

DOI: 10.11779/CJGE202112001

处置库膨润土胶体吸附迁移性及核素共同迁移特性研究进展

陈永贵¹, 蔡叶青¹, 叶为民¹, 崔玉军², 陈宝¹

(1. 同济大学岩土及地下工程教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 法国国立路桥大学, 法国 巴黎 77455)

摘要: 在阐述高放射性废物深地质处置库内膨润土胶体吸附迁移特性的基础上, 总结了胶体与核素的共迁移试验、作用机理和模拟等方面研究成果。结果表明, 膨润土胶体的吸附、迁移性受胶体浓度、地下水离子强度和 pH 影响显著, 已有成果难以评价膨润土胶体对核素的吸附能力以及胶体的迁移能力。实验室动态柱试验和原位偶极子流场试验都关注到可移动胶体对核素迁移的促进作用以及过滤胶体对核素迁移的阻滞作用, 但缺乏原位远距离胶体和核素共迁移试验成果。膨润土胶体和核素共迁移效果受胶体的吸附-解吸和胶体过滤作用控制, 鲜少考虑介质的阻塞作用。双重渗透率模型和双重孔隙介质模型能够模拟特定条件下膨润土胶体和核素的共迁移穿透曲线, 但考虑的裂隙系统简单, 未考虑核素的竞争吸附效应。最后, 提出了试验和理论方面的研究建议。

关键词: 高放射性废物; 膨润土胶体; 吸附迁移特性; 核素; 共迁移; 机理; 进展

中图分类号: TU41 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2021)12-2149-10

作者简介: 陈永贵(1976—), 男, 安徽宿松人, 教授, 博士生导师, 主要从事环境地质和非饱和土力学方面的研究。

E-mail: cyg@tongji.edu.cn。

Progresses in researches on adsorption and migration properties of bentonite colloids and their co-migration with nuclide in repository

CHEN Yong-gui¹, CAI Ye-qing¹, YE Wei-min¹, CUI Yu-jun², CHEN Bao¹

(1. Key Laboratory of Geotechnical and Underground Engineering of Ministry of Education, Department of Geotechnical Engineering,

Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Ecole des Ponts ParisTech, Paris 74455, France)

Abstract: On the basis of elaborating the adsorption and migration properties of bentonite colloids in deep geological repository of high-level radioactive waste, a comprehensive review and summary of the co-migration experiments, interaction mechanisms and simulations of bentonite colloids and nuclides are summarized. The results show that the adsorption and mobility of the bentonite colloids are significantly affected by the concentration of the colloids, the ionic strength of groundwater and pH. The existing studies are difficult to evaluate the adsorption capacity of the bentonite colloids for nuclides and the migration capacity of the colloids themselves. The laboratory dynamic column tests and the in-situ dipole flow field tests both focus on the promotion of the mobile colloids and the blocking effects of filter colloids on the migration of the nuclide. There is a lack of examples of the co-migration of long-distance colloids and nuclides. The co-migration effects of the bentonite colloids and nuclides are controlled by the adsorption-desorption effect of the colloids and the filtering effect of the colloids, rarely considering the blocking effect of the medium. The dual permeability model and double-porosity model can simulate the co-migration breakthrough curves of the bentonite colloids and nuclides under specific conditions, but the fracture system considered is simple, and the competitive adsorption effect of the nuclides is not considered. For this reason, some suggestions for further experimental and theoretical researches are put forward.

Key words: high-level radioactive waste; bentonite colloid; adsorption-migration property; nuclide; co-transport; mechanism; achievement

0 引言

在高放射性废物深地质处置中, 压实膨润土因具良好的吸附性、膨胀性以及低渗透性被确定为首选缓

冲/回填材料^[1-3]。花岗岩等结晶岩因力学强度高, 完

基金项目: 国家自然科学基金项目(41977232, 41772279, 42030714)

收稿日期: 2021-03-23

整性较好而作为处置库围岩备选之一,如中国处置库预选区甘肃北山新场围岩为花岗岩^[4-5]。然而,处置库建设过程中开挖扰动产生的围岩裂隙^[6],以及岩体内部存在大量剪切形成的连通微裂隙,成为地下水的优势渗流通道^[7]。地下水侵蚀作用下,处于裂隙围岩交界处的压实膨润土会释放1~1000 nm粒径的膨润土胶体(BC)到地下水中,这些胶体颗粒的主要矿物成分为蒙脱石,比表面积较大,对放射性核素具有较强的吸附和交换能力^[8]。在有利地下水环境中,稳定、移动的膨润土胶体可通过吸附作用与放射性核素结合,沿导流裂隙快速迁移,从而威胁处置安全^[9](图1)。

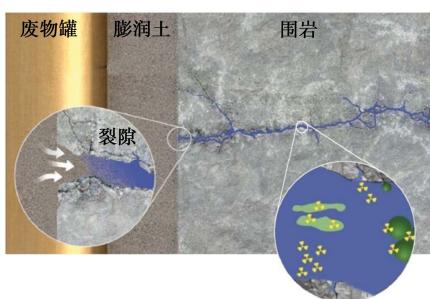


图1 膨润土胶体形成及核素迁移^[9]

Fig. 1 Colloid formation and radionuclide migration^[9]

通常,足够浓度的稳定胶体能吸附放射性核素,而胶体移动且吸附不可逆时,则会对核素迁移产生重要影响^[10]。为此,国外学者开展了大量与膨润土胶体相关的试验和模拟研究。例如,欧盟关于工程屏障长期性能和核素迁移影响项目(BELBar),重点关注了膨润土侵蚀和胶体的产生机理及其稳定性^[11];瑞士GTS(Grimse Test Site)试验场进行的原位胶体迁移和阻滞项目(CRR)^[10]、胶体形成和迁移项目(CFM)^[12],重点考察了膨润土胶体相关的放射性核素迁移行为。目前,中国学者主要针对高庙子(GMZ)膨润土胶体的稳定性^[13-15]、吸附性和迁移特性以及胶体和单一核素(U(VI)、Eu(III))的共迁移特性开展了相关试验研究^[16-17],揭示各因素影响下的作用规律和机理,但缺乏原位试验和模拟研究。

本文全面归纳和总结处置库膨润土胶体的吸附迁移特性,阐述了膨润土胶体-核素共迁移的试验和模拟研究成果,并进一步揭示了胶体和核素的共迁移作用机理,以期为中国高放废物处置库工程屏障系统的设计和长期性能评估提供依据。

1 膨润土胶体吸附迁移特性

膨润土胶体吸附、迁移特性影响胶体与核素共迁

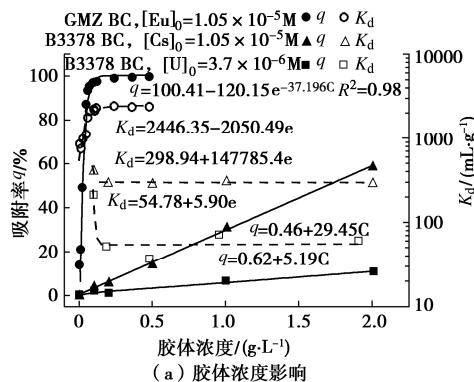
移作用,已有研究揭示了胶体浓度、地下水离子强度和pH等对胶体吸附迁移特性的影响规律和作用机理。

1.1 胶体吸附特性

膨润土胶体主要矿物成分为蒙脱石,粒径小,比表面积大,表现出对核素离子较强的吸附性。由批式吸附试验得到的吸附率 q 和吸附分配系数 K_{dsor} 分析发现,膨润土胶体对核素吸附性能受初始胶体浓度、核素浓度、地下水化学条件和温度影响明显,受胶体粒径影响不大^[17-19]。

研究表明,胶体对核素吸附率随胶体浓度增加而增加。图2(a)中,GMZ膨润土胶体在1 mM NaCl电解质中对Eu(III)的吸附率、吸附分配系数均随胶体浓度增加先呈指数增长,后保持不变;B3378膨润土胶体在离子强度为2 mM的模拟雨水中对Cs(I)和U(VI)的吸附率随胶体浓度增加呈线性增长,而吸附分配系数随胶体浓度增加呈指数衰减。胶体浓度决定胶体表面的吸附位点数量,随浓度增加,有效吸附位点增加直至饱和^[17-18]。核素初始浓度对吸附性影响也与胶体浓度相关,图2(b)中,当胶体浓度较低时,Cs(I)和U(VI)的吸附率、吸附分配系数随核素初始浓度增加而下降;而胶体浓度较高时,两者随核素初始浓度增加先增加后减小。此外,Cs(I)、U(VI)共存时,竞争吸附会降低核素的吸附率^[18]。

地下水的离子强度、阳离子价态、pH等水化学条件对膨润土胶体吸附性影响显著^[17-18]。当地下水离子强度较高或存在二价阳离子时,因离子竞争吸附或络合反应,吸附率明显下降。在高离子强度(169 mM)、较高浓度Na⁺、Ca²⁺的地下水中,B3378膨润土胶体对Cs(I)和U(VI)的吸附率都低于60%^[18]。图2(c)中,当pH值小于7时,GMZ膨润土胶体对Eu(III)的吸附率随离子强度和Eu(III)浓度的增加呈明显下降趋势。膨润土胶体对Eu(III)的吸附率在pH值小于7时,随pH值增加逐渐提高至90%,而后随pH值增加吸附率基本不变。这是因为随pH值增大,膨润土胶体对Eu(III)的吸附由外表面络合转变为内表面络合,而内表面络合基本不受离子强度和pH影响^[17-18]。



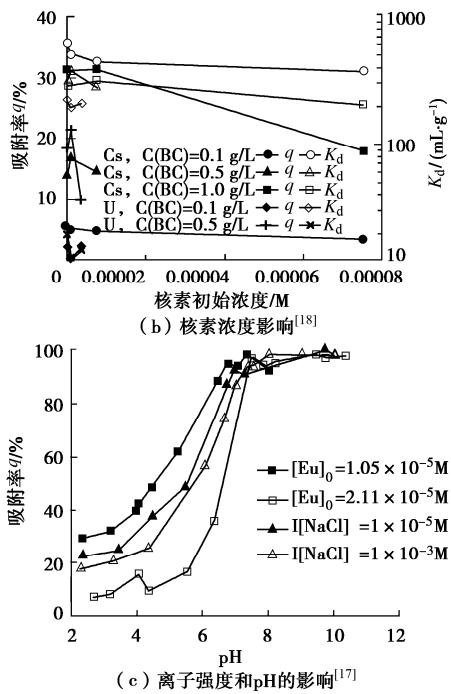


图2 不同因素影响下的胶体吸附性

Fig. 2 Adsorption properties of bentonite colloids under different influences

此外, 膨润土胶体对 Eu(III) 的吸附为自发吸热反应^[17], 升温可提高金属离子在吸附剂表面的亲和力或增加吸附剂表面的电荷和电势, 从而提高吸附性^[20]。

1.2 胶体迁移特性

膨润土胶体在低离子强度、弱碱性地下水中呈现快速迁移的特性, 表现为胶体先于示踪剂 HTO 达到穿透曲线的峰值, 如图 3 所示^[21]。

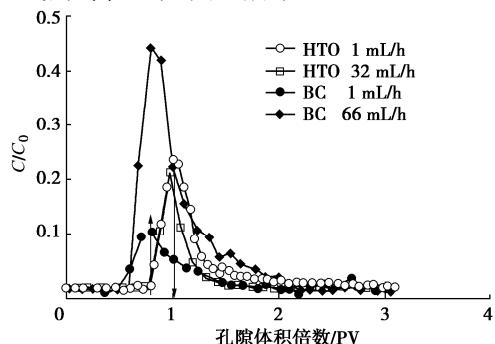
图3 膨润土胶体的快速迁移特征^[21]

Fig. 3 Rapid migration characteristics of bentonite colloids^[21]

胶体在尺寸排阻和电荷排阻效应的耦合作用下, 迁移速率可达平均水流速率的 1.4 倍。膨润土胶体相对于溶质离子粒径更大, 在岩石基质中的扩散作用可忽略不计; 在尺寸排阻效应作用下, 胶体在裂隙中迁移时更容易进入水力传导性更强、孔隙更大的区域。此外, 膨润土胶体和裂隙岩石表面在中性、碱性条件下均带负电荷, 在电荷排阻效应作用下胶体被驱动着远离介质表面向流速更快的区域运动, 进一步加快胶体迁移^[22]。胶体的迁移速率可采用阻滞因子 R_f 定性评

价^[21]:

$$R_f = \frac{V_{\text{trac}}}{V_{\text{col}}} = 1 + \rho \frac{K_d}{\theta} \quad , \quad (1)$$

式中, V_{trac} 为示踪剂流速, V_{col} 为胶体流速, K_d 为吸附分配系数 (cm), ρ 为柱填充材料体积密度 (g/mL), θ 为孔隙度。

胶体的迁移穿透能力采用最大穿透率 ($\text{Max } C/C_0$) 和回收率 (质量回收率) R_e 进行评价^[23-24]。穿透试验表明, 同流速下测得的膨润土胶体回收率要明显低于示踪剂, 是胶体过滤所致^[21, 25]。

膨润土胶体的迁移穿透能力受胶体浓度以及地下水水流速、离子强度和 pH 影响显著, 如图 4。胶体浓度较高时, 黏度增加导致颗粒间作用增强, 产生熟化过滤效应, 使胶体回收率下降^[26]。地下水水流速越高, 胶体在介质中迁移时间越短, 水动力剪切作用越大, 胶体和介质形成的联结容易被剪断, 胶体不容易被介质过滤而滞留在裂隙表面, 随流速增大回收率提高^[21, 26]。地下水离子强度和 pH 通过改变胶体的粒径和电荷特性, 使稳定性变化, 随离子强度升高或酸性增强, 分散、稳定的胶体形成大的絮凝体沉积下来, 使胶体最大穿透率和回收率下降^[15, 17, 25]。此外, 当地下水由高离子强度转变为低离子强度时, 过滤的胶体难以恢复迁移能力, 而二价阳离子会大大降低胶体迁移性^[17, 25]。

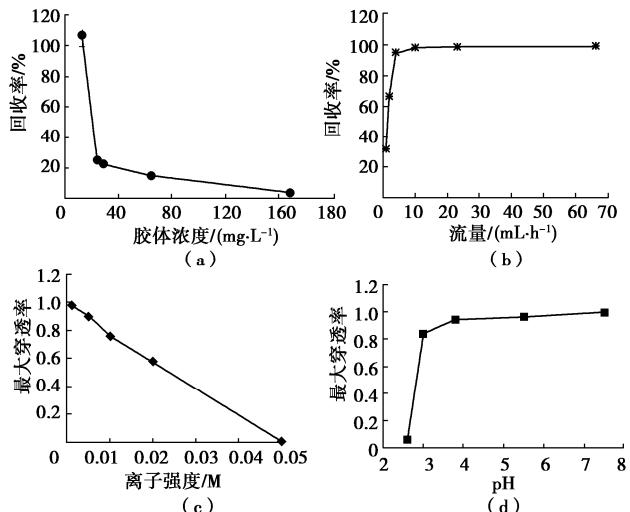
图4 不同因素影响下的胶体迁移性^[17, 25]

Fig. 4 Migration properties of bentonite colloids under different influences^[17, 25]

2 膨润土胶体-核素共迁移试验

膨润土胶体和核素共迁移试验主要采用动态柱和偶极子流场试验, 关注移动和过滤胶体对核素迁移的作用。

2.1 动态柱试验

动态柱试验能够有效控制试验变量, 常用于实验

室研究迁移规律。装置见图 5, 由进液瓶、蠕动泵、层析柱和自动部分收集器组成, 通过在岩块间、岩块和套筒之间预留接缝构造单一、平行裂隙^[27-28], 或在层析柱中填充花岗岩碎屑、石英砂等构造多孔介质来模拟岩石裂隙系统^[16-17, 29], 但难以反映真实处置库中复杂的岩石裂隙系统。试验过程包括预平衡、穿透和淋洗 3 个阶段, 当背景电解质平衡好层析柱后开始穿透实验, 注入一定孔隙体积的样品 (浓度为 C_0) 并间隔收集流出液 (浓度为 C) 至浓度稳定后, 改用背景电解质淋洗层析柱, 直至流出液检测不到样品^[16-17]。

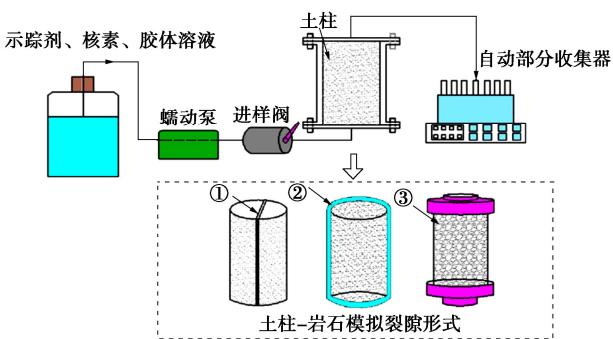


图 5 柱试验装置示意图^[17, 27-28]

Fig. 5 Schematic diagram of column test devices^[17, 27-28]

动态柱试验结果 (表 1) 表明, 膨润土胶体和核素的共迁移作用依赖于地下水离子强度和 pH。低离子强度、碱性地下水中, 胶体稳定、可移动, 可促进核素迁移^[16, 21, 29]; 反之, 高离子强度、存在二价阳离子、酸性地下水中, 胶体不稳定, 反而阻滞核素迁移^[17, 30]。

低离子强度、碱性电解质中, 膨润土胶体促进了 Cs(I), U(VI) 在饱和花岗岩碎屑和 Sr(II) 在裂隙中迁移 (图 6 (a))。去离子水中, Cs(I) 单独迁移时测得的活性度极低, 而加入膨润土胶体后, 部分 Cs(I) 不可逆地和胶体吸附位点结合后由胶体快速迁移, 活性度提高至 2%。对胶体、Cs(I) 共迁移时的流出液分析, 发现 98% 的 Cs(I) 从胶体表面解吸出来滞留在裂隙表面^[29]。离子强度 50 mM、pH 9.5 的 NaClO₄ 电解质中, ⁸⁵Sr(II) 单独迁移穿透曲线呈单峰, 而和 FEBEX 膨润土胶体共迁移的穿透曲线呈现 3 个主峰, 分别对应不同的阻滞因子和回收率, 其中第一个峰值反映 Sr 吸附在移动胶体上不受阻滞地迁移, 且吸附可逆 ($R_f \sim 1$; $R_e = 1\%$); 第二个峰值反映 Sr 以溶质态迁移, 且和岩面相互作用 ($R_f \sim 6$; $R_e = 8\%$); 第三个峰值反映了 Sr 被岩面胶体所吸附 ($R_f \sim 20$; $R_e = 40\%$)。Sr(II) 总回收率由单独迁移 72% 增至共迁移 100%^[21]。类似地, 离子强度 1 mM、pH 7 的 NaCl 电解质中, GMZ 膨润土胶体促进了 U(VI) 的迁移, 最大穿透率由 45% 提高至 68%^[16]。

表 1 离子强度和 pH 对共迁移影响

Table 1 Effect of ionic strength and pH on co-migration

核素-胶体	电解质 (I ; pH)	胶体状态	回收率 最大穿透率 /%	效果	文献
Cs(I)	DW	稳定、可移动	0.08	促进	文献[29]
Cs+BC		可移动	1.89		
Sr(II)	NaClO ₄ 50 mM; 9.5	稳定、可移动	72	促进	文献[21]
Sr+BC		可移动	100		
U(VI)	NaCl 1 mM; 7	稳定、可移动	45	促进	文献[16]
U+BC		可移动	68		
Cs(I)			0.03~0.29	促进	
Cs+BC	碳酸盐		0.27~0.31		
Ce(III)	微咸水	不稳	17~41	阻滞	文献[30]
Ce+BC	170 mM; 7.6	定	0.8~1.4		
U(VI)			39~67	阻滞	
U+BC			23~40		
Eu(III)	NaCl 1 mM; 6.5	稳定、可移动	34	促进	
Eu+BC		可移动	78		
Eu(III)	NaCl 10 mM; 6.5	不稳	68	阻滞	文献[17]
Eu+BC		定	18		
Eu(III)	NaCl 1 mM; 3.5	不稳	58	阻滞	
Eu+BC		定	39		

高离子强度或酸性电解质中, 膨润土胶体阻滞了 Ce(III) 在碳酸盐裂隙和 Eu(III) 在饱和石英砂中的迁移 (图 6 (b))。在 170 mM、pH 7.6、含高浓度 Ca²⁺ 地下水中, 膨润土胶体不稳定, Cs(I) 在胶体表面的吸附性、迁移性均较差, 胶体加入对 Cs(I) 回收率影响较小; 失去迁移性的胶体会抑制 Ce(III) 自身形成的真胶体进入和穿透裂隙, 并与 Ce(III) 胶体絮凝形成大的异质胶体集合沉积下来, 使 Ce(III) 的回收率大幅下降; U(VI) 与 Ca²⁺, CO₃²⁻ 形成络合物, 抑制其吸附在胶体和裂隙表面, 胶体对其迁移影响较小^[30]。类似地, 低离子强度、弱酸性电解质中, GMZ 膨润土胶体促进了 Eu(III) 迁移, 最大穿透率提高, 而高离子强度或酸性电解质中胶体则阻滞 Eu(III) 迁移^[17]。此外, pH 和流速会改变迁移介质对核素的吸附阻滞特性, 从而影响胶体和核素共迁移作用。如 pH 为 8 时, MX80 膨润土胶体促进 Np(V) 迁移, 而 pH 为 10 时, 高流速 (0.8 mL/min) 条件下胶体促进 Np(V) 迁移, 低流速 (0.3 mL/min) 则阻滞迁移。花岗岩对 Np(V) 的吸附性随 pH 增大而增强, 流速越大胶体越不容易被介质过滤^[28]。

2.2 偶极子流场试验

偶极子流场试验能够模拟复杂岩石裂隙系统, 更接近真实工况, 多用于原位试验。学者在 GTS 试验场的花岗岩剪切区开展了 CRR、CFM 原位偶极子流场

试验, 研究了多种核素共存时, 膨润土胶体对其在裂隙剪切带迁移的影响规律。

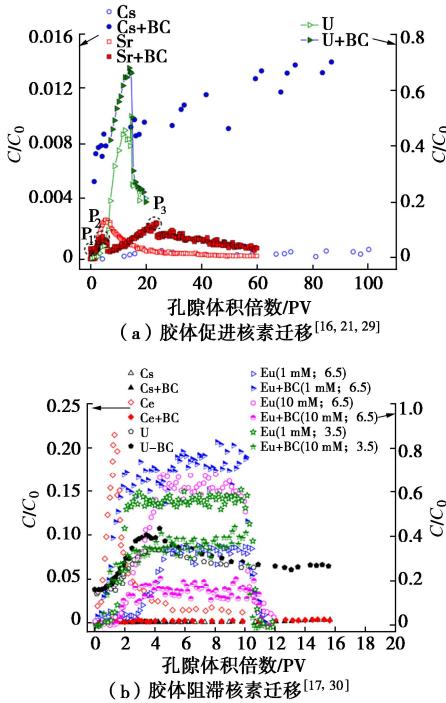


图 6 动态柱胶体-核素共迁移试验结果

Fig. 6 Results of dynamic column co-migration tests

CRR、CFM 原位偶极子流场试验如图 7(a), CRR 试验中注射流量为 10 mL/min, 提取流量为 150 mL/min, 迁移时间约 1 h, 而 CFM 试验通过减小提取流量 (25 mL/min) 来提高迁移时间^[11, 31]。其中, 原位偶极子流场试验中的水流速度比天然地下水水流速大几个数量级, 可能对试验结果带来一定影响^[32]。因此, 有学者设计了室内偶极子流场试验 (图 7(b)), 在裂隙岩块中钻取若干和水平主裂隙相交的钻孔, 其中注射钻孔和高效液相色谱注射泵相连, 提取钻孔和馏分收集器相连, 注射流量为 0.25 mL/min^[33]。偶极子流场试验过程及结束条件和柱试验基本一致。

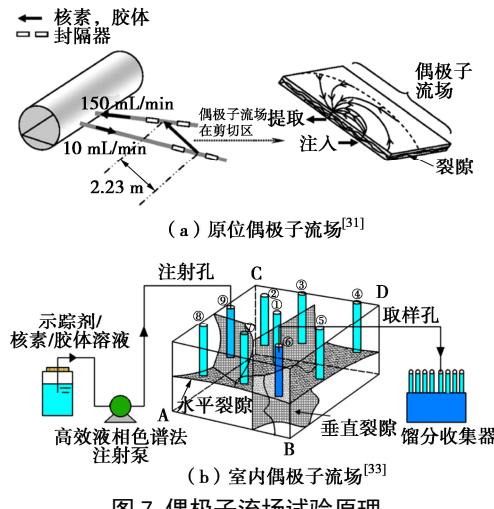


图 7 偶极子流场试验原理

Fig. 7 Schematic diagram of dipole flow field tests

CRR 偶极子流场试验混合核素单独迁移以及和 FEBEX 膨润土胶体共迁移结果见表 2 和图 8^[34]。由表 2 的回收率分析可知, 在离子强度为 1.2 mM, pH9.6 的花岗岩地下水中, 膨润土胶体对 Am(III)、Pu(IV)、U(VI)) 的迁移起到促进作用, 对 Np(V)的迁移起到阻滞作用, 而对 Sr(II)迁移影响较小。由表 2 的胶体分数分析可知, Am(III), Pu(IV), Th(IV)单独迁移时其自身会水解成真胶体而加快迁移, 穿透曲线峰值位置出现时间略早于示踪剂 I。Np(V)和 U(VI)的穿透曲线基本一致, 均存在明显的拖尾现象。Cs(I)穿透曲线出现两个峰值, 第一个峰值反映少量的 Cs(I)由胶体携带运输, 阻滞因子较小, 而第二个峰值反映大部分 Cs(I)的迁移受到迁移介质的强烈阻滞^[10, 34]。膨润土胶体对 Sr(II)迁移影响很小, 这是因为胶体对 Sr(II)的吸附可逆, 容易被裂隙表面吸附。此外, 室内偶极子流场试验结果同样表明, Sr(II)和膨润土胶体在共迁移过程中会从胶体表面解吸出来, 在高浓度胶体过滤作用下 Sr(II)的回收率降低, 迁移被阻滞^[33]。

表 2 偶极子流场胶体-核素共迁移结果^[34]

Table 2 Co-migration results in dipole flow field^[34]

试验内容	胶体分数/%	阻滞因子	回收率/%
I(I)-131	0	1	100
1 Sr(II)-85	0	3	87
单独 Am(III)-243	6~58	0.88	30
Pu(IV)-242	5~58	0.87	18
迁移 Th(IV)-232	20~30	0.86	—
Np(V)-237	0~10	1	97
U(VI)-238	0~12	1	53
I(I)-131+BC	0	1	92
Sr(II)-85+BC	0	2.5	88
2 共同 Am(III)-241+BC	99	0.9	55
Pu(IV)-244+BC	84	0.9	77
迁移 Th(IV)-232 + BC	94	0.9	55
Np(V)-237 + BC	0~1	1	78
U(VI)-233 + BC	6	1	98
Cs-137+BC	8	0.81;121	70

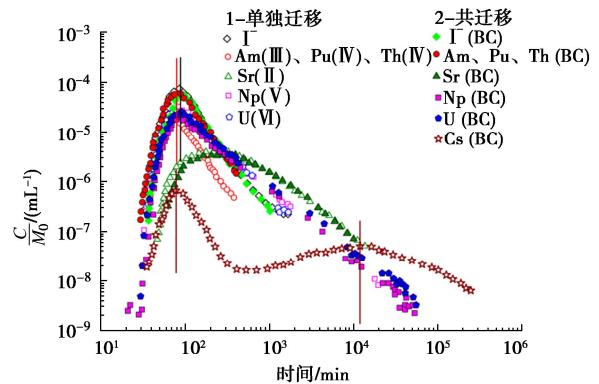


图 8 原位偶极子流场共迁移试验结果^[34]

Fig. 8 Results of dipole flow field migration^[34]

3 膨润土胶体-核素共迁移作用机理

膨润土胶体-核素的共迁移作用取决于胶体的吸

附-解吸作用以及胶体的过滤作用，并与迁移介质表面特性有关。

3.1 胶体吸附-解吸作用

溶解性和移动性较差的核素在胶体吸附作用下成为放射性假胶体，提高了其在水中的有效浓度^[35]；同时，尺寸排阻、电荷排阻效应以及水动力弥散作用使得核素的基质扩散和孔隙表面对其吸附反应等阻滞作用被减弱，核素由胶体携带着快速迁移^[22]（图 9（a））。然而，只有胶体表面存在核素的强吸附且不可逆吸附位点，即核素在胶体表面的解吸作用较弱时，携带核素的胶体才有可能在岩石裂隙中进行长距离迁移^[36]。

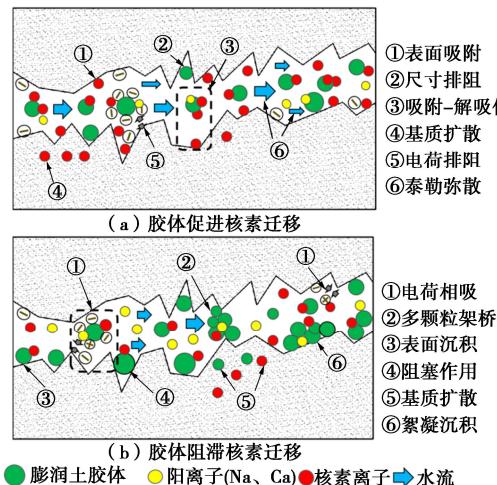


图 9 胶体-核素共迁移作用机理^[22, 35]

Fig. 9 Mechanism of colloid and nuclide co-migration^[22, 35]

膨润土胶体对不同核素具有不同的吸附-解吸特性^[37-38]，见图 10。FEBEX 膨润土胶体对 Cs(I) 的第一次解吸分配系数小于吸附分配系数且基本不随时间变化，而随解吸次数增加，解吸分配系数增大且随接触时间增加而提高。分析认为，部分 Cs(I) 在胶体表面的吸附可逆，位于阳离子交换位点上，容易进入胶体表面，为弱吸附。胶体对 U(VI) 的第一次解吸分配系数略大于吸附分配系数，且随解吸次数增加而增大，但基本不随时间变化，反映出胶体对 U(VI) 吸附不是单纯阳离子交换，且 U(VI) 在胶体上不存在动态结合位点。由此可见，Cs(I) 和 U(VI) 在膨润土胶体上的吸附不完全可逆^[37]。研究发现，在胶体和 Cs(I) 共迁移中，Cs(I) 极易从胶体表面解吸出来滞留在裂隙表面，导致胶体对迁移的促进作用较小^[39-40]，从胶体表面解吸出来的核素有可能进一步吸附在裂隙填充物上。地下水同时存在胶体、核素、裂隙填充物时，胶体对 Am(III)、Pu(IV)、Th(IV) 呈现强吸附特性，而对 Np(V)、U(VI) 和 Tc(VII) 呈现弱吸附特性。由式（2）计算解吸速率，发现 Pu(IV) 和 Th(IV) 的解吸速率明显小于

Am(III)^[38]。

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

式中， $C(t)$ 为 t 时刻核素浓度 (mol/L)， C_0 为核素初始浓度 (mol/L)， k 为解吸速率 (h^{-1})， t 为时间 (h)。

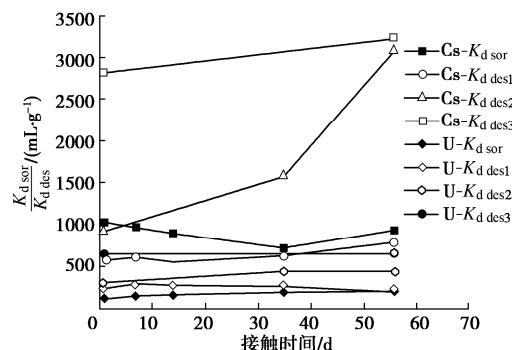


图 10 核素在膨润土胶体的吸附-解吸动力学^[37]

Fig. 10 Adsorption-desorption kinetics of bentonite colloids^[37]

3.2 胶体过滤作用

悬浮移动的胶体受介质环境影响，发生絮凝、过滤或沉降，从水相中去除。这种胶体移动性降低，由移动液相转变为不可移动固相的过程称为过滤作用。胶体过滤作用取决于胶体电荷和粒径特性、迁移介质固体表面化学特性以及地下水流速和化学条件^[21]。

膨润土胶体在裂隙中迁移，受地下水流速、离子强度以及 pH 影响显著，是因为胶体稳定性和移动性受地下水动力和化学条件影响。一方面，地下水流速降低，胶体迁移滞留时间增加，胶体和裂隙面碰撞几率增大，导致介质表面对胶体吸附作用增强。另一方面，地下水离子强度、pH 以及阳离子都会改变胶体表面电荷分布及粒径^[13, 15]，进而改变稳定性和移动性。当地下水离子强度较高且超过胶体聚沉值时，胶体絮凝形成较大集合体，在孔隙收缩处形成多颗粒架桥现象，或发生重力沉降附着在裂隙表面。酸性地下水，胶体边缘电荷由负电荷转变为正电荷，附着在带负电荷的介质表面。阳离子吸附在胶体表面，进而对胶体表面电荷起到屏蔽作用，增加胶体和介质表面的静电吸引作用。吸附核素的胶体因过滤作用滞留在介质表面，从而阻滞核素迁移^[17]（图 9（b））。

3.3 介质阻塞作用

介质阻塞效应多指多孔介质中迁移的胶体，在表面过滤、附着以及内阻塞等机理作用下^[41]，滞留在介质中并阻塞孔隙，导致介质渗透性下降^[35]。当较大浓度胶体和核素共迁移时，会引发介质阻塞效应。高浓度核素离子会促使胶体絮凝沉积在介质表面，同时高浓度胶体则会在孔隙处聚集，絮凝成大颗粒，从而堵塞迁移通道^[42-43]。阻塞效应还受到胶体和迁移介质的相对电荷特性^[44]、胶体粒径和介质孔径的相对大小^[45]

以及地下水水流速^[43]、离子强度和 pH^[42]等影响, 本质是胶体稳定性和移动性的改变。阻塞效应在裂隙介质中的膨润土胶体和核素共迁移研究中鲜有报道。

4 膨润土胶体-核素共迁移模拟

膨润土胶体和核素共迁移穿透曲线可采用双重渗透率和双重孔隙介质模型模拟^[46-47], 描述特定裂隙-孔隙介质下膨润土胶体对核素迁移的促进现象。

4.1 双重渗透率模型

双重渗透率模型是由 Ibaraki 等^[46]基于胶体促进水相污染物在离散断裂多孔介质的迁移机理建立的二维数值模型, 能够描述对流-弥散水相溶质在岩石基质和裂隙中的迁移, 胶体在裂隙中的迁移以及溶质在裂隙、移动和过滤胶体表面的吸附反应, 主要控制方程为^[27]

$$\theta R_f \frac{\partial C}{\partial t} + q_i \frac{\partial C}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \theta \tau D_d \frac{\partial C}{\partial x_j} + \theta R_f \lambda_d C = 0 , \quad (3)$$

$$q_i = -K_{ij} \frac{\partial h}{\partial x_j} , \quad (4)$$

式中, θ 为基质孔隙度, C 为基质中溶质浓度, q_i 为基质中达西流量, τD_d 为有效弥散系数, λ_d 为衰变常数, K_{ij} 为水力传导系数, h 为水头。

分布在水中、裂隙表面、移动胶体和过滤胶体表面的核素质量, 通过下式描述各相间的交换过程:

$$2b \left(\frac{\partial C_f}{\partial t} + q_f \frac{\partial C_f}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} D_f \frac{\partial C_f}{\partial x} + \lambda_d C_f + \frac{\partial}{\partial t} S_m \right) + 2 \left(\frac{\partial}{\partial t} S_s + \frac{\partial}{\partial t} S_\sigma \right) = 0 , \quad (5)$$

式中, $2b$ 为裂隙宽度, C_f 为核素在裂隙中的浓度, q_f 为沿裂隙的达西通量, D_f 为核素弥散系数, S_s , S_m , S_σ 为吸附在裂隙表面、移动和过滤胶体表面的核素质量。 S_m , S_σ 分别采用下式描述:

$$2b \left(\frac{\partial S_m}{\partial t} + q_m \frac{\partial S_m}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} D_m \frac{\partial S_m}{\partial x} + \lambda_d S_m - \frac{\partial}{\partial t} R_{c_f-S_m} + \lambda_f q_m S_m \right) = 0 , \quad (6)$$

$$2b \left(\frac{1}{b} \frac{\partial S_\sigma}{\partial t} + \frac{1}{b} \lambda_d S_\sigma - \frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial t} R_{c_f-S_\sigma} - \lambda_f q_m S_m \right) = 0 , \quad (7)$$

式中, D_m 为胶体的弥散系数, λ_f 为胶体过滤系数(m^{-1}), q_m 为胶体在裂隙中的流速。

采用平衡或动力学吸附反应方程式描述核素在移动、过滤胶体表面的吸附反应:

$$S_m = K_{dm} \times C_f, S_\sigma = K_{ds} \times C_f , \quad (8)$$

$$\frac{\partial S_m}{\partial t} = \beta_m (K_{dm} \times C_f - S_m), \frac{\partial S_\sigma}{\partial t} = \beta_\sigma (K_{ds} \times C_f - S_\sigma) , \quad (9)$$

式中, K_{dm} , K_{ds} 为移动、过滤胶体的吸附分配系数,

β_m , β_σ 为移动胶体、过滤胶体的吸附动力学速率常数。

由式(8), (9)可知, 双重渗透率模型模拟胶体和核素共迁移参数包括: ①裂隙系统几何参数, 如地下水流动通道、裂隙宽度、孔隙度、渗透系数等; ②吸附、迁移相关参数, 如吸附分配系数、动力学反应速率和胶体移动速度等^[31]。该模型模拟室内 Kunipia-F 膨润土胶体和 Cs(I) 的共迁移穿透曲线见图 11, 发现仅考虑平衡吸附或动力学吸附反应时, 模拟结果与试验值偏差较大, 而同时考虑动力学吸附和胶体过滤的结果比较准确^[27]。此外, 对 CRR 现场试验中 FEBEX 膨润土胶体和 Am(III) 的共迁移模拟发现, 同时考虑动力学吸附以及胶体尺寸、电荷排阻效应时, 双重渗透率模型计算值和试验数据较吻合^[31]。

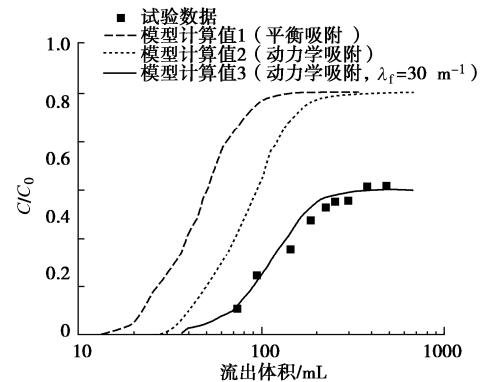


图 11 双重渗透率模型模拟结果^[27]

Fig. 11 Simulated results of dual permeability model^[27]

4.2 双重孔隙介质模型

双重孔隙介质模型由 Baek 和 Pitt 建立, 以描述胶体促进核素在饱和岩石基质和单一平面裂隙系统中的迁移行为, 可同时考虑胶体过滤和再活化作用^[47-48]。模型中核素和移动、过滤胶体间的交换反应 Q_m , Q_σ 为

$$Q_m = k_m [C_{cm} \cdot K_{dm} C_f - C_m] , \quad (10)$$

$$Q_\sigma = K_\sigma [C_{cs} \cdot K_{ds} C_f - C_\sigma] . \quad (11)$$

而胶体和裂隙表面的交换反应, 包括过滤和再活化作用为

$$Q_c = \frac{\partial C_{cs}}{\partial t} \lambda_f u_c C_{cm} b - R_{mb} C_{cs} . \quad (12)$$

胶体促进的核素迁移过程为

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} + u \frac{\partial C_f}{\partial z} - D_f \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = -Q_m - \frac{1}{b} Q_{fr} - \frac{1}{b} Q_\sigma - \frac{1}{b} Q_{fp} - \lambda_d C_f = \sum_n \lambda_{dn} C_{fn} . \quad (13)$$

式中 C_{cf} , C_{cm} , C_{cs} 为吸附在裂隙、移动和过滤胶体的浓度 (mol/m^3); C_f , C_m , C_σ 为溶解在水中、吸附在移动和过滤胶体上的核素浓度 (mol/m^3); k_m , k_σ 为核素在移动和过滤胶体上的吸附动力学反应速率 (a^{-1}); R_{mb} 为胶体的再活化系数 (a^{-1}); u_c , u 为胶体、

核素的平均速度 (m/a); Q_{fr} , Q_{fp} 为核素和岩石裂隙、基质孔隙的交换过程; n 为核素相关指数。

双重孔隙介质模型中, 吸附分配系数 K_d 、吸附动力学反应速率 k 、过滤系数 λ_f 和再活化系数 R_{mb} 都对模拟结果准确性起着关键作用。图 12 为模拟 CFM 项目 GTS 试验场偶极子流场试验 FEBEX 膨润土胶体和核素同系物共迁移的穿透曲线, 结果表明, 核素从胶体上解吸后快速吸附到裂隙填充材料上, 胶体在裂隙表面的过滤、再活化等动态过程可解释试验结果^[48]。此外, 岩石也可吸附核素, 因此考虑胶体和岩石表面吸附作用的 LANL 模型用于 CFM 胶体和核素共迁移模拟, 可考虑不同吸附、解吸速率以及胶体核素结合的时间效应, 更好地模拟试验结果^[12]。

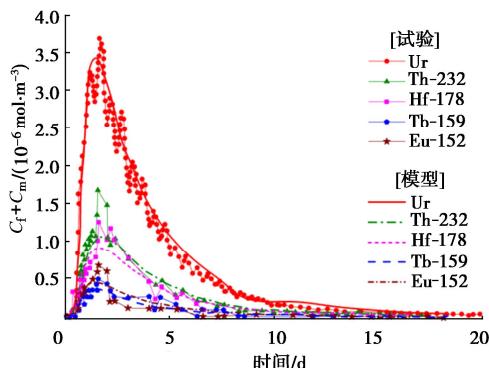


图 12 双重孔隙介质模型模拟结果^[48]

Fig.12 Simulated results of double-porosity model^[48]

5 结论及展望

近年来, 各国学者从工程实际出发, 在高放射性废物深地质处置库膨润土胶体的吸附迁移特性以及膨润土胶体和核素的共迁移试验、模拟、共迁移作用机理等方面都进行了一定的探索研究, 可得到 3 点结论。

(1) 膨润土胶体的吸附迁移特性受胶体浓度、地下水离子强度和 pH 影响显著。一定胶体浓度范围内, 随胶体浓度增加, 胶体吸附性提高而迁移性下降; 随离子强度升高和 pH 下降, 胶体的吸附迁移性下降。然而已有成果难以评价膨润土胶体对核素的吸附性及胶体的迁移能力。

(2) 动态柱和偶极子流场试验研究同时关注了移动胶体对核素迁移的促进作用以及过滤胶体对核素迁移的阻滞作用。然而, 胶体的阻滞作用依赖于地下水化学环境, 不利于胶体稳定的地下水环境中是否存在较高浓度的胶体是值得关注的问题, 目前尚缺乏原位膨润土胶体携带核素远距离迁移的研究成果。

(3) 膨润土胶体和核素共迁移效果依赖胶体的吸附-解吸作用以及胶体的过滤作用, 裂隙介质的孔隙、电荷特性的变化值得进一步关注。

(4) 双重渗透率模型和双重孔隙介质模型能够模拟一定试验条件下膨润土胶体和某些核素的共迁移穿透曲线, 研究成果集中在国外 FEBEX 膨润土胶体和核素的共迁移模拟, 模拟的裂隙系统多为单一平行裂隙, 鲜少考虑核素的竞争吸附效应。国内已有试验成果集中在饱和多孔介质, 尚未开展膨润土胶体-核素在真实岩石裂隙中的室内及原位迁移试验, 缺乏模拟所需的相关参数, 如裂隙几何参数、胶体解吸动力学参数及过滤系数等, 因此未见关于国内 GMZ 膨润土胶体和核素的共迁移穿透模拟成果的报道。

总体而言, 对处置库膨润土胶体和核素迁移的研究尚处于试验研究阶段, 理论研究成果也不够成熟。试验方面, 需要深入开展膨润土胶体对多种核素的竞争吸附-解吸试验, 考察胶体迁移过程中对裂隙岩石介质潜在的阻塞效应; 同时, 开展大尺度原位迁移试验, 评估胶体-核素的远距离共迁移能力。理论方面, 进一步考虑多核素共存时胶体表面的竞争吸附效应; 可建立复杂裂隙网络系统并合理建模, 改进已有模型, 综合评价胶体对核素迁移的作用。

参考文献:

- PAN D Q, FAN Q H, LI P, et al. Sorption of Th(IV) on Na-bentonite: Effects of pH, ionic strength, humic substances and temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(2/3): 898 – 905.
- VILLAR M V, IGLESIAS R J, GUTIÉRREZ-ÁLVAREZ C, et al. Hydraulic and mechanical properties of compacted bentonite after 18 years in barrier conditions[J]. Applied Clay Science, 2018, 160: 49 – 57.
- CUI Y J. On the hydro-mechanical behaviour of MX80 bentonite-based materials[J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2017, 9(3): 565 – 574.
- HE J G, LI Y, SU Y, et al. Influence of γ -irradiation and oxygen conditions on the diffusion of I-125 in crushed Beishan granite[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2020, 163: 109224.
- XU W T, ZHANG Y S, LI X Z, et al. Extraction and statistics of discontinuity orientation and trace length from typical fractured rock mass: a case study of the Xinchang underground research laboratory site, China[J]. Engineering Geology, 2020, 269: 105553.
- 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. (HUANG Yi-yi, CHEN Bao. Intrusion behaviors of highly compacted bentonite into host-rock

- fractures in a HLW disposal repository[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2019, **38**(12): 2561 – 2569. (in Chinese)
- [7] LIU R C, HUANG N, JIANG Y J, et al. A numerical study of shear-induced evolutions of geometric and hydraulic properties of self-affine rough-walled rock fractures[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 2020, **127**: 104211.
- [8] 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]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, **61**(1/2/3/4): 17 – 31.
- [9] SVENSK KÄRNBRÄNSLEHANTERING AB. Äspö Hard Rock Laboratory Annual Report 2017[R]. SKB TR-18-10. Solna: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 2019.
- [10] 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]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, **217**(1/2/3): 33 – 47.
- [11] NERETNIEKS I, MORENO L. Revisiting Bentonite Erosion Understanding and Modelling Based on the BELBaR Project Findings[R]. SKB TR-17-12. Solna: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 2018.
- [12] NOSECK U, FLÜGG J, REIMUS P, et al. 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. Wettingen: National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste, 2016.
- [13] XU Z, PAN D Q, SUN Y L, et al. Stability of GMZ bentonite colloids: Aggregation kinetic and reversibility study[J]. Applied Clay Science, 2018, **161**: 436 – 443.
- [14] 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]. Applied Clay Science, 2020, **184**: 105393.
- [15] 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]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, **601**: 125020.
- [16] ZHANG Z, GAO C, SUN Y F, et al. Co-transport of U(VI) and bentonite colloids: Influence of colloidal gibbsite[J]. Applied Clay Science, 2021, **205**: 106033.
- [17] 徐真. 膨润土胶体与Eu(III)的相互作用研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2019. XU Zhen. (Study on the Interaction between Bentonite Colloids and Eu(III))[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2019. (in Chinese)
- [18] TRAN E L, TEUTSCH N, KLEIN-BENDAVID O, et al. Uranium and Cesium sorption to bentonite colloids under carbonate-rich environments: Implications for radionuclide transport[J]. Science of the Total Environment, 2018, **643**: 260–269.
- [19] NORRFORS K K, MARSAC R, BOUBY M, et al. Montmorillonite colloids: II. Colloidal size dependency on radionuclide adsorption[J]. Applied Clay Science, 2016, **123**: 292 – 303.
- [20] SUN Z, CHEN Y G, CUI Y J, et al. Removal of europium on GMZ bentonite corroded by young cement water at different temperatures[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2018, **318**(2): 1297 – 1305.
- [21] ALBARRAN N, MISSANA T, GARCÍA-GUTIÉRREZ M, et al. Strontium migration in a crystalline medium: effects of the presence of bentonite colloids[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2011, **122**(1/2/3/4): 76 – 85.
- [22] ZHANG W, TANG X Y, WEISBROD N, et al. A review of colloid transport in fractured rocks[J]. Journal of Mountain Science, 2012, **9**(6): 770 – 787.
- [23] TRAN E, KLEIN BEN-DAVID O, TEUTCH N, et al. Influence of heteroaggregation processes between intrinsic colloids and carrier colloids on cerium(III) mobility through fractured carbonate rocks[J]. Water Research, 2016, **100**: 88 – 97.
- [24] YANG J W, ZHANG Z, CHEN Z Y, et al. Co-transport of U(VI) and gibbsite colloid in saturated granite particle column: Role of pH, U(VI) concentration and humic acid[J]. Science of the Total Environment, 2019, **688**: 450 – 461.
- [25] VILKS P, MILLER N H, VORAUER A. Laboratory bentonite colloid migration experiments to support the Äspö Colloid Project[J]. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2008, **33**(14/15/16): 1035 – 1041.
- [26] MISSANA T, ALONSO Ú, GARCÍA-GUTIÉRREZ M, et al. Role of bentonite colloids on europium and plutonium migration in a granite fracture[J]. Applied Geochemistry,

- 2008, **23**(6): 1484 – 1497.
- [27] KUROSAWA S, IBARAKI M, YUI M, et al. Experimental and numerical studies on colloid-enhanced radionuclide transport—the effect of kinetic radionuclide sorption onto colloidal particles[J]. MRS Online Proceedings Library, 2004, **824**(1): 456 – 461.
- [28] ELO O, HÖLTTÄ P, KEKÄLÄINEN P, et al. Neptunium(V) transport in granitic rock: a laboratory scale study on the influence of bentonite colloids[J]. Applied Geochemistry, 2019, **103**: 31 – 39.
- [29] KOLOMÁ K, ČERVINKA R, HANUSOVÁ I. ¹³⁷Cs transport in crushed granitic rock: The effect of bentonite colloids[J]. Applied Geochemistry, 2018, **96**: 55 – 61.
- [30] TRAN E L, TEUTSCH N, KLEIN-BENDAVID O, et al. Radionuclide transport in brackish water through chalk fractures[J]. Water Research, 2019, **163**: 114886.
- [31] KUROSAWA S, JAMES S C, YUI M, et al. Model analysis of the colloid and radionuclide retardation experiment at the grimsel test site[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **298**(1): 467 – 475.
- [32] SCHÄFER T, GECKEIS H, BOUBY M, et al. U, Th, Eu and colloid mobility in a granite fracture under near-natural flow conditions[J]. Radiochimica Acta, 2004, **92**(9/10/11): 731 – 737.
- [33] VILKS P, BAIK M H. Laboratory migration experiments with radionuclides and natural colloids in a granite fracture[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2001, **47**(2/3/4): 197 – 210.
- [34] GECKEIS H, SCHÄFER 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]. Radiochimica Acta, 2004, **92**(9/10/11): 765 – 774.
- [35] KANTI SEN T, KHILAR K C. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2006, **119**(2/3): 71 – 96.
- [36] 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]. Journal of Environmental Radioactivity, 2015, **148**: 170 – 182.
- [37] MISSANA T, GARCÍ AGUTIÉRREZ M, ALONSO Ú. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment[J]. Applied Clay Science, 2004, **26**(1/2/3/4): 137 – 150.
- [38] HUBER F, KUNZE P, GECKEIS H, et al. Sorption reversibility kinetics in the ternary system radionuclide-bentonite colloids/nanoparticles-granite fracture filling material[J]. Applied Geochemistry, 2011, **26**(12): 2226 – 2237.
- [39] TELFEYAN K, REIMUS P W, BOUKHALFA H, et al. Aging effects on Cesium-137 (¹³⁷Cs) sorption and transport in association with clay colloids[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, **566**: 316 – 326.
- [40] TANG X Y, WEISBROD N. Dissolved and colloidal transport of cesium in natural discrete fractures[J]. Journal of Environmental Quality, 2010, **39**(3): 1066 – 1076.
- [41] YE X Y, CUI R J, DU X Q, et al. Mechanism of suspended kaolinite particle clogging in porous media during managed aquifer recharge[J]. Groundwater, 2019, **57**(5): 764 – 771.
- [42] GE M T, WANG D J, YANG J W, et al. Co-transport of U(VI) and akaganéite colloids in water-saturated porous media: Role of U(VI) concentration, pH and ionic strength[J]. Water Research, 2018, **147**: 350 – 361.
- [43] GHIASI B, NIKSOKHAN M H, MAHDAVI MAZDEH A. Co-transport of chromium(VI) and bentonite colloidal particles in water-saturated porous media: Effect of colloid concentration, sand gradation, and flow velocity[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2020, **234**: 103682.
- [44] LI X F, ZHANG W J, QIN Y Q, et al. Fe-colloid cotransport through saturated porous media under different hydrochemical and hydrodynamic conditions[J]. Science of the Total Environment, 2019, **647**: 494 – 506.
- [45] ZVIKELSKY O, WEISBROD N. Impact of particle size on colloid transport in discrete fractures[J]. Water Resources Research, 2006, **42**(12): 1 – 12.
- [46] IBARAKI M, SUDICKY E A. Colloid-facilitated contaminant transport in discretely fractured porous media: 1. Numerical formulation and sensitivity analysis[J]. Water Resources Research, 1995, **31**(12): 2945 – 2960.
- [47] BAEK I, PITT W W Jr. Colloid-facilitated radionuclide transport in fractured porous rock[J]. Waste Management, 1996, **16**(4): 313 – 325.
- [48] REICHE T, NOSECK U, SCHÄFER T. Migration of contaminants in fractured-porous media in the presence of colloids: effects of kinetic interactions[J]. Transport in Porous Media, 2016, **111**(1): 143 – 170.