

地下水成分对钚化学种态分布的影响

郑琦 王帆 张凡 李聪 陈立丰 韦悦周

(南华大学 核科学技术学院 衡阳 421001)

摘要 钚是核能发展和放射性废物处理处置中的一种重要元素,其在天然水体中的种态分布对于研究其迁移行为至关重要。随着研究的深入,一些新的钚种态不断被发现和确认,原先诸多类似研究工作已经不能准确反映钚在溶液介质中的真实种态占比。结合最新热力学数据,本文通过地球化学计算软件 PHREEQC 系统研究了钚的种态分布随 pH 值和共存离子种类及浓度改变的变化规律,并得到了钚在不同水体中的物种形态占比。研究表明:在氧化性的地下水中,当水硬度比较低时,六价钚在酸性条件下主要以 PuO_2^{2+} 或 PuO_2CO_3 的形态存在,在中碱性条件下主要以 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 或 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 形态存在;然而,当水硬度比较高,尤其是钙离子浓度比较高时,六价钚虽然在酸性条件下仍以 PuO_2^{2+} 或 PuO_2CO_3 存在,在中碱性条件下却以 $\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 的形式占据主导地位。可见,水的硬度尤其是钙离子浓度是影响钚形态的重要因素之一,因而在钚的地质处置时应予以重点考虑。

关键词 钚, 化学种态, PHREEQC, 地下水成分

中图分类号 TL942.1

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.030301

Effect of underground water composition on the chemical species distribution of plutonium

ZHENG Qi WANG Fan ZHANG Fan LI Cong CHEN Lifeng WEI Yuezhou

(School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract [Background] Plutonium is an important element for nuclear energy production and radioactive waste disposal, and evaluating its species distribution in natural water systems is essential for investigating its migration behavior. Recently, with the advancements in related research, some new plutonium species have been discovered and confirmed, hence previous related research is now inadequate for accurately describing the species distribution of plutonium in solutions. [Purpose] This study aims to understand the speciation distribution of plutonium in different water composition systems. [Methods] The geochemical calculation software PHREEQC was employed to systematically evaluate the effects of the pH value and coexisting ion concentration on the species distribution of plutonium. The plutonium species proportion in different natural water systems was estimated in according with the latest thermodynamic data embedded into PHREEQC software. [Results] The results reveal that hexavalent plutonium in oxidized groundwater with low hardness mainly exists as PuO_2^{2+} or PuO_2CO_3 under acidic conditions, whereas $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ or $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ dominate under neutral or alkaline conditions. Although PuO_2^{2+} and PuO_2CO_3 are the main species of plutonium in acidic environments, $\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ is the dominant species under neutral or basic conditions whereas the calcium concentration is high in the solution. [Conclusions] Therefore, the hardness of water (particularly, the calcium concentration) can be concluded to be among the important factors affecting the species of plutonium and must be carefully considered in the geological disposal of plutonium.

第一作者: 郑琦, 女, 1992 年出生, 2016 年于广西大学获硕士学位, 研究领域为放射性核素的吸附提取

通信作者: 陈立丰, E-mail: 515003469@qq.com

收稿日期: 2023-09-10, 修回日期: 2023-12-21

First author: ZHENG Qi, female, born in 1992, graduated from Guangxi University with a master's degree in 2016, focusing on extraction of radionuclides

Corresponding author: CHEN Lifeng, E-mail: 515003469@qq.com

Received date: 2023-09-10, revised date: 2023-12-21

Key words Plutonium, Species, PHREEQC, Underground water composition

随着世界经济的发展和人口的增多,人们对于能源的需求越来越大,进而对环境的压力日益增加,传统能源的枯竭迫切需要人类探索和发展新的可利用清洁能源。核能因其具有能量密度大、技术成熟、供应范围广等优势,成为可以取代化石燃料的新能源之一,并对改变传统能源供应方式起决定性作用^[1]。虽然核能发展前景广阔,但其在开发利用过程中不可避免地会产生放射性废物。如何安全有效地处理放射性废物是世界各国都很关心的问题。

放射性废物按其放射性活度水平可分为低放废物、中放废物和高放废物。其中,高放废物尤其值得重点关注。其一般在乏燃料后处理过程中产生,含有少量的铀和钚以及几乎全部的次锕系核素(Minor Actinides, MA)及长寿命裂变产物(Long Lived Fission Product, LLFP),需经减容处理、玻璃固化后进行深地处置。

放射性废物的安全处置事关核能的可持续性发展^[2],目前,对于放射性废物的处理处置,世界上大多采取减容后进行地质处置的手段。核素的迁移是放射性废物处置安全评价的一个重要环节^[3],也是研究放射性废物深地处置的一个重要内容,核素的迁移能力与其化学种态存在着不可分割的关系。

钚(Pu)作为锕系元素中的一种,具有原子比活度高、单个原子释热量多、半衰期长、生物毒性大等特点^[4-5]。早期研究中,人们认为钚在地下水中的迁移速度要比氚(³H)等具有明显可移动性的放射性污染物慢得多,钚在放射性废物处置系统中迁移泄漏量可以忽略^[6]。

为了防止钚元素从放射性废物处置库中泄露并且修复可能被污染的地下水体,需要分析其在水环境中的迁移行为以选取合适的填充材料阻滞钚进入生态环境。元素的存在种态是决定其在地下水环境中迁移速率的主要因素,钚主要以4种价态存在:Pu(III)、Pu(IV)、Pu(V)、Pu(VI),在溶液中可以多价态共存,可分别以Pu³⁺(III)、Pu⁴⁺(IV)、PuO₂⁺(V)、PuO₂²⁺(VI)离子的形式存在,其中Pu(VI)和Pu(V)比Pu(IV)和Pu(III)更易溶于水,氧化还原和络合反应也主要在4种价态之间进行^[7-8]。近几年,国内外学者对Pu(IV)和Pu(V)在溶液中的存在形态有了一定的研究,成建峰^[3,9]、Silver^[10]、马应明^[11-12]、Dai^[6]和Romanchuk等^[7]分别先后研究了钚在地下水中的来源、迁移、吸附行为等问题,研究结果表明,钚在酸性溶液中的吸附能力弱于碱性溶液;此外,还通过平衡常数和电位计算预测了三价钚和六价钚在海水中

的氧化态分布情况;并利用地球化学模拟软件EQ3/6研究了水环境中温度、pH值及Eh值对钚化学形态分布的影响,计算得出钚在回填工程屏障水中主要以Pu(IV)价态Pu(OH)₅⁻形态存在。但这些对于Pu(VI)的种态分布研究仍不够深入。随着一些新的钚物种形态不断被发现和确认,原先诸多类似研究工作已经不能准确反映钚在溶液介质中的真实种态分布情况。

综上所述,目前的研究工作忽略了钙、镁离子等阳离子对六价钚的种态存在的影响。因此,结合最新的热力学数据,系统研究六价钚在不同介质中的种态分布对于放射性废物处理处置非常有必要且具有重要指导意义。

1 研究方法

1.1 程序介绍

PHREEQC^[13]程序是一个由Parkhurst等在PHREEQE软件的基础上用C语言重新编写的计算机程序,常被用于执行各种水文地球化学计算。PHREEQC软件不仅能计算各种天然水环境中的水溶态物种,还能模拟封闭体系中多组分气相间的反应,甚至可以模拟双重介质中含有多组分溶质的一维对流-弥散过程中的动态生物化学反应^[14]。除此之外,PHREEQC在矿物溶解动力学、核废物的处置研究中也发挥着重要作用^[15],特别是在计算被放射性核素污染的水中铀、钚等元素的种态分布方面有着举足轻重的作用。

1.2 计算过程

本文主要考虑氧化性的地下水,因此,在计算过程中默认六价钚在地下水中随着物化条件的变化不会发生氧化还原反应。计算过程遵循从简单到复杂体系的原则。计算温度设置在25℃。在确定水成分后,假定溶液的pH值变化由硝酸或者氢氧化钠进行调节引起。计算过程中,涉及到的六价钚热力学数据如表1所示。研究先后计算了六价钚在去离子水和在添加CO₃²⁻、Ca²⁺及Mg²⁺时的种态分布情况。考虑到常见地下水中F⁻和SO₄²⁻等配体离子通常含量比较低,因此在本文计算中未单独予以考虑。此后,研究人员通过文献调研,确定并选取了三种不同的地下水水成分,并基于上述假设计算得到了六价钚在不同pH条件下的种态分布图。研究中所采用的三种地下水水成分如表2所示。

表1 钚的热力学数据
Table 1 Thermodynamic data for plutonium

物质 Substances	化学反应 Chemical reaction	平衡常数 lgK Equilibrium constant lgK
PuO_2^{2+}	$\text{PuO}_2\text{HPO}_4 = \text{PuO}_2^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	-12.607 4 ^{a)}
PuO_2OH^+	$\text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	-5.637 9 ^{a)}
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2$	$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-13.2 ^{c)}
$\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	-9.7 ^{c)}
$(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	$2\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-8.262 6 ^{a)}
$(\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	$3\text{PuO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} = (\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	-21.655 ^{a)}
$(\text{PuO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	$4\text{PuO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} = (\text{PuO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	-29.11 ^{b)}
PuO_2F^+	$\text{PuO}_2^{2+} + \text{F}^- = \text{PuO}_2\text{F}^+$	5.667 4 ^{a)}
PuO_2F_2	$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{F}^- = \text{PuO}_2\text{F}_2$	10.966 9 ^{a)}
PuO_2F_3^-	$\text{PuO}_2^{2+} + 3\text{F}^- = \text{PuO}_2\text{F}_3^-$	15.916 ^{a)}
$\text{PuO}_2\text{F}_4^{2-}$	$\text{PuO}_2^{2+} + 4\text{F}^- = \text{PuO}_2\text{F}_4^{2-}$	18.762 8 ^{a)}
PuO_2Cl^+	$\text{PuO}_2^{2+} + \text{Cl}^- = \text{PuO}_2\text{Cl}^+$	-0.208 4 ^{a)}
PuO_2Cl_2	$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PuO}_2\text{Cl}_2$	-1.15 ^{c)}
$\text{PuO}_2\text{NO}_3^+$	$\text{PuO}_2^{2+} + \text{NO}_3^- = \text{PuO}_2\text{NO}_3^+$	-1.14 ^{b)}
PuO_2SO_4	$\text{PuO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PuO}_2\text{SO}_4$	3.265 8 ^{a)}
$\text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	4.4 ^{c)}
$\text{PuO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	$\text{PuO}_2^{2+} + \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} = \text{PuO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	11.205 9 ^{a)}
PuO_2CO_3	$\text{PuO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{PuO}_2\text{CO}_3$	9.5 ^{c)}
$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + 2\text{H}^+$	-5.742 8 ^{a)}
$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$\text{PuO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	18.0 ^{c)}
$\text{MgPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	$\text{Mg}^{2+} + \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} = \text{MgPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	4.29 ^{d)}
$\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} = \text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	6.05 ^{d)}

注：a) 来源于 PHREEQC 软件的 llnl.dat 数据库中的热力学数据；b) 来源于 Cowan 等对地下水中的超铀化学物质的最终报告^[16]；c) 来源于日本原子能机构(JAEA)在 2020 年更新的放射性核素热力学数据库^[17]；d) Jo 等计算得出的钚的热力学数据^[18]

Notes: a) is derived from the thermodynamic data from the llnl.dat database in the PHREEQC software; b) is from the final report by Cowan, *et al.* on the superuranic chemical substances in groundwater^[16]; c) is from the updated radioactive isotope thermodynamic database by the Japan Atomic Energy Agency (JAEA) in 2020^[17]; d) represents the thermodynamic data for plutonium calculated by Jo, *et al.*^[18]

表2 三个不同地区的地下水水成分
Table 2 Composition of groundwater from three different areas

成分 Composition	含量 Content / mg·L ⁻¹		
	Yucca 山地下水 ^[19] Yucca mountain groundwater	Nakdong 邻近三角洲地下水 ^[20] Groundwater in the adjacent delta of Nakdong	Calabar 河水 ^[21] Calabar river
Ca^{2+}	11.62	262.00	2.35
Mg^{2+}	1.75	375.74	7.44
Na^+	45.06	3 014.66	132.5
K^+	5.32	80.19	4.4
Mn^{2+}	0.001 1	2.62	—
Fe(II + III)	0.045	0.08	—
Li^+	0.062	—	—
Al^{3+}	0.027	—	—
Cu^{2+}	—	0.04	—
Zn^{2+}	—	0.14	—
HCO_3^-	140.34	355.33	34.23
Cl^-	6.381	5 298.33	207.37
F^-	2.09	0.09	—
NO_3^-	9.921 6	2.93	6.15
SO_4^{2-}	96.06	22.00	18.96
Pu(VI)	0.000 23	0.054 97	0.054 97

2 结果与讨论

2.1 纯水中六价钚的种态分布

为了详细研究六价钚在不同介质中的络合形态变化,首先计算了六价钚在纯水中的种态分布情况,结果如图1所示。结果表明,在 $\text{pH}<5$ 时,溶液中六价钚主要以 PuO_2^{2+} 形态存在,其他形态的钚含量几乎可忽略不计。随着 pH 逐渐增大,溶液中 PuO_2^{2+} 离子逐渐与水中的 OH^- 离子络合。在 pH 范围为5~8时,钚酰主要以阳离子态的 PuO_2OH^+ 存在;在 pH 为8~10时,中性分子 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ 占据主导地位。随着 pH 的进一步增大,带负电的 $\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$ 开始逐渐增多,并在 pH 达到13时接近100%。

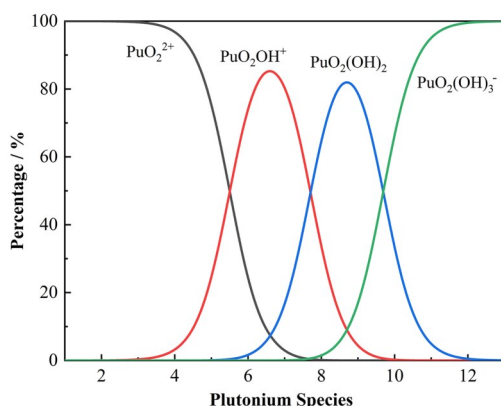


图1 pH对六价钚在纯水中分布形态的影响
Fig.1 Effect of pH value on the distribution of hexavalent plutonium in pure water

2.2 碱式碳酸盐水体中六价钚的种态分布

地下水的 pH 值是由广泛分布且溶于水中的酸、碱决定,在诸多因素中通常以碳酸体系,即 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 分布最广,并由其决定了地下水的 pH 值^[22]。不仅如此, CO_3^{2-} 作为一种重要的配体还能与水体中众多的放射性重金属离子络合,比如 UO_2^{2+} 和 PuO_2^{2+} 等。鉴于此,有必要开展对碱式碳酸盐水体中六价钚的种态分布计算。

研究首先模拟计算了往钚酰溶液中添加不同浓度 NaHCO_3 对钚酰种态分布的影响,实验结果如图2所示。随着 HCO_3^- 浓度的增高,溶液中 PuO_2^{2+} 和 PuO_2OH^+ 含量急剧下降, PuO_2^{2+} 含量在加入 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ HCO_3^- 后降至0%,而在加入 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ HCO_3^- 后 PuO_2OH^+ 的含量也降至0%。 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ 、 PuO_2CO_3 和 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 离子含量在刚引入 HCO_3^- 离子时有一定的提高,这是由于溶液 pH 值随着 HCO_3^- 的加入而急剧增加至7以上, OH^- 离子浓度增加,当 HCO_3^- 浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,溶液变为碱性,钚与碳酸盐发生

强烈的络合反应, PuO_2^{2+} 和 PuO_2OH^+ 含量急剧下降并逐渐转变为 PuO_2CO_3 、 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 离子。随着 HCO_3^- 离子的增多,溶液 pH 值逐渐达到顶峰后缓慢下降,由于生成 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 离子的反应平衡常数比生成 PuO_2CO_3 和 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 离子的平衡常数要大得多,当 HCO_3^- 占据主导地位时,促使 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ 、 PuO_2CO_3 和 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 离子向 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 方向转化,又因 PuO_2^{2+} 与 CO_3^{2-} 的结合能力比与 OH^- 的结合能力强,因此当 HCO_3^- 浓度大于 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ 全部与碳酸根结合,此时 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 也开始逐渐形成,因此 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ 、 PuO_2CO_3 和 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 离子含量占比分别在加入 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ HCO_3^- 离子后一直下降,而 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 随着溶液中 HCO_3^- 离子而增多,并与 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 成为主要化学种态。

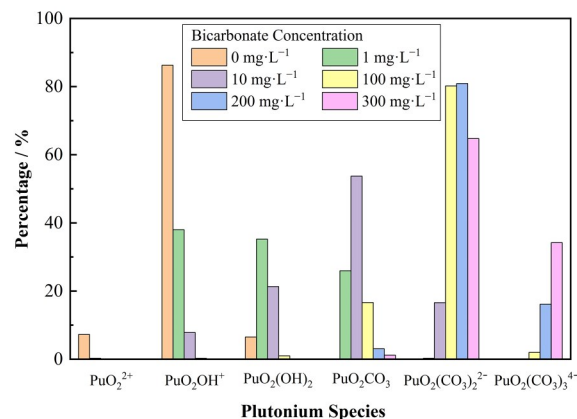


图2 HCO_3^- 对六价钚种态分布的影响
Fig.2 Effect of HCO_3^- on the species distribution of hexavalent plutonium

2.3 氟对钚的种态分布影响

根据图3可知,随着 F^- 浓度的增高,溶液中 PuO_2^{2+} 和 PuO_2OH^+ 含量急剧下降,而 PuO_2F^+ 、 PuO_2F_2 和 PuO_2F_3^- 的含量在刚引入 F^- 离子时有一定的提高,这是由于溶液 pH 值随着 F^- 的加入而降至7以下,溶液变成酸性,钚与氟发生强烈的络合反应, PuO_2^{2+} 和 PuO_2OH^+ 逐渐转变为 PuO_2F^+ 、 PuO_2F_2 ,随着 F^- 浓度的增加,溶液中大量 H^+ 抑制 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ 的生成,在加入 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ F^- 后 PuO_2OH^+ 含量降至0%。由于生成 $\text{PuO}_2\text{F}_4^{2-}$ 的反应平衡常数比较大,当 F^- 占据主导地位时,促使 PuO_2F^+ 、 PuO_2F_2 和 PuO_2F_3^- 依次向 $\text{PuO}_2\text{F}_4^{2-}$ 方向转化,且转化能力为 $\text{PuO}_2\text{F}^+>\text{PuO}_2\text{F}_2>\text{PuO}_2\text{F}_3^-$,因此 $\text{PuO}_2\text{F}_4^{2-}$ 含量的增加伴随着 PuO_2F^+ 、 PuO_2F_2 和 PuO_2F_3^- 含量的依次减小,而 $\text{PuO}_2\text{F}_4^{2-}$ 随着溶液中 F^- 离子的增加,与 PuO_2F_3^- 成为主要化学种态。

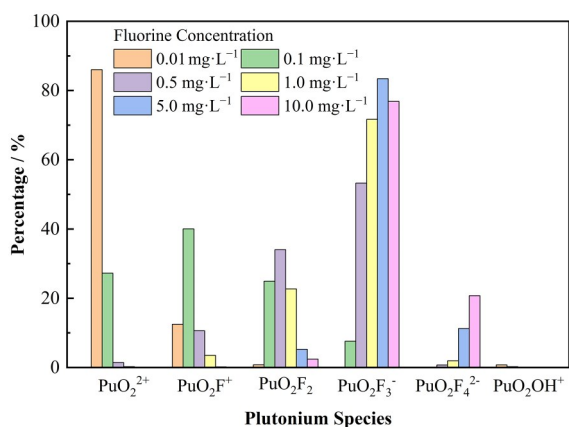


图3 F⁻对六价钷种态分布的影响

Fig.3 Effect of F⁻ on the species distribution of hexavalent plutonium

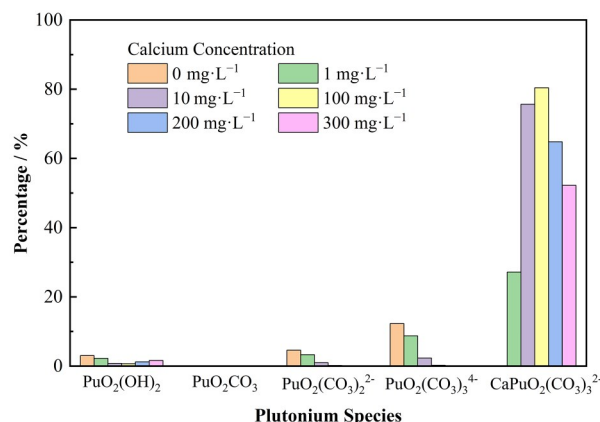


图4 Ca²⁺对六价钷种态分布的影响

Fig.4 Effect of Ca²⁺ on the species distribution of hexavalent plutonium

2.4 钙对钷的种态分布影响

钙离子只在碱式碳酸盐水体中才会对钷的种态分布产生影响。鉴于此,计算过程中设定碳酸氢钠的浓度为100 mg·L⁻¹。主要的钷种态随溶液中钙浓度的变化趋势如图4所示。PuO₂(OH)₂含量随钙离子浓度的升高先降低后升高,这是因为加入钙离子后, Ca²⁺与CO₃²⁻结合生成CaCO₃,溶液中HCO₃⁻浓度的降低导致其水解生成的OH⁻含量减少,从而降低溶液pH值, PuO₂(OH)₂含量逐渐降低,随着钙离子浓度的增大,溶液逐渐偏于中性, PuO₂(OH)₂含量又轻微上升。溶液中PuO₂(CO₃)₂²⁻与CO₃²⁻不断生成PuO₂(CO₃)₃⁴⁻,而钙离子与PuO₂(CO₃)₃⁴⁻较强的络合能力使其持续生成CaPuO₂(CO₃)₃²⁻,故PuO₂(CO₃)₃⁴⁻、PuO₂(CO₃)₂²⁻含量不断降低,而CaPuO₂(CO₃)₃²⁻含量在引入钙离子后持续增大。过多的钙离子与PuO₂(CO₃)₃⁴⁻的充分络合,使溶液中CaPuO₂(CO₃)₃²⁻含量呈现先增加后减少的变化趋势,也使PuO₂(CO₃)₃⁴⁻、PuO₂(CO₃)₂²⁻不能再电离出PuO₂CO₃。

2.5 镁离子对钷的种态分布影响

镁离子对溶液中PuO₂²⁺离子的影响也只会是在含有CO₃²⁻离子的时候体现,通过模拟计算得到Mg²⁺对PuO₂²⁺离子种态分布的影响。由图5可知,溶液中PuO₂OH⁺和PuO₂CO₃的含量随镁离子含量的增大不断增加,这是因为镁的相对原子质量为钙的3/5,引入相同质量浓度的镁离子会使溶液pH值大幅度下降至中性左右,从而导致溶液中PuO₂(OH)₂含量降低而PuO₂OH⁺含量升高。Mg²⁺与HCO₃⁻的结合使HCO₃⁻电离的CO₃²⁻离子含量减少,又因Mg²⁺与PuO₂(CO₃)₃⁴⁻较强的络合能力,致使溶液中的PuO₂(CO₃)₂²⁻离子的去向出现两个方向:一方面需要

分解生成PuO₂CO₃,使PuO₂CO₃含量显著增大;另一方面要为Mg²⁺离子与PuO₂(CO₃)₃⁴⁻的络合提供原材料,从而导致PuO₂(CO₃)₂²⁻及PuO₂(CO₃)₃⁴⁻的含量不断地减少。当溶液中镁离子含量过多时,镁离子与PuO₂(CO₃)₃⁴⁻络合之外,还与电离产生的CO₃²⁻大量结合,从而使溶液中MgPuO₂(CO₃)₃²⁻含量呈现先增加后减少的变化趋势。

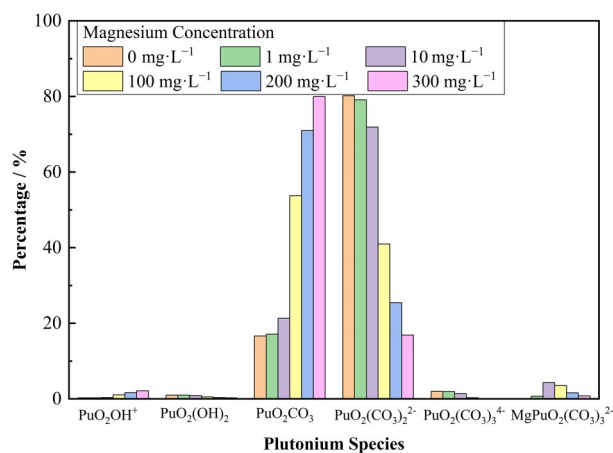


图5 Mg²⁺对六价钷种态分布的影响

Fig.5 Effect of Mg²⁺ on the species distribution of hexavalent plutonium

2.6 不同地区地下水中钷的种态分布

用PHREEQC计算得出Pu(VI)在Yucca山地下水、Nakdong地区地下水及Calabar地区河水中的种态分布如表3所示。

根据表3可知,不同地区天然水体中Pu(VI)的种态分布因其共存离子及离子浓度而不同。由表3中各地区离子浓度差异可观察到, Yuccad地区中氟离子浓度较高,因其与钷酰离子平衡常数较大,而出现PuO₂F₃⁻、PuO₂F₂和PuO₂F₄²⁻;在氟离子浓度较低的Nakdong地区和没有氟离子的Calabar地区中则不

存在钷酰离子与氟的化学种态。Nakdong地区属于钙离子和碳酸氢根含量均较高的硬水,其中 Ca^{2+} 易与 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 络合形成 $\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$;在偏酸性且 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 含量不高的Calabar地区中则不易形

成 $\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$,而以 PuO_2CO_3 、 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 PuO_2OH^+ 形态存在。由此可知,六价钷的种态分布除与共存离子及离子浓度有关,也与不同地区自然水体pH存在一定关系。

表3 三个不同地区地下水中Pu(VI)的主要存在形态
Table 3 Species distribution of Pu(VI) in the groundwater from three different areas

Yucca山地下水 (pH=7)	Nakdong 邻近三角洲地下水 (pH=7.53)	Calabar河水 (pH=6.45)
Yucca mountain groundwater (pH=7)	Groundwater in the adjacent delta of Nakdong (pH=7.53)	Calabar river (pH=6.45)
PuO_2OH^+	PuO_2OH^+	PuO_2^{2+}
PuO_2CO_3	$\text{PuO}_2(\text{OH})_2$	PuO_2OH^+
$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	PuO_2CO_3	$\text{PuO}_2(\text{OH})_2$
$\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	PuO_2CO_3
PuO_2F^+	$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$
PuO_2F_2	$\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	PuO_2SO_4
PuO_2F_3^-	$\text{MgPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	
$\text{PuO}_2\text{F}_4^{2-}$		

由图6可知,在硬度不同的地下水中,pH值主要对 PuO_2^{2+} 、 PuO_2F^+ 、 PuO_2CO_3 、 $\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 、 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ 及 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 产生影响。当地下水溶液呈酸性时, PuO_2^{2+} 呈优势分布,随pH值增加, PuO_2^{2+} 与氟离子结合生成 PuO_2F^+ 、 PuO_2F_2 和 PuO_2F_3^- , PuO_2^{2+} 含量显著降低。当地下水趋于中性(pH=6~8)时, HCO_3^- 电离出 CO_3^{2-} , PuO_2^{2+} 与 CO_3^{2-} 较高的结合能力,使钷的氟化物逐渐转化为 PuO_2CO_3 ,随着碳酸根浓度的升高, PuO_2CO_3 与 CO_3^{2-} 络合形成 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$,因此 PuO_2CO_3 含量逐渐降低,而 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 含量逐渐达到极值。

当地下水溶液呈碱性(pH=8~13)时, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对钷的种态分布影响显著,在高硬度地下水和低硬度较高 HCO_3^- 地下水中, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 反应生成 $\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{MgPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$,其中 Ca^{2+} 较强的络合能力使 $\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 成为主要种态。在低硬度低 HCO_3^- 地下水中, $\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 占比低于0.1%,而 $\text{MgPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 占比几乎为零。pH大于11时, CO_3^{2-} 几乎不会再增加,大量的 OH^- 使 $\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 快速转化为 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$,成为唯一的优势种态。

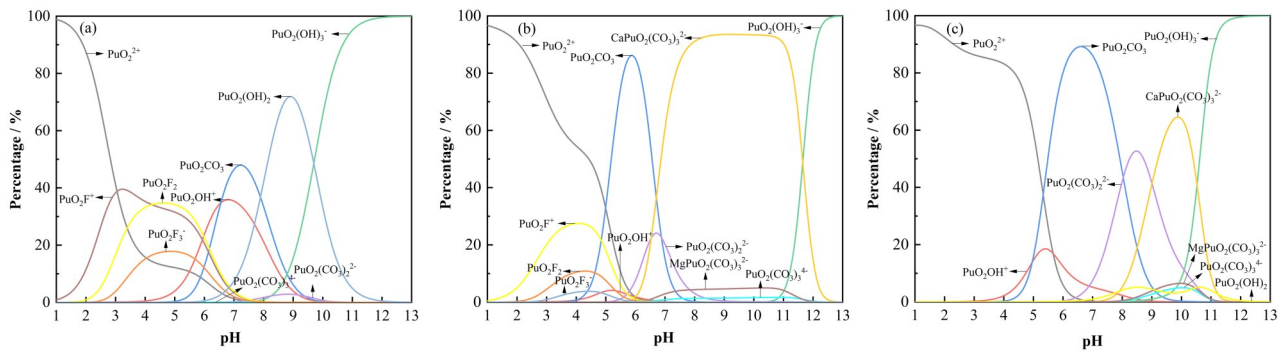


图6 pH值对地下水中钷酰离子分布形态的影响
(a) Yucca山地下水, (b) Nakdong 邻近三角洲地下水, (c) Calabar河水
Fig.6 Effect of pH value on the species distribution of plutonyl ion in groundwater
(a) Yucca Mountain groundwater, (b) Nakdong adjacent delta groundwater, (c) Calabar River water

3 结语

通过将2020年日本原子能学研究所最新公布的有关钷的热力学数据以及Jo等^[18]新发现的六价钷与钙、镁离子络合的热力学数据嵌入地球化学模

拟软件PHREEQC中,系统研究对比不同水样中六价钷的种态分布,明确了水体成分及物化条件对钷种态分布的影响,并得出以下结论:

1) 钷酰离子在不同pH区域所呈现的种态分布情况与pH值有着不可分割的依赖关系,在酸性溶液

中主要为 PuO_2^{2+} ；偏中性环境中优势种态为 PuO_2OH^+ 和 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ ，在碱性环境中则为 $\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$ 。钚酰离子在不同pH条件下的化学种态也与 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 等背景离子对其种态分布的影响存在着间接性联系。

2) HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 等背景离子对钚的种态分布影响较大。高浓度 HCO_3^- 溶液中，钚主要以 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 形式存在， PuO_2CO_3 则在低 HCO_3^- 溶液中为优势种态。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在碳酸盐存在情况下对钚酰离子的影响较大，其中高浓度 Ca^{2+} 与 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 具有较强的络合能力，其优势种态以 $\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 呈现；而镁离子主要对 PuO_2CO_3 的生成起促进作用。 F^- 对钚酰离子的影响只在酸性条件下发生，在 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下即可与钚酰离子发生强烈的络合反应，且钚酰离子的种态分布因其浓度的轻微变化即可发生显著变化。

3) 三种硬度不同地下水中， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 对钚酰离子的种态分布影响根据离子浓度和pH的不同而存在明显差异， F^- 在软水中对钚的种态分布影响比硬水中大，钚的优势种态在软水和硬水中因 HCO_3^- 含量的不同而不同， HCO_3^- 在软水中浓度较大或在硬水中浓度较小时即可形成 $\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ ，在偏酸性且 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 含量均较低条件下，不易络合成 $\text{CaPuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ ，而以 PuO_2CO_3 和 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 形式存在。

因此，在考虑钚的地质处置时，应重点考虑水的硬度以及碳酸根离子浓度、 F^- 浓度对其种态分布的影响。

作者贡献声明 郑琦负责起草文章，采集数据，分析/解释数据；王帆负责模拟软件分析过程；张凡、李聪负责版面编辑；陈立丰、韦悦周负责对文章的知识性内容作批评性审阅指导。

参考文献

- Zhan L, Bo Y, Lin T, *et al.* Development and outlook of advanced nuclear energy technology[J]. *Energy Strategy Reviews*, 2021, **34**: 100630. DOI: 10.1016/j.esr.2021.100630.
- 郭辉, 康明亮, 陈万良, 等. 镅在北山地下水中赋存形态及溶解度分析[J]. *辐射防护*, 2016, **36**(1): 40 - 46. GUO Hui, KANG Mingliang, CHEN Wanliang, *et al.* Speciation and solubility of americium in Beishan groundwater[J]. *Radiation Protection*, 2016, **36**(1): 40 - 46.
- 成建峰, 冷阳春, 庾先国, 等. pH值对U、Pu的吸附影响[J]. *核化学与放射化学*, 2017, **39**(3): 213 - 217. DOI: 10.7538/hhx.2017.39.03.0213. CHENG Jianfeng, LENG Yangchun, TUO Xianguo, *et al.* Effect of pH on adsorption characteristics of uranium and plutonium[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2017, **39**(3): 213 - 217. DOI: 10.7538/hhx.2017.39.03.0213.
- 陈丕恒, 赖新春, 汪小琳. 钚及其化合物的理论研究[J]. *化学进展*, 2011, **23**(7): 1316 - 1321. CHEN Piheng, LAI Xinchun, WANG Xiaolin. Theoretical research of metallic plutonium and its compounds[J]. *Progress in Chemistry*, 2011, **23**(7): 1316 - 1321.
- 吴伦强, 韦孟伏. 辐射探测技术在核保障中运用简述[J]. *核电子学与探测技术*, 2005, **25**(4): 442 - 450. DOI: 10.3969/j.issn.0258-0934.2005.04.027. WU Lunqiang, WEI Mengfu. The brief review of radiometry technology application in nuclear safeguard [J]. *Nuclear Electronics & Detection Technology*, 2005, **25**(4): 442 - 450. DOI: 10.3969/j.issn.0258-0934.2005.04.027.
- Dai M H, Kelley J M, Buesseler K O. Sources and migration of plutonium in groundwater at the Savannah River site[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(17): 3690 - 3699. DOI: 10.1021/es020025t.
- Romanchuk A Y, Vlasova I E, Kalmykov S N. Speciation of uranium and plutonium from nuclear legacy sites to the environment: a mini review[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, **8**: 630. DOI: 10.3389/fchem.2020.00630.
- Silver G L. Plutonium: formal potentials for estimating oxidation-state distributions[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, **307**(1): 765 - 768. DOI: 10.1007/s10967-015-4390-0.
- 成建峰, 冷阳春, 赖捷, 等. Pu在地下水溶液中的形态及吸附行为[J]. *环境化学*, 2017, **36**(7): 1630 - 1635. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.07.2017021602. CHENG Jianfeng, LENG Yangchun, LAI Jie, *et al.* Speciation and adsorption behavior of Pu in groundwater [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(7): 1630 - 1635. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.07.2017021602.
- Silver G L. Plutonium oxidation states in seawater[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, **55**(4): 589 - 594. DOI: 10.1016/S0969-8043(01)00097-5.
- 马应明, 何艺峰, 李哲, 等. 钚在某处置工程屏障水环境中化学形态及影响因素[J]. *环境科学与技术*, 2013, **36**(6): 164 - 167. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6504.2013.06.033.

- MA Yingming, HE Yifeng, LI Zhe, *et al.* Chemical forms and influence factors of plutonium in environmental water of a disposal engineering barrier[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **36**(6): 164 - 167. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6504.2013.06.033.
- 12 马应明, 金玉仁, 王志强, 等. 镎、钷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.
- MA Yingming, JIN Yuren, WANG Zhiqiang, *et al.* Simulation study of the chemical forms of neptunium and plutonium in groundwater from a borehole in the northwest region[J]. *Radiation Protection*, 2009, **29**(1): 40 - 45.
- 13 丁元芳. 水文地球化学模拟的国内外研究现状[J]. *东北水利水电*, 2011, **29**(3): 64 - 66. DOI: 10.14124/j.cnki.dbslsd22-1097.2011.03.002.
- DING Yuanfang. Research status of hydrogeochemical simulation at home and abroad[J]. *Water Resources & Hydropower of Northeast China*, 2011, **29**(3): 64 - 66. DOI: 10.14124/j.cnki.dbslsd22-1097.2011.03.002.
- 14 Lipson D S, McCray J E, Thyne G D. Using PHREEQC to simulate solute transport in fractured bedrock[J]. *Ground Water*, 2007, **45**(4): 468 - 472. DOI: 10.1111/j.1745-6584.2007.00318.x.
- 15 Hormann V, Fischer H W. Estimating the distribution of radionuclides in agricultural soils - dependence on soil parameters[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2013, **124**: 278 - 286. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2013.06.010.
- 16 Cowan C, Jenne E, Robertson D E, *et al.* Transuranic chemical species in groundwater. Final report[EB/OL]. [1985-02-01]. https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1108196/m2/1/high_res_d/6088822.pdf.
- 17 Akira K. JAEA-TDB-RN in 2020. Update of JAEA's thermodynamic database for solubility and speciation of radionuclides for performance assessment of geological disposal of high-level and TRU wastes[EB/OL]. [2021-05-03]. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:52114030.
- 18 Jo Y, Cho H R, Yun J I. Visible-NIR absorption spectroscopy study of the formation of ternary plutonyl (VI) carbonate complexes[J]. *Dalton Transactions*, 2020, **49**(33): 11605 - 11612. DOI: 10.1039/d0dt01982h.
- 19 Efurud D W, Runde W, Banar J C, *et al.* Neptunium and plutonium solubilities in a yucca mountain groundwater [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**(24): 3893 - 3900. DOI: 10.1021/es980591h.
- 20 Senapathi V. A preliminary investigation of hydrogeochemistry, metals and saturation indices of minerals in Nakdong surface water and adjacent deltaic groundwater using WATEQ4F geochemical model[J]. *International Journal of Earth Sciences and Engineering*, 2014, **7**(2): 456 - 466. DOI: 10.13140/2.1.4144.1922.
- 21 Edet A, Worden R H. Monitoring of the physical parameters and evaluation of the chemical composition of river and groundwater in Calabar (Southeastern Nigeria) [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, **157**(1 - 4): 243 - 258. DOI: 10.1007/s10661-008-0532-y.
- 22 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. DOI: 10.7538/hhx.2015.37.03.0184.
- XU Zhen, LU Chunhai, CHEN Min, *et al.* Simulation of uranium species in different groundwaters[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2015, **37**(3): 184 - 188. DOI: 10.7538/hhx.2015.37.03.0184.