

钚在低碳钢包装容器腐蚀产物上的 吸附行为研究进展

刘 艳, 韩小元, 臧建正, 沈 忠, 姚海波, 陈 洁

西北核技术研究所, 陕西 西安 710024

摘要: 研究低碳钢材质容器腐蚀机理及其腐蚀产物对钚的吸附行为对评价放射性废物处置场地安全性具有重要意义。通过研究低碳钢包装容器在放射性废物处置库中的腐蚀行为以及腐蚀产物对钚的吸附行为研究, 可为准确预测钚的迁移行为和处置库安全评价提供理论基础。本文综述了废物地质处置条件下包装容器材料可能的腐蚀机理, 系统总结了腐蚀产物对钚的吸附行为、影响吸附的主要因素以及吸附机理等方面的国内外研究进展, 为今后深入研究腐蚀产物对钚的吸附机理提供参考。

关键词: 低碳钢; 包装容器; 腐蚀产物; 钚; 吸附

中图分类号: TL942.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)03-0242-09

doi: 10.7538/hhx.2019.YX.2018055

Review of Sorption of Pu on Corrosion Products of Low Carbon Steel Container

LIU Yan, HAN Xiao-yuan, ZANG Jian-zheng, SHEN Zhong, YAO Hai-bo, CHEN Jie

Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China

Abstract: It is important to study the corrosion mechanism of low carbon steel container and the adsorption behavior of plutonium by corrosion products for evaluating the safety of radioactive waste disposal sites. The study of corrosion behavior of low carbon steel packaging container in radioactive waste repository and the adsorption behavior of corrosion products on plutonium can provide theoretical basis for accurate prediction of plutonium migration behavior and safety evaluation of repository. In this paper, the possible corrosion mechanism of packaging container materials is summarized under the condition of waste geological disposal, and the adsorption behavior of plutonium on corrosion products, the main factors affecting the adsorption and the adsorption mechanism are systematically summarized, which provides a reference for further study on the adsorption mechanism of plutonium on corrosion products in the future.

Key words: low carbon steel; packaging container; corrosion products; plutonium; adsorption

收稿日期: 2018-07-17; **修订日期:** 2018-12-10

作者简介: 刘 艳(1977—), 女, 安徽太和人, 硕士, 工程师, 放射化学专业, E-mail: qyly_1977@163.com

网络出版时间: 2019-05-31; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20190531.1328.004.html>

目前,对于高放废物处置的可行方案是采用“天然屏障+人工屏障”的多重屏障设计,其中天然屏障主要由废物处置场地的围岩及其周围地质介质构成,而人工屏障则主要由废物固化体、包装容器和缓冲回填材料组成。高放废物经固化、包装之后,被处置在距地表约 500~1 000 m 深的合适岩体地下处置库内,以实现与人类生存环境的永久隔离^[1-5]。处置库关闭后,随着时间推移,人工屏障层可能被破坏,废物包装容器及固化体将受到地下水的浸蚀,最终导致放射性核素进入地下水中,与包装容器及其腐蚀产物作用后,向远场迁移。

由于钚的剧毒性和长的半衰期(²³⁹Pu半衰期为 24 100 a),在废物处置中钚的迁移是最受关注的问题之一。在地下水环境中,钚主要以 Pu(Ⅲ)、Pu(Ⅳ)、Pu(Ⅴ)、Pu(Ⅵ)四种价态共存^[6-7]。钚的氧化态形式对其溶解度和迁移有显著影响^[8-9],如 Pu(Ⅳ)在沉淀物上的分配系数通常比 Pu(Ⅴ)和 Pu(Ⅵ)的高 2~3 个量级,而且 Pu(Ⅳ)在水中的溶解度比 Pu(Ⅴ)和 Pu(Ⅵ)的小^[10-11]。此外,钚四种价态的氧化还原电位非常接近^[12-13],因此,环境体系的微小改变可能就会引起钚氧化态形式的变化。为了准确预测钚在处置库中的迁移行为,需弄清楚引起钚氧化态形式改变的环境化学因素。

低碳钢是众多国家首选的废物包装容器材料,相比于其他材质,低碳钢包装容器设计和制作工艺简单、成本较为低廉。在处置库地下环境中,低碳钢容器通常会受到热-水-力的复杂耦合作用,产生含 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 多种腐蚀产物,这些腐蚀产物与钚之间会发生氧化还原作用,在 Pu 与固体表面发生络合、沉淀和氧化/还原等作用中,氧化还原反应是最重要的,也是最复杂的^[14]。因此,研究钚在低碳钢包装容器腐蚀产物上的吸附行为是处置库安全评价中不可缺少的内容。

目前世界上许多国家已针对钚与含铁腐蚀产物之间的吸附作用开展了大量工作。本文将系统总结国内外关于低碳钢包装容器腐蚀机理及其含铁腐蚀产物对钚吸附作用的研究现状和进展,并对该领域研究中存在的问题及今后的发展方向作初步探讨。

1 低碳钢包装容器腐蚀机理与腐蚀产物

1.1 容器腐蚀化学环境

高放废物深地质处置库中深部地下水中的溶

解氧浓度很低,一般认为其化学环境为还原性,但在地下处置库建造过程中,如处置坑道挖掘、回填等施工过程,大气中的氧会进入深地质处置环境。故而在处置库封闭后的最初阶段,地下处置环境中溶解氧浓度较高,此后随着溶解氧向周围地质体中的扩散、膨润土中某些成分的氧化以及包装容器腐蚀过程中对氧的消耗,地下氧含量逐渐降低,处置环境恢复为还原性环境^[15-16]。因此,低碳钢包装容器在处置库早期环境中主要发生有氧腐蚀,随着时间的推移,容器腐蚀会逐渐从吸氧的有氧腐蚀转变为以析氢为主导的无氧腐蚀。

文献^[17-18]研究表明低碳钢废物包装容器在地下处置库储存过程中一般会经历四个阶段:第一个阶段为有氧干燥阶段,容器表面有液态水而潮湿,大概经历 20~40 a;第二阶段为有氧非饱和阶段,这个阶段大概经历 20~30 a,此时容器腐蚀开始,初始阶段为吸氧腐蚀;第三阶段为无氧非饱和阶段,大概会持续 50 a,此时氧被消耗完,容器主要进行析氢腐蚀;第四阶段为长期无氧阶段,此时容器进行的完全是析氢腐蚀。

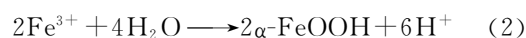
1.2 有氧腐蚀机理

在处置库封闭后的最初阶段,低碳钢容器主要发生吸氧腐蚀,形成了无定形、非晶体、无序的腐蚀产物 Fe(OH)₃,在容器表面形成一层钝化膜,腐蚀方程式如下^[16,18-21]:

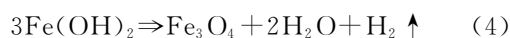


1.3 无氧腐蚀机理

低碳钢容器中的 Fe 和其有氧腐蚀产生的 Fe³⁺ 会继续发生析氢腐蚀,主要的腐蚀反应方程式如下^[16,19-22]:



其中,Fe(OH)₂ 不稳定,会继续发生析氢腐蚀反应,如式(4)。



生成的腐蚀产物 Fe₃O₄ 是 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的混合物,在长期的厌氧潮湿环境中会缓慢氧化成 Fe₂O₃,如图 1 所示^[21-22]。

综上,在处置库环境中,钢制容器的腐蚀产物包括 Fe(OH)₃、α-FeOOH、Fe(OH)₂、Fe₃O₄、Fe₂O₃,由于腐蚀过程中产生的 Fe(OH)₃ 和 Fe(OH)₂ 会继续参与腐蚀反应,因此,在长期地质处置过程中,腐蚀产物主要以 Fe₂O₃、α-FeOOH 和 Fe₃O₄ 为主^[23-27]。在自然条件下,Fe₂O₃、α-FeOOH 和 Fe₃O₄ 三种

铁氧化物是赤铁矿、针铁矿和磁铁矿的主要成分，因此国内外研究人员主要采用三种天然含铁矿物开展容器腐蚀产物对钚的吸附行为研究。

2 不同因素对钚在腐蚀产物上吸附的影响

腐蚀产物对钚的吸附受诸多物理和化学因素的影响，例如体系 pH 值、接触时间、溶液离子强度、钚初始浓度等，同时也会受到腐蚀产物本身性质和浓度的影响。国内外研究人员针对钚在赤铁矿、针铁矿和磁铁矿上的吸附行为开展了大量研究，截至目前，通过实验获取的不同影响因素下钚在赤铁矿、针铁矿和磁铁矿上的吸附百分比及吸附分配系数(K_d)列入表 1—3^[28-34]。

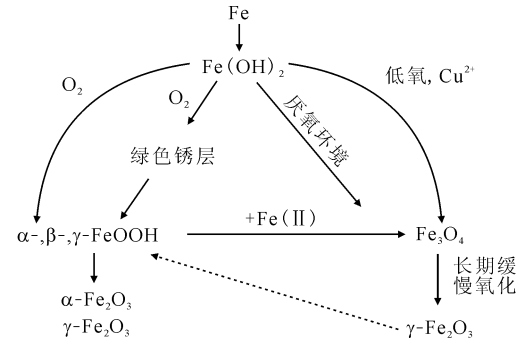


图 1 处置库环境中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 参与的反应过程^[21-22]

Fig. 1 Generalized reaction scheme illustrating range of Fe^{2+} and Fe^{3+} deposits that could form under range of conditions^[21-22]

表 1 钚在赤铁矿上的吸附百分比和吸附分配系数^[28-32]
Table 1 Sorption percentage and K_d data of Pu to hematite^[28-32]

比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	固液比/ ($g \cdot L^{-1}$)	钚价态	$c_0(Pu)/$ ($mol \cdot L^{-1}$)	背景电解质	pH 值	$K_d/$ ($mL \cdot g^{-1}$)	吸附 百分比/%
35	0.32	Pu(VI)	3.63×10^{-9}	0.1 mol/L $NaClO_4$	2.8	3.9×10^2	11
					5.5	5.9×10^4	95
					6.3	1.0×10^5	97
		Pu(IV)	9.51×10^{-10}	0.1 mol/L $NaClO_4$	3.1	2.7×10^2	8
					5.5	3.6×10^4	92
					7.0	5.9×10^4	95
	0.28	Pu(VI)	2.02×10^{-14}	0.1 mol/L $NaClO_4$	3.0	9.9×10^2	24
					4.8	1.1×10^4	78
					6.7	4.2×10^4	93
		Pu(IV)	2.25×10^{-14}	0.1 mol/L $NaClO_4$	3.0	2.0×10^3	39
					5.1	4.2×10^4	93
					6.6	3.1×10^5	99
36.3	0.28	Pu(V)	1.5×10^{-8}	0.01 mol/L $NaCl$	3.0	36	1
					5.0	6.2×10^3	63
					6.5	1.8×10^4	83
					8.0	1.2×10^5	97
	1.38	Pu(V)	1.5×10^{-8}	0.01mol/L $NaCl$	8.0	7.2×10^4	99
	2.76	Pu(V)	1.5×10^{-8}	0.01 mol/L $NaCl$	3.0	7	2
					8.0	3.6×10^4	99
					8.4	9.70×10^4	99
					8.6	2.1×10^5	99
	25	Pu(IV)	2.74×10^{-7}	天然地下水	8.4	2.6×10^5	99
					8.6	2.0×10^5	99
					8.4	49	55
53.5	25	Pu(V)	2.74×10^{-7}	天然地下水	8.4	93	70
					8.6	4.6×10^2	92
					8.4	4.0×10^3	99
					8.2	4.9×10^3	50
	0.2	Pu(V)	2.74×10^{-7}	尤卡 J-13 水	8.2	4.9×10^3	50
					8.2	4.9×10^3	50
					8.2	4.9×10^3	50
					8.2	4.9×10^3	50
	0.2	Pu(V)	2.74×10^{-7}	尤卡 J-13 水	8.2	4.9×10^3	50
					8.2	4.9×10^3	50
					8.2	4.9×10^3	50
					8.2	4.9×10^3	50

表 2 钚在针铁矿上的吸附百分比和吸附分配系数^[29-33]
Table 2 Sorption percentage and K_d data of Pu to goethite^[29-33]

比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	固液比/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	钚价态	$c_0(\text{Pu})$ / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	背景电解质	pH 值	K_d / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附 百分比/%
51.8	0.55	Pu(V)	1×10^{-11}	0.1 mol/L NaNO_3	4.0	2.7×10^2	13
					5.8	2.1×10^4	92
					8.0	1.8×10^5	99
			1×10^{-10}	0.1 mol/L NaNO_3	4.0	18	1
					4.6	3.7×10^2	17
					5.9	5.8×10^3	76
					6.0	7.8×10^2	30
					7.0	2.1×10^4	92
					8.0	3.5×10^4	95
		Pu(IV)	1×10^{-11}	0.1 mol/L NaNO_3 , CT=10 ¹⁾	9.8	1.8×10^5	99
					8.6	1.8×10^5	99
					8.6	2.9×10^4	94
			1×10^{-11}	0.1 mol/L NaNO_3 , CT=300	8.6	1.5×10^3	45
				0.1 mol/L NaNO_3 , CT=1 000	8.6	56	3
				0.1 mol/L NaNO_3 , CT=10	8.6	1.8×10^5	99
				0.1 mol/L NaNO_3 , CT=100	8.6	2.9×10^4	94
				0.1 mol/L NaNO_3 , CT=300	8.6	1.8×10^3	49
				0.1 mol/L NaNO_3 , CT=1 000	8.6	37	2
68	25	Pu(IV)	2.74×10^{-7}	天然地下水	8.4	4.1×10^5	99
						1.5×10^5	99
					8.6	2.3×10^5	99
		Pu(V)	2.74×10^{-7}	天然地下水		3.3×10^5	99
					8.4	1.2×10^2	75
						1.7×10^2	81
167.2	0.12	Pu(V)	1.5×10^{-8}	0.01 mol/L NaCl	8.6	2.0×10^3	98
						2.0×10^3	98
					8.0	8.3×10^5	99
	0.3	Pu(V)	1.5×10^{-8}	0.01 mol/L NaCl	3.0	68	2
					8.0	3.3×10^5	99
					8.0	8.1×10^3	83
51.8	0.55	Pu(V)	1.5×10^{-8}	0.01 mol/L NaCl	5.0	8.1×10^3	83
					2.6	9.8×10^2	35
		Pu(IV)	1×10^{-11}	0.1 mol/L NaNO_3	4.0	7.3×10^3	80
					6.2	3.5×10^4	95
					9.0	1.8×10^5	99
					2.3	2.0×10^2	10
51.8	0.55	Pu(IV)	1×10^{-10}	0.1 mol/L NaNO_3	3.7	1.8×10^3	50
					6.2	2.9×10^4	94
					6.2	2.9×10^4	94
		Pu(V)	1×10^{-11}	0.1 mol/L NaNO_3	4.0	18	1
					6.0	3.5×10^2	16
					8.0	4.4×10^4	96
					9.0	8.9×10^4	98

注:1);CT 表示碱度,CT= $c(\text{HCO}_3^-)+c(\text{CO}_3^{2-})$,单位为 mmol/L

表 3 钚在磁铁矿上的吸附百分比和吸附分配系数^[34]
Table 3 Sorption percentage and K_d data of Pu to magnetite^[34]

比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	固液比/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	钚价态	$c_0(\text{Pu})$ / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	背景电解质	pH 值	K_d / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附 百分比/%
25.4	0.39	Pu(V)	1.5×10^{-8}	0.01 mol/L NaCl	3.0	5.3×10^2	17
					5.0	3.0×10^4	92
					8.0	2.5×10^5	99
	3.94	Pu(V)	1.5×10^{-8}	0.01 mol/L NaCl	3.0	56	18
					5.0	2.6×10^3	91
					8.0	2.5×10^4	99

2.1 溶液 pH 值

溶液的 pH 值是影响含铁腐蚀产物对铈吸附的重要因素。Romanchuk^[28]、Powell^[29,33] 和 Sanchez^[34] 等开展了不同 pH 值条件下赤铁矿、针铁矿和磁铁矿对不同价态铈的静态吸附实验。对于赤铁矿, Pu(IV) 和 Pu(VI) 在 $\text{pH}=3$ 时, 铈的吸附百分比小于 10%。随着溶液 pH 逐步增大, 铈吸附百分比逐渐增加, 当 $\text{pH}=5.5$ 时, 铈吸附接近完全; 而 Pu(V) 在 $\text{pH}=3$ 时, 在赤铁矿表面的吸附百分比小于 5%; 当 $\text{pH}\geq 5$ 时, 其吸附明显增加; 当 $\text{pH}\approx 8$ 时, 吸附百分比达 99%。对于针铁矿, 当 $\text{pH}<4$ 时, Pu(V) 不会发生吸附; 当 $\text{pH}\geq 5$ 时, Pu(V) 吸附量随 pH 增大而增加; 当 $\text{pH}\approx 8$ 时, 接近完全吸附, 吸附百分比达 99%。对于磁铁矿, 铈在其上的吸附百分比随 pH 值的变化趋势与铈在赤铁矿和针铁矿的吸附规律一致, 即随着 pH 值增大, 铈吸附百分比增加。另外, 章英杰等^[35] 研究了铁及其氧化物 (FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4) 对铈的吸附行为, 结果表明, 铈在铁及其氧化物上的吸附能力随着溶液 pH 值增大而增大。

通过以上研究可看出, 溶液 pH 值对铈在赤铁矿、针铁矿和磁铁矿上的吸附有显著影响。溶液 pH 值增大, 铈在赤铁矿、针铁矿和磁铁矿上的吸附百分比亦逐渐增大, $\text{pH}\approx 8$ 时, 铈吸附百分比接近 100%。

2.2 铈初始浓度

铈的初始浓度 ($c_0(\text{Pu})$) 对其在含铁矿物上的吸附也会产生一定影响。Romanchuk 等^[28] 研究了铈初始浓度为 10^{-14} mol/L 和 10^{-9} mol/L 时, Pu(IV) 和 Pu(VI) 在赤铁矿胶体上的吸附, 结果表明: 无论 Pu(IV) 还是 Pu(VI) , 铈初始浓度在 10^{-14} mol/L 时, 吸附速率较大, 并且很快达到吸附平衡。Romanchuk 认为, 当铈初始浓度大于 10^{-9} mol/L 时, 铈很容易在溶液中形成聚合物, 减少了与铁氧化物的吸附机会; 而当 $c_0(\text{Pu})<10^{-14}$ mol/L 时, 铈在溶液中不易形成聚合物, 尤其 $c_0(\text{Pu})$ 为环境本底 (10^{-14} mol/L) 时, 铈不能发生歧化反应, 主要以单分子形式存在, 可以快速吸附到铁氧矿物上, 如图 2^[36] 所示。Sanchez 等^[34] 研究了 Pu(IV) 和 Pu(V) 在针铁矿上的吸附, 当体系 pH 值在 2~6 时, $c_0(\text{Pu})$

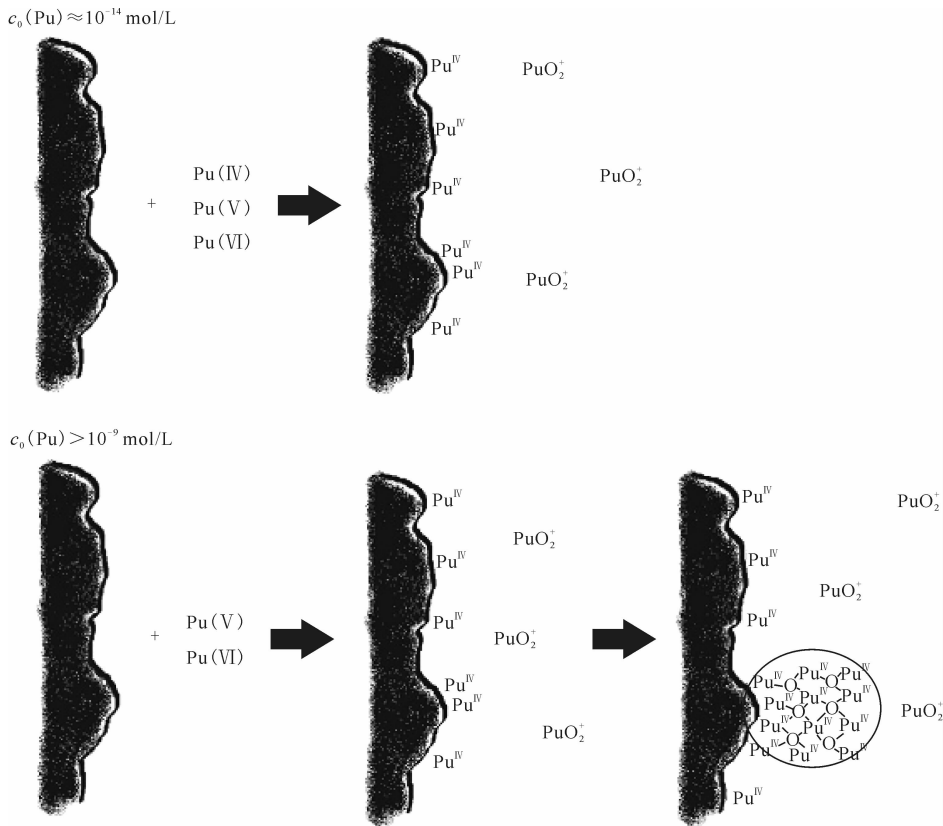
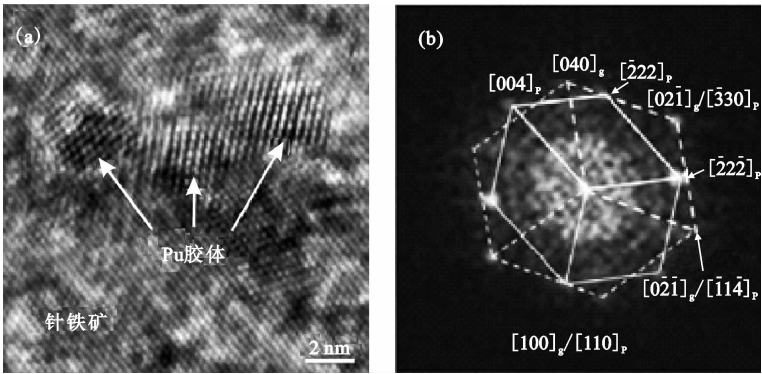


图 2 铈在不同浓度时与赤铁矿胶体的相互作用以及其中铈的氧化态分布情况^[36]

Fig. 2 General scheme for interaction of Pu with hematite colloids at different total concentrations of Pu, and distribution of different Pu redox states^[36]

从 1×10^{-11} mol/L 增加到 1×10^{-10} mol/L, 钚的吸附百分比略微减小。Keeney-Kennicutt 等^[37] 在研究针铁矿对 Pu(V) 的吸附时发现: $c_0(\text{Pu})$ 在低值 (10^{-10} 、 10^{-12} mol/L) 时的吸附速率比高值 (10^{-7} mol/L) 时的大, 并且钚浓度为 10^{-10} mol/L 和 10^{-12} mol/L 时的吸附速率接近, 说明钚浓度小于 10^{-10} mol/L 时, 其浓度改变对钚吸附没有

明显影响。Powell 等^[38-39] 采用高分辨率透射电镜(HRTEM)观察了钚在针铁矿溶液中纳米胶体的形成(图 3^[38])。他们将 Pu(IV) 初始浓度从 2.68×10^{-9} mol/L 增加到 9.87×10^{-7} mol/L, 通过 HRTEM 检测分析, 在针铁矿的八面体结构里发现了 Pu_4O_7 胶体, 说明钚浓度较高时确实溶液中形成了聚合物。



(b): 下角 P 代表 Pu, g 代表针铁矿
(a)——钚纳米胶体的高分辨率透射电镜影像, (b)—— Pu_4O_7 和针铁矿的占位关系

图 3 钚在针铁矿上形成的纳米胶体^[38]

Fig. 3 Pu nanocolloids formed in situ on goethite^[38]

2.3 钚价态

钚的初始价态不同, 其在含铁矿物上的吸附行为也有所差异。从表 1—3 可以看出, Pu(IV) 在含铁矿物上的吸附百分比要大于 Pu(V) 和 Pu(VI) 的值。

Kersting^[40] 和 Hu 等^[41] 分别采用 X 射线吸收近边结构(XANES)分析钚在含铁矿物上的吸附形态时发现, 当 Pu(V) 在铁矿上吸附后, 钚主要以 Pu(IV) 氧化态形式存在, 且 Pu(IV) 以内层络合方式吸附在含铁矿物表面上。同时, Powell^[33] 和 Sanchez^[34] 等研究表明, 当钚为 Pu(V) 和 Pu(VI) 时, 其在针铁矿上的吸附边界 pH 值随接触时间延长而发生改变, 逐渐与 Pu(IV) 吸附边界 pH 值范围接近, 说明在吸附过程中, Pu(V) 和 Pu(VI) 被缓慢还原为 Pu(IV)。Lujaniene 等^[42] 在研究 Pu(V) 与针铁矿作用时获取了钚氧化态随时间的变化分布(图 4)。他们发现在针铁矿悬浮液中加入 Pu(V), 初始时固相中钚的氧化态分布为 53.8% (质量分数) Pu(IV)、29.5% Pu(V) 和 16.7% Pu(VI), 吸附 30 d 后, 钚氧化态分布为 90.4% Pu(IV)、1.5% Pu(V) 和 8.1% Pu(VI), 说明 Pu(V) 被还原成了 Pu(IV), 该结果与 Powell

等^[29] 的结果一致。以上研究结果说明, Pu(V) 和 Pu(VI) 与含铁矿物作用时, 均首先被还原为 Pu(IV), 然后以内层络合方式吸附在矿物表面。同时, Sanchez 等^[34] 利用模型分析给出了 Pu(IV) 在针铁矿上三种可能的表面络合形式: $\equiv\text{FeOPu}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\equiv\text{FeOPu}(\text{OH})_3^+$ 和 $\equiv\text{FeOPu}(\text{OH})_4$, 也说明 Pu(IV) 和针铁矿形成了内层络合物。

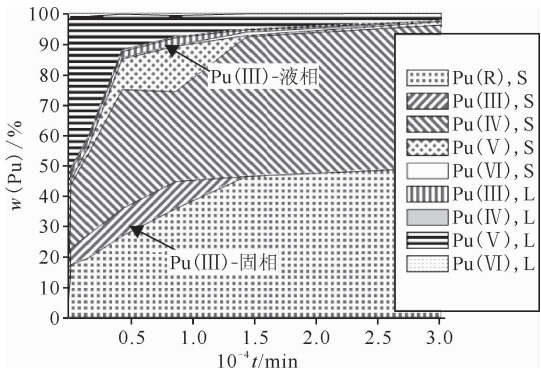


图 4 Pu(V) 与针铁矿作用时, 钚氧化态在针铁矿的液相(L)、固相(S)和残渣(R)中的分布^[42]

图 4 Pu oxidation state distribution in liquid-phase(L), solid-phase(S) and residue(R) of synthetic goethite^[42]

目前,对于 Pu(V) 和 Pu(VI) 为何倾向于先被还原为 Pu(IV) 而后被吸附在矿物上尚无定论。Sanchez 等^[34] 认为 Pu(V) 在与针铁矿反应时,可能由于 Pu(V) 自身的歧化反应或被针铁矿中的还原剂而被还原成 Pu(IV) 。而铈和赤铁矿作用时发生氧化还原反应可能的原因是^[28-29,34,37]:(1) 赤铁矿的表面有一定量的 Fe(II) ;(2) Pu(V) 发生歧化反应生成 Pu(IV) 和 Pu(VI) ;(3) 赤铁矿充当半导体,发生了电子迁移。

2.4 离子种类和强度的影响

溶液中常见的共存离子主要是 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等,根据前期铈在膨润土上吸附的大量研究^[43-46],表明溶液中共存离子会通过竞争吸附和络合吸附方式影响铈的吸附行为。目前,针对不同离子种类和强度下含铁矿物对铈的吸附研究相对较少。Sanchez 等^[34] 在研究针铁矿对 Pu(V) 和 Pu(IV) 吸附时发现,改变溶液中共存的 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度对 Pu(IV) 和 Pu(V) 的吸附没有影响,而在溶液中增加 CO_3^{2-} 浓度时会显著减少铈在针铁矿上的吸附,初步分析认为其原因是铈和 CO_3^{2-} 形成了稳定的 Pu-CO_3 络合物,从而降低了溶液中铈的浓度,减少了能吸附在针铁矿上铈的总量。

2.5 矿物浓度和矿物本身的影响

赤铁矿、针铁矿和磁铁矿浓度对铈吸附的影响不尽相同。Powell^[29,33]、Tsukamoto^[47]、Hixon^[48] 等在研究赤铁矿、针铁矿和磁铁矿浓度对 Pu(V) 吸附的影响时,发现铈的吸附速率会随三种矿物浓度的增大而增加,并且当三种矿物浓度相同时,磁铁矿的反应速率比赤铁矿和针铁矿高一个量级,这是由于磁铁矿是 Fe(II/III) 共存的矿物,其中的 Fe(II) 可将 Pu(V) 加速还原成 Pu(IV) 。另外,三种含铁矿物与铈相互作用时,其反应速率控制步骤也不相同。当 Pu(V) 和赤铁矿、磁铁矿相互作用时,吸附是速率控制步骤,因此,增加矿物浓度就会增大吸附速率。而当 Pu(V) 和针铁矿相互作用时, Pu(V) 首先快速吸附到针铁矿表面,然后被慢慢还原成 Pu(IV) ,因此还原反应是其反应控制步骤。此时,增加固相浓度只是增加了矿物表面的吸附位点,但不影响铈的还原,故而增加针铁矿的浓度不影响铈的吸附反应速率。Romanchuk 等^[28] 研究 Pu(VI) 吸附到赤铁矿上的吸附反应时,获得与 Powell 等^[29] 一致的结论。

3 铈在腐蚀产物上吸附的主要机理

由于赤铁矿、针铁矿和磁铁矿中铁的氧化态不同,如:针铁矿和赤铁矿都是含 Fe(III) 的矿物,磁铁矿是 Fe(II) 和 Fe(III) 共存的矿物,三种矿物对铈的吸附行为也不尽相同,其中磁铁矿中的 Fe(II) 可以加速 Pu(V) 还原到 Pu(IV) ,对铈的吸附比赤铁矿和针铁矿快。同时,无论铈的初始状态是 Pu(V) 还是 Pu(VI) ,都将首先被还原成 Pu(IV) ,随着吸附时间延长,体系中主要以 Pu(IV) 存在。铈在针铁矿上的吸附主要以内层络合的方式形成内层络合物。

另一方面,通过对铈在含铁矿物上的影响因素和吸附动力学分析可知,铈在含铁矿物上的吸附行为可用准一级吸附动力学描述^[29,33,49-50],其吸附过程包括两个阶段:第一阶段是快速分子吸附,第二阶段是缓慢铈聚合物的形成或微孔扩散过程。三种矿物对铈的吸附过程中,还原反应是针铁矿对铈吸附的反应控制步骤,而对于赤铁矿和磁铁矿,吸附是反应的控制步骤。

4 总结与展望

在过去的几十年中,通过研究低碳钢包装容器在放射性废物处置库中的腐蚀行为,以及腐蚀产物对 Pu 的吸附行为,取得了一定的研究成果,结论如下:(1) 获得了废物处置环境中主要的腐蚀机理;(2) 研究了不同因素对铈在铁氧化物表面吸附行为的影响;(3) 初步分析了铈在含铁矿物上的吸附动力学和吸附机理;(4) 采用一些新方法、新技术分析表征含铁矿物上铈的存在形态。所有这些都促进了腐蚀产物对铈的吸附行为研究发展,但仍存在诸多问题有待研究解决。

(1) 对铈在含铁腐蚀产物上的吸附机理的理解仍然不够深入和清晰,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。

(2) 目前对 Pu 胶体在含铁矿物上的吸附行为和稳定性,以及含铁矿物胶体对铈吸附方面的研究甚少。

(3) 在吸附过程描述、吸附机理探讨方面,分子水平的微观表征手段较少,痕量分析技术也不够成熟。

因此,在今后的研究中,应从铈在矿物上的胶体行为、铈各种存在形态的长期演化规律以及吸附模型建立等多个角度进行吸附行为及机理分

析,并持续发展微观分析技术方法,继续深入探索钚在腐蚀产物上的吸附微观机理,为含钚放射性废物包装容器安全处置及其场地安全评价提供重要依据。

参考文献:

- [1] Geological disposal facilities for radioactive waste, Specific safety guide. No. SSC-14[R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2011.
- [2] 潘自强,钱七虎.我国高放废物地质处置战略研究[M]. 北京:原子能出版社,2009.
- [3] 王驹,陈伟明,苏锐,等.我国高放废物地质处置战略研究[J]. 岩石力学与工程学报,2006,25(4):801-812.
- [4] 王驹,范显华,徐国庆,等.中国高放废物地质处置十年进展[M]. 北京:原子能出版社,2004.
- [5] 王驹.新世纪中国高放废物地质处置[M]. 北京:原子能出版社,2017.
- [6] Choppin G R. Actinide speciation in the environment[J]. Radioanal Nucl Chem, 2007, 273: 695-703.
- [7] Clark D L. The chemical complexities of plutonium[J]. Los Alamos Science, 2000, 26: 364-381.
- [8] Penrose W R, Metta D N, Hylko J M, et al. Chemical speciation of plutonium in natural waters[J]. Environ Radioact, 1987, 5: 169-184.
- [9] Fjeld R A, Serkiz S M, McGinnis P L, et al. Evaluation of a conceptual model for the subsurface transport of plutonium involving surface mediated reduction of Pu(V) to Pu(IV)[J]. Contam Hydrol, 2003, 67: 79-94.
- [10] Bondietti E A, Reynolds S A, Shanks M H. Interaction of Pu with complexing substances in soils and natural water[R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1985: 273-287.
- [11] Powell B A, Fjeld R A, Kaplan K I, et al. Plutonium oxidation state geochemistry in the SRS subsurface environment, WSRC-TR-2003-00035[R]. U. S. Department of Energy, 2002.
- [12] Choppin G R, Bond A H, Hromadka P M. Redox speciation of plutonium[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1997, 219(2): 203-210.
- [13] Farr J D, Schulze R K, Honeymann B D. Adsorption of aqueous Pu(IV) on brucite[J]. Radiochim Acta, 2000, 88: 675-679.
- [14] Clark D L, Hecker S, Jarvinen G, et al. In the chemistry of the actinide and transactinide elements[J]. Radioanal Nucl Chem, 2011, 69: 813-1264.
- [15] Hajj H E, Abdelouas A, Mendili Y E, et al. Corrosion of carbon steel under sequential aerobic-anaerobic environmental conditions[J]. Corrosion Science, 2013, 76: 432-438.
- [16] Féron D, Crusset D, Gras J M. Corrosion issues in the French High Level Nuclear Waste Program[J]. Corrosion, 2009, 65(3): 213-216.
- [17] Landolt D, Davenport A, Payer J, et al. A review of materials and corrosion issues regarding canisters for disposal of spent fuel and high-level waste in opalinus clay, KBS Technical Report 09-02[R]. Stockholm: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (KBS), 2009.
- [18] Idemitsu K, Xia X, Idemitsu K, et al. Corrosion products from carbon steel formed in compacted bentonite under reducing conditions[J]. J Nucl Sci Technol, 2008, 45(8): 763-772.
- [19] King F, Padovani C. Review of the corrosion performance of selected canister materials for disposal of UK HLW and/or spent fuel[J]. Corros Eng Sci Technol, 2011, 46(2): 82-90.
- [20] Neff D, Dillmann P, Bellot-Gurlet L, et al. Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system[J]. Corros Sci, 2005, 47(2): 515-535.
- [21] Smart N R, Blackwood D J. The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters, KBS Technical Report 01-22[R]. Stockholm: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 2001.
- [22] Lee C T. The corrosion of carbon steel within failed Canadian nuclear waste container[D]. Canada: The University of Western Ontario London, 2006.
- [23] Xia X, Idemitsu K, Arima T, et al. Corrosion of carbon steel in compacted bentonite and its effect on neptunium diffusion under reducing condition[J]. Appl Clay Sci, 2005, 28(1): 89-96.
- [24] Dehoux A, Bouchelaghem F, Berthaud Y, et al. Micromechanical study of corrosion products layers I: experimental characterization[J]. Corros Sci, 2012, 54: 52-59.
- [25] Rémaizes C, Neff D, Kergourlay F, et al. Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater[J]. Corros Sci, 2009, 51(12): 2932-2941.
- [26] Saheb M, Neff D, Dillmann P, et al. Long-term corrosion behavior of low-carbon steel in anoxic environment: characterization of archaeological artefacts[J]. J Nucl Mater, 2008, 379(1): 118-123.
- [27] 薛芳,魏欣,董俊华,等.高放废物深地质处置环境

- 中低碳钢腐蚀行为的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(5): 497-501.
- [28] Romanchuk A Y, Kalmykov S N, Aliev R A. Plutonium sorption onto hematite colloids at femto- and nanomolar concentrations[J]. *Radiochim Acta*, 2011, 99: 137-144.
- [29] Powell B A, Fjeld R A, Kaplan D, et al. $\text{Pu(V)}\text{O}_2^+$ adsorption and reduction by synthetic hematite and goethite[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(7): 2107-2114.
- [30] Lu N, Cotter C R, Kitten H D, et al. Reversibility of sorption of plutonium-239 onto hematite and goethite colloids[J]. *Radiochim Acta*, 1998, 83: 167-173.
- [31] Lu N P, Reimus P W, Parker G R, et al. Sorption kinetics and impact of temperature, ionic strength and colloid concentration on the adsorption of plutonium-239 by inorganic colloids[J]. *Radiochim Acta*, 2003, 91: 713-720.
- [32] Runde W, Conradson S D, Efur D W, et al. Solubility and sorption of redox-sensitive radionuclides (Np, Pu) in J-13 water from the Yucca Mountain site: comparison between experimental and theory [J]. *Appl Geochem*, 2002, 17: 837-853.
- [33] Powell B A, Fjeld R A, Kaplan D I, et al. $\text{Pu(V)}\text{O}_2^+$ interactions with synthetic magnetite (Fe_3O_4) [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 6016-6024.
- [34] Sanchez L, Murray J W, Sibley T H. The adsorption of plutonium IV and V on goethite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49: 2297-2307.
- [35] 章英杰, 范显华, 苏锡光, 等. Pu 在铁及铁氧化物上的吸附行为研究 [J]. 核化学与放射化学, 2005, 11(4): 193-197.
- [36] Romanchuk A Y, Kalmykov S N, Egorov A V, et al. Formation of crystalline $\text{PuO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles upon sorption of Pu(V, VI) onto hematite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 121: 29-40.
- [37] Keeney-Kennicutt W L, Morse J W. The redox chemistry of $\text{Pu(V)}\text{O}_2^+$ interaction with common mineral surfaces in dilute solutions and seawater[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49: 2577-2588.
- [38] Powell B A, Dai Z, Zavarin M, et al. Stabilization of plutonium nano-colloids by epitaxial distortion on mineral surfaces[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 2698-2703.
- [39] Denecke M A. Actinide speciation using X-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. *Coord Chem Rev*, 2006, 250(7-8): 730-754.
- [40] Kersting A, Zhao P, Zavarin M, et al. Colloid-facilitated transport of low-solubility radionuclides: a field, experimental, and modeling investigation[C]. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, 2003: 68-87.
- [41] Hu Y J, Schwaiger L K, Booth C H, et al. Molecular interactions of plutonium (VI) with synthetic manganese-substituted goethite[J]. *Radiochim Acta*, 2010, 98: 655-663.
- [42] Lujanienė G, Sapolaite J, Radziute E, et al. Plutonium oxidation state distribution in natural clay and goethite[J]. *Radioanal Nucl Chem*, 2009, 282: 793-797.
- [43] Hayes K E, Leckie J O. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interface[J]. *Colloid Interf Sci*, 1987, 115: 564-572.
- [44] Wang X K, Chen C L, Hu W P, et al. Sorption of $^{243}\text{Am(III)}$ to multiwall carbon nanotubes[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 2856-2860.
- [45] Chen C L, Wang X K. Sorption of Th(IV) to silica as a function of pH, humic/fulvic acid, ionic strength, electrolyte type[J]. *Appl Radiat Isot*, 2007, 65: 155-163.
- [46] Xu D, Chen C L, Tan X L, et al. Sorption of Th(IV) on Na-rectorite: effect of HA, ionic strength, foreign ions and temperature[J]. *Appl Geochem*, 2007, 22: 2892-2906.
- [47] Tsukamoto M, Fujita T, Christensen H. Sorption of actinides on magnetite and goethite under reducing conditions[J]. *Phys*, 2006, 56: 339-348.
- [48] Hixon A E, Hu Y J, Kaplan D, et al. Influence of iron redox transformations on plutonium sorption to sediments[J]. *Radiochim Acta*, 2010, 98: 685-692.
- [49] Morgenstern A, Choppin G R. Kinetics of the oxidation of Pu(IV) by manganese oxide[J]. *Radiochim Acta*, 2002, 90: 69-74.
- [50] Penrose W R, Metta D N, Nylko J M, et al. Chemical speciation of plutonium in natural waters[J]. *Environ Radioact*, 1987, 5: 169-175.