

^{90}Sr 和 ^{241}Am 在非饱和粉质黏土中迁移规律的对比

陈超^{1,2}, 杨松², 朱君², 石云峰², 李婷², 谢添², 张艾明², 骆志平^{1,*}

1. 中国原子能科学研究院辐射安全研究所, 北京 102413; 2. 中国辐射防护研究院, 山西太原 030006

摘要: 设施选址阶段厂址的适宜性评估以及事故工况下放射性核素的环境风险评估过程中需要开展核素迁移实验研究工作。本工作采用室内静态批式法及动态原状土柱实验, 开展了 ^{90}Sr 、 ^{241}Am 在非饱和多孔介质粉质黏土中的迁移转化过程研究, 通过实验室精细化物理模拟试验和数值模拟技术分析了不同环境要素对核素迁移过程的影响。结果表明: ^{90}Sr 、 ^{241}Am 在粉质黏土介质中的吸附、解吸等温线性相关系数 r^2 均大于 0.9, 表明 Freundlich 等温吸附模型可较好地描述不同核素在粉质黏土中的吸附和解吸过程, 岩土介质对强吸附核素 ^{241}Am 的阻滞能力远大于 ^{90}Sr , 且体系的可逆性好于 ^{90}Sr 。对 ^{90}Sr 而言, 动态柱法非平衡吸附模式考虑了溶解相与吸附相之间的一级速率反应系数 β , 计算的浓度分布曲线与实测浓度点吻合程度较好, 通过非平衡模式拟合得到 ^{90}Sr 在非饱和粉质黏土中的吸附分配系数为 3.6 mL/g, β 为 0.55/h; ^{241}Am 在平衡吸附、非平衡吸附两种模式下得到的核素浓度分布曲线与实测值吻合均较好, 表明核素在土壤介质中的吸附特性越强, 吸附、解吸速率越快, 越接近瞬时吸附时体系更容易达到平衡, 两种模型均可以较好地描述核素的迁移反应过程, 利用平衡模式拟合得到吸附分配系数为 3×10^3 mL/g。

关键词: 放射性核素; 不可逆吸附; 迁移; 非平衡模式

中图分类号: TL932.2; X591

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)03-0264-07

doi: 10.7538/hhx.2024.46.03.0264

Comparative of ^{90}Sr and ^{241}Am Migration on Unsaturated Silty Clay Medium

CHEN Chao^{1,2}, YANG Song², ZHU Jun², SHI Yun-feng², LI Ting²,
XIE Tian², ZHANG Ai-ming², LUO Zhi-ping^{1,*}

1. Department of Radiation Safety, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China

Abstract: The studies on the batch experiments and transport of ^{90}Sr and ^{241}Am were respectively conducted under unsaturated flow conditions in silty clay column. The results show that the linear correlation coefficient r^2 of adsorption and desorption isotherms for ^{90}Sr and ^{241}Am in silty clay medium is greater than 0.9, which indicates that the Freundlich isotherm adsorption model can better describe the adsorption and desorption process of different nuclides in silty clay. The adsorption capacity of strongly adsorbed nuclides ^{241}Am is much greater than that of ^{90}Sr . As for ^{90}Sr , the first-order rate coefficient (named as β) between the dissolved phase and the adsorbed phase was considered in the non-equilibrium adsorption model by transport column. The calculated concentration distribution curve is good agreement with the

收稿日期: 2023-02-20; 修订日期: 2023-04-14

* 通信联系人: 骆志平

measured values. The fitting results show that the distribution coefficient(named as K_d) and β of ^{90}Sr in the fine sand aquifer are 3.6 mL/g and 0.55/h. Respectively, in terms of ^{241}Am , the radionuclides concentration distribution curves in equilibrium adsorption model and non-equilibrium adsorption model are in good agreement with the measured values. It shows that the stronger adsorption capacity of the nuclides have the faster rate of the adsorption-desorption in the soil, meanwhile the shorter time for the system reaction equilibrium. At this time, the fitting results of the equilibrium adsorption mode and the non-equilibrium adsorption model are closer to each other. Meanwhile the calculated K_d value by equilibrium adsorption model is 3×10^3 mL/g.

Key words: radionuclide; irreversible adsorption; migration; non-equilibrium mode

设施选址阶段厂址的适宜性评估以及事故工况下放射性核素的环境风险评估过程中需要开展核素迁移实验研究工作,目的是评估放射性核素通过可能的泄露途径、在某一时间或距离范围内、对人类和环境造成的影响^[1-3]。放射性核素作为一种特殊的反应溶质,在不同岩土介质中的迁移过程十分复杂,受一系列物理、化学和生物过程所控制。载带放射性核素的水流在离开泄漏点后,会受到沿途不同岩土介质对它的吸附及阻滞作用,在估算非饱和带岩层吸附放射性核素的污染量时,最有效的表征参数之一是吸附分配系数(K_d),这一参数是吸附-解吸速率、反应机制的宏观体现,一方面取决于岩层的流动通道特征和土壤孔隙结构,另一方面也与核素的自身性质密切相关^[4-5]。陈孔磊等^[6]通过静态批式法进行了吸附时间、固液初始浓度等因素对高庙子钙基膨润土吸附 ^{90}Sr 性能研究,发现 ^{90}Sr 吸附以离子交换为主。胡娜等^[7]发现Sr在黑云母上的吸附动力学和吸附等温线分别符合准二级动力学模型和Freundlich等温吸附模型。章英杰等^[8]发现Am(III)在膨润土上的吸附可用Freundlich吸附等温式描述,Am(III)在膨润土上的吸附机理为界面配合,且为不可逆吸附。刘晨等^[9]发现Am(III)胶体的形成及稳定性和Am(III)的水溶液化学性质息息相关,升高温度或增大离子强度会减小Am(III)胶体的稳定性,不同pH条件也会改变膨润土胶体对Am的吸附作用。静态吸附实验和动态土柱模拟实验是获取核素反应参数(吸附分配系数 K_d)的重要手段,实际场地岩层中放射性核素的环境行为受介质场、渗流场、化学场等多场控制,因此核素在介质中的动态迁移穿透曲线(BTCs)一般呈不对称性,会出现“前拖尾”、“后拖尾”、“双峰”等现象,表明非均质、多场耦合、非理想条件下的

核素迁移过程需要考虑多因素叠加对核素迁移过程的影响,需要通过实验室精细化物理模拟试验、三维数值模拟为基础耦合多介质、多因素、多场放射性核素的反应性迁移输运过程,才能最终更加真实地反映放射性污染物的环境归属和风险问题。

本研究拟通过静态吸附-解吸实验表征体系的不可逆吸附反应机制,结合数值模拟手段和动态实验迁移参数,考察 ^{90}Sr 、 ^{241}Am 在非饱和粉质黏土中的非平衡迁移机制,以不受时间、空间限制的形式,预测放射性核素的长期行为,为相关设施核素在包气带土壤中的迁移、转化过程研究以及环境安全评价提供科学支撑。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

非饱和粉质黏土介质取自甘肃某地区,根据地层资料在岩土工程勘察钻孔岩芯中获得静态吸附解吸材料,在确定的取样深度段,获取粉质黏土样进行编号,动态土柱模拟实验在同一地点利用钻机参照JGJ/T 87-2012《建筑工程地质勘探与取样技术规程》^[10],获得完整的原状土柱样品,粉质黏土的矿物成分和化学成分列于表1;地下水水样在区域地下水长期监测孔中采集,取样深度控制在水面1 m以下,盛水容器采用聚四氟乙烯广口瓶,过孔径0.22 μm 的微孔过滤膜,真空抽滤后备用,pH=9.10,呈弱碱性,在4 $^{\circ}\text{C}$ 下进行冷藏备用,化学成分列于表2。

GEM40P4高纯锗 γ 谱仪,美国ORTEC公司生产,相对探测效率为53%,能量响应范围为40 keV~10 MeV,能量分辨率 ≤ 1.8 keV(1.332 MeV);HIDEX 300SL型液体闪烁计数器,芬兰HIDEX公司生产,测量低能 β 射线,对无淬灭源 ^3H 探测效率为65%,

表1 粉质黏土矿物成分及化学成分

Table 1 Mineral composition and chemical composition of silty clay

w(矿物)%											
石英	斜长石	钾长石	伊利石	角闪石	绿泥石	方解石	白云石	其他矿物			
25~30	8~10	3	20~25	-	10~15	15~20	6~8	1			
w(化学成分)%											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	FeO	烧失量
46.55	13.08	4.93	3.46	11.98	0.59	2.57	0.09	0.58	0.10	0.86	16.05

注: -, 低于检测限

表2 地下水样化学成分

Table 2 Groundwater chemical composition analysis

化学成分	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	化学成分	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
Ca ²⁺	420.8	Sr	10.7
Mg ²⁺	334.4	Cs	<0.002
K ⁺ +Na ⁺	1627.3	Co	<0.002
Cl ⁻	3505.0	Cr	<0.02
SO ₄ ²⁻	768.0	Al	<0.05
HCO ₃ ⁻	238.3		

注: pH=9.10

¹⁴C 探测效率为 90%; ⁹⁰Sr 为 SrCl₂ 形式、²⁴¹Am 为 Am(NO₃)₃ 形式, 均为中国同辐公司进口。

1.2 实验方法

1) 静态吸附实验

静态吸附-解吸实验采用批式法, 将⁹⁰Sr、²⁴¹Am 与抽滤后的水样混合, 把⁹⁰Sr 分别配制成初始活度浓度($C_0(^{90}\text{Sr})$)为 500、1500、2500、3500、4500 kBq/L 的源液, ²⁴¹Am 初始活度浓度($C_0(^{241}\text{Am})$)为 25、50、75、100、130 kBq/L 的源液, 用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L HCl 调节 pH 值, 维持与原始地下水 pH 值一致。取粉质黏土样品及地下水水样, 按固液比 1 : 9 g/mL (1 g 岩土样、9 mL 地下水样), 加入离心管中, 摇匀、静置活化 24 h, 依次取 1 mL 含⁹⁰Sr、²⁴¹Am 的源液, 加入吸附体系, 使体积保持为 10 mL, 每种初始浓度 3 个平行样。待吸附反应达到平衡 (40 d) 后, 吸附平衡实验在预实验阶段按照相同的实验流程, 取一个核素初始活度浓度(C_0)进行了 20、30、40 d 的吸附平衡验证。用高速离心机以 8 000 r/min 离心 40 min, 取 8 mL 上清液用 0.22 μm 微孔滤膜真空抽滤, 用液体闪烁计数器测量⁹⁰Sr、³H 液相活度浓度 (⁹⁰Sr/⁹⁰Y 处于长期平衡后测量), 低能谱仪测量²⁴¹Am 液相活度浓度, 按式(1)计算平衡吸附量:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_0 为核素初始活度浓度, kBq/L; C_e 为平衡时核素的活度浓度, kBq/L; V 为反应体系体积, L; m 为吸附剂质量, g。

每组吸附等温实验对应一组解吸等温实验, 解吸实验具体过程如下: 将吸附实验完成后剩余的 2 mL 悬浊液, 加入 8 mL 地下水样中, 悬浊液认为几乎没有岩土样损失, 保证解吸实验和吸附实验的固液比保持一致, 即固液比 1 : 10 g/mL (1 g 岩土样, 10 mL 地下水样)。用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L HCl 调节溶液 pH 值维持在 9.10 左右, 其他条件与吸附实验均保持一致, 待解吸平衡 (40 d) 后经高速离心机分离测量上清液中核素的活度浓度, 得到解吸等温线。同样解吸平衡实验在预实验阶段按照相同的实验流程, 对一个核素初始活度浓度(C_0)进行了 20、30、40 d 的解吸平衡验证。

2) 动态迁移实验

动态迁移实验采用原状土柱, 在采样点剥除表层土, 使用钻机外接三重双动回旋取土器, 将加工的有机玻璃管 (内径 105 mm × 高度 998 mm) 装入内衬管, 取样完成后, 使用配套的提取装置将有机玻璃管土样提出, 现场封装。设定初始条件和边界条件, 通过人工喷淋模拟放射性核素⁹⁰Sr、²⁴¹Am 在各向异性非饱和和多孔介质中的迁移过程。在柱体上端设置进水口, 下端预留出水口, 两端各预留一定空间 (2~5 cm) 便于顶部喷淋水的下渗, 防止底部流出液的淤积, 中间为粉质黏土原状土柱。整套装置主要由供水水箱、实验土柱、真空箱、压力表、蠕动泵和流出物收集器组成, 实验装置简图示于图 1。

⁹⁰Sr、²⁴¹Am 动态迁移实验分别在 2 个平行独立粉质黏土原状土柱中进行, 实验流程如下: (1) 实验开始前, 设置喷淋强度为 2.1 cm/d, 喷淋土柱两个星期, 在实验土柱中建立稳定的非饱和流场; (2) 测定³H 的 BTCs 曲线, ³H 活度浓度 1.8 MBq/L,

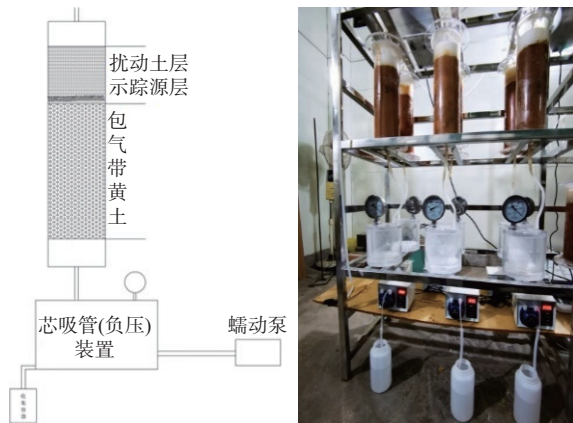


图1 包气带实验装置
Fig. 1 Experiment device

体积为 25 mL, 采用脉冲注入形式从顶部分别注入 2 个土柱中, 实验持续 312 h, 每隔 12 h 收集流出液体积并测量活度浓度, 得到 ³H 穿透曲线; (3) 待 ³H 穿透实验完成后, 将 ⁹⁰Sr (活度浓度为 2.6×10^4 kBq/L)、²⁴¹Am (活度浓度为 4.3×10^3 kBq/L) 的示踪溶液与 ³H 以相同的脉冲方式分别注入土柱中。由于 ⁹⁰Sr 土壤吸附阻滞能力较弱, 在本实验周期内 (1 452 h) 可穿透实验土柱, 因此, 每天按时从出水端接样测量, 得到 ⁹⁰Sr 核素浓度 BTCs 曲线即可; ²⁴¹Am 土壤吸附阻滞能力较强, 在实验周期内 (320 d) 迁移距离较小, 每天按时从出水端接样测量, 并确认核素未穿透实验土柱, 实验结束后将土柱解体成 3 mm 的薄片, 测量每片土样中核素活度浓度, 得到 ²⁴¹Am 在整个土柱中的垂向分布。

2 理论基础

2.1 亚稳平衡态吸附理论 (MEA)

常规热力学吸附理论认为, 在一定热力学条件下 (如温度、压力、pH 值、离子强度等), 吸附体系达到平衡时, 对应唯一确定的吸附平衡常数。然而随着分子环境科学及界面吸附理论的发展, 1998 年, 潘纲等 [11-13] 提出了亚稳平衡态吸附理论 (metastable equilibrium adsorption theory, MEA), 该理论认为吸附反应达到平衡时吸附体系实际上处于一种亚稳吸附平衡态, 测量得到的吸附密度并非热力学状态函数, 只有当吸附-解吸过程为完全可逆时, 吸附质分子才能达到唯一的理想平衡态。如吸附分配系数 K_d 值本质上不具备热力学常数性质, 一般不是唯一固定不变的, 即吸附-解吸过程并非完全可逆, 吸附-解吸等温线并不完全重合, 且二者之间存在一夹角, 称为

吸附滞后角 (φ), φ 越大, 表明体系的不可逆程度越高。徐丛等 [14] 利用亚稳平衡态吸附理论研究了 Zn 在针铁矿 (α -FeOOH) 体系中的“固体浓度效应”, 发现吸附等温线随固体浓度升高而降低, 吸附解吸等温线并不重合, 不同固体浓度时的 K_d 值并不相同, 增加吸附体系反应物固体浓度可以加快反应速率, 而反应速率的增加降低了体系的热力学可逆性。

2.2 溶质迁移参数求解

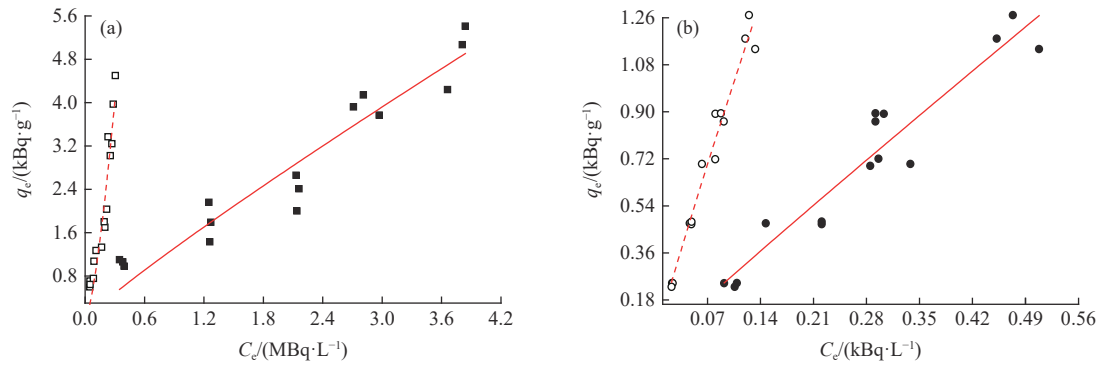
根据 ³H、⁹⁰Sr、²⁴¹Am 动态迁移实验的实测浓度分布曲线, 并将其作为拟合数据, 结合数值模拟技术, 采用 Richard 方程建立饱和-非饱和水流模型, 在空间上将模型离散为 3 mm 的单元格, 将实验得到的土壤物理参数、土壤水力参数、喷淋强度、核素注入活度、底部流出量等代入模型, 分别利用平衡模式和非平衡模式 [9, 11-12] 求解核素迁移关键参数, 如 K_d 、弥散度 D_L 、一级吸附速率系数 β 等, 模拟得到土柱体在不同实验周期结束后的计算结果。

3 结果与讨论

3.1 ⁹⁰Sr、²⁴¹Am 在粉质黏土中的静态实验

Freundlich 等温吸附模型是指指数函数形式的经验公式, 可以表示为 $q_e = K_F C_e^n$, 式中 q_e 是平衡吸附量 (Bq/g), C_e 是液相中核素平衡活度浓度 (kBq/L), K_F 和 n 是 Freundlich 吸附常数。用 Freundlich 拟合 ⁹⁰Sr、²⁴¹Am 在粉质黏土中的吸附、解吸实验, 实验结果及拟合曲线示于图 2, 拟合参数及吸附滞后角列于表 3。放射性核素在土壤中迁移时, 会与周围的岩土介质溶解的其它离子发生一系列物理化学反应, 包括氧化还原、矿化反应、沉淀和配位等, 静态吸附实验可以给出一个综合表征结果 [15-17], 由表 3 可见, ⁹⁰Sr、²⁴¹Am 在粉质黏土介质中的吸附、解吸等温线性相关系数 r^2 均大于 0.9, 表明 Freundlich 等温吸附模型可较好地描述不同核素在粉质黏土中的吸附和解吸过程。

通过研究发现, 在接近实际条件下, 实验室测量得到的 ²⁴¹Am 在粉质黏土-地下水中的吸附分配系数 K_d 值较高, 对于强吸附核素 ²⁴¹Am 的吸附能力远大于 ⁹⁰Sr 的, ²⁴¹Am 在粉质黏土上的吸附以表面配位反应为主, 与文献 [18] 结果一致, 一般情况下 Am 在地下水溶液中的溶解度较低 [19], 同时对矿物表面有较高亲和力, 因此岩土介质对 Am 的阻滞能力较强, 在环境中的迁移性较弱。安永锋等 [20]



实心数据点——吸附值, 空心数据点——解吸值, 实线、虚线——Freundlich 拟合值

(a)——⁹⁰Sr, (b)——²⁴¹Am

图2 ⁹⁰Sr和²⁴¹Am在粉质黏土中的吸附、解吸等温线

Fig. 2 Adsorption and desorption isotherms of ⁹⁰Sr, ²⁴¹Am on silty clay

表3 吸附和解吸等温线 Freundlich 模型拟合参数

Table 3 Parameters of Freundlich equation for adsorption and desorption on silty clay

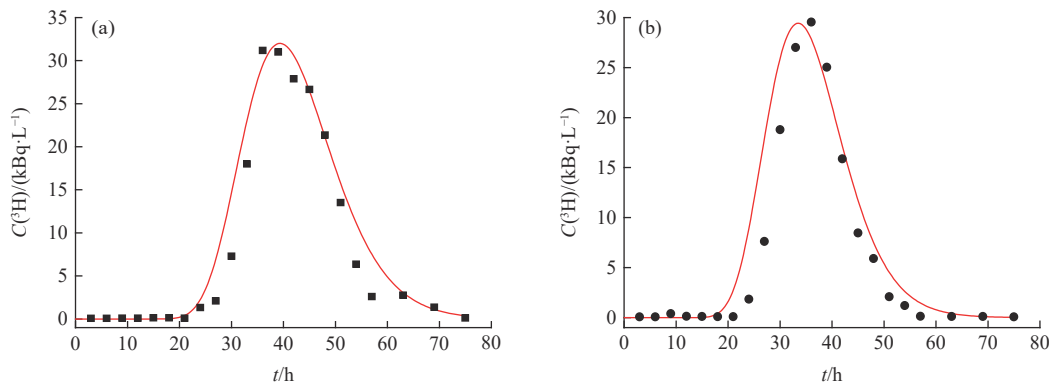
核素	吸附			解吸			$\phi/(^\circ)$
	$K_F/(mL \cdot g^{-1})$	n	r^2	$K_F/(mL \cdot g^{-1})$	n	r^2	
⁹⁰ Sr	2.7	0.91	0.902	9.88×10^{-1}	1.45	0.904	25.02
²⁴¹ Am	2.43×10^3	1.57	0.961	8.05×10^3	0.96	0.912	0.02

研究了 Am 在黄土实验介质中的吸附解吸机理, 发现黄土样品中 Am 的吸附、解吸等温线均近似为直线, 吸附能力较强。

Delegard 等^[21]研究了不同 pH 条件下 Am 在土壤介质中的吸附特性, 结果表明, 在高碱性 pH(pH=7~10)条件下, Am(III)的 K_d 值也较高, 但实验结果并不能说明较高的 K_d 值是吸附的结果还是吸附和沉淀两者结合的宏观表现, 但可以肯定的是, Am(III)在这种较高的 pH 实验条件下均具有较高的 K_d 值, 量级普遍在 $10^3 \sim 10^4$ mL/g。对吸附能力一般的放射性核素 ⁹⁰Sr 而言, Sr(II)在自然环境中的存在形态也比较单一, 以 +2 价为主, 它在环境介质中自然条件下的吸附分配系数属中等偏低^[22], 其 K_d 值量级普遍在 $10^{-1} \sim 10^1$ mL/g。本次实验介质粉质黏土矿物的颗粒一般都比较细小, 其层间包含大量的可交换的无机阳离子, 并且有部分氧原子电子暴露在晶体表面上, 使介质对 ⁹⁰Sr 具有非常好的吸附性能。杨威等^[23]采用蒙脱石吸附模拟 Sr、Cs, 结果表明, Sr(II)的吸附类型以阳离子交换吸附为主。康厚军等^[24]研究了 U、Sr 在极低放废物预选场址土壤中的吸附行为, 发现 U、Sr 的吸附均符合 Freundlich 等温吸附方程, 且当 pH=4~8 时, U 的吸附分配系数远大于 Sr 的。

3.2 原状土柱 ³H 穿透曲线

原状土柱的 ³H 穿透曲线 BTCs 示于图 3。根据 Richard 方程建立垂向上的一维饱和-非饱和水流模型, 在空间上将模型离散为 3 mm 的单元格。将实验得到的土壤物理参数(密度为 1.5924 g/cm^3)、土壤水力参数(饱和渗透系数 $\mu=1.07 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, 饱和含水率 $\theta_s=0.4549 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$; 残余含水率 $\theta_r=0.2001 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$; 进气值倒数 $\alpha=0.0042$)、喷淋强度 (2.1 cm/d)、考虑瞬时注入核素活度等参数代入模型, 建立基于平衡吸附迁移模式数值模型, 通过对非反应性溶质 ³H 在粉质黏土中穿透曲线的数值拟合, 得到纵向弥散度 D_L , 因采用平衡模式, 对流-弥散方程中吸附参数 K_d 、交换速率常数 β 都为 0。模型所涉及的参数由 ³H 计算浓度-实测浓度分布曲线(图 3)可知, 粉质黏土柱计算的浓度分布曲线峰值浓度和峰宽与实测浓度点吻合程度较好, ⁹⁰Sr、²⁴¹Am 土柱的 ³H 计算活度浓度峰值分别约为 32.3、28.7 kBq/L, 由参数拟合得到土柱的弥散度 D_L 分别为 1.3、0.8 cm。³H 作为非吸附核素在柱中的驱动力主要是地下水流动和土壤孔隙结构, 弥散度 D_L 反映了水流在原状土柱中的运动性质, 探明了由于原状土柱土壤的原有层间结构对水流运动的影响, D_L 可作为后续 ⁹⁰Sr、²⁴¹Am 在粉质黏土中的迁移的水流模块输入参数。



实线——³H 计算浓度分布曲线, 数据点——³H 实测浓度; (a)——⁹⁰Sr 土柱, (b)——²⁴¹Am 土柱

图3 ⁹⁰Sr、²⁴¹Am 土柱中³H 的 BTCs 曲线

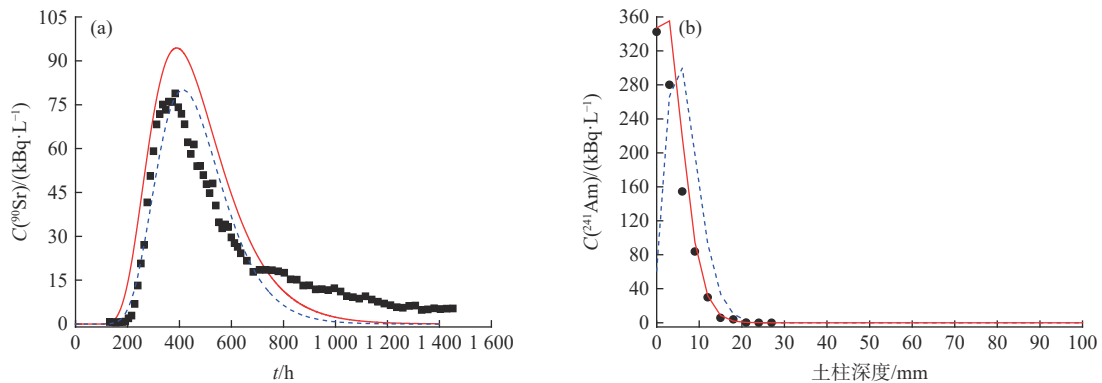
Fig. 3 ³H breakthrough curves of ⁹⁰Sr and ²⁴¹Am

3.3 ⁹⁰Sr、²⁴¹Am 在粉质黏土中的迁移

⁹⁰Sr、²⁴¹Am 在原状土柱中的浓度分布示于图4。⁹⁰Sr 实验持续时间为 1 452 h, 每隔 12 h 在土柱体底部收集流出液, 测量体积和⁹⁰Sr 浓度, 得到⁹⁰Sr 的迁移曲线和流量累计曲线。²⁴¹Am 实验持续时间 320 d, 每隔 24 h 在土柱体底部收集流出液, 测量体积和²⁴¹Am 浓度, 在实验周期内未检测到流出液中²⁴¹Am, 意味着²⁴¹Am 未穿透土柱体。实验结束后, 将土柱体解体成 3 mm 的薄片, 测量每片样品中的²⁴¹Am 浓度, 得到²⁴¹Am 在土柱体垂向上的浓度分布情况。由图4可见,⁹⁰Sr、²⁴¹Am 的迁移曲线整体呈非对称单峰分布, 为了更加深入分析上述现象, 应用 Hydrus-1d 软件建立垂向上的一维非饱和水流模型, 结合静态吸附-解吸实验和示踪实验, 分别根据平衡吸附迁移模式和非平衡吸附迁移模式计算迁移参数, 其中弥散度 D_L 由³H 的穿透实验得到, 饱和渗透系数 μ 由定水头渗

透实验得到, 饱和含水率 θ_s 、残余含水率 θ_r 等水力参数由水分特征曲线获得, 动态迁移模型主要包含 2 个未知参数: 动态吸附分配系数 K_d 值和一级速率反应系数 β , 故取不同的参数初始值进行多次模拟计算与实测值比对, 直到结果收敛且与实测峰值浓度和时间吻合较好为止。

由结果可知, 粉质黏土柱平衡吸附模式计算的⁹⁰Sr 浓度分布曲线呈明显的对称性, 峰值约 94.4 kBq/L, 高于实测浓度, 且在峰值浓度过后, 很快递减为 0, 无法描述实测浓度的“拖尾现象”。⁹⁰Sr 在粉质黏土中 BTCs 曲线的“拖尾”现象, 表明浓度峰在动态迁移过程中存在一个持续缓慢的解吸过程, 也说明⁹⁰Sr 离子在迁移过程中存在着动态的吸附、解吸化学非平衡现象, 吸附速率是一个与时间 t 有关的函数, 故采用非平衡吸附模式考虑溶解相与吸附相之间的一级速率反应系数 β , 计算的浓度分布曲线浓度峰值和峰宽与实测



实线——平衡模式粉质黏土核素计算浓度分布曲线, 虚线——非平衡模式粉质黏土核素计算浓度分布曲线,

数据点——粉质黏土核素实测浓度

图4 ⁹⁰Sr(a)和²⁴¹Am(b)计算浓度和实测浓度分布曲线

Fig. 4 Measured and fitted curves for ⁹⁰Sr(a) and ²⁴¹Am(b)

浓度点吻合程度较好, ^{90}Sr 流出液较长时间后的拟合值低于实测值, 表明单点非平衡吸附模式还不能完美地拟合和解释核素在粉质黏土介质“大孔隙”和“优先通道”等空隙中的复杂运动, 如果实验周期进一步延长, 滞留在土柱中的 ^{90}Sr 离子有进一步解吸出来的趋势, 非平衡模式计算的浓度峰值约为 80.1 kBq/L , 由参数拟合得到 ^{90}Sr 在粉质黏土介质中的吸附分配系数为 3.6 mL/g , β 为 $0.55/\text{h}$ 。 ^{241}Am 在有限时间周期内没有得到流出液浓度峰值, 原因是 ^{241}Am 在粉质黏土介质中的吸附分配系数较大, 刚开始 ^{241}Am 被吸附在土柱表层, 通过长时间水分迁移后固、液相间的交换速率减小, 有少部分 ^{241}Am 被交换洗脱下来向下迁移, 浓度分布规律呈向下逐渐递减, 第 1 层的粉质黏土 ^{241}Am 土样活度浓度最大, ^{241}Am 的迁移曲线呈单边下降形态, 表层土壤比活度最大为 342.38 Bq/g , 吸附分配系数为 $3 \times 10^3 \text{ mL/g}$, 且平衡模式与实测数据吻合结果略好于非平衡单点模型, 表明当核素在土壤介质中的吸附特性越强, 吸附、解吸速率越快, 越接近瞬时吸附时体系更容易达到平衡, 那么平衡吸附模式、单点吸附模型的结果则越接近。

4 结 论

(1) Freundlich 等温吸附模型可较好地描述 2 种核素在粉质黏土中的吸附和解吸过程, 岩土介质对于强吸附核素 ^{241}Am 的吸附能力远大于 ^{90}Sr 的, ^{241}Am 反应体系的可逆性好于 ^{90}Sr 。

(2) 通过对比 ^{90}Sr 和 ^{241}Am 核素迁移结果, 表明当核素与固相介质接触时间短、吸附作用不够快时, 存在吸附速率问题, ^{90}Sr 迁移曲线单点非平衡吸附模型优于平衡模式; 当固相介质吸附反应近乎瞬间完成时, 平衡吸附模式、单点吸附模型的结果则越接近, 均可以较好地描述核素的实际迁移过程。

参考文献:

- [1] 易树平, 马海毅, 郑春苗. 放射性废物处置研究进展[J]. 地球学报, 2011, 32(5): 592-600.
- [2] 吴宜灿, 赵永康, 马成辉, 等. 国际放射性废物处置政策及经验启示[J]. 中国科学院院刊, 2020, 35(1): 99-111.
- [3] 王驹, 陈伟明, 苏锐, 等. 高放废物地质处置及其若干关键科学问题[J]. 岩石力学与工程学报, 2006, 25(4): 801-812.
- [4] Li F, Torgoev I, Zaredinov D, et al. Landslide-induced mass transport of radionuclides along transboundary mailuu-suu river networks in central Asia[J]. Remote Sens, 2021, 13(4): 698.
- [5] Taieb Errahmani D, Noureddine A, Abril Hernández J M. Depth-distributions and migration of fallout radionuclides in mountain soils from Chréa National Park (Algeria): the role of rhizospheres[J]. J Environ Radioact, 2022, 242: 106799.
- [6] 陈孔磊, 梁维云, 秦刘洋, 等. 高庙子钙基膨润土和钠基膨润土对 Sr 的吸附行为[J]. 湖北理工学院学报, 2022, 38(5): 14-19, 49.
- [7] 胡娜, 牛玉清, 常明凯, 等. 铈在黑云母上的吸附及影响因素研究[J]. 中国科学: 化学, 2020, 50(4): 498-506.
- [8] 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.
- [9] 刘晨, 方升, 许强伟, 等. Am(III) 胶体稳定性及其在膨润土胶体上的吸附行为[J]. 核化学与放射化学, 2022, 44(6): 610-618.
- [10] 中华人民共和国住房和城乡建设部. JGJ/T 87-2012 建筑工程地质勘探与取样技术规程[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.
- [11] 潘纲. 亚稳平衡态吸附 (MEA) 理论: 传统吸附热力学理论面临的挑战与发展[J]. 环境科学学报, 2003, 23(2): 156-173.
- [12] 潘纲, 何广智. 分子环境科学与亚稳平衡吸附理论研究进展[J]. 物理, 2009, 38(7): 496-503.
- [13] Pan G, Liss P S. Metastable-equilibrium adsorption theory[J]. J Colloid Interface Sci, 1998, 201(1): 77-85.
- [14] 徐丛, 李薇, 潘纲. Zn(II)/ α -FeOOH 吸附体系的固体浓度效应[J]. 物理化学学报, 2009, 25(9): 1737-1742.
- [15] 任理, 毛萌. 阿特拉津在饱和砂质壤土中非平衡运移的模拟[J]. 土壤学报, 2003, 40(4): 529-537.
- [16] 张步迪, 林青, 徐绍辉. 磺胺嘧啶在原状土柱中的迁移特征及模拟[J]. 土壤学报, 2018, 55(4): 879-888.
- [17] 王金生, 李书绅, 王志明, 等. 核素在非饱和带中迁移的非平衡吸附数值模式: NESOR[J]. 辐射防护, 2000, 20(2): 62-67.
- [18] Wang X, Chen Y, Wu Y. Sorption and desorption of radiostrontium on powdered bentonite: effect of pH and fulvic acid[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2004, 261(3): 497-500.
- [19] 黄淑龙, 张金, 毛亮, 等. 核素铀、钼在地下水中赋存形态模拟[J]. 世界核地质科学, 2022, 39(2): 254-261.
- [20] 安永锋, 李书绅, 李伟娟, 等. 中国黄土对 ^{241}Am 吸附特性的实验研究[J]. 辐射防护, 2003, 23(6): 372-377.
- [21] Delegard C H, Barney G S, Gallagher S A. Effects of Hanford high-level waste components on the solubility and sorption of cobalt, strontium, neptunium, plutonium, and americium[M]//ACS Symposium Series. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1984: 95-112.
- [22] 黄凤羽, 易发成, 王哲. 坡缕石对 Sr(II) 的吸附热力学研究[J]. 原子能科学技术, 2016, 50(5): 782-788.
- [23] 杨威, 彭同江. 蒙脱石吸附模拟核素 Sr、Cs 的性能研究[J]. 矿物学报, 2010, 30(1): 49-55.
- [24] 康厚军, 张东, 谢凌. 极低放废物填埋场土壤对 U、Sr 的吸附及影响[J]. 原子能科学技术, 2009, 43(5): 412-420.