

土壤胡敏酸对 Pb 的吸附特征与影响因素

李光林¹, 魏世强², 牟树森²

(1. 西南农业大学基础科技学院, 重庆 400716; 2. 西南农业大学资源环境学院, 重庆 400716)

摘要:采用 Pb 离子选择电极研究了 Pb 离子在胡敏酸上的吸附量和动力学特性, 以及溶液 pH、温度、离子强度对吸附的影响。结果表明胡敏酸对 Pb 离子的吸附量随着溶液 pH 增加而增大。当 pH <4.00, 符合 Linear 等温吸附式 ($r = 0.9581^* \sim 0.9547^*$); 当 $4.00 \leq \text{pH} \leq 7.00$ 时, 符合 Langmuir 等温吸附式 ($r = 0.9776^* \sim 0.9998^{**}$)。温度降低, 吸附量增加; 离子强度增加, 吸附量增加。胡敏酸与 Pb 离子作用的条件稳定常数随溶液 pH 增大而增加, 但 pH <4.00 和 $4.00 \leq \text{pH} \leq 7.00$ 这两个 pH 段增长规律明显不一致, 说明在这 2 个 pH 段, 存在不同的反应机制。胡敏酸结合 1 个 Pb 离子所释放的 H⁺ 平均数小于 1, 且与溶液温度、离子强度有关。

关键词: 胡敏酸; Pb; 吸附; 影响因素

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 – 2043(2004)02 – 0308 – 05

Adsorptive Characteristics and Influence Factors of Humic Acid on Lead in Soil

LI Guang-lin¹, WEI Shi-qiang², MOU Shu-sen²

(1. College of Basic Science and Technology, Southwest Agricultural University, Chongqing 400716, China; 2. College of Resources and Environment, Southwest Agricultural University, Chongqing 400716, China)

Abstract: Adsorptive capacity and dynamics characteristics of humic acid on Pb²⁺ in soil are studied by using a lead ion selective electrode. Influence factors including pH, temperature and ionic strength in the solution were tested. The results showed that adsorptive capacity increased with the increase of pH or ionic strength of the solution, but decreased with the increase of temperature of the solution. It has been found that the adsorption was in accordance with Linear isothermal adsorption (the regression coefficient is $0.9581^* \sim 0.9547^*$), when pH of the solution was under 4.00, while that with Langmuir isothermal adsorption (the regression coefficient is $0.9776^* \sim 0.9998^{**}$), when pH of the solution is between 4.00 and 7.00. We also discovered that stability of Pb²⁺ – humic acid complex enhanced with the increase of pH value for the solution, but the increased pattern at pH <4.0 obviously differed from that at $4.00 \leq \text{pH} \leq 7.00$. This may be suggested that there were different reaction mechanisms at the two pH sections. The average H⁺ released by humic acid with a Pb²⁺ was less than 1, and affected by both the temperature and ionic strength of the solution.

Keywords: humic acid; lead; adsorption; influence factor

Pb 是一种典型的重金属污染物, 具有很强的生物毒性, 容易污染生态环境从而危害人类健康^[1]。人类活动加速了 Pb 的生物地球化学循环, 使环境中的 Pb 超过其环境容量。土壤中 Pb 的累积不但直接污染土壤, 还可以通过径流成为水体 Pb 污染源。外源 Pb 进入土壤后首先被土壤所吸附进而转变为其它形态,

土壤对 Pb 的吸附与土壤有机无机组分、土壤酸度等因素密切相关。土壤胡敏酸(HA)是地球生态环境中分布最广泛的天然有机物, 也是决定土壤性状的主要物质, 它含有多种功能团, 具有很高的反应活性, 能与环境中的金属离子发生吸附、交换和络合作用, 使之成为环境中有害重金属离子的重要有机配体, 对金属元素在环境中的迁移转化和生物有效性起着十分重要的调控作用^[2, 3]。以往的研究报道多集中在土壤对重金属离子的吸附特征上^[4, 5], 而土壤 HA 对 Pb 的吸附特性及其影响因素还少见报道。本试验采用 Pb

收稿日期: 2003 – 04 – 10; 修订日期: 2003 – 09 – 04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40071049)

作者简介: 李光林(1963—), 男, 四川平昌人, 博士, 研究方向为土壤物理和土壤生态环境。E – mail: lgly1689@sina.com.cn

离子选择电极研究了 Pb 离子在 HA 上的吸附量和动力学特征,以及溶液 pH、温度、离子强度的影响;同时还讨论了 Pb 离子与 HA 相互作用的条件稳定常数,力图揭示胡敏酸结合 Pb 离子的稳定性和生物有效性。

1 材料与方法

1.1 胡敏酸提取及纯化

HA 提取纯化参照文献[6]介绍的方法。将重庆缙云山黄壤(常绿阔叶林下腐殖土)进行预处理,然后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 提取出腐植酸后,再用 1:1HCl 在 pH 为 2.0 左右分离富里酸(橙色上清液)和 HA(沉淀),将沉淀得到的 HA 再反复溶解离心得胡敏酸,进一步纯化。提纯过程中随时通高纯氩(99.99%),提纯后 HA 含量为 $8.37 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,含碳量为 $4.76 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,灰分含量为 0.98%,用原子吸收光谱测得其纯化样品中 Pb 离子含量为 $0.043 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.2 试验方法

1.2.1 不同 pH 条件下等温吸附实验

取 HA 5 mL 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 5 mL 各 54 份,置于 9 组(每组 6 个)100 mL 三角瓶中,在每一组的 6 个瓶中,分别加入不同浓度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,使反应液中 Pb 离子浓度依次为 0, 20.72, 41.44, 82.88, 207.20, 414.40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应液总体积 50 mL。用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl(或 NaOH)调节 9 组样品的 pH 值,使每组样品有 9 个 pH 梯度,其 pH 值分别为 3.00, 3.50, 4.00, 4.50, 5.00, 5.50, 6.00, 6.50, 7.00,以不加 HA(但 Pb 离子浓度和 pH 相同)的去离子水为对照,给每个三角瓶通高纯氩气(99.99%)。将上述所有样品在 $24 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下恒温 12 h,并间隙振荡。其间校正反应液 pH 值,使其 pH 基本不变,记下前后加入酸(或碱)的总量(不超过 0.5 mL),以便于体积校正。用 Pb 离子选择电极(305 型)测定平衡液中 Pb 离子浓度,根据吸附前后溶液中 Pb 离子浓度之差计算各种 pH 下的吸附量(扣除空白影响)。不同 pH 条件下的吸附量,用 Freundlich、Langmuir 和 Linear 方程进行拟合,以线性化的 r 值判断拟合程度优劣。

1.2.2 吸附动力学实验

采用铅离子选择电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 作支持介质, $24 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 并通高纯氩气条件下连续测定。取 5 mL HA 加到预先盛有 45 mL pH 值分别为 3.00, 4.50, 6.50 的 Pb 离子溶液中(Pb 离子的起始浓度为 $41.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),混匀后立即用铅离子选择电极在 0, 2, 4, 6, 8, 10, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1 024 min 测定

溶液中的 Pb 离子浓度,同时用 HANNA pH211 计测定反应液的 pH 值的动态变化。所得不同时段 HA 对 Pb 离子的吸附量用文献[12]列举的动力学方程模拟。

1.2.3 温度、离子强度、pH 对吸附量的影响

设计温度 $14 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 离子强度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度 $24 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 离子强度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 每种温度和离子强度下的 pH 设计为 3.00, 3.50, 4.00, 4.50, 5.00, 5.50, 6.00, 6.50, 7.00,按 1.2.1 方法实验。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

不同 pH 条件下 Pb 离子在胡敏酸上的等温吸附主要用以下 3 种方程拟合:

Linear 方程: $S = KC + b$

Freundlich 方程: $S = KC^n$

Langmuir 方程: $S = S_m C / (C + 1/k) = S_m C / (C + A)$

式中: S 为 Pb 离子在胡敏酸上的吸附量; C 为平衡液中 Pb 离子浓度; K 为平衡吸附常数; S_m 为饱和吸附量; b, n, A 为常数。

用等温吸附方程拟合后其特征参数如表 1,从表 1 可知,当 $\text{pH} < 4.0$ 时,服从 Linear 线性等温吸附方程($r = 0.9581^* \sim 0.9547^*$),即吸附量随 Pb 离子浓度增加而增大;当 $4.00 \leq \text{pH} \leq 7.00$ 时,更好地符合 Langmuir 等温吸附($r = 0.9776^{**} \sim 0.9998^{**}$),即 Pb 离子浓度较低时吸附量随着加入 Pb 离子浓度增加而增加,随着 Pb 离子浓度进一步增加,吸附量逐渐达饱和。低 pH 和较高 pH 条件 HA 对 Pb 离子的吸附服从不同的规律,主要原因是因 HA 是一种聚电解质,它的结构和性质随 pH 变化而改变,据研究在 $\text{pH} \leq 3.5$,其结构呈伸长纤维状,当 pH 在 4~7 之间呈网状或球形分形结构^[7]。除 pH 为 3.01 外,根据 Langmuir 方程拟合计算出的饱和吸附量介于 521.97 mgPb 离子 $\cdot \text{g}^{-1}(\text{C}) \sim 862.77 \text{ mgPb 离子} \cdot \text{g}^{-1}(\text{C})$ 之间,并且饱和吸附量随着 pH 增加而增大,吸附平衡常数 K 随 pH 升高而增大,即 HA 与 Pb 离子结合强度随 pH 升高而增强,表明高 pH 下, Pb 离子与 HA 结合牢固,不易解吸。

2.2 温度、离子强度对吸附量的影响

$14 \text{ }^\circ\text{C}$, $24 \text{ }^\circ\text{C}$, 离子强度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,胡敏酸对 Pb 离子的吸附规律如图 1 所示。相同 pH 和离子强度下,温度升高,吸附量降低,说明 HA 对 Pb 离子的吸附属于放热反应。相同温度

表 1 不同 pH 下胡敏酸对铅的等温吸附 (24℃, IS = 0.1 mol · L⁻¹)

pH	Linear 方程	<i>r</i>	Freundlich 方程	<i>r</i>	Langmuir 方程	<i>r</i>
	$S = KC + b$		$S = KC^n$		$S = S_m C / (C + 1/k)$	
3.01	$S = 1.072\ 6C + 0.046\ 0$	0.958 1*	$S = 0.748\ 3C^{0.672\ 4}$	0.783 4	$S = 0.643\ 1C / (C + 1/1.651\ 4)$	0.532 1
3.51	$S = 1.495\ 3C + 0.101\ 7$	0.954 7*	$S = 0.791\ 6C^{0.468\ 4}$	0.817 7	$S = 0.521\ 9C / (C + 1/6.406\ 2)$	0.838 3
4.00	$S = 2.026\ 4C + 0.150\ 7$	0.895 5	$S = 0.923\ 0C^{0.379\ 7}$	0.939 4*	$S = 0.551\ 3C / (C + 1/16.180\ 5)$	0.977 6**
4.52	$S = 2.607\ 4C + 0.192\ 5$	0.808 6	$S = 1.235\ 0C^{0.368\ 7}$	0.964 3*	$S = 0.598\ 3C / (C + 1/34.820\ 5)$	0.994 4**
5.03	$S = 3.005\ 8C + 0.225\ 4$	0.725 2	$S = 1.423\ 8C^{0.333\ 8}$	0.952 1*	$S = 0.619\ 9C / (C + 1/84.455\ 5)$	0.998 7**
5.51	$S = 3.760\ 7C + 0.246\ 0$	0.683 4	$S = 1.667\ 7C^{0.301\ 9}$	0.927 1*	$S = 0.656\ 1C / (C + 1/214.673\ 2)$	0.999 8**
6.00	$S = 6.370\ 8C + 0.249\ 6$	0.737 3	$S = 1.959\ 2C^{0.298\ 4}$	0.948 1*	$S = 0.724\ 4C / (C + 1/352.482\ 2)$	0.999 7**
6.49	$S = 13.310\ 0C + 0.252\ 7$	0.777 7	$S = 2.564\ 2C^{0.298\ 6}$	0.952 5*	$S = 0.798\ 6C / (C + 1/736.555\ 1)$	0.999 8**
6.99	$S = 40.670\ 0C + 0.246\ 1$	0.801 1	$S = 4.176\ 4C^{0.333\ 9}$	0.961 3*	$S = 0.862\ 8C / (C + 1/159.048\ 1)$	0.999 4**

注: $n = 6$ * $\alpha = 0.01$ ** $\alpha = 0.001$ 。

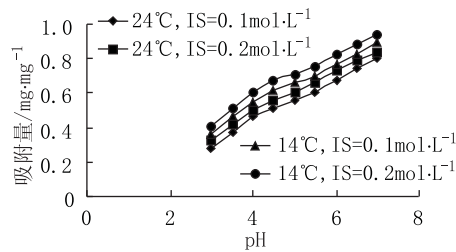


图 1 溶液温度、离子强度、pH 对吸附量的影响
Figure 1 Influences of temperature, ionic strength and pH on adsorption

和 pH 下, 溶液离子强度增加, 吸附量亦相应增加, 说明支持电介质浓度高低直接影响 HA 对 Pb 离子的结合位点。用前述 3 种等温吸附方程进行拟合, 根据 r

值选择最优拟合方程, 计算饱和吸附量和平衡吸附常数如表 2。

经拟合表明当 $\text{pH} < 4.00$, 同样符合 Linear 等温吸附 ($r = 0.955\ 8^* \sim 0.997\ 6^{**}$); 当 $4.00 \leq \text{pH} \leq 7.00$ 符合 Langmuir 方程 ($r = 0.981\ 6^* \sim 0.999\ 8^{**}$)。在 $4.00 \leq \text{pH} \leq 7.00$ 范围, 相同 pH 和离子强度条件下温度降低, 饱和和吸附量增加, 平衡吸附系数下降; 当溶液 $\text{pH} < 4.00$, 温度降低、平衡吸附系数增加, 进一步说明溶液 pH 影响 HA 对 Pb 离子的吸附规律。由于在低 pH 条件下服从 Linear 方程, 无法比较饱和吸附量, 但吸附量随着温度升高而降低这一事实不变。相同温度下, 离子强度增加, 饱和和吸附量亦增大, 平衡吸

表 2 溶液温度和离子强度对吸附特征参数影响

温度/℃	pH	饱和吸附量 / $\text{mgPb}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}(\text{C})$		平衡吸附常数		相关系数 r	
		$0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
14 ℃	3.01	—	—	2.28	2.89	0.997 6**	0.980 4**
	3.51	—	—	2.93	3.27	0.992 3**	0.989 0**
	4.01	597.30	730.24	12.53	11.32	0.992 1**	0.979 5**
	4.52	691.61	756.01	13.17	12.51	0.996 0**	0.987 2**
	5.02	699.38	799.81	63.10	58.72	0.990 3**	0.990 5**
	5.51	715.99	830.04	91.89	89.04	0.997 9**	0.993 2**
	6.00	740.51	958.71	327.60	108.83	0.998 2**	0.990 3**
	6.49	800.87	1 092.35	480.24	452.80	0.999 8**	0.989 2**
	6.99	890.04	1 278.40	935.17	470.25	0.999 0**	0.995 8**
24 ℃	3.01	—	—	1.07	1.46	0.958 1*	0.955 8*
	3.51	—	—	1.50	2.05	0.954 7*	0.958 9*
	4.01	551.32	728.68	16.18	14.12	0.977 6**	0.981 6**
	4.52	598.31	775.31	34.82	30.20	0.994 4**	0.982 7**
	5.02	519.93	785.52	84.46	60.05	0.998 7**	0.998 3**
	5.51	656.09	821.19	214.67	97.39	0.999 8**	0.990 1**
	6.00	724.44	939.70	352.48	118.74	0.999 7**	0.988 8**
	6.49	798.63	1 001.21	736.56	468.52	0.999 8**	0.988 9**
	6.99	862.78	1 239.10	1 159.05	488.61	0.999 4**	0.989 0**

注: $n = 6$ * $= 0.01$, ** $= 0.001$ 。

附系数出现降低现象，但在 pH=3.01 和 3.51 条件下，离子强度增加，平衡吸附系数表现出增加。

2.3 土壤胡敏酸与 Pb 离子络合的条件稳定常数

HA 与 Pb 离子的反应若采用简单的 1:1 单配位体模型则可表示为：

$$M + L = ML, \quad K_a = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

式中：L 为未络合的表面活性位/g·L⁻¹；[ML] 代表已结合的 Pb 离子浓度/mol·L⁻¹；[M] 为平衡液中 Pb 离子浓度/mol·L⁻¹；K_a 代表条件稳定常数。

由于 pH≥4.00 时符合 Langmuir 等温吸附方程，则根据公式^[9]：K_a = S_m/A，可得不同 pH 下的条件稳定常数（S_m 为饱和吸附量，A 为拟合公式中常数）；pH <4.00 时符合 Linear 吸附直线方程，则线性等温线的斜率即为条件稳定常数^[9]，计算所得的条件稳定常数如表 3。

表 3 不同温度和 pH 下的条件稳定常数

Table 3 Constants at different temperatures and pH values				
pH	条件稳定常数(24℃)		条件稳定常数(14℃)	
	0.1 mol·L ⁻¹	0.2 mol·L ⁻¹	0.1 mol·L ⁻¹	0.2 mol·L ⁻¹
3.01	1.073	1.458	2.241	3.456
3.51	1.495	1.739	2.983	4.234
4.00	8.921	8.288	5.241	5.091
4.52	20.833	16.330	9.107	8.972
5.02	52.365	47.170	30.356	25.130
5.51	140.850	97.860	65.789	56.423
6.00	256.410	200.160	119.010	103.961
6.49	588.230	395.603	384.615	320.210
6.99	1000.001	625.000	597.601	530.210

从表 3 看出，相同温度和离子强度下 pH 增加，条件稳定常数增加。当 pH 为 3.51 和 3.01 时，同一温度下离子强度增加，条件稳定常数增加；而当 4.0≤pH≤7.0 时，同一温度下离子强度增加，条件稳定常数降低。相同离子强度条件下，温度降低条件稳定常数的变化与反应液的 pH 有关，当 pH 为 3.01 和 3.51 时，温度降低，条件稳定常数增加；而当 4.0≤pH≤6.99，温度降低条件稳定常数降低。因此条件稳定常数的变化不仅与反应液的温度、pH 有关，也与反应液的离子强度有关。离子效应影响溶液活度，其它离子还会与 H⁺一道形成与 Pb 离子对络合位点的竞争。HA 是一种聚电解质，在不同的 pH 条件下它的构型和基本性质不同，从而表现出在高 pH 和低 pH 条件下，温度和离子强度对条件稳定常数的影响规律不一样。

将条件稳定常数取对数，以 log K_a 对 pH 作图得

到如图 2 所示 log K_a 与 pH 关系图。从图 2 可见，从较低 pH(3.00 到 3.50)，log K_a 随 pH 值升高而增大；但在 pH 为 3.50 到 4.00 之间有一转折点，从 pH4.00 开始，上升趋势突然变大。这与 HA 对 Pb 离子的吸附在 pH <4.00 和 pH≥4.00 分别服从不同的吸附规律是一致的，进一步表明吸附机制在低 pH 和高 pH 是不一样的。

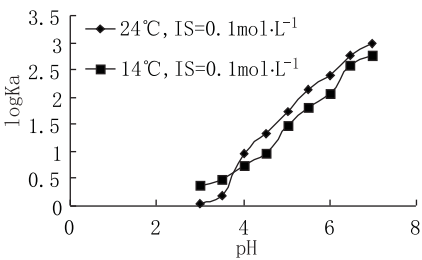


图 2 条件稳定常数的对数随 pH 的变化

Figure 2 Logarithms of the conditional stability constants as a function of pH values

若络合反应考虑氢离子的参与，则吸附反应的质量表达式可写为^[10]：

$$K_{ad} = \frac{[ML][H^+]^m}{[M][L]}$$

式中：K_{ad} 为考虑 H⁺ 参与的络合反应条件稳定常数，m 为参与反应的氢离子的平均计量系数，则有：

$$\log K_a' = \log K_{ad} + mpH$$

K_a' 表示 Pb 离子在固液两相中的分配系数。由此可见条件稳定常数与 pH 有关，在 4.00≤pH≤7.00 之间将 log K_a' 与 pH 进行线性回归，在温度 24℃ 条件下，离子强度为 0.1 mol·L⁻¹ 时，m=0.7014 (n=7 α=0.001 r=0.9968**)，离子强度为 0.2 mol·L⁻¹ 时，m=0.6502 (n=7 α=0.001 r=0.9954**); 在温度 14℃ 条件下：离子强度为 0.1 mol·L⁻¹ 时，m=0.7208 (n=7 α=0.001 r=0.9951**)，离子强度为 0.2 mol·L⁻¹ 时，m=0.7035 (n=7 α=0.001 r=0.9967**)。m 表示 HA 吸附一个 Pb 离子所释放 H⁺ 的平均数，m 值小于 1，说明 HA 对 Pb 离子的吸附含有部分不释放 H⁺ 的静电吸附^[11]，与 HA 解离过程，可变负电荷增加有关，也与反应液的温度和离子强度有关。

2.4 胡敏酸对 Pb 离子的吸附反应动力学

HA 对 Pb 离子的吸附量随时间变化如图 3 所示。当溶液 pH 值改变，胡敏酸吸附 Pb 离子的动态变化明显，随 pH 增大，达到最大吸附量的时间有所提前。最大吸附量随 pH 增大而增加。HA 对铅的吸附分

为开始时间的快反应阶段和经过一段时间的慢反应阶段, 总体说来, 在前 60 min 左右吸附量随时间增加迅速增大, 到达最大值, 随后有一下降, 最后趋于平衡。其原因是由于反应开始一段时间 Pb 离子与 H⁺ 竞争结合位点, 溶液中的 H⁺ 处于一种非平稳状态所致, 反应初期 (约 60 min) 溶液中 H⁺ 处于一种小范围波动, 在反应过程中对 pH 值的跟踪测定也证实这种现象。随着时间延长, pH 趋于稳定, 而吸附量亦趋稳定。若用文献 [12] 列举的动力学方程模拟, 其中 Langmuir 反应动力学方程拟合效果最好, 达显著水平 ($\alpha=0.001$ $n=12$ $r=0.9435^{**}$ $r=0.9407^{**}$ $r=0.9358^{**}$)。(限于篇幅此处不列出具体的拟合公式和拟合数据表)

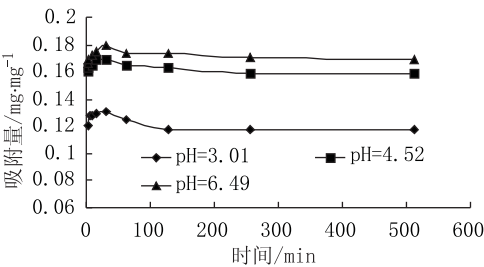


图 3 胡敏酸对 Pb 的吸附量随时间动态变化

Figure 3 Adsorbed amounts of lead by humic acid vs. time

3 结论

胡敏酸对 Pb 离子的吸附随溶液 pH 值增加而增大。在 $3.00 \leq \text{pH} < 4.00$ 时用 Linear 线性等温式描述最佳; 而当 $4.00 \leq \text{pH} \leq 7.00$ 时等温吸附更好地符合 Langmuir 方程。相同 pH 下温度降低吸附量增加, HA

对 Pb 离子的吸附属放热反应; 溶液离子强度增加, 吸附量增大。HA 与 Pb 离子作用的条件稳定常数随 pH 增加而增加, 但低 pH 段与高 pH 增长规律不一致, 说明吸附反应在高 pH 段和低 pH 段的规律不一样。HA 吸附一个 Pb 离子平均所释放的 H⁺ 小于 1, 且与溶液温度、离子强度有关。

参考文献:

[1] 郭笃发. 环境中铅和镉的来源及其对人和动物的危害[J]. 环境科学进展, 1994, 2(3): 71.

[2] Dzombak A D, Fish W, Morel F M M. Metal – humate interactions. 1. Discrete ligand and continuous distribution models[J]. *Environ sci technol*, 1986, 20(7): 669 – 675.

[3] Sposito G. Sorption of trace metals by humic materials in soils and natural waters CRC Crit[J]. *Rev Environ Ctrl*, 1986, 16: 193 – 227.

[4] 郭笃梅, 马毅杰, 韩和平. 膨润土对 Pb²⁺ 的吸附性能及影响吸附的主要因素[J]. 环境科学学报, 2000, 20(5): 654 – 656.

[5] 周海红, 张志杰, 王士龙. 重金属在农田生态系统中迁移的建模研究[J]. 农业环境保护, 2001, 20(5): 315 – 318.

[6] 文启孝, 等. 土壤有机质研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1984.

[7] Stevenson F J. Humus chemistry[M]. New york: John wiley. 1982.

[8] Tipping E and Hurley M A. A unifying model of cation binding by humic substances[J]. *Geochim cosm ochim acta*, 1992, 56: 3627 – 3641.

[9] 薛含斌, 汤鸿霄. 镉在天然固体表面络合物的条件稳定常数[J]. 环境科学学报, 1986, 6(1): 50 – 56.

[10] Bolton K A, Sjoberg S and Evans L J. proton binding and cadmium complexation constants for a soil humic acid using a Quase – partucle nidek[J]. *Soil sci sik an hm*, 1996, 60: 1064 – 1072.

[11] 王维君, 邵宗臣, 何 群. 红壤粘粒对 Co、Cu、Pb 和 Zn 的吸附亲和力的研究[J]. 土壤学报, 1995, 32(2): 167 – 178.

[12] 张增强, 张一平, 朱兆华. 镉在土壤中吸持的动力学特征研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(3): 372.