

齐齐哈尔碾子山麦饭石物化性能及其对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附行为研究

文科^{1,2,3}, 刘国庆⁴, 殷艳珍⁵, 王钺博^{1,2,3}, 张萍^{1,2,3}, 王辅亚^{1,2}, 朱建喜^{1,2}

(1. 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 广东省物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 齐齐哈尔市碾子山区政府, 黑龙江 齐齐哈尔 161046; 5. 齐齐哈尔市碾子山区麦饭石研究所, 黑龙江 齐齐哈尔 161046)

摘要: 以齐齐哈尔碾子山麦饭石为研究对象, 通过比表面积及孔隙分析、阳离子交换容量(CEC)测试以及 pH 值缓冲能力测试等, 对碾子山区麦饭石的结构和性能进行表征, 并进一步研究麦饭石对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附行为。结果显示: 碾子山区麦饭石具有海绵体大孔结构, 阳离子交换容量(CEC)13~20 mmol/100 g。碾子山麦饭石对酸碱溶液都具有较好的调节能力, 尤其对酸液的调节更高效。重金属吸附性能方面, 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 这3种离子吸附关系为: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+}$ 。

关键词: 碾子山麦饭石; 大孔材料; pH 值缓冲能力; 重金属; 等温吸附线

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)04-0712-09

Physicochemical properties and adsorption performances of Nianzishan Maifan Stone in Qiqihar for heavy metal ions

WEN Ke^{1,2,3}, LIU Guo-qing⁴, YIN Yan-zhen⁵, WANG Yue-bo^{1,2,3}, ZHANG Ping^{1,2,3}, WANG Fu-ya^{1,2} and ZHU Jian-xi^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Lab of Guangdong Province for Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. People's Government, of Nianzishan District Qiqihar Qiqihar 161046, China; 5. Nianzishan Institute of Medical Stone, Qiqihar 161046, China)

Abstract: Nianzishan District of Qiqihaer City was awarded the title of "Hometown of Chinese Maifan Stone" by the Committee of Chinese Hometown of Specialty in 2001. In this paper, the specific surface and pore properties, cationic exchange capacity (CEC) and pH buffering capacity of the Nianzishan Maifan Stone were tested and analyzed to reveal the basic structural and functional performances of Maifan stone; in this way, the adsorption performances of Nianzishan Maifan Stone for Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+} can be explored respectively. It is indicated that Nianzishan Maifan Stone shows a cationic exchange capacity (CEC) of 13~20 mmol/100 g, with the sponge macro-porous structure. The pH values of acid and alkali solutions can be adjusted to a neutral point efficiently when the Nianzishan Maifan stone is added, especially for the acid solutions. The heavy metal adsorption performances of Nianzishan Maifan Stone are $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+}$.

收稿日期: 2015-12-08; 接受日期: 2016-06-07

作者简介: 文科(1991-), 男, 硕士研究生, 应用矿物学与环境矿物学研究方向, E-mail: wenke@gig.ac.cn; 通讯作者: 朱建喜(1973-), 男, 研究员, 环境矿物、粘土矿物材料及矿物资源利用研究方向, E-mail: zhujix@gig.ac.cn.

Key words: Nianzishan Maifan stone; micro-porous materials; pH buffering capacity; heavy metals; adsorption isotherms

“麦饭石”一名源于我国古代医学家对一种外观颇似大麦米饭团的药用石的描述,早在明代医学家李时珍的《本草纲目》中便有对其性能、用途和用法的记载(冯光化,2001)。从地质学角度讲,麦饭石通常被认为是石英闪长斑岩和闪长玢岩等钙碱性系列岩浆岩,且含一定量风化蚀变粘土质矿物。

我国麦饭石资源丰富,多个省市地区都有产出,矿产储量较高且品质较好的有内蒙古奈曼旗(中华麦饭石)、山东蒙阴联城(泰山麦饭石)和辽宁阜新(阜新麦饭石)等地。上世纪80年代,我国地质工作者在黑龙江省齐齐哈尔市碾子山区发现了新的麦饭石矿床,初步探明储量1.4亿立方米。经前期基础工作表明其具有较好的麦饭石品质,有望成为未来我国优良麦饭石品种之一。

关于麦饭石的研究,主要集中于中、日、韩、台湾和香港等东亚文化圈内的国家和地区,国内麦饭石产品应用和研究则主要集中于医药、生物保健、饮用水净化等领域,而欧美等国家几乎无相关研究(高效江等,1996;王强,1998;夏畅斌,2000;陈淑桂等,2005;王维清等,2005;李娟等,2008;杜鹃等,2012)。目前,碾子山麦饭石开发程度较低,除了传统药用石的功能外,仅在水质改善剂、过滤烟嘴、茶具、酒具、农用肥等方面得到简单的应用。同时,由于基础研究缺乏,理论数据不全面等原因,碾子山麦饭石的相关产品销售市场受到局限。

重金属废水由于其毒性强、易使生物酶失去活性、生物累积性难排出体外等特性,近年来一直受到人们广泛关注,随着我国工业高度快速发展,重金属离子对环境的污染越来越严重,甚至在部分地区已进入饮用水源和口粮与蔬菜田地,直接威胁到人类健康(何宏平等,1999;冯冬燕等,2015)。对水中重金属离子的处理方面,以人工合成的介孔材料、沸石、高分子聚合物以及天然多孔矿物材料两大类的的应用最多(Rao *et al.*, 2009; Sen and Bhattacharyya, 2012; Barczak *et al.*, 2015; Kumari *et al.*, 2015; Koteja and Matusik, 2015),在环境治理领域也得到了广泛的应用(李虎杰,2005;王宜鑫等,2007;杜培鑫等,2012;孙仕勇等,2013)。麦饭石由于其储量丰富、有一定吸附性和水质调节等性能,有望对水中,特别是饮用水中重金属离子的吸附去除发挥重

要作用。另一方面,由于麦饭石常被加工为生活器具,如水杯、水壶以及电饭锅内胆等,其特殊的物理化学特性与结构特征使得其对重金属离子有一定的吸附能力。因此,本文以齐齐哈尔市碾子山区麦饭石为研究对象,主要对其阳离子交换能力、孔隙结构和水质调节能力进行系统研究,评价其对重金属离子的吸附能力和行为,以期为该麦饭石的开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

本研究使用的麦饭石样品采于黑龙江省齐齐哈尔市碾子山区麦饭石矿区,分别于北矿区(N)和南矿区(S)的不同位置(A、B、C)进行采样,破碎研磨筛分至不同粒径(1.00 mm、0.15 mm、0.07 mm),得到实验用麦饭石原矿(筛下),标记记录后储存备用。样品编号:以MNA-1为例,M表示麦饭石,N表示北矿区,A表示采样位置,1表示样品粒径为1 mm。实验所用化学试剂为分析纯,主要有:硝酸镉, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$,广州化学试剂厂;硝酸铬, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$,国药集团化学试剂公司;硝酸铅, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,天津市福晨化学试剂厂;盐酸,HCl,广州化学试剂厂;氢氧化钠,NaOH,广州化学试剂厂。实验用水为18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 超纯水。

1.2 方法与测试

采用日本 Rigaku 100e 型波长色散型 X 射线荧光光谱仪对碾子山麦饭石样品进行常量元素分析(X 射线荧光光谱分析,XRF),使用4 kW 超薄端窗型(30 μm)、铑靶 X 射线管。

采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪对碾子山麦饭石样品进行物相分析(X 射线衍射分析,XRD),测试条件为:铜靶($\text{CuK}\alpha$)辐射($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),管电压40 kV,管电流40 mA,2 θ 扫描范围为3°~60°,扫描速度2.0°(2 θ)/min,常规分析采用粉晶压片制样法制备样品。

采用德国 Micromeritics ASAP 2020M 比表面与孔径分析仪对碾子山麦饭石进行比表面及孔径分析。测试前,将粒径为0.07 mm的麦饭石样品置于200℃真空条件下脱气12 h。样品的比表面积

(SSA)信息采用多点 BET 法进行计算,孔径分布采用 DFT 模型由吸附曲线获得,总孔体积在相对压力 $p/p_0=0.99$ 处取得。

采用 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{HCHO}$ 法测定麦饭石的阳离子交换容量,通过测定 NH_4^+ 的交换量,从而得知麦饭石的阳离子交换容量。最终的阳离子交换容量(CEC)按照公式 $\text{CEC} = 100 \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot (V_2 - V_1) \cdot V_{\text{总}}/mV_{\text{滴}}$ 计算得到。

碾子山麦饭石对水质 pH 值的调节能力测试方法为:配制具有恒定初始 pH=4 的盐酸溶液和 pH=10 的氢氧化钠溶液,取 200 mL 倒入锥形瓶中,分别加入一定质量的麦饭石(粒径 0.07 mm),然后置于振荡器上搅拌,控制时间和温度。每间隔 6 h 测定溶液 pH 值并记录,分别考查时间、粒径及区块对麦饭石调节水质 pH 值的影响。

碾子山麦饭石对重金属离子的吸附参照轻度污染饮用水重金属离子的浓度进行实验,离子选择 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 3 种重金属离子。首先配制一定浓度的重金属离子溶液,建立工作曲线;取 40 mL 离

子溶液倒入锥形瓶中,加入一定质量的碾子山麦饭石并置于振荡器上搅拌,控制吸附时间和温度。反应结束后,取出锥形瓶静止 10 min,将上清液以 4 000 r/min 速率离心分离 10 min,于原子吸收光谱仪分析水中各金属离子的浓度,分析研究碾子山麦饭石的取样位置、粒径等对重金属离子的吸附性能及差异性。

2 结果与讨论

2.1 化学成分及物相分析

化学成分分析(表 1)表明齐齐哈尔市碾子山麦饭石以 SiO_2 、 Al_2O_3 为主,含量分别为 64% 和 16%,岩石里特曼指数 $\sigma=2.9$,属钙碱性系列岩浆岩。根据粉晶 X 射线衍射谱图(图 1)物相分析可知,碾子山麦饭石主要矿物有斜长石、钾长石、石英,含少量粘土矿物。碾子山麦饭石中的粘土矿物,是由其中的长石经过次生风化作用而形成,风化程度越高,粘土矿物含量越高(文科等,2016)。

表 1 不同矿体位置麦饭石化学成分

$w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of Nianzishan Maifan Stones in different places

样品	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	P_2O_5
MN	63.82	0.59	16.52	4.64	0.10	1.51	3.23	4.17	3.33	1.71	0.13
MS	63.94	0.59	16.44	4.63	0.11	1.42	2.98	4.81	3.31	1.38	0.14

注:(MN)碾子山北矿区麦饭石样品,(MS)碾子山南矿区麦饭石样品。

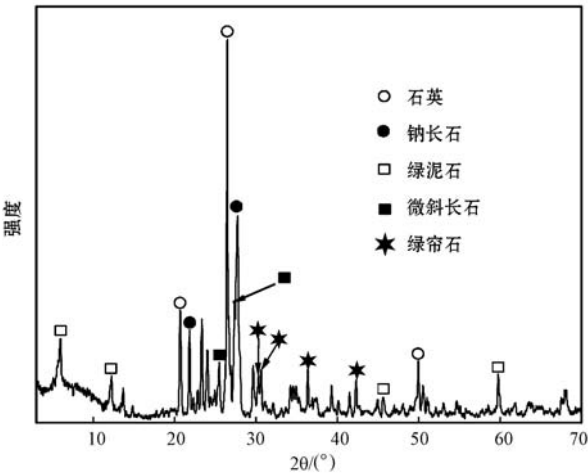


图 1 碾子山麦饭石样品粉晶 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of the Nianzishan Maifan Stones

2.2 比表面积及孔结构分析

碾子山麦饭石中的粘土矿物是由风化作用形成

的,在风化蚀变的过程中往往还可能形成多孔状和海绵状的结构。本研究于液氮条件下对不同位置麦饭石样品进行 N_2 吸附脱附测试,用于对碾子山麦饭石的孔隙发育情况进行表征,得到图 2 所示等温 N_2 吸附脱附曲线。吸附曲线属 II 型吸附曲线(Brunauer *et al.*, 1940; Thommes *et al.*, 2015),回滞环为 H3 型回滞环(Sing *et al.*, 1985; Thommes *et al.*, 2015)。从吸附曲线中看到,低压区麦饭石对氮气的吸附量极小,高压区氮气的吸附量随着压力的增加迅速上升,表明碾子山麦饭石样品中几乎不含微孔,以中大孔为主,孔隙类型为狭缝型孔。

将不同样品的氮气吸附脱附曲线进行对照,发现各样品具有相似的氮气吸脱附曲线趋势,仅在吸附量上存在一定差异。其中,MNA-0.07 和 MSB-0.07 样品表现出相对较大的氮气吸附量,这与样品采集位置的岩石风化程度均相对较高有关。由此发

现,碾子山麦饭石确实发育有一定的孔隙结构,且表现为风化程度越高的样品,其孔结构相对更为发育,在重金属吸附等相关领域可能会表现出更大的优势。

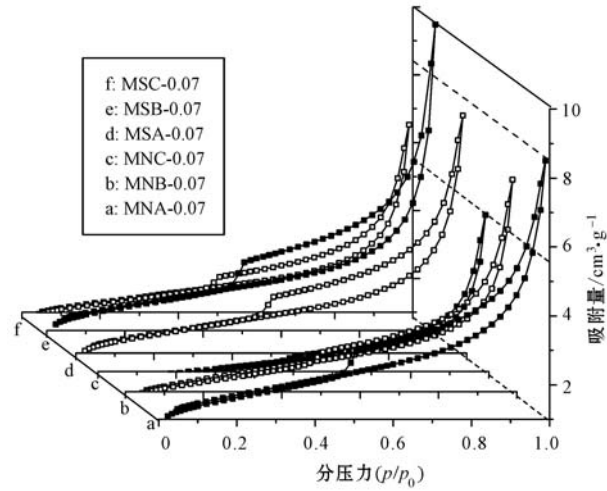


图 2 麦饭石样品氮气等温吸附脱附曲线
Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms of Nianzishan Maifan Stones

2.3 阳离子交换容量

有研究表明,粘土矿物对重金属离子具有好的吸附性能,与其具有较大的阳离子交换容量紧密相关。由于碾子山麦饭石中含有一定量的粘土矿物组分,通过测定研究样品的阳离子交换容量,可从某种程度上间接反映其对重金属离子的吸附性能。本实验中通过阳离子测定实验得到碾子山麦饭石不同样品的阳离子交换容量,结果见表2。测试结果显示,

碾子山麦饭石具有一定的阳离子交换能力,交换容量在 $13\sim 20\text{ mmol}/100\text{ g}$,各实验样品之间的差异较小,计算得到平均 CEC 为 $17.8\text{ mmol}/100\text{ g}$ 。与常见粘土矿物如钙基、钠基蒙脱石相比,碾子山麦饭石的阳离子交换容量偏小。

表 2 麦饭石阳离子交换容量数据
Table 2 Cation exchange capacity of Nianzishan Maifan Stones

样品号	MNA-0.07	MNB-0.07	MNC-0.07	MSA-0.07	MSB-0.07	MSC-0.07
交换液	100	100	100	100	100	100
$V_{\text{总}}(\text{mL})$	22	22	21	21	23	21
$V_1(\text{mL})$	27	27	27	27	27	27
CEC($\text{mmol}/100\text{ g}$)	16.7	16.7	20.0	20.0	13.3	20.0

2.4 pH 值缓冲能力测试

图 3 所示为碾子山麦饭石对酸、碱溶液的调节随时间变化曲线。曲线显示,碾子山麦饭石对酸和碱液都有良好的调节作用。经过 $5\sim 6\text{ h}$,碾子山麦饭石可将 $\text{pH}=4$ 的酸液调节至中性($\text{pH}\approx 7$),从而适于人体饮用。实验发现,将 $\text{pH}=10$ 的碱液调节至中性需 $25\sim 30\text{ h}$,由此证明碾子山麦饭石对酸的调节效率明显高于对碱的调节,分析原因是麦饭石中的粘土矿物组分表面由于结构电荷多呈负电性,表面羟基在溶液中呈碱性,因而对酸的调节效率更高。不同采样位置的碾子山麦饭石样品对酸与碱的调节效率不同,这是不同区域的风化程度差异引起样品中粘土矿物含量不同造成的。

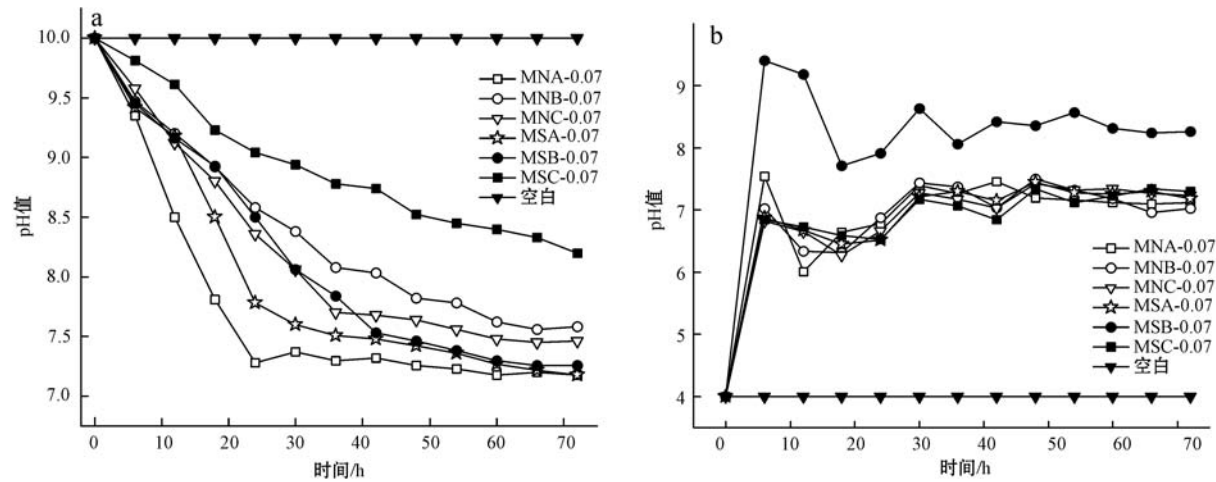


图 3 麦饭石对碱性(a)和酸性(b)水质 pH 值的调节
Fig. 3 The pH regulation of alkali (a) and acid (b) solutions by Nianzishan Maifan Stones

图4中曲线为不同粒径的碾子山麦饭石对酸以及碱溶液的调节过程曲线。图片显示,不同粒径的碾子山麦饭石对酸和碱的溶液都具有良好的调节能力,不同粒径麦饭石样品之间,调节效率基本相同,证明麦饭石的粒径对其调节水质 pH 值的能力几乎没有影响。同时,将对酸和碱的调节曲线进行对照,发现对酸的调节过程曲线相对较陡,对碱液的调节过程曲线整体平缓,这也说明碾子山麦饭石对酸的调节效率高于对碱的调节效率。

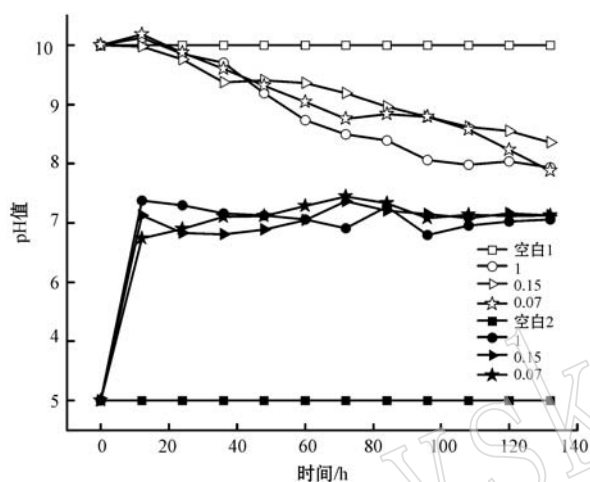


图4 不同粒径麦饭石对水质 pH 值的调节

Fig. 4 The pH regulation of acid and alkali solutions by different size Nianzishan Maifan Stones

麦饭石对水质 pH 值进行双向调节主要得益于麦饭石中的主要化学组分 Al_2O_3 。Al 是两性元素,酸碱条件改变时,Al 通过改变其存在形式来调节水质的 pH 值,使其趋于中性(谢明勇等,2000;赵哲等,2007)。麦饭石对水溶液 pH 值的双向调节主要受到溶度积制约,温度一定的条件下,硅铝酸盐和硅酸盐矿物在水中的溶解度达到溶度积时,即达到动态平衡,结晶和溶解的量保持不变;水中有某种离子浓度过低时,矿物中的成分就会溶解,直至达到溶度积值为止。水中缺少的元素或离子,能从加入的麦饭石中得到溶解补充;水中已有的或含量较高的元素或离子,因“同离子效应”而保持平衡(李娟等,2008)。

碾子山麦饭石中 Al_2O_3 含量 16%,酸性条件下,Al 以 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ 形式存在,碱性条件下以 $[\text{H}_2\text{AlO}_3]^-$ 形式存在,带负电荷,且麦饭石中主要含碱性长石,加上风化后形成的绿泥石、蒙脱石等粘土矿物,导致其中的 Al 容易释放到溶液中,从而起到双向调节溶液 pH 值的作用。

2.5 重金属离子吸附

麦饭石对重金属离子的吸附性源于三方面原因:化学吸附、粘土矿物的层间离子交换及多孔海绵状结构(吕景才等,2000;王苏新,2003;王维清等,2005;牛佳,2013)。图5、图6、图7、图8所示为麦饭石对不同重金属离子吸附的比较,分别研究了吸附动力学及麦饭石位置、粒径、重金属种类对吸附的影响。

图5为碾子山麦饭石对 Pb^{2+} 的吸附研究结果,其中图5a为麦饭石样品 MNA-0.07 对 Pb^{2+} 的吸附动力学曲线,随着时间的增长,麦饭石对 Pb^{2+} 的吸附量逐渐增加,经过 15~20 h,单位质量的麦饭石对 Pb^{2+} 的吸附可达到饱和状态,此后 Pb^{2+} 的吸附量基本不再增加。图5b为不同位置麦饭石对 Pb^{2+} 的吸附量结果,各个样品间吸附量存在一定差异。图5c是不同粒径麦饭石对 Pb^{2+} 的吸附量结果,随麦饭石粒径的增大, Pb^{2+} 的吸附量有所减小,证明麦饭石粒径的大小对 Pb^{2+} 吸附具有一定影响。图6和图7分别是碾子山麦饭石对 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 的吸附研究结果,该结果与麦饭石对 Pb^{2+} 的吸附结果具有一定相似性,表现为麦饭石粒径越小,对重金属离子的吸附性越好。图8是将麦饭石对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附量进行比较,发现任何位置的麦饭石样品都表现出同一规律,即对 Pb^{2+} 的吸附量远远大于对 Cr^{3+} 以及 Cd^{2+} 的吸附量。

综上所述,① 碾子山麦饭石对 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 都表现出一定的吸附性,具体表现为:当水土比为 40 时,1 g 碾子山麦饭石可吸附 3.2~4 mg 的 Pb^{2+} ,即 1 g 碾子山麦饭石可处理浓度为 0.1 mg/L (10 倍国家饮用水标准中规定值)的污染饮用水 32~40 L,浓度为 0.05 mg/L (10 倍于饮用水国家标准值)的 Cd^{2+} 溶液 7~8 L,浓度为 0.5 mg/L (10 倍于饮用水国家标准值)的 Cr^{3+} 溶液约 3 L;② 同等条件下,碾子山麦饭石对 3 种离子吸附量关系为: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+}$,这可能与重金属离子的半径差异及样品表面与金属离子的亲和性有关;③ 不同位置麦饭石样品吸附性能不同,因为不同麦饭石样品风化程度存在差异,风化程度剧烈者粘土矿物含量相对较高,且孔隙发育越好,更有利于重金属离子的吸附;④ 将样品研磨至细粉有利于重金属离子的吸附,具体表现为粒径为 0.07 mm 的样品对重金属的吸附性优于 0.15 mm 及 1 mm 粒径的样品,根本原因是减小样品颗粒的粒径,可在一定程度上增大样品比表面积,优化孔隙性质,从而有利于重金属的吸附。

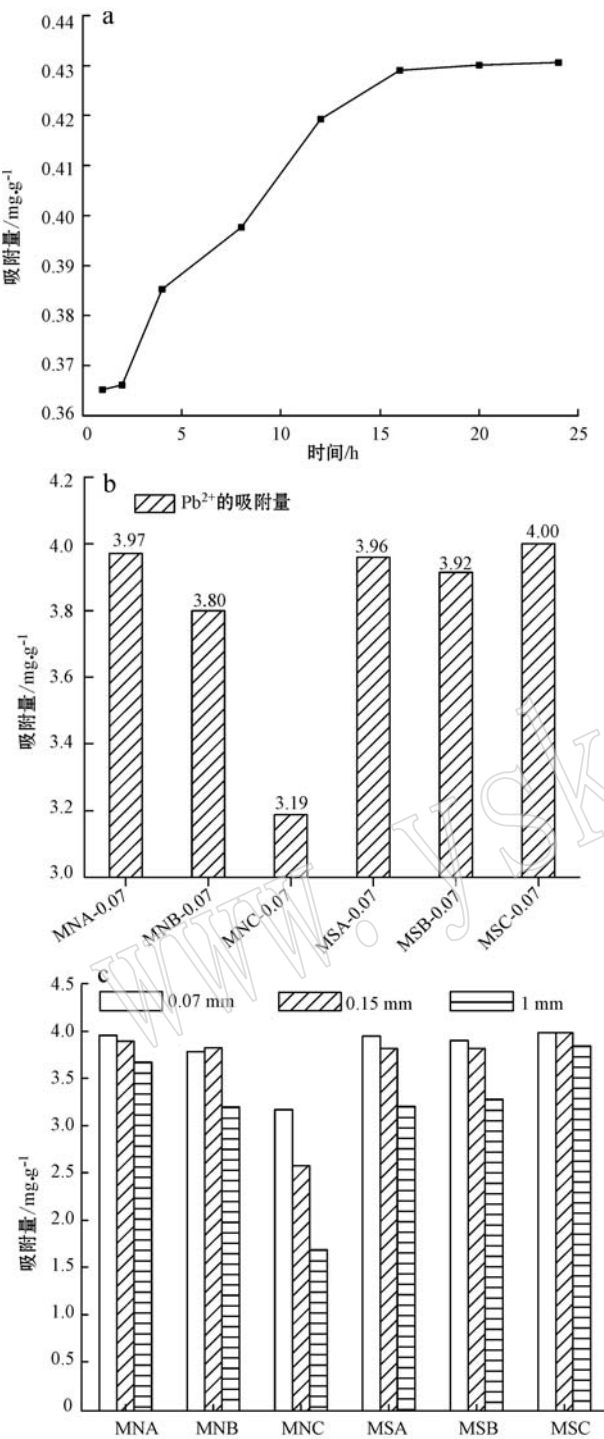


图 5 麦饭石对水中 Pb^{2+} 的吸附

Fig. 5 Adsorption of Pb^{2+} on Maifan stones
a—吸附动力学曲线; b—不同位置麦饭石吸附 Pb^{2+} ;
c—不同粒径麦饭石吸附 Pb^{2+}
a—adsorption kinetics curve; b—influences of positions
on adsorption; c—influences of particle sizes on adsorption

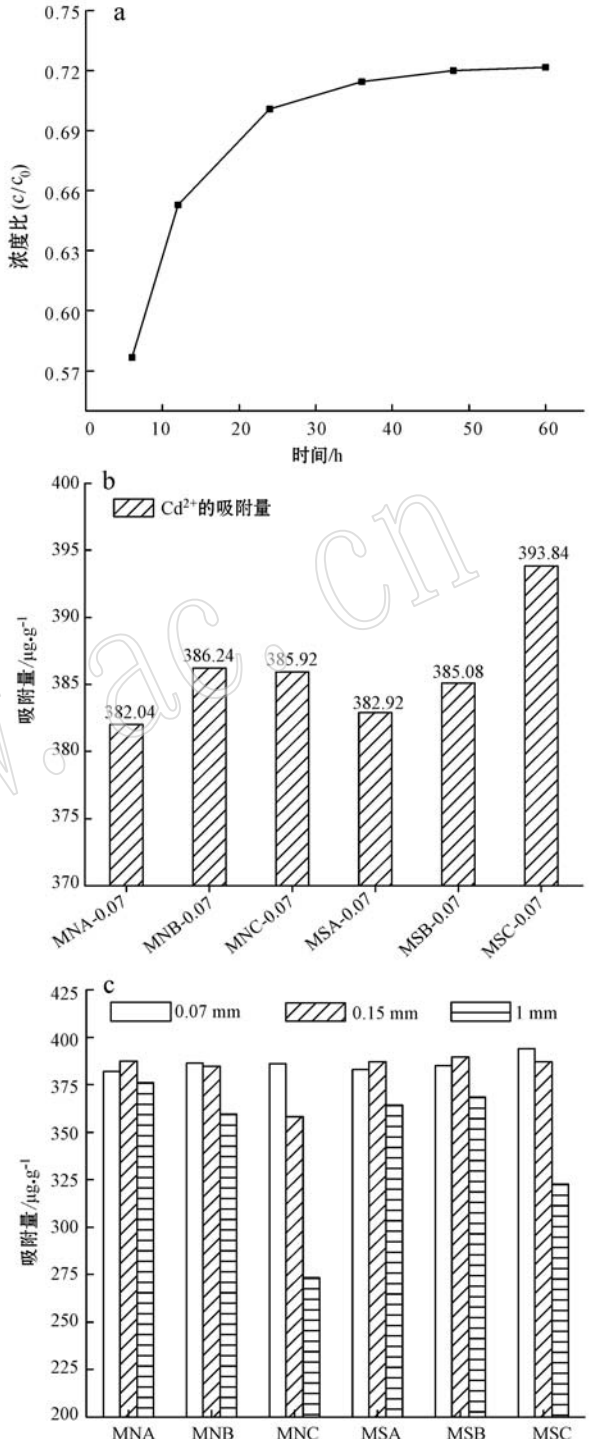


图 6 麦饭石对 Cd^{2+} 的吸附

Fig. 6 Adsorption of Cd^{2+} on Maifan Stones
a—吸附动力学曲线; b—不同位置麦饭石吸附 Cd^{2+} ;
c—不同粒径麦饭石吸附 Cd^{2+}
a—adsorption kinetics curve; b—influences of positions
on adsorption; c—influences of particle sizes on adsorption

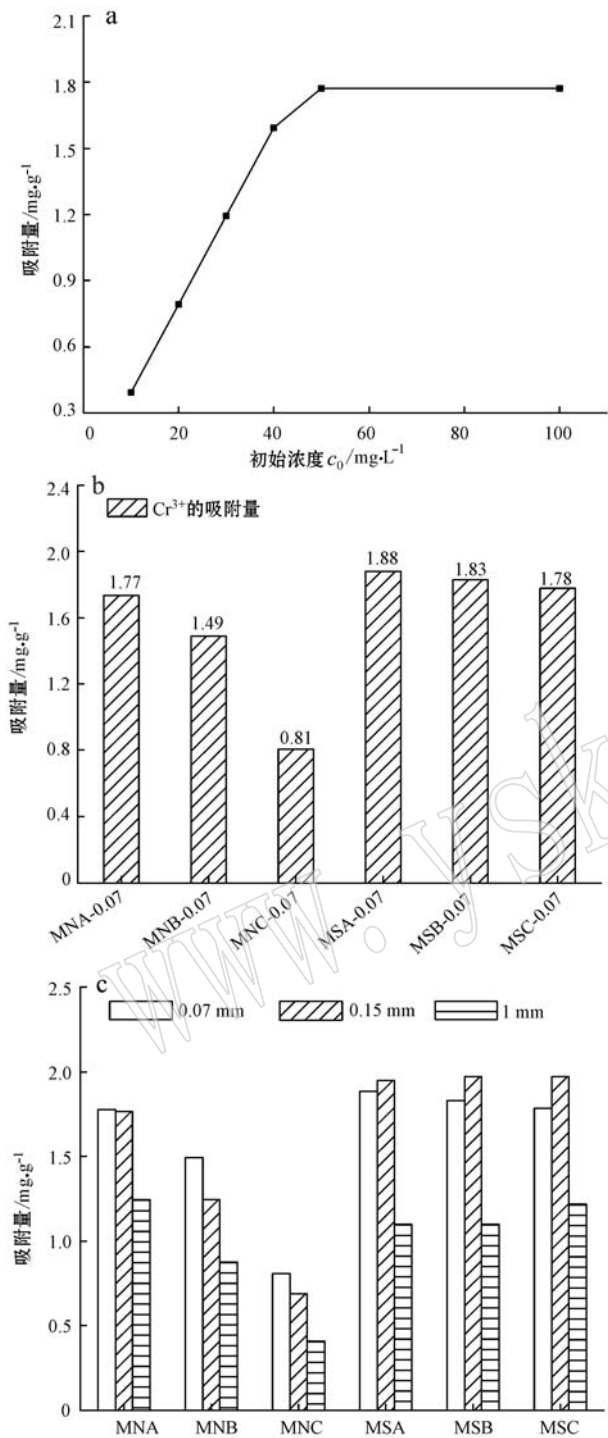


图 7 麦饭石对 Cr^{3+} 的吸附

Fig. 7 Adsorption of Cr^{3+} on Maifan Stones

a—等温吸附曲线; b—不同位置麦饭石吸附 Cr^{3+} ;

c—不同粒径麦饭石吸附 Cr^{3+}

a—adsorption kinetics curve; b—influences of positions on adsorption; c—influences of particle sizes on adsorption

碾子山麦饭石对重金属的吸附得益于其本身具备的大孔结构。大孔结构使麦饭石对重金属有大的

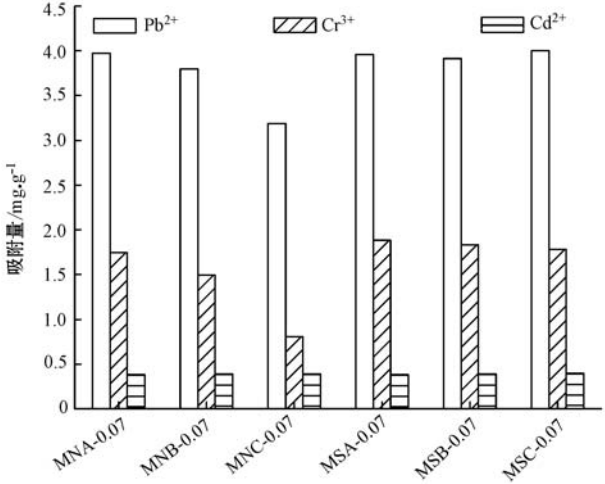
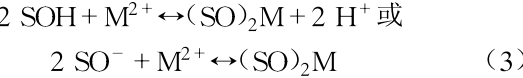
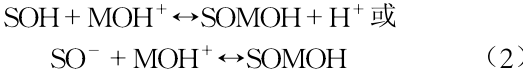
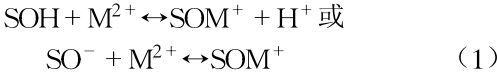


图 8 麦饭石对重金属的吸附量比较

Fig. 8 The comparison of heavy metal adsorption quantities on Maifan Stones

吸附容量(王银叶等, 1996); 通过离子交换, 重金属离子可吸附在麦饭石上, 随着吸附的进行, 溶液 pH 值逐渐减小, 吸附趋于饱和, 离子吸附过程可用以下方程式表示, 说明在吸附过程中也存在表面静电引力的作用。不同粒径麦饭石吸附量存在差异, 粒径小者相对反应接触面积大, 可参与反应的羟基数多, 因而吸附量更大。麦饭石吸附重金属离子是阳离子交换反应与表面静电引力共同作用的结果, 溶液 pH 值的变化以及麦饭石粒径对吸附的影响结果都验证了该结论。



3 结论

(1) 齐齐哈尔碾子山麦饭石 SiO_2 含量 64%、 Al_2O_3 含量 16%, 矿物组分以长石、石英为主, 含少量的粘土矿物。岩石里特曼指数 $\sigma = 2.9$, 属钙碱性系列岩浆岩。

(2) 碾子山麦饭石氮吸附曲线属 II 型吸附曲线, 孔结构以大孔为主, 狭缝型孔隙。样品的风化程度越高, 孔结构发育越好。

(3) 碾子山麦饭石阳离子交换容量为 17.8

mmol/100 g, 对酸和碱液都具有良好的调节功能, 对酸的调节效率相对更高。对 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 都表现出良好的吸附性能, 吸附能力: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+}$ 。

(4) 麦饭石对重金属离子的吸附效果与重金属离子的电荷量、离子半径、麦饭石粒径、离子交换量、反应溶液 pH 值等有关, 适当减小麦饭石颗粒, 增加反应溶液 pH 值, 可有效增加麦饭石对重金属离子的吸附量。

综上, 作为碾子山矿区资源储量丰富的碾子山麦饭石由于其优良的物理化学性质, 对 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 以及 Cd^{2+} 等重金属离子表现出良好的吸附性能, 有望在饮用水净化中作为净水滤料等材料起到吸附去除重金属离子、调节水质的作用。

References

- Barczak M, Michalak-Zwierz K, Gdula K, *et al.* 2015. Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 211: 162~173.
- Brunauer S, Deming L S, Deming W E, *et al.* 1940. On a theory of the van der waals adsorption of gases[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 62: 1 723~1 732.
- Chen Shugui, Zheng Xiaomei and Wang Yinghua. 2005. Processing and Application of Maifan Stones[M]. Chemical Industry Press(in Chinese).
- Du Juan, Shi Baoming, Shan Anshan, *et al.* 2012. Research on the adsorption of cadmium by medical stone under different conditions in vitro[J]. *China Animal Husbandry & Veterinary Medicine*, 39: 70~72(in Chinese with English abstract).
- Du Peixin, Wan Huaxian and Sun Hongjuan. 2012. Research on the adsorption of the montmorillonite to heavy metal ions like Sr, Cs and Pb[J]. *Non-Metallic Mines*, 35: 57~60 (in Chinese with English abstract).
- Feng Dongyan, Sun Yiran, Yu Fei, *et al.* 2015. Adsorption properties of graphene and its composites for heavy metal ions in aqueous solution[J]. *Journal of Functional Materials*, 46: 3 009~3 015(in Chinese with English abstract).
- Feng Guanghua. 2001. China's Maifanshi resources and their development and research[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 20: 131~135(in Chinese with English abstract).
- Gao Xiaojang and Rong Qitao. 1996. Application of maifan stone to purification of heavy metals containing wastewater[J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 15: 25~27 (in Chinese with English abstract).
- He Hongping, Guo Jiugao, Xie Xiande, *et al.* 1999. Experimental studies on the selective adsorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} ions on montmorillonite, illite, and kaolinite and the influence of medium conditions[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 19: 115~119 (in Chinese with English abstract).
- Koteja A and Matusik J. 2015. Di- and triethanolamine grafted kaolinites of different structural order as adsorbents of heavy metals[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 455: 83~92.
- Kumari M, Pittman C U and Mohan D. 2015. Heavy metals [Chromium(VI) and Lead(II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe_3O_4) nanospheres[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 442: 120~132.
- Li Huijie. 2005. Adsorption of heavy metal ions with renonite[J]. *China Mining Magazine*, 14: 44~46 (in Chinese with English abstract).
- Li Juan, Zhang Panyue, Gao Ying, *et al.* 2008. Overview of Maifanshi: its physi-chemical properties and nutritious function in drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 31: 63~66 (in Chinese with English abstract).
- Lü Jingcai, Zhao Yuanfeng and Zhao Rui. 2000. Absorption of copper, zinc and cadmium on MF (granite) in sea water and aqueous solution [J]. *Journal of Fishery Science of China*, 7: 87~90 (in Chinese with English abstract).
- Niu Jia. 2013. Research situation and development prospect of healing stone[J]. *Journal of the Graduates, Sun Yet-University (Natural Sciences Medicine)*, 34: 71~77 (in Chinese with English abstract).
- Rao M M, Ramana D K, Seshiah K, *et al.* 2009. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 166: 1 006~1 013.
- Sen G S and Bhattacharyya K G. 2012. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14: 6 698~6 723.
- Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 57: 17.
- Sun Shiyong, Wen Ke, Yang Bo, *et al.* 2013. The preparation and adsorption properties of novel active carbon/diatomite [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 32: 941~946 (in Chinese with English abstract).

- Thommes M, Kaneko K and Neimark A V, *et al.* 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 87(9~10): 1 051~1 069.
- Wang Qiang. 1998. Adsorption of humic acid and heavy metallic ions by marfan stone[J]. *Geological Science and Technology Information*, 17: 59~62(in Chinese with English abstract).
- Wang Suxin. 2003. The characteristic and function analysis of Maifan stone[J]. *Jiangsu Ceramics*, 1: 1~2(in Chinese).
- Wang Weiqing, Feng Qiming and Yuan Changlai. 2005. A new inorganic antimicrobial carrier——Maifanshi[J]. *China Mining Magazine*, 14: 41~44(in Chinese with English abstract).
- Wang Yixin, Zhao Bin, Chen Xiaofeng, *et al.* 2007. Adsorption characteristics of heavy metals by Na-bentonite[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 38(5): 55~58(in Chinese with English abstract).
- Wang Yinye and Song Zengxi. 1996. The modified Main-Fan rocks can be used for the development and the application as the adsorbent to remove the compositions of the Lead, Cadmium, Mercury in waste water[J]. *Journal of Shanxi Teacher's University, Natural Science Edition*, 10: 25~28(in Chinese with English abstract).
- Wen Ke, Liu Guoqing, Yin Yanzhen, *et al.* 2016. Process mineralogical study on the maifan stone in Qiqihaer Nianzishan[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 36(1): 1~7(in Chinese with English abstract).
- Xia Changbin. 2000. Kinetics of the adsorption of Pb^{2+} ions with medical stone “Maifanshi” in aqueous solutions[J]. *Environmental Chemistry*, 19: 436~440(in Chinese with English abstract).
- Xie Mingyong and Deng Zeyuan. 2000. Overview of the Maifan stone and its application prospect[J]. *Jiangxi Food Industry*, 3: 6~10(in Chinese).
- Zhao Zhe and Wang Guoqing. 2007. Surface electrical property and adsorption performance of Maifan stone[J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 31: 87~89(in Chinese with English abstract).
- 杜 鹏, 石宝明, 单安山. 2012. 麦饭石对重金属镉吸附效果的研究[J]. *中国畜牧兽医*, 39: 70~72.
- 杜培鑫, 万华仙, 孙红娟. 2012. 蒙脱石对 Sr、Cs、Pb 等重金属离子吸附作用的研究[J]. *非金属矿*, 35: 57~60.
- 冯冬燕, 孙怡然, 于 飞, 等. 2015. 石墨烯及其复合材料对水中重金属离子的吸附性能研究[J]. *功能材料*, 46: 3 009~3 015.
- 冯光化. 2001. 中国麦饭石资源与开发研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 20: 131~135.
- 高效江, 戎秋涛. 1996. 用麦饭石净化重金属废水的研究[J]. *上海环境科学*, 15: 25~27.
- 何宏平, 郭九皋, 谢先德, 等. 1999. 蒙脱石等粘土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究[J]. *矿物学报*, 19: 115~119.
- 李虎杰. 2005. 膨润土对重金属离子的吸附作用[J]. *中国矿业*, 14: 44~46.
- 李 娟, 张盼月, 高 英, 等. 2008. 麦饭石的理化性能及其在水质优化中的应用[J]. *环境科学与技术*, 31: 63~66.
- 吕景才, 赵元凤, 赵 睿. 2000. 麦饭石对海水及水溶液中铜、锌、镉的吸附规律[J]. *中国水产科学*, 7: 87~90.
- 牛 佳. 2013. 麦饭石的研究现状及发展展望[J]. *中山大学研究生学刊(自然科学/医学版)*, 34: 71~77.
- 孙仕勇, 文 科, 杨 波, 等. 2013. 活性炭/硅藻土吸附剂的制备及性能研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 32: 941~946.
- 王 强. 1998. 麦饭石对腐殖酸及重金属离子的吸附作用[J]. *地质科技情报*, 17: 59~62.
- 王苏新. 2003. 麦饭石特性及作用分析[J]. *江苏陶瓷*, 1: 1~2.
- 王维清, 冯启明, 袁昌来. 2005. 一种新型无机抗菌剂载体——麦饭石[J]. *中国矿业*, 14: 41~44.
- 王宜鑫, 赵 斌, 陈小峰, 等. 2007. 钠基膨润土对重金属离子的吸附特征[J]. *工业用水与废水*, 38(5): 55~58.
- 王银叶, 宋增喜. 1996. 改性麦饭石用于除铅、镉、汞废水吸附剂的开发与应用[J]. *山西师大学报(自然科学版)*, 10: 25~28.
- 文 科, 刘国庆, 殷艳珍, 等. 2016. 齐齐哈尔碾子山麦饭石岩石矿物学特征研究[J]. *矿物岩石*, 36(1): 1~7.
- 夏畅斌. 2000. 麦饭石对 Pb^{2+} 离子吸附的动力学研究[J]. *环境化学*, 19: 436~440.
- 谢明勇, 邓泽元. 2000. 麦饭石概况及应用前景[J]. *江西食品工业*, 3: 6~10.
- 赵 哲, 王国庆. 2007. 麦饭石表面电性及其吸附性能研究[J]. *黑龙江环境通报*, 31: 87~89.

附中文参考文献

陈淑桂, 郑晓梅, 王英华. 2005. 麦饭石加工与应用[M]. 北京: 化学出版社.