

文章编号 :0253-9950(2003)04-0204-06

# $^{99}\text{TcO}_4^-$ , HTO 在花岗岩中的扩散研究

刘春立,王祥云,高宏成,温瑞媛

北京大学 化学与分子工程学院 应用化学系,北京 100871

**摘要:**采用实验室模拟方法研究了 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 和 HTO 在某花岗岩中的扩散行为,获得了扩散系数。并对 $^{99}\text{TcO}_4^-$ , HTO 以及文献中报道的一些弱吸附性放射性物种在花岗岩中的扩散系数与分子量的关系进行了初步分析。分析表明,在花岗岩中, $^{99}\text{TcO}_4^-$ , HTO,  $^{125}\text{I}^-$ ,  $^{36}\text{Cl}^-$  等弱吸附性放射性物种的扩散系数与相应物种的分子量的平方根近似成反比关系。

**关键词:**  $^{99}\text{TcO}_4^-$ ; HTO; 扩散; 花岗岩; 模拟

**中图分类号:** O614.712 **文献标识码:** A

放射性废物的安全处置是世界上许多国家面临的集技术、政治、经济 and 环境保护于一体的重要国际问题之一。目前,普遍的观点是,高水平放射性废物采用地质处置。根据国家所处位置以及水文地质状况的差别,地质处置的备选介质也不完全一致,主要有花岗岩、玄武岩、页岩、盐岩等<sup>[1]</sup>。人们对关键核素在这些岩体(尤其是花岗岩)中的迁移和扩散行为极为关注,并开展了大量的研究工作<sup>[2~9]</sup>。这些研究工作大多给出了不同核素在相应研究条件下主要存在形态的扩散特点,部分给出了相应核素存在形态的扩散系数<sup>[3,4,9]</sup>,但很少关注扩散系数之间的关系。本研究工作采用实验室模拟方法获得 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 和 HTO 在某花岗岩中的扩散系数,并对 $^{99}\text{TcO}_4^-$ , HTO 以及文献中报道的其它一些弱吸附性放射性物种在花岗岩中的扩散系数之间的关系进行初步分析。

## 1 实验部分

### 1.1 扩散装置

模拟实验装置<sup>[4]</sup>示意图示于图 1。装置由一个体积约为 1 800 mL 的放射性溶液贮存池和一个体积约为 30 mL 的采样池组成。这两个池子之间备有固定花岗岩岩片的 O 型胶圈。

### 1.2 花岗岩岩片的参数测量

将花岗岩岩片浸泡在含有蒸馏水的烧杯中,煮沸 10 次,饱和 7 d。将岩片从蒸馏水中取出,用

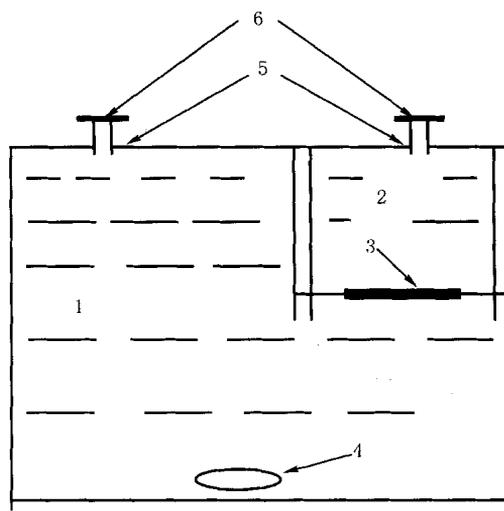


图 1 模拟实验装置示意图

Fig. 1 Experimental set-up of the simulation system

- 1—放射性溶液贮存池 (Radioactive source solution cell),
- 2—采样池 (Sampling cell), 3—花岗岩岩片 (Granite slice sample),
- 4—磁转子 (Magnetic stirrer bar), 5—放射性溶液注入或样品采取管 (Glass tubes for solution introduction),
- 6—密封帽 (Sealing caps)

滤纸吸净表面水分后立即称重。称重后的岩片在 105 温度下干燥 3 d 后,置于保干器中 1 d,重新称重。准确量取岩片的直径和厚度,并用文献 [10]中的饱和干燥法测其裂隙率。所用两个岩片

收稿日期:2002-12-13; 修订日期:2003-05-12

作者简介:刘春立(1964—),男,河南郑县人,副教授,博士,从事核环境化学的研究。

的有关参数列入表 1。

表 1 所用两个岩片的有关参数  
Table 1 Parameters of the 2 granite slice samples

No.	厚度 (Thickness) / mm	直径 (Diameter) / mm	湿密度 (Wet density)/(g cm <sup>-3</sup> )	干密度 (Dry density) / (g cm <sup>-3</sup> )	裂隙率 (Volume of fissures)/ %
1	5.0 ±0.1	48.2 ±0.1	2.99 ±0.06	2.97 ±0.06	0.46 ±0.01
2	5.0 ±0.1	48.2 ±0.1	2.99 ±0.06	2.97 ±0.06	0.46 ±0.01

### 1.3 扩散实验方法

取一定量的高钨酸铵溶液和 HTO 溶液<sup>[4]</sup>, 用地下水 (pH = 7.8, Eh = 550 mV) 稀释至所需体积。用漏斗将放射性溶液注入放射性溶液贮存池内, 用密封膜将注入口密封。同时, 在采样池内注入计算量的地下水, 使两池的液面高度相同。密封采样管口, 将扩散池置于电磁搅拌器上, 开始扩散实验。

### 1.4 采样及样品分析

打开采样管口, 用 1 mL 移液管将采样池内的溶液混匀后, 准确吸取 1 mL 样品于 18 mL 液闪测量瓶中, 加 10 mL 闪烁液, 摇匀后在 Tricarb-2770 液体闪烁计数器上测量放射性计数。在实验的前 50 d, 每天取一个样, 以后根据测量结果, 间隔数天或数周取一个样。每次采样后, 为保持贮存池和采样池的液面高度相同, 立即用移液管加入 1 mL 地下水于采样池中。

## 2 结果和讨论

### 2.1 样品中<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 HTO 比活度的测定

测量样品时, 先用系列<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 标准溶液确定<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在 0 ~ 18.6 keV 和 18.6 ~ 292 keV 区间内计数率间的关系。根据确定的计数率间的关系, 计算<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在 0 ~ 18.6 keV 区间的计数率贡献, 再根据 0 ~ 18.6 keV 区间的总计数率确定 HTO 的计数率, 然后绘出<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 HTO 的比活度分布曲线。样品中<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 HTO 的计数率按比活度分布曲线关系计算。<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在 18.6 ~ 292 keV 和 0 ~ 292 keV 的计数率之间的关系示于图 2。

### 2.2 样品测量中的误差

样品测量中的误差主要来自以下两个方面: (1) 取样误差, 约为 1%; (2) 仪器测量误差, 约为 10%。因此样品测量中的误差约为 10%。测量时, 采用取自同一采样池的样品集中到一定数量

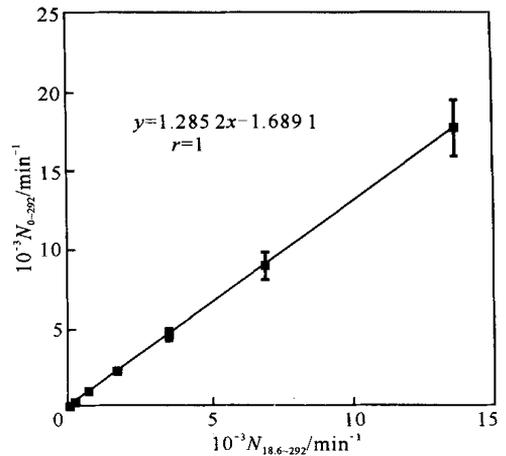


图 2 <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在 18.6 ~ 292 keV 和 0 ~ 292 keV 区间的计数率关系  
Fig. 2 Relation of the counting rates of <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> in 18.6 ~ 292 keV and 0 ~ 292 keV

后同时测量的原则, 以减小样品间的测量误差。

### 2.3 <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 HTO 在花岗岩中的扩散曲线

在两个相同尺寸的花岗岩片中扩散时, <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 HTO 在采样池中的浓度与放射性溶液贮存池中浓度的比值随时间的变化情况示于图 3 ~ 6。图 3 ~ 6 表明, 在该实验条件下, HTO 在花岗岩中的扩散与<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在花岗岩中的扩散并非完全一样。HTO 的扩散曲线在整个实验期间近似为一条直线, 而<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的扩散曲线在实验开始 100 d 后方近似为一条直线。

### 2.4 扩散曲线的拟合和扩散系数

把花岗岩当作多孔介质处理, 孔内假设为连续, 则示踪核素在花岗岩中的一维扩散方程可写作<sup>[10]</sup>:

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

式中,  $D_i$  为扩散系数;  $V$  为容量因子<sup>[10]</sup>;  $x$  为沿岩片厚度方向的距离, m;  $t$  为扩散时间, s;  $c(x, t)$  为  $t$  时刻沿岩片厚度方向  $x$  处示踪核素的浓度,

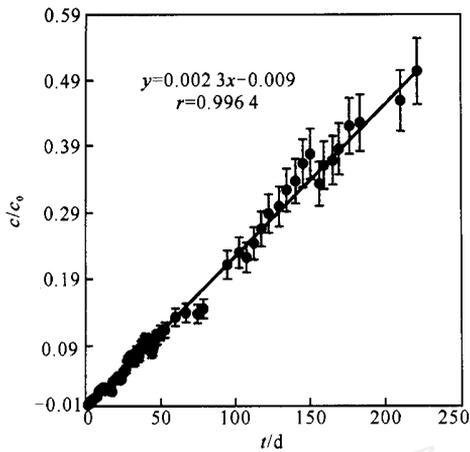


图 3 1号采样池中 HTO 的相对浓度随扩散时间的变化  
Fig. 3 Change of the relative concentration of HTO in the sampling cell No. 1 as a function of the diffusion time

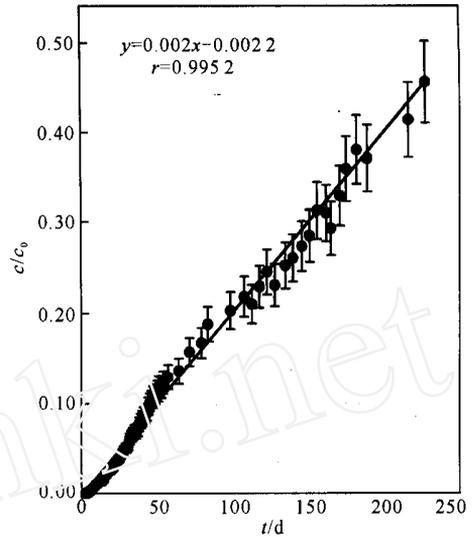


图 4 2号采样池中 HTO 的相对浓度随扩散时间的变化  
Fig. 4 Change of the relative concentration of HTO in the sampling cell No. 2 as a function of the diffusion time

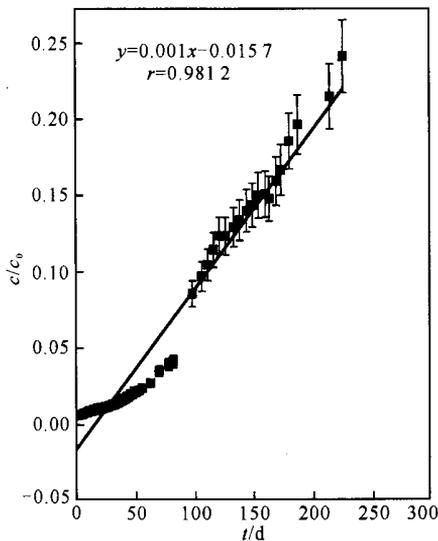


图 5 1号采样池中 ⁹⁹TcO₄⁻ 的相对浓度随扩散时间的变化  
Fig. 5 Change of the relative concentration of ⁹⁹TcO₄⁻ in the sampling cell No. 1 as a function of the diffusion time

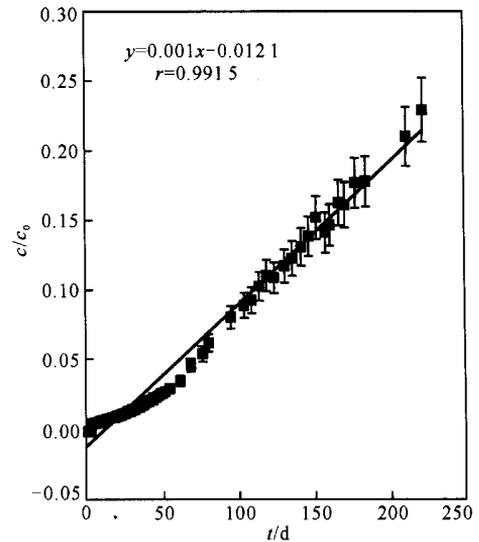


图 6 采样池中 ⁹⁹TcO₄⁻ 的相对浓度随扩散时间的变化  
Fig. 6 Change of the relative concentration of ⁹⁹TcO₄⁻ in the sampling cell No. 2 as a function of the diffusion time

Bq/m<sup>3</sup>。

当扩散方程(1)的边界条件满足：

$$\begin{cases} c(x, t) / t=0 = 0, x > 0; \\ c(x, t) / x=0 = c_0, t > 0; \\ \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} / x=L = 0, t > 0. \end{cases} \quad (2)$$

且示踪核素在采样池中的初始浓度远小于其在贮存池中的浓度,即  $c(L, t) \ll c_0$ 。当扩散时间足够长时,方程(1)的解析解<sup>[10]</sup>可表示为：

$$c(L, t) = \frac{D_i c_0 A}{LV} t - \frac{c_0 AL}{6V} \quad (3)$$

式中,  $A$  为岩片的横截面积, m<sup>2</sup>;  $L$  为岩片的厚

度,  $m$ ;  $V$  为采样池的体积,  $m^3$ ;  $c_0$  为贮存池中示踪核素的浓度,  $Bq/m^3$ 。

方程(1)的参数  $D_i$  和 可用非线性最小二乘法对实验数据拟合得到。拟合过程中可根据本实

验的初始条件和边界条件,用差分方法反复求方程(1)的数值解<sup>[9]</sup>。用该方法求得<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>,HTO 的扩散系数的平均值分别为  $1.4 \times 10^{-12}$ ,  $3.2 \times 10^{-12} m^2/s$ 。相应的拟合曲线示于图 7~10。

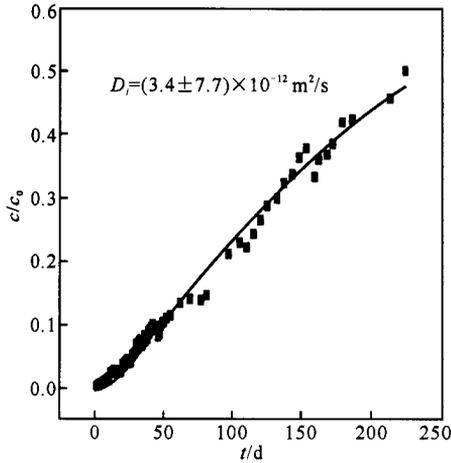


图 7 HTO 在 1 号扩散池中的拟合扩散曲线  
Fig. 7 Fitted diffusion curve of HTO in the diffusion cell No. 1

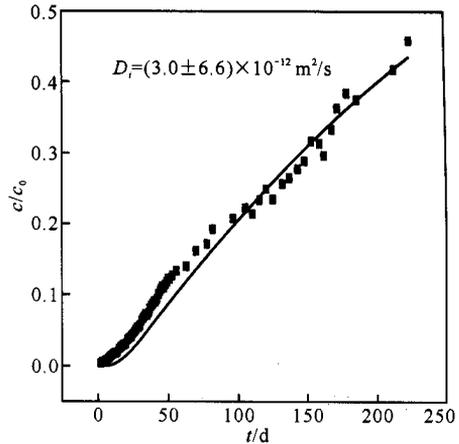


图 8 HTO 在 2 号扩散池中的拟合扩散曲线  
Fig. 8 Fitted diffusion curve of HTO in the diffusion cell No. 2

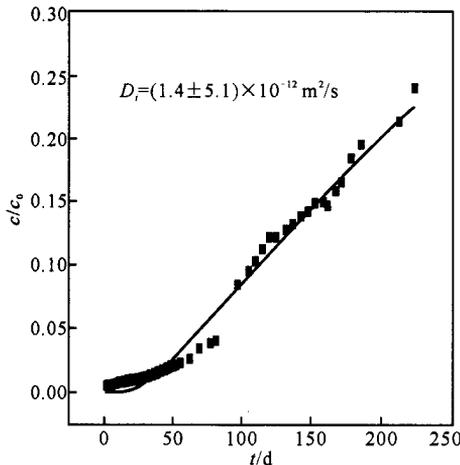


图 9 <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在 1 号扩散池中的拟合扩散曲线  
Fig. 9 Fitted diffusion curve of <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> in the diffusion cell No. 1

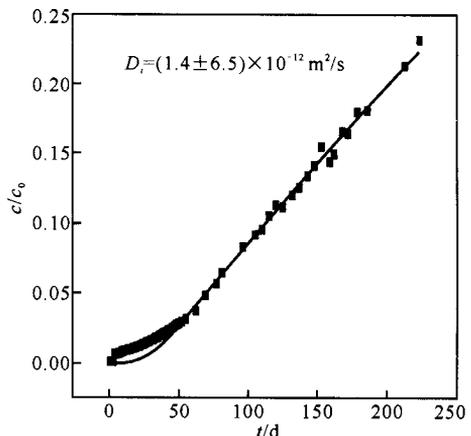


图 10 <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在 2 号扩散池中的拟合扩散曲线  
Fig. 10 Fitted diffusion curve of <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> in the diffusion cell No. 2

### 2.5 扩散系数与分子量的关系

<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 为实验条件下<sup>99</sup>Tc 扩散的主要化学形态<sup>[11]</sup>,HTO 为<sup>3</sup>H 扩散的主要化学形态,其分子量的平方根间的比值为 0.35。

实验测得<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 与 HTO 的表观扩散系数的比值为 0.44。

为了比较,将本实验获得的以及文献[3,9]中给出的实验扩散系数与弱吸附性放射性物种分子

量之间的关系列入表 2。

表 2 中的数据表明,尽管文献与本研究工作所采用的花岗岩的采样地点不同,花岗岩的成分和实验方法也不完全一样,但通过数学方法对实验数据的处理所得到的几种放射性核素对应的物种在花岗岩中的实验扩散系数与其分子量的平方根都近似成反比。这种近似关系若在更广泛的岩体中存在,可能简化有关放射性核素在地质处置

介质中迁移的现场和实验室研究工作。

表 2 实验扩散系数与物种分子量平方根的关系

Table 2 Relationship of the diffusion coefficients of some weakly absorbed nuclide species in granite and the square root of their molecular mass

比较对象 (Comparison items)	$M$	$a$	$b$	$Y/\%$
$^{99}\text{TcO}_4^-$	163	0.35	0.44	26
HTO	20			
$^{99}\text{TcO}_4^-$	163	0.88	0.88	0
$^{125}\text{I}^-$	125			
$^{125}\text{I}^-$	125	0.40	0.50	25
HTO	20			
$^{99}\text{TcO}_4^-$ [3]	163	0.35	0.37	6.0
HTO [3]	20			
$^{99}\text{TcO}_4^-$ [3]	163	0.47	0.57	21
$^{36}\text{Cl}^-$ [3]	36			
$^{36}\text{Cl}^-$ [3]	36	0.74	0.65	-12
HTO [3]	20			

注 (Notes):  $a = \sqrt{M_2/M_1}$ ,  $b = D_{11}/D_{12}$ ,  $Y = \frac{b-a}{a} \times 100\%$

### 3 结 论

采用实验室模拟方法测得  $^{99}\text{TcO}_4^-$  和 HTO 在某花岗岩中的表观扩散系数,分别为  $1.4 \times 10^{-12}$ ,  $3.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。在实验条件下,HTO 在花岗岩中的扩散与  $^{99}\text{TcO}_4^-$  在花岗岩中的扩散并非完全一样。HTO 的扩散曲线在整个实验期间近似为一条直线,而  $^{99}\text{TcO}_4^-$  的扩散曲线在实验开始 100 d 后方近似为一条直线。对  $^{99}\text{TcO}_4^-$  和 HTO 以及文献中报道的其它一些弱吸附性放射性物种在花岗岩中的扩散系数的分析表明,在花岗岩中,诸如  $^{99}\text{TcO}_4^-$ , HTO,  $^{125}\text{I}^-$ ,  $^{36}\text{Cl}^-$  等弱吸附性放射性物种的扩散系数与相应物种的分子量的平方根近似成反比关系。

#### 参考文献:

[1] 刘元方. 当前核素迁移研究的若干进展[J]. 核化学与放射化学, 1990, 12(1): 1~6.

[2] PARK C K, RYU B H, HAHN P S. Migration Characteristics of Some Chemical Species in a Granite Fracture According to Their Chemical Properties[J]. Korean J Chem Eng, 2002, 19(5): 765~772.

[3] SZANTO Z, SVINGOR E, MOLNAR M, et al. Diffusion of H3, Tc-99, F-125, Cl-36 and Sr-85 in Granite, Concrete and Bentonite[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2002, 252(1): 133~138.

[4] LIU Chun-li, WANG Xiang-yun, LI Shu-shen, et al. Diffusion of Tc-99 in Granite: A Small Scale Laboratory Simulation Experiment[J]. Radiochim Acta, 2001, 89(10): 639~642.

[5] YAMAGUCHI T, NAKA YAMA S. Diffusivity of U, Pu and Am Carbonate Complexes in a Granite From Inada, Ibaraki, Japan Studied by Through Diffusion[J]. J Contam Hydrol, 1998, 35(1~3): 55~65.

[6] CUI D Q, ERIKSEN T. Reactive Transport of Sr, Cs and Tc Through a Column Packed With Fracture filling Material[J]. Radiochim Acta, 1998, 82: 287~292.

[7] YAMAGUCHI T, SAKAMOTO Y, NAKA YAMA S, et al. Effective Diffusivity of the Uranyl Ion in a Granite From Inada, Ibaraki, Japan[J]. J Contam Hydrol, 1997, 26(1~4): 109~117.

[8] LEE J O, LEE K J, CHO W J. Sorption and Diffusion of F-125 and Sr-90 in a Mixture of Bentonite and Crushed Granite Backfill of a Radioactive Waste Repository[J]. Radiochim Acta, 1997, 76(3): 143~151.

[9] WEN Rui-yuan, GAO Hong-cheng, WANG Xiang-yun, et al. Diffusion of Fission Fragment Nuclides in Granite[J]. Radiochim Acta, 1997, 76(3): 137~142.

[10] 温瑞媛, 高宏成, 蒋成华, 等. 裂变核素在岩石中的迁移研究 I. 核素  $^{75}\text{Se}$  在花岗岩和石灰岩中的扩散

行为[J]. 核化学与放射化学, 1991, 13(4): 214.  
 [11] LIESER K H. Technetium in the Nuclear Fuel Cycle,

in Medicine and in the Environment [J]. Radiochim Acta, 1993, 63: 5.

## DIFFUSION BEHAVIOR OF SOME WEAKLY ABSORBED NUCLIDE SPECIES IN GRANITE

LIU Chur-li, WANG Xiang-yun, GAO Hong-cheng, WEN Rui-yuan

Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract:** The diffusion behavior of  $^{99}\text{TcO}_4^-$  and HTO in granite slice samples is investigated by laboratory simulation method. The apparent diffusion coefficients of  $^{99}\text{TcO}_4^-$  and HTO in the granite are obtained. In comparison, the relation of the apparent diffusion coefficients of  $^{99}\text{TcO}_4^-$  and HTO in the granite and the diffusion coefficients of some other nuclide species in granites reported by other scientists to the inverse ratio of the square root of their molecular mass is analyzed. The analysis indicates that for the main species of some weakly absorbed nuclide species, such as  $^{99}\text{TcO}_4^-$ , HTO,  $^{125}\text{I}^-$ ,  $^{36}\text{Cl}^-$  et al., the ratio of the apparent diffusion coefficient seems to be inversely related to the ratio of the square root of the molecular mass.

**Key words:**  $^{99}\text{TcO}_4^-$ ; HTO; diffusion; granite; simulation

### 新书介绍

#### 纳米结构硅基粉末与复合物

Nanostructured Silicon-based Powders and Composites

编者: Andre P. Legrand. 2003 年 Taylor & Francis 出版社出版。

近 10 年来, 纳米相材料科学已成为固体物理学、化学和材料科学领域中一个非常重要和活跃的分支。纳米材料的特征长度(粒子直径, 即粒径) 小于 100 nm, 因而人们应用纳米粒子的目的在于利用其不同于粒状材料性质(约束效应)的特性。首先纳米材料用作了催化剂和颜料, 但其力学、光学、电学及生物学特性也正在得到开发和利用。本书旨在介绍所有加工阶段(从纳米粉末的合成到最终材料形成)的硅基纳米结构特性。

纳米粉末通常是由化学合成或等离子体合成获得。书中介绍的技术是最初由麻省理工学院在 1981 年创立的多用途激光高温分解法。采用这种方法可获得品种繁多的纳米粉末。

本书分 9 章, 目次如下: 1. 纳米复合物的现状; 2. 纳米粉末的激光合成; 3. 硅基纳米粉末的热性质; 4. 纳米粉末结构; 5. 从短程有序到长程有序; 6. Si/C 纳米粉末的电导率和电介质特性; 7. Si/C/N 基纳米复合物的加工; 8. 力学特性; 9. Si/C/N 基合金的理论研究。