

黄土钙质结核对水体重金属离子的吸附性能研究

齐 丽^{1,2,3,4}, 刘智杰⁵, 李劲彬^{1,2,3,4}, 王璐瑶^{1,2,3,4}

(1.陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 西安 710075; 2.陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 西安 710075; 3.自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 西安 710075; 4.陕西省土地整治工程研究中心, 西安 710075; 5.中煤西安设计工程有限责任公司, 西安 710054)

摘 要:以黄土钙质结核作为吸附剂,以重金属离子(Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+})作为吸附质,通过单一重金属吸附试验,研究不同粒径、吸附时间、pH、吸附剂用量、重金属初始浓度和温度等因素对钙质结核吸附重金属离子的影响,并确定钙质结核吸附重金属离子的最优条件。结果表明:随粒径增大, Cu^{2+} , Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率逐渐下降,但对 Cd^{2+} 无明显影响;随吸附时间、吸附剂用量和温度的增加, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率逐渐升高;随重金属离子初始浓度的增加, Cu^{2+} , Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附率逐渐下降,而 Pb^{2+} 的吸附率则呈先增加后减少的趋势;随 pH 增大, Cd^{2+} 的吸附率先陡然增加后缓慢增加,而 Cu^{2+} , Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率先增加后减少。钙质结核对 4 种重金属离子的吸附能力呈 $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 的顺序;在粒径为 0.25 mm、吸附时间为 120 min、用量为 0.6 g 时,钙质结核对 Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 能达到较好的吸附,吸附率分别能达到其最大吸附率的 83.33%, 77.78%, 73.81% 和 81.93%。钙质结核对 Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的最优吸附 pH 分别为 7, 6, 5, 8, 最优温度为 50℃。

关键词:黄土钙质结核; 重金属离子; 单一吸附; 吸附率

中图分类号:X13

文献标识码:A

文章编号:1005-3409(2019)05-0366-05

Study on Adsorption Capacities of Loess Calcareous Concretion to Weight Metal Ions in Water Body

QI Li^{1,2,3,4}, LIU Zhijie⁵, LI Jinbin^{1,2,3,4}, WANG Luyao^{1,2,3,4}

(1.Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an 710075, China; 2.Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an 710075, China; 3.Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an 710075, China; 4.Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, Ministry of Land and Resources, Xi'an 710075, China; 5.China Coal Xi'an Design Engineering Co., Ltd., Xi'an 710054, China)

Abstract: Calcareous concretion was used as adsorbent and heavy metal ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+}) were used as adsorbates. Different particle size, adsorption time, pH, adsorbent dosage and initial concentration of heavy metals were studied by single heavy metal adsorption test. The influence of temperature and other factors on the adsorption of heavy metal ions by calcareous nodules was investigated, and the optimal conditions for the adsorption of heavy metal ions by calcareous concretion were determined. The results show that the adsorption rates of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} decrease gradually with the increase of particle size, but have no obvious effect on Cd^{2+} ; with the increase of adsorption time, adsorbent dosage and temperature, the adsorption rates of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} gradually increase; the adsorption rates of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} decreased gradually with the increase of the initial concentrations of heavy metal ions, while the adsorption rate of Pb^{2+} increases first and then decreases; with the increase of pH, the adsorption rate of Cd^{2+} increases first and then increases slowly; the adsorption rates of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} increase first and then decrease; the adsorption capacity of calcareous concretion to four heavy metal ions decrease in the order: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$; when the particle size is 0.25 mm, the adsorption time is 120 min and the dosage is 0.6 g, the amounts of Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ; and Cd^{2+} adsorbed by the calcareous concretion can achieve the higher level, and the adsorption rates can reach 83.33%, 77.78%, 73.81% and 81.93% of their maximum

收稿日期:2019-03-18

修回日期:2019-05-20

资助项目:陕西省土地整治重点实验室开放基金(2019-ZD05)

第一作者:齐丽(1990—),女,辽宁鞍山人,硕士,助理工程师,研究方向为土壤修复与土地整理。E-mail:420778295@qq.com

adsorption rates, respectively. The optimal pH scales for calcareous concretion to adsorb Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} are 7, 6, 5 and 8, respectively, and the optimal temperature is 50℃.

Keywords: loess calcareous concretion; heavy metal ions; single adsorption; adsorption rate

近年来,随着工业化、城镇化的快速发展,大量含有 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 等重金属离子的废水进入水域生态系统,水体重金属污染态势日趋严峻^[1]。重金属具有毒性强、易迁移和难降解等特点进入水体后会严重破坏人类的身体健康,因此如何净化水体重金属离子已成为目前环境污染治理的热点问题^[2]。水体重金属污染的处理是一项长期且艰巨的任务,因此在选择处理方法时要充分考虑其成本及环境友好性,而吸附法因处理速率快、操作简单、环境协调性好等优点较适应于各种低浓度重金属污染水体^[3-4]。在吸附法的应用中,常用的吸附剂为活性炭、壳聚糖、树脂、沸石、海泡石以及高岭石、蛭石和蒙脱石等黏土矿物^[5]。研究表明,蛭石对水体中 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 具有极强的吸附能力^[6],海泡石对水体中 Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 具有很好的吸附效果^[7]。有关黏土矿物对重金属离子的吸附研究表明,伊利石、高岭石和蒙脱石对水体中 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 5 种重金属离子均有很好的吸附效果^[8]。

黄土钙质结核又称“料姜石”,是黄土高原地区土壤在干湿交替和冻融交替条件下,土壤中钙质成分经过淋溶、沉积、蚀变以及人类活动的作用下形成大小不等、形状各异矿物集合体^[9]。钙质结核广泛分布于侵蚀严重的黄土高原区,主要由方解石、石英和长石等原生矿物以及高岭石、蒙脱石和伊利石等层状硅酸盐矿物组成,其中伊利石和蒙脱石具有巨大的比表面积、活性高、多孔等特性,能有效吸附水中的重金属离子^[10]。以往有关黄土钙质结核的研究主要集中于其成因、分布、结构和力学性质等方面^[11-14],而有关重金属离子在钙质结核表面的吸附特性却鲜有报道。钙质结核作为一种天然矿物集合体,具有来源广、价格低廉、添加到水体无二次污染和易推广等优点,是处理水体重金属污染的一种有效方法,且通过“以废治废”的方式,既改良了土体,又降低了水体中的重金属离子,是一种环境协调性很好的材料。为此,本文研究黄土钙质结核对水体重金属离子的吸附特性,可为该吸附剂在污染水体重金属去除上的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试黄土钙质结核采自于陕西省铜川市林地(34°99'N;108°92'E),主要在 0—20 cm 的表层土壤

中采集大小形状类似的钙质结核,风干后备用。试验所用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, HNO_3 和 NaOH 等试剂均为优级纯;试验用水为蒸馏水,用于配制不同重金属浓度的标准溶液。

1.2 试验方法

1.2.1 钙质结核扫描电镜及微波消解试验 将钙质结核粉末制备成悬液,用移液枪将悬液均匀涂到铜台上,自然风干后在高分辨率扫描电镜下进行扫描。

钙质结核化学组成采用王水—氢氟酸微波消解法浸提,浸提液用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进行测定^[15]。

1.2.2 钙质结核吸附重金属离子试验 以钙质结核作为吸附剂,以分别含 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 等重金属离子的水溶液为吸附对象,在不同条件下进行单一重金属吸附试验。

粒径试验:分别取 0.2 g 过 1, 0.5, 0.25, 0.18, 0.149 mm 筛钙质结核,分别加入浓度为 30 mg/L 的 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的 50 ml 溶液,恒温(25℃±1℃)震荡 120 min 后,离心取上清液,采用 ICP-MS 测定重金属离子含量。

吸附时间试验:取 0.2 g 过 0.25 mm 筛钙质结核,分别加入浓度为 30 mg/L 的 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的 50 ml 溶液,在震荡 1, 3, 5, 15, 30, 60, 90, 120 min 时分别取样,测定其上清液中重金属离子含量。

pH 试验:取 0.2 g 过 0.25 mm 筛钙质结核,分别加入 pH 为 5, 6, 7, 8, 9 的 30 mg/L 的 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的 50 ml 溶液,其他试验条件同粒径试验。

吸附剂用量试验:分别取 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 g 过 0.25 mm 筛钙质结核,分别加入浓度为 30 mg/L 的 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的 50 ml 溶液,其他试验条件同上。

重金属初始浓度试验:取 0.2 g 过 0.25 mm 筛钙质结核,分别加入浓度为 10, 20, 30, 50, 100 mg/L 的 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的 50 ml 溶液,其他试验条件同上。

吸附温度试验:取 0.2 g 过 0.25 mm 筛钙质结核,分别加入浓度为 30 mg/L 的 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的 50 ml 溶液,在 20℃, 30℃, 40℃, 50℃ 和 60℃ 条件下震荡 120 min 后,离心取上清液,测定其重金属离子含量。

1.3 数据处理

吸附率可评价钙质结核对重金属的吸附能力,其

计算公式：

$$Q = (C_i - C_e) / C_i \times 100\%$$

式中： Q 为吸附率； C_i 为重金属初始浓度； C_e 为加入钙质结核重金属平衡浓度。

采用 SPSS 18.0 软件进行数据分析，使用 Origin 8.0 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 钙质结核显微形貌和化学组成

扫描电镜图谱显示(图 1)，钙质结核颗粒质地紧实、表面粗糙呈阶梯状、颗粒圆滑且无明显菱角，部分颗粒间孔隙较大；颗粒大小不同、形状各异，多呈杆状、椭圆状、片状和细条状等，其中这种细条状和杆状可能是伊利石，椭圆状可能是铁氧化物，片状可能是高岭石和蒙脱石^[16]。钙质结核对水体重金属离子的吸附作用与其矿物类型和含量有关。从化学组成来看，

表 1 钙质结核的化学组成

化学组成	K ₂ O	CaO	NaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
含量(%)	2.16	34.57	1.23	1.78	14.36	4.34	41.56	2.89

2.2 粒径对钙质结核吸附重金属离子的影响

重金属离子的吸附率随钙质结核粒径的不同而发生明显变化(图 2)。粒径为 0.149~0.25 mm 时， Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附率的下降幅度较缓，粒径小于 0.25 mm 后，吸附率下降幅度较大。 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附率的变幅分别为 20.33%~85.00%，28.67%~89.33%和 43.67%~82.00%。 Cd^{2+} 的粒径为 0.149~0.25 mm 时，吸附率下降幅度相对较大，下降了 14.67%，粒径大于 0.25 mm 后，吸附率基本趋于稳定。随着钙质结核粒径的增大，重金属离子的吸附率逐渐减小，这可能因为相同质量的钙质结核粒径越大，比表面积和蒙脱石、伊利石等层状硅酸盐矿物的相对含量越小，从而降低对重金属离子的吸附率；其次，不同粒径钙质结核中碳酸盐、硫酸盐以及铁、铝、镁水合氧化物等含量的差异也会影响对重金属离子的吸附效果。从视觉判断，粒径越小溶液越浑浊，需要静置澄清的时间越长，综合考虑在进行重金属离子吸附时选择过 0.25 mm 筛的钙质结核较好。

2.3 吸附时间对钙质结核吸附重金属离子的影响

随着时间的延长，重金属离子的吸附率逐渐增大，但吸附曲线差别较大(图 3)。吸附时间在 1~60 min 内， Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率增加幅度较大，继续延长吸附时间吸附率的增幅显著降低。相比于 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} ， Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 在短时间内(15 min 内)能达到较

钙质结核主要成分为 SiO_2 ，其次为 CaO ，再者为 Al_2O_3 ，三者之和高达 90%左右，相比之下， K_2O 、 NaO 、 MgO 和 Fe_2O_3 等易随水淋失，其含量相对较低(表 1)。钙质结核硅铝率($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)达到 2.89，再结合各氧化物的百分含量，可以推断出钙质结核主要以伊利石和蒙脱石等 2:1 型碰撞型矿物为主。2:1 型矿物具有比表面积大和粒度细等特点，对重金属离子的吸附沉淀具有较好的效果。因此可以利用钙质结核吸附和去除水体中的重金属离子^[17]。

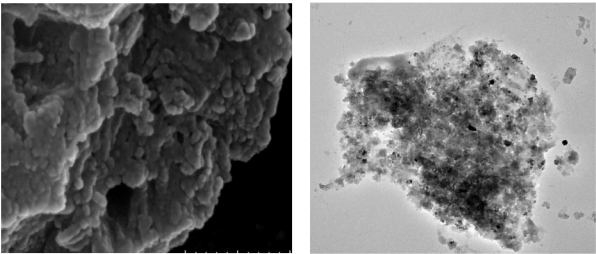


图 1 钙质结核的扫描电镜图谱

高的吸附率。 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在 30 min 时分别能达到最大吸附率的 78.21%，93.33%，78.26%和 84.55%，最大吸附率分别为 26%，30.00%，15.33%和 41.00%。 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在 60 min 内能达到较好的吸附效果，这可能是钙质结核中矿物种类和含量共同作用所致，由于钙质结核与重金属吸附液间存在较大的浓度梯度，因此吸附速率相对较快。60 min 后钙质结核对 4 种重金属离子的吸附率增加较平缓，吸附时间一定程度上可以决定重金属离子的吸附程度，影响重金属离子的吸附效果。当时间超过 60 min，4 种重金属离子的吸附率随时间的变化增加较小。本研究表明，吸附时间并非是影响重金属离子吸附率的主要因素，只要选择合适的吸附时间，就可达到较高的吸附率，适当延长吸附时间较适宜，综合对比选择 120 min。

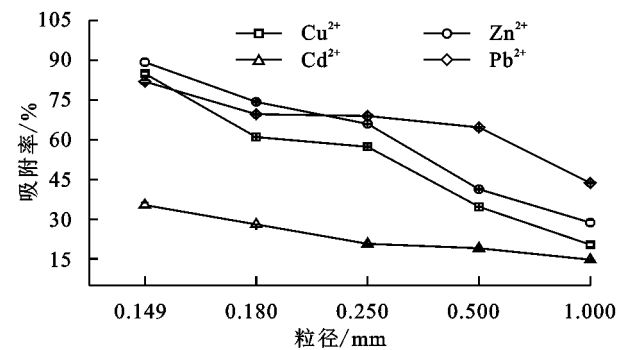


图 2 不同粒径钙质结核对溶液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} ， Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附效果

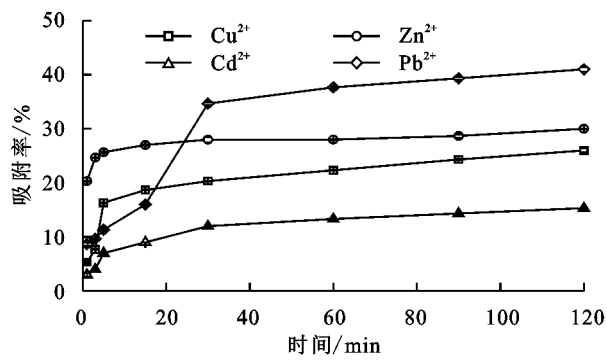


图 3 吸附时间对溶液中 Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附效果

2.4 pH 对钙质结核吸附重金属离子的影响

pH 是吸附过程中影响吸附率的重要因素,这可能与不同重金属离子本身化学性质和在溶液中的存在形态有关。图 4 显示, pH=4 时,钙质结核对 Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附率最小,分别为 16.00%, 19.67%, 9.67% 和 10.33%,此时钙质结核中的碳酸钙、铁、铝、镁等氧化物在 H⁺ 作用下开始分解,使其结构和性质发生破坏,同时溶液中 Ca²⁺, Fe²⁺, Al³⁺ 和 Mg²⁺ 等浓度不断增加,与溶液中的 Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 形成竞争关系,进而影响重金属离子的吸附。随 pH 逐渐增大, Cd²⁺ 的吸附率先迅速增加后缓慢增加,最大吸附率为 30.33% (pH=8); Zn²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附率先增加后减少,最大吸附率分别为 40.67% (pH=6) 和 49.67% (pH=7)。Cu²⁺ 吸附率达到最大值时的 pH 为 5,当 pH > 5 后,吸附率明显降低,其中当 pH=6~8 时,吸附率基本达到稳定。研究表明,不同 pH 下,金属离子的存在形态不同, Cd²⁺ 吸附过程主要以络合和电位吸附为主^[4], 因此 pH 越高越有助于 Cd²⁺ 吸附; Cu²⁺, Zn²⁺ 和 Pb²⁺ 主要以沉淀吸附为主,随 pH 升高,重金属离子逐渐转化成氢氧络合离子,其中 Cu²⁺ 在 pH=5 以后开始出现沉淀, Zn²⁺ 在 pH=6 以后开始出现沉淀, Pb²⁺ 在 pH=7 以后开始出现沉淀,所以随 pH 升高, 4 种重金属离子吸附率的变化不一致^[18-21]。

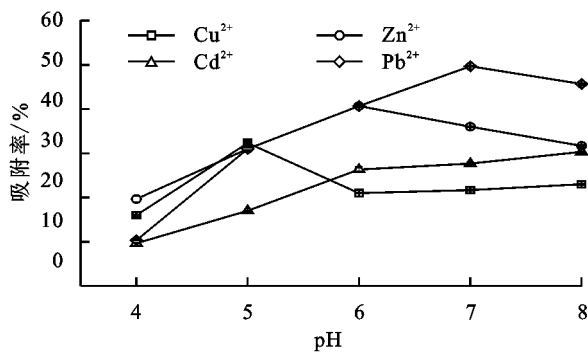


图 4 pH 对溶液中 Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附效果

2.5 吸附剂用量对钙质结核吸附重金属离子的影响

钙质结核对溶液中 Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附率随钙质结核用量的增加逐渐增加(图 5)。当

用量增加到 0.6 g 后,钙质结核对 4 种重金属离子的吸附率逐渐变缓。钙质结核投入量的多少对 Cd²⁺ 的吸附率影响微弱,其变幅仅为 16.00%~27.67%,而对 Pb²⁺ 的影响最明显,其变化幅度为 43.00%~76.00%,增加了近 1 倍。钙质结核对 4 种重金属离子的吸附效果的顺序为呈 Pb²⁺ > Zn²⁺ > Cu²⁺ > Cd²⁺,其中 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 的最大吸附率均低于 40%,而 Pb²⁺ 的吸附率高达 80%,这可能与 Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 自身电负性的差异有关^[22]。高用量的钙质结核虽然有利于增加重金属离子的吸附率,但会导致水质浑浊,视觉效果较差,综合考虑吸附效果和视觉感官,因此实际应用中选择 0.6 g 较为适宜。

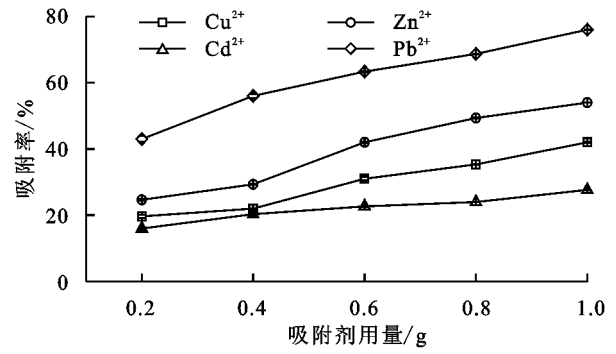


图 5 吸附剂用量对溶液中 Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附效果

2.6 重金属初始浓度对钙质结核吸附重金属离子的影响

随重金属离子初始浓度的增加,钙质结核对 Cu²⁺, Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附率呈明显下降趋势,而 Pb²⁺ 则呈先增加后减少的趋势(图 6),这可能因为初始浓度较低,钙质结核表面吸附位点多,且与溶液中重金属离子的浓度差较大,因此吸附率较大,随重金属初始浓度增加,吸附位点达到饱和,致使吸附率下降。重金属离子初始浓度对 Cu²⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 吸附率的影响远大于 Zn²⁺,其中 100 mg/L 范围内, Zn²⁺ 吸附率的变化最平缓,仅降低 27.80%,而 Cu²⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 吸附率降低幅度巨大,分别降低 84.60%, 70.80% 和 69.00%。4 种重金属离子在较低浓度时吸附率较佳,高浓度时则较差。就 Pb²⁺ 而言,在 30 mg/L 范围内,吸附率虽有下降趋势,但其仍保持在 40% 以上;对于 Cu²⁺ 来说变化趋势类似, 20 mg/L 范围内吸附率保持在 40% 以上,在 30 mg/L 范围内吸附率保持在 30% 以上; Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附率在 20 mg/L 范围内均低于 30%,在 10 mg/L 时吸附率达到最大,分别为 74.00% 和 38.00%。综合考虑钙质结核较适宜处理低浓度的废水。

2.7 温度对钙质结核吸附重金属离子的影响

随温度升高,钙质结核对 Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附率均增大(图 7),说明加温有助于吸附过

程的推进。温度在 20~40℃ 范围内,吸附率缓慢增加,当加温到 40℃ 以后,吸附率陡然增加,可能因为温度越高,重金属离子吸附和交换速率越高。温度变化对钙质结核吸附重金属离子的影响程度的顺序为 $Pb^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+}$, 其中在 20~40℃ 范围内,温度的变化对 Pb^{2+} 吸附率的影响微弱,其吸附率仅增加 5.67%,当温度达到 60℃ 时,吸附率增加了 46.00%; Cu^{2+} , Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附率随温度的升高基本呈线性增加的趋势,当温度达到 60℃ 时,吸附率分别增加了 55.67%,66.33%和 73.67%。当温度在 50℃ 时, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率分别能达到其最大吸附率的 79.00%,76.00%,72.00%和 70%,温度的增加虽可提高重金属离子的吸附效果,但温度过高不利于水体中好氧微生物的生存,会影响水体中微生物对其他污染物质的分解,再结合废水处理的实际情况,选择 50℃ 较为合适。

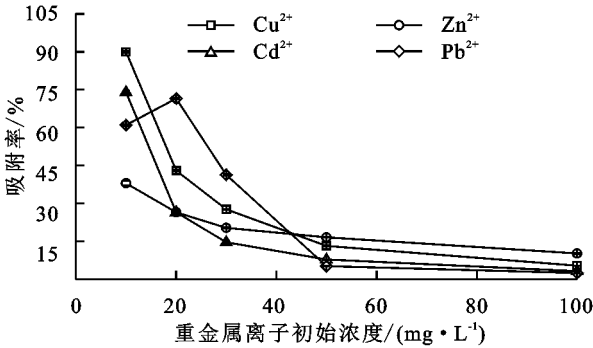


图 6 重金属离子初始浓度对溶液中 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附效果

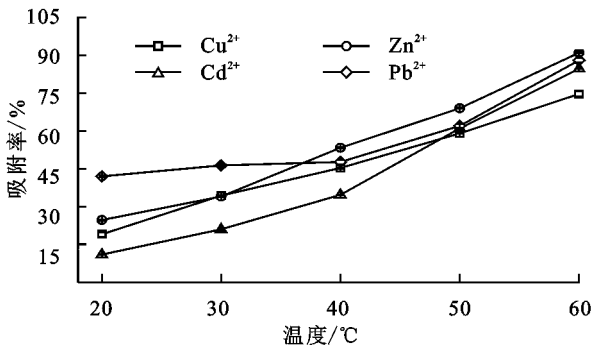


图 7 温度对溶液中 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附效果

3 结论

不同吸附条件对钙质结核吸附重金属离子的影响有所不同。粒径对钙质结核吸附 Cu^{2+} , Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响较大,随粒径增大,吸附率逐渐下降,但对吸附 Cd^{2+} 无明显影响。随吸附时间和吸附剂用量增加, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率先陡然增加后平缓增加,吸附曲线相似;而随温度升高,吸附率先平缓增加后陡然增加。随重金属离子初始浓度的增

加, Cu^{2+} , Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附率逐渐下降,而 Pb^{2+} 的吸附率则呈先增加后减少的趋势。随 pH 增大, Cd^{2+} 的吸附率先陡然增加后缓慢增加, Cu^{2+} , Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率先增加后减少。

钙质结核对 4 种重金属离子的吸附能力呈 $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ 的顺序。钙质结核粒径在 0.25 mm、吸附时间为 120 min、用量为 0.6 g 时对 Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 能达到较好的吸附,其吸附率分别为 63.33%,42.00%,31.00%和 22.67%,分别能达到其最大吸附率的 83.33%,77.78%,73.81%和 81.93%。pH 和温度对钙质结核吸附重金属离子的影响较大,应针对不同种类的金属离子选择合适的 pH 和温度,其中 Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的最优吸附 pH 分别为 7,6,5,8,最优温度为 50℃。

参考文献:

[1] 张智慧,李宝,梁仁君.南四湖南阳湖区河口与湖心沉积物重金属形态对比研究[J].环境科学学报,2015,35(5): 1408-1416.

[2] Wang Y Y, Liu Y X, Lu H H, et al. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) ions onto hydroxyapatite-biochar nano composite in aqueous solutions[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2018,261: 53-61.

[3] 邹继颖,孙大志,赵家伟,等.玉米秸秆生物炭对重金属镉、铅的吸附性能[J].北华大学学报,2018,19(4):536-540.

[4] 李力,陆宇超,刘娅,等.玉米秸秆生物炭对 Cd(II)的吸附机理研究[J].农业环境科学学报,2012,31(11):2277-2283.

[5] 刘金燕,刘立华,薛建荣,等.重金属废水吸附处理的研究进展[J].环境化学,2018,37(9):2016-2024.

[6] 冀泽华,吴晓芙,李芸,等.水溶液重金属离子在蛭石上的动态吸附行为与化学势变[J].环境化学,2015,34(11):2109-2117.

[7] Sheikhhosseini A, Shirvani M, Shariatmadari H. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals[J]. Geoderma, 2013,192(1):249-253.

[8] 何宏平,郭九皋,朱建喜,等.蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J].岩石矿物学杂志,2001(4):573-578.

[9] 巩铁雄,朱元骏.黄土高原水蚀风蚀交错带六道沟小流域坡面表土钙质结核分布[J].中国水土保持科学,2016,14(4):42-49.

[10] 滕志宏,刘荣谟,陈苓,等.中国黄土地层中的钙质结核研究[J].科学通报,1990,35(13):1008-1008.

[11] 王守玉.陕北地区 N₂ 红土岩石学特征及其工程地质意义[D].北京:中国矿业大学,2017.

- 回顾与展望[J].水科学进展,2014,25(3):451-463.
- [7] Deng Y, Lei K, Critto A, et al. Improving optimization efficiency for the total pollutant load allocation in large two-dimensional water areas: Bohai Sea(China) case study[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 114(1): 269-276.
- [8] Hassanin S A K. Evaluation of water quality of elnasr-3 main drain in egypt using qual2k model[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 40 (33): 10401-10409.
- [9] Liu Y, Zhao J, Huang Y, et al. Water quality probability forecasting model based on Monte Carlo simulation[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2015, 46(1): 51-57.
- [10] Gazzaz N M, Yusoff M K, Ramli M F, et al. Artificial neural network modeling of the water quality index using land use areas as predictors[J]. Water Environment Research, 2015, 87(2): 99-112.
- [11] 李昆,王玲,李兆华,等.丰水期洪湖水水质空间变异特征及驱动力分析[J].环境科学,2015,36(4):1285-1292.
- [12] 陈玥,李一平,高小孟,等.山丘区水环境容量计算及限制排污总量分析:以临海市“五水共治”规划为例[J].水资源保护,2016,32(2):123-128.
- [13] 冯利忠,裴国霞,吕欣格,等.“引黄入呼”取水口动态性水环境容量计算[J].环境科学学报,2016,36(10): 3848-3855.
- [14] 李葵,曾凡棠.河道型水库中谢才—曼宁公式的适用性研究[J].环境科学与技术,2008,31(4):30-32.
- [15] 冯帅,李叙勇,邓建才.太湖流域上游平原河网污染物综合衰减系数的测定[J].环境科学学报,2017,37(3): 878-887.
- [16] 吕忠贵,杨圆.浅析氮磷化肥的使用、利用及对农业生态环境污染[J].农业资源与环境学报,1997,14(3):30-34.
- [17] 黄欢,汪小泉,韦肖杭,等.杭嘉湖地区淡水水产养殖污染物排放总量的研究[J].中国环境监测,2007,23(2): 94-97.
- [18] 夏星辉,许嘉琳,陆维德.利用日光能催化降解水体有机污染物研究进展[J].环境科学,1999(3):107-111.
- [19] 张聃,钱蔚,潘向忠,等.京杭运河(杭州段)河网水质模拟[J].环境科学与技术,2010,33(4):39-41.
- [20] 熊鸿斌,张斯思,匡武,等.基于 MIKE 11 模型的引江济淮工程涡河段动态水环境容量研究[J].自然资源学报,2017,32(8):1422-1432.
- [21] 吴时强,范子武,周杰,等.引江济太措施对望虞河西部污染物滞留和转移风险分析[J].中国工程科学,2011, 13(1):102-108.
- [22] 张聃,周蔚,徐海岚,等.引配水对京杭运河杭州段水质的改善预测[J].水资源保护,2010,26(3):45-48.

(上接第 370 页)

- [12] 巩铁雄.黄土区坡面钙质结核分布及其水分特征研究[D].北京:中国科学院大学(中国科学院教育部水土保持与生态环境研究中心),2017.
- [13] 巩铁雄,朱元骏.黄土高原水蚀风蚀交错带六道沟小流域坡面表土钙质结核分布[J].中国水土保持科学, 2016,14(4):42-49.
- [14] 李长安,吴金平,曹江雄.冀西北黄土钙质结核形态及其成因动力学特征与地层环境意义[J].地球科学, 1995,20(5):511-514.
- [15] 杨立国,乔冬云,胡鹏宇,等.全自动消解—电感耦合等离子体质谱法测定环境土壤中 13 种元素[J].中国土壤与肥料,2019,279(1):190-195.
- [16] 高宝云,邱涛,李荣华,等. 疏基改性玉米秸秆粉对水体重金属离子的吸附性能初探[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2012,40(3):185-190.
- [17] 覃海富,张卫民.石英砂负载羟基磷灰石对铅镉吸附性能[J].科学技术与工程,2018,18(20):353-357.
- [18] Tsao T M, Chen Y M, Sheu H S, et al. Red soil chemistry and mineralogy reflect uniform weathering environments in fluvial sediments, Taiwan[J]. Journal Soils Sediments, 2012,12:1054-1065.
- [19] Zhu H, Chen W, Li Y, et al. Aggregation kinetics of natural soil nanoparticles in different electrolytes[J]. European Journal of Soil Science, 2014,65:206-217.
- [20] Zhang Z Y, Huang L, Liu F, et al. The properties of clay minerals in soil particles from two Ultisols, China [J]. Clays and Clay minerals, 2017,65:273-285.
- [21] Chou Y M, Song S R, Tsao M T, et al. Identification and tectonic implications of nano-particle quartz (<50 nm) by synchrotron X-ray diffraction in the Chelungpu fault gouge, Taiwan. Tectonophysics, 2014, 619/620 (21):36-43.
- [22] 叶涛,黄丽,张克强,等.皂角苷和柠檬酸联合对污泥中 Cu, Pb 和 Zn 的去除及其稳定性特征[J].环境科学, 2017,38(11):4850-4859.