论文

Eu(III)在北山花岗岩上的吸附作用

郭治军^{①②}, 陈宗元^②, 吴王锁^②, 刘春立^{①*}, 陈涛^①, 田文字^①, 黎春^①^① 北京分子科学国家实验室; 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871^② 兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000

*通讯作者, E-mail: liucl@pku.edu.cn

收稿日期: 2010-05-06; 接受日期: 2010-08-12; 网络版发布日期: 2010-09-14

doi: 10.1360/032010-376

摘要 用电位滴定法研究了甘肃北山花岗岩(BS03, 600 m)的酸、碱性质, 用批式法研究了Eu(III)在该花岗岩上的吸附行为. 实验结果表明: 在离子强度 $I = 0.1$ M 的 NaCl 溶液中, 北山花岗岩的 pH_{PZNPC} 为 9.4, 当 I 增大至 0.4 M 时, pH_{PZNPC} 为 9.0. 不同离子强度下花岗岩的电位滴定曲线与类似条件下蒙脱石的相仿. Eu(III)在北山花岗岩上的吸附分配比(K_d)随 pH、离子强度和 Eu(III)浓度的变化而变化. 在低 pH 范围, Eu(III)的 K_d 值随离子强度的增大显著减小, 而在高 pH 值范围, 离子强度对 K_d 的影响甚微. 用模型定量解释了 Eu(III)在北山花岗岩上的吸附随 pH、离子强度和 Eu(III)浓度而变化的实验数据, 该模型包含 Eu^{3+} 与花岗岩发生的阳离子交换反应以及 Eu(III)与花岗岩表面羟基发生两个内层表面配合反应(inner-sphere surface complexation reactions). 用所建模型对离子强度为 0.1 M 时 Eu(III)在北山花岗岩上的吸附行为作了预测, 并与文献报道的类似条件下 Am(III)在北山花岗岩上的吸附实验数据作了比较.

关键词北山花岗岩
吸附
Eu(III)
表面配位
构模

1 引言

Eu(III)在各种氧化物和黏土矿物上的吸附行为已有大量报道^[1-7]. 一方面 Eu(III)与其他的三价镧系及锕系元素(如 Am(III)和 Cm(III)等)的化学性质相似, 用 Eu(III)作为三价镧系元素的替代物(surrogate)进行吸附研究, 避免了操作 α 放射性核素时的苛刻实验条件限制, 研究结果具有参考意义; 另一方面, Eu(III)具有良好的荧光性质, 便于用光谱学手段进行浓度分析及表面种态(surface species)表征^[5-7], 有利于建立合理可信的化学模型.

Eu(III)在固液界面上的吸附作用主要源于两类不同的吸附机理: 一是表面配合作用, 这是 Eu(III)在各种简单氧化物(如氧化铝、氧化硅、氧化铁等)上吸附的主要机理. 在这类简单体系中, Eu(III)及其水解产物与氧化物的表面羟基发生作用, 生成各种表面配合物^[1]. 根据经典的表面配合模型, 这种表面作用

可用质量作用定律并根据具体情况结合不同的静电模型得以定量解释^[8]. 二是离子交换作用. 除了上述表面配合作用外, Eu(III)在具有结构性负电荷(永久负电荷)的黏土矿物上的吸附还存在离子交换作用, 即通过静电相互作用与已占据在永久负电荷位点上的可交换阳离子发生阳离子交换反应^[2]. 在黏土矿物吸附体系中, 当 pH 和离子强度相对较低时, Eu^{3+} 与已经结合在永久负电荷吸附位点上的其他离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)主要发生阳离子交换反应, 而在高 pH 和高离子强度条件下, Eu(III)的吸附则主要源于表面配合反应^[2, 3].

基于“多重屏障”概念的深地质处置是目前公认的最可行的高放废物处置方法, 花岗岩则是很多国家首选的处置库围岩之一, 也是目前我国重点考察的围岩^[9]. 典型的花岗岩是由石英、斜长石、长石、绿泥石、黑云母等组成的火成岩. 由于花岗岩的组成复

杂, 研究三价镧系、锕系元素在花岗岩上吸附行为的报道相对较少^[10, 11], 而做到定量解释的报道更不多见。

本文主要研究 Eu(III)在我国高放废物地质处置库重要研究区甘肃北山 BS03 号钻孔 600 米深处花岗岩上的吸附行为, 旨在获取不同实验条件下 Eu(III)在北山花岗岩上的吸附实验数据, 建立合理的模型, 为我国处置库选址预评价提供基础实验数据和参考模型。

2 实验及方法

2.1 实验试剂及仪器

将 Eu_2O_3 (99.99%) 溶解在 HCl 溶液中制备稳定 Eu(III) 储备液。放射性示踪剂 $^{152+154}\text{Eu(III)}$ 购自中国原子能科学研究院。所用其他化学试剂均为分析纯, 所有溶液均由去离子水 (18 M Ω /cm) 配制而成。

Titrand 709 滴定仪, 瑞士 Metrohm 公司产品; TR3110 低本底液体闪烁计数仪及专用闪烁液, 美国 PE 公司产品; Metrohm 781 pH 计, 瑞士 Metrohm 公司产品; H2050R 高速冷冻离心机, 湘仪离心机仪器有限公司; Sartorius Competence CP 系列电子天平, 德国 Sartorius 股份公司。

2.2 花岗岩样品预处理(除碳酸盐并转型为 Na 基)

取自甘肃北山 BS03 号钻孔 600 米深处的花岗岩样品经破碎、筛分 (200 目筛), 用 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液配制成 40.0 g/L 的悬浊液。用 HCl 调节该悬浊液的 pH 值, 振荡并不断监测 pH 变化, 直至 pH 值稳定在 3.5~4.0 之间 24 h 以上, 离心分离 (10000 g $\times$ 10 min), 以除去碳酸盐。将所得固体再次分散在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中振荡 24 h 并分离, 之后用 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液做同样的转型处理三次。用无水乙醇洗涤, 除去残余的电解质, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干备用。

2.3 北山花岗岩粉末样品的阳离子交换容量和比表面积

用 B.E.T. 法 (N_2) 测得所用花岗岩粉末样品 (以后简称花岗岩样品) 的比表面积 (s) 为 2.3 m^2/g 。用 Ni-en 交换法^[12] 测得花岗岩样品的阳离子交换容量 (CEC)

为 $9.3 \pm 0.2 \text{ meq}/100 \text{ g}$ 。

2.4 北山花岗岩的电位滴定

将 0.5 克北山花岗岩样品分散在 50 mL 的 NaCl 溶液 (0.01, 0.1 和 0.4 mol/L) 中, 在氮气保护下搅拌约 8 h, 加入已知体积的 HCl 标准溶液 (~0.1 mol/L) 使悬浊液的 pH 值为 3.5 左右, 然后用 NaOH 标准溶液 (~0.1 mol/L) 滴定至 pH 10.0 左右。用超级恒温槽控制滴定池温度为 $25.0 \pm 0.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 滴定实验用 Titrand 709 滴定仪完成, 记录 pH 值及滴加 NaOH 标准溶液的条件为信号漂移小于 0.1 mV/min。

2.5 吸附实验

所有吸附实验均在高纯 N_2 保护下的手套箱中完成, 温度为 $22 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。吸附实验所用容器为国产聚乙烯塑料管, 背景电解质均为 NaCl。用一定浓度的 NaCl 溶液 (0.1 或 0.4 mol/L) 分散花岗岩样品, 制备成吸附实验用悬浊液 (1.0 g/L), 用少量 HCl 或 NaOH 溶液调节其 pH 值, 加入 Eu(III) 储备液及 $^{152+154}\text{Eu(III)}$ 示踪剂, 振荡 48 h 后测量悬浊液的 pH 值; 移取 1.0 mL 悬浊液, 测量吸附体系中的放射性浓度; 剩余悬浊液经离心分离 (18000 g $\times$ 30 min), 取上层清液 1.0 mL 测量其放射性活度。对于 pH 6.48 的吸附等温线, 为了保持 pH 值恒定, 加入 MES 缓冲液 (2-(*N*-morpholino) ethanesulfonic acid, $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)。

2.6 吸附分配比和固相浓度的计算

吸附分配比 (K_d , mL/g) 和固相浓度 (q , mmol/g) 分别计算如下:

$$K_d = \frac{(A_0 - A_{eq}) V}{A_{eq} m} \quad (1)$$

$$q = \frac{A_0 - A_{eq}}{A_0} \cdot \frac{C_0 V}{m} \quad (2)$$

式中, A_0 、 A_{eq} (Bq/mL) 分别为吸附平衡时悬浊液和分离后液相中的放射性比活度, C_0 为液相中 Eu 的初始浓度, V (mL) 为液相体积, m (g) 为固相质量。

2.7 模型计算

使用软件 PHREEQC^[13] 进行模型计算, 水溶液中 Eu(III) 的热力学数据采用 Nagra/PSI 数据库中的数据^[14]。

3 结果与讨论

3.1 花岗岩的酸、碱性质

图 1 为北山花岗岩样品在 3 个离子强度下的酸、碱滴定曲线. 从图中可以看出, 离子强度为 0.01 和 0.1 M 时的滴定曲线在碱性 pH 值范围内很接近, 其 pH_{NZPC} (the pH of net zero proton charge) 为 9.4; 而在离子强度为 0.4 M 时, 滴定曲线在整个 pH 范围的变化趋势是明显的, 在较低的 pH 范围内, 随 pH 的增大, 岩粉表面的质子过剩 (surface proton excess) 明显减弱, 在较高的 pH 范围内, 表面质子过剩的减弱趋势变缓, 其 pH_{NZPC} 为 9.0. 由此可见, 当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{NZPC}}$ 时, 岩粉表面的质子过剩 (surface proton excess) 随离子强度的增大而减小. 离子强度为 0.01 和 0.1 M 时的滴定曲线在低 pH 时尚有一点区别, 随着滴定剂 (0.1 mol/L NaOH) 用量的增加, pH 值逐渐接近 pH_{NZPC} , 因此两条滴定曲线逐渐靠近, 在等电点附近重合. 离子强度为 0.4 M 时的滴定曲线则明显地随着 pH 的增大而减小. 这与简单氧化物的表面质子过剩在 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{NZPC}}$ 时随离子强度的增大而增大的趋势相反, 但与具有结构负电荷的黏土矿物蒙脱石的滴定曲线趋势相似^[3, 15]. 这说明花岗岩与简单氧化物的表面酸、碱性质有很大区别, 不可能仅通过考虑表面羟基的质子化 (protonation) 和去质子化 (deprotonation) 反应来合理解释花岗岩的表面酸碱性质. 换言之, 在解释花岗岩的表面酸碱性质时, 必须考虑因结构负电荷的存在而发生的可交换阳离子 (这里为 Na^+ 离子) 与 H^+ 的交换反应^[3, 15]. 本研究所用花岗岩的 CEC 测量值为 $9.3 \pm 0.2 \text{ meq}/100 \text{ g}$, 大约为典型蒙脱石 CEC 值的 15%, 与典型高岭土的 CEC 值相近, 但其酸、碱性质与高岭土明显不同, 后者的酸、碱滴定曲线几乎不随离子强度的变化而变化^[15]. 由于花岗岩是由结构和化学性质不同的多种矿物组成的混合物, 目前有关花岗岩表面性质的酸、碱滴定结果及其定量解释不多. 陈涛等关于北山花岗岩粉末的表面电荷及活性位点的研究表明, 北山花岗岩的等电点 (PZC) 在 9.0 左右, 随着 pH 值的增加, XOH_2^+ 位点的数目逐渐减少, 而 XOH 位点的数目逐渐增加, 在碱性环境下, 花岗岩表面还会存在 XO^- 位点^[16]. 陈涛的研究结果表明, 在 $\text{pH} < 9$ 时, 北山花岗岩的表面表现出弱酸性, $\text{pH} < 9$ 时, 则表现出弱碱性. 这一结果与本文的研究结果是一致的.

图 1 北山花岗岩的表面质子过剩与溶液 pH 之间的关系

3.2 Eu(III)在北山花岗岩上吸附的 pH 边界

图 2 为 $(\text{Eu(III)})_0 = 6.74 \times 10^{-8} \text{ M}$, $I = 0.1 \text{ M}$ 和 $I = 0.4 \text{ M}$ 时, Eu(III)在北山花岗岩上吸附的 pH 边界 (pH adsorption edge). 从图 2 可以看出, 在低 pH 范围, K_d 随离子强度的增大显著减小, 而在高 pH 范围, K_d 基本不随离子强度的变化而变化. 这种在不同 pH 范围离子强度对吸附影响的不同, 表明 Eu(III)在北山花岗岩上的吸附机理是随 pH 范围的变化而变化的. 通常, 当吸附质在吸附剂表面形成外层表面配合物 (outer-sphere surface complex) 时, 吸附分配比会随离子强度的变化而显著变化, 而当生成内层表面配合物 (inner-sphere surface complex) 时吸附分配比随离子强度的变化很小. Eu(III)在花岗岩上的吸附行为与 Eu(III)在蒙脱土等黏土矿物上的吸附行为非常类似^[2, 3, 7]. 低 pH 范围 Eu(III)在北山花岗岩上的吸附分配比随离子

图 2 Eu(III)在北山花岗岩上吸附的 pH 边界. $(\text{Eu(III)})_0 = 6.74 \times 10^{-8} \text{ M}$, $m/V = 1 \text{ g/L}$

强度的变化而显著变化的现象与离子交换机理吻合,而在高 pH 范围 Eu(III)在北山花岗岩上的吸附分配比几乎不变的现象与表面配合作用一致. 因此, Eu(III)在北山花岗岩上的吸附行为包含两种机理: 离子交换作用和表面配合作用. 在低 pH 值条件下主要发生离子交换作用,而在高 pH 值条件下则主要发生表面配合作用.

北山花岗岩是由石英、斜长石、长石、绿泥石、黑云母等组成的混合物^[16], 源于铝硅酸盐同晶置换作用的结构性负电荷使花岗岩具有一定的阳离子交换容量. 由于本研究所用北山花岗岩已事先转型为 Na 基, Eu(III)与已转型北山花岗岩的离子交换反应可表示如下:

式中 X⁻表示结构性负电荷. 此外, 源于铝硅酸盐断面上的配位不饱和金属原子与水反应生成的表面羟基(主要是≡AlOH、≡SiOH 和≡FeOH 等)会随溶液 pH 值的变化发生质子化和去质子化反应, 从而使花岗岩表面产生所谓的可变电荷. 依据广义构成法(Generalized Composite approach)^[17, 18]的基本思想, 我们可以将这些化学环境和水解性质不同的表面羟基看成一类表面羟基, 用≡SOH 表示.

在水溶液中, Eu(III)的种态随溶液 pH 以及共存配体的不同而变化. 由于我们的吸附实验是在 N₂ 保护下完成的, 故不考虑碳酸根配体的影响. 图 3 给出了 Eu(III)在 0.1 M NaCl 体系中的种态分布(speciation)^[3]. 可以看出, 在 pH < 7.5 时, Eu(III)主要以 Eu³⁺存在, 随 pH 的升高, Eu(OH)₂⁺和 Eu(OH)₃⁰ 分别

图 3 Eu(III)在溶液中的种态分布, $(\text{Eu(III)})_{\text{TOT}} = 6.74 \times 10^{-8}$ mol/L, $I = 0.1$ mol/L NaCl

成为主要种态. 因此, Eu(III)与表面羟基的反应可以用下列三个反应表示:

由此可见, 要想定量解释 Eu(III)在北山花岗岩上的吸附行为, 除了要确定离子交换反应(3)的选择性系数外, 必须确定表面羟基的位点容量(surface site capacity)以及表面配合反应(4~6)的平衡常数.

对于简单氧化物和单一黏土矿物而言, 可变电荷吸附位点容量及质子化和去质子化反应(表面羟基水解反应)的平衡常数通常是通过特定表面配合模型拟合其酸/碱滴定曲线得出的^[3, 8, 15]. 由于花岗岩组成的复杂性, 很难用同样的方法对花岗岩表面可变电荷位点容量和表面羟基水解反应常数进行拟合求解. 但根据广义构成法的思想, 表面位点容量可根据吸附等温线进行估算^[18].

3.3 Eu(III)在北山花岗岩上的吸附等温线

图 4 给出了 $I = 0.1$ M 且 pH 值分别为 4.19 ± 0.05 和 6.48 ± 0.05 时 Eu(III)在北山花岗岩上的吸附等温线. 由于在低 pH 时, 离子交换占优. 因此, 选择 pH 6.48 时的吸附等温线作为估算可变电荷表面位点容量的依据. 最简单的估算方法是采用 Langmuir 方程拟合^[19]:

$$q = \frac{S_{\text{max}} \cdot K_L \cdot C_{\text{eq}}}{1 + K_L \cdot C_{\text{eq}}} \quad (7)$$

图 4 Eu(III)在北山花岗岩上的吸附等温线; pH 6.48, $I = 0.1$ mol/L, $m/V = 1$ g/L

式中, $q(\text{mol/g})$ 为吸附平衡时 Eu(III) 的固相浓度, $C_{\text{eq}}(\text{mol/L})$ 为吸附平衡时 Eu(III) 的液相浓度, $S_{\text{max}}(\text{mol/g})$ 为最大吸附容量 (即估算的位点容量), $K_L(\text{L/mol})$ 为 Langmuir 常数.

Langmuir 吸附等温式的基本假定为: 表面位点与吸附质发生 1:1 反应; 吸附自由能与吸附量无关, 即忽略表面静电相互作用. Langmuir 等温式的这些基本假定与广义构成法的基本思想是一致的. 如图 4 所示, Langmuir 方程可以很好地说明 pH 6.48 时 Eu(III) 在北山花岗岩上的吸附等温线, 拟合得 $S_{\text{max}} = 1.69 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$, 因此, 所用北山花岗岩表面的可变电荷吸附位点容量近似为 $1.69 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$.

3.4 Eu(III)在北山花岗岩上的吸附模型

根据测定的北山花岗岩的 CEC 和估算得到的可变电荷位点容量, 结合上述四个反应((3)~(6)), 使用地球化学软件 PHREEQC 进行模型计算. 计算结果表明, 反应(6)对最后拟合结果不产生显著影响, 因此, 模型被简化为三个反应((3)~(5)). 通过调节反应(3)的选择性系数以及反应((4), (5))所对应的平衡常数, 最后得到 Eu(III) 吸附实验数据的最佳拟合结果. 拟合参数及所得吸附常数列于表 1 中, 模型计算结果用曲线表示于图 2 中. 可以看出, 这个相对简单的模型可解释 Eu(III) 在北山花岗岩上的基本吸附行为.

为说明 Eu(III) 的表面种态分布和吸附机理随溶液 pH 的变化以及各表面种态对 Eu(III) 吸附的相对贡献, 图 5 给出了 $I = 0.1 \text{ M}$, $(\text{Eu(III)})_0 = 6.74 \times 10^{-8} \text{ M}$ 时 Eu(III) 的吸附 pH 边界模型计算结果. 从图 5 可以看出, 当 $\text{pH} < 5$ 时 Eu(III) 在北山花岗岩上的吸附主要是离子交换作用, 当 pH 继续增大时, Eu^{3+} 及 $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$ 与表面羟基反应生成相应的内层表面配合物, 依次成为 Eu(III) 吸附的主要原因.

此外, 为了比较 Eu(III) 和 Am(III) 在北山花岗岩上吸附的异同, 我们将文献报道的 Am(III) 的实验数据与 Eu(III) 的实验结果作了比较. 图 6 给出了 Eu(III) 在北山花岗岩上的吸附边界及章英杰等人^[10]所得到

的 Am(III) 在北山花岗岩上的吸附边界. 由于本研究 和章英杰等人所用花岗岩的比表面积很接近, 我们直接用 $K_d(\text{mL/g})$ 值进行了比较. 尽管这两组吸附实验的离子强度、核素初始浓度和固液比不完全相同, 但从图 6 可以看出, 当 $\text{pH} > 5$ 时, 相同 pH 下 Am(III) 和 Eu(III) 的 K_d 很接近. 但当 $\text{pH} < 5$ 时, 尽管 Am(III)

图 5 Eu(III) 在北山花岗岩上的表面种态分布, $(\text{Eu(III)})_0 = 6.74 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, $I = 0.1 \text{ mol/L NaCl}$

图 6 Eu(III) 和 Am(III) 吸附边界比较. 蓝色实点为 BS03 (600 m) 花岗岩, $(\text{Eu(III)})_0 = 6.74 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, $I = 0.1 \text{ mol/L NaCl}$, $m/V = 1 \text{ g/L}$, $s = 2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ (本文数据); 红色圈点为 BS01 (300 m) 花岗岩, $(\text{Am(III)})_0 = 6.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$, BS01 地下水 ($I \approx 0.05 \text{ mol/L}$), $m/V = 33 \text{ g/L}$, $s = 1.89 \text{ m}^2/\text{g}$ (章英杰等人数据^[10])

表 1 北山花岗岩的吸附位点密度和 Eu(III) 的吸附反应及吸附常数

Sites	Site densities	Reactions	$\log K$
X^-	$4.04 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$	$3\text{XNa} + \text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \text{X}_3\text{Eu} + 3\text{Na}^+$	2.2 ± 0.3
$\equiv\text{SOH}$	$7.35 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$	$\equiv\text{SOH} + \text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \equiv\text{SOEu}^{2+} + \text{H}^+$	-0.6 ± 0.2
		$\equiv\text{SOH} + \text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{SOEu}(\text{OH})_2 + 3\text{H}^+$	-17.2 ± 0.2

吸附实验的离子强度(0.01 M NaCl)比 Eu(III)实验的离子强度更小, Am(III)的 K_d 反而明显低于相同 pH 值下 Eu(III)的 K_d . 如前所述, 在高 pH 条件下 Eu(III)的吸附主要归因于生成了内层表面配合物(Am(III)的吸附也应该基于相同的吸附机理), 离子强度对吸附的影响相对较小. 此外, 虽然 Am(III)和 Eu(III)的初始浓度不同($(\text{Eu(III)})_0 = 6.74 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, $(\text{Am(III)})_0 = 6.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$), 但均远小于实验条件下可变电荷的吸附位点容量($1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$). 因此, 在高 pH 条件下, 尽管离子强度不同, 化学性质相似的 Am(III)和 Eu(III)的 K_d 应该是相近的. 但是, 当 $\text{pH} < 5$ 时, Am(III)在低离子强度下的 K_d 比 Eu(III)在高离子强度下的 K_d 要小. 这主要是因为 Eu(III) 的吸附实验是在仅含有 NaCl 的去离子水中进行的, 而章英杰的研究工作使用的是北山地下水. 北山地下水中含有数量可观的 SO_4^{2-} 离子^[20]. 在较低的 pH 条件下, 若体系中有 SO_4^{2-} 离子, 则 Am(III)易于形成 AmSO_4^+ 配合物^[21], 这种配合物的离子交换能力远小于 Am^{3+} 的, 因此其

K_d 值较小.

4 结论

用电位滴定法研究甘肃北山花岗岩的酸碱性质, 用批式法研究 Eu(III)在该花岗岩上的吸附. 研究表明, 北山花岗岩(BS03(600 m))的 pH_{PZNPC} 随离子强度的增大呈减小趋势. 与氧化物和黏土矿物相比, 北山花岗岩的酸、碱性质与蒙脱类黏土矿物相似. Eu(III)在北山花岗岩上的吸附作用可以用 1 个离子交换反应和 2 个内层表面配合反应得到定量解释. 所建模型的预测结果与文献报道的超低浓度($< 10^{-10} \text{ mol/L}$)Am(III)在北山花岗岩上的吸附数据基本吻合. 在 $I = 0.1 \text{ M}$ 且忽略其他配体的条件下, 在 pH 8 左右时, 浓度小于 10^{-8} M 的 Eu(III)在北山花岗岩上的 K_d 将达到 10^4 mL/g 的量级, 换言之, 3 价锕系元素在北山花岗岩/地下水体系中可能有较大的吸附分配比.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(10775008 & 20971061)、教育部博士点基金(20060001032)、国防科工委军工遗留专项基金(科工计[2007]840)、中央高校基本科研业务费专项资金和北京大学测试基金(第 13–18 期)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Wang X, Xu D, Chen L, Tan X, Zhou X, Ren A, Chen C. Sorption and complexation of Eu(III) on alumina: Effects of pH, ionic strength, humic acid and chelating resin on kinetic dissociation study. *Appl Radiat Isotopes*, 2006, 64: 414–421
- 2 Bradbury MH, Baeyens B. Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 2325–2334
- 3 Guo Z, Xu J, Shi K, Tang Y, Wu W, Tao Z. Eu(III) adsorption/desorption on Na-bentonite: Experimental and modeling studies. *Colloids and Surfaces A*, 2009, 339: 126–133
- 4 Bradbury MH, Baeyens B, Geckeis H, Rabung Th. Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 2: Surface complexation modeling. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 5403–5412
- 5 Montavon G, Markai S, Ribet S, Rabung T, Geckeis H, Grambow B. Modeling the complexation properties of mineral-bound organic polyelectrolyte: An attempt at comprehension using the model system alumina/polyacrylic acid/M ($M = \text{Eu, Cm, Gd}$). *J Colloid Interface Sci*, 2007, 305: 32–39
- 6 Rabung Th, Pierret MC, Bauer A, Geckeis H, Bradbury MH, Baeyens B. Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 1: Batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy experiments. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 5393–5402
- 7 Tertre E, Berger G, Simoni E, Castet S, Giffaut E, Loubet M, Catalette H. Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 °C: Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modeling. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 4563–4578
- 8 Dzombak DA, Morel FMM. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. New York: Wiley-Interscience, 1990
- 9 国防科工委、科技部和国家环保总局, 《高放废物地质处置研究开发规划指南》, 2006
- 10 章英杰, 冯孝贵, 梁俊福, 陈靖, 苏锐, 王驹, 刘春立. Am(III)在花岗岩上的吸附行为. *原子能科学技术*, 2009, 43: 215–220
- 11 贯鸿志, 张振涛, 苏锡光, 龙浩骑, 王波, 姚军, 宋志鑫, 陈曦. Am 在花岗岩中的吸附行为. *核化学与放射化学*, 2009, 31: 189–192
- 12 Bradbury MH, Baeyens B. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physic-chemical characterization and

- geochemical modeling, PSI Bericht Nr. 02-10, June 2002, ISSN 1019-0643, P31
- 13 Parkhurst DL, Appelo CAJ. User's guide to PHREEQC (Version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S.G.S. Water-Resources Report 99-4259, 1999
 - 14 Hummel W, Berner U, Curti E, Pearson FJ, Thoenen T. (2002): Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. Universal Publishers/uPUBLISH.com USA, available from: <http://www.upublish.com/books/hummel.htm>. Also issued as Nagra Technical Report NTB 02-16, Nagra, Wettingen, Switzerland
 - 15 Tertre E, Castet S, Berger G, Loubet M, Giffaut E. Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 °C: Experimental and modeling study. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 4579–4599
 - 16 陈涛. 碘-129 在北山花岗岩中的迁移研究及 CHEMSPEC 的应用. 北京大学博士研究生学位论文. 2010, 41–42
 - 17 Chen T, Sun M, Li C, Tian WY, Liu XY, Wang LH, Wang XY, Liu CL. The influence of temperature on the diffusion of $^{125}\text{I}^-$ in Beishan granite. *Radiochim Acta*, 2010, 98: 301–305
 - 18 Davis JA, Meece DE, Kohler M, Curtis GP. Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments. *Geochim Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 3621–3641
 - 19 Tertre E, Hofmann A, Berger G. Rare earth element sorption by basaltic rock: Experimental data and modeling results using the “Generalised Composite approach”. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72: 1043–1056
 - 20 Lu CJ, Liu CL, Chen T, Wang J, Wang XY, Su R, Sun JY, Yang RX, Zhang XS. Determination of the effective diffusion coefficient for $^{125}\text{I}^-$ in Beishan Granite. *Radiochim Acta*, 2008, 96: 111–117
 - 21 陈涛, 王祥云, 田文宇, 孙茂, 黎春, 刘晓宇, 王路化, 刘春立. 镅在榆次地下水中的溶解度分析. 物理化学学报, 2010, 26: 811–816

The adsorption of Eu(III) on Beishan granite

GUO ZhiJun^{1,2}, CHEN ZongYuan², WU WangSuo², LIU ChunLi¹, CHEN Tao¹,
TIAN WenYu¹ & LI Chun¹

1 Beijing National Laboratory for Molecular Sciences; College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

2 School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: The acid-base chemistry of Beishan (Gansu, China) granite (BS03, 600 m) was studied by potentiometric titration, and the adsorption of Eu(III) on the granite was investigated using a batch technique. It was found that the pH_{PZNPC} of the granite is 9.4 at $I = 0.1 \text{ M NaCl}$ and decreases to 9.0 at $I = 0.4 \text{ M NaCl}$. The profile of parallel titration curves of the granite at variable ionic strengths is roughly comparable to that of montmorillonite under similar conditions. The distribution coefficient (K_d) of Eu(III) on the granite varies with pH, ionic strength and Eu(III) concentration. The K_d values of Eu(III) decrease significantly with increasing ionic strength in the low pH range, whereas the effect of ionic strength on the K_d values is very weak in the high pH range. The experimental results of Eu(III) adsorption on the granite as a function of pH, ionic strength and Eu(III) concentration were quantitatively interpreted by a model with a cation exchange reaction of Eu^{3+} on the granite and two inner-sphere surface complexation reactions of Eu(III) on the surface hydroxyl sites. The adsorption of Eu(III) on the granite at $I = 0.1 \text{ M}$ was predicted by the proposed model, which was compared with the results of Am(III) adsorption on the granite under similar conditions reported by other groups.

Keywords: Beishan granite, adsorption, Eu(III), surface complexation, modeling