

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.04.025

粘土岩对铀(VI)的吸附特征研究

赖捷¹, 刘畅¹, 冷阳春¹, 成建峰², 庾先国³

(1. 西南科技大学国防科技学院, 绵阳 621010; 2. 成都理工大学核技术与自动化工程学院, 成都 610059;
3. 四川理工学院化学与环境工程学院, 自贡 643000)

摘要: 以内蒙古阿拉善粘土岩为研究对象, 通过静态吸附实验, 探讨接触时间、U(VI)初始浓度、固液比、pH值、离子类型以及离子浓度等因素对U(VI)吸附特征的影响。研究结果表明: 粘土岩对U(VI)的吸附速率较快, 24 h即可达到吸附平衡, 最佳吸附固液比为1:200, 最佳吸附初始浓度为 $160 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 随着pH值的增大, 粘土岩对U(VI)的吸附能力不断增强, pH为8时, 吸附能力达到最大; 溶液中 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 对U(VI)吸附有很强的抑制作用, 不利于U(VI)的吸附, K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对U(VI)的吸附影响较弱, U(VI)在粘土岩表面吸附主要以内层络合作用为主。因此, 开展粘土岩对U(VI)的吸附研究, 对我国高放废物的处置工作开展起到了极其关键的作用。

关键词: 粘土岩; 铀; 吸附特征; 核素迁移

中图分类号: TL942.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)04-0815-07

Study of adsorption characteristic of uranium(VI) on clay rock

LAI Jie¹, LIU Chang¹, LENG Yang-Chun¹, CHENG Jian-Feng², TUO Xian-Guo³

(1. College of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. College of Nuclear Technology and Automation Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 3. College of Chemistry and Environmental Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: In this paper, experimental study on static absorption was carried out for Alashan clay rock on Inner Mongolia. To explore the factors which may influence absorption characteristic of U(VI) on clay rock, including contact time, U(VI) initial concentration, solid-liquid ratio, pH value, ionic type and ionic concentration. The following results are obtained. The absorption rate of U(VI) on Alashan clay rock in Inner Mongolia is quite fast with adsorption equilibrium achieved in 24 hours. The optimum adsorption ratio is 1:200, and the optimum adsorption concentration is $160 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. The absorption capacity of clay rock was enlarged with the increasing of pH value. When pH value is at 8, the ability of absorption reaches the best. The absorption capacity of U(VI) is largely hindered by Ca^{2+} , CO_3^{2-} and HCO_3^- , which have a great effect on the absorption ability of U(VI). The distribution coefficients of K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} can be changed with the change of ionic concentration. The surface adsorption of U(VI) on clay rock is dominated by inner-sphere complexation. The studies indicate the adsorption behavior of U(VI) on clay rock has a great significance on settling high level radioactive waste in China.

收稿日期: 2017-04-10

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(4163000426); 四川省应用基础研究计划(2014JY0206); 西南科技大学研究生创新基金(16ycx002)

作者简介: 赖捷(1991-), 男, 硕士研究生, 主要从事放射性废物处理与处置研究。

通讯作者: 庾先国. E-mail: tuoxg@cdut.edu.cn

Keywords: Clay rock; U(VI); Adsorption characteristic; Nuclide migration

1 引言

随着传统能源煤炭、石油等濒临枯竭,核能已逐渐成为人类选择的重要能源^[1]. 其中,核能利用过程中所产生的核废料日益增多,如何安全、妥善和有效的管理和处置核废料,已成为一项至关重要的战略性议题^[2]. 目前,国际上接受的最为可行的方案是采取人工和天然多重屏障系统的深层地质处置模式对高放废物进行处置,阻滞或延缓放射性物质进入生物圈,从而保护人类和环境的长期安全^[3-5]. 此外,高放废物处置库围岩作为防止放射性核素迁移扩散进入生物圈的天然地质屏障,其特性决定了处置库能否长期有效阻滞高放核素向环境迁移和扩散^[6-7]. 相比于花岗岩的性质,粘土岩也可作为高放废物处置库的重点研究围岩之一,与其它岩石类型性能相比具有自封闭性、渗透率低等的优点. 因而将粘土岩作为高放废物地质处置库围岩越来越受到各国的关注^[8,9],法国、比利时、日本等国家已经对其开展了深入研究工作. 根据国家“十三五”规划,粘土岩选址工作已明确集中在内蒙古阿拉善地区,为此研究放射性核素在处置库围岩——粘土岩介质中的物理化学行为就十分重要^[9,10].

²³⁸U 作为放射性废物处置安全评价中的重点关注对象之一,是原子能工业的重要原料,可作为核燃料和核武器的裂变剂,主要来源于铀矿的开采和核燃料循环过程,以及过去核试验产生废液,具有比活度高、释热率大、半衰期长($T_{1/2} = 4.51 \times 10^9$ 年)、生物毒性大等特点^[11,13],在自然界主要以六价的铀酰形式存在. ²³⁸U 一旦进入人体内将造成永久性的伤害,在体内会诱发各种疾病,人吸收核辐射的能量后,会作用于细胞内物质,导致体内高分子物质分子键断裂,诱发基因突变^[23,24]. 因此,研究铀在粘土岩地质环境中迁移行为,不仅对预测粘土岩地质处置库的有效性具有重要意义,同时还能对高放废物处置库的选址、设计与安全性能评价提供参考.

目前,我国对高放核素在花岗岩中的吸附迁移特性已进行了大量的研究工作^[7-16],如,章英杰等^[16]

研究了²³⁹Pu 在花岗岩中的吸附行为,并对吸附机理及规律进行了深入的分析;牛智伟等^[11]对 U(VI)和 Th(IV)在凹凸棒和花岗岩上的迁移行为进行对比分析;郭治军等^[25]也对 Eu(III)在花岗岩上的吸附、扩散行为进行了详细阐述. 尽管如此对高放核素在粘土岩体系中的物理化学行为研究及其吸附、扩散行为的研究则相对较少^[9]. 本研究以内蒙古阿拉善地区粘土岩为吸附介质,通过静态吸附实验,研究在不同水相环境中粘土岩对 U(VI)的吸附行为,探讨接触时间、固液比、核素初始浓度、pH 值、离子类型以及离子浓度等因素对吸附行为的影响.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

UV-3150 紫外可见-近红外分光光度计,日本岛津公司;UX-230 X 荧光光谱仪,深圳华唯公司;XRD-700 S/L X 射线衍射仪,日本岛津公司;EVO 18 型场发射扫描电子显微镜,美国蔡司公司;WG-9070A 型电热恒温干燥箱,北京中兴伟业仪器公司;CHA-SA 气浴恒温振荡器,金坛科析仪器公司;800-2 型离心机,美国索福公司;PHS-3C 型 pH 计,上海精密科仪公司;CP214 型电子天平,美国奥豪斯公司;Milli-Q Element 超纯水制备系统,日本 Millipore 公司.

氯化钾、氯化钠、氯化钙、氯化镁、硝酸钠、碳酸钠、硫酸钠、碳酸氢钠、硝酸、氢氧化钠溶液、无水乙醇、偶氮胂等均为分析纯试剂.

2.2 实验样品

UO₂(NO₃)₂ 溶液(500 μg · mL⁻¹)购于核工业北京化工冶金研究院. 实验用水:超纯水,电阻率为 18.2 MΩ · cm. 实验用粘土岩:采用内蒙阿拉善地区粘土岩作为研究对象,对粘土岩样品进行选择,烘干,研磨,过 200 目筛后密封保存. 粘土岩的化学成分用 X 射线荧光分析,其结果如表 1 所示. 采用 N₂-BET 法测出粘土岩的比表面积为 42.271 m² · g⁻¹. X 射线衍射分析和场发射扫描电子显微镜对粘土岩的表征分析结果如图 1、2 所示.

表 1 粘土岩的化学组成成分(%)

Tab. 1 Chemical composition of clay samples(%)

Element	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
Wt(%)	50.89	20.69	14.96	5.85	2.74	2.79	0.90	0.64

表1数据得知,粘土岩的化学成分由 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 组成,含有少量的 Fe_2O_3 、 MgO 和 K_2O 。从图1可知, $2\theta=8.82^\circ$ 、 17.86° 、 26.68° 为伊利石的特征峰,且峰强度很高,表明含量相对较高, SiO_2 、 CaCO_3 峰值强度也较高,粘土岩的主要成分为伊利石和方解石,含有少量的绿泥石。另外,由图2看出,粘土岩矿物相对松散,空洞多,在透射电镜下呈现出不规则的棱角薄片状和极细小的鳞片状晶体,也呈不完整的六边形和板条状形态。因此,判断粘土岩中主要成分为伊利石,与XRD分析结果一致。

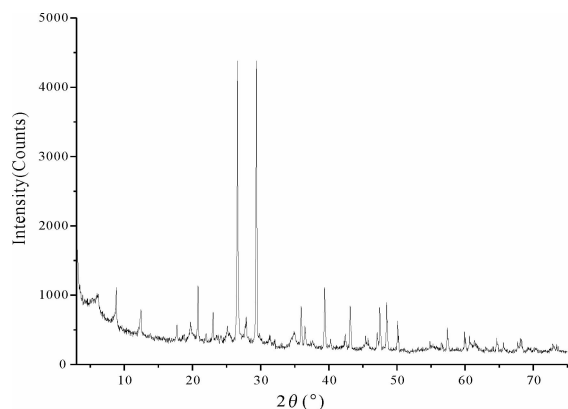


图1 粘土岩X射线衍射谱图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of clay rock

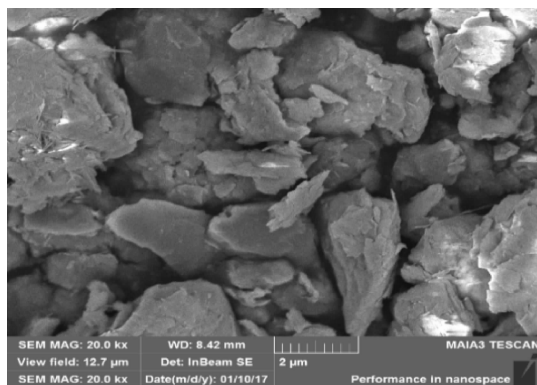


图2 粘土岩扫描电镜图(2万倍)

Fig. 2 Scanning electron microscope of clay rock (20,000 x)

2.3 实验方法

吸附实验在室温开放环境中进行,称取一定量的粘土岩样品放入经过处理的10 ml聚丙烯离心管,加9 mL水溶液,静置24 h,加入铀标液,放在振荡器上均匀震荡4 h,静置,达到吸附平衡所需时间后取出,于 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心1 h分离固液相,移取2 mL上清液用U(VI)-偶氮胂(III)分光光度法^[12]对溶液中的铀浓度进行测定,记录

实验数据,计算每组粘土岩样品的吸附分配系数 K_d 。分别改变溶液pH值、不同固液比、铀的初始浓度、不同离子类型及浓度,在不同条件影响下按照以上步骤分别进行实验,根据实验数据计算吸附分配系数,绘制相应的变化曲线。所有实验数据均为多次实验取平均值。

2.4 数据处理

粘土岩对U(VI)吸附能力用分配系数 K_d 进行衡量。分配系数测定通常采用静态吸附法,其表示当吸附达到平衡时,某时刻固相中U(VI)浓度与溶液平衡浓度的比值,可以作为评价地质介质对核素的吸附能力的重要参数,计算公式如下^[13]:

$$K_d = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中, K_d 为吸附分配系数, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 为铀的初始浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; C_t 为吸附平衡后铀的浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; V 为混合液的总体积, mL ; m 为固相粘土岩质量。

3 结果与讨论

3.1 接触时间对U(VI)在粘土岩中吸附特征的影响

试验选取固液比为0.05 g/10 mL,添加U(VI)标液1 mL,每隔数小时取样测量,接触时间对U(VI)在粘土岩中吸附特征的影响如图3所示。由图3可知,接触时间的变化对粘土岩吸附铀的影响很大,分配系数 K_d 值随着时间的增大呈上升趋势,直至达到稳定平衡状态。在最初13 h内,吸附分配系数随着接触时间的增大快速增长,这是由于粘土岩颗粒中存在大量的吸附位点和可用于交换的离子,经过18 h后,分配系数趋于稳定,体系达到平衡状态。后续吸附实验的平衡时间为24 h,以确保达到吸附平衡。

3.2 固液比对U(VI)在粘土岩中吸附特征的影响

试验添加1 mL U(VI)标液,分别选取固液比为1:20、1:60、1:80、1:100、1:200、1:400,进行U(VI)在粘土岩吸附特征的影响,结果如图4所示。由图4可知,固液比的改变对铀的吸附效率有明显的影响,当固液比为1:20—1:200时,随着固液比的增加分配系数也逐渐增大,且在固液比为1:200时分配系数最大。当固液比大于1:200后,分配系数不断减小,直到固液比为

1:300后,分配系数不再发生变化,趋于稳定状态.

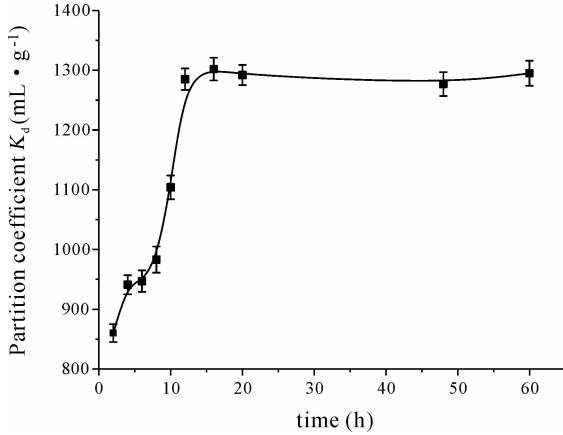


图3 接触时间对吸附特征的影响

Fig. 3 Influence of contact time on adsorption characteristic

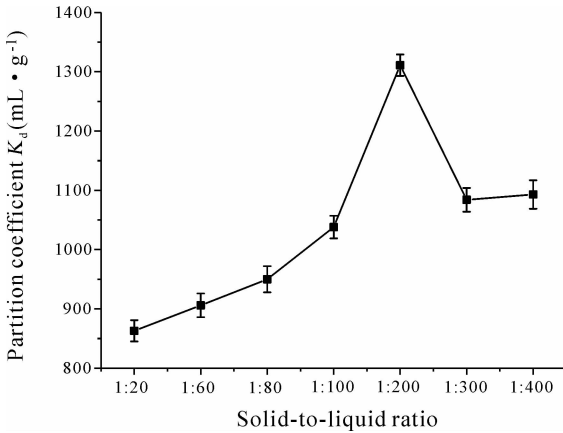


图4 固液比对吸附特征的影响

Fig. 4 Influence of solid-to-liquid ratio on adsorption characteristic

3.3 初始浓度对 U(VI) 在粘土岩中吸附特征的影响

选取固液比为 $0.05 \text{ g}/10\text{mL}$, 分别添加初始浓度为 $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $40 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $60 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $120 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $140 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $160 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $180 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 初始浓度与分配系数的变化关系结果如图 5 所示. 根据图 5 可知, 铀在粘土岩的分配系数随着初始浓度的增加先增大后减小, 最佳吸附铀吸附浓度为 $160 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. 粘土岩中存在着大量的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 等活性基团^[17-18], 能与铀形成离子键或者共价键. 当粘土岩的加入量固定时, 起初粘土岩对铀的吸附速率很快, 当活性基团与铀完全反应后, 粘土岩中胶体、吸附点位与铀的相互作用已趋于饱和, 粘土岩不再对铀吸附, 过量的铀就会以游离

状态存在于溶液中, 导致分配系数降低.

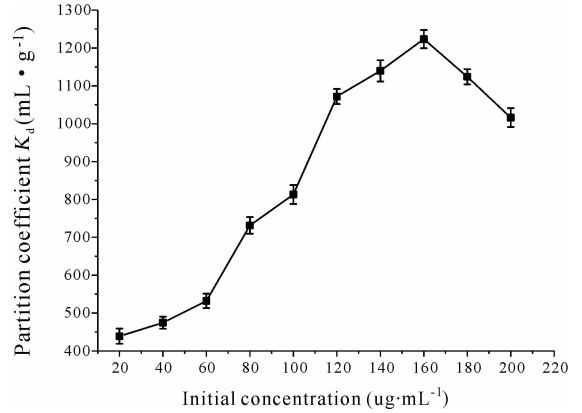


图5 初始浓度对吸附特征的影响

Fig. 5 Influence of initial concentration on adsorption characteristic

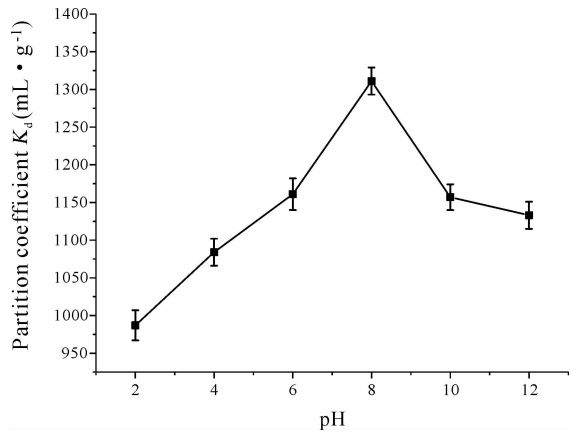


图6 水相 pH 对吸附特征的影响

Fig. 6 Influence of aqueous phase pH on adsorption characteristic

3.4 水相 pH 对 U(VI) 在粘土岩中吸附特征的影响

针对粘土岩加入 pH 分别为 2、4、6、8、10、12 的溶液, 进行 pH 吸附影响实验, 结果如图 6 所示. 由图 6 可知, 铀在粘土岩上的吸附受 pH 影响显著, pH 不仅影响铀的化学形态, 还影响粘土岩表面吸附官能团的性质. 当 pH 值为 2~5 之间, 分配系数增长缓慢, 铀以 UO_2CO_3 为主, 水中碳酸以游离的 CO_2 存在^[14], 易与 UO_2^{2+} 形成不带电的 UO_2CO_3 , 吸附作用主要通过粘土岩表面的弱静电力与铀之间相互作用^[15], 随着粘土矿物表面与 U 之间的静电斥力减小, 粘土岩对铀的吸附能力越来越弱, 因此酸性越强吸附作用也就越弱. 在 pH 为 6~8 时, 吸附分配系数快速增长, 这时铀主要以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 在溶液中大量存在, 粘土岩矿物中 Al_2O_3 、 SiO_2 等氧化物在水溶液中会形成诸如 $\equiv\text{SiOH}$ 、 $\equiv\text{AlOH}$ 等水化羟基

表面的官能团^[16]以及粘土矿物表面存在的如—OH、—C=O—、—NH₂、—COOH等活性基团^[17,18],这些基团均为吸附过程中的主要吸附点,有助于粘土岩对铀的吸附,在偏碱性的溶液中—OH、—COOH等基团还可电离出H⁺,使溶液pH降低;溶液中带电荷的UO₂²⁺、UO₂(CO₃)₂²⁻、UO₂(CO₃)₃⁴⁻会与粘土岩表面官能团结合,形成≡SUO₂⁺、≡SO(UO₂)₂(OH)CO₃⁻、≡SUO₂(CO₃)_x^{1-x}等内层表面络合物^[19],同时与粘土岩表面羟基电离的H⁺发生表面配合反应,使得粘

土岩对铀的吸附作用快速增长.在pH>8后分配系数开始下降,溶液中铀主要以UO₂(CO₃)₃⁴⁻、UO₂(OH)₃⁻形式存在,与带负电的粘土岩矿物表面产生静电斥力使吸附效果减小,当受到粘土岩中的CO₃²⁻的影响时,UO₂²⁺与CO₃²⁻形成难以被粘土岩吸附的UO₂(CO₃)₄⁻,但随着pH值的持续增大,溶液中OH⁻会导致UO₂(CO₃)₃⁴⁻减少,过量的OH⁻开始与UO₂²⁺结合,形成UO₂(OH)₃⁻存在于溶液中.

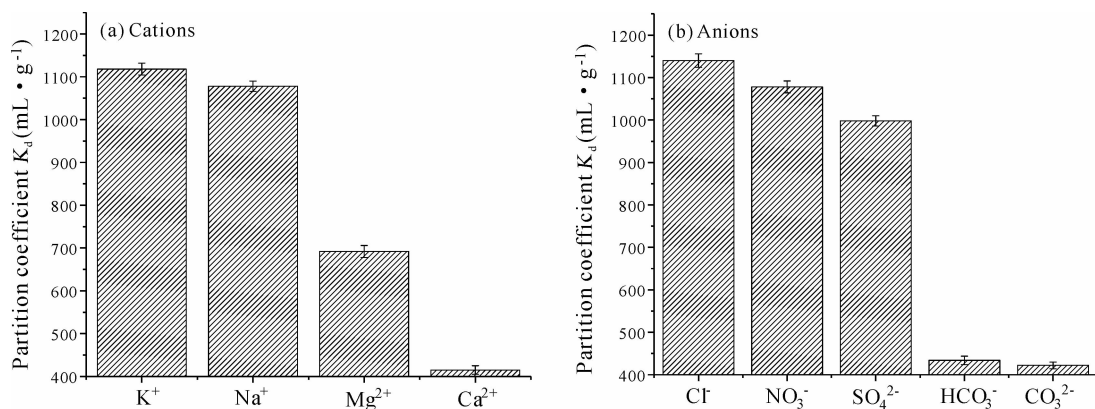


图7 离子种类对吸附特征的影响

Fig. 7 Influence of ionic species on adsorption characteristic

3.5 离子种类对U(VI)在粘土岩中吸附行为的影响

地下水及粘土矿物中存在大量的离子Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等可溶性离子,会影响粘土岩对铀的吸附.在粘土岩中分别加入浓度为0.1 mol · L⁻¹ NaNO₃、Na₂SO₄、Na₂CO₃、NaHCO₃、NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂溶液,进行离子种类影响实验,图7为不同类型离子对铀在粘土岩中吸附的影响.由图7(a)可知,Ca²⁺对铀的吸附影响最大,吸附分配系数K_d值远小于其他3种阳离子,其次为Mg²⁺,而Na⁺和K⁺离子对粘土岩吸附铀基本上没有影响.高价离子较低价离子与粘土岩表面位点具有更强的库伦作用力,同价中Ca²⁺的水合半径小于Mg²⁺,因此Ca²⁺对铀的吸附作用会产生强烈的影响.水溶液中的Ca²⁺能够与粘土岩溶液中的CO₃²⁻、HCO₃⁻及OH⁻形成难溶解的络合物,覆盖或填充在粘土岩颗粒的表面及空隙中阻碍吸附作用;同时粘土岩颗粒表面本身带有大量的负电荷,通过库伦力的作用将带正电的Ca²⁺吸附于粘土表面,Ca²⁺取代了原先粘土岩中用于吸附铀的吸附位点,从而阻碍粘土岩对铀的吸附,导致分配系数降低.从图7(b)

看出,二价阴离子(CO₃²⁻、SO₄²⁻)对铀的络合能力高于一价阴离子(Cl⁻和NO₃⁻).阴离子中CO₃²⁻和HCO₃⁻对吸附效果影响最大,其次是SO₄²⁻,这三种阴离子对铀的吸附具有较强的抑制作用,而Cl⁻和NO₃⁻对铀的吸附基本无影响.CO₃²⁻在溶液中会发生水解,生成OH⁻,OH⁻与溶液中的UO₂²⁺形成带负电的UO₂(OH)₃⁻^[20],同时CO₃²⁻还能与UO₂²⁺形成难以被粘土岩吸附的带负电的UO₂(CO₃)₃⁴⁻及不带电的UO₂CO₃,这些因素都会导致粘土岩对铀的吸附能力降低.HCO₃⁻的水解能力弱于CO₃²⁻,生成的UO₂(OH)₃⁻要相对较少,对铀的吸附效果影响也相对要弱于CO₃²⁻.

3.6 离子浓度对U(VI)在粘土岩中吸附行为的影响

在粘土岩中加入浓度分别为0.02 mol · L⁻¹、0.04 mol · L⁻¹、0.06 mol · L⁻¹、0.08 mol · L⁻¹、0.1 mol · L⁻¹不同浓度的NaNO₃、Na₂SO₄、Na₂CO₃、NaHCO₃、NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂溶液,进行吸附实验,图8为不同离子的浓度对铀的吸附特征的影响.从图8(a)可知,K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺四种离子中,K⁺离子浓度的增大降低了粘土岩对铀的吸附分配系数,Na⁺离子浓度为0.06 mol

·L⁻¹时,粘土岩对铀的吸附效果最好, Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 离子浓度的变化对铀吸附的影响相对较小. 由图 8(b)看出, Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 受离子浓度的影响程度较大,但分配系数的变化幅度较小. 随离子浓度增长, Cl⁻ 的分配系数缓慢降低, NO₃⁻ 的分配系数缓慢逐渐升高, SO₄²⁻ 的分配系数在 0.06 mol · L⁻¹ 达到最低. CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 不受离子浓度的

变化而改变. 铀与粘土矿物形成外层配合物时受离子浓度的变化较为显著,而内层配合物基本不受离子浓度的影响^[21-22]. 从图 7 可以看出,离子浓度的变化对吸附有微弱影响,说明在粘土岩上的吸附既有内层络合作用也有外层络合作用,本研究中铀与粘土岩矿物表面主要以内层络合作用为主.

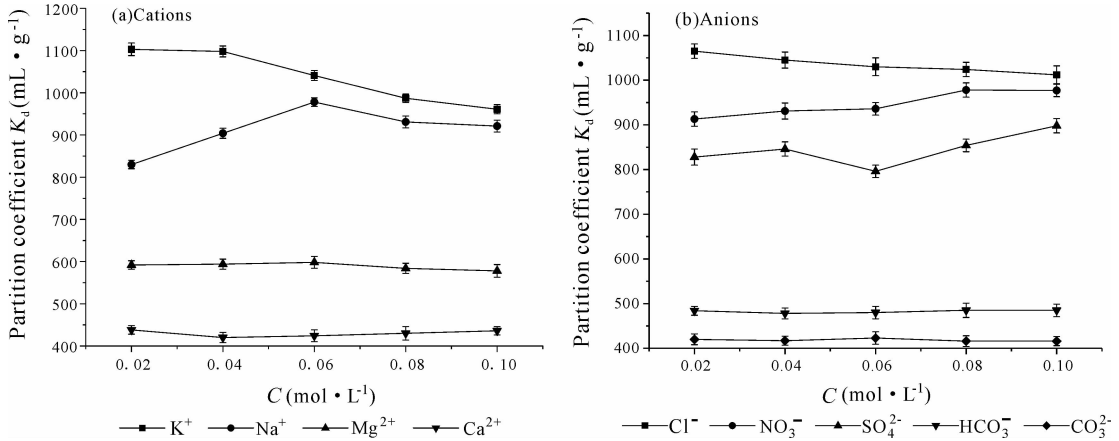


图 8 离子浓度对吸附特征的影响

Fig. 8 Influence of ionic concentration on adsorption characteristic

4 结 论

1) 内蒙古阿拉善粘土岩对铀的吸附速率较快, 24 h 即可达到吸附平衡, 固液比为 1 : 200, 初始浓度为 160 μg · mL⁻¹.

2) pH 对铀在粘土岩上的吸附影响显著, 随着 pH 的升高, 粘土岩的吸附能力不断增强, 在 pH 为 8 时, 吸附能力达到最大, pH > 8 后吸附能力逐渐降低. 铀的化学形态和粘土岩矿物表面官能团的性质差异是决定粘土岩对铀的吸附能力强弱的主要原因.

3) 溶液中阳离子 Ca²⁺ 对吸附有很强的抑制作用, 不利于铀的吸附, Na⁺ 和 K⁺ 对吸附基本无影响; 阴离子 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 的存在也会抑制铀的吸附, 而 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 无影响.

4) 实验条件下离子浓度的变化对粘土岩中铀的吸附影响很弱, K⁺、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 对铀的吸附作用受离子浓度变化的影响, Ca²⁺、CO₃²⁻、HCO₃⁻ 的吸附作用几乎不受离子浓度的影响. 铀在粘土岩表面吸附既有内层络合作用也有外层络合作用, 主要以内层络合作用为主.

参考文献:

[1] 苏锐, 程琦福, 王驹, 等. 我国高放废物地质处置

库场址筛选总体技术思路探讨[J]. 世界核地质科学, 2011, 28: 45.

[2] 王驹. 高放废物深地质处置: 回顾与展望[J]. 铀矿地质, 2009, 25: 71.

[3] 吴晓东, 许小微. 地质屏障在高放废物处置中的初步研究[J]. 山西建筑, 2011, 37: 213.

[4] 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: 592.

[5] 王驹, 徐国庆, 郑华铃, 等. 中国高放废物地质处置研究进展: 1985~2004 [J]. 世界核地质科学, 2005, 22: 5.

[6] 章英杰, 范显华, 苏锡光, 等. Pu 的吸附行为研究[J]. 中国原子能科学研究院年报, 2005: 197.

[7] 蒲嘉霖. 核素迁移的研究现状和进展[J]. 山西建筑, 2010, 36: 108.

[8] Zheng J, Tagami K, Watanabe Y, *et al.* Isotopic evidence of plutonium release into the environment from the fukushima DNPP accident [J]. Sci Rep-UK, 2012, 2: 304.

[9] 郑华铃, 傅冰骏, 范显华, 等. 建议我国重点研究粘土岩处置库预选场址[J]. 辐射防护, 2007, 27: 92.

[10] Li Z, Tuo X, Leng Y, *et al.* Multi-parameter experimental adsorption effect of ²³⁹Pu on phyllitic slate and clay [J]. Energy Procedia, 2013, 39: 159.

[11] 牛智伟, 范桥辉, 潘多强, 等. U(VI) 在 Na-凹凸棒

- 石黏土上的吸附[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34: 297.
- [12] 杜浪, 李玉香, 马雪, 等. 偶氮胂Ⅲ分光光度法测定微量铀[J]. 冶金分析, 2015, 35: 68.
- [13] 岳萍, 庾先国, 宿吉龙, 等. ^{239}Pu 在膨润土中的吸附和迁移实验研究[J]. 科学技术与工程, 2014, 14: 168.
- [14] 徐真, 陆春海, 陈敏, 等. 铀在不同地区地下水中的种态模拟[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37: 184.
- [15] Lu S, Hua X, Wang M, *et al.* Sorption of $\text{Eu}(\text{III})$ onto Gaomiaozhi bentonite by batch technique as a function of pH, ionic strength, and humic acid [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2012, 292: 889.
- [16] 章英杰, 范显华, 苏锡光, 等. Pu 在花岗岩中的吸附行为[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27: 137.
- [17] 夏良树, 黄欣, 曹存存, 等. 红壤胶体对 U(VI) 的吸附性能及机理[J]. 原子能科学技术, 2013, 47: 1692.
- [18] Lujanienė B G, Beneš P, Štamberg, K, *et al.* Study of $\text{Pu}(\text{IV})$ and $\text{Am}(\text{III})$ sorption to clay minerals: laboratory experiments and modeling [J]. Proc Radiochim Acta, 2011, 1: 237.
- [19] C. Götz, Geipel G, Bernhard G. The influence of the temperature on the carbonate complexation of uranium(VI): a spectroscopic study [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2011, 287: 961.
- [20] Wang Z, Zachara J M, Boily J F, *et al.* Determining individual mineral contributions to U(VI) adsorption in a contaminated aquifer sediment: a fluorescence spectroscopy study [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2011, 75: 2965.
- [21] Francis A J, Dodge C J. Microbial mobilization of plutonium and other actinides from contaminated soil [J]. J Environ Radioact, 2015, 150: 277.
- [22] Gaona X, Kulik D A, Macé N, *et al.* Aqueous-solid solution thermodynamic model of U(VI) uptake in C-S-H phases [J]. Appl Geochem, 2012, 27: 81.
- [23] 陈云明, 张劲松, 梁帮宏, 等. 同位素稀释质谱 γ 能谱法测定天然铀燃料元件燃耗[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 1076.
- [24] 田鸿, 张小平, 余桂荣, 等. 双孢蘑菇担孢子 ^{60}Co - γ 射线诱变效应初步研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 1423.
- [25] 郭治军, 陈宗元, 吴王锁, 等. $\text{Eu}(\text{III})$ 在北山花岗岩上的吸附作用[J]. 中国科学: 化学, 2011, 41: 907.