

# 碱土金属离子诱导膨润土胶体聚集行为的同步辐射 SAXS 研究

都 进<sup>1</sup>, 李杰彪<sup>2</sup>, 张建桥<sup>3</sup>, 李 娜<sup>3</sup>, 田 强<sup>1,\*</sup>

1. 西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室, 材料与化学学院, 四川 绵阳 621010;

2. 核工业北京地质研究院, 北京 100029;

3. 中国科学院 上海高等研究院 国家蛋白质科学研究(上海)设施, 上海 201210

**摘要:** 膨润土胶体作为促进放射性核素迁移的潜在载体, 其聚集行为直接影响高放废物地质处置库的长期安全性。本研究应用同步辐射 X 射线小角散射(SAXS)技术, 从纳米尺度探究了碱土金属离子对单片层膨润土胶体(1 g/L, pH=7.5)聚集行为的影响, 通过分析胶体聚集体的精细结构与反应时间、离子浓度和类型的关系, 揭示其微观聚集机制。结果表明, 当离子浓度大于 0.44 mmol/L 时, Ca<sup>2+</sup>通过“离子桥联”的方式诱导膨润土胶体形成面-面堆叠的周期结构, 延长反应时间和增加 Ca<sup>2+</sup>浓度, 均会导致晶面间距  $d$  减小和平均堆叠层数  $N$  增大。相比之下, Na<sup>+</sup>在浓度高达 50 mmol/L 时, 仅促使膨润土胶体通过边-面作用形成“卡片屋”状松散聚集。四种碱土金属水合离子均能诱导膨润土胶体形成周期性堆叠结构, 晶面间距  $d$  与水合离子半径呈正相关性, 促聚集能力遵循 Ba<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> 的规律。

**关键词:** 膨润土胶体; 聚集; SAXS; 碱土金属离子

中图分类号: TL942.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)06-0677-09

doi: 10.7538/hhx.2025.47.06.0677

## Aggregation Behavior of Bentonite Colloids Induced by Alkaline Earth Metal Cations: Synchrotron SAXS Study

DU Jin<sup>1</sup>, LI Jie-biao<sup>2</sup>, ZHANG Jian-qiao<sup>3</sup>, LI Na<sup>3</sup>, TIAN Qiang<sup>1,\*</sup>

1. State Key Laboratory of Environment-Friendly Energy Materials, School of Materials and Chemistry,

Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China;

3. National Facility for Protein Science Shanghai, Shanghai Advanced Research Institute,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China

**Abstract:** Bentonite colloids act as potential carriers for the migration of radioactive nuclides, and their aggregation behavior directly influences the long-term storage of high-level radioactive waste(HLW) geological disposal repositories. Here, nanoscale effects of alkaline earth metal cations on the aggregation behavior of single-layer bentonite colloids(1 g/L, pH=7.5) were investigated by synchrotron small-angle X-ray scattering(SAXS). The fine structure of colloidal aggregates was analyzed in relation to reaction times,

收稿日期: 2025-06-29; 修订日期: 2025-09-28

基金项目: 四川省科技计划资助项目(2022JDT0017)

\* 通信联系人: 田 强

ion concentrations, and ion types using SAXS data analysis methods, including Kratky plot analysis, Lorentzian peak fitting, and estimation of the average stacking layer number( $N$ ). The single-layer bentonite colloids, prepared via centrifugation followed by dialysis, exhibit a lamellar thickness of 1.07 nm. When the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration exceeds 0.44 mmol/L, it induces the bentonite colloids to form a periodic face-to-face stacked structure through “ion bridging”. Both prolonged reaction time and increased  $\text{Ca}^{2+}$  concentration lead to a reduction in the  $d$ -space and an increase in  $N$ . As the reaction time extends from 10 minutes to 3 days, the  $d$ -space contracts from (1.883±0.004) nm to (1.853±0.002) nm, while  $N$  increases from (7.2±0.1) to (8.7±0.1) layers, reaching equilibrium after 2-3 days. When the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration rises from 0.48 mmol/L to 6.00 mmol/L, the  $d$ -space decreases from (1.888±0.006) nm to (1.847±0.001) nm, and  $N$  grows from (4.2±0.1) to (9.7±0.1) layers. In contrast,  $\text{Na}^+$  induces significantly weaker aggregation; even at high concentration(50 mmol/L), it only promotes the formation of a loose “card-house” structure by edge-face interactions, attributed to the limited compression of the colloidal double layer. Four alkaline earth ions( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) induce face-to-face stacking.  $\text{Mg}^{2+}$ -bentonite colloids exhibit the largest  $d$ -space((1.904±0.002) nm) and the smallest  $N$ ((8.5±0.1) layers), whereas  $\text{Ba}^{2+}$ -bentonite colloids show the smallest  $d$ -spacing((1.848±0.002) nm) and the largest  $N$ ((9.8±0.1) layers). The  $d$ -space positively correlates with the hydrated ionic radius of the alkaline earth metal ions. The aggregation capability of  $\text{M}_{\text{hydrated}}^{2+}$  is  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ , as smaller hydrated ions with higher charge density and greater polarizability exhibit stronger aggregation effects. Groundwater in the Beishan area contains abundant alkaline earth cations(primarily  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ ), which destabilize suspended bentonite colloids in fracture water and reduce their potential to facilitate radionuclides migration. Synchrotron SAXS offers unique advantages for probing the dynamic structural evolution of colloids in solution environments, owing to its high intensity, superior spatiotemporal resolution, and *in situ* detection capability. The methodology established and the conclusions drawn in this work provide new research insights and data support for the safety assessment of HLW geological repositories.

**Key words:** bentonite colloids; aggregation; SAXS; alkaline earth metal cations

在高水平放射性废物(简称为高放废物)深地质处置系统中,压实膨润土因其优异的低渗透性、膨胀自愈能力和吸附性能,被公认为是理想的缓冲回填材料<sup>[1-2]</sup>。在施工期机械扰动和运营期地质活动的长期作用下,作为天然屏障的花岗岩等低渗透性岩体不可避免地会产生裂隙,这些次生结构面往往成为地下水运移的优势通道<sup>[3]</sup>。值得注意的是,在地下水的持续侵蚀作用下,围岩裂隙接触界面的压实膨润土可能通过自扩散或机械扰动等机制,释放粒径为1~1000 nm的膨润土胶体至裂隙水中<sup>[4]</sup>。

稳定悬浮的膨润土胶体可作为放射性核素的有效载体,促进放射性核素沿裂隙迁移,而聚沉态的胶体则可能对核素的迁移产生阻滞效应<sup>[5-8]</sup>。因此,深入理解膨润土胶体在地下水环境中的稳定性与聚集行为,是环境放射化学、处置化学等领域的研究热点。目前主要使用动态光散射(DLS)<sup>[9-10]</sup>、流变分析<sup>[11]</sup>、Zeta电位测定<sup>[12]</sup>、电位

滴定<sup>[13]</sup>、电子显微<sup>[14]</sup>及理论模型预测<sup>[15]</sup>等多元方法开展相关研究。Vali等<sup>[14]</sup>利用冷冻电镜观测了蒙脱石胶体的微结构,发现随着胶体浓度的增加,面-面堆叠团聚体的比例增加,加入电解质会促进该团聚体形成分支网络结构,进而影响体系的流变性质。Tombácz等<sup>[11]</sup>采用酸碱滴定法测定了怀俄明(美国)蒙脱石样品的边缘零电荷点( $\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 6.5$ ),并结合聚集动力学与流变实验,证实了负电基面与正电边缘之间的静电吸引作用。Xian等<sup>[10]</sup>发现强碱环境下高庙子(GMZ)膨润土胶体的临界聚集浓度显著升高,并使用电位滴定证实了胶体粒子边缘可变电荷对体系稳定性的作用。Missana等<sup>[12]</sup>的DLS和Zeta电位研究表明: $\text{Ca}^{2+}$ 诱导蒙脱石胶体聚集的能力显著强于 $\text{Na}^+$ ;四面体电荷占比较高的蒙脱石(例如 $\text{Si}^{4+}$ 被 $\text{Al}^{3+}$ 取代)抗聚集能力最弱;仅依靠Zeta电位参数难以准确预测蒙脱石胶体的稳定性。Xu等<sup>[9, 16]</sup>使用DLS系统研究了GMZ膨润土胶体的聚集动

力学行为,发现电解质浓度升高或pH降低均可显著加速其聚集过程,并结合DLVO理论阐释了胶体稳定性的调控机制。综上,膨润土胶体的稳定性主要由离子强度和pH值主导,二价阳离子的促聚集效应强于一价阳离子;同时,其稳定性也受到自身结构负电荷及边缘可变电荷的影响。

尽管上述表征手段能够有效监测膨润土胶体的宏观聚集行为,但对于其微观结构动态演变及多尺度聚集机制的解析仍存在局限性。X射线小角散射(SAXS)作为一种表征物质纳米尺度(典型范围为0.5~100 nm)结构的重要实验手段,能够直接获取溶液环境中胶体粒子的尺寸分布、形态特征及相互作用信息。特别是基于同步辐射光源的SAXS,不仅可获取高信噪比的膨润土胶体散射数据,更能以毫秒级时间分辨率揭示膨润土胶体的动态聚集过程。Morvan等<sup>[17]</sup>利用SAXS,发现高浓度的蒙脱石胶体(凝胶)具有平行片层与分形网络共存的特征结构。Segad等<sup>[18]</sup>使用同步辐射SAXS获得了蒙脱石胶体面-面堆叠结构的平均堆叠层数 $N$ 。Zhu<sup>[19]</sup>、Tan<sup>[20]</sup>等利用SAXS发现使用沉降法制备的GMZ膨润土胶体具有片层堆叠结构,且在25~85℃范围内,胶体结构保持稳定。这些研究表明,SAXS是解析膨润土胶体微观结构及其演化机制的有力工具。

本工作拟主要使用同步辐射SAXS,研究碱土金属离子对单片层膨润土胶体聚集行为的影响,通过分析胶体聚集体的精细结构与反应时间、离子浓度和类型的关系,揭示碱土金属离子主导的微观聚集机制。该研究方法和结论可为高放废物地质处置库的安全评价提供技术支持和科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氯化钙、氯化镁、氯化铯、氯化钡、氯化钠、盐酸和氢氧化钠,分析纯,中国化学试剂公司;钠基膨润土,纯度99%,山麟石语矿产品有限公司;超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ )由Milli-Q系统(美国Millipore公司)制备。

H-2050R离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;TB200浊度仪,上海般特仪器有限公司;MiniFlex 600 X射线衍射仪(XRD),日本Rigaku公司;Pilatus 2 M探测器,瑞士DECTRIS公司;Dimension Icon原子力显微镜(AFM),德国Bruker公

司;NanoBrook Omni DLS仪器,美国Brookhaven公司;同步辐射SAXS,国家蛋白质科学研究(上海)设施的BL19U2线站,位于上海同步辐射光源。

### 1.2 实验方法

采用离心-透析法制备钠基膨润土胶体分散体系。将5 g钠基膨润土粉末分散于500 mL超纯水中,磁力搅拌(200 r/min, 24 h)后超声处理30 min。将所得膨润土悬浊液以6 000 r/min的转速离心30 min,取上清液转入分子量为8 000~14 000 kDa的透析袋中,在超纯水中透析数天,每12 h更换一次透析液,直至胶体分散体系的电导率小于10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。基于浊度-膨润土胶体浓度标准曲线,测得透析后膨润土胶体质量浓度为1.8 g/L。将其稀释至1.0 g/L,并用HCl和NaOH溶液调节pH至7.5,供后续实验使用。

按体积比1:20将高浓度的 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 和NaCl溶液分别与膨润土胶体分散体系混合,混合后体系的pH值几乎不变。参考中国北山高放废物处置库预选场址地下水的化学组分,对于二价离子,终态浓度为0~6 mmol/L;对于 $\text{Na}^+$ ,终态浓度为0~50 mmol/L。将样品静置一定时间后进行DLS和SAXS测试。DLS数据在25℃、入射激光波长640 nm、散射角90°条件下采集,每个样品连续测量3次,每次60 s。同步辐射SAXS实验的X射线波长( $\lambda$ )为0.103 nm,使用Pilatus 2 M探测器记录散射强度( $I$ ),样品-探测器距离为2 678.6 mm;所探测的散射矢量( $q$ ,  $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ ,  $\theta$ 表示散射角的一半)的数值范围为0.06~4.26  $\text{nm}^{-1}$ ,在低 $q$ 区间,相对分辨率( $\Delta q/q$ ,  $\Delta q$ 表示 $q$ 的不确定度)优于15%,在高 $q$ 区间, $\Delta q/q$ 优于0.5%;使用蠕动泵将样品自动泵入薄壁(10  $\mu\text{m}$ )石英毛细管中进行测试,单次曝光时间为1 s。使用RAW软件(2.1.4)将二维数据转换为一维散射曲线,对透过率归一,并扣除溶剂的本底散射。使用SASfit软件(0.94.11)拟合实验数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膨润土胶体的微结构

将所制备的膨润土胶体分散体系在70℃干燥,得到膨润土胶体粉末,其XRD谱示于图1。由图1可知:所有衍射峰均归属于蒙脱石物相(PDF#43-0688),其中(001)晶面间距为1.27 nm。膨润土胶体分散体系(1.0 g/L, pH=7.5)的SAXS曲

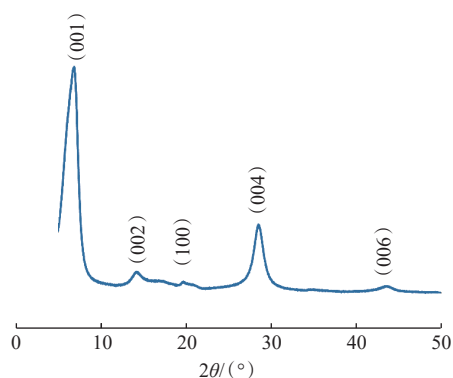
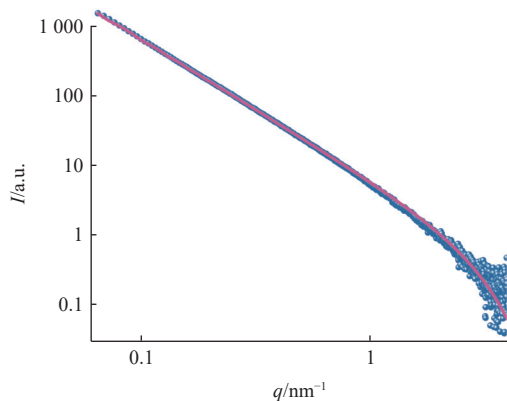


图1 膨润土胶体粉末的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of bentonite colloidal powder

线示于图2。根据小角散射理论,在低 $q$ 区间( $0.06 \sim 1 \text{ nm}^{-1}$ )散射强度具有 $q^{-2}$ 的衰减行为,说明膨润土胶体具有片状结构。对于薄片状随机取向纳米粒子稀溶液,其散射强度 $I(q)$ 可表述为式(1)[21-22]。



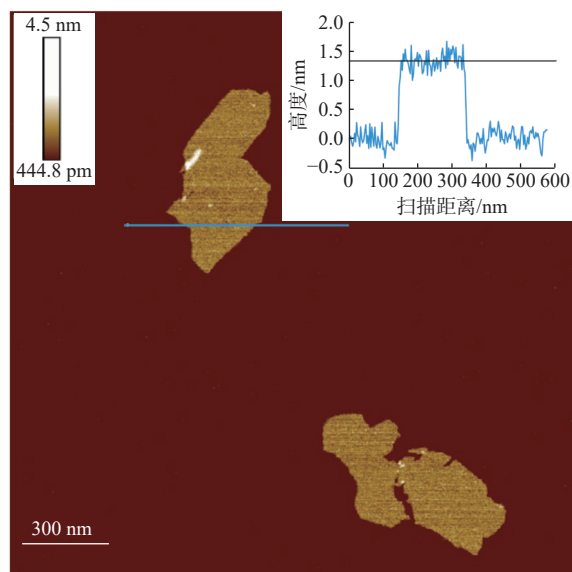
蓝色曲线为实验数据,红色曲线为拟合数据

图2 膨润土胶体分散体系的SAXS数据

Fig. 2 SAXS data for bentonite colloidal dispersion

$$I(q)_{R \gg L} = V_{\text{cylinder}}^2 \Delta\rho_{\text{cylinder}}^2 \frac{8}{q^2 R^2} \exp\left(-\frac{L^2 q^2}{12}\right) \quad (1)$$

式中: $V_{\text{cylinder}}$ 为片状粒子体积; $\Delta\rho_{\text{cylinder}}$ 为对比度; $L$ 为片状粒子的厚度; $R$ 为片状粒子的半径。式中的指前参数 $V_{\text{cylinder}}^2 \Delta\rho_{\text{cylinder}}^2 \frac{8}{R^2}$ 共同构成一个与 $q$ 无关的常数乘子,它仅决定散射曲线的强度,而不影响其形状特征。因此,在数据拟合时,可将其作为一个单独的因子进行优化。应用式(1)拟合实验曲线,得到的片状膨润土胶体的厚度 $L$ 为 $(1.07 \pm 0.01) \text{ nm}$ 。AFM高度图像示于图3。由图3可知:膨润土胶体粒子呈现典型的片状结构,其截面高度分析证实厚度为 $(1.33 \pm 0.02) \text{ nm}$ (含表面



插图中黑色水平直线表示通过数据拟合得到的平均高度

图3 膨润土胶体的AFM高度图像和截面高度分析(插图展示了沿图中蓝色线的高度分布)

Fig. 3 AFM height image of bentonite colloid and corresponding cross-sectional height profile(profile in inset was taken along blue line marked in image)

结合水层)。该结果与XRD和SAXS数据相符,共同证明了利用离心-透析法可成功制备出单片层蒙脱石胶体。

## 2.2 反应时间的影响

在 $2 \text{ mmol/L}$ 的 $\text{Ca}^{2+}$ 条件下,膨润土胶体分散体系的散射曲线随时间的演变示于图4。由图4(a)可知:与单片层膨润土胶体分散体系的散射数据相比,加入 $\text{Ca}^{2+}$ 导致 $I-q$ 曲线在 $q=0.3 \text{ nm}^{-1}$ 附近出现拐点,并在高 $q$ 区出现了明显的衍射峰,表明单片层胶体发生了面-面堆叠,形成了周期结构;衍射峰随反应时间的延长而愈加显著,这源于堆叠结构有序度增加或堆叠层数增加。

Kratky绘图( $Iq^2-q$ )是判断片层状胶体粒子是否具有面-面堆叠或者理想片层结构的有效方法,理论上其对应于膨润土胶体粒子系统的结构因子。如图4(b)所示:随着反应时间的增加,低 $q$ 区间曲线逐渐上翘,转折点逐渐向低 $q$ 方向移动,说明膨润土胶体聚集结构的尺寸逐渐增加。使用洛伦兹函数描述Kratky绘图中高 $q$ 区间的峰型[23]。

$$Iq^2 = \frac{Aw}{(q - q_{\text{peak}})^2 + w^2} + Bg \quad (2)$$

式中: $A$ 表示振幅; $q_{\text{peak}}$ 表示峰位; $w$ 表示衍射峰的半高半宽(HWHM); $Bg$ 表示本底。通过拟合得

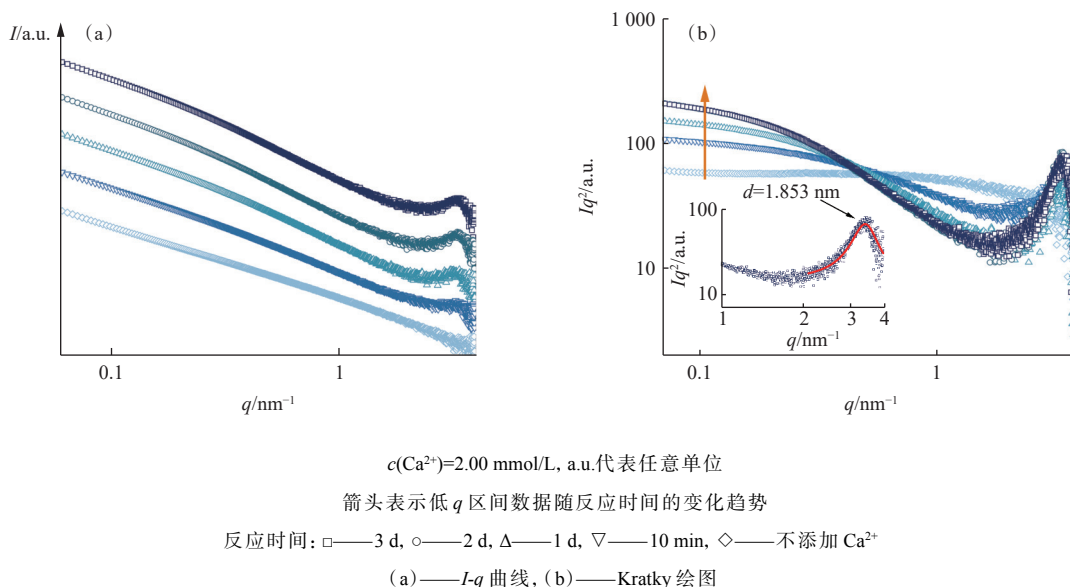


图4 反应时间对 Ca<sup>2+</sup>-膨润土胶体分散体系 SAXS 数据的影响  
 Fig. 4 Influence of reaction time on SAXS data for Ca<sup>2+</sup>-bentonite colloidal dispersions

到  $q_{\text{peak}}$  和  $w$ , 进而可以计算出面-面堆叠膨润土的晶面间距 ( $d = 2\pi/q_{\text{peak}}$ ), 以及平均堆叠层数 ( $N = q_{\text{peak}}/w$ ). 由式(2)得到的典型拟合结果示于图4(b)插图, 拟合参数列于表1。由表1可知: 随着反应时间增加, 晶面间距  $d$  从  $(1.883 \pm 0.004)$  nm (10 min) 收缩至  $(1.853 \pm 0.002)$  nm (3 d); 平均堆叠层数  $N$  由  $(7.2 \pm 0.1)$  层增长至  $(8.7 \pm 0.1)$  层。2~3 d后,  $N$  值基本达到平衡, 因此后续实验的 SAXS 和 DLS 测试, 均在膨润土胶体与电解质混合 3 d 后进行。

表1 应用洛伦兹函数拟合不同反应时间时的膨润土胶体结构参数

Table 1 Parameters derived from Lorentzian function fitting to high- $q$  region of Kratky plots various reaction time

反应时间	$q_{\text{peak}}/\text{nm}^{-1}$	$w/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$	$N$
10 min	$3.336 \pm 0.007$	$0.463 \pm 0.007$	$1.883 \pm 0.004$	$7.2 \pm 0.1$
1 d	$3.354 \pm 0.004$	$0.430 \pm 0.006$	$1.879 \pm 0.002$	$7.8 \pm 0.1$
2 d	$3.382 \pm 0.003$	$0.394 \pm 0.003$	$1.858 \pm 0.002$	$8.6 \pm 0.1$
3 d	$3.391 \pm 0.003$	$0.389 \pm 0.002$	$1.853 \pm 0.002$	$8.7 \pm 0.1$

### 2.3 Ca<sup>2+</sup>浓度的影响

应用 DLS 测定 Ca<sup>2+</sup>浓度对膨润土胶体等效流体力学直径 ( $D_h$ ) 的影响, 结果示于图5。由图5可知: 在 0~0.40 mmol/L 的 Ca<sup>2+</sup>浓度范围内,  $D_h$  没有发生显著变化; 当 Ca<sup>2+</sup>浓度大于 0.40 mmol/L 时,  $D_h$  随 Ca<sup>2+</sup>浓度增加呈指数量级增大。加入 Ca<sup>2+</sup>后, 膨润土胶体分散体系的 SAXS 数据示于图6。由图6可知: 随着 Ca<sup>2+</sup>浓度增加 (0.48~0.64 mmol/L),

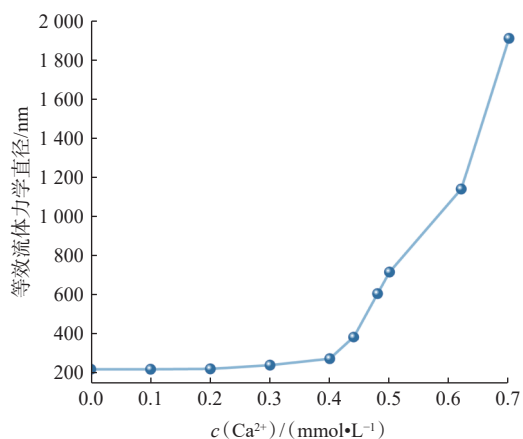
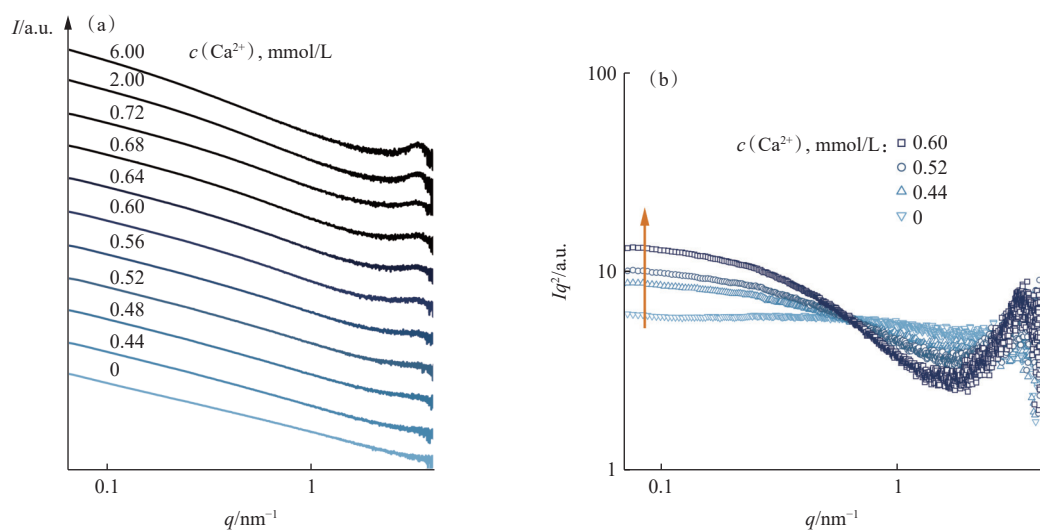


图5 Ca<sup>2+</sup>浓度对膨润土胶体等效流体力学直径的影响  
 Fig. 5 Influence of Ca<sup>2+</sup> concentrations on equivalent hydrodynamic diameters of bentonite colloids

散射曲线在高  $q$  区间逐渐出现一弥散的衍射峰; 在 Ca<sup>2+</sup>浓度为 0.44 mmol/L 时, 尽管高  $q$  区间的衍射峰不明显, 但 Kratky 绘图显示低  $q$  区出现了明显的上翘 (图6(b)箭头所示), 说明在该浓度条件下, 膨润土胶体粒子已开始聚集。

利用式(2)拟合 Kratky 绘图中高  $q$  区间的峰型, 拟合参数列入表2。由表2可知: 随着 Ca<sup>2+</sup>浓度增加, 晶面间距  $d$  略微减小, 而平均堆叠层数  $N$  显著增大; 当 Ca<sup>2+</sup>浓度从 0.48 mmol/L 增加至 6.00 mmol/L,  $d$  由  $(1.888 \pm 0.006)$  nm 缩减至  $(1.847 \pm 0.001)$  nm,  $N$  由  $(4.2 \pm 0.1)$  层增加至  $(9.7 \pm 0.1)$  层。DLS 和 SAXS 结果 (图5、6) 均表明,



箭头表示低  $q$  区间数据随  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的变化趋势

(a)—— $I$ - $q$  曲线, (b)——Kratky 绘图

图 6  $\text{Ca}^{2+}$  浓度对膨润土胶体分散体系 SAXS 数据的影响

Fig. 6 Influence of  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations on SAXS data for bentonite colloidal dispersions

表 2 应用洛伦兹函数拟合不同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度下的膨润土胶体结构参数

Table 2 Parameters derived from Lorentzian function fitting to high- $q$  region of Kratky plots various  $\text{Ca}^{2+}$  concentration

$c(\text{Ca}^{2+})/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_{\text{peak}}/\text{nm}^{-1}$	$w/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$	$N$
0.48	$3.328 \pm 0.011$	$0.787 \pm 0.010$	$1.888 \pm 0.006$	$4.2 \pm 0.1$
0.52	$3.331 \pm 0.008$	$0.748 \pm 0.008$	$1.886 \pm 0.005$	$4.5 \pm 0.1$
0.56	$3.333 \pm 0.007$	$0.691 \pm 0.007$	$1.885 \pm 0.004$	$4.8 \pm 0.1$
0.60	$3.339 \pm 0.006$	$0.621 \pm 0.005$	$1.882 \pm 0.003$	$5.4 \pm 0.1$
0.64	$3.351 \pm 0.005$	$0.617 \pm 0.005$	$1.875 \pm 0.003$	$5.4 \pm 0.1$
0.68	$3.369 \pm 0.004$	$0.611 \pm 0.004$	$1.865 \pm 0.002$	$5.5 \pm 0.1$
0.72	$3.375 \pm 0.003$	$0.593 \pm 0.003$	$1.862 \pm 0.002$	$5.7 \pm 0.1$
2.00	$3.391 \pm 0.003$	$0.389 \pm 0.002$	$1.853 \pm 0.002$	$8.7 \pm 0.1$
6.00	$3.402 \pm 0.002$	$0.350 \pm 0.002$	$1.847 \pm 0.001$	$9.7 \pm 0.1$

当  $\text{Ca}^{2+}$  浓度大于 0.44 mmol/L 时, 膨润土胶体粒子开始发生聚集, 聚集程度随  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增加而增加。

作为对比, 将  $\text{Na}^+$  浓度与膨润土胶体  $D_h$  的关系示于图 7。由图 7 可知: 当  $\text{Na}^+$  浓度大于 2 mmol/L 时,  $D_h$  开始增加; 当  $\text{Na}^+$  浓度为 5 mmol/L 时,  $D_h$  约达 1000 nm。 $\text{Na}^+$ -膨润土胶体分散体系的 SAXS 数据示于图 8。由图 8 可知: 即使  $\text{Na}^+$  浓度高达 50 mmol/L,  $I$ - $q$  曲线也未发生显著变化, 没有在高  $q$  区间观测到衍射峰, 说明没有生成面-面堆叠的周期结构。Kratky 绘图 (图 8 插图) 显示, 当  $q < 0.15 \text{ nm}^{-1}$  时, 曲线上翘, 这表明膨润土胶体发

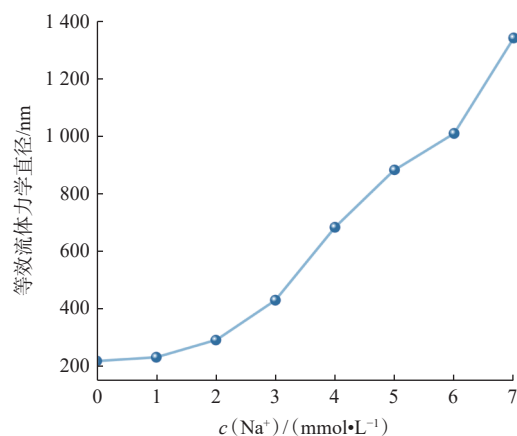


图 7  $\text{Na}^+$  浓度对膨润土胶体等效流体力学直径的影响

Fig. 7 Influence of  $\text{Na}^+$  concentrations on equivalent hydrodynamic diameters of bentonite colloids

生了边-面聚集, 生成了更大尺度的“卡片屋”结构。与  $\text{Ca}^{2+}$  的作用效果相比,  $\text{Na}^+$  诱导的膨润土胶体聚集程度明显较弱, 这与其较低的离子价态和较弱的电荷屏蔽效应密切相关。

#### 2.4 其他碱土金属离子的影响

2 mmol/L  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ -膨润土胶体分散体系的 SAXS 数据示于图 9。由图 9 可知: 所有  $I$ - $q$  曲线均在高  $q$  区出现了明显的衍射峰; 曲线在低  $q$  区的上翘程度具有如下规律 (图 9(b) 箭头所示):  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。利用式 (2) 拟合 Kratky 绘图中高  $q$  区间的峰型, 拟合参数列入表 3。由表 3 可知:  $\text{Mg}^{2+}$ -膨润土胶体的晶面间距  $d$  最大

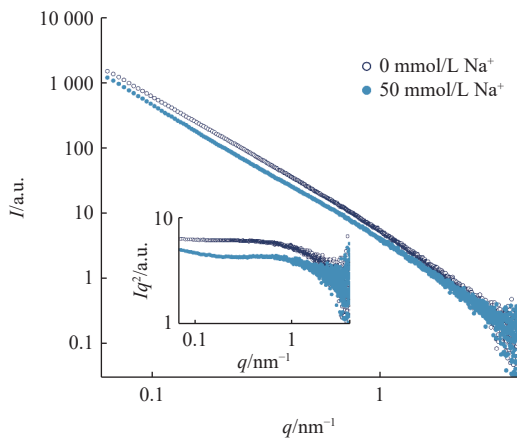


图8 Na<sup>+</sup>-膨润土胶体分散体系的 *I-q* 曲线和 Kratky 绘图(插图)

Fig. 8 *I-q* curves for Na<sup>+</sup>-bentonite colloidal dispersions with Kratky plots presented in inset

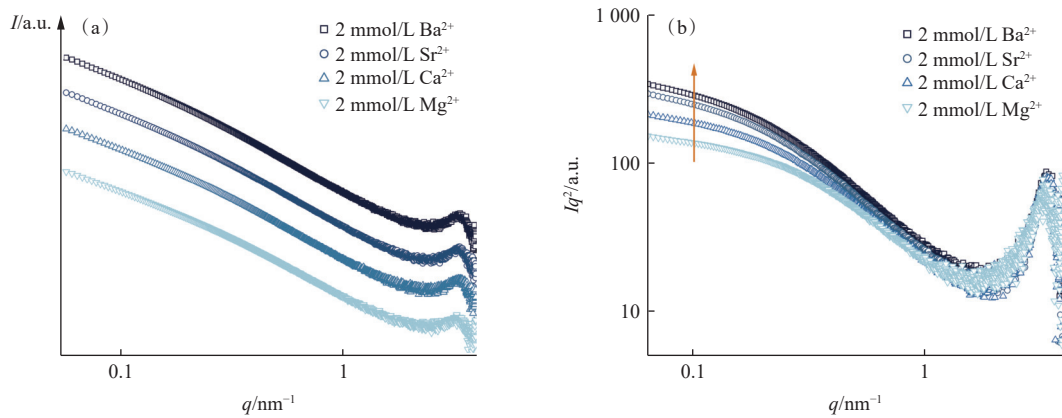
((1.904±0.002) nm), 平均堆叠层数 *N* 最小 ((8.5±0.1)层); Ba<sup>2+</sup>-膨润土胶体的晶面间距 *d* 最小 ((1.848±0.002) nm), 平均堆叠层数 *N* 最大 ((9.8±0.1)层)。四种碱土金属离子均诱导膨润土

胶体团聚,生成面-面堆叠结构,其晶面间距与碱土金属离子的水合离子半径具有正相关性。

### 2.5 讨论

本研究依据中国北山高放废物处置库预选场址地下水的典型化学组分进行实验设计,所选用的碱土金属离子浓度与北山地下水的典型离子浓度相当。因此,研究结论对于我国高放废物地质处置库的地下实验室建设以及场址安全评价具有理论支撑作用。

基于同步辐射 SAXS 实验和数据分析,证实了 Ca<sup>2+</sup>(*c*>0.44 mmol/L)诱导膨润土胶体发生了面-面堆叠,延长反应时间和增加 Ca<sup>2+</sup>浓度,均会导致晶面间距 *d* 减小和平均堆叠层数 *N* 增大。与之不同的是,Na<sup>+</sup>对膨润土胶体的聚集作用明显较弱,即使 Na<sup>+</sup>浓度达到 50 mmol/L,膨润土胶体仅发生边-面聚集,形成大尺度的“卡片屋”结构。北山地下水中,典型的 Ca<sup>2+</sup>和 Na<sup>+</sup>浓度范围分别是 1.00~6.00 mmol/L 和 10~50 mmol/L<sup>[25]</sup>。因此,在北山地下水环境中,膨润土胶体是以面-面堆叠的



箭头表示低 *q* 区间数据随不同离子的变化趋势

(a)——*I-q* 曲线, (b)——Kratky 绘图

图9 碱土金属离子类型对膨润土胶体分散体系 SAXS 数据的影响

Fig. 9 Influence of alkaline earth metal ions on SAXS data for bentonite colloidal dispersion

表3 应用洛伦兹函数拟合得到的膨润土胶体结构参数

Table 3 Parameters derived from Lorentzian function fitting to high-*q* region of Kratky plots

离子	<i>q</i> <sub>peak</sub> /nm <sup>-1</sup>	<i>w</i> /nm <sup>-1</sup>	<i>d</i> /nm	<i>N</i>	离子半径 <sup>[24]</sup> /Å	水合离子半径 <sup>[24]</sup> /Å
Mg <sup>2+</sup>	3.300 ± 0.003	0.388 ± 0.003	1.904 ± 0.002	8.5 ± 0.1	0.65	4.28
Ca <sup>2+</sup>	3.391 ± 0.003	0.389 ± 0.002	1.853 ± 0.002	8.7 ± 0.1	0.99	4.12
Sr <sup>2+</sup>	3.392 ± 0.002	0.355 ± 0.004	1.851 ± 0.002	9.6 ± 0.1	1.13	4.12
Ba <sup>2+</sup>	3.397 ± 0.002	0.346 ± 0.004	1.848 ± 0.002	9.8 ± 0.1	1.35	4.04

注: 1 Å=0.1 nm

形态存在的;在裂隙水侵蚀条件下,膨润土胶体难以在裂隙水中维持稳定,降低了其载带放射性核素快速迁移的可能性。

Ca<sup>2+</sup>对膨润土胶体的聚集作用主要表现在两个方面。一是,根据 DLVO 理论,引入 Ca<sup>2+</sup>,会显著提升溶液的离子强度,并压缩双电层,从而削弱了胶体粒子间的静电排斥力。二是, Ca<sup>2+</sup>可通过离子交换进入斯特恩(Stern)层<sup>[16]</sup>,屏蔽膨润土胶体的结构负电荷,甚至可能引发局部电荷反转, Ca<sup>2+</sup>在相邻胶体片层间通过“桥联”方式产生短程吸引力<sup>[26-27]</sup>,进而促进生成面-面堆叠的周期结构。作为对比, Na<sup>+</sup>主要通过有限压缩胶体表面的双电层,促使带正电荷的胶体边缘与带负电荷的胶体基面之间发生静电吸引,形成相对松散的“卡片屋”结构。

作为碱土金属离子, Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>和 Ba<sup>2+</sup>均能有效诱导膨润土胶体形成周期性堆叠结构,但其促聚集能力呈现显著差异: Ba<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>(图 9 和表 3)。此结果与鲜东帆<sup>[28]</sup>的研究结论相符。水合 Mg<sup>2+</sup>和 Ba<sup>2+</sup>的半径分别为 4.28 Å 和 4.04 Å (Ca<sup>2+</sup>和 Sr<sup>2+</sup>数据见表 3),计算表明水合 Ba<sup>2+</sup>的表面电荷密度较水合 Mg<sup>2+</sup>高出约 12%。水合 Ba<sup>2+</sup>具有最强的促聚集能力,主要源于以下四个因素:(1)更小的水合离子体积;(2)更高的有效表面电荷密度;(3)最低的水化层结合能;(4)更高的离子极化率。这些特性共同促使 Ba<sup>2+</sup>更容易进入膨润土胶体的斯特恩层,显著削弱胶体粒子间的静电排斥势垒,从而表现出最强的聚集能力。值得注意的是,尽管 Ca<sup>2+</sup>和 Sr<sup>2+</sup>水合半径相当(表 3),但 Sr<sup>2+</sup>表现出更强的聚集能力,可能源于其更高的离子极化率和更低的水合自由能。该研究发现对高放废物地质处置具有重要意义。这是因为,碱土金属离子对膨润土胶体的促聚集能力间接反映了二者之间的亲和性。其中<sup>90</sup>Sr 作为地质处置库中的重要放射性核素,能高效吸附于膨润土胶体表面<sup>[29]</sup>,并诱导膨润土胶体发生面-面堆叠式聚集,这一作用机制可将其稳定固定于膨润土层间域,从而有利于保持地质处置库的安全性。

### 3 结论

本研究制备了单片层的膨润土胶体,以此作为研究对象,应用同步辐射 SAXS 探究了反应时

间、离子浓度和离子类型对胶体聚集结构的影响。使用 Kratky 绘图、洛伦兹峰型拟合、平均堆叠层数估算等 SAXS 数据分析方法,得到如下主要结论。

(1) Ca<sup>2+</sup>存在条件下,膨润土胶体呈现显著的面-面堆叠周期性结构特征。随着反应时间的延长和 Ca<sup>2+</sup>浓度(0.44~6.00 mmol/L)的增加,体系表现出晶面间距收缩,并伴随堆叠有序性增加(平均堆叠层数增加)。对比实验发现,在高浓度 Na<sup>+</sup>(50 mmol/L)环境中,胶体仅发生边-面聚集,形成相对疏松的“卡片屋”结构。

(2) 碱土金属离子均能诱导膨润土胶体形成面-面堆叠结构,其促聚集能力顺序为: Ba<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>。具有小体积、高电荷密度、高离子极化率的碱土金属离子表现出更强的聚集诱导能力。

(3) 同步辐射 SAXS 技术凭借其高强度、高时空分辨率和原位探测能力,为解析胶体在溶液环境中的动态结构演变提供了独特优势。该技术在处置化学研究领域具有重要应用价值与广阔前景。

### 参考文献:

- [1] Hurel C, Marmier N. Sorption of europium on a MX-80 bentonite sample: experimental and modelling results[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2010, 284(1): 225-230.
- [2] Ye W, Wan M, Chen B, et al. Temperature effects on the swelling pressure and saturated hydraulic conductivity of the compacted GMZ01 bentonite[J]. *Environ Earth Sci*, 2013, 68(1): 281-288.
- [3] Kunze P, Seher H, Hauser W, et al. The influence of colloid formation in a granite groundwater bentonite porewater mixing zone on radionuclide speciation[J]. *J Contam Hydrol*, 2008, 102(3-4): 263-272.
- [4] Missana T, Alonso Ú, 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.
- [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] Li Y, Guo N, Xian D, et al. Bentonite colloids immobilization and release in quartz column and its influence on selenite migration[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 820: 152833.
- [7] Chen Y, Li Y, Tian Q, et al. Bentonite colloids mediated Eu(III) migration in homogeneous and heterogeneous media of Beishan granite and fracture-filling materials[J].

- Sci Total Environ*, 2023, 904: 166731.
- [8] 唐清枫,徐真,孙亚楼,等.黏土矿物-生物复合胶体影响放射性核素迁移行为与机理研究进展[J].核化学与放射化学,2025,47(1):1-16.
- [9] Xu Z, Pan D, Sun Y, et al. Stability of GMZ bentonite colloids: aggregation kinetic and reversibility study[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 161: 436-443.
- [10] Xian D, Zhou W, Pan D, et al. Stability analysis of GMZ bentonite colloids: aggregation mechanism transition and the edge effect in strongly alkaline conditions[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2020, 601: 125020.
- [11] Tombácz E, Szekeres M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes[J]. *Appl Clay Sci*, 2004, 27(1-2): 75-94.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Vali H, Bachmann L. Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1988, 126(1): 278-291.
- [15] Liu L, Moreno L, Neretnieks I. A novel approach to determine the critical coagulation concentration of a colloidal dispersion with plate-like particles[J]. *Langmuir*, 2009, 25(2): 688-697.
- [16] Xu Z, Sun Y, Niu Z, 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: 105393.
- [17] Morvan M, Espinat D, Lambard J, et al. Ultrasmall- and small-angle X-ray scattering of smectite clay suspensions[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 1994, 82(2): 193-203.
- [18] Segad M, Jönsson B, Cabane B. Tactoid formation in montmorillonite[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(48): 25425-25433.
- [19] Zhu S, Wang Y, Zheng C, et al. Gaomiaozi bentonite colloids: interactions with plutonium(IV) and zirconium(IV)[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2022, 650: 129636.
- [20] Tan Z, Fu C, Henderson M J, et al. Stability of Gaomiaozi bentonite: interlayer hydration structure and aggregation morphology[J]. *Clays Clay Miner*, 2024, 72(e5): 1-8.
- [21] Kratky O, Porod G. Diffuse small-angle scattering of X-rays in colloid systems[J]. *J Colloid Sci*, 1949, 4(1): 35-70.
- [22] 田强.小角散射技术与纳米粒子:理论、模型与实践[M].北京:科学出版社,2025:44-45.
- [23] Thuresson A, Jansson M, Plivelic T S, et al. Temperature response of charged colloidal particles by mixing counterions utilizing  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$  montmorillonite as model system[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(14): 7951-7958.
- [24] Nightingale E R J. Phenomenological theory of ion solvation: effective radii of hydrated ions[J]. *J Phys Chem*, 1959, 63(9): 1381-1387.
- [25] 郑珉,张琦超,黄彦良,等.中国高放废物处置库甘肃北山预选区腐蚀研究用代表性地下水成分的确定[J].中国腐蚀与防护学报,2016,36(2):185-190.
- [26] Li J, Ma H, Yan Y, et al. Molecular insights into the aggregation mechanism of montmorillonite colloid due to calcium contamination: a molecular dynamics simulation study[J]. *Appl Clay Sci*, 2024, 247: 107191.
- [27] Tester C C, Aloni S, Gilbert B, et al. Short- and long-range attractive forces that influence the structure of montmorillonite osmotic hydrates[J]. *Langmuir*, 2016, 32(46): 12039-12046.
- [28] 鲜东帆.Eu(III)与膨润土胶体及处置库相关配体分子相互作用研究[D].北京:北京大学,2022.
- [29] Lin Y, Li Y, Yang Y, et al. Adsorption of  $\text{Sr}^{2+}$  from synthetic waste effluents using Taiwan Zhi-Shin bentonite[J]. *Int J Mol Sci*, 2025, 26(11): 5298.