

氚在黏土矿物等多孔介质中的滞留机制

吴东杰,王金生,滕彦国,张可霓

(北京师范大学水科学研究院,水沙科学教育部重点实验室,北京 100875)

摘要:通过电感耦合等离子体光谱(ICP)、热重(TG)等分析方法对黏土矿物的结构成分、加热特性等进行了检测;通过蒸馏冷凝等实验,实现了对吸附后黏土矿物的吸附水、层间水、结构水的分离,检测了氚在黏土矿物结构内外各类型水中的分布;通过红外吸收光谱(IR)等分析方法对氚在黏土矿物结构中的吸附位置及形态进行了检测研究;通过同位素效应等作用对氚在黏土矿物中滞留的动力与途径进行了分析.结果表明,氚在黏土矿物等土壤孔隙介质中产生滞留的主要原因是氚进入黏土矿物的吸附水、层间水、结构水引起的,氚在黏土矿物吸附水、层间水、结构水中的含量占实验中氚总量的质量分数分别为13.65%~38.71%、0.32%~5.96%、1.28%~4.37%,这一比例随黏土矿物种类不同而不同,主要是由于不同黏土矿物有着不同的组成元素及结构;氚在黏土矿物中的主要存在形态为氚羟基(OT)和氚水分子(HTO),氚在黏土矿物的吸附水、层间水中主要以氚水分子形态存在,在黏土矿物的结构水中主要以氚羟基形态存在;氚进入黏土矿物并产生滞留的动力学机制主要是分子扩散作用、电荷吸附作用、同位素交换作用和氚的同位素效应.

关键词:氚;黏土矿物;滞留机制;多孔介质;同位素

中图分类号:X141 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2011)03-0742-07

Mechanism of Tritium Persistence in Porous Media Like Clay Minerals

WU Dong-jie, WANG Jin-sheng, TENG Yan-guo, ZHANG Ke-ni

(Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: To investigate the mechanisms of tritium persistence in clay minerals, three types of clay soils (montmorillonite, kaolinite and illite) and tritiated water were used in this study to conduct the tritium sorption tests and the other related tests. Firstly, the ingredients, metal elements and heat properties of clay minerals were studied with some instrumental analysis methods, such as ICP and TG. Secondly, with a specially designed fractionation and condensation experiment, the adsorbed water, the interlayer water and the structural water in the clay minerals separated from the tritium sorption tests were fractionated for investigating the tritium distributions in the different types of adsorptive waters. Thirdly, the location and configuration of tritium adsorbed into the structure of clay minerals were studied with infrared spectrometry (IR) tests. And finally, the forces and mechanisms for driving tritium into the clay minerals were analyzed on the basis of the isotope effect of tritium and the above tests. Following conclusions have been reached: ① The main reason for tritium persistence in clay minerals is the entrance of tritium into the adsorbed water, the interlayer water and the structural water in clay minerals. The percentage of tritium distributed in these three types of adsorptive water are in the range of 13.65% - 38.71%, 0.32% - 5.96%, 1.28% - 4.37% of the total tritium used in the corresponding test, respectively. The percentages are different for different types of clay minerals. ② Tritium adsorbed onto clay minerals are existed in the forms of the tritiated hydroxyl radical (OT) and the tritiated water molecule (HTO). Tritium mainly exists in tritiated water molecule for adsorbed water and interlayer water, and in tritiated hydroxyl radical for structural water. ③ The forces and effects driving tritium into the clay minerals may include molecular dispersion, electric charge sorption, isotope exchange and tritium isotope effect.

Key words: tritium; clay mineral; mechanism of tritium persistence; porous media; isotope

氚(^3H 或T)在环境科学、地球科学、农学、水利工程、高放射性废物处置等领域得到广泛应用和关注^[1~9],经常作为环境同位素或人工示踪剂用来研究污染物运移特征、获得水流和水体特征参数.在实践中,氚被认为在孔隙介质中不存在滞留或吸附,即分配系数(K_d)为0,因而在以氚为对象进行同位素测龄^[3~5]、土壤污染物运移示踪实验^[6]、地下水补给量确定^[7]、地表水与地下水的补排关系^[8]等研究中,都不考虑氚在土壤等孔隙介质中的滞留问题.而事实上,近年来,在国内外越来越多的野外或室内

实验中都发现氚存在滞留(吸附)现象^[10~15],专门的室内实验研究^[16]也证实了氚在土壤等多孔介质中存在滞留现象.对氚在黏土矿物等多孔介质中的滞留现象及机制进行研究,可以为氚同位素技术、氚示踪技术的进一步准确应用提供依据,为高放射性废物处置工程建设提供资料,为相关实验的辐射防

收稿日期:2010-03-10;修订日期:2010-08-18

基金项目:国家自然科学基金项目(40572139);北京市科技计划项目(D07050601510000)

作者简介:吴东杰(1968~),男,博士,高级工程师,主要研究方向为环境模拟与污染治理,E-mail:wdj@bnu.edu.cn

护提供新的思路。

目前, 氡在多孔介质中滞留的现象及滞留机制越来越受到关注, 但国内外有关氡在黏土矿物等多孔介质中滞留机制研究的文献尚未发现。氡原子难以用电子显微镜等工具直接检测, 且滞留机制的研究涉及到地质、化学、水文、材料、核物理等多个学科, 虽然已经有研究氡与土壤相互作用的文献^[17~20], 但这些文献主要关注氡水弥散系数^[17,18]、有效孔隙度^[19]、模型参数^[20]的获取。

本研究在对常见黏土矿物(高岭土、伊利土、蒙脱土)结构进行检测分析基础上, 特别设计了一套实验及研究方法, 查明了氡在黏土矿物结构内外不同类型水中的分布规律, 检测了氡在黏土矿物结构中的吸附位置及形态, 揭示了氡在常见黏土矿物等孔隙介质中滞留的机制。

1 材料与方法

饱和黏土矿物中存在吸附水(H_2O)、层间水(H_2O)、结构水(OH), 滞留在黏土矿物中的氡也分布在吸附水、层间水、结构水中。吸附水是由于表面

能而存在于矿物表面或微粒缝隙中的水, 包括附着于黏土矿物微粒表面的薄膜水、赋存于微粒间隙中的毛细水、作为分散媒介而吸附在黏土微粒周围的胶体水, 吸附水一般以 H_2O 分子形式存在。层间水是存在于黏土矿物结构层之间的水, 它以中性水分子形式存在于结构层间吸附的阳离子周围, 呈层状分布。结构水是存在于黏土矿物晶格结构中的化合水, 主要以羟基(OH)形式存在于黏土矿物的四面体和八面体中。

为研究氡在黏土矿物中的滞留机制, 本研究重点进行了 3 方面的分析: ①对氡在黏土矿物吸附水、层间水、结构水中的含量分布进行实验; ②对氡在黏土矿物晶格中的吸附位置及形态进行检测; ③对氡在黏土矿物中滞留的动力学机制进行分析研究。

1.1 氡在黏土矿物吸附水、层间水、结构水中的分布

研究氡在黏土矿物不同类型水中的含量分布, 需要对吸附水、层间水、结构水进行分离, 这种分离可以根据饱和黏土矿物的热重特性进行。根据热重实验结果, 氡水饱和黏土矿物的加热温度与其剩余质量的关系见图 1。

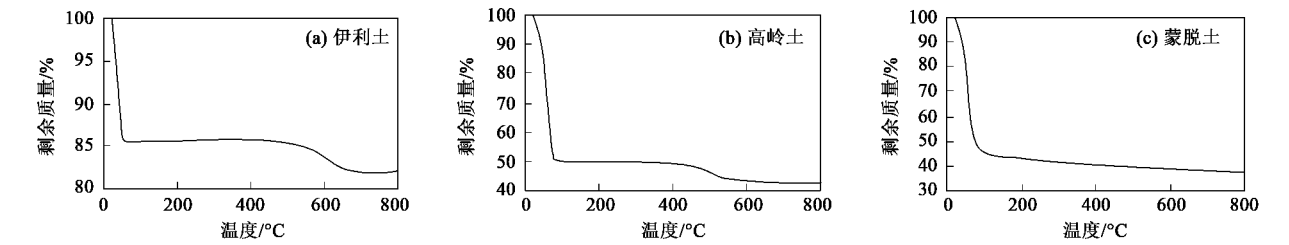


图 1 氡水饱和黏土矿物的热重曲线

Fig. 1 Thermogravimetric curves of the clay minerals saturated with tritiated water

从图 1 可以看出, 氡水饱和黏土矿物一般在室温 $20 \sim 80^{\circ}C$ 左右失重比较明显, 主要脱出吸附水; 在 $80 \sim 450^{\circ}C$ 左右, 黏土矿物失重较缓, 主要脱出层间水(中心脱出温度 $150 \sim 230^{\circ}C$ 左右); $450 \sim 700^{\circ}C$ 左右, 黏土矿物又有一个明显的失重过程, 主要脱出结构水(中心脱出温度 $480 \sim 600^{\circ}C$ 左右)。 $700^{\circ}C$ 后, 黏土矿物结构已解体。根据黏土矿物的热重特性, 在适当的温度下, 可以通过特别设计的蒸馏冷凝实验(图 2)对吸附水、层间水、结构水进行分离。

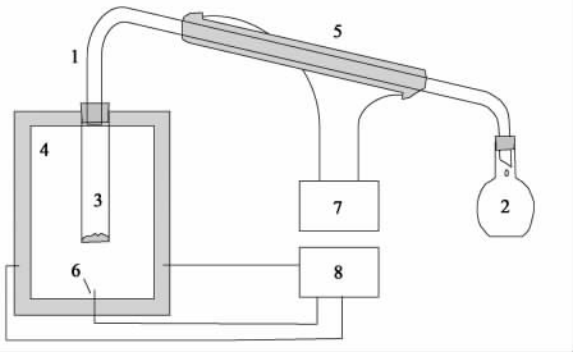
主要实验步骤: ①进行氡在 3 种黏土矿物中的吸附实验, 实验前, 在 $105^{\circ}C$ 下对黏土矿物进行烘干至恒重。实验基本数据见表 1; ②对吸附实验后分离得到的饱和黏土矿物进行蒸馏冷凝实验, 温度控制在 $80^{\circ}C$, 脱出并获得吸附水; 为避免同位素分馏的影响, 在脱出吸附水后, 继续蒸馏 40 min, 确保吸附

水及其中的氡全部脱出; ③对脱出吸附水后的黏土矿物继续进行蒸馏冷凝实验, 温度控制在 $230^{\circ}C$, 脱出并获得层间水; ④继续进行蒸馏冷凝实验, 温度控制在 $700^{\circ}C$, 获得结构水; ⑤对获得的各个样品用低本底液闪仪检测其中的氡含量。

表 1 氡在黏土矿物中的吸附实验基本数据
Table 1 Basic data for adsorption tests of the clay minerals in tritiated water

矿物类型	矿物质量 /g	初始比活度 ¹⁾ /Bq · g ⁻¹	加入氡水质量 /g	氡水比活度 /MBq · L ⁻¹
蒙脱土	3.5000	0.603	6.8950	0.225
高岭土	3.5000	1.312	6.8490	0.225
伊利土	2.0020	1.519	3.8620	0.225

1) 黏土矿物的初始(背景)比活度采用氢氟酸消解及液闪检测法获得



1. 蒸馏导管;2. 冷凝液集气瓶;3. 样品容器;4. 加热器;
5. 冷凝器;6. 温度传感器;7. 冷凝液控制器;8. 温度控制器

图 2 蒸馏冷凝实验装置示意

Fig. 2 Sketch of equipments for fractionation and condensation tests

1.2 氙在黏土矿物晶格中滞留的位置与形态、动力学机制等的研究方法

氙是氢的同位素,与氢的性质相似。其在黏土矿物中滞留时,主要替换或占据氢的位置。要研究氙在黏土矿物晶格中的滞留位置及形态,需要检测黏土矿物中含氢基团的类型;另外,氙滞留在黏土矿物中以后,是否有新的基团类型产生或原有基团消失,需要对吸附实验前后黏土矿物中含氢(或含氙)基团类型的变化进行比较。各含氢(或含氙)基团都有自己的特征振动频率,且主要分布于红外吸收区。

因此,可以通过红外吸收光谱对各基团进行检测分析。
为检测氙在黏土矿物结构中存在的位臵及形态(形成的基团形式),本研究采用 NEXUS 傅立叶红外光谱仪(型号 NEXUS 670 FT-IR)进行了红外吸收光谱(infrared spectroscopy, IR)实验,其光谱范围为 20 ~ 25 000 cm⁻¹。主要实验步骤:①将氙水加入黏土矿物中进行吸附实验;②将吸附实验后得到的氙水饱和黏土矿物样品进行蒸馏冷凝实验,温度控制在 80℃,脱去吸附水,获得吸附后的黏土矿物样品;③将吸附实验前的黏土矿物样品和吸附后的样品分别进行红外吸收光谱实验,以研究氙吸附前后黏土矿物结构中氢(氙)基团的种类及变化。

氙进入黏土矿物中的动力学机制涉及到分子动力学理论、同位素效应理论。本研究在黏土矿物的成分及结构实验、氙的滞留实验、蒸馏冷凝实验、红外吸收光谱实验等基础上,运用同位素效应和分子动力学理论对氙进入黏土矿物中的动力学机制进行分析。

2 结果与分析

2.1 氙在黏土矿物中的分布

通过对吸附实验的上清液,以及蒸馏冷凝实验获得的吸附水、层间水和结构水等样品进行检测,得到各溶液中全部氙的活度分布见表 2。

表 2 黏土矿物各类型水中氙的活度分布

Table 2 Contents of tritium in different types of adsorptive water in the clay minerals

水的类型	蒙脱土		高岭土		伊利土	
	活度/Bq	占总氙比例/%	活度/Bq	占总氙比例/%	活度/Bq	占总氙比例/%
上清液	801.799	51.77	980.206	63.72	686.475	79.14
吸附水	599.550	38.71	406.763	26.44	118.425	13.65
层间水	92.288	5.96	18.693	1.22	2.743	0.32
结构水	19.844	1.28	67.213	4.37	22.962	2.65
总计(回收率)	1513.482	97.73	1472.875	95.74	830.605	95.75

从表 2 可知,氙在各种黏土矿物的吸附水、层间水、结构水中都有分布,其分布比例随黏土矿物种类的不同而不同:①在蒙脱土对氙的吸附实验中,吸附水中氙的含量为 9.450×10^5 TU,氙在全部吸附水中的活度共 599.550 Bq,占实验所用氙的总活度比例为 38.71%;在层间水中的含量为 1.544×10^6 TU,分布比例为 5.96% 左右;在结构水中的含量为 1.694×10^6 TU,分布比例为 1.28% 左右。氙的实验回收率为 97.73%。②在高岭土对氙的吸附实验中,上清液中的氙含量占总量的 63.72%,吸附水中的活度占 26.44% 左右,层间水中的分布比例为 1.22% 左右,结构水中的分布比例为 4.37% 左右。实验中,氙的回收率为 95.74%。③在伊利土对氙的

吸附实验中,上清液中的氙含量占总量的 79.14%,吸附水中的氙活度占 13.65% 左右,层间水中氙的分布比例为 0.32% 左右,结构水中氙的分布比例为 2.65% 左右。实验中,氙的回收率为 95.75%。
正是由于氙在黏土矿物吸附水(主要是薄膜水、胶体水)、层间水和结构水中的分布导致了氙在黏土矿物中的滞留现象。而不同黏土矿物对氙的滞留能力也各有差别。单就氙在层间水和结构水中的分布来看,氙在蒙脱土层间水中的活度占层间水与结构水总活度的 82.32%,表明蒙脱土对氙的吸附位置主要在层间水中;氙在高岭土、伊利土结构水中的活度占层间水与结构水总活度的比例分别是 78.18%、89.23%,表明高岭土、伊利土对氙的吸附

位置主要在结构水中. 这种吸附位置的差异与黏土矿物自身的元素组成和矿物结构的差异有关. 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP) 分析表明, 不同黏土矿物中的主要金属元素含量不同 (表 3).

表 3 黏土矿物中主要金属元素含量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

黏土	Al	Mg	Fe	Ca	K	Na	Mn
蒙脱土	65.136	24.525	18.001	15.608	3.878	1.288	0.266
高岭土	127.089	2.899	2.819	0.993	0.604	0.247	0.008
伊利土	148.635	65.351	1.100	1.055	0.959	0.478	0.017

从表 3 可以看出, 蒙脱土的主要金属元素为 Al, 其次为 Mg、Fe、Ca 等元素. 表明蒙脱土中铝氧八面体中的 Al 有一部分被 Mg、Fe 等元素置换; 而蒙脱土中 Ca 的含量是 Na 含量的 12 倍, 表明蒙脱土为钙蒙脱土, 其层间阳离子以 Ca^{2+} 为主, 能水合更多的水分子, 可在层间形成 2 层水分子层. 因此, 蒙脱土的吸附能力较强, 其层间水含量大于结构水, 对氚的滞留位置主要在层间水中.

高岭土中主要金属元素为 Al, 其它金属元素含

量很低. 表明高岭土中铝氧八面体的 Al 很少被置换, 使得其结构层中的正负电荷基本接近平衡, 负电荷很少, 这使得高岭土对氚的吸附能力比蒙脱土要弱得多, 层间水含量小于结构水, 对氚的总体吸附能力小于蒙脱土.

伊利土中主要金属元素为 Al、K, 其它金属元素含量极少. 表明伊利土结构层的硅氧四面体中有一部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 替代, 使得其结构层中存在一定的永久负电荷, 具备一定的吸附能力, 使得其结构层的层间存在较多的 K^{+} , 导致水分子难以进入, 层间水含量小于结构水, 对氚的滞留位置主要在结构水中.

2.2 氚在黏土矿物中的形态

经过对氚水吸附前后的黏土矿物样品进行检测, 其红外吸收光谱见图 3.

图 3 中, 各曲线指纹区 (波数 $1\,300 \sim 400\text{ cm}^{-1}$) 的多条吸收峰反映了黏土矿物本身的结构特征, 主要包括 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ 等结构振动引起的特征吸收峰. 在蒙脱土红外吸收光谱中, 还包括低铁型蒙脱土中 OH 基弯曲振动的特征

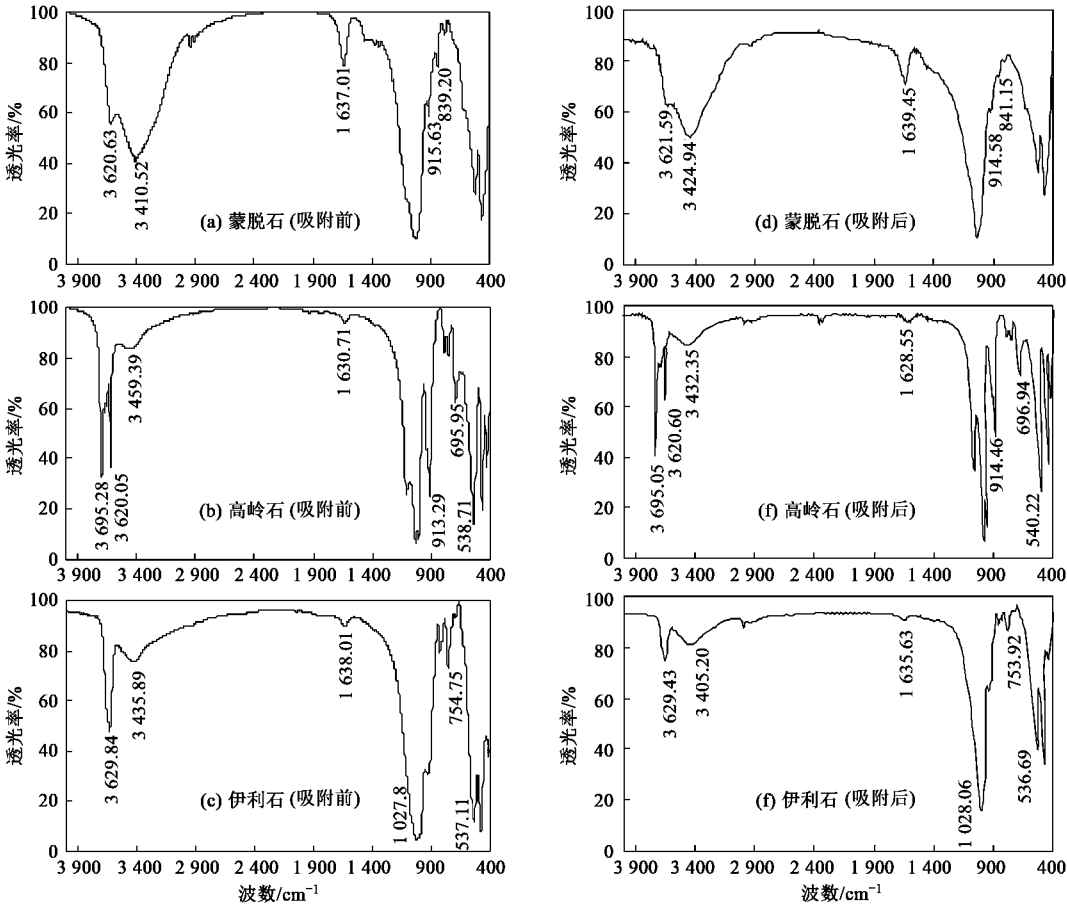


图 3 氚水吸附前后黏土矿物的红外吸收光谱

Fig. 3 Infrared spectra of clay minerals before and after the tritium adsorption tests

峰(915 cm^{-1} 及 839 cm^{-1})。同一黏土矿物在氙水吸附前后,其光谱指纹区的特征吸收峰位置基本一致,表明氙水吸附后,黏土矿物自身的内部结构保持不变。

在氙水吸附前的各曲线基团吸收区(波数 $4\,000\sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$),有多条基团振动的特征吸收峰,根据这些吸收峰可以识别含 H(或 T)基团的类型。可以看出,3种黏土矿物中主要有2种含 H(或含 T)基团:①OH基。吸收峰包括:蒙脱土的 OH基和高岭土的内羟基的伸缩振动吸收峰,波数 $3\,620\text{ cm}^{-1}$;高岭土的外羟基伸缩振动吸收峰,波数 $3\,695\text{ cm}^{-1}$;伊利土的 OH基伸缩振动吸收峰,波数 $3\,629\text{ cm}^{-1}$;②层间水分子 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ (包括水合离子 H_3O^+ 、 TH_2O^+ 或者 HT_2O^+)。吸收峰包括:蒙脱土层间水分子伸缩振动及弯曲振动,波数 $3\,410\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,637\text{ cm}^{-1}$;高岭土层间水分子的伸缩振动及弯曲振动,波数 $3\,459\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,630\text{ cm}^{-1}$;伊利土层间水分子的伸缩振动及弯曲振动,波数 $3\,435\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,638\text{ cm}^{-1}$ 。氙的性质与氢相近,并且通过与结构水 OH基和层间水 H_2O 分子中的 H交换而滞留在黏土矿物中,因此氙在黏土矿物中的主要存在形态是结构水中的氙羟基(OT)和层间水中的氙水分子(HTO)。

氙水吸附后的黏土矿物,各吸收峰的数量及位置与吸附前基本保持一致,表明氙吸附实验后黏土矿物中没有产生新的含 H(或含 T)基团类型。部分层间水吸收峰的位置有较小变化,主要是蒙脱土层间水分子的伸缩振动波数由实验前的 $3\,410\text{ cm}^{-1}$ 位移动到了 $3\,424\text{ cm}^{-1}$ 、高岭土层间水分子的伸缩振动波数由实验前的 $3\,459\text{ cm}^{-1}$ 位移动到了 $3\,432\text{ cm}^{-1}$ 、伊利土层间水分子的伸缩振动波数由实验前的 $3\,435\text{ cm}^{-1}$ 位移动到了 $3\,405\text{ cm}^{-1}$ 。这种变化主要是因为氙水吸附实验后,黏土矿物的层间阳离子数量和种类发生了微小的变化,从而轻微改变了层间水分子的受力场。

综上所述,氙在黏土矿物中存在的主要形态为:氙羟基 OT和氙水分子 HTO;其在黏土矿物的层间水中主要以 HTO分子(包括水合离子 TH_2O^+ 和 HT_2O^+)的形态存在,在结构水中则主要以氙羟基 OT形态存在。

3 氙在黏土矿物中滞留的动力学机制

上述实验表明,氙在黏土矿物的吸附水、层间水、结构水中存在滞留。通过对黏土矿物结构的实

验检测并结合氙同位素效应的进一步研究,氙进入黏土矿物并产生滞留的动力学机制主要是:分子扩散作用、电荷吸附作用、同位素交换作用以及氙的同位素效应。

分子扩散和电荷吸附作用。从表3可以看出,黏土矿物的铝氧八面体中的铝或硅氧四面体中的硅常常被 Mg、Fe 或 Al 等金属元素置换,使得黏土矿物的表面一般都具有永久负电荷;同时,黏土矿物结构层侧面边缘也存在断键、结构层表面及层间吸附的阳离子存在剩余电荷、结构层外表面的 O 和 OH基具有与氙水分子形成氢键的能力。当氙水与黏土矿物接触,氙水分子由于扩散作用分布到黏土矿物周围及层间。同时,在黏土矿物表面电荷及层间阳离子的吸附作用下,氙水分子被吸附在黏土矿物表面及层间,使得 HTO分子和 H_2O 分子一起很快进入黏土矿物结构层表面及层间阳离子周围,形成氙在吸附水、层间水中的分布,导致氙在黏土矿物表面及结构层间滞留。本次实验的蒙脱土、高岭土、伊利土中(表2),通过电荷吸附作用滞留在吸附水和层间水中的氙含量分别占总氙量的 44.67%、27.66%、13.97%,远高于由于同位素交换作用及同位素效应进入结构水中的氙含量 1.28%、4.37%、2.65%,表明吸附作用是氙在黏土矿物中滞留的主要影响因素。

同位素交换作用。在含同位素的物质间存在着同位素原子间的交换^[21]。这使得氙水分子中的 T原子或溶液中的水合 T^+ 离子可以通过与黏土矿物表面及结构 OH基中的 H交换进入黏土矿物,在结构层中形成氙羟基(OT),从而在结构层中滞留;通过与黏土矿物结构层边缘断键水合离子中的 H^+ 交换, T^+ 也可以进入结构层中。同位素原子间的交换作用使得氙进入黏土矿物的层间水、结构水,从而在黏土矿物的结构中滞留。不同的黏土矿物,其结构层中的 OH基密度不同,使得其对氙的交换能力也不同。本实验中,氙在高岭土结构水中的含量为 4.37%,比在蒙脱土和伊利土的结构水中的含量高(表2),这主要是由于高岭土结构层的一个层面全是 OH基^[22,23],即 OH基密度较高造成的。

氙的同位素效应。根据上述实验结果计算,氙在黏土矿物结构水中的平均含量比在层间水中的平均含量高 9%~12%。这应该是氙的同位素效应产生的结果。根据同位素效应,重同位素物质的分子间振动能总是小于轻同位素物质的分子间振动能,使得相对于轻同位素而言,重同位素物质分子间的

键断裂能有所增加^[21],使得整个系统更趋稳定。由于氡原子质量是氢原子的 3 倍,氡对含氢基团中氢的取代将增加基团的强度,这使得黏土矿物和氡水这一系统倾向于以氡取代氢,从而使得氡在黏土矿物结构层中聚集。氡的同位素效应使得氡在“黏土矿物-氡水”系统中进入结构水的趋势稍大于进入层间水和吸附水的趋势。

总之,在分子扩散作用、电荷吸附作用、同位素交换作用以及氡的同位素效应等共同作用下,氡进入黏土矿物的吸附水、层间水、结构水中,使得黏土矿物周围溶液中氡的比活度降低,从而表现出氡在黏土矿物中的滞留现象。氡在不同黏土矿物中的滞留比例不同,这主要是黏土矿物的结构及组成元素不同,导致不同黏土矿物对氡的滞留动力大小不同,造成了氡在不同黏土矿物间分布的差异。

4 结论

(1) 氡在黏土矿物中存在滞留,这种滞留主要是由于氡进入黏土矿物的吸附水(主要是薄膜水、胶体水)、层间水以及结构水而引起的。氡在黏土矿物吸附水、层间水、结构水中的含量随矿物种类不同而不同,这主要是黏土矿物的结构及组成元素不同而引起的。

(2) 氡在黏土矿物中的主要存在形态为氡羟基(OT)和氡水分子(HTO)。氡在黏土矿物的吸附水、层间水中主要以氡水分子形态存在,在黏土矿物的结构水中主要以氡羟基形态存在。

(3) 氡进入黏土矿物并产生滞留的动力学机制主要是分子扩散作用、电荷吸附作用、同位素交换作用和氡的同位素效应。这些作用和效应在不同的黏土矿物中,有着不同的大小和比例,使得不同黏土矿物对氡的滞留比例也不相同。

参考文献:

- [1] Jean-Baptiste P, Fourre E, Charlou J L, *et al.* Gaining insight into Clipperton's lagoon hydrology using tritium[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, **83**: 39-46.
- [2] Goutal N, Luck M, Boyer P, *et al.* Assessment, validation and intercomparison of operational models for predicting tritium migration from routine discharges of nuclear power plants; the case of Loire River[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2008, **99**: 367-382.
- [3] Amaral H I F, Fernandes J, Berg M, *et al.* Assessing TNT and DNT groundwater contamination by compound-specific isotope analysis and ^3H - ^3He groundwater dating: A case study in Portugal[J]. *Chemosphere*, 2009, **77**: 805-812.
- [4] Bouchaou L, Michelot J L, Vengosh A, *et al.* Application of multiple isotopic and geochemical tracers for investigation of recharge, salinization, and residence time of water in the Souss-Massa aquifer, southwest of Morocco[J]. *Journal of Hydrology*, 2008, **352**: 267-287.
- [5] Kaown D, Koh D C, Lee K K. Effects of groundwater residence time and recharge rate on nitrate contamination deduced from $\delta^{18}\text{O}$, δD , $^3\text{H}/^3\text{He}$ and CFCs in a small agricultural area in Chuncheon, Korea [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, **366**: 101-111.
- [6] Maxwell R M, Tompson A F B, Kollet S. A serendipitous, long-term infiltration experiment: Water and tritium circulation beneath the CAMBRIC trench at the Nevada Test Site [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2009, **108**: 12-28.
- [7] Wang B G, Jin M G, R Nimmo J, *et al.* Estimating groundwater recharge in Hebei Plain, China under varying land use practices using tritium and bromide tracers [J]. *Journal of Hydrology*, 2008, **356**: 209-222.
- [8] Beyerle U, Aeschbach-Hertig W, Hofer M. Infiltration of river water to a shallow aquifer investigated with $^3\text{H}/^3\text{He}$, noble gases and CFCs [J]. *Journal of Hydrology*, 1999, **220**: 169-185.
- [9] Garcia-Gutierrez M, Missana T, Mingarro M. Solute transport properties of compacted Ca-bentonite used in FEBEX project [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2001, **47**: 127-137.
- [10] Samodurov V P. Tritium water-rock interactions [R]. Tenth International Symposium on water-Rock Interaction WRI-10, 10th, Villasimius/Italy, 2001. 1573-1576.
- [11] Lopez-Galindo A, Hach-Ali P F, Pushkarev A V, *et al.* Tritium redistribution between water and clay minerals [J]. *Applied Clay Science*, 2008, **39**: 151-159.
- [12] 王金生, 郭敏丽, 刘春立, 等. ^3H 和 ^{99}Tc 在黄土中的迁移特性比较 [J]. *环境科学*, 2003, **24** (6): 48-53.
- [13] 郭敏丽, 王金生, 李书绅. 饱和黄土中 ^3H 和 Br^- 迁移的延迟特征 [J]. *环境科学学报*, 2004, **24** (5): 878-882.
- [14] Samodurov V P, Hach-Ali P F, Baker J H, *et al.* Clayey barriers for tritiated groundwater protection [R]. Sixth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States, Prague, Czech Public, 2003.
- [15] Van Loon L R, Jakob A. Evidence for a second transport porosity for the diffusion of tritiated water (HTO) in a sedimentary rock (Opalinus clay - OPA): application of through- and out-diffusion techniques [J]. *Transport in Porous Media*, 2005, **61**: 193-214.
- [16] 吴东杰. 氡在黏土矿物中滞留的特征与机理研究 [D]. 北京: 北京师范大学, 2007.
- [17] Ichikawa Y, Kawamura K, Fujiia N, *et al.* Microstructure and micro/macro-diffusion behavior of tritium in bentonite [J]. *Applied Clay Science*, 2004, **26**: 75-90.
- [18] Palut J M, Montarnal P, Gautschi A, *et al.* Characterisation of HTO diffusion properties by an in situ tracer experiment in Opalinus clay at Mont Terri [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, **61**: 203-218.

- [19] Van Loon L R, Soler J M, Bradbury M H. Diffusion of HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ and $^{125}\text{I}^-$ in Opalinus Clay samples from Mont Terri Effect of confining pressure [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, **61**:73-83.
- [20] Aertsens M, Put M, Dierckx A. An analytical model for the interpretation of pulse injection experiments performed for testing the spatial variability of clay formations [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, **61**:423-436.
- [21] 列·阿·连斯基著. 毛世奇, 江祖荫译. 氙的物理和化学 [M]. 北京: 原子能出版社, 1991.
- [22] 须藤俊男著, 严寿鹤, 刘万, 贾克实译. 黏土矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 1981.
- [23] 吴平宵. 黏土矿物材料与环境修复 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.