北山花岗岩与放射性铯相互作用的微观机制研究

吴涵玉, 赵晓岚, 王威, 何碧红, 耿榕悦, 范桥辉*

中国科学院西北生态环境资源研究院, 甘肃省油气资源研究重点实验室, 兰州 730000

*通讯作者, E-mail: fanqh@lzb.ac.cn

收稿日期: 2018-06-19; 接受日期: 2018-07-31; 网络版发表日期: 2018-10-31

国家自然科学基金(编号: 4153128, 21601179)、中国科学院“百人计划”、甘肃省自然科学基金(编号: 17JR5RA309)、中国科学院兰州油气资源研究中心“十三五”科技创新基金(编号: 135CCJJ20160515)和甘肃省重点实验室专项(编号: 1309RTSA041)资助项目

摘要 作为铀核裂变过程中重要的裂变产物, 放射性铯(radiocesium, RCs)是高放废物地质处置中重点关注的核素之一。北山花岗岩与RCs相互作用的微观机制研究对于我国高放废物深地质处置库的性能和安全评价至关重要。本文结合批式实验、电子探针显微分析(EPMA)、同步辐射扩展边X射线吸收精细结构(EXAFS)和微区X射线荧光(μ -XRF)光谱技术, 系统研究了不同环境条件下北山花岗岩与Cs(I)相互作用的微观机制。EPMA和 μ -XRF表明黑云母和长石类矿物是控制北山花岗岩阻滞RCs迁移的主控矿物。EXAFS光谱证明了Cs(I)在北山花岗岩和长石类矿物表面的吸附以外层络合作用为主, 且在黑云母表面上的内层络合作用较前者显著增大。尽管长石类矿物对Cs(I)的固定能力弱于黑云母, 但北山花岗岩中长石类矿物的含量较高(约占70%), 因此其对Cs(I)在北山花岗岩表面吸附的影响亦不可忽视。GAM (general adsorption model)模型能够定量地描述和预测Cs(I)在北山花岗岩上的吸附-解吸行为, 具有较高盐度的地下水可在一定程度上抑制北山花岗岩对Cs(I)的吸附作用; 但北山花岗岩上的楔形位点(FES)仍能有效固定痕量RCs, 且受北山地下水的盐度和组成离子影响较小。

关键词 北山花岗岩, 放射性铯, 吸附, EXAFS, GAM模型

1 引言

2006年, 我国发布的《高放废物地质处置开发研究规划指南》中提出, 将甘肃省北山地区作为我国高放废物地质处置库的重点预选场址, 该地区的基岩为花岗岩^[1,2]。因此, 开展关键放射性核素与北山花岗岩相互作用的微观机制研究可为高放废物地质处置库的性能和安全评价以及工程设计提供重要的理论基础和技术支持^[3]。

放射性铯(radioactive cesium, RCs)作为铀核裂变

过程中重要的裂变产物之一^[4-6], 是高放废物处置库的性能评价和安全评价中重点关注的放射性核素^[7-11]。大量文献报道, 云母类矿物是控制RCs地球化学行为最为重要的环境介质^[12-15]。对RCs而言, 云母类矿物至少具有4类有效吸附位点: (1) 基面位点(planar sites, PS), 对RCs亲和力最弱, 选择性最差; (2) 由风化作用形成的楔形位点(frayed edge sites, FES), 对RCs具有极高的选择性(相对于碱金属和碱土金属离子)和极强的亲水性; (3) 由表面Si-O-Si和Al-O-Al断裂形成的边位点(type II sites, TIS), 对RCs有中等亲和力; (4) 层间位

引用格式: Wu H, Zhao X, Wang W, He B, Geng R, Fan Q. Interaction mechanism of radioactive cesium on Beishan granite. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 165–174, doi: 10.1360/N032018-00146

点(interlayer sites, IS), 对RCs的亲力和选择性仅次于FES位点^[12,16~18]。基于上述的位点划分, 发展了能够定量描述RCs在云母类矿物表面吸附行为的广义吸附模型(general adsorption model, GAM)。该模型已成功应用于揭示伊利石、蛭石等矿物表面吸附RCs的机制, 预测福岛土壤-河流-海洋体系中RCs的地球化学行为^[13,14,17~19]。这些结果可为RCs污染区域(如福岛周边)的控制、风险评价及修复提供重要的技术支持^[13,14,17~19]。

近年来, 同步辐射技术日趋成熟, 扩展边X射线吸收精细结构(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)光谱技术和微区X射线荧光(micro-X-ray fluorescence, μ -XRF)光谱技术在环境科学中被广泛应用^[20]。EXAFS可从分子水平上阐明目标元素与矿物相互作用的微观过程, 能够获得中心原子的键长、配位原子种类及数量等微观结构信息^[12,21~24]。因此, EXAFS已经成为在分子尺度下研究元素环境化学行为的重要分析测试技术之一^[12,14,25]。本课题组^[12]发现Cs原子与其周围O原子所构成的配位环境能够从本质上揭示Cs(I)在云母类矿物表面的吸附形态。在R-空间中, 第一壳层代表了Cs(I)的外层络合态(outer-sphere complexes, OSC), 与Cs配位的O原子主要来自于Cs(I)离子的水合水(R_{Cs-O} 在2.9~3.2 Å范围, 配位数 ≤ 8); 第二壳层代表Cs(I)的内层络合态(inner-sphere complexes, ISC), 与Cs配位的O原子(R_{Cs-O} 在4.1~4.3 Å范围)主要来自于云母类矿物表面。虽然EXAFS能够分辨Cs的赋存形态及化学环境, 但无法获得元素在环境样品中的原位分布信息。而 μ -XRF能够进行原位、多维、动态和非破坏性分析, 通过成像技术, μ -XRF可以描绘多元素的原位分布特征。

因此, 将EXAFS和 μ -XRF光谱应用于RCs与北山花岗岩相互作用的微观机制研究, 对于理解和认识RCs在复杂地质环境中的迁移、转化和归趋具有重要的现实意义, 亦可为准确、有效地评价和预测高废物深地质处置库的性能和安全等提供重要的理论基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

北山花岗岩和北山地下水均由北京大学提供。北山花岗岩取自甘肃北山BS03号井地下600 m处, BS03-

01#和BS03-02#取自岩芯的不同位置。岩芯研磨成粉末, 过200目筛, 用于北山花岗岩的物理化学性质表征和吸附实验。北山地下水采自甘肃北山BS03号井地下550 m处, 氮气氛围中保存、备用。实验所用其他试剂均为分析纯。

花岗岩的形貌和结构由场发射扫描电子显微镜(SEM, HITACHI S-4800, 日本)和粉末X射线衍射(p-XRD, RIGAKU D/max-2400, 日本)测得, 化学组成由X射线荧光分析仪(THERMO ARL ADVANT XP+, 美国)表征, 元素分布特征由电子探针显微分析(EPMA, SHIMADZU EPMA-1720, 日本)测得。

2.2 批式实验

北山花岗岩与Cs(I)的吸附实验在10 mL聚乙烯试管中进行(体系的总体积为6.0 mL), 系统研究了不同组成矿物、背景电解质溶液(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等)、北山地下水、温度等的影响。混合体系在恒温振荡器中达到平衡, 随后以12000 r/min的转速离心分离固相和液相, 取一定体积的上层清液用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)或电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定其中Cs(I)的浓度。Cs(I)在北山花岗岩上的吸附容量由下列公式计算得到:

$$Q = (C_{\text{initial}} - C_{\text{eq}}) / (s/l) \quad (1)$$

$$K_d = Q / C_{\text{eq}} \quad (2)$$

其中, Q 为吸附在北山花岗岩上Cs(I)的浓度(单位为mol/g), C_{initial} 和 C_{eq} 分别为Cs(I)的初始浓度和反应平衡后上层清液中的浓度(单位为mol/L); s/l 为北山花岗岩的固液相比值(单位为g/L)。所有实验数据均为重复3次以上的平均数值, 且相对误差小于5.0%。

2.3 EPMA的测量

将北山花岗岩薄片置于0.1 mol/L $CsNO_3$ 溶液中浸泡7 d后取出, 随后用去离子水洗涤5次并晾干, 薄片镀碳后采集其电子探针(EPMA)元素分布图。

2.4 μ -XRF光谱的测量和分析

μ -XRF光谱在日本Spring-8的BL-37XU线站采集。将吸附Cs(I)的花岗岩薄片固定到样品架上, 通过光学显微镜确定目标区域, 随后将样品转移至线站(样品与

X射线入射方向呈45°角), 采用多通道SSD探测器收集荧光信号。

2.5 EXAFS光谱的测量和分析

EXAFS样品制备. 用50.0 mL 1.0 mol/L CsNO₃溶液分别浸泡0.5 g北山花岗岩和0.5 g黑云母48 h, 抽滤分离固相和液相, 用去离子水冲洗固相3次, 随后将固相密封在聚乙烯袋中待测。

Cs L_{III}-边EXAFS光谱在日本KEK-PF的BL12C线站和北京同步辐射装置4B7A实验站采集. 使用REX 2000 (Rigaku Co. Ltd, 日本)和FEFF 7.0对所采集的EXAFS数据进行分析, 具体测量和数据处理方法参见本课题组前期相关研究工作^[12]。

2.6 提取实验

在吸附实验后, 移去全部上层清液并用去离子水冲洗固相, 随后用与上层清液等体积的1.0 mol/L NaCl溶液提取北山花岗岩(或掺杂其他矿物的北山花岗岩)上吸附的Cs(I), 测量提取液中Cs(I)的浓度。

3 结果与讨论

3.1 北山花岗岩的表征

由图1可知, 北山花岗岩的主要组成矿物为钾长石、斜长石、黑云母和石英等, 表1列出了几种主要组成矿物的具体含量, 如微斜长石(40%~50%)、斜长石(17%~33%)、黑云母(5.0%~12%)和石英(12%~23%)等。

由表1可知, BS-03-01#和BS-03-02#样品的矿物组成有较大差异, 说明北山地区花岗岩的矿物组成不均一。大量文献已证实, 云母类矿物对RCs有较强的吸附和固定能力^[26-31], 且北山花岗岩中黑云母的含量较高(5%~12%), 预期北山花岗岩对RCs有较强的吸附和固定能力。另外, 长石类矿物(微斜长石和斜长石)的含量高达约70%, 因此长石类矿物对北山花岗岩吸附RCs的贡献亦不可忽视^[32]。

北山花岗岩薄片的单偏光和正交偏光镜下特征如图2所示, 石英呈粒状充填在其他矿物颗粒间隙中, 高岭石化较为严重。图2(a)中黑云母含量较高, 图2(b)中钾长石含量较高而斜长石含量较少, 说明北山花岗岩的矿物组成和含量不均一。

图1 北山花岗岩的XRD谱图(Quartz: 石英; Albite: 斜长石; Biotite: 黑云母; Microcline: 微斜长石) (网络版彩图)

Figure 1 The XRD pattern of Beishan granite (color online).

表1 北山花岗岩的矿物组成(%)

Table 1 Mineral compositions of Beishan granite (%)

主要矿物(%)	编号	
	BS-03-01#	BS-03-02#
微斜长石	40	52
斜长石	33	17
黑云母	12	5
石英	12	23
堇青石	1.33	2.67
镁绿泥石	0.89	0.33

由SEM可知(图3), 北山花岗岩中含有边缘锐利的物相颗粒, 结合镜下特征, 这些颗粒物可能是石英、长石类矿物。此外, 还能观察到形状不一的层状矿物(图3(c)), 结合其物相分析(图1)和化学组成, 这些层状矿物主要为黑云母。

3.2 Cs(I)在北山花岗岩上吸附的主控矿物

北山花岗岩组成矿物及其含量对Cs(I)吸附行为的影响示于图4(a)。石英对Cs(I)的吸附有显著的抑制作用; 长石类矿物(钾长石和钠长石)对Cs(I)的吸附表现出微弱的抑制作用; 而随黑云母百分含量增大, Cs(I)的吸附显著升高。结果表明, 黑云母和长石类矿物对北山花岗岩固定Cs(I)具有重要影响。

图4(b)为北山花岗岩组成矿物及其含量对Cs(I)解吸行为的影响。随黑云母含量增大, Cs(I)的解吸量逐渐降低至约50%; 而吸附在长石类矿物上的Cs(I)几乎全

图2 北山花岗岩薄片的单偏光(a, c)和正交偏光(b, d)镜下图像(Q: 石英, Kfs: 钾长石, Pl: 斜长石, Bi: 黑云母, Mus, 白云母) (网络版彩图)

Figure 2 Optic properties of Beishan granite with (a, c) plane polarized light and (b, d) perpendicular polarized light (color online).

图3 北山花岗岩粉末的SEM图像

Figure 3 The SEM images of Beishan granite.

部被解吸下来. 结果表明, Cs(I)在黑云母上的吸附容量较高且结合作用较强; 而在长石类矿物上的吸附容量低于黑云母且易发生解吸. 综上所述, 北山花岗岩中的黑云母有利于RCs的阻滞, 而长石类矿物和石英等矿物则不利于北山花岗岩对RCs的阻滞和固定.

通过Si、Al、K、Na、Ca、Fe、Mg等元素的分布特征, 可清晰分辨北山花岗岩主要组成矿物黑云母、长石、石英等. 电子探针显微分析仪(EPMA)图像显示(图5), Cs(I)在北山花岗岩表面上的原位分布与黑云母具有非常强的相关性, 说明北山花岗岩中黑云母是控制RCs吸附、迁移和转化等行为的重要矿物^[33,34].

图4 不同组成矿物及含量对Cs(I)的(a)吸附和(b)解吸(1.0 mol/L NaCl解吸)行为的影响(Quartz: 石英, Biotite: 黑云母, K-feldspar: 钾长石, Albite: 钠长石, $T=298\pm1$ K, $s/l=10.0$ g/L, $pH=8.0\pm0.1$, 48 h) (网络版彩图)

Figure 4 The impacts of mineral compositions on (a) adsorption and (b) desorption of Cs(I) on Beishan granite (color online).

图5 北山花岗岩薄片的EPMA图像(网络版彩图)

Figure 5 EPMA of Beishan granite (color online).

由于北山花岗岩吸附Cs(I)的容量有限, 因此元素Cs的荧光信号相对较弱, EPMA图像不能得到高精度和高分辨率的Cs分布特征. 因此, 本文采用同步辐射 μ -XRF技术对Cs在北山花岗岩表面分布的特征进一步研究. 图6(a)中北山花岗岩薄片镜下可清楚地发现黑云母、长石类矿物和石英等. 图6(b)表明, Cs(I)在北山花岗岩表面的分布是不均匀的, 在黑云母区域有较强

图 6 北山花岗岩表面上Cs的 μ -XRF元素分布特征。(a)显微镜下北山花岗岩薄片(放大50倍); (b) Cs在北山花岗岩表面的分布图(网络版彩图)

Figure 6 μ -XRF analysis of Cs on Beishan granite surface. (a) Beishan granite flakes under the microscope (magnification 50 times); (b) cesium mapping on Beishan granite surface (color online).

的富集, 且密集分布主要发生在黑云母的边缘和裂缝区域。这是因为在黑云母的边缘位置容易产生FES位点。

3.3 Cs(I)在北山花岗岩上的吸附行为

根据北山花岗岩的表征结果, 黑云母在其中约为10%, 因此图7对比了Cs(I)在北山花岗岩(10.0 g/L)和黑云母(1.0 g/L)表面的吸附等温线。结果表明, 黑云母的吸附容量比北山花岗岩(黑云母含量约占10%)低, 因此长石类矿物对北山花岗岩的吸附容量有显著贡献(尤其是在Cs(I)浓度较高时)。北山花岗岩对Cs(I)的最大吸附容量约为10 mg/g, 与其CEC值相当(9.3 meq/100 g)。

当 $[\text{Cs(I)}] > 10^{-3.5}$ mol/L时, 北山花岗岩的吸附量高于黑云母; 而当 $[\text{Cs(I)}] < 10^{-3.5}$ mol/L时则相反。这是由于实验中所用的黑云母受到微弱的风化作用影响, 具有更多的强吸附位点; 而北山花岗岩样品则为新鲜岩芯且未经风化, 其表面弱吸附位点较多。根据图4可知, Cs(I)在黑云母表面的吸附以强的结合方式为主, 而在长石类矿物上则以弱的结合为主。因此, 当Cs(I)的浓度较低时, 具有更多强吸附位点的黑云母比北山花岗岩吸附阻滞Cs(I)的能力更强; 而当Cs(I)的浓度较高时, 长石类矿物作为北山花岗岩的重要组成矿物, 可提供额外的吸附位点, 进而提升北山花岗岩对Cs(I)的吸附。因此, Cs(I)在北山花岗岩表面的吸附机制还需要进一步的探索, GAM模型有望应用于北山花岗岩/Cs(I)的相互作用体系, 并揭示Cs(I)与北山花岗岩表面作用的过程和机制^[17,18]。

图 7 Cs(I)在北山花岗岩和黑云母表面的吸附等温线对比 ($T=298\pm 1$ K, $I=0.01$ mol/L NaCl, $s/l=1.0$ g/L 黑云母或10.0 g/L花岗岩, $\text{pH}=8.0\pm 0.1$, 48 h) (网络版彩图)

Figure 7 The comparison of adsorption isotherms of Cs(I) on Beishan granite and biotite ($T=298\pm 1$ K, $I=0.01$ mol/L NaCl, $s/l=1.0$ g/L biotite or 10.0 g/L Beishan granite, $\text{pH}=8.0\pm 0.1$, 48 h) (color online).

3.4 背景电解质和温度的影响

不同背景电解质和温度对Cs(I)在北山花岗岩表面吸附的影响示于图8。结果表明, K^+ 对Cs(I)在北山花岗岩表面吸附的抑制作用最强, Cs(I)在北山花岗岩表面吸附被抑制的次序为 $\text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ 。这可能是因为 K^+ 的水合离子半径与Cs(I)最为接近, 对Cs(I)吸附的竞争作用强于 Na^+ 和 Ca^{2+} [35–39]。

在复杂离子组成的体系中, 北山花岗岩阻滞RCs迁移的能力将受到作用时间、温度以及共存离子组成及含量等因素的影响, 但其机制较为复杂, 有待进一步研究。而在较长接触时间条件下(7 d), 温度升高使得北山花岗岩的离子溶出加快, 同时Cs(I)较其他离子更易脱去水合水。因此, K^+ 为背景电解质时其抑制作用被明显减弱, 而 Na^+ 和 Ca^{2+} 本身水合半径远大于Cs(I), 因此升温前后Cs(I)的吸附行为相近^[27,40]。

由于Cs(I)的水合能较小, 通常升高温度将抑制Cs(I)在固相介质表面的吸附作用^[32,41]。然而, 在北山花岗岩/Cs(I)体系中, 升高温度明显有利于Cs(I)在北山花岗岩表面上的吸附。在NaCl和 CaCl_2 体系中这种促进作用较为微弱, 而在KCl体系中则较为显著。温度升高还导致Cs(I)的吸附形态发生变化(图9)。结果表明, 温度升高后北山花岗岩上吸附的Cs(I)更难解吸, 即Cs(I)的结合更加稳定, 这也与前文讨论结果一致。温度升高还有利于Cs(I)扩散进入IS位点, 形成更加稳定的吸

图 8 背景电解质和温度对Cs(I)在北山花岗岩表面吸附的影响($s/l=10.0$ g/L花岗岩, $pH=8.0\pm0.1$, 7 d) (网络版彩图)

Figure 8 The effects of temperature and background electrolyte on Cs (I) adsorption on Beishan granite ($s/l=10.0$ g/L Beishan granite, $pH=8.0\pm0.1$, 7 d) (color online).

图 9 温度和背景电解质对Cs(I)解吸的影响($T=298\pm1$ K, $s/l=10.0$ g/L, $pH=8.0\pm0.1$, 48 h, 1.0 mol/L NaCl提取) (网络版彩图)

Figure 9 The effects of temperature and background electrolyte on desorption of Cs(I) from Beishan granite ($T=298\pm1$ K, $s/l=10.0$ g/L, $pH=8.0\pm0.1$, 48 h, 1.0 mol/L NaCl extract) (color online).

附形态。

在KCl体系中, Cs(I)的提取率最低(约18%); 而在NaCl和CaCl₂体系中提取率分别约为50%和20%。当背景电解质为Ca²⁺时, Ca²⁺与Cs(I)的竞争作用主要体现在北山花岗岩表面的弱作用位点上(如PS和TIIS位

点)^[12,13], 而在FES位点上K⁺的竞争能力相对Ca²⁺更强^[12,42,43]。当背景电解质为Na⁺时, 不论是在强的作用位点还是在弱的作用位点上, 其竞争能力均弱于K⁺或Ca²⁺, 此时吸附在北山花岗岩上的Cs(I)较易被解吸。

北山地下水的 $pH\sim8.03$, 离子强度约为0.025 mol/L, 氧化-还原电位约为120 mV。主要离子组成如表2所示, Na⁺、Ca²⁺和Mg²⁺为主要阳离子, Cl⁻和SO₄²⁻为主要阴离子。能够抑制RCs在云母类矿物上吸附的阳离子为: NH₄⁺ (<26 ppm)、K⁺ (7 ppm), Na⁺ (608 ppm), Mg²⁺ (55 ppm)和Ca²⁺ (74 ppm), 其中NH₄⁺和K⁺浓度较低, 说明北山地下水对北山花岗岩表面吸附痕量RCs的潜在抑制作用较弱; 而阴离子对RCs的吸附行为几乎没有影响^[22,41,44,45]。

地下水对Cs(I)在北山花岗岩表面吸附的影响示于图10, 结果表明, 随着盐度的增大, 北山花岗岩吸附Cs(I)的能力显著降低, 特别是在地下水体系中吸附量达到最低值, 说明高盐度水系在短时间内能够抑制北山花岗岩的阻滞能力, 增大Cs(I)的移动性^[46,47]。

3.5 广义吸附模型的应用

GAM模型不仅能够用于定量描述和预测RCs在云母类矿物上的吸附行为, 也能够用于描述Cs(I)在北山花岗岩上的吸附行为(各位点选择性系数见表3)。对于云母类矿物而言, FES、IS、TIIS和PS是吸附Cs(I)的主要贡献位点, 其中FES位点对Cs(I)具有高亲和力和选择性^[12,17,18,48-50]。由于实验所用北山花岗岩较为新鲜, 且黑云母和长石类矿物是Cs(I)吸附的主控矿物, 因此IS位点对Cs(I)的吸附贡献可以忽略不计。FES位点的容量根据RIP值计算得到, 具体方法参见前期工作^[12]; PS和TIIS两种位点的容量之和与CEC值相等。通常, 当Cs(I)浓度极低($<10^{-7}$ mol/L)时, FES位点主控Cs的吸附行为; 随着Cs(I)浓度增大, TIIS和PS位点逐渐控制Cs的吸附行为。

如图11所示, 不同吸附体系中, FES、TIIS和PS 3

表 2 北山BS03号井550 m处地下水的离子组成(ICP-MS和IC测量) (ppm)

Table 2 The ionic composition of groundwater under 550 m in Well BS03, Beishan (ppm)

阳离子	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	—	—
浓度	608	7	<26	55	74	—	—
阴离子	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
浓度	<9	<1	<1	610	<1	<1	609

图 10 地下水对Cs(I)在北山花岗岩表面吸附的影响($T=298\pm 1$ K, $s/l=1.0$ g/L 黑云母或10.0 g/L花岗岩, $\text{pH}=8.0\pm 0.1$, 48 h) (网络版彩图)

Figure 10 The effect of groundwater on adsorption of Cs(I) on Beishan granite ($T=298\pm 1$ K, $s/l=1.0$ g/L biotite or 10.0 g/L Beishan granite, $\text{pH}=8.0\pm 0.1$, 48 h) (color online).

表 3 GAM模型中各位点的选择性系数^[12]

Table 3 Parameters for GAM used to fit Cs adsorption [12]

选择性系数	位点类型			
	PS	TIIS	IS	FES
$\log_{\text{K}}^{\text{Cs}} K$	0.5	1.5	1.7	4.6
$\log_{\text{Na}}^{\text{Cs}} K$	1.7	3.8	4.7	7.0
$\log_{\text{Ca}}^{\text{Cs}} K$	-0.2	-2.0	4.2	15.0

种吸附位点均会影响Cs(I)的吸附行为, 但主控位点不尽相同. 在北山花岗岩体系中, PS位点始终主控Cs(I)的吸附行为. 0.01 mol/L NaCl条件下TIIS位点的贡献高于FES位点(图11(a)); 而北山地下水作为背景电解质时, FES位点的贡献则超过TIIS位点(图11(b)). 对于黑云母体系(图11(c)), PS位点仅在 $[\text{Cs(I)}]>10^{-5}$ mol/L时主控其吸附行为; 在Cs(I)浓度较低时, TIIS和FES位点则分别控制Cs(I)与黑云母的相互作用.

根据GAM模型定量描述结果, 表4列出了北山花岗岩和黑云母的吸附位点浓度及相对含量. 北山花岗岩的PS和TIIS位点浓度较黑云母高, 其原因可能是北山花岗岩中的长石类矿物的贡献.

由表2可知, 北山地下水的组成不利于北山花岗岩阻滞较高浓度Cs(I). 然而对于痕量Cs(I) ($<10^{-7}$ mol/L), 北山地下水对FES位点吸附Cs(I)的影响基本可以忽略.

图 11 不同背景电解质条件下Cs(I)在北山花岗岩和黑云母上吸附的GAM模型拟合结果. (a) 0.01 mol/L NaCl+北山花岗岩; (b) 北山地下水+北山花岗岩; (c) 0.01 mol/L NaCl+黑云母(网络版彩图)

Figure 11 Fitting results of GAM of Cs adsorption on Beishan granite and biotite under different background electrolyte. (a) 0.01 mol/L NaCl+Beishan granite; (b) Beishan groundwater+Beishan granite; (c) 0.01 mol/L NaCl+biotite (color online)

表 4 GAM模型拟合结果

Table 4 GAM fitting results of Cs(I) adsorption

矿物	位点浓度 (mol/kg)		
	PS	TIIS	FES
黑云母	0.0874 (94.1%)	0.0055 (5.9%)	0.00006 (0.06%)
花岗岩	0.0924 (99.4%)	0.0006 (0.6%)	0.00002 (0.02%)

因此, 北山花岗岩在阻滞痕量RCs时表现优异. GAM模型在多条件、多体系中的成功应用, 表明该模型在描述和预测RCs的环境行为方面具有普适性.

3.6 EXAFS光谱研究

研究吸附在北山花岗岩和黑云母表面Cs(I)的 L_{III} 吸收边EXAFS光谱, 对于从分子水平上判断RCs在处置库环境中的移动性非常重要^[18]. 图12为吸附样品的 $k^3\chi(k)$ 函数和径向结构函数(RSF) (未校正相移). 大量研究已经证实, $CsNO_3$ 溶液和吸附Cs(I)的蛭石可作为Cs(I)在云母类矿物上的外层(OSC)和内层(ISC)吸附形态的端元^[12,14,15,22,36]. 对于OSC吸附形态, Cs(I)周围被水合水包围; 而ISC形态则是Cs(I)周围的部分或全部水合水脱去, 与云母类矿物四面体层上的O原子或Si/Al原子成键^[12]. 在EXAFS光谱的拟合过程中, 综合考虑Cs-O和Cs-Si残差因子(即 R_f)最小, 将更加合理地描述云母类矿物吸附Cs(I)的EXAFS光谱^[12].

$CsNO_3$ 溶液和吸附Cs(I)的蛭石的 $k^3\chi(k)$ 函数代表了两种差异显著的振荡频率和振幅端元, 说明Cs原子周围形成了截然不同的近邻结构(图12(a)). 与 $CsNO_3$ 溶液相比, 吸附Cs(I)的蛭石在其 k -空间的 4.2 和 $5.9 \text{ \AA}^{-1}$ 两处出现了新的振荡频率, 说明Cs(I)吸附在蛭石表面后形成了新的结合形态. 两个端元样品在 k -空间的所有差异亦能反映在相应的 R -空间中, 通过反傅里叶变换 $k^3\chi(k)$ 函数, 可以得到其径向结构函数. 由图12(b)可知, $CsNO_3$ 溶液仅在 $2.4 \text{ \AA}$ 处有唯一的配位壳层; 而吸附Cs(I)的蛭石在 $3.5 \text{ \AA}$ 处有第二个配位壳层.

对比吸附 Cs^+ 的北山花岗岩和黑云母的 $k^3\chi(k)$ 函数(图12(a))发现, 与北山花岗岩相比, 黑云母的振荡频率与吸附Cs(I)的蛭石略为相近, 其在 $4.2 \text{ \AA}^{-1}$ 处有很小的振荡频率, 说明吸附在黑云母上的Cs(I)具有更多的内层络合形态. R -空间中, 北山花岗岩和黑云母的两个

图12 Cs(I)在北山花岗岩和黑云母上吸附的EXAFS谱. (a) k -空间, (b) R -空间(Vrm: 蛭石, Granite: 花岗岩, Biotite: 黑云母) (网络版彩图)

Figure 12 EXAFS spectra of Cs(I) adsorbed on Beishan granite and biotite. (a) k -space, (b) R -space (color online).

配位壳层的FT幅度较为接近(图12(b)), 因此根据拟合结果(表5)中配位数的计算, 黑云母的 CN_{IS}/CN_{OS} (0.63)较北山花岗岩的(0.21)大, 表明吸附在北山花岗岩上的Cs(I)的主要形态为外层络合态, 而黑云母上吸附的内层络合态Cs(I)显著增多, 此结果与GAM模型得到的吸附位点的容量及主控作用一致.

4 结论

北山花岗岩吸附Cs(I)的微观机制研究表明, 黑云母和长石类矿物对阻滞RCs至关重要, 且二者的吸附

表5 Cs的 L_{III} 边的EXAFS光谱拟合参数

Table 5 Local structure of standard samples and Cs-loading Beishan granite and biotite determined by Cs L_{III} -edge EXAFS

样品	第一壳层			第二壳层			$\Delta E_0^{c)}$	R_f (%) ^{d)}	$CN_{IS}/CN_{OS}^{e)}$
		R (Å) ^{a)}	CN ^{b)}		R (Å)	CN			
Cs(NO) ₃	Cs–O _{OS}	2.98	8.0	N.A.	N.A.	N.A.	–2.8	0.6	0
蛭石+Cs	Cs–O _{OS}	3.15	1.3	Cs–O _{IS}	4.11	6.7	–3.8	0.1	5.15
				Cs–Si	4.65	4.4			
花岗岩+Cs	Cs–O _{OS}	3.14	6.6	Cs–O _{IS}	3.60	1.4	–2.5	4.4	0.21
				Cs–Si	4.57	5.9			
黑云母+Cs	Cs–O _{OS}	2.98	4.9	Cs–O _{IS}	4.03	3.1	–4.9	1.0	0.63
				Cs–Si	4.56	1.1			

a) R , 原子间距离; b) CN, 配位数; c) ΔE_0 , 能量位移; d) R_f , 残留因子; e) CN_{IS}/CN_{OS} , Cs-O_{IS}与Cs-O_{OS}的配位数比值

性能及机制不同. Cs(I)在黑云母上的赋存状态主要是内层络合态, 不易解吸; 而Cs(I)在长石类矿物上的赋存状态主要是外层络合态, 因此移动性较大. 地下水组成复杂、离子强度高, 将抑制北山花岗岩对Cs(I)的

阻滞能力; 但其对北山花岗岩阻滞痕量RCs的能力影响不大. 因此, 高放废物处置库的性能和安全评价过程中, 需要充分考虑该地区北山花岗岩的自身地球化学特征, 才能够建立更加可靠和合理的评价方法等.

致谢 实验所用北山花岗岩和地下水样品均由北京大学刘春立教授提供, EXAFS和 μ -XRF测试在北京同步辐射装置和日本KEK-PF及Spring-8进行, 在此一并致谢.

参考文献

- Zhao XG, Wang J, Cai M, Ma LK, Zong ZH, Wang XY, Su R, Chen WM, Zhao HG, Chen QC, An QM, Qin XH, Ou MY, Zhao JS. *Eng Geol*, 2013, 163: 26–40
- Jin Q, Wang G, Ge M, Chen Z, Wu W, Guo Z. *Appl Geochem*, 2014, 47: 17–24
- Tan X, Ren X, Chen C, Wang X. *Trends Anal Chem*, 2014, 61: 107–132
- Chang HS, Um W, Rod K, Serne RJ, Thompson A, Perdrial N, Steefel CI, Chorover J. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 8313–8320
- Siegel MD, Bryan CR. *Treat Geochem*, 2003, 9: 205–262
- Li J, Chen C, Zhang R, Wang X. *Sci China Chem*, 2015, 59: 150–158
- Chen H, Huang S, Zhang Z, Liu Y, Wang X. *Acta Chim Sin*, 2017, 75: 560 (in Chinese) [陈海军, 黄舒怡, 张志宾, 刘云海, 王祥科. 化学学报, 2017, 75: 560–574]
- Pang H, Wang X, Yao W, Yu S, Wang X. *Sci Sin-Chim*, 2018, 48: 58–73 (in Chinese) [庞宏伟, 王祥学, 姚文, 于淑君, 王祥科. 中国科学: 化学, 2018, 48: 58–73]
- Yu S, Wang X, Pang H, Zhang R, Song W, Fu D, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 333: 343–360
- Yang S, Wang X, Chen Z, Li Q, Wei B, Wang X. *Prog Chem*, 2018, 30: 225–242 (in Chinese) [杨姗也, 王祥学, 陈中山, 李倩, 韦犇犇, 王祥科. 化学进展, 2018, 30: 225–242]
- Zhang Z, Dong Z, Wang X, Ying D, Niu F, Cao X, Wang Y, Hua R, Liu Y, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 341: 208–217
- Fan QH, Tanaka M, Tanaka K, Sakaguchi A, Takahashi Y. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 135: 49–65
- Fan Q, Tanaka K, Sakaguchi A, Kondo H, Watanabe N, Takahashi Y. *Appl Geochem*, 2014, 48: 93–103
- Fan Q, Yamaguchi N, Tanaka M, Tsukada H, Takahashi Y. *J Environ Radioact*, 2014, 138: 92–100
- Takahashi Y, Fan Q, Suga H, Tanaka K, Sakaguchi A, Takeichi Y, Ono K, Mase K, Kato K, Kanivets VV. *Sci Rep*, 2017, 7: 12407
- Poinssot C, Baeyens B, Bradbury MH. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 3217–3227
- Bradbury MH, Baeyens B. *J Contam Hydrol*, 2000, 42: 141–163
- Fan Q, Takahashi Y. *Appl Geochem*, 2017, 79: 75–84
- Cornell RM. *J Radioanal Nucl Chem Articles*, 1993, 171: 483–500
- Zhang C, Liu Y, Li X, Chen H, Wen T, Jiang Z, Ai Y, Sun Y, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 346: 406–415
- Zhao X, Qiang S, Wu H, Yang Y, Shao D, Fang L, Liang J, Li P, Fan Q. *Sci Rep*, 2017, 7: 8495
- Bostick BC, Vairavamurthy MA, Karthikeyan KG, Chorover J. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 2670–2676
- Qin H, Yokoyama Y, Fan Q, Iwatani H, Tanaka K, Sakaguchi A, Kanai Y, Zhu J, Onda Y, Takahashi Y. *Geochim J*, 2012, 46: 297–302
- Li J, Wang X, Zhao G, Chen C, Chai Z, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322–2356
- Fan QH, Tan XL, Li JX, Wang XK, Wu WS, Montavon G. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 5776–5782
- Cho Y, Komarneni S. *Appl Clay Sci*, 2009, 44: 15–20
- Motokawa R, Endo H, Yokoyama S, Ogawa H, Kobayashi T, Suzuki S, Yaita T. *Langmuir*, 2014, 30: 15127–15134
- Ilton ES, Veblen DR, Moses CO, Raeburn SP. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 3543–3563
- Brookshaw DR, Lloyd JR, Vaughan DJ, Patrick RAD. *Geomicrobiol J*, 2016, 33: 206–215
- McKinley JP, Zachara JM, Heald SM, Dohnalkova A, Newville MG, Sutton SR. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 1017–1023
- Yin X, Zhang L, Ochiai A, Utsunomiya S, Takahashi H, Ohnuki T, Takeshita K. *Chem Lett*, 2017, 46: 1350–1352

- 32 Tsai SC, Juang KW, Jan YL. *J Radioanal Nucl Chem*, 2005, 266: 101–105
- 33 Tsukamoto M, Ohe T. *Chem Geol*, 1993, 107: 29–46
- 34 Sasaki T, Terakado Y, Kobayashi T, Takagi I, Moriyama H. *J Nucl Sci Tech*, 2007, 44: 641–648
- 35 Xu X, Kalinichev AG, James Kirkpatrick R. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 4319–4331
- 36 Kim Y, James Kirkpatrick R. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 5199–5208
- 37 Durrant CB, Begg JD, Kersting AB, Zavarin M. *Sci Total Environ*, 2018, 610–611: 511–520
- 38 Murota K, Saito T, Tanaka S. *J Environ Radioact*, 2016, 153: 134–140
- 39 Kemner KM, Elam WT, Hunter DB, Bertsch PM. *Phys B-Condensed Matter*, 1995, 208–209: 735–736
- 40 Kikuchi R, Mukai H, Kuramata C, Kogure T. *J Mineral Petrol Sci*, 2015, 110: 126–134
- 41 Tsai SC, Wang TH, Li MH, Wei YY, Teng SP. *J Hazard Mater*, 2009, 161: 854–861
- 42 Rigol A, Vidal M, Rauret G, Shand CA, Cheshire MV. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 663–669
- 43 Yin X, Takahashi H, Inaba Y, Takeshita K. *Chem Lett*, 2016, 45: 256–258
- 44 Mukai H, Hirose A, Motai S, Kikuchi R, Tanoi K, Nakanishi TM, Yaita T, Kogure T. *Sci Rep*, 2016, 6: 21543
- 45 Brouwer E, Baeyens B, Maes A, Cremers A. *J Phys Chem*, 1983, 87: 1213–1219
- 46 Wallace SH, Shaw S, Morris K, Small JS, Fuller AJ, Burke IT. *Appl Geochem*, 2012, 27: 1482–1491
- 47 Bortun AI, Bortun LN, Clearfield A. *Solvent Extraction Ion Exchange*, 1997, 15: 909–929
- 48 de Koning A, Comans RNJ. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 2815–2823
- 49 Bradbury MH, Baeyens B. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 783–795
- 50 Gaines GL Jr., Thomas HC. *J Chem Phys*, 1953, 21: 714–718

Interaction mechanism of radioactive cesium on Beishan granite

Hanyu Wu, Xiaolan Zhao, Wei Wang, Bihong He, Rongyue Geng, Qiaohui Fan*

Key Laboratory of Petroleum Resource, Gansu Province, Northwest Institute of Ecology and Environmental Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

*Corresponding author (email: fanqh@lzb.ac.cn)

Abstract: As an important fission product in the uranium nuclear fission, radioactive cesium (RCs) is one of the key nuclides in the high-level radioactive waste (HLW) disposal. The microscopic mechanism of interaction between Beishan granite and RCs is very essential for the performance and safety evaluation of the HLW disposal. In this article, batch experiments, electron probe microanalysis (EPMA), X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS) and micro-X-ray fluorescence (μ -XRF) spectroscopy had been used in studying the interaction between Beishan granite and RCs under different conditions. EPMA and μ -XRF confirmed that biotite and albite/microcline were controlling the retardation of RCs in Beishan granite. EXAFS analysis showed that Cs(I) adsorbed on Beishan granite and albite/microcline mainly as the formation of outer-sphere complexes, while more inner-sphere complexes when adsorbed on biotite. Since the high content of albite/microcline (about 70%) in Beishan granite, the sorption of Cs(I) on albite/microcline cannot be negligible. The general adsorption mode (GAM) for Cs adsorption can quantitatively describe and predict the adsorption-desorption behaviors of Cs(I) on Beishan granite. Groundwater with higher salinity could inhibit the fixation of Cs(I) on Beishan granite to some extent. However, the frayed edge sites on Beishan granite were still effective to trace RCs, and less affected by Beishan groundwater.

Keywords: Beishan granite, radioactive cesium (RCs), adsorption, EXAFS, GAM

doi: [10.1360/N032018-00146](https://doi.org/10.1360/N032018-00146)