

稀土工业污染土壤对外源钍的吸附行为研究

郭鹏然^{1,3}, 贾晓宇², 段太成², 仇荣亮¹, 陈杭亭^{2*}

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510725; 2. 中国科学院长春应用化学研究所电分析国家重点实验室, 长春 130022; 3. 中国广州分析测试中心广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广州 510070)

摘要:研究了外源钍在土壤上的吸附行为并评估其对土壤的污染风险. 通过静态吸附解吸实验考察土壤样品对不同量外源钍的吸附容量、吸附平衡时间、分配系数和解吸能力. 土壤样品对外源钍有很强的吸附能力, 在吸附平衡时吸附百分比均大于92%, 而解吸率均小于5%; 钍在土壤溶液中分配系数最高可达 10^4 以上; 吸附容量和平衡时间与土壤性质有关. 吸附实验结果表明, 可用 Freundlich 吸附等温式和 Elovich 方程分别描述土壤样品对钍吸附的热力学行为($r \geq 0.9167$)和动力学过程($R^2 \geq 0.8980$). 较佳的拟合结果表明, 土壤样品对外源钍的吸附是非线性物理化学吸附, 吸附反应速率受钍在土壤表面和矿物内层扩散影响. 采用形态连续萃取法分析外源钍在土壤上吸附后的赋存形态. 由钍形态萃取结果, 少量外源钍($10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)进入土壤后主要以不稳定非残留态存在, 其含量在58%以上; 随着外源钍量增加, 钍非残留态量增加, 同时更多外源钍迁移到稳定残留态.

关键词: 土壤; 钍; 吸附; 形态; 连续萃取

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-3060-07

Adsorption Behavior of Exogenous Thorium on Soil Contaminated by Rare Earth Industries

GUO Peng-ran^{1,3}, JIA Xiao-yu², DUAN Tai-cheng², QIU Rong-liang¹, CHEN Hang-ting²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China; 2. State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals, China National Analytical Center (Guangzhou), Guangzhou 510070, China)

Abstract: The adsorption behavior of exogenous thorium on soil was studied to evaluate the contaminated risk on soil. The adsorption capacity, equilibrium time, distribution coefficient and desorption ability were investigated by the experiments of static adsorption. The strong adsorption ability of exogenous thorium on soil samples was observed by high adsorption ratio ($> 92\%$) and low desorption ratio ($< 5\%$) in equilibrium, and the biggest distribution coefficient was over 10^4 . The adsorption capacity and equilibrium time were related to soil properties. According to the results of adsorption, Freundlich equation ($r \geq 0.9167$) and Elovich equation ($R^2 \geq 0.8980$) were primarily fit for describing the thermodynamics and kinetics of the adsorption of exogenous thorium on soil samples, respectively, which indicated that the adsorption was belonged to the nonlinear adsorption, and was affected by the diffusion of thorium on soil surface and in mineral interbed. Sequential extraction procedure was employed to evaluate the bound fractions of exogenous thorium adsorbed on soil samples. Based on the extracted results of thorium fractions, exogenous thorium was presented in the labile nonresidual fractions (over 58%) at the low initial concentration ($10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), and nonresidual fractions enhanced with the increase of the initial amount, meanwhile more exogenous thorium was transferred to the stable residual fractions.

Key words: soil; thorium; adsorption; speciation; sequential extraction

我国包头稀土矿中伴生有大量放射性钍, 在稀土矿冶炼工艺中, 每年产生大量含钍废水和含钍废渣^[1]. 含钍废水直接排放和含钍废渣集中堆放, 会导致钍向周边环境扩散迁移, 进入土壤和地下水源, 对稀土工业区生态环境造成了污染^[2].

土壤溶液中存在一定量悬浮物质及胶粒, 表面具有丰富的离子交换基团或电荷, 能够吸附可溶性外源放射性物质, 从而阻滞放射性物质进入地下水而污染水源, 土壤吸附和保留的放射性物质可通过植物提取进行修复. 国内外对放射性核素在特定矿

物和氧化物上的吸附研究报道较多^[3-7], 而在土壤对放射性核素吸附行为这方面研究开展较少. 本研究采用静态吸附和连续提取法评估土壤样品对外源钍的吸附能力, 模拟了土壤样品吸附钍的热力学行为和动力学过程, 并考察了外源钍在土壤上吸附后的赋存形态, 以期评价和控制外源钍对土壤的污

收稿日期: 2008-11-07; 修订日期: 2009-02-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(20677057, 20605021)

作者简介: 郭鹏然(1979~), 男, 博士, 主要研究方向为污染物环境化学行为与整合修复, E-mail: guopengran@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: htchen@ciac.jl.cn

染提供实验和理论依据.

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集与土壤性质测定

土壤样品(TR1、TR3、TR4、TR5 和 TR6)为包头稀土工业区表层土(0 ~ 25 cm), TR1 采自万水泉一稀土分离厂废水排放渠旁的农田, 土壤为栗钙土; TR3 和 TR4 分别采自哈也脑包乡一稀土分离厂稀土精矿存放处和废渣临时堆放点, 土壤为棕钙土; TR5 从

和平村稀土矿渣铺设的道路旁农田采集, 土壤为棕钙土; TR6 从三道沙河一稀土分离厂旁农田采集, 沙质土壤. 每个采样点采集 3 个平行样, 平行样混匀后装入经氮气吹扫的 PE 袋中. 土壤样品经风干、研磨、过筛(60 目), 测定土壤理化性质. 采用王水-氢氟酸-高氯酸消解, ²⁰⁹Bi 为内标, ICP-MS(X series II 型, 美国 Thermo Fisher 公司)测定土壤样品中总量钍. 所采取土壤样品性质和钍含量见表 1.

1.2 土壤样品对外源钍的吸附和解吸

表 1 土壤样品的性质
Table 1 Physicochemical properties of soil samples

样品	Th	pH	吸湿水	土壤有机质	阳离子交换量	粘粒/%	
	/mg•kg ⁻¹			/g•kg ⁻¹	/cmol•kg ⁻¹	< 10 μm	< 1 μm
TR1	10.6 ± 0.5	7.02	0.93%	35.3	8.27	37.3	6.29
TR3	13.6 ± 1.3	6.73	0.71%	7.07	5.47	33.0	7.42
TR4	63.6 ± 2.5	6.52	0.95%	6.76	2.56	20.0	4.48
TR5	18.0 ± 0.6	7.09	0.56%	17.6	4.35	26.8	6.32
TR6	8.46 ± 0.69	7.18	0.70%	19.8	4.85	14.9	3.48

取预处理后的土壤样品(TR1、TR3、TR4、TR5、TR6)各 1.0 g 添加到 50 mL PE 离心管中, 加入二次去离子水和不同量钍标准溶液到各离心管中, 混合均匀, 调节各溶液 pH 值为原土壤溶液 pH 值, 使最后溶液总体积为 20 mL. 对每个土壤样品吸附系统, 钍浓度梯度依次为 0(空白吸附系统)、 2.5×10^{-8} 、 1.0×10^{-7} 、 1.0×10^{-6} 、 1.0×10^{-5} mol·L⁻¹. 在恒温条件下(20 ± 2)℃, 以 30 r·min⁻¹ 频率进行振荡吸附, 分别在吸附 2、4、7、15、29 和 43 h 后, 离心取上清液 2 mL 收集在 PET 瓶中. 每个土壤样品吸附平行 3 次. ICP-MS 测定上清液中钍的含量. 吸附实验发现, 玻璃管壁对吸附和解吸数据影响较大, 而用 PE 管时, 管壁的吸附及对吸附和解吸的滞后作用影响可以忽略^[4].

将达到吸附平衡的离心管中上清液倒尽, 并倒置离心管在滤纸上, 吸干管壁上的平衡液, 然后加入 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液 20 mL, 调节溶液 pH 值为吸附时 pH 值, 以 30 r·min⁻¹ 频率进行振荡解吸. 同时对每个土壤样品空白吸附系统也同样进行解吸. ICP-MS 测定解吸液中钍的含量.

1.3 外源钍在土壤上吸附后赋存形态

采用优化的 Martinez-Aguirre 形态萃取法^[8]对外源钍在土壤上吸附后的赋存形态进行提取. 称取 TR4、TR5 吸附钍达到平衡后风干的土壤样品各 1.0 g, 分别按土液比(g/mL)1:15、1:15、1:10 和 1:15 加入 1 mol·L⁻¹ NaAc(pH = 5.0)、0.1 mol·L⁻¹ Na₄P₂O₇(pH = 9.8)、Tamm's acid oxalate 和 Coffin 试剂, 依次

萃取可交换态和碳酸盐结合态(F1 + F2)、有机质和无定形氧化物结合态(F3)、无定形铁锰氢氧化物结合态(F4)和晶形铁锰氢氧化物结合态(F5). 每一步萃取完成后离心、过滤收集上清液, 用 ICP-MS 法测定上清液中的钍. 在下一步萃取之前用二次去离子水清洗残渣 1 次. 对钍初始浓度为 0、 10^{-7} 、 10^{-6} 和 10^{-5} mol·L⁻¹ 时吸附平衡的 3 个平行样每个平行萃取 2 次, 则 TR4 和 TR5 在每个初始浓度吸附平衡的土壤皆进行了 6 次平行萃取.

2 结果与分析

2.1 土壤对外源钍的吸附容量和吸附平衡

土壤组分中碳酸钙和蒙脱石等矿物对 Th 的吸附需要较长时间达到吸附平衡^[6], 而且土壤有机质的存在也使吸附平衡时间延长^[5]. 然而在吸附操作中, 不能为了达到完全吸附平衡而成倍地延长吸附时间, 为此, 当土壤对溶液中 Th 吸附量变化不明显且吸附质量分数达到 90% 以上时, 认为该吸附基本达到平衡. 在不同初始浓度时, 溶液中 Th 浓度和土壤对钍的吸附量随吸附时间变化见表 2.

可以看出, 在实验 Th 初始浓度范围内, 土壤对外源 Th 吸附并未观察到吸附饱和情况, 吸附量随外源 Th 增加而增加. 随着吸附时间增加, 溶液中 Th 浓度逐渐降低, 土壤对外源钍的吸附量逐渐增加. 大多情况下, 吸附时初始浓度愈低, 到达吸附平衡时间愈短. 外源钍在不同土壤样品上吸附量和吸附平衡时间不同. Th 初始浓度为 0 时, 不同吸附时间溶液中

表 2 不同吸附时间溶液中钍浓度 c_t 和土壤对钍的吸附量 q_t ($n=3$)

Table 2 Concentration and adsorption capacity of Th at the different adsorption time ($n=3$)

吸附时间 /h	钍初始浓度 c_0 /mol·L ⁻¹	钍的加入量 /μg	TR1		TR3		TR4		TR5		TR6	
			c_t	q_t	c_t	q_t	c_t	q_t	c_t	q_t	c_t	q_t
			/μg·L ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/μg·L ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/μg·L ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/μg·L ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/μg·L ⁻¹	/mg·kg ⁻¹
2	2.5×10^{-8}	0.368	6.56	0.243	0.69	0.354	0.17	0.359	4.61	0.280	5.25	0.263
	1.0×10^{-7}	0.551	23.6	0.085	1.85	0.505	1.14	0.529	11.5	0.326	13.0	0.291
	1.0×10^{-6}	5.510	51.0	4.65	45.3	4.95	1.56	5.32	67.0	4.04	291	—
	1.0×10^{-5}	55.100	196	50.4	147	51.9	3.47	53.3	223	49.6	1 822	18.7
4	2.5×10^{-8}	0.368	5.64	0.258	0.41	0.358	0.05	0.359	3.63	0.294	4.03	0.284
	1.0×10^{-7}	0.551	19.6	0.149	1.13	0.505	0.05	0.529	7.04	0.397	10.3	0.338
	1.0×10^{-6}	5.510	32.6	4.76	18.4	4.95	1.18	5.32	37.1	4.54	264	0.162
	1.0×10^{-5}	55.100	147	51.9	96.6	51.9	3.74	53.3	84.2	51.0	1 305	27.7
7	2.5×10^{-8}	0.368	4.90	0.269	0.44	0.359	0.06	0.359	2.52	0.308	2.77	0.303
	1.0×10^{-7}	0.551	8.5	0.213	1.09	0.505	1.07	0.529	5.33	0.419	9.20	0.355
	1.0×10^{-6}	5.510	20.8	4.93	10.3	5.07	1.99	5.32	23.0	4.72	224	0.762
	1.0×10^{-5}	55.100	111	51.8	95.6	51.9	3.20	53.3	89.0	51.9	1 237	28.7
15	2.5×10^{-8}	0.368	2.99	0.289	0.55	0.360	0.19	0.358	1.70	0.324	0.78	0.328
	1.0×10^{-7}	0.551	3.8	0.313	0.66	0.511	1.16	0.528	2.30	0.463	3.52	0.426
	1.0×10^{-6}	5.510	8.80	5.04	2.70	5.15	2.41	5.32	9.60	4.93	75.2	2.62
	1.0×10^{-5}	55.100	107.3	52.2	51.3	52.4	4.00	53.2	71.7	52.5	382	39.4
29	2.5×10^{-8}	0.368	1.10	0.307	0.16	0.359	0.11	0.359	0.68	0.326	0.20	0.335
	1.0×10^{-7}	0.551	1.55	0.489	0.60	0.513	0.35	0.526	0.98	0.465	1.15	0.443
	1.0×10^{-6}	5.510	30.2	4.89	3.36	5.15	3.06	5.31	8.12	4.93	43.4	2.94
	1.0×10^{-5}	55.100	115	52.0	53.0	52.4	4.70	53.3	72.3	52.5	55.7	42.7
43	2.5×10^{-8}	0.368	0.330	0.308	0.69	0.356	0.92	0.359	0.39	0.327	0.80	0.330
	1.0×10^{-7}	0.551	1.50	0.280	0.73	0.510	2.12	0.522	1.15	0.466	1.27	0.439
	1.0×10^{-6}	5.510	12.5	4.96	2.94	5.15	3.50	5.28	9.37	4.92	12.4	3.17
	1.0×10^{-5}	55.100	109	52.4	13.2	52.6	7.07	53.2	78.8	52.5	143	42.0

Th 浓度都低于 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 由于 Th 浓度太低其影响可以忽略.

除吸附容量 q_t 外, 分配系数和吸附百分比(或去除率)也用于评估吸附能力. 分配系数 K_d ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$) = 固体吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)/溶液中浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[9]. 吸附百分比 R 表示溶液中 Th 被吸附的百分率, 表达式为 $R = [(c_0 - c_{\text{eq}})/c_0] \times 100\%$ ^[10], 式中, c_0 和 c_e 分别是溶液中钍初始浓度和吸附平

衡时浓度. 土壤样品对钍吸附平衡时间 T_{eq} 、吸附平衡时 K_d 和吸附百分比 R 见表 3. 土壤样品对外源钍有很强的吸附能力, 在吸附平衡时吸附百分比都在 92% 以上, 且初始浓度越高, R 值越大. 钍在土壤溶液中分配系数最高可达 10^4 以上. 分配系数与土壤性质有关, 分配系数越高, 土壤样品中钍含量越高(见表 1), 对外源钍的吸附量也越高(见表 3).

2.2 土壤样品吸附钍后的解吸能力

表 3 不同钍初始浓度时土壤样品吸附的平衡时间 T_{eq} 、分配系数 K_d 和吸附百分比 R ($n=3$)

Table 3 Equilibrium time, distribution coefficient and ratio of Th adsorption on soil s in the different initial concentration ($n=3$)

土壤样品	指标	钍浓度 / mol·L ⁻¹			
		2.5×10^{-8}	1.0×10^{-7}	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-5}
TR1	T_{eq}/h	43	29	15	7
	$K_d/\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	933	315	573	675
	$R/\%$	94.3	95.0	96.2	95.2
TR3	T_{eq}/h	4	15	7	4
	$K_d/\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	873	774	492	537
	$R/\%$	92.9	97.1	95.6	95.8
TR4	T_{eq}/h	4	4	2	2
	$K_d/\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	7 180	10 580	3 410	15 350
	$R/\%$	99.1	99.8	99.3	99.8
TR5	T_{eq}/h	43	29	15	15
	$K_d/\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	838	474	513	732
	$R/\%$	93.2	95.8	95.7	96.9
TR6	T_{eq}/h	29	29	43	29
	$K_d/\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	1 675	385	255	766
	$R/\%$	96.6	95.0	94.6	97.6

用 CaCl_2 溶液对吸附平衡的土壤样品进行解吸, 解吸溶液中钍浓度都低于 $4.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 解吸率(解吸量相对于吸附量的百分比)大多情况下 $< 5\%$, 即土壤吸附钍后, 在自然水体条件下钍很难从土壤中释放出来. 通过比较动态解吸(采用往复振荡)和静态解吸(混匀后静置)对钍解吸的影响, 结果发现解吸方式对解吸结果无明显影响.

2.3 土壤吸附后的形态分布

土壤样 TR4 和 TR5 吸附外源钍后, 土壤中钍形态分布见图 1 和图 2. 由于土壤中钍非残留态(F1 ~ F4)较容易迁移和被植物利用, 对环境的影响远大于稳定残留态(F5 和残渣态)影响, 为此主要考察外源钍的非残留态形式.

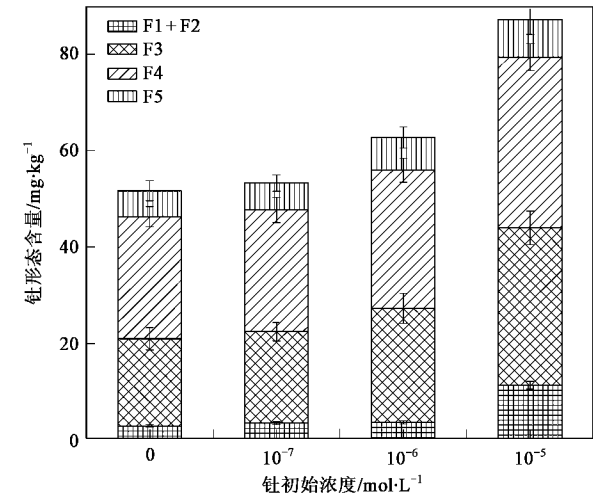


图 1 土壤 TR4 吸附后钍形态分布

Fig. 1 Distribution of Th fractions after adsorption in TR4 soil

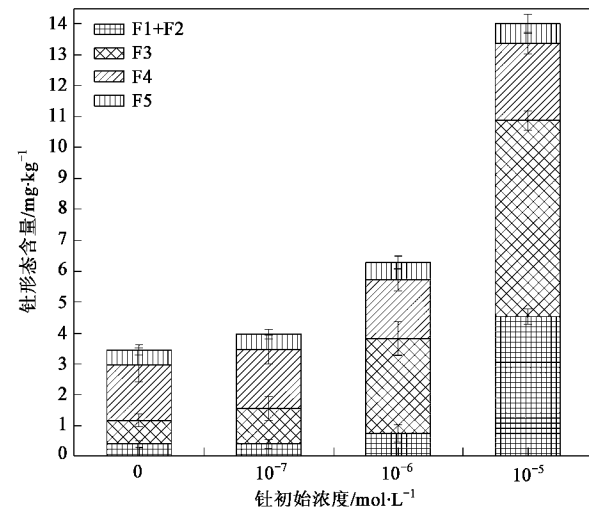


图 2 土壤 TR5 吸附后钍形态分布

Fig. 2 Distribution of Th fractions after adsorption in TR5 soil

相比于钍初始浓度为 0 时的形态分布, 溶液中钍被土壤吸附后, TR4 和 TR5 样品中可交换态(F1)和碳酸盐结合态(F2)、有机质和无定形氧化物吸附态(F3)呈明显变化, 且随溶液中钍初始浓度升高, 这几种形态差别增大; 而无定形铁锰氢氧化物共沉淀态(F4)和晶形铁锰氢氧化物结合态(F5)变化不明显.

3 讨论

3.1 土壤对外源钍的吸附解吸能力

由表 2 可知, 溶液中钍初始浓度相同时, 不同土壤样品对钍吸附平衡时间存在差异, 表明土壤样品对钍吸附动力学过程与土壤性质有关. 在同样吸附条件下, 由于土壤性质不同, 它们的分配系数 K_d 和吸附百分比 R 差别明显(表 3), 表现的吸附能力并不相同.

土壤样品中有机质含量影响吸附平衡时间, 土壤有机质含量越高, 到达吸附平衡时间越长, TR4 中有机质含量较低, 达到吸附平衡时间也较短, 这与土壤有机质的存在能使吸附平衡时间延长^[5]的结果一致. 土壤有机质和土壤黏粒影响土壤对钍吸附容量, 它们含量越高, 对钍吸附容量越大(TR4 除外), 且黏粒的影响较有机质明显. 土壤样品 TR4 的 K_d 和 R 明显高于其它土壤样品, 表明 TR4 对外源钍有较高的吸附能力, 这是采样点影响外 TR4 中钍含量较高又一原因. 对于每个土壤样品, 吸附平衡时分配系数并非定值, 分配系数不但与土壤/溶液比有关^[11], 还与吸附时外源钍初始浓度有关. 由于土壤对钍的解吸能力很低, 表明土壤对外源钍的吸附并非离子交换作用主导.

3.2 土壤吸附外源钍的赋存形态

通过差减法计算外源钍在土壤样品上吸附后的形态分布, 结果见表 4. 少量外源钍进入土壤被吸附后, 钍主要存在于 F1、F2、F3 和 F4 非残留态中, 随着外源钍增加, 更多的外源钍逐渐转变为残留态(非残留态质量分数逐渐降低), 同时外源钍的非残留态总量也逐渐增加, 因此对环境潜在危害增大.

对于 TR4 土壤, 钍初始浓度较低时, 被土壤吸附的外源钍基本都存在于非残留态 F1 ~ F3 中; 随着钍初始浓度升高, 外源钍非残留态($\sum \text{F1} \sim \text{F4}$)和可利用态(F1 + F2)质量分数逐渐降低, 但其非残留态总量增加; 同时一部分钍被土壤矿物专性吸附或与氢氧化物共沉淀, 进入了较稳定形态. 在少量外源

钍进入土壤时,土壤主要以离子交换方式(F1 形态)吸附外源钍.随着进入土壤的外源钍增加,离子交换作用对吸附的贡献逐渐减少,在钍吸附量较高时,离子交换吸附并不是土壤吸附钍的主要方式.

对于有机质和土壤黏粒含量较高的 TR5 土壤,钍初始浓度较低时,被土壤吸附的外源钍同样主要存在于非残留态 F1~F3 中,由于有机质和土壤黏粒的吸附作用,被吸附的钍和释放的钍主要以吸附态

(F3)存在;随着钍初始浓度升高,外源钍非残留态($\sum F1 \sim F4$)质量分数逐渐降低,而可利用态钍(F1 + F2)质量分数逐渐增加;同时外源钍的稳定残留态逐渐增加.少量外源钍进入土壤时,钍主要通过与有机质和无定形氧化物表面官能团络合作用而被吸附.随着进入土壤的外源钍增加,虽然离子交换作用对吸附表现出一定贡献,但其作用很小,离子交换依然不是吸附的主要作用.

表 4 土壤样品吸附的外源钍的形态分布¹⁾($n = 6$)/mg·kg⁻¹

Table 4 Distribution of fractions of exogenous Th adsorbed on soil samples($n = 6$)/mg·kg⁻¹

形态差值	F1 + F2	F3	F4	F5	吸附总量 Q	$(F1 + F2)/Q/\%$	$\sum (F1 \sim F3)/Q/\%$	$\sum (F1 \sim F4)/Q/\%$
A2-A1	0.51	—	0.08	—	0.529	96.4	96.4	111
A3-A1	1.65	2.50	0.50	0.28	5.32	31.0	87.4	92.7
A4-A1	9.18	14.5	7.30	2.26	53.3	17.2	58.1	62.3
B2-B1	0.03	0.39	0.08	0.02	0.465	6.45	90.3	107
B3-B1	0.35	2.30	0.10	0.09	4.93	7.10	55.8	57.6
B4-B1	4.12	9.54	1.70	0.15	52.5	7.85	29.2	29.5

1)A 和 B 分别为 TR4 和 TR5 吸附后样品;1、2、3、4 分别表示初始浓度为 0、10⁻⁷、10⁻⁶和 10⁻⁵mol·L⁻¹时吸附

3.3 土壤对钍的吸附热力学

在腐殖酸存在时,Th(IV)在蒙脱土矿物上的吸附是通过形成外层和内层络合物实现^[10],因此描述

单分子层吸附的 Langmuir 等温式不适合用于土壤对外源钍的吸附.由图 3 的拟合结果可看出,土壤样品对钍的吸附可以用 Freundlich 方程式($\lg q = \lg K +$

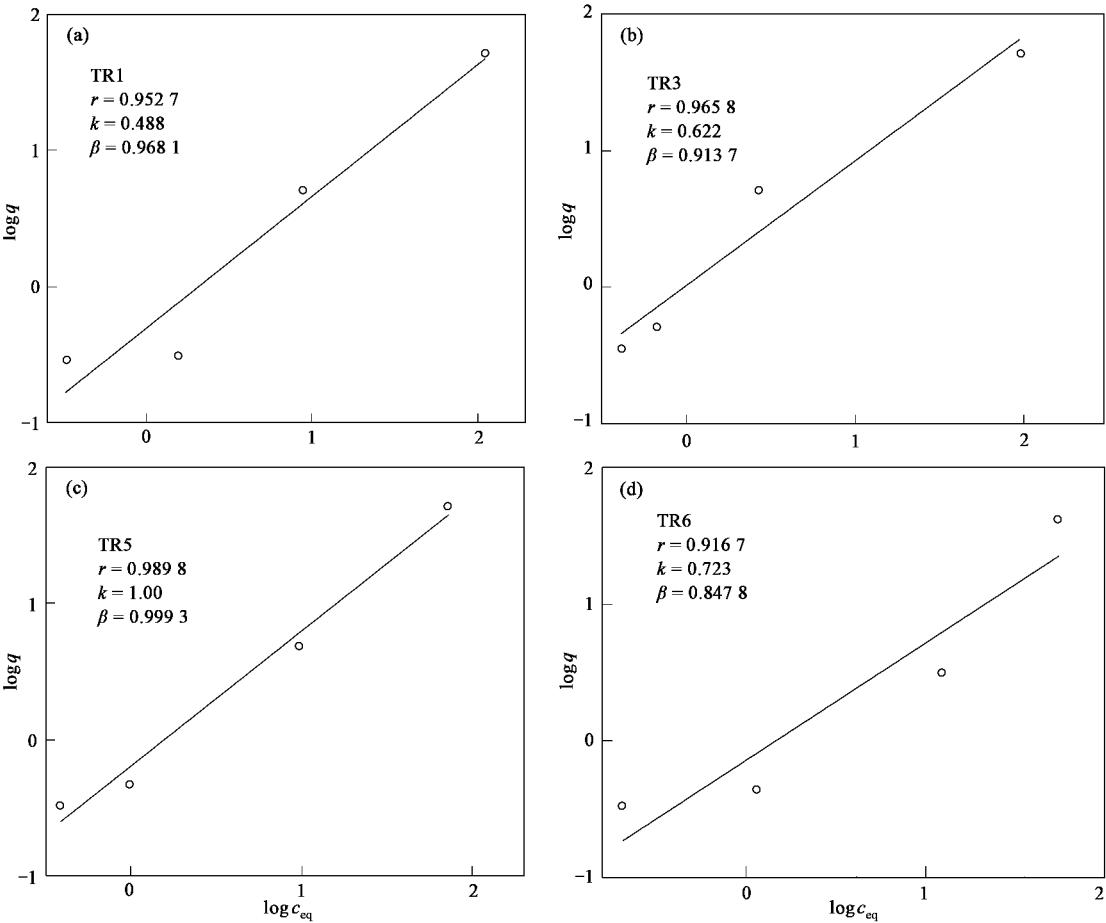


图 3 土壤对钍吸附热力学等温线模拟

Fig.3 Simulation of thermodynamic isotherm of Th adsorption on soil

$\beta \lg c_{eq}$)来描述, $\beta < 1$ 表明矿物活性吸附位具有不均匀性, 金属离子在矿物中和表面的吸附为非线性吸附^[12]; 然而 β 接近于 1, 土壤对外源钍的吸附在一定程度上是近线性吸附, 吸附量随初始浓度升高而增大。

在 Freundlich 方程式中, K 是与吸附平衡常数 K_a 成正比的特征参数, K_a 值愈大表示吸附进行程度愈大, 即吸附量越大。由表 1 和图 3 可看出, 各土壤样品中钍含量大小和其对钍吸附的特征参数 K 值大小相一致, K 值在一定程度上可作为钍吸附容量和污染程度的指标, 而 K 值本身并非最大吸附值。 β 与溶质和吸附剂表面脱落的溶剂分子数比值有关。土壤样品对钍吸附的 β 值接近于 1, 表明土壤表面活性位点脱水分子比脱钍离子容易得多。由于 Th^{4+} 和 $Th(IV)$ 水解形式都为土壤所吸附^[3,5,13], 因此, 吸附作用力主要取决于土壤表面吸附位点脱溶剂化程度, β 值愈大, 吸附作用力愈强, 这与土壤样

品中钍含量和吸附量都一致。

3.4 土壤对钍的吸附动力学

常用来描述土壤对金属离子吸附的动力学方程有 Elovich 方程($q_t = a + b \ln t$)、抛物线扩散方程($q_t = a + bt^{1/2}$)、指数方程($q_t = at^b$)和一级动力学方程 [$\ln(1 - q_t/q_0) = k_a t$]. 式中, a 、 b 为动力学方程参数; q_t 为 t 时间内累积吸附量, q_0 为最大吸附量。分别用这几种动力学方程来描述土壤样品对溶液中钍的吸附, 拟合结果见表 4。由于无 q_0 而无法用一级动力学方程描述吸附过程。TR4 对钍的吸附很快达到平衡, 实验过程中难于取样而无法进行动力学描述。通常依据相关系数(R^2)和标准差(SE)的大小来判断方程的拟合程度, 一般说来, R^2 越大, SE 越小, 其拟合效果越佳。由实验数据拟合结果, Elovich 方程是描述包头土壤样品对外源钍吸附的最优模型, 其次为指数方程和抛物线方程, 表明吸附过程是非均相扩散过程^[14]。

表 4 土壤吸附钍的动力学模型相关系数(R^2)和标准误差(SE)

Table 4 Correlation coefficients and standard errors of the kinetic model of Th adsorption on soil							
土壤	c_0 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Elovich 方程		指数方程		抛物线扩散方程	
		R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE
TR1	2.5×10^{-8}	0.987 5	0.000 1	0.987 2	0.000 5	0.924 7	0.002
	1.0×10^{-7}	0.936 3	0.005	0.990 7	0.013	0.994 4	0.000 4
	1.0×10^{-6}	0.969 9	0.002	0.969 1	0.000 1	0.919 4	0.005
	1.0×10^{-5}	0.989 7	0.016	0.990 6	0.006	0.998 3	0.002
TR3	2.5×10^{-8}	0.898 0	0.000 1	0.897 0	0.000 1	0.743 3	0.000 1
	1.0×10^{-7}	0.917 8	0.000 1	0.917 6	0.000 1	0.940 3	0.000 1
	1.0×10^{-6}	0.998 8	0.000 1	0.999 2	0.000 1	0.974 1	0.000 3
	1.0×10^{-5}	0.996 4	0.000 5	0.996 7	0.000 1	0.977 7	0.00 3
TR5	2.5×10^{-8}	0.914 0	0.000 1	0.909 2	0.052	0.753 8	0.000 4
	1.0×10^{-7}	0.943 7	0.000 4	0.911 9	0.004	0.844 3	0.001 0
	1.0×10^{-6}	0.904 2	0.028	0.882 4	0.002	0.769 6	0.067
	1.0×10^{-5}	0.935 0	0.207	0.930 4	0.000 1	0.810 5	0.603
TR6	2.5×10^{-8}	0.971 0	0.000 1	0.963 1	0.001	0.864 5	0.000 4
	1.0×10^{-7}	0.964 9	0.000 4	0.961 5	0.003	0.899 3	0.001
	1.0×10^{-6}	0.912 8	0.492	0.794 8	1.01	0.811 4	1.06
	1.0×10^{-5}	0.954 8	4.22	0.922 4	0.025	0.887 4	10.5

Elovich 方程反映的不是单纯的吸附或解吸附过程, 而是包含了土体膨胀、吸附位活化、表面扩散等许多因素的复杂过程, 同时由于吸附在一定程度上可由抛物线方程描述, 表明土壤对外源钍吸附反应速度受 $Th(IV)$ 在土壤溶液与土壤颗粒表面之间膜扩散和在土壤矿物表面与土壤矿物内层之间扩散影响^[15]。在 Elovich 方程中, 表观吸附速率常数 $k = be^{a/b}$, 常数 $\beta = RT/b$, 它反映吸附剂表面覆盖率(θ)增加时, 吸附活化能(E_a)随之增加的比例系数^[16]。由表 5 中动力学参数计算结果, 随吸附时初始浓度

的升高, E_a 随 θ 增加而增加的程度逐渐降低, 表明吸附时初始浓度愈高, 土壤表面被所吸附的钍离子及钍水解物覆盖的程度对吸附影响愈小。

外源钍进入土壤后, 在土壤溶液界面扩散层以物理吸附为主, 钍以不稳定形态被吸附, 是快速反应阶段。在外源钍初始浓度较低时, 外源钍大部分通过物理作用被吸附, 此时 k 较大。随外源钍初始浓度升高, 进入土壤外源钍增加, 钍在土壤固相表面形成一定浓度势, 物理吸附逐渐饱和, 进入慢速反应阶段, 吸附受控于钍在土壤组分空隙扩散。当增加的外

源钍与固相表面的 Th(IV) 浓度势相差不大时,钍的扩散非常缓慢,则 k 明显降低.当外源钍初始浓度足够高时,浓度势差使 Th(IV) 快速扩散到土壤组分空隙, Th(IV) 与土壤有机质和矿物氧化物表面含氧官能团进行络合反应^[10],物理作用吸附和化学作用吸附在扩散过程中同时进行, k 又升高.不同性质土壤对钍吸附反应过程的表现速率常数变化过程也不相同.由表 2 和表 5 结果,对不同土壤样品和不同初始浓度, T_{eq} 和 k 是一致的.

表 5 土壤对钍吸附过程动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of adsorption process of Th on soil					
土壤	c_0 /mol·L ⁻¹	Elovich 方程			
		a	b	$\beta \times 10^4$	k
TR1	2.5×10^{-8}	0.227	0.022	11.3	666
	1.0×10^{-7}	-0.045	0.146	1.70	0.11
	1.0×10^{-6}	4.51	0.201	1.23	1.12E+09
	1.0×10^{-5}	49.5	0.632	0.39	6.54E+33
TR3	2.5×10^{-8}	0.351	0.003	82.6	1.95E+48
	1.0×10^{-7}	0.503	0.006	41.3	1.54E+34
	1.0×10^{-6}	4.88	0.099	2.50	2.53E+20
	1.0×10^{-5}	51.7	0.259	0.96	1.27E+86
TR5	2.5×10^{-8}	0.273	0.016	15.5	4.11E+05
	1.0×10^{-7}	0.291	0.066	3.75	5.42
	1.0×10^{-6}	3.83	0.431	0.57	3 117
	1.0×10^{-5}	48.8	1.44	0.17	7.52E+14
TR6	2.5×10^{-8}	0.246	0.028	8.85	183
	1.0×10^{-7}	0.251	0.059	4.20	4.15
	1.0×10^{-6}	-1.63	1.35	0.18	0.40
	1.0×10^{-5}	13.2	9.00	0.03	39.0

4 结论

(1) 包头稀土工业区土壤样品对外源钍表现出很强的吸附能力.土壤样品对钍吸附量随着外源钍增加而增加;吸附平衡时间受外源钍初始浓度影响;土壤样品对钍分配系数最高可达 10^4 以上,吸附百分比高达 92% 以上,而解吸率大多小于 5%.土壤样品对外源钍吸附容量、平衡时间和吸附百分比与土壤性质有关.

(2) 少量外源钍被土壤样品吸附后,主要以非残留态存在;较多外源钍进入土壤样品后,主要以残留态存在.土壤有机质和粘粒量较低的土壤中可交换态和碳酸盐结合态量较高,而有机质和黏粒量较高的土壤中,有机质和无定形氧化物吸附态量较高.

(3) 土壤样品对外源钍吸附热力学行为可用 Freundlich 等温式来描述,土壤对外源钍的吸附作用是非线性物理化学吸附,吸附作用力主要取决于土

壤表面吸附位点脱溶剂化程度.

(4) 土壤样品对外源钍吸附的最优动力学模型为 Elovich 方程,土壤样品对外源钍的吸附反应速度受 Th(IV) 在土壤溶液界面扩散和在土壤矿物表面与内层之间扩散影响.

致谢:本研究在采样过程中,得到了包头稀土研究院理化检测中心许涛副院长、郝茜工程师和张翼明工程师的帮助,在此表示感谢.

参考文献:

[1] 白丽娜, 张利成, 王灵秀. 包头稀土生产带来的放射性污染及防治措施[J]. 稀土, 2001, 22(1): 76-78.

[2] 宋妙发, 强亦忠. 核环境学基础[M]. 北京: 原子能出版社, 1999. 135-162.

[3] Östholts E. Thorium sorption on amorphous silica [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59(7): 1235-1249.

[4] Chu T W, Du J Z, Lu J R, et al. Adsorption and desorption studies of radiocesium on Al_2O_3 from aqueous solutions [J]. J Radioanal Nucl Chem, 1996, 210: 197-202.

[5] Murphy R J, Lenhart J J, Honeyman B D. The sorption of Th(IV) and U(V) to hematite in the presence of natural organic matter [J]. Colloids Surf A, 1999, 157: 47-62.

[6] Geibert W, Usbeck R. Adsorption of thorium and protactinium onto different particle types: experimental findings [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68(7): 1489-1501.

[7] Reiller P, Casanova F. 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: 1641-1648.

[8] Guo P R, Duan T C, Song X J, et al. Ef a sequential extraction for the speciation of thorium in soils from Baotou area, Inner Mongolia [J]. Talanta, 2007, 71(2): 778-783.

[9] 杨崇洁. 几种金属元素进入土壤后的迁移转化规律及吸附机理的研究[J]. 环境科学, 1989, 10(3): 2-8.

[10] Xu D, Wang X K, Chen C L, et al. Influence of soil humic acid and fulvic acid on sorption of Th(IV) on Mx-80 bentonite [J]. Radiochem Acta, 2006, 94: 429-434.

[11] Yin Y J, Impellitteri C A, You S J, et al. The importance of organic matter distribution and extract soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils [J]. Sci Total Environ, 2002, 287: 107-119.

[12] Rudzinski W, Charnas R, Partyka S. Calorimetric study of ion adsorption at a water/oxides interface. Effects of energetic heterogeneity of real oxides surfaces [J]. Langmuir, 1991, 7: 354-357.

[13] Hunter K A, Hawke D J, Choo L K. Equilibrium adsorption of thorium by metal oxides in marine electrolytes [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 52: 627-636.

[14] Aharoni C, Sparks D L, Levinson S, et al. Kinetics of soil chemical reaction: relationship between and empirical equations and diffusion models [J]. Soil Sci Soc Am J, 1991, 55: 1307-1313.

[15] Sparks D L, Jardine P M. Comparison of kinetic equations to describe K-Ca exchange in pure and in mixed systems [J]. Soil Sci, 1984, 138: 115-122.

[16] 张增强, 孟昭福, 张一平. 对 Elovich 方程的再认识[J]. 土壤通报, 2000, 31(5): 208-212.