

水体中汞的吸附过程初探

李长生 刘静宜

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

天然水体中汞主要分布在沉积相, 吸附作用则是导致汞富集于沉相的主要原因。

本文以汞对若干种不同吸附剂的吸附动力学实验数据为基础, 讨论了水体中汞的吸附能力顺序, 胡敏酸 > MnO_2 > 伊利石 > 高岭石 > 蒙脱石 > Fe_2O_3 > SiO_2 , 并初步探讨了吸附过程的机制与吸附动力学数学模式, 对悬浮态与沉积态的吸附过程进行了比较。

通过溶液中氯离子影响研究, 获得了络合形态与吸附量之间一些相关性。实验采用 ^{203}Hg 示踪。

天然水体中的汞可分布于水相、固相和生物相中; 但据统计, 在全球水体中, 存在于沉积物中的汞占其总量的99.996%, 而溶解于水中的汞量极微⁽¹⁻³⁾。近十多年来, 许多野外和实验室工作逐步揭示出吸附作用是导致汞富集于沉积物的主要原因, 并研究了吸附剂、酸度、氯等其他离子对汞吸附作用的影响⁽⁴⁻⁷⁾。前人工作都以平衡实验为基础, 动力学数据不多; 本文以汞对若干种不同吸附剂的吸附动力学实验数据为基础, 讨论了汞的吸附能力, 并初步探索了吸附过程的机制与吸附动力学数学模式, 对悬浮态与沉积态的吸附过程进行了比较。

一、实 验 部 分

1. 吸附剂的制备

伊利石、高岭石和蒙脱石样品分别产自浙江江山、苏州阳山和辽宁黑山, 由中国科学院地球化学所鉴定和提供, 对粘土样品做如下处理: 样品磨碎, 过粗筛, 加入过氧化氢除去有机质, 加入盐酸除去碳酸盐, 用氯化钠溶液转粘土为钠型, 清洗多余电解质, 用重力沉降分选法选出小于 50μ 粒径的颗粒备用, 经X射线衍射法鉴定*, 证明三种粘土矿物均符合要求。

二氧化硅。化学纯试剂, 北京红星化工厂生产, 加入过氧化氢除去有机质, 加入盐酸除去碳酸盐, 清洗多余电解质, 过200目筛。取小于 76μ 粒径的颗粒(与粘土粒径接近)。

三氧化二铁和二氧化锰。分析纯试剂, 北京师范大学附中化工厂生产, 过80目筛, 取小于 200μ 粒径的颗粒。

* 本所林国珍同志进行, 比表面测定由本所康德梦同志进行。

胡敏酸**，系由蓟运河沉积物中提取⁽⁸⁾，将样品磨碎过200目筛，取小于 76μ 粒径颗粒。

2. 溶液配制

溶液离子强度维持 $0.03M$ (NaNO_3 水溶液)，pH用 HClO_4 和 NaOH 调整；根据预备实验和前人工作，pH在4—10范围内。汞吸附量无明显变化，因而本实验所用溶液一般调整在pH5。

实验所用 NaNO_3 、 NaCl 、 HClO_4 、 NaOH 均为分析纯。蒸馏水汞本底含量小于 0.05ppb^{***} 。

放射性同位素 $^{203}\text{-Hg}$ 化合物系英国放化中心 (Radiochemical Centre Ltd.) 出品。

3. 实验设备和操作

(1) 悬浮态吸附实验

设备：石英磨口带塞试管(20ml)。康氏电动振荡器(北京通县医疗器械厂)，高速离心机(LG10—2.4型，10000转/分，北京医疗仪器修理厂)。

操作：将配好的汞溶液放入试管，加入吸附剂，振荡一定时间，立即离心分离，抽取上清液2ml，进行放射性测定。

(2) 沉积态吸附实验

设备：由10升广口瓶，吸附作用瓶(自行设计)，玻璃管和阀门组成水体循环流动装置(见图1)。总容积20升，用空气压缩泵使水体流动(流速约为10升/时)，通过自动加热和水冷却保持恒温($25\pm 1^\circ\text{C}$)****。

操作：在直径为3厘米的不锈钢小盘中滴加入一定量的粘土或氧化物悬浊液，晾干后放入干燥器内一昼夜。制成厚度约为1—2毫米的薄层沉积物。准确称重后，浸入蒸馏水中待用。在水体循环装置中配好含汞溶液后，将带有沉积物的小盘放入吸附小瓶中。打开各阀门，使水体流动。沉积物逐渐从流动水体中吸附汞。定时取出钢盘，进行放射性测量。测量后，仍将沉积物放回吸附作用瓶中，使吸附实验继续进行。直至吸附达到平衡为止。

4. 放射性测量和计算

放射性测量仪器：EKCO深井式闪烁计数器(英国)。对 γ 射线，计数效率为60.7%。在 t 秒测量时间内，仪器本底计数值为 A ，放入 V 毫升样品后，计数值为 A' ，当时比度 D 值可由比度衰变曲线查知，溶液浓度 C 的计算公式为⁽⁹⁾：

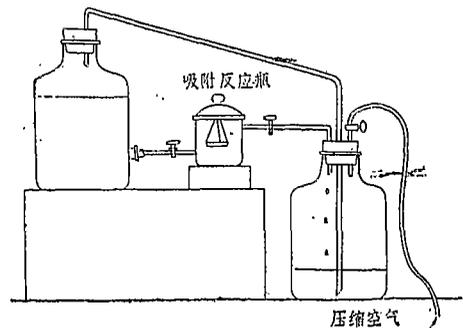


图1 沉积态吸附实验设备示意图

** 提取与表征由本所彭安、王文华同志进行。

*** 本所丘光葵同志测定。

**** 恒温系统系由本所林玉环同志协助安装。

$$C = 4.43 \times 10^{-2} \frac{(A' - A)D}{t \cdot V} \quad (\text{ppb})$$

当计数值在1000—10000次/100秒范围时, 计数误差为7.0—1.2%。

沉积物中放射性测量仪器: FH—408型 γ 探头计数器(北京261厂出品), 计数效率为8%。在 t 秒测量时间内, 仪器本底计数为 B_0 , 放入样品后计数为 B , 当时比度值为 D , 沉积物重量为 M 克, 则汞在沉积物中含量为 Q :

$$Q = 3.36 \times 10^{-4} \frac{(B - B_0)D}{t \cdot M}, \quad (\mu\text{g/g})$$

当计数值在1000—10000次/60秒范围时, 计数标准误差为5.0—1.1%。

5. 汞的器壁吸附及校正

预备实验表明, 悬浮态吸附实验中, 器壁对汞的吸附量为0.02—0.1 μg , 此值系由空白平行实验测得, 通过在实验结果中扣除校正; 沉积态吸附连续实验中, 器壁吸附量为1—50 μg /24小时。由于器壁吸附, 溶液中汞浓度有所下降, 通过对实验溶液中汞浓度的定时监测, 每日向溶液中补加一定量汞, 以保持溶液中汞浓度基本稳定。由于实验条件所限(无自动加料控制系统, 不能连续自动监测等), 导致溶液汞浓度在实验过程中有一定波动, 反映在溶液平均浓度值的有效数值中。

二、实验结果、数据处理及讨论

1. 悬浮态吸附过程

(1) 实验结果

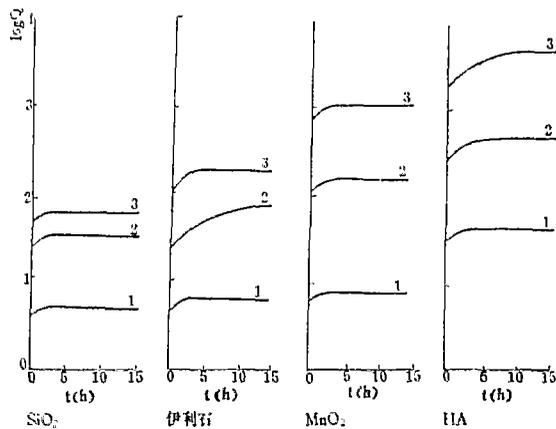


图2 悬浮态吸附剂对汞吸附动力学曲线
(C_0 : (1) 1×10^4 ; (2) 2×10^3 ; (3) 2×10^2 ppb)

在不同汞浓度 ($C_0 = 10 - 2 \times 10^3$ ppb) 条件下各种吸附剂对汞的吸附量(Q)及吸附时间(t)表达于吸附动力学曲线(见图2)。

(2) 结果讨论

由图2可知, 四种吸附剂对汞吸附能力顺序为: 胡敏酸 $>$ MnO_2 $>$ 伊利石 $>$ SiO_2 , 这与Reimers实验结果(有机物 $>$ 粘土 $>$ 砂)相一致。 MnO_2 是海洋、湖沼中普遍存在的物质, 它对汞的吸附能力强于粘土, 其作用值得注意。

当溶液pH值在4—9范围内变化

时, 汞吸附量无显著影响, 见表1。

由图2吸附动力学曲线可看出, 吸附作用开始的一瞬间是一个快速过程。而后其吸附速度明显减慢, 并渐趋平衡。曲线上一急转点, 此点之吸附量为 Q_s , Q_s 可能是吸附剂外表面对汞吸附量, 此量可能影响汞向悬浮态颗粒内部的迁移。

(3) 数据处理及讨论

表 1 不同pH时汞之吸附量(Q)

Q($\mu\text{g/g}$) 吸附剂	PH					
	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	18	11	17	23	24	18
伊利石	42	59	50	54	38	47
MnO ₂	148	255	269	252	247	235
胡敏酸	696	788	788	—	—	—

1) Q_s-C_0 的相关性: 对各吸附剂进行 Q_s 值与溶液初始浓度 C_0 值的相关性验算, 得相关系数 $r=0.965-1.000$, 得如下关系式:

$$\begin{cases} Q_s(\text{SiO}_2) = 0.87C_0^{0.53} \\ Q_s(\text{伊利石}) = 0.41C_0^{0.76} \\ Q_s(\text{MnO}_2) = 1.12C_0^{0.88} \\ Q_s(\text{HA}) = 2.69C_0^{0.84} \end{cases} \quad (A)$$

可概括为: $Q_s = KC_0^n$ (K, n 为常数)

2) 平均吸附速率 \bar{q} (或 Q/t)— t 的相关性: 计算各吸附剂的 \bar{q} — t 时间相关系数值 $r=0.993-1.000$, 由此得出 \bar{q} — t 间关系式如下表:

表 2 各吸附曲线的 $\bar{q}(t)$ 表达式

\bar{q} 吸附剂	曲线号				
	1	2	3	4	5
SiO ₂	$6.03t^{-0.83}$	$26.3t^{-0.93}$	$45.7t^{-0.98}$	$13.8t^{-0.85}$	$9.3t^{-0.85}$
伊利石	$5.50t^{-0.90}$	$38.9t^{-0.89}$	$158.5t^{-0.92}$	$38.5t^{-0.80}$	$14.5t^{-0.80}$
MnO ₂	$8.13t^{-0.93}$	$166t^{-0.93}$	$977t^{-0.95}$	$125t^{-0.83}$	$60t^{-0.83}$
胡敏酸	$43.7t^{-0.91}$	$480t^{-0.86}$	$2951t^{-0.78}$	$380t^{-0.86}$	

\bar{q} — t 关系式可概括为:

$$\bar{q} = at^{-b} \quad (a, b \text{为常数})$$

3) 验算 $a-Q_s, b-Q_s$ 间相关性: 经计算, $a-Q_s$ 间相关系数 $r=0.999-1.000$; $b-Q_s$ 间 $r=0.878-0.986$; $a-Q_s, b-Q_s$ 关系式如下:

	a	b
SiO ₂	$1.11Q_s + 3$	$0.0041Q_s + 0.84 \approx 0.84$
伊利石	$1.34Q_s + 4$	0.90
MnO ₂	$1.20Q_s$	0.93
胡敏酸	$2.00Q_s$	$-0.0001Q_s + 0.90 \approx 0.90$

将 a, b 值代入 $\bar{q} = at^{-b}$ 式, 得:

$$\bar{q}(\text{SiO}_2) = (1.11Q_s + 3)t^{-0.84}$$

$$\bar{q}(\text{伊利石}) = (1.34Q_s + 4)t^{-0.90}$$

$$\bar{q}(\text{MnO}_2) = 1.20Q_s t^{-0.93}$$

$$\bar{q}(\text{HA}) = 2.00Q_s t^{-0.90}$$

或:

$$\begin{cases} Q(\text{SiO}_2) = 1.11Q_s + 3)t^{0.16} \\ Q(\text{伊利石}) = (1.34Q_s + 4)t^{0.10} \\ Q(\text{MnO}_2) = 1.20Q_s t^{0.07} \\ Q(\text{HA}) = 2.00Q_s t^{0.10} \end{cases} \quad (B)$$

(B)对 t 微分,得:

$$\begin{cases} \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{SiO}_2} = (0.18Q_s + 0.48)t^{-0.84} \\ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{伊利石}} = (0.13Q_s + 0.40)t^{-0.90} \\ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{MnO}_2} = 0.08Q_s t^{-0.93} \\ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{HA}} = 0.20Q_s t^{-0.90} \end{cases} \quad (C)$$

将(A)式代入(C)式,得:

$$\begin{cases} \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{SiO}_2} = (0.16C_0^{0.53} + 0.48)t^{-0.84} \\ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{伊利石}} = (0.05C_0^{0.76} + 0.40)t^{-0.90} \\ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{MnO}_2} = 0.09C_0^{0.88} t^{-0.93} \\ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{HA}} = 0.54C_0^{0.34} t^{-0.90} \end{cases} \quad (D)$$

上述(D)组公式表示在悬浮态汞吸附过程中,吸附速率是初始浓度和时间的函数。(D)式即根据实验数据推导出的吸附动力学经验方程式。

(4) 吸附过程的探讨

根据汞吸附动力学经验式(D),试图从表面吸附、吸附质内迁移和平衡吸附等方面来探讨汞的吸附过程。

式(A): $Q_s = KC_0^n$ 与Freundlich等温吸附方程一致,说明吸附质在吸附剂外表面的聚集可能具有吸附作用的属性。

若吸附质内迁移过程主要为扩散过程,则吸附质内迁移速率 $\frac{dQ}{dt} = \frac{dm}{dt}$ (单位时间通过界面的质量,即扩散速率)。已知Fick扩散定律为 $\frac{dm}{dt} = K \frac{dc}{dx}$ ($\frac{dc}{dx}$ 为 x 轴向之浓度梯度, K 为常数)。又知,汞在吸附剂中之浓度梯度 $\left(\frac{dc}{dx}\right)$ 与吸附剂不饱和度 $\left(\frac{Q_s - Q}{Q}\right)$ 间应保持函数关系,即 $\frac{dc}{dx} = K' \left(\frac{Q_s - Q}{Q}\right)$ 。

$$\therefore \frac{dQ}{dt} = K' \left(\frac{Q_s - Q}{Q}\right)$$

Q_x (饱和平衡吸附量)、 Q (瞬时吸附量) 及 $\frac{dQ}{dt}$ 值均已知。通过计算, 表明 $\frac{dQ}{dt}$ 和 $\frac{Q_x - Q}{Q}$ 间的相关系数 $r = 0.998 - 1.000$, 说明汞的吸附内迁移过程与扩散过程具有相似的动力学特征。

令吸附时间 (t) 足够大时, 可由 (D) 式计算出平衡吸附量 Q_x 及平衡溶液浓度 C_x 值。经验算, $Q_x - C_x$ 间存在下式关系:

$$\begin{cases} Q_x(\text{SiO}_2) = 4.7C_x^{0.5} \\ Q_x(\text{伊利石}) = 1.8C_x^{0.6} \\ Q_x(\text{MnO}_2) = 25.7C_x^{0.55} \\ Q_x(\text{HA}) = 125.9C_x^{0.5} \end{cases} \quad (E)$$

(E) 式与 Freundlich 等温吸附方程式相同。

由上述三部分讨论, 可对吸附过程作如下描述: 当吸附剂与溶液开始接触时, 吸附剂外表面从溶液中迅速吸附汞。首先使外表面达到吸附平衡, 然后吸附质向吸附剂内部扩散, 在吸附剂内部, 汞被内表面活性中心所吸附, 渐至饱和。

2. 沉积态吸附过程

(1) 实验结果

不同汞溶液浓度 ($C \sim 10 - 10^3 \text{ ppb}$) 条件下, 各种沉积态吸附剂在不同时间的汞吸附量, 见图 3(A)、(B)。

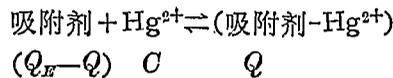
(2) 结果讨论

各吸附能力顺序为: $\text{MnO}_2 > \text{伊利石} > \text{高岭石} > \text{蒙脱石} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ 。

沉积态吸附动力学曲线形状表明无明显急转点, 吸附量的增长是缓慢渐进的, 直达到吸附平衡。

(3) 数据处理及讨论

在吸附反应中:



$$\begin{aligned} \text{吸附速率} \quad \frac{dQ}{dt} &= K(Q_x - Q)C \\ &= K'(Q_x - Q) \quad (C \text{ 为常数}) \end{aligned}$$

$$\text{或} \quad \frac{Q_x - Q}{Q_x} = e^{-K't}$$

由实验值 Q_x (饱和平衡吸附量)、 Q (瞬时吸附量) 和 t (吸附时间) 可求得 K' 值。见表 3。

根据 Q_x 、 K' 值可写出沉积态各吸附剂的吸附动力学曲线的经验方程式, 见表 4。

表 3 各沉积态吸附动力学曲线 K' 值

K' / 曲线号 / 吸附剂	1	2	3
SiO ₂	0.01	0.02	0.2
Fe ₂ O ₃	0.05	0.01	0.007
MnO ₂	0.02	0.02	0.02
伊 利 石	0.07	0.03	0.008
高 岭 石	0.06	0.02	0.01
蒙 脱 石	0.07	0.02	0.008

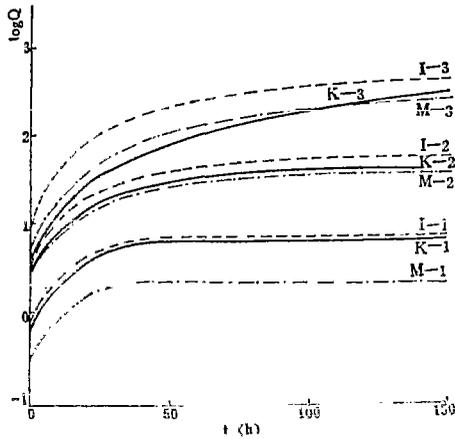


图 3 (A) 沉积态粘土矿物之汞吸附动力学曲线

溶液汞浓度 (ppb):

- 伊利石 (1) 5; (2) 8×10^4 ; (3) 9×10^2
- 高岭石 (1) 6; (2) 9×10^4 ; (3) 7×10^2
- 蒙脱石 (1) 4; (2) 1×10^2 ; (3) 8×10^2

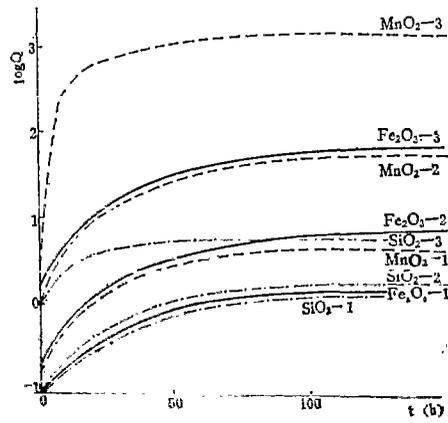


图 4 (B) 沉积态氧化物之汞吸附动力学曲线

溶液汞浓度 (ppb):

- SiO₂ (1) 2×10^4 ; (2) 4×10^4 ; (3) 2×10^3
- Fe₂O₃ (1) 5; (2) 4×10^4 ; (3) 9×10^2
- MnO₂ (1) 6; (2) 6×10^4 ; (3) 1×10^3

表 4 沉积态汞吸附动力学曲线方程式

Q_E 表达式 / 曲线号 / 吸附剂	1	2	3
SiO ₂	$1.4(1 - e^{-0.01t})$	$1.5(1 - e^{-0.02t})$	$6.0(1 - e^{-0.2t})$
Fe ₂ O ₃	$1.2(1 - e^{-0.05t})$	$7.5(1 - e^{-0.01t})$	$100(1 - e^{-0.007t})$
MnO ₂	$4.3(1 - e^{-0.02t})$	$50(1 - e^{-0.02t})$	$1500(1 - e^{-0.02t})$
伊 利 石	$6.7(1 - e^{-0.07t})$	$53(1 - e^{-0.03t})$	$550(1 - e^{-0.008t})$
高 岭 石	$7.4(1 - e^{-0.05t})$	$50(1 - e^{-0.02t})$	$500(1 - e^{-0.01t})$
蒙 脱 石	$2.6(1 - e^{-0.07t})$	$41(1 - e^{-0.02t})$	$280(1 - e^{-0.008t})$

上表各式概括为 $Q = Q_E(1 - e^{-K't})$.

验算 $Q_E - C, K' - C$ 间相关性, 得 $Q_E - C$ 相关系数 $r = 0.955 - 1.000$; $K' - C$ 间, $r = 0.890 - 0.999$. 其数学关系式为:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 \quad Q_E &= 0.58C^{0.33} & K' &= 0.001C^{0.76} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad Q_E &= 0.46C^{0.82} & K' &= 0.069C^{-0.36} \\ \text{MnO}_2 \quad Q_E &= 0.33C^{1.47} & K' &= 0.02 \end{aligned}$$

$$\text{伊利石 } Q_E = 1.90C^{0.82} \quad K' = 0.16C^{-0.42}$$

$$\text{高岭石 } Q_E = 1.02C^{0.98} \quad K' = 0.12C^{-0.39}$$

$$\text{蒙脱石 } Q_E = 0.78C^{0.85} \quad K' = 0.13C^{-0.40}$$

将上列关系式代入 $Q = Q_E(1 - e^{-K't})$ 式得沉积吸附动力学经验方程式：

$$\begin{cases} Q(\text{SiO}_2) = 0.580C^{0.83} (1 - e^{-0.001C^{0.78}t}) \\ Q(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.460C^{0.92} (1 - e^{-0.069C^{-0.38}t}) \\ Q(\text{MnO}_2) = 0.33C^{1.47} (1 - e^{-0.02t}) \\ Q(\text{伊利石}) = 1.90C^{0.84} (1 - e^{-0.16C^{-0.42}t}) \\ Q(\text{高岭石}) = 1.02C^{0.98} (1 - e^{-0.12C^{-0.39}t}) \\ Q(\text{蒙脱石}) = 0.78C^{0.85} (1 - e^{-0.13C^{-0.40}t}) \end{cases} \quad (F')$$

$$\begin{cases} \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{SiO}_2} = 5.8 \times 10^{-4} C^{1.11} e^{-0.001C^{-0.78}t} \\ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.031 C^{0.44} e^{-0.069C^{-0.38}t} \\ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{MnO}_2} = 6.6 \times 10^{-3} C^{1.47} e^{-0.02t} \\ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{伊利石}} = 0.27 C^{0.42} e^{-0.16C^{-0.42}t} \\ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{高岭石}} = 0.12 C^{0.59} e^{-0.12C^{-0.39}t} \\ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{蒙脱石}} = 0.10 C^{0.45} e^{-0.13C^{-0.40}t} \end{cases} \quad (G')$$

(4) 吸附过程探讨

沉积态吸附剂处于密集状态，直接与溶液接触的外表面积相当小，因而外表面吸附作用较微弱，使吸附动力学曲线上不表现出明显的急转点。

在吸附过程中，已知存在下述关系：

$$\frac{dQ}{dt} = K'(Q_E - Q) \quad (K' \text{ 为常数})$$

设沉积层厚度为 l ，则吸附剂内部浓度梯度为 $\frac{dc}{dx} = \frac{Q_E - Q}{l}$ ，已知 Fick 扩散定律为： $\frac{dM}{dt} = K \frac{dc}{dx}$ ，故有 $\frac{dM}{dt} = K \frac{dc}{dx} = K \frac{Q_E - Q}{l} = K'(Q_E - Q) = \frac{dQ}{dt}$ ，说明在沉积态中吸附质的内迁移过程与扩散过程具有类似的动力学特征。

由 (F) 式可计算不同 C 时的 Q_E 值。经验算， $Q_E - C$ 间存在下述关系：

$$Q_E(\text{SiO}_2) = 0.58C^{0.83}$$

$$Q_E(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.46C^{0.92}$$

$$Q_E(\text{MnO}_2) = 0.33C^{1.47}$$

$$Q_E(\text{伊利石}) = 1.90C^{0.84}$$

$$Q_E(\text{高岭石}) = 1.02C^{0.98}$$

$$Q_E(\text{蒙脱石}) = 0.78C^{0.85}$$

上组式与 Freundlich 等温吸附方程一致。

由上述讨论可知, 悬浮态和沉积态的吸附过程可能为“外表面吸附→内部迁移扩散→内表面吸附”, 其吸附速率主要由扩散过程所控制, 沉积态吸附可视为悬浮吸附的一种极端情况。

3. 氯离子对汞吸附作用影响机制探讨

前人工作表明, (Cl^-) 对水体中汞吸附作用较大, 为探讨其机制, 不断改变溶液中 (Cl^-) , 得到各吸附剂对汞吸附量的一系列变化信息, 表示于图 4 中。

已知在含 Cl^- 水体中存在下述络合反应⁽¹⁰⁾:

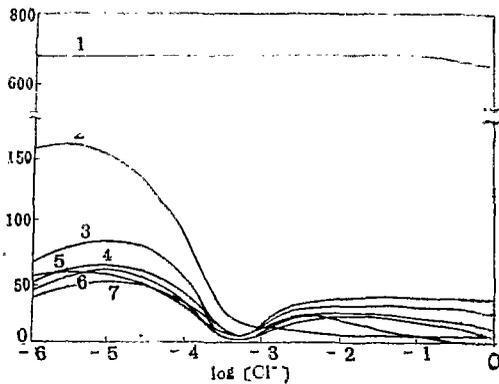
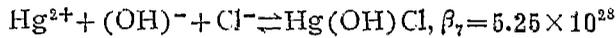
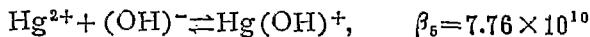


图 4 汞吸附量变化曲线

(1) 胡敏酸, (2) MnO_2 , (3) 伊利石, (4) Fe_2O_3 ,
(5) 高岭石, (6) 蒙脱石, (7) SiO_2 。

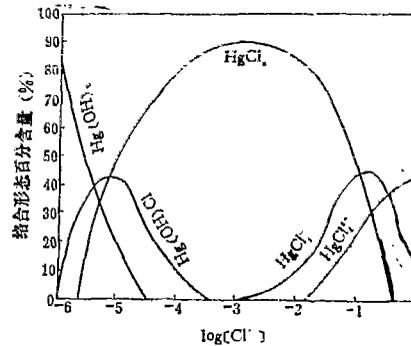
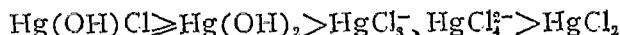


图 5 溶液中各种汞络合形态百分含量分布

由上组反应式可计算出在不同 (Cl^-) 条件下各种汞络合形态的百分比例, 计算结果表现于图 5 中。

对比图 4 和图 5 可看出:

1. 对粘土和氧化物来说, 当 $(Cl^-) < 10^{-4} M$ 时, 汞吸附量较大, 此时优势形态为 $Hg(OH)_2$ 和 $Hg(OH)Cl$, (对伊利石、 Fe_2O_3 等吸附剂, $Hg(OH)Cl$ 为优势形态时出现吸附峰值); 当 $(Cl^-) = 10^{-3} M$ 时, 吸附量出现极小值, 此时优势形态为 $HgCl_2$; 当 $(Cl^-) > 10^{-5} M$ 时, 吸附量低平, 此时优势形态为 $HgCl_3^-$ 和 $HgCl_4^{2-}$, 可能不同汞络合形态具有不同吸附能力, 本实验表明似有下列顺序:



2. 对胡敏酸来说, 其对汞吸附量不随 (Cl^-) 改变而改变。可能反映它对各种汞络合形态都能强烈吸附。

三、小 结

1. 验证和补充了一些前人工作, 确定了不同吸附剂对汞吸附能力的顺序: 胡敏酸 $> MnO_2 > 伊利石 > 高岭石 > 蒙脱石 > Fe_2O_3 > SiO_2$ 。其中 MnO_2 、 Fe_2O_3 对汞的吸附能力, 前人工作较少。

2. 初步推导了汞的吸附动力学的数学模式: 悬浮态 $\frac{dQ}{dt} = KC_0^n t^{-b}$; 沉积态 $\frac{dQ}{dt} = K'C_0^{n'} e^{-acbt}$, 它们具有 Freundlich 等温吸附方程和 Fick 扩散定律的内涵, 与“外表面吸附 \rightarrow 内迁移扩散 \rightarrow 内表面吸附”的吸附过程模型相一致。

3. 初步看到粘土、氧化物与胡敏酸的吸附机制可能不同, 对前二者来说, $Hg^{2+} - (OH)^-$ 络合形态的吸附能力明显高于 $Hg^{2+} - Cl^-$ 络合形态。

工作中与汤鸿霄等同志进行了有益讨论, 特此致谢。

(1981年11月24日收到)

参 考 文 献

- (1) A. W. Andren, J. O. Nriagu, The Global Cycle of Mercury "The Biogeochemistry of Mercury in the Environment", pp. 9-10, 1979.
- (2) International Atomic Energy Agency, Vienna "Mercury Contamination in Man and His Environment", 1972.
- (3) J. Gavis, J. F. Ferguson, The Cycling of Mercury through the Environment (Water Research, Vol. 6, №. 9, 1972).
- (4) 刘静宜、李长生, 环境科学丛刊, 2 (1), (1981).
- (5) A. Kudo, J. S. Hart, Uptake of Inorganic Mercury by Bed Sediments, (J. Environmental Quality, Vol. 3, №. 3, 1974).
- (6) H. Farrah, W. F. Pickering, The Sorption of Mercury Species by Clay Minerals. (Water, Air and Soil Pollution, Vol. 9, №. 7, 1978).
- (7) D. W. Newton, R. Ellis, G. M. Paulsen, Effect of pH and Complex Formation on Mercury (II) Adsorption by Bentonite. (J. Environmental Quality, Vol. 5, №. 3, 1976).
- (8) 彭安、王文华, 环境科学学报, 1 (2) (1981).
- (9) С. Е. брескер, Радiorактивные Элементы, p. 17-67 (1957).
- (10) R. E. Mesmer, C. F. Baes, Jr. "The Hydrolysis of Cations", p. 35-46, 1974