

ReO₄⁻ 和 Cs⁺ 在完整北山花岗岩中的迁移特性

王新宇^{1,2}, 刘龙成^{1,2}, 李咏梅^{2,3,*}, 李春光^{2,3}, 孟 硕^{1,2},
李小杰^{2,3}, 刘振中³, 谭凯旋³

1. 南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001;
2. 南华大学 放射性废物处理处置与数学模型研发中心, 湖南 衡阳 421001;
3. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001

摘要: 深地质处置是国内外普遍认可的高放废物处置方法。关键核素在处置库围岩介质中的迁移参数的获取是深地质处置安全评价的重要组成部分。本工作以北山新场地区的花岗岩为研究对象, 采用改进的电迁移装置研究了 Cs⁺ 和 ReO₄⁻ 在北山花岗岩中的扩散和吸附特性(在研究核素的迁移特性时, 铯常被用作铀的替代物), 获取不同电压条件下 Cs⁺ 和 ReO₄⁻ 在完整北山花岗岩中的穿透曲线。此外, 建立了基于一级吸附动力学的对流-弥散模型以更精确地解释实验数据。采用新模型估算的 ReO₄⁻ 和 Cs⁺ 在完整北山花岗岩中的有效扩散系数 D_m^e 分别为 $(4.68 \pm 0.15) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $(4.85 \pm 0.94) \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, 与文献报道的结果相近, 吸附分配系数 K_d 分别为 $(9.92 \pm 0.07) \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$ 和 $(5.52 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$, 表明铯在北山花岗岩上几乎不吸附。

关键词: 电迁移; 完整北山花岗岩; 核素; 扩散系数; 对流-弥散模型

中图分类号: TL942.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)05-0001-09

doi: 10.7538/hhx.2025.YX.2024040

Migration Properties of ReO₄⁻ and Cs⁺ in Intact Beishan Granites

WANG Xin-yu^{1,2}, LIU Long-cheng^{1,2}, LI Yong-mei^{2,3,*}, LI Chun-guang^{2,3}, MENG Shuo^{1,2},
LI Xiao-jie^{2,3}, LIU Zhen-zhong³, TAN Kai-xuan³

1. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. R & D and Modelling Center for Treatment and Disposal of Radioactive Waste,

University of South China, Hengyang 421001, China;

3. School of Resource Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China

Abstract: Deep geological disposal is a widely recognized method for the disposal of high-level radioactive waste both domestically and internationally. The acquisition of migration parameters for key nuclides in the host rock medium of disposal repositories is a crucial component of safety assessments for deep geological disposal. Traditional experimental methods suffer from drawbacks such as lengthy testing periods and the need to crush rock samples. The electro-migration method employed in this study enables ions to rapidly migrate toward the opposite direction of the electrodes under the influence of an electric field, allowing for the rapid acquisition of breakthrough curves for ions in intact granite, thereby effectively

收稿日期: 2024-04-29; 修订日期: 2024-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(52204139); 湖南省自然科学基金(No. 2023JJ40522); 湖南省教育厅优秀青年项目(No. 22B0430)

* 通信联系人: 李咏梅

addressing the shortcomings of traditional experimental methods. In the model processing, this study employs first-order kinetic adsorption advection-dispersion modeling. While considering the effects of electro-migration, electro-osmosis, and diffusion—three important mechanisms—the model also incorporates the influence of dynamic adsorption, resulting in more accurate experimental results. This study focuses on granite from the Beishan Xinchang region, using an improved electro-migration device to investigate the diffusion and adsorption characteristics of Cs^+ and ReO_4^- in Beishan granite (rhenium is often used as a substitute for technetium when studying the migration characteristics of nuclides). During the experiments, we utilized the $i-t$ mode of the electrochemical workstation to precisely control the voltage applied to the rock samples (± 0.001 V) and continuously recorded the current flowing through the apparatus. The electrolyte solutions in the anode and cathode chambers were pumped to an external container via a peristaltic pump for mixing, then added dropwise to the cathode and anode chambers, respectively, to prevent short circuits and overflow in the device. We added a small amount of sodium bicarbonate to the background solution to provide HCO_3^- and CO_3^{2-} ion buffers, maintaining the stability of the pH gradient in the background solution and adjusting its pH to weakly alkaline (pH=7.8) to simulate the actual groundwater environment of Beishan. We used the electro-migration method to obtain the penetration curves of Cs^+ and ReO_4^- in intact Beishan granite under different voltage conditions. First-order kinetic adsorption advection-dispersion modeling was employed to more accurately interpret the experimental data. Using the new model, the effective diffusion coefficients D_m^e of ReO_4^- and Cs^+ in intact Beishan granite under the absence of an electric field were estimated to be $(4.68 \pm 0.15) \times 10^{-13}$ m²/s and $(4.85 \pm 0.94) \times 10^{-14}$ m²/s, which are consistent with previously reported results. The adsorption distribution coefficients (K_d) were $(9.92 \pm 0.07) \times 10^{-7}$ m³/kg and $(5.52 \pm 0.2) \times 10^{-5}$ m³/kg, respectively, indicating that rhenium is barely adsorbed on Beishan granite.

Key words: electromigration; intact Beishan granite; nuclides; diffusion coefficient; convection-dispersion model

基于多重屏障概念的深地质处置是高放废物安全处置的最有效方法^[1]。多重屏障系统通常由工程屏障(如包装容器、缓冲材料和回填材料)和天然屏障(围岩)组成,以将放射性废物与生物圈有效隔离^[2]。为确保深地质处置的安全性和可靠性,需要对处置库进行安全评价^[3]。围岩是高放废物处置库的最后一道屏障,因而获取核素在围岩中的迁移参数(即有效扩散系数和分配系数)是高放废物处置库安全评估的一个重要内容。

为了获取放射性核素在围岩中的迁移参数,学者们开展了大量研究。但是,传统的扩散池法^[4-5]的实验周期较长,通常需要几个月甚至一年左右的时间,而批式吸附法^[6-7]、柱实验法^[8-9]需要破碎岩石样品,导致岩石的孔隙结构发生很大变化,并增大了岩石样品与核素接触的面积,其结果是获得的吸附分配系数并不能准确反映核素在完整岩石介质中的吸附特性。为克服这些方法的不足,部分学者尝试将电迁移技术应用到核

素迁移的研究中。电迁移法可以使核素在电迁移、电渗透以及弥散的作用下快速向电荷相反的电极移动^[10],与传统的扩散实验相比,可以将实验时间缩短至数天^[11],同时,该方法还可以评估核素在完整岩石样品中的吸附分配系数。

Hanumantha等^[12]利用电迁移装置测试了不同电场强度对 Sr^{2+} 在白垩和砂岩样品中的扩散行为的影响,发现通过施加电场可以快速获得核素在完整岩石样品中的迁移参数。André等^[13]采用改进的电迁移装置获得了完整花岗岩中 I^- 和 Cs^+ 的迁移参数。然而,他们采用的装置仍存在一些不足,例如,随着实验的进行,岩石样品两端的电压无法保持稳定,此外,实验过程中背景电解质的pH值也会发生变化。为了解决这些问题,Li等^[14-15]优化了André等^[13]的实验装置,引入电化学工作站以保持岩石样品上的电压恒定,此外,在背景电解质中加入了少量碳酸氢钠,以避免其pH值的变化。Li等^[14-15]进行了阴离子示踪剂 I^- 、

SeO_3^{2-} 和阳离子示踪剂 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cs^+ 在完整的 Grimsel 花岗岩中的电迁移实验, 并采用基于线性吸附的对流-弥散模型^[16] 分析实验数据。结果表明, Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cs^+ 的分配系数与扩散实验估计的分配系数存在较大差异。其原因是实验中使用的电压过高, 使得这些中强吸附性核素离子还未达到吸附平衡就已经穿透岩石, 然而, 基于线性吸附的对流-弥散模型假定这些核素已达到线性吸附平衡。因此, 有必要在传统的对流-弥散模型中考虑离子在花岗岩中的动态吸附过程, 以更合理地解释核素的电迁移实验数据。

甘肃北山花岗岩地区是我国高放废物处置库的重要预选区。本工作拟选择稳定元素 $\text{Re}(\text{VII})$ (代替 $^{99}\text{Tc}(\text{VII})$)^[17] 和 $\text{Cs}(\text{I})$ (代替 $^{135}\text{Cs}(\text{I})$) 作为关键核素的替代物, 应用电迁移法研究 $\text{Re}(\text{VII})$ 和 $\text{Cs}(\text{I})$ 在完整北山花岗岩中的迁移特性, 建立基于一级吸附动力学的对流-弥散模型以更准确地分析电迁移试验数据, 以获取 $\text{Re}(\text{VII})$ 和 $\text{Cs}(\text{I})$ 的吸附分配系数和有效扩散系数。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环氧树脂, 乐泰公司, 5 min 后干燥, 24 h 后完全固化。

高铼酸铵(纯度 99.99%)、氯化铯(纯度 99.99%)、溴化钠(纯度 99.99%)、氯化钠(纯度 99.5%), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 碳酸氢钠(纯度 99.7%), 分析纯, 安耐吉化学有限公司。

X 射线衍射粉末衍射仪(XRD), 德国布鲁克 AXS 公司; 能量色散 X 射线能谱仪(EDS), 荷兰飞纳; NEXION350X 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS), Agilen; 离子色谱仪, 安徽皖仪; Avio 220 Max 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), 珀金埃尔默仪器有限公司。

1.2 岩石样品

实验所用的花岗岩样品取自于甘肃省北山新场地区, 岩样长度为 1.5 cm, 直径为 63.5 mm。北山花岗岩样品的矿物成分采用 X 射线衍射粉末衍射仪分析, 扫描角度为 $3^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$; 化学成分采用 EDS 分析。岩石样本的孔隙率采用干燥法测定, 其值为 0.35%。

实验前, 采用环氧树脂将岩石样品与圆形卡环(其内径与岩样的直径相同)紧密粘合在一起,

以确保所有示踪离子只能通过岩石样品的孔隙迁移。待环氧树脂凝固后, 将带卡环的岩石样品放入真空饱水机, 抽真空 12 h, 然后加入背景电解质溶液(0.1 mol/L 氯化钠溶液和 0.001 mol/L 碳酸氢钠溶液)浸没岩石, 静置 2 d, 使样品完全饱和。另外, 选取两块长度为 1.5 cm 的花岗岩岩样作为过滤器, 其矿物成分与电迁移实验中所使用花岗岩样品的成分相近。采用相同的方法将这两块岩样与卡环粘合。

1.3 电迁移实验方法

本研究沿用 Li 等^[14] 改进的实验方法, 其原理图示于图 1。实验装置由强度较好且透明的有机玻璃制成。组装好实验装置之后, 向 4 个腔室注入背景电解质溶液, 并在岩石样品上施加 2 V 电压, 使装置试运行两周。通过测试发现在装置通电运行期间, 源腔室与接收腔室之间的电压变化维持在 $\pm 0.001 \text{ V}$, 在可接受的变化范围内。四个腔室背景溶液的 pH 稳定在 7.6 左右, 此外, 装置未出现渗水漏水情况, 蠕动泵能正常泵送溶液(流速为 $30 \mu\text{L}/\text{min}$)。预实验结束时, 采用 ICP-MS 对四个腔室的溶液成分进行分析, 发现四个腔室的溶液中 Ti 的最大质量浓度为 $1.25 \mu\text{g}/\text{L}$, Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cs^+ 和 ReO_4^- 的浓度低于仪器的检测限, Ca^{2+} 的最大质量浓度为 $690 \mu\text{g}/\text{L}$, Mg^{2+} 的最大质量浓度为 $192 \mu\text{g}/\text{L}$ 。这表明施加 2 V 电压对背景电解质溶液成分的影响几乎可以忽略。

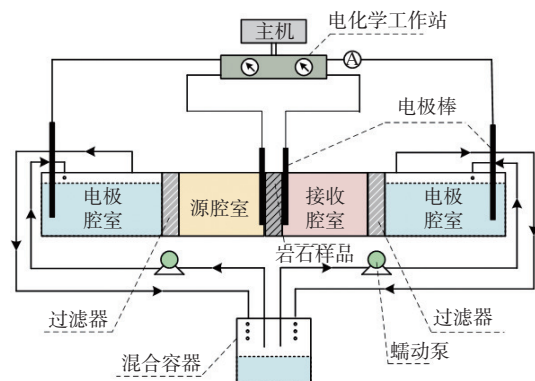


图 1 电迁移实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electromigration device

对装置测试完成之后, 首先以 Br^- 为示踪剂开展电迁移实验(岩石样品两端所施加的电压为 1 V), 观察其穿透曲线的情况以检验实验装置的密封性。然后, 探究不同电压条件下 ReO_4^- 和 Cs^+

在完整北山花岗岩中的迁移特性。具体步骤为,将背景电解质溶液注入装置各腔室中,随后,在源腔室加入示踪剂(高铼酸铵/氯化铯),使其浓度为 0.01 mol/L,同时,在接收腔室加入 0.01 mol/L 的氯化钠溶液以平衡接收腔室的离子强度。通过电化学工作站在岩石样品两端施加恒定的电压, ReO_4^- 的电迁移实验中施加的电压为 0.6、0.8、1.0 V(对应的电场强度为 40.00、53.33、66.67 V/m),考虑到 Cs^+ 在岩石中的吸附性较强, Cs^+ 的电迁移实验中施加的电压为 1.0、1.5、2.0 V(对应的电场强度为 66.70、100.00、133.33 V/m)。将蠕动泵的流速设置为 30 $\mu\text{L}/\text{min}$,保证两电极腔室溶液混合后以滴式加入的方式分别加入阴极室和阳极室,以避免装置短路。背景电解质溶液为 0.1 mol/L 氯化钠和 0.001 mol/L 碳酸氢钠的混合溶液,其中,碳酸氢钠主要用于提供 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 离子缓冲对,以维持背景液的 pH 值在 7.6 左右。

实验开始时,从源腔室取 3 mL 样品,确定示踪剂的初始浓度,取样后在源腔室中加入等量的背景电解质溶液。之后,每隔一定时间在接收腔室取 3 mL 样品用于浓度测定(Br^- 和 ReO_4^- 的间隔时间为 2~3 h, Cs^+ 的间隔时间为 6 h),取样前用机械搅拌器搅拌 3 min,使溶液混合均匀。为保持溶液体积和液体压力稳定,取样后加入等量的背景电解质溶液。

实验中 Br^- 的浓度采用离子色谱仪测定, Cs^+ 和 ReO_4^- 的浓度由 ICP-OES 测定(仪器对 Cs^+ 和 ReO_4^- 的检测限分别为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 6 $\mu\text{g}/\text{L}$)。

1.4 数据分析方法

通过测定不同时刻接收腔室溶液中的示踪剂浓度,可获得示踪离子的穿透曲线。传统的理想栓流模型^[13]处理实验数据时仅对突破曲线后期的数据进行分析,忽略了弥散的作用,因而得到的数据不可靠,仅能用来对核素的迁移参数进行粗略的估算。Meng 等^[16]建立的基于线性吸附的对流-弥散模型虽然考虑了电渗透和弥散的作用,但是假设离子在迁移过程中达到了线性吸附平衡。然而,在电迁移实验中,由于电场的影响,一些核素离子在岩石中的吸附并未达到线性吸附平衡。为此,引入了一级动力学吸附速率系数,开发了基于一级吸附动力学的对流-弥散模型,在

充分考虑电迁移、电渗透、弥散等主要迁移机制的基础之上,重点强调了动态吸附对于迁移过程的影响。其基于质量守恒原理的连续性方程为:

$$\varepsilon_{\text{TS}} \frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial N^e}{\partial x} - \rho \frac{\partial c_m}{\partial t} \quad (1)$$

式中: $c(x, t)$ 为岩石样品中 t 时刻、 x 处的示踪离子液相浓度; c_m 为岩石样品中相应时刻相应位置处的示踪离子吸附相浓度; ρ 为岩石样品的干密度; ε_{TS} 为岩石样品的孔隙率; N^e 为有效质量通量,由对流项和弥散项两部分组成,即:

$$N^e = v_c^e c - D^e \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

式中: v_c^e 为有效对流速度; D^e 为有效弥散系数。

D^e 可采用以下公式计算:

$$D^e = \alpha v_c^e + D_m^e \quad (3)$$

式中: α 是弥散长度, D_m^e 是有效扩散系数。

根据 Meng 等^[16]对有效对流速度的分析,可将 v_c^e 表示为:

$$v_c^e = (\mu_{\text{em}} + \mu_{\text{eo}})E \quad (4)$$

式中: μ_{em} 为离子迁移率; μ_{eo} 为电渗迁移率; E 为电场强度。

整合式(3)、(4)可得:

$$D^e = \alpha(\mu_{\text{em}} + \mu_{\text{eo}})E + D_m^e \quad (5)$$

由式(5)可见,有效弥散系数 D^e 与电场强度 E 存在线性关系。当 $E=0$ 时, $D_m^e = D^e$ 。因此,通过线性回归方法拟合 D^e - E 散点图,得到的截距可直接给出有效扩散系数 D_m^e 的均值。由式(5)还可以计算出每个电压下示踪离子的有效扩散系数,求出有效扩散系数的标准方差。

此外,为描述吸附相浓度 c_m 随时间的动态变化,采用一级可逆动力学反应来刻画示踪离子的吸附过程,即:

$$\rho \frac{\partial c_m}{\partial t} = \beta \left(c - \frac{c_m}{K_d} \right) \quad (6)$$

式中: β 为一级动力学吸附速率系数; $\frac{\beta}{K_d}$ 表示一级动力学解吸附速率系数,其中 K_d 为分配系数。

当 $\beta \rightarrow \infty$ 时,式(6)可以简化为:

$$K_d = \frac{c}{c_m} \quad (7)$$

对于所考虑的电迁移实验,式(1)在拉普拉斯域中的解为

$$\bar{c}_R = - \frac{\frac{P \times \text{csch}(P)}{\text{Pe}}}{\left[\frac{1}{2} + \beta_L S + \frac{P \times \text{coth}(P)}{\text{Pe}} \right] \left[\frac{1}{2} - \beta_R S - \frac{P \times \text{coth}(P)}{\text{Pe}} \right] + \left[\frac{S \times \text{csch}(P)}{\text{Pe}} \right]^2} \exp\left(\frac{\text{Pe}}{2}\right) \beta_L c_0 \quad (8)$$

式中: c_0 为示踪离子在源腔室中的初始浓度; s 为拉普拉斯变量; Pe 为 Péclet 常数; β_L 和 β_R 分别为源腔室和接收腔室的弛豫时间, P 在文献 [18] 中给出了定义。

利用 de Hoog 算法 [19], 将式 (8) 进行反拉普拉斯变换, 即可得到时域内接收腔室的示踪离子浓度 c_R :

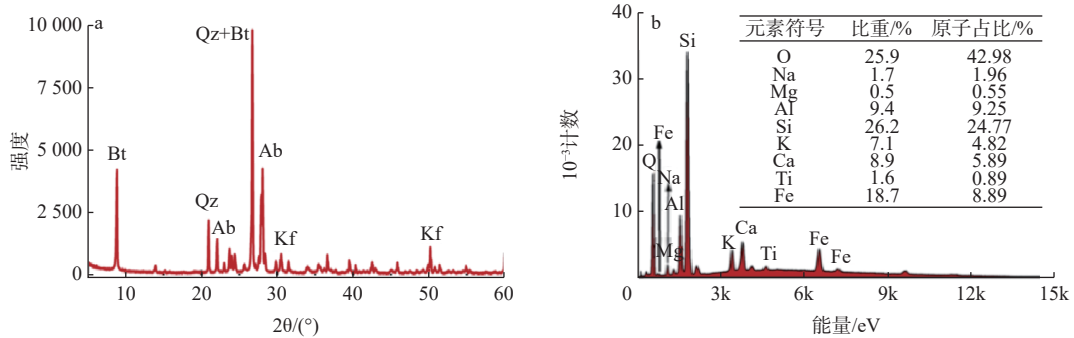
$$c_R = f(v_c^e, D^e, \beta, K_d, c_0, t) \quad (9)$$

该方程表明, 可以应用非线性最小二乘法将 c_R 的数值解对实测示踪离子的穿透曲线进行拟合, 在给出合理的边界条件后 [18], 就可以评估不同电场强度下的 v_c^e 、 D^e 、 β 和 K_d 值。

2 结果与讨论

2.1 北山花岗岩样品特征

基于 ICDD 数据库进行物相鉴定, 采用 Jade 6.5 的参考强度比 (RIR) 值对 XRD 数据进行半定量分析。北山花岗岩的典型粉末 XRD 图谱示于图 2(a)。如图 2(a) 所示, 该花岗岩的主要矿物成分为黑云母、钠长石、钾长石、石英。其中, 黑云母表面带负电荷, 且比表面积相比其他矿物更大, 对 Cs^+ 有较强的吸附能力 [20]。EDS 的测试结果示于图 2(b)。从图 2(b) 可见, 北山花岗岩的化学元素主要包括 O、Fe、Ca、Mg、Al、Si、K, 与 XRD 的分析结果一致。



Bt: 黑云母; Qz: 石英; Ab: 钠长石; Kf: 钾长石 (a)——XRD 图谱, (b)——EDS 分析结果

图 2 岩样表征结果

Fig. 2 Rock sample characterization results

2.2 电迁移装置密封性测试

Br^- 的穿透曲线示于图 3。如图 3 所示, 在示踪离子穿透之前, 接收腔室内的 Br^- 浓度保持在本底水平; 示踪离子穿透后, 接收腔室的示踪离子

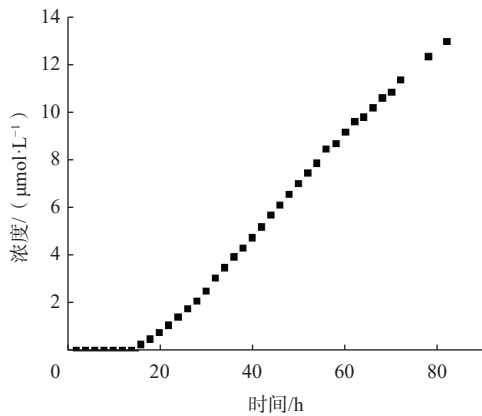


图 3 1 V 电压下 Br^- 的突破曲线

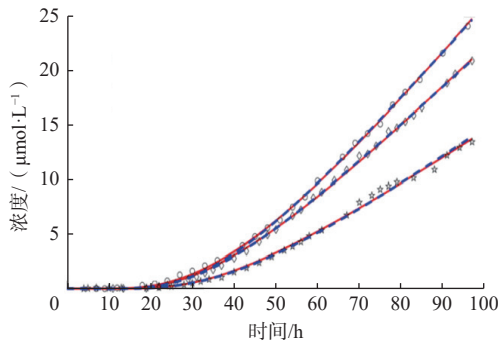
Fig. 3 Breakthrough curve of Br^- at 1 V voltage

浓度随时间逐渐增加。这表明电迁移实验装置密封性良好, 且示踪离子只在岩石样品的孔隙中迁移。

2.3 ReO_4^- 的电迁移实验

针对所获得的 ReO_4^- 系列实验数据, 应用基于一级吸附动力学的对流-弥散模型和基于线性吸附的对流-弥散模型来拟合不同电压下 ReO_4^- 的穿透曲线, 其结果示于图 4。其中, 基于一级吸附动力学的对流-弥散模型所得的关键参数列于表 1。

ReO_4^- 在完整北山花岗岩中的穿透时间可以由穿透曲线后半部分反向延长与横坐标的截距确定 [14], 由图 4 可见, 随着施加电压的减小, 突破时间逐渐增加。在较强的电场作用下, ReO_4^- 的有效对流速度更大 (表 1), 可以更快地穿透岩石介质。施加电压可加快 ReO_4^- 在完整岩石介质中的迁移, 缩短实验周期, 只需要大约 4 d 即可完成一次穿透实验。在穿透时间附近, 每条穿透曲线都



实线和虚线分别为基于一级吸附动力学的对流-弥散模型和基于线性吸附平衡的对流-弥散模型的曲线拟合结果电压,

V: ○——1.0, ◇——0.8, ☆——0.6

图4 不同电压条件下 ReO_4^- 的穿透曲线
Fig. 4 Penetration curves of ReO_4^- under different voltage conditions

表1 采用基于一级吸附动力学的对流-弥散模型拟合 ReO_4^- 的穿透曲线得到的关键参数

Table 1 Key parameters obtained by fitting the penetration curve of ReO_4^- using first-order kinetic adsorption advection-dispersion modeling

$E/(\text{V}\cdot\text{m}^{-1})$	β/d^{-1}	$v_c/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$K_d/(\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})$	$D^e/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$
40.00	2.85×10^{-5}	5.69×10^{-12}	9.99×10^{-7}	7.10×10^{-13}
53.33	1.11×10^{-4}	7.58×10^{-12}	9.83×10^{-7}	8.24×10^{-13}
66.67	3.45×10^{-4}	8.99×10^{-12}	9.94×10^{-7}	8.79×10^{-13}

存在一定的曲率,这表明弥散作用在 ReO_4^- 的迁移过程中起着不可忽视的作用。

首先对表1中的 D^e-E 数据对进行分析,随后,应用1.4节所述的数据分析方法对 D_m^e 及 K_d 进行评估。 D^e 、 D_m^e 以及 K_d 与电场强度的关系示于图5。从图5(a)可以发现,有效弥散系数 D^e 与电

场强度 E 存在明显的线性关系($r^2=0.997$),而图5(b)显示每组电压下的 D_m^e 及 K_d 与电场强度 E 没有明显的关联关系。应用基于吸附动力学的对流-弥散模型计算得到去除电场作用时 D_m^e 在完整北山花岗岩中的有效扩散系数为 $(4.68\pm 0.15)\times 10^{-13}\text{ m}^2/\text{s}$,与文献[21]报道的 ^{99}Tc 在花岗岩中的扩散系数范围一致。

通过计算平均值的方法得到去除电场作用时 ReO_4^- 的 K_d 值为 $(9.92\pm 0.07)\times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{kg}$ 。 K_d 在 $10^{-7}\text{ m}^3/\text{kg}$ 的量级上表明 ReO_4^- 在北山花岗岩上的吸附性非常弱。这与通常认为的 $K_d\approx 0$ 的结果一致[22-23]。尽管拟合得到的 β 值仅在 $10^{-5}\sim 10^{-4}\text{ d}^{-1}$ 之间变化,如表1所示,本课题组发现基于一级吸附动力学的对流-弥散模型的拟合结果与基于线性吸附平衡的对流-弥散模型(即强迫 $\beta\rightarrow\infty$)的拟合结果并没有明显差别(图4)。这一方面表明,对于 ReO_4^- ,传统的对流-弥散模型假设离子在岩石介质中达到线性吸附平衡是合理的。另一方面表明, β 值在 $10^{-5}/\text{d}$ 量级以上就已经足够大了,以至于可以粗略地判定 ReO_4^- 在岩石中的吸附过程达到了线性吸附平衡。

2.4 Cs^+ 的电迁移实验

同样,针对 Cs^+ 的电迁移实验数据,也采用基于一级吸附动力学的对流-弥散模型和基于线性吸附的对流-弥散模型拟合不同电场强度条件下 Cs^+ 的穿透曲线,其结果示于图6。基于一级吸附动力学的对流-弥散模型拟合 Cs^+ 的穿透曲线所得的关键参数列于表2。

采用类似 ReO_4^- 的数据分析方法得到去除电场作用时 Cs^+ 在完整北山花岗岩中的有效扩散系

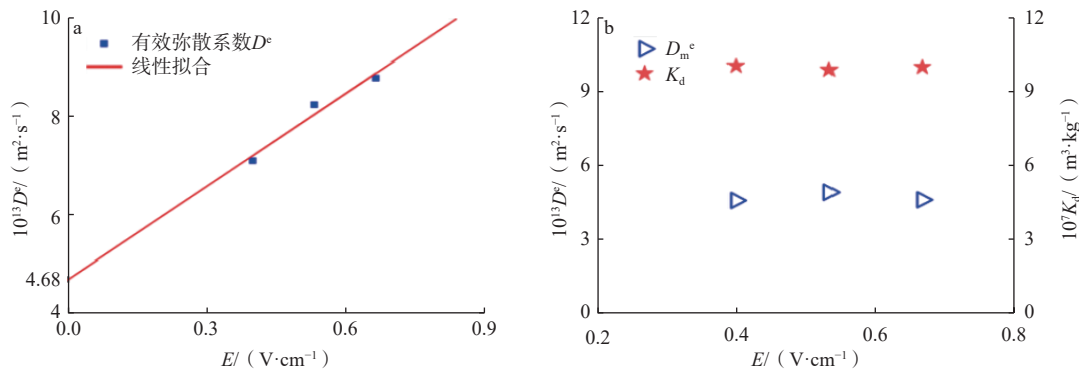
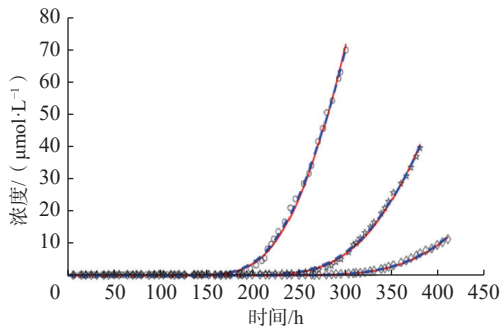


图5 基于一级吸附动力学的对流-弥散模型得到不同电场强度下 ReO_4^- 的 D^e (a)、 D_m^e 、 K_d (b)与电场强度的关系

Fig. 5 First-order kinetic adsorption advection-dispersion modeling, the relationships between D^e (a), D_m^e , K_d (b) of ReO_4^- and electric field strength under different electric field strengths were obtained



实线和虚线分别为基于一级吸附动力学的对流-弥散模型和基于线性吸附的对流-弥散模型的拟合曲线电压,
V: ○—2.0, ☆—1.5, ◇—1.0

图6 不同电压条件下 Cs^+ 的穿透曲线

Fig. 6 Penetration curves of Cs^+ under different voltage conditions

表2 采用基于一级吸附动力学的对流-弥散模型拟合 Cs^+ 的突破曲线得到相关参数

Table 2 Relevant parameters of breakthrough curve of Cs^+ used by first-order kinetic adsorption advection-dispersion modeling

$E/(\text{V}\cdot\text{m}^{-1})$	β/d^{-1}	$v_e^0/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$K_d/(\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})$	$D^e/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$
66.67	5.183	1.79×10^{-11}	5.26×10^{-5}	4.76×10^{-13}
100.00	5.038	2.47×10^{-11}	5.76×10^{-5}	6.67×10^{-13}
133.33	4.513	3.67×10^{-11}	5.54×10^{-5}	8.97×10^{-13}

数为 $(4.85\pm 0.94)\times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, 与李遥等^[24] 报道的 ^{137}Cs 在北山新场地区花岗岩中的扩散系数 ($9\times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$) 较接近。同时, 得到 Cs^+ 的 K_d 值为 $(5.52\pm 0.2)\times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$, 比 Puukko 等^[25] 采用电迁移法得到的 Cs^+ 在花岗岩中的 K_d 值小 1~2 个数量级, 这可能是由于不同实验所用的花岗岩矿物成分不同造成的^[26]。

2.5 讨论

将新模型与基于线性吸附平衡的对流-弥散模型拟合得到的迁移参数列于表3。对比表3数据发现, 两个模型在分析 ReO_4^- 的电迁移实验数据时得到的迁移参数相近, 且与文献^[21, 23] 报道的 ^{99}Tc 的迁移参数范围一致。这表明在分析 ReO_4^- 的电迁移实验数据时, 基于一级吸附动力学的对流-弥散模型可以得到较可靠的迁移参数, 且基于线性吸附的对流-弥散模型假设 ReO_4^- 在岩石介质中达到吸附平衡是合理的。但是, 基于一级吸附动力学的对流-弥散模型考虑了核素离子的动态吸附过程, 因此, 其得到的 ReO_4^- 的迁移参数

更加符合实际情况。两个模型估算的 Cs^+ 的有效扩散系数均与文献^[24] 报道的结果相近, 但 Cs^+ 在完整北山花岗岩中的分配系数比采用传统试验方法获得的结果^[27] 偏小。本课题组发现完成一组电压的迁移实验之后, 岩石样品中残留有少量的 Cs^+ , 导致接收腔室的 Cs^+ 浓度很难降低到本底值。虽然数据分析过程中扣除了每组实验前接收腔室的残余 Cs^+ 浓度, 但是两个模型均设置接收腔室的初始浓度为 0, 且岩石样品中初始 Cs^+ 浓度为 0, 这与电迁移实验的实际情况不一致, 因而所得到的 Cs^+ 在北山花岗岩中的分配系数偏小。

表3 不同模型得到的去除电场作用下 ReO_4^- 和 Cs^+ 在完整花岗岩中的迁移参数

Table 3 Migration parameters of ReO_4^- and Cs^+ in intact granite under the removal electric field obtained from different models

模型	ReO_4^-		Cs^+	
	$10^{13}D_m^e/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$10^7K_d/(\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})$	$10^{14}D_m^e/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$10^5K_d/(\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})$
线性吸附平衡	5.01 ± 0.02	0	5.20 ± 0.72	5.24 ± 0.09
一级吸附动力学	4.68 ± 0.15	9.92 ± 0.07	4.85 ± 0.94	5.52 ± 0.2
文献值	$1.52\sim 9.43^{[21]}$	$\approx 0^{[23]}$	$9^{[24]}$	$100\sim 1000^{[27]}$

此外, 从表3中可以发现, ReO_4^- 的有效扩散系数比 Cs^+ 的有效扩散系数大了一个数量级, 这与两种离子在水溶液中的分子扩散系数分布规律不一致有关。在无限稀释条件下, ReO_4^- 的扩散系数为 $1.46\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[28], Cs^+ 的扩散系数为 $2.056\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[15], ReO_4^- 和 Cs^+ 在花岗岩中有效扩散系数的差异可能是由于 Cs^+ 在岩石上的吸附行为对其有效扩散系数产生了一定的影响。

电迁移法可以快速获取核素在完整花岗岩中的迁移参数, 但是, 目前对于中强吸附性核素还存在一些问题, 比如, 岩石样品中核素离子的残留、接收腔室溶液中离子的初始浓度不为 0。对于以上问题, 可采用集合卡尔曼滤波算法对基于吸附动力学的对流-弥散模型进行优化, 以更准确地解释中强吸附性核素在完整花岗岩中的电迁移实验数据。因此, 还需要进一步开展相关研究以提高电迁移法获取核素迁移参数的准确性。

3 结论

采用电迁移法研究了 ReO_4^- 和 Cs^+ 在完整北山

花岗岩中的迁移特性,获得了不同电压条件下 ReO_4^- 和 Cs^+ 在完整北山花岗岩中的穿透曲线。应用本工作建立的基于吸附动力学的对流-弥散模型拟合穿透曲线得到去除电场作用时 ReO_4^- 和 Cs^+ 在完整北山花岗岩中的有效扩散系数 D_m^e 分别为 $(4.68 \pm 0.15) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $(4.85 \pm 0.94) \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, 分配系数 K_d 分别为 $(9.92 \pm 0.07) \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$ 和 $(5.52 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。应用基于线性吸附平衡的对流-弥散模型估算的 ReO_4^- 和 Cs^+ 在完整北山花岗岩中的有效扩散系数分别为 $(5.01 \pm 0.02) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $(5.20 \pm 0.72) \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, 分配系数分别为 $0 \text{ m}^3/\text{kg}$ 和 $(5.24 \pm 0.09) \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。两个模型估算的 ReO_4^- 的 D_m^e 和 K_d 以及 Cs^+ 的 D_m^e 均与文献报道的结果一致,但所估算的 Cs^+ 的 K_d 与传统实验得到的结果存在一定差异。本工作是电迁移法获取核素迁移参数的初步探索,未来还需要开展更多的研究以论证电迁移法是否能够用于获取核素在高放废物处置库环境条件下的迁移参数。

参考文献:

- [1] Boyle C H, Meguid S A. Mechanical performance of integrally bonded copper coatings for the long term disposal of used nuclear fuel[J]. *Nucl Eng Des*, 2015, 293: 403-412.
- [2] 方升,刘龙成,周舵,等.电场加速法用于核素迁移参数的获取研究进展[J].原子能科学技术,2022,56(4):601-610.
- [3] 王驹,徐国庆,金远新.论高放废物地质处置库围岩[J].世界核地质科学,2006,23(4):222-231.
- [4] 陈涛,田文宇,孙茂,等. ^{125}I 在甘肃北山深部花岗岩中的吸附扩散模型[J].第二届废物地下处置学术研讨会论文集,2008:354-362.
- [5] Lu C J, Liu C L, Chen T, et al. Determination of the effective diffusion coefficient for $^{125}\text{I}^-$ in Beishan granite[J]. *Radiochim Acta*, 96(2): 111-117.
- [6] 靳强,陈宗元,郭治军,等.Eu(III) 和 Am(III) 在北山花岗岩上的吸附机理研究[C]//第二届全国核化学与放射化学青年学术研讨会论文集摘要集.北京:中国核学会核化学与放射化学分会,2013:120.
- [7] 刘志. ^{237}Np 在北山花岗岩上的吸附研究[D].兰州:兰州大学,2014.
- [8] 葛孟团.胡敏酸和针铁矿胶体对 U(VI) 在饱和花岗岩颗粒柱中运移的影响研究[D].兰州:兰州大学,2019.
- [9] Zhang Z, Gao C, Sun Y, et al. Co-transport of U(VI) and bentonite colloids: influence of colloidal gibbsite[J]. *Appl Clay Sci*, 2021, 205: 106033.
- [10] Maes N, Moors H, Dierckx A, et al. The assessment of electromigration as a new technique to study diffusion of radionuclides in clayey soils[J]. *J Contam Hydrol*, 1999, 36(3-4): 231-247.
- [11] Löfgren M, Neretnieks I. Through-electromigration: a new method of investigating pore connectivity and obtaining formation factors[J]. *J Contam Hydrol*, 2006, 87(3-4): 237-252.
- [12] Hanumantha Rao B, Dalinaidu A, Singh D N. Accelerated diffusion test on the intact rock mass[J]. *J Test Eval*, 2007, 35(2): 111-117.
- [13] André M, Malmström M E, Neretnieks I. Determination of sorption properties of intact rock samples: New methods based on electromigration[J]. *J Contam Hydrol*, 2009, 103(3-4): 71-81.
- [14] Li X, Meng S, Puhakka E, et al. A modification of the electromigration device and modelling methods for diffusion and sorption studies of radionuclides in intact crystalline rocks[J]. *J Contam Hydrol*, 2020, 231: 103585.
- [15] Li X, Sammaljärvi J, Meng S, et al. Diffusion and sorption studies of Cs, Sr and Co in intact crystalline rock[J]. *Minerals*, 2022, 12(2): 231.
- [16] Meng S, Li X, Siitari-Kauppi M, et al. Development and application of an advection-dispersion model for data analysis of electromigration experiments with intact rock cores[J]. *J Contam Hydrol*, 2020, 231: 103618.
- [17] Kim E, Boulègue J. Chemistry of rhenium as an analogue of technetium: experimental studies of the dissolution of rhenium oxides in aqueous solutions[J]. *Radiochim Acta*, 2003, 91(4): 211-216.
- [18] 李小杰,谭凯旋,刘龙成,等.花岗岩中放射性核素电迁移实验的多重耦合数学模型[J].核化学与放射化学,2025, 47(3):267-275.
- [19] de Hoog F R, Knight J H, Stokes A N. An improved method for numerical inversion of Laplace transforms[J]. *SIAM J Sci Stat Comput*, 1982, 3(3): 357-366.
- [20] Kwon S, Seoung D, Jung E, et al. Eco-friendly natural mineral biotite as a cesium adsorbent: Utilizing low-concentration acid and hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 2024, 353: 141510.
- [21] Liu D J, Fan X H, Yao J. Diffusion of ^{99}Tc in granite under aerobic and anoxic conditions[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2006, 268(3): 481-484.
- [22] 王旭东.中低放废物的近地表处置(三)[J].辐射防护通讯,1997,17(4):21-41.
- [23] Allard B, Ittner T, Torstenfelt B. Migration of trace elements into water-exposed natural fissure surfaces of granitic rock[J]. *Chem Geol*, 1985, 49(1-3): 31-42.

- [24] 李遥,周舵,陈曦,等. ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 在北山花岗岩中吸附和扩散探究[J]. 世界核地质科学, 2023, 40(S1): 631-636.
- [25] Puukko E, Lehto J, Lindberg A, et al. Electromigration experiments for studying transport parameters and sorption of cesium and strontium on intact crystalline rock[J]. *J Contam Hydrol*, 2018, 217: 1-7.
- [26] Lehto J, Puukko E, Lindberg A, et al. Batch sorption experiments of cesium and strontium on crushed rock and biotite for the estimation of distribution coefficients on intact crystalline rock[J]. *Heliyon*, 2019, 5(8): e02296.
- [27] Soler J M, Landa J, Havlova V, et al. Comparative modeling of an *in situ* diffusion experiment in granite at the Grimsel Test Site[J]. *J Contam Hydrol*, 2015, 179: 89-101.
- [28] Vanysek P. Ionic conductivity and diffusion at infinite dilution[M]//CRC hand book of chemistry and physics, US: CRC Press, 1993: 5-92.