

· 环境矿物学 ·

# $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 在蒙脱石-胡敏酸复合体上的 吸附及其竞争

李福春, 何为红, 滕 飞, 李学林, 代静玉

(南京农业大学 资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095)

**摘 要:** 土壤和水体中的腐殖酸常常与粘土矿物紧密结合成为特殊的复合体。这种粘土矿物-腐殖酸复合体对重金属的吸附作用既有别于粘土矿物, 更有别于腐殖酸。以蒙脱石和胡敏酸分别作为粘土矿物和腐殖酸的代表, 通过一系列实验研究了  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  在单一体系和共存体系条件下在蒙脱石-胡敏酸复合体上的吸附作用, 同时探讨了二者的竞争特点。实验结果表明, 在单一体系条件下, 蒙脱石-胡敏酸复合体对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量始终明显大于  $\text{Cd}^{2+}$ , 且二者的吸附量均随其初始浓度的增大而呈线性增大; 而在  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  共存体系条件下,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量始终略大于  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量, 即复合体对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附有较好的选择性。在吸附过程中, 复合体中的蒙脱石与  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的阳离子交换作用处于主导地位。无论是在单一体系还是在共存体系中,  $\text{Cd}^{2+}$  优先替换电价相同而半径略大的  $\text{Ca}^{2+}$ , 而  $\text{Cu}^{2+}$  则优先替换半径相近、电价低的  $\text{Na}^+$ 。因此,  $\text{Cd}^{2+}$  的存在使  $\text{Cu}^{2+}$  在复合体上的吸附量明显地减小, 而  $\text{Cu}^{2+}$  的存在对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附几乎没有影响。这些实验结果将有助于深入探讨重金属离子在土壤、水体等环境中的迁移-固定行为。

**关键词:** 蒙脱石; 胡敏酸; 复合体; 吸附; 重金属

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)02-0285-07

## Adsorption and competition of $\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Cd}^{2+}$ on montmorillonite-humic acid complexes

LI Fu-chun, HE Wei-hong, TENG Fei, LI Xue-lin and DAI Jing-yu

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

**Abstract:** Humus existent in soil and water is often closely associated with clay minerals and forms special complexes. The adsorption of heavy metals on clay mineral-humus complexes is different from that on clay minerals or on humus. The authors investigated the adsorption and competition of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  on montmorillonite-humic acid complexes in both the single system ( $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Cd}^{2+}$ ) and the binary system ( $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ ). Experimental results show that, in the single system, the adsorption amounts of  $\text{Cu}^{2+}$  on the complexes are higher than those of  $\text{Cd}^{2+}$  and, in particular, the adsorption amounts of both  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  increase linearly with the increasing of their initial concentrations. In the binary system, the adsorption amounts of  $\text{Cu}^{2+}$  are consistently a bit higher than those of  $\text{Cd}^{2+}$ . This indicates that the selectivity of complexes for  $\text{Cu}^{2+}$  is better than that for  $\text{Cd}^{2+}$ . The cation exchange process, which occurs between montmorillonite and  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ , may be a predominant mechanism in the process of adsorption. Whether in the single system or in the binary system,  $\text{Cd}^{2+}$  is liable to replacing  $\text{Ca}^{2+}$  which has the same electrovalence and a slightly larger radius than  $\text{Cd}^{2+}$ , whereas  $\text{Cu}^{2+}$  is liable to replacing  $\text{Na}^+$  which has a similar radius and a lower electrovalence than  $\text{Cu}^{2+}$ . Therefore, the adsorption amounts of  $\text{Cu}^{2+}$  on complexes in the binary system are obviously lower than those in the single system, while the adsorption amounts of  $\text{Cd}^{2+}$  are almost

收稿日期: 2008-10-29; 修订日期: 2009-01-20

作者简介: 李福春(1964- ), 博士, 教授, 博士生导师, 地球化学专业, 主要从事环境地球化学和土壤地球化学方面的研究工作, E-mail: fchli@njau.edu.cn。

the same in both systems. These results might provide some clues to the migration and fixation of heavy metal ions in soil and water for further exploration.

**Key words:** montmorillonite; humic acid; complex; adsorption; heavy metals

粘土矿物是土壤和水下沉积物中固相的重要组成部分,能够通过多种机制吸附重金属离子,从而影响重金属离子在土壤和水体中的环境行为。另一方面,腐殖酸等天然有机质对土壤和水体中重金属离子的命运也有很大的影响。腐殖酸是土壤有机质的最主要组分(占70%~80%),同时还是水体中可溶性有机质(DOM)的主要部分,一般占天然水体中DOM的50%左右(Liu and Gonzalez, 1999)。由于腐殖酸含有大量羧基和酚羟基等官能团,因此可通过配位作用等方式吸附重金属。此外,它们能与矿物颗粒形成团聚体进而增强对重金属的吸附或络合作用(Silva *et al.*, 2008)。

事实上,自然环境(包括土壤和水体)中粘土矿物和腐殖酸孤立存在的情况是比较少的。尽管在通常的pH值条件下,腐殖酸与粘土矿物都带负电荷,但它们之间仍可通过氢键配位作用(酸性条件下为主要机制)、阳离子键桥(碱性条件下为主要机制)、疏水性作用等机制发生作用,其结果是腐殖酸吸附在粘土矿物表面(Liu and Gonzalez, 1999),从而影响粘土矿物表面性质乃至对重金属的吸附行为。因此,系统研究粘土矿物-腐殖酸复合体对重金属的吸附更具有实际意义。

目前,对粘土矿物-重金属(何宏平等, 1999; 魏俊峰等, 2000; 吴宏海等, 2005)、腐殖酸-重金属(Lubal *et al.*, 1998; 李光林等, 2003; Gondar *et al.*, 2006)和粘土矿物-腐殖酸(吴宏海等, 2003; 李爱民等, 2005)两相吸附作用的研究已经很深入,机理也比较清楚,这为开展粘土矿物-腐殖酸-重金属的三相吸附作用的研究奠定了较好的理论基础。当前,国内外有关三相吸附作用的研究虽然不多,但足可以看出研究工作有由两相体系向三相体系发展的趋势,三相体系的研究报道逐年增多(Zachara *et al.*, 1994; 白庆中等, 2000; 余贵芬等, 2002; Arias *et al.*, 2002; 谢晓梅等, 2003; Abate *et al.*, 2005; 吴宏海等, 2005; 何为红等, 2007; 郝红英等, 2007; 徐玉芬等, 2008)。在研究三相体系吸附作用的初期,研究者一般是把三种物质大致上同时加入反应容器中,主要目的是探讨腐殖酸的存在对粘土矿物吸附重金属的影响(Liu and Gonzalez, 1999; 白庆中

等, 2000; 余贵芬等, 2002; 谢晓梅等, 2003; 吴宏海等, 2005; 郝红英等, 2007)。近年的研究更倾向于先制成粘土矿物-腐殖酸复合体,主要目的是研究复合体对重金属离子的吸附作用(Arias *et al.*, 2002; 何为红等, 2007; 徐玉芬等, 2008)。绝大部分研究表明,实验体系中存在的腐殖酸能够强化粘土矿物对重金属离子的吸附(吴宏海等, 2005; 何为红等, 2007; 徐玉芬等, 2008)。但也有相反的结果,Liu和Gonzalez(1999)认为,重金属在蒙脱石上的吸附与其上面事先吸附的胡敏酸的量无直接关系。腐殖酸类型对实验结果也有一定的影响,例如,镉在高岭石上的吸附量因富里酸的存在而降低(余贵芬等, 2002),因胡敏酸的存在而升高(余贵芬等, 2002; 谢晓梅等, 2003)。

被污染的土壤和水体中,通常含有多种重金属离子。这些重金属离子的共存是否会对彼此的吸附行为产生相互影响?这也是值得关注的问题。为了考察重金属在复合体上的吸附及其竞争特点,本文选择蒙脱石和胡敏酸(HA)分别作为粘土矿物和腐殖酸的代表,以Cu、Cd作为重金属的代表,对 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 在单独存在的体系(以下简称单一体系)及二者共存的混合体系(以下简称共存体系)条件下在蒙脱石-HA复合体上的吸附行为进行了研究。研究结果将有助于探讨土壤、水体环境中低浓度重金属离子的迁移-固定行为。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

蒙脱石样品为国家非金属矿物标准物质[GBW(E)070050],由国土资源部南京综合岩矿测试中心提供,含有少量石英、长石和方英石等杂质。蒙脱石的化学成分(质量分数)为:  $\text{SiO}_2$  66.62%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  17.21%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3.00%、 $\text{MnO}$  0.01%、 $\text{CaO}$  2.73%、 $\text{MgO}$  1.80%、 $\text{K}_2\text{O}$  1.01%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1.60%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0.14%,比表面积  $365 \text{ m}^2/\text{g}$ ,阳离子交换量  $56.3 \text{ mmol}/100\text{g}$ 。X射线衍射分析结果表明,蒙脱石的 $d_{001} = 1.463 \text{ nm}$ ,相当于钙钠基蒙脱石。根据化学成分计算可知, $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为1.88:1。

采用国际腐殖酸协会推荐的分组方法从污泥土中提取HA。然后经过透析袋透析和阳离子交换树脂交换而得到纯化的HA样品。用TOC-5000A岛津TOC仪测定HA的有机碳浓度。实验所用Cu<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>分别以分析纯试剂Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O和Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O形式加入。

## 1.2 pH条件的选择

在酸性条件下,Cu(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)主要以Cu<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>的形式存在于水溶液中,例如pH=4时可达99%以上(Arias *et al.*, 2002)。在pH值较低时,粘土矿物吸附重金属的量较少;而当pH值过高时,易产生重金属的沉淀(徐玉芬等, 2008)。例如,在pH>7.2时Cd(Ⅱ)以octavite形式沉淀;在pH>5.2时Cu(Ⅱ)以黑铜矿(tenorite)形式沉淀(Arias *et al.*, 2002);此外,在pH=5.1~7.0时,铜还可能以胡敏酸铜或氢氧化铜的形式沉淀(吴宏海等, 2005)。研究表明,随着pH值升高(在2.3~8.0范围内),蒙脱石表面的负电荷增加。与此同时,HA表面有更多的一COOH、—COH离解成—COO<sup>-</sup>、CO<sup>-</sup>,使HA表面负电荷增加。因此,HA在蒙脱石上的吸附量随着pH值的升高而降低(Liu and Gonzalez, 1999)。综合考虑蒙脱石、HA以及重金属三者的性质及其与pH值的关系,本文选择了适中的pH值5.0。

## 1.3 蒙脱石-HA复合体的制备

称取一定量的蒙脱石于聚乙烯塑料烧杯中,加入一定浓度为2.10 mg/g的HA溶液(固液比为1:100),手摇混匀,调节pH值至5.0,平衡12 h,再次调节pH值至5.0,离心(4 000 r/min, 10 min)后倾出上清液。离心管中沉淀部分经超纯水洗涤后在45℃下烘至恒重,得到的产物即为稳定的蒙脱石-HA复合体。用玻棒捣匀后备用。在复合体制备实验中使用的支持电解质为0.01 mol/L NaNO<sub>3</sub>。

已有的研究表明,高岭石-HA反应产物需经过6次漂洗-离心后才能得到稳定的高岭石-HA复合体(李爱民等, 2005; 何为红等, 2007),即通过漂洗可以去除弱吸附和覆盖在矿物表面的HA。本文在制备蒙脱石-HA复合体时仅经过1次洗涤而没有采用多次漂洗的方法,主要是基于两个方面的原因:①为了考察蒙脱石-HA复合体的稳定性,对其进行了多次漂洗实验。结果表明,经过1次漂洗即能洗去大部分弱吸附和覆盖在蒙脱石表面的HA,这表明蒙脱石和高岭石在与HA发生作用时存在着一定的差异;②预备实验还表明,经漂洗-离心后的蒙脱石-

HA复合体易结块,甚至用玻璃棒也很难捣碎,即使使用研钵研磨也难以获得粒度均匀的复合体。若用这样的复合体做吸附实验,固相在水溶液中极难分散,因而也难以获得稳定的实验结果。

## 1.4 复合体吸附重金属的实验方法

称取0.200 0 g蒙脱石-HA复合体于100 mL聚乙烯离心管中,加入20 mL初始浓度为0.017 8~0.444 8 mmol/L的Cu<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>吸附工作液,支持电解质是0.01 mol/L的NaNO<sub>3</sub>。手摇均匀,静置,调节溶液pH值至5.0。平衡15 h,期间手摇数次,再次调节溶液pH值至5.0,离心(4 000 r/min, 10 min)后吸取5 mL上清液于50 mL容量瓶中,用1 mol/L HNO<sub>3</sub>酸化处理,定容。测定溶液中Cu<sup>2+</sup>和/或Cd<sup>2+</sup>的浓度。用差减法计算Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>在复合体上的吸附量。在共存体系的实验中,用Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>摩尔浓度相同的Cu<sup>2+</sup>-Cd<sup>2+</sup>混合工作液与复合体反应,其他同上。

## 1.5 测定方法

用Spectra AA 220 FS型原子吸收分光光度计测定铜和镉的浓度。用日本理学D/max-B型X-射线衍射仪测定蒙脱石及其复合体的衍射图谱。测定条件为:铜靶Cu K<sub>α</sub>,管压30 kV,管流20 mA,扫描速度16°/min,步长0.02°,扫描范围为3°~60°。

# 2 实验结果

## 2.1 单一体系的实验结果

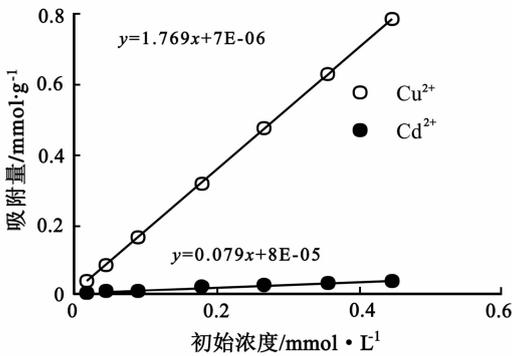
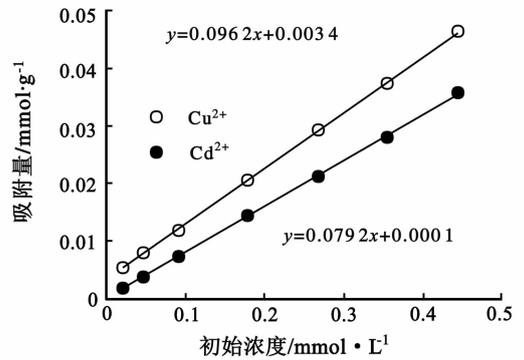
Cu<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>在两个体系中的吸附实验结果列于表1。图1为Cu<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>在单一体系中在复合体上的吸附结果。可以清楚地看出:①在实验范围内,Cu<sup>2+</sup>的吸附量始终远远大于Cd<sup>2+</sup>。当它们的初始浓度均为0.017 8 mmol/L时,Cu<sup>2+</sup>的吸附量约是Cd<sup>2+</sup>的20倍,初始浓度均为0.444 8 mmol/L时,Cu<sup>2+</sup>的吸附量约是Cd<sup>2+</sup>的2倍;②Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的吸附量均随其初始浓度的增大而呈线性增大;③Cu<sup>2+</sup>的吸附量增长速率明显比Cd<sup>2+</sup>快,两直线的斜率分别是1.769和0.079。

## 2.2 共存体系的实验结果

在共存体系中,Cu<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>在复合体的吸附特点(图2)为:①Cu<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>以相同初始浓度共存时,Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>在蒙脱石-HA复合体上的吸附量均随着其浓度的增大而呈正比例增加;②Cu<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>吸附直线的斜率相差甚微(0.096 2和0.079 2),这可

表1  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  在蒙脱石-HA 复合体上的吸附量 ( $\text{mmol/g}$ ) 及  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  比值Table 1 Adsorption amounts of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  on montmorillonite-HA complexes and  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  ratios

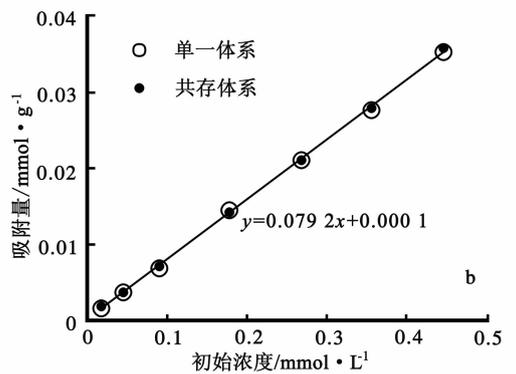
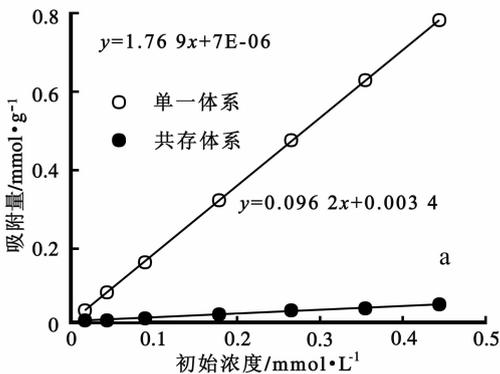
初始浓度 / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	单一体系			共存体系		
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$
0.017 8	0.031 5	0.001 6	19.69	0.005 3	0.001 8	2.94
0.044 5	0.0787	0.003 6	21.86	0.007 8	0.003 6	2.17
0.089 0	0.157 4	0.006 8	23.15	0.011 8	0.007 2	1.64
0.177 9	0.314 7	0.014 4	21.85	0.020 5	0.014 2	1.44
0.266 9	0.472 1	0.021 1	22.37	0.029 2	0.021 0	1.39
0.355 8	0.629 5	0.027 6	22.81	0.037 5	0.027 9	1.34
0.444 8	0.786 8	0.035 3	22.29	0.046 3	0.035 8	1.29

图1 单一体系条件下蒙脱石-HA 复合体对  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  的吸附Fig. 1 Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  on montmorillonite-HA complexes in single system图2 共存体系条件下蒙脱石-HA 复合体对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附Fig. 2 Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  on montmorillonite-HA complexes in binary system

能暗示它们在蒙脱石-HA 复合体上的吸附机理相同;③ 在实验所采用的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度范围内,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量始终大于  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量, 而且  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  吸附量之比有随着  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度增大而减小的趋势(见表1)。当它们的初始浓度均为  $0.0178 \text{ mmol/L}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量是  $\text{Cd}^{2+}$  的 2.94 倍, 初始浓度均为  $0.4448 \text{ mmol/L}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量是  $\text{Cd}^{2+}$  的 1.29 倍。这说明  $\text{Cu}^{2+}$  优先于  $\text{Cd}^{2+}$  吸附在

蒙脱石-HA 复合体上。

为了考察  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  在蒙脱石-HA 复合体上的竞争吸附关系, 对铜、镉在单一体系和共存体系中的吸附实验结果分别作图(图3)。从图3a 可以看出,  $\text{Cu}^{2+}$  在共存体系下的吸附量比其在单一体系下的吸附量要小得多, 说明  $\text{Cd}^{2+}$  可能与  $\text{Cu}^{2+}$  竞争并占据复合体上的某些吸附位。  $\text{Cd}^{2+}$  在两种体系中的吸附直线几乎重合(图3b), 表明  $\text{Cu}^{2+}$  的存在不影响

图3 在单一和共存体系条件下  $\text{Cu}^{2+}$  (a) 和  $\text{Cd}^{2+}$  (b) 在蒙脱石-HA 复合体上的吸附Fig. 3 Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  (a) and  $\text{Cd}^{2+}$  (b) on montmorillonite-HA complexes in single and binary systems

$\text{Cd}^{2+}$  在复合体上的吸附。

## 3 讨论

### 3.1 复合体吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 的机制分析

Stumm(1992)提出,重金属与粘土矿物-有机复合体之间可能有两种结合方式,即 S-HA-Me 式和 S-Me-HA 式。S-HA-Me 式是指吸附在矿物上的 HA 通过配位作用与重金属离子形成配合物;S-Me-HA 式是指金属离子在其中起着阳离子键桥的作用。蒙脱石对金属离子的吸附能力比 HA 强。因此,即使蒙脱石表面被 HA 分子占据,在条件适当时,金属离子能够把蒙脱石-HA 复合体打开,使 HA 分子解吸下来。然后,重金属离子吸附到蒙脱石表面再与解吸态的 HA 络合,形成两边都稳定的 S-Me-HA 结构(Stumm, 1992; Liu and Gonzalez, 1999)。

笔者认为,除上述两种方式外,还可能存在着第三种方式,即重金属离子直接与层间阳离子发生交换反应。蒙脱石的层电荷分布在硅氧四面体和铝氧八面体中,对层间阳离子的库仑引力较弱,介质中的阳离子易与层间的阳离子发生交换反应(何宏平等, 1999)。一般认为,可溶性有机物仅吸附在蒙脱石外表面和边缘,而不会进入其层间(Baham *et al.*, 1994)。因此,重金属可以进入蒙脱石的层间而与吸附在表面的 HA 无直接关系。复合体吸附  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  之后晶面间距( $d_{001}$  值)发生的明显变化(图4)是非常有力的证据。在离子交换反应中,电价较高、有效水合离子半径较小的离子容易进入层间。 $\text{Cu}^{2+}$  的有效水合离子半径比  $\text{Cd}^{2+}$  小,因此复合体吸附  $\text{Cu}^{2+}$  多于  $\text{Cd}^{2+}$  的原因主要是复合体继承了蒙脱石吸附铜、镉的特点,与 HA 无密切关系。在蒙脱石-HA 复合体上,  $\text{Cd}^{2+}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  同步吸附。随着浓度的增加,吸附量呈直线上升,说明铜、镉在复合体上的吸附机理相同——以阳离子交换吸附为主,即对重金属吸附起主要作用的是复合体中的蒙脱石。

### 3.2 对单一体系中 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附行为的讨论

粘土矿物吸附重金属具有一定的选择性,这取决于多种因素,包括质点(原子或离子)半径、离子键性、离子电价、水化热以及 pH 值和组分浓度等。如果离子交换后使晶格能增大,则晶体变得更稳定。离子的能量与电荷的平方成正比,与半径成反比,即  $E = Z^2/r$ 。因此,在电价相同的情况下,最容易发生小半径质点对大半径质点的置换。在半径近似的情

况下,最容易发生高电价质点对低电价质点的置换(何宏平等, 1999)。

一般情况下,可根据蒙脱石的  $d_{001}$  值对其进行详细分类。1.2 ~ 1.3 nm 为钠基蒙脱石、1.3 ~ 1.4 nm 为钠钙基蒙脱石、1.4 ~ 1.5 nm 为钙钠基蒙脱石、1.5 ~ 1.6 nm 为钙基蒙脱石(苗春省, 1984)。Ca 的电荷数高于 Na,这使钠基蒙脱石对重金属的吸附容量通常比钙基蒙脱石大(Arias *et al.*, 2002)。本文实验采用的蒙脱石样品  $d_{001}$  为 1.463 nm,属于钙钠基蒙脱石。钙钠基蒙脱石吸附  $\text{Cu}^{2+}$  以后出现了  $d_{001}$  值先略有增大而后随着  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增加而减小的现象,这正是不同实验体系中发生选择性离子交换的结果。在蒙脱石- $\text{Cu}^{2+}$  的体系中,存在  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  3 种金属离子。尽管  $\text{Cu}^{2+}$  的有效水合离子半径小于  $\text{Ca}^{2+}$  (分别为 0.206 5 nm 和 0.244 9 nm),但由于  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Na}^+$  的有效水合离子半径(0.206 9 nm)相近而电价大于  $\text{Na}^+$ ,因此  $\text{Cu}^{2+}$  优先置换  $\text{Na}^+$ 。在  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度较低时可能优先置换钙钠基蒙脱石层间的  $\text{Na}^+$ ,从而使  $d_{001}$  值略微增加。在  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度较高时,过量的  $\text{Cu}^{2+}$  才开始置换  $\text{Ca}^{2+}$  从而使  $d_{001}$  值逐渐减小(图4)。

在蒙脱石- $\text{Cd}^{2+}$  的体系中,存在  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  3 种金属离子。由于  $\text{Cd}^{2+}$  的有效离子半径(0.230 5 nm)大于  $\text{Na}^+$  而小于  $\text{Ca}^{2+}$ ,因此优先置换电价相同而半径略大的  $\text{Ca}^{2+}$ 。在  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度较低时优先置换钙钠基蒙脱石层间的  $\text{Ca}^{2+}$ ,从而使  $d_{001}$  值减小。在  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度较高时,过量的  $\text{Cd}^{2+}$  置换  $\text{Na}^+$  使  $d_{001}$  值逐渐增大。在  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度更高(大于 30 mg/L)时,过量的  $\text{Cd}^{2+}$  同时置换  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ,使  $d_{001}$  值保持在略高于初始值的水平上(图4)。

### 3.3 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 竞争吸附位的原因分析

当体系中只有  $\text{Cu}^{2+}$  而无  $\text{Cd}^{2+}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  在蒙脱石-HA 复合体上的吸附量随着初始浓度的增加而呈线性增加(斜率 1.769)。当有  $\text{Cd}^{2+}$  共存时,  $\text{Cu}^{2+}$  在蒙脱石-HA 复合体上的吸附量仍呈线性增加,但斜率仅为 0.096。换言之,  $\text{Cu}^{2+}$  在共存体系下的吸附量比其在单一体系下的吸附量要小得多,说明  $\text{Cd}^{2+}$  可能与  $\text{Cu}^{2+}$  竞争并占据复合体上的某些吸附位。 $\text{Cd}^{2+}$  在两种体系中的吸附直线几乎重合,表明  $\text{Cu}^{2+}$  的存在并不影响  $\text{Cd}^{2+}$  在复合体上的吸附。

在考虑  $\text{Cd}^{2+}$  对  $\text{Cu}^{2+}$  的影响时,可以看成是在蒙脱石- $\text{Cu}^{2+}$  的体系中引入  $\text{Cd}^{2+}$ 。 $\text{Cd}^{2+}$  优先置换电价

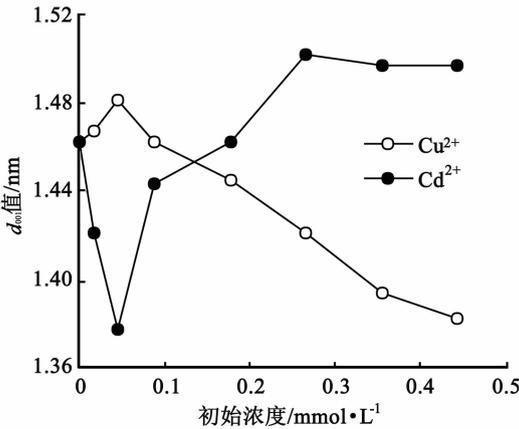


图4 单一体系实验中蒙脱石  $d_{001}$  值与  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度的关系图

Fig. 4 Relationships between  $d_{001}$  values of montmorillonite and  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  initial concentrations

相同而半径略大的  $\text{Ca}^{2+}$ 。本文实验所用的钙钠基蒙脱石样品中,  $\text{Ca}^{2+}$  的量远大于  $\text{Na}^+$  ( $\text{CaO}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  的摩尔数之比为 1.88:1)。因此, 相当一部分  $\text{Cd}^{2+}$  会优先于  $\text{Cu}^{2+}$  替换  $\text{Ca}^{2+}$  而进入层间。在考虑  $\text{Cu}^{2+}$  对  $\text{Cd}^{2+}$  的影响时, 可以看成是在蒙脱石- $\text{Cd}^{2+}$  的体系中引入  $\text{Cu}^{2+}$ , 则出现相反的情况。 $\text{Cu}^{2+}$  可以优先置换  $\text{Na}^+$ , 但蒙脱石样品中可供置换的  $\text{Na}^+$  相对较少, 因此对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附影响相对较小。Arias 等(2002)的研究结果表明, 随着高岭石-HA 复合体中 HA 浓度的增加,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量都明显增大。但是,  $\text{Cd}^{2+}$  的存在没有明显影响  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附。相反,  $\text{Cu}^{2+}$  的存在使  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附大大降低。可见, 铜、镉在蒙脱石-HA 复合体和高岭石-HA 复合体上的竞争吸附特点完全不同, 这可以归因于不同的吸附机制。蒙脱石对重金属的吸附容量通常比高岭石大 3 倍以上 (Bhattacharyya, 2008)。在高岭石-HA 复合体与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  反应时, 有效的吸附位仅有高岭石表面和 HA 表面, 它们对重金属的吸附主要通过配位作用来实现。在钙钠基蒙脱石-HA 复合体与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  反应时, 有效的吸附位除蒙脱石表面和 HA 表面以外, 还包括蒙脱石层间域, 后者可能提供更多的吸附位。

## 4 结论

(1) 在单一体系条件下, 蒙脱石-胡敏酸复合体对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量始终明显大于  $\text{Cd}^{2+}$ , 而且二者的吸附量均随其初始浓度的增大而呈线性增大; 在  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  共存体系条件下,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量始终略大于

$\text{Cd}^{2+}$  的吸附量, 即复合体对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附有较好的选择性。

(2)  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在蒙脱石-HA 复合体上的吸附量随着初始浓度的增加而呈现同步增加, 说明二者的吸附机理相同。蒙脱石-HA 复合体中的蒙脱石对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的阳离子交换吸附作用处于主导地位。

(3) 无论是在单一体系还是在共存体系中,  $\text{Cd}^{2+}$  优先替换钙钠基蒙脱石层间的电价相同而半径略大的  $\text{Ca}^{2+}$ , 而  $\text{Cu}^{2+}$  则优先替换半径相近、电价低的  $\text{Na}^+$ 。因此,  $\text{Cd}^{2+}$  的存在使  $\text{Cu}^{2+}$  在复合体上的吸附量明显地减小, 而  $\text{Cu}^{2+}$  的存在对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附几乎没有影响。

## References

- Abate G and Masini J C. 2005. Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto vermiculite [J]. *Colloids and Surface*, 262: 33 ~ 39.
- Arias M, Barral M T and Mejuto J C. 2002. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids [J]. *Chemosphere*, 48: 1 081 ~ 1 088.
- Baham J and Sposito G. 1994. Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions [J]. *Journal of Environmental Quality*, 23: 147 ~ 153.
- Bai Qingzhong, Song Yanguang and Wang Hui. 2000. Effect of organic acids on heavy metal migration in clay [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 21 (5): 64 ~ 67 (in Chinese with English abstract).
- Bhattacharyya K G and Gupta S S. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140: 114 ~ 131.
- Gondar D, Lopez R, Fiol S, et al. 2006. Cadmium, lead, and copper binding to humic acid and fulvic acid extracted from an ombrotrophic peat bog [J]. *Geoderma*, 135: 196 ~ 203.
- Hao Hongying, He Mengchang and Lin Chunye. 2007. Effect mechanisms of humic acid on adsorption of cadmium in montmorillonite [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 21 (4): 177 ~ 180 (in Chinese with English abstract).
- He Hongping, Guo Jiugao, Xie Xiande, et al. 1999. Experimental studies on the selective adsorption of heavy metal ions on montmorillonite, illite, and kaolinite and the influence of medium conditions [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 19 (2): 231 ~ 235 (in Chinese with English abstract).
- He Weihong, Li Fuchun, Wu Zhiqiang, et al. 2007. Adsorption of heavy metal ions on humic acid-kaolinite complexes [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26, (4): 359 ~ 365 (in Chinese with English abstract).

- Li Aimin, Zhu Yan and Dai Jingyu. 2005. The adsorption behavior of humic acid on kaolin [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24 (2): 145 ~ 150 (in Chinese with English abstract).
- Li Guanglin and Wei Shiqiang. 2003. The characteristics of adsorption and desorption of humic acids on copper [J]. *Ecology and Environment*, 12(1): 4 ~ 7 (in Chinese with English abstract).
- Liu A and Gonzales R D. 1999. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218: 225 ~ 232.
- Lubal P, Siroky D, Fetsch D, *et al.* 1998. The acidobasic and complexation properties of humic acids: Study of complexation of Czech humic acids with metal ions [J]. *Talanta*, 47 (2): 401 ~ 412.
- Miao Chunsheng. 1984. A rapid approach to classifying the types of expandable soils by X-ray diffraction [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, (1): 88 ~ 91 (in Chinese with English abstract).
- Silva L C C, Santos L B O, Abate G, *et al.* 2008. Adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> in FDU-1 silica and FDU-1 silica modified with humic acid [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110: 250 ~ 259.
- Stumm W. 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface* [M]. New York, NY, USA: Wiley.
- Wei Junfeng, Wu Daqing, Peng Jinlian, *et al.* 2000. Adsorption of copper (II) on kaolinite [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 20 (3): 19 ~ 22 (in Chinese with English abstract).
- Wu Honghai, He Guangping, Zeng Lixuan, *et al.* 2005. The role of humic acids in the enhancement of copper (II) adsorption on kaolinite [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24 (2): 155 ~ 159 (in Chinese with English abstract).
- Wu Honghai, Zhang Qiuyun, Fang Jianzhang, *et al.* 2003. 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).
- Xie Xiaomei and Weng Di. 2003. Effects of organic acids on adsorption characteristics of cadmium on soil minerals [J]. *Journal of Zhejiang Agricultural University (Agric. & Life Sci.)*, 29 (2): 210 ~ 214 (in Chinese with English abstract).
- Xu Yufen, Wu Pingxiao and Dang Zhi. 2008. Study of heavy metal adsorption on montmorillonite/humic acid complexes [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27 (3): 221 ~ 226 (in Chinese with English abstract).
- Yu Guifen, Jiang Xin, Wu Hongtao, *et al.* 2002. Adsorption of Cd and Pb on clays and the influence of humic acids [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 23 (5): 109 ~ 112 (in Chinese with English abstract).
- Zachara J M, Smith S C and Resch C T. 1994. Influence of humic substances on Co<sup>2+</sup> sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogical components [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 553 ~ 566.

## 附中文参考文献

- 白庆中, 宋燕光, 王晖. 2000. 有机物对重金属在粘土中吸附行为的影响 [J]. *环境科学*, 21(5): 64 ~ 67.
- 郝红英, 何孟常, 林春野. 2007. 腐殖酸对蒙脱石吸附镉离子的机理研究 [J]. *水土保持学报*, 21(4): 177 ~ 180.
- 何宏平, 郭九皋, 谢先德, 等. 1999. 蒙脱石等粘土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究 [J]. *矿物学报*, 19 (2): 231 ~ 235.
- 何为红, 李福春, 吴志强, 等. 2007. 重金属离子在胡敏酸-高岭石复合体上的吸附 [J]. *岩石矿物学杂志*, 26 (4): 359 ~ 365.
- 李爱民, 朱燕, 代静玉. 2005. 胡敏酸在高岭土上的吸附行为 [J]. *岩石矿物学杂志*, 24(2): 145 ~ 150.
- 李光林, 魏世强. 2003. 腐殖酸对铜的吸附与解吸特征 [J]. *生态环境*, 12(1): 4 ~ 7.
- 苗春省. 1984. X射线衍射快速划分膨润土类型的方法 [J]. *矿物学报*, (1): 88 ~ 91.
- 魏俊峰, 吴大清, 彭金莲, 等. 2000. 铜(II)在高岭石表面的吸附模式 [J]. *矿物岩石*, 20 (3): 19 ~ 22.
- 吴宏海, 何广平, 曾丽璇, 等. 2005. 胡敏酸对高岭石吸附铜离子的强化作用 [J]. *岩石矿物学杂志*, 24(2): 155 ~ 159.
- 吴宏海, 张秋云, 方建章, 等. 2003. 高岭石和硅/铝-氧化物对腐殖酸的吸附试验研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 22 (2): 173 ~ 180.
- 谢晓梅, 翁棣. 2003. 有机酸对镉在土壤矿物上吸附特征的影响 [J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 29 (2): 210 ~ 214.
- 徐玉芬, 吴平霄, 党志. 2008. 蒙脱石/胡敏酸复合体对重金属离子吸附实验研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 27 (3): 221 ~ 226.
- 余贵芬, 蒋新, 吴泓涛, 等. 2002. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响 [J]. *环境科学*, 23 (5): 109 ~ 112.