第 43 卷 第 1 期　　土 壤 学 报　　Vol. 43, No. 1
2006 年 1 月　　ACTA PEDOLOGICA SINICA　　Jan., 2006

有机酸对针铁矿和膨润土吸附 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的影响 *

黄 丽 王 茹 胡红青† 李学垣
(华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘 要 用平衡吸附法研究了不同浓度的有机酸(乙酸、酒石酸和柠檬酸)对针铁矿和膨润土吸附 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的影响。结果表明: (1) 低浓度(< 0.6 mmol L^{-1}) 有机酸促进供试矿物吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+}, 随着有机酸浓度增加, 吸附逐渐被抑制。高浓度(> 1.0 mmol L^{-1}) 有机酸对 Pb^{2+} 吸附的抑制作用比对 Cd^{2+} 的强。有机酸浓度的变化对针铁矿 Cd^{2+}、Pb^{2+} 吸附率的影响大于对膨润土的。(2) 不同 Cd^{2+} 浓度下, 有机酸对膨润土 Cd^{2+} 吸附强度的影响大于针铁矿。加入高浓度 Cd^{2+} (8.0 mmol L^{-1}) 时, 低浓度有机酸对膨润土吸附 Cd^{2+} 的促进作用比加入低浓度 Cd^{2+} (0.4 mmol L^{-1}) 时明显, 高浓度有机酸对膨润土吸附 Cd^{2+} 的抑制作用与低浓度 Cd^{2+} 时相近。(3) 低浓度有机酸(< 0.6 mmol L^{-1}) 时, 酒石酸、柠檬酸对针铁矿吸附 Cd^{2+} 的促进作用大于乙酸, 而它们对膨润土吸附 Cd^{2+} 的促进作用相似; 在三种有机酸高浓度(> 1.0 mmol L^{-1}) 时, 针铁矿对 Cd^{2+} 的吸附都趋于稳定, 而柠檬酸对膨润土吸附 Cd^{2+} 的抑制作用比乙酸和酒石酸的明显。不同种类有机酸下, 矿物对 Pb^{2+} 吸附率大小的变化基本一致。

关键词 有机酸; 针铁矿; 膨润土; Cd^{2+}, Pb^{2+}; 吸附
中图分类号 S153　　**文献标识码** A

随着工农业生产发展和环境污染加剧, 镉、铅等重金属元素在根际土壤中的形态、传输和吸收行为越来越受到关注[1]。土壤对重金属的吸附很大程度上制约着重金属的迁移转化[2]。植物根际是土壤与植物进行物质交换和能量传递的中心界面, 根际环境中普遍存在 0.01～5 mmol L^{-1} 的乙酸、酒石酸和柠檬酸等低分子量的有机酸[3], 它们可与重金属形成配合物, 从而影响土壤对重金属的吸附。

根际土壤对镉、铅等的吸附能力与土壤矿物组成、根际有机酸的种类和浓度、重金属的特性等密切相关。近年来, 对恒电荷和可变电荷土壤—植物系统中 pH、电解质对 Cd^{2+} 吸附的研究[4～6]表明, 恒电荷土壤 Cd^{2+} 的最大吸附量比可变电荷土壤大 4～7 倍, 提高草酸、柠檬酸的浓度有利于增大可变电荷土壤 Cd^{2+} 吸附的缓冲容量, 不同浓度草酸、柠檬酸对可变电荷土壤 Cd^{2+} 吸附的促进作用比对恒电荷土壤的大。一般低浓度(< 1.0 mmol L^{-1}) 的有机酸对土壤或矿物 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的吸附有明显的促进作用, 而高于峰值浓度则对它们的吸附逐渐产生抑制作用; 柠檬酸降低针铁矿等矿物对 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的吸附, 草酸则增加其吸附[7～9]。由于恒电荷土壤和可变电荷土壤的物质组成、矿物学特征等的差异, 它们对有机酸的种类和浓度等变化的表面反应不同[10,11], 因而对土壤根际重金属元素的吸附也将会有显著差异。为此本文模拟根际有机酸存在的条件, 对膨润土(恒电荷矿物) 和针铁矿(可变电荷矿物) 中 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的吸附特点进行研究, 为根际土壤重金属污染的防治和可变电荷土壤化学理论的发展提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试矿物为河南信阳产膨润土(含蒙脱石 90 %) 和按 Atkinson 等的方法[12]合成的针铁矿, 它们经 X-射线衍射鉴定, 分别具有蒙脱石和针铁矿的特征衍射峰。矿物样品磨细后, 过 100 目筛备用。供试有机酸为乙酸、酒石酸、柠檬酸; 含 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的试剂为分析纯硝酸镉和硝酸铅。

1.2 研究方法

1.2.1 矿物对 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的等温吸附 称0.100 0 g

* 国家自然科学基金项目(No. 40371065) 和华中农业大学科研启动基金(No. 52204-04068) 资助
† 通讯作者, E-mail: hqhu@mail.hzau.edu.cn
作者简介: 黄 丽(1968～), 女, 博士, 副教授, 主要从事土壤环境化学方面的研究, 已发表论文 20 余篇。E-mail: daisyh@mail.hzau.edu.cn
收稿日期: 2004-11-26; 收到修改稿日期: 2005-06-12

矿物样品若干份,置于 50 ml 的离心管中,分别加入 10 ml 含 0～10 mmol L^{-1} Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 的系列溶液(Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 体系的支持电解质分别为 pH5.0 和 pH6.0 的 0.01 mol L^{-1} KNO_3),在 25 ℃下振荡 2h,静置 24h,离心分离,用原子吸收法测定上清液中 Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 的浓度。设置 3 个重复实验。差减法求出 Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 的吸附量,绘出矿物对 Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 的等温吸附曲线。

1.2.2　有机酸影响下矿物对 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的等温吸附　在 0.100 0 g 样品中分别加入 pH5.0 的 0～5 mmol L^{-1} 的乙酸、酒石酸、柠檬酸系列溶液 10 ml,同时加入 Cd^{2+},使针铁矿中 Cd^{2+} 的浓度分别为 0.04 和 0.4 mmol L^{-1},膨润土中 Cd^{2+} 浓度分别为 0.4 和 8.0 mmol L^{-1}。反应液的振荡、分离和离心操作同 1.2.1。有机酸作用下样品对 Pb^{2+} 的等温吸附实验中,Pb^{2+} 的浓度为 0.4 mmol L^{-1},其测定方法同 Cd^{2+}。实验均设置 3 个重复。绘出针铁矿和膨润土对 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的吸附率—有机酸浓度关系曲线。

2　结果与分析

2.1　针铁矿和膨润土对 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的吸附

由针铁矿和膨润土对 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的等温吸附曲线可见(图 1),随着加入重金属离子浓度的升高,两矿物对 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的初始吸附量迅速增大,随后增幅减缓,趋于稳定。用 Langmuir 方程对试样的吸附曲线进行拟合,得出针铁矿和膨润土对 Cd^{2+} 最大吸附量分别为 8.2 mmol kg^{-1}(相关系数 R^2 = 0.951, n = 12)和 232.6 mmol kg^{-1}(相关系数 R^2 = 0.985, n = 21),对 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 61.4 mmol kg^{-1}(相关系数 R^2 = 0.997, n = 9)和 500.0 mmol kg^{-1}(相关系数 R^2 = 0.988, n = 10)。两矿物吸附曲线的斜率随加入的重金属浓度增大而不同,意味着它们对 Cd^{2+}、Pb^{2+} 吸附的缓冲容量不同。在相同的 Cd^{2+}、Pb^{2+} 浓度时,膨润土对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的缓冲容量都大于针铁矿。膨润土的主要成分为蒙脱石,其永久负电荷量比针铁矿的高,阳离子交换量较大,静电吸附量也较高;针铁矿对重金属离子的专性吸附作用虽较强,但其吸附量比膨润土对重金属的吸附量小得多[2]。

针铁矿和膨润土对 Pb^{2+} 的最大吸附量分别是对 Cd^{2+} 的 7.9 倍和 2.2 倍,表明它们对 Pb^{2+} 的吸附强度比对 Cd^{2+} 的大,这可能与 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的元素特性不同有关[8]。在相同的初始浓度下,Pb^{2+} 比 Cd^{2+} 更易被矿物吸附,且随着 Pb^{2+}、Cd^{2+} 浓度的增大,矿物对 Pb^{2+} 吸附的增量也较 Cd^{2+} 的大。

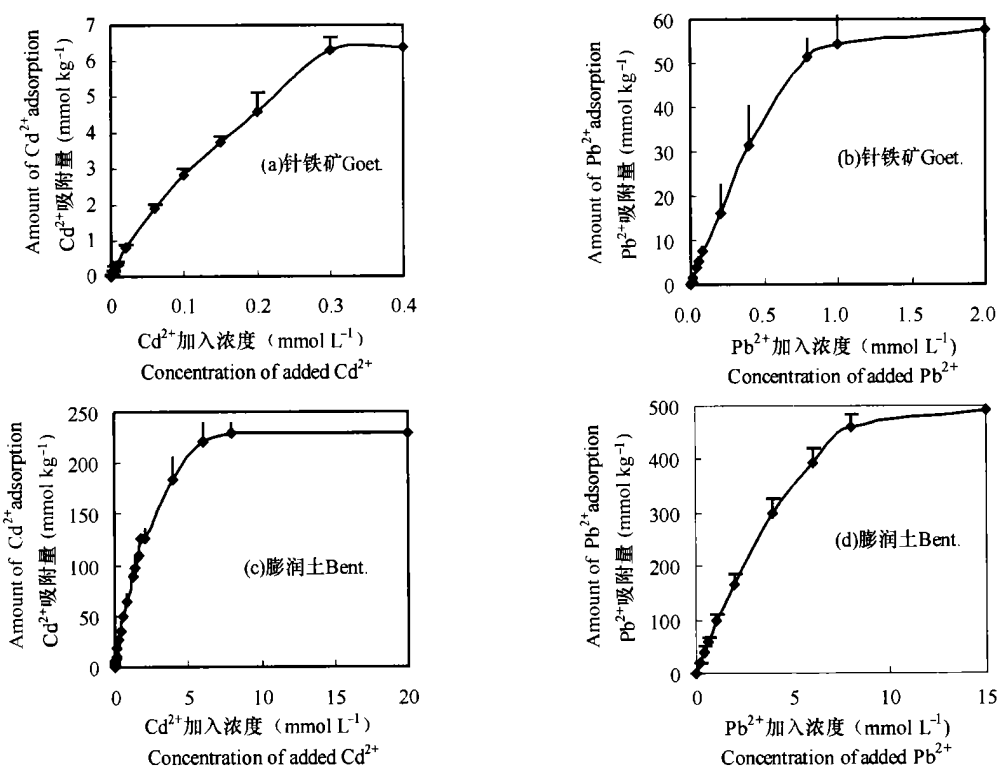

图 1　供试样品对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的等温吸附曲线

Fig. 1　Isotherms of Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorptions by tested samples

由矿物对 Cd^{2+} 的等温吸附曲线可知,针铁矿和膨润土分别在 Cd^{2+} 浓度低于 0.1 mmol L^{-1} 和 2.0 mmol L^{-1} 时,对 Cd^{2+} 的吸附量随加入浓度的增加呈直线增加;在 Cd^{2+} 浓度分别高于 0.3 mmol L^{-1} 和 6.0 mmol L^{-1} 时,两矿物对 Cd^{2+} 吸附量的增幅分别减缓,逐渐趋于平衡。在 Pb^{2+} 浓度分别低于 0.5 mmol L^{-1} 和 5.0 mmol L^{-1} 时,针铁矿和膨润土对 Pb^{2+} 的吸附量随 Pb^{2+} 浓度的增加而迅速增加;在 Pb^{2+} 浓度分别高于 0.8 mmol L^{-1} 和 8.0 mmol L^{-1} 时,它们对 Pb^{2+} 的吸附量基本稳定。

2.2 有机酸对两种矿物 Cd^{2+}、Pb^{2+} 吸附的影响

2.2.1 有机酸对 Cd^{2+} 吸附的影响 由供试针铁矿和膨润土对 Cd^{2+} 的吸附特点,并参考前人对土壤 Cd^{2+} 吸附的研究结果[4,5,9],我们探讨在 Cd^{2+} 含量分别为低浓度(针铁矿和膨润土中 Cd^{2+} 分别为 0.04 mmol L^{-1} 和 0.4 mmol L^{-1})和高浓度(针铁矿和膨润土中 Cd^{2+} 浓度分别为 0.4 mmol L^{-1} 和 8.0 mmol L^{-1})下,加入不同浓度的乙酸、酒石酸和柠檬酸对两种矿物吸附 Cd^{2+} 的影响,结果见图 2。

加入不同浓度乙酸时(图 2a 和图 2b),在低 Cd^{2+} 浓度(0.04 mmol L^{-1})下,乙酸浓度从 0 至 3.0 mmol L^{-1},针铁矿对 Cd^{2+} 的吸附率由 24.3 %增至 43.8 %的峰值(乙酸浓度为 0.2 mmol L^{-1} 时),随后吸附率有所变化并逐渐稳定至 50.6 %;高 Cd^{2+} 浓度(0.4 mmol L^{-1})下,乙酸从 0 增至 3.0 mmol L^{-1},针铁矿的吸附率由 13.0 %增至 26.5 %,在乙酸为 0.4 mmol L^{-1} 时,出现 25.8 %的峰值,接着吸附率稍有下降,后又逐渐升高。对膨润土而言,在低 Cd^{2+} (0.4

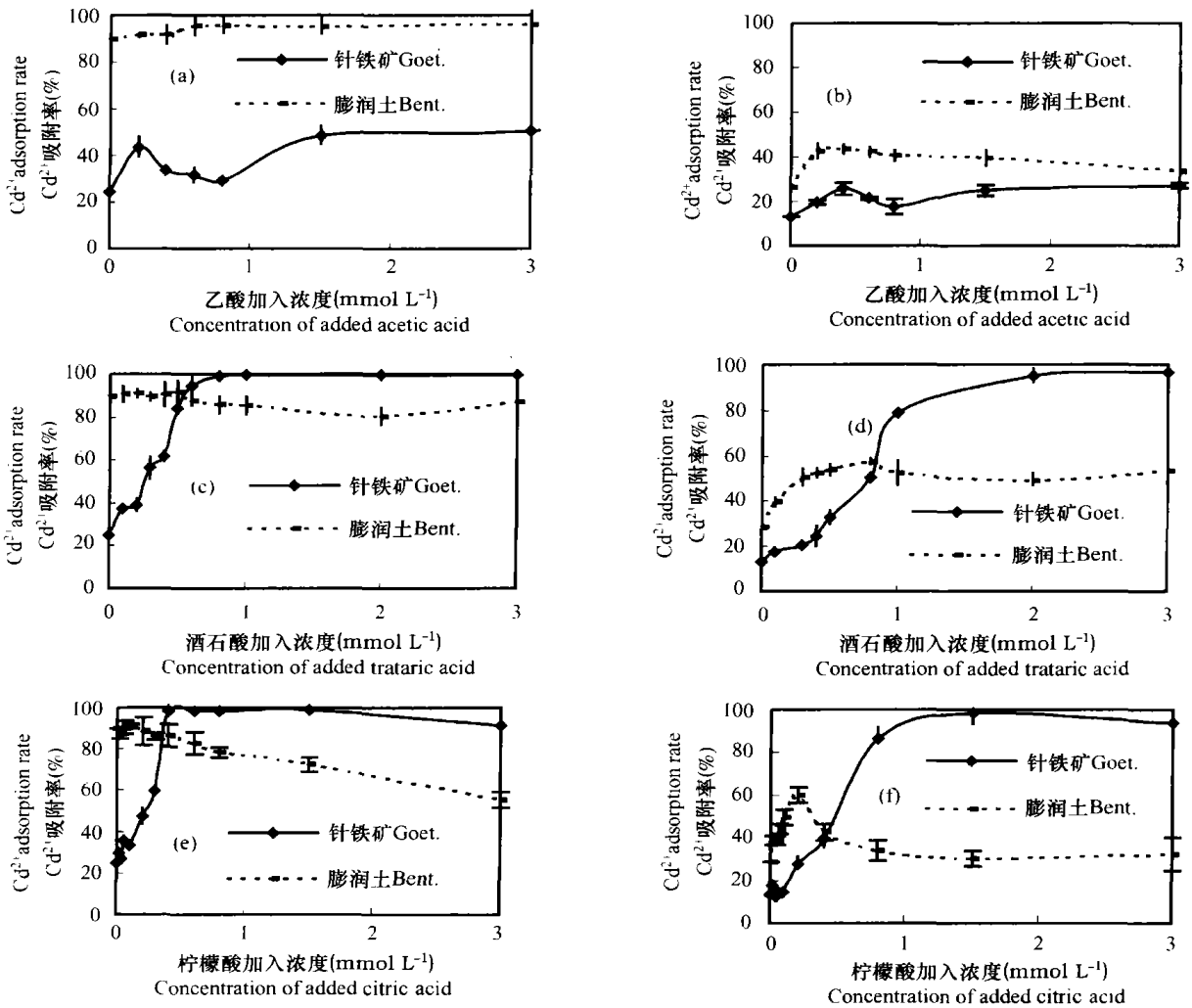

图 2 有机酸对针铁矿和膨润土吸附 Cd^{2+} 的影响(a,c,e 中针铁矿[Cd^{2+}] = 0.04 mmol L^{-1},膨润土[Cd^{2+}] = 0.4 mmol L^{-1};b,d,f 中针铁矿[Cd^{2+}] = 0.4 mmol L^{-1},膨润土[Cd^{2+}] = 8.0 mmol L^{-1})

Fig. 2 Effects of different organic acids on Cd^{2+} adsorption by goethite and bentonite (In the systems of goethite and bentonite, in a, c and e, the concentrations of Cd^{2+} were 0.04 mmol L^{-1} and 0.4 mmol L^{-1} respectively, and in b, d and f, the concentrations of Cd^{2+} were 0.4 mmol L^{-1} and 8.0 mmol L^{-1} respectively)

mmol L^{-1}) 时,乙酸从起始至 0.6 mmol L^{-1},样品 Cd^{2+} 的吸附率由 89.7 %至 95.5 %,随后它的吸附率基本不变;高 Cd^{2+} (8.0 mmol L^{-1}) 时,乙酸从 0 至 0.2 mmol L^{-1},它的吸附率由 28.6 %增至 42.7 %,促进了 Cd^{2+} 的吸附;乙酸浓度继续升至 3.0 mmol L^{-1},膨润土的吸附率逐渐下降并稳定至 33.5 %,抑制了 Cd^{2+} 吸附,但仍高于不加乙酸时的吸附率。因此,乙酸浓度较低(< 0.6 或 1.0 mmol L^{-1}) 时,能提高两矿物对 Cd^{2+} 的吸附率,其在 Cd^{2+} 低浓度下对针铁矿的影响比对膨润土的明显。

加入酒石酸时(图 2c 和图 2d),其浓度从 0 至 0.5 mmol L^{-1},膨润土对 Cd^{2+} 的吸附率都有小幅度提高,随后其吸附率缓慢下降,再略有升高。对针铁矿,酒石酸增至 1.0 mmol L^{-1},Cd^{2+} 低浓度下的吸附率从 24.8 %变至 99.7 %,高浓度下的从 13.3 %增至 78.8 %,随后吸附率都趋向稳定。说明低浓度的酒石酸能明显促进针铁矿 Cd^{2+} 的吸附,其对膨润土 Cd^{2+} 吸附的影响较对针铁矿的弱。

柠檬酸对两矿物吸附 Cd^{2+} 的影响(图 2e 和图 2f) 与酒石酸的基本一致,但在低 Cd^{2+} (< 0.4 mmol L^{-1}) 时,高浓度的柠檬酸(> 0.6 mmol L^{-1}) 较相同浓度的酒石酸对矿物(特别是膨润土) 吸附 Cd^{2+} 有明显的抑制作用(图 2e)。加入柠檬酸后,膨润土和针铁矿对 Cd^{2+} 的吸附率分别下降近 30 %和 10 %;而加入相同浓度乙酸和酒石酸,Cd^{2+} 吸附率的变化幅度都小于 10 %。这与 Chubin 等的研究结果相似[9],可能是有机酸浓度较高时,它与矿物表面竞争配合 Cd^{2+},柠檬酸对 Cd^{2+} 的配合能力大于乙酸和酒石酸,使其残留在液相中的 Cd^{2+} 多于乙酸和酒石酸的体系。

酒石酸、柠檬酸在低浓度(< 0.6 或 1.0 mmol L^{-1}) 时,对两种矿物吸附 Cd^{2+} 的促进作用比乙酸大。可能是酒石酸和柠檬酸分别为二元和三元酸,它们可在重金属离子和矿物表面间起桥接作用,增加新吸附点位,而促进 Cd^{2+} 的吸附,而乙酸为一元酸,通过配位体交换吸附后,桥接金属离子的功能很弱。相同浓度的 Cd^{2+} (两矿物体系中 Cd^{2+} 均为 0.4 mmol L^{-1}) 下,加入乙酸后,针铁矿吸附曲线波动的范围较膨润土的大,但两者吸附率的差异并不明显。加入酒石酸和柠檬酸后,针铁矿对 Cd^{2+} 吸附曲线的波动很大,它们从起始到吸附平衡时吸附率相差近 60 %;相比之下,膨润土吸附曲线的波动较小。这表明矿物种类不同,有机酸对它们吸附 Cd^{2+} 的影响也不同。

2.2.2　有机酸对 Pb^{2+} 吸附的影响　由有机酸对矿物吸附 Pb^{2+} 的影响曲线(图 3) 看出, Pb^{2+} 浓度为

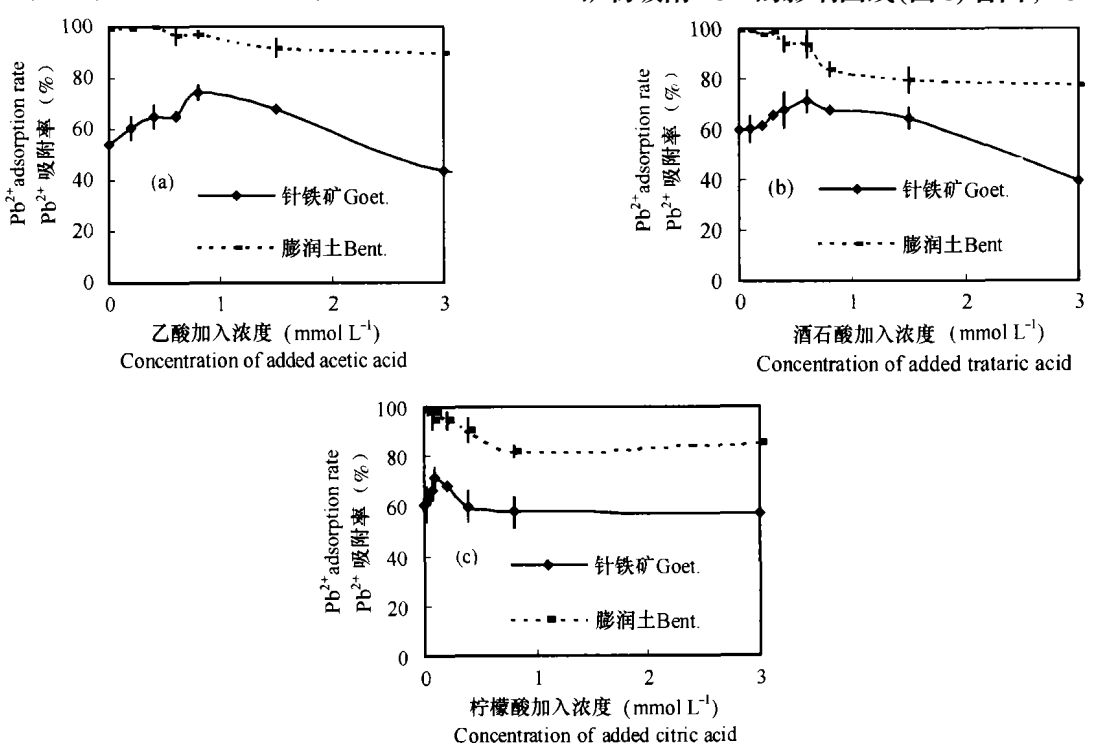

图 3　不同有机酸对针铁矿和膨润土吸附 Pb^{2+} 的影响(Pb^{2+} 浓度为 0.4 mmol L^{-1})

Fig. 3　Effects of different organic acids on the Pb^{2+} adsorption by goethite and bentonite

(The concentration of Pb^{2+} was 0.4 mmol L^{-1} in the system)

0.4 mmol L^{-1}时,乙酸浓度由 0 至 0.8 mmol L^{-1},针铁矿对 Pb^{2+}的吸附率有小幅增高(从 54.1 %增至 74.2 %),膨润土的初始吸附率接近 99 %,且基本不变;乙酸浓度继续增至 3.0 mmol L^{-1},针铁矿和膨润土的 Pb^{2+}吸附率分别降至 39.3 %和 87.2 %。酒石酸从 0 升至 0.6 mmol L^{-1},针铁矿的吸附率从 60.1 %增至 71.2 %,随后其对 Pb^{2+}的吸附产生抑制,当酒石酸增至 3.0 mmol L^{-1}时,针铁矿的 Pb^{2+}吸附率降至 39.4 %。酒石酸对膨润土吸附 Pb^{2+}有明显的抑制作用,其吸附率从起始的 99.1 %降至 77.6 %。柠檬酸浓度从 0 至 0.1 mmol L^{-1},针铁矿对 Pb^{2+}的吸附率稍有提高(从 60.7 %升到 71.5 %),随后针铁矿的吸附率降至 59.7 %(柠檬酸浓度为 0.4 mmol L^{-1}时),并逐渐趋向稳定。柠檬酸从 0 增至 0.8 mmol L^{-1},膨润土 Pb^{2+}的吸附率从 99.0 %降至 83.6 %,随后变化不大。

可见,这三种有机酸在低浓度(多为小于 0.6 mmol L^{-1})时促进供试针铁矿对 Pb^{2+}的吸附,随浓度增加逐渐抑制其对 Pb^{2+}的吸附;它们对膨润土吸附 Pb^{2+}表现出抑制作用,且在高浓度(多为大于 0.6 mmol L^{-1})时较明显。

3 讨 论

以上分析表明,供试的低浓度(< 0.6 或 1.0 mmol L^{-1})有机酸对矿物吸附 Cd^{2+}和 Pb^{2+}多具有促进作用,随着有机酸浓度逐渐增加(> 0.6 或 1.0 mmol L^{-1}),多数的促进作用随之减小,开始产生抑制作用,这使吸附率先升高后降低,呈峰形曲线变化。有机酸对矿物吸附重金属影响的机理较复杂。有研究认为,有机酸加入量低时,其几乎全被矿物固定,溶液中残留量小[4],这一方面使有机酸与 Cd^{2+}或 Pb^{2+}的配合作用及对矿物表面吸附点位的竞争能力较弱;另一方面使矿物表面负电荷量增加,有利于 Cd^{2+}或 Pb^{2+}的吸附。随着有机酸浓度提高,它在液相中的残留量会逐渐增加,相应地增加了其与 Cd^{2+}或 Pb^{2+}的配合作用,而减少了它们吸附在矿物表面的量。有机酸甚至会将固相表面的部分吸附态重金属解吸到溶液中去,导致两种矿物对 Cd^{2+}或 Pb^{2+}吸附量的降低。

Cd^{2+}和 Pb^{2+}浓度均为 0.4 mmol L^{-1}时,相同有机酸对膨润土 Cd^{2+}和 Pb^{2+}吸附的影响曲线较相似,都表现出一定的抑制作用,其抑制强度均为柠檬酸 > 酒石酸 > 乙酸。而高浓度有机酸对矿物 Pb^{2+}吸附的抑制作用比 Cd^{2+}吸附的强,低浓度有机酸对其 Cd^{2+}吸附的促进作用比 Pb^{2+}吸附的强,则可能是两元素特性的差异,使有机酸对 Pb^{2+}的亲和力强于对 Cd^{2+}的所致。

除有机酸和重金属外,供试矿物的性质也有较大的差异。膨润土的主要成分为蒙脱石,它是膨胀型的层状硅酸盐矿物、表面积大、带大量永久负电荷,它对 Cd^{2+}、Pb^{2+}的静电吸附能力大于带可变电荷且主要为正电荷的针铁矿。针铁矿表面具有随 pH 值变化而变化的不同排列和数量的表面功能团,随有机酸浓度升高,体系的 pH 降低,导致其表面可变正电荷量增加,这使针铁矿可吸附更多的有机酸,吸附有机酸而增加的负电荷进一步促进了针铁矿对 Cd^{2+}、Pb^{2+}的吸附。而蒙脱石以永久负电荷为主,它的静电吸附性能受 pH 值的影响比可变电荷矿物的针铁矿小。因此,相同条件下,有机酸对针铁矿 Cd^{2+}或 Pb^{2+}吸附率大小的影响比对膨润土的显著。

两种 Cd^{2+}浓度下,不加有机酸的针铁矿 Cd^{2+}吸附率都较低(仅为 20 %左右),液相中还有大量 Cd^{2+}未被吸附,加入有机酸较大地提高了其吸附率,所以两种 Cd^{2+}浓度下,加入相同浓度的有机酸后针铁矿的吸附曲线较相似。低 Cd^{2+}浓度(0.4 mmol L^{-1})时,膨润土对 Cd^{2+}的起始吸附率已经接近饱和;高 Cd^{2+}浓度(8.0 mmol L^{-1})时,膨润土的初始吸附率仅为 30 %左右,还有较大的吸附容量。因而高浓度 Cd^{2+}时,低浓度的有机酸对膨润土吸附的促进作用比低浓度 Cd^{2+}时明显。

膨润土(蒙脱石)对 Cd^{2+}和 Pb^{2+}的吸附受有机酸和金属离子特性的共同影响。有研究发现(1)以恒电荷矿物为主要成分之一的黄棕壤,加入浓度为 0.8 mmol L^{-1}的酒石酸后,其对酒石酸的吸附量可达 21.8 mmol kg^{-1}。也有学者认为由于层间的空间阻隔和负排斥,蛭石的内表面对酚酸的吸附没有太大的影响[13]。这表明 2∶1 型矿物(蒙脱石)层间可能容纳或固定有机酸,层间的钙、镁、钠等交换性的阳离子也可与有机酸结合,使之起到键桥的作用而促进对 Cd^{2+}、Pb^{2+}的吸附。

综上所述,可变电荷土壤与恒电荷土壤根际中 Cd^{2+}、Pb^{2+}的吸附,受矿物、有机酸、重金属的种类和浓度等的影响,而矿物组成和性质的不同,是影响根际土壤 Cd^{2+}、Pb^{2+}吸附的首要因素。

(1) 刘华良. 有机酸对土壤吸附重金属铜、镉的影响. 华中农业大学硕士学位论文, 1999

参 考 文 献

[1] Chen H M, Lin Q, Zheng C R. Interaction of Pb and Cd in soil-water-plant system and its mechanism: II. Pb-Cd interaction in rhizosphere. Pedosphere, 1998, 8: 237～244

[2] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞. 可变电荷土壤的电化学. 北京:科学出版社, 1996. Yu T R, Ji GL, Ding C P. The Electrochemistry of Variable Charge Soil (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996

[3] 沈阿林, 李学垣, 吴受容. 土壤中低分子量有机酸在物质循环中的作用. 植物营养与肥料学报, 1997, 3(4): 363～371. Shen A L, Li X Y, Wu S R. The composition characteristics of low-molecular-weight organic acids in soil and their roles on soil material cycling (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Sciences, 1997, 3(4): 363～371

[4] 张桂银, 董元彦, 李学垣, 等. 草酸与 pH 对矿物吸附 Cd(II) 的影响及机制. 农业环境科学学报, 2004, 23(3): 619～622. Zhang G Y, Dong Y Y, Li X Y, *et al*. Effects of oxalic acid and pH values on sorption of cadmium in minerals (In Chinese). J. of Agro-Environment Science, 2004, 23(3): 619～622

[5] 高彦征, 贺纪正, 凌婉婷. 有机酸对土壤中镉的解吸及影响因素. 土壤学报, 2003, 40(5): 731～737. Gao Y Z, He J Z, Ling W T. Effect of organic acids on cadmium desorption from soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(5): 731～737

[6] Zhou D H, Li X Y, Xu F L, *et al*. Influences of electrolyte concentration on heavy metal ions desorption on surfaces of Fe and Al oxides. Chinese Science Bulletin, 1996, 41(5): 421～425

[7] Saha U K, Taniguchi S, Sakurai K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. Soil Sci. Soc. Am. J., 2002, 66: 117～128

[8] Forbes E A. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. J. Soil Sci., 1976, 7: 154～166

[9] Chubin K G, Steet J J. Adsorption of Cd on constituents in the presence of complexity ligands. J. of Environ. Qual., 1981, 10: 225～228

[10] Hu H Q, He J Z, Li X Y, *et al*. Effect of several organic acids on phosphate adsorption by variable charge soils of central China. Environ. Int., 2001, 26: 353～358

[11] 徐仁扣, 赵安珍, 季国亮. 低分子量有机酸对砖红壤表面电荷的影响. 土壤通报, 2003, 34(6): 510～512. Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic acids on surface characteristics of latosols (In Chinese). Chinese J. of Soil Sci., 2003, 34(6): 510～512

[12] Atkinson R J, Posner A M, Quirk P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide aqueous electrolyte interface. J. Phys. Chem., 1967, 71: 550～558

[13] Huang P M, Wang T S C, Wang M K, *et al*. Retention of phenolic acids by noncrystalline hydroxyaluminium and iron compounds and clay minerals of soils. Soil Sci., 1977, 123: 213～219

EFFECTS OF ORGANIC ACIDS ON ADSORPTION OF Pb^{2+} AND Cd^{2+} BY GOETHITE AND BENTONITE

Huang Li　Wang Ru　Hu Hongqing†　Li Xueyuan

(College of Resource and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract　Effects of organic acids (acetic acid, tartaric acid and citric acid) on adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by goethite and bentonite were studied with the batch method. The results show that Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption by the tested minerals was promoted by organic acids low in concentration (<0.6 mmol L^{-1}), whereas the adsorption was inhibited with the concentration of the organic acids rising. The inhibiting effect of the organic acids on Pb^{2+} adsorption by goethite and bentonite were stronger than on Cd^{2+} adsorption when the concentration was >1.0 mmol L^{-1}. The effect of change in concentration of the organic acids on Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorptions varied with minerals, and was more obvious on goethite than on bentonite. The effect of the organic acid on Cd^{2+} adsorption intensity on bentonite was greater than on goethite even if the concentration of added Cd^{2+} varied. The effect of low concentration organic acid promoting Cd^{2+} adsorption by bentonite was more obvious when the concentration of Cd^{2+} was high (8.0 mmol L^{-1}) than when it was low (0.4 mmol L^{-1}), but the inhibiting effect of high concentration organic acids on Cd^{2+} adsorption by bentonite remain approximate whether the concentration of Cd^{2+} was high or low. The Cd^{2+} adsorption by goethite was more obviously promoted by tartaric acid and citric acid than by acetic acid when they were low in concentration (<0.6 mmol L^{-1}), but the promoting effects of the three organic acids on Cd^{2+} adsorption by goethite were similar. When the concentrations (>1.0 mmol L^{-1}) of the organic acids were high, their effects on Cd^{2+} adsorption by goethite were stable, but the Cd^{2+} adsorption by bentonite was more obviously restricted by citric acid than by acetic acid or tartaric acid. The effects of the three kinds of organic acids on Pb^{2+} adsorption on two minerals were almost the same.

Key words　Organic acid; Goethite; Bentonite; Cd^{2+}, Pb^{2+}; Adsorption