0.063	0.302	0.974	0.053
3.8	298	0.34	15.5	44.9	0.999	0.003	0.019	0.917	0.028	0.092	0.986	0.011
	313	0.41	16.9	41.1	0.992	0.010	0.024	0.913	0.034	0.112	0.987	0.013
3.3	298	0.12	51.9	13.4	0.982	0.003	0.006 7	0.734	0.013	0.026	0.883	0.009
	313	0.16	45.8	15.1	0.985	0.004	0.008 4	0.709	0.019	0.035	0.866	0.013

注: a 、 b 为常数, R^2 为决定系数,SE 为标准误差, t 为时间 (min), $t_{1/2}$ 为半反应时间 (min), q_t 为 t (min) 时的吸附量 (mmol·kg⁻¹), q_{∞} 为最大吸附量 (mmol·kg⁻¹), k' 为表观吸附速率常数。

位(颗粒内扩散);(3)Zn 与反应位的离子发生交换反应或吸附到空反应点位。Zn 吸附速率限制取决于膜扩散速率、颗粒内扩散速率和化学反应速率中最小的速率。以往研究土壤动力学的方法大多采用间歇法和柱实验法,这两种方法从理论上讲不能消除膜扩散,但在搅动的情况下影响水动力学膜的厚度,水膜厚度的降低,有利于 Zn 通过固相颗粒表面的液膜^[13]。尽管一级动力学方程能描述在反应点位上的离子交换吸附过程,但离子的交换过程通常是很快的,显然化学交换反应不是反应速率控制步骤。

抛物线扩散方程描述离子在颗粒内的扩散过程,常数 b 值可解释离子的表观扩散速率, b 值随 pH 值降低而减小,即 Zn 在颗粒内的扩散速率降低;同一 pH 值下, b 值随温度的升高而略有上升,Zn 在颗粒内的扩散速率增加。在 4 种 pH 值下,Zn 的 b 值均小于 Cu 和 Pb 的 b 值^[9-11],说明 Zn 在颗粒内的扩散速率小于 Cu 和 Pb 在颗粒内的扩散速率,Zn 更难被红壤吸附。

Elovich 方程为一经验式,非常适用于反应过程中活化能变化较大的过程,如土壤和沉积物界面上的过程。Elovich 方程已成功应用于拟合磷以及重金属的吸附/解吸动力学过程^[14]。Sparks^[14]指出 Elovich 方程能描述慢反应扩散机制,如果实验数据与 Elovich 方程的拟合性较好,说明实验过程为非均相扩散过程。强酸性下 (pH3.8 和 pH3.3)Zn²⁺的吸附过程用 Elovich 方程描述,比扩散方程的相关系数要高,标准误差要低。

2.3 Zn 吸附动力学能量特征

多相体系中动力学参数的确定和反应机理的探讨是一个复杂过程,现将 Arrhenius 公式和离子扩散

公式结合,并应用于离子的扩散过程。根据过渡态理论,反应速率常数与温度的 Arrhenius 表达式为:

$$k_a=A \exp(-\frac{E_b}{RT}) \tag{1}$$

式中: k_a 是反应速度常数, E_b 是活化能, R 是气体常数 (8.31 J·K⁻¹·mol⁻¹), T 是绝对温度, A 是常数。根据 Griffin 和 Jurinak 公式^[15],用扩散速率常数(b)代替反应速率常数(k_a),可求出相应的假热力学参数活化焓变(ΔH_b^*)、活化熵变(ΔS_b^*)和活化自由能变(ΔG_b^*) (表 2)。

$$E_a=RT_1T_2(d\ln b/dt) \tag{2}$$

$$\Delta H^*=E_b^*-RT \tag{3}$$

$$\Delta G^*=-RT\ln(\frac{hb}{k_BT}) \tag{4}$$

$$\Delta S^*=(\Delta H^*-\Delta G^*)/T \tag{5}$$

式中: k_B 是 Boltzman 常数 (1.38×10⁻²³ J·K⁻¹), h 是 Plank 常数 (6.62×10⁻³⁴ J·s⁻¹)。

Zn 扩散活化能 E_b^* ,表示扩散进行需要克服的能量

表 2 Zn 吸附动力学的能量变化特征

Table 2 Characteristics of energy change in Zn adsorption kinetics

处理	温度/K	抛物线扩散方程 $q_t=a+bt^{1/2}$			
		$E_b^*/$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta H^*/$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta G^*/$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta S^*/$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
pH5.5	298	9.05	6.58	79.54	-244.8
	313	9.05	6.45	83.22	-245.3
pH4.3	298	9.83	7.35	80.82	-246.5
	313	9.83	7.23	84.52	-246.9
pH3.8	298	11.16	8.68	82.74	-248.5
	313	11.16	8.56	86.47	-248.9
pH3.3	298	12.02	9.54	85.35	-254.4
	313	12.02	9.42	89.17	-254.8

障的大小。随 pH 值的降低,活化能 E_a^* 增大,Zn 扩散需要克服的能障增加,吸附量急剧下降。根据抛物线扩散方程计算 Zn 的活化能 E_a^* 为 9.05~12.02 kJ·mol⁻¹,而在 pH5.5~pH3.3 之间,Cu 的为 12~24 kJ·mol⁻¹[10],Pb 的为 8.38~13.07 kJ·mol⁻¹[9]。

Zn 扩散的活化焓变(ΔH^*)正值愈大,扩散需要吸收的热能越大,扩散越难进行。4 种 pH 值下的 ΔH^* 变化规律与 E_a^* 相同,说明溶液中 H⁺ 浓度增加会阻碍 Zn²⁺ 的扩散。Zn 扩散活化焓值随吸附反应温度的升高而略有减小,说明升高温度可以促进 Zn 吸附反应的进行。在相同温度下,活化焓变值(ΔH^*)大小依次为 pH3.3 > pH3.8 > pH4.3 > pH5.5。pH3.3 处理的 Zn 扩散所需总热能最多,在 pH5.5 酸处理 Zn 扩散所需热能最少,pH5.5 处理比 pH3.3 处理扩散容易进行。与 Cu 吸附过程相比,在 pH5.5~pH3.3 之间扩散的活化焓变(ΔH^*)在 9.9~21.67 kJ·mol⁻¹[10],均大于 Zn 吸附过程中的焓变,说明 Cu 扩散需要吸收的热能比 Zn 要大。

Zn 扩散活化自由能(ΔG^*)是 Zn 由自由态转变为活化态时的自由能变,决定 Zn 的扩散速率,并受温度变化的影响。在相同 pH 下,活化自由能(ΔG^*)随温度的上升呈增大的趋势。而在同一温度下,不同酸处理 Zn 扩散活化自由能(ΔG^*)基本上随酸度的增加而上升,Zn 的扩散速率降低。与 Cu 吸附过程相比,在 pH5.5~pH3.3 之间扩散的活化自由能(ΔG^*)为 77~84 kJ·mol⁻¹[10],均小于 Zn 吸附过程中的活化自由能,说明 Zn 扩散速率比 Cu 要小。

Zn 扩散活化熵(ΔS^*)在不同 pH 处理下均为负值,是由于土壤表面的吸附点位对锌离子的作用力,Zn 被吸附使体系有序度增加。同一温度下,不同 pH 处理的 Zn 的负熵值随酸度增加而下降,负熵值变化依次为 pH5.5 > pH4.3 > pH3.8 > pH3.3,即 H⁺ 影响 Zn²⁺ 的扩散。

2.4 Zn 吸附过程中 H⁺ 浓度的变化

Zn 吸附过程中流出液 pH 变化的结果(图 2)表明,原液的 pH 为 5.5 时流出液的 pH 急剧下降,体系有质子放出,这与 Cu 和 Pb 的吸附过程一致,但 pH 下降速度没有 Cu 和 Pb 的大[9-11]。原液的 pH 为 4.3 时流出液的 pH 略高于原液 pH,这与 Cu 和 Pb 的吸附过程不同,这 2 种重金属均低于原液的 pH[9-11]。原液 pH 为 3.8 和 3.3 时,流出液的 pH 高于原液 pH 值,这与 Cu 和 Pb 的吸附过程一致[9-11]。土壤对输入的 H⁺ 有一定的缓冲作用,这种缓冲作用消耗了一部分 H⁺。

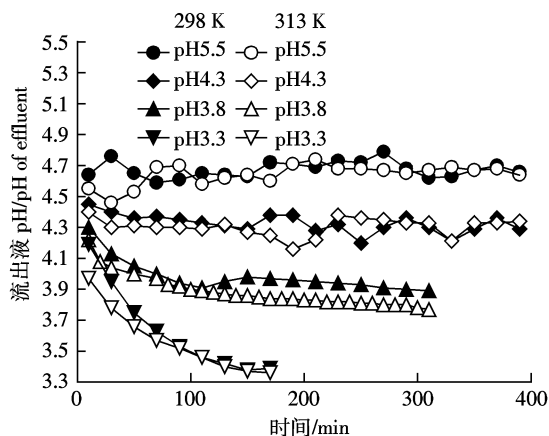
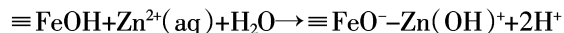


图 2 Zn 吸附过程中流出液 pH 的变化

Figure 2 pH in effluent in the processes of Zn adsorption

H⁺ 的释放原因可能是土壤的 pH 值本身为 4.6,土壤溶于水后就有 pH 的下降过程,再一个过程就是 Zn 被氧化物吸附的水化释放 H⁺ 的过程[16]。



从整个反应历程看,H⁺ 的消耗有多种途径,因而无法用一种机制解释。在反应初期,H⁺ 的消耗是一快速反应过程,这一过程主要的反应包括土壤交换性阳离子的缓冲作用和土壤表面质子化,其中 Fe-OH 是最主要的质子受体,游离氧化铁含量是决定质子化程度的主要因素[17-18]。

在强酸性条件下,H⁺ 和 Zn²⁺ 同时在土壤表面竞争交换点位,随酸度的增加,Zn 的吸附量急骤下降,可以说 H⁺ 也占据一定数量的交换点位是短时间内 H⁺ 消耗的途径之一。在长时间内,土壤对质子缓冲作用是粘土矿物表面铝的溶出,H⁺ 去向可能是转化为水溶性铝或可交换性酸[16]。在持续的反应中,H⁺ 对矿物的溶解是一缓慢的过程。

3 结论

(1) 在酸性条件下,Zn 的吸附过程可以分为快反应和慢反应两阶段,随流入液 pH 值的升高,Zn 吸附量增大,且温度升高,加速 Zn 吸附的快反应速率,促使 Zn 吸附提前到达平衡。用常用的动力学方程拟合 Zn 的吸附数据,一级动力学方程拟合得出 Zn 的最大吸附量随酸度的增加呈显著下降;随温度的上升,最大吸附量上升。抛物线扩散方程常数 b 值用来解释离子的表现扩散速率,随酸度的增大,Zn 离子扩散速率降低;随温度的升高,Zn 离子的扩散速率增加。同样,Elovich 方程也有相同的结论,可以用 Elovich 方程描述在强酸性下 Zn 的吸附过程。

(2)用抛物线扩散方程的速率常数 b 计算扩散过程的假热力学参数, Zn 扩散活化能 E_b^* 代表扩散过程需要克服的能障(能垒)的大小。随酸度的增加, Zn 的扩散需要克服的能障越大, Zn 吸附过程中的扩散速率越低; Zn 扩散过程中活化焓变(ΔH^*)值为正, 扩散是吸热过程, 升高温度可以促进 Zn 的扩散, $\text{pH} 3.3$ 处理的 Zn 扩散所需总热能最多, 在 $\text{pH} 5.5$ 酸处理 Zn 扩散所需热能最少, 扩散越容易进行。不同酸处理的活化焓变(ΔS^*)均为负值, 说明吸附反应使体系有序度增加。即 Zn 被土壤吸附后的排序比其在溶液中更有序, 与土壤之间相互作用的构型更趋稳定。

(3)在 Zn 吸附过程中, 当原液 pH 急剧下降, 在这一过程中有质子的释放, 涉及离子的交换(Zn^{2+} 与 H^+ 和 Al^{3+})和 Al^{3+} 的水解反应。当流入液 pH 为 4.3、3.8 和 3.3 时, 流出液 pH 高于流入液 pH 值, 因土壤缓冲作用消耗 H^+ 的过程, 在反应初期, H^+ 的消耗是一快速反应过程, 在这一过程主要的反应包括土壤交换性阳离子的缓冲作用和土壤表面质子化。

参考文献:

- [1] 侯晓龙, 马祥庆. 水生植物对垃圾渗滤液中重金属的吸附效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(6): 2262-2266.
HOU Xiao-long, MA Xiang-qing. Research on adsorption effect of heavy metal in landfill leachate by aquatic plants[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(6): 2262-2266.
- [2] 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: 276-303.
HE Z L. Soil chemical balances of pollution and beneficial elements[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1998: 276-303.
- [3] 朱维琴, 贾秀英, 李喜梅, 等. 猪粪及蚓粪对 Cu 和 Zn 吸附行为的比较研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(2): 280-286.
ZHU Wei-qin, JIA Xiu-ying, LI Xi-mei, et al. Adsorption behaviour of copper and zinc on pig manure and its vermicompost[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(2): 280-286.
- [4] 王国平, 刘景双, 张君枝, 等. 湿地表层沉积物对重金属的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(3): 325-328.
WANG Guo-ping, LIU Jing-shuang, ZHANG Jun-zhi, et al. Adsorption properties of heavy metal by surface sediments in wetlands[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(3): 325-328.
- [5] 王代长, 蒋新, 贺纪正, 等. 酸性条件下 H^+ - Ca^{2+} 在红壤表面反应的能量特征[J]. 土壤学报, 2004, 41(4): 536-543.
WANG Dai-zhang, JIANG Xin, HE Ji-zheng, et al. Energy characteristics of reaction kinetics of H^+ - Ca^{2+} on red soil surface under acidic conditions[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(4): 536-543.
- [6] 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: Kinetics and energy characteristics [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35(2): 202-209.
- [7] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
LU R K. The analytical methods of soil a cultural chemistry[M]. Beijing: Chinese Agricultural Sci and Tech Press, 1999.
- [8] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 280-315.
LI Xue-yuan. Soil chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001: 280-315.
- [9] 王代长, 孙志成, 蒋新, 等. 酸性条件下红壤表面 Pb 反应动力学的能量特征[J]. 生态环境, 2008, 17(5): 1807-1811.
WANG Dai-zhang, SUN Zhi-cheng, JIANG Xin, et al. Energy characteristics of reaction kinetics of Pb on red soil surface under acidic conditions[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(5): 1807-1811.
- [10] 孙志成, 王代长, 蒋新, 等. 酸性条件下 H^+ - Cu^{2+} 在红壤表面反应的能量特征[J]. 环境化学, 2006, 25(6): 705-709.
SUN Zhi-cheng, WANG Dai-zhang, JIANG Xin, et al. Energy characteristics of the reaction kinetics of H^+ - Cu^{2+} on red soil surface under acidic conditions[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(6): 705-709.
- [11] 王代长, 孙志成, 蒋新, 等. 酸性条件下可变电荷土壤对铜吸附动力学特征[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(2): 275-279.
WANG Dai-zhang, SUN Zhi-cheng, JIANG Xin, et al. Kinetics of Cu adsorption by selected variable charge soils under acidic conditions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(2): 275-279.
- [12] Bargar J R, Brown G E, Parks G A. Surface complexation of Pb (II) at oxide-water Interfaces: I XAFS and bond-valence determination of mononuclear and polynuclear Pb (II) sorption products on aluminum oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(13): 2617-2637.
- [13] Sparks D L. Potassium dynamics in soil[C]//Steward B A. ed. Advances in soil science. New York: Springer-Verlag New York. Inc., 1987, 6: 1-62.
- [14] 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.
TU Cong. Equations of chemical kinetics and their application to soil system[J]. *Tropical and Subtropical Science*, 1994, 3(3): 175-182.
- [15] Griffin R A, Jurinak J J. Test of a new model for the kinetics of adsorption-desorption process[J]. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1973, 37: 869-872.
- [16] Yu T R, ed. Chemistry of variable charge[M]. Soils. New York: Oxford University Press, 1997: 339-367.
- [17] Zhang F S, Zhang X N, Yu T R. Reactions of hydrogen ions with variable charge soils: I. Mechanisms of reaction[J]. *Soil Sci*, 1991, 151(6): 436-443.
- [18] 朱茂旭, 蒋新, 杨杰文, 等. 可变电荷土壤和恒电荷土壤与氢离子相互作用机理[J]. 地球化学, 2001, 30(2): 194-199.
ZHU Mao-xu, JIANG Xin, YANG Jie-wen, et al. The mechanism of interaction of constant and variable charge soils with H^+ ions[J]. *Geochimica*, 2001, 30(2): 194-199.