

地下水体系核素化学形态模拟系统软件开发

张积桥¹, 兰友世¹, 黄 昆¹, 张飞天², 那 平²,
陈锦言³, 杨素亮¹, 张生栋^{1,*}

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;
2. 天津大学 化工学院, 天津 300350; 3. 天津大学 智能与计算学部, 天津 300350

摘要: 为评估处置库的安全性, 核素化学形态信息是准确预测核素的运移行为研究的前提。鉴于我国核能工业的迅速发展以及建立环境中核素的确认需求, 在我国开展处置库周围核素的化学形态研究具有十分重要的意义。针对地下水中元素种态分布的研究需求, 以 JAVA 为开发工具、MySQL 作为数据库、Tomcat 为容器, 开发了一套 B/S 架构的元素种态分布模拟软件。针对模拟计算中遇到的化学反应平衡非线性方程组求解收敛困难的问题, 引入了根据化学反应势能求解的方法和反应因子控制迭代步长, 实现了对化学反应非线性方程快速地求解, 并可拓展多相平衡计算。以塔木素地下水中镓为考察对象, 利用所开发化学形态模拟软件(simulation software on chemical species, SSCS)计算环境中镓的形态和量, 并对比 PHREEQC 的计算结果, 相对偏差在 10% 以内, 针对环境中痕量元素的分布, 提供了理论计算的解决方案。

关键词: 化学形态; 模拟软件; SSCS; PHREEQC; 镓; 种态分布; 软件开发

中图分类号: TL942.1; TP311.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2024)02-0177-08

doi: 10.7538/hhx.2024.YX.2023031

Development of Simulation Software on Chemical Species(SSCS) About Nuclide in Groundwater System

ZHANG Ji-qiao¹, LAN You-shi¹, HUANG Kun¹, ZHANG Fei-tian², NA Ping²,
CHEN Jin-yan³, YANG Su-liang¹, ZHANG Sheng-dong^{1,*}

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(126), Beijing 102413, China;
2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China;
3. College of Intelligence and Computing, Tianjin University, Tianjin 300350, China

Abstract: It is critical to develop the methods and technologies of studying the species and concentration in the processing of adsorption, and diffusion of some important radionuclides in spent fuel waste processing such as Beishan granites in domestic institutions and universities for the geological disposal of high-level radioactive wastes. Enrich the models used or constructed and the calculation procedures developed in the past two decades in this field. In order to evaluate the safety of the repository, chemical speciation analysis of nuclides is the premise of research to accurately predict the migration behavior of nuclides. In view of the

rapid development of China's nuclear energy industry and the need to establish the identification of nuclides in the environment, it is of great significance to carry out the study of the chemical forms of nuclides around the repository in China. Aiming at the research requirements of element speciation distribution in the environment, a set of B/S architecture element speciation distribution simulation software is developed with JAVA as the development tool, MySQL as the database, and Tomcat as the container. In order to solve the convergence problem of chemical reaction equilibrium nonlinear equations encountered in simulation calculation, the method based on chemical reaction potential energy is introduced to solve the chemical reaction nonlinear equations quickly, and the multi-phase equilibrium calculation can be expanded. SCS was used to study the species of U in groundwater and the effects of Eh, pH, different ions and concentrations. The calculation results indicate that neptunium mainly exists as $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ (aq) in groundwater. Under strong acidic conditions, neptunium mainly exists as NpO_2^+ (aq), while in weak acidic, neutral or weak alkaline conditions, the main species are NpO_2^+ (aq) and NpO_2OH . When the solution is in strong alkaline conditions, the species are complicated most of neptunium exists as $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^-$ (aq), with the possible generation of $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ or $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$. Np(V) is stable in the reduction condition, while Np(IV) and Np(VI) are the possible generation. Comparing the neptunium calculation results of the software in the environment with the PHREEQC calculation results, the relative error is within 10%. For the distribution of trace elements in the environment, a theoretical calculation solution is provided.

Key words: chemical species; simulation software; SCS; PHREEQC; neptunium; species distribution; software development

核能作为一种安全、清洁、高效的能源,在未来几十年内将是化石燃料的主要替代品之一。我国对核燃料采取闭式循环的处理方式,所产生的高放固体废物特点是放射性活度大、释热率高、毒性大、包含数量可观的长寿命放射性核素。循环过程中锕系元素在环境水体系统中的研究不可忽视^[1]。锕系元素具有高毒性,是环境监测重点。核素的不同价态、不同存在形式,其水文地球化学、热力学、物理化学和动力学性质也将有很大差异,多价态元素(如镎,尤其²³⁷Np是高放废物中长寿核素之一,它的生物毒性和长半衰期($T_{1/2} = 2.14 \times 10^6$ a)以及它在环境中的迁移性质使之成为高放废物处理、处置过程中受关注的核素)在不同的环境条件下可能以多种化学形态存在,这将导致它们不同的运移机制^[2-8]。研究分析核素在土壤交界面的形态转化、微观结构和传输过程,可为污染土壤的修复和污染风险评价提供指导。迄今,针对核素在环境中的吸附、扩散和迁移行为等方面已有大量的研究,主要表征参数是污染核素、比活度及其分布规律。不同化学形态具有不同分子结构、电荷、同位素构成,还影响其在环境中的

迁移。形态信息是准确评估配合物的热、动力学稳定性必不可少的基础。目前针对土壤污染场地的核素存在形式的研究主要有两种方法:一是大规模的现场核素运移实验;二是处置库条件下核素运移的模拟计算研究。

程序模拟计算具有分析速度快、能节省大量试剂、避免造成污染的优势;程序调用的数据库中具有大量的平衡热力学、动力学数据及已知实验体系中各种元素形态及其分布的数据,能考虑直接分析难以顾及到的影响因素,即模拟范围广泛。程序模拟结果对环境中的物种种类、变化趋势分析较丰富。分析软件的开发和完善为环境研究带来了极大的方便。美国、瑞士化学模型用于地下水研究典型的软件包括 PHREEQC、MINTEQA2、EQ3/6、GEM-Selector (GEMS) 等^[9-13]。如 PHREEQC 是由美国地质调查局开发的水文地球化学模拟软件,用 C 语言编写的进行低温水文地球化学计算的计算机程序。它既能进行正、反向模拟,同时加入了离子交换、表面配位、定压气相平衡、对流运移、动力学控制反应、固液平衡、定体积气相平衡、交换与表面作用的可变性、一维的耦合运移以及

同位素在反向模拟中的平衡等^[14-18]。较多国内研究人员利用该软件分析化学组分及溶质运移和动态化学反应。该软件可以确定地浸过程溶质的存在形式、化学成分,以及随着水文地球化学条件的变化、各种形式之间的转化关系。如可用软件计算地下水中饱和指数(SI)、氧化还原电位(相对于标准氢电极,Eh)反应条件边界值及 Eh 反应条件指数,研究温度、pH 和 Eh 条件对元素的种态分布、溶解度的影响等。20 世纪 80 年代启动高放废物地质处置相关研究至今,我国开展了对国内外废物地质处置研究工作的跟踪调研、国内高放废物地质处置研发的调研、规划制定、场址筛选、工程屏障、核素运移、安全评价、处置库筛选等。根据实验测得的基本数据和理化原理,建立核素在环境中的吸附、扩散、转移、转化、富集、载带等,均需研究核素的形态和分布^[19-23]。北京大学核环境化学课题组在王祥云教授的鼎力协助下采用 FORTRAN 语言开发了 CHEMSPEC 并应用于高放废物的地质处置相关工作,如核素吸附、运移及其机理等方面的研究工作^[2-5,21-25]。该计算界面需要输入 FORTRAN 语言,配合 Edit with notepad++ 编辑,对于大众直接利用有一定难度。CHEMSPEC 程序求解高阶的非线性方程组

首先会调用 Newton-Raphson 法,在多数情况下,都能快速收敛到合理解。如果不收敛,程序可能先后调用阻尼最小二乘法、单纯形算法、广义逆法和直接搜索法-模式搜索法,直至收敛。计算过程收敛及其精度仍是研究重点和难点。本工作拟开发软件界面化及新算法,用于地球化学科研、环境治理和处置实现高精度复杂水体系中核素的种态分布计算,并与 PHREEQC 的计算结果进行对比。

1 程序结构

程序总体架构设计为 B/S 模式,B/S 架构一方面降低了程序的部署成本,同时也方便程序后期的升级维护。如在服务器上部署计算程序,并使用关系型数据库存储基础数据。设计软件的总体流程图示于图 1,该软件中的主要步骤为:

- (1) 设定反应的初始条件(pH 值、温度、离子浓度);
- (2) 根据体系初始条件确定系统的初始化合物,初始化合物构成当前体系化合物集合;
- (3) 遍历数据库中的所有反应方程,如果任意方程的左侧物质全部出现在当前体系化合物集合中,则认为此反应可以发生,将此反应加入到当前体系反应中;循环执行此步骤,直到没有新的化

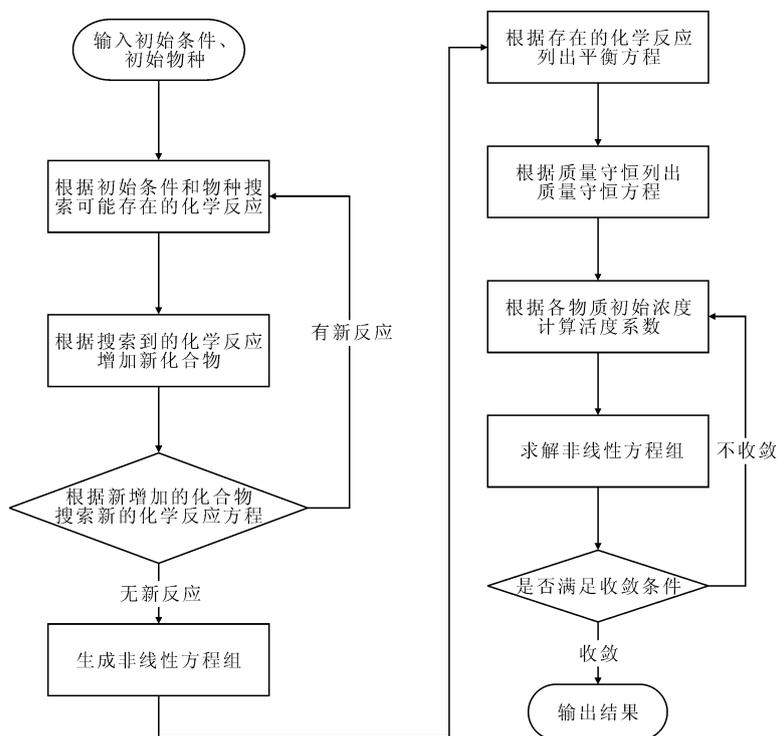


图 1 SCS 软件流程图

Fig. 1 Schedule of simulation software on chemical species(SSCS)

学反应为止；

(4) 根据离子活度列出化学反应的平衡方程及化学平衡常数；

(5) 根据化学反应物质量的关系，列出反应的平衡方程；

(6) 根据系统中物种的初始浓度，计算系统中离子的初始浓度；

(7) 根据每种物质的初始浓度和离子活度的计算公式，计算每种离子的活度；

(8) 对反应方程组进行迭代求解；

(9) 如果达到规定迭代次数(或者两次迭代误差小于约定值)，则系统退出，否则转到步骤(6)。

2 程序内容

2.1 系统开发及运行环境

运行的硬件环境: Intel core i7 核心处理器、8 G内存(最少 4 G)、256 G 存储。

软件开发环境: JAVA + SQL/JDK1.8+MySQL5.5。

2.2 数据库

所开发软件采用了 2014 年更新的 The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07 (PSI/Nagra) 数据库。它是瑞士放射性废物处理项目中使用的官方化学热力学数据库(软件 PHREEQC 和 GEMS 的数据库)，主要分为核心数据、推荐的应用数据和补充数据三大类，核心数据包含了在任何的物种计算中均会涉及到的水相物种、矿物质和气体组分。所开发软件的数据还参考了经济合作与发展组织核能部署(OECD/NEA)热力学数据系列丛书中的数据^[14-18]。

本数据库参考 PSI 和劳伦斯弗莫尔国家实验室(LLNL)修改的热力学数据(OECD/NEA 发布)两个数据库，包含了对于高放废物处置非常重要的铀的数据及地下水中常见组分的热力学参数。

2.3 热力学平衡计算

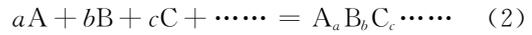
热力学平衡计算可分为质量平衡方程算法与 Gibbs 自由能算法两大类。本软件采用质量平衡方程算法。将水溶液中的化学物质分为“组分”与“物种”两大类。组分为体系的基本构件，物种由相关组分相互反应生成。

数据库中给出的平衡常数是质量摩尔浓度标度，在化学和化工实际工作以及计算体系中，通常用摩尔浓度标度。软件首先将输入的摩尔浓度(c , mol/L)转换为质量摩尔浓度(m , mol/kg 水)，

进行种态分析计算后，再将质量摩尔浓度转换为摩尔浓度，输出计算结果，转换公式如式(1)。

$$m_i = \frac{c_i}{\rho - 0.001 \sum_{i=k} c_k M_k} \quad (1)$$

式中： ρ ，溶液的密度，kg/L； M_k ，溶质的相对摩尔质量。组成为 $A_a B_b C_c \dots$ 的物种 S_j ，设其生成反应为式(2)。



左侧为反应物种的组分，右侧为生成物种， a 、 b 、 c 、 \dots 为物种 S_j 的化学计量数。按照质量作用定律，反应的热力学平衡常数为式(3)和式(4)。

$$K_j = \frac{\alpha(S_j)}{\alpha^a(A)\alpha^b(B)\alpha^c(C)} \dots \quad (3)$$

$$c(S_j) = \frac{\alpha(S_j)}{\gamma_j} = K_j c^a(A) c^b(B) c^c(C) \times \frac{\gamma^a(A) \gamma^b(B) \gamma^c(C)}{\gamma_j} \dots \quad (4)$$

其中： K_j ，第 j 个反应方程中的平衡常数； α ，离子活度； c ，摩尔浓度； γ ，活度系数。本程序建立反应的平衡方程为求解方程组，未知数为组分的减少量，每个反应对应一个未知数。

$$f(j) = K_j (c(A) - \sum_i a_j X_j)^a \times (c(B) - \sum_q b_j X_j)^b \dots \times \frac{\gamma^a(A) \gamma^b(B)}{\gamma_j} - [1 \times 10^{-60} + X_j] \times \gamma_j \quad (5)$$

其中：假设在第 j 个方程中，平衡常数为 K_j ， q 是涉及到 B 的反应个数， γ_j 是第 j 个方程的活度系数，组分 A 的初始浓度为 $c(A)$ ， a_j 是组分 A 在第 j 方程中的化学计量数， X_j 为在第 j 方程中消耗的组分 A 的浓度，根据化学计量数，可知组分 B 消耗的浓度为 $b_j X_j$ ，生成的物种浓度为 $1 \times 10^{-60} + X_j$ ， 1×10^{-60} 是给出的物种起始浓度。

本软件优先使用 PSI/Nagra 数据库和 LLNL 的数据。若数据库中只有 25 °C 下的 $\lg K$ 值，则在其他温度下或直接运用此值或适当估算，如式(6)。

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{-\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (6)$$

其中： K_1 和 K_2 分别为参比温度和所求温度的平衡常数； $R=0.8314$ J/mol； T_1 为参比温度，一般为 298.15 K； T_2 为所求温度，K； ΔH^\ominus 为反应的标准焓变，kJ/mol。

2.4 活度系数模型

在离子强度低的稀溶液中，软件根据离子强度的大小，采用推广的 Debye-Hückel 公式、Davies 公

式、B-dot 公式(WATEQ)、B-dot 公式(EQ3/6)等(表 1)计算溶液中物种的活度系数^[19-22]。

2.5 氧化还原反应

体系的酸碱度由 pH 值控制, $pH = -\lg\alpha(H^+)$ ($\alpha(H^+)$ 为氢离子活度, mol/L), 种态计算过程中 $\alpha(H^+)$ 、 $\alpha(OH^-)$ 为常数。

水溶液中的电子活度(pe)和 Eh 均表示体系氧化还原性的强弱。 $pe = -\lg\alpha(e^-)$, pe 可简明表达与半反应中有关物种的活度关系(式(7))。

$$pe = \frac{F}{RT \ln 10} Eh \quad (7)$$

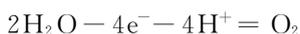
式中: $F = 96\ 485.34\ C/mol = 96.564\ kJ/V$, $T = 298.15\ K$ 时, 得到 $pe = 16.9Eh$ 。

PSI 中将氧化还原反应用半反应式表示, 例如: $NpO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- - 2H_2O = Np^{3+}$, 其平衡常数 K 可表示为式(8)。

$$K = \frac{\alpha(Np^{3+})}{\alpha(NpO_2^{2+})\alpha^{-2}(H_2O)\alpha^3(e^-)\alpha^4(H^+)} \quad (8)$$

$$\lg K = \lg\alpha(Np^{3+}) - \lg\alpha(NpO_2^{2+}) + 3pe + 4pH + 2\lg\alpha(H_2O) \quad (9)$$

采用溶液中 O_2 的活度与 pe 的关系控制体系的氧化还原性, 其平衡常数如式(10)和式(11)。



$$K = \frac{\alpha(O_2)}{\alpha^2(H_2O)\alpha^{-4}(e^-)\alpha^{-4}(H^+)} \quad (10)$$

$$\lg K = \lg\alpha(O_2) - 2\lg\alpha(H_2O) - 4pe - 4pH \quad (11)$$

2.6 沉淀-溶解平衡

在水化学中, 沉淀反应的不饱和、饱和与过饱和状态采用饱和指数 SI 表示。SI 是固相物种的

离子活度积(IAP)与溶度积(K_{sp})之比的对数, 如式(12)。

$$SI = \lg \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (12)$$

$$SI \begin{cases} > 0 & \text{有沉淀} \\ = 0 & \text{饱和} \\ < 0 & \text{未饱和} \end{cases}$$

3 方程组求解计算

所开发软件中计算过程的关键点在于非线性方程组的求解。主要难度体现在: 方程组数量多、病态方程多、求解精度要求高、方程组求解约束多、对系统初始值依赖大。非线性方程组求解一般用迭代法进行近似求解, 其最终目的是分步的平衡因子($fn(x)$)趋近于 0, 这就注定本方程组存在若干局部最优解, 如果迭代初始值选择不当, 大概率会落入局部最优解中。该软件中将“反应因子调控”法引入具有“化学反应特色”的偏微分方程求解中, 实现精度高、速度快的平衡模拟。

3.1 基于反应平衡因子的化学反应方程求解

假定系统中反应方程式 $R(1)$ 、 $R(2)$ …… $R(i)$ (为简化讨论暂时认为每个反应物系数为 1)。



这个反应方程平衡, 即满足如下条件(式(13))。

$$K = \frac{\alpha(A_a B_b C_c)}{\alpha^a(A)\alpha^b(B)\alpha^c(C)} \dots \quad (13)$$

其中, K 为平衡常数。或者如式(14)。

$$F(i) = \lg\alpha(A_a B_b C_c) - \lg[\alpha^a(A)\alpha^b(B)\alpha^c(C)] - \lg K \dots = 0 \quad (14)$$

表 1 活度系数计算公式及应用条件

Table 1 Coefficient formulations and its application conditions

活度系数模型	公式	适用范围
推广的 Debye-Hückel	$\lg \gamma_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+Ba_i\sqrt{I}}$	$I < 0.1$
Davies	$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - CI \right)$	$I < 0.5$
B-dot(WATEQ)	$\lg \gamma_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+Ba_i\sqrt{I}} + b_i I$	$I < 1.0$
B-dot(EQ3/6)	$\lg \gamma_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+Ba_i\sqrt{I}} + BI$	$I < 1.0$

注: I 为离子强度, mol/kg; z_i 为响应 i 离子的电荷数; A 、 B 是 Debye-Hückel 常数, 均为水的介电常数, 是受水的密度和温度影响的常数, 在 25 °C 标准状态下, $A = 0.5101$, $B = 0.3285 \times 10^{10}$; a_i 、 b_i 为 i 种离子的硬核直径(hard core diameter), 实际上是两个符号相反的离子平均接触距离, 也是离子特征参数, 在缺少与离子属性有关的参数时采用 Davies 公式; C 为与离子强度相关的参数, 数据库^[17-18]中 C 一般取 0.2(MINEQL)或 0.3(PHREEQC), 本程序取 0.3

对于化学反应 $R(i)$, 定义 $F(i)$ 为平衡因子, 系统最终追求的是 $F(i)=0$, 也就是平衡因子尽可能地接近 0。已知初始各物质浓度的浓度, 针对每个反应方程可以计算 0 时刻 $F(1,0)$ 、 $F(2,0)$ …… $F(i,0)$ 。假定 t 时刻物质 A 的浓度 $c_t(A)$, 针对化学反应 $R(i)$, 此时如果 $F(i,t) < 0$, 则说明该反应下一步应该向左进行, 如果 $F(i,t) > 0$, 则说明该反应应该向右进行, 如果 $F(i,t) = 0$, 该反应处于平衡, 不需要向左向右移动。 $t+1$ 时刻, 反应 $R(i)$ 向右进行了 $x(l)$, 则 A、B、C 物质的浓度如式(15)–(17)。

$$c_{t+1}(A) = c_t(A) - x(l) \quad (15)$$

$$c_{t+1}(B) = c_t(B) - x(l) \quad (16)$$

$$c_{t+1}(C) = c_t(C) + x(l) \dots\dots \quad (17)$$

则在 t 时刻, $F(i)$ 关于 x 的导数: $x' = dF(i)/dx$ 。系统追求的目标是 $F(i)$ 尽可能接近 0, 则根据牛顿法, 在 $t+1$ 时刻迭代步长最合理的取值应该为 $\text{step}(i,t) = -F(i)/x'$ ($\text{step}(i,t)$ 为反应因子)。也就是说在 t 时刻, 针对反应 $R(i)$, 其下一步反应的幅度应该为 $\text{step}(i,t) = -F(i)/x'$ 。反复迭代即可求解。化学反应体系, 针对物质浓度的反应方程求解算法如下:

- 1) 针对初始物质, 在数据库中反复迭代, 搜索系统中存在的反应 $R(1)$ …… $R(i)$;
- 2) 计算每种物质的初始浓度;
- 3) 根据每种物质的初始浓度计算各物质活度系数;
- 4) 开始对反应方程循环求解, 步骤如下:
 - (1) 记录下每种物质的浓度, 根据 3) 的活度系数计算活度;
 - (2) 针对每个反应 $R(i)$, 计算 $F(i)$;
 - (3) 针对每个反应, 由 $\text{step}(i,t)$ 和 x' 计算 $F(i)$;
 - (4) 每个反应依次前进(后退) $\text{step}(i,t)$;
 - (5) 计算每种物质浓度和步骤(1)时刻浓度差, 如果浓度变化百分比小于特定值(例如千分之一), 则完成本次迭代, 否则继续步骤(1);
- 5) 计算每种物质和步骤 3) 初始时刻浓度差, 如果每种物质浓度变化百分比小于特定值, 则结束迭代, 否则继续步骤 3)。

3.2 基于系统能量的方程组求解

按上述方法进行求解的时候, 通常会遇到“反应慢速”的问题, 例如对于反应(18)–(20)。



该反应平衡常数很小, 即 $\alpha(C)\alpha(D) \ll \alpha(A)\alpha(B)$ 。



该反应平衡常数接近于 1, 即 $\alpha(C)\alpha(E) \approx \alpha(F)\alpha(G)$ 。



该反应平衡常数很大, 即 $\alpha(M)\alpha(N) \gg \alpha(H)\alpha(G)$ 。

实际计算过程中发现 $A+B$ 每次生成很少量的 C, 生成的 C 大约 50% 转换为 G, 但是 G 几乎全部转换为 $M+N$ 。这样在解方程的时候, 反应(18)是速率控制步骤。最后导致的结果就是方程组求解收敛非常慢, 很多情况下理论上需要 10^{20-60} 次迭代, 方程组才能收敛。

针对上述问题, 一般系统开始反应的时候用上述描述的方法, 当反应进行到一定程度, 收敛非常缓慢的时候, 系统内计算及转化方式如下。

3.2.1 化学反应的势能 反应方程: $A+B=C+D$, 为了简化讨论, 假定浓度就是活度, 该反应平衡常数 K 计算如式(21)。

$$K = \frac{c_0(C)c_0(D)}{c_0(A)c_0(B)} \quad (21)$$

其中: $c_0(A)$ 、 $c_0(B)$ 、 $c_0(C)$ 、 $c_0(D)$ 分别表示平衡时候各物质的浓度。如果反应 $R(i)$ 当前各物质的浓度为 $c(A)$ 、 $c(B)$ 、 $c(C)$ 、 $c(D)$, 则定义当前的势能 $V(i,0)$ 为式(22)。

$$V(i,0) = \lg \frac{c(C)c(D)}{c(A)c(B)} - \lg K \quad (22)$$

如果反应处于平衡状态, 即式(23)。

$$\lg K = \lg \frac{c_0(C)c_0(D)}{c_0(A)c_0(B)} \quad (23)$$

实际上根据能斯特方程描述的可逆电池的电动势和参加可逆反应各物质活度关系为式(24)。

$$E = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{\alpha_0(C)\alpha_0(D)}{\alpha_0(A)\alpha_0(B)} - \ln K \right) \quad (24)$$

其中: α_0 , 起始活度; E , 电动势; R , 摩尔气体常数; n , 反应中转移的自由电子数; F , 法拉第常数。可以看出其实本系统定义的每个方程的势能, 正比于该反应当前的电动势。

3.2.2 体系的化学势能 针对化学反应 $R(i)$: $A+B=C+D$ 的反应, 假设反应从右到左反应 ΔX 可以让反应达到平衡。令反应没有开始的时候, 系统的势为 $V(i,0)$, 则有式(25)。

$$V(i,\Delta X) = \lg \frac{c(C-\Delta X)c(D-\Delta X)}{c(A+\Delta X)c(B+\Delta X)} - \lg K = 0 \quad (25)$$

则整个过程中, 化学反应 $R(i)$ 可以对外释放能量 $E(i)$ 为式(26)、(27)。

$$E(i) = \int_0^{\Delta X} V(i,x) dx \quad (26)$$

$$E(i) = \int_0^{\Delta X} \left(\lg \frac{c(C-x)c(D-x)}{c(A+x)c(B+x)} - \lg K \right) dx \quad (27)$$

上述公式即为任何一个反应当前具有的能量(也就是从当前的不平衡状态反应到平衡状态能够释放的能量)。一个体系的能量定义为式(28)。

$$E(i) = \int_0^{\Delta X} \left| \lg \frac{c(C-x)c(D-x)}{c(A+x)c(B+x)} - \lg K \right| dx \quad (28)$$

实际上这个释放的能量正比于可逆反应电池从电压不等于0到电压为0反应释放的能量。整个体系的能量应为式(29)。

$$E = \sum_{i=1}^n E(i) \quad (29)$$

整个系统平衡后, $E=0$ 。针对每个反应来说, 整个体系的能量减少(ΔE)以能量降低最多的步长为当前步长。实际上在本系统中, 开始采用的是基于反应平衡因子的化学反应方程求解, 如果经过若干次迭代以后, 整个体系达到了平衡则计算结束。如果体系无法达到平衡, 则转入基于能量下降的化学反应方程求解方法, 经过若干次迭代以后, 一般体系即可到达平衡。最终开发了SSCS软件, 主要包括数据库、输入文件、标准输出文件和选择性输出文件, 将相关方程通过JAVA语言编写相应语句嵌入输入文件(或数据库), 用于环境中物种的分析。

4 实例分析

选取新疆塔木素 ZKH64-40 地下水中的主要组分与铀浓度(化学组分见表2), 输入模拟工况中的数据, 同时利用SSCS^[26]与PHREEQC软件进行计算、对比, 结果列入表3。由表3可知:SSCS与PHREEQC计算出的常规组分浓度相差不大, 结果相近; 微量组分浓度在超痕量 10^{-16} mol/L 时,SSCS与PHREEQC的计算结果相对偏差小于10%。由此说明尽管两款软件采用了不同的计算方法, 但结果趋于一致。所开发软件可用于地球化学科研、环境治理和处置, 实现了复杂水体系中核素的种态分布计算^[27-28]。

表2 塔木素 ZKH64-40 地下水的化学组分

Table 2 Chemical composition of Tamusu ZKH64-40 groundwater

成分	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	成分	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	成分	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
Ca^{2+}	863.5	Mg^{2+}	431.7	Na^+	9 767.2
Cl^-	12 042	SO_4^{2-}	7 046	HCO_3^-	90
Np^{5+}	3.93				

表3 塔木素地下水计算结果对比

Table 3 Comparison of calculation results of groundwater in Tamusu

组分	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		相对偏差/%	组分	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		相对偏差/%
	SSCS	PHREEQC			SSCS	PHREEQC	
Cl^-	3.40×10^{-4}	3.32×10^{-4}	2.31	NpO_2^-	1.44×10^{-1}	1.40×10^{-1}	2.25
Na^+	4.25×10^{-4}	4.15×10^{-4}	2.30	NpO_2OH	2.21×10^{-3}	2.13×10^{-3}	3.85
SO_4^{2-}	7.27×10^{-5}	7.11×10^{-5}	2.30	$\text{Np}(\text{OH})_4$	2.74×10^{-4}	2.53×10^{-4}	8.13
Ca^{2+}	2.14×10^{-5}	2.09×10^{-5}	2.36	$\text{NpO}_2\text{SO}_4^-$	2.34×10^{-5}	2.22×10^{-5}	5.73
Mg^{2+}	1.75×10^{-5}	1.71×10^{-5}	2.29	NpO_2Cl	1.83×10^{-5}	1.77×10^{-5}	3.56
HCO_3^-	1.26×10^{-6}	1.22×10^{-6}	3.05	$\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$	4.13×10^{-6}	4.01×10^{-6}	3.08

5 结论

成功开发了具有我国自主知识产权的种态分布模型软件SSCS, 其在化学形态模拟功能上引入反应因子控制迭代步长, 使得计算结果达到了较高的准确度, 与PHREEQC软件计算结果对比, 相对偏差小于10%。

参考文献:

[1] Geckeis H, Lutzenkirchen J, Polly R, et al. Mineral-

water interface reactions of actinides[J]. Chem Rev, 2013, 113: 1016-1062.

[2] 王祥云, 陈涛, 刘春立. 化学形态分析软件CHEM-SPEC及其应用[J]. 中国科学: 化学, 2009, 39(11): 1551-1562.

[3] 王祥云, 陈涛, 王春丽, 等. 若干重要放射性核素在北山花岗岩及高庙子膨润土中的吸附和扩散研究[J]. 中国科学: 化学, 2020, 50(11): 1585-1599.

[4] 王祥云, 陈涛, 刘春立. 高放废物地质处置中的模型[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1400-1410.

[5] 徐雪雯, 周万强, 董亮, 等. CHEMSPEC模拟铀在塔

- 木素地下水中的种态分布[J]. 中国科学: 化学, 2019, 49(10): 1308-1314.
- [6] 杨森, 王永利, 基于 PHREEQC 的核素 Sr 在地下水中的形态分布研究[J], 世界核地质科学, 2014, 31: 402-407.
- [7] 曹振, 吉宏斌, 邢拥国, 等. PHREEQC 软件在改善低渗透砂岩铀矿含矿层渗透性中的应用[J]. 铀矿冶, 2012, 31(1): 14-18.
- [8] 高柏, 史维浚, 孙占学. PHREEQC 在研究地浸溶质迁移过程中的应用[J]. 华东地质学院学报, 2002(2): 132-135.
- [9] He M Z, Addai-Mensah J, Beattie D. Sricite-chalcocite mineral particle interactions and hetero-aggregation(sliming) mechanism in aqueous media[J]. Chem Eng Sci, 2009, 64: 3083-3093.
- [10] Johnson J W, Oelkers E H, Helgeson H C. SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5 000 bar and 0 to 1 000 °C[J]. Comput Geosci, 1992, 18(7): 899-947.
- [11] Wang Z, Liu L. Weighted correlation approach: an extended version with applications to the hard-sphere fluid[J]. Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys, 2012, 86(3 pt 1): 031115.
- [12] Liu L. A model for the viscosity of dilute smectite gels[J]. Phys Chem Earth Parts A/B/C, 2011, 36(17-18): 1792-1798.
- [13] Parkhurst D L, Appelo C A J. User's guide to PHREEQC (version 2), a computer program for speciation, batch-traction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: USGS Water-Resources Investigations Report, 99-4259[R]. USA: US Geological Survey, 1999.
- [14] Hummel W, Berner U, Curti E, et al. Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01[J]. Radiochim Acta, 2002, 90(9-11): 805-813.
- [15] Thoenen T, Hummel W, Bener U, et al. The PSI/Nagra chemical thermodynamic database 12/07[R]. Villigen, Switzerland: Paul Scherrer Institut, 2014.
- [16] Wieland E, Kosakowski G, Lothenbach B, et al. Geochemical modelling of the effect of waste degradation processes on the long-time performance of waste forms[J]. Appl Geochem, 2020, 115: 104539-104554.
- [17] Chemical thermodynamics series volume 5: update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium[C]. OECD Nuclear Energy Agency Data Bank, Ed. Amsterdam, The Netherlands: North Holland Elsevier Science Publishers B V, 2003.
- [18] Chemical thermodynamics series volume 9: chemical thermodynamics of complexes and compounds of U, Np, Pu, Am, Tc, Zr, Ni and Se with selected organic ligands[C]. OECD Nuclear Energy Agency Data Bank, Ed. Amsterdam, The Netherlands: North Holland Elsevier Science Publishers B V, 2005.
- [19] 蒋美玲, 陈涛, 康明亮, 等. 地球化学模拟在高放废物地质处置中的应用与发展[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(10): 1508-1520.
- [20] 杜双. 地下水中核素镅化学形态模拟研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
- [21] 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.
- [22] 刘春立, 王祥云, 周万强. 化学种态分析软件 CHEMSPEC 最新进展[J]. 核化学与放射化学, 2017, 39(6): 397-402.
- [23] 周万强, 蒋京呈, 何建刚, 等. 计算模拟铀在北山地下水的种态分布及在两种不同材料上的吸附[J]. 核技术, 2018, 41(7): 070301.
- [24] 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.
- [25] 陈涛, 王祥云, 刘春立, 等. 镅在北山地下水中的溶解行为分析[J]. 原子能科学技术, 2015, 49(6): 1005-1011.
- [26] 中国原子能科学研究院. 化学形态模拟系统软件: 中国, 2021SR0059799[P]. 2021-01-12.
- [27] 孙茂, 陈涛, 田文字, 等. 镅在北山五一井水中的溶解度计算分析[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(2): 71-76.
- [28] 王驹. 中国高放废物地质处置十年进展[M]. 北京: 原子能出版社, 2004: 81-88.