



论文

利用 CHEMSPEC 模拟计算 Np 和 Pu 在北山地下水中的种态分布及其在水合氧化铁上的吸附

蒋京呈^①, 王晓丽^②, 蒋美玲^①, 周万强^①, 王祥云^①, 杜良^②, 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 中国工程物理研究院, 绵阳 621900

*通讯作者, E-mail: liucl@pku.edu.cn

收稿日期: 2015-12-07; 接受日期: 2016-01-15; 网络版发表日期: 2016-05-11

国家自然科学基金(编号: 11075006, 91026010)、核设施退役和放射性废物治理科研专项(编号: 2007-840, 2012-851)资助项目

摘要 利用软件 CHEMSPEC 模拟计算了 Np 和 Pu 在北山地下水中的种态分布以及两者在水合氧化铁上的吸附, 并考察了氧化还原电位、酸碱度、溶液中不同离子及其浓度对种态分布的影响. 结果表明: Np 对环境的氧化还原条件十分敏感, 随着 pH 在 3~11 范围内不断增加, 在还原性以及弱氧化性的环境中主要以正四价形式存在, NpF_2^{2+} 、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 和 $\text{Np}(\text{OH})_4$ 为主要种态, 在氧化性较强的环境中以正五价形式存在的种态 NpO_2^+ 、 NpO_2CO_3 和 $\text{NpO}_2(\text{OH})$ 含量会显著上升, Np (V) 在水合氧化铁上的总吸附量先快速后缓慢增加, 表面吸附种态分别是 $\equiv\text{FeOHNpO}_2^+$ 与 $\equiv\text{FeOHNpO}_3^-$; Pu 主要以正四价形式存在, 在 pH 3~11 的范围内, 主要种态为 PuSO_4^+ 和 $\text{Pu}(\text{OH})_4$, Pu (IV) 在水合氧化铁上的总吸附量先增加后减小, pH 8.1 时达到最大, 表面吸附种态为 $\equiv\text{FeOHPuO}_2^{2+}$ 与 $\equiv\text{FeOHPuO}_2$. 溶液中的其他离子对 Np 和 Pu 的种态分布影响顺序分别为 $\text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 和 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^-$.

关键词 CHEMSPEC, 铈, 钚, 种态分布, 吸附

1 引言

深地质处置是目前经过国内外多方面研究公认的处置高水平放射性废物的方法, 通过多重屏障实现高放废物与人类环境的永久隔离. 但在极其漫长的时间里, 处置库可能会因地质灾害、地质构造变化而受到损坏, 高放废物中的放射性核素可能会随着地下水迁移扩散至生物圈中, 对人类和环境构成潜在威胁. 核

素因存在种态不同而性质不同, 研究核素的种态分布和在矿物上的吸附对于深入理解核素扩散和迁移行为, 进行地质处置库的安全评价具有重要意义.

Np 和 Pu 这两种放射性元素不仅具有强放射性、高毒性和长寿命的特点, 还容易以不同价态与体系中的其他离子形成不同种态的配合物. 因此, Np 与 Pu 的种态分布及相关研究一直备受关注. 杨森等^[1]利用 Phreeqc 并结合最新的热力学数据库对 Pu 在北

引用格式: 蒋京呈, 王晓丽, 蒋美玲, 周万强, 王祥云, 杜良, 刘春立. 利用 CHEMSPEC 模拟计算 Np 和 Pu 在北山地下水中的种态分布及其在水合氧化铁上的吸附. 中国科学: 化学, 2016, 46: 816~822
Jiang JC, Wang XL, Jiang ML, Zhou WQ, Wang XY, Du L, Liu CL. Speciation distribution of Np and Pu in beishan groundwater and sorption on hydrous ferric oxide calculated by CHEMSPEC. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 816~822, doi: 10.1360/N032015-00248

山地下水中的种态分布与影响因素进行了模拟计算,同时给出了详尽的理论阐述.崔安熙等^[2]利用 EQ3/6 研究了 Np 和 Pu 在两种不同水体系统中的种态分布并且综合讨论了温度、浓度、pH、Eh 值和 CO₂ 的影响.马应明等^[3]使用 EQ3/6 对铀在回填工程屏障水环境中的存在种态进行了模拟计算并研究了 pH 和 Eh 的影响.周佳等^[4]利用 EQ3/6 模拟了 Np (IV)、Pu (IV) 等特定价态元素在北山花岗岩裂隙水中的存在种态.孙茂等^[5]则通过 CHEMSPEC 模拟 Np (VI) 的存在种态预测 Np (VI) 在重蒸水和北山地下水的溶解度,并与章英杰等^[6]的实验数据进行了比较.

本文利用 CHEMSEPC 对北山地下水中 Np 和 Pu 的种态分布及其影响因素进行了较为全面的计算,并与国外主流软件 Phreeqc、EQ3/6 的计算结果进行对比,同时结合表面配位模型模拟计算了 Np 和 Pu 在水合氧化铁上的吸附,得到了主要的表面种态与总吸附量的变化规律,对于深入理解矿物对核素的吸附现象提供了重要参数.

2 计算原理与模拟条件

2.1 软件计算原理简介

地球化学软件 CHEMSPEC 根据输入文件,基于热力学平衡调用计算程序,并在数据库中搜索可能形成的所有种态直至计算收敛,最终输出计算结果.在整个流程中,体系组成、平衡方程求解、反应模型和数据库是软件计算模型的关键组成.相关模型和理论的具体阐述以及应用可参照文献[7,8].近期,该软件完善了表面配位模块,可利用非静电模型、恒电容模型、扩散双层模型、三层模型和基本斯特恩模型,并结合权威可信的表面吸附热力学数据对核素在矿物上的吸附进行模拟,给出具体的表面吸附种态、不同种态的吸附量以及总吸附量的变化规律^[9].

与 Phreeqc、EQ3/6 相比, CHEMSPEC 不只利用饱和指数来判断沉淀的生成,还能给出固体物质具体的量,便利了对核素溶解度的模拟研究.在计算过程中,牛顿-拉夫森迭代等计算方法的自动切换有效保证了复杂体系中计算结果的收敛.最为重要的是,数据库的质量是影响结果准确度的关键因素.作为 CHEMSPEC 的自主知识产权所有者,可以根据国际组织最新发布的热力学数据按照特定格式编写新的数据库文件,同时可以结合国内课题组关于我国高

放废物重点预选区开展的系列吸附实验结果,获取一套适合我国实际情况的热力学数据输入程序.利用表面配位模块进行核素在矿物表面吸附的模拟计算,这样既保证了数据库的时效性与适用性,也扩展了 CHEMSPEC 的使用范围.

2.2 模拟条件设定

本次模拟采用的是我国甘肃北山预选区 3 号井 440 m 深处地下水水样^[3],其测定 pH 为 7.56±0.01,化学组成如表 1 所示.

设定温度为 25℃,气压为 0.1 MPa, Np 和 Pu 的初始总浓度均为 1.0×10^{-12} mol/L.对于北山地下水氧化还原电位的合理取值一直存在争议,一般认为地下水呈弱碱性与还原性.但地下水真实电位值测量十分困难,对原水样利用仪器现场测定最为准确,但可操作性不强.而密闭保存的北山地下水水样在极低氧分压的手套箱中平衡后,测得的电位值在 130 mV 左右,文献中提及的无氧条件下地下水电位测量值基本处在 100~200 mV,这很可能是因为我们很难创造一个完全无氧的环境,极低含量的氧气也会对溶液的电位值产生明显影响.康明亮等^[10]利用 Phreeqc 在计算中指出北山地下水在 -200 mV 电位的情况下,SO₄²⁻ 会被还原生成硫单质,这与体系中存在大量稳定 SO₄²⁻ 的测定结果矛盾,并进一步以针铁矿沉淀饱和指数为 4 反演出北山地下水的电位值约为 101.8 mV,最后选取了中间值 0 mV 作为北山地下水的合理电位值.本文最终也采用 Eh=0 mV 来进行模拟计算,而且我们进行的是较大电位范围的多点计算,相邻电位的种态分布结果在图中也十分明了.

3 结果与讨论

3.1 Eh 值的影响

Np 和 Pu 处在铜系元素前半部分,两者的价电子

表 1 北山 3 号井 440 m 深处地下水化学组成(mg/L)

成分	浓度	成分	浓度	成分	浓度
Na ⁺	1036	Cu ²⁺	0.0001	SO ₄ ²⁻	941.1
NH ₄ ⁺	0.12	Mn ²⁺	0.022	F ⁻	2.2
Ca ²⁺	183	Li ⁺	0.0112	Br ⁻	0.0001
K ⁺	15.95	Sr ²⁺	0.715	NO ₃ ⁻	32.6
Mg ²⁺	50.4	Al ³⁺	0.06	Cl ⁻	1193
Fe ²⁺	0.033	HCO ₃ ⁻	130.9		

排布式分别为 $5f^4 6d^1 7s^2$ 和 $5f^6 7s^2$, $5f$ 轨道电子的结合能较小, 电子容易失去而形成多种价态。-250~250 mV 的电位扫描涵盖了绝大多数地下水体系的电位变化情况, 保证了结果的全面性。Np 和 Pu 的价态分布与种态分布结果如图 1 所示。

北山地下水中 Np 的主要存在种态为正四价的 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 和正五价的 NpO_2^+ 、 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$, 175 mV 为两者分界点。正是由于 175 mV 刚好处在对北山地下水电位值的争议区间内, 造成了不同文献初始 Eh 值设定不同而得到的最主要存在价态结论略有不同, 但从整个电位扫描范围的计算结果来看, CHEMSPEC 与其他地球化学软件计算结果近似。张展适等^[11]计算表明 Np 主要以 Np(V) 的 NpO_2^+ 存在, 因为设定的 Eh 值高达 449 mV 才有了这一结果。

杨森等^[1]利用日本原子力学研究所于 2010 年 9 月提供的最新热力学数据库, 运用地球化学软件 Phreeqc 模拟得到 Pu 在 -215~300 mV 的范围内均主要以正四价的 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 形式存在, 崔安熙等^[2]使用 EQ3/6 模拟得到 Eh 低于 200 mV 时, Np 主要为四价。可见, 不同价态的电位分界点值和主要种态形式均与 CHEMSPEC 计算结果非常一致。

3.2 pH 的影响

pH 与溶液中 H^+ 与 OH^- 的浓度密切相关, 而锕系元素 Np 和 Pu 形成的多种离子在水溶液中均易发生水解反应, 对 pH 非常敏感。此外各离子还可以发生配位、氧化还原等反应, 从而形成了不同种态。pH 3~11 内, Np 与 Pu 的种态分布结果如图 2 所示。

北山地下水中, Np 的主要种态可以划分为 3 个区域: 当 $3.0 < \text{pH} < 4.4$ 时, Np^{4+} 与 F^- 配位形成的 NpF_2^{2+} 为主要种态, 而溶液中的阴离子还有 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 与 OH^- , 此时溶液酸性较强, CO_3^{2-} 和 OH^- 的浓度极小, 对两者与 Np^{4+} 形成配位物不利, 可是 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的浓度却比 F^- 高, 但两者与 Np^{4+} 形成的配合物浓度也远不如 NpF_2^{2+} , 说明 F^- 配位能力较强; $4.9 < \text{pH} < 9.1$ 时, 随着碱性增强, F^- 、 CO_3^{2-} 与 OH^- 的浓度有所升高, 但 CO_3^{2-} 和 OH^- 浓度仍然比 F^- 小, 此时 Np^{4+} 更倾向于与 CO_3^{2-} 和 OH^- 两者配位形成种态 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$, 说明此时 CO_3^{2-} 和 OH^- 与 Np^{4+} 的配位效果比 F^- 强; $9.1 < \text{pH} < 11$ 时, OH^- 浓度显著增加, Np^{4+} 与 OH^- 配合形成的 $\text{Np}(\text{OH})_4$ 开始成为主要种态。Pu 的种态分布相对来说较为简单, 以 pH 6.9 为分界点, PuSO_4^+ 与 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 依次成为主要种态。而且在酸性条件下, 各种态的浓度差

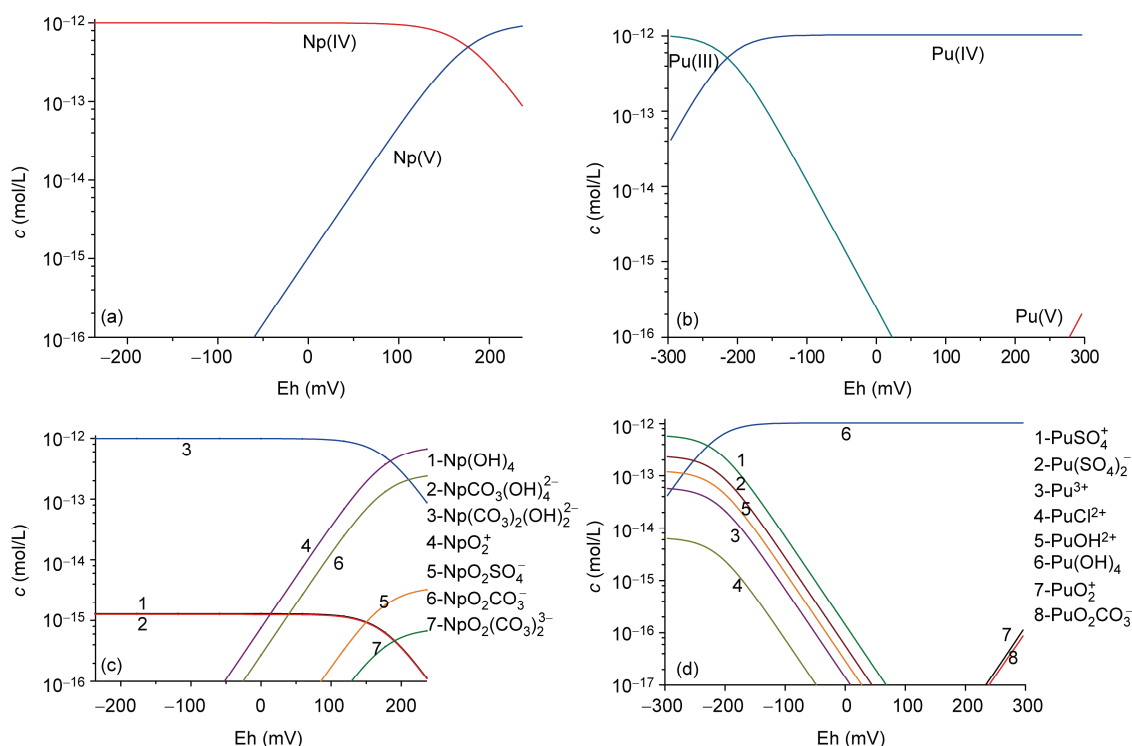


图 1 Eh 对 Np (a, c) 和 Pu (b, d) 的价态分布(a, b)与种态分布(c, d)的影响(网络版彩图)

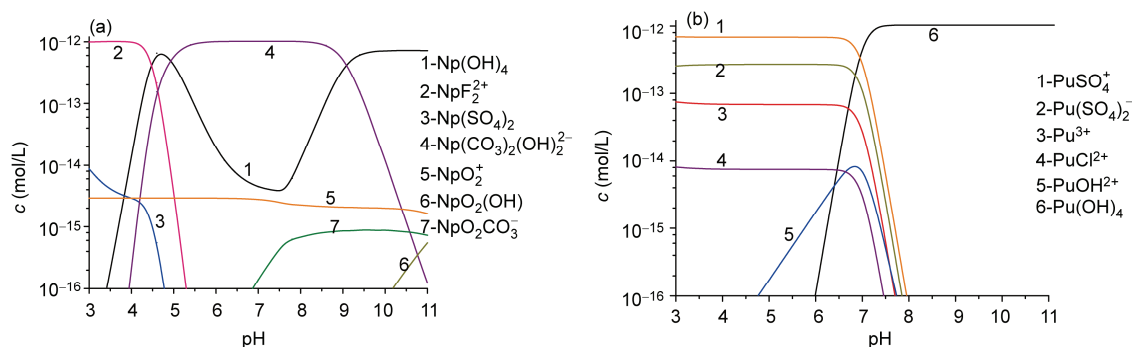


图2 pH对Np(a)和Pu(b)的种态分布的影响(网络版彩图)

别并不明显,这很可能是因为 Pu^{3+} 和 Pu^{4+} 与各阴离子均没有很强的配位倾向,主要是由配体离子的浓度差异引起的.如果调高初始总浓度设定值, $\text{Np}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 可通过脱水形成无定形沉淀 NpO_2 和 PuO_2 , 成为控制溶解度的因素之一,有利于阻滞核素的迁移.

以上结论主要是通过比较各区域主要种态的浓度变化得到的,在pH对Np种态分布影响图中,我们不难发现 NpO_2^+ 、 NpO_2CO_3 和 $\text{NpO}_2(\text{OH})$ 的浓度变化趋势同样也符合这一规律.而 NpO_2^+ 、 NpO_2CO_3 、 $\text{NpO}_2(\text{OH})$ 均为 Np (V) 的化合物,三者的绝对浓度值不到 Np (IV) 的百分之一,这是由于CHEMSPEC进行的是一维扫描,在研究pH对种态分布的影响时固定Eh值为0 mV,这也说明核素的种态分布同时受到多因素影响,对地下水体系电位的合理取值以及体系氧化还原反应的控制因素进行探讨十分必要.

这部分的计算结果与EQ3/6、Phreeqc等主流国外软件的结果非常近似,但EQ3/6与Phreeqc均将 $\text{Pu}(\text{OH})_3$ 作为主要种态,这种差异主要是由于不同软件使用的数据库不同,而不同的数据库涵盖的种态以及同种态的不同表示形式造成的^[2,3].

3.3 不同离子及其浓度的影响

地下水体系中不同种态核素的最终浓度是不同离子的配位能力与各离子浓度综合作用的结果,而在漫长的地质演变以及周围环境介质相互作用的过程中,地下水中的化学组分可能会发生变化,尤其是沉积碳酸盐岩,在长期的水-岩相互作用下对地下水中配位能力强的 CO_3^{2-} 浓度影响较大,因此有必要研究不同离子及浓度对核素种态分布的影响.地下水中主要阴离子为 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 与 HCO_3^- , 4种离子的浓度在 10^{-6} ~ 10^{-1} mol/L 范围内变化时, Np 和 Pu 的

种态分布结果如图3所示.

就 Np 的种态分布来说, HCO_3^- 浓度的改变明显影响各种态的浓度, Cl^- 的浓度即使提高了5个数量级仍没有出现占据主要地位的配合物, SO_4^{2-} 和 F^- 均有相应的配合物,但 F^- 达到 0.01 mol/L 后对整个体系内其他种态的浓度影响更大,这主要与两种离子所带电荷不同有关,在相同的离子强度下 F^- 的活度系数比 SO_4^{2-} 大,综合来看,4种离子对 Np 的影响大小顺序为 $\text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, 这与pH影响中的初步结论一致.

对 Pu 而言,4种离子浓度的改变对 Pu 的种态分布影响均较小,这说明了 Pu 的各价态离子与各阴离子均没有很强的配位倾向,但 HCO_3^- 对体系影响依旧最大, F^- 浓度上升多个数量级也没有出现占据主要地位的配合物,而 SO_4^{2-} 和 Cl^- 在浓度上升的过程中能形成占据主要地位的配合物.综合来看,4种离子对 Pu 种态分布的影响大小顺序为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^-$.

3.4 Np (V)和Pu (IV)在水合氧化铁上的吸附

关键核素在花岗岩、赤铁矿和膨润土等材料上的吸附行为研究可以通过实验获取数据,反复分析数据后进行吸附动力学和等温吸附模型模拟研究.常用的模型主要包括 K_d 模型、Langmuir 模型、Freundlich 模型,这些模型又称为经验模型,对于实验条件如 pH、Eh、离子强度、被吸附离子及溶液中其他离子浓度的影响难于给出定量的解释,而表面配位模型则能够从机理上给出较为满意的解释.利用CHEMSPEC模拟了 Np (V)和 Pu (IV)在水合氧化铁上 pH 3~11 范围内的吸附,计算结果如图4所示.

Np(V)在水合氧化铁上的总吸附量先快速而后平稳增加, $4.2 < \text{pH} < 7.2$ 时, $\equiv \text{FeOHNpO}_2^+$ 为主要表面吸附种态, $\text{pH} > 7.3$ 时, $\equiv \text{FeOHNpO}_3^-$ 含量迅速升高并在

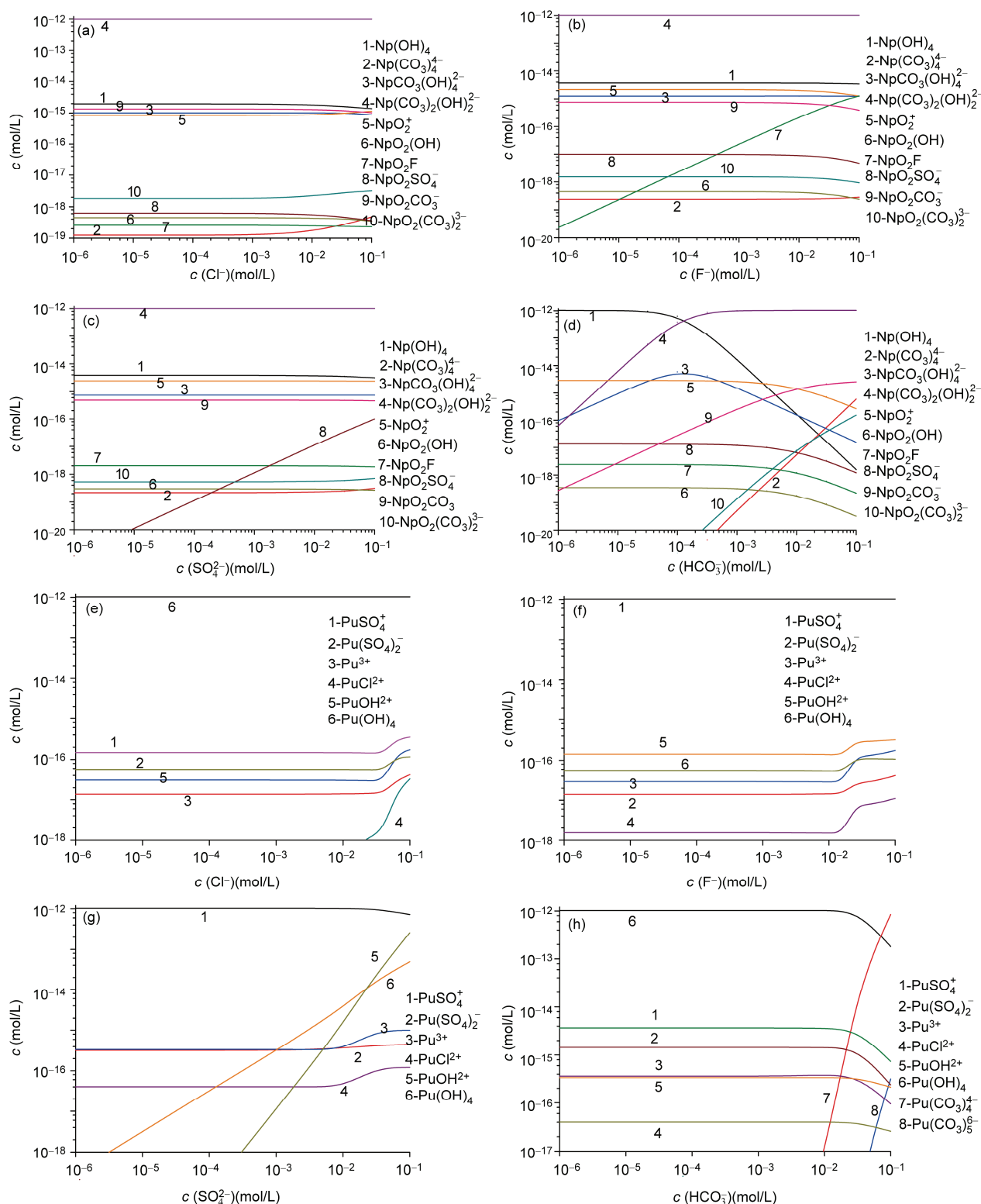


图3 不同浓度 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 对 Np (a, b, c, d)和 Pu (e, f, g, h)种态分布的影响(网络版彩图)

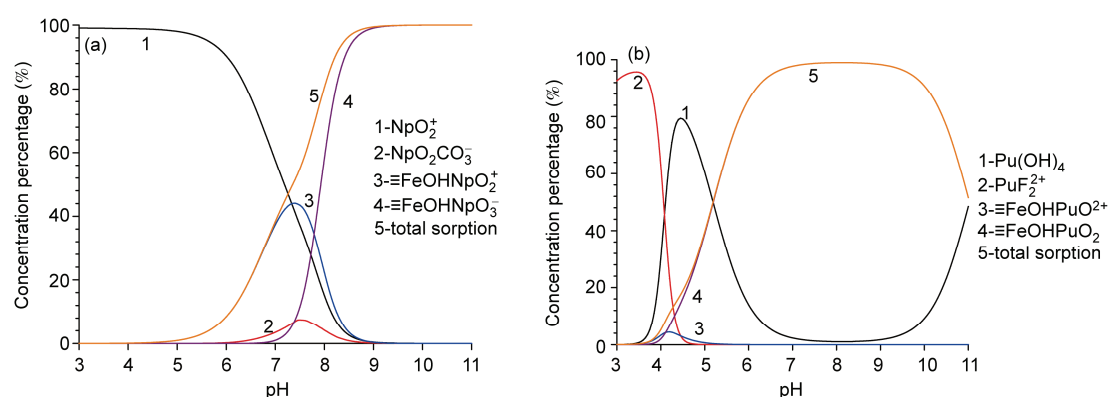


图 4 Np (a)和 Pu (b)在水合氧化铁上的吸附(网络版彩图)

pH>7.8 时超越 $\equiv\text{FeOHNPuO}_2^+$; Pu (IV)在水合氧化铁上的总吸附量整体先增加后减小, 在 pH 为 8.1 时总吸附量达到最大, 7.2<pH<9.1 区间吸附量增加和减小的变化率都极小, 表面吸附种态有 $\equiv\text{FeOHPuO}_2^{2+}$ 和 $\equiv\text{FeOHPuO}_2$, 后者占据绝对主要地位. pH>9 时吸附量快速下降主要是由于 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 的大量生成.

Zavarin 等^[12]系统开展了 Np、Pu 等在水合氧化铁上的吸附实验, 认为非静电模型最符合实验结果并得到了相关热力学常数. 此次模拟也正是采用了非静电模型及相关常数, 计算结果与 Zavarin 等的吸附实验曲线一致.

4 结论

通过 CHEMSPEC 进行相关计算和数据分析, 并将计算结果与国际主流软件的模拟结果或者实验结果

比较, 基本验证了该程序的有效性, 得到下列结论:

(1) 氧化还原电位和酸碱度对核素的种态分布影响很大, Eh 值主要决定核素不同价态的总量分布, 而 pH 的变化主要通过影响溶液中配位离子的浓度, 导致最终不同种态的含量变化. 在北山地下水中 (pH=7.56, Eh=0 mV), Np 主要以正四价的 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^-$ 形式存在; Pu 主要以正四价的 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 形式存在.

(2) 地下水中的 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 对核素的种态分布也会产生影响, 对 Np 和 Pu 的影响顺序分别为 $\text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 和 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^-$.

(3) Np (V)和 Pu (IV)在水合氧化铁上的吸附主要考虑表面组分 $\equiv\text{Fe}(\text{OH})$ 的作用. 3<pH<11 时, Np (V)总吸附量在持续增加, Pu (IV)总吸附量先增加后减小. pH=7.56 时, $\equiv\text{Fe}(\text{OH})$ 可以有效吸附 NpO_2^+ 与 PuO_2 形成 $\equiv\text{Fe}(\text{OH})\text{NpO}_2^+$ 和 $\equiv\text{Fe}(\text{OH})\text{PuO}_2$.

参考文献

- 1 杨森, 王永利, 张志程. 黄金, 2014, 4: 75-79
- 2 崔安熙, 郭亮天, 范智文. 核化学与放射化学, 2001, 23: 23-29
- 3 马应明, 何艺峰, 李哲. 环境科学与技术, 2013, 36: 164-167
- 4 周佳, 王驹, 苏锐. 岩石力学与工程学报, 2007, 26: 3982-3988
- 5 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. 核化学与放射化学, 2011, 2: 71-76
- 6 章英杰, 姚军, 矫海洋. 核化学与放射化学, 2001, 23: 120-124
- 7 王祥云, 陈涛, 刘春立. 中国科学: 化学, 2009, 39: 1551-1562
- 8 王祥云, 陈涛, 刘春立. 化学进展, 2011, 23: 1400-1410
- 9 蒋美玲, 陈涛, 康明亮. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1508-1520
- 10 康明亮, 蒋美玲, 杨颀维, 陈繁荣, 刘春立. 核化学与放射化学, 2013, 35: 160-166
- 11 张展适, 周文斌, 钱天伟, 武贵斌, 李满根. 辐射防护, 2013, 23: 355-361
- 12 Zavarin M, Bruton CJ. A Non-Electrostatic Surface Complexation Approach to Modeling Radionuclide Migration at the Nevada Test Site: I. Iron Oxides and Calcite. Technical Report. Livermore (CA, USA): Lawrence Livermore National Laboratory, 2004

Speciation distribution of Np and Pu in beishan groundwater and sorption on hydrous ferric oxide calculated by CHEMSPEC

Jingcheng Jiang¹, Xiaoli Wang², Meiling Jiang¹, Wanqiang Zhou¹, Xiangyun Wang¹, Liang Du², Chunli Liu^{1*}

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

² China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

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

Abstract: CHEMSPEC was used to study the speciation distribution of Np and Pu in Beishan groundwater and the effects of Eh, pH, different ions and concentrations. Their sorption on hydrous ferric oxide was also investigated. The calculation results show that Np mainly exists as Np (IV) in the form of NpF_2^{2+} , $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ and $\text{Np}(\text{OH})_4$ or Np (V) in the form of NpO_2^+ , $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ and $\text{NpO}_2(\text{OH})$ according to the Eh value. Total sorption of Np (V) on hydrated ferric oxide increases rapidly first and then remains steady. The main surface species are $\equiv\text{FeOHNpO}_2^+$ and $\equiv\text{FeOHNpO}_3^-$. While Pu mainly exists as Pu (IV) in pH range 3–11 in the form of PuSO_4^+ and $\text{Pu}(\text{OH})_4$. Total sorption of Pu (IV) on hydrated iron oxide increases first and then decreases, which peaks at a pH of 8.1. Main surface speciations are $\equiv\text{FeOHPuO}^{2+}$ and $\equiv\text{FeOHPuO}_2$. The concentration of different ions also have influence on speciation distribution of Np and Pu in an order of $\text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ and $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^-$, respectively.

Keywords: CHEMSPEC, Np, Pu, speciation distribution, sorption

doi: 10.1360/N032015-00248