

doi: 10.11720/wtyht.2020.1334

王冀艳, 储彬彬, 姚文生, 等. 利用全反射 X 射线荧光光谱法研究土壤中活动态元素提取动力学[J]. 物探与化探, 2020, 44(2): 350-355. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2020.1334>

doi: 10.11720/wtyht.2020.1334

Wang J Y, Chu B B, Yao W S, et al. A study of the kinetic model of leaching mobile forms of elements in soils by the total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2020, 44(2): 350-355. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2020.1334>

# 利用全反射 X 射线荧光光谱法研究土壤中活动态元素提取动力学

王冀艳<sup>1</sup>, 储彬彬<sup>2</sup>, 姚文生<sup>3,4</sup>, 詹秀春<sup>2</sup>, 刘勉<sup>1</sup>

(1. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012; 2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 3. 中国地质科学院地球物理地球化学勘探研究所, 河北 廊坊 065000; 4. 联合国教科文全球尺度地球化学国际研究中心, 河北 廊坊 065000)

**摘要:** 活动态提取技术是深穿透地球化学研究隐伏矿的有效手段之一。提取时间是活动态提取技术的一个关键因子, 由于提取剂与目标元素、赋存矿物的作用方式不同, 提取时间对提取效果的影响会不同。本研究采用全反射 X 射线荧光光谱法 (TXRF) 测定土壤中 Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 活动态提取量随提取时间的变化。结果表明, 在 1 h 内, 分析元素提取量随提取时间急速增长, 在 7 h 内提取量增长速率较高, 分析元素提取量基本在 24 h 达到平衡。对各元素的提取过程建立了两点动力学模型  $w_t = w_1 \exp(-k_1 t) + w_2 \exp(-k_2 t)$ , 模拟提取土壤中两种吸附形式的活动态元素, 方程中  $k_1$  代表非专性吸附活动态 (如离子态、静电吸附、以纳微颗粒形式存在) 的提取速率常数, 提取速率较快,  $k_2$  代表专性吸附的活动态 (粘土吸附态、铁锰氧化物弱结合或有机络合态) 的提取速率常数, 提取速率相对较慢。

**关键词:** 全反射 X 射线荧光光谱法 (TXRF); 活动态提取; 土壤; 提取时间; 动力学模型

**中图分类号:** P632      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-8918(2020)02-0350-06

## 0 引言

深穿透地球化学 (deep-penetrating geochemistry) 是研究能探测深部隐伏矿体发出的极微弱直接信息的勘查地球化学理论与方法技术<sup>[1-3]</sup>。元素活动态提取技术是深穿透地球化学研究的主要方向之一, 主要采用化学方法提取深部隐伏矿在地表介质中弱结合形式的矿化信息, 在隐伏矿信息探测与异常研究中具有重要作用<sup>[4-7]</sup>。提取时间是反映元素活动态提取物理化学过程的一个重要因子。

文献<sup>[8-11]</sup>建立的多元素活动态的提取技术, 研究提取时间与元素活动态提取效果的关系。曹立峰<sup>[10]</sup>对 Cu、Pb、Zn、W、Mo 活动态随时间的变化进行了研究, 认为提取时间在 24 h 时重现性较好。藏

吉良<sup>[11]</sup>对 Cu 活动态提取条件进行了研究, 实验样品中铜的活动态在 24 h 基本达到提取平衡。唐志中<sup>[12]</sup>对金活动态提取条件进行了研究, 选择金活动态提取时间在 20~24 h。文献<sup>[8-11]</sup>采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 和电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定, 一个提取时间需要一份重复样品, 样品消耗量大, 这是因为采用 ICP-AES 和 ICP-MS 测定时, 每个试验点需要至少 5 mL 提取液用于测定 (10 g 样品中加入初始提取剂为 50 mL, 但是不同土壤会消耗不同体积的提取剂, 实际过滤后提取液最多能回收 35 mL), 10 个时间试验点即需要 50 mL, 所以无法对一份样品进行连续取样。当样品有机质含量高时, 酸化后提取液中的絮状沉淀物还易堵塞 ICP-AES 和 ICP-MS 仪器进样系统, 影响测定。且文献<sup>[10-12]</sup>均未对元素活动态提取过程建立

收稿日期: 2019-06-22; 修回日期: 2019-09-06

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0600603)

作者简介: 王冀艳 (1983-), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事无机元素分析研究工作。Email: 94396436@qq.com

动力学模型。全反射 X 射线荧光光谱仪(TXRF)是一种基于全反射和驻波理论的能量色散 X 射线荧光光谱仪,除了具有普通 X 射线荧光光谱仪的稳定、操作简单、污染少等优点外,检出限也低于普通 X 射线荧光光谱仪 3 个数量级,且由于全反射 X 射线荧光(TXRF)光谱<sup>[13-16]</sup>测定时用样量极少,一次测定仅需 10  $\mu\text{L}$ ,可实现小体积连续取样,保证了实验的连续性和代表性。笔者采用储彬彬研究的活动态元素 TXRF 法,同时对土壤中 Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 活动态提取量随提取时间的变化进行了研究。

在土壤学中,在研究重金属离子从土壤及其矿物表面的解吸行为的研究中,发展了一些动力学模型<sup>[17]</sup>及方法,如 MMI<sup>®</sup>提取技术<sup>[18-19]</sup>,成功用于矿产勘探,最近,MMI<sup>®</sup>被应用于农业耕地及牧地土壤,用于研究土壤欧洲环境问题。本文采用 TXRF 法分别研究了 3 种土壤样品(ASA-2a、ASA-3a、ASA-6a)中 Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 活动态提取的动力学模型,探讨了专性吸附、非专性吸附的影响以及元素活动态的定量提取机理,可为元素活动态深穿透地球化学理论提供技术支持,也可为研制和改进元素活动态提取剂提供方向,还可为将来研究土壤环境问题提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

S2 PICOFOX 型台式全反射 X 射线荧光光谱仪(德国 Bruker Nano 公司),配置 Mo 靶、硅漂移探测器和 25 样品进样器,工作电压 50 kV,电流 600  $\mu\text{A}$ ,测定时间 1 000 s。背景、逃逸峰等由软件自动计算扣除。

样品载体(直径 30 mm,厚度 3 mm 的石英玻璃圆片,德国 Bruker AXS 公司)。

### 1.2 标准溶液及主要试剂

100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  Se 单元素标准溶液 GNM-SSE-002-2013。

$\text{HNO}_3$ (优级纯),乙醇(优级纯),RBS 50 溶液(Sigma-Aldrich,货号 83462),硅酮溶液(SERVA Electrophoresis,德国)。

提取剂采用曹立峰等<sup>[10]</sup>推荐的多金属提取剂:(0.1 mol/L 草酸铵-0.1 mol/L 柠檬酸铵-0.001 mol/L EDTA-0.001 mol/L DTPA-0.001 mol/L NTA-0.005 mol/L TEA)。其中草酸铵和柠檬酸铵为优级纯,其他为分析纯。

实验用溶剂为二次蒸馏水。

## 1.3 实验过程

称取 5.00 g 样品于 250 mL 聚乙烯瓶中,加入 50 mL 多金属提取剂,摇匀,置于恒温回旋振荡机上振荡 0.5、1、3、4、5、7、10、24、48、72 h,采用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,分取 100  $\mu\text{L}$  提取液,加入 10  $\mu\text{L}$  Se 内标溶液,涡旋混匀后,即为待测液。在干净的石英玻璃载体的中心位置滴 10  $\mu\text{L}$  SERVA 溶液进行硅化,待干后,移取 10  $\mu\text{L}$  待测液于硅化的石英玻璃反射体中,50  $^{\circ}\text{C}$  烘干后进行 TXRF 测定。

所有样品化学分析过程中均设置 3 个平行。

## 2 结果与讨论

选取均匀性、稳定性好的有效态标准物质 GBW07413a(ASA-2a;河南黄潮土, pH = 8.15)、GBW07414a(ASA-3a;四川紫色土, pH = 8.18)、GBW07417a(ASA-6a;广东水稻土, pH = 6.80)作为试验对象进行提取分析。

### 2.1 提取时间对提取量的影响

提取剂提取机理是提取弱结合形式(以水溶性盐、离子或超微细颗粒吸附、可交换离子态形式)的元素。活动态提取过程是一个与提取时间有关的物理化学过程。由于提取剂与目标元素、赋存矿物的作用方式不同,提取时间对活动态元素提取量的影响会存在差异,不同元素与提取剂的反应速度存在差异,因此不同活动态元素随提取时间的变化趋势也不同。采用标准物质 GBW07413a(ASA-2a)、GBW07414a(ASA-3a)、GBW07417a(ASA-6a)作为试验对象进行提取分析,不同的提取时间(0.5、1、3、4、5、7、10、24、48、72 h)下各元素的提取结果表明:随着提取时间的延长,所有分析元素的提取量增加,见图 1~图 5。分析元素在 7 h 内提取量增长速率较高,7 h 以后的提取增长速率有所降低。这是因为,提取剂的作用原理主要是通过控制元素从土壤颗粒表面向提取剂溶液中的扩散行为,达到对土壤中元素活动态的选择性提取,同时减少对土壤基质的溶解。以简单库仑力结合等非专性吸附方式赋存于土壤颗粒表面的元素被提取剂提取的速度较快,作用时间短。而以螯合作用等专性吸附的元素被提取液提取的速度较慢,作用时间较长。

Cu、Pb、Zn 的活动态在 24 h 基本达到提取平衡,24 h 后随提取时间增加,提取量变化较小。Ni 的活动态在 24 h 内增加较快,24 h 后增量放缓。Cu、Pb、Zn、Ni 在不同样品中的提取量随时间变化

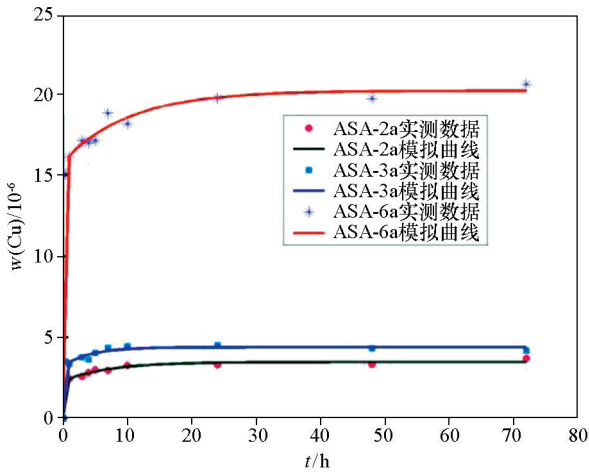


图 1 不同提取时间对 Cu 提取量的影响  
Fig.1 Cu extraction effected by leaching times

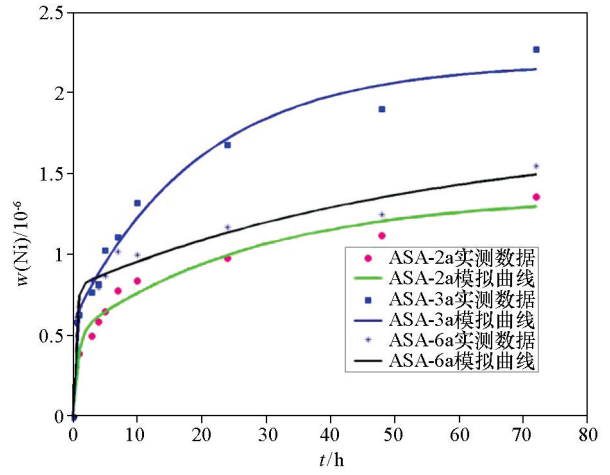


图 4 不同提取时间对 Ni 提取量的影响  
Fig.4 Ni extraction effected by leaching times

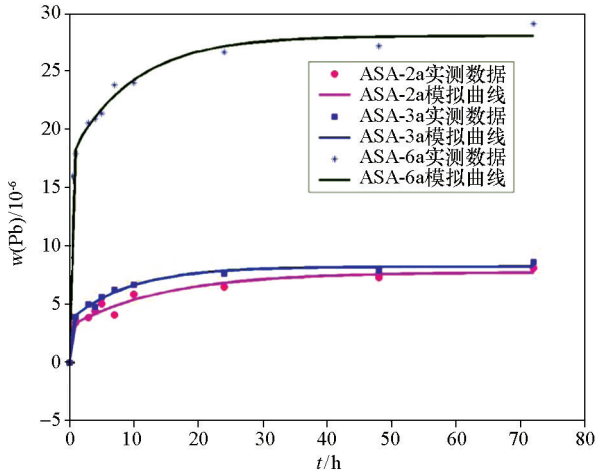


图 2 不同提取时间对 Pb 提取量的影响  
Fig.2 Pb extraction effected by leaching times

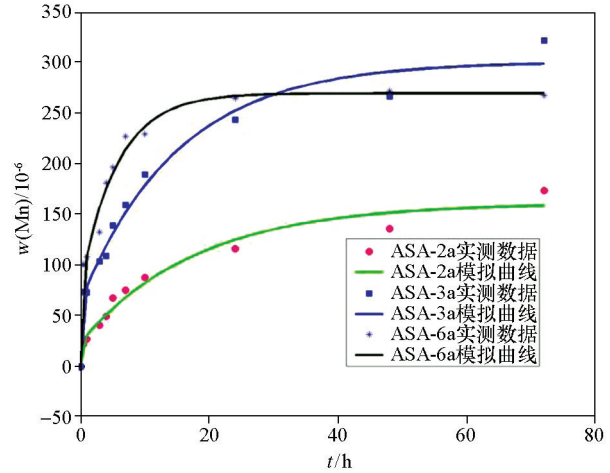


图 5 不同提取时间对 Mn 提取量的影响  
Fig.5 Mn extraction effected by leaching times

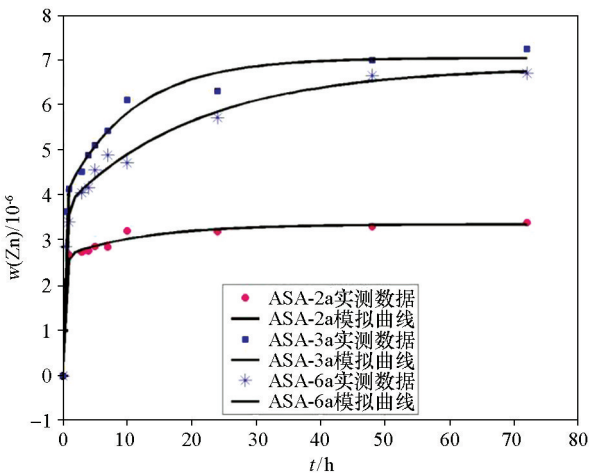


图 3 不同提取时间对 Zn 提取量的影响  
Fig.3 Zn extraction effected by leaching times

万方数据

趋势基本一致,这与提取剂的作用原理有关,该提取剂不溶解土壤中的次生矿物,仅提取样品中的吸附或弱结合形式活动态,提取过程与元素和络合剂的络合作用有关。

ASA-6a 中 Mn 的活动态在 24 h 达到平衡,ASA-2a、ASA-3a 中 Mn 的活动态在 24 h 后还有所增加,但增量较小,不同样品中 Mn 的提取作用不一致,可能 pH 对其有影响。

### 2.2 元素活动态提取的动力学模型

元素信息从深部矿(化)体向地表的迁移机理,是深穿透地球化学的理论基础和研究热点。目前迁移机理的研究还不完善,王学求<sup>[3]</sup>认为成矿元素以纳米微粒的形式与气体表面相结合,以地气流为载体或以类气相形式,穿透厚覆盖层迁移至地表被土壤地球化学障(粘土、胶体、氧化物等)所捕获。本文采用专用提取剂提取在土壤中捕获的元素,即活

动态元素。提取剂主要是通过控制土壤吸附元素活动态的扩散过程以达到提取目的,是利用浓度扩散原理实现对元素活动态的提取。为了解各元素提取过程实际情形,进一步建立了提取过程动力学模型,提取过程满足于一级动力学反应方程<sup>[8]</sup>,采用两点位的一级动力学方程描述:

$$w_t = w_1 \exp(-k_1 t) + w_2 \exp(-k_2 t) \quad (1)$$

式(1)中: $w_t(10^{-6})$ 为时间  $t$  时土壤中存在的尚未进

入提取溶液中的元素活动态的量,  $w_0 = w_1 + w_2$ ,  $w_0(10^{-6})$ 代表提取时间为 0 时,土壤中待提取元素活动态的总含量。 $w_1(10^{-6})$ 、 $w_2(10^{-6})$ 为时间 0 时土壤颗粒或土壤胶体表面点位 1 和点位 2 所吸附的元素活动态的量,  $k_1(\text{h}^{-1})$ 、 $k_2(\text{h}^{-1})$ 为两点位对应的一级解吸速率常数,  $t(\text{h})$ 为提取时间。采用 Matlab 软件对 Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 活动态数据进行处理,各元素动力学方程模拟参数见表 1。

表 1 元素活动态提取过程动力学模拟参数

Table 1 Kinetics parameters of leaching courses of elements

提取元素	实验样品	$w_0/10^{-6}$	$w_1/10^{-6}$	$k_1/\text{h}^{-1}$	$w_2/10^{-6}$	$k_2/\text{h}^{-1}$	$R^2$
Cu	ASA-2a	3.461	2.284	4.891	1.177	0.1395	0.986
	ASA-3a	4.378	3.211	23.49	1.168	0.2344	0.984
	ASA-6a	20.24	15.83	5.666	4.408	0.0973	0.996
Pb	ASA-2a	7.973	3.497	2.997	4.469	0.0499	0.972
	ASA-3a	8.23	3.564	22.57	4.666	0.1062	0.989
	ASA-6a	28.03	17.51	4.197	10.51	0.1021	0.995
Zn	ASA-2a	3.334	2.361	3.869	0.979	0.127	0.992
	ASA-3a	7.046	3.892	4.570	3.153	0.0941	0.992
	ASA-6a	6.845	3.687	2.592	3.145	0.0480	0.993
Ni	ASA-2a	1.368	0.4976	1.319	0.8565	0.0350	0.977
	ASA-3a	2.188	0.5907	4.635	1.597	0.0511	0.985
	ASA-6a	1.762	0.7944	2.477	0.9611	0.0180	0.975
Mn	ASA-2a	147.3	25.02	1.957	121.8	0.0660	0.993
	ASA-3a	300.5	63.98	42.44	236.5	0.0661	0.983
	ASA-6a	269.3	78.03	54.78	191.3	0.1763	0.987

$R^2$  均大于 0.97,表明建立的两点位动力学模型可以较好表征 ASA-2a、ASA-3a、ASA-6a 土壤样品中 Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 活动态的提取过程。

### 2.3 非专性吸附与专性吸附活动态量对比

该提取剂主要提取土壤中两种吸附形式的活动态:即非专性吸附(如离子态、静电吸附、以纳微颗粒形式存在的金属)与专性吸附(粘土吸附态、铁锰氧化物弱结合或有机络合态)的金属。3 个实验样品中铜和锌提取过程动力学拟合参数  $w_1$  均大于  $w_2$ ,表明非专性吸附的铜和锌大于专性吸附的,前期姚文生研究的 ASA-1a(辽宁棕壤,  $\text{pH} = 6.80$ )、ASA-4a(湖北水稻土,  $\text{pH} = 6.08$ ) 样品中铜的  $w_1$  均小于  $w_2$ 。ASA-2a 和 ASA-3a 中铅的  $w_1$  均大于  $w_2$ , ASA-6a 中铅的  $w_1$  小于  $w_2$ 。这表明不同性质土壤样品中两种吸附形式的铜和铅活动态所占比例不同。这可能是由于元素活动态向地表的迁移经历的地质过程不同,且元素活动态在地表土壤中存在的赋存形式会一直随时间的变化而演变。

3 个实验样品中镍和锰提取过程动力学拟合参数  $w_1$  均小于  $w_2$ ,表明 3 种土壤样品中非专性吸附的镍和锰均小于专性吸附的。3 个实验样品中锌提

取过程动力学拟合参数  $w_1$  均大于  $w_2$ ,表明 3 种土壤样品中非专性吸附的锌大于专性吸附的。

### 2.4 两点位提取速率常数比较

$k_1$  代表非专性吸附活动态的提取过程的提取速率常数,提取速率较快,  $k_2$  代表专性吸附的活动态的提取过程的提取速率常数,提取速率相对较慢。表 1 中,供试实验样品的元素活动态提取速率常数  $k_1$  均高于  $k_2$  一个数量级以上。

ASA-3a 的铜和铅的提取速率  $k_1$  远大于 ASA-2a、ASA-6a 的,3 个样品中锌、镍、锰的提取速率  $k_1$  差别不大,综合结果表明不同性质样品中不同元素的非专性吸附提取速率会有不同。

表 1 中 3 个样品铜、铅、锌、镍、锰活动态提取过程的  $k_2$  值差别相对较大,这是因为专性吸附的元素活动态,其提取过程将受到土壤次生矿物、土壤胶体等多种因素有关,因此这部分元素活动态的提取的反应速率一般会存在差异。

## 3 结论

本文采用 TXRF 法研究探讨了 3 种不同性质土

壤中元素活动态提取量随时间变化趋势, TXRF 能直接对提取液中 Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 同时进行测定, 建立了 Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 活动态提取的两点动力学模型。建立的模型能很好的表征不同样品中 Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 的提取动力学过程, 非专性吸附速率常数均大于专性吸附速率常数, 初步实现了活动态提取过程的数学模拟与定量分析, 讨论了不同样品中不同元素活动态非专性吸附和专性吸附的差异, 可为探讨迁移至地表的元素活动态在表生介质中的赋存方式, 以及探索元素活动态的定量提取机理提供参考。另外, 由于不同景观区地表土壤性质不同, 元素活动态提取两点动力学模型的应用范围有待进一步实验研究。

## 参考文献 (References):

- [1] 王学求. 深穿透勘查地球化学[J]. 物探与化探, 1998, 22(3): 166-169.  
Wang X Q. Deep penetration exploration geochemistry[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 1998, 22(3): 166-169.
- [2] 王学求. 深穿透地球化学迁移模型[J]. 地质通报, 2005, 24(10-11): 892-896.  
Wang X Q. Conceptual model of deep-penetrating geochemical migration[J]. Geological Bulletin of China, 2005, 24(10-11): 892-896.
- [3] 王学求, 张必敏, 叶荣. 纳米地球化学与覆盖区矿产勘查[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(1): 43-51.  
Wang X Q, Zhang B M, Ye R. Nanogeochemistry for mineral exploration through covers [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(1): 43-51.
- [4] 姚文生, 王学求, 张必敏, 等. 鄂尔多斯盆地砂岩型铀矿深穿透地球化学勘查方法实验[J]. 地学前缘, 2012, 19(3): 167-176.  
Yao W S, Wang X Q, Zhang B M, et al. Pilot study of deep-penetrating geochemical exploration for sandstone type uranium deposit [J]. Earth Science Frontiers, 2012, 19(3): 167-176.
- [5] 徐善法, 刘汉彬, 王玮, 等. 深穿透地球化学方法在十红滩砂岩型铀矿中的试验研究[J]. 物探与化探, 2017, 42(2): 189-193.  
Xu S F, Liu H B, Wang W, et al. An experimental study of deep penetration geochemical technology in the shihongtan uranium deposit [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2017, 42(2): 189-193.
- [6] Xie X J, Lu Y X, Yao W S, et al. Further Study on Deep Penetrating Geochemistry over the Spence Porphyry Copper Deposit, Chile [J]. Earth Science Frontiers, 2011, 2(3): 303-311.
- [7] 文雪琴. 金属活动态提取法及其在黑龙江大兴安岭森林覆盖区的应用[J]. 地球科学与环境学报, 2006, 28(4): 43-48.  
Wen X Q. Application of selective of leaching mobile metal forms in forestry terrain, daxing'anling, heilongjiang [J]. Journal of Sciences and Environment, 2006, 28(4): 43-48.
- [8] 姚文生. 元素活动态提取剂机理及实验条件 [D]. 北京: 中国地质科学院, 2011: 24-36.  
Yao W S. Leaching mechanism and conditions of extractants on mobile forms of elements in soils [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Science, 2011: 24-36.
- [9] 王学求, 姚文生, 孙爱琴, 等. 贱金属元素活动态的提取剂、制备方法及提取方法; 中国, CN102787235A [P]. 2012.11.21.  
Wang X Q, Yao W S, Sun A Q, et al. The extractant, preparation and leaching method of base mobile forms; China, CN102787235A [P]. 2012.11.21.
- [10] 曹立峰, 王敏捷, 申硕果, 等. 活动态提取—电感耦合等离子体质谱法测定栾川矿集区深穿透地球化学样品中铜铅锌钨钼 [J]. 岩矿测试, 2015, 34(4): 424-429.  
Cao L F, Wang M J, Sheng S G, et al. Determination of Cu, Pb, Zn, W and Mo in deep-penetrating geochemical samples of the luanchan ore concentrated district by ICP-MS with extraction elements of mobile forms [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(4): 424-429.
- [11] 藏吉良, 丁春霞, 尚宝忠, 等. 深穿透地球化学样品中铜活动态提取条件研究与初步应用 [J]. 岩矿测试, 2012, 31(4): 607-612.  
Zhang J L, Ding C X, Shang B Z, et al. Leaching condition for the determination of mobile forms of copper in deep-penetrating geochemical samples and its preliminary application [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(4): 607-612.
- [12] 唐志中, 陈静, 孙自军, 等. 深穿透地球化学样品中金活动态提取条件研究 [J]. 黄金, 2013, 34(6): 71-74.  
Tang Z Z, Chen J, Shun Z J, et al. Leaching conditions for determination of mobile forms gold in deep-penetrating geochemical samples [J]. Gold, 2013, 34(6): 71-74.
- [13] 靳阿祥, 张艾蕊, 王晓康, 等. 全反射 X 射线荧光光谱法测定水系沉积物中常量和微量元素 [J]. 分析试验室, 2017, 36(11): 1294-1297.  
Jin A X, Zhang A R, Wang X K, et al. Determination of macro- and micro-elements in stream sediment by total reflection X-ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(11): 1294-1297.
- [14] 王谦, 郑琳, 任飞, 等. 悬浮液进样-全反射 X 射线荧光光谱法测定膏霜类化妆品中的铅、砷和汞 [J]. 分析化学, 2018, 46(4): 517-523.  
Wang Q, Zheng L, Ren F, et al. Determination of Lead, arsenic and mercury in cream cosmetics by total reflection X-ray fluorescence spectrometry using suspension sampling [J]. Chinese Journal of Analysis Chemistry, 2018, 46(4): 517-523.
- [15] Pashkova G V, Aisueva T S, Finkelshtein A L, et al. Quantitative approaches to the determination of elements in lake sediments by total reflection X-ray fluorescence [J]. Microchemical Journal, 2018, 143: 264-271.
- [16] Bahadir Z, Torrent L, Hidalgo M. Simultaneous determination of silver and gold nanoparticles by cloud point extraction and total reflection X-ray fluorescence analysis [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 149: 22-29.
- [17] Backes C A, McLaren R G, Rate A W, et al. Kinetics of Cadmium and Cobalt Desorption from Iron and Manganese Oxides [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1995, 59: 778-785.
- [18] Sadeghia M, Albanese S, Morriss G, et al. REE concentrations in

agricultural soil in Sweden and Italy; Comparison of weak MMI<sup>®</sup> extraction with near total extraction data[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 63:22–36.

[19] Sylvester G C, Mann A W, Cook S R, et al. MMI partial extrac-

tion geochemistry for the resolution of anthropogenic activities across the archaeological Roman town of Calleva Atrebatum[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2018: 58–74.

## A study of the kinetic model of leaching mobile forms of elements in soils by the total reflection X-ray fluorescence spectrometry

WANG Ji-Yan<sup>1</sup>, CHU Bin-Bin<sup>2</sup>, YAO Wen-Sheng<sup>3,4</sup>, ZHAN Xiu-Chun<sup>2</sup>, LIU Mian<sup>1</sup>

(1. Henan Rock and Mineral Testing Center, Zhengzhou 450012, China; 2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 3. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China; 4. UNESCO Global Scale Geochemistry International Research Center, Langfang 065000, China)

**Abstract:** The leaching of elements of mobile forms is one of the effective techniques in deep penetrating geochemistry in search of concealed deposits. The leaching time as an important factor has a great effect on the leaching results because of the different action modes of extractant, target elements and minerals. The total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) was used to determine the change of the leaching amount of mobile forms of Cu, Pb, Zn, Ni and Mn with the leaching time. The results showed that the leaching amount of analytical elements increased rapidly within 1 hour, increased at a high rate within 7 hour and reached a balance at 24 h. The nonlinear kinetic model of  $w_t = w_1 \exp(-k_1 t) + w_2 \exp(-k_2 t)$  was established to simulate the leaching course for mobile forms of elements adsorbed by two forms in soils. In the equation,  $k_1$  which is relatively fast represents the leaching rate of the non-obligate adsorption of mobile forms of elements such as ion form, electrostatic adsorption form, and existence in the form of nanoscale metal particles, while  $k_2$  which is relatively slow represents the leaching of the obligate adsorption of mobile forms of element, such as clay adsorption form, weak binding form of iron and manganese oxide or organically bound form. The kinetic model further provides a basis for exploring the leaching mechanism of mobile forms of elements.

**Key words:** total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF); leaching mobile forms of elements; soil; leaching time; kinetic model

(本文编辑:蒋实)