

·环境矿物学·

# 滩涂沉积物中腐殖酸对 Cr(Ⅲ) 的吸附平衡实验

李 英<sup>1</sup> 李树源<sup>2</sup> 杨洪年<sup>2</sup>

(1. 天津科技大学 海洋科学与工程学院, 天津 300457; 2. 大港油田 集输公司, 天津 300280)

**摘 要:** 近海滩涂是一类集中反映人类活动对地区环境影响的特定环境系统, 其沉积物中腐殖质对排入重金属的迁移规律有显著影响。本文以渤海近岸滩涂沉积物为分析对象, 提取其中腐殖酸, 对 Cr(Ⅲ) 进行吸附性能实验分析, 结果表明 0.1 g 的腐殖酸在室温条件下(20~25℃), pH 值在 4~5 之间, 在 Cr(Ⅲ) 的浓度达到 800 μg/mL 时可达到饱和吸附, 吸附量为 6.5 mg/g, 腐殖酸对 Cr(Ⅲ) 的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程。

**关键词:** 滩涂; 沉积物; 腐殖酸; 铬; 吸附

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2006)02-0157-05

## The adsorption of Cr(Ⅲ) on humic acid of the tideland sediments

LI Ying<sup>1</sup>, LI Shu-yuan<sup>2</sup> and YANG Hong-nian<sup>2</sup>

(1. College of Oceanic Science and Engineering, Tianjin Science and Technology University, Tianjin 300457, China;

2. Oil Transmission Company of Dagang Oilfield, Tianjin 300280, China)

**Abstract:** The tideland is a kind of special environment system, which can mirror influences from human being's activities, and the humus in the sediments will affect the moving laws of heavy metals. with the tideland sediments as the object of the study, the authors extracted the humic acid and tested the adsorption of Cr(Ⅲ) in water solution. The result shows that 0.1g humic acid can reach saturation adsorption under the anditions of room temperature (20~25℃), pH 4~5 and Cr(Ⅲ) concentration 800 μg/mL. The adsorption capacity is 6.5mg/g. The adsorption is fitted well to the Langmuir isotherm equation.

**Key word:** tideland; sediment; humic acid; chromium; adsorption

近岸及河口区是鱼虾幼体的重要生态环境(顾宏堪, 1996), 它集中反映了人类活动对该地区的影响程度。而滩涂沉积物作为这一区域的重要组成部分及环境信息的最主要载体, 一方面, 它通过对污染物的吸附和释放影响水质; 另一方面, 沉积物中污染物将对以沉积物为生境的底栖生物或其他生物产生毒害, 并可通过食物链对陆生生物及人类造成危害。此外, 许多污染物质, 如重金属及有机化合物等, 都趋向于积累在沉积物中, 它们在沉积物中的浓度约为水体中浓度的数百倍乃至数万倍, 而且沉积物中污染物的浓度在时间和空间上的变化比其在水中的变化相应要小。自上世纪 70 年代以来, 我国先后对珠江、长江、黄河口及大陆架等地区开展了河口及近海沉积物地球化学调查和研究, 其中特别注重对重金属等元素地球化学的研究(陈松等, 1989; 陈静生等,

1992; 蓝先洪, 1996; 陈春华等, 1999; 王贵等, 2002; 刘成等, 2003)。此外, 对局部地区, 如胶州湾、杭州湾、厦门近海、香港湾及大连湾等沉积物重金属的含量、来源及分布变化特征等也进行了取样研究。与水体相比, 沉积物中重金属具有丰度高、易于准确检测等特点, 因此, 研究滩涂沉积物中重金属污染物的行为是近岸及河口水域环境保护研究的重要内容, 具有重要的环境指示意义(张丽洁等, 2003)。

当前人类生产活动中应用铬化合物的行业如电镀、化工、印染、皮革等, 经济效益显著, 但随之而来的环境问题日益突出, 如生产过程中排放的相当一部分含铬废水等通过陆地径流和近海直接排污等方式造成对近岸海域环境的铬污染, 而具致癌作用的铬污染物质必将随着海岸生态系统中食物链的迁移, 最终危及人类健康(郭斌等, 1998; 薛岚, 2001)。广泛

收稿日期: 2005-07-27; 修订日期: 2005-12-23

基金项目: 天津科技大学科学研究基金资助项目(20050211)

作者简介: 李 英(1975-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事环境化学的教学与研究工作。

存在于各类沉积物体系中的腐殖质,是生物化学稳定性很高的天然高分子有机物,具有比表面积大、结构复杂、带有多种活性官能团等特性(李克斌,1998)。它们可与金属离子进行离子交换、表面吸附、螯合作用等反应,对环境中重金属离子的迁移、转化及滞留有重要影响。

近年来国内外许多环境化学工作者开展了河、湖、煤炭中腐殖质及其对重金属相互作用的研究(王慎敏等,1999;王如阳等,1999;杨敏等,2001;王丹丽等,2001,2003;吕福荣等,2002;傅平青等,2002),其中针对重金属铬的专题研究多集中在对 Cr(VI)的吸附作用方面。而工业上使用铬的行业排放废水中所含的铬有 Cr(III),也有 Cr(VI)。由于 Cr(VI)易被有机物及其他还原剂还原,所以在排水口处的铬主要以 Cr(III)存在,而这些 Cr(III)又主要以胶体状态存在,易被其他颗粒物吸附,也能通过自身的聚集而沉于水底。另一方面,诸多相关研究集中在不同类型土壤、矿物中腐殖质的性能方面,而对近海滩涂这一特定环境要素中其沉积物腐殖质对排入的化学污染物迁移规律的研究报道很少(于瑞莲等,2005)。因此,本论文针对近岸及河口区环境系统,选取渤海湾北塘河口滩涂沉积物为分析对象,通过对提取得腐殖酸对 Cr(III)的吸附实验,探讨该类型沉积物中所含腐殖酸对 Cr(III)的吸附特性,为近岸及河口区这一特定环境系统接纳铬(III、VI)的环境容量(曾令庆等,1996)的确定提供理论指导及基础数据资料。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和试剂

主要仪器及设备有:WT2 恒温振荡器、HH.S 精密恒温水浴锅、DL-6000B 型冷冻离心机、VIS-723 型分光光度计、pHS-2 型数字酸度计和 PL303 型电子天平。实验所用标准 Cr(III)溶液由  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  分析纯配制,其他试剂氢氧化钠、高锰酸钾、亚硝酸钠、二苯碳酰二肼、盐酸、硝酸和硫酸等均为分析纯。

### 1.2 腐殖酸的提取

实验利用腐殖酸溶于碱而不溶于酸的特性设计:土壤及沉积物中腐殖质由难溶于水的钙离子、镁离子、铁离子、铝离子等络合的腐殖质,易溶于水的钾、钠等离子结合的腐殖质,以及极少量游离态存在的腐殖质等组成。采用氢氧化钠溶液提取腐殖质,在强碱性的介质中,能将土壤中的难溶于水和易溶于水的结合态的腐殖质,一次性络合成易溶于水的腐殖质钠盐,从而比较完全地将腐殖质提取出来。

提取腐殖质混合物后,再利用腐殖质物质中富里酸溶于酸,而腐殖酸不溶于酸的特性进行分离。使用非氧化性酸调节 pH 值使溶有腐殖酸的溶液呈酸性,从而使腐殖酸沉淀(杨敏等,2002a,2002b)。

腐殖酸的提取过程如下:

(1) 沉积物样品前处理:将渤海湾沽海域北塘河口区所取滩涂沉积物样品风干、研磨,用 100 目分样筛筛分(陈英旭

等,1994;杨克莲等,1994);

(2) 碱溶过程:用 0.5 mol/L 的 NaOH 提取液对沉积物样品进行稀碱法提取腐殖质,经水浴加热 1.5 h,上离心机分离;

(3) 酸析过程:取离心分离的上清液,用一定浓度的 HCl 溶液调 pH 值到 1,待沉淀完全后离心分离,沉淀、用水洗涤 2~3 次后上水浴锅,蒸干并烘干后所得黑色固体颗粒状物即腐殖酸。

本次实验按照上述稀碱法进行针对滩涂沉积物腐殖酸的提取,800 g 样品提取腐殖酸 5.67 g,提取产率为 0.709%。据相关文献研究,分析其提取产率较低的原因,在于渤海海域滩涂环境系统中沉积物有机质含量较低(李明等,2005)。

### 1.3 Cr(III)的分析测定

用  $\text{KMnO}_4$  氧化剂将吸附实验后反应液中 Cr(III)氧化为 Cr(VI),进而通过对 Cr(VI)的分析实现对 Cr(III)的反测定。Cr(VI)的分析采用高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法(曾令庆等,1996),即以二苯碳酰二肼为显色剂,用 723 分光光度计,于 540 nm 波长下测定其吸光度,通过标准系列实验数据确定吸光度与 Cr(VI)之间的线性相关方程,求出待测液中 Cr(VI)浓度值,即代表吸附实验后溶液中所剩 Cr(III)浓度值。

### 1.4 沉积物腐殖酸对 Cr(III)的吸附实验

实验主要分析不同浓度的 Cr(III)溶液在单位质量腐殖酸中的吸附量。取一定量的腐殖酸,加入 20 mL 一定浓度的 Cr(III)溶液,于 100 mL 具塞锥形瓶中并上恒温(25°C)振荡器振荡 16 h,至吸附平衡(周秉正等,2003);上离心机离心(4000 r/min)15 min,取上层清液 1 mL 稀释定容至 20 mL,并采用在酸性条件下(滴入稀硫酸、稀硝酸)加入  $\text{KMnO}_4$  氧化的方法实现反应液中 Cr(III)向 Cr(VI)的转化,运用前述二苯碳酰二肼分光光度法测定上清液中 Cr(VI)的吸光度。其中腐殖酸对 Cr(III)的吸附量(王如阳等,1999;于瑞莲等,2004)及吸附率分别由以下公式计算得出: $Q = 0.02(C_0 - C_e) \times m$ ,  $R = 100\% \times (C_0 - C_e) / C_0$ ,其中 Q 为单位吸附量(mg/g), $C_0$  为起始浓度(mg/L), $C_e$  为吸附后浓度(mg/L),m 为腐殖酸用量(g),R 为吸附率(%)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cr(III)初始浓度对单位吸附量的影响

作者所在课题组前期的研究工作表明,渤海海域近岸河口区水体中总铬浓度范围为 2~30  $\mu\text{g/L}$  之间。这一浓度水平低于国家海水水质一级标准(80  $\mu\text{g/L}$ )。本课题的研究为了寻求沉积物对铬的吸附机理,在实验操作中选取了较大跨度的浓度系列进行分析,为相关环境系统关于对重金属铬的最大环境容量的确立提供基础数据资料。

称取腐殖酸 0.1 g,吸附时间为 16 h,Cr(III)溶液的 pH

值为 4~5 (陈英旭等, 1994) (Cr<sup>3+</sup> 不发生沉淀作用) 进行吸附实验。测定不同浓度的 Cr( III ) 在每克腐殖酸中的吸附作用。Cr( III ) 的初始浓度分别为: 0. 975、1. 950、9. 750、48. 500、97. 500、195. 000、390. 000、780. 000 和 1 170. 000 mg/L, 分别对不同初始浓度的 Cr( III ) 溶液进行前述吸附实验, 数据见表 1。从表 1 中可以看出, 随着 Cr( III ) 初始浓度的增大, 腐殖酸对 Cr( III ) 的吸附量增大, 吸附率则呈减小的变化趋势。分别对表 1 中 Cr( III ) 初始浓度与单位吸附量、吸附率做两者间相关性变化曲线 (见图 1、图 2), 结果表明, Cr( III ) 初始浓度 < 100 mg/L 时, 其吸附量随初始浓度的增加表现出显著的增长趋势, 从 0. 110 mg/g 突增至 5. 181 mg/g, 而其吸附率也较高, 最高达 74. 124%; 当 Cr( III ) 初始浓度 > 100 mg/L 后, 腐殖酸对 Cr( III ) 的吸附量随初始浓度值的增加, 其增长趋缓, 吸附量只从 5. 181 mg/g 增至 6. 871 mg/g, 增长速度明显低于较低初始浓度范围, 同时吸附率也处于较低水平, 低于 20%。当 Cr( III ) 初始浓度为 1 170 mg/L 时, 腐殖酸对 Cr( III ) 的吸附量为 6. 871 mg/g, 相比前一个考察点 (初始浓度相差一倍) 只增长了不到 0. 14 mg, 增长速度很小, 可以认为其达到饱和和吸附, 吸附量为 6. 871 mg。这一饱和吸附量反映了该类沉积物中腐殖酸对 Cr( III ) 的吸纳水平。

前述腐殖酸的提取产率为 0. 709%, 从沉积物中所含腐殖酸的角度分析单位质量沉积物对 Cr( III ) 的饱和吸附量为

表 1 腐殖酸对 Cr( III ) 的吸附数据

Table 1 Adsorption of Cr( III ) on the sediment humic acid

<i>m/g</i>	$C_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_e/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$Q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	<i>R/%</i>
0.099 7	1 170.000	1 135.75	6.871	2.927
0.099 4	780.000	746.52	6.737	4.293
0.101 3	390.000	357.97	6.324	8.213
0.102 4	195.000	167.69	5.335	14.007
0.102 9	97.500	70.85	5.181	27.337
0.104 7	48.500	22.21	5.023	54.216
0.100 1	9.750	2.52	1.444	74.124
0.100 8	1.950	0.65	0.257	66.457
0.104 8	0.975	0.40	0.110	59.051

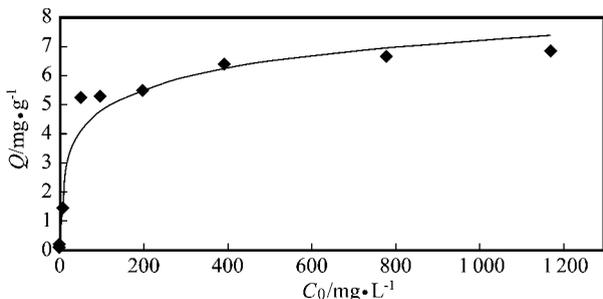


图 1 腐殖酸对 Cr( III ) 的吸附平衡曲线

Fig. 1 Adsorption saturation curve for Cr( III ) on humic acid

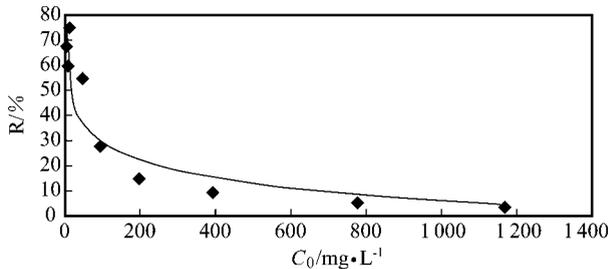


图 2 腐殖酸对 Cr( III ) 的吸附效率变化曲线

Fig. 2 Adsorption efficiency curve for Cr( III ) on humic acid

0. 048mg/g。但这一吸附量尚不能完全反映该类沉积物对重金属 Cr( III ) 吸纳容量, 其容量水平还与沉积物中所含有的粘土矿物对重金属 Cr( III ) 的吸附性能有关, 也就是说, 该类沉积物对 Cr( III ) 的总吸纳水平将取决于腐殖酸和粘土矿物两者共同作用的结果。关于该类沉积物其粘土矿物相组成及其对重金属吸附性能的研究将是该课题的另一重要分支, 相关内容也将另有文章展开论述。

2.2 腐殖酸对 Cr( III ) 的等温吸附线

表 1 所示吸附后浓度是经过 16 h 的振荡过程后溶液中 Cr( III ) 的浓度, 即各浓度原液经腐殖酸吸附作用后的平衡浓度。根据平衡浓度和吸附量做出腐殖酸对 Cr( III ) 的等温吸附线, 见图 3。经过进一步线性拟合 (戴树桂, 1997; 杨敏等, 2001; 吴萍等, 2003) 发现, 滩涂沉积物中腐殖酸在室温下吸附 Cr( III ) 符合 Langmuir 型吸附等温线 (图 4), 拟合方程为:  $C_e/Q = 0. 143 7 C_e + 3. 378$ 。该拟合方程的相关系数为 0. 998 9, 说明该腐殖酸对 Cr( III ) 的吸附在 pH 值为 4~5 条件时为单分子层吸附, 主要是通过与腐殖酸活性基团上阳离子之间的交换过程来实现对 Cr( III ) 的吸附 (刘翠霞等, 1996)。

3 结语

(1) 从渤海塘沽近岸海域北塘河口区滩涂沉积物中所提

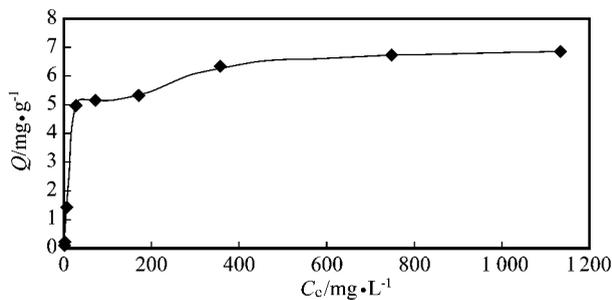


图 3 腐殖酸对 Cr( III ) 的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms for the tested Cr( III ) on humic acid

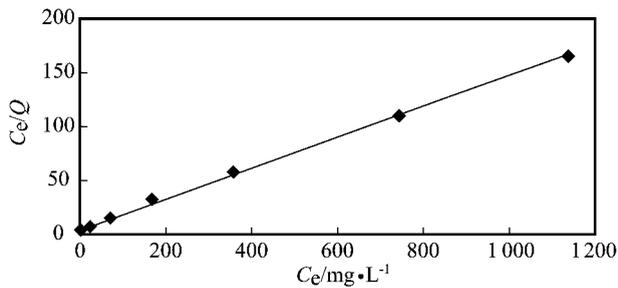


图 4 腐殖酸对 Cr(III) 的 Langmuir 型吸附等温线拟合曲线

Fig. 4 Nonlinear fitting curve of Langmuir for adsorption of Cr(III) on humic acid

取出的棕黑色腐殖酸对 Cr(III) 的吸附过程表现为吸附量随 Cr(III) 溶液浓度的增加呈对数型曲线的增长趋势,而吸附效率则表现为与其相反的变化规律。

(2) 在室温条件下(20~25℃)0.1 g 的滩涂沉积物中腐殖酸在 pH 值 4~5 条件下,在 Cr(III) 的浓度达到 1170 mg/L 左右可以达到饱和吸附,饱和吸附量为 6.5 mg/g。单就腐殖酸的角度来看,每克沉积物对 Cr(III) 具有 0.048 mg 的吸纳能力,因此在针对近岸及河口区水体环境系统进行环境质量及生态风险评价工作中,应充分考虑沉积物对重金属的迁移作用。正确确定其对重金属污染物吸纳能力将是客观评价的基础。

(3) 研究区滩涂沉积物中腐殖酸对 Cr(III) 吸附作用符合 Langmuir 型吸附等温线,其机理为 Cr(III) 与腐殖酸活性基团上阳离子之间发生交换而被吸附。

## References

Chen Chunhua, Wang Zhengfang and Lü Haiyan. 1999. Behavior features of heavy metals in the Haikou Bay waters [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 21(1): 41~47 (in Chinese).

Chen Song, Liao Wenzhuo and Xu Aiyu. 1989. Moving in the interface between the sediments and the sea-water for the heavy metals in the estuary [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 11(6): 713~721 (in Chinese).

Chen Yingxu, Luo Yongming, Zhu Yongguan, *et al.* 1994. Study on chemical action of chromium in soil [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 31(1): 77~85 (in Chinese).

Dai Shugui. 1997. *Environmental Chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 121~122 (in Chinese).

Fu Pingqing, Liu Congqiang, Wan Yingxin, *et al.* 2002. Review of the effects of humic substances on heavy metal behavior in aquatic environments [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 21(4): 277~281 (in Chinese).

Gu Hongkan. 1996. Analysis, species, distribution, toxicity and ecological environment of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  in estuarine water [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 27(3): 336~339 (in Chinese).

Guo Bin, Ren Ailing and Guo Jing. 1998. Study on the pollution of wastewater containing chromium (VI) to groundwater and soil [J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 11(1): 11~13 (in Chinese).

Li Haiming, Zheng Xilai and Liu Xianbing. 2005. Law of oil contaminations migrated-transformed to sediment of Bohai's tidal flat [J]. *Marine Environmental Science*, 24(3): 9~12 (in Chinese).

Li Kebin. 1998. Extraction and Characterization of Humic Acid in Soil [J]. *Shanxi Chemical Industry*, 27(4): 11~13 (in Chinese).

Liu Cheng, Wang Zhaoyin, He Yun, *et al.* 2003. Investigation on sediment quality of the river mouths around Bohai Bay [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 23(1): 58~63 (in Chinese).

Liu Cuixia, Deng Changliang and Xu Haining. 1996. Adsorption and reduction of Longkous He coal on chromium in wastewater [J]. *Environmental Protection in Chemical Engineering*, 6: 337~342 (in Chinese).

Lü Furong and Liu Yan. 2002. Study on adsorption of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  on humic acid [J]. *Journal of Dalian University*, 23(4): 63~67 (in Chinese).

Wang Danli, Guan Zichuan and Wang Ende. 2003. Adsorption of heavy metal ions onto humus [J]. *Gold*, 24(1): 47~49 (in Chinese).

Wang Danli and Wang Ende. 2001. Adsorption of heavy metal ions in aqueous solution onto goethite and humic [J]. *Journal of Safety and Environment*, 1(4): 1~4 (in Chinese).

Wang Gui and Zhang Lijie. 2002. Study on distribution and features of heavy metals in the estuary sediments [J]. *Marine Geology Letters*, 18(12): 1~5 (in Chinese).

Wang Ruyang, Wang Hong and Liu Xiaofang. 1999. Adsorption characteristic test on lignite humic acid for chromium (VI) [J]. *Journal of Yunnan Institute of the Nationalities (Natural Sciences Edition)*, 8(4): 41~44 (in Chinese).

Wang Shenmin, Zhou Qun, Zhen Jie, *et al.* 1999. To deal with wastewater which contained heavy metals by peat humic acid [J]. *China Coal*, 25(3): 40~41 (in Chinese).

Wu Ping, Yang Guipeng and Zhao Runde. 2003. Adsorption of phenol onto ocean sediments [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 34(4): 345~352 (in Chinese).

Xue Lan. 2001. Movement of the source of metal pollutant in natural water and its control [J]. *Journal of Ningde Teachers College (Natural Science)*, 13(4): 372~406 (in Chinese).

Yang Kelian, Chen Fuhua and Shao Hongbo. 1994. Extraction and characterization of humic substances in the surface sediment from Haihe estuary [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis*, (4): 26~30 (in Chinese).

Yang Min, Wang Hongbin, Luo Xiuhong, *et al.* 2002a. Research on extractant of humic acid from swampy soil by pyrophosphoric acid [J]. *Journal of Yunnan University for Nationalities (natural sciences edition)*, 11(2): 100~102 (in Chinese).

Yang Min, Wang Hongbin and Ning Ping. 2001. Study on extraction of humic acid from soil and its adsorption capability [J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 20(12): 595~597 (in Chinese).

- Yang Min, Wang Hongbin, Ning Ping, *et al.* 2002b. Extracting of humic acid from swampy soil by dilute base[J]. *Chemical World*, (7):351-353(in Chinese).
- Yu Ruilian and Hu Gongren. 2004. Adsorption characteristics of phenol on the tidal flat sediments in Quanzhou Bay[J]. *Ecology and environment*, 13(4):535-537(in Chinese).
- Yu Ruilian and Hu Gongren. 2005. Sorption properties of Cu(II) on the tidal flat sediments in Quanzhou gulf, Fujian[J]. *Earth and Environment*, 23(1):93-96(in Chinese).
- Zeng Lingqing, Liu Yufeng and Liu Yuehua. 1996. Adsorption characteristics of chromium on the Huang River's alluvium[J]. *People Huang River*, 6:13-15(in Chinese).
- Zhang Lijie, Wang Gui, Yao De, *et al.* 2003. Study of heavy metals in the offing sediments and its environmental meaning[J]. *Marine Geology Letters*, 19(3):6-9(in Chinese).
- Zhou Binzheng, Yuan Zeli, An Ding, *et al.* 2003. Study of the effect adsorption of soil humus to Phenolic[J]. *Journal of Guizhou University(Natural Sciences)*, 20(2):187-189(in Chinese).
- ### 附中文参考文献
- 陈春华, 王正方, 吕海燕. 1999. 海口湾海水重金属的行为特征[J]. *海洋学报*, 21(1):41-47.
- 陈静生, 周家义. 1992. 中国水环境重金属研究[M]. 南京: 南京大学出版社.
- 陈松, 廖文卓, 许爱玉. 1989. 河口重金属在沉积物-海水的界面转移[J]. *海洋学报*, 11(6):713-721.
- 陈英旭, 骆永明, 朱永官, 等. 1994. 土壤中铬的化学行为研究 V. 土壤对 Cr(III) 吸附和沉淀作用的影响因素[J]. *土壤学报*, 31(1):77-85.
- 戴树桂. 1997. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 121-122.
- 傅平青, 刘丛强, 万鹰昕, 等. 2002. 水环境中腐殖质对重金属吸附行为的影响[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 21(4):277-281.
- 顾宏堪. 1996. 河口水  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  的分析、形式、分布、毒性与生态环境[J]. *海洋与湖沼*, 27(3):336-339.
- 郭斌, 任爱玲, 郭静. 1998. 含铬(VI)污水对地下水、土壤污染的研究[J]. *城市环境与城市生态*, 11(1):11-13.
- 蓝先洪. 1996. 珠江口沉积物的地球化学研究, 中国主要河口的生物地球化学研究——化学物质的迁移与环境[M]. 北京: 海洋出版社, 37-53.
- 李海明, 郑西来, 刘宪斌. 2005. 渤海滩涂沉积物中石油污染物的迁移-转化规律研究[J]. *海洋环境科学*, 24(3):9-12.
- 李克斌. 1998. 土壤腐殖酸的提取及表征[J]. *陕西化工*, 27(4):11-13.
- 刘成, 王兆印, 何耘, 等. 2003. 环渤海湾诸河口底质现状的调查研究[J]. *环境科学学报*, 23(1):58-63.
- 刘翠霞, 邓昌亮, 徐海宁. 1996. 龙口褐煤对废水中 Cr(VI) 吸附与还原[J]. *化工环保*, 6:337-342.
- 吕福荣, 刘艳. 2002. 腐殖酸对钴、镉作用的研究[J]. *大连大学学报*, 23(4):63-67.
- 王丹丽, 关子川, 王恩德. 2003. 腐殖质对重金属离子的吸附作用[J]. *黄金*, 24(1):47-49.
- 王丹丽, 王恩德. 2001. 针铁矿及腐殖质对水体重金属离子的吸附作用[J]. *安全与环境学报*, 1(4):1-4.
- 王贵, 张丽洁. 2002. 海湾河口沉积物重金属分布特征及形态研究[J]. *海洋地质动态*, 18(12):1-5.
- 王如阳, 王泓, 刘晓芳. 1999. 褐煤腐殖酸对 Cr(VI) 离子吸附物性试验[J]. *云南民族学院学报(自然科学版)*, 4(8):41-44.
- 王慎敏, 周群, 甄捷, 等. 1999. 用改性泥煤腐殖酸净化剂处理含重金属离子废水[J]. *中国煤炭*, 25(3):40-41.
- 吴萍, 杨桂朋, 赵润德. 2003. 苯酚在海洋沉积物上的吸附作用[J]. *海洋与湖沼*, 34(4):345-352.
- 薛岚. 2001. 天然水体中金属污染物的来源迁移与控制[J]. *宁德师专学报(自然科学版)*, 13(4):372-406.
- 杨克莲, 陈甫华, 邵洪波. 1994. 海口河口水体表层底质中腐殖质的提取及提取表征[J]. *南开大学学报(自然科学版)*, (4):26-30.
- 杨敏, 王红斌, 罗秀红, 等. 2002a. 焦磷酸钠法从沼泽土中提取腐殖酸的实验研究[J]. *云南民族学院学报*, 11(2):100-102.
- 杨敏, 王红斌, 宁平. 2001. 山基土中腐殖酸的提取及吸附性能研究[J]. *上海环境科学*, 20(12):595-597.
- 杨敏, 王红斌, 宁平, 等. 2002b. 云南沼泽土中提取腐殖酸的研究[J]. *化学世界*, (7):351-353.
- 于瑞莲, 胡恭任. 2004. 苯酚在滩涂沉积物上的吸附特性[J]. *生态环境*, 13(4):535-537.
- 于瑞莲, 胡恭任. 2005. 泉州湾滩涂沉积物对 Cu(II) 的吸附实验[J]. *地球与环境*, 23(1):93-96.
- 曾令庆, 刘玉凤, 刘月华. 1996. 黄河冲积土壤对三价铬、六价铬的吸附特性[J]. *人民黄河*, 6:13-15.
- 张丽洁, 王贵, 姚德, 等. 2003. 近海沉积物重金属研究及环境意义[J]. *海洋地质动态*, 19(3):6-9.
- 周秉正, 袁泽利, 安定, 等. 2003. 土壤腐殖质对苯酚的吸附作用研究[J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 20(2):187-189.