

放射性核素迁移的实验室研究

I. 放射性铯铷在地质材料上的吸附

庄慧娥 俞莹 肖聪明 孙贵信 金惠民

(中国原子能科学研究院, 北京)

本工作应用批式法对放射性铯铷在八种岩石上的吸附进行了研究。给出了这些岩石对铯、铷的吸附比 R_a 。随时间变化的情况, 也对以 R_a 描述的岩石的吸附性能进行了比较。结果表明, 所研究的岩石对铯的吸附能力都较差。岩石对铯的吸附能力之间的差别较大, 其中四川的页岩, 河北的玄武岩和北京的页岩吸附能力很强。

关键词 核素迁移, 铯, 铷, 岩石, 吸附比。

为了提供地质材料隔离放射性废物的适应性以及预言放射性核素迁移的情况, 必须研究和了解各种地质材料对核素的吸附性能。

国外在这个领域已经开展了不少工作^[1-6], 但国内这方面工作的报导尚少。本工作对⁸⁵⁺⁸⁹Sr 和¹³⁷Cs 在八种地质材料上的吸附比 R_a 进行了测量, 给出了初步的研究结果。

实 验 部 份

1. 材料及设备

(1) **地质材料** 研究了五个地区的八种岩石, 即花岗岩-1(简称花-1, 下类同, 产地北京), 花岗岩-2(花-2, 新疆), 花岗岩-3(花-3, 新疆), 玄武岩(玄岩, 河北), 凝灰岩, (灰岩, 河北), 页岩-1(页-1, 北京), 页岩-2(页-2, 四川), 片麻岩(片岩, 甘肃)。岩石经破碎, 研磨和筛分, 本实验采用 60—120 目的粒度。岩石成分用电感耦合等离子体光谱法测定, 结果列入表 1。

(2) **模拟地下水** 根据文献报导, 岩石吸附性能实验最好使用岩样地区的地下水, 但未能得到。本工作应用模拟地下水进行实验。为使模拟水成份接近岩样地区水, 用岩石与水长时间接触, 即连续振荡两周以上; 或间歇振荡, 浸泡半年。水样用电感耦合等离子体发射光谱法进行分析。结果列入表 2。

(3) **铯、铷的示踪溶液** 将无载体¹³⁷Cs 的硝酸溶液(英国进口), ⁸⁵⁺⁸⁹Sr 的硝酸溶液(SrCO_3 比度 ~ 5 mci/g, 本院产品)烘干, 转化为氯化物。用相应岩石的模拟地下水溶解残渣。溶液振荡一小时, 离心一小时, 倾出的清液即为含有示踪剂的模拟地下水。

(4) **放射性测量装置** 带有 512 道分析器的反符合低本底 NaI(Tl) γ 谱仪。对¹³⁷Cs 的计数效率为 28.3%。

表 1 岩石化学组成

样 品	组 成											
	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	CaO/%	MgO/%	Fe ₂ O ₃ /%	MnO/%	TiO ₂ /%	P ₂ O ₅ /%	K ₂ O/%	Na ₂ O/%	Sr/ppm	Ba/ppm
花-1	69.29	15.57	1.20	0.17	2.13	0.06	0.15	<0.1	5.36	5.06	25	98
灰岩	70.94	12.66	0.53	0.80	2.01	0.01	0.41	<0.1	5.70	2.25	88	163
页-1	61.76	19.37	0.71	1.70	6.27	0.05	0.76	0.14	5.35	1.09	156	1398
玄岩	51.85	15.28	8.77	6.51	11.77	0.15	1.75	0.31	0.98	3.12	454	229
花-2	62.67	16.16	1.75	2.94	6.84	0.11	1.00	0.23	3.78	2.64	452	1007
花-3	73.26	12.09	1.44	0.30	2.91	0.04	0.31	0.15	4.59	2.85	85	616
片岩	73.29	10.32	3.44	1.58	5.14	0.13	0.69	0.18	1.18	1.67	128	468
页-2	68.19	18.40	0.36	0.72	3.24	0.08	0.78	0.12	4.20	0.32	131	1190

表 2 模拟地下水的分析结果

样 品	元 素 含 量/mg·l ⁻¹							
	Si	Ca	Mg	Fe	Sr	Ba	K	Na
花-1水	6.45	38.1	13.7	0.97	0.4	0.04	2.70	16.3
灰岩水	12.40	38.8	16.8	0.07	9.7	0.08	1.67	19.6
玄岩水	6.36	42.8	12.5	0.97	0.4	0.02	3.75	15.1
页-1水	19.30	30.5	13.0	0.07	0.4	0.01	2.50	16.3
花-2水	6.59	36.8	14.6	0.07	0.4	0.01	12.50	21.0
花-3水	70.10	41.1	16.1	0.07	0.6	0.08	7.00	22.6
片岩水	7.71	24.6	10.1	0.07	0.3	0.01	5.00	21.7
页-2水	2.62	14.5	5.9	0.07	0.6	0.07	8.58	57.0

(5) 高速离心机 RS-20 III型, 日本 TOMY 公司产品, 最高转速 20000 r/min, 最大离心力 $4.2 \times 10^5 N$ (43000 kg)。

(6) 连续振荡器 振荡频率 200 次/min。

2. 实验程序

(1) 吸附实验 用不含示踪剂的模拟地下水以 1:20 的固液比对岩石进行预平衡, 振荡一周。然后于 16,000 rpm 的转速下离心分相。再以 1:20 的固液比用模拟地下水的示踪液与预平衡后岩石接触, 连续振荡, 到达要求的接触时间之后, 于 16000 r/min 转速下离心一小时, 分出清液。重复离心三次, 从最终清液中取出适当部分, 用盐酸酸化, 进行放射性测量。

(2) 解吸实验 将吸附实验中已吸附了核素的岩样, 用于解吸实验, 程序与吸附实验类似。

3. R_d 的计算

吸附比 R_d 通过如下公式计算^[2]:

$$R_d = \frac{(D \cdot A_r) - A_i}{A_i} \cdot \frac{V}{W} \quad (1)$$

式中 A_r ——实验前每 ml 示踪模拟地下水中核素的计数率, 计数/min; W ——岩石质量, g⁴

A_t ——在所需接触时间之后每 ml 上清液中核素的计数率, 计数/min; V ——水的总体积, ml; D ——稀释因数, 是预平衡后岩石中的残留水引起的核素浓度的稀释校正。从式 (1) 可以看出, R_d 的单位为 ml/g。

结果和讨论

1. 离心时间和次数

岩石与水分相的好坏直接影响 R_d 的测量, Los Alamos 的科学家们^[2-4] 采取 16000 r/min 离心四次, 每次一小时的条件, 未见他们确定离心次数和时间的实验数据。我们应用几种岩石进行了一些实验, 试图减少离心时间和次数, 结果列入表 3 和表 4。结果表明, 离心四次, 每次一小时仍然是必要的。

表 3 不同离心时间后清液中残留的放射性

核 素	岩 石	清液中的放射性计数率/计数·min ⁻¹			
		10 min	20 min	40 min	60 min
⁸⁵⁺⁸⁸ Sr	灰 岩	1907	1201	1058	983
	页 岩	2789	2791	2642	2604
¹³⁷ Cs	灰 岩	558	194	169	163
	页 岩	473	478	455	443

表 4 离心次数的影响

岩 石	各次离心后清液中 ¹³⁷ Cs 放射性/计数·min ⁻¹		
	第 二 次	第 三 次	第 四 次
花 岗 岩	32036	31389	29425
凝 灰 岩	5800	5729	5050
页 岩	15554	15780	14727

2. 地下水 pH 值变化

测定了三种岩石对 ¹³⁷Cs 吸附和解吸实验前后的 pH 值, 结果列入表 5。表中列出的数值为 3—4 个样品的平均值。可以看出, 水的 pH 值变化不大。

3. 锶、铯的吸附比

通过吸附实验测定了八种岩石在不同接触时间下锶、铯的 R_d 。将 R_d 对接触时间 t 作图并示于图 1 和图 2。

对四种岩石进行了解吸实验, 得到的 R_d 和吸附实验相差不多。因此可以推测, 这些岩石吸附核素的机制主要为离子交换反应。

我们根据图 1, 2 的 R_d-t 曲线确定岩石对锶铯的吸附比。对大多数岩石取曲线末端

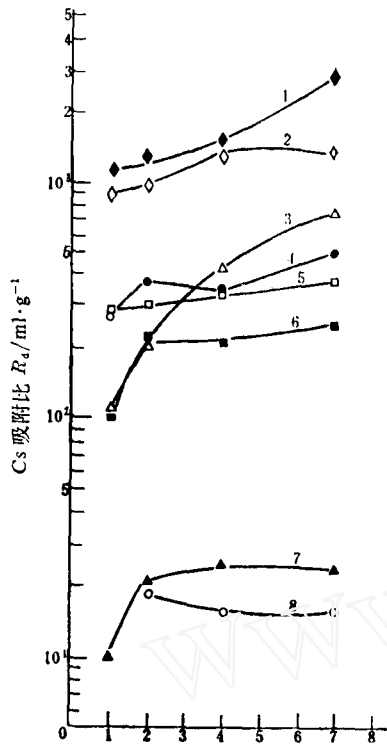


图 1 Cs 吸附比(R_a)-时间(t)曲线
1—页-2; 2—玄岩; 3—页-1; 4—片页;
5—灰岩; 6—花-2; 7—花-3; 8—花-1。

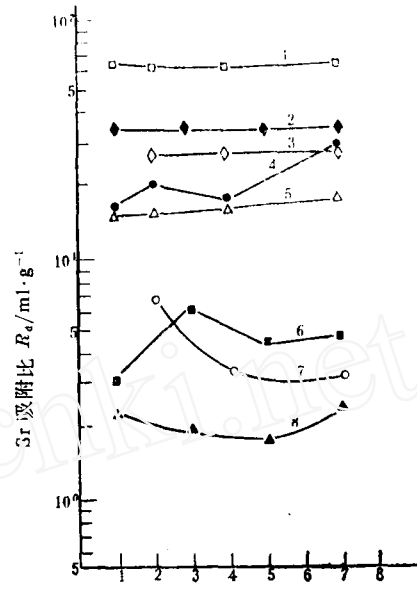


图 2 Sr 吸附比(R_a)-时间(t)曲线
1—灰岩; 2—页-2; 3—玄岩; 4—片页;
5—页-2; 6—花-2; 7—花-1; 8—花-3。

表 5 实验前后水的 pH 值

岩 石	水的 pH 值		
	吸 附 前	吸 附 后	解 吸 后
花-1	8.24	8.32	8.22
灰 岩	8.67	8.49	8.19
页-1	8.23	8.13	8.40

表 6 岩石对 Cs, Sr 的 R_a 和吸附能力

核 素	$R_a/\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 吸 附 能 力							
	页-2	玄 岩	页-1	片 岩	灰 岩	花-2	花-3	花-1
^{137}Cs	2752 高	1228 高	704 高	495 中	331 中	243 中	24 低	15 很低
$^{85+87}\text{Sr}$	33 低	26 低	17 很低	21 低	63 低	4.4 很低	2.3 很低	3.0 很低

的值作为其吸附核素的 R_d 。个别的曲线数据波动较大，则取最高和最低值的平均值。表 6 给出岩石对铯的 R_d 和吸附能力。在评论吸附能力时采用了 K. Wolfsberg 等人^[2] 提出的 R_d 的分类界限。

从表 6 可以看出，所研究的岩石对铯的吸附都较差。国外的研究也得到类似的结果。K. Andersson^[7] 在他的综述中也指出了这点。对铯的吸附能力，岩石之间的差别较大。四川的页岩河北的玄武岩和北京的页岩吸附能力较强。其中值得注意的是河北的玄武岩，这种岩石在我国华北地区有大范围的分布。

工作中曾得到曾继述、朱兰英、何其智同志的许多帮助，一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] McCarthy, G. J. (Ed.), "Scientific Basis for Nuclear Waste Management" Vol. 1. Plenum, 1978.
- [2] Wolfsberg, K. et al., LA-7480-MS, 1979.
- [3] Erdel, B. R. et al., LA-7456-MS, 1979.
- [4] Vine, E. N. et al., LA-8110-MS, 1980.
- [5] Barney, G. S. et al., RHD-ST-19, 1979.
- [6] Maclean, S. D. et al., UCID-17928, 1978.
- [7] Andersson, K. et al., SKBF-KBS-TR-83-07 I.N.S., 14,793588, 1983.

(编辑部收到日期, 1985 年 10 月 15 日)

LABORATORY STUDIES OF NUCLIDES MIGRATION I. SORPTION OF RADIOACTIVE STRONTIUM AND CESIUM ON GEOLOGIC MEDIA

ZHUANG HUIE YU YING XIAO CONGMING
SUN GUIXIN JIN HUIMIN

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

This paper presents the results of the investigation of the sorption behavior of radioactive strontium and cesium on eight types of rock samples collected from different areas in China.

A batch technique was used for sorption and desorption measurements and the sorption ability of rock is described by sorption ratio (R_d). The results show that sorption ratios for strontium on all rock samples investigated are low (2—60) while those for cesium on different rock samples are various. Among the rock samples studied, the shale from Sichuan and the basalt from Hebei show high sorption ratios for cesium (2.7×10^3 and 1.2×10^3 respectively).

Key words Migration, Cesium, Strontium, Rock, Sorption ratio.