

北山地下水氧化还原电势及其对可变价核素迁移的影响

吴晓翠¹, 康明亮^{1,*}, 蔡智毅¹, 宋 阳¹, 商澄铭¹,
徐枫起¹, 王 驹², 李亚伟², 陈繁荣^{3,4}

1. 中山大学 中法核工程与技术学院, 广东 珠海 519082; 2. 核工业北京地质研究院, 北京 100029;

3. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640;

4. 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: 氧化还原电势(Eh)是影响高放废物处置库长期安全性能的重要参数之一。然而,直接测定地下水的 Eh 值面临较多不确定性因素。北山花岗岩中存在一定量的含铁矿物,由此可能控制地下水中铁的含量。本工作基于北山三号井 400 m 深处的地下水,水中铁质量浓度为 0.033 mg/L 及钻孔岩芯中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ 的比值为 96.86% 条件下,提出了一个推测北山地下水氧化还原电势的可能方法,计算得到北山三号井地下水的 $\text{Eh}=83.2 \text{ mV}$ 。该值与利用针铁矿的沉淀饱和指数估算得到的 101.8 mV 相接近,但需进一步开展现场的 Eh 测量工作来验证及比对。依据此 Eh,利用 PHREEQC 程序及 OECD/NEA 发布的最新热力学数据,并加入 $\text{MUO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和 $\text{M}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}$) 的稳定常数,计算了可变价核素 U、⁹⁹Tc、⁷⁹Se 和 Np 在北山地下水中的形态分布和溶解度。结果表明,U 和 Tc 的溶解度相对较高(约 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mol/L}$),Se 的溶解度相对较低(约 10^{-8} mol/L),Np 的溶解度则极低(约 10^{-18} mol/L);此外,溶解态的 U、Tc 和 Se 主要以阴离子形式存在,具有较强的迁移性。另一方面,北山花岗岩富含二价铁离子,因此需进一步开展其对可变价核素还原沉淀作用的实验研究,以综合评价处置场的安全性能。

关键词: 核废物处置;北山;氧化还原电势;溶解度;迁移性

中图分类号: TL942.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)03-0227-08

doi: 10.7538/hhx.2017.39.03.0227

Investigation of Redox Potential of Beishan Site and Its Impact on Mobility of Redox-Sensitive Radionuclides

WU Xiao-cui¹, KANG Ming-liang^{1,*}, CAI Zhi-yi¹, SONG Yang¹,
SHANG Cheng-ming¹, XU Feng-qi¹, WANG Ju², LI Ya-wei², CHEN Fan-rong^{3,4}

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

2. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, China;

4. Chinese Academy of Science Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China

Abstract: The redox potential(Eh) is one of the key parameters that can affect the long-term

收稿日期: 2016-04-15; **修订日期:** 2016-10-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 41403075);中山大学青年教师培育项目(No. 45000-31610011)

作者简介: 吴晓翠(1993—),女,河南信阳人,硕士研究生,核能与核技术工程专业, E-mail: 1556748834@qq.com

* **通信联系人:** 康明亮(1982—),男,江西泰和人,博士,副教授,核能与核技术工程专业, E-mail: kangml3@mail.sysu.edu.cn

safety of the HLW repository. However, direct determination of the Eh value of the groundwater faces many uncertainties. Beishan granite contains a certain amount of iron-containing minerals, which may control the concentration of aqueous iron in the groundwater. In this study, based on the aqueous iron of 0.033 mg/L analyzed in the groundwater of BS03 borehole at 400 m deep and the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio of 96.86% found in the corresponding rock core, a possible method for deducing the redox potential of Beishan groundwater is proposed, and a value of 83.2 mV is calculated for the groundwater of BS03 borehole. This value is comparable to 101.8 mV that is estimated using the precipitation saturation index of goethite, but in situ Eh measurement should be carried out for verification and comparison. In light of the obtained Eh, the speciation and solubility of redox-sensitive radionuclides, i.e., U, ^{99}Tc , ^{79}Se , and Np are calculated using PHREEQC with the Nuclear Energy Agency thermodynamic database by adding stability constants of $\text{MUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ and $\text{M}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}$). The results indicate that the solubility is expected to be relatively high ($\approx 10^{-5}$ – 10^{-4} mol/L) for U and Tc, whereas relatively low for Se ($\approx 10^{-8}$ mol/L) and fairly low for Np ($\approx 10^{-18}$ mol/L). Furthermore, the dissolved U, Tc, and Se mainly exist as anions that have strong mobility in geological media. On the other hand, because of the abundance of ferrous iron in Beishan granite, in order to have a comprehensive evaluation on the safety performance of the disposal site, further experimental works concerning the retardation of these redox-sensitive radionuclides via heterogeneous reduction are needed.

Key words: nuclear waste disposal; Beishan site; redox potential; solubility; mobility

核电的快速发展将产生并积累大量的乏燃料。高水平放射性核废物(高放废物)主要是乏燃料后处理过程产生的高放废液及其固化体、准备直接处置(一次通过式)的乏燃料及相应放射性水平的其他废物,其中含有大量裂变产物和长寿命锕系元素,且至少占整个核电过程产生的放射性的95%。目前深地质处置是国际上公认的高放废物最行之有效的处置方法,许多国家已经开展了大量的相关研究,其中包括美国、瑞典、法国、日本、中国等国家。

选址和场址评价、地下实验室工程研究、安全性评估以及核素迁移研究是高放废物地质处置的必需环节。我国高放废物处置库选址工作始于1985年,之后通过对华东、华南、西南、内蒙古、新疆和西北等6个预选区的综合对比,初步确定西北的甘肃北山花岗岩地区为我国高放废物处置库的首选重点研究区,并在该预选区开展了水文地质、工程地质、地球物理、地球化学等一系列研究^[1]。由于高放废物地质处置是一项涉及到工程地质、水文地质、化学、环境安全等众多学科领域的极复杂的庞大工程,对于场址的适宜性及处置库的长期安全性能,目前仍存在众多悬而未决的问题。

在长期的储存过程中,废物罐最终将氧化破损,并导致放射性核素的释放。众所周知,许多可变价核素(如 ^{99}Tc 、 ^{79}Se 及其它锕系元素)的溶解度和迁移能力在低价态时大大降低^[2-6],因此氧化还原电势(Eh)关系到废物罐的腐蚀破损速率及核素的迁移能力,是影响处置库长期安全性的一个重要因素。然而,由于直接测定地下水的Eh存在较多不确定性因素,目前尚未有北山地区地下水Eh值的可靠报道^[7]。本工作拟基于北山花岗岩围岩中的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比计算地下水的Eh,并研究其对U、Tc、Se和Np的溶解度及赋存形态的影响,为评估这些可变价核素在北山地下水-岩系统中的迁移行为提供参考数据。

1 花岗岩岩体的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 质量分数比

已有研究表明,北山地区的岩体具有较高的完整性^[8-9]。本工作选取北山三号井(BS03)300、400、500 m深处的钻孔岩芯开展研究。实验中,敲取一小块(约10 g)新鲜样品立即移入无氧手套箱($\varphi(\text{O}_2)<1\times 10^{-6}$)中,使用玛瑙研钵将其研磨成粉,之后称取约2.0 g粉末样品加入至100 mL 1.0 mol/L的盐酸中浸泡7 d。浸泡过程中,定期进行手动摇晃(每天2~3次)。之后移取25 mL

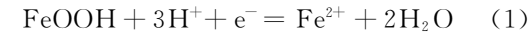
浸泡液使用 0.22 μm 孔径的滤膜 (Millipore, Massachusetts, USA) 过滤。以上操作均在无氧手套箱中进行。接下来采用邻菲罗啉法,在不加入及加入盐酸羟胺的情况下,分别测定了滤液中的 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ ($c(\text{Fe}^{3+}) = c_{\text{总}}(\text{Fe}) - c(\text{Fe}^{2+})$) 浓度。结果表明,北山三号井 300、400、500 m 深处的钻孔岩芯中铁的质量分数(以 Fe₂O₃ 计算)分别为 1.44%、2.12% 和 3.18%,其中 Fe²⁺ 占比分别为 96.74%、96.86% 和 93.47%。通过与 X 射线荧光分析(XRF)的结果进行对比,本实验组的前期实验表明,北山花岗岩中的铁是酸可溶的,因此采用酸浸泡法基本可将花岗岩中的铁全部浸出。

为表征含铁矿物的种类,取一定量的花岗岩粉末用作 X 射线衍射分析,结果示于图 1。由图 1 可知,除主要成分长石、石英外,北山三号井三个深度的岩芯样品均含一定量的氟铁云母 (fluorannite, 理想化学式: KFe₃AlSi₃O₁₀F₂), 此外 400 m 深处的花岗岩还含一定量的镁角闪石。由于成矿环境复杂,天然的氟铁云母除二价铁外还含一定量的三价铁,其中在苏州 A 类花岗岩顶部发现的氟铁云母单矿物岩中, $w(\text{Fe}^{2+})/w(\text{Fe}^{3+}) = 1.82 : 0.49$ ^[10]。因此,本工作浸泡实验测得的 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 主要来自氟铁云母的溶解,其中 400 m 深处的样品可能部分来自镁角闪石。

2 地下水 Eh 的计算

从 1999 年开始,由核工业北京地质研究院负责,我国开展了实质性的地段筛选工作,即在甘肃北山地区对旧井、野马泉和新场-向阳山等 3 个重点地段开展了平行性评价工作,已完成 1 : 50 000 地质填图和 11 个深钻孔 (BS01、BS02、BS03、BS04、BS05、BS06、BS15、BS16、BS17、BS18 和 BS19) 以及 8 个浅钻孔的钻探工作。其中,对三号井 400 m 深处地下水的组分进行过较全面的

分析,结果列入表 1^[11]。尽管直接测定水溶液的 Eh 值技术上可行,然而该过程的受影响因素较多,包括溶液温度和 pH、不可逆反应、电极的缓慢响应、体系的非平衡状态、多种氧化还原电对的存在、电极中毒、小交换电流和惰性氧化还原电对等。因此,实际测量值与计算值往往很少吻合。由于这些不确定性,目前还没有北山地下水 Eh 值的可靠报道^[7]。将北山地下水在无氧手套箱 ($\varphi(\text{O}_2) < 5 \times 10^{-6}$) 中放置数天之后,测出其 Eh = -204 mV^[12],然而该值与地下水中低浓度的铁含量不太符合。事实上,在富含铁矿物的水岩体系中,地下水中的铁浓度能直接反映该地下水的氧化还原电势。以地下水中的铁受针铁矿 (goethite, FeOOH) 的溶解/沉淀控制为例,反应式和 Eh 的计算如式(1)、(2)。



$$\text{Eh} = E^\ominus (\text{FeOOH}/\text{Fe}^{2+}) - 0.059\ 1 \times$$

$$\lg \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a^3(\text{H}^+)} = E^\ominus (\text{FeOOH}/\text{Fe}^{2+}) - 0.177\ 3\text{pH} - 0.059\ 1 \times \lg a(\text{Fe}^{2+}) \quad (2)$$

式中: *a*, 活度(浓度与活度系数的乘积)。由(2)式可看出,在一定的 pH 条件下,氧化还原电势决定了 Fe²⁺ 浓度的大小。另一方面,由于地下水中的铁浓度主要受围岩中含铁矿物的溶解所控制,因此利用测得的岩体中 Fe²⁺/Fe_{tot} 的比值来计算地下水的 Eh 值具有一定的合理性。北山三号井 400 m 深处地下水中的铁含量为 0.033 mg/L (表 1),根据测得的该深度岩芯样品中 Fe²⁺/Fe_{tot} 比值为 96.86%,利用 PHREEQC^[13] 及 llnl.dat 可计算得到 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的活度分别为 1.473 × 10⁻⁷ 和 3.603 × 10⁻¹⁹,依此可算得地下水的 Eh 为 83.2 mV。需要指出的是,由于氧化还原电势 Eh = $E^\ominus (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0.059\ 1 \times \lg \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Fe}^{3+})}$, 其中 $E^\ominus (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.770\ \text{V}$, 当 Fe²⁺/Fe_{tot} 的比值

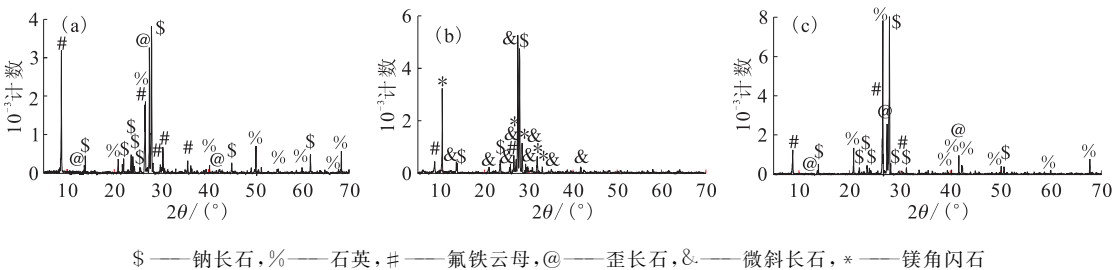


图 1 北山三号井 300(a)、400(b)和 500 m(c)深处花岗岩岩芯样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the granite samples from BS03 borehole at 300(a), 400(b), and 500 m(c) deep

在一定的范围内变化,计算得到的 Eh 不会有较大变化($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ 变化一个数量级,Eh 则变化 59.1 mV)。这表明,即使花岗岩岩体中的含铁矿物存在一定的非全等溶解(incongruent dissolution),其对地下水中 Eh 的计算并不会有较大影响。针铁矿是水-岩系统中较常见的一种次生矿物,由于矿物的成核生长需要过饱和驱动力的存在,文献[14]估算了针铁矿的沉淀饱和指数为 4.0 ± 0.5 ;而由于铁浓度与地下水的 Eh 直接相关,以针铁矿的沉淀饱和指数为 4.0 计算,文献[15]曾反推得到北山三号井地下水的 Eh=101.8 mV,这与本工作的计算结果很接近,表明只要准确获得地下水的铁含量,可通过多种途径推算得到地下水的 Eh 值。

相比北山地下水,瑞士 Böttstein 与瑞典 Äspö 地区 400~618 m 深处的花岗岩地下水具有更低的 Eh 值[16],这与这些区域地下水在更高的 pH 条件下铁浓度也比北山三号井地下水高 1~2 个数量级相符。瑞典 Forsmark 地区 KFM02A 钻孔 509~516.08 m 深处地下水报道的 Eh 为 -143 mV, $c(\text{Fe})$ 为 3.31×10^{-5} mol/L,该地区岩层富含铁云母且测量到的二价铁含量为 100%[17],进一步说明地下水的 Eh 与岩层中的二价铁含量直接相关。

表 1 北山三号井 400 m 深处地下水的化学组成^[11]
Table 1 Chemical composition of the groundwater taken from BS03 at 400 m deep^[11]

组分	$\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	组分	$\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	组分	$\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Na^+	1 036	Cl^-	1 193	SO_4^{2-}	941.1
NH_4^+	0.12	Mn^{2+}	0.022	F^-	2.2
Ca^{2+}	183.0	Li^+	0.011 2	Br^-	0.000 1
K^+	15.95	Sr^{2+}	0.715	NO_3^-	32.60
Mg^{2+}	50.40	Al^{3+}	0.06	Si^{4+}	4.22 ¹⁾
Fe^{2+}	0.033	HCO_3^-	130.9		

注:1) 利用石英的沉淀饱和指数为 0.2 估算得到^[18]
2) pH=7.56

3 U、Tc、Se 和 Np 的形态分布与溶解度

高放废物含多种可变价放射性核素,包括 U、⁹⁹Tc、⁷⁹Se、²³⁷Np 等。这些元素能够以多个价态存在,并在低价态时溶解度更低。此外,元素在溶液中的赋存形态对其在矿物-水界面的物理化

学行为影响极大,进而影响其迁移性。为了解这些核素在北山水-岩系统中的吸附、扩散和迁移行为,以北山三号井 400 m 深处地下水为实例(表 1),利用地球化学模拟程序 PHREEQC,采用由 OECD/NEA 发布的最新热力学数据^[19-20],计算了 U、Tc、Se 和 Np 在北山三号井地下水中的形态分布和溶解度。

3.1 形态分布计算

在达到热力学平衡的体系中,Eh 对于每一个氧化还原电对是相同的。在给定氧分压及溶液的 pH 后,体系的 Eh 就确定了。关于化学平衡状态下的氧化还原电势已开展过较多的研究^[21-23],已有的工作也表明 Eh 测量值与 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 对的计算值相符^[24]。由于 Eh 与 pH 具有很大的关联性,在考察 pH 的影响时,为避免计算过程中 PHREEQC 程序为达电荷平衡而引入不合理的 Eh 值,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,即认为地下水的 O_2 分压不变(方程(3)和(4))。

$$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} \tag{3}$$

$$\begin{aligned} \text{Eh} &= E^\ominus (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0.059}{4} \lg \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} a^4(\text{H}^+) \right) \\ &= 1.229 + \frac{0.059}{4} \lg \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} - 0.059 \lg \text{pH} \end{aligned} \tag{4}$$

由于 pH=7.56 时的氧化还原电势为 83.2 mV,因此可以推出 pH-Eh 关系曲线(式(5))。

$$\text{Eh} = 0.530 - 0.059 \lg \text{pH} \tag{5}$$

在 PHREEQC 里,氧化还原电势用 pe 值来表示,它和 Eh 的关系由方程(6)给出。

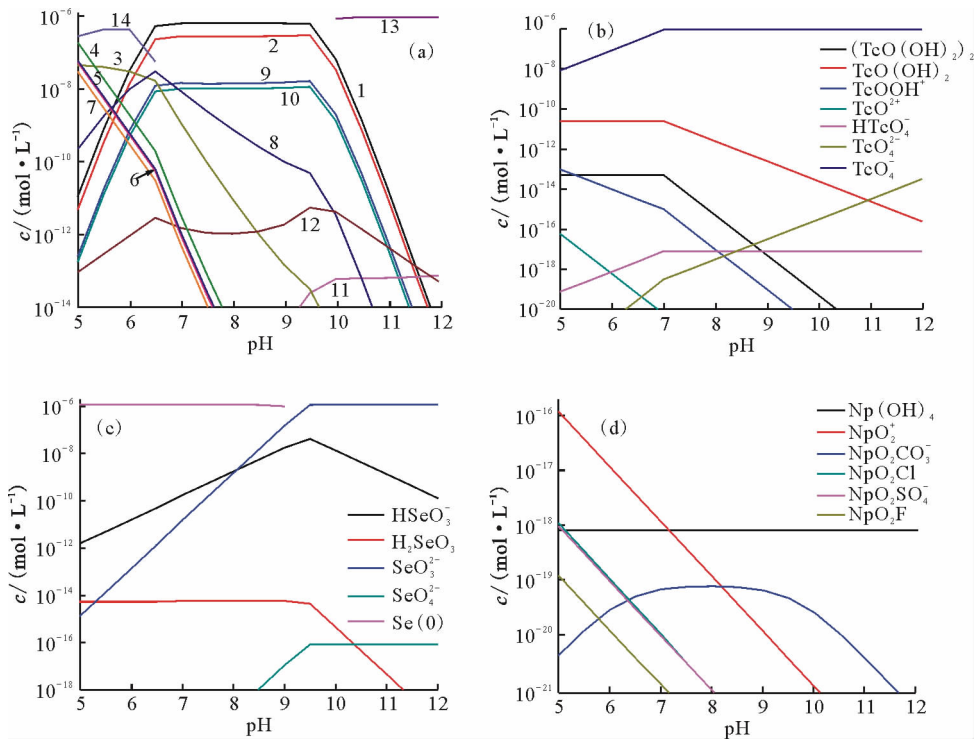
$$\text{pe} = \frac{F}{2.303RT} \text{Eh} \tag{6}$$

其中: F ,法拉第常数,96 484 C/mol; R ,摩尔气体常数,8.314 J/(K·mol); T ,绝对温度,K。因此 25 ℃下的 pH-pe 关系为式(7)。

$$\text{pe} = 8.957 - 0.999 \text{pH} \tag{7}$$

由此,可利用上述方程计算 U、Tc、Se 和 Np 在北山地下水中的形态分布和溶解度随 pH 的变化关系。U、Tc、Se 和 Np 形态分布的结果示于图 2。四种元素的初始浓度均设为 10^{-6} mol/L。

从表 1 可以看出,北山地下水含大量的碱土金属,盐度很高。最新研究表明,碳酸铀酰碱土金属的三元配合物在铀的环境化学行为中起着重要的作用。因此,在计算铀的形态分布时加入了碳酸铀酰与 Mg、Ca 和 Sr 的三元配合物的数据^[25]。由



(a): 1—— $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, 2—— $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, 3—— UO_2CO_3 , 4—— UO_2F^+ , 5—— UO_2F_2 , 6—— UO_2SO_4 , 7—— UO_2^{2+} , 8—— $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, 9—— $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, 10—— $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, 11—— $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, 12—— $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, 13—— CaUO_4 , 14——硅铀矿($(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

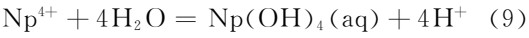
图 2 U (a)、Tc (b)、Se (c) 和 Np (d) 的形态分布随 pH 的变化

Fig. 2 Aqueous speciation calculations of U(a), Tc(b), Se(c), and Np(d) as a function of pH

图 2(a)可知,pH 在 5.0~6.0 时,溶解态 U 主要以 UO_2CO_3 、 UO_2F^+ 、 UO_2F_2 、 UO_2SO_4 和 UO_2^{2+} 的形式存在。随着 pH 的升高这些物种的浓度急速下降,相应地 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 和 $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 成为 pH=6.0~11.5 条件下的主要形态。在碱性环境下, $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 的浓度开始下降, $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 的浓度显著上升,并且二者在 pH>11.5 时成为主要形态。值得注意的是,在 pH<6.5 和 pH>10 时,分别有硅铀矿($(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 CaUO_4 固相沉淀。总的来说,当 pH>6.0 后,溶液中的铀主要以 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 的形态存在,其次是 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 。碳酸铀酰配合物,例如 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和 UO_2CO_3 ,尽管它们是 Ilnl.dat 数据库预测的优势物种^[15],但在本工作给定的计算条件下却不占优。方解石和白云石在地质环境中无处不在,因此若处置库处于非还原性的氛围,乏燃料 UO_2 一旦被氧化成 U(VI),其溶解度和迁移率将会大大加强,进而影响其它放射性核素的释放与迁移。

由图 2(b)可知:Tc 在研究的 pH 范围里主要以 TcO_4^- 的形式存在;此外还有少量的 $\text{TcO}(\text{OH})_2$,并随 pH 的升高逐渐转变成 TcO_4^{2-} ,后者在 pH>11.0 时超越前者。其它物种的浓度极低,基本可忽略。图 2(c)给出了 Se 的形态分布。由图 2(c)可知: HSeO_3^- 和 $\text{Se}(0)$ 是 pH<8.4 时的优势形态,在更高 pH 条件下则为 SeO_3^{2-} ;此外,体系中还存在微量的 H_2SeO_3 和 SeO_4^{2-} ,并且在 pH>9.0 时分别呈现出下降和上升趋势。与 U、Tc 和 Se 相反,加入的 Np 大部分都以 $\text{NpO}_2(\text{s})$ 沉淀形式析出,导致其在水溶液中的含量极低(图 2(d))。液相中的 Np 则主要以 NpO_2^+ 、 $\text{Np}(\text{OH})_4$ 、 NpO_2Cl 、 $\text{NpO}_2\text{SO}_4^-$ 、 NpO_2F 和 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 的形式存在。随着 pH 的升高, NpO_2^+ 、 NpO_2Cl 、 $\text{NpO}_2\text{SO}_4^-$ 和 NpO_2F 表现出下降的趋势,而 $\text{Np}(\text{OH})_4$ 浓度基本保持不变, $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 则呈现出先升后降的趋势。在所有的 pH 条件下,优势物种的浓度都极低,且以阳离子 NpO_2^+ 或者不带电的 $\text{Np}(\text{OH})_4$ 的形式存在,表明 Np 易被有效地限制在处置库近场区域内。 $\text{Np}(\text{OH})_4$ 的浓度与 pH 变化无关,

这可由溶液中的 Np 受 $\text{NpO}_2(\text{s})$ 的溶解控制来解释。事实上,方程(8)和(9)的净反应表明,质子在 $\text{Np}(\text{OH})_4$ 形成反应的前后并无变化。



3.2 溶解度计算

对于溶解度计算,Tc、Se 和 Np 的初始浓度分别设为 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-6} mol/L,而对于 U,则让过量的柱铀矿固体($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.001 mol/L)与北山地下水平衡。计算过程假定所有与这四个元素相关的矿物在达饱和时就沉淀,计算结果示于图 3。由图 3(a) 可知:随着 pH 的上升,U 的溶解度先下降随后在 $\text{pH}=5.8$ 时开始上升,并在 $\text{pH}=7.6$ 时达最大值 2.1×10^{-4} mol/L。初始阶段的下降是由于在相对还原的氛围下形成了 $\text{UO}_{2.25}$ 沉淀,随后的上升则是因为 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 和 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 配合物的形成。此后,由于 CaUO_4 沉淀的生成,U 的溶解度在 $\text{pH}>7.6$ 后持续下降。值得注意的是,初始溶液中所含的 Si 在 $\text{pH}=5.0$ 时都被转化为硅铀矿($(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),形成的硅铀矿在 $\text{pH}>5.5$ 后开始溶解,并且在 $\text{pH}=7.0$ 时完全消失。由于花岗岩围岩可以提供无限多的 Si,这表明在 $\text{pH}<7.0$ 时,在

北山处置库的条件下,U 的溶解度有可能主要受硅铀矿的溶解所控制。为此需要进一步的实验工作来查明这个可能的阻滞机制。由图 3(b)和 3(c)可知:Tc 和 Se 的溶解度均随 pH 的升高而持续上升,表明北山地下水对这两个核素具有较高的溶解能力,特别是对于 ^{99}Tc 。与此相反,由于 $\text{NpO}_2(\text{s})$ 沉淀的产生,图 3(d)表明 Np 的溶解度随 pH 的升高急剧下降,最终在中性至偏碱性的环境下趋于稳定,溶解度约为 10^{-18} mol/L。

我国高放废物处置库拟建在地下 500~1 000 m 深的地方。区域水文地球化学的研究表明,北山地区地下水的 pH 在 6.8~8.4^[26]。在这样的 pH 条件下,U(约 10^{-4} mol/L)和 Tc(约 10^{-5} mol/L)的溶解度相对较高,Se(约 10^{-8} mol/L)的溶解度相对较低,而 Np(约 10^{-18} mol/L)的溶解度则极低。需要指出的是,这些溶解度计算值是针对均相(homogeneous)溶液体系而言,而在实际的地下水-岩土体系中,由于存在与地质介质的物理化学吸附作用及胶体的影响,实际值与理论计算值可能存在较大偏差^[27]。如上述提及,溶解态的 U、Tc 和 Se 主要以阴离子的形式存在,很难被作为核废物处置库围岩或者缓冲/回填材料的花岗岩和黏土矿物吸附,因此乏燃料的氧化溶解以

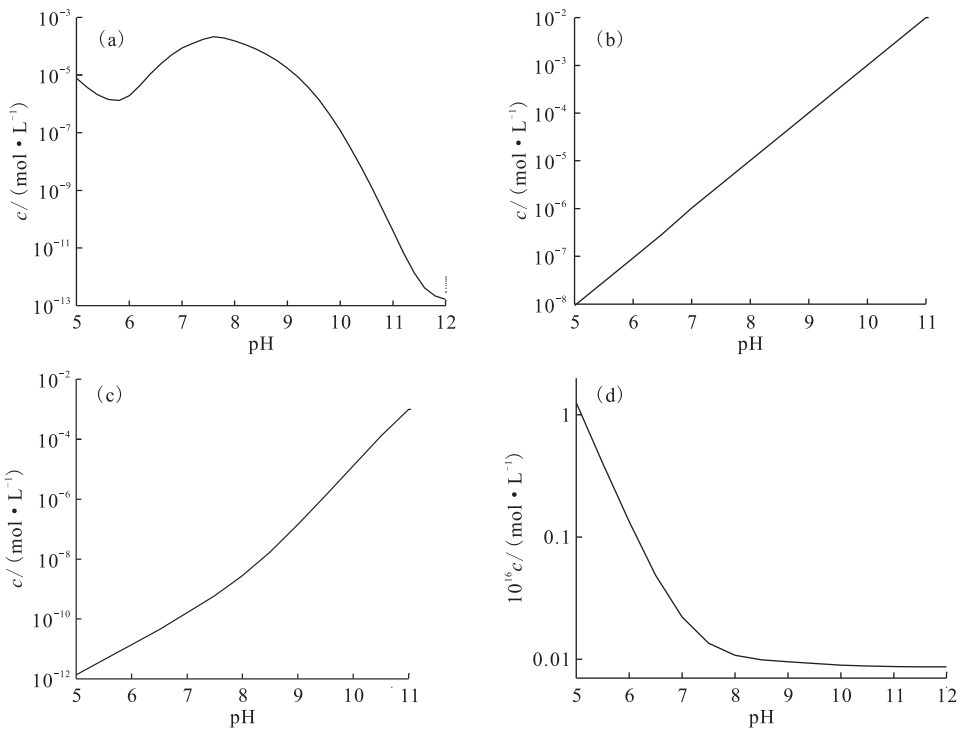


图 3 U(a)、Tc(b)、Se(c)和 Np(d)在北山地下水中的溶解度随 pH 的变化

Fig. 3 Solubility calculations of U(a), Tc(b), Se(c), and Np(d) in Beishan groundwater as a function of pH

及⁹⁹Tc和⁷⁹Se等裂变产物在处置库条件下的释放应引起高度的关注。

⁹⁹Tc、⁷⁹Se以及其它可变化放射性核素的迁移性在低价态时会大大地减弱。另一方面,本工作的研究表明北山花岗岩富含Fe(Ⅱ)-矿物,并主要以氟铁云母的形式存在。含Fe(Ⅱ)的矿物^[2, 28-31]以及吸附于方解石或黏土^[32-34]等固相界面的Fe²⁺对U(VI)和Se(Ⅳ)均具有一定的还原作用。因此,亟需开展进一步的实验工作来研究这些核素在北山特定场址条件下在矿物-水界面的物理-化学行为,为综合评价北山处置场的安全性能提供更可靠的基础数据及科学依据。

4 结 论

地下水的铁含量通常受环境介质中含铁矿物的溶解所控制。基于花岗岩围岩中的Fe²⁺/Fe³⁺比,计算得到北山三号井地下水的氧化还原电势为83.2 mV,并依此研究了U、⁹⁹Tc、⁷⁹Se和Np在地下水中的形态分布和溶解度。结果表明:U和⁹⁹Tc在北山地下水中的溶解能力较强(浓度约为10⁻⁵~10⁻⁴ mol/L),⁷⁹Se相对较低(约为10⁻⁸ mol/L),且溶解态的U、⁹⁹Tc和⁷⁹Se主要以阴离子形式存在,迁移能力强,应引起足够的重视;由于NpO₂(s)固相生成,Np在北山地下水中的溶解度保持在极低的水平(约为10⁻¹⁸ mol/L),有利于阻滞其在地下水-岩土体系中的迁移。对比国内外类似的工作,通过Eh-pH关系固定了地下水的Eh值,避免了计算过程中Eh值的随意改变,计算结果具有更高的可信度。提出了一个推测北山地下水氧化还原电势的可能方法,但需进一步开展现场的Eh测量工作来验证及比对;此外,也需进一步开展可变化核素在处置库特定场址条件下的氧化还原行为研究,为综合评价处置库的安全性能提供基础参数。

参考文献:

- [1] Wang J. High-level radioactive waste disposal in China: update 2010[J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2010, 2(1): 1-11.
- [2] Kang M L, Bardelli F, Charlet L, et al. Redox reaction of aqueous selenite with As-rich pyrite from Jiguan Shan ore mine (China): reaction products and pathway[J]. Appl Geochem, 2014, 47: 130-140.
- [3] Kang M L, Ma B, Bardelli F, et al. Interaction of aqueous Se(Ⅳ)/Se(Ⅵ) with FeSe/FeSe₂: implica-

- tion to Se redox process[J]. J Hazard Mater, 2013, 248-249: 20-28.
- [4] Yang Z, Kang M L, Ma B, et al. Inhibition of U(VI) reduction by synthetic and natural pyrite[J]. Environ Sci Technol, 2014, 48(18): 10716-10724.
- [5] Veeramani H, Scheinost A C, Monsegue N, et al. Abiotic reductive immobilization of U(VI) by biogenic mackinawite[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(5): 2361-2369.
- [6] Cui D Q, Eriksen T E. Reduction of pertechnetate in solution by heterogeneous electron transfer from Fe(Ⅱ)-containing geological material[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(7): 2263-2269.
- [7] 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.
- [8] 赵宏刚,王驹,杨春和,等. 甘肃北山旧井地段高放废物处置库深度初步探讨[J]. 岩石力学与工程学报, 2007, 26(s2): 3966-3973.
- [9] 陈伟明,王驹,金远新,等. 高放废物地质处置北山预选区茂茂槽岩块地质特征[J]. 世界核地质科学, 2009, 26(2): 109-113.
- [10] 沈致富,陆琦,徐金沙. 氟铁云母:“姑苏城外”发现的新矿物[J]. 岩石矿物学杂志, 2000, 19(4): 355-362.
- [11] 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] //第二届废物处置研讨会论文集. 敦煌, 2008: 337-342.
- [12] 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.
- [13] 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, U. S. Geological Survey: Denver, 1999: 99-4259.
- [14] 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.
- [15] 康明亮,蒋美玲,杨颀维,等. 铀在北山地下水中的种态分布及溶解度分析[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(3): 160-166.
- [16] 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.
- [17] Guimerà J, Duro L, Delos A. Changes in ground-

- water composition as a consequence of deglaciation; implications for performance assessment, SKB Report R-06-105[R]. Sweden Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 2006.
- [18] 郭辉,康明亮,陈万良,等. 镅在北山地下水中的赋存形态及溶解度分析[J]. 辐射防护, 2015, 35(6): 368-374.
- [19] Guillaumont R, Fanghanel T, Fuger J, et al. Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium[M]. Amsterdam: OECD Nuclear Energy Agency/Elsevier, 2003.
- [20] Olin Å, Nöläng B, Osadchii E G, et al. Chemical thermodynamics 7: chemical thermodynamics of selenium[M]. Amsterdam: Chemical Thermodynamics, Elsevier, 2005.
- [21] Thomas E. In-package chemistry abstraction, ANL-EBS-MD-000037 REV 03[R]. Bechtel SAIC Company, LLC, 2004.
- [22] Lindberg R D, Runnells D D. Ground water redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling[J]. Science, New Series, 1984, 225(4665): 925-927.
- [23] Daniels W R, Worfberg K, Rundberg R S, et al. Summary report on the geochemistry of Yucca Mountain and environs, LA-9328-MS, ON: DE83013357[R]. US: Los Alamos National Laboratory, 1982.
- [24] NA. Dissolved concentration limits of radioactive elements, ANL-WIS-MD-000010 REV 03[R]. Office of Scientific and Technical Information, Oak Ridge, Tennessee, 2004.
- [25] Dong W M, Brooks S C. 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[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(15): 4689-4695.
- [26] 赵春虎,李国敏,郭永海,等. 甘肃北山区域地下水流动特征[J]. 工程地质学报, 2007, 15(Suppl. II): 174-178.
- [27] 赵欣. 地质环境中铀系元素水溶液化学进展[J]. 核科学与工程, 1997, 17(1): 65-74.
- [28] Skomurski F N, Ilton E S, Engelhard M H, et al. Heterogeneous reduction of U^{6+} by structural Fe^{2+} from theory and experiment[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2011, 75(22): 7277-7290.
- [29] Descostes M, Schlegel M L, Eglizaud N, et al. Uptake of uranium and trace elements in pyrite (FeS_2) suspensions[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2010, 74(5): 1551-1562.
- [30] Ma B, Kang M L, Zheng Z, et al. The reductive immobilization of aqueous $Se(IV)$ by natural pyrrhotite[J]. J Hazard Mater, 2014, 276: 422-432.
- [31] 康明亮,刘春立,陈繁荣. $Fe(II)$ -矿物对亚硒酸的还原作用[J]. 中国科学, 2013, 43(5): 536-543.
- [32] Chakraborty S, Favre F, Banerjee D, et al. $U(VI)$ sorption and reduction by $Fe(II)$ sorbed on montmorillonite[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(10): 3779-3785.
- [33] Chakraborty S, Bardelli F, Charlet L. Reactivities of $Fe(II)$ on calcite: selenium reduction[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(4): 1288-1294.
- [34] Charlet L, Scheinost A C, Tournassat C, et al. Electron transfer at the mineral/water interface: selenium reduction by ferrous iron sorbed on clay[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2007, 71(23): 5731-5749.