

# 土壤孔隙介质中钚胶体、 $\text{Sr}^{2+}$ 、氚水的运移速率差异：实验和原理研究

谢金川<sup>1</sup>, 李东岩<sup>1</sup>, 梁 威<sup>2</sup>

1. 西北政法大学 军民融合技术研究院, 陕西 西安 710122; 2. 西北核技术研究院, 陕西 西安 710024

**摘要:** 放射性污染物在地下水中的运移速率是预测其是否对生态环境构成威胁的重要参量。Pu(IV) 吸附于天然胶体表面生成的复合胶体比孔隙水运移速率快的现象已被广泛报道。然而准确取得胶体和孔隙水间相对运移速率的问题仍未解决, 以往的单点法仅是一种大致的估计, 很多情况下甚至无法使用。为此, 完成了混合示踪源(钚胶体、氚水、 $\text{Sr}^{2+}$ )在土壤孔隙介质中的运移实验(氚水与孔隙水的运移行为一致)。结果表明: 钚胶体、氚水(TW)、 $\text{Sr}^{2+}$ 的运移速率关系为  $v(\text{Pu}) > v(\text{TW}) > v(\text{Sr}^{2+})$ 。由负电性钚胶体(分布于孔隙通道中心)、电中性氚水(均匀分布于整个孔隙通道)、 $\text{Sr}^{2+}$ (分布于孔隙通道壁面区域)与负电性孔隙通道壁面间的静电作用差异和抛物线状孔隙水流, 推导出  $v(\text{Pu})/v(\text{TW})$  和  $v(\text{Sr}^{2+})/v(\text{TW})$  的表达式, 通过使用穿透曲线上所有数据取得了准确的相对运移速率:  $v(\text{Pu})/v(\text{TW}) = 1.4$ ,  $v(\text{Sr}^{2+})/v(\text{TW}) = 0.58$ 。

**关键词:** 土壤孔隙介质; 钚胶体;  $\text{Sr}^{2+}$ ; 氚水; 静电作用; 运移速率

中图分类号: X591

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)05-0568-09

doi: 10.7538/hhx.2025.47.05.0568

## Differences in Transport Velocities of Plutonium Pseudo-Colloids, $\text{Sr}^{2+}$ , and Tritiated Water in Soil Porous Media: Experimental and Theoretical Study

XIE Jin-chuan<sup>1</sup>, LI Dong-yan<sup>1</sup>, LIANG Wei<sup>2</sup>

1. Institute of Military-Civilian Integration Technology, Northwest University  
of Political Science and Law, Xi'an 710122, China;

2. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China

**Abstract:** The transport velocity of radioactive pollutants in groundwater is an important parameter for predicting whether they pose risks to the surrounding ecological environment at nuclear test sites. It has been widely reported that Pu(IV) adsorbed on the surface of natural colloids(i.e., formation of plutonium pseudo-colloids) has faster transport velocity than that of the porewater in porous media. However, how to accurately obtain the relative transport velocity between colloids and porewater remains unanswered. The previous single-point method(i.e., using only one data point on each of the two breakthrough curves), lack of the theoretical support, is considered as only a rough estimate. This method cannot even be used in many cases. For example, when there is little difference in the transport velocities between colloidal pollutants

and tritiated water, the effluent concentration peaks both appear in the same test tube collecting the effluent(i.e., they have the same effluent volume). Note that the transport behavior of tritiated water(an electroneutrally inert tracer) is consistent with that of the porewater. In a long-pulse transport experiment, the breakthrough curves exhibit prolonged plateaus rather than showing concentration peaks. As there is no concentration peak, it is impossible to compare the transport velocity of the two pollutants. In this study, the mixed tracer sources containing plutonium pseudo-colloids, tritiated water, and  $\text{Sr}^{2+}$  were injected into a column packed with porous media(soils) to conduct a transport experiment. The column effluent was collected at regular intervals. The breakthrough curves for plutonium pseudo-colloids, tritiated water, and  $\text{Sr}^{2+}$  were obtained after their concentrations(or activity) in the effluent were measured. The results show that the transport velocity relationship between plutonium pseudo-colloids, tritiated water(TW), and  $\text{Sr}^{2+}$  is  $v(\text{Pu}) > v(\text{TW}) > v(\text{Sr}^{2+})$ . The quantitative relationships between relative transport velocities still need to be accurately determined. The negatively charged plutonium pseudo-colloids were electrostatically repelled to the center of the pore channels. The electroneutral tritiated waters were uniformly distributed within the channels. In contrast, the positive  $\text{Sr}^{2+}$  ions were electrostatically attracted near the channel walls. Accordingly, the expressions for the relative transport velocities of  $v(\text{Pu})/v(\text{TW})$  and  $v(\text{Sr}^{2+})/v(\text{TW})$  were deduced based on the parabolic porewater flow and the differences in the electrostatic interactions between plutonium pseudo-colloids, tritiated water,  $\text{Sr}^{2+}$ , and the negatively charged pore-channel walls. The accurate relative transport velocities were thus determined by using all data from the breakthrough curves of plutonium pseudo-colloids, tritiated water and  $\text{Sr}^{2+}$ :  $v(\text{Pu})/v(\text{TW})=1.4$ ,  $v(\text{Sr}^{2+})/v(\text{TW})=0.58$ .

**Key words:** soil porous media; plutonium pseudo-colloid;  $\text{Sr}^{2+}$ ; tritiated water; electrostatic interaction; transport velocity

地下核试验产生的钚和裂片核素(如 $^{90}\text{Sr}$ 等)进入地下含水层,并随地下水流动,构成对试验区域周边生态环境的污染风险<sup>[1-2]</sup>。地下水中放射性污染物的迁移速率是评估其运动能力和环境污染风险的一个重要参数。锶通常以稳定的 $\text{Sr}^{2+}$ 形态存在。天然胶体(粒径为 $1\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ )在地下水中广泛存在<sup>[3-4]</sup>。由于 $\text{Pu}(\text{IV})$ 具有强吸附性,易与胶体表面的官能团配位,最终以吸附到胶体表面生成的钚(假)胶体(简称钚胶体)形态赋存在地下水中<sup>[1, 2, 5-6]</sup>,因此,钚的迁移速率实际反映的是钚胶体的迁移速率。

研究指出,孔隙介质中胶体形态的 $\text{Pu}(\text{IV})$ 、 $\text{Am}(\text{III})$ 、 $\text{Np}(\text{V})$ 比氚水的运移速率快<sup>[7-10]</sup>。氚水是中性和惰性的示踪剂,其运移速率反映孔隙水的平均流动速率。土壤胶体、膨润土胶体、高岭土胶体也有比氚水、硝酸盐、溴化物等惰性示踪剂更快的运移速率<sup>[11-14]</sup>。通常,胶态物质的运移速率增强现象可以用基质扩散(matrix diffusion)机制解释<sup>[15-16]</sup>:由于胶体尺度的影响,胶态物质在孔隙通道中的扩散速率相对较慢,因此被孔隙通道壁附近的区域(此区域水流速最慢)排除,结果表现为快于平均孔隙水流速的运移速率。孔隙

通道包括介质-介质间的空间和介质内部大于胶体尺度的空间。

虽然胶态物质的运移速率增强现象已被广泛报道,但仍有关键问题尚未解决:胶态物质究竟比孔隙水的运移速率快多少,即如何定量取得胶态物质(如钚胶体)与孔隙水(氚水)间的相对运移速率。以前观察到的运移速率的差异仅是一种大致的估计,没有理论模型的支持<sup>[7-9, 17-18]</sup>:两条穿透曲线中,将胶态物质的峰值浓度和氚水的峰值浓度对应的释出体积的比值作为它们间的相对运移速率。这种单点法仅使用了胶态物质穿透曲线上一个样品的信息和氚水穿透曲线上一个样品的信息,可能导致大的偏差。此外,由于经常难以确定哪一个点是峰值浓度,单点法在很多场景中无法使用。例如,当胶态物质和氚水的运移速率差距不大时,两者的释出浓度的峰值出现在一个收集样品中,即有相同的释出体积<sup>[17, 19]</sup>;长脉冲实验中,穿透曲线是一个长的平台,而没有峰值浓度<sup>[20-21]</sup>。

自然界环境中,胶体和固相介质的表面均为负电荷特性<sup>[22-23]</sup>。由于负电性钚胶体在介质的孔隙通道中运移时与负电性孔隙壁面间产生静电

排斥现象, 钷胶体则主要分布在孔隙通道的中心轴区域。因为中心轴区域的水流速最大(毛细管道中水流速率为抛物线状分布), 钷胶体则表现为比孔隙水快的运移速率。如果孔隙通道中存在  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  则因静电吸引主要分布在通道壁附近的区域(此区域水流速最慢), 可能表现为相对慢的运移速率。根据钷胶体和  $\text{Sr}^{2+}$  与通道壁间的静电作用差异及抛物线状孔隙水流速, 推理出了钷胶体/氡水和  $\text{Sr}^{2+}$ /氡水相对速率的表达式, 通过使用穿透曲线上所有数据取得两个比值。

本工作拟根据污染物与孔隙通道壁面间静电作用的差异和孔隙水流形状, 建立钷胶体和  $\text{Sr}^{2+}$  与氡水间相对运移速率的模型, 通过使用柱实验取得的穿透曲线数据取得  $v(\text{Pu})/v(\text{TW})$  和  $v(\text{Sr}^{2+})/v(\text{TW})$ , 解决以往的单点法无法准确取得污染物间相对运移速率的问题。将含有钷胶体、 $\text{Sr}^{2+}$ 、氡水的混合示踪源注入装有土壤孔隙介质的柱体中, 完成污染物的运移实验, 测量钷、 $\text{Sr}^{2+}$ 、氡水的浓度(或活度), 获得其穿透曲线。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Amicon Ultra-4 10 kD 超滤管, Millipore 公司; D/MAX-2500 X 射线衍射光谱仪, 日本理学株式会社; Axios X 射线荧光光谱, 荷兰 Panalytical 公司; ASAP2020 吸附仪, Micromeritics 公司; Zetasizer Nano ZS 纳米粒度电位仪, 英国 Malvern 公司; Wallac 1414 液体闪烁谱仪, PerkinElmer 仪器有限公司; VISTA-MPX 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES), Agilent 公司; ELEMEN 电感耦合等离子体质谱计(ICP-MS), Finnigan MAT。

2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA, 纯度为 99%), Sigma-Aldrich 公司;  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaOH}$  溶液均由市售分析纯试剂配制; 氡水为核试验场地下水经蒸馏提纯后的产物。

将新疆某地未污染的土壤样品自然风干, 过筛后将其用于制备污染物运移实验中的土壤孔隙介质(粒径 300~700  $\mu\text{m}$ , 下同)和土壤胶体(由粒径 < 300  $\mu\text{m}$  的土壤样品提取)。

### 1.2 土壤胶体的提取

土壤胶体提取的主要过程<sup>[6]</sup>: 将 150 g 风干过筛后的土壤样品(粒径 < 300  $\mu\text{m}$ )转移到玻璃烧杯中, 用 HCl 溶液去除钙盐, 再超声分散(15 min)、

沉降; 将粒径 < 1  $\mu\text{m}$  的上层土壤胶体悬浮液虹吸到另一烧杯中, 低温(4  $^{\circ}\text{C}$ )储存; 将 5 份超声分散后的土壤胶体悬浮液(25.0 mL)分别转移至凹形聚四氟乙烯膜中, 红外灯 50  $^{\circ}\text{C}$  烘干后称量。土壤胶体母液质量浓度为  $(267 \pm 6)$  mg/L, 稀释可取得各种浓度的土壤胶体溶液。提取的土壤胶体用于制备钷胶体。

### 1.3 土壤孔隙介质和土壤胶体的表征

**1.3.1 化学表征** 土壤样品的物相组成由 X 射线衍射光谱测量: 50%(质量分数, 下同)石英, 15%斜长石, 11%绢云母, 6%正长石, 5%方解石, 4%白云石, 4%绿泥石, 2%闪石, 1%石膏, 1%黄铁矿, 1%其他。土壤样品的化学成分由 X 射线荧光光谱测量: 60.48%(质量分数, 下同)  $\text{SiO}_2$ , 10.44%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8.95%  $\text{CaO}$ , 3.55%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3.25%  $\text{MgO}$ , 2.37%  $\text{K}_2\text{O}$ , 2.04%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.44%  $\text{TiO}_2$ , 0.10%  $\text{MnO}$ , 7.78% 烧蚀量。

**1.3.2 比表面积** 土壤孔隙介质和土壤胶体的氮气吸附/脱附等温线由吸附仪在 77 K 低温条件下测量完成。用 BET 比表面积法处理吸附等温线实验数据, 土壤孔隙介质和土壤胶体的比表面积分别为 15.7、69.4  $\text{m}^2/\text{g}$ , 孔体积分别为 0.022 5、0.263  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。

**1.3.3 胶体粒径** 土壤胶体的粒径由纳米粒度电位仪测量。悬浮液的组成为: 0.002 mol/L  $\text{Na}^+$ , pH = 8.5, 100 mg/L 土壤胶体。测得的土壤胶体粒径为  $(460 \pm 78)$  nm, 且相对稳定。

**1.3.4 表面电性** 取约 5 g 土壤孔隙介质于玛瑙研钵中磨碎, 由重力沉降法去除粒径大于 10  $\mu\text{m}$  的组分。由纳米粒度电位仪分别测量小于 10  $\mu\text{m}$  的组分和土壤胶体悬浮液的电动电位( $n=2$ , pH = 8.5 和 0.001~0.5 mol/L  $\text{Na}^+$ )。

### 1.4 钷胶体、 $\text{Sr}^{2+}$ 、氡水混合示踪源

将纯化后的  $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$  溶液逐滴加入由聚四氟乙烯瓶盛放的土壤胶体悬浮液中, 磁力搅拌 5 min, 用 0.5 mol/L NaOH 溶液调整悬浮液 pH 至 8.5, 此溶液即为  $\text{Pu}(\text{IV})$  吸附到土壤胶体表面生成的钷胶体悬浮液。 $\text{Pu}(\text{IV})$  与土壤胶体表面的硅羟基有强配位能力, 生成的主要表面配位种态是  $\equiv \text{SOPu}(\text{OH})_3$ <sup>[6]</sup>。将适量的氡水和  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  再分别添加到钷胶体悬浮液中, 即为钷胶体、 $\text{Sr}^{2+}$ 、氡水的混合示踪源。混合示踪源的组成为: 总钷浓度为  $1 \times 10^{-9}$  mol/L, 土壤胶体质量浓度为 100 mg/L,

氡比活度为 800 Bq/g, Sr<sup>2+</sup>浓度为 0.0065 mol/L, Na<sup>+</sup>浓度为 0.01 mol/L, pH= 8.5。有关 Pu(IV)纯化和钷胶体制备的更详细流程可参考文献 [5]。

超滤分析结果表明, 混合示踪源中 Sr 主要以 Sr<sup>2+</sup>形态存在 ( $c(\text{Sr}^{2+})/c_{\text{total}}(\text{Sr}) > 98.2\%$ ), 表明 Sr<sup>2+</sup>不是以吸附到土壤胶体表面的复合胶体的形态存在, 钷胶体的表面配位基团及钷胶体的表面负电性与 Sr<sup>2+</sup>间产生的静电吸引作用不会影响钷胶体和 Sr<sup>2+</sup>与氡水的相对运移速率。为证实 Pu(IV)稳定吸附在土壤胶体表面, 完成以下验证实验, 结果列入表 1。取 1 mL 钷胶体悬浮液于 10 kD 超滤管中过滤, 钷胶体滞留在滤膜上, 未吸附的水溶态 Pu(IV)透过滤膜至超滤管底部, 经质谱测量 Pu(IV)浓度。由  $\eta=(c_0-c_B)/c_0 \times 100\%$ , 可得吸附在土壤胶体表面的 Pu(IV) (胶态钷) 在钷胶体悬浮液中的份额  $\eta$  (即胶态钷的份额)。c<sub>0</sub>、c<sub>B</sub> 分别为总钷浓度、水溶态钷浓度。由表 1 可知: 钷胶体悬浮液中 Pu(IV) 主要以胶态钷存在, 离子强度 c(Na<sup>+</sup>) 对 Pu(IV) 的形态影响不大。

表 1 钷胶体悬浮液中吸附在土壤胶体表面的 Pu(IV) 份额

Table 1 Sorption percentage of Pu(IV) on soil colloid in colloid suspensions

c(Na <sup>+</sup> )/(mol·L <sup>-1</sup> )	$\eta/\%$	c(Na <sup>+</sup> )/(mol·L <sup>-1</sup> )	$\eta/\%$
0.002	99.6	0.20	99.3
0.012	99.4	0.30	99.2
0.054	99.6	0.40	99.2
0.11	99.3	0.50	98.6

注: c<sub>0</sub>=1×10<sup>-9</sup> mol/L, 土壤胶体质量浓度为 100 mg/L, pH=8.5

### 1.5 运移实验

土壤孔隙介质 (粒径为 300~700 μm) 装填于聚丙烯材料制作的柱体 (内径 2.0 cm, 高 10 cm) 中。由蠕动泵将纯水输送至柱体 (顶部), 直到土壤孔隙介质的含水量稳定, 先后输送一个孔体积的土壤胶体悬浮液、一个孔体积的混合示踪源 (注入流速为 2.25 mL/min), 用自动部分收集器连续收集柱体底端的释出液, 最后输送一个孔体积的土壤胶体悬浮液。柱体主要参数包括土壤孔隙介质装填密度 (1.56 g/cm<sup>3</sup>)、孔体积 (12.3 cm<sup>3</sup>)、有效孔隙率 (0.41)。

### 1.6 钷、氡、锶的分析方法

释出液中氡水的活度由液体闪烁谱仪测量, Sr<sup>2+</sup>浓度由 ICP-AES 测量 (n=2, 释出液用质量分数

为 1% 的 HCl 稀释 10 倍, 特征波长 430.544 nm)。有关 <sup>239</sup>Pu 的价态分析方法和质谱测量前样品的处理方法可详见文献 [24-25]。

释出液中 <sup>239</sup>Pu 的价态由 TTA 溶剂萃取的方法 [24] 实现, 基本原理为: 当 pH=0.5 (0.6 mol/L 的 HClO<sub>4</sub> 实现) 时 Pu(IV) 进入 TTA 有机相; 当 pH=4.5 (0.1 mol/L 的醋酸-醋酸盐缓冲液实现) 时 Pu(III)、Pu(IV)、Pu(VI) 进入 TTA 有机相。

样品中 <sup>239</sup>Pu 的浓度由 ICP-MS 经同位素稀释法测量完成 (<sup>242</sup>Pu 为稀释剂), 主要过程为: 将 <sup>242</sup>Pu 定量移入 <sup>239</sup>Pu 溶液, NaNO<sub>2</sub> 氧化-还原 30 min, 将钷溶液转移至装有活化过的 Dowex 树脂的色谱柱, 采用 3 mL 8.00 mol/L HNO<sub>3</sub> 和 3 mL 3.00 mol/L HNO<sub>3</sub> 分别淋洗树脂, 最后用 2 mL 0.32 mol/L HNO<sub>3</sub>-0.01 mol/L HF 溶液解吸钷, 将约 1.5 mL 解吸液转移至 1.5 mL 离心管, 送质谱测量 [25]。

## 2 结果和讨论

### 2.1 土壤孔隙介质和土壤胶体的表面电性特征

不同 Na<sup>+</sup> (NaCl) 浓度时, 土壤孔隙介质 (粒径 300~700 μm) 和土壤胶体 (粒径 < 1 μm) 表面的 Zeta 电位示于图 1。由图 1 可知: Zeta 电位为负值表明土壤孔隙介质和胶体表面呈负电荷特性, 该负电荷来自酸性官能团 [22, 26] 和结构电荷, 在 pH=8.5 下, 酸性官能团在土壤表面占主导地位, 随着 Na<sup>+</sup> 浓度的增大, 负电性变弱, 表明悬浮液中引入阳离子 Na<sup>+</sup> 时中和了胶体的表面电荷。因为土壤

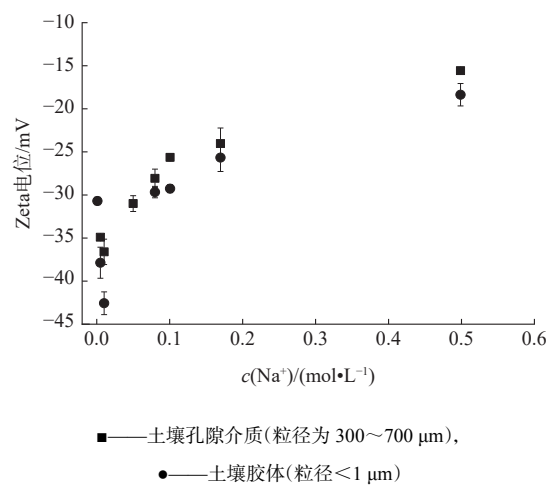


图 1 不同 Na<sup>+</sup> (NaCl) 浓度时土壤孔隙介质和土壤胶体表面的 Zeta 电位

Fig. 1 Zeta potentials of soil porous media and soil colloid as function of Na<sup>+</sup> concentration

孔隙介质和土壤胶体源自相同的土壤样品, 两者的表面 Zeta 电位差异不大。

## 2.2 柱实验中钚胶体、Sr<sup>2+</sup>、氚水的运移速率

土壤孔隙介质中钚胶体、氚水、Sr<sup>2+</sup>的运移结果示于图2。由图2可知: 钚胶体、氚水、Sr<sup>2+</sup>的峰值浓度对应的示踪源释出体积  $V$  分别为 17.84、20.11、22.35 mL, 因此它们的运移速率关系为  $v(\text{Pu}) > v(\text{TW}) > v(\text{Sr}^{2+})$ 。由于 Sr<sup>2+</sup> 与负电性孔隙通道壁面间的静电吸引作用, Sr<sup>2+</sup> 分布在通道壁面附近的区域, 而远离通道中心区域。通道壁面区域的孔隙水流速最慢, 因此 Sr<sup>2+</sup> 表现为最慢的运移速率。通道壁面附近的 Sr<sup>2+</sup> 缓慢移动, 使 Sr<sup>2+</sup> 的穿透曲线有明显的拖尾现象。研究指出, 水溶性离子在裂隙介质表面的基质扩散速率也与其电性特征有直接的关系: Cs<sup>+</sup> 比电中性氚水分子的扩散速率快, 而 Cl<sup>-</sup> 和 I<sup>-</sup> 比氚水的扩散速率慢<sup>[27-29]</sup>。钚胶体表面和孔隙通道壁面均为负电特性, 两者间呈现静电排斥作用, 钚胶体则远离孔隙通道壁面, 分布在通道中心区域。孔隙通道中心区域的孔隙水流速最快, 因此钚胶体表现为最快的运移速率。氚水为电中性分子, 与负电性孔隙通道壁面间没有静电作用, 均匀分布在孔隙通道中, 因此氚水的运移速率介于钚胶体和 Sr<sup>2+</sup> 之间。图2还指出大量钚胶体滞留在土壤孔隙介质中。钚胶体滞留的主要原因是机械截留 (mechanical interception) 的作用, 即当钚胶体的尺度大于介质-介质间的孔空间时被截留; 另外 Pu(IV) 与土壤孔隙介质表面基团发生的配位 ( $\equiv \text{SOPu}(\text{OH})_3$ ) 也

对钚胶体的滞留有一定的贡献。

## 2.3 钚胶体、Sr<sup>2+</sup>、氚水运移速率差异的原理分析

实验结果观察到钚胶体、Sr<sup>2+</sup>、氚水的运移速率差异, 需要定量它们之间的相对运移速率, 为此建立了污染物在孔隙通道中运移的概念模型 (图3)。

### (1) 钚胶体和氚水的相对运移速率

当流体以恒定流速  $v_0$  流过半径为  $R$  的毛细管通道时, 溶质移动速率 ( $v$ ) 通常用层流抛物线公式 (式(1)) 表示<sup>[30]</sup>。

$$v = 2v_0 \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (1)$$

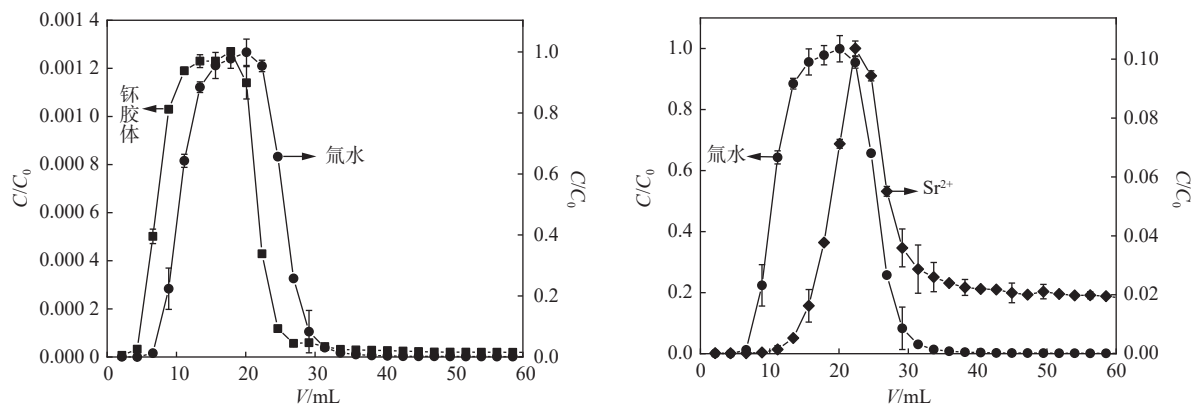
式中:  $v$ , 距离毛细管通道中心轴的径向距离  $r$  处溶质的运移速率;  $2v_0$ , 中心轴处溶质的运移速率。通道壁处 (即  $r=R$ ) 溶质的运移速率为零。将土壤孔隙介质的孔隙通道的网络结构等效为由  $n$  个半径为  $R$ 、长度为  $L$  的均匀孔隙通道组成, 且通道内可充满流体 (即饱和状态)。介质系统内的总孔隙水体积 ( $n\pi R^2 L$ ) 可表达为式(2):

$$n\pi R^2 L = \theta V_m \quad (2)$$

式中:  $\theta$ , 测量的柱体内介质的含水量,  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ;  $V_m$ , 柱体内介质的装填体积,  $V_m = \pi a^2 h$ ,  $a$  和  $h$  分别是柱体的内半径 (1.0 cm) 和高 (10.0 cm)。孔隙通道径向距离  $r_1$  处的孔隙水体积表达为式(3), 该区域为因静电排斥产生的钚胶体的传输空间 (图3)。

$$n\pi r_1^2 L = \theta V_m - \theta_{\text{ex-Pu}} V_m \quad (3)$$

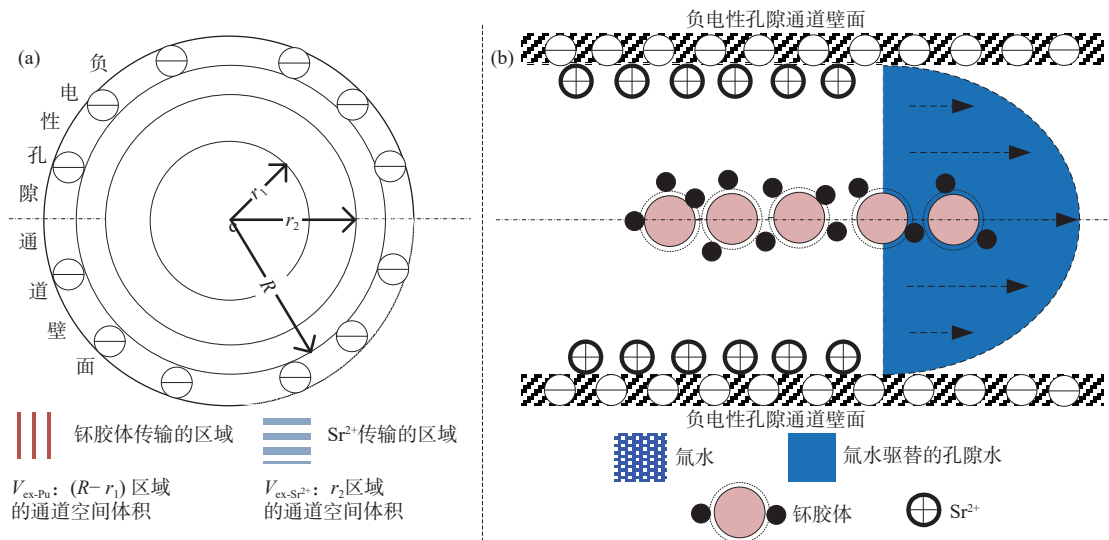
式中:  $\theta_{\text{ex-Pu}}$  是钚胶体排除含水量,  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ , 即通道内 ( $R - r_1$ ) 区域的含水量。由于钚胶体与通道壁



$C$ 、 $C_0$  分别代表即时浓度 (活度浓度)、初始浓度 (活度浓度), 混合示踪源的组成为: 总钚浓度为  $1 \times 10^{-9}$  mol/L, 土壤胶体质量浓度为 100 mg/L, 氚水比活度为 800 Bq/g,  $c_0(\text{Sr}^{2+}) = 0.0065$  mol/L,  $c_0(\text{Na}^+) = 0.01$  mol/L, pH=8.5 (下同); 注入土壤孔隙介质流速为 2.25 mL/min

图2 土壤孔隙介质中钚胶体、Sr<sup>2+</sup>、氚水的穿透曲线

Fig. 2 Breakthrough curves of plutonium pseudo-colloid, Sr<sup>2+</sup>, and tritiated water in soil porous media



钚胶体为 Pu(IV) 吸附(表面配位)到土壤胶体表面生成的复合体

(a)——横切面视图, (b)——纵切面视图(沿通道中心轴的切面)

图3 钚胶体、Sr<sup>2+</sup>、氚水在孔隙通道中的分布和传输过程

Fig. 3 Distribution and transport of plutonium pseudo-colloid, Sr<sup>2+</sup>, and tritiated water in one pore channel

面间的静电排斥作用, (R-r<sub>1</sub>) 区域内不含钚胶体。式(2)、(3)联立, 取得式(4)中的 r<sub>1</sub><sup>2</sup>/R<sup>2</sup>。

$$\frac{r_1^2}{R^2} = \frac{\theta - \theta_{ex-Pu}}{\theta} \quad (4)$$

将式(4)代入式(1)的水流速率分布模型, 取得 r<sub>1</sub> 位置处钚胶体的运移速率 v'(Pu), 见式(5)。

$$v'(Pu) = 2v_0 \frac{\theta_{ex-Pu}}{\theta} \quad (5)$$

钚胶体的传输区域从 r=0 (该点有最大的水流速率, 2v<sub>0</sub>) 到 r=r<sub>1</sub>, 该区域内钚胶体的平均运移速率 v(Pu) 可处理为式(6)。

$$v(Pu) = \frac{2v_0 + v'(Pu)}{2} = v_0 \left( 1 + \frac{\theta_{ex-Pu}}{\theta} \right) \quad (6)$$

氚水分子均匀分布于孔隙通道内, 其平均运移速率(v(TW))即孔隙水的平均流速(v<sub>0</sub>), v(TW)=v<sub>0</sub>。由式(6)可得钚胶体和氚水的相对运移速率的表达式(式(7))。

$$v(Pu)/v(TW) = 1 + \frac{\theta_{ex-Pu}}{\theta} \quad (7)$$

由于钚胶体的释出时间早于氚水, 同一时刻(即同一释出体积 V, 图2)两者的收集百分数不一致, 钚胶体的收集百分数大于氚水的收集百分数。柱实验中某时刻污染物的收集百分数 R<sub>c</sub> 的定义见式(8), R<sub>c</sub> 不同于污染物的回收百分数 R<sub>p</sub> (即回收率, 式(9))。

$$R_c = \frac{\text{某时刻污染物的累积释出质量}}{\text{污染物的总释出质量}} \times 100\% \quad (8)$$

$$R_p = \frac{\text{污染物的累积释出质量 } M_e}{\text{污染物的起始注入总质量 } M_i} \times 100\% \quad (9)$$

相同收集百分数时, 钚胶体和氚水对应的混合示踪源的释出体积分别为 V(Pu) 和 V(TW), 显然 V(Pu) < V(TW)。两者的差 ΔV(TW-Pu) = V(TW) - V(Pu) 即为分离体积, 可通过穿透曲线数据取得。柱实验中, 惰性示踪源(如 Cl<sup>-</sup> 和氚水)的回收率 R<sub>p</sub> 很高(接近 100%), 一般用 R<sub>p</sub>=50% 时示踪源对应的释出体积取得它们之间的分离体积<sup>[31]</sup>。钚胶体为非惰性示踪源, 其回收率 (<1%) 不能用于确定分离体积的参量。由此, 当氚水和钚胶体的收集百分数均为 50% 时, 定义两者的分离体积 ΔV(TW-Pu) 为式(10):

$$\Delta V(TW - Pu) = V_{R_c=50\%}(TW) - V_{R_c=50\%}(Pu) \quad (10)$$

式中: V<sub>R<sub>c</sub>=50%</sub>(TW) 和 V<sub>R<sub>c</sub>=50%</sub>(Pu) 分别为氚水和钚的收集百分数为 50% 时混合示踪源的释出体积。

对惰性示踪剂而言, 当柱实验完毕时其累积释出质量 M<sub>e</sub> 接近于其注入柱体的起始注入总质量 M<sub>i</sub> (即 M<sub>e</sub> ≈ M<sub>i</sub>), 而当 R<sub>c</sub>=50% 时污染物的释出质量为 M<sub>e</sub> × 50%, 此时 R<sub>p</sub> = (M<sub>e</sub> × 50%) / M<sub>i</sub> × 100% ≈ 50%, 即 R<sub>p</sub> ≈ R<sub>c</sub> = 50%。因此, 式(10)是计算示踪源分离体积 ΔV(TW-Pu) 的通用表达式, 既适用于惰性示踪源, 也适用于非惰性示踪源。

孔隙通道内钚胶体排除含水量 θ<sub>ex-Pu</sub> 由式(11)计算。

$$\theta_{\text{ex-Pu}} = \frac{\Delta V(\text{TW}-\text{Pu})}{\pi a^2 h} \quad (11)$$

由式(7)、(11)联立即可取得钚胶体和氚水的相对运移速率  $v(\text{Pu})/v(\text{TW})$ 。

### (2) $\text{Sr}^{2+}$ 和氚水的相对运移速率

由于  $\text{Sr}^{2+}$ 与通道壁面间的静电吸引作用,通道内  $\text{Sr}^{2+}$ 的传输空间限制在  $R-r_2$  区域,即半径为  $r_2$  的区域内不含  $\text{Sr}^{2+}$ (图3)。

孔隙通道内,半径  $r_2$  区域的孔隙水体积 ( $n\pi r_2^2 L$ ) 可表达为式(12)。

$$n\pi r_2^2 L = \theta_{\text{ex-Sr}^{2+}} V_m \quad (12)$$

式中,  $\theta_{\text{ex-Sr}^{2+}}$  是通道内不含  $\text{Sr}^{2+}$  区域的含水量,即  $r_2$  区域的含水量,  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ 。式(12)和(2)联立,取得式(13)中  $r_2^2/R^2$  的比。

$$\frac{r_2^2}{R^2} = \frac{\theta_{\text{ex-Sr}^{2+}}}{\theta} \quad (13)$$

将式(13)代入式(1)的水流速分布模型,取得  $\text{Sr}^{2+}$ 在孔隙通道内  $r_2$  位置处的运移速率 ( $v'(\text{Sr}^{2+})$ ), 见式(14)。

$$v'(\text{Sr}^{2+}) = 2v_0 \left( 1 - \frac{\theta_{\text{ex-Sr}^{2+}}}{\theta} \right) \quad (14)$$

从  $r=r_2$  到  $r=R$  的传输区域内(即  $R-r_2$  区域),  $\text{Sr}^{2+}$ 的平均运移速率 ( $v(\text{Sr}^{2+})$ ) 处理为式(15)。通道壁面上 ( $r=R$ ), 孔隙水流速  $v_{r=R}=0$ 。

$$v(\text{Sr}^{2+}) = \frac{v'(\text{Sr}^{2+}) + v_{r=R}}{2} = v_0 \left( 1 - \frac{\theta_{\text{ex-Sr}^{2+}}}{\theta} \right) \quad (15)$$

因为  $v(\text{TW}) = v_0$ , 由式(15)可得  $\text{Sr}^{2+}$ 和氚水的

相对运移速率, 见式(16)。

$$v(\text{Sr}^{2+})/v(\text{TW}) = 1 - \frac{\theta_{\text{ex-Sr}^{2+}}}{\theta} \quad (16)$$

相同收集百分数时,  $\text{Sr}^{2+}$ 和氚水对应的混合示踪源的释出体积分别为  $V(\text{Sr}^{2+})$  和  $V(\text{TW})$ , 显然  $V(\text{Sr}^{2+}) > V(\text{TW})$ 。两者的差即为分离体积, 可通过穿透曲线(图2)数据取得。当氚水和  $\text{Sr}^{2+}$  的收集百分数均为 50% 时, 定义两者的分离体积(式(17))。

$$\Delta V(\text{Sr}^{2+}-\text{TW}) = V_{R_c=50\%}(\text{Sr}^{2+}) - V_{R_c=50\%}(\text{TW}) \quad (17)$$

式中:  $V_{R_c=50\%}(\text{TW})$  和  $V_{R_c=50\%}(\text{Sr}^{2+})$  分别为氚水和  $\text{Sr}^{2+}$  收集百分数为 50% 时混合示踪源的释出体积。孔隙通道内不含  $\text{Sr}^{2+}$  区域的含水量  $\theta_{\text{ex-Sr}^{2+}}$  由式(18)计算。

$$\theta_{\text{ex-Sr}^{2+}} = \frac{\Delta V(\text{Sr}^{2+}-\text{TW})}{\pi a^2 h} \quad (18)$$

由式(18)和(16)可得  $\text{Sr}^{2+}$ 和氚水的相对运移速率。

### (3) $\Delta V$ 和 $\theta_{\text{ex}}$ 参数的确定

柱体的内半径  $a=1.0$  cm, 柱内介质的装填高度  $h=10.0$  cm, 测量的柱体中介质的含水量  $\theta=0.31$   $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ 。由图2的穿透曲线可得钚、氚水、 $\text{Sr}^{2+}$ 的收集百分数  $R_c=50\%$  时混合示踪源的释出体积分别为 13.3、17.2、21.3 mL。分离体积  $\Delta V$ 、排除含水量  $\theta_{\text{ex}}$ 、钚胶体/氚水和  $\text{Sr}^{2+}$ /氚水的相对运移速率列入表2。由表2可知:  $\Delta V(\text{TW}-\text{Pu})=3.9$  mL,  $\theta_{\text{ex-Pu}}=0.124$   $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ,  $v(\text{Pu})/v(\text{TW})=1.4$ ,  $\Delta V(\text{Sr}^{2+}-\text{TW})=4.1$  mL,  $\theta_{\text{ex-Sr}^{2+}}=0.130$   $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ,  $v(\text{Sr}^{2+})/v(\text{TW})=0.58$ 。

表2 分离体积  $\Delta V$ 、排除含水量  $\theta_{\text{ex}}$ 、钚胶体/氚水和  $\text{Sr}^{2+}$ /氚水的相对运移速率

Table 2 Separation volume  $\Delta V$ , exclusion water content  $\theta_{\text{ex}}$ , and relative transport velocity (plutonium pseudo-colloid/tritiated water and  $\text{Sr}^{2+}$ /tritiated water)

钚胶体		$\text{Sr}^{2+}$		相对运移速率	
$\Delta V(\text{TW}-\text{Pu})/\text{mL}$	$\theta_{\text{ex-Pu}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3})$	$\Delta V(\text{Sr}^{2+}-\text{TW})/\text{mL}$	$\theta_{\text{ex-Sr}^{2+}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3})$	$v(\text{Pu})/v(\text{TW})$	$v(\text{Sr}^{2+})/v(\text{TW})$
3.9	0.124	4.1	0.130	1.4	0.58

## 2.4 讨论

尺度排除(size exclusion)效应,即流体动力学色谱(hydrodynamic chromatography)效应,也是胶体运移速率增强现象的一种解释<sup>[32-33]</sup>。胶体的尺度排除效应是指胶体的传输优先被排除在更小、更曲折的通道之外,即胶体的传输路径更单一、更直。因此,钚胶体相对快的运移速率是其传输路径多样性程度降低的结果。尺度排除效应强调的是传输路径多样性的变化,而不是通道中污

染物分布区域的差异,适合于研究电中性粒子的相对运动,而不适合于传输区域因静电作用而改变的带电物质。此外,自然环境中胶体和介质不可避免地呈现复杂多样的尺度分布,很难通过尺度排除机制建立定量的速率关系模型,迄今未曾有相关的研究报导。建立的概念模型(式(7)和(16))解决了定量确定污染物间相对运移速率的问题。

分离体积  $\Delta V(\text{TW}-\text{Pu})$  的物理意义是因静电

排斥作用负电性钷胶体无法进入区域的空间体积( $V_{\text{ex-Pu}}$ , 图3(a)), 而电中性的氙水分子通过分子扩散机制可均匀分布在孔隙通道内整个区域。由于静电排斥作用, 钷胶体分布在孔隙通道中心轴区域的空间, 钷胶体表现为更快的运移速率, 模型的定量计算结果为 $v(\text{Pu})/v(\text{TW}) = 1.4$ 。由于静电吸引作用, Sr<sup>2+</sup>分布在紧邻通道壁面的区域, 通道中心轴区域内不含Sr<sup>2+</sup>的含水量 $\theta_{\text{ex-Sr}^{2+}} = 0.130 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , Sr<sup>2+</sup>的相对运移速率 $v(\text{Sr}^{2+})/v(\text{TW}) = 0.58$ 。Cs<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、氙水等水溶性物质的基质扩散研究结果表明, 阳离子的扩散速率比氙水快, 阴离子的扩散速率比氙水慢<sup>[28-29]</sup>。由于阳离子有相对快的扩散速率, 与负电性通道壁面间能更快地达到静电吸引的平衡状态, 阳离子则表现为相对慢的运移速率。这与由概念模型得出的 $v(\text{Sr}^{2+})/v(\text{TW}) = 0.58 < 1$ 的结果一致。

### 3 结论

钷胶体和Sr<sup>2+</sup>是钷和铯最为稳定的形态和价态。为了探索钷胶体和Sr<sup>2+</sup>相对于氙水(氙水和孔隙水的运移行为一致)的运移速率, 完成了钷胶体、Sr<sup>2+</sup>、氙水混合示踪源在土壤孔隙介质中运移的实验, 得到以下结论。

(1) 钷胶体最先从土壤孔隙介质中释出, Sr<sup>2+</sup>最后释出, 其运移速率关系为 $v(\text{Pu}) > v(\text{TW}) > v(\text{Sr}^{2+})$ 。

(2) 土壤孔隙介质和土壤胶体的表面Zeta电位的测量实验表明, 土壤孔隙介质和土壤胶体的表面均为负电性, 负电性钷胶体与负电性孔隙通道壁面间的静电排斥作用使钷胶体分布在孔隙通道的中心轴区域, 因此 $v(\text{Pu})$ 最大; Sr<sup>2+</sup>与负电性通道壁面间的静电吸引作用使Sr<sup>2+</sup>分布在孔隙通道的壁面区域,  $v(\text{Sr}^{2+})$ 则最小, Sr<sup>2+</sup>静电吸引于通道壁面, 使Sr<sup>2+</sup>的释出过程发生严重拖尾现象;

(3) 根据污染物与通道壁面间的静电作用机制和孔隙水流形状, 建立了钷胶体和Sr<sup>2+</sup>与氙水的相对运移速率模型, 通过使用穿透曲线数据, 取得孔隙通道内不含钷胶体和Sr<sup>2+</sup>区域的含水量,  $\theta_{\text{ex-Pu}} = 0.124 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ,  $\theta_{\text{ex-Sr}^{2+}} = 0.130 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ; 进一步取得钷胶体/氙水和Sr<sup>2+</sup>/氙水的相对运移速率分别为1.4、0.58。该模型可用于带电性质污染物的运移速率的研究, 克服了以往的单点法不准确甚至无法使用的局限性。

### 参考文献:

- [1] Kersting A B, Efurud D W, Finnegan D L, et al. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site[J]. Nature, 1999, 397(6714): 56-59.
- [2] Novikov A P, Kalmykov S N, Utsunomiya S, et al. Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak production association, Russia[J]. Science, 2006, 314(5799): 638-641.
- [3] Degueldre C, Triay I, Kim J I, et al. Groundwater colloid properties: a global approach[J]. Appl Geochem, 2000, 15(7): 1043-1051.
- [4] Kuno Y, Kamei G, Ohtani H. Natural colloids in groundwater from a bentonite mine-correlation between colloid generation and groundwater chemistry[J]. MRS Online Proc Libr, 2002, 713(1): 84.
- [5] Xie J, Lu J, Lin J, et al. The dynamic role of natural colloids in enhancing plutonium transport through porous media[J]. Chem Geol, 2013, 360-361: 134-141.
- [6] 谢金川,李红霞,王煜.钷(IV)-胶体-不动介质(花岗岩)间的作用机制:实验,表面配位和DLVO作用力[J].核化学与放射化学,2024,46(5):490-498.
- [7] Delos A, Walther C, Schäfer T, et al. Size dispersion and colloid mediated radionuclide transport in a synthetic porous media[J]. J Colloid Interface Sci, 2008, 324(1-2): 212-215.
- [8] Schäfer T, Artinger R, Dardenne K, et al. Colloid-borne americium migration in gorleben groundwater: significance of iron secondary phase transformation[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(8): 1528-1534.
- [9] Artinger R, Marquardt C M, Kim J I, et al. Humic colloid-borne Np migration: influence of the oxidation state[J]. Radiochim Acta, 2000, 88(9-11): 609-612.
- [10] Xie J, Lu J, Lin J, et al. Insights into transport velocity of colloid-associated plutonium relative to tritium in porous media[J]. Sci Rep, 2014, 4: 5037.
- [11] Poulsen T G, Moldrup P, de Jonge L W, et al. Colloid and bromide transport in undisturbed soil columns: application of two-region model[J]. Vadose Zone J, 2006, 5(2): 649-656.
- [12] Grolimund D, Elimelech M, Borkovec M, et al. Transport of *in situ* mobilized colloidal particles in packed soil columns[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(22): 3562-3569.
- [13] Grindrod P, Edwards M S, Higgs J J W, et al. Analysis of colloid and tracer breakthrough curves[J]. J Contam Hydrol, 1996, 21(1-4): 243-253.
- [14] Saiers J E, Hornberger G M. The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through laboratory sand columns[J]. Water Resour Res, 1996, 32(1): 33-41.

- [15] Reimus P W, Robinson B A, Nuttall H E, et al. Simultaneous transport of synthetic colloids and a nonsorbing solute through single saturated natural fractures[J]. *MRS Online Proc Libr*, 1994, 353(1): 363-370.
- [16] Feenstra S, Cherry J A, Sudicky E A, et al. Matrix diffusion effects on contaminant migration from an injection well in fractured sandstone[J]. *Groundwater*, 1984, 22(3): 307-316.
- [17] Sinton L W, MacKenzie M L, Karki N, et al. Transport of escherichia coli and F-RNA bacteriophages in a 5 m column of saturated pea gravel[J]. *J Contam Hydrol*, 2010, 117(1-4): 71-81.
- [18] Huber F, Enzmann F, Wenka A, et al. Natural micro-scale heterogeneity induced solute and nanoparticle retardation in fractured crystalline rock[J]. *J Contam Hydrol*, 2012, 133: 40-52.
- [19] Kurosawa S, James S C, Yui M, et al. Model analysis of the colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 298(1): 467-475.
- [20] Mondal P K, Sleep B E. Colloid transport in dolomite rock fractures: effects of fracture characteristics, specific discharge, and ionic strength[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(18): 9987-9994.
- [21] Harter T, Wagner S, Atwill E R. Colloid transport and filtration of *Cryptosporidium parvum* in sandy soils and aquifer sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(1): 62-70.
- [22] 熊毅, 陈家坊. 土壤胶体: 第三册: 土壤胶体的性质[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [23] 李法虎. 土壤物理化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [24] Xie J, Wang X, Lu J, et al. Colloid-associated plutonium transport in the vadose zone sediments at Lop Nor[J]. *J Environ Radioact*, 2013, 116: 76-83.
- [25] Xie J, Lin J, Liang W, et al. Decreased solubilization of Pu(IV) polymers by humic acids under anoxic conditions[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2016, 192: 122-134.
- [26] Swartzen-Allen S L, Matijevec E. Surface and colloid chemistry of clays[J]. *Chem Rev*, 1974, 74(3): 385-400.
- [27] Tachi Y, Yotsuji K, Seida Y, et al. Diffusion and sorption of Cs<sup>+</sup>, I<sup>-</sup> and HTO in samples of the argillaceous Wakkanai Formation from the Horonobe URL, Japan: clay-based modeling approach[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75(22): 6742-6759.
- [28] Wittebroodt C, Savoye S, Frasca B, et al. Diffusion of HTO, <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup> and <sup>125</sup>I<sup>-</sup> in upper toarcian argillite samples from Tournemire: effects of initial iodide concentration and ionic strength[J]. *Appl Geochem*, 2012, 27(7): 1432-1441.
- [29] Glaus M A, Frick S, Rossé R, et al. Comparative study of tracer diffusion of HTO, <sup>22</sup>Na<sup>+</sup> and <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup> in compacted kaolinite, illite and montmorillonite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74(7): 1999-2010.
- [30] Taylor G I. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube[J]. *Proc Roy Soc*, 1953, 219A: 186-203.
- [31] Krupp H K, Biggar J W, Nielsen D R. Relative flow rates of salt and water in soil[J]. *Soil Science Soc Amer J*, 1972, 36(3): 412-417.
- [32] Small H. Hydrodynamic chromatography a technique for size analysis of colloidal particles[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1974, 48(1): 147-161.
- [33] Keller A 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.