

北山地下水中三元铀酰配合物的化学种态分析

吴思远¹, 陈亚雯², 郭 宁², 李杰彪³, 田 强^{1,*}

1. 西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室, 材料与化学学院, 四川 绵阳 621010; 2. 北京分子科学国家研究中心,
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;
3. 核工业北京地质研究院, 北京 100029

摘要: 获知地下水环境中放射性核素的化学种态, 对于理解其吸附、迁移和扩散行为至关重要。利用水文地球化学模拟软件 PHREEQC, 计算了 BS03 (pH=9.43) 和 BS05 (pH=7.51) 两种北山深部地下水中铀 (铀酰) 的种态分布, 重点分析了 pH、温度和初始铀浓度等因素的影响。研究结果表明, 铀在弱酸性条件下, 主要以 $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 和 $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ 存在; 在中性至弱碱性条件下, 主要以 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 存在, 且碳酸铀酰钙的含量远高于碳酸铀酰镁。随着温度的升高, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 、 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 逐渐分解。当初始铀浓度为 $4 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mmol/L}$ 时 ($t=25^\circ\text{C}$), 北山深部地下水中铀的优势种态为 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ (摩尔分数 $x > 62\%$) 和 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ ($x \approx 35\%$) 三元配合物。研究结果对于分析关键放射性元素铀在高水平放射性废物处置库中的释放和迁移机制具有重要作用。

关键词: 碳酸铀酰钙; 种态分布; PHREEQC; 北山地下水

中图分类号: TL942.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)05-0499-07

doi: 10.7538/hhx.2024.46.05.0499

Chemical Species Analysis of Ternary Uranyl Complexes in Groundwater of Beishan

WU Si-yuan¹, CHEN Ya-wen², GUO Ning², LI Jie-biao³, TIAN Qiang^{1,*}

1. State Key Laboratory of Environment-Friendly Energy Materials, School of Materials and Chemistry,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Fundamental Science on Radiochemistry and Radiation Chemistry
Laboratory, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

3. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

Abstract: Due to anthropogenic and long-term geological factors, radionuclide leakage may occur in deep geological repositories of radioactive waste when groundwater infiltrates a failed waste canister. The released radionuclides can migrate to near and far field regions through groundwater, posing a serious threat to the ecological environment and human health. As a consequence, knowledge of radionuclide speciation in groundwater is essential for understanding their transport behavior. Uranium is one of the key elements of significant concern for deep geological disposal of high-level radioactive waste. In this study, the uranium species in groundwater from boreholes BS03 (pH=9.43) and BS05 (pH=7.51) located at the

收稿日期: 2023-03-20; 修订日期: 2023-05-22

* 通信联系人: 田 强

Beishan area(Gansu province) were calculated by the hydrogeochemical software PHREEQC(version 3). The effects of pH, temperature, and initial uranium concentrations on ternary uranyl species are presented. The results indicate that $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ and $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ are the dominant species in a mildly acidic condition, while $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ and $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ are the major species in neutral and weakly alkaline conditions. In BS05 groundwater, the concentration of Ca^{2+} (5.11 mmol/L) is about three times higher than that of Mg^{2+} (1.58 mmol/L). However, the concentration of calcium uranyl carbonate is estimated to be about 250 times higher than that of magnesium uranyl carbonate ($\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$). With an increase of temperature, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$, $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ and $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ concentrations progressively diminish. At uranium concentrations between 4×10^{-4} and 1×10^{-1} mmol/L (25 °C), the dominant uranium species, in order of decreasing concentration are: $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq}) (x > 62\%) > \text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-} (x \approx 35\%) > \text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-} / \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} (x \approx 1\%)$, irrespective of the concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Na^+ . In the near-neutral and slightly alkaline conditions, the results suggest that the formation of neutral $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ and anionic $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ in Beishan groundwater reduces the distribution coefficient between uranium and environmental geo-medium, thereby enhancing the mobility and migration potential of uranium. The research findings contribute to understanding the transport and release mechanisms of uranium, as well as interactions between uranium species and engineered and natural barriers.

Key words: calcium-uranyl-carbonate; distribution of species; PHREEQC; Beishan groundwater

高水平放射性废物(高放废物)的安全处置是全球核技术利用、核能发展面临的突出问题之一,也是放射性废物管理的重点和难点^[1-2]。深地质处置是当今公认的最为可行的高放废物处置方案,即把高放废物埋藏在地下几百米深的稳定地质体中,以实现高放废物与生物圈的长期安全隔离^[3-4]。我国已确定甘肃北山地区为高放废物深地质处置库的首选预选区,北山地下实验室于2021年开工建设。

因风化、腐蚀、降解以及火山、地震、战争等因素,可能导致深地质处置库中的放射性核素泄露,并随地下水向近场和远场迁移,严重威胁生态环境与人类健康^[5]。放射性核素在介质中的扩散系数、吸附分配系数、吸附速率常数与其化学种态(形态)存在显著的依赖关系^[6],因此深入理解放射性核素的种态分布及影响因素,有利于反演其在环境中的吸附行为、运移途径和特征,对于深地质处置库的安全评价具有重要意义^[7]。

铀是高放废物深地质处置中重点关注的关键放射性元素之一。研究学者应用化学种态软件计算了pH、Eh、温度等因素对不同地下水中铀化学种态的影响^[8-11],发现酸性条件下,铀主要以 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 、 UO_2SO_4 、 UO_2^{2+} 等形式存在;中性至弱碱性条件下,铀主要以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 等形式存在;强碱性条件下,则主要以 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$

形式存在。康明亮等^[8]发现,因围岩体系中方解石(碳酸钙)的溶解,提高了北山地下水中 CO_3^{2-} 的浓度,进而使得铀在地下水中的溶解度增加($5 < \text{pH} < 8$)。同时实验研究表明,在富含 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的水溶液中,铀在矿物及土壤上的吸附量显著降低^[12-14]。Bachmaf等^[15]也发现在含有碳酸盐的弱碱性溶液中,铀在膨润土上的吸附量急剧降低。此外,刘春立等^[16]应用CHEMSPEC(C++)软件计算了某西南地下水中铀的种态,发现在中性和弱碱性条件下,优势种态为三元铀酰配合物 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 。结合这些计算和实验结果,可以推测出随着水溶液中 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 浓度的增加,铀的化学种态发生了变化,这增大了其在水溶液中的溶解度和在介质中的迁移性。北山地下水的矿化度较高,含有丰富的 Ca^{2+} 、 Na^+ 等阳离子,以及 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子,北山深部地下水中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度可高达6 mmol/L和3 mmol/L^[17],有利于生成上述提到的三元铀酰配合物。鉴于电中性或电负性三元铀酰配合物在地质介质中的弱吸附和强迁移特性,有必要深入研究北山地下水环境中三元铀酰配合物的化学种态及影响因素。

本工作拟使用美国地质调查局开发的水文地球化学模拟软件PHREEQC-III,模拟计算铀在两种北山深部地下水中的种态分布,重点考察pH、

温度和初始铀浓度的影响。该研究结果对于深入理解铀的释放规律与迁移特性以及地质处置库场址的安全性评价具有指导意义。

1 原理与方法

1.1 基本原理

PHREEQC-III 是一款基于化学反应方程式,利用数学方法和计算机语言来研究水文地球化学的模拟软件,可用于解决水、气、固等多相体系中的化学动力学及平衡热力学等问题^[18]。模拟计算过程中所需铀的热力学数据主要来自于 PSINA 数据库 (PSI/Nagra Thermochemical Database Version 12/07)^[19]。Ca/Mg-U(VI)-CO₃²⁻三元配合物的热力学数据来自于文献^[20-22]。本研究中所用铀的热力学数据列入表1。

1.2 模拟计算

选择甘肃北山地区 BS03、BS05 钻孔的深部地下水作为研究对象,其地理位置及主要组分列于图1^[23]和表2^[17]。北山地下水的 pE 值在-3.2~6.0,当 pE>0 时,地下水处于氧化环境, pE<0 时为还原环境^[24-26]。已有研究表明,北山地下水一般处于弱氧化环境,根据康明亮等^[7]的报道,本工作中 pE 值设定为 0.78(近中性环境)。首先,计算得到饱和指数(SI)大于 0 的矿物,具体包括方解石(CaCO₃)、深黄铀矿(CaU₆O₁₉·11H₂O)、碳钠钙铀矿(Na₂CaUO₂(CO₃)₃·6H₂O)、碳镁铀矿(Mg₂UO₂(CO₃)₃·18H₂O)、菱镁矿(MgCO₃)、铀钙石(Ca₂UO₂(CO₃)₃·10H₂O)等,然后调用 EQUILIBRIUM_PHASES 命令,移除沉淀相,并重新进行计算,直至达到沉淀-溶解平衡。当初始铀酰浓度为 0.1 mmol/L、25℃时,沉淀移除量列入表3。移除沉淀后,BS03 和 BS05 地下水的 pH 分别变为 7.78 和 7.50。最后,系统计算 pH、温度和铀浓度对铀化学种态的影响。

2 结果与讨论

2.1 pH 的影响

铀在两种北山深部地下水中随 pH 变化的种态分布示于图2、3。二者展示了相似的铀种态分布特征。当 3.0<pH<4.5 时,铀主要以 UO₂SO₄(aq) 和 UO₂²⁺ 种态存在;BS03 地下水出现了 UO₂(SO₄)₂²⁻ 种态,这是因为其 SO₄²⁻ 的浓度(13.91 mmol/L)高于在 BS05 地下水中的浓度(8.48 mmol/L)。当 4.5<

表1 铀的热力学数据^[19-22]

Table 1 Thermodynamic data of uranium^[19-22]

反应方程式	lg K
$UO_2^{2+} + H_2O = UO_2OH^+ + H^+$	-5.25
$UO_2^{2+} + 3H_2O = UO_2(OH)_3 + 3H^+$	-20.25
$UO_2^{2+} + 2H_2O = UO_2(OH)_2 + 2H^+$	-12.15
$2UO_2^{2+} + H_2O = (UO_2)_2OH^{3+} + H^+$	-2.70
$2UO_2^{2+} + 2H_2O = (UO_2)_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$	-5.62
$3UO_2^{2+} + 4H_2O = (UO_2)_3(OH)_4^{4+} + 4H^+$	-11.90
$3UO_2^{2+} + 5H_2O = (UO_2)_3(OH)_5^{5+} + 5H^+$	-15.55
$3UO_2^{2+} + 7H_2O = (UO_2)_3(OH)_7^{7+} + 7H^+$	-32.20
$4UO_2^{2+} + 7H_2O = (UO_2)_4(OH)_7^{7+} + 7H^+$	-21.90
$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} = UO_2SO_4$	3.15
$UO_2^{2+} + 2SO_4^{2-} = UO_2(SO_4)_2^{2-}$	4.14
$UO_2^{2+} + CO_3^{2-} = UO_2CO_3$	9.94
$UO_2^{2+} + 2CO_3^{2-} = UO_2(CO_3)_2^{2-}$	16.61
$UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} = UO_2(CO_3)_3^{4-}$	21.84
$2UO_2^{2+} + 3H_2O + CO_3^{2-} = (UO_2)_2CO_3(OH)_3 + 3H^+$	-0.86
$Ca^{2+} + UO_2(CO_3)_3^{4-} = CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$	-5.33
$2Ca^{2+} + UO_2(CO_3)_3^{4-} = Ca_2UO_2(CO_3)_3$	8.70
$Mg^{2+} + UO_2(CO_3)_3^{4-} = MgUO_2(CO_3)_3^{2-}$	4.27

注: t=25℃, K 为热力学平衡常数

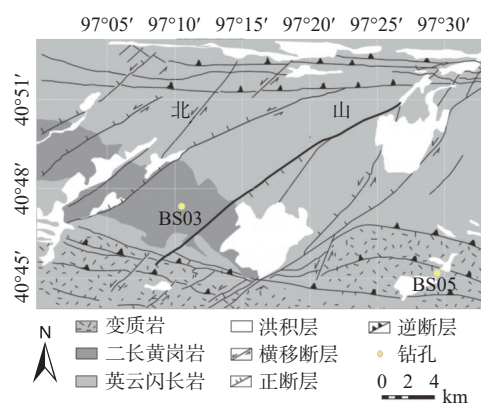


图1 BS03、BS05 钻孔位置示意图^[23]

Fig. 1 Borehole position diagram of BS03 and BS05^[23]

pH<6.5 时, UO₂CO₃(aq) 和 (UO₂)₂CO₃(OH)₃⁻ 是体系中的主要种态, (UO₂)₃(OH)₅⁺、(UO₂)₂(OH)₂²⁺ 和 UO₂(CO₃)₂²⁻ 为次要种态。这是因为随着 pH 增大, 溶液中 OH⁻、CO₃²⁻ 浓度增大, 与 UO₂²⁺ 形成稳定的铀酰配合物。当 6.5<pH<11.0, 优势种态为 CaUO₂(CO₃)₃²⁻ 和 Ca₂UO₂(CO₃)₃(aq), 而 MgUO₂(CO₃)₃²⁻

表2 BS03和BS05地下水化学组分^[17]Table 2 Chemical compositions of BS03 and BS05 groundwater^[17]

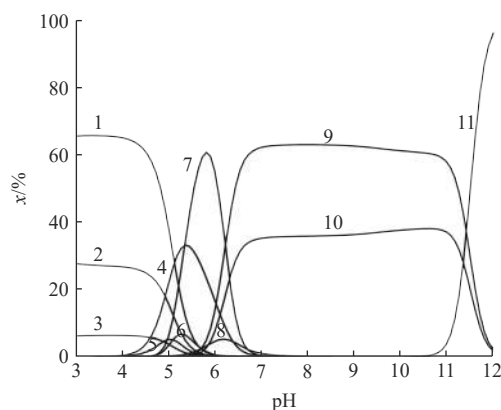
水文点	深度/m	pH	c/(mmol·L ⁻¹)						
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻
BS03	430~446	9.43	54.23	0.63	6.15	2.54	13.91	1.90	33.94
BS05	545~600	7.51	28.10	0.28	5.11	1.58	8.48	1.85	21.50

表3 BS03和BS05地下水中析出的矿物

Table 3 Mineral precipitation in BS03 and BS05 groundwater

水文点	矿物	化学式	SI	移除量/mmol
BS03	方解石	CaCO ₃	1.69	0.230
	铀钙石	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ ·10H ₂ O	3.15	0.100
	菱镁矿	MgCO ₃	1.77	0.470
BS05	铀钙石	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ ·10H ₂ O	3.17	0.100

注: $c_0(\text{UO}_2^{2+})=0.1 \text{ mmol/L}$, $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$



仅展示摩尔分数大于5%的物种(下同)

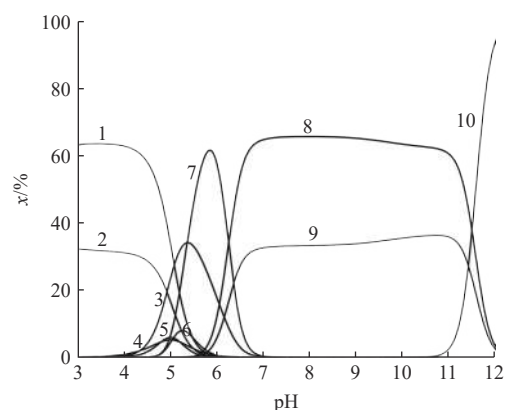
1— $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, 2— UO_2^{2+} , 3— $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, 4— $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$,
5— $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, 6— $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3^+$, 7— $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$,
8— $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, 9— $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$,
10— $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, 11— $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$

图2 pH对BS03地下水中铀种态分布的影响

Fig. 2 Influence of pH on distribution of uranium species in BS03 groundwater

三元配合物的摩尔分数($<5\%$)较低。当 $\text{pH}>11.0$ 时, $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 占主导,碳酸铀酰配合物的比例开始降低。

在BS05地下水中, Ca^{2+} 浓度(5.11 mmol/L)约为 Mg^{2+} (1.58 mmol/L)的3倍,而在中性至弱碱性条件下, $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 的浓度是 $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 的247倍,这是因为 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ ($\lg K=5.33$)和 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ ($\lg K=8.70$)相较于 $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ ($\lg K=4.27$)更加稳定。在BS03地



1— $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, 2— UO_2^{2+} , 3— $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, 4— $\text{UO}_2(\text{OH})^+$,
5— $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, 6— $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3^+$, 7— $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$,
8— $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$, 9— $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, 10— $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$

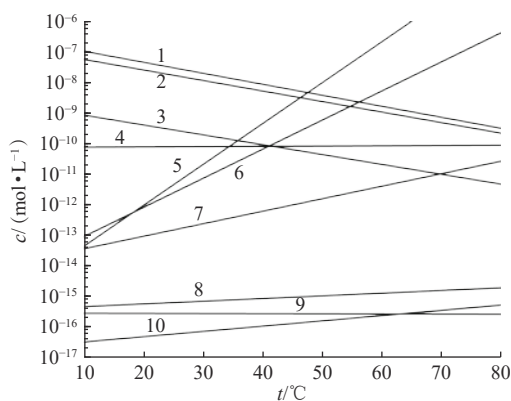
图3 pH对BS05地下水中铀种态分布的影响

Fig. 3 Influence of pH on distribution of uranium species in BS05 groundwater

下水中, Na^+ 的浓度(54.23 mmol/L)约为 Ca^{2+} (6.15 mmol/L)的9倍, SO_4^{2-} 的浓度高达 13.91 mmol/L 。然而计算结果显示,水钠铀矾 $[\text{Na}_4(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和碳钠铀矿 $[\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 的饱和指数SI分别为 -44.63 和 -18.49 ,并没有相关矿物沉淀生成。

2.2 温度的影响

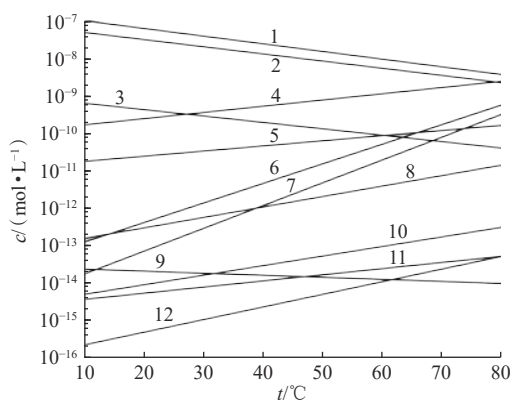
铀在两种北山地下水中随温度变化的种态分布示于图4、5。由图4、5可知,在BS03和BS05地下水中,随着温度的增加,优势种态 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 、 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 以及次要种态 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 的浓度均逐渐下降。铀配合物的标准摩尔反应焓变($\Delta_r H_m^\ominus$)列入表4。由表4可知:由于 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 、 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 的标准摩尔反应焓变($\Delta_r H_m^\ominus$)均小于0^[21,27],因此升高温度会促进其分解,进而导致浓度降低;而 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 大于0,因此其含量随温度的增加而增加。在BS05地下水中, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ 的含量随温度的升高而逐渐下降。 $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 的热力学平衡常数依次增加,分别为 -0.86 、 9.94 和 16.61 (表1),由此可推测, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ 解离后可能会向 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 转化。需要注意的是, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 等的浓度远低于 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 和 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 的浓度,它们随温度的变化不会影响 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 、 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 优势种态



$c_0(\text{UO}_2^{2+}) = 0.1 \text{ mmol/L}$; 1— $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$, 2— $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, 3— $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, 4— $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, 5— $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, 6— $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$, 7— $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, 8— UO_2SO_4 , 9— UO_2^{2+} , 10— $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$

图4 温度对BS03地下水中铀种态分布的影响

Fig. 4 Influence of temperature on distribution of uranium species in BS03 groundwater



$c_0(\text{UO}_2^{2+}) = 0.1 \text{ mmol/L}$; 1— $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$, 2— $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, 3— $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, 4— $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, 5— $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, 6— $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$, 7— $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, 8— $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, 9— $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, 10— UO_2SO_4 , 11— UO_2^{2+} , 12— $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$

图5 温度对BS05地下水中铀种态分布的影响

Fig. 5 Influence of temperature on distribution of uranium species in BS05 groundwater

的浓度。

2.3 初始铀浓度的影响

在污染水系中铀的浓度通常为 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mmol/L}$ [28], 因此本工作设定该范围为铀的初始浓度, 研究初始铀浓度 ($c_0(\text{UO}_2^{2+})$) 对 BS03、BS05 地下水中铀种态分布的影响, 结果示于图6。由图6可知: 当铀浓度从 $1 \times 10^{-5} \text{ mmol/L}$ 增加到 $4 \times 10^{-4} \text{ mmol/L}$ 时, 几乎所有含铀配合物的浓

表4 铀配合物的标准摩尔反应焓变

Table 4 Standard molar reaction enthalpy of uranyl complexes

反应方程式	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Ca}^{2+} + \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} = \text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	-1.2
$2\text{Ca}^{2+} + \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} = \text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	-3.1
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	14.6
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	-37.2

度都上升, 并逐渐达到饱和; 当铀浓度从 $4 \times 10^{-4} \text{ mmol/L}$ 增加到 $1 \times 10^{-1} \text{ mmol/L}$ 时, 所有二元、三元碳酸铀酰配合物的浓度都保持不变。在该浓度区间, 体系中过量的铀会以碳钠钙铀矿、碳镁铀矿、铀钙石等矿物沉淀形式析出, 因此 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 、 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 等配合物的浓度保持不变。当铀浓度大于 $6 \times 10^{-3} \text{ mmol/L}$ 时, $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ 和 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 的浓度略有增加。由于 $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 的热力学平衡常数远大于其它氢氧铀酰配合物, 因此过量的 UO_2^{2+} 可水解生成 $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ 和 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 。

2.4 讨论

通过以上计算分析, 归纳得到了当铀浓度为 $4 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mmol/L}$ 、 25°C 时, BS03 和 BS05 北山深部地下水中的优势种态含量, 结果示于图7。由图7可知: 尽管两种北山深部地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 等含量差异较大, 但其中铀的优势种态一致, 按照含量大小依次为: $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ ($x > 62\%$) $> \text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ ($x \approx 35\%$) $> \text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-} / \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ($x \approx 1\%$)。其他北山深部地下水的离子浓度与本工作中北山深部地下水离子浓度基本类似[7], 因此该结论对北山深部地下水具有普适性。

已有研究表明, 在不含 Ca^{2+} 的碳酸盐溶液中, 铀在石英上的吸附率为 77%, 当有 Ca^{2+} 存在时吸附率降低为 10% [29]。在近中性及弱碱性条件下, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 会导致铀在土壤中的吸附分配系数降低 [30]。Montavon 等 [31] 研究发现, 当铀以 $\text{Ca-U(VI)-CO}_3^{2-}$ 三元配合物形式存在时, 其在黏土中的吸附分配系数从 10^4 L/kg 下降到 4 L/kg 。由此可知, 电中性的 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 和电负性的 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 三元碳酸铀酰配合物的存在, 会显著提高铀在北山水岩介质中的运移能力。本研究对北山深部地下水中 $\text{Ca-U(VI)-CO}_3^{2+}$ 配合物的化学种态及影响因素进行了系统的模拟量化分

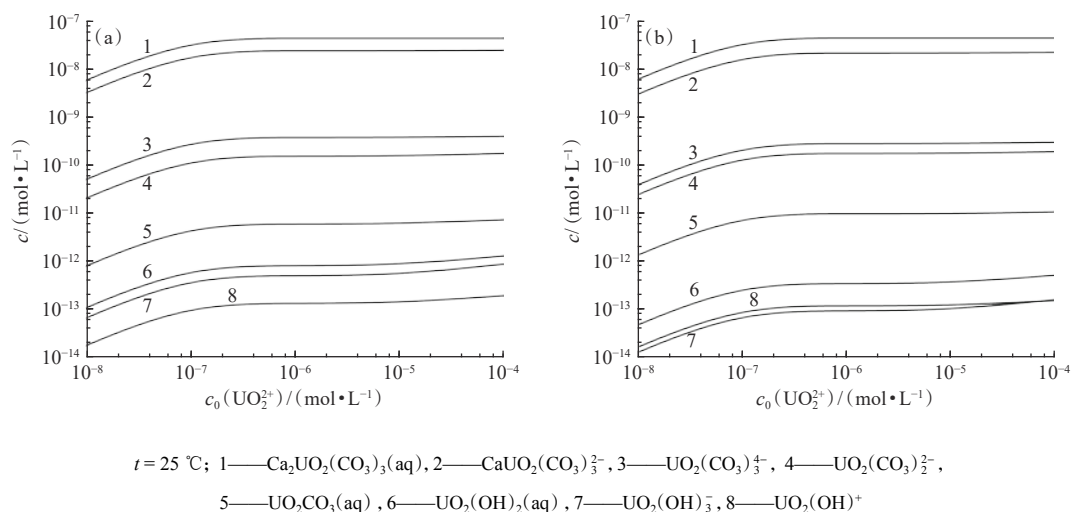
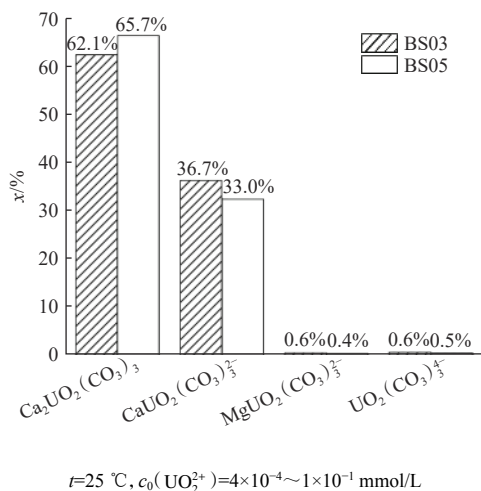


图6 初始铀浓度对BS03(a)、BS05(b)地下水中铀种态分布的影响

Fig. 6 Influence of initial uranium concentration on distribution of uranium species in BS03(a) and BS05(b) groundwater



$t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_0(\text{UO}_2^{2+})=4\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-1}\text{ mmol/L}$

图7 BS03、BS05地下水中铀种态含量

Fig. 7 Percentages of uranium species in BS03 and BS05 groundwater

析, 研究结果有利于理解铀的释放和运移机制, 有利于揭示铀在北山地下水中与工程屏障(回填材料、工程材料)和天然屏障(花岗岩)的化学反应动力学过程和机理, 可为预测处置库受损状态下铀的时间和空间分布提供科学依据。在后续工作中, 拟使用拉曼/红外、X射线吸收精细结构谱、X射线荧光、动态光散射、小角散射以及电子显微等技术, 表征分析铀在真实北山地下水中的种态和沉淀形式, 并与模拟计算结果进行对比印证。

3 结论

利用 PHREEQC-III 软件模拟计算了铀在 BS03 和 BS05 两种北山深部地下水中的种态分

布, 重点分析了 pH、温度、初始铀浓度对铀种态分布的影响, 得到以下结论。

(1) 在强酸性条件下, 铀主要以 $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 和 UO_2^{2+} 形式存在; 弱酸性条件下, 主要以 $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 和 $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ 形式存在; 中性至弱碱性条件下, 主要以 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 形式存在, 碳酸铀酰钙的含量远高于碳酸铀酰镁; 强碱性条件下, 以 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 形式存在, 碳酸铀酰配合物的比例降低。

(2) 随着温度的升高, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 、 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 的浓度逐渐降低, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 的浓度逐渐升高。 $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ 解离后可能会向 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 转化。当铀浓度从 $1\times 10^{-5}\text{ mmol/L}$ 增加到 $4\times 10^{-4}\text{ mmol/L}$ 时, 所有铀酰配合物浓度增加并逐渐达到饱和。

(3) 当初始铀浓度为 $4\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-1}\text{ mmol/L}$ ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时, 北山深部地下水中优势种态的浓度和含量保持稳定。含量从大到小的排列顺序为: $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ ($x>62\%$) $>$ $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ ($x\approx 35\%$) $>$ $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}/\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ($x\approx 1\%$)。

参考文献:

- [1] 潘自强, 钱七虎. 我国高放废物地质处置战略研究[J]. 中国核电, 2013, 6(3): 194-196.
- [2] 王驹. 高放废物地质处置: 进展与挑战[J]. 中国工程科学, 2008, 10(3): 58-65.
- [3] 刘春立. 环境放射化学[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(增刊): 45-52.
- [4] 周志超. 高放废物处置库北山预选区深部地下水成因机

- 制研究[D].北京:核工业北京地质研究院,2014.
- [5] 蒋美玲,王祥云,刘春立,等. Am 在两种不同地下水中的种态分布及溶解度分析[J].核化学与放射化学,2014,36(5): 263-271.
- [6] 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 B 辑,2009,39(11):1551-1562.
- [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] 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.
- [9] 徐真,陆春海,陈敏,等. 铀在不同地区地下水中的种态模拟[J].核化学与放射化学,2015,37(3):184-188.
- [10] 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): 25-30.
- [11] 吴嘉程,康明亮,康铨潇,等. 可变价核素在塔木素黏土岩合成地下水中的溶解度与种态分布[J].核化学与放射化学, 2023,45(4):353-363.
- [12] Stewart B D, Mayes M A, Fendorf S. Impact of uranyl-calcium-carbonate complexes on uranium(VI) adsorption to synthetic and natural sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(3): 928-934.
- [13] Dong W, Ball W P, Liu C, et al. Influence of calcite and dissolved calcium on uranium(VI) sorption to a Hanford subsurface sediment[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(20): 7949-7955.
- [14] Joseph C, Stockmann M, Schmeide K, et al. Sorption of U(VI) onto opalinus clay: effects of pH and humic acid[J]. *Appl Geochem*, 2013, 36: 104-117.
- [15] Bachmaier S, Planer-Friedrich B, Merkel B J. Effect of sulfate, carbonate, and phosphate on the uranium(VI) sorption behavior onto bentonite[J]. *Radiochim Acta*, 2008, 96(6): 359-366.
- [16] 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.
- [17] Zhou Z, Wang J, Su R, et al. Hydrogeochemical and isotopic characteristics of groundwater in Xinjiang preselected site and their implications[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27(28): 34734-34745.
- [18] Parkhurst D L, Appelo C A G. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[M]. Denver: U. S. Geological Survey, 2013: 1-497.
- [19] Thoenen T, Hummel W, Berner U, et al. Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 12/07, PSI report 14-04[R]. Switzerland: Paul Scherrer Institut, 2014.
- [20] Jo Y, Kim H K, Yun J I. Complexation of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ with Mg^{2+} at varying temperatures and its effect on U(VI) speciation in groundwater and seawater[J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(39): 14769-14776.
- [21] Jo Y, Kirishima A, Kimuro S, et al. Formation of $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ and $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ complexes at variable temperatures (10-70 °C)[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(20): 6942-6950.
- [22] Lee J Y, Amayri S, Montoya V, et al. Solubility and stability of liebigite, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, in dilute to concentrated NaCl and NaClO_4 solutions at $T = 22-80^\circ\text{C}$ [J]. *Appl Geochem*, 2019, 111: 104374.
- [23] Guo L, Wu L, Zhang J, et al. Identification of homogeneous region boundaries of fractured rock masses in candidate sites for Chinese HLW repository[J]. *Bull Eng Geol Environ*, 2020, 79(8): 4221-4243.
- [24] 黄支刚,王永利,陆春海,等. 地下水中 Am 的形态分布及影响因素[J].环境化学,2012,31(2):168-174.
- [25] Yang G, Kang M, Cheng X, et al. A novel methodology for investigating the redox potential of underground water in China's Beishan HLW repository site[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2019, 322(2): 923-932.
- [26] 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.
- [27] Grenthe I, Spahiu K, Olofsson G. Studies on metal carbonate equilibria 9: calorimetric determination of the enthalpy and entropy changes for the formation of uranium(IV and VI) carbonate complexes at 25 °C in a 3 M (Na, H)ClO₄ ionic medium[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1984, 95(2): 79-84.
- [28] Hou W, Lei Z, Hu E, et al. Cotransport of uranyl carbonate loaded on amorphous colloidal silica and strip-shaped humic acid in saturated porous media: behavior and mechanism[J]. *Environ Pollut*, 2021, 285: 117230.
- [29] Fox P M, Davis J A, Zachara J M. The effect of calcium on aqueous uranium(VI) speciation and adsorption to ferrihydrite and quartz[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70(6): 1379-1387.
- [30] Zheng Z, Tokunaga T K, Wan J. Influence of calcium carbonate on U(VI) sorption to soils[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(24): 5603-5608.
- [31] Montavon G, Ribet S, Loni Y H, et al. Uranium retention in a Callovo-Oxfordian clay rock formation: from laboratory-based models to in natura conditions[J]. *Chemosphere*, 2022, 299: 134307.