

^{125}I 在压实北山花岗岩粉中毛细管内扩散

张伟华¹, 马 宾¹, 何建刚¹, 彭道锋², 王祥云¹, 刘春立^{1,*}

1. 北京分子科学国家实验室, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871;
2. 东华理工大学 化学生物与材料科学学院, 江西 南昌 330013

摘要: 为了解 ^{129}I 在我国深地质处置库重点研究区围岩中的迁移行为, 为选址预评价提供基础数据, 利用批式吸附实验法和改进的毛细管内扩散法研究了碘离子在北山花岗岩粉中的吸附和扩散行为, 分析了不同控制条件对碘离子的表观扩散系数(D_a)的影响。结果表明: 在固液比为 20 g/L, 碘离子在北山花岗岩粉上的吸附几乎可以忽略; 扩散实验中 $^{125}\text{I}^-$ 的 D_a 值为 $8.2 \times 10^{-11} \sim 1.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 表明碘离子在压实北山花岗岩粉中的扩散速率很快; $^{125}\text{I}^-$ 的 D_a 值随扩散温度的升高而变大, 随扩散源液离子强度的增加而变大, 随同位素载体浓度的升高而变大, $^{125}\text{I}^-$ 的扩散速率随溶液 pH 值的上升整体有减小的趋势。

关键词: 扩散; 北山花岗岩; ^{129}I ; 毛细管内扩散法

中图分类号: O615.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2015)06-0469-07

doi: 10.7538/hhx.2015.37.06.0469

Diffusion of ^{125}I in Compacted Beishan Granite Research of Capillary In-Diffusion Method

ZHANG Wei-hua¹, MA Bin¹, HE Jian-gang¹, PENG Dao-feng², WANG Xiang-yun¹, LIU Chun-li^{1,*}

1. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Radiochemistry and Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;
2. East China Institute of Technology, College of Chemistry Biology and Material Science, Nanchang 330013, China

Abstract: In order to understand the migration behavior of ^{129}I in the host rock of China's key potential deep geological repository, and to provide basic data for the pre-safety assessment of the site, the effect of different experimental conditions on the adsorption and diffusion of iodine ion was investigated using a batch sorption method and a modified capillary in-diffusion method. The results suggest that the adsorption of iodide onto Beishan granite is almost negligible under solid/liquid ratio of as high as 20 g/L. According to the capillary experimental results, D_a values of $^{125}\text{I}^-$ are between 8.2×10^{-11} and $1.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, which suggests that the diffusion rate of iodide ion in compacted Beishan granite powder is very

收稿日期: 2014-09-09; **修订日期:** 2015-03-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11075006, 91026010); 核设施退役和放射性废物治理科研专项(科工计[2007]840号, [2012]851号)

作者简介: (第一和第二作者为共同第一作者):

1) 张伟华(1987—), 女, 陕西宝鸡人, 硕士研究生, 应用化学专业

2) 马 宾(1989—), 男, 河北衡水人, 硕士研究生, 应用化学专业

* **通信联系人:** 刘春立(1964—), 男, 河南郑县人, 博士, 教授, 博士生导师, 从事环境放射化学研究, E-mail: liucl@pku.edu.cn

high. There is a positive correlation between the D_a with temperature, isotopic carrier concentration and ionic strength, which can be explained by Brownian motion and electrical double layer structure of granite surface. While D_a value of $^{125}\text{I}^-$ witness an overall decrease with the increase of pH values due to the granite surface charge. As can be seen, the capillary method is a fast and easy method which can be used to investigate the migration of radionuclide in compacted mineral powders.

Key words: diffusion; Beishan granite; ^{129}I ; capillary in-diffusion method

我国核工业尤其是核电及核技术应用产生了一定的放射性废物,其中高放废物(high-level radioactive waste, HLW)因含有半衰期长、毒性大、释热量大的核素而成为废物处置中的挑战之一^[1]。目前,深地质处置是被广泛接受、最为可行的高放废物处置方式。 ^{129}I 是一种长半衰期($T_{1/2}=1.57\times10^7\text{ a}$)吸附能力弱的放射性核素。截至 2005 年,因世界核工业产生的 ^{129}I 已达约 68 000 kg,且绝大多数 ^{129}I 存在于乏燃料中,被认为是高放废物中的重要核素之一^[1]。

我国甘肃北山地区已被确定为高放废物地质处置库的重点预选区。相关学者利用恒定源通透扩散(through-diffusion)法和恒定源内扩散(in-diffusion)法,以预选区处置库围岩(北山花岗岩)^[2-3]和缓冲回填材料(膨润土)^[4]为研究介质,开展了 ^{75}Se 、 ^{134}Cs 、 ^{125}I 、 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 、 $^{85,90}\text{Sr}$ 和 HTO 等迁移行为的研究^[5-6],李春江等^[7]还研究了 $^{125}\text{I}^-$ 在花岗岩单裂隙中的迁移行为,给出了弥散渗透实验的有关参数,得到裂隙中的扩散系数为 $1.05\times10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ ^[8]。温瑞媛等^[9]提出了 ^{129}I 在花岗岩中迁移的数学模型,并求解得到核素浓度随时空变化的解析解和数值解,与实验值很好地吻合。一些学者还研究了放射性碘在不同产地(浙江和江苏)花岗岩中的迁移^[10]。但针对处置库地区的北山花岗岩,并结合毛细管内扩散法^[11]研究不同条件对放射性碘迁移行为的影响尚鲜有报道。

本工作拟采用毛细管内扩散法研究扩散源液的离子强度、温度、pH 值和同位素载体浓度等因素对核素扩散的影响,并探索其扩散机理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用北山花岗岩为采自甘肃北山 BS03 号钻孔的花岗岩碎岩,钻孔深度为 305~510 m。将其反复研磨成粉并过筛,最终得到粒径小于 $74\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒,用于毛细管内扩散法实验研究和北山花

岗岩粉理化性质的表征。B. E. T. 氮气吸附方法测其比表面积为 $2.11\text{ m}^2/\text{g}$,孔隙体积为 $5.77\times10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$,孔径为 9.29 nm 。实验所用北山地下水取自于甘肃北山 BS03 号钻孔,钻孔深度为 550 m, pH=8.03,离子强度为 0.025 mol/L ,利用离子色谱仪测得的阴阳离子组分列于表 1。无载体放射性示踪剂 ^{125}I (^{129}I 的替代物)由成都中核高通同位素股份有限公司生产。 NaClO_4 、 NaI 、 HClO_4 和 NaOH 等化学试剂均为市售分析纯。实验配置溶液均采用超纯水($18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

表 1 用于毛细管实验的北山地下水的成分
Table 1 Composition of Beishan groundwater used in capillary experiments

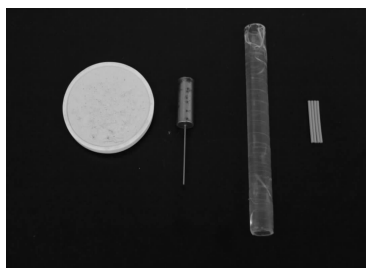
成分 (Composition)	$\rho/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	成分 (Composition)	$\rho/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Na^+	608	F^-	<1
K^+	7	Br^-	<1
Ca^{2+}	74	SO_4^{2-}	609
Mg^{2+}	55	PO_4^{3-}	<1
NH_4^+	<26	NO_2^-	<1
Cl^-	610	NO_3^-	<9

Mettler Toledo FE20K 型酸度计,电极 为 LE438,Mettler Toledo 公司;Toledo FE30 型电导率仪,电极 为 LE740,Mettler Toledo 公司;DIONEX ICS 3000 型离子色谱(IC),DIONEX 公司;JEOL JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM),JEOL 公司;Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(XRD),Bruker 公司;Kratos AXIS Ultra 型 X 射线光电子能谱(XPS),Kratos 公司;Bruker S4-Explorer 型 X 射线荧光光谱(XRF),Bruker 公司;Perkin Elmer 2470 型自动 γ 计数器,Perkin Elmer 公司;PEEK 毛细管, IDEX Health & Science 公司。

1.2 毛细管内扩散实验

选用 PEEK 管(内外径分别为 1.016 、 1.588 mm)作为本实验所用毛细管,将其定长切割成 24 mm 用

于扩散实验。毛细管重力装填装置的实物照片示于图1。利用图1所示的毛细管重力装填装置将花岗岩粉装入毛细管中。此装置通过金属撞针自由下落原理实现对毛细管内岩粉的压实作用,其中内径为10 mm的玻璃管为具有一定质量的金属撞针提供下落轨道和下落高度,通过控制金属撞针的下落高度、下落次数以及每次装填进毛细管的岩粉质量,可以精确控制整根岩粉柱的干压实密度。



图中自左向右分别是置于表面皿中的岩粉、金属撞针、玻璃管和24 mm定长毛细管
(From the left to the right, the granite powder in the watch glass, metal needle, glass tube and 24 mm PEEK tube, respectively)

图1 毛细管重力装填装置的实物照片

Fig. 1 Photos of capillary gravity loading assembly

所有扩散实验均采用双平行样品。扩散过程由恒温培养箱和水浴锅控制温度。利用毛细管重力装填装置向毛细管中装入烘干后的北山花岗岩岩粉,利用称重法控制其干压实密度为 $(1\ 800 \pm 20)\text{ kg/m}^3$ 。将同一组的两根毛细管放入一个2 mL具螺旋盖样品瓶中,向其中加入2.0 mL饱和平衡溶液进行吸水饱和和平衡。平衡溶液为具有一定离子强度(以 NaClO_4 溶液调节)和pH值(以 HClO_4 和 NaOH 溶液调节)的北山地下水溶液,平衡5 d。将饱和的毛细管的一端封口并置于2.0 mL扩散源液中扩散。扩散源液为具有设定离子强度、pH值、温度以及 NaI 载体浓度的北山地下水混合溶液,其中加入一定量的 Na^{125}I 溶液作为示踪剂。 $^{125}\text{I}^-$ 的扩散时间一般为1~2 d。扩散结束后将毛细管取出,使用2 mm定长切割装置将毛细管切割为12片2 mm长的片段,并放入塑料试管中,直接用自动 γ 计数器测试。利用CAPILL程序^[2]对数据进行拟合,得出表观扩散系数 D_a 和近端界面浓度 c_0 值。

1.3 毛细管内扩散的理论计算

北山花岗岩岩粉的粒径在几十微米以内,在本工作所研究的压实密度($\approx 1\ 800\text{ kg/m}^3$)下可

看做均匀的孔隙介质,物质在其中的扩散过程可用单一的参数进行描述。在一维体系中,该过程可由菲克第二定律来描述(式(1))^[12]。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

式中: c 指扩散物质在空隙溶液中的浓度, mol/L; x 为一维坐标系上的距离坐标, m。

依据一维半无限长扩散假定,介质中扩散方程的数值解为式(2)。

$$\frac{n(x, t)}{n_0} = \text{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{D_a t}}\right) \quad (2)$$

其中: $n(x, t)$ 是距毛细管开口端界面 x (m)处 t (s)时刻孔隙水中扩散物质的量, mol; n_0 是毛细管开口端与扩散源液接触界面处扩散物质的量, mol; D_a 是表观扩散系数, m^2/s 。 erfc 为余补误差函数,常定义为式(3)。

$$\text{erfc}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-x^2) dx \quad (3)$$

有效扩散系数 D_e (m^2/s)以及吸附分配系数 K_d (mL/g)可由式(4)、(5)得到。

$$D_e = D_a(\theta + K_d \rho) \quad (4)$$

$$K_d = \frac{c_s}{c_L} = \frac{(c_b - V_{\text{slice1}} \theta c_L)/(\rho V_{\text{slice1}})}{c_L} \quad (5)$$

其中: θ 是孔隙率; ρ 是北山花岗岩岩粉的干压实密度, g/cm^3 ; V_{slice1} 是第一片切片的岩粉体积, mL; c_L 是扩散源液中 $^{125}\text{I}^-$ 的浓度, kmol/L; c_s ,代表固相中 ^{125}I 的浓度, mol/g; c_b ,花岗岩粉末与溶液接触界面处的摩尔浓度, mol/L。

1.4 吸附实验

为了解碘在北山花岗岩岩粉上的吸附行为,开展了相应扩散条件下碘在花岗岩粉上的吸附实验。北山花岗岩粉悬浊液的固液比为20 g/L,条件稳定后,加入 NaI 载体溶液(10^{-6} mol/L)及 $^{125}\text{I}^-$ 示踪剂。两相振荡接触4 d后,分别移取1.0 mL悬浊液及1.0 mL离心分离后的上清液,测其放射性活度。 K_d 值和固相浓度 q (mmol/g)可由公式(6)、(7)求得。

$$K_d = \frac{(C_1 - C_2)}{C_2} \cdot \frac{V}{m} \quad (6)$$

$$q = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \cdot \frac{C_0 V}{m} \quad (7)$$

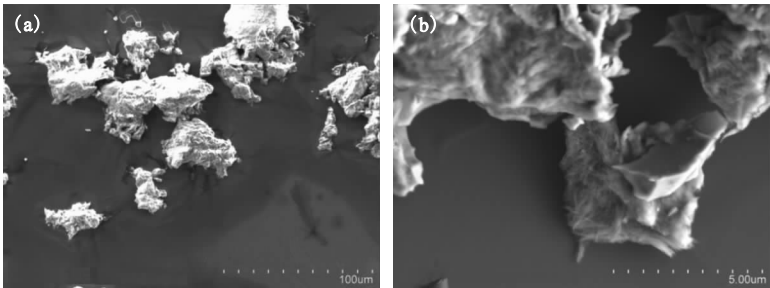
式中: C_1 和 C_2 分别为吸附平衡时悬浊液和上清液中的放射性活度浓度, kBq/L; c_0 为液相中碘的初始浓度, mol/L; V 为液相体积; m 为固相质量。

2 结果与讨论

2.1 北山花岗岩粉的性质

北山花岗岩的 SEM 照片示于图 2。由图2(a)可

知,所研磨的花岗岩粉颗粒大小分布不均。由图 2 (b)可知,其中很多粒径 1~5 μm 的颗粒附着于几十微米的大颗粒上,这些纳米级的小颗粒具有相对较大的比表面积,可增强北山花岗岩粉的吸附能力。



(a)—— $\times 500$, (b)—— $\times 10\,000$

图 2 北山花岗岩岩粉的 SEM 图

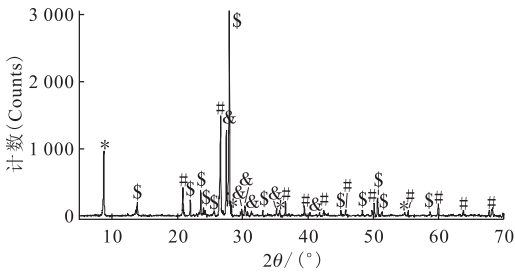
Fig. 2 SEM images of Beishan granite powder

利用 X'Pert HighScore Plus 软件对岩粉的 XRD 原始谱图扣除 background 和 K-Alpha 2 后的 XRD 谱图示于图 3。在 ICDD PDF2 晶体衍射标准卡片库中对物相进行检索比对,得出该花岗岩粉中四种主要成分分别是石英(SiO_2 , ICDD PDF-2 card No. [01-083-2465])、钠长石($(\text{Na}, \text{Ca}) \text{Al}(\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O}_8$, ICDD PDF-2 card No. [00-041-1480])、钠斜微长石($(\text{Na}, \text{K})(\text{Si}_3 \text{Al}) \text{O}_8$, ICDD PDF-2 card No. [00-009-0478])、氟铁云母($(\text{KFe}_3 \text{AlSi}_3 \text{O}_{10} \text{F}_2)$, ICDD PDF-2 card No. [00-053-1188])。该标准卡片的选取规则为拟合评分最高者优先,但是后两个标准卡片中没有参比强度比(RIR)值,故不能做半定量分析。故选取含铁金云母(ICDD PDF-2 card No. [00-042-1437])

代替,得到各单矿的半定量含量分别为 18%(质量分数,下同)的石英、72%的钠长石和钠斜微长石、11%的含铁金云母。

通过 XRD 谱图分析可知,该矿物主要由长石和石英组成,其中还含有 11%的含铁金云母,其含量较多,不可忽略。无论是含铁金云母还是拟合度很好的氟铁云母,其中的铁都是以亚铁形式存在的,具有较强的还原性,这说明 BS03 号钻孔 300~500 m 深度可能是较强的还原性环境。

对北山花岗岩岩粉进行了 XPS 和 XRF 测试,相关数据列于表 2。XPS 和 XRF 测试分别给出了北山花岗岩颗粒表面和体相中的元素种类和含量,由表 2 可以看出,所用花岗岩主要由 O、Si 和 Al 组成。由于颗粒表面与空气中 CO_2 长时间



—— 石英 (Quartz, SiO_2),

\$ —— 钠长石 (Albite, $(\text{Na}, \text{Ca}) \text{Al}(\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O}_8$),

& —— 钠斜微长石 (Anorthoclase, $(\text{Na}, \text{K})(\text{Si}_3 \text{Al}) \text{O}_8$),

* —— 氟铁云母 (Fluorannite, $\text{KFe}_3 \text{AlSi}_3 \text{O}_{10} \text{F}_2$)

图 3 北山花岗岩岩粉的 X 射线粉末衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction pattern

of Beishan granite powder

表 2 北山花岗岩岩粉的 XPS 和 XRF 元素分析结果

Table 2 XPS and XRF analysis results

of Beishan granite powder

元素 (Elements)	摩尔分数 (Mole fraction) / %	
	XPS	XRF
O	48.1	44.7
Si	22.9	32.5
Al	8.35	9.17
K	1.54	4.48
Ir	0.33	
Ca		2.54
Na	0.92	2.46
Fe	0.57	2.04
C	14.3	0.90
Mg	2.68	0.38
Ti	0.08	0.30

接触,导致其较体相含有更多的 C 元素。该花岗岩体相中 Fe 的含量达到 2.04%,这与 XRD 的测试结果相吻合,说明矿物中的确存在有不可忽略的铁含量,且大部分为二价铁。

2.2 碘在北山花岗岩粉上的吸附

利用批式法研究了不同 pH 值(2、4、8、10,样品 SP-1、SP-2、SP-3、SP-4),不同离子强度(0.025、0.1、0.3、0.6、1.0 mol/L,样品 SP-3、SI-1、SI-2、SI-3、SI-4)以及不同温度(25、35、42、49、55 ℃,样品 SP-3、ST-1、ST-2、ST-3、ST-4)下碘在北山花岗岩粉上的吸附,相关吸附百分比、 K_d 值和 q 值列入表 3。从表 3 可以看出,不同条件下碘在北山花岗岩粉上的吸附百分比近乎为 0,由放射性测量及操作误差所引入的 K_d 值和 q 值的不确定度分别约为 0.87 和 8.7×10^{-7} ,实验误差导致部分结果出现负值,但均在误差范围内且接近于 0。说明松散的北山花岗岩粉对碘的吸附非常弱,近似零吸附,即可认为 $K_d\approx 0$ 。该结果与陈涛等^[13]用传统扩散装置获得的实验结果基本一致,对于近乎零吸附的 I^- ,松散与压实的北山花岗岩粉的吸附能力近似相同^[44]。

表 3 批实验中碘吸附在北山花岗岩粉上的
吸附百分比、 K_d 和 q 值
Table 3 Sorption percentage, K_d and q values of I^-
on Beishan granite powder for batch experiments

样品 (Samples)	吸附百分比 (Adsorption percentage)/%	K_d / (mL·g ⁻¹)	q / (mmol·g ⁻¹)
SP-1	-1.77	-0.87	-8.84×10^{-7}
SP-2	4.80	2.52	2.40×10^{-6}
SP-3	0.95	0.48	4.76×10^{-7}
SP-4	0.37	0.19	1.86×10^{-7}
SI-1	0.09	0.04	4.34×10^{-8}
SI-2	-0.23	-0.12	-1.15×10^{-7}
SI-3	0.70	0.35	3.48×10^{-7}
SI-4	0.14	0.07	7.12×10^{-8}
ST-1	-0.97	-0.48	-4.84×10^{-7}
ST-2	2.62	1.34	1.31×10^{-6}
ST-3	-1.57	-0.77	-7.84×10^{-7}
ST-4	-0.91	-0.45	-4.57×10^{-7}

2.3 碘的一维浓度分布

图 4 为两个不同实验条件下碘离子扩散的浓度分布。图 4 中各数据点为实测数据,曲线为使用 CAPILL 程序计算得到的拟合曲线。其余样品的扩散规律类似。由图 4 可以看出,相应的实验点与 CAPILL 程序拟合得到的曲线吻合良好,

拟合曲线的复相关系数 r^2 均大于 0.95,说明¹²⁵I⁻在毛细管中的扩散可由一维扩散理论简化处理。

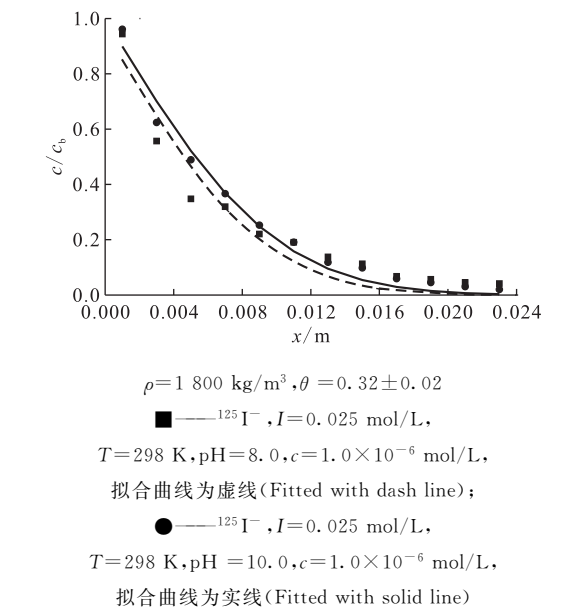


图 4 不同实验条件下毛细管法扩散实验得到的
扩散物质浓度分布规律
Fig. 4 Diffusion profiles of ¹²⁵I⁻
in compacted Beishan granite

2.4 碘的表观扩散系数

2.4.1 温度的影响 研究温度对¹²⁵I⁻在压实北山花岗岩岩粉中扩散的影响时,直接以北山地下水作为背景溶液,其离子强度为 0.025 mol/L, pH=8.03,引入的载体浓度均为 1.0×10^{-6} mol/L。在上述条件下测定不同温度下¹²⁵I⁻的表观扩散系数 D_a ,结果示于图 5。由图 5 可以看出,在不同扩散温度下,¹²⁵I⁻的 D_a 值为 $1.4\times 10^{-10}\sim 1.4\times 10^{-9}$ m²/s,表明碘离子在压实北山花岗岩岩粉中的扩散速率很

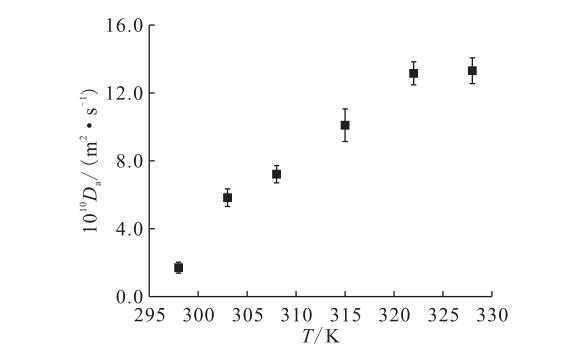
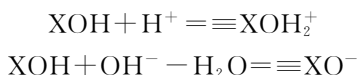


图 5 ¹²⁵I⁻ 的表观扩散系数随温度变化的规律
Fig. 5 Apparent diffusion coefficients
of ¹²⁵I⁻ as a function of temperatures

快。批式吸附实验以及已有的研究^[3-4]均表明,北山花岗岩粉几乎不吸附碘离子,利用 DKFIT 程序拟合计算得到的¹²⁵I⁻在北山花岗岩上的吸附分配系数 K_d 为 $0.060\ 3\sim 0.109\ 7\ \text{mL/g}$,属于弱吸附性核素^[13],这也解释了碘离子表观扩散速率大的原因。由图 5 可见,¹²⁵I⁻的表观扩散系数随温度的升高而增大,这是由于温度升高导致整个体系中分子的布朗运动增强,而核素的扩散是布朗运动的一种体现,温度越高,分子运动越剧烈,表观扩散系数越大。

2.4.2 离子强度的影响 不同扩散源液离子强度下¹²⁵I⁻的表观扩散系数 D_a 示于图 6。由图 6 可知,在扩散源液离子强度为 $0.025\sim 1.0\ \text{mol/L}$,碘离子的 D_a 值为 $1.4\times 10^{-10}\sim 5.0\times 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s}$ 。传统的扩散实验表明,碘离子在压实膨润土中的 D_a 为 $1.5\times 10^{-11}\sim 9.0\times 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s}$ 的水平(干压实密度范围为 $400\sim 1\ 800\ \text{kg/m}^3$,离子强度为 $0\sim 0.22\ \text{mol/L}$)^[4,14-15],其 D_a 值与本实验值处于同一范围内,表明对于近乎零吸附的碘离子,不同吸附介质类型对其扩散的影响并不大。¹²⁵I⁻的表观扩散系数随离子强度的增大而增大。扩散物质在压实花岗岩岩粉中的扩散主要通过颗粒间孔隙溶液进行,而岩粉表面与孔隙溶液的界面性质与核素的扩散密切相关。花岗岩表面主要有 $\equiv\text{AlOH}$ 和 $\equiv\text{SiOH}$ 两种基团,二者均可以结合或解离一个质子^[16],用 XOH 代表这两种基团,该过程可由下式描述:



所用北山花岗岩粉的 PZC 实验测定值为 5.5 ^[17]。当扩散源液 pH 值高于 PZC 时,岩粉表面的 $\equiv\text{XO}^-$ 占主导,带负电荷;而当 pH 值低于 PZC 时,岩粉表面的 $\equiv\text{XOH}_2^+$ 占主导,带正电荷。在

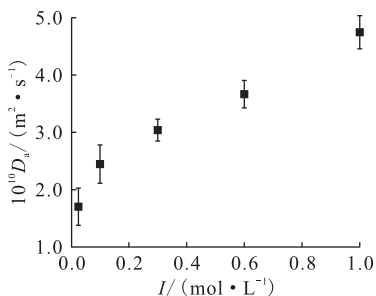


图 6 ¹²⁵I⁻ 的表观扩散系数随扩散源液离子强度的变化

Fig. 6 Apparent diffusion coefficients of ¹²⁵I⁻ as a function of ionic strength of diffusion source solution

考察离子强度对其扩散影响的实验中,北山花岗岩粉已用 pH=8.03 的北山地下水预处理,其表面应带有负电荷,并可在与电解质溶液接触的界面形成双电层结构^[18]。对于压实密度较大($1\ 800\ \text{kg/m}^3$)的岩粉柱,颗粒间双电层结构对扩散的影响不可忽略,故可将颗粒间的孔隙溶液划为两类,即双电层部分和自由水部分。对于几何尺寸比较小的孔隙,其双电层部分高度重叠,阴离子无法在其中扩散^[19],而对于几何尺寸比较大的孔隙,双电层的厚度决定了扩散物质在其中扩散的快慢。双电层部分越薄,则自由水部分越厚,扩散物质的扩散越快。相关研究表明,电解质溶液中离子强度增强可使扩散双电层变薄^[4],进而减少双电层的重叠,使自由水部分增加,最终加速扩散。

2.4.3 I⁻浓度的影响 通过引入不同量的 NaI 溶液,研究 I⁻浓度对¹²⁵I⁻在压实北山花岗岩岩粉中扩散的影响,其表观扩散系数 D_a 示于图 7。从图 7 中可以看出,不同 I⁻浓度下,¹²⁵I⁻的 D_a 值为 $1.3\times 10^{-10}\sim 4.5\times 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s}$,随载体浓度的增加而变大。扩散过程是物质分子从高浓度区域向低浓度区域转移的过程,所以扩散的速率与扩散物质的浓度梯度成正相关。

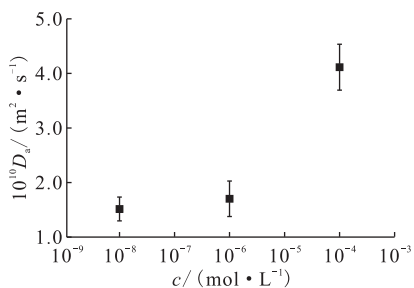


图 7 ¹²⁵I⁻ 的表观扩散系数随同位素载体浓度的变化
Fig. 7 Apparent diffusion coefficients of ¹²⁵I⁻ as a function of ionic strength of isotopic carrier concentrations

2.4.4 pH 的影响 在 $25\ ^\circ\text{C}$ 下,以北山地下水作为背景溶液,通过加入可忽略体积的 HClO_4 溶液和 NaOH 溶液来调节溶液的 pH。¹²⁵I⁻的表观扩散系数 D_a 随 pH 值的变化示于图 8。由图 8 可知:扩散源液 pH 值为 $2.0\sim 10.0$,碘离子的 D_a 值为 $8.2\times 10^{-11}\sim 1.3\times 10^{-9}\ \text{m}^2/\text{s}$;¹²⁵I⁻的 D_a 值的整体变化趋势是随溶液 pH 值的上升而减小,而 $\text{pH}=6.0\sim 10.0$, D_a 值存在小幅度上升。随着 pH 值的升高,矿物表面的 $\equiv\text{XOH}_2^+$ 基团逐渐向

≡XO⁻ 转变,而带负电的北山花岗岩粉与孔隙溶液形成的双电层使扩散通道变窄,对核素扩散起阻滞作用,故 D_a 值的整体变化趋势是随溶液 pH 值的上升而减小。在研究溶液 pH 值影响的实验中,由于以北山地下水(离子强度为 0.025 mol/L)作为背景电解质溶液,故调节 pH 值势必增大溶液的离子强度。在 pH=10.0 的实验中,因调节 pH 而额外引入的离子强度较大,导致双电层厚度收缩,从而使核素的 D_a 值略微偏大。相关机理需要通过更多的 pH 系列实验来进一步验证与改进。

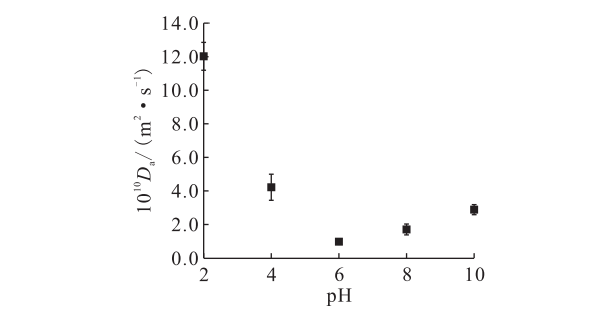


图 8 ¹²⁵I 的表观扩散系数随 pH 的变化
Fig. 8 Apparent diffusion coefficients of ¹²⁵I⁻ as a function of pH

3 结 论

- (1) 扩散实验中¹²⁵I⁻的 D_a 值为 $8.2 \times 10^{-11} \sim 1.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,表明碘离子在压实北山花岗岩粉中的扩散速率很快。
- (2) ¹²⁵I⁻的 D_a 值随扩散温度的上升而变大,随扩散源液离子强度的增加而变大,随同位素载体浓度的升高而变大,¹²⁵I⁻的扩散速率随溶液 pH 值的上升整体有减小的趋势。

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家标准. GB 9133—1995 放射性废物的分类[S]. 中华人民共和国,1995.

[2] Chen T, Sun M, Li C, et al. The influence of temperature on the diffusion of ¹²⁵I⁻ in Beishan granite[J]. Radiochim Acta, 2010, 98(5): 301-305.

[3] Li C, Wang C L, Liu X Y, et al. Effects of ionic strength and humic acid on ⁹⁹TcO₄⁻ sorption and diffusion in Beishan granite [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2012, 293(3): 751-756.

[4] Tian W Y, Li C, Liu X Y, et al. The effect of ionic strength on the diffusion of ¹²⁵I in Gaomiaozi ben-

tonite[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 295(2): 1423-1430.

[5] 刘春立,王祥云,高宏成,等. ⁹⁹TcO₄⁻, HTO 在花岗岩中的扩散研究[J]. 核化学与放射化学,2003,25(4):204-208.

[6] Li C, Liu X Y, Chen T, et al. The influence of pH on the sorption and diffusion of TcO₄⁻ in Beishan granite[J]. Radiochim Acta, 2012, 100(7): 449-455.

[7] 李春江,郭志明,林漳基. 花岗岩体单裂隙中核素¹²⁵I⁻、¹³⁴Cs⁺的弥散渗透实验[J]. 水文地质工程地质,1999(6):45-51.

[8] 李春江,苏锐,陈式,等. 花岗岩单裂隙中核素迁移的研究Ⅱ:扩散系数的测定[J]. 核化学与放射化学,2000,22(3):190-192.

[9] 温瑞媛,王祥云,高宏成. 裂片核素在岩石中的迁移研究Ⅲ:纵向弥散系数的测定和核素¹²⁹I 的迁移模型[J]. 核化学与放射化学,1994,16(3):129-134.

[10] 陆誓俊,叶明吕,王坚,等. 放射性碘在地质材料中吸附和迁移的研究[J]. 核化学与放射化学,1991,31(2):91-95.

[11] Wang X K, Montavon G, Grambow B. A new experimental design to investigate the concentration dependent diffusion of Eu(Ⅲ) in compacted bentonite[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2003, 257(2): 293-297.

[12] Crank J. The mathematics of diffusion[M]. Oxford: Oxford University Press, 1975.

[13] 陈涛,田文字,孙茂,等. ¹²⁵I在甘肃北山深部花岗岩中的吸附扩散模型[C]//第二届废物地下处置学术研讨会论文集,甘肃敦煌:中国岩石力学与工程学会,2008:353-361.

[14] Oscarson D, Hume H, Sawatsky N, et al. Diffusion of iodide in compacted bentonite[J]. Soil Sci Soc Am J, 1992, 56(5): 1400-1406.

[15] Oscarson D. Diffusion coefficients for iodide in compacted clays[J]. Clay Min, 1994, 29: 145-151.

[16] Appel C, Ma L Q, Dean Rhue R, et al. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility[J]. Geoderma, 2003, 113(1): 77-93.

[17] 黎春. ⁹⁹TcO₄⁻在北山花岗岩中的扩散和吸附行为研究[D]. 北京:北京大学,2012.

[18] Sposito G. The surface chemistry of natural particles[M]. Oxford: Oxford University Press, 2004.

[19] Wersin P, Curti E, Appelo C. Modelling bentonite-water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects[J]. Appl Clay Sci, 2004, 26(1): 249-257.