锶在黑云母上的吸附及影响因素研究

胡娜¹, 牛玉清², 常明凯¹, 鲜东帆¹, 周万强¹, 周根茂², 杨小雨¹, 刘春立^{1*}

1. 北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家研究中心; 放射化学与辐射化学重点学科实验室; 北京 100871

2. 中国核工业集团公司, 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149

*通讯作者, E-mail: liucl@pku.edu.cn

收稿日期: 2019-12-19; 接受日期: 2020-01-19; 网络版发表日期: 2020-03-05

国家自然科学基金(编号: U1530112, 11475008, U1730245)资助项目

摘要 本文通过静态批式吸附实验研究了离子强度、pH、温度以及共存离子等对 Sr^{2+} 在黑云母上吸附的影响。结果表明, 当pH在3.0~5.0之间时, Sr^{2+} 在黑云母上的吸附可忽略; 当pH在5.0~10.0之间时, 随着pH的增加, Sr^{2+} 在黑云母上的吸附百分比迅速上升。随着离子强度的增大, Sr^{2+} 在黑云母上的吸附百分比逐渐降低。 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附动力学和吸附等温线分别符合准二级动力学模型和Freundlich等温吸附模型。X射线光电子能谱分析结果表明, Sr^{2+} 主要是与黑云母表面的铁羟基发生了配合作用。

关键词 锶, 黑云母, 吸附, 环境放射化学

1 引言

随着核能的发展, 放射性污染越来越被人们所关注。 ^{90}Sr 是铀和钚的裂变产物之一, 是放射性废物的重要组成核素之一^[1]。环境中的 ^{90}Sr 主要来源于核事故释放、核爆炸落下灰以及核燃料循环设施的排放, 其半衰期较长, 约为28.8年^[2,3]。此外, 由于锶和钙具有许多相似的性质, ^{90}Sr 很容易进入人体内, 进而可能导致骨癌、软组织癌和白血病等疾病的发生^[4,5]。因此研究 ^{90}Sr 在环境中的迁移行为具有重要意义。

锶在环境中主要以 Sr^{2+} 的形式存在, 它的迁移主要受其在矿物上的吸附行为所控制^[6]。黏土矿物由于其结构特点而带有永久性负电荷, 对阳离子具有较强的吸附能力。 Sr^{2+} 在一些典型黏土矿物, 如膨润土^[4,7-9]、伊利石^[11,10,11]、高岭土^[12-15]上的吸附现象已

有大量报道, 在含铁矿物如针铁矿^[16-18]、铁氧化物^[6,19]上的吸附也有不少研究, 但其在黑云母上的吸附研究还鲜有报道。

黑云母是一种含铁的层状硅酸盐, 其基本结构单元为两层硅氧四面体片层(T层)夹一层铝(铁)氧八面体片层(O层), 简称为T-O-T结构单元, 其层间阳离子一般为非水化的 K^{+} ^[20,21]。由于同晶置换作用, 黑云母带有永久性负电荷, 因此其对阳离子具有较好的吸附能力。黑云母是我国高放废物地质处置库预选围岩——甘肃北山花岗岩中的重要组成单矿之一^[22,23]。有文献指出Eu(III)、Se(IV)、Cs(I)、Th(IV)等在花岗岩上的滞留主要是黑云母的吸附造成的^[23-28]。因此开展 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附研究对我国高放废物地质处置库安全评价具有重要意义。

本文通过不同表征技术研究了黑云母的结构和表

引用格式: Hu N, Niu Y, Chang M, Xian D, Zhou W, Zhou G, Yang X, Liu C. The sorption of strontium on biotite and some influencing factors. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 498–506, doi: 10.1360/SSC-2019-0166

面性质, 采用静态批式吸附实验分析了不同因素对 Sr^{2+} 在黑云母上吸附的影响, 并通过X射线光电子能谱(XPS)等初步探究了 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附机理.

2 实验部分

2.1 材料与仪器

实验所用黑云母产自新疆地区, 购自浩宇石头工艺品商行. 实验前将块状黑云母样品破碎、筛分(200目), 但没有进行任何纯化处理. 通过粉末X射线荧光(XRF)方法, 确定其主要矿物成分为黑云母($90\% \pm 1\%$), 另含有少量的石英、斜长石和微斜长石, 因此本工作所用黑云母的纯度非常高. 其化学组成如表1所列, 可知其为富铁黑云母. 通过硫酸钡交换法(国家标准GB/T 20973-2007)测得黑云母粉末样品的阳离子交换容量(CEC)为 10.20 ± 0.02 mmol/100g. 通过BET- N_2 吸附法测得黑云母粉末样品的比表面积为 $5.48 \text{ m}^2/\text{g}$. 实验中所用的溶液均由超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$)和分析纯试剂配制而成.

样品表征所使用的主要设备为: Nicolet iS50型傅里叶红外光谱仪, 美国ThermoFisher公司产品; Merlin Compact型场发射扫描电子显微镜, 德国ZEISS公司产品; JEM-2100型透射电子显微镜, 日本电子公司产品; D/Max-RB 型粉末X射线衍射仪, 日本Rigaku公司产品; Prodigy型电感耦合等离子体发射光谱仪, 美国Lee-man公司产品; AXIS Supra型X射线光电子能谱仪, 英国Kratos Analytical公司产品.

2.2 黑云母的形貌、结构及性质表征

通过傅里叶红外光谱(FIR)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)和粉末X射线衍射(XRD)等技术表征了黑云母的结构及形貌. FIR采用KBr压片法; XRD测量采用Cu $\text{K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 管压为50 kV, 管流为100 mA, 步长为 0.02° . 通过Mettler Toledo T70自动电位滴定仪测定黑云母在pH 3.5~10.0范围内的表面电荷分布. 其步骤如下: 将准确称量的黑云母粉末(约0.1 g)分散在40 mL 0.01 mol/L NaClO_4 溶液中, 在 N_2 保护下持续搅拌约12 h, 用NaOH标准溶液(约0.1 mol/L)滴定至pH 10.0左右, 然后用HCl标准溶液滴定至pH 3.5左右. 记录pH及滴加标准溶液的条件为信号漂移小于 0.1 mV/min . 空

表1 XRF测定的黑云母的化学组成(wt%, 氧化物形式)

Table 1 The compositions of biotite (wt%, oxide) determined by XRF

氧化物	wt%
SiO_2	39.59 ± 0.24
Fe_2O_3	20.70 ± 0.20
Al_2O_3	14.79 ± 0.18
K_2O	10.98 ± 0.16
MgO	9.48 ± 0.15
TiO_2	2.65 ± 0.08

白滴定除了不加黑云母粉末且搅拌时间为4 h外, 与上述过程完全一致.

2.3 静态批式吸附实验

所有吸附实验均在大气环境中完成, 通过空调调控实验温度为 $22 \pm 2^\circ\text{C}$. 吸附实验具体步骤如下: 将一定浓度的NaCl溶液(0.001、0.01和0.1 mol/L)和黑云母加入到10 mL国产聚乙烯具盖离心管中, 配制成一定浓度的悬浊液, 在旋转培养皿上预平衡7天; 之后加入一定浓度的 SrCl_2 溶液, 继续平衡3天(根据动力学实验确定)使吸附达到平衡. 实验期间每24 h用少量HCl或NaOH溶液调节悬浊液的pH, 使其稳定在设定值. 吸附达到平衡后, 将悬浊液离心($10000 \text{ r/min} \times 10 \text{ min}$)分离, 上层清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 水系滤膜, 通过ICP-AES或ICP-MS测量上层清液中锶的浓度. 吸附分配系数 K_d (mL g^{-1}) 和吸附百分比 $R\%$ 的计算公式如下^[4]:

$$K_d = \frac{C_0 - C_{\text{eq}}}{C_{\text{eq}}} \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_{\text{eq}}}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中, C_0 和 C_{eq} (mol/L)分别为体系中 Sr^{2+} 的初始浓度和吸附平衡时上层清液中的浓度; V (mL)是体系的液相体积; m (g)是黑云母的质量.

3 结果与讨论

3.1 黑云母的形貌、结构及性质

从黑云母的扫描电子显微镜图(图1(a))和透射电子显微镜图(图1(b))可以看出, 黑云母表面粗糙, 具有层状结构. 图1(c)为黑云母的XRD图谱, 其(001)面衍射

图1 黑云母表征结果。(a) 黑云母的扫描电子显微镜图; (b) 黑云母的透射电子显微镜图; (c) 黑云母的XRD图谱; (d) 黑云母的傅里叶红外光谱图(网络版彩图)

Figure 1 The characterization of biotite. (a) The FESEM image of biotite; (b) the TEM image of biotite; (c) the XRD patterns of biotite; (d) the FTIR spectrum of biotite (color online).

峰位置的 2θ 约为 9.0° , 对应的层间距约为 $9.8 \text{ \AA}$ 。大多数天然黑云母层间阳离子为以非水化形式存在的 K^+ , 其(001)面的层间距为 $9.8\sim 10.3 \text{ \AA}$, 且不易发生阳离子交换反应^[29-31]。图1(d)为黑云母的FTIR图, 3650 和 3433 cm^{-1} 处的吸收带为硅羟基($\equiv\text{Si}-\text{OH}$)或吸附的水分子的O-H伸缩振动峰^[4,32]; 1633 cm^{-1} 处的吸收峰对应于吸附水分子的H-OH振动峰^[33], 1005 cm^{-1} 处的强吸收峰对应于四面体片层中Si-O-Si非对称伸缩振动; 457 cm^{-1} 处的吸收峰为Si-O键的变形和弯曲振动^[34]。FTIR结果表明黑云母表面含有大量的羟基基团。

3.2 黑云母的表面酸、碱性质

图2为黑云母的酸、碱滴定曲线。由图2可见, 黑云母的表面质子过剩(ΔQ)随着pH的增大而逐渐减小, 其零电荷点(point of zero charge, pH_{PZC})约为pH 7.0。Bray等^[35]通过计算得到的黑云母的 pH_{PZC} 为7.5, Alonso等^[36]报道的黑云母的 pH_{PZC} 为 $6.0\sim 7.0$ 之间, 这些结果

图2 黑云母的表面质子过剩与溶液pH的关系曲线

Figure 2 The surface proton excess of the biotite as a function of pH.

与本文的结果基本是一致的。

3.3 吸附动力学

图3所示为 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附动力学。图3表

明, Sr^{2+} 在黑云母上的吸附在前10 h内迅速增加并达到平衡. 分别用准一级动力学模型(式(3))和准二级动力学模型(式(4))拟合吸附结果^[37], 可得出图3的吸附量随吸附时间的变化趋势情况.

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

其中, q_t 和 q_e (mg/g)分别为 t 时和平衡时的吸附量; k_1 (h^{-1})和 k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$)分别为准一级动力学模型和准二级动力学模型的速率常数.

图3和表2的结果表明, 准二级动力学模型能更好地拟合 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附结果, 表明 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附主要是化学吸附.

3.4 pH和离子强度的影响

不同pH和离子强度条件下, Sr^{2+} 在黑云母上的吸附结果如图4所示. 由图4可见, pH的变化对吸附具有显著影响. pH 3.0~5.0时, Sr^{2+} 在黑云母上的吸附作用可忽略; pH 5.0~10.0时, 随着pH增加, Sr^{2+} 在黑云母上的吸附百分比迅速增加.

锶的价态在大气环境下比较稳定, 在广泛的pH (2.0~11.0)范围内, 其主要存在形式为 Sr^{2+} ^[38]. 由图2可知, 黑云母的 pH_{ZPC} 约为7.0. 当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ 时, 由于黑云母表面羟基的质子化作用, 黑云母表面带正电, 不易与同样带正电荷的 Sr^{2+} 发生静电相互作用. 另一方面, 黑云母层间阳离子为非水化的 K^+ , 层间距较小; 相比之下, 水合 Sr^{2+} 的半径较大, 难以进入黑云母的层间与 K^+ 发生离子交换反应, 这可由黑云母的XRD结果得以证实. 如图1(c)所示, 黑云母在吸附 Sr^{2+} 前后, 其(001)面衍射峰位置没有发生明显变化, 意味着对应的层间距没有发生明显改变, 水合 Sr^{2+} 没有进入层间. 说明在 $\text{pH} < 5.0$ 时, Sr^{2+} 在黑云母上几乎没有发生吸附. pH 5.0~10.0时, Sr^{2+} 在黑云母上的吸附主要是通过表面配合作用进行的, 这可以通过黑云母的XRD结果和离子强度的影响结果共同证实. 如图1(c)所示, 在 $\text{pH}=5.0$ 、7.0以及9.0的条件下, 吸附 Sr^{2+} 之后的黑云母的XRD图谱中, 其(001)面衍射峰位置均没有发生明显变化, 意味着水合 Sr^{2+} 没有进入黑云母的层间与 K^+ 发生离子交换反应. 同时, 如图4所示, 随着离子强度的增大, Sr^{2+} 在黑云母上的吸附百分比降低. 通常当吸附质在吸附剂表面形成内层表面配合物(inner-sphere surface com-

图3 Sr^{2+} 吸附在黑云母上的准一级(a)和准二级(b)动力学拟合结果. (·)为实验值, (—)为拟合结果. $C_0=1.0 \times 10^{-4}$ mol/L, $m/V=40.0 \pm 0.1$ g/L, pH 7.0 ± 0.1 , 0.01 mol/L NaCl为背景溶液(网络版彩图)

Figure 3 Pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order kinetic fitting results (b) of Sr^{2+} sorption on biotite. (·) experimental value, (—) fitted results. $C_0=1.0 \times 10^{-4}$ mol/L, $m/V=40.0 \pm 0.1$ g/L, pH 7.0 ± 0.1 , 0.01 mol/L NaCl background solution (color online).

表2 Sr^{2+} 吸附在黑云母上的准一级和准二级动力学模型参数

Table 2 The parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models of Sr^{2+} sorption on biotite

准一级动力学			准二级动力学		
q_e (mg/g)	k_1 (h^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$)	R^2
0.0818	1.76	0.922	0.0854	33.9	0.949

图4 pH和离子强度对 Sr^{2+} 在黑云母上吸附的影响. $C_0=1.0 \times 10^{-4}$ mol/L, $m/V=40.0 \pm 0.1$ g/L (网络版彩图)

Figure 4 Effect of pH and ionic strength on the sorption of Sr^{2+} on biotite. $C_0=1.0 \times 10^{-4}$ mol/L, $m/V=40.0 \pm 0.1$ g/L (color online).

图5 不同温度下 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附等温线. pH 7.0 ± 0.1 , $m/V=40.0 \pm 0.1$ g/L, 0.01 mol/L NaCl背景溶液(网络版彩图)

Figure 5 Sorption isotherms of Sr^{2+} on the biotite at different temperatures. pH 7.0 ± 0.1 , $m/V=40.0 \pm 0.1$ g/L, 0.01 mol/L NaCl background solution (color online).

plex)时, 离子强度对吸附性能的影响很小, 当形成外层表面配合物(outer-sphere surface complex)时, 吸附性能会随离子强度的变化而显著变化^[39~41]. 因此, pH 5.0~10.0时, Sr^{2+} 在黑云母上的吸附应主要是外层表面配合作用引起的. 这与 Sr^{2+} 在针铁矿等含铁矿物上的吸附行为类似^[16,42].

3.5 吸附等温线

Sr^{2+} 在黑云母上的吸附等温线如图5所示. 由图5可见, 当锶的初始浓度在 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ mol/L时, 温度对 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附基本没有影响. 在298、313和328 K三个温度下, K_d 值随锶初始浓度的增加而降低, 这可能是因为: (1) 在低浓度时, 黑云母上的吸附位点已经达到饱和; (2) 随着浓度增加, 扩散双电层变薄, 不利于 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附. 这两种情况可能都会使 K_d 值降低. 为了更好地理解 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附机理, 我们采用Langmuir和Freundlich吸附等温模型对实验数据进行拟合.

Langmuir吸附等温模型可用于描述单层吸附过程, Freundlich吸附等温模型是一个常用的经验模型, 可拟合非均匀表面的吸附结果和多层吸附结果, 二者的线性表达式分别为式(5)和(6)^[43]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\lg q_e = \lg K_f + n \lg C_e \quad (6)$$

其中, q_m 为最大吸附量, K_L 为Langmuir常数; K_f 为表示吸附剂吸附能力的平衡常数, n 为表示吸附过程强度的常数^[44]. 图6和表3的结果表明, Freundlich吸附等温模型能更好地拟合不同温度下 Sr^{2+} 在黑云母上吸附的实验结果($R^2 \geq 0.986$).

3.6 共存离子的影响

共存离子对 Sr^{2+} 在黑云母上吸附的影响如图7所示. 由图7可见, 共存离子对 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附具有竞争效应, 随着共存离子浓度的增加, Sr^{2+} 在黑云母上的吸附百分比降低, 且二价离子(Ca^{2+} 和 Mg^{2+})的竞争能力大于一价离子(K^+). K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 的离子半径分别为1.33、0.99、0.72和1.13 Å, 其水合离子半径分别为3.31、4.12、4.28和4.12 Å; 由于 K^+ 的水合能较小, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 的水合能较大, 因此在水溶液中 K^+ 常以非水合或弱水合的形式存在, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 则以水合物的形式存在^[29,45]. 由于水合的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的半径与水合的 Sr^{2+} 的半径相似, 因此 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附具有更大的竞争能力.

3.7 XPS分析

X射线光电子能谱(XPS)是一种非常有用的表面分析技术, 广泛应用于固体表面性质的研究中^[15,43]. 为

图 6 不同温度下 Sr^{2+} 在黑云母上的Langmuir吸附等温线(a)和Freundlich吸附等温线(b) (网络版彩图)

Figure 6 The Langmuir (a) and Freundlich sorption isotherms (b) of Sr^{2+} on the biotite at different temperatures (color online).

表 3 不同温度下 Sr^{2+} 在黑云母上的Langmuir和Freundlich吸附等温线参数

Table 3 The Langmuir and Freundlich sorption isotherm parameters of Sr^{2+} on the biotite at different temperatures

Langmuir				Freundlich		
T (K)	q_m (mol/g)	K_L (L/mol)	R^2	K_f (mmol $^{1-n}$ L n /g)	n	R^2
298	7.10×10^{-6}	4.53×10^3	0.949	3.52	0.856	0.991
313	9.85×10^{-6}	3.00×10^3	0.927	2.46	0.812	0.986
328	1.03×10^{-5}	2.82×10^3	0.887	2.68	0.821	0.987

图 7 共存离子对 Sr^{2+} 在黑云母上吸附行为的影响。 $C_0 = 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L, $m/V = 40.0 \pm 0.1$ g/L, pH 7.0 $\pm$ 0.1, 0.01 mol/L NaCl背景溶液(网络版彩图)

Figure 7 Effect of co-existing ions on the sorption of Sr^{2+} on biotite. $C_0 = 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L, $m/V = 40.0 \pm 0.1$ g/L, pH 7.0 $\pm$ 0.1, 0.01 mol/L NaCl background solution (color online).

深入理解黑云母表面与 Sr^{2+} 之间的相互作用, 我们采用XPS技术分析了黑云母的表面性质。图8(a, b)分别为黑云母吸附 Sr^{2+} 前后的XPS全谱图。在黑云母吸附 Sr^{2+} 之后的XPS图谱中, 134.0 eV附近出现的峰对应于

Sr 3d峰(图8(c)), 表明 Sr^{2+} 已成功吸附在黑云母表面上。图8(d)中, 135.5 和133.8 eV的峰分别对应于 Sr 3d $_{3/2}$ 峰和Sr 3d $_{5/2}$ 峰^[43,46]。作为参照, 图8(e, f)分别给出碳酸锶固体以及吸附 Sr^{2+} 之后的磁铁矿的高分辨XPS图谱。三种样品的Sr 3d $_{3/2}$ 和Sr 3d $_{5/2}$ 的峰位置列于表4中。其中碳酸锶固体的Sr 3d $_{3/2}$ 和Sr 3d $_{5/2}$ 的峰位置分别位于134.9和133.2 eV处, 与黑云母样品的峰位置相差较大, 因此在本实验条件下, 可以认为没有碳酸锶沉淀产生。磁铁矿样品的Sr 3d $_{3/2}$ 和Sr 3d $_{5/2}$ 的峰位置分别位于135.4和133.7 eV处, 与黑云母样品的Sr 3d $_{3/2}$ 和Sr 3d $_{5/2}$ 的峰位置很接近。Rojo等^[47]也提出过Th(IV)在磁铁矿上的吸附是Th(IV)与磁铁矿表面的铁羟基($\equiv\text{FeOH}$)发生配合作用的结果。在黑云母结构中含有一定的铁羟基, 结

表 4 各样品的Sr 3d $_{3/2}$ 和Sr 3d $_{5/2}$ 峰位置

Table 4 Peak position of Sr 3d $_{3/2}$ and Sr 3d $_{5/2}$ for three different samples

	Sr 3d $_{3/2}$ 峰位置 (eV)	Sr 3d $_{5/2}$ 峰位置 (eV)
黑云母	135.5	133.8
碳酸锶	134.9	133.2
磁铁矿	135.4	133.7

图 8 XPS分析结果. (a) 黑云母吸附 Sr^{2+} 之前的XPS全谱图; (b) 黑云母吸附 Sr^{2+} 之后的XPS全谱图; (c) Sr 3d峰; (d) 黑云母吸附 Sr^{2+} 之后的Sr 3d高分辨XPS图; (e) 碳酸锶固体的Sr 3d高分辨XPS图; (f) 磁铁矿吸附 Sr^{2+} 之后的Sr 3d高分辨XPS图(网络版彩图)

Figure 8 The results of XPS analysis. (a) The full range XPS spectra of biotite before sorption of Sr^{2+} ; (b) the full range XPS spectra of biotite after sorption of Sr^{2+} ; (c) the peak of Sr 3d; (d) high resolution XPS spectrum of biotite after sorption of Sr^{2+} ; (e) high resolution XPS spectrum of strontianite; (f) high resolution XPS spectrum of magnetite after sorption of Sr^{2+} (color online).

合XPS分析结果, 我们认为 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附主要是 Sr^{2+} 与黑云母表面的铁羟基发生了配合作用。

4 结论

本文通过测量黑云母的FESEM、TEM、FTIR、XRD以及电位滴定探究了黑云母的形貌和表面性质。

采用静态批式吸附实验方法研究了离子强度、pH、温度以及共存离子等对 Sr^{2+} 在黑云母上吸附的影响。 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附动力学和吸附等温线可分别用准二级动力学模型和Freundlich吸附等温模型进行拟合。 Sr^{2+} 在黑云母上的吸附随离子强度的增大而降低。XPS分析结果表明, Sr^{2+} 在黑云母上的吸附主要是与黑云母表面的铁羟基发生了表面配合作用。

参考文献

- Wissocq A, Beaucaire C, Latrille C. *Appl Geochem*, 2018, 93: 167–177
- Yamaguchi A, Tanaka M, Kurihara Y, Takahashi Y. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 317: 545–551
- Xie Y, Wang ZT, Dan GP, Zeng JH, Du Y. *Nucl Sci Technol Appl*, 2019, 12: 59–62 (in Chinese) [谢云, 王钟堂, 但贵萍, 曾俊辉, 杜阳. 核科学技术与应用, 2019, 12: 59–62]
- Yu S, Mei H, Chen X, Tan X, Ahmad B, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *J Mol Liquids*, 2015, 203: 39–46
- United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/radiation/radionuclide-basics-strontium-90>
- Langley S, Gault AG, Ibrahim A, Takahashi Y, Renaud R, Fortin D, Clark ID, Ferris FG. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 1008–1014
- Wang X, Chen Y, Wu Y. *J Radioanal Nucl Chem*, 2004, 261: 497–500
- Wang R, Chu Y, Chen M. *Water Environ Res*, 2017, 89: 791–797
- Siroux B, Beaucaire C, Tabarant M, Benedetti MF, Reiller PE. *Appl Geochem*, 2017, 87: 167–175
- Wissocq A, Beaucaire C, Latrille C. *Procedia Earth Planet Sci*, 2017, 17: 662–665
- Siroux B, Wissocq A, Beaucaire C, Latrille C, Petcut C, Calvaire J, Tabarant M, Benedetti MF, Reiller PE. *Appl Geochem*, 2018, 99: 65–74

- 12 Chen X, Peng S, Wang J. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303: 509–519
- 13 Keçeli G. *Separation Sci Tech*, 2015, 50: 72–80
- 14 Ning Z, Ishiguro M, Koopal LK, Sato T, Kashiwagi J. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 317: 409–419
- 15 Shahwan T, Erten HN. *Radiochim Acta*, 2005, 93: 225–232
- 16 Carroll SA, Roberts SK, Criscenti LJ, O'Day PA. *Geochem Trans*, 2008, 9: 2
- 17 Collins CR, Sherman DM, Ragnarsdóttir KV. *Radiochim Acta*, 1998, 81: 201–206
- 18 Nie Z, Finck N, Heberling F, Pruessmann T, Liu C, Lützenkirchen J. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 3751–3758
- 19 Hansen BO, Kwan P, Benjamin MM, Li CW, Korshin GV. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 4905–4909
- 20 Brookshaw DR, Lloyd JR, Vaughan DJ, Pattrick RAD. *Geomicrobiol J*, 2016, 33: 206–215
- 21 Mukai H, Hirose A, Motai S, Kikuchi R, Tanoi K, Nakanishi TM, Yaita T, Kogure T. *Sci Rep*, 2016, 6: 21543
- 22 Ling H, Wang J, Tang Z, Luo H, Chen W. *J Univ South China (Sci Technol)*, 2018, 32: 44–49 (in Chinese) [凌辉, 王驹, 唐振平, 罗辉, 陈伟明. 南华大学学报(自然科学版), 2018, 32: 44–49]
- 23 Yang X, Ge X, He J, Wang C, Qi L, Wang X, Liu C. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 1320–1329
- 24 Fukushi K, Hasegawa Y, Maeda K, Aoi Y, Tamura A, Arai S, Yamamoto Y, Aosai D, Mizuno T. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 12811–12818
- 25 Li X, Puhakka E, Ikonen J, Söderlund M, Lindberg A, Holgersson S, Martin A, Siitari-Kauppi M. *Appl Geochem*, 2018, 95: 147–157
- 26 Iida Y, Yamaguchi T, Tanaka T, Hemmi K. *J Nucl Sci Tech*, 2016, 53: 1573–1584
- 27 Eveliina M, Jussi I, Minja M, Antero L, Stellan H, Mikko V, Marja SK, Martin A. *Radiochim Acta*, 2016, 104: 575–582
- 28 Jin Q, Wang G, Ge M, Chen Z, Wu W, Guo Z. *Appl Geochem*, 2014, 47: 17–24
- 29 Yin X, Wang X, Wu H, Takahashi H, Inaba Y, Ohnuki T, Takeshita K. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 13886–13894
- 30 Tamura K, Kogure T, Watanabe Y, Nagai C, Yamada H. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 5808–5815
- 31 Stout SA, Cho Y, Komarneni S. *Appl Clay Sci*, 2006, 31: 306–313
- 32 Kim JO, Lee SM, Jeon C. *Chem Eng Res Des*, 2014, 92: 368–374
- 33 Hu B, Hu Q, Xu D, Chen C. *J Mol Liquids*, 2017, 225: 563–568
- 34 Hu T, Tan L. *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 292: 103–112
- 35 Bray AW, Benning LG, Bonneville S, Oelkers EH. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 128: 58–70
- 36 Alonso U, Missana T, Patelli A, Ceccato D, Albarran N, García-Gutiérrez M, Lopez-Torrobía T, Rigato V. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2009, 347: 230–238
- 37 Ho YS, McKay G. *Process Saf Environ Protect*, 1998, 76: 332–340
- 38 Cole T, Bidoglio G, Soupion M, O'Gorman M, Gibson N. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 385–396
- 39 Sun Y, Yang S, Sheng G, Guo Z, Tan X, Xu J, Wang X. *Separat Purif Tech*, 2011, 83: 196–203
- 40 Li M, Liu H, Chen T, Hayat T, Alharbi NS, Chen C. *J Mol Liquids*, 2017, 236: 445–451
- 41 Lu S, Hu J, Chen C, Chen X, Gong Y, Sun Y, Tan X. *Separat Purif Tech*, 2017, 174: 425–431
- 42 Sahai N, Carroll SA, Roberts S, O'Day PA. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 222: 198–212
- 43 Li M, Liu H, Zhu H, Gao H, Zhang S, Chen T. *J Mol Liquids*, 2017, 233: 364–369
- 44 Abdel-Karim AAM, Zaki AA, Elwan W, El-Naggar MR, Gouda MM. *Appl Clay Sci*, 2016, 132–133: 391–401
- 45 Zhang L, Wei J, Zhao X, Li F, Jiang F, Zhang M, Cheng X. *Chem Eng J*, 2016, 285: 679–689
- 46 Chen C, Hu J, Xu D, Tan X, Meng Y, Wang X. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 323: 33–41
- 47 Rojo I, Seco F, Rovira M, Giménez J, Cervantes G, Martí V, de Pablo J. *J Nucl Mater*, 2009, 385: 474–478

The sorption of strontium on biotite and some influencing factors

Na Hu¹, Yuqing Niu², Mingkai Chang¹, Dongfan Xian¹, Wanqiang Zhou¹, Genmao Zhou², Xiaoyu Yang¹, Chunli Liu^{1*}

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences; Fundamental Science Laboratory on Radiochemistry and Radiation Chemistry; College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

² Beijing Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, China National Nuclear Corporation, Beijing 101149, China

*Corresponding author (email: liucl@pku.edu.cn)

Abstract: The effect of ionic strength, pH, temperature and co-existing ions on the sorption of Sr^{2+} on biotite was investigated by batch technique. The results showed that the sorption of Sr^{2+} on biotite was ignorable at pH range from 3.0 to 5.0, and then increased sharply with the increase of pH from 5.0 to 10.0. Besides, the sorption percentage of Sr^{2+} on biotite significantly decreased with the increase of ionic strength. The sorption kinetics and isotherms of Sr^{2+} on biotite can be well fitted by pseudo-second-order kinetic model and Freundlich model, respectively. The results of XPS analysis indicated that Sr^{2+} was mainly complexed with the iron hydroxyl on the surface of the biotite.

Keywords: strontium, biotite, sorption, environmental radiochemistry

doi: [10.1360/SSC-2019-0166](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0166)