

高岭石和蒙脱石吸附胡敏酸的对比研究

滕 飞¹ 李福春¹ 吴志强² 何为红¹ 李学林¹ 代静玉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:高岭石和蒙脱石分别是暖湿和冷干气候带内典型土壤的代表性矿物,对二者吸附胡敏酸特点的对比研究可以为探索不同地带土壤中重金属的环境行为提供重要的依据。笔者通过一系列实验研究了 pH 值、离子强度和胡敏酸初始浓度对胡敏酸在高岭石和蒙脱石上吸附量的影响,重点剖析了引起高岭石和蒙脱石在吸附胡敏酸方面表现出的共性和差异的原因。研究表明:1)在 pH=5 条件下,胡敏酸在高岭石和蒙脱石上的吸附量均随着胡敏酸初始浓度和离子强度的升高而逐渐增加;2)胡敏酸在高岭石和蒙脱石上的吸附量均随着 pH 值的升高而降低;3)pH<6 时,高岭石吸附的胡敏酸量多于蒙脱石,pH>6 时则相反。这是由高岭石和蒙脱石在不同 pH 条件下吸附胡敏酸的机制不同造成的。在 pH<6 时,高岭石与胡敏酸之间的静电引力起主导作用,其次是配位交换作用和氢键作用。此时,蒙脱石以氢键作用为主要吸附机制。在 pH>6 时,高岭石和蒙脱石的主要吸附机制分别是疏水性作用和阳离子键桥。

关键词:对比研究;胡敏酸;高岭石;蒙脱石;吸附机制

中图分类号:P578.964 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2009)04-0892-07

土壤矿物是土壤的主要组成物质,一般占土壤固相部分重量的 95%~98%,它们构成了土壤的“骨骼”^[1]。粘土矿物在土壤矿物中最为重要,因为它们特有的粘性、吸附性等特殊性质在一定程度上决定了土壤的理化性质。不同地带的土壤中主要粘土矿物的种类不同。中国土壤矿物组成的特点是:蒙脱石从北到南逐渐减少,高岭石逐渐增加^[2]。例如,高岭石组粘土矿物在南方热带和亚热带土壤中普遍而大量存在,在华北、西北、东北及西藏高原土壤中含量很低,而蒙皂石组粘土矿物在内蒙古高原东部、大小兴安岭、长白山地和东北平原大部分土壤中的含量明显高于南方土壤^[1]。各种粘土矿物在固定土壤有机质方面具有一定的选择性。因此,若土壤中主要粘土矿物种类不同,则土壤碳库的种类可能也不同^[3]。土壤中的腐殖物质是土壤有机质的主体,一般占土壤有机质的 60%~80%^[1]。腐殖物质可以通过改变矿物的表面化学性质而影响矿物的吸附、溶解和晶体

生长等过程。更为重要的是,腐殖物质对于土壤团聚体的形成及其稳定性具有重要的意义。因此,土壤中腐殖物质的形成过程、存在状态以及环境行为等长期以来一直受到土壤学工作者的密切关注。

在自然环境(包括土壤和水体)中,腐殖酸可以单独存在,但大部分是与各种矿物(特别是粘土矿物)紧密结合在一起。尽管在通常的 pH 条件下,腐殖酸与粘土矿物都带负电荷,但它们之间仍可通过配位交换作用、阳离子键桥、疏水性作用等机制结合成有机-无机复合体^[4]。粘土矿物吸附腐殖酸后,其表面的物理化学性质将发生显著的变化,这对土壤团聚体的形成以及土壤肥力的提高具有重要意义,并对土壤中外来重金属的环境行为产生重大影响。

有不少学者分别研究过高岭石和蒙脱石对胡敏酸的吸附行为。研究表明,矿物对胡敏酸的吸附等温线符合 Freundlich 方程^[5,6],并且吸附作用随溶液 pH 值的升高和离子强度的降低而逐渐减弱^[7-9]。

收稿日期:2008-11-24;改回日期:2009-02-19

作者简介:滕飞,女,1984年生,硕士生,环境工程专业;E-mail:2007103072@njau.edu.cn。

通讯作者:李福春,男,1976年生,教授,博士生导师,地球化学专业,主要从事环境地球化学和土壤地球化学方面的研究工作;

E-mail:fchli@njau.edu.cn。

但是,很少从对比的角度开展高岭石和蒙脱石对胡敏酸吸附作用的研究。对比研究胡敏酸在粘土矿物上的吸附作用可以为探索不同地带土壤的碳库类型以及重金属的环境行为提供重要的依据。因此,笔者拟以高岭石和蒙脱石分别为 1:1 型和 2:1 型粘土矿物的代表,从 pH 值、离子强度和胡敏酸初始浓度 3 个影响因素入手研究粘土矿物在吸附胡敏酸方面的特点,主要目的是对比高岭石和蒙脱石在吸附胡敏酸方面的共性和差异并探讨其原因,以期为深入研究不同地带土壤中重金属的固定机制提供必要的理论依据。

1 实验材料和方法

本文实验所用的高岭石和蒙脱石样品由国土资源部南京矿产资源监督检测中心提供,均为国家非金属矿物标准物质,代码分别为 GB(E)070047 和 GB(E)070049。高岭石样品中高岭石含量为 96%,杂质矿物有叶腊石和石英,比表面积为 67.6 m²/g,阳离子交换量(CEC)为 7.2 mmol/100g。蒙脱石样品中蒙脱石含量 91%,杂质矿物包括叶腊石、高岭石、长石和方英石,比表面积为 651.0 m²/g,CEC 为 103.4 mmol/100g。X-射线衍射分析结果表明,高岭石的特征衍射峰 $d_{001}=0.712$ nm, $d_{002}=0.356$ nm。蒙脱石的 $d_{001}=1.582$ nm, $d_{100}=0.449$ nm,相当于钙基蒙脱石。高岭石和蒙脱石样品的化学成分列于表 1。胡敏酸是采用国际腐殖酸协会推荐方法从水稻土(采自江苏省农科院试验田)中提取并纯化而得。

胡敏酸(HA)在矿物上的吸附量主要取决于 pH 值、离子强度(IS)和 HA 初始浓度。因此,本文实验分为 3 组,即分别固定其中的两个条件而研究另一个条件对吸附作用的影响。选取的固定条件为 pH=5.0, IS=0.01 mol/L (NaNO₃), 研究 pH 值的影响时采用两种 HA 浓度,分别是 64.64 mg/L 和 35.55 mg/L,研究 IS 的影响时 HA 浓度为 68.52 mg/L。

实验的大致流程如下:称取高岭石/蒙脱石

0.2000 g 于 100 mL 聚乙烯离心管中,加入 20 mL 不同浓度(3~100 mg/L)的 HA 溶液和 20 mL 支持电解质 NaNO₃(浓度为 0.01 mol/L)。调节溶液 pH 值至设定值,室温振荡(200 r/min)15 h。达平衡时再次调节溶液 pH 值至设定值,离心(4000 r/min, 10 min),将上清液倾入塑料瓶中待测。HA 吸附量的测定方法为:以纯水为参比,采用分光光度法在波长为 464 nm 处测定溶液中 HA 的吸光度,进而计算溶液中 HA 的有机碳浓度。最后,用差减法计算 HA 在矿物上的吸附量。

2 实验结果

2.1 胡敏酸浓度与吸附量的关系

在 pH=5.0、IS=0.01 mol/L 条件下,高岭石和蒙脱石吸附 HA 的量均随着 HA 浓度的增大而升高(图 1)。但两者之间存在一定的差异:(1)在其他条件相同时,HA 在高岭石上的吸附量略大于在蒙脱石上的吸附量;(2)在初始浓度为 100.19 mg/L 时(对

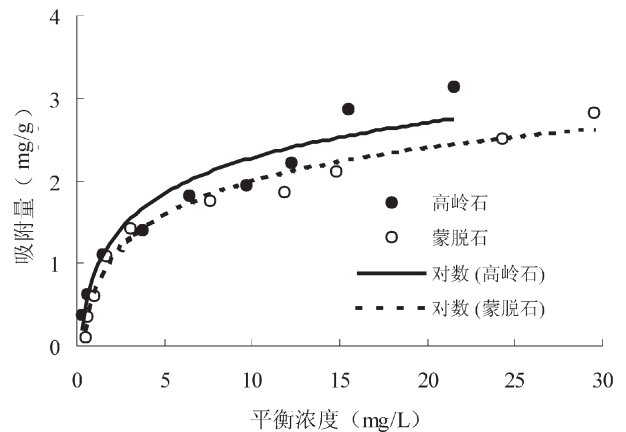


图 1 胡敏酸在高岭石和蒙脱石上的吸附等温线 (pH=5.0, IS=0.01 mol/L)

Fig.1 Adsorption isotherms of HA on kaolinite and montmorillonite (pH=5.0, IS=0.01 mol/L)

表 1 高岭石和蒙脱石样品的化学成分(%)

Table 1 Chemical composition of kaolinite and montmorillonite (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
高岭石	46.03	38.78	0.10	0.004	0.12	0.059	0.016	0.019	0.023
蒙脱石	60.44	18.62	2.48	0.069	3.52	4.43	0.49	0.21	0.081

注:以上数据由国土资源部南京矿产资源监督检测中心提供,样品为国家非金属矿物标准物质。

应的高岭石实验和蒙脱石实验的平衡浓度分别为 21.32 mg/L 和 29.54 mg/L), 蒙脱石对 HA 的吸附已接近饱和, 而此时高岭石对 HA 的吸附远未达到饱和。

2.2 离子强度与吸附量的关系

在 pH=5.0、 $C_{HA}=68.52$ mg/L 条件下, 高岭石和蒙脱石对 HA 的吸附量均随着 IS 的增大而增大, 并且高岭石吸附 HA 的量始终高于蒙脱石 (图 2)。在 $IS \geq 0.10$ mol/L 时, 高岭石上吸附的 HA 量明显高于蒙脱石。

2.3 pH 值与吸附量的关系

由图 3 可以看出, 无论是 HA 初始浓度较高 ($C_{HA}=64.64$ mg/L) 还是较低 ($C_{HA}=35.55$ mg/L), HA 在高岭石和蒙脱石上的吸附量均随着 pH 值的升高 (在 4.1~7.7 范围内) 而降低, 不同之处在于: (1) 在高岭石上的吸附量降低幅度大于在蒙脱石上的吸附量, 例如, 在浓度较高时, 吸附量从 3.56 mg/g 降低到 0.74 mg/g (降低 2.82 mg/g), 而蒙脱石则从 1.41 mg/g 降低到 1.14 mg/g (仅降低 0.27 mg/g); (2) 在 pH<5.75 (图 3-a) 和 pH<5.55 (图 3-b) 时, 在高岭石上的吸附量高于蒙脱石, 而 pH 值大于上述值时, 则在高岭石上的吸附量低于蒙脱石。

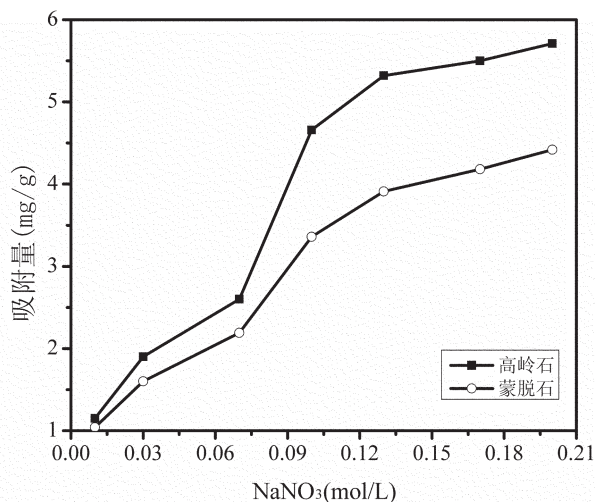


图 2 胡敏酸在高岭石和蒙脱石上吸附量与离子强度的关系 (pH=5.0, $C_{HA}=68.52$ mg/L)

Fig.2 Relationships between ionic strength and adsorbed humic acid on kaolinite and montmorillonite (pH=5.0, $C_{HA}=68.52$ mg/L)

3 高岭石和蒙脱石吸附胡敏酸的对比分析

3.1 胡敏酸初始浓度和离子强度对吸附作用有一定的影响

HA 在溶液中的性质受 pH 值、IS 和化学成分

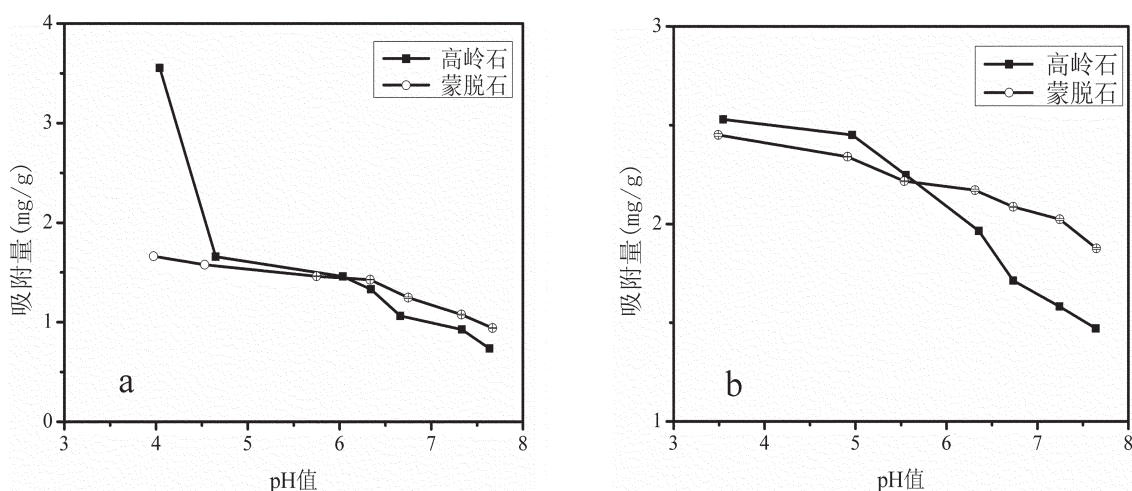


图 3 胡敏酸在初始浓度不同 (a-35.55 mg/L, b-64.64 mg/L) 的条件下在高岭石和蒙脱石上的吸附量与 pH 值的关系 (IS=0.01 mol/L)

Fig.3 Relationships between pH and adsorbed HA on kaolinite and montmorillonite under the conditions of different initial concentrations of HA (a-35.55 mg/L, b-64.64 mg/L) and IS being 0.01 mol/L

等因素的影响。在矿物/HA 溶液比值一定的情况下,当 HA 浓度较低时,矿物表面的吸附位相对比较充足,实验体系中不发生竞争和相互取代等作用。此时,吸附作用可在短时间内完成,几乎所有 HA 都被吸附。因此,吸附等温线在低浓度区表现为线性变化。随着浓度的升高,HA 的所有大分子组分被吸附,而小分子组分中只有部分被吸附,其余小分子组分残留于溶液中。这是因为,大分子具有优先与粘土矿物表面反应的特性。分子量越大,疏水性越强,同时含有能与矿物表面结合的功能团越多,因此越容易被吸附^[10]。随着浓度的进一步升高,HA 最终将达到饱和。此时,大分子组分的量足够多,所有吸附位均被大分子组分占据,小分子组分只能残留于溶液中。因此,HA 初始浓度越高,HA 吸附量越大,而且选择大分子组分的倾向性越强,这已被前人的研究所证实^[3,10]。

在 pH 值一定时,HA 结构在 IS 较低时比较开放,往往呈线状,单位摩尔碳占据矿物的表面积较大,因此在矿物上的吸附量较少^[11]。在 IS 较高时,静电收缩使 HA 的双电层厚度变薄、结构更加紧密,这有利于 HA 接近矿物表面进而吸附其上。同时,由于 HA 的粒径变小,使单位面积的矿物表面能容纳数量更多的 HA^[3,12,13]。此外,较高的 IS 使阳离子桥和水桥作用增强,尤其是在存在 Ca^{2+} 的情况下。上述几方面原因都导致 HA 在矿物上的吸附量随着 IS 的升高而逐渐增大。

总之,无论是在高岭石上还是在蒙脱石上,HA 的吸附量均随着 HA 初始浓度和 IS 的升高而增大。

3.2 pH 值对吸附作用具有重要的控制作用

本文实验所用蒙脱石样品的比表面积是高岭石的 9.6 倍,而 CEC 是高岭石的 14.4 倍。因此,蒙脱石对 HA 的吸附量理论上应该比高岭石大。但图 1 和图 2 显示,无论 HA 浓度高低和 IS 大小,在 pH=5.0 的条件下,HA 在高岭石上的吸附量均大于在蒙脱石上的吸附量。实际上,笔者在上述实验过程中已经注意到:吸附实验结束后,盛有高岭石的离心管中上清液的颜色明显要比盛有蒙脱石的离心管中上清液颜色浅,而沉淀的高岭石颜色比蒙脱石深,即高岭石吸附的 HA 比蒙脱石多。国外一些研究者也发现了类似的现象^[3,7]。为探其究竟,笔者又设计了吸附作用与 pH 关系的实验。实验结果(图 3)表明,并不是在任何 pH 条件下在高岭石上的吸附量都大于在蒙

脱石上的吸附量。pH=5.55 (HA 初始浓度为 64.64mg/L)或 5.75 (HA 初始浓度为 35.55 mg/L)是重要的分界点,小于该值时高岭石吸附的 HA 量大于蒙脱石,大于该值时则相反。下面笔者从 pH 值对 HA 和矿物两个方面的影响来分析出现上述结果的可能原因。

pH 值的变化将对 HA 的分子形态及其空间排列方式产生重要影响。研究表明,在 pH 值较高时,HA 的结构相对较为松散和开放;在 pH 值较低、IS 较高,尤其是存在 Ca^{2+} 时,HA 分子采取收缩状态的卷曲构造,体积变小^[3]。因此,中酸性条件有利于 HA 在矿物颗粒上的吸附。

pH 值的变化不仅影响水溶液中 HA 的行为,同时还影响矿物表面的荷电性质,进而控制矿物-HA 之间的吸附作用。高岭石带有永久性电荷和可变电荷。其中的永久性负电荷很少,可以忽略不计。可变电荷由端面上的铝醇基($>\text{AlOH}$)、硅醇基($>\text{SiOH}$)和基面上的 $>\text{Al}_2\text{OH}$ 等表面基团引起^[14]。高岭石基面的零净质子电荷点(PZNPC)在 5.0 左右^[15],而其端面的 PZNPC 在 6.5~7.0^[16]。因此,当 pH<5.0 时,高岭石基面和端面均带正电荷,可通过静电引力吸附带负电的 HA。当 pH=5.0~7.0 时,高岭石基面带负电荷,而端面带少量正电荷或不带电,由静电引力引起的吸附作用减弱。当 pH>7.0 时,高岭石基面和端面均带负电荷,且负电荷数量随着 pH 值的升高而增加。另外,HA 是含有许多酸性功能团的弱酸,在水溶液中易于水解而使表面带负电,其所带负电荷随着 pH 值和 IS 的升高而增加^[7]。因此,高岭石与 HA 之间的静电斥力随着 pH 值的升高而增大。

蒙脱石带有较多的永久性负电荷和可忽略不计的可变电荷。蒙脱石晶体内部的硅氧四面体中有一定量的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代,铝氧八面体中也有 1/6~1/3 的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等离子取代^[18]。这种不等价的类质同象替换使晶层产生永久性负电荷。每个晶胞可带约 0.66 个静电单位的负电荷。蒙脱石中 85% 以上的永久性负电荷由 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等离子取代而产生,由 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代而产生的负电荷仅占小部分^[9]。笔者实验所用的蒙脱石为钙基蒙脱石,其永久性负电荷已被 Ca^{2+} 中和。目前已见报道的蒙脱石 PZNPC 或零电荷点(ZPC)数据相差较大,可能反映了产地对蒙脱石表面带电性质的影响较大的事实。例如,吴平霄和廖宗文^[20]报道的 ZPC 是 <2.5 左右,而 Tombacz

等^[17]报道的 PZNPC 是 6.5 ± 0.2 。蒙脱石端面的 ZPC 为 $4.5^{[21]}$,但未查阅到蒙脱石基面的 ZPC 数据。通常情况下,粘土矿物的基面 ZPC 低于端面。因此可以认为,蒙脱石基面在本文的实验范围内 ($\text{pH}=4.1 \sim 7.7$) 始终带负电荷。蒙脱石端面在 $\text{pH}=4.1 \sim 4.5$ 范围内带正电荷,在 $\text{pH}=4.5 \sim 7.7$ 范围内带负电荷。蒙脱石端面面积仅占蒙脱石总面积的 10% 左右^[22],因此端面所带电荷占电荷总量的比例也很小,约 1%^[23]。所以,在实验的 pH 值范围内蒙脱石表面总体上带负电荷,蒙脱石与 HA 表面的静电斥力随着 pH 值的升高而增大。

3.3 矿物有效表面积对吸附量的影响

从 3.2 分析可知,pH 值变化既对 HA 产生影响,又使矿物表面的荷电性质发生变化。这两方面原因均可以用来解释高岭石和蒙脱石对 HA 的吸附量随着 pH 值的升高而减小的现象。对比高岭石和蒙脱石的特点还可以发现,随着 pH 值的升高,高岭石表面所带的电荷性质由正向负变化,并存在 2 个转折点。而蒙脱石则基本上一直处于负电荷区域中,没有转折点。因此,高岭石的吸附量降低较快而蒙脱石降低缓慢的特点也可以得到解释。但是,上述分析无法解释高岭石在 pH 值 < 5.55 (或 5.75) 时吸附量大于蒙脱石的原因。蒙脱石样品的比表面积是高岭石的 9.6 倍,而吸附量不仅没有远远大于高岭石,而且还低于高岭石,这说明存在其他的原因。

高岭石 C 轴方向上相邻的晶层之间以较强的氢键相连,因而高岭石不存在内表面。蒙脱石的晶层之间以很弱的范德华力相连接,水分子等可以进出其间,因而形成内表面。一般认为,蒙脱石内表面不参与对可溶性有机物的吸附。可溶性有机物仅吸附在蒙脱石外表面和边缘^[24]。通常,蒙脱石的粒径(有效直径 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$)略大于高岭石 ($0.2 \sim 2 \mu\text{m}$)。所以,扣除内表面以后的比表面积(以下简称有效比表面积)还是大于高岭石的比表面积。蒙脱石的内表面积占总表面积的 80%^[1]。如果按此比例计算,则本文实验所用蒙脱石的有效比表面积为 $130.2 \text{ m}^2/\text{g}$,比高岭石大 1 倍 ($67.6 \text{ m}^2/\text{g}$)。在 $\text{pH} < 5.55$ (或 5.75) 时,高岭石与 HA 之间存在静电引力,而蒙脱石与 HA 之间表现为静电斥力。因此,尽管蒙脱石的有效比表面积比高岭石大 1 倍,但吸附能力仍然弱于高岭石。在 $\text{pH} > 5.55$ (或 5.75) 时,起主导作用的不再是静电作用,而是其他的吸附机制。在这种情况下,较大的

有效比表面积有可能发挥作用。

3.4 吸附机制起决定性作用

有机质可以通过以下 6 种机制吸附在矿物表面:配位交换、阳离子桥(包括水桥)、离子交换、静电引力、范德华作用力和疏水性作用^[25]。通常,矿物对腐殖酸的吸附作用表现为多种机制并存^[9]。研究表明,在以 Ca^{2+} 为支持电解质时,阳离子桥对粘土矿物吸附 HA 的贡献率为 41%,配位交换—32%,范德华作用力—22%,疏水性作用—5%^[9]。在以 Na^+ 为主要电解质的溶液中,阳离子桥的作用微弱。这时,配位交换可能成为最重要的机制。

不同的粘土矿物固定有机质的机制不同^[9]。同一种矿物在 pH 值不同时也可能以不同的机制为主。已有的研究表明,高岭石吸附 HA 的机制主要有配位体交换、氢键和疏水性作用等。在 $\text{pH}=4 \sim 7$ 时,配位体交换和氢键作用更为重要^[9]。此时,配位交换主要发生在荷正电性 $> \text{AlOH}_2^{+0.5}$ 表面位,氢键作用主要发生在 $> \text{SiOH}$ 羟基位^[9]。但是,本文的实验结果可能说明,静电引力也可能成为高岭石吸附 HA 的主要机制。尤其是在 pH 值 < 5 时,高岭石基面和端面均带正电荷,静电引力促使 HA 吸附在高岭石表面并有可能进一步发生配位体交换作用。换言之,静电引力为配位体交换创造了良好的条件。当 $\text{pH} > 5$ 时,高岭石表面与 HA 表面之间的静电斥力增强。配位体交换作用、氢键以及疏水性作用可能相继成为主要的吸附机制。

对于蒙脱石来说,以配位交换的形式吸附 HA 的贡献率相对较低^[26]。蒙脱石对 HA 的主要吸附机理是阳离子键桥、疏水性作用和氢键作用^[9]。pH 值较低时,氢键作用可能作为主要的吸附机制。pH 值较高时,由于 HA 分子中 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COH}$ 等活性官能团解离,HA 亲水性增强,阳离子键桥成为重要的吸附机制^[4]。在本文的钙基蒙脱石实验体系中,钙离子桥可能发挥重要的作用。

4 主要结论

- 1) 在 $\text{pH}=5$ 条件下,HA 在高岭石和蒙脱石上的吸附量均随着 HA 浓度和 IS 的增加而逐渐增加;
- 2) HA 在高岭石和蒙脱石上的吸附量均随着 pH 值的升高而减小;
- 3) $\text{pH} < 6$ 时,高岭石吸附的 HA 量大于蒙脱石, $\text{pH} > 6$ 时则相反。这是由高岭石和蒙脱石吸附 HA

的机制不同造成的。在 $\text{pH}<6$ 、特别是 $\text{pH}<5$ 时,高岭石基面和端面均带正电,与 HA 之间的静电引力起主导作用,其次是配位交换作用和氢键作用。此时,蒙脱石以氢键作用为主要机制。在 $\text{pH}>6$ 时,高岭石的吸附机制以疏水性作用为主,蒙脱石以阳离子桥为主要机制。

参考文献 (References):

- [1] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京:中国农业出版社, 2000:20-31.
Huang Changyong. Soil Science [M]. Beijing:China Agriculture Press, 2000: 20-31 (in Chinese with English abstract).
- [2] 吴宏海, 胡勇有, 黎淑平. 有机酸与矿物间界面作用研究评述[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4):309-404.
Wu Honghai, Hu Yongyou, Li Shuping. A review on interactions at the interface between organic acids and minerals [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2001, 20 (4): 309-404 (in Chinese with English abstract).
- [3] Feng X, Simpson A J, Simpson M J. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces [J]. Organic Geochemistry, 2005, 36:1553-1566.
- [4] Liu A, Gonzalez R D. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 218:225-232.
- [5] 李爱民, 朱燕, 代静玉. 胡敏酸在高岭石上的吸附行为[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(2):145-150.
Li Aimin, Zhu Yan, Dai Jingyu. The adsorption behavior of humic acid on kaolin [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2005, 24(2): 145-150 (in Chinese with English abstract).
- [6] 何为红, 李福春, 吴志强, 等. 重金属离子在胡敏酸-高岭石复合物上的吸附[J]. 岩石矿物学杂志, 2007, 26(4): 359-365.
He Weihong, Li Fuchun, Wu Zhiqiang, et al. Absorption of heavy metal ions on humic acid-kaolinite complexes [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2007, 26 (4):359-365 (in Chinese with English abstract).
- [7] Zhou J L, Rowland S J, Fauzi R, et al. The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions - A mechanistic study[J]. Water Research, 1994, 28: 571-579.
- [8] Vermeer A W P, van Riemsdijk W H, Koopal L K. Adsorption of humic acids to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions[J]. Langmuir, 1998, 14: 2810-2819.
- [9] 吴宏海, 张秋云, 方建章, 等. 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, 2003, 22(2):173-180.
Wu honghai, Zhang Qiuyun, Fang Jianzhang, et al. An experiment study of the humic acid sorption on kaolinite and Si/Al oxide minerals[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2003, 22(2): 173-180 (in Chinese with English abstract).
- [10] Arnarson T S, Keli R G. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite[J]. Marine Chemistry, 2000, 7:309-320.
- [11] 万鹰昕, 刘丛强, 刘建军, 等. 溶液化学对高岭石吸附腐殖酸影响的实验研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(2): 178-180.
Wan Yingxin, Liu Congqiang, Liu Jianjun, et al. Experimental study on influence of solution chemistry on adsorption of humic acid on kaolin[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2003, 22 (2):178-180 (in Chinese with English abstract).
- [12] Wang Y, Combe C, Clark M M. The effects of pH and calcium on the diffusion coefficient of humic acid [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 183:49-60.
- [13] Weng L, Van W H, Hiemstra T. Adsorption of humic acids onto goethite: Effects of molar mass, pH and ionic strength[J]. Journal of Colloid and Interface and Science, 2007, 314:107-118.
- [14] Huertas F J, Chou L, Wollast R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure:Part 1. Surface speciation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(3): 417-431.
- [15] Sverjensky D A, Sahai N. Theoretical prediction of single site surface protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water[J]. Geochimica et Cosmochimica. Acta, 1996, 60(20):3773-3797.
- [16] Elfarissi F, Pefferkorn E. Kaolinite/ humic acid interaction in the presence of aluminium ion [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000,168:1-12.
- [17] Tombacz E, Libor Z, Illes E, et al. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35: 257-267.
- [18] 袁继祖, 陈鹏. 层状硅酸盐矿物处理重金属污染废水浅析[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006, 57(5): 9-12.
Yuan Jizu, Chen Peng. The elementary introduction of layer silicon minerals in heavy metal pollution waste water treatment[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2006, 57 (5): 9-12 (in Chinese with English abstract).
- [19] 王珏, 王桂玉, 齐维汉. 黑山膨润土的电荷数量和表面电荷密度[J]. 沈阳机电学院学报, 1982, (1): 131-136.
Wang Jue, Wang Guiyu, Qin Weihang. Number of charges and density of Hei Shan bentonite[J]. Journal of Shenyang university of technology, 1982, (1): 131-136 (in Chinese with English abstract).
- [20] 吴平霄, 廖宗文. 粘土矿物层间域的研究进展 [J]. 自然杂志, 2000, 22(1): 25-32.
Wu Pingxiao, Liao Zongwen. Advance of clay minerals interlayer [J]. Nature Magazine, 2000, 22(1):25-32 (in Chinese with English abstract).
- [21] 胡秀荣, 吕光烈, 顾建明, 等. 天然膨润土中蒙脱石丰度的定量方法研究[J]. 矿物学报, 2005, 25(2): 153-157.
Hu Xiurong, Lv Guanglie, Gu Jianming, et al. Three methods for quantification of montmorillonite abundances in natural bentonites [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2005, 25 (2): 153-157 (in Chinese with English abstract).
- [22] 马福善, 秦永宁, 梁珍成. 蒙脱石端面电荷的改性研究 [J]. 硅酸盐学报, 1996, 24 (3): 317-321.

- Ma Fushan, Qin Yongning, Liang Zhencheng. Study of charge modification on montmorillonite edge[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1996, 24(3): 317-321 (in Chinese with English abstract).
- [23] 陈鹏. 对重金属离子高吸附性层状硅酸盐矿物材料的制备研究[D]. 武汉理工大学硕士学位论文, 2007.
- Chen Peng. The Preparation and study of high absorption interlayer silicate compounds materials on heavy metal ions [D]. Wuhan University of Technology Master's thesis, 2007 (in Chinese with English abstract).
- [24] Baham J, Sposito G. Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions [J]. Journal of Environmental Quality, 1994, 23: 147-153.
- [25] Murphy E M, Zachara J M, Smith S C. Influence of mineral bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds [J]. Environment Science Technology, 1990, 24(10): 1507-1516.
- [26] Chorover J, Amistadi, M K. Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65: 95-109.

A comparative study of the humic acid adsorption capability between kaolinite and montmorillonite

TENG Fei¹, LI Fu-chun¹, WU Zhi-qiang², HE Wei-hong¹, LI Xue-lin¹, DAI Jing-yu¹

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, Jiangsu, China;

2. Jiangsu Bureau of East China Nonferrous Metals Geological Exploration, Nanjing 210007, Jiangsu, China)

Abstract: Kaolinite and montmorillonite are representative minerals of the warm-humid and cold-arid climate, respectively. A comparative study of the humic acid adsorption capability between kaolinite and montmorillonite might provide important evidence for the environmental behaviors of heavy metals in soils which are developed in different climate zones. In this study, batch adsorption experiments for humic acid were carried out with two species of clay minerals (kaolinite and montmorillonite) under different solution conditions of pH values, ionic strengths and initial concentrations of the humic acid. The aim of this study was to explore the causes responsible for the generality and diversity between kaolinite and montmorillonite in the adsorption of humic acid. Some conclusions have been reached: 1) humic acid adsorbed on both kaolinite and montmorillonite gradually increases with increasing initial concentrations of humic acid and ionic strength under the condition pH=5; 2) the adsorption amount of humic acid on kaolinite and montmorillonite decreases with the increasing pH value; 3) the humic acid adsorbed on kaolinite is higher than that adsorbed on montmorillonite under the condition pH<6, and things are just the opposite under the condition pH>6, which may be related to different adsorption mechanisms of kaolinite and montmorillonite for humic acid. When pH<6, electrostatic interaction between kaolinite and humic acid dominates, and the ligand exchange and hydrogen bonds seem to play a minor role, while hydrogen bonds are the main adsorption mechanism for montmorillonite. When pH>6, the main adsorption mechanisms of kaolinite and montmorillonite are hydrophobic interaction and cationic bridge, respectively.

Key words: comparative study; humic acid; kaolinite; montmorillonite; adsorption mechanism

About the first author: TENG Fei, female, born in 1984, postgraduate student, major in environmental engineering; E-mail: 2007103072@njau.edu.cn.

Corresponding author: LI Fu-chun, male, born in 1964, professor, director of doctor candidates, mainly engages in the study of environmental geochemistry and soil geochemistry; E-mail: fchli@njedu.cn.