文章编号:0253-9950(2002)02-0070-07

Cs⁺和Yb³⁺在方解石、高岭石、蒙脱石、绿泥石和 海绿石上的吸附实验研究

李世红,李春江,于 涛,柴之芳

中国科学院高能物理研究所核分析实验室,北京 100080

摘要:用静态平衡批试法和放射性示踪技术研究了 Cs⁺和 Yb³⁺共存条件下,在方解石、高岭石、蒙脱石、绿泥石 和海绿石等 5 种矿物上的吸附行为。结果表明,在相同实验条件下(液相初始酸度、液固相比和金属离子初始 浓度),按单位质量矿物的吸附量计,蒙脱石对 Cs⁺和 Yb³⁺的吸附能力明显强于其它矿物,而其它矿物对 Cs⁺ 的吸附能力的差异相对不大。Cs⁺和 Yb³⁺的吸附率,均随金属离子初始浓度的增大呈现减小趋势,但 Yb³⁺的 变化趋势更大。所有吸附等温线均符合 Freundlich 等温式方程。在实验所用溶液酸度条件下,Cs⁺,Yb³⁺在高 岭石、蒙脱石和绿泥石中的吸附作用有可能以离子交换反应为主。 关键词:¹³⁴Cs;¹⁶⁹Yb;吸附;方解石;绿泥石;蒙脱石;高岭石;海绿石

中图分类号: O614.11; O614.33; O647.32 文献标识码: A

放射性核废物的最终安全处置已成为世人关 注的问题。目前世界上处置高放核废物的主要方 法是将核废物密封处理后,深埋干结晶岩等地质 层中。但经过很长时间的自然变迁和浸蚀,放射 性核素有可能从容器中泄漏,在地质介质中迁移 并返回生物圈。地质材料的表面作用过程直接控 制着放射性核素的迁移。因此,要实现安全可靠 的核废物地下处置,必须研究放射性核素在复杂 的地质介质中的行为和机制^[1,2]。¹³⁷Cs 是高产额 裂变产物,其半衰期 $(T_{1/2} = 30.2 a)$ 较长,化合物 易溶于水,因而是对环境生态系统具有较大危害 性的核素^[3]; Yb 属于稀土元素,在化学行为上与 三价锕系元素有很强的相似性。方解石、高岭石、 蒙脱石、绿泥石和海绿石等 5 种矿物广泛存在于 土壤及沉积物中、其中高岭石、蒙脱石和绿泥石等 粘土矿物具有很高的吸附能力^[4],可选作为废物 库的回填材料^[5]。本文采用间歇实验和放射性 示踪技术对 Cs^+ 和 Yb^{3+} 同时存在时,两者在 5 种 矿物上的吸附行为进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

CsCl和 Yb₂O₃均为光谱纯,上海试剂一厂产品。

HZQ-C型空气振荡器,哈尔滨东联电子技术 开发有限公司产品;PHep型笔式数字酸度计,美 国 Hanna 公司产品;4503MP型超微量电子天平, 德国 Sartorius 公司产品;同轴阱型高纯锗探测器 系统,活性体积 100 mL,有效阱深 4 cm,美国 Ortec公司产品。

1.2 矿物样品

实验中 5 种矿物的化学式及其产地如下:方解 石,CaCO₃,三方晶系的碳酸盐矿物,采自辽宁大石 桥乌拉山沙林沟;高岭石,Al₄[Si₄O₁₀](OH)₈,具有 两层结构单元的层状铝硅酸岩矿物,采自湖北阮县 井法镇;蒙脱石,Na_{0.33}(H₂O)₄{Al_{1.67}Mg_{0.33}[Si₄O₁₀]

收稿日期: 2001-08-06; 修订日期: 2001-10-18

作者简介: 李世红 (1973 ---), 男, 陕西临潼人, 博士研究生, 离子物理与原子核物理专业。

(OH)₂},具有三层结构单元的含水铝硅酸盐矿物, 采自浙江新华;绿泥石,(Mg,Fe,Al)₃(OH)₆{(Mg, Fe,Al)₃[(Al,Si)₄O₁₀](OH)₂},具有层状结构的铝 硅酸盐矿物,每一个结构单元由两个硅四面体层 和两个八面体层组成,采自辽宁复县华侗;海绿 石,(K,Na,Ca)_x(Fe³⁺,Al,Fe²⁺,Mg)₂[(Si,Al) Si₃O₁₀](OH)₂·nH₂O(x < 1),具有三层结构单元 的铝硅酸盐矿物,含 Mg 和 Fe,采自北京燕翅。 所有矿物样品均由长春地质研究院提供。

将块状岩石样品装入聚乙烯袋,砸碎后,用玛 瑙研钵研磨,筛取粒径为0.15~0.18 mm 的矿物 样品,用去离子水漂洗后,取约5g矿样放入带盖 的聚乙烯塑料管中,然后加约100 mL 去离子水, 在(26 ±1) 恒温箱中连续振荡一个月,最后进行 固液分离。固相烘干备用,液相即为与矿样预平 衡过的水,用酸度计测其pH值。结果分别为:绿 泥石,7.0;海绿石,7.9;方解石,8.4;蒙脱石,7.9; 高岭石,7.4。

1.3 放射性 Cs⁺和 Yb³⁺贮备液的制备

用超微量电子天平称取 150 µg CsCl 和 180 µg Yb₂O₃,分别用高纯铝箔包裹,送入中国原 子能科学研究院的重水反应堆进行辐照。照射时 间为 8 h,中子注量率为 5 ×10¹³ cm⁻² s⁻¹。分别 得到主要为¹³⁴Cs 及¹⁶⁹ Yb 的示踪剂。

Cs⁺贮备液 1[#]:经中子辐照后的 CsCl,用去 离子水(pH=6.0)溶解、稀释,定容至 25.00 mL, 在具盖塑料管中保存,其中 Cs⁺浓度为 35.6 µmol/L。

 Yb^{3+} 贮备液 1[#]:经中子辐照后的 Yb_2O_3 在 聚四氟乙烯 (PTFE) 烧杯中用 HNO₃ 溶解,在红 外灯下烤至近干,自然晾干后,用去离子水溶解、 稀释,定容至 25.00 mL,在具盖塑料管中保存。 其中 Yb^{3+} 浓度为 36.5 μ mol/L。用精密 pH 试纸 检测,pH 值为 0.5。

 Cs^+ 贮备液 $2^{\#}$:称取 18.31 mg CsCl,加 10 mL Cs⁺贮备液 $1^{\#}$ 后,用去离子水 (pH = 6.0) 定 容至 25.00 mL,其中 Cs⁺浓度为 4.36 mmol/L。

Yb³⁺贮备液 2[#]:称取 36.74 mg Yb₂O₃于 PTFE 烧杯中,用 HNO₃ 溶解后,在红外灯下烤至 近干,再加 Yb³⁺贮备液 1[#],然后加去离子水定容 至25.00 mL,其中 Yb³⁺浓度为 7.49 mmol/L。 用精密 pH 试纸检测,pH 值为 0.5。

1.4 吸附平衡时间的测定

在 5 支 15 mL 具盖 PE 离心管中,分别加入 经准确称量的约 0.1 g上述一种粉末矿样、1 mL Cs⁺贮备液 2[#]和1 mL Yb³⁺贮备液 2[#],再加入预 先与该矿物平衡过的去离子水至液相体积为 10.00 mL,然后置于(26 ±1) 恒温箱中振荡,每 隔一定时间,停止振荡,离心后吸取 0.50 mL 上 清液。用阱型高纯锗探测器测量上清液以及相应 贮备液的 谱。用 谱分析程序 SPAN 解谱,根 据 604.7 keV 峰(134 Cs, $T_{1/2} = 2.06$ a)和 177 keV 峰(169 Yb, $T_{1/2} = 32$ d)的计数率,对不同测 量时间的 峰计数率进行放射性衰变校正,计算 上清液中 Cs⁺和 Yb³⁺的浓度。对各贮备液在 PE 离心管壁的吸附作用进行检测,结果表明管壁对 ¹³⁴Cs和¹⁶⁹ Yb的吸附可以忽略。

1.5 Cs⁺和 Yb³⁺吸附等温线的测定

将一系列 15 mL 具盖 PE 离心管分成五组, 分别加入上述一种粉末矿样 0.1 g 以及预定体积 的 Cs⁺贮备液和 Yb³⁺贮备液,再加入预先与该矿 物平衡过的去离子水至液相体积为 10.00 mL,在 (26 ±1) 条件下振荡 14 d,离心后取 2.00 mL 上清液,测量该上清液和相应贮备液的 谱。

2 结果和讨论

2.1 Cs⁺,Yb³⁺在不同矿物上吸附能力的比较

 Cs^+ , Yb³⁺在方解石、高岭石、蒙脱石、绿泥石 和海绿石上的吸附平衡曲线分别示于图 1,2。从 图 1,2 看出,吸附时间 t > 13 d 时,吸附基本上都 达到了平衡。

按 1.4 节方法计算溶液中金属离子 Cs⁺ 和 Yb³⁺的平衡浓度 c_{eq} ,并据式 (1)、(2) 求得吸附量 Q(单位质量矿样中吸附的金属离子的量, mol/g) 和吸附比 R_d (矿样中金属离子的吸附量与溶液中 平衡浓度的比值, mL/g)。

$$Q = [(N_0 - N_t) / N_0] \times (c_0 \times V) / m, \quad (1)$$

$$R_{\rm d} = (N_0 - N_t) / N_t \times (V/m)_{\rm o}$$
(2)

式中, N_0 表示初始液相的特征 峰计数率 (s⁻¹); N_r 表示取样测量时液相特征 峰计数率 (s⁻¹); V 和 *m* 分别表示液相体积 (mL) 和矿 样质量 (g); c_0 表示 Cs⁺或 Yb³⁺在溶液中的初 始浓度(mmol/L)。



当金属离子在溶液中的初始浓度 c_0 相同时, R_d 值越大,表明矿物对金属离子的吸附能力越强。 Cs^+ 及 Yb³⁺初始浓度不同条件下, Cs^+ 和 Yb³⁺在不同矿物中的吸附比 R_d 值示于图 3 和图 4。从图 3,4 可见,在相同实验条件下(液相初始 酸度、液固比和金属离子初始浓度),蒙脱石对





▽ — 绿泥石 (Chlorite), pH = 2.0 ~ 5.0,
 — 海绿石 (Gauconite), pH = 5,
 液固比 (Liquid solid phase ratio) :100 mL/g



Cs⁺的吸附能力明显强于其它矿物,与其它实验 条件下 Cs⁺在蒙脱石和高岭石上的吸附结果一 致^[6],其它矿物对 Cs⁺的吸附能力差异不显著; Yb³⁺的吸附也有类似结果,蒙脱石表现出了强的 吸附能力,这可能体现了蒙脱石强的阳离子交换 能力。



2.2 $Cs^+ \pi Yb^{3+}$ 在同一体系中吸附能力的比较 Cs^+ 和 Yb³⁺在 5 种矿物上的吸附结果列入 表1,2。由表1,2可见,在同一吸附体系中,Cs⁺

和 Yb^{3+} 的 c_0 相近条件下 ,各种矿物对 Yb^{3+} 的吸 附比一般大于对 Cs^+ 的吸附比。但随着 c_0 增大, Cs⁺和 Yb³⁺的吸附比的差异变小。

表1	Cs⁺在不同矿物中的吸附结果

Table 1Experimental results of Cs ⁺ adsorption on different minerals							
	lg [c_0 / (mol L ⁻¹)]	lg [c_{eq} (mol L $^{-1}$)]	$R_{\rm d}$ (mL $\cdot g^{-1}$)	lg [$Q/$ (mol $\cdot g^{-1}$)]	pН		
	- 3.185	- 3.237	10.97	- 2.140	5.0		
	- 3.759	- 3.816	12.38	- 2.672	5.0		
	- 4.362	- 4.437	17.32	- 3.159	5.0		
方胜白 (Calcite)	- 5.845	- 5.941	23.74	- 4.550	5.0		
	- 6.147	- 6.287	37.88	- 4.708	5.5		
	- 6.447	- 6.628	50.34	- 4.917	5.0		
	- 3.185	- 3.264	18.19	- 1.967	2.0		
	- 3.759	- 3.826	15.10	- 2.604	3.5		
	- 4.362	- 4.423	13.62	- 3.241	5.0		
高喊力(Kaolinite)	- 5.845	- 5.960	29.03	- 4.483	2.0		
	- 6.147	- 6.249	26.43	- 4.827	2.0		
NZ77	- 6.447	- 6. 594	38.84	- 4.994	4.0		
	- 3.185	- 3.558	132.01	- 1.427	2.5		
	- 3.759	- 4.202	172.09	- 1.957	5.0		
蒙脱石 (Montmorillonite)	- 4.362	- 4.920	256.61	- 2.502	6.0		
	- 5.845	- 6.549	399.90	- 3.943	3.0		
	- 6.447	- 7.089	333.80	- 4.562	5.0		
	- 3.185	- 3.277	21.79	- 1.906	2.0		
	- 3.759	- 3.862	24.83	- 2.438	3.5		
	- 4.362	- 4.479	29.40	- 2.985	5.0		
绿泥口 (Chiorite)	- 5.845	- 6.055	60.65	- 4.264	2.5		
	- 6.147	- 6.449	99.88	- 4.449	3.5		
	- 6.447	- 6.816	131.18	- 4.693	4.0		
	- 3.185	- 3.248	13.88	- 2.059	5.0		
	- 3.759	- 3.876	28.78	- 2.391	5.0		
海绿石(Glauconite)	- 4.362	- 4.529	45.05	- 2.856	5.0		
	- 5.845	- 5.955	27.47	- 4.502	5.0		
	- 6.447	- 6.666	63.69	- 4.854	5.0		

注(Notes):矿物粒径:0.15~0.18 mm,液固比:100 mL/g (Particle size of the minerals is 0.15~0.18 mm,liquid-solid phase ratio equals to 100 mL/g)

Table 2 Experimental results of Yb ³⁺ adsorption on different minerals						
	lg [c_0 / (mol L ⁻¹)]	lg [c_{eq} (mol L ⁻¹)]	$R_{\rm d}$ / (mL g ⁻¹)	$lg [Q/(mol g^{-1})]$	pН	
	- 2.951	- 2.995	11.1	- 1.948	5.0	
	- 3.526	- 3.623	25.8	- 2.211	5.0	
方解石 (Calcite)	- 4.127	- 4.490	131.7	- 2.371	5.0	
	- 5.836	- 6.328	211.1	- 4.003	5.0	
	- 6.136	- 6.904	485.1	- 4.219	5.5	
	- 6.438	- 7.491	1 031.5	- 4.478	5.0	
	- 2.951	- 3.066	30.7	- 1.579	2.0	
	- 3.526	- 3.633	28.8	- 2.173	3.5	
宣峤石(Vaalinita)	- 4.127	- 4.229	26.9	- 2.799	5.0	
同Wマロ (Kaonnite)	- 5.836	- 6.379	249.2	- 3.982	2.0	
	- 6.136	- 6.759	318.6	- 4.256	2.0	
	- 6.438	- 6.957	228.7	- 4.597	4.0	
	- 2.951	- 3.108	43.8	- 1.467	2.5	
	- 3.526	- 3.882	127.3	- 1.777	5.0	
蒙脱石 (Montmorillonite)	- 4.127	- 4.840	418.2	- 2.219	6.0	
	- 5.836	- 7.004	1 371.2	- 3.867	3.0	
	- 6.136	- 7.433	1 871.3	- 4.160	5.0	
	- 2.951	- 3.077	34.2	- 1.543	2.0	
	- 3.526	- 3.638	30.3	- 2.157	3.5	
	- 4.127	- 4.279	42.3	- 2.652	5.0	
绿泥白 (Chiorite)	- 5.836	- 6.382	252.2	- 3.980	2.5	
	- 6.136	- 6.731	292.5	- 4.265	3.5	
	- 6.438	- 7.008	270.2	- 4.576	4.0	
	- 2.951	- 3.012	15.4	- 1.824	5.0	
	- 3.526	- 3.683	44.1	- 2.204	5.0	
海绿石 (Glauconite)	- 4.127	- 6.333	213.4	- 4.004	5.0	
	- 5.836	- 6.848	412.9	- 4.232	5.0	
	- 6,438	- 7,231	517.6	- 4.517	5.0	

表 2 Yb³⁺在不同矿物中的吸附结果

注(Notes):矿物粒径:0.15~0.18 mm,液固比:100 mL/g (Particle size of the minerals is 0.15~0.18 mm, liquid-solid phase ratio equals to 100 mL/g)

2.3 金属离子初始浓度对 $Cs^+ 10^{3+}$ 吸附比的 影响

由表 1 和图 3 可见, $c(Cs^+) = 3.57 \times 10^{-7} \sim 6.53 \times 10^{-4} mol/L 时, Cs^+ 在不同矿物中的吸附$ 比皆随 Cs⁺初始浓度的增大呈减小趋势。由表 2 $和图 4 可见, <math>c(Yb^{3+}) = 3.65 \times 10^{-7} \sim 1.12 \times 10^{-3} mol/L 时, Yb^{3+} 在不同矿物中的吸附比随$ $Yb^{3+}初始浓度的增大也呈减小趋势,并且趋势比$ $Cs⁺更明显。表明初始浓度对 Yb^{3+}吸附的影响$ 比对 Cs⁺的影响更大。

7

2.4 Cs⁺和 Yb³⁺在不同矿物中吸附等温线

 Cs^+ , Yb³⁺在 5 种矿物中的吸附量 Q 与 Cs⁺, Yb³⁺的液相平衡浓度 c_{eq} 的关系示于图 5 和 图 6。对数据点的拟合结果表明,Cs⁺和 Yb³⁺在 方解石、绿泥石、海绿石、高岭石和蒙脱石中的吸 附行为均可用 Freundlich 吸附等温式描述,即符 合 $Q = K \times c_{eq}$ 或 lg $Q = \log K + \chi \log c_{eq}$ 。

对实验数据按 Freundlich 吸附等温式方程拟 合,并将所得结果列入表 3。由表 3 可看出, 值皆 小于 1。这表明 Cs⁺,Yb³⁺在 5 种矿物中的吸附皆 为非线性吸附,矿物活性吸附位具有不均匀性^[7]。









图 6 Yb³⁺不同矿物中的吸附等温线

Fig. 6 Yb³⁺ adsorption isotherms on different minerals ▽ — 方解石(Calcite), — 高岭石(Kaolinite),

——绿泥石 (Chlorite), ——海绿石 (Glauconite)

	衣 3 Cs 和 Yb 在个同位物中的吸附等温线的 Frenundilich 拟言结果
Table 3	Fitting results of adsorption isotherms of Cs ⁺ and Yb ³⁺ with the Freundilich equation

	Cs ⁺ Yb ³⁺				3 +			
创 伯 (Mineral) —	lg K		r^{r}	п	lg K		r	n
方解石 (Calcite)	0. 534	0.835	0.998	6	0.024	0.609	0.987	6
高岭石(Kaolinite)	0.876	0.903	0.998	6	0.419	0.706	0.992	6
蒙脱石 (Montmorillonite)	1.744	0.878	1.000	5	0.691	0.645	0.994	5
绿泥石 (Chlorite)	0.618	0.790	0.998	6	0.550	0.722	0.997	6
海绿石 (Glauconite)	0.940	0.880	0.992	5	0.134	0.644	0.999	5

配制吸附体系时加入的 Yb³⁺贮备液有较强 酸性,由于吸附等温线中各实验点 Yb³⁺贮备液加 入量不同,使得溶液初始酸度并不相同。但在平 衡后取样测量时,用精密pH试纸测试溶液酸度, 发现方解石和海绿石这两种矿物吸附体系pH都 为5,而高岭石、蒙脱石和绿泥石的吸附等温线体 系中pH值有明显变化(最大变化范围为2~6)。 这显然与铝硅酸盐矿物具有不同的表面水解性 质^[8]以及方解石的溶解反应有关。方解石、海绿 石吸附体系中可能存在水解吸附作用,即氧化物 表面或矿物边棱上的羟基对离子的吸附作用。但 另一方面,吸附平衡时各液相pH值小于或者与 铝硅酸盐矿物的零质子电荷点的pH值(pHzpc) 相差不大^[9,10],也小于 CaCO₃ 的 pHzpc值^[10]。这 限制了可能存在的水解吸附反应的程度。

高岭石、蒙脱石和绿泥石这三种矿物的吸附

2

等温线中,各实验点液相酸度有明显不同,但每条 吸附等温线都符合 Freundlich 吸附等温式。这表 明,在实验酸度范围内,溶液中金属离子浓度是影 响这些矿物中 Cs⁺和 Yb³⁺吸附量的主要因素,而 溶液酸度的影响不大。这与文献[11,12]结果一 致。本次实验的吸附体系中,pH 皆不超过 6,根 据 Yb 的水解常数^[13]计算可知,Yb 在溶液中的 种态主要为 Yb³⁺,由文献[5,14,15]可知,离子交 换作用也是 Cs⁺在矿物中吸附的主要机制。推测 吸附作用机制可能以 Cs⁺,Yb³⁺与这些天然矿物 结构内或表面上存在的可交换阳离子(主要是 Na⁺,K⁺,Mg²⁺和 Ca²⁺)发生的离子交换为主。

3 结 论

(1) 用静态平衡批试法和放射性示踪技术测 定了 Cs⁺和 Yb³⁺在方解石、高岭石、蒙脱石、绿泥 石和海绿石等 5 种矿物中的吸附等温线。发现在 相同实验条件下(液相初始酸度、金属离子初始浓 度和液固相比),蒙脱石对 Cs^+ 的吸附能力明显强 于其它矿物,而其它矿物间对 Cs^+ 的吸附性差异 不显著;蒙脱石对 Yb^{3+} 的吸附性略强于其它矿 物,其它矿物间对 Yb^{3+} 的吸附性差异不显著。

(2) 金属离子初始浓度对吸附比有明显影响,但初始浓度对 Yb³⁺吸附能力的影响更大。 Cs⁺和 Yb³⁺的吸附比均随金属离子初始浓度的 增大呈现减小趋势。在同一体系中,Cs⁺和 Yb³⁺ 的初始浓度相近,各种矿物对 Yb³⁺的吸附一般强 于对 Cs⁺的吸附。

(3) 所有吸附等温线均可用 Freundlich 等温 式方程来描述。 Cs^+ , Yb^{3+} 在 5 种矿物中的吸附 皆为非线性吸附,矿物活性吸附位具有不均匀性。 在实验酸度范围内,溶液中金属离子浓度是影响 高岭石、蒙脱石,绿泥石中 Cs^+ 和 Yb^{3+} 吸附量的 主要因素,而溶液酸度的影响不大。吸附作用机 制可能以 Cs^+ , Yb^{3+} 与矿物内存在的可交换阳离 子发生的离子交换为主。

参考文献:

- [1] 庄慧娥. 核废物处置中的核素迁移研究[J]. 原子 能科学技术,1985,(1):116~122.
- [2] 刘元方. 当前核素迁移研究的若干进展[J]. 核化 学与放射化学, 1990,12(1):1~7.
- [3] LIESER KH. Radionuclides in the Geosphere: Sources, Mobility, Reactions in Natural Waters and Interactions With Solids [J]. Radiochim Acta, 1995, 70/71:355.
- [4] 杨雅秀,张乃娴,苏昭冰,等.中国粘土矿物[M].北 京:科学出版社,1994.16~18.
- [5] SHAHWAN T, SAYAN S, ERTEN HN, et al. Sur-

face Spectroscopic Studies of Cs^+ and Ba^{2+} Sorption on Chlorite-illite Mixed Clay[J]. Radiochim Acta, 2000, 88:681 ~ 686.

- [6] ERTEN HN, AKSO YO GLU S, HAPIPO GLU S, et al. Sorption of Cesium and Strontium on Montmorillonite and Kaolinite [J]. Radiochim Acta, 1988,44/ 45:147~151.
- [7] RUDZINSKI W, CHARMAS R, PARTYKA S. Car lorimetric Study of Ion Adsorption at a Water/Oxide Interface. Effects of Energetic Heterogeneity of Real Oxide Surfaces[J]. Langmuir, 1991, 7:354.
- [8] PARKS GA. Surface Energy and Adsorption at Mineral-water Interfaces: An Introduction[J]. Reviews in Mineralogy, 1990,23:133~175.
- [9] DREVER JI. The Geochemistry of Natural Waters[M]. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1982.79.
- [10] 吴大清,刁桂仪,彭金莲. 矿物对金属离子的竞争
 吸附实验研究[J]. 地球化学,1997,26(6):15~
 31.
- [11] 叶明吕,陆誓俊,秦春扣,等.放射性锶在沸石中的
 吸附与迁移研究[J].核化学与放射化学,1994,16
 (4):199~203.
- [12] MARMIER N, DELISEE A, FROMAGE F. Surface Complexation Modeling of Yb() and Cs()
 Sorption on Silica[J]. J Colloid Interface Sci, 1999, 212:228 ~ 233.
- [13] KRAGTEN J. Altas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution [M]. New York: John Wiley & Sons, 1978.720.
- [14] 赵 欣,魏连生,林漳基,等. 铯,锶在花岗岩及其 成岩矿物上的吸附研究[J]. 核科学与工程,1993, 13(2):148~153.
- [15] SHAHWAN T, ERTEN HN, BLACK L, et al. TOF-SIMS Study of Cs⁺ Sorption on Natural Kaolinite[J]. Sci Total Environ, 1999, 226:255~260.

STUDY OF ADSORPTION BEHAVIORS OF Cs⁺ AND Yb³⁺ ON CALCITE, KAOL INITE, MONTMORILLONITE, CHLORITE AND GLAUCONITE

LI Shi-hong, LI Chun-jiang, YU Tao, CHAI Zhi-fang

 $Laboratory\ of\ Nuclear\ Analytical\ Techniques\ ,\ Institute\ of\ High\ Energy\ Physics\ ,$ the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039\ ,China

(下转第83页, Continued on page 83)

(3) 提出表观溶度积 $K_{sp} = c(Zr) c^2(Mo)$,这 在实际工艺中较直观,应用方便。

(4) 测定了 1.0、2.0、3.0 mol/L 硝酸溶液中 钼锆沉淀的表观溶度积,并研究了硝酸浓度和钼 锆初始浓度对表观溶度积的影响。

参考文献:

- LLOYD MH. Instabilities and Solids Formation in LWR Reprocessing Solutions [J]. Trans Am Nucl Soc, 1976, 24:233.
- [2] 林灿生,王效英,张崇海. 硝酸中钼和锆的沉淀行为 研究[J]. 核化学与放射化学,1992,14(1):24.

STUDY OF SOL UBILITY PRODUCT ON PRECIPITATE OF MOLYBDENUM AND ZIRCONIUM IN NITRIC ACID

ZHU Dan, L IN Can-sheng

China Institute of Atomic Energy, P.O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract : The composition and character of precipitates of Mo and Zr are studied by XFA, TGA, XRD and IR methods. The results show that the precipitate can be present in the form of a mixture of $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ and $Zr(MoO_4) \cdot 2H_2O$ in 1.0 mol/L HNO₃, and the formula $Zr(MoO_4)_2 \cdot 2H_2O$ in 2.0 mol/L HNO₃. Some data about apparent solubility product (K_{sp}) of Mo and Zr precipitates have been determined in 1.0, 2.0, and 3.0 mol/L HNO₃ solutions. The effects of different concentration of nitric acid and initial concentration of Mo and Zr on the apparent solubility product are also investigated. It is found that K_{sp} increases with increasing nitric acid concentration. The initial concentration of Mo and Zr dose not influence K_{sp} . Key words : molybdenum; zirconium; solubility product; nitric acid

(上接第 76 页, Continued from page 76)

Abstract : The adsorption behaviors of Cs^+ and Yb^{3+} on five minerals including calcite , kaolinite , montmorillonite , chlorite and glauconite are simultaneously investigated by the static equilibrium batch experiments with radioactive tracer technique. The experimental results indicate that under same experimental conditions (initial solution acidity , initial ion concentration and liquid-solid phase ratio) , the adsorption capacity (*Q*) in unit of mmol/g of montmorillonite towards Cs^+ and/or Yb^{3+} are stronger than other 4 minerals , which display no evident difference of *Q* values. The R_d of Cs^+ and Yb^{3+} on the five minerals decrease with increase of their initial concentrations in solution. The uptakes of Cs^+ are ordinary lower than Yb^{3+} except for the high c_0 . The adsorption isotherms of Cs^+ and Yb^{3+} are all in fairly agreement with the Freundlich's equation. The adsorption mechanism of Cs^+ and Yb^{3+} in the systems of kaolinite , montmorillonite and chlorite at the experimental pH range is likely attributed to the process of ion exchange. **Key words :** ¹³⁴Cs; ¹⁶⁹Yb; adsorption; calcite; kaolinite; montmorillonite; chlorite; glauconite