

重金属离子在胡敏酸-高岭石复合体上的吸附

何为红¹, 李福春¹, 吴志强², 代静玉¹, 刘本定¹

(1. 南京农业大学 资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095; 2. 江苏省有色金属华东地质勘查局, 江苏 南京 210007)

摘要: 本文研究了胡敏酸存在下高岭石对重金属离子的吸附行为。实验结果表明: ①胡敏酸和 Cu^{2+} 溶液按先后顺序或同时加入高岭石中反应, 在 Cu^{2+} 平衡浓度 $< 10 \text{ mg/L}$ 时, 3种加入顺序对 Cu^{2+} 的吸附量基本相同, 当 Cu^{2+} 平衡浓度 $> 10 \text{ mg/L}$ 时, $(\text{K} + \text{Cu}) + \text{HA}$ 和 $(\text{K} + \text{Cu} + \text{HA})$ 两种加入顺序对 Cu^{2+} 的吸附量比 $(\text{K} + \text{HA}) + \text{Cu}$ 的略大。②在 $\text{pH} = 5$ 时, 胡敏酸-高岭石复合体对 Cu^{2+} 的吸附量明显大于纯高岭石。这是由于胡敏酸含有大量的羧基和酚羟基等活性基团, 吸附在高岭石上的胡敏酸增加了其表面吸附位, 在复合体表面形成了 $\text{S}-\text{HA}-\text{Cu}$ 三元配合物, 且 Cu^{2+} 的吸附量与复合体中胡敏酸的含量在一定范围内成正相关。③溶液 pH 值在 $4 \sim 7$ 之间变化可调控复合体对 Cu^{2+} 的吸附机制。④在 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 共存时, 随着金属离子初始浓度的增大, Cu^{2+} 的吸附量呈直线上升, 而 Cd^{2+} 的吸附量增加缓慢, 表明复合体对 Cu^{2+} 的吸附能力比对 Cd^{2+} 强。

关键词: 重金属, 胡敏酸, 高岭石, 复合体, 吸附

中图分类号: P578.967, O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)04-0359-07

Adsorption of heavy metal ions on humic acid-kaolinite complexes

HE Wei-hong¹, LI Fu-chun¹, WU Zhi-qiang², DAI Jing-yu¹ and LIU Ben-ding¹

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. East China Nonferrous Metals Geological Exploration Bureau in Jiangsu Province, Nanjing 210007, China)

Abstract: This paper studied the adsorption of heavy metal ions on kaolinite in the presence of humic acid (HA). Three adding sequences, composed of one co-adsorption process and two pre-adsorption processes, were compared with each other in this study. When Cu^{2+} equilibrium concentrations were lower than 10 mg/L , no significant difference in the amount of Cu^{2+} adsorption was observed in the three adding sequences. When Cu^{2+} equilibrium concentrations were higher than 10 mg/L , the Cu^{2+} adsorption amount for co-adsorption and kaolinite pre-equilibrated with two Cu^{2+} adding sequences were slightly higher than that for kaolinite pre-equilibrated with HA. In order to investigate the effect of HA on heavy metal retention, the authors first prepared the HA-kaolinite complexes by adding HA solutions of varied proportions to kaolinite, and then used the HA-kaolinite complexes to study Cu^{2+} adsorption at $\text{pH} 5$. The results show that complexes have higher Cu^{2+} adsorption capacity than pure kaolinite. When HA contains carboxylic and phenolic active groups, the adsorption sites on kaolinite increased by HA adsorbed on kaolinite and form the $\text{S}-\text{HA}-\text{Cu}$ ternary structure on the complex surface. The Cu^{2+} adsorption amount was related positively to the proportion of HA in the complexes. The formation of the $\text{S}-\text{HA}-\text{Cu}$ ternary structure is the main adsorption mechanism on HA-kaolinite complexes at $\text{pH} < 5$. Several mechanisms coexist in the complex system when the pH increases from 5 to 7. In the solution con-

收稿日期: 2006-11-17, 修订日期: 2007-01-27

作者简介: 何为红(1981-), 男, 硕士研究生, 环境工程专业, 主要从事环境污染及其治理方面的研究, 通讯作者: 李福春, E-mail: fchli@

njau.edu.cn

taining Cu^{2+} and Cd^{2+} at 1:1 molar ratio, the HA-kaolinite complex displays higher selectivity to Cu^{2+} as compared to Cd^{2+} .

Key words: heavy metal; humic acid; kaolinite; complex; adsorption

粘土矿物是土壤和沉积物的主体,能够对进入环境的重金属离子产生吸附作用,调控重金属离子在天然水体、土壤和工业废水中的可给性。另一方面,环境中的腐殖酸等天然有机质对重金属离子有很大的亲和力。在土壤中,腐殖酸占土壤有机质的70%~80%(Schinitzer, 1986)。它们分子量大,性质相对稳定,能够较长时间地存在于土壤中,比土壤中的简单有机物更有研究意义。腐殖酸在土壤中的迁移能力较差,大部分紧密结合在无机矿物上,形成有机-无机复合体,对重金属离子在环境中的迁移、转化和归宿起着十分重要的作用。

近年来,国内外有关腐殖酸对矿物吸附重金属离子影响的研究已有报道(白庆中等, 2000; 涂贵芬等, 2002; 谢晓梅等, 2003; Saada *et al.*, 2003; 吴宏海等, 2005a; Ko *et al.*, 2006)。在研究过程中,国外学者一般是先制备腐殖酸-矿物复合体,用它作为吸附剂考察对重金属离子的吸附;而国内研究者大多没有区分腐殖酸的存在状态对吸附结果的影响,仅笼统地研究溶解态腐殖酸和吸附态腐殖酸同时与重金属离子的作用,且实验中腐殖酸和重金属离子向矿物中的加入顺序也因人而异。为此,笔者首先研究了几种加入顺序对吸附结果的影响。

基于以上研究现状,为了解吸附在粘土矿物上的腐殖酸对矿物吸附重金属的影响,有必要先制备稳定的腐殖酸-矿物复合体作为吸附剂。李爱民等(2005)在对胡敏酸-高岭土复合体多次漂洗后发现,漂洗6次后上清液中的有机碳浓度基本稳定,可获得稳定的胡敏酸-高岭土复合体。笔者通过类似实验也验证了这一结果,在制备复合体时也采用了漂洗6次的方法。漂洗的目的主要是去除弱吸附和覆盖在复合体表面非真正吸附的胡敏酸。本文选用土壤中广泛存在且结构简单的高岭石为吸附剂,以腐殖酸中的胡敏酸为吸附质进行吸附反应,达到平衡后,经漂洗6次得到稳定的胡敏酸-高岭石复合体,用来研究对重金属离子的吸附。在污染土壤和工业废水中,通常含有多种重金属离子,一种金属离子的吸附行为可能受到体系中其他离子的影响。因此,还进行了重金属离子在复合体上的竞争吸附实验。本文实验结果有助于探明环境中有机-无机复合体

对重金属离子的吸附机理,并为客观评价重金属离子进入环境后的迁移转化提供理论支持。

1 实验部分

1.1 实验材料

高岭石为上海五四化学试剂公司生产的化学纯试剂,实验中没有进一步处理。胡敏酸是根据国际腐殖酸协会分组方法制备,从水田土壤(乌泥土)中提取,再经过透析袋透析和阳离子交换树脂交换得到纯化的胡敏酸,用TOC-5000A岛津TOC仪测定胡敏酸有机碳浓度为565 mg/L,备用。用分析纯试剂 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与去离子水配制吸附工作液,先配制离子浓度为1000 mg/L的母液,吸附工作液由母液在实验时被稀释到不同浓度。在研究金属离子的竞争吸附时,用分析纯试剂 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按1:1的物质的量比混合配制 Cu^{2+} - Cd^{2+} 母液,母液中 Cd^{2+} 浓度为1000 mg/L,再按比例稀释成工作液。

1.2 加入顺序对 Cu^{2+} 吸附的影响

吸附反应在100 mL聚乙烯离心管中进行。先称取高岭石0.2000 g于离心管中,然后按下列顺序将胡敏酸溶液和 Cu^{2+} 溶液加入离心管中反应:①加入20 mL Cu^{2+} 溶液,调节溶液pH值为5,室温振荡(200 r/min)15 h,加入10 mL胡敏酸溶液,记为(K+Cu)+HA;②加入10 mL胡敏酸,调节溶液pH值为5,室温振荡(200 r/min)15 h,加入20 mL Cu^{2+} 溶液,记为(K+HA)+Cu;③10 mL胡敏酸与20 mL Cu^{2+} 溶液同时加入离心管中,调节溶液pH值为5,室温振荡(200 r/min)15 h,记为(K+Cu+HA)。胡敏酸浓度为28.25 mg/L, Cu^{2+} 溶液初始浓度在5~60 mg/L之间,支持电解质为0.01 mol/L NaNO_3 。以上体系均再次振荡15 h,达到平衡时调节溶液pH值为5,离心(4000 r/min, 10 min)移取5 mL上清液于50 mL容量瓶中,向容量瓶中滴加1滴1 mol/L HNO_3 酸化溶液,定容。用Spectra AA 220 FS型原子吸收分光光度计测定溶液中的 Cu^{2+} 含量,同时还测定 Cu^{2+} 工作液的初始浓度。溶液pH值由奥立龙868型酸度计测定。

1.3 胡敏酸-高岭石复合体的制备

称取 2.000 0 g 高岭石数份于 500 mL 烧杯中,加入 200 mL 不同浓度的胡敏酸溶液,使固液比为 1:100,支持电解质为 0.01 mol/L NaNO₃。手摇均匀,静置,用 0.1 mol/L NaOH 和 HNO₃ 调节溶液 pH 值约为 5,平衡 15 h,其间手摇混合数次,再次调节溶液 pH 值为 5,离心(4 000 r/min,10 min),倾出上清液,在 400 nm 处以去离子水作参比,用紫外-可见分光光度法测定上清液中胡敏酸浓度(吴宏海等,2003)。向每个离心管中加入 50 mL 去离子水,用玻璃棒搅拌悬浊液 1 min,再次离心,弃去上清液,如此反复 6 次,在 45℃ 下烘至恒重(Huang and Yang,1995),得到稳定的胡敏酸-高岭石复合体,用玻璃棒捣匀后备用。胡敏酸在高岭石上的吸附量由下列公式计算: $C_{HA} = (C_i - C_{eq}) \frac{V}{M} \times 1000$,式中 C_{HA} (mg/g) 为胡敏酸在高岭石上的吸附量, C_i (mg/L) 为胡敏酸的初始浓度, C_{eq} (mg/L) 为上清液中胡敏酸的平衡浓度, V (200 mL) 为胡敏酸溶液的体积, M (2.000 0 g) 为高岭石的质量。这是一种近似求取胡敏酸吸附量的方法,在复合体经多次漂洗后,有少量胡敏酸被洗去,实际吸附量应比通过以上公式计算的略小。

1.4 复合体的吸附实验方法

称取 0.200 0 g 胡敏酸-高岭石复合体于 100 mL 聚乙烯离心管中,加入 20 mL 初始浓度为 2~50 mg/L 的 Cu²⁺ 工作液,支持电解质为 0.01 mol/L NaNO₃。手摇均匀,静置,调节溶液 pH 值为 5,平衡 15 h,其间手摇混合数次,再次调节溶液 pH 值为 5,离心(4 000 r/min,10 min),吸取 5 mL 上清液于 50 mL 容量瓶中,用 1 mol/L HNO₃ 酸化溶液,定容,用原子吸收分光光度法测定溶液中 Cu²⁺ 的含量,同时还测定 Cu²⁺ 工作液的初始浓度。考察 pH 值变化对吸附的影响时,在 pH 值 3~7 范围内调节到不同的初始值,平衡时测定溶液的 pH 值,其他实验步骤同上。竞争吸附实验用 20 mL 不同浓度的 Cu²⁺-Cd²⁺ 工作液加入 0.200 0 g 复合体中反应,详细实验步骤如上所述。

2 结果与讨论

2.1 加入顺序对 Cu²⁺ 吸附量的影响

在粘土矿物、腐殖酸和重金属三相共存体系中,溶液中金属离子浓度的降低,是粘土矿物对自由金

属离子的吸附、金属与吸附在粘土矿物上的腐殖酸的螯合以及金属与溶解态腐殖酸螯合等共同作用的结果(余贵芬等,2002)。各加入顺序的吸附结果如图 1 所示,总的来看,加入顺序对 Cu²⁺ 的吸附量没有较大影响,Liu 等(1999)也有类似报道。从图 1 中可见,在 Cu²⁺ 平衡浓度 < 10 mg/L 时,3 种加入顺序对 Cu²⁺ 的吸附量基本相同。这是因为相对于较低的 Cu²⁺ 浓度,3 种吸附质都能为 Cu²⁺ 提供足够的吸附位。

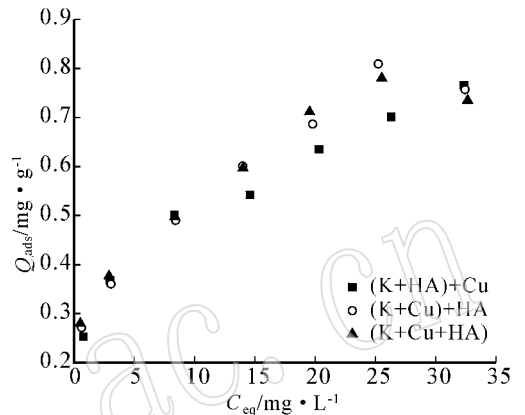


图 1 加入顺序对 Cu²⁺ 吸附的影响

Fig. 1 Effects of three adding sequences on Cu²⁺ adsorption

随着溶液中 Cu²⁺ 浓度的增大,(K+Cu)+HA 和 (K+Cu)+HA 中的 Cu²⁺ 与高岭石表面同时竞争胡敏酸,使两体系中胡敏酸在高岭石上的吸附量比在 (K+HA)+Cu 中的少,有更多的溶解态胡敏酸与溶液中 Cu²⁺ 作用生成胡敏酸铜沉淀,增加了 Cu²⁺ 的表现吸附量。而在 (K+HA)+Cu 体系中,胡敏酸大部分吸附在高岭石表面,且这部分胡敏酸在环境条件不变时不易解吸(Bergamaschi *et al.*,1997),溶解态胡敏酸相对较少。吸附态胡敏酸中部分羧基或酚羟基与高岭石表面的羟基结合,使能与金属离子螯合的基团减少。对于高岭石而言,因表面吸附了胡敏酸,使能够与 Cu²⁺ 配位的羟基比前两种体系少。因此,在 Cu²⁺ 平衡浓度 > 10 mg/L 时,(K+HA)+Cu 对 Cu²⁺ 的吸附量比 (K+Cu)+HA 和 (K+Cu)+HA 略少。很明显,这 3 种体系中都有复合体与溶解态胡敏酸共存,由于溶解态胡敏酸与 Cu²⁺ 的作用,使它们比单纯的复合体对 Cu²⁺ 有更大的表现吸附量。

2.2 Cu²⁺ 在纯高岭石和胡敏酸-高岭石复合体上的吸附

在 pH=5 时,纯高岭石和胡敏酸-高岭石复合体对 Cu²⁺ 的吸附曲线如图 2 所示。与纯高岭石相比,

复合体对 Cu^{2+} 的吸附量有明显增加,且复合体中的胡敏酸含量越多,吸附量也越大,这与 Arias 等 (2002) 的报道一致。分别用 Freundlich 和 Langmuir 方程拟合实验数据,所得 R^2 值列于表 1。由表 1 可知,无论是纯高岭石还是复合体,用 Langmuir 方程均能较好拟合,说明 Cu^{2+} 在矿物表面的吸附可能是单分子层吸附。Stumm (1992) 认为重金属离子和有机化合物在矿物表面的吸附可能有两种结构。一种是 $\text{S}-\text{Me}-\text{HA}$ 式,另一种是 $\text{S}-\text{HA}-\text{Me}$ 式, S 表示矿物表面的吸附位, Me 为金属离子。由于本次实验是首先制备稳定的复合体,所以用后一种吸附模式来解释比较合理。

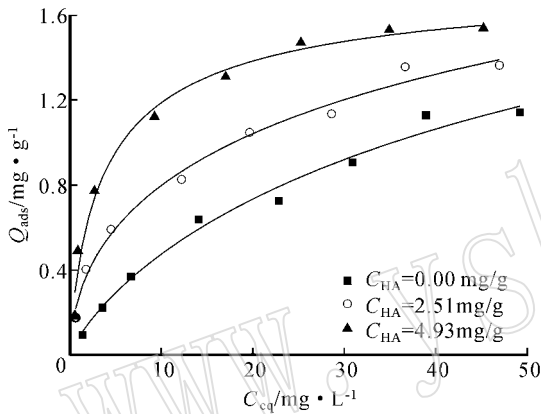


图 2 Cu^{2+} 在高岭石和胡敏酸-高岭石复合体上的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms for Cu^{2+} on kaolinite and HA-kaolinite complexes at room temperature and pH 5.0

表 1 拟合吸附等温线的 R^2 值

Table 1 R^2 values for adsorption of Cu^{2+} on kaolinite and HA-kaolinite complexes by fitting experimental data

类型	Freundlich 方程	Langmuir 方程
纯高岭石	0.959 3	0.986 8
$C_{\text{HA}}=2.51 \text{ mg/g}$ 的复合体	0.975 0	0.990 3
$C_{\text{HA}}=4.93 \text{ mg/g}$ 的复合体	0.879 6	0.986 0

图 3 能更直观的反映复合体中胡敏酸对 Cu^{2+} 吸附的作用,图中纵坐标表示 Cu^{2+} 在固液两相中的分配系数 K_d ($K_d = Q_{\text{ads}}/C_{\text{eq}}$)。从图 3 中可看出,随着 Cu^{2+} 平衡浓度的增大,3 种吸附剂的 K_d 值均有下降,但下降的程度不尽相同。与两种复合体相比,纯高岭石的 K_d 值随着 Cu^{2+} 平衡浓度的增大变化很小,可以近似为一个常数。这表明高岭石表面的吸附位在 Cu^{2+} 实验浓度范围内基本上是均一的。与

之相反,两种复合体的 K_d 值在 Cu^{2+} 平衡浓度较低时都很大,说明吸附在高岭石上的胡敏酸改变了高岭石的表面性质,表面基团的负电性增加,从而使复合体表面对 Cu^{2+} 的吸附位增加(吴宏海等,2005a)。在 Cu^{2+} 平衡浓度很低时,胡敏酸 4.93 mg/g 复合体的 K_d 值是含胡敏酸 2.53 mg/g 复合体的近一倍,这正好与两者的胡敏酸吸附量相一致。随着溶液中 Cu^{2+} 平衡浓度的增大,两种复合体的 K_d 值急剧下降,直至趋近高岭石的 K_d 值。可以推测, Cu^{2+} 在复合体中的吸附首先发生在复合体上的羧基和酚羟基位,这些吸附位对 Cu^{2+} 的吸附能力比高岭石表面的铝羟基 ($> \text{AlOH}$) 和硅羟基 ($> \text{SiOH}$) 强。 Cu^{2+} 增大到一定浓度时,羧基等强吸附位趋近饱和,这时 Cu^{2+} 继续与复合体上的羟基位结合。

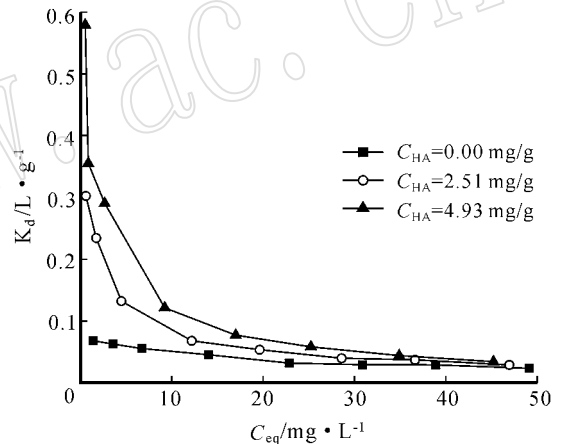


图 3 分配系数 (K_d) 随 Cu^{2+} 平衡浓度的变化

Fig. 3 Evolution of the distribution coefficient (K_d) on kaolinite and HA-kaolinite complexes as a function of Cu^{2+} equilibrium concentration

2.3 pH 值变化对复合体吸附机制的影响

Cu^{2+} 的吸附率 (E) 由下列公式表示: $E = \frac{(C_i - C_{\text{eq}})}{C_i} \times 100\%$, 式中 $E(\%)$ 为吸附平衡时 Cu^{2+}

在高岭石或复合体上的吸附率, C_i (mg/L) 为 Cu^{2+} 的初始浓度, C_{eq} (mg/L) 为上清液中 Cu^{2+} 的平衡浓度。高岭石对重金属离子的吸附机制随溶液 pH 值由酸性至碱性变化而发生规律性演变。溶液在酸性范围内主要是离子交换(外圈层配位)吸附,表面配位(内圈层配位)吸附只占次要地位。随着 pH 值的增加并向中性趋近时,高岭石表面的去质子化开始增强,金属离子的水解作用也在增强,两方面均有利

于表面配位的进行,此时离子交换和表面配位都起重要作用,进入双吸附模式(吴宏海等,2005b)。

胡敏酸在矿物上的吸附机制一般认为有6种:配位交换、范德华力、静电引力、疏水性作用、离子交换和阳离子键桥(Greenland,1971)。通常认为配位交换是腐殖酸在粘土矿物上吸附的主要反应(Gu *et al.*,1994; Tombacz *et al.*,2004)。在pH值3~6范围内,胡敏酸主要通过配位交换吸附在高岭石的端面,局部改变了高岭石的表面性质,形成了稳定的胡敏酸-高岭石复合体(吴宏海等,2003)。实验证明,在pH值为4.5左右时,胡敏酸在高岭石上的吸附率最大(万鹰昕等,2003;吴宏海等,2005a)。当pH>6时,胡敏酸中的活性基团发生解离,高岭石端面因去质子化使负电性增强,静电排斥使原来吸附在高岭石表面的胡敏酸部分解吸到溶液中去,此时复合体上的胡敏酸含量相应减少。

图4是不同pH值条件下高岭石和复合体对Cu²⁺的吸附率。在pH=4.5~5.8范围内,复合体对Cu²⁺的吸附率比高岭石大,pH<5.1时,Cu²⁺主要以反离子形式在高岭石端面或基面形成离子交换吸附,而复合体以形成强的三元配合物S—HA—Cu为主,故吸附率要比高岭石的高。在pH=5.1~5.8时,高岭石吸附率上升的坡度比复合体的大,此时可能是羟基位的表面配位吸附逐渐占主导地位,而复合体表面部分羟基位被胡敏酸结合,羟基位的配位吸附贡献有限。

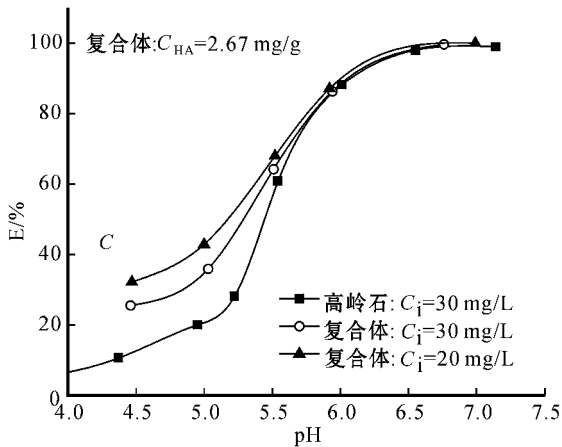


图4 高岭石和复合体对Cu²⁺的吸附率与pH值的关系

Fig. 4 Relationship between pH and adsorption percentage of Cu²⁺ on kaolinite and HA-kaolinite complexes

当pH>6.0时,在高岭石表面,大部分吸附位已被Cu²⁺饱和。随着pH值的增加,Cu²⁺发生水解,并

进一步生成氢氧化铜沉淀,使溶液中的Cu²⁺继续向固相转移,pH>6.5时,溶液中基本没有Cu²⁺。此时复合体对铜离子的吸附增幅减缓,说明胡敏酸的贡献相对下降。随着pH值的增大,复合体上的部分吸附态胡敏酸解吸到溶液中去,一部分溶解态胡敏酸与Cu²⁺生成胡敏酸铜沉淀,另一部分可能以S—Cu—HA形式重新沉积到矿物表面,Cu²⁺在其中充当桥梁的作用。这时Cu²⁺可能以几种方式存在于固相中,S—HA—Cu、S—Cu—HA、>SOCuOH、胡敏酸铜和氢氧化铜沉淀等,这表明胡敏酸的解吸不会抑制Cu²⁺的吸附。与胡敏酸不同的是,Li等(2006)在富里酸(FA)对Cu(II)在高岭石上的吸附实验中发现,pH>6.3时,溶解态Cu(II)有上升的趋势,对Cu(II)的吸附表现出抑制作用。这是由于pH值的上升,FA在高岭石上的吸附量减少,溶液中的FA增加,因而,溶液中Cu(II)通过螯合或配合作用与FA结合的溶解态FA—Cu的量增加,使水解或沉淀的Cu(II)量减少。

2.4 铜和镉的竞争吸附结果

Cu²⁺和Cd²⁺在复合体上的竞争吸附如图5所示。从图5中可看出,随着溶液初始浓度的增大,Cu²⁺的吸附量呈直线上升,而Cd²⁺的吸附量增加缓慢,在金属离子的初始浓度为0.44 mmol/L时,Cd²⁺的吸附量仍然小于0.01 mmol/g,仅为Cu²⁺吸附量的1/5。何宏平等(1999)认为粘土矿物对重金属离子的吸附选择性受矿物的层电荷分布、重金属离子水化热、电价、离子半径、有效离子半径等因素控制。他们在对蒙脱石、高岭石等粘土矿物吸附

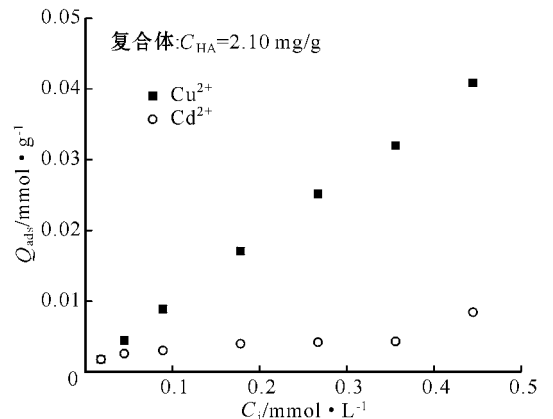


图5 Cu²⁺和Cd²⁺在胡敏酸-高岭石复合体上的竞争吸附

Fig. 5 Competitive adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ on HA-kaolinite complexes

重金属离子的选择性实验中发现,高岭石对几种重金属离子的选择性吸附顺序为: $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$,且 Cd^{2+} 的吸附量为0,说明纯高岭石体系中基本不会吸附 Cd^{2+} 。而在本实验中 Cd^{2+} 有少量吸附,原因可能是复合体上的羧基或酚羟基与其作用的结果。在一定范围内,复合体对重金属离子的吸附量随着离子浓度的增大而增加,由于 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的初始浓度始终相同,故两者吸附量的差异不是由离子浓度引起的。在 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 共存体系中,随着金属离子初始浓度的增大, Cu^{2+} 吸附量与 Cd^{2+} 吸附量的比值越来越大,表明 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 竞争复合体上吸附位时, Cu^{2+} 逐渐占优势,复合体对 Cu^{2+} 的选择性较好。

3 结论

(1)在 Cu^{2+} 平衡浓度 $< 10 \text{ mg/L}$ 时,3种加入顺序的吸附结果基本相同;当 Cu^{2+} 平衡浓度 $> 10 \text{ mg/L}$ 时, $(\text{K} + \text{Cu}) + \text{HA}$ 和 $(\text{K} + \text{Cu} + \text{HA})$ 两种加入顺序对 Cu^{2+} 的吸附量比 $(\text{K} + \text{HA}) + \text{Cu}$ 的略大。

(2)经漂洗6次得到稳定的胡敏酸-高岭石复合体,在 $\text{pH} = 5$ 的酸性条件下,复合体对 Cu^{2+} 的吸附量比纯高岭石大,说明胡敏酸在高岭石上的吸附能够强化复合体对 Cu^{2+} 的吸附,主要原因是吸附态胡敏酸增加了复合体上吸附位,形成了稳定的 $\text{S}-\text{HA}-\text{Cu}$ 的三元配合结构。

(3)随着 pH 由酸性向中性的变化,复合体对 Cu^{2+} 的吸附模式也发生规律性的变化。 $\text{pH} < 5.1$ 时,复合体以形成稳定的三元配合物 $\text{S}-\text{HA}-\text{Cu}$ 为主, $\text{pH} = 5.1 \sim 7.0$ 时,由于部分胡敏酸的解吸,与溶液中的 Cu^{2+} 反应生成另一种三元配合物 $(\text{S}-\text{Cu}-\text{HA})$ 和胡敏酸铜沉淀,在中性附近, Cu^{2+} 的水解沉淀也参与 Cu^{2+} 表观吸附率的贡献。

(4) Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的竞争吸附结果表明,复合体对 Cu^{2+} 的亲合力比 Cd^{2+} 强,这种趋势随着溶液初始浓度的增大而趋于明显。

References

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: 1081~1088.

Bai Qingzhong, Song Yanguang and Wang Hui. 2000. Effects of organic acids on heavy metal migration in clay[J]. *Environmental Science*

(China), 21(5): 64~67 (in Chinese with English abstract).

Bergamaschi B A, Tsamakis E, Keil R G, *et al.* 1997. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 1247~1260.

Greenland D J. 1971. Interactions between humic and fulvic acids and clay[J]. *Soil Sci.*, 111: 34~41.

Gu B, Schmitt J, Chen Z, *et al.* 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 38~46.

He Hongping, Guo Jiugao, Xie Xiande, *et al.* 1999. 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*, 19(2): 231~235 (in Chinese with English abstract).

Huang C and Yang Y L. 1995. Adsorption characteristics of $\text{Cu}(\text{II})$ on humus-kaolin complexes[J]. *Water Research*, 29(11): 2455~2460.

Ko I, Davis A P, Kim J Y, *et al.* 2006. Effect of contact order on the adsorption of inorganic arsenic species onto hematite in the presence of humic acid[J]. *Journal of Hazardous Materials* (in press).

Li A and Dai J. 2006. Effects of fulvic fractions on the pH-dependent sorption of $\text{Cu}(\text{II})$ to kaolinite[J]. *Water Research*, 40: 1951~1956.

Li Aimin, Zhu Yan and Dai Jingyu. 2005. The adsorption behavior of humic acid on kaolinite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(2): 145~150 (in Chinese with English abstract).

Liu A and Gonzalez R D. 1999. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay mineral[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218: 225~232.

Saada A, Breeze D, Crouzet C, *et al.* 2003. Adsorption of arsenic(V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes. Role of humic acid nitrogen group[J]. *Chemosphere*, 51: 757~763.

Schintzer M. 1986. Binding of humic substances by soil mineral colloids. In: *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*[J]. Soil Science Society of America, Madison.

Stumm W. 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface*[M]. New York, NY, USA: Wiley.

Tombacz E, Libor Z, Illes E, *et al.* 2004. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles[J]. *Organic Geochemistry*, 35: 257~267.

Wan Yingxin, Liu Congqiang, Liu Jianjun, *et al.* 2003. Experimental study on influence of solution chemistry on adsorption of humic acid on kaolinite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 22(2): 178~180 (in Chinese with English abstract).

Wu Honghai, He Guangping, Zeng Lixuan, *et al.* 2005a. 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, Liu Peihong, Zhang Qiuyun, *et al.* 2005b. Mechanisms of adsorption of heavy metal ions on kaolinite and their solution as a function of pH[J]. *Geological Journal of China Universities*, 11(1): 85~91 (in Chinese with English abstract).

Wu Honghai, Zhang Qiuyun, Fang Jianzhang, *et al.* 2003. An experi-

mental 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 University(Agric. & Life Sci.), 29(2): 210~214 (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]. Environmental Science(China), 23(5): 109~112 (in Chinese with English abstract).

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.

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.
 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.
 万鹰昕, 刘丛强, 刘建军, 等. 2003. 溶液化学对高岭土吸附腐殖酸影响的实验研究[J]. 农业环境科学学报, 22(2): 178~180.
 吴宏海, 何广平, 曾丽璇, 等. 2005a. 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, 刘佩红, 张秋云, 等. 2005b. 高岭石对重金属离子的吸附机理及其溶液 pH 条件[J]. 高校地质学报, 11(1): 87~91.
 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.
 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.



更正

因作者疏忽, 本刊上期刊发的王荣等《古玉器的化学风化机理初探之二——块状模拟实验》276 页表 1 中 2 个数据有误, 其中第 3 行第 6 列的 12.40 应为 12.41, 第 5 行第 4 列的 12.60 应为 12.69, 现将更正后的表 1 列出, 以供读者参考。因为我们工作的失误给读者带来了不便, 特此致歉。

表 1 浸泡块状样品的溶液中元素浓度 $\mu\text{g/mL}$

Table 1 Element density of massive sample solutions

样品名	酸性环境			碱性环境		
	Ca	Mg	Si	Ca	Mg	Si
透闪石(新疆)	3.06	0.70	4.05	1.02	0.46	8.21
透闪石(辽宁)	2.98	0.75	2.17	1.36	0.49	7.75
蛇纹石(辽宁)		63.27	97.75		2.00	12.41
含透闪石的方解石(肥东)	1388	14.00	1.33	11.10	0.96	1.87
含方解石的透闪石(巢湖)	747.8	73.13	106.42	12.69	4.07	12.60