长石、伊利石和高岭土对 Se(Ⅳ)的吸附试验研究

张　慧[1,2,3]，王　驹[1,2]，周志超[1,2]，凌　辉[1,2]

(1. 核工业北京地质研究院，北京　100029；
2. 中国国家原子能机构高放废物地质处置创新中心，北京　100029；
3. 兰州大学 化学化工学院，甘肃 兰州　730000)

摘要：在高放废物地质处置中，围岩和缓冲材料的矿物组成较复杂，因此选择从岩石组成开展研究，以简化核素在岩石中迁移的研究过程。通过批次试验研究了花岗岩、黏土岩和膨润土中的常见矿物长石、伊利石和高岭土对 Se(Ⅳ)的吸附行为。结果表明：在不同接触时间、溶液 pH、离子强度、Se(Ⅳ)初始质量浓度、固液质量体积比和温度等条件下，3 种矿物对 Se(Ⅳ)的吸附率的影响变化规律一致，而伊利石对 Se(Ⅳ)的吸附能力略高于其他 2 种矿物；3 种矿物对 Se(Ⅳ)的吸附过程均遵循拟二级动力学模型，符合 Freundlich 等温线模型，吸附过程为自发吸热反应；通过 SEM、XRD 和 FT-IR 表征发现，3 种矿物吸附 Se(Ⅳ)前、后没有明显变化。

关键词：Se(Ⅳ)；吸附；长石；伊利石；高岭土；高放废物；地质处置；围岩

中图分类号：TF803.2；TQ424　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1009-2617(2025)06-0749-10

DOI：10.13355/j.cnki.sfyj.2025.06.006

高水平放射性废物(高放废物)深地质处置中，围岩和缓冲/回填材料的阻滞性能是处置库选址的核心评价指标。我国目前研究的围岩类型主要有花岗岩(如甘肃北山地区)和黏土岩(如内蒙古塔木素地区)，缓冲/回填材料主要有高庙子膨润土。在万年时间尺度内，这些岩石材料能否有效阻滞放射性核素随地下水迁移，这直接关系到处置库的长期安全性。

目前，国内外已有一些关于岩石对核素阻滞能力的研究，如膨润土[1]、泥岩[2]、花岗岩[3-5]、黏土岩[6-9]等。但这些岩石矿物组成复杂，且根据地质深度和区域不同，其组成及含量也存在差异。高放废物地下处置库规模庞大，只有对岩石进行广泛详尽研究，才能全面评价其对核素的阻滞能力。为了简化研究过程，并全面了解核素与岩石的相互作用，根据“从单一到复杂”的研究思路，先明确单一矿物的吸附特性，再推导复杂岩石整体对核素的阻滞能力。

我国北山花岗岩主要成分是长石和石英[10]；塔木素黏土岩主要成分是白云石、长石和沸石，还有伊利石和高岭土等[11-12]；膨润土主要成分是蒙脱石，还有长石和高岭土等[13-14]。其中，长石、伊利石和高岭土均为岩石中常见矿物，具有比表面积大、可吸附及稳定性好等特点，广泛应用于 Pb、Cd、Sb、Ni、F[15-18]等污染物的吸附去除。目前，关于这些矿物在吸附放射性核素(如 U、Th、Np)方面的研究虽有一些报道[19-21]，但关于这些矿物对高放废物中 Se 的吸附研究仍较缺乏。

^{79}Se 是 ^{235}U 的裂变产物(裂变产额为0.044%)，其半衰期长达 29.5 万年[22]，在自然界中易形成可溶性阴离子，因此成为了处置库安全评价中重点关注核素[23-24]。因 ^{79}Se 放射性强、毒性大，试验中通常采用非放射性同位素替代其进行研究[24]。目前，有关一些岩石对 Se 的吸附阻滞方面的研究已有很多，如黏土[7-9,24-25]和花岗岩[4-5,26]等，但针对单一矿物的吸附研究仍不足。因此，试验采用

收稿日期：2025-07-01

基金项目：国家自然科学基金资助项目(U2267217)；国家国防科技工业局核设施退役与放射性废物处理专项项目(科工[2020]2 号 194)。

第一作者简介：张慧(1981—)，女，博士，工程师，主要研究方向为高放废物地质处置。

通信作者简介：王驹(1964—)，男，博士，正高级工程师，主要研究方向为高放废物地质技术。E-mail：wangju@briug.com。

批次试验法研究了长石、伊利石、高岭土 3 种矿物对 Se(Ⅳ)的吸附行为，重点考察了矿物与 Se(Ⅳ)溶液接触过程中时间、溶液 pH 和离子强度、Se(Ⅳ)的原液浓度和温度等因素对吸附过程的影响，旨在为复杂岩石体系中 Se(Ⅳ)的吸附阻滞行为提供理论依据。

1 试验部分

1.1 原料、试剂及设备

原料为长石、伊利石和高岭土(国药集团化学试剂有限公司，分析纯)，粒度 200 目。采用 X 射线荧光光谱(XRF)对原料进行成分分析。结果表明：长石的主要成分为 SiO_2(64%)、Al_2O_3(16%)、K_2O(14%)和 Na_2O(1.0%)，其中钾长石是其主要类型。伊利石的主要成分有 SiO_2(54%)、Al_2O_3(31%)、K_2O(7.3%)和 Na_2O(0.4%)和少量的铁钙镁等，其中钾的硅铝酸盐是其主要类型。高岭土主要成分有 SiO_2(54%)、Al_2O_3(45%)和少量的铁，其中高岭石是其主要类型。

Se(Ⅳ)溶液用二氧化硒(阿拉丁生化科技有限公司，纯度大于 99%)配制。氯化钠(科密欧化学试剂有限公司，分析纯)，氢氧化钠(西陇化工股份有限公司，分析纯)，盐酸(西陇化工股份有限公司，分析纯)，硒标准溶液(标准计量化学所，99.99%)，水为去离子水。

主要设备：电感耦合等离子体光谱仪(美国 PE 股份有限公司，2100DV)，X 射线荧光光谱仪(荷兰马尔文帕纳科公司，Axios-mAX)，傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific，Nicolet 6700)，X 射线粉末衍射仪(荷兰马尔文帕纳科公司，X'Pert PRO X)，扫描电镜和能量散射分析光谱(株式会社日立制作所，S-4800)。

表征样品准备：吸附前样品，在 60 ℃下烘 24 h。吸附后样品经 0.22 μm 滤膜过滤并用酒精清洗 3 次，之后在 60 ℃下烘 24 h，研磨后备用。

1.2 试验方法

采用批次试验，分别称取一定量矿物样品，加入一定量氯化钠溶液，振荡。每隔一段时间测定溶液 pH，并用 0.01 mol/L NaOH 和 0.01 mol/L HCl 调节溶液 pH 至设定值，重复上述操作，直至前后 2 次测定的溶液 pH 变化小于 0.05。加入一定量 Se(Ⅳ)溶液，振荡吸附一定时间，用0.22 μm 滤膜过滤，并用 ICP-OES 测定原液和吸附后溶液中 Se(Ⅳ)浓度。长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)的吸附量为 q_t(mg/g)，分配比为 K_d(mL/g)，计算公式如下：

$$q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m}; \tag{1}$$

$$K_d = \frac{q_t}{\rho_t}。 \tag{2}$$

式中：ρ_0—溶液中 Se(Ⅳ)初始质量浓度，mg/L；ρ_t—接触 t 时间时溶液中 Se(Ⅳ)质量浓度，mg/L；V—吸附试验中所加入溶液(包括 NaCl 溶液、Se(Ⅳ)溶液和调节 pH 所用溶液)的总体积，mL；m—矿物(长石、伊利石或高岭土)质量，mg。

2 试验结果与讨论

2.1 吸附动力学研究

在溶液体积 20 mL、pH = 7.0、NaCl 浓度 0.05 mol/L、Se(Ⅳ)初始质量浓度 20 mg/L、固液质量体积比 2/1(g/L，下同)、温度 25 ℃条件下，分别考察接触时间对长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)的影响，如图 1 所示。

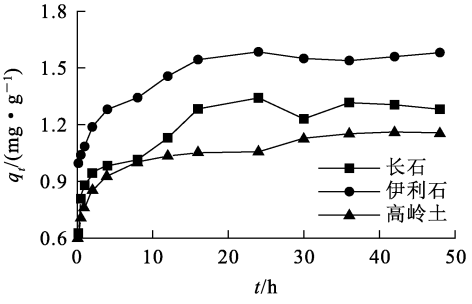


图 1 接触时间对吸附的影响

Fig. 1 Effect of contact time on adsorption

由图 1 看出，长石、伊利石和高岭土对Se(Ⅳ)的吸附量随接触时间延长而增大。在接触时间分别为 24、24 和 36 h 时分别达到吸附平衡，平衡吸附量(q_e)分别为 1.34、1.59 和 1.15 mg/g，伊利石对 Se(Ⅳ)的平衡吸附量较大。相同条件下，内蒙古塔木素黏土岩对 Se(Ⅳ)的吸附平衡时间为 18 h，q_e为 2.24 mg/g[9]，在高盐条件下的 q_e约为 0.36 mg/g[8]。甘肃北山花岗石在 pH 为 3.4 时对 Se(Ⅳ)吸附的 K_d为 17 mL/g[26]。

采用拟一级动力学、拟二级动力学、粒子内部

扩散和液膜扩散模型对上述试验数据进行拟合，拟合曲线如图 2 所示，拟合参数见表 1。

拟一级动力学模型：

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \tag{3}$$

拟二级动力学模型：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}; \tag{4}$$

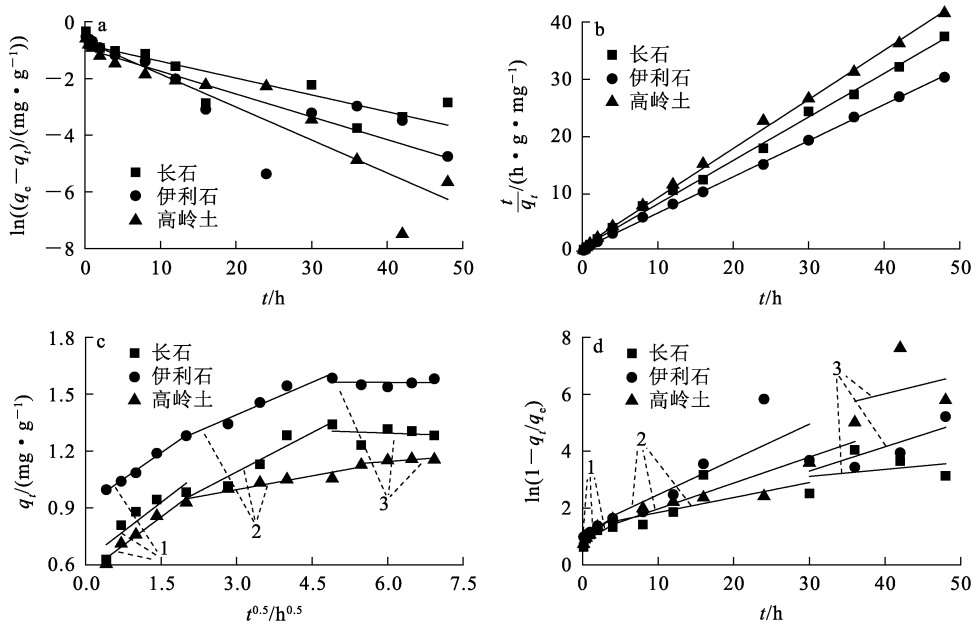
粒子内部扩散模型：

$$q_t = k_i t^{0.5} + C; \tag{5}$$

液膜扩散模型：

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_{fd} t + C。 \tag{6}$$

式中：q_t—接触 t 时间时 Se(Ⅳ)吸附量，mg/g；q_e—吸附达到平衡时 Se(Ⅳ)吸附量，mg/g；k_1—拟一级动力学模型速率常数，h^{-1}；k_2—拟二级动力学模型速率常数，g/(mg·h)；k_i—粒子内部扩散模型的速率常数，$g/(mg \cdot h^{0.5})$；k_{fd}—液膜扩散模型的速率常数，h^{-1}。



a—拟一级动力学模型；b—拟二级动力学模型；c—粒子内扩散模型；d—液膜扩散模型。

图 2　吸附动力学模型拟合曲线

Fig. 2　Fitting curves of adsorption kinetics models

表 1　吸附动力学模型拟合参数

Table 1　Fitting Parameters of adsorption kinetics models

吸附剂	拟一级动力学		拟二级动力学		液膜扩散						粒子内扩散					
					k_{fd}/h^{-1}			R^2			$k_i/(g\cdot mg^{-1}\cdot h^{-0.5})$			R^2		
	k_1/h^{-1}	R^2	$k_2/(g\cdot mg^{-1}\cdot h^{-1})$	R^2	第 1 阶段	第 2 阶段	第 3 阶段	第 1 阶段	第 2 阶段	第 3 阶段	第 1 阶段	第 2 阶段	第 3 阶段	第 1 阶段	第 2 阶段	第 3 阶段
长石	0.059	0.780	0.843	0.997	0.151	0.053	0.025	0.661	0.277	0.377	0.204	0.138	0.010	0.759	0.902	0.288
伊利石	0.080	0.685	0.983	0.999	0.171	0.124	0.085	0.980	0.525	0.545	0.185	0.114	0.001	0.990	0.940	0.331
高岭土	0.116	0.870	0.901	0.998	0.216	0.091	0.065	0.917	0.813	0.823	0.199	0.049	0.019	0.950	0.886	0.590

由图 2(a)、(b)和表 1 看出：拟二级动力学模型的速率较拟一级动力学模型快，拟合相关系数 R^2 更接近 1，说明长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)的过程更符合拟二级动力学模型，吸附速率主要受化学反应控制[8-9,27]。相同条件下塔木素黏土对Se(Ⅳ)的吸附过程符合拟二级动力学模型[8,24]。

由图 2(c)、(d)和表 1 看出：长石、伊利石和

高岭土对 Se(Ⅳ)的吸附分为 3 个阶段:第 1 阶段为接触 0～4 h,此时扩散速度较快,粒子内部扩散和液膜扩散模型的拟合相关系数 R^2 接近,表明此阶段扩散过程中同时受这 2 种模型控制[27-28];第 2 阶段为接触 4 h 至吸附达到平衡,此阶段扩散速度减小,粒子内部扩散模型的 R^2 均大于液膜扩散模型,说明此阶段更趋向离子内扩散;第 3 阶段速度接近于零,表明扩散已经达到平衡。

2.2 各因素对吸附的影响

2.2.1 溶液 pH 的影响

在 NaCl 溶液浓度 0.05 mol/L、体积 20 mL、Se(Ⅳ)初始质量浓度 20 mg/L、固液质量体积比 2/1、接触时间 40 h、温度 25 ℃条件下,考察溶液 pH 对长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)的影响,结果如图 3 所示。

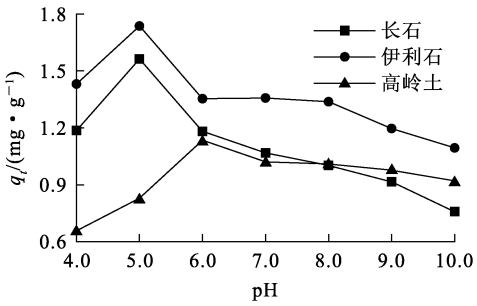


图 3 溶液 pH 对吸附的影响

Fig. 3 Effect of solution pH on adsorption

由图 3 可知,随溶液 pH 升高,3 种矿物对 Se(Ⅳ)的吸附量均先升高后降低:长石和伊利石对 Se(Ⅳ)的吸附量均在溶液 pH 升至 5.0 时达最大,分别为1.56和1.74 mg/g;而高岭土对Se(Ⅳ)的吸附量在溶液 pH 升至 6.0 时达最大,为 1.14 mg/g。溶液中的 Se(Ⅳ)在不同 pH 下形态各异,pH 在 4.0～7.0 之间时主要以 $HSeO_3^-$ 形式存在,在 9.0～12.0 之间时主要以 SeO_3^{2-} 形式存在;而 pH 在 7.0～8.0 之间时,$HSeO_3^-$、SeO_3^{2-} 两种形式都有[9]。钾长石、伊利石和高岭土的零电位点分别为 3.8、4.5 和6.9[29-31],当溶液 pH 低于矿物零电位点时,矿物表面呈电正性,对阴离子吸附有利,而随溶液 pH 升高,矿物表面的正电荷减少,负电荷增多,对阴离子的吸附不利。

2.2.2 离子强度的影响

在溶液 pH=7.0、体积 20 mL、Se(Ⅳ)初始质量浓度 20 mg/L、固液质量体积比 2/1、接触时间 40 h、温度 25 ℃条件下,考察 NaCl 浓度对长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)的影响,结果如图 4 所示。

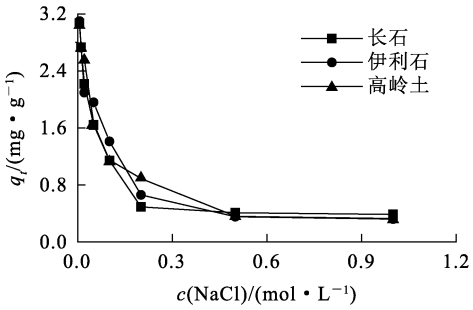


图 4 溶液中 NaCl 浓度对吸附的影响

Fig. 4 Effect of NaCl concentration in solution on adsorption

由图 4 可知:NaCl 浓度从 0.005 mol/L 增至 0.2 mol/L 时,长石、伊利石和高岭土对 Se(Ⅳ)的吸附量急剧减小;NaCl 浓度从 0.5 mol/L 增至 1.0 mol/L,吸附量基本不变。这是因为随 NaCl 浓度增大,溶液中 Na^+ 和 Cl^- 相应增多,但矿物表面吸附位点有限,Na^+ 和 Cl^- 会与 Se(Ⅳ)竞争吸附位点,导致 Se(Ⅳ)吸附量较小[24];同时溶液中 Na^+ 和 Cl^- 形成的电场会压缩矿物聚集体,随 Na^+ 和 Cl^- 浓度增大,聚集体的压缩更严重,导致矿物表面更多的位点被隐藏[32],也不利于 Se(Ⅳ)在长石、伊利石和高岭土上的吸附。

2.2.3 固液质量体积比的影响

在溶液 pH=7.0、总体积 20 mL、NaCl 浓度 0.05 mol/L、Se(Ⅳ)初始质量浓度 20 mg/L、接触时间 40 h、温度 25 ℃条件下,考察固液质量体积比对长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)的影响,结果如图 5 所示。

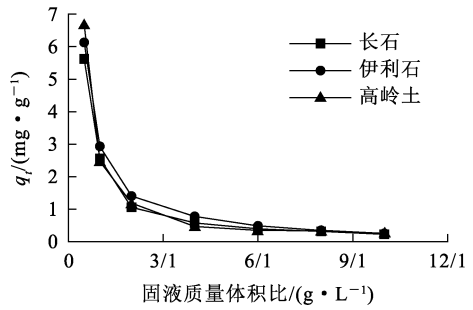


图 5 固液质量体积比对吸附的影响

Fig. 5 Effect of solid mass to liquid volume ratio on adsorption

由图 5 可知：随固液质量体积比增大，长石、伊利石和高岭土对 Se(Ⅳ)吸附量均呈先迅速降低后趋于平稳趋势，固液质量体积比从 0.5/1 增至 4/1 时，长石、伊利石和高岭土对 Se(Ⅳ)吸附量分别从 5.62、6.13、6.18 mg/g 迅速减小至0.576、0.773、0.467 mg/g。

2.3　吸附热力学

在溶液体积 20 mL、pH＝7.0、NaCl 浓度 0.05 mol/L、固液质量体积比 2/1、接触时间 40 h、温度 25 ℃条件下，控制 Se(Ⅳ)初始质量浓度在 5～100 mg/L 范围内，考察长石、伊利石和高岭土对吸附 Se(Ⅳ)的影响，结果如图 6 所示。

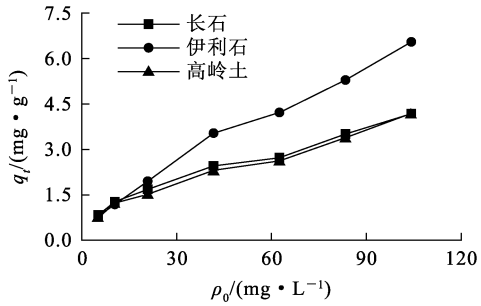


图 6　Se(Ⅳ)初始质量浓度对吸附的影响

Fig. 6　Effect of Se(Ⅳ) initial mass concentration on adsorption

由图 6 可知：随 Se(Ⅳ)初始质量浓度增大，长石、伊利石和高岭土对 Se(Ⅳ)的吸附量均增大；Se(Ⅳ)初始质量浓度从 5 mg/L 增至 100 mg/L 时，长石、伊利石和高岭土对 Se(Ⅳ)吸附量分别从 0.833、0.796、0.746 mg/g 增至 4.18、6.55、4.19 mg/g。

分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对试验数据进行拟合，拟合曲线如图 7 所示，拟合参数见表 2。

Langmuir 等温吸附模型方程：

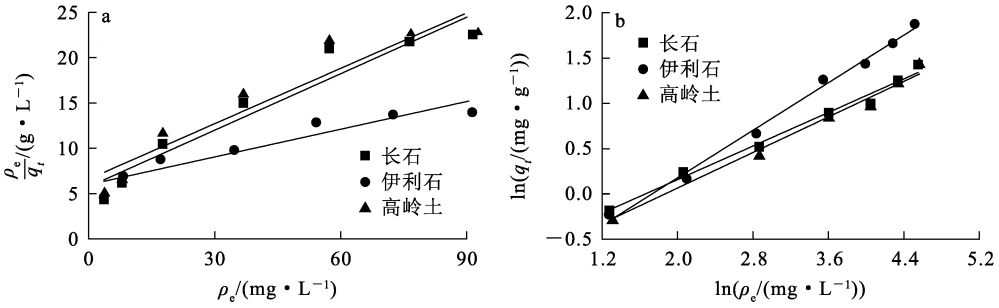
$$\frac{\rho_e}{q_t}=\frac{\rho_e}{q_m}+\frac{1}{q_m k_L}。\tag{7}$$

式中：ρ_e—吸附平衡后溶液中 Se(Ⅳ)质量浓度，mg/L；q_m—理论最大吸附量，mg/g；k_L—Langmuir 等温吸附模型平衡常数，L/mg。

Freundlich 等温吸附模型方程：

$$\ln q_t=\ln k_F+\frac{1}{n}\ln \rho_e。\tag{8}$$

式中：k_F—Freundlich 等温吸附模型平衡常数，mg$^{1-1/n}$·L$^{1/n}$·g^{-1}；n—与吸附强度相关的经验系数，当 $1<n<10$，表示用该模型计算矿物吸附核素的符合程度高。



a—Langmiur 模型，b—Freudlich 模型。

图 7　等温吸附模型拟合曲线

Fig. 7　Fitting curves of isothermal sorption models

表 2　等温吸附模型拟合参数

Table 2　Fitting parameter isothermal sorption models

吸附剂	Langmiur 模型			Freundlich 模型		
	q_m/(mg·g^{-1})	k_L/(L·g^{-1})	R^2	n	k_F/(mg$^{1-1/n}$·L$^{1/n}$·g^{-1})	R^2
长石	4.81	0.838	0.901	2.16	0.462	0.985
伊利石	9.80	0.807	0.874	1.52	0.320	0.992
高岭土	4.90	0.730	0.872	2.03	0.399	0.978

由表 2 看出：Freundlich 等温吸附模型的 R^2 更接近 1，说明长石、伊利石和高岭土对 Se(Ⅳ)的吸附过程更符合 Freundlich 等温吸附模型，矿物表面允许多层吸附，且 $n>1$，表明该模型拟合程度更高；长石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)的 q_m 分别为4.81和4.90 mg/g，与试验值接近，而伊利石的 q_m 为9.80 mg/g，表明试验考察的 Se(Ⅳ)初始质量浓度没有使其吸附量达到最大。

高放废物在深地质处置时仍会释放出大量的热，使包装容器和回填材料，甚至围岩的温度升高。在溶液 pH＝7.0、体积 20 mL、NaCl 浓度 0.05 mol/L、Se(Ⅳ)初始质量浓度 20 mg/L、固液质量体积比 2/1、接触时间 40 h 条件下，考察温度对长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)的影响，结果如图 8 所示。可以看出：随温度升高，长石、伊利石和高岭土对 Se(Ⅳ)的吸附量均升高，说明温度升高对吸附有利。

长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)的热力学常数 ΔH、ΔS 和 ΔG 的计算公式如下：

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}, \tag{9}$$

$$\Delta G = -RT\ln K_d, \tag{10}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S。 \tag{11}$$

式中：R—气体常数，8.314 J/(mol · K)；T—热力学温度，K。

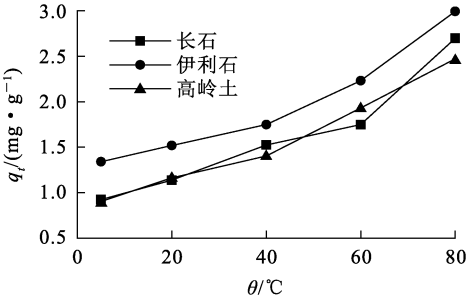


图 8 温度对吸附的影响

Fig. 8 Effect of temperature on adsorption

以 $\ln K_d$ 为纵坐标、$1/T$ 为横坐标，拟合得到曲线，再将曲线斜率和截距代入上述公式，计算得热力学参数，结果见表 3。

表 3 热力学参数

Table 3 Thermodynamic Parameters

吸附剂	R^2	ΔH/(kJ · mol^{-1})	ΔS/(J · mol^{-1} · K^{-1})	ΔG/(kJ · mol^{-1})				
				5 ℃	20 ℃	40 ℃	60 ℃	80 ℃
长石	0.939	13.1	136	−24.8	−26.9	−29.6	−32.3	−35.1
伊利石	0.918	10.4	130	−25.7	−27.7	−30.3	−32.9	−35.5
高岭土	0.981	12.8	135	−24.8	−26.9	−29.6	−32.3	−35.0

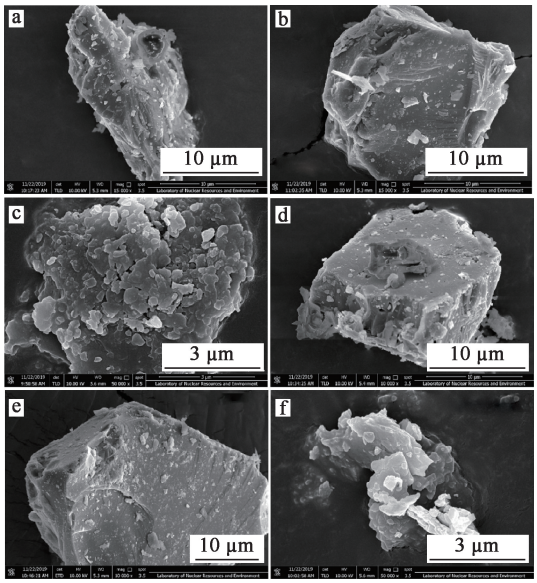
由表 3 看出：拟合相关系数 R^2 均大于0.90，表明曲线拟合较好；长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)过程的 ΔH 均为正，说明吸附过程均吸热；而 ΔG 均为负，表明长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)反应能自发进行；升高温度，ΔG 仍为负，且数值更小，说明升高温度有利于长石、伊利石和高岭土对 Se(Ⅳ)的吸附。

2.4 矿物吸附 Se(Ⅳ)前、后的表征

长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)前、后的(SEM)照片如图 9 所示。由图 9(a)～(c)看出，长石和伊利石表面附较多小颗粒，而高岭土表面为层叠的片状，这些表面形状使得矿物的比表面积增大，从而使核素与矿物接触机会增大，有利于吸附[24]；由图 9(d)～(f)看出，吸附后矿物表面与吸附前相比，没有明显变化。

长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)前、后表面主要元素组成见表 4。可以看出：长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)后，表面的 Se(Ⅳ)质量分数分别增至 0.20%、0.39%和 0.26%，表明三者对 Se(Ⅳ)均有一定吸附能力。

图 10 是长石、伊利石和高岭土在吸附Se(Ⅳ)前、后的 XRD 图谱。吸附 Se(Ⅳ)前、后，长石、伊利石和高岭土的特征峰出现的衍射角基本一致，没有发生明显变化，同时特征峰的强度也未发生明显改变，这说明在吸附 Se(Ⅳ)的过程中，矿物晶体没有发生变化[24]。



吸附前：a—长石；b—伊利石；c—高岭土。
吸附后：d—长石；e—伊利石；f—高岭土。

图 9　长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)前、后的 SEM 照片

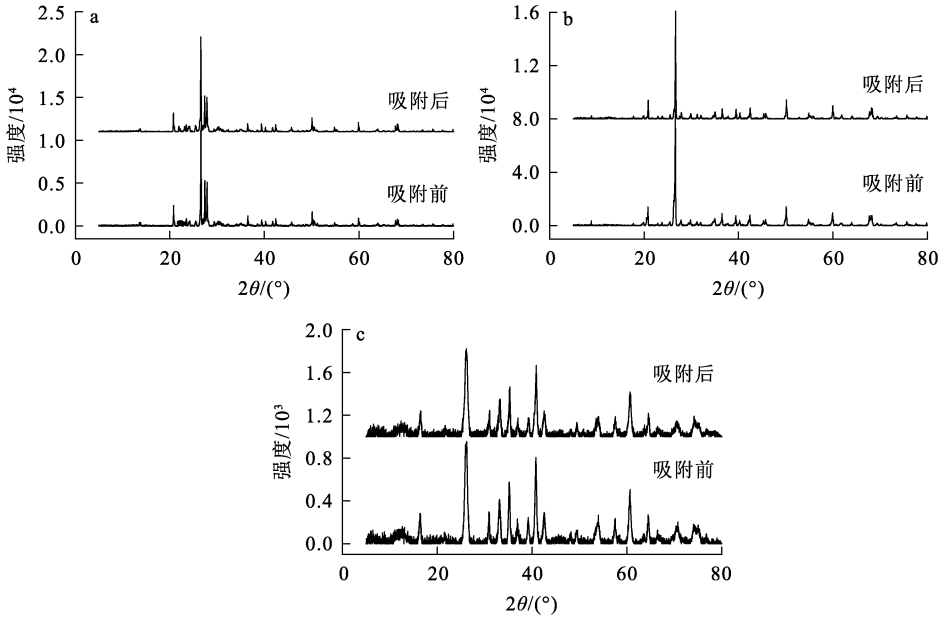
Fig. 9　SEM images of feldspar, illite, and kaolin before and after adsorption of Se(Ⅳ)

图 11 是长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)前、后的 FT-IR 图谱。可以看出，长石、伊利石和高岭土的特征峰出现的位置及其高度都没有明显变化。矿物表面可能出现的特征峰类型见表 5。可以看出，长石、伊利石和高岭土同样存在吸附的功能键[24,28,30,33-34]。

表 4 长石、伊利石和高岭土吸附 Se(Ⅳ)前、后表面的主要化学元组成

Table 4　Main chemical element compositions of surfaces of feldspar, illite and kaolin before and after adsorption of Se(Ⅳ)　%

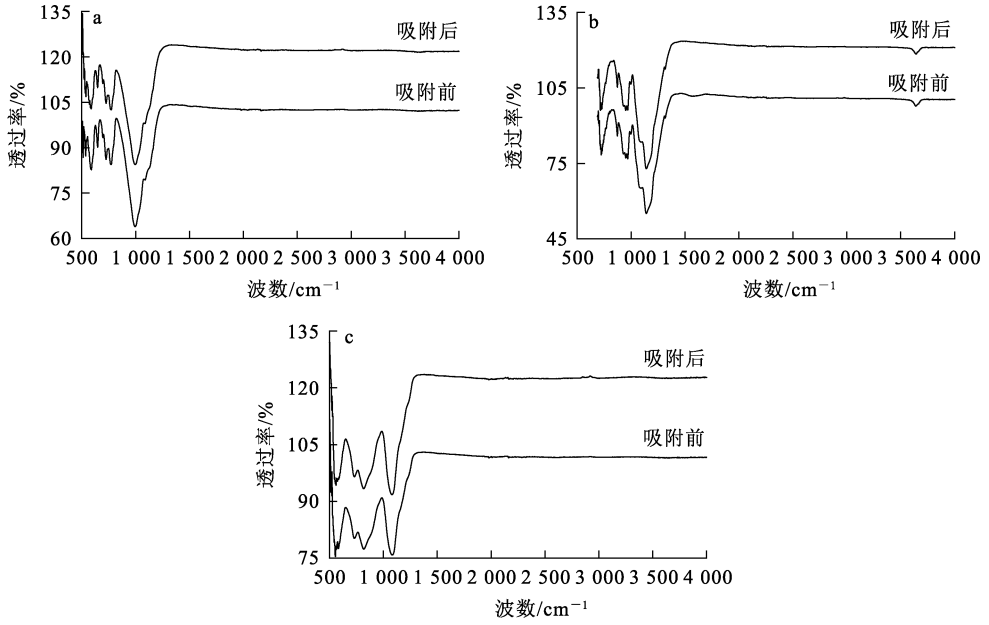
元素	长石		伊利石		高岭土	
	吸附前	吸附后	吸附前	吸附后	吸附前	吸附后
O	46.26	42.45	37.80	46.22	45.44	44.23
Na	7.38	6.19	0.07	0.45	0.00	0.04
Al	10.79	13.03	3.17	2.62	25.32	26.84
Si	35.13	37.68	58.33	49.96	27.02	26.17
Fe	—	—	0.36	0.30	2.00	1.88
Se	0.00	0.20	0.00	0.39	0.00	0.26



a—长石；b—伊利石；c—高岭土。

图 10　吸附 Se(Ⅳ)前、后的 XRD 图谱

Fig. 10　XRD patterns before and after adsorption of Se(Ⅳ)



a—长石;b—伊利石;c—高岭土。

图 11 吸附 Se(Ⅳ)前后的 FT-IR 图谱

Fig. 11 FT-IR pattern before and after adsorption of Se(Ⅳ)

表 5 矿物表面可能出现的特征峰类型

Table 5 Types of characteristic peaks that may occur on surface of minerals

波数/cm⁻¹			键类型
长石	伊利石	高岭土	
513	516	513	Al—O—Si 弯曲振动
536	536	—	Si—O—Si 变形振动
589	—	583	Si(Al)—O
695	694	555	Al—O—Si 变形振动
772,995	777,978	817,1 079	Si—O—Si
—	880,796	—	Al—O 伸缩振动
—	3619	—	SiO—H 伸缩振动

3 结论

高放废物深地质处置中,围岩与缓冲材料阻滞性能是选址关键。我国研究的花岗岩、黏土岩等矿物组成复杂,须广泛研究才能全面评价其对核素的阻滞能力。因此,采用批次法研究了长石、伊利石和高岭土在不同条件下对 Se(Ⅳ)的吸附行为,结论如下:

1)长石、伊利石和高岭土对 Se(Ⅳ)都有一定的吸附能力,其中伊利石的吸附能力更强;长石和伊利石对 Se(Ⅳ)的吸附平衡时间为 24 h,而高岭土对 Se(Ⅳ)的吸附平衡时间为 36 h。长石、伊利石和高岭土对 Se(Ⅳ)的吸附过程更符合拟二级动力学模型。

2)长石、伊利石和高岭土对 Se(Ⅳ)的吸附量分别在 pH 为 5、5、6 时达最大。吸附过程受固液质量体积比、溶液离子强度影响较大,吸附过程符合 Freundlich 等温吸附模型,且为吸热的自发过程。3 种吸附 Se(Ⅳ)前、后的结构均未发生明显变化。

3)相较于复杂岩石,选用其中的单矿物进行 Se(Ⅳ)的吸附性能研究,可显著降低研究过程复杂程度。在明确各组分对 Se(Ⅳ)吸附贡献的基础上,可进一步推导复杂岩石整体对 Se(Ⅳ)的阻滞能力。该法可为复杂岩石阻滞其他核素的研究提供参考,并为我国高放废物地质处置安全评价提供的关键数据支持。

参考文献:

[1] ROVIRA M,GIIMENEZ J,MARTINEZ M,et al. Sorption of selenium(Ⅳ) and selenium(Ⅵ)onto natural iron oxides: goethite and hematite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,150(2):279-284.

[2] LEE C P, JAN Y L, LAN P L, et al. Anaerobic and aerobic sorption of cesium and selenium on mudrock[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007, 274: 145-151.

[3] 刘德军. ^{99}Tc 在模拟地质条件下的吸附扩散弥散及水溶液化学行为研究[D]. 北京：中国原子能科学院，2004.

[4] IKINEN J, VOUTILAINEN M, SODERLUND M, et al. Sorption and diffusion of selenium oxyanions in granitic rock[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2016, 192: 203-211.

[5] YANG X Y, GE X K, HE J G, et al. Effects of mineral compositions on matrix diffusion and sorption of ^{75}Se(Ⅳ) in granite[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 52(3): 1320-1329.

[6] FRASCA B, SAVOYE S, WITTEBROODT C, et al. Comparative study of Se oxyanions retention on three argillaceous rocks: upper toarcian (tournemire, France), black shales (tournemire, France) and Opalinus clay (mont Terri, Switzerland)[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2014, 127: 133-140.

[7] HE J, MA B, KANG M, et al. Migration of ^{75}Se(Ⅳ) in crushed Beishan granite: effects of the iron content[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324: 564-572.

[8] HE H Y, LIU J, DONG Y, et al. Sorption of selenite on Tamusu clay in simulated groundwater with high salinity under aerobic/anaerobic conditions[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2019, 203: 210-219.

[9] WANG Z F, ZHANG H, TANG R J, et al. An investigation of Re(Ⅶ) and Se(Ⅳ) adsorption by Tamusu clay: effect of time, pH, ionic strength, temperature and organic acids[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2022, 331: 3461-3473.

[10] 侯作贤. U(Ⅵ)在花岗岩组分矿物上的吸附行为研究[D]. 兰州：兰州大学，2015.

[11] 张耀东. 高放废物处置库-塔木素预选区巴音戈壁组上段粘土岩物质组成研究[D]. 南昌：东华理工大学，2016.

[12] 饶耕玮. 高放废物地质处置围岩特性研究—以内蒙古塔木素预选区巴音戈壁组上段上层泥岩为例[D]. 南昌：东华理工大学，2018.

[13] 刘月妙，陈璋如. 内蒙古高庙子膨润土作为高放废物处置库回填材料的可行性[J]. 矿物学报，2001，21(3)：541-543.
LIU Yuemiao, CHEN Zhangru. Bentonite from Gaomizi inner Mongolia as an ideal buffer/backfilling material in handling highly radioactive wastes-a feasibility study[J]. Acta Mineralogical Sinica, 2001, 21(3): 541-543.

[14] 谢敬礼，佟强，鲁文玥. 膨润土-石墨混合材料导热性能试验研究[J]. 硅酸盐通报，2020，39(5)：1689-1693.
XIE Jingli, TONG Qiang, LU Wenyue. Experimental study on thermal property of bentonite-graphite mixtures[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(5): 1689-1693.

[15] 蒋明琴，金晓英，王清萍，等. 天然高岭土对 Pb^{2+}，Cd^{2+}，Ni^{2+}，Cu^{2+} 的吸附及解吸性能研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版)，2009，25(2)：55-59.
JIANG Mingqin, JIN Xiaoying, WANG Qingping, et al. Study on adsorption and desorption of Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} and Cu^{2+} by natural kaolin[J]. Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition), 2009, 25(2): 55-59.

[16] 刘霞，陈元涛，胡君，等. pH、离子强度、时间和温度对 Cd(Ⅱ)在伊利石上吸附的影响[J]. 核化学与放射化学，2012，34(6)：358-363.
LIU Xiu, CHEN Yuantao, HU Jun, et al. Effects of pH, ionic strength, time and temperature on the sorption of Cd(Ⅱ) to illite[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2012, 34(6): 358-363.

[17] 宗鹏飞，王海，潘晖，等. ^{63}Ni(Ⅱ)在高岭土上的吸附行为和模型研究[J]. 核化学与放射化学，2012，34(6)：364-368.
ZONG Pengfei, WANG Hai, PAN Hui, et al. Investigation of radionuclide ^{63}Ni(Ⅱ) sequestration mechanism and model study on kaolinite[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2012, 34(6): 364-368.

[18] 张为，任亚楠，赵晓琳，等. 天然钠长石和钾长石对水溶液中氟吸附性能的研究[J]. 云南大学学报(自然科学版)，2020，42(5)：977-984.
ZHANG Wei, REN Yanan, ZHAO Xiaolin, et al. Investigations of the adsorption of fluoride on natural sodium feldspar and potassium feldspar in aqueous solution[J]. Journal of Yunnan University: Natural Sciences Edition, 2020, 42(5): 977-984.

[19] 张虹，冷阳春，王彦惠，等. 温度对 U(Ⅵ)在高岭土上的吸附影响[J]. 核技术，2018，41(7)：31-37.
ZHANG Hong, LENG Yangchun, WANG Yanhui, et al. Effect of temperature on adsorption of U(Ⅵ) onto kaolin[J]. Nuclear Techniques, 2018, 41(7): 31-37.

[20] 卫纯纯，冷阳春，王彦惠，等. 水相环境中 U(Ⅵ)在伊利石上的吸附特征[J]. 原子能科学技术，2020，54(3)：402-408.
WEI Chunchun, LENG Yangchun, WANG Yanhui, et al. Adsorption characteristic of U(Ⅵ) on illite in aqueous environment[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2020, 54(3): 402-408.

[21] 马锋，靳强，高鹏元，等. Np(Ⅴ)在漳州伊利石上吸附作用的实验及建模研究[J]. 原子能科学技术，2017，51(5)：790-797.
MA Feng, JIN Qiang, GAO Pengfei, et al. Experimental and modeling study of Np(Ⅴ) adsorption on Zhangzhou illite[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2017, 51(5): 790-797.

[22] 郭景儒. 裂变产物分析技术[M]. 北京：原子能出版社，2008.

[23] 苏锐. 深地质处置—高放废物的最终去向[J. 中国核工业，2011(8)：30-33.

[24] 张慧. Re(Ⅶ)和 Se(Ⅳ)在塔木素粘土岩中扩散与吸附研究[D]. 南昌:东华理工大学,2020.

[25] WU H, HUANG W, DUAN Z Q, et al. Investigation of Se(Ⅳ) diffusion in compacted Tamusu clay by capillary method[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, 324: 903-911.

[26] 郭治军,陈宗元,吴王锁,等. Se(Ⅳ)在北山花岗岩上的吸附[J]. 物理化学学报,2011,27(9):2222-2226.
GUO Zhijun, CHEN Zongyuan, WU Wangsuo, et al. Adsorption of Se(Ⅳ) onto Beishan granite[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(9): 2222-2226.

[27] LUO M B, LIU S J, LI J Q, et al. Uranium sorption characteristics onto synthesized pyrite[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016, 307(1): 305-312.

[28] ZHANG H, YU W T, WANG Z F, et al. Adsorptive uptake Th(Ⅳ) by red soil and black soil[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019, 322(2): 1085-1096.

[29] 张晖,张丽鹏,于先进,等. 放射性核素^{60}Co(Ⅱ)在伊利石上的吸附行为[J]. 核化学与放射化学,2011,33(3):167-172.
ZHANG Hui, ZHANG Lipeng, YU Xianjin, et al. Sorption of radionuclide ^{60}Co(Ⅱ) on illite[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2011, 33(3): 167-172.

[30] 尹卓忻. 铀(Ⅵ)、钍(Ⅳ)在活性白土和钾长石上的吸附研究[D]. 兰州:兰州大学,2018.

[31] 高亮. U(Ⅵ)和 Th(Ⅳ)在高岭土上的吸附研究[D]. 兰州:兰州大学,2010.

[32] 齐立也,杨小雨,王春丽,等. $^{125}I^-$在高庙子膨润土上的吸附行为[J]. 核化学与放射化学,2018,40(2):112-120.
QI Liye, YANG Xiaoyu, WANG Chunli, et al. Sorption behavior of $^{125}I^-$ on Gaomiaozi bentonite[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2018, 40(2): 112-120.

[33] 王晓丽,李士成,黄召亚,等. Th(Ⅳ)在高岭土上的吸附行为研究[J]. 化学研究与应用,2016,28(5):738-742.
WANG Xiaoli, LI Shicheng, HUAN Zhaoya, et al. The sorption behavior of Th(Ⅳ) on kaolinite[J]. Chemical Research and Application, 2016, 28(5): 738-742.

[34] TAN X L, WANG X K, GECKEIS H, et al. Sorption of Eu(Ⅲ) on humic acid or fulvic acid bound to alumina studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS and batch techniques[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42: 6532-6537.

Adsorption of Se(Ⅳ) with Feldspar, Illite and Kaolin

ZHANG Hui[1,2,3], WANG Ju[1,2], ZHOU Zhichao[1,2], LING Hui[1,2]

(1. *Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing* 100029, *China*;
2. *CAEA Innovation Center for Geological Disposal of High-Level Radioactive Waste, Beijing* 100029, *China*;
3. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou* 730000, *China*)

Abstract: In the geological disposal of high-level radioactive waste, the mineral composition of surrounding rock and buffer materials is complex. Therefore, research is conducted from the perspective of rock composition to simplify research process of nuclide migration in geological media. The adsorption behavior of common minerals such as feldspar, illite and kaolinite on Se(Ⅳ) in granite, clay rock and bentonite was studied through batch experiments. The results show that under different conditions such as contact time, solution pH, ionic strength, initial mass concentration of Se(Ⅳ), solid mass to liquid volume ratio and temperature, the variation laws of the adsorption rates of Se(Ⅳ) by the three minerals are consistent, while the adsorption capacity of illite for Se(Ⅳ) is slightly higher than that of the other two minerals. The adsorption processes of Se(Ⅳ) by the three minerals all follow the pseudo-second-order kinetic model, which conforms to the Freundlich isotherm model, and the adsorption process is a spontaneous endothermic reaction. It is found through SEM, XRD and FT-IR characterization that there are no obvious changes in the three minerals before and after the adsorption of Se(Ⅳ).

Key words: Se(Ⅳ); adsorption; feldspar; illite; kaolin; high-level radioactive waste; geological disposal; surrounding rock