王玉环,林 青,徐绍辉.常规阳离子存在时 Mg-Al-CO₃ LDH 对土壤中 Cd 吸附迁移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(9): 2129-2137. WANG Yu-huan, LIN Qing, XU Shao-hui. Effect of Mg-Al-CO₃ LDH on adsorption and migration of cadmium in soil in the presence of conventional cations [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(9): 2129-2137.

常规阳离子存在时 Mg-Al-CO₃ LDH 对土壤中 Cd 吸附迁移的影响

王玉环,林 青,徐绍辉*

(青岛大学环境科学与工程学院,山东 青岛 266071)

摘 要:层状双氢氧化物(Layered double hydroxide, LDH)是土壤中常见的矿物组分, 而 Na⁺、K⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺更是土壤溶液中的主要 阳离子, 它们共存条件下对重金属污染物在土壤中的行为过程影响如何是一个需要探讨的科学问题。通过批量静态吸附实验、 动力学实验和室内土柱迁移实验, 研究不同阳离子与 Mg-Al-CO₃ LDH 共存时对重金属 Cd 在土壤中吸附迁移的影响。运用伪二 级动力学模型、Elovich 模型及内扩散模型对吸附动力学数据进行拟合,并对 Mg-Al-CO₃ LDH 吸附 Cd 前后的样品进行红外光谱分 析及 X 射线衍射分析, 以探究其吸附机理。结果表明: Mg-Al-CO₃ LDH 的存在使土壤 pH 升高, 且 Mg-Al-CO₃ LDH 含有大量 CO ³, 使得土壤对 Cd 的吸附能力增强; 阳离子类型不同时, 无论土壤中是否含有 LDH, 其对 Cd 的吸附量均表现为阳离子价态越高, 吸 附量越小。 伪二级动力学模型拟合效果非常好, R²均接近于 1, 说明土壤对 Cd 的吸附能力与吸附位点有关; 内扩散模型拟合结果 揭示土壤对 Cd²⁺吸附的速率受液膜扩散、颗粒间扩散、化学反应等综合作用的控制。不同阳离子类型对 Cd 在土壤中吸附迁移的影响不同, Cd 迁移能力表现为随背景阳离子价态升高迁移能力增强; Mg-Al-CO₃ LDH 的存在抑制了 Cd 的迁移。红外光谱及 X 射线衍射分析表明, Mg-Al-CO₃ LDH 对 Cd²⁺的吸附机理主要为 Cd²⁺与 Mg-Al-CO₃ LDH 上的 CO⁵反应生成 CdCO₃沉淀。 Mg-Al-CO₃ LDH 对不同阳离子的吸附机制不同, 影响着重金属 Cd 在土壤中的吸附迁移过程。

关键词:土壤;层状双氢氧化物;Cd;吸附;迁移

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)09-2129-09 doi:10.11654/jaes.2019-0212

Effect of Mg-Al-CO₃ LDH on adsorption and migration of cadmium in soil in the presence of conventional cations

WANG Yu-huan, LIN Qing, XU Shao-hui*

(College of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Although Na⁺, K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ are the main cations in soil water, coexisting with heavy metal pollutants in soil, Layered Double Hydroxide(LDH) is a common mineral component in soil. How Na⁺, K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ affect the behavioral processes of heavy metal pollutants in a soil under coexistence conditions is a scientific issue that needs further exploration. By using batch static adsorption experiments, adsorption kinetics experiments and soil column migration experiments, the adsorption and transport process of cadmium in soil was examined when different cation species were used for LDH. The pseudo-second-order kinetic model, the Elovich model and the intra-particle diffusion model were used to examine differences in our experimental data; all samples were analyzed using infrared spectroscopy and X-ray diffraction analysis to explore adsorption mechanisms. Results show that : The presence of Mg-Al-CO₃ LDH increased soil pH, and Mg-

收稿日期:2019-02-28 录用日期:2019-05-29

作者简介:王玉环(1992—),女,山东淄博人,硕士研究生,从事地下环境中水和溶质运移的研究及数值模拟。E-mail:17865323946@163.com *通信作者:徐绍辉 E-mail:shhxu@gdu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41571214,41807010)

Project supported : The National Natural Science Foundation of China (41571214,41807010)

Al-CO₃ LDH contained a large amount of CO₃²⁻; the adsorption capacity of soil for heavy metal cadmium was also enhanced. When cation species differ, the adsorption capacity of soil for heavy metal cadmium also differs, and the higher the cationic valence is, the smaller is the amount of adsorption. The pseudo-second-order kinetic model fitted the data well, having R^2 levels>0.999. The Elovich model fitted L soil adsorption kinetics better than natural soil, and results from the intra-particle diffusion model indicated that the rate of soil adsorption to Cd²⁺ was controlled by the combination of liquid membrane diffusion, interparticle diffusion and chemical reaction. Different cation types had different effects on the adsorption of Cd²⁺ by soils, and the migration of Cd²⁺ increased with the valence of background cations; Mg-Al-CO₃ LDH could inhibit the migration of Cd²⁺. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction analysis results indicate that the adsorption mechanism of Cd²⁺ by Mg-Al-CO₃ LDH on different cations differs, thereby affecting adsorption and migration of cadmium in soil. **Keywords** ; soil; Layered Double Hydroxide; cadmium; adsorption; migration

随着化学工业的迅猛发展,大量重金属通过各种 途径进入到土壤环境中,造成土壤的重金属污染^[1]。 重金属易在植物、动物及人体内富集,对生态环境及 人体健康产生严重威胁^[2-3]。近年来,有关土壤Cd污 染的研究越来越深入,宋伟等^[4]依托收集的我国重金 属污染案例资料,通过建立数据库分析得出Cd元素 是当前我国耕地土壤重金属污染的最主要元素,污染 发生概率为25.20%;Zhou等^[5]研究了中国4个矿区中 土壤与作物的Cd污染情况,指出矿区对土壤及作物 Cd污染有重要影响;Naidu等^[6]研究了离子强度与pH 不同时土壤对Cd的吸附特征,表明离子强度与pH通 过改变土壤表面电荷强度影响土壤对Cd的吸附。

土壤成分复杂,各组分势必对污染物的吸附解吸 产生不同影响。很多学者^[7-10]从土壤组分入手,研究 土壤组分对污染物的吸附机理。层状双氢氧化物 (Layered double hydroxide,LDH)是一种阴离子黏土 矿物。LDH的化学组成为[M²⁺_{(1+x})M³⁺_x(OH)₂](A^{sz}₂)_y· H₂O,其中,M²⁺表示二价金属阳离子,M³⁺表示三价金 属阳离子,Aⁿ⁻为层间可交换的阴离子,x为M³⁺与M²⁺+ M³⁺的物质的量比。一定条件下,土壤中重金属可原 位反应生成LDH^{111]}。有关LDH的研究多集中在污水 处理^[12-16]、土壤修复^[17-20]、医学药物载体^[21-22]等方面。 随着LDH的广泛应用,通过污水处理、土壤修复等方 式进入土壤的LDH越来越多,LDH具有特殊的结构 及性质,其对土壤环境的改变使土壤污染物的吸附迁 移活动变得更为复杂。梁学峰等^[23-24]详细介绍了 LDH 对金属离子的吸附机理及影响因素,表明LDH 对金属离子的吸附机理主要有:金属与LDH 表面的 羟基发生表面络合反应生成络合物;重金属与LDH 表面氢氧化物反应形成沉淀;重金属与LDH层间阴 离子发生螯合反应生成螯合物;重金属与层上金属离 子发生同构置换反应形成新的LDH。

本文通过将自然界常见的LDH定量加入到土壤 中,与原土壤作对照,研究不同阳离子类型下LDH的 存在对重金属Cd在土壤中吸附迁移的影响,并通过纯 物质实验对LDH及其吸附重金属后的样品进行红外 光谱扫描及X射线衍射分析,探讨LDH对Cd的吸附 机理。这对于深入了解Cd在土壤中的吸附迁移过程、 防治地下水污染具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 供试材料

实验土壤取自青岛市南村实验田,去除表层植物 根系,取0~20 cm深处的土壤,置于阴暗处自然风干, 过10目筛备用。土壤理化性质如表1所示。

实验用药品 NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、Cd(NO₃)₂・ 4H₂O均为分析纯。实验用LDH购自北京泰克莱尔科 技有限公司,分子式 Mg₄Al₂(OH)₁₂CO₃・mH₂O,pH(20 g・L⁻¹悬浮液)约为8,平均粒径 D90=0.4 μm。

1.2 实验方法

1.2.1 Mg-Al-CO₃LDH土壤的制备

称取一定量的 Mg-Al-CO₃ LDH, 加入到过 10 目

土壤质地 Soil texture	机械组成Texture/%			总有机碳	电导率	氧化还原电位	ъЦ
	2~0.05 mm	0.05~0.002 mm	<0.002 mm	TOC/g·kg ⁻¹	$EC/\mu S \cdot cm^{-1}$	ORP/mV	рп
粉砂壤土	40.00	50.56	9.44	4.27	82.65	482.50	6.57

Table 1 Physical and chemical properties of the soil

表1 土壤理化性质

筛的土壤中,再加入适量的蒸馏水湿润土壤,充分搅 拌混匀,得到Mg-Al-CO₃LDH含量为300、500、1000、 1200 mg·kg⁻¹的土壤。将各浓度土壤置于阴暗处风 干,过10目筛后放置老化2个月以使其与土壤充分接 触反应,备用。以下称L土。

1.2.2 动力学吸附实验

以 0.01 mol・L⁻¹的 KCl 为背景溶液, 配制浓度为 500 mg・L⁻¹的 Cd 溶液, 调节 pH 至 5.5。分别称取 2 g 自然土壤及 L 土于 50 mL 聚丙烯离心管中, 按水土比 10:1 加入 20 mL 背景溶液为 KCl 的 Cd 溶液, 在 25 ℃、 250 r・min⁻¹振荡器中振荡。分别在 10、20、30 min 和 1、2、3、4、12、24、48 h 后取出样品, 以 4000 r・min⁻¹的 速度离心 5 min, 过滤, 测上清液中 Cd²⁺浓度。

1.2.3 不同Mg-Al-CO₃LDH浓度的批量静态吸附实验

以 0.01 mol·L⁻¹的 KCl 为背景溶液, 配制浓度为 0、50、100、200、250、300、400 mg·L⁻¹的 Cd 溶液, 调节 pH 为 5.5。分别称取 2 g LDH 含量为 0、300、500、 1000、1200 mg·kg⁻¹的土壤于 50 mL 离心管中, 按水土 比 10:1 加入 20 mL Cd 溶液, 于 250 r·min⁻¹下振荡 24 h,4000 r·min⁻¹离心 5 min, 过滤, 测上清液中 Cd²⁺浓度。 1.2.4 不同阳离子类型的批量静态吸附实验

分别以 0.01 mol·L⁻¹的 KCl、NaCl、CaCl₂、MgCl₂为 背景溶液,配制浓度为 0、50、100、200、300、400 mg·L⁻¹ 的 Cd 溶液,调节 pH 至 5.5。称取 2 g 自然土壤及 L 土于 50 mL 聚丙烯离心管中,按水土比 10:1 加入 20 mL 背 景溶液为 KCl、NaCl、CaCl₂和 MgCl₂的 Cd 溶液,在 25 °C、250 r·min⁻¹振荡器中振荡 24 h,以 4000 r·min⁻¹ 的速度离心 5 min,过滤,测上清液中 Cd²⁺浓度和 pH。

上述实验处理均做3个重复。

1.2.5 纯物质实验

配制 Cd²⁺浓度为 50、100、200、300、400、500 mg· L⁻¹的溶液,调节 pH 至 5.5。准确称取 0.03 g Mg-Al-CO₃ LDH 于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 10 mL Cd 溶 液,振荡、离心、过滤,测上清液 Cd²⁺浓度。取吸附率 较高的样品粉末,室温下晾干后,进行红外光谱扫描 和 X 射线衍射分析。

1.2.6 室内土柱迁移实验

分别取350g土壤(自然土壤与L土),分6次均匀 填装到直径为4.5 cm、高20 cm的土柱中,土柱由有机 玻璃加工而成。为了使土柱填装均匀,避免大孔隙出 现,每次使用压实器压实后再填装下一层;在土柱两 端的接口处均放置适量脱脂棉,以防止土壤颗粒随溶 液流出,堵塞出液口;在柱子两端分别加入一张与土 柱直径相当的滤纸,并填装约 2.5 cm 的石英砂,以保 证供液时,溶液可以均匀渗入到土壤中。启动蠕动 泵,先用 0.01 mol·L⁻¹的 KCl/NaCl/CaCl₂/MgCl₂溶液自 下而上饱和土柱,待土柱饱和并出流稳定后,调节流 速为 8.6 cm·h⁻¹,自上而下输入 20 PV(Pore Volume)的 pH 为 5.5、浓度为 500 mg·L⁻¹的 Cd 溶液,其后用 0.01 mol·L⁻¹的 KCl/NaCl/CaCl₂/MgCl₂溶液冲洗。收集出流 液,测定 Cd²⁺浓度,并测其 pH。实验装置示意图如图 1所示。

 $PV = vt \cdot l^{-1}$

式中: PV 为孔隙体积,无量纲,故也可表示时间; v 为 孔隙水流速, $cm \cdot h^{-1}$; t 为时间, h; l 为土体长度, cm。



Figure 1 Schematic diagram of the soil column experiment

1.3 试剂及分析方法

用 ICP-OES(Optima 8000)测定重金属浓度;用 pH 计(PHS-3C)测定 pH;用电导率仪(DDB-303A) 测定电导率。

样品的 X 射线衍射分析于 X 射线衍射仪(DX 2700)上进行,扫描速率(2θ)为2°·min⁻¹,扫描范围为 5°~90°,Cu靶,Kα(λ=1.541 8 Å),加速电压 40 kV,电 流 30 mA。

样品的红外分析测试于傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS50)上进行,波数为400~4000 cm⁻¹。

吸附量计算公式及吸附动力学模型如下:

吸附量:
$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$
 (1)

伪二级动力学模型:
$$\frac{t}{Q_i} = \frac{1}{KQ_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$
 (2)

Elovich 模型:
$$Q_t = a + b \ln t$$
 (3)

内扩散模型:
$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + I$$
 (4)

式中: Q_e 为达吸附平衡时 Cd^{2+} 在土壤中的吸附量,mg·kg⁻¹; C_0 为 Cd^{2+} 的初始浓度,mg·L⁻¹; C_e 为达到平衡后 Cd^{2+} 的浓度,mg·L⁻¹;V为溶液体积,L;m为土壤质量,

农业环境科学学报 第38卷第9期

kg; Q_t 为t时刻的吸附量, mg·kg⁻¹;K为伪二级吸附速 率常数, kg·mg⁻¹·h⁻¹;a、b为Elovich常数; k_{ii} 为颗粒间 扩散速率常数, mg·kg⁻¹·h^{-1/2};I为与边界层厚度有关 的常数。

2 结果与讨论

2.1 Cd在自然土壤和L土中的动力学吸附

如图2所示,Cd在两种土壤中的吸附过程均可分为3个阶段:第一阶段为快速吸附阶段,Cd²⁺进入土壤后,由于此时土壤表面含有大量的吸附位点,使Cd²⁺被迅速吸附,该阶段在30min内即可完成;第二阶段为动态平衡阶段,Cd²⁺在土壤中的吸附出现了一定的波动,在此阶段内,Cd²⁺开始向土壤颗粒内部或Mg-Al-CO₃LDH层间扩散,因此吸附速率有所减慢;第三阶段为吸附平衡阶段,此时吸附解吸逐渐达到平衡,吸附量变化很小。在吸附平衡阶段,L土中的吸附量仍有一定程度的增大,这是由于Mg-Al-CO₃LDH提供的大量CO³⁺仍可与Cd²⁺结合以完成吸附。

表2为利用伪二级动力学模型及 Elovich 模型拟 合所得参数。伪二级动力学模型是基于假定吸附速 率受化学反应或通过电子共享或电子得失的化学吸 附的控制^[25],从表中可看出,*R*²均接近于1,拟合效果 非常好,且其拟合得到的平衡吸附量与实际测定值很





Cd in two soils

接近,说明土壤对Cd²⁺的吸附能力与吸附位点有关, 吸附速率受控于化学吸附。Elovich模型可描述吸附 体系的动力学机制,更适用于吸附体系中活化能变化 较大,即吸附剂化学组分较为复杂的过程²⁶。L土中 Elovich模型拟合*R*²相对较高,说明Mg-Al-CO₃LDH 的存在增加了土壤化学组分的复杂性,使Cd²⁺在土壤 中的非均相扩散过程更为明显。

通过内扩散模型可以判断颗粒间扩散是否为控制 步骤^[27-28]。若t^{1/2}-Q,呈线性关系,且过原点,则说明颗粒 间扩散是唯一控速步骤^[26]。从图2可以看出,在自然土 壤与L土中t^{1/2}与Q,之间线性关系不明显,说明吸附速率 受多步骤控制。曲线开始出现的快速上升阶段代表液 膜扩散或高速率的表面吸附,随后是颗粒间扩散,最后 平台期表示吸附平衡状态。因此,土壤对Cd²⁺的吸附速 率受液膜扩散、颗粒间扩散以及化学反应等综合作用 的影响,颗粒间扩散并不是唯一的控速步骤。

2.2 不同 Mg-Al-CO₃ LDH 含量时 Cd 在土壤中的等温 吸附

图 3 为不同 Mg-Al-CO₃ LDH 含量时 Cd²⁺在土壤 中的吸附等温线,可以看出随 Mg-Al-CO₃ LDH 含量 的升高,吸附量逐渐增大,说明 Mg-Al-CO₃ LDH 的存 在可促进土壤对 Cd²⁺的吸附。Mg-Al-CO₃ LDH 表面 含有大量羟基,增加了土壤对 Cd²⁺的吸附位点,其次, LDH 中的 CO₃²⁻可与 Cd²⁺反应,增大吸附量。



图 3 Cd²⁺在不同 Mg-Al-CO₃ LDH 含量时的吸附等温线 Figure 3 Adsorption isotherms for Cd²⁺ at different LDH contents

Į
Į

Table 2	Parameters	for	kinetic	models
1 abic 2	1 arameters	101	KINCUU.	mouers

土壤	伪二级动力学模型 Pseudo-second-order kinetic model			Elovich 模型 Elovich model		
Soil	$Q_{ m e}$	K	R^2	a	b	R^2
自然土壤 Natural soil	2160	0.002 5	0.999 7	1945	59.29	0.797 2
$L \pm L$ soil	2265	0.002 1	0.999 9	1942	100.2	0.881 9

2.3 不同离子类型时Cd在土壤中的等温吸附

土壤溶液中的阳离子会与重金属离子竞争土壤 表面的吸附位点,从而影响土壤对重金属的吸附。如 图4所示,不同离子类型时L土对Cd²⁺的吸附量均大 于自然土壤,即Mg-Al-CO₃LDH起促进吸附的作用。 这主要是因为Mg-Al-CO₃LDH表面含有的大量OH-使土壤pH升高,促使金属氢氧化物的形成^[29],增大吸 附量。另外, Mg-Al-CO₃ LDH含有的大量 CO²₃也可 与Cd²⁺反应形成CdCO₃沉淀,对Cd²⁺的运移起到阻滞 作用。阳离子类型不同时,土壤对Cd²⁺的吸附能力不 同,两种土壤中吸附量大小均为Na⁺>K⁺>Mg²⁺>Ca²⁺,即 随着阳离子价态的升高,吸附量下降。这是因为阳离 子价态越高,其与土壤胶体颗粒的亲和力越强,从而 与Cd²⁺竞争吸附位点,影响吸附量。土壤胶体对同价 阳离子吸附的选择性与阳离子的水合半径或水化能 有关。水合离子半径越小,单位体积的电荷密度越 大:同时,离子与胶体表面的距离也越近,库仑力增 大,因此其吸附性越强^[30]。4种阳离子水合半径大小 顺序为K⁺<Na⁺, Ca²⁺<Mg²⁺,则土壤对阳离子吸附性为 K⁺>Na⁺, Ca²⁺>Mg²⁺, 即K⁺、Ca²⁺更易与Cd²⁺竞争吸附位 点,从而使土壤对Cd²⁺的吸附量相对较低。

图 5 为平衡溶液中 pH 的变化曲线,可以看出,L 土的 pH 明显大于自然土壤,这是因为 Mg-Al-CO₃ LDH 为碱性物质,表面带有大量的 OH⁻。Cd²⁺进入土 壤后,与土壤表面及土壤溶液中的羟基反应,消耗 OH⁻,同时置换出 H⁺,使 pH 下降。Cd²⁺浓度越高,置换 出的 H⁺也就越多,因此随初始 Cd²⁺浓度的升高,pH逐 渐下降。NaCl 为背景溶液时,其 pH 明显大于其他背 景溶液。有研究表明^[31-32],Na⁺的存在会改变土壤的 理化性质,引起土壤颗粒的膨胀和分散,且当 Na⁺/ Ca²⁺>4时,土壤易发生碱化,pH 升高。本研究土壤溶 液中 Na⁺/Ca²⁺远大于4,表明土壤已经发生碱化,导致 pH 升高。

2.4 不同离子类型时Cd在土壤中的迁移

从图6可以看出Cd²⁺在L土的出流时间均大于自 然土壤,说明Mg-Al-CO₃LDH的存在对Cd²⁺的迁移 起抑制作用。用Cd溶液淋洗土柱时,土壤中的Mg-Al-CO₃LDH可以与Cd²⁺发生表面络合反应,或Cd²⁺与 Mg-Al-CO₃LDH表面及边缘的CO²₃反应生成CdCO₃ 沉淀¹³³,因此,Mg-Al-CO₃LDH的存在可促进Cd²⁺的 吸附,使穿透时间延长。输入20PVCd²⁺后,用相应背 景离子进行反冲洗。反冲洗阶段,所有土柱中Cd²⁺的 相对浓度并不是缓慢下降,而是先急剧下降,然后出



Figure 4 Adsorption isotherms for Cd²⁺ in the presence of different cationic species



Figure 5 Breakthrough curves of pH in the equilibrium solution

流浓度相对稳定或有小的突起而后再缓慢下降,有明显的"拖尾"现象。反冲洗初始阶段,随着背景离子的进入,吸附在土壤表面的Cd²⁺逐渐被背景溶液中的阳离子置换下来,从而出现了一段相对稳定的出流浓度;不同离子类型时Cd穿透曲线的"拖尾"现象说明存在化学非平衡吸附,即吸附解吸过程并不是迅速完成,而是依赖于时间。从图中可以看出,离子类型为



Figure 6 Breakthrough curves of Cd2+ in two soils under different cation species

CaCl₂、MgCl₂时,反冲洗阶段L土中Cd²⁺的出流浓度高 于自然土壤,这可能是因为与CO²5结合的Cd²⁺逐渐被 背景离子置换下来,使出流浓度升高。

如图7所示,不同离子类型时Cd²⁺在土壤中的迁 移能力各不相同。无论有无 Mg-Al-CO₃ LDH, Cd²⁺的 出流顺序均依次为 Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺、Na⁺, 即高价态阳离 子更易与Cd²⁺竞争吸附位点,促进Cd在土壤中的迁 移。然而,不同离子类型时,在两种土壤中Cd²⁺的出 流峰值有所差异,自然土壤中当背景离子为Mg²⁺时峰 值最高,而在L土中,背景离子为Ca²⁺时其峰值最高, 这是因为土壤对金属离子的吸附过程分为两个阶段。 金属离子进入土壤后,首先与土壤及 Mg-Al-CO₃ LDH 表面的羟基发生表面络合反应,这一过程相对 较快。已知 KspCa(OH)2为 5.5×10⁻⁶, KspMg(OH)2为 1.8×10⁻¹¹,即Mg²⁺更易与Cd²⁺竞争吸附位点产生沉淀, 则 Mg²⁺存在时可促进 Cd²⁺的迁移,所以背景溶液为 MgCl2时Cd2+最先出流。随着时间的推移,由于Mg-Al-CO₃ LDH 的存在,金属离子逐渐与 Mg-Al-CO₃ LDH表面或边缘的CO²3反应,生成沉淀。已知Ksp-CaCO3 为 3.36×10⁻⁹, KspMgCO3 为 6.82×10⁻⁶, 即 Ca²⁺更

易与Cd²⁺竞争吸附位点产生沉淀,所以离子类型为 Ca²⁺时会促进Cd²⁺的迁移,所以L土中背景离子为 CaCl₂时其峰值最高。

离子类型为NaCl时,出流液中Cd²⁺浓度很低,即 大部分Cd²⁺均被吸附,仅在反冲洗阶段,有微量的 Cd²⁺出流,并表现出"拖尾"现象。这可能是因为Na⁺ 的土壤非专性吸附属性很难将专性吸附的Cd²⁺交换 下来,也可能是由于背景离子Na⁺的大量存在使土壤 发生碱化,pH升高,Cd²⁺与土壤溶液中的OH⁻反应生 成Cd(OH)₂沉淀的几率增大,从而抑制迁移。

图 8 为4种离子类型时出流液的 pH随时间的变 化曲线图。自然土壤中出流液 pH变化大体呈先下降 后缓慢上升的趋势;L土中出流液 pH变化呈先降后 升的趋势,且上升速率更快。Cd²⁺进入土壤后被土壤 所吸附,同时置换出土壤表面的H⁺,使土壤溶液 pH 下降。反冲洗阶段,出流液 pH趋于土壤 pH,逐渐升 高。由于 Mg-Al-CO₃ LDH表面有大量的 OH⁻,输入 Cd²⁺时可以中和部分被置换下来的 H⁺,反冲洗时又可 释放少量 OH⁻,使L土出流液 pH 明显高于自然土壤。 从图中可以看出,以 NaCl 为背景溶液时其出流液 pH





明显高于其他背景溶液,同样地,这可能与Na⁺对吸附态Cd²⁺的弱置换能力有关。

2.5 光谱分析

对 Mg-Al-CO₃ LDH 及其吸附 Cd²⁺后的样品进行 光谱分析,以探究其吸附机理。图 9 为 Mg-Al-CO₃ LDH 及其吸附 Cd²⁺后的红外光谱分析图,3 358.88 cm⁻¹ 为 Mg-Al-CO₃ LDH 层间的羟基或水分子引起的对称伸 缩振动峰;959.93 cm⁻¹为羟基的弯曲振动峰;2 915.44、 2 848.38 cm⁻¹为-CH的伸缩振动峰;1 575.25、1 539.84、 1 470.92 cm⁻¹ 对应于-C=O 的不对称伸缩振动峰; 400~800 cm⁻¹则为 Mg/Al-O 的变形振动峰。吸附 Cd 后,3 358.88、664.74 cm⁻¹处峰强减弱,这可能是由吸 附反应后 Mg-Al-CO₃ LDH 层间-OH 及 CO²⁺减少引 起。859.17 cm⁻¹处出现一个新的特征峰,对应于Cd-C 伸缩振动峰,说明 Cd 与 Mg-Al-CO₃ LDH 边缘的 CO²⁺ 反应并产生了 CdCO₃沉淀。整体来看,吸附反应前后 Mg-Al-CO₃ LDH 的峰形并未发生较大变化,但其峰强 均有所减弱,这可能是由 CdCO₃沉淀覆盖层效应所 致^[24]。

如图 10 所示,分别在 20 为 11.38、23.42、34.32 附 近出现 3 个衍射强度相对较大的特征衍射峰,归属于 003、006、012 衍射晶面,与标准卡的结果基本一致, 具有 Mg-Al-CO₃ LDH 的典型特征峰。吸附 Cd 后的 LDH 出峰没有发生明显变化,但峰强减弱。另外,对



Figure 9 Infrared spectra of LDH before and after Cd²⁺ adsorption

照标准卡,在LDH-Cd 谱图中出现了 CdCO₃的峰,进 一步说明 Cd²⁺进入 Mg-Al-CO₃ LDH 层间,与 CO₃²⁻反应 生成了 CdCO₃沉淀,并伴随有 Mg-Al-CO₃ LDH 结构 的轻微破坏。图中出现少量杂峰,这可能是在 Mg-Al-CO₃ LDH 制备过程中掺入少许杂质引起。由光谱 分析可知, Mg-Al-CO₃ LDH 对 Cd²⁺的吸附机理主要为 沉淀反应。





3 结论

(1) 伪二级动力学模型拟合效果较好,说明土壤 对 Cd²⁺的吸附过程主要为物理化学吸附;在L土中, Elovich 模型 拟合效果相对较好,表明 Mg-Al-CO₃ LDH 的存在增加了 Cd²⁺在土壤中的非均相扩散过程。 t^{1/2}与 Q,之间线性关系并不明显,即吸附速率受多步骤 影响,颗粒间扩散并不是唯一控速步骤。

(2)批量静态吸附实验结果表明,阳离子价态越高,吸附量越小。Mg-Al-CO₃ LDH的存在使土壤 pH 升高,促使表面沉淀反应的发生;且大量 CO²₃的存在, 使得 Mg-Al-CO₃ LDH 起到促进吸附的作用。

(3)在自然土壤与L土中,不同离子类型下Cd²⁺ 的出流顺序均依次为Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺、Na⁺。即高阳离子 价态可促进Cd²⁺的迁移,同价阳离子类型时,阳离子 水合半径越小,越有利于Cd的迁移。Mg-Al-CO₃ LDH存在时可抑制Cd的迁移。两种土壤不同离子类 型时Cd穿透曲线均存在明显的"拖尾"现象,说明土 壤对Cd²⁺的吸附存在非平衡吸附现象。

(4)光谱分析结果表明, Mg-Al-CO₃ LDH对 Cd²⁺ 的吸附机制主要为沉淀反应。

参考文献:

[1] 周建军, 周 桔, 冯仁国. 我国土壤重金属污染现状及治理战略[J].

农业环境科学学报 第38卷第9期

中国科学院院刊, 2014, 29(3):315-320.

ZHOU Jian-jun, ZHOU Ju, FENG Ren-guo. Status of China's heavy metal contamination in soil and its remediation strategy[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 2014, 29(3):315-320.

- [2] Adagunodo T, Sunmonu L, Emetere M. Heavy metals' data in soils for agricultural activities[J]. Data in Brief, 2018, 18:1847–1855.
- [3] Tepanosyan G, Sahakyan L, Belyaeva O, et al. Continuous impact of mining activities on soil heavy metals levels and human health[J]. Science of the Total Environment, 2018, 639:900-909.
- [4] 宋 伟, 陈百明, 刘 琳. 中国耕地土壤重金属污染概况[J]. 水土保持研究, 2013, 20(2):293-298.

SONG Wei, CHEN Bai-ming, LIU Lin. Soil heavy metal pollution of cultivated land in China[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2013, 20(2):293-298.

- [5] Zhou Z, Chen Z, Pan H, et al. Cadmium contamination in soils and crops in four mining areas, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 192:72–84.
- [6] Naidu R, Bolans N S, Kookana R S, et al. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils[J]. European Journal of Soil Science, 1994, 45:419-429.
- [7] 孙军娜, 徐绍辉. Cu/Pb/Zn/Cd 在石英砂中的迁移实验及模拟[J]. 土 壤学报, 2010, 47(6):1101-1109.
 SUN Jun-na, XU Shao-hui. Modeling Cu/Pb/Zn/Cd transport in quartz sand column[J]. Acta Pedologica Sinica, 2010, 47(6):1101-1109.
- [8] Liao M. Effects of organic acids on adsorption of cadmium onto kaolinite, goethite, and bayerite[J]. *Pedosphere*, 2006, 16(2):185-191.
- [9] Hizal J, Apak R. Modeling of cadmium (II) adsorption on kaolinitebased clays in the absence and presence of humic acid[J]. Applied Clay Science, 2006, 32(3/4):232-244.
- [10] 李 丽, 宁 阳, 李朝丽. 不同矿质胶体对镉的吸附动力学及热力 学研究[J]. 山西农业大学学报, 2016, 36(11):786-792.
 LI Li, NING Yang, LI Zhao-li. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) adsorption on to soil colloids[J]. Journal of Shanxi Agricultural University, 2016, 36(11):786-792.
- [11] Siebecker M G, Li W, Sparks D L. The important role of layered double hydroxides in soil chemical processes and remediation: What we have learned over the past 20 years[J]. Advances in Agronomy, 2017, 147:1–59.
- [12] 于志敏, 刘景丽, 陈天虎, 等. 原位合成层状双氢氧化物处理含镍 废水[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(11):1420-1424.
 YU Zhi-min, LIU Jing-li, CHEN Tian-hu, et al. Treatment of wastewater containing nickel by layer double hydroxide synthesis *in situ*[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(11):1420-1424.
- [13] 姚 铭, 杜莉珍, 王凯雄, 等. 合成水滑石治理水体阴离子染料污染研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(8):1034-1040.
 YAO Ming, DU Li-zhen, WANG Kai-xiong, et al. Application of synthetic hydrotalcite in remediation of aqueous anionic dye pollution[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(8):1034-1040.
- [14] 郗丽娟, 刘 莹, 吕洪滨. 层状双金属氢氧化物的制备及其在处理 阴离子污染物方面的应用[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(8):1567-1572.

2019年9月 王玉环,等:常规阳离子存在时 Mg-Al-CO₃ LDH 对土壤中 Cd 吸附迁移的影响

XI Li-juan, LIU Ying, LÜ Hong-bin. Synthesis and application of layered double hydroxides for removal of anions in wastewater[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(8):1567–1572.

- [15] Kameda T, Saito S, Umetsu Y. Mg-Al layered double hydroxide intercalated with ethylene-diaminetetraacetate anion: Synthesis and application to the uptake of heavy metal ions from an aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, 47:20-26.
- [16] 臧运波,侯万国,王文兴. Cr(Ⅵ)在 Mg-Al型类水滑石上的吸附-脱附性研究 I.吸附性[J]. 化学学报, 2007, 65(9):773-778.
 ZANG Yun-bo, HOU Wan-guo, WANG Wen-xing. Adsorption-desorption of chromium(Ⅵ) on Mg-Al hydroxide-like compounds part I[J]. Adsorption Acta Chimica Sinica, 2007, 65(9):773-778.
- [17] 张晓伟,李剑超,李晓静,等. Mg/Al-CO₃-LDH对土壤磷素行为的 影响试验研究[J].水土保持学报, 2010, 24(3):252-255.
 ZHANG Xiao-wei, LI Jian-chao, LI Xiao-jing, et al. Experiment of Mg/Al-CO₃-LDH's inflence to phosphorus in soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2010, 24(3):252-255.
- [18] Park M, Lee C I, Lee E J. Layered double hydroxides as potential solid base for beneficial remediation of endosulfan-contaminated soils [J]. *Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65:513–516.
- [19] Grünewald G, Kaiser K, Jahn R. Hydrotalcite: A potentially significant sorbent of organic matter in calcareous alkaline soils[J]. *Geoder*ma, 2008, 147(3/4):141-150.
- [20] Torres-Dorante L O, Lammel J, Kuhlmann H. Use of a layered double hydroxide(LDH) to buffer nitrate in soil: Long-term nitrate exchange properties under cropping and fallow conditions[J]. *Plant Soil*, 2009, 315:257-272.
- [21] 段 雪,张 慧,邹 亢,等.5-氨基水杨酸插层药物缓释剂及其制备方法:CN1712010[P].2005-12-28.
 DUAN Xue, ZHANG Hui, ZOU Kang, et al. 5-aminosalicylic acid intercalation drug sustained release agent and its preparation method: CN1712010[P].2005-12-28.
- [22] 段 雪,张 慧,徐向宇.一种超分子插层结构缓释型卡托普利及 其制备方法:CN1640395[P]. 2005-07-20.
 DUAN Xue, ZHANG Hui, XU Xiang-yu. A sustained-release captopril with supramolecular intercalation structure and its preparation method;CN1640395[P]. 2005-07-20.
- [23] Liang X F, Zang Y B, Xu Y M, et al. Sorption of metal cations on layered double hydroxides[J]. *Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 433:122–131.
- [24] 梁学峰. Pb(Ⅱ) 在层状双金属氢氧化物上的吸附规律研究[D]. 济南:山东大学, 2008.

LIANG Xue-feng. Adsorption of Pb (II) on layered bimetallic hydroxides[D]. Jinan: Shandong University, 2008.

[25] 唐 海, 沙俊鹏, 宋珍霞, 等. 改性ZSM-5介孔沸石分子筛对焦化 尾水吸附行为及动力学[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10):4857-4863.

TANG Hai, SHA Jun-peng, SONG Zhen-xia, et al. Adsorption behavior and kinetics for coking biological treated effluent by modified ZSM-5 mesopores zeolite molecular sieve[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2015, 9(10):4857-4863.

- [26] 史贵涛, 陈振楼, 毕春娟, 等. 城郊小河流沉积物吸附 Pb²⁺的动力 学过程[J]. 环境科学, 2009, 30(6):1749-1755.
 SHI Gui-tao, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan, et al. Kinetics of adsorption of Pb²⁺ onto small river sediment[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2009, 30(6):1749-1755.
- [27] 李朝丽, 周立祥. 黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力 学研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5):1406-1411. LI Zhao-li, ZHOU Li-xiang. Kinetics and thermodynamics of Cd(Ⅱ) adsorption onto particle-sized fractions of yellow-brown soil[J]. Environmental Science, 2008, 29(5):1406-1411.
- [28] Wang S, Zhong H, Liu G Y. Synthesis and adsorption properties for Au(Ⅲ) of alkoxycarbonyl thiourea resin[J]. Journal of Central South University, 2008, 15(4):463-468.
- [29] Park M, Choi C L, Seo Y J, et al. Reactions of Cu²⁺ and Pb²⁺ with Mg/ Al layered double hydroxide[J]. *Applied Clay Science*, 2007, 37(1/2): 143-148.
- [30] 李法虎.土壤物理化学[M].北京:化学工业出版社,2006:142-148.
 LI Fa-hu. Soil physicochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:142-148.
- [31] 于天仁, 王振权. 土壤分析化学[M]. 北京:科学出版社, 1988.
 YU Tian-ren, WANG Zhen-quan. Soil analytical chemistry[M]. Beijing:Science Press, 1988.
- [32] 吴忠东, 王全九. 微咸水钠吸附比对土壤理化性质和入渗特性的影响研究[J]. 干旱地区农业研究, 2008, 26(1):231-236.
 WU Zhong-dong, WANG Quan-jiu. Study on impact of sodium adsorption ratio of saline water on soil physical and chemical properties and infiltration characteristics[J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2008, 26(1):231-236.
- [33] Shan R R, Yan L G, Yang K, et al. Adsorption of Cd(II) by Mg-Al-CO₃- and magnetic Fe₃O₄/Mg-Al-CO₃-layered double hydroxides:Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies[J]. *Journal* of Hazardous Materials, 2015, 299(9):42-49.