



文章栏目: 土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201901121

中图分类号 X53

文献标识码 A

杨升, 张晓文, 张利江, 等. 某尾矿库附近各土壤层对 U(VI) 的吸附特性[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2511-2520.
YANG Sheng, ZHANG Xiaowen, ZHANG Lijiang, et al. Adsorption characteristics of uranium in soil horizons near tailings impoundment area[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10): 2511-2520.

某尾矿库附近各土壤层对 U(VI) 的吸附特性

杨升¹, 张晓文^{1,2,*}, 张利江¹, 吴晓燕^{1,2}, 李密^{1,2}, 王亮³, 黄倩文¹

1. 南华大学资源环境与安全工程学院, 衡阳 421001

2. 南华大学, 放射性三废处理与处置重点实验室, 衡阳 421001

3. 衡阳华菱钢管有限公司, 衡阳 421001

第一作者: 杨升(1993—), 男, 硕士研究生。研究方向: 放射性三废处理处置。E-mail: 1024292857@qq.com

*通信作者: 张晓文(1967—), 男, 博士, 教授。研究方向: 放射性三废处理处置。E-mail: shawn_zhang@sina.com

摘要 针对南方某尾矿库附近棕红壤剖面中的淋溶层、淀积层和母质层等土层对铀的吸附机理和空间分布规律进行了探讨。采用比表面测定、X 射线荧光、扫描电镜、傅里叶变换和 X 射线衍射等方法对各土层样的理化性质、结构和形貌进行了表征分析; 采用静态吸附法考查了时间、U(VI) 初始浓度、pH、温度、粒径等因素对各土层吸附 U(VI) 的影响; 并使用热力学和动力学方程对吸附过程进行了模拟分析。结果表明, 25 °C 下淋溶层和淀积层 pH 均为 6.2、母质层 pH 为 4.1 时, 其对 U(VI) 最大吸附量分别可达 23.60、22.82 和 13.05 mg·g⁻¹。热力学和动力学拟合结果分别表明, 各土层对 U(VI) 更符合 Langmuir 方程 ($R^2>0.999$) 和准二级动力学模型 ($R^2>0.98$)。风化程度, Fe、Mn、Al、Ca 等元素及有机质含量, pH 和土壤粒径等因素是各土层对 U(VI) 吸附能力不同的主要原因; 同时, 外源铀进入土壤剖面后, 大部分聚集在土壤表层, 随着深度的下降的铀含量也逐渐降低。研究结果可为土壤剖面中的铀和其他重金属的污染防治提供参考。

关键词 U(VI); 近地表处置; 铀尾矿库; 土壤剖面; 静态吸附

铀矿冶理虽经过数十年的发展, 对铀尾矿等中低放固废的处置方法仍以近地表处置为主^[1-3]。长期露天堆放的铀尾矿, 经过雨水淋滤后能析出铀等具有一定生物毒性和放射性的核素^[4-6], 他们进入土壤后对环境产生了极大的污染^[7]。学者们对土壤剖面中铀的分布规律进行了大量研究, 目前已知土壤 pH、有机质、针铁矿、碳酸盐、磷酸盐、石英等众多因素均能影响铀在土壤剖面中的吸附和空间分布^[5, 8-13]。近年来, 针对土壤吸附铀的机理研究虽逐渐增加, 但相关成果大多聚焦于单一组分对铀的影响^[14-16]。

与许多研究结果不同, 自然环境中土壤剖面各土层受地表生物活动、风化等因素的影响, 土壤形成和发育过程中分化为多个土层, 各土层间的理化性质存在较大区别, 使得它们对铀吸附能力差异明显。目前, 针对铀尾矿库中各土层对铀吸附研究, 大多集中在土壤表层(腐殖质层)^[17]。绝大部分铀尾矿库, 由于年代久远, 加上建设之初未设置防渗措施^[18], 铀等放射性核素不仅污染与其直接接触的腐殖质-淋溶层, 也可能同有机胶体、无机胶体络合迁移至土壤剖面中更深的淀积

收稿日期: 2019-01-16; 录用日期: 2019-04-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51874180); 南华大学双一流建设项目(2017SYL05); 南华大学研究生科学基金资助项目(2018KYY162)

层、母质层甚至地下水中,但目前针对这一情况的研究较少。

本研究采用静态吸附法考察了南方某铀尾矿库附近棕红壤剖面中的淋溶层、淀积层和母质层等土层对 U(VI) 吸附差异,从热力学和动力学方面分析吸附过程;并使用 XRF、XRD、SEM、FT-IR 等表征手段对吸附规律进行了分析。研究了土壤剖面中各土层对外源铀的吸附,有利于探讨铀尾矿库等核设施污染土壤中铀的空间分布及各土层对铀的吸附规律,本研究可为铀尾矿库土壤剖面中的外源铀污染综合治理及地下水防治等工作提供参考。

1 材料与方 法

1.1 土壤样品采集与预处理

取南方某铀尾矿库附近洁净棕红壤剖面中 1.5 m 处淋溶层、3 m 处淀积层和 6 m 处母质层土样各 4 个,每个样约重 5 kg,选出石块、树根等杂物后破碎后过 8 目筛,室内阴干 30 d,采用二分法混匀后,密封保存至干燥瓶中备用。按中国土壤颗粒分级(DCHN)进行筛分,结果见表 1。

1.2 实验试剂

实验中所有的试剂均为化学纯。取 1.215 7 g 纯度为 97% 的 U_3O_8 ,使用少量硝酸加热氧化直至完全溶解,冷却至常温后定容至 1 L 容量瓶中,配制成 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铀标准溶液,按需稀释而成含 U(VI) 溶液。参照南方某铀尾矿库滤液的实测 pH(6.2) 来调整模拟含 U(VI) 溶液的 pH。

1.3 实验方法与测试仪器

各土层理化性质测定结果见表 2。其中自然密度、干密度、含水率和有机质含量根据 GB 50123-1999 进行测定;pH 由 FE20 型 pH 计测得;比表面积采用 V-Sorb 2800P 型全自动比表面和孔径分布分析仪测定;使用 Niton XL3t 型 X 射线荧光光谱分析仪对各土层主要组成元素进行分析,结果见表 3。

表 2 各土层理化性质

Table 2 Physico-chemical properties of soil horizons

土层类型	自然密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	干密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	含水率/%	pH	BET/($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	有机质/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
淋溶层	1.56	1.25	19.87	4.1	40.33	36.51
淀积层	1.66	1.35	18.67	4.6	33.99	25.74
母质层	1.71	1.50	12.28	7.2	17.56	2.10

研究单因素条件对吸附 U(VI) 的影响时,使用 BSA623S-CW 型电子天平称取 0.1 g 待测土样,移入 250 mL 具塞锥形瓶中。加入 100 mL 浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含 U(VI) 溶液,加塞密封,置于 THZ-100 B 型水浴恒温振荡器中振荡 90 min(母质层土样为 120 min),静置至上部液体澄清后,测量溶液中残余 U(VI) 浓度以确定各土层对 U(VI) 吸附量。调整吸附时间、U(VI) 浓度、温度、pH 和土壤粒径等因素,以确定不同条件下对 U(VI) 吸附效果的影响。每组做 3 次平行实验,结果取平均值。

表 3 各土层主要组成元素

Table 3 Main elements of soil horizons $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

土层类型	Fe	Ca	Mn	K	S	Ti	P
淋溶层	69.46	1.20	0.21	27.60	3.30	7.56	2.49
淀积层	65.35	1.26	0.15	27.71	4.56	5.68	3.31
母质层	48.51	4.81	1.01	32.74	2.86	4.04	1.85

注:各土层中 U 含量均低于 XRF 仪检测下限(十亿分之一)。

对吸附前后各土层进行电子显微镜扫描 (JSM-7500F 型, 日本 JOEL 株式会社), 以分析各土层间的形貌差异; 使用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪和 Nicolet-460 型傅里叶变换红外光谱仪分别对各土层的矿物晶体组成与官能团进行表征分析。

1.4 溶液中 U(VI) 浓度分析方法

吸附完成后, 上清液过滤, 移取 5 mL 至 150 mL 锥形瓶, 加入 8 mL 纯 H_3PO_4 和 1 mL 纯 HCl, 不断振荡锥形瓶并逐滴加入 15% 三氯化钛, 直至溶液呈稳定紫红色, 并过量 2 滴。逐滴加入 15% 亚硝酸钠至溶液呈透明状, 随后立即加入 6 mL 20% 尿素并不断震荡锥形瓶至气泡消失, 静置 5 min。滴入 3 滴 0.2% 二苯胺磺酸钠, 使用 0.05% 的钒酸铵标准溶液滴定至溶液呈微紫红色且 30 s 不褪色即为终点。由钒酸铵溶液体积和浓度计算消耗钒酸铵总量, 由此确定 U(VI) 溶液浓度, 计算方法见《铀矿石中铀的测定-三氯化钛还原钒酸铵氧化滴定法》(EJ 267.1-267.5-84)。

2 结果与讨论

2.1 影响各土层吸附 U(VI) 的因素

除吸附时间、U(VI) 溶液初始浓度、pH、温度和土壤粒径等影响因素外, 有机质、微生物、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等离子强度及土壤中其他矿物组分等的改变, 同样能使各土层对 U(VI) 吸附能力产生变化, 这些在其他学者研究中得到证实^[19-21]。实验主要针对不同土层本身理化性质的调变对吸附 U(VI) 的影响开展讨论。

1) 吸附时间。吸附时间对各土样吸附 U(VI) 的影响结果如图 1 所示。淋溶层、淀积层和母质层分别在 90、90 和 120 min 时达到吸附平衡, 平衡时各土层对 U(VI) 吸附量分别为 23.60、22.82 和 13.05 $mg \cdot g^{-1}$ 。淋溶层、淀积层在 45~60 min 时、母质层在 60~90 min 时吸附量均开始降低, 出现“解吸”现象。这是由于吸附初期 U(VI) 随溶液在土壤颗粒空隙间进行扩散, 以孔隙吸附等物理吸附为主。随着时间递增, 各层土样开始出现解吸^[22], 之后土壤有机质中—OH 及 C=O、C=C 等基团和丰富的 Fe—OH/Al—OH 等无机胶体与 UO_2^{2+} 逐渐络合沉淀使得土壤对 U(VI) 吸附量重新增长^[23]。土壤投加量一定的情况下, 很难增加新的吸附位点, 最终土壤颗粒活性位点与溶液中游离的 U(VI) 结合的空间位阻增大直至平衡。由此可见, 各土层对 U(VI) 吸附效果主要集中在 0~120 min, 随着时间的延长, 吸附效果变化较小。

2) U(VI) 初始浓度。U(VI) 初始浓度对各土层吸附 U(VI) 的影响结果如图 2 所示。本研究中, U(VI) 溶液最高初始浓度为 960 $mg \cdot L^{-1}$, 此时, 对应各土层对铀的吸附量达到最大值, 分别为 42.12、40.26 和 31.69 $mg \cdot g^{-1}$ 。在

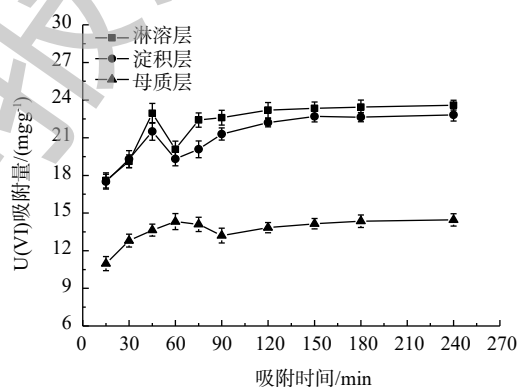


图 1 时间对各土层吸附 U(VI) 的影响

Fig. 1 Effect of time on U(VI) adsorption in soil horizons

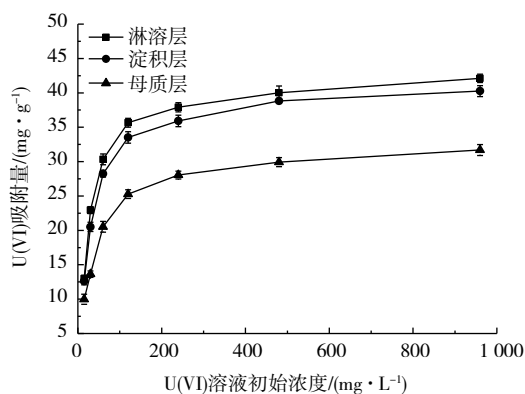


图 2 初始溶液中铀浓度对各土层吸附 U(VI) 的影响

Fig. 2 Effect of U initial concentration on U(VI) adsorption in soil horizons

初始浓度为 $15\sim 120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 3类土样对 U(VI) 吸附量增长迅速; 当 U(VI) 初始浓度上升至 $120\sim 960\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 各土层对铀吸附量增长趋于缓慢。这是因为加入土样质量不变时, 总的吸附位点基本不变, 使得吸附量趋于饱和。同时淋溶层和淀积层对 U(VI) 吸附能力明显强于母质层。分析其原因, 主要是由于不同土层中有机质、Fe、Mn 等元素含量、土壤孔隙率与比表面积等理化性质不同所致。

3) pH。溶液 pH 对各层土壤吸附铀的影响结果见图 3。当 pH 为 6.2 时, 淋溶层、淀积层土样对 U(VI) 吸附量达到最大值, 其后随着 pH 的升高, 吸附量开始下降; pH 超过 10.4 时吸附量重新增加。pH 对母质层吸附 U(VI) 的影响变化趋势类似, 但各拐点的 pH 有所不同, 在 pH 为 4.1 时, 达到最大吸附值。已有的研究结果^[24-25]很好地解释了这一现象, pH 为 3.7 时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 U(VI) 开始产生少量沉淀物; pH 升至 6.2 时铀酰离子易水解成 UO_2OH^+ , 同 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等胶体吸附沉淀。随着 pH 继续升高, UO_2OH^+ 开始转化为 $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})^{3-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, 这些阴离子同土样配位点及有、无机胶体表面产生静电斥力, 阻碍了各类胶体对 U(VI) 的吸附, 吸附量开始降低。pH 到达 10 后, 溶液中铀酰离子以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 沉淀为主, 且棕红壤中丰富的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体开始增大复溶, 重新同铀酰离子进行配位络合吸附^[26]。而母质层在 pH 为 4.1 时, 吸附效果优于其他 2 层土样, 这可能是母质层 pH 高于前两者, 与溶液混合后相对较高的 pH 使溶液中 UO_2^{2+} 更易水解成 UO_2OH^+ , 同 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等胶体吸附沉淀。可见, pH 对各土层吸附 U(VI) 的影响较大。

4) 温度。温度对各土层中的 U(VI) 的吸附影响结果见图 4。升温使母质层土样对 U(VI) 的吸附量不断增加, 在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 时可达最大值。而淋溶层与淀积层土样在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时对 U(VI) 的吸附达到最大值, 温度继续升高, 2 个土层的吸附量均开始缓慢降低。温度达到 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 3 类土样对 U(VI) 的吸附量的排序为淋溶层>淀积层>母质层, 但差距并不显著, 这与冯明明^[26]的研究结论相一致。结合 FT-IR 表征数据可知, 淋溶层、淀积层中含有 $\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$ 等众多有机官能团, 这些官能团均参与对 U(VI) 吸附, 但升温会导致各官能团逐渐失活, 由于各官能团对温度响应不完全相同, 故削弱了升温对单一基团失活的影响^[27]。另一方面, 升温导致土壤中的矿物和 $\text{Fe}-\text{OH}$ 、 $\text{Al}-\text{OH}$ 等无机胶体的表面位点吸附活化能升高, 提高了吸附位点的有效密度, 吸附熵也随之变大, 导致了母质层等土层吸附容量的增大^[28], 这一过程也缓解了由升温导致淋溶层和淀积层中的有机官能团失活带来的“解吸”现象。

5) 土壤粒径。按 1.3 节实验方法, 取不同粒径的土样探讨其对 U(VI) 吸附效果, 结果如图 5 所示。淋溶层、淀积层和母质层土样对 U(VI) 去除率和吸附量均随粒径的减小而增加, 各层土样在粒

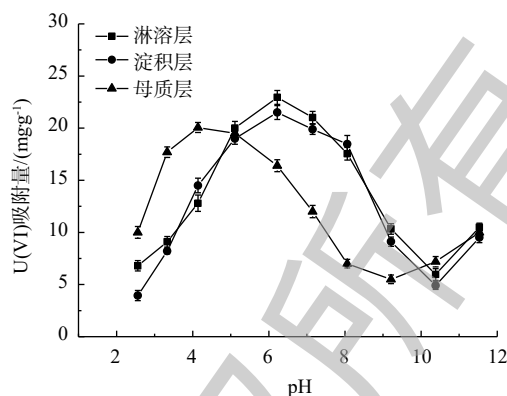


图 3 pH 对各土层吸附 U(VI) 的影响

Fig. 3 Effect of pH on U(VI) adsorption in soil horizons

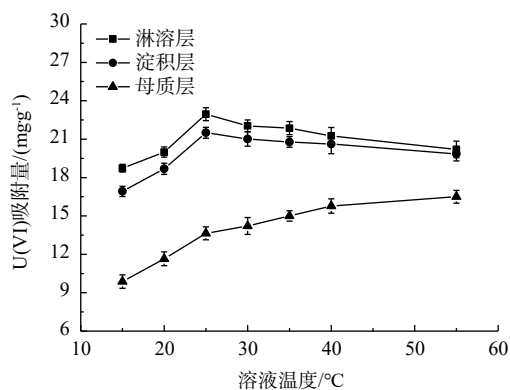


图 4 温度对各土层吸附 U(VI) 的影响

Fig. 4 Effect of temperature on U(VI) adsorption in soil

径 ≤ 200 目对 U(VI) 吸附量时均达到最大值。一方面，粒径减小使得土样的单位比表面积更大；另一方面，颗粒越细的土样在水中的胶体聚合物往往越多。淋溶层土样同淀积层和母质层土样相比，其风化程度更好，粒径更小，土壤孔隙更多，有、无机胶体的含量更高，使得淋溶层土样对铀酰离子吸附能力强于淀积层和母质层。

2.2 U(VI) 的等温吸附式

各土层对 U(VI) 吸附行为分别用 Langmuir 及 Freundlich^[29-30] 模型进行描述，分别如式 (1) 和式 (2) 所示。

$$\frac{C}{W} = \frac{1}{K_L W_S} + \frac{1}{W_S} C \quad (1)$$

$$\lg W = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C \quad (2)$$

式中： C 为吸附平衡时溶液浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； W 为平衡时的吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； W_S 为最大吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； K_L 、 K_F 和 $1/n$ 为等温吸附常数。图 6 中的 2 种等温吸附拟合结果表明，3 类土样均有较佳的拟合度，这说明物理和化学吸附过程并存。从可决系数 R^2 可以看出，3 类土样的拟合度均为：Langmuir 方程 > Freundlich 方程，且 Langmuir 方程对 3 类土样的拟合程度均较高 ($R^2 > 0.99$)，这说明 3 类土样对 U(VI) 实际吸附行为更贴合单层，均质吸附^[31]。故土样单位比表面积越大，对 U(VI) 吸附能力越

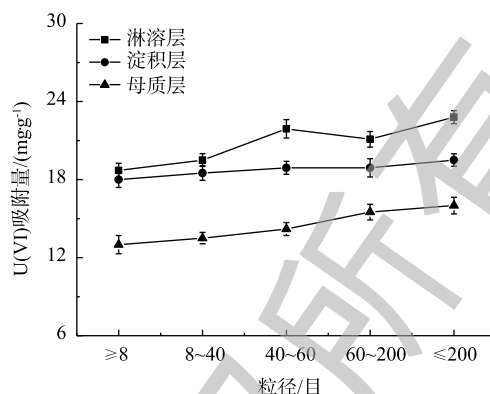


图 5 粒径对各土层吸附 U(VI) 的影响
Fig. 5 Effect of particle size on U(VI) adsorption in soil horizons

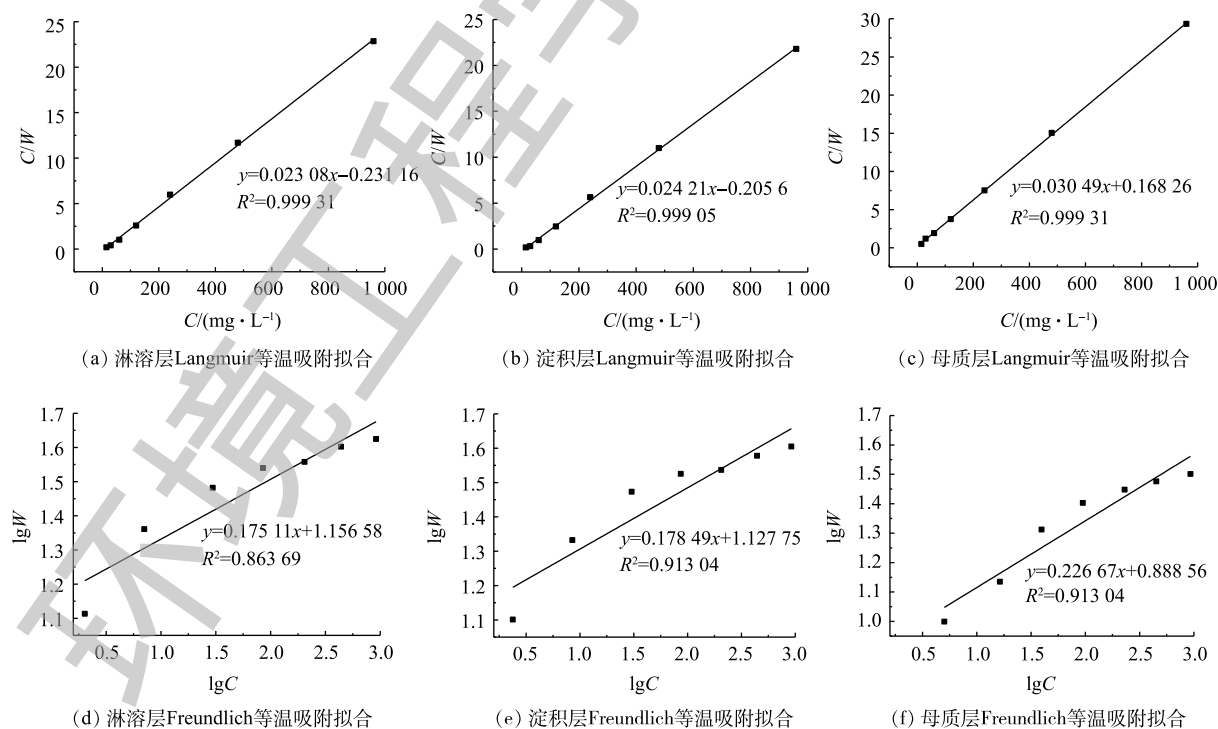


图 6 各土层对 U(VI) 吸附等温线模型

Fig. 6 Adsorption isotherms models of U(VI) in soil horizons

强, 这一点也被粒径实验结果所证实。

2.3 吸附动力学

吸附动力学模型可以反映出吸附过程的快慢, 因此, 本研究使用准一级和准二级速率方程^[29-30]来描述3类土样对铀的吸附速率, 其计算公式如式(3)~式(4)所示。

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

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

式中: q_t 为单位土样 t 时刻对 U(VI) 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e 为平衡时单位土样对 U(VI) 吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, min ; k_1 为准一级速率方程吸附常量, h^{-1} ; k_2 为准二级速率方程吸附常量, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$, q_e 、 k_1 和 k_2 由拟合直线的斜率和截距计算得出。

从图7可以看出, 准二级动力学方程拟合结果明显优于准一级动力学方程, 这表明准二级动力学方程更贴合3类棕红壤土层对 U(VI) 的吸附过程。这是因为准二级动力学模型考虑了外部扩散、表面吸附和内部扩散作用, 对 U(VI) 的吸附机理描述更加全面。同时, 3类土样对准二级动力学方程的拟合度为淋溶层>淀积层>母质层, 说明淋溶层对 U(VI) 吸附能力优于淀积层和母质层, 且主要以化学吸附为主。

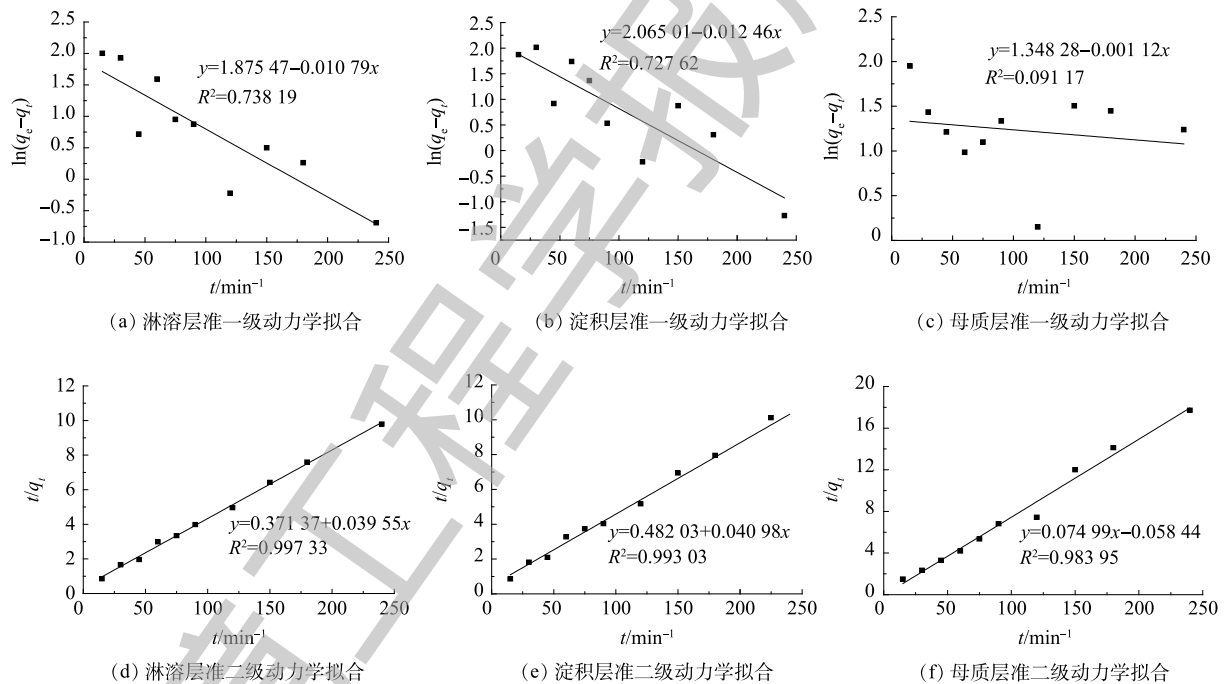


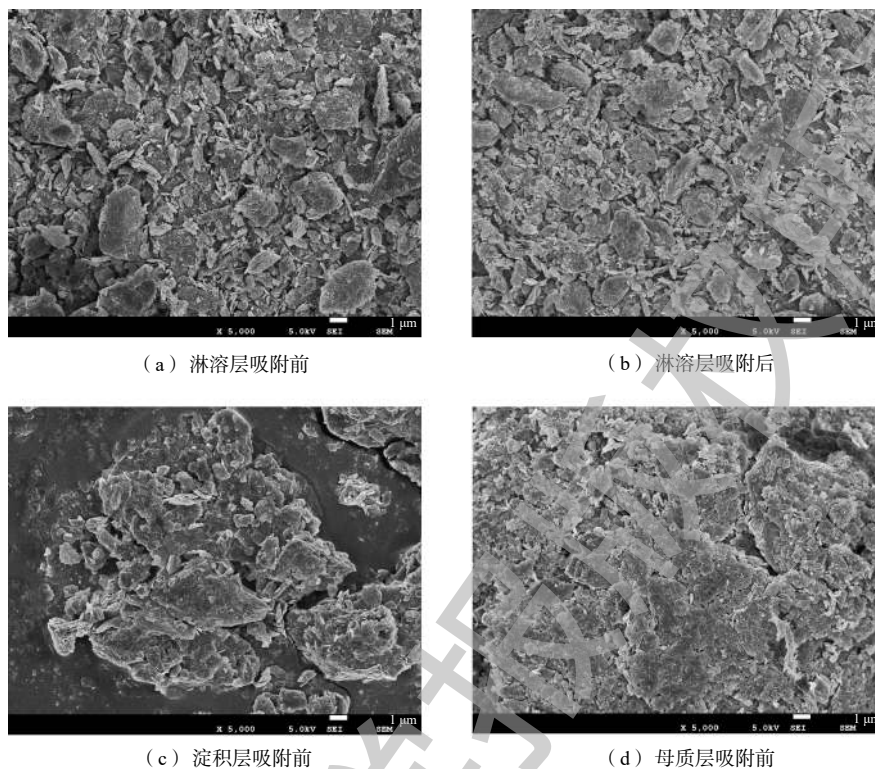
图7 各土层对 U(VI) 吸附动力学模型

Fig. 7 Adsorption kinetics models of U(VI) in soil horizons

2.4 各层土样吸附 U(VI) 的机理

1) 扫描电镜分析。图8为各层土样 SEM 表征结果。可以看出, 样品的形貌大小不一, 粒径分布差异较大。由图8(a)和图8(b)可知, U(VI) 吸附前后的淋溶层土样并无大的结构变化, 吸附后, 土壤颗粒表面整体相对较平整, 这说明表面已被吸附的 UO_2^{2+} 填充。比较图8(a)、图8(b)、图8(c)可以明显看出, 虽各土层基于同一岩层风化而成, 但淋溶层土样颗粒更为松散且呈不规则状, 孔隙更多, 土样的单位比表面积相对更大。淀积层、母质层土样颗粒呈团聚体, 与淋溶层相

比粒径明显更大, 且母质层颗粒更为致密, 说明风化程度较低, BET 测试数据也很好地解释了这一结果。



(a) 淋溶层吸附前

(b) 淋溶层吸附后

(c) 淀积层吸附前

(d) 母质层吸附前

图 8 各层土样扫描电镜图片

Fig. 8 Scanning electron microscope images of soil horizons

2) 傅里叶红外光谱分析。各层土样吸附前的红外光谱如图 9 所示。淋溶层、淀积层土样在 $3\ 699\ \text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰, 此处多为石英等黏土矿物风化的 Si—O 单键, 而母质层未见该峰, 这证实淋溶层、淀积层中石英等土壤矿物的风化程度更高。3 层土样在 $3\ 622\ \text{cm}^{-1}$ 均存在伸缩振动峰, 该峰通常表征为有机物上的羟基, 但 3 层土样间明显能看出强度差异, 这与表 2 中各土层的有机胶体含量的差异相符合。 $3\ 433\ \text{cm}^{-1}$ 处淋溶层、淀积层吸收峰较宽, 是 C=C、C=N、N=O 等整合键的伸缩振动峰。而 $1\ 632\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰多为 C=O。 $1\ 025\sim 1\ 035\ \text{cm}^{-1}$ 以及 $797\ \text{cm}^{-1}$ 处均为 Si—O—Si 的伸缩振动特征峰。

$913\ \text{cm}^{-1}$ 和 $694\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰分别表征为 C—N 键和羧基, 而 $533\ \text{cm}^{-1}$ 和 $471\ \text{cm}^{-1}$ 的双峰多为 C—Cl 键。综上所述, 各土样谱峰位置的差异主要为羟基和羧基(羧基羰基、酮羰基)等, 这说明有机物上—OH 和羰基(羧基羰基、酮羰基)等为吸附过程中的主要吸附位点。

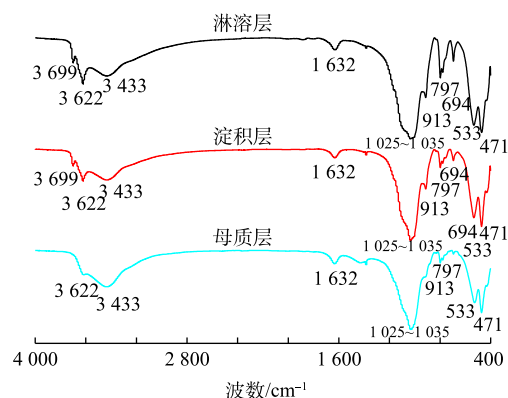


图 9 各层土样吸附前的傅里叶红外光谱

Fig. 9 Fourier transform infrared spectroscopy spectra of soil horizons before adsorption

3) X射线晶体衍射分析。图10为各层土样XRD图谱,显示的矿物组成与XRF化学成分一致。淋溶层土样吸附前后衍射峰位置未发生偏移,这说明土壤吸附铀过程中各晶体形态未发生变化。由于3类土样风化程度不同,在物相组成上存在一定差异:淋溶层中含有云母,块磷铝矿(AlPO_4);淀积层矿物组成中的白云母与云母组成元素基本相同,但云母结构为六方形片状晶形,成分更复杂,白云母结构为2层硅氧四面体夹着一层铝氧八面体构成的复式硅氧层(含K、Na、Fe、Al、Si、O、H等元素),风化程度比云母更低^[32]。与淋溶层、淀积层土样相比,母质层土样中未发现块磷铝矿,但其含有绿脱石($\text{Na}_{0.33}\text{Fe}_2^{3+}((\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)和 CaCO_3 ,这与母质层土壤液pH远高于淋溶层、淀积层现状相吻合。XRD表征结果进一步证实了各土层在土壤矿物组成和风化程度上存在一定差异。

3 结论

1) 当淋溶层、淀积层pH为6.2、母质层pH为4.1且温度为25℃时,各土层样对U(VI)的单位吸附量可达到最大值,分别为23.60、22.82和13.05 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,即各土层样对铀吸附能力为淋溶层>淀积层>母质层。吸附等温和动力学模型拟合结果分别表明,Langmuir方程和准二级动力学方程对各土层拟合度最佳,说明3类土样对U(VI)的吸附均以单层、均质吸附为主,且吸附过程主要为化学吸附。

2) BET、SEM、XRD和FT-IR分析结果表明,3类土样由于风化程度不同,在比表面积、吸附点位、土壤颗粒、矿物组成以及Si—O、—OH、C=C、C=N、N=O、C=O、C—Cl等官能团/化学键含量上存在显著差异。这也是各层土样对U(VI)吸附能力不同的主要原因。

3) 外部U(VI)进入土壤剖面后大多聚集在地表腐殖质—淋溶层,随剖面深度增加铀浓度逐渐降低,少量进入淀积层、母质层。在铀尾矿库退役和治理期间,可在表层土中添加还原剂将淋溶层中的U(VI)还原成U(IV),同时调节土壤pH从而控制其进一步迁移扩散。

参考文献

- [1] 李春光,谭凯旋,刘振中,等.砂岩铀矿不同铀组分活度比特征及其对地浸采铀的指示[J].原子能科学技术,2017,51(8):1358-1363.
- [2] 周书葵,刘迎九,邓文静,等.木屑季铵盐型螯合吸附剂对U(VI)的吸附性能研究[J].原子能科学技术,2016,50(1):24-30.
- [3] ZUO R, LIU L, JIANG X, et al. Factor influencing U(VI) adsorption onto soil from a candidate very low level radioactive waste disposal site in China[J]. Nuclear Technology & Radiation Protection, 2016, 31(3): 268-276.
- [4] NEGREL P, DE V B, REIMANN C, et al. U-Th signatures of agricultural soil at the European continental scale (GEMAS): Distribution, weathering patterns and processes controlling their concentrations[J]. Science of the Total Environment, 2018, 622(1): 1277-1293.

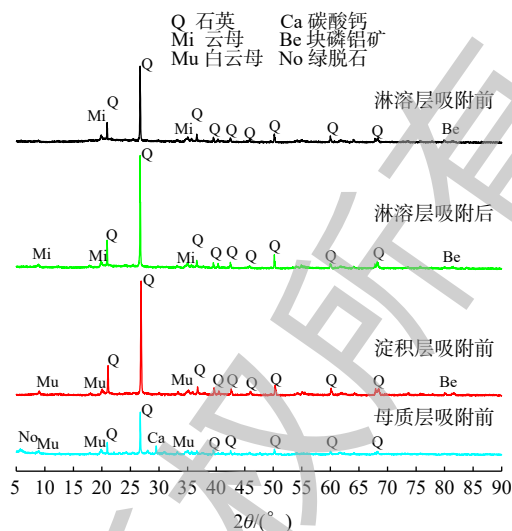


图10 各层土样X射线衍射图谱

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of soil horizons

- [5] LI X, WU J, LIAO J, et al. Adsorption and desorption of uranium(VI) in aerated zone soil[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2013, 115(1): 143-150.
- [6] SALBU B, KASHPAROV V, LIND O C, et al. Challenges associated with the behaviour of radioactive particles in the environment[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2018, 186(SI): 101-115.
- [7] 范婷, 张晓文, 吕俊文, 等. 放射性污染土壤生物修复的研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2011, 11(6): 65-68.
- [8] ECHEVARRIA G, SHEPPARD M I, MOREL J. Effect of pH on the sorption of uranium in soils[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2001, 53(2): 257-264.
- [9] SANTOS E A, LADEIRA A C Q. Recovery of uranium from mine waste by leaching with carbonate-based reagents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3591-3597.
- [10] VANDENHOVE H, HEES M V, WOUTERS K, et al. Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 1: Effect of soil parameters on soil solution uranium concentration[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(2): 587-595.
- [11] TAO C, MARK B O, ERIC R E, et al. Effects of phosphate on uranium(VI) adsorption to goethite-coated sand[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(22): 6059-6065.
- [12] YU Y, JAMES S E, NA X, et al. Impact of natural organic matter on uranium transport through saturated geologic materials: From molecular to column scale[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(11): 5931-5938.
- [13] MASSEY M S, LEZAMA-PACHECO J S, NELSON J M, et al. Uranium incorporation into amorphous silica[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8636-8644.
- [14] MALKOVSKY V I, PETROV V A, DIKOV Y P, et al. Colloid-facilitated transport of uranium by groundwater at the U-Mo ore field in eastern Transbaikalia[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 73(10): 6145-6152.
- [15] FRANCES F S, PACHECO E G, GRANA A M, et al. Concentration of uranium in the soils of the west of Spain[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236(1): 1-11.
- [16] ROUT S, RAVI P M, KUMAR A, et al. Spectroscopic investigation of uranium sorption on soil surface using X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, 313(3): 565-570.
- [17] LIU J, LUO X W, WANG J, et al. Provenance of uranium in a sediment core from a natural reservoir, South China: Application of Pb stable isotope analysis[J]. *Chemosphere*, 2018, 193(1): 1172-1180.
- [18] WANG J, LIU J, CHEN Y H, et al. Preliminary results of spatial distribution of uranium and thorium in soil profiles near a uranium industrial site, Guangdong province, China[J]. *Nukleonika*, 2016, 61(3): 367-371.
- [19] 向明文, 王丹, 姚天月, 等. 8种植物对铀和镭的富集特性[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1): 594-601.
- [20] 蒋海燕, 张伟, 周书葵, 等. 腐殖酸修饰凹凸棒对U(VI)的吸附性能及机理[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(2): 705-710.
- [21] 李合莲, 陈家军, 顾志杰. 铀尾矿对地下水的环境影响研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2000, 1(3): 82-88.
- [22] LIU H, CHENG W, WANG M, et al. Investigation of U(VI) desorption behavior from natural sediment, Oak Ridge[J]. *Journal of Environmental Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, 314(1): 167-175.
- [23] 夏良树, 黄欣, 曹存存, 等. 红壤胶体对U(VI)的吸附性能及机理[J]. *原子能科学技术*, 2013, 47(10): 1692-1699.
- [24] CRAWFORD S E, LOFTS S, LIBER K. The role of sediment properties and solution pH in the adsorption of uranium(VI) to freshwater sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220(Pt B): 873-881.

- [25] CUMBERLAND C, SUSAN A, DOUGLAS A, et al. Uranium mobility in organic matter-rich sediments : A review of geological and geochemical processes[J]. *Earth Science Reviews*, 2016, 159(1): 160-185.
- [26] 冯明明. 铀矿山尾矿库区土壤中有机质吸附铀效果与机制研究[D]. 抚州: 东华理工大学, 2016.
- [27] FIOL N, VILLAESCUSA I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2009, 7(1): 79-84.
- [28] PU Y, YANG X, ZHENG H, et al. Adsorption and desorption of thallium(I) on multiwalled carbon nanotubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219(1): 403-410.
- [29] 李亚娟, 赵传起, 洪沛东, 等. 磁性还原石墨烯的制备及其对抗生素的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1): 15-24.
- [30] 张亚峰, 安路阳, 尚书, 等. 废玻璃/铝渣人工沸石对水中Ca²⁺的吸附[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(1): 49-61.
- [31] TINNACHER R M, NICO P S, DAVIS J A, et al. Effects of fulvic acid on uranium(VI) sorption kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6214-22.
- [32] DAINYAK L G, DRITS V A. A model for the interpretation of Mossbauer spectra of muscovite[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2009, 21(1): 99-106.

(本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

Adsorption characteristics of uranium in soil horizons near tailings impoundment area

YANG Sheng¹, ZHANG Xiaowen^{1,2,*}, ZHANG Lijiang¹, WU Xiaoyan^{1,2}, LI Mi^{1,2}, WANG Liang³, HUANG Qianwen¹

1. School of Resource & Environmental and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China

2. Key Laboratory of Radioactive Waste Treatment and Disposal, University of South China, Hengyang 421001, China

3. Hengyang Valin Steel Tube Co. Ltd., Hengyang 421001, China

*Corresponding author, E-mail: shawn_zhang@sina.com

Abstract In this study, the adsorption mechanism and spatial distribution of U(VI) in the eluvial, illuvial and parent material horizon of a brown-red soil profile near a Uranium tailing impoundment in South China were discussed. The physical and chemical properties of the soil horizons were characterized by using surface area measurement, X-ray fluorescence, scanning electron microscope, fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The effects of time, U(VI) initial concentration, pH, temperature, and particle sizes on U(VI) adsorption were investigated by static adsorption experiments. Thermodynamic and kinetic equations were used to simulate the adsorption process. The results showed that the maximum U(VI) adsorption capacities were 23.60, 22.82 and 13.05 mg·g⁻¹ in the eluvial, illuvial and parent material horizon, respectively, at pH 6.2 for the former two horizons, pH 4.1 for the later one and 25 °C. The isothermal adsorption models of the soil horizons were more consistent with the Langmuir equation ($R^2>0.999$), and the kinetic adsorption process fitted better with the pseudo-second order kinetic model ($R^2>0.98$). The different adsorption capacities towards U(VI) on each layer could be caused by the differences of their physico-chemical properties, such as weathering degree, Fe, Mn, Al, Ca, organic matter contents, pH and soil particle sizes. As the external uranium entered the soil profiles, it could accumulate in the surface layer of soil, and the content of uranium decreased with the decrease of depth. The results of this study can provide references for the prevention and control of external uranium or other heavy metal pollution in the soil profile.

Keywords U(VI); near-surface disposal; uranium tailing impoundment; soil profile; static adsorption