

Am(III) 胶体稳定性及其在 膨润土胶体上的吸附行为

刘 晨, 方 升, 许强伟, 徐毓炜, 龙浩骑, 包良进, 周 舵*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:以北山 BS03# 地下水为水相, 探究 Am(III) 胶体形成及其在膨润土胶体上的吸附行为。通过 Zeta 电位激光粒度分析仪与不对称流场流分离检测仪(AF4)和批式实验法探究多种因素, 如 pH 值、不同 CO₂ 浓度氛围、离子强度和温度对胶体稳定性和吸附行为的影响。结果表明: Am(III) 胶体的形成及稳定性和 Am(III) 的水溶液化学性质息息相关, 升高温度或增大离子强度会减小 Am(III) 胶体的稳定性, 而 CO₂ 浓度升高和 pH 增大则有利于 Am(III) 胶体的形成与稳定性; 随着 pH 的增大, Am(III)-膨润土胶体颗粒密度增大, 而 Am(III) 的吸附率先减小后增大; 离子强度升高有利于 Am(III) 的吸附, 但胶体颗粒密度下降; 气相 CO₂ 浓度升高对颗粒密度和 Am(III) 吸附具有促进作用。

关键词: Am(III); 胶体; 稳定性; AF4; 吸附

中图分类号: TL942.1; O648.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)06-0610-09

doi: 10.7538/hhx.2022.YX.2021084

Stability of Am(III) Colloid and Its Adsorption Behavior on Bentonite Colloids

LIU Chen, FANG Sheng, XU Qiang-wei, XU Yu-wei,
LONG Hao-qi, BAO Liang-jin, ZHOU Duo*

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

Abstract: The formation of Am(III) colloid and its adsorption behaviors on bentonite colloid were investigated in Beishan 03 groundwater. A series of influencing factors, such as, pH, CO₂ concentration in gas atmosphere, ionic strength and temperature, on colloidal stability and adsorption behavior were explored using Zeta potential laser particle size analyzer, asymmetric flow field flow fractionation system(AF4) and batch experimental method. The results show that the formation and stability of Am(III) are closely dependent on the chemical natures of aqueous solution. Increasing temperature or increasing ionic strength will reduce the stability of Am(III) colloids, while the increase of carbon dioxide concentration and pH will be beneficial to the stability of Am(III) colloid. In addition, with the increase of pH, the density of Am(III)-bentonite colloid particles increases, while the Am(III)

收稿日期: 2021-10-12; 修订日期: 2021-12-10

基金项目: 核设施退役及放射性废物治理科研专项(BD18000103)

* 通信联系人: 周 舵

adsorption rate first decreases and then increases; the increase of ionic strength is favor of Am(III) adsorption, but the density of colloidal particles decreases; the increase of CO₂ concentration in gas phase has a promoting effect on particle density and Am(III) adsorption.

Key words: Am(III); colloids; stability; AF4; adsorption

地质处置是目前世界各国普遍接受的安全处置高放废物的可行方案,其核心是通过采用“多重屏障系统”设计以期实现万年以上放射性物质的阻滞和包容。在多重屏障系统中,高压实膨润土块作为缓冲/回填材料用于填充处置容器与基岩之间的空隙,构成一道重要的工程屏障,其目的是利用其高吸水性、高膨胀性和对核素的高吸附能力等特点延缓地下水向处置容器渗入、阻滞核素的迁移、处置库环境的化学(包括热传导和地下水化学等)缓冲和维持处置库的稳固性等^[1-2]。

因开挖扰动而产生的围岩裂隙和天然裂隙组成的裂隙网络是地下水渗流的优势通道,处于裂隙接触面的压实膨润土与地下水在长期接触后,不可避免地释放粒径为1~1 000 nm的胶体颗粒到地下水中^[3-4]。膨润土胶体粒子具有较强的移动性和反应性^[5],在有利的地下水条件下,膨润土胶体可通过吸附作用载带弱移动性的核素在裂隙中快速迁移,威胁处置库安全;另一方面,胶体行为又与处置库环境密切相关,载带核素的胶体粒子的团聚效应因空间尺寸效应而阻塞,从而显著降低核素组分的迁移。

国外学者对膨润土胶体的产生及稳定性进行了较全面的实验和理论研究^[6-8]。目前,国内学者也对我国首选缓冲回填材料高庙子膨润土的胶体特性进行了一系列研究,如膨润土的侵蚀特性研究^[9]、膨润土胶体的入侵围岩裂隙研究^[10]、膨润土胶体的基本性质^[4]及稳定性研究^[11-12]等。另外,国外学者开展了大量膨润土胶体与放射性核素的相互作用及共迁移特性研究,如瑞士 Grimsel 试验场为考察膨润土胶体载带核素迁移行为而开展的原位胶体迁移与阻滞项目^[13]和胶体形成与迁移项目^[14]。国内学者也对 U(VI)、Eu(III)与膨润土胶体的吸附特性及共迁移特性开展了相关实验研究^[15-17],揭示各因素影响下的作用规律。尽管学者们已经认识到胶体对放射性核素迁移具有重要影响,但是胶体与放射性核素的相互作用和迁移特性受到矿物成分、核素种类及地下水环境特性等的影响而有所不同,Am(III)及膨润土胶体的相互作用机理尚不明确。

²⁴¹Am和²⁴³Am是高放废物地质处置中处置化学研究重点关注的关键核素。Am(III)的水解产物发生聚合后会形成“真胶体”;另外,离子态的Am或Am的真胶体还可能进一步吸附于地下水中存在的胶体上而形成“假胶体”,这些胶体的形成会对地下水溶液中Am的存在形态产生影响,从而对Am的迁移行为产生影响。Kim等^[18]和Maiti等^[19]对Am真胶体的形成过程进行研究,发现环境水溶液处于高离子强度时,不易形成胶体;Nagasaki等^[20]采用超滤法研究了氮气氛围下Am真胶体的形成过程及其在水/膨润土体系中的吸附行为,结果表明真胶体在含CO₃²⁻溶液中的形成与体系pH值息息相关,在Am-水-膨润土体系中,吸附率与体积质量比呈线性关系;Degueldre等^[21]研究发现,Am可被水相中无机胶体吸附,但腐殖酸等有机胶体会将其解吸;Bates等^[22]研究结果显示高放玻璃浸出液中,Am几乎100%以假胶体形式存在。国内对于Am的研究主要集中在其在金属氧化物及矿物上的吸附^[23-27],而对于其胶体的研究较少。本工作在前期Am的胶体行为研究^[28]的基础上,采用Zeta电位激光粒度分析仪和不对称流场流分离检测仪(AF4)研究Am胶体在不同因素条件下的稳定性,并采用批式实验法探究不同因素对Am在膨润土胶体上的吸附行为的影响,以期进一步认识Am胶体的形成与稳定性,掌握影响胶体稳定性和吸附行为的规律,为处置库的安全评价提供重要参考。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

QUAN TULUS1220 超低本底液闪谱仪,美国PE公司, α 探测限 0.3 min^{-1} , β 探测限 1 min^{-1} ;低氧手套箱(O₂质量浓度 $<5 \text{ mg/L}$,H₂O质量浓度 $<0.5 \text{ mg/L}$),上海米开罗那有限公司;2000D型超纯水机,北京长风仪器仪表公司;Delsa™ Nano C Zeta电位激光粒度分析仪,美国贝克曼公司;AF4-MALS-dRI-UV不对称流场流分离检测-多角度激光光散射-示差-紫外系统,美国怀雅特公司和戴安公司;NexION 300电感耦合等离

子体质谱(ICP-MS),美国 PerkinElmer 仪器有限公司;LM-125 型超滤装置,北京旭邦膜设备有限责任公司;TDL-80-2B 型低速台式离心机,上海安亭科学仪器厂;液体闪烁液,美国 PE 公司。

$^{241}\text{Am}(\text{III})$,由中国原子能科学研究院放射

化学研究所铀系元素化学及工艺研究室提供;北山地下水(BS03 井,化学成分列于表 1)和高庙子膨润土,由核工业北京地质研究院提供;其它试剂均为分析纯,北京化工厂; CO_2 气体,纯度 99.99% 以上,美国普莱克斯公司。

表 1 北山地下水成分(BS03 井)

Table 1 Chemical composition of groundwater in drilling well BS03

组分	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	组分	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	组分	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
Na^+	1 027	F^-	1.89	总 Fe	0.25
K^+	16.1	NO_3^-	30.2	总 CO_3^{2-}	138
Ca^{2+}	206	Cl^-	1 155	总 SO_4^{2-}	1 074
Mg^{2+}	51.2	Br^-	0.057		

注:pH=8.20

1.2 胶体稳定性实验方法

在大气条件下,将含 Am 的地下水调节不同的 pH 和离子强度后,分别置于 (25 ± 1) 、 (45 ± 1) 、 (60 ± 1) 、 (80 ± 1) °C 的恒温器中,稳定后,用 Zeta 电位激光粒度分析仪测量胶体的流体力学半径 R_h 和 Zeta 电位(3 次测量取平均值),研究 pH、离子强度和温度对 $\text{Am}(\text{III})$ 胶体稳定性的影响,将含 Am 的地下水置于 300、1 000、5 000 mg/L CO_2 氛围中,研究 CO_2 浓度对 $\text{Am}(\text{III})$ 胶体稳定性的影响。

1.3 吸附实验

膨润土胶体用北山地下水平衡,并对其超声振荡 365 d 后,取上清液经 450 nm 的膜过滤,作为胶体溶液待用。大气条件下,将 $\text{Am}(\text{III})$ 加入含膨润土胶体的地下水中,分别调节 pH、离子强度,稳定后,用 Zeta 电位激光粒度分析仪测量胶体的流体力学半径 R_h 和 Zeta 电位,用 AF4 测量胶体的颗粒密度(3 次测量取平均值),研究 pH、离子强度对 Am 与胶体相互作用的影响;在低氧手套箱中,设置不同的 CO_2 浓度,将 $\text{Am}(\text{III})$ 加入含膨润土胶体的地下水中,放置 100 d 达到平衡后用 10 kDa 超滤离心管离心,用超低本底液闪谱仪分别检测两相中 $\text{Am}(\text{III})$ 含量从而研究不同 CO_2 含量对 Am 与胶体相互作用的影响。

Am 在膨润土胶体上的吸附情况可以用吸附率表示,计算公式如式(1):

$$\text{吸附率} = \frac{c_0 - c_t}{c_t} \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_0 、 c_t 分别为吸附前后溶液中 $\text{Am}(\text{III})$ 的浓度, mol/L。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Am}(\text{III})$ 在地下水中的形态分析

在环境中,只有 +3 价的 Am 是唯一稳定氧化态,因此,氧化还原反应在 Am 的地球化学反应中不是特别重要。然而,由于水解及其与无机/有机配体的配位反应决定了 $\text{Am}(\text{III})$ 在水溶液中的物种形态是多种多样的,影响这些过程最重要的因素是 pH 值,其他因素包括离子强度、 CO_2 分压(或水溶液体系中 CO_3^{2-} 浓度)和其它无机/有机配体(如 Cl^- 、自然界中的小羧基配体和腐殖质等天然有机物质)。

大多数天然水的 pH 值接近中性,处于 5~9 之间,处置库中因密封水泥/其他碱性屏障存在,可能会导致地下水 pH 值升高。尽管 $\text{Am}(\text{III})$ 在酸性 pH 下的溶解度相当高,但在 $\text{pH} > 8$ 时, $\text{Am}(\text{III})$ 的溶解度会随着 pH 值的增加而持续降低至 $\leq 10^{-9}$ mol/L^[29]。 $\text{Am}(\text{III})$ 在水溶液中最重要相互作用过程是水解和碳酸盐配位。图 1 显示了存在(图 1(a))和不存在(图 1(b))环境 CO_2 ($10^{-3.5}$ atm, 1 atm = 10^5 Pa) 时, $\text{Am}(\text{III})$ 在水溶液中的形态分布图。热力学数据来源于瑞士 PSI 数据库,采用 PHREEQC 及 PhreePlot^[30-31] 软件进行模拟。在 $\text{pH} < 7.0$ 时, Am^{3+} 在两种水溶液环境中一直是主要优势物种。随着 pH 的增加, AmOH^{2+} 开始形成,在无 CO_2 氛围中,约在 $\text{pH} = 7.8$ 时达到最大分布(分布率约为 50%),而存在 CO_2 时,约在 $\text{pH} = 7.5$ 左右达到最大分布。在无 CO_2 时,随着 pH 的继续增加, $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ 逐渐成为 $\text{Am}(\text{III})$ 的优势形态,且在 $\text{pH} = 9.5$ 时达到最大分

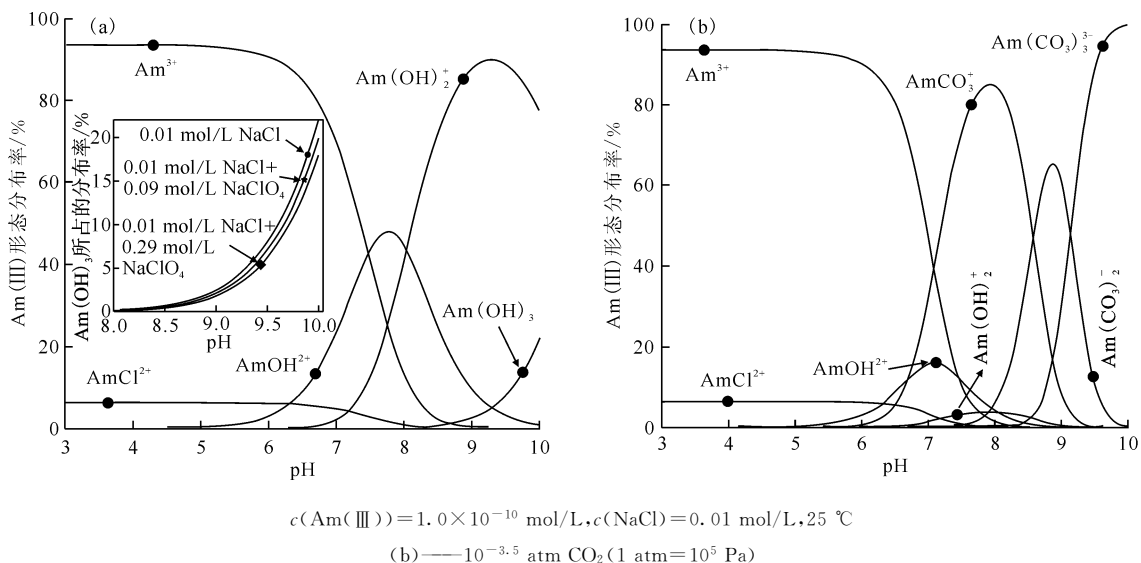


图1 不存在(a)和存在(b)CO₂的水环境中 Am(III)的形态分布

Fig.1 Species distribution of Am(III) in aqueous solution without(a) and with(b) CO₂

布;Am(OH)₃在 pH>8.0 时,随着 pH 的增大,其分布率逐渐增大。值得注意的是,Am(OH)₃随着离子强度的增加,其分布率在各 pH 条件下均逐渐降低(如图 1(a)中插图所示)。在 CO₂ 氛围中,随着 pH 的增加,与 CO₃²⁻ 形成配体的 Am(CO₃)₃⁻ 的形态逐渐成为水溶液中的优势形态。另外,Fröhlich 等^[32]报道了 Am(III)的水解产物会发生聚合而形成胶体物质,进而可能影响 Am(III)的吸附行为,在地下水环境中(pH=7~9 时),与 CO₃²⁻ 相比,存在于天然水中的其他无机配体(如 Cl⁻、SO₄²⁻、HPO₄²⁻)的配位特性明显较弱^[33],仅起到次要作用,这与这些配体和 Am(III)的低稳定配位常数有关。

2.2 Am(III)胶体的稳定性

2.2.1 pH 值的影响 在地下水环境中,pH 是影响 Am(III)胶体形成及稳定性的一个重要因素,运用 Zeta 电位激光粒度仪测量胶体的流体力学半径和 Zeta 电位,通常,Zeta 电位绝对值越大,胶体粒子间排斥力越大,胶粒越不易聚集,胶体溶

液越稳定。表 2 为不同 pH 条件下地下水中 Am(III)胶体的平均流体力学半径和 Zeta 电位。由表 2 可知,随着 pH 的增加,地下水中 Am(III)胶体的 Zeta 电位远离零趋向于负值,表明其稳定性增强;平均流体力学半径在实验 pH 范围内变化不大,表明胶体未发生明显的解离/聚合作用。与溶液 pH=7.0 相比,体系溶液呈碱性(pH>7.0)时,Zeta 电位发生显著变化的原因可能是溶液 pH 大于胶体的零电荷点后,Zeta 电位会随 pH 增大而突降^[34]。

2.2.2 离子强度的影响 离子强度是影响 Am(III)胶体的另一重要因素。一般离子强度越大,胶体稳定性降低,胶体发生聚沉,胶体粒径变大。在含 Am(III)胶体的地下水加入可忽略体积的 NaClO₄ 溶液,改变地下水的总离子强度并测定含 Am(III)地下水中胶体的流体力学半径和 Zeta 电位,结果列于表 3。如表 3 所示,在不同离子强度下,Am(III)胶体的平均流体力学半径均约在 500 nm 以上,且随着离子强度的增加,Am(III)

表 2 pH 对地下水中 Am(III)平均流体力学半径和 Zeta 电位的影响

Table 2 Effect of pH on Am(III) colloidal average hydrodynamic radius and Zeta potential

pH	平均流体力学半径/nm	Zeta 电位/mV	pH	平均流体力学半径/nm	Zeta 电位/mV
真实地下水	-	-	7.60	126.4±12.1	-5.02±0.37
6.45	113.4±11.2	-0.22±0.05	8.45	111.9±7.2	-6.28±0.67
7.00	140.5±8.3	-0.89±0.13	8.80	144.3±6.9	-5.83±0.84

注:1) 大气环境,25 °C,c(Am)=0.2 kBq/L,使用可忽略体积的 HCl 或 NaOH 调节 pH;

2) “-”表示真实地下水(不含 Am、膨润土)的流体力学半径和 Zeta 电位值均无法达到仪器检出限;

3) n=3

表3 离子强度对地下水中 Am(III)胶体平均流体力学半径和 Zeta 电位的影响

Table 3 Effect of ionic strength on Am(III) colloidal average hydrodynamic radius and Zeta potential

总离子强度/ (mmol · L ⁻¹)	平均流体力学 半径/nm	Zeta 电位/ mV	总离子强度/ (mmol · L ⁻¹)	平均流体力学 半径/nm	Zeta 电位/ mV
130	581.0 ± 6.7	-5.02 ± 0.19	177	692.2 ± 12.5	-5.19 ± 0.87
152	636.2 ± 20.8	-6.14 ± 0.45	281	499.1 ± 30.2	2.22 ± 0.15

注:1) 大气环境, 25 °C, C(Am)=0.2 kBq/L;

2) 表中所列离子强度是溶液中加入 NaClO₄ 后的总离子强度;

3) n=3

胶体的平均流体力学半径先增大后减小, Zeta 电位增大趋向于零点, 表明 Am(III) 胶体的稳定性减弱。当总离子强度为 281 mmol/L 时 Zeta 电位发生显著变化, 其原因可能是离子强度大到一定程度后, 胶体表面的双电层受压迫而变薄, 导致胶体稳定性减弱。

2.2.3 CO₂ 浓度的影响 在北山地下水环境中, 通过 PHREEQC 模拟程序可知, Am(III) 与 CO₃²⁻ 配位态主要以 AmCO₃⁺ 为主, 占 Am(III) 总量的 70% 左右。因此, 有必要考虑其对 Am(III) 胶体的稳定性影响, 其结果列于表 4。如表 4 所示, 随着 CO₂ 浓度的增加, 地下水中 Am(III) 胶体的 Zeta 电位远离零点, 说明胶体稳定性增强, 平均流体力学半径随 CO₂ 浓度的增加而减小。Am(III) 胶体随着 CO₂ 浓度的增加, 其胶体量减少, 这是因为 CO₃²⁻ 的配位作用使得 Am(III) 以配位离子形式存在^[28]。但是, CO₂ 浓度的增加会使得体系 pH 增大, 使得胶体稳定性增强。

2.2.4 温度的影响 地下处置库的温度并非恒定不变, 会接收核素衰变热而发生变化; 另一方

面, 温度的变化会对地下水环境化学和核素形态产生影响。因此, 有必要研究温度对 Am(III) 胶体稳定性的影响, 其结果列于表 5。从表 5 可知, 随着温度升高, 地下水中 Am(III) 胶体的 Zeta 电位绝对值降低趋向于零, 平均流体力学半径升高, 说明胶体粒子随着温度的升高, 发生聚沉现象, 其稳定性减弱。这可能是因为温度升高时, 胶体布朗运动因水分子无规则热运动的加剧而加剧, 胶粒间的碰撞概率增大, 从而使胶粒凝聚, 稳定性降低。

表4 气相 CO₂ 浓度对地下水中 Am(III) 胶体平均流体力学半径和 Zeta 电位的影响

ρ(CO ₂)/(mg · L ⁻¹)	平均流体力学半径/nm	Zeta 电位/mV
300	111.9 ± 10.3	-6.28 ± 0.25
1 000	67.8 ± 4.7	-20.58 ± 1.02
5 000	68.8 ± 5.1	-18.37 ± 0.73

注:1) 25 °C, C(Am)=0.2 kBq/L;

2) n=3

表5 温度对地下水中 Am(III)胶体平均流体力学半径和 Zeta 电位的影响

Table 5 Effect of temperature on Am(III) colloidal average hydrodynamic radius and Zeta potential

温度/°C	平均流体力学半径/nm	Zeta 电位/mV	温度/°C	平均流体力学半径/nm	Zeta 电位/mV
25	111.9 ± 8.1	-6.28 ± 0.48	60	255.9 ± 12.8	-5.71 ± 0.33
45	247.2 ± 24.4	-5.04 ± 0.13	80	428.7 ± 20.4	-0.64 ± 0.15

注:1) 大气环境, C(Am)=0.2 kBq/L;

2) n=3

2.3 Am(III)在膨润土胶体上的吸附行为

2.3.1 地下水-膨润土胶体的表征分析 图 2 为采用 AF4-MALS-dRI-UV 检测系统对地下水-膨润土胶体的洗脱曲线图和几何半径分布曲线图。从图 2(a)可知, 紫外信号仅存在一个峰, 该峰可能对应蒙脱石的峰, 为膨润土胶体的主要成分^[34];

由图 2(b)可知, 地下水体系中膨润土胶体的几何半径分布在 55~110 nm 之间, 其中更多胶体粒子的几何半径在 70~80 nm 之间。通过 AF4 软件对所得数据进行拟合分析可知, 地下水-膨润土胶体几何半径分布存在两个峰, 其对应的几何半径分别为 73.1(±3.2%) nm 和 79.6(±0.5%) nm, 两个峰

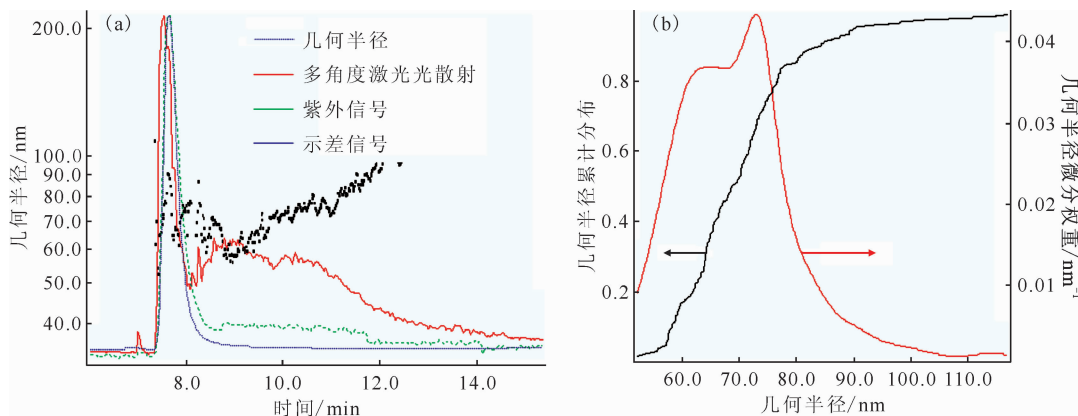


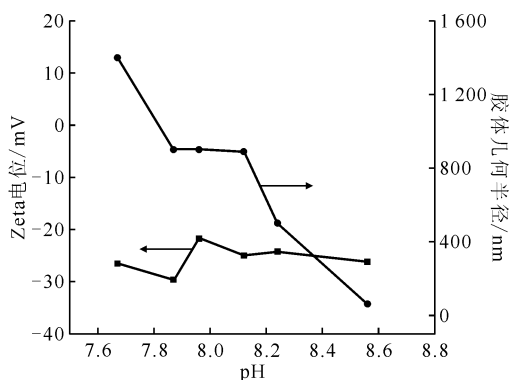
图2 地下水-膨润土胶体的 AF4-MALS-dRI-UV 洗脱曲线(a)和几何半径分布图(b)

Fig. 2 AF4-MALS-dRI-UV fractogram(a) of ground water-bentonite colloids and distribution of colloids radius(b)

所对应的颗粒密度分别为 $2.46 \times 10^6 (\pm 16.28\%) / \text{mL}$ 和 $6.14 \times 10^6 (\pm 4.54\%) / \text{mL}$ 。通过测定地下水-膨润土体系中胶体粒径和 Zeta 电位,可以获知胶体的稳定性。图 3 为不同 pH 值下地下水中膨润土的胶体几何半径和 Zeta 电位。从图 3 可看出,随着 pH 值从 7.6 升高至 8.6,膨润土胶体几何半径从 1 400 nm 减少到 10 nm 左右,Zeta 电位稳定在 -25 mV 左右。由此可见,pH 值增大,胶体的扩散增大,胶体间相互排斥力增强,胶体易于分散成更稳定的小颗粒。

2.3.2 pH 值的影响 pH 值的变化会导致水相中放射性核素的形态变化及黏土矿物表面的电性改变,是影响核素在黏土矿物表面的重要因素之一。图 4 给出了不同 pH 条件对 Am(III)在膨润土胶体上的吸附行为影响。结果表明,pH < 8 时,随着 pH 的增加,Am(III)的吸附率减小,其颗粒密度随着 pH 的增大而增大,这是因为 pH 的

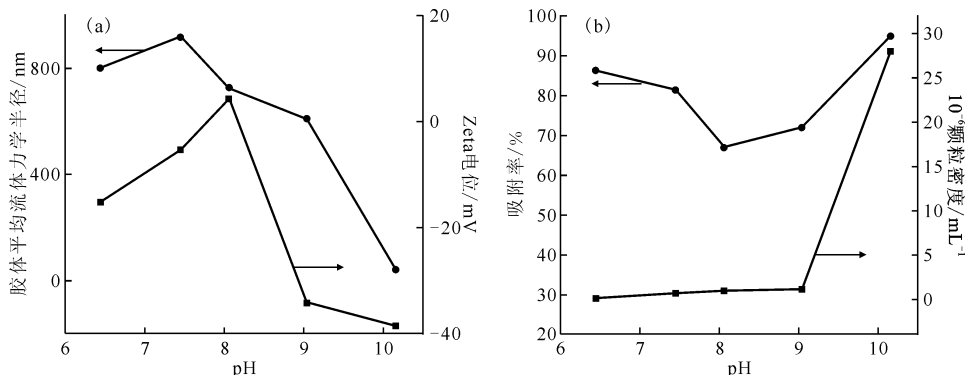
增大,溶液中的 Am^{3+} 转变为 AmOH^{2+} ,Am(III)与膨润土胶体间静电吸附作用减小;此时,由图 4(a)



大气环境,25 °C,离子强度 130 mmol/L

图3 pH 对地下水中膨润土胶体几何半径和 Zeta 电位的影响

Fig. 3 Effect of pH on bentonite colloidal radius and Zeta potential



大气环境,25 °C,初始浓度 $C_0(\text{Am}) = 0.2 \text{ kBq/L}$,离子强度 130 mmol/L

图4 不同 pH 条件下吸附后的胶体平均流体力学半径与 Zeta 电位(a)和 Am(III)吸附率与胶体颗粒密度(b)

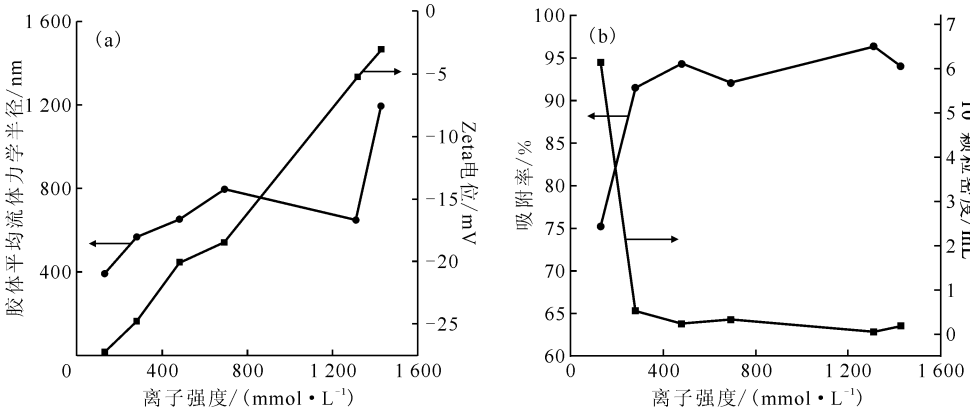
Fig. 4 Average hydrodynamic radius and Zeta potential of colloids(a) and Am(III) adsorption rate and particle density(b) at various pH

可知, Zeta 电位绝对值减少, 胶体稳定性减弱, Am(III) 与膨润土胶体接触机会减少, 导致吸附率降低; 在 $\text{pH} > 8$ 时, 随着 pH 的增加, Am(III) 的吸附率增加, Zeta 电位远离零点, 胶体稳定性增加, 胶体平均流体力学半径变小, 使得胶体的颗粒密度增加; 值得注意的是, $\text{pH} = 10$ 时, 在实验 pH 范围内, 吸附率最大, 此时胶体稳定性最高、流体力学半径最小、颗粒密度最大。

2.3.3 离子强度的影响 一般情况下, 离子强度会影响离子之间的交换和外层配位, 而内层配位反应则与离子强度无关^[32]。图 5 给出了不同离子强度条件对 Am(III) 在膨润土胶体上的吸附行为影响。由图 5(a) 可知: 随着离子强度的增加, 膨润土-含 Am(III) 地下水体系中胶体的 Zeta 电

位的绝对值减小, 胶体稳定性减弱; 离子强度的增加使得胶体发生聚合^[34], 平均流体力学半径随着离子强度的增加而增加, 在 500 nm 以上。图 5(b) 显示 Am(III) 吸附率随着离子强度的增大而增加, 这是因为离子强度增大, 使得溶液中 Am^{3+} 的占比增加, 与膨润土之间静电吸附加强。

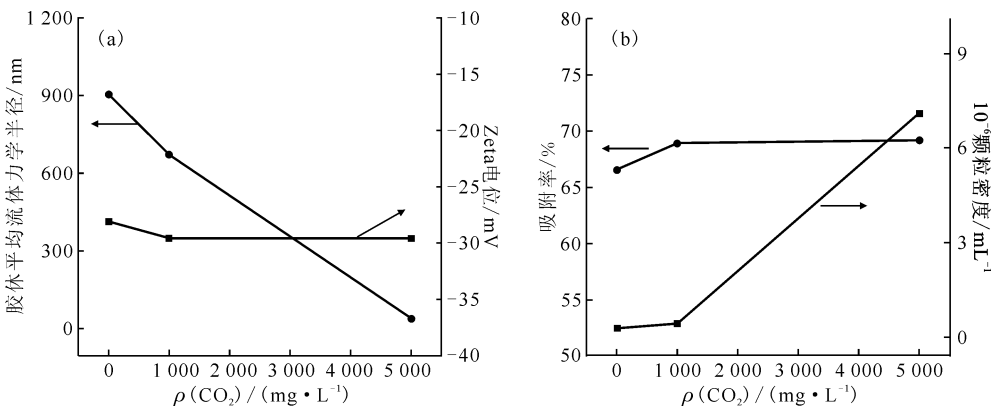
2.3.4 CO_2 浓度的影响 图 6 为实验测得的 CO_2 浓度变化对 Am(III) 在膨润土胶体上吸附的影响。从图 6(a) 可知, 膨润土-含 Am(III) 地下水体系中胶体的 Zeta 电位绝对值随气相 CO_2 浓度的增大而增大, 胶体稳定性增强。结合图 6(b) 可知, 胶体平均流体力学半径减少, 比表面积增加, 胶体稳定性增强, 胶体颗粒密度增加, 综上, CO_2 浓度增加使得膨润土胶体对 Am(III) 的吸附增强。



大气环境, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 初始浓度 $C_0(\text{Am}) = 0.2\text{ kBq/L}$, $\text{pH} = 8.20$

图 5 不同离子强度条件下吸附后的胶体平均流体力学半径与 Zeta 电位(a) 和 Am(III) 吸附率与胶体颗粒密度(b)

Fig. 5 Average hydrodynamic radius and Zeta potential of colloids(a) and Am(III) adsorption rate and particle density(b) at various ionic strength



$25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8.20$, 离子强度 130 mmol/L , 初始浓度 $C_0(\text{Am}) = 0.2\text{ kBq/L}$

图 6 不同 CO_2 浓度条件下吸附后的胶体平均流体力学半径与 Zeta 电位(a) 和 Am(III) 吸附率与胶体颗粒密度(b)

Fig. 6 Average hydrodynamic radius and Zeta potential of colloids(a) and Am(III) adsorption rate and particle density(b) at various CO_2 concentration

3 结论

通过对 Am(III)胶体在不同条件下的稳定性及其在地下水-膨润土胶体上的吸附行为研究,得出如下结论:

(1) 随着 pH 的增加,Am(III)胶体的稳定性增加,但当 pH 增加至 $\text{pH} > 8$ 后,其 Zeta 电位变化较小,稳定性基本保持不变;随着气相 CO_2 浓度的增加,Am(III)与 CO_3^{2-} 配位,体系 pH 增大,胶体稳定性增强; $\text{pH} < 8$ 时,随着 pH 增加,Am³⁺ 的占比减小,其与膨润土胶体间的静电吸附作用减弱,吸附率减少;当 $\text{pH} > 8$ 时,Am(III)胶体量增加,且稳定性增加,增加了与膨润土之间的吸附;随着气相 CO_2 浓度升高,胶体稳定性增强,胶体颗粒密度增大,膨润土对 Am(III)的吸附率略有上升;

(2) 随着离子强度增加,Am(III)胶体的稳定性减弱,平均流体力学半径在 500 nm 以上,胶体粒子发生聚合;温度升高,胶体粒子平均流体力学半径增加,发生聚沉,其稳定性减弱;随着离子强度的增加,胶体稳定性降低,胶体发生聚沉,Am(III)主要以 Am³⁺ 形式存在,其与膨润土胶体之间静电作用增强,吸附率上升。

参考文献:

[1] Wang J, Chen L, Su R, et al. The Beishan underground research laboratory for geological disposal of high-level radioactive waste in China: planning, site selection, site characterization and in situ tests[J]. *J Rock Mech Geotech*, 2018, 10(3): 411-435.

[2] 潘自强,钱七虎.高放废物地质处置战略研究[M].北京:中国原子能出版社,2009:68-70.

[3] 黄凤羽.高庙子膨润土对模拟核素的阻滞性能研究[D].成都:西南科技大学,2016.

[4] 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.

[5] 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.

[6] Neretnieks I, Moreno L. Revisiting bentonite erosion understanding and modelling based on the BEL-BaR project findings; SKB TR-17-12[R]. Stockholm, Sweden; Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 2018.

[7] Birgersson M, Börgesson L, Hedström M, et al.

Bentonite erosion; final report, SKB TR-09-34[R]. Stockholm, Sweden; Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 2009.

[8] Schatz T, Olin M, Kosinen K. Buffer erosion in dilute groundwater; POSIVA 2012-44[R]. Posiva Oy, 2013.

[9] 陈宝,田昌春,郭家兴,等.地下水对压实高庙子膨润土冲蚀作用研究[J].*岩土力学*,2016,37(11):3224-3230.

[10] 黄依艺,陈宝.高压实膨润土在处置库围岩裂缝中的侵入行为研究[J].*岩石力学与工程学报*,2019,38(12):2561-2569.

[11] Xu Z, Sun Y L, Niu Z W, 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: 105392.

[12] 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.

[13] 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 Surfaces A*, 2003, 217(1): 33-47.

[14] Noseck U, Fluiugg J P R. Colloid formation and migration project: modelling of tracer, colloid and radionuclide/homologue transport for dipole CFM 06.002-Pinkel surface packer[R]. Nagra Technical Report 16-06, Wetingen, Switzerland; National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste, 2016.

[15] Xu Z, Niu Z W, Tang Q F, 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: 765-773.

[16] Zhang Z, Gao C, Sun Y F, et al. Co-transport of U(VI) and bentonite colloids; influence of colloidal gibbsite[J]. *Appl Clay Sci*, 2021, 205: 106033.

[17] 林志茂,鲜东帆,周万强,等. U(VI)在缓冲回填材料高庙子膨润土胶体上的吸附[J].*核化学与放射化学*,2021,43(2):176-182.

[18] Kim J I, Buckau G, Rommel H, et al. The migration behaviour of transuranium elements in gorleben aquifer systems; colloid generation and retention process[J]. *MRS Proceedings*, 2011, 127: 849.

- [19] Maiti T C, Smith M R, Laul J C. Colloid formation study of U, Th, Ra, Pb, Po, Sr, Rb, and Cs in briny (high ionic strength) groundwaters: analog study for waste disposal[J]. Nucl Technol, 1989, 84(1): 82-87.
- [20] Nagasaki S, Tanaka S, Suzuki A. Colloid formation and sorption of americium in the water/bentonite system[J]. Radiochim Acta, 1994, 66/67: 207-212.
- [21] Degueldre C, Reed D, Kropf A J, et al. XAFS study of americium sorbed onto groundwater colloids[J]. J Synchrotron Radiat, 2004, 11: 198-203.
- [22] 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.
- [23] 靳强. U(VI)、Th(IV)、Eu(III)/Am(III)在北山花岗岩和高庙子膨润土上的吸附作用:温度和腐殖质的效应[D]. 兰州:兰州大学,2017.
- [24] 贯鸿志,张振涛,苏锡光,等. Am 在花岗岩中的吸附行为[J]. 核化学与放射化学,2009,31(3):189-192.
- [25] 章英杰,冯孝贵,梁俊福,等. Am(III)在 Al_2O_3 和石英上的吸附行为[J]. 核化学与放射化学,2009,31(2):72-78.
- [26] 章英杰,冯孝贵,梁俊福,等. Am(III)在铁氧化物上的吸附行为[J]. 核化学与放射化学,2009,31(1): 10-15.
- [27] 章英杰,冯孝贵,梁俊福,等. Am(III)在花岗岩上的吸附行为[J]. 原子能科学技术,2009,43(3):215-220.
- [28] 贯鸿志,周舵,龙浩骑,等. Am 的胶体行为研究[J]. 核化学与放射化学,2009,33(2):84-88.
- [29] Kim J I, Bernkopf M, Lierse C, et al. Hydrolysis reactions of Am(III) and Pu(VI) ions in near-neutral solutions[M]. Washington: American Chemical Society, 1984.
- [30] Parkhurst D L, Appelo C. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[M]. Denver: US Geological Survey, 2013.
- [31] Kinniburgh D, Cooper D. PhreePlot: creating graphical output with PHREEQC[R]. Wallingford: Centre for Ecology and Hydrology, 2011.
- [32] Fröhlich D R, Kaplan U. Sorption of Am(III) on clays and clay minerals: a review[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2018, 318(3): 1785-1795.
- [33] 章英杰,冯孝贵,梁俊福,等. 超铀元素 Am 在膨润土上的吸附行为研究[J]. 世界核地质科学,2008(1): 47-53.
- [34] Xian D F, Zhou W Q, Pan D Q, et al. Stability analysis of GMZ bentonite colloids: aggregation mechanism transition and the edge effect in strongly alkaline conditions[J]. Colloid Surfaces A, 2020, 601: 125020.