

文章编号:0253-9950(2009)03-0179-07

离子强度、温度、pH 和腐殖酸浓度 对 Th(IV) 在凹凸棒石上吸附的影响

许君政¹, 范桥辉^{1, 2}, 白洪彬¹, 王冬林¹, 李 湛¹,
张茂林¹, 王祥科², 吴王锁^{1, *}

1. 兰州大学 放射化学与核环境研究所, 甘肃 兰州 730000;
2. 中国科学院 等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031

摘要:用静态批式的方法研究了 pH 值、离子强度、温度和腐殖酸浓度等因素对 Th(IV) 在凹凸棒石上的吸附、解吸的影响。结果表明, pH 值对 Th(IV) 在凹凸棒石上的吸附有显著影响, 而离子强度对吸附的影响却相对较弱; Th(IV) 在凹凸棒石表面的吸附主要通过内层络合形式进行, 而外层络合和离子交换只是微弱的作用; 当 pH=1.80 时, 富里酸(FA)和胡敏酸(HA)对吸附亦有促进作用; 升高温度有利于 Th(IV) 在凹凸棒石上的吸附, 通过热力学数据 ΔH^\ominus , ΔS^\ominus 和 ΔG^\ominus 分析发现, Th(IV) 在凹凸棒石上的吸附是一个吸热且自发的过程; 同时, Th(IV) 在凹凸棒石上的吸附过程是不可逆的。

关键词:凹凸棒石; Th(IV); 吸附; 解吸; 腐殖酸; 温度

中图分类号: O647.32 文献标志码: A

Effects of Ionic Strength, Temperature and Humic Substances Concentration on the Sorption of Th(IV) to Attapulgite

XU Jun-zheng¹, FAN Qiao-hui^{1, 2}, BAI Hong-bin¹, WANG Dong-lin¹, LI Zhan¹,
ZHANG Mao-lin¹, WANG Xiang-ke², WU Wang-suo^{1, *}

1. Radiochemistry Laboratory, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;
2. Institute of Plasma, Chinese Academy of Science, P. O. Box 1126, Hefei 230031, China

Abstract: The sorption of Th(IV) on attapulgite was studied as a function of pH, ionic strength, temperature and FA/HA concentration under ambient conditions using batch technique. The results indicate that sorption of Th(IV) on attapulgite is strongly dependent on pH values, and weakly dependent on ionic strength. The sorption of Th(IV) is mainly dominated by inner-sphere complexation, whereas outer-sphere complexation and ion exchange have little effect. FA and HA can enhance the sorption of Th(IV) on attapulgite. Sorption of Th(IV) increases with increasing temperature. Enthalpy (ΔH^\ominus), entropy (ΔS^\ominus) and Gibbs free energy (ΔG^\ominus) were calculated from experimental data. The results indicate that the sorption of Th(IV) on attapulgite is a spontaneous and endothermic process.

Key words: attapulgite; Th(IV); sorption; desorption; humic substances; temperature

收稿日期: 2007-09-26; 修订日期: 2009-01-05

基金项目: 国家自然科学基金人才培养基金资助项目(J0630962); 兰州市科技局基金资助项目(06-2-27)

作者简介: 许君政(1954—), 男, 陕西西安人, 工程师, 放射化学专业

* 通讯联系人: 吴王锁, E-mail: wuws@lzu.edu.cn

随着核能的广泛应用以及核电事业的大力发展,钍得到进一步的开发和利用,但由此产生的放射性污染不能忽视,特别是铀钍冶炼厂排放的含钍废水对环境造成严重的污染,因此研究放射性核素的吸附行为具有重要意义^[1-2]。目前,处理 Th(IV) 污染物主要是通过天然粘土和氧化物对其进行吸附、表面络合和沉淀等方法。Th(IV) 在粘土和氧化物上的吸附和解吸已经被研究得很深入,并且人们已采用离子交换、化学吸附、物理吸附、表面络合(内层络合和外层络合)和表面沉淀(外层沉淀和内层沉淀)等机理较好地解释了 Th(IV) 在粘土和氧化物表面的吸附解吸过程^[3-4]。

凹凸棒石是一种富含镁铝八面体的硅酸盐粘土矿物,具有链层状结构,晶体结构中存在大量的晶体孔道,并且由于 Mg^{2+} 对 Fe^{3+} , Al^{3+} 广泛的同晶置换作用而导致凹凸棒石的表面带有少量的永久性负电荷,因此凹凸棒石具有很强的物理和化学吸附能力^[5]。凹凸棒石在吸附剂、催化剂载体、食品添加剂、稠化剂、黏合剂、含重金属离子和有机污染物的废水处理等方面都已经得到广泛应用^[6-8],但在处理含 Th(IV) 等放射性废物方面的报道还很少见。本工作拟研究离子强度、温度、腐殖酸浓度(FA 和 HA)以及 pH 值等因素对 Th(IV) 在凹凸棒石上吸附的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

凹凸棒石粘土由兰州凯西科技公司提供;腐殖酸 FA 和 HA 提供单位和元素组成见文献^[3];其他试剂均为分析纯;实验中所用蒸馏水为二次蒸馏水。

标准 Th(IV) 的配置:称取 0.100 0 g 经 110 °C 烘干并置于干燥器中冷却至室温的二氧化钍于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸($V(HCl) : V(H_2O) = 1 : 1$),1 滴氢氟酸($V(HF) : V(H_2O) = 1 : 9$),低温加热至溶解完全并蒸发至 1 mL 左右,加 5 mL 盐酸($V(HCl) : V(H_2O) = 1 : 1$),继续蒸发至 1 mL 左右重复操作一次以赶尽氟离子。冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中稀释至刻度,混匀。此溶液 $\rho(Th(IV)) = 100 \text{ mg/L}$ 。移取 40 mL 100 mg/L 标准 Th(IV) 液至 100 mL 容量瓶,稀释至刻度,得 40 mg/L Th(IV) 溶液。

1.2 仪器

pH-3B 型精密 pH 计,AL204 型电光分析天平,天平感量为 0.000 01 g,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;722 型分光光度计,上海光谱仪器有限公司;D/max- γ B XRD 粉末衍射仪,日本理学电机公司;LG10-2.4A 型高速离心机,北京医用离心机厂;微量连续可调移液器,北京青云卓立精密设备有限公司。

1.3 实验方法

凹凸棒石活化:用 $w(HCl) = 5\%$ 的盐酸将凹凸棒石浸泡 30 h,用蒸馏水洗涤至无 Cl^- (用 0.01 mol/L 的 $AgNO_3$ 检测);在 105 °C 下烘 2 h,然后在 360 °C 煅烧 2 h 除去自由水和吸附水;将其在 360 °C 煅烧 2 h,冷却后粉碎筛分,取粒径小于 37 μm 的样品备用。该备用样品的比表面积为 115 m^2/g ^[9]。

吸附实验:依次向聚乙烯离心管中加入 1.8 mL 2 g/L 凹凸棒石粘土悬浮液、0.6 mL 1, 0.1, 0.01 mol/L $NaNO_3$ 来维持所需离子强度,振荡平衡 4 h。向体系中继续加入一定体积的 40 mg/L Th(IV) 离子溶液和二次蒸馏水,维持体系总体积为 6 mL。用极少量的 HNO_3 或 $NaOH$ 调节体系 pH 至所需值。当吸附达到平衡后,在 7 500 r/min 下离心 30 min,取一定体积的上清液,用分光光度法测定上清液中 Th^{4+} 的浓度。

HA 和 FA 的影响实验:依次向聚乙烯离心管中加入一定体积 50 mg/L FA 或 HA, 1.8 mL 2 g/L 凹凸棒石粘土悬浮液、0.6 mL 0.1 mol/L $NaNO_3$,加入 0.5 mL 二次蒸馏水,振荡平衡 24 h,向体系中继续加入 1.5 mL 40 mg/L Th^{4+} 溶液维持体系总体积 6 mL。用极少量的 HNO_3 或 $NaOH$ 调节体系 pH 至所需值。当震荡 24 h 吸附达到平衡后,在 7 500 r/min 下离心 30 min,取一定体积的上清液,用分光光度法测定上清液中 Th^{4+} 的浓度^[10]。

解吸实验:依次向聚乙烯离心管中加入一定体积的凹凸棒石粘土悬浮液(2 g/L)、 Th^{4+} 溶液等,用 $NaNO_3$ 调节离子强度,用极少量的 HNO_3 或 $NaOH$ 调节体系 pH 至所需值。当吸附达到平衡后,在 7 500 r/min 下离心 30 min,移去 3 mL 上清液。向剩余体系中加入离子强度 $I = 0.01 \text{ mol/L } NaNO_3$, $pH = 1.93$ 背景溶液,调节 $pH = 1.93$ 。振荡 48 h 后,测量上清液中 Th^{4+} 的浓度。

2 结果和讨论

2.1 XRD 分析

活化前后的凹凸棒石 XRD 分析图示于图 1。由图 1 可知,在 $2\theta = 8.34^\circ$, 27.49° , 35.01° , 42.6° 和 54.9° 处的峰没有发生明显的变化,说明凹凸棒石结构没有发生显著变化。劳厄公式:

$$2d\sin\theta = n\lambda. \quad (1)$$

式中, θ 为 X 光的入射角度($^\circ$), n 为衍射级数, d 为晶面间距(10^{-10} m), λ 为波长(nm)。Cao 等^[11]报道 $2\theta = 8.34^\circ$ 由晶面(001)衍射产生。根据劳厄公式可计算出凹凸棒石粘土在(001)晶面方向上的晶面间距 $d = 1.059$ nm,与文献报道相似。另外,凹凸棒石粘土的共生矿物蒙脱土和石英也被检测到,他们在图 1 中均被标出。

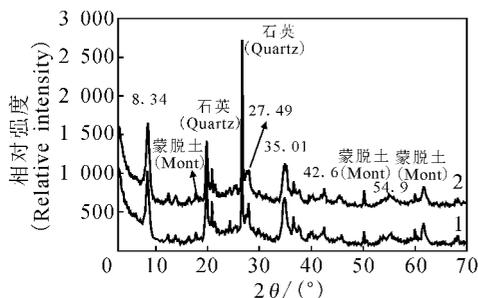


图 1 活化前后凹凸棒石粘土的 XRD 分析

Fig. 1 XRD of raw and activated attapulgite

1——凹凸棒石(Attapulgite),

2——活化的凹凸棒石(Activated attapulgite)

2.2 pH 值和离子强度对吸附的影响

Th(IV)在离子强度为零时的形态分布示于图 2。由图 2 可知,当 $\text{pH} \leq 2.5$ 时,约 70% 以上的 Th(IV) 以 Th^{4+} 形式存在,小于 30% 的以 $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ 存在;当 $\text{pH} \leq 3.0$ 时, Th^{4+} 和 $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ 分别约占 35.2% 和 45.5%,而 $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ 和 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 总量小于 0.3%;当 $\text{pH} \leq 4.0$, Th^{4+} 小于 1.81%, $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ 大约为 17.01%, $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ 小于 54.04%,而 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ 总量小于 13.57%;更高 pH 值条件下, $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 会产生 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 沉淀($K_{\text{sp}} = 2 \times 10^{-45}$),失去 1 个水分子或 2 个水分子形成 $\text{ThO}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}} = 5 \times 10^{-24}$) 或 ThO_2 沉淀。Östholms 等^[12]报道在 $p(\text{CO}_2) = 10132.5$ Pa 时, Th(IV) 的形态分布可以忽略 $\text{Th}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$ 和 $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ 两种形态。在本工作中 Th(IV) 的

初始浓度为 4.35×10^{-5} mol/L,在 $\text{pH} < 3.5$ 的体系中不会产生沉淀。

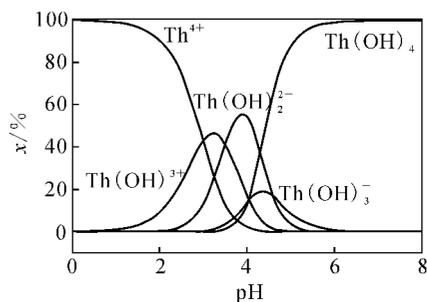


图 2 Th(IV)在水溶液中的形态分布

Fig. 2 The speciation of Th(IV) in aqueous solution

$I=0, t=20^\circ\text{C}$

体系 pH 和离子强度是金属离子在粘土或氧化物上吸附过程中的两个重要影响因素。在不同离子强度下, pH 值对 Th(IV) 在凹凸棒石上的吸附影响示于图 3。图 3(a)表明, Th(IV) 在凹凸棒石上的吸附受 pH 影响显著,受离子强度影响相对较小。随 pH 升高 $\lg K_d$ 迅速增大;当 $\text{pH} > 4$ 时, $\lg K_d$ 维持一个水平。由图 3(b)可知, c_e 随 pH 升高而迅速降低,最后维持一个平衡。 K_d 表达式如下:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \cdot \frac{V}{m}. \quad (2)$$

式中, c_0 表示 Th(IV) 的初始浓度, mol/L; q_e 表示 Th(IV) 在固相上的平衡浓度, mol/g; V 是体系的总体积, mL; m 表示凹凸棒石的质量, g; c_e , 平衡后液相 Th(IV) 的浓度, mol/L。由图 3(c)可知, c_e 与 q_e 在不同离子强度下都呈同一条直线的关系。因为不同离子强度下初始 Th(IV) 的浓度相等,所以可用以下方程表示两者之间的关系:

$$V \cdot c_0 = m \cdot q_e + V \cdot c_e. \quad (3)$$

方程(2)可以变形为:

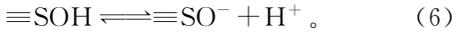
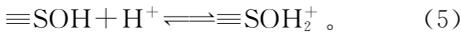
$$q_e = c_0 \cdot \frac{V}{m} - c_e \cdot \frac{V}{m}. \quad (4)$$

由于实验条件的恒定,在不同离子强度下, $c_e - q_e$ 直线的斜率 ($-V/m$) 和截距 ($c_0 V/m$) 都是相等的;所以不同离子强度下 $c_e - q_e$ 直线相互重合。根据 $c_e - q_e$ 实验点的线性拟合直线 $y = 7.18 \times 10^{-5} - 1.67x$, $r^2 = 1$, 可得斜率和截距分别为 -1.67 L/g 和 7.18×10^{-5} mol/g。结果与实验条件 $V/m = 1.67$ L/g, $c_0 = 4.3 \times 10^{-5}$ mol/L 一致。

实验结果与 Th(IV) 在蒙脱土^[3]、累托石^[13]

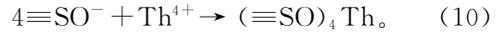
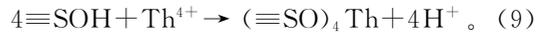
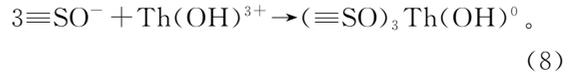
和赤铁矿^[7]上的吸附非常相似。pH 值对吸附作用影响强烈可能是因为 Th(IV) 与凹凸棒石发生络合吸附。离子强度对吸附影响较弱说明 Th(IV) 在凹凸棒石表面主要是形成了内层络合, 而外层络合和离子交换作用很弱。

在液相中, 凹凸棒石粘土表面可以发生质子化和去质子化的可逆反应:



因此凹凸棒石粘土表面位(正电基团, $\equiv\text{SOH}_2^+$; 中性基团, $\equiv\text{SOH}$; 负电基团, $\equiv\text{SO}^-$) 的浓度分

布随 pH 值不断变化。由图 3 可知, Th(IV) 也可能形成 $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ 而迅速吸附到粘土表面:



随 pH 升高, 凹凸棒石粘土表面主要形成 $\equiv\text{SO}^-$ 基团而带负电, Th(IV) 也会发生部分水解。吸附作用受 pH 的明显影响主要是发生了表面络合作用^[3, 7, 13]。

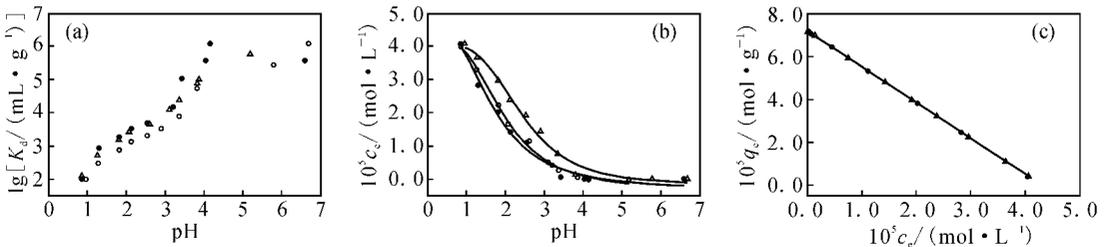


图 3 不同离子强度下 pH 对凹凸棒石吸附 Th(IV) 的影响

Fig. 3 Effect of pH on the sorption of Th(IV) to attapulgite under different ionic strength

$c_0 = 4.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $m/V = 0.6 \text{ g/L}$, $t = (20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho(\text{FA}/\text{HA}) = 13.3 \text{ mg/L}$

$I(\text{NaNO}_3)$, mol/L: ●—0.001, △—0.01, ○—0.1

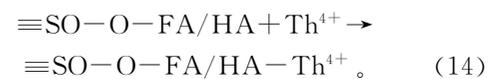
2.3 腐殖酸浓度对吸附的影响

吸附百分数(Y)计算如下^[10, 14]:

$$Y = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (11)$$

式中, c_0 , 体系 Th(IV) 的总浓度, mol/L; c_e , 吸附平衡后液相 Th(IV) 的浓度, mol/L。范桥辉等^[10]在研究不同 pH 值下 FA 和 HA 对 Th(IV) 在凹凸棒石上吸附影响时, 发现在 $\text{pH} < 3$ 时, FA 和 HA 对 Th(IV) 在凹凸棒石上的吸附有明显的促进作用; 在 $\text{pH} > 3$ 时, FA 和 HA 对吸附的影响较小。FA 和 HA 浓度对 Th(IV) 在凹凸棒石上吸附的影响示于图 4。由图 4 可知, Th(IV) 在凹凸棒石上的吸附百分数随 FA 和 HA 质量浓度增大而增大, 说明在 $\text{pH} = 1.8$ 时, HA 和 FA 对 Th(IV) 的吸附有很大的促进作用。腐殖酸对吸附的影响明显, 主要因为其分子含有大量的酚羟基和羧基等有利于吸附金属阳离子的基团^[3]。首先 FA 和 HA 吸附到凹凸棒石粘土表面, 增加了凹凸棒石粘土表面的负电密度, 由于 Th(IV) 与附着在凹凸棒石表面上的 FA/HA 发生了强络合作用和静电作用而促进 Th(IV) 的吸附。反应机

理如下^[3, 13, 15-16]:



大量的研究表明, 在金属离子-矿物颗粒-腐殖物质三元体系中, 金属离子在各相之间的分布在很大程度上取决于腐殖物质的分布情况, 特别是金属离子与腐殖质形成强配合物的时候。在酸性条件下, 腐殖质会在带正电的粘土表面发生很强的吸附作用, 从而增强金属离子在矿物质表面上的吸附; 但是在碱性条件下, 带负电的粘土表面与腐殖物质产生强的静电排斥作用而使得腐殖质游离在液相中, 液相中的腐殖质与金属阳离子形成络合物而降低金属离子在矿物质表面上的吸附^[15-16]。

2.4 吸附等温线

不同温度下 Th(IV) 在凹凸棒石上的吸附等温线示于图 5。实验条件为: $m/V = 0.6 \text{ g/L}$, $I =$

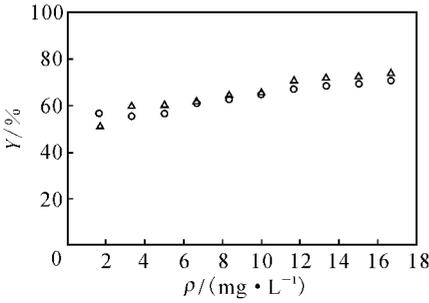


图 4 FA 和 HA 浓度对凹凸棒石吸附 Th(IV)的影响

Fig. 4 Effect of FA/HA concentration on the sorption of Th(IV) to attapulgite
 $m/V=0.6 \text{ g/L}$, $t=(20\pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$,
 $I=0.01 \text{ mol/L NaNO}_3$, $\text{pH}=1.80\pm 0.01$,
 $c_0=4.3\times 10^{-5} \text{ mol/L}$
 ○—FA, △—HA

0.01 mol/L NaNO₃, pH=2.50±0.01。分别采用 Langmuir, Freundlich 和 D-R (Dubini-Radushkevich)模型对实验数据进行拟合,以拟合的相关系数 r 作为评价标准。3 种模型表达式如下^[17]:

Langmuir 模型: $\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K^0}$ (15)

Freundlich 模型: $\lg q_e = \lg K_F + 1/n \lg c_e$ (16)

D-R 模型: $\lg q_e = \lg q_{\max} - \beta \varepsilon^2$ (17)

$\varepsilon = -RT \lg(1 + 1/c_e)$ (18)

$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$ (19)

式中, q_{\max} , 平衡时最大吸附容量, mol/g; K^0 , 吸附反应平衡常数; K_F , 吸附容量, mol¹⁻ⁿ · Lⁿ/g; n , Freundlich 模型常数; β , 平均吸附自由能活度

系数, mol²/kJ²; E , 平均吸附自由能(由溶液相转入吸附剂表面所引起的自由能变化), kJ/mol。

3 种模型的相关参数列入表 1。从图 5 和表 1 可以看出, Langmuir 模型最适合用来拟合 Th(IV)在凹凸棒石上的吸附。通过 Langmuir 和 D-R 模型的拟合结果得出凹凸棒石对 Th(IV)单层最大吸附容量约为 10⁻⁵~10⁻⁴ mol/g。从图 5(b)可看出在金属离子浓度较低时,温度对吸附的影响较大;而在高浓度的情况下,温度的影响相对较小。另外,通过公式(19)计算得出 Th(IV)在凹凸棒石上吸附的平均吸附自由能约为 19.71 kJ/mol。

2.5 温度的影响

温度是影响吸附的重要因素之一。根据不同温度下的吸附等温线可得到 Th(IV)在凹凸棒石上吸附的相关热力学函数 ΔH^\ominus , ΔS^\ominus 和 ΔG^\ominus , 计算公式参见文献^[17], 值列入表 2。

不同温度下的 $\ln K^0$ 值由 $\ln K_d$ 对 c_e 作图得一直线, 将 c_e 外推至 0 时所对应的 $\ln K_d$ 值即为 $\ln K^0$ 值。经计算得 3 种温度下的 $\ln K^0$ 分别为 3.45 (293.15 K), 3.71 (313.15 K) 和 3.47 (323.15 K)。由表 2 可知, $\Delta H^\ominus > 0$, 说明吸附过程主要是吸热过程。Th(IV)的吸附过程可分 2 步进行, 首先是水合钍离子脱水形成单一钍离子, 这是吸热反应; 然后钍离子与凹凸棒石表面发生络合作用, 这是放热反应。脱水的热效应大于络合作用的热效应, 所以整个吸附过程表现为吸热^[18]。另外, 由 $\Delta G^\ominus < 0$ 可知 Th(IV)在凹凸棒石上的吸附是自发的过程。

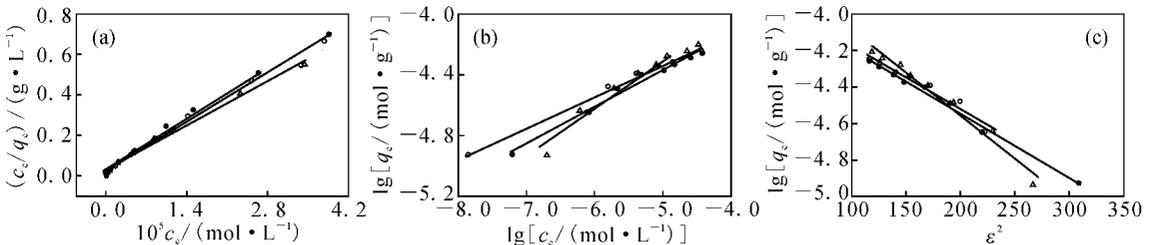


图 5 Th(IV)在凹凸棒石上吸附的 3 种吸附模型

Fig. 5 Three models of Th(IV) sorption on attapulgite
 (a)—Langmuir, (b)—Freundlich, (c)—D-R
 $t, \text{ }^\circ\text{C}$: ●—20, ○—40, △—50
 $m/V=0.6 \text{ g/L}$, $I=0.01 \text{ mol/L NaNO}_3$, $\text{pH}=2.50\pm 0.01$

表 1 Langmuir, Freundlich 和 D-R 模型相关参数
Table 1 Langmuir, Freundlich and D-R model parameters

T/K	Langmuir			Freundlich			D-R			
	$q_{\max}/$ (mol · g ⁻¹)	K^0	r	lg K_F	1/n	r	$q_{\max}/$ (mol · g ⁻¹)	K_{DR}	r	$\beta/(\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2})$
293.15	5.61×10^{-5}	31.47	0.996 8	-3.169 2	0.24	0.992 6	1.42×10^{-4}	3.51×10^{-3}	0.996 6	3.85
313.15	5.74×10^{-5}	40.77	0.998 0	-3.329 8	0.21	0.989 2	1.50×10^{-4}	3.47×10^{-3}	0.975 4	3.83
323.15	6.41×10^{-5}	31.98	0.997 1	-2.791 0	0.31	0.977 0	2.41×10^{-4}	4.68×10^{-3}	0.986 7	3.62

表 2 Th(IV)在凹凸棒石上的吸附热力学参数
Table 2 Thermodynamic data of Th(IV) sorption on attapulgite at different temperatures

T/K	$\Delta G^\ominus/$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta H^\ominus/$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S^\ominus/$ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
293.15	-8.41	1.724	34.57
313.15	-9.65	1.176	34.57
323.15	-9.31	1.861	34.57

2.6 Th(IV)在凹凸棒石上的解吸

Th(IV)在凹凸棒石上的吸附解吸等温线示于图 6。由图 6 可知,解吸等温线比吸附等温线要高,说明 Th(IV)在凹凸棒石上的吸附是不可逆过程。

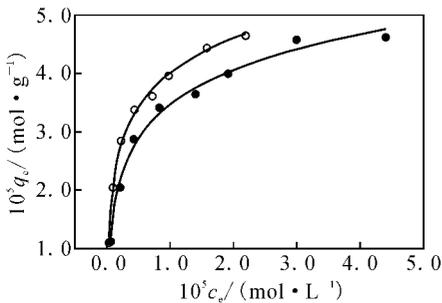


图 6 Th(IV)在凹凸棒石上的吸附解吸等温线
Fig. 6 Sorption and desorption isotherms of Th(IV) on attapulgite
 $m/V=0.6 \text{ g/L}$, $t=(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$,
 $I=0.01 \text{ mol/L NaNO}_3$, $\text{pH}=1.93 \pm 0.01$
●——吸附(Sorption), ○——解吸(Desorption)

3 结 论

(1) pH 值对 Th(IV) 在凹凸棒石上的吸附

有显著影响,而离子强度对吸附的影响却相对较弱;

(2) Th(IV)在凹凸棒石表面主要发生内层络合,当 $\text{pH}=1.80 \pm 0.01$ 时,腐殖酸 FA 和 HA 对吸附有很大的促进作用;

(3) Th(IV)在凹凸棒石上的吸附是自发吸热的过程,升高反应温度有利于 Th(IV) 在凹凸棒石上的吸附;

(4) 凹凸棒石对 Th(IV)的吸附是不可逆的过程。

参考文献:

[1] 丁国清,张茂林,吴王锁.几种有机物对 Al_2O_3 吸附 Eu(III)和 Am(III)的影响[J].核化学与放射化学,2006,28(4):240-243.
[2] 蔡龙飞,陈国树.凹凸棒石粘土动态法分离钍(IV)的研究[J].江西科学,2003,21:84-87.
[3] Xu D, Wang X K, Chen C L, et al. Influence of Soil Humic Acid and Fulvic Acid on Sorption of Thorium(IV) on MX-80 Bentonite[J]. Radiochim Acta, 2006, 94: 429-434.
[4] Reiller P, Casanova F, Moulin V. Influence of Addition Order and Contact Time on Thorium(IV) Retention by Hematite in the Presence of Humic Acids[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 1 641-1 648.
[5] 郑自立,宋绵新,易发成,等.中国坡缕石[M].北京:地质出版社,1997:33-34.
[6] 宋金如,龚冶湘,罗明标,等.凹凸棒石粘土吸附铀的性能研究及应用[J].华东地质学院学报,1998,21:265-272.
[7] Murray H H. Traditional and New Applications for Kaolin, Smectite, and Palygorskite: A General Overview[J]. Appl Clay Sci, 2000, 17: 207-211.
[8] Álvarez-Ayuso E, García-Sánchez A. Palygorskite as a Feasible Amendment to Stabilize Heavy Metal

- Polluted Soils[J]. Environ Pollut, 2003, 125: 337-344.
- [9] Gerstl Z, Bruno Y. Adsorption and Desorption of Parathion by Attapulgit as Affected by the Mineral Structure [J]. J Agric Food Chem, 1978, 26: 569-573.
- [10] Fan Q H, Wu W S, Song X P, et al. Effect of Humic Acid, Fulvic Acid, pH and Temperature on the Sorption-Desorption of Th(IV) on Attapulgit[J]. Radiochim Acta, 2008, 96: 159-165.
- [11] Cao E, Bryant R, Williams D J A. Electrochemical Properties of Na-Palygorskite[J]. J Colloids Interf Sci, 1996, 179: 143-150.
- [12] Östhols E, Bruno J, Grenthe I. On the Influence of Carbonate on Mineral Dissolution: III The Solubility of Microcrystalline ThO₂ in CO₂-H₂O Media[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 613-623.
- [13] Yu S M, Chen C L, Chang P P, et al. Adsorption of Th(IV) Onto Al-Pillared Hectorite: Effect of pH, Ionic Strength, Temperature, Soil Humic Acid and Fulvic Acid[J]. Applied Clay Sci, 2007, 38: 219-216.
- [14] Chen C L, Wang X K. Adsorption of Ni(II) From Aqueous Solution Using Oxidized Multiwall Carbon Nanotubes[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 9 144-9 149.
- [15] Wang X K, Chen C L, Du J Z, et al. Effect of pH and Aging Time on the Kinetic Dissociation of ²⁴³Am(III) From Humic Acid Coated γ -Al₂O₃: A Chelating Resin Exchange Study[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 7 084-7 088.
- [16] 王祥科,郑善良. 荧光衰减光谱法研究 Eu(III)在氧化铝表面的化学形态[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(2): 108-112.
- [17] Chen C L, Li X L, Zhao D L, et al. Adsorption Kinetic, Thermodynamic and Desorption Studies of Th(IV) on Oxidized Multi-Wall Carbon Nanotubes [J]. Colloids Surf, A: Physicochen Eng Aspects, 2007, 302: 449-454.
- [18] Shirvani M, Shaiatmadari H, Kalbasi M, et al. Sorption of Cadmium on Palygorskite, Sepiolite and Calcite: Equilibria and Organic Ligand Affected Kinetics[J]. Colloids Surf, A: Physicochen Eng Aspects, 2006, 287: 182-190.