

蒙脱土和高岭土对 Pb^{2+} 的吸附

张树芹* 路福绥 李丽芳 孙婷婷

(山东农业大学化学与材料科学学院 泰安 271018)

摘 要 选择带结构负电荷的蒙脱土和带微量结构负电荷的高岭土,研究了其对 Pb^{2+} 的吸附性能,并探讨了吸附机理。研究表明,蒙脱土和高岭土吸附 Pb^{2+} 的动力学曲线符合准二级动力学方程,吸附等温线符合 Langmuir 方程。 Pb^{2+} 同时以内层配合和外层配合形式吸附,其相对量与 pH 值有关。在 pH 值小于 4 和大于 8 的范围内,以内层配合物为主;而 pH 值在 4~8 范围内外层配合物比例增大。 Pb^{2+} 能进入蒙脱土的层间,而不能进入高岭土的层间;部分 Pb^{2+} 可进入黏土颗粒的微孔中被固定。蒙脱土对 Pb^{2+} 的吸附能力和饱和吸附量明显高于高岭土。

关键词 蒙脱土,高岭土, Pb^{2+} ,吸附机理

中图分类号:O647

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)12-1441-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00722

随着工业生产的发展,污染物的排放已使环境日趋恶化,直接或间接地对各种生物造成了危害,并给人类健康带来威胁。重金属污染是环境中最为严重的污染之一,特别是铜、铅、铬、镉和汞等重金属离子,广泛分布于电镀、冶金和矿山等废水或城市污泥中,它们进入环境后,不能生物降解,而被生物吸收富集累积,并经过食物链放大,对生物、生态系统安全与人类健康产生危害。甚至在一些地区,重金属的污染已严重破坏了生态平衡,直接威胁到人类的生存^[1]。重金属污染土壤的修复及废水的处理已成为环境科学与工程领域的研究热点之一。重金属在固-液界面的吸附行为是了解重金属的地球化学过程和环境生态效应、开发污染土壤修复及废水处理技术的基础。相关研究已很多^[2-7],但由于其复杂性,到目前为止对其行为和机理的认识还很模糊,特别是对其内在规律的了解还很肤浅。

本研究选择蒙脱土和高岭土为模型黏土,系统研究了其对重金属离子 Pb^{2+} 的吸附行为,探讨了吸附机理,以期加深对重金属在固-液界面吸附现象的科学认识。同时,蒙脱土和高岭土是土壤的重要组成部分,其对重金属离子的吸附不仅影响生物有机体对微量元素的吸收,而且对重金属元素在环境中的迁移转化与归宿起着重要调控作用^[8-10],因此相应研究可为重金属污染土壤的修复提供重要信息;另外,蒙脱土和高岭土也是自然界中储量丰富的重要黏土矿物,对重金属具有良好的吸附性能,且对环境无污染,是一类环境友好、很有发展前景的优质吸附剂,因此本研究也可作为重金属污染废水的廉价处理剂的开发提供基础依据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

用 Rigaku D/MAX 2200PC 型 X 射线衍射仪(日本理学电机)测定样品的 XRD 图谱,加速电压 28 kV,电流 20 mA,扫描速率 $10^\circ/\text{min}$,扫描步长 0.06° ,Cu 靶,波长 0.154 178 nm,石墨单色器。用 Omniop100ex 型比表面积和孔径分布分析仪(美国 Coulter 公司)测定样品的比表面积和平均孔径。采用 IRIS ADVANTAGE 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 THERMO JARRELLASH 公司)测定样品的

2010-12-06 收稿,2011-04-13 修回

国家重大基础研究(“九七三”)计划(2004CB418504)、2008 年省博士基金(2008BS07016)以及山东农业大学青年创新基金(23621)资助项目

通讯联系人:张树芹,副教授;Tel:0538-8246133;Fax:0538-8242251;E-mail:zsqtai@sdau.edu.cn;研究方向:污染生态修复及农药稳定性

化学组成。采用 Axis Ultra 型 X 射线光电子能谱仪(英国 Kratos 公司)测定样品的 XPS 谱图,单色化的 $\text{AlK}\alpha$ 为激发源,加速电压为 15.0 kV,发射电流 3 mA,电子计数为 1 000,停留时间为 0.3 s,以 C_{1s} 的值 284.8 eV 作为能量的校正标准。采用 Zetasizer3000 型粒度分布分析仪(英国 Malvern 公司)测定样品的平均粒径。

蒙脱土:将钙质蒙脱土(山东安丘膨润土厂)过 0.075 mm 筛,配成水悬浮体,加入 2% 的双氧水除去土中的有机物,然后加热至 70 °C 除去过剩的双氧水。用 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液浸泡蒙脱土,用盐酸调节 pH 值为 3 左右。浸泡 3 d 后,倾去上层清液,再加入蒸馏水浸泡。待体系分层后,再倾去上层清液,加入蒸馏水,如此反复浸泡水洗,直至(大约 2 个月后)蒙脱土颗粒悬浮在水中,用稀 NaOH 溶液调节体系的 pH 值在 7 ~ 8 之间,即得钠质蒙脱土悬浮体备用^[11]。分析表明,其化学组成式为 $(\text{Si}_{3.68}\text{Al}_{0.32})(\text{Al}_{1.18}\text{Mg}_{0.57}\text{Fe}_{0.25})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Ca}_{0.27}\text{Na}_{0.04}$, 平均粒径为 750 nm,比表面积 74.26 m^2/g ,平均孔径 3.98 nm,阳离子交换容量(CEC)为 0.87 mmol/g^[12]。

高岭土:上海三浦化工有限公司出品,化学纯。称量一定量的高岭土,加入蒸馏水配成悬浮体备用。分析表明,其化学组成式为 $(\text{Si}_{1.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Al}_{1.94}\text{Mg}_{0.02}\text{Fe}_{0.04})\text{O}_5(\text{OH})_4\text{Na}_{0.04}\text{K}_{0.04}$, 平均粒径为 1.26 μm ;比表面积 11.20 m^2/g ,平均孔径 4.13 nm,CEC 为 9.08×10^{-2} mmol/g。

100 mg/L 的铅元素标准储备液由国家标准物质研究中心提供;吸附实验所用的 Pb^{2+} 溶液由分析纯 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加适量的三次蒸馏水配制;硝酸、氢氧化钠均为优级纯,其它试剂均为分析纯;实验用水为三次去离子水。

1.2 实验方法

在 100 mL 的聚丙烯离心管中,分别加入设计量的黏土悬浮体、 NaNO_3 溶液和 Pb^{2+} 溶液,混合均匀,用硝酸和氢氧化钠溶液调节 pH 值,加蒸馏水使吸附体系的总体积为 20 mL,蒙脱土的固含量恒为 2.5 g/L,高岭土的固含量恒为 5.0 g/L。放入 THZ-82 恒温振荡器(常州国华电器有限公司)中,在 25 °C 和 180 r/min 条件下振荡一定时间(t),用离心机(上海安亭科学仪器厂)在 12 000 r/min 下离心 20 min。上层清液经 0.45 μm 滤膜过滤,酸化后用 Inductively Coupled Plasma(ICP)测定 Pb^{2+} 浓度,同时做空白(不加吸附剂)实验。根据吸附前后浓度的变化计算 Pb^{2+} 的吸附量(q)。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

分别在不同 pH 值和不同 Pb^{2+} 初始质量浓度(ρ_0)下,测定了 Pb^{2+} 在蒙脱土和高岭土上的吸附动力学曲线,图 1 为 pH = 6.0、25 °C、 $\rho_0 = 150$ mg/L 时的实验结果,其它条件下的结果与之相似。由图 1 可以看出,吸附过程可分 2 个阶段,即初始的快速吸附阶段和后期的缓慢吸附阶段,这与文献报道的结果一致^[13]。

相比较而言,在蒙脱土上的吸附速率比在高岭土上快得多,在蒙脱土上的吸附量(q_t)约在 10 h 后就达到平衡值,而在高岭土上大约需 20 h 才能达到平衡,这可能是由于蒙脱土的负电荷密度比高岭土的大得多的缘故。为使吸附体系充分达到平衡,在测定平衡吸附量(q_e)的实验中,吸附时间定为 24 h。

Pb^{2+} 在蒙脱土和高岭土上的吸附动力学方程如表 1 所示。准二级动力学方程可很好地描述 Pb^{2+} 在蒙脱土和高岭土上的吸附动力学曲线。

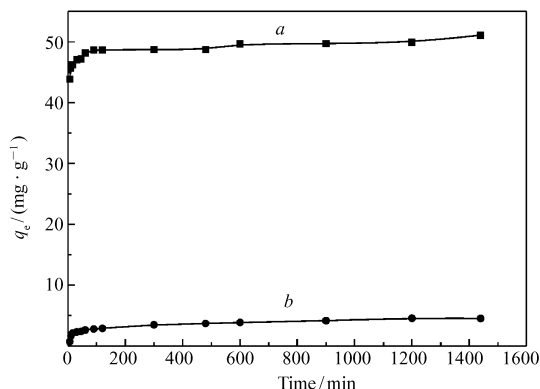


图1 Pb^{2+} 在蒙脱土(a)和高岭土(b)上的吸附动力学曲线

Fig. 1 Sorption kinetics of Pb^{2+} on montmorillonite (a) and kaolinite (b)

25 °C, pH = 6.0, $\rho_0 = 150$ mg/L

表 1 Pb²⁺ 在蒙脱土和高岭土上的吸附动力学方程

Table 1 Kinetic equations of Pb²⁺ sorption on montmorillonite and kaolinite(pH =6. 0, 25 ℃ , ρ₀ =150 mg/L)

Kinetic equation	Montmorillonite	Kaolinite
pseudo-second-order kinetic model	$t/q_t = 0. 10 + 0. 020t$ $R^2 = 0. 999\ 7$	$t/q_t = 11. 5 + 0. 22t$ $R^2 = 0. 994\ 0$

2.2 吸附等温线及温度的影响

图 2 为 pH =6. 0、分别在 3 ℃ 和 25 ℃ 条件下,Pb²⁺ 在蒙脱土和高岭土上的吸附等温线。从图 2 可明显看出,该吸附等温线属于 Langmuir 型等温线。表达式为:

$$\rho_e/q_e = 1/(kq_{\max}) + \rho_e/q_{\max}$$

式中,ρ_e 为 Pb²⁺ 的平衡质量浓度,q_{max} 为饱和吸附量,k 为与吸附能有关的常数。

以 ρ_e/q_e 对 ρ_e 作图均得到良好的直线。根据直线的斜率和截距得到的 Langmuir 等温线参数 q_{max} 和 k 列入表 2。由表 2 可看出,蒙脱土的 q_{max} 和 k 值均比高岭土的高,这主要由蒙脱土的比表面积和结构负电荷密度皆高于高岭土所致。3 ℃ 时蒙脱土和高岭土的 q_{max} 分别为 53. 19 和 7. 69 mg/g,25 ℃ 时分别为 56. 98 和 8. 33 mg/g,蒙脱土的 q_{max} 比高岭土的高。但若换算成单位面积上的吸附量,3 ℃ 时蒙脱土和高岭土的 q_{max} 分别为 0. 72 和 0. 69 mg/m²,25 ℃ 时分别为 0. 77 和 0. 74 mg/m²,可见二者非常相近。蒙脱土的结构负电荷密度为 0. 012 mmol/m²,高岭土的为 0. 008 mmol/m²,蒙脱土的结构负电荷密度是高岭土的 1. 5 倍,而在 3 和 25 ℃ 下蒙脱土的 q_{max} (mg/m²) 几乎与高岭土的一致,这是单分子层吸附特点决定的。蒙脱土的 k 值比高岭土高得多,即蒙脱土对 Pb²⁺ 的吸附力大大强于高岭土。由以上结果可以得出,q_{max} 主要由粘土的比表面积决定,而吸附力主要由粘土的结构电荷密度决定。

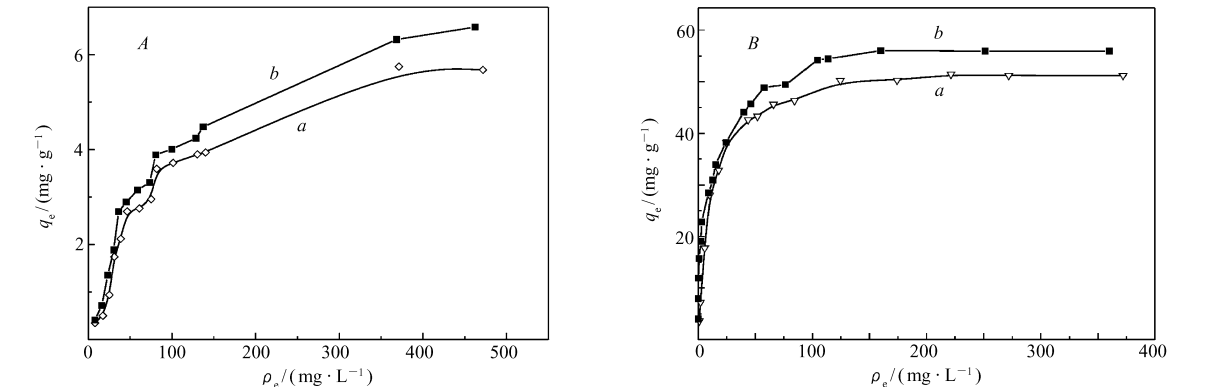


图 2 Pb²⁺ 在高岭土(A)和蒙脱土(B)上的吸附等温线

Fig. 2 Sorption isotherms of Pb²⁺ on kaolinite(A) and montmorillonite(B)

Temperature/℃ :a. 3; b. 25

表 2 Pb²⁺ 在蒙脱土和高岭土上吸附的 Langmuir 等温线参数

Table 2 The linear fitted results of Pb²⁺ sorption on montmorillonite and kaolinite using Langmuir model

Temperature/℃	Montmorillonite			Kaolinite		
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
3	53. 19	0. 092	0. 999 8	7. 69	0. 007	0. 904 6
25	56. 98	0. 150	0. 998 2	8. 33	0. 009	0. 965 9

无论是蒙脱土还是高岭土,吸附量随温度升高而升高,说明吸附是吸热过程,Rodda 等^[13]也发现了类似结果。

2.3 pH 值和离子强度对吸附的影响

图 3 为 25 ℃、ρ₀ =250 mg/L 时,起始 pH 值和离子强度对吸附量的影响。从图 3 可以看出,随 pH 值的增大吸附量逐渐升高,在 pH <4 范围内升高幅度较大,pH 值在 4 ~ 8 范围内变化较小,而在 pH > 8 后升高幅度又有所增大。电势滴定实验证明,蒙脱土和高岭土的零净电荷点(point of zero net charge,

pH_{PZNC}) 分别为 2.5 和 2.2, 根据界面电离模型和扩散静电模型模拟, 蒙脱土和高岭土的零净质子电荷点 (point of zero net proton charge, pH_{PZNPC}) 在 6~8 左右^[14]。在所研究的 pH 值范围内, 随 pH 值的增大, 净负电荷密度增大, 同时表面 —O^- 基团密度也增大, 因而吸附量逐渐增大。在 pH_{PZNC} 附近 ($\text{pH} < 4$ 范围内), 净负电荷密度随 pH 值增大而增大的幅度较大, 因而吸附量增大的幅度也较大; 在 pH 值高于 pH_{PZNC} 后, 表面 —O^- 基团的密度随 pH 值增大而增大的幅度也较大, 因而吸附量随 pH 值增大又有较大的增高。pH 值在 4~8 范围内, 净负电荷密度变化幅度不大, 而表面羟基以 —OH_2^+ 形式为主, 因而吸附量变化不大。

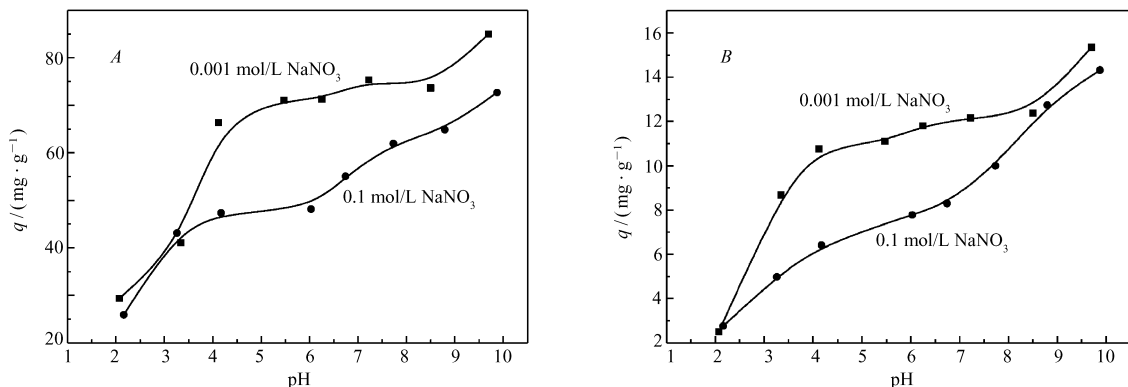


图3 pH 值和离子强度对 Pb^{2+} 在蒙脱土(A)和高岭土(B)上吸附的影响

Fig. 3 The effects of pH and ionic strength on the adsorption of Pb^{2+} on montmorillonite(A) and kaolinite(B)

$\text{pH} = 6.0$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\rho_0 = 250\text{ mg/L}$

需要指出的是, 一些文献报道在 pH 值高于一定值后重金属离子的吸附量会急剧上升, 并认为是重金属离子在固体表面发生沉淀所致^[15-16]。本文在所研究的范围内, 没有发现此现象。黏土颗粒界面相的 pH 值可由 Boltzmann 分布方程和 Nernst 方程推算。

Boltzmann 分布方程为:

$$[\text{H}^+]_s = [\text{H}^+] \exp(-e\psi_0/kT)$$

Nernst 方程为:

$$\psi_0 = (2.30kT/e)(\text{pH}_{\text{PZNC}} - \text{pH})$$

式中, $[\text{H}^+]_s$ 和 $[\text{H}^+]$ 分别表示界面相和本体溶液中 H^+ 的活度, e 为电子电荷, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, ψ_0 为表面电势。

由 Boltzmann 分布方程和 Nernst 方程可以得出黏土颗粒表面相的 pH 值与 pH_{PZNC} 相近, 而与本体溶液的 pH 值无关。蒙脱土和高岭土的 pH_{PZNC} 很低, 在 pH 值 2~2.5 范围内, 所以在所研究的 Pb^{2+} 浓度范围内不会发生表面沉淀。

由图 3 可看出, 离子强度 (NaNO_3 浓度) 对吸附量有明显影响, 离子强度增大, 吸附量降低。有关离子强度对重金属在黏土表面吸附的影响已有很多报道^[17-19], O'Day 等^[19] 发现离子强度增大吸附量降低, 而 Echeverr'a 等^[20] 的实验结果证明离子强度变化对吸附量影响很小。为了解释离子强度对吸附量的影响, Sposito 等^[21] 提出了吸附层在微观上可分为“内配合层”和“外配合层”的假设, 其合理性被双电层模型数值模拟结果所证实^[22]。重金属离子与固体粒子表面的作用可分为两个方面: 其一是化学键合作用, 即重金属离子与表面功能基团 (如 —O^- 基团) 键合形成内配合层, 其反应式可表示为 $\text{Sur-OH} + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sur-O-Pb-OH}_2^+ + \text{H}^+$ ^[23]; 其二是静电作用, 重金属离子分布在离固体粒子表面一定距离上形成外配合层。内配合层吸附具有强的选择性和不可逆性, 不受离子强度的影响; 外配合层吸附没有选择性, 具有较强的可逆性, 受离子强度的影响较大。离子强度增大, 能屏蔽重金属离子与黏土颗粒间的静电引力作用, 故可降低外配合层的吸附量。因而, 通过考察离子强度对吸附量的影响可判别重金属离子的吸附形态^[23]。离子强度对吸附量有明显影响的结果表明, Pb^{2+} 在黏土表面的吸附存在外层配合形式。进一步分析还可以发现, 在 pH 值小于 4 和大于 8 的范围内离子强度的影响相对较小, 而在 pH

值 4~8 范围内影响较大,这预示 pH 值对 Pb^{2+} 在黏土表面的吸附形态有影响。由此可以假设, Pb^{2+} 在黏土表面的吸附也存在内层配合形式,即 Pb^{2+} 同时以内层配合和外层配合的形式吸附在黏土表面上。内层配合物的存在得到了 X 射线光电子能谱(XPS)的证实。在 pH 值小于 4 和大于 8 的范围内, Pb^{2+} 主要以内层配合的形式吸附,而 pH 值在 4~8 范围内外层配合物的比例增高。Daniel 等^[17]曾报道过吸附形态与 pH 值有关的研究结果。在 $\text{pH} < 4$ 的范围内,因接近粘土的 pH_{PZNC} ,净负电荷密度较低, Pb^{2+} 与黏土表面的静电引力较小,故 Pb^{2+} 主要以内层配合方式吸附;在 $\text{pH} > 8$ 的范围内,黏土表面羟基以 O^- 形式为主,高密度的一 O^- 基团的存在有利于内层配合的形成;在 pH 值 4~8 范围内较高的净负电荷密度又导致较高比例的外层配合物的形成。

2.4 吸附机理探讨

黏土在溶液中摄取 (sorption) 重金属离子的机理目前还不十分清楚,一般认为包括 3 个重要过程^[24]:吸附 (adsorption)、表面沉淀 (surface precipitation) 和固定 (fixation)。吸附是金属离子在固-液界面上二维富集的过程,包括因键合作用形成的内层配合物和因静电作用形成的外层配合物。前者也称为特性吸附,后者称为非特性吸附。表面沉淀实际上是一个新的三维固相形成的过程。Bradl 等^[24]和 Reed 等^[25]认为在水合氧化物型土壤 (hydrous oxide-type soil constituents) 上,当 pH 值远低于纯水溶液中金属离子形成氢氧化物沉淀所需的 pH 值时即可发生表面沉淀,因此推测黏土表面的 pH 值比本体溶液中高。固定指金属离子进入黏土颗粒微孔和晶格中的过程,被固定的金属离子难以脱附。

根据 2.3 小节的实验结果和讨论, Pb^{2+} 在蒙脱土和高岭土表面上可发生内层配合吸附和外层配合吸附,但不存在表面沉淀过程。作者认为, Pb^{2+} 进入黏土晶格中的可能性不大,因其需要较高的能量。 Pb^{2+} 的粒径为 0.24 nm,小于黏土颗粒的平均孔径,进入微孔中是有可能的。

XPS 被广泛用于检测固体表面存在的元素及鉴别其形态。为了证实内层配合物的存在,对 Pb^{2+} 吸附前后的蒙脱土和高岭土进行了 XPS 检测 (实验误差 $\pm 0.1 \text{ eV}$)。若黏土吸附 Pb^{2+} 离子前后一些元素的电子结合能 (E_{B}) 发生明显位移,表明元素的化学环境发生明显变化,即可证实 Pb^{2+} 离子与表面发生了化学键合作用。蒙脱土吸附 Pb^{2+} 后, Fe_{2p} 的 E_{B} 增大 1.03 eV, O_{1s} 、 Si_{2p} 、 Al_{2p} 和 Mg_{2p} 的 E_{B} 分别降低了 0.2、0.24、0.33 和 0.35 eV;高岭土吸附 Pb^{2+} 后, O_{1s} 、 Al_{2p} 和 Si_{2p} 的 E_{B} 分别降低了 0.25、0.22 和 0.23 eV。这些结果表明,蒙脱土和高岭土吸附 Pb^{2+} 后表面元素的化学环境发生了明显变化,导致 E_{B} 产生了化学位移,从而证实 Pb^{2+} 离子在表面产生了化学键合作用,形成内层配合物。

蒙脱土和高岭土皆为层状硅酸盐黏土矿物,为了证实 Pb^{2+} 是否进入黏土层片间固定,对 Pb^{2+} 吸附前后的蒙脱土和高岭土进行了 XRD 检测,结果见图 4。蒙脱土的层间距吸附前为 1.51 nm,吸附后增大为 1.68 nm;高岭土的层间距在吸附前后没有明显变化,均为 0.72 nm。表明 Pb^{2+} 进入了蒙脱土的层间,而不能进入高岭土的层间,这与 Kim 等^[26]的结果一致。

另外,还测定了 Pb^{2+} 吸附前后的蒙脱土和高岭土比表面积的变化,发现吸附后比表面积均有所降低。蒙脱土吸附 Pb^{2+} 后二者的比表面积由 $74.26 \text{ m}^2/\text{g}$ 降低为 $68.04 \text{ m}^2/\text{g}$,高岭土由 $11.20 \text{ m}^2/\text{g}$ 降低为 $9.98 \text{ m}^2/\text{g}$,这可能是 Pb^{2+} 进入部分微孔所致。

3 结 论

蒙脱土和高岭土吸附 Pb^{2+} 的动力学曲线符合准二级动力学方程,吸附等温线符合 Langmuir 方程。

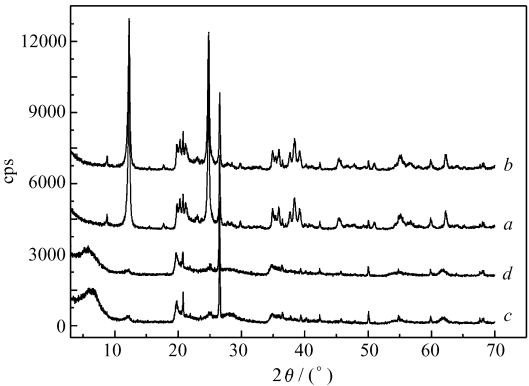


图 4 高岭土(a)及其吸附产物(b)和蒙脱土(c)及其吸附产物(d)的 XRD 谱图

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of kaolinite (a) and Pb-kaolinite (b), montmorillonite (c) and Pb-montmorillonite (d)

温度和 pH 值增高,吸附量增大;离子强度增大,吸附量下降。 Pb^{2+} 同时以内层配合和外层配合形式吸附,其相对量与 pH 值有关;在 pH 值小于 4 和大于 8 的范围内,以内层配合物为主,而在 pH 值 4~8 范围内,外层配合物比例增大。 Pb^{2+} 能进入蒙脱土的层间,而不能进入高岭土的层间;部分 Pb^{2+} 可进入黏土颗粒的微孔中被固定。以 mg/g 为单位时,蒙脱土的饱和吸附量明显高于高岭土,而以 mg/m^2 为单位时,二者相近;蒙脱土对 Pb^{2+} 的吸附能力明显高于高岭土。

参 考 文 献

- [1] Berninger K, Pennanen J. Heavy Metals in Perch from Two Acidified Lakes in the Salpausselka Esker Area in Finland[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1995, **81**:283-294.
- [2] Krishna G B, Susmita S G. $\text{Pb}(\text{II})$ Uptake by Kaolinite and Montmorillonite in Aqueous Medium: Influence of Acid Activation of the Clays[J]. *Colloids Surf A*, 2006, **277**:191-200.
- [3] Serrano S, Garrido F. Competitive Sorption of Cadmium and Lead in Acid Soils of Central Spain[J]. *Geoderma*, 2005, **124**:91-104.
- [4] Susmita S G, Krishna G B. Interaction of Metal Ions with Clays: I. A Case Study with $\text{Pb}(\text{II})$ [J]. *Appl Clay Sci*, 2005, **30**:199-208.
- [5] Julide H, Resat A. Modeling of Copper(II) and Lead(II) Adsorption on Kaolinite-based Clay Minerals Individually and in the Presence of Humic Acid[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2006, **295**:1-13.
- [6] Heidmann I, Christl I, Kretschmar R, et al. Sorption of Cu and Pb to Kaolinite-fulvic Acid Colloids: Assessment of Sorbent Interactions[J]. *Geochim Cosmochim*, 2005, **69**:1675-1686.
- [7] Cynthia A C, Raymond N Y. Aspects of Kaolinite Characterization and Retention of Pb and Cd[J]. *Appl Clay Sci*, 2002, **22**:39-45.
- [8] Freedman Y E, Magatz M G, Long G L, et al. Interaction of Metals with Mineral Surface in a Natural Groundwater Environment[J]. *Chem Geol*, 1994, **116**:111-121.
- [9] Manning P G, Wang X W. The Binding of Pb, Zn, and Other Metal Ions in Suspended Riverine Particulate Matter[J]. *Can Mineral*, 1995, **33**:679-687.
- [10] He H P, Guo J G, Xie X D, et al. Location and Migration of Cations in Cu^{2+} Adsorbed Montmorillonite[J]. *Environ Int*, 2001, **26**:347-352.
- [11] Heath D, Tadros ThF. Influence of pH, Electrolyte, and Poly(vinyl alcohol) Addition on the Rheological Characteristics of Aqueous Dispersions of Sodium Montmorillonite[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1983, **93**:307-315.
- [12] ZHANG Naixian. Research Methods of Clay Mineral[M]. Beijing: Science Press, 1990 (in Chinese).
张乃娴. 粘土矿物研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [13] Rodda D P, Johnson B B, Wells J D. Modeling the Effect of Temperature on Adsorption of Lead(II) and Zinc(II) onto Goethite at Constant pH[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1996, **184**:365-377.
- [14] Jiao Y N, Hou W G. Some Interface Electrochemical Properties of Kaolinite[J]. *Chinese J Chem*, 2007, **25**:1-10.
- [15] Uzun H, Bayhan Y K, Kaya Y, et al. Biosorption of Lead(II) from Aqueous Solution by Cone Biomass of *Pinus Sylvestris* [J]. *Desalination*, 2003, **154**:233-238.
- [16] Bayramoglu G, Bekta S, Arica M Y. Biosorption of Heavy Metal Ions on Immobilized White-rot Fungus *Trametes Versicolor* [J]. *J Hazard Mater*, 2003, **B101**:285-300.
- [17] Daniel G S, Donald L S. The Use of XAFS to Distinguish Between Inner and Outer Sphere Lead Adsorption Complexes on Montmorillonite[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1999, **216**:257-269.
- [18] Papelis C, Hayes K F. Distinguishing Between Interlayer and External Sorption Sites of Clay Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy[J]. *Colloids Surf*, 1996, **107**:89-96.
- [19] O'Day P, Parks G A, Brown G E. Molecular Structure and Binding Sites of Cobalt(II) Surface Complexes on Kaolinite from X-ray Absorption Spectroscopy[J]. *Clays Clay Miner*, 1994, **42**:337-355.
- [20] Echeverri'a J, Indurain J, Churio E, et al. Simultaneous Effect of pH, Temperature, Ionic Strength and Initial Concentration on the Retention of Ni on Illite[J]. *Colloids Surf A*, 2003, **218**:175-187.
- [21] Sposito G. The Chemistry of Soils[M]. New York: Oxford University Press, 1989.
- [22] Rahnemaie R, Hiemstra T, Riemsdijk W H. Inner and Outer Sphere Complexation of Ions at the Goethite-solution Interface

[J]. *J Colloid Interface Sci*,2006,**297**:379-388.

[23] Anne M L,Kraepiel K K,Francois M M. A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1999,**210**:43-54.

[24] Bradl H B. Adsorption of Heavy Metal Ions on Soils and Constituents[J]. *J Colloid Interface Sci*,2004,**277**(1):1-18.

[25] Reed B E,Cline S R. Retention and Release of Lead by a Very Fine Sandy Loam:1. Isotherm Modeling[J]. *Sep Sci Technol*,1994,**29**:1529-1551.

[26] Kim Y, Kirkpatrick R J, Cygan R T. ^{133}Cs NMR Study of Cesium on the Surfaces of Kaolinite and Illite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*,1996,**60**:4059-4074.

Sorption of Pb^{2+} on Montmorillonite and Kaolinite

ZHANG Shuqin*, LU Fusui, LI Lifang, SUN Tingting

(College of Chemistry and Material Science, Shandong Agriculture University, Taian 271018)

Abstract Sorption activities of Pb^{2+} on montmorillonite and kaolinite were studied and a sorption mechanism was proposed. The sorption kinetics and the sorption isotherms of Pb^{2+} on montmorillonite and kaolinite can be described by the pseudo-second-order kinetics and Langmuir isotherm respectively. The sorption mechanism of Pb^{2+} on the montmorillonite and kaolinite is the surface complex mechanism, simultaneously forming inner-sphere surface complexes and outer-sphere surface complexes. The relative content of inner(or outer)-sphere surface complexes is pH dependent and is dominant beyond(or within) the pH range of 4 ~ 8, respectively. The sorption amount in mg/g of Pb^{2+} on montmorillonite is obviously higher than that on kaolinite. The affinity of montmorillonite for Pb^{2+} is higher than that of kaolinite for Pb^{2+} .

Keywords montmorillonite, kaolinite, Pb^{2+} , sorption mechanism