

# 湘中典型矿区土壤对锑的吸附特征

李宁, 任伯帜, 周莹莹, 张尧 (湖南科技大学土木工程学院, 湖南湘潭 411101)

**摘要** [目的]研究矿区土壤对重金属锑的吸附行为。[方法]采取动态吸附的方法,通过改变污染物浓度、pH、吸附时间、温度等条件,研究矿区土壤对重金属锑的吸附特征。[结果]矿区土壤对重金属锑的吸附可以用 Langmuir 方程、Freundlich 方程、Temkin 方程进行较好地拟合,其中 Langmuir 方程的描述效果最优。不同温度试验中,矿区土壤对锑的吸附量的影响从大到小依次为 35、25、15 ℃。随 pH 的升高,矿区土壤对重金属锑的吸附量逐渐递减。与双常数速率方程相比,Elovich 方程更适合描述矿区土壤的动力学吸附过程。[结论]该研究可为预防和治理污染土壤提供科学依据。

**关键词** 锑; 矿区土壤; 吸附

中图分类号 S181.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)11-0047-03

## Adsorption Characteristics of Antimony in Typical Mining Areas Soils of Hunan Province

LI Ning, REN Bo-zhi, ZHOU Ying-ying et al (College of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411101)

**Abstract** [Objective] In order to study the adsorption behavior of mine soil on heavy metal antimony. [Method] Using the dynamic adsorption method to obtain the adsorption characteristics of heavy metals in the mine soil by changing the pollutant concentration, pH value, adsorption time, temperature and other conditions. [Result] The results showed the the adsorption of heavy metal antimony in mine soil can be well fitted by Langmuir equation, Freundlich equation and Temkin equation, in which the Langmuir equation was the best. In the three groups of different temperature control experiments, the adsorption capacity increased with the rise of temperature. In the experimental range, with the increase of pH value, the adsorption capacity of heavy metals antimony in the mine soil was gradually decreased. The Elovich equation was more suitable to describe the dynamic adsorption process. [Conclusion] This study can provide scientific basis for prevention and treatment of contaminated soil.

**Key words** Antimony; Mine soil; Adsorption

锑是一种对生物体有毒害作用的重金属元素<sup>[1]</sup>,近年来锑污染越来越受到人们的关注。锑普遍应用于各类制造业,长期接触会刺激、损害人体器官。锑及其复合物已被美国国家环境保护局(USEPA)及欧盟(EU)确定为重点防控污染物,在巴塞尔公约中把锑列为可越境迁移的危险废物<sup>[2-4]</sup>。土壤中的锑污染主要来自城市废弃物以及矿山开采<sup>[5]</sup>。锑作为常用阻燃剂广泛应用于建筑、电子、纺织等行业,这些行业产生的垃圾废物会引起锑的聚集,研究表明,城市垃圾废弃物中锑的平均浓度可达 29 mg/kg(WW)和 52 mg/kg(DW)。在锑矿区及锑作为主要伴生重金属的矿区开采过程中往往产生含锑废弃物,如废矿石、尾矿渣等,这些废弃物的长期堆放会致使离子态锑随降雨和地表水渗入地下,对周边地表水、地下水及土壤造成严重污染。莫昌琍等<sup>[6]</sup>调查了湖南锡矿山锑矿区开采区、冶炼区和尾渣堆放区附近耕地的锑污染情况,结果表明,这 3 个区域的锑含量为 141.92~8 733.26 mg/kg,均远高于土壤中锑元素含量的限定值。

我国锑矿总量和年产量均居于世界前列<sup>[7]</sup>,但由于生产工艺落后、锑渣产量大、含锑废弃物处置难度大、处理设施不完备以及监督机制不健全等,导致多数矿区的含锑废弃物堆放和填埋不符合无害化处理要求,而未处理废弃物中的含锑污染物随着降雨下渗、地表径流等作用进入污染矿区及周边土壤、地表水和地下水系统<sup>[8-11]</sup>。而土壤对锑的吸附是含锑污染物在土壤-地下水系统中迁移转化过程中至关重要的

环节,研究矿区土壤对锑的吸附特性对于探索含锑污染物在矿区土壤环境中的运移机理,了解含锑污染物在矿区土壤中的形态变化过程具有重要意义。笔者采用动态吸附的方法,研究了湘中典型矿区土壤对锑的吸附特征,旨在为预防和治理土壤重金属污染提供科学依据。

## 1 材料与方法

**1.1 供试土壤** 供试土样取自湖南锡矿山兴大宝矿区周围未污染土壤,布设若干取样点,取深度为 0~30 cm 表层土壤,按照中国土壤学会推荐方法对参试土壤进行测定<sup>[12]</sup>,其基本理化属性:pH 6.5,有机质 32.6 g/kg,CEC 18.3 cmol/kg,黏粒 22.0%,粉粒 54.0%,砂粒 24.0%,土壤干容重 1.52 g/cm<sup>3</sup>,含水率 17.0%,孔隙度 38.5%。土壤置于实验室内自然风干,磨碎,过 100 目纱布筛,保存于编号袋中。

**1.2 等温吸附试验** 取 1.00 g 土样置于 50 mL 离心管中,再分别加入锑浓度为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 mg/L 的溶液 10 mL(以 1 g/L KNO<sub>3</sub> 为电解质),每个浓度样品重复 3 次。配制锑溶液使用分析纯酒石酸锑钾(天津化学试剂厂)。在 15、25、35 ℃ 不同条件下恒温振荡 48 h,然后于 3 500 r/min 下离心 8 min 后,取上清液测定溶液锑浓度,根据锑的平衡浓度与初始浓度之差计算土壤对锑吸附量。采用线性方程进行分析,运用 Langmuir、Freundlich、Temkin 方程对吸附结果进行拟合。

**1.3 吸附动力学试验** 取 10.00 g 土样于 300 mL 锥形瓶,加入 100 mL 初始浓度分别为 20、100 mg/L 的含锑溶液(1 g/L KNO<sub>3</sub> 为背景溶液)。恒温 25 ℃、300 r/min 振荡,在吸附阶段分别于 0.5、2.0、6.0、12.0 h 取样,每次取混合液 2 mL 至于离心管,7 000 r/min 离心 8 min,取上清液,采用原

**基金项目** 国家自然科学基金项目(41472328)。

**作者简介** 李宁(1990—),男,湖南岳阳人,硕士研究生,研究方向:矿山环境治理。

**收稿日期** 2017-03-10

子吸收光谱仪(AA700,北京东西电子研究所)、原子荧光光度计(AFS-9700,北京海光仪器公司)测定锑浓度,每个浓度组设置3组对照试验。将不同处理土壤对锑的吸附量进行动力学拟合,运用Elovich公式、双常数速率公式对试验结果进行动力学拟合,寻求最优公式。

**1.4 pH 对于吸附的影响** 将 pH 分别为 3、4、5、6、7、8 的锑浓度为 50 mg/L KNO<sub>3</sub> 溶液 10 mL,置于含 1.00 g 土样的 50 mL 离心管中,恒温 25 °C、300 r/min 振荡 48 h,后续的测定,步骤条件同“1.3”。每个 pH 样设置 3 组对照试验。

**2 结果与分析**

**2.1 温度对矿区土壤吸附的影响** 由图 1 可知,矿区土壤对于锑的吸附量随温度的升高而增大。这是由于矿区土壤对锑的吸附是一个吸热过程,当温度升高时,吸收热量更多,吸附量也越大。从吸附过程分析,温度升高,分子布朗运动更加剧烈,溶液中的锑更能克服土壤颗粒表面周围的膜阻力,使得更多的锑离子附着于土壤颗粒表面、进入土壤颗粒内部。

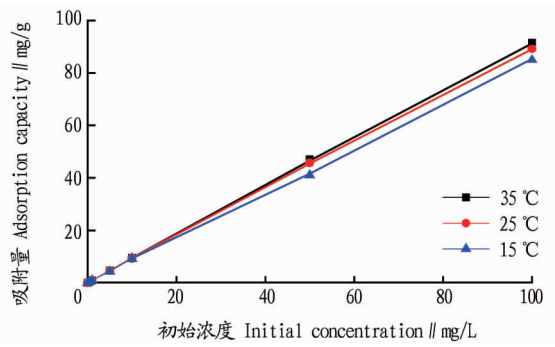


图 1 不同温度条件下矿区土壤对于锑的吸附效果

Fig. 1 Adsorption effect of mining soil on antimony under different temperature conditions

**2.2 吸附等温曲线** 在研究土壤吸附行为中,常使用模型对吸附结果进行拟合<sup>[13]</sup>。图 2 为在 25 °C 条件下,分别用 Langmuir 模型、Freundlich 模型、Temkim 模型拟合矿区土壤对锑的吸附结果。

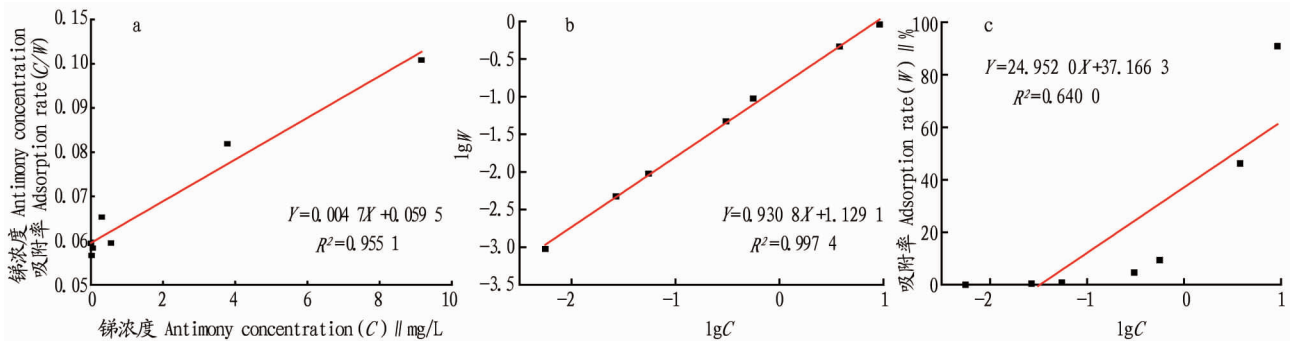


图 2 矿区土壤吸附锑的等温线性拟合

Fig. 2 Fitting curves of mining Soil adsorption on antimony

通过拟合结果可得,Langmuir 模型、Freundlich 模型、Temkim 模型对矿区土壤吸附重金属锑的拟合相关系数分别为 0.955 1、0.997 4、0.640 0。表 1 为 Langmuir、Freundlich、Temkim 模型方程计算出的相关参数。3 种吸附模型在一定程度上都能很好地描述吸附试验结果,3 种吸附模型的相关系数从大到小依次为 Langmuir 模型拟合、Freundlich 模型拟合、Temkim 模型拟合。与 Freundlich 模型、Temkim 模型比较,Langmuir 模型能同时表示吸附量与吸附强度<sup>[14]</sup>,Ws 为饱和吸附量,a 为吸附强度,a 越大,土壤中各种有机胶体、无机

表 1 吸附等温线特征

Table 1 The characteristics of Sb isotherms adsorption

模型 Model	参数 Parameter	数值 Numerical value
Langmuir	1/aWs	0.004 7
	Ws	0.059 5
	R <sup>2</sup>	0.955 1
Freundlich	lgKF	1.129 1
	1/n	0.930 8
	R <sup>2</sup>	0.997 4
Temkim	a	24.952 0
	K	37.166 9
	R <sup>2</sup>	0.640 0

胶体及复合胶体与离子结合能越大,则吸附效果越好<sup>[14]</sup>。因此,用 Langmuir 模型能更好地描述矿区土壤对重金属锑的吸附。

**2.3 pH 对矿区土壤吸附的影响** 由图 3 可知,随着 pH 的升高,矿区土壤对锑的吸附量逐渐减小。当 pH 为 3 时,矿区土壤的吸附量最大,达到 0.478 mg/g。pH 为 9 时,吸附量最小为 0.445 mg/g。在弱酸、碱性条件下(pH > 6),矿区土壤

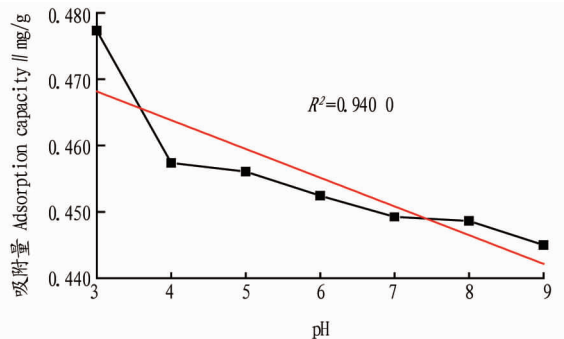


图 3 不同 pH 条件下矿区土壤对于锑的吸附效果

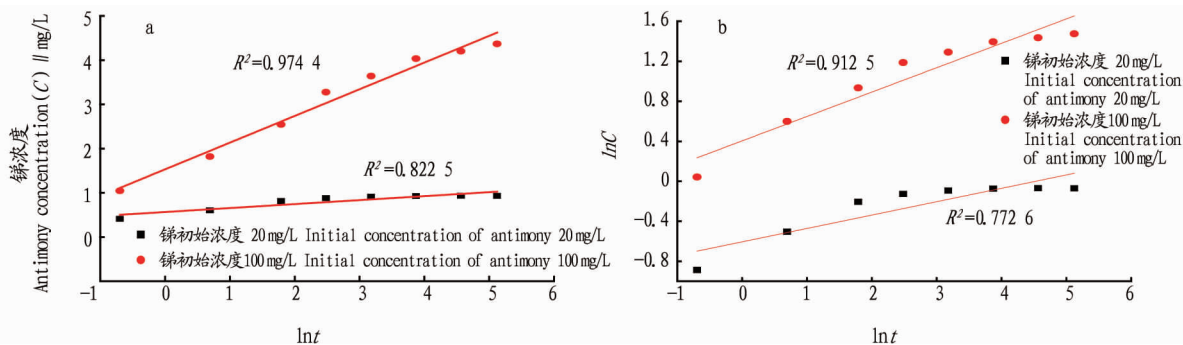
Fig. 3 Adsorption effect of mining soil on antimony under different pH values

对于锑的吸附趋于平稳。对吸附试验结果进行拟合可知, pH 与矿区土壤对重金属锑的吸附量呈线性关系, 相关系数  $R^2$  为 0.940 0。对试验结果分析可得, 在碱性条件下,  $\text{OH}^-$  含量高,  $\text{OH}^-$  所带负电荷与  $\text{SbO}_4^{3-}$ 、 $\text{HSbO}_4^-$  所带负电荷竞争土壤颗粒表面的吸附点位, 而导致覆盖在土壤颗粒表面的锑酸根离子减少, 致使吸附量减少。而在酸性条件下,  $\text{H}^+$  剪含量高, 其与锑酸根离子在土壤颗粒表面不存在竞争关系, 从而使得更多的锑酸根离子固定在土壤颗粒周围, 因此吸附量大。

**2.4 吸附动力学** 吸附动力学反映在温度条件确定情况下的反应物浓度与反应时间之间的关系。常见的吸附动力学

方程有 Elovich 公式、双常数速率公式。

图 4 为根据试验结果绘制的矿区土壤吸附重金属锑的 2 种动力学模型, 表 2 为利用 2 种动力学模型拟合得出的相关参数。在 2 种公式的拟合结果中, 初始浓度为 100 mg/L 处理的拟合效果优于 20 mg/L 处理。通过分析  $R^2$ , 并比较 2 种动力学模型对试验结果的拟合程度, 可得出 Elovich 公式优于双常数速率公式。Elovich 公式体现其他动力学所不能表达的数据不规则性, 能很好地描述土壤对重金属的吸附过程<sup>[15]</sup>。Aharoni 等<sup>[16]</sup> 研究指出, 吸附试验结果拟合符合 Elovich 方程, 则认为吸附过程是非均相扩散过程。



注: a. Elovich 公式; b. 双常数速率公式

Note: a. Elovich formula; b. Double constant rate formula

图 4 矿区土壤对锑的吸附动力学拟合

Fig. 4 Adsorption kinetics of mining soil on heavy metal antimony

表 2 矿区土壤吸附锑动力学表达式及参数

Table 2 Adsorption kinetic expression and parameters of antimony in mining soil

模型类型 Model type	锑初始浓度 Initial concentration of antimony // mg/L	表达式 Expression	系数 Coefficient		$R^2$
			a	b(K)	
Elovich 公式 Elovich formula	100	$Y=0.6036x+1.5300$	1.5300	0.6036	0.9744
	20	$Y=0.0898x+0.5660$	0.5660	0.0898	0.8225
双常数速率公式 Double constant rate formula	100	$Y=0.2438x+0.4044$	0.4044	0.2438	0.9126
	20	$Y=0.1338x-0.6053$	-0.6053	0.1338	0.7726

### 3 结论与讨论

(1) 在 15、25、35 °C 条件下, 矿区土壤的吸附等温试验结果表明, 温度越高, 矿区土壤对重金属锑的吸附量越大。

(2) Langmuir 方程、Freundlich 方程、Temkim 方程均能很好地描述矿区土壤对锑的低温吸附过程, 从方程参数比较, Langmuir 方程更适用于描述矿区土壤的吸附特征。

(3) 在试验设定的 pH 范围内, pH 与矿区土壤的锑吸附量呈线性关系, 矿区土壤在酸性条件下的锑吸附量大于碱性条件下的吸附量, 且在 pH 为 3 时达到最大吸附量, 为 0.478 mg/g。

(4) 25 °C 条件下, 对矿区土壤吸附锑的试验结果进行吸附动力学拟合, 通过比较拟合得出的相关参数, 发现 Elovich 方程更适合描述矿区土壤的吸附动力学过程。

#### 参考文献

[1] 朱静, 郭建阳, 王立英, 等. 锑的环境地球化学研究进展概述[J]. 地球与环境, 2010, 38(1): 109-116.  
 [2] 何孟常, 万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J]. 化学进展, 2004, 16(1): 131-135.  
 [3] Water related fate of the 129 priority pollutants[R]. Washington, DC, USA: USEPA, 1979.  
 [4] MCCALLUM R I. Occupational exposure to antimony compounds [J]. Journal of environmental monitoring, 2005, 7(12): 1245-1250.

[5] 容绍英, 石洪凌, 刘冬莲. 锑的污染及其毒性效应和生物有效性[J]. 化学世界, 2005, 46(6): 382-384.  
 [6] 莫昌琨, 吴丰昌, 符志友, 等. 湖南锡矿山锡矿区农用土壤锑、砷及汞的污染状况初探[J]. 矿物学报, 2013, 33(3): 344-350.  
 [7] 张亚平, 张婷, 陈锦芳, 等. 水、土环境中锑污染与控制研究进展[J]. 生态环境学报, 2011, 20(8): 1373-1378.  
 [8] GURNAI N, SHARMA A, TALUKDER G. Effects of antimony on cellular systems in animals: A review [J]. Nucleus, 1994, 37: 71-96.  
 [9] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry [J]. Earth-science review, 2002, 59: 265-285.  
 [10] TAKAYANAGI K, COSSA D. Vertical distribution of Sb(III) and Sb(V) in Pavin lake, France [J]. Water research, 1997, 31(3): 671-674.  
 [11] ZHENG J, IJIMA A, FURUTA N. Complexation effect of antimony compounds with citric acid and its application to the speciation of antimony (III) and antimony(V) using HPLC-ICP-MS [J]. Journal of analytical atomic spectrometry, 2001, 16(8): 812-818.  
 [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.  
 [13] 林陶, 张金洋, 石孝均, 等. 三峡水库消落区土壤汞吸附解吸动力学特征[J]. 环境化学, 2007, 26(3): 302-306.  
 [14] 熊顺贵. 基础土壤学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2001.  
 [15] 涂从. 土壤体系中的化学动力学方程及其应用[J]. 热带亚热带土壤科, 1994(3): 175-182.  
 [16] AHARONI C, SPARKS D L, LEVINSON S, et al. Kinetics of soil chemical reaction: Relationships between empirical equations and diffusion models [J]. Soil science society of america journal, 1991, 55(9/10): 1307-1313.