

极低放射性废物填埋场中同位素 迁移与屏障研究

康厚军¹ 张东¹ 杨勇¹ 李宽良² 张佩聪² 石正坤¹

1 (中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900)

2 (成都理工大学 成都 610059)

摘要 在查明场址地球化学特征的基础上,研究了 ^{238}U 、 ^{90}Sr 在场址包气带土壤中的吸附与迁移特征。设计了一系列非均匀介质实验模型,研究了在瞬时源和连续源条件下 ^{238}U 、 ^{90}Sr 在非均匀介质中的迁移特征。同位素迁移屏障研究在研究场址围岩对核素的吸附特征的基础上,筛选出合适的矿物添加剂以提高场址岩土对 ^{90}Sr 迁移的屏障能力。结果表明, ^{238}U 和 ^{90}Sr 在场址土壤中迁移速度分别为0.365和0.385 mm/a。非均匀介质对同位素迁移影响首先是减弱了主流体的污染强度,同时延长了污染作用时间;添加剂人造沸石可作为 ^{90}Sr 迁移屏障材料。

关键词 极低放废物, 填埋场, 选址, U, Sr, 迁移

中图分类号 O647.3

在放射性废物中,有相当部分为放射性活度极低、对人类危害很小的放射性废物。若将这类废物采用中、低放废物的处置方法,需大量的处置费用;若不处置,则这部分废物对人类健康和环境又存在潜在的危害,无法满足公众对环境日益增高的要求。在这种背景下,一些发达国家提出了“极低放废物”(VLLW)的概念,即指在核设施退役及环境整治中产生的放射性水平很低,但略高于清洁解控水平,也不值得按低放废物进行整备和处置的大量废物,其放射性活度浓度水平由国家审管部门批准^[1-3]。

按照国际惯例,极低放废物的处置,采取就近选址填埋,实施简便、经济的处理方法。极低放废物填埋场的选址及安全评价,是实现其安全处置的关键^[4-6]。其中,同位素在场址地质介质中的迁移与屏障,是场址安全评价的必需参数,需作重点考虑。本工作以某预选场址作为研究对象,在分析场址岩土的地球化学特征的基础上,研究 ^{238}U 、 ^{90}Sr 在场址包气带土壤中的迁移,同时根据同位素的迁移特征研究了它们的迁移屏障方法。

1 填埋场及场址

1.1 填埋场特征

在对核设施所在区域进行水文地质条件和水动力学特性调查的基础上预选出场址,场址位于某河

谷中段东侧一半岛状向茶园沟河谷外伸的山体,上体走向北东 10° ,北端与河谷东岸群山相连,东、南、西三面临空,相对高差40 m左右,山顶有一向南倾斜的平地,长约100 m,宽20-50 m,面积约2500 m^2 ,地面倾角约 10° 。山顶为 Q_2 时期形成的洪积层,厚度8-12 m,洪积层基底为二叠系石关组砂岩、板岩。洪积层挤压、胶结紧密,强度较高,基本上不含水、不透水。山体四周边坡稳定,所在区域北断层、南断层均未切割山体。

1.2 场址地球化学特征

1.2.1 场区水化学特征

受本区自然地理和地层岩性影响,地下水循环范围较小,地下水的形成和循环在空间和时间上都很短,地表水和地下水相互补给,水力联系十分密切。场区的地表水、地下水水化学特征相似,总体表现为矿化度偏低,pH为中至弱碱性,水中以难溶组份为主,水型以 $\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+}$ 型为主,其次为 $\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ 型水。

1.2.2 场址的岩土特征

对场址包气带典型土壤采集样品进行的X射线衍射分析结果(图1)表明,土壤的矿物成分主要为伊利石($d=3.33$)、蒙脱石($d=4.27$)、石英($d=2.43$)及长石($d=3.77$),其中伊利石占78.4%。由化学分析,土样成分(wt%)为: SiO_2 , 60.63; Al_2O_3 , 16.78; Fe_2O_3 , 7.44;

第一作者:康厚军,男,1978年出生,哪年于哪里获硕士学位,放射化学专业,助理研究员,主要从事核设施退役及放射性废物治理工作

收稿日期:2009-12-16

K₂O, 2.43; MgO, 2.00; FeO, 1.55; CaO, 0.82; P₂O₅, 0.33。在场址开挖探井发现场址包气带土壤从外观上存在明显分成, 根据分层特征进行样品的采集后测量其相应的理化指标, pH 值 5.99–6.79, 呈氧化性。

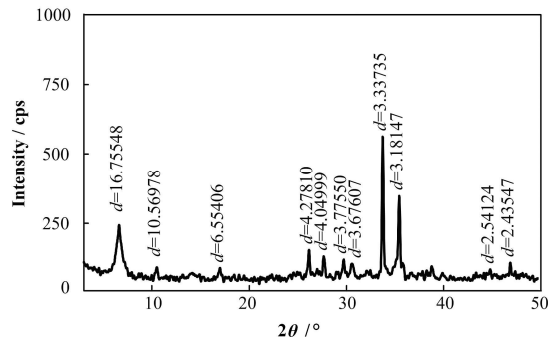


图 1 土壤样品的 X 射线衍射图
Fig.1 XRD patterns of the soil sample.

1.2.3 ²³⁸U、⁹⁰Sr 在场址地下水中的形态特征

用热力学计算方法分析场址地下水的水质参数, 建立 ²³⁸U、⁹⁰Sr 在该地下水中的热力学模型, 计算出 U、Sr 在场址地下水中的存在、迁移形态。结果表明, 在天然状态下, 主要是以 U(VI)存在, 主要呈碳酸盐铀络合物形态在场址地下水中存在和迁移。U(VI)以 UO₂ 沉淀的 Eh 值为-0.177(±0.011) V。Sr 在场址地下水中主要以 Sr²⁺形式存在, 占 98% 以上。

2 ²³⁸U、⁹⁰Sr 的吸附与迁移特征

2.1 土壤对 ²³⁸U、⁹⁰Sr 的吸附分配比

用静态法测定场址不同深度土壤对 ²³⁸U、⁹⁰Sr 的吸附分配比, 结果表明, 场址地表下 2–3 m 的土壤对 ²³⁸U、⁹⁰Sr 的吸附分配比最大, 分别为 1.13×10⁴ 和 673 mL/g, 吸附情况与土壤采样深度呈一定规律, 地表土的吸附效果明显不如深层土壤^[7]。研究了固液比、核素起始浓度、腐质酸、无机胶体、共存离子、pH 等对吸附的影响。液相 pH 值为 4–8 时, ²³⁸U 的吸附分配比最大, 而 ⁹⁰Sr 的分配系数最小; 共存离子的存在均不利于它们在土壤中的吸附作用; Fe(OH)₃ 对它们的吸附有很大阻碍作用, 影响其在土壤中的吸附; 随着 HA 浓度的增大, 土壤对铀的吸附分配系数不断降低, 而锶的吸附效果明显增加^[7]。

2.2 ²³⁸U、⁹⁰Sr 的迁移特征

用动态柱迁移实验测定两同位素在场址土壤中

的迁移速度, 以预测它们从场址迁移到环境的时间以及影响。采用场址探井 1.3–1.95 m 深度处土壤进行柱迁移试验, 得到土壤对贫 ²³⁸U 和 ⁹⁰Sr 的阻滞系数、表观吸附分配比以及弥散度, 并对预测了它们在预选场址中的迁移。图 2 为 ²³⁸U、⁹⁰Sr 在土柱中的分布。土壤深度 1.3–1.95 m 处, 密度为 1.35 g/cm³, 有效孔隙度取柱试验时的 0.24, 土壤对 ²³⁸U 和 ⁹⁰Sr 的吸附分配比分别为 30.3 和 28.7 mL/g, 阻滞系数分别为 171.4 和 162.4。²³⁸U 与 ⁹⁰Sr 的迁移速度分别为 0.365 和 0.385 mm/a, 则迁移出 0.65 m 厚的土层, 分别需 1782.9 a 和 1688.3 a (等于 ⁹⁰Sr 60 半衰期, 早已无 ⁹⁰Sr 可迁移)。

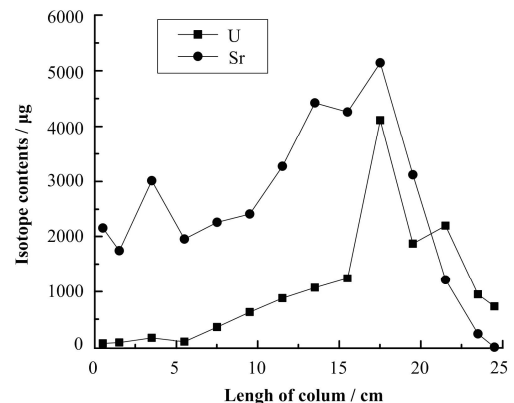


图 2 贫化铀和 ⁹⁰Sr 在土柱中的分布
Fig.2 Depth distribution of ²³⁸U and ⁹⁰Sr in soil.

3 非均匀介质对同位素迁移的影响

场址的地质调查和地球化学特征表明, 场址的地质介质具有明显的非均匀特征, 须研究其对同位素迁移的影响, 这是评价场址其迁移行为的重要内容。根据场址地质介质的特征设计了非均匀介质柱体, 研究在瞬时源和连续源两种情况下同位素在其中迁移的规律。

3.1 瞬时源的迁移特征

瞬时源条件下的迁移特征见图 3。²³⁸U、⁹⁰Sr 瞬时源迁移浓度-时间曲线具有显著的右偏峰(向右扩张)、双峰或多峰特征。与相同条件下的均匀介质, 呈正态单峰迁移规律, 差异甚大。发生右偏峰、双峰或多峰迁移的原因, 主要是介质的空间形态、或者是粒度区域等差异性大, 致使 ²³⁸U、⁹⁰Sr 等组分部分地被盲区、或具有盲区效应的强吸附体吸收、滞留, 而后又在浓度梯度作用下释放, 再回到主渗流带迁移。

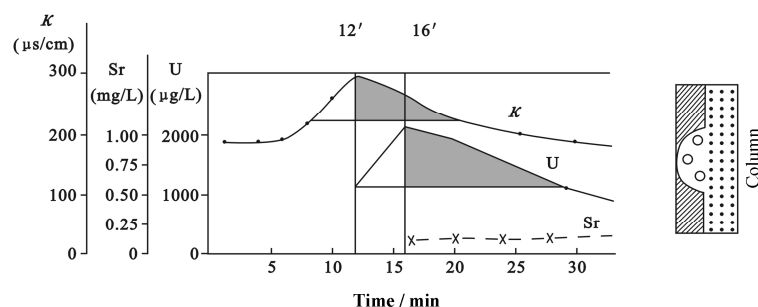


图3 瞬时源条件下的核素迁移特征
Fig.3 Migration of the instantaneous sources of ^{238}U and ^{90}Sr as a function of time.

3.2 连续源的迁移特征

非均匀介质中 ^{238}U 、 ^{90}Sr 在连续源条件下的迁移曲线(图4)表明,前期曲线陡然升高趋近顶点,随后浓度降低、曲线下滑,有时出现双峰、多峰波动,形成凹陷的中段曲线;最后的迁移浓度再次增大,曲线缓慢升高至穿透点($C/C_0=1$)。在连续源作用下,介质的非均匀性影响,主要是穿透曲线中段发生显著下凹的双峰、多峰现象,延迟了污染穿透点出现的时间。

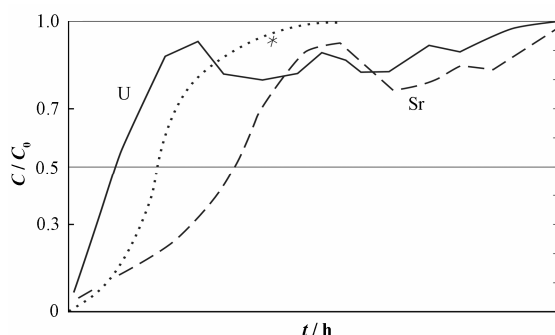


图4 U、Sr(连续源)在非均匀介质中迁移曲线特征
Fig.4 Migration curve of the sequence sources of ^{238}U and ^{90}Sr in heterosphere.

3.3 非均匀介质中核素迁移的环境效应

非均匀(双域)介质对核素迁移影响的环境效应,首先是减弱主流体的污染强度,相应延长污染作用时间。环境效应的有利面是降低了污染强度,不利面是延长了污染作用时间。初步的室内实验结果表明,污染强度可降低10%~30%,污染作用时间会延长3~5倍或更长。

4 核素迁移的屏障研究

根据当地地质灾害与水文地质调查结果,填埋场场区及缓冲区的大片地质介质是阻滞核素迁移的天然屏障,其对 ^{238}U 、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 的吸附阻滞性能不仅是地球化学工程屏障设计和建立的根本依据,

也是确保填埋场长期安全有效的关键所在。选取极低放废物处置场场区及缓冲区不同地段的代表性土样,进行了静态吸附实验。

4.1 场址围岩的吸附实验

场址及东侧缓冲区的围岩对U的吸附固定效果非常好,达到了 10^3 数量级;西侧缓冲区的效果一般,南侧缓冲区的效果很差。综合考虑地下水循环途径短, ^{238}U 的半衰期为45亿年,建议在场址区对U专门建立人工地球化学屏障,同时围岩作为天然屏障也将长期有效的发挥作用。场址区和缓冲区的围岩对Sr的吸附固定效果都很差。 ^{90}Sr 的放射毒性较大,须建立专门的人工地球化学工程屏障来实现对Sr的阻滞固定。场址区和缓冲区围岩对Cs的吸附固定效果好,这是因为粘土具有较发育的负电荷,而溶液中的 Cs^+ 半径较大,又为+1价,易被粘土吸附固定。 ^{137}Cs 的半衰期为30.5a,生物半衰期仅7.6a,故不必建立专门的人工地球化学工程屏障。

4.2 填埋场地球化学工程屏障

极低放废物填埋场的地球化学屏障材料包括两部分:(1) 回填土。它构成屏障材料的主体,占绝大多数;(2) 添加剂。它的引入可改善基础物料的还原性能或吸附性能。

4.2.1 屏障回填土的筛选

同位随地下水迁移,实质是沉积-溶解或吸附-解吸过程的对立统一,在这一过程中核素逐渐迁移,地球化学屏障就是要使这种迁移足够慢,达到环境可接受的程度。根据同位素在地下水中存在形态、岩土的表面电荷性质进行屏障回填土的筛选,研究表明,正电荷特别发育的、且呈酸性的土样对U的吸附性能非常优异。这与U在场址水中以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 的存在形式密切相关,该粒子团带负电性,正电荷特别发育的粘土以静电引力方式吸附 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$,且呈酸性的粘土颗粒更有利于吸附

$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 。对于 Cs, 其迁移形式以 Cs^+ 占绝对优势, Cs^+ 半径较大, 易被带负电荷的胶体粘土矿物吸附。对于 Sr, 其迁移形式以 Sr^{2+} 占绝对优势, 负电荷特别发育的粘土对其吸附性能较差。其原因是由于岩土颗粒表面通常为宏量元素的钙、镁等阳离子所吸附, 在质量作用定律制约下, 微量的锶离子交换吸附能力差。

我们发现, 采自某地 Ds 泥盆系上统沙窝子组的黄色黏土是 U 屏障的理想物料。该粘土均呈弱酸性、正电荷特别发育、负电荷也较发育, 对场址中以硝酸铀酰络阴离子形式迁移的铀有优异的吸附特性, 对 Cs^+ 也有相当好的固定效果。该黄色粘土层

厚 1.5–3 m、分布面积广、储量大、距场址很近, 是 U 屏障理想的回填土。负电荷特别发育的土壤对 Cs^+ 的固定效果好, 但对 U、Sr 的固定效果远不能满足屏障要求($K_d > 10^3$), 需进行地球化学工程屏障设计。

4.2.2 添加剂的筛选

选取海泡石、凹凸棒石、天然粗沸石、人造沸石作为添加剂加入到土样中, 研究其对 Sr 迁移的影响。结果表明, 人造沸石的 Sr 吸附效果优异, 粗沸石的 Sr 吸附效果也好(图 5), 但确定哪种添加剂前, 还需研究添加量对 Sr 的吸附性能的影响。

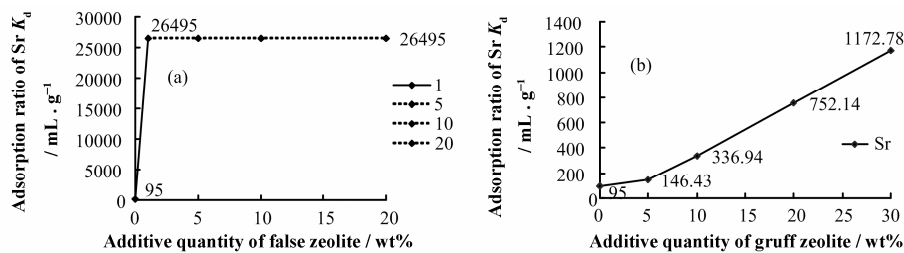


图 5 人造沸石(a)和粗沸石(b)添加量对 ^{90}Sr 的吸附影响
Fig.5 ^{90}Sr adsorption of the false and gruff zeolite vs their quantity.

由图 5(a), 当人造沸石的添加量为 0, 即为纯土样 TY29 时, Sr 的吸附比为 95 mL/g。当人造沸石的添加量分别为 1%、5%、10%、20%时, 土样对 Sr 的吸附比均大于 26495 mL/g, 远远超过地球化学屏障对 K_d 值的要求($>10^3$)。在图 5(b)中, 土样对 Sr 的吸附比随粗沸石添加量增大, 添加量为 5%、10%、20%、30%时, Sr 的吸附比分别为 146、337、752、1172 mL/g, 即天然粗沸石添加量为 30%时才能满足 $K_d > 10^3$ 。

综上所述, 粗沸石的添加量达到 30%时, 所选土样对 Sr 的吸附比才能满足 $K_d > 10^3$, 而人造沸石只需要添加 1%其吸附比就可以达到 10^4 , 其固定效果要好得多。从吸附固定效果良好, 经济可行的原则出发, 我们选择人造沸石作为 Sr 屏障回填土的添加剂更为适宜。

5 结论

(1) 预选场址岩土具有分层特征, 对 ^{238}U 、 ^{90}Sr 的吸附能力存在差异; 固液比、同位素起始浓度、腐质酸、无机胶体、共存离子、pH 等对岩土对同位素的吸附存在一定的影响;

(2) 非均匀(双域)介质对同位素迁移影响首先是减弱了主流体的污染强度, 同时相应地延长了污染作用时间;

(3) 通过研究找到了对铀具有良好屏障性能的粘土, 添加剂人造沸石可作为 Sr 迁移屏障材料。

参考文献

- 1 潘自强. 科技导报, 2003, (7): 9–13
PAN Ziqiang. Sci Technol Rev, 2003, (7): 9–13
- 2 刘元方. 核化学与放射化学, 1990, 12(1): 1–8
LIU Yuanfang. J Nucl Radiochem, 1990, 12(1): 1–8
- 3 Sekine K, Muraoka S, Banba T. Progress report on safety research on radioactive waste management for the period DE97750707/XAB. Tokyo: Japan Atomic Energy Research Institute, 1997
- 4 Witherspoon P A. 世界放射性地质处置. (王驹, 张铁岭, 郑华铃, 等译). 北京: 原子能出版社, 1999. 1–20
Witherspoon P A. Geological problems in radioactive waste isolation. (WANG Ju, ZHANG Tieling, ZHENG Hualing, et al.). Beijing: Public of Atomic Energy, 1999. 1–20
- 5 国家环境保护局. 低中水平放射性固体废物的浅地层处置规定. GB 9132-1988, 1988
Department of Environment Protection of National. Regulations for shallow ground disposal of solid low-and intermediate-level radioactive wastes. GB 9132-1988, 1988
- 6 张东, 李宽良, 康厚军, 等. 核化学与放射化学, 2004,

- 26(1): 43–47
ZHANG Dong, LI Kuanliang, KANG Houjun, *et al.* J Nucl Radiochem, 2004, 26(1): 43–47
- 29–38
KANG Houjun, ZHANG Dong, XIE Ling. At Energy Sci Technol, 2008, 43(5): 29–38
- 7 康厚军, 张 东, 谢 凌. 原子能科学技术, 2008, 43(5):

Isotope migration and barrier in a VLLW site

KANG Houjun¹ ZHANG Dong¹ YANG Yong¹ LI Kuanliang²
ZHANG Peicong² SHI Zhengkun¹

1 (China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

2 (Chengdu Technology University, Chengdu 610059, China)

Abstract In this work, adsorption and migration of ²³⁸U and ⁹⁰Sr in unsaturated soil at a VLLW (very low level waste) site was investigated, in an attempt to find geochemical features of the site. Migration of the isotopes in heterosphere was studied under instantaneous and sequential conditions of the sources. The migration barrier experiment was carried out in two steps on wall rock absorption of the isotopes and additives to improve the barrier of the wall rock to ⁹⁰Sr. The results show that the migration speed of ²³⁸U and ⁹⁰Sr in the soil is 0.365 and 0.385 mm/a, respectively. The heterosphere effects on the isotope migration not only alleviated the mainstream contamination, but also prolonged the time of contaminated affection. And false zeolite should be used as barrier additive material for ⁹⁰Sr migration.

Key words Very low-level radioactive waste, Buried field, Choose site, U, Sr, Migration

CLC O647.3