

针铁矿/水界面反应性的实验研究

曾丁才 吴宏海 林怡英 杜娟

(华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006)

摘要: 选择针铁矿对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等 3 种重金属离子的吸附实验, 开展矿物/水界面反应性研究。金属离子 (M^{2+}) 在矿物-水溶液间分配有多种表面反应机制, 这些表面反应发生作用的条件主要取决于吸附质水化学性质和矿物表面荷电性, 因此, 溶液 pH 值是影响矿物/水界面反应性的关键因素。在不同 pH 值条件下, 表面羟基可通过发生质子化或去质子化反应而使得矿物表面产生荷电性并发生改变, 而金属离子的水解则可显著加快金属羟基配合物的形成, 从而进一步增强了矿物/水界面反应。本实验条件下针铁矿表面对重金属离子的吸着量随 pH 值升高而升高, 在一个较窄的 pH 值范围内吸附率急剧升高, 呈 S 形分布。针铁矿对 3 种不同的重金属离子的吸附能力的强弱顺序是 $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$ 。无论是 Langmuir 方程还是 Freundlich 方程, 都能较好地拟合针铁矿对重金属离子的等温吸附过程。Freundlich 方程的 n 值均在 0.1~0.5 之间, 说明重金属离子在针铁矿表面的吸附并不能简单地归结为单配位或双配位模式, 可能存在着多种吸附结合形态。表观吸附常数 K_M 值的变化规律, 说明重金属离子与针铁矿表面反应模式及其表面吸附形态发生了变化, 具体的吸附形态还有待谱学研究进一步证实。

关键词: 针铁矿, 重金属离子, 表面反应性, 吸附机理

中图分类号: P578.4⁺97; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)04-0387-08

An experimental study of goethite-water interface reaction

ZENG Ding-cai, WU Hong-hai, LIN Yi-ying and DU Juan

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In this paper the authors studied the sorption of heavy metal ions Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} on goethite as a case study of the mineral-water interface reaction. The prerequisite for the multi-reaction of heavy metal ions distributed on the mineral-water interface mainly depends on the hydrolyzation of the adsorbates and the electric charge of the sorbent. Thus the pH value becomes a key factor affecting the reaction of mineral-water interface. Under different pH conditions, the electric charges of the mineral surface varied when the $\equiv FeOH$ protonated or deprotonated and meanwhile, the metallic hydrolysis could greatly develop the formation of metal hydroxocomplexes and change the mineral-water interface reaction. Under the condition of this study, metal affinity for the goethite surface was examined as a function of pH. Typical S-shaped adsorption edges could be observed for all metals; with the increasing pH, adsorption increased from zero to almost 100% over a narrow pH range. The metal capacity followed the trend of $Cu > Pb > Cd$. The heavy metal ions sorption isotherms could be fitted well by Langmuir and Freundlich equations with correlation coefficients $R > 0.91$. The constants of Freundlich equations (n values) are between 0.1 and 0.5, indicating that the surface complexes are very complicated but not monodentate. The change of constant K_M also indicates the existence of a variety of surface complexes on

收稿日期: 2009-01-16; 修订日期: 2009-03-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40773080)

作者简介: 曾丁才(1982-), 男, 硕士, 研究方向: 矿物界面化学, E-mail: zengdc1982@163.com; 通讯作者: 吴宏海, E-mail: wuhonghai@scnu.edu.cn.

goethite surface with the increasing of the pH value.

Key words: goethite; heavy metal ions; mineral-water interface reaction; sorption mechanism

土壤矿物组成,除粘土矿物之外,还存在大量的铁锰铝氧化物及氢氧化物、硅氧化物、碳酸盐等天然矿物。过去人们对土壤中粘土矿物和铁氧化物进行大量研究,但矿物界面吸附机理仍不很清楚。事实上,铁氧化物及氢氧化物所具有潜在的净化污染物的功能,能够成为土壤环境中吸附固定降解污染物的有效方法(鲁安怀等,2000)。由于铁氧化物矿物在地表土壤和沉积物中分布广泛,比表面积巨大及电子输运能力强,表面氧化还原活性高,因而对地球四大圈层中物质成分及其彼此之间的输运起着重要的调节作用。大量研究表明,无论是热力学方面,还是动力学方面,含铁矿物的表面作用过程对现代环境污染物的重金属和有机污染物、地球化学循环起着重要的控制作用(陈勇生等,1997)。针铁矿(goethite, α -FeOOH)是一种重要性仅次于赤铁矿(hematite α -Fe₂O₃)的铁氢氧化物矿物,稳定存在于各种土壤中,在自然 pH 条件下,对重金属有较好的吸附作用。国内外很多研究者从不同方面对针铁矿吸附重金属离子的反应行为和模式进行了大量的研究,早期学者研究针铁矿在不同条件下对重金属离子的吸附特征,认为 pH 值、温度、离子强度、重金属离子的浓度、针铁矿表面积等因素对吸附量都有很大的影响(Balistrieri,1982; Schwertman and Taylor,1989; Johnson,1990; Kooner,1992);另外一些学者则从表面配位、吸附动力学及吸附机理(Grossl and Sparks,1994; Manceau and Charlet,1994; Grossl *et al.*,1997)等方面进行研究,提出了许多吸附模型,如表面络合模式、修正的三层络合模式、非静电吸附模式、电荷分布模式和多位复合模式等(Davis *et al.*,1978; Dzombak and Morel,1990; Robertson and Leckie,1998; Pivovarov,1998; Hiemstra and van Riemsdijk,1996);也有学者利用光谱技术对矿物表面吸附形态进行观察,如 Spadin(1994)利用 XAS 光谱研究发现 Cd 在针铁矿表面上至少存在两种吸附形态,而 Peacock 和 Sherman(2004)利用 EXAFS 谱研究铜在铁矿物表面的吸附形态时也发现了单核双配位和双核三配位等吸附形态的存在。本文重点深入研究针铁矿对重金属离子 Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺的吸附行为,通过考察 pH 值、重金属离子类型及其浓度、矿物表面性质对吸附机制的影响以

及重金属在针铁矿表面的吸附形态变化规律,以期阐明重金属离子在天然土壤及沉积物中迁移转化行为中吸附作用的重要性,为环境保护提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 针铁矿的合成

本实验所用的合成针铁矿在碱性介质中合成(Schwertmann and Cornell,1991)。将 100 mL 1 mol/L 的 Fe(NO₃)₃ 溶液和 180 mL 5 mol/L KOH 溶液迅速混合并搅拌,置于 2 L 的聚乙烯容器中,用二次水稀释至 2 L,于 70℃ 下恒温 60 h。将生成的棕黄色沉淀用二次水洗涤至电导率小于 50 μ S/cm,后经冷冻干燥,置于干燥器中备用。用 Y-2000 型全自动 X-射线衍射仪对样品进行 XRD 测试,CuK α 辐射,管压 40 kV,管流 20 mA,扫描速度为 0.06/0.5 s;按 BET 法用 AUTOSORB-1(Quanta-chrome Instruments)仪测定样品的比表面积等性质;用日立 H300 型透射电镜(TEM)观察针铁矿的形貌特征。

1.2 针铁矿对重金属离子的吸附实验

针铁矿对 Pb²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺的等温吸附:准确称取 0.100 0 g 针铁矿若干份于塑料离心管中。同时配制 3 个不同浓度(0.1 mol/L、0.5 mol/L、1.0 mol/L)支持电解质(支持电解质为 NaNO₃)的系列浓度重金属溶液,用一定浓度的 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 值至 4~5。然后取 20.0 mL 重金属溶液加入离心管,在 30℃ 条件下,恒温振荡 24 h。反应后矿物悬浊液在 3 500 r/min 离心分离 5 min,过滤,在 TAS-986 原子吸收分光光度计上测定其中滤液中重金属离子浓度。实验设置重复 3 次。

pH 值对吸附量的影响:准确称取 0.100 0 g 针铁矿若干份于塑料离心管中,分别加入 20.0 mL 一定浓度的重金属离子溶液(Cu²⁺:0.418 mmol/L, Cd²⁺:0.307 mmol/L, Pb²⁺:0.237 mmol/L)以 0.1 mol/L 的 NaNO₃ 溶液为支持电解质,取用尽量少的 HNO₃ 溶液和 NaOH 溶液调节 pH 值为 3~9,在 30℃ 条件下,恒温振荡 24 h,反应后矿物悬浊液在 3 500 r/min 离心分离 5 min,过滤,用雷磁 PHS-3C 型精密 pH 计测滤液 pH 值,在 TAS-986 原子吸收分光光度计上测上清液中重金属离子浓度。实验设置

重复3次。

重金属离子的吸附量 Q 和吸附百分比 Me_{ads} 按下式计算:

$$Q = (C_0 - C_e)V/W \quad (1)$$

$$Me_{ads} = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100 \quad (2)$$

式中 Q 为平衡吸附量 (mmol/g), C_0 为重金属离子在水相中的初始浓度 (mmol/L), C_e 为平衡时重金属离子在水相中的浓度 (mmol/L), V 为工作液体积 (L), W 为实验中矿物样品加入的剂量 (g), Me_{ads} 是重金属离子的吸附百分比 (%)。

2 结果与讨论

2.1 针铁矿表征

采用 TEM、XRD 及 BET 等手段对合成针铁矿进行了表征。图 1 为合成针铁矿的 XRD 图谱。由图 1 可看出, 针铁矿的 XRD 图谱中出现了 3 个明显的尖锐衍射峰, 通过 3 个尖锐衍射峰及其他主要峰的 2θ 值及 $d(\text{\AA})$ 分析结果, 与 XRD 标准卡片及相关文献 (刘永红等, 2006) 对照, 合成产物为纯度极高的针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$)。图 2 为合成针铁矿样品的 TEM 照片, 可看出针状样品形貌与文献报道相符 (Schwertmann and Cornell, 1991)。针铁矿的比表面积为 $87.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

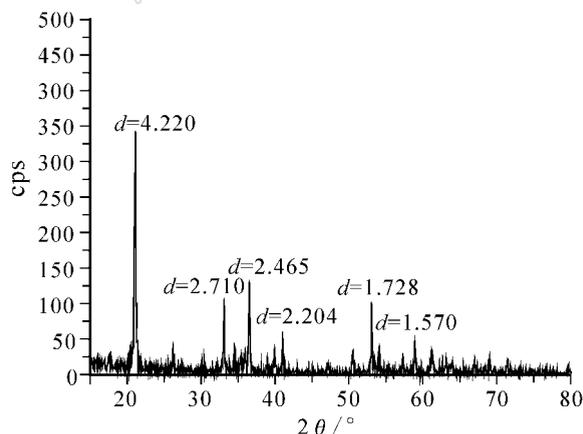


图 1 针铁矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of goethite

2.2 矿物的表面质子化与去质子化过程

在矿物与水界面作用中, 存在多种多样的界面反应, 这些反应过程与矿物表面化学性质 (表面反应性) 密切相关。矿物表面反应性在本质上就是矿物表面位的反应特性, 对于不同的矿物, 其表面位的性



图 2 针铁矿的 TEM 图像

Fig. 2 TEM image of goethite

质和类型是不同的, 甚至同一种矿物晶体不同晶面的表面位性质也可能有所差异。就 (氢) 氧化物来说, 其表面通常只形成一种类型的基团: $\equiv\text{MeOH}$ 。矿物表面羟基的类型有多种, 而不同的表面羟基具有不同的反应活性 (Davis and Kent, 1990; Hiemstra *et al.*, 1989a, 1989b)。针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 具有 4 种表面羟基, 它们的反应活性取决于 $\equiv\text{FeOH}$ 基团中氧的配位环境 (Sposito, 1984)。根据是否与 1 个、2 个或 3 个相邻的 Fe^{3+} 配位, FeOOH 分别称为 A 型、B 型和 C 型表面羟基。第 4 种表面羟基为 Lewis 酸位 ($\text{Fe}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 即表面上裸露的 Fe^{3+} 是 Lewis 酸, 它可与水分子中的 OH^- 共享电子对, 剩下的质子被表面吸附。在这几种表面羟基中, A 型位既是质子受体又是给体, 即具有两性, 具有较高的活性, 而 B 型和 C 型位一般是非活性的。

铁氧化物表面的羟基化以及表层中 H^+ 和 OH^- 的吸附和解吸行为, 使铁氧化物表面具有较高的表面电荷和表面能。当物质表面吸附的 H^+ 和 OH^- 数量相等时的 pH 值称为物质的零点电荷 (pH_{zpc})。在铁氧化物中, Fe 原子并没有直接参与电荷的变化, 能量表面层中过剩的表面电荷可以由等价数量的阴离子和阳离子来平衡。因而, 铁氧化物是一种两性胶体, 它与阴离子和阳离子都可以进行表面反应, 表面羟基 $\equiv\text{FeOH}$ 在一定的 pH 值条件下可在水溶液中发生质子化或去质子化反应。那么当悬浊液 pH 值低于 pH_{zpc} 时针铁矿表面荷正电性, 当 pH 值高于 pH_{zpc} 时表面荷负电性。为了揭示表面酸碱反应性,

通常用去质子化常数 K_{a1} 和 K_{a2} 描述,即以零净质子电荷点 (pH_{pznpc}) 表示矿物表面质子化临界点,且 $\text{pH}_{\text{pznpc}} = 0.5(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$ 。在 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pznpc}}$ 的条件下以质子化反应为主,在 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pznpc}}$ 的条件下则以去质子化反应为主 (Wu *et al.*, 2005)。在实验研究过程中观察到:当加入工作溶液的起始 pH 值较低时,平衡后 pH 值有所升高;当加入工作溶液的起始浓度较高时,平衡后 pH 值有所降低。这一现象说明矿物表面在低 pH 值的条件下发生质子化反应,置换出 OH^- 导致 pH 值升高,在高 pH 值条件下则发生去质子化反应,置换出 H^+ 导致 pH 值降低。表面位去质子化类似于弱多元酸的离解,通常用下列反应式表示:



式中 S 表示表面上的金属原子, SOH 、 SOH_2^+ 、 SO^- 为表面位质子化或去质子化形态, H^+ 是质子, K_{a1} 、 K_{a2} 是质子化常数。可见,针铁矿表面除了中性表面位之外,还存在荷电性的 $\equiv\text{FeOH}_2^+$ 和 $\equiv\text{FeO}^-$ 表面位。后两者的相对含量与溶液的 pH 值有关。

根据表面配位理论的三层模式,矿物对重金属离子的专性吸附(形成内层离子表面配位形态)是氧化物对离子吸附的主要反应机理。在水溶液中, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子和表面位 SO^- 的反应,依据表面吸附产物的结合形态,可以有以下几种形式:



上述反应会改变针铁矿表面质子化反应平衡方向,体系表面位配合形态的分布也会相应地发生改变(吴宏海等,1998)。

2.3 pH 值对针铁矿吸附重金属离子的影响

很多研究表明(Balistreri and Murray, 1982; Kooner, 1992, 1993; 陆雅海等, 1995, 1996), pH 值对针铁矿吸附重金属离子的影响极为显著,随着 pH 值的变化,吸附量可以从 0% 变化到 100%。针铁矿是带可变电荷的矿物,表面电荷影响着铁矿物的表面吸附行为。溶液 pH 值可影响溶液中吸附质水解程度和吸附剂表面荷电性,从而对吸附产生很大影响。本文考察了重金属离子的吸附百分率随 pH 值变化的情况,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,针铁矿对 3 种重金属离子的吸附都存在一个较窄的 pH 值范围,使吸附率急剧升高,并

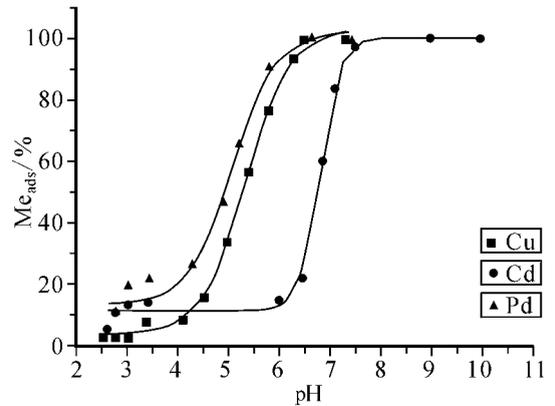


图 3 针铁矿对 Cu、Cd、Pb 的 pH 值吸附边

Fig. 3 pH adsorption edges of Cu, Cd, Pb on goethite
起始浓度 [Cu]=0.434 mmol/L [Cd]=0.307 mmol/L,
[Pb]=0.237 mmol/L
Initial concentrations: [Cu]=0.434 mmol/L [Cd]=0.307 mmol/L,
[Pb]=0.237 mmol/L

且随着 pH 值增高而稳定,呈 S 形分布。其中 Cu^{2+} 在 pH 值为 4.1 时开始出现增高趋势,大于 4.1 吸附率急剧上升,到 pH 值等于 6.9 时吸附率达到最大值,因此 pH 值 4.1 是其吸附边界 pH 值; Pb^{2+} 在 pH 值 4.3 时开始出现增高趋势,大于 4.3 吸附率急剧上升,到 pH 值等于 6.5 时吸附率达到最大值, pH 值 4.3 是其吸附边界 pH 值; Cd^{2+} 在 pH 值为 6.1 时开始出现增高趋势,大于 6.1 吸附率急剧上升,到 pH 值等于 7.7 时吸附率达到最大值,因此 pH 值 7.7 是其吸附边界 pH 值。3 种重金属离子吸附边的差异与其水解常数有关,一级水解常数 $\text{p}K_{\text{Pb11}} = 7.8 > \text{p}K_{\text{Cu11}} = 8.0 > \text{p}K_{\text{Cd11}} = 9.0$, 其吸附边界 pH 值的大小顺序与一级水解常数一致。根据重金属离子水解平衡常数(Dean, 1979)进行计算可知,在实验的 pH 值范围内,当 $\text{pH} > 5.85$ 时产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,当 $\text{pH} > 8.96$ 时产生 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀,未产生 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀。因此,当 pH 值很低时,溶液中主要以 M^{2+} 存在;当 pH 值大于吸附边界 pH 值时各级水解产物开始出现 MOH^+ 。随着 pH 值的升高,二聚体及其他化合形态逐渐增多,甚至出现沉淀。

关于金属离子被氧化物表面吸附,已经提出了一些机理,主要有(王维君等,1995):游离金属离子与矿物表面 H^+ 起离子交换的配位机理、金属羟基络合物与表面质子交换的水解-吸附机理、认为 pH 值影响表面配位基团活性的表面络合机理等。有研究者认为不管这些机理在概念上有多大差异,由此推导出来的表达吸附特征的数学模型都是相似的,都能与实验结果很好拟合,因为这些机理均是以配位

体反应为基础的,都有 H^+ 被交换释放到溶液里。因此 S 形曲线表明吸附过程并不能用某一种机理来解释,而是多种机理起作用,在不同的条件下会有不同的机理起主导作用。笔者认为,pH 值对矿物吸附重金属离子的影响,主要是通过调控表面荷电性和重金属离子的水解,所以矿物表面净电荷零点 pH_{zpc} 和重金属离子的水解常数是起决定性的影响因素。在一定金属离子浓度下,随着 pH 值升高,一方面矿物表面的正电位降低,促进吸附;另一方面 M^{2+} 的水解趋势加强,形成多种不同性质的羟基结合形态,而不同的结合形态在矿物-水界面作用过程中表现出不同的反应特性,针铁矿表面对重金属的吸附形态的变化将在下文进行讨论。

2.4 针铁矿对重金属离子的吸着等温方程

用针铁矿对 3 种不同的重金属离子在不同浓度时进行吸附,得平衡浓度和吸附量的关系图,图 4 表明:针铁矿对重金属离子的吸附能力随平衡浓度的升高而升高,平衡浓度较低时,吸附量随浓度增加较快,但当平衡浓度增至一定值时,吸附量随平衡浓度增加较慢,最后达到平衡。对 3 种不同的重金属离子的吸附能力的强弱顺序是 $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$,与文献报道(Christophil and Axe, 2000)相一致。针铁矿表面与重金属离子的吸附主要以水解-吸附为主,金属元素的电负性是决定金属元素对配位吸附是否能最优先选择的重要因素。电负性越大的金属元素能与矿物表面氧原子形成越强的共价键。对一般的二价金属,它们被优先选择的顺序是: $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+}$ (李学垣, 2001)。

电解质浓度对针铁矿吸附重金属的最大吸附量有一定的影响。其中对铜离子的最大吸附量影响较为显著,随着电解质浓度由 0.1 mol/L 增至 1.0 mol/L,铜离子的最大吸附量也由 0.028 mmol/g 增至 0.039 mmol/g,而且随着电解质浓度的增大,达到最大吸附量的平衡浓度也降低,说明高浓度电解质强化了针铁矿对铜离子的吸附。但是,它对其他两种重金属离子最大吸附量的影响相对不是很明显。从吸附平衡时的 pH 值可以看出其中的差别,初始溶液的 pH 值 4~5,平衡时 pH 值为 5~6,从图 3 可以看出,pH 值 5~6 之间正是 Cu^{2+} 吸附率急剧上升的阶段,而 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率则处于相对平稳的阶段,因此上述现象也就不难理解了。

对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的等温吸附采用 Langmuir

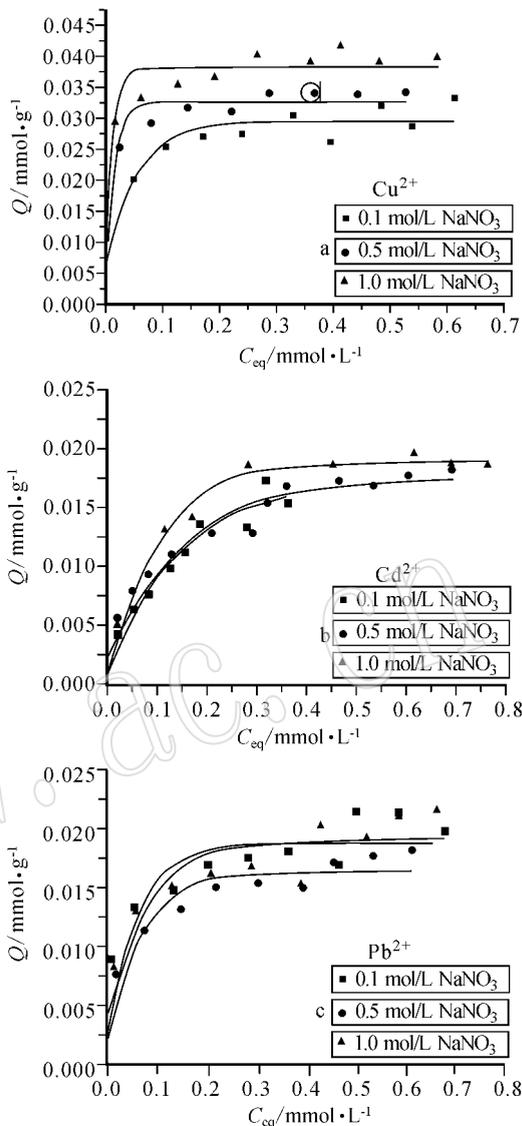


图 4 针铁矿对重金属的吸附等温曲线
Fig. 4 Adsorption isotherms of heavy metals on goethite

和 Freundlich 方程拟合。Langmuir 等温吸附式为

$$q = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (8)$$

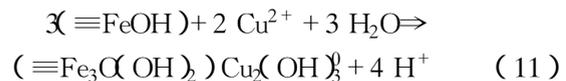
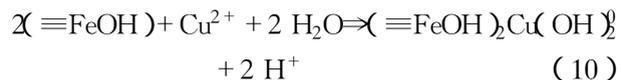
Freundlich 等温吸附式为

$$q = K_f C_e^n \quad (9)$$

式中 q 、 q_m 和 C_e 分别是矿物对吸附质的吸附量 (mmol/g), Langmuir 最大吸附量 (mmol/g) 和溶液中吸附质浓度 (mmol/L), K_L 、 K_f 和 n 是方程的常数项,其中 n 值可以反映吸附的非线性程度。拟合结果见表 1。由表 1 可知 Langmuir 和 Freundlich 方程的拟合度均较好,说明 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附式均较为符合针铁矿对重金属离子的吸附行为。Langmuir 方程拟合得到的最大吸附量 (q_m) 与实际值基本相符, Freundlich 方程得到的 K 值较小, n 值均在

0.1~0.5 之间,周代华等(1996)认为 n 值对于判断吸附反应机理非常有用,在比较简单的理想状况下,同一种离子可以以单配位和双配位的方式被吸附剂表面吸附,此时 $n_{\text{双}} = 0.5$, $n_{\text{单}} = 1$ 。当双配位和单配位并存时,且两种配位方式各占 50% 时,则有 $n = n_{\text{双}} \times 50\% + n_{\text{单}} \times 50\% = 0.5 \times 50\% + 1 \times 50\% = 0.75$ 。根据表 1 中所列的 n 值可以判断,重金属离子在针铁矿表面的吸附并不能简单地归结为单配位或双配位模式。Peacock 和 Sherman(2004)利用 EXAFS 谱研究铜在铁矿物表面的吸附形态时发现,当 pH 值大于 4.6

时,重金属离子的二聚体形态开始出现,在矿物表面的吸附形态也随之发生变化,以单核双配位和双核三配位等模式为主,吸附反应如下:



2.5 针铁矿表面离子配位吸附表观平衡常数

根据表面质子化反应和去质子化方程(3)(4),可计算出矿物表面 3 种表面基团的分布比例关系

表 1 吸着等温线的拟合结果

Table 1 Fitting results of sorption isotherms

支持电解质 浓度/mol·L ⁻¹	金属离子	Langmuir 系数			Freundlich 系数		
		r	$k(\text{L}/\text{mmol})$	$q_m(\text{mg}/\text{g})$	r	n	$\log K$
0.1	Cu ²⁺	0.92	0.141	0.028 1	0.97	0.160	-1.463
	Cd ²⁺	0.96	3.644	0.015 6	0.98	0.478	-1.567
	Pb ²⁺	0.92	0.627	0.017 4	0.97	0.172	-1.610
0.5	Cu ²⁺	0.98	0.061	0.032 1	0.98	0.148	-1.397
	Cd ²⁺	0.96	2.246	0.016 2	0.99	0.330	-1.667
	Pb ²⁺	0.92	0.151	0.017 9	0.93	0.261	-1.578
1.0	Cu ²⁺	0.91	0.145	0.039 2	0.97	0.092	-1.364
	Cd ²⁺	0.99	2.528	0.020 2	0.96	0.340	-1.623
	Pb ²⁺	0.95	0.421	0.018 5	0.96	0.220	-1.578

$[\text{SOH}_2^+][\text{SOH}][\text{SO}^-] = K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 : K_{a2}[\text{H}^+] : 1$ 。假如 $\lg K_{a1} = 7.5$, $\lg K_{a2} = 9.5$ (三层模式)(Peacock and Sherman, 2004),那么根据所测的 pH 值,就可以计算出针铁矿的 $[\text{SO}^-]$ 表面位浓度。本实验中针铁矿的比表面积为 $87.8 \text{ m}^2/\text{g}$,表面位密度取 $N_S = 6$ 个/ nm^2 (Hiemstra and van Riemsdijk, 1996; Venema *et al.*, 1998),则求得针铁矿的总比表面位浓度(C_S)约为 $8.75 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{g}$ 。对于针铁矿吸附重金属离子的反应,针铁矿的质量为 $m = 0.1 \text{ g}$,平衡浓度为 $[M^{2+}]$ (mmol/L),总吸附量为 Q (mmol/g),反应液体积为 V (L)时,则总表面位摩尔浓度 $S_T = C_S \times m/V$,表面吸附形态总浓度 $[\text{SOM}^+]_T = Q \times m/V$ 。因此,对基团 $[\text{SO}^-]$ 有:

$$\lg[\text{SO}^-] = \lg S_T - \lg(K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + K_{a2}[\text{H}^+] + 1) \quad (12)$$

对于反应(5)的表观平衡常数有:

$$\lg K_M = \lg[\text{SOM}^+] - \lg[\text{SO}^-] - \lg[M^{2+}] \quad (13)$$

计算结果见表 2。

由表 2 可见,随着 pH 值升高, K_M 值逐渐增大,并且 pH 值较高时 K_M 值增大的幅度比 pH 值较低

时大。这是因为在低 pH 值条件下,针铁矿表面发生去质子化,形成的 $\equiv\text{FeOH}_2^+$ 表面位对重金属离子有排斥作用,此时吸附量和 K_M 值都很小;随着 pH 值的升高, $\equiv\text{FeOH}_2^+$ 表面位逐渐减少,同时 $\equiv\text{FeO}^-$ 表面位逐渐增多,吸附量和 K_M 值随之逐渐增大;当 pH 值进一步增大时,重金属离子的各级水解产物和聚合形态增多直至出现沉淀,此时吸附量产生跃变, K_M 值也会有较大幅度的增大。由此可以推测,在 pH 值较低时,金属离子在针铁矿表面的吸附按反应(5)进行,而当 pH 值逐渐升高时,重金属离子开始发生一级水解,虽然用理论一级水解常数(Dean, 1979)计算得到的金属离子一级水解产物 MOH 量占溶液中金属离子总量的比例非常小,但它与矿物表面的络合反应不可忽视。Davis 等(1978)认为矿物表面有可能诱发水解作用,使金属离子在表面发生水解时的 pH 值较在溶液中水解时低得多,从而使得矿物表面处的金属离子一级水解产物量比溶液中大。而且当离子被专性吸附时,自由能变化主要由库伦作用项、溶剂化作用项和化学作用项组成。溶剂化作用能愈大,离子愈不易靠近吸附剂的表面。而

表 2 溶液 pH 值变化的条件下针铁矿吸附重金属离子反应的实验结果

Table 2 Experimental results of the sorption of heavy metal ions by goethite at varying pH conditions

Cu ²⁺				Cd ²⁺				Pb ²⁺			
pH	C _e	Q	lgK _{Cu}	pH	C _e	Q	lgK _{Cd}	pH	C _e	Q	lgK _{Pb}
2.52	0.420	0.9	0.41	2.6	0.300	2.1	0.91	2.60	0.234	2.4	1.08
2.69	0.415	1.0	0.44	2.76	0.280	4.2	1.24	2.77	0.216	5.8	1.50
2.93	0.412	1.0	0.43	3.00	0.271	4.9	1.32	3.01	0.194	10.3	1.79
3.37	0.388	2.3	0.83	3.42	0.263	5.5	1.38	3.44	0.186	11.4	1.85
4.08	0.380	2.6	0.89	5.99	0.261	5.5	1.38	4.29	0.173	13.9	1.96
4.50	0.351	4.5	1.17	6.42	0.237	8.3	1.60	4.89	0.126	24.2	2.34
4.97	0.276	9.6	1.60	6.85	0.121	22.1	2.32	5.22	0.081	34.2	2.68
5.38	0.181	16.0	2.00	7.08	0.050	30.7	2.85	5.79	0.022	47.1	3.38
5.77	0.102	21.3	2.38	7.47	0.008	35.7	3.73	—	—	—	—
6.28	0.027	26.4	3.05	—	—	—	—	—	—	—	—

起始浓度 [Cu]=0.434 mmol/L [Cd]=0.307 mmol/L [Pb]=0.237 mmol/L。

溶剂化作用能与离子电荷的平方成正比,因此,当离子发生水解而形成羟基离子时,离子的平均电荷减少,溶剂化作用能降低,离子的吸附作用增强(魏俊峰等,2000)。此时,可以认为针铁矿吸附重金属离子逐渐向反应(6)转变, K_M 值有比较大幅度的增大可说明这一变化的存在。值得注意的是,随着pH值的进一步升高,重金属离子水解化合态的分布将发生变化,如二聚体形态的浓度将会大于一级水解产物,从而改变重金属离子在矿物表面的吸附行为,同时形成单核多配位和多核多配位等吸附形态。Rodda等(1996)在研究铜在针铁矿表面的异常吸附时,认为只有 $Cu_2(OH)_2^+$ 和 $CuOH^+$ 才能在表面吸附,而且前者与表面的作用更强,前述 Freundlich 方程拟合系数的 n 值与 Peacock 和 Sherman(2004)的研究也正好证实了这一点。不过,重金属离子在针铁矿表面的具体吸附形态还有待于进一步的谱学研究来证实,这也是本研究下一步的研究方向。

3 结论

(1) 针铁矿表面对重金属离子的吸着量随 pH 值升高而升高,在一个较窄的 pH 值范围内吸附率急剧升高,呈 S 形分布。

(2) 无论是 Langmuir 方程还是 Freundlich 方程,都能较好拟合针铁矿对重金属离子的等温吸附过程。Langmuir 方程拟合得到的最大吸附量(q_m)与实际值基本相符; Freundlich 方程得到的 K 值较小, n 值均在 0.1~0.5 之间,说明重金属离子在针铁矿表面的吸附并不能简单地归结为单配位或双配位模式,而是存在着多种吸附结合形态。

(3) 随着 pH 值升高, K_M 值逐渐增大并且在较高 pH 值时发生较大幅度的变化,说明重金属离子与针铁矿表面反应模式及其表面吸附形态发生了变化,具体的吸附形态还有待于进一步的谱学研究来证实。

References

- Balistreri L S and Murray J W. 1982. The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46 : 1253~1265.
- Chen Yongsheng, Zhuang Yuanyi and Dai Shugui. 1997. A survey on the microbial degradation of chlorinated aromatic compounds[J]. *Techniques and Equipment for Environ. Poll. Cont*, 5(2) : 17~26(in Chinese with English abstract).
- Christophil C A and Axe L. 2000. Competition of Cd, Cu, and Pb adsorption on goethite[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 126(1) : 66~74.
- Davis J A and Kent D B. 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry[A]. Hochella M F and White A F. *Mineral-Water Interface Geochemistry: Reviews In Mineralogy*, Vol. 23[C]. Washington D C : Mineral Society of American, 177~259.
- Davis J A, James R O and Leckie J O. 1978. Surface ionization and complexation at the oxides/water interface I : Computation of electrical double layer properties in simple electrolyte[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 63 : 480~499.
- Davis J A and Leckie J O. 1978. Surface ionization and complexation at the oxides/water interface II : Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions[J]. *J Colloid Interface Sci.*, 67(1) : 90~107.
- Dean J A. 1979. *Lang's Handbook of Chemistry* : 13th edition[M]. New York : McGraw-Hill Book Company.
- Dzombak D A and Morel F M M. 1990. *Surface Complexation Modeling Hydrous Ferric oxides*[M]. New York : John Wiley.
- Grossl P and Sparks D. 1994. Rapid kinetics of Cu(II) adsorption/desorption on goethite[J]. *Envir. Sci. and Technol.*, 28 : 1422~1429.
- Grossl P, Eick M J, Sparks D, et al. 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite 2 : Kinetic evaluation using a pressure-jump

- relaxation technique[J]. *Envir. Sci. and Technol.* , 31 : 321~326.
- Hiemstra T , Van Riemsdijk W H and Bolt G H. 1989a. Multisite Proton adsorption at the solid/solution interface of (hydr)oxides : A new approach I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science* , 133(1) : 91~104.
- Hiemstra T and Van Riemsdijk W H. 1996. A surface structural approach to ion adsorption : The charge distribution (CD) mode[J]. *J. Colloid Interface Sci* , 179 : 488~508.
- Hiemstra T , De Wit J C M and Van Riemsdijk W H. 1989b. Multisite Proton modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides : A new approach II . Application to various important (hydr)oxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science* , 133(1) : 91~104.
- Johnson B B. 1990. Effect of pH , temperature , and concentration on the adsorption of cadmium on goethite[J]. *Envir. Sci. and Technol.* , 24 : 112~118.
- Kooner Z S. 1992. Adsorption of copper onto goethite in aqueous systems[J]. *Environment. Geol* , 20(3) : 205~212.
- Kooner Z S. 1993. Comparative study of adsorption behavior of copper , lead and zinc onto goethite in aqueous system[J]. *Environment. Geol* , 21(4) : 242~250.
- Li Xueyuan. 2001. *Soil Chemistry*[M]. Beijing : Higher Education Press , 188~189 (in Chinese without English abstract).
- Liu Yonghong , Ye Fabing , Yue Xiali , *et al.* 2006. Preparation and Characterization of Iron Oxides[J]. *Chemistry and Bioengineering* , 23(7) : 10~12 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai , Lu Xiaoying , Ren Ziping , *et al.* 2000. New advances in environmental mineralogy of natural oxides and hydroxides of iron and manganese[J]. *Earth Science Frontiers* , 7(2) : 473~483 (in Chinese with English abstract).
- Lu Yahai , Huang Changyong and Yuan Keneng. 1995. Specific adsorption of heavy metal ions on latosol and its mineral[J]. *Acta Pedologica Sinica* , 32(4) : 370~376 (in Chinese with English abstract).
- Lu Yahai , Zhu Zuxiang and Yuan Keneng. 1996. Competitive sorption of heavy metal ion by goethite[J]. *Acta Pedologica Sinica* , 33(1) : 78~84 (in Chinese with English abstract).
- Manceau C L. 1994. The mechanisms of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide[J]. *J. Colloid and Interface Sci.* , 168 : 87~93.
- Peacock C L and Sherman D M. 2004. Copper(II) sorption onto goethite , hematite and lepidocrocite : A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 68(12) : 2623~2637.
- Pivovarov S. 1998. Acid-base properties and heavy and alkaline earth metal adsorption on the oxide-solution interface : non-electrostatic mode[J]. *J. Colloid Interface Sci.* , 206 : 122~130.
- Rhydd Watkins , Dominik Weiss , William Dubbin , *et al.* 2006. Investigations into the kinetics and thermodynamics of $\text{Sr}(\text{III})$ adsorption on goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 303 : 639~646.
- Rodda D P , Wells J D and Johnson B. B. 1996. Anomalous adsorption of copper(II) on goethite[J]. *J Colloid Interface Sci.* , 184 : 564~569.
- Robertson A P and Leckie J O. 1998. Acid/base , copper binding , and $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$ exchange properties of goethite : an experimental and modeling study[J]. *Environ. Sci. Technol.* , 32 : 2519~2530.
- Schwertman U and Taylor R M. 1989. " Iron oxides " *Minerals in Soil Environments* (2nd Ed) [M]. Madison , Wis. , 379~427.
- Schwertmann U and Cornell R M. 1991. *Iron Oxides in the Laboratory : Preparation and Characterization* [M]. New York : VCH Weinheim , 61~65.
- Spadini L , Manceau A , Schindler P , *et al.* 1994. Structure and stability of Cd^{2+} surface complexes on ferric oxides I. Results from EXAFS spectroscopy[J]. *J. Colloid Interface Sci.* , 168(1) : 73~86.
- Sposito G. 1984. *The Surface Chemistry of Soil* [M]. New York : Oxford University Press.
- Sverjensky D A and Sahai N. 1996. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides , silicates in water[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 60 : 3773~3797.
- Venema P , Hiemstra T , Weidler P G , *et al.* 1998. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of meta(hydr)oxides : Application to iron (hydr)oxides[J]. *Colloid Interface Sci.* , 198 : 282~295.
- Wang Weijun , Shao Zongchen and He Qun. 1995. Study on adsorption affinities of Co , Cu , Pb and Zn for different red soil clays[J]. *Acta Pedologica Sinica* , 32(2) : 167~178 (in Chinese with English abstract).
- Wei Junfeng , Wu Daqing , Peng Jinlian , *et al.* 2000. Adsorption of copper(II) on kaolinite[J]. *J. Mineral. Petrol.* , 20(3) : 19~22 (in Chinese with English abstract).
- Wu Honghai , Liu Peihong , Gao Song , *et al.* 2005. Characterization of interfacial reaction at kaolinite/water[J]. *Geochimica.* , 34(4) : 410~415 (in Chinese with English abstract).
- Wu Honghai , Wu Daqing and Peng Jinlian. 1998. Experimental study on surface reactions of heavy metal ions with quartz[J]. *Geochimica.* , 27(6) : 523~531 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Daihua , Li Xueyuan and Xu Fenglin. 1996. Application of mass-action model for describing the adsorption characteristics of heavy metal on soil[J]. *Acta. Scientiae Circumstantiae* , 16(4) : 425~430 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈勇生 , 庄源益 , 戴树桂. 1997. 氯代芳香化合物的微生物降解研究 [J]. *环境污染治理技术与设备* , 5(2) : 17~26.
- 李学垣. 2001. *土壤化学* [M]. 北京 : 高等教育出版社. 188~189.
- 刘永红 , 叶发兵 , 岳霞丽 , 等. 2006. 铁氧化物的合成及其表征 [J]. *化学与生物工程* , 23(7) : 10~12.
- 鲁安怀 , 卢晓英 , 任子平 , 等. 2000. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究 [J]. *地学前缘* , 7(2) : 473~483.
- 陆雅海 , 黄昌勇 , 袁可能 , 等. 1995. 砖红壤及其矿物表面对重金属离子的专性吸附研究 [J]. *土壤学报* , 32(4) : 370~376.
- 陆雅海 , 朱祖祥 , 袁可能 , 等. 1996. 针铁矿对重金属离子的竞争吸附研究 [J]. *土壤学报* , 33(1) : 78~84.
- 王维君 , 邵宗臣 , 何群. 1995. 红壤粘粒对 Co 、 Cu 、 Pb 和 Zn 吸附亲和力的研究 [J]. *土壤学报* , 32(2) : 167~178.
- 魏俊峰 , 吴大清 , 彭金莲 , 等. 2000. 铜(II) 在高岭石表面的吸附 [J]. *矿物岩石* , 20(3) : 19~22.
- 吴宏海 , 刘佩红 , 高嵩 , 等. 2005. 高岭石-水溶液的界面反应特征 [J]. *地球化学* , 34(4) : 410~415.
- 吴宏海 , 吴大清 , 彭金莲. 1998. 重金属离子与石英表面反应的实验研究 [J]. *地球化学* 27(6) : 523~531.
- 周代华 , 李学垣 , 徐凤琳. 1996. 用质量作用模型描述重金属离子在土壤中的吸附特点 [J]. *环境科学学报* , 16(4) : 425~430.