

文章编号:0253-9950(2011)03-0173-06

^{239}Pu 在泥岩和砂岩上的吸附分配系数

于 静,王旭辉,金玉仁,黄能斌,司高华,贾海红,刘东旭

西北核技术研究所,陕西 西安 710024

摘要:通过静态批式法研究放射性核素中具有代表性的核素 ^{239}Pu 在泥岩和砂岩中的吸附情况以及多种影响 Pu 在泥岩、砂岩中吸附性能的因素。实验测定了泥岩、砂岩中 ^{239}Pu 的分配系数,考察了岩石粒径、水相 pH 值、固液比和溶液离子对吸附分配系数的影响。结果表明, Pu 在泥岩和砂岩中的分配系数分别为 120 mL/g 和 1.60×10^4 mL/g,砂岩对 Pu 有较强的吸附性; ^{239}Pu 的吸附分配系数随岩石粒径的减小、水相 pH 的增大、固液比的增大而增大;硝酸溶液体系中, ^{239}Pu 在岩石中的吸附性强于模拟地下水体系。

关键词: ^{239}Pu ;静态法;分配系数

中图分类号:TL941.21 文献标志码:A

Distribution Coefficient of Plutonium on Sandstone and Mudstone

YU Jing, WANG Xu-hui, JIN Yu-ren, HUANG Neng-bin, SI Gao-hua,
JIA Hai-hong, LIU Dong-xu

North-Western Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China

Abstract: The sorption distribution coefficients K_d of plutonium on mudstone and sandstone are studied by batch experiments. The experimental factors influencing K_d are stone granularity, the pH value of the aqueous phase, the solid-to-liquid ratio, different ions existing in aqueous phase. It is shown K_d of Pu on mudstone is about 120 mL/g, K_d of Pu on sandstone is 1.60×10^4 mL/g. The sandstone has greater sorption ability of Pu than mudstone. It is indicated that the K_d of Pu is increasing while granularity of rock minimizing, pH and ratio of solid and liquid increasing; the sorption of Pu on rocks is strongly in aqueous nitrate solution than simulated groundwater.

Key words: ^{239}Pu ; batch experiments; distribution coefficient

低中水平放射性废物通常采用浅坑处置法^[1-3];高放射性废物的地下处置常用深地层处置法,即将废物置于地下 500~1 000 m 的深地层废物库中^[4-5]。在放射性废物处置过程中及对处置库安全影响评估中,被处置放射性废物核素的迁移途径、迁移特征,尤其是核素进入地下水位以后

的迁移行为及污染范围是人们十分关心的问题,也是放射性废物处置场安全评估的一个极其重要的内容。超铀元素 Pu 是元素周期表中的 94 号元素,是重要的裂变原料之一,属于 α 放射体,在放射性核素的毒性分类中被列为极毒性核素组。Pu 被吸收进入动物体内后,引起再生障碍性贫血

血、白细胞增生、白血病以及恶性骨瘤等,在人体内的半排泄期约为 100 a^[6]。在高放废物地质处置中,Pu 是人们重点关注的核素,研究 Pu 在环境中的迁移行为,具有重要的意义。国内主要有中国辐射防护研究院和中国原子能科学研究院等单位^[7-11]对 Pu 等超铀元素在黄土、花岗岩等介质中的吸附和迁移行为进行了研究。分配系数 K_d 是核素在地质介质吸附作用结果的重要表征,本实验通过测定模拟地下水体系中水溶性 Pu 在泥岩介质中的静态吸附分配系数,并根据岩石介质的物化特性,估算 Pu 在介质中的吸附情况和可能的迁移行为,为放射性废物处置库的选址提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

示踪剂:²³⁹Pu, 100 mg/L, 保存于 5 mol/L HNO₃ 介质中;Dowex 1×8 阴离子交换树脂(粒径 0.075~0.15 mm);其它试剂均为优级纯。

pHs-3C 型酸度计,金华金坛仪器厂;H2Q-C 空气浴振荡器,常州诺基仪器有限公司;D/MAX-rA X 射线衍射仪,日本岛津公司;LKB WAL-LAC 1414 型液闪谱仪,芬兰、法国联合生产。

1.2 模拟地下水的配制

根据相关单位所提供的数据,配制的模拟地下水组分列于表 1, pH 测定值为 8.90(22 ℃)。

表 1 模拟地下水组分

Table 1 Component of simulated groundwater

组分 (Components)	ρ / (mg · L ⁻¹)	组分 (Components)	ρ / (mg · L ⁻¹)
K ⁺ + Na ⁺	5 188.1	HCO ₃ ⁻	231.9
Mg ²⁺	400.9	SO ₄ ²⁻	1 245.9
Ca ²⁺	664.0	Cl ⁻	9 286.3

1.3 静态法实验

采用静态法测定不同因素对²³⁹Pu 在泥岩、砂岩介质中吸附的影响。影响因素包括地下水的酸度、岩石粒径、固液比等。

准确称取一定量的岩石样品于磨口锥形瓶中,加入模拟地下水和放射性核素示踪液。同时,用相同体积的模拟地下水和放射性示踪液配置 1 个放射性空白溶液,以测量与地质材料接触前每毫升地下水中示踪核素的放射性计数率,将瓶置于振荡器上,在 25 ℃ 振荡一定时间后静置,用带

有微孔滤膜的针管取上层清液于液闪瓶中测定其放射性计数率。分配系数 K_d 用下式计算:

$$K_d = (C_0 - C) \cdot V / (C \cdot m) \quad (1)$$

式中, C_0 , 吸附前液相中核素的放射性浓度, kBq/L; C , 分离后液相中核素的放射性浓度, kBq/L; V , 溶液体积, mL; m , 吸附剂质量, g; K_d , 分配系数, mL/g。

2 结果与讨论

2.1 岩石组分分析

(1) 地质材料

岩样取样点为西北某地区, 钻探获取的岩样分别为砂岩、泥岩(取样深度分别为 8.65 m 和 26.85 m)。岩性为灰绿色, 其中砂岩为坚实圆柱状、外层附着灰褐色粘土; 泥岩为较松散圆柱状。岩样去除表面有铁和粘土污染的痕迹部分, 经过球磨机研磨成颗粒粒径为 0.38~0.83 mm、0.25~0.38 mm、0.18~0.25 mm、0.125~0.18 mm 和 0.125 mm 共 5 组岩石样品。

采用粉晶 X-射线衍射法测定其矿物组成(表 2)和化学组成(表 3)。从表 2、3 中数据可知, 泥岩矿物组成主要以伊利石、高岭石、蒙脱石和石英为主; 而砂岩矿物组成主要以石英、方解石为主。

表 2 岩石样品的矿物组成

Table 2 Mineral composition of rock sample

矿物 (Designation of mineral)	$w/\%$	
	泥岩 (Mudstone)	砂岩 (Sandstone)
蒙脱石(Montmorillonite)	22	-
伊利石(Illite)	28	-
高岭石(Kaolinite)	21	-
石英(Quartz)	15	27
微斜长石(Microcline)	3	3
钠长石(Albite)	8	8
锰方解石(Manganocalcite)	3	-
绿泥石(Chlorite)	-	7
白云石(Dolomite)	-	12
绢云母(Sericite)	-	9
方解石(Calcite)	-	34
总计(Total)	100	100

表 3 岩石样品的化学组成

Table 3 Chemical composition of rock sample

化学成分 (Chemical composition)	w/%	
	泥岩 (Mudstone)	砂岩 (Sandstone)
Na ₂ O	1.52	1.13
MgO	3.38	3.37
Al ₂ O ₃	22	11
K ₂ O	3.05	2.12
CaO	0.92	30.6
TiO ₂	0.96	0.66
Cr ₂ O ₃	0.01	0.007
MnO	0.03	0.159
Fe ₂ O ₃	5.99	3.52
Rb ₂ O	0.011	0.008
SrO	0.013	0.024
ZrO ₂	0.036	0.038
BaO	0.077	-
PbO	-	0.05
SiO ₂	61.7	36
P ₂ O ₅	-	0.136
SO ₃	0.23	0.14
Cl	0.058	0.082
CO ₂	-	10.2
总计(Total)	100	100

泥岩化学组成主要以 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 为主, CaO 含量很少; 砂岩化学组成主要以 SiO₂、CaO、Al₂O₃、CO₂、Fe₂O₃ 为主。砂岩与泥岩不同之处在于, 砂岩中 CaO 质量分数高达 30.6%、CO₂ 质量分数 10% 左右, 而泥岩中 CaO 含量很少, 质量分数不到 2%, 不含 CO₂。

(2) 岩石样品水体系中 pH 值测定

在 25 °C 条件下, 测定岩石样品 pH 值与时间的关系曲线示于图 1。从图 1 可知, 泥岩水溶液 pH 值从 9.60 左右随吸附时间增大而减小为 9.30, 趋于稳定, pH 平衡时间为 9 d; 砂岩水溶液的 pH 从 8.80 左右随吸附时间增大而减小为 7.80, 趋于稳定, pH 平衡时间为 8 d。

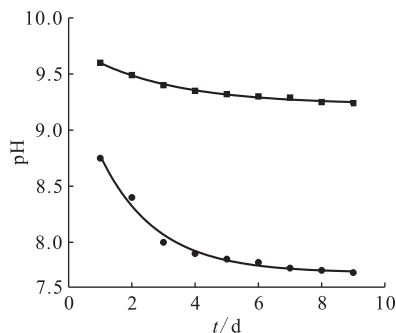


图 1 岩石样品 pH 与时间的关系

Fig. 1 pH of the rock sample as a function of time

■——泥岩 (Mudstone), ●——砂岩 (Sandstone)

(3) 岩石样品水体系中本底测量

图 2 为泥岩、砂岩的液闪本底测量曲线。由图 2 可知, 取不同质量的岩石溶液, 加入 9 mL 闪烁液后进行液闪测量, 本底计数变化不大, 趋于一直线, 都在 45~50 min⁻¹, 所以泥岩、砂岩本底测量值不受取样量大小的影响。在计算分配系数时对于本底的扣除可以直接减去。

2.2 吸附平衡时间的测定

在室温 (25 °C)、粒径 0.19~0.25 mm、固液比 1 : 50 (g/mL) 情况下, ²³⁹Pu 在泥岩和砂岩样品中分配系数与吸附时间之间的关系示于图 3。

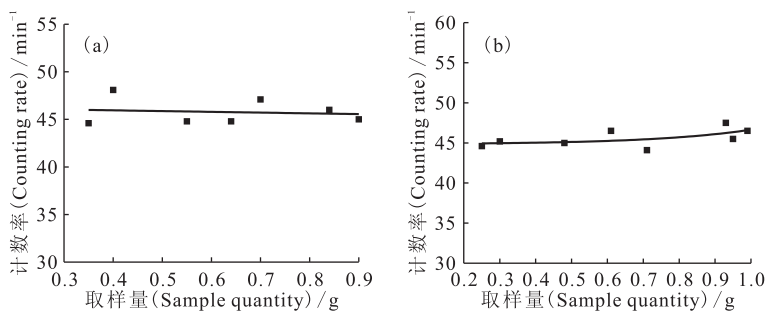


图 2 泥岩(a)和砂岩(b)本底测量曲线

Fig. 2 Background measurements for mudstone(a) and sandstone(b) samples

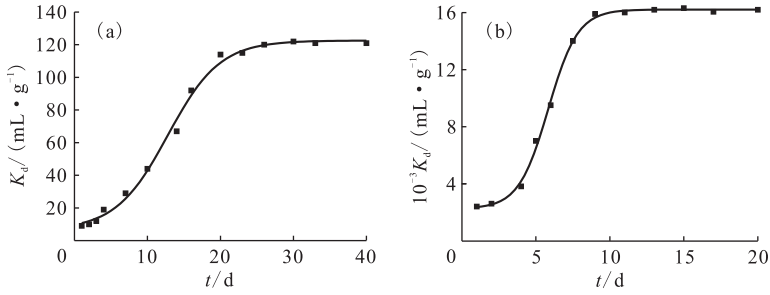


图 3 ^{239}Pu 在泥岩(a)和砂岩(b)中分配系数与时间的关系

Fig. 3 Distribution coefficient of ^{239}Pu on mudstone(a) and sandstone(b) as a function of time

图 3 实验结果表明,在室温(25 °C)、岩石粒径 0.19~0.25 mm、固液比 1:50(g/mL)的情况下,放射性核素 ^{239}Pu 在泥岩、砂岩中分配系数随吸附时间增加而增大,吸附一定时间后分配系数趋于稳定值,分配系数分别为 120 mL/g 和 1.60×10^4 mL/g。

由图 3 数据可知,泥岩中 ^{239}Pu 的分配系数远远小于砂岩中的分配系数,其可能的机制是,由于泥岩中主要以伊利石、蒙脱石、石英和高岭石为主,不利于 ^{239}Pu 在其中的吸附;而砂岩中不含伊利石、蒙脱石、高岭石,但方解石含量较高有利于 ^{239}Pu 的吸附。另一方面,泥岩中 CaO 质量分数只有 1%左右,而 SiO_2 质量分数高达 60%,不利于 ^{239}Pu 在泥岩中的吸附;砂岩中 CaO 质量分数高达 30%,有利于 ^{239}Pu 在砂岩中的吸附。由于砂岩的胶结物质为钙质和泥质,这些胶结物质中的钙质也可能参与了离子交换反应,所以它们的综合效应最终反映为砂岩对 ^{239}Pu 交换量大,吸附较泥岩更强;也有可能是泥岩反应体系中水相

的 $\text{pH}=4\sim 5$, ^{239}Pu 的存在形态可能为 Pu^{3+} 或是 PuO_2 ,砂岩反应体系中水相的 $\text{pH}=7\sim 8$, ^{239}Pu 的存在形态可能为 $\text{Pu}(\text{OH})_4$,这时由于沉淀的作用使得分配系数偏大。

2.3 各种因素对 ^{239}Pu 在岩石中吸附的影响

(1) 岩石样品不同粒径的影响

在室温(25 °C)、0.375~0.75 mm、0.25~0.375 mm、0.19~0.25 mm、0.125~0.19 mm 和 <0.125 mm 5 组粒径,固液比 1:50(g/mL)情况下不同岩石样品与 ^{239}Pu 示踪剂吸附与粒径之间的关系示于图 4。

由图 4 可以看出,不同粒径对 ^{239}Pu 在岩石中的吸附性能影响较大,总体上分配系数随岩石半径的减小而增大,这可能是因为粒径小的岩石比表面积大,有利于吸附。但分配系数在泥岩粒径 0.19~0.25 mm,砂岩粒径 0.25~0.375 mm 和 0.19~0.25 mm 的情况下,都有所不同,可能是因为上层清液中悬浮了一些不易分离的小颗粒导致水相中 ^{239}Pu 浓度偏高。

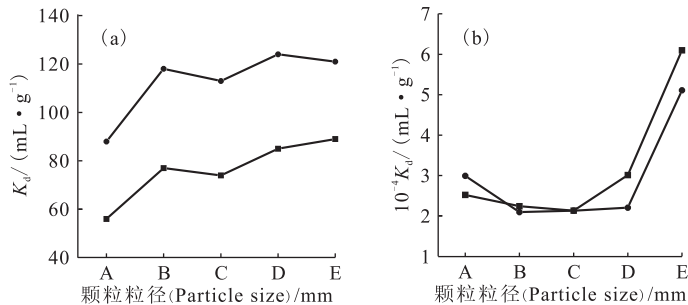


图 4 不同粒径对 ^{239}Pu 在泥岩(a)和砂岩(b)中分配系数的影响

Fig. 4 Distribution coefficient of ^{239}Pu on mudstone(a) and sandstone(b) as a function of particle size

(a): ■——10 d, ●——17 d; (b): ■——30 d, ●——26 d

粒径(Particle size): A——0.375~0.75 mm, B——0.25~0.375 mm, C——0.19~0.25 mm, D——0.125~0.19 mm, E—— <0.125 mm

(2) 模拟地下水的初始 pH 值的影响

在室温(25 °C), 岩石样品颗粒粒径为 0.19 ~ 0.25 mm, 分别加入约 25 mL pH 为 4.06、5.01、6.09、6.96、8.11、8.90 模拟地下水和一定 ^{239}Pu 示踪剂, 固液比为 1 : 50(g/mL) 情况下泥岩和砂岩样品与 ^{239}Pu 示踪剂吸附与模拟地下水 pH 的

关系示于图 5。吸附时间为第 10 天、17 天, 静置, 取样后测得泥岩上层清液 pH=4~5; 砂岩上层清液 pH=7~8。

由图 5 可知, 泥岩、砂岩在不同酸度模拟地下水中分配系数随模拟地下水 pH 值增大而变大; 砂岩在 pH=5.01 时, 分配系数减小。

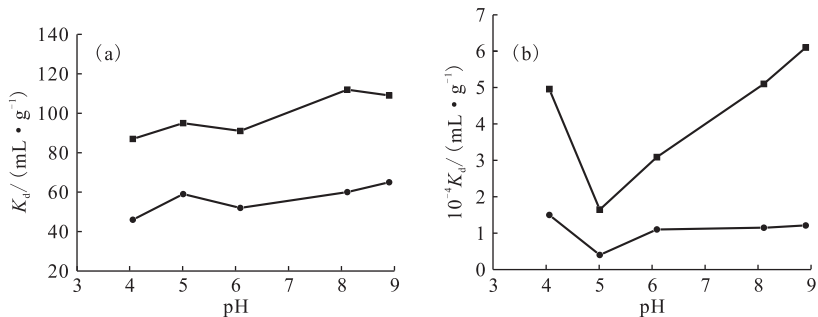


图 5 模拟地下水初始 pH 值对 ^{239}Pu 在泥岩(a)和砂岩(b)中分配系数的影响

Fig. 5 Distribution coefficient of ^{239}Pu on mudstone(a) and sandstone(b) as a function of initial pH
 ■——10 d, ●——17 d

(3) 不同 pH 值硝酸体系的影响

在室温(25 °C), 岩石样品颗粒粒径为 0.19 ~ 0.25 mm, 直接加入约 25 mL pH 值为 2.00、4.54 的稀硝酸溶液和一定量 ^{239}Pu 示踪剂, 固液比为 1 : 50(g/mL) 的情况下, ^{239}Pu 在 2 种岩石样品中

的吸附与硝酸溶液 pH 关系示于图 6。

由图 6 可以看出, ^{239}Pu 在不同酸度 HNO_3 溶液体系中分配系数随吸附时间增大有变大的趋势; ^{239}Pu 在 pH=4.54 硝酸溶液体系中分配系数普遍大于 pH=2.00 硝酸溶液体系中的分配系数。

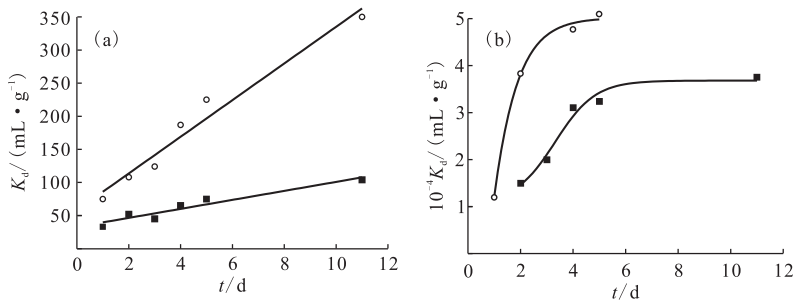


图 6 硝酸溶液 pH 值对 ^{239}Pu 在泥岩(a)和砂岩(b)中分配系数的影响

Fig. 6 Distribution coefficient of ^{239}Pu on mudstone(a) and sandstone(b) as a function of pH of nitric acid solution
 ■——pH=2.00, ○——pH=4.54

同时, 比较在不同酸度硝酸溶液体系和直接加入 25 mL 模拟地下水体系中 ^{239}Pu 在岩石中的吸附情况可知, 由于模拟地下水中存在 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子的竞争吸附, 而硝酸体系中不存在这些离子的竞争吸附, 所以在模拟地下水体系中分配系数均小于硝酸体系中的分配系数。

(4) 固液比的影响

在室温(25 °C)、岩石样品粒径为 0.19 ~ 0.25 mm, 分别称取 0.25、0.5、1.0 g 两种岩石样品, 加入约 25 mL 模拟地下水, 吸附与固液比关系示于图 7。

由图 7 可知, 泥岩、砂岩分配系数随着固液比增大而增大。其原因可能是固液比增大, 比表面

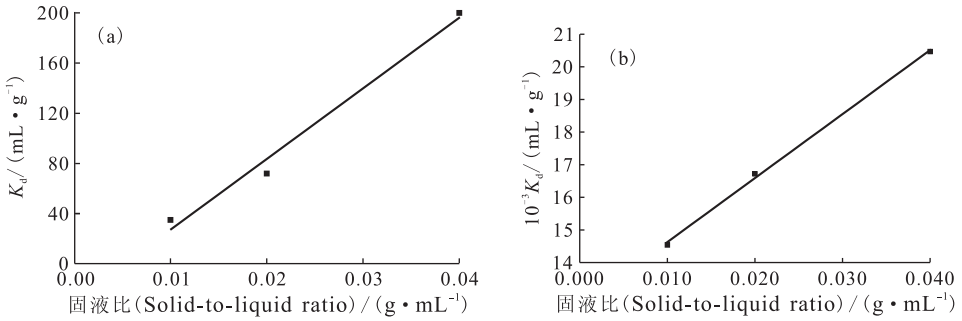


图 7 固液比对²³⁹Pu 在泥岩(a)和砂岩(b)中分配系数的影响

Fig. 7 Distribution coefficient of ²³⁹Pu on mudstone(a) and sandstone(b) as a function solid-to-liquid ratio

$t=14$ d

积为强度性质,不随物质的量的增加而增加。可能是因为水相体积保持不变,增加固体的量,将增大溶液的平衡 pH,因而 K_d 增大。

3 结 论

通过静态法实验测定了泥岩、砂岩中²³⁹Pu 的吸附分配系数,Pu 在泥岩和砂岩中的吸附分配系数分别为 120 mL/g 和 1.60×10^4 mL/g,砂岩对 Pu 有较强的吸附性,吸附分配系数随岩石粒径的减小而增大,随水相 pH 增大而增大;随着固液比增大而增大。硝酸溶液体系中,²³⁹Pu 在岩石中的吸附性强于在模拟地下水体系中的。

参考文献:

[1] Lipschute R D. Radioactive Waste [M]. Cambridge, Massachusetts: Ballinger Publishing Company, 1980.
 [2] Issler H. Proc of a Symposium on Underground Disposal of Radioactive Waste[C]. Vienna: IAEA, 1980, 1: 93.

[3] Christensen C W. Deep Well Disposal of Uranium Tailing Water, TID-7628[R]. 1961: 248.
 [4] Hoffman D C. High Level Nuclear Waste Disposal[C]// Talk Presented at New National Meeting, 1980.
 [5] Allard B. Scientific Basis for Nuclear Waste Management[M]. Mc Carthy G J, Ed., New York, London: Plenum Press, 1979: 403.
 [6] Taube M. Plutonium—A General the Transuranium Elements[R]. Consultants Bureau, 1970: 114.
 [7] Guo Liangtian, Shi Yingxia. The Migration Behavior of Actinide Colloids[J]. Radiation Protection, 2000, 20(1): 14-19.
 [8] 李祯堂,张红庆,王旭东,等.²³⁸Pu 在黄土中的吸附特性研究[J]. 辐射防护通讯,2004,24(6):9-14.
 [9] 章英杰,范显华,苏锡光,等. Pu 在花岗岩中的吸附行为[J]. 核化学与放射化学,2005,27(3):136-143.
 [10] 郭择德,李书绅,邓安,等.⁹⁰Sr、²³⁷Np、²³⁸Pu 和 ²⁴¹Am 在含水层中迁移的模拟实验[J]. 辐射防护, 2003,243(1):19-25.
 [11] 李书绅,倪世伟,郭择德,等.²³⁷Np、²³⁸Pu 和 ²⁴¹Am 在包气带黄土中迁移的模拟实验[J]. 辐射防护, 2004, 24(6):347-355.