

DOI: 10.11779/CJGE20230811

高压实膨润土与孔隙溶液物理作用机制研究进展

廖饶平¹, 陈永贵^{*1,2}, 刘 聪¹, 叶为民^{1,2}, 乌东北³, 王 琼^{1,2}

(1. 同济大学土木工程学院地下建筑与工程系, 上海 200092; 2. 土木工程防灾减灾全国重点实验室(同济大学), 上海 200092;
3. 同济大学化学科学与工程学院, 上海 200092)

摘 要: 作为高放废物处置库的工程屏障, 高压实膨润土在长期服役过程中将受到围岩地下水及其化学成分的渗入作用, 膨胀性能不断衰减, 最终威胁处置安全。在阐述孔隙溶液对高压实膨润土水化膨胀过程影响规律的基础上, 总结了高压实膨润土与孔隙溶液物理作用机制的最新研究成果。结果表明, 孔隙溶液对高压实膨润土的物理作用机制包括晶层膨胀、扩散双电层膨胀和吸附作用等 3 种。其中, 孔隙溶液对晶层膨胀的作用与浓度有关, 低浓度时表现为促进作用, 高浓度时表现为抑制作用, 取决于孔隙溶质吸力与临界吸力的差; 孔隙溶液对扩散双电层的抑制作用是导致有效孔隙通道扩大、渗透和扩散系数增大的主要原因; pH 对膨润土表面活性位点和核素水解的影响是引起吸附特性变化的主要原因, 背景离子的竞争吸附作用致使膨润土对核素离子的吸附量显著减少。目前, 孔隙溶液作用的参数概化、有效孔隙量化和吸附化学模型的研究仍有不足。因此, 进一步优化本构模型中孔隙溶液作用的化学参数, 明确不同尺度孔隙的等效量化研究, 构建约束条件下压实膨润土多组分竞争吸附模型仍是今后需要深入研究的重点方向。

关键词: 深地质处置库; 高放射性废物; 高压实膨润土; 孔隙溶液; 作用机制; 进展

中图分类号: TU413

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2024)12-2465-11

作者简介: 廖饶平(1993—), 男, 博士研究生, 主要从事环境地质与非饱和土力学研究。E-mail: lrp_liao@tongji.edu.cn。

Advances in physical interaction mechanism between highly compacted bentonite and pore solution

LIAO Raoping¹, CHEN Yonggui^{*1,2}, LIU Cong¹, YE Weimin^{1,2}, WU Dongbei³, WANG Qiong^{1,2}

(1. Department of Geotechnical Engineering, College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of Disaster Reduction in Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The swelling performance of highly compacted bentonite deteriorates due to infiltrating rock groundwater and chemical components during its long-term operation, ultimately posing a threat to disposal safety. The recent researches on the physical interaction between compacted bentonite and pore solution are reviewed based on the phenomena related to the influences of the pore solution on buffering properties. The results show that the physical mechanism of the pore solution on highly compacted bentonite includes swelling of crystal layer, swelling of diffusion double layers and adsorption effects. The effects of the pore solution on the swelling of crystal layer are related to its concentration, and they are promoted at low concentration and inhibited at high concentration, which depends on the difference between the suction and the critical suction of the poresolution. The inhibition of the pore solution on the swelling of double layers is the main factor for the enlarged pore channels, higher permeability and diffusion coefficients. The pH change and nuclide hydrolysis alter the adsorption characteristics, while the competitive background ion adsorption reduces the nuclide capacity of bentonite. The current shortcomings include parameter generalization for pore solution effects, effective porosity quantification and adsorption models. Therefore, the further optimization of chemical parameters of pore solution in the constitutive model, the clarification of the equivalent quantification of the pores at different scales, and the establishment of a multi-component competitive adsorption model under the constraint of compacted bentonite are still the key directions for the further researches in the future.

Key words: deep geological repository; high-level radioactive waste; highly compacted bentonite; pore solution; physical interaction mechanism; advance

基金项目: 国家自然科学基金项目(42125701, 41977232, 42030714); 上海市教委科研创新计划项目(2023ZKZD26); 中央高校基本科研业务费; 土木工程 I 类高峰学科建设经费(2022-3-ZD-08)

收稿日期: 2023-08-22

***通信作者** (E-mail: cyg@tongji.edu.cn)

0 引言

高压实膨润土作为高放废物深地质处置库首选缓冲/回填材料,具有维持结构稳定、延缓地下水入渗、阻滞核素迁移和传导核衰变热等重要缓冲功能(图1)。在处置库长达上万年的服役期间,高压实膨润土将长期受到围岩地下水及其化学成分的侵入作用,导致矿物相态和微观结构不断演化,缓冲性能逐渐衰减,最终威胁处置库的长期稳定与运营安全。因此,深入剖析膨润土与孔隙溶液的相互作用机制是研究处置库复杂近场环境下膨润土缓冲性能长期演化的关键。

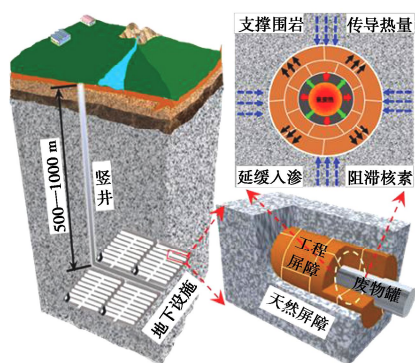


图1 高放废物深地质处置库及多重屏障缓冲示意图

Fig. 1 Schematic diagram of deep geological repository and multiple barrier buffer for high-level waste

为此,众多学者针对高压实膨润土在不同孔隙溶液条件下缓冲性能的演化规律开展了大量试验研究,并建立孔隙溶液对膨润土膨胀力、渗透系数等水力学特性和吸附量、扩散系数等化学阻滞特性影响的理论模型^[1-4]。化-水-力膨胀模型方面,Guimarães等^[5]以阳离子交换量作为孔隙溶液的化学行为描述,对巴塞罗那膨胀模型(BExM)^[6]进行了耦合改进;Lu等^[2]、Dominijanni等^[7]分别以渗透吸力和迁移特性参数变化作为孔隙溶液的化学行为描述,改进了有效应力的表达。Bennethum等^[8]引入化学势,利用自由能和热力学第二定律建立了膨胀多孔介质的本构框架;徐永福^[9]基于膨润土吸水膨胀特性,用分形表面吸附理论建立了膨润土膨胀变形的统一理论。渗透模型方面,Ruan等^[10]对Kozeny-Carmen模型进行双孔修正,提高了在压实膨润土中的适用性;Komine^[11]基于阳离子交换量提出了多组分阳离子在膨润土中等效渗透系数的计算模型。吸附扩散模型方面,Torstenfelt等^[12]将菲克第二定律对多孔介质的扩散模型进行了吸附耦合修正;Muurinen等^[13]排除层间孔隙影响,以有效孔隙代替总孔隙进行修正,将孔隙溶液对吸附扩散的化学行为简化为对有效孔隙和线性吸附分配系数的影响。

然而,现有研究表明,膨润土晶层胀缩和扩散双

电层厚度受孔隙溶液中阳离子交换的影响^[14],且交换难易程度与其干密度和水化约束条件有关^[15-16],并表现出对不同价态阳离子的选择性^[17-18]。由于膨润土对阳离子的响应明显大于阴离子,因此,以吸力或阳离子交换作为膨润土在溶液中有效应力和水化响应的修正依据,忽略了缓冲性能随溶液扩散的演化过程、各参数互相影响和溶液类型的差异性,也缺乏描述溶液作用下孔隙结构变化的过渡模型和化学吸附模型,尤其是微观吸附模型、细观孔隙迁移模型和宏观力学体变模型在尺度上存在极大差异。至今尚未建立起跨尺度和溶液作用描述的缓冲性能模型。

事实上,高压实膨润土在溶液中的响应十分复杂,既有晶层胀缩、集合体裂解、扩散双电层水化、阳离子交换等不改变矿物晶胞结构的物理作用^[19-20];也有产生矿物晶胞相变、化学胶结的化学作用^[20-21]。本文在阐述溶液对高压实膨润土缓冲性能影响的基础上,总结分析了与孔隙溶液的物理作用机制和仍待研究的重点方向,以期高放废物深地质处置库工程屏障在近场复杂环境下长期缓冲性能演化评估、设计建造和运营管理提供依据。

1 膨润土结构与孔隙溶液

1.1 膨润土基本结构

膨润土是以层状蒙脱石为主要矿物的高膨胀性黏土。在蒙脱石晶体结构中,硅氧四面体中的四价Si可被三价Al同晶置换^[22],铝氧八面体中的三价Al又可被二价Mg, Ca, Fe等同晶置换,使得每个单位晶胞有0.2~0.6的永久负电荷^[23]。为了平衡晶层负电荷,晶层间吸附有大量可交换金属阳离子和极性水分子。蒙脱石特殊结构为吸水膨胀和离子吸附提供了强劲动力;其膨胀挤密和吸附黏滞效应也使膨润土具有高愈合性、低渗透性、强阻滞性等重要特性。

高压实膨润土可分成单元晶层,层叠体(准晶体)和集合(聚)体3个结构层次,如图2所示。其中,层叠体是由数个至数百个单元晶层层状堆积形成,其数量与蒙脱石层间的阳离子类型、饱和度和孔隙溶液有关;集合体是由若干个层叠体聚集组成,尺度一般在微米级别。同时,这3种基本单元也构成了高压实膨润土的3种主要结构层次的孔隙,即晶层间孔隙、层叠体间孔隙和集合体间孔隙^[24]。

通常,层叠体结构内晶层间可吸附1~4层极性水分子。这些水分子一部分被强吸附在晶层表面形成氢原子向内的定向排列,另一部分则以水合阳离子形成层内溶液^[25]。这些定向排列的强吸附水通常密度大于1.0 g/cm³,黏滞性比自由水大100倍左右,活动度、

扩散性和氢键作用强度远比自由水弱,一定程度上表现出固体性质^[26],使得水分子难以穿越晶层。因此,层叠体作为基本微观结构单元,也是与孔隙溶液直接作用的基本受力单元。层叠体内晶层膨胀和层叠体外扩散双电层膨胀共同构成了膨润土的总体膨胀。

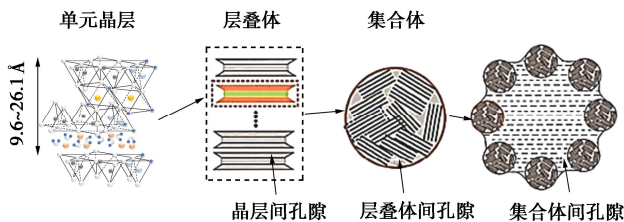


图 2 高压实膨润土微观结构组成^[24]

Fig. 2 Microstructural composition of highly compacted bentonite^[24]

1.2 孔隙溶液的形成

膨润土工程屏障中的孔隙溶液主要由近场围岩地下水侵入形成,其化学成分十分复杂,与处置库围岩和场地环境密切相关。比利时、瑞士和法国为代表的黏土岩型处置库主要考虑黏土岩孔隙水,如法国处置库围岩地下水 TDS 约为 5700 mg/L,主要阳离子中 Na^+ 含量高达 1035 mg/L, Ca^{2+} 含量为 280 mg/L^[27];日本沉积岩型处置库主要考虑海水的侵入,其地下水 TDS 高达 42400 mg/L,主要阳离子中 Na^+ 含量高达 11040 mg/L, Ca^{2+} 含量为 440 mg/L^[28];西班牙、韩国和中国的花岗岩型处置库主要为花岗岩裂隙水,以中国北山地下水为例,其 TDS 值介于 1793.3~3594.5 mg/L, pH 介于 7.5~8.5,化学相为 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\cdot\text{Na}$ 型,其中 Na^+ 含量高达 494~1036 mg/L, Ca^{2+} 含量为 90.2~183.0 mg/L^[29]。

同时,膨润土中的孔隙水长期遭受衰变热、气体运移、围岩应力、膨润土吸水膨胀等复杂多相多场耦合作用后,会因干湿循环作用而产生盐分浓缩积聚,形成浓度更高、化学成分更复杂的孔隙溶液^[20]。此外,混凝土衰解和膨润土溶蚀转变等化学作用也会对孔隙溶液的组成产生重要影响^[30]。

2 膨润土水化膨胀过程

处置库中拼砌的高压实膨润土屏障服役后,将长期处于非饱和状态,并在吸力作用下从围岩中吸收水分,发生膨胀愈合形成机械屏障和化学屏障阻滞核素迁移。然而,缓冲屏障建设时不可避免地在块体间、块体与围岩间留下大量施工接缝,成为地下水及化学成分入渗的优势通道,使部分膨润土很快达到饱和状态。

2.1 非饱和吸湿膨胀

处置库服役初期,高压实膨润土主要通过水汽吸湿产生水化膨胀,典型的膨胀力时程曲线见图 3^[31]。当吸力大于 149.6 MPa 时,膨润土处于初始水化阶段,主要发生蒙脱石晶层膨胀,膨胀力大小取决于晶层间阳离子类型,不受干密度(初始孔隙率)影响。随着水化的持续进行,吸力逐渐降低,膨胀力大小与干密度呈现正相关,增长趋势因干密度不同而表现出显著差异。当吸力低于 38 MPa 时,膨胀力因层叠体大规模裂解而发生累积“楔”力释放和孔隙坍塌而表现出减小,并因层叠体表面积增多使得扩散双电层总膨胀增大而再次增长,呈现出“先增加—后减小—再增加”的双峰演化特征^[32]。

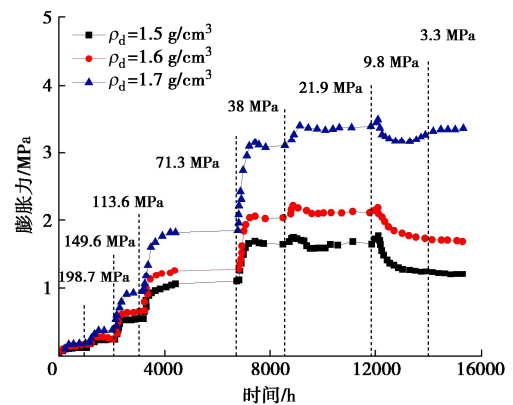


图 3 不同吸力下压实膨润土膨胀力时程曲线^[31]

Fig. 3 Time-swelling pressure curves with increase of suction^[31]

此外,膨润土吸湿过程中形成的晶层水化厚度、层叠体裂解后的晶层数与水化吸力或含水率对应。Saiyouri 等^[25-26]测试了不同吸力下 MX80-Na 基膨润土的晶层衍射数据,并基于 Pons 等^[33]统计得到层间吸附水分子层数和层叠体内晶片层数随吸力变化规律(图 4)。结果表明,吸力在 7~50 MPa 时,层间含有 2 层水分子;吸力小于 0.06 MPa 时,层间最多含有 4 层水分子。相应地,当吸力从 50 MPa 降至 7 MPa 时,层叠体内晶层从 350 层裂解至 150 层;吸力降至 3 MPa 时,晶层数量骤减至 3 层。可见,蒙脱石层叠体在吸力低于 50 MPa 时开始大规模裂解,在吸力低于 7 MPa 的高饱和阶段,层叠体已基本裂解分散。

根据水化膨胀主导机制差异,通常将膨润土由非饱和向完全饱和的水化膨胀过程分为 3 个阶段(图 5)。①第 1 阶段,蒙脱石层间吸水膨胀;②第 2 阶段,层叠体膨胀裂解,并填充层叠体内孔隙;③第 3 阶段,集合体逐步崩解、大孔隙坍塌并被裂解的薄层叠体重新构建,此时,薄层叠体迅速增加,并在薄层外表面快速形成扩散双电层继续水化膨胀^[34]。

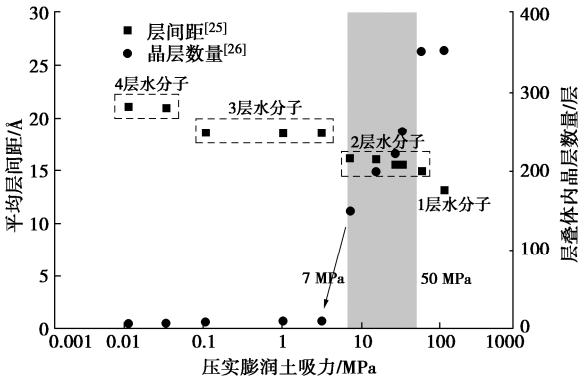


图 4 吸力对蒙脱石水化层间距和层叠体厚度的影响^[25-26]
Fig. 4 Effects of suction on interlayer distance and laminate thickness of montmorillonite^[25-26]

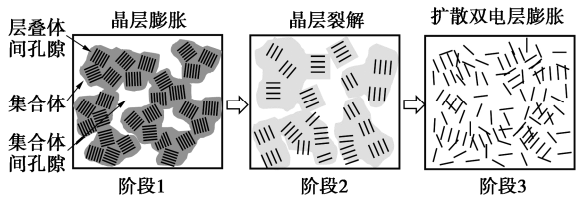


图 5 膨润土水化膨胀机制

Fig. 5 Hydration swelling mechanism of bentonite

2.2 溶液水化膨胀

溶液中高压实膨润土水化膨胀同样经历膨胀力快速发展的晶层膨胀、膨胀力不断调整的层叠体裂解和膨胀力再增加的扩散双电层膨胀 3 个阶段。溶液入渗初期，由于水分运移速率大于离子，当离子进入膨润土时，膨润土已水化膨胀。因此，当离子依次通过大小孔隙时，势必打破不同尺度孔隙溶液的吸力平衡，引起土颗粒表面阳离子竞争吸附和孔隙结构不断调整，尤其以溶液浓度对膨胀力演化影响最为显著。如图 6 所示^[30]，NaCl 浓度越高，晶层膨胀力越小，孔隙塌陷时膨胀力下降越大，扩散双电层膨胀越小。更多研究表明^[35-39]，溶液浓度增加对最终膨胀力既有促进作用，又有抑制作用，并与离子类型有关。此外，孔隙溶液引起的膨润土化学体变也因阳离子类型不同而呈现差异性（图 7）。Na 基膨润土在 NaCl 溶液的盐—淡循环中，化学体变具有可逆性；而在 KCl 或 CaCl₂ 溶液的盐—淡循环中却呈现出不可逆收缩变形^[40-41]。可见，溶液离子对高压实膨润土膨胀的影响机制是多因素共同作用的结果，物理作用的可逆性也会因干密度和水化约束条件不同而不同。

3 孔隙溶液对晶层膨胀的作用机制

3.1 对晶层膨胀的促进作用

孔隙溶液对晶层膨胀的作用与渗透吸力有关。蒙脱石晶层表面定向排列的强吸附水分子一定程度上表

现出固体性质^[26]，使得水分子难以通过晶层。当层叠体外溶液的溶质吸力小于层内溶质吸力时，层间吸附离子和水分子不能自由扩散至层外，仅能通过层叠体外水分子向内迁移达到吸力平衡。当晶层受到约束，限制水分子向内迁移时，层叠体将产生向内的渗透力 O_{π} ，大小与吸力差成正比。当晶层在约束力 P_c 作用下达到平衡时，膨胀力 P_s 等于约束力和渗透力之和，即 $P_s = P_c + O_{\pi}$ ，如图 8 所示^[42]。

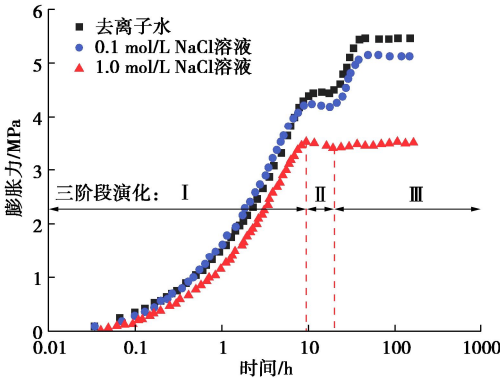


图 6 溶液作用下膨胀力三阶段演化特征^[30]

Fig. 6 Three stages of swelling pressure hydrated with salt solutions^[30]

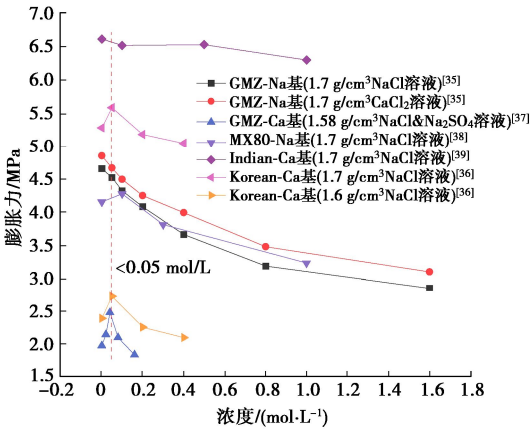


图 7 溶液对膨润土最终膨胀力的影响^[35-39]

Fig. 7 Effects of ion species and concentration on final swelling pressure of compacted bentonite^[35-39]

由图 8 可知，膨润土最大膨胀力和膨胀变形并不是发生在浓度为零的去离子水环境，而是蒙脱石晶层内外溶质吸力差降为零的临界吸力溶液中^[36, 38]。当孔隙溶质吸力低于临界吸力时，孔隙溶液浓度的增加会促进晶层膨胀。进一步分析图 7、9 可知^[15, 43]，临界吸力的大小与约束力（如恒体积、恒定荷载或自由膨胀等水化边界条件）有关，约束力越大，层间膨胀量越小，此时层间溶质吸力越大，对应的临界吸力也越大。恒体积条件下临界吸力对应的浓度小于 0.05 mol/L，而自由膨胀条件下普遍小于 0.02 mol/L。

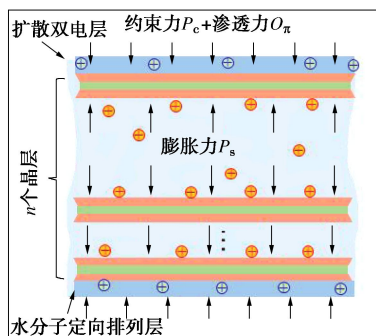
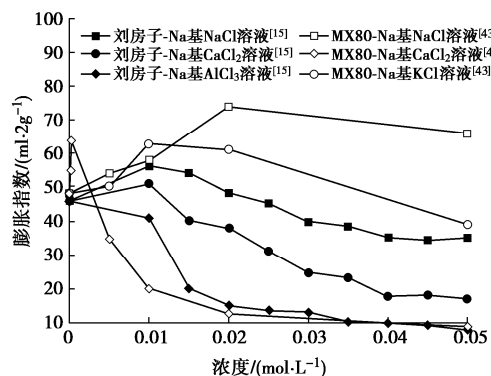


图 8 层叠体颗粒受力平衡示意图

Fig. 8 Schematic diagram of stress balance of layered particles

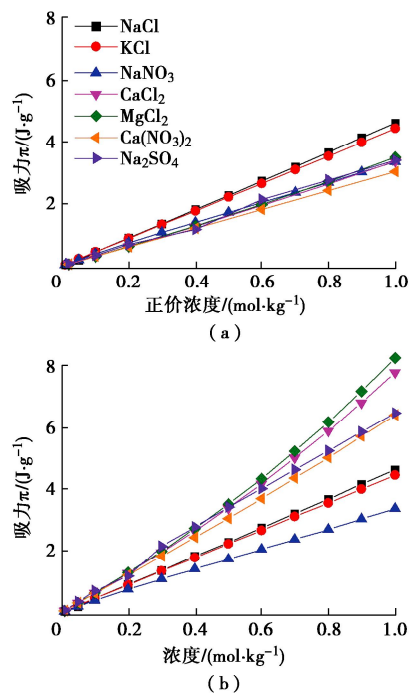
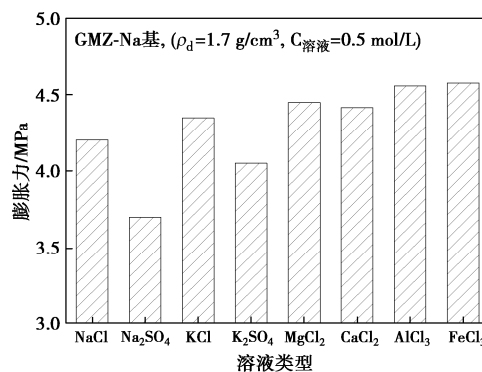
图 9 离子类型和浓度对膨润土膨胀指数的影响^[15, 43]Fig. 9 Effects of ion species and concentration on free swell index of bentonite^[15, 44]

3.2 对晶层膨胀的抑制作用

当层叠体外溶液的溶质吸力大于临界吸力时，层叠体内水分子可向层外运移、层叠体外离子也向层内扩散以达到吸力平衡。因此，孔隙溶液对晶层膨胀的抑制包括阳离子交换和层间排水，分别对应渗透固结和渗透诱导固结两种体变机制。

阳离子内迁交换对晶层的影响与层间溶质吸力密切相关。发生阳离子交换时，晶层更倾向选择高价态或强吸附性的低水合吸力离子，以降低整体水化势能。如图 10 (a) ^[45]，层间相同正价浓度中，阳离子水化吸力大小为 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ ，相应地，膨润土膨胀性能相对大小为 Na 基膨润土 $>$ K 基膨润土 $>$ Ca 基膨润土。此外，层外阳离子内迁还与层叠体约束力密切相关。约束力增加在提高临界浓度的同时，也抑制了晶层膨胀间距和扩散孔径，增加阳离子交换难度，从而使层叠体内外吸力差更倾向于通过层间排水达到平衡。在恒体积膨胀时，相同浓度条件下，阳离子溶质吸力越大的溶液对膨胀力的抑制作用越强，高价态阳离子的抑制作用程度低于低价态阳离子，且水合离子半径越小，影响越大（图 11）^[16]，各阳离子影响程度依次为： $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$ 。恒定荷载条件下（图 12），土体膨胀使孔隙增大，当 K^+ 进入

层叠体，因其离子半径与晶层中硅氧四面体六联环空间相近，形成 K-O 配位多面体而具有更强的交换优势，表现出比 Na^+ 更强的抑制作用^[15]。自由膨胀条件下（图 9），层叠体不受约束，晶层完全膨胀，孔隙进一步增大，高价态 Ca^{2+} 也能进入层叠体内，从而表现出比 Na^+ 更强的抑制作用^[15, 43]。

图 10 溶液浓度与渗透吸力的关系^[45]Fig. 10 Relationship between concentration of different solutions and osmotic suction^[45]图 11 离子类型对高压实膨润土膨胀力的影响^[16]Fig. 11 Effects of ion species on final swelling pressure of compacted bentonite^[16]

4 孔隙溶液对扩散双电层的作用机制

膨润土在孔隙溶液作用下，层叠体表面将产生扩散双电层膨胀。扩散双电层厚度可为^[14]

$$\frac{1}{K} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_R k_B T}{2n_0 e^2 v^2}} \quad (1)$$

式中： $1/K$ 为双电层厚度； ϵ_0 为真空介电常数，取 $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ； ϵ_r 为孔隙溶液相对介电常数； k_B 为玻尔兹曼常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)； e 为单位电荷带电量 ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)； n_0 为电解质浓度； ν 为离子价态。

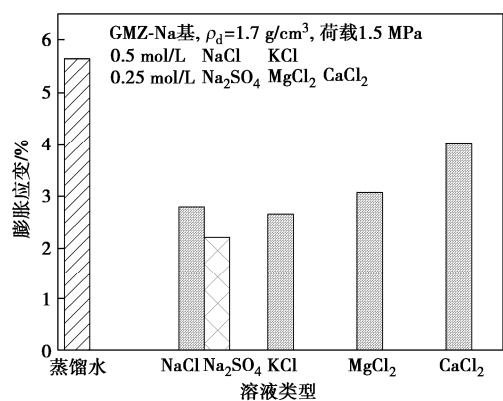


图 12 离子类型对高压实膨润土膨胀变形的影响^[15]

Fig. 12 Effects of ion species on final swelling deformation of compacted bentonite^[15]

由此可知，扩散双电层厚度主要与孔隙溶液浓度和离子价有关，浓度越大，离子价越高，扩散双电层厚度越小。如图 12 所示，相同浓度 Na^+ 溶液中， SO_4^{2-} 比 Cl^- 对膨胀抑制作用更强^[15]。而且低价阳离子的抑制作用强于高价阳离子^[35, 37]，但这一现象与粉末状膨润土的自由膨胀刚好相反^[15, 43]。可见，高压实膨润土中晶层膨胀量大于扩散双电层膨胀量，且高价阳离子很难进入晶层微孔，多处于层叠体大孔中。因此，孔隙溶液对扩散双电层膨胀影响较晶层膨胀更为显著。进一步研究表明，膨润土完全水化后，集合体裂解产生的层叠体厚度也不均一。土体内存在层间微孔（约 2 nm）、薄层叠体间小孔（10~150 nm，峰值孔径 20 nm）和厚层叠体间大孔（大于 150 nm）^[24]。孔隙溶液浓度相同时，离子类型对膨润土膨胀力和饱和渗透系数大小的影响规律依次为 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$ ^[16]。这一现象表明，离子很难在微孔中运移，主要通道为层叠体间孔隙，且受水化双电层阻滞效应的影响，实际有效孔隙更小（图 13）。实际上，扩散双电层中的水分子和离子越靠近层叠体表面，吸附固定作用越强^[45]，提供给溶液运移的有效孔隙直径更小。由此可见，孔隙溶液对晶层和扩散双电层膨胀的抑制作用，显著增加了有效孔隙通道并减小弯曲度，使膨润土渗透性能（图 14）和核素离子扩散性能（图 15）明显提高^[16, 46]。高压实膨润土力学缓冲性能和化学缓冲性能也因其它离子的加速侵入而衰减。

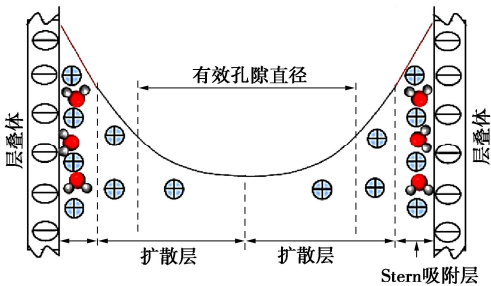


图 13 Stern 理论扩散双电层构造^[45]

Fig. 13 Diffusion double-layer structure of Stern theory^[45]

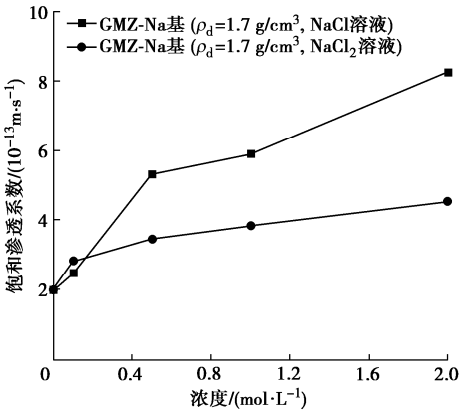


图 14 离子类型及浓度对膨润土饱和渗透系数的影响^[46]

Fig. 14 Effects of ion species and concentrations on saturation permeability coefficient of compacted bentonite^[46]

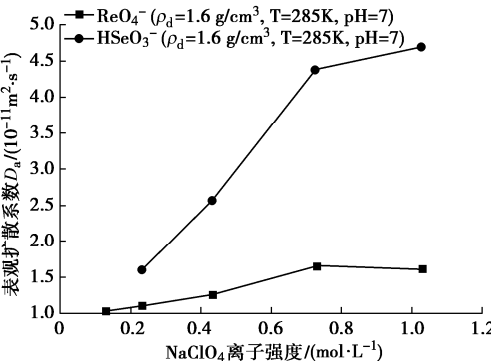


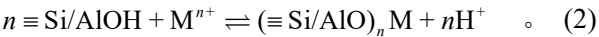
图 15 离子强度对膨润土中核素离子扩散的影响^[47]

Fig. 15 Effects of ionic strength on diffusion of nuclides^[47]

5 孔隙溶液对膨润土吸附的作用机制

5.1 膨润土表面物理化学吸附机制

膨润土对溶液离子吸附作用包括表面络合（化学）吸附和静电（物理）吸附，分别对应两类表面活性位点。如图 16 所示，表面络合吸附主要是离子与蒙脱石矿物表面硅/铝原子形成羟基络合位点（ $\text{Si}/\text{Al}-\text{OH}$ ）形成共价键结合的内层配合物，化学反应式为



式中： $\equiv \text{Si}/\text{AlOH}$ 为羟基络合位点， M^{n+} 为吸附阳离子。

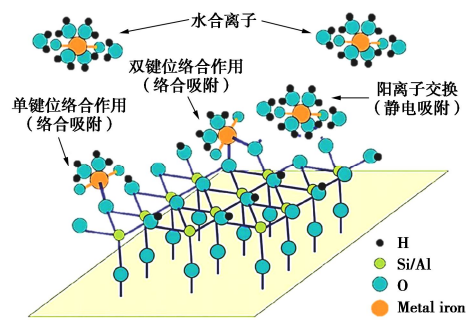


图 16 蒙脱石表面吸附作用示意图^[49]

Fig. 16 Schematic diagram of surface adsorption of montmorillonite^[49]

静电吸附主要是水合离子与矿物表面在范德华力作用下形成外层配合物, 也叫离子交换吸附。发生在层间的静电吸附(离子交换反应)可表示为

$$n \equiv \text{XNa} + \text{M}^{n+} \rightleftharpoons (\equiv \text{X})_n \text{M} + n\text{Na}^+ \quad (3)$$

式中: $\equiv \text{X}^-$ 为极性负电荷位点。

表面络合吸附与吸附离子形成的共价键比静电吸附形成的范德华键的亲合力高出一个或几个数量级^[48-49]。因此, 静电吸附的离子在环境条件改变时容易发生解吸附和置换, 而络合吸附的离子不易解吸附。

5.2 孔隙溶液 pH 对膨润土吸附的作用机制

溶液中 H^+ 或 OH^- 的浓度不仅影响膨润土表面吸附位点的活性, 也会改变离子水解结合形式, 其在表面吸附位点的反应机制见表 1^[50]。通过平衡常数可知, 酸性环境中, H^+ 率先与蒙脱石矿物边缘的铝羟基 ($\text{Al}-\text{OH}$) 发生质子化反应而带正电; 酸性更强时, H^+ 又可作为竞争阳离子吸附占据阳离子交换位点, 影响膨润土对目标离子的吸附活性。膨润土易与异性电荷离子产生静电吸附, 而与同性电荷离子发生络合吸附。当膨润土表面由负电荷变为正电荷时, 静电吸附发生吸附反转, 表现出对阴离子的吸附活性, 并抑制对阳离子的吸附作用。碱性环境中, OH^- 对蒙脱石表面羟基络合位点 ($\text{Si}/\text{Al}-\text{OH}$) 的去质子化反应(表 1), 会使原本羟基络合位点带负电, 进入准络合状态, 增强络合活性。如图 17 所示^[51-55], 核素离子吸附率在强酸环境时, 均因强竞争吸附和质子化而随 pH 减小而迅速降低。

表 1 Na 基膨润土表面活性位点的反应机制^[51]

Table 1 Reactions of active sites on Na-bentonite^[51]

表面活性位点反应	双层模型 参数(lgK)	非静电模型 参数(lgK)
$\equiv \text{XNa} \rightleftharpoons \equiv \text{X}^- + \text{Na}^+$	-1.58	-1.58
$\equiv \text{XNa} + \text{H}^+ f \rightleftharpoons \text{XH} + \text{Na}^+$	1.50	2.10
$\equiv \text{AlOH} + \text{H}^+ f \rightleftharpoons \text{AlOH}_2^+$	6.15	5.83
$\equiv \text{AlOH} + \text{OH}^- f \rightleftharpoons \text{AlO} + \text{H}_2\text{O}$	-9.27	-7.02
$\equiv \text{SiOH} + \text{OH}^- f \rightleftharpoons \text{SiO}^- + \text{H}_2\text{O}$	-9.06	-8.75

除对膨润土吸附位点的活性影响外, pH 对核素水合离子形态的影响也极为复杂。核素离子由于价态高, 通常存在多级水解反应, 离子形态随 pH 升高会结合多个 OH^- 而减小正电荷, 从而提高被吸附量(图 17), 也可能因带负电而减小吸附量, 更有如 $\text{U}(\text{VI})$ 存在多种同价异构离子而表现出特殊吸附特性(图 18)^[53]。此外, 碱性环境下核素离子的沉淀作用也会导致核素离子去除率迅速升高的重要原因之一。膨润土对核素离子静电吸附和络合吸附的主次关系与孔隙溶液 pH 密切相关。以阳离子形态存在的核素离子在弱酸溶液中主要以静电吸附为主, 在强酸和碱性溶液中主要以络合吸附为主^[50, 56]。

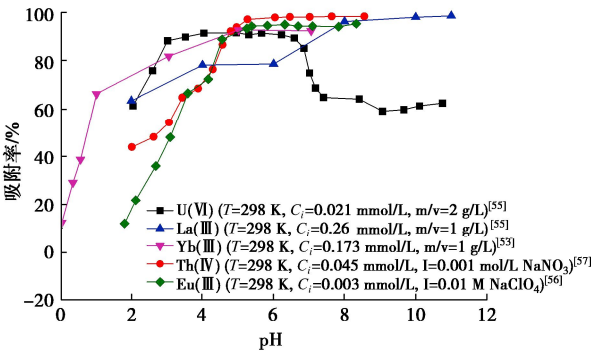


图 17 pH 对 GMZ-Na 基膨润土吸附核素的影响^[52-56]

Fig. 17 Effects of pH on adsorption of nuclides by GMZ-Na bentonite^[52-56]

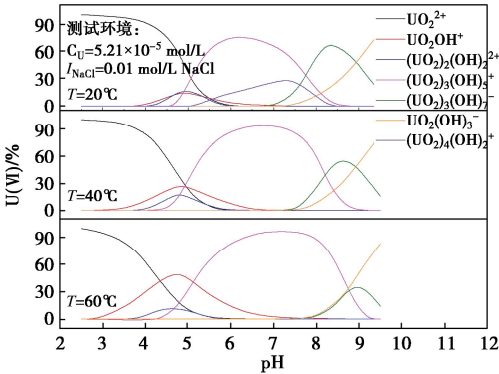


图 18 不同温度中 $\text{U}(\text{VI})$ 离子形态分布随 pH 的变化^[49]

Fig. 18 Species distribution of $\text{U}(\text{VI})$ ions with pH change under different temperatures^[49]

5.3 孔隙溶液离子对膨润土吸附的抑制作用

GMZ-Na 基膨润土表面活性位点的分布密度见表 2, 其中蒙脱石矿物表面阳离子交换位点的分布密度约为羟基络合位点的 5 倍(络合位点仅占 17.27%)^[50]。两类吸附位点对离子吸附响应有着显著的活性差别, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 等金属离子水解能力较强, 与羟基的络合能力弱, 吸附主要发生在阳离子交换位点, 对羟基络合位点影响较小。存在多种离子时, 有限吸附位点对目标离子的吸附量会因竞争吸附而降低^[17-18, 57], 并表现出选择吸附性。

研究表明, 离子在黏土矿物表面的竞争吸附优势

主要与其带电性、一级水解常数、离子半径、离子强度和体系 pH 等因素有关。对相同正价电荷的金属离子，一级水解常数越小，水合离子半径越小，与膨润土竞争吸附亲和力越强^[58]。而核素离子与背景离子的竞争吸附机制会因该核素离子水解价态的变化而出现不同的促进或抑制结果。如图 19 所示，酸性环境下，U(VI) 以阳离子形式存在，离子强度增加会导致竞争优势减弱而吸附减少^[59]；碱性环境下，U(VI) 离子正价减小反而促进吸附，当水解为阴离子时，则抑制吸附^[54]。因 U(VI) 水解特殊性，阴离子和阳离子都会对吸附产生较大影响（图 18，20），其中 K⁺ 影响大于 Na⁺ 和 Li⁺，HCO₃⁻ 影响则因 pH 变化而变化。离子类型方面，Ca²⁺ 会显著降低膨润土对 U(VI) 吸附容量，而 Na⁺，K⁺，Mg²⁺ 对吸附影响较小；阴离子中，CO₃²⁻ 对吸附影响最大，HCO₃⁻ 次之，而 SO₄²⁻，NO₃⁻ 对吸附影响较小（图 21）^[60]。

表 2 GMZ-Na 基膨润土表面活性位点的分布密度^[50]
Table 2 Distribution density of active sites on surface of GMZ-Na bentonite ^[50]

活性位点类型	密度
蒙脱石层间阳离子交换位点，(≡X ⁻)	1.35 × 10 ⁻⁵ mol/m ² , (66.5 ± 7 cmol/kg)
铝氧八面体边缘羟基位点，(≡AlOH)	9.39 × 10 ⁻⁷ mol/m ² , (4.61 cmol/kg)
硅氧四面体边缘羟基位点，(≡SiOH)	1.88 × 10 ⁻⁶ mol/m ² , (9.23 cmol/kg)

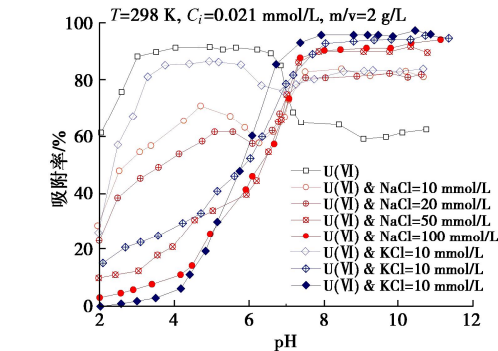


图 19 离子强度对 GMZ-Na 基膨润土吸附 U(VI) 的影响^[54]
Fig. 19 Effects of ionic strength on adsorption of U(VI) ions by GMZ-Na bentonite^[54]

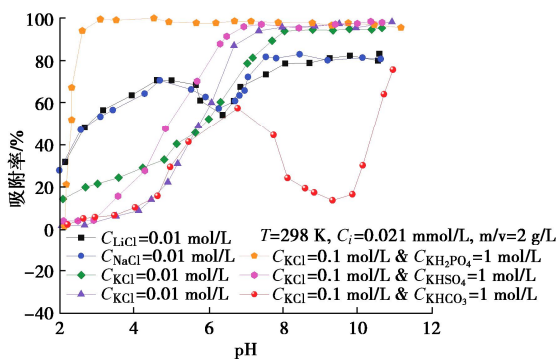


图 20 阴阳离子类型对 GMZ-Na 基膨润土吸附 U(VI) 的影响^[54]
Fig. 20 Effects of cationic and anion species on adsorption of U(VI) by GMZ-Na bentonite^[54]

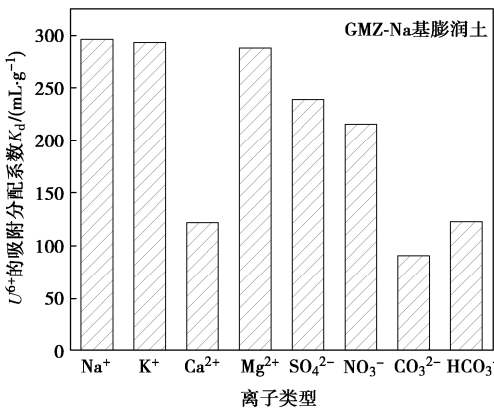


图 21 背景离子类型对 U(VI) 吸附分配系数的影响^[60]
Fig. 21 Effects of ion species on equilibrium constants of U(VI) ^[60]

6 结论及建议

孔隙溶液对高压实膨润土的物理作用机制包括晶层膨胀、扩散双电层膨胀和吸附作用，相应的内在影响机理如下所示：

（1）层叠体是膨润土与孔隙溶液直接发生吸力平衡和吸附平衡的基本单元，且与水化约束力有关。孔隙溶液在低浓度时能够促进晶层膨胀，在高浓度时抑制晶层膨胀，取决于与临界吸力的差；孔隙溶液对层叠体外扩散双电层膨胀具有抑制作用。

（2）层叠体间孔隙是离子运移的主要通道，孔隙溶液对层叠体膨胀的力-化作用伴随着层叠体裂解和孔隙坍塌调整。孔隙溶液对扩散双电层的抑制作用是导致有效孔隙通道扩大、渗透性和扩散性增大的主要原因。

（3）膨润土对溶液离子吸附作用包括表面络合作用的化学吸附和静电作用的物理吸附。孔隙溶液对吸附作用的影响与其 pH、离子成分及浓度有关。pH 对膨润土表面活性位点和核素水合离子带电性质的影响是引起吸附特性变化的主要原因；背景离子的竞争吸附作用致使膨润土对核素离子的吸附量显著减少。

由于高压实膨润土缓冲性能受蒙脱石矿物层间阳离子、孔隙溶液成分、干密度和孔隙结构的影响十分复杂。现有溶液对膨润土缓冲性能的量化表征研究仍十分有限，国内外学者仅通过考虑化学作用效应对现有模型进行修正，无法从膨润土多尺度结构与孔隙溶液相互作用机理出发构建微宏观跨尺度的缓冲性能预测模型。因此，笔者认为以下工作仍需进一步研究：

（1）开展蒙脱石层叠体与孔隙溶液相互作用的系统性试验，研究不同孔隙溶液、干密度和水化约束条件下，蒙脱石层叠体膨胀裂解、吸力平衡和吸附平衡的作用特性，量化孔隙溶液对膨润土水化膨胀的影响程度，构建与宏观本构模型的参数关联。

（2）开展压实膨润土中不同尺度孔隙的等效量化

研究, 探究不同尺度孔隙对压实膨润土膨胀、渗透、扩散等模型的溶液响应特性, 确定孔隙的参数选用。

(3) 开展约束条件下膨润土在动态、多组分溶质中的竞争吸附研究, 构建约束条件下高压实膨润土的竞争吸附模型。

(4) 在此基础上, 提出考虑化学效应的高压实膨润土缓冲性能演化长期评价方法, 为中国深地质处置缓冲/回填材料的选取及设计提供理论和技术支撑。

参考文献:

- [1] TAKAYAMA Y, TACHIBANA S, IIZUKA A, et al. Constitutive modeling for compacted bentonite buffer materials as unsaturated and saturated porous media[J]. *Soils and Foundations*, 2017, **57**(1): 80-91.
- [2] LU P H, YE W M, HE Y. A constitutive model of compacted bentonite under coupled chemo-hydro-mechanical conditions based on the framework of the BExM[J]. *Computers and Geotechnics*, 2023, **158**: 105360.
- [3] BOURG I C, BOURG A C M, SPOSITO G. Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, **61**(1/2/3/4): 293-302.
- [4] GUO G L, FALL M. Advances in modelling of hydro-mechanical processes in gas migration within saturated bentonite: a state-of-art review[J]. *Engineering Geology*, 2021, **287**: 106123.
- [5] GUIMARÃES L D, GENS A, SÁNCHEZ M, et al. A chemo-mechanical constitutive model accounting for cation exchange in expansive clays[J]. *Géotechnique*, 2013, **63**(3): 221-234.
- [6] ALONSO E E, VAUNAT J, GENS A. Modelling the mechanical behaviour of expansive clays[J]. *Engineering Geology*, 1999, **54**(1/2): 173-183.
- [7] DOMINIJANNI A, MANASSERO M, PUMA S. Coupled chemical-hydraulic-mechanical behaviour of bentonites[J]. *Géotechnique*, 2013, **63**(3): 191-205.
- [8] BENNETHUM L S, MURAD M A, CUSHMAN J H. Macroscale thermodynamics and the chemical potential for swelling porous media[J]. *Transport in Porous Media*, 2000, **39**(2): 187-225.
- [9] 徐永福. 膨胀土的水力作用机理及膨胀变形理论[J]. *岩土工程学报*, 2020, **42**(11): 1979-1987. (XU Yongfu. Hydraulic mechanism and swelling deformation theory of expansive soils[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2020, **42**(11): 1979-1987. (in Chinese))
- [10] RUAN K L, KOMINE H, ITO D, et al. Hydraulic conductivity and X-ray diffraction tests of unsaturated bentonites with a multi-ring and their predictions by pores distributions[J]. *Engineering Geology*, 2022, **306**: 106738.
- [11] KOMINE H. Theoretical equations on hydraulic conductivities of bentonite-based buffer and backfill for underground disposal of radioactive wastes[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2008, **134**(4): 497-508.
- [12] TORSTENFELT B, ALLARD B, KIPATSI H. Measurements of ion mobilities in clay[J]. *Soil Science*, 1985, **139**(6): 512-516.
- [13] MUURINEN A, PEMTILÄ-HILTUNEN P, UUSHEIMO K. Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite[J]. *MRS Online Proceedings Library*, 1988, **127**(1): 743-748.
- [14] TRIPATHY S, SRIDHARAN A, SCHANZ T. Swelling pressures of compacted bentonites from diffuse double layer theory[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2004, **41**(3): 437-450.
- [15] 陈 龙. 复杂化学环境下膨润土膨胀变形研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021. (CHEN Long. Study on the Swelling Deformation of Bentonite in Complex Chemical Environment[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021. (in Chinese))
- [16] 张艺东. 碱溶液及离子溶液作用下高庙子膨润土膨胀性及渗透性研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2017. (ZHANG Yidong. Study on the Permeability and Expansibility of Alkali Solution and Ion Solution of Gaomiaozi Bentonite[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2017. (in Chinese))
- [17] VEGA F A, COVELO E F, ANDRADE M L. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: influence of mine soil characteristics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **298**(2): 582-592.
- [18] POLCARO A M, MASCIA M, PALMAS S, et al. Competitive sorption of heavy metal ions by soils[J]. *Environmental Engineering Science*, 2003, **20**(6): 607-616.
- [19] 高子瑞, 陈 涛, 徐永福. 盐溶液对膨润土膨胀性的影响[J]. *岩土力学*, 2018, **39**(1): 249-253. (GAO Zirui, CHEN Tao, XU Yongfu. Effect of salt solution on swelling characteristics of bentonite[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2018, **39**(1): 249-253. (in Chinese))
- [20] 陈永贵, 李昆鹏, 马 婧, 等. 化学作用下高庙子膨润土屏障性能演化行为[J]. *工程地质学报*, 2022, **30**(1): 71-82. (CHEN Yonggui, LI Kunpeng, MA Jing, et al. Evolution of barrier properties for gaomiaozi bentonite under chemical

- effects[J]. *Journal of Engineering Geology*, 2022, **30**(1): 71-82. (in Chinese))
- [21] 马 婧, 陈永贵, 刘 聪, 等. 化学作用下压实膨润土膨胀力响应机制研究进展[J]. *岩土工程学报*, 2023, **45**(10): 2042-2051. (MA Jing, CHEN Yonggui, LIU Cong, et al. Research progress on the swelling pressures mechanisms of compacted bentonite under chemical conditions[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2023, **45**(10): 2042-2051. (in Chinese))
- [22] MITCHELL J K. *Fundamentals of Soil Behavior*[M]. 2nd ed. New York: Wiley, 1993.
- [23] GARCÍA-ROMERO E, LORENZO A, GARCÍA-VICENTE A, et al. On the structural formula of smectites: a review and new data on the influence of exchangeable cations[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2021, **54**: 251-262.
- [24] 李昆鹏, 陈永贵, 叶为民, 等. 高压实膨润土孔隙结构特征研究进展[J]. *岩土工程学报*, 2022, **44**(3): 399-408. (LI Kunpeng, CHEN Yonggui, YE Weimin, et al. Advances in studies on pore structure of highly compacted bentonite[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2022, **44**(3): 399-408. (in Chinese))
- [25] SAIYOURI N, HICHER P Y, TESSIER D. Microstructural approach and transfer water modelling in highly compacted unsaturated swelling clays[J]. *Mechanics of Cohesive-Frictional Materials*, 2000, **5**(1): 41-60.
- [26] SAIYOURI N, TESSIER D, HICHER P Y. Experimental study of swelling in unsaturated compacted clays[J]. *Clay Minerals*, 2004, **39**(4): 469-479.
- [27] WANG Q. *Hydro-mechanical behaviour of bentonite-based materials used for high-level radioactive waste disposal*[D]. Paris: Ecole Des Ponts Paris Tech, 2012.
- [28] KOMINE H, YASUHARA K, MURAKAMI S. Swelling characteristics of bentonites in artificial seawater[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2009, **46**(2): 177-189.
- [29] 李亚楠, 苏 锐, 周志超, 等. 北山新场BS34钻孔岩样在不同温度下的水岩作用[J]. *核化学与放射化学*, 2022, **44**(3): 386-392. (LI Yanan, SU Rui, ZHOU Zhichao, et al. Water-rock interaction of granite from borehole BS34 at different temperatures[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2022, **44**(3): 386-392. (in Chinese))
- [30] LIU L N, CHEN Y G, YE W M, et al. Effects of hyperalkaline solutions on the swelling pressure of compacted Gaomiaozhi (GMZ) bentonite from the viewpoint of Na⁺ cations and OH⁻ anions[J]. *Applied Clay Science*, 2018, **161**: 334-342.
- [31] 梁维云, 韦昌富, 张 芹, 等. 膨润土吸湿过程中膨胀力演化及水分分布特征[J]. *岩土工程学报*, 2023, **45**(2): 283-291. (LIANG Weiyun, WEI Changfu, ZHANG Qin, et al. Swelling pressure evolution and water distribution characteristics of bentonite during wetting process[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2023, **45**(2): 283-291. (in Chinese))
- [32] 叶为民, 刘樟荣, 崔玉军, 等. 膨润土膨胀力时程曲线的形态特征及其模拟[J]. *岩土工程学报*, 2020, **42**(1): 29-36. (YE Weimin, LIU Zhangrong, CUI Yujun, et al. Features and modelling of time-evolution curves of swelling pressure of bentonite[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2020, **42**(1): 29-36. (in Chinese))
- [33] PONS C H, ROUSSEAU F, TCHOUBAR D. Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion Aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites: I. Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température[J]. *Clay Minerals*, 1981, **16**(1): 23-42.
- [34] SUZUKI S, PRAYONGPHAN S, ICHIKAWA Y, et al. In situ observations of the swelling of bentonite aggregates in NaCl solution[J]. *Applied Clay Science*, 2005, **29**(2): 89-98.
- [35] CHEN Y G, DONG X X, ZHANG X D, et al. Combined thermal and saline effects on the swelling pressure of densely compacted GMZ bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2018, **166**: 318-326.
- [36] SUN D A, ZHANG L, LI J, et al. Evaluation and prediction of the swelling pressures of GMZ bentonites saturated with saline solution[J]. *Applied Clay Science*, 2015, **105/106**: 207-216.
- [37] KARNLAND O, OLSSON S, NILSSON U. *Mineralogy and Sealing Properties of Various Bentonites and Smectite-Rich Clay Materials*[R]. Stockholm: Svensk Kärnbränslehantering Ab, 2006.
- [38] LEE J O, LIM J G, KANG I M, et al. Swelling pressures of compacted Ca-bentonite[J]. *Engineering Geology*, 2012, **129/130**: 20-26.
- [39] JADDA K, BAG R. Variation of swelling pressure, consolidation characteristics and hydraulic conductivity of two Indian bentonites due to electrolyte concentration[J]. *Engineering Geology*, 2020, **272**: 105637.
- [40] THYAGARAJ T, RAO S M. Osmotic swelling and osmotic consolidation behaviour of compacted expansive clay[J]. *Geotechnical and Geological Engineering*, 2013, **31**(2): 435-445.
- [41] DI MAIO C, SANTOLI L, SCHIAVONE P. Volume change behaviour of clays: the influence of mineral composition, pore fluid composition and stress state[J]. *Mechanics of Materials*, 2004, **36**(5/6): 435-451.

- [42] 项国圣, 徐永福, 陈涛, 等. 盐溶液中膨润土膨胀变形的分形模型[J]. 岩土力学, 2017, **38**(1): 75-80. (XIANG Guosheng, XU Yongfu, CHEN Tao, et al. Fractal model for swelling deformation of bentonite in salt solution[J]. Rock and Soil Mechanics, 2017, **38**(1): 75-80. (in Chinese))
- [43] 李彩霞, 李俊, 徐猛, 等. 氯盐溶液对钠基膨润土垫层膨胀性能的影响[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2023, **45**(1): 97-104. (LI Caixia, LI Jun, XU Meng, et al. Influence of chlorine salt solution on swelling properties of sodium bentonite cushion[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2023, **45**(1): 97-104. (in Chinese))
- [44] 李晓月, 徐永福. 盐溶液中膨润土膨胀变形的计算方法[J]. 岩土工程学报, 2019, **41**(12): 2353-2359. (LI Xiaoyue, XU Yongfu. Method for calculating swelling deformation of bentonite in salt solution[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019, **41**(12): 2353-2359. (in Chinese))
- [45] TRIPATHY S, BAG R, THOMAS H R. Effect of Stern-layer on the compressibility behaviour of bentonites[J]. Acta Geotechnica, 2014, **9**(6): 1097-1109.
- [46] ZHU C M, YE W M, CHEN Y G, et al. Influence of salt solutions on the swelling pressure and hydraulic conductivity of compacted GMZ01 bentonite[J]. Engineering Geology, 2013, **166**: 74-80.
- [47] WU T, WANG Z F, WANG H, et al. Salt effects on Re(VII) and Se(IV) diffusion in bentonite[J]. Applied Clay Science, 2017, **141**: 104-110.
- [48] JIN Q, SU L, MONTAVON G, et al. Surface complexation modeling of U(VI) adsorption on granite at ambient/elevated temperature: experimental and XPS study[J]. Chemical Geology, 2016, **433**: 81-91.
- [49] LI S C, WANG X L, HUANG Z Y, et al. Sorption-desorption hysteresis of uranium(VI) on/from GMZ bentonite[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016, **310**(2): 671-678.
- [50] 刘福强, 叶远虑, 郭宁, 等. Eu(III)在 Na 基高庙子膨润土上的吸附作用: 实验和构模研究[J]. 中国科学: 化学, 2013, **43**(2): 242-252. (LIU Fuqiang, YE Yuanlv, GUO Ning, et al. The adsorption of Eu(III) on Gaomiaozi Na-bentonite: experimental and modeling study[J]. Scientia Sinica (Chimica), 2013, **43**(2): 242-252. (in Chinese))
- [51] LU S S, XU H, WANG M M, et al. Sorption of Eu(III) onto Gaomiaozi bentonite by batch technique as a function of pH, ionic strength, and humic acid[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012, **292**(2): 889-895.
- [52] CHEN Y G, ZHU C M, SUN Y H, et al. Adsorption of La(III) onto GMZ bentonite: effect of contact time, bentonite content, pH value and ionic strength[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012, **292**(3): 1339-1347.
- [53] SUN Z, CHEN Y G, MU X, et al. Graphene oxide-modified organic Gaomiaozi bentonite for Yb(III) adsorption from aqueous solutions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, **274**: 125176.
- [54] LI S C, WANG X L, HUANG Z Y, et al. Sorption and desorption of uranium(VI) on GMZ bentonite: effect of pH, ionic strength, foreign ions and humic substances[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016, **308**(3): 877-886.
- [55] DONG Y H, LIU Z J, LI Y Y. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and humic substances on Th(IV) sorption to GMZ bentonite studied by batch experiments[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2011, **289**(1): 257-265.
- [56] BRADBURY M H, BAEYENS B. Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, **66**(13): 2325-2334.
- [57] COVELO E F, VEGA F A, ANDRADE M L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **140**(1/2): 308-315.
- [58] GOMES P C, FONTES M P F, DA SILVA A G, et al. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2001, **65**(4): 1115-1121.
- [59] LIU C, XU Q W, XU Y W, et al. Characterization of adsorption behaviors of U(VI) on bentonite colloids: batch experiments, kinetic evaluation and thermodynamic analysis[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2022, **331**(1): 597-607.
- [60] 杜作勇, 王彦惠, 李东瑞, 等. 膨润土对 U(VI)的吸附机理研究[J]. 核技术, 2019, **42**(2): 22-29. (DU Zuoyong, WANG Yanhui, LI Dongrui, et al. Adsorption mechanism of U(VI) by bentonite[J]. Nuclear Techniques, 2019, **42**(2): 22-29. (in Chinese))