

文章编号:0253-9950(2012)01-0046-05

# 离子强度、pH 和 HA 对 Eu(III) 在北山除碳酸盐土壤上吸附的影响

刘昇平, 范桥辉, 潘多强, 王文华, 李平, 吴王锁\*

兰州大学放射化学研究所, 甘肃兰州 730000

**摘要:** 利用静态批式法研究了 Eu(III) 在北山除碳酸盐土壤上的吸附, 探讨了体系 pH 值、固液比、胡敏酸 (HA) 以及离子强度等因素对吸附的影响, 并讨论了其吸附机理。结果表明: pH 对 Eu(III) 在北山除碳酸盐土壤表面吸附的影响显著, 吸附量在 pH=5~6 迅速增加; Eu(III) 吸附量与固液比呈正相关, 当  $m/V > 1.2$  g/L 时, 吸附接近平衡; Eu(III) 的吸附量随离子强度的增大而减小; 低 pH 下, Eu(III) 在北山除碳酸盐土壤表面上可能以离子交换和外层配合吸附为主, 而在高 pH 下则可能主要以内层配合作用为主; 在低 pH 值时, HA 促进 Eu(III) 吸附, 而高 pH 时, 则对 Eu(III) 的吸附有一定的抑制作用。

**关键词:** 北山土壤; Eu(III); 吸附; HA

**中图分类号:** O614.35      **文献标志码:** A

## Effects of Ionic Strength, pH and HA on the Sorption of Eu(III) Onto Beishan Decarbonated Soil

LIU Sheng-ping, FAN Qiao-hui, PAN Duo-qiang, WANG Wen-hua, LI Ping, WU Wang-suo\*

Radiochemistry Laboratory, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

**Abstract:** The sorption of Eu(III) on Beishan decarbonated soil as a function of pH value, solid-to-liquid ratio, humic acid (HA) and ionic strength was studied using batch technique. The results indicate that Eu(III) sorption to soil is strongly dependent on pH and ionic strength, indicating that the outer-sphere complexation and ion exchange may be predominant at low pH; whereas, at high pH range, inner-sphere complexation and/or surface precipitation are prevailing. HA certainly provokes Eu(III) sorption to soil under low pH range, but significantly reduces Eu(III) sorption at high pH because of the dissolvable humate complexes in aqueous solution.

**Key words:** Beishan soil; Eu(III); sorption; humic acid

随着能源危机的加深,核能得到广泛发展,但随之产生的大量放射性废物急需科学、安全地进行处理与处置。高水平放射性废物处置要求:一切废

物在处置前必须转化为某种稳定、牢固、惰性的固体形态以免由于自然过程而可能造成放射性核素的迁移或弥散,从而实现与生物圈隔离的最终处

收稿日期:2011-01-20;修订日期:2011-10-31

基金项目:国家自然科学基金人才培养基金资助项目(J1030932);国家自然科学基金资助项目(20871062)

作者简介:刘昇平(1988—),男,甘肃秦安人,硕士研究生,放射化学专业

\* 通信联系人:吴王锁, E-mail: wuws@lzu.edu.cn

置<sup>[1]</sup>。目前,普遍接受的高放废物处置方式是深地层埋藏。在上万年的埋置期间,处置库一旦遭到意外破坏,放射性核素便可能随着地下水迁移而进入生物圈,进而威胁生物圈的安全。评价这种潜在危险需要放射性核素在处置库回填材料、处置库围岩以及处置库远场环境介质上的吸附数据。因此,开展放射性核素在环境介质中的吸附行为研究具有重要的现实意义。超铀核素具有半衰期长、毒性大、化学行为复杂等特点,使得研究这些核素在天然介质中的吸附与迁移更显重要<sup>[2-3]</sup>。<sup>241</sup>Am 是锕系元素中的重要人工放射性核素,在次锕系元素中占有较大的份额,且为极毒核素,其在不同介质中的迁移与吸附已经引起国内外学者的关注<sup>[4-8]</sup>。由于 Eu(III) 的离子半径、化学价态,特别是它的电子组态在基态和电离状态与 Am(III) 特别类似,因此,常以 Eu(III) 作为 Am(III) 的类比物来研究其在固液表面的吸附、迁移等物理化学行为<sup>[8-16]</sup>。

甘肃北山作为我国高放废物地质处置库的重点预选场址,考察 Eu(III) 在北山土壤表面吸附行为,可为我国高放废物深地质处置库的设计、建设、性能评价和安全评价等提供重要的基础数据。本工作拟选取北山除碳酸盐土壤为吸附剂,研究固液比( $m/V$ )、pH 值、离子强度以及腐殖酸浓度对 Eu(III) 在北山除碳酸盐土壤上吸附的影响,以研究三价锕系和锕系放射性核素在环境中的迁移规律,为高放废物处置库性能评价提供参考数据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

所用胡敏酸(HA)参照国际腐殖酸协会推荐的方法由甘肃甘南腐黑物中提取;闪烁液为 OLTIMA GOLD™,美国 Perkin Elmer 公司;示踪剂为<sup>154+152</sup>Eu,购自中国原子能科学研究院;2-(N-吗啡啉)乙磺酸缓冲溶液(MES 缓冲溶液),美国阿尔法试剂公司;其他试剂均为市售分析纯。

北山除碳酸盐土壤的制备:称取 100 g 北山土壤于 350 mL 0.1 mol/L CaCl<sub>2</sub> 溶液中,振荡 2 d 后将其在 10 000 r/min 下离心 10 min,弃去上清液,洗涤固体至 Cl<sup>-</sup> 全部消失(用 0.01 mol/L AgNO<sub>3</sub> 检测)后烘干。向所得样品加入 300 mL HAc-NH<sub>4</sub>Ac 溶液(pH=4.6)进行搅拌以除去其中碳酸盐。将以上样品离心,用水洗涤至中性,烘干,研磨过筛备用。

雷磁 pHSJ-4A 型精密 pH 计,上海精密科学

仪器有限公司;微型可调移液器,北京青云卓立精密设备有限公司;H2050R-1 型高速离心机,长沙湘仪离心机有限公司;梅香水浴恒温振荡器,上海梅香仪器有限公司;HY-2 型调速振荡器,常州国华仪器有限公司;AU220 型分析天平,感量为 0.000 1 g,日本 Shimadzu 公司;AXLD050714 实验室超纯水机,重庆阿修罗科技发展有限公司;Tri-Carb 3110 TR 液体闪烁计数器,美国 Perkin Elmer 公司;NEXUS 670 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;X'Pert PRO X 射线衍射仪,荷兰 Panalytical 公司。

### 1.2 实验方法

吸附实验:依次向 10 mL 聚乙烯离心管中加入 0.4 mL 6 g/L 的北山除碳酸盐土壤悬浮液、1.0 mL 1 mol/L NaClO<sub>4</sub> 和一定体积的  $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L Eu(III) 溶液、200 mg/L HA 溶液和蒸馏水,使总体积为 4.5 mL,用 NaOH 和 HClO<sub>4</sub> 调节体系 pH 至所需值,再加入 1.0 mL MES 缓冲液和 0.5 mL 示踪剂,震荡 48 h 后,取均匀悬浊液 2.0 mL 于测量管中,剩余母液在 12 000 r/min 下离心 30 min,移取上清液 2.0 mL 于测量管中。向测量管中加入 2.0 mL 闪烁液,分别测定悬浮液和上清液的计数。结果用吸附百分数  $Y$  表示:

$$Y = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $C_1$ ,悬浮液的计数; $C_2$ ,上清液的计数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 北山除碳酸盐土壤的 FTIR、XRD 表征

北山除碳酸盐土壤吸附 Eu(III) 前后的傅立叶红外光谱图示于图 1。由图 1 可知:3 620 cm<sup>-1</sup> 处对应峰为—OH 伸缩振动峰;1 024、470 cm<sup>-1</sup> 处出现的较宽范围的吸收峰为 Si—O—Si 伸缩振动

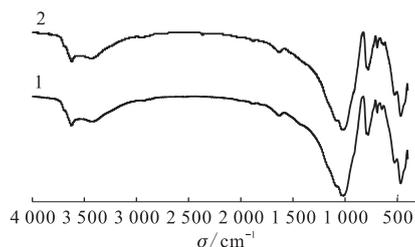


图 1 北山除碳酸盐土壤吸附前后的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectroscopies of sample soil before and after sorption

1——吸附前(Before sorption), 2——吸附后(After sorption)

峰;692、778、795  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\delta(\text{Si}-\text{O})$  振动峰,469  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  弯曲振动峰;吸附前后土壤的 FTIR 光谱没有发生明显变化,说明土壤没有发生显著的结构改变,但有文献<sup>[17]</sup>报道,吸附过程中表面官能团确实参与了与金属离子、腐殖酸的配合,这可能是因为  $\text{Eu}(\text{III})$  在土壤表面吸附机理不同而导致。

北山土壤的矿物组成主要是长石、石英和水云母,绿泥石、石膏和方解石的含量很少。北山除碳酸盐土壤和原土的 XRD 图示于图 2。由图 2 可知,相比于原土方解石和石膏的强度,除碳酸盐后土壤的矿物特征峰对应的强度明显减小,除碳酸盐后的土壤几乎不含方解石和石膏。主要是因为方解石和石膏在酸性的条件下发生了溶解反应等,说明除碳酸盐和可溶性盐的目的已达到。

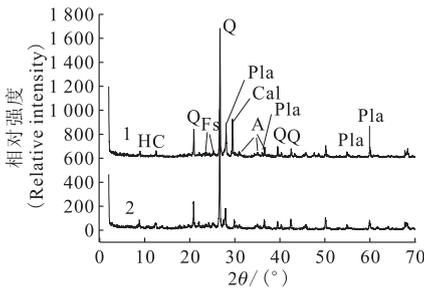


图 2 北山原土和除碳酸盐土壤的 XRD 表征图

Fig. 2 XRD patterns of intrinsic soil and decarbonated soil

1——原土(Intrinsic soil),2——除碳酸盐土壤(Decarbonated soil)

Fs——长石(Felspar),Q——石英(Quartz),

H——水云母(Hydromica),C——绿泥石(Chlorite),

A——角闪石(Amphibole),Cal——方解石(Calcite),

Pla——石膏(Plaster)

## 2.2 pH 对吸附的影响

图 3 表示在标准大气压下开放体系中  $\text{Eu}(\text{III})$  在水溶液中的模拟种态分布。由图 3 可知:当  $\text{pH} < 7.3$  时,约 70% 的  $\text{Eu}(\text{III})$  以  $\text{Eu}^{3+}$  形式存在;随着  $\text{pH}$  的增大, $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$  和  $\text{EuCO}_3^+$  逐渐增多;当  $\text{pH} > 8.5$  时, $\text{Eu}$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  的配合物成为主要的种态; $\text{pH} > 10$  的范围内全部为  $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ <sup>[12,18-19]</sup>。

体系  $\text{pH}$  是核素吸附过程中的重要影响因素。不同固液比下  $\text{pH}$  对  $\text{Eu}(\text{III})$  在北山除碳酸盐土壤上吸附的影响示于图 4。由图 4 可知: $\text{Eu}(\text{III})$  吸附受  $\text{pH}$  影响显著,在  $\text{pH} < 5.0$  时,吸附百分数小于 20%;当  $\text{pH} = 5 \sim 7$  时,吸附百分

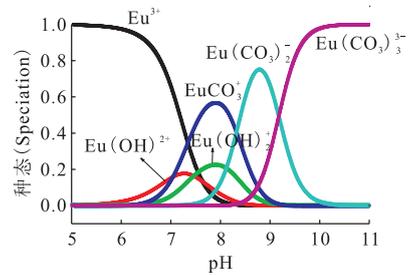


图 3 标准大气压、开放体系下溶液中  $\text{Eu}(\text{III})$  的种态分布

Fig. 3 Speciation of  $\text{Eu}(\text{III})$  in aqueous solution

$c_{\text{tot}}(\text{Eu}(\text{III})) = 1.0 \mu\text{mol/L}$ ,  $p(\text{CO}_2) = 0.16059 \text{ Pa}$

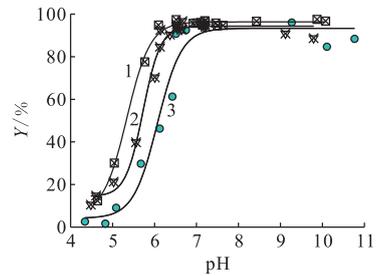


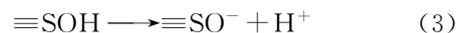
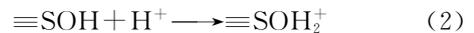
图 4 不同固液比下  $\text{pH}$  对  $\text{Eu}(\text{III})$  在北山除碳酸盐土壤上的吸附影响

Fig. 4 Effect of  $\text{pH}$  values on  $\text{Eu}(\text{III})$  sorption on sample soil at different solid-to-liquid ratio

$t = (25 \pm 2) ^\circ\text{C}$ ,  $c_0(\text{Eu}(\text{III})) = 1.0 \mu\text{mol/L}$ ,  $c(\text{NaClO}_4) = 0.17 \text{ mol/L}$

$m/V, \text{g/L}: 1 \text{---} 0.8, 2 \text{---} 0.4, 3 \text{---} 0.1$

数迅速增大; $\text{pH} > 7.0$  时,吸附基本达到平衡且吸附百分数很高;吸附突跃随固液比增大提前,说明固液比对吸附有一定的影响,这将在图 5 做详细讨论。 $\text{Eu}(\text{III})$  吸附受  $\text{pH}$  影响显著可能是由于  $\text{Eu}(\text{III})$  与土壤表面发生配位吸附,受表面配位作用的控制<sup>[20]</sup>。根据表面配位模型,土壤表面可以发生如下质子化、去质子化反应:

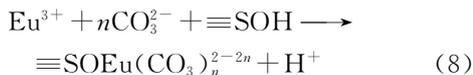
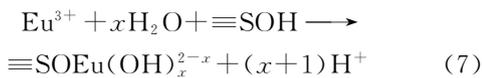


因此,北山除碳酸盐土壤的表面位点(中性的  $\equiv\text{SOH}$ 、正电的  $\equiv\text{SOH}_2^+$ 、负电的  $\equiv\text{SO}^-$ )会随  $\text{pH}$  值不断变化。由图 3 还可知, $\text{pH} < 6.0$  时,溶液中  $\text{Eu}(\text{III})$  的种态以  $\text{Eu}^{3+}$  为主。 $\text{Eu}^{3+}$  可能会与表面发生离子交换反应或表面配位反应而吸附到土壤表面:



随着  $\text{pH}$  的升高, $\text{Eu}(\text{III})$  的水解态与  $\equiv\text{SO}^-$  发生

配位作用而吸附在土壤表面。另外,当  $\text{pH} > 7.0$ ,  $\text{Eu(III)}$  可能以碳酸盐形式吸附在除碳酸盐北山土壤表面上,形成  $\equiv\text{SOEu}(\text{CO}_3)_n^{2-2n}$ 。



### 2.3 固液比对吸附的影响

北山除碳酸盐土壤浓度(固液比)对  $\text{Eu(III)}$  吸附的影响示于图 5。由图 5 可知,  $\text{Eu(III)}$  的吸附受固液比影响显著,随着固液比增大,土壤表面积和表面吸附位点随之增加,进而促进  $\text{Eu(III)}$  的吸附<sup>[21]</sup>。当  $m/V < 1.2 \text{ g/L}$  时,曲线走势较陡,而  $m/V > 1.2 \text{ g/L}$  时,曲线趋于平缓,说明当吸附剂浓度增加到一定程度时,增加吸附剂浓度对  $\text{Eu(III)}$  吸附的影响变得不明显。这可能是由于在土壤浓度较高时,固体颗粒之间的相互作用、胶体性质等发生了变化。土壤浓度增大到一定程度时吸附剂提供的吸附位点足以吸附溶液中的吸附质,增加的吸附剂不会进一步提高吸附百分数。另外,  $\text{Eu(III)}$  在土壤上吸附率随  $\text{pH}$  值升高而增大,表明  $\text{Eu(III)}$  在土壤表面吸附受  $\text{pH}$  影响明显,这与图 4 结果一致。

### 2.4 离子强度对吸附的影响

图 6 表示离子强度对  $\text{Eu(III)}$  在北山除碳酸盐土壤上吸附的影响。由图 6 可知,吸附百分数随离子强度的增大而减小,高离子强度对  $\text{Eu(III)}$  吸附有明显的抑制作用。随溶液中  $\text{Na}^+$  浓度的增大,  $\text{Na}^+$  与  $\text{Eu(III)}$  的竞争增强,  $\text{Na}^+$  占据大量的吸附位点,从而抑制了  $\text{Eu(III)}$  在土壤上的吸附。此外,分布在溶液中的高浓度  $\text{Na}^+$  带有和

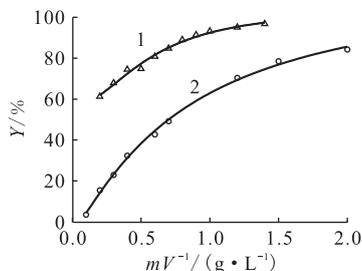


图 5 北山除碳酸盐土壤固液比对  $\text{Eu(III)}$  的影响

Fig. 5 Effect of solid-to-liquid ratio on  $\text{Eu(III)}$  sorption on sample soil

$t = (25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_0(\text{Eu(III)}) = 3.3 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ,

$c(\text{NaClO}_4) = 0.17 \text{ mol/L}$

1— $\text{pH} = 6.2$ , 2— $\text{pH} = 5.7$

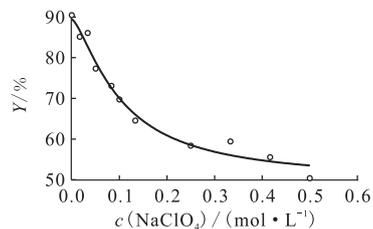


图 6 离子强度对  $\text{Eu(III)}$

在北山除碳酸盐土壤上吸附的影响

Fig. 6 Effect of ionic strength on  $\text{Eu(III)}$  sorption on sample soil

$t = (25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_0(\text{Eu(III)}) = 3.3 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ,

$m/V = 0.4 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5.7 \pm 0.1$

$\text{Eu(III)}$  相同类型的电荷,可能会使  $\text{Eu(III)}$  的活度降低而影响到  $\text{Eu(III)}$  的吸附。因此,在低  $\text{pH}$  值下,  $\text{Eu(III)}$  的吸附可能主要是离子交换作用和形成外层配合物。

### 2.5 HA 对吸附的影响

HA 对  $\text{Eu(III)}$  吸附的影响示于图 7。由图 7 可知,HA 对  $\text{Eu(III)}$  的吸附起促进作用,且 HA 浓度越大,促进作用越明显。HA 分子含有大量的酚羟基和羧基等能与金属离子强烈配合作用的功能基团<sup>[22-23]</sup>,HA 首先吸附到吸附剂表面,增加了土壤表面的负电密度,  $\text{Eu(III)}$  与吸附在表面的 HA 发生强配位作用和静电作用而被吸附。

大量的研究表明,在吸附剂-腐殖质-金属离子三元体系中,金属离子在各相之间的分布很大程度上取决于 HA 的分布情况。在酸性条件下,HA 会在带正电的矿物表面发生很强的吸附作用,从而增强金属离子在矿物表面的吸附;随着  $\text{pH}$  值升高,HA 分子(含有负电荷的羧基和酚羟基等官能团)与带负电荷的土壤表面之间的排斥力增大,从而抑

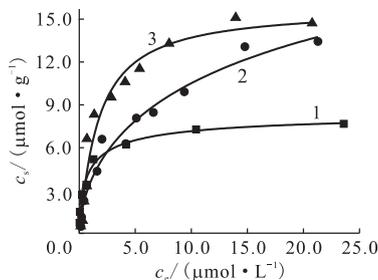


图 7 HA 浓度对  $\text{Eu(III)}$  吸附等温线的影响

Fig. 7 Effect of HA concentration on sorption isotherm

$m/V = 0.4 \text{ g/L}$ ,  $t = (25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ,

$c(\text{NaClO}_4) = 0.17 \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 5.7 \pm 0.1$

$\rho(\text{HA})$ ,  $\text{mg/L}$ : 1—0, 2—5, 3—10

制了 HA 在土壤表面上的吸附<sup>[24-25]</sup>。

### 3 结 论

(1) pH 值和离子强度对 Eu(III) 在北山除碳酸盐土壤上吸附的影响显著, 吸附过程受离子交换和表面配位作用控制;

(2) HA 的存在促进 Eu(III) 的吸附, 且随 HA 浓度的增大, 促进作用越明显。

#### 参考文献:

- [1] 连培生. 原子能工业[M]. 北京: 原子能出版社, 2002.
- [2] 叶玉星. 钍铀和钷在盐环境中的迁移行为研究[J]. 核化学与放射化学, 1996, 18(1): 6-12.
- [3] 李春江, 陈式, 林漳基, 等. 均匀花岗岩中放射性核素迁移研究[J]. 水文地质工程地质, 1999, 21(1): 30-31.
- [4] 刘期凤, 廖家莉, 张东, 等. 包气带土壤对 Eu(III) 的吸附[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(4): 210-215.
- [5] Tao Z Y, Li W J, Zhang F M, et al. Adsorption of Am(III) on Red Earth and Natural Hematite[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2006, 268(3): 563-568.
- [6] Maccordick H J, Hubert J C, Schleifler J J. Selective Adsorption of Europium(III) and Americium(III) in Non-Proliferative Mycobacterial Suspensions [J]. J Radioanal Nucl Chem, 1989, 135(5): 349-357.
- [7] Gascon J L, Crespo M T, Acena M L. Study of the Adsorption of Americium on Manganese-Dioxide-Impregnated Filters[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1990, 146(1): 67-73.
- [8] 张茂林, 杨子谦, 吴王锁. Eu(III) 和 Am(III) 在凹凸棒石上的吸附行为[J]. 核化学与放射化学, 2008, 30(2): 120-124.
- [9] 丁国清, 张茂林, 吴王锁. 几种有机物对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附 Eu(III) 和 Am(III) 的影响[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(4): 240-243.
- [10] Wang X K, Chen Y X, Wu Y C. Diffusion of Eu(III) in Compacted Bentonite; Effect of pH, Solution Concentration and Humic Acid [J]. Appl Radiat Isot, 2004, 60(6): 963-969.
- [11] Dong W M, Wang X K, Bian X Y, et al. Comparative Study on Sorption/Adsorption of Radioeuropium on Alumina, Bentonite and Red Earth: Effects of pH, Ionic Strength, Fulvic Acid and Iron Oxides in Red Earth[J]. Appl Radiat Isot, 2001, 54(4): 603-610.
- [12] Wang X K, Dong W M, Dai X X, et al. Sorption and Desorption of Eu and Yb on Alumina: Mechanisms and Effect of Fulvic Acid[J]. Appl Radiat Isot, 2000, 52(2): 165-173.
- [13] Rabung T, Geckeis H, Kim J, et al. Sorption of Eu(III) on a Natural Hematite: Application of a Surface Complexation Model [J]. J Colloid Interf Sci, 1998, 208(1): 153-161.
- [14] Wang X K, Xu D, Wang X L, et al. Sorption and Complexation of Eu(III) on Alumina: Effects of pH, Ionic Strength, Humic Acid and Chelating Resin on Kinetic Dissociation Study[J]. Appl Radiat Isot, 2006, 64(4): 414-421.
- [15] Tao Z Y, Chu T W, Du J Z, et al. Effect of Fulvic Acids on Sorption of U(VI), Zn, Yb, I and Se(IV) Onto Oxides of Aluminum, Iron and Silicon[J]. Appl Geochem, 2000, 15(2): 133-139.
- [16] 李兵, 朱海军, 廖家莉, 等. 腐殖质与铀和超铀元素相互作用的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(2): 1 289-1 295.
- [17] Fan Q H, Li Z, Zhao H G, et al. Adsorption of Pb(II) on Palygorskite From Aqueous Solution; Effect of pH, Ionic Strength and Temperature[J]. Appl Clay Sci, 2009, 45(4): 111-116.
- [18] Andrew J F, Peter W, Steve R. The Influence of Humic Acid on the Adsorption of Europium Onto Inorganic Colloids as a Function of pH[J]. Colloids Surf A, 1995, 99(2-3): 187-199.
- [19] Wu J F, Xu Q C, Tao B. Adsorption Behavior of Some Radionuclides on the Chinese Weathered Coal[J]. Appl Radiat Isot, 2007, 65(8): 901-909.
- [20] Tan X L, Ming F, Li J X, et al. Adsorption of Eu(III) Onto TiO<sub>2</sub>: Effect of pH, Concentration, Ionic Strength and Soil Fulvic Acid[J]. J Hazard Mater, 2009, 168(1): 458-465.
- [21] 陶祖贻, 陆长青. 核素迁移和腐殖酸[J]. 核化学与放射化学, 1992, 14(2): 120-125.
- [22] Xu D, Wang X K, Chen C L, et al. Influence of Soil Humic Acid and Fulvic Acid on Sorption of Thorium(IV) on MX-80 Bentonite[J]. Radiochim Acta, 2006, 94(8): 429-434.
- [23] 许君政, 范桥辉, 白洪彬, 等. 离子强度、温度、pH 和腐殖酸浓度对 Th(IV) 在凹凸棒石上吸附的影响[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(3): 179-185.
- [24] Wang X K, Chen C L, Du J Z, et al. Effect of pH and Aging Time on the Kinetic Dissociation of <sup>243</sup>Am(III) From Humic Acid Coated  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Chelating Resin Exchange Study[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(18): 7 084-7 088.
- [25] 王祥科, 郑善良. 荧光衰减光谱法研究 Eu(III) 在氧化铝表面的化学形态[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(2): 108-112.