

# 海水中混合交换剂对Zn(II) 交换加和性研究\*

## Ⅲ. 分级交换等温线研究

孟晓光 张正斌

(山东海洋学院化学系, 青岛)

### 摘 要

本文报道了海水中Zn(II)在各种粘土矿物、金属氧化物组成的混合交换剂上的交换等温线实验结果,研究了混合交换剂的交换等温线与混合交换剂组成的关系.实验证明,Zn(II)在混合交换剂上的交换等温线符合分级离子交换规律,并求得了Zn(II)在混合交换剂上的分级交换平衡常数.高岭石/蒙脱石、无定形氧化铁/蒙脱石、 $\gamma$ -AlOOH/蒙脱石混合物对Zn(II)的饱和交换量及分级交换平衡常数等于单一交换剂的饱和交换量及分级交换平衡常数的简单线性加和.氢氧化铁胶体与 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>表面间的相互作用使 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>的饱和交换量减小,但不改变 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>对Zn(II)的分级交换平衡常数.

离子在混合交换剂上交换作用的研究,对于掌握离子在含有不同组成的悬浮物、沉积物的天然水中的迁移规律有着重要的实际意义,对验证离子在液-固界面上作用的各种模型的正确性、普适性也有一定的理论意义.因此,近年来混合交换剂交换作用的研究开始受到人们的重视. Parlmer等<sup>[1]</sup>研究了金属离子在混合交换剂体系液-固界面分配系数的加和性,汤鸿霄等<sup>[2]</sup>研究了混合交换剂饱和交换量的加和性. Davies-Colley等<sup>[3]</sup>研究了金属离子在混合交换剂上交换常数的加和关系. Luoma等<sup>[4]</sup>讨论了影响混合交换剂交换作用的各种因素.

混合交换剂交换作用研究的主要目的,是为了了解混合交换剂的交换性质与混合交换剂组成的关系,并且通过它们之间的关系探讨混合交换剂体系中的各种相互作用.因为目前对于混合交换剂中的各种相互作用了解的很少,所以应同时对混合交换剂的各种交换参数进行全面的.本文中,将分级离子交换理论<sup>[5,6]</sup>用于混合交换剂体系,并对混合交换剂的饱和交换量、交换平衡常数、金属离子的液-固分配系数的加和性进行了较全面的研究.

本文于1986年6月18日收到,修改稿于1986年10月24日收到.

• 国家自然科学基金资助课题.

## 一、实验部分

### (一) 仪器与试剂

PE-3030型原子吸收分光光度计, 用光焰法进行分析。PHS-2型酸度计。恒温振荡水浴。

蒙脱石、高岭石分别取自辽宁黑山、苏州阳山, 并经纯化转型。无定形氧化铁、 $\gamma$ -AlOOH、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>为自己制备, 并经X衍射、差热分析鉴定。分析纯锌粒、分析纯盐酸、氢氧化钠。海水取自青岛近海, 过滤后使用。

### (二) 实验方法

#### 1. 混合颗粒物交换实验

分别称取0.1000g一定混合比的交换剂于30个250ml具塞三角烧瓶中, 各加入一定量已调至一定pH的海水和不同量的Zn(II)标准液, 使各三角瓶中溶液的Zn(II)浓度依次升高, 并使各三角瓶中溶液总体积为100ml。将三角瓶放入恒温振荡水浴中, 在控制温度为25.0±0.5℃下振荡2小时。过滤后用1:5盐酸淋洗交换剂。用原子吸收分光光度计测定滤液和淋洗液中Zn(II)的浓度。

#### 2. 氢氧化铁和 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>混合物交换实验

分别称取0.1000g  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>于各具塞三角烧瓶中, 各加入一定量海水和三氯化铁溶液, 用稀盐酸或氢氧化钠溶液调pH至3.4。放置2小时, 然后往各三角瓶中分别加入不同量的Zn(II)标准液, 并使各三角瓶中溶液总体积为100ml。振荡、过滤等操作与上面的实验相同。

## 二、结果讨论

### (一) 混合交换剂的交换等温线

图1—4分别给出了Zn(II)在4个混合体系中的交换等温线的实验结果。由图1—4可见, Zn(II)在高岭石/蒙脱石、无定形氧化铁/蒙脱石、 $\gamma$ -AlOOH/蒙脱石交换剂上的交换等温线均在两相应的单一交换剂的交换等温线之间。图4中Zn(II)在氢氧化铁胶体/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub>混合物上的交换等温线随着体系中氢氧化铁胶体含量的增加而变低。

### (二) 混合交换剂交换等温线的分级离子交换理论处理

张正斌等<sup>[5-9]</sup>系统地研究了海水中微量金属离子在各种水合金属氧化物、粘土矿物上的交换等温线, 并建立了液-固界面分级交换理论。如果将分级离子交换理论试用于混合交换剂体系, 混合交换剂的分级离子交换等温式为:

$$\theta_{m, x} = \frac{k_{m, x, 1} [Me] + 2k_{m, x, 2} [Me]^2 + 3k_{m, x, 3} [Me]^3}{1 + k_{m, x, 1} [Me] + k_{m, x, 2} [Me]^2 + k_{m, x, 3} [Me]^3} \quad (1)$$

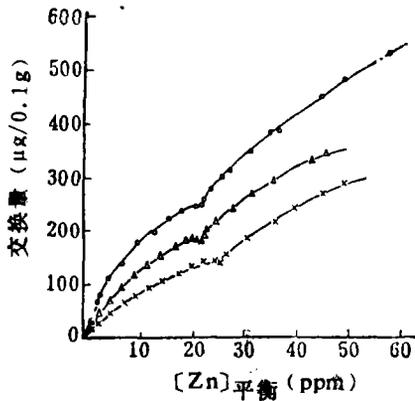


图1 Zn(II)在高岭石/蒙脱石混合体系中的交换等温线

△——50%高岭石/50%蒙脱石  
○——蒙脱石 ×——高岭石  
平衡pH为7.30±0.04

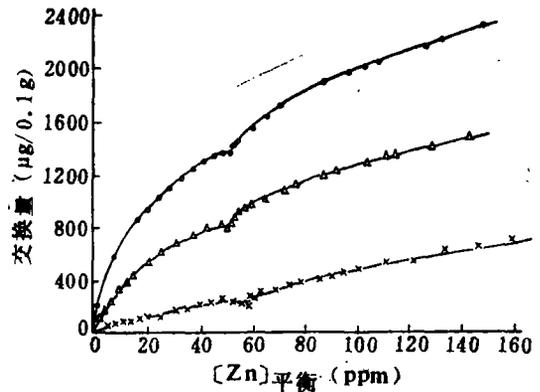


图2 Zn(II)在无定形氧化铁/蒙脱石混合体系中的交换等温线

△——50%无定形氧化铁/50%蒙脱石  
○——无定形氧化铁 ×——蒙脱石  
平衡pH为6.80±0.05

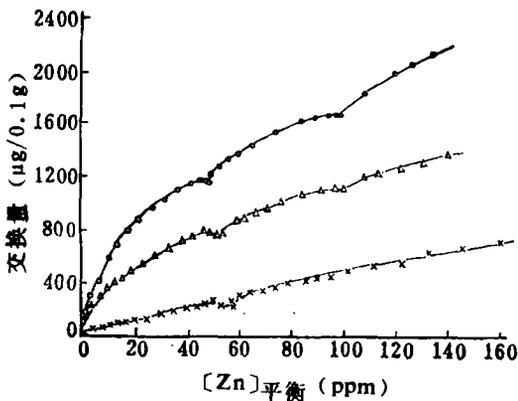


图3 Zn(II)在γ-AlOOH/蒙脱石混合体系中的交换等温线

△——50% γ-AlOOH/50%蒙脱石  
○——γ-AlOOH ×——蒙脱石  
平衡pH为6.80±0.05

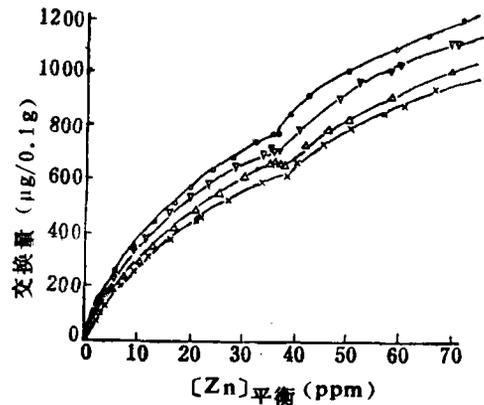


图4 Zn(II)在氢氧化铁胶体/δ-MnO<sub>2</sub>混合体系中的交换等温线

○——δ-MnO<sub>2</sub> ×——Fe(III) 5ppm/  
δ-MnO<sub>2</sub> △——Fe(III) 15ppm/δ-MnO<sub>2</sub>  
▽——Fe(III) 25ppm/δ-MnO<sub>2</sub> 平均pH为  
3.4±0.04

式中,  $\theta_{mix}$  为混合交换分数 ( $\theta_{mix} = \text{交换量} / \text{一级饱和交换量}$ )。  $k_{mix1}$ ,  $k_{mix2}$ ,  $k_{mix3}$  分别为1, 2, 3级交换平衡常数,  $[Me]$  为平衡液中金属离子浓度(mg/l)。式(1)变型, 在低浓度时忽略含有  $[Me]^3$  的项得:

$$\frac{\theta_{mix}}{(1-\theta_{mix})[Me]} = k_{mix1} + \frac{(2-\theta_{mix})[Me]}{(1-\theta_{mix})} k_{mix2} \quad (2)$$

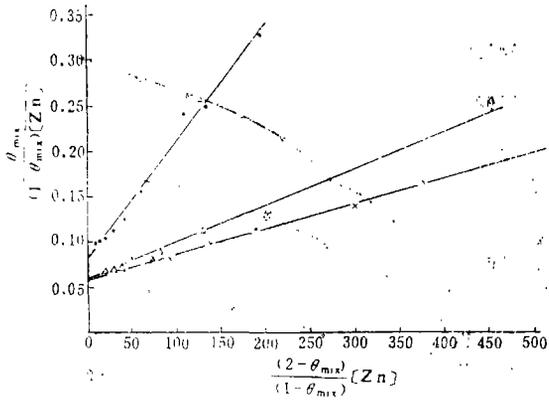


图5 海水中Zn (I) 在混合交换剂上交换的

$$\frac{\theta_{mix}}{(1-\theta_{mix})} [Me] \text{ 与 } \frac{(2-\theta_{mix})}{(1-\theta_{mix})} [Me]$$

关系图

- 50% 高岭石/50% 蒙脱石
- △—50% 无定形氧化铁/50% 蒙脱石
- ×—50% \$\gamma\$-AlOOH/50% 蒙脱石

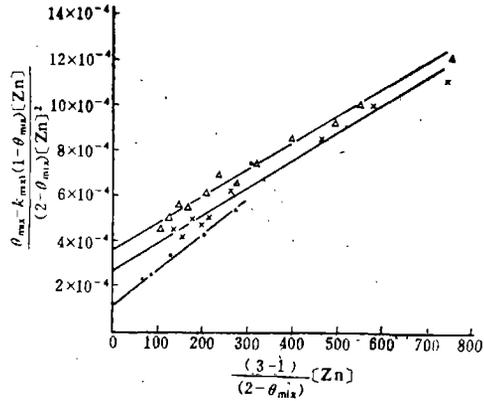


图6 海水中Zn (I) 在混合交换剂上交换的

$$\frac{\theta_{mix}-k_{mix}(1-\theta_{mix})}{(2-\theta_{mix})} [Me] \text{ 与 } \frac{(3-1)}{(2-\theta_{mix})} [Me]$$

关系图

- 50% 高岭石/50% 蒙脱石
- △—50% 无定形氧化铁/50% 蒙脱石
- ×—50% \$\gamma\$-AlOOH/50% 蒙脱石

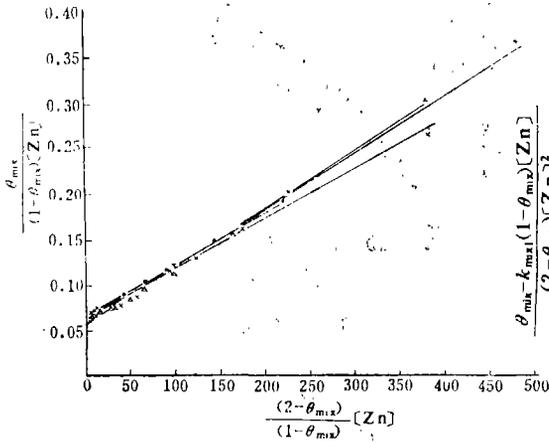


图7 海水中Zn (I) 在氢氧化铁胶体/\$\delta\$-MnO<sub>2</sub>

上交换的  $\frac{\theta_{mix}}{(1-\theta_{mix})} [Me]$  与  $\frac{(2-\theta_{mix})}{(1-\theta_{mix})} [Me]$

关系图

- \$\delta\$-MnO<sub>2</sub>
- △—Fe (III) 15ppm/\$\delta\$-MnO<sub>2</sub>
- ×—Fe (III) 5ppm/\$\delta\$-MnO<sub>2</sub>
- +—Fe (III) 25ppm/\$\delta\$-MnO<sub>2</sub>

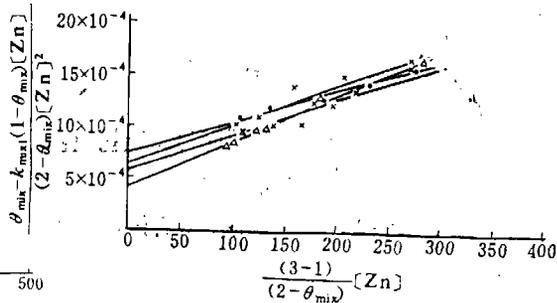


图8 海水中Zn (I) 在氢氧化铁胶体/\$\delta\$-MnO<sub>2</sub>

上交换的  $\frac{\theta_{mix}-k_{mix}(1-\theta_{mix})}{(2-\theta_{mix})} [Me]$  与  $\frac{(3-1)}{(2-\theta_{mix})} [Me]$

关系图

- \$\delta\$-MnO<sub>2</sub>
- ×—Fe (III) 5ppm/\$\delta\$-MnO<sub>2</sub>
- △—Fe (III) 15ppm/\$\delta\$-MnO<sub>2</sub>
- +—Fe (III) 25ppm/\$\delta\$-MnO<sub>2</sub>

式 (1) 变型亦可得：

$$\frac{\theta_{mix} - k_{mix 1} (1 - \theta_{mix}) [Me]}{(2 - \theta_{mix}) [Me]^2} = k_{mix 2} + \frac{(3 - 1) [Me]}{(2 - \theta_{mix})} \cdot k_{mix 3} \quad (3)$$

由式 (2)、(3) 通过作图法可以求出混合交换剂的各级交换平衡常数。将图 1—4 中混合交换剂的交换等温线数据代入式 (2)、(3) 处理作图，均得到较好的直线关系 (图 5—8)。并由图求出了混合交换剂的各级交换平衡常数和一级饱和交换量 (见表 1)。这表明混合交换剂的交换作用符合分级离子交换规律，各单一交换剂交换等温线的处理图及求出的交换参数分别见图 9—12 及表 2。

表 1 混合交换剂分级交换参数

交 换 剂	一级饱和交换量 (mg/g)	$k_{mix 1}$	$k_{mix 2}$	$k_{mix 2}$	$k_{mix 3}$
50% 高岭石/50% 蒙脱石	2.1	$8.0 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-5}$
50% 无定形氧化铁/50% 蒙脱石	8.7	$5.9 \times 10^{-2}$	$3.8 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-6}$
50% $\gamma$ -AlOOH/50% 蒙脱石	8.2	$5.6 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-6}$
Fe (III) 5ppm/ $\delta$ -MnO <sub>2</sub>	7.5	$6.5 \times 10^{-2}$	$6.6 \times 10^{-4}$	$6.8 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-6}$
Fe (III) 15ppm/ $\delta$ -MnO <sub>2</sub>	6.7	$6.0 \times 10^{-2}$	$6.5 \times 10^{-4}$	$4.6 \times 10^{-4}$	$4.2 \times 10^{-6}$
Fe (III) 25ppm/ $\delta$ -MnO <sub>2</sub>	6.4	$6.5 \times 10^{-2}$	$5.8 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-6}$

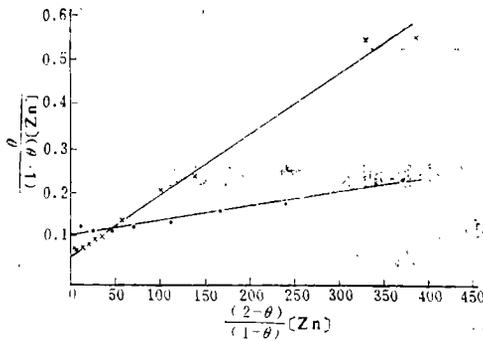


图 9 海水中 Zn (II) 在高岭石 (x) 和蒙脱石

(•) 上交换的  $\frac{\theta}{(1-\theta) [Me]}$  与  $\frac{(2-\theta)}{(1-\theta)} [Me]$

的关系图

平衡 pH 为 7.30 ± 0.04

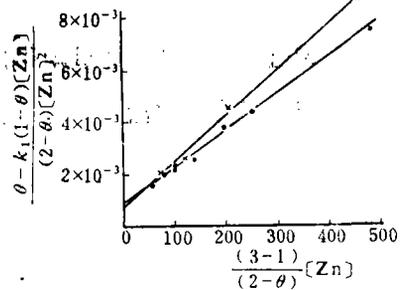


图 10 海水中 Zn (II) 在高岭石 (x) 和蒙脱石

(•) 上交换的  $\frac{\theta - k_1(1-\theta) [Zn]}{(2-\theta) [Me]^2}$  与  $\frac{(3-1)}{(2-\theta)}$

[Me] 关系图

平衡 pH 为 7.30 ± 0.04

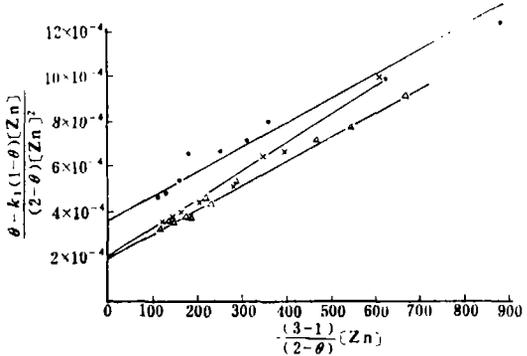
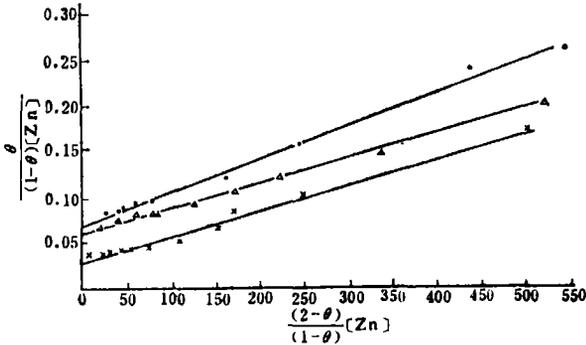


图11 海水中Zn (II) 在无定形氧化铁 (·)、 $\gamma$ -AlOOH ( $\Delta$ ) 和蒙脱石 (x) 上交换的

图12 海水中Zn (II) 在无定形氧化铁 (·)、 $\gamma$ -AlOOH ( $\Delta$ ) 和蒙脱石上交换的

$\frac{\theta}{(1-\theta)} [Me]$  与  $\frac{(2-\theta)}{(1-\theta)} [Me]$  关系图  
平衡pH为6.80±0.05

$\frac{\theta - k_1(1-\theta) [Me]}{(2-\theta) [Me]^2}$  与  $\frac{(3-1)}{(2-\theta)} [Me]$  关系图  
平衡pH6.80±0.05

表2 各交换剂分级交换参数

交 换 剂	一级饱和交换量 (mg/g)	$k_1$	$k_2$	$k_2$	$k_3$
蒙脱石 (pH7.3)	3.0	$9.5 \times 10^{-2}$	$9.2 \times 10^{-4}$	$8.9 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-5}$
高岭石	1.5	$5.2 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-5}$
无定形氧化铁	14	$7.0 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-6}$
$\gamma$ -AlOOH	13	$6.0 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-6}$
蒙脱石 (pH6.8)	2.9	$2.8 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-6}$
$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	8.0	$6.5 \times 10^{-2}$	$6.2 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-6}$

(三) 混合交换剂交换作用加和性

根据分级离子交换理论<sup>[5, 6]</sup>, 金属离子在混合交换剂表面的各级交换平衡常数为:

$$k_{mix 1} = \frac{\{ \ni SOME \}_{mix}}{\{ \ni SOH \}_{mix} [Me]}, \tag{4}$$

$$k_{mix 2} = \frac{\{ \ni SOME_2 \}_{mix}}{\{ \ni SOH \}_{mix} [Me]^2}, \tag{5}$$

$$k_{mix 3} = \frac{\{ \ni SOME_3 \}_{mix}}{\{ \ni SOH \}_{mix} [Me]^3}. \tag{6}$$

式中,  $\{ \ni SOME \}_{mix}$ 、 $\{ \ni SOME_2 \}_{mix}$ 、 $\{ \ni SOME_3 \}_{mix}$  分别为Zn (II) 在混合交换剂上的1、2、3级交换量 (mg/g),  $\{ \ni SOH \}_{mix}$  为混合交换剂表面交换基团浓度 (mg/g). 在加和性交换时, 有以下关系式:

$$\{\geq \text{SOMe}_j\}_{m_{ix}} = \sum_i \{\geq \text{SOMe}_j\}_i, \quad (j=1, 2, 3) \quad (7)$$

$$\{\geq \text{SOH}\}_{m_{ix}} = \sum_i \{\geq \text{SOH}\}_i, \quad (8)$$

式中,  $\{\geq \text{SOMe}_j\}_i$ 、 $\{\geq \text{SOH}\}_i$  分别为各交换剂的交换量和交换基团浓度。将式 (7)、(8) 代入式 (4) — (6) 得:

$$k_{m_{ix}1} = \frac{\sum_i \{\geq \text{SOMe}_1\}_i}{[\text{Me}] \sum_i \{\geq \text{SOH}\}_i} = \sum_i f'_i k_1(i), \quad (9)$$

$$k_{m_{ix}2} = \frac{\sum_i \{\geq \text{SOMe}_2\}_i}{[\text{Me}]^2 \sum_i \{\geq \text{SOH}\}_i} = \sum_i f'_i k_2(i), \quad (10)$$

$$k_{m_{ix}3} = \frac{\sum_i \{\geq \text{SOMe}_3\}_i}{[\text{Me}]^3 \sum_i \{\geq \text{SOH}\}_i} = \sum_i f'_i k_3(i) \quad (11)$$

式中,  $k_1(i)$ 、 $k_2(i)$ 、 $k_3(i)$  分别为各交换量的 1、2、3 级交换的平衡常数。 $f'_i = \{\geq \text{SOH}\}_i / (\sum_i \{\geq \text{SOH}\}_i)$ , 为混合交换剂中交换剂  $i$  的交换基团分数。由式 (9) — (11) 可见, 根据分级离子交换理论得出的混合交换剂的各级交换平衡常数, 均等于各交换剂的各级交换平衡常数按交换基团分数的加和。表 3 中列出了用式 (9) — (11) 和表 2 中的交换参数计算的高岭石/蒙脱石、无定形氧化铁/蒙脱石、 $\gamma\text{-AlOOH}$ /蒙脱石混合物的各级交换平衡常数, 并与实验结果进行了比较。由表 3 可见, 计算值与实验值都较一致。

表 3 混合交换剂交换参数比较

交 换 剂	一级饱和交换量 (mg/g)	$k_{m_{ix}1}$	$k_{m_{ix}2}$	$k_{m_{ix}2}$	$k_{m_{ix}3}$	
50%蒙脱石/50%高岭石	实验值	2.1	$8.0 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-5}$
	计算值	2.2	$8.1 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$8.6 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-5}$
50%无定形氧化铁/50% 蒙脱石	实验值	8.7	$5.9 \times 10^{-2}$	$3.8 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-6}$
	计算值	8.5	$6.3 \times 10^{-2}$	$3.3 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-6}$
50% $\gamma\text{-AlOOH}$ /50%蒙 脱石	实验值	8.2	$5.6 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-6}$
	计算值	8.4	$5.4 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-6}$

在加和性交换情况下混合交换剂的一级饱和交换量应为:

$$\{\geq \text{SOH}\}_{T_{mix}} = \sum_i \frac{W(i)}{\sum_i W(i)} \{\geq \text{SOH}\}_{T_i} = \sum_i f_i \{\geq \text{SOH}\}_{T_i}. \quad (12)$$

式中,  $\{\geq \text{SOH}\}_{\tau_{\text{mix}}}$ 、 $\{\geq \text{SOH}\}_{\tau_i}$  分别为混合交换剂和各交换剂的一级饱和交换量,  $W(i)$  为混合交换剂中各交换剂的重量 (g), 表3中列出了式 (12) 和表2中各交换剂的饱和交换量计算的混合交换剂的一级饱和交换量. 由表3可见, 混合交换剂一级饱和交换量的计算值与实验值也较一致. 我们还研究了Zn (I) 在以上三种混合交换剂上的液-固分配系数 ( $D_{\text{mix}}$ ). 结果表明,  $D_{\text{mix}}$  符合式 (13) 的加和关系:

$$D_{\text{mix}} = \sum f_i D_i \quad (13)$$

这与 Parlmer 等<sup>[1]</sup> 提出的  $D_{\text{mix}}$  的加和关系是相同的.

式 (9) — (11) 能成功地计算混合交换剂的交换平衡常数  $k_{\text{mix}1}$ 、 $k_{\text{mix}2}$ 、 $k_{\text{mix}3}$ , 这进一步证明分级交换理论提出的金属离子在交换剂表面的三种结合方式的正确性.

#### (四) 氢氧化铁胶体与 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面相互作用对交换参数的影响

比较表4中Zn (I) 在  $\delta\text{-MnO}_2$  与氢氧化铁胶体/ $\delta\text{-MnO}_2$  混合物上的交换参数可见, 随着体系中氢氧化铁胶体含量的增加, 交换剂的饱和交换量逐渐减小. 但是, 各级交换平衡常数基本相同. 这反映了氢氧化铁胶体与  $\delta\text{-MnO}_2$  表面间有一定的相互作用, 实验表明, 氢氧化铁胶体在 pH 大于6时才对Zn (I) 发生交换作用. 在 pH3.4时体系中只有Zn (I) 在  $\delta\text{-MnO}_2$  表面的交换作用和氢氧化铁与  $\delta\text{-MnO}_2$  表面间的相互作用. 氢氧化铁胶

表4 氢氧化铁胶体/ $\delta\text{-MnO}_2$  体系交换参数比较

交 换 剂	一级饱和交换量 (mg/g)	$k_1$	$k_2$	$k_2$	$k_3$
$\delta\text{-MnO}_2$	8.0	$6.5 \times 10^{-2}$	$6.2 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-6}$
Fe(III)5ppm/ $\delta\text{-MnO}_2$	7.5	$6.5 \times 10^{-2}$	$6.6 \times 10^{-4}$	$6.8 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-6}$
Fe(III)15ppm/ $\delta\text{-MnO}_2$	6.7	$6.0 \times 10^{-2}$	$6.5 \times 10^{-4}$	$4.6 \times 10^{-4}$	$4.2 \times 10^{-6}$
Fe(III)25ppm/ $\delta\text{-MnO}_2$	6.4	$6.5 \times 10^{-2}$	$5.8 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-6}$

体在  $\delta\text{-MnO}_2$  表面的结合量随着它在体系中含量的增加而增加. 因此,  $\delta\text{-MnO}_2$  表面交换点随着体系中氢氧化铁胶体含量的增加而减少. 而各级交换平衡常数反映的是金属离子在交换剂上结合的强度, 它们不随交换剂上交换点的变化而改变. Davies-Colley 等<sup>[3]</sup> 研究表明, 氢氧化铁胶体与粘土矿物等交换剂的混合物对金属离子的交换平衡常数也是成加和性的. 他们由此得出结论: 氢氧化铁胶体与粘土矿物等交换剂表面间的相互作用, 不影响混合交换剂对金属离子的交换作用. 根据氢氧化铁胶体/ $\delta\text{-MnO}_2$  体系的实验结果, 我们认为他们只从交换常数成加和性, 得出这个结论是不充分的.

### 三、结 论

海水中Zn (I) 在混合交换剂上的交换等温线符合分级离子交换规律, Zn (I) 在高

岭石/蒙脱石、无定形氢化铁/蒙脱石、 $\gamma$ -AlOOH/蒙脱石混合物上的饱和交换量，各级交换平衡常数和液-固分配系数都成加和性。这表明，在这些体系中各交换剂间的相互作用极小，不影响它们的交换作用。氢氧化铁胶体与 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>表面间有明显的相互作用，这种相互作用使交换剂表面交换点减少，但不影响交换平衡常数。

### 参 考 文 献

- [1] Parlmer, D.A., A.Y. Shiao, R. E. Meyer, J.A. Washington, Absorption of nuclides on mixtures of minerals, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43** (1981), 3317—3322.
- [2] 汤鸿霄、薛含斌、林国珍、高林、田宝珍、雷鹏举、董惠路、曹福仓，粘土矿物吸附镉污染物的基本特征，*环境科学学报*，**1** (1981)，2: 140—155.
- [3] Davies-Colley, R.J., P.O. Nelson and K.L., Williamson, Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases, *Environ. Sci. Technol.*, **18** (1984), 491—499.
- [4] Luoma, S.N. and J.A. Davis, Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments, *Mar. Chem.*, **12** (1983), 159—181.
- [5] 张正斌、刘莲生，海水中无机离子的分级平衡理论研究，*中国科学*，**3** (1974)，3: 270—282.
- [6] 张正斌、刘莲生、张东生、杨继辉，海水中镉与水与氧化钛无机离子交换反应的研究，*山东海洋学院学报*，**10** (1980)，2: 63—69.
- [7] 刘莲生、张正斌、郑士淮、贾少勇、孙云龙，海水中铜在针铁矿、赤铁矿、无定形氧化铁上分配的分级交换等温线，*海洋学报*，**6** (1984)，2: 186—196.
- [8] 张正斌、刘莲生、郑士淮、周迪颐、孟晓光、胡建耀，海水中铜在 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>、 $\gamma$ -MnOOH和水锰矿上液-固分配的一类新型等温线，*海洋学报*，**6** (1984)，3: 334—342.