环境胶体与放射性核素相互作用研究进展

潘多强^{1,2}, 徐真¹, 魏小彦¹, 孙亚楼¹, 陈宗元^{1,2}, 靳强^{1,2}, 牛智伟^{1,2}, 郭治军^{1,2}, 吴王锁^{1,2*}

1. 兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000

2. 兰州大学特殊功能材料与结构设计教育部重点实验室, 兰州 730000

*通讯作者, E-mail: wuws@lzu.edu.cn

收稿日期: 2018-06-19; 接受日期: 2018-08-27; 网络版发表日期: 2018-12-24

国家自然科学基金(编号: U1730245)资助项目

摘要 环境胶体在自然界广泛存在, 由于具有很强的反应性和迁移性, 环境胶体可作为放射性核素在环境中传输的载体, 在放射性核素迁移过程中扮演重要的角色. 环境胶体与放射性核素的相互作用对核环境安全和核应急意义重大. 近年来, 相关问题受到越来越多的关注, 成为环境放射化学领域研究的热点. 本文针对放射性废物处置环境中的典型胶体, 综述了环境胶体与放射性核素相互作用的研究进展, 探讨了环境胶体的来源、稳定性和迁移性, 介绍了开展胶体相关研究的常见方法, 分析了环境胶体对放射性核素环境迁移行为的影响, 以期全面、深入地认识环境胶体和放射性核素的地球化学行为提供参考.

关键词 环境胶体, 放射性核素, 稳定性, 吸附, 迁移

1 引言

核环境安全是保证人与自然和谐共生的重要前提, 也是新时代建设美丽中国和健康中国需重点关注的方面之一. 自20世纪中叶至今, 全球核试验及核事故已向环境中释放了大量的放射性核素, 而且在众多核设施周围的土壤和水体中也检测到了放射性核素^[1-6], 这些释放到环境的放射性核素对人类的生存环境和生态安全造成了严重的危害和长期的威胁^[7]. 为了评价放射性核素对环境的影响, 不仅需要现场调查和监测了解放射性核素的分布和迁移情况, 而且需要深入系统地研究其在环境中的化学行为, 阐释其

分布迁移的原因和机理^[8-11].

传统认为, 放射性核素在环境中的迁移都是以溶质方式进行的^[12], 难溶性化合物和易吸附于承载层的元素不易发生迁移. 随着对放射性核素迁移行为研究的深入, 发现传统迁移模型在评价和预测某些现象时难以给出合理的解释. 后来研究发现, 部分放射性核素会以团簇颗粒物的形式发生移动, 还有一部分会附着在环境颗粒物表面随之发生移动. 许多研究已经证实, 在不考虑颗粒物移动的情况下, 预测的污染物传输距离可能导致较大的偏差^[13-16]. 因此, 环境颗粒物的存在会显著影响放射性核素的吸附迁移模式和迁移规律^[17,18].

引用格式: Pan D, Xu Z, Wei X, Sun Y, Chen Z, Jin Q, Niu Z, Guo Z, Wu W. Interaction of environmental colloids and radionuclides: a brief review. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 12-26, doi: 10.1360/N032018-00148

在水文地球化学中, 尺寸介于1~1000 nm的无机或有机颗粒可以持续稳定地悬浮于水体中形成胶体, 胶体具有发达的表面, 通常带有表面电荷, 由于尺寸小、反应性强, 胶体的环境行为, 尤其在高放废物地质处置库近场环境中的地球化学行为, 受到人们越来越多的关注^[19-23]. 一方面, 高价态放射性核素在近中性溶液中发生强烈的水解作用而形成放射性真胶体; 另一方面, 近场屏障介质(包装体、回填材料、围岩)长期与水作用产生胶体, 由于胶体极强的表面化学活性, 会与放射性核素发生牢固结合而形成放射性假胶体^[24,25]. 从美国内华达核试验场的核爆腔体及其邻近300 m处的卫星井中抽取地下水, 经超滤处理后发现, 100%的过渡元素及镧系元素均以胶体状态存在, 表明放射性核素是以胶体状态穿过有缝隙的地质介质; 从腔体迁移到卫星井中地下水的化学分析表明, 胶体主要由天然矿物组成^[26]. 因此, 环境胶体对放射性核素具有一定的载带作用^[25].

近年来, 胶体与放射性核素的相互作用引起了广泛的关注, 人们已经认识到胶体对于放射性核素环境行为的重要性, 但是相关研究和报道仍处于零散关注的状态, 未形成系统的认识. 本文从高放废物处置库安全评价的要求出发, 针对处置环境中的典型胶体(包括膨润土胶体、伊利石胶体、高岭石胶体、腐殖质胶体以及铁氧化物胶体), 介绍了环境胶体的来源、稳定性、迁移性, 以及与放射性核素相互作用的基本方式和原理, 总结概括了开展胶体相关研究常见的研究手段和研究方法, 全面阐释了环境胶体对放射性核素环境行为的重要作用.

2 环境胶体的来源

地下水体中含有丰富的环境胶体, 主要包括环境无机胶体(硅铝酸盐矿物、铁/铝氧化物)和环境有机胶体(天然有机质). 这些胶体的成因主要包括两大类: 一方面, 快速水力扰动导致地下水流速发生变化, 一些小颗粒物质在水动力剪切作用下形成胶体; 另一方面, 地下水环境中离子强度、氧化还原条件、pH等化学扰动促使金属类和磷酸盐类物质形成胶体沉淀; 此外, 环境中的矿物颗粒也能够吸附带电粒子或大分子从而导致自身表面电荷发生变化, 转化为胶体态^[22,27]. 黏土矿物胶体是环境无机胶体最重要也是最复杂的部分, 通

常具有较多负电荷、较大离子交换量和巨大的表面积, 对放射性核素离子具有较强的吸附、配位和离子交换能力. 天然有机质胶体结构复杂、含有大量的活性官能团, 在各种环境水体中广泛存在(不同理化条件和气候条件下, 浓度为0.1~10 mg/L)^[28], 能与放射性核素和黏土矿物均发生相互作用, 对放射性核素和胶体的环境行为产生强烈的影响.

在近场周围的环境条件下, 多种途径可导致放射性胶体的形成, 如容器腐蚀产物会形成胶体, 废物块浸出液中会有胶体, 回填材料和围岩介质在地下水体系中由于矿物表面磨损、溶解也会产生胶体, 所生成的胶体与放射性核素相互作用而具有放射性, 称为放射性胶体. 放射性胶体的性质与放射性核素自身性质和外界化学条件有关. 此外, 各种单组分胶体在一定条件下共存会形成复合胶体, 复合胶体的性质并不是单组分胶体性质的简单叠加, 不同胶体间可能产生协同作用, 也可能形成拮抗作用. 复合胶体与放射性核素的相互作用较为复杂, 各组分胶体与放射性核素的结合特性和贡献对于深入认识广泛化学条件下放射性核素的迁移规律和环境行为具有重要的作用.

3 胶体稳定性

胶体的稳定性以及与放射性核素的相互作用受到众多环境因素的控制, 如离子强度、酸度、温度、胶体浓度^[29-34]. 这些因素会影响胶体的表面电荷、粒径大小, 进而影响胶体的释放、团聚、迁移和转化行为; 另一方面, 还会影响胶体与放射性核素的结合特性. 在一定条件下, 胶粒会发生团聚和聚沉使其移动性降低, 但是当环境条件再次变至有利于分散时, 聚集的胶体簇可能再次分散并发生再次迁移^[35], 因此, 由于胶体团聚而固定的放射性核素可能成为潜在的二次污染源.

胶体团聚是影响胶体稳定性的重要原因之一, 也是影响胶体是否迁移的关键因素. 不稳定的胶体悬浮液会产生团聚, 导致胶体粒径增大, 最终在胶体粒子间引力的作用下发生沉积. 胶体在水溶液环境中的稳定性往往是由胶体粒子的数目、浓度、电荷和粒子表面结构决定的, 因此, 胶体的聚沉与胶体粒子和介孔的表面化学性质以及水溶液化学有关. 如果团聚发生在相类似的表面则称为同质聚集, 如膨润土本身的团聚;

在天然体系中存在各种各样具有不同表面的异质胶体, 所以绝大数发生在这种不同胶体粒子之间的团聚被称为异质聚集。目前, 国内外学者对胶体和纳米材料的聚沉机理进行了系统的研究^[20,36-42]。结果表明, 胶体粒子聚集的基本驱动力是布朗运动、流体运动和差异沉降, 其中布朗运动对于小颗粒胶体(<300 nm)的碰撞聚集起关键作用。胶体粒子通常具有热力学不稳定性, 胶体粒子之间的碰撞会导致团聚发生。然而Wagner等^[43]发现, 并不是所有粒子的碰撞都会导致团聚, 这是因为粒子间存在相互作用的斥力, 这种斥力主要是胶体粒子的静电斥力^[44]。Xu等^[35]通过研究高庙子膨润土胶体的团聚动力学和可逆性发现, 电解质浓度越高, 胶体的稳定性越差, 当环境条件有利时, 聚集的胶体簇会再次分散, 胶体团聚是可逆的。胶体溶液中离子强度的增加导致膨润土胶体的扩散双电层厚度被压缩, 胶体粒子之间的斥力势能降低, 使得胶体粒子由于吸引力作用而不断靠近, 最终导致胶体团聚^[45]。因此, 胶体粒子间势能的大小是胶体能否稳定的关键, 势能受背景电解质影响显著, 通常将势能为零时的电解质浓度定义为临界聚沉浓度(critical coagulation concentration, CCC)。García-García等^[46]通过研究NaCl和CaCl₂水溶液中钠/钙蒙脱石胶体的团聚动力学测得临界聚沉浓度, 发现持续增大盐浓度不会导致胶体团聚速率持续增大, 当胶体团聚速率增大至一定程度后将保持不变。这是因为虽然每次碰撞都会导致附着, 但碰撞速率也受到扩散的限制^[43]。当胶体溶液中存在不同价态的阳离子时, 随着离子价态的升高, 胶体的临界聚沉浓度值逐渐降低, 离子顺序与霍夫梅斯特序列相吻合^[47], 但目前尚无相关理论可对该序列做出很好的解释。

4 胶体迁移性

胶体在含水介质中的迁移行为主要包括溶解、过滤、聚沉(团聚、沉积)、吸附、扩散等过程(图1), 这些过程主要受胶体的自身性质和周围化学条件, 如pH、离子强度和离子价态的控制^[48-50]。

Norrfors等^[51]发现, 较大的胶体粒子难以与其他黏土胶体或者裂隙填充材料发生反应, 而较小的胶体可以进入空洞在多孔材料(裂隙填充材料)中循环运动, 由于尺寸排阻效应的存在, 大颗粒胶体以较快的速率

图1 膨润土胶体与放射性核素的迁移机制示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram of migration mechanisms of colloids and radionuclides in a water conducting fracture (color online).

迁移, 只有小颗粒胶体与裂隙填充材料发生相互作用。Zänker等^[20]认为, 胶体是否促进放射性核素迁移取决于5个条件: (1) 胶体是否存在; (2) 胶体是否可移动; (3) 胶体是否稳定; (4) 胶体对放射性核素是否吸附; (5) 胶体对放射性核素的吸附是否可逆(图2)。如果处置环境中胶体满足以上条件, 胶体将对放射性核素的迁移产生影响。Schäfer等^[44]通过研究纳米颗粒对深地质构造中放射性核素迁移的影响发现, 在深地质远场环境中存在胶体相, 胶体的迁移过程由于存在气-液界面的动力学过程而变得复杂, 经典的迁移两相流概念(固定相为沉积物; 流动相为地下水)须扩展到第三相(即胶体相), 如果忽略了地下水系统中胶体相的贡献, 将会大大低估放射性核素的吸附和迁移。胶体粒子在饱和和多孔介质和不饱和多孔介质中的迁移过程如图3所示。Missana等^[52]研究了深地质花岗岩环境中铀和锆在膨润土胶体上吸附的动力学和可逆性, 发现放射性核素在稳定胶体相上的吸附可明显提高其在地下水中的迁移, 迁移过程中胶体的重要性主要取决于: (1) 胶体的存在; (2) 胶体的流动性和稳定性; (3) 放射性核素与胶体粒子相互作用的可逆性。因此, 胶体的迁移是深地质处置库安全评价的关键之一。

胶体-放射性核素的迁移不仅是指胶体存在条件下促进放射性核素的迁移, 也包括胶体阻滞放射性核素的迁移。相比于溶液, 胶体只能在较大的孔隙中移动, 根据流体力学原理, 相同压力下大孔隙中的流速大于小孔隙中的流速, 因此很多情况下, 放射性胶体

图 2 胶体促进迁移的因素^[20] (网络版彩图)

Figure 2 The conditions of colloid-facilitated transport [20] (color online).

的迁移速度要高于放射性核素本身的迁移速度。值得注意的是, 胶体并不总是很容易通过多孔介质, 胶体

颗粒在一定条件下会发生过滤和截留, 导致胶体在多孔介质中阻塞。阻塞会使流速明显降低, 在这种条件下, 胶体相对不能移动, 放射性核素的迁移可能被阻碍而不是促进。因此, 胶体团聚阻塞是导致放射性核素滞留的关键物理因素之一。例如, 胶体吸附放射性核素后, 表面化学性质发生改变, 如果表面电荷降低, 胶粒间的斥力减小使胶体在动力学上不稳定, 导致胶体在多孔介质中迁移时发生聚合甚至沉积, 进而使放射性核素发生滞留^[12]。

5 研究方法与研究手段

5.1 胶体稳定性

胶体的稳定性是开展其他胶体行为研究的基础和前提, 放射性胶体在含水层介质中发生迁移必须有足够的稳定性^[53,54]。胶体稳定性研究主要关注胶体在不同环境条件下的粒径大小、团聚快慢和团聚可逆性, 这些主要由微粒间范德华力和静电斥力所决定。目前常见的研究方法是光子相关光谱(photon correlation spectroscopy, PCS)和激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown detection, LIBD)。PCS测量由分散颗粒物布朗运动所造成的激光散射强度涨落, 通过广义斯托克-爱因斯坦关系(generalized Stokes-Einstein relation)求得理想球形胶体颗粒的水动力学直径(hydrody-

图 3 胶体在液-饱和介质(a)和不饱和介质中(b)迁移过程图^[44] (网络版彩图)

Figure 3 The migration processes of colloids in water-saturated porous media (a) and in unsaturated porous media (b) [44] (color online).

namic diameter, d_h), PCS被广泛用于环境胶体、人工纳米颗粒物的测量和分析^[55,56]。LIBD测量由脉冲激光照射胶体颗粒所产生的等离子体, 由于击穿固体发射等离子体所需的激光强度远低于击穿液体所需的激光强度, 因此所测得的等离子体全部来自于胶体相。通过计算单位激光脉冲所产生的击穿事件, 来分析胶体的浓度和尺寸^[57]。此外, 原子力显微镜、透射电子显微镜、扫描隧道显微镜等技术可以直观地测量胶体的尺寸和形貌。通过测量不同时刻下胶体的尺寸和形貌变化, 可以分析胶体的团聚动力学特征。Plaschke等^[58]协同多种分析测试方法, 系统深入地研究了膨润土胶体的尺寸、形貌等理化性质。

5.2 胶体分离

对于复合胶体, 非对称场流分馏系统(asymmetric flow field-flow fractionation, AF4)可有效地分离具有不同粒径的胶体。AF4使用一股独立的交叉液流作为分离场, 以适当的角度横穿分离流道, 不同尺寸的胶体处于流道中不同的流速层面, 使不同尺寸的胶体以不同的分离时间到达流道出口而被分离^[58]。AF4技术可与各种检测器(如紫外可见分光光度计、总有机碳(TOC)分析仪、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS))联用, 从而克服了传统分离和分析技术中的诸多缺陷, 获得分立胶体试样的理化性质, 可大幅提升对复杂胶体体系中各组分相互作用的认识。Bouby等^[59]利用AF4-ICP-MS表征了德国北部平原戈莱本地区地下水中的天然胶体并研究了胶体与放射性核素的结合作用, 发现稀土和锕系元素在不同尺寸的胶体上有不同的分布: 铀主要集中在尺寸小于4 nm的有机胶体上; 轻稀土和钍主要集中在尺寸为4~18 nm的有机胶体和无机胶体上。Baken等^[60]应用AF4-ICP-MS对5种不同来源的天然水体胶体进行了对比分析, 发现5种天然水体中均含有游离的腐殖酸胶体(2~3 nm)和含铁胶体(3~1200 nm), 两种较软的天然水中含有氢氧化铁-腐殖酸复合胶体(3~6 nm); 3种较硬的天然水中含有由磷酸铁胶体、腐殖酸胶体和黏土矿物胶体组成的较大的聚积物胶体(40~1200 nm)。Geckeis等^[61]利用AF4-ICP-MS技术研究了蒙脱石胶体的粒径分布, 以及腐殖酸胶体与放射性核素之间的相互作用, 发现钍和稀土元素主要分布在>17 nm的无机胶体上, 铀主要分布于较大的无机胶体和较小的腐殖酸胶体上。Satio等^[62]利用

AF4提取并研究了深层花岗岩地下水胶体的性质, 发现不同放射性核素倾向于富集在不同的胶体相。

5.3 静态吸附实验

静态吸附法被广泛用于研究放射性核素在胶体表面的吸附作用, 通过改变pH、离子强度、温度等变量, 获得控制吸附作用的主控因子和不同条件下放射性核素在胶体/水相中的吸附分配比(K_d)。胶体由于粒径小, 常规离心法难以将其完全地固液分离。目前常见的研究方法有超滤离心法和透析膜法。Janot等^[63]通过静态吸附实验和时间分辨荧光光谱研究了腐殖酸存在下Eu(III)在氧化铝胶体上的吸附, 发现Eu(III)的存在可促进HA在氧化铝胶体表面的吸附, Eu(III)与HA在氧化铝胶体表面形成表面三元络合物。Yang等^[64]利用透析膜法研究了U(VI)在氧化硅(SiO_2)、氧化锌(ZnO)、铁氧化物(HFO)和腐殖酸(HA)胶体上的吸附-解吸行为, HA可显著抑制U(VI)在ZnO和HFO胶体表面的吸附, HA可明显促进U(VI)从ZnO胶体上解吸, 但抑制从 SiO_2 和HFO胶体上解吸, HA在HFO表面主要靠强静电作用力吸附, 在 SiO_2 和ZnO表面主要靠分子间作用力吸附。Missana等^[52]研究了花岗岩还原环境中Cs(I)和U(VI)在膨润土胶体上吸附-解吸的动力学过程, 发现Cs(I)在膨润土胶体上吸附的分配比基本不随时间变化, Cs(I)吸附过程涉及两种反应, 一种快速的层间离子交换和一种慢速的层间扩散; U(VI)的吸附分配比在4周之后变化趋于平缓。

传统的吸附实验往往忽略了胶体相在固液分配系数中的作用, Xie等^[65,66]研究了三相系统中Pu(IV)在花岗岩上的吸附, 通过超滤离心法分离出花岗岩胶体, 得到Pu(IV)在花岗岩上的吸附分配比($K_{s(d+c)}$), Pu(IV)在花岗岩体和花岗岩胶体之间的分配比($K_{c/d}$)表明花岗岩胶体对Pu(IV)具有强烈的竞争吸附, Pu(IV)在三相体系中的吸附与胶体浓度、pH和 Na^+ 的浓度密切相关, Pu(IV)在三相体系中的种态包括Pu(IV)自身水解形成的真胶体和吸附于天然胶体后形成的假胶体, 其中所采用的批实验和Pu(IV)在三元体系中的迁移如图4所示。

5.4 柱实验

简单体系的柱实验是放射性核素在多孔介质中迁移的预实验, 可实现在短时间内掌握放射性核素运移

图 4 (a) Pu(IV)在天然水-胶体-固相体系的迁移示意图; (b) Pu(IV)在天然水-胶体-固相体系的吸附实验示意图^[65] (网络版彩图)

Figure 4 (a) The scheme of plutonium transport in water-particle-grain three-phase groundwater systems; (b) the sorption/distribution experiments of plutonium in the water-particle-grain systems ^[65] (color online).

的大致规律及特性常数(如分配系数 K_d 、滞留因子 R), 进而为场地研究奠定基础. 因此, 为更好地模拟现场含水层孔隙条件下放射性核素和胶体的迁移行为, 柱实验被广泛应用于放射性核素、胶体以及放射性核素-胶体复合物的迁移行为研究. 通常将典型环境介质(如石英砂、矿物、土壤)以一定方式填入填充柱, 将含有放射性核素、胶体的溶液/悬浮液以一定的流速流经填充柱, 连续监测流出液中放射性核素和胶体的浓度, 以确定其迁移特征. 柱实验可连续监测吸附的动力学过程, 可以在不改变吸附剂状态的条件下进行淋洗解吸. 目前放射性胶体迁移的实验室研究主要集中在柱实验和花岗岩裂隙的迁移研究. Mibus等^[67]研究了腐殖酸存在下铀在石英砂柱中的迁移, 发现HA能加速U(VI)/U(IV)的穿透, 部分U-HA复合物在柱中由于滤过作用而产生滞留. Bouby等^[19]通过非对称流场分离系统研究了真实地下水条件下Cs(I)、Eu(III)、Th(IV)和U(VI)与蒙脱石胶体的相互作用, 蒙脱石胶体在弱碱性低离子强度地下水中经过3年陈化, 发生了一定程度的团聚, 地下水中 Ca^{2+} 在胶体团聚过程中起主要作用; HA的存在会加速Eu(III)从蒙脱石胶体上解吸, 但不能加速Th的解吸. Missana等^[68]研究了花岗岩裂隙中膨润土胶体对Eu(III)和Pu(IV)迁移的影响, 发现Eu/Pu与膨润土胶体表现出相似的迁移行为, 表明Eu(III)和Pu(IV)在花岗岩裂隙中的迁移受胶体迁移的驱动, 膨润土胶体吸附Pu(IV)的回收率与膨润土胶体的回收率相当, 但Eu(III)的回收率明显低于胶体的回收率. De-

los等^[69]首次用激光诱导击穿检测(LIBD)观察了天然膨润土胶体(<200 nm)在人工陶瓷柱裂隙介质中的迁移过程, 发现较大的胶体(<200 nm)比较小的胶体(<100 nm)先到达出口; 当加入 ^{244}Pu 和 ^{241}Am 时, 二者的穿透曲线与膨润土胶体的穿透曲线吻合且比示踪剂氖先到达柱出口, 表明锕系元素吸附在胶体上迁移的速率更快, 膨润土胶体可以促进 ^{244}Pu 和 ^{241}Am 在陶瓷柱中的迁移. Ditttrich等^[70]发现, 在膨润土裂隙填充材料体系中, 膨润土胶体可以促进 ^{241}Am 的迁移但不能发生长距离迁移, ^{241}Am 在膨润土胶体上的结合较弱, 吸附在胶体表面的 ^{241}Am 会很快解吸下来. 此外, Xie等^[65,71]发现, Pu容易被矿物胶体吸附, 在孔隙结构中, 胶体吸附后Pu(IV)迁移速率(U_{Pu})与水迁移速率(U_{T})的比率为 $U_{\text{Pu}}/U_{\text{T}}=1.1\sim 1.5$, 该比率主要由离子强度和水的流速决定^[72], 然而将吸附Pu(IV)后的假胶体放置137 d后发现 $U_{\text{Pu}}/U_{\text{T}}<1$, Pu(IV)发生氧化溶解后吸附在花岗岩表面, 在特定条件下电荷排阻效应对 U_{Pu} 的影响比尺寸排阻效应更为显著^[73].

5.5 模拟计算

胶体稳定性和环境行为受到多种因素的影响而变得复杂, 很多研究者尝试从理论和实验等不同角度对这些过程进行阐释. 目前对胶体研究最常见的理论是DLVO(Derjaguin Landau Verwey Overbeek)理论. DLVO理论是基于范德华力和静电作用力推导胶体颗粒表面双电层随胶粒间距离的变化, 认为胶粒之间相

相互作用的位能是胶粒间距离的函数, 吸引位能与距离的六次方成反比, 排斥位能随距离按指数函数下降, 二者的总和决定了胶体的稳定性^[74,75]. DLVO理论被广泛用于描述和预测胶体的稳定性特征, 但是当输入参数不同时, 利用DLVO理论会产生不同的预测结果, 不确定度主要来自Hamaker常数和表面势能^[76]. 此外, DLVO理论未包含氢键作用、憎水效应、位阻效应等因素, 也对DLVO的适用性造成一定影响^[77].

基于静态吸附和柱实验结果, 利用数学模型可以对放射性胶体的迁移行为进行量化描述. 目前描述放射性核素在胶体上吸附作用的模型大多是基于表面配位模型, 如三层模型、广义双层模型、1-pK Stern模型和CD-MUSIC模型^[78-83], 这些模型利用表面物种形成的反应方程和相应的平衡常数来描述放射性核素在矿物表面的吸附^[84]. 用于描述胶体迁移行为的模型大多基于对流-弥散方程, 如果考虑胶体滤过、孔隙不均一度、流体速度、流体扰动、孔隙阻塞等因素, 可对对流-弥散方程进行适当修正^[85-89]. 在许多研究中, 利用表面络合模型描述实验吸附数据, Benedicto等^[90]通过离子交换和表面配位模型研究了Ga(III)在蒙脱石和伊利石胶体上的吸附行为, 发现3种表面形态在不同pH条件下对Ga(III)在蒙脱石和伊利石上的吸附起作用, 表面吸附作用阻止了Ga水解沉淀的生成.

此外, 分子动力学模拟也可用于描述胶体稳定性和放射性核素的吸附迁移过程. Ni等^[91]利用分子动力学模拟计算研究了胶体在非均电场中的运动, 发现布朗力是控制胶体运动的主要因素, 胶体间的吸引力随距离的增加而急剧增加, 进而导致团聚发生; 当布朗力很弱时, 增加电场强度会导致胶体引力增加, 进而加速胶体团聚. Tan等^[92]研究了放射性核素对腐殖酸胶体聚沉行为的影响, 通过分子动力学计算发现, Sr^{2+} 和 Eu^{3+} 通过形成分子内桥键而增强腐殖酸胶体的聚沉, 而 Cs^+ 则不会形成分子内桥键.

5.6 场地研究

大尺度现场迁移实验由于其原位性被认为是最有代表性的研究方法. 国外研究者开展了大量以高放废物地质处置为目的的放射性胶体迁移的场地研究, 获得了放射性核素和放射性胶体在处置环境孔隙介质中的对流、扩散、弥散规律, 并广泛利用对流-弥散方程对迁移行为进行描述和预测. Novikov等^[93]发现, Pu在

胶体上吸附可促进Pu的迁移, 但在远场(3 km)难以检测到Pu的存在, 大部分Pu被胶体载带而发生迁移. Möri等^[94]在阿尔卑斯山的格里姆塞尔试验场(Grimsel test site)裂隙岩层中研究了放射性核素在原位的迁移行为, 发现Am(III)和Pu(IV)在原位的穿透与胶体的穿透相吻合, 说明在该地区胶体主导放射性核素的迁移. Cvetkovic等^[95]研究了内华达尤卡山附近蓄水层中无机胶体对Pu迁移的影响, 发现如果胶体的吸附可逆且速率较快, 则对放射性核素的迁移几乎没有影响; 当核素吸附在胶体上的过程不可逆(或者很慢)时, 胶体才会对放射性核素的迁移过程产生影响. Kersting等^[25]在内华达试验场发现Pu的迁移与胶体的移动有着紧密的联系.

6 环境胶体与放射性核素相互作用

6.1 膨润土胶体

膨润土的主要成分是蒙脱石, 分子式为 $(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 蒙脱石属于2:1型黏土矿物, 是由铝氧八面体和硅氧四面体组成的层状结构, 层间含有水分子及可交换的阳离子, 具有较高的离子交换容量和吸水膨胀能力. 蒙脱石结构中由于四面体中 Al^{3+} 对 Si^{4+} 、八面体中 Mg^{2+} 对 Al^{3+} 的同晶置换作用, 使蒙脱石带有永久负电荷, 因此对阳离子具有较强的亲和力.

膨润土作为高放废物地质处置库候选的缓冲回填材料已被国内外学者广泛研究. 在处置库周围, 近场/远场地下水浸蚀压实的膨润土会形成膨润土胶体^[96,97]. Bessho等^[98]发现膨润土胶体的形成根据胶体浓度的变化可分为两个阶段: 第一阶段, 膨润土分散于水体后, 水分子进入层间空间导致膨润土发生膨胀, 从而加速小胶体颗粒从表面剥离, 胶体的浓度迅速增加; 在第二阶段, 胶体的自发扩散和碰撞诱导胶体生成. Missana等^[32]在动态和准静态水流条件下研究了膨润土胶体的形成机理, 在水流搅动下, 小颗粒可以从矿物中分离出来形成胶体, 且侵蚀流体的流速越高, 形成的胶体浓度越高. 在膨润土与水接触的区域中, 即使在准静态水流条件下也可以形成膨润土胶体. 因此, 在实验室条件下可以通过超声离心法或者沉降过滤法制备膨润土胶体^[35,52].

新鲜生成的胶体在一定时间内可稳定分散, 当环境条件改变时, 胶体的分散性和稳定性会发生改变.

一般而言, 孔隙水中离子强度较高, 会导致大部分膨润土胶体发生团聚和沉积, 然而当孔隙水与地下水混合后可使离子强度显著降低, 进而增强膨润土胶体的稳定性. Bouby等^[19]用3年时间通过批实验和AF4研究了瑞典天然处置场地下水中蒙脱石胶体与Cs(I)、Eu(III)、Th(IV)和U(VI)的相互作用, 在初始条件下, Eu(III)和Th(IV)会显著地吸附在蒙脱石胶体上, 金属离子优先吸附在小尺寸胶体粒子上, 并且Eu(III)和Th(IV)在黏土胶体上的吸附并未增加胶粒的团聚, 而Cs(I)和U(VI)分别以离子和络合离子 $\text{UO}_2(\text{OH})_3$ 的形式存在; 1年后, Th(IV)在蒙脱石胶体上的吸附略有下降, 而Eu(III)在胶体上吸附量达到97%. 加入腐殖酸后, 部分Eu(III)和Th(IV)会从黏土胶体上解吸下来而被腐殖酸吸附, 3年后Eu(III)几乎完全解吸而被腐殖酸吸附, 而Th(IV)的解吸较慢, 仅50%的Th(IV)被腐殖酸吸附, 这表明在腐殖酸存在下, 三价金属离子Eu(III)在弱碱性花岗岩地下水中的吸附是可逆的, 但四价锕系离子Th(IV)的吸附是不可逆的. 如果黏土胶体稳定性良好, 则可促进放射性核素的迁移; 如果胶体在一定地球化学条件下不稳定或者有被过滤的可能, 则会有效地阻滞核素的迁移. Norrfors等^[99]在开放体系中研究不同粒径的蒙脱石胶体对Th(IV)、U(VI)、Np(V)、Tc(VII)和Pu(IV)的吸附, 发现蒙脱石胶体对U(VI)、Np(V)、Tc(VII)没有吸附, 对Th(IV)和Pu(IV)具有很强的吸附, 但是加入腐殖酸胶体后, 由于腐殖酸胶体和蒙脱石胶体的竞争作用^[100], 吸附能力明显下降. 蒙脱石胶体粒径大小会影响胶体对放射性核素的吸附能力, 在有 CO_2 存在的开放体系中放射性核素优先吸附在粒径较小的胶体上, 由于小颗粒胶体数目多, 表面积大, 有较多的吸附位点, 所以小尺寸胶体对Eu(III)的吸附起主要作用^[101]; 然而在没有 CO_2 存在的密闭体系中, Am(III)却优先吸附在较大粒径的胶体上^[102].

此外, 锕系元素在胶体上吸附的可逆性对放射性核素的迁移也至关重要. 如果胶体的吸附是可逆的, 则胶体对放射性核素的迁移在大多数情况下可忽略; 只有在一定时间范围内, 放射性核素在胶体上的吸附不可逆或者解吸较缓慢, 胶体才会对迁移有重要影响^[70]. Missana等^[52]在18周内通过批实验研究了 N_2 氛围下花岗岩还原环境中膨润土胶体对Cs(I)和U(VI)的动力学吸附和解吸, 发现在研究的浓度范围内, Cs(I)和U(VI)的吸附行为呈线性, 且二者在膨润土胶体上的吸

附并不是完全可逆的过程, 改变花岗岩地下水的地球化学条件可以有效地阻滞Cs(I)和U(VI)在花岗岩地下水中的迁移. 再者, 如果放射性核素从不稳定的胶体上解吸下来, 然后重新与下游孔隙水中运动的胶体结合, 这些胶体往往具有优异的表面电荷异质性和物理异质性与放射性核素具有较高的亲和性的, 这样会导致对放射性核素迁移风险的低估. Xie等^[103]发现, 在Pu的假胶体悬浮液中引入 Na^+ 后, 首先会导致Pu从假胶体中解吸下来, 进而形成Pu真胶体; 然后从真胶体中溶解出来的Pu会吸附在小尺寸天然胶体上而再次形成假胶体(图5). 因此, 吸附态放射性核素的种态如何随溶液化学的变化是一个关键的问题, 胶体与放射性核素的作用比胶体本身更加复杂、更加需要关注.

6.2 伊利石胶体

伊利石作为广泛存在于环境中的天然黏土矿物, 是典型的2:1型黏土岩矿物, 其简化结构式为 $\text{K}_{0.88}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.12}\text{Al}_{0.88})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ^[104], 其同晶置换主要发生在硅氧四面体层, 而且伊利石层间补偿结构性负电荷的阳离子主要是 K^+ , 这导致伊利石颗粒难以溶胀, 但其微小的颗粒可以在地下水中形成非溶解态的伊利石胶体.

伊利石胶体由于粒径较小而使其具有较好的稳定性, 但环境因素改变可导致其发生聚沉. 例如, 胶体所带电荷与环境介质所带电荷相反时会导致聚沉; 胶体在迁移过程中存在尺寸排阻作用而影响其稳定. Jiang等^[105]在 Na^+ 体系、 Ca^{2+} 体系以及 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 混合体系中研究石英胶体与伊利石胶体的稳定性, 发现背景电解质的阳离子价态对胶体稳定性的影响较大, 价态越高, 胶体发生聚沉的临界聚沉浓度(CCC)越低, 但阴离子价态对胶体稳定性的影响较弱. 体系的pH对胶体稳定性也有较大影响, 在 Na^+ 体系和 Ca^{2+} 体系中, 对于伊利石胶体和石英胶体, $\text{CCC}_{\text{pH } 8.5} < \text{CCC}_{\text{pH } 5.5}$, 而在 Na^+ 体系中, 草酸修饰的伊利石胶体的临界聚沉浓度对pH的依赖性较弱. Long等^[106]在研究伊利石-伊利石相互作用时发现, pH对其相互作用影响显著, 伊利石边位点带有可变电荷, 而基面位点带负电荷, 随着pH降低, 基面电荷不会发生改变, 但边位点会带有更多正电荷, 伊利石所带净电荷更接近于零, 从而使得伊利石胶粒间的静电排斥力变小, 使其更容易聚沉. Gao等^[107]研究高岭土和伊利石在不饱和多孔介质中的沉积和迁移时发现, 伊利石与气-水界面和固-水界面以及最大覆盖界

图5 胶体体系中引入 Na^+ 后导致Pu种态改变的示意图^[103] (网络版彩图)

Figure 5 Schematic description of Pu species transformation as a result of the introduction of Na^+ ^[103] (color online).

面的初始附着率在pH 6.0和7.4时相差很小, 高岭石在该pH下的附着率与伊利石基本相同; 但在pH 4.6时高岭石的附着力明显增大, 伊利石基本保持不变, 高岭石胶体的表面电荷特性对pH的变化比伊利石更敏感。

伊利石胶体颗粒具有较大的比表面积, 且由于其带有结构负电荷, 对放射性核素具有很强的结合能力, 伊利石胶体在地下环境介质中迁移时会对放射性核素有一定的携带作用^[108]。Turner等^[109]在伊利石胶体对 Cs^+ 和 Sr^{2+} 的吸附研究中发现, 当 C_{Cs^+} 低于 10^{-8} mol/L时, Cs^+ 主要以内层络合吸附在伊利石的破损边缘位点, 当 C_{Cs^+} 高于 10^{-8} mol/L时, Cs^+ 则以外层络合吸附在面位点, 而 Sr^{2+} 在所有浓度范围内都主要吸附在伊利石的面位点, 并且吸附量是 Cs^+ 的10倍。由于背景阳离子与 Cs^+ 和 Sr^{2+} 存在竞争吸附, Cs^+ 和 Sr^{2+} 在伊利石胶体上的吸附量随离子强度的增大而减小。Lammers等^[110]研究了 Cs^+ 在伊利石胶体上的吸附, Cs^+ 在伊利石基面上的亲和力较弱, 而在破损边缘和层间位点有较高的亲和力。Eu(III)/Cm(III)在钠基伊利石胶体上的吸附在pH<4时对pH的依赖性较小, 主要是晶格内同晶置换产生的带永久电荷的表面位点通过离子交换作用形成外层络合物, 在pH 5~8时Eu(III)/Cm(III)与伊利石胶体表面的边位点发生内层络合而使吸附急剧增加^[111]。Benedicto等^[90]研究Ga在钠基蒙脱石和伊利石胶体上的吸附, Ga在蒙脱石和伊利石两种黏土矿物胶体上具有相似的吸附行为, 对pH和离子强度具有依赖性, Ga

(III)在黏土矿物胶体上的吸附是通过在表面位点发生离子交换和表面络合, 主要有以下3种反应: (1) Ga(III)在pH<3.8时发生离子交换; (2) 在弱酸性和中性条件下 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 与弱位点发生络合; (3) 在碱性条件下 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 在强位点发生络合。Wang等^[112]在研究了伊利石胶体和腐殖酸存在时U(VI)在饱和多孔介质中的迁移行为, 在pH 5时伊利石胶体对U(VI)的迁移无明显影响, pH 9时, 由于吸附在伊利石胶体表面的U(VI)发生解吸, 伊利石胶体对U(VI)的迁移也无影响; 当体系中有HA存在时, 由于形成伊利石-HA-U(VI)的三元络合物而增强U(VI)在伊利石胶体上的吸附, 从而促进U(VI)在饱和多孔介质中的迁移。因此, 伊利石胶体在对放射性核素的载带迁移要满足以下条件: (1) 胶体对放射性核素有较好的亲和力和较大的吸附容量; (2) 背景电解质浓度不能过高; (3) 放射性核素不易从胶体上解吸下来。

6.3 高岭土胶体

高岭石属于1:1型层状硅酸盐, 理想晶体化学式为 $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。高岭石在自然环境中广泛存在, 经水体侵蚀后会产生胶体。高岭土胶体作为一种典型的环境胶体, 会与放射性核素相互作用而显著影响放射性核素的迁移行为^[113]。纯净高岭土胶体的稳定性和团聚行为也强烈依赖于溶液pH和离子强度, 阳离子价态越高, 胶体发生聚沉的临界聚沉浓度(CCC)越低, 胶体越

不稳定^[114]。腐殖质存在时会通过静电作用吸附在高岭土胶体颗粒表面,一方面增加了胶体颗粒表面的电荷数量,另一方面降低了作用于胶体表面的阳离子浓度,使胶粒间的静电排斥力增大,因此腐殖质会使高岭土胶体的团聚速率显著降低,稳定性提高^[114,115]。线性加和模型可很好地描述和预测Cu(II)和Pb(II)在高岭土-腐殖酸复合胶体上的吸附行为^[115]。

胶体颗粒在尺寸和组成上不均匀,因此它们对放射性核素的吸附性质是不均匀的,环境主体介质对于胶体的吸附性质也是不均匀的^[116]。在高岭土胶体中添加腐殖酸会显著增加Cu(II)和Pb(II)的吸附,在pH 6和8时Pb(II)的加入也会使腐殖酸在高岭土胶体上的吸附增加,但在pH 4时不会增加,Cu(II)的加入对腐殖酸在高岭土胶体上的吸附没有明显影响^[84]。高岭土胶体在低离子强度下促进Cd(II)迁移,在高离子强度下则抑制Cd(II)的迁移,利用非平衡双位点模型可以对Cd(II)和Cd(II)-高岭土胶体的迁移行为进行很好的描述^[117]。Won等^[113]研究了高岭土胶体存在下Pb(II)在石英砂柱中的迁移,随着离子强度的降低、高岭土含量和pH的增加,Pb(II)的穿透曲线出现延迟;而随着流速的降低,Pb(II)的穿透在不同高岭土胶体浓度下均无显著变化。pH、离子强度等环境因素通过控制胶体和腐殖酸的表面电荷以及高岭土胶体上吸附位点的可利用性,从而影响Pb(II)的迁移。Romanchuk等^[118]发现在低表面饱和度和描述放射性核素在矿物胶体上的吸附时,可以用pH 50 (吸附为50%时的pH)替代 K_d ,pH 50与An(III)-An(IV)-An(V)-An(VI)系列阳离子的电荷密度和水解常数相关。

6.4 有机胶体

以腐殖质为典型代表的天然有机质在环境水体和含水层中广泛存在,在放射性胶体的迁移中扮演重要的角色。腐殖质是带有负电荷的聚电解质,化学组成和结构复杂,含有大量羧基和酚类官能团,它们通过各种机制附着在矿物表面而使矿物胶体的表面电荷性质发生改变,进而使矿物胶体的稳定性和迁移性增强^[28,38,119]。另一方面,腐殖质分子量较大,自身可形成腐殖质胶体,由于大量表面活性基团的存在使其表现出远高于矿物胶体的吸附能力。在不同条件下,腐殖质的离解状态发生变化,进而影响到其电性、电荷密度以及分子的蜷曲伸展形态。腐殖质分子在低pH条件

下会发生卷曲和团聚,形成腐殖质团簇物,在高pH条件下分子溶解性较好,以稳定溶液的形式存在^[120]。对于有机高分子在微粒间连接的絮凝过程,人们提出了黏结架桥模型。Philippe等^[28]综述了有机质与无机胶体的相互作用模式和机制,认为腐殖质往往通过静电和空间效应降低无机胶体的团聚和沉积,有机质的体积限制效应使压缩后的高分子链可能采取的构象数减少,构象熵降低,从而产生斥力势能。在多价阳离子存在时,尤其是 Ca^{2+} 存在下,无机胶体中加入有机物可以发生桥接絮凝作用(图6)。Tan等^[92]研究了 Cs^+ 、 Sr^{2+} 和 Eu^{3+} 对腐殖质胶体聚沉动力学的影响,相比于 Cs^+ 和 Sr^{2+} , Eu^{3+} 在较低浓度下更易使腐殖质胶体发生团聚,三者的临界聚沉浓度与其电荷的六次方成反比,腐殖质胶体的团聚过程与Schulze Hardy规律基本一致;分子动力学模拟结果显示, Sr^{2+} 和 Eu^{3+} 通过形成分子内桥键而增强腐殖酸胶体的聚沉,而 Cs^+ 则不会形成分子内桥键。酸性条件下腐殖酸在多孔介质中的迁移行为和聚沉动力学结果表明,在pH 3时,随着NaCl和 CaCl_2 等电解质的加入,腐殖酸胶体逐渐从水溶液中聚沉到填充材料上,而且随着电解质加入量的增大,胶体聚沉速率也随之增大。当电解质浓度较低时,其附着效率与电解质浓度呈线性关系,随着电解质浓度增大,附着效率出现一个拐点,拐点后的附着效率基本保持不变,拐点对应的电解质浓度即腐殖酸胶体的临界聚沉浓度^[121]。

由于腐殖质非均质的特点,腐殖质与放射性核素的配位作用远比常见简单配体与放射性核素的配位作用复杂。Nagao等^[122]研究了Am(III)在不同粒径腐殖酸上的配位作用,发现Am(III)在腐殖酸上的吸附百分数与分子大小呈正相关,约50%的Am(III)与3~10 kDa分子量的腐殖酸配位。Artinger等^[123]利用含腐殖质的砂质含水层样品进行柱实验,研究了Am(III)离子与水生腐殖质胶体相互作用的动力学,发现Am(III)与腐殖酸胶体之间的缔合和解离动力学控制着胶体携带Am(III)的迁移,上柱之前Am(III)与腐殖质胶体经过平衡,所以Am(III)的迁移率增强,流出液中Am(III)的回收率增加。利用动力学控制可用性模型(kinetically controlled availability model, KICAM)在数小时到几个月的范围内可以预测Am(III)/腐殖质胶体相互作用的静态和动态实验。Yang等^[124]研究了3种腐殖质胶体存在下U(VI)在砂柱中的迁移,发现腐殖质可促进U(VI)

图6 可溶解性有机物与无机胶体的相互作用机理示意图^[28] (网络版彩图)

Figure 6 Schematic description of the interaction between dissolvable organic matter and the inorganic colloids ^[28] (color online).

的迁移, 促进的程度与腐殖质的疏水性相关. 此外, 通过研究U(VI)在氧化硅(SiO_2)、氧化锌(ZnO)、铁氧化物(HFO)和腐殖酸(HA)胶体上的吸附和解吸行为, 发现HA可显著抑制U(VI)在 ZnO 和HFO胶体表面的吸附, 而且HA可促进U(VI)从 ZnO 胶体上解吸, 但抑制从 SiO_2 和HFO胶体上解吸, HA在HFO表面主要靠静电作用力吸附, 在 SiO_2 和 ZnO 表面主要靠分子间作用力吸附^[64]. Wang等^[112]通过柱实验研究了矿物胶体和HA对U(VI)在饱和多孔介质中迁移的影响, 发现在pH 5或pH 9时, U(VI)和HA共同存在时, 穿过柱子的U(VI)较无HA时明显增多, 这是因为U(VI)与HA中的亲水官能团(羧酸和酚类)反应形成U-HA复合物. 另外, 地下水中的腐殖酸胶体是一种亲水胶体, 对水有高度亲和力, 在水溶液中易溶剂化, 通常不是单独存在形成胶体, 而是被二价或三价阳离子, 如 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等束缚在一起形成多聚体; 或被无机胶体吸着而成为覆盖层; 也可在黏土矿物的层间, 形成无机-有机复合体^[125]. 而吸

附在无机胶体上的腐殖酸与放射性核素的络合作用主要是通过其官能团进行的. Kim等^[126]用富含腐殖质的天然地下水进行研究, 发现Am(III)、Cm(III)、Th(IV)和Np(V)均形成了假胶体, 锕系元素与腐殖质的络合作用是形成假胶体的主要反应.

6.5 铁氧化物胶体

在放射性废物长期的埋藏过程中, 一旦有水渗入, 包装容器及其腐蚀产物将成为阻滞放射性核素向周围环境迁移的第一道屏障. 目前放射性废物的包装容器多为不锈钢及合金材料, 其腐蚀产物主要为铁氧化物, 在地下水作用下, Fe^{3+} 通过水解络合和沉淀形成铁氧化物胶体.

Kalmykov等^[127]利用纳米二次离子质谱分析技术(Nano-SIMS)、X射线光电子能谱(XPS)和X射线吸收近边结构(XANES)等手段研究了Pu和Np在Mayak试验场含水层胶体悬浮液中的物种形态, 地下水样品中低浓度Pu主要被吸附在水合氧化铁胶体上, 而更高浓度钚在近场条件下Pu(V)被还原成Pu(IV), 形成真胶体 $\text{PuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. 然而Zänker等^[20]通过研究铁氧化物胶体对四价锕系元素的吸附发现, 假胶体对An(IV)在环境中的迁移影响非常显著. 包装容器腐蚀产物中的铁通常是二价, 可形成水合氧化铁和磁铁矿胶体^[20], 在这种体系中, 还原作用与吸附作用共同起作用. 在高离子强度下, 氧化亚铁纳米颗粒能够还原锕系元素并吸附四价锕系元素, 进而形成四价锕系元素的假胶体, 但这类假胶体在高离子强度下非常不稳定, 因此在处置环境中, 这类铁氧化物胶体一般不会促进迁移^[128]. 然而, Brendler等^[129]发现水合氧化铁胶体即使不稳定但仍可以吸附处于溶解态的U(VI). 此外, 在酸性条件下, 腐殖质可附着在铁氧化物胶体表面, 通过形成三元络合物而促进锕系元素的迁移. Emerson等^[130]通过柱实验研究了赤铁矿胶体与萨瓦纳河富里酸(SRFA)在石英和天然沉积物填充柱中的迁移, 在石英柱中SRFA可以促进赤铁矿胶体和Th(IV)的迁移; 但在天然沉积物填充柱中, SRFA由于与沉积物表面发生相互作用, 不能促进赤铁矿胶体和Th(IV)的迁移.

7 总结

胶体的物理化学性质和地球化学行为比较复杂,

尽管人们对环境胶体与放射性核素之间的相互作用开展了广泛的研究, 认识到胶体对核环境安全的重要性, 但是相关研究和报道仍较为零散, 尚未形成系统的认识. 本文对环境胶体的来源、稳定性、迁移性以及放射性核素相互作用的研究进展进行了综述, 提出了一些粗浅的认识. 本文所讨论的环境胶体主要集中在假胶体, 相关研究主要集中在实验室尺度, 讨论的内容也只是胶体界面化学的一个侧面. 要想更加清楚、

深入、全面地认识胶体对放射性核素迁移的重要性, 需要开展大量更深入、系统的研究工作, 如: (1) 放射性真胶体的环境行为; (2) 场地尺度的研究工作; (3) 放射性胶体迁移模型构建; (4) 复杂胶体体系的协同与拮抗作用; (5) 放射性核素与环境胶体相互作用的微观机制研究等. 这些问题是当前研究的重点和热点, 可以为放射性废物处置库设计、安全评价和模型构建奠定基础, 也可核环境安全评价和核应急管理提供支持.

参考文献

- Geckeis H, Lützenkirchen J, Polly R, Rabung T, Schmidt M. *Chem Rev*, 2013, 113: 1016–1062
- Geckeis H, Rabung T. *J Contam Hydrol*, 2008, 102: 187–195
- Kaplan DI, Miller TJ, Diprete D, Powell BA. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 8919–8925
- Chang HS, Um W, Rod K, Serne RJ, Thompson A, Perdrial N, Steefel CI, Chorover J. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 8313–8320
- Li J, Wang X, Zhao G, Chen C, Chai Z, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322–2356
- Chen H, Huang S, Zhang Z, Liu Y, Wang X. *Acta Chim Sin*, 2017, 75: 560–574 (in Chinese) [陈海军, 黄舒怡, 张志宾, 刘云海, 王祥科. 化学学报, 2017, 75: 560–574]
- Yang S, Wang X, Chen Z, Li Q, Wei B, Wang X. *Prog Chem*, 2018, 30: 225–242 (in Chinese) [杨姗也, 王祥学, 陈中山, 李倩, 韦犇犇, 王祥科. 化学进展, 2018, 30: 225–242]
- Gu P, Zhang S, Li X, Wang X, Wen T, Jehan R, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Environ Pollut*, 2018, 240: 493–505
- Zhao G, Huang X, Tang Z, Huang Q, Niu F, Wang X. *Polym Chem*, 2018, 9: 3562–3582
- Pang H, Wang X, Yao W, Yu S, Wang X. *Sci China Chem*, 2018, 48: 58–73 (in Chinese) [庞宏伟, 王祥学, 姚文, 于淑君, 王祥科. 中国科学: 化学, 2018, 48: 58–73]
- Yu S, Wang X, Pang H, Zhang R, Song W, Fu D, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 333: 343–360
- Kanti Sen T, Khilar KC. *Adv Colloid Interface Sci*, 2006, 119: 71–96
- Grolimund D, Borkovec M, Barmettler K, Sticher H. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 3118–3123
- Roy SB, Dzombak DA. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 656–664
- Denaix L, Semlali RM, Douay F. *Environ Pollut*, 2001, 114: 29–38
- Zhuang J, Flury M, Jin Y. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 4905–4911
- Tang H. *J Anhui Univ*, 1987, S1: 13–24 (in Chinese) [汤鸿霄. 安徽大学学报, 1987, S1: 13–24]
- Liu G, Liu X. *Environ Chem*, 2013, 32: 1307–1316 (in Chinese) [刘冠男, 刘新会. 环境化学, 2013, 32: 1307–1316]
- Bouby M, Geckeis H, Lützenkirchen J, Mihai S, Schäfer T. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 3866–3880
- Zänker H, Hennig C. *J Contam Hydrol*, 2014, 157: 87–105
- Degueldre C, Bilewicz A, Hummel W, Loizeau JL. *J Environ Radioact*, 2001, 55: 241–253
- Yang Y, Wang Y, Song X, Yu T, Yang X. *CIESC J*, 2017, 68: 23–36 (in Chinese) [杨悦锁, 王园园, 宋晓明, 于彤, 杨新瑶. 化工学报, 2017, 68: 23–36]
- Liu Q, Xu S. *Soil*, 2015, 37: 129–135 (in Chinese) [刘庆玲, 徐绍辉. 土壤, 2015, 37: 129–135]
- Walther C, Denecke MA. *Chem Rev*, 2013, 113: 995–1015
- Kersting AB, Efurud DW, Finnegan DL, Rokop DJ, Smith DK, Thompson JL. *Nature*, 1999, 397: 56–59
- Buddemeier RW, Hunt JR. *Appl Geochem*, 1988, 3: 535–548
- Zou Y, Wang X, Ai Y, Liu Y, Li J, Ji Y, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 3658–3667
- Philippe A, Schaumann GE. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 8946–8962
- Tombácz E, Ábrahám I, Gilde M, Szántó F. *Colloid Surf*, 1990, 49: 71–80

- 30 Benna M, Kbir-Ariguib N, Magnin A, Bergaya F. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 218: 442–455
- 31 Tombácz E, Szekeres M. *Appl Clay Sci*, 2004, 27: 75–94
- 32 Missana T, Alonso Ú, Turrero MJ. *J Contam Hydrol*, 2003, 61: 17–31
- 33 Baik MH, Lee SY. *J Industrial Eng Chem*, 2010, 16: 837–841
- 34 Mayordomo N, Degueldre C, Alonso U, Missana T. *Clay Miner*, 2016, 51: 213–222
- 35 Xu Z, Pan D, Sun Y, Wu W. *Appl Clay Sci*, 2018, 161: 436–443
- 36 Lead JR, Wilkinson KJ. *Environ Chem*, 2006, 3: 159–171
- 37 Grillo R, Rosa AH, Fraceto LF. *Chemosphere*, 2015, 119: 608–619
- 38 Huangfu X, Jiang J, Ma J, Liu Y, Yang J. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 10285–10292
- 39 Huangfu X, Ma J. *Advances in the Environmental Biogeochemistry of Manganese Oxides*. Washington D.C.: American Chemical Society, 2015. 185–198
- 40 Loosli F, Le Coustumer P, Stoll S. *Sci Total Environ*, 2015, 535: 28–34
- 41 Loosli F, Le Coustumer P, Stoll S. *Water Res*, 2013, 47: 6052–6063
- 42 Erhayem M, Sohn M. *Sci Total Environ*, 2014, 470–471: 92–98
- 43 Wagner S, Gondikas A, Neubauer E, Hofmann T, von der Kammer F. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 31: 12398–12419
- 44 Schäfer T, Huber F, Seher H, Missana T, Alonso U, Kumke M, Eidner S, Claret F, Enzmann F. *Appl Geochem*, 2012, 27: 390–403
- 45 Gebauer JS, Treuel L. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 354: 546–554
- 46 Garcia-Garcia S, Wold S, Jonsson M. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 315: 512–519
- 47 Gambinossi F, Defnet E, Ferri JK, Mylon SE. *Colloids Interface Sci Commun*, 2015, 9: 9–11
- 48 Bradford SA, Bettahar M, Simunek J, van Genuchten MT. *Vadose Zone J*, 2004, 3: 384–394
- 49 Liu F, Xu B, He Y, Brookes PC, Tang C, Xu J. *Sci Total Environ*, 2018, 634: 802–810
- 50 Hölttä P, Hakanen M. Silica colloids and their effect on radionuclide sorption—a literature review. Report No. POSIVA-WR–08–29. Posiva Oy, 2008
- 51 Norrfors KK, Bouby M, Heck S, Finck N, Marsac R, Schäfer T, Geckeis H, Wold S. *Appl Clay Sci*, 2015, 114: 179–189
- 52 Missana T, García-Gutiérrez M, Alonso Ú. *Appl Clay Sci*, 2004, 26: 137–150
- 53 Haliena B, Zheng H, Melson N, Kaplan DI, Barnett MO. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 625–632
- 54 Liao P, Li W, Jiang Y, Wu J, Yuan S, Fortner JD, Giammar DE. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 12235–12245
- 55 Filella M, Zhang J, Newman ME, Buffle J. *Colloid Surf A*, 1997, 120: 27–46
- 56 Baalousha M, Lead JR. *Sci Total Environ*, 2007, 386: 93–102
- 57 Scherbaum FJ, Knopp R, Kim JI. *Appl Phys B*, 1996, 63: 299–306
- 58 Plaschke M, Schäfer T, Bundschuh T, Ngo Manh T, Knopp R, Geckeis H, Kim JI. *Anal Chem*, 2001, 73: 4338–4347
- 59 Bouby M, Finck N, Geckeis H. *Mineral Mag*, 2012, 76: 2709–2721
- 60 Baken S, Regelink IC, Comans RNJ, Smolders E, Koopmans GF. *Water Res*, 2016, 99: 83–90
- 61 Geckeis H, Ngo Manh T, Bouby M, Kim JI. *Colloid Surf A*, 2003, 217: 101–108
- 62 Saito T, Suzuki Y, Mizuno T. *Colloid Surf A*, 2013, 435: 48–55
- 63 Janot N, Benedetti MF, Reiller PE. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3224–3230
- 64 Yang Y, Saiers JE, Barnett MO. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 2661–2669
- 65 Xie J, Lin J, Zhou X, Li M, Zhou G. *Chemosphere*, 2014, 99: 125–133
- 66 Xie J, Lin J, Zhou X, Li M, Zhou G. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21: 7219–7226
- 67 Mibus J, Sachs S, Pflingsten W, Nebelung C, Bernhard G. *J Contam Hydrol*, 2007, 89: 199–217
- 68 Missana T, Alonso Ú, García-Gutiérrez M, Mingarro M. *Appl Geochem*, 2008, 23: 1484–1497
- 69 Delos A, Walther C, Schäfer T, Büchner S. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 324: 212–215
- 70 Dittrich TM, Boukhalfa H, Ware SD, Reimus PW. *J Environ Radioact*, 2015, 148: 170–182
- 71 Xie J, Lu J, Zhou X, Wang X, Li M, Du L, Liu Y, Zhou G. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 296: 1169–1177
- 72 Xie J, Lu J, Lin J, Zhou X, Xu Q, Li M, Zhang J. *Sci Rep*, 2014, 4: 5037
- 73 Xie J, Lin J, Wang Y, Li M, Zhang J, Zhou X, He Y. *J Contam Hydrol*, 2015, 172: 24–32

- 74 Tufenkji N, Elimelech M. *Langmuir*, 2004, 20: 10818–10828
- 75 Torkzaban S, Bradford SA, Walker SL. *Langmuir*, 2007, 23: 9652–9660
- 76 Missana T, Adell A. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 230: 150–156
- 77 Grasso D, Subramaniam K, Butkus M, Strevett K, Bergendahl J. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 2002, 1: 17–38
- 78 Dzombak D, Morel FMM. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. Weinheim: John Wiley & Sons, 1989
- 79 Hiemstra T, van Riemsdijk WH. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 179: 488–508
- 80 Venema P, Hiemstra T, van Riemsdijk WH. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 181: 45–59
- 81 Bradbury MH, Baeyens B. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 875–892
- 82 Bradbury MH, Baeyens B, Geckeis H, Rabung T. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 5403–5412
- 83 Hiemstra T, Riemsdijk VWH, Rossberg A, Ulrich KU. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 4437–4451
- 84 Heidmann I, Christl I, Kretzschmar R. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 1675–1686
- 85 Gvirtzman H, Gorelick SM. *Nature*, 1991, 352: 793–795
- 86 Corapcioglu MY, Choi H. *Water Resour Res*, 1996, 32: 3437–3449
- 87 Bradford SA, Simunek J, Bettahar M, van Genuchten MT, Yates SR. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 2242–2250
- 88 Tufenkji N, Elimelech M. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 529–536
- 89 Schijven JF, Hassanizadeh SM, de Bruin RHAM. *J Contam Hydrol*, 2002, 57: 259–279
- 90 Benedicto A, Degueldre C, Missana T. *Appl Geochem*, 2014, 40: 43–50
- 91 Ni ZH, Zhang XJ. *Sci China Ser E-Tech Sci*, 2009, 52: 484–490
- 92 Tan L, Tan X, Mei H, Ai Y, Sun L, Zhao G, Hayat T, Alsaedi A, Chen C, Wang X. *Environ Pollut*, 2018, 236: 835–843
- 93 Novikov AP, Kalmykov SN, Utsunomiya S, Ewing RC, Horreard F, Merkulov A, Clark SB, Tkachev VV, Myasoedov BF. *Science*, 2006, 314: 638–641
- 94 Möri A, Alexander WR, Geckeis H, Hauser W, Schäfer T, Eikenberg J, Fierz T, Degueldre C, Missana T. *Colloid Surf A*, 2003, 217: 33–47
- 95 Cvetkovic V, Painter S, Pickett D, Turner D. Transport of plutonium by inorganic colloids: from laboratory tests to field-scales applications. In: International Workshop on Colloids and Colloid-Facilitated Transport of Contaminants in Soils and Sediments. Tjele: DIAS Report Plant Production, 2002. 179–184.
- 96 Baik MH, Cho WJ, Hahn PS. *Eng Geol*, 2007, 91: 229–239
- 97 Missana T, Alonso U, Albarran N, García-Gutiérrez M, Cormenzana JL. *Phys Chem Earth*, 2011, 36: 1607–1615
- 98 Bessho K, Degueldre C. *Appl Clay Sci*, 2009, 43: 253–259
- 99 Norrfors KK, Marsac R, Bouby M, Heck S, Wold S, Lützenkirchen J, Schäfer T. *Appl Clay Sci*, 2016, 123: 292–303
- 100 Schijf J, Zoll AM. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 361: 137–147
- 101 Pitois A, Ivanov PI, Abrahamsen LG, Bryan ND, Taylor RJ, Sims HE. *J Environ Monit*, 2008, 10: 315–324
- 102 Maher Z, Ivanov P, O'Brien L, Sims H, Taylor RJ, Heath SL, Livens FR, Goddard D, Kellet S, Rand P, Bryan ND. *J Nucl Mater*, 2016, 468: 84–96
- 103 Xie J, Lu J, Zhou X, Wang X, Li M, Du L, Zhou G. *Chemosphere*, 2012, 87: 925–931
- 104 Stevenson CM, Gurnick M. *J Archaeol Sci*, 2016, 69: 54–63
- 105 Jiang CL, Séquaris JM, Vereecken H, Klumpp E. *Colloid Surf A*, 2012, 415: 134–141
- 106 Long J, Xu Z, Masliyah JH. *Colloid Surf A*, 2006, 281: 202–214
- 107 Gao B, Saiers J, Ryan J. *Water Resour Res*, 2004, 40: W08602
- 108 Grolimund D, Borkovec M. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 6378–6386
- 109 Turner NB, Ryan JN, Saiers JE. *Water Resour Res*, 2006, 42: W12S09
- 110 Lammers LN, Bourg IC, Okumura M, Kolluri K, Sposito G, Machida M. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 490: 608–620
- 111 Rabung T, Pierret MC, Bauer A, Geckeis H, Bradbury MH, Baeyens B. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 5393–5402
- 112 Wang Q, Cheng T, Wu Y. *J Contam Hydrol*, 2014, 170: 76–85
- 113 Won J, Burns SE. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 2735–2741
- 114 Kretzschmar R, Holthoff H, Sticher H. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 202: 95–103
- 115 Heidmann I, Christl I, Kretzschmar R. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 807–813

- 116 Malkovsky VI, Pek AA. *Geol Ore Deposits*, 2009, 51: 79–92
- 117 Wikiniyadhanee R, Chotpanarat S, Ong SK. *J Contam Hydrol*, 2015, 182: 146–156
- 118 Romanchuk AY, Kalmykov SN, Novikov AP, Zakharova EV. *Russ J Gen Chem*, 2011, 81: 2029–2038
- 119 Aiken GR, Hsu-Kim H, Ryan JN. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3196–3201
- 120 Myneni SC. *Science*, 1999, 286: 1335–1337
- 121 Yamashita Y, Tanaka T, Adachi Y. *Colloid Surf A*, 2013, 417: 230–235
- 122 Nagao S, Aoyama M, Watanabe A, Tanaka T. *Colloid Surf A*, 2009, 347: 239–244
- 123 Artinger R, Schuessler W, Schaefer T, Kim JI. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 4358–4363
- 124 Yang Y, Saiers JE, Xu N, Minasian SG, Tyliczszak T, Kozimor SA, Shuh DK, Barnett MO. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 5931–5938
- 125 Moulin V, Ouzounian G. *Appl Geochem*, 1992, 7: 179–186
- 126 Kim MA, Panak PJ, Yun JI, Kim JI, Klenze R, Köhler K. *Colloid Surf A*, 2003, 216: 97–108
- 127 Kalmykov SN, Kriventsov VV, Teterin YA, Novikov AP. *Comptes Rendus Chimie*, 2007, 10: 1060–1066
- 128 Vilks P, Caron F, Haas MK. *Appl Geochem*, 1998, 13: 31–42
- 129 Brendler V, Arnold T, Nordlinder S, Zänker H, Bernhard G. Speciation and sorption for risk assessment: modelling and database applications. In: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). *Geochemical Processes: Conceptual Models for Reactive Transport in Soil and Groundwater. Research Report*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 79–94
- 130 Emerson HP, Hickok KA, Powell BA. *J Environ Radioact*, 2016, 165: 168–181

Interaction of environmental colloids and radionuclides: a brief review

Duoqiang Pan^{1,2}, Zhen Xu¹, Xiaoyan Wei¹, Yalou Sun¹, Zongyuan Chen^{1,2}, Qiang Jin^{1,2}, Zhiwei Niu^{1,2}, Zhijun Guo^{1,2}, Wangsuo Wu^{1,2*}

¹ School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000

² Key Laboratory of Special Function Materials and Structure Design, Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

*Corresponding author (email: wuws@lzu.edu.cn)

Abstract: Environmental colloids exist widely in nature media, due to the strong reactivity and mobility. They can act as a carrier for radionuclides and play an important role in the transport of radionuclides in environment. The interaction between environmental colloids and radionuclides is of great significance to nuclear environment safety as well as nuclear emergency. In recent years, the colloids related issues have attracted much attention in the field of environmental radiochemistry. This review targeted on the typical environmental colloids in disposal environment of radioactive waste. Besides, the progress on interaction between environmental colloids and radionuclides was reviewed, the source, stability and transport of environmental colloids were discussed, common approaches for conducting colloidal related research were summarized, and the influence of environmental colloids on radionuclides migration was analyzed. The points in this review are expected to be referable for a comprehensive and in-depth understanding on the geochemical behavior of environmental colloids and radionuclides.

Keywords: environmental colloids, radionuclides, stability, adsorption, transport

doi: [10.1360/N032018-00148](https://doi.org/10.1360/N032018-00148)