

专题20: 新型同位素体系的分析方法、示踪原理和重要应用

二氧化锰吸附硒氧离子过程中的硒同位素分馏

徐文坡^{1,3}, 朱建明^{2*}, 谭德灿^{1,3},Thomas M. Johnson⁴, 秦海波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, 贵阳 550081; 2. 中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室. 北京 100083; 3.中国科学院大学, 北京 100049; 4. Department of Geology, University of Illinois at Urbana-Champaign Urbana, IL, 61801, USA

矿物表面的吸附制约着表生环境中污染物及微量元素如硒的分布与迁移。二氧化锰(MnO₂)是表生环境中常见的金属氧化物之一, 广泛分布于地表土壤、沉积岩、火成岩及其风化的产物和大洋沉积物中。因此, 研究二氧化锰在吸附硒氧阴离子团过程中的硒同位素分馏及其机理对理解硒在表生环境和古海洋的迁移、转化等过程有重要意义。

批次吸附实验结果表明, 二氧化锰对硒氧离子的吸附具有选择性, 仅能吸附 Se(IV), 这与 Balistreri and Chao (1990)报道的结果一致。经过 24h 的实验后, 二氧化锰对 Se(IV)的吸附基本上达到平衡, 其饱和吸附量为 0.27mg/g。对 Se(IV)的吸附实验数据进行拟合时, 发现准二级方程拟合度最好($R^2 > 0.99$), 这表明二氧化锰对 Se(IV)主要以化学吸附为主。前人研究认为(Kashiwabara et al., 2011), 二氧化锰的零点电位在 1.5~2.8 之间, 当含硒溶液 pH 为 5~8 时, 锰氧化物表面带负电荷, 同时硒氧离子也带负电荷, 使得二氧化锰吸附 Se(IV)可能主要是由表面络合引起, 即形成表面内圈络合物, 这与 Foster et al. (2003)的研究结果相一致。此外, 实验结果也表明, 随着 pH 的升高, 二氧化锰对 Se(IV)的吸附量逐渐降低。

硒同位素数据表明, 在吸附 Se(IV)的过程中(pH=5), 液相 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 首先呈现升高然后再缓慢降低的趋势, 24h 后达到平衡, 通过同位素质量守恒公式计算得到 $\Delta^{82/76}\text{Se}_{\text{液-固}}$ 约为 1.20‰。因此, 我们将整个 Se(IV)吸附过程分为两步, (1)吸附初期, 溶液中的 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 逐渐升高, 所有的数据均落在瑞利分馏的模式线上, 我们认为该分馏极可能是溶质分子扩散引起的; (2) 吸附后期, 溶液的 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 缓慢下降, 这可能是二氧化锰表面和溶液中的 Se(IV)发生了同位素交换和再平衡。在不同 pH(5、6、7、8)条件下, 二氧化锰吸附 Se(IV)时 $\Delta^{82/76}\text{Se}$ 随着 pH 的升高而降低: 从 pH=5 时的 1.24‰ 降到了 pH=8 时的 -0.08‰。这表明二氧化锰吸附硒的同位素分馏对 pH 非常敏感, 我们推测 pH 的升高会改变二氧化锰的表面结构, 导致表面络合物的结构发生改变。总之, 二氧化锰吸附硒氧离子团时, 轻同位素优先吸附在二氧化锰表面, 而重同位素则残留在溶液中, $\Delta^{82/76}\text{Se}_{\text{液-固}}$ 随着 pH 值的升高会逐渐的降低。以上这些研究结果, 将有助于揭示硒的生物地球化学循环过程以及硒同位素代用指标的建立。

基金项目: 国家自然科学基金(41673017, U1612441)

第一作者简介: 徐文坡(1989-), 男, 博士研究生, 研究方向: 非传统稳定同位素地球化学. E-mail: xuwenpo@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 朱建明(1969-), 男, 教授, 研究方向: 非传统稳定同位素和环境地球化学. E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn