

华南地区三种土壤对汞吸附特性的探讨

游植¹ 罗志刚²

(¹华南农业大学国土资源与环境科学系; ²华南农业大学理学院,广州,510642)

摘要 华南地区3种不同母质发育的酸性红壤汞吸附结果分别用Langmuir、Freundlich、Temkin 3个等温吸附方程拟合,其中Freundlich方程拟合效果较好。从试验结果计算得到各方程组成的参数项数值都能较好地反映土壤的吸附特性。供试土壤对汞吸附速度差异很大,汞吸附反应结果表明符合化学反应一级动力学方程式 $C=C_0e^{-Kt}$ 。研究体系的温度和酸度的增加,土壤汞吸附量降低。

关键词 红壤;汞;吸附
中图分类号 X53;S153.2

土壤汞背景值因母岩组成不同,其含量在0.03~0.24 g/g(唐永奎等,1987;吴月显,1993)。由于工业的发展,汞的污染时有发生并造成了危害,也引起了人们的广泛关注。汞在自然界中的形态及迁移受土壤性质和多种环境因素的影响。Kiunhugh等(1978)用纯矿物研究了汞的吸附,杨国治等(1979)初步研究了土壤汞的固定与释放。

本文采用广东3种不同母质发育的土壤,以其本身性质和控制影响因素,探讨土壤对汞的吸附,同时尝试应用化学反应动力学方程和3个等温吸附方程分析有关试验数据。这一研究对污染土壤汞的化学形态、转化、迁移和防治是有意义的。

1 供试土壤及其基本特征

供试土壤是广东常见的3种母岩发育的土壤,采集地点和基本特征见表1。

表1 供试土壤理化特征

样本 编号	样本 名称	采样 地点	母岩	pH ⁽¹⁾	有机质 ⁽²⁾ /g° kg ⁻¹	CEC ⁽²⁾ /cmol° kg ⁻¹	机械组成 ⁽²⁾ /g° kg ⁻¹			
							< 0.05	< 0.01	< 0.005	< 0.001
I	砖	湛江	玄母岩	6.18	46.4	13.07	574.5	376.0	325.9	202.6
	红壤									
II	赤	广州	花岗岩	5.42	18.5	3.77	394.8	313.8	236.9	101.2
	红壤									
III	紫色	广东	红 色	6.18	21.8	9.58	596.5	452.4	362.3	237.4
	土									
		南雄	沙页岩							

1)pH土水比例 1: 5 电位法 2)有机质、CEC 机械组成参见土壤常规分析方法

2 研究方法

2.1 样品处理

每种供试土壤经风干过 1mm 孔径筛,用 0.005mol/LCaCl₂溶液处理,洗去多余的 Ca-Cl₂,制成钙饱和的土壤,再风干过 1mm 筛供研究用样品。

2.2 土壤吸附汞速率与吸附平衡试验

称取供试土壤 1.00g 于 50mL 小三角瓶中,加入含有 20 勒汞 (HgCl₂) 的 0.005mol/LCaCl₂溶液 20.00mL 在 (20±0.5)℃ 恒温培养磁力搅拌,分别按试验设计规定时间 (表 2),离心,取出清液用 F7320 数字显示测汞仪测定清液中汞的浓度。

2.3 吸附等温线试验

同 2.2 条件,样品分别加入汞 (HgCl₂) 量 0.1~1.0mg·L⁻¹,搅拌,平衡 4h,测定。

2.4 温度和体系酸度对汞吸附的影响

操作同 2.2.2.3 节。分别设置 15~35℃ 5 级,酸度影响则将 0.005mol/L CaCl₂溶液分别用 HCl 或 Ca(OH)₂调节至 pH 由 3.0~7.05 个级别试验。

3 结果与讨论

3.1 土壤对汞吸附速率与吸附反应特性

试验结果见表 2. 表 2 土壤吸附汞随时间的变化

土 壤 号	项 目	时 间 /min								
		5	10	20	30	60	90	120	180	240
I	吸附量 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	10.08	14.18	14.80	15.95	17.83	18.44	18.60	19.35	19.63
	吸附率 / (%)	50.4	70.9	74.0	79.8	89.4	92.2	93.0	96.8	98.2
	吸附量 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.50	2.80	3.20	5.60	4.55	5.60	8.40	—	12.02
II	吸附率 / (%)	2.50	14.0	16.0	28.0	22.8	28.0	42.0	—	60.1
	吸附量 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1.60	2.80	3.20	4.00	7.32	10.20	12.30	—	12.53
	吸附率 / (%)	8.0	14.0	16.0	20.0	36.6	51.0	61.5	—	62.7

从表 2 结果分析,在设计的时间内,3 种土壤随平衡时间的延长,土壤吸附汞逐渐增加,其中以 I 号土对汞吸附速度很快,在开始 5min 已达到加入量的 50.4%,60min 内达到 89.4%;II、III 号土对汞吸附较慢,尤其是 II 号土,5min 时,仅占加入量的 2.50%。直至 4h,II、III 号土吸附汞量维持在 60% 左右。因此在平衡试验条件下由表 2 结果分析,3 种土壤对汞的吸附在 4h 内可认为已达到平衡。

由于在研究中采取了 CaCl₂ 饱和土壤,同时又用 CaCl₂ 溶液作为平衡溶剂,使 Hg²⁺ 增加竞争离子, Hg²⁺ 与 Ca²⁺ 竞争吸附点。这类吸附有别于一般的离子交换吸附,本研究认为可用化学反应一级动力学方程 $C=C_0e^{-Kt}$ 描述。若以时间 (t) 对平衡浓度 C (mg/L) 用上述方程拟合结果见表 3。

表 3 的结果表明平衡浓度随时间的变化,呈极显著的相关关系。

3.2 吸附等温线的描述及其参数项的分析

描述土壤对溶质的吸附,目前常用的有 Langmuir方程 (L)、Freundlich方程 (F)和 Temkin 方程 (T) (林玉锁, 1994).

不同土壤性质和吸附质,研究者选用不同的等温吸附方程以解释研究的结果. 本研究选用 L F T3方程分别对 3种土壤实验值进行分析,其数值及相应统计量列于表 4.

表 3 3种土壤吸附汞一级化学反应动力学实验表

实验方程式	相关系数 (r)	观察数 (n)	检验值
$C=C_0e^{-4.15\times 10^{-2}}$	$r_I=0.794$	9	$r_{0.01}=0.798$
$C=C_0e^{-1.55\times 10^{-3}}$	$r_{II}=0.968$	8	$r_{0.001}=0.898$
$C=C_0e^{-1.25\times 10^{-3}}$	$r_{III}=0.906$	8	$r_{0.01}=0.834$ $r_{0.001}=0.925$

表 4 等温吸附值及 L F T统计量值表⁽¹⁾

项 目	加入汞量 μg										
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
吸 附 量 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	I	1.97	3.96	6.93	7.94	9.93	11.99	13.82	15.76	17.72	19.45
	II	1.80	3.32	4.72	5.98	7.08	8.20	8.58	11.45	—	12.02
	III	1.86	3.31	4.38	5.30	5.10	5.40	6.50	7.20	10.08	12.53
方 程	langmuir方程				Freundlich 方程				Temkin方程		
		$C/X=C/X_m+1/X_mK$				$X=KC^{1/n}$				$X=A+B\log C$	
		$C/X=0.034C+0.008$ $K=4.39\ X_m=29.5$ $r=0.847,\ s=0.87$				$X=41.3\ C^{0.656}$ $K=41.3,\ 1/n=0.656$ $r=0.890,\ s=0.27$				$X=24.7+13.6\log C$ $r=0.943,\ s=0.16$	
I		$C/X=0.068C+0.065$ $K=1.01\ X_m=15.3$ $r=0.955,\ s=0.23$				$X=4.12\ C^{0.521}$ $K=4.12,\ 1/n=0.521$ $r=0.995,\ s=0.20$				$X=4.94+6.37\log C$ $r=0.943,\ s=0.16$	
II		$C/X=0.108C+0.45$ $K=0.45\ X_m=11.4$ $r=0.846,\ s=0.33$				$X=2.23\ C^{0.348}$ $K=2.23,\ 1/n=0.348$ $r=0.956,\ s=0.86$				$X=4.18+3.51\log C$ $r=0.743,$ $s=3.3$	
III											

(1) I、II、III为土壤编号,r为相关系数,s为方程与实验值离散程度.

表 4的统计值表明,3个方程应用于 3种酸性土壤对汞的等温吸附描述,其效果是不一样的,同一方程用于不同类型土壤汞吸附解释亦有一定差异. 其中 F方程无论从相关程度或离散程度(S)值其总趋势较 L T两方程要好,其次为 L方程,而 T方程用于解释土壤吸附时方程线性较差,这正是该方程很少用于解释土壤吸附研究的原因. 从 3个方程的参数项分析,L方程的 K,F方程的“1/n”、K及 T方程 A B项,各方程参数项与土壤对汞吸附强度都有相应的关系,吸附强度大的土壤各参数项的数值亦相应增大.

3.3 温度对汞吸附的影响

土壤对溶质的吸附过程是一种放热过程. 温度对土壤汞吸附的影响试验结果见表 5.

表 5 温度对汞吸附的影响

土壤号	项 目	温度 /℃					平均降低率 $\mu\text{g}^\circ (\text{g}^\circ\text{ }^\circ\text{C})^{-1}$
		15	20	25	30	35	
I	吸附量 $\mu\text{g}^\circ\text{ g}^{-1}$	19.75	19.72	19.47	19.48	19.49	
	降低率 ⁽¹⁾ $\mu\text{g}(\text{g}^\circ\text{ }^\circ\text{C})^{-1}$	0.006	0.05	0.00	0.00		0.13
II	吸附量 $\mu\text{g}^\circ\text{ g}^{-1}$	14.25	12.21	6.13	6.16	5.18	
	降低率 ⁽¹⁾ $\mu\text{g}(\text{g}^\circ\text{ }^\circ\text{C})^{-1}$	0.41	1.22	0.00	0.20		0.45
III	吸附量 $\mu\text{g}^\circ\text{ g}^{-1}$	14.54	10.86	10.18	10.16	10.17	
	降低率 ⁽¹⁾ $\mu\text{g}(\text{g}^\circ\text{ }^\circ\text{C})^{-1}$	0.74	0.14	0.00	0.00		0.22

(1)每个温度区域降低率

表 5 数据表明了土壤吸附的一般规律,即随着试验温度的升高,土壤吸附汞随之降低,但其影响则因土壤对汞吸附强度不同而有差异. I 号土由于对汞的吸附量大,在 15℃时可加入汞量的 98.6% 吸附而仍未达到其最大的吸附汞量,同时由于土壤对汞吸附能力强,温度升至 35℃仍无出现明显的解吸现象. II 号土就整个试验温度范围内降低速率为 0.45 勒 $(\text{g}^\circ\text{ }^\circ\text{C})^{-1}$,是 3 种土壤中温度影响最为敏感的一种土壤;从不同温度区域分析,在 20~25℃最为明显,25~30℃温度影响趋向平衡,随后吸附量随温度升高有所降低. 出现这种现象可能是土壤吸附汞有部分因温度升高而出现解吸的原因. III 号土温度影响主要在 15~20℃,此后,随温度升高,吸附与解吸趋于平衡. 值得指出的是,3 种土壤吸附汞都在 25℃以后基本趋于恒定值,此现象是否可认为在研究条件下,温度影响土壤吸附汞的界定温度值,即 Hg^{2+} 与 Ca^{2+} 竞争吸附点达到平衡,有待进一步探讨.

3.4 平衡体系酸度对汞吸附的影响

供试土壤为酸性红壤. 从土壤电化学区分属可变电荷土壤. 体系酸度变化直接影响土壤胶体正负电荷数量. 供研究的 3 种土壤吸附汞受研究体系 pH 的降低,土壤对汞的吸附亦降低,与酸性土壤可变电荷变化规律相似. 然而,在 3 种土壤中,可能由于土壤无机、有机胶体组成、数量和性质上的差异,而引起电荷的缓冲量之差异的原因,结果表现为受研究体系 pH 影响的差异. 其中 II、III 号土壤比 I 号土壤 pH 影响更为敏感;其次 3 种土壤均有一个共同的 pH 影响特点,即在 pH3.0~5.0 与 pH5.0~7.0 范围有明显的不同,若按每变化单位 pH 与相应吸附量变化计算变化率 (勒 /pH),其结果列于表 6.

从表 6 数值清楚地体现了这种现象. 研究体系的 pH 及汞的复合形态,影响班脱岩对汞的吸附 (Newton et al, 1976),在本研究中,除酸度影响土壤有效电荷数量从而影响对汞的吸附强度外,亦可能在 pH5.0 为起点改变溶液 pH 时,溶液中 Hg^{2+} 存在形态发生了变化,从而影响了其离子对 Ca^{2+} 在吸附点上的竞争能力,使吸附量增加不明显.

表 6 酸度影响汞吸附情况

pH	3. 0	4. 0	5. 0	6. 0	7. 0
I 吸附量 $\mu\text{g}^\circ\text{g}^{-1}$	18. 60	19. 16	19. 44	19. 46	19. 47
变化率 $\mu\text{g}^\circ\text{pH}^{-1}$		0. 69		0. 02	
II 吸附量 $\mu\text{g}^\circ\text{g}^{-1}$	18. 60	19. 16	19. 44	19. 46	19. 47
变化率 $\mu\text{g}^\circ\text{pH}^{-1}$		2. 67		0. 85	
III吸附量 $\mu\text{g}^\circ\text{g}^{-1}$	18. 60	19. 16	19. 44	19. 46	19. 47
变化率 $\mu\text{g}^\circ\text{pH}^{-1}$		3. 53		0. 34	

参 考 文 献

吴月显 . 1993.中国东部玄母岩区母岩及土壤元素含量变化规律研究.环境科学进展 , 1(5): 28~ 32
杨国治,夏家琪 ,戎 捷 . 1979.土壤中汞的固定与释放的初步研究 .土壤学报 , 16(1): 38~ 43
林玉锁 . 1994. Langmuir, Temkin和 Freundlich方程应用于土壤吸 附锌的比较 .土壤 , 26(5): 269~ 292
唐永奎 ,刘育民编 . 1987.环境学导论 .北京: 高等教育出版社 , 195
Kiurihurgh D G, Tackson M L. 1978. Adsorptions of Hg^{+} by iron Hydrous oxide ged. Soil Soc Amer J, 42 45~ 47
Newton D W, Ellis R, Jr, et al. 1976. Effect of pH and complex formation on mercury(II) adsorption by bentonite. J Environ Qual, 5(3): 251~ 254

STUDIES ON THE CHARACTERISTICS
OF MERCURY ADSORPTION TO THREE TYPES
OF SOIL IN SOUTH CHINA

You Zhilin¹ Luo Zhigang²

(1 Dept. of Land Resources and Environmental Science;

2 College of Science, South China Agr. Univ. , Guangzhou, 510642)

Abstract

Mercury adsorption was conducted with Ca-saturated soils and in 0. 005mol /L CaCl₂-solution. The results of mercury adsorption to three types of soils developed from different parent materials were fitted to three isothermal adsorption equations, i. e. , Langmuir, Freundlich, Temkin, respectively, among which Langmuir and Freundlich equation were better fitted. The constants of each equation calculated from the experimental data could indication well the characteristics of soil sadsorption. The adsorption rate varied greatly among the three types of soils. The results indicated that the kinetics of mercury adsorption could be fitted to the first order chemical kinetic equation $C=C_0e^{-Kt}$. The adsorption of mercury decreased as temperature and acidity of the system increased.

Key words: red soil; mercury; specific adsorption