

文章编号:1000-582x(2000)04-0060-04

60-63

金顶铅锌矿围岩对 Pb^{2+} 的吸附特征

徐龙君¹, 牟传龙², 鲜学福¹, 尹光志¹, 张东明¹

(1. 重庆大学 矿山工程物理研究所, 重庆 400044; 2. 国土资源部 成都地质矿产研究所, 成都 610082)

摘要: 采用电导法和分形几何理论等探讨了云南金顶铅锌矿围岩岩石静态条件下对 Pb^{2+} 的吸附特征。结果表明, 对砂岩和角砾岩而言, 溶解过程中溶液的 pH 值随溶解时间的增加而升高, 最后接近于 7, 且后者由于其致密性而使得 pH 增加较为缓慢; 铅离子初始浓度较小时电导率随时间的增加而增大, 初浓度较高时则相反; 吸附过程中伴随着岩石中的离子进入溶液。在本实验条件下, 两种岩石对铅离子的吸附量都较大, 不同初浓度下的吸附量与平衡浓度间遵从 Freundlich 经验公式。同时得出了砂岩从溶液中吸附 Pb^{2+} 的动力学方程, 且吸附过程是类分形的。温度升高时砂岩对铅离子的吸附能力降低。

关键词: 铅锌矿; 岩石; 吸附; Pb^{2+} ; 类分形

中图分类号: O 647.31 P 571

文献标识码: A

围岩

关于云南兰坪金顶铅锌矿的成因已有较多报道^[1-3]。施加辛等^[1]认为, 热卤水再造作用是主要因素, 即有丰富的含矿热卤水沿构造持续补给; 笔者近期的研究表明, 该矿属后生填充型层控矿床, 成矿流体以幔源 CO_2 为主, 为有大气降水和变质水混入的弱碱性成矿流体。研究认为, 成矿温度较高时, 铅、锌多呈金属氯化物络合物和呈亚稳定状态的硫酸盐含矿液, 当遇到甲烷或伴生的有机质时, 便发生铅锌硫化物沉淀^[3]。笔者认为, 后生成矿流体流经岩石时, 岩石将对 Pb、Zn 等发生吸附, 然后再与岩石中或岩石从流体中吸收(附)的有机质发生作用而形成铅、锌的硫化物。为此, 在本文中先就岩石对含不同浓度铅单一离子的流体在不同温度下的吸附特征及其动力学进行探讨, 以便为了解方铅矿形成过程及其动力学提供资料。

1 实验

将砂岩和角砾岩进行破碎, 筛分出 40-60 目的粉末作为实验用样。 Pb^{2+} 的溶液用分析纯的 $Pb(NO_3)_2$ 配制。配制时用万分之一分析天平准确称量; 为防止

铅离子的水解需加入少许硝酸(一般 1 dm^3 溶液中加入 0.15 cm^3 的浓硝酸)。实验在 100 cm^3 烧杯中进行, 先在其中加入 60 cm^3 含铅溶液, 然后置入 20 g 砂岩和角砾岩粉末, 不断加以搅拌, 并检测不同时刻溶液中铅离子的浓度。改变温度进行对照实验, 当温度高于 30°C 时在烧杯上置一表面皿, 以消除水蒸气蒸发的影响。

溶液中铅离子的浓度采用离子选择电极法进行测定。所用仪器为: pH-2C 型酸度计, 上海大中分析仪器厂生产; GSP-76-01 型 Pb 离子选择电极, 江苏泰县无线电厂生产; 217 型甘汞电极, 上海电光器件厂生产。测定不同浓度标准溶液在不同温度下的 mV 值, 将其对浓度的对数作图得到线性方程, 测得不同时刻下的 mV 值后, 利用这些方程便可求得不同吸附时间下溶液中的铅离子的浓度。

吸附过程中溶液的 pH 值用上海大中分析仪器厂生产的 pH-2C 型酸度计测量, 电导率用上海大中分析仪器厂生产的 DDS-11 型电导率仪进行测定。

2 结果与讨论

收稿日期: 1999-12-29

基金项目: 攀登计划预研项目(编号: 95-预-39.3-2.2)

作者简介: 徐龙君(1963-), 男, 重庆垫江人, 重庆大学矿山工程物理研究所副研究员, 博士后。主要从事矿岩物理化学和环保等方面的教学与科研工作。

2.1 吸附过程中 pH 的变化

室温下, Pb²⁺ 初浓度为 7.010 3 mg·cm⁻³ 时, 溶液的 pH(起始值为 2.7) 随吸附时间的增加而逐渐增大, 且砂岩在大约 265 min 后基本上稳定, 角砾岩大约在 400 min 后基本上稳定, 接近于 7。这主要是因为 Pb²⁺ 溶液配制时加入了一定量的酸, 随着吸附的进行, 溶液中的酸逐渐与岩石中的方解石等碳酸盐发生化学反应而使 pH 增大; 尽管角砾岩中方解石等的含量比砂岩要高, 但因角砾岩较为致密而致其中的碳酸盐与酸的反应较为缓慢。由 REE(Rare Earth Element) 分析可得出, 成矿流体是弱碱性的, 即流体流动过程中 pH 将发生变化, 这与实验结论一致。

2.2 吸附过程中电导率的变化

图 1 示出了岩石吸附不同 Pb²⁺ 初始浓度溶液时溶液的电导率随时间的变化关系曲线。可以得出, 岩石对 Pb²⁺ 的吸附过程中, 当原始溶液铅离子浓度较低时电导率随时间的增加而增大, 而铅离子浓度较高时电导率随着时间的增加而减小。这可做如下解释: 岩石吸附 Pb²⁺ 后溶液的电导率应减小, 但吸附过程岩石中的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻、Cl⁻ 等可能溶解下来进入溶液而致电导率增大; 溶液中 Pb²⁺ 的初浓度较小时, 岩石对 Pb²⁺ 的吸附量小且因水量大, 使溶解效应较强; 当溶液中 Pb²⁺ 浓度较高时, 岩石对其吸附量增大且溶解效应也减弱。这表明方铅矿成矿流体中的铅可

能是其流动过程中“吸入”的, 且吸附成矿时伴随有其它离子的溶出。

2.3 溶液浓度对吸附量的影响

对砂岩和角砾岩进行了初始 Pb²⁺ 浓度(c₀)为 0.531 5、1.302 5、2.898 5、7.010 3 和 8.134 2 mg·cm⁻³ 的吸附试验。测试发现各浓度下两种岩石对 Pb²⁺ 的吸附能力都较强, 在吸附达到平衡时溶液中剩余 Pb²⁺ 浓度都较低, 主要是因配制的是单一离子溶液所造成的。表 1 列出了不同初始浓度下岩石对铅的吸附量(Q, mg·g⁻¹) 和平衡浓度(c_e), 吸附量用下式计算: $Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$ (V 为溶液体积, m 为岩石重量)。

由表 1 可看出, 两种岩石均有随 Pb²⁺ 初始浓度的增加, 吸附达到平衡时溶液中剩余 Pb²⁺ 的浓度和吸附量增大。由于是岩石(固相)从溶液(液相)中吸附溶质(Pb²⁺), 因此吸附量与平衡浓度之间应遵从 Freundlich 经验规律:

$$Q = k \left(\frac{c_e}{c_0} \right)^{1/n} \quad (1)$$

式中 Q⁰, c⁰—标准吸附量和标准浓度, 分别为 1 mg·g⁻¹ 和 1 mg·cm⁻³;
k, 1/n—经验常数。

表 1 不同浓度下的吸附量

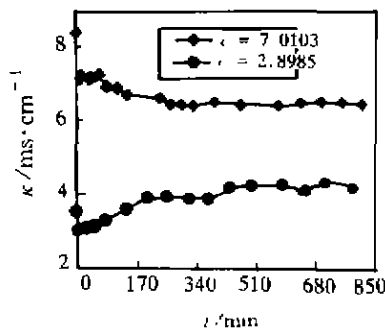
岩石	c ₀ / mg·cm ⁻³	10 ³ c _e / mg·cm ⁻³	Q / mg·g ⁻¹
砂岩	0.513 5	0.0809 2	1.540 3
	2.898 5	0.967 0	8.692 6
	7.010 3	3.868 0	21.002 1
	8.134 2	11.555 7	24.368 0
	0.513 5	0.080 9	1.540 3
角砾岩	1.302 5	0.670 0	3.905 6
	2.898 5	0.722 2	8.693 3
	7.010 3	2.685 6	21.022 9
	8.134 2	8.023 4	24.378 6

表 2 拟合结果

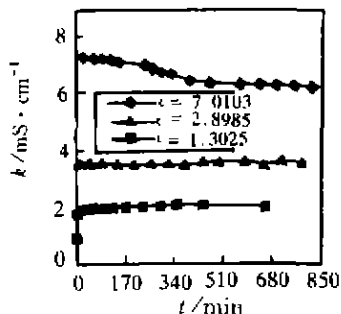
岩石	k	1/n	相关系数 r	置信区间
砂岩	424.3	0.582 6	0.983 1	> 98%
角砾岩	675.7	0.644 9	0.956 9	98% ~ 99%

用方程(1)对表 1 中所列数据进行拟合, 结果列于表 2。由此可见, 方程(1)能较好地描述两种岩石吸附量与平衡浓度间的定量关系。研究表明^[4], 多孔物质的吸附性质具有分形特征, 并认为方程(1)中的指数项与分形维数有关: $1/n = D - 2$ (2) 式中 D—分形维数。

利用方程(2)可得出砂岩和角砾岩的分形维数分别为 2.58 和 2.64, 这说明砂岩和角砾岩的表面是分形的,



(a) 砂岩



(b) 角砾岩

图 1 吸附 Pb²⁺ 过程中溶液电导率与吸附时间的关系

Pb^{2+} 被砂岩和角砾岩吸附实际上是发生在分形表面上的化学反应,其动力学应该具有类分形特征,下面的分析将证明这一点。

2.4 吸附的动力学

图2为30℃、 Pb^{2+} 初始浓度为 $7.0103 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时,溶液中剩余浓度与吸附时间的对数关系。由图2看出,后10个实验点基本上在一条直线上,表明吸附时间超过60 min后浓度的对数与时间的对数成线性关系,这和Kinoshita等^[5]研究活性煤焦吸附 Sr^{2+} 时得到的结果一致,表明砂岩对 Pb^{2+} 的吸附过程是一个类分形反应。Kinoshita等研究的是柱动态吸附,得出了流出液中的 Sr^{2+} 浓度与吸附时间的关系为:

$$c_{out} \propto t^{-\alpha} \quad (3)$$

并得出了 α 指数与Freundlich经验公式中的指数的关系:

$$\alpha = 1/(1 - 1/n) \quad (4)$$

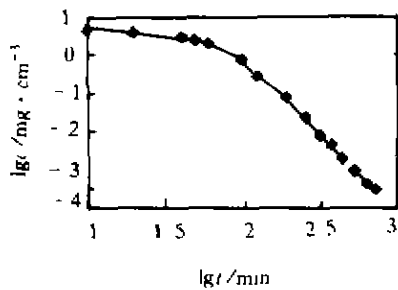


图2 $lgc - lgt$ 关系

对图2后10个点进行线性拟合得到:

$$lgc = 8.1064 - 4.1091lgt, \quad r = -0.99873 \quad (5)$$

表明方程(3)非常适合于描述砂岩吸附 Pb^{2+} 的动力学,这进一步说明岩石对 Pb^{2+} 的吸附反应动力学是类分形的。由方程(4)可求得 $1/n = 0.7566$,即在30℃下吸附过程的分形维数 $D = 2.76$,比18℃下值略大。式(3)即为砂岩吸附 Pb^{2+} 的动力学方程。

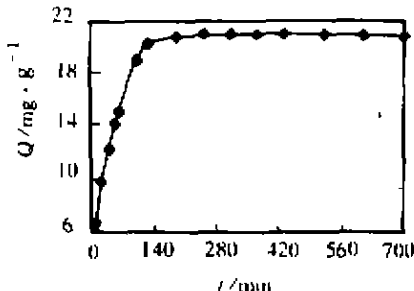


图3 吸附量与吸附时间的关系

图3示出了30℃下、 Pb^{2+} 初浓度为 $7.0103 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时砂岩在不同时刻的吸附量(Q , 70℃时与此极为相似,从略)。因曲线形状与煤在低压吸附甲烷时极为相似,为此借用以下方程^[6]:

$$Q = (abt) / (1 + bt) \quad (6)$$

式中 a, b —拟合常数。

对图中数据和70℃时的数据进行拟合, a 常数分别为21.882和21.467, b 常数分别为0.05018和0.08938,相关系数分别为0.99950和0.99936,表明方程(6)能很好地描述吸附量与吸附时间的关系。方程(6)也是砂岩吸附 Pb^{2+} 的动力学方程。

3.5 温度对吸附的影响

图4和图5分别为50℃和70℃时吸附过程溶液浓度对数与吸附时间对数关系图。可以看出,两个温度下曲线特征与图2相似。用方程(3)对图中后半部分进行拟合,结果为(吸附35 min及以后的点,相关系数分别为-0.9831和-0.9947):

$$50\text{℃}: lgc = (2.0302 - 2.2668)lgt \quad (7)$$

$$70\text{℃}: lgc = (4.0418 - 2.2319)lgt \quad (8)$$

由式(5)、(7)和(8)可得出:随溶液温度升高,式(3)中的比例常数和 α 均减小; α 减小表示剩余 Pb^{2+} 浓度增加,即升高温度砂岩对 Pb^{2+} 的吸附量减小。动力学方程(6)中的 b 常数随温度升高而增大,表明温度升高时吸附速率增大,这和一般化学反应的规律一致。

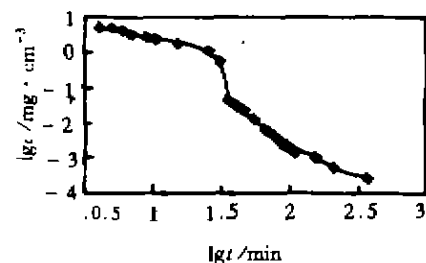


图4 50℃时浓度随时间的变化

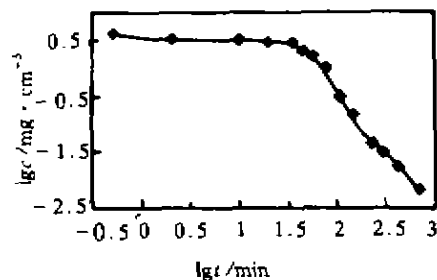


图5 70℃时浓度随时间的变化

值得说明的是,因本研究只考虑了单一离子,岩石对铅的吸附量过大。而实际上,其它离子的存在将导致吸附能力的降低;铅锌矿的成矿温度在100~250℃时,温度的升高将进一步使岩石吸附铅的量减少,有关这方面的研究正在进行之中。

3 结论

岩石从溶液中吸附铅离子时,吸附过程中溶液的

pH 值逐渐增加到 7, 且吸附铅离子时伴随有其它离子进入(流体)溶液, 其吸附的动力学是类分形的; 温度升高将导致岩石的吸附能力下降。

参考文献:

- [1] 施加辛, 易凤煌, 文启铤. 兰坪金顶铅锌矿床的岩矿特征及成因[J]. 云南地质, 1983, 2(3): 181-194.
- [2] 胡明安. 试论岩溶型铅锌矿床的成矿作用及其特点[J]. 地球科学, 1989, 14(5): 531-537.
- [3] 胡明安. 有机质的热溶液成熟作用在云南金顶铅锌矿床形成过程中的意义[J]. 地球科学, 1989, 14(5): 504-511.
- [4] 徐龙君, 顾乐观, 鲜学福. 分形吸附模型[J]. 煤炭转化, 2000, 23(1): 91-93.
- [5] KINOSHITA M, HARADA M, SATO Y, et al. Fractal-like behavior of a Mass-Transport process[J]. AIChE J, 1997, 43(9): 2 187-2 193.
- [6] 徐龙君, 鲜学福, 刘成伦等. 突出区煤吸附甲烷特性的差异[J]. 煤炭转化, 1998, (4): 44-46

Adsorption Characteristics of Pb^{2+} in Pb-Zn Mine Rock of Yunnan

XU Long-jun¹, MU Chuan-long², XIAN Xue-fu¹, YIN Guang-zhi¹, ZHANG Dong-ming¹

(1. Institute of Mine Engineering Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. Institute of Geology and Mineral Products of Chengdu, Chengdu 610082, China)

Abstract: Under the condition of static state, adsorption characteristics of rock in Pb-Zn mine of Yunnan have been studied by using conductance method and fractal geometry theory. For sand rock and breccia, the pH of solution in the process of dissolving increases and finally approaches 7, and pH increases slowly for the later because of the compaction of breccia. The conductivity of solution increases with the increase of time when the concentration of Pb^{2+} is lower, whereas when the concentration of Pb^{2+} is higher. In the process of adsorption ions in rock are entered in solution. Adsorption capacities (Q) of two rocks are bigger, and the Q of Pb^{2+} in them obey Freundlich experiential formula. The process of adsorption is fractal-like, and mean while the kinetics equation is derived. Ability of adsorption of sand rock is weakened while the temperature of the solution is increased.

Key words: Pb-Zn mine; rock; adsorption; Pb^{2+} ; fractal-like

(责任编辑 钟学恒)

·下期论文摘要介绍·

自激振荡脉冲磨料射流中波速对频率的影响

杨林, 李晓红, 王建生, 卢义玉

(重庆大学机械工程学院, 重庆 400044)

摘要: 自激振荡脉冲磨料射流的振荡频率直接决定着磨料的加速效果和射流的空化效应, 分析了自激振荡脉冲磨料射流中压力扰动波的传播速度及其对射流振荡频率的影响规律, 数值计算表明: 磨料的浓度、密度及体积弹性模量对波速影响幅度很小, 而气体的存在对射流中波速影响很大, 少量的气体就会使波速降低很大, 射流振荡的频率随波速的减小而明显增大。结果对设计自激振荡脉冲磨料射流喷嘴有指导意义。