

缓冲回填材料膨润土胶体的提取与分析

杨颀维, 王凯峰, 刘春立*

北京分子科学国家实验室, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871

摘要:我国拟建造的高放废物地质处置库计划使用膨润土作为缓冲回填材料。有效提取膨润土在处置库地下水中形成的胶体, 检测其各项物理化学参数, 对理解胶体对关键放射性核素在处置库近场的吸附、扩散和迁移行为的影响具有重要意义。本工作分析了原状高庙子膨润土的矿物组成及其元素含量。对原状高庙子膨润土胶体预处理、提取方法进行了优化, 建立了稳定、可靠获取膨润土胶体的实验方法。结果表明: 超声振荡或沸热分散后再离心分离的方法不仅能在较短的时间内获得尺寸在 100 nm 左右的膨润土胶体, 且有较好的单体分散性, 此外, 不同批次胶体样品的 zeta 电位均大于 -60 mV, 显示其良好的稳定性。能量色散 X 射线光谱分析结果表明, 膨润土胶体主要成分为 SiO_2 。

关键词:膨润土; 胶体; 提取; 表征

中图分类号: P596 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2015)06-0463-06

doi: 10.7538/hhx.2015.37.06.0463

Optimization of Extraction Methods and Basic Properties Research of GMZ Bentonite Colloids

YANG Zhuan-wei, WANG Kai-feng, LIU Chun-li*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Fundamental Science Laboratory on Radiochemistry and Radiation Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: China plans to construct a high-level radioactive waste geological repository using bentonite as backfilling material. It is great significance for understanding the effect of colloid on the sorption, diffusion and migration behavior of key radio nuclides in the near field of the repository that effectively extract bentonite colloids formed in the groundwater at the repository condition and measure the various physical and chemical parameters. In this paper, analysis of undisturbed Gaomiaozi bentonite by X-ray diffraction and X-ray fluorescence shows that the content of montmorillonite is about 52% and the main elements are Si and Al. A simplified and optimized soil colloid extraction method was set up. This method was used to extract bentonite colloids and to examine the properties of colloids. Our experimental results indicate that ultrasonic oscillation or boil up dispersion method can obtain ben-

收稿日期: 2014-06-19; 修订日期: 2015-07-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11075006, 91026010); 核设施退役和放射性废物治理科研专项(科工计[2007]840号, [2012]851号)

作者简介: 杨颀维(1987—), 男, 台湾台北人, 硕士研究生, 应用化学专业

* 通信联系人: 刘春立(1964—), 男, 河南郑县人, 博士, 教授, 博士生导师, 从事放射化学研究, E-mail: liucl@pku.edu.cn

tonite colloids of about 100 nm in a shorter time and with better monodispersity. The zeta potential of the colloids are greater than -60 mV suggesting good stability. Analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy shows that the main component of the colloids is SiO_2 .

Key words: bentonite; colloids; extraction; characterization

我国拟在本世界中叶建造高放废物地质处置库,初步选定内蒙古高庙子膨润土作为处置库的缓冲回填材料。缓冲回填材料应具备四个基本性能要求^[1]:(1) 高吸涨能力,能吸收大量的水并通过吸涨作用有效封闭其自身出现的各种裂隙及其周边围岩表层的裂隙;(2) 高核素阻滞容量,以吸附的方式固定放射性核素,阻止核素的扩散和迁移;(3) 低气透性,阻挡处置库近场生成的气体外泄;(4) 低导水性,限制地下水快速渗入处置库。

凡是选择结晶岩(如花岗岩)作为围岩的处置库设计方案,主要都依赖缓冲回填材料作为处置库多重屏障体系中阻滞核素迁移的中坚力量^[2-3]。依据这种处置库设计方案,针对缓冲回填材料开展的核素迁移研究是处置库安全评价中至关重要的一部分。20 世纪 70 年代末,瑞典科研人员首先认识到缓冲回填材料应具有良好的吸水性和膨胀性,并将粘土矿物作为主要候选对象^[4]。经过对不同种类粘土矿物进行功能比较和屏障性能测试,认为以蒙脱石为主要成分的膨润土是最为合适的缓冲回填材料,并已被多个国家的研究人员所接受^[3]。

已有的研究表明,胶体对地下水中污染物迁移的影响不可忽略。例如,Nevada 核武器试验场中大量铜系元素的长距离迁移主要就是受到胶体迁移的输运^[5]。Geckis^[6]及 Möri^[7]等发现胶体对氧化态为 +3 或 +4 价的核素迁移影响尤其明显。因此,在高放废物地质处置库安全评估中,了解地下水中胶体的种类及浓度非常重要。作为缓冲回填材料的膨润土,自身接触地下水后所形成的胶体更是不可忽视。郭清海等^[8]详细报道过地下水系统中土壤胶体的形成机理。

膨润土胶体的浓度、稳定性、随地下水迁移速率及与核素间的吸附作用^[9-11]等是地下水中膨润土胶体对核素迁移的影响因素。因此研究膨润土胶体的形成及性质是研究其对核素迁移影响的基础。本工作拟选择内蒙古原状高庙子膨润土为研究对象,建立其胶体提取方法,并对其粒径大小和稳定性进行分析,为后续研究提供帮助。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

原状高庙子膨润土,产自内蒙古高庙子矿区 III 号矿层,核工业北京地质研究院,其外观形貌示于图 1。Agilent7500Ce 型电感耦合等离子质谱仪,美国 Agilent 公司;X'PertPro 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪,荷兰 Philips 公司;S4-Explorer 型 X 射线荧光光谱仪,德国 Bruker 公司;H-2050R 型离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM),自带能量色散 X 射线光谱(energy dispersive X-Ray spectroscopy, EDX)分析系统,Hitachi 公司;S4-Explorer 型 X 射线荧光光谱(X-ray fluorescence spectrometry, XRF),德国 Bruker 公司;Master Touch-S15UVF 型超纯水机,上海和泰仪器有限公司。

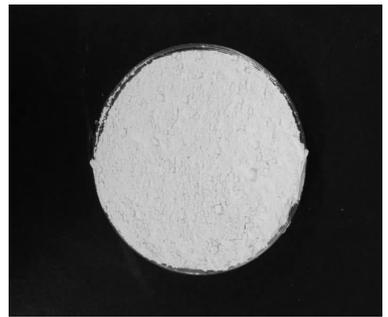


图 1 高庙子膨润土的形貌
Fig. 1 Image of GMZ bentonite

1.2 实验方法

1.2.1 高庙子膨润土表征分析 将原状高庙子膨润土在玛瑙研钵中充分研磨后过 200 目筛并进行 X 射线粉末衍射(X-ray diffraction, XRD)定量分析,另将部分膨润土送北京大学化学与分子工程学院分析测试中心,使用 X 射线荧光光谱测定各元素含量。

1.2.2 膨润土胶体的提取与性质研究 该实验按照文献^[12-14]所用胶体提取方法并加以简化改进。预处理方法有 3 种:(1) 将原状高庙子膨

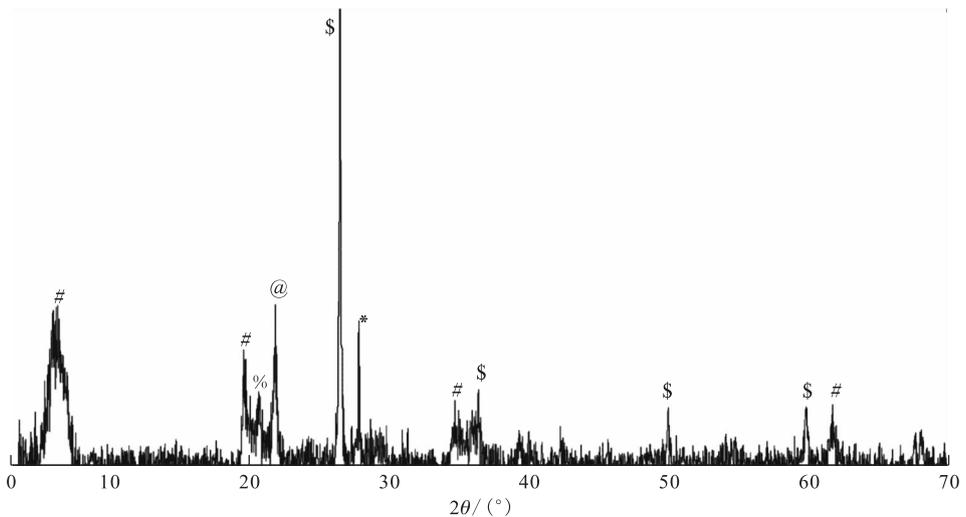
润土浸泡于 0.1 mol/L 氯化钠溶液中 24 h,用超纯水多次冲洗将离子去除;(2) 超声震荡 30 min;(3) 沸热分散 2 h。提取方法也包括 3 种:(1) 离心法,用 10 000 r/min 低温离心机离心 10 min 后提取上清液;(2) 沉降法,通过 Stoke's 定律计算 100 nm 颗粒沉降 10 cm 所需时间,用移液枪吸出溶液;(3) 过滤法,使用慢速滤纸减压抽滤。实验共分两批次进行,第 1 批次实验将约 30 g 原状膨润土溶于 250 mL 超纯水中,使用动态光散射技术(dynamic light scattering, DLS)考察 3 种不同预处理、提取方法,9 种不同胶体样品的分散系数(polydispersive index, PD.I)、粒径大小以及提取效率。第 2 批次实验将约 2 g 原状膨润土溶于 200 mL 超纯水中,依据第 1 批次实验结果使用分

散度较好且效率较高的两种提取方法,并测其胶体的分散系数、粒径大小、zeta 电位及电导率等理化参数。使用扫描电子显微镜观察其形貌,能量色散 X 射线光谱方法分析胶体主要组成元素。

2 结果与讨论

2.1 高庙子膨润土表征

图 2 为高庙子膨润土的 XRD 谱图,不同符号代表不同组成矿物的特征峰及其相应的 ICDD 标准卡片编号。通过 X'PertHighScore Plus 软件处理分析,可拟合得到原状高庙子膨润土不同矿物的组成比例,结果列入表 1。采用 X 射线荧光光谱仪所测得高庙子膨润土主要元素含量列入表 2。



#——蒙脱石(Montmorillonite), \$——石英(Quartz), *——钠长石(Albite),
@——方石英(Cristobalite), %——微斜长石(Microcline)

图 2 高庙子膨润土 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of GMZ bentonite

表 1 拟合的高庙子膨润土矿物组成

Table 1 Fitting mineral components of GMZ bentonite

矿物(Mineral)	w/%	矿物(Mineral)	w/%
蒙脱石 (Montmorillonite)	52	方石英 (Cristobalite)	7
石英(Quartz)	20	微斜长石(Microcline)	5
斜长石(Albite)	16		

从表 1、2 数据可知,XRD 所测高庙子膨润土蒙脱石含量在 52%左右,其余矿物组成中,石英含量较高,此外还有少量的方石英、微斜长石和斜长石等,这些组成矿物大部分都具有较好的热稳

定性。XRF 所测高庙子膨润土中主要组成元素为 Si 和 Al,与其钠基膨润土的特征符合。符合 XRD 所测膨润土中主要矿物组成成分为硅铝酸盐蒙脱石的结果。此外,高庙子膨润土与文献[15-16]中的美国 MX-80 膨润土和加拿大 Avonlea 膨润土中蒙脱石含量有区别。对比我国新疆托克逊膨润土,其中 SiO₂ 质量分数为 60%~65%,Si 元素 30%,Al₂O₃ 质量分数为 13%~17%,Al 元素 8%,其余组成及主要元素含量也差别不大。单就组成元素种类来推测,高庙子膨润土溶于水中所产生的胶体极有可能由 SiO₂ 或 Al₂O₃ 两种成分构成。

表 2 高庙子膨润土主要元素含量

Table 2 Fraction of main constituent elements of GMZ bentonite

化合物(Compound)	w/%	元素(Elements)	w/%	化合物(Compound)	w/%	元素(Elements)	w/%
SiO ₂	61.1	Si	28.53	K ₂ O	0.38	K	0.32
Al ₂ O ₃	13.3	Al	7.04	TiO ₂	0.08	Ti	0.05
MgO	3.46	Mg	2.09	SrO	0.04	Sr	0.03
Fe ₂ O ₃	2.32	Fe	1.62	MnO	0.03	Mn	0.02
Na ₂ O	1.56	Na	1.16	BaO ₂	0.02	Ba	0.02
CaO	0.84	Ca	0.60		16.87% ¹⁾		

注(Note):1) 烧失量(Ignition loss)

综合来看,高庙子膨润土的主要组成特点与 MX-80 和 Avonlea 等国外研究较常使用的膨润土有区别。由于大量研究人员已对上述三种膨润土作过众多表征与研究,这些数据与结论对于针对高庙子膨润土开展的各类研究有较高的参考价值。

2.2 膨润土胶体的提取方法优化与分析

使用动态光散射法测得不同提取方法所获胶体粒子的分散系数(PD. I)、平均粒径大小(d)列入表 3。分散系数代表粒子粒径在体系中的均一程度,是粒径表征的一个重要参数。一般来说,PD. I 介于 0.08~0.7 表示体系分散程度适中。

PD. I>0.7 表示粒径分布比较宽。由表 3 可知,当使用离心法提取时,不论是何种预处理方法,分散系数皆小于 0.7,而沉降法只能通过超声震荡或沸热分散来进行预处理,过滤法则不论使用何种预处理方法,所获得胶体粒子尺寸分布均过于分散。

第 1 次实验提取 9 种不同胶体样品所用时间(t)也列入表 3。由表 3 可知,所获得胶体数据的可靠性及提取所需时间,使用离心法配合超声震荡或沸热分散的预处理技术,可在较短时间内获得较好的膨润土胶体粒子。

第 2 批次胶体提取实验所测得胶体粒子的有关参数列入表 4。由表 4 可知,不论是分散系数

表 3 第 1 批次实验所得胶体分散系数、平均粒径和提取胶体所用时间

Table 3 Polydispersive index, particle size, and processing time of first batch experiments

提取方法 (Processing methods)	浸泡氯化钠溶液(Soaking in sodium chloride solution)			超声振荡 (Ultrasonic oscillating)			沸热分散 (Boiling and heating)		
	PD. I	d /nm	t /h	PD. I	d /nm	t /h	PD. I	d /nm	t /h
离心法(Centrifugation)	0.484	256.5	24.5	0.342	132.1	1	0.382	123.0	1.5
沉降法(Sedimentation)	2.432	155.5	48	0.420	198.9	24.5	0.404	152.2	25
过滤法(Filtration)	23.191	-	24.5	5.580	72.3	1	4.475	100.9	1.5

注(Note):表中 PD. I 和 d 的数据为三次有效测量数据的平均值(The data of PD. I and d in the table are averages of three effective measurement data)

表 4 第 2 批次实验各项参数

Table 4 Measurement results of second batch experiments

No.	膨润土质量 (Bentonite mass)/g	V/mL	预处理方法 (Pretreatment method)	PD. I	d /nm	zeta 电位 (Potential)/mV	电导率(Conductivity)/ (mS·cm ⁻¹)
1	2.469 2	200	超声振荡 30 min (Ultrasonic oscillating for 30 min)	0.338	151.7	-63.7	0.074
2	2.469 2	200	超声振荡 30 min (Ultrasonic oscillating for 30 min)	0.297	134.0	-64.2	0.074
3	2.050 5	200	沸热分散 1 h (Boiling and heating for 1 h)	0.399	113.2	-63.9	0.084
4	2.050 5	200	沸热分散 1 h (Boiling and heating for 1 h)	0.384	115.9	-70.4	0.081

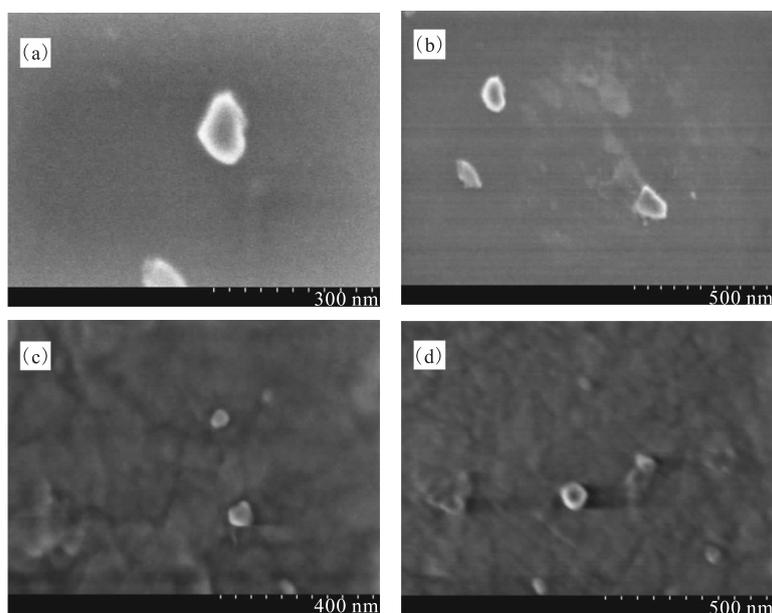
注(Notes):提取方法为离心法,转速 10 000 r/min,离心 10 min,2 次(Processing method is centrifugation (10 000 r/min, 10 min, twice))

还是胶体粒径大小皆与第 1 批次实验中相同方法所测得数据接近,说明采取的提取方法可靠。

胶体粒子的另一个重要理化参数为 zeta 电位。根据定义,zeta 电位的数值与胶体的稳定性相关,而 zeta 电位的正负值则代表胶体表面双电层所带电荷的类型。zeta 电位是对颗粒之间相互排斥或吸引力强度的度量,zeta 电位数值越高,代表胶体粒子间排斥力越大,越不容易聚沉,体系越稳定。相反地,zeta 电位数值越低,即吸引力超过了排斥力,粒子间越倾向于凝结或聚沉。一般来说,zeta 电位介于 $\pm 40 \sim \pm 60$ mV,胶体具有较

好的稳定性;超过 ± 61 mV 则表示稳定性极高。本次实验所测得胶体粒子 zeta 电位皆超过 -60 mV,显示其具有高稳定性。

图 3 为第 1 批次和第 2 批次实验样品的 SEM 图像,放大后可看出胶体粒子大小约在 $80 \sim 120$ nm 且呈圆形或椭圆形状。对图 3(c)区域进一步使用能量色散谱仪,利用不同元素的 X 射线光子特征能量进行元素成分分析,结果列入表 5。由表 5 可知,膨润土胶体粒子主要成分为硅和氧,符合使用 XRF 所测得高庙子膨润土主要元素含量中, SiO_2 为最主要成分的结果。



(a,b)——第一批次(First batch experiments),(c,d)——第二批次(Second batch experiments)

图 3 第 1 批次和第 2 批次实验样品的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of sample of first and second batch experiments

表 5 高庙子膨润土胶体粒子元素定量分析结果

Table 5 Quantitative elementary analysis results of GMZ bentonite colloids

元素(Elements)	$w/\%$	原子比(Atomic ratio)/%	净强度(Net intensity)	误差(Error) /%
C	3.93	8.47	7.52	19.91
O	4.23	6.85	21.58	11.75
Si	91.84	84.68	304.19	6.53

3 结 论

对缓冲回填材料高庙子膨润土胶体的预处理、提取方法进行了优化,利用动态光散射、SEM 等表征手段比较了不同方法的提取效率、胶体粒径大小、分散系数及胶体稳定度。结果

表明,使用超声振荡或沸热分散后再进行离心分离的方法可重复获得粒径大小为 100 nm 左右且具有适当分散系数的胶体粒子,其 zeta 电位数值均小于 -60 mV,符合稳定胶体粒子条件。EDX 元素分析结果证实高庙子膨润土胶体主要成分应为 SiO_2 。

参考文献:

- [1] Cho W J, Lee J O, Kang C H. Influence of temperature elevation on the sealing performance of a potential buffer material for a high-level radioactive waste repository[J]. *Ann Nucl Energy*, 2000, 27(14): 1271-1284.
- [2] Pusch R. Geological storage of highly radioactive waste[M]. Germany: Springer, 2008.
- [3] Pusch R. Use of bentonite for isolation of radioactive-waste products[J]. *Clay Miner*, 1992, 27(3): 353-361.
- [4] Pusch R. Highly compacted sodium bentonite for isolating rock-deposited radioactive-waste products[J]. *Nucl Technol*, 1979, 45(2): 153-157.
- [5] Buddemeier R W, Hunt J R. Transport of colloidal contaminants in groundwater: radionuclide migration at the Nevada Test Site[J]. *Apply Geochem*, 1988, 3(5): 535-548.
- [6] Geckeis H, Schaefer T, Hauser W, et al. Results of the colloid and radionuclide retention experiment (CRR) at the Grimsel Test Site (GTS), Switzerland-impact of reaction kinetics and speciation on radionuclide migration[J]. *Radiochim Acta*, 2004, 92(9): 765-774.
- [7] Mōri 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 Surface A*, 2003, 217(1): 33-47.
- [8] 郭清海, 王焰新, 郭华明. 地下水系统中胶体的形成机理及其对污染物迁移的影响[J]. *地质科技情报*, 2001, 20(3): 69-74.
- [9] Honeyman B D. Geochemistry: colloidal culprits in contamination[J]. *Nature*, 1999, 397(6714): 23-24.
- [10] Miller W, Chapman N, McKinley I, et al. Natural analogue studies in the geological disposal of radioactive wastes[M]. Holland: Elsevier, 2003.
- [11] Ryan J N, Elimelech M. Colloid mobilization and transport in groundwater[J]. *Colloid Surface A*, 1996, 107: 1-56.
- [12] 商书波, 王丰雨, 李绪谦. 土壤胶体理化性质对其稳定性和可移动性的影响研究[J]. *土壤*, 2010, 42(6): 1015-1019.
- [13] Missana T, Alonso U, Garcia-Gutierrez M, et al. Role of bentonite colloids on europium and plutonium migration in a granite fracture[J]. *Appl Geochem*, 2008, 23(6): 1484-1497.
- [14] Rani R D, Sasidhar P. Sorption of cesium on clay colloids: kinetic and thermodynamic studies[J]. *Aquatic Geochem*, 2012, 18(4): 281-296.
- [15] Müller-Vonmoos M, Kahr G. Mineralogische untersuchungen von wyoming-bentonit MX-80 und montigel[C] // Nagra Technical Report. NTB 86-12E. Barden, Switzerland, 1983.
- [16] Oscarson D, Dixon D. Elemental, mineralogical, and pore-solution compositions of selected Canadian clays[C] // AECL Research Report. Chalk River, Canada, 1989.