

Pu(Ⅳ)在模拟处置条件下的溶解度

龙浩骑¹, 周 舵¹, 姜 涛¹, 王 波¹, 姚 军²,
宋志鑫¹, 包良进¹, 陈 曦¹

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

2. 中国国际工程咨询公司, 北京 100048

摘要:研究了模拟处置条件下 Pu(Ⅳ)的溶解行为,测定了 Pu(Ⅳ)在北山地下水和去离子水中的溶解度。采用过饱和法,使用低氧手套箱模拟地下无氧环境,利用超过滤实现固液分离,应用低本底液闪谱仪测量液相中钚的放射性活度。结果表明:溶解-沉淀平衡后,无论是在去离子水还是北山地下水中,钚的主要存在价态为+4。Pu(Ⅳ)在北山地下水和去离子水中的溶解度分别为 $(2.8 \pm 0.9) \times 10^{-8}$ mol/L 和 $(1.6 \pm 0.8) \times 10^{-9}$ mol/L。通过计算确定了 Pu(Ⅳ)在去离子水和北山地下水中的溶解度控制固相为 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ 。在去离子水体系中, Pu(Ⅳ)的主要存在形态为 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$; 北山地下水体系中, Pu(Ⅳ)的主要存在形态为 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 和 $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 。

关键词: Pu(Ⅳ); 低氧; 溶解度; 地下水

中图分类号: O614.352 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2015)02-0115-05

doi: 10.7538/hhx.2015.37.02.0115

Solubility of Pu(Ⅳ) Under Simulated Geological Disposal Condition

LONG Hao-qi¹, ZHOU Duo¹, JIANG Tao¹, WANG Bo¹, YAO Jun², SONG Zhi-xin¹,
BAO Liang-jin¹, CHEN Xi¹

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

2. China International Engineering Consulting Corporation, Beijing 100048, China

Abstract: Solubility of Pu(Ⅳ) was determined by oversaturation method under simulated disposal conditions. The underground anaerobic condition was simulated in glove-box. The solid-liquid separation was achieved by ultrafiltration. The plutonium radioactivity was measured by low background liquid scintillation spectrometer. The results show that the dominant oxidation state of plutonium either in deionized water or groundwater is tetravalent. The solubility of Pu(Ⅳ) in groundwater and deionized water is $(2.8 \pm 0.9) \times 10^{-8}$ mol/L and $(1.6 \pm 0.8) \times 10^{-9}$ mol/L. The specific ion interaction theory was used to calculate the thermodynamics constants under the experimental conditions. Either in deionized water or groundwater, the solubility-controlling solids phase is hydroxide plutonium (amorphous). In deionized water, the dominant species is hydroxide plutonium. In groundwater, the dominant species is hydroxide plutonium and $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$.

Key words: Pu(IV); anaerobic; solubility; groundwater

随着核能和核技术的不断发展,特别是 20 世纪中叶以来,人类开发利用核能产生了大量高放废物。²³⁹Pu 是高放废物的重要成分,其半衰期长($T_{1/2}=2.41\times 10^4$ a),毒性大,形态复杂,是高放废物深地质处置研究中重点考虑的核素。核素的溶解度是高放废物固化体中浸出的核素在地下水中迁移的浓度上限,是高放废物地质处置安全 and 环境评价中的关键参数。尽管自然水体中钚的浓度很低,但是在高放废物地质处置过程中,钚从处置库迁移到附近地质环境中的浓度要比自然环境中存在的钚浓度大得多。因此,钚的溶解行为一直是国内外学者重点研究内容^[1-6],并得到了一些结论^[7-9],Neck^[10]总结了不同学者测定的四价锕系元素的溶解度,认为在酸性溶液中,四价锕系元素的溶解度与固相的晶体结构密切相关;在中性和碱性溶液中, $An(OH)_4(aq)$ 为主要的溶解形态,溶解度控制固相为无定形固体和二氧化物。但是由于钚的化学行为十分复杂,简单的热力学方法无法描述其在地下水中的溶解平衡^[11],实验结果之间的差异较大^[10]。

目前我国已将甘肃北山地区确定为高放废物地质处置重点预选场址,针对北山预选场址安全评价的相关研究工作已经开展^[12-15],但是关于 Pu(IV)在模拟处置条件下的溶解度研究很少。本工作拟在模拟深地质处置的低氧($\varphi(O_2)\leq 5\times 10^{-6}$)条件下,用过饱和法测定 Pu(IV)在北山地下水和去离子水中的溶解度,以期为我国处置场的选址和安全评价工作提供数据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

同位素指示剂²³⁹Pu,中国原子能科学研究院提供;闪烁液,美国 PE 公司;其他试剂,分析纯,北京试剂公司。

QUANTULUS 1220 型超低本底液闪谱仪,美国 PE 公司;低氧工作箱($\varphi(O_2)<5\times 10^{-6}$),上海米开罗那有限公司;2000D 型超纯水机,北京长风仪器仪表公司;LM-123 型超滤装置,北京旭邦膜设备有限责任公司;TDL-80-2B 型低速离心机,上海安亭科学仪器厂;干式恒温器,杭州奥盛公司;HI8424 型 pH 计,配置 HI2930pH 电极和 HI3131Eh 电极,意大利 HANNA 公司;超滤离心管,截留分子量 10 000 道尔顿;针头式过滤器,0.45 μm ,美国 Millipore 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 北山地下水的预处理 将北山地下水(北山 03 井)经过 0.45 μm 滤膜过滤后,备用。水样送清华大学环境质量检测中心分析其主要组分,结果列入表 1。

1.2.2 $Pu(NO_3)_4$ 储备液的制备 在低氧工作箱中,向 $Pu(NO_3)_4$ 溶液中加入过量的 0.1 mol/L NaOH,溶液中立刻产生大量黄绿色沉淀,离心 30 min,弃去上层清液,用去离子水多次洗涤沉淀,加入过量的 8 mol/L HNO_3 获得 $Pu(NO_3)_4$ 储备液,备用。

1.2.3 实验流程 在氩气氛围的低氧工作箱中,取预处理后的北山地下水和去离子水 25 mL 于聚乙烯试管中,并在溶液中加入 1.0 mL 制备好的浓度为 1×10^{-3} mol/L 的 $Pu(NO_3)_4$ 储备液,用 NaOH 或 $HClO_4$ 调节溶液中的 pH 值。将试管置于干式恒温控制器上,保持温度为 $(30\pm 1)^\circ C$ 。定时取样,用截留分子量为 10 000 道尔顿的超滤离心管进行溶液中 Pu 的固-液相分离,取一定体积的滤液用超低本底液闪谱仪测量其放射性活度,直至体系中固-液两相 Pu 的放射性活度达到稳定,用 TTA-二甲苯分析溶液中钚的价态分布情况,并测量试管中剩余水相的 pH 和 Eh 值。

表 1 北山地下水的主要成分

Table 1 Well-03 Beishan groundwater composition

组分(Composition)	$\rho/(mg\cdot L^{-1})$	组分(Composition)	$\rho/(mg\cdot L^{-1})$	组分(Composition)	$\rho/(mg\cdot L^{-1})$
Na^+	1 027	F^-	1.89	总(Total)Fe	0.25
K^+	16.1	NO_3^-	30.2	总(Total) CO_3^{2-}	138
Ca^{2+}	206	Cl^-	1 155	总(Total) SO_4^{2-}	1 074
Mg^{2+}	51.2	Br^-	0.057	总(Total) SiO_2	13.1

2 结果与讨论

2.1 钚在溶液中的价态分布

当钚在溶液中的浓度达到溶解-沉淀平衡

后,用 TTA-二甲苯对样品溶液中钚的价态分布进行了分析,实验结果列入表 2。由表 2 可知,在体系达到溶解-沉淀平衡后,钚的主要存在价态是+4 价。

表 2 平衡后钚在溶液中的价态分布
Table 2 Oxidation state of plutonium distribution in solution

体系(Systems)	pH _e	Eh _e /mV	x/%	
			Pu(IV)	Pu(Ⅲ、V、Ⅵ)
北山地下水(Beishan groundwater)	7.8	-207	77.8	22.2
去离子水(Deionized water)	8.3	-188	75.9	24.1

2.2 Pu(IV)在北山地下水和去离子水中的溶解度

研究了 Pu(IV)在北山地下水和去离子水两个体系中溶解度随时间变化的情况。在不同时间取样分析,其结果示于图 1。由图 1 可知,经过 360 d,Pu(IV)在溶液中基本达到溶解-沉淀平衡,试管底部均出现黄绿色絮状沉淀。在反应初始,溶液中 Pu(IV)浓度下降很快,在第 14 d,溶液中 Pu(IV)的浓度就由初始的 10⁻⁵ mol/L 降到了 10⁻⁸ mol/L,此后 Pu(IV)浓度开始缓慢下降,大约在 250 d 浓度趋于稳定。体系达到平衡后,测定 Pu(IV)在北山地下水和去离子水体系中的溶解度分别为(2.8±0.9)×10⁻⁸ mol/L 和(1.6±0.8)×10⁻⁹ mol/L。Pu(IV)在地下水中的溶解度比去离子水中的溶解度高一个数量级,这可能是因为地下水的成分比较复杂,Pu(IV)可能与其中的无机阴离子和有机物形成配合物或胶体,使

Pu(IV)的溶解度增大。

为了进一步研究造成 Pu(IV)的溶解度在地下水中比去离子水中高的原因,在溶液到达溶解-沉淀平衡后,对地下水和去离子水体系样品进行分级过滤,以考察溶液中的胶体分布,结果列入表 3。由表 3 可知:无论是在去离子水体系还是在地下水体系中,大部分 Pu(IV)都以离子状态存在。所以,Pu(IV)在北山地下水中的溶解度比去离子水中溶解度高的原因可能是与地下水中的无机阴离子形成了配合物。

表 3 不同粒径过滤后 Pu(IV)的浓度
Table 3 Concentration of Pu(IV) filtration in different size

粒径 (Particle size)	c(Pu(IV))/(mol·L ⁻¹)	
	北山地下水 (Groundwater)	去离子水 (Deionized water)
<450 nm	3.0×10 ⁻⁸	2.1×10 ⁻⁹
<10 kDa	2.8×10 ⁻⁸	1.6×10 ⁻⁹

由于本实验中,Pu 在溶液中的浓度都非常低(10⁻⁹~10⁻⁸ mol/L),常规的测量手段都无法直接分析样品中 Pu 的存在形态,因此采用地球化学软件 PHREEQC(v2.15)模拟计算 Pu 在北山地下水和去离子水中的存在形态(使用 JAEA 发布的 100331cl.tdb 数据库),其结果示于图 2 和图 3。由图 2 和图 3 可知:钚在去离子水中的主要存在形态是 Pu(OH)₄(am),而在北山地下水中的主要存在形态则是 Pu(OH)₂(CO₃)₂²⁻。正是由于钚在北山地下水和去离子水中存在形态的不同,造成了钚在两种体系中的溶解度不同。

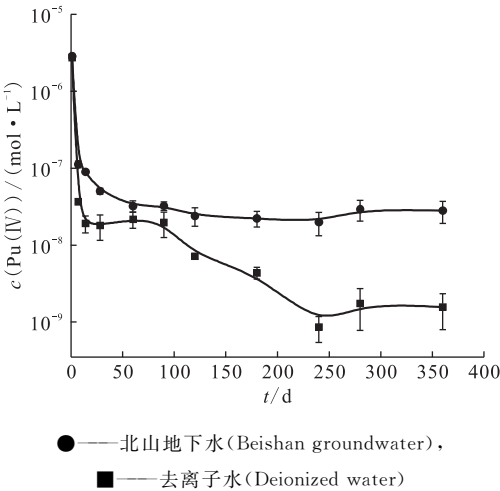


图 1 Pu(IV)在不同体系中的溶解度
Fig. 1 Solubility of Pu(IV) in groundwater and deionized water

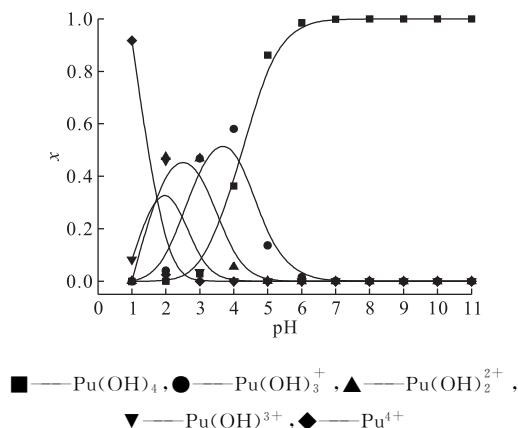


图 2 钚在去离子水中的形态分布

Fig. 2 Speciation of plutonium distribution in the deionized water

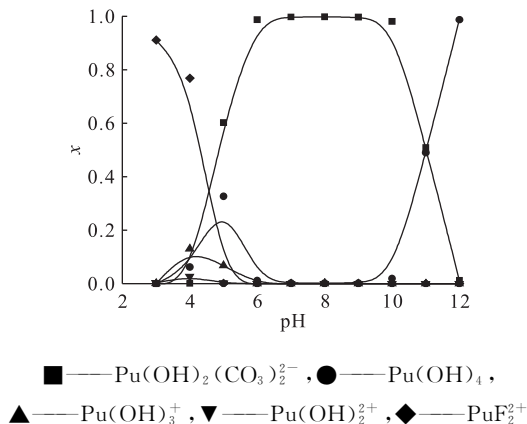


图 3 钚在北山地下水中的形态分布

Fig. 3 Speciation of plutonium distribution in Beishan groundwater

2.3 溶解度控制固相分析

完整的溶解度研究还应该包括对溶解度控制固相的成分分析和液相中核素的形态分析,但是由于试验条件的限制,目前还没有办法对溶解度控制固相进行直接分析。因此通过热力学计算讨论了溶解度控制固相的成分和液相中的核素存在形态。

Pu(IV)在水溶液中所形成的固体有两种,即 $\text{PuO}_2(\text{cr})$ 和 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ 。这两种固体的 $\lg K_{\text{sp}}$ 分别为 -64.0 和 $-55.2^{[11]}$ 。分别计算溶解度控制固相为 $\text{PuO}_2(\text{cr})$ 和 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ 两种条件下的溶解度,并将计算结果与实验结果相比较可以间接确定本实验中溶解度控制固相的成分。

用 PHREEQC(v2.15)模拟计算了当溶解度控制固相分别为 $\text{PuO}_2(\text{cr})$ 和 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ 时,

Pu(IV)的溶解度,将模拟计算结果与本试验结果进行对比,结果示于图 4。由图 4 可知,测定的 Pu(IV)的溶解度值与溶解度控制固相为 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ 的理论计算结果基本一致,据此判断本实验条件下, Pu(IV)溶解度控制固相为 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ 。

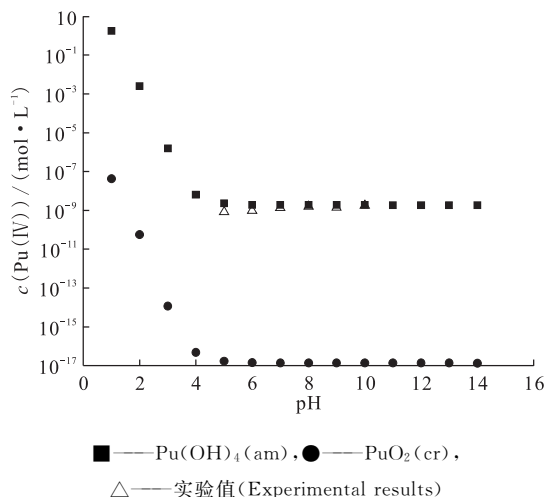


图 4 实验结果与理论计算结果的对比

Fig. 4 Experimental results compare with theoretical calculations results

关于 Pu(IV)的溶解度控制固相的研究报道国外已经有很多^[16-22],通常认为在实验温度较低时($25\text{ }^{\circ}\text{C}$),Pu(IV)的溶解度控制固相是无定形的 $\text{Pu}(\text{OH})_4$,随着陈化时间的增加,无定形的 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 会慢慢转化成 $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;在实验温度较高时($90\text{ }^{\circ}\text{C}$),至少会出现 2 种 Pu(IV)的溶解度固相,其中一种是无定形的黄绿色粉末,而另一种为深绿色的块状。无定形的黄绿色粉末就是 $\text{Pu}(\text{OH})_4$,而深绿色的块状就是 $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。结合实验中观察到的固相的颜色和形态,也可以初步判断本实验条件下,体系的溶解度控制固相为 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ 。

3 结 论

(1) 溶解-沉淀达到稳定态后 Pu 在北山地下水中的主要存在价态为四价;

(2) Pu(IV)在去离子水和北山地下水中的溶解度分别是 $(1.6 \pm 0.8) \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 和 $(2.8 \pm 0.9) \times 10^{-8} \text{ mol/L}$,溶解度控制固相均为 $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ 。

参考文献:

[1] Choppin G R. Redox speciation of plutonium in nat-

- ural water[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1991, 147 (1): 109-116.
- [2] Dardenne K, Seibert A, Denecke M A, et al. Plutonium(III, IV, VI) speciation in Gorleben ground water using XAFS[J]. Radiochim Acta, 2009, 97: 91-97.
- [3] Eiswirth M, Kim J I, Lierse C, et al. Optical absorption spectra of Pu(IV) in carbonate/bicarbonate media[J]. Radiochim Acta, 1985, 38: 197-201.
- [4] Yamaguchi T, Sakamoto Y, Ohnuki T. Effect of the complexation on solubility of Pu(IV) in aqueous carbonate system[J]. Radiochim Acta, 1994, 66/67: 9-14.
- [5] Guillaemont R, Adloff J P. Behaviour of environmental plutonium at very low concentration[J]. Radiochim Acta, 1992, 58/59: 53-60.
- [6] Nitsche H. Effect of temperature on the solubility and speciation of selected actinides in neat-neutral solutions[J]. Inorgchim Acta, 1987, 127: 121-128.
- [7] Nitsche H, Gatti R C, Standifer E M. Measured solubilities and speciations of neptunium, plutonium, and americium in a typical groundwater (J-13) from the Yucca Mountain region, LA-12562-MS [R]. New Mexico: Los Alamos National Laboratory, 1993: 1-5.
- [8] Ewart F T, Howse R M, Thomason H P. Scientific basis for nuclear waste management IX [C] // Werme L O. Sweden Materials Research Society Symposium Proceedings, Stockholm, 1985: 701-708.
- [9] Wesefurd D, Wolfgang R. Neptunium and plutonium solubilities in a Yucca Mountain groundwater[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 3893-3900.
- [10] Neck V, Kim J I. Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides[J]. Radiochim Acta, 2001, 89: 1-16.
- [11] Kim J I. Handbook on the physics and chemistry of the actinides[M]. Freeman A J, Keller C, eds. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science Publishers, 1986: 413-455.
- [12] 李丽, 庾先国, 李哲, 等. ^{239}Pu 在板岩和土壤中的吸附[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34(1): 60-64.
- [13] 章英杰, 范显华, 苏锡光, 等. Pu 在铁及铁的氧化物上的吸附行为研究[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(4): 193-197.
- [14] 马应明, 金玉仁, 王志强, 等. 镅、钚在西北某区地下水中化学形态的模拟计算[J]. 辐射防护, 2009, 29(1): 40-45.
- [15] 崔安熙, 郭亮天, 范智文, 等. Np, Pu 在地下水和工程屏障平衡水中的形态计算研究[J]. 核化学与放射化学, 2001, 23(1): 23-29.
- [16] Nitsche H, Roberts K, Prussin T. Measured solubilities and speciations from oversaturation experiments of neptunium, plutonium, and americium in UE-25p # 1 well water from the Yucca Mountain region, LA-12563-MS [R]. New Mexico: Los Alamos National Laboratory, 1994: 1-5.
- [17] Nitsche H, Edelstein N M. Solubilities and speciation of selected transuranium ions: a comparison of non-complexing solution with a groundwater from the Nevada Tuff Site[J]. Radiochim Acta, 1985, 39: 23-33.
- [18] Nitsche H. Solubility studies of transuranium elements for nuclear waste disposal: principles and overview[J]. Radiochim Acta, 1991, 3: 52-53.
- [19] Schweingruber M. Solubility and speciation calculations for U, Pu, Np, and Th in natural groundwaters: theory, thermodynamic data files, and initial applications, ORNL-tr-4992 [R]. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1983: 1-7.
- [20] Runde W, Conradson S D, Eford D W. Solubility and sorption of redox-sensitive radionuclides (Np, Pu) in J-13 water from the Yucca Mountain site: comparison between experiment and theory [J]. Appl Geochem, 2002, 17: 837-853.
- [21] Fujiwara K, Yamana H, Fujii T, et al. Solubility product of plutonium hydrous oxide[J]. 原子力バックエンド研究, 2001, 7(1): 17-24.
- [22] Rai D, Hess N J, Felmy A R, et al. Thermodynamic model for the solubility of $\text{PuO}_2(\text{am})$ in the aqueous $\text{K}^+ - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ system [J]. Radiochim Acta, 1999, 86: 89-99.