

酸雨对稀土在土壤中吸附和解吸的影响

张宇峰¹, 戴乐美², 武正华¹, 王晓蓉^{1*}, 陈逸君²

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093, ekxr@nju.edu.cn;
2. 南京大学分析中心, 江苏 南京 210093)

摘要:研究了在酸雨影响下,红壤对稀土元素 Ce、La、Nd、Pr 的吸附和解吸。结果表明,稀土元素在红壤中的吸附等温线符合 Langmuir 等温吸附式。用酸雨作为解吸剂时,随着酸雨的 pH 值下降,稀土元素的解吸量升高;稀土元素的解吸率与酸雨的 pH 值紧密相关,相关方程可用 $y = a \cdot e^{bx}$ 来描述;稀土元素解吸率的大小顺序为:La> Pr> Ce> Nd。

关键词:稀土元素; 酸雨; 吸附与解吸

中图分类号:X132 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-0267(2002)02-

Effect of Acid Rain on Adsorption and Desorption of Rare Earth Elements (REEs) in Red Soil

ZHANG Yu-feng¹, WU Zheng-hua¹, DAI Le-mei², CHEN Yi-jun², WANG Xiao-rong¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Department of Environmental Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, P. R. China; 2. Center of Material Analysis, Nanjing University, Nanjing, 210093, P. R. China)

Abstract: The effects of acid rain on adsorption and desorption of Rare Earth Elements (REEs) in red soil were investigated. The results showed that the characteristics of adsorption isotherms corresponded well with the Laangmuir equations. When the acid rain was used as desorption agent, desorption of REEs increased with decreasing pH of acid rain. The correlation equation can be described by $y = a \cdot e^{bx}$. The desorption efficiency of four kinds REEs is in following order: La> Pr> Nd> Pr.

Keywords: rare earth element; acid rain adsorption; desorption

自 20 世纪 80 年代初,我国开始稀土农用研究以来,大量的稀土进入环境,这是否会造成土壤、植物和地下水的污染,一直为学者所争论^[1]。酸雨在我国广泛存在,特别在长江以南地区,普遍遭受酸雨的危害。随着我国工业化的加剧,酸雨的酸度有进一步下降的趋势,并且发生酸雨的频率越来越频繁^[2]。已有研究表明,酸雨可引起土壤 pH 和盐基饱和度的降低以及金属阳离子淋溶强度增大,影响程度与土壤性质密切相关,酸雨降落在重金属污染的土壤上可能使重金属离子淋溶加强,从而污染地下水。植物和地下水中的稀土含量在很大程度上取决于土壤中的稀土浓度。目前关于稀土在土壤中的吸附与解吸研究主要侧重于化学可逆性和生物有效性^[4],而有关酸雨对土壤吸附与解吸稀土元素影响的文章鲜见报道。因此,本文着重研究酸雨作为解吸剂对土壤吸附稀土元素的解吸影响,这样可以较真实地反映土壤中稀土在酸雨淋溶下的解吸与运移,为建立在酸雨影响下稀土在土

壤中的运移模型提供有效的数据。研究亦可为在酸雨条件下大田施用稀土微肥的风险性评价提供依据。

1 实验方法

1.1 样品的采集

红壤采自江西进贤地区。风干并除去草根、石块等杂物,过 20 目筛备用。土壤特性列于表 1。

1.2 试剂

试验用稀土溶液为农用稀土原液(由全国稀土农用中心提供)稀释至含稀土总量为 $1\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; NH_4Cl 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_4 、 MgCl_2 、 KCl 、 CaCO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 FeSO_4 、 NH_4Ac 、 Na_2O_2 、 NaOH 、盐酸均为分析纯。模拟酸雨以盐酸调节 pH 值(5.6、4.0、3.0),其成分模拟自然雨水的化学成分(Ca^{2+} 1.5、 Na^+ 6.80、 NH_4^+ 2.62、 Mg^{2+} 1.00、 SO_4^{2-} 10.00、 CO_3^{2-} 2.61、 Cl^- 11.17、 K^+ 1.78,单位均为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。稀土微肥的主

表 1 土壤的基本性质

Table1 Characteristics of Red Soil					
土壤 pH 值	有机质 粘粒(<0.002 mm) /%	CEC /%	总铁 / $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	总猛 / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	
红壤 5.45	0.63	32.3	5.07	35.3	0.22

收稿日期: 2001-04-30
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29890280-1)
作者简介: 张宇峰(1970—),男,在读博士,现主要从事污染防治研究。
* 通讯联系人

要成分如表 2。

表 2 稀土微肥的成分					
Table 2 The constitution of micro – REEs fertilizer					
稀土元素成分	La	Ce	Nd	Pr	Sm
含量 / %	26. 9	46. 4	18. 5	7. 32	0. 86

1. 3 仪器与试剂

J. A1100 63 通道真空等离子光谱仪 (美 Jarrell – Ash 公司); FA1004 电子天平 (上海精密科学仪器有限公司); pH S – 3C 精密 pH/mV 计 (上海雷磁公司); LG10 – 2. 4A 型高速离心机 (北京医用离心机厂); THZ – 82 型恒温振荡器 (江苏太仓医疗器械厂)。

1. 4 红壤对稀土的吸附动力学实验

准确称取 9 份 1 g 土壤样品, 放入 50 mL 离心管中, 加入浓度为 700 μg · mL⁻¹ 的稀土微肥 20 mL, 调节所有的溶液 pH = 6. 0 ± 0. 1, 在 25 ℃ ± 1 ℃ 下分别振荡 0. 25、0. 5、1、1. 5、2、4. 5、15、20 h, 静置 2 h, 离心取上层清夜, 用 ICP – AES 测定稀土含量。重复 2 次。

1. 5 红壤对稀土的吸附与解吸实验

用振荡平衡法测定稀土吸附量。土壤样品称取 8 份, 重复 3 次, 每份土样重约 1 g, 放入 50 mL 离心管中, 分别加入浓度为 100、200、300、400、500、600、700、800 μg · mL⁻¹ 的稀土微肥 20 mL, 全程调节所有的溶液 pH = 6. 0 ± 0. 1, 在 25 ℃ ± 1 ℃ 下振荡 10 h, 静置 6 h, 离心取上层清液, 用 ICP – AES 测定稀土含量。为扣除从土壤中解吸下的稀土, 实验设置了土壤空白, 只加入去离子水 20 mL。吸附实验后的土样, 用 95% 的乙醇洗涤 3 次。再分别加入 pH 值为 5. 6、4. 0、3. 0 的酸雨作为解吸剂, 在 25 ℃ ± 1 ℃ 下振荡 10 h, 静置 6 h, 离心取上层清液, 用 ICP – AES 测定稀土含量。

2 结果与讨论

2. 1 红壤对稀土吸附动力学

图 1 显示了红壤对农用稀土微肥中的稀土元素的吸附量随时间变化, 土壤对稀土元素的吸附在 1 h 后已达到平衡状态, 此后吸附量保持稳定。为保证吸附完全, 本实验均设定恒温振荡 10 h, 静置 6 h。

2. 2 红壤对稀土的吸附等温线

研究了红壤对稀土微肥中的稀土元素的吸附, 其吸附等温线如图 2 所示。由图 2 可知红壤对稀土的吸附量随着平衡浓度的增加而增大。在溶液稀土浓度较低时, 稀土吸附量增加很快, 与溶液中稀土浓度的增加几乎呈正相关, 斜率陡峭。在溶液稀土浓度较高时, 稀土元素吸附量的增加逐渐变缓, 渐趋恒定, 曲线走

图 1 红壤对稀土的吸附随时间的变化
Figure1 The REEs adsorption kinetics in red soil

平。常用以下公式来描述吸附等温线:

Langmuir 吸附等温式:
$$1/Y = 1/(K \cdot Q) \cdot 1/C + 1/Q \tag{1}$$

Freundlich 吸附等温式:
$$\log Y = \log K + 1/m \cdot \log C \tag{2}$$

Temkin
$$Y = a + K \cdot \log C \tag{3}$$

(1)式中: Y 为土壤稀土吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C 为平衡时溶液中稀土的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q 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; m 为常数。(3)式中: a 为常数; K 为吸附平衡常数; 其余参数同(1)式。

图 2 稀土元素在土壤中的吸附等温线
Figure 2 The REEs adsorption isotherms in red soil

回归分析表明 (见表 3), 3 个吸附等温式的相关系数都很好, 但以 Langmuir 吸附等温式的拟合最好, 相关系数 R^2 均在 0. 99 以上。由表 3 可以看出红壤对稀土的最大吸附容量的顺序为 $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Pr}$ 。与稀土在红壤中含量大小顺序相同。表明红壤对稀土的吸附容量与稀土在红壤中的含量相关。

2. 3 酸雨对土壤中稀土元素解吸的影响

采用不同 pH 值的酸雨对已吸附稀土的土壤进行解吸, 由结果可以看出, 当吸附量一定时, 随着 pH 值的降低, 4 种稀土的解吸量均有不同程度的增长。这是因为红壤属于南方的酸性土壤, 土壤中铁锰氧化物较高。稀土的专性吸附很强, 而稀土的专性吸附易受土壤环境中的 pH 值的影响。其吸附能力随着土壤

表 3 稀土元素吸附等温线特征

Table3 The character of adsorption isotherm									
稀土元素	式(1)			式(2)			式(3)		
	$Q/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K(1)$	R^2	$K(2)$	$1/m$	R^2	a	$K(3)$	R^2
Ce	1.53	2.96	0.990	1.25	-0.005	0.948	1.01	0.268	0.959
La	0.805	6.00	0.994	5.68	-0.230	0.868	0.603	0.112	0.861
Nd	0.518	9.55	0.990	1.25	-0.433	0.949	0.383	0.091	0.961
Pr	0.182	9.50	0.996	1.26	-0.851	0.851	0.144	0.033	0.854

环境中的 pH 值升高而急剧升高,反之亦然^[4]。当用不同 pH 值的酸雨作解吸剂时,可以改变土壤的专性吸附。因此随着酸雨 pH 值的降低,土壤中的专性吸附量也降低,从而导致稀土的解吸量增加。用 SASS 软件对结果进行拟合,其解吸曲线的特征方程见表 4,其相关系数 R^2 均大于 0.74,说明其具有较好的相关性。

表 4 稀土元素解吸曲线的特征方程

Table4 The characteristics equation of REEs desorption isotherms			
酸雨 pH 值	稀土元素	解吸方程	相关系数(R^2)
3.0	Ce	$Y = 0.000\ 9e^{3.50\ X}$	0.933
	La	$Y = 0.000\ 4e^{7.90\ X}$	0.912
	Nd	$Y = 0.000\ 2e^{10.2\ X}$	0.980
	Pr	$Y = 0.000\ 8e^{20.4\ X}$	0.768
4.0	Ce	$Y = 0.000\ 8e^{2.60\ X}$	0.855
	La	$Y = 0.000\ 2e^{6.30\ X}$	0.835
	Nd	$Y = 0.000\ 2e^{7.66\ X}$	0.887
	Pr	$Y = 0.000\ 5e^{14.4\ X}$	0.747
5.6	Ce	$Y = 0.001\ 0e^{1.93\ X}$	0.741
	La	$Y = 0.000\ 3e^{4.71\ X}$	0.759
	Nd	$Y = 0.000\ 2e^{6.34\ X}$	0.756
	Pr	$Y = 0.000\ 7e^{8.21\ X}$	0.753

Y:代表解吸量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, X:代表吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

若用解吸量与吸附量的比值定义为解吸率,红壤对四种稀土元素的解吸率随着吸附量的增大而增大,但最终均趋于恒定(见图 3)。稀土元素解吸率随着酸雨的 pH 值降低而升高。同时由图 3 还可看出,被土壤吸附的稀土元素在不同 pH 值酸雨的解吸下,有 75%— 98% 是不可逆的。说明土壤对稀土元素有一定的吸持固定作用。在不同 pH 值的酸雨解吸下,4 种

稀土元素的解吸率大小顺序为 $\text{La} > \text{Pr} > \text{Ce} > \text{Nd}$,这可能与酸雨中离子和稀土微肥的成分有关,其原因还有待于进一步研究。利用 SASS 软件对图 3 曲线进行非线性回归,可得到红壤的解吸率与酸雨 pH 值的相关方程(见表 5)。由表 5 可见,拟合方程的相关系数都达到显著水平,说明解吸率与酸雨的 pH 值具有紧密的相关性,符合幂函数方程,即随着酸雨的 pH 值降低,解吸率迅速增加。

表 5 pH 值与解吸率的的方程与相关系数

Table5 The characteristics equation of REEs dsorption efficiency and pH value of acid rain		
稀土元素	解吸率方程	相关系数(R^2)
Ce	$Y = 1.32e^{-0.700\text{pH}}$	0.869
La	$Y = 1.65e^{-0.705\text{pH}}$	0.878
Nd	$Y = 0.852e^{-0.648\text{pH}}$	0.809
Pr	$Y = 1.57e^{-0.702\text{pH}}$	0.866

Y: 解吸率。

3 结论

- (1) 红壤对稀土微肥中的 Ce、La、Nd、Pr 的吸附曲线符合 Langmiur 公式。
- (2) 在一定的吸附量下,随着酸雨 pH 值的降低,解吸量将升高。
- (3) 随着酸雨 pH 值的降低,解吸率有明显升高。
- (4) 在不同 pH 值的酸雨解吸下,4 种稀土的解吸率大小顺序为 $\text{La} > \text{Pr} > \text{Ce} > \text{Nd}$ 。
- (5) 酸雨的 pH 值与解吸率曲线符合幂函数式,它们具有紧密的相关性。

参考文献:

[1] 常江,竺伟民. 稀土在土壤中吸附和解吸的研究[J]. 土壤通报 1996, 27(2):84-87.

[2] 施重涛译. 酸雨问题与中国现状[J]. 国外环境科学技术, 1994, 3: 34-37.

[3] 章力干,竺伟民,张继秦,陈祖义. 同位素示踪法测定稀土在土壤中的吸附、解吸和扩散[J]. 中国稀土学报, 1996, 14(3)250-253.

[4] 冉勇,刘铮. 土壤和氧化物对稀土的专性吸附及其机理[J]. 科学通报, 1992, 18:1705-1709.

图 3 酸雨对红壤中稀土元素的解吸率的影响
Figure 3 The effect of acid rain on REEs desorption efficiency in red soil