农业环境科学学报 2008,27(2):583-589
Journal of Agro-Environment Science

胡敏酸和柠檬酸对铜在土壤中吸附-解吸行为的影响

王擎运[1,2], 赵炳梓[2], 张佳宝[2], 陈金林[1]

(1.南京林业大学森林资源与环境学院,江苏 南京 210037;2. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室封丘农田生态系统国家试验站, 江苏 南京 210008)

摘 要:铜在土壤中的吸附-解吸行为及其影响因素是评价铜在环境中去向的主要因素之一。本研究采用一次平衡法,目的是为了阐明两种可溶性有机碳(DOC)——胡敏酸(HA)和柠檬酸(CA)对铜在不同土壤中的吸附-解吸行为的影响。结果表明,HA 有显著促进土壤对铜的吸附的趋势,但在碱性土壤中比在酸性土壤中的促进效果更为明显;而 CA 显著抑制碱性土壤对铜离子的吸附,对铜离子在酸性土壤中的吸附行为的影响随加入铜离子浓度的不同而异,低浓度时(<63.54 mg·L^{-1})CA 对铜离子的吸附有抑制作用,而随着铜离子浓度的升高,CA 又反过来促进土壤对铜离子的吸附。被碱性土壤吸附的铜离子很难用中性盐解吸出来。产生上述现象的原因可能与铜离子随 pH 变化的水解程度不同和不同类型 DOC 本身性质不同有关。土壤对铜吸附行为的变化有可能用来预测重金属对水体的污染潜力。

关键词:胡敏酸;柠檬酸;土壤;铜;吸附 - 解吸;pH

中图分类号:X53 **文献标识码**:A **文章编号**:1672-2043(2008)02-0583-07

Effect of Humic Acid and Citric Acid on Adsorption and Desorption of Copper in Different Soils

WANG Qing-yun[1,2], ZHAO Bing-zi[2], ZHANG Jia-bao[2],CHEN Jin-lin[1]

(1. College of Forest Resources and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. State Experimental Station of Agro-Ecosystem in Fengqiu, State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Behaviors of copper adsorption and desorption in various soils and their influencing factors are important parameters for evaluating the fate of copper in the environment. Batch experiments were conducted to investigate the effect of different dissolved organic carbon (DOC), i.e., humic acid (HA) and citric acid (CA), on the adsorption and desorption of copper in different soils. The addition of HA increased the adsorption of copper, with more considerable increase being observed in the alkaline soil than in the acid soil. On the other hand, CA decreased the copper adsorption in the alkaline soils, while in the acid soil, the effect of CA on the adsorption of copper varied with the concentration of added copper, with the effect changing from negative to positive when the concentration of added copper changed from less than 63.54 mg·L^{-1} to higher than 63.54 mg·L^{-1}. The copper adsorbed on the alkaline soil was difficult to be desorbed by neutral salt. The changes of copper hydrolysis with pH and the native properties of DOC might all contribute to the copper behaviors mentioned above. The copper adsorption-desorption in different soils might be useful for evaluating its potential contamination in the groundwater.

Keywords: humic acid; citric acid; soils; copper; adsorption-desorption; pH

铜(Cu)既是植物的必需营养元素,也是一种备受关注的金属污染物,关于土壤对铜离子的吸附行为及其影响因素的研究报道已经很多[1~3]。一般认为,土壤对铜的吸附与粘粒和有机质有关,pH 是影响铜在土壤中环境行为的关键因素,铜离子在碱性土壤中因水解而更容易受到土壤的吸附, 当土壤溶液 pH 由 4.5 升到 7 时,土壤对铜的吸附量急剧增加[4,5]。

随着污水灌溉和污泥土地的利用等,使土壤中引入了多种不同分子量的可溶性有机碳(DOC),它们对重金属有强烈的络合作用,形成稳定的、可溶的有机-重金属复合体,从而可能增加重金属离子的溶解度而

收稿日期:2007-05-22
基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410808);国家自然科学基金项目(30471375)
作者简介:王擎运(1979—),男,硕士研究生,主要从事重金属在环境中去向方面的研究。
通讯作者:赵炳梓 E-mail: bzhao@issas.ac.cn

改变它们在环境中的去向,而重金属离子在土壤中的吸附-解吸行为是评估它们在环境中去向的重要因素之一;另外,不同类型 DOC 由于其本身性质的差异对土壤中重金属的活性可能有不同的影响。胡敏酸(HA)和柠檬酸(CA)是土壤中两种比较常见的 DOC,胡敏酸含有多种功能基团可与土壤中重金属发生相互作用,但不同的 pH 对其环境行为具有明显的影响[6,7];柠檬酸含有 3 个羧基,对重金属具有较强的络合作用,但由于其容易溶解,对重金属的络合,显著地影响了土壤对重金属的吸附-解吸行为[8,9]。因此,本研究以铜为研究对象、以胡敏酸和柠檬酸为 DOC 代表,利用一次平衡法,系统研究两种不同 DOC 存在下铜在不同土壤上的吸附-解吸行为和吸附动力学行为,进而探讨两种 DOC 作用下铜在不同土壤中的吸附-解吸机理,评估不同 DOC 作用下铜在土壤环境中去向的变化。

1 材料与方法

1.1 供试土壤和有机酸

本文所采用的 3 种土壤分别为河南省封丘县大黑岗的砂质潮土、中国科学院封丘农业生态站内的壤质潮土和浙江湖州受人为影响较大的耕作层红壤性水稻土。所有土壤均采自土表 15 cm 左右,室温风干后,磨细过 2 mm 筛,备用。土壤基本性质见表 1。HA 和 CA 均为纯化学试剂,HA 为 SIGNA-ALDRICH 公司生产,主要化学成分为 C 490.10 $g\cdot kg^{-1}$、H 43.70 $g\cdot kg^{-1}$、N 7.10 $g\cdot kg^{-1}$,CA 为分析纯。

1.2 溶液配制

利用硝酸铜($Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$)配制成浓度为 635.40 $mg\cdot L^{-1}$ 的铜标准溶液作为母液,分别配制浓度为 1 000.00 $mg\cdot L^{-1}$ 的 HA 母液和浓度为 1 430.00 $mg\cdot L^{-1}$ 的 CA 母液,以使它们的含碳量相同。实验所需的各种溶液均由同一母液稀释而来。在 HA 母液溶解过程中调节 pH 值稳定在 10 以上,并不断搅动使其充分溶解。CA 易于溶解,母液溶解过程中不需要调节 pH。实验所需混合溶液的支持电解质为 KCl (浓度 745.50 $mg\cdot L^{-1}$,即 0.01 $mol\cdot L^{-1}$),利用 KOH 和 HCl 将混合溶液调节 pH 值稳定为 5.50。

1.3 实验方法

1.3.1 胡敏酸(HA)、柠檬酸(CA)存在对铜吸附和解吸的影响

加入的铜离子浓度分别为:6.35、31.77、63.54、127.08、190.62、317.70 $mg\cdot L^{-1}$ (即浓度分别为 0.10、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 $mmol\cdot L^{-1}$),HA (用 HA2 表示,下同)和 CA(CA2)浓度分别为 100 、143 $mg\cdot L^{-1}$ (即 HA2 和 CA2 的含碳量相同),以不加任何 DOC 的 Cu 溶液做对照。称取 1.00 g 土壤样品于 50 mL 塑料离心管中,加入 25 mL 含不同浓度铜离子和 DOC 的混合溶液,25 ℃室温条件下摇匀振荡 1 440 min,离心(3 000 $r\cdot min^{-1}$)10 min 后,取上清液测定 Cu 离子浓度,差减法计算土壤对铜的吸附量。然后向残留土加入 25 mL 745.50 $mg\cdot L^{-1}$ (即 0.01 $mol\cdot L^{-1}$) 的 KCl 溶液,摇匀振荡 1 440 min,测定铜的解吸量。根据吸附实验前后干湿土壤的重量计算残留液体,校正解吸量。所有实验两次重复。

1.3.2 HA、CA 存在对铜吸附动力学和解吸的影响

用浓度为 31.77 $mg\cdot L^{-1}$(即 0.50 $mol\cdot L^{-1}$)的铜离子与不同浓度的 HA 和 CA 配置成混合溶液,HA 的浓度分别为 10.00 $mg\cdot L^{-1}$ (HA1) 和 100.00 $mg\cdot L^{-1}$ (HA2),CA 的浓度分别为 14.30 $mg\cdot L^{-1}$ (CA1)和 143.00 $mg\cdot L^{-1}$(CA2),以不加任何 DOC 溶液做对照。称取 1.00 g 土壤样品于 50 mL 塑料离心管中,加入混合溶液,摇匀后分别振荡 10、20、30、60、120、720、1 440 min;向振荡 1 440 min 吸附实验后的残留土中加入 745.50 $mg\cdot L^{-1}$ (即 0.01 $mol\cdot L^{-1}$)的 KCl,按等温吸附的解吸方法测定解吸后土壤对铜离子的吸附量。所有实验两次重复。

1.4 测定方法

质地采用国际分类制;土壤颗粒分析采用吸管法;土壤有机质采用重铬酸钾容重法;CEC 采用乙酸铵法;铜浓度采用澳大利亚 GBC 932AA 型原子吸收分光光度计测定;pH 测定用上海精密仪器厂雷磁

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of the experimental soils

土壤	土壤质地/%			pH (H_2O)	SOM/%	CEC/$cmol\cdot kg^{-1}$
	砂粒	粉粒	粘粒			
砂质潮土	88.3	3.4	8.3	8.44	0.30	4.40
壤质潮土	76.3	11.2	12.5	8.18	1.14	7.95
红壤性水稻土	33.3	41.3	25.4	4.86	4.19	14.60

PHS-3C 型 pH 计。

2 结果与讨论

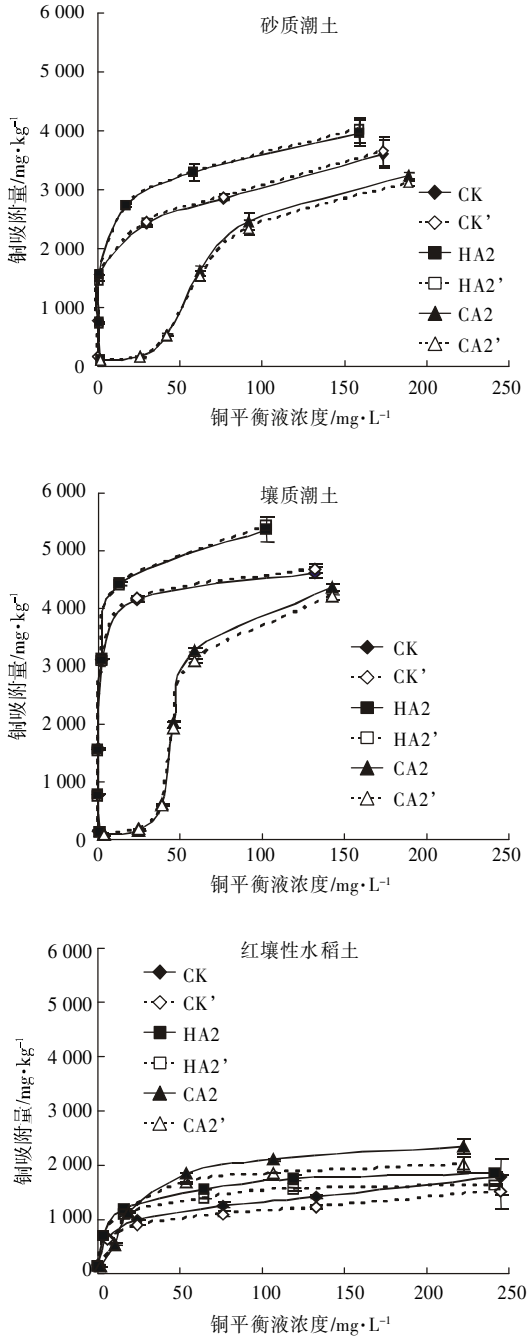
2.1 HA、CA 存在下土壤对铜吸附-解吸的影响

当土壤中存在等碳量的胡敏酸(HA2)和柠檬酸(CA2)时(浓度分别为 100.00 和 143.00 mg·L^{-1}), 它们对铜在不同土壤中的吸附-解吸行为的影响是不一样的。在砂质潮土和壤质潮土中,HA 显著增加土壤对铜的吸附,而 CA 则显著降低土壤对铜的吸附;在红壤性水稻土中,HA 有增加土壤吸附铜的趋势, 但 CA 对土壤吸附铜的影响随加入铜浓度的不同而异, 当铜浓度小于 63.54 mg·L^{-1} 时, CA 不利于土壤吸附铜, 但当大于该浓度时, CA 显著增加土壤对铜的吸附,并且 CA 的增加效果显著大于 HA(图 1)。

HA 是 DOC 中的重要成分,在 pH 大于 3 时开始解离,在大于 6 时强酸基团解离完成,弱酸基团开始解离,随着 pH 的升高,弱酸性的羧基等游离官能团的增加,使 HA 分子表面静电斥力增加,逐渐由团聚状态转变成网状结构,表面和内部均可结合一定的金属离子[3,6,10]。砂质潮土和壤质潮土的 pH 均大于 8(表 1),可以想象,在这两种碱性土壤中,大部分 HA 以网状结构存在,HA 与重金属离子结合后形成难溶的絮凝态物质,使土壤保持了有机碳和养分,又吸持了有毒的重金属离子[1,2];另一方面,HA 加入后增加了环境 pH 也有利于土壤对铜的吸附(图 2)[4],因此,HA 有增加碱性土壤对铜吸附的趋势,在铜浓度较高的情况下表现明显(图 1)。但当加入的铜离子浓度较低时(本实验条件下,当加入的铜离子浓度小于 63.54 mg·L^{-1} 时),吸附平衡后,溶液中 90% 以上的铜被吸附,与对照组相比,HA 的存在对铜在土壤中的吸附无明显影响,这可能与在碱性环境中铜水解后形成的羟基铜(对照)与加 HA 后形成的 HA-铜复合物均容易被土壤吸附有关。与相关的研究[7,10],认为 HA-铜络合物较为稳定,并随 pH 的升高有增强的趋势是一致的。

在红壤性水稻土中,HA 的存在促进促进了土壤对铜的吸附,这与相关研究[6,11]认为在酸性环境中 HA 大量以团聚状存在, 容易受到土壤的吸附是相同的;但团聚状 HA 与铜的络合仅限于表面活性基团,络合了少量的铜离子, 形成的土壤-HA-铜三元复合物比在碱性土壤中少,这也可能是导致 HA 在碱性土壤中比在酸性的红壤性水稻土中更能促进铜吸附的原因之一。

CA 比 HA 容易溶解, 含有多个羧基可与铜离子



CK、HA2 、CA2 和 CK'、HA2'、CA2'分别代表解吸前后土壤对铜的吸附,以下相同。

图 1 胡敏酸(HA)、柠檬酸(CA)存在下土壤对铜吸附-解吸的影响

Figure 1 Copper adsorption-desorption influenced by HA or CA

发生络合[8,9,12]。在砂质潮土和壤质潮土这样的碱性土壤中,CA 显著抑制土壤对铜的吸附,其抑制趋势随加入铜浓度的升高而有减弱趋势(图 1),因为在碱性土壤中, 铜水解形成大量容易被土壤吸附的羟基铜;而当加入 CA-铜络合物后, 铜的水解受到抑制, 同时

CA-铜络合物为可溶性,不容易进一步与土壤形成三元复合物,从而抑制土壤对铜的吸附。随着铜浓度的升高,CA 与铜的络合趋于饱和,没有被络合的铜依然可能通过水解而被土壤吸附,同时,吸附在土壤上的 CA 可能增加铜的可吸附位点[12],从而表现出随着加入铜浓度的升高,CA 抑制铜吸附的趋势减弱。

在酸性的红壤性水稻土中,铜主要以离子态存在,土壤通过离子交换形式吸附铜的机率比在碱性土壤中高;而当加入 CA-铜络合物后,在铜离子浓度较低时,绝大部分铜以 CA-铜络合物形式存在,从而抑制土壤对铜的吸附,随着铜浓度的升高,CA 与铜的络合趋于饱和,没有被络合的铜依然可能以离子态存在,但与对照相比,吸附位点可能由于 CA 的存在而增加,从而表现出对铜吸附量的增加。与 HA 相比,CA 促进铜在红壤性水稻土中吸附的效应更为明显,可能与土壤对铜的吸附在 pH 4.5~7 时较为敏感,而 CA 更能提升环境 pH(图 2)有关。

通过静电吸附在土壤中的重金属可以被中性盐所取代而解吸,而专性位点的吸附很难被中性盐解吸[13,14]。通过图 1,可以发现不同土壤对铜的主要吸附形式可能不一样,在砂质潮土和壤质潮土中,吸附等温线与解吸等温线几乎重叠,表明被吸附铜在该两种碱性土壤中几乎不可能通过中性盐解吸出来,该现象同时说明在碱性土壤中铜的吸附可能主要以专性位点吸附为主;而在红壤性水稻土中,解吸等温线中铜浓度低于相对应的吸附等温线中铜浓度,表明吸附在红壤性水稻中的铜比吸附在上述二种碱性土壤中的铜较容易被中性盐重新提取出来,同时也进一步证实上段所推测的通过离子交换形式吸附的铜在红壤性水稻土中比在碱性土壤中多的假设。

上述结果表示,在研究的 3 种土壤中,碱性的砂质潮土和壤质潮土比酸性的红壤性水稻土更容易截留环境溶液中的重金属铜,该结果同时也暗示我们:碱性环境中的重金属铜污染水体的可能性比酸性环境中小,而环境中 DOC 的引入随着 DOC 的不同而有可能增加或减弱土壤对铜的截留,但酸性环境中 DOC 的引入尽管有可能增加土壤对铜的吸附,但被吸附的铜在一定的外界条件下又可能重新解吸出来。

2.2 HA、CA 存在对铜在土壤中的吸附动力学的影响

上述静态吸附实验结果已经表明,当加入铜离子浓度大于 63.54 mg·L^{-1} 时,HA 可促进土壤对铜离子的吸附,当低于 63.54 mg·L^{-1} 时,HA 对碱性土壤吸附铜的影响不明显;CA 的加入显著降低碱性土壤吸附铜离子量,而在酸性土壤中的表现则依加入铜离子的浓度不同而异,当加入铜离子低于 63.54 mg·L^{-1} 时,CA 抑制土壤对铜离子的吸附,当大于该浓度时,CA 显著增加酸性土壤对铜离子的吸附量。下面主要讨论不同 DOC 浓度对铜离子在不同土壤中的吸附动力学行为的影响。

与静态吸附实验结果相一致的是,不管 HA 的施用浓度如何,其对砂质潮土和壤质潮土吸附铜离子的行为均无明显影响,因为该部分实验所用的铜离子浓度均为 31.77 mg·L^{-1};但在红壤性水稻土中,高浓度 HA(143 mg·L^{-1})促进土壤吸附铜离子量,随着浓度降低至 14.3 mg·L^{-1},其对吸附铜离子几乎没有影响。CA 显著降低土壤对铜离子的吸附量,随着 CA 用量从 CA2 降低至 CA1,其减低趋势明显减少,在红壤性水稻土中,CA1 用量对土壤吸附铜离子几乎没有影响(图 3)。

在砂质潮土和壤质潮土中,当加入铜离子低于 63.54 mg·L^{-1},浓度较低的情况下,吸附平衡后,HA 浓度的变化对铜的吸附无明显影响,这与上面静态吸附的研究是一致的,再次表明 HA-铜络合物和水解产生的羟基铜均有容易受到土壤吸附的可能。但在红壤性水稻土中,凝聚态的 HA-铜络合物因易于沉淀,通过形成土壤-DOC-铜三元复合物促进了土壤对铜的吸附,但随着 HA 浓度的降低而表现不明显,这可能与在低浓度的 HA 存在下,形成了少量的三元复合物有关。

CA 与铜的络合抑制铜的水解,显著地降低了两种碱性土壤对铜的吸附量,随着 CA 浓度的降低、对铜水解抑制作用的减弱,减少铜在碱性土壤中吸附的抑制作用。由上面静态吸附的研究可知,高浓度 CA(CA2)与土壤对铜的竞争吸附明显抑制了红壤性水稻土对铜的吸附,但随着 CA 浓度的降低,CA 络合了少量的铜离子,更多的铜以离子状态存在受到土壤的吸附,而对铜在土壤中的吸附产生了较小的影响。在 3 种土壤中,CA 因竞争吸附抑制了土壤对铜的吸附,并随着 CA 浓度的降低而减少,这表明 CA-铜络合物比较稳定、易于溶解,不容易受 pH 影响。

DOC 能否促进土壤对铜的吸附与 DOC 种类密切相关,当易于形成 DOC-铜-土壤三元复合物时则促进了土壤对铜的吸附,但溶解于液相中的 DOC 与铜的络合则抑制了土壤对铜的吸附[4,13]。上述结果表明,CA 与 HA 相比因具有较强的溶解能力,与铜的络合明显地抑制了土壤对铜的吸附,CA 用量变化对土

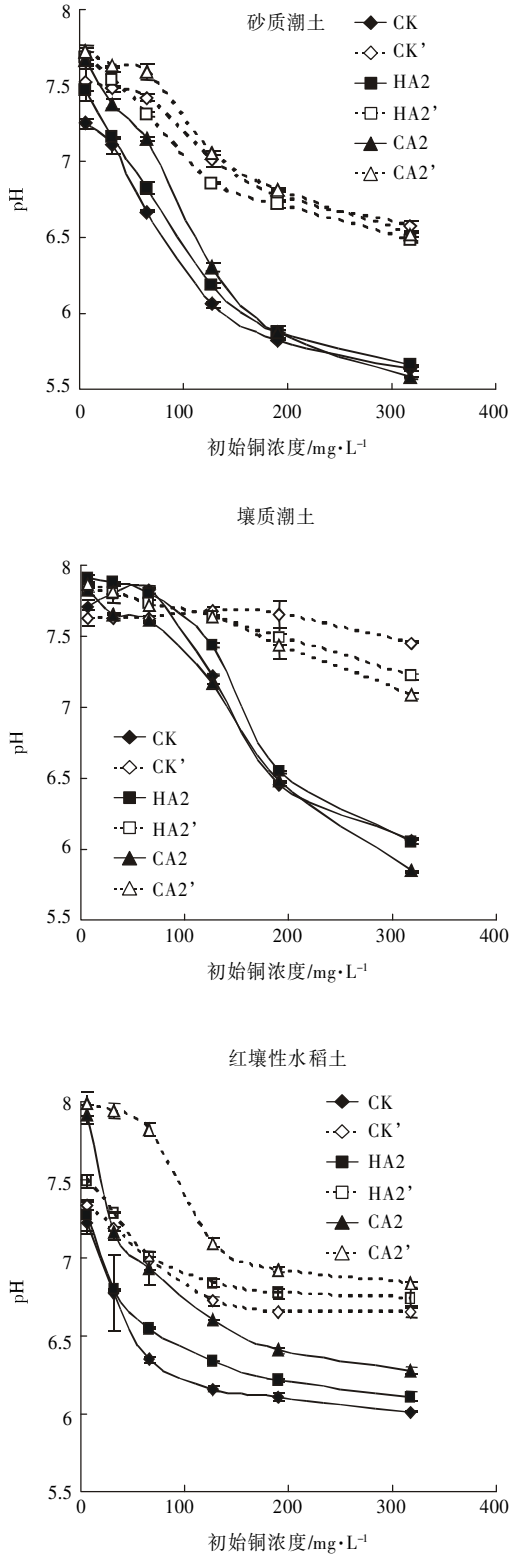


图 2 不同体系中铜吸附解吸前后平衡液 pH 的比较

Figure 2 Comparison of equilibrium solution pH in the different systems of adsorption and desorption

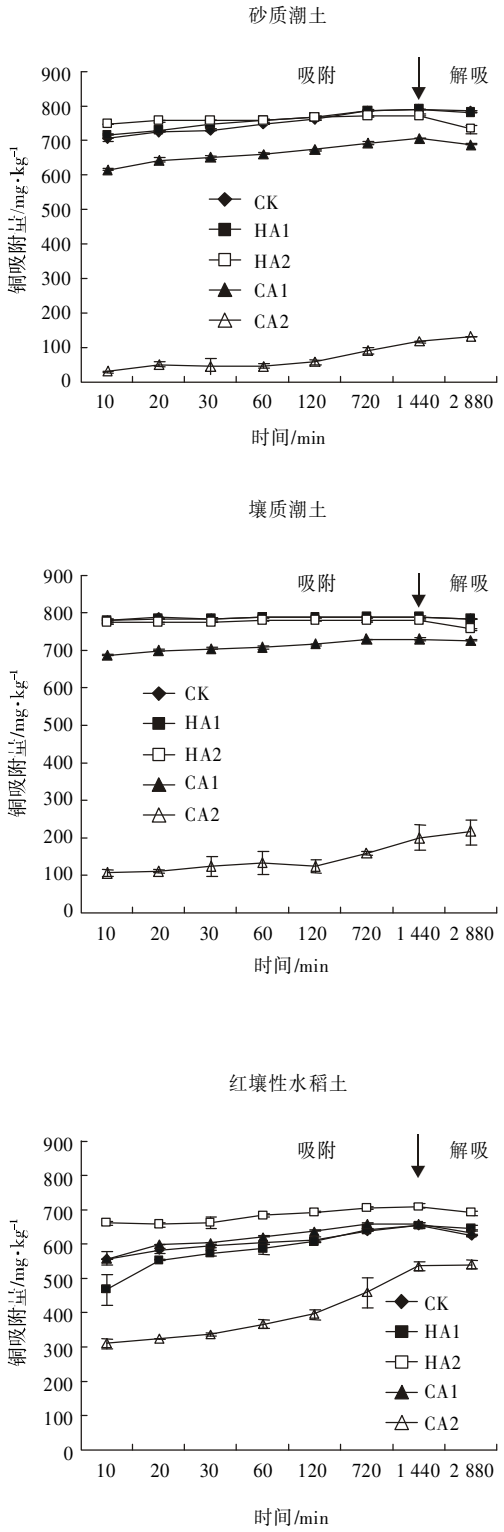


图 3 胡敏酸(HA)、柠檬酸(CA)对铜离子吸附动力学的影响

Figure 3 The effect of HA, CA on adsorption kinetics of copper in soils

壤吸附铜的影响比 HA 更为显著。

吸附时间是衡量土壤对重金属吸附行为的重要指标之一。图 3 同样表示土壤对铜的吸附均在很短时间内(10 min)即可基本达到平衡,施用 HA 对土壤吸附铜离子时间的影响不明显,但高浓度 CA 的加入则有延迟土壤吸附铜离子平衡时间到达的趋势,尤其在红壤性水稻土中。

这表明 HA-铜络合物很容易受到土壤的吸附,土壤专性位点对铜离子、水解产生的羟基铜和 HA-铜络合物的吸附均在较短时间内完成,不同浓度 HA 的存在对低浓度铜(31.77 mg·L^{-1})在土壤中的吸附动力学没有明显影响。

CA 与铜离子的络合抑制了铜离子的水解, 抑制了两种碱性土壤中对铜的吸附, 随着反应的进行,体系 pH 的升高,水解作用的加强,部分 CA 与土壤的结合增加了土壤表面可吸附位点,有增大其吸附量的趋势。由于 CA-铜络合物较为稳定,溶液含有较少的铜离子,而表现 CA 对铜在两种碱性土壤中吸附动力学影响的不明显。在红壤性水稻土中,CA 与土壤对铜的竞争吸附,抑制土壤对铜的吸附,随着反应进行,pH 由 4.8 上升到 5.16(图 4),明显高于对照组,铜离子水解作用显著加强,提高了土壤对铜的吸附能力。当 CA 浓度由 CA2 降至 CA1 时,CA 络合了少量的铜离子,同时对体系 pH 的影响明显降低,与对照组相比无明显差异(图 4),而对铜在红壤性水稻土中的动态吸附影响较少。

不同浓度 HA 对两种碱性土壤吸附量无明显影响,但在解吸实验中,在高浓度 HA2 的存在时,铜的解吸量略高于 HA1 存在下和对照组土壤对铜的解吸量,这可能是随着 pH 的升高,土壤表面负电荷的增加,土壤对胡敏酸的吸附能力有所降低有关[11],但两种碱性土壤表面负电荷所产生的静电斥力,对 HA 促进铜在土壤中吸附的影响并不明显,HA 明显促进了两种碱性土壤对铜的吸附。

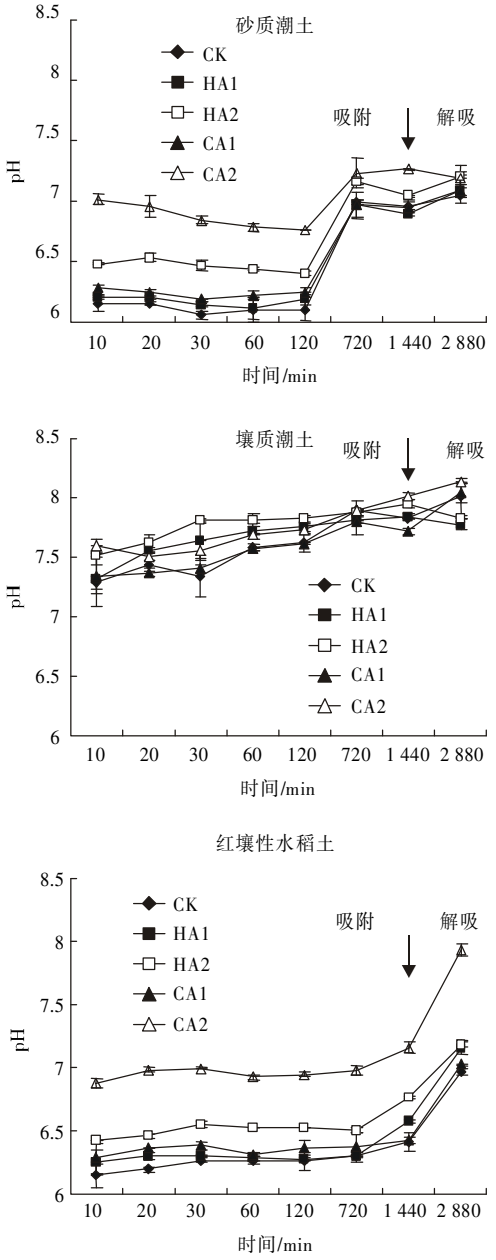


图 4 胡敏酸(HA)、柠檬酸(CA)对铜离子在 3 种土壤动态吸附中液体 pH 的影响

Figure 4 The effect of HA, CA on the solution pH of copper under kinetics adsorption in three soils

3 结论

两种可溶性有机碳(DOC)对铜在土壤中吸附行为的影响随土壤性质和加入铜离子浓度的不同而异:当加入铜离子浓度大于>63.54 mg·L^{-1} 时, 胡敏酸(HA)有显著促进土壤对铜的吸附的趋势,但在砂质潮土和壤质潮土这样的碱性土壤中比在酸性的红壤性水稻土中的促进效果更为明显;而不管加入的铜离子浓度如何,柠檬酸(CA)均显著抑制砂质潮土和壤质潮土对铜离子的吸附,在红壤性水稻土中的影响则随加入铜离子的浓度不同而呈完全相反效应,在铜离子浓度低于 63.54 mg·L^{-1} 时 CA 对铜离子的吸附有抑制作用,而随着铜离子浓度的升高,CA 又反过来促进土壤对铜离子的吸附。CA 用量变化对土壤吸附铜的影响比 HA 更为显著。用中性盐解吸被吸附铜离子的结果表明,吸附在碱性土壤上的铜离子比吸附在酸性

土壤上的铜更难解吸。产生上述现象的原因可能与下列因素有关:(1)铜离子本身的水解程度随着环境 pH 的升高而加强;(2)随着环境 pH 的升高,HA 的存在形态可能逐渐由团聚态转变成网状结构;(3)CA 比 HA 易于溶解,并且更能提升环境 pH 值。

上述研究结果同时表示,碱性土壤比酸性土壤更容易截留环境溶液中的重金属铜,也就是说,碱性环境中的重金属铜污染水体的潜力可能比酸性环境中小, 而环境中不同 DOC 的引入有可能增加或减弱土壤对铜的截留。本实验室正在进行的土柱迁移实验将进一步揭示和评估上述推测。

参考文献:

[1] 蒋煜峰,袁建梅,卢子扬,等. 腐殖酸对污灌土壤中 Cu、Cd、Pb、Zn 形态研究[J].西北师范大学学报,2005,6(41):42-46.

[2] 陈同斌,陈志军.土壤中溶解性有机质及其对污染物吸附和解吸行为的影响[J].植物营养与肥料科学,1998,4(3):201-210.

[3] Xu Zhonghou, Huang Manxiang, Gu Qingbao, et al. Competitive sorption behavior of copper(Ⅱ) and herbicide propisochlor on humic acids[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*,2005,287:422-427.

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

[5] 孙卫玲,赵　蓉,等.pH 对铜在黄土中吸持和其形态的影响[J].环境科学,2001,22(3):78~83.

[6] 杨亚提,张一平.土壤胡敏酸的解离及其与 Cu^{2+}络合特征[J].环境科学学报,2001,21(6):731-736.

[7] Ashok K Pandey, Shri Dhar Pandey, Virendra Misra. Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification[J].*Ecotoxicology and Environmental Safety*,2000,47:195-200.

[8] 罗洪亮,周　剑,等.有机酸对几种土壤吸附铜的影响[J].中国溶岩,2002,21(3):160-164.

[9] Malandrino M, Abollino O, Giacomino A, et al. Adsorption of heavy metals on vermiculite:Influence of pH and organic lingands [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*,2006,299:537-546.

[10] 李光林,魏世强.腐殖酸对铜的吸附解吸特征[J].生态环境,2003,12(1):4-7.

[11] Julide Hizal, Resat Apak. Modeling of copper(Ⅱ) and lead(Ⅱ) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*,2006,295:1-13.

[12] Kurt Lackovic, John D Well, Michael J Angove. Modeling the adsorption of Cd(Ⅱ) onto kaolinite and muloorina illite in the presence of citric acid[J].*Journal of Colloid and Interface Science*,2004,270:86-93.

[13] 徐仁扣,肖双成,季国亮.低分子有机酸影响可变电荷土壤吸附铜的机制[J].中国环境科学,2005,25(3):334-338.

[14] Xu Renkou, Zhao Anzhen, Ji Guoliang. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soil [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*,2003,264:322-326.