

文章编号:0253-9950(2009)03-0189-04

# Am 在花岗岩中的吸附行为

贯鸿志,张振涛,苏锡光,龙浩骑,王 波,姚 军,宋志鑫,陈 曦

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

**摘要:**研究了大气、低氧 2 种条件下,北山地下水中<sup>241</sup>Am 在花岗岩及其成岩矿物上的吸附行为,观察了 pH 值、核素浓度以及腐殖酸等多种因素对吸附行为的影响,得到了各种条件下 Am 在花岗岩上的分配系数,并初步探讨了吸附机理。实验结果表明,花岗岩能很好的吸附<sup>241</sup>Am,其组分磁黄铁矿在吸附中起主要作用。

**关键词:**Am; 吸附; 花岗岩

**中图分类号:**TL941.21 **文献标志码:**A

## Sorption Behavior of Americium on Granite

GUAN Hong-zhi, ZHANG Zhen-tao, SU Xi-guang, LONG Hao-qi,  
WANG Bo, YAO Jun, SONG Zhi-xin, CHEN Xi

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

**Abstract:** In this paper, the sorption behavior of Am on granite and its rock-forming minerals in Beishan groundwater under the aerobic and anoxic conditions was studied by batch experiment. The equilibrium time was determined firstly and effects of some factors such as concentration of Am, pH value of aqueous and the presence of humic acid were investigated, and sorption mechanism was discussed simply. The results of the experiment show that granite has great adsorptive capacity of Am, and pyrite plays an important part in the sorption behavior.

**Key words:** Am; sorption; granite

高放废物中 Am 的几种同位素毒性极高,半衰期较长,是核素迁移研究的重点核素之一。花岗岩是地下处置库的主要围岩<sup>[1]</sup>。本工作旨在采用北山地下水为介质,对 Am 在北山花岗岩及其成岩矿物上的吸附行为进行研究,希望了解 pH 值、核素浓度及腐殖酸等多种因素对其影响,并初步探讨其吸附机理。这对于高放废物处置场址的评价具有实际意义。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料和试剂

北山花岗岩及其成岩矿物,长石+石英、角闪石、云母、磁黄铁矿、粘土矿物(采用重砂分离技术

分离);北山地下水,用截留分子量为 10 000 的膜超滤后备用。<sup>241</sup>Am 溶液,中国原子能科学研究院放射化学研究所提供;1,4-[双-(5-苯基-2)]苯(POPOP),上海试剂一厂,光谱纯;聚苯醚(PPO),北京化工厂;萘,北京化工厂;二氧六环,北京益里精细化工有限公司;HNO<sub>3</sub>, NaOH, HClO<sub>4</sub>,北京化工厂;以上药品除标明外均为分析纯。

### 1.2 仪器设备

RS-20 III 型高速离心机,日本 TOMY Seiko Co. Ltd.; pH301 实验室专用酸度/氧化还原/温度计,意大利 Hanna 公司;低氧工作箱,上海米开罗那公司;超低本底液闪谱仪,美国 Wallac 公司;

HZQ-C 型恒温空气浴振荡器,哈尔滨市东联电子开发技术有限公司;A×204 电子天平,瑞士 Mettler Toledo 公司,天平感量 0.000 1 g。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 吸附实验** 称取 0.15 g 花岗岩或其成岩矿物样品于 10 mL 聚丙烯离心管中,加入 6 mL 北山地下水,振荡摇匀,平衡 24 h 后,再向管中加入 40  $\mu\text{L}$  配制好的<sup>241</sup>Am 溶液。加盖后摇匀放入振荡器振荡一定时间后,取 3 mL 上层清液,18 000 r/min 离心 1 h,取 1 mL 溶液于液闪瓶中,加入 8 mL 闪烁液,避光保存 24 h 后用液闪谱仪测量  $\alpha$  放射性。

**1.3.2 解吸实验** 大气条件,吸附实验后,去除离心管中剩余液体及花岗岩颗粒,向离心管加入 6 mL 1 mol/L 的  $\text{HClO}_4$  溶液振荡一定时间,取 3 mL 于 18 000 r/min 离心分离 1 h,取 1 mL 上清液测量,计算得到器壁解吸率。

### 1.4 数据处理公式

吸附分配系数、吸附率、解吸率计算如下:

$$K_d = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{c_t \times m}$$

$$P_t = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100\%$$

$$P'_t = \frac{c'_t \times V'}{(c_0 - c_t) \times V} \times 100\%$$

式中, $K_d$ ,吸附分配系数,mL/g;  $c_0$ ,  $c_t$ ,吸附前后 Am 的浓度,mol/L;  $V$ ,水相体积,mL;  $m$ ,固相质量,g;  $P_t$ ,  $P'_t$ ,  $t$  时刻的吸附率、解吸率; $c'_t$ ,  $t$  时刻解吸溶液中 Am 的浓度,mol/L;  $V'$ ,解吸液体积,mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 器壁吸附实验结果

由于 Am(III) 在器壁上的吸附极为严重<sup>[2]</sup>,因此有必要观察器壁对<sup>241</sup>Am 的吸附。考察了大气、低氧 2 种条件下北山地下水体系中聚丙烯器壁对<sup>241</sup>Am 的吸附情况,结果列于表 1。由表 1 结果可知,未添加花岗岩时,大气条件下 48 h 内聚丙烯器壁对<sup>241</sup>Am 的吸附率迅速增加到 60% 以上,120 h 后吸附基本达到平衡,吸附率在 80% 以上;低氧条件下器壁吸附率逐渐增加,48 h 后达到 80%。对 2 种吸附条件下的器壁进行解吸,解吸率相差不大,约为 37.7%。

添加花岗岩,对器壁进行解吸,根据上面计算得到的器壁解吸率反推得到大气条件下聚丙烯器壁对<sup>241</sup>Am 的吸附率仅约为 2.8%,低氧条件下的

器壁吸附率约为 1.7%。假设 Am 吸附在器壁或花岗岩颗粒表面后,均匀的覆盖在其表面上。花岗岩颗粒总表面积约为 0.28  $\text{m}^2$ ,而器壁表面积约为  $2.1 \times 10^{-3} \text{m}^2$ ,仅约为花岗岩颗粒总表面积的 0.7%,按此计算即使器壁对 Am 的吸附活性比花岗岩颗粒高 2 倍,器壁吸附也仅为 2% 左右,故本实验  $K_d$  值的计算可以不用考虑器壁吸附。

表 1 大气、低氧条件下聚丙烯离心管器壁的吸附率  
Table 1 Sorption ratio of PP well under the aerobic and anoxic conditions

| 条件<br>(Conditions) | 吸附率(Sorption ratio)/% |        |                         |
|--------------------|-----------------------|--------|-------------------------|
|                    | 未加花岗岩<br>(No granite) |        | 添加花岗岩<br>(With granite) |
|                    | 48 h                  | >120 h | 48 h                    |
| 大气(Aerobic)        | 61.2                  | >80    | 2.8                     |
| 低氧(Anoxic)         | 80.4                  | >90    | 1.7                     |

### 2.2 接触时间对吸附的影响

大气条件下,花岗岩选用 1 号样(粒度为 0.074~0.088 mm,比表面积为 1.865  $\text{m}^2/\text{g}$ ), $c_0(\text{Am})=8.45 \times 10^{-11}$  mol/L,室温,初始 pH $\approx$ 6.88。低氧条件下,花岗岩选用 2 号样(粒度为 0.048~0.074 mm,比表面积为 1.838  $\text{m}^2/\text{g}$ ),初始 pH=8.11, $c_0(\text{Am})=9.33 \times 10^{-11}$  mol/L。以下实验如无特别说明,均为此条件。每隔一定时间取样分析,结果示于图 1。由图 1 可知,48 h 时吸附已达平衡。以下实验均将吸附时间定为 48 h。

### 2.3 pH 值对吸附的影响

用 0.1 mol/L  $\text{HClO}_4$  溶液和 0.1 mol/L NaOH 溶液,调节地下水 pH=2~9,初始 pH $\approx$ 6.88,在大气、低氧 2 种条件下进行实验,实验结果列于表 2。大气、低氧 2 种条件下的实验结果

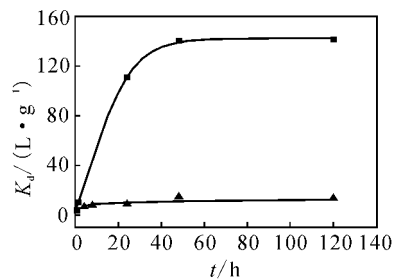


图 1 接触时间对吸附的影响

Fig. 1 Influence of contact time on the sorption of Am in granite

■——低氧条件(Anoxic), ▲——大气条件(Aerobic)

类似, pH 对吸附影响十分明显, 初始 pH 较小时,  $K_d$  随着 pH 增加而缓慢增加, 当初始 pH 增大至一定值时,  $K_d$  随着 pH 增加急剧增大。

前一阶段可能是由于 2 方面因素引起, 一是 Am 形态的变化对吸附产生影响,  $\text{OH}^-$  浓度的增加使得部分原来与碳酸根、硫酸根配合的 Am 转而与  $\text{OH}^-$  配合, 因而形态结构变得相对简单, 部分负电荷形态转化为正电荷形态, 有利于 Am 的吸附; 二是碱性增强使得花岗岩颗粒更多表面官能团  $\equiv\text{SiOH}$ ,  $=\text{AlOH}$  等失去  $\text{H}^+$  带有负电荷, 导致了 Am 在花岗岩上增加。后一阶段可能是由于 pH 较高、部分 Am 沉淀出来造成的。

### 2.4 Am 浓度的影响

保持其他吸附条件不变, 改变 Am 在地下水中的初始浓度, 考察不同浓度下 Am 在花岗岩上的吸附行为, 结果示于图 2。从图 2 可以看出, 固体吸附量  $\theta$  与 Am 平衡浓度近似成指数增加关系。在浓度较低时, 固体吸附量  $\theta$  与 Am 平衡浓度近似成正比, 而当 Am 平衡浓度继续增加, 花岗岩固体吸附量  $\theta$  开始变化缓慢, 逐渐增加接近某一定值。造成这种现象的原因可能是花岗岩颗粒表面只有少量节点对 Am 起吸附作用, 如表面官能团  $\equiv\text{SiOH}$ ,  $=\text{AlOH}$  等在碱性条件下失去  $\text{H}^+$  而形成的  $\equiv\text{SiO}^-$ ,  $=\text{AlO}^-$  等<sup>[3]</sup>。在 Am 极低浓度时,  $\equiv\text{SiO}^-$ ,  $=\text{AlO}^-$  等官能团相对较多,

Am 可以自由的吸附在其上, 此时固体吸附量  $\theta$  与 Am 平衡浓度近似成正比, 而当 Am 浓度进一步增加时, 越来越多的节点被 Am 占用, 吸附逐渐变的困难直至节点全部被占用。Freundlich 吸附等温式对大气、低氧 2 种条件下数据进行拟合可得以下方程:

$$\text{大气条件, } \theta(\text{mol/g}) = 6.833 \times 10^{-2} \times c_{\text{eq}}^{0.804}.$$

$$\text{低氧条件, } \theta(\text{mol/g}) = 2.151 \times 10^3 \times c_{\text{eq}}^{1.111}.$$

### 2.5 腐殖酸(HA)的影响

腐殖酸与 Am 配合稳定系数较高, 在  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度较低时, 腐殖酸与 Am 的配合占主要地位, 腐殖酸的存在会对 Am 的吸附行为产生影响<sup>[4-6]</sup>。北山地下水中的腐殖酸含量很低, 有机碳(TOC)质量浓度为 0.12 mg/L, 实验采用 Fluka 腐殖酸调节 HA 质量浓度为 2, 4, 6, 8, 10 mg/L, 观察其对吸附的影响, 实验结果示于图 3。由图 3 可以看出, 在实验范围内随着 HA 浓度的增大,  $K_d$  值有所降低。这是因为腐殖酸浓度的增加导致了 Am 与腐殖酸配合形态的增加, 而腐殖酸为大分子结构, Am 与腐殖酸的配合形态可能较  $\text{Am}^{3+}$  不易吸附在花岗岩颗粒表面羟基官能团上。

### 2.6 大气、低氧条件下 Am 的吸附行为及机理分析

大气、低氧 2 种条件下花岗岩及成岩矿物对 Am 的吸附情况示于图 4。由于低氧条件下地下

表 2 不同 pH 下 Am 在花岗岩上的  $K_d$

Table 2 Influence of pH value of aqueous phase on the sorption of Am on granite

| 实验条件<br>(Conditions) | pH   | $K_d/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$ | 实验条件<br>(Conditions) | pH   | $K_d/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$ |
|----------------------|------|--------------------------------------|----------------------|------|--------------------------------------|
| 大气(Aerobic)          | 2.05 | 0.04                                 | 低氧(Anoxic)           | 2.43 | 24.30                                |
|                      | 5.02 | 2.00                                 |                      | 4.03 | 44.40                                |
|                      | 5.64 | 3.90                                 |                      | 6.59 | 60.30                                |
|                      | 7.19 | 4.33                                 |                      | 7.40 | 84.40                                |
|                      | 8.16 | 45.10                                |                      | 7.62 | 132.30                               |

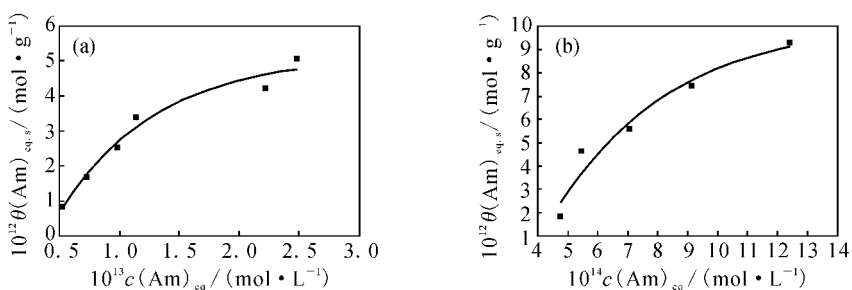


图 2 大气、低氧 2 种条件下核素浓度对吸附的影响

Fig. 2 Influence of concentration of <sup>241</sup>Am on the sorption of Am on granite

(a)——大气条件(Aerobic), (b)——低氧条件(Anoxic)

水的 pH 值高于大气条件下的, Am 在花岗岩上的吸附分配系数在低氧条件下 ( $1.4 \times 10^5$  mL/g) 明显高于大气条件下 ( $2.4 \times 10^4$  mL/g)。2 种条件下石英+长石、云母、角闪石对 Am 的吸附变化不大, 而粘土矿物和磁黄铁矿在 2 种条件下对 Am 的吸附与花岗岩的情况类似, 粘土矿物对 Am 的吸附在低氧条件下增加到与磁黄铁矿相差不大, 这可能是因为低氧条件下体系的还原性使得磁黄铁矿中二价铁的含量增加, 使得磁黄铁矿对 Am 吸附减少。

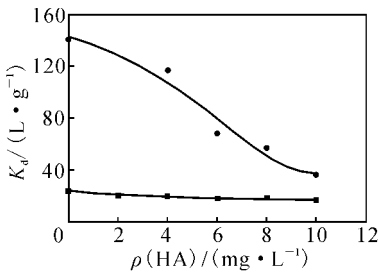


图 3 腐殖酸(HA)对吸附的影响

Fig. 3 Influence of humic acid on the sorption of Am in granite

●——低氧条件(Anoxic), ■——大气条件(Aerobic)

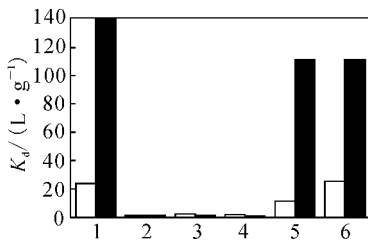


图 4 大气、低氧 2 种条件下花岗岩及成岩矿物对 Am 的吸附情况

Fig. 4 Sorption of  $^{211}\text{Am}$  on the granite and its rock-forming minerals

under the aerobic and anoxic conditions

□——大气条件(Aerobic), ■——低氧条件(Anoxic)

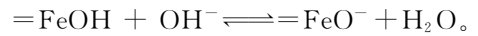
1——花岗岩(Granite), 2——石英+长石(Quartz+Feldspar),

3——云母(Mica), 4——角闪石(Hornblende),

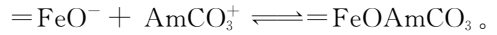
5——粘土矿物(Clay minerals), 6——磁黄铁矿(Pyrrhotite)

花岗岩与水接触后, 组成花岗岩的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  等表面可形成  $\equiv\text{SiOH}$ ,  $=\text{AlOH}$  等表面羟基官能团<sup>[3]</sup>。花岗岩中的 Fe 等元素, 由于表面配位不饱和, 在矿物表面与溶液接触的界面会发生溶解, 以离子或分子形式进入溶液中。并与水发生反应, 造成水分子的离解, 形成  $=\text{FeOH}$  等表面羟基官能团。北山地下水呈偏碱性, 羟基官能团会失去  $\text{H}^+$ , 使得固相表面带有负电荷。以

$=\text{FeOH}$  为例:



而 Am 的配合形态主要带正电荷, 有利于 Am 在花岗岩上的吸附。以地下水中游离态 Am 的主要配合形态  $\text{AmCO}_3^+$  为例<sup>[7]</sup>:



Am 与地下水阴离子配体的配合可能会使得 Am 的正电荷形态减少, 或者使得其结构变大, 这些均不利于 Am 的吸附。

### 3 结 论

(1) 北山地下水中的腐殖酸及地下水 pH 值均对 Am 在花岗岩上的吸附产生影响。北山地下水中腐殖酸的存在, 可减弱 Am 的吸附。pH 较小时,  $K_d$  随着 pH 增加而缓慢增加, 当初始 pH 增大至一定值时,  $K_d$  随着 pH 的增加急剧增大。

(2) 定量的花岗岩对 Am 具有一定的吸附容量, 在浓度较低时, 固体吸附量  $\theta$  与 Am 平衡浓度近似成正比, 而当 Am 浓度继续增加, 花岗岩固体吸附量  $\theta$  开始变化缓慢, 逐渐增加接近某一定值。花岗岩对 Am 具有很强的吸附能力, 大气、低氧条件下其  $K_d$  分别为  $2.4 \times 10^4$ ,  $1.4 \times 10^5$  mL/g, 而其中起关键作用的成岩矿物是磁黄铁矿和粘土矿物, 其中磁黄铁矿对 Am 吸附能力很强, 能够有效的阻滞 Am 在地质环境的迁移。

### 参考文献:

- [1] 王 驹, 范显华, 徐国庆, 等. 中国高放废物地质处置十年进展 [M]. 北京: 原子能出版社, 2004: 13-25.
- [2] 肖成建, 陈银亮, 傅中华, 等. 介质条件对玻璃表面吸附溶液中  $^{241}\text{Am}(\text{III})$  的影响 [J]. 化学研究与应用, 2005, 17(4): 531-534.
- [3] 章英杰. Pu 在特定地质环境下的化学行为研究 [D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2005.
- [4] Silva R J, Nitsche H. Actinide Environmental Chemistry [J]. Radiochim Acta, 1995, 70/71: 377-396.
- [5] Kim J I. Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides: Vol. 4 [M]. New York: Elsevier Science Publisher, 1986: 342-354.
- [6] Righetto L, Bidoglio G, Azimonti G, et al. Competitive Actinide Interactions in Colloidal Humic Acid-Mineral Oxide Systems [J]. Environ Sci Technol, 1991, 25: 1 913-1 919.
- [7] 周文斌, 张展适, 史维浚. EQ3/6 及其在核废物地质处置领域的应用 [M]. 北京: 原子能出版社, 2004: 58-61.