

## 海水中铜、锌、镉在粘土矿物上的 分级离子交换等温线\*

刘莲生 张正斌 郑士淮 杨桂朋 李旭

王伊明 陈敏仪 傅永法 陶锦清

(山东海洋学院, 青岛)

**提要** 本文研究海水中铜、锌、镉在粘土矿物上液-固分配的离子交换作用等温线, 发现了分级离子交换-沉淀型等温线。

实验结果是: 对高岭石, 分级离子交换-沉淀等温线有两个“台阶”, 蒙脱石和伊利石则有三个“台阶”。铜、锌、镉与粘土的反应机理可用公式  $RA + ML \rightleftharpoons RML + A$  表达。放射性  $^{24}\text{Na}$  的示踪研究表明, 对伊利石和蒙脱石, 水中  $\text{CuL}$ ,  $\text{ZnL}$  和  $\text{CdL}$  首先置换  $\text{H}^+$ , 随后置换  $\text{Na}^+$ 。对三种粘土,  $\text{Na}^+$  都始终参与各级的离子交换。

海水中铜、锌、镉与高岭石、伊利石和蒙脱石等粘土矿物相互作用的研究已有不少报道, 但在海水条件下的研究还不多。Krauskopf<sup>[15]</sup> 曾对包括铜(II)、镉(II)在内的13种微量元素在海水体系的固体粒子(包括粘土)上的吸着作用做了广泛的研究, 但主要测定了吸着百分率。Chester<sup>[14]</sup> 研究了海水中锌(II)和钴(II)在伊利石上的吸附作用, 所得等温线属 Langmuir-Freundlich 型, 在低浓度部分呈简单的直线关系。O'Conner 和 Kester<sup>[18]</sup> 研究了海水中铜和钴在伊利石上的相互作用, 主要讨论了pH效应和其他离子(或配位体)的影响。Takematsu<sup>[20]</sup> 探讨了若干二价过渡元素在粘土等固体粒子上的吸附作用, 所得的等温线遵循 Langmuir 公式。Oakley 等<sup>[17]</sup> 研究了痕量元素(包括铜)在海洋沉积物(包括蒙脱石)上的分配, 所得等温线亦属 Langmuir-Freundlich 型, 在低浓度范围内为线性关系。近年来, 我们比较系统地研究了铜(II)、铅、锌、镉在高岭石、伊利石和蒙脱石上离子交换作用的pH效应和等温线, 发现了与文献报道不同的新型等温线, 即“离子交换-沉淀”型等温线<sup>[6, 16]</sup>。同时发现低浓度区离子交换部分的实验点不呈光滑的曲线, 而呈“台阶型”的等温线。

自1974年起, 我们对海水中微量元素[铜、铅、锌、镉、铀(VI)、铬(VI)和铬(III)]与水合氧化物[水合氧化钛(锐钛矿), 水合氧化铁(针铁矿, 赤铁矿、无定形水合氧化铁), 水合氧化锰( $\delta\text{-MnO}_2$ ,  $\gamma\text{-MnOOH}$  和水锰矿)]相互作用的近三十个体系的等温线进行了实验测定研究<sup>[1-10]</sup>, 发现了一类海洋化学上新型的“台阶式”等温线, 并进而建立了固体界面的分级离子(或配位体)交换理论。鉴于粘土矿物与水合氧化物一样在表面上存在着多种离子(或配位体)交换基团, 故在研究体系中是否也存在“台阶型”等温线, 即是本文的主要研

\* 中国科学院科学基金资助课题。

收稿日期: 1985年1月16日。

究目的。

关于金属在粘土上液-固分配的机理, DeMumbrum 和 Jackson<sup>[22]</sup> 根据铜和锌跟粘土矿物反应的红外光谱中 OH 基吸收强度的减少, 认为反应机理为粘土上羟基的 H<sup>+</sup> 被铜或锌所交换。Hodgson 等<sup>[23]</sup> 认为重金属与粘土的反应可表示成



或



这表示 M<sup>2+</sup> 或 MOH<sup>+</sup> 与粘土上羟基的 H<sup>+</sup> 发生阳离子(或配位子)交换反应。O'Conner 和 Kester<sup>[28]</sup> 则把海水中铜和钴与伊利石的相互作用表达成下述阳离子交换反应:



Stumm 和 Morgan<sup>[29]</sup> 亦有类似的表达式。但以上反应机理均未解释“台阶型”等温线。通过实验, 用适当的反应机理来解释新的“台阶型”等温线则是本文所述的另一研究目的。

## 一、实验部分

### 1. 试剂与仪器

实验所用的高岭石、伊利石和蒙脱石均为天然矿物, 产地分别为江苏苏州、南京和辽宁黑山。其他试剂均为分析纯以上。实验所用仪器和装置与文献 [1—9, 16] 相同。

### 2. 粘土矿物的纯化和转型

将天然粘土矿物粉碎、过筛, 取 40~100 目者用 6% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浸泡数日, 其间不断搅拌和更新 6% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 以除去有机质。再用 0.5mol/L HCl 浸泡数日, 其间不断搅拌和更新 HCl 溶液, 以除去天然粘土矿物中含有的有效态铜、锌、镉等重金属。然后, 再将粘土用 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液浸泡数日, 并不断搅拌, 更新一次 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液。过滤, 用蒸馏水洗固体粘土至 pH 为 8 左右。在室温下真空干燥箱中干燥、磨细过筛, 取 40~80 目者, 置于密闭容器内待用。

对纯化前后的粘土进行了一系列物化测定, 包括样品全分析、X-射线衍射分析、中子活化分析、差热分析以及红外光谱测定、电子显微镜观测和电子探针扫描分析等等<sup>[6, 16]</sup>。结果表明: (1) 粘土中各种成分含量与文献记载标准样品值大体一致; (2) 铜、锌、镉等重金属, 原矿中含量远比实验中低浓度范围要高; 但经纯化后则其含量就不影响交换实验的进行(例如 0.1g 三种粘土样品中铅含量小于 0.30 μg); (3) 蒙脱石和伊利石由钙基型变为钠基型的转型较好。在整个实验过程中, 使用同一批处理的样品, 并确保样品的物化性质始终不变。

### 3. 实验方法和步骤

在一系列 250 ml 磨口锥形瓶中, 分别加入粘土(高岭石, 伊利石、蒙脱石其中之一) 100 ± 0.5 mg, 和一定体积的天然海水, 再加入一系列浓度不同或体积不同的金属元素标准溶液, 使金属的浓度系列、均匀地分布在某一范围内。用 HCl 或 NaOH (或 NH<sub>4</sub>OH) 严格控制所有溶液的 pH 值为某一定值。加盖、上胶套, 在恒温水浴中振荡 2 小时半, 过滤, 将滤液盛在 150 ml 磨口锥形瓶中。用少量二次蒸馏水洗固体, 再用 10% 的 HCl 解吸

所研究的金属(本实验中为铜、锌、镉),解吸液盛在 25ml 锥形瓶中。用 pH 计测定 150ml 锥形瓶中平衡滤液的 pH 值。最后分别测定滤液和固体解吸液中所研究金属的含量。分析测定的方法是原子吸收分光光度法<sup>[1-6,16]</sup>。“离子交换率(%)—pH 关系”的实验步骤与等温线的实验步骤大同小异,但需使一系列样品的 pH 值能较好地分布在  $\text{pH} = 2-10.5$ <sup>[1-6,16]1)</sup>。

## 二、离子交换的 pH 范围

海水中铜、锌、镉在三种粘土(高岭石、伊利石、蒙脱石)上的离子交换率(%)与 pH 的关系分别如图 1—3 所示。由图和下式<sup>[10]</sup>

$$\text{pH}_{(\text{阳离子交换范围})} = -\frac{1}{m} \{ \log [K(\text{RB}_m)] \mp 2 \} \quad (3)$$

可得如下结果:

1. 图 1—3 中的九条曲线皆为 S 型曲线,故铜、锌、镉在三种粘土上的化学作用为阳离子交换作用。

表 1 海水中铜、锌、镉与三种粘土相互作用的 pH 范围

	铜			锌			镉		
	高岭石	伊利石	蒙脱石	高岭石	伊利石	蒙脱石	高岭石	伊利石	蒙脱石
pH <sub>始</sub>	5.0	5.0	4.5	6.0	6.0	5.5	7.5	7.5	7.0
pH <sub>终</sub>	9.0	9.0	8.5	10.0	10.0	9.5	11.5	11.5	11.0

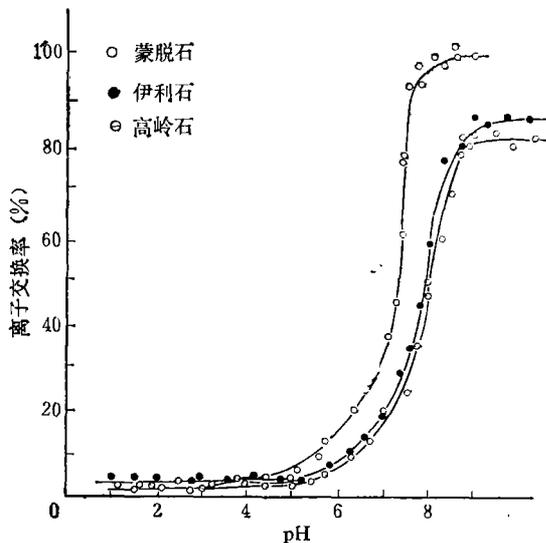


图 1 海水中铜在三种粘土上的离子交换率(%)与 pH 关系

1) 为得  $\text{pH} > 9$  的实验点,需将体系中生成的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  除去,然后再进行交换实验。

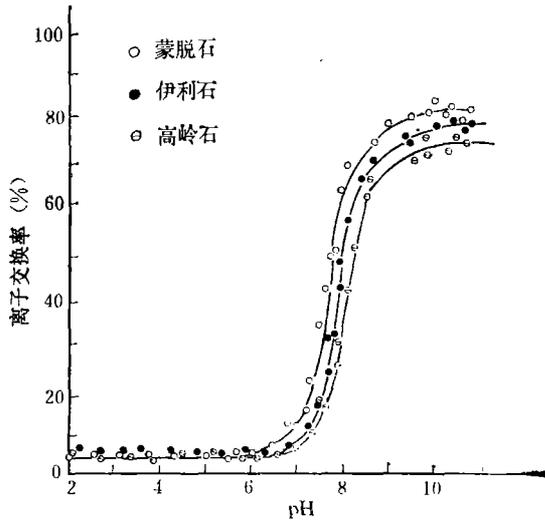


图2 海水中锌在三种粘土上的离子交换率(%)与pH关系

2. 图1—3中九条S型曲线的  $pH_{10\%}$  和  $pH_{90\%}$  见表1。

由公式(3)得九者皆为  $m = 1$ 。这一结果对反应机理研究有重要参考价值。

3. 铜、锌、镉在三种粘土上离子交换pH曲线的位置由公式(3)知是被  $K$  和  $[RB_m]$  两因素决定的, 因九者实验中  $[RB_m]$  相同, 故曲线位置主要由  $K$  决定。由此得铜、锌、镉在三种粘土上离子交换能力大小顺序相同, 皆为: 蒙脱石 > 伊利石 > 高岭石。

4. 同理可知, 在高岭石或伊利石或蒙脱石上, 铜、锌和镉的离子交换能力大小顺序亦相同, 皆为: 铜 > 锌 > 镉。

以上结果与文献 [11—13, 17—20] 结果一致, 但文献结果没有本文结果系统和全面。

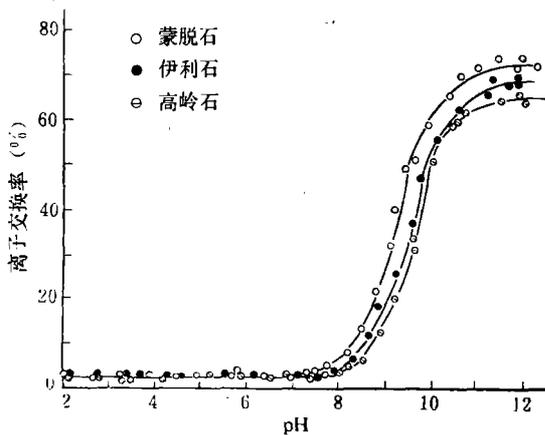


图3 海水中镉在三种粘土上的离子交换率(%)与pH关系

### 三、分级离子交换等温线

实验测得的海水中铜、锌、镉分别在高岭石、伊利石、蒙脱石上离子交换等温线共九条,如图 4—6 所示。由图可见:

1. 海水介质中铜、锌、镉分别在高岭石、伊利石和蒙脱石上的液-固分配等温线,皆属我们在文献[7,9]中提出的“离子交换-沉淀”型等温线。就“沉淀”部分而言,铜、锌或镉在三种粘土上相互作用时产生沉淀相应的平衡浓度相同,如表 2 所列。可见本文结果与文

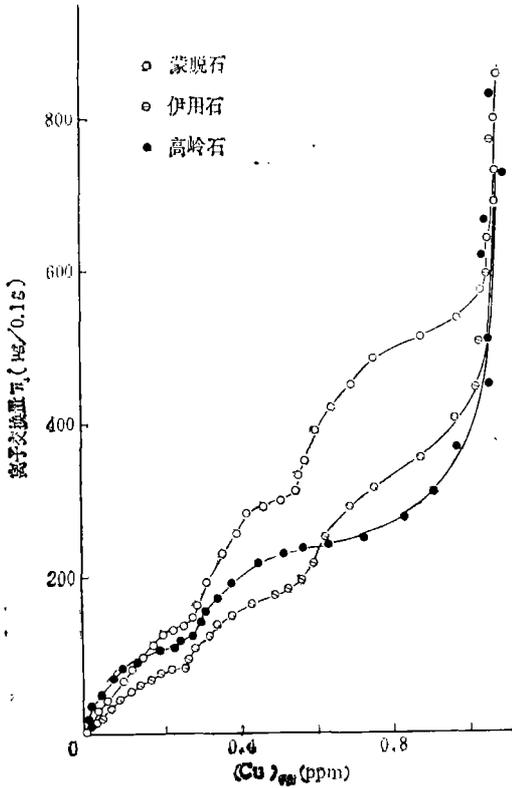


图 4 海水中铜与三种粘土相互作用的多级离子交换等温线(pH = 7.0)

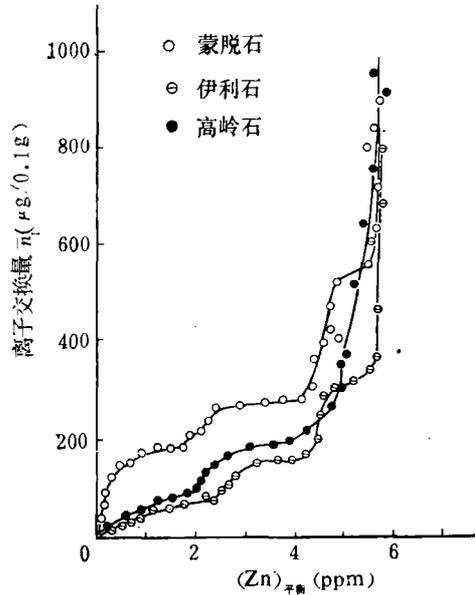


图 5 海水中锌与三种粘土相互作用的多级离子交换等温线(pH = 7.6)

表 2 海水中铜、铅、锌、镉在饱和情况下的计算浓度和实测浓度与本文实验测定值的比较

金属离子	难溶化合物	溶度积	饱和溶液中的浓度		本文图 4—6 中的实验测定值 (mg/L)	本实验室的其他论文报道值 (mg/L)
			计算值 <sup>[14]</sup> (mg/L)	实测值 <sup>[14]</sup> (mg/L)		
Cu(II)	CuCO <sub>3</sub>	2.5 × 10 <sup>-10</sup>	5.7	0.4—0.8	1.0	0.95 <sup>[9]</sup>
Pb(II)	PbCO <sub>3</sub>	1.5 × 10 <sup>-13</sup>	0.01	0.3—0.7		1.2 <sup>[9]</sup>
Zn(II)	ZnCO <sub>3</sub>	2 × 10 <sup>-10</sup>	4.6	1.2—2.5	5.7	
Cd(II)	Cd(OH)Cl	3.2 × 10 <sup>-11</sup>	105	4—1000	21	

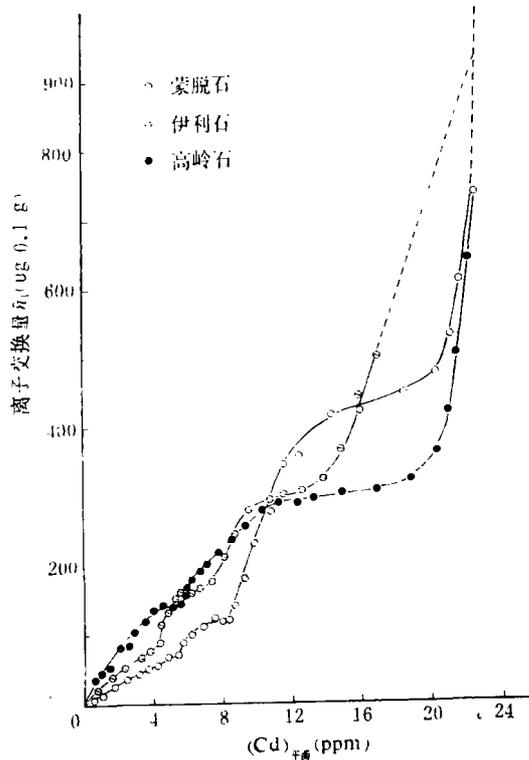


图 6 海水中镉与三种粘土相互作用的多级离子交换等温线 ( $\text{pH} = 8.9$ )

献[6,9]及 Horne 专著所记载值<sup>[14]</sup>较一致。再次确证  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{ZnCO}_3$  和  $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$  沉淀的生成。

2. 就等温线的“离子交换”部分而言, 文献报道皆属“Freundlich-Langmuir型”, 而本文结果是与水合金属氧化物体系发现的“台阶型”等温线<sup>[1-5,7,8]</sup>一样, 亦是分级离子交换等温线。高岭石体系皆为两个台阶型的; 蒙脱石和伊利石体系则为三个台阶型的。

铜、锌或镉在三种粘土上分级离子交换等温线之各拐点, 其横坐标大体相同。“台阶”之高度, 对高岭石三种金属的第一和第二台阶高度  $h_1:h_2 \approx 1:2$ ; 对蒙脱石和伊利石,  $h_1:h_2 \approx 1:2$ , 第三台阶高度  $h_3$  与  $h_1$  和  $h_2$  相差较大, 没有一定比例关系。图 4-6 是本文发现的一类新型的“分级离子交换-沉淀”等温线。

3. 上述新型的“分级离子交换-沉淀”型等温线, 无法用文献上已有的反应机理<sup>[12,13,16,19]</sup>来解释。为此, 我们用  $^{24}\text{Na}$  同位素交换法和中子活化分析法对铜、锌、镉在三种粘土上的反应机理作了研究(实验是在美国 Oregon 州立大学放射中心进行的, 结果将另文报道), 主要结果如下。

(1) 对等温线的“分级离子交换”部分, 蒙脱石和伊利石都有三个台阶, 这可能因其有三种不同的、与铜(或锌或镉)发生离子交换的位置之故, 它们可能是: a. 表面(或界面)边棱上的羟基; b. 结构内羟基; c. 夹层中的可交换的  $^{24}\text{Na}$ (或其他一价、二价金属离子)。高岭石的等温线有两个台阶, 这可能因其只有 a, b 两种可供离子交换的位置之故。由三

种粘土的结构可知,高岭石与蒙脱石、伊利石之差异,主要在于没有夹层的上述之 c 的可交换位置,故其少一个台阶是容易理解的。

(2) 铜、锌、镉与三种粘土分级离子交换的机理可用下述反应式表达:



式中  $A^+$  不仅代表  $H^+$ , 而且也代表  $^{24}Na^+$  等可交换的离子;  $ML$  代表体系中实际的存在形式,既包括金属离子,也包括络离子。

(3) 实验证明,羟基上的  $H^+$  比夹层中的  $^{24}Na^+$  稍微优先与金属发生离子交换反应。

文献报道的等温线均属 Freundlich-Langmuir 型<sup>[11,17,18,20]</sup>, 这是因他们的实验中测定的实验点仅几个,实验点少显然就无法断定曲线是否有拐点(或台阶)出现;也因他们实验中金属(平衡)浓度范围不够大(或不是海水体系),故无等温线的“沉淀”部分。反应式(4)代表的离子交换机理,既包括了 Chester<sup>[11]</sup>, Hodgson 等<sup>[14]</sup>, O'Conner 和 Kester<sup>[18]</sup> 等金属与羟基上  $H^+$  阳离子交换机理,也包括了 Stumm 和 Morgan<sup>[19]</sup> 的金属与粘土夹层中  $^{24}Na^+$  等阳离子交换的机理。

### 参 考 文 献

- [1] 刘莲生、张正斌、李可维等, 1980. 海水中无机离子交换的互不相干作用 I. 海水中  $U(VI)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Ca$ ,  $Mg$  与水合氧化钛的离子交换反应. 山东海洋学院学报 **10**(2): 63—79.
- [2] 刘莲生、张正斌、郑士准等, 1983. 海水中铜与赤铁矿、针铁矿、无定形水合氧化铁相互作用的研究. 山东海洋学院学报 **13**(4): 41—37.
- [3] 刘莲生、张正斌、郑士准等, 1984. 海水中镉在针铁矿、赤铁矿、无定形水合氧化铁上分配的分级离子交换等温线. 海洋学报 **6**(2): 186—196.
- [4] 刘莲生、郑士准、张正斌等, 1984. 海水中锌在  $\delta-MnO_2$ , 水锰矿、 $\gamma-MnOOH$  上分配的分级离子交换等温线. 山东海洋学院学报 **14**(3): 31—46.
- [5] 刘莲生、郑士准、张正斌等, 1985. 海水中锌与针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化铁相互作用的一种化学模型. 海洋与湖沼 **16**(3): 207—221.
- [6] 孙铭一、张正斌、刘莲生, 1984. 海水中微量元素分配在粘土矿物上的一种新的化学模型. 海洋学报 **6**(4): 461—470.
- [7] 张正斌、刘莲生、郑士准等, 1984. 海水中铜在  $\delta-MnO_2$ ,  $\gamma-MnOOH$  和水锰矿上液-固分配的一类新型等温线. 海洋学报 **6**(3): 334—342.
- [8] 张正斌、刘莲生、郑士准等, 1985. 海水中镉在  $\delta-MnO_2$ ,  $\gamma-MnOOH$  和水锰矿上液-固分配的一种新型等温线. 海洋与湖沼 **16**(2): 102—115.
- [9] 张正斌、刘莲生、张东昇等, 1982. 海水中镉(II)与水合氧化钛无机离子交换反应的研究. 山东海洋学院学报 **12**(1): 53—64.
- [10] Chang Chen-ping, Liu Lien-sen, 1974. A study of the theory of stepwise equilibrium of inorganic ion exchange in sea water, *Scientia Sinica* **17**(4): 486—503.
- [11] Chester, R., 1965. Adsorption of zinc and cobalt on illite in seawater. *Nature*, **206**: 884—886.
- [12] DeMumbrum, L. E. and M. L. Jackson, 1956. Infrared absorption evidence on exchange reaction mechanism of copper and zinc with layer silicate clays and peat. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **20**: 334—337.
- [13] Hodgson, J. E., K. G. Tiller and M. Fellow, 1964. The role of hydrolysis in the reaction of heavy metals with soil-forming materials, *Soil Sci. Soc. Proc.* **28**: 42—46.
- [14] Horne, R. A., 1969. Marine chemistry, the structure of water and chemistry of hydrosphere. Wiley Interscience. pp. 568.
- [15] Krauskopf, K. B., 1956. Factor controlling the concentration of thirteen rare elements in Seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **9**: 1—326.
- [16] Liu Guosheng, Zhang Zhengbin and Liu Liansheng, 1986. Effect of organic (Amino acids and FA) on the interaction between  $Cu(II)$  and clays in seawater. *Chinese J. Oceanol. Limnol.* **3**(1).
- [17] Oakley, S. M., P. O. Nelson and K. J. Williamson, 1981. Model of trace-metal partitioning in marine sediments. *Environ. Sci. Tech.* **15**: 474—480.

- [18] O'Connor, T. P. and D. R. Kester, 1975. Adsorption of copper and cobalt from fresh and marine system, *Geochim. Cosmochim. Acta* 39:1531—1543.
- [19] Stumm, W. and J. J. Morgan, 1981. Aquatic Chemistry. 2nd Ed., John and Sons., Inc., pp. 780.
- [20] Takamatsu, N., 1979, Sorption of transition metals on manganese and iron oxide and silicate minerals. *J. Oceanogr. Soc. Japan.* 35: 36—42.

## INTERFACIAL STEPWISE ION EXCHANGE ISOTHERMS OF COPPER, ZINC AND CADMIUM PARTITIONING ON CLAY MINERALS IN SEAWATER

Liu Liansheng, Zhang Zhengbin, Zheng Shihuai, Yang Guipeng, Li Xu,  
Wang Yiming, Chen Minyi, Fu Yongfa and Tao Jinqing  
(Shandong College of Oceanology, Qingdao)

### ABSTRACT

The present paper discusses the ion-exchange reaction isotherms of copper, zinc, and cadmium partitioning on clay minerals in seawater medium. An interfacial stepwise ion exchange/precipitation isotherm is proposed to represent the results of some experiments that have not been previously reported. Our results show stepwise ion-exchange/precipitation isotherms, two steps in the curve for kaolinite and three steps each for the illite and montmorillonite curves. The reaction mechanism of copper, zinc, and cadmium with clay minerals is as follow:  $RA+ML \rightleftharpoons RML+A^+$ . Labelled studies with radioactive isotope  $^{24}\text{Na}$  indicate that  $\text{Cu}^{2+}\text{L}$ ,  $\text{Zn}^{2+}\text{L}$  and  $\text{Cd}^{2+}\text{L}$  in pure water first replace only the  $\text{H}^+$  ion and then the  $\text{Na}^+$  on illite and montmorillonite.  $\text{Cu}^{2+}\text{L}$ ,  $\text{Zn}^{2+}\text{L}$  and  $\text{Cd}^{2+}\text{L}$ , however, replace  $\text{Na}^+$  at all steps for all three clays.