

DOI: 10.11779/CJGE201508020

Mn(II)、Cr(III)在黄土上共存吸附特性研究

王艳¹, 唐晓武², 刘干斌¹

(1. 宁波大学建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211; 2. 浙江大学滨海和城市岩土工程研究中心, 浙江 杭州 310058)

摘要: 重金属是土体污染中最重要污染物质之一, 土中的重金属污染往往是复合污染的形式。通过一系列室内试验, 研究了锰铬重金属共存时在黄土上的吸附特性。在 Mn(II)、Cr(III) 重金属复合体系中, Mn(II) 在黄土上的吸附明显受到抑制, 吸附量减小 14.6%~46.5%, 而 Cr(III) 在黄土上的吸附基本不受 Mn(II) 的影响。Mn(II) 的吸附能较好地符合 Langmuir 模型, 受 Cr(III) 的抑制而不能很好地符合 Fredunlich、D-R 模型, Cr(III) 的吸附仍能较好地符合 Fredunlich、D-R 模型。在 pH=5~7 酸性条件下 Cr(III) 促进了 Mn(II) 在黄土上的吸附, Mn(II) 对 Cr(III) 的吸附稍有抑制; 在碱性条件下, Cr(III) 基本不受影响能完全被去除, 而 Mn(II) 的吸附受到很大的抑制作用。重金属本身的物理属性比如水解常数大小以及黄土中的矿物成分都对 Mn(II)、Cr(III) 在黄土上吸附特性发挥了重要作用。

关键词: 锰; 铬; 复合污染; 吸附; 黄土

中图分类号: TU411

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2015)08-1497-06

作者简介: 王艳 (1985-), 女, 博士, 主要从事环境岩土工程方面的研究。E-mail: wangyan@nbu.edu.cn。

Adsorption behavior of co-existing Mn(II) and Cr(III) in loess soil

WANG Yan¹, TANG Xiao-wu², LIU Gan-bin¹

(1. Faculty of Architecture, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Research Center of Coastal and Urban Geotechnical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Heavy metal is one of the most important pollutants in soil, and heavy metal-combined pollution is the most common form. Behavior of Mn(II) and Cr(III) adsorption in loess soil is studied through a series of experiments in laboratory. Adsorption of Mn(II) is found to be inhibited in Mn(II)-Cr(III)-combined system and the adsorption capacity decreases by 14.6%~46.5%, while adsorption of Cr(III) is basically not influenced. Mn(II) adsorption agrees well with that of the Langmuir model but not with that of the Freundlich and D-R models, while Cr(III) adsorption still agrees well with that of the Freundlich and D-R models. At pH around 5~7, removal of Mn(II) becomes more efficient, and that of Cr(III) becomes less efficient. Under alkaline condition, Cr(III) is almost completely removed, but Mn(II) removal is inhibited greatly. The physical property of heavy metal (i.e., hydrolysis constant) and minerals in loess soil both are found to play important roles in adsorption of Mn(II) and Cr(III).

Key words: manganese; chromium; combined pollution; adsorption; loess soil

0 引言

重金属是土体污染中最重要污染物质之一, 大多数重金属具有可迁移性差、不能降解等特点。由于重金属在土中和生物体内会积累富集, 即使某种重金属污染源的浓度较低, 但排放量很大或长时间的排放, 其对环境的危害性仍然非常严重。重金属污染是“十一五”凸显的重大环境问题, 国家对重金属污染高度重视, 《重金属污染综合防治“十二五”规划》成为第一个得到国务院批复的“十二五”国家规划。

土中的重金属污染可能是以某一种重金属元素为主, 但往往伴随有其他元素的存在, 即重金属复合污染。矿山开采、污泥农用、废水灌溉、污染灰尘沉降

等工农业生产活动都会加重土体重金属复合污染。锰、铬广泛应用于冶金、电镀、印染等各种行业里。一旦大量排放到环境中, 会使生物体产生严重的毒性效应^[1-3]。污水综合排放标准中规定总铬的最高允许排放浓度为 1.5 mg/L, 总锰的排放限值 2.0~5.0 mg/L^[4]。

笔者所在课题组前期以黄土作为防污材料, 研究了其对单一重金属的阻滞能力, 发现黄土对重金属 Pb(II)、Zn(II)、Cd(II)、Cr(III) 等的吸附能力优异,

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51308310); 浙江省自然科学基金项目 (LQ13E080007); 宁波市自然科学基金项目 (2014A610105); 宁波大学校科研基金项目 (XYL14019)

收稿日期: 2014-09-14

是一种潜在的防污屏障材料^[5-8]。在重金属复合污染体系中, 重金属之间的相互作用可能会影响重金属在土水界面的赋存特性, 导致与单一重金属的土水界面特性不一致。前期已对对锰、铬单一重金属在黄土上吸附特性进行了研究, 并对单一重金属与黄土相互作用机理进行了详细深入的探讨^[8-10]。本文在此基础上进一步对铬锰重金属复合体系在黄土上的吸附特性进行研究, 更具有实际应用价值, 以期对场地重金属复合污染的风险评估及污染物围堵提供科学的参考依据。

1 材料与试验方法

1.1 试验材料

试验所用的黄土来自西安郊区某工地, 取自地表以下 5 m 的非饱和带, 是黄土高原上第四季典型黄土。先将风干后的黄土置于 105℃ 烘箱中 24 h, 待冷却至室温后, 过 0.25 mm 筛, 将过筛后的黄土储存在塑料袋备用。黄土的化学组成成分: SiO₂ 为 63.68%, Al₂O₃ 为 12.77%, CaO 为 9.56%, MgO 为 3.14%, K₂O 为 3.01%, Fe₂O₃ 为 2.74%, Na₂O 为 2.35%, FeO 为 0.89%; 其基本参数: 有机质为 5.5 mg/g, 比重为 2.75, 比表面积为 24.1 m²/g, 阳离子交换量为 11.2 cmol(+)/kg, pH_{na} 为 9.5, pH_{pzc} 为 2.82。分别将 3.602 g 的 MnCl₂·4H₂O 和 5.124 g 的 CrCl₃·6H₂O (分析纯等级) 溶于 1L 去离子水中配成 1g/L 的 Mn(II) 溶液和 1g/L 的 Cr(III) 溶液。将锥形瓶和离心管先用 0.01M 的硝酸浸泡 24 h, 然后用去离子水冲洗 3 遍。

1.2 等温吸附试验

5 组 Batch 试验用于研究不同温度时 Mn(II)、Cr(III) 共存时在黄土表面的吸附特性, 温度分别设为 5℃、15℃、25℃、35℃、45℃。试验中为了排除重金属离子浓度差异的干扰, 设定 Batch 系统里两种重金属离子的初始浓度相同。每组试验中土水比固定为 10 g/L, Mn(II)、Cr(III) 的初始浓度分别设定为 25, 50, 100, 200, 300 mg/L。将装有试样的离心管编号, 置于恒温摇床, 温度保持为 25℃, 以 160 rpm 转速振荡 24h。然后, 将浆液用小型多管架平衡离心机 (TDZ5-WS, 长沙湘仪离心机仪器有限公司) 以 3000 rpm 转速离心 10 min, 离心所得上清液用原子分光光度计 (TAS-990, 北京普析通用仪器有限公司) 检测平衡溶液中 Mn, Cr 的浓度。

1.3 pH 效应试验

将适量的 Mn(II)、Cr(III) 溶液和黄土倒入离心管中制备 30 ml 的溶液 (土水比 10 g/L, Mn(II)、Cr(III) 浓度 100 mg/L)。溶液初始 pH 值用 0.1M 盐酸溶液和氢氧化钠溶液调节, 以便了解 pH 的变化对溶液中 Mn(II) 去除效果的影响, 溶液 pH 用 pH 计 (PHSJ-3F,

上海雷磁仪器) 测试, 将装有试样的离心管置于恒温摇床中, 温度固定为 25℃, 以 160 rpm 转速振荡 24 h。平衡溶液中 Mn, Cr 的浓度测试方法同上节。

为了确保试验结果的可靠性, 所有 Batch 试验都进行了两组平行试验求取平均值, 并且进行了空白样试验测试重金属离子的初始浓度。黄土对重金属的吸附量 q_e 和去除效率 R 可表示为

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中, C_0 , C_e 分别为重金属离子的初始浓度与平衡浓度 (mg/L), V 为溶液的体积 (L), m 为黄土的质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 Mn(II) 的等温吸附特性

图 1 所示为当溶液中 Mn(II)、Cr(III) 共存时 Mn(II) 在黄土上的等温吸附曲线。从试验结果发现, 在有 Cr(III) 存在的环境中, Mn(II) 在黄土上的等温吸附曲线与单一 Mn(II) 的情况相似, 都属于 “L” 型^[10-11]。单位黄土上 Mn(II) 的吸附量随着 Mn(II) 的浓度增大而增加, 并趋于饱和。随着温度的不断升高, Mn(II) 的吸附量逐渐增加, 变化规律与单一 Mn(II) 在黄土上的吸附规律相似, 尝试将试验数据用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 D-R 模型分析^[12]。

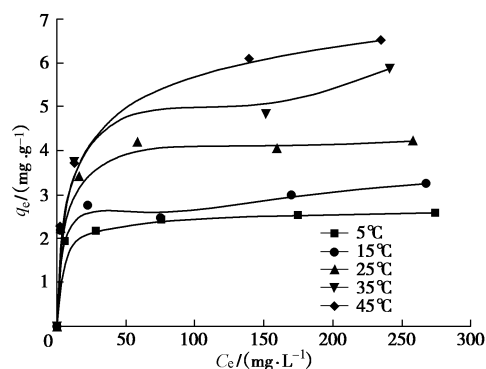


图 1 复合体系中 Mn(II) 的等温吸附曲线

Fig. 1 Adsorption isotherm curves of Mn(II) in combined system

Langmuir 模型假设吸附剂表面各向同性, 吸附是均质的单层吸附, 可用公式表示为

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q} + \frac{1}{bQ}, \quad (3)$$

式中, q_e 表示平衡时单位质量土壤吸附的溶质质量 (mg/g), Q 表示吸附容量 (mg/g), b 是 Langmuir 模型常数 (L/mg)。

Freundlich 模型根据经验假设吸附剂的平衡常数

表 1 复合体系中 Mn(II) 的等温吸附参数

Table 1 Parameters of Mn(II) adsorption isotherm in combined system

模型	Langmuir 模型			Freundlich 模型			D-R 模型			
	$Q/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$K_F/(mg \cdot g^{-1})$	n	R^2	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K/(mol^2 \cdot kJ^{-2})$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2
5℃	2.620	0.230	0.9997	1.720	13.282	0.9748	3.006	0.001	-22.729	0.9762
15℃	3.283	0.105	0.9888	2.046	13.570	0.6634	3.490	0.001	-24.520	0.6366
25℃	4.246	0.338	0.9993	2.143	7.361	0.8261	5.834	0.001	-18.380	0.8923
35℃	5.777	0.120	0.9804	2.083	5.174	0.8538	8.591	0.002	-16.013	0.9026
45℃	6.693	0.105	0.9976	2.014	4.420	0.9730	10.356	0.002	-15.467	0.9947

和吸附容量之间存在一定的关系, 此模型可用下述方程描述:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \tag{4}$$

式中, K_F 是 Freundlich 常数, 与吸附容量和强度相关 (mg/g), n 是各向异性指数。

D-R 等温吸附模型假设吸附是溶质在孔隙中填充的过程:

$$\ln q_e = \ln q_m - k \varepsilon^2, \tag{5}$$

式中, q_m 表示最大吸附量 (mol/g), k 是与自由能相关的模型常数, ε 是 Polanyi 势, 与平衡浓度相关,

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right), \tag{6}$$

其中, C_e 的单位应转化为 mol/L。

应用 D-R 模型得到的参数可以计算出平均吸附自由能:

$$E = -\frac{1}{\sqrt{2k}}. \tag{7}$$

一般来说, 当 $1.0 < |E| < 8.0$ kJ/mol 时, 吸附过程属于物理吸附, 而当 $8.0 < |E| < 16.0$ kJ/mol 时, 吸附机理可归因于离子交换型的吸附^[13]。

图 2~4 所示为有竞争离子 Cr(III)存在情况下, 3 种等温吸附模型对 Mn(II)在黄土上吸附的试验数据拟合, 所得的等温吸附参数见表 1 所示。从 R^2 可以看出, Langmuir 模型与试验数据的相关性最好, 而 Freundlich 模型和 D-R 模型在某些情况下拟合偏差较大。当温度分别为 5℃, 15℃, 25℃, 35℃, 45℃时, Langmuir 模型拟合的单层吸附容量分别为 2.62, 3.28, 4.25, 5.78, 6.69 mg/g, 吸附容量随着温度的升高而增大。将不同温度下单一与复合体系中黄土对 Mn(II) 的 Langmuir 吸附容量用柱状图表示在图 5 中, 与单一 Mn(II)在黄土上的吸附相比, 当有竞争离子 Cr(III)存在时, 黄土对 Mn(II)的吸附容量大大减小, 减小幅度 14.6%~46.5%。复合体系中, 根据 D-R 模型计算的 Mn(II)的吸附能量 $|E|$ 均大于单系统中的吸附能量, 基本上大于 16 kJ/mol, 表明吸附作用机理由单系统中离子交换为主的模式转向化学吸附作用主导的吸附模式了。

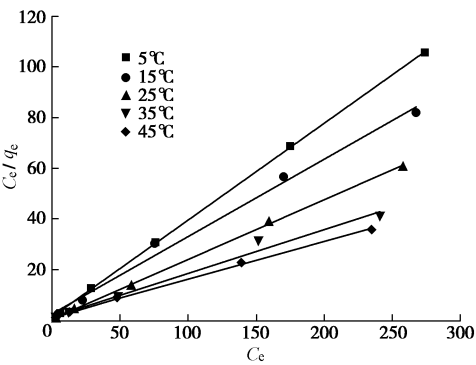


图 2 Langmuir 模型对 Mn(II)等温吸附试验数据的拟合
Fig. 2 Fitting curves of Mn(II) adsorption isotherm data using

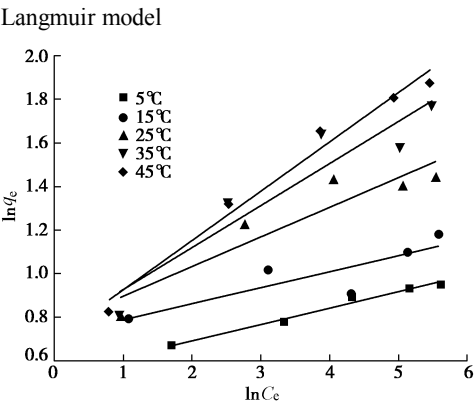


图 3 Freundlich 模型对 Mn(II)等温吸附试验数据的拟合
Fig. 3 Fitting curves of Mn(II) adsorption isotherm data using

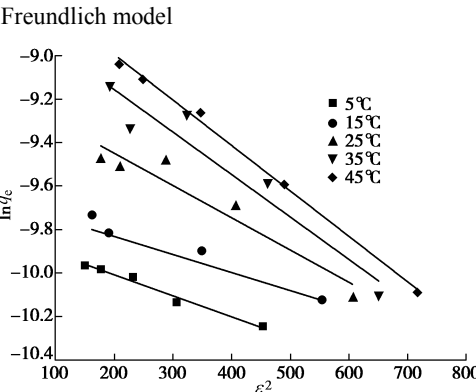


图 4 D-R 模型对 Mn(II)等温吸附试验数据的拟合
Fig. 4 Fitting curves of Mn(II) adsorption isotherm data using
D-R model

2.2 Cr(III)的等温吸附特性

图 6 所示为复合体系中 Cr(III)在黄土上的等温吸附曲线。这组等温曲线与单系统中 Cr(III)的等温吸附

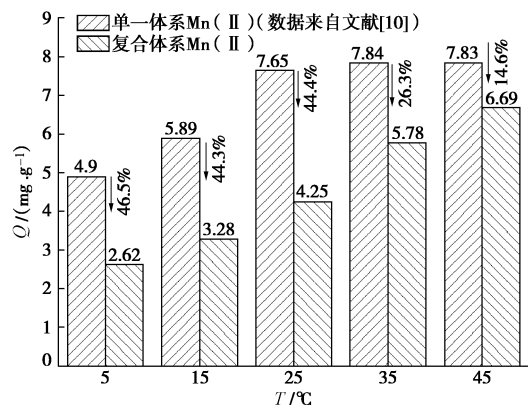


图 5 单一及复合体系中 Mn(II) 的 Langmuir 吸附容量

Fig. 5 Langmuir adsorption capacity of Mn(II) in single and combined systems

曲线类似，呈“S”型^[8]。随着 Cr(III) 的浓度的增加，黄土对 Cr(III) 的吸附量也随之增加，在试验浓度范围内（25~300 mg/L），复合体系中黄土对 Cr(III) 的吸附仍未饱和。随着温度的不断升高，Cr(III) 的吸附量逐渐增加。

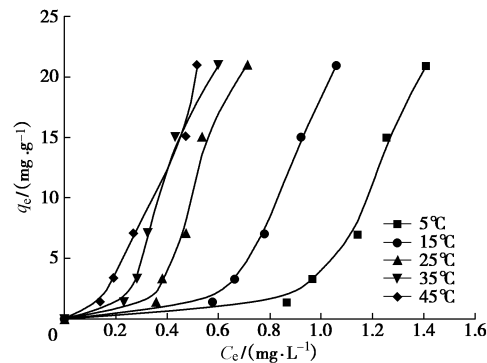


图 6 复合体系中 Cr(III) 的等温吸附曲线

Fig. 6 Adsorption isotherm curves of Cr(III) in combined system

图 7 和图 8 所示为 Freundlich 模型和 D-R 模型对复合体系中 Cr(III) 在黄土上吸附的试验数据拟合，所得的等温吸附参数见表 2。由 R^2 可以看出，黄土对 Cr(III) 的吸附仍能较好地应用 Freundlich 模型和 D-R 模型解释，但在 25℃ 和 35℃ 时与试验数据偏差较大。可以看出当温度从 5℃ 增加到 45℃ 时， n 值小于 1 且从 0.177 增大到 0.521。升高温度有利于 Cr(III) 的吸附，将不同温度下单一与复合体系中黄土对 Cr(III) 的平衡吸附量归纳在图 9 所示的柱状图中，图中 Cr(III) 的初始浓度设定为 300 mg/L，经空白样校核为 211 mg/L，

表 2 复合体系中 Cr(III) 的等温吸附参数

Table 2 Parameters of Cr(III) adsorption isotherm in combined system

模型	Freundlich 模型			D-R 模型			
	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k/(\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2})$	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
5℃	3.450	0.177	0.9762	1.042×10^{14}	0.049	-3.186	0.9776
15℃	19.159	0.221	0.9748	5.157×10^{11}	0.036	-3.751	0.9774
25℃	103.710	0.266	0.8589	2.264×10^{10}	0.027	-4.335	0.8652
35℃	121.785	0.352	0.8899	1.618×10^8	0.018	-5.220	0.8982
45℃	73.144	0.521	0.9777	7.467×10^5	0.011	-6.643	0.9814

黄土剂量 10 g/L，Cr(III) 的饱和吸附量为 21.1 mg/g。从图 9 中可看出，在单一及复合体系中，Cr(III) 基本完全被吸附，此时升高温度对吸附量的影响微乎其微，Mn(II) 的存在导致黄土对 Cr(III) 的吸附量有微弱的减小，减小幅度 0.03%~0.4%。D-R 吸附能量的绝对值 $|E|$ 均小于 8 kJ/mol，表明复合体系中 Cr(III) 在黄土上的吸附仍是物理吸附主导的过程。

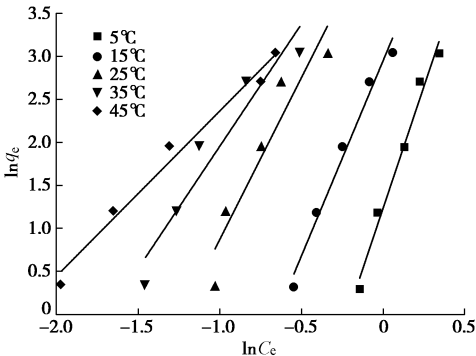


图 7 Freundlich 模型对 Cr(III) 等温吸附试验数据的拟合

Fig. 7 Fitting curves of Cr(III) adsorption isotherm data using

Freundlich model

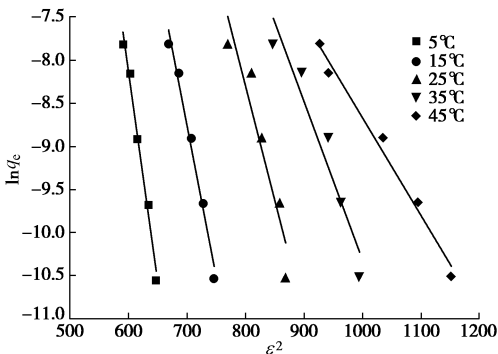


图 8 D-R 模型对 Cr(III) 等温吸附试验数据的拟合

Fig. 8 Fitting curves of Cr(III) adsorption isotherm data using D-R model

2.3 pH 对 Mn(II)、Cr(III) 共存吸附的影响

溶液的 pH 对重金属 Mn(II)、Cr(III) 的吸附影响很大，图 10，11 所示分别为单一及复合体系中 pH 对 Mn(II)、Cr(III) 去除效率的影响。在复合体系中，Mn(II)、Cr(III) 的去除效率随 pH 的变化规律与单系统中的去除效率变化规律差别很大。在 pH<5 时，溶液中基本没有 Mn(II) 被黄土吸附，当 pH=5.8 时，对于 Mn(II)、Cr(III) 初始浓度均为 100 mg/L 的复合体系，

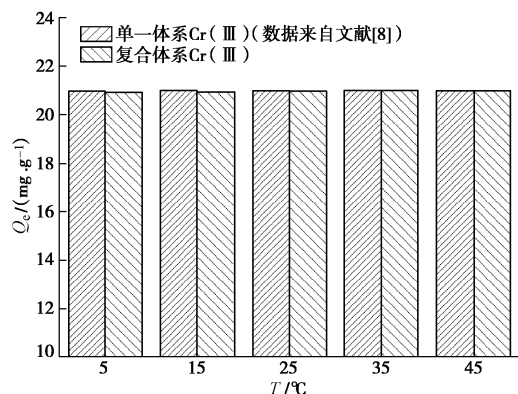


图 9 单一及复合体系中黄土对 Cr(III)的平衡吸附量
Fig. 9 Equilibrium adsorption capacity of Cr(III) in single and combined systems

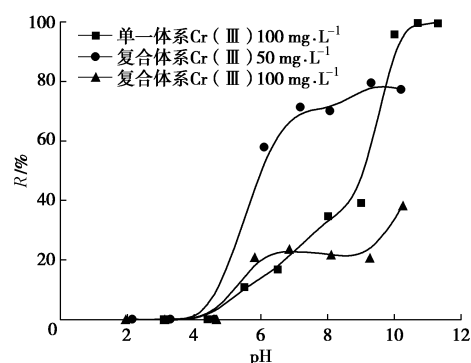


图 10 单一及复合体系中 pH 对 Mn(II)去除效率的影响
Fig. 10 Effect of pH on Mn(II) removal efficiency in single and combined systems

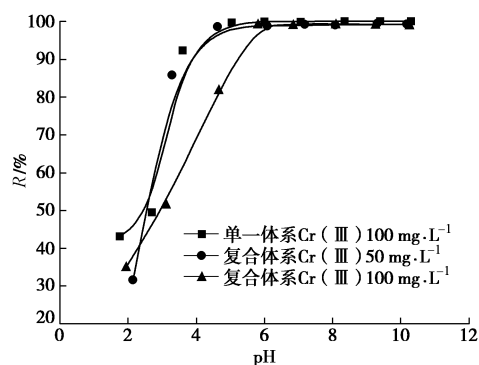


图 11 单一及复合体系中 pH 对 Cr(III)去除效率的影响
Fig. 11 Effect of pH on Cr(III) removal efficiency in single and combined systems

21%的 Mn(II)吸附在黄土上,此时高达 99.4%的 Cr(III)已被黄土吸附,当 pH 在 5.8~9.25 范围时,溶液中 Cr(III)基本上完全被去除,而 Mn(II)的去除量基本保持不变,当 pH=10.25 时,Mn(II)的去除效率达 38%,这部分 17%左右的增长是由于沉淀作用产生的,而在单一体系中此时溶液中 Mn(II)已基本完全去除。相较于单一体系中重金属的吸附,在酸性环境中,复合体系中 Mn(II)的去除率稍有增加,而 Cr(III)的去除率略有减小,表明在适宜的酸性条件下(pH=5~7),Cr(III)促进了 Mn(II)在黄土上的吸附,Mn(II)对 Cr(III)的吸附稍有抑制;在碱性条件下,Cr(III)基本完全被去除,

而 Mn(II)的吸附受到很大的抑制作用,两组 Mn(II)在溶液中都残留很多,初始浓度越大,Cr(III)对其抑制作用越明显,初始浓度为 50, 100 mg/L 的 Mn(II)最大去除率分别约为 80%和 40%。

从图 5, 9 中可以看出,在 Mn(II)、Cr(III)两种金属共存的情况下,Mn(II)在黄土上的吸附受到的影响比较显著,吸附量大大减小,而 Cr(III)在黄土上的吸附基本不受 Mn(II)的影响,表明复合体系中 Cr(III)的存在大大降低了 Mn(II)的吸附能力。从图 10, 11 中也可以看出,强酸环境极不利于 Mn(II)的吸附,此时 Mn(II)的吸附受到溶液中 H⁺与 Cr(III)的共同抑制。复合体系中,黄土上的某些吸附点位优先被 Cr(III)占据,这可能与金属离子本身的物理性质以及黄土中的矿物质成分等密切相关。早前一些学者用诸如电负性、荷径比、水解常数、离子半径、水合离子半径等物理性质来解释重金属离子在土体上的吸附性质^[14-17],但后来一些学者研究发现的结论并不与此完全一致^[18-21],土体组分对重金属的吸附也非常重要。文中采用的黄土 pH_{na}=9.5,在此环境中重金属离子会发生水解反应,重金属的吸附特性可能与 Elliot 等^[16]提出的水解常数 pK_1 越小其专性吸附能力越强这一性质有关,Cr(III)、Mn(II)的水解常数分别为 3.95, 10.59。此外,黄土中主要矿物成分石英、云母、长石、绿泥石占矿物总量的 90%左右,其它成分为赤铁矿、方解石、针铁矿、高岭石、蒙脱石、蛭石等^[22-23]。高岭石、蒙脱石、云母对 Cr(III)优先选择吸附,且对 Cr(III)的吸附能力远大于其它金属,因此可见,Mn(II)、Cr(III)重金属本身的性质和黄土中的矿物组分都对重金属在黄土上的吸附发挥着重要的影响作用。

3 结 语

在 Mn(II)、Cr(III)重金属复合体系中,Mn(II)在黄土上的吸附明显受到抑制,吸附量减小 14.6%~46.5%,而 Cr(III)在黄土上的吸附基本不受 Mn(II)的影响。复合体系中,Mn(II)的吸附仍能较好地符合 Langmuir 模型,受 Cr(III)的抑制效应,而不能很好的符合 Fredunlich、D-R 模型,Cr(III)的吸附仍能较好地符合 Fredunlich、D-R 模型。酸碱条件对复合体系中重金属的吸附有显著影响,在 pH=5~7 酸性条件下 Cr(III)促进了 Mn(II)在黄土上的吸附,Mn(II)对 Cr(III)的吸附稍有抑制;在碱性条件下,Cr(III)基本完全被去除,而 Mn(II)的吸附受到很大的抑制作用。重金属本身的物理属性比如水解常数大小以及黄土中的矿物成分都对重金属 Mn(II)、Cr(III)在黄土上的选择吸附发挥了重要作用。

参考文献:

[1] MOHAN D, SINGH K P, SINGH V K. Trivalent chromium

- removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **135**(1/2/3): 280 – 295.
- [2] SHARMA Y C, SINGH S N, GODE F. Fly ash for the removal of Mn(II) from aqueous solutions and wastewaters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, **132**(1/2/3): 319 – 323.
- [3] LEE S M, TIWARI D, CHOI K M, et al. Removal of Mn(II) from aqueous solutions using manganese-coated sand samples[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2009, **54**(6): 1823 – 1828.
- [4] GB8978—1996 污水综合排放标准[S]. 1997. (GB8978—1996 Integrated wastewater discharge standard[S]. 1997. (in Chinese))
- [5] TANG X W, LI Z Z, CHEN Y M, et al. Removal of Zn(II) from aqueous solution with natural Chinese loess: behaviors and affecting factors[J]. *Desalination*, 2009, **249**(1): 49 – 57.
- [6] LI Z Z, TANG X W, CHEN Y M, et al. Sorption behavior and mechanism of Pb(II) on Chinese loess[J]. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 2009, **135**(1): 58 – 67.
- [7] WANG Y, TANG X W, CHEN Y M, et al. Adsorption behavior and mechanism of Cd(II) on loess soil from China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**(1): 30 – 37.
- [8] 王 艳, 唐晓武, 刘晶晶. 黄土对 Cr(III)的吸附特性及机理研究[J]. *岩土力学*, 2013, **34**(8): 2136 – 2142. (WANG Yan, TANG Xiao-wu, LIU Jing-jing. Adsorption behavior and mechanism of loess soil towards chromium ion[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2013, **34**(8): 2136 – 2142. (in Chinese))
- [9] 王 艳, 唐晓武, 王恒宇, 等. 重金属 Mn(II)在黄土上的吸附和解吸特性研究[J]. *岩土工程学报*, 2011, **33**(增刊 1): 369 – 373. (WANG Yan, TANG Xiao-wu, WANG Heng-yu, et al. Sorption and desorption behaviors of heavy metal Mn(II) on loess soil[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2011, **33**(S1): 369 – 373. (in Chinese))
- [10] 王 艳, 唐晓武, 刘晶晶, 等. 黄土对锰离子的吸附特性及机理研究[J]. *岩土工程学报*, 2012, **34**(12): 2292 – 2298. (WANG Yan, TANG Xiao-wu, LIU Jing-jing, et al. Adsorption behavior and mechanism of loess soil towards manganese ions[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2012, **34**(12): 2292 – 2298. (in Chinese))
- [11] GILES C H, SMITH D, HUITSON A. A general treatment and classification of the solute sorption isotherms. I. Theoretical[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1974, **47**(3): 755 – 765.
- [12] DO D D. Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics[M]. London: Imperial College Press, 1998.
- [13] ÖZCAN A, ÖNCÜ E M, ÖZCAN A S. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, **277**(1/2/3): 90 – 97.
- [14] SPOSITO G. The chemistry of soils[M]. New York: Oxford University Press, 1989.
- [15] MCBRIDE M B. Environmental chemistry of soils[M]. New York: Oxford University Press, 1994.
- [16] ELLIOT H A, LIBERATI M R, HUANG C P. Competitive adsorption of heavy metals by soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1986, **15**(3): 214 – 219.
- [17] SAHA U K, TANIGUCHI S, SAKURAI K. Simultaneous Adsorption of Cadmium, Zinc, and Lead on Hydroxylaluminum- and Hydroxylaluminosilicate-Montmorillonite Complexes[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, **66**: 117 – 128.
- [18] GOMES P C, FONTES M P F, DA Silva A G, et al. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, **65**: 1115 – 1121.
- [19] COVELO E F, ANDRADE M L, VEGA F A. Heavy metal adsorption by humic umbrilsols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **280**: 1 – 8.
- [20] COVELO E F, ANDRADE COUCE M L, et al. Competitive adsorption and desorption of cadmium, chromium, copper, nickel, lead, and zinc by humic umbrilsols[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2004, **35**(19/20): 2709 – 2729.
- [21] JALALI M, MOHARRAMI S. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran[J]. *Geoderma*, 2007, **140**: 156 – 163.
- [22] 郑洪汉. 黄土高原黄土-古土壤的矿物组成及其环境意义[J]. *地球化学*, 1994, **23**(增刊): 113 – 123. (ZHENG Hong-han. Mineral composition of loess- paleosol in the Loess Plateau of China and its environmental implications[J]. *Geochimica*, 1994, **23**(S1): 113 – 123. (in Chinese))
- [23] 张永双, 曲永新. 黄土高原马兰黄土粘土矿物的定量研究[J]. *地质论评*, 2004, **50**(5): 530 – 537. (ZHANG Yong-shuang, QU Yong-xin. Quantitative research on clay mineral composition of the Malan loess from the Loess Plateau in China[J]. *Geological Review*, 2004, **50**(5): 530 – 537. (in Chinese))