

Sr²⁺ 在阳江花岗岩上的吸附行为

蒋 巧¹, 王彦惠¹, 成建峰¹, 潘跃龙², 洪 涛¹,
包晨阳³, 刘 羽², 冷阳春³, 王李涛³, 庾先国^{1,*}

1. 成都理工大学 核技术与自动化工程学院, 四川 成都 610059;

2. 中广核工程有限公司, 广东 深圳 518000; 3. 西南科技大学 国防科技学院, 四川 绵阳 621000

摘要:以阳江中低放核废物处置库围岩花岗岩为研究对象,通过静态吸附实验探究了阳江花岗岩围岩吸附 Sr²⁺ 的行为,详细研究了接触时间、初始浓度、反应温度、pH 值、阴阳离子对花岗岩吸附行为的影响,并通过表征手段研究了阳江花岗岩的物化组成。结果表明:阳江花岗岩是一种主要由硅氧化物构成的岩石,吸附后其表面变得粗糙。吸附在 5 d 达到吸附平衡,属于化学吸附行为。吸附和 Langmuir 等温模型拟合效果更好, Sr²⁺ 更多吸附在阳江花岗岩的表面。酸性和碱性环境均会削弱阳江花岗岩对 Sr²⁺ 的吸附能力,且升高温度和增大初始浓度均有利于吸附。地下水中共存的 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、NO₃⁻ 均会抑制阳江花岗岩对 Sr²⁺ 的吸附, CO₃²⁻ 会和 Sr²⁺ 生成聚合物而干扰吸附。此研究可以为阳江中低放核废物处置库的安全评估提供一定参考。

关键词: Sr²⁺; 阳江花岗岩; 中低放核废物处置库; 吸附行为

中图分类号: TL941 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2023)03-0250-09

doi: 10.7538/hhx.2022.YX.2022001

Adsorption Behavior of Sr²⁺ on Yangjiang Granite

JIANG Qiao¹, WANG Yan-hui¹, CHENG Jian-feng¹, PAN Yue-long², HONG Tao¹,
BAO Chen-yang³, LIU Yu², LENG Yang-chun³, WANG Li-tao³, TUO Xian-guo^{1,*}

1. College of Nuclear Technology and Automation Engineering, Chengdu University of Technology,
Chengdu 610059, China; 2. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Shenzhen 518000, China;

3. School of National Defense Science and Technology,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China

Abstract: Studying the adsorption behavior of Yangjiang granite to Sr²⁺ is very meaningful for the safety assessment of the low- and medium-level nuclear waste repository in Yangjiang. In this study, experimental samples were obtained from the granite rock formations near the low- and medium-level nuclear waste repository in Yangjiang. The static adsorption experiment was performed study the adsorption behavior of Yangjiang surrounding rocks granite on Sr²⁺. And the effect of contact time, initial concentration, reaction temperature, pH, as well as cation and anion on the adsorption behavior of granite was studied in detail. The physical and chemical compositions of Yangjiang granite were investigated by X-ray diffraction spectra(XRD), X-ray fluorescence spectrometer(XRF), scanning electron

microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), Fourier transform infrared spectra (FTIR) and Zeta potential analyzer. The characterization studies show the granite surface becomes rough after adsorption. The results of static adsorption experiments indicate that adsorption equilibrium time is about 5 days. The Sr^{2+} adsorption decreases with the increase of Sr^{2+} concentration which conforms to the Langmuir isotherm adsorption model and belongs to single-layer adsorption. Under neutral and higher temperature conditions, the adsorption effect is better. The fitting thermodynamic equation suggests that adsorption is a spontaneous endothermic reaction. The ion in groundwater such as Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , NO_3^- all can inhibit the adsorption of Sr^{2+} by Yangjiang granite, while CO_3^{2-} can interfere with adsorption by forming polymers with Sr^{2+} . The results of this study can provide a certain reference for the safety evaluation of the low- and medium-level nuclear waste repository in Yangjiang.

Key words: Sr^{2+} ; Yangjiang granite; low- and medium-level nuclear waste repository; adsorption behavior

核能迅猛发展,在给人类带来便利的同时也造成了核废物的困扰,近年来核废物的处理处置越来越受到了人们的关注。目前在国际上最认可的核废物处置方法是地质处置。地质处置为了隔绝放射性废物采用多层设计^[1],通过废物固化体、固化体包装、缓冲回填材料、地质围岩四重屏障将放射性核素和生物圈彻底阻隔。但是,当前三重工程屏障逐渐失效或遭遇意外受到破坏时,地质围岩便成为了阻隔核素和外界环境的最后一道屏障,如果其选择不当将造成核素外泄的可怕后果^[2]。因此,处置库围岩的选择对于处置库的安全性和长期稳定性至关重要,围岩对放射性核素的阻滞作用也被列为了处置库安全性能评价体系中的重要因素。目前,围岩的预选岩石有黏土岩、凝灰岩、岩盐、花岗岩等。其中,花岗岩由于机械性能稳定性、低渗透性(无裂缝)、高导热率等优点,被我国多处核废物处置库选定为围岩。

更好地了解放射性核素在花岗岩上的物理化学行为,对于准确评估这些以花岗岩为围岩的核废物处置库的安全性至关重要^[3],目前已有大量相关研究^[4-9]。姜涛等^[10]研究了北山花岗岩吸附 Np 的吸附行为,研究发现升高温度不利于花岗岩对 Np 的吸附,且酸性和碱性条件均会抑制吸附。吴涵玉等^[11]研究了北山花岗岩吸附 Cs^+ 的作用机制,结果表明:花岗岩的组成矿物黑云母和长石对于花岗岩的吸附均有贡献,且地下水会抑制花岗岩的吸附阻滞能力。郭治军等^[12]研究了 Eu(Ⅲ)在北山花岗岩上的吸附行为,研究发现:Eu(Ⅲ)在北山花岗岩上的吸附作用可以用 1 个离子交换反应和 2 个内层表面配合反应来定量解释,且北山花岗岩

对 Eu(Ⅲ)的阻滞能力较强,在浓度很小时其 K_d 值可以达到 10^4 mL/g。Lee 等^[13]研究了低氧($\phi(\text{O}_2)$ 为 $10^{-8} \sim 10^{-7}$)及大气条件($\phi(\text{O}_2) \approx 21\%$)下台湾花岗岩对 Cs^+ 的吸附行为,研究发现有氧和低氧两种体系下吸附行为没有明显差异,且其吸附均和 Freundlich 等温模型拟合效果更好。Jan 等^[14]研究了台湾花岗岩对 Se(Ⅳ)的吸附行为和花岗岩组成矿物的关系,结果表明:Se(Ⅳ)在花岗岩上的吸附与离子强度无关,去除花岗岩中的结晶铁氧化物会降低花岗岩对 Se(Ⅳ)的吸附能力。

上述研究已囊括了我国多处花岗岩,尤其是作为高放核废物处置库围岩的北山花岗岩,已经有了大量相关研究。但因为阳江核废物处置库正处于建设阶段,还没有人研究其花岗岩围岩的吸附性能。且迄今为止对花岗岩吸附的研究更多涉及 U、I、Cs、Co、Ni、Pu 等元素^[6,8,15-16],虽然也有关于 Sr 的研究,但其大多是关于扩散的研究或是年代较为久远^[17-19]。Sr 广泛存在于武器试验场和核废物处置库的土壤和地下水中^[20],其化学性质和 Ca 较为相似,如进入人体将会造成骨骼和造血细胞损伤,是评价放射性处置库安全性需要重点关注的核素之一。因此,研究 Sr 在阳江花岗岩上的吸附行为对于评估阳江地区处置库的长期性能非常有意义。

本工作拟以阳江花岗岩为研究对象,通过一系列表征手段研究花岗岩围岩的矿物、元素和官能团组成,以及吸附前后的形貌变化,并进行静态吸附实验,研究在接触时间、反应温度、pH、竞争吸附离子等不同因素作用下,花岗岩围岩对 Sr^{2+} 的吸附行为。此研究可对阳江中低放核废物处置库的基础数据作补充,并为其安全评估提供一定参考。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

花岗岩取自阳江在建中低放核废物处置库附近深度为 173 m 的花岗岩岩层。氯化铈、氯化镁、氯化钙、氯化铁、碳酸钠、氢氧化钠,均购于中国国药化学试剂有限公司;硝酸、盐酸,购于天津市光精细化工研究所。整个实验过程使用的化学药品均为分析纯,并使用了优普超纯水系统中获得的超纯水(DW)。

iCAP6500 型电感耦合等离子体质谱(ICP-MS),英国赛默飞;TD-3500 型 X 射线衍射仪(XRD)、Axios 型 X 射线荧光光谱仪(XRF),荷兰帕纳科;Ultra55 型高分辨冷场发射扫描显微镜(SEM/EDS),德国蔡司;Frontier 型红外吸收光谱仪(FTIR),美国珀金埃尔默;ZetaPALS 型高灵敏度 Zeta 电位分析仪(Zeta),美国布鲁克海文仪器公司;UPT-II-10T 型纯水机,四川优普超纯科技有限公司;CHA-SA 型恒温振荡器,金坛科技仪器公司。

1.2 花岗岩表征

将花岗岩吸附前后的样品干燥后用于表征。花岗岩的矿物和元素组成由 X 射线衍射分析仪和 X 射线荧光光谱仪扫描得到,其中 XRD 扫描的角度为 $5^\circ \sim 70^\circ$;官能团组成由红外吸收光谱仪测得;吸附前后的表面形貌和元素组成由场发射扫描电镜测得,放大倍数为 5 000~20 000 倍;花岗岩的零电荷点由 Zeta 电位分析仪测得,溶质为 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液。

1.3 吸附实验

采用批量静态吸附实验探究 Sr^{2+} 在花岗岩上的吸附行为。阳江地区所取得的花岗岩样品经过清洗干燥研磨过 200 目筛后用于吸附实验。称取若干份 0.180 g 阳江花岗岩置于聚丙烯离心管中,离心管规格为 10 mL,加入 4.5 mL 去离子水,室温下振荡一夜达到预平衡;再向离心管中加入 4.5 mL 的 Sr^{2+} ($\rho_0=50$ mg/L)溶液,通过加入微量盐酸或氢氧化钠溶液,将 pH 值调整到所需值后,置于振荡箱中振荡 8 d 达到吸附平衡后,取出实验样品在离心机中以 10 000 r/min 的转速离心 30 min 分离固液相,吸取上清液稀释后用 ICP-MS 测试管中剩余 Sr^{2+} 浓度。通过式(1)、(2)计算平衡吸附容量(q_e)和吸附率(R)。

$$q_e = \frac{\rho_0 - \rho_e}{m} V \quad (1)$$

$$R = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_0 、 ρ_e , Sr^{2+} 溶液的初始和平衡质量浓度, mg/L; m , 样品的质量, g; V , 吸附样品总体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 阳江花岗岩的表征分析

2.1.1 SEM-EDS 分析 吸附前后阳江花岗岩的形貌示于图 1(a)、(b)。由图 1(a)、(b)可知:阳江花岗岩呈现层状分布,包含很多不规则的碎片,和高放核废物处置库围岩北山花岗岩具有相似的形貌^[6];吸附后阳江花岗岩仍为片状或层状结构,形貌没有发生大的改变,但其表面变得粗糙零碎,推测可能与花岗岩部分可溶成分的溶解有关^[21],花岗岩粉未经振荡相互摩擦以及可溶解成分溶解而变得粗糙零碎。对吸附后的阳江花岗岩进行能谱扫描,能谱图像示于图 1(c)。由图 1(c)可知:阳江花岗岩上的主要元素有 O(42.21%, 质量分数,下同)、Si(27.52%)等,证实了其主要由硅氧化物构成。其中,能谱图像中存在 Sr 的分布峰,证实了 Sr^{2+} 被吸附在花岗岩上。

2.1.2 XRD 分析 阳江花岗岩的 XRD 图谱示于图 2。由图 2 可知:阳江花岗岩主要组成矿物有石英(23.8%~24.7%, 质量分数,下同)、钠长石(40.2%~43.6%)、微斜长石(30.6%~31.3%)和黑云母(3.8%~5%)。其中,石英的主要成分为 SiO_2 , 原生石英矿石中常伴有 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等;钠长石的主要成分为 $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ - $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, 并含有少量的 Ti^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 等;微斜长石的主要成分为 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$;黑云母的主要成分为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 。阳江花岗岩的主要矿物组成和北山花岗岩相似,但阳江花岗岩中黑云母含量低于北山花岗岩(5.0%~12%),而含有比北山花岗岩(12%~23%)更多的石英^[11]。

2.1.3 XRF 分析 阳江和北山花岗岩中氧化物的质量分数列入表 1。由表 1 可知:阳江花岗岩由硅氧化物构成, SiO_2 占 67.68%, 和 SEM-EDS 结果一致;同时阳江花岗岩也含有 Al_2O_3 、 K_2O 、 Fe_2O_3 等常见于长石和黑云母的成分。对比发现,阳江花岗岩中组成石英的 SiO_2 占 67.68%, 与北山花岗岩的 69.10%相比略低一点,但其 5.72%的 Fe_2O_3 和 5.03%的 CaO 含量与北山花岗岩相比而言处在一个较高的水平。阳江花岗岩的 K_2O 含量高于北山花岗岩,这可能和阳江花岗岩的微斜长石

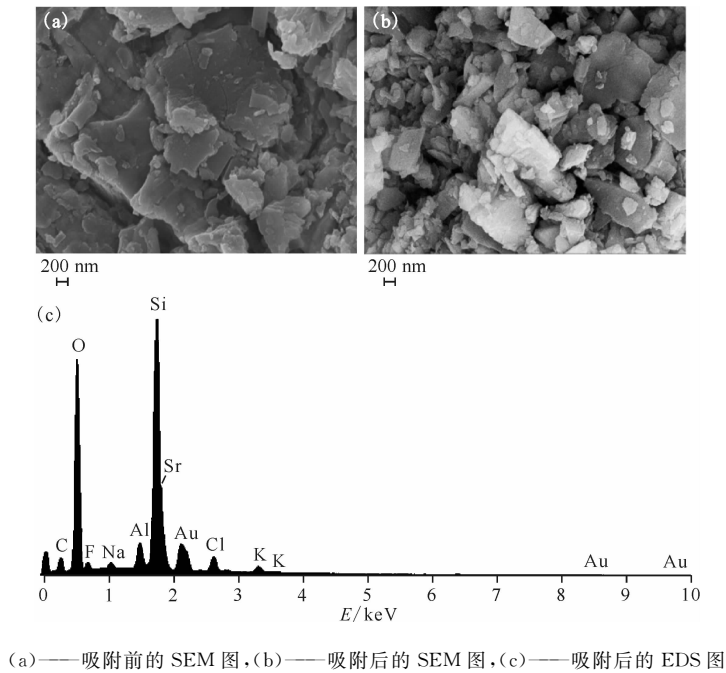


图 1 阳江花岗岩的 SEM-EDS 图像
Fig. 1 SEM-EDS image of Yangjiang granite

含量有关,其他微量元素含量也略有差别^[2]。

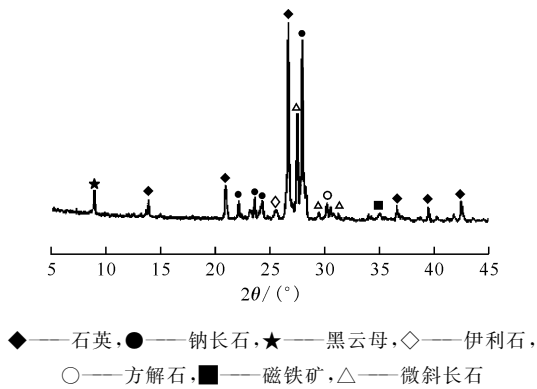


图 2 阳江花岗岩的 XRD 图像
Fig. 2 XRD image of Yangjiang granite

2.1.4 FTIR 分析 FTIR 可以探究阳江花岗岩官能团的构成,结果示于图 3。其中 464.09、532.06 cm⁻¹ 反映为 Si—O—Si 的振动吸收峰,772.22、721.73 cm⁻¹ 是 Si(Al)—O 的弯曲振动

吸收峰,1 029.22 cm⁻¹ 对应 Si—O 键的伸缩振动吸收峰,3 449.93 cm⁻¹ 是一 OH 的伸缩振动吸收峰,对应于基团的层间水和吸附在花岗岩上的水分子,和所报道的花岗岩主要官能团一致^[22]。

2.1.5 Zeta 电位分析 通过 Zeta 电位分析仪可以测定分散粒子上的融合稳定层与连续相之间的势差^[23],在 0.01 mol/L NaCl 溶液中测定了阳江花岗岩样品的 Zeta 电位,Zeta 电位分析的结果示于图 4。由图 4 可知:阳江花岗岩 pH_{ZPC} (零电荷点)≈5.30;当 pH<5.30 时,阳江花岗岩表面带正电荷,阳江花岗岩表面的静电斥力不利于其对 Sr²⁺ 的吸附;当 pH>5.30 时,阳江花岗岩表面带负电荷,更有利于吸附。这与 He 等^[24] 测量的北山花岗岩的 pH_{ZPC} (5.56) 相近。

2.2 吸附结果与讨论

2.2.1 接触时间的影响 在不同接触时间下阳江花岗岩对 Sr²⁺ 的吸附量变化示于图 5。由图 5 可知:阳江花岗岩的吸附分为两个阶段,第一阶

表 1 阳江花岗岩和北山花岗岩^[2] 的氧化物含量
Table 1 Oxide contents of Yangjiang granite and Beishan granite^[2]

花岗岩来源	w/%								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	MnO
阳江	67.68	10.84	8.16	5.72	5.03	0.56	0.34	0.30	0.16
北山	69.10	16.99	3.78	1.87	0.19	5.95	1.38	0.13	

段,吸附量在 24 h 内迅速增加,24 h 后吸附速率逐渐减慢,进入吸附的第二阶段,吸附最终在 5 d 达到吸附平衡,平衡吸附容量为 0.721 mg/g,去除率为 57.68%。实验所得的阳江花岗岩吸附 Sr^{2+} 的平衡时间和王青海^[19]、Xu^[21] 等所得较为接近,但吸附平衡时间远长于其他岩石的吸附平衡时间,如蛭石和蒙脱石^[25]。为了进一步研究阳江花岗岩吸附 Sr^{2+} 的吸附动力学,将吸附拟合了

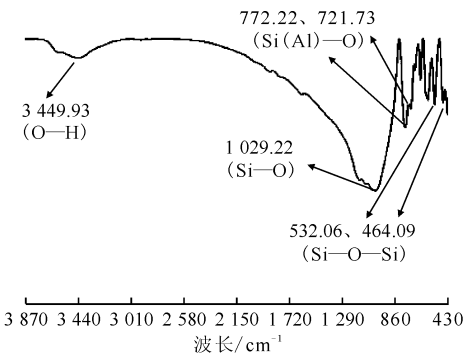


图 3 阳江花岗岩的 FTIR 图像
Fig. 3 FTIR image of Yangjiang granite

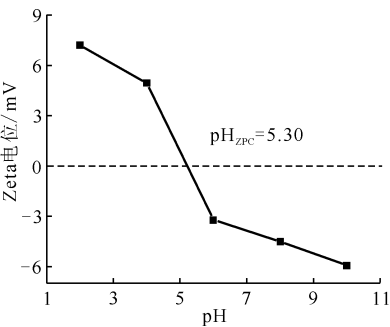


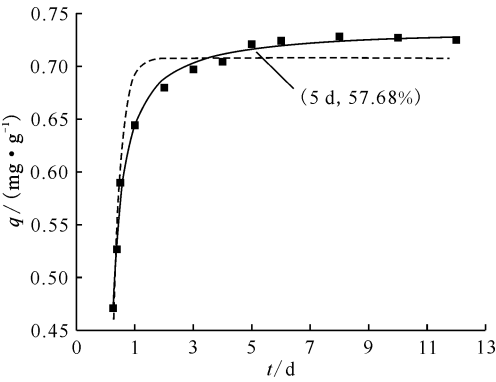
图 4 阳江花岗岩的 Zeta 电位
Fig. 4 Zeta potential of Yangjiang granite

准一级和准二级动力学方程,所用到的准一级和准二级动力学方程如式(3)、(4)^[26]。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \tag{3}$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \tag{4}$$

式中: q_e ,吸附平衡时花岗岩对 Sr^{2+} 的吸附容量,mg/g; q_t ,任意 t 时刻花岗岩对 Sr^{2+} 的吸附量,mg/g; k_1 ,准一级吸附速率常数, d^{-1} ; k_2 ,准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{d})$ 。动力学方程的拟合曲线示于图 5,相关拟合参数列入表 2。由图 5 和表 2 可知:吸附拟合准二级动力学方程线性更好,线性相关系数达到了 0.992,说明阳江花岗岩吸附 Sr^{2+} 主要以化学吸附为主。准二级动力学方程拟合所得的平衡吸附容量为 0.736 mg/L,与实验所得平衡吸附容量(0.721 mg/g)也更为接近。



298 K, $\rho_0=25 \text{ mg/L}$,固液比为 20 g/L, $V=9 \text{ mL}$, $\text{pH}=7$
—— 准二级, - - - 准一级

图 5 不同接触时间下阳江花岗岩对 Sr^{2+} 的吸附量以及动力学曲线

Fig. 5 Sr^{2+} adsorption capacity and kinetic curves of Yangjiang granite under different contact time

表 2 阳江花岗岩吸附 Sr^{2+} 的动力学方程拟合参数

Table 2 Fitting parameters of kinetic equation of Yangjiang granite adsorption of Sr^{2+}

准一级			准二级		
k_1/d^{-1}	$q_{e,1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$	$q_{e,2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r^2
3.838	0.708	0.914	0.992	0.736	0.992

2.2.2 Sr^{2+} 初始浓度的影响 Sr^{2+} 的初始浓度会对阳江花岗岩的吸附行为造成较大影响,不同 Sr^{2+} 初始浓度下阳江花岗岩的平衡吸附容量示于图 6。由图 6 可知: Sr^{2+} 的初始浓度较低时,阳江花岗岩吸附 Sr^{2+} 的能力随着 Sr^{2+} 初始浓度增加而增加;在 Sr^{2+} 初始浓度较高时,吸附容量增加速率

变得缓慢,并趋于平衡。说明即使面对 Sr^{2+} 浓度较高的核废物,阳江花岗岩仍具有一定的阻滞能力。这种现象表明吸附位点的饱和度随 Sr^{2+} 浓度增加而增加^[27],吸附率由于花岗岩吸附位点有限随 Sr^{2+} 浓度增加而减小,在核素初始质量浓度为 500 mg/L 时,阳江花岗岩对 Sr^{2+} 的吸附达到最大

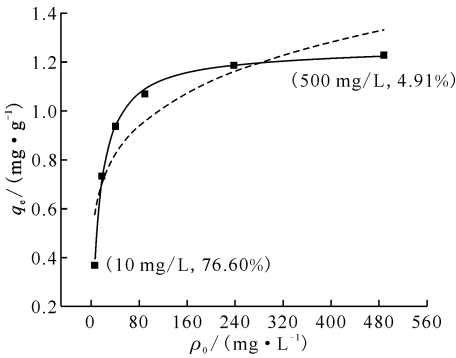
吸附量 1.229 mg/g,此时去除率仅为 4.91%。为了进一步探究阳江花岗岩的吸附行为,拟合了 Langmuir 和 Freundlich 两种等温吸附模型,两种

模型的方程如式(5)、(6)。

$$q_e = K_F \rho_e^{\frac{1}{n}} \tag{5}$$

$$q_e = q_m \frac{K_L \cdot \rho_e}{1 + K_L \cdot \rho_e} \tag{6}$$

式中: q_m , 花岗岩对 Sr²⁺ 的最大吸附量, mg/g; K_L , Langmuir 模型吸附常数; K_F 和 $1/n$ 为 Freundlich 模型吸附常数。拟合结果示于图 6, 线性相关系数列入表 3。阳江花岗岩的吸附过程与 Langmuir 吸附等温线 ($r^2 = 0.996$) 拟合效果更好, 表明阳江花岗岩吸附 Sr²⁺ 是单层吸附的过程, 且计算得 Sr²⁺ 的最大吸附量为 1.257 mg/g, 和实验值接近。将阳江花岗岩的吸附量数据和其他核废物处理处置所用岩石对 Sr 的吸附数据进行对比, 结果列入表 4。由表 4 可知: 阳江花岗岩吸附 Sr²⁺ 的能力明显弱于膨润土、白云石等回填材料, 不利于粉碎后作为回填材料使用。但阳江花岗岩作为围岩, 其吸附 Sr²⁺ 的能力与北山花岗岩相近, 且具有低渗透性(无裂缝)的特点, 可以很好地减少 Sr 的释放和迁移, 将 Sr 阻滞在处置库内。



298 K, $t=8$ d, 固液比为 20 g/L, $V=9$ mL, $pH=7$
—— Langmuir; - - - Freundlich

图 6 不同 Sr²⁺ 初始浓度下阳江花岗岩的平衡吸附容量以及吸附等温线

Fig. 6 Equilibrium adsorption capacity and adsorption isotherm of Yangjiang granite adsorption at different initial Sr²⁺ concentrations

表 3 阳江花岗岩吸附 Sr²⁺ 的等温拟合参数

Table 3 Isothermal fitting parameters of Yangjiang granite adsorption of Sr²⁺

Langmuir 等温模型			Freundlich 等温模型		
K_L	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r^2	K_F	$1/n$	r^2
0.072	1.257	0.996	0.402	0.194	0.810

表 4 不同岩石吸附 Sr²⁺ 的平衡吸附容量

Table 4 Equilibrium adsorption capacity of Sr²⁺ adsorbed by different rocks

岩石种类	实验方法	平衡吸附容量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	文献
膨润土	静态吸附	19.71	[28]
累托石	静态吸附	11.83	[28]
沸石	静态吸附	12.27	[28]
白云石	静态吸附	32.258	[29]
沸石	静态吸附	48	[30]
埃洛石黏土	静态吸附	35.7	[31]
北山花岗岩	静态吸附	1	[21]
阳江花岗岩	静态吸附	1.229	本工作

2.2.3 温度的影响 由于放射性衰变热,温度会影响花岗岩的吸附行为。温度对吸附的影响示于图 7(a)。由图 7(a)可知: 阳江花岗岩的平衡吸附

容量随温度的增加而增加。为了解释吸附的热力学行为,实验数据借助热力学方程(7)和(8)拟合得到三个基本的热力学参数列入表 5,拟合图像示于图 7(b)。Sr²⁺ 在阳江花岗岩上的吸附热力学参数 $\Delta G < 0$, 说明吸附反应自发进行; $\Delta H > 0$ 说明阳江花岗岩吸附 Sr²⁺ 会吸收热量,这也解释了阳江花岗岩的吸附量随温度升高而升高^[32]; $\Delta S > 0$ 表明吸附体系稳定,这说明吸附过程的随机性自发增加^[33]。综上,热力学参数说明阳江花岗岩吸附 Sr²⁺ 是一个自发进行的吸热过程,核废物在处置过程中散发的热量一定程度上可以促进阳江花岗岩对 Sr²⁺ 的吸附行为。

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} \tag{7}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{8}$$

其中: R , 理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; T , 反应温度, K ; ΔH , 反应焐变, kJ/mol ; ΔS , 反应熵变, $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; ΔG , 吉布斯自由能, kJ/mol 。

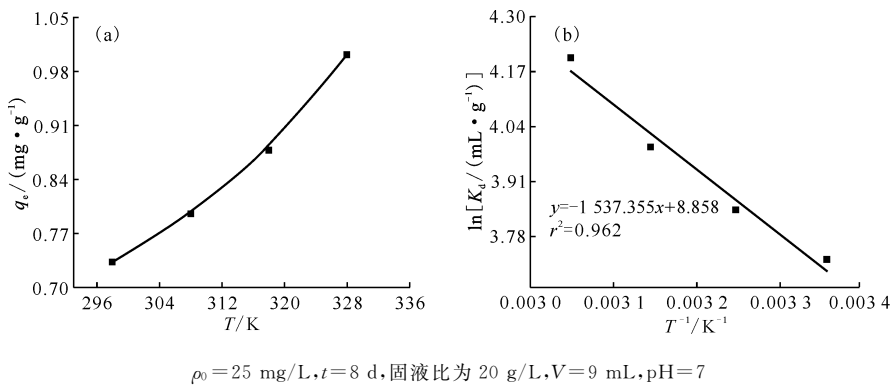


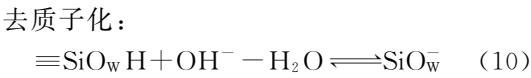
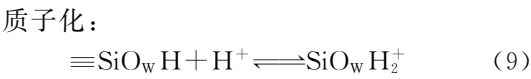
图 7 不同温度下阳江花岗岩的平衡吸附容量(a)及热力学拟合曲线(b)
Fig. 7 Equilibrium adsorption capacity of Sr^{2+} (a) and thermodynamic fitting curve(b) of Yangjiang granite at different temperatures

表 5 阳江花岗岩吸附 Sr^{2+} 的热力学拟合参数
Table 5 Thermodynamic fitting parameters of Sr^{2+} adsorption on Yangjiang granite

$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				r^2
		298 K	308 K	318 K	328 K	
12.782	73.645	-9.230	-9.840	-10.552	-11.460	0.962

2.2.4 pH 的影响 矿物表面和水性金属离子的质子化作用强烈依赖于 pH,图 8 为 pH 对阳江花岗岩吸附 Sr^{2+} 的影响。由图 8 可知:pH 对阳江花岗岩吸附 Sr^{2+} 有显著影响,酸性较强时吸附受到明显抑制,在 pH=6 时吸附效果最佳。可能有以下两点原因:第一,阳江花岗岩的 $\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 5.30$,对于 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,花岗岩表面吸附位点的质子化(式(9))相较于脱质子化(式(10))更占优势^[34],导致花岗岩表面带正电荷而抑制了花岗岩对 Sr^{2+} 的吸附。其次, H^+ 大量存在于酸性条件下,会占据一部分吸附位点^[25]。因此,阳江花岗岩

吸附 Sr^{2+} 在酸性条件下受到明显抑制。而在碱性条件下($\text{pH} > 7$) OH^- 会和 Sr^{2+} 形成配合物 SrOH^+ ,从而不利于吸附^[35]。基于以上研究,在处置含有 Sr 的核废物过程中规避酸性的填埋环境对于处置库的长期安全更有利。



2.2.5 阴阳离子的影响 地下水中存在各种复杂的阴阳离子,会对花岗岩的吸附行为造成一定影响,这里参考了各地地下水的成分^[9,14],选择了地下水中常见的五种离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- ,探究其对阳江花岗岩吸附行为的影响,结果示于图 9。由图 9 可知: Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 三种阳离子均会抑制阳江花岗岩对 Sr^{2+} 的吸附,且抑制效果明显,三价离子抑制能力强于二价离子。这可能是因为阳离子会和 Sr^{2+} 形成竞争吸附而抑制吸附^[36]。 NO_3^- 也会轻微抑制阳江花岗岩的吸附行为,这里考虑是由于 NO_3^- 的存在影响了花岗岩的表面电位^[23]从而影响了阳江花岗岩的吸附行为。而 CO_3^{2-} 存在时的样品去除率达到了 98.46%,这可能因为 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 性质相似, CO_3^{2-} 和 Sr^{2+} 发生配位生成了不溶于水的 SrCO_3 ^[37],从而使 Sr^{2+} 沉降了下来。为了验证猜想,设置了一

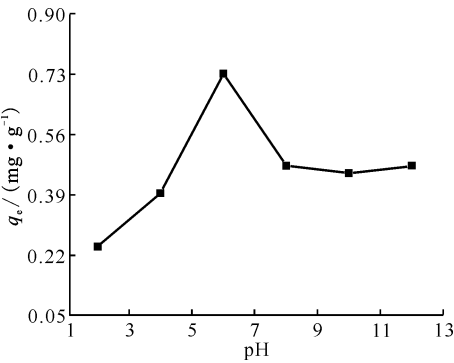
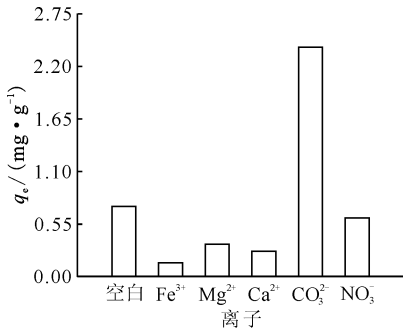


图 8 pH 对阳江花岗岩吸附 Sr^{2+} 的影响
Fig. 8 Influence of pH on Sr^{2+} adsorption on Yangjiang granite

个不含有阳江花岗岩的对照样品,测量其上清液 Sr^{2+} 浓度仅为初始浓度的 7.16%,证实了去除率是阳江花岗岩和 CO_3^{2-} 共同作用的结果。这和 $\text{Eu}(\text{III})$ 在北山花岗岩上的吸附有相似效应^[38]。



$\rho_0 = 25 \text{ mg/L}$, $C_{\text{ion}} = 0.01 \text{ mol/L}$, $t = 8 \text{ d}$,

固液比为 20 g/L , $V = 9 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7$

图9 阴阳离子对阳江花岗岩吸附 Sr^{2+} 的影响

Fig. 9 Influence of anion and cation on Sr^{2+} adsorption on Yangjiang granite

3 结 论

本研究通过各种表征手段研究了阳江花岗岩的物化性质,并通过静态吸附实验研究了接触时间、初始浓度、温度、 pH 和阴阳离子对阳江花岗岩吸附 Sr^{2+} 的影响,得到了如下结论。

(1) 阳江花岗岩是一种主要由硅氧化物构成的岩石,呈现不均匀的片状或层状结构;石英、钠长石、微斜长石和黑云母是阳江花岗岩的主要组成矿物,其矿物组成和氧化物含量和北山花岗岩均存在少许差异。吸附前后阳江花岗岩的形貌总体变化不大,仅表面变得粗糙。

(2) 阳江花岗岩对 Sr^{2+} 的吸附在 5 d 时达到平衡,更加符合准二级动力学方程,属于化学吸附。

(3) 阳江花岗岩对 Sr^{2+} 的吸附量随 Sr^{2+} 初始浓度升高而增加,直至趋于饱和,在 Sr^{2+} 初始质量浓度为 500 mg/L 时取得最大吸附量为 1.229 mg/g 。吸附过程与 Langmuir 等温吸附模型拟合效果更好,说明 Sr^{2+} 更多吸附在花岗岩的表面。和其他研究结果对比可知,阳江花岗岩吸附能力明显弱于膨润土等回填材料,不利于粉碎后作为回填材料使用。

(4) 升温可以促进阳江花岗岩的吸附,拟合热力学方程表明阳江花岗岩吸附 Sr^{2+} 是一种自发进行的吸热过程,说明核废物在处置过程中产生的衰变热可以在一定程度上促进阳江花岗岩对

Sr^{2+} 的吸附。

(5) 阳江花岗岩在中性条件下吸附效果更好,酸性和碱性均会抑制阳江花岗岩的吸附行为;地下水中共存的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 NO_3^- 均会抑制花岗岩对 Sr^{2+} 的吸附,其中 CO_3^{2-} 会和 Sr^{2+} 生成聚合物沉降下来而干扰吸附。因此含 Sr 的核废物应填埋在中性环境下,且处置过程中应该严格监测地下水的流向以确保处置库的安全。

上述研究可以补充阳江中低放核废物处置库的基础数据,相关数据可以用于后续迁移扩散模拟,可以为阳江中低放核废物处置库的安全评估提供一些参考。

参考文献:

- [1] Wu M C, Lee C P, Tsai S C, et al. Study on sorption and diffusion of Sr in crushed and intact basalt and granite investigated in through-diffusion experiments[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 304(1): 435-441.
- [2] 苏琳. $\text{Eu}(\text{III})$ 、 $\text{Th}(\text{IV})$ 和 $\text{Se}(\text{IV})$ 在北山花岗岩上的吸附研究[D]. 兰州:兰州大学,2016.
- [3] Min M, Luo X, Wang J, et al. Sorption behavior of $\text{U}(\text{VI})$, $^{234}\text{U}(\text{VI})$ and $^{238}\text{U}(\text{VI})$ onto fracture-filling clays in Beishan granite, Gansu: application to selecting the site of high-level radwaste repository in China[J]. Sci China Earth Sci, 2005, 48(10): 1649-1655.
- [4] 谢添,陈超,朱君,等. 铀、钚等在某岩土介质上的吸附及其动力学[J]. 核化学与放射化学,2021,43(4): 353-361.
- [5] 侯作贤,靳强,叶远虑,等. 放射性核素在花岗岩上的吸附行为[J]. 核化学与放射化学,2015,37(4): 207-214.
- [6] 陈宗元,张瑞,杨兴龙,等. $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 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.
- [7] Jin Q, Su L, Montavon G, et al. Surface complexation modeling of $\text{U}(\text{VI})$ adsorption on granite at ambient/elevated temperature: experimental and XPS study[J]. Chem Geol, 2016, 433: 81-91.
- [8] Tsai S C, Wang T H, Wei Y Y, et al. Kinetics of Cs adsorption/desorption on granite by a pseudo first order reaction model[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2008, 275(3): 555-562.
- [9] Wang T H, Li M H, Wei Y Y, et al. Desorption of cesium from granite under various aqueous conditions[J]. Appl Radiat Isot, 2010, 68(12): 2140-

- 2146.
- [10] 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.
- [11] 吴涵玉,赵晓岚,王威,等. 北山花岗岩与放射性铯相互作用的微观机制研究[J]. 中国科学: 化学, 2019,49(1):165-174.
- [12] 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.
- [13] Lee C P, Lan P L, Jan Y L, et al. Sorption of cesium on granite under aerobic and anaerobic conditions[J]. Radiochim Acta, 2006, 94(9-11): 679-682.
- [14] Jan Y L, Wang 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.
- [15] 贯鸿志,张振涛,苏锡光,等. Am 在花岗岩中的吸附行为[J]. 核化学与放射化学,2009,31(3):189-192.
- [16] Zou Y X, Chen T, Yuan G C, et al. Sorption of iodine on Beishan granite: effect of speciation and humic acid[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2018, 317(2): 722-730.
- [17] 党海军,侯小琳,刘文元,等. 花岗岩介质中 Sr,I 和 Pu 的扩散行为[J]. 核化学与放射化学,2014, 36(1):53-59.
- [18] 张英杰,于承泽. 放射性铯和铯在花岗岩上的吸附与阻滞[J]. 核科学与工程,1990,10(3):265-272.
- [19] 王青海,李晓红,顾义磊,等. 铯在砂岩和花岗岩中的分配系数及吸附机制研究[J]. 矿物岩石,2004, 24(2):30-34.
- [20] Qi H, Liu H T, Gao Y. Removal of Sr(Ⅱ) from aqueous solutions using polyacrylamide modified graphene oxide composites[J]. J Mol Liq, 2015, 208: 394-401.
- [21] Xu D H, Zuo R, Han K X, et al. Sorption of Sr in granite under typical colloidal action[J]. J Contam Hydrol, 2020, 233: 103659.
- [22] Li H, He B H, Li P, et al. Adsorption behaviors of Eu(Ⅲ) on granite: batch, electron probe micro-analysis and modeling studies[J]. Environ Earth Sci, 2019, 78(8): 1-9.
- [23] Wang Y H, Jiang Q, Cheng J F, et al. Synthesis and characterization of CTAB-modified bentonite composites for the removal of Cs⁺[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2021, 329(1): 451-461.
- [24] He J, Li Y, Su Y, et al. Influence of γ -irradiation and oxygen conditions on the diffusion of I-125 in crushed Beishan granite[J]. Appl Radiat Isot, 2020, 163: 109224.
- [25] 冯悦,李兵,廖家莉,等. 蛭石和蒙脱石对 Sr 的吸附性能[J]. 核化学与放射化学,2009,31(4):230-236.
- [26] 姚初清,戴耀东,罗威,等. 一维普鲁士蓝/硅藻土复合材料对 Cs⁺ 的吸附[J]. 核化学与放射化学,2020, 42(2):121-128.
- [27] Bao Y Y, Jiang C, Liu Y, et al. Investigation of the adsorption properties of U(VI) by sulfonic acid-functionalized carbon materials[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2021, 330(1): 225-235.
- [28] 罗雪梅,丁桑岚,冯启明,彭润土,累托石和沸石对 Sr²⁺ 的吸附性能研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2009(2):40-42.
- [29] 张寒,贺含毅,刘军,等. Eu(Ⅲ)在白云石上的吸附行为[J]. 核化学与放射化学,2021,43(5):418-425.
- [30] 王金明,易发成. 沸石对核素Sr²⁺ 的吸附性能的实验研究[J]. 中国矿业,2006,15(2):81-84.
- [31] 陈廷方,易发成,冯启明,等. 北川埃洛石黏土对 Sr,Co, Cs 的吸附性能研究[J]. 中国矿业,2011,20(3):74-77.
- [32] 余文婷,罗明标,张慧,等. BiCuSO 材料吸附放射性废液中的 U(VI)[J]. 核化学与放射化学,2020, 42(1):58-64.
- [33] Wang Z H, Wang Y F, Yao C, et al. Highly efficient removal of uranium(VI) from aqueous solution using the polyethyleneimine modified magnetic chitosan[J]. J Polym Environ, 2021, 30(3): 855-866.
- [34] Xu Z, Niu Z H, Tang Q F, et al. Adsorption characteristics of Eu(Ⅲ) on colloidal bentonite particles in aqueous solution: impact of colloid concentration, pH, foreign ions, and temperature[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2021, 330(3): 765-773.
- [35] Wu H Y, Lin S H, Cheng X, et al. Comparative study of strontium adsorption on muscovite, biotite and phlogopite[J]. J Environ Radioact, 2020, 225: 106446.
- [36] Mishra S P, Tiwari D, Prasad S K, et al. Inorganic particulates in removal of toxic heavy metal ions - part X: removal behavior of aluminum hydroxide for Hg(Ⅱ): a radiotracer study[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2007, 274(2): 257-263.
- [37] 黄力武,黄晖,李兵. 天青石矿石中碳酸铯的测定[J]. 四川化工,2006,5:34-37.
- [38] 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.