U(Ⅵ)在缓冲回填材料 高庙子膨润土胶体上的吸附

林志茂,鲜东帆,周万强,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:甘肃北山地区是目前我国高放废物地质处置库的重点预选场址,内蒙古高庙子膨润土为首选缓冲回填材料。在处置库安全评价中需要考虑可能存在的地下水侵蚀形成膨润土胶体负载核素迁移的情况。以产自内蒙古自治区兴和县高庙子矿区 \square 号矿层的膨润土为原料提取膨润土胶体,研究其稳定性,通过批式吸附实验研究了溶液 pH、背景电解质浓度等对 U(VI)在高庙子膨润土胶体上吸附的影响。结果表明:酸性条件下,高庙子膨润土胶体对 U(VI)的吸附随 pH 上升而增强,吸附分配系数在 pH \approx 7 时达到峰值;碱性条件下,胶体对 U(VI)的吸附则随 pH 上升而减弱;在本研究所选取范围内,背景电解质 NaClO4 浓度对 U(VI)在高庙子膨润土胶体上的吸附影响不大。

关键词:高庙子膨润土胶体;U(Ⅵ);胶体吸附

中图分类号: O648.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2021)02-0176-07

doi:10,7538/hhx,2020,YX,2019039

Investigation of U(VI) Sorption on GMZ Bentonite Colloid

LIN Zhi-mao, XIAN Dong-fan, ZHOU Wan-qiang, LIU Chun-li*

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

Abstract: Beishan area in Gansu Province has been chosen as one of the candidate sites for China's HLW repository, and Gaomiaozi(GMZ) bentonite was identified as the most promising backfill material. Due to the intrusion of ground water, a potential problem was taken into account for the long-term safety assessment of the repository, clay colloids generated from the eroded bentonite might play an important role on radionuclide transport. In the present work, the stability of colloids prepared from the bentonite, which was sourced from \mathbb{II} ledge in Gaomiaozi region, was investigated by the photon correlation spectroscopy. Furthermore, batch experiments were conducted to get a better understanding of the effects of variable pH and background electrolyte concentration on the $\mathbb{U}(\mathbb{VI})$ adsorption onto GMZ bentonite colloids. The results show that under acidic condition, the K_d values of uranium

increase with the pH increase and reach a peak maximum value in the range of pH \approx 7. Besides, under alkaline condition, the $K_{\rm d}$ values of uranium decrease with the pH increase. The concentration of background electrolyte NaClO₄ in the selected range of this study has little effect on the adsorption of U(\mathbb{N}) on Gaomiaozi bentonite colloid.

Key words: GMZ bentonite colloid; U(VI); colloid adsorption

世界范围内的能源紧缺,促使人们寻找更加高效清洁的能源。20世纪40年代,核裂变的发现使核能的利用成为可能,70余年的发展历程已经说明了利用核能发电在技术上是可行的。核能发电必然产生放射性废物,对于高放废物的安全、合理处置是核能可持续发展的关键一环,目前世界上各个有核的国家普遍接受的可行方案是"深层地质处置"。早在1979年,瑞典核安全项目(KBS)的研究中就提出地质围岩物理屏障性能无法完全阻滞地下水的侵入,为此他们引入了工程屏障系统,利用膨润土良好的吸水和膨胀性质,以实现对围岩中可能存在的裂隙进行密封[1]。我国已确定甘肃北山花岗岩为我国高放废物处置库的预选处置库围岩,内蒙古高庙子膨润土为首选缓冲回填材料[2]。

"胶体"是一定分散范围内物质存在的一种状 态,通常以一定的大小(1~1000 nm)分散于另一 连续相(如水相)中,形成高度分散多相体系[3]。 研究人员在关于地质处置库的最初设想中忽略了 处置库实际运行过程中由于地下水侵蚀,在水合、 溶胀、挤压等外力作用下释放出的膨润土胶体能 够作为载体为放射性核素提供快速运输的途 径[4]。20世纪90年代前后,世界各国就地下水 中胶体促进放射性核素迁移的问题展开了大量研 究[5-9],当地下水中胶体浓度达到不可忽视的程度 并且胶体能够随着地下水流稳定地长程迁移 时[10],胶体与放射性核素之间的相互作用将会对 放射性核素的迁移造成显著影响。我国拟在 21 世纪中叶建成高放废物地质处置库,故在此之前 完成内蒙古高庙子膨润土胶体与关键核素的相互 作用研究可谓是当务之急。

铀作为处置库安全评价中重点关注核素之一,在自然界中存在三种同位素: 238 U、 235 U和 234 U,它们在自然界中的丰度分别为99. 273 9%、0. 720 5%、0. 005 6%,且均带有放射性,半衰期较长,分别为 4 47× 109 、 7 . 04 × 108 a 和 2 . 46 × 105 a。随着铀矿的开采、核燃料使用、核武器制造等人类活动的频繁发生,铀已经成为了地下水

的主要污染物之一,极具研究代表性。

在国际上,大多数有核国家均已意识到胶体 的存在对关键核素的扩散与迁移起到了关键性作 用,包括德国、美国、西班牙等具有较高研究水平 的国家在相关领域均投入了大量的精力进行研 究[10-14]。Geckies等[11]在瑞士格里姆塞尔试验场 (Grimsel Test Site)研究了蒙脱石胶体对包括 U、 Th、Pu、Am、Np、Sr、Cs、I和 Tc 在内的众多锕系 元素裂变产物核素的迁移行为的影响,提出胶体 对核素迁移起关键作用所需满足的 5 大必要条 件:胶体能够产生、可移动并且稳定,核素能吸附 在胶体表面并且吸附不可逆。Dittrich 等[12]以产 自西班牙的 FEBEX 膨润土为原料,研究了胶体 负载 Am 在 Grimsel 试验场花岗岩裂隙中的扩散 行为,结果显示 Am 在花岗岩裂隙中不能负载在 膨润土胶体上长程扩散。Missana 等[13] 选取了 9种不同产地的膨润土样品,系统研究了这些样 品之间的差异性以及制得的膨润土胶体稳定性的 差别。Bouby等[14]对膨润土胶体与放射性核素 间吸附行为可逆性进行了相应的研究。相比之 下,国内相关领域的研究工作目前仍然较少。 王凯峰等[15]对高庙子膨润土胶体的基础性质做 了系统充分的表征,检测得到高庙子膨润土胶 体的水合动力学直径、zeta 电位等各项物理化学 参数。谢金川等[16]主要关注天然胶体对²³⁹Pu迁 移的影响,研究表明 Pu 迁移率随着胶体浓度有 先升后降的趋势。兰州大学吴王锁教授课题 组[17]研究了高庙子膨润土胶体的聚集动力学和 聚集行为可逆性,研究结果表明:对高庙子膨润 土胶体而言,胶体浓度和阴离子浓度对胶体稳 定性影响较小,主要影响因素是溶液的 pH 和阳 离子浓度,控制胶体聚集行为的最重要内在因 素是胶体粒子间的静电斥力。由于膨润土组成 的不均匀性、铀的研究代表性以及胶体的特殊 性质,故针对高庙子膨润土胶体对铀的吸附开 展系统研究能够对我国高放废物处置库安全评 价提供必要的数据支持。

本工作拟以内蒙古高庙子膨润土为原料,通

过沸热分散手段制备膨润土胶体,利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)标定其质量浓度。采用批示吸附实验方法,研究不同 pH、背景电解质浓度等对 U(VI)在膨润土胶体上吸附的影响。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验所用膨润土由核工业北京地质研究院提供,产自内蒙古自治区兴和县高庙子矿区Ⅲ号矿层。实验所用试剂购买自中国化学试剂公司,NaClO₄为化学纯,其余试剂均为分析纯。

硝酸铀酰(U(VI))储备液:称取适量固体 $UO_2(NO_3)_2$ • $6H_2O$ 溶于超纯水中,使用 $0.22~\mu m$ 滤膜过滤除去杂质,制得约 0.1~mol/L 硝酸铀酰储备液用于后续吸附实验。

Zetasizer Nano ZS 90 粒度和 zeta 电势分析仪, Malvern 公司; H-2050R 型离心机, 长沙湘仪离心机仪器有限公司; JEM-2100F 型场发射高分辨透射电子显微镜, 日本电子株式会社; Prodigy ICP-OES 光谱仪, Teledyne Leeman Labs 公司; Millipore 超纯水机, Merck 公司; AL-104-IC 天平, 精度 0.01 mg, 瑞士 Mettler Toledo; QB-228旋转培养器, 其林贝尔仪器制造有限公司。

1.2 胶体的制备

膨润土胶体提取方法按照文献[18]的方法改进,取50g原状高庙子膨润土于1L超纯水中,沸热分散2h,之后静置沉降48h,取上清液于离心管中,10000r/min离心10min,离心后取上清液过0.22μm滤膜,10000r/min再离心20min,分离收集上清液用于胶体性质表征及后续吸附实验。

1.3 胶体的浓度表征

直接法:取 3 只 10 mL 离心管,置于烘箱中 90 ℃干燥,每隔 10 min 取出冷却至室温称重直至两次称量质量差小于 0.000 5 g。分别移取 5.00 mL 胶体于离心管中,置于烘箱中 90 ℃烘干 48 h 后称重。制备胶体的质量浓度(ρ , mg/L)是进行吸附实验的先决条件,计算如式(1)。

$$\rho = \frac{\Delta m}{5.00} \times 10^6 \tag{1}$$

式中: Δm ,离心管前后质量差,g。

间接法:取胶体储备液配置一系列已知浓度 梯度的胶体样品于 10 mL 离心管中,选择 Al、Fe 为测量元素^[19],通过测得元素浓度间接计算得到 的胶体质量浓度。

1.4 胶体的稳定性

胶体是高分散的多相体系,同时也是热力学上的不稳定体系,胶体的稳定或聚沉取决于胶粒之间的吸引力和排斥力。影响胶粒之间相互作用力的因素主要有溶液 pH、背景电解质浓度等。通过动态光散射(DLS)实验可以获得膨润土胶体的水合动力学直径和 zeta 电势。一般来说,zeta 电势数值越高,代表胶体间排斥力越大,越不容易聚沉,体系越稳定。

使用少量 HCl 和 NaOH 调节高庙子膨润土胶体溶液 pH 梯度为 $2\sim12$,1 d 后将 1 mL 的膨润土胶体分别注入到聚苯乙烯样品池中,20 ℃下平衡 2 min,使用动态光散射仪测量膨润土胶体的水合动力学直径和 zeta 电势。

以 NaClO₄ 为背景电解质,配制背景离子强度在 $0.001\sim0.1$ mol/L 的高庙子膨润土胶体溶液,1 d 后将 1 mL 的膨润土胶体分别注入到聚苯乙烯样品池中,20 \mathbb{C} 下平衡 2 min,测量膨润土胶体的水合动力学直径和 zeta 电势。

1.5 胶体的吸附实验

研究高庙子膨润土对 U(VI)的吸附动力学时,通过在大气条件下向 10~mL 离心管中加入一定体积的高庙子膨润土胶体和一定量的硝酸铀酰 (U(VI))储备液进行吸附实验,溶液 $pH \approx 5$,每隔一定时间取约 3~mL 溶液,过 $0.22~\mu m$ 滤膜后通过 ICP-OES 测得溶液中剩余铀的浓度。

为研究溶液 pH 对 U(VI)在高庙子膨润土吸附的影响,在大气条件下向 10 mL 离心管中加入一定体积的高庙子膨润土胶体和一定量的硝酸铀酰(U(VI))储备液,之后使用少量稀浓度的 HClO₄或 NaOH 溶液调节体系的 pH 值至其稳定在期望值附近。

为研究溶液背景电解质浓度对 U(\mathbb{N}) 在高庙子膨润土上吸附的影响,调节高庙子膨润土胶体和铀储备液混合液 pH \approx 5,背景电解质 NaClO₄的浓度分别为 0.001、0.01、0.05、0.1 mol/L。将混合溶液放在旋转培养器上旋转 1 h 至吸附平衡,取约 3 mL溶液,过 0.22 μ m 滤膜后通过 ICPOES测定溶液中剩余铀浓度。铀在膨润土胶体上的吸附情况可以用吸附分配系数(K_d , mL/g)来表示, K_d 值通常通过式(2)计算。

$$K_{\rm d} = \frac{\rho_0 - \rho_{\rm f}}{\rho_{\rm f}} \cdot \frac{V}{m} \tag{2}$$

式中: ρ_0 、 ρ_1 分别为吸附前后溶液中铀的质量浓度,mg/L;V,液相体积,mL;m,加入胶体的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 高庙子膨润土胶体稳定性

不同 pH 和电解质浓度下高庙子膨润土胶体粒径和zeta电势变化示于图 1。由图 1 可知:当 pH 在 $5\sim12$ 时高庙子膨润土胶体呈现良好的稳定性,平均粒径均在 180 nm 左右,而当 pH <5 时,随着pH的减小,其zeta电势迅速升高,胶体发生聚沉,粒径显著增大;随着离子强度的增加,胶体的平均粒径有所上升,胶体出现聚集,但是zeta电势仍保持在-40 mV以下。绝大多数的地

下水环境中 pH 在 $6\sim10$ 范围内,背景电解质浓度低于 $0.01 \text{ mol/L}^{[20]}$,因此高庙子膨润土胶体在自然环境下相对稳定,有随着水流迁移扩散的能力。

膨润土是以蒙脱石为主要成分的粘土矿物,本研究中制得的高庙子膨润土胶体中蒙脱石成分更是达到 97%以上^[15]。蒙脱石是层状硅铝酸盐矿物,在矿物形成过程中发生的同晶置换 (isomorphic substitutations)作用,Si-O 四面体中 Si⁴⁺被 Al³⁺等置换、Al-O 八面体中 Al³⁺被 Mg²⁺等置换产生水久性负电荷^[21],此外蒙脱石表面仅有小于 5%的边缘位点可以随着 pH 变化而发生质子化和去质子化反应^[20]。因此在本研究的整个变量范围内,高庙子膨润土胶体 zeta 电势始终为负值。

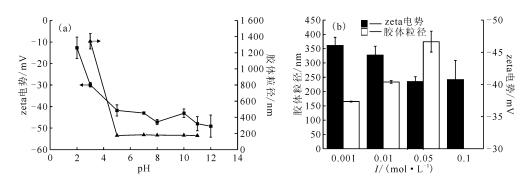


图 1 不同 pH(a)和电解质浓度(b)下高庙子膨润土胶体粒径和 zeta 电势变化

Fig. 1 Colloid size and zeta potential as function of pH(a) and background electrolyte concentration(b)

溶液背景电解质对胶体 zeta 电势的影响主要是通过压缩双电层来实现,双电层越薄,胶体表面电势下降越快。根据 Debye-Hückel 方程,双电层厚度(κ^{-1})可由式(3)求得。

$$\kappa = \left(\frac{\mathrm{e}^2}{\varepsilon kT} \cdot \sum n_{i0} z_i^2\right)^{1/2} \tag{3}$$

其中:e 为元电荷的电量,e=1.60×10⁻¹⁹ C; k 为 玻尔兹曼常数,k=1.38×10⁻²³ J/K; $\epsilon = \epsilon_r \times 8.86 \times 10^{-12}$ F/m, ϵ_r 为介质的相对介电常数; n_{i0} 为溶液中 i 离子的浓度,以单位体积内的离子个数表示; ϵ_i 表示 i 离子的价电数。

本研究中所使用背景电解质均为 $NaClO_4$ 溶液,反离子为+1 价 Na^+ ,即使背景电解质浓度达到 0.1 mol/L,膨润土胶体的 zeta 电势仍基本保持不变。若溶液中反离子为二价阳离子如 Ca^{2+} ,则其对膨润土胶体稳定性的影响将成百倍地增加 [22]。

2.2 高庙子膨润土胶体的质量浓度

对于新制备的高庙子膨润土胶体可以采用真

空干燥或冷冻干燥等方法^[23]测得其质量浓度,但是用于吸附实验的胶体样品则必须采用间接的方式得到其质量浓度以获得准确的吸附结果,如光散射技术^[24]、电子显微镜^[25]或者原子光谱技术^[19,26]等。

原子光谱技术具有所需样品量少、样品制备简易,可同时分析多种元素,检出限低(ICP-OES可测至 mg/L,ICP-MS 可达到 μg/L 级)等优势,适合用于吸附实验中的元素浓度检测。X 射线荧光光谱(XRF)结果[15]表明,高庙子膨润土所含骨架元素主要包括 Si、Al、Fe、O等,而高庙子膨润土胶体则主要由蒙脱石(质量分数大于 97%)组成,与产自美国的 MX-80 和产自西班牙的 FEBEX膨润土胶体[13]的组成类似,可以利用样品中 Al、Fe 的质量浓度来间接表征胶体的质量浓度。通过 ICP-OES 测得的 Al、Fe 元素含量与直接法测得的胶体质量浓度(ρ)线性相关程度示于图 2。由图 2 可知:相关系数 r² 均大于 0.999,说明可以通过测量样品中 Al、Fe 含量间接反推得到样品

中胶体的质量浓度。

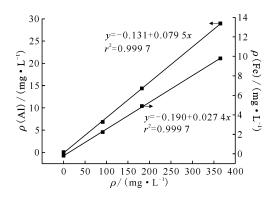
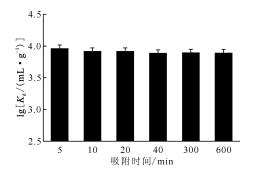


图 2 高庙子膨润土胶体质量浓度与 Al/Fe 含量关系 Fig. 2 Correlations of Al/Fe concentration and mass concentration of GMZ bentonite colloids

2.3 pH 及背景电解质浓度对 U(Ⅵ) 吸附的影响

高庙子膨润土对 U(N)的吸附动力学的研究在常压、室温条件下进行,溶液 $pH \approx 5$,U(N)在高庙子膨润土胶体上的吸附分配系数随时间变化示于图 3。由图 3 可知:铀在膨润土胶体上的吸附在 40 min 后变化不大,与文献[10]报道的达到吸附平衡需要较长时间($4 \sim 6$ 周)有所出入,这是由于本工作中所用的铀浓度(1×10^{-3} mol/L)较高所致。



c(U(Ⅵ))≈1×10⁻³ mol/L,室温,pH≈5 图 3 U(Ⅵ)在高庙子膨润土胶体上的 吸附随时间的变化

Fig. 3 Sorption kinetics of U(VI) onto GMZ bentonite colloids

将不同 pH 下高庙子膨润土胶体对 U(\mathbb{N}) 的吸附分配系数结果与 CHEMSPEC 程序^[27]模拟得到的水溶液中 U(\mathbb{N})的水合配合物种态分布情况一同示于图 4。由图 4 可知:在 pH \approx 7 时,高庙子膨润土胶体对 U(\mathbb{N}) 的吸附达到峰值,lg K_d >4.7;pH 在 3 \sim 7 之间时,胶体对 U(\mathbb{N})

的吸附随着 pH 上升而增强;在碱性条件下胶体 对 U(VI)的吸附则随着 pH 上升而下降。

相关研究[28]表明,水合金属离子在金属氧化物表面吸附标准吉布斯自由能 ΔG_{ads}^{\odot} (kJ/mol)符合公式(4)。

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\ominus} = \Delta G_{\text{elec}}^{\ominus} + \Delta G_{\text{slov}}^{\ominus} + \Delta G_{\text{chem}}^{\ominus} \tag{4}$$

其中: $\Delta G_{\text{elec}}^{\square}$, 静电能, 主要受金属离子与矿物表面静电(库伦)相互作用影响; $\Delta G_{\text{slov}}^{\square}$, 溶剂化能, 主要受吸附过程中金属离子去溶剂化过程的影响, 通常来说吸附剂与溶剂介电常数相差越大的话这一项的影响也会越大; $\Delta G_{\text{chem}}^{\square}$, 化学能, 主要受特异性吸附过程的影响。

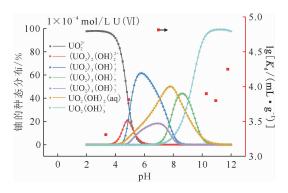
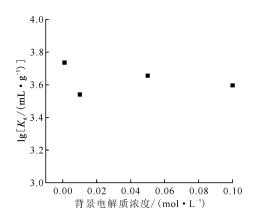


图 4 水溶液中 U(\(\mathbb{I}\))的水合配合物种态分布/不同pH 条件下 U(\(\mathbb{I}\)))在高庙子膨润土胶体上吸附分配情况Fig. 4 Distribution of hydrolysis products in aqueous U(\(\mathbb{I}\)) solution and U(\(\mathbb{I}\)) adsorption as function of pH

膨润土相对介电常数 (ε_r) 与多数食品相近, 一般在 50~75^[29-31],与溶剂水接近,因此 U(Ⅵ) 在膨润土胶体上的吸附主要影响因素是静电作用 和特异性吸附。结合种态分布计算结果可做出如 下解释:在低 pH 条件下,铀酰离子的主要优势种 态 UO_2^{2+} 、 $(UO_2)_2$ $(OH)_2^{2+}$ 、 $(UO_2)_3$ $(OH)_5^+$ 、 $(UO_2)_4(OH)_7^+$ 均为正价,而高庙子膨润土胶体 zeta 电势随着 pH 增高逐渐降低(图 1),二者之间 库伦引力逐渐增强,因此 U(Ⅵ)在膨润土胶体上 吸附逐渐增强;在高 pH(pH>8)条件下,水溶液 中铀酰离子的优势种态转变为 UO2(OH)3 和 (UO₂)₃(OH)₇,而高庙子膨润土胶体表面 zeta 电 势始终保持在-40 mV以下,静电引力转为静电斥 力,胶体对 U(VI)的吸附下降;pH>11 之后 U(VI) 的吸附分配系数 Ka的升高则是由于铀的沉淀导 致[10],并非完全是由于吸附作用所致。

一价背景电解质 NaClO₄ 浓度对 U(VI)在高

庙子膨润土胶体上吸附分配系数的影响示于图 5。由图 5 可知:背景电解质浓度对吸附的主要影响在于存在竞争吸附关系,由于高庙子膨润土本身即为钠基膨润土 $^{[2]}$,故 Na^+ 对 U(VI) 吸附影响较小,不同背景电解质浓度下 U(VI) 的 lg K_d 均在 3.6 左右。



c(U(Ⅵ))≈1×10⁻³ mol/L,t=1 h,pH≈5,室温图 5 不同背景电解质浓度下U(Ⅵ)在高庙子膨润土胶体上的吸附Fig. 5 U(Ⅵ) adsorption as function of concentration of background electrolyte onto GMZ bentonite colloids

3 结 论

利用沸热分散、静置沉降后离心的方式批量制备了粒径在 180 nm 左右的高庙子膨润土胶体,并研究了其在不同 pH、背景电解质浓度下的稳定性,结果显示:高庙子膨润土胶体在自然环境下相对稳定,有随着水流迁移扩散的能力。用于吸附实验的膨润土胶体质量浓度可以通过测量样品中 Al、Fe含量间接反推而得。

高庙子膨润土胶体对 U(VI)的吸附过程主要由静电作用和特异性吸附控制,在 $pH \approx 7$ 高庙子膨润土胶体对 U(VI)的吸附达到峰值,pH 在 $3 \sim 7$ 时,胶体对 U(VI)的吸附随着 pH 上升而增强;在碱性条件下胶体对 U(VI)的吸附则随着 pH 上升而减弱。在 $0.001 \sim 0.1$ mol/L NaClO₄ 背景电解质溶液中,其浓度对 U(VI) 在高庙子膨润土胶体上的吸附影响不大。

参考文献:

[1] Pusch R. Highly compacted sodium bentonite for isolating rock-deposited radioactive-waste products[J]. Nucl Technol, 1979, 45(2): 153-157.

- [2] 刘晓东,罗太安,朱国平,等.缓冲/回填材料:内蒙古高庙子膨润土性能研究[J].中国核科技报告,2007(2):144-160.
- [3] Hiemenz P C. Principles of colloid and surface chemistry[M]. New York: Marcel Dekker, 1986.
- [4] Grolimund D, Borkovec M, Barmettler K, et al. Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: a laboratory column study[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(10): 3118-3123.
- [5] Bates J K, Bradley J P, Teetsov A, et al. Colloid formation during waste form reaction-implications for nuclear waste-disposal[J]. Science, 1992, 256(5057): 649-651.
- [6] Kersting A B, Efurd 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.
- [7] 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.
- [8] Mori 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(1-3): 33-47.
- [9] Missana T, Alonso U, Turrero M J. Generation and stability of bentonite colloids at the bentonite/granite interface of a deep geological radioactive waste repository[J]. J Contam Hydrol, 2003, 61(1-4): 17-31.
- [10] Missana T, Garcia-Gutierrez M, Alonso U. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment[J]. Appl Clay Sci, 2004, 26(1-4): 137-150.
- [11] Geckeis H, Schafer 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(9-11): 765-774.
- [12] Dittrich T M, Boukhalfa H, Ware S D, et al. Laboratory investigation of the role of desorption kinetics on americium transport associated with bentonite colloids[J]. J Environ Radioact, 2015, 148: 170-182.
- [13] Missana T, Alonso U, Fernández A M, et al.

- Analysis of the stability behaviour of colloids obtained from different smectite clays[J]. Appl Geochem, 2018, 92: 180-187.
- [14] Bouby M, Geckeis H, Luetzenkirchen J, et al. Interaction of bentonite colloids with Cs, Eu, Th and U in presence of humic acid: a flow field-flow fractionation study[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2011, 75(13): 3866-3880.
- [15] 王凯峰,林志茂,杨颛维,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.
- [16] Xie J C, Lu J C, Lin J F, et al. The dynamic role of natural colloids in enhancing plutonium transport through porous media[J]. Chem Geol, 2013, 360: 134-141.
- [17] Xu Z, Pan D Q, Sun Y L, et al. Stability of GMZ bentonite colloids: aggregation kinetic and reversibility study [J]. Appl Clay Sci, 2018, 161: 436-443.
- [18] 杨颛维,王凯峰,刘春立.缓冲回填材料膨润土胶体的提取与分析[J].核化学与放射化学,2015,37(6):463-468.
- [19] 翟秀芳,李伟平,王煜,等. 基于 ICP-AES 的膨润土 胶体浓度分析方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2016(S1):455-456.
- [20] Baik M H, Lee S Y. Colloidal stability of bentonite clay considering surface charge properties as a function of pH and ionic strength[J]. J Ind Eng Chem, 2010, 16(5): 837-841.
- [21] Missana T, Adell A. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability[J]. J Colloid Interf Sci, 2000, 230(1): 150-156.
- [22] Garcia-Garcia S, Wold S, Jonsson M. Kinetic determination of critical coagulation concentrations for sodium- and calcium-montmorillonite colloids in NaCl and CaCl₂ aqueous solutions[J]. J Colloid Interf Sci, 2007, 315(2): 512-519.
- [23] Missana T, Alonso U, Fernández A M, et al. Col-

- loidal properties of different smectite clays: significance for the bentonite barrier erosion and radionuclide transport in radioactive waste repositories[J]. Appl Geochem, 2018, 97: 157-166.
- [24] Baalousha M, Lead J R. Rationalizing nanomaterial sizes measured by atomic force microscopy, flow field-flow fractionation, and dynamic light scattering: sample preparation, polydispersity, and particle structure[J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(11): 6134-6142.
- [25] Prasad A, Lead J R, Baalousha M. An electron microscopy based method for the detection and quantification of nanomaterial number concentration in environmentally relevant media[J]. Sci Total Environ, 2015, 537; 479-486.
- [26] Laborda F, Bolea E, Cepria G, et al. Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: a review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples[J]. Anal Chim Acta, 2016, 904: 10-32.
- [27] 周万强,蒋京呈,何建刚,等. 计算模拟铀在北山地下水的种态分布及在两种不同材料上的吸附[J]. 核技术,2018,41(7):070301.
- [28] Lamb A C M, Grieser F, Healy T W. The adsorption of uranium(VI) onto colloidal TiO₂, SiO₂ and carbon black [J]. Colloid Surface A, 2016, 499: 156-162.
- [29] Tong C H, Lentz R R. Dielectric-properties of bentonite pastes as a function of temperature[J]. J Food Process Pres, 1993, 17(2): 139-145.
- [30] Saltas V, Vallianatos F, Triantis D. Dielectric properties of non-swelling bentonite: the effect of temperature and water saturation[J]. J Non-Cryst Solids, 2008, 354(52-54): 5533-5541.
- [31] Luan D L, Tang J M, Liu F, et al. Dielectric properties of bentonite water pastes used for stable loads in microwave thermal processing systems[J]. J Food Eng, 2015, 161: 40-47.