

文章编号:0253-9950(2009)01-0010-06

# Am(Ⅲ)在铁氧化物上的吸附行为

章英杰<sup>1</sup>,冯孝贵<sup>1</sup>,梁俊福<sup>1</sup>,陈 靖<sup>1,\*</sup>,苏 锐<sup>2</sup>,王 驹<sup>2</sup>

1. 清华大学 核能和新能源技术研究院,北京 102201;

2. 核工业北京地质研究院,北京 100029

**摘要:**为了解放射性核素在可能作为高放废物固化体包装容器材料腐蚀产物上的吸附行为,以我国高放废物处置库预选场址——甘肃北山地区深部地下水为介质,研究了包装容器材料的主要组分铁的腐蚀产物  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对 Am(Ⅲ) 的吸附,讨论了 pH 值、总  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、腐殖酸、Am(Ⅲ) 浓度等对吸附的影响,并就可能的吸附机理进行了探讨。实验结果表明,Am(Ⅲ) 在铁氧化物上的吸附分配比随水相 pH 值增大而增大;地下水的化学组分是影响 Am(Ⅲ) 存在形态和吸附的关键,Am(Ⅲ) 在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上的吸附机理为界面配合,可用 Freundlich 吸附等温式描述。

**关键词:**Am; 吸附;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

中图分类号:TL942.1 文献标志码:A

## Adsorption Behavior of Am(Ⅲ) on $\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4$

ZHANG Ying-jie<sup>1</sup>, FENG Xiao-gui<sup>1</sup>, LIANG Jun-fu<sup>1</sup>, CHEN Jing<sup>1,\*</sup>,  
SU Rui<sup>2</sup>, WANG Ju<sup>2</sup>

1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China;  
2. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

**Abstract:** The adsorption behavior of Am(Ⅲ) on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  were studied in BS03 well groundwater(sampled from drilling well BS03 at Beishan(BS) area—a potential site for China's high level radioactive waste repository) by a batch technique at  $(25 \pm 1)$  °C. The influences of pH, sulphate ion, total carbonate ion, humic acid, and concentration of the Am(Ⅲ) on the adsorption behavior were also studied, and the possible adsorption mechanisms were discussed. Experimental results show that the adsorption distribution ratio of Am(Ⅲ) on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  are increased with increasing pH value of the aqueous phase. The chemical composition of the groundwater is the main factor which influence the species of Am(Ⅲ) and adsorption. The adsorption mechanism of Am(Ⅲ) on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  is surface complexation. The adsorption isotherm of Am(Ⅲ) on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  can be described by the Freundlich's equation.

**Key words:** Am(Ⅲ); adsorption;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

高放废物处置库采用的是“多重屏障系统”设计,即把废物贮存在废物容器中、外面包裹缓冲材

料,再向外为围岩(花岗岩、粘土岩、凝灰岩、岩盐等)<sup>[1-2]</sup>。一般把废物容器和缓冲材料称为工程屏障,把周围的地质体称为天然屏障,随着时间的推移,一旦处置库遭到天然的或人为的作用,工程屏障层可能被破坏,使废物容器及废物固化体受到地下水的浸蚀,最终导致废物体中的放射性核素进入地下水中。进入地下水中的放射性核素可能与废物容器材料及其腐蚀产物作用,然后向远处迁移。因此,研究放射性核素在可能作为高放废物固化体容器腐蚀产物上的吸附是处置库安全及环境评价中不可缺少的内容。Am为高放废物中的关键元素之一,在地下水中以三价存在<sup>[3-4]</sup>,关于Am(Ⅲ)在铁氧化物上吸附的文献未见报道。本工作以北山3号井(BS03)深部地下水为水相,主要研究可能作为高放废物固化体容器材料的主要组分铁的腐蚀产物Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对Am(Ⅲ)的吸附行为,探讨水相pH,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,腐殖酸等因素变化对吸附的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

甘肃北山3号井(BS03)深部地下水(208.51~238.46 m)由核工业北京地质研究院提供,化学组成由中国地质科学研究院测试中心提供,列于表1,地下水在使用前经孔径为0.4 μm的核孔膜过滤;Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,分析纯,北京房山益华化工厂产品,经0.1 mol/L HCl预处理30 min,离心分离,弃去水相,用二次蒸馏水洗涤10 min,离心分离,测pH值,弃去水相,再加入二次蒸馏水洗涤10 min,离心分离,测pH值,弃去水相,经反复多次进行洗涤,直至水相pH值不变为止,弃去水相,收集固体,在120 ℃下烘干,备用,比表面积3.87 m<sup>2</sup>/g,粒径2.7 μm;Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,化学纯,上海场南化工厂产品,预处理方法同Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,比表面积3.85 m<sup>2</sup>/g,粒径3.4 μm;腐殖酸,瑞典进口Fluka Chemie AG产品,相对分子质量为600~1 000;<sup>241</sup>Am(Ⅲ)标准溶液,由北京原子高科核技术应用股份有限公司提供,证书编号06-6-21。其他试剂均为市售分析纯。

QUANTULUS1220液闪谱仪及专用闪烁液,美国PE公司产品;PHS-3C型pH计,上海精密科学仪器公司产品;CR21GⅡ型高速离心机,日本日立公司产品;AHA-B水浴恒温振荡器,江苏常州国华电器有限公司产品。

表1 BS03井地下水的化学组分

Table 1 Chemical composition of BS03 well groundwater

离子(Ions)	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$	离子(Ions)	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$
Na <sup>+</sup>	771	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	146
K <sup>+</sup>	14.4	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.00
Ca <sup>2+</sup>	165	Cl <sup>-</sup>	1 259
Mg <sup>2+</sup>	45.6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	305
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<0.04	F <sup>-</sup>	1.94
Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	<0.01	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	36.4
	(996)		(1 748)

注(Note):括号中为总计(The data in parentheses are the total)

### 1.2 实验方法

称取0.2 g铁氧化物,于10 mL聚丙烯离心管中,加入6.0 mL BS03地下水,加盖放入振荡器中振荡24 h,取出离心管,并向管中加入10 μL已知浓度<sup>241</sup>Am(Ⅲ)溶液(离心管中<sup>241</sup>Am(Ⅲ)浓度为 $6.0 \times 10^{-10}$  mol/L),用0.1 mol/L NaOH或0.1 mol/L HCl调pH至指定值,密封离心管管口,再次放入振荡器中振荡一定时间后取出,经18 000 r/min离心1 h,取上层清液3.0 mL于液闪谱仪专用测量瓶中,加入闪烁液5 mL,避光保存24 h后放入液闪谱仪中测量 $\alpha$ 放射性,然后计算其吸附分配比<sup>[5]</sup>。剩余溶液供测量pH值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附时间对Am(Ⅲ)在铁氧化物上吸附的影响

以BS03地下水为水相,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>为固相,测得不同吸附时间对Am(Ⅲ)的吸附分配比并示于图1。从图1中曲线变化趋势可看出,在24 h左右,吸附达到了平衡。为使吸附充分,本实验选择吸附时间为48 h。

### 2.2 溶液pH值变化对Am(Ⅲ)在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>上吸附的影响

由表1中地下水的化学成分比较,在实验所用BS03井地下水与Am(Ⅲ)具有较强配位能力的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度较高,可能对Am(Ⅲ)在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>上的吸附有一定的影响。因此,在实验中选择0.01 mol/L NaCl溶液为参比,考察了水相pH值变化对Am(Ⅲ)在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>上吸附的影响,结果示于图2。由图2看出,随着水相pH增大,Am(Ⅲ)在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>上的吸

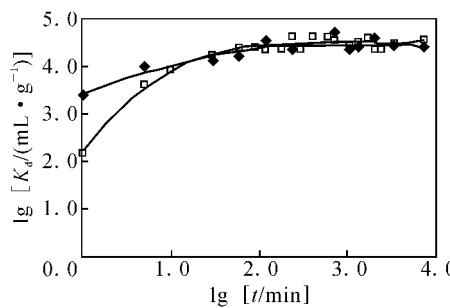


图 1 吸附时间对  $\text{Am}(\text{III})$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上吸附的影响

Fig. 1 Effect of time on the adsorption of  $\text{Am}(\text{III})$  on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

◆——  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  , pH=6.58; □——  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  , pH=7.08

附分配比增大,且水相的化学组分不同,对  $\text{Am}(\text{III})$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上的吸附有不同程度的影响,可能与  $\text{Am}(\text{III})$  在两种水相中的存在形态以及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的表面性质有关。同时在实验中发现,吸附平衡后,部分  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  转化为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,这种现象在地下水巾尤为明显。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在吸附平衡后,水相 pH 值比吸附前有不同程度的降低,这与文献[5]报道的  $\text{Pu}$  在铁及铁氧化物上吸附前后 pH 值的变化相似。

## 2.3 吸附机理探讨

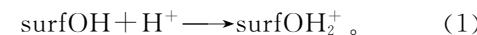
### 1) 水相中 $\text{Am}(\text{III})$ 的可能存在形态

图 3 为实验条件下,应用地球化学模式 MINTEQ<sup>[6]</sup> 计算的  $\text{Am}(\text{III})$  在 2 种不同水相中可能存在的形态(species)分布。由图 3 看出,地下水中存在的  $\text{CO}_3^{2-}$  或  $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{Am}(\text{III})$  的存在形态有一定影响; $\text{Am}(\text{III})$  在 BS03 井地下水中可能存在的形态主要有:  $\text{AmSO}_4^+$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$ ,  $\text{AmCO}_3^+$ ,  $\text{AmOH}^{2+}$ ,  $\text{Am}(\text{OH})_2^+$  和  $\text{Am}(\text{OH})_3^0(\text{aq})$ ,而  $\text{Am}(\text{III})$  的其他形态,如  $\text{AmCl}^{2+}$ ,  $\text{AmCl}_2^+$ ,  $\text{AmF}^{2+}$ ,  $\text{AmF}_2^+$ ,  $\text{AmSiO}(\text{OH})_3^{2+}$ ,  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  等,由于其质量分数小于 2% 未标出; $\text{Am}(\text{III})$  在 0.01 mol/L NaCl 中主要存在形态有:  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{AmOH}^{2+}$ ,  $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Am}(\text{OH})_3^0(\text{aq})$ 。结合图 2 中  $\text{Am}(\text{III})$  的吸附数据和对应图 3 中  $\text{Am}(\text{III})$  的形态分布,可比较出  $\text{Am}(\text{III})$  在两水相中的存在形态可能是影响  $\text{Am}(\text{III})$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上吸附的因素之一。

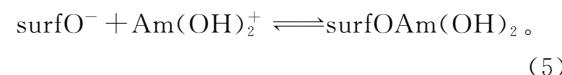
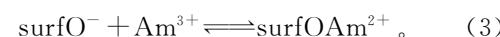
### 2) 关于 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的表面性质

铁的氧化物,如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等与水接触

后,最终的氧化产物为无定型的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或其他三价铁的化合物,甚至以胶体形式存在。这些氧化产物有一个共同的特点,即具有大的比表面,其表面的  $\text{Fe}^{3+}$  在溶液中被水分子包围,并与水发生反应,造成水分子的离解,并进而形成界面羟基官能团( $\text{surfOH}$ )<sup>[7-8]</sup>。在酸性溶液中,  $\text{surfOH}$  可接受溶液中的  $\text{H}^+$ ,即质子化,如式(1);在碱性溶液中,  $\text{H}^+$  可从表面脱离,即去质子化,如式(2)。

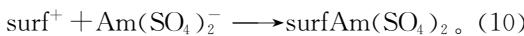
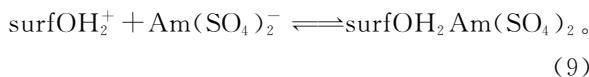


这种在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面质子化或去质子化后产生的官能团可与溶液中带相反电荷的离子发生表面配合,即产生了吸附。由于三价金属元素的性质相似,Marmier 等<sup>[9-10]</sup>研究表明在 0.1 mol/L  $\text{NaNO}_3$  溶液中  $\text{Yb}^{3+}$  及其水解产物  $\text{YbOH}^{2+}$ ,  $\text{Yb}(\text{OH})_2^+$  分别在赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )和磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )界面上以界面配合物被吸附,Stumpf 等<sup>[11]</sup>应用 EXAFS 技术对  $\text{Am}(\text{III})$  在三价铁矿物上吸附后的分析表明,  $\text{Am}(\text{III})$  以  $\text{Am}-\text{O}-\text{Fe}$  形态吸附在矿物界面。因此,可认为溶液中  $\text{Am}(\text{III})$  的不同存在形态(包括水解产物)可与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面质子化或去质子化后产生的官能团发生配合,生成界面配合物而被吸附。如在 BS03 井地下水中,  $\text{Am}(\text{III})$  可能存在的形态与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面去质子化后产生的官能团发生的配合反应有:



当地下水 pH 值升高,去质子化程度增强,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对  $\text{Am}(\text{III})$  的吸附增大(图 2)。相反,当水相 pH 减小,  $\text{surfOH}$  接受了  $\text{H}^+$  即质子化,或质子化羟基可脱离铁的氧化物表面,从而导致铁的氧化物表面带正电,对溶液中存在的  $\text{Am}(\text{III})$  正离子吸附减弱,或不吸附,但可吸附地下水中的  $\text{Am}(\text{III})$  配阴离子。如图 2,当 pH<3,以 0.01 mol/L NaCl 为水相,  $\text{Am}(\text{III})$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上的吸附分配比明显小于以地下水为水相的,主要是地下水中的  $\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$  形态参与了界面配合的缘故。可能的反应过程为:





关于溶液中 Am(Ⅲ) 的不同存在形态分别在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面生成界面配合物的能力, 即表征  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面对 Am(Ⅲ) 吸附稳定性的配合常数有待于进一步的实验测定和探讨。

由以上 Am(Ⅲ) 在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上的吸附机理分析可知, Am(Ⅲ) 在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上的吸附为界面配合。

## 2.4 地下水中主要无机阴离子浓度对 Am(Ⅲ) 吸附的影响

由图 3(a) 中 Am(Ⅲ) 在地下水中可能存在的形态分析, 影响 Am(Ⅲ) 在地下水中存在形态的主要无机阴离子为  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ 。因此通过改变水相中总  $\text{CO}_3^{2-}$  或  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度( $1.0 \times 10^{-3} \sim 0.2 \text{ mol/L}$ )、在其他实验条件不变的情况下, 考察了 Am(Ⅲ) 在铁氧化物上的吸附, 结果示于图 4。从图 4 可看出, 随着水相中总  $\text{CO}_3^{2-}$  或  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的增

大, Am(Ⅲ) 在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  上的吸附分配比逐渐减小; 而  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的增大, 对 Am(Ⅲ) 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上的吸附分配比无明显影响, 总  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度增大, Am(Ⅲ) 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上的吸附分配比逐渐减小。这可能是水相中  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面发生吸附<sup>[12-13]</sup>, 产生了竞争反应的缘故。

## 2.5 地下水中腐殖酸浓度对吸附的影响

地下水可溶性有机物(DOC)的存在, 影响着核素在矿物和围岩上的吸附行为<sup>[14]</sup>。在地下水可溶性有机物中, 腐殖酸就是一个突出代表。腐殖酸(HA)为一强有机配合剂, 能起配合作用的基团主要是分子侧链上的各种含氧官能团:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C=O}$  和  $-\text{NH}_2$  等, 这些官能团对 Am 具有很强的配合能力。文献报道<sup>[15-17]</sup> Am(Ⅲ) 与腐殖酸可生成 1:1 和 1:2 型的配合物, 配合稳定常数( $\lg \beta_1$ ,  $\lg \beta_2$ )与腐殖酸的电离度( $\alpha$ )或水溶液 pH 值有关,  $\alpha$  或水溶液 pH 值增大, Am(Ⅲ) 与腐殖酸的配合能力越强, 同水解和碳酸根离子的作用相比, 这种配合物在

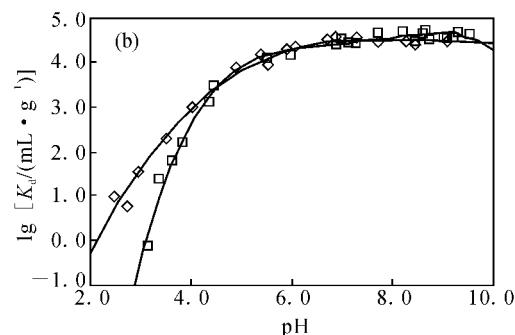
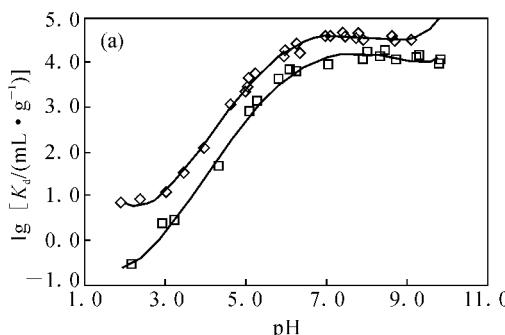


图 2 水相 pH 值对 Am(Ⅲ) 在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (a),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b) 上吸附的影响

Fig. 2 Effect of pH value of the aqueous phase on the adsorption of Am(Ⅲ) on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (a),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b)

◇——地下水(Groundwater), □——0.01 mol/L NaCl

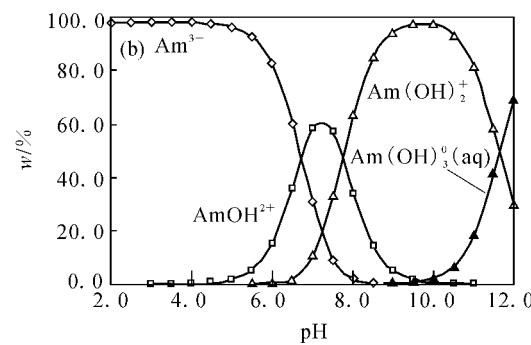
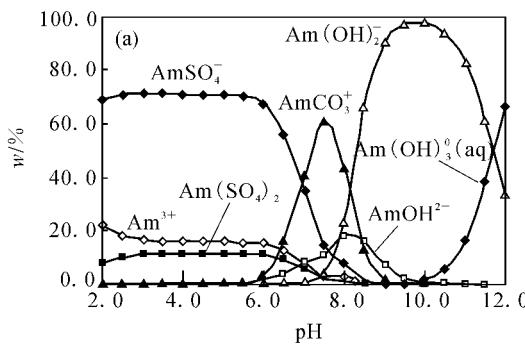


图 3 Am(Ⅲ) 在两种不同水相中可能存在的形态

Fig. 3 Possible species distribution of Am(Ⅲ) in two different aqueous phases

(a) ——BS03 井地下水(BS03 well groundwater), (b) ——0.01 mol/L NaCl

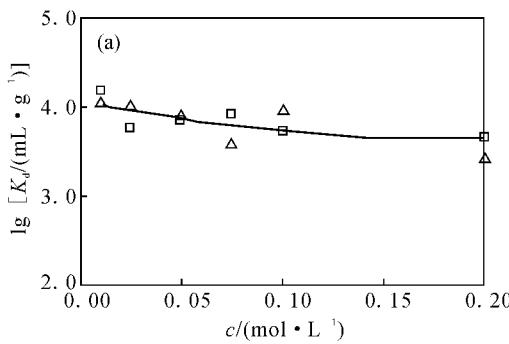
图 4 总  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度对  $\text{Am}(\text{III})$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a) 上吸附的影响

Fig. 4 Effect of the  $\text{SO}_4^{2-}$  and total  $\text{CO}_3^{2-}$  concentration on the adsorption of  $\text{Am}(\text{III})$  on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a)

$\triangle$ — $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH}=6.02$ ;  $\blacktriangle$ — $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH}=8.06$ ;  $\square$ —总 (Total)  $\text{CO}_3^{2-}$

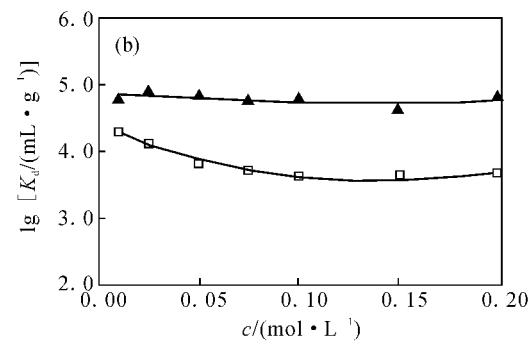
图 4 总  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度对  $\text{Am}(\text{III})$  在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (b) 上吸附的影响

Fig. 4 Effect of the  $\text{SO}_4^{2-}$  and total  $\text{CO}_3^{2-}$  concentration on the adsorption of  $\text{Am}(\text{III})$  on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (b)

$\triangle$ — $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH}=6.02$ ;  $\blacktriangle$ — $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH}=8.06$ ;  $\square$ —总 (Total)  $\text{CO}_3^{2-}$

高 pH 值时非常重要。图 5 为水相中腐殖酸质量浓度变化对  $\text{Am}(\text{III})$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上吸附的影响情况。由图 5 可看出, 随着水相中腐殖酸质量浓度的增大,  $\text{Am}(\text{III})$  在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上的吸附分配比减小, 主要是  $\text{Am}(\text{III})$  与腐殖酸的配合, 影响了  $\text{Am}(\text{III})$  在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上的吸附;  $\text{Am}(\text{III})$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  上的吸附随着腐殖酸质量浓度的增大出现极大值, 而后降低, 可能是水相中存在的  $\text{Fe}^{3+}$  半径比  $\text{Am}(\text{III})$  的半径小, 优先与腐殖酸配合, 当水相中腐殖酸质量浓度增大到一定程度后, 这种配合达到平衡, 然后腐殖酸再与  $\text{Am}(\text{III})$  配合或将吸附到  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  上的  $\text{Am}(\text{III})$  解吸下来。

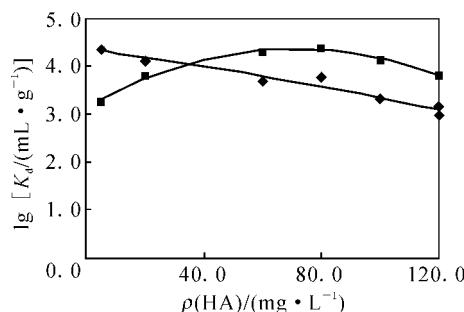
图 5 腐殖酸浓度对  $\text{Am}(\text{III})$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上吸附的影响

Fig. 5 Effect of the humic acids concentration on the adsorption of  $\text{Am}(\text{III})$  on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

$\blacksquare$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{pH}=6.56$ ;  $\blacklozenge$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{pH}=6.83$

## 2.6 $\text{Am}(\text{III})$ 初始浓度对吸附的影响

改变  $\text{Am}(\text{III})$  的初始浓度 ( $4.4 \times 10^{-8} \sim 5.9 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ ), 考察了  $\text{Am}(\text{III})$  在铁氧化物

上的吸附, 结果示于图 6, 水相为 BS03 地下水。

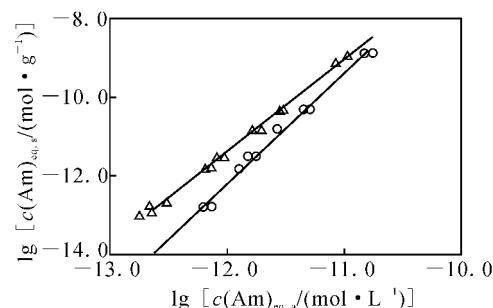
图 6  $\text{Am}(\text{III})$  在吸附材料上的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of  $\text{Am}(\text{III})$  on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  powder

$\triangle$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{pH}=6.43$ ;  $\circ$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{pH}=6.55$

$t=(25 \pm 1)^\circ\text{C}$

从图 6 可看出, 吸附平衡后, 水相中  $\text{Am}(\text{III})$  的浓度对数与对应固相中  $\text{Am}(\text{III})$  的浓度对数呈线性关系, 即  $\text{Am}(\text{III})$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上的吸附行为均可用 Freundlich 吸附等温式描述<sup>[18]</sup>, 符合  $\theta=k c_{\text{eq}}^n$  或  $\lg \theta=\lg k + n \lg c_{\text{eq}}$ , 所得直线拟合参数列入表 2。

表 2  $\text{Am}(\text{III})$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上吸附等温线的拟合结果

Table 2 Fitting results of adsorption of  $\text{Am}(\text{III})$  on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  powder

吸附材料 (Sorption materials)	$\lg k$	$n$	$r^2$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	16.81	2.35	0.994 2
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	21.56	2.82	0.989 6

## 2.7 离心管管壁吸附对测定参数的影响

实验过程中,通过 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和地下水的混合物,在加入 $^{241}\text{Am}$ (Ⅲ)溶液前,首先振荡24 h,一方面使其平衡,另一方面,在管壁上“镀”了一层 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ “薄膜”,避免了离心管管壁吸附对测定参数的影响。

## 3 结 论

$\text{Am}$ (Ⅲ)在 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 上的吸附分配比随水相pH值升高而增大,随水相中总 $\text{CO}_3^{2-}$ 浓度( $1.0 \times 10^{-3} \sim 0.2 \text{ mol/L}$ )增大而减小;水相中 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度( $1.0 \times 10^{-3} \sim 0.2 \text{ mol/L}$ )增大,不利于 $\text{Am}$ (Ⅲ)在 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 上的吸附,而对 $\text{Am}$ (Ⅲ)在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 上的吸附无明显影响;水相中腐殖酸浓度( $0.0 \sim 120.0 \text{ mg/L}$ )增大,对 $\text{Am}$ (Ⅲ)在 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 上的吸附有一定的影响; $\text{Am}$ (Ⅲ)在 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 上的吸附机理为界面配合,且可用Freundlich吸附等温式来描述。

## 参考文献:

- [1] 赵 欣. 地质环境中锕系元素水溶液化学研究进展[J]. 核科学与工程, 1997, 17(1): 65-74.
- [2] 王 驹, 张铁岭, 郑华铃, 等. 世界放射性废物地质处置[M]. 北京: 原子能出版社, 1999: 38.
- [3] Rees T F, Cleveland J M, Nash K L, et al. The Effect of Composition of Selected Groundwaters From the Basin and Range Province on Plutonium, Neptunium, and Americium Speciation[J]. Nucl Technol, 1984, 65: 131-137.
- [4] Cleveland J M, Rees T F, Nash K L. Plutonium, Americium, and Neptunium Speciation in Selected Groundwaters [J]. Nucl Technol, 1985, 69: 380-387.
- [5] 章英杰, 范显华, 苏锡光, 等.  $\text{Pu}$ 在铁及铁氧化物上的吸附行为研究[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(4): 193-197.
- [6] US Environmental Protection Agency. INTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: User Manual[M]. USA: HydroGeoLogic Inc and Allison Geoscience Consultants Inc, 1999.
- [7] Silva R J, Nitsche H. Actinide Environmental Chemistry[J]. Radiochim Acta, 1995, 70/71: 377-396.
- [8] Lieser K H. Radionuclides in the Geosphere: Sources, Mobility, Reactions in Natural Waters and Interactions With Solids[J]. Radiochim Acta, 1995, 70/71: 355-375.
- [9] Marmier N, Dumonceau J, Fromage F. Surface Complexation Modeling of  $\text{Yb}$ (Ⅲ) Sorption and Desorption on Hematite and Alumina[J]. J Contam Hydrol, 1997, 26: 159-167.
- [10] Marmier N, Delisée A, Fromage F. Surface Complexation Modeling of  $\text{Yb}$ (Ⅲ),  $\text{Ni}$ (Ⅱ), and  $\text{Cs}$ (I) Sorption on Magnetite[J]. J Colloid Interface Sci, 1999, 211: 54-60.
- [11] Stumpf S, Stumpf T, Dardenne K, et al. Sorption of  $\text{Am}$ (Ⅲ) Onto 6-Line-Ferrihydrite and Its Alteration Products: Investigations by EXAFS[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 3 522-3528.
- [12] Villalobos M, Leckie J O. Surface Complexation Modeling and FTIR Study of Carbonate Adsorption to Goethite[J]. J Colloid Interface Sci, 2001, 235: 15-32.
- [13] Appelo C A J, Van Der Weiden M J J, Tournassat C, et al. Surface Complexation of Ferrous Iron and Carbonate on Ferrihydrite and the Mobilization of Arsenic[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 3 096-3 103.
- [14] Choppin G R. Humics and Radionuclide Migration [J]. Radiochim Acta, 1988, 44/45: 23-28.
- [15] Olofsson U, Allard B. Complexes of Actinides With Naturally Occurring Organic Substances, SKBF-KBS-TR-83-09[R]. Sweden: Chalmers University of Technology, 1983.
- [16] Choppin G, Allard B. Complexes of Actinides With Naturally Occurring Organic Compounds [A] // Freeman A J, Keller C. The Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides. New York: Elsevier Science Publishers, 1985: 407-428.
- [17] 章英杰, 赵 欣, 魏连生, 等.  $\text{Am}$ (Ⅲ)与腐殖酸配位行为的研究[J]. 核化学与放射化学, 1998, 20(3): 103-110.
- [18] Stumm W, Morgan J J. Aquatic Chemistry[M]. 2nd. New York: John Wiley and Sons, 1981: 599-647.