

# 铀在北山地下水中的种态分布及溶解度分析

康明亮<sup>1,2</sup>, 蒋美玲<sup>1</sup>, 杨颀维<sup>1</sup>, 陈繁荣<sup>2</sup>, 刘春立<sup>1,\*</sup>

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. 中国科学院 广州地球化学研究所, 矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640

**摘要:** 为了解铀酰离子在北山地下水中的吸附、扩散和迁移行为, 利用地球化学计算软件 PHREEQC, 采用由 OECD/NEA 发布的最新铀的热力学数据, 计算了铀在我国高放废物地质处置库重点研究区甘肃北山地下水中的种态分布, 并分析了围岩中存在的方解石对铀溶解度的影响。计算结果表明, 在北山地下水组成不变的前提下, 在偏酸性条件下, 铀主要以  $\text{UO}_2\text{F}^+$ 、 $\text{UO}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{UO}_2\text{F}_2$  和  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$  的形式存在, 而在中性至弱碱性条件下, 主要以  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$  和  $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$  的形式存在。我国计划建造的高放废物处置库的设计深度为地下 500~1 000 m, 其水岩体系一般呈弱碱性。在这样的弱碱性水岩体系中, 以阴离子形式存在的铀酰配合物具有较强的可移动性。当地下水的  $\text{pH}=7.56$  时, 在  $E_h < 24$  mV 的条件下, 铀主要以沥青铀矿的形式存在, 而在更高的  $E_h$  条件下, 则主要以  $\text{UO}_2^{2+}$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  形成的阴离子配合物的形式存在。当地下水与空气接触时,  $\text{O}_2$  的存在会使  $E_h$  升高, 此时铀的主要存在种态为  $\text{UO}_2^{2+}$  及其各种配合物。当围岩体系中存在方解石时, 在  $\text{pH} < 8.0$  的条件下, 铀在地下水中的溶解度会显著提高, 而在更高  $\text{pH}$  条件下, 方解石对铀的溶解度无明显影响。

**关键词:** 铀酰离子; 水岩体系; 种态分布; 溶解度

中图分类号: TL942.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2013)03-0160-07

doi: 10.7538/hhx.2013.35.03.0160

## Prediction of the Species and Solubility of Uranium in Beishan Groundwater

KANG Ming-liang<sup>1,2</sup>, JIANG Mei-ling<sup>1</sup>, YANG Zhuan-wei<sup>1</sup>, CHEN Fan-rong<sup>2</sup>, LIU Chun-li<sup>1,\*</sup>

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. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

**Abstract:** In order to understand the sorption, diffusion and migration behaviors of U in Beishan water-rock system, the speciation distribution of uranium in Beishan granite ground-

收稿日期: 2012-09-21; 修订日期: 2012-12-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11075006, 91026010); 核设施退役和放射性废物治理科研专项(科工计[2007] 825, 840号, [2012]851号)

作者简介: (第一和第二作者为共同第一作者):

1) 康明亮(1982—), 男, 江西泰和人, 博士, 北京大学化学与分子工程学院在站博士后, 环境放射化学专业

2) 蒋美玲(1988—), 女, 河南洛阳人, 硕士研究生, 应用化学专业

\* 通信联系人: 刘春立, 男, 教授, liucl@pku.edu.cn

water, along with its solubility influenced by calcite were calculated, using PHREEQC software with the most recent thermodynamic data published by OECD/NEA. The results suggest that under acidic conditions, uranium mainly occurs as  $\text{UO}_2\text{F}^+$ ,  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2\text{F}_2$  and  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ , while under nearly neutral to alkaline conditions, the dissolved uranyl predominantly exists as anionic  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$  and  $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ , which are expected to enhance the mobility of uranium. Since the potential high level radioactive waste repository in China will be constructed at the depths of 500–1 000 meters underground, the groundwater chemistry at such depths would be weakly alkaline, and the uranyl will be existed as anionic complexes that are mobile. When the pH of the groundwater is fixed at 7.56, the calculations demonstrate that uraninite is the main phase at  $E_h < 24$  mV. With the  $E_h$  elevation, uranyl and its various anionic complexes formed with  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{OH}^-$  become the predominant species. When the groundwater is exposed to air, uranyl and its various complexes are expected to be the predominant species due to the dissolution of  $\text{O}_2$ . In case the groundwater–host rock system contains calcite, uranium solubility can be enhanced significantly at  $\text{pH} < 8.0$ , while the influence is negligible at higher pH.

**Key words:** uranyl; water–rock system; species distribution; solubility

放射性废物的处理和处置关系到核工业的可持续发展,是当今研究热点领域之一。半个多世纪的研究表明,基于多重屏障概念的地质处置是唯一可行的高水平放射性废物(高放废物)的永久处置方案。我国已颁布《中华人民共和国放射性污染防治法》,原国防科工委、科技部和原国家环保总局于 2006 年联合发布了我国《高放废物地质处置研究开发规划指南》,从国家层面和管理角度上明确了深地质处置的地位,并将甘肃北山地区确定为我国高放废物地质处置的重点研究区<sup>[1]</sup>。鉴于高放废物的特殊性,处置库安全评价要求的监管期限至少为 1 万年<sup>[2]</sup>,即在至少 1 万年的时间跨度内,保证高放废物中的放射性核素不进入人类环境,或进入人类环境,但对关心人群造成的辐射剂量小于监管部门规定的辐射标准。因此,确定放射性核素进入生物圈的量和速率是衡量高放废物处置库性能优良的关键。

铀是高放废物地质处置中重点关注的长半衰期( $^{234}\text{U}$ :  $2.46 \times 10^5$  a;  $^{235}\text{U}$ :  $7.04 \times 10^8$  a;  $^{238}\text{U}$ :  $4.47 \times 10^9$  a)放射性元素之一<sup>[3]</sup>,研究铀在处置库条件下,在地下水中的地球化学行为对处置库的安全评估具有重要意义。铀是对氧化还原条件敏感的多价态元素,能以 +3、+4、+5 和 +6 等四种价态存在<sup>[4]</sup>,其中以 +4 价态存在的沥青铀矿  $\text{UO}_2$  的溶解度很低。但在氧化性条件下,乏燃料中的  $\text{UO}_2$  易被氧化成 +6 价的铀酰离子 ( $\text{UO}_2^{2+}$ )<sup>[5]</sup>。铀酰离子 ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) 能与众多无机阴离

子配合形成相应的配合物,这些无机离子的配合能力依次为:  $\text{CO}_3^{2-} \geq \text{O}_2^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 。 $\text{UO}_2^{2+}$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  配合可形成  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_n^{2(n-1)-}$  配合离子,这将极大地增强其在地下水/岩土体系中的可迁移性<sup>[6]</sup>。因此,研究核素在地下水中的化学种态及控制因素有助于了解核素在处置库环境中的吸附、扩散和迁移特性。目前,通过实验手段确定核素在特定条件下的存在种态之技术和方法尚不成熟,而利用现有的热力学数据,通过计算机软件计算一些核素在特定条件下的种态成为一个重要的选择<sup>[7-9]</sup>,计算结果具有重要的参考意义。目前,国际上已经公开发布了 10 多款地球化学模拟软件,如 EQ3/6、PHREEQC、CHESS、WATEQ4F 和 GWB 等,而我国也由北京大学发布了 CHEMSPEC<sup>[10]</sup>。由于 PHREEQC<sup>[11]</sup> 的功能相对较完善,且免费下载,目前已在国际上得到广泛使用。本工作以 PHREEQC 为例,采用经 OECD/NEA 最新发布的铀热力学数据修改的 llnl.dat 数据库<sup>[12]</sup>,将化学热力学平衡分析模式与地球化学条件密切结合,计算了铀在我国高放废物地质处置库重点研究区甘肃北山地下水中的存在种态,并分析了围岩体系中存在的方解石对铀溶解度的影响。研究结果可为研究铀在北山水岩体系中的吸附、扩散和迁移特征提供基础数据,并为在实验室开展铀的种态分析提供参考。

## 1 模拟原理

### 1.1 程序简介

PHREEQC 是由美国地质调查局(USGS)开发的一款水文地球化学模拟软件。该软件基于质量平衡、电荷平衡和质量作用定律等有关原理进行计算,可进行液相混合、温度变化、液相中的溶解和沉淀反应,固、液之间的离子交换、表面配合反应,定压或定容条件下的气相平衡,固溶体平衡,反应进程以及基于弥散和扩散的一维反应迁移等的模拟计算。该软件具有用户友好、数值稳定、兼容、数据格式直观和灵活等特点,因此在国际上得到广泛使用。

### 1.2 离子活度系数计算原理

当溶液的化学组成确定后,可由电解质溶液离子强度定义计算离子强度:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (m_i Z_i^2) \quad (1)$$

式中  $m_i$  为溶液中第  $i$  种离子的质量摩尔浓度,  $Z_i$  为第  $i$  种离子所带的电荷,  $\sum$  表示对溶液中各种离子求和。

溶液中离子活度系数由 WATEQ Debye-Hückel 公式计算:

$$\lg \gamma = \frac{-A \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} + b_i \cdot I \quad (I < 1 \text{ mol/L}) \quad (2)$$

式中:  $A$ 、 $B$  均为常数,  $a$ 、 $b$  为 Debye-Hückel 参数。当  $b_i = 0$  时,则采用扩展的 Debye-Hückel 公式进行计算<sup>[11]</sup>:

$$\lg \gamma = \frac{-A \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} \quad (I < 0.1 \text{ mol/L}) \quad (3)$$

北山地下水的离子强度  $I \approx 0.07 \text{ mol/L}$ ,因此采用 OECD/NEA 最新发布的铀热力学数据修正的 llnl.dat 数据库完全适用于以北山地下水为实

例的研究计算。

### 1.3 饱和指数定义

矿物的溶解与沉淀由各种矿物在地下水中的饱和指数(saturation index, SI)决定, SI 的数学表达式为:

$$SI = \lg(IAP/K) \quad (4)$$

式中: IAP 为离子活度积,  $K$  为特定温度下矿物的溶度积常数。理论上,当  $SI < 0$  时,矿物在地下水中处于非饱和状态,矿物趋向于溶解;当  $SI = 0$  时,矿物与地下水处于平衡状态;当  $SI > 0$  时,矿物趋向于沉淀。

### 1.4 模拟条件的选定

考虑到在处置库环境中,放射性核素是以低浓度存在的,其溶解、吸附、扩散和迁移均是在低浓度条件下发生的,因此除考察溶解度的计算外,本工作其它的计算所使用的铀初始浓度均为  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。模拟采用的地下水为我国甘肃北山重点研究区三号井 400 m 深处的水样<sup>[13]</sup>,其主要化学组成列于表 1。由于花岗岩地下水一般处于弱碱性及还原性环境中,在计算核素在北山地下水中的种态分布时曾有人采用的电位值为  $-200 \text{ mV}$ <sup>[13-14]</sup>。显然在这样的还原性条件下,地下水中高浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  将主要以  $\text{S}(-\text{II})$  的形式存在,且会有  $\text{H}_2\text{S}$  产生,这与实际情况不符。根据估算的针铁矿沉淀饱和指数为  $4 \pm 0.5$  来反演<sup>[15]</sup>,北山地下水的  $\text{Eh} \approx 101.8 \text{ mV}$ (以  $SI=4$  计算)(注: 窦顺梅等<sup>[15]</sup>估算针铁矿沉淀饱和指数使用的是未经修改的 llnl.dat,因此估算北山地下水的  $\text{Eh}$  时需使用与其相同的数据库)。因此在本计算中假定  $\text{pH}=7.56$  时,  $\text{Eh}=0 \text{ mV}$ ,即取一个介于理论计算值与文献上给出的测量值之间的电位值。计算中使用由 OECD/NEA 最新发布的铀热力学数据<sup>[12]</sup>修改的 llnl.dat 数据库。计算过程中使用  $\text{Cl}^-$  对模拟体系进行电荷平衡控制,

表 1 北山三号井 400 m 深处地下水的化学组成

Table 1 Chemical composition of the groundwater taken from BS-3 at 400 m deep

					mg/L
$\rho(\text{Na}^+)$	$\rho(\text{NH}_4^+)$	$\rho(\text{Ca}^{2+})$	$\rho(\text{K}^+)$	$\rho(\text{Mg}^{2+})$	$\rho(\text{Fe}^{2+})$
1 036	0.12	183	15.95	50.4	0.033
$\rho(\text{Cu}^{2+})$	$\rho(\text{Mn}^{2+})$	$\rho(\text{Li}^+)$	$\rho(\text{Sr}^{2+})$	$\rho(\text{Al}^{3+})$	$\rho(\text{HCO}_3^-)$
0.0001	0.022	0.0112	0.715	0.06	130.9
$\rho(\text{SO}_4^{2-})$	$\rho(\text{F}^-)$	$\rho(\text{Br}^-)$	$\rho(\text{NO}_3^-)$	$\rho(\text{Cl}^-)$	pH
941.1	2.2	0.0001	32.6	1 193	7.56

对于大气氛围之外的密闭体系,CO<sub>2</sub>(g)逸度由地下水中给出的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度控制,但不考虑 CO<sub>2</sub> 气体在地下处置库中的形成,因此除特殊说明外,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度保持不变。计算结果表明,北山地下水属于高矿化水,多种矿物如 CuFeO<sub>2</sub>(c)、三水铝矿、赤铁矿、片钠铝石、白云石、水铝石、菱锆矿、针铁矿、萤石和方解石等均处于过饱和状态。为保持地下水的组成不变,本工作在计算铀的种态随 pH 和 Eh 的变化情况时,假定除 U-矿物外,其它矿物均不发生沉淀,而在考察方解石对铀的溶解度影响时则根据已有的研究结果将方解石的沉淀饱和指数设定为 0.5<sup>[15]</sup>。

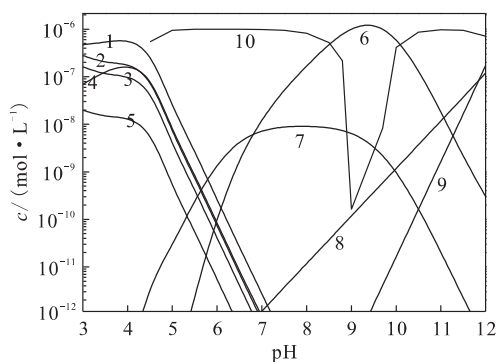
## 2 计算结果与分析

### 2.1 pH 的影响

pH 是影响铀种态分布的重要因素之一。鉴于人们对北山地下水的氧化还原电位值有较大的争议<sup>[16]</sup>,本工作假设北山地下水的 Eh-pH 关系位于水的稳定域内,且平行于水的稳定域边界线,即:

$$E = E_{O_2/H_2O}^\ominus + \frac{0.0591}{4} \lg \frac{1}{a_{O_2} a_{H^+}^4} = 1.229 + \frac{0.0591}{4} \lg \frac{p_{O_2}}{p^\ominus} - 0.0591 \text{pH} \quad (5)$$

通过 pH=7.56 时 Eh=0 mV,可以计算得到 pH=3 时,Eh 在 269.8 mV 附近。据此计算了在北山地下水中,在 pH=3~12 之间,溶解态铀的种态的变化趋势(图 1)。计算结果表明,在 pH<4.5 时,地下水中铀的主要存在种态为 UO<sub>2</sub>F<sup>+</sup>、UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、



1—UO<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, 2—UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3—UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 4—UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>,  
5—UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, 6—UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>4-</sup>, 7—UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>,  
8—UO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, 9—UO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 10—UO<sub>2</sub>

图 1 北山地下水中铀的种态随 pH 的变化情况

Fig. 1 Uranium speciation distribution

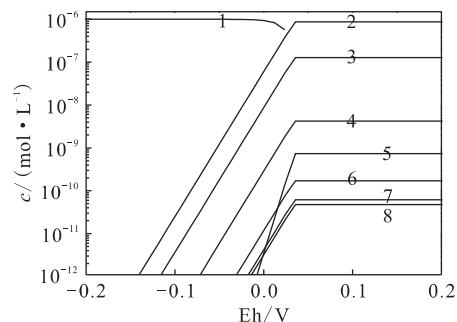
in Beishan granite groundwater as a function of pH

UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>、UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 和 UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>;当 4.5<pH<8.5 时,地下水中溶解态的铀大部分转化为还原态的沥青铀矿沉淀(Uraninite, UO<sub>2</sub>),此过程中,随 pH 的升高,地下水中溶解态的 UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> 和 UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 呈逐渐升高的趋势;在 pH>8.5 时,沥青铀矿沉淀的量先降低后升高,UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> 浓度先升高后降低,此条件下由于体系偏碱性,随 pH 的进一步升高,UO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 UO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>3-</sup> 逐步上升为优势种态。从整体趋势来看,低 pH 条件下,铀酰离子易与 F<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等无机阴离子形成配合物,而在偏中性至碱性条件下,铀酰离子易与 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 OH<sup>-</sup> 配体形成配合阴离子。

在高放废物地质处置中,缓冲/回填材料是一道重要的工程屏障,膨润土因其具有低渗透率、高吸附容量和塑性而被公认为是最有希望的候选缓冲/回填材料<sup>[17]</sup>。但对于主要以阴离子形式存在的核素(如<sup>79</sup>Se、<sup>129</sup>I、<sup>36</sup>Cl 和<sup>99</sup>Tc 等)以及以阴离子形式存在的铀酰配合离子来说,缓冲/回填材料或其它地质介质对其几乎无阻滞能力<sup>[18]</sup>。因此以阴离子形式存在的铀酰配合离子在处置库的水岩体系中具有较强的可迁移性。

### 2.2 Eh 的影响

高放废物处置库深度的地下水一般呈弱碱性,其 pH 值不会相差太大,因此可以固定北山地下水的 pH=7.56,通过 Eh 的改变来考察铀的化学种态的变化情况(图 2)。计算结果表明,在 Eh<24 mV 的条件下,铀主要以还原态的 UO<sub>2</sub> 的形式存在,此后随着 Eh 的升高,铀酰配合离子逐渐成为优势种态,其在溶液中的浓度大小关系为:



1—UO<sub>2</sub>, 2—UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>, 3—UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>,  
4—UO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5—(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, 6—UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>,  
7—UO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, 8—UO<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>

图 2 北山地下水中铀的种态随 Eh 的变化情况

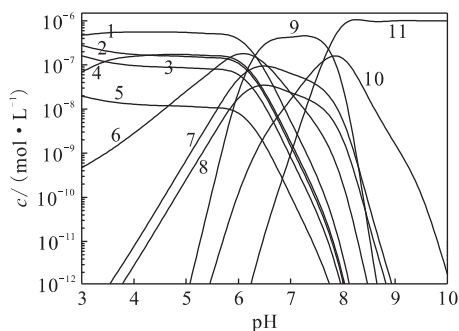
Fig. 2 Uranium speciation distribution

in Beishan groundwater as a function of Eh

$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} > \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} > \text{UO}_2\text{CO}_3 > (\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^- > \text{UO}_2(\text{OH})_2 > \text{UO}_2(\text{OH})_3^- > \text{UO}_2\text{OH}^+$ 。若北山地下水的 Eh 值维持在 0 mV 附近,则铀主要以  $\text{UO}_2$  矿物的形式存在,而溶解态铀的浓度将在  $6.93 \times 10^{-8}$  mol/L 附近。

### 2.3 大气条件下铀的种态分布

地面降水对地下水的补给,以及地下水循环交替后的排泄,都会导致地下水与大气有一定程度的接触。地下水中氧浓度的变化则会使其电位发生变化,而  $\text{CO}_2$  气体的溶解则会改变溶液中  $\text{CO}_3^{2-}$  的浓度,因此地下水与大气的接触会对铀的种态分布产生影响。为此,模拟计算了在 pH=3~10 的范围内(pH>10 后  $\text{CO}_2(\text{g})$  溶解度极大,PHREEQC 计算过程无法收敛),在大气条件下( $\lg p(\text{O}_2(\text{g})) = -0.6777$ ,  $\lg p(\text{CO}_2(\text{g})) = -3.5$ ) 北山地下水中铀的种态的分布情况(图 3)。计算结果表明,在与大气平衡的地下水中,由于地下水的氧化还原电位的升高,在所研究的 pH 范围内,铀酰配合离子是铀的主要存在种态。在 pH<6.0 的条件下,溶解态铀酰的优势种态为  $\text{UO}_2\text{F}^+$ 、 $\text{UO}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{UO}_2\text{F}_2$ 、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$  和  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ,这与弱还原性条件下的趋势一致(图 1);但在  $6.0 < \text{pH} < 8.0$  条件下,铀酰的主要存在种态为  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ ,其它种态如  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2\text{OH}^+$  和  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  等也占有一定的比例;而在 pH>8.0 后, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  逐渐上升为主要优势种态,铀酰的其它种态的浓度则出现下降趋势。



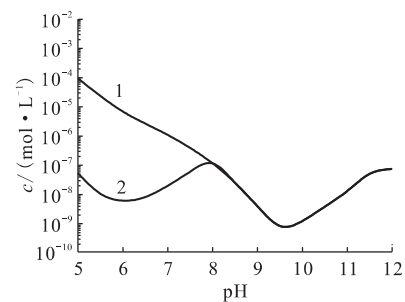
1— $\text{UO}_2\text{F}^+$ , 2— $\text{UO}_2\text{SO}_4$ , 3— $\text{UO}_2^{2+}$ , 4— $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  
5— $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ , 6— $\text{UO}_2\text{OH}^+$ , 7— $\text{UO}_2\text{CO}_3$ ,  
8— $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ , 9— $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ ,  
10— $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ , 11— $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$

图 3 大气条件下铀的种态分布情况  
Fig. 3 Uranium speciation distribution under atmospheric conditions

### 2.4 方解石对铀溶解度的影响

围岩作为阻止放射性核素进入生物圈的天然屏障,其组成和地球化学特征是影响核素在围岩中迁移的主要因素<sup>[19]</sup>,关系到高放废物处置库的长期安全性。方解石( $\text{CaCO}_3$ )是地壳中最重要的造岩矿石,占地壳总质量的 40% 以上,在自然界中分布非常广泛,也是北山地区最常见的矿物之一<sup>[20]</sup>。由于  $\text{UO}_2^{2+}$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  有较强的配合作用,因此了解围岩体系中的方解石对铀溶解度及迁移行为的影响具有重要的意义。

在常温下,矿物成核较困难,生长也很缓慢,需要过饱和和驱动力的作用,即只有在  $\text{SI} > 0$  时才会发生次生矿物沉淀。窦顺梅等<sup>[15]</sup>的研究结果表明,方解石的化学活动性较强,容易溶解和沉淀,其沉淀饱和指数大约为 0.5。因此,本工作在方解石的  $\text{SI}=0.5$  才沉淀的情况下,考察了方解石对铀溶解度的影响。模拟过程中允许所有含铀矿物(如: $\text{UO}_2$ 、Schoepite、 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ )在  $\text{SI}=0$  时就沉淀。计算结果示于图 4 和图 5。

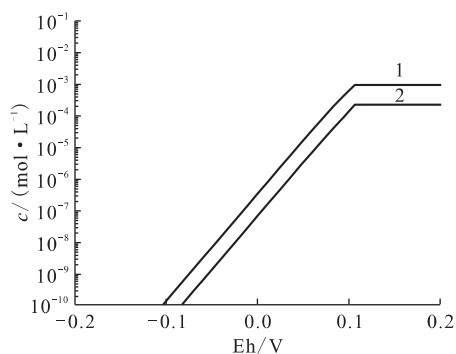


1—有方解石(With calcite),  
2—无方解石(Without calcite)

图 4 不同 pH 条件下方解石对铀溶解度的影响  
Fig. 4 Influence of calcite on uranium solubility as a function of pH

图 4 结果显示,若北山地下水的 Eh-pH 关系平行于水的稳定域边界线,在 pH<8.0 的条件下,以北山地区三号井 400 m 深处水样为实例的地下水与方解石接触时,因部分方解石的溶解提高了地下水中的  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度,方解石的存在可将铀的溶解度提高几个数量级;而在 pH>8.0 时,由于北山三号井 400 m 深处水样本身为高矿化水,方解石等多种矿物已处于过饱和状态,因此在方解石饱和指数达 0.5 即沉淀的情况下,围岩体系中的方解石不再促进铀的溶解。当固定北山地下水 pH=7.56 时,图 5 的结果表明,在 Eh>

-100 mV 的条件下,方解石能显著地增强铀的溶解度;而在  $Eh < -100$  mV 的情况下,由于水岩体系中的铀主要以沥青铀矿的形式存在,方解石对铀的溶解度无影响。



1——有方解石(With calcite),  
2——无方解石(Without calcite)

图 5 pH=7.56 时不同 Eh 下方解石对铀溶解度的影响

Fig. 5 Influence of calcite on uranium solubility as a function of Eh at pH=7.56

### 3 存在问题

放射性核素在衰变过程会释放热量,因此处置库中存在温度场问题<sup>[21-22]</sup>,而温度对热力学平衡常数有不同程度的影响,由于 OECD/NEA 提供的是常温(25 °C)条件下的热力学数据,因此本工作的计算过程并没考虑温度的影响。另外,许多矿物只有在过饱和状态下才能生成沉淀<sup>[15]</sup>,由于没有相关的沉淀饱和指数数据可用,本工作的计算过程是假定含铀矿物达饱和就沉淀。再者,模拟计算所使用的热力学数据来自于实验测量,而这些数据还在不断的完善与修正之中,而地质环境又是个复杂的体系,处置库条件的不同可能会导致热力学数据库的适用性存在一定的局限性,因此有必要建立适用于我国特定场址地下水特征的热力学数据库,使之更加统一、准确和可靠。

### 4 结论

核素的存在状态是决定其地球化学行为的重要因素之一。本工作计算结果表明,地下水的酸碱度、氧化还原电位和化学组成等是影响铀种态分布的重要因素。在北山三号井 400 m 深地下水中,在偏酸性条件下,铀主要以  $UO_2 F^+$ 、 $UO_2 SO_4$ 、 $UO_2^{2+}$ 、 $UO_2 F_2$  和  $UO_2 (SO_4)_2^{2-}$  等形式存在,而在偏中性至碱性条件下,溶解态的铀酰主要与

$CO_3^{2-}$  和  $OH^-$  形成  $UO_2 (CO_3)_3^{4-}$ 、 $UO_2 (CO_3)_2^{2-}$ 、 $UO_2 (OH)_3^-$  和  $UO_2 (OH)_4^{2-}$  等配合阴离子。方解石是自然界中分布非常广泛的矿物,当围岩体系中存在方解石时,在  $pH < 8.0$  的条件下,铀在地下水中的溶解度会显著提高,而在高 pH 条件下,方解石对铀的溶解度并无影响。本工作的计算结果也表明,随 pH 和 Eh 的变化,铀在北山地下水中的溶解度能维持在相对较高的水平,且在偏碱性条件下溶解态的铀酰主要与  $CO_3^{2-}$  和  $OH^-$  形成配合阴离子,具有较强的可移动性。

### 参考文献:

- [1] 国防科工委、科技部、环保总局. 科工二司[2006]145号高放废物地质处置研究开发规划指南[M]. 2006.
- [2] 王驹,范显华,徐国庆,等. 中国高放废物地质处置研究十年进展[M]. 北京:原子能出版社,2004.
- [3] Ragnarsdottir K V, Charlet L. Uranium Behaviour in Natural Environments in Environmental Mineralogy: Microbial Interactions, Anthropogenic Influences, Contaminated Land and Waste Management[M]. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland; Middlesex, U K, 2000: 333-377.
- [4] Koch-Steindl H, Prohl G. Considerations on the Behaviour of Long-Lived Radionuclides in the Soil[J]. Radiat Environ Biophys, 2001, 40(2): 93-104.
- [5] Shoesmith D W. Fuel Corrosion Processes Under Waste Disposal Conditions[J]. J Nucl Mater, 2000, 282 (1): 1-31.
- [6] Bargar J R, Reitmeyer R, Davis J A. Spectroscopic Confirmation of Uranium(VI)-Carbonate Adsorption Complexes on Hematite[J]. Environ Sci Tech, 1999, 33(14): 2 481-2 484.
- [7] De Windt L, Schneider H, Ferry C, et al. Modelling Spent Nuclear Fuel Alteration and Radionuclide Migration in Disposal Conditions [J]. Radiochim Acta, 2006, 94(9-11): 787-794.
- [8] Vitorge P, Capdevila H. Thermodynamic Data for Modelling Actinide Speciation in Environmental Waters[J]. Radiochim Acta, 2003, 91(11): 623-631.
- [9] Metz V, Kienzler B, Schussler W. Geochemical Evaluation of Different Groundwater-Host Rock Systems for Radioactive Waste Disposal[J]. J Contam Hydrol, 2003, 61(1-4): 265-279.
- [10] 朱建波,王祥云,陈涛,等. 化学种态分析软件 CHEMSPEC(C++) 及其应用[J]. 中国科学:化学,2012,42(6):856-864.
- [11] Parkhurst D L, Appelo C A J. User's Guide to

- PHREEQC (Version 2)—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations[M]. Water-Resources Investigations Report 99-4259, U. S. Geological Survey; Denver, 1999.
- [12] Guillaumont R, Fanghanel T, Fuger J, et al. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium[M]. OECD Nuclear Energy Agency/Elsevier; Amsterdam, 2003.
- [13] 周佳,王驹,苏锐,等. 还原氛围下 U 等元素的存在形式及矿物饱和指数的研究[C]//第二届废物地下处置学术研讨会论文集,2008.
- [14] 贯鸿志,张振涛,苏锡光,等. 北山地下水中 Am 的形态分布计算[J]. 核化学与放射化学,2009,31(2): 121-124.
- [15] 窦顺梅,陈繁荣,杨永强,等. 花岗岩地区水-岩反应次生矿物的沉淀饱和指数估算[J]. 地球化学,2010, 39(4):326-336.
- [16] 康明亮,陈繁荣,吴世军,等. Se 在北山花岗岩地下水中的化学形态及浓度控制分析[J]. 辐射防护, 2010,30(6):327-334.
- [17] 刘月妙,徐国庆. 我国高放废物处置库缓冲/回填材料压实膨胀特性研究[J]. 铀矿地质,2001,17(1): 44-47.
- [18] Référentiel du Comportement des Radionucléides et des Toxiques Chimiques D'un Stockage Dans le Callovo-Oxfordien Jusqu'à l'Homme[M]. ANDRA, 2005. Dossier 2005 Argile.
- [19] 金远新,王驹,陈伟明,等. 甘肃北山苜蓿槽花岗岩体岩石地球化学特征[C]//第二届废物地下处置学术研讨会论文集,2008:31-35.
- [20] 郭永海,王驹,吕川河,等. 高放废物处置库甘肃北山野马泉预选区地下水化学特征及水-岩作用模拟[J]. 地学前缘,2005,12:117-123.
- [21] Hökmark H, Fälth B. Thermal Dimensioning of the Deep Repository: Influence of Canister Spacing, Canister Power, Rock Thermal Properties and Nearfield Design on the Maximum Canister Surface Temperature; SKB TR-03-09[R]. 2003.
- [22] Bennett D G, Gens R. Overview of European Concepts for High-Level Waste and Spent Fuel Disposal With Special Reference Waste Container Corrosion[J]. J Nucl Mater, 2008, 379 (1-3): 1-8.