

溶液介质条件对 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 的影响

于文辉^{1,2}, 刘丛强¹

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:采用室内试验方法,研究了溶液介质条件对 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 的影响。试验结果表明,pH 是影响 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 的主要因素之一,其去除率随 pH 的增加而增加,并且其固液分配系数 K_d 的对数值与 pH 之间显示出较好的线性关系;天然水体中溶解的电解质离子及无机和有机配位体对 Cu^{2+} 的去除均产生很大影响, Cu^{2+} 的去除率随加入的 NaCl 和 NaClO_4 浓度的增加而降低,而随 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的增加而增加,除磷酸盐的增强作用外,硫酸钠、碳酸氢钠、甘氨酸、草酸钠、柠檬酸钠以及十二烷基苯磺酸钠的加入则不同程度地减弱了 Cu^{2+} 的去除;与 Cu^{2+} 共存的等量竞争阳离子 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 也同样减弱了 Fe^{3+} 对 Cu^{2+} 的去除。

关键词:共沉淀; 去除; 溶液介质条件; 电解质; 配位体

中图分类号:X132 文献标识码:A 文章编号:1672 – 2043(2004)05 – 0939 – 05

Influences of Aqueous Medium Conditions on Cu^{2+} Scavenging by Co – Precipitation with Fe^{3+}

YU Wen-hui^{1,2}, LIU Cong-qiang¹

(1. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Influences of aqueous medium conditions on Cu^{2+} scavenging by co – precipitation with Fe^{3+} was investigated. The experimental results indicated that: pH was one of the main factors that controlled Cu^{2+} scavenging, and the scavenging percentage increased with increases of pH values, and the values of pH and logarithm of partition coefficients (K_d) between solid and liquid phase showed preferable linear relationship; electrolyte ions and in – organic or organic ligands dissolved in natural water all played important roles in Cu^{2+} scavenging, and the percentage of Cu^{2+} scavenging decreased with the increasing addition of NaCl and NaClO_4 , while increased with $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ addition. Furthermore, with the exception of phosphate strengthening effect, the addition of sodium sulphate, sodium bicarbonate, glycine, sodium oxalate, sodium citrate and LDS weakened Cu^{2+} scavenging in different degree; the presence of equal amount of competing cations Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} also weakened the scavenging process.

Keywords: Co – precipitation; scavenging; aqueous medium condition; electrolyte; ligand

铁是地壳的丰量元素,在地表环境中的分布也相当广泛。铁的(氢)氧化物是土壤、沉积物和水体的常见组分,具有较大的比表面积和较强的吸附能力。自然生成的铁的(氢)氧化物上的吸附过程对于天然水体中微量组分的迁移转化、化学反应、生物转化、毒性和归宿等都是重要的,并且铁的(氢)氧化物已被证实

能够吸附各种阴阳离子,具有显著的环境意义^[1]。大量的地球化学研究表明,在酸性矿山废水(AMD)污染的河流中,铁氧化物颗粒是酸性矿山废水与河水混合沉淀的必然产物,并对其污染河流中的重金属吸附起到重要作用,是金属迁移的重要载体^[2,3]。大多数天然水体中微量元素的浓度受控于吸附和共沉淀过程。共沉淀过程是指在主要金属沉淀物(如 Fe 的氧化物)形成的同时,对于其他离子的去除作用,可能包括吸附、簇团以及均相固溶体或异相固溶体的形成等过程,或者是上述这些过程的综合^[4]。以往的学者往往忽视了

收稿日期: 2004 – 03 – 17

基金项目: 中国科学院重要方向项目(KZCX2 – 105)

作者简介: 于文辉(1976 —) 男,湖南张家界人,博士研究生,主要从事环境化学研究。E – mail: yuw110@sohu.com.

共沉淀过程对于控制微量元素行为的重要性,而更多关注的是矿物颗粒界面对重金属的吸附作用^[5,6]。鉴于此,本试验开展了不同溶液介质条件(pH、电解质、溶解配位体及竞争阳离子)下 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 的研究,以便更好地了解天然水体中由于 pH 的变化导致微量元素的去除以及微量元素迁移转化的机制。运用 CHEAQS-PRO 软件进行 Cu 的形态计算结果表明,在本试验 Cu 的浓度范围内,仅当 $\text{pH} > 7.5$ 时,才开始形成 CuO 的沉淀,所以在较低 pH 范围,主要以吸附过程为主,而在较高 pH 范围时则是一个较复杂的综合过程。

1 试验部分

1.1 试剂

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 储备液(由纯度为 99.99% 的铁粉制得),原子吸收标准用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 储备液,二次亚沸蒸馏 HNO_3 、 NaOH (优级纯),其他如 NaNO_3 、 NaCl 、 NaClO_4 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 Na_2SO_4 、 NaHCO_3 、 NaH_2PO_4 、甘氨酸、草酸钠、柠檬酸三钠、十二烷基苯磺酸钠(LDS)等,均为分析纯。

1.2 溶液配制

所有溶液均用超纯水(18.2 M Ω)配制,为避免所配溶液中可能存在的胶体物质对试验结果的影响,所有预配溶液均先经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后使用。

1.3 仪器

ZD-2A 型自动电位滴定仪,PERKIN ELMER-51002 原子吸收分光光度计,康氏振荡器。

1.4 试验方法

本试验是在 $\text{pH} = 3 \sim 10$ 、温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 和暴露于空气的条件下进行的。将一定浓度的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、其他介质及 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入 100 mL 聚乙烯塑料瓶中(作为吸附质的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液是最后加入的)。整个试验体系里 $[\text{Fe}^{3+}] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 6.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。利用 ZD-2A 型自动电位滴定仪逐滴加入 0.5 和 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH (或 HNO_3)溶液调节并测量溶液的 pH,用超纯水补充至总体积为 50 mL。除电解质浓度影响的试验外,其他均以 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 作为支持电解质。平衡试验显示整个试验过程需 10 h 左右达到平衡,故将上述溶液置于康氏振荡器平衡 10 h 后取出,用 0.22 μm 混纤维孔滤膜抽滤,固相经 4% (V/V) HNO_3 溶解后用 PERKIN ELMER-51002 原子吸收分光光度计分析 Cu^{2+} 的浓度。 Cu^{2+} 的去除率 = 固相中 Cu^{2+} 的量/加入的 Cu^{2+} 总量 $\times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 pH 的影响

pH 是影响 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 的主要因素之一。原因首先在于吸附剂的生成及其组成受控于 pH, pH 通过影响铁氧化物的生成量而影响 Cu^{2+} 的去除。已有研究表明,吸附剂的量越多,在吸附质浓度一定的情况下,被吸附物质的量也就越多,相应其去除率就越大^[7]。其次 pH 会对氧化物表面羟基质子的离解行为产生影响,从而影响其与 Cu^{2+} 的表面络合作用。另外水体的化学组成,如 Cu^{2+} 在溶液中的存在形态,以及铁的(氢)氧化物的溶解性均与 pH 相关^[4]。

图 1 是 Fe^{3+} 对 Cu^{2+} 的去除率% - pH 曲线。pH 的影响试验中,原始溶液的 pH 值大致在 2.8 左右。从图中可以看到,该曲线呈现 S 形,与一般吸附剂对于重金属的吸附率% - pH 曲线相似^[8],其去除率随 pH 的增加显著增加,在 $\text{pH} = 5 \sim 7$ 之间有一突跃,这种突跃可能与 Cu^{2+} 与氧化物表面作用的解离常数有关;并且其固液分配系数 K_d 的对数值与 pH 之间显示较好的线性关系,线性相关系数 r^2 达到 0.919,其中 $K_d = (\text{吸附}\%) / (1 - \text{吸附}\%)$ 。这种 pH 与 $\log K_d$ 之间具有线性关系的图解称为 Kurbatov 图解^[9],从图 2 中直线的斜率可以大致了解到每吸附 1 个二价重金属离子时氧化物表面所释放出(或被 M^{2+} 交换出)的 H^+ 的数目。从 Fe^{3+} 共沉淀吸附 Cu^{2+} 的 Kurbatov 图解中,可以得到每吸附一个 Cu^{2+} 时约有 0.4 个 H^+ 被释放出来。

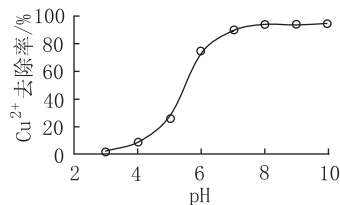


图 1 pH 对 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 的影响

Figure 1 Influence of pH on Cu^{2+} scavenging by co-precipitation with Fe^{3+}

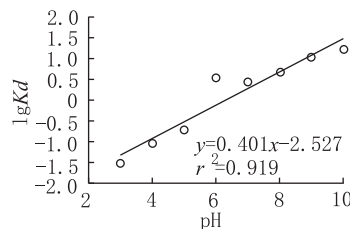


图 2 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 的 Kurbatov 图解

Figure 2 Kurbatov schema of Cu^{2+} scavenging by co-precipitation with Fe^{3+}

2.2 电解质的影响

碱或碱土金属离子的加入会对 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 产生不同的影响。图 3 展示的是电解质对 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 的影响，其中加入电解质的浓度梯度： NaCl 和 NaClO_4 为 $0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 为 $0.4, 4, 10, 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 为 $0.4, 2, 20, 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试验数据显示： Fe^{3+} 对 Cu^{2+} 的去除率随加入的 NaCl 和 NaClO_4 浓度的升高而降低，随 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的升高而升高，这种减弱或增强的顺序是： $\text{NaCl} > \text{NaClO}_4, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ；并且 Fe^{3+} 对 Cu^{2+} 的去除率与所加入的这几种电解质浓度的对数值呈现出较好的线性关系。

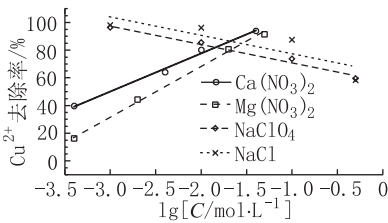


图 3 电解质浓度对 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 的影响
Figure 3 Effects of electrolyte concentrations on Cu^{2+} scavenging by co-precipitation with Fe^{3+}

一价和二价电解质溶液对 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 产生不同的影响，这取决于所加入电解质的性质及浓度。 NaCl 和 NaClO_4 的加入降低了 Fe^{3+} 对 Cu^{2+} 的去除，是由于 Na^+ 离子与 Cu^{2+} 对于铁(氢)氧化物表面位点的竞争作用，另外由于 Cl^- 与溶液中 Cu^{2+} 的络合反应使得这种降低作用 NaCl 要比 NaClO_4 稍强^[10]。与上述机理不同， $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的增强作用则可能主要是由于二价的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的加入对氧化物/溶液界面双电层的压缩作用^[11] 导致的铁(氢)氧化物的絮凝和聚沉作用，在该过程中，一部分 Cu^{2+} 离子被包裹在铁的(氢)氧化物里面，造成了去除率的增加，并且 Ca^{2+} 的这种絮凝和聚沉作用要比 Mg^{2+} 的强^[12]。在试验过程中也观察到了絮凝和聚沉现象。周代华^[11] 等认为也可能是由于电解质中的阴离子 NO_3^- 将表面交换性 OH^- 置换进入悬浮液使体系 pH 升高造成的。Esmadi^[1] 等在用无定形氢氧化铁吸附 Co^{2+} 的过程中也观察到了较低 pH 下 NO_3^- 对其吸附或共沉淀作用增强的现象，他们认为可能是由于吸附 NO_3^- 后所具有的额外负电荷使其表面更容易吸附阳离子。这也提醒在考虑电解质影响的同时，必须同时考虑随碱或碱土金属离子一起加入体系的等量阴离子的影响，因为在一定的条件下，阴离子的影响甚至会超过作为主

要研究对象的阳离子的影响^[13]。

2.3 溶解配位体的影响

2.3.1 几种吸附方式

在吸附剂的表面，金属离子和配位体之间通过下面几种方式相互作用^[14]。

(1) 金属离子和配位体对于吸附剂表面位点的竞争吸附。

(2) 金属离子和配位体通过改变水/粒界面的表面电性间接地影响彼此的吸附。

(3) 金属离子和配位体在溶液中形成不吸附或弱吸附的金属络合物，从而降低金属离子的吸附。

(4) 形成的金属络合物能够强烈吸附在吸附剂的表面，从而增强金属离子和配位体的吸附，或者两者都增强。

通过上述几种方式的相互作用，溶解配位体的影响相应会有不同的结果，这取决于金属离子和配位体在溶液中的物理化学性质。

2.3.2 无机配位体的影响

图 4 是 3 种无机配位体 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 对 Fe^{3+} 去除 Cu^{2+} 的影响，前两者是 pH = 6 时的结果，后者 pH = 7.8，其中加入的浓度梯度： PO_4^{3-} 为 $0.02, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； SO_4^{2-} 为 $0.1, 1, 10, 50, 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； HCO_3^- 为 $1, 2.5, 5, 10, 50, 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，均与天然水体中浓度范围相近。从图 4 可以看到，硫酸根和碳酸氢根的加入降低了 Fe^{3+} 对 Cu^{2+} 的去除率，并且这种降低的程度与加入的硫酸根和碳酸氢根浓度的对数值之间有着较好的线性关系；与之相反，磷酸根的加入却增强了 Fe^{3+} 对 Cu^{2+} 的去除，这种增强的趋势与加入磷酸根浓度的对数值之间也存在很好的线性关系。硫酸根和碳酸氢根的这种减弱作用可能源于它们与 Cu^{2+} 的络合作用。与 Swidlund^[15] 等的研究结果不同，本研究并没有观察到硫酸根的增强作用，而他们认为硫酸根存在下 Cu^{2+} 与针铁矿的相互作用过程中的增强作用是由于形成了三元表面络合物。磷酸根的这种增强作用则可能源于下面几种原因：一是在

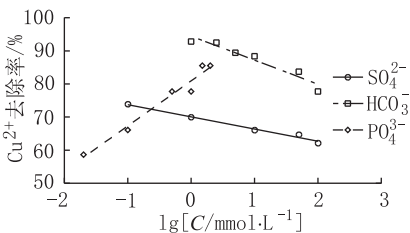


图 4 无机配位体对 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 影响
Figure 4 Effects of inorganic ligand on Cu^{2+} scavenging by co-precipitation with Fe^{3+}

溶液中形成了三元表面络合物;二是磷酸根与 Fe^{3+} 作用形成无定形磷酸铁对 Cu^{2+} 的吸附作用;三是由铁的(氢)氧化物表面诱发的 Cu 的磷酸盐表面沉淀的形成,即所谓的表面沉淀模型^[16]。

2.3.3 有机配位体的影响

天然水体中溶解的有机配位体也会对重金属离子的行为产生很大影响,很多学者对此进行过研究^[14, 17, 18]。柠檬酸盐是食品添加剂中的常用组分,同时它与草酸根、甘氨酸一样,是有机质降解过程中的常见中间体。而十二烷基苯磺酸钠是阴离子表面活性剂,它作为一种新的有机污染物质,常见于各种污染水体中,研究它们对微量重金属离子去除的影响,具有典型的环境意义。

图 5 是上述 4 种有机配位体对 Fe^{3+} 去除 Cu^{2+} 的影响,其中 4 种配位体加入的量均相同,其浓度梯度为:0.02、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

从图 5 可以看出,一定量柠檬酸钠的加入,显著降低了 Fe^{3+} 对 Cu^{2+} 的去除率。原因一方面在于,柠檬酸根与 Fe^{3+} 有很强的络合作用,它的加入使铁的(氢)氧化物溶解,使得吸附剂的量显著降低;另一方面,柠檬酸根与 Cu^{2+} 强的络合作用也使得 Cu^{2+} 以络合态的形式存在于溶液中,并且这种具有较大体积的 Cu 的络合态较自由的 Cu^{2+} 难于被铁的(氢)氧化物吸附,从而降低了对 Cu^{2+} 的去除作用,当然这种降低作用与 pH 以及柠檬酸根在溶液中的存在形态有关。甘氨酸的加入也降低了 Fe^{3+} 对于 Cu^{2+} 的去除,这可能与甘氨酸与 Cu^{2+} 的较强络合作用有关,这种络合作用使得 Cu^{2+} 保留在溶液中而不被去除。焦小宝等^[8]研究了不同氨基酸存在下无机固体离子与 Cu^{2+} 的相互作用,有类似的结果。但甘氨酸减弱 Cu^{2+} 去除的程度要比柠檬酸根的小,这与它们两者同 Cu^{2+} 络合物的累计稳定常数的大小是一致的。草酸根、十二烷基苯磺酸钠(LDS)对 Fe^{3+} 去除 Cu^{2+} 的影响趋势与柠檬酸根和甘氨酸的一致,都是随着加入浓度的增加,其去除率逐渐降低,并且当它们加入的浓度稍高时(2 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),其去除率几乎降低至零。与其他 3 种有机配位体不同, LDS 降低 Cu^{2+} 去除率的原因可能是这种表面活性剂的加入降低了溶液的表面张力。

另外从图 5 中也可以推测出在 pH=6 时,前 3 种配位体与 Cu^{2+} 生成络合物的稳定性顺序为:柠檬酸根>甘氨酸>草酸根,这种顺序与它们的累计稳定常数 β_n 是一致的。这也给出了一种比较不同配位体与某一种金属离子络合能力强弱的方法。

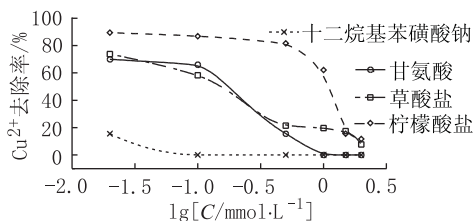


图 5 有机配位体对 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 影响

Figure 5 Effects of organic ligand on Cu^{2+} scavenging by co-precipitation with Fe^{3+}

从上述溶解配位体的影响结果可以看出,大多数溶解配位体的存在,促进了微量金属离子在水体中的长距离迁移。

2.4 竞争阳离子的影响

本文还研究了在共存的等量 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的作用下 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 的行为。等量是指加入的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度与 Cu^{2+} 的相等,均为 $6.4 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试验结果显示,等量 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的存在会降低 Fe^{3+} 对 Cu^{2+} 的去除,这可能源于它们与 Cu^{2+} 对于表面位点的竞争作用,见图 6。但降低的幅度不是很大,这从一个侧面也反应了 Fe^{3+} 通过共沉淀作用对于重金属离子的去除能力还是相当强的。这也是铁的(氢)氧化物常作为废水处理过程中一种物美价廉原材料的原因所在。

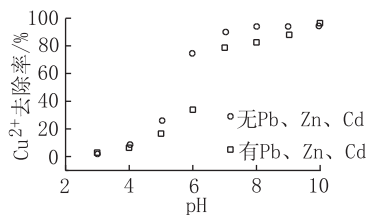


图 6 竞争阳离子(Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+})对 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 影响

Figure 6 Influences of competing cations (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) on Cu^{2+} scavenging by co-precipitation with Fe^{3+}

3 结论

(1) pH 是影响 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 的主要因素之一。 Fe^{3+} 对 Cu^{2+} 的去除率% - pH 曲线呈现 S 形,其去除率随 pH 的增加显著增加;并且其固液分配系数 K_d 的对数值与 pH 之间显示较好的线性关系。

(2) 碱或碱土金属离子的加入对 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 产生不同的影响,这取决于所加入电解质的性质。 Cu^{2+} 的去除率随加入的 NaCl 和 NaClO_4 浓度的升高而降低,而随 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的升高而升高。

(3)天然水体中溶解的无机和有机配位体对重金属离子的行为产生很大影响。除磷酸根的加入增强了 Fe^{3+} 对 Cu^{2+} 的去除外,硫酸钠和碳酸氢钠的加入则降低了 Cu^{2+} 的去除;甘氨酸、草酸钠、柠檬酸钠以及十二烷基苯磺酸钠的加入则更显著降低了 Cu^{2+} 的去除。表面活性剂的加入是由于它降低了溶液的表面张力,而其他有机配位体的影响应归功于其对 Cu^{2+} 络合能力的高低以及抑制 Fe^{3+} 水解作用的强弱。

(4)与 Cu^{2+} 共存的等量竞争阳离子 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 减弱了 Fe^{3+} 对 Cu^{2+} 的去除,这源于它们与 Cu^{2+} 对于表面位点的竞争作用。

参考文献:

[1] Esmadi F, Simm J. Sorption of Cobalt (II) by amorphous ferric hydroxide [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, 104: 265 – 270.

[2] 栾兆坤,汤鸿霄. 硫酸铁氧化物的表征及其对重金属吸附作用的研究[J]. 环境科学学报,1994,14(2):129 – 136.

[3] 吴 攀,刘丛强,杨元根,等. 矿山环境中(重)金属的释放迁移地球化学及其环境效应[J]. 矿物学报,2001,21(2):213 – 218.

[4] Giehyeon Lee, Jerry M Bigham, Gunter Faure. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17: 569 – 581.

[5] 吴大清,刁桂仪,彭金莲. 矿物对金属离子的竞争吸附实验研究[J]. 地球化学,1997, 26(6): 25 – 31.

[6] 丁振华,冯俊明. 氧化铁矿物对重金属离子的吸附及其表面特征[J]. 矿物学报,2000, 20(4): 349 – 352.

[7] 黄岁梁,万兆惠,王兰香. 泥沙浓度和水相初始浓度对泥沙吸附重金属影响的研究[J]. 环境科学学报,1995, 15(1): 66 – 76.

[8] 焦小宝,宋智香,杨宏伟,等. 黄河水中无机固体粒子与铜离子作用离子交换率与 pH 关系研究[J]. 内蒙古师大学报(自然科学汉文版),1998,27(1):42 – 45.

[9] (美)安德森 (Anderson M A), (美)鲁宾 (Rubin A J). 水溶液吸附化学: 无机物在固 – 液界面上的吸附作用[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 1 – 369.

[10] 吴大清,彭金莲,刁桂仪,等. 淡 – 咸水界面切换中矿物表面吸附性变化研究[J]. 地球化学,1999,28(2):154 – 162.

[11] 周代华,徐凤琳,董元彦,李学垣. 氧化物表面重金属专性吸附实验区分的有关问题 – 兼论陪补阴离子效应[J]. 科学通报,1996, 41(16):1 523 – 1 526.

[12] Sholkovitz E R and Copland D. The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45: 181 – 189.

[13] 周代华,李学垣,徐凤琳. 重金属在氧化物表面的吸附形态[J]. 土壤学报,1997,34(3):348 – 351.

[14] Muhammad A Ali and David A Dzombak. Effects of simple organic acids on sorption of Cu^{2+} and Ca^{2+} on goethite[J]. *Geochimica et Cosmochimical Acta*, 1996, 60(2): 291 – 304.

[15] Swedlund P J and Webster J G Cu and Zn ternary surface complex formation with SO_4 on ferrihydrite and schwertmannite[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 503 – 511.

[16] Chen Zhu. Estimation of surface precipitation constants for sorption of divalent metals onto hydrous ferric oxide and calcite[J]. *Chemical Geology*, 2002, 188: 23 – 32.

[17] Diane Buerge – Weirich, Renata Hari, Hanbin Xue, et al. Adsorption of Cu, Cd, and Ni on Goethite in the presence of natural groundwater ligands [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36, 328 – 336.

[18] Clare R Collins, K Vala Ragnarsdottir, and David M Sherman. Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(19/20): 2989 – 3002.