

Cd 和 Zn 在滇池沉积物中的吸附-解吸特征^①

李仁英^{1,3}, 杨 浩²

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室 (中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008;

2 南京师范大学地理科学学院, 南京 210097; 3 南京信息工程大学应用气象学院, 南京 210044)

摘 要：研究了 Cd 和 Zn 在滇池沉积物中的吸附-解吸特征并分析了影响其吸附的因素。结果表明滇池沉积物对 Cd 和 Zn 的等温吸附符合 Langmuir 模型，且 Cd 和 Zn 的最大吸附量很高，Cd 为 6443 mg/kg，Zn 为 13889 mg/kg，这表明滇池沉积物对重金属具有很大的吸附潜力。Cd 和 Zn 的吸附和解吸过程都可以分成 30 min 之前的快反应和 60 min 之后的慢反应，且吸附率和解吸率与时间的关系都可以用乘幂函数拟和。沉积物对重金属的吸附受 pH 的影响，吸附量随着 pH 的增加而增加，当溶液 pH 为 8.05 时，Cd 和 Zn 的吸附百分数都超过了 97%。

关键词：滇池，沉积物，Cd，Zn，吸附-解吸

中图分类号：X131.2

进入湖泊水体中的重金属被悬浮物和沉积物吸附，这在一定程度上净化了上覆水，对上覆水中的重金属污染起到缓冲和稀释的作用。但沉积物对重金属的吸附能力是有限的，并决定于沉积物的最大吸附量。而沉积物的最大吸附量主要依赖于沉积物的矿物组成，沉积物的粒度及沉积物的有机质含量等各种理化性质。重金属被沉积物吸附后，在一定条件下会再次释放，造成水体的“二次污染”^[1]。据研究，滇池沉积物中 Cd 和 Zn 的污染较为严重^[2]，为了了解受严重污染的滇池沉积物对 Cd 和 Zn 的吸附能力和“二次污染”的可能性，本文讨论了 Cd 和 Zn 两种元素的吸

附量、吸附动力学、解吸动力学及 pH 对吸附的影响等内容，以期了解滇池沉积物对重金属的吸附解吸特性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

所用底泥为滇池草海 0 ~ 10 cm 的表层湿样（24°58.640’N, 102°38.881’E），样品的理化性质见表 1。所用水样为滇池外海过滤水，理化性质见表 2。把硝酸镉和硝酸锌溶解在滇池外海过滤水中得到 Cd 和 Zn 的混合溶液。

表 1 沉积物样品的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the sediment used

pH	含水量 (g/kg)	有机质 (g/kg)	重金属 (mg/kg)				颗粒组成 (g/kg)		
			Zn	Cd	Cu	Pb	< 2 μm	2 ~ 50 μm	50 ~ 2000 μm
7.10	859	208	1600	23.5	182	42.8	498	501	0.2

表 2 过滤滇池水的理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of filtered Dianchi water

pH	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	溶解性总 P (mg/L)	其他元素 (mg/L)											
			Zn	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Ca	Mg	Al	K	Na
8.46	0.01	0.02	0.01	0	0	0	0.05	0.01	0	23.6	14.8	0.05	7.16	17.6

1.2 实验方法

1.2.1 吸附等温线

称取 14 g 左右的湿泥样（干

样约 2 g）放入 250 ml 的塑料瓶中，再加入 200 ml 一系列浓度的 Cd 和 Zn 的混合溶液，Cd 和 Zn 的浓度分

①基金项目：江苏省社会发展项目 (BS2006060)，南京师范大学江苏省环境变化与生态建设重点实验室项目和土壤与农业可持续发展国家重点实验室项目(5022505) 共同资助。

作者简介：李仁英(1975—)，女，山东泰安人，博士，讲师，主要从事重金属在土壤与水体环境中的化学行为方面的研究。E-mail: ryli75@163.com

别为: 6 和 20 mg/L; 16 和 50 mg/L; 20 和 70 mg/L; 30 和 100 mg/L; 40 和 150 mg/L; 60 和 200 mg/L, 水土比为 100: 1。在往返振荡机上振荡 8 h, 过滤, 滤液待测。

1.2.2 吸附动力学 称取 14 g 左右的湿泥样 (干样约 2 g) 放入 250 ml 的塑料瓶中, 分别加入 15 和 50 mg/L, 30 和 100 mg/L 浓度的 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 混合溶液 200 ml, 振荡, 并于 10、30、60、120、210、330、480 min 取样, 离心, 过滤, 滤液待测。

1.2.3 解吸动力学 称 14 g 左右的湿泥样 (干样约 2 g) 放入 250 ml 的塑料瓶中, 加入含有 30 和 100 mg/L Cd 和 Zn 的混合溶液 200 ml, 在 20℃ 的温度下振荡 8 h, 静止一夜, 离心, 上清液弃去, 加入 200 ml 的过滤滇池水, 振荡, 在 10、30、60、120、210、330、480 min 取样, 过滤, 滤液待测。

1.2.4 pH 对沉积物吸附 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的影响 称取 14 g 左右的湿泥样 (干样约 2 g) 放入 250 ml 的塑料瓶中, 加入浓度为 30 和 100 mg/L 的 Cd 和 Zn 混合溶液 200 ml, 调节 pH 分别为 3.07、4.01、5.13、6.02、7.1 和 8.05。在 20℃ 振荡 8 h 后离心, 过滤, 滤液待测。

以上实验均采用 2 次重复, 滤液用 ICP-AES 测定。

2 结果与分析

2.1 重金属的吸附

2.1.1 重金属的吸附等温线 重金属的吸附量由下式^[3]求得:

$$S = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

式中 S (mg/kg) 是达到吸附平衡时重金属的吸附量; C_e (mg/L) 是重金属的平衡浓度; C_0 (mg/L) 是溶液中重金属的初始浓度; V (ml) 是溶液的体积; m (g) 是沉积物的烘干重。

重金属的吸附等温线如图 1 所示。通过该图可知, 沉积物对 Cd 和 Zn 的吸附量随着溶液初始浓度的增加而增加。用 Langmuir 模型对吸附等温线进行拟合, 结果发现, 用 Langmuir 可以很好地描述 Cd 和 Zn 的吸附等温线, 且都达到了显著相关 ($P < 0.01$), Langmuir 表达式如下^[4]:

$$\frac{C_e}{S} = \frac{C_e}{C_m} + \frac{1}{C_m L} \quad (2)$$

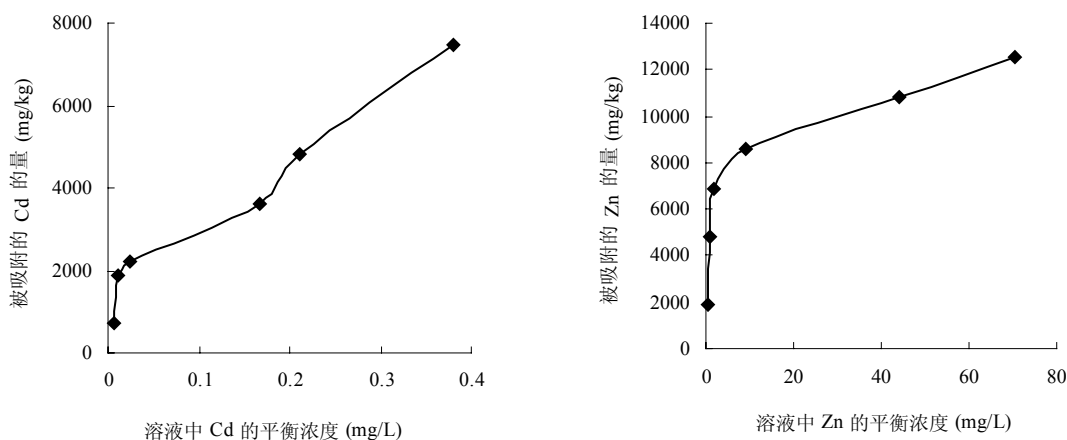


图1 沉积物中 Cd 和 Zn 的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherm of Cd and Zn in sediments

其中 C_m (mg/L) 是沉积物的最大吸附量; L 是 Langmuir 常数。 C_m 和 L 可通过 $1/S$ 与 $1/C_e$ 的散点图求得。结果列于表 3。

表3 Langmuir 拟合的结果

Table 3 Results of fitting with Langmuir

重金属	C_m (mg/kg)	L (L/mg)	相关系数 (r)
Cd	6443	24.2	0.97**
Zn	13889	0.39	0.98**

**在 $P < 0.01$ 水平相关。

通过表 3 可知, 滇池沉积物对 Cd 和 Zn 的最大吸附量是很高的, Cd 为 6443 mg/kg, Zn 为 13889 mg/kg。这主要与滇池沉积物的有机质和黏粒含量较高有关 (表 1)。

2.1.2 重金属的吸附动力学 吸附率为吸附量除以时间的商。吸附率随时间的变化可用 (3) 式很好地拟合, 且在 $P < 0.01$ 水平上达到极显著相关。

$$R_a = kt^b \quad (3)$$

其中 R_a (mg/(kg·min)) 是重金属的吸附率。 k (kg/(mg·min)) 是反应速率常数; t (min) 是取样时间; b 是常数。

通过图 2 可知, Cd 和 Zn 的吸附过程可分成两个阶段, 30 min 之前的快反应和 60 min 之后的慢反应。在 30 min 之前, 吸附率随着时间的进行急剧降低, 但当时间进行到 60 min 后, 随着时间的进行, 吸附率保持在较低的水平且变化不大。在反应的开始阶段, 较高的吸附率主要与由溶液中较高的初始浓度及沉积物较多的吸附位点有关。但随着反应的进行, 吸附位点减少, 吸附过程逐渐变成向沉积物层间的扩散过程, 因此, 吸附率降低。对于 Cd 和 Zn 而言, 在同一取样时间内, 如果初始浓度较高, 其吸附率也较快。

2.2 重金属的解吸动力学

重金属的解吸率由下式求得:

$$R_d = \frac{(C_e - C) \times V}{m \times t} \quad (4)$$

其中 R_d (mg/(kg·min)) 是重金属的解吸率; C (mg/L) 是滇池过滤水中的重金属浓度; t (min) 是取样时间, 其他符号的意义同前。

解吸率随时间的变化如图 3 所示, 且两者之间的关系可用乘幂函数拟和, 如式 (5), 并在 $P < 0.01$ 水平上达到了极显著相关。

$$R_d = kt^b \quad (5)$$

通过图 3 可知, Cd 和 Zn 的解吸过程与吸附过程的规律基本一致, 都分为 30 min 之前的快反应和 60 min 之后的慢反应两个阶段。但两者的解吸率是相当低的, 最大的解吸率 Cd 为 0.27 mg/(kg·min), Zn 为 15.29 mg/(kg·min)。当时间进行到 480 min 后, Cd 仅为 0.006 mg/(kg·min), Zn 的解吸率为 0.23

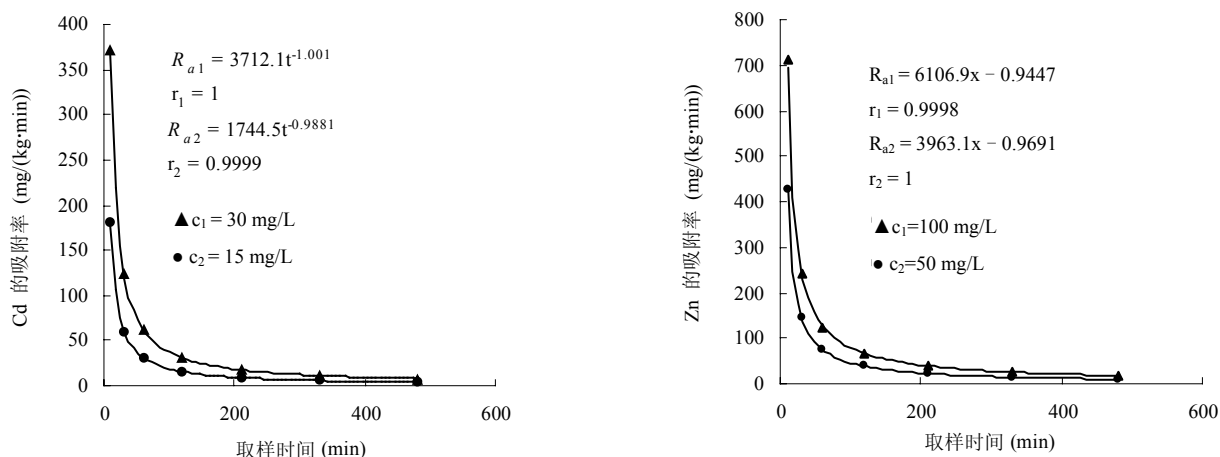


图 2 滇池沉积物中 Cd 和 Zn 在不同初始浓度下的吸附动力学

Fig. 2 Adsorption kinetics of Cd and Zn in sediment with different initial concentration, with Cd being 30 mg/L and 15 mg/L and Zn 100 mg/L and 50 mg/L

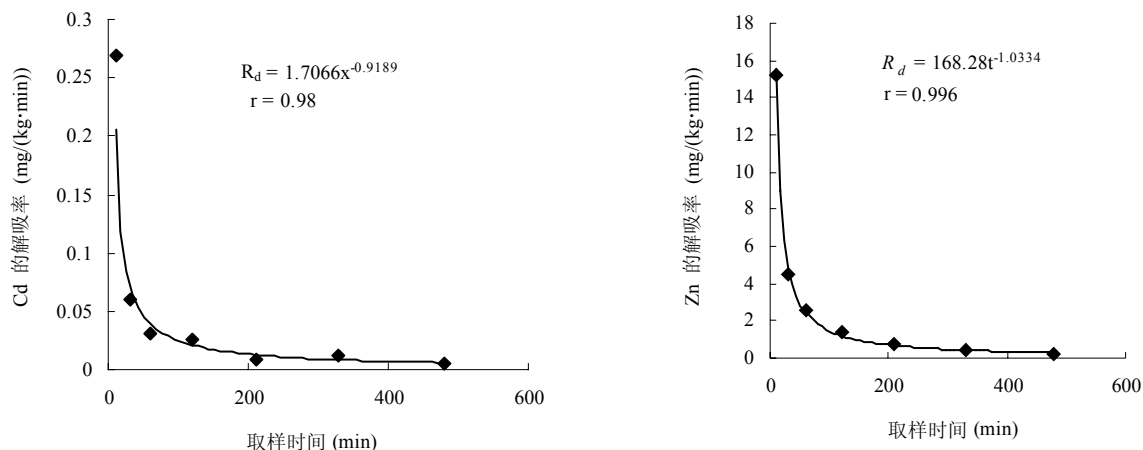


图 3 滇池沉积物中 Cd 和 Zn 的解吸动力学

Fig. 3 Desorption kinetics of Cd and Zn on sediment

mg/(kg·min)。这表明 Cd 和 Zn 一旦被沉积物吸附将很难被解吸下来。

2.3 pH 对重金属吸附的影响

重金属的吸附过程受多种因素的影响, pH 是主要的因子之一, 而滇池上覆水的 pH 为碱性, 能增加重金属的吸附。因此, 研究 pH 条件下沉积物对重金属的吸附有助于了解滇池沉积物的吸附功能。Cd 和 Zn 的吸附百分数通过下式计算得到:

$$P_a = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

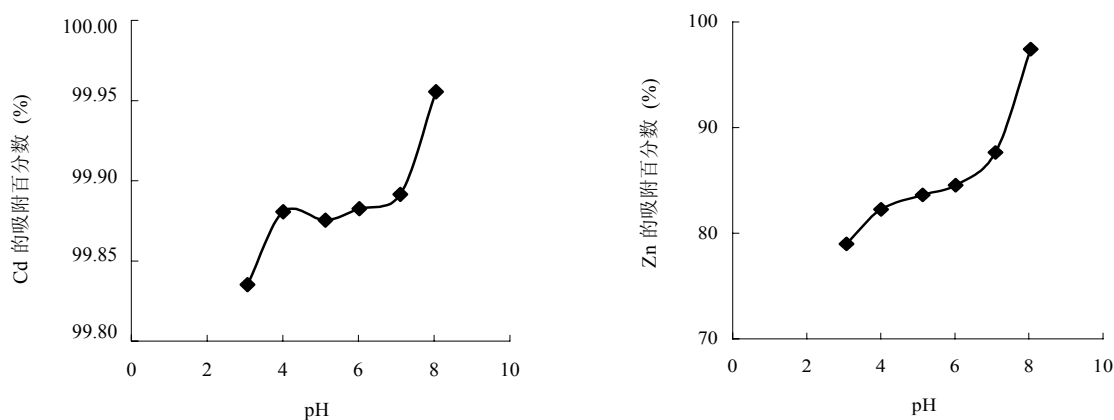


图4 pH 对 Cd 和 Zn 吸附的影响

Fig. 4 Effects of pH on adsorption percent of Cd and Zn

3 讨论

通过上述结果可知, Cd 和 Zn 的最大吸附量是比较大的, Cd 超过了 6000 mg/kg, Zn 达到了 13889 mg/kg, 而本实验所用的沉积物为污染严重的样点, 其 Cd 和 Zn 的含量分别为 23.5 mg/kg 和 1600 mg/kg, 但也远远低于最大吸附量, 这表明滇池沉积物还有很大的吸附潜力。加之滇池沉积物有机质和黏粒含量很高, 增加了沉积物的吸附能力。同时研究结果表明, 当溶液的 pH 为 8.05 时, 滇池沉积物对 Cd 和 Zn 的吸附量都超过 97%。由于目前滇池上覆水的 pH 为碱性 (8.5 左右), 这有利于重金属的吸附和沉淀。因此, 在现有环境下, 滇池沉积物对上覆水起到净化的作用, 是重金属的一个汇。

参考文献:

[1] 陈宗团, 徐立, 洪华生. 河口沉积物-水界面重金属生物地球

化学研究进展. 地球科学进展, 1997, 12 (5): 434-439

- [2] 李仁英, 杨浩, 陈捷, 余天应, 彭丹, 金锋. 盘龙江口滇池沉积物中重金属的分布特征及污染评价. 土壤, 38 (2): 186-191
- [3] Zhou DM, Chen HM, Zheng CR. Heavy metals in water bodies purified by suspended substrate of rivers. J. Environ. Sci., 2002, 14(1): 44-48
- [4] Celis R, Hermosin MC, Cornejo J. Heavy metal adsorption by functionalized clays. Environmental Science and Technology, 2000, 34 (21): 4593-4599
- [5] 成杰民, 潘根兴, 郑金伟, 杨建军, 仓龙. 模拟酸雨对太湖地区水稻土铜吸附-解吸的影响. 土壤学报, 2001, 38 (3): 333-340
- [6] Singh MV, Abrol IP. Solubility and adsorption of zinc in a sodic soil. Soil Sci., 1985, 140 (6): 406-411
- [7] Lindsay WL. Inorganic phase equilibria in soils // Mortvedt JJ. Micronutrients in Agriculture. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wis., 1972: 48-51

Adsorption and Desorption Characteristics of Cd and Zn in Sediments of Lake Dianchi

LI Ren-ying^{1,3}, YANG Hao²

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;

2 College of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China;

3 Department of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Adsorption and desorption characteristics of Cd and Zn and factors affecting adsorption in sediments of Lake Dianchi were studied. Results showed that adsorption isotherms of Cd and Zn could be well described by Langmuir model. The maximum adsorption capacity of Cd and Zn was quite high, being 6443 mg/kg for Cd and 13889 mg/kg for Zn, suggesting that the potential adsorption capacity of sediments of Lake Dianchi was great. The adsorption and desorption processes of Cd and Zn could be divided into rapid reaction within the first 30 minutes and slow reaction after 60 minutes. Relationship between adsorption (desorption) rate and duration of contact could be simulated by the power function. In addition, it was obtained that the effect of pH on adsorption was great and adsorption amount increased with pH value. The adsorption percentage of Cd and Zn was more than 97% when pH was 8.05.

Key words: Lake Dianchi, Sediments, Cd, Zn, Adsorption-desorption

书讯

汉英分类·英汉对照·汉文索引

土壤·植物营养·环境

词 汇

主编 谢建昌 副主编 周健民 R. Härdter H. Magen

1. 词汇内容有以下 6 大部分：土壤、植物营养与肥料、生态、资源、环境污染与防治和农业技术。
2. 本词汇特色：词汇的编排按汉英分类、英汉对照和汉文索引 3 种方式。汉英分类部分是按学科性质、内容和主次，采用 4—5 级分类方式编排，同类和相近的词汇进行了归纳。如通过“汉英分类目录”氮肥的页码，便可在正文中查到有关氮肥的词汇约 80 个。
3. 大 32K 精装本，共 1290 页。
4. 每册定价 85 元，免收邮寄和挂号费，有发票。
5. 联系人和地址：
谢建昌 范钦桢
中国科学院南京土壤研究所 南京市北京东路 71 号 邮编：210008
电话：025-86881585， 025-86881577 传真：86881000
手机：15905142940 Email: qzfan@issas.ac.cn
6. 购买办法：（1）告知需要册数和地址以及发票单位。（2）寄书。（3）书收到后，请从邮局汇款（地址和收款人同上）。（4）汇款收到后寄发票。