南海沉积物吸附等温线的定量处理*

THE QUANTITATIVE TREATMENT OF EXCHANGE ADSORPTION ISOTHERMS OF SURFACE LAYER SEDIMENT FROM THE SOUTH CHINA SEA

田玉红[1]　张正斌[2]　刘莲生[2]　霍　杰[3]

([1] 广西工学院轻纺化工系　柳州 545005)
([2] 青岛海洋大学 266003)
([3] 柳州机车车辆工厂 545007)

关键词　沉积物,吸附等温线,交换常数 K

海水中液-固界面间的交换吸附对微量元素的存在形式和分布及生物可给性起着决定作用,具有广大表面的海底沉积物对微量金属的交换吸附已被广泛认为是使微量金属在海水中保持痕量浓度的主要原因。国内外也有不少对沉积物界面特性的研究报道[1~9]。但大多从人工混合物、河流湖泊沉积物、河口及港湾沉积物对微量元素的交换反应总结得到,有关深海大洋的沉积物的化学研究还较少,尤其对于南沙海域这样的几千米深处的海底沉积物的吸附能力的研究还是一个空白。作者对南海表层沉积物吸附等温线进行了定量研究。

1　实验

1.1　样品的采集及处理

沉积物是在"八五"国家专项"南沙群岛及其邻近海区综合科学考察"的 1993 年 11~12 月第一航次采集的(图 1)。表层沉积物用抓斗采泥器采集,取其中心部分,密封于双层塑料袋(尽量挤出空气),冷冻带回实验室。

沉积物样品,作者用 3 种方式来处理[8]:(1) 原始样。将样品自然干燥,研磨过筛,取 40~80 目样品备用。(2)盐酸处理样。将一定量的沉积物样品和一定量的蒸馏水混合,用盐酸来调节悬浊液的 pH 值,浸泡搅拌 1 d,然后将样品用蒸馏水洗至 pH = 4,抽滤,自然干燥,研磨过筛,取 40~80 目样品备用。(3)过氧化氢处理样。在一定量的沉积物样品中加入 30 % 的过氧化氢和 0.02 mol/L 的硝酸溶液,置于 85 ± 2 ℃水浴中 2 h,然后再加入 30 % 的过氧化氢和 0.02 mol/L 的硝酸溶液,再置于 85 ± 2 ℃的水浴中 2 h,最后将样品用蒸馏水洗涤,抽滤,自然干燥,研磨过筛,取 40~80 目样品备用。

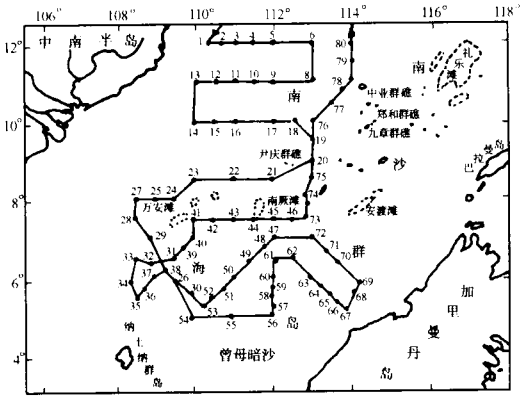

图 1　南沙海区综合科学考察站位

1.2　试剂及实验设备

试剂全部使用分析纯,海水取自青岛鲁迅公园附近海域高潮时,沉降过滤后备用。

自制往复式水浴恒温振荡器,PE-3030 型原子吸收分光光度计。

1.3　实验方法

1.3.1　准确称量一系列沉积物样品 0.100 0 ± 0.000 2 g 于 250 ml 干燥的具塞三角瓶中。

1.3.2　加计算好的过滤海水,调节溶液的 pH 值

* "八五"国家专项"南沙群岛及其邻近海域综合科学考察"资助项目 85-927-04-03 号。
收稿日期:1998-11-20;修回日期:1999-01-28

相同，各加不同量的铜工作溶液，使总体积为 100 ml，使铜的浓度系列地和均匀地分布在某一范围。

1.3.3　将三角瓶于 25 ℃恒温水浴中振荡 2.5 h，过滤，测滤液的 pH 值。

1.3.4　用 1∶9 的盐酸溶液淋洗吸着在固体颗粒上的铜，用原子吸收分光光度计测定淋洗液和平衡液的浓度，绘制吸附等温线。

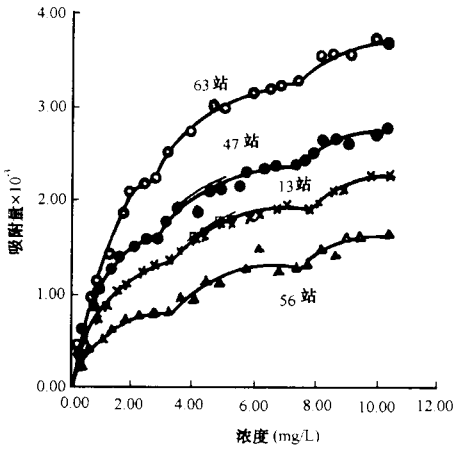

图 2　相同 pH 条件下铜离子在南海各位沉积物上的吸附等温线

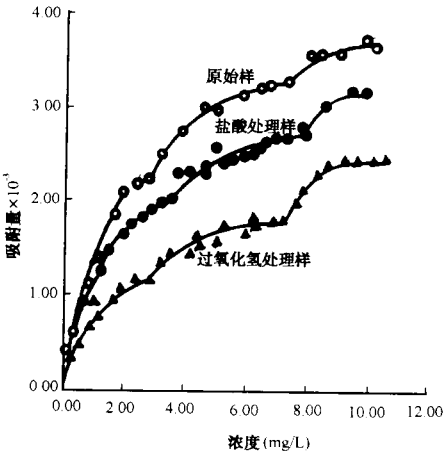

图 3　相同 pH 条件下铜离子在 63 站经不同方式处理后的沉积物吸附等温线

2　结果与讨论

2.1　沉积物吸附等温线

我们选择了南海 13 站、47 站、56 站、63 站 4 个站的表层沉积物样品及 63 站的盐酸处理样和过氧化氢处理样作为吸附剂与铜离子进行了等温交换。在控制 pH = 5.65 ± 0.05，温度为 25 ℃的条件下，其吸附等温线分别如图 2 和图 3。

从图 2 我们可以看出，各个站位在相同 pH 条件下，它们的吸着能力不相同，这可以从同一平衡浓度下的吸附量看出。同一平衡浓度下，63 站的吸附量最大，即 63 站的吸附能力最高，其后是 47 站、13 站，56 站的吸附能力最低，吸附能力从大到小的顺序依次为：63 站 > 47 站 > 13 站 > 56 站。这与 4 个站位沉积物的组成是对应的。沉积物的吸附能力与它的组成密切相关，沉积物的成分中有机物、粘土矿物、水合氧化物是吸附活性成分，尤其是有机物的含量虽然很少，但它包裹在沉积物表面对吸附作用起着十分重要的作用。从表 1 可以看出，4 个站位的沉积物的组成和沉积环境相差甚远，尤其是有机物的含量相差很大，这就决定它们之间的吸附能力的差别。

从图 2、图 3 还可以看出 6 条吸附等温线皆为台阶型吸附等温线，说明与河口沉积物和近岸沉积物一样，南海表层沉积物的吸着作用也存在着分级离子/配位子交换作用[2,8,9]。

图 3 为 63 站经不同方式处理后的沉积物样品对铜离子的吸附等温线。根据同一平衡浓度下的吸附量，我们也可以看出不同方式处理的沉积物样品的吸附能力不同，吸附能力从大到小的顺序依次为：原始样 > 盐酸处理样 > 过氧化氢处理样。

表 1　各站位沉积物的组成

站号	底深 (m)	有机碳含量 (%)	粘土含量 (%)	站位情况描述
13	665	2.02	23	靠近中南半岛，海水较深
47	2 038	2.40	–	海水很深，远离大陆，具有大洋特征
56	105	1.52	13	位于南部陆架区，海水较浅
63	1 883	2.68	23	位于北康暗沙东北域，具大洋特征

2.2 吸附等温线的定量处理

作者对南海表层沉积物对铜离子的吸附等温线做了定量处理。通过分级离子/配位子交换吸附等温式，我们可以定量的算出各级交换常数 K_i[2,9]。

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^{N} iK_i\alpha_M^i}{1+\sum_{i=1}^{N} K_i\alpha_M^i} \quad (1)$$

式中，θ 为离子/配位子交换平衡时固体表面上的平均交换数；$K_i(i=1,2,\cdots\cdots N)$ 为各级交换产物的生成常数；α_M 为吸附质的吸附平衡浓度，mg/L。

$$\theta = \frac{K_1\alpha_M + 2K_2\alpha_M^2 + 3K_3\alpha_M^3}{1+K_1\alpha_M + K_2\alpha_M^2 + K_3\alpha_M^3} \quad (2)$$

将上述公式变形得：

$$\frac{\theta}{(1-\theta)\alpha_M} = K_1 + \frac{K_2(2-\theta)\alpha_M}{1-\theta} + \frac{K_3(3-\theta)\alpha_M^2}{1-\theta} \quad (3)$$

假设 K_3 比 K_2 小几个数量级，在低浓度时忽略(3)式最后一项得：

$$\frac{\theta}{(1-\theta)\alpha_M} = K_1 + \frac{(2-\theta)\alpha_M}{1-\theta}K_2 \quad (4)$$

做 $\frac{\theta}{(1-\theta)\alpha_M}$ $\frac{(2-\theta)\alpha_M}{1-\theta}$ 图，由直线的截距和斜率即可求得 K_1 和 K_2。

$$式中\ \theta = \frac{交换量}{一级饱和交换量} \quad (5)$$

公式(1)亦可变型得：

$$\frac{\theta - K_1(1-\theta)\alpha_M}{(2-\theta)\alpha_M^2} = K_2 + \frac{(3-\theta)\alpha_M}{2-\theta}K_3 \quad (6)$$

做 $\frac{\theta - K_1(1-\theta)\alpha_M}{(2-\theta)\alpha_M^2}$ $\frac{(3-\theta)\alpha_M}{2-\theta}$ 图，即可求得 K_2，K_3，作者将实验条件和实验数据代入公式(4)和公式(6)即可求得每种交换剂上的 K_1，K_2，K_3。

由表中可以看出，每个站位的交换常数 K 值是不同的，吸附能力越大，K 值越大。

3 小结

综上所述，可得如下结论：(1)铜离子在沉积物上的吸附等温线皆为台阶型等温线，说明吸着行为存在着分级离子/配位子交换反应；(2)由于各站位沉积物的组成不同，沉积物的吸附能力相差较大，且同一站位不同方式处理过的沉积物样品的吸附能力也不同。将吸附等温线进行了定量处理，吸附能力越大的样品，其交换常数 K 值也越大。

表 2 铜离子在不同站位沉积物上的 K_i 值

站位	K_1	K_2(斜率) ($\times10^{-2}$)	K_2(截距) ($\times10^{-2}$)	K_3 ($\times10^{-3}$)
63	1.61	9.58	12.81	4.34
47	1.24	7.74	9.23	2.25
13	1.07	6.65	7.10	2.36
56	0.88	5.01	6.06	9.00

表 3 铜离子在同一站位(63 站)不同处理方式的沉积物样品上的 K_i 值

处理方式	K_1	K_2(斜率) ($\times10^{-2}$)	K_2(截距) ($\times10^{-2}$)	K_3 ($\times10^{-3}$)
原始样	1.61	9.58	12.81	4.34
盐酸处理样	1.20	6.89	7.51	2.52
过氧化氢处理样	1.07	5.82	5.60	1.39

参考文献

1 田玉红。广西工学院学报，1998，9(3)：71～75
2 张正斌、刘莲生。海洋物理化学。北京：科学出版社，1989。811。
3 沈学优、陈曙光、王 烨等。环境污染与防治，1998，**20**(3)：15～18
4 郑 红、汤鸿霄。环境化学，1998，**17**(5)：473～479
5 吕 昕、张晓健、翟福平。环境化学，1998，**17**(1)：34～37
6 许 坤、姜兆春、贾智萍。环境化学，1998，**5**(3)：276～279
7 金相灿、程振华、徐南妮等。有机化合物污染化学——有毒有机物污染化学。北京：清华大学出版社，1990。306
8 Zhang Zhengbin (Editer in Chief). Estuarine and Marine Chemistry of Huanghe Estuary. Beijing: China Ocean Press, 1993.457
9 Zhang Zhengbin and Liu Liansheng. Theory of Interfacial Step-wise Ion/Coordination Particle Exchange and Its Application, Beijing: China Ocean Press, 1985.375