

铀、钚等在某岩土介质上的吸附及其动力学

谢 添, 陈 超, 朱 君, 石云峰, 李 婷, 张艾明 *

中国辐射防护研究院 核环境模拟与评价技术重点实验室, 山西 太原 030006

摘要: 选择甘肃嘉峪关地区细砂、强风化花岗岩、粉质粘土三种具有代表性岩土介质, 通过静态批式实验获得 U、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 和 ^{244}Cm 在三种岩土介质上的吸附动力学过程, 采用准二级动力学模型及动边界模型对实验结果进行了拟合, 结果表明: U、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 和 ^{244}Cm 在三种岩土介质上的吸附均符合准二级动力学模型。动边界模型拟合结果表明: U 在细砂以及粉质粘土介质上的吸附主要受膜扩散控制, 在强风化花岗岩介质上的吸附主要受化学反应控制; ^{239}Pu 在细砂以及强风化花岗岩介质上的吸附主要受膜扩散控制, 在粉质粘土上的吸附主要受化学反应控制; ^{241}Am 在三种岩土介质上的吸附主要受膜扩散控制; ^{244}Cm 在三种岩土介质上的吸附主要受颗粒扩散控制。

关键词: 后处理厂; U; ^{239}Pu ; ^{241}Am ; ^{244}Cm ; 吸附分配系数; 吸附动力学

中图分类号: O647.32 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)04-0353-09

doi: 10.7538/hhx.2021.YX.2020051

Adsorption and Kinetics of Uranium, Plutonium and Other Nuclides on Geotechnical Media

XIE Tian, CHEN Chao, ZHU Jun, SHI Yun-feng,
LI Ting, ZHANG Ai-ming *

China Institute for Radiation Protection Key Laboratory of Nuclear Environmental Simulation and
Evaluation Technology, Taiyuan 030006, China

Abstract: Three representative media including fine sand, strongly weathered granite and silty clay in Jiayuguan area, Gansu Province were selected, and the adsorption kinetic process of U, ^{239}Pu , ^{241}Am and ^{244}Cm on the three media through static batch experiment were investigated. The experimental results were fitted using quasi-second-order dynamic model and the moving boundary model. The results confirm that the adsorption of U, ^{239}Pu , ^{241}Am and ^{244}Cm on the three media can be described by the quasi-second-order dynamic model, and the fitting results of the moving boundary model are as follows: the adsorption of U on fine sand and clay media is mainly controlled by liquid film diffusion, and on strongly weathered granite is mainly controlled by chemical reactions; the adsorption of ^{239}Pu on fine sand and strongly weathered granite is mainly controlled by liquid film diffusion, and on clay is mainly controlled by chemical reactions; the adsorption of ^{241}Am on the three media is

mainly controlled by liquid film diffusion; the adsorption of ^{244}Cm on the three media is mainly controlled by intra-particle diffusion.

Key words: reprocessing plant; U; ^{239}Pu ; ^{241}Am ; ^{244}Cm ; distribution coefficient; adsorption kinetics

我国的核燃料循环政策为闭式循环,“十三五”核工业发展规划进一步明确了乏燃料后处理策略。我国在运核电机组 44 台,累计产生乏燃料数量约 4 800 t。随着我国核电规模的持续增长,乏燃料累积数量将大幅增加,按照 2030 年核电装机容量 1.3 亿千瓦测算,届时乏燃料数量将接近 3 万吨,后处理厂的建设刻不容缓。

乏燃料后处理厂在日常运行及事故状况下会向环境释放裂变产物以及活化产物,其中 ^{238}U 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 、 ^{244}Cm 等具有很长的半衰期且具有高辐射和生物毒性,因此研究它们在后处理厂周围环境中的迁移行为是后处理厂环境辐射危害评价中的关键问题。放射性核素在土壤和(或)岩石矿物组分(如氧化物或粘土矿物)表面的吸附是阻滞放射性核素在环境中迁移的关键因素。目前人们已经大量开展研究了关于铀及超铀核素等在不同介质中的吸附行为,大多数以处置场为对象,研究铀及超铀核素在粘土类介质(膨润土、蒙脱石、伊利石)、环境介质(黄土、红壤、沉积物、花岗岩、粘土岩)、改性吸附剂(磁性改性、表面修饰)上的吸附行为^[1-11],结果表明: $\text{U}(\text{IV})$ 、 $\text{Pu}(\text{IV})$ 和 $\text{Am}(\text{III})$ 在不同介质上的短期吸附过程符合准二级动力学方程,相对于温度、固液比、离子强度、腐殖酸等因素, $\text{U}(\text{IV})$ 、 $\text{Pu}(\text{IV})$ 和 $\text{Am}(\text{III})$ 在不同介质上的吸附受 pH 影响最为显著,pH 越高越有利于 $\text{Pu}(\text{IV})$ 和 $\text{Am}(\text{III})$ 的吸附^[1-3]。 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的吸附受有机胶体含量影响显著,Rocky Flast Plant 中 Pu 结合形态研究表明,90% 的 Pu 结合在大于 1 nm 的大分子有机质胶体上^[12]。 $\text{Am}(\text{III})$ 在环境介质中的吸附机理多为表面配合,吸附过程受配合物影响较为显著^[1-8,10]。上述研究多以吸附分配系数 K_d 值进行概化,探究短期快速吸附过程,忽视铀及超铀核素在环境介质上长期慢速吸附过程,对长期吸附动力学方面的报道很少,特别是铀及超铀核素在后处理厂拟建厂址周边代表性环境介质中的吸附及其动力学研究尚属空白。本工作拟以后处理厂为研究对象,旨在通过一系列后处理厂潜在释放源项 ^{238}U 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 、 ^{244}Cm 在环境介质中的吸附实验,探究其长期吸附动力学过程,采用不

同动力学模型对所得实验数据进行拟合,分析吸附机理,为后处理厂的建设提供宝贵的基础数据。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂和样品

Mastersizer 3000E 激光粒度分析仪, Malvern 公司,测量范围为 0.1~1 000 μm ; ASAP-2010 比表面分析仪,美国 Micromeritics 公司,测量范围 0.01~ $3 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$; HIDEX 300SL 超低本底液闪谱仪,芬兰 HIDEX 公司,测量低能 β ,对无淬灭源 ^3H 效率为 65%, ^{14}C 效率为 90%; ALPHA-ENSEMBLE-8 8 路 α 谱仪,相对探测效率为 22.5%; WGJ-III 微量铀分析仪,杭州大吉光电仪器有限公司,测铀量程:0~20 $\mu\text{g}/\text{L}$; GEM40P4 高纯锗 γ 谱仪,美国 ORTEC 公司,相对探测效率为 53%,能量响应范围为 40 keV~10 MeV,能量分辨率 $\leq 1.8 \text{ keV}$ (1.332 MeV); HZC-1 型恒温振荡水槽,辽阳市恒温仪器厂,温度范围 30~80 $^{\circ}\text{C}$; PHS-25 型数显 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司,精度 0.01。

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液,中国同辐股份有限公司,质量浓度为 100 g/L; ^{239}Pu 标准溶液,法国 LEA 公司,活度浓度为 $1 \times 10^9 \text{ Bq}/\text{L}$; ^{241}Am 标准溶液,原子高科股份有限公司,活度浓度为 $1 \times 10^9 \text{ Bq}/\text{L}$; ^{244}Cm 标准溶液,原子高科股份有限公司,活度浓度为 $1 \times 10^8 \text{ Bq}/\text{L}$; 0.01 mol/L HCl、0.01 mol/L NaOH 溶液,国药集团化学试剂公司。

三种代表性岩土介质(粉质粘土、细砂、强风化花岗岩)以及地下水样品,均取自甘肃嘉峪关地区。其中,细砂的砂粒含量为 98.44% (质量分数,下同)、粉粒含量为 1.01%、黏粒含量为 0.55%,容重为 1.56 cm^3/g ,土壤 pH=8.34,有机质含量为 6.59 g/kg,比表面积为 $1.01 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{kg}$,阳离子交换容量为 8.3 cmol/kg。粉质粘土的砂粒含量为 39.78%、粉粒含量为 8.92%、黏粒含量为 51.30%,容重为 1.55 cm^3/g ,土壤 pH=8.75,有机质含量为 13.4 g/kg,比表面积为 $4.26 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{kg}$,阳离子交换容量为 16.2 cmol/kg。强风化花岗岩样品中有机质含量为 2.23 g/kg,比表面积为 79.3 m^2/kg ,阳离

子交换容量为 4.3 cmol/kg。地下水样品水质较好无明显沉淀,pH=7.95,呈微弱碱性,电导率为 2 558 μs/cm。将岩土介质样品烘干研磨,过标准

筛,取粒径为 0.2 mm 以下的样品以待备用。三种岩土介质的矿物和化学成分分析列入表 1、2。地下水化学成分分析列入表 3。

表 1 矿物成分分析
Table 1 Mineral composition analysis

岩土介质	w/%								
	石英	云母	斜长石	钾长石	绿泥石	角闪石	方解石	高岭石	其他成分
细砂	50~55	6	15~20	7	3		10~15	2	1
粉质粘土	25~30	10~15	20~25	8	7	2	15~20	3	1
强风化花岗岩	30~35	6	30~35	25~30					1

表 2 化学成分分析
Table 2 Chemical composition analysis

岩土介质	w/%						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
细砂	68.60	6.70	2.02	1.40	1.60	8.30	1.90
粉质粘土	56.74	10.90	4.14	2.40	1.66	9.78	2.40
强风化花岗岩	67.96	15.08	3.60	5.45	2.79	0.163	0.34

表 3 地下水化学成分分析
Table 3 Groundwater chemical composition analysis

化学成分	ρ/(mg·L ⁻¹)	化学成分	ρ/(mg·L ⁻¹)
F ⁻	0.87	Na ⁺	365
Cl ⁻	578	K ⁺	19
NO ₃ ⁻	<0.08	Mg ²⁺	45.4
SO ₄ ²⁻	78.4	Ca ²⁺	89.6

1.2 实验方法

采用静态批式实验法,将吸附样品与已知浓度放射性核素溶液混合,恒温振荡,直至吸附平衡,液相浓度不再改变。离心或过滤使固液分离,并测得液相核素浓度,得到吸附分配系数(K_d)。K_d用公式(1)计算。

$$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \times \frac{V}{m}$$
 (1)

式中:K_d为吸附分配系数,mL/g;c₀、c_e为吸附平衡前后离子浓度,mol/L;V为液相体积,mL;m为吸附介质质量,g。

初始标准溶液经稀释处理后,利用 HCl 及 NaOH 溶液控制其 pH=7.95,与地下水样品保持一致,定量称取经过预处理的 1 g 岩土样品,放入聚乙烯离心管中,按固液比 1:10 kg/L 加入充分混合均匀的核素与地下水样混合溶液,其中 U

质量浓度为 10 g/L,²³⁹Pu活度浓度为 10 MBq/L,²⁴¹Am活度浓度为 50 kBq/L,²⁴⁴Cm活度浓度为 250 kBq/L,三种岩土介质与地下水样品混合后 pH 在 8.14~8.21,可认为其 pH 保持一致,振荡摇匀后将样品放入恒温振荡箱中,设置温度为 25 ℃,取样时间设置为 15、25、40、45 d,待达到预设时间时,样品高速离心 40 min 后测量液相中元素/核素浓度,得到吸附动力学曲线。

1.3 吸附动力学模型

准二级动力学模型在吸附质浓度较低时能够更加准确地描述吸附过程,其线性表达式为式(2)。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$
 (2)

式中:k 是准二级吸附速率常数,g/(mol·d);q_e是吸附平衡时单位吸附剂上的吸附量,mol/g;q_t是 t 时刻的吸附量,mol/g。

动边界模型假想核素吸附至岩土介质上可分为 3 个步骤:核素由溶液经液膜扩散到岩土介质表面(膜扩散);核素由岩土介质表面向内部扩散(颗粒扩散);核素在岩土介质内活性基位置发生化学反应(化学反应);其中速率最慢的一步是吸附过程的速率控制步骤。动边界模型的膜扩散、颗粒扩散和化学反应控制方程可分别表示为:

膜扩散： $\ln(1-\alpha)=-k't$

颗粒扩散： $1-3(1-\alpha)^{2/3}+2(1-\alpha)=k't$

化学反应： $1-(1-\alpha)^{1/3}=k't$

式中： $\alpha=q_t/q_e$, t 时刻的吸附分数； k' 是速率常数， $\text{g}/(\text{mol}\cdot\text{d})$ 。

1.4 种态模拟

U、Pu、Am、Cm 的地球化学行为，如溶解度、迁移率、种态行为取决于它的氧化还原状态，研究表明，U、Pu、Am、Cm 的氧化还原受矿物表面相互作用影响^[13]，其吸附数据由元素在矿物表面及溶液中不同种态而发生变化。元素在水溶液中的种态可以通过热力学数据模拟计算得出^[14]，为了研究元素在水溶液中不同状态下的种态，使用 PHREEQC 软件对 U、Pu、Am 在嘉峪关地下水溶液中的种态进行模拟分析，浓度采用批式实验初始浓度，数据库中缺少 Cm 的热力学参数，故此不对 Cm 的种态进行模拟。

2 结果与讨论

2.1 元素在水溶液中的种态模拟

U、Pu、Am 在水溶液中的种态分布示于图 1。由图 1 可见，pH 的变化对 U、Pu、Am 在水溶液中的种态分布产生一定影响。当 $\text{pH}<4$ 时，溶液中 U 主要以 UO_2^{2+} 的种态存在；当 $4<\text{pH}<6$ 时，U 主要以 UO_2CO_3 及少量 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 种态存在；当 $6<\text{pH}<10$ 时，U 主要以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 的种态存在；当 $\text{pH}>10$ 时， $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 逐步转变为 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 。当 $\text{pH}<2$ 时，Pu 主要以 Pu^{3+} 存在；当 $\text{pH}>4$ 时，随着溶液 pH 的增加，Pu(III) 逐渐减少生成 Pu(IV)，并以 $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ 的形式存在，随着 pH 的增加，溶液中开始生成大量的 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ ，并随着溶液中碱性的增加达到最大值。Am 主要以 Am^{3+} 、 AmOH^{2+} 、 $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Am}(\text{OH})_3$ 的形式存在，当 $\text{pH}<6$ 时，主要以 Am^{3+}

的形式存在；当 $\text{pH}>6$ 时， Am^{3+} 开始水解，以 AmOH^{2+} 、 $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ 络合离子的形式存在；当 $\text{pH}>10$ 时，开始生成 $\text{Am}(\text{OH})_3$ ，随着 pH 的增加 $\text{Am}(\text{OH})_3$ 成为主要存在形式。

2.2 吸附动力学实验

不同核素/元素在不同岩土介质上的吸附动力学过程示于图 2。由图 2 可知：吸附时间为 0~10 d，不同核素/元素在岩土介质上的吸附分配系数 K_d 值迅速增加；10~30 d 时，不同核素/元素在岩土介质上的 K_d 值缓慢增加；当吸附时间为 40 d 时，核素/元素在不同岩土介质上的吸附基本达到平衡。U 在不同介质上达到吸附平衡的时间最短，其吸附速率较快，而 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 和 ^{244}Cm 达到吸附平衡的时间较长，表现为缓慢的吸附过程。核素吸附在岩土介质上的机理包括离子交换、扩散、表面络合、表面的共/再沉淀、嵌入作用等^[15]，快速吸附阶段主要受静电相互作用或氢键作用影响，外层表面络合过程占据主导，其吸附类型主要为物理吸附，而表面的共/再沉淀、内层络合及嵌入过程则在缓慢阶段占据主导，其吸附类型主要为化学吸附^[16]。如表 4 所示，从平衡时吸附量及吸附分配系数来看，不同岩土介质上 U 最大平衡吸附量不超过初始含量的 85%， K_d 值较小，吸附能力弱；而 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 和 ^{244}Cm 吸附能力极强，实验得到的 K_d 值较大。本次实验在 pH 为 7.95 条件下进行，U 主要以碳酸铀酰配合物的形式存在，在弱碱性条件下，只有以 UO_2CO_3 的形式存在的物种有利于与表面结合，对于含有多个碳酸根的铀酰络合阴离子而言，由于岩土介质表面与络合阴离子均带负电荷，在静电排斥作用下不利于表面结合^[17]，因此 U 的吸附分配系数较小。吸附平衡时核素/元素的吸附分配系数和平衡吸附量列入表 4。由表 4 可知：Pu 的吸附分配系数最大，其数量级普遍在 10^4 ^[6,9,12]，Pu 在中

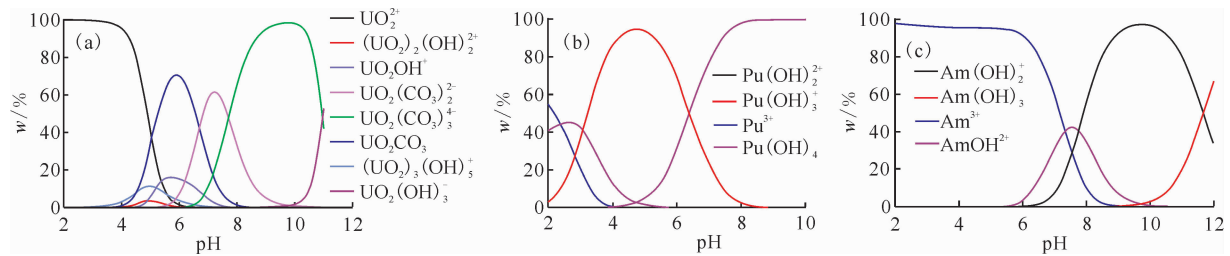


图 1 U(a)、Pu(b)、Am(c) 在水溶液中的种态分布

Fig. 1 Speciation of U(a), Pu(b), Am(c) in aqueous solution as function of pH

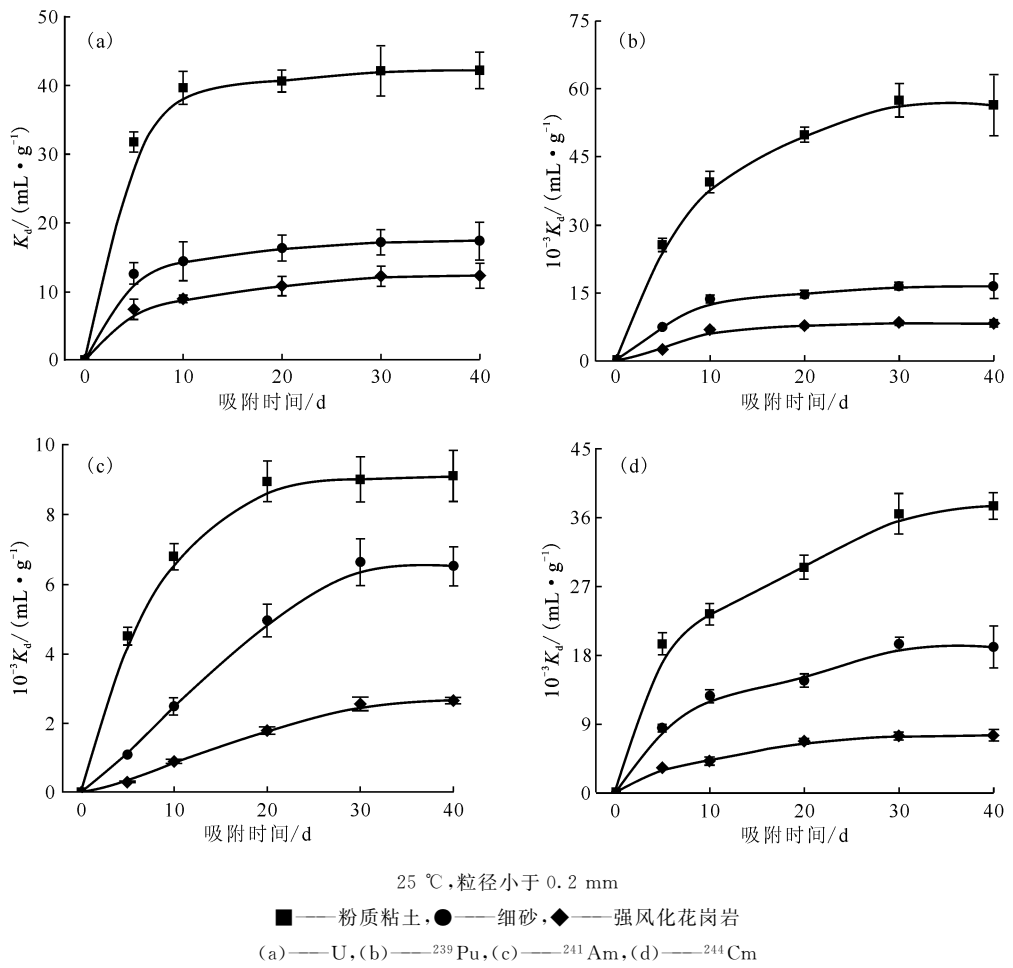


图 2 核素/元素在不同岩土介质上的吸附动力学过程
Fig. 2 Adsorption kinetic process of nuclides/element on different geotechnical medias

性或碱性水溶液中,主要以 Pu(IV) 的形式存在,具有强烈的水解作用,岩土介质表面羟基电离出 H^+ 后,产生 Lewis 碱,与水相中存在的 Pu^{4+} 及其水解产物 Pu(OH)_n^{4-n} 等发生表面配合反应^[18],因而较高的 K_d 值可能是 Pu 发生表面沉淀的宏观表现^[19]。²⁴¹Am 在岩土介质上的吸附机理为表面配合反应,在氧化物上的配位模式为双齿共角配位,配位结合牢固,同时可能发生内层络合及嵌入过程,因而²⁴¹Am 达到吸附平衡所需的时间较长,由于其主要发生化学吸附,为不可逆吸附,所以吸附分配系数较大^[20]。²⁴⁴Cm 主要以 +3 价态存在,其水文地球化学作用与 Am(III) 和三价镧系元素 Eu(III) 等元素的地球化学作用非常相似^[21],在低 pH 条件下以离子交换和外层络合的形式被吸附,而在偏碱性条件下内层络合逐渐成为主要的吸附形式,同时产生的内外层配合物逐渐由共顶点型配合物向共边型配合物转变,表现出较强的吸附能力。²⁴⁴Cm 吸附分配系数普遍在

$10^3 \sim 10^4$ 数量级。

表 4 吸附平衡时核素/元素平衡吸附量和吸附分配系数
Table 4 Equilibrium adsorption capacity and distributions coefficients of nuclides/element at adsorption equilibrium

核素/元素	岩土介质	q_e	$K_d/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
U	细砂	65.02	17.4
	强风化花岗岩	58.31	12.3
	粉质粘土	81.50	42.2
²³⁹ Pu	细砂	9.995×10^4	1.65×10^4
	强风化花岗岩	9.991×10^4	8.30×10^4
	粉质粘土	9.999×10^4	5.75×10^4
²⁴¹ Am	细砂	4.994×10^2	6.63×10^3
	强风化花岗岩	4.982×10^2	2.65×10^3
	粉质粘土	4.996×10^2	9.11×10^3
²⁴⁴ Cm	细砂	2.499×10^3	1.95×10^4
	强风化花岗岩	2.498×10^3	7.55×10^3
	粉质粘土	2.499×10^3	3.75×10^4

注: q_e 为吸附平衡时三个平行样的平均值(Bq/g), U 为 mg/g

表 4 数据表明,三种岩土介质对不同核素/元素吸附能力顺序为:粉质粘土>细砂>强风化花岗岩。样品分析结果表明,岩土介质中天然有机质含量顺序为:粉质粘土>细砂>强风化花岗岩,天然有机质主要成分为复杂的大分子聚合物,化学组成与结构复杂,同时比表面积顺序为:粉质粘土>细砂>强风化花岗岩,比表面积越大,吸附剂中微观孔径越多,能提供的吸附位点越多,表面官能团活性越强,因而吸附容量大,吸附能力越强。阳离子交换容量也是影响吸附的重要因素,对于离子交换型吸附影响显著。铁氧化物是影响自然环境中放射性核素吸附及赋存形态的重要介质,铁的氧化物含量

可以作为放射性核素直接嵌入其体相结构的主要宿主矿物^[22]。粘土具有高比表面积、高化学和力学稳定性,其结构和表面性质具有多样性以及阳离子交换容量高等特点^[23],是一种优良的吸附材料。

2.3 吸附动力学参数拟合

准二级动力学参数列入表 5。由表 5 可知,U、²³⁹Pu、²⁴¹Am和²⁴⁴Cm在三种不同岩土介质上的准二级动力学拟合相关系数 r^2 均大于 0.999。准二级动力学方程包含了吸附的所有过程,利用准二级动力学方程计算得到的平衡吸附量($q_{e,cal}$)与实验得到的平衡吸附量($q_{e,exp}$)十分接近,可以用于描述上述核素/元素的吸附过程。

表 5 准二级动力学参数
Table 5 Quasi-second order kinetic parameters

核素/元素	岩土介质	$k^1)/(Bq \cdot g^{-1})$	$q_{e,cal}^2)/(g \cdot Bq^{-1} \cdot d^{-1})$	$q_{e,exp}^2)/(g \cdot Bq^{-1} \cdot d^{-1})$	r^2
U	细砂	1.708×10^{-2}	6.502×10^1	6.353×10^1	0.999 96
	强风化花岗岩	8.195×10^{-3}	5.831×10^1	5.524×10^1	0.999 34
	粉质粘土	4.351×10^{-2}	8.150×10^1	8.085×10^1	0.999 97
²³⁹ Pu	细砂	3.186×10^{-3}	9.995×10^4	9.994×10^4	0.999 99
	强风化花岗岩	1.015×10^{-3}	9.991×10^4	9.988×10^4	0.999 36
	粉质粘土	8.903×10^{-3}	9.999×10^4	9.998×10^4	0.999 23
²⁴¹ Am	细砂	5.377×10^{-2}	4.994×10^2	4.993×10^2	0.999 10
	强风化花岗岩	1.525×10^{-2}	4.982×10^2	4.981×10^2	0.999 30
	粉质粘土	3.769×10^{-1}	4.996×10^2	4.995×10^2	0.999 70
²⁴⁴ Cm	细砂	1.008×10^{-1}	2.499×10^3	2.499×10^3	0.999 07
	强风化花岗岩	3.690×10^{-2}	2.497×10^3	2.497×10^3	0.999 25
	粉质粘土	2.170×10^{-1}	2.499×10^3	2.499×10^3	0.999 37

注:1) U 的单位为 mg/g;
2) U 的单位为 g/(mg·d)

动边界模型拟合结果示于图 3—5,速率常数及相关系数拟合结果列入表 6。由表 6 可知:对于 U,在细砂以及粉质粘土介质上液膜扩散拟合曲线线性相关度最高,膜扩散是吸附的主要控制步骤;在强风化花岗岩介质中化学反应拟合曲线线性相关度最高,化学反应是吸附主要控制步骤,中性条件下,U 在花岗岩表面主要以表面沉淀的方式吸附,是化学吸附的过程。对于核素²³⁹Pu,在细砂以及强风化花岗岩介质上液膜扩散拟合曲线线性相关度最高,膜扩散是吸附的主要控制步

骤;在粉质粘土上化学反应拟合曲线相关度最高,化学反应是吸附主要控制步骤;Pu 在粘土介质表面价态极易改变,发生歧化反应,粘土中胶体及有机质的存在都会通过化学反应的形式吸附 Pu。对于核素²⁴¹Am,在三种介质上液膜扩散拟合曲线线性相关度最高,膜扩散是吸附的主要控制步骤,由于 Am 在水溶液中价态不易发生改变,在中性和弱碱性条件下吸附由表面络合支配,在酸性条件下由离子交换和表面络合共同支配^[24],吸附过程中与岩土介质表面官能团发生络

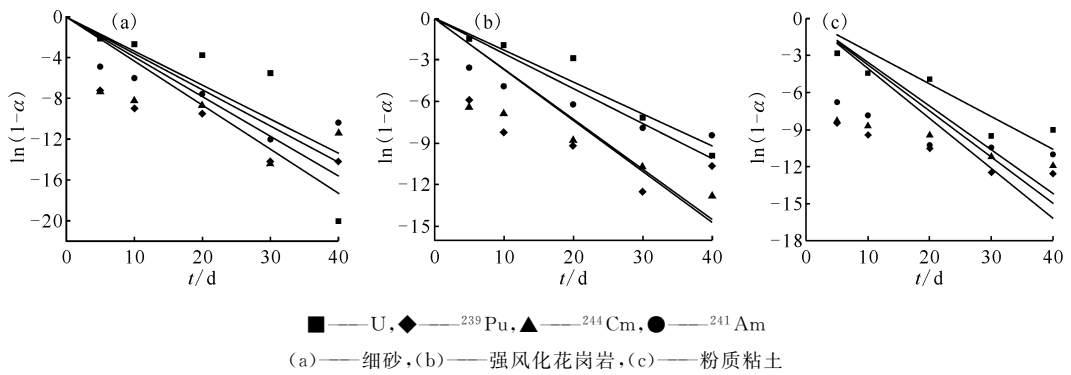


图 3 膜扩散控制拟合结果

Fig. 3 Liquid film diffusion control fitting results

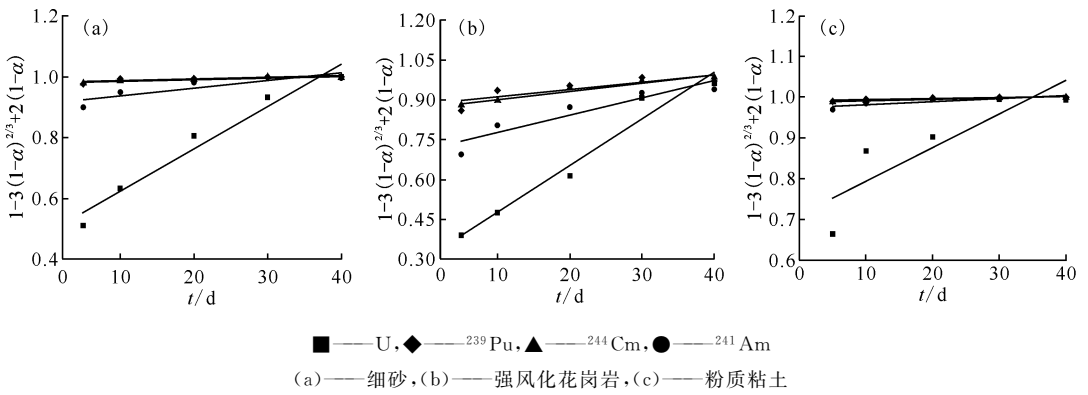


图 4 颗粒扩散控制拟合结果

Fig. 4 Intra-particle diffusion control fitting results

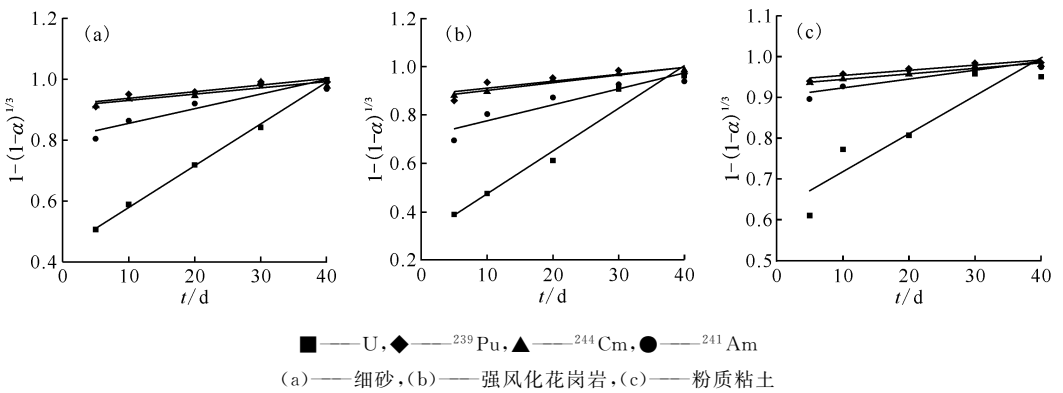


图 5 化学反应控制拟合结果

Fig. 5 Chemical reaction control fitting results

合时,首先要穿透介质表面的液膜。对于核素 ^{244}Cm ,在三种岩土介质上颗粒扩散拟合曲线线性相关度最高,颗粒扩散是吸附主要控制步骤,偏碱性条件下内层络合是 ^{244}Cm 主要的吸附形式,内层配合物比外层配合物更加稳定,可以导致微观结构改变,而内层配合物聚集也可以形成表面多核配合物,通过额外的化学键增强其热力学稳定性,因而宏观上 ^{244}Cm 表现出比 ^{241}Am

更大的吸附分配系数。

3 结 论

通过静态批式吸附实验,开展了 U、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 和 ^{244}Cm 在代表性岩土介质细砂、强风化花岗岩、粉质粘土上的吸附动力学实验,对实验结果采用准二级动力学方程及动边界模型进行拟合,得到如下结论。

表 6 动边界模型拟合参数
Table 6 Moving boundary model fitting parameters

岩土介质	控制步骤	U		²³⁹ Pu		²⁴¹ Am		²⁴⁴ Cm	
		$k'/(g \cdot mg^{-1} \cdot d^{-1})$	r^2	$k'/(g \cdot mol^{-1} \cdot d^{-1})$	r^2	$k'/(g \cdot mol^{-1} \cdot d^{-1})$	r^2	$k'/(g \cdot mol^{-1} \cdot d^{-1})$	r^2
细砂	膜扩散	3.57×10^{-1}	0.981	4.33×10^{-1}	0.886	3.34×10^{-1}	0.899	3.90×10^{-1}	0.836
	颗粒扩散	1.40×10^{-2}	0.948	5.39×10^{-4}	0.594	2.58×10^{-3}	0.709	5.56×10^{-4}	0.896
	化学反应	1.37×10^{-2}	0.910	2.17×10^{-3}	0.806	4.82×10^{-3}	0.819	2.03×10^{-3}	0.763
强风化花岗岩	膜扩散	2.30×10^{-1}	0.952	3.63×10^{-1}	0.845	2.53×10^{-1}	0.913	3.67×10^{-1}	0.901
	颗粒扩散	2.02×10^{-2}	0.932	1.14×10^{-3}	0.415	5.32×10^{-3}	0.668	1.12×10^{-3}	0.928
	化学反应	1.76×10^{-2}	0.971	2.82×10^{-3}	0.578	6.54×10^{-3}	0.816	3.11×10^{-3}	0.901
粉质粘土	膜扩散	2.65×10^{-1}	0.942	4.05×10^{-1}	0.809	3.54×10^{-1}	0.821	3.74×10^{-1}	0.803
	颗粒扩散	8.24×10^{-3}	0.679	2.54×10^{-4}	0.736	7.28×10^{-4}	0.621	3.05×10^{-4}	0.961
	化学反应	9.28×10^{-3}	0.812	1.26×10^{-3}	0.862	2.13×10^{-3}	0.722	1.33×10^{-3}	0.938

(1) U在三种介质上的吸附分配系数分别为17.4、12.3、42.2 mL/g; ²³⁹Pu在三种介质上的吸附分配系数分别为1.65×10⁴、8.30×10⁴、5.75×10⁴ mL/g; ²⁴¹Am在三种介质上的吸附分配系数分别为6.63×10³、2.65×10³、9.11×10³ mL/g; ²⁴⁴Cm在三种介质上的吸附分配系数分别为1.95×10⁴、7.55×10³、3.75×10⁴ mL/g。

(2) U、²³⁹Pu、²⁴¹Am、²⁴⁴Cm在三种岩土介质上的吸附动力学符合准二级动力学模型,拟合得到吸附速率常数及最大平衡吸附量等参数。

(3) U在细砂以及粉质粘土介质上的吸附主要受膜扩散控制,在强风化花岗岩介质上的吸附主要受化学反应控制;²³⁹Pu在细砂以及强风化花岗岩介质上的吸附主要受膜扩散控制,在粉质粘土上的吸附主要受化学反应控制;²⁴¹Am在三种岩土介质上的吸附主要受膜扩散控制;²⁴⁴Cm在三种岩土介质上的吸附主要受颗粒扩散控制。

参考文献:

[1] 靳强. U(VI)、Th(IV)、Eu(III)、Am(III)在北山花岗岩和高庙子膨润土上的吸附作用:温度和腐殖质的效应[D]. 兰州:兰州大学,2017.

[2] 王煜. Pu(V)在蒙脱石上的吸附还原行为研究[D]. 兰州:兰州大学,2014.

[3] 卫纯纯,冷阳春,王彦惠,等. 水相环境中 U(VI)在伊利石上的吸附特征[J]. 原子能科学技术,2020,54(3):402-408.

[4] 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.

[5] 刘军,张志宾,陈金和,等. 钙-铀-碳酸络合物对红土吸附铀性能的影响[J]. 原子能科学技术,2015,49(8):1359-1365.

[6] Cantrell K J, Serne R J. Hanford contaminant distribution coefficient database and users guide, PNNL-13895[R]. Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 2003.

[7] 潘多强. U(VI)、Th(IV)和 Eu(III)在花岗岩组分矿物及膨润土上的吸附行为研究[D]. 兰州:兰州大学,2014.

[8] 章英杰,冯孝贵,梁俊福,等. Am(III)在花岗岩上的吸附行为[J]. 原子能科学技术,2009,43(3):215-220.

[9] 邓晓颖,苏远东,庾先国. ²³⁹Pu在青海大柴旦粘土岩中的吸附特征[J]. 核技术,2019,42(8):49-53.

[10] 金玉仁. 磁性壳聚糖对铀、钼、镉的吸附性能研究[J]. 原子能科学技术,1998,32(z1):136-140.

[11] 李平. Eu(III)、Th(IV)、U(VI)在铁氧化物及 Np(V)在钠基膨润土上的吸附行为研究[D]. 兰州:兰州大学,2015.

[12] Chen X, Santschi P H, Zhong J Y, et al. Colloidal cutin-like substances cross-linked to siderophore decomposition products mobilizing plutonium from contaminated soils[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(22): 8211-8217.

[13] 蒋京呈,王晓丽,蒋美玲,等. 利用 CHEMSPEC 模拟计算 Np 和 Pu 在北山地下水中的种态分布及其在水合氧化铁上的吸附[J]. 中国科学:化学,2016,48(8):816-822.

- [14] 成建峰,冷阳春,赖捷,等. Pu 在地下水溶液中的形态及吸附行为[J]. 环境化学, 2017, 36(7): 1630-1635.
- [15] Scheidegger A M, Strawn D G, Lamble G M, et al. The kinetics of mixed Ni-Al hydroxide formation on clay and aluminum oxide minerals: a time-resolved XAFS study[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1998, 62(13): 2233-2245.
- [16] Waite T D, Davis J A, Payne T E, et al. Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: application of a surface complexation model[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58(24): 5465-5478.
- [17] 于静,王旭辉,金玉仁,等. ^{239}Pu 在泥岩和砂岩上的吸附分配系数[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(3): 173-178.
- [18] 宿吉龙,虞先国,冷阳春,等. 水相环境中 pH 与离子对 ^{239}Pu 在膨润土中的吸附影响[J]. 环境工程, 2014, 32(5): 77-80.
- [19] Zuo R, Teng Y, Wang J, et al. Factors influencing plutonium sorption in shale media[J]. Radiochim Acta, 2010, 98(1): 27-34.
- [20] Stumpf S, Stumpf T, Dardenne K, et al. Sorption of Am(III) onto 6-line-ferrihydrite and its alteration products: investigations by EXAFS[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(11): 3522-3528.
- [21] 章英杰,冯孝贵,梁俊福,等. 超铀元素 Am 在膨润土上的吸附行为研究[J]. 世界核地质科学, 2008, 25(1): 47-53.
- [22] Kar A S, Kumar S, Tomar B S, et al. Sorption of curium by silica colloids: effect of humic acid[J]. J Hazard Mater, 2011, 186(2-3): 1961-1965.
- [23] Willms C, Li Z H, Allen L, et al. Desorption of cesium from kaolinite and illite using alkylammonium salts[J]. Appl Clay Sci, 2004, 25(3-4): 1-133.
- [24] Sabodina M N, Kalmykov S N, Sapozhnikov Y A, et al. Neptunium, plutonium and ^{137}Cs sorption by bentonite clays and their speciation in pore waters[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2006, 270(2): 349-355.