

高岭土吸附稀土元素的实验研究

万鹰昕^{1,2,3*}, 刘丛强¹

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 北京联合大学应用文理学院, 北京 100083)

摘要:为更好了解粘土矿物对稀土元素(REE)的吸附及其控制因素,进行了不同溶液介质条件(平衡时间、REE 含量、pH = 3 ~ 6.5) $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 高岭土对 REE 吸附的系列实验。结果表明:稀土在较短时间内(24 h)吸附/解吸过程达到平衡;Langmuir 吸附等温线能模拟 REE 在高岭土上的吸附,总的趋势是 REE 含量越高,分馏越不明显;此外,pH 对 REE 吸附和分馏有很大影响,REE 分配系数随 pH 值增加而增加,且在 pH 近中性时,出现了明显的重稀土比轻稀土更多的被吸附。

关键词:土壤学;高岭土;吸附;分配系数;稀土

中图分类号: 0614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4343(2004)04-0507-05

稀土元素(REE)因其相似而又具有系统差异的化学性质,被广泛用于示踪许多地球科学研究领域中的物质来源和演化过程。此外,镧系元素既是核裂变的重要产物,也是三价锕系元素的地球化学相似体,探讨 REE 与粘土-水系统相互作用的不同方面与高含量放射性废物的处理问题密切相关。作为核废料仓库填充物质的粘土矿物应用的研究促进了粘土-水界面相互作用的研究^[1~3]。且目前通过水体悬浮物吸附态 REE 组成变化分析研究水/微粒界面作用 REE 分异现象的工作不少,但至今进行的胶体或其他微粒吸附 REE 的实验研究不多,对所观察到的水体 REE 及其他微量元素分布变化多样性的解释仍缺乏实验依据。为此,本文进行了在不同物理化学条件(如反应时间、REE 含量、pH 值),REE 在高岭土/水界面的分配,其主要目的是通过系统研究更深入理解水/粒界面作用影响微量元素分异的机制。

1 实验

1.1 材料

实验用水由 Milli-Q 纯化装置获得。试剂为分析纯或更高级别。聚乙烯瓶在使用前用酸(20% HNO_3)浸泡过夜后用超纯水彻底冲洗,在洗的过程

中残存的酸经由烘箱烘干去除。所有溶液和悬浊液的 pH 用 Orion CHNO 60 电极在 Orion Model 818 pH 计上测量。

吸附实验在配制的合成溶液中进行,合成溶液包括高岭土和稀土溶液。高岭土为苏州高岭土,它的比表面积(BET)和其他一些理化性质已被详细研究过^[4]。其中高岭石的含量经 X 射线衍射半定量分析,可达 88% 以上。用 BET 法测得的比表面积(N_2)为 $41.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。稀土溶液由单个稀土的硝酸盐标准参照北美页岩中稀土含量配制,储存于 $0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 中。

1.2 吸附实验

将稀土储备液加入高岭土悬浊液($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),用不含 CO_2 的稀 NaOH 调成不同 pH 值,溶液最后体积 50 ml,待平衡 24 h 后测上清液 pH 值。由于实验 $\text{pH} \leq 6.5$,受大气 CO_2 影响较小,反应前后的 pH 值经测量相差最大值为 0.2。最后用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤分离固液相,同时用酸解吸滤膜上的 REE,固液相 REE 含量由 ICP-MS 测得。每一系列实验均附有 3 个空白(无高岭土存在且含稀土的溶液和无稀土且高岭土为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液),用空白决定稀土的背景值和分离效率。REE 在高岭土表面的分配系数 D 按下式计算:

收稿日期: 2003-05-15; 修订日期: 2003-08-10

基金项目: 中国科学院重要方向项目(KZCX2-105); 国家杰出青年基金资助项目(49625304)

作者简介: 万鹰昕(1976-),女,江西黎川人,博士研究生;研究方向:环境化学

* 通讯联系人 (E-mail: yingxinwan@21cn.com)

$$D = (C_f - C_b) / C_s$$

式中, C_b 为平衡后不含 REE 的空白中滤膜上 REE 的含量; C_f 为样品平衡后滤膜上 REE 的含量; C_s 为平衡后溶液中的 REE 含量。在计算吸附率时考虑了空白的 REE 含量, 故自动校正了在吸附过程中由器壁引起的吸附和沉淀。

为控制和了解整个实验过程(包括 ICP-MS 分析)的误差, 进行了重现性实验研究(pH = 4.5)。5 次平行实验结果如图 1 所示, 其中稀土分配系数 D 的相对标准偏差除了 Eu 8.4%, Tb 7.6%, Dy 8.2%, Lu 7.6% 外, 其他介于 5.0% 和 6.6% 间。本实验的较小误差容许我们用此实验方法进行 REE 在粘土/水界面分配的研究。

2 结果与讨论

2.1 动力学实验

粘土的吸附/解吸过程平衡与时间的关系研究说明, REE 的胶体吸附/解吸过程的动力学特征复杂, 且平衡时间对于确定吸附实验的稳定吸附含量非常重要。在吸附率-时间变化关系研究中, 我们选择了 pH = 4.5, 因为在 pH 值 4~5 间, 稀土在高岭土/溶液中的配分系数变化最快, 难达到稳定的吸附和解吸平衡, 其结果可应用于较宽的酸碱度范围。从不同稀土的分配系数随时间的变化(图 2)可以看出: REE 在粘土/水界面的分配随平衡时间的增加有相似的变化, 可以分为两个阶段: 在第一阶段, 短时间内(几分钟)稀土快速吸附在高岭土上; 另一阶段为稀土的吸附率随平衡时间缓慢增加, 长时间(24 h)后达到稳定的吸附/解吸平衡。这与以前研究天然的水体悬浮物吸附微量金属的

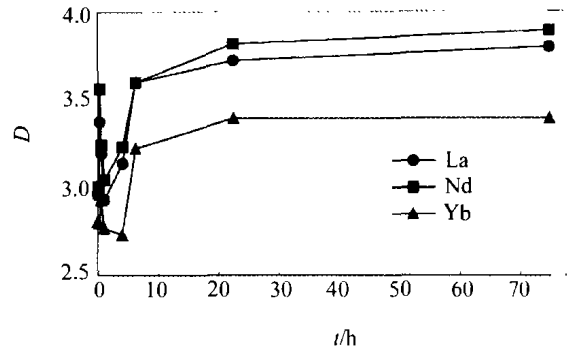


图 2 不同稀土分配系数的平衡时间系列实验

研究结果相似^[5-9], 但却与我们之前研究稀土元素在氢氧化铁胶体/水界面上的吸附/解吸的动力学过程^[10]相反, 这可能是由于氢氧化铁胶体不稳定, 而矿物微粒表面相对稳定造成这种动力学上的差异。稀土元素吸附在高岭土上的配分系数的缓慢增加有可能是稀土元素在粘土微粒上的絮凝和通过扩散, 被吸附的稀土元素与晶格内的金属交换的结果。根据实验结果, 考虑到稀土在粘土/水界面的充分平衡, 本实验采用了 24 h 的平衡时间。这一实验控制时间比 Bonnot-Courtois and Jaffrezic Renault^[11]建议的 10 min 或 Bruque 等^[12]建议的 20 min 要长得多, 但与大多数研究者应用的 24 h 平衡时间相同。

2.2 REEs 吸附等温线

吸附等温线一般用来描述过量的表面与吸着物含量的变化, 比较典型的有 Langmuir 或 van Bemmelen-Freundlich 等温线。Freundlich 等温线曾被用来模拟 Ln 系和锕系吸附在不同的粘土矿物上^[13,14], 也有用 Langmuir 型等温线模拟 Nd 在正长石和方解石上的吸附的报道^[14]。此外, Bradbury 和 Bayens^[15]曾用 2-位点质子迁移非静电表面配合和阳离子交换模型模拟 Eu 在蒙脱土上的吸附。在我们进行的固定 pH 分别为 4.5 和 6.5、REE 含量变化的一系列实验中, 实验数据显示高岭土表面对 REE 有高的亲合性, 实验结果能用 Langmuir 吸附等温线拟合(图 3)。Langmuir 吸附等温线的线性方程式为:

$$c/N = c/N_m + 1/kN_m$$

其中 c 是平衡溶液浓度, N 是单位面积吸附剂吸附的溶质量, N_m 为在可利用表面位点上形成单层覆盖所需的吸附质最大量, k 为与反应相关的常

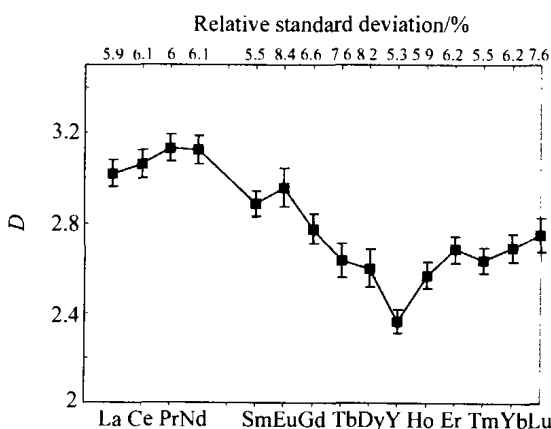


图 1 pH = 4.5 时稀土元素的配分系数(D)重现性

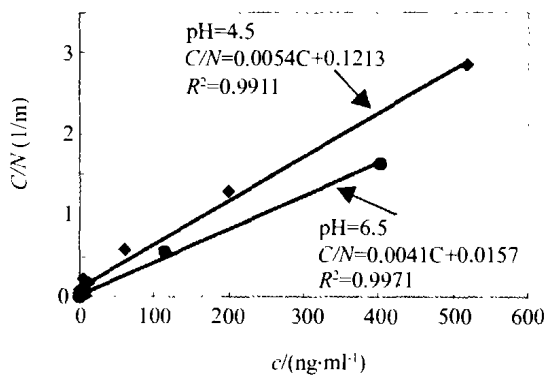


图3 pH 分别为 4.5 和 6.25 时 La 的 Langmuir 吸附曲线

数。实验结果用 $c/N-C$ 表示, pH 分别为 4.5 和 6.5 的吸附数据与 Langmuir 一层位点模型吻合得很好。从图中可知 pH 为 4.5 和 6.5 时 La 的 $1/N_m$ 分别为 4.25 和 2.89, 即 pH 值越高, N_m 越大, 这与静电吸附相对应。且 pH 6.5 的吸附等温线实验中, 随加入的 REE 含量增加, 会出现 REE 元素形态的改变(主要是由 REE^{3+} 转变为 $REECO_3^-$), 这也会引起最大吸附量较低 pH 4.5 时更高。

实验系统中 REE 浓度的不同造成了 REE 分馏的不同。总的趋势是 REE 含量越高, 分馏越不明显(图 4), pH 为 6.5 时 REEs 分配系数随 REEs 含量变化有类似的结果(文中未列出)。而在天然水体(海水和淡水)中, REE 含量在 $ng \cdot L^{-1}$ 级范围内。因此我们尽可能在 pH 系列实验中采用低含量 REE ($T_{REE} = 174 ng \cdot ml^{-1}$), 这比以前的实验所采用的 T_{REE} 为 $3500 ng \cdot ml^{-1}$ [16,17] 更低得多。

2.3 pH 对稀土在粘土/水界面配分行为的影响

实验研究了 pH 值对 REE 在固/液间分配的影响。在所研究的 pH 值范围(3~6.5)和低含量 REE 条件(总稀土浓度 = 160×10^{-9}), 经计算, 在该条件下 Q (离子浓度积) $\ll K_{SP}$, 稀土元素以水合离子

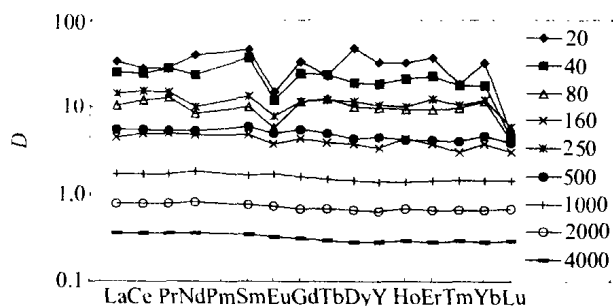


图4 pH = 4.5 时 REE 含量对 REE 配分模式的影响 (加入的 REE 总量/ 10^9)

形态存在。因此可认为其在高岭土/水溶液间的分配是高岭土吸附 REE 的结果。图 5 所示为随 pH 变化 REE 分配系数的变化, 结果表明所有的稀土元素都呈现出相似的吸附行为。REE 的吸附/解吸强烈受到 pH 的控制, 总体上看, 不同 REE 的配分模式均呈现随 pH 增加而增加的趋势, 尤其是在 pH 4~5 之间稀土的吸附率快速增加。如轻稀土 La 的分配系数从 pH 3 时的 1.3 增加到 pH 6.5 的 27; 重 Yb 的分配系数从 pH 3 时的 1.1 增加到 pH 6.5 的 72。很多研究者对 pH 值影响粘土吸附重金属(Cu, Pb, Zn, Cd) 的研究也有相类似的结果[18~20]。他们认为粘土矿物既包含了固定的电荷, 又有羟基化的表面电位, 能靠离子交换和表面络合作用键合金属。在酸性 pH 条件下, 随溶液相 pH 值的增加, 质子从基体中脱离创造了新的交换位或低电荷水解配合物的形成(如 $ZnOH^+$, $CuOH^+$, $FeOH^{2+}$), 因此越来越多的金属被吸附。对三价 Ln 系元素来说, 可能也有相似的吸附机制。

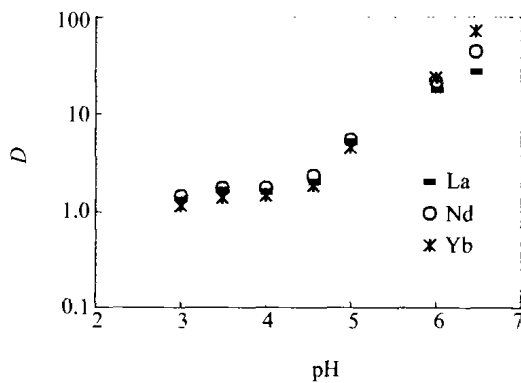


图5 REE 分配系数与 pH 的变化关系

图 6 显示 REEs 配分模式随 pH 值的变化情况。随 pH 值增加和分配系数 D 变化, 吸附过程造成了稀土分馏, D 的分布模式从平坦型演化到向左倾斜型。 D_{HREE} 增加比 D_{LREE} 速度快, 既 pH 值越高, LREE 的分配系数越低于 HREE 的分配系数。具体说来, 在 $pH < 4.5$ 时, 轻重稀土分异不明显, D_{La}/D_{Yb} 从 pH 3 的 1.15 变化为 pH 4.5 的 1.1; 但随 pH 值的增加, D_{La}/D_{Yb} 从 pH 4.5 的 1.1 变化为 pH 6.5 的 0.38。本实验结果与其他研究者[9,21,22] 观察到的在低离子强度和酸性条件下, 高岭土对 REEs 的吸附类似。同时, Bonnot 和 Jaffrezic[11] 对

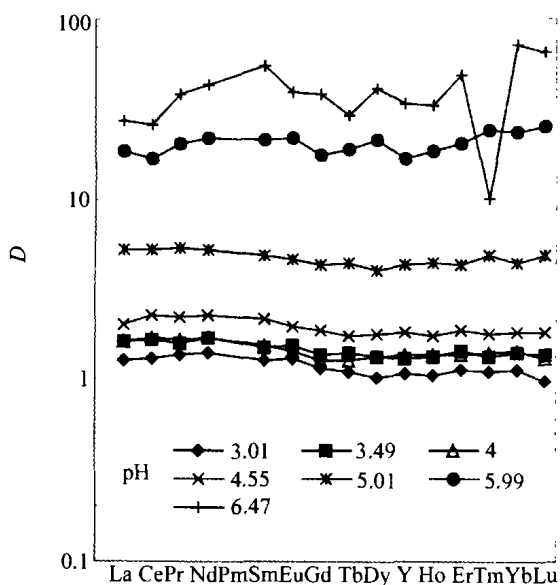


图6 不同 pH 条件下 D 分布模式的变化

在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 中轻重稀土的分馏研究表明, Yb 和 Lu 相对于其他 Ln 更强烈地被吸附, 他们解释为由于 Ln 系元素随原子序数增加而离子半径降低, 或 Ln 系元素与介质的稳定常数的差异。

3 结论

稀土在较短时间内(24 h)吸附/解吸过程达到平衡。Langmuir 吸附等温线能模拟 REE 在高岭土上的吸附, 总的趋势是 REE 含量越高, 分馏越不明显, 表明以前在高 REE 含量条件下进行的吸附实验得出的结果有可能与自然环境中的 REE 配方模式存在差异。此外, pH 对 REE 分配有很大影响, REE 分配系数随 pH 值增加而增加, 且在 pH 近中性时, 出现了明显的重稀土比较稀土更多的被吸附, 表明天然水体 REE 配分模式很大程度上受 pH 值影响。本次的研究结果对更好地理解不同溶液介质条件下天然环境中矿物微粒的作用有很大意义。

参考文献:

- [1] 黄成敏, 龚子同. 土壤发育过程中稀土元素的地球化学指示定义 [J]. 中国稀土学报, 2000, 18(2): 151.
- [2] Brookins D G. Natural analogues for radiowaste disposal: Elemental migration in igneous contact zones [J]. Chemical Geology, 1986, 55: 337.
- [3] Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: Review of the available low-temperature data for inorganic complexes and inorganic REE speciation in natural waters [J]. Chemical Geology, 1990, 83: 159.
- [4] 荣天君. 两种催化裂化催化剂载体的矿物学特征研究-高岭土和活化水黑云母 [A]. 中国科学院地球化学研究所硕士学位论文 [D], 1999. 22.
- [5] Koeppenkastrop D, De Cario E H. Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides [J]. Environmental Science Technology, 1993, 27: 1796.
- [6] Nyffeler U P, Li Y H, Santschi P H. A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48: 1513.
- [7] Jannasch H W, Honeyman B D, Balistrieri L S, et al. Kinetics of trace element uptake by marine particles [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52: 567.
- [8] Li Y H, Burkhardt L, Buchholtz M, et al. Partition of radio-tracers between suspended particles and seawater [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48: 2011.
- [9] Coppin F, Berger G, Bauer A, et al. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite [J]. Chemical Geology, 2002, 182: 57.
- [10] 刘丛强, 吴佳红, 于文辉. 氢氧化铁胶体/水界面作用与地表水中稀土元素的分异-pH 控制机理的实验研究 [J]. 中国科学(D 辑), 2001, 31: 873.
- [11] Bonnot-Courtois C, Jaffrezic-Renault N. Etude des echanges entre terres rares et cations interfoliaires de deux argilites [J]. Clay Mineral, 1982, 17: 409.
- [12] Bruque S, Mozas T, Rodriguez A. Factors influencing retention of lanthanides ions by montmorillonite [J]. Clay Mineral, 1980, 15: 413.
- [13] Sinitsyn V A, Aja S U, Kulk D A, et al. Acid-base surface chemistry and sorption of some lanthanides on K^+ -saturated Marblehead illite: I. Results of an experimental investigation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(2): 185.
- [14] Filius J D, Lumsdon D G, Meeussen J C L, et al. Adsorption of fulvic acid on goethite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(1): 51.
- [15] Bradbury M H, Bayens B. Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modeling with cation exchange and surface complexation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(13): 2325.
- [16] Zhong S J, Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25 °C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59: 443.
- [17] Kawabe I, Ohta A, Miura N. Distribution coefficients of REE between Fe oxyhydroxide precipitates and NaCl solutions affected by REE-carbonate complexation [J]. Geochemical Journal, 1995, 33: 181.

- [18] Farrah H, Pickering W F. The sorption of copper species by clays. I Kaolinite [J]. Australian J. Chemistry. 1976, 29: 1167.
- [19] Farrah H, Pickering W F. Influence of clay-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1977, 8: 189.
- [20] Zachara J M, Resch C T, Smith S C. Influence of humic substances on Co^{2+} sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58: 553.
- [21] Fairhurst A J, Warwick P, Richardson S. The effect of pH on europium-mineral interactions in the presence of humic acid [J]. Radiochimica Acta, 1995, 69: 103.
- [22] Takahashi Y, Minai Y, Ambe S, et al. Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique [J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 1999, 63: 815.

Experimental Study of Sorption of Lanthanides on Kaolin

Wan Yingxin^{1, 2, 3*}, Liu Congqiang¹ (1. State Key Laboratory of Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academic Science, Beijing 100039, China; 3. The College of Arts and Sciences of Beijing Union University, Beijing 100083, China)

Abstract: For a better understanding of adsorption of rare earth elements (REE) in minerals and its controlling factors, adsorption experiments were performed at different solution condition (time, REE concentration, pH) with $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Kaolin. REE get equilibrium in 24 h, and Langmuir adsorption curve can model sorption of Ln on Kaolin. The general trend is the fractionation

between REEs which is less obvious in high REE concentration than low REE concentration. Furthermore, there is significant effect of pH on the adsorption and fractionation of REE on Kaolin. REE distribution coefficient increases as solution pH increases, and heavy REE enrichment are is and more significant when solution pH increases.

Key words: pedology; Kaolin; adsorption; distribution coefficient; rare earths

* * * * *

稀土提高菠菜老化种子活力的作用机制研究简介

刘超, 洪法水, 郑蕾, 吕世鹏, 汤萍, 王志刚, 周传兵, 蔡曙明

(苏州大学生命科学学院, 江苏苏州 215006)

摘要: 实验研究表明, 用稀土元素处理能增加水稻、小麦等种子的发芽率, 促进幼苗的生长。我们过去的研究工作表明经 La^{3+} , Ce^{3+} 处理后, 自然和人工老化种子的发芽率、发芽指数、活力指数都有明显提高, 呼吸作用增强, 其中 La^{3+} 在 $400 \sim 600 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ce^{3+} 在 $10 \sim 20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内处理的效果较好, 种子活力、呼吸速率提高最明显, 抗氧化酶活性显著增强。

关键词: 菠菜; 种子; 稀土

(全文见: Journal of Rare Earths, 2004, 22(4): 547)