

碱性盐化条件下蒙脱石和伊利石对镉的吸附特征研究

曾祥峰¹, 张 凯², 于晓曼¹, 王祖伟¹

(1.天津师范大学城市与环境科学学院, 天津 300387; 2.天津市南开区环境保护局, 天津 300113)

摘要:通过吸附试验方法研究了碱性条件下蒙脱石和伊利石对镉的吸附特征以及可溶性无机盐对蒙脱石和伊利石吸附镉的影响。结果表明,碱性条件下两种粘土矿物(蒙脱石和伊利石)对镉的吸附行为受 pH 值、镉离子初始浓度、两种粘土矿物用量及反应时间等因素的影响;pH 值对蒙脱石和伊利石吸附镉影响显著,当 pH 值从 7 增加到 9 时,蒙脱石和伊利石对镉的吸附量分别由 5.26 mg·g⁻¹ 和 3.84 mg·g⁻¹ 增加到 7.24 mg·g⁻¹ 和 7.02 mg·g⁻¹;随着两种粘土矿物用量的增加,相对吸附量有降低的趋势;吸附量随着反应时间的增加而增大,当反应时间超过 6 h,吸附量不再增加,吸附趋于平衡。在 pH 9 时,可溶性无机盐阳离子对粘土矿物的影响较大;同种无机盐阳离子对粘土矿物解吸镉的影响随着浓度的增加而增大,不同无机盐阳离子在相同浓度条件下,对粘土矿物解吸镉的影响依次为氯化铵>氯化钙>氯化钾>氯化钠;可溶性无机盐阴离子对粘土矿物解吸镉的影响复杂,氯化钠、硝酸钠促进蒙脱石和伊利石对镉的解吸,碳酸钠、磷酸钠、硫酸钠由于阴离子与镉离子结合产生沉淀,最终促进了对蒙脱石和伊利石对镉吸附。

关键词:碱性盐化条件;蒙脱石;伊利石;镉的吸附特征

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)06-2251-07

Adsorption Behaviors of Cd on Montmorillonite / Illite in Alkaline Saline Conditions

ZENG Xiang-feng¹, ZHANG Kai², YU Xiao-man¹, WANG Zu-wei¹

(1.College of Urban and Environment Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; 2.Nankai Bureau of Environment Protection, Tianjin 300113, China)

Abstract: Cadmium adsorption features by montmorillonite and illite in alkaline saline conditions were studied by experiment to study mechanism of the biologic validity of cadmium in alkaline saline soils in western shore of Bohai Sea. The cadmium adsorption equilibrium time was 6 hours when the pH values in initiative solutions were 9, and the adsorption cadmium capacity by montmorillonite was 6.910 mg·g⁻¹ while the adsorption capacity of cadmium by illite was 6.642 mg·g⁻¹. when the quantity ratio between adsorbent and cadmium in initiative reaction solutions was 15×10³, the adsorption effect was best. The cadmium adsorption capacity increased with the increase of pH values from 7 to 10. When there were inorganic salts in the solutions of which the pH values in initiative solutions were 9, cadmium adsorption capacity by montmorillonite and illite changed pronouncedly. Taking chloride for example, the influence of cations on adsorption cadmium strengthened with inorganic salts concentrations increased in the solutions;when the cations concentrations were same, and the orders of cations influencing on adsorption effect were NH₄⁺>Ca²⁺>Na⁺>K⁺;Taking sodium salt for example, the influence of anions in alkaline conditions were complicated: Cl⁻, NO₃⁻ decreased cadmium adsorption capacity while CO₃²⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ increased adsorption cadmium capacity by precipitation adsorption.

Keywords:alkaline saline conditions; montmorillonite; illite; adsorption features of cadmium

天津地处华北平原的东北部,海河流域的最下游,北依燕山,东邻渤海。由于华北地区多年来干旱少

雨,而海河流域上游各地为经济发展修水坝建水库,使得进入到天津的客水量明显减少,工农业用水短缺。同时,京津两地大量未经处理的工业和生活污水通过永定新河、北京排污河等排入渤海。这些过境污水,已经成为天津弥补农业用水不足的重要措施,形成了长达几十年的污灌区。污水灌溉和城市污泥使用,使污灌区广泛分布的碱性盐化湿潮土壤遭到严重污染,镉是最主要的污染元素^[1-5]。一般认为,在碱性土

收稿日期:2008-05-19

基金项目:国家自然科学基金(40743020);天津市自然科学基金(08JCBYJC10400)

作者简介:曾祥峰(1984—),男,河南周口市人,研究方向为环境污染与修复。E-mail:zengxiangfeng0606@126.com

责任作者:王祖伟 E-mail:zuweiwang@126.com

壤中 Cd 的离子活度以及对植物的有效性皆较低。但对渤海西岸污灌区碱性盐化湿潮土镉污染研究发现,镉具有明显的生物可利用性,初步研究结果显示可能与土壤中含有可溶性无机盐有关^[6]。

为了保护和改善生存环境,人们展开了旨在控制环境中 Cd 污染的矿物自净化工程研究,作为环境自净化剂的粘土矿物的吸附性能受到了广泛的重视^[7-10]。粘土矿物是土壤中的重要组成部分,具有粒度细、表面积大等特征,因此,通过利用它的可变电荷表面对重金属离子的吸附、解吸、沉淀来控制重金属元素的迁移、富集,是控制镉在土壤中的地球化学行为的主要因素之一。

目前,关于粘土矿物对金属离子吸附与反应时间、矿物种类、pH 值的相关研究较多^[11-14],但这些研究都是在酸性或中性条件下进行的,碱性条件下粘土矿物吸附重金属镉的特征无人涉及;同时,查阅文献可知,关于伴随离子对粘土矿物吸附重金属镉的影响也有研究,但在碱性条件下伴随离子对粘土矿物吸附重金属镉的特征未见报道^[15-16]。本文通过试验研究碱性条件下镉在蒙脱石和伊利石上的吸附行为以及可溶性无机盐对蒙脱石和伊利石吸附镉的影响,从一个角度在理论上探索受镉污染的碱性盐化湿潮土所呈现较高生物效应的原因。

1 材料与方法

1.1 原料制备、试剂和仪器

1.1.1 原料及其制备

实验所用蒙脱石采自广东封开,伊利石为天津蓟县中元古界串岭沟组上部黑色页岩中的伊利石,运用化学成分分析和 XRD 方法确定其化学式分别为:

$[\text{Na}_{0.106}\text{K}_{0.089}\text{Ca}_{0.457}\text{Mg}_{0.067}][\text{Fe}^{2+}_{0.002}\text{Fe}^{3+}_{0.037}\text{Mg}_{0.347}\text{Al}_{1.656}][\text{Si}_{3.794}\text{Al}_{0.206}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 和 $(\text{K}_{0.57}\text{Na}_{0.14}\text{Ca}_{0.02})_{0.73}(\text{Al}_{1.69}\text{Mg}_{0.21}\text{Fe}^{3+}_{0.20})_{2.1}[(\text{Si}_{3.17}\text{Al}_{0.83})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_{20}$ 。用 BET 法测定 2 种粘土矿物的比表面积($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)为:蒙脱石 56.37,伊利石 14.17。2 种矿物的阳离子交换量(CEC, $\text{mmol} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$)分别为:蒙脱石 84.8,伊利石 9.7。蒙脱石和伊利石研磨粉碎、过筛(200 目),置于 105 °C 烘箱中烘 3 h 至恒重,后移入干燥器备用。

1.1.2 试剂

氯化钾、氯化钠、氯化钙、氯化铵、碳酸钠、硝酸钠、磷酸钠、硫酸钠、氯化镉、氢氧化钠等均为分析纯。

1.1.3 仪器

WLD-2C 型等离子体光谱仪,北京瑞利分析仪器

公司;PHS-3B 型酸度计,上海精密仪器有限公司;CHA-SA 型气浴恒温振荡器,江苏省金坛市环宇科学仪器厂;FA1004 型电子分析天平,上海分析仪器总厂。

1.2 实验方法

1.2.1 碱性条件下粘土矿物吸附镉特征研究

1.2.1.1 pH 值对粘土矿物吸附镉的影响特征研究

分别取 0.2 g 的伊利石和蒙脱石的粉末,与用氢氧化钠调节后 pH 值一定的、 Cd^{2+} 的初始质量浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液混合,在室温条件下(25 °C)于气浴恒温振荡器上反应 6 h,离心,取上清液,用 ICP 测定上清液中的镉离子值。试验重复 3 次。

1.2.1.2 Cd 的初始浓度对粘土矿物吸附镉的影响

伊利石和蒙脱石用量分别为 0.2 g,与 pH 值为 9、体积为 50 mL、 Cd^{2+} 初始浓度分别为 7.5、15、30、60、120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液混合,在室温条件下(25 °C)于气浴恒温振荡器上反应 6 h,离心,取上清液,用 ICP 测定上清液中镉离子的浓度,计算粘土矿物对镉的吸附量和吸附率,进而分析 Cd 的初始浓度对粘土矿物吸附镉的影响。试验重复 3 次。

1.2.1.3 吸附剂用量对粘土矿物吸附镉的影响

分别称取伊利石、蒙脱石用量分别为 0.05、0.1、0.15、0.2、0.25 g,与 pH 值为 9、体积为 50 mL、 Cd^{2+} 的初始质量浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液混合,在室温条件下(25 °C)于气浴恒温振荡器上反应 6 h,离心,取上清液,用 ICP 测定上清液中镉离子的浓度,计算粘土矿物对镉的吸附量和吸附率,进而分析反应时间对粘土矿物吸附镉的影响。试验重复 3 次。

1.2.1.4 反应时间对粘土矿物吸附镉的影响

蒙脱石和伊利石用量分别为 0.2 g, Cd^{2+} 的初始质量浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、体积 25 mL 的 CdCl_2 溶液, pH 值为 9,反应温度为室温条件,在气浴恒温振荡器上反应。分别选取反应时间为 0.5、1、2、4、6、8、12 h,采集样品,离心,取上清液,用 ICP 测定上清液中镉离子的浓度,计算粘土矿物对镉的吸附量和吸附率,进而分析反应时间对粘土矿物吸附镉的影响。试验重复 3 次。

Cd 的吸附量与吸附率由以下公式来表示:

$$Q = (\rho_0 - \rho) \times V / m$$

$$\eta = (\rho_0 - \rho) / \rho_0 \times 100\%$$

式中: Q 为 Cd 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; η 为 Cd 的吸附率, %; ρ_0 为 Cd 的初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; ρ 为上层清液中 Cd 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L; m 为加入吸附剂

的质量, g。

1.2.2 可溶性无机盐对蒙脱石和伊利石吸附镉的影响

以氯化物为例, 分析可溶性无机盐阳离子在碱性条件下对粘土矿物解吸镉的影响。以钠盐为例, 分析可溶性无机盐阴离子在碱性条件下对粘土矿物解吸镉的影响。

实验过程为: 分别取 0.2 g 伊利石和蒙脱石的粉末, 与 pH 值为 9、体积 25 mL、质量浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液混合, 在室温条件下 (25°C) 于气浴恒温振荡器上反应 6 h, 达到反应平衡后, 再分别加入体积为 25 mL 的去离子水及用氢氧化钠调节 pH 值为 9 浓度一定的氯化钠、氯化钾、氯化钙、氯化镁、氯化铵、碳酸钠、硝酸钠、磷酸二氢钠、硫酸氢钠溶液, 在室温条件下 (25°C) 于气浴恒温振荡器上反应 6 h, 离心, 取上清液, 用 ICP 测定上清液中镉离子的浓度, 对比分析在碱性条件下, 可溶性无机盐作用对粘土矿物吸附和解吸镉的效果, 试验重复 3 次。

Cd 的解吸率公式: $\theta = (m_0 - m) / m_0 \times 100\%$

$$m_0 = (\rho_0 - \rho) \times V_0$$

$$m = (\rho_0 - \rho_1) \times V_1$$

式中: θ 为解吸率%; m_0 为粘土矿物在无机盐未添加时吸附 Cd 的质量, mg; m 为粘土矿物在无机盐添加后吸附 Cd 的质量, mg; ρ_0 为 Cd 的初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; ρ 和 ρ_1 分别为无机盐添加前后上层清液中 Cd 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V_0 和 V_1 分别为无机盐添加前后溶液体积, L。

1.3 预备实验

1.3.1 碱性条件下镉的溶解、沉淀试验

在室温条件下 (25°C), 取 Cd^{2+} 的初始质量浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液 25 mL, 用氢氧化钠调节后 pH 值分别为 8、8.5、9、9.5、10、10.5、11, 观察反应现象, 发现当 $\text{pH} > 10$ 后, 溶液中开始出现白色沉淀, 将 pH 值分别为 8、8.5、9、9.5、10 的溶液放在气浴恒温振荡器上振荡 6 h (室温), 离心, 取上清液, 用 ICP 测定上清液中的镉离子值, 并与理论计算值进行比较, 镉的分析精度为 98.5%~101%, 完全满足试验要求。由于天津碱性盐化土壤的 pH 值可以在 9 以上, 所以本试验在研究选择 pH 值为 9。

1.3.2 碱性条件下溶液中镉的形态分布试验

为了能够将伊利石和蒙脱石吸附 $\text{Cd}(\text{II})$ 的实验数据与溶液中 Cd 可能存在的各种状态分布进行对比分析, 实验并计算了当 $\text{pH}=9$ 时溶液中 Cd 离子的溶存状态及其所占百分数: 取 Cd^{2+} 的初始质量浓度为

$60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液 25 mL, 用氢氧化钠调节后 pH 值为 9, 在室温条件下 (25°C) 于气浴恒温振荡器上振荡 6 h, 离心, 取上清液, 用 ICP 测定上清液中的镉离子值, 同时用 Cd^{2+} 的电离平衡常数计算得到镉在 $\text{pH}=9$ 溶液中存在 Cd^{2+} 、 CdOH^+ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 3 种形态, 含量分别为: 52.98、6.72、0.3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 所占百分数分别为 88.3%、11.2%、0.5%。

2 结果与讨论

2.1 碱性条件下粘土矿物吸附镉特征研究

2.1.1 pH 值对镉在蒙脱石和伊利石上吸附行为的影响

pH 值对粘土矿物吸附镉的影响如图 1 所示。

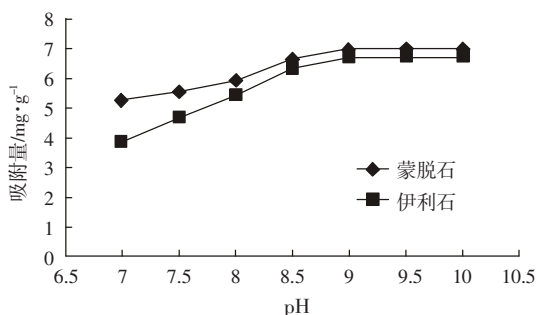


图 1 pH 值对吸附量的影响

Figure 1 Influence of pH value on adsorption cadmium by montmorillonite and illite

从图 1 可知, 蒙脱石和伊利石对 Cd 的吸附量随 pH 值 (7~9) 增加而增大, 当 $\text{pH} > 9$ 时, 蒙脱石和伊利石对 Cd 的吸附量增加已不太明显, 此时吸附达到平衡, 溶液中的 Cd 基本被粘土矿物吸附。蒙脱石和伊利石对 Cd 的吸附能力随 pH 值的增加而增大, 因为随着 pH 值的增大, H^+ 与金属离子竞争吸附位点能力下降且数目减少, $\text{Si}-\text{O}^-$ 、 $\text{Al}-\text{O}^-$ 基团逐渐被去质子化, 使得蒙脱石对阳离子的束缚能力增强^[17-18]。同时随着体系 pH 的升高, 土壤中的粘土矿物表面的负电荷增加, 对镉离子的吸附力加强; pH 升高则利于 CdOH^+ 生成, CdOH^+ 在土壤粘土矿物吸附点位上亲和力明显高于 Cd^{2+} , 对 Cd^{2+} 的吸附力加强^[19-20]。带可变的电荷, 并且随 pH 增加可变负电荷增加, 对重金属阳离子的静电吸附量增加^[21]。

2.1.2 CdCl_2 的初始浓度对蒙脱石和伊利石吸附镉的影响

CdCl_2 的初始浓度对粘土矿物吸附镉的影响如图 2 所示。

从图 2 可知, 在其他条件相同的情况下, 随着初

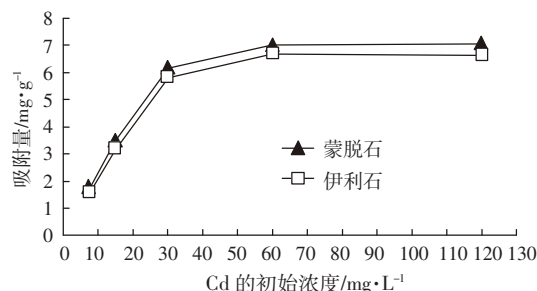


图 2 镉离子的初始浓度对吸附量的影响

Figure 2 Influence of cadmium initiative concentration on cadmium adsorption by montmorillonite and illite

始 Cd^{2+} 质量浓度的增大,蒙脱石和伊利石的吸附量也有增大的趋势,达到一定浓度后,趋于平衡。但是,吸附率却不与吸附量有相同的趋势。这是由于 CdCl_2 的初始浓度的增加,吸附量、吸附率都随之增加。但超过一定值时,吸附量增加速度小于 CdCl_2 的初始浓度的增加,吸附率成下降趋势^[22-23]。在其他条件相同的情况下,而且当初始浓度较低时,随着初始浓度的增加,吸附率增加的趋势也较为明显,当浓度较大时,吸附率随浓度增加而增加的幅度变小^[24-25]。

2.1.3 吸附剂用量对粘土矿物吸附镉的影响

吸附剂(蒙脱石和伊利石)用量分别对蒙脱石和伊利石吸附镉的影响如图 3 所示。

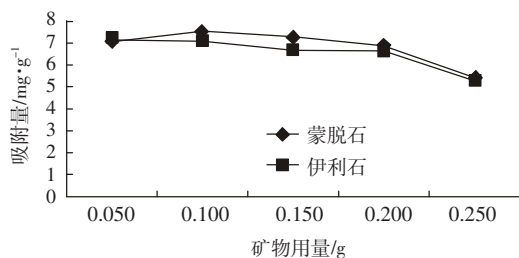


图 3 吸附剂用量对吸附量的影响

Figure 3 Influence of total quantity of the added adsorbent on cadmium adsorption by montmorillonite and illite

由图 3 可以看出,当吸附剂(蒙脱石和伊利石)增加到一定量前(0.2 g),吸附量基本不再随着吸附剂的增加而变化,且吸附量处于最大值(蒙脱石和伊利石吸附量分别为:7.24 和 7.02 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。当吸附剂(蒙脱石和伊利石)增加到 0.2 mg 以后,两种粘土矿物的吸附量随着其用量的增加而有减小趋势。在整个吸附过程中,蒙脱石吸附镉的能力大于伊利石。蒙脱石是一种层状硅铝酸盐矿物,主要结构单元为 2 层硅氧 4 面体中间夹着 1 层铝氧 8 面体,属于 2:1 型结构的粘土矿物,其 2 个相邻晶层之间由氧原子层和氧原子层相

接,没有氢键,因而单位晶层之间结合力微弱,水和其他极性分子能进入单位晶层之间引起晶格膨胀,因此有极大的比表面积和较高的吸附能力。伊利石是一种富钾的层状含水硅酸盐类粘土矿物,具有与蒙脱石相一致的结晶构造和晶体化学特征,也由 3 层结构构成,每个结构单元由 2 层硅-氧 4 面体夹 1 层铝-氧-氢氧 8 面体构成。但在结构上,两者单位晶层厚度不同,典型的伊利石和蒙脱石的晶层厚度分别为 1.00 nm 和 1.2~1.5 nm,物性上前者为非膨胀型,后者为膨胀型^[26-27]。此外,由于蒙脱石膨胀系数和层间距较大,对重金属的吸附除了表面吸附外,水合重金属离子还可深入到蒙脱石的层间域而被吸附,而伊利石对重金属的吸附仅仅以表面吸附为主^[28]。因此在相同的条件下蒙脱石对 Cd 的吸附量大于伊利石。

2.1.4 反应时间对蒙脱石和伊利石吸附镉的影响

反应时间对粘土矿物吸附镉的影响如表 4 所示。

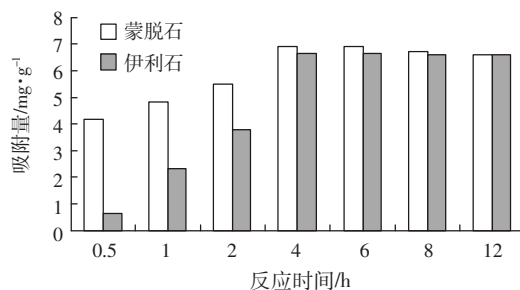


图 4 吸附时间对吸附量的影响

Figure 4 Influence of reaction time on adsorption cadmium by montmorillonite and illite

从图 4 中可以看出,在本实验中,吸附刚开始两种氧化物对镉离子的吸附量逐渐增大,到第 6 h 左右已经基本达到平衡,此时吸附量达到最大,分别为:蒙脱石 7.24 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和伊利石 7.02 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附过程比较平稳。一般而言,在开始吸附时,随吸附时间的增加,吸附量会随之增加,但当粘土矿物的吸附达到饱和时,时间再增加,吸附量也不会再增加了。相反有时吸附时间过长反而会出现一定程度的离子“释放”现象,导致上清液中金属离子浓度有上升的趋势^[29]。

2.2 可溶性无机盐对粘土矿解吸镉的影响

2.2.1 可溶性无机盐阳离子对蒙脱石和伊利石解吸镉的影响

可溶性无机盐阳离子对蒙脱石和伊利石解吸镉的影响如图 5、图 6 所示:

由图 5、图 6 可以看出,可溶性无机盐阳离子对蒙脱石和伊利石解吸镉的影响很大。在相同浓度条件

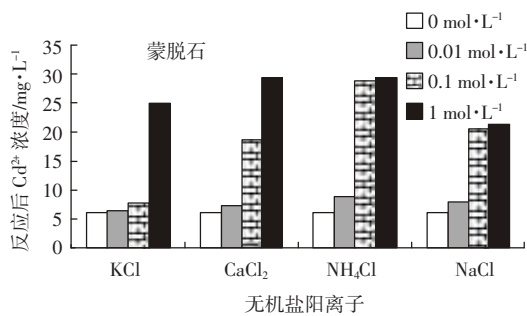


图 5 不同无机盐阳离子对蒙脱石吸附镉的影响

Figure 5 Influence of inorganic salts cations on adsorption cadmium by montmorillonite

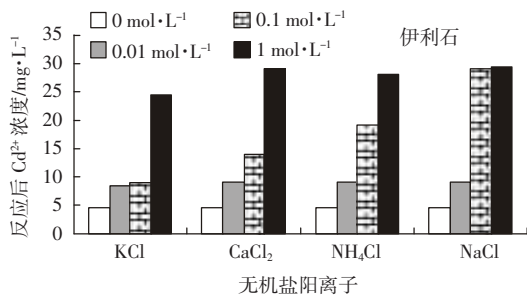


图 6 不同无机盐阳离子对伊利石吸附镉的影响

Figure 6 Influence of inorganic salts cations on adsorption cadmium by illite

下,无机盐对蒙脱石和伊利石解吸镉的影响大小依次为:氯化铵>氯化钙>氯化钾>氯化钠;在相同无机盐阳离子条件下,解吸率随着无机盐浓度的增加而增大。

一般来说,不同电解质的存在造成对吸附量和吸附率的影响,主要是由于阳离子与 Cd^{2+} 产生竞争吸附,争夺矿物表面的吸附位,电解质的存在也导致了溶液 pH 值的变化以及溶液中的一些无机配位体可以与镉离子形成 CdCl^+ 、 CdOH^+ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ 、 CdCO_3 等配离子的作用等引起的。当加入氯化钠、氯化钾、氯化钙、氯化镁、氯化铵等含有阳离子的无机盐时,这些阳离子就会与 Cd^{2+} 产生竞争吸附,争夺矿物表面的吸附位,从而导致镉离子的吸附率下降^[30]。

对于不同的阳离子,由于其所带电荷数的多少以及离子半径的大小等因素,也能影响吸附效果。 Na^+ 是一价离子且离子半径较小,影响较小; K^+ 虽然也是一价离子,但其离子半径相对大一些,影响比 Na^+ 大一些^[23]。所以实验结果也证明了这一点,即加入氯化钾的吸附率要比加入氯化钠的吸附率小一些。 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 半径相近,且都是二价离子,其影响要比 K^+ 、 Na^+ 都大^[31-32]。 NH_4^+ 发生水解,使溶液的 pH 值下降^[33-34];另

一方面 NH_4^+ 与 Cd^{2+} 发生络合,从而形成络合吸附,因此氯化铵对粘土矿物吸附镉的影响最大。

介质的浓度影响镉的吸附的原因是随着盐浓度的提高,金属阳离子的浓度也加大,造成吸附过程中金属阳离子与 Cd^{2+} 两者对吸附剂表面空位的竞争,从而降低了对镉的吸附^[30-31]。

2.2.2 可溶性无机盐阴离子对蒙脱石和伊利石解吸镉的影响

可溶性无机盐阴离子对蒙脱石和伊利石解吸镉的影响如图 7、图 8 所示:

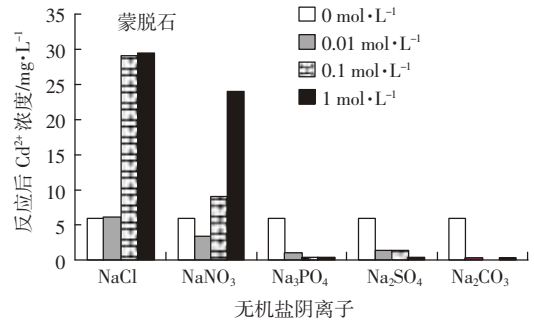


图 7 不同无机盐阴离子对蒙脱石吸附镉的影响

Figure 7 Influence of inorganic salts anions on adsorption cadmium by montmorillonite

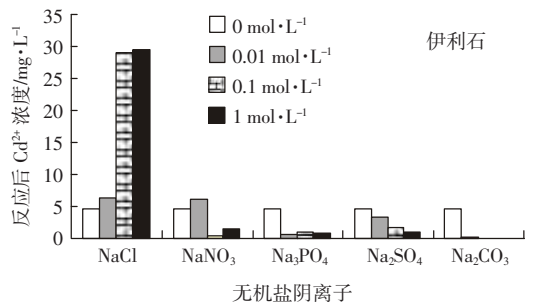


图 8 不同无机盐阴离子对伊利石吸附镉的影响

Figure 8 Influence of inorganic salts anions on adsorption cadmium by illite

由图 7、图 8 可以看出,加入阴离子,无机盐介质确实对蒙脱石和伊利石解吸镉有影响,且不同阴离子无机盐介质对蒙脱石和伊利石解吸镉影响不同。在相同浓度条件下,无机盐对蒙脱石和伊利石解吸镉的影响大小依次为:氯化钠 $\geq$ 硝酸钠>硫酸钠>磷酸钠>碳酸钠,且磷酸钠、硫酸钠、碳酸钠对蒙脱石和伊利石解吸镉影响为负,最终溶液中镉离子浓度减小。在相同无机盐阴离子条件下,对于氯化钠、硝酸钠,解吸率随着无机盐浓度的增加而增大。对于磷酸钠、硫酸钠、碳酸钠,解吸率随着无机盐浓度的增加而减小。

这主要是由于 $Y^-(Cl^-, NO_3^-)$ 与 Cd^{2+} 反应生成 CdY^+ , 由于 CdY^+ 有效水和离子半径增大, 不易被粘土矿物吸附^[36]。随着无机盐阴离子浓度的增加, 阴离子与 Cd^{2+} 反应生成 CdY^+ 几率增加, 对粘土矿物解吸镉的影响增大。O'Connor 等^[37] 研究不同电解质对土壤吸附镉的影响证明, 不同无机盐阴离子对镉的结合能力不同, 其对土壤吸附镉的影响也不同。磷酸钠、硫酸钠、碳酸钠对吸附的影响与氯化钠、硝酸钠不同, 可能是因为 PO_4^{3-} 体积较大, 表面能大, 与阳离子的结合能力大, PO_4^{3-} 与 Cd^{2+} 络合, 生成难溶性络合物, 因此镉浓度降低; CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 能与 Cd^{2+} 反应生成 $CdCO_3$ 、 $CdSO_4$ 沉淀, 降低了溶液中镉离子浓度。

3 结语

碱性条件下粘土矿物对镉的吸附的特征受 pH 值、镉离子的初始浓度、两种粘土矿物的用量及时间等因素影响; pH 值对蒙脱石和伊利石吸附镉的影响很大, 随着 pH 值增加, 镉的吸附率增大; 随着两种氧化物用量的增加, 其吸附量有降低的趋势; 在吸附 6 h 左右达到了吸附平衡。

在碱性条件(pH 值为 9)下, 可溶性无机盐阳离子对粘土矿物的影响很大: 同种无机盐阳离子对粘土矿物解吸镉的影响随着浓度的增加而增大; 不同无机盐阳离子在相同浓度条件下, 对粘土矿物解吸镉的影响大小依次为氯化铵>氯化钙>氯化钾>氯化钠。可溶性无机盐阴离子对粘土矿物解吸镉的影响复杂, 氯化钠、硝酸钠促进蒙脱石和伊利石对镉的解吸, 碳酸钠、磷酸钠、硫酸钠由于阴离子与镉离子结合产生沉淀, 最终促进了蒙脱石和伊利石对镉的吸附。

以本实验数据为基础, 可进一步探讨无机盐离子对碱性土壤中镉的地球化学行为和环境效应的影响特征, 解释碱性盐化土壤中镉污染具有较高生物效应的原因, 为渤海西岸碱性盐化镉污染土壤的修复提供科学依据。

参考文献:

- [1] 王祖伟, 张 辉. 天津污灌区土壤重金属污染环境质量与环境效应[J]. 生态环境, 2005, 14(2): 211-213.
WANG Zu-wei, ZHANG Hui. Environmental quality and biological effects of heavy metals in soils in the regions of sewage irrigation in Tianjin[J]. *Ecology and Environment*, 2005, 14(2): 211-213.
- [2] 王祖伟, 张 辉, 张文具. 天津地区土壤环境中重金属有效态的分布特征与生态意义[J]. 土壤通报, 2005, 36(1): 101-103.
WANG Zu-wei, ZHANG Hui, ZHANG Wen-ju. The distribution of

- available heavy metals in soil in Tianjin area and ecological significance[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2005, 36(1): 101-103.
- [3] 毛建华, 陆文龙. 天津市农田土壤污染现状与防治对策[J]. 云南环境科学, 2001(S1): 96-98.
MAO Jian-hua, LU Wen-long. Tianjing farmland soil pollution and its countermeasures[J]. *Yunnan Environmental Science*, 2001(S1): 96-98.
- [4] 天津市环境保护局. 天津市环境质量报告[R]. 1996-2000.
Tianjin Bureau of Environment Protect. Tianjin environment quality report[R]. 1996-2000.
- [5] 潘 洁, 陆文龙. 天津市郊蔬菜污染状况及对策[J]. 农业环境与发展, 1997(4): 21-23.
PAN Jie, LU Wen-long. Tianjin suburb vegetables pollution and countermeasure[J]. *Agro-environment and Development*, 1997(4): 21-23.
- [6] 李宗梅. 天津市污灌区土壤-小麦系统重金属污染评价及相关分析[D]. 天津: 天津师范大学硕士毕业论文, 2006.
LI Zong-mei. Heavy metals pollution assessment and relation analysis in soil-wheat system in sewage irrigation area in Tianjin[D]. Tianjing: Tianjing Normal University graduation dissertation for Master's degree, 2006.
- [7] 吴大清, 刁桂仪, 彭金莲. 矿物对金属离子的竞争吸附实验研究[J]. 地球化学, 1997, 26(6): 25-32.
WU Da-qing, DIAO Gui-yi, PENG Jin-lian. Experiment on the competition adsorptions of metal ions onto minerals[J]. *Geochimica*, 1997, 26(6): 25-32.
- [8] 鲁安怀. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4): 292-300.
LU An-huai. The application of environmental mineral materials to the treatment of contaminated soil, water and air[J]. *Acta Petrologica Mineralogica*, 1999, 18(4): 292-300.
- [9] 吴宏海, 吴大清, 彭金莲. 重金属离子与方解石表面反应的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4): 301-308.
WU Hong-hai, WU Da-qing, PENG Jin-lian. Experimental study on the surface reactions of heavy metal ions with calcite[J]. *Acta Petrologica Mineralogica*, 1999, 18(4): 301-308.
- [10] 何宏平, 郭九皋, 谢先德, 等. 蒙脱石、伊利石和高岭石对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附选择性及 pH 影响的实验研究[J]. 矿物学报, 1999, 19(2): 115-119.
HE Hong-ping, GUO Jiu-gao, XIE Xian-de, et al. Experimental studies on the selective adsorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} ions on montmorillonite, illite and kaolinite and the influence of medium conditions[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1999, 19(2): 115-119.
- [11] 杭小帅, 周健民, 王火焰, 等. 粘土矿物修复重金属污染土壤[J]. 环境工程学报, 2007, 1(9): 113-120.
HANG Xiao-shuai, ZHOU Jian-min, WANG Huo-yan, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils using clay minerals[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(9): 113-120.
- [12] 胡振琪, 杨秀红, 高爱林. 粘土矿物对重金属镉的吸附研究[J]. 金属矿山, 2004, 336(6): 53-55.
HU Zhen-qi, YANG Xiu-hong, GAO Ai-lin. Adsorption of heavy metal cadmium with clay minerals[J]. *Metal Mine*, 2004, 336(6): 53-55.
- [13] 聂俊杰, 汪立今. 新疆粘土矿物材料在环境污染治理中的应用和展

望[J].岩石矿物学杂志, 2007,26(6):602–606.

NIE Jun-jie, WANG Li-jin. The application and prospects of clay minerals in the environmental pollution control[J]. *Acta Petrologica Mineralogica*, 2007,26(6):602–606.

[14] Boekhold A E, Temminghoff E J M, Vander Zee S E. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil [J]. *Journal of Soil Science*, 1993(44): 85–96.

[15] 徐明岗, 刘 平, 宋正国, 等. 施肥对污染土壤中重金属行为影响的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(S1): 328–333.

XU Ming-gang, LIU Ping, SONG Zheng-guo, et al. Progress in fertilization on behavior of heavy metals in contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(S1): 328–333.

[16] 杨亚提, 张一平. 恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的静电吸附与专性吸附特征[J]. 土壤学报, 2003, 40(2): 218–223.

YANG Ya-ti, ZHANG Yi-ping. The characteristics of Cu^{2+} and Pb^{2+} electrostatic and specific adsorptions of constant charge soil colloids[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(2): 218–223.

[17] 刘廷志, 田胜艳, 商 平, 等. 蒙脱石吸附 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的研究: pH 值和有机酸的影响[J]. 生态环境, 2005, 14(3): 353–356.

LIU Ting-zhi, TIAN Sheng-yan, SHANG Ping, et al. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: Effects of pH and organic acid[J]. *Ecology and Environment*, 2005, 14(3): 353–356.

[18] 廖 敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH 对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1): 81–86.

LIAO Min, HUANG Chang-yong, XIE Zheng-miao. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soil water system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, 19(1): 81–86.

[19] Krapieva M L, Keller F M. A model for metal adsorption on montmorillonite[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 1999, 210(1): 43–54.

[20] 丁疆华, 温琰茂, 舒 强. 土壤环境中镉、锌形态转化的探讨[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(2): 47–49.

DING Jiang-hua, WEN Yan-mao, SHU Qiang. Fraction transformation of cadmium and zinc in soils[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2001, 14(2): 47–49.

[21] 吴永贵, 袁 玲. 不同伴随阴离子对 Pb 污染土壤生物毒性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(5): 912–916.

WU Yong-gui, YUAN Ling. Progress in fertilization on behavior of heavy metals in contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(5): 912–916.

[22] Ross S M. Toxic metals in soil-plant systems[M]. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1994. 98, 106.

[23] 王 果. Cu、Cd 在 2 种土壤上的吸附特征[J]. 福建农业大学学报,

1995, 24(4): 436–441.

WANG Guo. Adsorption characteristics of Cu and Cd on two kinds of soil[J]. *Journal of Fujian Agricultural University*, 1995, 24(4): 436–441.

[24] Jie Zhuang, Gui-Rui Yu. Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals[J]. *Chemosphere*, 2002 (49): 619–628.

[25] Cynthia A Coles, Raymond N-Yong. Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd[J]. *Applied Clay Science*, 2002(22): 39–45.

[26] Altin O, Ozbelgem O H. Effect of pH, flow rate and concentration on the sorption of Pb and Cd on montmorillonite[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, 74 (12): 1131–1138.

[27] Liu A, Gonzales R D. Adsorption and desorption of humic acids, heavy metals and clay minerals [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 1999, 218(1): 225–232.

[28] Susan E Bailey, Trudy J Olin, R Mark, et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals[J]. *Wat Res*, 1999, 33(11): 2469–2479.

[29] 沈学优, 陈曙光, 王 烨. 不同粘土处理水中重金属的性能研究[J]. 环境污染与防治, 1998, 20(3): 15–18.

SHEN Xue-you, CHEN Shu-guang, WANG Ye. Study on different clays as adsorbents in heavy metals-containing wastewater treatment [J]. *Environmental Pollution & Control*, 1998, 20(3): 15–18.

[30] Cowan C E. Cadmium adsorption by formless hydrous iron oxide on the condition of alkaline metals existing[J]. *SSA J*, 1976, 40(6): 796–803.

[31] Garcia-Sanchez A, Alastuey A, Querol X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soil [J]. *The Science of Total Environment*, 1999(242): 179–188.

[32] Kookana R S, Naidu R. Effect of soil solution composition on cadmium transport through variable charge soils[J]. *Geoderma*, 1998, 84: 235–248.

[33] Eriksson J E. Effects of nitrogen-containing fertilizers on solubility and uptake of cadmium[J]. *Water, Air and Pollution*, 1990(49): 355–368.

[34] Welaert G, Verloo M. Effects of various nitrogen fertilizers on the chemical and biological activity of major and trace elements in a cadmium contaminated soil[J]. *Pedologie*, 1992(43): 83–91.

[35] Gray C W, McLaren R G, Roberts A H C, et al. Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soils in New Zealand[J]. *Euro J Soil Sci*, 1999(50): 127–137.

[36] Temmingh J M, VanDer Zee T M, De Haan F A M. Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sandy soil at various pH [J]. *Euro J Soil Sci*, 1995(46): 649–655.

[37] O'connor G A, O'connor C, Cline G R. Sorption of cadmium by calcareous soils: influence of solution composition[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1984(48): 1244–1247.