

腐殖酸—高岭石胶体对铀(VI)在饱和多孔介质中迁移过程的影响

赵康¹, 陈冲^{1,2,3}, 商建英^{1,2,3}

(1. 中国农业大学资源与环境科学学院, 北京 100193; 2. 农业部华北耕地保育重点实验室, 北京 100193; 3. 教育部植物—土壤相互作用重点实验室, 北京 100193)

摘要: 为探讨可溶性有机质存在条件下黏土矿物胶体对铀(VI)在饱和多孔介质中迁移的影响, 选取 2 种石英砂(细砂和粗砂)分别构建均质构型的石英砂柱, 研究了饱和水流条件下腐殖酸存在时高岭石胶体对铀在 2 种不同粒径石英砂中迁移的影响。结果表明, 示踪溶质在 2 种均质石英砂柱中的穿透曲线相似且分布对称。当在石英砂柱中只通入铀(VI)溶液时, 铀(VI)在 2 种粒径石英砂柱中的穿透量均较小(<25%), 此时大量的铀(VI)通过络合作用吸附在石英砂表面上。当通入溶液中存在腐殖酸和高岭石胶体时, 铀(VI)在 2 种石英砂柱中的穿透量增加, 且在 600~850 μm 石英砂中(58.36%)比 250~425 μm 石英砂中(42.68%)穿透量更多。这充分表明腐殖酸—高岭石胶体和石英砂粒径是影响铀(VI)在地下环境中迁移的重要因素。

关键词: 穿透曲线; 介质粒径; 高岭石胶体; 腐殖酸; 铀

中图分类号: S157.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2242(2018)06-0286-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2018.06.041

Effect of Humic Acid-Kaolinite on Uranium Transport in Saturated Porous Media

ZHAO Kang¹, CHEN Chong^{1,2,3}, SHANG Jianying^{1,2,3}

(1. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193; 2. Key Laboratory of Conservation of Cultivated Land in North China, Ministry of Agriculture, Beijing 100193; 3. Key Laboratory of Plant-Soil Interactions, Ministry of Education, Beijing 100193)

Abstract: To investigate the effect of colloid on uranium (VI) transport in saturated porous media in the presence of soluble organic matter, two kinds of quartz sands (fine sand and coarse sand) were selected, and the column experiment with homogeneous configuration was constructed to study the effect of kaolinite colloid on the U(VI) migration in two quartz sands with different particle size in the presence of humic acid under saturated water flow. The results showed that the breakthrough curves of tracer in two homogeneous columns were similar and symmetric. When the U(VI) solution only was introduced into the column, the mobility of U(VI) in the two columns was small (<25%), and a large amount of U(VI) were adsorbed on the quartz sand through surface complexation. When humic acid and kaolinite colloids were present in the U(VI) solution, the transport amounts of U(VI) in both two columns were increased, and the transport amount (58.36%) in the quartz sand with 600~850 μm was more than that (42.68%) in the quartz sand with 250~425 μm . This demonstrated that humic acid-kaolinite colloids and sand size had large influence on uranium migration in subsurface environment.

Keywords: breakthrough curve; media size; kaolinite colloid; humic acid; uranium

铀(U)是一种半衰期很长的放射性核素,在地壳中分布广泛,中国铀矿资源也十分丰富。在自然条件下,其在土壤、岩石和水中的浓度很低,在地壳中的平均浓度为 0.000 3%。然而近些年来,由于铀矿的开采和核电事业的发展加快了铀(VI)在土壤和地下水

环境中的迁移过程,矿区附近的土壤和地下水中的铀含量显著上升^[1-2]。一旦铀污染土壤和地下水,会对人体健康构成严重威胁。因此,研究铀(VI)在土壤和地下水环境中的迁移行为可以为预测环境中铀的风险评价和相关法规提供理论依据。

收稿日期: 2018-06-05

资助项目: 国家自然科学基金青年项目(41501232)

第一作者: 赵康(1995—),男,山西忻州人,硕士研究生,主要从事胶体及其协同污染物迁移研究。E-mail: coolkang@126.com

通信作者: 商建英(1977—),女,河北邢台人,博士生导师,教授,主要从事土壤环境研究。E-mail: jyshang@cau.edu.cn

黏土矿物在土壤和地下水环境中广泛存在,由于其比表面积大、粒径小,同时对污染物吸附性较强,污染物可以通过表面络合或沉淀作用吸附在黏土矿物胶体表面上^[3-4],所以,黏土矿物胶体可以显著促进污染物在地下环境中的迁移性^[5]。其中,高岭石黏土,又称“高岭土”,是一种常见黏土矿物,它主要由 90% 以上高岭土和少量蒙脱石、伊利石、水铝英石、黄铁矿和有机质等杂质组成。许多研究发现高岭石胶体可以协同汞^[6]、铅^[7]、铯^[8]等在地下环境中随饱和和水流快速迁移。腐殖酸(HA)是在自然环境中广泛存在的有机大分子,是动植物经过长期的物理、化学、生物作用而形成的,其浓度范围从地下水中的 20 $\mu\text{g/L}$ 到地表水的 30 mg/L 。它在自然条件下与金属离子有交换、吸附、络合和螯合等作用^[9-10],对金属离子在环境中的归趋有重要影响。同时,由于腐殖酸表面带有负电荷和特殊的长链大分子结构,它在胶体分散体系中有胶溶、分散等作用,可以增加胶体在水环境中的稳定性,这些性质可以影响污染物和胶体协同污染物在环境中的迁移行为。目前已经有研究^[11]表明,腐殖酸与核素有较强的络合或螯合能力,可以增强放射性核素在饱和多孔介质中的迁移能力^[12]。而当高岭石胶体和腐殖酸同时存在于环境中时,高岭石胶体和腐殖酸共同影响铀(VI)在多孔介质中迁移能力的研究还鲜见报道。由于腐殖酸和高岭石胶体对铀(VI)在多孔介质中迁移行为的影响机制非常复杂,与铀(VI)自身的迁移能力、高岭石胶体和腐殖酸混合物对铀(VI)的吸附能力以及多孔介质的粒径等因素密切相关。因此,研究腐殖酸和高岭石胶体对铀(VI)在多孔介质中的迁移影响机制有非常重要的环境意义。

在自然条件下,影响胶体对铀(VI)在多孔介质中迁移的因素较多。溶液的物理化学性质(例如离子强度、pH、流速等)是影响胶体协同污染物迁移的重要因素。介质粒径也是影响胶体和纳米颗粒在饱和多孔介质中迁移行为和归趋的重要因素^[13-15]。经典过滤理论^[16]认为胶体等在介质表面的滞留随着介质粒径的增大而减小。介质粒径主要通过影响阻塞(straining)作用来降低胶体在多孔介质中的迁移行为。阻塞是指当介质颗粒之间孔隙空间太小导致胶体颗粒滞留时发生的现象,其在胶体滞留过程中发挥重要作用^[17-18]。饱和多孔介质中的胶体阻塞过程受到胶体直径(d_p)与石英砂粒径(d_g)之比、固体基质的形状和表面粗糙度等因素的影响^[19-20]。虽然目前有不少学者研究了介质粒径对胶体迁移的影响,但是介质粒径对胶体协同污染物迁移的影响还鲜见报道。

因此,为了反映腐殖酸存在时高岭石胶体和介质粒径对铀(VI)在多孔介质中迁移行为的影响,本研究选用

腐殖酸和高岭石胶体作为主要研究对象(简称腐殖酸—高岭石胶体),选取 2 种粒径的石英砂(250~425, 600~850 μm),通过开展铀(VI)在室内石英砂柱中运移和胶体协同铀(VI)运移试验,研究腐殖酸—高岭石胶体对铀(VI)在 2 种多孔介质中迁移行为的影响,分析腐殖酸—高岭石胶体对污染物在环境中运移和归趋的重要性,加深对环境腐殖酸存在时黏土矿物协同污染物运移机理的理解。

1 材料与方法

1.1 入流液的制备

硝酸铀酰($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购自湖北楚威化工有限公司,称取 0.042 g 硝酸铀酰,将其溶于 200 mL 蒸馏水中,搅拌均匀,铀的浓度为 100 mg/L ,将其转移至有铝箔纸包裹的试剂瓶中低温避光储存备用。称取 10 g 高岭石(#60609, Sigma Aldrich, USA)粉末,将其溶于 1 L 蒸馏水中并搅拌,用超声波清洗器(KQ-300, 昆山市超声仪器有限公司, 昆山市)超声 30 min 进行分散,静置 24 h,根据沉降法提取上层悬浊液,提取的悬浊液存放于玻璃试剂瓶中作为高岭石胶体母液,其胶体粒径小于 2 μm ^[21],其浓度通过重量法确定。将 250 mg 腐殖酸(胡敏酸, #53680, Sigma Aldrich, USA)加入 1 L 蒸馏水中并搅拌,在水浴中超声 10 min,通过 0.45 μm 滤膜(津隆,北京)去除不溶性颗粒,过滤液转移至棕色瓶中冷藏备用。分别采用铀(1 mg/L)以及腐殖酸(20 mg/L)—高岭石(100 mg/L)和铀(1 mg/L)混合液作为入流液,且将溶液 pH 调节为 6,背景溶液为 1 mmol/L NaCl 溶液。

1.2 多孔介质

采用 2 种石英砂(粒径分别为 250~425, 600~850 μm ,高流镇明亮石英砂厂,新沂市)作为多孔介质。为了清除石英砂表面铁氧化物和碳酸盐等杂质,首先在 90 $^\circ\text{C}$ 浓 HCl(2 mol/L ,分析纯,北京化工厂,北京市)中浸泡石英砂 24 h,然后用去离子水反复清洗,直至上清液的电导率稳定在 2 $\mu\text{S/cm}$ 以下^[22]。清洗干净的石英砂在 105 $^\circ\text{C}$ 烘箱(DHG-9030,一恒科学仪器有限公司,上海市)中烘干备用。

1.3 材料的化学性质

用纳米粒度仪(Zetasizer Nano ZS 90,马尔文有限公司)测定高岭石胶体以及腐殖酸—高岭石胶体在 1 mmol/L NaCl 溶液中的 Zeta(ζ)电势和水合粒径(Hydrodynamic Particle Size)以及石英砂的 ζ 电势。将少量石英砂放入研钵磨碎,采取沉降法获取胶体粒径小于 2 μm 的悬浊液,测定悬浊液的 ζ 电势作为石英砂表面电势。2 种石英砂的 ζ 电势均为负值,600~850 μm 石英砂(-54.6 mV)表面电势绝对值比 250~

425 μm 石英砂(-51.2 mV)略大。腐殖酸-高岭石胶体的粒径主要分布在 400~600 nm, 平均水合粒径为(563 \pm 10.9)nm。

1.4 柱试验

使用亚克力柱(柱长 12 cm, 内径 2.5 cm)作为主要试验装置, 柱子垂直放置, 采用湿法填装石英砂^[23]。为了分散水流和防止石英砂被水流冲入管道中, 在柱子顶部和底部各装有 2 层 50 μm 尼龙膜作为支撑材料。用蠕动泵(DHL-A 型, 上海沪西分析仪器厂有限公司, 上海市)以 1 mL/min 的恒定速度供水, 水流方向为自下而上(图 1)。柱子装填完毕后, 通过柱子体积与柱中石英砂体积的差量计算柱子的孔隙体积(pore volume, PV), 并确定其孔隙度。

试验过程中, 水流流速恒定为 1 mL/min, 用 3 mmol/L NaNO_3 溶液进行示踪试验。首先通入超纯水(>5 PV)对石英砂柱进行淋洗, 以获得稳定的水流条件; 然后通入 3 PV NaNO_3 溶液, 最后通入约 5 PV 超纯水进行淋洗至出流液中不含有示踪溶质。对于铀(VI)以及铀(VI)和胶体混合液的柱试验, 以 1 mmol/L NaCl

溶液作为背景溶液(表 1)。首先通入约 5 PV 背景溶液淋洗柱子, 待砂柱水化学条件稳定后, 通入 3 PV 铀(VI)溶液或铀(VI)和胶体混合溶液, 再通入 5 PV 背景溶液对柱子进行淋洗, 随后通入 8 PV 超纯水对柱子进行二次淋洗。试验过程中, 为了防止胶体聚集, 采用恒温磁力搅拌器(90-1 型, 上海沪西分析仪器厂有限公司, 上海市)持续搅拌铀(VI)和胶体混合入流液。使用自动部分收集器(CBS-A 型, 上海沪西分析仪器厂有限公司, 上海市)每隔 5 min 收集 1 次出流液。

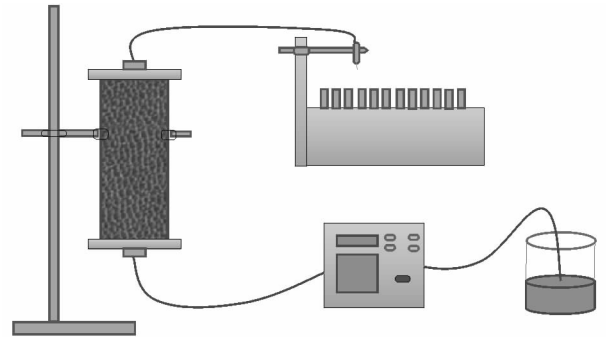


图 1 柱试验装置示意

表 1 柱试验的基本参数

试验柱	石英砂 粒径/ μm	入流液	铀/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	高岭石/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	腐殖酸/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	容重/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
1	250~425	铀(VI)	1	0	0	1.35
2	250~425	铀(VI)+腐殖酸-高岭石胶体	1	100	20	1.36
3	600~850	铀(VI)	1	0	0	1.30
4	600~850	铀(VI)+腐殖酸-高岭石胶体	1	100	20	1.32

通过紫外可见分光光度计(TU-1900, 北京普析通用仪器有限责任公司)在波长 235 nm 处测定硝酸盐浓度, 在波长 350 nm 处测定腐殖酸-高岭石胶体浓度。为了消除腐殖酸在 350 nm 处对高岭石胶体测定的影响, 对于每一个样品测得的吸光度值都会减去腐殖酸在此波长的吸光度值。使用 ICP-OES (PerkinElmer Avio 200, USA) 来测定样品中的铀(VI)浓度, 测定前对样品进行预处理: 对于铀(VI)单独迁移的柱试验样品, 在 2.5 mL 样品中加入 2.5 mL 1% 硝酸后直接测定浓度; 对于铀(VI)和腐殖酸-高岭石胶体共同迁移的柱试验样品, 首先加入 30% 的双氧水以除去腐殖酸, 然后将溶液分为两部分: 第一部分加入 10% 的 HNO_3 使高岭石溶解后, 再加入蒸馏水稀释, 测定样品中总铀浓度(包含溶解态铀和被吸附态铀); 另一部分使用 0.22 μm 滤膜过滤后, 再加入 1% 硝酸进行稀释, 测定样品中溶解态铀浓度。为了测量入流液中铀(VI)在腐殖酸-高岭石胶体上的吸附量, 将 10 mL 铀(VI)和腐殖酸-高岭石胶体混合入流液在振荡器上振荡 75 min(柱试验

中入流液通入时间), 然后将悬浊液用离心机以 4 000 r/min 的速度离心 30 min, 通过 ICP-OES 分析上清液中溶解态铀的浓度, 计算入流液中被吸附的铀含量。通过紫外可见分光光度计在波长为 350 nm 处测定入流液在 0~75 min 的吸光度值, 从而确定试验过程中入流液的胶体稳定性。

1.5 DLVO 理论

DLVO 理论认为当胶体之间或胶体与介质表面之间相互作用时, 存在相互吸引的范德华力和相互排斥的静电斥力。在胶体颗粒之间或胶体颗粒与介质相互作用过程中, 范德华力与静电斥力的合力决定了胶体颗粒间以及颗粒与介质表面的吸附聚沉或分散稳定行为。本研究应用 DLVO 理论, 通过计算胶体与胶体之间、胶体与多孔介质之间的范德华势能和双电层势能来解释胶体间以及胶体与多孔介质表面的相互作用。计算时将高岭石胶体假设为小球, 因石英砂粒径远大于高岭石水合粒径, 故将石英砂假设为平板。胶体之间或胶体与介质表面之间 DLVO 势能的计算公式为^[24]:

$$\Phi = \Phi_{vdw} + \Phi_{el} \quad (1)$$

式中: Φ 表示 DLVO 势能(kJ); Φ_{vdw} 表示范德华引力势能(kJ); Φ_{el} 表示双电层排斥势能(kJ)。其中胶体与石英砂之间范德华势能的计算公式为:

$$\Phi_{vdw} = -\frac{HR}{6h} \left[1 - \frac{5.32h}{\lambda_0} \ln \left(1 + \frac{\lambda_0}{5.32h} \right) \right] \quad (2)$$

胶体与胶体之间范德华势能的计算公式为:

$$\Phi_{vdw} = -\frac{HR}{12h} \left[1 - \frac{5.32h}{\lambda_0} \ln \left(1 + \frac{\lambda_0}{5.32h} \right) \right] \quad (3)$$

式中: H 为 Hamaker 常数(J); R 表示胶体半径(μm); h 表示球与球或球与平板之间的距离(nm); λ_0 表示德拜特征长度(nm)。

胶体与石英砂之间的双电层势能计算公式为:

$$\Phi_{el} = 64\pi\epsilon R \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 \gamma_1 \gamma_2 e^{-\kappa d} \quad (4)$$

胶体与胶体之间双电层势能的计算公式为:

$$\Phi_{el} = 64\pi k T \epsilon \kappa^{-2} \gamma_1^2 R e^{-\kappa d} \quad (5)$$

式中: Φ_{el} 表示双电层排斥势能(kJ); ϵ 表示液体的介电常数($\text{C}^2/(\text{N} \cdot \text{M}^2)$); R 表示胶体半径(μm); k 表示开尔文参数; T 表示绝对温度(K); z 表示离子价态; e 表示电子电荷(C); κ 表示德拜长度的逆; γ_i 表

示物体的表面电势(mV) ($i=1$ 时表示小球, $i=2$ 时表示平板), 在计算双电层势能的时候会涉及胶体和固相颗粒的表面电势, 而它们不能直接测定。目前通常采用胶体或固相颗粒的 Zeta 电位来替代其表面电势。计算公式为:

$$\gamma_i = \tanh \frac{ze\psi_i}{4kT} \quad (6)$$

式中: ψ_i 表示物体的 Zeta 电位(mV) ($i=1$ 时表示小球, $i=2$ 时表示平板)。

2 结果与分析

2.1 DLVO 势能

表 2、图 2 和图 3 分别为高岭石与石英砂之间以及高岭石颗粒之间的相互作用能及曲线。在 1 mmol/L 背景溶液条件下, 高岭石与石英砂表面都带负电, 高岭石胶体颗粒之间、高岭石胶体与石英砂之间存在静电斥力。从图 2 和图 3 中可知, 高岭石胶体颗粒之间、高岭石胶体颗粒与石英砂颗粒之间均存在最大排斥势垒和次级吸引势阱, 表明高岭石胶体颗粒、高岭石胶体与石英砂颗粒之间的吸附机制是不利吸附^[25]。此外, 从图 2 可以发现, 腐殖酸—高岭石胶体与不同粒径石英砂之间的相互作用能差异较小。

表 2 1 mmol/L NaCl 背景溶液下腐殖酸—高岭石胶体表面电势和水合粒径、石英砂的表面电势及其相互作用势能

样品	ζ_p/mV	ζ_s/nm	d/nm	Φ_{\max}/kJ	Φ_{\min}/kJ
腐殖酸—高岭石胶体和细砂	-40.8 ± 2.1	-51.2 ± 1.8	539 ± 10.9	816.73	-0.1453
腐殖酸—高岭石胶体和粗砂	-40.8 ± 2.1	-54.6 ± 1.4	539 ± 10.9	868.64	-0.1436
腐殖酸—高岭石胶体和腐殖酸—高岭石胶体	-40.8 ± 2.1	—	539 ± 10.9	274.26	-0.5878

注: ζ_p 为腐殖酸—高岭石胶体的 Zeta 电势; ζ_s 为石英砂的 Zeta 电势; d 为高岭石水合粒径; Φ_{\max} 为最大排斥势垒; Φ_{\min} 为次级吸引势阱。

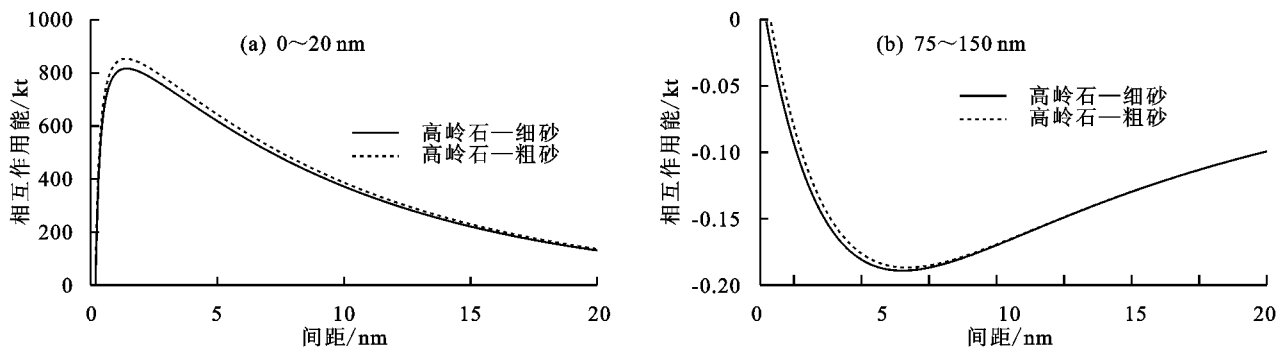


图 2 腐殖酸—高岭石胶体与石英砂之间的相互作用总势能

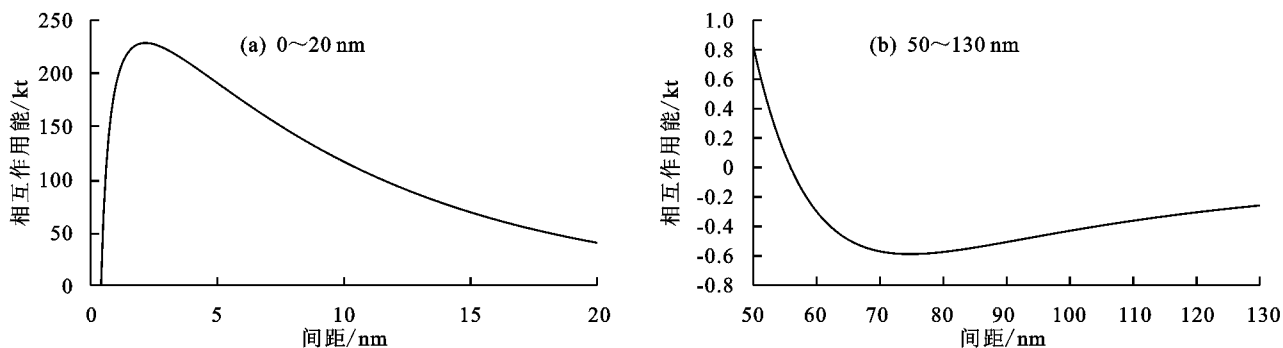


图 3 腐殖酸—高岭石胶体之间的相互作用总势能

2.2 示踪溶质和腐殖酸—高岭石胶体穿透曲线

图 4 为示踪溶质在均匀介质中的穿透曲线,在均质柱子中,穿透曲线形状对称,这是由于在均匀介质中水流通道较为均匀一致。从图 4 可知,示踪溶质穿透曲线的出峰时间早于 1 PV,反映出明显的对流和弥散过程^[26]。其穿透曲线在出峰之后快速上升并达到高峰平台($C/C_0 \approx 100\%$),表明示踪溶质在柱子中完全穿透。通入去离子水淋洗后,其穿透曲线快速下降并达到背景水平。

图 5 为腐殖酸—高岭石胶体在不同粒径石英砂介质中的穿透曲线。与示踪溶质相比,腐殖酸—高岭石胶体的穿透曲线峰值均较小,这表明腐殖酸—高岭石胶体在柱子中存在不同程度的滞留现象。腐殖酸—高岭石胶体在粗砂介质中的穿透峰值(81.1%)比在细砂介质(63.3%)中大,表明介质粒径对于腐殖酸—高岭石胶体在多孔介质中的迁移有很大的影响。有研究^[14]表明,较小的吸附介质具有较高的阻塞性;还有研究^[27]表明, TiO_2 在石英砂中的滞留量随着石英砂介质粒径的减小而增大。经典过滤理论认为石英砂粒径的减小可以增大固体颗粒表面传质率,从而更多的胶体颗粒被阻塞滞留在多孔介质表面上^[16]。

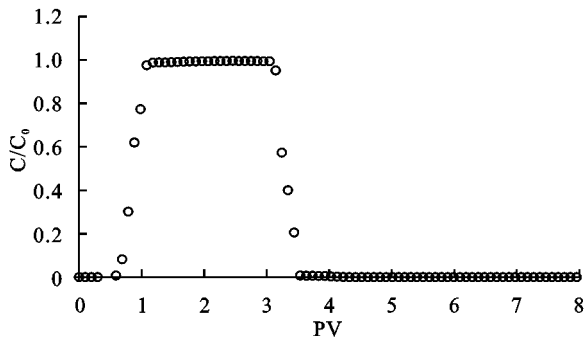


图 4 示踪溶质的穿透曲线

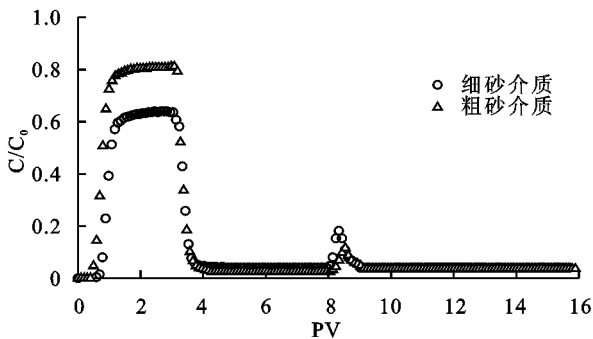


图 5 腐殖酸—高岭石胶体穿透曲线

从图 5 可知,腐殖酸—高岭石胶体在不同粒径石英砂介质中的穿透曲线形状均匀对称,与示踪溶质相似。一些胶体和纳米颗粒在多孔介质中的吸附和滞留是可逆的,当淋洗液从背景溶液转换为超纯水时(8 PV),会再次出现一个较低的淋洗峰,表明离子强度

的减小对于腐殖酸—高岭石胶体的释放有一定的促进作用^[28-29]。如果胶体吸附在介质上主要是通过次级势阱,那么胶体在多孔介质中的滞留是可逆的。在本研究中,DLVO 的计算结果以及柱子中腐殖酸—高岭石胶体的释放试验结果,都表明次级势阱影响了高岭石颗粒在多孔介质中的滞留和释放。此外,腐殖酸—高岭石胶体的淋洗峰值在粗砂介质中比在细砂介质中低,这是因为在细砂介质表面滞留的胶体比粗砂介质表面多,有更多的胶体被淋洗出。

图 6 为腐殖酸—高岭石胶体在细砂和粗砂中的滞留曲线。Bradford 等^[30]的研究表明,胶体在柱入口附近滞留的胶体浓度最高,并且随深度增加逐渐减少。在本研究中,可以发现 2 种粒径介质中的腐殖酸—高岭石胶体滞留曲线均呈现出与 Bradford 等^[30]的研究结果相似的现象,即在入水口处滞留较多,随着深度的增大,滞流量逐渐减小。有研究^[18,20]提出,在多孔介质中,当介质颗粒之间的孔隙太小,胶体颗粒进入这些接触点无法通过而被阻塞,即发生阻塞(straining)现象。Herzi 等^[29]的研究表明,当胶体直径与介质颗粒直径之比(d_p/d_g)超过 0.154 时,在介质颗粒之间形成的三角形区域会发生阻塞现象,并且当 d_p/d_g 超过 0.05 时,介质颗粒之间的孔隙位置发生的阻塞现象更加显著。Bradford 等^[30]的研究表明,当 d_p/d_g 低至 0.002 时,胶体在多孔介质中也会发生阻塞现象。本研究中,腐殖酸—高岭石胶体与大粒径石英砂的 d_p/d_g 为 0.000 6~0.000 9,腐殖酸—高岭石胶体与小粒径石英砂的 d_p/d_g 为 0.001 3~0.002 3,表明在小粒径石英砂柱中可能发生了胶体阻塞现象。上述结果表明,胶体在多孔介质表面的吸附和阻塞现象共同影响了腐殖酸—高岭石胶体的迁移,多孔介质的粒径是影响腐殖酸—高岭石胶体在多孔介质中行为的重要影响因素。此外,图 7 显示了在 1 mmol/L NaCl 条件下,入液中高岭石胶体 C/C_0 稳定在 1.0 附近,数值波动较小。这表明入液中高岭石胶体在 75 min 内比较稳定,没有发生聚集现象,表明腐殖酸—高岭石胶体自身的粒径在试验过程中没有变化,胶体粒径本身不影响本研究中胶体迁移能力。

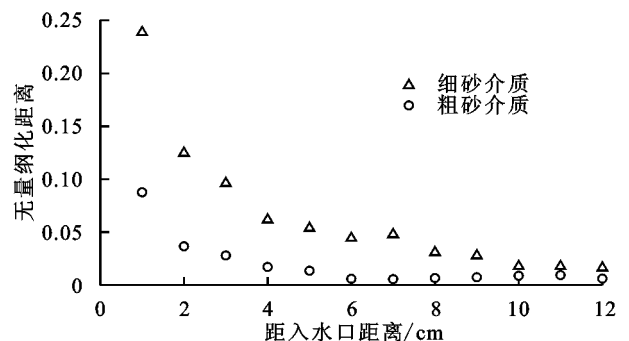
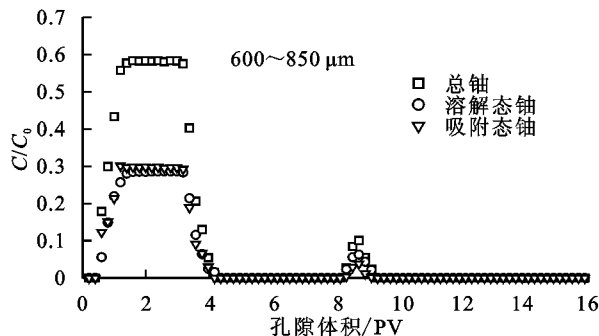


图 6 腐殖酸—高岭石胶体滞留曲线

2.3 铀(VI)穿透曲线

图8为当入流液中不存在高岭石和腐殖酸时,铀(VI)在2种不同粒径石英砂介质中的穿透曲线。从图8可知,与示踪溶质穿透曲线对比,铀(VI)在粗砂介质和细砂介质中的穿透峰值均较小($<25\%$),而示踪溶质的穿透曲线峰值可达98%以上,表明有较多的铀滞留在石英砂多孔介质中。Yang等^[31]的研究表明,在腐殖酸不存在时,铀(VI)在饱和砂柱的迁移较弱,并且在20 PV内未能检测到铀的穿透曲线。Wang等^[32]的研究表明,当溶液中不存在腐殖酸和伊利石时,铀(VI)的迁移受到pH的强烈影响,在pH为5时,出流液中铀浓度几乎为0;在pH为9时,铀在10 PV时的穿透相对峰值为26%。在本研究中,当入流液中不存在腐殖酸和高岭石时,多孔介质对铀的吸附是影响铀(VI)在多孔介质中迁移的主要因素,铀(VI)可以通过表面络合机制吸附在石英砂表面^[33]。此外,铀(VI)在粗砂介质中的穿透峰值比在细砂介质中高,表明其更多的滞留在细砂介质中,这可能是由于细砂介质的比表面积较大,其吸附位点比粗砂介质上的位点更多。

图9显示了当入流液中存在腐殖酸和高岭石时,铀(VI)在2种石英砂介质中的穿透曲线。出流液中“吸附态铀”的穿透峰值在粗砂介质和细砂介质中分别达到了29.9%和19.8%。与单独通入铀溶液(图8)相比,细砂介质和粗砂介质中的铀穿透峰值都有所提高。出流液中“吸附态铀”在粗砂介质(30.1%)中的穿透量比在细砂介质(19.8%)中多。“吸附态铀”的穿透曲线主要与腐殖酸—高岭石胶体协同铀迁移



注:“总铀”表示收集液中铀的总含量;“溶解态铀”表示收集液中溶解态铀含量;“吸附态铀”表示吸附在胶体上的铀含量。

图9 腐殖酸—高岭石胶体存在时铀在2种石英砂介质(土柱2和土柱4)中的穿透曲线

有研究^[34]表明,悬浊液中高岭石的存在可以增强铀、汞和病毒等污染物的迁移,还有研究^[35]表明,高岭石吸附铀的量可以达到从pH为4时的60%到pH为8时的80%,这些研究表明由于胶体粒径较小和比表面积较大,胶体在多孔介质中可以较强地吸附污染物,并且携带其迁移。在本研究中,腐殖酸—高岭石胶体与铀的穿透曲线形状相似(图5和图9),并且腐殖酸—高岭石胶体在2种石英砂介质中的穿

透量要高于在细砂介质中的穿透量(图5),因此其协同穿透的铀也较多。出流液中“溶解态铀”和“吸附态铀”的总和为“总铀”,从图9可知,“总铀”在粗砂介质中的穿透量比在细砂介质中多,而“溶解态铀”在2种石英砂介质中的穿透曲线峰值差别不大(22.8%和27.5%),这表明“总铀”的差别主要来自于“吸附态铀”部分,即腐殖酸—高岭石吸附铀的部分。

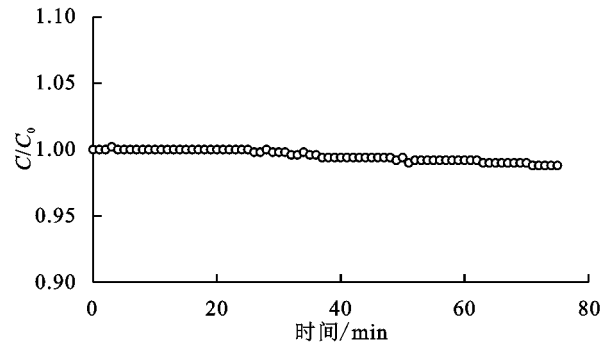


图7 入流液中腐殖酸—高岭石胶体稳定性随时间变化

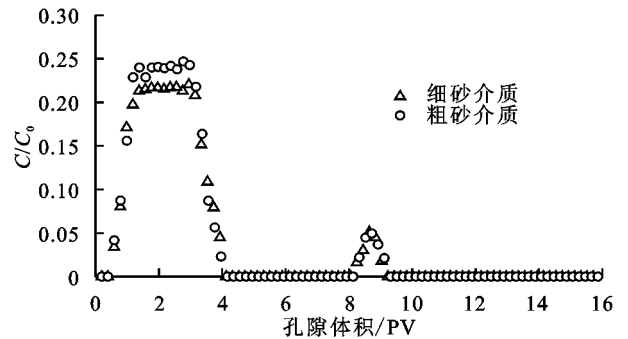
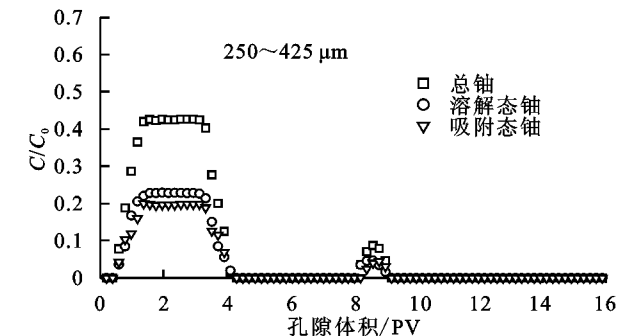


图8 铀(VI)在2种石英砂(土柱1和土柱3)中的穿透曲线



透峰值均较高(81.1%和63.3%)。因此,铀在多孔介质中的迁移与腐殖酸—高岭石胶体协同铀迁移紧密相关。

一些研究^[35]表明,腐殖酸的出现会减少铀在多孔介质中的滞留。因为腐殖酸的粒径在1~3 nm,其在多孔介质中的迁移能力很强,可以和铀(VI)形成络合物,促进铀(VI)在多孔介质中的迁移^[36],这表明腐殖酸和铀(VI)争夺石英砂上的吸附位点并不是腐

殖酸促进铀(VI)迁移的主要原因。腐殖酸与铀(VI)通过官能团(如羧基、酚基和烷基)结合并形成腐殖酸—铀络合物^[35],这种腐殖酸—铀络合物可以快速在多孔介质中迁移,减少铀在多孔介质中的滞留,进而提高铀(VI)在多孔介质中的迁移能力。

在自然环境中,腐殖酸和黏土矿物胶体其实是密不可分的。有研究^[32]表明,腐殖酸可以被高岭石吸附,通过腐殖酸和铀的络合作用增加了铀(VI)在高岭石上的吸附位点,进而形成腐殖酸—高岭石—铀复合物。也有研究^[32]报道,腐殖酸的存在增强了黏土矿物胶体(如伊利石、高岭石和羟基磷灰石)的移动性。本研究中吸附试验结果也证明了腐殖酸—高岭石胶体对铀(VI)的吸附量可达 94.4%,说明相比单独的高岭石胶体,腐殖酸—高岭石胶体中的腐殖酸提供了更多的铀吸附位点,从而降低铀(VI)在石英砂表面的滞留量。在铀和腐殖酸—高岭石共存的体系中,由于腐殖酸促进了高岭石胶体的移动性和高岭石胶体吸附铀的能力,因此腐殖酸的存在增加了高岭石胶体在多孔介质中对铀的协同迁移能力。

3 结论

本研究通过柱试验研究了腐殖酸存在时高岭石胶体对铀(VI)在多孔介质(细砂和粗砂)中迁移的影响。结果表明当入流液中只含有铀(VI)时,铀可以通过表面络合作用吸附在石英砂表面,由于细砂的比表面积较大,导致铀在细砂介质中的滞留较多。与单独通入铀(VI)溶液相比,当入流液中存在腐殖酸—高岭石胶体时,高岭石胶体可以强烈地吸附铀(VI),腐殖酸和铀形成络合物,因此,腐殖酸增加了高岭石胶体对铀(VI)的吸附位点导致腐殖酸—高岭石胶体携带了大量铀(VI)迁移,促进了铀(VI)在多孔介质中的迁移能力。由于多孔介质粒径越小对胶体的阻塞作用越强以及粒径越小吸附铀能力越强,所以腐殖酸—高岭石胶体对 2 种形态铀(溶解态铀和吸附态铀)迁移的促进作用在大粒径石英砂中比在小粒径石英砂中更强。总之,介质粒径是影响胶体协同铀(VI)迁移的重要因素,而腐殖酸的存在也一定程度上促进了高岭石胶体协同铀(VI)在多孔介质环境中的迁移能力,造成了铀(VI)在实际土壤和地下水环境中比预期更强的迁移能力。

参考文献:

[1] Zielinski R A, Orem W H, Simmons K R, et al. Fertilizer-derived uranium and sulfur in rangeland soil and runoff: A case study in central Florida[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2006, 176: 163-183.

[2] Bachmaf S, Merkel B J. Sorption of uranium(VI) at the clay mineral-water interface[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 63(5): 925-934.

[3] Duff M C, Amrhein C. Uranium(VI) adsorption on goethite and soil in carbonate solutions[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, 60(5): 1393-1400.

[4] Shang J Y, Liu C X, Wang Z M, et al. Effect of grain size on uranium(VI) surface complexation kinetics and adsorption additivity[J]. *Environmental Science Technology*, 2011, 45(14): 6025-6031.

[5] 孙慧敏,殷宪强,王益权. pH 对黏土矿物胶体在饱和多孔介质中运移的影响[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(2): 419-424.

[6] Zhu Y, Ma L Q, Gao B, et al. Transport and interactions of kaolinite and mercury in saturated sand media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 213/214: 93-99.

[7] Sun H, Gao B, Tian Y, et al. Kaolinite and lead in saturated porous media: Facilitated and impeded transport[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2010, 136(11): 1305-1308.

[8] Saiers J E, Hornberger G M. The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through laboratory sand columns[J]. *Water Resources Research*, 1996, 32(1): 33-41.

[9] Crançon P, van der Lee J. Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils[J]. *Radiochim*, 2003, 91: 673-679.

[10] Mibus J, Sachs S, Pflingsten W, et al. Migration of uranium(IV)/(VI) in the presence of humic acids in quartz sand: A laboratory column study[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2007, 89(3/4): 199-217.

[11] Crançon P, Pili E, Charlet L, et al. Uranium facilitated transport by water-dispersible colloids in field and soil columns[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(9): 2118-2128.

[12] Luo W, Gu B. Dissolution and mobilization of uranium in a reduced sediment by natural humic substances under anaerobic conditions[J]. *Environmental Science Technology*, 2009, 43: 152-156.

[13] Kasel D, Bradford S A, Šimůnek J, et al. Transport and retention of multi-walled carbon nanotubes in saturated porous media: Effects of input concentration and grain size[J]. *Water Research*, 2013, 47(2): 933-944.

[14] Sun Y, Gao B, Bradford S A, et al. Transport, retention, and size perturbation of graphene oxide in saturated porous media: Effects of input concentration and grain size[J]. *Water Research*, 2015, 68: 24-33.

[15] Porubcan A A, Xu S. Colloid straining within saturat-

- ed heterogeneous porous media[J]. *Water Research*, 2011, 45(4):1796-1806.
- [16] Yao K, Habibian M T, Omelia C R, et al. Water and waste water filtration: Concepts and applications[J]. *Environmental Science and Technology*, 1971, 5(11): 1105-1112.
- [17] Bradford S A, Šimůnek J, Bettahar M, et al. Significance of straining in colloid deposition: Evidence and implications[J]. *Water Resources Research*, 2006, 42(12):W12S15.
- [18] Bradford S A, Torkzaban S. Colloid transport and retention in unsaturated porous media: A review of interface-, collector-, and pore-scale processes and models [J]. *Vadose Zone Journal*, 2008, 7(2):667-681.
- [19] Bradford S A, Šimůnek J, Bettahar M, et al. Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(10):2242-2250.
- [20] Bradford S A, Yates S R, Bettahar M, et al. Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media[J]. *Water Resources Research*, 2002, 38(12): 63-1-63-12.
- [21] Shang J, Flury M, Harsh J B, et al. Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 328(2):299-307.
- [22] Shang J, Liu C, Wang Z, et al. Transport and retention of engineered nanoporous particles in porous media: Effects of concentration and flow dynamics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 417:89-98.
- [23] Yang W, Wang Y, Sharma P, et al. Effect of naphthalene on transport and retention of biochar colloids through saturated porous media[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 530:146-154.
- [24] Gregory J. Approximate expressions for retarded van der waals interaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, 83(1):138-145.
- [25] Kim H, Walker S L, Bradford S A, et al. Macromolecule mediated transport and retention of escherichia coli O157 : H7 in saturated porous media[J]. *Water Research*, 2010, 44(4):1082-1093.
- [26] Liang Y, Bradford S A, Šimůnek J, et al. Sensitivity of the transport and retention of stabilized silver nanoparticles to physicochemical factors [J]. *Water Research*, 2013, 47(7):2572-2582.
- [27] Lv X, Gao B, Sun Y, et al. Effects of grain size and structural heterogeneity on the transport and retention of nano-TiO₂ in saturated porous media[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563/564:987-995.
- [28] Tian Y, Gao B, Silverabatista C A, et al. Transport of engineered nanoparticles in saturated porous media[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12(7): 2371-2380.
- [29] Herzig J P, Leclerc D M, Goff P L, et al. Flow of suspensions through porous media, application to deep filtration[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1970, 62(5):8-35.
- [30] Bradford S A, Torkzaban S, Walker S L, et al. Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media [J]. *Water Research*, 2007, 41(13):3012-3024.
- [31] Yang Y, Saiers J E, Xu N, et al. Impact of natural organic matter on uranium transport through saturated geologic materials: From molecular to column scale [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(11):5931-5938.
- [32] Wang Q, Cheng T, Wu Y. Influence of mineral colloids and humic substances on uranium(VI) transport in water-saturated geologic porous media[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2014, 170:76-85.
- [33] Fox P M, Davis J A, Zachara J M, et al. The effect of calcium on aqueous uranium(VI) speciation and adsorption to ferrihydrite and quartz[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(6):1379-1387.
- [34] Zhu Y, Ma L Q, Gao B, et al. Transport and interactions of kaolinite and mercury in saturated sand media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 213/214:93-99.
- [35] Evans N, Warwick P, Lewis T, et al. Influence of humic acid on the sorption of uranium(IV) to kaolin[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, 9(1):25-30.