



论文

Eu(III)在 Na 基高庙子膨润土上的吸附作用: 实验和构模研究

刘福强, 叶远虑, 郭宁, 张瑞, 吴王锁, 郭治军*

兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000

*通讯作者, E-mail: guozhj@lzu.edu.cn

收稿日期: 2012-03-08; 接收日期: 2012-06-28; 网络版发表日期: 2012-08-06

doi: 10.1360/032012-126

摘要 采用连续电位滴定法研究了不同离子强度下 Na 基高庙子膨润土(Na-BNT)的表面酸、碱性质; 用批式法研究了温度为 22 ± 2 °C 时, 离子强度从 0.001 到 0.5 mol/L、Eu(III)浓度从 10^{-9} 到 10^{-4} mol/L、pH 从 3 到 10.5 的广泛实验条件下, Eu(III)在 Na-BNT 上的吸附作用; 通过考虑发生在层间位点(layer sites)和边位点(edge sites)上的表面反应, 对比了双层静电模型与非静电模型对宏观实验数据的描述, 结果表明, 双层静电模型可以描述 Na 基高庙子膨润土的表面酸碱性质, 但对除 $I = 0.1$ mol/L 以外其他离子强度下 Eu(III)的吸附难以作出合理描述; 非静电模型可以定量描述广泛实验条件下 Eu(III)在 Na 基高庙子膨润土上的吸附作用, 但对 pH > 8 时 Na 基高庙子膨润土的表面酸碱性质的描述不够理想; 研究结果为解释和预测+3 价镧系和锕系元素在高庙子膨润土上的吸附作用提供了模型参考.

关键词

吸附

Eu(III)

高庙子膨润土

表面配位模型

1 引言

高水平放射性废物(高放废物)的安全处置是核能可持续发展的瓶颈之一, 而深地质处置被认为是较为安全的处置方法^[1]. 地质处置的目标并非永久地保证废物绝对、完全的包容和隔离^[2], 而是采用“多重屏障”概念建造一个人为设计的“超级容器”, 力求把关键放射性核素保持在特定的地质环境中, 以确保在其衰变至天然辐射水平的漫长岁月中, 所释放到生物圈的放射性处于一个我们可以接受的水平.

由于各个国家地质条件的巨大差异, 所提出的“多重屏障”系统往往各不相同, 但公认膨润土是“缓冲/回填材料”的首选. 我国也选择了内蒙古高庙子膨润土作为未来高放废物地质处置库的缓冲/回填材料^[3]. 可见, 研究关键放射性核素在膨润土上的吸附作用是高放废物地质处置库设计和安全评价的基础.

因此, 在过去二、三十年中, 放射性核素在蒙脱石/膨润土上的吸附作用得到了广泛研究, 证实放射性核素在蒙脱石/膨润土上的吸附机理与体系的 pH 有关, 以阳离子形态存在的放射性核素在低 pH 范围主要以外层配位作用(outer-sphere complexation)通过离子交换反应被吸附, 在高 pH 范围则主要以内层配位作用(inner-sphere complexation)通过表面配位反应被吸附^[4-7].

膨润土的主要组分是蒙脱石, 其表面化学性质也因蒙脱石化学组成和产地的不同往往表现出显著差异. 因此, 有必要对内蒙古高庙子膨润土的表面酸碱性质以及关键放射性核素在高庙子膨润土上的吸附作用做深入研究.

近年来, 国内已经开展了 Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Cd(II)、Pb(II)以及 Th(IV)和 Eu(III)等在高庙子膨润土上的吸附研究^[8-20]; 对富里酸(FA)和胡敏酸(HA)的影

响、温度效应、不同背景电解质的影响、不同重金属离子间的竞争作用等诸多相关因素的影响做了探讨; 部分研究应用了 X 射线吸收精细结构^[18]等先进的光谱学手段. 尽管如此, 面向处置工程应用的系统研究亟待加强, 尤其在实验条件的广泛性和实验结果的定量描述方面需要提高.

本文以 Eu(III) 作为 +3 价镧系元素的类似物研究其在 Na 基高庙子膨润土(Na-BNT) 上的吸附作用. 在 Na-BNT 连续电位滴定数据以及广泛实验条件下 Eu(III) 吸附数据的基础上, 通过建立“合理的”化学模型描述所采集的所有宏观实验数据, 为解释和预测其他 +3 价镧系和锕系元素在 Na-BNT 上的吸附作用提供模型参考.

2 实验及方法

2.1 实验试剂及仪器

稳定 Eu(III) 的储备液通过将高纯 Eu_2O_3 溶解在 HCl 溶液中得到; 放射性示踪剂 $^{152+154}\text{Eu(III)}$ 由中国原子能研究院生产; 所用其余试剂皆为分析纯; 所有溶液均由去离子水(18 M Ω cm) 配制而成.

TR3110 低本底液闪谱仪及专用闪烁液, 美国 PE 公司产品; Metrohm 781 pH 计, 瑞士 Metrohm 公司产品; Titrand 809 滴定仪, 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产品; MIKROUNA Advanced(2440|780) 手套箱, 米开罗那有限公司产品; Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司 Rigaku 产品; Micromeritics ASAP 2010 快速比表面/孔结构分析仪, 美国 Micromeritics 公司产品; Nicolet NEXUS 670 傅立叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司产品.

2.2 Na 基高庙子膨润土的纯化、转型及表征

将取自内蒙古兴和县高庙子的膨润土原土中的石头、沙粒等杂质剔除后, 用玛瑙研钵研细并过 140 目筛, 所得样品用 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液配成 40 g/L 的悬浮液, 振荡使其分散均匀; 用 HCl 和 NaOH 溶液反复调其 pH 值, 使 pH 值稳定在 4.6 左右并振荡 24 h, 以便除去样品中的碳酸盐; 离心分离固、液两相. 用 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液将所得固相再次分散(40 g/L) 并振荡 24 h 后离心分离两相, 为使样品充分转型为 Na 基, 重复此操作两次; 然后依次改用 0.1 和 0.01

mol/L 的 NaCl 溶液各做转型操作三次. 将转型完全的悬浮液样品在 2000 r/min 的转速下离心 5 min, 收集上层悬浊液. 所收集悬浮液在 9000 r/min 下离心 30 min 以除去大部分 NaCl 溶液, 然后用无水甲醇分散所得样品, 离心分离以除去残留的 NaCl 溶液, 重复此操作两次. 将所得纯化的样品(Na 基高庙子膨润土, Na-BNT) 在 50 °C 下风干, 研细并过 140 目筛备用.

用 X 射线衍射(XRD) 和红外光谱(FT-IR) 对 Na-BNT 进行了表征, 所得 Na-BNT 的 XRD 谱图如图 1 所示. 由图 1 可知, Na-BNT 样品的主要组分是蒙脱石, 但依然含有一定量的石英等杂质. Na-BNT 的 FT-IR 谱图(KBr 压片) 如图 2 所示, 其中 3624 cm^{-1} 处的吸收归属为蒙脱石的羟基伸缩振动吸收, 3440 cm^{-1} 为蒙脱石层间水分子羟基伸缩振动吸收, 1637 cm^{-1} 为层间水分子羟基弯曲振动吸收; 1084 cm^{-1} 处的强吸收为 Si-O 伸缩振动吸收, 1035 cm^{-1} 为 Si-O-Si 伸缩

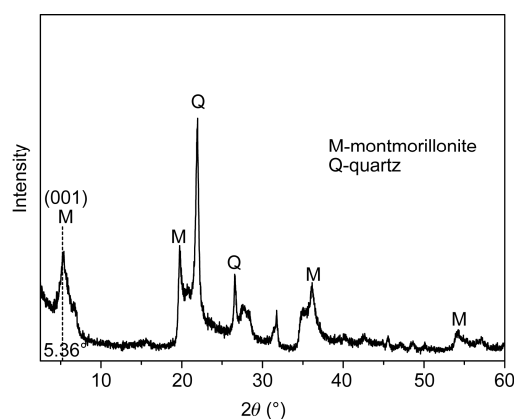


图 1 Na 基高庙子膨润土的 X 射线衍射谱图

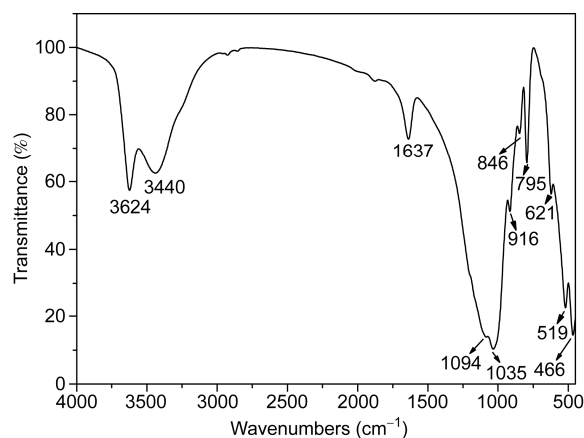


图 2 Na 基高庙子膨润土的 FT-IR 谱图

振动吸收, 916 cm^{-1} 为 Al-OH 弯曲振动吸收, 846 cm^{-1} 为 Mg-OH 弯曲振动吸收, 621 cm^{-1} 为 Si-O-Al 的弯曲振动吸收, 519 cm^{-1} 为 Si-O-Mg 的弯曲振动吸收, 466 cm^{-1} 为 Si-O-Fe 的弯曲振动吸收, 上述主要红外吸收峰与文献报道基本一致^[21]. 用 N_2 吸附等温线测得 Na-BNT 的 B.E.T. 比表面积为 $49.1\text{ m}^2/\text{g}$; 用 Ni-en (乙二胺) 交换法^[22] 测得 Na-BNT 的阳离子交换容量 (CEC) 为 $665 \pm 7\text{ meq/kg}$.

2.3 电位滴定

使用 Titrand 809 自动电位滴定仪, 用带有恒温水夹层的玻璃杯作为反应容器, 滴定体系的温度维持在 $25.0 \pm 0.2\text{ }^\circ\text{C}$, 并用高纯 Ar 气保护. 电位滴定的具体过程如下: 准确称取 0.5000 g Na-BNT 并分散在 50.00 mL NaCl 溶液 ($0.01, 0.1, 0.5\text{ mol/L}$) 中, 在 Ar 气氛中电磁搅拌 12 h ; 准确加入已知体积的标准 HCl 溶液 ($\sim 0.05\text{ mol/L}$), 使 Na-BNT 悬浊液的 pH 值在 4.0 左右; 然后用标准 NaOH 溶液 ($\sim 0.05\text{ mol/L}$) 滴定该悬浊液至 pH 为 9.5 左右. 滴定时每次滴加体积固定为 $50\text{ }\mu\text{L}$. 每次滴加之后读取 pH 值的条件为: 电位变化值小于 0.1 mV/min (等价于 pH 值变化小于 $0.002/\text{min}$), 或者等待时间大于 10 min . 空白滴定除了不加 Na-BNT 且滴定时每次加液体积设为 $6\text{ }\mu\text{L}$ 外, 与上述 Na-BNT 的过程完全一致.

2.4 吸附实验

所有吸附实验均在充有 N_2 的手套箱中完成, 温度为 $22 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$; 采用国产聚乙烯塑料管作为吸附实验容器. 具体步骤如下: 用一定浓度的 NaCl 溶液 ($0.01, 0.1$ 和 0.5 mol/L) 分散 Na-BNT, 制备成 1 g/L 的悬浊液, 用少量 HCl 或 NaOH 溶液调节其 pH 值, 待悬浊液 pH 值相对稳定后, 加入稳定 Eu(III) 储备液及 $^{152+154}\text{Eu(III)}$ 示踪剂; 振荡 3 天后, 测量悬浊液的 pH 值; 移取 1.00 mL 悬浊液以测量吸附体系中总的放射性活度; 剩余悬浊液经离心分离 ($18\text{ }000\text{ g} \times 30\text{ min}$), 取上层清液 1.00 mL 测量其放射性活度. 用液闪测量悬浊液放射性活度时对淬灭效应进行了校正.

吸附分配比随溶液 pH 的变化曲线(吸附边界, adsorption edge)分别是在 Eu(III) 初始浓度为 6.01×10^{-8} 、 4.89×10^{-7} 和 $4.97 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 的条件下测定的. 对于吸附等温线, 最大浓度的选择原则是确保体系不生成无定型的 Eu(OH)_3 沉淀.

2.5 吸附分配比的计算

吸附分配比 (K_d , mL/g) 通过下式计算:

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

其中, A_0 , A_{eq} (Bq/mL) 分别为吸附平衡时悬浊液及液相的放射性比活度, V (mL) 为液相体积, m (g) 为固相质量.

2.6 模型计算

电位滴定结果用软件 FITEQL^[23] 计算; 其余计算用软件 PHREEQC^[24] 完成; 溶液中活度系数的计算采用 Davies 方程; 水溶液中 Eu(III) 的热力学数据采用 PSI 数据库中的数据^[25].

3 结果与讨论

3.1 Na 基高庙子膨润土的表面酸、碱性质

吸附剂的表面酸、碱性质是构建放射性核素吸附模型的基础. 图 3 给出了离子强度分别为 $0.01, 0.1$ 和 0.5 mol/L 时 N-BNT 的电位滴定数据. 可以看出, 不同离子强度下的滴定曲线近似平行, 表面质子过剩 (ΔQ^H) 随 pH 的增大而逐渐减小. pH_{NZPC} 随离子强度的增大逐渐减小: $I = 0.01\text{ mol/L}$ 时 $\text{pH}_{\text{NZPC}} = 9.01$, $I = 0.1\text{ mol/L}$ 时 $\text{pH}_{\text{NZPC}} = 8.44$, 而 $I = 0.5\text{ mol/L}$ 时 $\text{pH}_{\text{NZPC}} = 7.83$. Na-BNT 近似平行的酸碱滴定曲线与已经报道的其他产地的蒙脱石/膨润土的酸碱滴定曲线随离子强度变

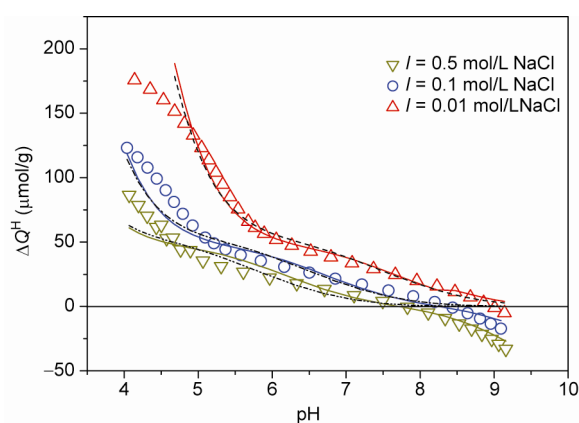


图 3 不同离子强度下 Na-BNT 的表面质子过剩随 pH 的变化, 图中实线为双层模型计算结果(表 1), 虚线为非静电模型计算结果(表 2)

化的规律完全一致^[26-28], 但 pH_{NZPC} 和曲线所代表的数值则存在明显差异.

根据经典的表面配位模型, 不同离子强度下吸附剂的酸碱滴定曲线必然相交于零电荷点, 这与 Na-BNT 平行的滴定曲线不符. 经典表面配位模型难以定量描述蒙脱石/膨润土表面酸碱性质的主要原因, 在于其“表面电荷来自于表面反应本身”^[29]的基本假定与蒙脱石等因同晶置换作用而带有结构性负电荷(永久电荷)的黏土矿物显然不符. 正是基于上述认识, Kraepiel 等^[30]对经典表面配位模型进行了必要的修正, 提出了两种针对黏土矿物的表面配位模型并成功解释了蒙脱石平行的酸碱滴定曲线. 在此基础上, Tertre 等^[26]定量解释了不同温度下蒙脱石的酸碱滴定结果. 我们此前也采用类似的构模策略, 对甘肃金川膨润土的表面酸碱性质作了定量描述^[28].

图 3 所示的 ΔQ^{H} 与 pH 的关系曲线是由 Na-BNT 悬浮物的原始滴定曲线与空白滴定(对背景电解质的滴定)曲线相减得到的. 这是采用电位滴定法研究吸附剂表面酸碱性质最常用的方法, 其目的在于消除因滴定容器所引起的系统误差, 基本假设是样品滴定和空白滴定过程中因副反应所消耗或释放的 H^+ 是相等的. 样品和空白两条滴定曲线的相减可以用公式表达如下:

$$(C_{\text{A}} - C_{\text{B}})_{\text{susp}} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + \Delta Q_{\text{solid}} + \Delta Q_{\text{blank}} \quad (2)$$

$$(C_{\text{A}} - C_{\text{B}})_{\text{blank}} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + \Delta Q_{\text{blank}} \quad (3)$$

其中, ΔQ_{blank} 是副反应所消耗或释放的 H^+ , C_{A} 和 C_{B} 为滴加的酸和碱的浓度. 表面质子过剩由(2)式减去(3)式给出:

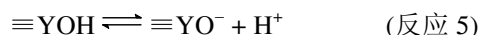
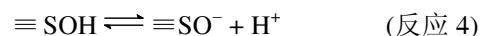
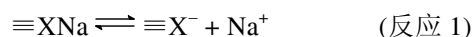
$$\Delta Q_{\text{solid}} = (C_{\text{A}} - C_{\text{B}})_{\text{susp}} - (C_{\text{A}} - C_{\text{B}})_{\text{blank}} \quad (4)$$

$$\Delta Q^{\text{H}} = \Delta Q_{\text{solid}} \cdot \frac{V}{m} \quad (5)$$

在上述各式中, ΔQ_{solid} (mol/L) 和 ΔQ^{H} (mol/g) 均表示表面质子过剩, 只是单位不同.

如前所述, Na-BNT 样品的主要组分是蒙脱石, 因此蒙脱石对于 Na-BNT 的表面酸碱性质和吸附作用起决定性作用. 蒙脱石是 2:1 型层状黏土矿物, 存在两类反应位点, 即边位点和层间位点. 边位点由铝氧八面体片边缘的铝羟基(下文用 $\equiv\text{SOH}$ 表示)和硅氧四面体片边缘的硅羟基(下文用 $\equiv\text{YOH}$ 表示)组成; 层间位点(下文用 $\equiv\text{X}^-$ 表示)指的是由于结构性负电荷所产生的阳离子交换位点. 蒙脱石的表面酸碱反

应以及对放射性核素的吸附反应就发生在这两类位点上. 由于蒙脱石中硅氧四面体片和铝氧八面体片的比例是 2:1, 为了减少可调参数数量, 假设 $\equiv\text{YOH}$ 和 $\equiv\text{SOH}$ 的比例为 2:1^[5]; 由于 $\equiv\text{YOH}$ 的质子化反应平衡常数太小, 在模型构建中可以忽略 $\equiv\text{YOH}$ 的质子化反应. 因此, Na-BNT 在酸碱滴定过程中的反应可以描述如下:



根据反应(1)~(5), $\Delta Q_{\text{solid}}^{\text{H}}$ 可以用下式计算:

$$\Delta Q_{\text{solid}}^{\text{H}} = \frac{V}{m} \cdot ([\equiv\text{SOH}_2^+] - [\equiv\text{SO}^-] - [\equiv\text{YO}^-] + [\text{XH}]) \quad (6)$$

表面电荷 ΔQ^{charge} (mol/g) 和表面电荷密度 σ (C/m²) 可以用(7)和(8)式分别计算:

$$\Delta Q^{\text{charge}} = \frac{V}{m} \cdot ([\equiv\text{SOH}_2^+] - [\equiv\text{SO}^-] - [\equiv\text{YO}^-] - [\text{X}^-]) \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{F}{s} \cdot \Delta Q^{\text{charge}} \quad (8)$$

其中, F 是法拉第常数(96485 C/mol), s (m²/g) 为 Na-BNT 的比表面积. 根据双电层理论^[29], 表面电势 (ψ , V) 可以用(9)式计算:

$$\sigma = (8RT\epsilon\epsilon_0c_e \times 10^3)^{1/2} \sinh(Z_e\psi F / 2RT) \quad (9)$$

其中, ϵ 是水的介电常数(25 °C 时为 78.5), ϵ_0 为真空介电常数(8.854×10^{-12} C/V·m), c_e 为背景电解的浓度, Z_e 是对称背景电解质离子的电荷绝对值(对 NaCl 等于 1). 由于 $\equiv\text{X}^-$ 的容量可以通过 CEC 的测定得到, 该模型实际上有 6 个参数需要通过拟合 3 个不同离子强度下的酸碱滴定数据(图 3)确定, 用软件 FITEQL 拟合所得各参数以及由 CEC 计算得到的层间位点密度一并列于表 1 中, 模型计算结果用实线表示在图 3 中. 可以看出, 该双层模型基本上可以解释关键 pH 范围内 Na-BNT 的表面酸碱性质.

与上述构模策略不同, Bradbury 和 Baeyens^[31]提出了所谓的双位点非静电表面配位和离子交换模型(2SPNE/CE), 该模型没有明确考虑表面静电相互作用对表面配位作用的影响, 也没有考虑 Na^+ 和 H^+ 在层

间位点上的交换反应(反应(2)), 而是采用 Gaines 和 Thomas 的离子交换模型仅说明了层间位点上 Eu^{3+} 与 Na^+ 之间的反应^[5]. 尽管 2SPNE/CE 模型对解放射射性核素的吸附获得了空前的成功, 该模型对不同离子强度下膨润土近似平行的电位滴定曲线无法做出合理描述^[32].

在不明确考虑表面静电相互作用的情况下, 反应(1~5)能否描述 Na-BNT 的酸碱滴定曲线呢? 对此我们也做了计算, 非静电模型的参数列于表 2 中, 计算结果用虚线表示在图 3 中. 可以看出, 这个不考虑静电相互作用的模型对 $\text{pH} < 8.0$ 的滴定结果的描述和双层模型的解释基本相当, 但对更高 pH 条件下的

结果的描述存在明显偏差.

3.2 Eu(III)在 Na-BNT 上的吸附

3.2.1 描述 Eu(III)在 Na-BNT 上吸附的双层模型

图 4 给出了浓度分别为 $6.01 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 、 $4.89 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 和 $4.97 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时 Eu(III)在 Na-BNT 上的吸附分配比(K_d)随溶液 pH 变化的实验结果. 在 $\text{pH} < 6.0$ 时, K_d 随 pH 的变化很小; 在 $\text{pH} 6 \sim 8$ 的范围内, K_d 随 pH 的增加急剧增大, 累计达 2 个数量级以上; 在 $\text{pH} 8 \sim 10.5$ 的范围内, K_d 趋于稳定. 此外, 在 $\text{pH} 6 \sim 8$ 的范围, 相同 pH 条件下 K_d 随 Eu(III)浓度的增加有所减

表 1 酸碱滴定过程中 Na 基高庙子膨润土的表面反应及双层模型参数

Sites	Site density	
≡X ⁻ (the layer sites)	1.35×10 ⁻⁵ mol/m ² , (665±7 meq/kg)	
≡SOH (the aluminol)	9.39×10 ⁻⁷ mol/m ² (4.61×10 ⁻⁵ mol/g)	
≡YOH (the silinol)	1.88×10 ⁻⁶ mol/m ² (9.23×10 ⁻⁵ mol/g)	
Reactions in acid-base titration		
Reactions	<i>K</i> ^{int}	log <i>K</i> ^{int}
≡XNa ⇌ ≡X ⁻ + Na ⁺	$K_1^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{X}^-][\text{Na}^+] \cdot \gamma_{\text{Na}^+}}{[\equiv \text{XNa}]} \exp(-F\Psi / RT)$	-1.58
≡XNa + H ⁺ ⇌ ≡XH + Na ⁺	$K_2^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{XH}][\text{Na}^+] \cdot \gamma_{\text{Na}^+}}{[\equiv \text{XNa}][\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+}}$	1.50
≡SOH + H ⁺ ⇌ ≡SOH ₂ ⁺	$K_3^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{SOH}_2^+]}{[\equiv \text{SOH}][\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+}} \exp(F\Psi / RT)$	6.15
≡SOH ⇌ ≡SO ⁻ + H ⁺	$K_4^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{SO}^-][\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{[\equiv \text{SOH}]} \exp(-F\Psi / RT)$	-9.27
≡YOH ⇌ ≡YO ⁻ + H ⁺	$K_5^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{YO}^-][\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{[\equiv \text{YOH}]} \exp(-F\Psi / RT)$	-9.06

表 2 酸碱滴定过程中 Na 基高庙子膨润土的表面反应及非静电模型参数

Sites	Site density	
≡X [−]	1.35×10 ^{−5} mol/m ² , (665±7 meq/kg)	
≡SOH	1.04×10 ^{−6} mol/m ² , (5.12×10 ^{−5} mol/g)	
≡YOH	2.08×10 ^{−6} mol/m ² , (1.02×10 ^{−4} mol/g)	
Reactions in acid-base titration		
Reactions	<i>K</i>	log <i>K</i>
≡XNa $\overset{\rightleftharpoons}{\rightleftharpoons}$ ≡X [−] + Na ⁺	$K_1 = \frac{[\equiv \text{X}^-][\text{Na}^+] \cdot \gamma_{\text{Na}^+}}{[\equiv \text{XNa}]}$	−1.58
≡XNa + H ⁺ $\overset{\rightleftharpoons}{\rightleftharpoons}$ ≡XH + Na ⁺	$K_2 = \frac{[\equiv \text{XH}][\text{Na}^+] \cdot \gamma_{\text{Na}^+}}{[\equiv \text{XNa}][\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+}}$	2.1
≡SOH + H ⁺ $\overset{\rightleftharpoons}{\rightleftharpoons}$ ≡SOH ₂ ⁺	$K_3 = \frac{[\equiv \text{SOH}_2^+]}{[\equiv \text{SOH}][\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+}}$	5.83
≡SOH $\overset{\rightleftharpoons}{\rightleftharpoons}$ ≡SO [−] + H ⁺	$K_4 = \frac{[\equiv \text{SO}^-][\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{[\equiv \text{SOH}]}$	−7.02
≡YOH $\overset{\rightleftharpoons}{\rightleftharpoons}$ ≡YO [−] + H ⁺	$K_5 = \frac{[\equiv \text{YO}^-][\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{[\equiv \text{YOH}]}$	−8.75

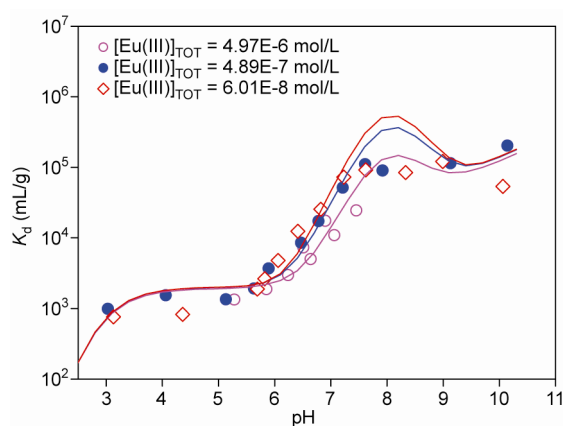
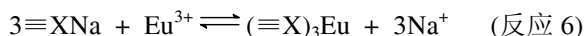


图4 不同浓度下 Eu(III) 的吸附分配系数与水相 pH 之间的关系; $m/V = 1 \text{ g/L}$, $I = 0.1 \text{ mol/L}$. 图中曲线为双层模型计算结果

小; 例如, 在 pH 7.0 时当 Eu(III) 浓度从 10^{-8} 增加至 10^{-6} mol/L 时, K_d 减小了约 0.6 个数量级.

光谱学研究已经证实^[7, 33], Eu(III) 在蒙脱石上的吸附反应发生在层间位点和边位点上; 在低 pH 条件下, Eu(III) 是以外层配合物的形式被吸附的, 在高 pH 条件下则以内层配合物的形式被吸附; 吸附质在蒙脱石边位点上的吸附反应优先发生在铝醇基($\equiv\text{SOH}$)上^[7]. 还没有直接的光谱学证据可以明确指出蒙脱石表面到底发生了哪些具体的表面配位反应.

在低 pH 条件下, 一方面 $\equiv\text{SOH}$ 的质子化不利于 Eu^{3+} 以外层配合物的形式被吸附, 另一方面 Eu^{3+} 可以进入到蒙脱石层间, 与 Na^+ 发生交换反应并以外层配合物的形式被吸附. 这与低 pH 条件下, K_d 随离子强度的增大而显著减小的实验事实是一致的(见下文). 因此, 在低 pH 条件下, 发生在层间位点上的离子交换反应是主要吸附机理, 该反应可以表示如下:



一般认为, 只有溶液中存在的吸附质种态才有可能被固相所吸附. Eu(III) 在 NaCl 溶液中的种态分布如图 5 所示. 在 $\text{pH} < 7.5$ 的范围内, Eu(III) 主要以自由的 Eu^{3+} 存在; 在更高的 pH 条件下, Eu(III) 的各级水解产物依次出现并成为溶液中的重要种态. 因此, 在蒙脱石的边位点上, 有可能生成 $\equiv\text{SOEu}^{2+}$ 、 $\equiv\text{SOEu}(\text{OH})^+$ 、 $\equiv\text{SOEu}(\text{OH})_2$ 和 $\equiv\text{SOEu}(\text{OH})_3^-$ 等一系列内层表面配合物.

通过反复地拟合计算, 我们发现表面配合物

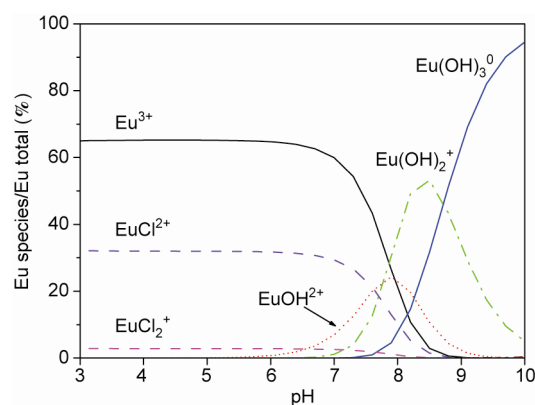
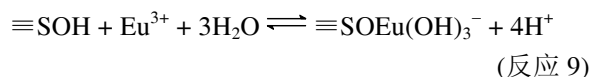
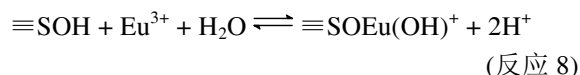


图5 Eu(III) 在 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液中的种态分布, $[\text{Eu(III)}] = 6.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

$\equiv\text{SOEu}(\text{OH})_2$ 对拟合结果并不会产生实质性影响; 而以下三个反应是描述 Eu(III) 在高 pH 范围的吸附作用所“必须”的:



此外还发现, 尽管该双层模型可以说明 Eu(III) 在 Na-BNT 上的 K_d 随 pH 的变化趋势, 但并不能说明 pH 6~8 范围内 K_d 随 Eu(III) 浓度的变化. Bradbury 和 Baeyens^[31, 32, 34] 的研究表明, 可能存在一个容量较小的强配位点. 通过考虑该强配位点与 Eu^{3+} 的反应, 可以说明 pH 6~8 范围内 K_d 随 Eu(III) 浓度的变化. Bradbury 和 Baeyens^[31, 32] 假设该强配位表面位点是铝醇基($\equiv\text{SOH}$)的一部分, 其质子化和去质子化平衡常数与其它铝醇基完全相同, 但与金属离子的配位能力要比其它铝醇基强得多. 他们通过高 pH 和超低浓度条件下吸附等温线的拐点对该强配位点的容量做了估计. 然而我们无法采用同样的方法, 因为 Eu(III) 在 Na-BNT 上的吸附等温线(见下文)在低浓度范围没有明显的拐点. 但是从图 4 可以看出, Eu(III) 浓度为 $4.89 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 时的实验结果接近于浓度为 $6.01 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 时的实验结果, 但与 Eu(III) 浓度为 $4.97 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的实验结果在 pH 6~8 范围内存在更显著的差异. 这说明在该实验条件下, 强位点吸附达到饱和很可能发生在 $4.89 \times 10^{-7} \sim 4.97 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 Eu(III) 浓度范围. 由于 $\equiv\text{SOH}$ 的位点容量在 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 的量级(见表 1 和表 2), 而图 4 的实验条件为 $m/V = 1 \text{ g/L}$,

据此我们假设 Na-BNT 的强配位点($\equiv\text{S}^{\text{SOH}}$)容量为其铝醇基($\equiv\text{SOH}$)容量的 1%, 同时假设发生在 $\equiv\text{S}^{\text{SOH}}$ 上的反应为:



双层模型计算结果用线表示, 从图 4 可以看出, 该模型大致可以说明 Eu(III)的 K_d 随 pH 变化的基本规律. 反应(6)~(10)的平衡常数 $\log K$ 值分别为: 1.7, -1.8, -9.5, -25.8, 0.6. 由于有必要通过更广泛条件下的吸附实验数据对该模型的可靠性进行检验, 为此我们采集了五条吸附等温线: 其中三条吸附等温线的 pH 为 6.5 ± 0.1 , 离子强度分别为 0.01, 0.1 和 0.5 mol/L (见图 6(b)); 其他两条吸附等温线的离子强度为 0.1 mol/L, pH 分别为 4.4 ± 0.1 和 7.6 ± 0.1 (分别见图 6(a)和(c)); 这五条吸附等温线的 Eu(III)浓度跨越了约 6 个数量级. 此外, 还有 pH 3.6 且 Eu(III)总浓度为 6.01×10^{-8} mol/L 时 K_d 随离子强度的变化曲线(图 6(d)), 用以检验模型对低 pH 条件下吸附数据的解释能力. 双层模型的计算结果用曲线表示在图 6 中, 可以看出, 该模型可以较好地描述离子强度为 0.1 mol/L 时的吸附数据, 但对其它离子强度下的实验

结果的描述存在偏差, 明显低估了高离子强度($I > 0.1$ mol/L)下 Eu(III)的吸附作用, 而且高估了低离子强度($I < 0.1$ mol/L)下较低 Eu(III)浓度时的吸附作用. 总之, 该双层模型“过分”描述了离子强度对 Eu(III)在 Na-BNT 上吸附的影响. 显然, 有必须对双层模型做进一步的调整.

3.2.2 描述 Eu(III)在 Na-BNT 上吸附的非静电模型

要减小上述双层模型对离子强度效应的过度描述, 一种可行的方案是放弃模型计算时对静电相互作用的明确考虑, 采用非静电模型. 在描述 Na-BNT 表面酸碱性质的非静电模型(表 2)的基础上, 仍然假设 $\equiv\text{S}^{\text{SOH}}$ 容量为 $\equiv\text{SOH}$ 容量的 1%, 我们用反应(6~10)进行了计算, 计算结果分别用曲线表示于图 7 中, 模型参数列于表 3 中. 可以看出, 该非静电模型可以很好地定量解释 Eu(III)的吸附分配比 K_d 随 pH、Eu(III)浓度和离子强度变化的所有实验数据.

为了更直观地说明这个非静电模型是如何工作的, 图 8(a)和(b)分别给出了 Eu(III)浓度为 6.0×10^{-8}

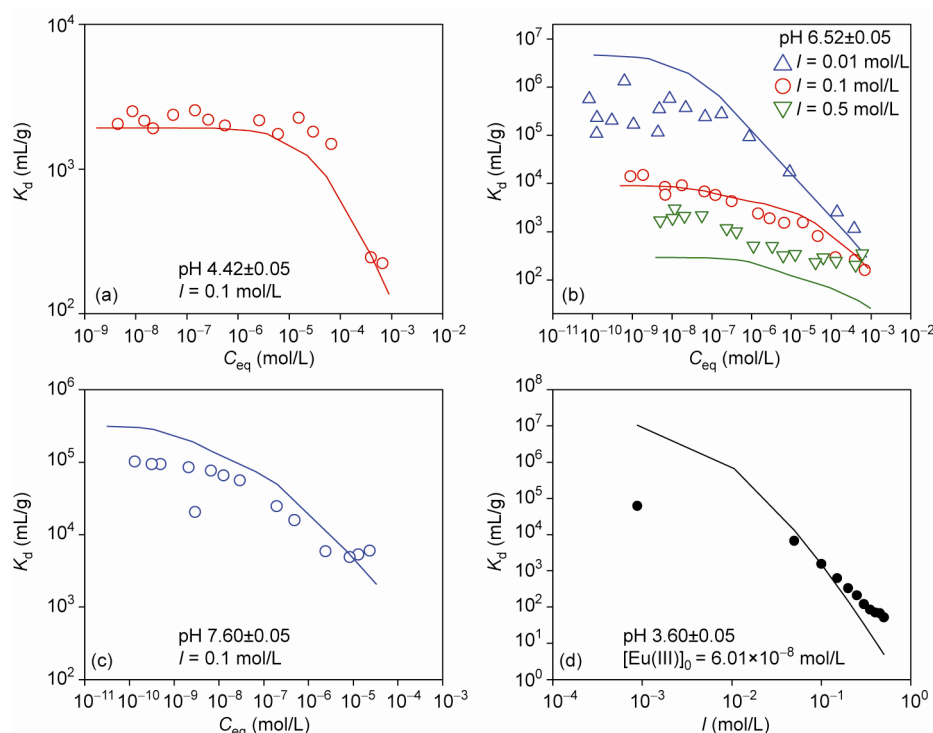
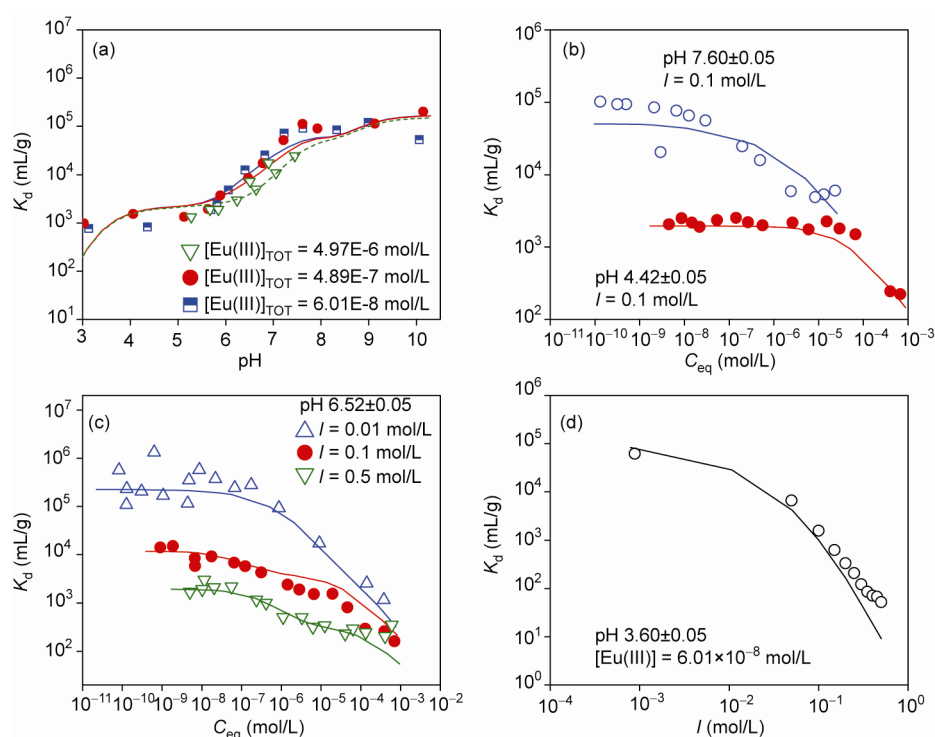


图 6 浓度与离子强度对 Eu(III)在 Na-BNT 上吸附分配比的影响; $m/V = 1$ g/L; (a) pH 4.42 ± 0.05 , $I = 0.1$ mol/L; (b) pH 6.52 ± 0.05 ; (c) pH 7.60 ± 0.05 , $I = 0.1$ mol/L; (d) pH 3.60 ± 0.05 , $[\text{Eu(III)}]_0 = 6.01 \times 10^{-8}$ mol/L; 曲线为双层模型计算结果

表 3 Eu(III)在 Na-BNT 上的表面配位反应及平衡常数

Reactions	K	$\log K$
$3\equiv\text{XNa} + \text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons (\equiv\text{X})_3\text{Eu} + 3\text{Na}^+$	$K_6 = \frac{[(\equiv\text{X})_3\text{Eu}][\text{Na}^+]^3 \cdot \gamma_{\text{Na}^+}^3}{[\equiv\text{XNa}]^3 [\text{Eu}^{3+}] \cdot \gamma_{\text{Eu}^{3+}}}$	2.0
$\equiv\text{SOH} + \text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \equiv\text{SOEu}^{2+} + \text{H}^+$	$K_7 = \frac{[\equiv\text{SOEu}^{2+}][\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{[\equiv\text{SOH}][\text{Eu}^{3+}] \cdot \gamma_{\text{Eu}^{3+}}}$	-1.3
$\equiv\text{SOH} + \text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{SOEuOH}^+ + 2\text{H}^+$	$K_8 = \frac{[\equiv\text{SOEuOH}^+][\text{H}^+]^2 \cdot \gamma_{\text{H}^+}^2}{[\equiv\text{SOH}][\text{Eu}^{3+}] \cdot \gamma_{\text{Eu}^{3+}}}$	-7.7
$\equiv\text{SOH} + \text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{SOEu}(\text{OH})_3^- + 4\text{H}^+$	$K_9 = \frac{[\equiv\text{SOEu}(\text{OH})_3^-][\text{H}^+]^4 \cdot \gamma_{\text{H}^+}^4}{[\equiv\text{SOH}][\text{Eu}^{3+}] \cdot \gamma_{\text{Eu}^{3+}}}$	-24.2
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH} + \text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OEu}^{2+} + \text{H}^+$	$K_{10} = \frac{[\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OEu}^{2+}][\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{[\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}][\text{Eu}^{3+}] \cdot \gamma_{\text{Eu}^{3+}}}$	1.8

图 7 浓度与离子强度对 Eu(III)在 Na-BNT 上吸附分配比的影响, $m/V = 1 \text{ g/L}$. (a) $I = 0.1 \text{ mol/L}$; (b) $I = 0.1 \text{ mol/L}$; (c) $\text{pH } 6.52 \pm 0.05$; (d) $\text{pH } 3.60 \pm 0.05$, $[\text{Eu(III)}]_{\text{initial}} = 6.01 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$. 曲线为非静电模型(表 3)计算结果

和 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时 Eu(III) 的表面种态分布. 可以看出, 低 pH 范围的吸附作用可以用层间位点上的离子交换反应得到解释; 在 pH 6~8 的范围内, Eu(III) 浓度小于 10^{-7} M 时, Eu^{3+} 在强配位点上的吸附反应起主导作用(图 8(a)); 但对于高浓度的 Eu(III) 而言, 主导 Eu(III) 吸附的是容量更大的铝醇基, 这是因为强配位点容量有限且此时已经达到吸附饱和.

3.3 其他表面配位模式的可能性

上述讨论只涉及了边位点上的单齿表面配位反应, 在没有明确光谱学证据的情况下, 我们无法排除其他配位模式的可能性. 因此, 有必要讨论可能存在的双齿配位反应:



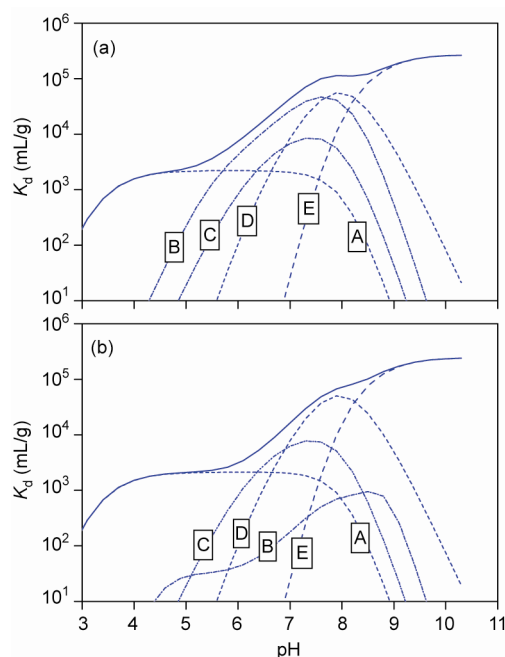
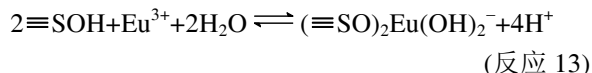
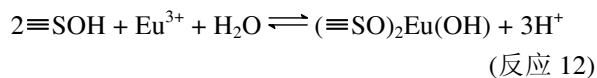


图 8 不同浓度下 Eu(III) 在 Na-BNT 上的表面种态分布; [NaCl] = 0.1 mol/L and $m/V = 1$ g/L; (a) $[Eu(III)]_{TOT} = 6.01 \times 10^{-8}$ mol/L; (b) $[Eu(III)]_{TOT} = 4.97 \times 10^{-6}$ mol/L. 虚线表示不同的表面种态对 Eu(III) 吸附的贡献: (A) $\equiv X_3Eu$; (B) $\equiv S^O Eu^{2+}$; (C) $\equiv SO Eu^{2+}$; (D) $\equiv SO Eu OH^+$; (E) $\equiv SO Eu (OH)_3^-$



通过拟合计算, 我们发现反应(11)的引入不可能使 K_d 随 pH 变化曲线在 pH 6~8 范围和 pH > 8.0 的实验数据同时得以解释——主要的困难在于如果 pH 6~8 范围的数据由该反应得到定量描述, 则更高 pH 下 K_d 的计算结果将比实验值大 2 个数量级左右. 此外, 单纯用反应(12)和(13)也不可能解释图 4 中的实验数据.

另一种可能性是用反应(7)解释 K_d ~pH 曲线(图 4)

在 pH 6~8 范围的数据, 用反应(12)和(13)解释更高 pH 下 K_d 保持相对稳定的部分. 拟合计算发现, 如果用双层模型明确考虑静电相互作用, 得到的计算结果与单齿配位模式下的双层模型相仿, 即可以较好解释 $I = 0.1$ mol/L 时的吸附数据, 但对离子强度的效应则同样无能为力. 所不同的是, 在放弃明确计算静电相互作用后, 该模型依然无法完成对所有实验数据的定量解释.

4 结论

通过实验和模型计算研究了 Na 基高庙子膨润土的表面酸碱性质及对 Eu(III) 的吸附作用, 可以得出以下结论:

(1) Na 基高庙子膨润土的表面酸碱性质与其它产地的 Na 基蒙脱石/膨润土样品的表面酸碱性质类似, 即不同离子强度下的酸碱滴定曲线近似平行, 表面质子过剩随 pH 的增大而逐渐减小, pH_{NZPC} 随离子强度的增大逐渐减小. 对 Na 基高庙子膨润土而言, $I = 0.01$ mol/L 时 $pH_{NZPC} = 9.01$, $I = 0.1$ mol/L 时 $pH_{NZPC} = 8.44$, 而 $I = 0.5$ mol/L 时 $pH_{NZPC} = 7.83$.

(2) Na 基高庙子膨润土对 Eu(III) 的吸附分配比 K_d , 在低 pH 条件下随离子强度(I)的增大而显著减小; 在 pH 6~8 范围内, K_d 随 pH 的增大显著增大, 在更高的 pH 时 K_d 随 pH 的增大趋于稳定. 在痕量的 Eu(III) 浓度和 pH 8 左右时, 1.0×10^5 mL/g < K_d < 1.0×10^6 mL/g.

(3) Eu(III) 在 Na 基高庙子膨润土上的吸附存在外层和内层表面配位作用两种机理. 双层静电模型可以更好地描述 Na 基高庙子膨润土的表面酸碱性质, 但对除 $I = 0.1$ mol/L 以外其他离子强度下 Eu(III) 的吸附难以做出合理描述. 非静电模型可以定量描述广泛实验条件下 Eu(III) 在 Na 基高庙子膨润土上的吸附作用, 但对 pH > 8 时 Na 基高庙子膨润土的表面酸碱性质的描述不够理想. 通过双齿配位反应难以解释 Eu(III) 的所有宏观吸附实验数据.

致谢 本研究得到了国家自然科学基金(20971061)、国防科工局(科工二司[2012]494号)的经费资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 刘元方. 当前核素迁移研究的若干进展. 核化学与放射化学, 1990, 12: 1~8
- 2 International Atomic Energy Agency, *Geological Disposal of Radioactive Waste: Safety Requirements*. IAEA safety standards series, ISSN 1020-525X, 2006, WS-R-4: 3

- 3 高放废物地质处置研究开发规划指南. 国防科工委、科技部和国家环保总局, 2006
- 4 Bradbury M H, Baeyens B. Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 325–336
- 5 Bradbury M H, 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
- 6 Bradbury M H, Baeyens B, Geckeis H, Rabung Th. Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. P B.art 2: Surface complexation modeling. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 5403–5412
- 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 Chen L, Yu S, Zuo L, Liu B, Huang L. Investigation of Co(II) sorption on GMZ bentonite from aqueous solutions by batch experiments. *J Radioanal Nuclear Chem*, 2011, 289: 511–520
- 9 Yang S, Li J, Lu Y, Chen Y, Wang X. Sorption of Ni(II) on GMZ bentonite: Effects of pH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature. *Applied Radiation and Isotopes*, 2009, 67: 1600–1608
- 10 Li J, Hu J, Sheng G, Zhao G, Huang Q. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution to GMZ bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2009, 349: 195–201
- 11 Zhao D, Chen S, Yang S, Yang X, Yang S. Investigation of the sorption behavior of Cd(II) on GMZ bentonite as affected by solution chemistry. *Chem Engineer J*, 2011, 166: 1010–1016
- 12 Wang S, Dong Y, He M, Chen L, Yu X. Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions. *Applied Clay Sci*, 2009, 43: 164–171
- 13 Chen YG, Ye WM, Yang XM, Deng FY, He Y. Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd(II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi, China. *Environ Earth Sci*, 2011, 64: 329–336
- 14 Wang S, Hu J, Li J, Dong Y. Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength, foreign ions and addition sequences on adsorption of Pb(II) onto GMZ bentonite. *J Hazardous Mater*, 2009, 167: 44–51
- 15 王所伟, 李家星, 陈磊, 王祥科, 董云会. Th(IV)在高庙子膨润土上的吸附行为. *核化学与放射化学*, 2010, 32: 106–110
- 16 Dong Y, Liu Z, Li Y. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and humic substances on Th(IV) sorption to GMZ bentonite studied by batch experiments. *J Radioanal Nuclear Chem*, 2011, 289: 257–265
- 17 Pan DQ, Fan QH, Li P, Liu SP, Wu WS. Sorption of Th(IV) on Na-bentonite: Effects of pH, ionic strength, humic substances and temperature. *Chem Engineer J*, 2011, 172: 898–905
- 18 Hu J, Xie Z, He B, Sheng G, Chen C, Li J, Chen Y, Wang X. Sorption of Eu(III) on GMZ bentonite in the absence/presence of humic acid studied by batch and XAFS techniques. *Sci China Chem*, 2010, 53: 1420–1428
- 19 Lu S, Xu H, Wang M, Song X, Liu Q. Sorption of Eu(III) onto Gaomiaozi bentonite by batch technique as a function of pH, ionic strength, and humic acid. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, DOI 10.1007/s10967-011-1532-x
- 20 路艳. Co(II), Ni(II)和 Cu(II)在高庙子膨润土上的吸附研究, 兰州大学硕士学位论文, 2011, 6
- 21 朱利中, 陈宝梁. 有机膨润土及其在污染控制中的应用, 北京: 科学出版社, 2006, 6, 53
- 22 Bradbury M H, 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
- 23 Herbelin A. and Westall J. *FITEQL A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data, Version 3.1*. Department of Chemistry, Oregon State University, Oregon, 1994
- 24 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
- 25 Hummel W, Berner U, Curti E, Pearson FJ, Thoenen T. Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. Universal Publishers, USA, 2002. Also issued as Nagra Technical Report NTB 02-16, Nagra, Wettingen, Switzerland, 2002
- 26 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
- 27 Duc M, Gaboriaud F, Thomas F. Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement: 2. Evidence from continuous potentiometric titrations. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 289: 148–156
- 28 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: Physicochem Eng Aspects*, 2009, 339: 126–133
- 29 Stumm W, Morgan JJ, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, INC., 1995, 555

- 30 Kraepiel AML, Keller K, Morel FMM. On the acid-base chemistry of permanently charged minerals. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 2829–2838
- 31 Bradbury MH, Baeyens B. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part II: modeling. *J Contaminant Hydrology*, 1997, 27: 223–248
- 32 Baeyens B, Bradbury MH. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part I: Titration and sorption measurements. *J Contaminant Hydrology*, 1997, 27: 199–222
- 33 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
- 34 Dähn R, Baeyens B, Bradbury MH. Investigation of the different binding edge sites for Zn on montmorillonite using P-EXAFS–The strong/weak site concept in the 2SPNE SC/CE sorption model. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 5154–5168

The adsorption of Eu(III) on Gaomiaozi Na-bentonite: Experimental and modeling study

LIU FuQiang, YE YuanLv, GUO Ning, ZHANG Rui, WU WangSuo, GUO ZhiJun^{*}

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

^{*}Corresponding author (email: guozhj@lzu.edu.cn)

Abstract: The acid-base chemistry of Gaomiaozi Na-bentonite (Na-BNT) was studied by using continuous potentiometric titrations at ionic strengths of 0.01, 0.1, 0.5 mol/L NaCl. The adsorption of Eu(III) on Na-BNT was studied at 22 ± 2 °C by a batch technique. The ionic strength was from 0.001 to 0.5 mol/L, Eu(III) concentration from 10^{-9} to 10^{-4} mol/L, and pH from 3 to 10.5. A double-layer model and a non-electrostatic model for describing macroscopic data were compared by considering surface reactions on layer sites and edge sites. The double-layer model well describes the acid-base chemistry of Na-BNT and the adsorption results of Eu(III) at 0.1 mol/L ionic strength but can not interpret Eu(III) adsorption at other ionic strengths. In comparison, the non-electrostatic model reasonably describes all Eu(III) adsorption results but is not satisfactory for the acid-base chemistry of Na-BNT at pH > 8. The present study provides an alternative model for describing and predicting the adsorption of +3 valent lanthanides and actinides on Na-BNT.

Keywords: adsorption, Eu(III), gaomiaozi Na-bentonite, surface complexation model