

高含沙水体中黄土吸持和释放铜的机理

张岚, 倪晋仁*, 孙卫玲, 赵蓉 (北京大学环境工程系水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871, Email: nijinren@iee.pku.edu.cn)

摘要: 研究了高含沙体系中不同环境因素条件下黄土中铜的吸持和释放机理. 实验结果表明, 黄土对铜的专性吸附和对铜的碳酸盐、氢氧化物等的沉淀作用很强, 使黄土对铜有很强的吸持能力. 黄土中铜的吸持量随着水体离子强度的增加而减小, 且支持电解质阳离子电荷数不同对铜吸持的影响也不同. 黄土中吸持的铜在中性盐溶液中释放率小于 4%, 且随溶液离子强度的增加而增加. pH 是影响铜释放的最重要因素, 酸性溶液中铜的释放量大于 70%, 铜释放量随释放溶液 pH 的降低而增加. 水土体系 pH 恒定时, 铜吸持量相同的等量黄土, 释放溶液体积越多, 铜的释放量和释放率越高; 相同含沙量条件下, 吸持量越大, 释放量和释放率也越大.

关键词: 黄土; 铜; 吸持; 释放; 离子强度; pH

中图分类号: X522 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2003)03-06-0079

Copper Sorption and Desorption by Loess in Water-Sediment Systems

Zhang Lan, Ni Jinren, Sun Weiling, Zhao Rong (The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China E-mail: nijinren@iee.pku.edu.cn)

Abstract: A series of experiments were designed to investigate copper sorption and desorption by loess in hyper-concentrated sediment systems. The results demonstrate that loess had large copper sorption capacity because of its specific adsorption and precipitation of carbonate and hydroxide. Copper sorption decreased with increasing ionic strength of solution, but the effects of varying cationic charge of supporting electrolyte were still detected. Less than 4% of copper was desorbed in the neutral saline solution, and increased with increasing ionic strength of solution. The pH was the most dominant factor on copper desorption. More than 70% of copper can be desorbed in the acid solution, and copper desorption increased with the decrease of solution pH. When pH of solid-liquid system was fixed, copper desorption from equivalent loess increased with the increase of solution volume, and copper desorption in the same sediment concentration increased with the adsorptive capacity.

Keywords: loess; copper; sorption; desorption; ionic strength; pH

流域内部的工业发展必然使得排入河流的工业污染物增多. 近年来, 河流中重金属与水体沉积物的固液界面作用已引起人们的极大关注, 成为当今水环境化学所瞩目的研究内容, 对水环境保护和治理具有重要意义. 过去的研究大多针对低含沙水流展开, 取得了大量理论和实践成果. 而黄河年输沙量和泥沙浓度均居世界之首^[1], 多年平均含沙量为 37 kg/m^3 , 实测的最大含沙量高达 1600 kg/m^3 . 一般认为含沙量接近或大于 100 kg/m^3 时就可视为高含沙水流. 与低含沙水流相比, 高含沙水流的物理、化学和生物特性都将发生极大地变化^[2]. 在特定的水化学条件和来沙条件下, 进入水体的众多

种污染物大部分被泥沙吸附^[3], 在外界条件发生变化时重金属的释放作用以及所引起的局部二次污染风险不可低估^[4,5]. 为此, 本文以黄河高含沙水流为研究背景, 以黄河中游泥沙的主要来源——马兰黄土为吸持剂, 对铜在高含沙水体中的吸持与释放机理进行了研究, 为高含沙水流发生二次污染的环境风险分析提供理论依据.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G1999043603)

作者简介: 张岚 (1977 -), 女, 硕士研究生, 主要从事水环境化学研究.

收稿日期: 2002-07-12; 修订日期: 2002-08-31

* 通讯联系人

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验所用黄土(中径 0.04 mm)自然风干后机械磨碎,过筛(0.076 mm),该黄土的基本化学

组成见表 1.

实验所用试剂均为优级纯或分析纯,所有玻璃容器及塑料容器均用 10 %稀硝酸浸泡 24h,并用去离子水清洗.

表 1 黄土化学组成¹⁾

Table 1 Chemical compositions of loess

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	烧失量	碳酸盐
比/ %	66.5	2.5	4.45	3.02	1.72	2.51	2.25	0.08	0.64	0.20	5.58	3.91

1) 烧失量采用重量法测定,其它组分均采用 ICA-P-9000SP 型等离子直读光谱(Jarrell-Ash 公司)测定.

1.2 实验方法

吸持实验:根据不同的含沙量,分别称取相应量土样加至若干 100 mL 离心管中,加入 25 mL Cu(NO₃)₂ 溶液,25 ± 1 °C 下恒温吸持 2 h,4000 r/min 离心 10 min 后,移去上清液,用原子吸收仪(Aalytic Jena AG)测定上清液中铜离子浓度,再用差减法计算 Cu²⁺ 吸持量.

形态提取实验:吸持 Cu²⁺ 后的土样采用 Tessier 逐级提取法^[6]提取可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物结合态铜.

释放实验:吸持实验后,将离心管倒置在滤纸上,吸干离心管壁中平衡液,土样称重,求得残留在土壤中的平衡液质量,计算得残余液中铜的量,再在土样中添加 25 mL 不同释放溶液(盐溶液或酸溶液),在 25 ± 1 °C 下恒温振荡 4 h,离心后测定上清液中释放的 Cu²⁺ 浓度,用差减法计算不同条件下 Cu²⁺ 的释放量.

2 结果与讨论

2.1 Cu²⁺ 在黄土中的吸持规律

2.1.1 离子强度对 Cu²⁺ 吸持的影响

重金属吸附实验一般都采用添加支持电解质的方法来消减重金属初始浓度不同造成的影响,使体系离子强度维持在恒定值.前期实验中不同吸持质对黄土中铜吸持的研究结果表明^{*[7]},在铜液初始浓度较高时,SO₄²⁻ 及 Cl⁻ 的存在会大大促进黄土对铜的吸持.为此本实验在含沙量(*S* 表示)为 100 kg/m³ 条件下,分别以 NaNO₃ 和 Ca(NO₃)₂ 2 种硝酸盐为支持电解质控制离子强度范围在 0 ~ 0.5 mol/L 内进行等温吸持实验,分析不同离子强度对黄土吸持 Cu²⁺ 的影响.

图 1 表明,相同铜液初始浓度下,离子强度越大,平衡液铜浓度越大,吸持量越小.各离子强度下吸持等温线相似,只是等温线随离子强度的增加而向下移动.同时,相同铜液初始浓度下,Ca(NO₃)₂ 为支持电解质时平衡液 Cu²⁺ 浓度明显高于 NaNO₃ 为支持电解质时的平衡液 Cu²⁺ 浓度,而且铜的吸持量随 Ca(NO₃)₂ 浓度的增加而下降的幅度比 NaNO₃ 大.在实验离子强度范围(0 ~ 0.5 mol/L)内,NaNO₃ 为支持电解质,下降百分比最大不超过 1%;而 Ca(NO₃)₂ 作为支持电解质,下降百分比最大不超过 4%.此结果和一般低含沙水体中离子强度的影响规律相似^[8],均随着支持电解质浓度的增加,也就是溶液离子强度的增加,重金属吸持量减少.

一般来说,重金属的吸持随着电解质浓度的增加而减少可能有以下 3 个原因:① 高浓度的电解质阳离子与 Cu²⁺ 对有效粘土表面的竞争;② 由于离子强度的增加,在吸持前 Cu²⁺ 的活度减少;③ 离子对和络合物的形成.黄土吸持铜中支持电解质主要以前 2 种作用对吸持产生影响.支持电解质中的阳离子 Ca²⁺ 比 Na⁺ 的影响大,因为价态高的 Ca²⁺ 更容易发生加和反应,占据黄土表面的部分活性电位,降低表面的负电荷,使对 Cu²⁺ 的吸附活性点位减少,降低土壤对 Cu²⁺ 的吸附^[9].因此,Ca²⁺ 等碱土金属对 Cu²⁺ 在土壤中的化学行为影响相对较大,而 Na⁺ 等碱金属对土壤中重金属的化学行为影响较小.在固液体系重金属的迁移转换研究中,离

* 张岚.高含沙水体中环境因子对黄土吸持和释放铜的影响.北京大学硕士研究生学位论文,2002:41~47.

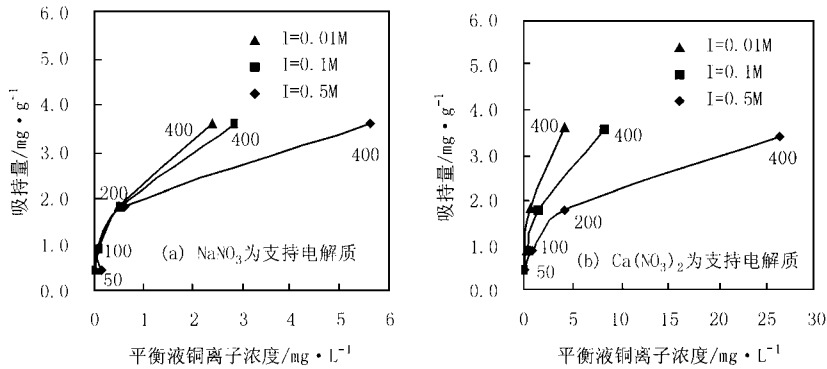


图 1 不同支持电解质下的等温吸持曲线

Fig.1 Sorption isotherms with different supporting electrolytes

子强度大多采用 0 ~ 0.05 mol/ L 范围^[10,11],支持电解质的加入与否对铜的吸持影响甚微.故后续的吸持实验不加支持电解质来调节离子强度的差异.

2.1.2 Cu²⁺ 在黄土中吸持规律

选取含沙量 100 kg/ m³ 进行等温吸持实验.实验结果表明,吸持量随铜液初始浓度的增大而增加.铜液初始浓度较低时,随初始浓度增加,吸持量迅速增加;初始浓度较高时,随初始浓度的增加,吸持量的增加变缓,并逐渐趋于一个饱和值,即曲线趋平(见图 2).

随着重金属离子浓度的增大,黄土对重金属的吸持量增大,这是因为当重金属离子浓度增大时,它们与土壤表面碰撞的机会增多,有更多的吸附机会;同时重金属离子水解形成的羟基金属离子也增加,因为粘性颗粒和氧化物对

羟基金属离子有较大的亲和力,通过羟基作为配位键桥,使羟基金属离子与氧化物表面发生键合,相当于氧化物表面扩大,进一步吸附更多的金属阳离子,因而羟基金属离子比金属本身更易被吸附^[12];另外溶液中 Cu²⁺ 浓度的增加促进了离子交换、络合或沉淀反应的进行,从而使土壤对重金属的吸持量增大.

黄土中吸持铜的形态提取实验结果表明,碳酸盐结合态在整个铜的吸持量中占主导地位,其形态比例占 90 % 以上,这主要是由于黄土富含碳酸盐和水体的偏碱性对碳酸盐的沉淀和共沉淀作用十分有利,Cu²⁺ 在 pH > 5 的情况下就会产生水解沉淀,与 OH⁻、CO₃²⁻ 作用,使大量的 Cu²⁺ 从液相转向固相,因而碳酸盐结合态含量较高,所占比例较大.

2.2 黄土中铜的释放规律

2.2.1 Cu²⁺ 在中性盐溶液中的释放情况

含沙量为 100 kg/ m³ 条件下,黄土吸持一定 Cu²⁺ 后,释放实验仍维持含沙量不变,采用不同浓度的 CaCl₂ 溶液来释放黄土中吸持的铜.由表 2 数据可知,相同 Cu²⁺ 吸持量,黄土中 Cu²⁺ 的释放量随着释放溶液离子强度的增加而增加.同时,释放量随黄土中铜离子吸持量增加而增加,而释放率(黄土中铜释放量占吸持量的百分比)随之减少.

本实验还研究了相同吸持量和离子强度(1.0 mol/ L) 条件下不同释放溶液(NaNO₃、Ca(NO₃)₂和 CaCl₂) 对黄土中 Cu²⁺ 释放的影响.

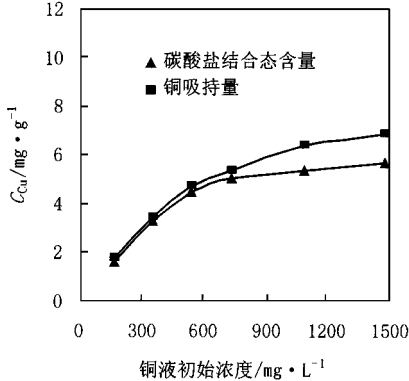


图 2 吸持量与铜液初始浓度的关系

Fig.2 Relationship between copper sorption and initial copper concentration

结果表明,相同离子强度下,释放溶液为CaCl₂时黄土中铜的释放量最大,Ca(NO₃)₂其次,NaNO₃最小.这说明,释放液的阴、阳离子对Cu²⁺的释放均有影响.Ca²⁺的影响大,而Na⁺的影响相应较小;Cl⁻比NO₃⁻影响大.但是总得来说,中性盐溶液中Cu²⁺的释放量很小,释放率都不超过1%.

表2 不同吸持量下的释放量及释放率
Table 2 Desorption capacity and desorption rate
under different adsorptive capacity

铜液初始 浓度/ mg·L ⁻¹	吸持量 / mg·g ⁻¹	释放溶液 CaCl ₂ / mol·L ⁻¹	释放量 / mg·g ⁻¹	释放率 / %
90	0.809	0.01	4.4 × 10 ⁻⁵	0.0054
	0.818	0.05	1.9 × 10 ⁻⁴	0.0239
	0.818	0.50	1.5 × 10 ⁻³	0.1810
380	3.450	0.01	1.1 × 10 ⁻⁴	0.0032
	3.443	0.05	1.6 × 10 ⁻³	0.0168
	3.454	0.50	9.7 × 10 ⁻³	0.1020

金相灿*的研究结果表明,悬浮物浓度为0.05g/L时,被悬浮物吸附的铅、铜、锌在0.05 mol/L Ca²⁺离子作用下,可以重新释放出来,它们最大解吸百分比分别为12.2%、46.7%和78.3%,解吸量随着重金属吸持量的增加而增加,同时随着解吸溶液离子强度的增加,解吸量也增加.低含沙水体中重金属吸持以吸附为主,能与解吸溶液中阳离子进行离子交换,故重金属解吸百分比比较大.然而,在高含沙水体中重金属吸持以沉淀为主,很难被阳离子所解吸,因此释放百分比很低.

2.2.2 酸性溶液下黄土中铜的释放

由前面的结果可知,在中性盐溶液中被黄土吸持的Cu²⁺释放率很低.因此,本文还讨论了各种酸性条件下黄土中铜的释放情况.在实际过程中,工厂可能排放酸性较强的废水,在排放口附近形成酸性环境,影响底泥中重金属的释放.

(1)强、弱酸对黄土中铜释放的影响 本文采用硝酸和醋酸分析不同pH值对黄土中铜释放的影响,模拟瞬时点源对河流重金属污染情况.在100kg/m³含沙量下,首先黄土先吸持一定量Cu²⁺,然后用不同pH值的硝酸和醋酸释放黄土中的铜,测定其释放速率.此处仅以醋酸

(pH=3.0)为例.

如图3(a)所示,在释放过程中,开始一段时间铜释放量逐渐增大,大约10min左右达到最大值,然后水相中Cu²⁺浓度增加量开始减少,4h后逐趋于平衡状态.这是因为土样在新环境条件下重金属结合形态有所变化;而且刚开始时,固液2相中存在较大的浓度差,故释放速率较大.随着水相中Cu²⁺含量的增加,黄土颗粒对水相中Cu²⁺又有吸持作用,并且吸持速率大于释放速率,使得水相中铜离子浓度增加量逐渐减少,之后吸持速率等于释放速率,溶液中Cu²⁺浓度趋于不变.

相同吸持量下,强酸和弱酸为释放溶液时均表现为随着溶液pH值降低,铜的释放量增加的趋势.而且随着黄土中铜吸持量的增加,酸性溶液中铜的释放量和释放率均增加.

相同pH下,弱酸中铜的释放量和释放率都明显高于强酸,这是因为强酸的电离常数大,几乎能完全离解出H⁺;而弱酸只能部分电离,醋酸在水中以HAc、Ac⁻2种形式存在,沉淀溶解或离子交换过程中,HAc能进一步离解出[H⁺],从而释放更多的重金属离子.

在强酸和弱酸浓度相同的条件下,浓度较低时,弱酸溶液释放后体系pH较低,对铜的释放量比强酸溶液大;浓度较高时,强酸溶液释放后体系pH较低,对铜的释放量高于弱酸溶液.这是因为强酸的强氧化性,可能还氧化了土壤中其它组分,使强酸溶液中铜的释放量小于弱酸,但随着酸浓度的增加,最终释放体系中强酸溶液能维持在更低的pH条件下,铜的释放量大幅度增加,从而高于弱酸溶液的释放量.

(2)酸性缓冲体系对黄土中铜释放的影响 以NaAc-HAc缓冲体系为释放溶液,维持水土体系在稳定pH值,研究恒定pH条件下黄土中铜的释放情况.酸性缓冲体系下释放15min时,释放率已达到70%以上(图3b).这表明黄土中碳酸盐成分不仅含量高,而且结合疏松,易于提

* 金相灿.黄河中游悬浮物对铅、铜、锌的吸附和解吸.北京大学硕士研究生论文,1982:24~52.

取.与强酸不同,NaAc-HAc 缓冲体系的 pH 基本恒定,释放出来的 Cu^{2+} 不被重新吸持,故释放速率曲线逐渐趋于稳定.同时,NaAc-HAc 缓冲溶液 pH 值越低,黄土中铜的释放速度越快,释放量越大.

相同铜吸持量黄土,添加不同体积,相同 pH 值的 NaAc-HAc 缓冲溶液,来模拟不同含沙量条件下的重金属释放情况.实验结果表明(见图 4),释放溶液体积越多,即含沙量越小,水体中铜释放浓度越低,而黄土中铜的释放量和释

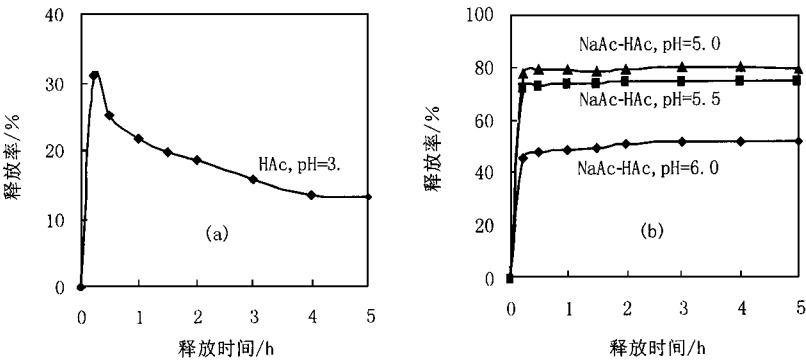


图3 酸性溶液中释放速率曲线
Fig. 3 Desorption rate curve in the acid solution

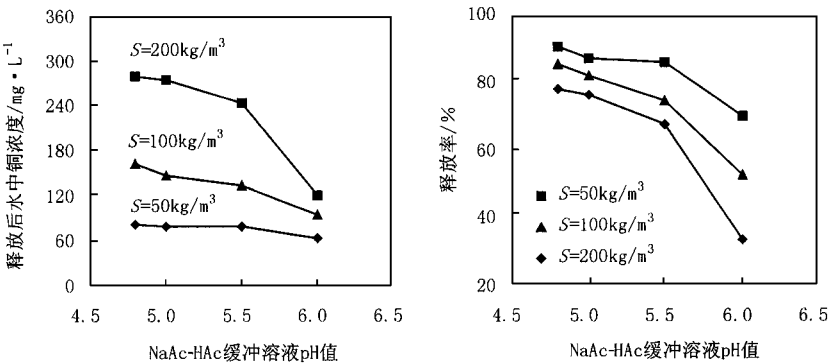


图4 不同含沙量下 pH 和铜释放的关系
Fig. 4 Relationship between pH and copper desorption under different sediment concentration

表3 不同酸溶液下黄土吸持铜的释放情况						
Table 3 Copper desorption from the loess in the acid solution						
释放酸溶液 浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	释放 溶液	吸持量 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	释放溶液 的 pH	释放量 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	释放后 体系 pH	释放率 / %
0.1	HNO_3	1.61	1.00	1.44	1.32	89.4
	HAc	1.62	2.87	1.28	3.93	78.9
0.01	HNO_3	1.61	2.00	0.040	6.33	2.48
	HAc	1.61	3.37	0.394	5.99	2.43
0.001	HNO_3	1.63	3.00	0.022	6.63	1.37
	HAc	1.62	3.87	0.078	6.29	4.82

放率越大.

吸持实验中铜液初始浓度不同,使等量黄土中铜吸持量不同.添加等体积 NaAc-HAc 缓冲液,研究不同吸持量下重金属的释放.实验结

果表明,黄土中铜的吸持量越大,NaAc-HAc 缓冲溶液中铜的释放量越大,释放率也越大.这也说明黄土虽然对重金属有很大的吸持容量,有很强的自净能力,但同时也是巨大的潜在污染.

3 结论

由于黄土富含碳酸盐,在高含沙水体中黄土对铜有很强的吸持能力.相同铜液初始浓度下,随着支持电解质离子强度(硝酸盐为支持电解质)的增加, Cu^{2+} 平衡浓度增加,吸持量稍有减小,且支持电解质为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 时的影响大于 NaNO_3 . 离子强度的影响和低含沙水体中表现相同的规律.

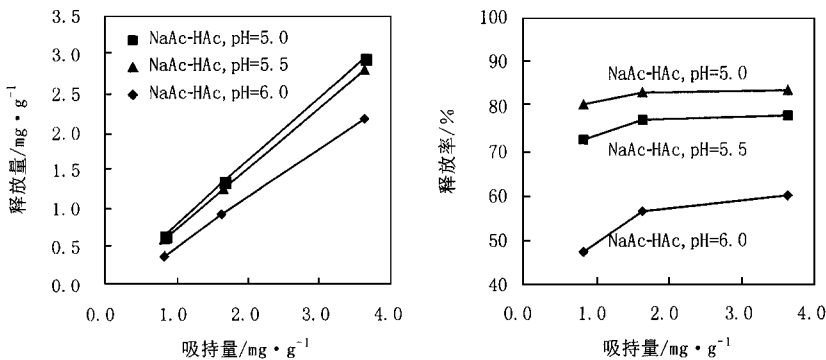


图 5 不同吸持量下 pH 和铜释放的关系

Fig.5 Relationship between pH and copper desorption under different adsorptive capacity

高含沙水体中,中性盐溶液作为释放溶液,黄土中吸持铜的释放量随溶液离子强度的增加而增加,但数量级很小,不超过 4%。酸性溶液能大量释放黄土中吸持的铜,其释放量达 70%以上;且表现为释放溶液 pH 越低,铜释放量越大。水土体系 pH 恒定时,铜吸持量相同的黄土,添加释放溶液体积越多,释放后水体中铜浓度越低,而铜的释放量和释放率越高;相同含沙量下,吸持量越大,释放量和释放率也越大。而在低含沙水体中,中性盐溶液中重金属的解吸率就很大。

在黄河高含沙体系中泥沙对水体中重金属污染有很强的吸持容量,自净能力很强。离子强度的变化对泥沙对重金属的吸附和释放影响不大,但是若局部河段或支流中 pH 改变,泥沙中重金属大量释放,可能使局部河段水体中铜浓度超过水质指标,对环境产生一定的威胁。

参考文献:

1 钱宁主编. 高含沙水流运动. 北京:清华大学出版社, 1989. 1~11.

2 Zhang J, Huang W W. Dissolved Trace Metals in the Huanghe: the Most Turbid Large River in the World. Wat. Res., 1993, 27(1): 1~8.

3 陈静生主编. 水环境化学. 北京:高等教育出版社,1987. 129~190.

4 Eick M J, Naprstek B R, Brady P V. Kinetics of Ni(II) sorption and desorption on Kaolinite: residence time effects. Soil Science, 2001, 166(1): 11~17.

5 Krishnamurti G S R, Huang P M, Kozak L M. Sorption and desorption kinetics of cadmium from soils: influence of phosphate. Soil Science, 1999, 164(12): 888~898.

6 Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. Anal. Chem., 1979, 55: 844~851.

7 张岚,孙卫玲,赵蓉等. 添加不同化合态结合的铜离子对其在黄土中吸持及形态的影响. 环境化学, 2002, 20(3): 224~229.

8 金相灿主编. 沉积物污染化学. 北京:中国环境科学出版社,1992. 147~250.

9 石太宏,汤兵. 活性炭吸附水中 Zn^{2+} 及其配合物的特征研究. 工业水处理, 2000, 20(10): 12~15.

10 Wu J, Laird D A, Thompson M L. Sorption and desorption of copper on soil clay components. Journal of Environmental Quality, 1999, 28(1): 334~338.

11 Irena D A. Adsorption and desorption of Cu at high equilibrium concentration by soil and clay samples from Bulgaria. Environmental Pollution, 1995, 87(1): 17~21.

12 王果. Cu、Cd 在 2 种土壤上的吸附特征. 福建农业大学学报, 1995, 24(4): 436~441.