

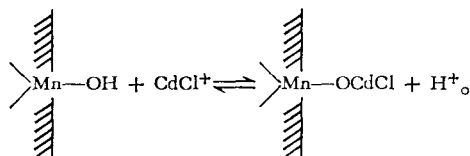
海水中镉在 δ - MnO_2 , γ - MnOOH 和水锰矿上液-固分配的一种新型等温线*

刘莲生 张正斌 郑士淮 王修林 赵美训

(山东海洋学院, 青岛)

提 要

本文研究海水中镉与 δ - MnO_2 , γ - MnOOH 和水锰矿的相互作用, 反应机理为:



主要成果是发现了一类文献上尚未报道过的新型等温线, 目前尚无等温式可表达它们。为在理论上解释这种新型等温线, 本文提出应用界面分级离子交换理论, 并进而导出了等温方程

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^N i \mathcal{X}_i a_M^i}{1 + \sum_{i=1}^N \mathcal{X}_i a_M^i} \quad \text{由此式计算出的理论曲线与实验数据相吻合。为求式中的 } \mathcal{X}_i$$

($i = 1, 2, 3$), 本文提出通过 “ $\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} - \frac{(2-\theta)a_M}{(1-\theta)}$ 图” 和 “ $\frac{\theta - \mathcal{X}_1(1-\theta)a_M}{(2-\theta)a_M^2} -$

$\frac{(3-\theta)a_M}{(2-\theta)}$ 图”, 用作图法求之。

海洋化学研究的一个主要内容是海水中元素迁移和变化规律的探索。将其上升为理论问题, 即是研究海水中元素在固体粒子上液-固分配遵循何种化学模型或遵循何种等温式的问题。目前, 海水中微量元素在固体粒子上作用的理论主要有: (1) 化学吸附理论^[12,18]; (2) 表面络合理论^[9,10]; (3) 表面分级离子交换理论^[3,5]。三者中何种理论最切合本文的实验体系? 这是我们要研究的第一个内容。

关于等温线或等温式, 目前适用于描述海水体系的主要有^[4]: (1) 经验的 Freundlich 公式; (2) 相应的 Langmuir 公式; (3) 相应的 B. E. T. 公式; (4) 兼具 Freundlich 和

Langmuir 公式特征的公式^[6]: $\theta = \frac{Na(M)^b}{1 + a(M)^b}$, 或其修正式:

$$\theta = \frac{e}{N} = \frac{a(M)_R^{b_1}}{1 + (M)_R^{b_1} - (M)_R^{b_2}}$$

* 中国科学院科学基金资助课题。

本文部分内容曾在“庆祝中国化学会成立五十周年论文报告会”(1982年9月, 南京)上报告。

收稿日期: 1983年2月1日。

表达。以上各种等温式, 能否表达本文所得的等温线? 这是本文的第二个研究内容。通过实验, 本文所得的等温线是文献上尚未见报道的新型等温线, 它们不能用上述诸等温式表达。探索此种新型等温线的数学表达式, 是本文的又一研究内容。

本文实验内容是我们一系列工作中的一部分。海水中悬浮固体粒子主要由粘土矿物, 水合氧化物和一些有机物所组成。本实验中的水合氧化锰是水合氧化物中的一种。据报道^[13,20], 它是各种水合氧化物中对微量元素作用能力最强的一种, 由此可见对它研究的重要性。本文报道镉在其上的固-液分配规律性。

Krouskopf^[13] 研究了海水中水合氧化锰与十三种微量元素的相互作用情况, 但对镉未作详细报道。所谈的水合氧化锰亦仅笼统地谈及“ MnO_2 ”。实际上在海水条件下水合氧化锰中 δ - MnO_2 , 水锰矿, γ - MnOOH 三者比较重要^[8,20], 但迄今较系统的研究报道很少。Oakley 等^[15]报道 Cd 在 MnO_2 上分配的一种模式, 即遵循 Freundlich 公式的模式(该文虽

亦导出了一个公式: $\theta = \frac{K_1 a_M}{1 + \sum_{i=1} K_i a_M}$, 但它只是分级离子交换理论^[3]的一种特例), 并

仅笼统地谈及“ MnO_2 ”。

综观文献报道海水中镉与 δ - MnO_2 , 水锰矿, γ - MnOOH 相互作用的研究, 似有如下之不足: (1) 实验点太少, 由此导出的等温线是否反映客观实际值得商榷; (2) 有的实验浓度不够低, 没有反映出低浓度条件下作用规律; 有的实验浓度范围太窄, 只反映了狭窄浓度范围内的部分作用规律性; (3) 没有把水合氧化锰具体分成 δ - MnO_2 , 水锰矿, γ - MnOOH 等各种具体情况作比较系统和仔细的研究。本文在我们以前工作基础上^[1-7], 克服文献上诸家之不足, 进行了较系统的实验研究, 获得了一类新型等温线。应用固体表面分级离子交换理论, 导出了相应的等温式。并运用作图法求得了相应的常数 $\mathcal{K}_i$ ($i=1, 2, 3$)。

一、实验部分

(一) 试剂与仪器

1. 试剂

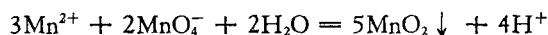
δ - MnO_2 , 水锰矿, γ - MnOOH 为本实验室自制(详见本节之“3”); $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 优级纯(上海试剂二厂); 盐酸, 分析纯(青岛市四方区化学试剂厂); 海水, 青岛鲁迅公园附近海水(涨潮时采集), 其盐度为 31.82‰。

2. 主要仪器设备

镉-空心阴极灯, KY-1 型(上海电光器件厂); FWD-Y₂ 型原子吸收分光光度计(北京仪器厂); pHs-2 型酸度计(上海第二仪器厂); 自制恒温振荡平衡装置。

3. 水合氧化锰的制备

(1) δ - MnO_2

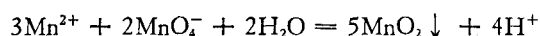


根据文献[16]报道, 制备方法如下:

取 2.4 ml H_2SO_4 (A. R., 天津化学试剂五厂) 于 1500 ml 蒸馏水中, 再将 180g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A. R., 上海试剂二厂) 溶于以上溶剂中; 然后再取 120 g KMnO_4 (G. R., 上海试剂二厂) 溶于 1500ml 蒸馏水中, 将该溶液在搅拌下逐渐加入到上述 MnSO_4 溶液中, 用沙芯漏斗抽滤, 用蒸馏水洗涤数次, 放置 12 小时以后, 在 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 下干燥, 过筛, 备用。

(2) 水锰矿

根据文献 [11] 报道, 制备方法如下:



取 277 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R., 宝山县长塔化工厂) 于 1907 ml 蒸馏水中, 再加入 893 ml 36% 的 HAc (A. R., 天津市化学试剂一厂); 再将 177 g KMnO_4 (同上) 于 2800ml 蒸馏水中, 在搅拌下将该溶液以 200 ml/min 的速度加到上述 MnCl_2 溶液中, 抽滤, 取 500 ml 蒸馏水分数次洗涤沉淀, 将沉淀在表面皿上吹干, 然后放于真空干燥器中数小时, 过筛, 备用。

(3) γ - MnOOH

根据文献 [16] 报道, 制备方法如下:

将 122 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (同上) 于 2000ml 蒸馏水中, 然后将固体 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (A. R., 北京红星化工厂) 在搅拌下一点点加到上述溶液中至 MnCO_3 沉淀完全, 过滤、洗涤, 然后将沉淀在 $50-60^\circ\text{C}$ 下干燥, 用浓 HNO_3 (A. R., 比重为 1.44, 青岛四方区化学试剂厂) 溶解沉淀, 在搅拌下加入 128.4 g NaClO_3 (A. R., 致力化学

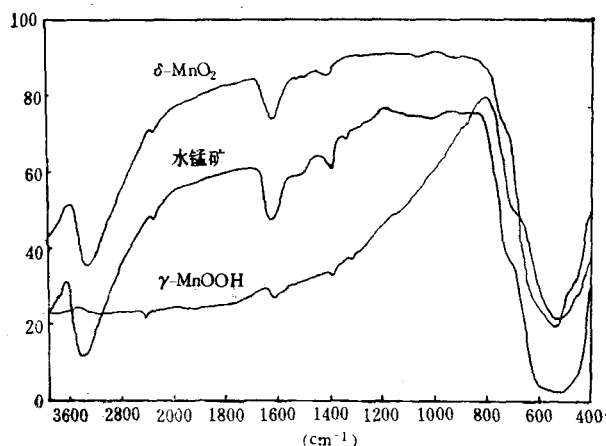


图 1 水合氧化锰的红外光谱图

厂), 摇匀, 加入 200ml 蒸馏水, 放置 12 小时; 再加入足量的蒸馏水后, 沙芯漏斗抽滤, 用蒸馏水洗涤数次, 在 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 下干燥 12 小时, 备用。

根据 (1) 所拍摄的三种水合氧化锰的红外光谱图 (参看图 1); (2) 所作的 Cd-水合氧化锰吸附性能 (见结果讨论), 得到以下结论: 按上述三种不同的制备方法得到了三种不同形态的水合氧化锰。

(二) 实验方法

1. 工作曲线与工作条件

根据文献 [19] 报道的方法, 用原子吸收分别测定平衡液和淋洗液中 Cd 的浓度。

其中 1:9 HCl 介质体系的工作曲线用作淋洗液; 1:9 海水介质体系的工作曲线用作平衡液。

(1) 工作条件

波长: $2287 \text{ \AA}$; 火焰高度: 11 mm; 狭缝宽度: 0.1 mm; 响应: 2; 空气流量: 4.8 l/min,

乙炔流量: 0.8 l/min; 灯电流: 6mA; 粗调: 9; 高压: 0.55 kV。

(2) 结果 (见图 2)

由图 2 可知: 当 Cd 的浓度在 0—1.5 ppm 时, 线性关系较好。

2. Cd-水合氧化锰作用体系的交换

率 (%)—pH 曲线

对于无机离子在各种水合氧化物上交换率 (%)—pH 关系的研究, 国内外文献已有很多报道, 例如我们曾研究过铬 (VI)、铬 (III)、铜、锌、镉、铀 (VI)—水合氧化铁^[1,2,5,6], 铜、锌、镉—水合氧化铁体系的交换率 (%)—pH 关系^[7]。由交换率 (%)—pH 关系可以推测: (1) 海水中微量金属元素的主要存在形式; (2) 金属-氧化物作用机理; (3) 预测吸附能力大小。

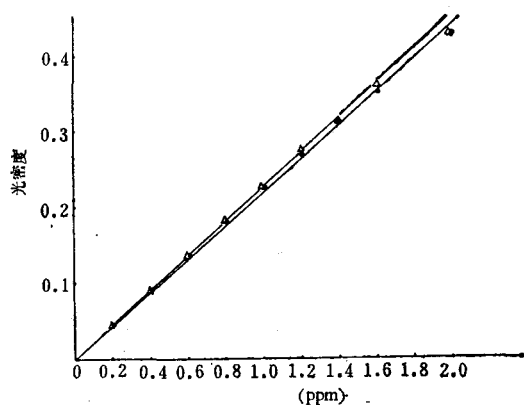


图 2 Cd-原子吸收工作曲线

交换率 (%)—pH 关系曲线的实验步骤与文献[1,2,6,7]相同。主要结果见图 3。

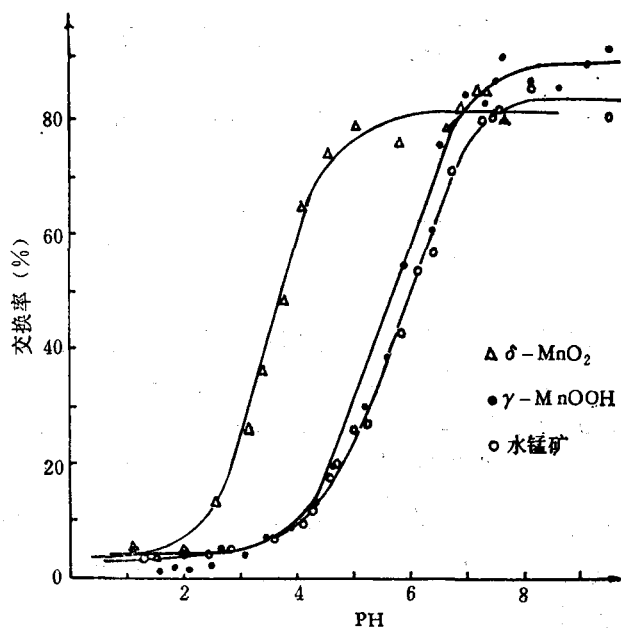


图 3 Cd- δ - MnO_2 , γ - MnOOH , 水锰矿相互作用的交换率 (%)—pH 曲线

3. Cd-水合氧化锰作用体系的等温线

操作步骤与文献 [1,2,6,7] 相同。其 pH 条件如下: Cd- δ - MnO_2 作用等温线的 pH 为 2.10; Cd-水锰矿作用等温线的 pH 为 4.80; Cd- γ - MnOOH 作用等温线的 pH 为 4.60。

主要结果见图 4 和附录 I—III。

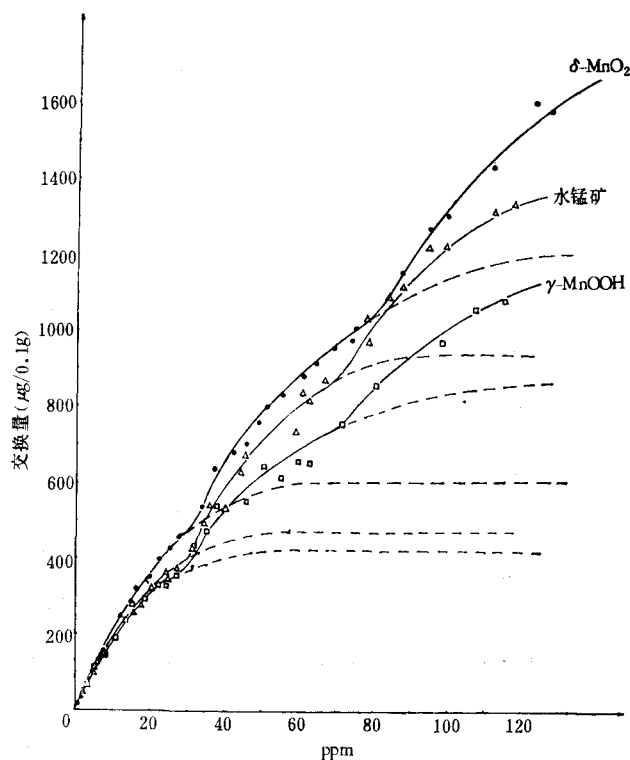


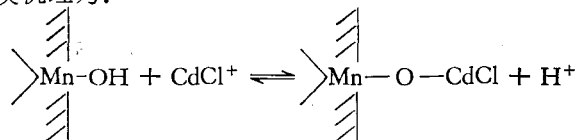
图4 Cd 与 δ - MnO_2 , γ - MnOOH , 水锰矿相互作用等温线
(横坐标为 (Cd)平衡 浓度)

二、结果讨论

(一) 交换率 (%) - pH 曲线

由图3可知: 三条曲线皆为正S曲线, 故Cd-水合氧化锰的作用为阳离子交换。三条曲线皆 $\text{pH}_{\text{阳离子交换范围}} = 4$, $\text{pH}_{\text{始}}$ (或 $\text{pH}_{\text{终}}$) 有以下顺序: δ - $\text{MnO}_2 < \text{水锰矿} \approx \gamma$ - MnOOH , 故交换能力为 δ - $\text{MnO}_2 > \text{水锰矿} \approx \gamma$ - MnOOH 。这一顺序与文献[20]中 Zn, Cu, Co, Ni, Mn 在此三种水合氧化锰上的顺序一致。

根据公式^[3]: $\text{pH}_{\text{范围}} = -\log \sqrt[m]{K (BR_n)} \mp \frac{2}{m}$, 可以推断 $m = 1$, 即Cd以正一价络阳离子形式在水合氧化锰表面上进行离子交换。海水中Cd主要以 CdCl_2 , CdCl^+ 形式存在^[6], 故推测离子交换机理为:



由于海水中 CdCl_2 的含量大于 CdCl^+ , 故随着在水合氧化锰表面上离子交换的进行, 还存在以下平衡:



上述阳离子交换反应与镉在其他水合氧化物上的反应机理^[6,7]相同。

(二) 新型等温线的发现

由图 4 可知: 三条 Cd-水合氧化锰的等温线皆有三个“平台”或两个“拐点”, 这是一种新型等温线, 在海洋化学上是首次发现和报道。

第二个“平台”高度是一个“平台”的两倍, 即二级离子最大交换量是一级离子交换最大交换量的两倍。同理, 三级最大离子交换量约为一级的三倍 (参看表 1)。

表 1 最大交换量

	δ - MnO_2	水锰矿	γ - MnOOH
一级最大交换量 ($\mu\text{g}/0.1\text{g}$)	600	470	420
二级最大交换量 ($\mu\text{g}/0.1\text{g}$)	1200	940	840
三级最大交换量 ($\mu\text{g}/0.1\text{g}$)	1800	1410	1300

由表 1 可知: 最大吸附量为 δ - $\text{MnO}_2 >$ 水锰矿 $>$ γ - MnOOH , 这与 (一)-2 的结论基本吻合。

(三) 固体表面三级离子交换的微观解释

Cd-水合氧化锰作用宏观上可用三级离子交换解释。但具体微观过程如何描述呢? 看来这一问题比较复杂。但目前我们还可找到若干文献工作的支持。Parfitt^[17] 曾报道, 在水合氧化物上有三种不同的羟基 -(OH) , 即 -(OH) 的氧与金属分别是单、双或叁配

位: Me-OH , $\begin{matrix} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{matrix} \text{OH}$, $\begin{matrix} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{matrix} \text{OH}$ 。由于这三类羟基处于不同的化学环境, 所以它们对

外界的作用不同。根据分级离子交换理论, 我们认为这三种羟基都能发生离子交换, 但交换能力不同, 故 Cd-水合氧化锰作用等温线似乎由三条 Langmuir 型等温线叠加而成, 即在等温线上出现两个“拐点”和三个“平台”, 而每个“平台”依次又与 $\theta = 1, 2, 3$ 相对应, 说明这时发生 $\theta = 1, 2, 3$ 的三级离子交换作用。另外, Loganathan 和 Bureau^[14] 认为 δ - MnO_2 上有三种可交换的位置, 即 (1) -OH 基; (2) Mn^{2+} 位置; (3) Mn^{3+} 位置。这也可解释本文发现的新型等温线, 并可用三级离子交换解释之。但上述两种观点谁更符合客观实践, 尚待进一步验证。

(四) 等温式中 $\mathcal{K}_i (i=1, 2, 3)$ 的计算

1. 计算方法

由分级离子交换理论得到与图 4 相应的等温式为:

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^N i \cdot \mathcal{K}_i \cdot a_M^i}{\sum_{i=0}^N \mathcal{K}_i \cdot a_M^i} \quad (1)$$

Cd-水合氧化锰的作用为三级离子交换, 故 $N = 3$, 得:

$$\theta = \frac{\mathcal{K}_1 a_M + 2\mathcal{K}_2 a_M^2 + 3\mathcal{K}_3 a_M^3}{1 + \mathcal{K}_1 a_M + \mathcal{K}_2 a_M^2 + \mathcal{K}_3 a_M^3} \quad (2)$$

我们建议用作图法求平衡常数 $\mathcal{K}_1, \mathcal{K}_2, \mathcal{K}_3$ 。由 (2) 式重排得:

$$\begin{aligned} \theta + \theta \mathcal{K}_1 a_M + \theta \mathcal{K}_2 a_M^2 + \theta \mathcal{K}_3 a_M^3 &= \mathcal{K}_1 a_M + 2\mathcal{K}_2 a_M^2 + 3\mathcal{K}_3 a_M^3 \\ \theta &= \mathcal{K}_1(1-\theta)a_M + \mathcal{K}_2(2-\theta)a_M^2 + \mathcal{K}_3(3-\theta)a_M^3 \end{aligned} \quad (3)$$

或
$$\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} = \mathcal{K}_1 + \frac{\mathcal{K}_2(2-\theta)a_M}{1-\theta} + \frac{\mathcal{K}_3(3-\theta)a_M^2}{1-\theta} \quad (4)$$

作 $\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} \sim \frac{(2-\theta)a_M}{(1-\theta)}$ 图, 当 $a_M \rightarrow 0$ 时应得一直线, 由直线的截距和斜率分别得到 $\mathcal{K}_1$ 和 $\mathcal{K}_2$ (见图 5)。

由 (2) 式亦可得:

$$\frac{\theta - \mathcal{K}_1(1-\theta)a_M}{(2-\theta)a_M^2} = \mathcal{K}_2 + \frac{\mathcal{K}_3(3-\theta)a_M}{2-\theta} \quad (5)$$

因 $\mathcal{K}_1$ 已求出, 可作 $\frac{\theta - \mathcal{K}_1(1-\theta)a_M}{(2-\theta)a_M^2} \sim \frac{(3-\theta)a_M}{(2-\theta)}$ 图, 由所得直线的截距和斜率分别得 $\mathcal{K}_2$ 和 $\mathcal{K}_3$, 所得 $\mathcal{K}_2$ 可与前面所得的 $\mathcal{K}_2$ 互相校核 (见图 5)。

2. 计算结果

根据式 (4) 和 (5) 作图 6, 求得 $\mathcal{K}_1$ 和 $\mathcal{K}_2$ 的结果如下表。

表 2 平衡常数 $\mathcal{K}_i (i=1, 2, 3)$ 计算结果

离子交换剂	$\mathcal{K}_1 (\text{ppm})^{-1}$	$\mathcal{K}_2 (\text{斜率值}) (\text{ppm})^{-2}$	$\mathcal{K}_2 (\text{截距值}) (\text{ppm})^{-2}$	$\mathcal{K}_3 (\text{ppm})^{-3}$
$\delta\text{-MnO}_2$	420×10^{-4}	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	0.056×10^{-4}
水锰矿	430×10^{-4}	8.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	0.11×10^{-4}
$\gamma\text{-MnOOH}$	720×10^{-4}	6.9×10^{-4}	6.9×10^{-4}	0.11×10^{-4}

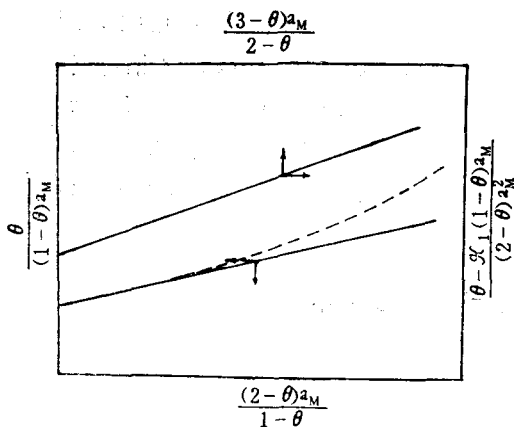


图 5 作图法求平衡常数 $\mathcal{K}_i$ 的

$\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} \sim \frac{(2-\theta)a_M}{1-\theta}$ 示意图
 $\frac{\theta - \mathcal{K}_1(1-\theta)a_M}{(2-\theta)a_M^2} \sim \frac{(3-\theta)a_M}{2-\theta}$ 示意图

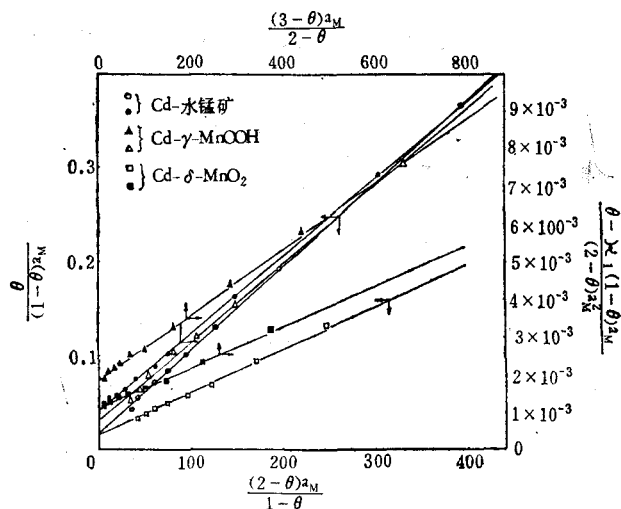


图 6 作图法求平衡常数的实验数据图

(1) 由图 6 可知: 应用作图法所得直线的线性关系较好, 说明此种作图法的应用是比较成功的。

(2) 两种作图法求得的 $\mathcal{K}_2$ 值相等或比较接近, 这说明用分级离子交换理论处理 Cd-水合氧化锰作用的等温式是成功的, 且说明在固体表面存在 $i = 1, 2, 3$ 级离子交换作用客观存在。

(五) 本文结果与 Krauskopf 结果的比较

Krauskopf^[13] 首先较详细讨论了影响海水中 13 种元素浓度的因素, 指出吸着是影响海水中微量元素浓度的重要因素, 且指出吸着能力为 $\text{MnO}_2 > \text{Fe}(\text{OH})_3$, 其理由是胶体 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表面带有负电荷, 对正离子的吸附能力较强。这个“理由”显然不充分的, 因为已知所有水合氧化物在海水中表面皆带负电^[19]。但在该文献中没有详细讨论 Cd-水合氧化锰作用, 这是因为 Cd 在海水条件下主要以中性 CdCl_2 存在, 故各种悬浮物对 Cd 吸附较弱, 因此 Cd 在海水中逗留时间较长, 浓度较高。

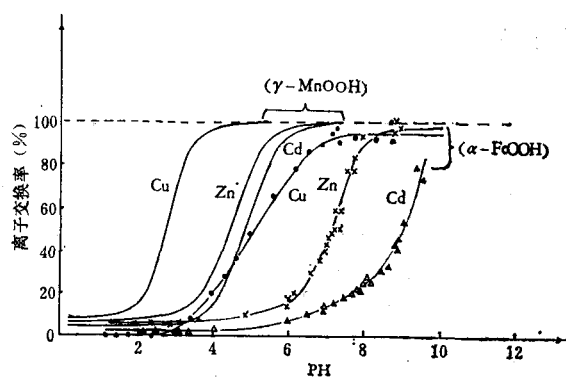


图 7 $\text{M}-\alpha\text{-FeOOH}$ 体系和 $\text{M}-\gamma\text{-MnOOH}$ 体系的交换率 (%) - pH 曲线

根据本实验室所做的微量元素与水合氧化铁相互作用实验结果 (见图 7) 和表 3 可知: 吸附能力为 $\text{MnO}_2 > \text{Fe}(\text{OH})_3$, 这与 Krauskopf 结论一致。

表 3 一级离子交换最大吸附量

	$\delta\text{-MnO}_2$	水锰矿	$\gamma\text{-MnOOH}$	$\alpha\text{-FeOOH}$
Cu	1200	1100	650	210
Zn	850	500	400	500
Cd	600	470	420	330

由图 7 和表 3 可知: 对同一种形态的水合氧化锰, 如 $\gamma\text{-MnOOH}$, 其吸附能力为 $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ 。

(六) 本文结果的地球化学意义

根据以上讨论, 我们可以得到如下的地球化学意义: (1) 在河口区, 悬浮物中含量为 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \gg \text{MnO}_2$, 但吸附能力 $\text{MnO}_2 > \text{Fe}(\text{OH})_3$, 所以在河口区由于微量元素-水合氧化锰作用而使其迁移和清除的作用是不可忽略的。然而, 由离子交换率 (%) - pH 关系曲线可见 (参看图 18 和图 19), 在 $\text{pH} = 7-8$ 范围内, 镉在水合氧化铁上的交换率的变化远大于在水合氧化锰上, 由此分析这时水合氧化锰的作用较小; (2) 大洋中, 显然

含量仍然 $\text{Fe}(\text{OH})_3 > \text{MnO}_2$, 但二者已比较接近, 故大洋中微量元素-水合氧化锰作用而清除迁移的意义就大为提高了。

三、小 结

本文主要作了 Cd-水合氧化锰体系的 pH 曲线和等温线, 其主要实验结果是: (1) 得到了一种有三个“平台”或两个“拐点”的新型等温线, 这类等温线文献上未见报道, 是在海洋化学上新发现的一种等温线; (2) 根据分级离子交换理论导出了与新型等温线相应的等温式, 应用作图法求出了平衡常数 $\mathcal{K}_i (i = 1, 2, 3)$; (3) 由 pH 曲线知: 镉(II) 以 CdCl^+ 形式在水合氧化锰表面上进行阳离子交换; (4) 将本文结果与文献结果作了比较, 取得了若干新结论。

附录 I

Cd- δ - MnO_2 作用等温线

编号:	δ - MnO_2 重 (g)	加浓 Cd 量 ($\mu\text{g}/100\text{ml}$)	pH _{平衡}	平衡浓度 (ppm)	交换量 ($\mu\text{g}/0.1\text{g}$)
1	0.1003	50	2.87	0.24	10.10
2	0.0992	200	2.86	1.43	40.28
3	0.1004	600	2.86	4.56	108.9
4	0.1005	1000	2.84	7.51	157.6
5	0.0984	1500	2.82	12.16	244.3
6	0.0973	1800	2.83	15.01	282.9
7	0.1041	2000	2.83	16.34	315.1
8	0.1019	2400	2.86	19.76	349.6
9	0.1027	2700	2.85	22.80	394.6
10	0.1013	3000	2.83	25.65	428.0
11	0.1025	3300	2.87	28.12	454.2
12	0.0976	3700	2.90	30.40	538.9
13	0.1016	4000	2.87	33.82	538.0
14	0.0997	4500	2.91	37.62	630.8
15	0.1016	5000	2.88	42.75	676.9
16	0.1006	5400	2.88	45.98	697.0
17	0.0998	5700	2.90	49.02	755.5
18	0.0996	6000	2.90	51.30	794.9
19	0.0987	6500	2.88	58.86	832.7
20	0.1021	7000	2.90	60.80	878.8
21	0.1033	7500	2.89	64.6	912.4
22	0.0989	8000	2.88	69.16	945.4
23	0.1026	8600	2.88	74.10	966.4
24	0.1014	9000	2.85	75.24	1004
25	0.1015	10000	2.80	87.40	1151
26	0.0984	11000	2.83	95.00	1264
27	0.1010	12000	2.90	104.5	1299
28	0.1003	13000	2.92	112.1	1428
29	0.0981	14000	2.86	122.7	1599
30	0.0981	15000	2.94	128.3	1596

附录 II

Cd-水锰矿作用等温线

编 号	水锰矿重 (g)	加浓 Cd 量 ($\mu\text{g}/100\text{ml}$)	pH _{平衡}	平衡浓度 (ppm)	交换量 ($\mu\text{g}/0.1\text{g}$)
1	0.0994	50	5.00	0.433	17.66
2	0.1008	200	4.81	1.52	50.45
3	0.0986	600	4.71	5.30	127.8
4	0.0998	1000	4.54	8.23	154.4
5	0.0983	1500	4.37	12.88	192.3
6	0.1040	1800	4.50	15.26	255.3
7	0.1042	2000	4.46	17.10	272.1
8	0.0999	2400	4.36	20.46	298.4
9	0.0984	2700	4.36	24.25	343.0
10	0.1014	3000	4.31	27.71	357.3
11	0.1041	3300	4.45	30.31	428.0
12	0.0985	3700	4.51	33.34	491.1
13	0.1026	4000	4.59	35.07	546.1
14	0.1018	4500	4.44	40.27	534.9
15	0.0992	5000	4.32	44.60	567.0
16	0.1035	5400	4.34	48.06	673.9
17	0.1013	5700	4.41	50.23	644.1
18	0.0984	6000	4.58	51.96	864.3
19	0.1017	6500	4.39	58.46	730.1
20	0.0983	7000	4.35	60.62	878.9
21	0.1018	7500	4.36	67.55	800.1
22	0.0987	8000	4.54	68.82	889.1
23	0.1033	8600	4.36	71.88	819.0
24	0.1025	9000	4.40	78.37	970.2
25	0.1033	10000	4.56	87.03	1115
26	0.1029	11000	4.44	93.53	1224
27	0.0981	12000	4.45	100.9	1385
28	0.1024	13000	4.40	111.7	1318
29	0.1014	14000	4.56	113.0	1775
30	0.0999	15000	4.52	118.2	1802

附录 III

Cd- γ -MnOOH 作用等温线

编 号	γ -MnOOH 重 (g)	加浓 Cd 量 (μ g/100ml)	pH _{平衡}	平衡浓度 (ppm)	交换量 (μ g/0.1g)
1	0.0977	50	5.09	0.50	24.04
2	0.0978	200	4.98	1.89	65.38
3	0.0997	500	4.99	4.00	117.8
4	0.1169	800	4.92	6.55	148.9
5	0.1062	1200	4.86	9.55	189.5
6	0.1022	1500	4.73	12.60	234.1
7	0.1082	1700	5.08	13.21	276.4
8	0.1068	2000	4.89	14.33	285.1
9	0.0990	2200	4.83	21.42	325.2
10	0.1120	2500	4.87	17.93	289.4
11	0.1113	2700	4.76	23.31	322.5
12	0.0998	3000	4.86	25.17	373.6
13	0.1001	3500	4.85	30.64	434.5
14	0.1085	4000	4.89	34.85	471.1
15	0.0921	4200	4.91	36.85	543.2
16	0.1032	4500	4.75	41.07	442.6
17	0.1025	4800	4.72	42.62	488.1
18	0.0988	5300	4.79	45.51	554.8
19	0.1045	5700	4.89	49.95	645.2
20	0.1112	6100	4.68	55.50	596.6
21	0.1076	6600	4.84	59.50	646.8
22	0.1001	7000	4.78	62.60	641.0
23	0.1012	7400	4.90	65.71	753.7
24	0.1155	7800	4.60	69.26	621.8
25	0.1035	8400	4.76	71.08	752.3
26	0.0997	9000	4.85	79.92	850.8
27	0.1193	10000	4.81	86.14	798.5
28	0.0985	11000	4.76	97.68	967.2
29	0.1010	12000	4.76	106.6	1055
30	0.1007	13000	4.71	115.0	1071

参 考 文 献

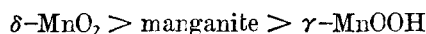
- [1] 刘莲生、张正斌、李可维等, 1980. 海水中无机离子交换的互不相干作用. 山东海洋学院学报 **10**(2): 63—80.
- [2] 刘莲生、孙承璇、孙广民、张正斌, 1981. 海水中铜与水合氧化钛无机离子交换反应的研究. 山东海洋学院学报 **11**(4): 22—31.
- [3] 张正斌、刘莲生, 1974. 海水中无机离子交换的分级平衡理论研究. 中国科学 **3**(3): 270—282.
- [4] 张正斌、刘莲生, 1977. 海洋中的若干化学问题. 科学通报 **22**(4-5): 164—181.
- [5] 张正斌、刘莲生, 1978. 海水中元素液-固分配理论研究. 海洋与湖沼 **9**(2): 151—167.
- [6] 张正斌、刘莲生、张东升等, 1982. 海水中镉与水合氧化钛无机离子交换反应的研究. 山东海洋学院学报 **12**(1): 53—63.
- [7] 张正斌、刘莲生, 1985. 海水中微量元素与悬浮微粒间液-固分配的表面离子分级交换理论. 海洋出版社, 北京. (待出版)
- [8] Calvert, S. E., 1976. The mineralogy and geochemistry of near-shore sediments, In Chemical Oceanography, edited by Riley J. P. and C. Chester; Vol. 6, 2nd Edition, Academic press, London, pp. 187—280.
- [9] Davis, J. A, R. O. James and J. O. Leckie, 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid Interf. Sci.* **63**: 480—499.
- [10] Davis, J. A and J. O. Leckie, 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron and oxyhydroxid and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interf. Sci.* **67**: 90—105.
- [11] Healy, T. W, A. P. Herring and D. W. Fuerstenau, 1966. The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese dioxides. *J. Colloid Interf. Sci.* **21**: 435—444.
- [12] James, R. O., R. J. Sliglic and T. W. Healy, 1975. Analysis of models of adsorption of metal ions at oxide/water interface. Faraday Discussion of the Chemical Society. **59**: 142—156.
- [13] Krauskopf, K. B, 1956. Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in sea-water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **12**: 61—84.
- [14] Loganathan, P. and R. G. Burau, 1973. Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**: 1277—1293.
- [15] Oakley, S. M, P. O. Nelson and K. J. Williamson, 1981. Model of trace-metal partitioning in marine sediments. *Environ. Sci. Technol* **15**(4): 474—480.
- [16] Paridu, K. M, 1981. Studies on MnO_2 I. Chemical composition microstructure and other characteristics of some synthetic MnO_2 of various crystalline modifications. *Electrochim. Acta* **26**(3): 435—443.
- [17] Paritt, R. L. and J. D. Russell, 1977. Adsorption on oxide. IV. mechanisms of adsorption of various ions on goethite. *J. Soil Sci.* **28**: 297.
- [18] Parks, G. A., 1975. Adsorption in the marine environment, In Chemical Oceanography Vol. 1. 2nd edition, edited by J. P. Riley and G. Skirrow, Academic Press, London. pp. 241—308.
- [19] Riley, J. P. and D. Taylor, 1968. Chelating resins for the concentration of trace elements from sea water and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta* **40**: 479—485.
- [20] Takematsu, N., 1979. Sorption of transition metals on manganese and iron oxides and silicate minerals. 日本海洋学会志 **35**(1): 36—42.

A NEW TYPE OF ISOTHERM OF CADMIUM LIQUID-SOLID PARTITIONING ON δ -MnO₂, γ -MnOOH AND MANGANITE IN SEA WATER

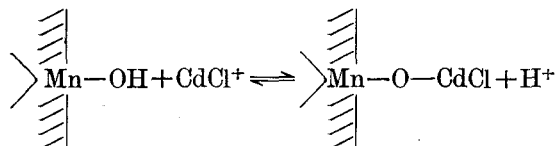
Liu Liansheng Zhang Zhengbin Zheng Shihuai Wang Xiulin and Zhao Meixun
(Shandong College of Oceanology, Qingdao)

ABSTRACT

1. This article deals with the interaction of cadmium with δ -MnO₂, γ -MnOOH and manganite existing in natural water system. They were prepared for our experiment in our own laboratory and proved to be three different kinds of matter by infrared spectrum. The order of first saturated quantity of cadmium partitioning on these three is:



2. The mechanism of reaction between cadmium and δ -MnO₂, manganite and γ -MnOOH in seawater have been studied in detail. Since the "ratio of exchange (%) - pH" graph shows an "S shaped" curve, it is possible to deduce that the chemical reaction is of the nature of cation exchange. And since $\text{pH}_{\text{range of ion exchange}} \approx 4$, it is possible to deduce further that the reaction can be explained by the mechanism of monovalence cation exchange:



This mechanism and the speciation of cadmium quite agree.

3. The main achievement of this article is the discovery of a new type of isotherm, of which there has been no mention in literatures at home and abroad and which can not be represented by adsorption isotherm equation available for marine chemistry. This new type of isotherm is characterized by two "knees" and three "plateaus", the ratio in heights of the latter in 1:2:3 ratio.

4. In order to explain theoretically our new isotherms, this article suggests the application of interfacial stepwise ion exchange for liquid-solid distribution of minor elements on suspended particulate matter, the following isotherm equation is derived from this theory:

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^N i \mathcal{K}_i a_M^i}{1 + \sum_{i=1}^N \mathcal{K}_i a_M^i}$$

We suggest using the extrapolation method and plot

$$\text{"} \frac{\theta}{(1-\theta)a_M} - \frac{(2-\theta)a_M}{(1-\theta)} \text{ graph"} \text{ and "} \frac{\theta - \mathcal{K}_1(1-\theta)a_M}{(2-\theta)a_M^2} - \frac{(3-\theta)a_M}{(2-\theta)} \text{ graph"}.$$

From the intercept and the slope on the resulting straight line are can obtained $\mathcal{K}_1$ and $\mathcal{K}_2$ as well as $\mathcal{K}_2$ and $\mathcal{K}_3$.

The results are as follows.

	$\mathcal{K}_1$	$\mathcal{K}_2$ (slope method)	$\mathcal{K}_2$ (intercept method)	$\mathcal{K}_3$
δ - MnO_2	$420 \times 10^{-4} (\text{ppm})^{-1}$	$4.0 \times 10^{-4} (\text{ppm})^{-2}$	$4.0 \times 10^{-4} (\text{ppm})^{-2}$	$0.056 \times 10^{-4} (\text{ppm})^{-3}$
manganite	$430 \times 10^{-4} (\text{ppm})^{-1}$	$8.0 \times 10^{-4} (\text{ppm})^{-2}$	$5.0 \times 10^{-4} (\text{ppm})^{-2}$	$0.11 \times 10^{-4} (\text{ppm})^{-3}$
γ - MnOOH	$720 \times 10^{-4} (\text{ppm})^{-1}$	$6.9 \times 10^{-4} (\text{ppm})^{-2}$	$6.9 \times 10^{-4} (\text{ppm})^{-2}$	$0.11 \times 10^{-4} (\text{ppm})^{-3}$

5. Oakley et al. have reported a model of cadmium partitioning on MnO_2 , i.e. an isotherm belonging to the Freundlich type. the reason why they failed to get the same isotherm as we have got in this article is because of certain weakness in their experiments as reported in literatures, viz.: (1) experimental data points are too few; (2) range of concentration is too narrow; (3) treatment of experimental data was somewhat superficial. Consequently, such isotherm cannot reflect completely the reality.

6. The results obtained in this article will be of theoretical significance in marine geochemistry of cadmium.