

不同粒径白云母对镎的吸附性能

张积桥, 兰友世, 黄 昆, 杨素亮, 张生栋*

中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 结合理论计算和静态吸附实验研究了白云母矿物对 Np(V) 的吸附行为, 为评估核废物处置场周围安全性提供参考依据。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、材料比表面积 (BET)、NaI(Tl) γ 谱等手段研究不同粒径的白云母对 $^{239}\text{Np(V)}$ 的吸附行为。探讨了时间、pH 值、有无 CO_3^{2-} 等影响因素对不同粒径白云母吸附 Np(V) 的影响。结合基于第一性原理的密度泛函, 选取 B3LYP 为泛函、6-31G* 为基组, 开展了量子化学计算获得位点的解离常数 (pK_a) 值, 以描述骨架结构的电子行为。实验结果表明: 不同粒径的白云母对 Np(V) 吸附有影响, 环境中有无 CO_3^{2-} 对吸附分配系数也有影响, 但随着白云母粒径减小, 活性位点暴露越多, 吸附分配系数趋势有差异。结合 SEM 图和吸附分配系数曲线可知, 随着样品研磨目数增大, 端面暴露增多, 甚至层状白云母被剥离, 在碱性区域其吸附分配系数略有增大, 但吸附分配系数均小于 100。其中少量 Np(V) 富集在细粒至极细粒的矿物中, 与较细粒的沉积物有关。白云母对 Np(V) 的吸附很弱, 吸附不是主导作用, Np(V) 在白云母矿物中主要是随地下水迁移。

关键词: 白云母; Np(V); 吸附; 地下水; 迁移

中图分类号: TL93

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)03-0271-09

doi: 10.7538/hhx.2024.46.03.0271

Absorption of Neptunium to Muscovite With Different Particle Sizes

ZHANG Ji-qiao, LAN You-shi, HUANG Kun, YANG Su-liang, ZHANG Sheng-dong*

Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

Abstract: Neptunium is one of long-life radioelements, whose speciation in different condition of underground water and soil type, including the adsorption characteristics and adsorption mechanism on some soils, is a critical field. The adsorption behavior of Np(V) on muscovite minerals was studied by combining theoretical calculations and static adsorption experiments, providing a reference for evaluating the safety of nuclear waste disposal sites in this work. The adsorption behavior of $^{239}\text{Np(V)}$ by different particle sizes of muscovite was studied using characterization methods such as X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), material specific surface area(BET), and NaI(Tl) gamma spectroscopy. Explored the effects of factors such as time, pH value, and the presence or absence of CO_3^{2-} on the adsorption of Np(V) by muscovite with different particle sizes. Combining density functional based on first principles, B3LYP was selected as the functional and 6-31G* as the basis group, and quantum chemical calculations were carried out to obtain the dissociation constant(pK_a) values of the sites, in order to describe the electronic behavior of the skeleton structure. The experimental results show that different

particle sizes of muscovite have an impact on the adsorption of Np(V) , and the presence or absence of CO_3^{2-} in the environment also affect the adsorption distribution coefficient. However, as the particle size of muscovite decreases, more active sites are exposed, and the trend of adsorption distribution coefficient varies. Based on the SEM image and adsorption distribution coefficient curve, it can be seen that as the grinding mesh size of the sample increases, the end face increases, and even layered muscovite is peeled off. In the alkaline region, the adsorption distribution coefficient slightly increases, but the adsorption distribution coefficient is all less than 100. A small amount of Np(V) is enriched in fine-grained to extremely fine-grained minerals, related to finer sediment. The adsorption of Np(V) by muscovite is weak and not dominant. Np(V) mainly migrates with groundwater in muscovite minerals.

Key words: muscovite; Np(V) ; absorption; groundwater; migrates

能否有效地闭环处理生产、使用核燃料循环过程中所产生的核废物是核能得到广泛应用的先决条件之一。目前国内外普遍接受的可行方案是基于多层屏障体系的深层地质处置方案。对新疆某场地岩土进行表征,显示其主要矿物成分包含:石英、钠长石、二氧化硅、白云母、纤铁矿。长寿命铀系核素具有高毒性和高的扩散性,是环境监测重点。低溶解度的铀系元素一旦进入地下水体系,就会在矿物和岩石界面吸附和孔隙间迁移。核素的价态、物种种态差异影响其水文地球化学、热力学、物理化学和动力学性质以及其不同矿物界面的吸附行为。不同环境条件下,铀系元素在固液界面的吸附机理包括物理吸附、离子交换、化学吸附、表面沉淀等,这些都影响其在矿物及孔隙中的迁移^[1]。影响吸附的因素包括铀系元素形态、浓度、水溶液中的其他物种成分、周围矿物的构成等。近年来,随着放射性废物的地下处置安全性问题的提出,超铀元素在地下水中行为的研究,尤其是地下水中 CO_3^{2-} 与超铀元素的作用日益受到人们的关注。对于长寿命核素,如 ^{237}Np (半衰期 2.14×10^6 a),其生物毒性大、易迁移^[2-4],当其浓度低于 10^{-6} mol/L时,考察其吸附和迁移行为,吸附性高则具有高的阻滞能力,反之,则易迁移。因此了解多价态核素(如 Np 、 Pu 、 U)在矿物界面的吸附对进一步了解其迁移行为有十分重要的意义^[5-7]。

土壤的pH值会受到含水量、 CO_2 含量、盐浓度的影响,并直接影响着多价态铀系元素的化学形态。 NpO_2^+ 与各类土壤矿物发生的反应主要是在硅、铝、铁、锰等氢氧化物和氧化物上的吸附。相比蒙脱石和膨润土等硅、铝型矿物,含铁矿物、尤其是羟基氧化铁(FeOOH)已被证明是环境

pH范围内 Np(V) 更有效的吸附剂^[8-9]。根据核素在矿物表面吸附的机理不同可分为外层表面吸附、内层表面吸附和表面结合或氧化还原。Geckeis等^[10]研究了作为花岗岩普通组成的白云母与金云母对铀的吸附能力;文献^[11]报道了铀富集在细粒至极细粒的花岗岩风化产物中,也报道了铀主要是与较细粒的沉积物有关。本工作通过对不同粒径白云母的吸附实验分析,以及对白云母解离常数(pK_a)的理论计算相结合,比较研究不同粒径的白云母、环境中有无 CO_3^{2-} 对 $^{239}\text{Np(V)}$ 吸附的影响。希望所得结论和所掌握的研究方法将促进相关领域的研究,以对建立矿物体系吸附核素以及安全性预测有参考意义。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

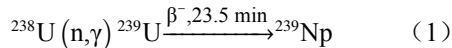
硝酸铀酰,中国原子能科学研究院;白云母(研磨、筛分成不同目数的粉末)、氨基磺酸、二甲苯、甲基苯并三氮唑(TTA)、三正辛基氧磷(TOPO)、硝酸、高氯酸、铁粉、高氯酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、亚硝酸钠等,分析纯,均来自国药试剂公司。

DOWEX1×4阴离子树脂柱,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;微电极pH计,瑞士万通;BE3830型HPGe γ 能谱仪,CANBERRA公司;DSP-Scint井型NaI(Tl) γ 谱仪,美国ORTEC公司,本底计数率 12 s^{-1} ;Cary 7000i紫外可见吸收光谱仪,美国Agilent公司;QICPIC/R-LIXELL激光粒度粒形分析仪,德国新帕泰克公司;BP211D型电子天平,德国Sarorius公司,感量 10^{-5} g;TGL-100高速离心机,上海安亭科学仪器厂;ZWFR-D2402恒温振荡器,上海智城;HD-200A干燥箱,上海实贝仪器设备

厂; Micromeritics TriStar 3000 比表面积及孔径分析仪(BET), 美国 Micromeritics; D8 advance X 射线衍射仪(XRD), 德国布鲁克; JEOL-JEM-1005 场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社。

1.2 $^{239}\text{Np}(\text{V})$ 的制备

利用中国原子能科学研究院微堆(中子通量 $10^{11}/(\text{cm}\cdot\text{s})$)辐照密封于靶管中的硝酸铀酰(^{238}U), 如式(1)。



堆中辐照产生的某一核素的活度可由式(2)计算。

$$A = \psi\sigma N(1 - e^{-\lambda T})e^{-\lambda t} = \psi\sigma N_A \frac{m}{M}(1 - e^{-\lambda T})e^{-\lambda t} \quad (2)$$

$$m = AM / [\psi\sigma N_A(1 - e^{-\lambda T})e^{-\lambda t}] \quad (3)$$

式中: A 为某一种产物核素的活度, Bq; N 为被辐照 ^{238}U 靶核的核数目; ψ 为热中子注入率, $\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; σ 为 ^{238}U 热中子裂变截面, b; λ 为该产物核素的衰变常数, s^{-1} ; T 为照射时间, s; t 为冷却时间, s; M 为 ^{238}U 摩尔质量, g/mol; m 为 ^{238}U 质量, g; N_A 为阿伏伽德罗常数, $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ 。

根据预估实验所需 ^{239}Np 的量制定加入 ^{238}U 的量、辐照时间和冷却时间。取出辐照液, 加入 0.5 mol/L 氨基磺酸亚铁溶液, 25 °C 水浴中静置 30 min 后加入高浓度硝酸酸化过的 DOWEX1×4 阴离子树脂柱, 高酸上柱、洗涤后稀酸解吸收集得到纯 ^{239}Np 溶液。也可依次用 TTA/二甲苯、TOPO/二甲苯进一步萃取纯化 ^{239}Np 储备液。然后取一定体积 ^{239}Np 溶液, 置于电热板慢慢蒸至近干, 浓硝酸反复氧化后加入 NaNO_2 调价静置即得 $^{239}\text{Np}(\text{V})$ 。通过 HPGe γ 能谱仪、紫外可见吸收光谱仪确认其特征峰标定其 $^{239}\text{Np}(\text{V})$ 纯度及活度, 后续吸附实验用 $\text{NaI}(\text{Tl})$ γ 谱仪测量 $^{239}\text{Np}(\text{V})$ 即可。另取些许 $^{239}\text{Np}(\text{V})$ 溶液于 0.1 mol/L NaClO_4 中, 实验周期内通过紫外可见吸收光谱仪持续监测, 其形态未发生改变。

1.3 吸附实验

吸附实验于室温(25 °C)环境下进行。首先将所用离心管用 0.1 mol/L HClO_4 洗涤, 加入 $^{239}\text{Np}(\text{V})$ 振荡 24 h, 确定管壁对 Np 不存在微量吸附。批实验所用离心管体积为 4 mL。首先取 10 μL $\text{Np}(\text{V})$ 溶液于 3 mL 所需 pH 的 NaClO_4 溶液中, 且用 $\text{NaI}(\text{Tl})$ γ 谱仪测量所加 $\text{Np}(\text{V})$ 初始活度, 取 2.8 mL 放入已添加 0.020 g 白云母的离心管中。密封离

心管, 在 25 °C 振荡后高速离心, 取 2 mL 上层清液测量吸附后溶液中的 $\text{Np}(\text{V})$ 活度。

2 结果与讨论

2.1 白云母的特征

白云母($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$)属于单斜晶系, 具有典型的层状晶体结构特征, 是一种三片型层状构造的硅酸盐矿物, 结构单元层系由上下两面为 Si—O 四面体和中间夹有一个 Al—O 八面体结合而成(图 1)。当白云母在水溶液环境中时, 层间的 K 离子可以游离出来, 结构层元素间的联系力比该层法向方向的力紧密得多。

单片白云母本质上是硅铝酸盐。将其最小环状单元结构从晶体中取出, 通过分析认为在水溶液环境下, 其可能有 5 种不同的质子作用位点, 分别是 Al—O—Al 上的 O 原子、Al—O—Si 上的 O 原子、Al—O 上的 O 原子、Si—O 上的 O 原子以及 Si—O—Si 上的 O 原子。

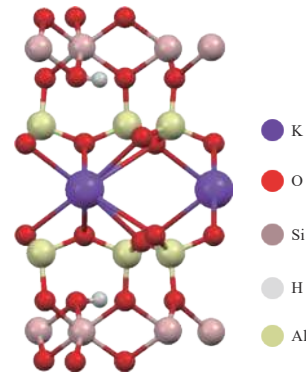
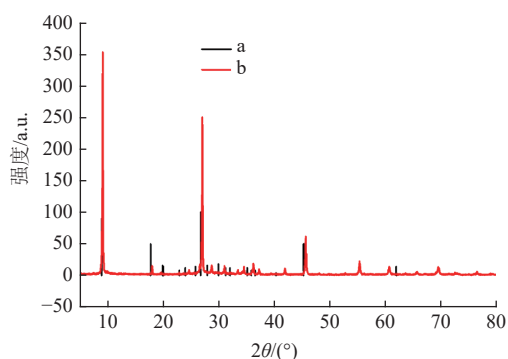


图 1 白云母的结构

Fig. 1 Structure of muscovite

2.1.1 白云母的扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)表征 白云母的基本组成由 X 射线衍射仪分析, 扫描角度从 5°到 80°, 结果示于图 2; 白云母表面形貌与元素含量由扫描电镜分析, 结果示于图 3 和图 4。由图 2 中的峰位和峰强可以看出, 白云母主要以(001)面及其平行面存在, 该结构属于 06-0263。由图 3 和图 4 可以看出: 该白云母比较干净, 由 K、Al、Si、O 组成; 结构为片层, 端面的占比较小; 当研磨目数增大, 主要是法向面尺寸减小, 也就是端面占比相应增多。

2.1.2 pH 范围选择 批实验中采用 4 mL 聚丙烯离心管, 并采用微电极 pH 计测量溶液 pH 值, 从而有效降低了放射性废液体积, 节约了 Np 储备



a 为标准谱, b 为实验用白云母

图2 实验用白云母 XRD 谱图

Fig. 2 X-ray pattern of muscovite

液。为简化但又不忽视背景离子电解竞争的影响, 鉴于 ClO_4^- 不易与大多数离子发生配位反应改变背景离子强度, 本工作选择 NaClO_4 作为背景电解质, 离子强度选择 0.1 mol/L。首先配制 0.1 mol/L NaClO_4 溶液(溶于蒸馏水后煮沸, 以除去水中 CO_2), 在 $\text{pH} < 8$ 时通过加入少量 HClO_4 调节 pH ; 当 $\text{pH} > 8$ 且考察无 CO_3^{2-} 对吸附影响时, 通过加入少量 NaOH 调节 pH ; 当 $\text{pH} > 8$ 且考察 CO_3^{2-} 对吸附影响时, 用 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 调节 pH 。为了确保所测 pH 的准确性, 所用 pH 电极内的标准溶液 KCl 用 1 mol/L NaCl 代替, 以避免在与背景电解质的 ClO_4^- 接触时产生溶解度较低的 KClO_4 沉淀。所用电极均需采用标准 pH 溶液分别在 $\text{pH} = 4.0$ 、 7.0 、

10.0 下对其进行校准。为了避免电极的记忆效应, 每一批次都从 pH 最低至最高 ($\text{pH} = 4 \sim 11$) 进行测量。将白云母分散在 0.1 mol/L NaClO_4 背景溶液中, 用 0.1 mol/L HClO_4 或 NaOH 调节 pH 值, 在振荡器中 150 r/min 振荡 12 h 后, 将样品离心取样, 所得溶液中 K 、 Al 、 Si 的浓度列于表 1。由表 1 结果可知, 当 $\text{pH} < 4$, 过强的酸会破坏白云母, 有更多的 K 、 Al 、 Si 溶解下来, 且剥离出白云母的其他切向层, 使得样品均一性破坏。 $\text{pH} = 4 \sim 11$ 时, 白云母悬浮液中不断有 K 离子析出, 而 Al 和 Si 在溶液酸性区和碱性区中的浓度变化相对稳定, 但 Si 在 $\text{pH} = 7.33 \sim 9.2$ 有较大变化, 这个问题有待进一步研究。白云母在不同 pH 溶液中浸泡 20 h 后的影响结果列于表 2。由表 2 结果可以看出, 随着白云母悬浮液放置时间的增加, 溶液 pH 值会变化。估计是碱性区吸收空气中的 CO_2 会使得溶液 pH 值变化。酸碱中和离子强度为 0.1 mol/L NaClO_4 溶液, 使该溶液 $\text{pH} = 7$, 后加入相同固液比的不同粒径的白云母后跟踪记录其 pH 变化, 结果示于图 5。由图 5 可以看出, 粒径 1 250 目的白云母溶液有约 0.4 的 pH 变化, 其他三种白云母经一段时间后 pH 相对稳定。鉴于该条件下 400 目和 800 目的白云母 pH 接近, 因此本工作仅考虑 200 目、800 目和 1 250 目三个粒径的白云母样品, 样品成分列于表 3。由表 3 可知, 随着粒径的减小, K 含量略有减少。

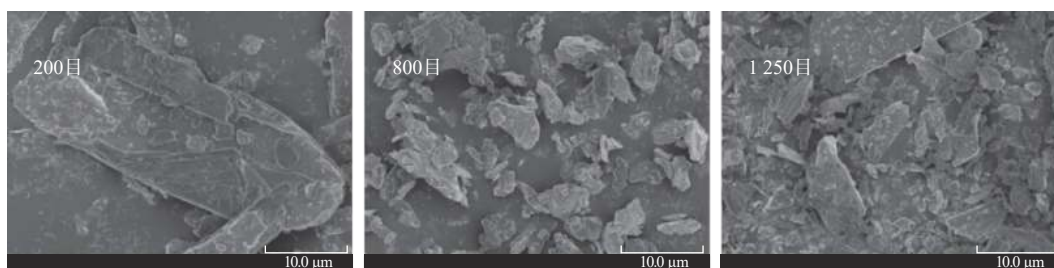


图3 白云母样品的 SEM

Fig. 3 SEM of muscovite with different size

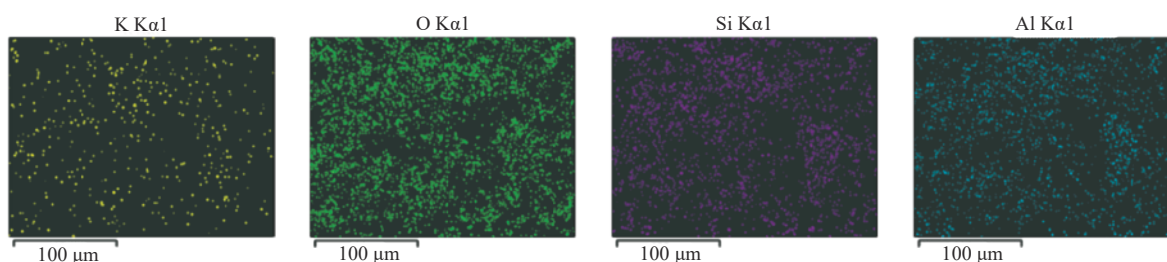


图4 样品的 Mapping 图

Fig. 4 Mapping of muscovite

表1 不同pH值对白云母的影响

Table 1 Effect of pH on muscovite

| pH | $\rho/(mg \cdot L^{-1})$ | | |
|--------|--------------------------|-------|------|
| | K | Al | Si |
| 白云母原溶液 | 2.53 | < 0.1 | 0.60 |
| 2.99 | 6.52 | 0.80 | 3.06 |
| 3.49 | 5.50 | 0.51 | 2.24 |
| 3.86 | 4.48 | 0.29 | 1.67 |
| 4.34 | 4.29 | < 0.1 | 1.34 |
| 4.88 | 3.41 | < 0.1 | 0.71 |
| 5.24 | 4.66 | < 0.1 | 0.96 |
| 5.74 | 3.86 | < 0.1 | 1.36 |
| 6.38 | 4.39 | < 0.1 | 0.99 |
| 6.75 | 4.17 | < 0.1 | 1.30 |
| 7.22 | 6.68 | 0.53 | 2.66 |
| 7.33 | 6.04 | 0.64 | 3.01 |
| 7.65 | 5.32 | 0.34 | 1.96 |
| 8.01 | 5.75 | 0.73 | 3.25 |
| 9.20 | 4.40 | 0.73 | 3.00 |
| 10.55 | 3.75 | 0.31 | 1.44 |
| 10.60 | 3.65 | 0.27 | 1.28 |
| 10.88 | 3.97 | 0.41 | 1.71 |
| 10.97 | 4.01 | 0.34 | 1.50 |
| 11.34 | 4.68 | 0.36 | 1.75 |
| 11.70 | 5.20 | 0.39 | 1.93 |
| 11.86 | 7.11 | 0.36 | 1.86 |

注: 0.1 mol/L NaClO₄, HClO₄及NaOH调节pH, 固液比5 g/L

表2 在不同pH溶液中浸泡20h后的白云母性能

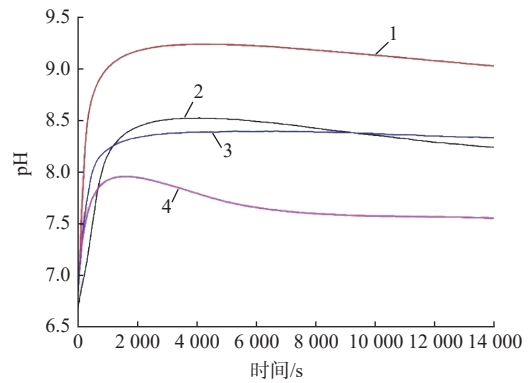
Table 2 Performance of muscovite after 20 h soaking in different pH solution

| pH | | | pH | | |
|------|-------|-------------------------------|-------|-------|-------------------------------|
| 初始 | 20 h后 | $\rho(K^+)/(mg \cdot L^{-1})$ | 初始 | 20 h后 | $\rho(K^+)/(mg \cdot L^{-1})$ |
| 4.37 | 6.44 | 11.40 | 8.30 | 7.46 | 9.88 |
| 6.19 | 6.79 | 11.60 | 8.65 | 7.57 | 10.20 |
| 6.57 | 6.88 | 10.10 | 9.17 | 7.77 | 10.10 |
| 7.00 | 6.98 | 10.20 | 10.07 | 8.24 | 9.39 |
| 7.36 | 7.22 | 10.10 | 10.56 | 8.54 | 9.54 |

注: 0.1 mol/L NaClO₄, 0.1 mol/L HClO₄, 固液比5 g/L

2.1.3 白云母的BET表征 经BET表征, 对应于200目、800目、1250目的白云母其比表面积分别为3.74、6.19、13.65 m²/g。

2.1.4 白云母的粒径分布表征 针对三种不同粒径的白云母进行其粒径分布表征, 结果示于图6。如图6所示: 对应于200目的白云母粒径约以64 μm为主; 800目的粒径以22 μm为主; 1250目的是以4 μm和10 μm为主的混合物。结合SEM



1—200目, 2—400目, 3—800目, 4—1250目

图5 不同粒径白云母隔绝空气分散在水溶液中搅拌时pH变化曲线

Fig. 5 pH change with agitation time for different size muscovites isolated from air

可知, 200目和800目的白云母粒径单一, 片层均匀。而1250目的白云母, 在纵横向有差别, 疑似层状白云母被剥离。

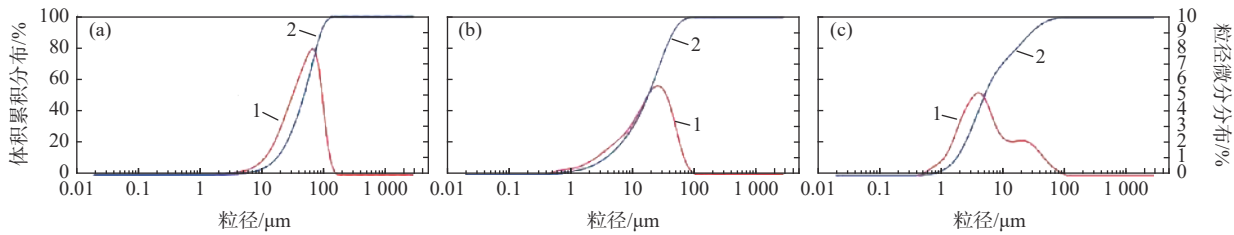
2.1.5 白云母的零电荷表征 称取2g 1250目白云母置于50 mL 1 mmol/L NaCl溶液中, 利用HCl、NaOH调节溶液的pH。采用Roberts-Mulartitration方法测量溶液前后的pH差(ΔpH)与最后pH的关系图, 当 $\Delta pH=0$ 时所对应的pH就是矿物的零电荷点(图7)。通过图7曲线可知, 在溶液离子强度为0.1 mol/L时, 白云母的零电荷点pH是1.5。根据前面pH对白云母的影响可知该酸度下, 白云母结构坍塌, 已是非稳定结构, 层状白云母剥离和小粒径化。

2.1.6 RCDPKA法计算pK_a值 采用基于第一性原理的密度泛函方法, 选取B3LYP为泛函、6-31G*为基组, 描述骨架结构的电子行为。在固定骨架上的O、Al、Si原子为前提下, 对骨架上的H原子进行优化。优化过程中考虑溶剂化效应(SMD模型)和色散校正(GD3模型)。通过频率分析获得质子解离自由能, 结合本课题组已开发的RCDPKA方法^[12], 预测材料的pK_a值。其中在进行有关硅氧型位点计算时, 以偏硅酸为参考酸。白云母分子结构及零电荷电位时各位点的pK_a值计算结果示于图8。如图8所示, 零电荷电位时Si—O—Si型位点的pK_a=3.6, Al—O—Si型位点的pK_a=8.5, 其余的Al—O—Al、Si—O、Al—O型位点的pK_a大致为11.5。因此, 白云母呈现三级反应的特点(式(4))。

表3 样品的主要成分

Table 3 Main compositions of muscovite

| 元素 | 200目 | | 800目 | | 1 250目 | |
|----|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| | w/% | 原子百分比/% | w/% | 原子百分比/% | w/% | 原子百分比/% |
| O | 58.84 | 71.99 | 62.13 | 74.67 | 63.46 | 75.74 |
| Si | 16.41 | 11.90 | 17.94 | 12.28 | 14.26 | 10.09 |
| Al | 18.91 | 13.18 | 14.68 | 10.46 | 17.18 | 11.68 |
| K | 5.84 | 2.92 | 5.25 | 2.58 | 5.10 | 2.49 |
| 总量 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |



1——粒径的体积累积分布, 2——粒径的微分分布
粒径: (a)——200目, (b)——800目, (c)——1 250目

图6 三种粒径白云母的粒径分布

Fig. 6 Particle distribution of different size muscovite

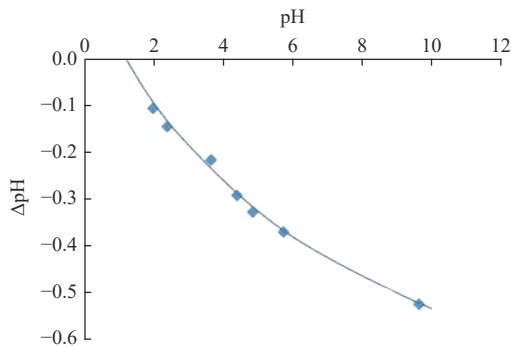


图7 Roberts-Mulartitration法的白云母零电荷点曲线

Fig. 7 Point of zero charge of muscovite by Roberts-Mulartitration method

$$pK_a = -\lg K_a = \frac{\Delta G}{2.303RT} \quad (4)$$

式中: $R=0.8314 \text{ J/mol}$; T 为温度, K ; ΔG 为解离溶解自由能变, kJ/mol 。对比自由能法是一种综合表现性能最佳的 pK_a 值计算方法。该法具有数值重现性好、计算成本小、使用简单方便的优势。经推导得:

$$pK_{aHA} = \left[\frac{G(A_{aq}^-) - G(HA_{aq}) - 1329}{G(R_{aq}^-) - G(HR_{aq}) - 1329} \right] [pK_{aHR} - 14] + 14 \quad (5)$$

式中: A^- 为待测物离子, HA 为待测物, R^- 为参考酸离子, HR 为参考酸, G 为解离溶解自由能, kJ/mol ;

下标 aq 为溶液。

2.2 吸附实验

本工作选择批实验研究 $^{239}\text{Np(V)}$ 在白云母上的吸附行为, 考察了包括 pH 、 CO_3^{2-} 浓度以及白云母的粒径对吸附的影响。批实验样本的 pH 范围覆盖 $4 \sim 11$ 。体系离子强度 $I=0.1 \text{ mol/L NaClO}_4$, Np 浓度为 $1.25 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 固液比为 6.67 g/L 。

2.2.1 ^{239}Np 的分析 采用 NaI(Tl) γ 谱仪测量吸附实验前后 ^{239}Np 的量。吸附完毕后, 3000 r/min 高速离心分离固液相。由于计算 Np 被固相吸附的量间接来自水相 Np 的浓度变化, 在吸附前后 Np 的浓度变化是一个关键因素, 因此所选择的固液比既要提供充足的吸附表面积、吸附键总数, 又不能太高导致在最大吸附条件尚未达到前就达到吸附平台, 影响了实验数据的解释。考虑到吸附曲线外形和批实验条件, 选择最优吸附百分数在 80% 左右即可。核素在不同矿物上的吸附行为可以通过吸附分配系数(吸附常数, K_d)来比较。此时, Np 在水相中浓度明显下降, 且水相中仍有足够 Np 在仪器可测量范围内。为了方便计算 K_d , 固相吸附 Np 与溶液中 Np 之比用固液比归一, 且样本体积已知, 则未知固相质量、吸附分配系数及吸附百分数可以通过式(6)—(7)计算。

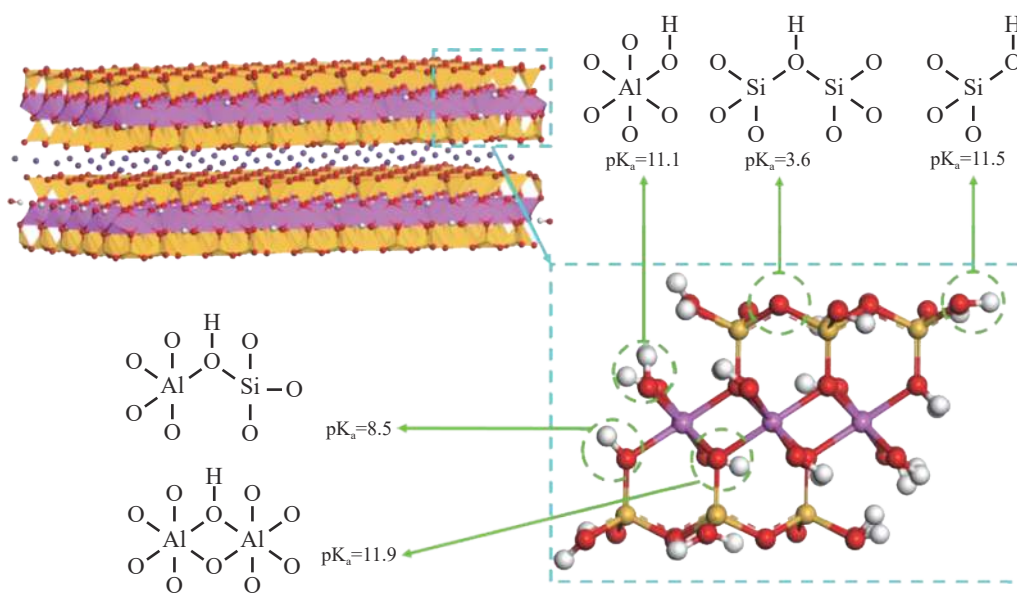


图8 白云母分子结构及零电荷电位时各位点的 pKa 值

Fig. 8 Muscovite structure and pKa values of different sites at zero charge potential

$$K_d = \frac{C_f - C_i}{C_f} \cdot \frac{V}{m} \Leftrightarrow C_f = \frac{C_i}{1 + K_d \cdot \frac{m}{V}} \quad (6)$$

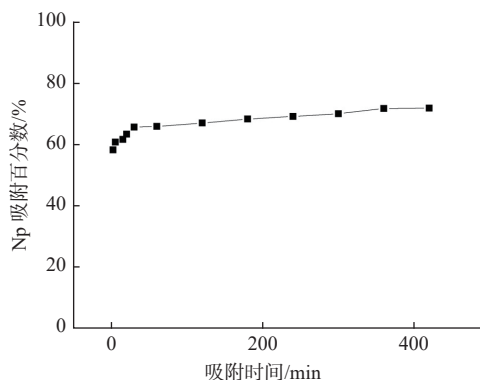
$$C_f = 0.8C_i \quad (7)$$

$$S = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% \quad (8)$$

式中: S 为吸附百分数, C_i 为初始 Np 活度, C_f 为吸附后水相中 Np 活度。

2.2.2 动力学研究 为了确定合适的 Np 吸附平衡时间, 进行了吸附动力学实验。配制一系列统一离子强度、pH=8.338 的 2.8 mL 吸附样品, 固液比为 6.67 g/L, 每个样品在振荡器上以 150 r/min 振荡, 间隔不同时间取出某一样品离心, 取 2 mL 上层清液用 NaI(Tl) γ 谱仪测量分析, 计算得出 Np 吸附百分数。由此可得 pH=8.338 时 Np 的吸附动力学曲线, 由该曲线的平台可知 Np 达到吸附平衡所需的时间(图 9)。由图 9 可以看出: 吸附速率快, 前 5 min 即有 62% 的总 Np 被吸附; 20 min 后吸附百分数达到 71%, 基本稳定。本工作选 20 min 作为下一步所有批式实验的吸附平衡时间。

2.2.3 有无 CO_3^{2-} 时 Np(V) 在白云母上的吸附性能研究 有无 CO_3^{2-} 时, Np(V) 在不同 pH 下形成不同的形态^[13-17], 对吸附影响很大。本工作以 200 目白云母为例, 研究了有无 CO_3^{2-} 时, 其对 Np(V) 的吸附性能曲线, 结果示于图 10 和图 11。由图 10 可以看出: 有 CO_3^{2-} 时, 在 pH>8 后, K_d 值开始下降, 直至 pH=10 时不再有吸附; 即在 pH>8 时, 即可形



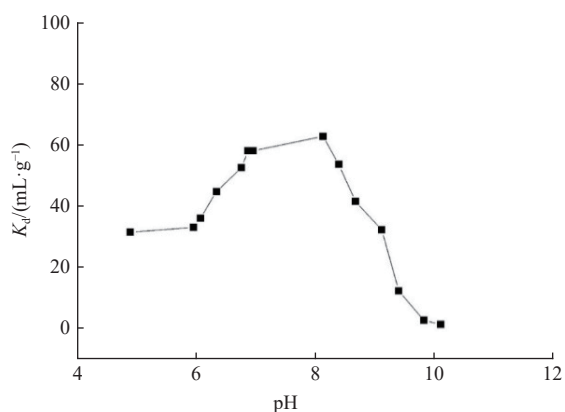
200 目白云母, $C_i=100 \text{ kBq/L}$,

$I=0.1 \text{ mol/L NaClO}_4$, pH=8.338, 固液比 6.67 g/L

图9 Np(V) 在水/白云母矿物中的吸附动力学曲线

Fig. 9 Adsorption kinetics of Np(V) on muscovite

成 Np 的碳酸根配合物, 在典型地下水中 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_n$ 成为除 NpO_2^+ 外最主要的水相形态^[18-19]; 根据文献(如图 12)^[20] 报道: Np(V) 在 pH<8 时以 NpO_2^+ 形态存在, 当 pH>8, 有物种 NpO_2OH 和 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 产生, 随着 pH 继续增大, OH^- 和 CO_3^{2-} 与 Np(V) 配位, 逐渐有 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ 、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 等碳酸配合物形成, 它们不和白云母形成吸附配位而留在溶液中; 即溶液内有 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 时, Np(V) 配位不同个数 CO_3^{2-} 的阴离子, 而 K^+ 游离后形成带负电的矿物, 并不与 Np(V) 的阴离子配位。图 11 是密闭条件下溶液中没有 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的情况。由图 11 可知: 当 pH>8 时, K_d 值仍有增加, 主要以

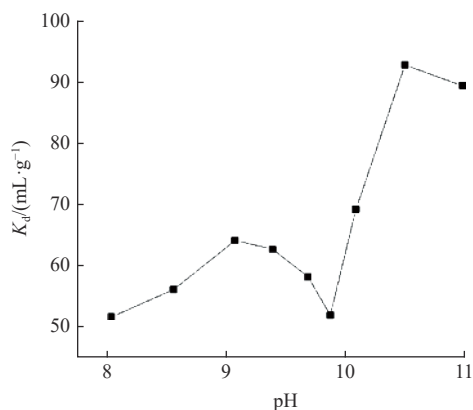


200目白云母, $C_i=100$ kBq/L,

$I=0.1$ mol/L NaClO_4 , 固液比 6.67 g/L, 20 min

图 10 有 CO_3^{2-} 时不同 pH 下 Np(V) 在水/白云母矿物中吸附的 K_d 值

Fig. 10 K_d values of Np(V) with pH on muscovite with carbonate ions

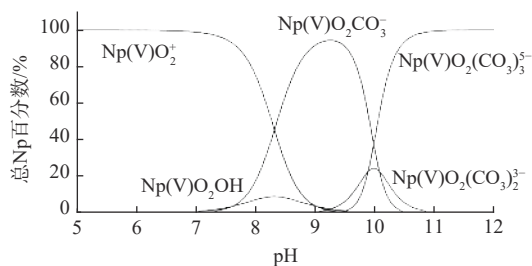


200目白云母, $C_i=100$ kBq/L,

$I=0.1$ mol/L NaClO_4 , 固液比 6.67 g/L, 20 min

图 11 无 CO_3^{2-} 时 Np(V) 在水/白云母矿物中吸附的 K_d 值

Fig. 11 K_d values of Np(V) with pH on muscovite without carbonate ions



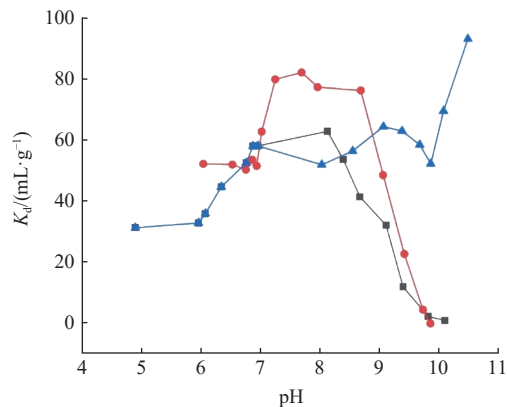
离子强度 0.1 mol/L, $c(\text{Np})=10^{-4}$ mol/L, 20 min

图 12 大气 CO_2 平衡条件下 Np(V) 在水相形态分布^[20]

Fig. 12 Species of Np(V) with different pH under CO_2 equilibrium condition^[20]

NpO_2^+ 为主要形态占据矿物中 K^+ 游离后的空位; 当溶液 $\text{pH}>10$ 后, 大量 K^+ 游离, 导致吸附分配系数增大, 疑似随着 OH^- 的增多, Np(V) 以 NpO_2OH 从溶液中析出。

2.2.4 Np(V) 在不同粒径白云母上的吸附性能研究 配制一系列不同 pH、背景离子强度为 0.1 mol/L 的 NaClO_4 溶液 (按固液比为 6.67 g/L 添加白云母), 进而加入 Np(V) 指示剂进行影响因素的批实验, 得到 Np(V) 在水/白云母上的吸附曲线, 示于图 13。其中: $\text{pH}<8$ 时的批实验用 HClO_4 和 NaOH 调节 pH; $\text{pH}>8$ 时的批实验, 用 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 调节溶液的 pH。由图 13 可以看出, Np(V) 在 200 目、800 目白云母上的吸附分配系数 K_d 值在 $\text{pH}=7\sim 9$ 时达到最大值, 这与前面理论计算得到的零电荷电位处的 Al—O—Si 型位点 $\text{p}K_a=8.5$ 很接近, 众所周知, 零电荷电位处的吸附分配系数最大。而当白云母目数增大时, 即粒径变小时, K^+ 含量少了, 吸附分配系数下降。即对于 1250 目的白云母, K^+ 活性位点参与吸附少了, 1250 目的层状白云母不仅粒径小, 疑似层状被剥离, 使得 K_d 值增大。但不同粒径白云母的吸附分配系数均小于 100。白云母对 Np(V) 的吸附很弱, 吸附不是主导作用, Np(V) 在白云母矿物中主要是随地下水迁移。如图 5 所示, 不同粒径白云母的溶液稳定 pH 值排序为 800 目 $>$ 200 目 $>$ 1250 目, 矿物中 K^+ 含量的变化, 影响水溶液对不同粒度 K^+ 的交换程度。对于 1250 目的白云母, 已有部分 K^+ 析出, 随着 pH 增大, K^+ 析出更少, 直到碱性区, K^+ 浓度变化大, 部分吸附在矿物质中。大量缺电位



$C_i=100$ kBq/L, 0.1 mol/L NaClO_4 , 固液比 6.67 g/L, 20 min

粒径: ■——200 目, ●——800 目, ▲——1250 目

图 13 Np(V) 在水/白云母上的吸附 K_d 值

Fig. 13 K_d values of Np(V) with pH for different size muscovites

促进了 Np(V) 的吸附,在 pH>9 范围内有较强的吸附。

3 结 论

研究了白云母对 Np(V) 的吸附行为,探讨了不同粒径及 CO_3^{2-} 存在与否的影响,并用理论计算及文献对比解释了该现象,得到以下结论。

(1) 吸附分配系数较小,均小于 100。白云母对 Np(V) 的吸附很弱,吸附不是主导作用, Np(V) 在白云母矿物中主要是随地下水迁移。

(2) 不同条件下因 Np 的种态不同,即 CO_3^{2-} 的存在对 Np(V) 在白云母上的吸附有影响,吸附分配系数趋势有变化,但对 Np(V) 的吸附百分数影响不大。白云母对于呈现铈酰碳酸盐配合物阴离子形式的 Np(V) 有高度选择性,若无 CO_3^{2-} ,则 Np(V) 以铈酰阳离子形式存在。

(3) 随着白云母粒径减小,活性位点暴露越多,疑似粒径小到一定程度,层状白云母被剥离。由 SEM 图和吸附分配系数可得随着样品研磨目数增大,端面暴露增多,在碱性区域其吸附分配系数略有增大。铈、铈等富集在细粒至极细粒的矿物风化产物中,与较细粒的沉积物有关。

(4) 计算所得其 Al—O—Si 型位点零电荷电位时的 $\text{pK}_a=8.5$,与实验所得的数据很接近,所开发的 RCDpK_a 法较好预测了物质零电荷电位时的 pK_a 值。

综上所述,白云母对 Np(V) 的吸附百分数很小,吸附未起主导作用。因此了解 Np(V) 在矿物界面的吸附对进一步了解迁移有十分重要的意义,能为我国高放废物地质处置库选址及安全性评价提供参考。

参考文献:

- [1] Runde W. Geochemical interactions of actinides in the environment[M]//Geochemistry of soil radionuclides. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2015: 21-44.
- [2] 李亚东,李国鼎,张坤民.铈离子在碳酸盐溶液中的吸收光谱、氧化还原及络合反应的研究[J].核化学与放射化学,1994,16(2):82-87.
- [3] 曾继述,夏德迎.²³⁷Np,²³⁹Pu,²⁴¹Am 在膨润土和矿物上的吸附[J].核化学与放射化学,1992,14(1):49-52.
- [4] 石正坤,张东,康厚军,等.沸石及凹凸棒石矿物对核素铈的吸附性能研究[J].中国矿业,2007,16(2):83-86.
- [5] 吴大清,刁桂仪,彭金莲.矿物对金属离子的竞争吸附实验研究[J].地球化学,1997,26(6):25-32.
- [6] Maher K, Bargar J R, Brown G E. Environmental speciation of actinides[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(7): 3510-3532.
- [7] 张寒,贺含毅,刘军,等.Eu(III) 在白云石上的吸附行为[J].核化学与放射化学,2021,43(5):418-425.
- [8] 杨春莉,张生栋.Np(V) 吸附于纤铁矿/水界面的扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)分析[J].核化学与放射化学,2016,38(4):225-231.
- [9] Yang C, Powell B A, Zhang S, et al. Surface complexation modeling of neptunium(V) sorption to lepidocrocite(γ -FeOOH)[J]. *Radiochim Acta*, 2015, 103(10): 707-717.
- [10] Geckeis H, Lützenkirchen J, Polly R, et al. Mineral-water interface reactions of actinides[J]. *Chem Rev*, 2013, 113(2): 1016-1062.
- [11] 张静宜译.黑云母、白云母和金云母对铈和铈的吸附[J].国外铀矿地质,1986,2:14-22.
- [12] 中国原子能科学研究院.一种酸度系数的确定方法及装置:中国,CN114067921A[P].2022-02-18.
- [13] Rao L, Srinivasan T G, Garnov A Y, et al. Hydrolysis of neptunium(V) at variable temperatures(10-85 °C)[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68(23): 4821-4830.
- [14] Kim J I. Speciation of actinides in the environment[M]//Freeman A J, Keller C, ed. Handbook on the physics and chemistry of actinides. Netherland: Elsevier Science Publisher, 1986, 4: 413-455.
- [15] Choppin G R. Actinide speciation in the environment[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2007, 273(3): 695-703.
- [16] Allard B. Solubilities of actinides in neutral or basic solutions[C]//Edelstein N M ed. Actinides in Perspective, Proceedings of the Actinides, 1981 Conference. Pacific Grove, California, USA: 10-15 September 1981. USA: Pergamon Press, 1982: 553-580.
- [17] Nitsche H, Standifer E M, Silva R J. Neptunium(V) complexation with carbonate[J]. *Lanthanide Actin Res*, 1990, 3: 203-211.
- [18] Bidoglio G, Tanet G, Chatt A. Studies on neptunium(V) carbonate complexes under geologic repository conditions[J]. *Radiochim Acta*, 1985, 38(1): 21-26.
- [19] 张安运.五价铈系元素“阳离子-阳离子”配合物研究:Np(V)-Np(V) 和 Np(V)-Np(VI) 配合物的吸收光谱[J].化学研究与应用,2001,13(2):167-169,221.
- [20] Moskvina A I. Complex formation of neptunium(IV, V, VI) in carbonate solutions[J]. *Sov Radiochem*, 1971, 13(5): 694-699.