

# Zr、Hf 在水合氧化铁上的吸附实验研究

于文辉<sup>1,2</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>

(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)

**摘要:**制备了两种不同  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})$  的 Zr、Hf 混合溶液, 测定了实时生成的水合氧化铁和预先生成的水合氧化铁在不同 pH 条件下对 Zr、Hf 的吸附量, 并对其吸附等温线进行了研究。研究表明: 等价元素 Zr、Hf 在 HFO 上的吸附是非线性的, 在吸附过程中二者发生了分异, Zr 的吸附能力要大于 Hf; 在天然水体 pH 值范围内 ( $\text{pH} \geq 6$ ), Zr、Hf 的吸附量  $Q$  及  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})$  不随 pH 发生变化, 显示了 Zr、Hf 相对惰性的行为; Zr、Hf 在吸附过程中表现出惊人的一致性行为, Zr、Hf 数据间的相关系数  $R^2$  在 0.98 以上; Zr、Hf 在 HFO 上的吸附可能是表面羟基与 Zr、Hf 表面络合反应的结果, 并且络合能力  $\text{Zr} > \text{Hf}$ 。

**关键词:** Zr; Hf; HFO; 吸附; 分异; 等价元素

**中图分类号:** P599; X142 **文献标识码:** A

Zr 和 Hf 同属 IV A 族, 分属第 4 和第 5 周期, 属于微量元素中的不相容元素, 又是高场强元素, 它具有相当小的离子半径和高的离子电荷, 不易溶于水, 地球化学性质不活泼<sup>[1]</sup>。自然环境中, Zr、Hf 主要以四价形式存在, 它们具有十分相似的原子半径、离子半径以及相近的电负性, 因而二者具有十分相似的物理化学性质(见表 1)。在各种地质体中, Zr、Hf 一般都是共生的, 并且表现出极其一致的行为, 被称为地球化学孪生对。Zr、Hf 在矿物岩石研究中应用较多, 人们常将 Zr、Hf 的浓度比值作为不同地幔流体来源的示踪剂,  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})$  成为研究地幔(壳幔)演化过程的一个有用工具<sup>[2,3]</sup>。表生过程中 Zr、Hf 为典型的守恒元素, 它们的浓度比值可用来示踪沉积物物源<sup>[4]</sup>, 据此有学者将其作为土壤物源及化学风化过程的元素地球化学证据<sup>[5,6]</sup>。这两种化学性质极其相似的元素对于了解海洋(或淡水)中微量

元素分布的地球化学本质也可能有所帮助<sup>[7]</sup>。然而, Zr、Hf 难熔的性质和极低的浓度限制了这些元素在水文循环中的研究。最近发展起来的分析技术<sup>[2,3,7]</sup>, 如 ICP-MS、MC-ICP-MS、ID-TIMS、ID-MC-ICP-MS, 才使得分析这些很低含量的难熔元素成为可能, 从而促进了 Zr、Hf 在水环境研究中的进展。自然生成的铁或铝的(氢)氧化物对各种阴阳离子的吸附作用对于天然环境中微量组分的迁移转化、化学反应、生物转化等都是重要的, 并且铁的(氢)氧化物已被证实能够吸附各种阴阳离子<sup>[8]</sup>。然而, 对于 Zr、Hf 在自然环境中的吸附性质却知之甚少, 仅有少量早期的文献有过报道<sup>[9]</sup>。鉴于以上所述, 我们设计开展了 Zr、Hf 在水合氧化铁上的吸附实验研究, 以探讨控制其吸附行为的因素, 以及具有相同电价和相近离子半径的元素对(Zr, Hf)在吸附过程中是否存在分异行为。

表 1 Zr、Hf 的物理化学性质对比<sup>[2]</sup>

Table 1. Comparison of the physical and chemical properties of Zr and Hf

元素	原子序数	相对原子量	氧化态	离子半径	共价半径	原子半径	电负性(Pauling)	地壳丰度( $10^{-6}$ )	海水中丰度( $10^{-9}$ )
Zr	40	91.224	+4	0.79	1.45	2.16	1.33	165	0.026
Hf	72	178.490	+4	0.78	1.44	2.16	1.30	2	0.020

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  储备液; 二次亚沸蒸馏  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{NaOH}$ (优级纯);  $\text{NaNO}_3$ (分析纯); 原子吸收标准用 Zr、Hf 储备液(1000mg/L, 购自日本, 分

收稿日期: 2004-04-14; 修回日期: 2004-07-20

基金项目: 中国科学院重要方向项目(编号: KZCX3-SW-140, KZCX2-105)。

第一作者简介: 于文辉(1976—), 男, 博士研究生, 环境地球化学专业。E-mail: yuwh110@hotmail.com

别以 1 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  和 5% 的 HF 为介质)。

仪器: ZD-2A 型自动电位滴定仪、PERKIN ELMER-51002 原子吸收分光光度计、康氏振荡器、Finnigan MAT ICP-MS。

## 1.2 测试方法及数据表征

固相中吸附剂的量以 Fe 计,由原子吸收分光光度法测得;吸附质(Zr、Hf)的量用 ICP-MS 测得(测试单位:中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放实验室)。高场强元素 Zr、Hf 测试的 RSD 小于 10%,且多次分析结果重现性很好。 $Q = \text{固相中 Zr 或 Hf 的量}(\text{mmol}) / \text{吸附剂的量}(\text{以 Fe}^{3+} \text{计, mol}), n(\text{Zr})/n(\text{Hf})$  为 Zr、Hf 的物质的量之比。

## 1.3 实验过程

1.3.1 Zr、Hf 混合吸附质溶液的配制 分别取一定体积的 Zr、Hf 储备液于一聚乙烯瓶中,用体积分数为 4% 的  $\text{HNO}_3$  逐级稀释(称量法)至一定浓度(见表 2),用作吸附实验中的吸附质。制备了两种不同  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})$  的混合溶液,其一与澳大利亚页岩(PAAS)的比值( $n(\text{Zr})/n(\text{Hf}) = 62.81$ )相同(标记为 Mix),另一  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf}) = 2.02$ (标记为 Iso)。

表 2 Zr、Hf 混合吸附质储备溶液浓度的对比

Table 2. Comparison of the concentrations of mixed Zr and Hf adsorbate stock solution

	Mix_ 吸附质		Iso_ 吸附质	
	mg/L	mol/L	mg/L	mol/L
Zr	40.873	$4.480 \times 10^{-4}$	2.031	$2.226 \times 10^{-4}$
Hf	1.273	$7.134 \times 10^{-4}$	1.965	$1.101 \times 10^{-4}$
$n(\text{Zr})/n(\text{Hf})$	62.806		2.022	

1.3.2 共沉淀过程 分别将一定体积的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、Zr 和 Hf 的混合溶液加入多个预先装有 30 mL 超纯水的 100 mL 聚乙烯瓶中(实验体系中  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度为 8.40 mg/L,  $V = 50$  mL),加入一定量的  $\text{NaNO}_3$  溶液以维持体系的电解质浓度为 0.01 mol/L,利用 ZD-2A 型自动电位滴定仪逐滴加入浓度为 0.5 mol/L 和 0.01 mol/L  $\text{NaOH}$ (或  $\text{HNO}_3$ )溶液调节并测量体系的 pH 值,然后用超纯水补充至总体积为 50 mL 后,将其置于康氏振荡器上振荡 10 h(动力学实验显示达到平衡的时间约为 10 h 左右)后取出,用孔径为 0.22  $\mu\text{m}$  混纤微孔滤膜抽滤,固相经体积分数为 4% 的  $\text{HNO}_3$ (内含  $10 \times 10^{-9}$  Rh,作为 ICP-MS 测试过程中的内标)溶解后,分别用 PERKIN ELMER-51002 原子吸收分光光度计和 ICP-MS 测定吸附剂 Fe 的量和被吸

附的 Zr 和 Hf 的量。

1.3.3 吸附过程 与上述共沉淀实验过程类似,只是先生成水合氧化铁(由  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  储备液加碱水解获得,  $\text{Fe}^{3+}$  浓度与共沉淀过程一致),静置过夜后再加入 Zr 和 Hf 的混合溶液,其余步骤同上。

1.3.4 Zr、Hf 的水解实验 取 0.4 mL 标记为 Iso 的 Zr、Hf 混合溶液,不加入吸附剂,按上面方法分别调节 pH 值至 4.0、5.0、5.5、6.0、6.5、7.5、8.5、9.5,平衡 10 h 后经孔径 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,固相经体积分数为 4% 的  $\text{HNO}_3$  处理后测其中 Zr、Hf 的含量。水解率 = 固相中 Zr 或 Hf 的量/体系中加入的总量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附等温线

对于某一给定体系,达到平衡时的吸附量与温度以及溶液中吸附质的平衡浓度有关。水体中颗粒物对溶质的吸附是一个动态平衡过程,在固定的温度下,当吸附达平衡时,颗粒物表面上的吸附量  $q_e$  与溶液中溶质平衡浓度  $c_e$  之间的关系,可用吸附等温线表示<sup>[10]</sup>。它常被用来描述吸附质在溶液与吸附剂之间的平衡分配。常见的吸附理论模型有三类:Linear、Freundlich 以及 Langmuir 模型。其表达式分别为:  $q_e = K_D c_e$ 、 $q_e = K_F c_e^n$ 、 $q_e = Q^0 b c_e / (1 + b c_e)$ ,其中  $K_D$ 、 $K_F$  为平衡吸附常数; $n$  用来指示吸附等温线的非线性程度; $Q^0$  是溶质的最大吸附容量; $b$  是与结合能有关的常数。具体的吸附等温线受吸附剂的性质、吸附质的性质以及温度的控制而不尽相同。

图 1 是 pH = 6、离子强度为 0.01 mol/L 时 Hf 在 HFO 上的吸附等温线,实验采用吸附过程,  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf}) = 2.02_{\text{added}}$ 。用 SYSTAT9.0 软件分别按线性、Freundlich 和 Langmuir 模型方程拟合了 Hf 的吸附等温线。在置信度为 95% 的条件下,计算出了各个模型的系数及标准偏差,结果见表 3。由图 1 可知 Hf 在 HFO 上的吸附等温线有以下特点:(1)线性模型不适合拟合 Hf 的吸附等温线;(2)Freundlich 较 Langmuir 模型更能很好的拟合该等温线,  $n = 0.323$  说明 Hf 在 HFO 上的吸附是非线性的;3、由 Langmuir 方程的  $Q^0 = 0.022$  可近似得知 Hf 在 HFO 上的最大吸附量约为 0.022 mmol/mol。



Zr 的吸附等温线与 Hf 类似, 这点可由  $Q(\text{Zr})$  与  $Q(\text{Hf})$  的相关关系得出 ( $R^2$  达到 0.999), 但其最大吸附量  $Q^0$  要比 Hf 的大, 达到 0.098 mmol/mol, 约为 Hf 的 4.45 倍, 说明 Zr 在 HFO 上的吸附能力要比 Hf 强, 在该吸附过程中 Zr、Hf 发生了分异。

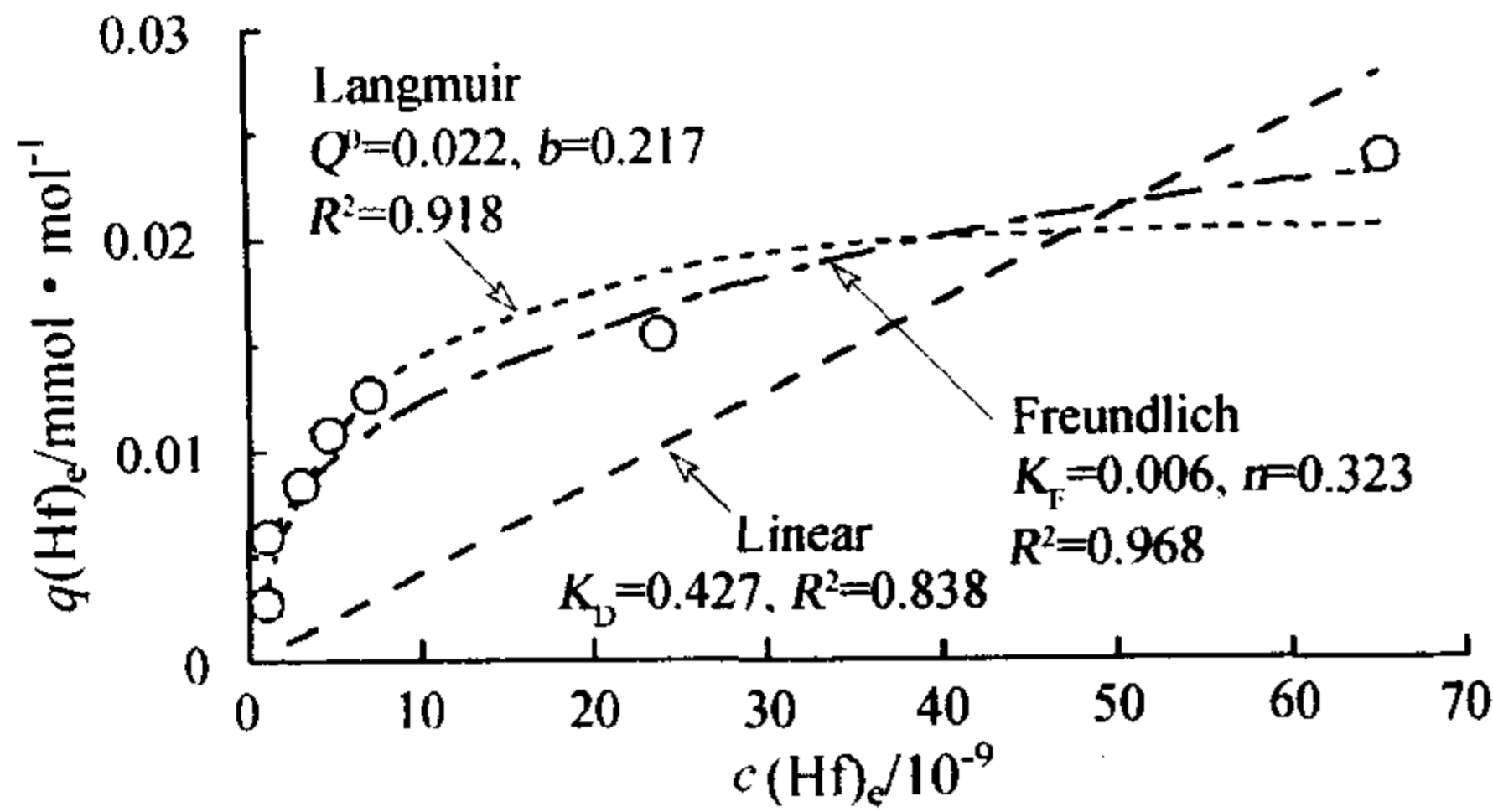


图 1 Hf 在 HFO 上的吸附等温线

Fig. 1. Sorption isotherm of Hf on HFO.

(注: pH=6.0, I=0.01 mol/L,  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})_{\text{added}}=2.02$ )

表 3 Zr、Hf 在 HFO 上的吸附等温线系数

Table 3. Coefficients of adsorption isotherm of Zr and Hf onto HFO

吸附等温线	线性模型		Freundlich 模型			Langmuir 模型			N <sup>1)</sup>
	$K_D$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$	$Q^0$	$b$	$R^2$	
Zr	1.872E-3	0.816	0.028	0.312	0.968	0.098	0.237	0.931	7
Hf	4.274E-4	0.838	0.006	0.323	0.968	0.022	0.217	0.918	7

注: 1) 吸附实验中的观察点数。

在较高 pH ( $\geq 6$ ) 下, Zr、Hf 在 HFO 上的吸附不随 pH 变化, 显示了 Zr、Hf 元素在吸附过程中相对惰性的行为。它们在固相中保持着相对固定的  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})$ , Iso 体系中, 吸附质溶液中  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})=2.02$ , 而经吸附后固相中  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})=4.45$ ; Mix 体系中, 吸附质溶液  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})=62.81$ , 而经吸附后固相中  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})=56.81$ 。两者  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})$  发生了不同的变化, 目前还找不到合理的解释。从吸附前后  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})$  的对比来看, 在吸附过程中 Zr、Hf 发生了分异。如果 Zr、Hf 在该过程中不发生分异, 其  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})$  应保持吸附前的值, 即具有相同离子半径和电荷的孪生对 Zr、Hf 应该同等程度地被 HFO 吸附。这与微量元素的行为受半径及电荷控制 (一般被称为 CHARAC 行为 - CHARGE - and - RADIUS - Controlled,) 的观点不符<sup>[11]</sup>, 而是表现出非 CHARAC 的行为, 表明吸附过程中 Zr、Hf 确实发生了分异。

### 2.2 pH 对吸附的影响

图 2 是 Zr、Hf 的吸附量 (共沉淀量)  $Q$  在不同的条件下随 pH 的变化图。从图中可以得到如下一些结论: 1、不管是在共沉淀还是吸附过程中, 在低 pH ( $\text{pH} < 6$ ) 下, Zr 和 Hf 的吸附量 (共沉淀量)  $Q$  均随着 pH 的增加而增加; 但当  $\text{pH} \geq 6$  时,  $Q$  值则基本保持不变 (其 5 个数据点的平均值和相对标准偏差 RSD 见表 4), 即不随 pH 发生变化。这种趋势还可从  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})$  随 pH 的变化图中得到证实 (见图 3)。2、在加入 Zr、Hf 的量相近的条件下 (Iso 体系), 共沉淀和吸附过程中  $Q$  值随 pH 变化的趋势几乎是一致的; 而在加入 Zr、Hf 的量差别较大的情况下 (Mix 体系), Zr、Hf 在 HFO 上的吸附量 (共沉淀量)  $Q$  在共沉淀过程中要比吸附过程中的大。

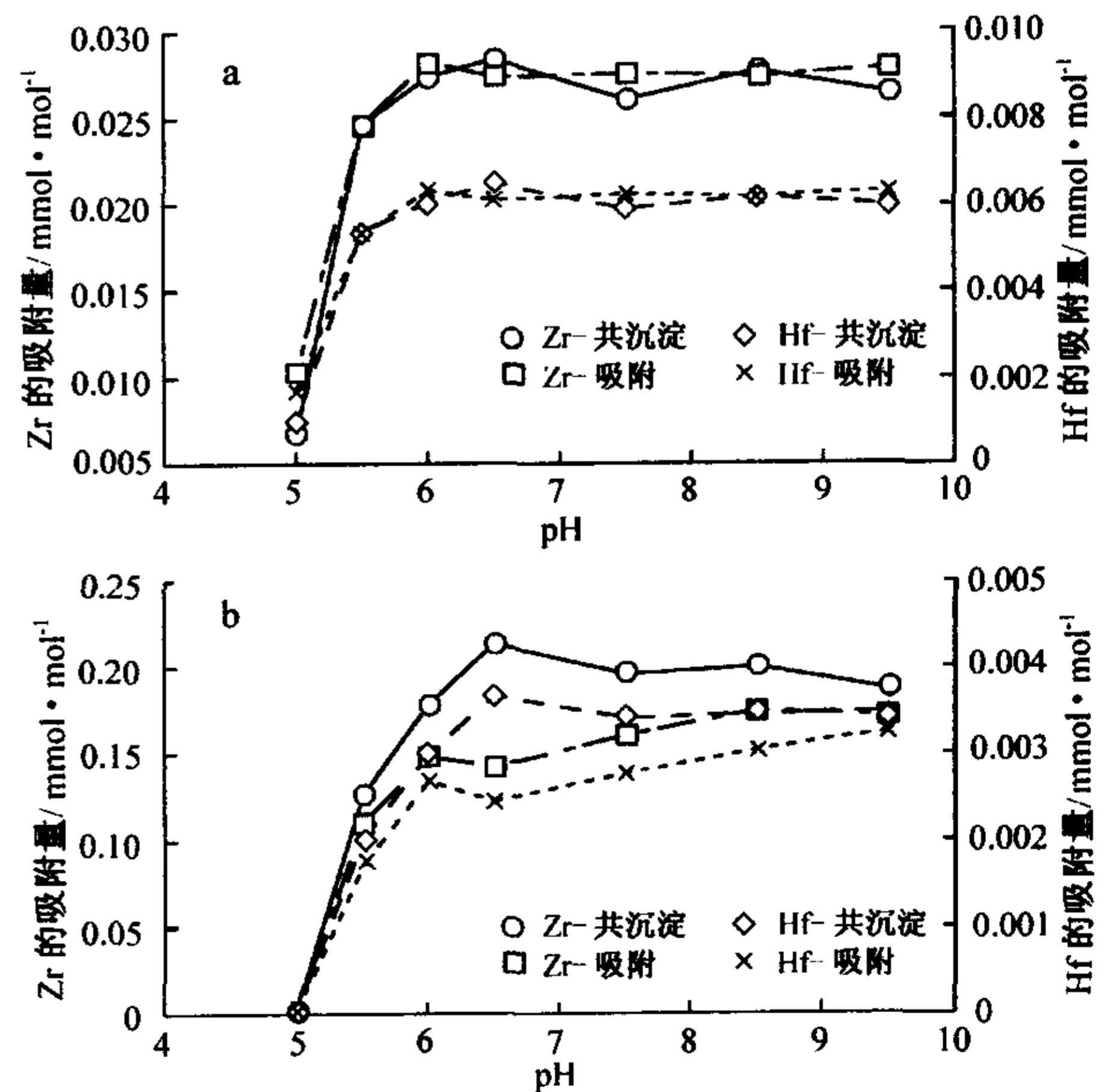


图 2 吸附量  $Q$  随 pH 的变化

Fig. 2. The sorption amounts of Zr and Hf vs pH.

a.  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})_{\text{added}}=2.02$ ; b.  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})_{\text{added}}=62.81$

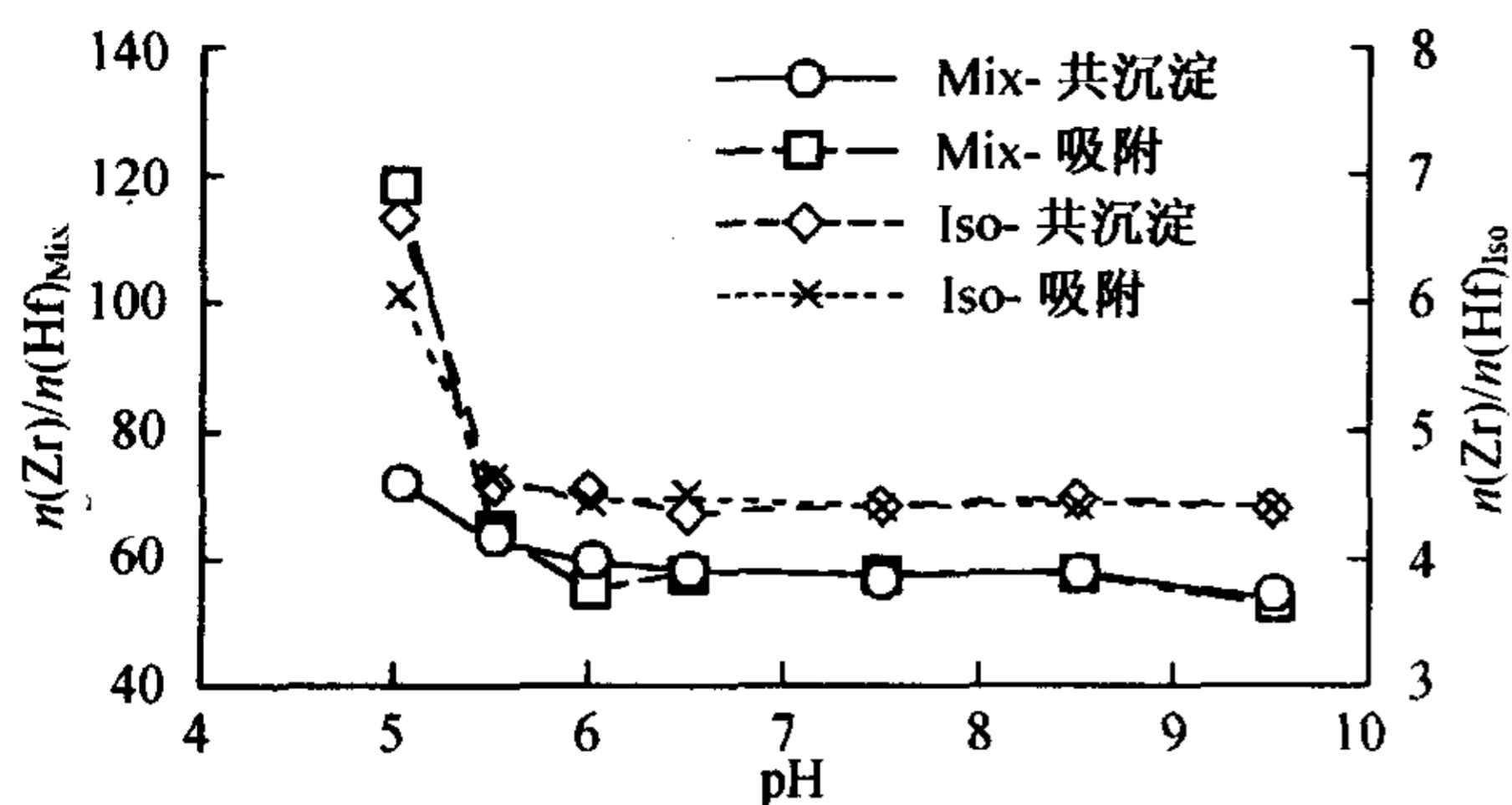


图 3 不同条件下  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})$  随 pH 的变化趋势

Fig. 3. The values of  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})$  vs. pH under different conditions.

表 4 pH=6.0-9.5 的  $n(\text{Zr})/n(\text{Hf})$  及其相对标准偏差

Table 4. The ratio of Zr over Hf and its relative standard deviations under different conditions (pH=6.0-9.5)

	共沉淀-Mix	吸附-Mix	Mix	Mix	共沉淀-Iso	吸附-Iso	Iso	等温线	Iso
Zr/Hf	57.37	56.26	56.81	4.44	4.44	4.49	4.45		
RSD/%	3.83	3.96	1.39	1.44	0.63	1.76	0.69		

然而,从上述实验结果却得出:水溶液介质中地球化学孪生对 Zr-Hf 是高度分异的,指示水溶液系统中是以 Zr、Hf 的非 CHARAC 行为为特征的。流体中 Zr、Hf 的这种非 CHARAC 行为特征是化学络合的结果,它是导致微量元素在液相中产生分异的一个重要因素。然而,微量元素的这种络合行为并不完全取决于它的离子电荷和半径,而是受控于它的电子层外形结构以及络合剂的类型<sup>[12]</sup>。因为后面这两种因素决定了化学键合(共价或静电)的性质。高场强(HFSE)元素行为的这种非 CHARAC 行为,可能是由于其与很多配体如非桥接的 O, F, B, P 等的化学络合作用造成的。具有较强形成络合物能力的水溶液及它们的沉淀物通常具有非球粒陨石特征的 Zr/Hf 比值。从这种意义上讲,微量元素的行为不能再仅仅用其离子电荷和半径来描述,还应该加上它的电子层结构,它是另外一个控制水溶液体系中微量元素行为的参数,后者将会影响它的各种化合物的化学键合的性质,以及相应它的各种络合物的稳定性。

因此,非半径控制的等价微量元素的分异(其结果是导致具有非球粒陨石特征的 Zr/Hf 比值)可能会成为地球化学研究中一种很有价值的指示剂。

### 2.3 Zr、Hf 在 HFO 吸附过程中的一致性行为

由图 4、图 5 可以看出,Zr、Hf 在 HFO 上的吸附表现出惊人的一致性。其中图 4 是 Zr、Hf 的吸附量(共沉淀量)Q 随 pH 变化数据之间的相关性,

其  $R^2 \geq 0.986$ ;图 5 是 Zr、Hf 吸附等温线数据之间的相关关系,其  $R^2$  达到 0.999。虽然 HFO 对于 Zr 的吸附能力要大于 Hf(最大吸附量  $Q^0(\text{Zr}) = 0.098 > Q^0(\text{Hf}) = 0.022$ ),表明二者在吸附过程中确实发生了分异,但由于 Zr、Hf 孪生对化学性质的相似性,使得它们在吸附过程中表现出近乎相同的变化趋势。

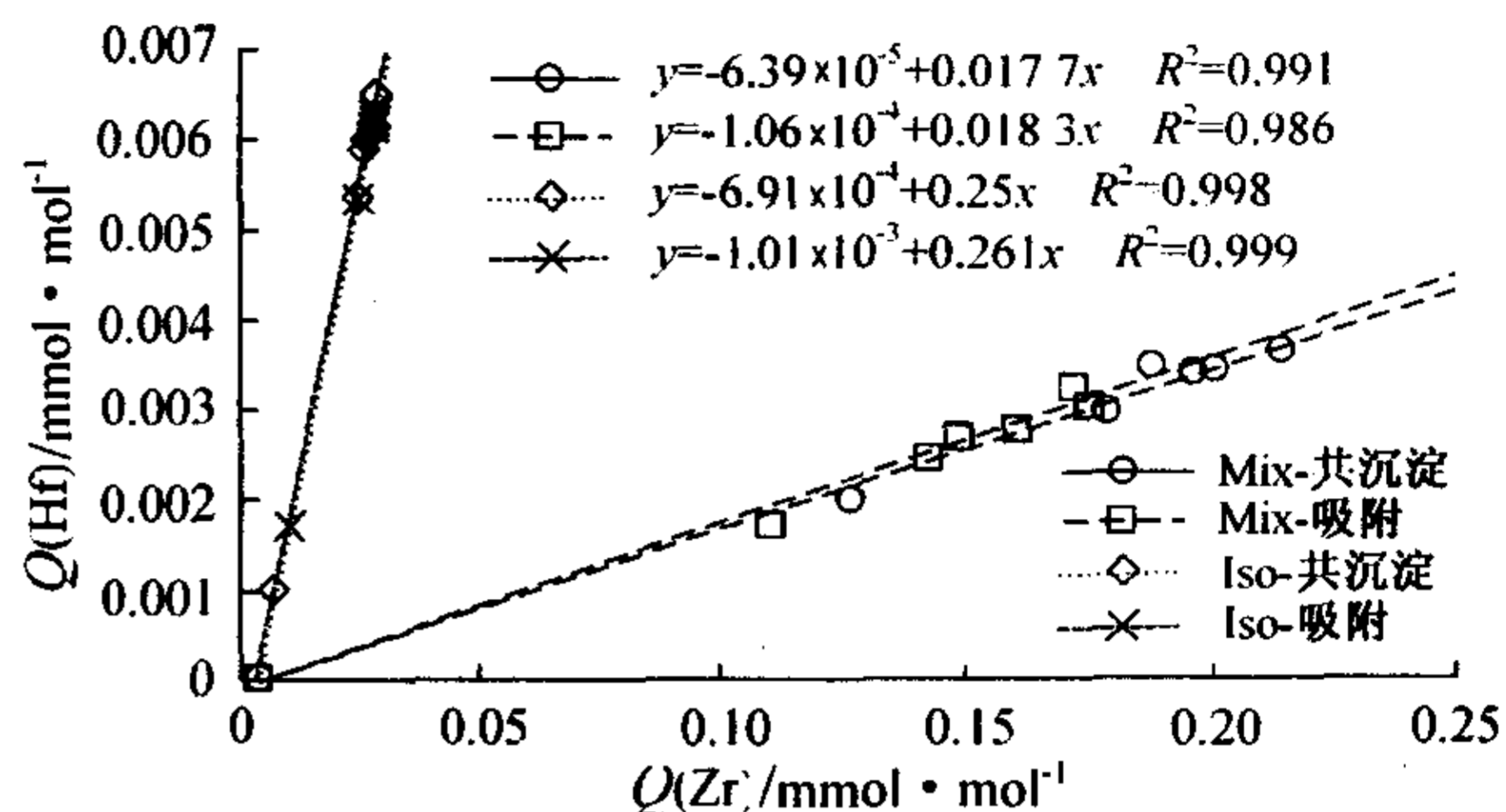


图 4 Zr、Hf 吸附量 Q 之间的相关关系图

Fig. 4. The correlation between the sorption amounts of Zr and those of Hf.

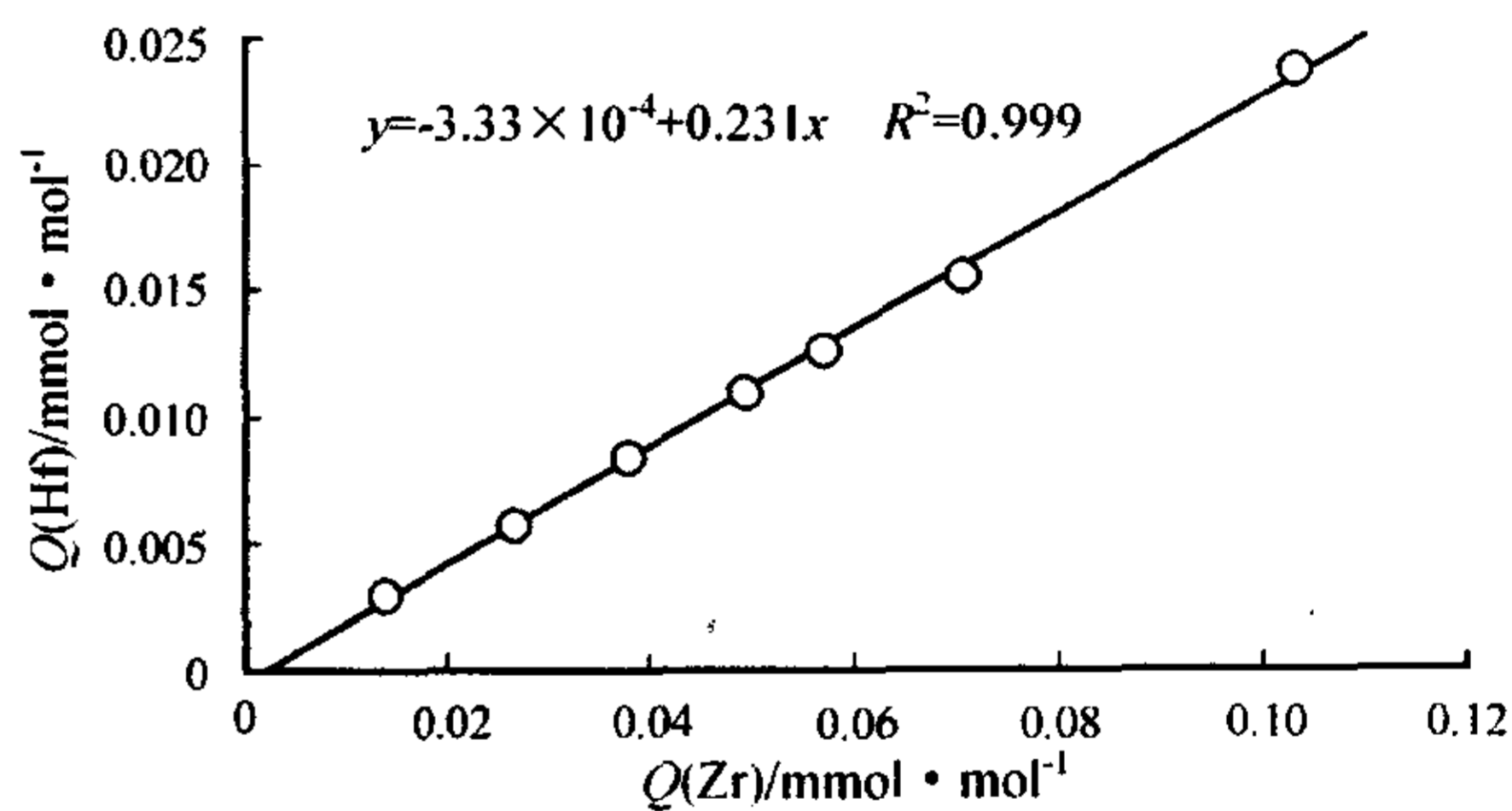


图 5 Zr、Hf 吸附等温线数据之间的相关关系图

Fig. 5. The correlation between the data of sorption isotherm for Zr and Hf.

## 2.4 Zr、Hf 在水溶液中的形态分布及其在 HFO 上可能的吸附机理

### 2.4.1 Zr、Hf 在水溶液中的形态分布

已知锆的氧化态有 0、2、3、4 价,但只有 +4 价在自然界是重要的,较低价态的 Zr 在水溶液中是不存在的。Cotton 和 Wilkinson<sup>[13]</sup>指出,四价 Zr 在水溶液中水解生成  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,并且可能有水合氢氧化物,如  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  的存在。但 Stumm 和 Brauner<sup>[14]</sup>却指出海水中 Zr 的化合物主要是以  $\text{Zr}(\text{OH})_4^0$ ,或者更一般地,以  $\text{Zr}(\text{OH})_{n-4}^{4-n}$  的形式存在。Hf 的地球化学性质与 Zr 非常相似。因此可以预见,天然水体中 Hf 的存在形式大多数情况下与 Zr 的相似。一般认为:自由的水合 Hf 离子是不存



在的,它通常以  $\text{Hf}(\text{OH})_4^0$  的形式存在<sup>[12]</sup>。

运用 MEDUSA 软件<sup>[15-16]</sup> (Version. 31 July 2002)对 Zr、Hf 在水溶液中的形态分布进行了模拟(见图 6)。由图 6 可以得知:当  $\text{pH} > 4.0$  时,Zr、Hf 主要以  $\text{Zr}(\text{OH})_4^0$  (或  $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$  和  $\text{Hf}(\text{OH})_4^0$  ( $\text{HfO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{Hf}(\text{OH})_5^-$  两种形式存在,与 Al、Ti、Th 等元素的行为相似,主要以氢氧化物形态存在<sup>[7]</sup>;并且 Zr 要比 Hf 更易水解(即与 Hf 相比,Zr 在较低的 pH 即开始水解),这点已得到理论上的证实。Pershina<sup>[17]</sup> 运用量子化学理论计算 Zr、Hf 及其化合物的电子层结构得到 Zr、Hf 的络合顺序是:Zr>Hf。

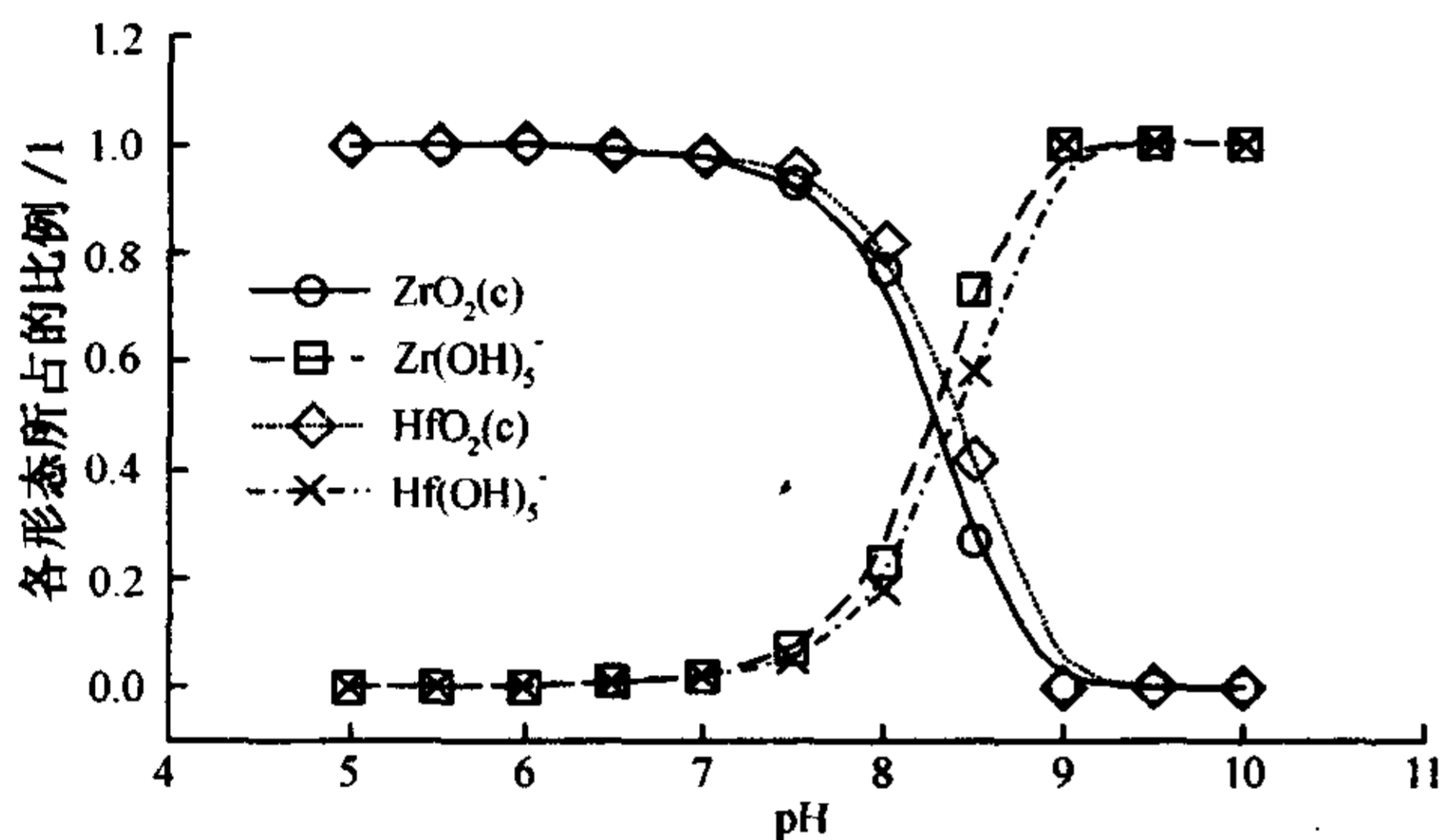


图 6 Zr、Hf 在水溶液中的形态分布与 pH 的关系  
Fig. 6. The distribution of species of Zr and Hf in aqueous solution vs. pH.

#### 2.4.2 吸附机理的探讨

由水解作用导致 Zr、Hf 从水溶液中去除的部分是相当小的( $< 2\%$ ),这可从 Zr、Hf 的水解实验中得出(见图 7)。从图 7 中可以看出 Zr、Hf 在水解过程中也具有惊人的一致性。另外从图 7 中得到的水解顺序为:Zr>Hf。

按照 Stumm 等提出的表面络合理论<sup>[18]</sup>,HFO 对 Zr、Hf 的吸附可以看成是其与 HFO 表面羟基的表面络合反应,用反应式表达如下(以 Zr 为例):  
 $\text{Zr}(\text{OH})_4 + \equiv\text{Fe}-\text{OH} \rightleftharpoons \equiv\text{Fe}-\text{OH}-\text{Zr}(\text{OH})_4$  或  
 $\text{Zr}(\text{OH})_5^- + \equiv\text{Fe}-\text{OH} \rightleftharpoons \equiv\text{Fe}-\text{Zr}(\text{OH})_5 + \text{OH}^-$

如果吸附确实是按上述表面络合反应机理进行的,结合 HFO 对 Zr、Hf 最大吸附量的不同( $Q(\text{Zr}) > Q(\text{Hf})$ ),可以推测出表面羟基  $>\text{SOH}$  与 Zr、Hf 作用的表观稳定常数  $K_{>\text{SO}-\text{Zr}} > K_{>\text{SO}-\text{Hf}}$ ,从而也从实验角度论证了 Pershina 对于 Zr、Hf 络合顺序的理论计算结果。在较低 pH 下,上述反应易于进行,而在较高 pH (HFO 的等电点以上)时,由于 HFO 表面带负电荷,因而对以  $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$  和  $\text{Hf}(\text{OH})_5^-$  形式存在的带负电荷的水和离子吸附能力

降低。

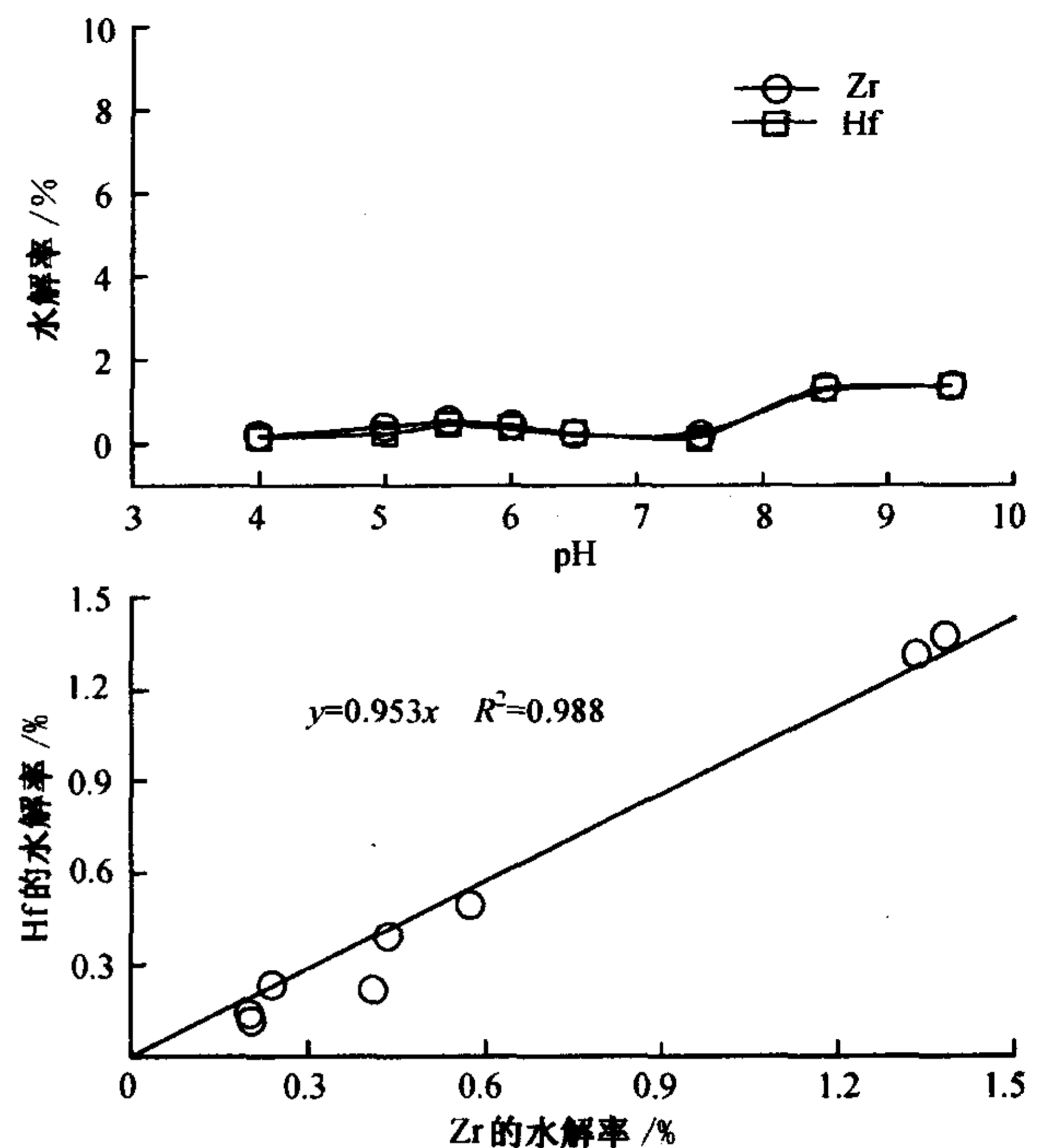


图 7 Zr、Hf 的水解率随 pH 的变化及其相关性  
Fig. 7. The percentage of Zr and Hf hydrolyzed vs. pH and their correlations.

另外可能的吸附机理是:带有相反电荷的 Zr 的水解产物—— $\text{ZrO}_2(\text{c}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (一种极微细的胶体颗粒)与水合氧化铁的絮凝作用导致 Zr 从溶液中被除去,有待实验进一步证实。

### 3 结论

通过上述实验研究,得到以下几点初步认识:

(1) Zr、Hf 在 HFO 上的吸附是非线性的, Freundlich 较 Langmuir 模型更能很好地拟合该吸附等温线,其最大吸附量  $Q^0$  分别为 0.098 和 0.022 mmol/mol;

(2) 在较低 pH ( $\text{pH} < 6$ ) 下,Zr、Hf 的吸附量或共沉淀量  $Q$  随 pH 的增加而增加,当  $\text{pH} \geq 6$  时, $Q$  及 Zr/Hf 不随 pH 发生明显变化,显示了 Zr、Hf 相对惰性的行为;

(3)  $Q^0(\text{Zr}) > Q^0(\text{Hf})$  表明 Zr 在 HFO 上的吸附能力要大于 Hf,二者在吸附过程中发生了分异,其可能的原因是 Zr、Hf 与表面羟基络合能力强弱不同,Zr 的络合能力要强于 Hf;

(4) Zr、Hf 在吸附、共沉淀和水解过程中表现出惊人的一致性,显示了其地球化学孪生对的行为;

(5) 水解作用对于 Zr、Hf 在水溶液中的去除是不重要的,吸附作用则是重要的,其可能的机理是 Zr、Hf 与 HFO 表面羟基表面络合反应的结果。

## 参 考 文 献

- [1] 中国科学院地球化学研究所. 高等地球化学[M]. 北京:科学出版社,1998:160-161
- [2] David K, Birk J L, Telouk P, et al. Application of isotope dilution for precise measurement of Zr/Hf and  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  ratios by mass spectrometry (ID-TIMS/ID-MC-ICP-MS)[J]. *Chemical Geology*, 1999, 157: 1-12
- [3] Weyer S, Münker C, Rehkämper M, et al. Determination of ultra-low Nb, Ta, Zr and Hf concentrations and the chondritic Zr/Hf and Nb/Ta ratios by isotope dilution analyses with multiple collectors ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2002, 187: 295-313
- [4] Schwarz T. Distribution and genesis of bauxite on the Mambilla Plateau. SE Nigeria [J]. *Applied Geochemistry*, 1997, 12: 119-131
- [5] 马英军,刘丛强. 化学风化作用中的微量元素地球化学—以江西龙南黑云母花岗岩风化壳为例[J]. *科学通报*, 1999, 44(22):2 433-2 437
- [6] 孙承兴,王世杰,周德全,等. 碳酸盐岩酸不溶物作为贵州岩溶区红色风化壳主要物质来源的证据[J]. *矿物学报*, 2002, 22(3):235-242
- [7] Brad A M, Kristin J O. The determination of dissolved zirconium and hafnium from seawater using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Marine Chemistry*, 1998, 60: 245-255
- [8] Esmadi F, Simm J. Sorption of cobalt (II) by amorphous ferric hydroxide [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, 104: 265-270
- [9] Wedpohl K H. Handbook of Geochemistry. Vol. II -5/B[M]. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1972
- [10] 何燧源,金云云,何方. 环境化学[M]. 上海:华东理工大学出版社,1996
- [11] Michael B. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1996, 123: 323-333
- [12] Leckie J O, James R O. Control mechanisms for trace metals in natural waters[A]. Rubin A J. *Aqueous Environmental Chemistry of Metals(Vol. I)*[M]. Michigan: Ann Arbor Science, 1974
- [13] Cotton F A, Wilkinson G. *Advance Inorganic Chemistry* [M]. New York: J. Wiley and Son, 1966
- [14] Stumm W, Brauner P A. Chemical speciation[A]. Riley J P, Skirrow G. *Chemical Oceanography*. (2<sup>nd</sup>. Ed.) Vol. I [M]. London: Academic Press, 1975
- [15] MEDUSA 软件的介绍和用法. <http://www.kemi.kth.se/medusa/>. 2002-06/2004-03
- [16] NIST Thermo-chemistry products, <http://www.nist.gov/srd/thermo.htm>. 2002-06/2004-03
- [17] Pershina V. Theoretical predictions of properties and chemical behavior of super-heavy elements [J]. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 2002, 3(1): 137-141.
- [18] 斯塔姆 (Stumm W), 摩尔根 (Morgan J J). 汤鸿霄,译. 水化学—天然水体化学平衡导论[M]. 北京:科学出版社, 1987.

## AN EXPERIMENTAL STUDY ON $\text{ZR}^{4+}$ AND $\text{HF}^{4+}$ SORPTION ONTO HYDROUS FERRIC OXIDES AND THEIR FRACTIONATION BEHAVIOR

YU Wen-hui<sup>1, 2</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

### Abstract

The sorption of the tetravalent ions zirconium and hafnium onto hydrous ferric oxides (HFO) and their fractionation behavior were investigated in this paper. Results indicated that the sorption of the isovalent elements zirconium and hafnium onto HFO was nonlinear and they experienced fractionation during sorption processes, and zirconium was more affinitive for HFO than hafnium. In the range of natural water pH values ( $\text{pH} \geq 6$ ), the sorption capacity of zirconium and hafnium and their ratio remain unchanged, indicating their relative inertia behavior. Zirconium and hafnium displayed extremely coherent behavior during sorption, and the correlation coefficient  $R^2$  of the experimental data was more than 0.98. The sorption of zirconium and hafnium is likely to be the result of surface complexation reaction of Zr and Hf with the surface hydroxyls of HFO, and the complexation sequence is  $\text{Zr} > \text{Hf}$ .

**Key words:** zirconium; hafnium; HFO; sorption; fractionation; isovalent element