

水悬浮体系中凹凸棒石与 Cu^{2+} 作用机理

陈天虎¹, 史晓莉¹, 彭书传¹, 黄川徽¹, Xu Hui-fang²

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 合肥 230009;

2. TEM Lab, Department of Earth and Planetary Sciences, the University of New Mexico, NM 87131, USA)

摘要: 研究矿物吸附重金属性能和机理, 对正确认识矿物吸附性质、环境矿物材料应用研究以及重金属环境化学行为具有重要理论和实际意义。凹凸棒石是重要粘土矿物之一, 也是重要的环境矿物材料, 其吸附净化功能潜在应用受到广泛关注。在制备凹凸棒石纯样基础上, 进行了凹凸棒石吸附 Cu^{2+} 单因素实验, 吸附前后溶液 pH 值变化观测和吸附 Cu^{2+} 后凹凸棒石表面结构高分辨透射电镜调查。结果表明, 从表面来看, 凹凸棒石对 Cu^{2+} 的吸附性能主要受振荡速度、吸附时间、初始溶液 pH 值、吸附剂量等因素影响, 但实际上, 凹凸棒石对 Cu^{2+} 的吸附作用主要是凹凸棒石诱导的 Cu^{2+} 水解沉淀作用以及凹凸棒石(带负电荷)与氢氧化铜(带正电荷)正负电荷胶体颗粒的相互作用, 这有别于严格意义的矿物界面吸附作用。产生这种作用的机制在于凹凸棒石属于天然纳米矿物材料, 具有较高的表面化学活性, 凹凸棒石-水悬浮体系中凹凸棒石表面水解呈现出碱性, 结果导致吸附平衡水溶液 pH 值较初始水溶液有较大程度的升高, 达到 Cu^{2+} 水解基本完全的 pH 条件。

关键词: 凹凸棒石; 铜离子; 吸附机理; 环境矿物学; 纳米矿物学

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1006-7493(2004)-03-385-08

重金属离子污染主要来源于电镀、冶炼、五金化工、矿山开采、石油化工和化学工业等部门排放的废水。工业废水重金属离子污染对人类生存环境的威胁已引起各国科学家的广泛关注, 因此, 对低浓度含重金属废水处理技术和廉价吸附剂研究以及重金属在环境中迁移规律研究一直是环境工程、环境化学、界面化学、矿物岩石材料等领域研究的热点问题。

凹凸棒石属于链层状结构的镁铝硅酸盐粘土矿物。很多学者基于凹凸棒石具有发育的内孔道和较大的比表面积, 因而具有良好的吸附性能, 十分重视凹凸棒石粘土作为环境矿物材料吸附剂的应用研究(陈天虎等, 1995; Qiu et al, 1995; Garcia et al, 1999)。但是, 凹凸棒石粘土中一般含有一些杂质矿物, 如蒙脱石、伊利石、碳酸盐、少量微细粒石英和长石, 这些杂质严重干扰对吸附实验结果的认识和理解, 影响对凹凸棒石与重金属离子作用机理的认识(陈天虎, 2000), 由于样品提纯和分离困难, 目前尚缺少苏皖地区凹凸棒石粘土矿床中纯凹凸棒石矿物的表面性质和吸附性能的系统实验研究资料。

尽管很多学者研究了各种矿物材料对重金属离子的吸附作用, 并试图探讨矿物吸附作用的机理(何宏平等, 2000; Venema et al, 1998)。但由于实验条件和人们认识的局限, 很少人注意到矿物-水互相互作用引起的含重金属溶液 pH 值明显变化、矿物组份的溶解以及由此诱导的

基金项目: 国家自然科学基金(40072017)资助项目

第一作者简介: 陈天虎, 1962年生, 男, 博士, 教授。主要从事环境矿物学、环境材料研究。E-mail: tianhu@mail.hf.ah.cn

重金属水解沉淀和共沉淀问题。吸附实验中通用的方法是测试平衡溶液的浓度来研究吸附作用的效果,很少有人进行吸附平衡后吸附剂微观结构和形貌的观察研究(丁振华等,2000)。因而有可能把很多情况下矿物诱导的重金属水解沉淀作用都归因于矿物的表面吸附作用,这可能导致一些吸附实验结果解释和吸附机理的认识错误。研究揭示(Allada et al, 2002; Delacail-lerie et al, 1995; Scheidegger et al, 1997, 1998),很多情况下氧化铝、铝氢氧化物、蒙脱石等对二价重金属的“吸附”是属于其中铝离子的溶解和诱导的金属离子—铝层状双氢氧化物共沉淀,而不是先前认为的表面络合吸附作用。高分辨透射电镜是研究矿物界面化学过程和机理的重要手段(Peter and Buseck, 1992),因此在矿物材料吸附重金属离子的实验研究中,利用透射电镜从纳米尺度上分析研究吸附作用中固体产物的形貌、结构特征,对于认识矿物对重金属离子的吸附作用机理,正确理解凹凸棒石等矿物学特性和凹凸棒石粘土的应用,认识环境地球化学过程,具有重要的理论和实际意义。

1 实验部分

1.1 实验材料

凹凸棒石粘土矿物组成复杂多变。为了获得纯凹凸棒石样品,在对 200 多个凹凸棒石粘土样品 X 射线衍射(XRD)分析以及透射电镜(TEM)观察基础上,选择只含凹凸棒石单一粘土矿物,不含伊—蒙矿物的矿石样品。提纯样品经 XRD 分析和 TEM 检验,凹凸棒石的含量达到 98% 以上^①,提纯凹凸棒石样品经干燥、粉碎,过 180 目筛备用。 Cu^{2+} 溶液采用分析纯 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制, Cu^{2+} 浓度均为 50 mg/L。实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

在碘量瓶中加入 20 ml CuSO_4 溶液,0.100 g 纯凹凸棒石,盖紧后将其置于恒温振荡器中,在 300.5 °C 温度下恒温振荡,后经离心分离,取上清液,测定其 Cu^{2+} 的残留量,计算可得溶液 Cu^{2+} 的去除率。为了检查凹凸棒石—水互相互作用对溶液 pH 值的影响,分别用 pH 计测试吸附反应前后溶液的 pH 值。测试吸附液中的 Al^{3+} 浓度,调查在凹凸棒石吸附 Cu^{2+} 离子的过程中凹凸棒石结构八面体阳离子的溶解过程。吸附平衡后的凹凸棒石进行透射电镜观察,检验吸附剂微观形貌变化,帮助认识吸附作用机理。

1.3 实验仪器及测定方法

吸附平衡后悬浮液用 16 000 r/min 高速离心机分离,上清液中 Cu^{2+} 浓度分析按改进的 Cu^{2+} - CAS - CTMAB 分光光度法分析(刘金春,2001)。 Al^{3+} 浓度分析采用十六烷基溴化铵—铬天青 S 分光光度法(陈伟光等,2000), Mg^{2+} 浓度分析采用原子吸收法。实验使用 722 型分光光度计,SHY-2 恒温振荡器,PHS-3B 精密 pH 计。TEM 研究使用 JEOL2010 型透高分辨射电子显微镜,分析在新墨西哥大学地球科学系完成,用尼龙网水悬浮法制样。

2 实验结果与讨论

2.1 振荡速度对 $\text{Cu}(\text{II})$ 去除率的影响

表 1 和图 1 反映了凹凸棒石吸附过程中振荡速度对 Cu^{2+} 去除率的影响。可以看出,即使

^① 陈天虎, 彭书传, 黄川徽, 等. 从苏皖凹凸棒石粘土制备纯凹凸棒石. 硅酸盐学报, 2004 待刊.

表1 振荡速度对凹凸棒石与 Cu^{2+} 作用的影响
Table1 Effect of oscillating rate on interaction between
palygorskite and Cu^{2+}

实验序号	1	2	3	4	5	6
凹凸棒石量/g	0.1000	0.1000	0.1000	0.1004	0.1003	0.1000
振荡速度/($r \cdot \text{min}^{-1}$)	0	50	100	150	180	200
初始 pH 值	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
悬浮液 pH 值	6.41	6.44	6.41	6.52	6.56	6.56
平衡浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	6.7	6.2	5.7	3.2	3.6	3.9
去除率/%	87	88	89	94	93	92
吸附量/($\text{meq}/100\text{g}$)	27.3	27.6	27.9	29.4	29.1	29.0

溶液体积 20 ml, Cu^{2+} 初始浓度 50 mg/L, 吸附时间 30 min

液的 pH 值低于 Cu^{2+} 发生水解的 pH 值,但由于凹凸棒石-水界面互相作用,导致平衡溶液的 pH 值大幅度升高,且高于 Cu^{2+} 发生水解的初始 pH 值,接近于水解完全的 pH 值。凹凸棒石-水互相作用引起的 pH 变化可能诱导了 Cu^{2+} 的水解沉淀。不同振荡速度下 Cu^{2+} 去除率和 pH 的差别可能间接反映了凹凸棒石-水互相作用程度的差别,与凹凸棒石晶束在较高的震荡速度下更好地分散有关。TEM 分析表明凹凸棒石粘土中存在大量束状集合体,强烈震荡有利于晶束的分散。晶束分散后,离子与凹凸棒石表面的接触更加充分,促进 Cu^{2+} 与凹凸棒石反应,去除率逐渐增大。但过高的振荡速度可能导致水解沉淀产物从晶体表面脱离,造成细小颗粒离心分离不完全,反而使去除率稍微降低。

2.2 吸附时间对 Cu^{2+} 去除率的影响

凹凸棒石对 Cu^{2+} 吸附作用随时间变化(表 2,图 2)。结果表明,纯凹凸棒石吸附水中 Cu^{2+} 的去除率随时间的延长而逐渐增大。从表面来看似乎随着吸附作用的延长,吸附作用趋于平衡, Cu^{2+} 去除率越来越高,符合吸附作用动力学的一般规律。但考察溶液吸附水溶液的 pH 值变化规律可以发现,随着凹凸棒石与含 Cu^{2+} 水溶液作用时间延长, pH 值明显增大。对于相同的初始溶液,作用时间 10~120 min,悬浮液的 pH 值 6.21~7.46,处于 Cu^{2+} 发生水解的 pH 范围。pH 值随时间的变化表明,凹凸棒石固-液界面化学作用促使溶液的 pH 值逐渐增高。凹凸棒石-水互相作用这一效应可以诱导的 Cu^{2+} 水解沉淀。

2.3 凹凸棒石投加量对 Cu^{2+} 去除率的影响

表 3 和图 3 表明,随着纯凹凸棒石用量的增加,水中 Cu^{2+} 的去除率也随之增大。当投加土量为 0.10 g 时,去除率已达 100%。其中,投加土量在 0~0.06 g 范围内,去除率呈线性增长,即单位重量纯凹凸棒石对 Cu^{2+} 的吸附量保持恒定;而在投加土量为 0.06~0.10 g 时,单位重量纯凹凸棒石对 Cu^{2+} 的吸附量才有所下降。考察悬浮液的 pH 值可以看出,随着凹凸棒石加入量的不同,悬浮液的 pH 值在很大的范围内变化。对于相同的初始溶液,凹凸棒石加入量

振荡速度很低,凹凸棒石对 Cu^{2+} 去除率也很高,这可能与凹凸棒石属于纳米颗粒,在水中分散性较强,反应活性高有关。实验结果表明随着振荡速度的增加, Cu^{2+} 去除率稍有增加。比较含 Cu^{2+} 溶液初始 pH 值和平衡后的 pH 值可以看出,溶液的 pH 值都有大幅度升高。对应于各个不同的振荡速率,尽管平衡后的 pH 值比较接近,但随着振荡速度增加, pH 略微升高的趋势与 Cu^{2+} 去除率略微增高的趋势是完全一致的。尽管实验设计初始溶

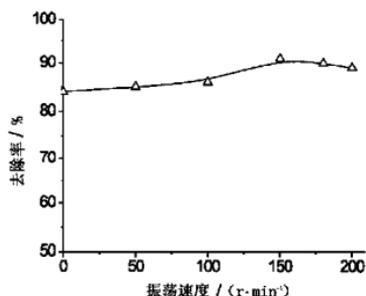


图1 振荡速度对去除率的影响
Fig.1 Effect of oscillating rate on removal
coefficient of Cu^{2+}

表2 吸附时间对 Cu^{2+} 平衡浓度和 pH 值的影响Table 2 Effect of adsorption time on pH and equilibrium concentration of Cu^{2+}

实验序号	1	2	3	4	5	6
凹凸棒石量/g	0.1004	0.0999	0.1002	0.1003	0.1004	0.1002
吸附时间/min	10	30	45	60	90	120
初始 pH 值	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
悬浮液 pH 值	6.21	6.42	6.71	6.93	7.33	7.46
平衡浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	7.1	3.4	0.8	0.5	0.2	0.1
去除率/%	86	93	98	99	100	100
吸附量/($\text{meq}/100\text{g}$)	26.9	29.3	30.9	31.1	31.2	31.3

溶液体积 20 ml, Cu^{2+} 初始浓度 50 mg/L, 振荡速度 150r/min

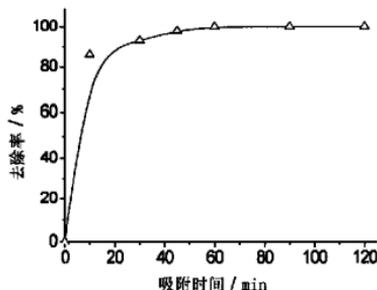


图2 吸附时间对去除率的影响
Fig.2 Effect of adsorption time on removal coefficient of Cu^{2+}

表3 凹凸棒石用量对 Cu^{2+} 去除率的影响

Table 3 Effect of the amount of palygorskite on removal coefficient of copper ion

实验序号	1	2	3	4	5	6
凹凸棒石量/g	0.0198	0.0398	0.0499	0.0601	0.0798	0.1003
初始 pH 值	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
悬浮液 pH 值	5.54	5.75	5.85	6.07	6.32	6.93
平衡浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	38.6	27.3	21.0	12.6	5.6	0.0
去除率/%	23	45	58	75	89	100
吸附量/($\text{meq}/100\text{g}$)	36.1	36.0	36.6	39.2	35.0	31.4

溶液体积 20 ml, Cu^{2+} 初始浓度 50 mg/L, 振荡速度 150 r/min, 作用时间 90 min

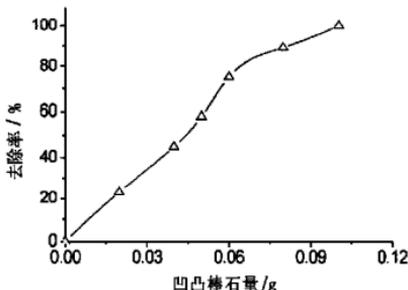


图3 凹凸棒石吸附剂用量对去除率的影响
Fig.3 Effect of the amount of palygorskite on removal coefficient of copper ion

从 1~5 g/L, 悬浮液的 pH 值从 5.54~6.93, 只有当凹凸棒石加入量 < 1 g/L 时, 悬浮液的 pH 值才小于 Cu^{2+} 发生水解的 pH。而前人实验研究中凹凸棒石的加入量一般 > 1 g/L。因而, 可能多数情况下凹凸棒石吸附属于诱导的金属离子水解沉淀。

2.4 溶液 pH 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 去除率的影响

表 4 和图 4 表明, 对于基本相同的凹凸棒石加入量 (0.5%), 当初始 pH 值很低时 (< 1.4), 吸附平衡后溶液的 pH 值变化不大, 凹凸棒石对 Cu^{2+} 的吸附量为零。这表明, 即使凹凸棒石表现出弱碱性, 但当初始溶液 pH 值很低时, 难以有效中和溶液酸度。当溶液初始 pH 值 > 3.5 时, 平衡后溶液 pH 值大幅度升高, Cu^{2+} 去除率也急剧升高, 达到 100%。从表面来看似乎是初始溶液的 pH 越高, 越有利于重金属的吸附, 但同时考察吸附平衡液的 pH 值可以发现, 由于凹凸棒石呈现碱性, 平衡液的 pH 值已经处于 Cu^{2+} 水解的 pH 范围, 显然, Cu^{2+} 去除率不完全取决于吸附作用, 存在凹凸棒石诱导的 Cu^{2+} 水解沉淀。也就是说, 过去所得到的 pH 值对重金属离子吸附作用影响规律性认识可能属于表面的假象。

表4 pH值对去除率的影响

Table 4 Effect of pH on removal coefficient of Cu^{2+}

实验序号	1	2	3	4	5	6
凹凸棒石量/g	0.0986	0.1003	0.1007	0.0996	0.1003	0.1004
初始 pH 值	1.1	1.4	3.5	5.1	6.1	6.7
悬浮液 pH 值	1.21	1.9	5.68	6.78	8.22	8.89
平衡浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	50	50	6.4	0.2	0.0	0.0
去除率/%	0	0	87	100	100	100
吸附量/($\text{meq}/100\text{g}$)	0.0	0.0	27.2	31.5	31.4	31.3
计算水解平衡/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			62.5	0.4	0.01	0

溶液体积 20 mL, Cu^{2+} 初始浓度 50 mg/L, 振荡速度 150 r/min, 作用时间 90 min

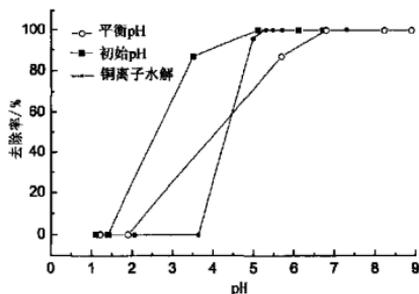


图4 pH值对去除率的影响

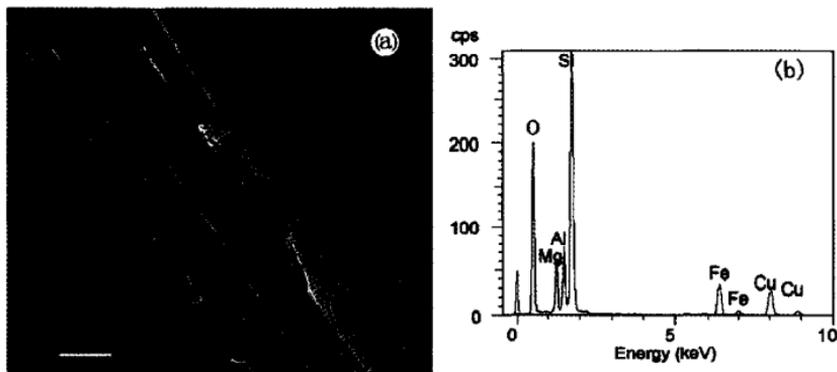
Fig.4 Effect of pH on removal coefficient of Cu^{2+}

3 凹凸棒石与 Cu^{2+} 作用机理

从理论上推测,凹凸棒石与 Cu^{2+} 离子的作用有如下几种可能的机制:(1)阳离子交换;(2)表面络合;(3) Cu^{2+} 与凹凸棒石八面体阳离子的置换;(4)凹凸棒石诱导的 Cu^{2+} 水解沉淀。

凹凸棒石的等电点 pH 值为 4~4.5 (Neaumen and Singer, 2000), 当平衡溶液 pH 值小于等电点时,凹凸棒石表面带正电荷,在此情况下凹凸棒石难以吸附阳离子, Cu^{2+} 不能以吸附形式去除。在 pH 值为 7 时测得凹凸棒石的阳离子交换容量为 11 meq/100 g, 并且凹凸棒石的电荷主要是可变电荷,在偏酸性条件下凹凸棒石表面正电荷密度更低,阳离子交换容量必定远小于 pH 为 7 时的离子交换容量。表 1~4 中计算得到各种实验条件下的吸附量都远大于离子交换容量,说明凹凸棒石去除 Cu^{2+} 的机理主要不是离子交换。如果属于 Cu^{2+} 与凹凸棒石八面体阳离子的置换机制,则在上清液中应检测到对应的 Mg 和 Al 释放现象,然而分析测试表明溶液中溶解的 Mg 和 Al 浓度低于仪器监测限 (<0.01 mg/L),并没有观察到因与 Cu^{2+} 置换而导致 Mg 和 Al 释放这一现象。矿物对重金属的吸附现象,过去比较多的应用表面络合模型来解释吸附作用机理 (Stum, 1992), 然而重金属在矿物表面的水解沉淀现象早已被人们发现 (Comans and Middelburg, 1987; Zachara et al, 1991)

从上面实验结果的讨论可以发现,表面来看凹凸棒石对 Cu^{2+} 的吸附作用主要受振荡速度、吸附时间、溶液 pH 值、吸附剂量等因素影响,并且等温吸附实验结果也符合 Langmuir 和 BET 方程,似乎都能很好的解释为凹凸棒石对 Cu^{2+} 的表面吸附作用,但上述实验中 Cu^{2+} 去除率急剧增高都与平衡后溶液 pH 值达到了 Cu^{2+} 水解 pH 值相关(图 4)的结果表明凹凸棒石与重金属离子的作用可能主要是凹凸棒石固-液界面作用诱导重金属沉淀。为了证明这一推测,笔者对吸附平衡后的凹凸棒石样品进行透射电镜观察,结果见图 5。当凹凸棒石- Cu^{2+} 悬浮液体系平衡 pH 值为 5 时,凹凸棒石晶体表面都出现了 Cu^{2+} 水解沉淀。即使在平衡 pH 为 5,并未达到 Cu^{2+} 水解沉淀的 pH 值,凹凸棒石表面仍然观察到 Cu^{2+} 的水解沉淀。这说明凹凸棒石表面的 pH 值与溶液 pH 值有一定的差别,相对于溶液,凹凸棒石表面具有更高的碱性。出现这种现象在于凹凸棒石属于天然纳米矿物材料,具有表面化学活性,凹凸棒石-水悬浮体系中凹凸棒石表面水解呈现出碱性,纯凹凸棒石-水平衡溶液的 pH 接近 9。当使用的重金属溶



(a) 形貌图像(TEM image);(b)能谱图(EDS);

Cu^{2+} 初始浓度 50 mg/L, 平衡液 pH 值 5 (initial concentration of Cu^{2+} 50 mg/L, Equilibrium pH = 5)

图 5 与 Cu^{2+} 溶液作用后凹凸棒石 TEM 图像(显示光滑的凹凸棒石表面局部包覆氢氧化铜胶体沉淀)

Fig. 5 TEM image of palygorskite after interaction with Cu^{2+} (showing $\text{Cu}(\text{OH})_2$ particles coating on the palygorskite)

液初始 pH 值 > 3.5 , 固液比 $> 1:500$ 时, 凹凸棒石与重金属离子水溶液相互作用的结果, 导致吸附平衡水溶液 pH 值较初始水溶液 pH 值有较大程度的升高, 达到 Cu^{2+} 水解基本完全的 pH 条件。凹凸棒石-重金属水溶液体系中, 由于凹凸棒石表面的 pH 值比溶液的 pH 值高, 所以水解沉淀作用优先在凹凸棒石表面发生。另外由于水解形成的重金属离子氢氧化物胶体颗粒带正电荷, 凹凸棒石表面带负电荷, 正负胶体颗粒的相互作用也促进氢氧化铜胶体颗粒在凹凸棒石表面的粘附, 更有利于水解重金属胶体颗粒从水悬浮液中有效分离, 这也可以很好地解释添加凹凸棒石处理含重金属废水的效果比单纯调节 pH 值水解沉淀处理效果好的原因。因此, 凹凸棒石表面碱性诱导的重金属水解沉淀以及胶体颗粒的相互作用是水悬浮体系中凹凸棒石有效去除重金属的主要机制。

4 结论

(1) 从表面来看凹凸棒石对水中 Cu^{2+} 的吸附作用主要受振荡速度、吸附时间、溶液 pH 值、吸附剂用量等因素影响; 而从本质来看 Cu^{2+} 的去除, 与液相体系中凹凸棒石固-液界面作用诱导的 pH 值变化紧密相关。

(2) 凹凸棒石表面水化诱导的 Cu^{2+} 水解作用及与水解胶体颗粒静电相互作用是凹凸棒石吸附去除 Cu^{2+} 主要机制。

(3) 在含重金属离子的矿物-水悬浮体系中矿物与水的作用会使体系的 pH 值发生很大的改变, pH 改变程度受到矿物-水比例、重金属离子浓度、初始 pH 影响。因而, 考虑到矿物吸附剂对体系 pH 值的影响, 在研究矿物吸附作用时, 建议检测和使用平衡溶液的 pH 值, 而不是仅注意初始 pH 值, 并且应注意在纳米尺度观察排除重金属离子的水解沉淀现象, 才能更好地讨论真正意义上的矿物吸附作用。

参考文献:

- 陈天虎, 张国生, 范文元. 1995. 凹凸棒石粘土处理印染废水的研究. *环境污染与防治*, 17(1): 24-26.
- 陈天虎. 2000. 凹凸棒石粘土吸附废水中污染物机理探讨. *高校地质学报*, 6(2): 265-270.
- 陈伟光, 杨奇, 胡国云. 2000. 十六烷基溴化铵存在下络天青 S 分光光度法测定饮用水中铅. *环境与健康杂志*, 15(4): 243-235.
- 丁振华, 冯俊明. 2000. 氧化铁矿物对重金属离子的吸附及其表面特征. *矿物学报*, 20(4): 349-352.
- 何宏平, 郭九皋, 谢先德. 2000. 可膨胀性粘土矿物对铜离子吸附机理的模拟研究. *环境科学*, 21(2): 47-51.
- 刘金春. 2001. $\text{Cu}(\text{II})$ -CAS-CTMAB-邻菲罗啉显色反应研究. *理化检验-化学分册*, 37(4): 182-184.
- ## References:
- Allada R K, Navrotsky A, Berbeco H T, et al. 2002. Thermochemistry and aqueous solubilities of hydroxylate-like solids. *Science*, 26 (5568): 721-724.
- Chen Tianhu, Zhang Guosheng and Fan Wenyan. 1995. Using attapulgite clay to treat dye and print wastewater. *Environmental Pollution and Control*, 1995, 17(1): 24-26 (in Chinese).
- Chen Tianhu. 2000. A discussion on the adsorption mechanism of palygorskite clay to pollutants in wastewater. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 265-270 (in Chinese with English abstract).
- Chen Wuguang, Yangqi and Hu Guoyun. 2000. Determination of aluminum in drinking water by Chromium Azare S spectrophotometry with Cetyl-Triethylammonium Bromide. *Journal of Environment and Health*, 15(4): 243-235 (in Chinese).
- Comans R N J, Middelburg J J. 1987. Sorption of trace metals on calcite: Applicability of the surface precipitation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 2587-2591.
- Delacaille J B D, Kermarec M, Clause O. 1995. Impregnation of γ -alumina with Ni^{2+} or Co^{2+} ions at neutral pH -hydroxylate-type coprecipitate formation and characterization. *Journal of the American Chemical Society*, 117: 11471-11475.
- Ding Zhenhua and Feng Junming. 2000. Surface characters and adsorption of heavy metal ions on iron oxide minerals. *Acta Mineralogica Sinica*, 20(4): 349-352 (in Chinese with English abstract).
- Garcia A S, Alvarez A A, Junenez O B. 1999. Sorption of heavy metals from industrial waste water by low cost mineral silicates (palygorskite, smectite). *Clay Minerals*, 34(3): 469-478.
- He Hongping, Guo Jiugao and Xie Xiande. 2000. Adsorption mechanism of expansible layered clay minerals to copper ion. *Environmental Science*, 21(2): 47-51 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jinchun. 2001. Study on the chromogenic reaction of $\text{Cu}(\text{II})$ -CAS-CTMAB-Phen. *Physico-Chemical Analysis, Chemical Analysis Section*, 37(4): 182-184 (in Chinese).
- Neaman A, Singer A. 2000. Rheological properties of aqueous suspensions of palygorskite. *Soil Science Society of America Journal*, 64 (1): 427-436.
- Peter R and Buseck, eds. 1992. Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy. *Reviews in Mineralogy*, Volume 27: 1-342.
- Qiu Zunan, Zhang Yi, Fang Yuxiao. 1995. Removal of Oil from concentrated wastewater by attapulgite and coagulant. *Water Quality Research Journal of Canada*, 30(1): 89-99.
- Scheidegger A M, Strawn D G, Lamble G M, et al. 1998. The kinetics of mixed Ni-Al hydroxide formation on clay and aluminum oxide minerals: A time-resolved XAFS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 2233-2242.
- Scheidegger A M, Lamble G M, Sparks D L. 1997. Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon metal sorption on clays and aluminum oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 186: 118-124.
- Stumm W. 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1-428.
- Venema P, Hiemstra T, Weidder P G, et al. 1998. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: Application to iron (hydr)oxides. *Journal of Colloid Interface Science*, 198: 282-295.
- Zachara J M, Cowan C E, Resch C T. 1991. Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 1549-1562.

Mechanism of Interaction between Palygorskite and Copper Ion in an Aqueous Suspended System

CHEN Tian-hu¹, SHI Xiao-li¹, PENG Shu-chuan¹, HUANG Chuan-hui¹, XU Hui-fang²

(1 College of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. TEM Lab, Department of Earth and Planetary Sciences, the University of New Mexico, NM 87131, USA;)

Abstract: Investigating adsorption mechanism and ability of the heavy metal ions on minerals is important for correct understanding properties of mineral adsorption, application of environmental mineral materials, behavior of environmental chemistry of heavy metal ions. It is commonly accepted that palygorskite is an important environmental mineral material. On the basis of preparing pure palygorskite sample, experiments of copper ion adsorption on palygorskite were carried out under single effecting factor. Meanwhile, pH values of solution were tested and surface structure of palygorskite was investigated before and after adsorption experiments. The results indicate that mechanism of removing copper ion by palygorskite was mainly contributed to copper ion hydrolysis by palygorskite inducement and interaction between copper hydroxide (positive charge colloid) and palygorskite (negative charge colloid) although the removal efficiencies of copper ion is related to oscillating rate, adsorption time, initial pH value and amount of adsorbent. Strictly speaking, this mechanism is different from adsorption of mineral interface. Because palygorskite has nanometer crystals and is active in surface chemistry, its surface hydrolysis behaves alkaline in the aqueous suspended system of palygorskite-water. It leads the pH value of solution to be increased, at which the copper ion could be basically wholly hydrolysed.

Key words: palygorskite; copper ions; adsorption mechanism; environmental mineralogy; nanominerology

(收稿日期:2003-12-29; 收修改稿日期:2004-04-06)