

化学种态分析软件 CHEMSPEC 最新进展

刘春立,王祥云,周万强

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

摘要:我国高放废物地质处置研发工作已经步入建造地下实验室阶段。地下实验室建造安全评价和未来的处置库性能评价中均需要关键放射性核素在相应深部地质条件下的扩散和迁移参数,而关键核素的扩散和迁移参数与核素在相应水岩体系中的化学种态密切相关。为满足我国核设施退役治理工作的需要,尤其是我国高放废物地质处置相关安全评价的需要,北京大学核环境化学课题组于2008年开始编写具有完全著作权的化学种态分析软件 CHEMSPEC。经过多次修改和完善,目前已经具备了较好的计算功能。本文介绍该软件在表面配合模型、数据库补充和程序优化方面的最新进展,以实例形式介绍该软件的新性能,以期为我国相关实验研究者使用该软件提供参考。

关键词: CHEMSPEC; 化学种态; 表面配合模型; 核设施退役治理; 高放废物地质处置

中图分类号: TL942; TP319 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)06-0397-06

doi: 10.7538/hhx.2017.YX.2017028

Chemical Speciation Analysis Code CHEMSPEC and Its New Improvements

LIU Chun-li, WANG Xiang-yun, ZHOU Wan-qiang

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

Abstract: The high level radioactive wastes disposal R&D in China has stepped into the process of constructing underground research laboratory(URL). In the safety assessment in constructing the URL, and in the performance assessment for the potential geological repository, the diffusion and migration parameters of key radionuclides in corresponding deep geologic environments are needed. While these parameters are strongly related with the species of radionuclides in the corresponding water/rock systems. In order to serve the need in the safety assessment for decommissioning of nuclear facilities, especially the need for performance assessment of potential geological repository, the Nuclear Environmental Chemistry Group of Peking University has been writing a chemical speciation analysis code, CHEMSPEC, since 2008. The code has been modified for several times and currently is available to be used to calculate the speciation of radionuclides in different conditions. This paper intro-

duces the recent development of CHEMSPEC, especially in surface complexation, database improvement, discusses of several calculation cases and the future work of this code.

Key words: CHEMSPEC; chemical speciation; surface complex model; decommissioning of nuclear facilities; high-level radioactive wastes geological disposal

核能的利用给人类带来了巨大的经济效益和社会效益,同时也产生了大量的放射性废物。对于中低水平的放射性废物,国际上已有较成熟的处理和处置技术。而高水平放射性废物(高放废物)的处理和处置,一直是世界各国面临的一个难题。目前,各国公认的唯一可工程化的方案是高放废物地质处置。在高放废物地质处置库性能评价中,关键放射性核素在处置库条件下的吸附和扩散行为,对处置库的潜在风险具有至关重要的影响,是高放废物地质处置库性能评价的核心参数,而这些参数与核素在相应条件下的化学种态密切相关^[1]。

核素的化学种态指核素在特定水文地质条件下的具体存在形式,如 UO_2^{2+} 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 即为铀在某种条件下的两个种态。种态分析指根据体系的组成、温度和压力,计算体系处于平衡状态时各种态的组成,即体系中各元素或核素的种态分布。自 20 世纪 80 年代起,国外已经开发了多款化学种态分析软件,如 PHREEQC、EQ3/6、MINTEQA2 等。这些软件开发的基础是在相应条件下已有的或假定的各种元素或核素种态的热力学参数,因此具有一定的地域性。与此同时,非相关国家的用户虽然可以使用这些程序,但往往不能得到源程序。因此,其计算结果只能是假定所计算的条件与程序给定条件一致情况下的结果。这也正是为什么国际上出现了不同款的种态分析软件的原因。

我国是具有较宽广区域的国家之一,东西南北不同区域的水文地质条件有较大的差异,因此有必要开发适合我国特定条件的化学种态分析软件,以服务于我国核设施退役治理、尤其是高放废物地质处置研发工作的需要。为此,北京大学核环境化学课题组在王祥云教授的鼎力帮助下,于 2008 年开始编写化学种态分析软件 CHEMSPEC^[2]。这款软件经过了多个实验的验证,如陈涛^[3]、孙茂等^[4]利用该软件计算了 Am 和 Np 在特定地下水中的种态分布和溶解度,其溶解度的计算结果与实验结果符合良好,证明了软件的可靠性;朱建波等^[5]利用 C++ 语言对软件界面进行了可视化,

并增加了作图功能;蒋美玲^[6]、蒋京呈等^[7]利用 CHEMSPEC 计算了 Am、Np、Pu、U 在北山地下水中的种态分布,并利用新加入的表面配合模型模拟计算了关键核素在固液界面的吸附;兰图等^[8]利用 CHEMSPEC 计算了低浓缩铀靶后溶液中铀的化学种态及主要裂变元素对铀种态分布的影响。这在一定程度上对该软件的适应性进行了验证。

最近,随着数据库的完善、理论模型的改进以及程序计算的优化,CHEMSPEC 的计算能力与准确性也有了较大的提升。为使更多的国内同行更好地使用该软件进行有关计算,本文重点介绍 CHEMSPEC 软件的最新进展,并以实例说明软件目前可以计算的问题。

1 CHEMSPEC 最新进展

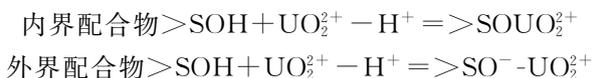
1.1 表面配合模型

表面配合模型将吸附剂对溶质的吸附视为吸附剂表面基团与溶液中的溶质离子发生了表面配合反应。表面配合反应与溶液中的配合反应最大的区别是前者涉及固液两相反应,而后的反应物与生成物皆处于液相中。

习惯上将传统的吸附模型,如 K_d 模型、Langmuir 模型、Freundlich 模型等称为经验模型,而将表面配合模型称为机理模型。经验模型不涉及吸附机理,所得的常数只适用于拟合这些常数的实验数据所包括的范围,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以给出定量的解释,表面配合模型则能够从机理上给出较为满意的解释。

在表面配合模型中,吸附剂表面的官能团被看作一类组分,称为表面组分,凡组成中包含表面组分的物种称为表面物种。吸附离子与吸附剂吸附位点(表面官能团)相互作用生成的配合物分两种类型:若吸附离子与表面位点以形成化学键的方式结合,形成的表面配合物称之为内界配合物;若吸附离子与吸附剂吸附位点以静电相互作用形式形成离子对(二者之间常有水分子),这样形成的配合物称之为外界配合物。为与内界配合物区

别,外界配合物通常用连字符“-”或“…”区分内界与外界,例如:



表面配合模型可用多种方法处理静电项,相应的便有多种表面配合模型。CHEMSPEC 有五种表面配合模型,分别为:非静电模型、恒电容模型、扩散层模型、三层模型和基本施特恩模型。具体的处理方法和应用范围可参考 CHEMSPEC 用户手册,这里不再赘述。

1.2 数据库完善

毋庸置疑,软件计算结果的可信度高度依赖于数据库。一个好的热力学数据库所包含的数据必须具备完备性、准确性和内部一致性。在所给条件下以显著量存在的种态若未包括在相应的数据库中,计算结果将会与实际情况偏离。自开始编写该软件至今,本课题组对 CHEMSPEC 的数据库不断进行完善处理工作。

CHEMSPEC 目前收录了 PSI/Nagra 和 LLNL 两个数据库,用户可以选用。CHEMSPEC 还将某些离子交换和表面配合反应的物种包含在内,使得 PSI/Nagra 数据库包含 125 个组分和 555 个物种,LLNL 数据库包含 265 个组分和 3 017 个物种。这些数据已经转换成 CHEMSPEC 的数据格式,即组分文件 components.dtb、物种文件 species.dtb 和化学计量矩阵文件 stoichiometry.dtb。由于 LLNL 的数据库过于庞大,原始数据库也存在诸多问题,因此计算时常常不能收敛。最近,本课题组重新审查了原始数据库,修正了其中发现的错误,补充了一组关键数据(用于 O_2 分压控制的 redox 反应计算),并加入了几十组表面配合反应数据。

迄今公开发表的表面配合数据非常多,涉及的吸附剂包括晶态和无定形难溶无机物,天然和合成的高分子材料,天然矿物、土壤及生物物质,研究过的吸附物质包括无机和有机阴、阳离子。但遗憾的是,对于同一体系,不同作者给出的表面配合反应平衡常数很难进行比较,以至于迄今没有被普遍认同的表面配合反应热力学数据库。造成这种现象的原因是多方面的:(1)天然矿物的实际组成与结晶状态因产地不同存在差异;(2)表面配合反应假定溶液/固相界面和固相表面溶液/本体溶液均达到热力学平衡,这点不能完全保证,尤其是固液相界面达到热力学平衡可能

很慢,在不能达到热力学平衡时,不同作者报告的数据可能来源于不同的时间节点;(3)每种表面配合模型都有一个或多个可调参数,例如不同平面间的电容值 C_0 、 C_1 或 C_2 ,不同作者所取的值不同,也会影响表面配合反应的平衡常数。正因如此,德国 Rossendorf 放射化学研究所开发了一个表面和吸附热力学专家系统 RES³T。这个专家系统包括 139 个矿物、1 725 个比表面积测量数据、1 591 个表面位点数据、5 141 个表面配合反应和 2 842 篇参考文献,供研究者免费查阅(<http://www.hzdr.de/db/RES3T.login>)。

最近的文献[9-12]报道了锕系元素与碳酸根离子和碱土元素形成了非常稳定的三元配合物。尤其是钙与碳酸铀酰形成的三元配合物,在中性和碱性条件下成为铀的优势种态。本课题组从中选择了一些可信的物种,在数据库中添加了 $\text{BaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Am}(\text{OH})_4^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 等 11 个三元配合物的有关数据。

向数据文件中手工添加新的数据不但非常麻烦,而且极易出错。为此,本课题组编写了相应的预处理程序,用户只需将收集到的数据按照规定的格式填写到预处理程序的输入文件中,运行后,新数据就可自动加入到相应的数据文件中。

离子和中性分子在溶液中的活度系数的计算准确度对于种态分析计算结果的可靠性影响很大。溶液的离子强度较低时,各种模型差别不大。离子强度大于 0.1 mol/kg 后,不同活度系数模型给出的计算结果差别明显。对高离子强度溶液的活度计算,Pitzer 公式可给出较满意的结果,但需要的参数太多又不易得到。有鉴于此,经济合作与发展组织(OECD)推荐使用专属离子相互作用模型(SIT)。本课题组从文献中收集了尽可能多的 SIT 参数到 CHEMSPEC 的数据文件中。

1.3 计算优化

使用最新的数据库进行计算时,由于数据库更加完善,搜索到体系可能生成的物种也更加复杂多样,导致软件在计算时十分繁冗,耗时长且不易收敛。为此本课题组增加了两个物种搜索模式 ipick=4 和 ipick=5。其中,ipick=4 是指对搜索到的可能形成的物种,只保留所有的溶液物种,难溶物种全部忽略,但在结果中列出了难溶物种的饱和指数 SI。用户根据难溶化合物的 SI 值可以判断在给定的条件下哪些难溶化合物一定不会生成,哪些难溶化合物生成倾向最大,从而为正式计

算时对难溶化合物的取舍提供参考。ipick=5 是指程序默认接受搜索到的全部溶液物种,将所有的固相物种逐一显示,要求用户对之做出取舍。在进行计算时,可以先令 ipick=4,不让固相物种生成,计算速度和收敛性较好,用户从 results. dat 文件中查到各个固相物种的 SI 值,做选取后再令 ipick=5,对固相物种进行取舍。如此,便可在软件计算结果的收敛性和准确性之间做到有效平衡。

1.4 应用举例

(1) 铀在西南地下水的种态分布

利用最新版的 CHEMSPEC 程序计算了铀在西南地下水中的种态分布,并考察 pH、Eh 对种态分布的影响。计算所采用的地下水的组成为课题组自行采样并分析的结果,具体的离子浓度如表 1 所示。其 pH=8.18, 电位值为 -58 mV。计算结果示于图 1。由图 1 可知:铀在西南地下水中的优势种态随 pH 变化显著;在 pH<7.0 时,铀主要以四价的 $U(OH)_4$ 形式存在;当 pH 在 7.0~10.9 时,铀的优势种态为三元配合物 $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$;当 pH>10.9 时,铀在西南地下水中的优势种态为 $UO_2(OH)_3^-$ 。pH 主要通过影响铀的氧化还原平衡、地下水中碳酸体系平衡和铀的水解平衡来影响铀的优势种态。一般情况下,地下水的电位值较低,处于还原气氛,但考虑到放射性核素的存在,地下水可能受到射线的照射而产生自由基,这些高活性的自由基可能使局部地下水的电位值产生较大变化。故计算中考察了西南地下水体系的 Eh 从 -300 mV 到 +300 mV 的变化可能对种态分布的影响。铀在水溶液中主

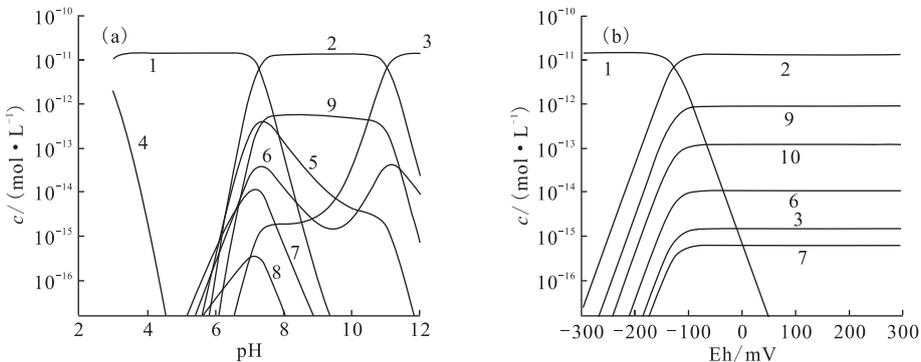
要以 +3、+4、+5 和 +6 价四个价态存在。其中 +3 价易被氧化而不会稳定存在,+5 价易发生歧化反应而不会大量存在。在 $Eh < -140$ mV 时,溶液中的优势种态为四价的 $U(OH)_4$;在 $Eh > -140$ mV 时,溶液中的优势种态为六价的铀酰配合物。

表 1 西南地下水化学组成

Table 1 Chemical composition of Southwest groundwater

| 组分 | $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 组分 | $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ |
|------------------|--|--------------------|--|
| Na^+ | 6.35 | Sr^{2+} | 0.8 |
| K^+ | 7.71 | Cl^- | 0.975 |
| Ca^{2+} | 74.4 | HCO_3^- | 95.8 |
| Mg^{2+} | 39.2 | SO_4^{2-} | 201 |
| Fe^{2+} | 0.001 33 | F^- | 0.576 |
| Al^{3+} | 0.163 | Mn^{2+} | 0.008 3 |
| Li^+ | 0.005 09 | Cu^{2+} | 0.002 83 |

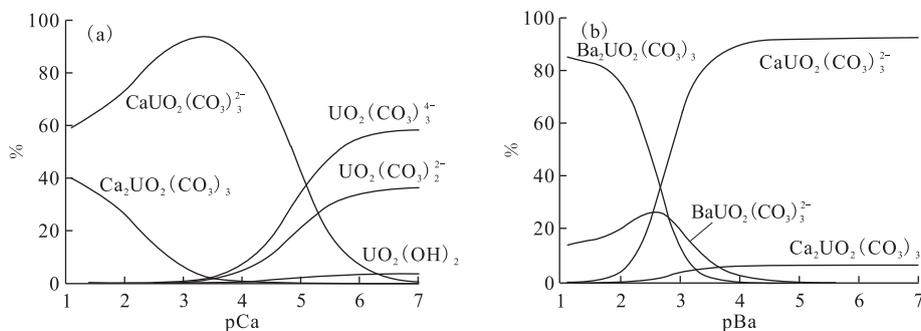
在数据库中添加了三元配合物的有关数据后,在中性和弱碱性条件下,铀几乎均以三元配合物 $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$ 的形式存在,而不是以 $UO_2(CO_3)_4^{4-}$ 和 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 的形式存在。还考察了 Ca^{2+} 浓度从 10^{-1} mol/L 到 10^{-7} mol/L 变化对铀种态分布的影响,结果示于图 2。由图 2 可知:当 Ca^{2+} 的浓度大于 10^{-5} mol/L 时,三元配合物开始成为铀的优势种态。碱土金属钡也可以与铀形成三元配合物,虽然西南地下水没有检测出钡元素,但是 Ba 和 Ra 常常是伴生的。在处置库破损后,Ba 可能与 U 一同进入地下水中,考察这种多种核素的相互作用是十分必要的。设定 Ba^{2+} 的浓度从



1— $U(OH)_4$, 2— $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$, 3— $UO_2(OH)_3^-$, 4— UF_3^+ , 5— $UO_2(CO_3)_2^{2-}$,
6— $UO_2(OH)_2$, 7— UO_2CO_3 , 8— UO_2OH^+ , 9— $Ca_2UO_2(CO_3)_3$, 10— $UO_2(CO_3)_4^{4-}$

图 1 pH(a) 和 Eh(b) 对铀在西南地下水中种态分布的影响

Fig. 1 Influence of pH(a) and Eh(b) on speciation distribution of uranium in Southwest groundwater

图2 Ca^{2+} (a)和 Ba^{2+} (b)对铀在西南地下水种态分布的影响Fig. 2 Influence of Ca^{2+} (a) and Ba^{2+} (b) on speciation distribution of uranium in Southwest groundwater

10^{-1} mol/L 到 10^{-7} mol/L 依次变化,研究其对铀种态分布的影响,发现 Ba^{2+} 浓度大于 $10^{-2.5}$ mol/L 时, $\text{BaUO}_2(\text{CO}_3)_3$ 成为铀的优势种态。

(2) Se(IV)在水合氧化铁上的吸附

利用扩散层模型模拟计算了 Se 在水合氧化铁上的吸附,结果示于图 3。由图 3 可知,Se(IV)在水合氧化铁上的吸附量随 pH 的增大先增大再减小,在 $\text{pH}=7.7$ 处达到最大值。水合氧化铁表面有两个吸附位点,用强吸附位点 Hfo_sOH 和弱吸附位点 Hfo_wOH 表示。其中,弱吸附位点数占总吸附位点数的 90%,其对吸附的贡献也较大。

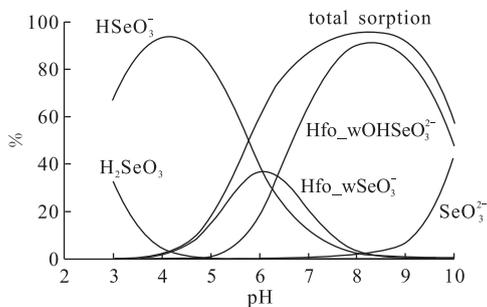


图3 Se(IV)在水合氧化铁上的吸附

Fig. 3 Sorption of Se(IV) on hydrous ferric oxide

当 $\text{pH} < 5.6$ 时,溶液体系中硒主要以 HSeO_3^- 形式存在,随着 pH 的不断升高,体系的总吸附量也不断增大,在 $\text{pH} > 5.6$ 时体系中的绝大部分硒被吸附。 pH 在 $7.5 \sim 8.5$ 时,体系达到最大吸附量,并且大于 90%。当 $\text{pH} > 8.5$ 时,吸附量开始下降。这主要是因为水合氧化铁的零电荷点在 8.0 左右,当 pH 在零电荷点之前时,矿物表面带正电,Se 在水溶液中以 HSeO_3^- 和 SeO_3^{2-} 等阴离子形式存在,有利于吸附;而当 pH 在零电

荷点之后时,矿物表面与溶质离子都带负电,静电排斥效应使吸附减弱。

2 展望

CHEMSPEC 软件的计算结果旨在帮助解释实验发现的现象,有助于更好地预测核素在环境中的化学行为。解释和预测更多的实验现象是对软件计算结果适应性的重要反馈,有助于对软件程序的优化和对数据库的完善。本课题组开发此款软件的目的,是希望填补我国在这方面的空缺,拥有完全的自主知识产权、可以进行自主修改和升级的种态分析软件,以服务于我国核设施退役治理和高放废物地质处置研发工作的需要。目前,已经添加了表面配合模型模块以便模拟核素在固液界面的相互作用,并对数据库作了进一步的完善。但软件目前仍称不上成熟,尚需要进一步的补充和完善。今后的研发可能主要集中在以下几个方面。

(1) 进一步完善热力学数据库。目前尚缺少某些有机配体(腐殖酸、天然有机酸及络合剂如 EDTA 等)与金属离子的配合物稳定常数,需要利用现有的分析手段对现有数据进行补充和校正。同时,由于天然矿物的实际组成与结晶状态因产地不同而存在差异,使得表面配合数据库具有很强的地域性,需要逐步补入具有我国地域特征的数据。

(2) 实验验证。软件计算的结果属于理论研究,要评价计算结果的可靠性,需要通过大量实验验证。希望未来利用一些光谱方法(如时间分辨激光荧光光谱法(TRLFS)、X 射线吸收光谱(XAS)等技术)对种态进行实验测量,以便对软件计算结果进行评价和验证。

(3) 耦合作用。目前反应-运移耦合模型的研究状况是,较为详尽的种态分析模型只包含简

单的运移计算,而较为详尽的运移模型只包含简单的化学反应模型。在今后的软件开发中,将加强这两者的结合。同时,包含热-水力-应力-化学(THMC)或热-水力-应力-化学-生物(THMCB)多因素耦合模型目前还刚刚起步,是一个广受关注的领域。

致谢:北京大学化学与分子工程学院核环境化学课题组自成立以来,受到国家国防科技工业局、国家自然科学基金委员会、教育部、科技部、中国工程物理研究院、北京分子科学国家实验室,以及国内外同行、专家的大力帮助与支持,在此一并致谢。

参考文献:

- [1] 刘春立. 环境放射化学[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(Suppl): 45-52.
- [2] 王祥云, 陈涛, 刘春立. 化学形态分析软件 CHEMSPEC 及其应用[J]. 中国科学: 化学, 2009, 39(11): 1551-1562.
- [3] 陈涛, 王祥云, 田文字, 等. 镭在榆次地下水中的溶解度分析[J]. 物理化学学报, 2009, 26(4): 811-816.
- [4] 孙茂, 陈涛, 田文字, 等. 镭在北山五一井水中的溶解度分析[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(2): 71-76.
- [5] 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.
- [6] 蒋美玲, 王祥云, 刘春立, 等. Am 在两种不同地下水的种态分布和溶解度分析[J]. 核化学与放射化学, 2014, 36(5): 263-271.
- [7] 蒋京呈, 王晓丽, 蒋美玲, 等. 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[J]. 中国科学: 化学, 2016, 46(8): 816-822.
- [8] 兰图, 刘展翔, 李兴亮, 等. 低浓缩铀靶辐照后溶液中铀的化学种态及主要裂变元素的影响[J]. 无机化学学报, 2015, 31(9): 1774-1784.
- [9] Baik M H, Jung E C, Jeong J. Determination of uranium concentration and speciation in natural granitic groundwater using TRLFS[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 305(2): 1-10.
- [10] Endrizzi F, Rao L F. Chemical speciation of uranium(VI) in marine environments: complexation of calcium and magnesium ions with $[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ and the effect on the extraction of uranium from seawater[J]. Chemistry: A European Journal, 2014, 20(44): 14499-14506.
- [11] Kelly S D, Kemner K M, Brooks S C, et al. Ca-UO₂-CO₃ complexations implications for bioremediation of U(VI)[J]. Physica Scripta, 2005, 2005(T115): 915.
- [12] Dong W M, Brooks S C. Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals using anion exchange method[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(15): 4689-4695.