

海水中混合交换剂对Zn(II)交换加和性研究

II. δ -MnO₂/蒙脱石混合物对Zn(II)的分步交换*

孟晓光** 张正斌

(山东海洋学院化学系, 青岛)

摘 要

本文探讨了 δ -MnO₂/蒙脱石混合物对Zn(II)的交换过程及交换作用非加和性的原因。实验证明, 在pH由低到高变化时, 混合物中的 δ -MnO₂和蒙脱石对Zn(II)的交换是分步进行的。在低pH时Zn(II)首先在 δ -MnO₂上发生交换作用; 在高pH时Zn(II)在蒙脱石上的交换作用占主要地位。分析认为, 分步交换作用的产生是造成 δ -MnO₂/蒙脱石混合物交换作用低于加和情况的必要条件, δ -MnO₂表面交换点交换活性的不同是造成这种非加和性交换的根本原因。实验还证明, 沉积物中 δ -MnO₂含量达到5%时, 它对Zn(II)的交换规律主要由 δ -MnO₂决定。

在论文I中, 我们经实验证明 δ -MnO₂/蒙脱石混合物对Zn(II)的交换作用是非加和性的, 本文对这个混合体系的交换作用作了进一步实验探讨。

Luoma等^[1]曾对混合交换剂中影响交换作用加和性的因素作了较详细的讨论。他们指出, 沉积物中不同颗粒表面间的相互作用, 颗粒物表面形成的金属氧化物和有机物包复层都可能影响沉积物的交换作用。Oakley等^[2]研究了金属离子在沉积物中各组分上的交换顺序等动力学因素对金属离子在沉积物各组分上分配的影响。他们的实验结果表明, 交换顺序对于金属离子在各组分上的分配没有影响。

张正斌等^[3-5]实验证明, 金属氧化物等颗粒物表面有多种不同活性的交换点, 它们对金属离子可以发生分级交换作用。Benjamin等^[6]也实验证明了金属氧化物表面不同活性交换点的存在, 并指出在将实验室得到的各交换剂的交换参数用于天然水体系时, 要注意这些不同活性的交换点对交换参数的影响。但是交换剂表面不同活性交换点的存在对混合交换剂交换作用是否有影响? 另外, 各种交换剂的交换活性各不相同, 它们对金属离子的交换突跃pH有高低, 它们在混合物中的交换过程、交换量怎样? 本文对 δ -MnO₂/蒙脱石体系中的这些问题, 进行了一些探讨。本文主要实验步骤及所用仪器、试剂同论文I。

本文于1986年5月10日收到, 修改稿于1986年6月13日收到。

• 国家自然科学基金资助课题。
• 现在中国科学院环境化学研究所工作。

一、 δ -MnO₂/蒙脱石混合物对Zn(II)的分步交换

图1中 δ -MnO₂/蒙脱石混合物的交换百分率-pH关系与单一 δ -MnO₂、蒙脱石体系的交换情况进行了比较。由图可见10%和5% δ -MnO₂含量的混合交换剂的交换率-pH曲线与含 δ -MnO₂重量相同的单一 δ -MnO₂体系的交换曲线完全重合。这表明在这两种比例的混合交换剂中Zn(II)的交换作用全部发生在 δ -MnO₂表面。图1中1% δ -MnO₂/99%蒙脱石混合物的交换曲线明显地可分为两部分。在pH低于7时交换率随pH增加,上升的较平缓;当pH高于7时,随着pH的增加交换率迅速上升。参看图1中0.0010 g δ -MnO₂和蒙脱石的交换曲线可知在pH低于7时0.0010 g δ -MnO₂的交换作用大于蒙脱石的交换作用。当pH高于7时,蒙脱石的交换作用突增至大于0.0010 g δ -MnO₂的交换作用,并且1% δ -MnO₂/99%蒙脱石的交换曲线在pH低于7时与0.0010 g δ -MnO₂的交换曲线基本平行,在pH高于7时与蒙脱石的交换曲线基本平行。由此可知在1% δ -MnO₂/99%蒙脱石混合物中,在pH低于7时发生交换作用的主要是 δ -MnO₂,而在pH高于7时蒙脱石的交换作用占主要地位。

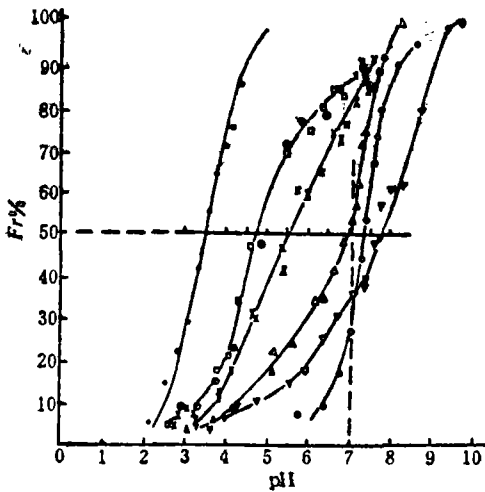


图1 δ -MnO₂/蒙脱石体系Zn(II)交换百分率与pH关系

○—0.0001 g 蒙脱石/100ml海水 ●—0.1000 g δ -MnO₂/100ml海水 ▽—0.0010 g δ -MnO₂/100 ml海水 △—1% δ -MnO₂/99%蒙脱石 ×—5% δ -MnO₂/95%蒙脱石 □—10% δ -MnO₂/90%蒙脱石 ⊙—0.0100g δ -MnO₂/100ml海水 Zn(II)浓度0.2 ppm, 除指明外混合交换剂量为0.1000 g/100ml海水

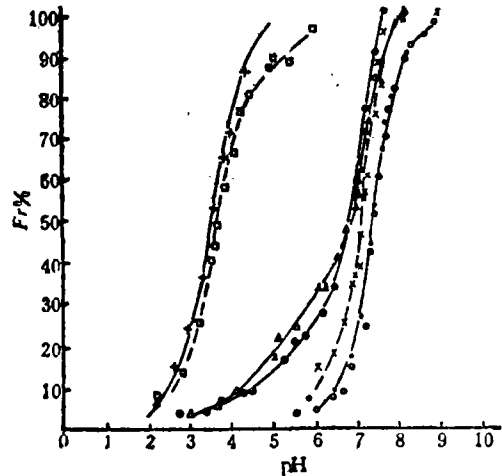


图2 氢氧化铁胶体对 δ -MnO₂、蒙脱石和它们的混合物交换作用的影响

+— δ -MnO₂ 0.1000 g /100ml海水 □—0.1000 g δ -MnO₂+0.5mg Fe³⁺/100ml海水 ·—0.1000 g 蒙脱石/100ml海水 ×—0.1000 g 蒙脱石+0.5mg Fe³⁺/100ml海水 ⊙—0.5mg Fe³⁺/1% δ -MnO₂/99%蒙脱石 △—1% δ -MnO₂/99%蒙脱石 ○—0.5mg Fe³⁺/100ml海水

图2中示出了氢氧化铁胶体对 δ -MnO₂、蒙脱石的交换作用的影响情况。可见氢氧化铁胶体的存在使 δ -MnO₂对Zn(II)的交换曲线右移,使蒙脱石对Zn(II)的交换曲线左

移。根据图2的实验现象,如果前面对1% $\delta\text{-MnO}_2$ /99%蒙脱石混合物的分步交换过程解释正确的话,将氢氧化铁胶体加入这个混合体系中会使混合交换剂的交换率在pH低于7的部分减小,高于7的部分增加。图2同时示出了氢氧化铁胶体/1% $\delta\text{-MnO}_2$ /99%蒙脱石混合体系的实验结果。由图可见实验结果与预示情况相符。

$\delta\text{-MnO}_2$ /蒙脱石混合体系的实验结果说明,当不同交换剂的交换活性相差很大时,它们在混合物中对金属离子的交换作用是分步进行的。高岭石、伊利石的交换能力比蒙脱石小。因此可以期望在 $\delta\text{-MnO}_2$ 与这些交换剂组成的混合体系中也观察到分步交换现象。但由于无定形氧化铁、 $\gamma\text{-AlOOH}$ 与各种粘土矿物的交换活性不如 $\delta\text{-MnO}_2$ 与蒙脱石的交换活性相差的那么大,所以它们的混合物的交换率-pH曲线仍为突跃明显的与各单一交换剂的交换曲线平行的曲线(参见论文 I 图1—4),观察不到分步交换现象。

二、 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面多种不同活性交换点的存在

图3为根据不同pH时Zn离子在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的交换数据计算绘制的 $\log K$ 与 $\log \Gamma$ ($\Gamma = \{ \geq \text{SOMe} \} / \{ \geq \text{SOH} \}_T$)的关系图。由图可见当 $\log \Gamma < -3.4$ 时, $\log K$ 为与交换量无关的常数。而当 $\log \Gamma > -3.4$ 时, $\log K$ 随交换量的增加明显减少。这种现象与Benjamin等⁽⁶⁾实验得出的Zn、Cu、Cd等金属离子在无定形氧化铁上的交换现象相同。这说明 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面有多种不同活性的交换点。当交换量很小时,金属离子只与 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面交换活性大的交换点进行交换反应。随着交换量的增加交换活性大的交换点逐渐被金属离子占据,使交换活性小的交换点也参加反应。因此表现为表观交换平衡常数随交换量增加而减小。

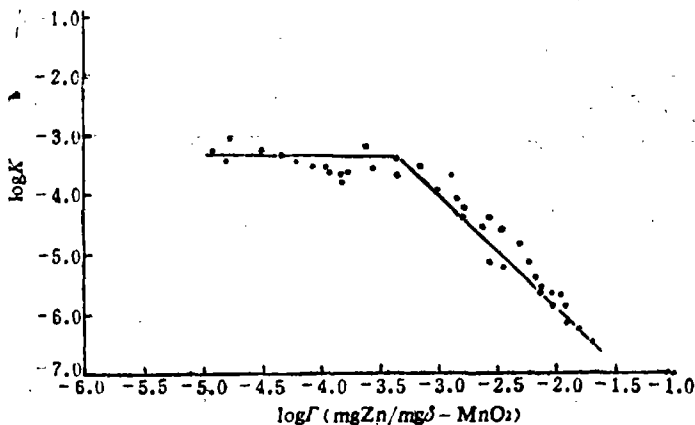


图3 Zn (I) 在 $\delta\text{-MnO}$ 表面的表观交换常数 $\log K$ 与交换量 $\log \Gamma$ 的关系

计算可知当体系中 $\delta\text{-MnO}_2$ 为0.1 g/100ml海水, Zn (I) 浓度为0.2 ppm时,如溶液中Zn (I) 全部被 $\delta\text{-MnO}_2$ 交换, $\log \Gamma = -3.7$ 。由图3可知在这个体系中表观交换平衡常数不随交换量变化而改变。当体系中 $\delta\text{-MnO}_2$ 为0.01 g/100 ml海水,Zn (I) 浓度为

0.2ppm时，溶液中20%的Zn(II)被 δ -MnO₂交换时， $\log \Gamma = -3.4$ 。显然，当体系中 δ -MnO₂小于0.01 g/100ml海水时， δ -MnO₂表面交换活性较小的交换点也参加交换反应，并使表观交换平衡常数随交换量增加而减小。

三、海洋沉积中 δ -MnO₂的交换作用

在图1的实验中我们已经看到在 δ -MnO₂/蒙脱石混合物中 δ -MnO₂的交换作用占有特别重要的地位。图4对氧化锰含量不同的几种沉积物的交换情况进行了比较。由图4可见，胶州湾表层沉积对Zn(II)的交换突跃pH比5%无定形氧化铁/95%蒙脱石混合物的交换突跃pH约高0.5个pH单位。但当此沉积物中加入5% δ -MnO₂后，它的交换突跃pH明显向低pH范围移动，并且与5% δ -MnO₂/5%无定形氧化铁/90%蒙脱石混合物的交换曲线完全重合。进一步与含Mn 4.5%的海洋沉积的交换曲线比较，可以发现它与5% δ -MnO₂/5%无定形氧化铁/90%蒙脱石混合物的交换曲线也基本重合。由此可知在这些混合物和海洋沉积中Zn(II)的交换规律主要由氧化锰决定，而与其他组分关系不大。

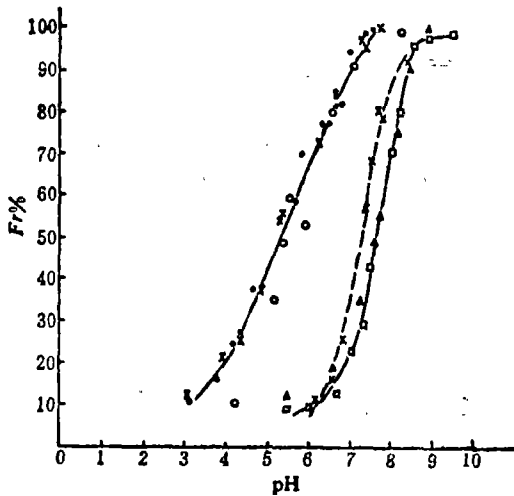


图4 各种含氧化锰不同的海洋沉积对Zn(II)的交换百分率与pH关系

□——胶州湾表层沉积（主要成分为石英、斜长石、钾长石，含MnO₂为0.08%，Fe₂O₃为2.8%）
 ▲——胶州湾表层沉积，经H₂O₂处理除去有机物（处理方法见〔1〕）
 ○——5%无定形氧化铁/95%蒙脱石
 ×——5% δ -MnO₂/5%无定形氧化铁/90%蒙脱石
 ×——5% δ -MnO₂/95%胶州湾沉积，各种体系中交换总量为0.1000 g/100ml海水，Zn(II)浓度为0.2ppm
 ○——危地马拉海盆表层沉积（见文献〔8〕），沉积中含Mn为4.49 ± 0.09%，Fe为4.90 ± 0.04%

Li^{〔9〕}发现海洋沉积对Zn(II)的结合强度与沉积物中氧化锰含量较好地相关。Ca-lvert等^{〔10〕}指出，太平洋沉积中Zn等金属的含量与沉积中锰的含量有较好地正相关关系。我们的实验结果用沉积物中氧化锰对Zn(II)特殊交换作用对这些自然现象给出了较好的解释。

四、 δ -MnO₂/蒙脱石混合物交换作用非加和性原因的探讨

通过以上实验可知，由于 δ -MnO₂的交换能力比蒙脱石强的多，在低pH时对Zn(II)的交换作用主要发生在 δ -MnO₂上。当混合物中 δ -MnO₂含量较少时（如小于或等于10%），Zn(II)在 δ -MnO₂上的交换量 $\log \Gamma$ 大都大于-3.4。此时 δ -MnO₂表面交换活

性小的交换点也参加交换反应,而使 $\delta\text{-MnO}_2$ 的表观交换平衡常数明显降低.因此使 $\delta\text{-MnO}_2$ /蒙脱石混合物的交换参数 $K_{m,x}\{\rightleftharpoons \text{SOH}\}_{T_{m,x}}$ 低于加和值(参见论文 I 中表 2),使它的交换作用低于加和性交换情况.

在无定形氧化铁, $\gamma\text{-AlOOH}$ 与各种粘土矿物组成的混合物中,各交换剂不发生这种分步交换作用.金属离子不会先集中在无定形氧化铁,或 $\gamma\text{-AlOOH}$ 上交换.所以虽然实验的混合物中无定形氧化铁, $\gamma\text{-AlOOH}$ 含量也较少,并且这些氧化物表面也有多种不同活性的交换点,但这些混合物的交换作用仍成加和性.

因此得出结论:分步交换作用是造成 $\delta\text{-MnO}_2$ /蒙脱石混合物交换作用低于加和情况的必要条件. $\delta\text{-MnO}_2$ 表面交换点交换活性的不同是造成这种非加和性交换的根本原因.

当沉积物、悬浮物中有 $\delta\text{-MnO}_2$ /蒙脱石混合体系中这种非加和交换现象时,不能将单一交换剂的表观交换平衡常数直接用于建立这些混合物的交换模型,要考虑表观交换平衡常数的变化因素.对于这类混合交换模型的建立,还有待于进一步研究.

参 考 文 献

- [1] Luoma, S. N. and J. A., Davis, Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized Estuarine sediments, *Mar. Chem.*, 1983, 12: 159—181.
- [2] Oakley, S. N., C. E. Delphy, K. J., Williamson, P. O. Nelson, Kinetics of trace metal Partitioning in model anoxic marine sediments, *Water Res.*, 1980, 14: 1067—1072.
- [3] 张正斌、刘莲生,海水中无机离子的分级平衡理论研究,中国科学,3(1974),3: 270—282.
- [4] 刘莲生等,海水中镉在针铁矿、赤铁矿、无定形氧化铁上分配的分级离子交换等温线,海洋学报,6(1984),2: 186—196.
- [5] 张正斌等,海水中铜在 $\delta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnOOH}$ 和水锰矿上液-固分配的一类新型等温线,海洋学报,6(1984),3: 334—342.
- [6] Benjamin, M. M., J. O. Leckie, Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 78(1981), 1: 209—221.
- [7] Tessler, A., P. G. C. Campbell and M., Blesno, Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, 1979, 51: 844—851.
- [8] Balistrieri, L. S. and J. W. Murray, Marine scavenging trace metal adsorption by interfacial sediment from MANOP site, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, 48: 921—929.
- [9] Li, Y. H., Interelement relationship in abyssal Pacific ferromanganese nodules and associated pelagic sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, 46: 1053—1060.
- [10] Calvert, S. E. and N. B., Price, Geochemical variation of ferromanganese nodules and associated trace metals, *Anal. Chem.*, 1977, 51: 844—851.
- [11] Zhang zhengbin, Lin Liansheng, *Theory of Interfacial Stepwise Ion/Coordination Particle Exchange and Its Applications*, China Ocean Press, 1985, 365.