

# 粘土矿物对海水中主要营养盐的吸附研究\*

俞志明 马锡年 谢阳†

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

**提要** 对海水中磷酸盐和硝酸盐在粘土矿物上的吸附行为的研究发现, 海水体系中高岭土对磷酸盐的吸附能力大于蒙脱土, 其原因为, 粘土颗粒的表层铝/硅结构比是控制磷酸盐吸附的主要因素, 其中铝含量越高, 吸附能力越大。考察 pH、粘土酸改性处理等因素对吸附作用的影响, 结果表明, pH < 8.5 的磷酸盐吸附 pH 曲线呈峰形, 其吸附作用以阴离子交换为主; pH > 8.5 时磷酸盐的吸附作用以沉淀吸附为主。酸改性蒙脱土可提高吸附磷酸盐的能力, 对高岭土则恰好相反。对硝酸盐的吸附研究表明, 在通常条件下其在粘土矿物上的吸附百分率均在 6% 以下, 可以忽略粘土矿物对它的吸附作用。

**关键词** 粘土矿物 吸附 磷酸盐 硝酸盐 海水

磷酸盐和硝酸盐在水体中的含量控制着水体的生产力, 所以通常被当做衡量水体营养化程度的重要指标 (Reid, 1972)。有关研究已证明在富营养化的水域中极易发生赤潮 (村上彰男, 1976), 所以营养盐的研究已成为赤潮研究的重要组成部分, 两者密切相关。

前文 (俞志明等, 1993, Yu et al., 1994) 曾系统地研究了粘土矿物对赤潮生物的絮凝作用, 利用该作用去除赤潮生物是目前国际上新开发的治理赤潮的方法。粘土矿物具有资源丰富、成本低、对环境无污染等优点, 是一种合适的去除赤潮生物的“絮凝剂”。此外, 由于其表面物理化学性质, 粘土矿物还被称之为“天然吸附剂”, 对一些物质具有吸附、迁移等作用 (Swartzen-Allen et al., 1974)。从该意义上讲, 粘土矿物不仅能去除赤潮生物、抑制赤潮发生, 而且还可吸附水体中的营养组分、降低水域的富营养化程度, 预防赤潮的发生 (代田昭彦, 1980)。为研究粘土矿物的这种综合作用, 本文进一步考察了粘土矿物对海水中磷酸盐和硝酸盐的吸附作用以及各种因素对该作用的影响, 为粘土矿物防止赤潮的发生提供理论上和实验上的依据, 为粘土矿物治理赤潮这一新方法的进一步开发、应用奠定了基础。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

粘土矿物同前文 (Yu et al., 1994); 硅藻土取自青岛胶南硅藻土矿。所用矿物经

\* 国家博士后基金资助课题; 山东省自然科学基金资助项目, 93E0157 号; 国家科委重大基础研究攀登计划资助项目, PD B6-7-2。俞志明, 男, 出生于 1959 年 5 月, 博士, 副研究员。

† 青岛化工学院九二级毕业生, 现在青岛明胶厂。

收稿日期: 1993 年 8 月 23 日, 接受日期: 1994 年 3 月 29 日。

纯化处理后取 100—140 目者使用。KNO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 等均为 AR 级试剂。

### 1.2 实验步骤

**1.2.1 磷酸盐和硝酸盐的分析方法** (Koroleff et al., 1983) 磷酸盐：根据钼蓝光度比色法，使用 721 型分光光度计测定 λ = 800nm 的溶液吸光度。硝酸盐：采用镉-铜还原法，测定 λ = 540nm 的溶液吸光度。工作曲线见图 1。

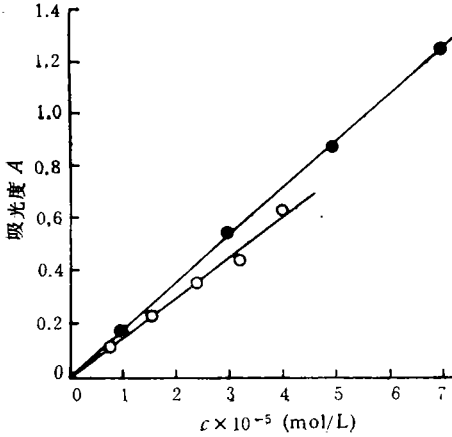


图 1 海水中磷酸盐和硝酸盐浓度与吸光度的关系

Fig. 1 The relation between the concentrations of phosphate/nitrate and absorbance

○——磷酸盐, λ = 800nm; ●——硝酸盐, λ = 540nm.

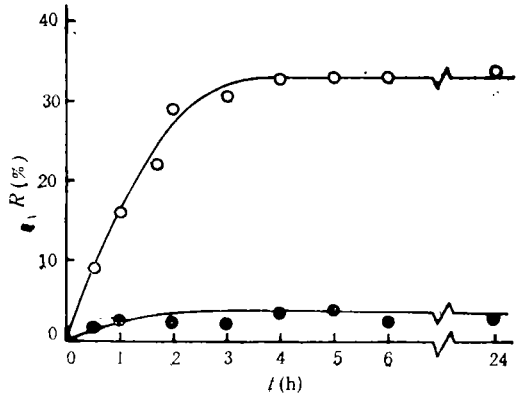


图 2 磷酸盐和硝酸盐在粘土矿物(高岭土, 2g/L)上的吸附平衡时间测定

Fig. 2 Determination of adsorption equilibrium time of phosphate and nitrate on kaolin

○——磷酸盐, c = 3.2 × 10<sup>-5</sup> mol/L;  
●——硝酸盐, c = 7.0 × 10<sup>-5</sup> mol/L.

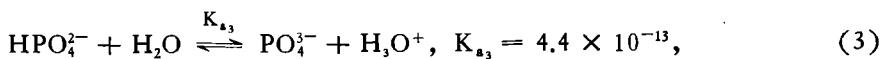
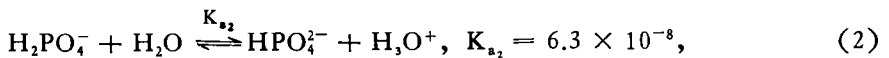
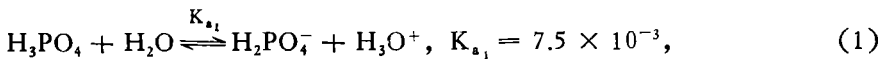
**1.2.2 磷酸盐和硝酸盐的吸附平衡时间测定** 准确称取 0.2000g 高岭土若干份, 分别加入 3.2 × 10<sup>-5</sup> mol/L 标准磷酸盐和 7 × 10<sup>-5</sup> mol/L 标准硝酸盐溶液 100ml, 取不同振荡时间的样品, 测定其溶液中的含量, 做动力学曲线如图 2 所示。该实验结果表明平衡时间 > 3h, 取 5h 为本实验的平衡吸附时间。

**1.2.3 吸附实验** 准确称取 0.2000g 粘土矿物若干份于具塞塑料瓶中, 分别加入一定浓度的磷酸盐和硝酸盐溶液 100ml, 调节不同 pH 值, 在 25℃ 下振荡 5h, 离心, 取上层清液测定平衡 pH 值及磷酸盐和硝酸盐浓度, 计算吸附量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粘土矿物对磷酸盐的吸附作用

**2.1.1 pH 的影响** 磷酸是三元酸, 在不同 pH 条件下可发生如下解离反应:



所以在不同 pH 溶液中, 磷酸盐的存在形式也不同(图 3)。这种存在形式上的差异对它们在粘土上的吸附作用有较大的影响。图 4 为 pH 对磷酸盐在粘土矿物上吸附作用的影响。

结果表明,在 pH < 3 的介质中磷酸盐的吸附量极低,其吸附百分率大都在 5% 以下;随着 pH 增高吸附增大,在 pH = 6.5 附近达到一峰值,而后再随之降低;当 pH > 8.5 后,其吸附量又随 pH 的增大而再度升高,整条曲线呈波浪形。

粘土矿物是一组含有叠层结构的铝硅酸盐结构,在水溶液中其表面羟基具有两性性质:

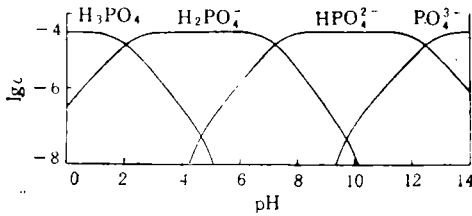
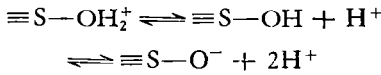


图 3 不同 pH 条件下的磷酸盐形态分布  
Fig. 3 The distribution of phosphate species at various pH  
 $c = 3.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}; 25^\circ\text{C}.$

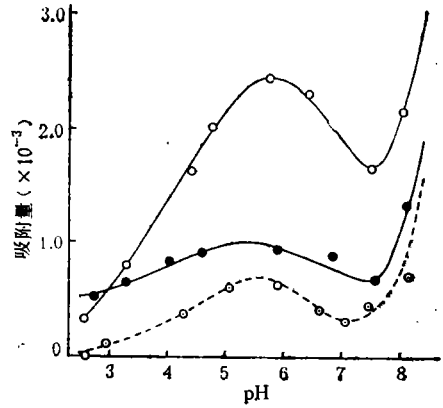
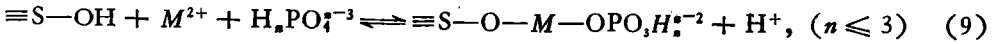
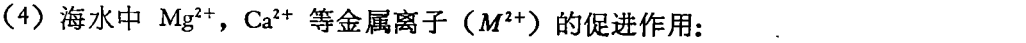
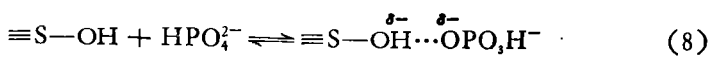
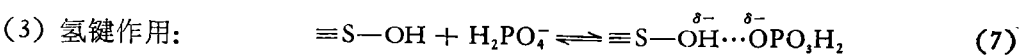
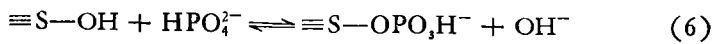
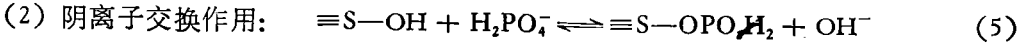
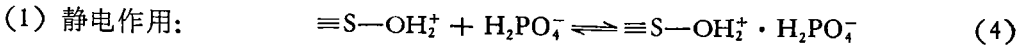


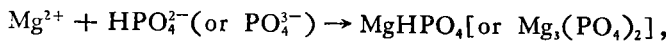
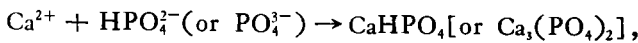
图 4 pH 对磷酸盐在粘土等矿物上吸附的影响(吸附量以磷计算)

Fig. 4 The effect of pH on the adsorption of phosphate on clays and kieselguhr  
○—高岭土; ●—蒙脱土; ○—硅藻土。  
 $c_0 = 3.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}; W_g = 2 \text{ g/L}; 25^\circ\text{C}.$

所以,在不同 pH 条件下,不同形态的磷酸盐与粘土矿物表面有如下作用:



其中以阴离子交换作用最稳定,起主导作用,由此不难解释实验曲线的峰形部分: 在低 pH 条件下磷酸盐只能与粘土表面发生反应(4),根据图 3 当 pH 降至 2 以下,反应(4)也难以进行,所以低 pH 时磷酸盐的吸附量极低;随着体系 pH 升高,表面羟基  $\equiv\text{S}-\text{OH}$  浓度增大,反应(5)~(9)逐渐增强,导致磷酸盐吸附量逐渐增大;当 pH 增大至表面羟基  $\equiv\text{S}-\text{OH}$  减少、 $\equiv\text{S}-\text{O}^-$  增多时,反应(5)~(9)减弱,促使磷酸盐吸附量减少。所以实验曲线在  $2 < \text{pH} < 8.5$  区间呈峰形。当体系 pH 继续升高至磷酸盐与  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  等能形成难溶性沉淀时:



粘土矿物与之发生沉淀吸附,使吸附量再度升高。根据计算结果,该实验体系生成

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  的 pH 值分别为 8.6 和 8.2。与实验现象基本相符。该观点已为 Hawke 等人(1989)的实验所证实。所以,海水体系的磷酸盐/粘土矿物吸附 pH 曲线呈波浪形。

**2.1.2 磷酸盐在不同粘土矿物上的吸附能力** 除了 pH 对吸附的影响外,图 4 还表明不同结构的矿物种类对磷酸盐的吸附能力也不同。其中,磷酸盐在高岭土上的吸附量远远大于蒙脱土,其峰值相差两倍以上。这是一个新的实验结果,符合前文 (Yu et al., 1994) 关于对赤潮生物絮凝能力的研究结果,但与 Edzwald 等人(1976)的实验结果相悖。他们对  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等介质体系的研究表明,磷酸盐在蒙脱土上的吸附量远远高于高岭土。他们认为这是由于蒙脱土具有更大的离子交换容量,提出蒙脱土中可交换的钙离子与磷酸盐生成磷灰石,积累在粘土矿物表面,造成吸附量增高的观点。

为验证 Edzwald 的观点,我们用酸处理方法除掉蒙脱土中可交换的金属离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等),考察其对磷酸盐吸附能力的影响(图 5),发现蒙脱土用盐酸改性处理后大大提高了对磷酸盐的吸附能力,说明 Edzwald 的观点不适合于海水体系。我们认为这是由于海水中含有大量  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等金属离子,削弱了蒙脱土中  $\text{Ca}^{2+}$  对磷酸盐吸附的促进作用。所以,该条件下粘土矿物中钙含量的多少已不是决定因素。

高岭土和蒙脱土是两类不同结构的粘土种类,前者为两层结构,结构单元中的 Si (层)/Al (层)=1/1; 后者为三层结构, Si (层)/Al (层)=2/1, 其铝层夹在两硅层中间。由于铝、硅是两种性质完全不同的元素,所以其所在层也有完全不同的性质: 硅层  $\text{pH}_{\text{pzc}} \approx 2$  (Parks, 1967), 而铝层估计为 7.8 (Michaels et al., 1964), 有的研究还表明铝层的表面羟基在  $\text{pH} \leq 8$  时均可以  $\equiv \text{Al}-\text{OH}_2^+$  形式存在 (Edzwald et al., 1976)。因此,磷酸盐更易与铝层表面发生反应 [(4)-(9)], 生成  $\equiv \text{AlPO}_4\text{H}_2$  或  $\equiv \text{Al}-\text{OH}_2 \cdot \text{PO}_4\text{H}_2$  等产物。从该意义上讲,粘土的表层铝含量越高,吸附量越大。所以,粘土矿物的铝/硅结构比是影响磷酸盐吸附量的主要因素。为证明该观点,我们选用硅藻土做对比实验,结果表明由于硅藻土的表面官能团大都是  $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ , 无  $\equiv \text{Al}-\text{OH}$ , 所以磷酸盐的吸附量比蒙脱土还低(图 4), 从而证明该论点的合理性。

**2.1.3 酸处理对粘土的影响** 不同粘土矿物经酸改性处理后提高了蒙脱土的吸附能力,降低了高岭土的吸附作用(图 5)。

前文 (Yu et al., 1994) 已报道蒙脱土经 HCl 改性处理后能提高絮凝赤潮生物的能力,并证明其主要原因是交换出的铝离子在粘土表面形成聚合物,改变了原矿物 Si—O 表面的性质。根据我们提出的关于表层铝结构含量是磷酸盐在粘土矿物上吸附的控制因

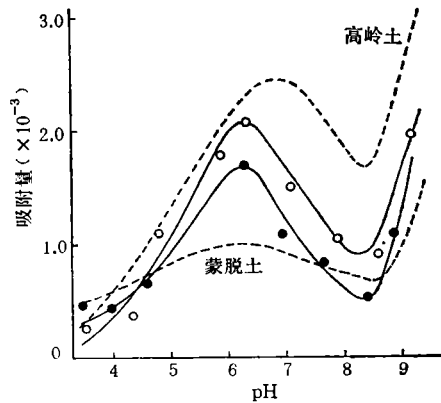


图 5 粘土矿物经酸改性处理后对磷酸盐吸附作用的影响(吸附量以磷计算)

Fig. 5: The effect of clay modified by acid on the adsorption of phosphate

○—酸改性高岭土; ●—酸改性蒙脱土。  
 $c_0 = 3.5 \times 10^{-3}$ ;  $W_g = 2 \text{g/L}$ ;  $25^\circ\text{C}$ 。

素的观点,该变化也同样有利于磷酸盐在矿物表面上的吸附。所以,蒙脱土用酸改性处理后大大提高了吸附磷酸盐的能力。对于高岭土来说,由于是两层结构,酸处理造成的表面铝结构变化不如蒙脱土那样明显。相反酸处理会导致层间脱水、结构破坏、比表面积降低

表 1 酸改性处理高岭土前后比表面积变化

Tab. 1 The change of specific surface area of kaoline particle due to acid-modification

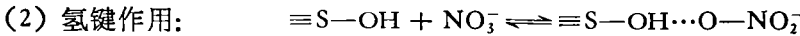
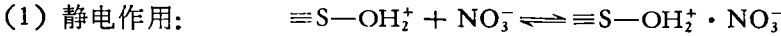
比表面积	处理前	处理后
$S(m^2/g)$	45.22	39.45

(表1),所以高岭土用酸改性处理后磷酸盐吸附量有所下降。上述实验也证明粘土矿物的表层铝结构是控制磷酸盐吸附能力的主要因素。

2.2 粘土矿物对硝酸盐的吸附作用

目前文献对硝酸盐的吸附研究报道极少,其原因是硝酸盐属惰性电解质,活性极低,不易发生吸附作用。我们的实验也证实了这一点。

图 6a—c 是硝酸盐在蒙脱土和高岭土上的吸附 pH 曲线以及酸改性处理粘土对其影响。结果表明硝酸盐在粘土矿物上的吸附能力远远小于磷酸盐,其最高吸附百分率 <6%,不同粘土种类以及酸改性处理等因素对其影响都不大。硝酸盐是一种极稳定的阴离子,难以与粘土表面上的官能团发生化学吸附作用,与之作用主要靠以下两种方式进行:



相对而言,前者大于后者。所以,硝酸盐只能在低 pH 与带正电的矿物表面发生吸附作用(Hingston, 1985),通常可以忽略该作用。比较而言,天然水中磷酸盐的含量是通过在河流、湖泊的沉积物中所进行的吸附-解吸反应和氧化还原控制的(Garrell et al., 1977; Shukla et al., 1971)。而硝酸盐含量却取决于生物因素而不是吸附作用(Hingston, 1985)。

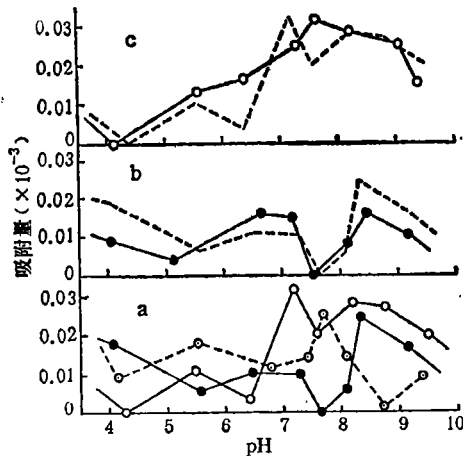


图 6 粘土等矿物对硝酸盐吸附作用的 pH 曲线(吸附量以氮计算)

Fig. 6 The effect of pH on the adsorption of nitrate on clays and kieselguhr

a. 矿物种类的影响: ○——高岭土, ●——蒙脱土, ○——硅藻土; b, c. 粘土矿物酸改性处理的影响: ○——酸改性高岭土, ●——酸改性蒙脱土。虚线为相对应的、未经酸改性粘土矿物。c<sub>0</sub> = 7.0 × 10<sup>-3</sup> mol/L; W<sub>g</sub> = 2 g/L; 25°C。

综上所述,利用粘土矿物去除赤潮生物的同时,可以通过吸附作用或通过覆盖在沉积

物表面、阻止沉积物中磷酸盐的释放, 来降低水体中磷的含量。但对硝酸盐则难以为之。换言之, 粘土矿物对赤潮预防的主要作用之一是降低水体中磷的含量。

### 参 考 文 献

- 俞志明, 邹景志, 马锡年等, 1993, 治理赤潮的化学方法, *海洋与湖沼*, **24**(3): 314—318。
- 代田昭彦, 1980, 赤潮——发生機構と对策, 恒星社厚生阁(東京), 105—124。
- 村上彰男, 1976, 赤潮と富栄養化, 公害对策技術同友会, 207。
- Edzwald, K. J., Toensing, D. C. and Leung, M. C-Y, 1976, Phosphate adsorption reactions with clay minerals, *Environ. Sci. Technol.*, **10**(5):485—490。
- Garrell, M. H., Confer, J. C., Kirschner, D. et al., 1977, Effects of hypolimnetic aeration on nitrogen and phosphorus in a eutrophic lake, *Water Resources Res.*, **13**:343—347。
- Hawke, D., Carpenter, P. D. and Hunter, K. A., 1989, Competitive adsorption of phosphate on goethite in marine electrolytes, *Environ. Sci. Technol.*, **23**(2):187—191。
- Hingston, F. J., 1985, Adsorption of Inorganics at solid-liquid interfaces, ed. by Anderson, M. A. and Rubin, A. J., Ann Arbor Science Publishers, Inc., pp. 45—80。
- Koroleff, F. and Grasshoff, K., 1983, Determination of nutrients, In *Methods of Seawater Analysis*, ed by Grasshoff, K., Ehrhardt, M. and Kremling, K., Verlag Chemie (Weinheim), pp. 125—187。
- Michaels, A. S. and Bolger, A. S., 1964, Particle interaction in aqueous kaolinite dispersions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **3**:14—21。
- Parks, G., 1967, Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals, In *Natural Water Systems*, ed. by Gould, R. F., Am. Chem. Soc. (Washington), pp. 56—84。
- Reid, G. W., 1972, On nutritional pollution, *Int. J. Environ. Studies*, **2**:271—275。
- Shukla, S. S., Syers, J. K. Williams, J. D. H., et al., 1971, Sorption of inorganic phosphate by lake sediments, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **35**:244—249。
- Swartzen-Allen, S. L. and Matijevic, E., 1974, Surface and colloid chemistry of clays, *Chemical Reviews*, **74**(3):385—400。
- Yu Zhiming, Zou Jingzhong and Ma Xinian, 1994, Application of clays to removal of red tide organisms 1, *Chinese J. Oceanol. Limnol.*, **12**(3):193—200。

## STUDY OF MAIN NUTRIENTS ADSORPTION ON CLAYS IN SEAWATER

Yu Zhiming, Ma Xinian, Xie Yang

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071*)

### ABSTRACT

The adsorption of main nutrients in seawater, phosphate and nitrate, on clays is studied. A new experimental phenomenon that phosphate adsorption capability on kaoline is greater than that on montmorillonite, which is explained as that the alumina-silica ratio of clays is the dominant factor for phosphate adsorption and the more the alumina content in clay surface layer, the stronger the phosphate adsorption. The effects of pH and acid-modification for clays on adsorption are also examined. The pH curves of phosphate adsorption are peak-shaped and the dominant adsorption is considered as anion exchange reactions in  $\text{pH} < 8.5$ . When  $\text{pH} > 8.5$  the precipitation adsorption is dominant. The acid-modification for montmorillonite can enhance phosphate adsorption capability on it, but kaoline is just opposite from montmorillonite, i. e. acid-modification leading to the decrease of phosphate adsorption. The study of nitrate adsorption on clays shows that the adsorption centage is generally  $< 6\%$ , and so its adsorption on clays can be neglected.

**Key words** Clay minerals Adsorption Phosphate Nitrate Seawater