

# 重金属离子与方解石表面反应的实验研究\*

吴宏海 吴大清 彭金莲

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

主题词 表面反应 反应模式 重金属离子 方解石

摘要 本文对重金属离子与方解石表面反应作了系统研究。方解石表面对重金属离子的吸附等温线可分为4种类型: A型, Langmuir型; B型, Freundlich型; C型, 吸附-沉淀突变型; D型, 吸着线性型。实验研究表明, 方解石表面反应多种模式并存。 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 在低浓度时表现为离子交换吸附, 较高浓度时表现为交换和表面配位吸附并存, 而高浓度时则表现为表面沉淀;  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 在低浓度时表现为表面配位吸附, 而较高浓度时则表现为表面沉淀。

## 1 引言

环境问题已成为当今世界关注的焦点。环境污染方面所说的重金属主要指生物毒性显著的汞、镉、铅、铬以及类金属砷, 还包括具有毒性的重金属锌、铜、钴、镍、锡等; 其中汞毒性最大, 镉次之, 铅、铬、砷也有相当的毒性, 有人称之为“五毒”。重金属污染的最主要特征是, 重金属在水体中不能被微生物降解, 只能发生各种形态之间的相互转化, 以及分散和富集等迁移过程。重金属在水体中的上述迁移转化过程主要表现为在矿物-水界面中进行的吸附、溶解和沉淀作用, 此外还有氧化还原作用(如 $\text{Cr}^{3+}$ 被氧化为 $\text{Cr}^{6+}$ , 后者毒性远大于前者)等。这些界面作用过程是重金属离子环境地球化学循环的主要环节。

碳酸盐是土壤、沉积岩和地表各类沉积物中最重要的矿物之一。在显生代以来的地层中, 灰岩和白云岩约占总量的10%~15%, 而古生代地层中则高达20%。现代近海表层沉积物中碳酸盐含量少于10%, 但随海洋深度增加和某些洋流作用的增强, 其含量逐渐增加, 在4~5 km深处可达50%或更多, 而在大西洋中脊地区则高达75%~90%。现代地表有四分之一被深海沉积物覆盖, 其中 $\text{CaCO}_3$ 含量超过30%<sup>[1~2]</sup>。而伴随着碳酸盐沉淀的是金属离子的共沉淀吸附。目前已发现, 许多金属矿床和烃类矿床都与碳酸盐建造有关。方解石现已被认为是最重要的环境矿物之一, 在调节环境水体质量和控制重金属元素表生迁移与转化中, 方解石扮演着极为重要的角色。在土壤中, 方解石不仅可以直接地控制重金属离子的反应和迁移, 而且还可以通过调节土壤的pH值间接地影响重金属离子的地球化学行为<sup>[3]</sup>。实际上, 方解石等矿物一方面通过表面吸附等反应固着重金属元素, 以降低环境中重金属的浓度以及减缓重金属向环境(如水体)中释放的速度, 从而降低环境中重金属的生物有效性; 另一方面, 在一定条件下发生解吸或溶解作用, 因而是个潜在的二次污染源。方解石与金属离子的反应行为包括快速的吸附反应和缓慢的表面沉淀以及表面重结晶形成固

\* 本文得到国家自然科学基金项目(49572091)资助

第一作者简介 吴宏海, 男, 1965年生, 博士生, 从事实验矿物学研究。

收稿日期 1999-03-30, 改回日期 1999-05-24

溶体<sup>[4]</sup>。本文将在前人工作的基础上,系统地描述方解石(碳酸钙)对重金属离子的吸附等表面反应,阐明其反应机理,为方解石(碳酸钙)在环境治理与保护以及工农业生产中的应用提供科学依据。

## 2 实验材料与方法

实验所用方解石样品为天然方解石矿物晶体,经粉碎、研磨后过200目筛,在70℃条件下烘干备用。其比表面积用NOVA-1000 Ver. 3.70自动表面分析仪(N<sub>2</sub>-BET法)测定为0.9 m<sup>2</sup>/g。反应溶液用蒸馏水分别与分析纯CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O、CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、AgNO<sub>3</sub>和Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O配制而成,初始浓度控制在0~50 mg/L之间,支持电解质为NaNO<sub>3</sub>,离子强度(I)=0.1 mol/L。

实验是在反应溶液的初始离子浓度不同、温度30℃和空气气氛的条件下进行的。相继加入0.2~0.5 g方解石和10 ml反应液于离心管中,然后静置4小时。平衡后,用ZD-2型自动电位滴定计测定反应液的pH值,用超速离心机分离固液,用移液管吸取上层清液5 ml,经硝酸酸化后用PERKIN ELMER-3100原子吸收分光光度计(火焰法和石墨炉法)分析其重金属离子含量。吸附量由反应液的初始浓度与平衡浓度间的差值以及反应液的体积计算求得,为了减少离子被器壁吸附引起的误差,对吸附量作了空白校正。

## 3 结果与讨论

### 3.1 实验结果

方解石颗粒常见的解理面是{1014},此表面CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与Ca<sup>2+</sup>表面位是(1×1)型。{1014}面钙离子表面位密度N<sub>S</sub>=5 site/nm<sup>2</sup>,若以{1014}面为标准,那么本文中方解石样品的总离子交换表面位浓度为X<sub>t</sub>=7.47 μmol/g。Davis等<sup>[4]</sup>用同位素交换法得到方解石表面可交换钙离子表面位浓度(X<sub>t</sub>)在2.3~3.3 μmol/g之间变化,但被研究的样品的比表面积为0.20 m<sup>2</sup>/g。本文中方解石与重金属离子反应体系溶液的pH值在8~9.2之间变化,未含重金属离子的悬浊液的pH值为9.0~9.2,吸附反应体系的pH值可降低至8.5,在离子浓度较高的条件下甚至可降低到8.0。

表1列出了方解石与Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>和Cr<sup>3+</sup>反应的实验结果。该表中的C<sub>0M</sub>和C<sub>M</sub>分别为溶液的重金属离子初始浓度与平衡浓度,C<sub>Ca</sub>为溶液中的Ca<sup>2+</sup>离子浓度;q为方解石对重金属离子的吸附量。从表1可以看出,总的特征是随反应液中重金属离子浓度的升高,方解石对重金属离子的吸附量(q)逐渐增大,方解石表面重金属离子的吸附摩尔分数(N<sub>MeX</sub>)也逐渐增大,甚至在离子平衡浓度较高时有的N<sub>MeX</sub>>1,如Cu<sup>2+</sup>离子。在平衡浓度较低且相近的条件下,上述重金属离子中,Ag<sup>+</sup>的吸附摩尔分数最小,Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>和Ni<sup>2+</sup>等离子的相近。由于Pb<sup>2+</sup>离子的平衡浓度很小而未被检测出,Cr<sup>3+</sup>的平衡浓度也很小,所以Pb<sup>2+</sup>和Cr<sup>3+</sup>的吸附摩尔分数的大小很难与上述离子的作对比。另外还可以看出,从方解石表面相进入液体相的钙离子总摩尔数(X<sub>Ca</sub>)不同程度地受表面吸附反应的影响,也就是说,不同的重金属离子在方解石表面的吸附总摩尔数(X<sub>M</sub>)与

表1 不同浓度条件下方解石对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等重金属离子的吸附量

Table 1 Sorption mass of the sorbed heavy metal ions on calcite at different concentrations of ions

重金属离子(M)	方解石/g	$C_{0M}/$ ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$C_M/$ ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$C_{Ca}/$ ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$q/$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$X_M/$ $\mu\text{mol}$	$X_{Ca}/$ $\mu\text{mol}$	$\Delta X_{Ca}/$ $\mu\text{mol}$	$N_{MEX}$
$\text{Cu}^{2+}$	0.5062	0.00	0.00	0.09	0.00	0.0	0.9	(空白)	0.00
	0.5070	0.04	0.01	0.04	0.67	0.3	0.4	-0.5	0.09
	0.5073	0.07	0.05	0.05	0.49	0.2	0.5	-0.4	0.07
	0.5055	0.15	0.11	0.07	0.77	0.4	0.7	-0.2	0.10
	0.5046	0.30	0.23	0.04	1.31	0.7	0.4	-0.5	0.18
	0.5047	0.38	0.23	0.04	1.59	0.8	0.4	-0.5	0.21
	0.5060	0.45	0.34	0.09	2.18	1.1	0.9	0.0	0.29
	0.5058	0.74	0.35	0.22	7.70	3.9	2.2	1.2	1.03
$\text{Zn}^{2+}$	0.5002	0.000	0.000	0.138	0.00	0.00	1.38	(空白)	0.00
	0.4996	0.017	0.001	0.111	0.31	0.15	1.11	-0.3	0.04
	0.4984	0.031	0.004	0.103	0.55	0.28	1.03	-0.4	0.07
	0.4982	0.056	0.006	0.169	1.02	0.51	1.69	0.3	0.14
	0.4995	0.086	0.013	0.187	1.45	0.73	1.87	0.5	0.19
	0.4984	0.220	0.042	0.208	3.57	1.78	2.08	1.7	0.48
	0.4975	0.277	0.038	0.386	4.82	2.40	2.86	2.5	0.65
$\text{Ni}^{2+}$	0.2634	0.000	0.000	0.02	0.00	0.00	0.2	(空白)	0.00
	0.2495	0.003	0.002	0.06	0.05	0.01	0.6	0.4	0.01
	0.2255	0.018	0.003	0.04	0.65	0.15	0.4	0.2	0.09
	0.2273	0.033	0.004	0.06	1.27	0.29	0.6	0.4	0.17
	0.2623	0.066	0.008	0.07	2.22	0.58	0.7	0.5	0.30
	0.2555	0.100	0.026	0.10	2.92	0.75	1.0	0.8	0.39
	0.2517	0.128	0.033	0.10	3.76	0.95	1.0	0.8	0.50
	0.2270	0.187	0.056	0.13	5.82	1.32	1.3	1.1	0.78
	0.2858	0.000	0.000	0.04	0.00	0.00	0.4	(空白)	0.00
0.2888	0.001	0.000	0.02	0.04	0.01	0.2	-0.2	0.01	
0.2714	0.009	0.002	0.01	0.25	0.07	0.1	-0.3	0.03	
0.2762	0.017	0.010	0.02	0.25	0.07	0.2	-0.2	0.03	
0.2872	0.033	0.024	0.02	0.32	0.09	0.2	-0.2	0.04	
0.2569	0.050	0.041	0.02	0.34	0.09	0.2	-0.2	0.05	
0.2707	0.065	0.056	0.03	0.35	0.09	0.3	-0.1	0.05	
0.2767	0.082	0.066	0.06	0.57	0.16	0.6	0.2	0.08	
$\text{Ag}^+$	0.2734	0.002	0.002		0.011				0.00
	0.2748	0.003	0.003		0.019				0.00
	0.2774	0.008	0.006		0.040				0.01
	0.2821	0.012	0.011		0.046				0.01
	0.2847	0.021	0.020		0.049				0.01
	0.2592	0.031	0.030		0.052				0.01
	0.2810	0.040	0.039		0.053				0.01
$\text{Cr}^{3+}$	0.3040	0.000	0.000	0.11	0.00	0.00	1.1	(空白)	0.00
	0.2915	0.002	0.000	0.04	0.05	0.02	0.4	-0.7	0.01
	0.2801	0.010	0.000	0.19	0.35	0.10	1.9	0.8	0.05
	0.2674	0.018	0.000	0.16	0.69	0.18	1.6	0.5	0.09
	0.2306	0.035	0.002	0.34	1.44	0.33	3.4	2.3	0.19
	0.3050	0.056	0.003	0.54	1.76	0.54	5.4	4.3	0.24
	0.2530	0.094	0.008	0.67	3.38	0.86	6.7	5.6	0.45
$\text{Pb}^{2+}$	0.5019	0.000	0.00	0.203	0.00	0.00	1.0	(空白)	0.00
	0.5018	0.013	0.00	0.223	0.07	0.04	1.2	0.2	0.01
	0.5059	0.031	0.00	0.186	0.17	0.08	0.8	-0.2	0.02
	0.5022	0.062	0.00	0.203	0.34	0.17	1.0	0.0	0.05
	0.5071	0.098	0.00	0.219	0.52	0.27	1.2	0.2	0.07
	0.5061	0.134	0.00	0.223	0.72	0.36	1.2	0.2	0.10
	0.5083	0.160	0.00	0.190	0.85	0.43	0.8	-0.1	0.11
	0.5035	0.250	0.00	0.211	1.34	0.68	1.0	0.0	0.18
	0.5030	0.325	0.00	0.275	1.75	0.88	1.7	0.7	0.23

$X_{Ca}$ 间呈现不同的相关性,而这可通过吸附反应(由重金属离子吸附引起)前后溶液中  $Ca^{2+}$  的变化量( $\Delta X_{Ca}$ )表现出来。 $Cu^{2+}$  吸附的  $X_M > \Delta X_{Ca}$ , 而  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  吸附的  $X_M \gg \Delta X_{Ca}$ ,  $Pb^{2+}$  吸附的  $X_M \approx \Delta X_{Ca}$ ,  $Cr^{3+}$  离子的  $X_M \leq 1/3 \Delta X_{Ca}$ 。

### 3.2 讨论

#### 3.2.1 吸附等温线

从图1可看出,方解石对  $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Ag^+$  和  $Cr^{3+}$  的吸附等温线可分为4种类型。A型为Langmuir吸附等温线,如图1(e)的  $Ag^+$ ; B型为Freudlich吸附等温

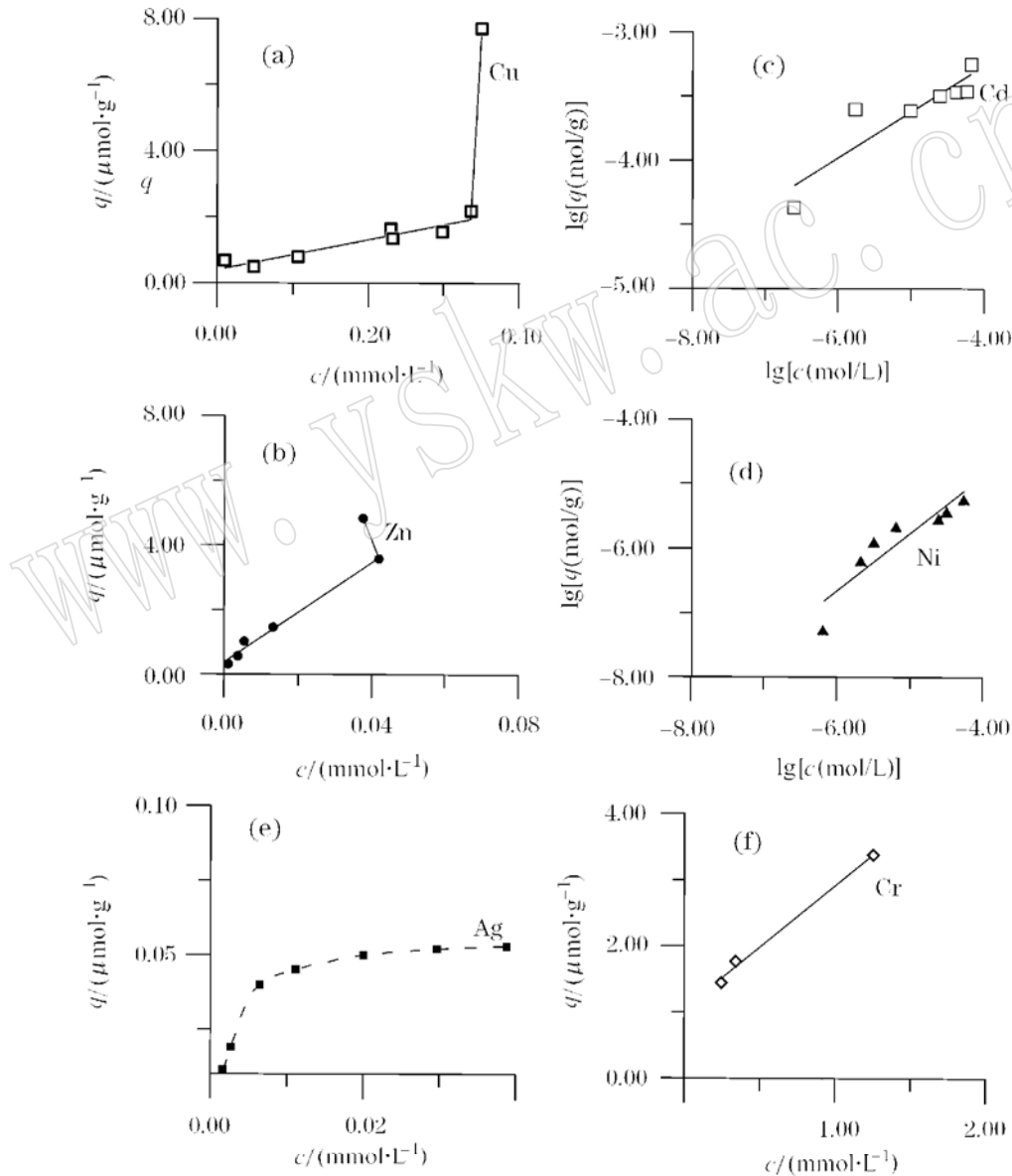


图1 方解石对重金属离子的吸附等温曲线(30℃)

Fig. 1 Sorption isotherm of sorbed heavy metal ions on calcite

线,如图 1(c)、(d)的  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ ; C 型吸附等温线表现为吸附量与溶液中离子平衡浓度呈线性关系,而且在离子浓度较高时出现突变,如图 1(a)、(b)的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ ,这与 Morse<sup>[5]</sup>对  $\text{Cu}^{2+}$  的研究结果相似; D 型为吸着(sorption)等温线,吸着量与溶液中的离子平衡浓度呈线性关系,如图 1(f)的  $\text{Cr}^{3+}$ ,而且也应该包括  $\text{Pb}^{2+}$ ,但由于  $\text{Pb}^{2+}$  的平衡浓度太小而没有检测到,故没有做出  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附等温线。可见,方解石表面反应表现为多种模式并存,而表面吸附和沉淀被认为是方解石表面反应的主要机理,其中吸附反应就涉及了表面离子配位和离子交换模式。

### 3.2.2 表面结合形态

由于方解石表面有  $> \text{CO}_3^-$  和  $> \text{Ca}^+$  阴阳离子两种类型的表面位,表面质子化反应可产生  $> \text{CO}_3\text{H}^0$  和  $> \text{CaOH}^0$  形态的表面位<sup>[6]</sup>。方解石表面由于  $> \text{CO}_3^-$  和  $> \text{Ca}^+$  表面位对溶液中  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  的吸引力大小有所差异而具有一定的荷电性,但又因方解石在水溶液中有一定的溶解性,从而导致表面荷电性受溶液中  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  等电位决定离子的影响。方解石的质子零电荷点 pH 值变化范围较大,通常  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  在 8~9 之间变化。当溶液  $\text{pH} > 9.0$  时,由于  $> \text{CO}_3^-$  对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附可使  $\text{Ca}^{2+}$  表面位密度增大;而当溶液  $\text{pH} > 4.4$  时,方解石表面可荷负电性。

重金属离子既可以和  $> \text{CO}_3^-$  表面位结合生成  $> \text{CO}_3\text{Me}^{Z+}$  结合形态,也可以占据  $> \text{Ca}^+$  形成  $> \text{Me}^{Z+}$  表面位形态,两者的机理分别是表面离子配位吸附和离子交换吸附。表面吸附反应受表面荷电性的影响最大。而多核结合形态是向表面沉淀过渡的吸附形态类型。

方解石表面沉淀主要由离子的碳酸盐的溶度积控制,方解石是否存在影响不大。但由于方解石具溶解性,可提供  $\text{CO}_3^{2-}$  离子,因而当重金属离子在溶液中的浓度增大到某一定值时表面就可产生碳酸盐沉淀。此外,还可能涉及氢氧化物沉淀。

本文中重金属离子的初始浓度除了  $\text{Ni}^{2+}$  离子外大都被控制在  $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$  之间。表 2 列出了反应可能生成的化合物的溶解度。因此,当溶液中重金属离子的浓度较高时,可发生表面沉淀。

表 2 难溶化合物的溶解度(18~25 °C)

Table 2 Solubilities of indissoluble compounds (18~25 °C)

化合物	溶解度/(mol·L <sup>-1</sup> )	化合物	溶解度/(mol·L <sup>-1</sup> )	化合物	溶解度/(mol·L <sup>-1</sup> )
$\text{CaCO}_3$	$6.5 \times 10^{-4}$	$\text{PbCO}_3$	$2.7 \times 10^{-7}$	$\text{Pb(OH)}_2$	$1.1 \times 10^{-5}$
$\text{ZnCO}_3$	$3.7 \times 10^{-6}$	$\text{Zn(OH)}_2$	$3.2 \times 10^{-6}$	$\text{Ca(OH)}_2$	$1.8 \times 10^{-2}$
$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$1.2 \times 10^{-4}$	$\text{CuCO}_3$	$1.2 \times 10^{-5}$	$\text{Cu(OH)}_2$	$2.8 \times 10^{-7}$
$\text{AgOH}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$\text{CdCO}_3$	$2.3 \times 10^{-6}$	$\text{Cd(OH)}_2$	$2.8 \times 10^{-5}$
$\text{NiCO}_3$	$7.8 \times 10^{-4}$	$\text{Ni(OH)}_2$	$1.2 \times 10^{-5}$	$\text{Cr(OH)}_3$	$2.8 \times 10^{-8}$

注:表中数据引自文献[7]。

Zachara 等<sup>[8]</sup>在研究中发现,在低离子浓度条件下,方解石对  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  等二价离子的吸附等温线符合 Freundlich 方程,而且可用离子交换模式进行描述,离子交换能力  $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。本文中,在低浓度条件下,  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  表现为表面单核吸附形态( $> \text{CO}_3\text{MeOH}$ ),  $N_{\text{MeX}} < 0.1$ , 反应液的 pH 值保持在 9.0; 或多核结合形态( $> \text{CO}_3\text{Me}_4[\text{OH}]_3^{4+}$ ),  $0.1 < N_{\text{MeX}} < 1.0$ , 反应液的 pH 值降低到 8.5 左右;在高离子浓度条

件下,  $\text{Ni}^{2+}$  出现  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  表面沉淀, 溶液的 pH 值降低至 8.4~8.0,  $N_{\text{MeX}} > 1$ 。对于  $\text{Cd}^{2+}$  离子, Stipp 等<sup>[9]</sup> 在研究中发现方解石吸附  $\text{Cd}^{2+}$  后表面存在  $> \text{CdOH}$  表面位, 而且在研究中还发现,  $\text{Cd}^{2+}$  离子被吸附后还会进一步向晶格内扩散, 替换  $\text{Ca}^{2+}$  离子形成固溶体  $[\text{Ca}_x\text{Cd}_{(1-x)}\text{CO}_3]$  表面层, 而且在高离子浓度下还可形成菱锑矿。Zachara 等<sup>[8]</sup> 在研究中发现,  $\text{Zn}^{2+}$  离子吸附形态的覆盖率小于 10%, 即  $N_{\text{MeX}} < 0.1$ 。

本文中,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  离子在方解石的表面主要呈多核结合形态 ( $> \text{CO}_3\text{Me}_n[\text{OH}]_3^{4+}$ ),  $0.1 < N_{\text{MeX}} < 1.0$ , 而且在高离子浓度时发生表面沉淀;  $N_{\text{MeX}} > 1$ , 吸附等温线发生突变,  $\text{Cu}^{2+}$  表现为  $\text{Cu}_2\text{CO}_3[\text{OH}]_2$  沉淀, 而  $\text{Zn}^{2+}$  则表现为  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO})_3$  沉淀<sup>[10]</sup>, 平衡浓度  $[\text{Zn}^{2+}] \sim 10^{-5.25}$ 。 $\text{Ag}^+$  由于其价态和离子半径与  $\text{Ca}^{2+}$  的相差较大, 不宜占据  $> \text{Ca}^+$  表面位, 所以主要表现为单一稳定的表面配位吸附形态 ( $> \text{CO}_3\text{Ag}$ ), 这与其 Langmuir 吸附等温线是一致的。

由于碳酸铅的溶度积很小, 因而  $\text{Pb}^{2+}$  在低离子浓度条件下就可发生表面沉淀。Sturchio 等<sup>[11]</sup> 在研究中认为,  $\text{Pb}^{2+}$  可占据  $> \text{Ca}^+$  表面位, 但其吸附覆盖率很小,  $N_{\text{MeX}} = 0.08$ 。但从  $\text{Pb}^{2+}$  的离子半径来看,  $\text{Pb}^{2+}$  离子更易于与  $> \text{CO}_3$  表面位结合配位, 所以本文中  $\text{Pb}^{2+}$  在低浓度时应该表现为表面配位吸附 ( $N_{\text{MeX}} < 0.1$ ), 而较高浓度时可能形成多核结合形态, 甚至表面沉淀, 如当初浓度为 0.2 mmol/L 时, 在扫描电镜 (SEM) 下就观察到了鳞片状的表面沉淀物, 这表明  $\text{Pb}^{2+}$  容易产生  $\text{PbCO}_3$  沉淀。 $\text{Cr}^{3+}$  离子的水解性很强, 而其氢氧化物的溶解度很小, 所以本文中  $\text{Cr}^{3+}$  离子主要表现为  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀。

### 3.2.3 离子交换模式拟合方程

根据表面离子交换模式<sup>[8]</sup>, 方解石表面吸附反应的离子浓度关系式可用方程式 (1) 表示:

$$\lg [C_{\text{Me}}/C_{\text{Ca}}] = \lg K_{\text{ex}} + n \lg [N_{\text{MeX}}/N_{\text{CaX}}] \quad (1)$$

根据  $N_{\text{MeX}}$  和  $N_{\text{CaX}}$ , 且  $N_{\text{CaX}} = 1 - N_{\text{MeX}}$ , 以及溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  离子和重金属离子的浓度, 可求出方解石表面离子交换常数  $K_{\text{ex}}$ :

$$K_{\text{ex}} = \frac{(B)}{(A)} \left| \frac{N_{\text{AX}}}{N_{\text{BX}}} \right|^n \quad (2)$$

若式 (2) 中的“ $n$ ”值 = 1, 那么吸附反应是理想的交换反应, 可用式 (5) 来拟合, 即为式 (3) 和式 (4) 两个单向反应的综合, 溶液中重金属离子与  $\text{Ca}^{2+}$  竞争表面位 X,  ${}^c K_{\text{ex}}$  称为条件交换常数。



$$\lg {}^c K_{\text{ex}} = \lg K_{\text{Me}} - \lg K_{\text{Ca}} \quad (6)$$

Zachara 等<sup>[8]</sup> 在研究中发现, 在低浓度条件下  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附拟合方程 [式 (1)] 的“ $n$ ”值都近于 1。从图 2 可看出 (图 2b 的实验条件为低浓度  $\text{Ni}^{2+}$ , 温度 15 °C)。文中  $\text{Ni}^{2+}$  在低浓度条件下, 其吸附拟合方程 [式 (1)] 的“ $n$ ”值近似于 1, 条件交换吸附常数  $\lg {}^c K_{\text{ex}} = -1.0 \sim -0.5$ , 所以, 可以认为在该条件下方解石对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附为理想的离子交换吸附。而  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附拟合方程的“ $n$ ”值不等于 1。这也表明, 本文中的方

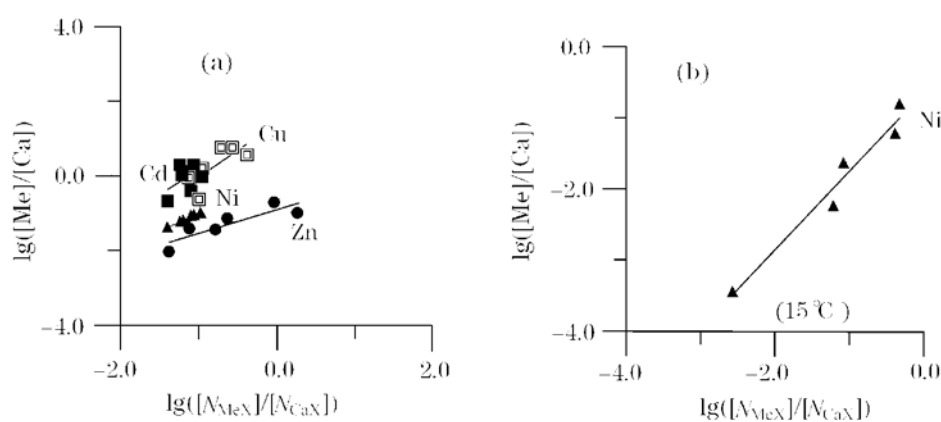


图2 方解石对重金属离子的离子交换吸附拟合曲线

Fig. 2 Fitting curves of surface exchange reaction model for sorption of metal ions on calcite

解石对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  以及  $\text{Ni}^{2+}$  (离子浓度较高时) 的吸附不是理想的离子交换吸附反应。显然, 重金属离子除了占据  $>\text{Ca}^+$  表面位外, 还可能与  $>\text{CO}_3^-$  表面位结合, 即离子交换与表面配位并存, 而对于  $\text{Cd}^{2+}$ , 还涉及交换晶格  $\text{Ca}^{2+}$  离子; 在高离子浓度时, 表面反应可以生成多核结合形态的吸附产物, 甚至形成表面沉淀物。本文中,  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  离子溶液中引入了  $\text{Cl}^-$  或  $\text{SO}_4^{2-}$  阴离子, 在某种程度上也影响了方解石表面  $>\text{Ca}^+$  的性质, 不仅抑制  $\text{Ca}^{2+}$  进入溶液中, 而且还影响对重金属离子的吸附。

## 4 结 论

(1) 方解石对金属离子的吸附等温线可分为 4 种类型: A 型, Langmuir 型 ( $\text{Ag}^+$ ); B 型, Freundlich 型 ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ); C 型, 吸附-沉淀突变型 ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ); D 型, 吸着线性型 ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ )。

(2)  $\text{Ag}^+$  离子的吸附产物为  $>\text{CO}_3\text{Ag}$  结合形态, 吸附覆盖率很小,  $N_{\text{MeX}} = 0.01$ , 即 1%;  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附产物为单核结合形态 ( $>\text{CO}_3\text{MeOH}$ ), 或多核结合形态 ( $N_{\text{MeX}} < 1.0$ );  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附产物主要是多核结合形态 ( $0.1 < N_{\text{MeX}} < 1.0$ ), 部分为  $>\text{CO}_3\text{MeOH}$  结合形态; 而在高离子浓度时  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  或  $\text{Zn}^{2+}$  发生表面沉淀 ( $N_{\text{MeX}} > 1$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  例外为 0.65);  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  主要表现为表面沉淀, 仅在离子浓度很低的条件下有少量吸附态产物,  $N_{\text{MeX}} \leq 0.08$ 。

(3) 方解石表面反应为多种模式并存, 包括离子交换和表面配位吸附以及表面沉淀等反应模式。 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  在低浓度 ( $< 10^{-6}$  mol/L) 时表现为交换吸附, 在较高浓度 ( $10^{-6} \sim 10^{-5}$  mol/L) 时表现为离子交换和表面配位吸附并存, 而在高浓度 ( $> 10^{-5}$  mol/L) 时则表现为表面沉淀;  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  在低浓度时表现为表面配位吸附, 在高浓度时表现为表面沉淀。

## 参 考 文 献

- 1 Morse J W, Mackenzie F T. Geochemistry of sedimentary carbonates. Developments in Sedimentology 48. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier, 1990, 39~ 85.
- 2 Martin W R, Sayles F L. CaCO<sub>3</sub> dissolution in sediments of the center rise western equatorial Atlantic. Geochim. Coschim. Acta, 1996, 60: 243~ 263.
- 3 Papadopoulos P, Rowell D L. The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. J. Soil Sci., 1988, 39: 23~ 36.
- 4 Davis J A, Fuller C C, Cook A D. A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: adsorption of Cd<sup>2+</sup> and subsequent solid solution formation. Geochim. Coschim. Acta, 1987, 51: 1477~ 1490.
- 5 Morse J W. The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters: an overview. Marine Chemistry, 1986, 20: 91~ 112.
- 6 Stipp S L, Hochella Jr M F. Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). Geochim. Coschim. Acta, 1991, 55: 1723~ 1736.
- 7 L. 休哈, S. 柯特利里[捷]著. 周锡顺, 戴明, 李俊仪译. 分析化学中的溶液平衡. 北京: 人民教育出版社, 1980, 436~ 443.
- 8 Zachara J. M., Cowan C E, Resch C T. Sorption of divalent metals on calcite. Geochim. Coschim. Acta, 1991, 55: 1549~ 1562.
- 9 Stipp S L, Hochella jr M F, Parks G A, Leckie J O. Cd<sup>2+</sup> uptake by calcite, solid state diffusion, and the formation of solid solution: interface processes observed with near surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). Geochim. Coschim. Acta, 1992, 56: 1941~ 1954.
- 10 Zachara J M, Kittrick J A, Dake L S, Harsh J B. Solubility and surface spectroscopy of zinc precipitates on calcite. Geochim. Coschim. Acta, 1989, 53: 9~ 19.
- 11 Sturchio N C, Chiarello R P, Likwan C *et al.* Lead adsorption at the calcite-water interface: synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies. Geochim. Coschim. Acta, 1997, 61: 251~ 263.

## Experimental Study on the Surface Reactions of Heavy Metal Ion with Calcite

Wu Honghai, Wu Daqing, Peng Jinlian

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

**Key words:** surface reactions; reaction models; heavy metal ions; calcite

### Abstract

The sorption mass of such metal ions as Ag<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> on calcite surfaces are measured by atomic absorption spectroscopy (AAS) as a function of metal ion concentration at temperature of 30 °C and ion strength of  $I = 0.1 \text{ mol/L}$ . The surface reaction isotherms can be classified into four types, viz.: A\_type, adsorption isotherm of Langmuir (Ag<sup>+</sup>); B\_type, adsorption isotherm of Freundlich (Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>); C\_type, adsorption\_copre\_

(下转第 315 页)(to be continued on p. 315)



(上接第308页)(Continued from p. 308)

precipitation isotherm with saltation ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ); D\_type, linear sorption isotherm ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ). The species of  $\text{Ag}^+$  sorbed on calcite surface is of the form of  $> \text{CO}_3 \text{Ag}$  with very small surface coverage,  $N_{\text{Mex}} = 0.01$ . The species of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  sorbed on calcite surface are single nuclear complexation ( $> \text{CO}_3 \text{MOH}$ ),  $N_{\text{Mex}} < 0.1$ , or multi\_nuclear complexation,  $0.1 < N_{\text{Mex}} < 1$ , and subordinately single nuclear complexation ( $> \text{CO}_3 \text{MOH}$ ); the surface species of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  are precipitation products under the condition of high concentration. The species of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  sorbed on calcite surface are mainly precipitation products and subordinately adsorption complexation products at low concentration,  $N_{\text{Mex}} \leq 0.08$ .

The experimental results show that multi\_models coexist in the surface reactions of heavy metal ions with calcite. The sorption behavior of the sorbed cations such as  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  on calcite can be modeled by surface exchange reaction at low concentration of metal ions; they can be modeled by both surface complexation and exchange reaction, or by precipitation at high concentration of metal ions. Surface complexation or precipitation can be used to model the sorption behavior of such sorbed cations as  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  on calcite.