

黏土矿物-生物复合胶体影响放射性核素迁移行为 与机理研究进展

唐清枫^{1,2}, 徐 真^{1,2,3,*}, 孙亚楼², 张 奇³, 谭 琪², 潘多强², 吴王锁^{1,2,3,*}

1. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205; 2. 兰州大学核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000;
3. 核工业北京地质研究院, 国家原子能机构高放废物地质处置创新中心, 北京 100029

摘要: 深入认识和科学评价放射性核素的迁移行为对核环境安全评价和放射性污染场地高效清除和修复策略的设计具有重要意义。环境胶体的存在会影响放射性核素的迁移行为, 如何有效控制和阻滞放射性核素在环境中的迁移和预测其潜在的危害已成为一项紧迫的工作。尽管已认识到胶体的存在会影响放射核素的吸附模式和迁移规律, 但真实天然环境中胶体种类繁多, 黏土矿物和微生物等会形成黏土矿物-生物复合胶体, 这些复合胶体与放射性核素相互作用使得迁移行为的预测和迁移机理的分析变得更为复杂。本文先概述了胶体与放射性核素迁移行为, 重点阐释了影响胶体和放射性核素迁移行为的关键因素及其作用机理, 然后论述了影响胶体迁移的主要检测手段和分析方法, 旨在为核环境安全评价和核应急下有效净化修复放射性污染提供理论依据和技术支持。

关键词: 核素迁移; 环境胶体; 放射性污染修复; 相互作用机理

中图分类号: O615 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2025)01-0001-16

doi: 10.7538/hhx.2025.47.01.0001

Progress on Effect of Clay Mineral-Biocomposite Colloids on Radionuclides Migration and Mechanism

TANG Qing-feng^{1,2}, XU Zhen^{1,2,3,*}, SUN Ya-lou², ZHANG Qi³,
TAN Qi², PAN Duo-qiang², WU Wang-suo^{1,2,3,*}

1. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China;
2. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;
3. Beijing Research Institute of Uranium Geology, CAEA Innovation Center for Geological Disposal
of High-Level Radioactive Waste, Beijing 100029, China

Abstract: A comprehensive understanding and scientific assessment of radionuclides migration are of great significance for nuclear environmental safety assessment and for the design of effective removal and remediation strategies for radioactive contaminated sites. The presence of environmental colloids can affect the migration behavior of radionuclides. It is generally believed that the migration of radioactive nuclides in

收稿日期: 2024-05-14; 修订日期: 2024-06-11

基金项目: 国民核生化灾害防护国家重点实验室开放基金(SKLNBC2023-08); 国家原子能机构高放废物地质处置创新中心开放基金(CXJJ21102210); 兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(lzujbky-2024-stlt01)

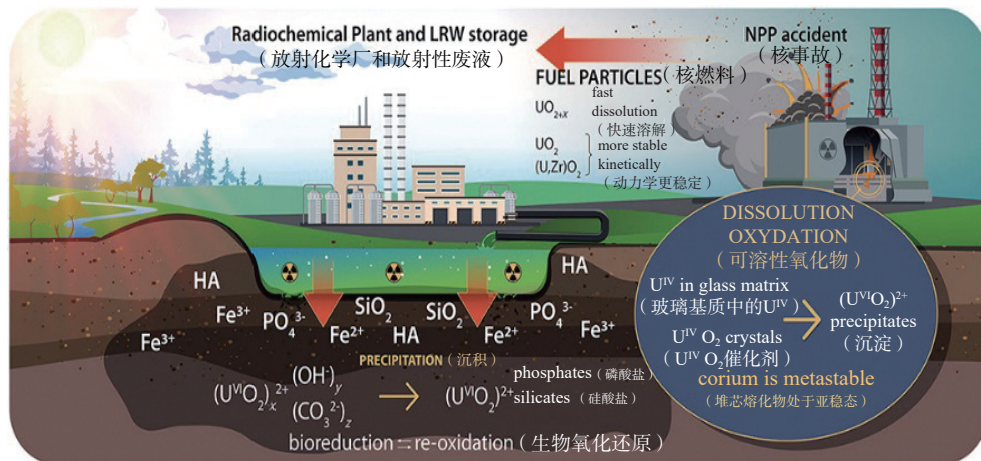
* 通信联系人: 徐 真, 吴王锁

the environment is carried out in the form of solutes, and the main processes of migration are diffusion and adsorption. They can also undergo complex physical and chemical interactions with natural mineral components such as clay minerals and biological media such as microorganisms, thereby slowing down or even blocking their further migration and diffusion in the natural environment. However, the presence of various colloids in the environment, especially clay mineral-biocomposite colloids, complicates the prediction and analysis of radionuclide migration. The research on the interaction mechanism and migration behavior of these environmental composite colloids and radionuclides will become more complicated. Thus, effectively controlling and preventing the migration of radionuclides in the environment and predicting their potential hazards are an urgent task. This review summarizes the migration behavior of colloids and radionuclides, discusses the main factors affecting the migration of colloids, and examines the mechanism affecting the migration behavior of colloids and radionuclides. Furthermore, the detection means and analytical methods were explained. The results show the migration behavior of environmental colloids such as clay minerals and biological colloids with radioactive nuclides in porous media is influenced by the physical and chemical factors such as pH, ion strength and valence state, organic matter, and microorganisms. Colloidal aggregation, deposition, and release occur during the transport of colloidal loaded nuclides, which are regulated by multiple mechanisms including convection-diffusion, adsorption-desorption, aggregation, straining, blocking, and ripening. Under laboratory conditions, the interaction mechanism between colloids and nuclides is mainly studied by using aggregation kinetics experiments, static adsorption batch experiments, column migration experiments, and advanced spectroscopic characterization methods such as transmission electron microscopy(TEM), fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), and time-resolved fluorescence spectroscopy(TRLFS), etc. In the real natural environment, there are not only a wide variety of clay minerals and biological colloids such as bacteria, but also a large number of complex system ions such as carbonate, phosphate, sulfate, and silicate, which have synergistic and antagonistic effects. These can cause changes in the fate of radioactive pollutants and pose potential threats to nuclear environmental safety. Therefore, it is necessary to focus on the interaction and migration behavior of various environmental colloids and radioactive nuclides with different compositions and ratios, as well as their environmental fate in future research.

Key words: radionuclide transport; environmental colloids; radioactive contamination remediation; interaction mechanism

核环境安全作为一个关系到人类生存和发展的重大问题,已成为新时代构建美丽中国和健康中国不可忽视的核心议题之一。随着核能的开发应用,在核燃料循环的各个环节都将不可避免地产生一定量的放射性废物,尤其是高放废物具有放射性强、毒性大、释热率高且含有长半衰期核素等特点^[1-2],其核素组成十分复杂,既有在地质环境中难以阻滞容易扩散的核素,还含有半衰期长、毒性大的超铀核素^[3-5]。这些核素一旦进入人类生态圈,难以用普通的物理、化学方法进行降解或消除,会直接危害到人类的生存环境^[6]。通常认为,放射性核素在环境中的迁移均是以溶质方式进行的,迁移的主要过程为扩散和吸附,

还可以与黏土矿物等天然矿物组分、微生物等生物介质发生复杂的物理和化学的相互作用,从而减缓甚至是阻滞它们在自然环境中的进一步迁移扩散^[7-9]。然而,环境胶体可以作为放射性核素的潜在载体,可载带核素在环境介质中发生远距离迁移^[10-11]。研究发现,在美国内华达州的核试验场中环境胶体促进了铀的迁移,在短时间内迁移距离较远^[12]。核试验后,一部分铀与胶体结合进行迁移,另一部分以 PuO_2 真胶体的形式单独或与环境胶体结合进行迁移^[13]。此外,核事故后被释放到环境中的 U(IV) 不仅可以铀氧化物的形式迁移^[14],还能与环境中的天然有机质等胶体进行迁移^[15](图 1)。胶体通常指的是粒径介于 $1\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$

图1 核事故后铀在环境中的迁移行为^[15]Fig. 1 Uranium migration into the environment^[15]

的悬浮颗粒,其来源多种多样,如黏土胶体^[16-17]、金属氧化物胶体^[18]、天然有机质胶体^[19]、微生物和病毒等生物胶体^[20],甚至放射性废物本身也可以形成放射性真胶体^[21]。胶体通常具有较大的比表面积、独特的电荷性质以及丰富的官能团,对放射性核素具有很强的亲和力^[6,21]。在不考虑胶体的情况下,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,预测污染物的迁移距离往往存在较大的偏差。因此,胶体会显著影响放射性核素的迁移行为,对放射性核素的环境归趋和核环境安全评价至关重要。

1 胶体与核素的共迁移行为

1.1 黏土矿物胶体与核素的共迁移

膨润土、伊利石、高岭土等黏土矿物胶体吸附放射性核素后能形成假胶体^[16-17],在地下水、包气带孔隙水和地下水流动水域中具备长距离迁移的能力。高庙子膨润土作为一种典型的黏土矿物,也是高放废物处置库的缓冲/回填材料,在地下水的浸蚀下能产生膨润土胶体^[21-25],产生的膨润土胶体能载带放射性核素进行迁移,导致工程屏障的阻滞效率降低并改变污染物的归趋,对核设施远场饮用水域构成污染风险。研究表明,膨润土胶体可负载Eu(III)迁移^[17],胶体对Eu(III)迁移的控制取决于胶体体系的稳定性^[17,26],膨润土胶体在去离子水中至少可稳定存在30 d^[27],并且在低离子强度和高pH条件下的膨润土胶体稳定性更好,更容易在多孔介质中迁移^[17];当盐度或酸度增加时,胶体快速团聚,但当环境条件

有利于胶体分散时,沉积的胶体聚集体可以解聚并再释放与二次迁移^[26]。研究证实,膨润土胶体在多孔介质中促进或阻滞Eu(III)的迁移随离子强度、pH值和腐殖酸的变化而变化^[17],在低离子强度和高pH条件下,稳定分散的胶体促进了Eu(III)的迁移,反之聚集的胶体团簇阻滞了其迁移。国外研究者们研究了蒙脱石胶体对²³⁸Pu、²³³U和¹³⁷Cs的迁移行为,蒙脱石胶体不影响²³³U的迁移,但由于蒙脱石胶体对²³⁸Pu具有较强亲和力,从而载带²³⁸Pu在白垩裂缝中迁移。而¹³⁷Cs由于在白垩石和蒙脱石胶体上存在较强的吸附,低浓度蒙脱石胶体存在下,¹³⁷Cs主要被白垩石所吸附阻滞^[10]。此外,其他的研究者们^[28]发现少量铯(约2%)被膨润土胶体不可逆吸附而载带通过花岗岩介质,而大部分的铯(约98%)被阻滞在花岗岩质岩石中,膨润土胶体仍能促进铯的迁移。

伊利石是自然环境中典型的层状硅酸盐矿物之一,其衍生的胶体被视为放射性核素的有效载体。与蒙脱石等膨胀性矿物相比,不可膨胀伊利石的胶体颗粒相对较小,原则上更稳定^[29-30]。据报道^[29],在低pH、低温和高离子强度条件下,伊利石胶体具有良好的稳定性,临界聚沉浓度随 r/Z^3 值的增加呈指数级增加,其中 r 为胶体颗粒的半径, Z 为电解质离子的电荷数。当条件有利于分散时,团聚的胶体会重新分散和释放。伊利石胶体是核素迁移的有效载体,伊利石胶体影响核素迁移的能力与胶体颗粒的分散稳定性和迁移能力密切相关^[29,31],磷酸盐在伊利石胶体上的附着增加了伊利石胶体的稳定性,从而促进了伊利石胶

体和U(VI)的迁移^[32]。然而,在铁包覆砂的体系中,伊利石胶体对核素迁移的促进作用减弱,这是由于团聚的伊利石胶体和氧化铁之间的静电作用引起的孔喉收缩增强了伊利石胶体与核素的沉积^[31]。高岭土作为另外一种典型的1:1非溶胀层状硅酸盐,具有亲水性和疏水性基面,但没有夹层位置^[33],其晶体结构具有低同晶位移和较少的永久结构电荷,所以高岭土胶体相对不太稳定^[34-35]。研究表明,高岭土胶体的分散稳定性强烈依赖于体系pH的变化^[36],在碱性和极酸性下有利于分散,当pH值在3.2左右时,由于表面电学性质的转变,高岭土胶体稳定性最低^[34],离子强度及离子价态的增加降低了胶体的稳定性,而腐殖酸通过改变胶体的表面静电势能和空间效应从而增强了胶体的稳定性^[37-38],高岭土胶体的稳定性显著影响核素的迁移。然而,多孔介质中固定的高岭土胶体可以有效地阻滞污染物的运移作用^[39]。

此外,Möri等^[40]发现铜系核素即使在没有被胶体负载的情况下,也比示踪剂更快地通过裂隙进行迁移,这种较快地迁移归因于均相或非均相真胶体的形成。真胶体是放射性核素通过自身水解或配位等作用形成的,主要包含 $AnO_n(OH)_{(4-2n)} \cdot xH_2O$ (无定形am)、 $An(OH)_4$ (am)、 $AnO_2 \cdot xH_2O$ (am)以及 AnO_2 (am;水合物,hydr)^[41-42]、硅酸盐真胶体^[43]、磷酸盐真胶体^[46]等形式。Pu(IV)在水溶液中易发生歧化和水解,表现出复杂的化学行为,即使在较高的硝酸浓度下(0.5 mol/L),也能形成非常稳定的Pu(IV)真胶体^[44]。一些放射性核素还能与碳酸盐等配体配位形成放射性真胶体^[45-46]。Maher等^[47]研究了英国塞拉菲尔德后处理厂进料溶液中Pu、Am的胶体行为,发现高浓度碳酸盐下Am(III)的形态由碳酸盐配合物主导。Tran等^[46]发现富含碳酸氢盐的环境中,Ce(III)与碳酸盐沉淀可以形成真胶体,从而增强了Ce(III)在断裂的基岩中的迁移,引入腐殖酸或膨润土胶体会明显提高Ce(III)的迁移^[42]。

1.2 生物胶体与核素的共迁移

环境中普遍存在着细菌等微生物胶体,微生物的复杂活动必然改变环境的化学物理性质,从而以多种方式直接或间接地影响放射性元素的形态分布、迁移、转化和循环等生物地球化学过程。微生物形成的生物胶体影响污染物迁移是

一个复杂的过程,涉及两相(运动相和固定相)和六个体系^[48]。其中水相、溶解的污染物及运动的胶体均属于运动相,固体基质及基质捕获的污染物、胶体属于固定相。污染物既可存在于固定相中,又可以运动相的形式存在,这主要取决于体系的化学特性。胶体负载污染物迁移的过程中通常涉及六个体系:(1)运动的胶体;(2)附着在固体基质上的胶体;(3)水相中游离态存在的污染物;(4)附着在固体基质上的污染物;(5)吸附在运动胶体表面的污染物;(6)吸附在固定胶体表面的污染物。同时,胶体在饱和多孔介质中是否有利于污染物迁移还需要同时满足五个条件:(1)胶体的存在;(2)运动的胶体;(3)稳定分散的胶体;(4)污染物附着在胶体表面;(5)胶体对污染物的吸附不可逆^[49]。

环境中的细菌微生物等生物胶体往往富含羟基、羧基、胺基、磷酸基等大量的官能团,这些官能团可与放射性核素发生复杂的相互作用^[50],从而对放射性核素的迁移与归趋产生影响^[51]。微生物与放射性核素相互作用的机理主要涉及4个过程:(1)生物吸附,即微生物细胞表面对放射性核素的非代谢性摄取^[52];(2)微生物直接或间接氧化/还原放射性核素,这一过程与细胞的代谢密切相关^[53];(3)生物积累,即微生物通过代谢过程在细胞内对核素的摄取和富集^[54];(4)生物矿化,即放射性核素与微生物代谢产生的配体(如硫化物、磷酸盐、碳酸盐等)在微生物细胞表面沉淀并矿化^[55]。研究发现,微生物过程能够抑制⁹⁹Tc^m在柱中的迁移,这是由于细菌将可溶性Tc(VII)生物还原为难溶性的Tc(IV),并且细菌产生H₂和CO₂影响介质的水饱和度可能是微生物过程改变其迁移性的一种机制^[56]。除了微生物与放射性核素的相互作用直接影响放射性核素的迁移外,微生物还可通过自身代谢改变介质表面性质来实现,如通过形成覆盖介质颗粒表面的生物膜增加吸附位点的可用性^[57],或通过微生物过程引起矿物溶解或转化,这也会影响放射性核素吸附到矿物表面的能力^[58]。另外,放射性核素还能与微生物代谢产生的配体相互作用并从可溶态转化为低溶解度的沉淀,从而有效地阻滞放射性核素的迁移和环境中的生物利用度,进而影响放射性核素在环境中的归趋^[55]。研究发现,枯草芽孢杆菌能够将U(VI)矿化为磷铵铀矿 $(NH_4)(UO_2)(PO_4) \cdot$

$3\text{H}_2\text{O}^{[59]}$, 而通过单粒子电感耦合等离子体质谱表征发现在腐败希瓦氏菌固化铀的过程中, U(VI) 主要在胞外聚合物上发生非还原生物矿化^[60], 腐败希瓦氏菌能够将 U(VI) 生物矿化为纳米片状的矿物并分布在整个细胞周围, 这种纳米矿物为氢铀云母 $\text{H}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{[61]}$ 。然而, 生物矿化产生的真胶体可能在生物胶体的载带下发生二次迁移。考虑到真实环境中不同地方的胶体类型和含量不同, 放射性核素等污染物的迁移行为更复杂, 尤其是环境复合胶体在调控放射性核素的吸附与迁移特性方面的研究有限。因此, 需进一步深入研究复合胶体对放射性核素在环境介质中的滞留、分布、迁移和归趋行为的影响。

1.3 环境复合胶体与核素的共迁移

在地下环境中通常共存黏土矿物胶体、生物胶体(如细菌)等不同类型的胶体, 可能影响放射性核素等污染物的迁移行为与机制^[62]。共存胶体负载污染物迁移涉及复杂的相互作用, 如在黏土矿物胶体和细菌生物胶体共存情况下, 体系可以被概括为一个两相、十四组分的体系^[48], 其中两相分别为流动相(不同形式的污染物、不同形式的细菌和胶体)和固相(固体基质、不动的胶体、不同形式下不动的细菌及其吸附的污染物)。胶体主要以两种形式存在于体系中: (1)可移动或悬浮的胶体; (2)沉积在固体基质上的不可移动或附着的胶体。另一方面, 细菌以四种不同的形式存在: (1)悬浮在水相中的移动细菌; (2)直接附着在固体基质上不动的细菌; (3)附着在移动胶体表面的细菌; (4)附着在沉积胶体上的细菌。上述体系中的污染物有8种不同的形态, 其中有一半是可移动的。

研究^[63]表明, 高岭土颗粒显著抑制恶臭假单胞菌在球形玻璃珠中的迁移, 细菌附着在阻滞在介质上的高岭土颗粒上有助于增加细菌的沉积。Vasiliadou等^[64]的研究也观察到悬浮液中的细菌与高岭土一起附着在玻璃珠上。细菌与黏土的粘附作用包括初始阶段的粘附和由于生物作用形成生物膜而引起牢固的粘附^[65], 而初始粘附主要是一个非生物的物理化学过程, 这个过程主要通过静电作用、氢键、疏水作用等来实现^[66]。Yang等^[67]研究了石英砂柱中枯草芽孢杆菌和大肠杆菌与膨润土颗粒的迁移行为, 观察到附着在石英砂上的膨润土颗粒将导致细菌的更大沉积。与细菌

类似, 蒙脱石胶体具有较高的亲和力, 可吸附病毒并作为病毒的载体, 促进病毒在介质中的迁移^[68]。Zhang等^[69]研究了大肠杆菌噬菌体与腐殖酸(HA)或 SiO_2 胶体在饱和或非饱和介质中的迁移行为, 发现HA增强了大肠杆菌噬菌体-HA的稳定性, 促进了大肠杆菌噬菌体的迁移, 并在其迁移过程中起主导作用; 相反, SiO_2 使大肠杆菌噬菌体- SiO_2 的稳定性降低, 导致大肠杆菌噬菌体和 SiO_2 在不饱和介质中容易分离, 从而促进大肠杆菌噬菌体迁移。然而, 载带效应可以被环境因素所改变, pH和溶解有机质的降低使病毒对含水层介质和胶体的附着增强, 从而显著降低了病毒在含水层介质中的迁移^[70]。

2 影响胶体迁移的因素

近年来国内外学者主要通过柱实验与数值模拟对环境胶体在多孔介质中的迁移行为与机制进行了研究, 黏土矿物、生物胶体等环境胶体与放射性核素在多孔介质中的迁移行为受到矿物表面特性、pH、离子强度及价态、有机质等物理化学因素和微生物的影响。

2.1 物理因素的影响

影响胶体迁移的物理因素主要包括介质粒径、非均质性、表面粗糙程度等矿物表面特性和饱和度、流体流速以及温度等。一般来说, 多孔介质粒径越小, 胶体的迁移能力越弱。较小的粒径能增加介质的比表面积和沉积位点, 物理应变较强, 从而阻碍了胶体的迁移^[71]。在地下裂隙环境中由于地质和地层条件的不同, 普遍存在优先流现象^[72-73]。非均质多孔介质产生的优先流会加快膨润土胶体载带 Eu(III) 在介质中的迁移, 从而增强放射性核素在地下环境中迁移的风险^[74]。孔隙水的流速是影响胶体在介质中的对流-弥散过程的主要因素, 流速的增加, 增大了水流与介质之间的剪切力, 将沉积在介质表面的胶体再冲洗回水中, 从而促进胶体的迁移^[75]。而流体的中断会增加胶体在多孔介质上的沉积, 流体的再次流动会使胶体突然释放, 其机制可能是扩散和流体动量^[76]。当介质表面的粗糙程度较大时, 可能会弱化流体流速对胶体迁移与释放行为的影响^[77]。另外, 一些多孔介质表面含有金属矿物以及生物膜等, 这些物质的存在会改变介质表面电荷以及粗糙程度等, 从而影响胶体的吸附和迁移过程。

比如,生物膜涂层石英砂相比干净石英砂可以阻滞更多的胶体,其关键原因是生物膜可以增强介质表面的粗糙度,缩短流动路径^[78]。研究发现,在铁包覆石英砂中伊利石胶体对Eu(III)迁移促进作用减弱^[31],在铁包覆石英砂中细菌的迁移受到抑制^[79],这可能与包覆石英砂的含量有一定的关系。介质的含水率在胶体的迁移中起到的作用也不可忽略,胶体在饱和介质中的迁移能力往往大于其在非饱和介质中的迁移能力,本质上是胶体与气相、液相以及固相之间存在更复杂的相互作用^[80-81]。比如,增加介质含水率有利于大肠杆菌噬菌体的迁移,在非饱和的条件下大肠杆菌噬菌体主要沉积在固-液界面而不是气-液界面,并且其沉积量受到水分含量和水化学条件的强烈影响^[82]。温度也可以影响胶体在多孔介质中的迁移。地下水的实际温度约为10℃^[83],并且随季节的变化而变化^[84]。因此,室温下得到的迁移规律对胶体在地下水环境中的迁移可能并不是有效的。目前,普遍认为高温是不利于胶体迁移的因素,这是由于温度的升高会削弱胶体颗粒之间的相互作用能,随机的布朗运动和碰撞频率的升高可能是导致胶体颗粒快速聚集和沉降的主要原因^[27]。对于微生物等形成的生物胶体而言,温度不仅影响了微生物的活性,还影响了微生物的表面亲疏水性、生长状态等。Kim等^[85]发现在CaCl₂溶液中大肠杆菌的迁移对温度不敏感。然而,有研究^[77]发现随着温度从4℃升高到25℃,氯酚草螺菌FA1的负电荷减少,细菌的迁移减弱。由于微生物种类及反应体系的理化特性的差异导致了温度对微生物迁移行为影响的不一致,温度对环境胶体的迁移行为还需要进一步研究和探索。

2.2 化学因素的影响

一般地,pH、离子强度和价态、有机质等水化学因素均会显著影响胶体和核素的迁移行为。胶体的Zeta电位与胶体的零电荷点(pH_{PZC})密切相关,如高岭土胶体的pH_{PZC}为3.2,它的分散稳定性强烈依赖于胶体体系pH的变化^[34]。当pH低于pH_{PZC}时,胶体的Zeta电位为正值;而pH高于pH_{PZC}时则为负值;当pH接近pH_{PZC}时,胶体的Zeta电位趋近于零。胶体的Zeta电位的绝对值越大,胶体之间的静电排斥力越强,其稳定性更高,反之则不能提供足够的静电排斥力来抑制胶体的团聚^[27]。靠近pH_{PZC}的pH会导致胶体团聚,

而远离pH_{PZC}的pH使胶体的稳定性增强,从而促进了胶体在多孔介质中的迁移^[34]。在10 mmol/L硝酸钠溶液中,纳米二氧化钛的pH_{PZC}约为6.5,其零电荷点对纳米二氧化钛的迁移具有重要的影响^[86]。

地下环境中水的组成丰富且复杂多变,地下水的离子强度及其组成也是控制胶体在多孔介质中迁移的重要因素。根据DLVO理论(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek theory),离子强度增加会压缩电双层的厚度,这使胶体与多孔介质之间的静电排斥降低,降低了体系的稳定性^[27,29,33],从而促进胶体在多孔介质中的沉积。二价离子比单价离子中和胶体与多孔介质表面电荷的能力更强,二价离子会进一步减小胶体与介质之间的静电排斥,进一步压缩胶体的双电层,导致体系的斥力势能进一步降低,促进胶体在多孔介质上的沉积^[29,33]。高价态的离子更容易使胶体和介质表面之间形成桥梁,这种桥架作用促进了胶体在介质表面的吸附^[84,87]。因此,体系的离子强度与离子价态的变化对胶体迁移与释放行为的影响同样不可忽视。

此外,地下环境中广泛存在大量的可溶解性有机物,它们通常带负电荷、具有较大的比表面积和高活性官能团,可通过改变胶体与介质表面电荷、竞争介质表面吸附位点、产生空间位阻等方式影响胶体在多孔介质中的迁移行为^[88-90]。腐殖酸作为有机质的主要成分,其可与其它环境胶体发生相互作用形成环境复合胶体进而显著影响其迁移行为。Xu等^[26]通过研究腐殖酸对膨润土胶体在饱和多孔介质中的迁移行为与机制发现,腐殖酸增强了胶体的静电排斥力和空间位阻效应,大大提高了胶体的分散稳定性,从而促进了Eu(III)的迁移。Wei等^[29]研究发现,腐殖酸可显著增强伊利石胶体的稳定性,且与腐殖酸的浓度呈线性相关。赵康等^[38]研究了腐殖酸存在时高岭土胶体对铀迁移行为的影响,发现腐殖酸增加了高岭土胶体对铀的吸附,促进了高岭土胶体协同铀在多孔介质中的迁移能力,使铀在实际土壤和地下水环境中比预期具有更强的迁移能力。Yang等^[91]研究发现,腐殖酸可通过竞争介质表面吸附位点来促进细菌的迁移,且这种促进作用受腐殖酸的浓度影响较为显著,究其原因可能是由于随着腐殖酸浓度的增加,细菌在环境介质

上的粘附性降低^[92]。

2.3 微生物的影响

影响胶体迁移的微生物因素主要包括微生物大小、形状、生长状态、表面电荷、表面大分子组成、鞭毛有无、趋化性等。大多数微生物在自然环境中通常带负电荷,其表面电荷不仅受到 pH、温度、离子强度及微生物类型等多种物理化学条件的影响^[69],还受到微生物生理状态的影响,这对生物胶体及其污染物在多孔介质中的迁移行为起着重要的作用。细菌细胞表面的大分子和结构包括胞外聚合物、脂多糖和鞭毛,这些表面大分子物质或结构决定了细胞的表面性质(表面电荷和疏水性等),从而影响细菌在多孔介质中的吸附和迁移^[93]。比如,脂多糖的羟基与水分子形成氢键能与矿物表面结合,增强了细菌的吸附,进而增加了细菌的沉积^[94]。细菌表面的胞外聚合物在细胞表面的粘附特性和聚集物的形成中也起着重要的作用^[95],胞外聚合物的存在增加了细菌细胞与多孔介质的碰撞和细胞对多孔介质的粘附,导致细菌的迁移受到抑制^[96]。细菌的鞭毛是一种复杂的螺旋丝状细菌细胞器,负责细菌的运动^[97],其数量及特性对细菌在多孔介质中的迁移同样有着重要的影响^[98],鞭毛的存在使大肠杆菌更容易不可逆地附着在多孔介质中,并且具有更强的粘附力,粘性鞭毛可以进一步增强细菌在介质表面的沉积^[99]。Najafi 等^[98]根据实验观察和数值模拟发现,鞭毛较少的枯草芽孢杆菌的迁移距离更长,传播速率更快。此外,具有疏水表面的细菌能更有效地粘附在多孔介质表面^[100],而亲水细菌更容易聚集^[101]。但也有研究指出细菌的疏水性与细菌在多孔介质中的迁移行为无关^[102]。目前,关于微生物的表面结构或大分子对微生物迁移影响机制研究还比较有限,需要进一步深入研究。不同类型的微生物的大小及形状均存在差异,微生物细胞的形状有杆状、球状、椭圆状、丝状、纺锤体等。球形或水动力学直径较小的细胞更容易迁移,而长的杆状细胞更容易阻滞在多孔介质中^[103],粒径更小的孢子比成熟期的细胞迁移更快^[104],这种现象可能是由于多孔介质与大尺寸或长形状的细菌细胞之间的高碰撞概率^[105],以及细胞与介质平均粒径之间存在的高的应变潜力所致。微生物本身是具有活性的,其生长阶段、活性以及饥饿状态等均会影响微生物的

性质,从而影响其在多孔介质中的迁移行为。饥饿细胞比营养细胞具有更高的迁移率^[106],比如氮饥饿条件下细菌表面亲疏水性显著降低,附着能力下降,而碳饥饿条件下细菌的表面疏水性基本保持不变^[107]。由于细胞表面特征的变化,非活性细胞比活性细胞的迁移更强^[108]。另外,微生物的浓度是随其繁殖和死亡的过程变化的,其迁移行为也会发生改变,增加微生物细胞的浓度有利于微生物的迁移^[109]。微生物通常会主动利用自身的特性趋向有利环境(或躲避有害环境),这种本能简称为趋化性。研究表明,微生物的趋化性影响其迁移行为,微生物能够感知和响应它们周围环境中的化学梯度并做出反应,趋向有较高营养物的区域而远离有毒物质的地方^[110-111]。因此,微生物的趋化性不仅影响了其在污染物区域内的迁移行为,同时还影响了生物胶体载带污染物的迁移行为。

3 胶体迁移机制

胶体在多孔介质中的迁移过程实际上是胶体随水流在空隙中的运移过程。在运移过程中胶体会发生团聚、沉积和释放,这些过程受多种机制共同调控。研究发现,胶体在多孔介质中的迁移主要由运动的胶体粒子及收集器表面的物理和物理化学反应来调控,主要包括对流-扩散、吸附-解吸、团聚、阻塞和熟化沉积等(图 2)^[23, 112-113]。

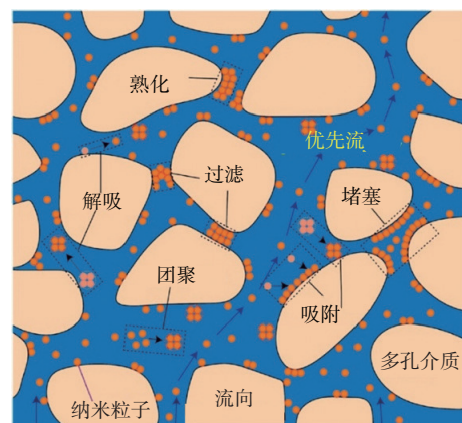


图 2 胶体在多孔介质中的迁移机制^[113]

Fig. 2 Primary mechanisms of colloids transport in porous media^[113]

3.1 对流-扩散

在地下水流动的水力驱动下,胶体的对流-扩散机制已被认为与放射性核素等溶质大致相

同^[113-114]。悬浮在水中的胶体在随孔隙水运动时会发生对流,受水力梯度、孔隙度和渗透率等影响。对流是指胶体沿着流体的流线轨迹进行的运动,且在这种运动模式下,胶体在孔隙水内移动的速度剖面几乎呈抛物线分布^[115]。更快的流线运动发生在孔隙喉部的中心,而较慢的流线运动发生在气-水界面或固-液界面^[116]。流体动力分散包括扩散和机械分散。由于土壤颗粒和孔隙结构的非均质性,流场往往具有复杂的孔隙网络,水流方向和速度在孔隙尺度上发生变化,导致颗粒纵向和横截面混合(机械分散)。此外,流场具有不均一性,胶体在通过多孔介质时发生扭转,对流过程也会发生扩散。扩散是胶体通过布朗运动从浓度高的区域向浓度低的区域移动的过程^[117]。粒径较小的胶体更易沿流线运动至滞留区,在滞留区发生沉积,对于较大的胶体而言扩散阻塞通常占主导地位。

3.2 吸附-解吸

吸附-解吸是胶体与固液界面之间非常重要的相互作用。吸附可分为可逆和不可逆吸附,可逆吸附是一种胶体与介质间相对较弱的相互作用,主要受范德华力和氢键等控制;不可逆吸附是一种涉及大量能量的永久性相互作用,主要由静电作用、疏水作用等控制。当局部物理和化学相互作用(如范德华力、化学吸附)强大到足以跨越能量势垒时,就会发生这种情况。研究表明,胶体和介质的表面特性(如介质表面粗糙度)以及溶液化学性质(pH和离子强度)可能会对介质表面的胶体吸附产生很大影响^[118]。当溶液pH降低时,胶体和介质表面的负电荷均会减少。当离子强度增加,由于扩散电双层的压缩和扩散层电荷的减少,排斥能垒也会降低^[112,119]。这两种情况均有利于胶体附着。当胶体在介质中迁移时,已吸附的胶体由于颗粒与颗粒之间的排斥作用,可能会大大延缓胶体的进一步吸附。然而,由于胶体的吸附作用,特别是矿物质和有机物的沉积,介质表面很可能会形成涂层,已吸附的胶体还可能影响胶体的进一步吸附^[120]。此外,当胶体与介质表面的DLVO相互作用能处于二次能最小值,其沉积是可逆的^[121]。多孔介质中沉积的胶体易受化学或物理扰动导致胶体颗粒解吸,溶液化学条件和流体动力是影响胶体解吸的主要因素。分离力与吸附力之间的力矩平衡在微观上决定

了胶体颗粒是否发生解吸以及解吸过程的大小^[122]。溶液pH的增加和离子强度的降低会导致沉积颗粒与介质之间的能量势垒增加,另外增加流体速度会增加对附着胶体的流体剪切力以及分离力的扭矩,这两种情况均有利于胶体解吸^[119]。

3.3 团聚

团聚是指胶体形成不同大小的团簇的过程,包括两种类型,一是同质团聚,即同类胶体颗粒之间的团聚^[123];二是异质团聚,即不同的成分或胶体之间通过化学键、氢键、桥架以及静电相互作用导致的团聚,它是环境中更常见的现象^[124]。此外,腐殖酸以及表面活性剂的存在也可能增加或降低环境中胶体的团聚速率^[26,29,34]。胶体的团聚主要是由于范德华力和反离子电双层的形成,还有其他一些显著影响胶体团聚的相互作用包括磁性和疏水性以及水合力^[125]。胶体的团聚通常会降低胶体颗粒的化学反应性和生物可利用性浓度,并随着时间的增加而增加聚集尺寸,也增加了胶体的沉降速率以及与固体表面的碰撞速率。对于与表面碰撞的胶体粒子来说,团聚体尺寸的增大会增加DLVO相互作用能二次最小值的大小,从而提高附着率。另外值得一提的是,在流出液中观察到时间或孔体积不影响胶体粒径的大小,这种情况不应作为无团聚的证据,因为团聚往往会使较大粒径的胶体沉积在多孔介质中,而较小的未团聚的胶体颗粒则更容易迁移出多孔介质。

3.4 孔隙堵塞

孔隙堵塞是指多孔介质的部分孔隙由于过小而不能使胶体通过的现象。研究^[16-17]发现,胶体颗粒的直径与多孔介质的颗粒直径的比值小于0.0017时会发生显著孔隙堵塞。在颗粒浓度高的情况下,可能是许多颗粒同时到达孔口导致“堵塞”和“拱起”,并最终使得过滤表面“堵塞”。通常应变又进一步细分为楔入和桥接两种机制。楔入是粒子在不受粒子干扰的情况下在两个边界面上被捕获,而桥接是粒子在孔隙收缩处同时到达和聚集。自然条件下,由于多孔介质颗粒的大小和形状不规则且介质的孔隙尺寸范围较大,介质颗粒的表面粗糙度不一致,其物理化学因素以及流动流体力学因素共同影响胶体在多孔介质中的形变孔隙阻塞效应。Auset等^[126]通过光学显微镜证明当胶体进入多孔介质时,应变

主要发生在前一或两个孔喉处,并且应变不受流速的影响。Tufenkji等^[127]也发现,应变会随着表面粗糙度的增加而增加。但是对孔隙和胶体复杂的大小和形状分布的过度简化可能导致实验数据与数值模拟和几何计算之间存在差异^[128],因此在进行分析时应考虑这一事实。

3.5 胶体沉积

胶体的沉积主要包括阻塞型沉积和熟化型沉积,其中阻塞型沉积是指当胶体沉积于介质表面时会减少其它胶体粒子的附着面积,而熟化型沉积是指已经沉积于介质表面的胶体作为额外的收集器,为多孔介质中移动的胶体提供沉积位点,它通常发生于胶体粒子之间,比胶体和介质表面的反应强。阻塞型沉积速率随时间而逐渐降低,而熟化型沉积则与之相反,即穿透曲线平台迅速升高后急剧下降。在第一种情况下,即粒子-表面粘附亲和力高于粒子-粒子粘附亲和力,主要的迁移机制是物理化学过滤(由动力学或平衡吸附/解吸模型描述)、阻塞(由Langmuir函数描述),可能还有物理保留,即应变(用深度相关函数描述),这种机制可以产生上升的穿透曲线平台^[112];第二种情况是粒子-粒子的附着趋势占主导地位。此时,虽然物理化学过滤仍可进行,但主要是熟化、团聚及其随后的滞留,这可能会导致穿透曲线平台下降^[112]。这也表明,如果实验条件将迁移行为从阻塞转变为熟化,那么由于熟化导致大量的胶体滞留,使得胶体和污染物的迁移在一定程度上得到缓解。然而,胶体团聚并不一定会产生熟化效应。因此,在这种情况下,即使在流动相中有显著的胶体团聚,也可能不会出现熟化的情况。需要说明的是,阻塞和熟化是两种相互排斥的现象,即当物理化学条件有利于一种时,另一种不应该发生。然而,由于实际的多孔介质存在空间异质性,它们仍然可以在连续域内同时发生^[129]。

4 胶体迁移的研究方法与手段

胶体负载污染物迁移主要涉及污染物的对流和扩散及污染物在固相基质上的吸附、解吸等过程,研究胶体和污染物的共迁移行为不仅可弄清胶体的迁移行为,也能阐释胶体与污染物的相互作用机理^[130]。实验室条件下研究胶体和核素相互作用的实验方法主要有团聚动力学实验、静态

吸附批次实验、柱迁移实验等(图3)。胶体的团聚动力学可借助动态光散射技术来实现。Xu等^[123]采用动态光散射研究了不同的溶液化学条件对膨润土胶体团聚的影响,通过膨润土胶体团聚过程的附着效率、临界聚沉浓度评判胶体的稳定性。研究发现,当阳离子浓度增加时,胶体团聚明显,在胶体团聚过程中 Ca^{2+} 比 Na^{+} 的影响更显著,其临界聚沉浓度分别为0.32 mmol/L和3.6 mmol/L。Wei等^[29]进一步研究发现,胶体的临界聚沉浓度随 r/Z^3 值的增加呈指数级增加。Sun等^[34]也采用动态光散射研究了高岭土胶体的稳定性,研究发现腐殖酸的存在能进一步提高胶体的稳定性。静态吸附批次实验是研究放射性核素在胶体上的吸附-解吸的有效方法,通常采用吸附等温线及其相关模型来研究固-液体系统中吸附剂的吸附能力,采用吸附动力学研究吸附平衡时间、吸附速率等。比如,Xu等^[131]探究了膨润土胶体对核素的吸附作用和机理,发现环境化学条件显著影响膨润土胶体对核素的吸附,胶体能够作为核素的潜在携带者和迁移载体。实验室柱实验可以获得胶体迁移和沉积的规律,进而预测放射性核素迁移的潜在风险。通过膨润土胶体和核素在石英砂柱实验的共迁移与释放行为的研究^[26],发现增加溶液的离子强度,膨润土胶体的稳定性降低,从而抑制了胶体的迁移,而腐殖酸增强了胶体的静电排斥和空间位阻效应,促进了胶体的迁移,并且腐殖酸和膨润土胶体对核素的迁移表现出协同效应,通过形成三元复合物发生共迁移^[17]。此外,在磷酸盐的存在下,体系中也能形成另一种三元复合物,使体系的稳定性增强,从而促进了核素的迁移^[16]。

量化胶体与放射性核素的相互作用的分析技术通常依赖于胶体独特的物理化学性质,不同的相互作用模式可能需要借助各种先进的表征手段和理论模型及相关计算(图3)^[132-135]。研究胶体与污染物的相互作用的表征手段主要有显微技术、光谱方法等。常用的表征分析技术有扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等显微技术以及傅里叶变换红外光谱(FTIR)、时间分辨荧光光谱(TRLFS)等光谱方法。比如,Xu等^[26]通过FTIR确定了腐殖酸可能粘附在了膨润土胶体上,再通过SEM表征印证了这种推测。Tang等^[16]还通过SEM表征证实了磷酸盐存在下核素主要

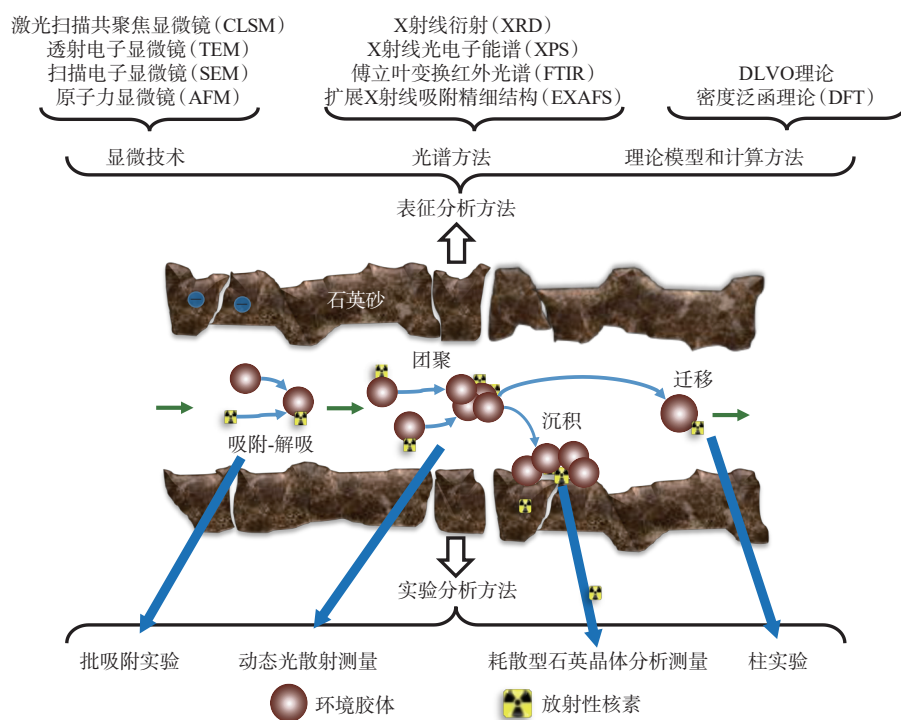


图3 研究胶体与核素相互作用的实验方法、表征手段和理论计算方法

Fig. 3 Experimental methods, characterization methods, and theoretical calculation methods for studying interaction between colloids and radionuclides

阻滞在了石英砂柱入口,并且通过TEM以及TRLFS证明了 EuPO_4 真胶体的存在是影响 $\text{Eu}(\text{III})$ 迁移的重要因素。Wei等^[32]也通过TEM和TRLFS光谱表征证实铀迁移的增强归因于磷酸盐对伊利石胶体稳定性的增强、伊利石胶体对磷酸铀酰真胶体的载带效应,以及抑制磷酸铀酰真胶体碰撞凝聚的屏蔽效应。与实验分析方法和光谱表征方法不同,DLVO理论可以用来定性描述胶体的稳定性特征。它能给出胶体体系相互作用的总势能,包括范德华力和静电排斥力。然而由于真实环境中绝大多数胶体的表面往往是粗糙、几何形状是不规则的异质性结构,使得DLVO定性描述的结果会产生较大的偏差^[29]。此外,通过密度泛函理论(DFT)可计算电子密度和原子电荷的变化,进而分析共存的阳离子与胶体粒子之间的相互作用^[26, 136-137]。Xu等^[26]通过DFT计算发现随着离子电荷的增加,蒙脱石与阳离子之间的电子转移的趋势更加明显,表明离子电荷的增加促进了胶体颗粒的团聚。

5 结论与展望

环境中生物复合胶体的表面结构复杂、特殊

且自身具有活性等生物特征使其迁移规律表现出较大的差异,其迁移行为与机制的调控是物理、地球化学和生物过程共同作用的结果。尽管已认识到生物胶体的存在会影响放射性核素的吸附模式和迁移规律,但复杂多变的天然环境中微生物自然新陈代谢衰老直至死亡,甚至还能在死亡腐败后形成了微生物腐败物,这些微生物的产物对放射性核素的迁移与转化起到了不可忽视的作用,所以探究环境介质中微生物活性及其腐败物与放射性核素之间的相互作用和微观机制至关重要。目前对黏土矿物-生物复合胶体影响放射性核素迁移行为与机理的相关研究和报道仍较为零散,尚未形成系统一致的认识。本文对黏土矿物-生物复合胶体影响放射性核素迁移行为的因素和相关机理的研究进展进行了综述,提出了一些初步的认识。本文所讨论的相关研究主要集中在实验室尺度范围内,没有涉及真实试验场地等复杂环境的影响。真实天然环境中不仅存在种类繁多的黏土矿物和细菌等生物胶体,还存在着大量的碳酸根、磷酸根、硫酸根以及硅酸根等复杂体系离子的协同与拮抗作用,这些均会使放射性污染物的归趋发生变化,对核环境安全造成潜在威胁。因此,后续的研究中需针对

“地面-包气带-介质-地下水”体系关注多种不同组成及比例的环境胶体与放射性核素的相互作用及迁移行为与环境归趋。

参考文献:

- [1] Salvatores M, Palmiotti G. Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: achievements and challenges[J]. *Prog Part Nucl Phys*, 2011, 66(1): 144-166.
- [2] 唐振平,杜聪,李南,等.高放废物地质处置中核素迁移研究进展[J].*原子能科学技术*,2024,58(8):1704-1715.
- [3] 陈超,杨松,朱君,等.⁹⁰Sr和²⁴¹Am在非饱和粉质黏土中迁移规律的对比[J].*核化学与放射化学*,2024,46(3):264-270.
- [4] 王瑞青,陈超,谢添,等.⁹⁰Sr在微风化二长花岗岩中迁移实验及模拟研究[J].*核化学与放射化学*,2024,46(3):258-263.
- [5] 杨耘博,王威,王赞,等.天然土壤胶体对U(VI)迁移的影响[J].*核化学与放射化学*,2019,41(4):391-398.
- [6] 段先哲,王灿州,唐振平,等.高放废物地质处置安全评价研究[J].*南华大学学报(自然科学版)*,2020,34(2):42-49.
- [7] Zhang X, Ma F, Dai Z, et al. Radionuclide transport in multi-scale fractured rocks: a review[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127550.
- [8] 萧黎黎,王芝芬,花榕,等.放射性核素在地质材料中的迁移研究进展[J].*环境科学与技术*,2019,42(4):53-60.
- [9] 刘媛媛,魏强林,高柏,等.放射性核素在不同介质中的迁移规律研究现状及进展[J].*有色金属(冶炼部分)*,2018(6):76-82.
- [10] Tran E, Zavrín M, Kersting A B, et al. Colloid-facilitated transport of ²³⁸Pu, ²³³U and ¹³⁷Cs through fractured chalk: laboratory experiments, modelling, and implications for nuclear waste disposal[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 757: 143818.
- [11] 杜宜春,梁志卿.多孔介质中纳米颗粒及其携带重金属污染物迁移研究进展[J].*河南科技*,2019,38(32):133-136.
- [12] Kersting A B, Efurú D W, Finnegan D L, et al. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site[J]. *Nature*, 1999, 397: 56-59.
- [13] Gerber E, Romanchuk A Y, Pidchenko I, et al. The missing pieces of the PuO₂ nanoparticle puzzle[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(35): 18039-18048.
- [14] Shiryayev A A, Vlasova I E, Yapaskurt V O, et al. Forensic study of early stages of the chernobyl accident: story of three hot particles[J]. *J Nucl Mater*, 2018, 511: 83-90.
- [15] Romanchuk A Y, Vlasova I E, Kalmykov S N. Speciation of uranium and plutonium from nuclear legacy sites to the environment: a mini review[J]. *Front Chem*, 2020, 8: 630.
- [16] Tang Q, Xu Z, Tan Q, et al. Insight into impact of phosphate on the cotransport and corelease of Eu(III) with bentonite colloids in saturated quartz columns[J]. *J Hazard Mater*, 2024, 461: 132572.
- [17] Xu Z, Pan D, Tang Q, et al. Co-transport and co-release of Eu(III) with bentonite colloids in saturated porous sand columns: controlling factors and governing mechanisms[J]. *Environ Pollut*, 2022, 298: 118842.
- [18] Yang J, Zhang Z, Chen Z, et al. Co-transport of U(VI) and gibbsite colloid in saturated granite particle column: role of pH, U(VI) concentration and humic acid[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 688: 450-461.
- [19] Tan L, Tan X, Mei H, et al. Coagulation behavior of humic acid in aqueous solutions containing Cs⁺, Sr²⁺ and Eu³⁺: DLS, EEM and MD simulations[J]. *Environ Pollut*, 2018, 236: 835-843.
- [20] Lead J R, Wilkinson K J. Aquatic colloids and nanoparticles: current knowledge and future trends[J]. *Environ Chem*, 2006, 3(3): 159.
- [21] Bots P, Morris K, Hibberd R, et al. Formation of stable uranium(VI) colloidal nanoparticles in conditions relevant to radioactive waste disposal[J]. *Langmuir*, 2014, 30(48): 14396-14405.
- [22] Bouby M, Kraft S, Kuschel S, et al. Erosion dynamics of compacted raw or homoionic MX80 bentonite in a low ionic strength synthetic water under quasi-stagnant flow conditions[J]. *Appl Clay Sci*, 2020, 198: 105797.
- [23] 陈永贵,蔡叶青,叶为民,等.处置库膨润土胶体吸附迁移性及核素共同迁移特性研究进展[J].*岩土工程学报*,2021, 43(12):2149-2158.
- [24] 蔡叶青,陈永贵,叶为民,等.处置库近场膨润土胶体产生及稳定性研究进展[J].*岩土工程学报*,2020,42(11):1996-2005.
- [25] 王凯峰,林志茂,杨颀维,等.高庙子膨润土胶体的基本性质[J].*核化学与放射化学*,2018,40(3):189-195.
- [26] Xu Z, Niu Z, Pan D, et al. Mechanisms of bentonite colloid aggregation, retention, and release in saturated porous media: role of counter ions and humic acid[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 793: 148545.
- [27] Xu Z, Sun Y, Niu Z, et al. Kinetic determination of sedimentation for GMZ bentonite colloids in aqueous solution: effect of pH, temperature and electrolyte concentration[J]. *Appl Clay Sci*, 2020, 184: 105393.
- [28] Kolomá K, Červinka R, Hanusová I. ¹³⁷Cs transport in crushed granitic rock: the effect of bentonite colloids[J].

- [Appl Geochem](#), 2018, 96: 55-61.
- [29] Wei X, Pan D, Xu Z, et al. Colloidal stability and correlated migration of illite in the aquatic environment: the roles of pH, temperature, multiple cations and humic acid[J]. [Sci Total Environ](#), 2021, 768: 144174.
- [30] Fuller A J, Shaw S, Ward M B, et al. Caesium incorporation and retention in illite interlayers[J]. [Appl Clay Sci](#), 2015, 108: 128-134.
- [31] Wei X, Pan D, Tan Q, et al. Surface charge property governing co-transport of illite colloids and Eu(III) in saturated porous media[J]. [Chin Chem Lett](#), 2023, 34(11): 108275.
- [32] Wei X, Shi X, Yang M, et al. Phosphate and illite colloid pose a synergistic risk of enhanced uranium transport in groundwater: a challenge for phosphate immobilization remediation of uranium contaminated environmental water[J]. [Water Res](#), 2024, 255: 121514.
- [33] Lee M H, Jung E C, Song K, et al. The influence of humic acid on the pH-dependent sorption of americium(III) onto kaolinite[J]. [J Radioanal Nucl Chem](#), 2011, 287(2): 639-645.
- [34] Sun Y, Pan D, Wei X, et al. Insight into the stability and correlated transport of kaolinite colloid: effect of pH, electrolytes and humic substances[J]. [Environ Pollut](#), 2020, 266: 115189.
- [35] Liu Y, Alessi D S, Flynn S L, et al. Acid-base properties of kaolinite, montmorillonite and illite at marine ionic strength[J]. [Chem Geol](#), 2018, 483: 191-200.
- [36] 孙慧敏, 殷宪强, 王益权. pH 对粘土矿物胶体在饱和多孔介质中运移的影响[J]. [环境科学学报](#), 2012, 32(2): 419-424.
- [37] Yan C, Li Y, Sharma P, et al. Influence of dissolved organic matter, kaolinite, and iron oxides on aggregation and transport of biochar colloids in aqueous and soil environments[J]. [Chemosphere](#), 2022, 306: 135555.
- [38] 赵康, 陈冲, 商建英. 腐殖酸-高岭石胶体对铀(VI)在饱和和多孔介质中迁移过程的影响[J]. [水土保持学报](#), 2018, 32(6): 286-293.
- [39] Won J, Burns S E. Role of immobile kaolinite colloids in the transport of heavy metals[J]. [Environ Sci Technol](#), 2018, 52(5): 2735-2741.
- [40] Möri A, Alexander W R, Geckeis H, et al. The colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site: influence of bentonite colloids on radionuclide migration in a fractured rock[J]. [Colloid Surf A](#), 2003, 217(1-3): 33-47.
- [41] Altmaier M, Gaona X, Fanghänel T. Recent advances in aqueous actinide chemistry and thermodynamics[J]. [Chem Rev](#), 2013, 113(2): 901-943.
- [42] Zhai B, Tian Q, Li N, et al. SAXS study of the formation and structure of polynuclear thorium(IV) colloids and thorium dioxide nanoparticles[J]. [J Synchrotron Radiat](#), 2022, 29(2): 281-287.
- [43] Zhang D, Wang Y, Heng J, et al. Stability of Eu(III)-silicate colloids: effect of Eu content, pH, electrolyte and fulvic acid[J]. [J Hazard Mater](#), 2022, 438: 129363.
- [44] Micheau C, Virot M, Dourdain S, et al. Relevance of formation conditions to the size, morphology and local structure of intrinsic plutonium colloids[J]. [Environ Sci Nano](#), 2020, 7(8): 2252-2266.
- [45] Tran E, Klein Ben-David O, Teutch N, et al. Influence of heteroaggregation processes between intrinsic colloids and carrier colloids on cerium(III) mobility through fractured carbonate rocks[J]. [Water Res](#), 2016, 100: 88-97.
- [46] Tran E L, Klein-Ben David O, Teutsch N, et al. Influence of intrinsic colloid formation on migration of cerium through fractured carbonate rock[J]. [Environ Sci Technol](#), 2015, 49(22): 13275-13282.
- [47] Maher Z, Ivanov P, O'Brien L, et al. Americium and plutonium association with magnesium hydroxide colloids in alkaline nuclear industry process environments[J]. [J Nucl Mater](#), 2016, 468: 84-96.
- [48] Bekhit H M, El-Kordy M A, Hassan A E. Contaminant transport in groundwater in the presence of colloids and bacteria: model development and verification[J]. [J Contam Hydrol](#), 2009, 108(3-4): 152-167.
- [49] Zänker H, Hennig C. Colloid-borne forms of tetravalent actinides: a brief review[J]. [J Contam Hydrol](#), 2014, 157: 87-105.
- [50] Ruiz-Fresneda M A, Lopez-Fernandez M, Martinez-Moreno M F, et al. Molecular binding of Eu^{III}/Cm^{III} by *Stenotrophomonas bentonitica* and its impact on the safety of future geodisposal of radioactive waste[J]. [Environ Sci Technol](#), 2020, 54(23): 15180-15190.
- [51] Fukunaga S, Miyasaka I, Ishii K, et al. Column experiment for assessing microbial behavior around radioactive waste repositories, including migration of potentially radionuclide-accumulating bacteria[J]. [Appl Geochem](#), 2016, 71: 99-109.
- [52] Hufton J, Harding J, Smith T, et al. The importance of the bacterial cell wall in uranium(VI) biosorption[J]. [Phys Chem Chem Phys](#), 2021, 23(2): 1566-1576.

- [53] Zhou X, Kang F, Qu X, et al. Role of extracellular polymeric substances in microbial reduction of arsenate to arsenite by *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(10): 6185-6193.
- [54] Song W, Wang X, Sun Y, et al. Bioaccumulation and transformation of U(VI) by sporangiospores of *Mucor circinelloides*[J]. *Chem Eng J*, 2019, 362: 81-88.
- [55] Zhang D, Chen X, Larson S L, et al. Uranium biomineralization with phosphate-biogeochemical process and its application[J]. *ACS Earth Space Chem*, 2020, 4(12): 2205-2214.
- [56] Smith S L, Boothman C, Williams H A, et al. Microbial impacts on ^{99m}Tc migration through sandstone under highly alkaline conditions relevant to radioactive waste disposal[J]. *Sci Total Environ*, 2017, 575: 485-495.
- [57] Ruiz-Fresneda M A, Martinez-Moreno M F, Povedano-Priego C, et al. Impact of microbial processes on the safety of deep geological repositories for radioactive waste[J]. *Front Microbiol*, 2023, 14: 1134078.
- [58] Joo H, Kwon T, Dai S. Clay-bacteria interaction: effect of bacterial cell density on sedimentation behavior and fabric map of kaolinite clay[J]. *Appl Clay Sci*, 2023, 241: 106973.
- [59] Song J, Han B, Song H, et al. Nonreductive biomineralization of uranium by *Bacillus subtilis* ATCC-6633 under aerobic conditions[J]. *J Environ Radioact*, 2019, 208: 106027.
- [60] Huang F Y, Zhang H L, Wang Y P, et al. Uranium speciation and distribution in *Shewanella putrefaciens* and anaerobic granular sludge in the uranium immobilization process[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2020, 326(1): 393-405.
- [61] Nie X, Lin Q, Dong F, et al. Surface biomineralization of uranium onto *Shewanella putrefaciens* with or without extracellular polymeric substances[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2022, 241: 113719.
- [62] 董海良, 曾强, 刘邓, 等. 黏土矿物-微生物相互作用机理以及在环境领域中的应用[J]. *地学前缘*, 2024, 31(1): 467-485.
- [63] Vasiliadou I A, Papoulis D, Chrysikopoulos C V, et al. Attachment of *Pseudomonas putida* onto differently structured kaolinite minerals: a combined ATR-FTIR and ¹H NMR study[J]. *Colloid Surf B*, 2011, 84(2): 354-359.
- [64] Vasiliadou I A, Chrysikopoulos C V. Cotransport of *Pseudomonas putida* and kaolinite particles through water-saturated columns packed with glass beads[J]. *Water Resour Res*, 2011, 47(2): W02543.
- [65] Chandrababha M N, Natarajan K A. Microbially induced mineral beneficiation[J]. *Miner Process Extr Metall Rev*, 2009, 31(1): 1-29.
- [66] Yong S N, Lim S, Ho C L, et al. Mechanisms of microbial-based iron reduction of clay minerals: current understanding and latest developments[J]. *Appl Clay Sci*, 2022, 228: 106653.
- [67] Yang H, Tong M, Kim H. Influence of bentonite particles on representative gram negative and gram positive bacterial deposition in porous media[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(21): 11627-11634.
- [68] Syngouna V I, Chrysikopoulos C V. Experimental investigation of virus and clay particles cotransport in partially saturated columns packed with glass beads[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 440: 140-150.
- [69] Zhang W, Li S, Zhao K, et al. *E coli* phage transport in porous media: response to colloid types and water saturation[J]. *Sci Total Environ*, 2024, 906: 167635.
- [70] Syngouna V I, Chrysikopoulos C V, Kokkinos P, et al. Cotransport of human adenoviruses with clay colloids and TiO₂ nanoparticles in saturated porous media: effect of flow velocity[J]. *Sci Total Environ*, 2017, 598: 160-167.
- [71] Lv X, Gao B, Sun Y, et al. Effects of grain size and structural heterogeneity on the transport and retention of nano-TiO₂ in saturated porous media[J]. *Sci Total Environ*, 2016, 563: 987-995.
- [72] Sheng F, Liu H, Wang K, et al. Investigation into preferential flow in natural unsaturated soils with field multiple-tracer infiltration experiments and the active region model[J]. *J Hydrol*, 2014, 508: 137-146.
- [73] Zhang W, Yuan S. Characterizing preferential flow in landfilled municipal solid waste[J]. *Waste Manage*, 2019, 84: 20-28.
- [74] Xu Z, Tang Q, Pan D, et al. Co transport of bentonite colloids and Eu(III) transport in saturated heterogeneous porous media[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2023, 332(4): 1125-1133.
- [75] Kim C, Pennell K D, Fortner J D. Delineating the relationship between nanoparticle attachment efficiency and fluid flow velocity[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(21): 13992-13999.
- [76] Ning Z, Li R, Lian H, et al. Effects of flow-interruption on the bacteria transport behavior in porous media[J]. *J Hydrol*, 2021, 595: 125677.
- [77] Li X, Xu H, Gao B, et al. Transport of a PAH-degrading

- bacterium in saturated limestone media under various physicochemical conditions: common and unexpected retention and remobilization behaviors[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 380: 120858.
- [78] Jiang X, Wang X, Tong M, et al. Initial transport and retention behaviors of ZnO nanoparticles in quartz sand porous media coated with *Escherichia coli* biofilm[J]. *Environ Pollut*, 2013, 174: 38-49.
- [79] Dong Z, Yang H, Wu D, et al. Influence of silicate on the transport of bacteria in quartz sand and iron mineral-coated sand[J]. *Colloid Surf B*, 2014, 123: 995-1002.
- [80] Knappenberger T, Flury M, Mattson E D, et al. Does water content or flow rate control colloid transport in unsaturated porous media?[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(7): 3791-3799.
- [81] Knappenberger T, Aramrak S, Flury M. Transport of barrel and spherical shaped colloids in unsaturated porous media[J]. *J Contam Hydrol*, 2015, 180: 69-79.
- [82] Zhang W, Wu S, Qin Y, et al. Deposition and mobilization of viruses in unsaturated porous media: roles of different interfaces and straining[J]. *Environ Pollut*, 2021, 270: 116072.
- [83] Horne B D, Rutherford E S, Wehrly K E. Simulating effects of hydro-dam alteration on thermal regime and wild steelhead recruitment in a stable-flow Lake Michigan tributary[J]. *River Res Appl*, 2004, 20(2): 185-203.
- [84] Bense V F, Kooi H. Temporal and spatial variations of shallow subsurface temperature as a record of lateral variations in groundwater flow[J]. *J Geophys Res Solid Earth*, 2004, 109: B04103.
- [85] Kim H N, Walker S L. *Escherichia coli* transport in porous media: influence of cell strain, solution chemistry, and temperature[J]. *Colloid Surf B*, 2009, 71(1): 160-167.
- [86] Chen M, Xu N, Christodoulatos C, et al. Synergistic effects of phosphorus and humic acid on the transport of anatase titanium dioxide nanoparticles in water-saturated porous media[J]. *Environ Pollut*, 2018, 243: 1368-1375.
- [87] Sun Y, Lei A. Ca²⁺-facilitated adhesion of bacteria on the Na-montmorillonite surface[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(3): 3385-3395.
- [88] Zhang W, Guo X, Jiang M. Influence of humic acid and bovine serum albumin on colloid-associated heavy metal transport in saturated porous media[J]. *Environ Technol*, 2023, 44(26): 3965-3974.
- [89] Huangfu X, Ma C, Huang R, et al. Deposition kinetics of colloidal manganese dioxide onto representative surfaces in aquatic environments: the role of humic acid and biomacromolecules[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(1): 146-156.
- [90] Zhong H, Liu G, Jiang Y, et al. Transport of bacteria in porous media and its enhancement by surfactants for bioaugmentation: a review[J]. *Biotechnol Adv*, 2017, 35(4): 490-504.
- [91] Yang H, Kim H, Tong M. Influence of humic acid on the transport behavior of bacteria in quartz sand[J]. *Colloid Surf B*, 2012, 91: 122-129.
- [92] Park S J, Kim S B. Adhesion of *Escherichia coli* to iron-coated sand in the presence of humic acid: a column experiment[J]. *Water Environ Res*, 2009, 81(2): 125-130.
- [93] Kim H N, Walker S L, Bradford S A. Macromolecule mediated transport and retention of *Escherichia coli* O157: H7 in saturated porous media[J]. *Water Res*, 2010, 44(4): 1082-1093.
- [94] Walker S L, Redman J A, Elimelech M. Role of cell surface lipopolysaccharides in *Escherichia coli* K12 adhesion and transport[J]. *Langmuir*, 2004, 20(18): 7736-7746.
- [95] Adeleye A S, Keller A A. Interactions between algal extracellular polymeric substances and commercial TiO₂ nanoparticles in aqueous media[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(22): 12258-12265.
- [96] Tong M, Long G, Jiang X, et al. Contribution of extracellular polymeric substances on representative gram negative and gram positive bacterial deposition in porous media[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(7): 2393-2399.
- [97] Nakamura S, Minamino T. Flagella-driven motility of bacteria[J]. *Biomolecules*, 2019, 9(7): 279.
- [98] Najafi J, Shaebani M R, John T, et al. Flagellar number governs bacterial spreading and transport efficiency[J]. *Sci Adv*, 2018, 4(9): eaar6425.
- [99] Zhang M, He L, Jin X, et al. Flagella and their properties affect the transport and deposition behaviors of *Escherichia coli* in quartz sand[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(8): 4964-4973.
- [100] Schäfer A, Ustohal P, Harms H, et al. Transport of bacteria in unsaturated porous media[J]. *J Contam Hydrol*, 1998, 33(1-2): 149-169.
- [101] Gargiulo G, Bradford S A, Simunek J, et al. Bacteria transport and deposition under unsaturated flow conditions: the role of water content and bacteria surface hydrophobicity[J]. *Vadose Zone J*, 2008, 7(2): 406-419.
- [102] Tsuneda S, Aikawa H, Hayashi H, et al. Extracellular

- polymeric substances responsible for bacterial adhesion onto solid surface[J]. *FEMS Microbiol Lett*, 2003, 223(2): 287-292.
- [103] Weiss T H, Mills A L, Hornberger G M, et al. Effect of bacterial cell shape on transport of bacteria in porous media[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(7): 1737-1740.
- [104] Li Q, Yang J, Fan W, et al. Different transport behaviors of *Bacillus subtilis* cells and spores in saturated porous media: implications for contamination risks associated with bacterial sporulation in aquifer[J]. *Colloid Surf B*, 2018, 162: 35-42.
- [105] Knappett P S K, Emelko M B, Zhuang J, et al. Transport and retention of a bacteriophage and microspheres in saturated, angular porous media: effects of ionic strength and grain size[J]. *Water Res*, 2008, 42(16): 4368-4378.
- [106] Walczak J J, Wang L, Bardy S L, et al. The effects of starvation on the transport of *Escherichia coli* in saturated porous media are dependent on pH and ionic strength[J]. *Colloid Surf B*, 2012, 90: 129-136.
- [107] Sanin S L, Sanin F D, Bryers J D. Effect of starvation on the adhesive properties of xenobiotic degrading bacteria[J]. *Process Biochem*, 2003, 38(6): 909-914.
- [108] Madumathi G, Philip L, Bhallamudi S M. Transport of *E coli* in saturated and unsaturated porous media: effect of physiological state and substrate availability[J]. *Sādhanā*, 2017, 42(6): 1007-1024.
- [109] Haznedaroglu B Z, Kim H N, Bradford S A, et al. Relative transport behavior of *Escherichia coli* O157: H7 and salmonella enterica serovar pullorum in packed bed column systems: influence of solution chemistry and cell concentration[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(6): 1838-1844.
- [110] Anna P, Pahlavan A, Yawata Y, et al. Chemotaxis under flow disorder shapes microbial dispersion in porous media[J]. *Nat Phys*, 2021, 17: 68-73.
- [111] Biria D, Balouchi A. Investigation of the role of chemotaxis in bacterial transport through saturated porous media using Taguchi approach[J]. *Colloid Surf A*, 2013, 436: 542-548.
- [112] Babakhani P, Bridge J, Doong R, et al. Continuum-based models and concepts for the transport of nanoparticles in saturated porous media: a state-of-the-science review[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 246: 75-104.
- [113] Ling X, Yan Z, Liu Y, et al. Transport of nanoparticles in porous media and its effects on the co-existing pollutants[J]. *Environ Pollut*, 2021, 283: 117098.
- [114] Auset M, Keller A. Pore-scale processes that control dispersion of colloids in saturated porous media[J]. *Water Resour Res*, 2004, 40(3): 114-125.
- [115] Sirivithayapakorn S, Keller A. Transport of colloids in unsaturated porous media: a pore-scale observation of processes during the dissolution of air-water interface[J]. *Water Resour Res*, 2003, 39(12): 1346.
- [116] Baumann T, Werth C. Visualization and modeling of polystyrol colloid transport in a silicon micromodel[J]. *Vadose Zone J*, 2004, 3(2): 434-443.
- [117] Keller A, Auset M. A review of visualization techniques of biocolloid transport processes at the pore scale under saturated and unsaturated conditions[J]. *Adv Water Resour*, 2007, 30(6-7): 1392-1407.
- [118] Liang Y, Zhou J, Dong Y, et al. Evidence for the critical role of nanoscale surface roughness on the retention and release of silver nanoparticles in porous media[J]. *Environ Pollut*, 2020, 258: 113803.
- [119] Zhang W, Tang X, Weisbrod N, et al. A review of colloid transport in fractured rocks[J]. *J Mt Sci*, 2012, 9(6): 770-787.
- [120] Nair V, Thampi S. Numerical modelling of colloid transport in sets of parallel fractures with fracture skin[J]. *Colloid Surf A*, 2010, 364(1-3): 109-115.
- [121] Redman J, Walker S, Elimelech M. Bacterial adhesion and transport in porous media: role of the secondary energy minimum[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(6): 1777-1785.
- [122] Bedrikovetsky P, Zeinijahromi A, Siqueira F, et al. Particle detachment under velocity alternation during suspension transport in porous media[J]. *Transp Porous Medium*, 2012, 91(1): 173-197.
- [123] Xu Z, Pan D, Sun Y, et al. Stability of GMZ bentonite colloids: aggregation kinetic and reversibility study[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 161: 436-443.
- [124] Wang H, Dong Y, Zhu M, et al. Heteroaggregation of engineered nanoparticles and kaolin clays in aqueous environments[J]. *Water Res*, 2015, 80: 130-138.
- [125] Sendra M, Yeste M, Gatica J, et al. Homoagglomeration and heteroagglomeration of TiO₂ in nanoparticle and bulk form, onto freshwater and marine microalgae[J]. *Sci Total Environ*, 2017, 592: 403-411.
- [126] Auset M, Keller A. Pore-scale visualization of colloid straining and filtration in saturated porous media using micromodels[J]. *Water Resour Res*, 2006, 42(12): W12S02.

- [127] Tufenkji N, Elimelech M. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(2): 529-536.
- [128] Bradford S, Verónica L, Zhang W, et al. Transport and fate of microbial pathogens in agricultural settings[J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2013, 43(8): 775-893.
- [129] Nascimento A G, Tótoia M R, Souza C S, et al. Temporal and spatial dynamics of blocking and ripening effects on bacterial transport through a porous system: a possible explanation for CFT deviation[J]. *Colloid Surf B*, 2006, 53(2): 241-244.
- [130] Petersen E J, Flores-Cervantes D X, Bucheli T D, et al. Quantification of carbon nanotubes in environmental matrices: current capabilities, case studies, and future prospects[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(9): 4587-4605.
- [131] Xu Z, Niu Z, Tang Q, et al. Adsorption characteristics of Eu(III) on colloidal bentonite particles in aqueous solution: impact of colloid concentration, pH, foreign ions, and temperature[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2021, 330(3): 765-773.
- [132] 王沛芳,包天力,胡斌,等.天然胶体的水环境行为[J].*湖泊科学*,2021,33(1):28-48.
- [133] Wang D, Zhang J, Cao R, et al. The detection and characterization techniques for the interaction between graphene oxide and natural colloids: a review[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 808: 151906.
- [134] 潘多强,徐真,魏小彦,等.环境胶体与放射性核素相互作用研究进展[J].*中国科学:化学*,2019,49(1):12-26.
- [135] 朱君,邓安娣,张艾明.实验室尺度三维含水层核素迁移模型试验[J].*核化学与放射化学*,2019,41(3):290-296.
- [136] Wang J, Yu S, Zhao Y, et al. Experimental and theoretical studies of ZnO and MgO for the rapid coagulation of graphene oxide from aqueous solutions[J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 184: 88-96.
- [137] Zou Y, Wang X, Ai Y, et al. Coagulation behavior of graphene oxide on nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxides: batch experimental and theoretical calculation study[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(7): 3658-3667.