

# 白云石与方沸石对 $\text{Sr}^{2+}$ 的吸附行为研究

董 阳<sup>1,2</sup>, 王慧琳<sup>2</sup>, 赵帅维<sup>1</sup>, 贺含毅<sup>2</sup>, 贾梅兰<sup>1</sup>, 刘 军<sup>2</sup>, 廖家莉<sup>2</sup>,  
杨吉军<sup>2</sup>, 杨远友<sup>2</sup>, 李洪辉<sup>1,\*</sup>, 刘 宁<sup>2</sup>

(1. 中国辐射防护研究院, 山西 太原 030006;

2. 四川大学 原子核科学技术研究所, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 四川 成都 610064)

**摘要:**采用静态实验法研究了黏土岩的组成矿物白云石和方沸石对 $\text{Sr}^{2+}$ 的吸附行为,考察了时间、初始pH值、初始浓度、离子强度以及腐殖酸对吸附的影响,并利用XRD、FT-IR和SEM对材料进行了表征。结果表明:两种材料均能有效吸附 $\text{Sr}^{2+}$ ,初始pH值升高会促进吸附,离子强度增大会抑制两种材料对 $\text{Sr}^{2+}$ 的吸附;吸附均在6d时达到平衡,吸附过程均符合准二级动力学模型,说明吸附均以化学吸附为主;随着 $\text{Sr}^{2+}$ 初始浓度的增加,白云石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 的吸附分配比呈先增加后降低的趋势,方沸石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 的吸附分配比不断降低;腐殖酸会抑制白云石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ ,对方沸石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 的过程略有促进;Langmuir和Freundlich模型拟合结果显示,白云石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 的吸附机理较为复杂,而 $\text{Sr}^{2+}$ 在方沸石上的吸附过程为单分子层吸附。上述结果可为高放废物地质处置的选址工作提供基础数据和参考。

**关键词:**白云石;方沸石; $\text{Sr}^{2+}$ ;吸附

中图分类号:TL93

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2018)11-1942-07

doi:10.7538/yzk.2018.youxian.0340

## Adsorption of $\text{Sr}^{2+}$ on Dolomite and Analcime

DONG Yang<sup>1,2</sup>, WANG Huilin<sup>2</sup>, ZHAO Shuaiwei<sup>1</sup>, HE Hanyi<sup>2</sup>, JIA Meilan<sup>1</sup>, LIU Jun<sup>2</sup>,  
LIAO Jiali<sup>2</sup>, YANG Jijun<sup>2</sup>, YANG Yuanyou<sup>2</sup>, LI Honghui<sup>1,\*</sup>, LIU Ning<sup>2</sup>

(1. China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China;

2. Institute of Nuclear Science and Technology, Key Laboratory of Radiation Physics and Technology, Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** The adsorption behavior and the effect of various experimental conditions on  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption on dolomite and analcime were investigated respectively with batch sorption method, and XRD, FT-IR and SEM were carried out. The results show that dolomite and analcime can adsorb  $\text{Sr}^{2+}$  effectively, and the adsorption increases with the increase of initial pH and decreases with the increase of ionic strength. The adsorption equilibrium both are achieved after 6 d. The adsorption processes both are well described by pseudo-second-order kinetics model, which indicates that the adsorption processes may be chemical adsorption. As the increase of the initial concentration of

收稿日期:2018-04-27;修回日期:2018-06-26

作者简介:董 阳(1993—),女,山东菏泽人,硕士研究生,核技术及应用专业

\* 通信作者:李洪辉,E-mail: yz2021hh@163.com

网络出版时间:2018-09-12;网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2044.TL.20180910.1530.008.html>

$\text{Sr}^{2+}$ , the  $K_d$  of  $\text{Sr}^{2+}$  on dolomite increases first and then decreases, and the  $K_d$  of  $\text{Sr}^{2+}$  on analcime decreases. With the increase of humic acid, the  $K_d$  of  $\text{Sr}^{2+}$  on dolomite decreases, but the  $K_d$  of  $\text{Sr}^{2+}$  on analcime increases slightly. Langmuir and Freundlich isotherm model results show that the adsorption mechanism of  $\text{Sr}^{2+}$  on dolomite is relatively complex, and it is monolayer for analcime. The results can provide basic data and reference for the site selection of high level waste.

**Key words:** dolomite; analcime;  $\text{Sr}^{2+}$ ; adsorption

国防科工委发布的《高放废物地质处置研究开发规划指南》<sup>[1]</sup>指出,除花岗岩外应重点考虑黏土岩作为处置库围岩的可行性。为尽早在我国建立安全可靠的高放废物处置库,下一步研究重点将包括黏土岩预选地段的筛选,以备我国高放废物地质处置库场址的最终选择<sup>[2]</sup>。尽管我国基于北山预选区花岗岩体已进行了放射性核素迁移<sup>[3]</sup>、水溶液化学、缓冲/回填材料对核素吸附<sup>[4]</sup>等大量实验研究,此外还有金属氧化物材料<sup>[5]</sup>,如四氧化三铁基纳米材料<sup>[6]</sup>等对放射性核素吸附的研究。但由于其与黏土岩存在较大的本征差异<sup>[7]</sup>,其相关实验数据并不能完全准确描述黏土岩中关键核素的化学行为。因此,实时开展放射性核素在黏土岩介质中的吸附行为和机理研究极为必要。

此外,考虑到黏土岩矿物组成复杂,黏土岩组分构成比例不同时,其对核素化学行为的影响可能会不同。因此,分别研究黏土岩主要矿物组分对放射性核素的吸附行为规律与机理,有助于更全面、深入地认识放射性核素在黏土岩介质中的迁移规律。胡海洋<sup>[7]</sup>的研究表明,黏土岩中白云石、方沸石含量较高。其中,白云石已广泛应用于环境中重金属离子的吸附,方沸石则具有良好的离子交换能力。

$^{90}\text{Sr}$  ( $T_{1/2} = 28.6 \text{ a}$ ) 是  $^{235}\text{U}$  的主要裂变产物,人一旦受到其射线照射,或吸入/食入,组织细胞会遭到破坏。 $^{90}\text{Sr}$  在溶液中的溶解度大,易迁移至生物圈,在高放废物处置中受到特别关注。本文采用稳定 Sr 代替  $^{90}\text{Sr}$ , 利用静态实验方法对比研究黏土岩主要组分白云石、方沸石对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附行为规律,如时间、初始 pH 值、初始浓度、离子强度以及腐殖酸对白云石、方沸石对  $\text{Sr}^{2+}$  吸附行为的影响,并通过仪器分析方法对白云石、方沸石吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的机理进行初步探讨,以确定黏土岩组分矿物中对黏土岩的吸附能

力具有主要贡献的矿物类型,为高放废物地质处置库的选址和安全评价提供参考和基础数据。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂与仪器

白云石,产自河北省。方沸石参照文献<sup>[8]</sup>的方法合成。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ ,分析纯,购自成都科龙化工试剂厂。

OPTIMA 8000 型 ICP-OES,美国 PerkinElmer 公司;TDL-5-A 离心机,上海安亭科学仪器厂;pHs-3C 精密 pH 计,上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂;SHA-2A 型恒温冷冻水浴振荡器,江苏金坛市天竞实验仪器厂。

### 1.2 材料表征

白云石和方沸石的晶型结构采用 DX-2700X 射线衍射仪(XRD)进行分析,分析条件为: $\text{Cu}$  靶  $K_\alpha$  射线,扫描角度为  $5^\circ \sim 70^\circ$ 。白云石和方沸石的表面形貌通过 S-4800 型扫描电镜(SEM)观察。白云石和方沸石表面的官能团利用 Nicolet 6700 傅里叶变换-红外光谱(FT-IR)进行表征。

### 1.3 吸附实验

将 25 mL 一定浓度的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液加入到 50 mL 锥形瓶中,并用  $\text{NaOH}$ 、 $\text{HNO}_3$  调节溶液的 pH 值。将一定质量的白云石、方沸石分别加入  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液中,在恒温振荡器上以 150 r/min 的转速振荡一定时间后,以 10 000 r/min 的转速离心分离,用 ICP-OES 测量上清液中的  $\text{Sr}^{2+}$  浓度。

### 1.4 数据处理

分析吸附前后溶液中  $\text{Sr}^{2+}$  的含量,按式(1)计算吸附分配比  $K_d$  (mL/g):

$$K_d = \frac{(c_0 - c_t)V}{c_t m} \quad (1)$$

按式(2)计算平衡吸附量  $q_c$  (mg/kg):

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

其中： $c_0$  和  $c_e$  分别为吸附前和吸附平衡后溶液中  $\text{Sr}^{2+}$  的浓度，mg/L； $c_t$  为  $t$  时刻溶液中  $\text{Sr}^{2+}$  的浓度，mg/L； $V$  为溶液体积，mL； $m$  为吸附剂质量，g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 白云石和方沸石的 SEM 和 EDS 分析

白云石、方沸石的 SEM 和 EDS 结果示于图 1。由图 1a、b 可看出，白云石由 Ca、Mg、C、O 4 种元素组成，与文献[9]报道的白云石主要是由  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  组成相符。由图 1c、d 可看出，方沸石是含水的钠铝硅酸盐，主要由 Na、Si、Al、O 4 种元素组成。此外，还可看出方沸石晶体外观为平滑规整的多面体，其晶粒分散均匀、杂质少、结晶度高。

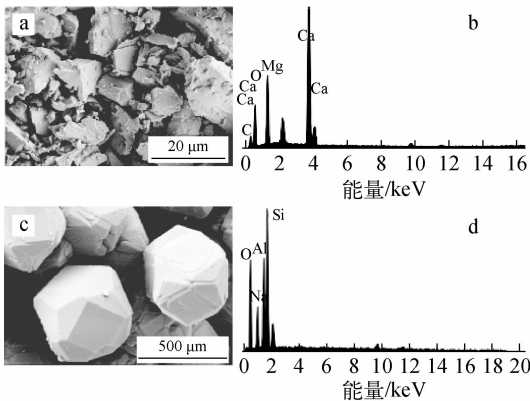


图 1 白云石(a,b)和方沸石(c,d)的 SEM 图像和 EDS 谱  
Fig. 1 SEM image and EDS spectrum of dolomite (a, b) and analcime (c, d)

### 2.2 白云石、方沸石对 $\text{Sr}^{2+}$ 的吸附行为

#### 1) 初始 pH 值对吸附的影响

在室温 (25 °C)、 $\text{Sr}^{2+}$  初始浓度 50 mg/L、白云石和方沸石用量分别为 0.5 g 和 0.1 g、 $t=6$  d 条件下，改变初始 pH 值，考察初始 pH 值对吸附的影响，并对比吸附前后 pH 值的变化，分析其对吸附可能产生的影响，结果示于图 2，吸附前后 pH 值的变化列于表 1。由图 2 和表 1 可看出，随着初始 pH 值的升高，白云石、方沸石的吸附分配比逐渐增加，同时吸附后溶液的 pH 值多有不同程度的增大。参考

Pehlivan 等<sup>[10]</sup> 研究白云石吸附  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的结果，白云石对金属离子的吸附机制主要为层间阳离子交换作用和矿物表面吸附位点的吸附作用。同时，方沸石是含水的钠硅铝酸盐，阳离子交换能力强<sup>[11]</sup>。在本研究中，一方面在低 pH 值下， $\text{H}^+$  与  $\text{Sr}^{2+}$  有竞争吸附作用，所以吸附分配比稍低；在高 pH 值下， $\text{Sr}^{2+}$  的交换或络合作用明显增强，因此吸附分配比也相应增大。结合白云石和方沸石的成分分析，推测该吸附过程中可能有矿物组成离子被交换进入溶液，交换下来的离子影响着溶液的 pH 值，使 pH 值增大。而从表 1 可看出，白云石和方沸石成分的不同也使 pH 值的变化量略有差别。考虑到我国黏土岩高含量地区的环境因素，本文选择初始 pH=8.0 完成其他条件对白云石、方沸石吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的影响。

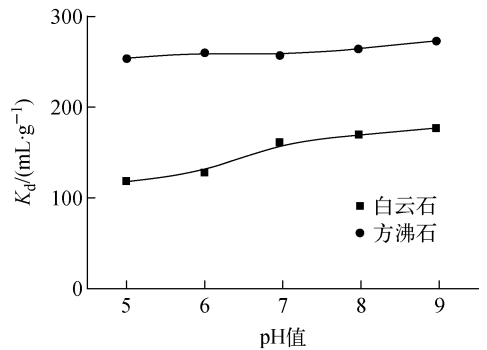


图 2 初始 pH 值对吸附的影响

Fig. 2 Effect of initial pH on adsorption

表 1 吸附前后溶液 pH 值的变化

Table 1 pH of solution before and after adsorption

吸附剂	pH 值		吸附剂	pH 值	
	吸附前	吸附后		吸附前	吸附后
白云石	4.98	8.13	方沸石	4.98	7.07
	6.04	8.35		6.04	7.41
	7.02	8.50		7.02	8.76
	8.02	8.62		8.02	8.88
	8.96	8.96		8.96	8.78

#### 2) 时间对吸附的影响

pH 值条件实验中的其他条件不变，固定初始 pH=8.0，改变吸附时间，考察其对吸附的影响，结果示于图 3。由图 3 可见，随着时间的增加，白云石和方沸石的吸附分配比均在不断增加，并趋于平衡，平衡时间约为 6 d。为保

证吸附反应达到平衡,在后续实验中选择的反应时间均为 6 d。

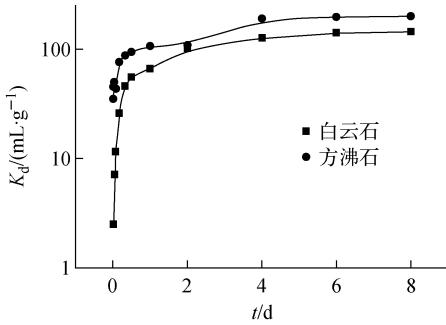


图 3 时间对吸附的影响

Fig. 3 Effect of time on adsorption

### 3) Sr<sup>2+</sup> 初始浓度对吸附的影响

pH 值条件实验中的其他条件不变,固定初始 pH=8.0,改变 Sr<sup>2+</sup> 初始浓度,考察其对吸附的影响,结果示于图 4。由图 4 可看出,白云石的吸附分配比随 Sr<sup>2+</sup> 初始浓度的增加呈先增加后降低的趋势,方沸石的吸附分配比则逐渐下降。Sr<sup>2+</sup> 初始浓度小于 50 mg/L 时,白云石的吸附分配比小于方沸石的;Sr<sup>2+</sup> 初始浓度大于 50 mg/L 时,白云石的吸附分配比大于方沸石的。由此可知,白云石对高浓度的 Sr<sup>2+</sup> 有较好的吸附性能,方沸石对较低浓度的 Sr<sup>2+</sup> 有较好的吸附性能。据此可推测白云石吸附 Sr<sup>2+</sup> 可能是以矿物表面吸附位点的吸附作用为主,而方沸石则主要是通过离子交换提供吸附位点。

### 4) 离子强度对吸附的影响

地下水中的含盐量在不同的实际环境中差别很大,因此考察离子强度对吸附的影响具有

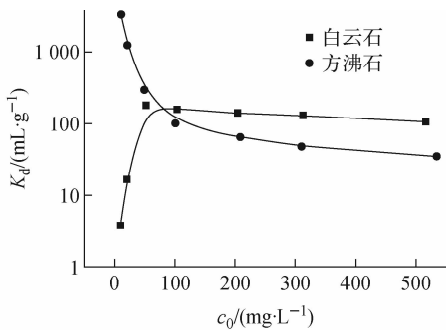


图 4 Sr<sup>2+</sup> 初始浓度对吸附的影响

Fig. 4 Effect of initial concentration of Sr<sup>2+</sup> on adsorption

十分重要的意义。本文在  $t=6\text{ d}$ 、 $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ 、初始  $\text{pH}=8.0$ 、 $c_0(\text{Sr}^{2+})=50\text{ mg/L}$ 、 $m(\text{白云石})=0.5\text{ g}$ 、 $m(\text{方沸石})=0.1\text{ g}$  条件下,在  $c_{\text{NaNO}_3}=0.01\sim 0.2\text{ mol/L}$  范围内考察离子强度对白云石、方沸石吸附 Sr<sup>2+</sup> 的影响,结果示于图 5。由图 5 可知,随着 NaNO<sub>3</sub> 浓度的升高,白云石和方沸石的吸附分配比均不断降低,说明离子强度升高会抑制两种材料吸附 Sr<sup>2+</sup>。一般地,外层配位反应和离子交换作用受离子强度的影响较大<sup>[12]</sup>。说明两种材料吸附 Sr<sup>2+</sup> 的过程中存在离子交换或表面配位作用,与前文初始 pH 值和初始 Sr<sup>2+</sup> 浓度的影响分析结果一致。

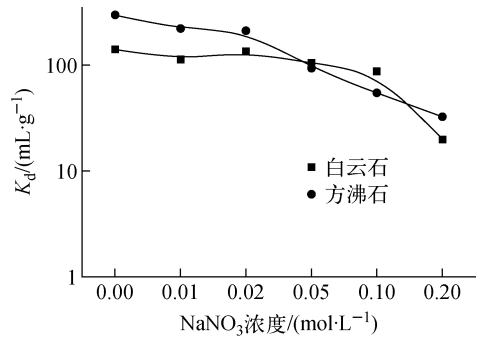


图 5 离子强度对吸附的影响

Fig. 5 Effect of ionic strength on adsorption

### 5) 腐殖酸对吸附的影响

自然环境中含有一定量以腐殖酸形式存在的天然有机物,腐殖酸的存在对放射性核素的吸附、迁移行为有极大的影响。一般而言,腐殖酸主要通过以下方式影响金属离子在环境中的行为:腐殖酸与吸附剂表面作用,改变吸附剂表面形貌、吸附位点;腐殖酸与金属离子发生络合,改变金属离子的存在形态<sup>[13]</sup>。

本文在  $t=6\text{ d}$ 、 $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ 、初始  $\text{pH}=8.0$ 、 $c_0(\text{Sr}^{2+})=50\text{ mg/L}$ 、 $m(\text{白云石})=0.5\text{ g}$ 、 $m(\text{方沸石})=0.1\text{ g}$  条件下,考察腐殖酸浓度(2~20 mg/L)对吸附的影响,结果示于图 6。从图 6 可看出,随着腐殖酸浓度的增加,白云石的吸附分配比迅速降低,这是因为腐殖酸改变了白云石的表面形貌,使吸附 Sr<sup>2+</sup> 的吸附位点减少。随着腐殖酸浓度的增加,方沸石的吸附分配比略有增加,这是因为腐殖酸并不会改变方沸石的表面形貌,因此吸附分配比保持在较高的水平。

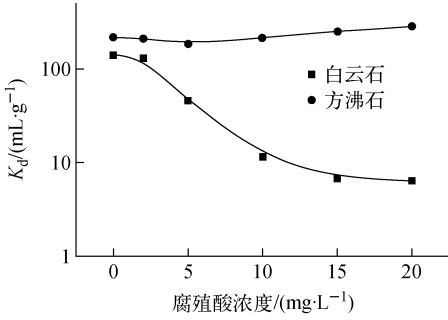


图6 腐殖酸对吸附的影响

Fig. 6 Effect of humic acid on adsorption

### 2.3 吸附机理初探

#### 1) 动力学分析

为进一步了解白云石、方沸石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 的动力学过程,分别用准一级、准二级动力学模型描述白云石、方沸石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 的扩散方式和吸附速率控制方式。

准一级动力学模型为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

表2 动力学模型拟合参数

Table 2 Fitting parameter of kinetics model

吸附剂	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$
白云石	1.014 4	$2.824 5 \times 10^{-4}$	0.867 8	1.976 4	$1.488 2 \times 10^{-3}$	0.999 5
方沸石	3.569 9	$2.278 6 \times 10^{-4}$	0.917 9	5.716 6	$4.808 1 \times 10^{-4}$	0.990 5

#### 2) 热力学解析

为进一步确定白云石、方沸石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 的吸附规律,对 $\text{Sr}^{2+}$ 在白云石、方沸石上的吸附行为进行Langmuir、Freundlich等温线拟合。

Langmuir模型为:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_L b_L} + \frac{c_e}{q_L} \quad (5)$$

Freundlich模型为:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln c_e \quad (6)$$

式中: $q_L$ 为Langmuir理论饱和吸附量,mg/g; $b_L$ 为吸附作用的平衡常数,L/mg; $1/n_F$ 与吸附剂-吸附质之间的亲和力有关; $K_F$ 与亲和力和吸附量有关。

Langmuir和Freundlich模型的拟合参数列于表3。从表3可看出,白云石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 的过程符合Langmuir和Freundlich模型;Lang-

准二级动力学模型为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

式中: $t$ 为吸附作用时间,min; $q_t$ 为 $t$ 时刻的吸附量,mg/g; $k_1$ 为准一级吸附速率常数, $\text{min}^{-1}$ ; $k_2$ 为准二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

准一级、准二级动力学模型的拟合结果列于表2。准一级动力学模型基于假定吸附受扩散步骤控制,准二级动力学模型是基于假定吸附速率由吸附剂表面未被占有的吸附空位数的平方值决定的,吸附过程受化学吸附机理的控制。从表2可见,准二级动力学模型可较好地描述 $\text{Sr}^{2+}$ 在白云石和方沸石上的吸附过程( $R^2 > 0.99$ )。结合前文的分析,白云石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 主要是离子交换和表面吸附,方沸石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 只要是以离子交换作用为主。离子交换和吸附剂表面配位均属于化学吸附的范畴,由此推测白云石、方沸石对 $\text{Sr}^{2+}$ 的吸附均以化学吸附为主。

muir模型可很好地描述 $\text{Sr}^{2+}$ 在方沸石上的吸附过程,相关系数 $R^2 > 0.99$ 。Langmuir模型主要假设吸附质在吸附剂固体表面是单分子层吸附,表面上各吸附位置分布均匀;Freundlich模型是用来描述非均相吸附体系的经验模型,若固体表面是不均匀的,交换吸附平衡常数将与表面覆盖度有关。综上所述, $\text{Sr}^{2+}$ 在方沸石上的吸附为单分子层吸附,属于化学吸附;而白云石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 的机理较复杂,属于离子交换、表面络合等多种吸附行为的综合表现。

#### 3) 白云石、方沸石吸附前后的XRD表征

白云石和方沸石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 前后的XRD谱示于图7。对比白云石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 前后的XRD谱,白云石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 后形成了 $\text{SrCO}_3$ 的衍射峰,说明白云石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 主要是白云石中的碳酸根起作用。结合前文pH值、离子强度对白云石吸附 $\text{Sr}^{2+}$ 的影响的实验结果可知,白云石

表 3 Langmuir、Freundlich 模型拟合参数  
Table 3 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_L / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R^2$	$K_F / ((\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n})$	$n_F$	$R^2$
白云石	50.428 6	0.003 4	0.988 1	0.351 0	1.321 8	0.998 3
方沸石	7.142 3	0.865 5	0.999 7	3.157 7	5.376 1	0.882 0

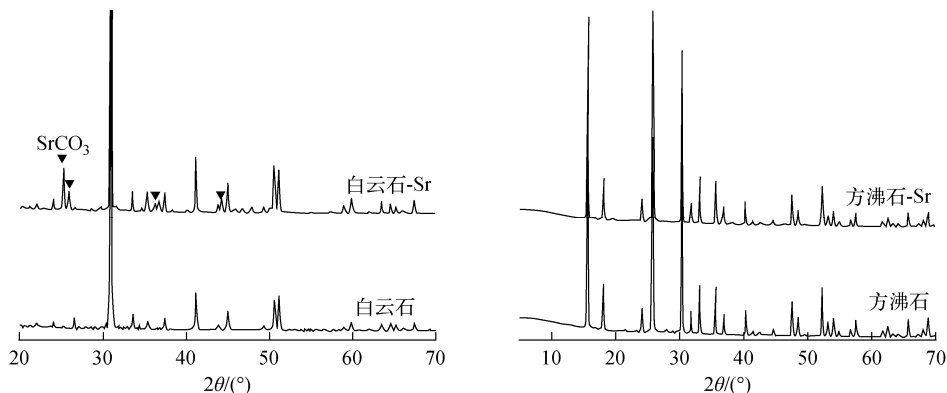


图 7 白云石和方沸石吸附 Sr<sup>2+</sup> 前后的 XRD 谱

Fig. 7 XRD pattern of dolomite and analcime before and after Sr<sup>2+</sup> adsorption

吸附 Sr<sup>2+</sup> 主要是白云石表面吸附位点的吸附作用。方沸石吸附 Sr<sup>2+</sup> 前后的 XRD 谱中,各衍射峰的位置和相对强度均与标准卡 PDF # 41-1478 一致,该物质化学式为 NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O,物相为方沸石相 Analcime-C。对比方沸石吸附 Sr<sup>2+</sup> 前后的图谱发现,衍射峰的位置和强度几乎无变化,说明方沸石吸附 Sr<sup>2+</sup> 后其晶体结构未发生明显变化。

4) 白云石、方沸石吸附前后的 FT-IR 谱

白云石和方沸石吸附 Sr<sup>2+</sup> 前后的 FT-IR 谱示于图 8。从白云石的 FT-IR 谱可看出,白云石在 1 438 cm<sup>-1</sup> 处有 1 个强的吸收峰,是

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的不对称伸缩振动峰; 3 020、2 627、728 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是白云石中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 特有的吸收峰<sup>[14]</sup>,说明白云石中含有大量的碳酸根。对比白云石吸附 Sr<sup>2+</sup> 前后的 FT-IR 谱可知,主要变化是白云石吸附 Sr<sup>2+</sup> 后在 1 072、856、706 cm<sup>-1</sup> 处出现了新的吸收峰,这 3 个吸收峰均为 SrCO<sub>3</sub> 的特征峰,说明白云石吸附 Sr<sup>2+</sup> 后形成了 SrCO<sub>3</sub>,与 XRD 表征结果一致。从方沸石的 FT-IR 谱可看出,方沸石在 3 620 cm<sup>-1</sup> 和 1 647 cm<sup>-1</sup> 处为羟基之间的伸缩振动峰及吸附水的弯曲振动峰,1 022 cm<sup>-1</sup> 和 741 cm<sup>-1</sup> 处分别是 T—O(T=Al, Si) 的对称、不对称伸缩振

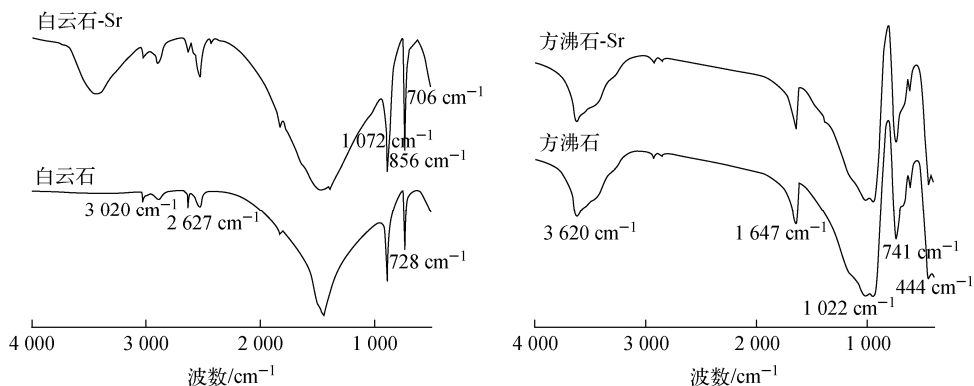


图 8 白云石和方沸石吸附 Sr<sup>2+</sup> 前后的 FT-IR 谱

Fig. 8 FT-IR spectra of dolomite and analcime before and after Sr<sup>2+</sup> adsorption

动峰,  $444\text{ cm}^{-1}$ 处是 T—O—T(T=Al, Si)的吸收峰。对比方沸石吸附  $\text{Sr}^{2+}$  前后的 FT-IR 谱可知, 方沸石吸附  $\text{Sr}^{2+}$  前后的 FT-IR 谱未发生明显变化, 与 XRD 表征结果一致。

### 3 结论

通过白云石、方沸石对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附行为研究可知: 两种材料对  $\text{Sr}^{2+}$  均有较好的吸附效果, 说明白云石、方沸石对黏土岩的吸附能力均有较大贡献; 初始 pH 值升高会促进吸附; 离子强度增加均会抑制吸附, 吸附平衡时间均为 6 d, 化学吸附为其主要吸附机制; 白云石吸附  $\text{Sr}^{2+}$  过程中会形成  $\text{SrCO}_3$ , 方沸石吸附  $\text{Sr}^{2+}$  后并没有出现新的物相; 白云石吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附分配比随  $\text{Sr}^{2+}$  初始浓度的增加先增加后降低, 方沸石吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附分配比随  $\text{Sr}^{2+}$  初始浓度的增加而降低; 腐殖酸浓度增加会使白云石吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附分配比迅速降低, 而方沸石吸附  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附分配比略有增加; 白云石吸附  $\text{Sr}^{2+}$  符合 Langmuir 和 Freundlich 模型,  $\text{Sr}^{2+}$  在方沸石上的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附行为。

### 参考文献:

[1] 国防科学技术工业委员会, 科学技术部, 国家环境保护总局. 高放废物地质处置研究开发规划指南[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 科学技术部, 国家环境保护总局, 2006.

[2] 郑华铃, 傅冰骏, 范显华, 等. 建议我国重点研究黏土岩处置库预选场址[J]. 辐射防护, 2007, 27(2): 92-98.  
ZHENG Hualing, FU Bingjun, FAN Xianhua, et al. Focusing on clay formation as host media of HLW geological disposal in china[J]. Radiation Protection, 2007, 27(2): 92-98(in Chinese).

[3] WEN Ruiyuan, GAO Hongcheng, WANG Xiangyun, et al. Diffusion of fission fragment nuclides in granite[J]. Radiochimica Acta, 1997, 76(3): 137-142.

[4] ZENG J. Sorption of radionuclides technetium and iodine on minerals[J]. Radiochimica Acta, 1988, 44-45(1): 143-146.

[5] 庞宏伟, 王祥学, 姚文, 等. 金属氧化物材料对放射性核素的去除及机理研究[J]. 中国科学: 化学, 2018, 48(1): 58-73.  
PANG Hongwei, WANG Xiangxue, YAO Wen,

et al. Removal of radionuclides by metal oxide materials and mechanism research[J]. Scientia Sinica Chimica, 2018, 48(1): 58-73(in Chinese).

[6] 杨姗也, 王祥学, 陈中山, 等. 四氧化三铁基纳米材料制备及对放射性元素和重金属离子的去除[J]. 化学进展, 2018, 30(2/3): 225-242.  
YANG Shanye, WANG Xiangxue, CHEN Zhongshan, et al. Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -based nanomaterials and their application in the removal of radionuclides and heavy metal ions[J]. Progress in Chemistry, 2018, 30(2/3): 225-242(in Chinese).

[7] 胡海洋. 内蒙古塔木素地区粘土岩力学特性研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2014.

[8] 齐长林, 张卫民, 王晓琦, 等. 方沸石的水热合成及其对水溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附[J]. 济南大学学报: 自然科学版, 2013, 27(1): 59-62.  
QI Changlin, ZHANG Weimin, WANG Xiaoqi, et al. Hydrothermal synthesis of analcime and its adsorption behavior for  $\text{Pb}^{2+}$  in aqueous solution[J]. Journal of University of Jinan: Science and Technology, 2013, 27(1): 59-62(in Chinese).

[9] AYOUB G M, MEHAWAJ M. Adsorption of arsenate on untreated dolomite powder[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148(1-2): 259-266.

[10] PEHLIVAN E, ÖZKAN A M, DINC S, et al. Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ion on dolomite powder[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1-3): 1 044-1 049.

[11] DYER A, TANGKAWANIT S, RANGSRIWATANANON K. Exchange diffusion of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  into analcime synthesized from perlite[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2004, 75: 273-279.

[12] ZHAO D, WANG X, YANG S, et al. Impact of water quality parameters on the sorption of U(VI) onto hematite[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2012, 103(1): 20-29.

[13] 李颖. 水体中重金属、腐殖酸和粘土颗粒物之间的相互作用研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.

[14] JI J, GE Y, BALSAM W, et al. Rapid identification of dolomite using a fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308[J]. Marine Geology, 2009, 258(1): 60-68.