

文章编号: 1000- 6524 (2001) 04- 0573- 06

蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子 吸附容量的实验研究

何宏平, 郭九皋, 朱建喜, 杨 丹

(中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘 要: 在 $\text{pH} = 4$, $t = 23\text{ }^\circ\text{C}$ 和微量浓度条件下, 不改变离子浓度, 通过增加吸附液体积进而增加体系中重金属离子含量的方法进行了蒙脱石、伊利石、高岭石对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 等重金属离子吸附容量的实验研究, 结果表明, 3 种矿物吸附容量大小顺序为: 蒙脱石 > 伊利石 > 高岭石, 与其阳离子交换容量密切相关。Cu- 蒙脱石和 Cr- 蒙脱石的 X 射线衍射结果表明, Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 通过离子交换作用进入了蒙脱石的层间。同一矿物对不同重金属离子也有不同的吸附容量: 蒙脱石 $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$; 高岭石 $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$; 伊利石 $\text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ 。

关键词: 蒙脱石; 高岭石; 伊利石; 重金属; 吸附容量

中图分类号:

文献标识码: A

近年来, 随着工业的迅速发展, 重金属离子对环境的污染已越来越严重, 甚至在一些地区, 重金属离子的污染已严重破坏了生态平衡, 直接威胁到人类的生存^[1]。为了保护和改善人类的生存环境, 人们展开了旨在控制环境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^[2-9]。粘土矿物是地球表面的重要组成, 粒度细, 表面积大, 完全可以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。目前, 有关矿物质对重金属离子的吸附实验工作主要是研究在不同离子浓度、温度、 pH 等条件下矿物质对重金属离子的吸附作用, 但在自然界, 吸附质和吸附液组成的体系是复杂多变的, 如在河流中, 含重金属离子的溶液是一个流动体系, 而在湖泊等体系中, 含重金属离子的溶液也是不断更新的, 非常类似于吸附质和离子浓度相对固定而吸附液的体积不断增加的吸附体系。为此, 我们采用了不改变离子浓度、 pH 等条件而增加吸附液体积的方法进行了蒙脱石、伊利石、高岭石对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 等重金属离子吸附容量的实验研究, 以期对重金属离子污染的预防和治理提供实验依据。

1 样品与实验方法

实验所用蒙脱石采自广东封开, 高岭石为广东茂名高岭土公司的产品, 伊利石样品采自贵州金沙, 3 个样品的化学式为:

封开蒙脱石: $[\text{Na}_{0.106}\text{K}_{0.089}\text{Ca}_{0.457}\text{Mg}_{0.067}][\text{Fe}_{0.002}^{2+}\text{Fe}_{0.037}^{3+}\text{Mg}_{0.347}\text{Al}_{1.656}][\text{Si}_{3.794}\text{Al}_{0.206}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

高岭石: $[\text{Na}_{0.013}\text{K}_{0.025}\text{Ca}_{0.005}][\text{Fe}_{0.020}^{3+}\text{Mg}_{0.013}\text{Al}_{1.886}]\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

伊利石: $[\text{Na}_{0.045}\text{K}_{0.865}\text{Ca}_{0.028}][\text{Fe}_{0.005}^{3+}\text{Tl}_{0.092}\text{Mg}_{0.049}\text{Al}_{1.825}][\text{Si}_{3.062}\text{Al}_{0.938}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

收稿日期: 2001- 05- 21; 修订日期: 2001- 09- 26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49602024); 广东省自然科学基金资助项目(990522)

作者简介: 何宏平(1967-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事矿物学的研究工作。

用 BET 法测定的 3 种粘土矿物的比表面积(m^2/g)分别为:蒙脱石 56.37,伊利石 14.17,高岭石 12.40。3 种矿物的阳离子交换容量(CEC, $\text{mmol}/100\text{ g}$)分别为:蒙脱石 84.8,伊利石 9.7,高岭石 6.2。

吸附实验所用的含 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 重金属离子的吸附溶液分别由相应的化学纯试剂 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加适量的去离子水配成,并滴加适量的盐酸,以防止重金属离子水解, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 的浓度(mmol/L)分别为 0.0630、0.0193、0.0615、0.0357、0.0769,若以 ppm 浓度表示则均为 4 ppm。溶液的 pH 值约为 4,温度为 $23\text{ }^\circ\text{C}$ 。

反应所用容器均为聚四氟乙烯塑料瓶。为了避免因离子浓度过大而出现重金属离子的水解,采用不增加溶液浓度而增加溶液体积的方法来增大反应溶液中被吸附离子的含量。吸附反应时间约为 6 小时,其间将聚四氟乙烯塑料瓶密封并搅拌数次。吸附反应完成后,用离心机将粘土矿物与吸附残液进行分离。分离前,先用聚四氟乙烯塑料瓶中的溶液洗涤玻璃质离心管数次。

溶液中重金属离子的浓度用原子吸收光谱进行测定,反应前后溶液中重金属离子量的差值即为粘土矿物吸附的重金属离子量。

样品的 X 射线衍射分析在日本理学 D/MAX-1200 型转靶 X 射线衍射仪上进行,实验条件为:电压 40 kV,电流 30 mA,用封闭式铜靶射线源,扫描速度为 $10\text{ }^\circ/\text{分钟}$ 。

2 结果

图 1、图 2 和图 3 分别是蒙脱石、伊利石与高岭石对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附容量曲线。由图可知,在重金属离子含量低的反应体系中,蒙脱石和伊利石对重金属离子的吸附率比较高,而高岭石的吸附率却相对较低,这是由于蒙脱石和伊利石的层间存在阳离子,溶液中的

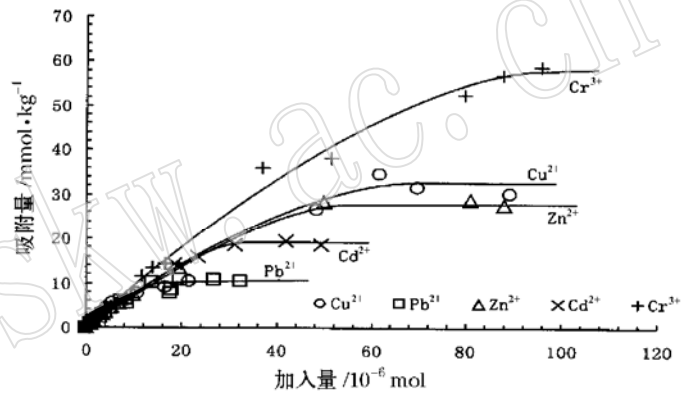


图 1 蒙脱石对重金属离子的吸附容量曲线

Fig. 1 Adsorption capacity curves of montmorillonite for Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+}

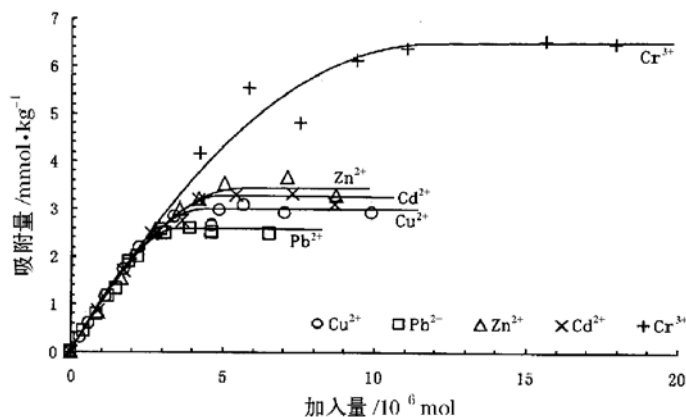


图 2 伊利石对重金属离子的吸附容量曲线

Fig. 2 Adsorption capacity curves of illite for Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+}

重金属离子与层间阳离子可发生交换反应, Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 蒙脱石的 X 射线衍射结果也证实了重金属离子确实进入了蒙脱石的层间^[10];而在高岭石的层间不存在交换性的阳离子,层与层之间是靠氢键结合,重金属离子很难进入层间。阳离子交换容量表明,高岭石的 CEC 值仅为 $6.7\text{ mmol}/100\text{ g}$,因此高岭石的吸附率相对较低。但是,随着体系中重金属离子含量的增加,蒙脱石、伊利石和高岭石对重金属离子的吸附都明显降低,吸附曲线渐渐变得平缓,最后变成一近似直线,表明此时粘土矿物对重金属离子的吸附已达到饱和状态。

由吸附曲线可知,蒙脱石、伊利石和高岭石对5种重金属离子的吸附容量有很大的差异,相差近一个数量级,蒙脱石>伊利石>高岭石。与此同时,同一矿物对不同离子的吸附容量也有显著的差异(表1)。为了便于对比,对达到吸附饱和的蒙脱石、伊利石和高岭石的单位面积吸附离子数进行了计算,蒙脱石、伊利石和高岭石单位面积吸附离子数的大小顺序分别为:蒙脱石 $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$; 高岭石 $Cr^{3+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$; 伊利石 $Cr^{3+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ (表1)。这与其吸附容量的变化趋势相一致。

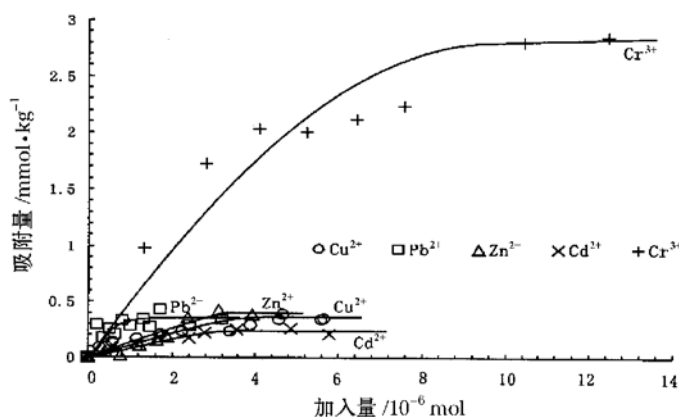


图3 高岭石对重金属离子的吸附容量曲线
Fig. 3 Adsorption capacity curves of kaolinite for Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+}

表1 蒙脱石、伊利石、高岭石的吸附容量和单位面积吸附离子数

Table 1 Adsorption capacity of montmorillonite, illite, kaolinite and number of cations adsorbed in unit area

离子种类		Cr^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
蒙脱石	吸附容量(mmol/kg)	58.7462	34.6079	28.7003	19.4155	10.8242
	单位面积吸附离子数 ($\text{个}\cdot\text{nm}^{-2}$)	0.628	0.370	0.307	0.208	0.116
伊利石	吸附容量(mmol/kg)	6.5442	3.0929	3.6651	3.3265	2.5812
	单位面积吸附离子数 ($\text{个}\cdot\text{nm}^{-2}$)	0.318	0.150	0.178	0.161	0.126
高岭石	吸附容量(mmol/kg)	2.8538	0.3906	0.4251	0.2607	0.4261
	单位面积吸附离子数 ($\text{个}\cdot\text{nm}^{-2}$)	0.121	0.017	0.018	0.011	0.018

3 讨论

Sverjensky 等在研究氧化物表面质子化时,认为表面质子化过程体系标准自由能变化($\Delta G_{r,j,k}^0$)包括3部分:被吸附质子与近表面离子间的静电作用能($\Delta G_{pt,j,k}^0$)、质子玻恩水化自由能($\Delta G_{s,j,k}^0$)和表面反应的其他结合能($\Delta G_{b,j,k}^0$)^[11]。表面金属离子吸附与表面质子化相似,其作用过程体系标准自由能变化($\Delta G_{r,j,k}^0$)也包括上述3项。Sverjensky 等在研究石英与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附作用时发现,表面配位结合能和静电作用能的大小不是主要影响因素,并且等温下水化热(ΔH)大小关系可以大致反映水化自由能($\Delta G_{s,j,k}^0$)的大小关系(金属离子的水化热是指金属离子进入水内形成水合内层及水合外层所释放的热量)。因此,离子水化自由能大小能够反映表面配位反应的难易程度。也就是说,水化自由能越大,水合离子越难脱水,则离子不易与表面位反应。由前人工作可知, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 5种重金属离子的水化热大小依次为: $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$ ^[12],按照 Sverjensky 等的理论,蒙脱石、伊利石和高岭石对这5种重金属离子吸附量的大小顺序应为: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+}$,这一推测结果与我们的实验结果并不完全一致。

事实上, Sverjensky 等理论讨论的是氧化物矿物质对重金属离子的专性吸附, 对重金属离子起专性吸附作用的是矿物的可变电荷表面, 如铁、铝等无定形水合氧化物和氢氧化物的表面是由金属离子和羟基组成, 这是一种亲水性表面, 具有路易斯(Lewis)酸碱行为, 暴露在表面上的羟基会通过解离和缔合 H^+ 而使其带有一定的表面电荷, 电荷量会随介质的 pH 值而变化。这种可变电荷表面对重金属离子的吸附作用不同于交换性吸附, 重金属离子能进入矿物的金属原子配位壳中, 与配位壳中的 $-OH$ 和 $-OH_2$ 配位基团进行交换, 直接通过共价键或配位键结合在固体表面。这种吸附作用发生在可变电荷表面的决定电位层中, 被吸附的金属离子进入双电层的内层(或称 Stern 层)。2:1 型层状硅酸盐矿物边缘裸露的铝醇(A OH)、铁醇(Fe OH)和硅烷醇(Si OH)以及 1:1 型层状硅酸盐矿物的羟基铝层基面和硅氧烷基面上由断键产生的硅烷醇均属此类。

上述矛盾表明, 在我们的实验中, 除了专性吸附外, 必然还存在交换性吸附。图 4 为 Cu- 蒙脱石(FM0-Cu)和 Cr- 蒙脱石的(FM0-Cr) XRD 图谱。由图可知, 它们的 $d_{(001)}$ 已由 FM0 的 1.492 nm 分别移至 1.523 nm 和 1.594 nm, 其中 Cu- 蒙脱石的 $d_{(001)}$ 与经 $1N[Cu^{2+}]$ 浓度下离子交换吸附蒙脱石(FM-Cu)的 $d_{(001)}$ 重复很好^[10], 说明已有水合铜离子和水合铬离子进入了蒙脱石的层间, 并且水合层数为 2^[13]。这一结果充分说明, 在低浓度下粘土矿物与重金属离子之间的交换吸附是依然存在的。但是, 交换吸附属于静电作用, 它主要决定于矿物所带的永久电荷量, 而永久电荷量则主要取决于晶体结构中不等价离子的类质同象置换。由于在蒙脱石晶体结构中广泛存在着异价离子间的类质同象置换, 如 $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ 、 $Fe^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ 等, 使其带有一定的表面净负电荷, 这部分负电荷会通过静电作用吸附重金属离子, 这就是通常所称的交换吸附。由于蒙脱石是 2:1 型粘土矿物, 四面体片中铝取代硅较少, 其负电荷主要源自八面体片, 因此在层间阳离子与八面体片中的负电荷点之间存在一定的间距, 使得库仑引力大大减弱, 这便于层间阳离子与介质中金属离子的交换。Stadler and Schindler 认为, 当 $pH < 5.5$ 时, 蒙脱石对重金属离子的吸附主要是交换性吸附^[14]。伊利石虽然也有交换性吸附和非交换性吸附两种吸附作用, 但由于伊利石的净负电荷源自硅氧四面体中 $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ 置换, 并且它属于 2:1 型层状粘土矿物, 因此层间裸露的 K^+ 被直接吸附在硅氧四面体片上, 不易与介质中的重金属离子发生交换, 因此其吸附性不及蒙脱石。高岭石由于其晶体结构中类质同象置换比较少, 层电荷非常有限, 因此高岭石与重金属离子间的交换吸附作用是非常弱的,

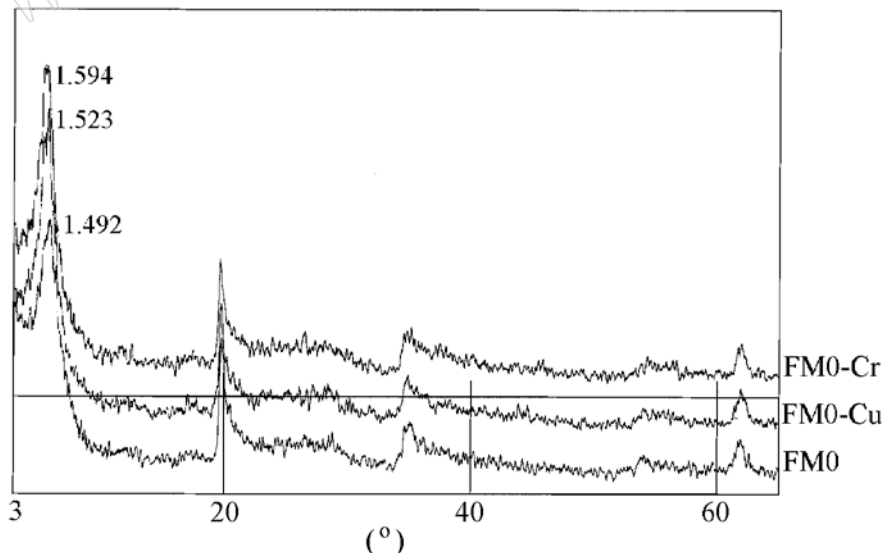


图 4 Cu- 蒙脱石和 Cr- 蒙脱石的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of Cu- montmorillonite and Cr- montmorillonite

它对重金属离子的吸附作用主要通过底面和端面的一Al—OH、—Si—OH等基团来实现的,也即专性吸附。实际上,粘土矿物对重金属离子的吸附作用包括了专性吸附和交换吸附,在一定程度上,其吸附容量与交换作用具有更密切的关系。

蒙脱石、伊利石和高岭石的阳离子交换容量蒙脱石>伊利石>高岭石,而它们对重金属离子的吸附容量的变化趋势为:蒙脱石>伊利石>高岭石,两者是一致的。

4 结 论

通过在 pH=4, t=23℃和微量浓度条件下进行的蒙脱石、伊利石、高岭石对 Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Cr³⁺等重金属离子吸附容量的实验研究,我们可以得到以下结论:

(1) 蒙脱石、伊利石和高岭石对 Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Cr³⁺ 5种重金属离子的吸附容量大小关系为:蒙脱石>伊利石>高岭石,变化趋势与其可交换阳离子容量的变化趋势相一致。在一定程度上,粘土矿物的可交换阳离子容量决定着它们对重金属离子的吸附容量。

(2) 蒙脱石、伊利石和高岭石对 Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Cr³⁺ 5种重金属离子吸附容量的变化趋势:蒙脱石 Cr³⁺>Cu²⁺>Zn²⁺>Cd²⁺>Pb²⁺;高岭石 Cr³⁺>Pb²⁺>Zn²⁺>Cu²⁺>Cd²⁺;伊利石 Cr³⁺>Zn²⁺>Cd²⁺>Cu²⁺>Pb²⁺。

参考文献:

- [1] Berninger K and Pennanen J. Heavy metals in perch (*perca fluviatilis* L.) from two acidified lakes in the Salpausselka Esker area in Finland[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 81(3~4): 283~294.
- [2] Woo N C. Pb on Groundwater Particles, Door County, Wisconsin[J]. *Environmental Geology*, 1994, 24(2): 150~156.
- [3] Freedman Y E, Magatz M G, Long C L, *et al.* Interaction of metals with mineral surface in a natural groundwater environment[J]. *Chemical Geology*, 1994, 116: 111~121.
- [4] Manning P G and Wang X W. The binding of Pb, Zn, and other metal ions in suspended riverine particulate matter[J]. *The Canadian Mineralogist*, 1995, 33: 679~687.
- [5] He Hongping, Guo Jiugao, Xie Xiande, *et al.* Location and migration of cations in Cu²⁺ adsorbed montmorillonite[J]. *Environment International*, 2001, 26(5/6): 347~352.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 何宏平,郭九皋,谢先德,等. 蒙脱石、伊利石和高岭石对 Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Cr³⁺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.
- [10] 何宏平,郭九皋,谢先德. 可膨胀性层状粘土矿物对铜离子吸附机理的模拟研究[J]. *环境科学*, 2000, 21(4): 47~51.
- [11] Sverjensky D A and Sahai N. Theoretical prediction of single_site surface_protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 1996, 60: 3773~3797.
- [12] 张文绍,王鹤年,王曼云. 配位化学及其在地质学中的应用[M]. 北京:地质出版社,1987,128~150.
- [13] 何宏平,谢先德,郭九皋. 离子交换蒙脱石的热稳定性研究[J]. *矿物岩石*, 2000, 20(1): 1~4.
- [14] Stadler M. and Schindler P W. The effect of dissolved ligands on the sorption of Cu(II) by Ca_montmorillonite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1994, 42: 148~160.

An Experimental Study of Adsorption Capacity of Montmorillonite, Kaolinite and Illite for Heavy Metals

HE Hong_ping, GUO Jiu_gao, ZHU Jian_xi and YANG Dan

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The experimental study on the adsorption capacity of montmorillonite, kaolinite and illite for Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+} was conducted under the conditions of $\text{pH} = 4$, $t = 23\text{ }^\circ\text{C}$ and very low concentrations of heavy metals. In this study, some means were used for the purpose of keeping the original concentrations of heavy metals unchanged and increasing the amount of heavy metals by adding heavy metals_bearing solution into the reaction systems. The adsorption capacities of the three clay minerals for the five heavy metals are found to be in order of montmorillonite > illite > kaolinite. Their adsorption capacities are mainly controlled by their CEC. XRD results of Cu _montmorillonite and Cr _montmorillonite show that Cu^{2+} and Cr^{3+} have entered the interlayer of montmorillonite by cation exchange with Ca^{2+} . Also, adsorption capacities of each mineral are different for different heavy metals: the adsorption capacities of montmorillonite, kaolinite and illite for different heavy metals are in order of $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$, $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ and $\text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ respectively.

Key words: montmorillonite; kaolinite; illite; heavy metals; adsorption capacity