

# 铀、钍在碳酸钙-海水界面的附着行为研究

郭晓月<sup>1</sup>, 王丕波<sup>2</sup>, 王海荣<sup>2</sup>, 瞿成利<sup>3</sup>, 王 卓<sup>1</sup>

(1. 烟台大学 环境与材料工程学院, 山东 烟台 264005; 2. 国家海洋局北海分局 北海海洋工程勘察研究院, 山东 青岛 266033; 3. 中国科学院 烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003)

**摘要:** 运用实验模拟的手段, 对铀(U)、钍(Th)在碳酸钙-海水界面的附着行为进行了初步研究, 通过测定相关的分异系数( $D$ )定量评估了文石和方解石两种碳酸钙矿物对 U 和 Th 的捕集作用。实验结果显示, 不仅 U 和 Th 之间存在显著差异, 而且两种碳酸钙矿物之间也存在明显不同。U 介于碳酸钙和海水之间的分异系数( $D_U$ )分别在 1.5~3.5(文石)和 0.04~0.19(方解石)区间内变化, 分异行为非常微弱但其分异系数随着碳酸钙沉淀速率的增加而逐渐上升。这表明 U 元素主要是以共沉淀的方式进入到文石或方解石沉淀中, 但由于其在海水溶液中主要以  $UO_2(CO_3)_n^{2-2n}$  的形式存在, 因而只能以占据晶格缺陷的方式进入碳酸钙。与之相反的是, 文石和方解石都对 Th 表现出极强的捕集能力, 所测定的分异系数( $D_{Th}$ )分别在 240~6 330(文石)和 430~6 160(方解石)范围内变化, 但  $D_{Th}$  与碳酸钙沉淀速率之间无明显关联。Th 在碳酸钙表面的附着行为可界定为单纯的吸附作用, 这一行为应与 Th 主要以  $Th(OH)_4$  的形式赋存于溶液中有关。

**关键词:** 铀; 钍; 碳酸钙; 海水; 附着行为

中图分类号: O615.2 文献标识码: A  
doi: 10.11759/hyxx20131224001

文章编号: 1000-3096(2014)10-0006-06

作为两种重要的放射性元素, U 和 Th 一直备受海洋学界关注, 而这些关注又主要来自于三个方面: 海洋地质学中的测年、海洋化学中的痕量元素循环和古海洋研究中的代用指标。近几年来, 由于日本福岛核电站的放射性污水泄露事故, 与 U、Th 放射性相关的海洋环境安全问题又成为了新的研究热点。本文的关注重点为古海洋代用指标的实验研究, 因而主要围绕 U、Th 在相关领域中的研究展开。

在古海洋研究中, U、Th 被认为是研究海洋生产力变化的重要指标<sup>[1-7]</sup>。U 的一个重要特性是其价态会随着海水氧化还原环境的变化而变化, 这一变化会同时伴随着溶解性的变动。海水中的 U 主要是以 +6 价、溶解态的  $UO_2^{2+}$  的形式存在, 但在还原环境中 U(+6)会被转化成难溶的 U(+4)。当表层生产力增加时, 沉降到海底的高通量有机物质会使周边环境变成还原环境, 从而将上覆水层中的溶解态 U(+6)转换成难溶的 U(+4)并封存起来。基于这一原理, 可以通过有孔虫壳体的 U/Ca 比值波动来探讨海洋初级生产力的变化<sup>[1, 2]</sup>。相比于 U 元素, Th 在古海洋研究中的关注焦点主要来自于 Th 同位素, 其中一个典型范例是  $^{231}Pa/^{230}Th$  在洋流变化方面的研究。这两种放射性同位素均由 U 衰变而来, 但 Th 和 Pa 在海水中均非

常难溶, 其中 Th 溶解性比 Pa 更差。当海水中的 U 浓度恒定时,  $^{230}Th$  和  $^{231}Pa$  以固定比例形成; 由于两者在溶解性方面的差异,  $^{230}Th$  很快就被沉降到海底, 而  $^{231}Pa$  则能在沉降到海底之前随洋流而迁移。通过研究海水及相应载体中的  $^{231}Pa/^{230}Th$  比值变化, 即可获知有关颗粒物沉降和洋流演化的一些信息, 并由此拓展至海洋生产力输出和碳循环演化<sup>[8-9]</sup>。

需要指出的是, 任何古海洋指标的开发和应用都离不开相关的载体, 而目前应用最为广泛的载体当数各种钙质沉积物, 这其中又以有孔虫壳体(主要为方解石质)和珊瑚骨架(主要为文石质)为主。虽然文石(aragonite)和方解石(calcite)在化学组成上同为  $CaCO_3$ , 但两者在晶体结构、溶解性等方面存在显著差异: 文石隶属斜方晶系而方解石隶属三方晶系, 同等条件下文石的溶解度约为方解石的 1.5 倍<sup>[10]</sup>。这

收稿日期: 2013-12-24; 修回日期: 2014-03-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(41006022); 国家海洋局青年基金项目(2012508); 山东省科技厅(2012SJGZ02)

作者简介: 郭晓月(1988-), 女, 河南新乡人, 硕士研究生, 主要研究方向为无机非金属材料, E-mail: xiaoyue4756@126.com; 王卓, 通信作者, 江苏宜兴人, 博士, 教授, 主要研究方向为无机非金属材料, E-mail: wzhuoyt@sina.com

些差异决定了两者在沉淀动力学过程和微量元素附着行为方面存在显著差异。本文的研究目的就是运用实验模拟的手段, 探讨 U、Th 在两种碳酸钙矿物和海水界面的附着行为, 一方面相关晶体矿物学特征对 U、Th 附着行为的影响, 一方面探讨 U、Th 之间的行为差异, 以期了解相关机制并为有关研究提供借鉴。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

为尽可能排除天然海水中的未知组分给实验带来的不确定性, 实验选择在人工海水中开展。该海水由分析纯试剂和蒸馏水配置而成<sup>[11]</sup>, 并在使用前陈化至少 3 个月以尽可能去除其中的活性磷酸盐, 避免碳酸钙沉淀受到磷酸根的抑制<sup>[12]</sup>。实验中用于诱导碳酸钙沉淀的晶核分别为 Sigma 高纯方解石和自制的文石<sup>[13]</sup>, 后续实验结果证明不同类型的碳酸钙沉淀只能在对应晶型的碳酸钙表面形成。所用海水和碳酸钙材料在使用前均利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进行了初步分析, 确定其中的 U、Th 本底含量无法对实验结果产生实质性影响。实验中所用反应溶液由过滤后的人工海水、U 和 Th 元素标液、0.1 mol/L 的 NaOH 溶液配置而成, 最后向其中加入适量 NaHCO<sub>3</sub> 固体来调节溶液的碳酸钙过饱和度。所用元素标液由美国 Sigma 公司生产, 基底为 5%的 HNO<sub>3</sub> 溶液, 标定浓度均为 1 000 mg/L(以 U、Th 计), 其中 U 标明为以 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>形式存在, Th 标明为以 Th<sup>4+</sup>形式存在。实验中 U 和 Th 在初始溶液中的浓度均设定在 40 ng/g, 其目的是为了 避免两种元素在溶液中发生自生沉淀。

### 1.2 实验方法

实验中所采取的模拟装置为前人开发的稳定加液系统<sup>[14-15]</sup>, 该系统由储液罐、蠕动泵和反应容器及相关的流路和气路组成。在搭建系统时尽可能的采用了 Teflon 材质的器具, 目的是尽可能降低干扰性吸附。实验装置的温度由光照培养箱控制, 基本稳定在 25℃±1℃。实验过程中通过从反应器底部通入 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气来保持溶液 pH 值恒定, 同时起到搅拌混匀的作用。实验开始时预先向反应器中加入一定量(0.6 g)的文石或方解石固体作为晶核, 然后按照设定好的实验方案调整好蠕动泵流速。待实验进行到预设时间(~24 h、350 mL)后取出一定量的样品, 通

过 0.45 μm 针头过滤器分离得到所需的固、液样品用于后续分析。收集到的液体样品于 4℃密封冷藏, 固体样品经冷冻干燥后密封保存于干燥皿中。

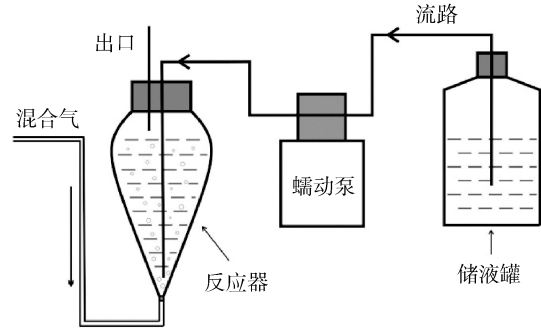


图 1 稳定加液系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of the constant addition system

### 1.3 分析和计算

本文所涉及的分析 and 计算主要有两个方面: (1)与碳酸钙沉淀动力学过程相关的参数, 包括溶液中的碳酸钙过饱和度和碳酸钙沉淀速率; (2)U、Th 在新生沉淀和反应溶液中的含量。前者需要测定的项目包括 pH、钙离子浓度、碱度等, 其中 pH 由梅特勒 235 型 pH 计测得, 后两者由万通 798 型自动滴定仪测得。在计算碳酸钙过饱和度时, 首先由 pH 和碱度计算得出反应溶液中的碳酸根浓度 ([CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]), 然后再依照下式计算得出过饱和度(Ω):

$$\Omega = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{Ca}^{2+}] / K_{sp}, \quad (1)$$

其中  $K_{sp}$  为文石或方解石的溶解度。在计算碳酸钙沉淀速率时, 首先由反应溶液的质量( $W_{sol'n}$ , g)和反应前后溶液的碱度差异( $\Delta A_t$ , mmol/kg)计算得出沉淀生成量( $W_{overg.}$ , g)

$$W_{overg.} = W_{sol'n} \cdot \Delta A_t / 20000, \quad (2)$$

然后再将沉淀质量除以晶核表面积( $S$ , m<sup>2</sup>)和反应时间( $t$ , h)得出沉淀速率( $R$ , μmol/(m<sup>2</sup>·h))

$$R = \frac{W_{overg.}}{100 \cdot t \cdot S} \cdot 10^6 = \frac{W_{sol'n} \cdot \Delta A_t}{2t \cdot S}. \quad (3)$$

U、Th 在样品中的含量则由 ICP-MS(Thermo X Series)测得, 在测定前预先利用离线整合技术对样品进行脱盐处理以去除其中的碱金属和碱土金属元素含量<sup>[16]</sup>, 测试结果偏差控制在 ±5%以内。测定结果经换算后得出 U、Th 在反应溶液([U]<sub>sol'n</sub> 和 [Th]<sub>sol'n</sub>)和新生碳酸钙沉淀([U]<sub>overg.</sub> 和 [Th]<sub>overg.</sub>)中的原始含量, 在此基础上计算得出 U、Th 介于碳酸钙和海水之间的分异系数, 即

$$D_U = \frac{[U]_{\text{overg.}} / [Ca]_{\text{overg.}}}{[U]_{\text{sol'n}} / [Ca]_{\text{sol'n}}} \quad (4)$$

$$D_{Th} = \frac{[Th]_{\text{overg.}} / [Ca]_{\text{overg.}}}{[Th]_{\text{sol'n}} / [Ca]_{\text{sol'n}}} \quad (5)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳酸钙沉淀动力学过程

在水溶液中, 碳酸钙矿物的沉淀速率主要受控于过饱和度(公式 1)。依照前人的研究结果<sup>[17]</sup>, 本文中方解石和文石的沉淀动力学过程分别可以通过如下方程予以表征:

$$\log(R)_{\text{calcite}} = 2.19 \times \log(\Omega_c - 1) - 0.09 \quad (\text{方解石}) \quad (6)$$

$$\log(R)_{\text{aragonite}} = 2.60 \times \log(\Omega_a - 1) + 0.42 \quad (\text{文石}), \quad (7)$$

其中  $\Omega_c$  表示依照方解石溶度积计算得出的方解石过饱和度,  $\Omega_a$  表示依照文石溶度积计算得出的文石过饱和度。为便于比较同等条件下两者之间的差异, 本文对方解石动力学方程作了进一步的归一化处理并得出:

$$\log(R)_{\text{aragonite}} = 3.16 \times \log(\Omega_c - 1) - 0.54 \quad (8)$$

这一结果显示文石和方解石的沉淀动力学过程之间存在显著差异的, 其根本原因应归结于两者在晶体结构上的差异, 如图 2 所示。

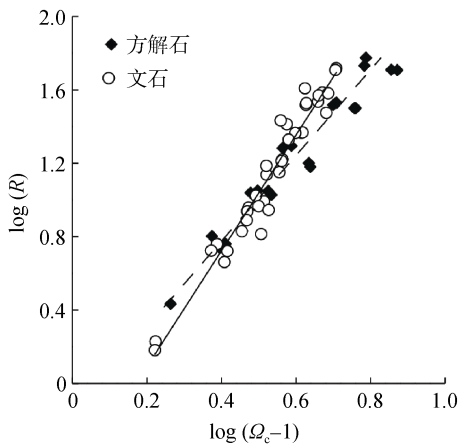


图 2 海水条件下文石和方解石沉淀速率与过饱和度(以  $\Omega_c$  计)之间的相互关系

Fig.2 Correlations between precipitation rates of aragonite/calcite and saturation states (evaluated by  $\Omega_c$ ) under seawater conditions

### 2.2 U、Th 附着行为表述

图 3 和图 4 给出了 U 介于两种碳酸钙矿物和海水之间的分异系数  $D_U$  与对应矿物沉淀速率之间的相互关系, 其中: 文石实验所得  $D_U$  值在 1.5~3.5 区间内变化, 且  $D_U$  值与文石沉淀速率之间有密切的相关

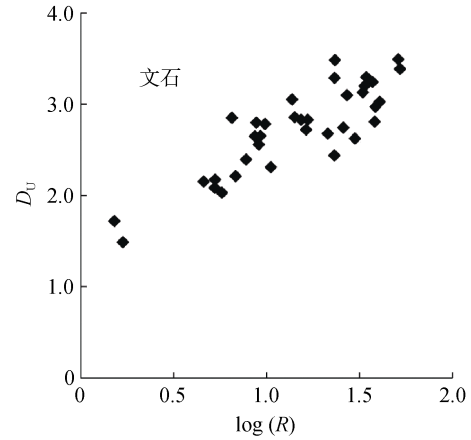


图 3  $D_U$  与文石沉淀速率之间的相互关系

Fig.3 Correlation between  $D_U$  and aragonite precipitation rates

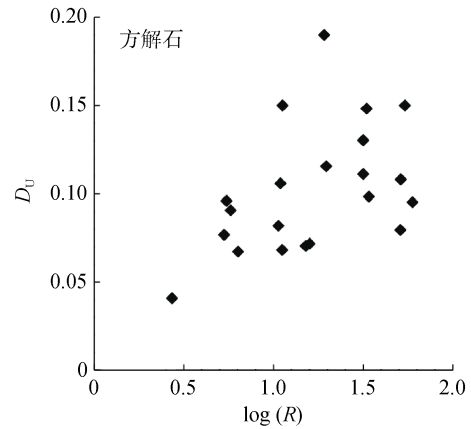


图 4  $D_U$  与方解石沉淀速率之间的相互关系

Fig.4 Correlation between  $D_U$  and calcite precipitation rates

性, 呈随沉淀速率增加而上升的趋势; 方解石实验所得  $D_U$  值则仅在 0.04~0.19 区间内变化,  $D_U$  值大体呈随着方解石沉淀速率增加而上升的趋势, 但这一趋势因  $D_U$  值过小而具有很强的不确定性。总体来看, 方解石的  $D_U$  值相比文石的  $D_U$  值低了 1~2 个数量级, 前者对 U 元素的捕集能力要明显弱于后者。但两种碳酸钙矿物对于 U 的捕集能力均整体偏弱, 即便是文石实验绝大部分 U(>95%)仍保留在海水溶液中。

针对 U 在文石和方解石表面的界面行为, 前人也开展了少量无机模拟实验研究。其中文石中的  $D_U$  值测定为 0.3~1.2<sup>[18]</sup>和 2.4 ± 0.3<sup>[19]</sup>, 本文所得结果与后者基本一致, 但整体略高于由珊瑚骨架得来的  $D_U$  值(0.95±0.09)<sup>[7]</sup>。方解石方面, 前人所得  $D_U$  值为 0.04~0.26<sup>[18]</sup>和 0.046~0.2<sup>[20]</sup>, 本文所得结果与之基本相当, 但这些结果要显著高于由有孔虫壳体得来的  $D_U$  值(~0.004)<sup>[4-6]</sup>, 表明生物矿化作用对于 U 进入生

物成因碳酸钙有着重要影响。

与 U 相比, Th 在碳酸钙矿物-海水界面的附着行为可谓非常强烈, 文石实验和方解石实验所得  $D_{Th}$  值分别在 240~6 330 和 430~6 160 区间内变化(图 5 和图 6)。这一结果表明 Th 在碳酸钙矿物和海水之间发生了强烈的分异作用, 但这种分异行为表现出极强的无序性, 这种无序性决定了海洋碳酸盐沉积物中的 Th/Ca 比值无法用作古海洋指标。与  $D_U$  值和沉淀速率之间的明显关联不同的是,  $D_{Th}$  值与文石或方解石沉淀速率之间没有明显的相关性。这表明 Th 与 U 在附着机制上存在根本性差异。从文石和方解石的角度来看, 两种矿物都表现出对 Th 的超强捕集能力, 极端条件下初始溶液近 99% 的 Th 元素为文石/方解石所截获, 这一结果也与前人得出的结论相吻合<sup>[20]</sup>。从某种意义上来说, 碳酸钙矿物在去除类似福岛核电站高盐核废水中放射性 Th 方面具有极佳的应用前景。

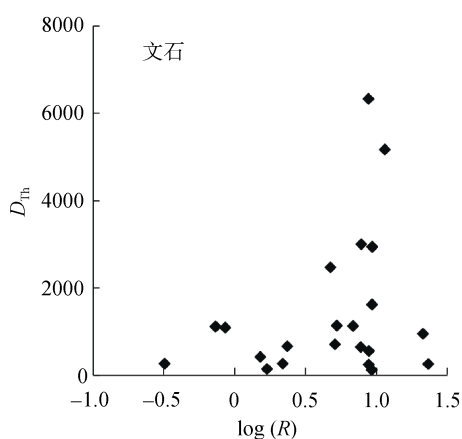


图 5  $D_{Th}$  与文石沉淀速率之间的相互关系

Fig.5 Correlation between  $D_{Th}$  and aragonite precipitation rates

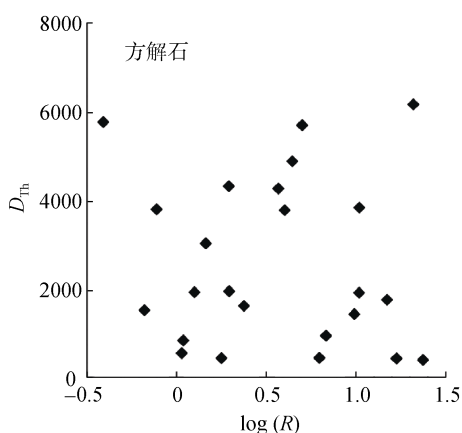


图 6  $D_{Th}$  与方解石沉淀速率之间的相互关系

Fig.6 Correlation between  $D_{Th}$  and calcite precipitation rates

### 2.3 U、Th 附着行为解析

通过上文的分析, 我们可以初步得出如下两个结论: 首先, 虽然同为锕系元素, 但 U 和 Th 在碳酸钙矿物-海水界面的附着行为迥异, 这一表现应取决于两者在物理化学性质上的差异; 其次, 从 U 在文石和方解石实验中的不同表现来看, 两种碳酸钙矿物在晶体结构上的差异在 U 的附着行为上起到了决定性作用。

首先从 U、Th 在溶液中的赋存形态来看, 本文所研究的 U 元素是以  $UO_2^{2+}$  的形式添加到海水中的。由于所用海水溶液的 pH 在 7.4~8.0,  $UO_2^{2+}$  会进一步与海水中的  $CO_3^{2-}$  结合, 进而以  $UO_2(CO_3)_n^{2-2n}$  配位体的形式存在(又以  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  为主)<sup>[21]</sup>。首先, 这一基团具有很强的电负性, 而恰恰同等条件下方解石和文石表面也呈电负性<sup>[22]</sup>。同种电荷相斥, 这就决定了 U 很难在碳酸钙表面吸附, 这种弱附着能力决定了 U 很难进一步被捕集。其次,  $UO_2(CO_3)_n^{2-2n}$  配位体中的  $UO_2-CO_3$  共价键结合能很大, 这意味着  $UO_2^{2+}$  若要进入到碳酸钙固体中就必须以  $UO_2(CO_3)_n^{2-2n}$  的形式整体进入, 这一点已为 X 射线吸收精细结构谱所证实<sup>[21]</sup>。然而, 这种进入方式势必会造成碳酸钙矿物的晶体结构扭曲, 因而  $UO_2(CO_3)_n^{2-2n}$  更倾向选择相应晶体的缺陷位。这也就是为什么  $D_U$  值会随着沉淀速率的增加而上升, 因为沉淀速率越高晶体的缺陷位就会越多。至于 U 在文石和方解石之间所体现出来的差异, 这应该与文石的特殊晶体结构有关。在方解石晶格中, 每个  $Ca^{2+}$  周围连接着两个  $CO_3$  基团和六个 O 原子; 而在文石晶格中, 每个  $Ca^{2+}$  周围包围着三个  $CO_3$  基团和九个 O 原子。无论是从  $Ca^{2+}$  的离子半径还是对  $UO_2(CO_3)_n^{2-2n}$  配位体的容纳能力来看, 文石都要强于方解石, 所以文石中的  $D_U$  值要高出方解石 1~2 个量级。

与 U 不同的是, Th 在我们的实验条件下主要以  $Th(OH)_4$  的形式存在。这一配位体上一共有四个 OH 键, 这就意味着 Th 可以通过 H 键的范德华力吸附到文石/方解石表面。然而, 这一吸附作用具有很强的不稳定性, 极易受到实验条件变化的影响, 这也是为什么本文  $D_{Th}$  值最高相差近 30 倍的原因所在。另一方面, 由于四个 OH 键的存在,  $Th(OH)_4$  相比  $UO_2(CO_3)_n^{2-2n}$  更难进入文石/方解石晶格, 因而其在碳酸钙矿物-海水界面的附着行为只能是由吸附作用主导。

### 3 结论

(1) 在海水中, U(VI)因其主要以  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_n^{2-2n}$  配位体的形式存在, 导致其只能以占据晶格缺陷的方式、通过共沉淀的途径进入到方解石和文石中。文石因其在晶体结构上更接近  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_n^{2-2n}$  配位体而表现出比方解石更强的捕集能力, 但这种捕集能力仍然十分有限。但 U 在碳酸钙-海水体系中的分异行为具有很强的规律性, 因而可以在古海洋研究中得以应用。

(2) 在海水中, Th(IV)因其主要以  $\text{Th}(\text{OH})_4$  配位体的形式存在, 可以通过配位体中的 OH 基团以范德华力与碳酸钙相结合, 进而产生强烈的吸附作用。同样由于 OH 基团的存在,  $\text{Th}(\text{OH})_4$  无法进入文石或方解石晶格而只能停留在表面。这样一来, Th 在碳酸钙矿物-海水界面的附着行为就表现出很强的无序性和随机性。

#### 参考文献:

- [1] Kumar N, Anderson R F, Mortlock R A, et al. Increased biological productivity and export production in the glacial Southern Ocean [J]. *Nature*, 1995, 378: 675-680.
- [2] Chase Z, Anderson R F, Fleisher M Q. Evidence from authigenic uranium for increased productivity of the glacial subantarctic ocean [J]. *Paleoceanography*, 2001, 16(5): 468-478.
- [3] Henderson G M, Keith O'Nions.  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios in Quaternary planktonic foraminifera [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(3), 4685-4694.
- [4] Russell A D, Emerson S R, Nelson B K, et al. Uranium in foraminiferal calcite as a recorder of seawater uranium concentrations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(2): 671-681.
- [5] Russell A D, Emerson S R, Mix A C, et al. The use of foraminiferal U/Ca as an indicator of changes in seawater U content [J]. *Paleoceanography*, 1996, 11(2): 649-663.
- [6] Russell A D, Honisch B, Spero H, et al. Effects of seawater carbonate ion concentration and temperature on shell U, Mg and Sr in cultured planktonic foraminifera [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(9): 4347-4361.
- [7] Shen G T, Dunbar R B. Environmental controls on uranium in reef corals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(10): 2009-2024.
- [8] Edmonds N H, German R C. Particle geochemistry in the Rainbow hydrothermal plume, Mid-Atlantic Ridge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(4): 759-772.
- [9] Henderson G M. New oceanic proxies for paleoclimate [J]. *Earth and Planetary Science Letter*, 2002, 203(1): 1-13.
- [10] Mucci A. The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure [J]. *American Journal of Science*, 1983, 283: 780-799.
- [11] Kester R, Duedall W, Connors N, et al. Preparation of artificial seawater [J]. *Limnology and Oceanography*, 1967, 12(1): 176-179.
- [12] Mucci A. Growth kinetics and composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater: Quantitative influence of orthophosphate ions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(6), 2255-2265.
- [13] Wray J L, Daniels F. Precipitation of calcite and aragonite [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1957, 79(9): 2031-2034.
- [14] Zhong S, Mucci A. Calcite and aragonite precipitation from seawater solutions of various salinities: Precipitation rates and overgrowth compositions [J]. *Chemical Geology*, 1989, 78(3-4): 283-299.
- [15] Zhong S, Mucci A. Calcite precipitation in seawater using a constant addition technique: a new overall reaction kinetic expression [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(5), 1409-1417.
- [16] Liu G, Zhong S, Qu C, et al. Determination of multiple of trace elements in seawater using chelation ion chromatography and ICP-MS [J]. *Chemistry Journal of Chinese University*, 2007, 28: 53-55.
- [17] Morse J W. The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation [A]// Reeder R J. *Carbonates: Mineralogy and Chemistry; Review of Mineralogy (11)* [C]. Chantilly: Mineralogical Society of America, 1983: 227-264.
- [18] Kitano Y, Oomori T. The coprecipitation of uranium with calcium carbonate [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(10): 2009-2024.

- imica Acta, 1971, 27(1): 34-42.
- [19] Lazar B, Enmar R, Schossberger M, et al. Diagenetic effects on the distribution of uranium in live and Holocene corals from the Gulf of Aqaba [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(22): 4583-4593.
- [20] Meece D E, Benninger L K. The coprecipitation of Pu and other radionuclides with CaCO<sub>3</sub> [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(7): 1447-1458.
- [21] Reeder J, Nugent M, Drew T C, et al. Coprecipitation of Uranium(VI) with calcite: XAFS, micro-XAS and luminescence characterization [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(4), 3491-3503.
- [22] Van Cappellen P, Charlet T L, Stumm W, et al. A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(7): 3505-3518.

## Experimental study on the uptake of uranium and thorium at the interface of CaCO<sub>3</sub>-seawater

GUO Xiao-yue<sup>1</sup>, WANG Pi-bo<sup>2</sup>, WANG Hai-rong<sup>2</sup>, QU Cheng-li<sup>3</sup>, WANG Zhuo<sup>1</sup>

(1. School of Environment And Materials Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 2. North China Sea Branch of SOA, Qingdao 266033, China; 3. Yantai Institute of Coastal Zone Research, CAS, Yantai 264003, China)

**Received:** Dec., 24, 2013

**Key words:** uranium; thorium; calcium carbonate; seawater; uptake

**Abstract:** Using the constant addition system, the uptake of uranium and thorium at the interface of CaCO<sub>3</sub>-seawater was investigated. Significant differences were observed not only between U and Th but also between aragonite and calcite. Partition coefficients of U ( $D_U$ ) between CaCO<sub>3</sub> and seawater were determined to range from 1.5 to 3.5 for aragonite and 0.04 to 0.19 for calcite. The partitioning of U is very weak, but the value of  $D_U$  was observed to increase with increasing precipitation rates of aragonite or calcite. It suggests that U was incorporated into CaCO<sub>3</sub> precipitates via coprecipitation. However, because U(VI) is present in seawater in the form of  $UO_2(CO_3)_n^{2-2n}$ , the incorporation of U(VI) could only be achieved by the occupation of defect sites. As compared to U, Th could be strongly gathered by both calcite and aragonite. The partition coefficients of Th ( $D_{Th}$ ) between CaCO<sub>3</sub> and seawater range from 240 to 6330 for aragonite and 430 to 6160 for calcite. However, there is no correlation between  $D_{Th}$  and CaCO<sub>3</sub> precipitation rates. The uptake of Th at the interface of CaCO<sub>3</sub>-seawater was achieved simply via adsorption. Such behavior of Th(IV) should be related to dominance of Th(OH)<sub>4</sub> in our solutions.

(本文编辑: 康亦兼)