

黄河表层沉积物与稀土元素 La^{3+} 的交换吸附作用研究

何江¹, 米娜¹, 匡运臣², 樊庆云², 王霞², 关伟¹, 李桂海¹

(1. 内蒙古大学生态与环境科学系, 内蒙古 呼和浩特 010021; 2. 包头市环境监测站, 内蒙古 包头 014030)

摘要: 采用现场采样及室内实验方法, 研究了黄河表层沉积物与 La^{3+} 的交换吸附作用。结果表明, 用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能较好地反映 La^{3+} 在沉积物表面上的等温吸附过程, 但以 Langmuir 方程拟合程度更好。黄河表层沉积物对 La^{3+} 的吸附强烈地受控于 pH 值。在 2~12 这一宽广的 pH 范围内, La^{3+} 与黄河表层沉积物的交换吸附呈现随 pH 的增加而增大的总体趋势。在 pH 为 2~7 的范围内, 随 pH 的增大, La^{3+} 的吸附量逐渐增加, 并在 pH 为 6~7 时达到最高值; 当 pH > 7 时, 随 pH 的增大, La^{3+} 的吸附量基本保持恒定。沉积物去除有机质后吸附能力下降了 12.71%, 与颗粒物中稀土元素有机物结合态所占比例相当。

关键词: 黄河; 表层沉积物; 吸附; La^{3+}

中图分类号: X833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2004)03-0574-04

Liquid-Solid Interface Interaction Between Surface Sediments and La^{3+} in the Yellow River

HE Jiang¹, MI Na¹, KUANG Yun-chen², FAN Qing-yun², WANG Xia², GUAN Wei¹, LI Gui-hai¹

(1. Department of Ecology and Environment Science, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, China; 2. Baotou Environmental Monitoring Center, Baotou 014030, China)

Abstract: Our study showed that Langmuir equation was mostly in accordance with the adsorption procedure, despite that Langmuir and Freundlich equation was fit. It has been also found pH value was the important factor in affecting the Yellow River sediment on adsorption of La^{3+} , the adsorption capacity of La^{3+} increase with the pH value increasing in the range of 2 to 12. The adsorption capacity of La^{3+} was up to the maximum when the pH value was from 6 to 7, and remained constant with the pH value increasing when the pH value more than 7. The adsorption capability decreased to 12.71% when organic matter in the Yellow River sediment was wiped off, and it was equal to the percentage of bound to organic matter of REEs in the Yellow River.

Keywords: Yellow River; surface sediment; adsorption; La^{3+}

目前, 有关稀土元素的吸附研究主要集中在土壤对稀土元素的吸附特性方面^[1-7], 对稀土元素在天然沉积物中的吸附行为研究鲜见报道。黄河年输沙量和悬沙密度均居世界之首, 开展黄河表层沉积物与 La^{3+} 的交换吸附作用研究, 探讨相关环境因子 (pH、含沙量、泥沙种类、温度、离子强度和有机质) 对稀土元素

吸附的影响, 探索高含沙河流特有的吸附性质, 对了解黄河水体中稀土元素的迁移转化规律及稀土元素的最终归宿, 以及确定高含沙河流水环境容量都具有一定的意义。

1 试验方法

1.1 试验样品

吸附剂为黄河包头段上游相对清洁河段的表层沉积物 (采样深度为 10 cm, 2002 年 10 月末)。现场采集的表层沉积物装入聚乙烯塑料袋, 在试验室于低温 (<60 °C) 下烘干, 筛取 <63 μm 的部分备试验用。吸

收稿日期: 2003-10-08

基金项目: 内蒙古自然科学基金; 内蒙古人才开发基金; 内蒙古“111 工程”基金。

作者简介: 何江 (1958-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事环境地球化学、流体地球化学和污染生态学的教学与科研工作。

E-mail: ndjhe@imu.edu.cn

附质为 99.999% 的 La_2O_3 (包头市稀土研究院生产) 溶于优级纯浓硝酸配制而成的 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸化稀土贮备液。

1.2 试验方法

吸附等温线试验中, La^{3+} 的初始浓度分别为 2, 8, 20, 32, 44, 56, 68, 80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 泥沙浓度分别为 5, 20 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 试验以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$ 溶液为支持电解质, 在 pH 为 7.20 ± 0.05 , 温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行。

pH 突跃曲线试验中, La^{3+} 的初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 试验在 pH 为 $2 \sim 12 (\pm 0.3)$, 温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 离子强度(I)为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{KNO}_3)$ 的条件下进行。

离子强度和温度对吸附的影响试验中, La^{3+} 的初始浓度及 pH 与吸附等温线试验相同, 泥沙浓度为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 离子强度(I)分别为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{KNO}_3)$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{KNO}_3)$, 温度分别为 $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $35 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

有机质对吸附的影响试验中, 用 30% 的过氧化氢溶液处理原样, 用蒸馏水洗涤, 抽滤, 自然干燥, 获得去除有机质样备试验用。泥沙浓度为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其它条件与吸附等温线试验相同。

在以上试验中, 均精确称取相应重量的沉积物吸附剂样品装入 50 mL 聚乙烯螺口离心管, 向管内加入调节好 pH 和离子强度的溶液(吸附质) 20 mL, 于恒温振荡器中在设定温度下连续振荡 3 h, 再恒温平衡 12 h, 离心后过 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜, 加优级纯 HNO_3 酸化定容待测。

溶液中 La^{3+} 浓度的测定采用等离子质谱法(ICP-MS), 分析过程中进行了重复样和标样分析, 绝大部分分析元素的相对偏差小于 5%, 表明分析结果可靠; 用差减法算得吸附量; 测试工作由包头市稀土研究院完成。试验所用药品除各种酸为优级纯外, 其余均为分析纯, 水为超纯水, 试验及采样所用玻璃及聚乙烯容器均在 14% 的硝酸中浸泡 24 h 以上, 并

用超纯水冲洗后低温烘干。

1.3 仪器

Perkin Elmer 公司产 ELAN5000 型等离子质谱仪(美国), SHA-C 水浴恒温振荡器(江苏), WMZK-01 温度指示控制仪(上海), TDL80-1A 离心机(上海), 10N 型 UPW 超纯水器(北京), A&D Company 电子天平(日本), PHS-2 型酸度计(上海)。

2 结果与讨论

2.1 黄河表层沉积物对 La^{3+} 的吸附等温线

图 1 是泥沙含量(S)为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的表层沉积物对 La^{3+} 的吸附等温线。不同泥沙含量的表层沉积物对 La^{3+} 的吸附趋势基本相同, 吸附量均随平衡浓度的增大而增加。在低浓度区, La^{3+} 的吸附量迅速增加; 在较高浓度区, La^{3+} 吸附量增加缓慢, 吸附渐趋饱和, 吸附等温线出现平台。

用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能较好地反映稀土在沉积物表面上的等温吸附过程, 其中 Langmuir 方程拟合程度更好, 见表 1。

2.2 表层沉积物吸附 La^{3+} 的影响因素

2.2.1 pH 值对表层沉积物吸附 La^{3+} 的影响

在泥沙浓度和初始浓度一定的条件下, 黄河表层沉积物对 La^{3+} 的吸附强烈地受控于 pH 值, 见图 2。在 $2 \sim 12$ 这一宽广的 pH 范围内, La^{3+} 与黄河表层沉积物的交换吸附呈现随 pH 的增加而增大的总体趋势, 这可能是随 pH 值增加, H^+ 离子浓度减小, 沉积物表面负电荷明显增加, 从而对稀土离子的吸附作用相应

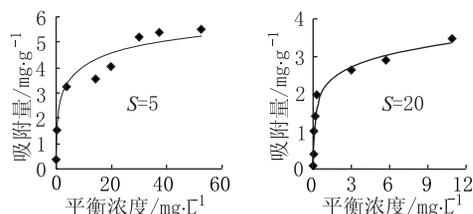


图 1 La^{3+} 的吸附等温线

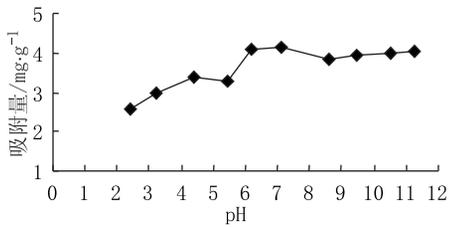
Figure 1 The adsorption isotherm of La^{3+}

表 1 稀土元素吸附等温线特征

Table 1 The character of adsorption isotherm

泥沙含量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Langmuir 等温吸附式(1) $1/Y = 1/(K \cdot Q_m) \cdot 1/C + 1/Q_m$			Freundlich 等温吸附式(2) $\log Y = \log K + 1/m \cdot \log C$		
	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K	r^2	$\log K$	$1/m$	r^2
5	5.35	1.14	0.9886	0.20	0.34	0.9452
20	12.09	0.85	0.9918	0.25	0.42	0.8849

注: 公式中 Y 为稀土吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, C 为平衡溶液中稀土浓度/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(1)式中, Q_m 为最大吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, K 为与结合能有关的常数; (2)式中 $\log K$ 是与吸附容量和吸附强度有关的常数, $1/m$ 为常数。

图2 pH 值对表层沉积物吸附 La³⁺ 的影响Figure 2 The effect of pH on adsorption of La³⁺

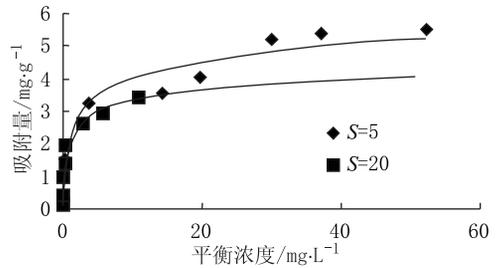
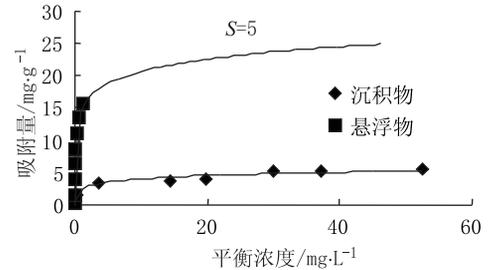
增强的结果。在 pH 为 2~7 的范围内,随 pH 的增大, La³⁺ 的吸附量逐渐增加,并在 pH 为 6~7 时达到最高值,表明在酸性特别是弱酸性环境下有利于黄河表层沉积物对 La³⁺ 的吸附;当 pH>7 时,随 pH 的增大, La³⁺ 的吸附量基本保持恒定。

在低 pH 情况下,稀土元素主要以三价自由离子存在并水解作用较弱,由于 H⁺ 与稀土离子的竞争吸附,以及颗粒物表面所带正电荷对三价稀土元素离子的排斥导致吸附量相对偏低;随 pH 的增加,水解作用逐渐增强,在 pH=6~7 的范围内,稀土元素主要以 RE(OH)²⁺ 形态存在,降低了稀土离子的平均电荷,致使阻碍吸附的能力降低,从而有利于稀土离子吸附在沉积物表面^[8],这可能是吸附量的最高值出现在 pH=6~7 的范围内的原因之一;在 pH=7~12 的范围内,由于表层沉积物对 La³⁺ 的吸附已趋于饱和而出现吸附稳定区域。

2.2.2 泥沙浓度和泥沙种类对表层沉积物吸附 La³⁺ 的影响

黄河表层沉积物对 La³⁺ 的吸附量随泥沙浓度的增大而减小,见图 3。这一现象产生的可能原因,一是由于黄河表层沉积物对 La³⁺ 的交换吸附为服从质量作用定律的可逆过程,随泥沙浓度的增高,吸附到泥沙表面的稀土总量越多,同时,被代换到溶液中的其他离子总量也相应增加,不断增加的其它离子与剩余 La³⁺ 的竞争吸附增强,从而使黄河表层沉积物对 La³⁺ 吸附能力相对降低;二是尽管随着泥沙浓度的增加,泥沙对 La³⁺ 的净吸附量也增加,但净吸附量与泥沙浓度增加的倍数不同,因而使单位重量泥沙吸附量呈减小的趋势。

悬浮物对 La³⁺ 的吸附量明显大于表层沉积物,理论最大吸附量 (97.25 mg·g⁻¹) 比表层沉积物 (5.35 mg·g⁻¹) 高 18 倍,悬浮物的吸附能力显著高于表层沉积物,见图 4。陈静生^[9]对包括黄河在内的中国东部河流进行研究时指出,悬浮物粒径分布的相对变化范围小于表层沉积物,虽然都是 <63 μm 粒级,但悬浮

图3 泥沙浓度对 La³⁺ 吸附的影响Figure 3 Effect of silt concentration on adsorption of La³⁺图4 泥沙种类对 La³⁺ 吸附的影响Figure 4 Effect of silt sort on adsorption of La³⁺

物的平均粒径比表层沉积物更细。粒径越小,单位重量泥沙的比表面积越大,相应的表面能也越大,吸附的稀土元素就越多。黄河包头段悬浮物和表层沉积物吸附能力的差异可能主要是颗粒大小和级配的不同导致的。

2.2.3 温度和离子强度对表层沉积物吸附 La³⁺ 的影响

试验结果表明,温度和离子强度对表层沉积物吸附 La³⁺ 的影响作用恰相反,随温度的升高和离子强度的减小,表层沉积物对 La³⁺ 的吸附量均增加,见图 5。这是因为温度升高,表层沉积物对 La³⁺ 的吸附活化性能增大,相应地吸附熵也增大,促进了表层沉积物对 La³⁺ 的吸附;在体系中吸附位一定的条件下,由于 K⁺ 浓度的增加, K⁺ 与 La³⁺ 之间的竞争吸附增强,从而降低了 La³⁺ 在表层沉积物中的吸附量。

2.2.4 有机质对表层沉积物吸附 La³⁺ 的影响

与未去除有机质的表层沉积物相比,去除有机质的表层沉积物对 La³⁺ 的吸附量下降。拟合后的去除有机质的表层沉积物对 La³⁺ 的吸附曲线属 Langmuir 型 ($r^2 = 99%$)。未去除有机质的表层沉积物和去除有机质的表层沉积物的理论最大吸附量分别为 5.35 和 4.67, 沉积物去除有机质后吸附能力下降了 12.71%, 见图 6 颗粒物中稀土元素形态分析的结果表明,干流和支流颗粒物中稀土元素有机物结合态所占比例多在 10% 左右,2 个试验结果基本吻合并可相互印证。有机质结构上的最大特点是呈蜂窝状,表面

积大, 表面含有大量的配位基; 去除有机质后将导致沉积物表面配位点减少, 从而降低了表层沉积物对 La^{3+} 的吸附量。此外, 去除有机质后沉积物表面净负电荷减小, 通过电性吸附稀土离子的能力也就相应降低^[10]。

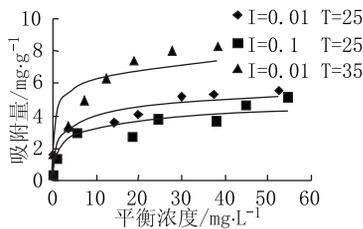


图 5 温度和离子强度对 La^{3+} 吸附的影响

Figure 5 Effect of temperature and ions intensity on adsorption of La^{3+}

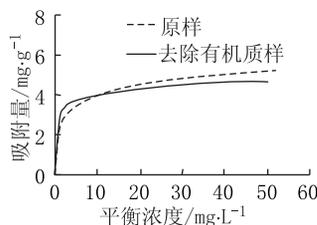


图 6 有机质对表层沉积物吸附 La^{3+} 的影响

Figure 6 Effect of organic matter on adsorption of La^{3+}

3 结论

(1) 用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能较好地反映稀土在沉积物表面上的等温吸附过程, 其中 Langmuir 方程拟合程度更好。

(2) 黄河表层沉积物对 La^{3+} 的吸附强烈地受控于 pH 值。在 2 ~ 12 这一宽广的 pH 范围内, La^{3+} 与黄河

表层沉积物的交换吸附呈现随 pH 的增加而增大的总体趋势。在 pH 为 2 ~ 7 的范围内, 随 pH 的增大, La^{3+} 的吸附量逐渐增加, 并在 pH 为 6 ~ 7 时达到最高值; 当 $\text{pH} > 7$ 时, 随 pH 的增大, La^{3+} 的吸附量基本保持恒定。

(3) 沉积物去除有机质后吸附能力下降了 12.71%, 与颗粒物中稀土元素有机物结合态所占比例相当, 2 种试验结果基本吻合并相互印证。

参考文献:

- [1] Jones D L. Trivalent metal (Cr, Y, Rh, La, Pr, Gd) sorption in tow acid soils and this consequences for bioremediation[J]. *European Journal of Soil Science*, 1997, 48: 697 - 702.
- [2] 黄圣彪. 稀土元素在土壤中的吸附/解吸、转化及迁移的研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2000. 7.
- [3] 李德成, 黄圣彪, 王文华, 等. 铈在不同土壤中的吸附-解吸动力学研究[J]. *环境科学学报*, 2000, (5): 548 - 533.
- [4] 常江, 竺伟民. 稀土在土壤中的吸附与解吸研究[J]. *土壤通报*, 1996, 27(2): 84 - 87.
- [5] 曹心德, 陈莹, 王晓蓉. 环境条件变化对土壤中稀土元素溶解释放的影响[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(6): 486 - 490.
- [6] 王宁, 曹莉, 曹心德, 等. 有机配体 EDTA 对土壤吸附和解吸稀土元素行为的影响[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(4): 296 - 300.
- [7] 张宇峰, 戴乐美, 武正华, 等. 酸雨对稀土在土壤中吸附和解吸的影响[J]. *农业环境保护*, 2002, 21(2): 107 - 109.
- [8] 高效江, 章申, 王立军. La^{3+} 、 Yb^{3+} 在土壤和矿物中的吸附特征及其环境意义[J]. *中国环境科学*, 1999, 19(2): 149 - 152.
- [9] 陈静生, 洪松, 王立新, 等. 中国东部河流颗粒物的地球化学性质[J]. *地理学报*, 2000, 55(4): 417 - 427.
- [10] 于天仁, 等. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.