

# 钚(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

谢金川<sup>1</sup>, 李红霞<sup>1</sup>, 王煜<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:** 为了准确模拟钚在地下水中的大尺度迁移行为, 需要掌握地下水三相体系中钚(IV)-天然胶体-不动介质(花岗岩)间的作用机制。实验结果表明, 钚(IV)吸附在土壤胶体表面生成的钚(假)胶体有很强的运动能力(钚(假)胶体在装有孔隙介质的柱体中传输后钚的回收率  $R$  反映其运动能力), 其运动能力  $R$  随土壤胶体质量浓度  $\rho$  的增大而增大 ( $0 \leq \rho \leq 375.4 \text{ mg/L}$ ,  $1.3\% \leq R \leq 52.5\%$ )。钚(IV)在土壤胶体表面生成的主要配位种态是  $\equiv\text{SOPu}(\text{OH})_3$ , 种态百分数  $> 95\%$ , 且种态百分数与胶体浓度正相关。实验和表面配位计算证实, 钚(假)胶体增强了钚的运动能力, 比水溶态钚污染远场水域的风险更大。DLVO 作用势计算结果指出, 随着胶体浓度的继续增大, 胶体-介质间第二能量最小值 ( $\Phi_{\text{min}2}$ ) 的波谷深度加深。该引力相互作用势导致钚(假)胶体在介质表面的吸着沉积效率增大, 且与实验观察到的逐渐变弱的钚(假)胶体的运动能力一致 ( $375.4 \text{ mg/L} \leq \rho \leq 2017.8 \text{ mg/L}$ ,  $52.5\% \leq R \leq 12.7\%$ )。

**关键词:** 土壤胶体; 钚(假)胶体; 运动能力; 表面配位; DLVO 作用势

中图分类号: X591

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)05-0490-09

doi: 10.7538/hhx.2024.YX.2023094

## Interaction Mechanisms Between Pu(IV), Colloid, and Immobile Media (Granite): Experiments, Surface Complexation and DLVO Potential

XIE Jin-chuan<sup>1</sup>, LI Hong-xia<sup>1</sup>, WANG Yu<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:** In order to accurately simulate the large-scale migration of plutonium in groundwater(a three-phase system), it is necessary to understand the interaction mechanisms between plutonium(IV), natural colloid, and granite(immobile media). The experimental results show that plutonium pseudo-colloids(i.e., Pu(IV) sorbed on the surfaces of soil colloids) have the strong mobility(i.e., the recovery percentage of plutonium after plutonium pseudo-colloids transported through columns filled with pore media,  $R$ ). The mobility  $R$  increases with soil colloid concentration  $\rho$  ( $0 \leq \rho \leq 375.4 \text{ mg/L}$ ,  $1.3\% \leq R \leq 52.5\%$ ). The master complexation speciation of Pu(IV) on the surfaces of soil colloids is  $\equiv\text{SOPu}(\text{OH})_3$ . The speciation percentage( $> 95\%$ ) is positively correlated with the colloid concentration. The results of experiments and surface complexation calculations confirm that plutonium pseudo-colloids enhance the mobility of Pu(IV)

收稿日期: 2023-10-18; 修订日期: 2024-01-04

基金项目: 陕西省自然科学基金(2023-JC-YB-278); 国家自然科学基金(21477097)

and thus pose a greater risk of contaminating far-field waters than the dissolved Pu(IV). The calculations of DLVO interaction potential indicate that the trough depth of the second energy minima( $\Phi_{\min 2}$ ) between colloids and media deepens with increasing colloid concentrations. This attractive interaction potential results in an increase in the adsorptive deposition efficiency of plutonium pseudo-colloids on the media surfaces. The DLVO calculations are consistent with the observation: the mobility of plutonium pseudo-colloids become weak( $375.4 \text{ mg/L} < \rho \leq 2017.8 \text{ mg/L}$ ,  $52.5\% < R \leq 12.7\%$ ).

**Key words:** soil colloid; plutonium pseudo-colloid; mobility; surface complexation; DLVO interaction potential

地下核试验产生大量的放射性污染物, 如 $^{239}\text{Pu}$ 和 $^{235}\text{U}$ 等<sup>[1-2]</sup>。长寿命且高毒性的 $^{239}\text{Pu}$ 进入地下水, 可能污染核试验场及周边几百公里区域的生态环境, 并对人类身体健康产生严重威胁<sup>[3-4]</sup>。由于地下水一般含有硅酸盐无机胶体和有机胶态物质(质量浓度范围 $0.5 \sim 50 \text{ mg/L}$ )<sup>[5-6]</sup>, 可将地下含水层视为由水-天然胶体-花岗岩组成的三相体系<sup>[7]</sup>。天然胶体可随地下水运动, 为可动相; 花岗岩等介质没有运动能力, 为不动相。为了准确预报地下水中钚的赋存形态、迁移速率和迁移能力(量), 避免生态环境遭受永久性破坏, 需要研究含水层三相体系中钚与天然胶体和花岗岩的作用机制。

钚有低溶解度(Pu(IV)), 溶解度常数 $\lg K_{\text{sp}}^{\ominus} = -58.5 \pm 0.7$ <sup>[8]</sup>、强吸附的性质, 在静态吸附实验中表现出非常高的吸附平衡分配系数( $K_d$ )<sup>[9-10]</sup>。一般认为钚在地下水中会吸附到花岗岩等介质表面, 没有运动能力。然而, 美国 Nevada 核试验场和俄罗斯 Mayak 核燃料加工厂的地下水中监测到了钚, 并发现钚是以吸附到硅酸盐胶体表面的钚(假)胶体形态存在, 迁移速率分别为 $> 1.3 \text{ km/30 a}$ 和 $> 4 \text{ km/55 a}$ <sup>[11-12]</sup>。由于现场监测到的钚的运动能力远高于由静态 $K_d$ 值模拟的运动能力, 人们将钚(假)胶体的这种运动行为冠之为“钚的增强迁移”现象<sup>[13-14]</sup>。当剖析钚的增强迁移现象时发现, 钚(假)胶体之所以有增强迁移的能力是因为天然胶体作为了钚的载体。因此衡量钚(假)胶体是否具有增强迁移的能力应该是钚(假)胶体与水溶态钚的运动能力进行比较: 如果钚(假)胶体的运动能力强于水溶态钚, 则证实此现象的存在, 反之不能。将水溶态钚和钚(假)胶体分别注入一定粒度的孔隙介质中, 让它们分别在介质间的孔隙空间中运动, 收集柱体末端的释出液发现, 钚(假)胶体的钚回收率比水溶态钚的回收率

高很多, 从而证实了钚(假)胶体的增强迁移现象<sup>[15]</sup>。既然天然胶体在钚的运动过程中起到了关键作用, 钚与天然胶体的相互作用引起了人们的关注。

天然硅酸盐无机胶体的表面有大量的硅羟基官能团<sup>[16-17]</sup>, 不同价态的钚有可能与这些官能团发生配位, 生成表面配位化合物。这种表面配位实际上增大了钚的表观溶解度, 使钚本应因饱和而聚集、沉降, 或吸附到含水层中花岗岩的表面而丧失运动能力, 但最终钚通过由表面配位生成的钚(假)胶体在地下水中大尺度运动。尝试用不同价态的钚与硅羟基官能团的配位方程式(组), 计算钚的表面配位种态及相对量, 并由微观的表面配位机制解释观察到的宏观的钚(假)胶体在孔隙介质中的运动现象。

硅酸盐胶体表面一般呈现净负电荷特性<sup>[16-17]</sup>, 当钚(假)胶体粒子在地下水中运动时会发生新的作用机制: 一是表面负电特性的钚(假)胶体与表面负电特性的花岗岩介质间的静电排斥作用; 二是钚(假)胶体与花岗岩间的范德华引力作用。这两种作用势的大小与胶体尺度、胶体和介质的表面电位、作用距离等有关<sup>[18-19]</sup>。当静电排斥作用势大于范德华引力作用势时钚(假)胶体不能吸附沉积在花岗岩介质表面, 钚(假)胶体的运动能力不受影响(暂不考虑孔隙截留机制)。但是, 当静电排斥作用势小于范德华引力作用势时钚(假)胶体会吸附沉积在介质表面, 钚(假)胶体的运动能力受到影响, 甚至丧失。尝试计算实验条件下硅酸盐胶体与花岗岩介质间的多种作用势, 并依此解释实验观察到的钚(假)胶体粒子在介质中的运动能力与胶体浓度的关系。

本研究的目的是通过热力学计算探索钚-胶体间的表面配位机制和胶体-介质间的(静电)排斥及(分子)吸引机制, 进一步解释钚(假)胶体增强迁移的实验现象。本研究采用的天然胶体为

新疆某地土壤样品中提取的土壤胶体(粒径  $1\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ), 孔隙介质为土壤样品中  $0.3\sim 0.7\text{ mm}$  的部分, 钡(假)胶体为钡(IV)吸附到土壤胶体表面的复合体。将不同土壤胶体浓度的钡(假)胶体悬浮液分别注入装有孔隙介质的柱体中完成钡(假)胶体的传输能力实验, 收集释出液, 超滤后通过溶剂萃取和质谱(同位素稀释法)分析钡的价态、形态和浓度。土壤样品的物相和化学成分由 X 射线衍射仪测量完成。土壤胶体的粒度和表面电位由纳米粒度电位仪测量完成, 比表面积由低温氮气吸附仪完成。给出不同价态的钡与硅羟基官能团的配位方程式及配位常数, 将其嵌入 PhreeQc 程序中, 模拟计算出钡的表面配位种态及相对量。由经典 DLVO 理论计算土壤胶体-孔隙介质间的相互作用势, 包括范德华引力作用势  $\phi_{\text{vdw}}$ 、静电双电层排斥作用势  $\phi_{\text{edl}}$ 、波尔排斥作用势  $\phi_{\text{B}}$ , 给出各作用势与胶体尺度和胶体-介质间距的关系, 分析其对钡(假)胶体运动能力的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

D/MAX-rA 粉晶 X 射线衍射仪, 日本 Rigaku; ASAP2020  $\text{N}_2$  吸附仪, 美国 Micromeritics; 电感耦合等离子体质谱仪, 德国 Finnigan MAT; Zetasizer Nano ZS 纳米粒度电位仪, 英国 Malvern; Amicon Ultra-4 10 kD 超滤管、超纯水 ( $18.2\text{ M}\Omega$ ), 美国 Millipore; 2-噻吩甲酰三氟丙酮 (TTA, T27006-100G/237825, 纯度 99%) 和二(2-乙基己基)磷酸酯 (HDEHP, 纯度 97%) 萃取剂, 美国 Sigma-Aldrich。

HCl、NaCl、 $\text{AgNO}_3$ 、NaOH 溶液均由市售分析纯试剂配制。

### 1.2 土壤胶体

本研究使用的土壤胶体和不动介质均源自新疆某地的土壤样品, 土壤胶体是指土壤样品中  $1\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$  的部分, 不动介质是指土壤样品中  $0.3\sim 0.7\text{ mm}$  的部分(主要为石英砂), 使用下面的方法进行分级。土壤样品风干后用粉晶 X 射线衍射仪测量其物相和化学成分(表 1), 测量方法分别采用国标 GB/T 16553-2003<sup>[20]</sup> 和行业标准 DZG93-05<sup>[21]</sup>。现场土壤样品的主要物相为石英、斜长石和绢云母等, 而化学成分主要为 Si、Al 和 Ca 等元素。Ca 的质量分数接近 9%, 该介质属于碱性石灰性土壤。

表 1 土壤样品的物相和化学成分

Table 1 Mineral phase and chemical composition of soil sample

| 物相  | 质量分数/% | 化学成分                    | 质量分数/% |
|-----|--------|-------------------------|--------|
| 石英  | 50     | $\text{SiO}_2$          | 60.48  |
| 斜长石 | 15     | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 10.44  |
| 绢云母 | 11     | CaO                     | 8.95   |
| 正长石 | 6      | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 3.55   |
| 方解石 | 5      | MgO                     | 3.25   |
| 白云石 | 4      | $\text{K}_2\text{O}$    | 2.37   |
| 绿泥石 | 4      | $\text{Na}_2\text{O}$   | 2.04   |
| 闪石  | 2      | $\text{TiO}_2$          | 0.44   |
| 石膏  | 1      | MnO                     | 0.10   |
| 黄铁矿 | 1      | 烧蚀量                     | 7.78   |
| 其他  | 1      |                         |        |

**1.2.1 土壤胶体的制备** 称取过  $0.3\text{ mm}$  孔筛的风干土样  $150\text{ g}$  于  $2\text{ L}$  烧杯中, 缓慢滴加  $0.5\text{ mol/L}$  HCl, 用玻璃棒搅拌, 直到土壤不剧烈冒泡为止, 放置过夜; 倾去上部清液, 滴加  $0.2\text{ mol/L}$  的 HCl, 用玻璃棒搅拌, 直到土样中游离 CaO 全部分解(无明显气泡产生); 用  $0.02\text{ mol/L}$  的 HCl 调节土壤悬液 pH 值为  $6.0\sim 6.5$ , 并保持一昼夜不变, 否则再用  $0.02\text{ mol/L}$  HCl 调节; 倾去上部清液, 加  $300\text{ mL}$  超纯水搅匀, 澄清一段时间后, 倾泻、洗涤土壤悬液, 如此洗涤  $2\sim 4$  次(除 Ca 盐), 直到滤液中无氯离子为止( $1\text{ mol/L}$   $\text{AgNO}_3$  检验); 将上述处理过的样品配成土水质量比  $1:5$  左右的悬浊液, 超声分散  $30\text{ min}$ ; 分散后的悬浊液全部移入  $5\text{ L}$  烧杯中, 配成  $w=3\%$  的悬浊液用于提取胶体; 根据 Stokes 定律(土粒密度取  $2.65\text{ g/cm}^3$ , 直径为  $1\text{ }\mu\text{m}$  的土壤胶体在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  水中沉降  $10\text{ cm}$  需要  $27.44\text{ h}$ ), 将  $\leq 1\text{ }\mu\text{m}$  粒径范围的土壤胶体虹吸转移至烧杯中, 冰箱中保存备用( $4\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[22]</sup>。将聚四氟乙烯薄膜高温压制凹形, 洗净、烘干、冷却, 置于玻璃表面皿上, 用移液管定量移取混匀的胶体悬浮溶液, 经  $60\text{ }^\circ\text{C}$  烘干(红外灯), 称重, 确定胶体悬浮溶液的胶体质量浓度(每次四个样品, 测量 3 次, 取均值( $751.3\pm 11.43$ )  $\text{mg/L}$ )。

**1.2.2 土壤胶体的粒径** 将制备的土壤胶体悬浮液浓缩或用超纯水稀释成不同浓度的悬浮液( $0.5\sim 2017.8\text{ mg/L}$ ), 用纳米粒度电位仪测量悬浮液中土壤胶体的粒径  $d_c$ 。每个样品每  $2\text{ min}$  测量 1 次, 测量至  $10\text{ min}$ ; 每个数据点设定 3 个平行样

品, 取平均值。

**1.2.3 土壤胶体的比表面积** 干土壤胶体经研磨后, 用  $N_2$  吸附仪低温 (77 K) 测量其比表面积。由 BET 法处理吸附等温线数据, 土壤胶体的比表面积为  $69.43 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

**1.2.4 土壤胶体的表面电位** 用 NaCl 将土壤胶体悬浮液 ( $100 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=8.5$ ) 的  $\text{Na}^+$  浓度分别调整到  $0.001 \sim 1.0 \text{ mol/L}$  范围, 超声 2.5 min 后用纳米粒度电位仪测量电迁移率, 再转化为不同  $\text{Na}^+$  浓度时的 Zeta 电位值。  $0.001 \sim 1.0 \text{ mol/L}$   $\text{Na}^+$  时, Zeta 电位均为负值, 表明胶体表面呈负电荷状态。

### 1.3 钚(假)胶体

取一定浓度的土壤胶体悬浮液, 逐滴加入经纯化的  $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$  溶液,  $^{239}\text{Pu}$  浓度在  $10^{-9} \text{ mol/L}$  量级, 磁力搅拌器连续搅拌。10 min 后, 用  $1 \text{ mol/L}$  NaOH 调 pH 值至约 8.5 (孔隙水 pH 值)。  $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$  吸附到土壤胶体表面后形成的复合体即为钚(假)胶体, 图 1 是钚(假)胶体的示意图。

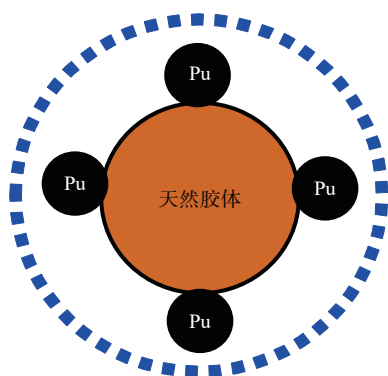


图 1 钚(假)胶体

Fig. 1 Plutonium pseudo-colloid

### 1.4 钚(假)胶体的传输实验(柱实验)

用超纯水反复超声淋洗  $0.3 \sim 0.7 \text{ mm}$  的土壤样品, 以去除表面附着的细小胶态颗粒, 自然风干后使用。取  $5 \text{ g}$  介质在玛瑙研钵中捣碎, 沉降法取得  $< 10 \mu\text{m}$  粒级部分, 由纳米粒度电位仪测量介质的表面电位值: Zeta 电位(绝对值)随  $\text{Na}^+$  浓度的增大而减小, 介质表面的负电性减弱, 但总体呈负电荷特性。

将风干后的土壤介质(主要为石英砂)装入  $\phi 2 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$  有机玻璃柱体中, 每装入  $2 \text{ cm}$  轻轻挤压介质, 以控制装填密度与土壤容重基本一致, 装填高度为  $10 \sim 10.5 \text{ cm}$ 。准确称量装入的介质质量。

蠕动泵将一定浓度的土壤胶体悬浮液注入柱体, 淋洗介质, 当柱体含水量稳定后, 注入一个孔体积的钚(假)胶体悬浮液, 用部分自动收集器在柱体底部定时收集释出液。示踪源注入完毕后, 迅速切换为不含示踪钚的土壤胶体悬浮液(4 个孔体积, 同样的土壤胶体浓度、 $\text{Na}^+$  强度和 pH 值)。图 2 是钚(假)胶体在孔隙介质中传输的实验示意图。

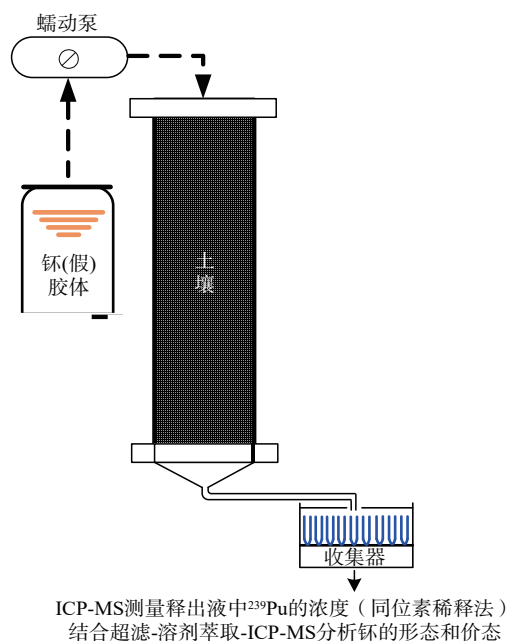


图 2 钚(假)胶体在孔隙介质 ( $0.3 \sim 0.7 \text{ mm}$ ) 中传输的实验示意图

Fig. 2 Transport experiment of plutonium pseudo-colloids through porous media ( $0.3 \sim 0.7 \text{ mm}$ )

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测量释出液中  $^{239}\text{Pu}$  浓度 (同位素稀释法),  $10 \text{ kD}$  超滤和 TTA/HDEHP 联合萃取技术分析钚的形态和价态。分析方法详见本课题组以前的研究 [15, 23]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钚(假)胶体的运动能力

表 2 是钚(假)胶体在孔隙介质中传输时, 钚的回收率 ( $R$ ) 与土壤胶体质量浓度 ( $\rho$ ) 的关系。钚的回收率反映了钚(假)胶体的运动能力, 因此  $R$  也可称之为钚(假)胶体的可动迁移量 (针对现场地下水的监测而言)。实验结果表明, 钚(假)胶体的运动能力随土壤胶体浓度的增大而增大:  $\rho$  从  $0$  增大到  $375.4 \text{ mg/L}$  时,  $R$  从  $1.3\%$  增大到  $52.5\%$ 。结果进一步表明, 水溶态钚(IV) 容易吸附在介质表面成为不动相; 钚(假)胶体比水溶态钚(IV) 的



运动能力高得多(52.5%/1.3%=40.4),具有增强迁移的能力。然而,当土壤胶体浓度继续增大时,钚(假)胶体的运动能力反而降低: $\rho$ 从375.4 mg/L增大到2 017.8 mg/L时, $R$ 从52.5%降低到12.7%。

表2 不同土壤胶体质量浓度( $\rho$ )时钚(假)胶体在柱体中传输时钚的回收率( $R$ )和模拟计算的钚在土壤胶体表面的配位种态百分数( $P$ )

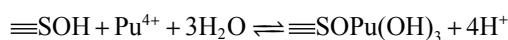
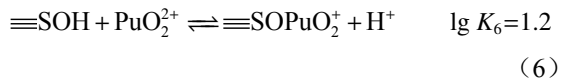
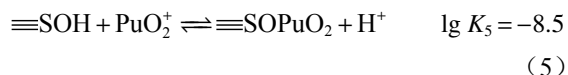
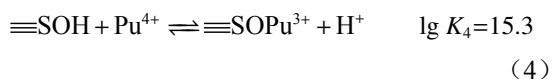
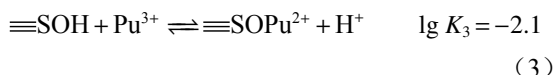
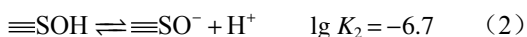
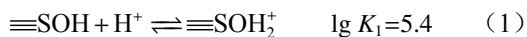
Table 2 Recovery percentages of plutonium after plutonium pseudo-colloids transported through columns( $R$ ) and speciation percentages( $P$ ) of plutonium complexation on soil colloid surfaces as function of colloid concentration( $\rho$ )

| $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | $R/\%$ | $P(\text{Pu}(\text{IV}))/\%$     |                                    |                          | $P(\text{Pu}(\text{III}))/\%$ | $P(\text{Pu}(\text{V}))/\%$ | $P(\text{Pu}(\text{VI}))/\%$ |
|--------------------------------------|--------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
|                                      |        | $\equiv\text{SOPu}(\text{OH})_3$ | $\equiv\text{SOPu}(\text{OH})_4^-$ | $\equiv\text{SOPu}^{3+}$ | $\equiv\text{SOPu}^{2+}$      | $\equiv\text{SOPuO}_2$      | $\equiv\text{SOPuO}_2^+$     |
| 0                                    | 1.3    |                                  |                                    |                          |                               |                             |                              |
| 0.5                                  | 8.6    | 95.26                            | 4.745                              | $1.538\times 10^{-14}$   | $4.057\times 10^{-20}$        | $6.058\times 10^{-27}$      | $2.230\times 10^{-28}$       |
| 5.0                                  | 19.1   | 95.27                            | 4.732                              | $1.551\times 10^{-14}$   | $2.224\times 10^{-21}$        | $1.111\times 10^{-25}$      | $7.525\times 10^{-26}$       |
| 15.0                                 | 24.7   | 95.28                            | 4.715                              | $1.569\times 10^{-14}$   | $8.058\times 10^{-25}$        | $3.091\times 10^{-22}$      | $5.844\times 10^{-19}$       |
| 50.1                                 | 36.1   | 95.34                            | 4.660                              | $1.629\times 10^{-14}$   | $3.797\times 10^{-24}$        | $6.732\times 10^{-23}$      | $2.804\times 10^{-20}$       |
| 95.1                                 | 41.8   | 95.40                            | 4.596                              | $1.703\times 10^{-14}$   | $5.875\times 10^{-25}$        | $4.486\times 10^{-22}$      | $1.263\times 10^{-18}$       |
| 175.2                                | 49.2   | 95.50                            | 4.496                              | $1.827\times 10^{-14}$   | $6.412\times 10^{-25}$        | $4.314\times 10^{-22}$      | $1.194\times 10^{-18}$       |
| 375.4                                | 52.5   | 95.69                            | 4.314                              | $2.083\times 10^{-14}$   | $1.012\times 10^{-24}$        | $2.991\times 10^{-22}$      | $5.980\times 10^{-19}$       |
| 751.3                                | 51.1   | 95.88                            | 4.124                              | $2.404\times 10^{-14}$   | $1.052\times 10^{-23}$        | $3.174\times 10^{-23}$      | $7.044\times 10^{-21}$       |
| 2 017.8                              | 12.7   | 96.11                            | 3.895                              | $2.881\times 10^{-14}$   | $2.194\times 10^{-23}$        | $1.722\times 10^{-23}$      | $2.196\times 10^{-21}$       |

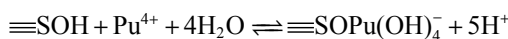
注:主要的模拟计算参数包括:钚浓度  $10^{-9}$  mol/L, pH=8.5, NaCl浓度0.002 mol/L, 土壤胶体点位密度  $2.3/\text{nm}^2$

## 2.2 Pu(IV)与土壤胶体表面的配位

钚(假)胶体能否作为一个稳定质点,取决于钚是以物理还是化学方式吸附于土壤胶体的表面。一般而言,化学吸附(即表面化学配位)时质点较为稳定。土壤胶体表面的吸附(配位)点位是 $\equiv\text{SOH}$ 基团,该硅羟基官能团在水溶液中加氢( $\equiv\text{SOH}_2^+$ )或脱氢( $\equiv\text{SO}^-$ )后可与 $\text{Pu}^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$ 、 $\text{PuO}_2^+$ 、 $\text{PuO}_2^{2+}$ 等离子配位,生成的表面配位物质为 $\equiv\text{SOPu}(\text{OH})_3$ 、 $\equiv\text{SOPu}(\text{OH})_4^-$ 、 $\equiv\text{SOPu}^{3+}$ 、 $\equiv\text{SOPu}^{2+}$ 、 $\equiv\text{SOPuO}_2$ 、 $\equiv\text{SOPuO}_2^+$ 等<sup>[24-25]</sup>,表面配位方程式和配位常数( $\lg K$ )如式(1—8)所示。



$$\lg K_7=12.5 \quad (7)$$



$$\lg K_8=5.0 \quad (8)$$

将配位方程式(1—8)嵌入PhreeQc(v 3.00)计算程序包中,用于模拟钚的表面配位过程。计算过程需要的主要参数包括:土壤胶体点位密度  $2.3/\text{nm}^2$ <sup>[25-26]</sup>,钚浓度  $10^{-9}$  mol/L, pH=8.5, NaCl浓度0.002 mol/L。土壤胶体的点位浓度根据溶液中土壤胶体的浓度和胶体的BET比表面积( $69.43 \text{ m}^2/\text{g}$ )计算而来,模拟计算的结果列于表2。

表2 计算结果指出,钚在地下水模拟环境中主要以四价态存在,且主要以吸附到胶体表面的钚(假)胶体形态存在。 $\text{Pu}^{4+}$ 与土壤胶体表面有很强的亲合(配位)能力,发生的主要配位方式是 $\equiv\text{SOH} + \text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{SOPu}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+$ ,生成的主要表面配位种态是 $\equiv\text{SOPu}(\text{OH})_3$ ,其配位种态百分数高于95%,且与土壤胶体浓度正相关; $\text{Pu}^{3+}$ 、 $\text{PuO}_2^+$ 、 $\text{PuO}_2^{2+}$ 与土壤胶体表面仅有弱的配位能力,其表面配位种态百分数可忽略不计。

表面配位计算的结果与实验结果和现场监测的结果是一致的:(1)钚(IV)主要以吸附到胶体表面的钚(假)胶体形态存在,钚(假)胶体比水溶

态钚(IV)的运动能力高得多(52.5%/1.3%=40.4), 钚的运动能力  $R$  随土壤胶体质量浓度  $\rho$  的增大而增大 ( $\rho \leq 375.4 \text{ mg/L}$ ); (2) Kersting<sup>[11]</sup> 和 Novikov<sup>[12]</sup> 等分别监测到美国 Nevada 和俄罗斯 Mayak 的地下水中钚的大尺度迁移现象(分别迁移了约 1.3 km 和约 4 km), 如果钚是以水溶态存在, 则吸附到含水层中花岗岩的表面, 不可能观察到钚的大尺度迁移现象。

### 2.3 胶体与不动介质间的作用

经典 DLVO 理论可用于计算胶体-花岗岩介质间的相互作用势, 胶体-胶体间的相互作用势一般约等于胶体-介质间的相互作用势的一半<sup>[27-28]</sup>, 本研究暂不考虑胶体-胶体间的作用问题。

胶体-介质间的总相互作用势 ( $\Phi_T$ ) 来自三种贡献: 范德华引力作用势  $\Phi_{vdw}$  (attractive van der Waals interaction potential); 静电双电层排斥作用势  $\Phi_{edl}$  (electrostatic double layer interaction potential); 波尔排斥作用势  $\Phi_B$  (Born repulsion potential)。长程作用范围内,  $\Phi_B$  对  $\Phi_T$  的贡献较小, 可忽略。总作用势  $\Phi_T$  的表达式如式(9)。

$$\Phi_T = \Phi_B + \Phi_{vdw} + \Phi_{edl} \quad (9)$$

波尔排斥作用势  $\Phi_B$  是由于分子轨道的重叠产生的短程分子间的作用, 球形胶体和平板介质间的  $\Phi_B$  表达式如式(10)<sup>[29]</sup>。

$$\Phi_B = \frac{A\sigma_c^6}{7560} \left[ \frac{4d_c + h}{(d_c + h)^7} + \frac{3d_c - h}{h^7} \right] \quad (10)$$

式中:  $d_c$  是测量的土壤胶体的水力学直径(表3), nm;  $h$  是胶体-花岗岩介质的间距, nm;  $\sigma_c$  是碰撞直径, 通常约等于 0.5 nm<sup>[27]</sup>;  $A$  是材料 1(土壤胶体)通过材料 3(硅酸盐介质)与材料 2(水)相互作用的 Hamaker 常数。 $A$  的值( $1.75445 \times 10^{-21} \text{ J}$ )通过式(11)取得<sup>[30]</sup>。

$$A = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}}) (\sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{22}}) \quad (11)$$

式中:  $A_{11}=2.5 \times 10^{-20} \text{ J}$  适用于绝大多数黏土材料<sup>[31]</sup>;  $A_{22}=4.0 \times 10^{-20} \text{ J}$  为水的值;  $A_{33}=2.5 \times 10^{-20} \text{ J}$  为硅酸盐的值<sup>[32]</sup>。

根据 Gregory 公式<sup>[33]</sup>, 范德华引力作用势  $\Phi_{vdw}$  (1:1 电解质)的表达式见式(12)。

$$\Phi_{vdw} = -\frac{Ad_c}{12h \left(1 + \frac{14h}{\lambda}\right)} \quad (12)$$

式中  $\lambda$  为相互作用的特征长度, 通常取 100 nm<sup>[27]</sup>。

胶体与介质间的静电双电层排斥作用势  $\Phi_{edl}$  的表达式为式(13)<sup>[34-35]</sup>。

$$\Phi_{edl} = \frac{\pi d_c \varepsilon}{2} \left\{ 2\phi_1 \phi_2 \ln \left[ \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right] + (\phi_1^2 + \phi_2^2) \ln [1 - \exp(-2\kappa h)] \right\} \quad (13)$$

式中:  $\phi_1$  (-42.6 mV) 和  $\phi_2$  (-37.2 mV) 分别是土壤胶体和介质的表面电位, 由纳米粒度电位仪在 pH=8.5 时测量得到; 水的介电常数  $\varepsilon$  为  $6.95 \times 10^{-10} \text{ C}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2)$ , 静电双电层的厚度 (Debye 长度,  $\kappa$ ) 如式(14)。

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon k_b T}{e^2 \sum n z^2}} \quad (14)$$

式中:  $e$  是电子电荷,  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ;  $n$  是  $\text{Na}^+$  在孔隙水中的浓度, 0.002 mol/L;  $z$  是  $\text{Na}^+$  价态;  $k_b$  是 Boltzmann 常数,  $1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ;  $T$  是绝对温度, 298 K。

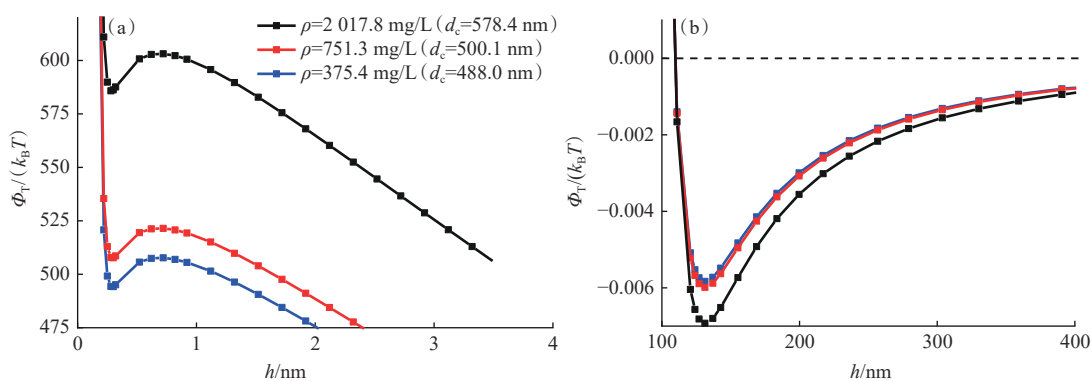
图3是不同胶体浓度时  $\Phi_T$  与胶体-花岗岩间距  $h$  关系的计算结果 (0.5~175.2 mg/L 时的计算结果未提供), 第一能量最小值 (the primary energy minima,  $\Phi_{\min 1}$ ) 和能垒 (the energy barrier,  $\Phi_{\max}$ ) 及第二能量最小值 (the second energy minima,  $\Phi_{\min 2}$ ) 列于表4。

表3 较高土壤胶体质量浓度时土壤胶体的水力学直径 ( $d_c$ )

Table 3 Hydrodynamic diameters ( $d_c$ ) of soil colloids at relatively high concentrations

| 时间/min | 不同土壤胶体质量浓度(mg/L)时土壤胶体的水力学直径 $d_c$ /nm |              |              |              |              |
|--------|---------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|        | 95.13                                 | 175.2        | 375.4        | 751.3        | 2 017.8      |
| 2      | 459.0±36.9                            | 468.4±19.2   | 488.0±30.3   | 490.4±23.2   | 566.8±32.1   |
| 4      | 455.3±37.4                            | 482.2±38.3   | 492.4±24.5   | 490.8±29.5   | 572.6±23.8   |
| 6      | 455.1±32.4                            | 486.7±35.2   | 490.8±28.6   | 511.1±38.6   | 569.2±28.1   |
| 8      | 463.6±38.0                            | 486.0±31.5   | 480.2±22.5   | 507.6±38.8   | 589.9±36.8   |
| 10     | 469.9±43.0                            | 484.1±40.2   | 488.4±92.8   | 500.6±26.8   | 593.4±28.6   |
|        | (460.6±37.5)                          | (481.5±32.9) | (488.0±39.7) | (500.1±31.4) | (578.4±29.9) |

注: 钚在多孔介质内的传输时间约为 10 min, 因此纳米粒度电位仪测量时间维持 10 min; 括号内数值为平均值



(a)——胶体与介质间的距离较小时出现的第一能量最小值( $\Phi_{\min 1}$ )和斥力能垒( $\Phi_{\max}$ ),  
(b)——距离较大时出现的第二能量最小值( $\Phi_{\min 2}$ )

图3 不同浓度的土壤胶体与介质表面的相互作用势能与两者距离的关系

Fig. 3 Interaction potential between colloids of various concentrations and media, as function of distance between them

表4 不同土壤胶体质量浓度 $\rho$ 时胶体与介质间的第一和第二能量最小值及斥力能垒值

Table 4 Primary and secondary energy minima and energy barrier between colloids of various concentrations and media

| $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | $d_c/\text{nm}$ | 第一能量最小值                 |               | 斥力能垒                  |               | 第二能量最小值                 |               |
|--------------------------------------|-----------------|-------------------------|---------------|-----------------------|---------------|-------------------------|---------------|
|                                      |                 | $\Phi_{\min 1}/(k_B T)$ | $h/\text{nm}$ | $\Phi_{\max}/(k_B T)$ | $h/\text{nm}$ | $\Phi_{\min 2}/(k_B T)$ | $h/\text{nm}$ |
| 375.4                                | 488.0           | 488.0                   | 0.30          | 507.7                 | 0.72          | -0.00583                | 131.3         |
| 751.3                                | 500.1           | 507.7                   | 0.30          | 521.5                 | 0.72          | -0.00599                | 131.3         |
| 2017.8                               | 578.4           | 585.8                   | 0.28          | 603.1                 | 0.72          | -0.00692                | 131.3         |

为了解释土壤胶体质量浓度 $\rho \geq 375.4 \text{ mg/L}$ 时,铈的运动能力 $R$ 随土壤胶体质量浓度的增大而降低(表2),计算了胶体与介质间的总相互作用势 $\Phi_T$ 。对于不同土壤胶体质量浓度的铈悬浮液而言,胶体质量浓度越大(即胶体密度大),胶体间因布朗运动产生的碰撞概率就越大,碰撞产生的胶体间的弱聚集成功率就越高。如Heidmann<sup>[36]</sup>和Czigány<sup>[37]</sup>等报道,增大胶体浓度,聚集体尺寸快速增大。结果表明,土壤胶体直径从 $d_c=488.0 \text{ nm}$ ( $\rho=375.4 \text{ mg/L}$ )增大到 $d_c=578.4 \text{ nm}$ ( $\rho=2017.8 \text{ mg/L}$ )。胶体直径的变化可能会影响到胶体与介质间的相互作用势,更可能影响到铈(假)胶体在孔隙空间中的运动能力(即阻塞效应)。当 $\rho < 375.4 \text{ mg/L}$ 时, $d_c$ 值变化幅度较小。

表4指出,胶体-介质间的排斥能垒( $\Phi_{\max}$ )达几百 $k_B T$ ,表明在第一能量最小值( $\Phi_{\min 1}$ )的作用范围(0.28~0.30 nm)胶体难以在介质表面发生沉积,即铈(假)胶体不可能越过如此高的能垒障碍在介质表面被有效吸着。然而,可以明显观察到在较高胶体浓度时,第二能量最小值 $\Phi_{\min 2}$ 的出现(图3(b)),它们的波谷深度随胶体浓度的增大而增大。此引力相互作用势( $\Phi_{\min 2}$ )促进了铈(假)

胶体在孔隙介质表面的有效吸着,这与较高土壤胶体浓度时铈(假)胶体的运动能力 $R$ 相应变小的实验现象是一致的。

### 3 结 论

铈(假)胶体在孔隙介质中传输的实验结果表明,土壤胶体作为铈(IV)的载体增强了铈(IV)的运动能力:当土壤胶体质量浓度从 $\rho=0$ 增大到 $\rho=375.4 \text{ mg/L}$ 时,铈的回收率从 $R=1.3\%$ 增大到 $R=52.5\%$ 。铈(假)胶体远大于水溶态铈(IV)的运动能力( $52.5\%/1.3\%=40.4$ )是铈(假)胶体增强迁移(传输)现象的最直接证据。然而,当土壤胶体浓度继续增大时,铈(假)胶体的运动能力反而降低: $\rho=375.4 \text{ mg/L}$ 增大到 $\rho=2017.8 \text{ mg/L}$ 时, $R=52.5\%$ 降低到 $R=12.7\%$ 。

铈与胶体表面的硅羟基的配位计算结果指出,铈在地下水中主要的赋存价态是四价,铈(IV)与胶体有很强的表面配位能力,生成的主要表面配位种态是 $\equiv\text{SOPu}(\text{OH})_3$ (配位种态百分数 $>95\%$ ),胶体浓度越大, $\equiv\text{SOPu}(\text{OH})_3$ 的配位种态百分数越高。表面配位的计算结果与铈(假)胶体传输实验的现象一致( $\rho \leq 375.4 \text{ mg/L}$ )。较高土壤胶体质量浓度时( $\rho > 375.4 \text{ mg/L}$ ),胶体-介质间第二能

量最小值( $\Phi_{\min 2}$ )的波谷深度随胶体质量浓度的增大而加深, 此引力相互作用势有利于钚(假)胶体在介质表面的吸着沉积, 钚(假)胶体运动能力逐渐变弱的宏观实验现象反映了此微观作用机制的结果。

### 参考文献:

- [1] Smith D K, Finnegan D L, Bowen S M. An inventory of long-lived radionuclides residual from underground nuclear testing at the Nevada Test Site, 1951–1992[J]. *J Environ Radioact*, 2003, 67(1): 35-51.
- [2] Smith D K, Williams R W. The dynamic movement of plutonium in an underground nuclear test with implications for the contamination of groundwater[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2005, 263(2): 281-285.
- [3] 包敏, 王群书. 熔岩玻璃体 $^{239}\text{Pu}$ 在地下水中的迁移模拟研究[J]. *原子能科学技术*, 2014, 48(10): 1757-1765.
- [4] 刘艳, 韩小元, 臧建正, 等. 钚在低碳钢包装容器腐蚀产物上的吸附行为研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2019, 41(3): 242-250.
- [5] Kim J I. Actinide colloid generation in groundwater[J]. *Radiochim Acta*, 1991, 52-53(1): 71-82.
- [6] DeNovio N M, Saiers J E, Ryan J N. Colloid movement in unsaturated porous media: recent advances and future directions[J]. *Vadose Zone J*, 2004, 3(2): 338-351.
- [7] Xie J, Lin J, Zhou X, et al. Plutonium partitioning in three-phase systems with water, colloidal particles, and granites: new insights into distribution coefficients[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 125-133.
- [8] Neck V, Altmaier M, Seibert A, et al. Solubility and redox reactions of  $\text{Pu(IV)}$  hydrous oxide: evidence for the formation of  $\text{PuO}_{2+x}(\text{s, hyd})$ [J]. *Radiochim Acta*, 2007, 95(4): 193-207.
- [9] Xie J, Lu J, Zhou X, et al. Plutonium-239 sorption and transport on/in unsaturated sediments: comparison of batch and column experiments for determining sorption coefficients[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 296(3): 1169-1177.
- [10] 谢添, 陈超, 朱君, 等. 铀、钍、钚等在某岩土介质上的吸附及其动力学[J]. *核化学与放射化学*, 2021, 43(4): 353-361.
- [11] Kersting A B, Efrud D W, Finnegan D L, et al. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site[J]. *Nature*, 1999, 397: 56-59.
- [12] 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.
- [13] Wolfsberg A, Dai Z, Zhu L, et al. Colloid-facilitated plutonium transport in fractured tuffaceous rock[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(10): 5582-5590.
- [14] Kersting A B, Zavarin M. Colloid-facilitated transport of plutonium at the Nevada Test Site, NV, USA[M]// Kalmykov S, Denecke M. Actinide Nanoparticle Research, Berlin, Heidelberg: Springer, 2011: 399-412.
- [15] 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: 134-141.
- [16] 熊毅. 土壤胶体: 第一册: 土壤胶体的物质基础[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 1-10.
- [17] 熊毅. 土壤胶体: 第二册: 土壤胶体研究法[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 3-19.
- [18] 周旭, 王煜, 李伟平, 等.  $\text{Pu(IV)}$  在高盐度花岗岩地下水中的形态分布特征[J]. *原子能科学技术*, 2016, 50(11): 1928-1936.
- [19] 侯作贤, 靳强, 叶远虑, 等. 放射性核素在花岗岩上的吸附行为[J]. *核化学与放射化学*, 2015, 37(4): 207-214.
- [20] 国家质量监督检验检疫总局. 珠宝玉石鉴定[M]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [21] 地质矿产部科学技术司实验管理处. 岩石和矿石分析规程: 第二分册: 非金属矿分析规程[M]. 陕西: 陕西科学技术出版社, 1994.
- [22] 李学垣. 土壤化学及实验指导[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997.
- [23] 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.
- [24] Marimon M M. On the sorption and diffusion of radionuclides in bentonite[D]. Department of Chemistry, Nuclear Chemistry Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2002.
- [25] Schwantes J M, Santschi P H. Mechanisms of plutonium sorption to mineral oxide surfaces: new insights with implications for colloid-enhanced migration[J]. *Radiochim Acta*, 2010, 98(9-11): 737-742.
- [26] Dong W, Tokunaga T K, Davis J A, et al. Uranium(VI) adsorption and surface complexation modeling onto background sediments from the F-area Savannah River Site[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(3): 1565-1571.
- [27] Elimelech M. Particle deposition and aggregation: measurement, modelling, and simulation; colloid and surface engineering series[M]. Oxford, Boston: Butterworth-Heinemann, 1995.
- [28] Tosco T, Bosch J, Meckenstock R U, et al. Transport of



- ferrihydrite nanoparticles in saturated porous media: role of ionic strength and flow rate[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(7): 4008-4015.
- [29] Ruckenstein E, Prieve D C. Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation[J]. *AIChE J*, 1976, 22(2): 276-283.
- [30] Hiemenz P C, Rajagopalan R. Principles of colloid and surface chemistry[M]. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, 1997.
- [31] Novich B E, Ring T A. Colloid stability of clays using photon correlation spectroscopy[J]. *Clays Clay Miner*, 1984, 32(5): 400-406.
- [32] Séquaris J M, Lewandowski H. Physicochemical characterization of potential colloids from agricultural topsoils[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2003, 217(1-3): 93-99.
- [33] Gregory J. Approximate expressions for retarded Van Der Waals interaction[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1981, 83(1): 138-145.
- [34] Hogg R, Healy T W, Fuerstenau D W. Mutual coagulation of colloidal dispersions[J]. *Trans Faraday Soc*, 1966, 62: 1638-1651.
- [35] Hoek E M V, Agarwal G K. Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 298(1): 50-58.
- [36] Heidmann I, Christl I, Kretzschmar R. Aggregation kinetics of kaolinite-fulvic acid colloids as affected by the sorption of Cu and Pb[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(3): 807-813.
- [37] Czigány S, Flury M, Harsh J B. Colloid stability in vadose zone Hanford sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(6): 1506-1512.