

# 蒙脱石/胡敏酸复合体对重金属离子吸附实验研究

徐玉芬, 吴平霄, 党志

(华南理工大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510640)

**摘要:** 主要研究了蒙脱石吸附胡敏酸后形成的复合体对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  3 种重金属离子的吸附。实验结果表明: 用胡敏酸对蒙脱石改性后能提高其对 3 种重金属离子的吸附性能, 胡敏酸浓度越大, 吸附性能提高程度越大, 3 种重金属离子的 Langmuir 吸附等温线线性相关都能达到 0.99 以上。蒙脱石/胡敏酸复合体对 3 种重金属离子的吸附量都随 pH 值的升高而增加, 随离子强度的增加而减小。另外还对其吸附动力学进行了研究, 发现可用 Elovich 方程和双常数方程对吸附过程进行较好地拟合。

**关键词:** 吸附; 蒙脱石; 重金属; 胡敏酸; 动力学

**中图分类号:** P578.967; X53

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-6524(2008)03-0221-06

## A study of heavy metal adsorption on montmorillonite/humic acid complexes

XU Yu-fen, WU Ping-xiao and DANG Zhi

(College of Environmental Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** This paper studied the absorption of three kinds of heavy metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) on montmorillonite/humic acid complexes. The result shows that the montmorillonite absorbed humic acid can improve the absorption capacity of three heavy metal ions, and the improvement is increasingly remarkable with the rising concentration of absorbed humic acid. The Langmuir constants of adsorption isotherm can reach over 0.99. The adsorption amount of the three kinds of heavy metal ions increases with the rise of pH, but the adsorption amount decreases with ionic strength. Based on an investigation into kinetic characteristics of the three kinds of heavy metal ions on montmorillonite/humic acid complexes, the authors have found that the Elovich equation and the two constant equation can describe the kinetic characteristics very well.

**Key words:** adsorption; montmorillonite; heavy metal; humic acid; kinetics

随着工农业的发展, 土壤重金属污染日益严重, 重金属不能为土壤微生物所分解, 易于积累, 转化为毒性更大的甲基化合物, 甚至有的通过食物链在人体内蓄积, 严重危害人体健康。粘土矿物具有较大的比表面积, 有很强的吸附能力, 可以作为吸附材料。腐殖酸因带负电且阳离子交换容量高, 在吸附土壤重金属离子方面起着重要的作用, 同时又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。粘土矿物和腐殖酸能通过离子交换与表面配位模式、疏水性作用与分配模式、氢键作用与阳离子桥键作用等形成有机-无机复合体 (Greenland, 1971), 这种复合体能作为一种新的载体与环境中的污染物反应 (Arias *et al.*, 2002; 谢晓梅等, 2003)。有关各种粘土矿物/重金属界面的反应及机理目前已经有了广泛的研究 (余贵芬等, 2002), 但对于粘土矿物/DOM (dissolved organic matter, 水溶性有机质)

收稿日期: 2007-12-03; 修订日期: 2008-02-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40573064, 40202007); 广东省自然科学基金资助项目 (06025666, 04020017); 广东省科技计划项目 (2006B36601004); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-06-0747); 华南理工大学 SRP 资助项目

作者简介: 徐玉芬 (1982-), 女, 硕士生, 主要从事环境材料环境修复方面的研究, E-mail: taimeisi200591@tom.com; 通讯作者: 吴平霄, 教授, E-mail: ppxwu@scut.edu.cn.

的复合体/重金属的反应研究还比较少,近几年来,国内外已有一些学者开始了复合粘土矿物/重金属界面的研究,Abate 和 Masini(2005)进行了在不同的 pH 值和不同的离子浓度条件下胡敏酸修复的蛭石对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的吸附行为实验研究。Cornu 等(1999)研究表明胡敏酸/高岭土复合体有更高的活性。Zachara 等(1994)和 Spark 等(1997)的研究也都表明胡敏酸吸附在矿物颗粒上能增加金属离子的吸附能力。本文研究粘土矿物/胡敏酸复合体对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  3 种重金属离子的吸附行为,探讨重金属与粘土矿物/DOM 复合体微界面反应的影响因素和动力学过程。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

蒙脱石样品采用产自广东南海的钙基蒙脱石土样,阳离子交换容量(CEC)为  $78.3 \text{ mmol}/100 \text{ g}$  土,比表面积(BET)为  $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 。胡敏酸溶液采用生化试剂的腐殖酸配制,先用氢氧化钠溶解,后用微孔滤膜( $0.45 \mu\text{m}$ )过滤,滤液过滤 3 次之后加盐酸将 pH 值调至  $<1.5$ ,此时胡敏酸沉淀析出,经离心去除上清液,用蒸馏水清洗一次,然后又用氢氧化钠溶解,将 pH 值调至 8 左右,后再用微孔滤膜( $0.45 \mu\text{m}$ )过滤,便可获得红棕色的胡敏酸溶液。重复 3 次之后密封保存备用。

用分析纯试剂  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  与蒸馏水配制吸附工作液,先配制离子浓度为  $320 \text{ mg/L}$  的母液,吸附工作液由母液在实验时被稀释到所需浓度。工作液中的支持电解质为  $\text{NaNO}_3$ (分析纯)。

### 1.2 蒙脱石/胡敏酸复合体的制备

称取  $0.500 \text{ g}$  原土于  $250 \text{ mL}$  锥形瓶中,再加入  $5 \text{ mL}$  配置好的不同浓度的胡敏酸溶液,总体积  $50 \text{ mL}$ (不足  $50 \text{ mL}$  用去离子水补足),使固液比为  $1:100$ ,用一定浓度的 HCl 或 NaOH 调节 pH 值为 6,在  $30^\circ\text{C}$  下恒温以  $150 \text{ r/min}$  振荡至平衡,静置  $20 \text{ min}$  后离心( $4000 \text{ r/min}$ ),去除上清液之后用去离子水洗涤 3 次,烘干,过 200 目筛,得到胡敏酸吸附量不一的复合土样备用。

### 1.3 重金属的吸附实验

吸附实验在  $100 \text{ mL}$  广口锥形瓶中进行。分别取  $0.5 \text{ g}$  不同的土样置于锥形瓶中,然后加入  $0.1$

$\text{mol/L}$  的  $\text{NaNO}_3$  电解质和不同体积的重金属溶液,用尽可能少量的 HCl 和 NaOH 溶液控制其 pH 值,放入振荡器上在  $30^\circ\text{C}$  的条件下振荡至吸附达到平衡。再用离心机对溶液进行离心,取上清液用原子吸收分光光度计测定滤液中重金属离子的残余浓度,按下面的公式计算吸附量( $\text{mg/g}$ )和去除率(%):  
 $q = V(C_0 - C)/1000 m$ ,  $Y = 100(C_0 - C)/C_0$ ,  
 其中  $q$  为重金属离子的吸附量,  $V$  为重金属溶液的体积( $\text{mL}$ ),  $m$  为粘土矿物的用量( $\text{g}$ ),  $Y$  为吸附率,  $C_0$ 、 $C$  为吸附前后重金属离子的质量浓度 ( $\text{mg/L}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胡敏酸的吸附量对重金属离子吸附的影响

$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的实验初始质量浓度均为  $64 \text{ mg/L}$ 。从图 1 可以看出,  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  吸附率随着胡敏酸吸附量的增加而增加。对于  $\text{Cu}^{2+}$ ,当胡敏酸吸附量为  $2 \text{ mg/L}$  时,吸附率大约为  $60\%$ ;而当胡敏酸吸附量为  $12 \text{ mg/L}$  时,吸附率达到  $72\%$ 。对于  $\text{Cd}^{2+}$ ,当胡敏酸吸附量为  $2 \text{ mg/L}$  时,吸附率大约为  $56\%$ ;而当胡敏酸量为  $12 \text{ mg/L}$ ,吸附率达到  $66\%$ 。对于  $\text{Cr}^{3+}$ ,随胡敏酸吸附量的增加,吸附率只是稍稍增加,吸附率都在  $95\%$  以上,可能在这个质量浓度下介质中的  $\text{Cr}^{3+}$  基本被蒙脱石层间阳离子交换吸附(何宏平等,2001),胡敏酸的吸附量对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附影响不大。Liu 和 Gonzalez(1999)的研究发现,提高胡敏酸的吸附量而蒙脱石对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的吸附只是稍

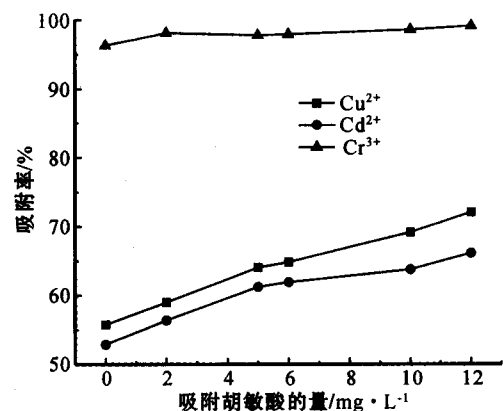


图 1 复合不同浓度胡敏酸对相同浓度下的铜、镉、铬离子的吸附结果

Fig. 1 Effect of absorbed humic acid on the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  on montmorillonite/HA complexes

微增加,这与本文的研究结果不太一致,这可能是由于两个实验中,重金属离子和有机化合物在矿物表面的吸附结构不同,导致胡敏酸的影响也不尽相同。

## 2.2 pH 值对粘土矿物/胡敏酸复合体吸附重金属离子的影响

$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的实验初始质量浓度均为 32 mg/L,用一定浓度的 HCl 和 NaOH 溶液调整其 pH 值为 3~8。由图 2 可知,蒙脱石、蒙脱石/胡敏酸复合体对 3 种重金属离子的吸附量都是随 pH 值的增大而增大,而且增长趋势和原土的增长趋势基本一致:pH 值对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附影响较大,而对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  吸附影响较小,可能  $\text{H}^+$  与  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的吸附竞争较弱,所以总体变化没有  $\text{Cu}^{2+}$  大。pH 值增加也就表明氢氧根离子浓度增加,增加了吸附剂表面的负电荷,从而使得粘土矿物对正电荷的吸附能力增强,而且重金属离子也可能形成氢氧化物沉淀被粘土矿物吸持。当 pH 值较高时,胡敏酸对蒙脱石吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的促进作用有所减弱,可能与胡敏酸中—COOH 和—COH 官能团的离解同蒙脱石中的表面位竞争吸附重金属离子有关。当 pH 值较低时,胡敏酸给粘土矿物增加了相对高亲和力的络合位置,使得胡敏酸对蒙脱石吸附重金属离子的促进作用明显加强。Wu 等(2003)研究也发现在 pH 值较低的情况下(pH < 4)富里酸对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的促进作用更显著。对于 pH=7 处  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附有个下降点,胡振琪等(2004)认为可能是由于被吸附的离子由简单离子变为复合离子而发生沉淀作用,或是低配位数向高配位数转变,而不利于吸附反应发生。

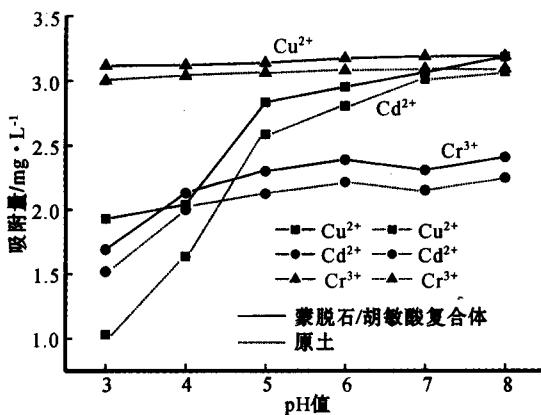


图 2 pH 值对吸附行为的影响

Fig. 2 Effect of initial pH value on the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$

## 2.3 介质离子浓度对吸附性能的影响

$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  初始质量浓度均为 64 mg/L,分别在 0.05 mol/L、0.25 mol/L  $\text{NaNO}_3$  的溶液中,调节 pH 值为 5 或 7。从表 1 可以看出,在 pH 值为 5 和 7 时  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的吸附量随着离子浓度的增加而减小,而在 pH 值较低时减小的幅度更大,这和国外学者的研究是一致的 (Abate and Masini, 2005)。介质离子浓度越高,  $\text{Na}^+$  浓度越高,这时存在  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  对于复合体表面吸附位置的强烈竞争,而且大量  $\text{Na}^+$  在外层造成静电位的减小,从而造成  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  吸附量的减少。而 pH 值的增大,使得  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的竞争减小,这可能是因为金属离子与羧基和酚基官能团的络合所致。

表 1 不同 pH 值和离子浓度条件下重金属在蒙脱石/胡敏酸复合体上的吸附量 mg/g  
Table 1 The absorption amount of heavy metals on the montmorillonite/HA complexes as the function of pH and ionic strength

离子浓度 /mol·L <sup>-1</sup>	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Cd}^{2+}$		$\text{Cr}^{3+}$	
	0.05	0.25	0.05	0.25	0.05	0.25
pH=5	4.26	1.687	4.08	1.6	6.252	6.148
pH=7	6.114	5.166	5.974	4.58	6.384	6.216

## 2.4 吸附等温线

重金属等温吸附曲线:用原土、蒙脱石/胡敏酸复合体对 3 种不同的重金属离子在不同浓度时进行吸附,得到初始质量浓度和吸附量的关系图(图 3)表明:原土和复合体对重金属离子的吸附能力都随重金属离子初始质量浓度的升高而升高,对 3 种不同重金属离子的吸附能力的强弱都是  $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ ,复合体的吸附能力大于原土。其原因应与和 3 种重金属离子的有效水合半径及价态有关。有效水合离子半径越小,价数越高时,离子就越容易进入粘土矿物间与粘土矿物进行离子交换或进入粘土矿物的铝氧八面体和硅氧四面体中被粘土矿物专性吸附(何宏平等,1999)。据研究,3 种重金属的有效水合离子半径分别为: $\text{Cu}^{2+}$  0.206 5 nm,  $\text{Cd}^{2+}$  0.230 5 nm,  $\text{Cr}^{3+}$  0.195 nm(吴平霄等,1999)。金属与吸附在粘土矿物上的胡敏酸螯合,  $\text{Cr}^{3+}$  易被解吸,而  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  形成的络合物稳定性较高,因此原土和蒙脱石/胡敏酸复合体对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量最小,对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附量最大。

从图3还可以看出,复合体的吸附能力更大,而

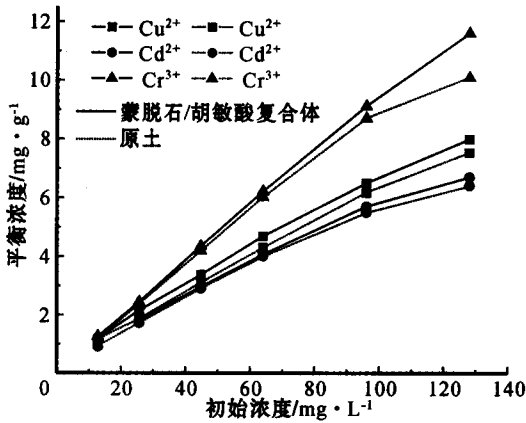


图3 原土、蒙脱石/胡敏酸复合体对不同质量浓度下的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的吸附结果

Fig. 3 Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  on montmorillonite/HA complexes

且初始质量浓度越大,与原土相比吸附提高程度越大,这表明胡敏酸并不会阻碍重金属离子的吸附位置,反而会额外提供重金属离子在粘土矿物上的吸附点位。胡敏酸本身是一种带负电荷的大颗粒胶体,对溶液中的带正电的离子有很好的亲和力,容易对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  产生吸附。胡敏酸中除含有大量苯环外,还含有大量羧基、醇羟基、硫羟基、酚羟基以及氨基、偶氮基等,其中络合官能团和螯合基团提供电子与重金属离子生成络合物和螯合物,从而促进吸附,也可能是静电引力的作用。同时胡敏酸吸附在粘土矿物的端面后,可能增加了表面负电荷性的吸附点位,也可能成为粘土矿物与金属离子之间的络合桥梁,增强了固体表面的亲和力,从而增加金属离子的吸附。蒙脱石也有可能对多价金属离子有

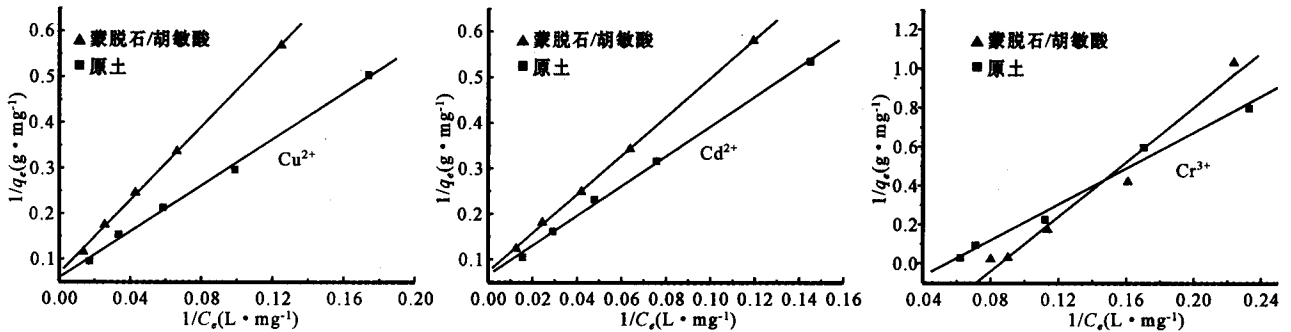


图4  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  吸附的线性 Langmuir 图解

Fig. 4 Linearized Langmuir plot for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ion adsorption

更强的亲和力使得被胡敏酸先前占好的的吸附点位被金属离子插入。

采用 Langmuir 吸附方程式进行拟合:  $C_e/q_e = C_e/q_m + 1/bq_m(C_e)$  ( $C_e$  和  $q_e$  分别为平衡浓度与平衡吸附量,  $q_m$  为饱和吸附量), 结果见图 4, 其相关系数  $r$  都在 0.99 以上, 并由此可以求出复合体对重金属离子的最大吸附量。其中的  $q_m$  反映了粘土矿物的吸附能力。从表 2 的  $q_m$  可得知: 复合体对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附能力最强, 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力最弱。

## 2.5 蒙脱石/胡敏酸复合体吸附重金属离子的动力学研究

研究蒙脱石/胡敏酸复合体对 3 种重金属离子的吸附动力学。  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的初始质量浓度均为  $32 \text{ mg/L}$ , 在不同的吸附时间内测量重金属溶液中离子的质量浓度, 从而计算出不同时间的粘土矿物吸附量。由该吸附量随时间的变化图(图 5)得

表 2 蒙脱石/胡敏酸复合体吸附金属离子得到的 Langmuir 常数

Table 2 The Langmuir constants obtained for adsorption of metal ions on montmorillonite/HA complexes

金属离子	Langmuir 系数		
	$r^2$	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{mg}^{-1}$
$\text{Cu}^{2+}$	0.997 2	10.56	0.499
$\text{Cr}^{3+}$	0.994 95	14.23	3.691
$\text{Cd}^{2+}$	0.995 7	10.14	0.375

知, 重金属离子的吸附过程大概可以分为两个阶段: 第 1 个阶段为快速反应阶段, 大概在前 10 min 就可以完成, 在这个过程中, 重金属离子很快被粘土矿物吸附; 第 2 个阶段为慢速反应阶段, 随着时间的变化, 吸附量的增加量变化很小, 直至达到完全平衡, 达到平衡的时间约为 30 min。利用常见的 4 种动力学方程(动力学一级方程、双常数方程、Elovich 方程、

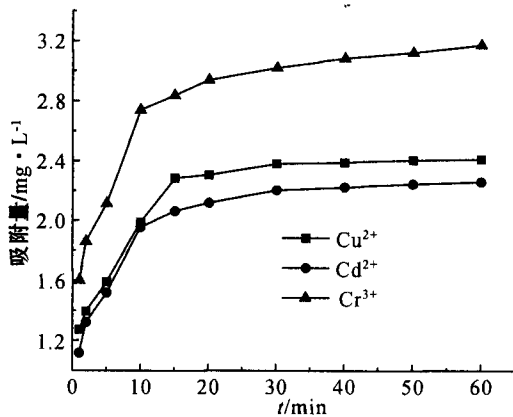


图5 重金属离子吸附随时间的动态变化

Fig. 5 Adsorption amount of heavy metal with time

抛物线方程)(魏俊峰等,2002)对吸附反应的前60 min的动力学过程进行拟合,结果(表3)表明:从相关系数比较各方程对动力学吸附过程的拟合效果看,Elovich方程和双常数方程拟合较好,而一级动力学方程次之,抛物线方程最差。从拟合方程中的斜率( $b$ )可以看出,蒙脱石胡敏酸复合体对 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 的吸附速度都要高于对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附。

### 3 结论

(1) 复合体中胡敏酸的吸附量对复合体吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 离子影响较大,当胡敏酸的吸附量增加10 mg/L,吸附率可提高10%左右,而对 $\text{Cr}^{3+}$ 的影响

表3 蒙脱石/胡敏酸吸附3种重金属离子的动力学方程的拟合

Table 3 Kinetics equations of the three kinds of heavy metal on montmorillonite/HA complexes

	动力学一级方程			双常数方程			Elovich方程			抛物线方程		
	$a$	$b$	$r$	$a$	$b$	$r$	$a$	$b$	$r$	$a$	$b$	$r$
$\text{Cu}^{2+}$	-0.366	-0.026	-0.89	0.099	0.175	0.96	1.260	0.301	0.97	0.512	0.064	0.88
$\text{Cd}^{2+}$	-0.319	-0.028	-0.91	0.071	0.173	0.97	1.182	0.279	0.95	0.523	0.064	0.87
$\text{Cr}^{3+}$	-0.370	-0.038	-0.95	0.210	0.177	0.97	1.630	0.393	0.98	0.519	0.065	0.88

$a$ 为各拟合方程的常数, $b$ 为与反应速率有关的常数, $r$ 为各拟合方程的相关系数。

不是很明显。

(2) pH值较低时,不利于样品对重金属离子的吸附,但pH值过高又容易产生沉淀,因而最佳的吸附pH值为5~6之间,但如果离子浓度太大,即使pH值较低也会大大地影响吸附性能。

(3) 蒙脱石/胡敏酸复合体对 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 的吸附性能都比原土要强,重金属离子的初始质量浓度越大,吸附能力提高程度越大,用Langmuir吸附等温线拟合3种重金属离子的吸附行为,线性相关都能达到0.99以上。

(4) 用Elovich方程和双常数方程可以较好地拟合蒙脱石/胡敏酸复合体对3种重金属离子的动力学吸附过程。

### References

Abate G and Masini J C. 2005. Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite[J]. Colloids and Surface, 262:33~39.  
 Arias M, Barral M T and Mejuto. 2002. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids [J]. Chemosphere, 48: 1 081~1 088.

Cornu S, Saada A, Breeze D, et al. 1999. Influence de composés organiques sur l'adsorption de l'arsenic par les kaolinites[J]. C. R. Acad. Sci., 328: 649~654.  
 Greenland D J. 1971. Interactions between humic and fulvic acids and clays[J]. Soil Sci., 111: 34~41.  
 He Hongping, Guo Jiugao, Xie Xiande, et al. 1999. Experimental studies on the selective adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ions on montmorillonite, illite and kaolinite and the influence of medium conditions[J]. Acta Mineralogica Sinica, 19 (2): 231~235(in Chinese with English abstract).  
 He Hongping, Guo Jiugao, Zhu Jianxi, et al. 2001. An experimental study of adsorption capacity of montmorillonite, kaolinite and illite for heavy metals[J]. Acta Petrologica et mineralogica, 20(4): 573~578(in Chinese with English abstract).  
 Hu Zhenqi, Yang Xiuhong and Gao Ailin. 2004. Adsorption of heavy metal cadmium with clay minerals[J]. Metal Mine, 6:53~55 (in Chinese with English abstract).  
 Liu and Gonzalez R D. 1999. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals[J]. Colloid Interf. Sci., 218:225~232.  
 Spark K M, Wells J D and Johnson B B. 1997. Sorption of heavy metals by mineral-humic acid substances[J]. Aust. J. Soil Res., 35:113~122.  
 Wei Junfeng, Wu Daqing, Peng Jinlian, et al. 2002. Kinetics of lead desorption on the surface of kaolinite[J]. Mineral Petrol., 22(2):5

~8 (in Chinese with English abstract) .

- Wu Pingxiao, Zhang Huifen, Guo Jiugao, *et al.* 1999. Microstructure of hydroxy-Al pillared montmorillonite[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 14(1):95~100(in Chinese with English abstract) .
- Wu Chung Hsin , Lin Cheng Fang, Ma Hwong Wen, *et al.* 2003. Effect of fulvic acid on the sorption of Cu and Pb onto g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Water Research*, 37:743~752.
- Xie Xiaomei and Weng Di. 2003. Effects of organic acids on adsorption characteristics of Cadmium on soil minerals[J]. *Journal of Zhejiang University (Agric. & Life Sci. )*, 29(2): 210~214(in Chinese with English abstract) .
- Yu Guifen, Jiang Xin, Wu Hongtao, *et al.* 2002. Adsorption of Cd and Pb on clays and the influence of humic acids[J]. *Environmental Science (China)* , 23 (5): 109~112 ( in Chinese with English abstract) .
- Zachara J M, Smith S C and Resch C T. 1994. Influence of humic substances on CO<sub>2</sub> sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 553~566.
- ### 附中文参考文献
- 何宏平,郭九皋,谢先德,等. 1999. 蒙脱石等粘土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究[J]. *矿物学报*, 19(2):231~235.
- 何宏平,郭九皋,朱建喜,等. 2001. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 573~578.
- 胡振琪,杨秀红,高爱林. 2004. 粘土矿物对重金属镉的吸附研究[J]. *金属矿山*, 6:53~55.
- 吴平霄,张惠芬,郭九皋,等. 1999. 柱撑蒙脱石的微结构变化研究[J]. *无机材料学报*, 14(1): 95~100.
- 魏俊峰,吴大清,彭金莲,等. 2002. 铅在高岭石表面的解吸动力学[J]. *矿物岩石*, 22(2):5~8.
- 谢晓梅,翁 棣. 2003. 有机酸对镉在土壤矿物上吸附特征的影响[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 29(2):210~214.
- 余贵芬,蒋 新,吴泓涛,等. 2002. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响[J]. *环境科学*, 23(5):109~112.