

尕斯库勒湖区不同水体中铀 化学形态的模拟研究

李雷明^{1,2}, 许建新¹, 安朝^{1,2}, 吕亚平¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:运用 Visual MINTEQ 地球化学程序模拟研究了尕斯库勒湖区地下水、泉水及河水中铀的化学形态, 并模拟在不同 pH、温度、 CO_3^{2-} 浓度、铀的浓度等条件下, 其化学形态变化的规律。结果表明, 在不同水体中, 铀主要以碳酸铀酰及碳酸铀酰钙络合物形式存在。pH 对铀化学形态的种类及铀化学形态的含量均影响较大, 温度、 CO_3^{2-} 、铀浓度和 Ca^{2+} 浓度变化对铀化学形态的种类影响较小, 但对铀化学形态的含量影响较大。

关键词:铀; 化学形态; Visual MINTEQ; 尕斯库勒湖

中图分类号: TL271

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2013)02-0018-08

引言

铀在水中的化学形态是铀水文地球化学研究的重要内容之一, 因为它与许多水文地球化学问题有关, 例如铀含量的测定、水质评价和环境保护、找矿和解释水异常等^[1-3]。查明铀的化学形态是决定铀水迁移和沉淀的基本因素之一, 因为不同化学形态的铀的迁移性能和条件是不同的。铀酰、硫酸铀酰一般在酸性介质中易于迁移, 而碳酸铀酰是在碱性介质中易于迁移, 前者在水中不稳定, 易被还原沉淀, 而后者在水中较稳定, 不易被还原沉淀^[4-12], 因此确定水体铀的化学形态对研究铀的地球化学行为具有重要意义。

目前, 铀化学形态的研究方法主要有直接分析法和模拟计算^[13-14]。直接分析法是通过仪器直接测定水样中铀不同种类的化学形态及其含量, 但是环境介质中铀的浓度一般很低, 很难达到仪器的检测限, 而样品的预处理一般会

引起铀化学形态的变化, 无法确定样品中铀原始的化学形态。如果水样中存在多种数量相当的铀化学形态时, 特别是铀的不同化学形态间差异不明显或者分析仪器的选择性不佳时, 就很难识别出具体的化学形态, 从而也就无法确定其含量。模拟计算是根据溶液体系的基本化学特征, 应用热力学和动力学原理来确定不同物种的形成与否及其含量^[15]。对比较复杂的溶液体系, 模拟计算的结果可能会存在一定的误差, 但对于常见的溶液体系而言, 其计算结果是可靠的, 而且随着对复杂溶液体系研究的不断深入, 这种计算方法也在不断地完善。目前, 这种计算方法已被编写成模拟软件, 常用的模拟软件主要有 Pitzer 模型、Visual MINTEQ、MINEQL、PHREEQE 和 EQ3/6 等^[16]。本文运用可视化程度较高、数据库中铀的物种及其热力学数据较全和最新的 Visual MINTEQ 程序模拟计算了柴达木盆地尕斯库勒盐湖区地下水、泉水及河水中铀的化学形态, 并模拟分析了不同 pH、温度、 CO_3^{2-} 和 Ca^{2+} 浓度等条件下水体中

收稿日期: 2013-01-22; 修回日期: 2013-04-06

基金项目: 中科院西部之光人才培养计划项目; 中科院知识创新工程重要方向项目 (KJ CX2-YW-N50)

作者简介: 李雷明 (1987-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为铀的地球化学。

通信作者: 许建新。E-mail: xujx91@yahoo.com。

铀的化学形态的变化规律。

1 程序简介及水样分析

Visual MINTEQ 是美国国家环保局编写的地球化学模拟软件,可以计算和模拟平衡状态下溶液中溶解物质的化学形态、固体的溶解饱和和状态以及金属的吸附、沉淀与溶解平衡等过程。该软件的数据库包含了大量可靠的和最新的热力学数据,是目前应用比较广泛的地球化学模拟软件之一^[17]。

本文模拟计算的水体为柴达木盆地尕斯库勒盐湖区地下水、泉水及河水。由于 Visual

MINTEQ 模拟软件对离子强度小于 4 的水样模拟结果较为准确,当水样的离子强度大于 4 时,模拟结果误差较大,而盐湖卤水的离子强度均大于 4,所以本文分别选取了离子强度较低的 3 类水体的 2~3 个水样进行分析。其中 GD10-3 和 GD10-4 为地下水样,GQ10-1、GQ10-4 和 GQ10-6 为泉水样,YSP10-1、YSP10-2 和 YSP10-3 为河水样,选取水样的离子强度均小于 0.8。野外采样期间,对尕斯库勒湖区各种水体的温度、pH 值、氧化还原电位进行了现场测定,水体的铀含量使用 VG Axiom SC 型高分辨率电感耦合等离子体质谱仪(HR-ICP-MS)测定,3 类水样的理化性质及铀含量如表 1 所示。

表 1 水样理化参数及铀含量

Table 1 Physic-chemical parameters and U content of water samples

样品分类	编号	温度/℃	pH	Eh/mV	U/10 ⁻⁹
地下水	GD10-3	12.2	8.03	172.4	12.40
	GD10-4	14.4	7.98	199.8	15.60
泉水	GQ10-1	14.6	8.86	137.3	29.16
	GQ10-4	7.4	8.06	213.3	18.49
	GQ10-6	9.6	9.06	225.7	124.89
河水	YSP10-1	12.2	8.35	170.4	14.26
	YSP10-2	7.8	8.52	164.3	12.62
	YSP10-3	7.4	8.75	157.7	15.21

室内对水样进行了 Na⁺、K⁺、Cl⁻、Mg²⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻、HCO₃⁻及 CO₃²⁻的测定,根据不同离子的特征采用不同的分析方法。Cl⁻采用汞量法测定;HCO₃⁻、CO₃²⁻采用碱度法测定;Ca²⁺、Mg²⁺采用 DETA 法测定;K⁺采用四苯硼化钠法

测定;SO₄²⁻采用硫酸钡法测定;Na⁺通过阴阳离子平衡差减法计算求得;PO₄³⁻采用比色法;F⁻采用离子选择电极法;NO₃⁻采用分光光度法。不同水体的水化学分析结果见表 2。

表 2 不同水体的水化学成分

Table 2 Chemical compositions of the different water

成分/水样	GD10-3	GD10-4	GQ10-1	GQ10-4	GQ10-6	YSP10-1	YSP10-2	YSP10-3
Na ⁺	29.58	12 849.89	204.51	163.62	1 443.24	11 078.90	108.74	95.77
K ⁺	0.34	250.50	21.28	4.97	36.98	506.80	6.07	3.86
Mg ²⁺	8.91	1 614.00	112.80	67.38	566.30	2 557.00	43.30	38.22
Ca ²⁺	27.69	1 644.00	118.60	123.70	72.10	128.30	73.01	78.24
Cl ⁻	34.18	24 901.21	321.15	290.15	2 411.29	21 105.41	155.01	164.55
HCO ₃ ⁻	102.34	72.38	226.74	199.04	493.06	391.28	278.20	247.10
CO ₃ ²⁻	<0.05	<0.05	8.34	<0.05	30.59	46.72	<0.05	<0.05
SO ₄ ²⁻	36.95	3 679.00	556.60	361.00	1 768.00	5 206.00	151.80	126.00
PO ₄ ³⁻	<0.1	<0.1	0.07	0.15	0.04	0.08	0.09	0.91
F ⁻	<0.2	<0.2	2.88	0.91	1.82	0.95	1.18	1.00
NO ₃ ⁻	<0.2	<0.2	3.60	16.50	2.10	5.00	29.80	3.30

2 计算结果与讨论

2.1 不同水体中铀的化学形态

尕斯库勒盐湖区地下水、泉水和河水中铀的化学形态的种类基本相同,其区别主要表现为水样中铀的同一种化学形态的浓度不同,这是由不同水样中各离子浓度之间的差别所造成的。

在 Visual MINTEQ 模拟软件中,首先设定模拟水样的默认参数,然后设定水样的 pH 值和温度值,离子强度选择软件计算,最后输入测定的水样常量元素及铀含量,对水样的铀化学形态进行模拟计算。各水体中铀的化学形态的模拟计算结果分别以 GD10-3、GQ10-1 和 YSP10-2 为例列于表 3。将水体铀化学形态的模拟结果除以该水体铀的总量,得到铀主要化学形态的百分含量如表 4 所示。

表 3 不同水体中铀化学形态含量
Table 3 Chemical species of different water mol · L⁻¹

化学形态/水样	GD10-3	GQ10-1	YSP10-2
Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ (aq)	2.82E-08	8.16E-08	3.48E-08
CaUO ₂ (CO ₃) ₃ ²⁻	2.29E-08	3.95E-08	1.75E-08
UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	1.02E-09	1.90E-09	9.43E-10
UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	1.58E-10	8.78E-12	7.77E-12
UO ₂ CO ₃ (aq)	5.79E-12	1.54E-14	3.64E-14
(UO ₂) ₃ (CO ₃) ₆ ⁶⁻	2.81E-24	2.91E-27	2.55E-27
UO ₂ (OH) ₂ (aq)	1.06E-12	9.27E-15	9.52E-15
UO ₂ (OH) ₃ ⁻	9.67E-13	6.33E-14	2.85E-14
UO ₂ OH ⁺	8.28E-14	1.19E-16	2.54E-16
UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	9.10E-17	5.32E-17	9.70E-18
(UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁻	2.56E-22	7.53E-28	1.96E-27
(UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻	2.42E-24	1.24E-29	5.83E-30
(UO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺	1.02E-24	1.75E-31	1.14E-31
(UO ₂) ₂ OH ₃ ⁺	6.91E-27	4.02E-33	3.07E-32
(UO ₂) ₃ (OH) ₄ ²⁺	4.87E-28	1.06E-35	4.65E-35
(UO ₂) ₄ (OH) ₇ ⁺	6.27E-30	6.20E-39	1.43E-38
UO ₂ ²⁺	1.73E-16	4.85E-20	2.03E-19
UO ₂ SO ₄ (aq)	3.35E-17	5.93E-20	8.36E-20
UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	8.58E-20	2.01E-21	7.16E-22
UO ₂ Cl ⁺	1.60E-19	2.94E-22	6.48E-22
UO ₂ Cl ₂ (aq)	6.33E-24	9.03E-26	9.84E-26
UO ₂ PO ₄ ⁻	4.38E-24	2.08E-17	7.86E-17
UO ₂ HPO ₄ (aq)	1.08E-25	6.66E-20	6.30E-19
UO ₂ H ₂ PO ₄ ⁺	1.47E-32	1.44E-27	3.05E-26
UO ₂ H ₃ PO ₄ ²⁺	7.87E-39	1.60E-34	5.61E-33
UO ₂ F ⁺	1.78E-27	4.65E-19	9.91E-19
UO ₂ F ₂ (aq)	6.98E-40	2.03E-19	2.07E-19
UO ₂ F ₃ ⁻	7.98E-54	5.14E-24	1.41E-21
UO ₂ F ₄ ²⁻	8.14E-69	3.139E-21	9.62E-25
UO ₂ NO ₃ ⁺	3.21E-32	3.42E-24	1.58E-22

表4 不同水体中铀的化学形态的百分含量

Table 4 Chemical species composition percent of U in different water

水样/形态	$\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$	$\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$
GD10-3	53.969 442	43.771 711	1.940 951	0.302 817	0.011 056
GD10-4	88.225 366	11.451 365	0.307 940	0.014 297	0.000 0531
平均	71.097 404	27.611 538	1.124 446	0.158 557	0.005 555
GQ10-1	66.338 200	32.111 160	1.543 439	0.007 130	0.000 013
GQ10-4	71.987 775	26.666 655	1.311 833	0.032 973	0.000 593
GQ10-6	48.669 551	26.947 753	24.372 645	0.009 997	0.000 006
平均	62.331 842	28.575 189	9.075 972	0.016 700	0.000 204
YSP10-1	28.339 440	49.530 548	22.069 813	0.059 902	0.000 177
YSP10-2	65.397 771	32.817 183	1.770 310	0.014 595	0.000 068
YSP10-3	67.946 156	30.585 772	1.459 635	0.008 325	0.000 027
平均	60.958 159	30.580 798	8.433 253	0.027 607	0.000 091

由表3及表4可知,各水体中铀的主要化学形态均为碳酸铀酰钙及碳酸铀酰,即 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 、 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 。这几种化学形态的铀占水体中铀总量的99.99%以上。其中 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 和 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 是各水体中最主要的铀的化学形态,平均百分含量分别为60.958%~71.097%和27.612%~30.581%,而且一般以 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 占绝对优势。其次为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$,平均百分含量分别为1.124%~9.076%和0.017%~0.159%。 $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 的含量最低,其平均百分含量为0.000 091%~0.005 555%。水体中铀化学形态的这种分布态势与铀的不同化学形态的稳定性密切相关,化学形态的稳定性越好,越容易形成水体中的优势物种。上述碳酸铀酰钙及碳酸铀酰络合物的稳定常数由高到低依次为 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ (29.8)^[18-22]、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (21.4)、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (17.0)、 $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (10.1)^[1]。因此,在水体的水化学特征和地球化学环境相似的情况下,各水体中铀化学形态的分布也比较相似。

对于样品GQ10-6和YSP10-1, $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 占绝对优势,其次为 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 的含量也明显高于其它水样。根据这两个水样的水化学组成特征,其中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的浓度明显高于其

它水样,因此这两个水样所代表的水体中更容易形成 $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ 或者有可能形成 CaCO_3 的沉淀物,从而抑制了 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 向 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 以及 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 向 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 的转化。根据模拟结果所给出的饱和指数,这两个水样中的方解石和白云石均已达到过饱和状态,GQ10-6水样中方解石和白云石的饱和指数分别为1.743和4.218,YSP10-1水样中方解石和白云石的饱和指数分别为0.802和2.668,水体中可能会产生少量的沉淀,推测 $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ 和 CaCO_3 沉淀物的形成对上述转化有抑制作用。

2.2 不同条件下铀的化学形态的模拟分析

水介质条件对水体中铀化学形态的形成和分布具有明显的控制作用。根据盐湖区水体环境的变化和铀本身的水化学特征,水体的pH和温度以及水体中 CO_3^{2-} 、 Ca^{2+} 和铀浓度的变化相对比较明显。因此,本文分别模拟分析了这些参数发生改变时水体中铀化学形态的变化情况。模拟结果表明,在上述参数变化过程中,地下水、泉水以及河水中铀的化学形态的分布基本相似,所以本文仅以河水样YSP10-1为例进行分析。由于模拟结果数据量很大,故本文采用图的形式对变化规律进行讨论。

1) pH对铀的化学形态的影响 水体的pH值不仅随水体环境的变化而发生改变,同时水

体本身的演化过程也可引起 pH 值的变化,例如同一水体在蒸发浓缩过程中随着矿化度的增大,pH 值具有逐渐减小的变化趋势^[23]。在保持其它参数不变的情况下,打开 Visual MINT-EQ 多问题扫描的选项,然后选定 pH 值变化范围及变化步长,变化范围为 3~10,步长为 1。水体 pH 值的变化对铀化学形态影响较大,pH 在 3~10 范围变化时,河水样 YSP10-1 中铀的化学形态变化情况如图 1 所示,黑色区域为河水 YSP10-1 的 pH 值。

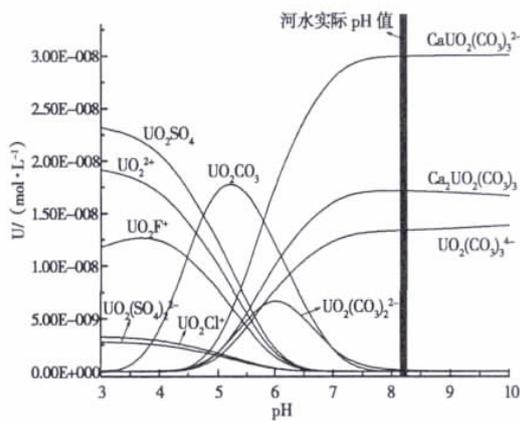


图 1 河水中 pH 对铀化学形态的影响

Fig. 1 Effect of pH on the chemical species of U in the river

显然,在 pH < 5 时, UO_2^{2+} 、 UO_2SO_4 和 UO_2F^+ 等为铀主要的化学形态,其次为 UO_2Cl^+ 和 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 。随着 pH 值的增大, UO_2^{2+} 、 UO_2SO_4 和 UO_2F^+ 浓度逐渐减小,并在 pH = 6.5 时趋于 0。在 pH = 4~6,水体中已经形成碳酸铀酰络合物,但以 UO_2CO_3 为主。在 pH > 6 时, $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 占绝对优势,同时存在 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$,但是含量相对较低。当 pH > 7 时, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 、 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 将稳定存在于水体中,而其它铀的络合物的含量趋于 0。

pH 发生改变时的模拟结果与实际情况基本吻合。因为在酸性水体中基本不含 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- ,铀主要以 UO_2^{2+} 离子存在,若水体中含

有 SO_4^{2-} 、 F^- 和 Cl^- 等,部分的 UO_2^{2+} 会与其络合,但这些络合物的稳定性较差,容易解离。随着 pH 的增高,且当 CO_3^{2-} 浓度大于生成碳酸铀酰的临界浓度时,碳酸铀酰在水中处于稳定状态。

2) 温度对化学形态的影响 因为采集的尔斯库勒盐湖区的水体温度变化范围一般在 5~30 °C 范围内,所以模拟河水在 1~40 °C 范围变化时铀化学形态的变化,温度变化的步长为 5 °C。结果如图 2 所示,黑色区域为河水 YSP10-1 的温度值。

由图可知,温度在 1~40 °C 范围内,铀主要化学形态的种类没有变化,但是各种主要化学形态的含量发生了比较明显的变化。随着温度的升高, $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 的含量逐渐增大, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 含量逐渐减小, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 含量变化较小。由此可知,在本文选定的温度范围内,温度的升高能够促使 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 向 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 转化,即有利于水体中形成更稳定的铀的化学形态。

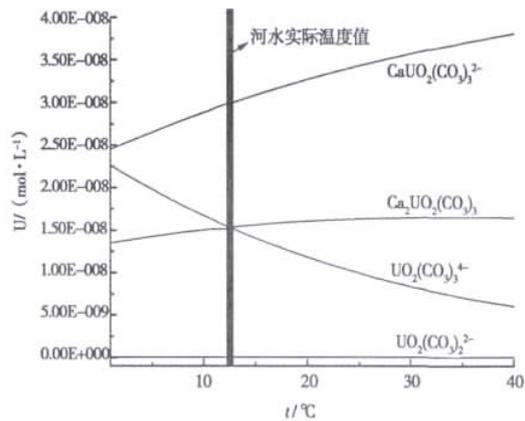


图 2 河水中温度 t 对铀化学形态的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the chemical species of U in the river

3) CO_3^{2-} 浓度对铀化学形态的影响 在保持 YSP10-1 输入参数不变的情况下,打开 Visual MINTEQ 多问题扫描的选项,然后选定 CO_3^{2-} 含量的变化范围及变化步长,变化范围为 0.01~0.019 mol/L,步长为 0.001 mol/L。当 CO_3^{2-} 浓度发生变化时,河水样 YSP10-1 的模

拟结果如图3所示。随着 CO_3^{2-} 浓度的增大, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 、 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 的含量明显增大, 在 CO_3^{2-} 浓度升高到 0.006 mol/L 时达到最大值。随着 CO_3^{2-} 浓度的继续升高, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 、 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 含量又逐渐降低。显然, CO_3^{2-} 浓度的增大能够促使铀的化学形态向更稳定的形式转化。但过量的 CO_3^{2-} 会夺取 Ca^{2+} 而生成 $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ 或者 CaCO_3 沉淀, 因为在碳酸铀酰钙络合物中 Ca^{2+} 与 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 以离子键结合, 容易解离, 过量的 CO_3^{2-} 会夺取碳酸铀酰钙中的 Ca^{2+} , 从而抑制了 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 、 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 的生成。

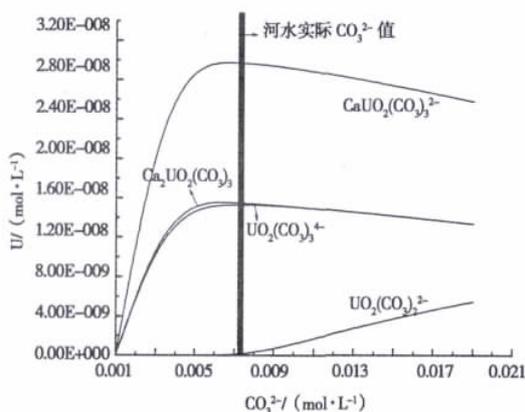


图3 河水中 CO_3^{2-} 浓度对铀化学形态的影响

Fig. 3 Effect of CO_3^{2-} concentration on the chemical species of U in the river

4) Ca^{2+} 对铀的化学形态的影响 Ca^{2+} 浓度在 $0.001 \sim 0.019 \text{ mol/L}$ 范围内变化时, 河水样的模拟结果如图4所示。在保持其它参数不变的情况下, 打开 Visual MINTEQ 多问题扫描的选项, 然后选定 Ca^{2+} 含量的变化范围及变化步长, 变化范围为 $0.01 \sim 0.019 \text{ mol/L}$, 步长为 0.001 mol/L 。随着 Ca^{2+} 浓度的增大, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 的含量一直呈升高趋势, 而 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 的含量则呈降低

趋势, 但 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 的变化极其微小。 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 在 Ca^{2+} 浓度为 0.004 mol/L 时含量最高, 随着 Ca^{2+} 浓度的继续升高, 其含量又逐渐降低。因此, Ca^{2+} 浓度的增大能够促使 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 和 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 向 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 转化。在本文所涉及的水体中, 与 CO_3^{2-} 对铀的化学形态的影响机理不同, Ca^{2+} 只是促使铀的化学形态向更稳定的形式转化, 并不通过形成 $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ 或者 CaCO_3 沉淀物而影响铀的化学形态的改变。因为在碳酸铀酰络合物中, UO_2^{2+} 与 CO_3^{2-} 以配位键结合^[1], Ca^{2+} 与 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 以离子键结合, 而配位键比离子键的稳定性强, 所以 Ca^{2+} 很难夺取碳酸铀酰中的碳酸根离子。

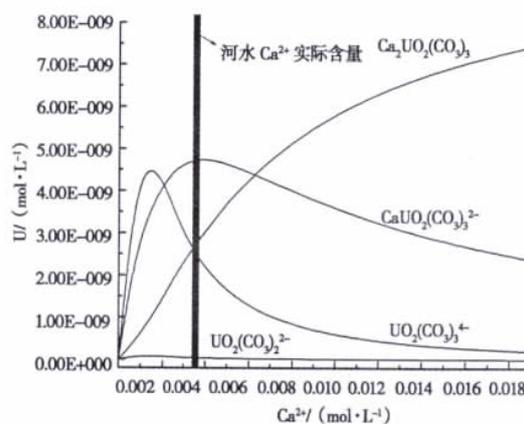


图4 河水中 Ca^{2+} 浓度对铀化学形态的影响

Fig. 4 Effect of Ca^{2+} concentration on the chemical species of U in the river

5) U 浓度对化学形态的影响 在保持其它参数不变的情况下, 打开 Visual MINTEQ 多问题扫描的选项, 然后选定 UO_2^{2+} 含量的变化范围及变化步长, 变化范围为 $1 \times 10^{-8} \sim 1.9 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 步长为 $2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。铀的主要化学形态随 U 浓度的分布情况如表5所示, U 浓度对铀的主要化学形态的种类并无影响, 随着 U 浓度的增大, 铀的主要化学形态的含量都呈增大的趋势。

表 5 铀浓度对铀主要化学形态的影响

Table 5 Effect of uranium concentration on the dominant chemical species

mol · L⁻¹

铀浓度/化学形态	CaUO ₂ (CO ₃) ₃ ²⁻	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ (aq)	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻
1 × 10 ⁻⁸	2.55E-09	4.89E-09	4.11E-11	2.52E-09
3 × 10 ⁻⁸	7.65E-09	1.47E-08	1.23E-10	7.55E-09
5 × 10 ⁻⁸	1.28E-08	2.44E-08	2.06E-10	1.26E-08
7 × 10 ⁻⁸	1.79E-08	3.42E-08	2.88E-10	1.76E-08
9 × 10 ⁻⁸	2.30E-08	4.40E-08	3.70E-10	2.26E-08
1.1 × 10 ⁻⁷	2.81E-08	5.38E-08	4.53E-10	2.77E-08
1.3 × 10 ⁻⁷	3.32E-08	6.36E-08	5.35E-10	3.27E-08
1.5 × 10 ⁻⁷	3.83E-08	7.33E-08	6.17E-10	3.77E-08
1.7 × 10 ⁻⁷	4.34E-08	8.31E-08	7.00E-10	4.28E-08
1.9 × 10 ⁻⁷	4.85E-08	9.29E-08	7.82E-10	4.78E-08

3 结 论

1) 尕斯库勒地下水、泉水及河水的铀主要以 Ca₂UO₂(CO₃)₃(aq)、CaUO₂(CO₃)₃²⁻、UO₂(CO₃)₃⁴⁻、UO₂(CO₃)₂²⁻、UO₂CO₃(aq) 的形式存在, 这几种化学形态的铀占水体中铀的物种总量的 99.99% 以上。在不同的水体中, 这几种化学形态的铀的含量随水体水化学组成特征的不同而具有比较明显的差别。

2) pH 对不同水体中铀的化学形态的影响较大。在酸性水体中铀主要以 UO₂²⁺ 离子存在, 若水体中含有 SO₄²⁻、F⁻ 和 Cl⁻ 等, 部分的 UO₂²⁺ 会与这些离子络合, 但形成的络合离子的含量很低。pH > 5 时, 水体中的铀主要与 CO₃²⁻ 结合形成不同的碳酸铀酰络合物, 而且随着 pH 值的不断增大, 稳定性较强的 Ca₂UO₂(CO₃)₃(aq) 和 CaUO₂(CO₃)₃²⁻ 将在水体中占绝对优势。

3) 在温度 1 ~ 40 °C 的范围内, 温度的升高将促使 UO₂(CO₃)₃⁴⁻ 向 CaUO₂(CO₃)₃²⁻ 和 Ca₂UO₂(CO₃)₃(aq) 转化, 即温度变化主要影响铀的不同化学形态的相对含量。

4) 随着 CO₃²⁻ 浓度的升高, UO₂CO₃(aq) 将转化为 UO₂(CO₃)₂²⁻ 或 UO₂(CO₃)₃⁴⁻, 而 UO₂(CO₃)₃⁴⁻ 含量的增大又有利于形成 CaUO₂(CO₃)₃²⁻ 和 Ca₂UO₂(CO₃)₃(aq)。但是过量的 CO₃²⁻ 会夺取 Ca₂UO₂(CO₃)₃(aq) 和 CaUO₂(CO₃)₃²⁻ 中的 Ca²⁺, 形成 CaCO₃(aq) 或者 CaCO₃ 沉淀, 从而会

抑制 Ca₂UO₂(CO₃)₃(aq)、CaUO₂(CO₃)₃²⁻ 的生成。

5) Ca²⁺ 含量的增加将促使 UO₂(CO₃)₃⁴⁻ 向 CaUO₂(CO₃)₃²⁻ 甚至 Ca₂UO₂(CO₃)₃(aq) 的转化, 其浓度的变化并不会引起 CaCO₃(aq) 或者 CaCO₃ 沉淀的形成而影响铀的主要化学形态的分布。

6) U 浓度的增大仅影响铀的各种化学形态的含量大小。

参考文献:

- [1] 史维俊. 铀水文地球化学原理[M]. 北京: 原子能出版社, 1987: 8-12.
- [2] 张祖还, 赵懿英, 章邦桐, 等. 铀地球化学[M]. 北京: 原子能出版社, 1984: 279-328.
- [3] 王剑锋. 铀地球化学教程[M]. 第 2 版. 北京: 原子能出版社, 1997: 157-172.
- [4] 钱天伟, 沈珍瑶, 武贵宾. 浅议影响核素迁移的几种地下水化学反应[J]. 辐射防护通讯, 2000, 20(6): 1-16.
- [5] 叶玉星. 钍、铀和钷在盐环境中的迁移行为研究[J]. 核化学与放射化学, 1996, 18(1): 6-12.
- [6] 张东, 李宽良, 康厚军, 等. 铀在特定场址地下水存在和迁移形态研究及其沉积热力学分析[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(1): 43-47.
- [7] 李月芳. 青藏高原天然水体中铀含量的区域分布特征[J]. 地球化学, 2003, 32(5): 445-452.
- [8] Bernhard G. Speciation of uranium in environmental relevant compartments [J]. Landbauforschung Vllkenrode, 2005, 3(55): 139-148.
- [9] Noubactep C, Schöner A, Meinrath G. Mechanism of uranium removal from the aqueous solution by elemental [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 132(2-3): 202-212.

- [10] Brent A M ,David J D ,Nittrouer C A. Uranium geochemistry on the Amazon shelf: Evidence for uranium release from bottom sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51 (10): 2779 - 2786.
- [11] 辛存田,李冰,姜凌,等. 超铀元素化学形态研究现状 [J]. *辐射防护通讯* 2000, 20(6): 17 - 32.
- [12] 魏亚妮,李培月,钱会,等. 水文地球化学模拟研究与应用 [J]. *水资源与水工程学报* 2010, 21(1): 58 - 61.
- [13] 史维浚,周文斌,金立敏. 地球化学模式程序的应用实例 [J]. *铀矿地质*, 1995, 11(1): 32 - 36.
- [14] 张东,李宽良,康厚军,等. 铀在特定场址地下水中存在和迁移形态研究及其沉积热力学分析 [J]. *核化学与放射化学* 2004, 26(1): 43 - 47.
- [15] 郭永海,刘淑芬,苏锐,等. 高放射废物处置库预选地下水文地球化学模拟 [J]. *地质勘探* 2003, 39(6): 63 - 66.
- [16] 文冬光,沈照理,钟佐燊. 地球化学模拟及其在水文地质中的应用 [J]. *地质科技情报*, 1995, 14(1): 99 - 104 .
- [17] Jerry D. Manual of MINTEQA2 [P]. EPA, 1991.
- [18] Bernhard G ,Geipel G ,Reich T *et al.* Uranyl(VI) carbonate complex formation: Validation of the $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq.) species [J]. *Radiochim. Acta* 2001, 89(8): 511 - 518.
- [19] Kalmykov S N ,R. Choppin G R. Mixed $\text{Ca}^{2+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ complex formation at different ionic strengths [J]. *Radiochim Acta* 2000, 88(9 - 11): 603 - 606.
- [20] Elzinga E J ,Tait C D ,Reeder R J *et al.* Spectroscopic investigation of U(VI) sorption at the calcite - water interface [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(11): 2437 - 2448.
- [21] Bernhard G ,Geipel G ,Brendler V *et al.* Uranium speciation in waters of different uranium mining areas [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 271 - 273(12): 201 - 205 .
- [22] 辜家芳,陆春海,陈文凯,等. 水溶液中碳酸铀酰化合物的电子结构 [J]. *物理化学学报* 2012, 28(4): 792 - 798.
- [23] 王丽娜,许建新,闵秀云,等. 尕斯库勒盐湖卤水模拟自然蒸发试验研究 [J]. *盐湖研究* 2011, 19(3): 26 - 30.

Simulated Calculation on Chemical Species of Uranium in the Different Water of Gas Hure Lake

LI Lei-ming^{1,2}, XU Jian-xin¹, AN Zhao^{1,2}, LV Ya-ping¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The uranium's chemical species in the different water of Gaskure lake was studied using the Visual MINTEQ geochemical code. The factors such as pH, temperature, concentration of CO_3^{2-} , and uranium are studied to show the effect on chemical species. The result shows that uranyl carbonate and uranyl carbonate calcium play an important role in the different water samples. pH effects a lot on the uranium chemical species and content of uranium chemical species. The temperature, concentration change of CO_3^{2-} , uranium and Ca^{2+} have small influence on the chemical species, but affect a lot on the content of chemical species of uranium.

Key words: Uranium; Chemical Species; Visual MLINTEQ; Gas Hure Lake