



地球化学模拟在高放废物地质处置中的应用与发展

蒋美玲^①, 陈涛^②, 康明亮^{①③}, 王祥云^①, 刘春立^{①*}

① 北京分子科学国家实验室; 放射化学与辐射化学重点学科实验室; 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

② 华北电力大学核科学与工程学院, 北京 102206

③ 中山大学中法核工程与技术学院, 珠海 519082

*通讯作者, E-mail: liucl@pku.edu.cn

收稿日期: 2013-12-01; 接受日期: 2014-02-23; 网络版发表日期: 2014-08-18

doi: 10.1360/N032013-00070

摘要 随着核能事业的发展, 高放废物的处理和处置问题日益突出. 其中, 研究高放废物在环境介质中的吸附、扩散和迁移行为是获取放射性核素对周围环境和人群健康影响的基础参数的最重要和最直接的途径. 近年来, 人们利用已有的实验数据及核素的基础热力学和动力学数据, 附以相应的数学模型, 建立了一些地球化学模拟软件, 用于分析核素在地质介质中可能发生的连续性和长期性变化. 目前, 国内外常用的地球化学模拟软件有十多种. 本文从热力学平衡计算原理、种态分布计算方法和表面配位模型假设等几个方面对地球化学模拟软件进行了简要介绍, 对近年来地球化学模拟软件在核素种态分布计算和表面配位模型模拟两方面的应用进行了举例分析, 并以 Ca-U-CO_3 配合物为例, 说明完备的热力学数据对地球化学模拟软件发展的重要性, 以期促进我国地球化学模型的应用和发展.

关键词

地球化学模型
种态分布
表面配位模型
热力学数据

1 引言

核能的发展产生了大量的放射性废物, 按照目前我国放射性废物管理的有关规定, 依据其放射性水平, 可分为低、中和高放废物. 能否安全、有效地处理和处置这些放射性废物是关系我国环境安全和人体健康的大事. 其中低、中水平放射性废物的近地表处置技术已经发展成熟, 世界各国已经建造了不同类型的放射性废物近地表处置场. 由于高放废物中含有毒性大、半衰期长的放射性核素, 因此, 对它的安全处置一直是世界性难题. 经过 50 多年的研究, 目前普遍接受的对高放废物的处置方法是基于多重屏障系统的深地质处置, 即将高放废物埋置在地下 500~1000 m 深的地质体中, 在人工屏障和天然屏障

的共同保护下, 使之长期与人类的生存环境隔离.

在高放废物的长期储存过程中, 高放废物处置库有可能因各种地质和气候变迁而受到破坏. 此时, 放射性废物中包括的放射性核素有可能会经过各种途径进入到生物圈, 对环境安全与人体健康构成威胁. 为评价这种危险性, 人们开展了大量的实验室和现场研究工作, 以获取关键放射性核素在相应环境介质中的吸附、扩散和迁移参数, 该类工作一般称作核素迁移研究. 目前, 核素迁移研究工作主要有两类: 实验研究和模拟研究. 实验研究可直接获取对应研究条件下的数据, 为核设施选址、退役的安全评价提供基础参数. 由于有些放射性核素是氧化还原敏感的, 且配位能力较强, 可以多种种态存在, 不同种态的吸附、扩散和迁移行为可能不同. 鉴于实验研究只

能获得核素的表观行为参数,难以很好地解释核素吸附扩散行为与环境变化的关系以及长期变化的趋势.这需要在实验研究的基础上进行核素迁移的模型研究,即根据放射性核素的基础热力学数据及其在地下水介质中的运移机理及过程,建立相应的模型来预测其远期行为,通过模型计算为实验研究提供补充,从而更直观地理解其中发生的地球化学过程,并对放射性核素的长期行为进行预测.

目前,地球化学模型主要有以下 3 类: (1) 研究放射性核素在地质介质孔隙和裂隙水中的扩散及随地下水弥散的溶质运移模型; (2) 研究放射性核素在水环境中化学种态分布的地球化学反应模型,相关的软件为地球化学模拟软件^[1]; (3) 放射性核素的运移行为与其化学种态密切相关,将两者结合起来一并考虑,所得到的模型为反应-运移耦合模型.鉴于篇幅所限,本文主要对地球化学模拟软件在热力学平衡计算方面(种态分布计算和表面配位模型模拟)的应用和发展进行介绍.

早期的地球化学模拟软件主要用于模拟一些常规污染物在环境中的行为,随着高放废物地质处置基础研究工作的深入开展,人们逐渐将有关放射性核素在候选处置库环境中的热力学数据加入到已有的数据库中或开发新的更适合高放废物处置研究中使用的软件,地球化学模拟软件逐渐应用到高放废物处置的研究中.由于不同区域条件下场址相关的一些基本数据有一定差异,根据某一特定区域地下水特性编写的地球化学模拟软件在另一区域的适应性常受到挑战.因此,国内外相继开发了多款地球化学模拟软件,如 EQ3/6^[2]、PHREEQC^[3]、MINTEQA2^[4]、GWB^[5]、CHESS 和 WATEQ4F^[6]等.王祥云等^[1]和冯孝贵等^[7]对各个地球化学模拟软件的原理、结构、功能、特点以及计算结果进行了系统比较,因此,本文不再对此部分进行论述.根据我国核设施退役和高放废物地质处置工作的需求,北京大学核环境化学课题组耗时 7 年开发了 CHEMSPEC^[8,9]软件,其计算范围包含溶液反应、沉淀-溶解反应及氧化还原反应等.陈涛等^[10,11]利用该软件计算了特定场点地下水中核素的溶解度,计算结果与实验结果基本吻合.目前,该软件已被四川大学、中国工程物理研究院等单位用于特定体系中核素种态分布的研究.鉴于目前使用该软件的人员数量在逐渐增加,为避免大家在使用类似软件时出现概念性的失误,本文首先简单介绍了

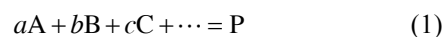
地球化学模拟软件在热力学平衡计算方面的原理,然后对近年来地球化学模拟软件在核素种态分布计算和表面配位模型模拟两方面的应用进行了综述,最后介绍了热力学数据库的补充和发展,并以 Ca-U-CO₃ 配合物为例说明数据库的重要性,以期促进我国地球化学模拟软件的应用和发展.

2 热力学平衡计算的原理

热力学平衡计算是根据物质的分析浓度和已有的热力学数据计算体系达到热力学平衡时溶液中存在的物种及其浓度.按照所采用的计算方法,可分为两大类:质量平衡方程算法和 Gibbs 能最小化算法.其中,采用质量平衡算法的软件相对较多,本文以此为例,介绍地球化学模拟软件的基本原理^[8].

在组成不同的溶液中,包含各种阴、阳离子和化合物,将它们统称为物种.其中一部分物种的活度可以用其余物种的活度计算得到.将可以表示整个溶液体系的最少物种称为组分(components),其余可以用组分表示的称为物种(species).

对于一个给定的化学反应:



热力学平衡常数可表示为:

$$K = \frac{\{P\}}{\{A\}^a \{B\}^b \{C\}^c \dots} = \frac{[P]}{[A]^a [B]^b [C]^c \dots} \times \frac{\gamma_P}{\gamma_A^a \gamma_B^b \gamma_C^c \dots} \quad (2)$$

式中, { } 表示活度, [] 表示浓度, γ 为相应物种的活度系数, a 、 b 和 c 为化学计量系数.在软件的数据库中,列出了各个物种在标准状态(25℃, 0.1 MPa)下的 $\log K$,对于其他温度下的 $\log K$ 值可以根据所给参数按下式分别求出:

$$\log K(T) = A + BT + \frac{C}{T} + D \log T + \frac{E}{T^2} \quad (3)$$

$$\log K(T) = \log K(T_0) - \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \frac{\Delta H}{R \ln(10)} \quad (4)$$

式中, A 、 B 、 C 、 D 和 E 为对应化合物的常数, ΔH 为反应的焓变.

在不同的离子强度范围内,离子活度可分别用 Debye-Hückel 公式^[12]、Davies 公式^[12]、B-dot 公式^[12]、SIT 理论^[13]和 Pitzer 公式^[14]等进行计算.

若体系中 n 个组分的分析浓度已知,根据质量平衡方程可以列出由 n 个方程所组成的方程组,通过联

立计算得到全部物种的平衡浓度. 然后, 重新计算离子强度和活度系数, 进行下一轮的质量平衡方程组求解, 如此迭代进行, 直至离子强度自洽, 即前后两轮计算出的离子强度差值满足设定的精度.

3 种态分布计算与分析

有些放射性核素是氧化还原敏感的, 它们可以多种价态存在, 不同价态的核素可与不同的配位离子配合形成不同的种态. 对于锕系元素一类的阳离子, 低价态时溶解度通常较小, 不易随地下水迁移, 而高价态元素的溶解度通常较大, 随地下水的迁移能力较强. 同时, 地下处置库的围岩介质表面一般带负电, 在静电引力的作用下, 固体表面对溶液中阳离子的吸附能力一般大于阴离子. 换言之, 某一核素在地下处置库中的迁移行为与其在处置库条件下的存在种态密不可分. 核素在地下水中的存在种态除与本身的价态和浓度等因素相关外, 还受到地下水的温度、pH、溶液组成等的影响. 现有的实验手段尚难以对所有种态进行直接观测, 而利用地球化学模拟软件计算关心核素的种态分布是目前常用的确定核素存在种态的方法之一. 目前, 种态分布计算的应用主要有 3 种情况: (1) 种态分布计算, 即直接通过计算结果对核素的相关行为进行分析; (2) 种态分布计算与光谱分析相印证; (3) 利用种态分布计算结果对吸附实验进行解释. 图 1 为利用 PHREEQC 软件(计算中使用由 OECD/NEA 最新发布的铀热力学数据修改的 llnl 数据库^[3])计算的铀酰离子在北山 3 号井 440 m 深地下水中的种态分布, 其可以清楚地给出研究条件下铀的存在种态及分布情况^[15].

3.1 种态分布计算

20 世纪 90 年代, 各国开始逐渐使用地球化学模拟软件计算核素在不同条件下的种态分布和迁移行为. 1995 年, Clark 等^[16]对锕系元素的碳酸根配合物及其在环境中的作用进行综述, 重点介绍了相关配合物的结构和热力学常数, 并模拟计算了不同锕系元素(U、Np、Am 等)碳酸根配合物在水溶液中的种态分布, 结果表明, 碳酸根的浓度对种态分布的影响较大. 1996 年 Andersson 等^[17]利用 PHREEQC 软件计算了 U 和 Np 在瑞典某地下水中的种态分布及溶解度, 考察了 pH、Eh、碳酸根离子的浓度等因素对种态分

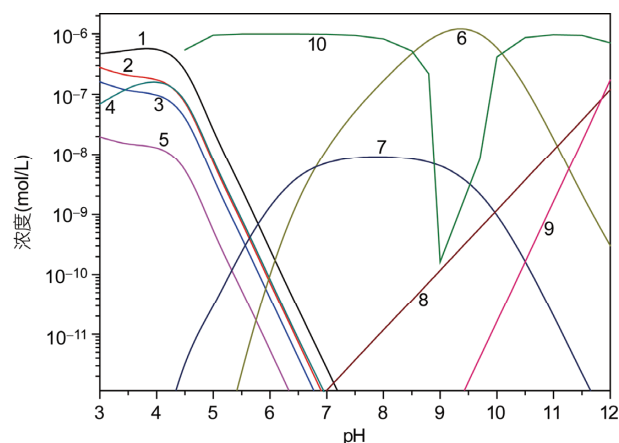


图 1 北山地下水中铀的种态分布随 pH 的变化^[15]. 1, UO_2F^+ ; 2, UO_2SO_4 ; 3, UO_2^{2+} ; 4, UO_2F_2 ; 5, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$; 6, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$; 7, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$; 8, $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$; 9, $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$; 10, $\text{UO}_2(\text{s})$; $[\text{U}_{\text{tot}}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$

布的影响. 结果表明, U 在所测水溶液中主要以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_n^{2(n-1)-}$ 的形式存在, 其溶解度由于 Eh 的控制一般低于 10^{-6} mol/L , 计算结果与实验结果吻合; 但是由于 Np 的热力学数据不够完整, 有关 Np 的计算结果与实验数据相差较大. 这段时期, 计算软件正处于初步应用与调试阶段, 之后, 随着核素相关热力学数据的校准和补充, 以及计算机技术的快速发展, 模拟软件得到了迅速发展. 2002 年, Amme^[18]用 PHREEQC 软件(数据库: llnl 结合最新的 U 和 Pu 热力学数据)计算了 U 和 Pu 在地下水中的种态分布, 考察了 UO_2 固体、 SO_4^{2-} 、 F^- 、 Ca^{2+} 等对种态分布的影响, 计算结果与实验结果基本一致, 模拟的准确性有所提高. Runde 等^[19]用实验测量和 GWB 地球化学模拟计算两种方法研究了 Pu 在美国尤卡山 J-13 地下水中的存在种态、溶解度及可能的沉淀类型, 实验结果用 X 射线衍射(XRD)、X 射线吸收(XAS)和 X 射线吸收精细结构(EXAFS)等方法进行检测分析. 结果表明, 由于胶体的形成, Pu 的实际溶解度比计算结果大两个数量级, 由此他们建议, 在软件后期的更新过程中考虑各种环境介质对种态的影响. 在高放废物的长期储存过程中, 放射性核素可能会随地下水迁移进入生物圈, 从而被某些植物吸收和固定, 并通过食物链的传播最终影响到人体, 对于放射性核素在植物体^[20, 21]、动物^[22]和人体^[23, 24]内存在种态的计算是地球化学模拟软件发展的方向.

我国关于种态分布的计算工作开始得相对较晚,

2004~2005 年张东等^[25, 26]计算了 Sr、U 在特定场址地下水中的种态分布. 此时, 地球化学模拟软件在我国还未广泛使用, 他们采用了人工求解的方法. 在计算过程中, 为了求解的方便使用了很多近似, 并且得到的结果只是单一条件下的种态分布, 而不能像图 1 那样给出种态分布随某一变量的变化情况. 在随后的几年内, 不同研究者开始使用地球化学模拟软件 EQ3/6、GWB、CHEMSPEC、PHREEQC 等计算 Np、Pu、Am、Se、U 等元素在特定水溶液中的种态分布, 考察 pH、Eh、离子强度和溶液组成等对种态分布的影响, 利用地球化学模拟软件可以快速得到大量的信息^[10, 15, 27~30].

总之, 经过 20~30 年的摸索, 地球化学模拟软件在种态分布计算方面的发展已基本成熟, 得到了广泛的认可和应用. 在今后的科研过程中, 我们要进一步加大大地球化学模拟软件在我国的使用范围, 使其能够更好地为我国核设施退役及高放废物地质处置的基础研究服务.

3.2 种态分布计算与光谱分析相印证

由于在地球化学模拟软件的计算中采取了一些近似, 且计算准确度对热力学常数的依赖性极大, 地球化学模拟软件的准确性还有待考察. 光谱方法是直接利用物质的光学性质对其进行检测, 其结果更加可靠, 但现阶段的光谱技术只能对个别种态进行检测. 我们可以将种态分布计算和光谱分析相结合, 使两者互相印证, 从而得到完整且可信的信息. 目前, 使用的光谱方法主要有时间分辨激光荧光光谱 (TRLFS)、X 射线吸收光谱 (XAS) 和激光光声光谱 (LIPAS)^[31]等. 其中 TRLFS 的使用最广泛, 可以从荧光寿命 τ 和荧光波长 λ 两方面的信息对种态进行判断. Geipel 等^[32]用 EQ3/6 计算了铀在不同矿井水中的种态分布, 并用 TRLFS 对计算结果进行验证. 计算结果表明, 铀在 Schlemma 矿井水中主要以 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq) 的种态存在, 在 Helmsdorf 矿井水中主要以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 的种态存在. 铀相关配合物的标准荧光光谱数据如表 1^[32~35]所示, 通过将矿井水的 TRLFS 数据与标准数据进行对比发现, 计算结果与光谱结果一致. 此外, 还有部分研究者^[32, 36~38]利用不同种态之间荧光光谱的差异对 MINTEQA、EQ3/6、CHESS 和 PHREEQC 等的计算结果进行验证, 表明光谱结果与地球化学模拟软件的计算结果一致,

表 1 铀酰配合物的荧光光谱数据^[32~35]

种态	荧光波长(nm)	荧光寿命(ns)
$\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq)	465, 484, 504, 524	43 ± 12
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	无	—
UO_2SO_4 (aq)	477, 493, 514, 538	4300 ± 400
$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	477, 493, 514, 538	11000 ± 1000
UO_2^{2+}	472, 488, 510, 533	1600 ± 200
$\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	477, 495, 517, 541	14000 ± 1300
UO_2HPO_4 (aq)	477, 495, 517, 541	14000 ± 1300
UO_2OH^+	481, 497, 518, 541	32000 ± 2500

证明了软件计算结果的可靠性. 同时, XAS 等的结果也证明了计算结果的可信性^[39].

但总体来讲, 光谱相关的数据还比较少, 且各种核素均具有复杂的种态分布, 若要对所有种态进行测量仍比较困难. 因此, 应将种态分布计算与光谱分析技术相结合, 利用种态分布计算的结果对光谱分析的测量范围进行预测和指导; 同时, 又利用光谱的测量结果对种态分布计算结果的准确性进行验证, 逐步修正和完善相关的数据库.

3.3 种态分布计算解释吸附实验现象

大量的吸附实验表明, 同一吸附剂对放射性核素的吸附能力随体系的组成、离子强度和 pH 等的变化而变化, 这主要是因为不同条件下核素的存在种态不同, 而不同种态与吸附剂的作用强弱不同. 因此, 可以将吸附实验与种态分布计算相结合, 利用地球化学模拟软件计算不同吸附条件下核素的种态分布情况, 将种态分布与吸附数据进行比较, 进而了解吸附剂对不同种态的吸附能力, 从而深入理解吸附机理^[40~42]. Nair 等^[40]考察了碱土金属对 U(VI) 在石英上吸附行为的影响. 结果发现, 当没有碱土金属存在时, 石英对 U(VI) 的吸附量可达 90%; 当向溶液中加入一定量的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 等离子时, 吸附量分别降低到 50%、10% 和 30%. 用 PHREEQC 分别计算 U(VI) 在上述 4 种体系中的种态分布可以发现, 在中性到偏碱性的条件下, U(VI) 主要以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 的形式存在, 当加入碱土金属后, 碱土金属可以与 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 相结合, 形成 $\text{MUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{M}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 等三元配合物, 从而使 U(VI) 在石英上的吸附能力降低.

通过以上例子可以看出, 对吸附实验结果的解释不能仅停留在吸附剂对某一元素表观吸附的层面上, 而要深入分析吸附剂对不同种态的吸附情况以及所加入的各种离子对种态和吸附的影响, 加强种

态分布计算在吸附实验中的应用.

4 表面配位模型模拟

处置库失效后,放射性核素可能会穿过多重屏障而进入地下水.此时由于矿物吸附等作用会使核素的迁移速率减慢.因此,了解放射性核素在水-岩界面上的吸附行为对处置库安全评估非常必要.除了用实验方法研究吸附外,人们也希望找到一个普适的吸附模型对吸附结果进行预测.常见的吸附模型可以分为两大类:以描述吸附现象为主的经验模型,包括 Freundlich 模型、Langmuir 模型和 BET 模型等;建立在热力学基础上的机制模型,如离子交换模型和表面配位模型(surface complexation model, SCM).其中,经验模型只考虑化学作用能,吸附质在固体表面上的作用机制并没有得到实质性理解.而机制模型除考虑化学作用外又考虑了静电作用,表观平衡常数 K_{app} 可表示为固有平衡常数 K_{int} 与静电项的乘积:

$$K_{app} = K_{int} \times \exp\left(-\Delta z \frac{F\psi}{RT}\right) \quad (5)$$

式中, Δz 为表面配位反应导致表面电荷的变化,即将吸附过程看作吸附剂与吸附质之间发生的化学反应,通过对反应方程式和反应平衡常数进行定义,从而利用地球化学模拟软件进行计算.

在使用表面配位模型时需要遵守以下 4 条基本原则: (1) 表面由特殊的官能团组成,它们与溶质反应形成表面配合物,反应方式类似于均匀溶液中的配位反应; (2) 表面配位和表面质子化平衡可用质量作用定律来描述,若有需要可增加一静电项进行校正,静电能可通过静电模型(如恒电容模型、扩散层模型、三层模型等)计算; (3) 表观平衡常数可通过实验得到,计算中表面物种的活度系数定义为 1,溶液物种的活度系数等于其在本体溶液中的活度系数,由活度系数公式计算; (4) 表面电荷和表面电位是表面官能团化学反应的必然结果(包括酸碱反应、离子对反应、配位反应等)^[43].

4.1 简单吸附体系

自 20 世纪 70 年代初期 Stumm 提出表面配位模型以来,经过大量学者的长期研究,先后提出了多种模型^[44].其中,适用于简单吸附体系的表面配位模型主要有:非静电模型(non-electrostatic model, NEM)、

恒电容模型(constant capacitance model, CCM)、扩散层模型(diffuse layer model, DLM)、Basic Stern 模型(BSM)、三层模型(triple layer model, TLM)和四层模型(four layer model, FLM)等.不同模型之间的主要区别在于所采用的双电层结构不同,各种模型的双电层结构如图 2^[45]所示. NEM 不考虑静电项的影响; CCM 认为,表面电荷与表面电位间呈线性关系,在恒定的高离子强度下($I > 0.1 \text{ mol/L}$)模拟效果较好,平衡常数会受到离子强度和介质种类影响; DLM 认为,电荷处于扩散层中,服从 Boltzman 分布,其平衡常数不随离子强度的变化而变化,但会受到介质的影响; BSM 认为,离子是有大小的,因此存在一个最接近的面即 stern 面,该模型综合考虑了离子对的作用和扩散层的作用,但未考虑表面电荷与溶液中惰性电解质的相互作用; TLM 进一步将 stern 层分为两层,特异性吸附离子不发生水合作用,可比 stern 面更接近表面,其所在部位称为内 Helmholtz 面,扩散层的起始面为外 Helmholtz 面,但由于其所需参数较多且难以准确测定,其适用范围受到限制.

Bradbury 和 Baeyens 等^[46-56]用 NEM 对多种放射性元素及金属离子在蒙脱石上的吸附行为进行了模拟,最终证明非静电的双位点质子化模型(two site protolysis model with no electrostatic term, 2SPNE)的模拟效果最好,同时得到了相应的质子化常数、离子

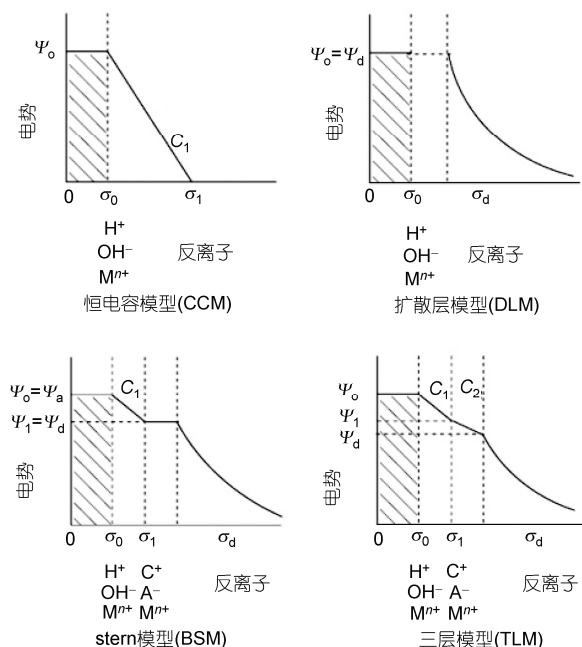


图 2 表面配位模型的双电层结构^[45]

交换系数以及表面配位常数等一系列常数。在对大量的表面配位常数进行整理的过程中发现, 每种元素的水解常数与其表面配位常数之间存在着定量关系, 即线性自由能关系(linear free energy relationships, LFER)^[50]. 对于蒙脱石来讲:

Strong ($\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}$) sites:

$$\log {}^{\text{S}}K_{X-1} = (8.1 \pm 0.3) + (0.90 \pm 0.02) \log {}^{\text{OH}}K_X \quad (6)$$

Weak ($\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH}$) sites:

$$\log {}^{\text{W}}K_{X-1} = (6.2 \pm 0.8) + (0.98 \pm 0.09) \log {}^{\text{OH}}K_X \quad (7)$$

式中, ${}^{\text{S}}K_{X-1}$ 和 ${}^{\text{W}}K_{X-1}$ 表示相应位点上的表面配位常数; ${}^{\text{OH}}K_X$ 表示水解常数; X 为整数, 表示结合 $-\text{OH}$ 的数量. 根据该关系, 可以直接利用元素的水解常数推算出其在蒙脱石上的表面配位常数, 进而对其吸附行为进行预测, 而不需要再用实验对各种常数进行测量. 2SPNE 模型与 LFER 的结合, 使我们对各种核素在蒙脱石上吸附行为的预测成为现实. 由于 CCM 对双电层的描述过于简单, 用其对吸附过程进行模拟的工作相对较少^[57-64]. 研究者用 CCM 对 Eu(III) 在高岭土^[57, 61]、Th(IV) 在钠基累托石(Na-rectorite)^[62]、Se(IV) 在 TiO_2 ^[63] 及 U(VI) 在凹凸棒(Attapulgite)上^[64] 的吸附行为进行模拟, 结果与实验数据基本吻合. DLM 考虑了电荷的扩散分布, 且模拟过程中所需要的参数较少, 因此得到了广泛使用^[65-78]. Tertre 等^[66, 67] 用 DLM 对 Eu(III) 在蒙脱石及高岭土上的吸附行为进行了模拟, 结果表明, Eu(III) 在两种矿物表面的吸附主要发生在离子交换位点($\equiv\text{X}^-$)和表面配位点($\equiv\text{AlOH}$)上. Wang 等研究了 Eu(III) 和 Ni(II) 在钠基累托石^[74, 78]、U(VI) 在氧化铝^[76] 表面的吸附行为, 并用 DLM 对吸附结果进行模拟, 其中电位滴定的模拟结果表明, 钠基累托石上存在 $\equiv\text{X}^-$ 和 $\equiv\text{AlOH}$ 两种表面位点, 吸附主要发生在 $\equiv\text{AlOH}$ 位点. Davis 等^[79] 用 TLM 对 U(VI) 在伊毛缟石(Imogolite)上的吸附行为进行了模拟, 并用 XAS 对吸附后的固相进行表征. 结果表明, U(VI) 在伊毛缟石的表面形成了两种内界表面配合物和一种外界表面配合物, 且不同配合物的含量随体系 pH 的不同而发生变化.

高放废物地质处置中研究的吸附剂多为天然矿物, 由于产地不同, 同一矿物的晶型、表面结构等有所不同, 这导致相同核素在同一种矿物上的吸附行为有一定差别, 即某一研究者对自己吸附实验进行拟合得到的表观平衡常数在其他研究中可能不适用. 根据高放废物地质处置的需求, 在今后的工作中需

要对我国地质处置中用到的各个矿物进行更加系统的研究, 从中找出普适的规律(如 LFER), 进而对吸附结果进行预测.

4.2 复杂吸附体系

大量的表面配位模型研究主要集中于单一矿物体系. 对于土壤和沉积物, 由于其组成复杂, 表面电荷及表面电位等性质难以确定, 同时与其相接触的液相组成也难以控制, 因此放射性核素在土壤和沉积物表面的吸附行为模拟研究相对较少. 1998 年, Davis 等^[43] 对 Zn^{2+} 在沉积物上的吸附行为进行研究时尝试提出了两种处理复杂矿物吸附体系的方法: 广义构成法(generalized composite, GC)和组分加和法(component additivity, GA).

广义构成法是指将复杂吸附体系看成一个特定的整体(视为一种新的结构单一的矿物), 将不同的表面羟基位点简化, 看成是同一种表面羟基. 该方法中所涉及的化学计量方程式及反应常数可通过对吸附实验的数据模拟得到. 由于该法对复杂吸附体系进行了最大简化, 所需要的信息及实验数据较少, 因此得到了广泛使用. 研究者对 U(VI) 在沉积物^[43, 80, 81]、Eu(III) 在玄武岩^[82]、Eu(III) 和 Se(IV) 在北山花岗岩^[83, 84] 上的吸附行为进行了研究, 并用广义构成法对吸附结果进行模拟, 均得到了较好的模拟效果. 但该模型只能用来模拟而不能预测, 当吸附体系改变时, 则需要重新对实验数据进行模拟. 同时, 由于大量的简化处理, 该模型并不能明确表达吸附的真实机理.

组分加和法则是将复杂矿物的表面看成是由多个表面性质已知的单一矿物组成. 总的吸附结果是每一种单矿吸附作用的总和. 当相应单矿的表面性质及数据已知, 即可列出质量作用方程来对吸附进行预测或模拟. 该模型适用于矿物组成比较明确的体系. Davis 等^[43, 80] 使用该法对 U(VI) 在沉积物上的吸附行为进行模拟, 但由于矿物的表面性质还没有明确确定, 因此模拟效果较广义构成法差. Koretsky 等^[85-88] 对 Co(II)、Cd(II)、Pb(II)、Cu(II) 在水合氧化铁、石英、高岭土及三者混合物上的吸附行为进行研究, 并用组分加和法对混合物上的吸附行为进行模拟, 由于混合物的组成已知, 因此组分加合法很好地模拟了吸附结果. 但由于环境中天然存在的沉积物及土壤等复杂矿物的组分难以确定, 组分加和法在该范围的使用受到了一定的限制.

虽然广义构成法和组分加合法能够对一些复杂体系的吸附行为进行描述, 但还存在较大的缺陷. 复杂吸附体系模型的建立还有很长的路要走.

5 热力学数据对计算结果的影响

一般来讲, 各种地球化学模型的基本原理大致相同, 计算结果的差别主要来源于热力学数据库的差异. 因此, 能否得到完整且准确的热力学数据库是制约软件发展的关键, 即数据库中应包含在某条件下可能生成的所有化合物的热力学数据, 并且这些数据应尽可能的准确. Nair 等^[40]计算了铀在水溶液中的种态分布, 考察了 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Sr})\text{-U-CO}_3$ 等种态存在与否以及热力学常数的不同对种态分布的影响. 其中 Ca-U-CO_3 配合物相关的种态分布情况如图 3 所示. 从图中可以看出, 在中性至偏碱性条件下, 当没有 Ca-U-CO_3 配合物相关数据时, 铀主要以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 和 $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ 的种态存在; 当在数据库中加入 Ca-U-CO_3 配合物相关数据时, 铀主要以 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 的种态存在. 同时, 由于图 3(b)和(c)中 Ca-U-CO_3 配合物相关数据有一定差异, 因此其计算结果也有一定差别.

从上述例子可以看出, 数据的完整性和准确性关系到软件计算结果的可信性. 伴随着地球化学模拟软件的应用, 热力学数据也处于不断的更新和完善中. Geipel 等用 TRLFS 研究测定了一系列放射性元素相关配合物的稳定常数, 包括 U(VI) 与无机配体(磷酸盐^[38]、硫酸盐^[39]、碳酸盐^[31]、硅酸盐^[89]、砷酸盐^[90]、碱土金属- U-CO_3 ^[91, 92])、 U(VI) 与有机配体(腐殖酸^[93, 94]、丙二酸盐^[95]、糖类^[96-98]、香草酸^[99]、芳香酸^[100]、含氮有机配体^[101])、 U(IV) 与磷酸盐^[102]、 Np(V) 与香草酸^[103]、 Am(III) 与有机羧酸配体^[104]. Dong 等^[105, 106]用阴离子交换树脂法研究了碱土金属($\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)- U-CO_3 三元配合物的稳定常数, 其测量值在后续的研究工作中得到了广泛使用. 其中 $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Ba})\text{-U-CO}_3$ 体系中可以形成 $\text{MUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{M}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 两种三元配合物; 而在 Mg-U-CO_3 体系中, 即使 Mg^{2+} 的浓度达到 UO_2^{2+} 浓度的 2000 倍, 溶液中也只有 $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 生成, 而没有 $\text{Mg}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 存在. Boggs 等^[107]用溶剂萃取的方法研究了 Tc 与腐殖质之间的稳定常数. 这些研究都极大地丰富了热力学数据库, 促进了地球化学模拟软件的应用与发展.

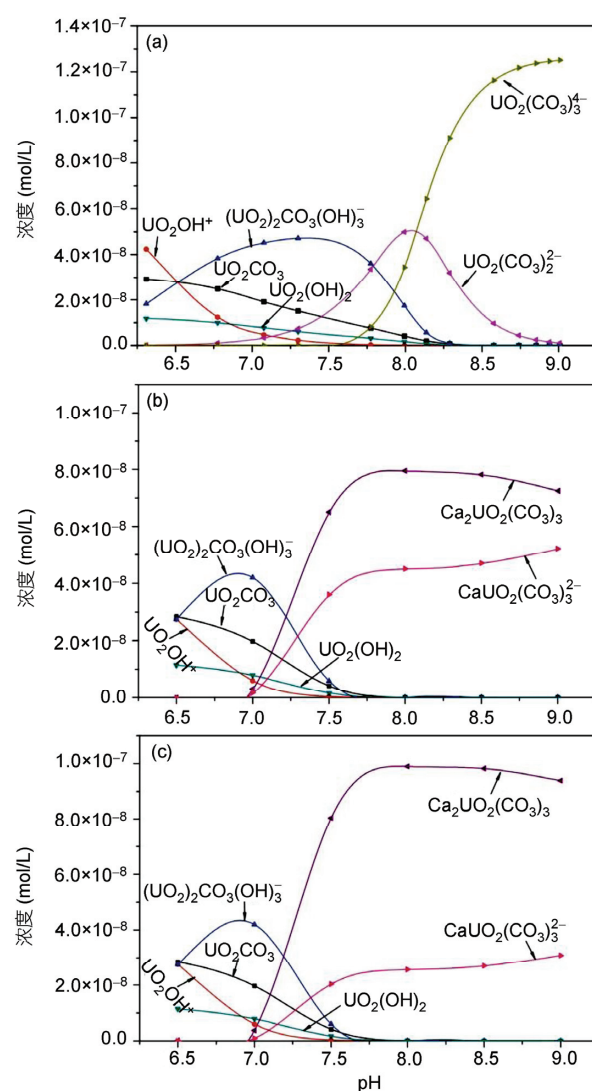


图 3 铀的种态分布随 pH 的变化情况^[40]. PHREEQC 和 NEA_2007 数据库. (a) 不包含 Ca-U-CO_3 配合物; (b) $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$: $\log K = 27.1$, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$: $\log K = 30.70$; (c) $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 的 $\log K = 26.93$, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 $\log K = 30.79$, $[\text{U}_{\text{tot}}] = 0.126 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L NaCl}$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L NaHCO}_3$, 温度 23°C , $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ hPa}$

用与发展.

实际的地质环境中常含有多种有机物(如腐殖酸、有机酸、有机络合剂等), 它们很容易与核素发生配位作用, 从而影响核素在环境中的迁移扩散行为. 但目前, 有机物与核素相互作用的热力学数据还比较少. 因此, 我们有必要利用现有的实验分析手段对这一部分数据进行测量和补充. 此外, 现有的各种矿物与核素相作用的本征平衡常数还不多, 也没有进

行统一的编评, 且不同地区的地质环境有很大差别, 矿物对核素的吸附数据有很强的地域性. 为了安全起见, 各国应针对自己国家高放废物地质处置的实际情况, 建立起相应的数据库.

6 展望

放射性核素的种态分布是了解其在地质介质中迁移机制及迁移规律的基础. 只有将实验研究和地球化学模拟研究相结合, 才有可能对核素在高放废物处置库中的行为进行描述和预测. 现阶段地球化学模拟软件已经得到了一定程度的发展, 但还有较大的发展空间.

在以后的研究中应注意以下 5 方面: (1) 活度系数的计算. 在高放废物地质处置相关研究的模拟计算中, 特定离子相互作用理论(SIT)是经济合作与发展组织核能机构(OECD/NEA)推荐的计算活度系数的方法, 但现有的相互作用参数 ϵ_{ij} 很有限, 特别是 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 及各种配合离子的参数, 需要继续测定

和完善; (2) 各种矿物及土壤的表面配位模型的本征平衡常数目前还不多, 而且未组织专家进行编评以确定推荐值. 同时土壤的成分复杂且因产地而异, 使得 SCM 的本征平衡常数有很强的地域性, 因此需要用户根据自己所研究的对象建立自己的数据库; (3) 溶液反应的热力学平衡常数需要进一步补充和完善, 使所用热力学数据库满足完备性、精确性、可溯源性、内部一致性、可读性和易更新性. 目前缺少某些有机配体(腐殖酸、天然有机酸及络合剂如乙二胺四乙酸(EDTA)等)与金属离子的配合物稳定常数; 利用现有的分析手段对数据进行校准和补充十分必要; (4) 目前, 反应-运移耦合模型的研究状况是: 较详尽的种态分析模型只包含简单的运移计算(如一维均一多孔介质)、较详尽的运移模型只包含简单的化学反应模型(如经典吸附模型、简单反应模型). 在今后的软件开发中应加强两者的结合; (5) 目前, 包含热-水力-应力-化学(THMC)或热-水力-应力-化学-生物(THMCB)多因素的耦合模型才刚刚起步, 是一个广受关注的领域.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(11075006, 91026010)、核设施退役和放射性废物治理科研专项(2007-840, 2012-851)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 王祥云, 陈涛, 刘春立. 高放废物地质处置中的模型. 化学进展, 2011, 23: 1400-1410
- Wolery TJ. EQ3/6(7.0). A software package for geochemical modeling of aqueous systems: package overview and installation guide. UCRL-MA-110661PT, 1992
- Parkhurst DL, Appelo CAJ. User's guide to PHREEQC (2.0). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS Water-Resources Investigations Report 99-4259, 1999
- Allison JD, Brown DS, Novo-Gradac KJ. MINTEQA2/PRODEFA2. A geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. EPA/600/3-91/021, 1991
- Bethke CM, Yeakel S. The geochemist's Workbench Release 8.0, GWB essentials guide, hydrogeology program. <http://www.geology.illinois.edu/Hydrogeology/pdf/GWBessentials.pdf>, 2011
- Ball JW, Nordsstrom DK. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and redox elements in natural waters. U.S. Geological Survey Open-File Report 91-183, 1991
- 刘杰安, 冯孝贵. 几个常用地球化学模拟软件的比较. 核化学与放射化学, 2011, 33: 32-41
- 朱建波, 王祥云, 陈涛, 刘春立. 化学种态分析软件 chemspec(C++)及其应用. 中国科学: 化学, 2012, 42: 856-864
- 王祥云, 陈涛, 刘春立. 化学形态分析软件 CHEMSPEC 及其应用. 中国科学: 化学, 2009, 39: 1551-1562
- 孙茂, 陈涛, 田文字, 黎春, 刘晓宇, 王路化, 郑仲, 朱建波, 王祥云, 刘春立. 镅在北山五一井水中的溶解度计算分析. 核化学与放射化学, 2011, 33: 71-76
- 陈涛, 王祥云, 田文字, 孙茂, 黎春, 刘晓宇, 王路化, 刘春立. 镅在榆次地下水中的溶解度分析. 物理化学学报, 2009, 26: 811-816
- Bethke CM. *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*. New York: Cambridge University Press, 2008
- Rey-Castro C, Herrero R, Sastre De Vicente ME. Gibbs-Donnan and specific-ion interaction theory descriptions of the effect of ionic strength on proton dissociation of alginic acid. *J Electroanal Chem*, 2004, 564: 223-230

- 14 Pizer KS. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J Phys Chem*, 1973, 77: 268–277
- 15 康明亮, 蒋美玲, 杨颀维, 陈繁荣, 刘春立. 铀在北山地下水中的种态分布及溶解度分析. *核化学与放射化学*, 2013, 35: 160–166
- 16 Clark DL, Hobart DE, Neu MP. Actinide carbonate complexes and their importance in actinide environmental chemistry. *Chem Rev*, 1995, 95: 25–48
- 17 Lundén I, Andersson K, Skarnemark G. Modelling of uranium and neptunium chemistry in a deep rock environment. *Aquat Geochem*, 1996, 2: 345–358
- 18 Amme M. Geochemical modelling as a tool for actinide speciation during anoxic leaching processes of nuclear fuel. *Aquat Geochem*, 2002, 8: 177–198
- 19 Runde W, Conradson SD, Eford DW, Lu NP, Vanpelt CE, Tait CD. Solubility and sorption of redox-sensitive radionuclides (Np, Pu) in J-13 water from the Yucca Mountain site: comparison between experiment and theory. *Appl Geochem*, 2002, 17: 837–853
- 20 Ebbs SD, Brady DJ, Kochian LV. Role of uranium speciation in the uptake and translocation of uranium by plants. *J Exp Bot*, 1998, 49: 1183–1190
- 21 Laurette J, Larue C, Mariet C, Brisset F, Khodja H, Bourguignon J, Carrière M. Influence of uranium speciation on its accumulation and translocation in three plant species: oilseed rape, sunflower and wheat. *Environ Exp Bot*, 2012, 77: 96–107
- 22 Carrière M, Avoscan L, Collins R, Carrot F, Khodja H, Ansoborlo E, Gouget B. Influence of uranium speciation on normal rat kidney (NRK-52E) proximal cell cytotoxicity. *Chem Res Toxicol*, 2004, 17: 446–452
- 23 Sutton M, Burastero SR. Uranium(VI) solubility and speciation in simulated elemental human biological fluids. *Chem Res Toxicol*, 2004, 17: 1468–1480
- 24 Ansoborlo E, Prat O, Moisy P, Den Auwer C, Guilbaud P, Carrière M, Gouget B, Duffield J, Doizi D, Vercouter T, Moulin C, Moulin V. Actinide speciation in relation to biological processes. *Biochimie*, 2006, 88: 1605–1618
- 25 张东, 傅依备, 李宽良, 康厚军. 某极低放废物处理场地下水中 Sr 迁移形式热力学分析. *安全与环境学报*, 2005, 5: 34–36
- 26 张东, 李宽良, 康厚军, 傅依备, 石正坤. 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. *核化学与放射化学*, 2004, 26: 43–47
- 27 周佳, 王驹, 苏锐. Np, Pu, Am 在花岗岩裂隙水中存在形式的模拟研究. 见: 中国岩石力学与工程学会废物地下处置专业委员会成立大会暨首届学术交流会论文集. 北京, 2008
- 28 周佳, 王驹, 苏锐, 宗自华. 还原氛围下 U 等元素的存在形式及矿物饱和指数的研究. 见: 第二届废物地下处置研讨会论文集. 甘肃, 2008
- 29 康明亮, 陈繁荣, 吴世军, 张荣, 杨永强. Se 在北山花岗岩地下水中的化学形态及浓度控制分析. *辐射防护*, 2010, 30: 327–334
- 30 贯鸿志, 张振涛, 苏锡光, 龙浩骑, 王波, 姚军. 北山地下水中 Am 的形态分布计算. *核化学与放射化学*, 2009, 31: 121–124
- 31 Geipel G, Bernhard G, Brendler V, Nitsche H. Complex formation between UO_2^{2+} and CO_3^{2-} : studied by laser-induced photoacoustic spectroscopy (LIPAS). *Radiochim Acta*, 1998, 82: 59–62
- 32 Bernhard G, Geipel G, Brendler V, Nitsche H. Uranium speciation in waters of different uranium mining areas. *J Alloy Compd*, 1998, 271–273: 201–205
- 33 Bernhard G, Geipel G, Brendler V, Nitsche H. Speciation of uranium in seepage waters of a mine tailing pile studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Radiochim Acta*, 1996, 74: 87–91
- 34 Brendler V, Geipel G, Bernhard G, Nitsche H. Complexation in the system $\text{UO}_2^{2+}/\text{PO}_4^{3-}/\text{OH}^-(\text{aq})$: potentiometric and spectroscopic investigations at very low ionic strengths. *Radiochim Acta*, 1996, 74: 75–80
- 35 Geipel G, Brachmann A, Brendler V, Bernhard G, Nitsche H. Uranium(VI) sulfate complexation studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Radiochim Acta*, 1996, 75: 199–204
- 36 Prat O, Vercouter T, Ansoborlo E, Fichet P, Perret P, Kurtio PI, Salonen L. Uranium speciation in drinking water from drilled wells in southern finland and its potential links to health effects. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 3941–3946
- 37 Kunze P, Seher H, Hauser W, Panak PJ, Geckeis H, Fanghänel T, Schäfer T. The influence of colloid formation in a granite groundwater bentonite porewater mixing zone on radionuclide speciation. *J Contam Hydrol*, 2008, 102: 263–272
- 38 Wang Z, Zachara JM, Yantasee W, Gassman PL, Liu C, Joly AG. Cryogenic laser induced fluorescence characterization of U(VI) in hanford vadose zone pore waters. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 5591–5597
- 39 Bernhard G. Speciation of uranium in environmental relevant compartments. *Landbauforschung-GER*, 2005, 55: 139–148
- 40 Nair S, Merkel BJ. Impact of alkaline earth metals on aqueous speciation of uranium(VI) and sorption on quartz. *Aqua Geochem*, 2011, 17: 209–219
- 41 Meleshyn A, Azeroual M, Reeck T, Houben G, Riebe B, Bunnenberg C. Influence of (calcium-)uranyl-carbonate complexation on U(VI)

- sorption on Ca- and Na-bentonites. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 4896–4901
- 42 Dong W, Ball WP, Liu C, Wang Z, Stone AT, Bai J, Zachara JM. Influence of calcite and dissolved calcium on uranium(VI) sorption to a Hanford subsurface sediment. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 7949–7955
- 43 Davis JA, Coston JA, Kent DB, Fuller CC. Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 2820–2828
- 44 魏俊峰, 吴大清. 矿物-水界面的表面离子化和络合反应模式. 地球科学进展, 2000, 15: 90–96
- 45 范桥辉, 郭治军, 吴王锁. 放射性核素在固-液界面上的吸附: 模型及其应用. 化学进展, 2011, 23: 1429–1445
- 46 Baeyens B, Bradbury MH. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: titration and sorption measurements. *J Contam Hydrol*, 1997, 27: 199–222
- 47 Bradbury MH, Baeyens B. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part II: modelling. *J Contam Hydrol*, 1997, 27: 223–248
- 48 Bradbury MH, Baeyens B. Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 325–336
- 49 Bradbury MH, Baeyens B. Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 2325–2334
- 50 Bradbury MH, Baeyens B. Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 875–892
- 51 Bradbury MH, Baeyens B. Experimental measurements and modeling of sorption competition on montmorillonite. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 4187–4197
- 52 Bradbury MH, Baeyens B, Geckeis H, Rabung T. Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 2: surface complexation modelling. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 5403–5412
- 53 Rabung T, Pierret MC, Bauer A, Geckeis H, Bradbury MH, Baeyens B. Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 1: batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy experiments. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 5393–5402
- 54 Bradbury MH, Baeyens B. Sorption modelling on illite. Part II: actinide sorption and linear free energy relationships. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 1004–1013
- 55 Bradbury MH, Baeyens B. Sorption modelling on illite. Part I: titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 990–1003
- 56 Marques Fernandes M, Baeyens B, Dähn R, Scheinost AC, Bradbury MH. U(VI) sorption on montmorillonite in the absence and presence of carbonate: a macroscopic and microscopic study. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 93: 262–277
- 57 胡君, 贺博, 谢治, 盛国栋, 陈长伦, 李家星, 陈义学, 王祥科. 静态法和 X 射线吸收精细结构光谱技术研究腐殖酸对 Eu(III) 在高庙子膨润土上的吸附影响. 中国科学: 化学, 2010, 40: 567–576
- 58 许君政, 范桥辉, 李淑萍, 牛智伟, 邵大冬, 王祥科, 吴王锁. ZSM-5 分子筛表面酸碱性质及对 Co^{2+} 的吸附. 核化学与放射化学, 2010, 32: 221–226
- 59 Ren XM, Yang ST, Tan XL, Chen CL, Wang XK. Investigation of radionuclide Co-60(II) binding to TiO_2 by batch technique, surface complexation model and DFT calculations. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1752–1759
- 60 Ren XM, Shao DD, Yang ST, Hu J, Sheng GD, Tan XL, Wang XK. Comparative study of Pb(II) sorption on XC-72 carbon and multi-walled carbon nanotubes from aqueous solutions. *Chem Eng J*, 2011, 170: 170–177
- 61 Hu J, Xie Z, He B, Sheng GD, Chen CL, Li JX, Chen YX, Wang XK. Sorption of Eu(III) on GMZ bentonite in the absence/presence of humic acid studied by batch and XAFS techniques. *Sci China Chem*, 2010, 53: 1420–1428
- 62 Xu D, Chen CL, Tan XL, Hu J, Wang XK. Sorption of Th(IV) on Na-rectorite: effect of HA, ionic strength, foreign ions and temperature. *Appl Geochem*, 2007, 22: 2892–2906
- 63 Shi K, Wang X, Guo Z, Wang S, Wu W. Se(IV) sorption on TiO_2 : sorption kinetics and surface complexation modeling. *Colloids Surf A*, 2009, 349: 90–95
- 64 Niu Z, Fan Q, Wang W, Xu J, Chen L, Wu W. Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium(VI) to attapulgite. *Appl Radiat Isot*, 2009, 67: 1582–1590
- 65 Barnett MO, Jardine PM, Brooks SC. U(VI) adsorption to heterogeneous subsurface media: application of a surface complexation model. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 937–942
- 66 Tertre E, Berger G, Simoni E, Castet S, Giffaut E, Loubet M, Catalette H. Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 °C: experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 4563–4578

- 67 Tertre E, Castet S, Berger G, Loubet M, Giffaut E. Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 °C: experimental and modeling study. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 4579–4599
- 68 Guo Z, Li Y, Wu W. Sorption of U(VI) on goethite: effects of pH, ionic strength, phosphate, carbonate and fulvic acid. *Appl Radiat Isot*, 2009, 67: 996–1000
- 69 Guo Z, Xu J, Shi K, Tang Y, Wu W, Tao Z. Eu(III) adsorption/desorption on Na-bentonite: experimental and modeling studies. *Colloids Surf A*, 2009, 339: 126–133
- 70 Guo Z, Yan C, Xu J, Wu W. Sorption of U(VI) and phosphate on γ -alumina: binary and ternary sorption systems. *Colloids Surf A*, 2009, 336: 123–129
- 71 宋鹏飞, 王海, 潘晖, 邵大冬, 赵耀林, 贺朝会. $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ 在高岭土上的吸附行为和模型研究. *核化学与放射化学*, 2012, 34: 364–368
- 72 Liu F, Ye Y, Guo N, Zhang R, Wu W, Guo Z. The adsorption of Eu(III) on Gaomiaozi Na-bentonite: experimental and modeling study. *Sci China Chem*, 2013, 43: 242–245
- 73 邵大冬, 许笛, 王所伟, 范桥辉, 吴王锁, 董云会, 王祥科. pH值和离子强度对放射性核素镍在MX-80黏土上的吸附影响和模型研究. *中国科学: 化学*, 2008, 38: 1025–1034
- 74 Chen CL, Yang X, Wei J, Tan XL, Wang XK. Eu(III) uptake on rectorite in the presence of humic acid: a macroscopic and spectroscopic study. *J Colloid Interf Sci*, 2013, 393: 249–256
- 75 Sun YB, Wang Q, Chen CL, Tan XL, Wang XK. Interaction between Eu(III) and graphene oxide nanosheets investigated by batch and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy and by modeling techniques. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 6020–6027
- 76 Sun YB, Yang ST, Sheng GD, Guo ZQ, Tan XL, Xu JZ, Wang XK. Comparison of U(VI) removal from contaminated groundwater by nanoporous alumina and non-nanoporous alumina. *Sep Purif Technol*, 2011, 83: 196–203
- 77 Tan XL, Fang M, Li JX, Lu Y, Wang XK. Adsorption of Eu(III) onto TiO_2 : effect of pH, concentration, ionic strength and soil fulvic acid. *J Hazard Mater*, 2009, 168: 458–465
- 78 Tan XL, Chen CL, Yu SM, Wang XK. Sorption of Ni^{2+} on Na-rectorite studied by batch and spectroscopy methods. *Appl Geochem*, 2008, 23: 2767–2777
- 79 Arai Y, Mcbeath M, Bargar JR, Joye J, Davis JA. Uranyl adsorption and surface speciation at the imogolite-water interface: self-consistent spectroscopic and surface complexation models. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 2492–2509
- 80 Davis JA, Meece DE, Kohler M, Curtis GP. Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 3621–3641
- 81 Hyun SP, Fox PM, Davis JA, Campbell KM, Hayes KF, Long PE. Surface complexation modeling of U(VI) adsorption by aquifer sediments from a former mill tailings site at Rifle, Colorado. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 9368–9373
- 82 Tertre E, Hofmann A, Berger G. Rare earth element sorption by basaltic rock: experimental data and modeling results using the “generalised composite approach”. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72: 1043–1056
- 83 郭治军, 陈宗元, 吴王锁, 刘春立, 陈涛, 田文字, 黎春. Se(IV)在北山花岗岩上的吸附. *物理化学学报*, 2011, 27: 2222–2226
- 84 郭治军, 陈宗元, 吴王锁, 刘春立, 陈涛, 田文字, 黎春. Eu(III)在北山花岗岩上的吸附作用. *中国科学: 化学*, 2011, 41: 907–913
- 85 Landry CJ, Koretsky CM, Lund TJ, Schaller M, Das S. Surface complexation modeling of Co(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 3723–3737
- 86 Schaller MS, Koretsky CM, Lund TJ, Landry CJ. Surface complexation modeling of Cd(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *J Colloid Interf Sci*, 2009, 339: 302–309
- 87 Reich TJ, Das S, Koretsky CM, Lund TJ, Landry CJ. Surface complexation modeling of Pb(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Chem Geol*, 2010, 275: 262–271
- 88 Lund TJ, Koretsky CM, Landry CJ, Schaller MS, Das S. Surface complexation modeling of Cu(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide and kaolinite. *Geochem T*, 2008, 9: 1–16
- 89 Moll H, Geipel G, Brendler V, Bernhard G, Nitsche H. Interaction of uranium(VI) with silicic acid in aqueous solutions studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *J Alloys Compd*, 1998, 271–273: 765–768
- 90 Rutsch M, Geipel G, Brendler V, Bernhard G, Nitsche H. Interaction of uranium(VI) with arsenate(V) in aqueous solution studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Radiochim Acta*, 1999, 86: 135–141
- 91 Geipel G, Bernhard G. Alkaline earth uranyl compounds: from solution to mineral phases. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70(Suppl): A196
- 92 Geipel G, Amayri S, Bernhard G. Mixed complexes of alkaline earth uranyl carbonates: a laser-induced time-resolved fluorescence spectroscopic study. *Spectrochim Acta A*, 2008, 71: 53–58

- 93 Pompe S, Brachmann A, Bubner M, Geipel G, Heise KH, Bernhard G, Nitsche H. Determination and comparison of uranyl complexation constants with natural and model humic acids. *Radiochim Acta*, 1998, 82: 89–95
- 94 Sachs S, Brendler V, Geipel G. Uranium(VI) complexation by humic acid under neutral pH conditions studied by laser-induced fluorescence spectroscopy. *Radiochim Acta*, 2007, 95: 103–110
- 95 Brachmann A, Geipel G, Bernhard G, Nitsche H. Study of uranyl(VI) malonate complexation by time resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Radiochim Acta*, 2002, 90: 147–153
- 96 Koban A, Geipel G, Bernhard G. Complex formation between uranium(VI) and alpha-D-glucose 1-phosphate. *Radiochim Acta*, 2003, 91: 393–396
- 97 Koban A, Geipel G, Rossberg A, Bernhard G. Uranium(VI) complexes with sugar phosphates in aqueous solution. *Radiochim Acta*, 2004, 92: 903–908
- 98 Steudtner R, Arnold T, Geipel G, Bernhard G. Fluorescence spectroscopic study on complexation of uranium(VI) by glucose: a comparison of room and low temperature measurements. *J Radioanal Nucl Ch*, 2010, 284: 421–429
- 99 Vulpius D, Geipel G, Baraniak L, Rossberg A, Bernhard G. Complex formation of uranium(VI) with 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid and related compounds. *J Radioanal Nucl Ch*, 2006, 270: 661–667
- 100 Glorius M, Moll H, Geipel G, Bernhard G. Complexation of uranium(VI) with aromatic acids such as hydroxamic and benzoic acid investigated by TRLFS. *J Radioanal Nucl Ch*, 2008, 277: 371–377
- 101 Raditzky B, Schmeide K, Sachs S, Geipel G, Bernhard G. Interaction of uranium(VI) with nitrogen containing model ligands studied by laser-induced fluorescence spectroscopy. *Polyhedron*, 2010, 29: 620–626
- 102 Lehmann S, Geipel G, Grambole G, Bernhard G. Complexation of aqueous uranium(IV) with phosphate investigated using time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy. *J Radioanal Nucl Ch*, 2010, 283: 395–401
- 103 Vulpius D, Geipel G, Baraniak L, Bernhard G. Complex formation of neptunium(V) with 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy with ultra-short laser pulses. *Spectrochim Acta A*, 2006, 63: 603–608
- 104 Barkleit A, Geipel G, Acker M, Taut S, Bernhard G. First fluorescence spectroscopic investigation of Am(III) complexation with an organic carboxylic ligand, pyromellitic acid. *Spectrochim Acta A*, 2011, 78: 549–552
- 105 Dong W, Brooks SC. Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) using anion exchange method. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 4689–4695
- 106 Dong W, Brooks SC. Formation of aqueous $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ complex and uranium anion exchange mechanism onto an exchange resin. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 1979–1983
- 107 Boggs MA, Minton T, Dong W, Lomasney S, Islam MR, Gu B, Wall NA. Interactions of Tc(IV) with humic substances. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 2718–2724

The application and development of geochemical modeling in high-level radioactive waste disposal

JIANG MeiLing¹, CHEN Tao², KANG MingLiang^{1,3}, WANG XiangYun¹, LIU ChunLi^{1*}

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences; Fundamental Science Laboratory on Radiochemistry & Radiation Chemistry; College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

² School of Nuclear Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

³ Sino-French Institute of Nuclear Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China

*Corresponding author (email: liucl@pku.edu.cn)

Abstract: With the development of nuclear industry, the treatment and disposal of radioactive wastes are becoming increasingly urgent and challenging. Investigation of the migration behavior of radionuclides in the environment is the most important and direct way to obtain the basic parameters used to assess the influence of radionuclides on the surrounding environment and people's health. In recent years, geochemical models based on numerical method, using the experimental data, thermodynamic and kinetic data of radionuclides has been established to analysis the continuous and long-term change of radionuclides in geological media. Up to now, there are more than ten geochemical codes commonly used in the world. In this paper, a brief introduction of geochemical models in terms of thermodynamic equilibrium principles, speciation distribution calculation methods and surface complexation assumptions are presented. Case study in the application and development of geochemical models with respect to the speciation calculation and surface complexation is discussed. Furthermore, an example of Ca-U-CO₃ complex is used to elucidate the importance of the integrality of the thermodynamic database, in order to propagate the application and development of geochemical models in China.

Keywords: geochemical modeling, speciation distribution, surface complexation model, thermodynamic database