

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

低放射性廢棄物最終處置地質材料對核種遷移之參數研究

**Influence of geological substances near the final low level
radioactive waste repository facility on the
migration of radionuclides**

計畫編號：992001INER014

受委託機關(構)：國立清華大學原科中心

計畫主持人：衛元耀

核研所聯絡人員：陳智隆

聯絡電話：03-5731183

E-mail address：yywei@mx.nthu.edu.tw

報告日期：2010 年 11 月 23 日

目 錄

目 錄.....	1
中文摘要.....	2
英文摘要.....	3
壹、計畫緣起與目的.....	4
貳、研究方法與過程.....	8
一、實驗固相與液相：本土硬頁岩(ARGILLITE)與現地水樣.....	8
(一)固相表面特性分析.....	8
(二)現地水樣化學成份分析.....	11
二、銻離子吸附實驗.....	11
(一)高銻離子濃度.....	11
(二)低銻離子濃度.....	12
三、模式模擬.....	12
(一)模式模擬.....	12
參、主要發現與結論.....	13
一、實驗固液比對銻離子吸附行為影響.....	13
(一)高銻離子濃度.....	14
(二)低銻離子濃度.....	14
二、模式擬合結果.....	14
(一)黏土模型.....	15
(二)氧化鐵模型.....	15
(三)模型選擇結果比較.....	16
肆、參考文獻.....	17

中文摘要

本研究以台東南田地區之粉碎硬頁岩做為母岩材料，探討銫核種（Cs）於台灣本土材料的吸附行為，並利用水化學模式擬合實驗結果，推測反應常數。實驗部份，利用不同固液比條件(0.1/10, 0.5/10, 0.33/10, 1/10, 5/10, g/mL)，與兩種起始銫核種濃度(100/0.01 ppm)進行吸附實驗。實驗結果顯示，銫離子是同時以離子交換與表面錯合兩種機制吸附於硬頁岩表面；表面錯合機制的貢獻隨著實驗固/液比上升而下降；在低銫離子條件下，在任何酸鹼環境下硬頁岩對銫離子都有接近 100 % 的吸附率。模式擬合部分，本研究利用黏土模型與鐵氧化物兩種模型，搭配表面錯合吸附模型擬合實驗結果。在高銫離子環境下，黏土模型因為有較多的吸附位置因此可以得到較好的擬合結果；而在低銫離子濃度時，兩種模型都可以得到很好的擬合結果。此外，本研究硬頁岩樣品採樣、粉碎、特性分析、現地水樣採樣分析、吸附實驗設計、吸附模型選擇、吸附參數的決定等議題，有系統的分析與說明，相信對我國低放射性廢棄物最終處置地質材料對核種遷移之參數研究具有極高的參考價值。

關鍵字：硬頁岩、銫離子、吸附行為。

英文摘要

In this study the experiments and numerical fittings of Cs sorption to argillite were explored. It was found that Cs sorption increases as pH increases, indicating the Cs uptake are driven by the electrostatic interaction. The Cs sorption behavior becomes less pH dependent as solid/liquid ratio (s/l) increases when higher initial Cs concentration (100 ppm, 7.5×10^{-4} mol/L) was applied. In contrast the Cs sorption possesses insensitive to either the s/l or pH when in the trace amount (0.01 ppm, 7.5×10^{-8} mol/L). This pH-independent observation implies the ion-exchange mechanism dominates Cs sorption when the concentration of surface sorption site exceeds than that of Cs ions. In addition to experiments, numerical fittings were conducted for quantifying analyses Cs sorption to argillite. Before fitting, the concentration of sorption sites was determined according to two distinct strategies, one derived from the cation exchange capacity plus surface titration results (clay model) whereas the other determined by only considering the surface area of argillite (iron oxide model). It was found that using clay model is advantageous to acquire better fitting results in all studied conditions in comparison to results from using iron oxide model since more sorption sites are amenable to fit experimental results. Moreover, considering the influence of multiple sorption would be beneficial to improve fitting results especially in describing Cs sorption under high pH environments.

Key words: argillite, Cs ion, sorption behavior.

壹、計畫緣起與目的

國際經驗顯示，設置最終處置場是解決低放射性廢棄物議題的解決方法，結合天然障壁與工程障壁，將低放核種隔離與遲滯功能，使放射性核種在到達人類生活環境之前，即衰變到無害的程度。坑道式處置(洞穴處置)為我國低放處置場概念設計方案之一，概念係將放射性廢棄物埋藏於淺地層處置坑道中，使其與人類生活領域永遠隔離；利用山區地形，以人工開挖坑道，放置廢棄物封裝體，並覆蓋上混凝土工程障壁包封，其餘空間再填塞回填材料，加上設施周圍母岩，構成良好之天然障壁，以多重障壁之觀念將低放廢棄物埋藏於坑道式處置場中圍阻核種釋出，最後封閉後進行監管。

為能進行處置場長期安全評估，正確且具有代表性的核種遷移參數是十分必要的。安全評估模式大多採用核種吸附 K_d 值(分配係數)，以評估地質材料對於外釋核種之遲滯能力。雖然 K_d 值是一非常簡單的分配係數，描述核種在地質材料表面以其殘留於水樣中之分配比例，因此 K_d 值易受許多實驗參數所影響，例如實驗條件之固液比、水樣之離子成分組成、實驗環境之酸鹼度、樣品的顆粒大小分布(樣品之表面積大小)等等實驗因素。由 Wang 等 (2009) 的研究 (見圖 1) 可知

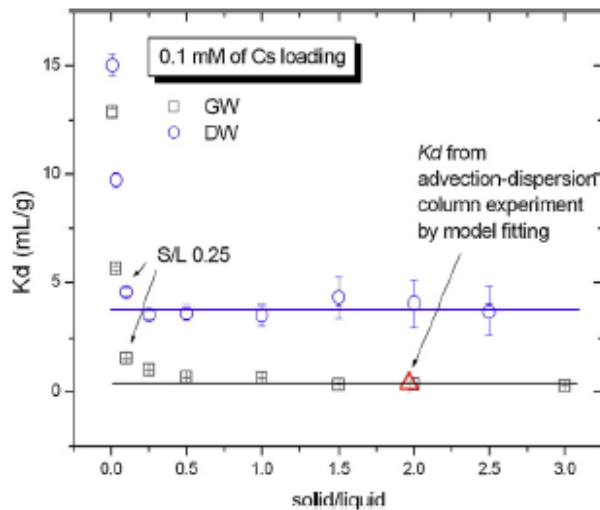


圖 1 不同固液比條件下之 K_d 值

當固液比 >0.25 時，實驗所求取之 K_d 值可能趨向一穩定值。另外，可發現水樣成分組成對於 K_d 值亦有顯著的影響，在去離子水環境下所得到的 K_d 值比相同條件下在合成地下水所求取的 K_d 值大上 4~5 倍。較低的 K_d 值可能導致高估核種的遷移能力，而為能補充足夠的遲滯能力，勢必需增加工程障壁的厚度，而徒增處置設施之建造成本。除了固液比的影響之外，環境的酸鹼度也對 K_d 值有決定性的影響，如下圖所示：

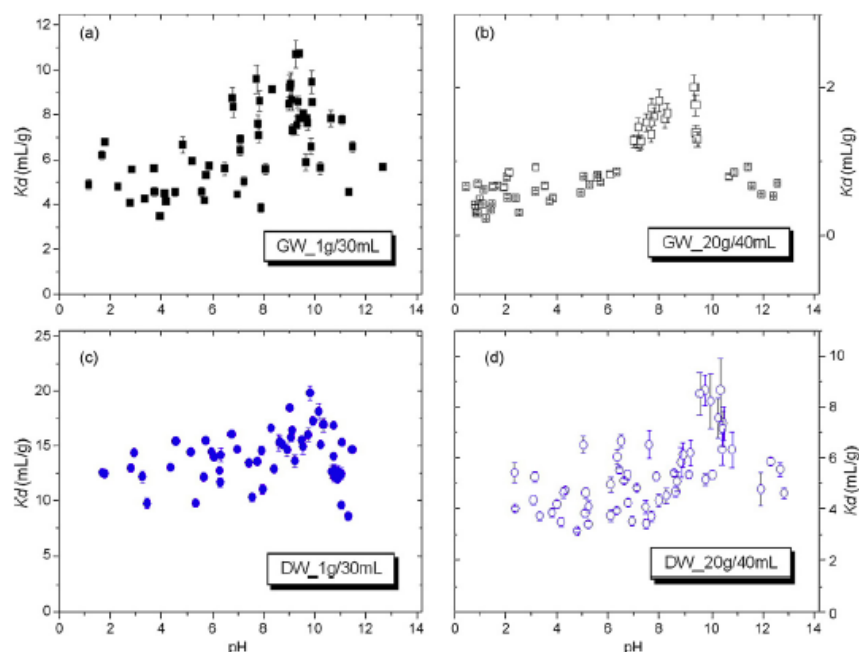


Fig. 3. Cs sorption on crushed granite under high and low S/L ratios with various pH.

圖 2 不同酸鹼條件下之 K_d 值

圖 2 (Wang et al., 2009) 顯示，在鹼性環境下，Cs 核種有個顯著的吸收峰(adsorption edge)，且此吸收峰會隨著固液比及水溶液組成有些微的偏移。由於 K_d 值本身簡單的特性，因此當面對處置場址長期的地化環境改變可能性時，此時特定條件下的 K_d 值將無法滿足評估需要。因此，需搭配以熱力學為基礎的化學常數，提高評估使用參數時的信心。雖然熱力學數據使用上受限於反應動力學之限制，也就是必須先確定反應已達到平衡後才可以運用，但此種平衡常數近似法的優勢在於可以釐清核種吸附反應機制，因此是目前國際間研究核種在地質材料上吸附行為時最常使用的一種技術，例如 OECD 核能部的放射性廢棄物管理委員會(Radioactive Waste Management Committee)所出版的核種遷移資料庫就是以此架構發表。其所採用的水化學電腦模式有 MINEQL、PHREEQC、FITEQL 等電腦軟體。

鑒於此，本計畫將採用 MINEQL+ 模式擬合實驗成果，輔助取得

實驗參數。MINEQL+ 的前身是 REDEQL 程式，利用質量守恆方程式來計算反應平衡常數，其整合了美國能源部 WATEQ3 及 MINTEQA2 的熱力學數據資料庫，透過平衡常數、自由能等熱力學數據計算化學物質的相互作用，表達與判斷化學物質的型態分布。MINEQL+的理論基礎是化學平衡原理，包括質量守恆，能量和電荷守恆定律，運用 Newton-Raphson 方式處理非線性代數方程式的計算問題。已成功運用在水體 pH 值計算、pH 滴定、固體表面滴定、氧化還原反應、污染物吸附等領域。在 MINEQL+中有內建七種表面吸附模型，包括：離子交換(ion exchange)、分配係數模型(partition coefficient)、Langmuir 模型、Freundlich 模型、等電容模型(constant capacitance model)、雙層模型(two-layer model)與三層模型(triple-layer model)。後述之三種吸附模型是包含固體表面電荷庫倫作用力之修正項的表面錯合模型。該理論是由瑞士 ETH 聯邦理工學院的 Stumm 教授等人於 70 年代初期所發展的吸附模型。基本原理是將固體表面具有-OH 基視為在水溶液中具有反應性之吸附位置，而固體表面的表面電位會影響被吸附離子的離子活動，進而影響吸附位置鄰近有陰陽離子的分布(Schecher and McAvoy, 2003)。

由於國內對於低放處置設施的需求迫在眉睫，意味著對於核種遷移相關參數的急迫需求。雖然目前國際間對母岩及回填材料的相關研究甚多，然而由於各國處置場環境並不同，難以將國外相關研究成果直接加以應用，故建立適合國內環境與相關材料參數之本土化研究，具有不可替代的必要性。鑒於此，本計畫之目的除了求取本土材料之吸附參數外，並嘗試利用水化學模式 MINEQL+將實驗結果參數化，藉以評估實驗參數對於所決定 K_d 值的影響程度。

貳、研究方法與過程

低放射性廢棄物最終處置地質材料對核種遷移之參數研究課題，將銫核種在硬頁岩的吸附與擴散之實驗工作，分為兩個階段，預定於兩年完成。第一階段針對著重於吸附試驗，以五種固液比、兩種銫離子濃度，進行完整的實驗分析；第二階段測定銫離子在硬頁岩的擴散行為，以評估低放射性廢棄物處置場之母岩對於核種的傳輸行為。本研究報告為第一年期結果。

一、實驗固相與液相：本土硬頁岩(Argillite)與現地水樣

於台東縣南田的低放射性廢棄物處置場候選場址取得。

(一)固相表面特性分析

硬頁岩表面分析主要目的在於分析硬頁岩表面化學，並提供模式擬合所需要的各項參數。

1.表面積分析

利用 N_2 -BET 方法，決定 1~0.3mm 硬頁岩微粒（18 至 50 網目篩分）硬頁岩的表面積。透過八重複量測，粉碎後硬頁岩的表面積為 $11.20 \pm 0.62 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2.陽離子交換容量

先將硬頁岩所有可交換陽離子置換為鈉離子後，與 1.0 M 醋酸銨反應，利用 ICP-OES 測量醋酸銨溶液中鈉離子的濃度，藉以決定硬頁岩的陽離子交換容量。夠過 N_2 -BET 方法，決定硬頁岩的表面積。透過十二重複量測，粉碎後硬頁岩的陽離子交換容量為 $6.33 \pm 0.17 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ 。

3.邊緣吸附位置濃度

將 1.0 g 硬頁岩粉末與 100 mL 的 0.1 M 氯化鈉溶液中，並將系統 pH 值調整到 12，接著利用 0.01 M 鹽酸溶液將溶液滴定

到 pH 為 3，藉此換算出所消耗的氫離子當量；並比較空白系統中所需要消耗的氫離子當量，藉此推測硬頁岩邊緣吸附位置濃度。透過十二重複量測，粉碎後硬頁岩的邊緣吸附位置濃度 $4.29 \pm 0.82 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 。

4. 表面緩衝能力

利用表面滴定方式，可以決定硬頁岩表面緩衝能力。透過六重複量測，粉碎後硬頁岩的緩衝能力(質子化與去質子化)反應常數為 6.52 與 -7.99，其滴定曲線如圖 3 所示。

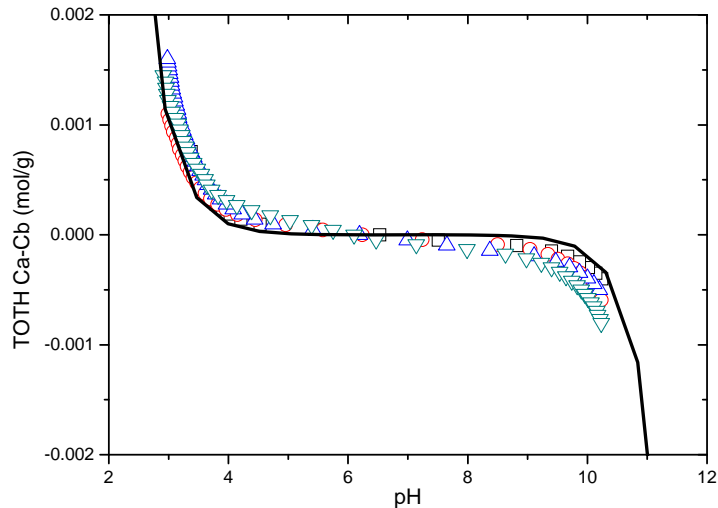


圖 3 以 MINEQL 擬合曲線推估質子化與去質子化反應常數案例

5. 表面化學組成

由於硬頁岩的表面化學組成決定了硬頁岩的表面化學行為，因此利用 EDS 技術分析硬頁岩表面化學組成。透過六重複量測，粉碎後硬頁岩的表面化學組成如表 1 所示。

表 1 硬頁岩表面化學組成

elements	Outcropped wt %	std wt %	Embedded wt%	std wt %
Na	2.40	1.81	3.40	0.50
Mg	2.88	1.38	2.51	0.80
Al	18.05	3.47	19.52	4.72
Si	33.60	5.61	35.78	3.33
K	2.56	1.21	3.52	1.69
Fe	1.72	0.64	1.89	0.88
Total	61.22		66.62	

6.礦物組成

利用 XRD 技術分析硬頁岩礦物組成。透過六重複量測，粉碎後硬頁岩主要由石英、雲母、高嶺石、綠泥石、長石、與葉臘石組成，XRD 圖譜如圖 4 所示

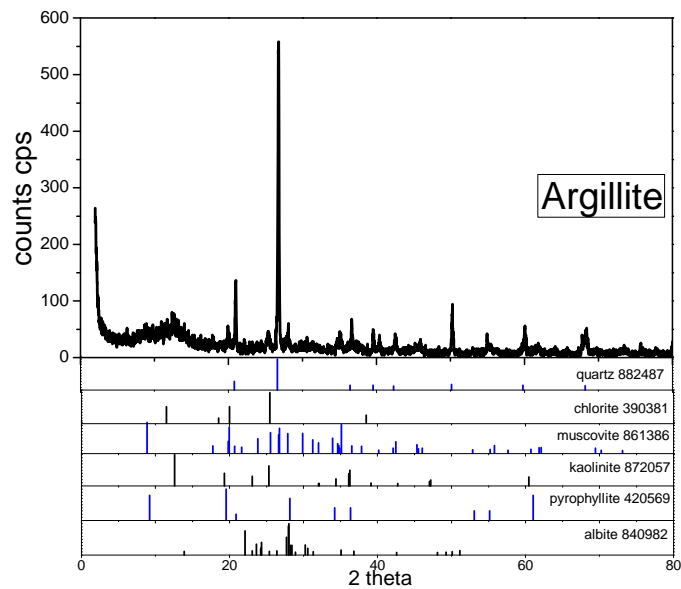


圖 4 以 XRD 分析硬頁岩礦物組成

(二)現地水樣化學成份分析

現地水樣化學成份分析主要目的於決定現地水樣的化學成分，藉此得到現地水樣配方。以 ICE-OES 分析水中陽離子，以離子層析儀分析水中陰離子，結果如表 2 所示。

表 2 現地水樣的化學成分

Ions	Conc. (ppm)	Std (ppm)	Conc (M)	Equvi. (M)
Na ⁺	14.89	0.37	6.47E-4	6.47E-4
K ⁺	0.30	0.01	7.73E-6	7.73E-6
Ca ²⁺	15.36	0.14	3.84E-4	7.68E-4
Mg ²⁺	11.17	0.20	4.65E-4	9.31E-4
Sr ²⁺	0.12	0.01	1.36E-6	2.27E-6
Cs ⁺	< 0.12		< 9.02E-7	
Total Cation				2.36E-3
F ⁻	0.37	0.01	1.92E-5	1.92E-5
Cl ⁻	22.53	0.71	6.35E-4	6.35E-4
Br ⁻	0.09	0.003	1.09E-6	1.09E-6
NO ₃ ⁻	0.12	0.004	1.98E-6	1.98E-6
SO ₄ ²⁻	14.18	0.496	1.48E-4	2.96E-4
Alkalinity	18.03	1.436	3.01E-4	6.01E-4
Total anion				1.55E-3
Cation-anion				+8.03E-4

二、銫離子吸附實驗

藉由銫離子吸附實驗決定硬頁岩對關鍵核種的吸附能力。

(一)高銫離子濃度

利用建立高銫離子濃度環境，方便釐清硬頁岩對銫離子吸附特徵分析。起始銫離子濃度為 100 ppm，並利用 FAA 測定反應後銫離

子濃度。

(二)低銫離子濃度

利用建立低銫離子濃度環境，方便模擬處置場址核種可能外釋的情境。起始銫離子濃度為 0.01 ppm，並利用加馬偵檢器測定反應後銫離子濃度。

三、模式模擬

藉由模式模擬將吸附反應之反應常數參數化，方便比較不同實驗條件對於銫離子吸附行為的影響。

(一)模式模擬

利用 MINEQL 擬合實驗結果，將銫離子吸附結果量化為吸附反應常數。

1.黏土模型

將硬頁岩視為黏土礦物，由陽離子交換容量決定表面結構吸附位置濃度，並考慮邊緣吸附位置濃度，藉以擬合銫離子吸附結果。

2.氧化鐵模型

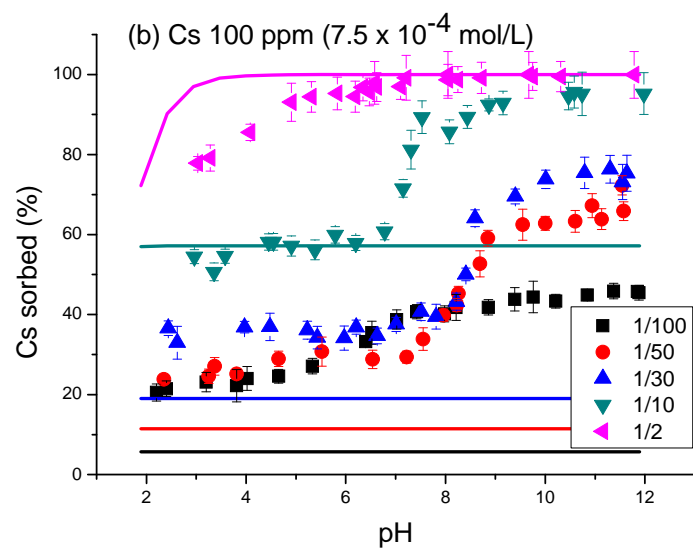
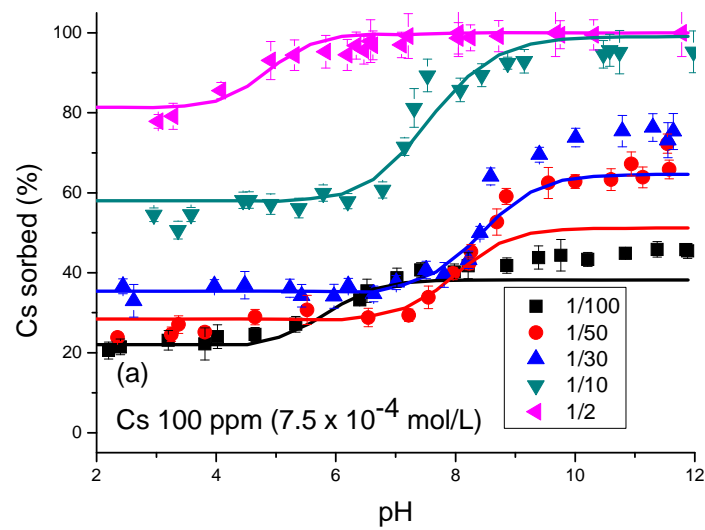
將硬頁岩視為氧化鐵礦物，由 BET 結果決定表面積，並參考文獻中吸附位置密度建議值，推導出硬頁岩表面吸附位置濃度。

參、主要發現與結論

銫離子於硬頁岩吸附行為與實驗固液比，起始銫離子濃度，實驗環境酸鹼值有直接的關係。

一、實驗固液比對銫離子吸附行為影響

利用固液比的改變提供銫離子剩餘，以及表面吸附位置剩餘的環境，藉以釐清銫離子吸附特性。實驗結果如圖 5 所示。



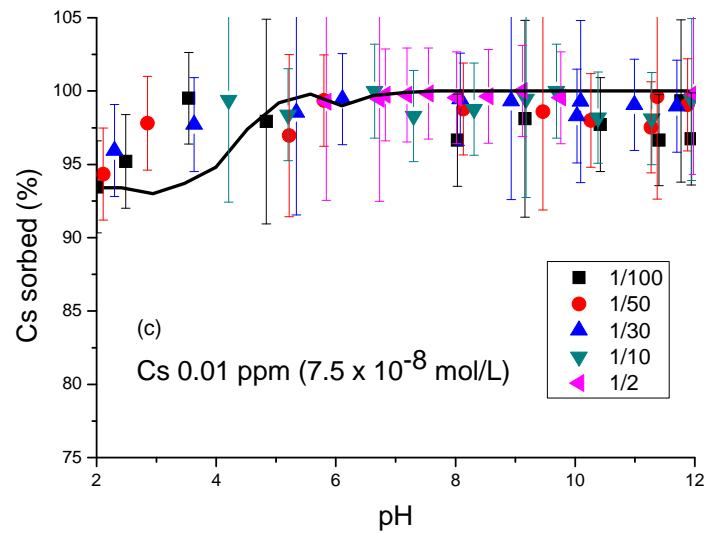


圖 5 高銫離子濃度(100 ppm) (a)以黏土模型擬合；(b)以氧化鐵模型擬合；(c)低銫離子濃度(0.01 ppm)以兩種模型擬合

(一)高銫離子濃度

高銫離子濃度條件下，銫離子的吸附隨著固液比的增加而增加。吸附環境的酸鹼值對銫離子吸附有顯著的影響。

(二)低銫離子濃度

低銫離子濃度條件下，銫離子的吸附隨著固液比的改變沒有明顯的影響。吸附環境的酸鹼值對銫離子吸附並沒有顯著的影響。

二、模式擬合結果

利用 MINEQL 模式擬合銫離子吸附實驗結果，並將吸附結果量化為吸附反應常數。實驗結果如圖 3 中直線所示，而量化結果整理於表 3。

表 3 以兩階段擬合推估 log K 值

Solid/liquid ratio	Strategy 1 ^a							
	100 ppm				0.01 ppm ^c			
	logK _s	logK _x	r*	p**	logK _s	logK _x	r*	p**
1/100	-2.0	4.6	0.9824	1.42E-14	4.0	4.8	0.6531	2.93E-02
2/100	-4.3	3.9	0.9719	9.43E-13	4.5	5.0	0.7965	5.83E-03
3.33/100	-4.7	3.7	0.9821	1.69E-14	4.0	4.5	0.9148	2.08E-04
10/100	-3.7	3.5	0.9915	1.77E-14	4.0	4.4	0.2381	5.08E-01
50/100	-1.5	3.4	0.8287	6.38E-06	4.0	4.3	0.6367	4.78E-02
	Strategy 2 ^b							
	100 ppm			0.01 ppm ^c				
	logK _{Fe}	r*	p**	logK _{Fe}	r*	p**		
1/100	8.0	poor	poor	4.7	0.7419	1.40E-02		
2/100	8.0	poor	poor	4.3	0.8521	1.74E-03		
3.33/100	8.0	poor	poor	4.5	0.8964	4.44E-04		
10/100	8.0	poor	poor	4.5	0.1676	6.44E-01		
50/100	1.5	0.0536	8.37E-01	4.5	0.7183	1.93E-02		

a, strategy 1: the argillite is treated as clay mineral, consisting of both structure and edge sorption sites (6.33E-05/4.29E-05 mol/g) and their concentration is individually determined from CEC and surface titration

b, strategy 2: the argillite is treated as iron oxides, consisting of only one kind of surface sorption sites and its concentration is determined from the amount of surface area (4.30E-05 mol/g)

c, there are a range of values that are capable of fitting experimental data very well and thus the values shown here are with the highest r value and with lowest p value, please see text for more details

*, the r value is Pearson correlation coefficient and **, the significance. Both values are obtained by comparing the best fitting curve and the experimental data with the built-in program of OriginPro 8 (OriginLab, USA)

(一)黏土模型

由於黏土模型中有較多的吸附位置，因此無論是高或低鈉離

子實驗結果，利用黏土模型均可以得到較好的實驗結果。

(二)氧化鐵模型

由於氧化鐵模型中吸附位置濃度較低，因此無法模擬高鈉離子環境下的吸附行為；但在低鈉離子環境時，由於吸附位置濃度遠大於環境中的鈉離子濃度，因此可以順利的模擬鈉離子吸附行為。

(三)模型選擇結果比較

如同前兩點所提，吸附位置濃度主導了模式擬合結果。因此利用黏土模型可以模擬本研究中所有的實驗環境。相對的，若使用氧化鐵模型，僅能模擬當吸附位置濃度大於鈉離子濃度的實驗結果。而擬合結果的吸附反應常數與實驗固液比間關係如圖 6 所示。

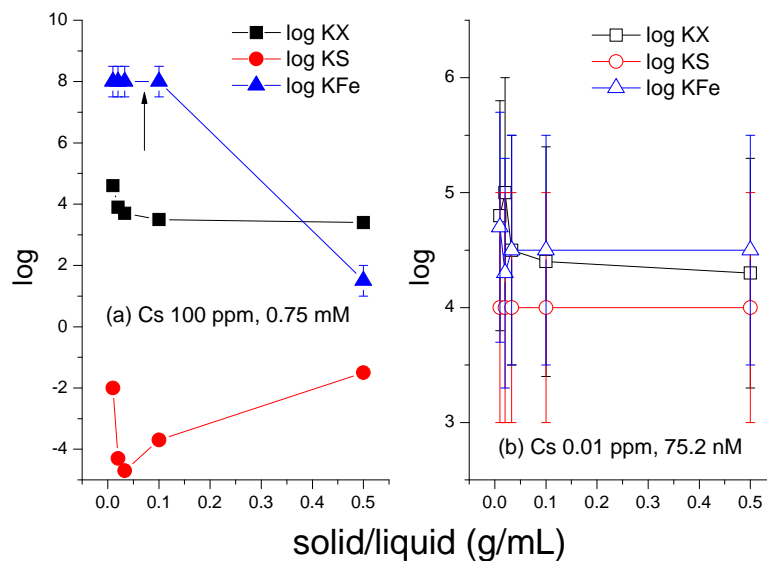


圖 6 由兩階段擬合推估之吸附反應常數與實驗固液比關係

肆、參考文獻

1. Tsing-Hai Wang, Ming-Hsu Li, Shi-Ping Teng, Bridging the gap between batch and column experiments: a case study of Cs adsorption on granite under high solid/liquid ratio, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161, 409-415.
2. W.D. Schecher, D.C. McAvoy, MINEQL+: A chemical equilibrium modeling system, version 4.5 for Windows, User's manual, v2.00, Environmental Research Software: Hallowell, Maine, 2003.