

南海湖表层沉积物对 Cd^{2+} 的吸附-释放研究

孙 英, 何 江, 吕昌伟, 樊庆云, 宝金花

(内蒙古大学生态与环境科学系, 内蒙古 呼和浩特 010021)

摘 要:通过吸附实验及释放实验,研究了包头市南海湖表层沉积物对 Cd^{2+} 的吸附、释放作用。结果表明, Cd^{2+} 在南海湖沉积物上的吸附既符合 Langmuir 型又符合 Freundlich 型, 且以 Langmuir 型为最佳; Cd^{2+} 的吸附对 pH 值依赖程度较高, 随 pH 值的增高而增强; 温度的降低, 离子强度和泥沙浓度的增加, 均不利于南海湖沉积物对 Cd^{2+} 的吸附。在 6 h 以内, Cd^{2+} 的释放百分率随时间的增加而增大, 并于 6 h 达到极值, 6 h 后急剧下降, 并在 10 h 后趋于平稳; Cd^{2+} 的释放百分率随 pH 值的升高而降低。弱酸至碱性环境有利于 Cd^{2+} 的吸附, 酸性环境有利于 Cd^{2+} 的释放。

关键词: Cd^{2+} ; 沉积物; 吸附-释放; 南海湖

中图分类号: X524 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)06-1214-05

The Adsorption and Release of Cd^{2+} on the Surface Sediments of the Nanhai Lake of Baotou City

SUN Ying, HE Jiang, LV Chang-wei, FAN Qing-yun, BAO Jin-hua

(Department of Ecology and Environmental Science, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, China)

Abstract: The Nanhai Lake (E 109°59'2"~110°2'26", N 40°30'08"~40°33'32") located in Nanhai wetland nature reserve in Baotou City of north China. This research mainly focuses on the adsorption and release of Cd^{2+} on the surface sediments of the Nanhai Lake. The results were described as follows: The Freundlich isotherm type model and Langmuir isotherm type model were used in this study, which were all fit the experimental equilibrium of Cd^{2+} , and the Langmuir isotherm type model was better. In adsorption experiments, the adsorptive capacities of Cd^{2+} increased with pH and temperature, decreased with ionic strength and sediment concentration. While in release experiments, the release percentage of Cd^{2+} changes fluctuated during beginning 10 h, reached the maximum (9%) at 6 h, and smooth out after 10 h. Lower pH and acid condition were propitious to Cd^{2+} release.

Keywords: Cd^{2+} ; sediments; adsorption-release; the Nanhai Lake

水体中的重金属主要通过沉淀-溶解、氧化-还原、配合作用、胶体形成、吸附-解吸等一系列物理化学作用进行迁移转化、参与和干扰各种环境化学过程和物质循环过程,并最终以一种或多种形态长期存留在环境中,造成永久性潜在危害^[1-2]。

研究发现^[3],重金属进入水体后约 60%~90%以上都结合在悬浮颗粒物的表面,颗粒物作为重金属的载体,其吸附、絮凝、沉积和迁移过程决定着重金属的去向和归宿。同时,被沉积物吸附的重金属可通过一系列的物理、化学和生物过程而被重新释放,造

成水环境的“二次污染”^[4]。吸附是污染物在水-沉积物界面的物质传输过程之一,无论是水和悬浮颗粒物之间或者是底部沉积物和间隙水之间,都涉及到污染物在沉积物颗粒物相和水相之间的分配平衡过程即吸附-解吸^[5-6]平衡过程,尤其在低浓度时,吸附是重金属在固/液两相间交换的主要途径之一。因此在定量化的水质模型中,固相对重金属污染物的吸附-解吸机理成为必不可少的研究内容。

Cd 是水体中毒性仅次于 Hg 的重金属元素,具有较强的活动性和不稳定性^[7],环境因素如 pH 值、温度、离子强度和泥沙浓度等对沉积物中 Cd 的吸附和释放均有一定影响。为了解南海湖水体沉积物中 Cd 的环境地球化学行为,并为南海湖水水质模型的建立奠定基础,以及为水体中重金属元素 Cd 的污染评价和治理提供理论依据,本文开展了包头市南海湖表层沉

收稿日期:2008-10-10

基金项目:国家自然科学基金(40363001)

作者简介:孙 英(1981—),女,硕士,内蒙古呼和浩特人,主要研究方向为环境地球化学。

通讯作者:何 江 E-mail:ndjhe@imu.edu.cn

积物对 Cd^{2+} 的吸附、解吸作用研究。此外,有关南海湖沉积物对 Cd 的吸附研究至今未见报道。

1 研究区概况

南海湖 (E 109°59'2"~110°2'26", N 40°30'08"~40°33'32") 位于包头市东河区南海自然保护区内,面积约 333 hm^2 , 是黄河改道后形成的牛轭湖。湖泊东西长约 3.5 km, 南北宽约 1.2 km, 湖深 0.8~3 m, 是只有进水没有流出的封闭性浅水湖泊。在未封闭前,湖水自西南流入,向东北经弧形转弯后由东南向流出。在黄河向南改道的过程中,西南入口逐渐淤死,并于 1958 年在东部出口人工筑坝,从而形成现有的湖面形状。包头市年均蒸发量为 2 342.2 mm, 降水量仅为 307.4 mm, 湖泊需要大量补水, 补水水源主要从黄河调水, 湖区东北部有少量雨水和公园管理处的生活污水排入。

2 材料与方法

2.1 实验样品

用作吸附剂的湖泊表层沉积物样品于 2004 年 9 月采自包头市南海湖相对清洁湖区(采样深度为 10 cm)。样品用挪威 Swedap 公司产 KC mod A och B 型无扰动采样器采集, 现场采集的沉积物装入聚乙烯塑料袋, 在实验室于低温 (<60 $^{\circ}\text{C}$) 下烘干, 筛取粒径 <63 μm 的部分备实验用。吸附质为 Cd^{2+} , 用分析纯 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 配制。

2.2 实验方法及条件

2.2.1 吸附实验

吸附等温线实验中, Cd^{2+} 的初始浓度分别为 0.3、0.6、1.2、2.4、3.6、4.8、6.0、7.2、8.4、9.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 泥沙浓度 (S) 为 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 实验在 pH 值为 7.20 $\pm$ 0.02, 温度为 25 $^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$, 离子强度 (I) 为 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (NaNO_3) 的条件下进行。

pH 突跃曲线实验中, Cd^{2+} 的初始浓度为 3.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 实验在 pH 值为 2~11 (± 0.02), 泥沙浓度为 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度为 25 $^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$, 离子强度 (I) 为 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (NaNO_3) 的条件下进行。

离子强度和温度对吸附的影响实验中, Cd^{2+} 的初始浓度、泥沙浓度及 pH 值与吸附等温线实验相同, 离子强度 (I) 分别为 0.01 和 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (NaNO_3), 温度分别为 18 $^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

泥沙对吸附的影响实验中, Cd^{2+} 的初始浓度、pH 值、温度及离子强度与吸附等温线实验相同, 泥沙浓度 (S) 分别为 5 和 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

在以上实验中, 均精确称取相应质量的沉积物吸附剂样品装入 50 mL 聚乙烯螺口离心管内, 再加入调节好 pH 值和离子强度的溶液 (吸附质) 20 mL, 于恒温振荡器中在设定温度下连续振荡 3 h, 再恒温平衡 12 h, 离心后过 0.45 μm 滤膜, 加优级纯 HNO_3 酸化定容待测。

2.2.2 释放实验

分别精确称取在实验室内被人工污染的沉积物样品 0.1000 $\pm$ 0.0003 g 装入 12 支 50 mL 聚乙烯螺口离心管中, 并向各管内分别加入调节好 pH 值 (7.20 $\pm$ 0.02) 和离子强度 ($I=0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 NaNO_3 溶液 10 mL, 在 25 $^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 下连续振荡; 在前 12 h 内以 5 min、10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h、10 h、12 h 的时间间隔每次取出 1 支离心管 (共 10 支), 另外两支离心管在振荡 12 h 后, 于 25 $^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 下分别静置 12 和 24 h; 取出的混合液立刻过 0.45 μm 滤膜, 滤液加优级纯 HNO_3 酸化定容待测。

溶液中 Cd 用石墨炉原子吸收分光光度法 (日立公司产 Z-5000 型) 测定, 并以差减法算得吸附量。测试过程中进行了重复样和中国国家标准样品分析 (Cd , GSB 02-1185—2000), 结果表明分析数据可靠。采样及分析过程中所用的聚乙烯和玻璃容器均在 14% 的硝酸溶液中浸泡 24 h, 并用去离子水冲洗后低温烘干。分析所用试剂除各种酸为优级纯外, 其余均为分析纯, 水为二次去离子水。

3 结果与讨论

3.1 吸附实验研究

3.1.1 Cd^{2+} 的吸附等温线

图 1 为 $I=0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 泥沙含量 (S) 为 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时沉积物对 Cd^{2+} 的吸附等温线。

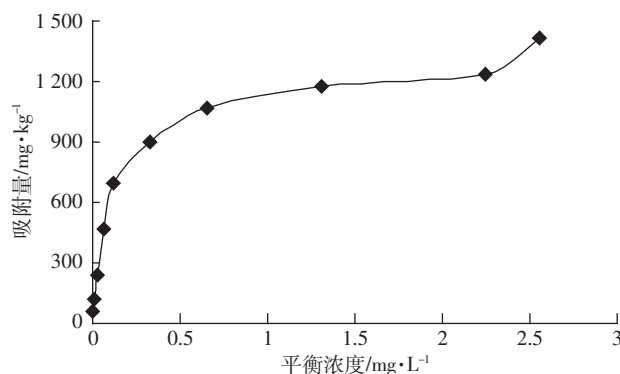


图 1 Cd^{2+} 吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherm of Cd^{2+}

由吸附等温线拟合结果可看出, Cd^{2+} 在南海湖表层沉积物上的吸附既符合 Langmuir 型又符合 Freundlich 型, 且以 Langmuir 型拟合为佳(表 1 和表 2)。 Cd^{2+} 的吸附属典型的一级吸附模式。沉积物不同级吸附位要求离子具有的吸附熵不同, 吸附是先易后难的过程^[8]。当吸附质浓度很低时, 吸附量较大, 随吸附质浓度的增加, 吸附逐渐趋于饱和, 吸附等温线出现平台(图 1)。

表 1 Langmuir 方程对 Cd^{2+} 在沉积物上吸附的热力学曲线拟合
Table 1 Langmuir parameters for the adsorption of Cd^{2+} on sediments

Langmuir equation	最大吸附量 $Q_0/$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	结合能常数 $b/$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	R^2
$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0C_e}$	1 428.57	7 777.78	0.990 8

表 2 Freundlich 方程对 Cd^{2+} 在沉积物上吸附的热力学曲线拟合
Table 2 Freundlich parameters for the adsorption of Cd^{2+} on sediments

Freundlich equation	Freundlich 吸附常数 $K_f/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	吸附强度 $1/n$	R^2
$\lg q_e = \lg K_f + 1/n \lg C_e$	27.29	3.07	0.990 8

注: 表 1 和表 2 中, C_e 为溶液中 Cd^{2+} 的平衡浓度, q_e 为吸附量。

3.1.2 pH 对 Cd^{2+} 吸附的影响

Cd^{2+} 的吸附强烈依赖于 pH 值, 随 pH 值的增高吸附量增大。pH 值在 2~4 时 Cd^{2+} 的吸附量快速增长, pH 值在 4~7 时吸附曲线趋于平缓, 为吸附保持区, pH 值在 7~9 时吸附量有所降低, pH 值大于 9 时 Cd^{2+} 的吸附量缓慢增长(图 2)。

酸性条件下溶液中 Cd^{2+} 的溶解、络合作用以及 H^+ 与 Cd^{2+} 的竞争吸附作用等可降低沉积物对 Cd^{2+} 的吸附强度, 但随 pH 值的增加, 这些作用减弱较快^[9]。上述原因导致了 pH 值在 2~4 时 Cd^{2+} 的快速吸附增长; pH 值在 4~7 时的吸附保持区则说明在此 pH 值范围内主要

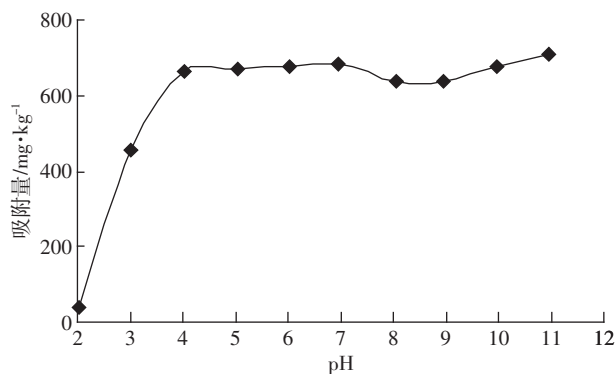


图 2 pH 突变曲线

Figure 2 pH dependent curve

以吸附作用为主, 且体系中的活化吸附位是一定的; pH 值在 7~9 时吸附量的减少则可能与金属离子在这一 pH 值下形成了可溶于水相中的复杂络合离子有关。实验结果表明, 碱性环境有利于 Cd^{2+} 的吸附。

能水解的金属离子在水-固微界面上的吸附研究不仅是天然水界面化学的重要研究课题, 也是环境水化学的理论基础之一。相关研究^[10-12]表明, 每一个金属离子均有一临界 pH 值(Cd 的临界 pH 值为 8.4), 且在此 pH 值下有一最大吸附量。与该理论并不完全一致, 本实验中 pH 值大于 9 时, Cd 的吸附量仍具有缓慢增长趋势。这种与理论不完全一致的原因可能是由于 pH 值大于 9 时 Cd^{2+} 的水解、沉淀起主要作用, 从而使水相中 Cd^{2+} 浓度降低的缘故^[13]。可见本实验过程中同时存在着表面吸附与化学沉淀, 两者同样是重金属向固相转化的重要过程。

3.1.3 温度对 Cd^{2+} 吸附的影响

图 3 为不同温度下 (18 $^{\circ}\text{C}$, 25 $^{\circ}\text{C}$) 沉积物对 Cd^{2+} 的吸附等温线。随温度的升高, 南海湖沉积物对 Cd^{2+} 的吸附量有所增加, 这与早期黄河沉积物对 Cd^{2+} 吸附的研究结果^[14]一致。随温度升高吸附量增加的主要原因为: (1) 离子交换吸附是吸热反应, 随温度的升高, 泥沙对 Cd^{2+} 的吸附活化能增大, 相应的吸附熵增大^[15], 有利于吸附反应的进行; (2) 温度升高使沉积物对 Cd^{2+} 的吸附速率增大, 吸附量也随之增加^[16]。

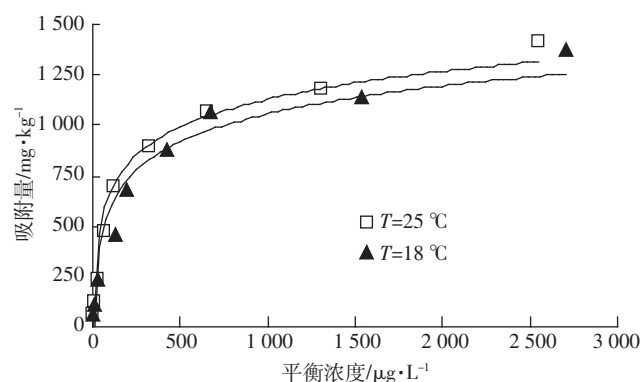
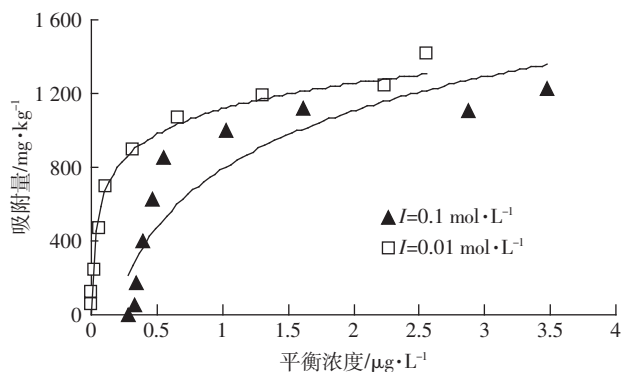


图 3 温度对 Cd^{2+} 吸附的影响

Figure 3 Impact of temperature on adsorption of Cd^{2+}

3.1.4 离子强度对 Cd^{2+} 吸附的影响

随离子强度的增加, 南海湖表层沉积物对 Cd^{2+} 的吸附量减少(图 4)。离子强度的增加, 导致 Na^+ 与 Cd^{2+} 之间的竞争吸附, 降低了溶液中 Cd^{2+} 的活度, 从而使吸附-解吸动态平衡向解吸方向移动, 导致 Cd^{2+} 的吸附量减少。

图4 离子强度对 Cd^{2+} 吸附的影响Figure 4 Impact of ionic strength on adsorption of Cd^{2+}

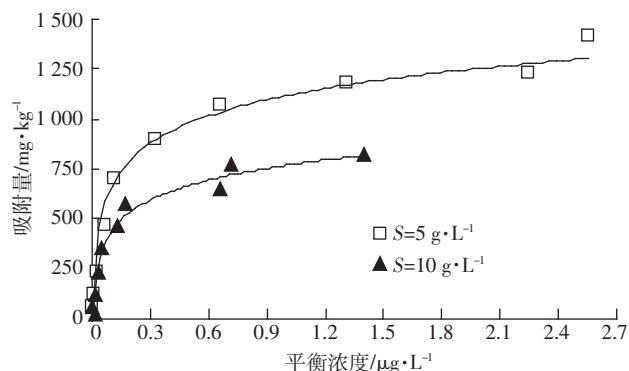
3.1.5 泥沙浓度对吸附的影响

已有研究表明,泥沙浓度高时泥沙对重金属具有一定的稀分散作用,使单位重量泥沙吸附量的增加受到抑制,泥沙浓度低时泥沙的富集作用明显,对水相有自净作用,但加重了泥沙的污染^[17];离子交换吸附符合质量作用定理,随着泥沙浓度的增高,吸附到泥沙上的 Cd^{2+} 总量也就越来越多(单位重量泥沙的吸附量是减少的),同时被替换下来的离子总量增加,溶液中被替换下来的离子浓度相应增高。也就是说,随泥沙浓度的增高,被替换下来的离子与 Cd^{2+} 的竞争吸附能力增加(因为平衡体系被替换下来的离子浓度增高了),一定量的泥沙对 Cd^{2+} 的吸附能力相对有所降低,即随泥沙浓度增加沉积物对 Cd^{2+} 的吸附能力降低是由于平衡液中非测定阳离子的浓度增高所致^[17]。南海湖表层沉积物对 Cd^{2+} 的吸附作用同样表现明显的泥沙效应(图5)。

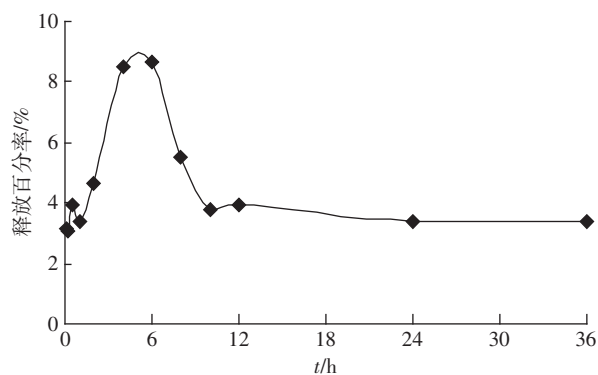
3.2 释放实验研究

3.2.1 Cd^{2+} 释放百分率随时间的变化

Cd^{2+} 释放百分率在开始时呈波动上升且变化较

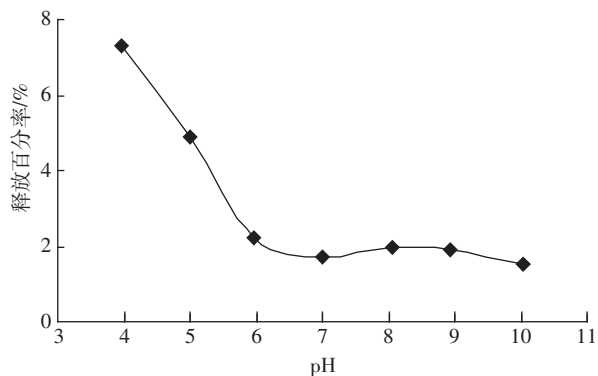
图5 泥沙浓度对 Cd^{2+} 吸附的影响Figure 5 Impact of sediment concentration on adsorption of Cd^{2+}

大,30 min 后快速上升并于 6 h 时达最大值(约 9%,图6),之后开始下降并在 6~10 h 区间下降较快,10 h 后释放百分率趋于平缓。6 h 时出现峰值可能与 Cd^{2+} 被沉积物吸附后发生形态转化有关^[14],这也从一个侧面体现了南海湖沉积物及湖泊水体中 Cd^{2+} 与黄河的继承性和同源性;6~10 h 区间吸附量的快速下降则表明了 Cd^{2+} 释放后的重新吸附;10 h 后释放百分率几乎不再随时间变化表明吸附和释放趋于平衡。

图6 Cd^{2+} 释放百分率随时间的变化Figure 6 Release percentage of Cd^{2+} with time

3.2.2 pH 值对 Cd^{2+} 释放的影响

Cd^{2+} 的释放百分率随 pH 值的变化如图7所示。由图可见,在酸性区,释放率随 pH 值的升高而迅速降低,转折点出现在 pH=6。可能的原因有:(1)pH 值的变化导致 Cd^{2+} 与沉积物的亲和力增强,从而导致 Cd^{2+} 的释放百分率随 pH 值增大而降低;(2)pH 值的变化可能使金属离子的形态发生变化,且随 pH 值增大金属离子的水解作用增强;(3)酸性条件下 Cd^{2+} 更易发生溶解、络合作用以及 H^+ 等其他阳离子对 Cd^{2+} 的置换作用。实验结果表明,酸性环境有利于 Cd^{2+} 的释放。

图7 Cd^{2+} 的释放百分率随 pH 值的变化Figure 7 Release percentage of Cd^{2+} with pH

4 结论

(1) Cd^{2+} 在南海湖沉积物上的吸附既符合 Langmuir 型又符合 Freundlich 型, 且以 Langmuir 型拟合为佳; pH 和温度的升高均有利于南海湖表层沉积物对 Cd^{2+} 的吸附, 而离子强度的增加对 Cd^{2+} 吸附不利, 南海湖沉积物对 Cd^{2+} 的吸附表现明显的泥沙效应。

(2) 总体上, 在 6 h 以内 Cd^{2+} 的释放百分率随着时间的增加而增大, 并于 6 h 达到极值, 6 h 后急剧下降, 并在 10 h 后趋于平稳; Cd^{2+} 的释放百分率随 pH 值的升高而降低。

(3) 实验结果表明, 弱酸至碱性环境有利于 Cd^{2+} 的吸附, 酸性环境有利于 Cd^{2+} 的释放。

参考文献:

- [1] 陈静生. 水环境化学[M]. 重庆: 高等教育出版社, 1987: 99.
CHEN Jing-sheng. Water environmental chemistry[M]. Chongqing: Press of High Education, 1987: 99.
- [2] 戴树桂, 岳贵春, 王晓蓉, 等. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996: 102.
DAI Shu-gui, YUE Gui-chun, WANG Xiao-rong, et al. Environmental chemistry[M]. Beijing: Press of High Education, 1996: 102.
- [3] Kern U, Li C-C, Westrich B. Assessment of sediment contamination from pollutant discharge in surface waters[J]. *Water Science and Technology*, 1998, 37(6): 1-8.
- [4] Vale C, et al. Mobility of contaminants in relation to dredging operation in a mesotidal estuary (Tagus estuary, Portugal) [J]. *Water Science and Technology*, 1998, 37(6): 25-31.
- [5] Papelis C, Roberts P V, Leckie J O. Modeling the rate of cadmium and selenite adsorption on micro and mesoporous transition aluminas[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(4): 1099-1108.
- [6] Kaplan D I, Serne R J, Parker K E, et al. Iodide sorption to subsurface sediments and illitic minerals[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(3): 399-405.
- [7] 柴之芳, 祝汉民. 微量元素化学概论[M]. 北京: 原子能出版社, 1994: 245-248.
CHAI Zhi-fang, ZHU Han-min. Outline of microelement chemistry[M]. Beijing: Press of Atomic Energy, 1994: 245-248.
- [8] 何 江, 王新伟, 李朝生. 不同体系中黄河沉积物对 Cd^{2+} 吸附能力的比较[J]. 上海环境科学, 2003, 22(9): 595-598.
HE Jiang, WANG Xin-wei, LI Chao-sheng. Comparison study on Cd^{2+} sorption capacity of Yellow River sediments in different systems[J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2003, 22(9): 595-598.
- [9] Garcia-Miragaya J, Page A L. Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition[J]. *Water Air Soil Pollute*, 1978, 9(3): 289-299.
- [10] 王晓蓉, 章慧珠, 周爱和, 等. 金沙江颗粒物对重金属的吸附[J]. 环境化学, 1983, 2(1): 23-23.
WANG Xiao-rong, ZHANG Hui-zhu, ZHOU Ai-he, et al. Adsorption of heavy metals on particulates from Jinsha River[J]. *Environmental Chemistry*, 1983, 2(1): 23-32.
- [11] Griffin R A, Shimp N F. Effect of pH on exchange-adsorption or precipitation of lead from landfill leachates by clay minerals[J]. *Environmental Science & Technology*, 1976, 10(13): 1256-1261.
- [12] Huang C P, Elliott H A, Ashmead R M. Interfacial reactions and the fate of heavy metals in soil-water systems[J]. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1977, 49(5): 745-756.
- [13] 杨宏伟, 焦小宝, 李景峰, 等. 黄河水中镉(II)与悬浮粒子液-固界面交换反应的研究[J]. 海洋湖沼通报, 1997(3): 25-32.
YANG Hong-wei, JIAO Xiao-bao, LI Jing-feng, et al. Study on liquid-solid ion exchange reaction of suspended particles with Cd^{2+} in the Yellow River[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 1997(3): 25-32.
- [14] 何 江, 李朝生, 王新伟, 等. 黄河沉积物对 Cd^{2+} 的吸附及其形态转化影响的实验研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(2): 134-137.
HE Jiang, LI Chao-sheng, WANG Xin-wei, et al. An experimental study of adsorption and transformation on Cd^{2+} of the Yellow River sediments[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(2): 134-137.
- [15] 金相灿, 王桂林. 关于重金属吸附的泥沙效应[J]. 环境科学与技术, 1984(2): 6-11.
JING Xiang-can, WANG Gui-lin. Silt effects of heavy metals adsorption[J]. *Environmental Science and Technology*, 1984(2): 6-11.
- [16] 高 宏, 暴维英, 冯化涛. 黄河泥沙对重金属吸附与解吸特性的研究[J]. 人民黄河, 1996, 18(7): 19-20.
GAO Hong, BAO Wei-ying, FENG Hua-tao. The characters of heavy metals adsorption and release on the Yellow River sediments[J]. *The Yellow River of the People*, 1996, 18(7): 19-20.
- [17] 高广生, 陈静生. 我国主要河流悬浮物样品对镉离子的吸附作用[J]. 环境化学, 1983, 2(4): 29-39.
GAO Guang-sheng, CHEN Jing-sheng. Adsorption of Cd^{2+} on the suspended matter from the main rivers of China[J]. *Environmental Chemistry*, 1983, 2(4): 29-39.