

放射性核素在花岗岩上的吸附行为

侯作贤¹, 靳 强¹, 叶远虑², 史克亮¹, 郭治军¹, 吴王锁^{1,*}

1. 兰州大学 核科学与技术学院 放射化学与核环境研究所, 甘肃 兰州 730000;

2. 环境保护部 核与辐射安全中心, 北京 100082

摘要:综述了放射性核素在花岗岩上吸附作用的研究现状和进展。相关研究表明:(1)花岗岩的物化性质(包括形貌、化学组成及表面酸碱特性)对放射性核素的吸附有一定的影响;(2)放射性核素在花岗岩表面的吸附速率普遍较快,吸附可在较短时间内完成;(3)各种环境因素如 pH 值、离子强度、温度、地下水中的主要离子、天然有机质、低氧条件等对放射性核素在花岗岩表面吸附的影响因吸附质离子不同而变化各异;(4)建立在基本吸附数据基础上的表面配位模型可以用于间接探讨相应的吸附机理,拓展了研究核素迁移的思路;(5)采用先进光谱表征技术如 XPS 可对放射性核素在花岗岩上的吸附机理进行分子或原子水平上的论证。

关键词:花岗岩;放射性核素;吸附行为;光谱表征技术;吸附机理

中图分类号:X772 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2015)04-0207-08

doi:10.7538/hhx.2015.37.04.0207

Adsorption Behavior of Radionuclides on Granite

HOU Zuo-xian¹, JIN Qiang¹, YE Yuan-lu², SHI Ke-liang¹, GUO Zhi-jun¹, WU Wang-suo^{1,*}

1. Radiochemistry Laboratory, School of Nuclear Science and Technology,

Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Nuclear and Radiation Safety Center,

Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Beijing 100082, China

Abstract: In this paper, the adsorption behavior of radionuclides on granite is reviewed. The results show that: (1) the properties of granite (including morphology, chemical composition and acid-base chemistry of granite surface) have certain influence on the adsorption of radionuclides on granite; (2) the adsorption rate of radionuclides onto granite surface is relatively fast and the adsorption can be carried out at a short time; (3) the influences of environmental parameters such as pH, ionic strength, temperature, ions from groundwater, organic matters and anaerobic condition on adsorption of radionuclides onto granite vary with different adsorbates in system; (4) the adsorption mechanism of radionuclides on granite can be deduced indirectly using surface complex model based on the basic adsorption data, which extends research ideas of nuclide migration; (5) the advanced spectroscopy technologies such as XPS can be applied for deducing the adsorption mechanism of radionuclides on granite in

收稿日期:2014-12-03; **修订日期:**2015-04-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21327801, J1210001, 21301083, 21101083, 91226113); 核设施退役和放射性废物治理科研专项基金(科工计[2012]494 号)

作者简介:侯作贤(1979—),男,甘肃定西人,博士研究生,放射化学专业

*** 通信联系人:**吴王锁(1960—),男,陕西澄城人,教授,放射化学专业, E-mail: wuws@lzu.edu.cn

molecular and atomic level.

Key words: granite; radionuclides; adsorption behavior; spectroscopy technologies; adsorption mechanism

鉴于我国经济发展对能源的需求以及所面临节能减排的压力,发展核电已成为确保我国能源需求的必然战略选择。预计到 2020 年我国核电装机总量将达到 4 000 万千瓦,约占总电力装机总量的 4%^[1]。然而,这些核电站在服役的同时也将产生约 83 000 t 乏燃料^[2]。为了确保核电的可持续发展,必须加强乏燃料的管理,重视核燃料循环的每一个环节,而目前在核电的发展过程中,放射性废物的安全处置已经成为我国乃至世界核能可持续发展所必须面临的问题。

对于高放废物,人们提出了多种处置方案,如将高放废物投放到数千米深海底的“深海沟处置”;借助火箭将高放废物推送至外太空的“外太空处置”;将高放废物置于地下深孔处利用地热使之与周围岩体融为一体的“岩石熔融处置”;将其置于极地冰盖的“冰盖处置”;利用核反应使长半衰期核素变为短半衰期核素(或稳定核素)的“嬗变处置”以及“深地质处置”等^[3]。但就目前的科技水平而言,深地质处置是其中最可行的,这一方案也是我国目前的选择^[4]。高放废物深地质处置的基本思想就是采用“多重屏障”的方法,使半衰期长、生物毒性大的放射性核素与我们的生存环境永久隔离。多重屏障主要包括高放废物固化体、包装容器、处置库缓冲/回填材料以及处置库围岩。由于花岗岩的岩石完整性较好而且其岩基具有稳定性好、空隙率小、透水性差、含水量少等特点,使其成为很多国家首选的处置库围岩之一,也是目前我国重点考察的围岩^[5]。

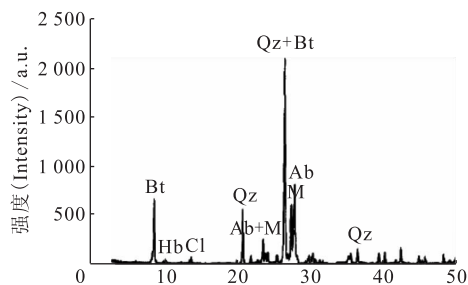
放射性核素尤其是长寿命放射性核素在库区围岩中的迁移行为是评价高放废物地质处置库安全性能的重要因素。开展放射性核素在花岗岩上吸附研究的基本目的是获取广泛条件下放射性核素的吸附参数,对我国高放废物深地质处置库的工程设计和安全评价提供参考。由于处置库近场和远场的物理化学环境随时间和空间而变化,高放废物处置的时间又很长,是一个上万年甚至百万年的工程,因此,基于实验数据基础上的化学模型对于理论计算和预测十分重要,也是处置库工程设计和安全评价的有效工具。此外,花岗岩一般是由石英、斜长石、长石、绿泥石、黑云母等组成

的火成岩,如此复杂的组成使人们对花岗岩的准确认识较为困难,因此,需要通过大量的研究工作来评估其对放射性核素的吸附性能,进而模拟真实环境条件下放射性核素的迁移行为。

综上所述,研究主要放射性核素在花岗岩上的吸附行为,获得广泛条件下的吸附数据,构建所研究放射性核素在花岗岩上吸附的化学模型,是深入研究放射性核素在环境中迁移行为的主要手段,也是高放废物地质处置过程所要经历的必然环节。基于此,本文综述了目前国内外关于花岗岩对放射性核素吸附作用的研究现状和进展,并从宏观和微观方面就吸附机理的推测作了说明,所涉及的吸附质包括 Eu(Ⅲ)、Am(Ⅲ)、Se(Ⅳ)、Np(Ⅳ)、Np(Ⅴ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、U(Ⅵ)和 Tc(Ⅳ)等。此外,还就目前关于花岗岩对放射性核素吸附研究中存在的问题及今后的发展方向进行了初步探讨。

1 花岗岩的结构及化学组成

花岗岩是一种在地表以下凝结冷却而成的火成岩,主要成分为长石和石英,然而天然花岗岩因产地不同,其物理化学性质存在差异。花岗岩的基本结构和形貌通常可用 X 射线粉末衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)来表征。花岗岩样品(取自韩国京畿道)的 XRD 谱图示于图 1^[6]。由图 1 可知:花岗岩主要由石英、钠长石、黑云母和



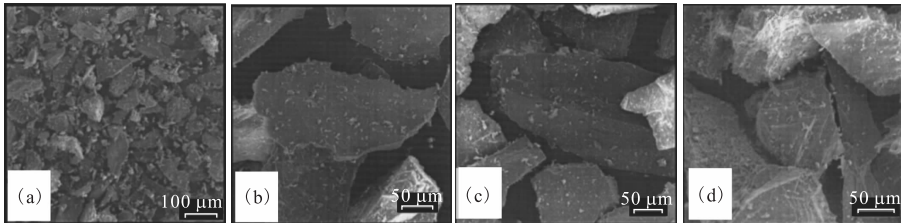
Hb——角闪石(Hornblende), Cl——绿泥石(Chlorite),
Qz——石英(Quartz), Bt——黑云母(Biotite),
Ab——钠长石(Albite), M——微斜长石(Microcline)

图 1 花岗岩样品(取自韩国京畿道)的 XRD 谱图^[6]

Fig. 1 X-ray diffraction result for the granite sample (from Gyeonggi)^[6]

微斜长石组成,大量研究表明,典型花岗岩均由以上组分构成^[7-9],只是不同产地的花岗岩样品,各组分的含量略有差异。图 2 为花岗岩的 SEM 图^[8]。从图 2(a)可知,花岗岩颗粒大小不一,表面粗糙,形貌各异。借助扫描电镜和 X 射线能谱

半定量分析(SEM-EDX),在图 2(b)–(d)花岗岩表面(约 1~2 μm 深处)同时也发现了石英、长石和黑云母等组成矿物。通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析可知,花岗岩中存在的主要元素有 Si、Al、K、Na、Fe 等^[9-10]。



(a)——样品 1(Sample 1), (b)–(d)——样品 2 不同位置(Different positions of sample 2)

图 2 花岗岩样品(取自美国内华达州)的 SEM 图^[8]

Fig. 2 Scanning electron micrograph of the granite sample(from Nevada)^[8]

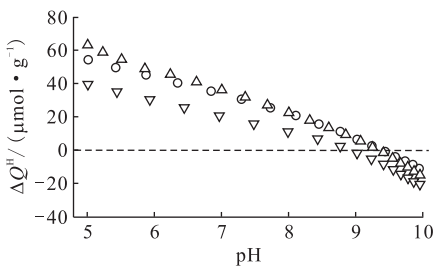
2 花岗岩的表面酸碱性质

电位滴定是研究各种吸附剂表面酸碱性质的重要手段。表面位点密度、表面酸碱常数以及零电荷点等参数都可以通过样品的电位滴定数据结合表面配位模型拟合获得。研究花岗岩的表面酸碱性质是定量描述其吸附/解吸过程的必要前提。郭治军等^[11]对取自甘肃北山地区 3 号井的花岗岩进行了电位滴定研究,结果示于图 3^[11]。由图 3 可知:在离子强度 $I=0.1\text{ mol/L}$ 和 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液中,花岗岩的滴定曲线在碱性 pH 范围内很接近,其净质子零电荷点(the pH of net zero proton charge, pH_{NZPC})为 9.4,当 I 增大至 0.4 mol/L 时, pH_{NZPC} 减小至 9.0。在 $\text{pH}<9.0$ 时,花岗岩的表面表现出弱酸性, $\text{pH}>9.0$ 时,则表现出弱碱性。不同离子强度下花岗岩的电位滴定曲线与具有结构负电荷的粘土矿物如蒙脱石的

滴定曲线趋势相似。因此,在解释花岗岩的表面酸碱性质时,不仅要考虑表面羟基的质子化和去质子化反应,还必须考虑因结构负电荷的存在而发生的可交换阳离子与 H^+ 的交换反应^[12-13]。陈涛等^[14]关于花岗岩粉末的表面电荷及活性位点的研究表明,花岗岩的等电点在 9.0 左右,随着 pH 值的增加, XOH_2^+ 位点的数目逐渐减少,而 XOH 位点的数目逐渐增加,在碱性环境下,花岗岩表面还会存在 XO^- 位点,这一结论也与上述研究结果相一致。然而,由于花岗岩是由结构和化学性质不同的多种矿物组成的混合物,人们对花岗岩表面性质的认识尚未有定论,目前已发表文献中涉及其酸碱滴定结果及定量解释的内容依然很少,相关研究有待进一步开展。

3 放射性核素在花岗岩上的吸附动力学

吸附动力学是判断吸附是否达到平衡的有效方法,在核素迁移、扩散及吸附机理推测等很多方面都有着广泛的应用。章英杰等^[15]研究了接触时间对 Pu 在花岗岩上的吸附影响,结果表明:花岗岩对 Pu 的吸附速率很快,约在 7 h 可达平衡。相比较 Pu, Am(III) 在花岗岩上的吸附速率相对较长,约经 16 h 可达吸附平衡^[16]。Baik 等^[17]对 U(VI) 在花岗岩上吸附的动力学做了详细研究,发现 U(VI) 在花岗岩上的吸附在初始阶段(小于 24 h)较快,吸附率约占平衡吸附率的 95% 以上,该过程主要是 U(VI) 同花岗岩表面活性位点相互作用,属于化学吸附;吸附平衡时间不受体系酸度的影响,与吸附材料及放射性核素的种类有关。



$c(\text{NaCl}), \text{mol/L}: \triangle——0.01, \bigcirc——0.1, \nabla——0.4$

图 3 不同离子强度下花岗岩的表面质子过剩曲线^[11]

Fig. 3 Proton excess of the granite as a function of pH at variable ionic strengths^[11]

通过调研发现,放射性核素在花岗岩上的吸附速率较快,但是上述研究均采用批示法进行,花岗岩处于分散状态,而在真实的环境体系中,花岗岩为高度压实状态,在这种情况下,对动力学研究可能需要综合考虑其他因素如扩散的影响。

4 影响放射性核素在花岗岩上吸附的环境因素

4.1 pH 值和离子强度

pH 值是影响放射性核素吸附的重要参数,不仅会影响花岗岩表面羟基的质子化与去质子化程度,同时还决定了放射性核素在溶液中的物种分布^[16,18]。离子强度(*I*)是溶液体系重要的参数之一,它通常会影响到溶液中离子的存在形态以及活度等^[19],因此,研究放射性核素在花岗岩上的吸附过程必须考虑体系中离子强度对吸附的影响。pH 值和离子强度对 Ni(Ⅱ)^[7]和 Se(Ⅳ)^[20]在花岗岩上吸附的影响示于图 4。图 4(a)为 Ni(Ⅱ)在花岗岩上的吸附边界,可以看出,在低 pH 值范围,吸附分配系数 *K_d* 随离子强度的增大显著减小,而在高 pH 值范围,*K_d* 基本不随离子强度的变化而变化。这种在不同 pH 值范围内离子强度对吸附影响的不同,表明 Ni(Ⅱ)在花岗岩上的吸附随 pH 值变化而变化,吸附过程倾向于形成外层表面配合物。Se(Ⅳ)的吸附受 pH 值影响强烈,而受离子强度影响较弱(图 4(b)),表明 Se(Ⅳ)在花岗岩表面主要发生内层表面配位反应。

4.2 温度

在深地质处置库中,由于放射性核素衰变的热效应,会使处置库中的温度达到较高水平^[21-23],研究温度对放射性核素在花岗岩上的吸附影响,可以为处置库的安全及环境评价提供数据支持。

姜涛等^[24]研究了温度对 Np 在花岗岩上的吸附影响,发现温度升高有利于 Np(Ⅳ)和 Np(Ⅴ)在花岗岩上的吸附,说明该反应为吸热反应;在不同温度下得到的吉布斯自由能 $\Delta G < 0$,说明吸附可自发进行。Tsai 等^[10]研究了不同温度下 Cs 在花岗岩上的吸附与解吸行为,采用 Langmuir 吸附等温线方程拟合计算发现,在不同温度下(25 ℃和 55 ℃)Cs 在花岗岩上的最大吸附容量分别为 80 μmol/g 和 10 μmol/g,在高温时吸附容量减少表明升温有利于解吸。采用 Van't Hoff 方程拟合得出反应的焓变 $\Delta H < 0$,表明吸附反应为放热过程;同时吉布斯自由能 $\Delta G < 0$,表明反应也可自发进行。韦红钢等^[25]利用地球化学软件 PHREEQC 模拟温度对铀在花岗岩中迁移的影响时发现,在 0~240 ℃时,温度变化对地下水中铀的迁移影响较小。

4.3 腐殖酸

腐殖酸类物质具有很高的反应活性,与环境中金属离子有着较强的结合能力,使之成为环境中有害金属离子重要的络合剂和聚沉剂^[26]。据报道,Am(Ⅲ)与腐殖酸的配位比为 1:2,腐殖酸的电离度 α 或水溶液 pH 值增大,Am(Ⅲ)与腐殖酸的配合能力增强^[27],随着水相中腐殖酸浓度的增大,Am(Ⅲ)在花岗岩上的吸附分配系数减小^[16]。姜涛等^[28]认为 Np(Ⅴ)-腐殖酸配合物的存在抑制了 Np(Ⅴ)在花岗岩表面的吸附,这一结论和采用扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)技术得到的结论一致^[29]。需要指出的是,由于腐殖酸结构复杂,其对放射性核素在花岗岩表面的作用机理目前仍处于探索阶段,相应研究工作有待进一步开展。

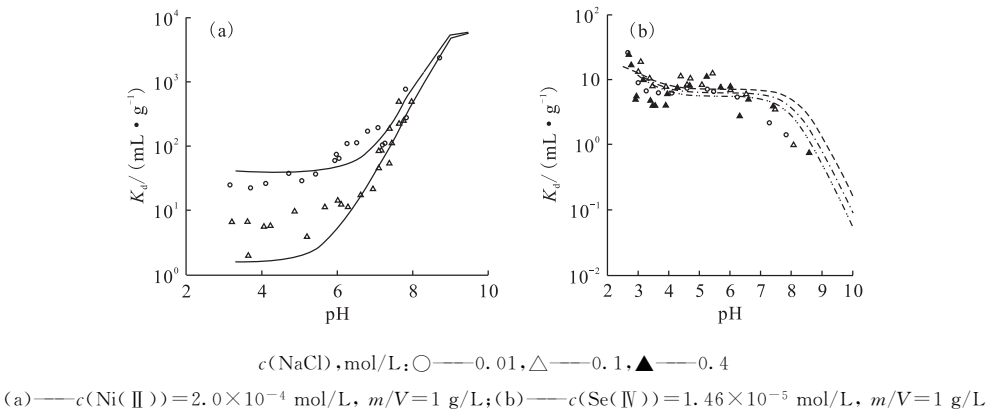


图 4 pH 值和离子强度对 Ni(Ⅱ)(a)^[7]和 Se(Ⅳ)(b)^[20]在花岗岩上吸附的影响
Fig. 4 Effects of pH and ionic strength on Ni(Ⅱ)(a)^[7] and Se(Ⅳ)(b)^[20] adsorption on granite

4.4 地下水中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 及总 CO_3^{2-}

在自然界中,地下水中组分的含量会随环境的不同而有所变化,主要的阴离子有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和总 CO_3^{2-} (主要为 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 或者二者共存),主要阳离子为 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} [30]。近年来,人们就地下水中的主要离子对吸附的影响做了大量研究 [20,31-32]。郭治军等 [20] 发现 Ca^{2+} (4.10×10^{-3} mol/L) 和 SO_4^{2-} (3.17×10^{-3} mol/L) 对 Se(IV) 的吸附基本没有影响。汪冰 [31] 认为 CO_3^{2-} 的存在会抑制 Tc(IV) 在花岗岩上的吸附。对 Am(III) 的吸附而言, CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 与 Am(III) 发生配合反应,分别生成 $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ 和 $\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$ 类配合物,影响 Am(III) 在花岗岩上的吸附。总 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 浓度对 Am(III) 在花岗岩上吸附的影响 [16] 示于图 5。由图 5 可知,随着水相中总 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 浓度的增大 ($1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-1}$ mol/L), Am(III) 在花岗岩中的 K_d 值减小。Jin 等 [32] 发现,在 $\text{pH} > 7.9$ 时, Eu(III) 在花岗岩上的 K_d 值会急剧增大,这是因为 Eu(III) 同地下水中的碳酸钙类沉淀发生共沉淀吸附所导致的结果。

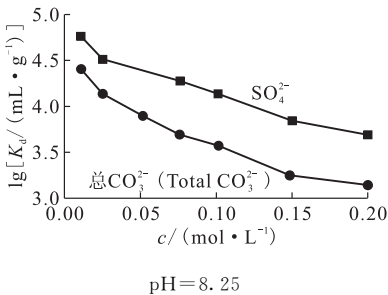


图 5 总 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 浓度对 Am(III) 在花岗岩上吸附的影响 [16]

Fig. 5 Am(III) adsorption on granite at different concentrations of carbonate and sulfate [16]

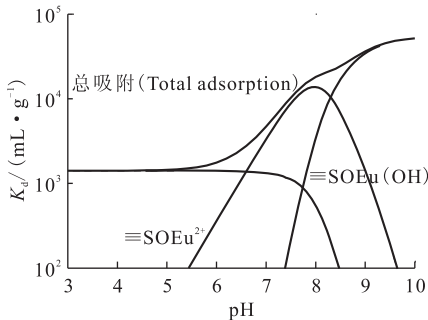
4.5 低氧环境

在深地质处置条件下,环境中氧气的含量相对较低(一般小于 7 mg/m^3),放射性核素在花岗岩上的吸附行为可能会因还原条件的变化产生影响 [30]。章英杰等 [15] 研究了在低氧条件下 Pu 在花岗岩上的吸附行为,结果表明:氧浓度变化对 Pu 在花岗岩上的吸附影响较小,但由于花岗岩中含有铁矿物,特别是亚铁矿物的存在,使 Pu(V) 得到还原而被吸附。贯鸿志 [30] 详细比较了低氧及大气条件下 Am(III) 在花岗岩上的吸附行为。研究发现,低氧条件下 Am(III) 在花岗岩上的吸

附分配系数要明显高于大气条件,这种差异可能由两方面因素引起,首先在低氧条件下,由于空气中 CO_2 含量的差异,地下水的 pH 值较大气条件下高,有利于阳离子的吸附;其次由于花岗岩组分中的粘土矿物、磁黄铁矿在低氧条件下更易吸附金属离子,因此使 Am(III) 在花岗岩上的 K_d 整体较大气条件下大。需要指出的是,低氧为还原条件,放射性核素在该环境下可能会发生价态的变化,从而导致与大气条件下不同的吸附行为,关于这方面的研究还需进一步开展。

5 放射性核素在花岗岩表面的吸附机理

处置库区域广大,地下水组成复杂,通过单一“现场”条件下的吸附实验所得的经验和半经验模型(如 Langmuir 和 Freundlich 模型)不足以作为场址评价的基础。因此,构建可定量解释多种因素(如 pH 值、离子强度、温度等)对放射性核素吸附影响的化学模型显得尤为重要。根据花岗岩的结构、形貌和表面酸碱性质,以及放射性核素在溶液中的物种分布,结合放射性核素在花岗岩表面上的静态吸附实验数据,可以对放射性核素的吸附机理和模型进行推测。对于花岗岩这类复杂吸附体系,广义构成法 [33-34] 是构建模型较为有效的方法,以 Eu(III) 在花岗岩上的吸附为例,采用广义构成法的思想使用表面配位模型可以很好地描述不同条件下 Eu(III) 在花岗岩上的吸附行为(图 6 和表 1)。决定 Eu(III) 在花岗岩表面上的吸附反应主要为结构性负电荷位点(X^-)的离子交换反应和可变电荷位点($\equiv\text{SOH}$)的表面配合作用。从图 6 可以看出,当 $\text{pH} < 5$ 时, Eu(III) 在花岗岩上的吸附主要是离子交换,当 pH 继续增大



$c(\text{Eu(III)}) = 6.74 \times 10^{-8}$ mol/L, $m/V = 1$ g/L, $c(\text{NaCl}) = 0.1$ mol/L

图 6 不同 pH 下 Eu(III) 在花岗岩上吸附的种态分布 [11]

Fig. 6 Eu(III) speciation on granite after adsorption at different pH [11]

时, Eu^{3+} 及 $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$ 与表面羟基反应生成相应的内层表面配合物成为 $\text{Eu}(\text{III})$ 吸附的主要原因。采用同样的思路, 文献[7, 20, 32]也合理地解释了 $\text{Am}(\text{III})$ 、 $\text{Se}(\text{IV})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Co}(\text{II})$ 在花岗岩表面的吸附结果。因此, 通过构建热力学吸附模型, 能够定量解释放射性核素在花岗岩上的吸附实验数据, 同时能够预测不同实验条件下的吸附行为。

表 1 $\text{Eu}(\text{III})$ 在花岗岩上吸附的模型参数^[11]

Table 1 Modeling parameters for $\text{Eu}(\text{III})$ adsorption on granite^[11]

反应(Reactions)	lg K
$3\text{XNa} + \text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \text{X}_3\text{Eu} + 3\text{Na}^+$	-2.2 ± 0.3
$\equiv\text{SOH} + \text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \equiv\text{SOEu}^{2+} + \text{H}^+$	-0.6 ± 0.2
$\equiv\text{SOH} + \text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{SOEu}(\text{OH})_2 + 3\text{H}^+$	-17.2 ± 0.2

注:(Notes):比表面积为 $2.3\text{ m}^2/\text{g}$ (Specific surface area is $2.3\text{ m}^2/\text{g}$);阳离子交换位点 (Cation exchange site): X^- (93 ± 2) meq/kg;广义表面位点 (General surface site): $\equiv\text{SOH}$, $1.69 \times 10^{-2}\text{ mol/kg}$

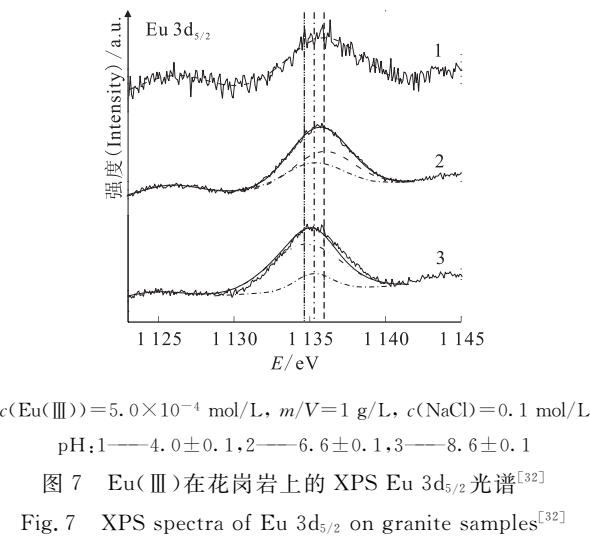
6 微观表征技术在放射性核素在花岗岩表面吸附研究中的应用

一直以来, 由于实验技术的局限, 放射性核素在花岗岩表面上的吸附行为大多集中在宏观热力学和动力学层面, 但单纯从静态实验数据和模型很难得到放射性核素在花岗岩界面上吸附的确切机理, 因此, 在吸附机理的探讨和论证中, 还必须借助先进的光谱技术对吸附过程进行分子水平上的研究。目前的微观表征技术主要包括 X 射线光电子能谱(XPS)和电子探针(EPMA)^[32, 35]。

6.1 XPS 技术

XPS 是重要的表面分析技术之一, 它不仅能探测物质表面的化学组成, 而且还可以确定各元素的化学状态, 因此, XPS 技术可以应用到放射性核素在花岗岩表面上的吸附机理研究中。图 7 为 pH 分别为 4.0 ± 0.1 、 6.6 ± 0.1 和 8.6 ± 0.1 时, $\text{Eu}(\text{III})$ 在花岗岩上吸附后的 $3\text{d}_{5/2}$ 谱图。由图 7 可知: 在 $\text{pH} \approx 4.0$ 时, 在花岗岩表面只含有结合能为 $1\,135.92\text{ eV}$ 的一种 $\text{Eu}(\text{III})$ 物种; 在 $\text{pH} \approx 6.6$ 时, 除了在 $1\,135.92\text{ eV}$ 处的物种外, 还在 $1\,135.28\text{ eV}$ 处存在 $\text{Eu}(\text{III})$ 的物种; 同样, 在 $\text{pH} \approx 8.6$ 时, $\text{Eu}(\text{III})$ 在花岗岩表面存在与 $1\,135.28\text{ eV}$ 和 $1\,134.69\text{ eV}$ 相对应的两种 $\text{Eu}(\text{III})$

物种。结合图 7 XPS 分峰的结果以及模型构建可以推测在 pH 约为 4.0、6.6 和 8.6 时, 在花岗岩表面起主导作用的 $\text{Eu}(\text{III})$ 吸附物种分别是 X_3Eu 、 $\equiv\text{SOEu}^{2+}$ 和 $\equiv\text{SOEu}(\text{OH})_2$ 。可见, 在基本吸附数据及模型的基础上, 作为表面分析技术, XPS 可以实现对固体表面吸附机理的研究, 但需要指出的是, 这种方法仍然具有一定的局限性, 其无法对固体表面的形成物种给出直接证据, 因此对吸附机理的研究仍处于推测阶段。



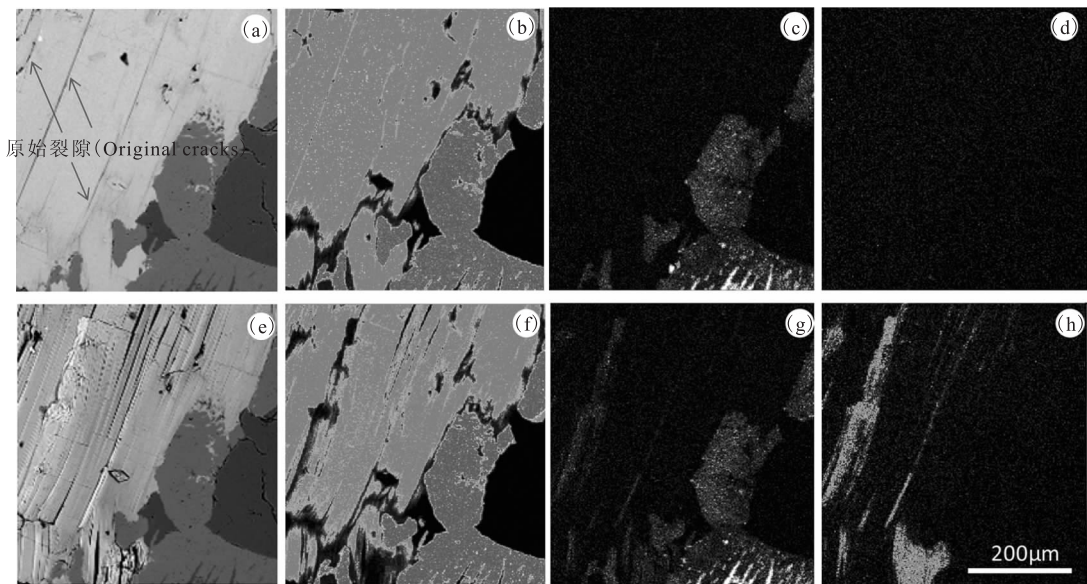
$c(\text{Eu}(\text{III})) = 5.0 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$, $m/V = 1\text{ g/L}$, $c(\text{NaCl}) = 0.1\text{ mol/L}$
pH: 1— 4.0 ± 0.1 , 2— 6.6 ± 0.1 , 3— 8.6 ± 0.1
图 7 $\text{Eu}(\text{III})$ 在花岗岩上的 XPS $\text{Eu}\,3\text{d}_{5/2}$ 光谱^[32]
Fig. 7 XPS spectra of $\text{Eu}\,3\text{d}_{5/2}$ on granite samples^[32]

6.2 EPMA 技术

由于可以对样品微小区域进行定性与定量分析, EPMA 近年来已经应用到放射性核素在花岗岩表面吸附的微观机理和结构等方面的研究中^[35]。图 8 为 $\text{pH} = 4.0$ 时花岗岩吸附 $\text{Eu}(\text{III})$ 前后背散射电子图以及 K、Na 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 的分布图像。由图 8 可知, 吸附前后钾长石和石英的纹理和组分未发生变化, 而黑云母发生了变化。同时还发现花岗岩吸附 $\text{Eu}(\text{III})$ 后, $\text{Eu}(\text{III})$ 主要存在于黑云母的裂隙中。这些现象表明, 花岗岩中吸附 $\text{Eu}(\text{III})$ 的主要成分为黑云母。由上可以看出, 将静态宏观实验和 EPMA 技术相结合, 必将促进人们对放射性核素在花岗岩表面上吸附机理的进一步认识和理解。

7 总结与展望

研究放射性核素尤其是关键核素在库区围岩上的吸附作用对于我国高放废物地质处置工作具有一定的现实意义。在过去的十几年中, 学者们对放射性核素在花岗岩上的吸附作用进行了大量



pH=4.0

(a,e)——BSE;(b,f)——K;(c,g)——Na;(d,h)——Eu(Ⅲ)

图 8 花岗岩吸附 Eu(Ⅲ)前(a—d)、后(e—h)背散射电子谱图(BSE)以及 K、Na 和 Eu(Ⅲ)的分布图像^[35]

Fig.8 Backscattered electron(BSE), K, Na, and Eu(Ⅲ) distribution images in granite before(a-d) and after(e-h) the reaction with Eu(Ⅲ)^[35]

研究,取得了一定的成绩。研究发现,影响放射性核素在花岗岩表面吸附的环境因素较多,如 pH 值、离子强度、温度、有机质、低氧条件等。随着计算机及地球化学软件的不断发展,在实验数据基础上的建模备受关注,表面配位模型在定量解释放射性核素在花岗岩表面的吸附行为方面取得了一些进展。另外,在吸附机理的探讨和论证中,可采用先进的光谱技术(如 XPS 和 EPMA)对微观吸附过程进行分子水平上的研究。所有这些成果将进一步加深人们对放射性核素在花岗岩中迁移行为的认识。然而,关于放射性核素在花岗岩上吸附机理的探讨方面,目前依然缺少可用于提供直接证据的方法和手段,因此还处于推测阶段。另外,有关放射性核素在花岗岩上吸附的现场实验在我国还未见报道,这些都需要我们在吸收国外已有成果和不断跟踪国外最新进展的基础上,积极开展相关研究,为我国高放废物处置库设计和安全评价奠定基础。

参考文献:

[1] 国务院. 核电中长期发展规划(2006-2020)[M]. 北京,2007.
[2] 王驹. 高放废物深地质处置:回顾与展望[J]. 铀矿地质,2009,25(2):71-77.

[3] 王驹,徐国庆,郑华铃,等. 中国高放废物地质处置研究进展 1985-2004[J]. 世界核地质科学,2005,22(1):5-16.
[4] 刘元方. 当前核素迁移研究的若干进展[J]. 核化学与放射化学,1990,12(1):1-8.
[5] 国防科学技术工业委员会,科学技术部,国家环境保护总局. 高放废物地质处置研究开发规划指南[M]. 北京,2006.
[6] Baik M J, Cho W J, Hahn P S. Effect of speciation and carbonate on the sorption of Eu(Ⅲ) onto granite[J]. Environ Eng Res, 2004, 9(4): 160-167.
[7] 陈宗元,张瑞,杨兴龙,等. Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)在北山花岗岩上的吸附:表面配位模型及线性自由能关系[J]. 物理化学学报,2013,29(9):2019-2026.
[8] Papelis C. Cation and anion sorption on granite from the Project Shoal Test Area, near Fallon, Nevada, USA[J]. J Hazard Mat, 2001, 5(2): 151-166.
[9] Jan Y L, Tang T H, Li M H, et al. Adsorption of Se species on crushed granite: a direct linkage with its internal iron-related minerals[J]. Appl Radiat Isot, 2008, 66(1): 14-23.
[10] Tsai S C, Wang T H, Li M H, et al. Cesium adsorption and distribution onto crushed granite under different physicochemical conditions[J]. J Hazard Mat, 2009, 161(2-3): 854-861.

- [11] 郭治军,陈宗元,吴王锁,等. Eu(Ⅲ)在北山花岗岩上的吸附作用[J]. 中国科学:化学, 2011, 41(5): 907-913.
- [12] Guo Z, Xu J, Shi K, et al. Eu(Ⅲ) adsorption/desorption on Na-bentonite: experimental and modeling studies[J]. Colloid Surf A, 2009, 339(1-3): 126-133.
- [13] Tertre E, Castet S, Berger G, et al. Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 °C: experimental and modeling study[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 70(18): 4579-4599.
- [14] 陈涛. 碘-129 在北山花岗岩中的迁移研究及 CHEMSPEC 的应用[D]. 北京:北京大学, 2010.
- [15] 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.
- [16] 章英杰,冯孝贵,梁俊福,等. Am(Ⅲ)在北山花岗岩上的吸附行为[J]. 原子能科学技术, 2009, 43(3): 189-192.
- [17] Baik M H, Cho W J, Hahn P S. Sorption of U(VI) onto granite surfaces: a kinetic approach[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2004, 260: 495-502.
- [18] 康明亮,陈繁荣,吴世军,等. Se 在北山花岗岩地下水中的化学形态及浓度控制分析[J]. 辐射防护, 2010, 30(6): 327-334.
- [19] 范桥辉,牛智伟,许君政,等. 放射性核素在氧化物、磷酸盐和粘土矿物表面吸附:热力学和微观认识[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34(3): 129-141.
- [20] 郭治军,陈宗元,吴王锁,等. Se(Ⅳ)在北山花岗岩上的吸附[J]. 物理化学学报, 2011, 27(9): 2222-2226.
- [21] Tertre E, Berger G, Castet G, et al. Experimental sorption of Ni^{2+} , Cs^{+} and Ln^{3+} onto a montmorillonite up to 150 °C[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69(21): 4937-4948.
- [22] Tertre E, Berger G, Simoni E, et al. Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 °C: experimental measurements, spectroscopic features and sorption modeling[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 70(15): 4563-4578.
- [23] Duc M, Carteret C, Thomas F, et al. Temperature effect on the acid-base behaviour of Na-montmorillonite[J]. J Colloid Interface Sci, 2008, 327(2): 472-477.
- [24] 姜涛,姚军,周舵,等. 温度对 Np 在北山花岗岩上吸附行为的影响[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(1): 25-31.
- [25] 韦红钢. 铀在北山花岗岩中的吸附迁移影响因素研究[J]. 现代地质, 2012, 26(4): 823-828.
- [26] 李兵,朱海军,廖家莉,等. 腐殖质与铀和超铀元素相互作用的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(12): 1289-1295.
- [27] 章英杰,赵欣,魏连生,等. Am(Ⅲ)与腐殖酸配位行为的研究[J]. 核化学与放射化学, 1998, 20(3): 103-110.
- [28] 姜涛,王波,包良进,等. Np 在北山花岗岩裂隙填充物上的吸附行为[J]. 原子能科学技术, 2012, 46: 61-66.
- [29] del Nero M, Ben Saïd K, Madé B, et al. Effect of pH and carbonate concentration in solution on the sorption of neptunium(V) by hydrargillite: application of the non-electrostatic model[J]. Radiochim Acta, 1998, 81(3): 133-141.
- [30] 贯鸿志. 镅在花岗岩中的吸附行为研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院, 2007.
- [31] 汪冰. Tc 在北山花岗岩中吸附和扩散行为研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院, 2002.
- [32] Jin Q, Wang G, Ge M T, et al. The adsorption of Eu(Ⅲ) and Am(Ⅲ) on Beishan granite: XPS, EPMA, batch and modeling study[J]. Appl Geochem, 2014, 47: 17-24.
- [33] Davis J A, Meece D E, Kohler M, et al. Approaches to surface complexation modeling of uranium(VI) adsorption on aquifer sediments[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68(18): 3621-3641.
- [34] Tertre E, Hofmann A, Berger G. Rare earth element sorption by basaltic rock: experimental data and modeling results using the “generalised composite approach”[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72(4): 1043-1056.
- [35] Fukushi K, Hasegawa Y, Maeda K, et al. Sorption of Eu(Ⅲ) on granite: EPMA, LA-ICP-MS, batch and modeling studies[J]. Environ Sci Technol, 2014, 47(22): 12811-12818.