

• 研究论文 •

## 天然水中可溶性硅酸与铝盐作用机理探讨

王文东<sup>a</sup> 杨宏伟<sup>\*a</sup> 蒋晶<sup>b</sup> 祝万鹏<sup>a</sup> 蒋展鹏<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 清华大学环境科学与工程系 北京 100084)

(<sup>b</sup> 北京科技大学土木与环境工程学院 北京 100083)

**摘要** 通过考察单核铝和溶解铝浓度的变化,对天然水体中溶解性硅酸与铝盐的反应机理进行研究. 试验过程中,采用 8-羟基喹啉荧光分光光度法测定铝浓度并结合热力学计算进行机理验证. 结果表明:单体硅酸和聚硅酸主要与溶液中的单核铝反应生成溶解性硅铝酸盐. 单体硅酸与单核铝的结合能力较弱;聚硅酸与单核铝的结合能力则较强,反应产物主要为二啮或三啮配合物. 溶液 pH 对反应过程有着重要影响,偏碱性环境对硅酸与单核铝间的反应具有促进作用.

**关键词** 硅铝酸盐;天然水;单体硅酸;聚硅酸;荧光分光光度法

## Reaction Mechanism of Soluble Silicic Acid with Aluminum in Natural Water

WANG, Wen-Dong<sup>a</sup> YANG, Hong-Wei<sup>\*a</sup> JIANG, Jing<sup>b</sup> ZHU, Wan-Peng<sup>a</sup>

JIANG, Zhan-Peng<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(<sup>b</sup> Department of Civil and Environment Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083)

**Abstract** The reaction mechanism between soluble silicic acid and aluminum in natural water was studied by the detection of concentrations of monomer and soluble aluminum. The concentrations of aluminum were determined by an 8-hydroxyquinoline fluorometric method, and the mechanism was confirmed by thermodynamic calculation. The results indicated that both the monomer and polymer silicic acids mainly reacted with the monomer aluminum to form soluble aluminosilicates. The capacity of combination between monomer silicic acid and monomer aluminum was weak, while it was stronger between the polymer silicic acid and monomer aluminum and the products were mainly bidentate or tridentate coordination compounds. During the reaction process, pH played an important role that the reaction could be notably promoted in slightly alkaline solution.

**Keywords** aluminosilicate salt; natural water; silicic acid; polymer silicic acid; fluorometric method

硅和铝在地壳中含量十分丰富,为各种矿物的主要组成成分. 由于这些矿物大多难溶于水,使得天然水中溶解性硅铝酸盐的含量相对较低. 研究表明,溶解性硅铝酸盐对粘土矿物的离子释放和新矿形成均有重要影响<sup>[1]</sup>. 当粘土与水相接触时,表面将产生大量活性物质

并以硅铝酸盐的形式溶于水中,通过进一步的分解反应形成各种溶解性物质和离子. 当天然水中的矿物离子含量过高时,它们又以硅铝酸盐的形式从水相中沉淀出来并通过熟化作用形成各种新生矿物. 铝在天然水中具有良好的水解、聚合和配合特性,能通过一系列反应生成

\* E-mail: yanghw@tsinghua.edu.cn

Received April 14, 2008; revised July 7, 2008; accepted August 11, 2008.

美铝基金及国家自然科学基金(No. 50238020)资助项目.

单核、多核、胶体及悬浮态铝,且水质条件不同,各形态间的分布也不相同.在中性或偏酸性环境中,硅酸与溶液中的铝离子发生配合反应生成溶解性硅铝酸盐,使得铝的生物毒性大大降低<sup>[2,3]</sup>.同时,Taylor等<sup>[4]</sup>发现低聚态硅酸与铝的结合能力更强,比单体硅酸高6个数量级以上.然而,由于天然水中溶解性硅铝酸盐含量较低,无法通过拉曼光谱、<sup>29</sup>Si核磁共振或<sup>27</sup>Al核磁共振法直接测定;造成硅酸与铝盐反应机理方面的研究进展缓慢.Gout等<sup>[5]</sup>在研究浓硅酸的拉曼光谱时发现:在中性或偏酸性环境中,由于铝离子的引入使得硅酸在785 cm<sup>-1</sup>处的特征峰明显降低,表明二者发生了化学反应.Yokoyama等<sup>[6]</sup>采用凝胶色谱和流动注射分析联用技术在偏碱性高浓溶液中首次发现了溶解性水合硅铝酸盐(HAS).此后,Exley等<sup>[7]</sup>通过透析、离子交换和膜过滤联用技术证实了当铝离子浓度接近生理浓度水平时HAS的存在.Doucet等<sup>[8]</sup>通过原子力显微镜发现了两种截然不同的HAS显微图像:平圆形和矩形.进一步的研究表明,它们分别代表两种不同的硅铝酸盐,其Si/Al比分别为0.5和1.0.

虽然大量试验结果均已证实了HAS的存在,但对其形成机理仍缺乏深入研究.Exley等<sup>[7]</sup>认为天然水中的HAS主要是由硅酸与含铝结晶核的聚合作用产生的;但也有研究表明硅酸与铝盐间的反应主要表现为硅酸与铝离子的配合作用<sup>[5]</sup>.本研究采用膜过滤和荧光分光光度法联用技术,对影响反应的主要因素进行了深入研究并在此基础上对HAS的形成机理进行了探讨.

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器及药品

荧光分光光度计(Model-F-2500,日本日立科技有限公司),配备1 cm专用石英比色皿;pH计(Model-868,美国热电公司)和恒温反应箱(HPS-280,哈尔滨市东联技术开发有限公司).

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O、硅酸钠、HNO<sub>3</sub>、NaOH,以上试剂均为分析纯.聚合氯化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量>30%,南宁化工集团有限公司).

### 1.2 实验方法

通过向去离子水中投加不同种类和剂量的硅酸和铝盐,考察硅酸和铝的存在形态、溶液pH及反应时间对硅铝反应过程的影响.试验时,总铝浓度保持不变(约为0.2 mg·L<sup>-1</sup>),硅酸含量分别取0.00, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00和25.00 mg·L<sup>-1</sup>(以SiO<sub>2</sub>计).铝盐使用液分别采用硫酸铝和聚合氯化铝(PAC)配制:前者主要为单核铝,后者主要为聚合铝和悬浮铝.为减少形态变化,

硅酸和铝盐的使用液均在试验时配制.反应过程中向溶液中滴加0.5 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>或0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaOH以保持体系的pH值稳定;水温控制在(20.0±0.1) °C.

#### 1.2.1 硅酸使用液的制备

研究表明,当溶液pH<9.0时,单体硅酸和聚硅酸存在的临界浓度为120~180 mg·L<sup>-1</sup>.当溶液中硅酸的浓度低于临界值时,主要以单体形式存在;而当硅酸浓度高于此浓度水平时,则主要以低聚态形式存在.且随着浓度的降低,聚合硅酸有向单体硅酸转化的趋势;但这一过程一般较为缓慢<sup>[4]</sup>.因此,制备方式对硅酸的存在形态有着重要影响.

##### (a) 单体硅酸的制备

称取一定量的硅酸钠固体粉末,加入500 mL容量瓶中,使定容后溶液中的硅酸浓度为50 mg·L<sup>-1</sup>.为防止聚合反应的发生,制备过程中保持溶液pH>9.0和较低的硅酸浓度.

##### (b) 聚硅酸使用液的制备

称取一定量的硅酸钠固体粉末,加入500 mL容量瓶中,使定容后溶液的硅酸含量为5.00×10<sup>3</sup> mg·L<sup>-1</sup>.然后,采用浓硝酸将高浓硅酸溶液的pH值由13.15分别缓慢调至7.00和8.00,以备使用.采用此法制得的硅酸主要以低聚态形式存在<sup>[9,10]</sup>.

#### 1.2.2 铝形态分析

8-羟基喹啉(8-HQ)能与单核铝发生配合反应并形成具有荧光特性的物质,根据荧光强度的大小可以确定溶液中的单核铝、溶解铝及总铝浓度<sup>[11]</sup>.分析前需要对水样进行预处理:原水以0.22 μm的滤膜过滤,用于测定溶液中的单核铝;滤前水样和滤后水样以浓硝酸调节pH=1.00,消解24 h,分别测定总铝和溶解铝,如图1所示.

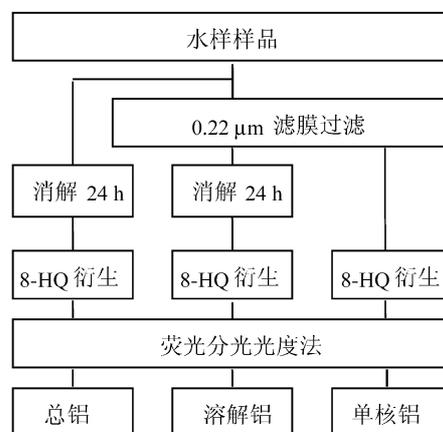


图1 铝形态分析流程

Figure 1 Aluminum species analysis process

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅酸的存在形态对反应过程的影响

图2和图3分别为单体硅酸和聚硅酸与硫酸铝反应体系中单核铝和溶解铝浓度的变化情况。由图可知, 硅酸的存在形态对反应有着重要影响。当溶液 pH=7.00 时, 随着单体硅酸浓度的增加, 单核铝和溶解铝含量均呈明显上升趋势, 分别由 0.068 和 0.094 mg·L<sup>-1</sup> 增为 0.159 和 0.180 mg·L<sup>-1</sup>, 表明单体硅酸的加入使得部分悬浮态和胶体态铝转化为单核铝和溶解铝。两者有着相似的变化规律且增加量基本相等, 表明单体硅酸主要与溶液中的单核铝发生反应并生成稳定的具有较高溶解度的硅铝酸盐。而当溶液 pH 由 7.00 增为 8.00 时, 在无硅酸存在的条件下铝主要以溶解态形式存在, 约占总铝浓度的 94%; 随着硅酸浓度的升高, 溶解铝浓度略有上升。

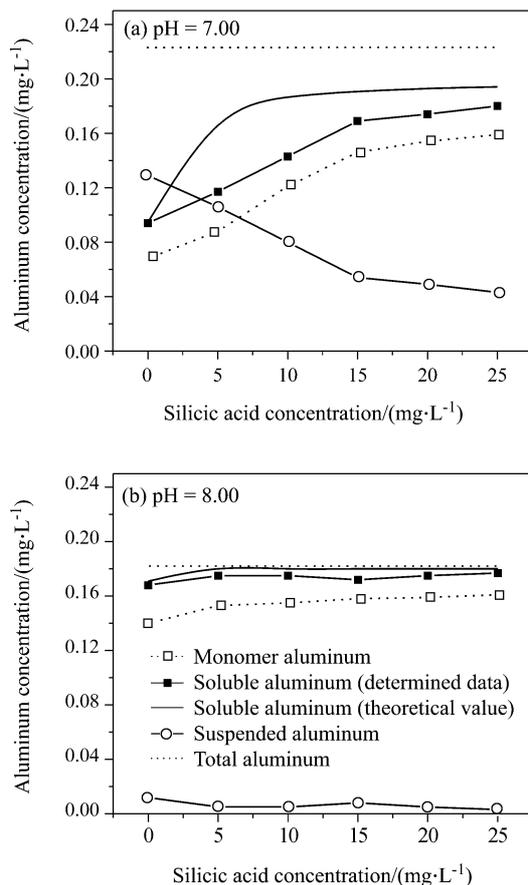


图2 单体硅酸与硫酸铝反应体系中铝浓度随硅酸浓度的变化情况

Figure 2 Aluminum species concentration variation with silicon concentration in monomer silicic acid and alum reaction solution

当硅酸以低聚态形式存在时, 体系中的单核铝浓度

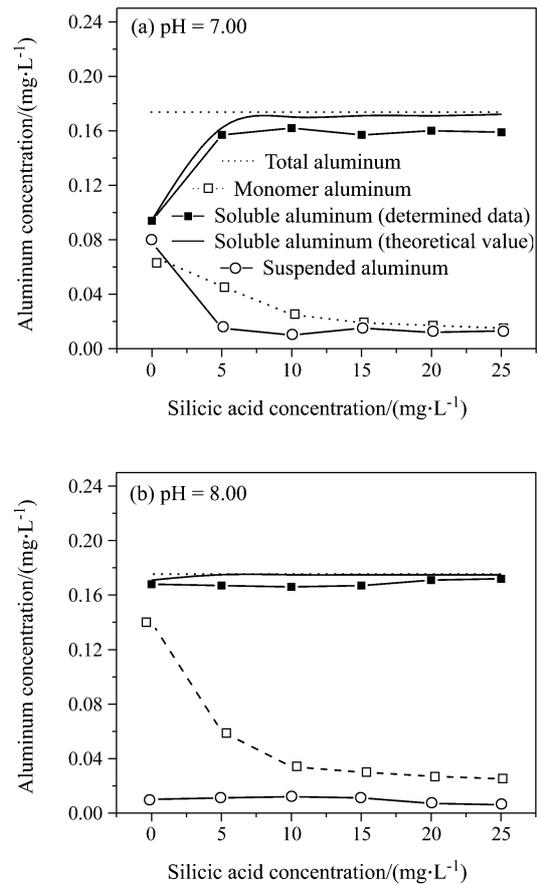


图3 聚硅酸与硫酸铝反应体系中铝浓度的变化情况

Figure 3 Aluminum species concentration variation with silicon concentration in polymer silicic acid and alum reaction solution

则呈现相反的变化趋势。由图3a可知: 当 pH=7.00 时, 由于聚硅酸的引入使得溶解铝浓度迅速升高(由 0.094 升为 0.157 mg·L<sup>-1</sup>), 而后则基本保持不变; 同时, 单核铝浓度随聚硅酸含量的增加呈急剧下降趋势, 由 0 mg·L<sup>-1</sup> 时的 0.068 mg·L<sup>-1</sup> 降为 25 mg·L<sup>-1</sup> 时的 0.015 mg·L<sup>-1</sup>。这表明聚硅酸与单核铝的结合能力比单体硅酸更强, 反应过程中形成了更为复杂的化合物, 使得溶液中的单核铝浓度迅速降低。在相同的反应条件下将溶液的 pH 值升高到 8.00 (图 3b), 同样可以得到类似的结论。

由硫酸铝与硅酸反应的试验数据可知, 在相同条件下单体硅酸及聚硅酸均能促进铝由悬浮态向溶解态的转化, 特别是在中性及偏酸性环境中这种趋势则更明显。有研究表明, 溶解性硅酸对铝溶解性的影响主要表现在它能与铝的晶核有效结合, 从而抑制了 Al(OH)<sub>3</sub>(s) 沉淀的形成<sup>[7]</sup>。在硅酸对金属离子, 特别是铝离子形成沉淀的抑制作用上, 本研究有着相似的结论; 但采用竞争结晶理论却无法对一些现象做出合理解释。碱性条件下(pH=8.00), 铝在溶液中主要以溶解态(AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>)形式

存在, 可供固相生长所需的晶核较少, 按竞争结晶核理论则产生的硅铝酸盐也较少; 但有聚硅酸存在时, 单核铝浓度迅速降低, 表明溶液中有相当数量的 HAS 形成. 为了进一步研究溶液中硅酸与铝盐反应机理, 有必要对铝的存在形态对反应过程的影响进行研究.

## 2.2 铝盐的存在形态对反应过程的影响

采用聚合氯化铝代替硫酸铝在同样的条件下进行试验. 由图 5a 可知, 当 pH=7.00 时, 悬浮态为溶液中铝的主要存在形态, 约占总铝浓度的 58%; 多核铝浓度比硫酸铝配水也显著增加, 约占溶解铝浓度的 41.7%. 对聚合氯化铝使用液的  $^{27}\text{Al}$  NMR 分析结果表明溶液中的聚合铝主要为  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  (图 4). 随着溶液中聚硅酸浓度的增加, 单核铝浓度仍呈迅速下降趋势, 但与图 3a 相比溶解态铝浓度增加量较小. 当溶液中聚硅酸含量小于  $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 溶解铝浓度基本保持不变; 当聚硅酸含量大于  $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 溶解铝浓度才有明显升高. 同时, 当反应液 pH=8.00 时(图 5b), 溶液中的悬浮铝浓度仍保持在较高水平, 约占总铝浓度的 40%. 但是, 随着聚硅酸的浓度的增加, 溶液中悬浮态铝向溶解态铝的转化量也在不断增加. 当聚硅酸浓度为  $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 约有 80% 的悬浮态铝转化为溶解铝.

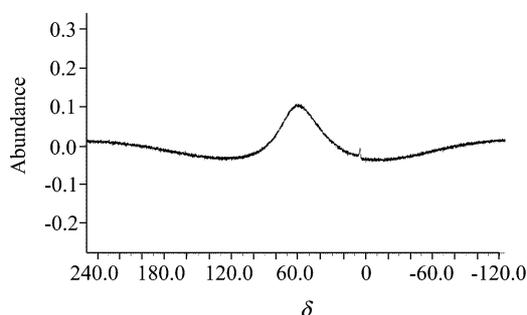


图 4 聚合氯化铝的  $^{27}\text{Al}$  NMR 谱图

Figure 4 The polyaluminumchloride  $^{27}\text{Al}$  NMR spectrum

研究表明, 铝盐的水解聚合过程为快速反应, 而其逆向反应则是慢速反应过程且聚合度越高分解反应进行的越缓慢. 在聚合氯化铝溶液中, 绝大部分的悬浮态和胶体态铝为聚合铝的团聚, 能够在溶液中稳定存在<sup>[12]</sup>. 在中性及弱酸性环境中, 铝主要以聚合、胶体和悬浮态形式存在, 不利于其分解反应的发生, 使得硅酸与单核铝间的反应受到限制. 而偏碱性环境有利于多核铝向单核铝转化并与硅酸反应形成 HAS, 使得溶液中的溶解铝浓度升高.

## 2.3 反应时间的影响

由于在中性或弱酸性条件下, 悬浮态及胶体态铝向单核铝的解离速率较慢; 因此, 反应时间将对硅铝酸盐

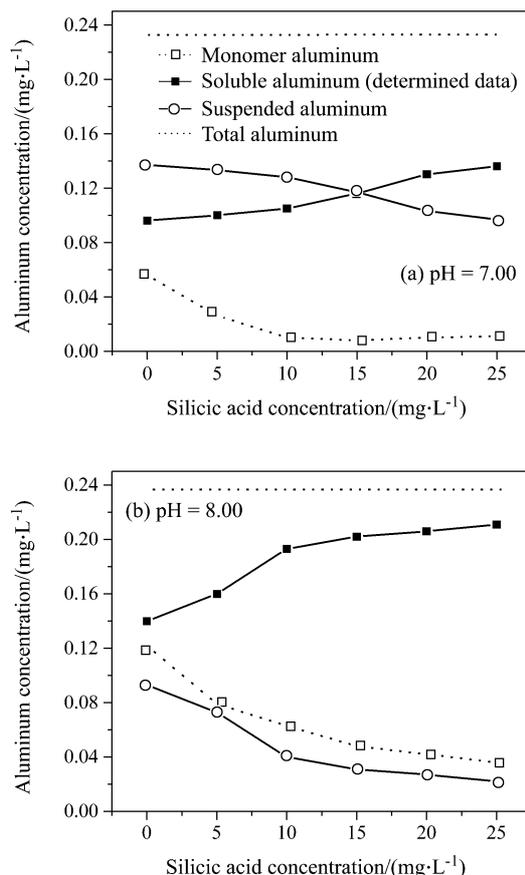


图 5 聚硅酸与 PAC 反应体系中铝形态随硅酸浓度的变化情况

Figure 5 Aluminum species concentration variation with silicon concentration in polymer silicic acid and polyaluminumchloride reaction solution

或聚硅铝酸盐的形成有着重要影响. 图 6 为硫酸铝和聚合氯化铝与聚硅酸反应体系中单核铝和溶解铝随反应时间的变化情况. 水温控制在  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 溶液 pH=7.00, 硅酸浓度为  $25.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 由图 6 可知, 单核铝浓度随时间基本保持不变; 溶解铝浓度在 1 d 内均迅速增加. 而后, 硫酸铝与聚硅酸反应体系中的溶解铝浓度随时间保持稳定, 聚合氯化铝与聚硅酸反应体系中的溶解铝仍有缓慢上升趋势. 同样的, 在单体硅酸与铝盐的反应体系中溶解铝和单核铝有着相似的变化规律. 在硫酸铝与硅酸体系中, 铝在反应前主要以单核铝或新生成的  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  形式存在, 容易与硅酸反应转化为溶解度较高的硅铝酸盐, 因此体系在较短的时间内便达到稳定. 而在聚合氯化铝体系中, 溶液中的悬浮颗粒或胶体有着较好的稳定性, 体系达到稳定需要更长的时间.

## 2.4 反应机理探讨

单体硅酸和聚硅酸均能与单核铝反应生成具有一定溶解性的硅铝酸盐(HAS), 从而在一定程度上抑制无

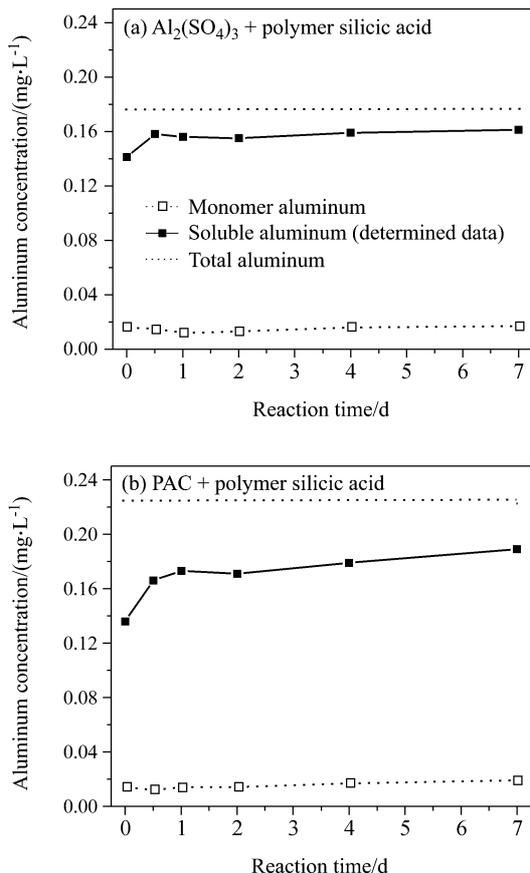


图6 反应时间对聚硅酸与PAC反应液中单核铝和溶解铝浓度的影响

Figure 6 The effect of reaction time on aluminum species variation in polymer silicic acid and polyaluminumchloride solution

(a) Alum and polymer silicic acid solution and (b) polyaluminumchloride and polymer silicic acid solution both with [SiO<sub>2</sub>]=25 mg·L<sup>-1</sup>, t=20 °C, and pH=7.00

定形 Al(OH)<sub>3</sub>(s)的形成,使得溶解铝的浓度升高.这一过程可由表1中的式(9)和式(10)表示,平衡常数分别为 pK<sub>m</sub>=2.38 和 pK<sub>p</sub>=11.7-lg[H<sup>+</sup>]<sup>•</sup>m. 假设反应在较短

的时间内达到平衡状态,可采用热力学方法对硅铝反应过程进行描述(表1),不同条件下的计算结果绘于图2和图3中.由图可知,在中性条件下单体硅酸对溶解铝浓度的影响程度均低于理论值,这可能与单体硅酸与铝的结合能力相对较弱有关.在中性或弱酸性环境中铝的溶解度较低,反应过程由式(1)控制,使得反应在短时间内难以达到平衡.低聚硅酸与 Al<sup>3+</sup>反应的平衡常数 K<sub>p</sub> 与参与反应的配位点的个数 m 有关,计算时可采用 K<sub>p</sub>' 代替 K<sub>p</sub>.

$$K_p' = \frac{\{(-SiOH)_{n-m}(-SiO)_mAl\}}{\{(-SiOH)_n\} \times \{Al^{3+}\}} = \frac{K_p}{\{H^+\}^m} = 10^{-11.7}$$

由图3可知,体系中溶解铝浓度的理论值和实测值能够较好的吻合,说明聚硅酸与铝的结合能力强于单体硅酸,使得反应在较短时间内达到平衡.同时,低聚硅酸与铝的结合模式与 m 有关,参与反应的配位点数目不同,产物中 HAS 的结构也存在较大差异,如图7所示.试验过程中,单核铝浓度随聚硅酸浓度的增加而迅速降低,说明反应产物为结合能力更强的多啮配合物;同时由于位阻效应的限制,使得参与反应的配位点数受到限制,一般情况下不大于4;因此,可以进一步确定聚硅酸与单核铝的反应产物为二啮或三啮配合物.

由表1式(7)和(8)可知,硅酸与铝的反应均伴随氢离子的释放;因此,溶液 pH 值对反应的速度和程度有着重要影响.随着溶液 pH 的降低,将不利于反应向右进行;同时,在中性或偏酸性环境中单核铝浓度较低,反应受多核铝及悬浮铝的分解或溶解速率控制.

### 3 结论

硅酸在天然水中普遍存在,本研究通过考察反应体

表1 体系中的主要反应及平衡常数

Table 1 The main reactions and constants in the solution

No.	Equation	Reaction constant	pK	Reference
1	Al(OH) <sub>3</sub> (s)=Al <sup>3+</sup> +3OH <sup>-</sup>	K <sub>so</sub>	33.0	13
2	Al <sup>3+</sup> +H <sub>2</sub> O=AlOH <sup>2+</sup> +H <sup>+</sup>	K <sub>1</sub>	4.99	14
3	Al <sup>3+</sup> +2H <sub>2</sub> O=Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> +2H <sup>+</sup>	β <sub>2</sub>	10.1	14
4	Al <sup>3+</sup> +3H <sub>2</sub> O=Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> +3H <sup>+</sup>	β <sub>3</sub>	27.0	13
5	Al <sup>3+</sup> +4H <sub>2</sub> O=Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> +4H <sup>+</sup>	β <sub>4</sub>	23.0	14
6	2Al <sup>3+</sup> +2H <sub>2</sub> O=Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> +2H <sup>+</sup>	β <sub>22</sub>	6.3	13
7	7Al <sup>3+</sup> +17H <sub>2</sub> O=Al <sub>7</sub> (OH) <sub>17</sub> <sup>4+</sup> +17H <sup>+</sup>	B <sub>717</sub>	48.8	13
8	13Al <sup>3+</sup> +34H <sub>2</sub> O=Al <sub>13</sub> (OH) <sub>34</sub> <sup>3+</sup> +34H <sup>+</sup>	β <sub>1334</sub>	97.4	13
9	Al <sup>3+</sup> +Si(OH) <sub>4</sub> =AlOSi(OH) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> +H <sup>+</sup>	K <sub>m</sub>	2.38	9
10	(-SiOH) <sub>n</sub> +Al <sup>3+</sup> =(-SiOH) <sub>n-m</sub> (-SiO) <sub>m</sub> Al+mH <sup>+</sup>	K <sub>p</sub>	11.7-lg[H <sup>+</sup> ] <sup>•</sup> m	4

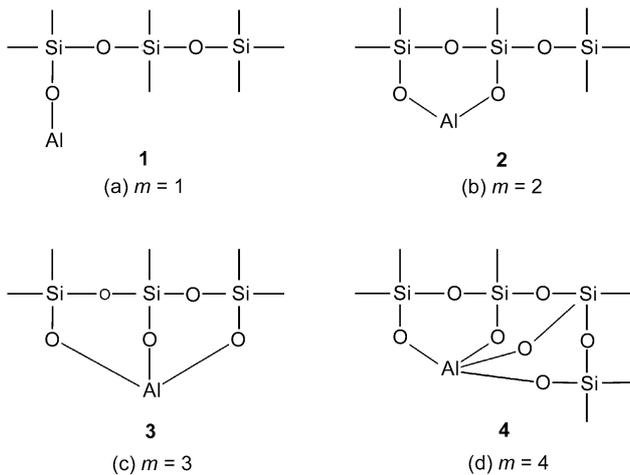


图7 低聚硅酸与铝的结合模式

Figure 7 The bonding model between oligomeric forms of silicic acid with  $\text{Al}^{3+}$

系中各种铝形态间的变化规律对天然水环境中单体硅酸和聚硅酸与铝盐的反应机理进行了探讨, 主要试验结论如下:

(1) 在中性环境中, 溶解性硅酸能明显提高溶解铝含量, 而这一过程主要是通过硅酸与单核铝的反应进行的, 并非竞争结晶核作用的结果。

(2) 溶液 pH 值和反应时间对反应过程有着重要影响。溶液 pH 越高越有利于硅酸与单核铝间的结合; 随着反应时间的增加, 其它形态的铝不断向单核态转化, 使得溶液中 HAS 和溶解铝浓度也不断增加, 但这一过程较为缓慢。

(3) 聚硅酸与单核铝的结合能力强于单体硅酸。在单体硅酸与铝盐的反应过程中, 单核铝浓度随硅酸浓度的增加而不断升高; 相反的, 在聚硅酸与铝盐的反应体系中, 单核铝浓度随硅酸浓度的增加而迅速降低。单体硅酸与单核铝间的反应为结合能力相对较弱的配合反

应, 而聚硅酸与单核铝间的结合能力较强, 反应产物主要为二啮或三啮配合物。由于硅铝间的配合反应伴随质子的释放, 酸性环境将不利于 HAS 的生成。

## References

- Browne, B. A.; Driscoll, C. T. *Science* **1992**, 256, 1667.
- Birchall, J. D.; Exley, C.; Chappell, J. S.; Phillips, M. J. *Nature* **1989**, 338, 146.
- Williams, R. J. P. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, 76, 81.
- Taylor, P. D.; Jugdaohsingh, R.; Powell, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8852.
- Gout, R.; Pokrovski, G. S.; Schott, J.; Zwick, A. *J. Solution Chem.* **1999**, 28, 73.
- Yokoyama, T.; Yamanaka, C.; Tarutani, T. *J. Chromatogr.* **1987**, 403, 151.
- Exley, C.; Birchall, J. D. *Polyhedron* **1993**, 12, 1007.
- Doucet, F. J.; Rotov, M. E.; Exley, C. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, 87, 71.
- Swaddle, T. W.; Salerno, J.; Tregloan, P. A. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 319.
- Kinrade, S. D.; Swaddle, T. W. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4253.
- Lian, H.-Z.; Kang, Y.-F.; Arkin, Y.-S.; Bi, S.-P.; Li, D.-N.; Mei, S.-Z.; Wu, X.-J.; Tao, X.-C.; Chen, Y.-J.; Dai, L.-M.; Gan, N.; Tian, L.-Q. *Spectros. Spectr. Anal.* **2004**, 24, 1391 (in Chinese).  
(练鸿振, 康玉芬, 艾尔肯·牙森, 毕树平, 李丹妮, 梅思竹, 吴小江, 陶仙聪, 陈逸珺, 戴乐美, 干宁, 田笠卿, 光谱学与光谱分析, **2004**, 24, 1391.)
- Van Benschoten, J. E.; Edwards, J. K. *J. AWWA* **1990**, 82, 71.
- Snoeyink, V. L.; Jenkins, D. *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, **1980**, Chapter 6.
- Ball, J. W.; Nordstrom, D. K.; Jenne, E. A. *U. S. Geological Survey, Water Resources Investigation*, U. S. Geological Survey, Washington, D. C., **1980**, p. 78.

(A0804146 LU, Y. J.; FAN, Y. Y.)