

文章编号:0253-9950(2011)02-0077-07

不同温度下 Np(IV) 在北山地下水中的溶解度

姜 涛,姚 军,王 波,贯鸿志,龙浩骑,宋志鑫,苏锡光

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:采用过饱和法研究了低氧条件下,30 °C 和 60 °C 时 Np(IV) 在去离子水和甘肃北山地下水中的溶解度。结果表明,30 °C 时 Np(IV) 在去离子水和北山地下水中的溶解度分别为 $(3.4 \pm 1.0) \times 10^{-9}$ mol/L 和 $(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-8}$ mol/L;60 °C 时 Np(IV) 在去离子水和北山地下水中的溶解度分别为 $(1.9 \pm 0.6) \times 10^{-8}$ mol/L 和 $(3.7 \pm 0.5) \times 10^{-8}$ mol/L; Np(IV) 的溶解度随着温度升高而增加。同时利用 SIT 理论计算了实验条件下的热力学常数,确定了去离子水和北山地下水中的溶解度控制固相为 $\text{Np(OH)}_4(\text{am})$;去离子水体系中 Np(IV) 主要以 $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ 的形式存在,在北山地下水体系中 Np(IV) 主要以 $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ 和 $\text{Np(CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 的形式存在。

关键词:低氧; Np(IV) ;过饱和;溶解度;温度;地下水

中图分类号:TL942.1 **文献标志码:**A

Solubility of Np(IV) in Beishan Groundwater at Different Temperatures

JIANG Tao, YAO Jun, WANG Bo, GUAN Hong-zhi, LONG Hao-qi,
SONG Zhi-xin, SU Xi-guang

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

Abstract: The solubilities of Np(IV) in deionized water and groundwater were measured by oversaturation method at 30 °C and 60 °C and pH around 8.20. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ was added to keep the oxidation state of Np(IV) unchanged. The solubilities of Np(IV) in deionized water and groundwater are found to be $(3.4 \pm 1.0) \times 10^{-9}$ mol/L and $(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-8}$ mol/L respectively at 30 °C, and $(1.9 \pm 0.6) \times 10^{-8}$ mol/L and $(3.7 \pm 0.5) \times 10^{-8}$ mol/L at 60 °C. The solubilities of Np(IV) in deionized water and groundwater increase as temperature increasing. The thermodynamic data at zero ionic strength were calculated at experiment condition by using the “Specific Ion Interaction Theory (SIT)”. The solubility-controlling solids in deionized water and groundwater are identified as $\text{Np(OH)}_4(\text{am})$ by thermodynamic calculation. The dominant aqueous species are deduced to be $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ in deionized water, $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ and $\text{Np(CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ in groundwater.

Key words: anoxic; Np(IV) ; oversaturation; solubility; temperature; groundwater

我国拟将高放废液经玻璃固化后,集中深地质永久处置,并以甘肃北山为重点预选厂址建设

高放废物的永久处置库^[1]。在针对地质处置的核素迁移研究中,²³⁷Np 是最关键的放射性核素之一^[2]。因为 Np 的形态复杂、迁移能力强、化学毒性大,而且²³⁷Np 半衰期极长,达到了 2.14×10^6 a^[3],在地质处置库安全评价中,²³⁷Np 最终将成为影响处置库性能评价的主要放射性核素之一。因此,研究铈在模拟地质处置条件下的溶解行为,对处置场的选址和安全评价工作具有重要意义^[4]。多数国家(除美国外)的处置库都是还原条件的。在还原条件下 Np 以 Np(IV) 的价态存在,所以国内外研究 Np 溶解度的主要对象是 Np(IV)。章英杰等^[5]曾经对 Np(IV) 的溶解度进行过研究,结果发现,溶液 pH 值的变化对 Np(IV) 在模拟地下水及重蒸水中的溶解度影响不大;以 Na₂S₂O₄ 为稳定剂时,Np(IV) 在模拟地下水中的溶解度为 9.1×10^{-10} mol/L,在重蒸水中的溶解度为 8.1×10^{-10} mol/L;以铁粉为还原剂时,测得 Np(IV) 在模拟地下水中的溶解度为 1.2×10^{-9} mol/L,在重蒸水中的溶解度为 1.1×10^{-9} mol/L。文献^[6]报道了 Np(IV) 的氢氧化物在 0.1 mol/L 的 NaClO₄ 水溶液中的溶解度。实验从过饱和和未饱和两个方面进行,温度为 25 °C, pH 为 5.3~13.7,用 Na₂S₂O₄、Fe、Cu 作为稳定剂。在稳定态下 Np(IV) 的溶解度为 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ mol/L。这是目前国际上比较公认的 Np(IV) 溶解度研究结果。但报道中并没有有关溶解度控制固相成分的直接研究,只是通过间接分析认为溶解度控制固相应为 Np(OH)₄ (am)。这也是国际上公认的结果^[7]。在溶解度研究中,温度是一个十分重要的条件。因为温度对难溶物的溶解度可能会有较大影响。而且,在地质处置库中,由于放射性核素衰变产生的热效应,会使地质处置库中的温度达到较高的水平。美国 Yucca mountain 项目中计算了热效应,在处置库运行后的最初 300 a 内温度维持在 150 °C,300 a 后降到 90 °C。所以,从地质处置的角度研究 Np(IV) 的溶解度应该考虑到温度的影响。但是,国内外有关温度对 Np(IV) 溶解度影响的报道却不多,因此本工作拟重点研究温度对 Np(IV) 溶解度的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

²³⁷Np 溶液,20 g/L, $c(\text{H}^+) = 0.3 \sim 0.5$ mol/L,由中国原子能科学研究院放射化学研究所提

供;闪烁液,美国 PE 公司;TTA、二甲苯、还原铁粉、氨基磺酸亚铁、Na₂S₂O₄ 等,分析纯,北京化工厂。

超滤离心管,美国 Millipore 公司;移液器,法国吉尔森公司;低氧工作箱,米开罗那公司;氩气气氛, $\varphi(\text{O}_2) \leq 5 \times 10^{-6}$;超低本底液闪谱仪,芬兰 Wallac 公司;HI 293 pH 电极和 HI3131Eh 电极,pH301 实验室专用酸度/离子/氧化还原/温度计,意大利 HANNA 公司;恒温金属浴,杭州奥盛公司。

1.2 实验方法

用氨基磺酸亚铁还原 Np(V) 的方法得到 Np(IV),然后用 TTA-二甲苯萃取法纯化,再用浓硝酸反萃的方法制备 Np(IV) 储备液。置于低氧手套箱内备用。

取 30 mL 去离子水和北山地下水,分别加入 2 支 50 mL 离心管中。每个样品中分别加入 2 mol/L 的 NaOH 溶液 1.2 mL 和 1 mol/L 的 Na₂S₂O₄ 溶液 1.3 mL。同样的方法制成 3 个平行样品。取 0.3 mL 制备好的 Np(IV) 储备液,浓度约为 1.4×10^{-2} mol/L,分别加入到这 3 组平行样品中,调节 pH 值到 8.20 左右。观察到溶液有沉淀生成。在 30、60 °C 下间歇振荡。每隔一定时间取样,至平衡为止。将 30 °C 下已经平衡了的样品置于 60 °C,每隔一定时间取样测量,直至平衡。研究其平衡浓度是否与直接在 60 °C 下平衡的样品浓度一致。取样时,取 2.2 mL 上层清液用 0.45 μm 的滤膜过滤后,取 2 mL 滤液用液闪谱仪测 Np 浓度。除测量外的所有操作均在低氧手套箱中完成。

2 结果和讨论

2.1 温度对 Np 在去离子水和北山地下水中溶解度的影响

温度是影响溶解度的关键因素。30 °C 下水相中 Np 在去离子水和北山地下水中的浓度与时间的关系示于图 1、2。60 °C 条件下的去离子水和北山地下水中 Np 浓度与时间的关系示于图 3、4。

30 °C 和 60 °C 下 Np(IV) 溶解度的实验结果和平衡时的 pH 和 Eh 值列入表 1。由表 1 可知,2 个温度平衡时的溶液 pH 值相比初始 pH 均略有下降,Eh 都基本保持不变;而且在同一温度下,Np(IV) 在地下水中的溶解度大于去离子水中的溶解度,在同一体系中随着温度的升高,Np(IV) 溶解度有所增加。

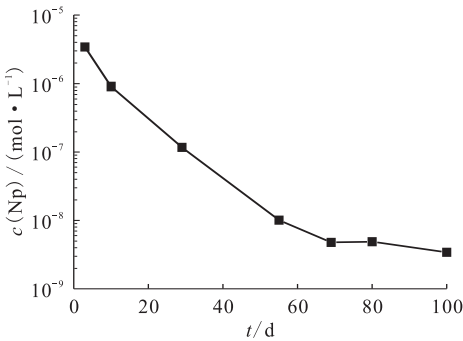


图 1 去离子水体系 30 °C、pH=8.20 时水相中 Np 浓度与时间的关系
Fig. 1 Time evolution of aqueous concentration of Np(IV) in deionized water at 30 °C and pH=8.20

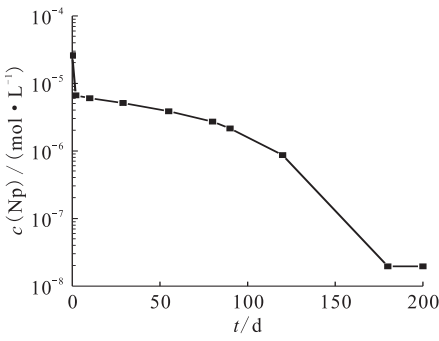


图 3 去离子水体系 60 °C、pH=8.20 时水相中 Np 浓度与时间的关系
Fig. 3 Time evolution of aqueous concentration of Np(IV) in deionized water at 60 °C and pH=8.20

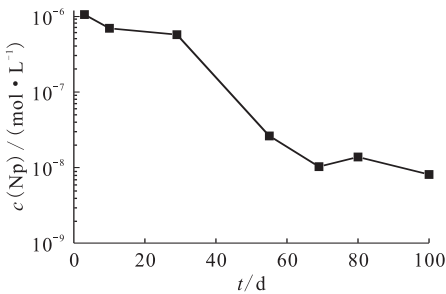


图 2 北山地下水体系 30 °C、pH=8.20 时水相中 Np 浓度与时间的关系
Fig. 2 Time evolution of aqueous concentration of Np(IV) in Beishan groundwater at 30 °C and pH=8.20

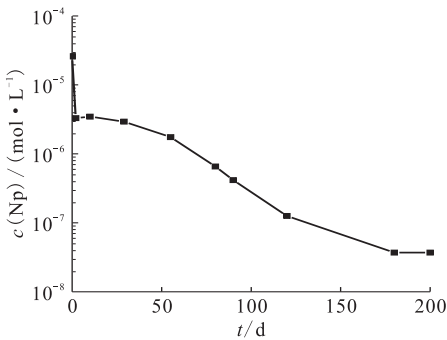


图 4 北山地下水体系 60 °C、pH=8.20 时水相中 Np 浓度与时间的关系
Fig. 4 Time evolution of aqueous concentration of Np(IV) in Beishan groundwater at 60 °C and pH=8.20

表 1 30 °C 和 60 °C 下 Np(IV)溶解度的实验结果

Table 1 Experimentally determined solubilities of Np(IV) in deionized water and Beishan groundwater at 30 °C and 60 °C

体系(Systems)	30 °C					60 °C				
	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	pH ₀	pH _{eq}	Eh ₀ /mV	Eh _{eq} /mV	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	pH ₀	pH _{eq}	Eh ₀ /mV	Eh _{eq} /mV
去离子水(Deionized water)	$(3.4 \pm 1.0) \times 10^{-9}$	8.35	8.00	-278	-250	$(1.9 \pm 0.6) \times 10^{-8}$	8.23	7.80	-278	-230
北山地下水(Beishan groundwater)	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-8}$	8.30	7.99	-290	-200	$(3.7 \pm 0.5) \times 10^{-8}$	8.27	7.70	-280	-200

为了进一步研究温度变化对 Np(IV)在去离子水和北山地下水中溶解度的影响,将在 30 °C 下已经平衡的样品置于 60 °C 下平衡,每隔一定时间取样测量。观察溶液中 Np(IV)的浓度变化,结果示于图 5。由图 5 可知,在溶液中 Np 浓度有所增加,最终达到新平衡,并且此时 Np 的浓度与 60 °C 下的样品 Np 浓度一致。这进一步说明了 Np(IV)的溶解度随温度升高而增加。

目前对 Np(IV)在近中性水溶液中的溶解度

研究较少,文献[6,8-9]中 Np(IV)的溶解度值均为 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ mol/L。本实验在去离子水体系中以 Na₂S₂O₄为稳定剂,体系的 Eh=-280 mV, Np(IV)的溶解度为 $(3.4 \pm 1.0) \times 10^{-9}$ mol/L,这一结果与国外研究结果一致。但遗憾的是前人研究中并没有对溶解度控制固相成分进行直接研究,只是通过间接分析认为溶解度控制固相应为 Np(OH)₄(am)。这也是国际上公认的结果。

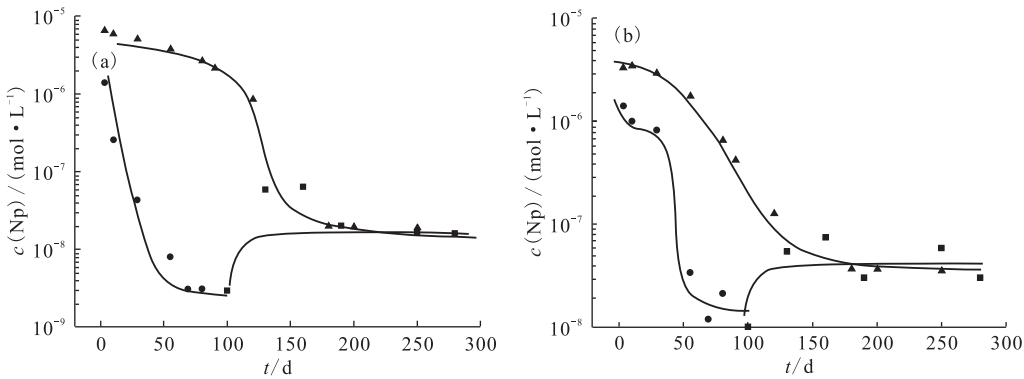


图 5 温度变化对去离子水(a)和北山地下水(b)中 Np(IV)浓度的影响

Fig. 5 Effect of temperature on concentration of Np(IV) in deionized water(a) and Beishan groundwater(b)

▲——60 °C, ●——30 °C, ■——30 °C下平衡的样品升温至 60 °C下再平衡 (Sample of at 30 °C to 60 °C for heating rebalance)

2.2 溶解度控制固相分析

完整的 Np(IV)溶解度研究应该包括,对溶解度控制固相的成分分析和对水溶液中核素存在形态的分析^[10]。但是由于在过饱和试验中得到的固体量非常少,以及实验条件的限制不能对溶解度控制固相进行直接研究,只能结合实验结果,通过热力学计算确定溶解度控制固相的成分和水溶液中 Np(IV)的主要存在形态。

Np⁴⁺在近中性水溶液中有强烈的水解倾向,可能会发生逐级水解生成 Np(OH)³⁺、Np(OH)₂²⁺、Np(OH)₃⁺、Np(OH)₄(aq)、Np(OH)₅⁻等一系列水解产物。所以去离子水体系中 Np(IV)的浓度应为各级水解产物浓度的和。即:

$$c_{\text{tot}}(\text{Np}) = c(\text{Np}^{4+}) + c(\text{Np}(\text{OH})^{3+}) + c(\text{Np}(\text{OH})_2^{2+}) + c(\text{Np}(\text{OH})_3^+) + c(\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})) + c(\text{Np}(\text{OH})_5^-) \quad (1)$$

在北山地下水体系中,由于 SO₄²⁻和 CO₃²⁻的存在,使溶液中 Np(IV)的存在形态除了水解产物外还可能有 Np(CO₃)₄⁴⁻、NpCO₃(OH)₄²⁻、Np(CO₃)₂(OH)₄⁴⁻、NpSO₄²⁺、Np(SO₄)₂等络合物存在。此时 Np(IV)的总浓度应为:

$$c_{\text{tot}}(\text{Np}) = c(\text{Np}^{4+}) + c(\text{Np}(\text{OH})^{3+}) + c(\text{Np}(\text{OH})_2^{2+}) + c(\text{Np}(\text{OH})_3^+) + c(\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})) + c(\text{Np}(\text{OH})_5^-) + c(\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}) + c(\text{NpCO}_3(\text{OH})_4^{2-}) + c(\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}) + c(\text{NpSO}_4^{2+}) + c(\text{Np}(\text{SO}_4)_2) \quad (2)$$

计算 c_{tot}(Np)时需要 lg K'_{sp}、各级水解常数和各级络合常数。它们由 NEA-TDB 提供的标准状况下的数据^[11]根据 SIT 理论计算得到。根据 SIT 理论有:

$$\lg K' = \lg K_0^\ominus + \Delta z^2 D - \Delta \epsilon \cdot I \quad (3)$$

式中, K₀[⊖],标准状况下离子强度为 0 时的活度积; K',实验条件下的浓度积; Δz² = ∑z_i(生成物) - ∑z_i(反应物), z_i,第 i 种离子的电荷数; Δε = ∑ε_{ij}(生成物) - ∑ε_{ij}(反应物), ε_{ij}, i 离子和 j 离子的相互作用系数; D = 0.509√I / (1 + Ba°√I), 其中 Ba° = 1.5。

式(3)中涉及的各种离子的相互作用系数列入表 2。由于目前还不能获得实验中所有离子的 ε_{ij},只能用一些电荷数相同、离子半径相近的离子的相互作用系数来代替近似计算。

表 2 体系中各种离子的相互作用系数(NEA-TDB)^[12-13]

Table 2 Ion interaction(SIT) coefficients used in the present paper (from NEA-TDB)^[12-13]

<i>i</i>	<i>j</i>	ε _{ij}
H ⁺	ClO ₄ ⁻	0.14
H ⁺	Cl ⁻	0.12
OH ⁻	Na ⁺	0.04
Np ⁴⁺	ClO ₄ ⁻	0.82
Np ⁴⁺	Cl ⁻	0.40
Np(OH) ₄ (aq)	<i>j</i>	0

注 (Note): 以 (Np⁴⁺/ClO₄⁻) 的相互作用系数代替 (Np⁴⁺/NO₃⁻) 的相互作用系数 (To the interaction coefficient of (Np⁴⁺/ClO₄⁻) instead of the interaction coefficient of (Np⁴⁺/NO₃⁻))

本实验条件下,去离子水体系的离子强度为 0.16 mol/L。地下水的离子强度为 0.32 mol/L。由 SIT 方程和离子强度以及表 2 提供的相互作用系数可以计算得到实验条件下的各级水解常数和络合常数(浓度积),分别列入表 3、4。

表 3 Np⁴⁺ 的各级水解方程和水解常数

Table 3 Hydrolysis constants of Np⁴⁺ at I=0 and this study situation

水解方程(Hydrolysis equation)	lg K ₀ [⊖]	lg K'(去离子水(Deionized water))	lg K'(地下水(Groundwater))
Np ⁴⁺ + H ₂ O \rightleftharpoons Np(OH) ³⁺ + H ⁺	0.5	−0.2	−0.3
Np ⁴⁺ + 2H ₂ O \rightleftharpoons Np(OH) ₂ ²⁺ + 2H ⁺	0.3	−1.2	−1.2
Np ⁴⁺ + 3H ₂ O \rightleftharpoons Np(OH) ₃ ⁺ + 3H ⁺	−2.8	−4.5	−4.7
Np ⁴⁺ + 4H ₂ O \rightleftharpoons Np(OH) ₄ (aq) + 4H ⁺	−8.0	−9.8	−9.0
Np ⁴⁺ + 5H ₂ O \rightleftharpoons Np(OH) ₅ [−] + 5H ⁺	−20.0	−20.0	−20.0

表 4 Np⁴⁺ 的各级络合方程和络合常数

Table 4 Complexation equilibrium constants of Np⁴⁺ at I=0 and this study situation

反应(Reaction)	lg K ₀ [⊖]	lg K'
Np ⁴⁺ + 4CO ₃ ^{2−} \rightleftharpoons Np(CO ₃) ₄ ^{4−}	36.8	36.0
Np ⁴⁺ + CO ₃ ^{2−} + 4OH [−] \rightleftharpoons NpCO ₃ (OH) ₄ ^{2−}	50.5	47.9
Np ⁴⁺ + 2CO ₃ ^{2−} + 2OH [−] \rightleftharpoons Np(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ^{2−}	46.4	43.2
Np ⁴⁺ + SO ₄ ^{2−} \rightleftharpoons NpSO ₄ ⁺	9.0	6.5
Np ⁴⁺ + 2SO ₄ ^{2−} \rightleftharpoons Np(SO ₄) ₂	11.7	8.5
HCO ₃ [−] \rightleftharpoons H ⁺ + CO ₃ ^{2−}	−10.33	−10.0

分别假设溶解度控制固相为 Np(OH)₄(am)和 NpO₂(cr),则应用 SIT 计算得到实验条件下在去离子水体系中,Np(OH)₄(am)和 NpO₂(cr)的溶度积对数值分别为 lg K'_{sp} = −54.6 和 lg K'_{sp} = −61.6;在地下水体系中,Np(OH)₄(am)和 NpO₂(cr)的溶度积对数值分别为 lg K'_{sp} = −54.4 和 lg K'_{sp} = −61.3。

我国甘肃北山处置场真实地下水的成分列入表 5。实测 pH=8.20,Eh=−280 mV。根据地下水成分,计算出地下水中的 c(SO₄^{2−})=1.47×10^{−2} mol/L,c(HCO₃[−])=2.18×10^{−3} mol/L。由表 4 所示的 HCO₃[−] 和 CO₃^{2−} 的平衡计算 CO₃^{2−} 浓度为 2.5×10^{−5} mol/L。

根据表 3 中的水解常数和表 4 中的络合常数,计算得到去离子水和北山地下水中的各种水解产物的浓度(表 6)和各种络合物的浓度(表 7)。

分别假设溶解度控制固相为 Np(OH)₄(am)和 NpO₂(cr)。结合表 6 和表 7 中各水解产物和络合产物的浓度,代入 Np(IV)总浓度方程中,计算得到两种假设情况下的 Np(IV)的溶解度,计算结果列入表 8。由表 8 可知,当假设溶解度控制

表 5 北山地下水成分(BS03 井)

Table 5 Composition of Beishan groundwater(BS03)

离子(Ions)	ρ/(mg·L ^{−1})
Na ⁺	1 101
K ⁺	14.4
Ca ²⁺	241
Mg ²⁺	51.7
NH ₄ ⁺	<0.04
Fe ³⁺ + Fe ²⁺	0.02
HCO ₃ [−]	133
CO ₃ ^{2−}	0
Cl [−]	1 159
SO ₄ ^{2−}	1 418
F [−]	2.16
NO ₃ [−]	19.1

固相为 Np(OH)₄(am)时,去离子水体系和北山地下水体系中的 c_{tot}(Np)分别为 4.0×10^{−9} mol/L 和 3.7×10^{−8} mol/L,Np(IV)在 2 个体系中的溶解度实验结果为 (3.4±1.0)×10^{−9} mol/L 和 (1.0±0.3)×10^{−8} mol/L,显然实验结果与假设的情况一致。如果假设溶解度控制固相为 NpO₂(cr),

经计算 $c_{\text{tot}}(\text{Np}) = 3.9 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$ 和 $5.0 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$ 。这一结果与实验结果相差几个数量级,因此溶解度控制固相不可能是 $\text{NpO}_2(\text{cr})$ 。综上所述,本实验中去离子水体系和北山地下水体系中的溶解度控制固相均为 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ 。虽然 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ 在热力学上不稳定,会自发转化为晶体的 $\text{NpO}_2(\text{cr})$,但是从动力学角度看,这一转化在本实验的温度范围内非常缓慢。在本实验的时间和温度下, $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ 不会转化成 $\text{NpO}_2(\text{cr})$,所以可认为 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ 是稳定的。

表 6 $\text{Np}(\text{IV})$ 在水溶液中的各形态浓度
Table 6 Concentration of hydrolysis species of $\text{Np}(\text{IV})$ in deionized water and Beishan groundwater

水解形态 (Hydrolysis species)	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	
	去离子水 (Deionized water)	北山地下水 (Beishan groundwater)
Np^{4+}	1.5×10^{-32}	2.5×10^{-32}
$\text{Np}(\text{OH})^{3+}$	5.6×10^{-23}	2.3×10^{-24}
$\text{Np}(\text{OH})_2^{2+}$	1.1×10^{-20}	5.9×10^{-17}
$\text{Np}(\text{OH})_3^{+}$	3.5×10^{-15}	4.0×10^{-12}
$\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$	4.0×10^{-9}	3.7×10^{-8}
$\text{Np}(\text{OH})_5^{-}$	8.5×10^{-15}	7.9×10^{-12}

表 7 北山地下水中 Np^{4+} 与 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 形成的各种络合物的浓度
Table 7 Concentration of complexation species of $\text{Np}(\text{IV})$ in Beishan groundwater

络合形态 (Complexation species)	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
$\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	1.1×10^{-14}
$\text{NpCO}_3(\text{OH})_4^{2-}$	7.9×10^{-12}
$\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$	1.0×10^{-9}
NpSO_4^{2+}	1.2×10^{-27}
$\text{Np}(\text{SO}_4)_2$	2.0×10^{-27}

表 8 溶解度控制固相为 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ 和 $\text{NpO}_2(\text{cr})$ 时的溶解度计算值
Table 8 Solubilities of $\text{Np}(\text{IV})$ on the assumption that solubility-controlling solids is $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ and $\text{NpO}_2(\text{cr})$

控制固相 (Solubility controlling solids)	去离子水 (Deionized water)			北山地下水 (Beishan groundwater)		
	$\lg K_{\text{sp},0}^{\ominus}$	$\lg K'_{\text{sp}}$	$c_{\text{tot}}(\text{Np})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\lg K_{\text{sp},0}^{\ominus}$	$\lg K'_{\text{sp}}$	$c_{\text{tot}}(\text{Np})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
$\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$	-56.7	-54.6	4.0×10^{-9}	-56.7	-54.4	3.7×10^{-8}
$\text{NpO}_2(\text{cr})$	-63.7	-61.6	3.9×10^{-16}	-63.7	-61.3	5.0×10^{-15}

2.3 水相中主要形态分析

确定了溶解度控制固相后,还要确定溶液中 $\text{Np}(\text{IV})$ 的存在形态。在本实验的几种情况下,样品平衡后 $\text{Np}(\text{IV})$ 的浓度为 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ mol/L}$,在现有条件下无法直接用仪器分析该浓度范围内 $\text{Np}(\text{IV})$ 的存在形态,只能通过热力学计算的方法确定 $\text{Np}(\text{IV})$ 存在的形态。

表 6 给出了计算得到的 $\text{Np}(\text{IV})$ 的各级水解产物的浓度。从表 6 可知, $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 的浓度为 $4.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$,而其他几种水解产物的浓度都小于 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 的浓度 6 个数量级以上,可认为 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 是 $\text{Np}(\text{IV})$ 在去离子水溶液中的主要形态。

当体系变成北山地下水体系时,情况可能会发生变化。由于地下水中存在多种无机阴离子,它们可能与 Np^{4+} 形成络合物,从而影响 $\text{Np}(\text{IV})$ 的溶解度。另外由于地下水的离子强度较高,可能影响 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ 的 K'_{sp} 和各级水解常数,这也会对 $\text{Np}(\text{IV})$ 的溶解度造成影响。

比较表 7 中的计算结果发现,地下水中 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 的浓度为 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$,比其它络合产物的浓度大 3 个数量级以上,说明 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 是主要络合形态。 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 的浓度比 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 的浓度 ($3.7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$) 和实验得到的 $\text{Np}(\text{IV})$ 的溶解度都小 1 个数量级。所以北山地下水中 $\text{Np}(\text{IV})$ 的主要存在形态应为 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 和 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 。

$\text{Np}(\text{IV})$ 在去离子水和北山地下水中的溶解度控制固相相同,主要存在形态基本形同。这说明影响溶解度的主要反应是水解反应,同时络合产物的存在对溶解度有一定影响。由此可见,造成北山地下水中 $\text{Np}(\text{IV})$ 的溶解度大于去离子水中 $\text{Np}(\text{IV})$ 溶解度的原因是,离子强度以及无机阴离子络合作用的综合影响。

2.4 60℃时溶解度控制固相和主要存在形态分析

当试验体系的温度升高时, K_{sp}' 和各级水解常数都会发生变化。溶解度的变化是这些常数变化的综合结果。目前国内外还没有不同温度下相关热力学常数的相关报道,也没有条件测定不同温度下 Np(IV)的各种热力学常数。就本实验的结果看,不论是在去离子水体系还是在北山地下水体系,温度升高,Np(IV)的溶解度都有所升高。根据 30℃下的实验和热力学计算结果,认为 60℃下的溶解度控制固相仍然是 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ 。Np(IV)在去离子水溶液中的主要形态仍然是 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$,在北山地下水中的主要存在形态是 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 和 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 。

3 小 结

(1) 用过饱和法测定了 30、60℃下 Np(IV)在去离子水和北山地下水中的溶解度。

(2) 造成北山地下水中 Np(IV)的溶解度大于去离子水中的溶解度的原因可能是北山地下水的离子强度高于去离子水的离子强度,以及无机阴离子络合作用的综合影响。

(3) 温度升高使 Np(IV)的溶解度增大,而 Np(IV)在水溶液中的溶解度有所增大,会提高源项 Np 的最大浓度,不利于安全处置。

(4) 通过热力学计算,间接确定了 Np(IV)在去离子水和北山地下水中的溶解度控制固相为 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ 。并且确定了 Np(IV)在去离子水溶液中的主要形态是 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$,在北山地下水中的主要存在形态是 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 和 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 。

参考文献:

[1] 国防学技术工业委员会,科学技术部,国家环境保护总局.高放废物地质处置研究开发规划指南[R].2006.

[2] Marivoet J. Updating of the Performance Assess-

ment of the Geological Disposal of High-Level and Medium-Level Waste in Boom Clay Formation[R]. BLG 634, Contract CCHO-89-094/958165 NIRAS, 1990.

[3] 克勒尔 C.超铀元素化学[M].《超铀元素化学》编译组,译.北京:原子能出版社,1977:289-290.

[4] 姚军.²³⁷Np 在模拟处置条件下的迁移行为研究[D].北京:中国原子能科学研究院,2006.

[5] 章英杰,姚军,矫海洋,等.Np(IV)的溶解行为研究[J].核化学与放射化学,2001,23(2):120-124.

[6] Shinichi Nakayama, Tetsuji Yamaguchi, Keiichi Sekine. Solubility of Neptunium(IV) Hydrrous Oxide in Aqueous Solutions [J]. Radiochim Acta, 1996, 74: 15-19.

[7] Neck V, Kim J I. Solubility and Hydrolysis of Tetravalent Actinides[J]. Radiochim Acta, 2001, 89: 1-16.

[8] Rai D, Swanson J L, Ryan J L. Solubility of $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in the $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ Redox Buffer[J]. Radiochim Acta, 1987, 42: 35.

[9] Eriksen T E, Ndalamba P, Cui D, et al. Solubility of the Redox-Sensitive Radionuclides Tc and Np Under Reducing Conditions in Neutral to Alkaline Solution Effect of Carbonate, TR 93-18[R]. SKB Technical Report, Stockholm, 1993.

[10] Nitsche H. Solubility Studies of Transuranium Elements for Nuclear Waste Disposal: Principles and Overview[J]. Radiochim Acta, 1991, 52/53: 3-8.

[11] Lemire R, Fuger J, Nitsche H, et al. Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium[M]. Amsterdam: Elsevier, 2001.

[12] Grenthe I, Fuger J, Konings R J M. (OECD, NEA-TDB): Chemical Thermodynamics, Vol. 1. Chemical Thermodynamics of Uranium[M]. Amsterdam, Noth-Holland: Elsevier Science Publ, 1992.

[13] Ciavatta L. The Specific Ion Interaction Theory in Evaluating Ionic Equilibria[J]. Ann Chim(Rome), 1980, 70: 551.