

胡敏酸在高岭土上的吸附行为

李爱民, 朱 燕, 代静玉

(南京农业大学 资源与环境科学学院 环境工程系, 江苏 南京 210095)

摘 要: 研究了胡敏酸在高岭土上的吸附行为, 并运用 X 衍射、红外光谱和热重等分析方法, 对复合前后的高岭土进行分析。结果表明, 连续洗涤 6 次后, 可获得稳定的胡敏酸-高岭土复合物; 胡敏酸在高岭土上的吸附符合 Freundlich 吸附模式, K_f 为 0.857; 高岭土-胡敏酸复合物的红外光谱出现了明显的 C-H 振动吸收峰; 吸附行为主要表现为化学吸附, 发生在铝的表面羟基吸附位上。

关键词: 高岭土; 胡敏酸; 吸附行为; X 衍射; 红外光谱; 热重分析

中图分类号: P578.965; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)02-0145-06

The adsorption behavior of humic acid on kaolin

LI Ai_min, ZHU Yan and DAI Jing_yu

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: In this paper, the adsorption behavior of humic acid (HA) on kaolin was investigated and the characteristics of HA-kaolin complexes were studied by means of X-ray diffraction pattern, TGA and IR. According to the results obtained, when the HA-kaolin complexes are washed six times, the HA can be stably combined with the kaolin; the Freundlich-type equation can describe the adsorption isotherm of HA on kaolin well, and the K_f of HA on kaolin is 0.857; there exist apparent absorption peaks of hydrocarbon in the IR; chemical adsorption plays a major role in the interaction between HA and kaolinite, and the adsorption behavior mainly takes place on the hydroxyl sites of aluminum.

Key words: kaolin; humic acid; adsorption behavior; XRD; IR; TGA

胡敏酸是一种高分子有机化合物, 通过阴离子交换、配位体交换和氢键等(Greenland, 1970)方式吸附在粘土矿物上, 形成有机-无机复合物。其作用机理十分复杂, 早在 20 世纪 40 年代国外就有报道, 国内最近几年也有研究, 但至今仍无明确答案。胡敏酸与有机污染物、重金属之间存在着很强的亲合力, 因此, 胡敏酸-粘土复合物容易与环境中的污染物发生吸附, 从而对修复环境、研究全球碳的固定有着重要意义。

本文以高岭土、胡敏酸为材料合成稳定的有机-

无机复合物, 探讨其吸附特征, 并借 X 衍射、红外光谱、热重等分析方法研究高岭土-胡敏酸复合物的化学特性及高岭土与胡敏酸结合可能存在的规律。

1 材料和方法

1.1 高岭土和胡敏酸

本实验所用的高岭土为国家标准物质 [GB(E) 070047 非金属矿石标准物质, 高岭石占 96%, 其他为叶腊石、石英], 由地质矿产部南京综合岩矿测试

收稿日期: 2004-07-08; 修订日期: 2004-11-17

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(40231016)

作者简介: 李爱民(1980-), 男, 硕士研究生, 环境工程专业, E-mail: lamhn@163.com; 通讯作者: 代静玉, 电话: 025-84395210, E-mail: daijingyu@263.net。

中心提供, 实验中不做任何进一步处理。高岭土的部分特性如下: 化学组成 ($w_B/\%$) 为 SiO_2 46.03, Al_2O_3 38.78, Fe_2O_3 0.10, MnO 0.004, CaO 0.12, MgO 0.059, K_2O 0.016, H_2O^+ 14.29, 比表面积为 $67.6 \text{ m}^2/\text{g}$, CEC 值为 $7.200 \text{ mmol}/100 \text{ g}$, pH 值为 5.1。粒度分析结果为 $< 1\mu\text{m}$ 者占 31.5%, $1\sim 2\mu\text{m}$ 者为 9.4%, $2\sim 5\mu\text{m}$ 者占 17.0%, $5\sim 10\mu\text{m}$ 者占 20.4%, $10\sim 20\mu\text{m}$ 者占 7.9%, $20\sim 30\mu\text{m}$ 者占 4.1%, $30\sim 50\mu\text{m}$ 者占 5.6%, $> 50\mu\text{m}$ 者占 4.1%。胡敏酸(HA)是采用国际腐殖酸协会分组制备方法, 从黑土(采自吉林农业大学水田试验田, 草甸黑土)中提取, 元素分析结果如下: 元素组成为 C 43.600%, H 31.020%, O 22.130%, N 2.260%, 官能团组成 (mmol/L) 为 $-\text{COOH}$ 6.200, $-\text{C}=\text{O}$ 8.400, $-\text{OH}$ 1.100, $\text{Pr}-\text{OH}$ 5.000。

1.2 仪器

恒温振荡器(ZD85)、离心机(Anake TDL_40B)、TOC_5000A、PHS_3C 精密 pH 计热分析仪(岛津 DT-30B), 以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 从 20°C 升到 700°C , 记录失重曲线, 并进行求导。

日本理学 D/max_B 型衍射仪: 铜靶 $\text{CuK}\alpha$, 30 kV, 20 mA; 扫描速度 $16^\circ/\text{min}$; 步长 0.02° ; 扫描范围 $3^\circ\sim 40^\circ$ 。

傅里叶变换红外光谱计(FTIR Nexus 870), 用 KBr 压片法测定红外光谱。

1.3 方法的确立

在高岭土与胡敏酸的吸附研究过程中, 吸附条件(pH、离子强度、土液比、时间和洗涤次数等)是重要的因素, 因此, 先确立吸附方式。

1.3.1 pH 值和离子强度

溶液的 pH 值影响高岭土中铝的形态, 进而影响胡敏酸在高岭土上的吸附方式。吴宏海等(2003)研究表明, 在 pH 1.5~5 范围内, 胡敏酸在高岭土上的吸附量随 pH 值降低而增加, 这归因于低 pH 有利于胡敏酸聚沉, pH 至 1.5 时胡敏酸凝聚沉淀析出, pH > 5 时胡敏酸水溶性升高, 聚沉作用减弱。因此为了尽可能地减少聚沉作用对吸附结果的影响, 更准确地研究胡敏酸与高岭土间的作用机理, pH 控制在到 6.5 左右。

万鹰昕等(2003)的实验结果表明, 在 pH 值相同的条件下, 离子强度的增加有利于胡敏酸在高岭土上的吸附, 这归结于高离子强度条件下, 由于静电作用胡敏酸被压缩, 致使其空间结构发生改变。离子

强度较低($I=0$ 或 $I=0.001$) 时, 胡敏酸的空间结构更为开放, 呈线状, 因而高岭土单位面积上吸附胡敏酸的量减少。但考虑到高岭石为 1:1 粘土矿物, 阳离子交换量 CEC 较小, 离子交换作用对吸附的贡献相对较弱, 因此, 在实验中没有加支持电解质。

1.3.2 振荡时间和土液比

振荡时间对吸附结果有重要影响。Evans (1959) 的研究表明, 90% 的吸附反应发生在 1 h 以内, 最终完成则需 24 h 左右。为了使吸附达到平衡, 同时防止振荡时间过长而引起胡敏酸水解、微生物降解等现象的发生, 振荡时间控制在 20 h 是合理的。参照 Terashima 等(2003)的方法, 将土液比设为 1:200。

1.3.3 洗涤次数

清洗: 将离心后的上清液小心倾入 250 mL 三角瓶中, 再加入约 15 mL 的蒸馏水于离心管中, 用玻璃棒均匀搅拌悬浮液 30 次, 再离心。反复操作, 记录洗涤次数。

图 1 体现了不同清洗次数对吸附结果的影响。曲线显示, 清洗 3 次后 HA 在高岭土上的吸附量明显大于清洗 6 次后的吸附量, 而且在实验范围内随着 HA 浓度的增加, 清洗液中的有机碳浓度呈上升趋势。清洗 6 次后上清液中的有机碳浓度基本稳定, 说明清洗不彻底会导致一部分 HA 覆盖在复合体表面, 并非真正吸附。因而, 要获得稳定的胡敏酸-高岭土复合体, 至少清洗 6 次。

综合以上条件, 本实验采用如下方法:

胡敏酸溶液配制如下: 先用 0.1 M 的氢氧化钠

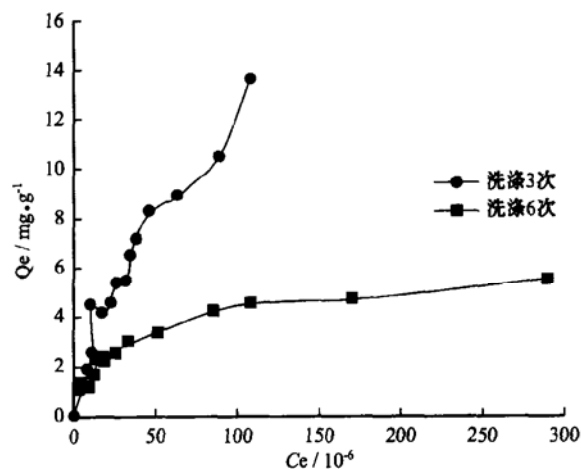


图 1 洗涤次数对吸附结果的影响

Fig. 1 The effects of washing times on adsorption results

溶解胡敏酸, 然后转入透析袋中透析, 使胡敏酸溶液的 pH 值为 6.7 (胡敏酸仍为溶解态), 备用。称取 10 份 0.100 g 高岭土于 100 mL 离心管中, 再分别移入 0.2、4、6、8、10、12、14、16、18、20 mL 配置好的胡敏酸溶液, 土液比设为 1:200 (不足 20 mL 补加去离子水), 均匀搅拌, 恒温振荡 (25 °C, 100 r/min) 20 h, 静置 24 h, 平衡后离心 (3 000 r/min, 10 min), 沉淀, 洗涤 6 次, 收集上清液, 定容后用 TOC 仪测定其总有机碳含量。

2 结果与讨论

2.1 高岭土与胡敏酸的吸附曲线

高岭土对胡敏酸的吸附量与溶液中的胡敏酸平衡浓度间的关系如图 2 所示, 在低浓度 ($3.6 \times 10^{-6} \sim 51.7 \times 10^{-6}$) 范围内线性相关, 即随着胡敏酸含量的增大, 高岭土对胡敏酸的吸附量呈线性上升。随后, 曲线上升速度有所减缓, 但浓度增大到 200×10^{-6} 时, 仍没有出现吸附饱和现象。为了进一步了解吸附机理, 分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合吸附结果。用 Langmuir 和 Freundlich 方程模拟 HA 在高岭土上的吸附结果各参数列于表 1。Freundlich 方程模拟吸附结果的相关系数 R^2 可达 0.971, K_f 为 0.857; 而 Langmuir 方程模拟数据的相

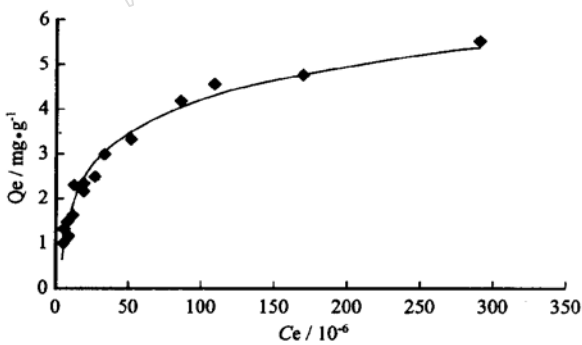


图 2 HA 在高岭土上的等温吸附曲线

Fig. 2 Adsorption isotherm of HA on kaolin

表 1 吸附等温线拟合参数

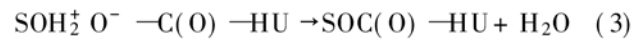
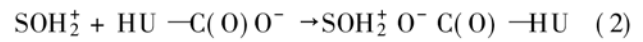
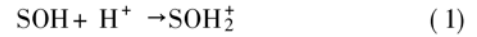
Table 1 Simulating parameters for adsorption of HA on kaolin

常数	Langmuir			Freundlich		
	Q_0	A	R^2	K_f	1/n	R^2
高岭土	3.099	4.818	0.864	0.857	0.387	0.971

注: Q_0 —单位表面上达到饱和时间的最大吸附量 (mg/g); A—常数。

关系系数只有 0.864, 表明吸附等温曲线更加符合 F 型, 这与国内外的一些研究结果一致 (Murphy *et al.*, 1990; 王旭东等, 2000)。

Murphy (1994) Schlautman 等(1994) 认为吸附反应可表示如下:



式中, SOH 为高岭石表面的羟基, $HU -C(O)O^-$ 为胡敏酸的羧基。

其中(1)式是表面质子化过程, 其程度与高岭石的比表面积及溶液的 pH 值有关, (2)式中胡敏酸的羧基与高岭石表面的羟基发生配合反应形成外圈化合物, 由反应(3)生成内圈配合物。Evens(1959)认为胡敏酸在钙基膨润土上的吸附行为主要是由钙离子键桥作用造成的, 并非是范德华力引起, 而对胡敏酸与高岭石间的作用机理没有解释。在 $pH < 5$ 的酸性条件下, Al^{3+} 的含量大于羟基铝离子的含量, 有利于反应(1)的发生。同时, 胡敏酸的絮凝作用会大大增强, 使表面配位不起主要作用。在 $pH 5 \sim 7$ 范围内羟基铝离子的含量高于 Al^{3+} , 铝主要以羟基铝的形式存在, $pH 6 \sim 7$ 时可以形成少量带正电荷的 $Al(OH)_3$ 胶体 (主要是 $AlOH_2^{0.5}$), 质子化的程度和速率没有酸性条件下那样明显, 但并不影响反应的进行。较酸性条件, $pH 6.5$ 时胡敏酸在高岭土上的吸附量有所减少。这就证实了无论是配位作用还是静电引力作用, 羟基铝对吸附行为都有着非常重要的影响。因此, 笔者认为, 吸附作用可能主要发生在高岭石中 $AlOH$ 吸附位。此外, 实验中胡敏酸的最高浓度达 290×10^{-6} , 在高浓度区除了氢键外, 疏水性作用对吸附行为也有一定的影响, 使胡敏酸之间的相互作用增强, 导致吸附态胡敏酸的羧基与溶液中胡敏酸的羧基或醇羟基脱水、聚合而形成多分子吸附。

2.2 X 衍射分析(XRD)

图 3 是高岭土及其与胡敏酸形成复合体的 X 衍射图。从图中可看出, 随着浓度的增大, 吸附前后的高岭石层间距略有变化, d_{001} 值由原来的 7.18 \AA 增加到 7.23 \AA 可能是特定小分子 HA 或水分子所致。若是前者, 说明胡敏酸是由一系列分子量和结构都不同的复杂化合物组成, 一些偶极矩大、极性强的分子胡敏酸可以吸附在高岭石的内表面, 具体原因有待进一步研究。若是后者, 说明高岭石是 1:1 型

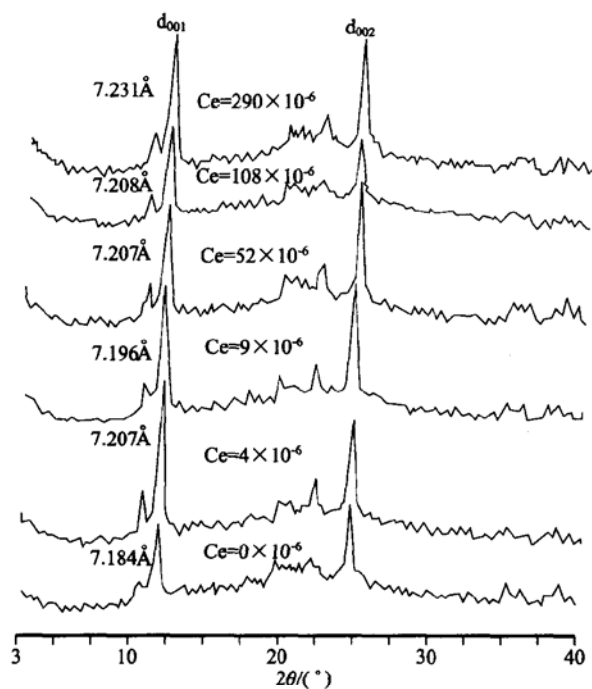


图3 高岭土及不同浓度胡敏酸-高岭土
X射线粉晶衍射图

Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns of kaolin and
HA_kaolin complexes with different concentrations

粘土矿物。晶层间的内聚能很大,氢键键能占的比例较小,因此,HA层面的氢键键能难以与层间的内聚能相抗衡,不足以打开高岭石层间的联接,HA不易穿插到层间。

2.3 红外光谱分析(IR)

图4为高岭土、胡敏酸和高岭土-胡敏酸复合体的红外光谱。表2为红外光谱的特征吸收带归属。从光谱图可以看出,高岭土吸收峰主要出现在 1636 cm^{-1} 及 $3694\sim 3620\text{ cm}^{-1}$ 之间;胡敏酸的红外吸收峰在 1720 cm^{-1} 及 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$, $1650\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 间;高岭土-胡敏酸复合体主要有 1640 cm^{-1} 和 $3694\sim 3620\text{ cm}^{-1}$ 等吸收峰。

在高岭土-胡敏酸复合体中出现了 2926 cm^{-1} 、 2855 cm^{-1} 两个明显的吸收峰,这是有机物C-H振动的特征吸收,说明胡敏酸与高岭土之间发生了吸附反应。低频区, 1115 cm^{-1} 的单键Si-O、 912 cm^{-1} Si-O-Si中的 $\nu_{\text{Si-O}}$ 吸收峰及 940 cm^{-1} 高岭土的特征峰均无明显变化,表明在此pH值的悬浮液中胡敏酸与硅表面的羟基发生吸附反应的可能性很小。 1636 cm^{-1} 水的吸收峰波形变宽,强度增强,可能是胡敏酸与高岭石之间通过氢键形成物理吸附,

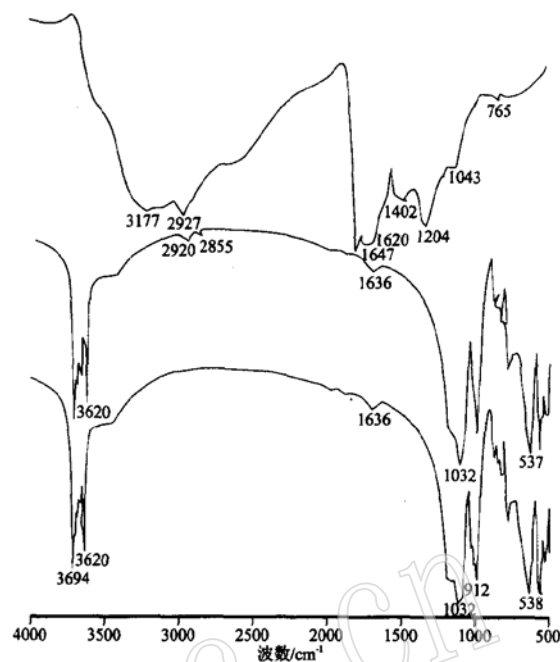


图4 胡敏酸、高岭土及胡敏酸-高岭土复合体的
红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of HA, kaolin and
HA_kaolin complexes

表2 红外光谱的特征吸收带归属

Table 2 The assignment of absorption bands in FTIR spectra

吸收带位置 / cm^{-1}	归属
3694~ 3620	羟基、结构水及层间水的振动伸缩
3500~ 3300	-COOH 苯酚及醇中的-OH 伸缩振动和 N-H 伸缩振动
3000~ 2800	脂肪族中-CH ₃ -CH ₂ -的-C-H 的伸缩振动
1720	分子键分子内形成的氢键的-C-H 的伸缩振动
1650~ 1600	醛酮中-C=O 的伸缩振动或芳香基上的C=C 伸缩振动水的吸收
1240~ 1200	羧基上的C-O 不对称伸缩振动,羧基上的C-OH 变形振动
1115~ 1031	Si-O 或 $\nu_{\text{Si-O}}$ 和 Si-O-Si 的吸收
1080~ 1020	酚类或醇类上的C-O 不对称伸缩振动

导致-C-O、-C-C 和水的吸收峰叠加。

反复清洗复合体后,大部分与高岭土结合不牢固或者只是覆盖在高岭土表面的胡敏酸被清洗掉,被吸附的主要是能与高岭石形成稳定复合体的胡敏酸,即胡敏酸与高岭石之间可能发生了化学吸附。高岭石中边缘铝氢氧键断裂,形成裸露的羟基,它与胡敏酸的羧基通过范德华力、氢键等作用形成外圈配合物,这是物理吸附过程,而高岭石上的铝羟基与胡敏酸羧基发生反应(2),通过化学键形成内圈配合物,表现为化学吸附。综合以上分析,物理吸附是一个过渡吸附,为化学吸附提供条件,化学吸附是形成

稳定的高岭土-胡敏酸复合体的主要吸附方式。

2.4 热分析(TGA)

2.4.1 热失重

图5为空白高岭土及其与胡敏酸形成复合体的热失重曲线。从图上可以看出, 低于235℃时, 空白高岭土的斜率明显大于复合体的斜率。在235~450℃范围内, 复合体的失重速率大于空白高岭土的失重速率, 此后两曲线的差别不大。

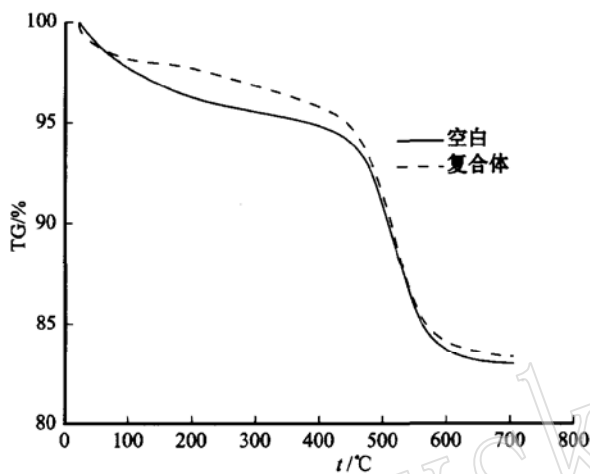


图5 高岭土及其与HA形成的复合物的TG曲线
Fig. 5 TGA curves of kaolin and HA_kaolin complexes

计算空白高岭土及高岭土-胡敏酸复合体的不同温度段的失重量, 结果列于表3。温度在22~235℃范围内, 空白高岭土和复合体的失重主要由表面失水所致。复合体中还存在少量低分子量胡敏酸的烷烃及挥发性物质分解, 但量很少可以忽略。此温度范围内, 空白高岭土的失重量明显大于复合体的失重量, 因此它们之间的差值为负值。一方面是低分子胡敏酸代替高岭土表面的水分子, 使得高岭土的疏水性增强, 表面水膜变薄, 单位表面所含的水分子数减少, 因而导致失重量降低; 另一方面是胡敏酸的羧基、酚羟基及氨基等基团与高岭土羟基键合, 导致表面能增大, 失水温度向后偏移, 发生了化学吸附, 改变了高岭土的表面性质。

从表中可以看出, 在22~235℃范围内, 吸附前后高岭土的失重量分别为3.802% (占失重总量的22.654%) 和2.753% (占失重总量的16.582%), 前者的表面吸附水明显高出后者, 说明吸附在高岭土上的胡敏酸能够改变高岭土的理化性质, 使得原本亲水的表面具有疏水性, 这对水体中有机污染物的迁移有着十分重要的影响。同时, 此范围的失重导

表3 不同温度范围内胡敏酸-高岭土及其复合体热失重分析

Table 3 TW analyses of kaolin and HA_kaolin in different temperature ranges

温度范围/℃	失重量(%)			$p_i/\%$
	a_i	b_i	c_i	
22~235	3.802	2.753	-1.049	
235~300	0.450	0.464	0.014	1.605
300~450	1.564	2.118	0.554	64.026
450~700	10.967	11.265	0.298	34.369
22~700	16.783	16.6002	-0.181	

注: a_i —空白高岭土失重量; b_i —胡敏酸-高岭土复合体的失重量; $c_i = b_i - a_i$, 表示HA的失重量; $p_i = c_i / 0.866 \times 100\%$, 表示HA的失重量与整个温度范围内HA的失重总量之比(HA在整个温度范围内的失重总量为0.866%)。

致整个实验温度范围内复合体的烧失量(16.602%) 小于空白高岭土的烧失量(16.783%)。

在235~300℃范围内, 复合体的失重量与空白高岭土的失重量相差无几, 即复合体中除高岭土本身的物质发生热分解失重外, 还有其他物质参与失重, 这归因于脂肪族侧链发生脱离而分解(Schniter *et al.*, 1961)。在300~450℃温度范围内, 空白高岭土与复合体的失重率分别1.564%和2.118%, 后者是前者的1.35倍, 二者差值反映了此温度范围内被吸附的胡敏酸的量占被吸附的HA总量的64.026%, 对应于胡敏酸中的羧基、酚羟基燃烧及苯环裂解。Schniter (1967)的实验证明在300~450℃内, 分解的是以Al-HA形式结合的胡敏酸, 这就说明, 发生在铝吸附位上的HA占整个被吸附的HA的主要部分。

2.4.2 微商热重曲线

图6表明, 复合前后的高岭土在50℃左右时均出现了失重。100~230℃空白高岭土的失重速率一直在减少, 复合体的失重速率趋于平稳, 在238~265℃处, 复合体出现一个明显的失重峰, 而复合前280~300℃之间的峰消失。在300~450℃范围内复合体的曲线出现了几个小失重峰, 为胡敏酸-高岭石络合物的分解所致, 因而进一步证明了铝对吸附行为起主要作用。复合前后的高岭土最大失重速率分别发生在532℃和520℃, 主要为高岭石结构受到破坏的结果。同时不难看出, 与空白高岭土失重曲线相比, 复合体失重曲线向低温区偏移, 表明胡敏酸影响着高岭石脱去结构水和层间水的起始温度。

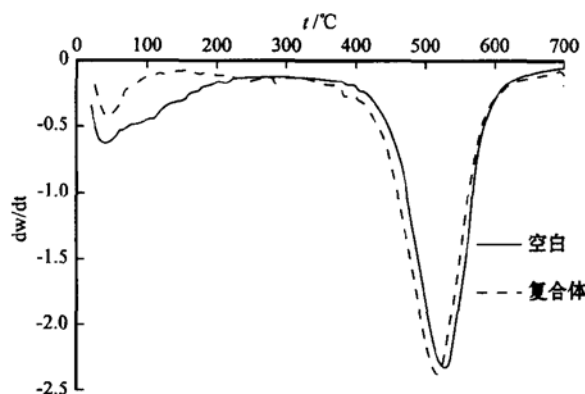


图6 HA及复合前后高岭土的DTG曲线

Fig.5 DTG curves of kaolin and HA_kaolin

3 结论

(1) 低浓度时胡敏酸在高岭土上呈线性吸附, 高浓度时呈非线性多分子层吸附, 吸附规律符合Freundlich方程。

(2) 红外光谱及X衍射分析结果说明, 反复清洗后形成了稳定的复合体, 胡敏酸和高岭土间的行为主要表现为化学吸附和氢键作用, 同时还有疏水性作用。

(3) 温度在300℃~450℃范围内主要是复合体中与Al结合的HA发生分解, 占整个被吸附的HA的64.026%, 表面羟基铝对胡敏酸在高岭土上的吸附起着主要作用。

References

- Evens L T and Russell E W. 1959. The adsorption of humic and fulvic acids by clays[J]. *Soil Sci.*, 10(1): 119~ 132.
- Greenland D J. 1970. Interactions between humic and fulvic acids and clays [J]. *Soil Sci.*, 111(1): 34~ 41.
- Murphy E M, Zachara J M, Smith S C, *et al.* 1990. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 24(10): 1 507~ 1 516.

- Murphy E M, Zachara J M, Smith S C, *et al.* 1994. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1 291~ 1 299.
- Schlautman M A and Morgan J J. 1994. Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminum oxide particles: influence of solution chemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (20): 4 293~ 4 303.
- Schniter M and Hoffman I. 1967. Thermogravimetric analysis of the salts and metal complexes of a soil fulvic acid [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31: 7~ 15.
- Terashima M, Tanaka S and Fukushima M. 2003. Distribution behavior of Pyrene to adsorbed humic acids on kaolin [J]. *Environ. Qual.*, 32: 591~ 598.
- Wang Xudong, Zhang Yiping, Hu Tiantian, *et al.* 2000. Characteristics of adsorption of humic acids and its factors from soil with different fertilization by montmorillonite [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 37 (4): 506~ 514 (in Chinese with English abstract).
- Wan Yingxin, Liu Congqiang, Liu Jianjun, *et al.* 2002. Experimental study on influence of solution chemistry on adsorption of humic acid on kaolinite [J]. *Agro-Environment Science*, 22(2): 178~ 180 (in Chinese with English abstract).
- Wu Honghai, Zhang Qiuyun, Fang Jianzhang *et al.* 2003a. An experimental study of the humic acid sorption on kaolinite and Si/Al-oxide minerals [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(2): 173~ 180 (in Chinese with English abstract).
- Wu Honghai, Zhang Qiuyun, Lu Ping, *et al.* 2003b. Advances in the study of mineral-humic acid interactions in soils and waters [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 429~ 432 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 王旭东, 张一平, 胡田田, 等. 2000. 蒙脱石对不同施肥处理土壤胡敏酸及其级分的吸附特征 [J]. *土壤学报*, 37(4): 506~ 514
- 万鹰昕, 刘丛强, 刘建军, 等. 2003. 溶液化学对高岭土吸附腐植酸影响的实验研究 [J]. *农业环境科学学报*, 22(2): 178~ 180.
- 吴宏海, 张秋云, 方建章, 等. 2003a. 高岭石和硅/铝-氧化物对腐植酸的吸附试验研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 22(2): 173~ 180.
- 吴宏海, 张秋云, 卢平, 等. 2003b. 土壤和水体环境中矿物-腐殖质交互作用的研究进展 [J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 429~ 432.