

# Pu 在高盐地下水中的存在形态及其吸附性能分析

于静\* 司高华 马应明 刘东旭 金玉仁 贾海红

(西北核技术研究所, 西安, 710024)

**摘要** 通过 EQ3/6 程序对 Pu 在几种高盐地下水中的存在形态进行模拟, 发现 Pu 主要以 Pu(IV)、Pu(V) 的形式存在. 通过静态法实验测定了 Pu(IV)、Pu(V) 在砂土中的分配系数  $K_d$ , 比较了 Pu(IV)、Pu(V) 在砂土介质中不同的吸附行为, 并对高盐地下水中 Pu 吸附行为的影响因素进行初步分析. 结果表明, Pu 在高盐地下水环境中的存在形式及地质介质矿物组成是影响 Pu 在高盐地下水中吸附的主要因素.

**关键词** Pu(IV), Pu(V), 高盐地下水, 分配系数.

超铀元素 Pu 在地下水中的化学行为很复杂, 可能会发生氧化还原反应、水解反应、与水中离子的配合以及溶解沉淀反应, 所以 Pu 在地下水中能够以 Pu(III)、Pu(IV)、Pu(V) 和 Pu(VI) 多种价态共存, Pu(III) 和 Pu(IV) 以简单的水合阳离子形式存在; 而 Pu(V) 和 Pu(VI) 以水合氧化物形式存在, 如表 1 所示<sup>[1]</sup>.

表 1 Pu 在天然水中的存在形态  
Table 1 Ox. State of Pu in natural waters

存在价态	离子形式	稳定性
Pu(III)	$\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$	较少出现在氧化体系中, 易氧化为 $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$
Pu(IV)	$\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$	易水解, 在天然水中形成 $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$
Pu(V)	$\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$	在氧化体系中最稳定的存在价态
Pu(VI)	$\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$	易还原为 $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^+$

国外一些实验结果以及热力学数据库分析结果表明, pH 和 Eh 是影响 Pu 存在形态的主要因素. 当地下水为  $(\text{pE} + \text{pH}) < 11$  (其中  $\text{pE} = \lg \text{Eh} + 2.83$ ) 的还原体系时, Pu 主要以 Pu(III) 存在<sup>[2-3]</sup>; 在  $(\text{pE} + \text{pH}) > 16$  的强氧化剂体系中, Pu 主要以 Pu(VI) 存在; 在  $(\text{pE} + \text{pH}) = 11-16$  的中性有氧体系中, Pu 主要以 Pu(V) 存在; 在中性和碱性体系中, Pu 主要 Pu(IV) 存在. 综上所述, 在含氧体系中 Pu 同时以 Pu(IV)、Pu(V) 和 Pu(VI) 的形式存在, 而 Pu(VI) 很容易转变为 Pu(V), 所以含氧水中 Pu 主要以 Pu(IV)、Pu(V) 存在. Pu 在自然环境中的存在形态不同, 导致其迁移性能也不同<sup>[4]</sup>. 国内进行过大量 Pu 的吸附和迁移行为的研究, 但针对单一价态的 Pu 吸附研究相对较少.

本文对天然环境中 Pu 的主要存在价态在孔隙介质中的分配系数进行测定, 并对其迁移行为进行预测分析, 为含 Pu 废物的处置提供参考.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

示踪剂:  $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} {}^{239}\text{Pu}$  源液 ( $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  体系); 其它试剂均为优级纯.

pHs-3C 型酸度计, CHA-S 型气浴振荡器, D/MAX/3A 型 X-射线衍射仪, 四极杆型 ICP-MS, 美国 Thermo Electron 公司, XII 系列 配有微量雾化器 (MCN-50, GE 公司, 美国), TDL-40B 型离心机.

### 1.2 示踪剂的制备

Pu(V) 的制备 用浓  $\text{HClO}_4$  将低价态的 Pu 氧化至 Pu(VI)<sup>[5]</sup> 在 pH 值 3—4 的条件下, 用  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2010 年 6 月 1 日收稿.

\* 通讯联系人.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 室温还原 Pu( VI) 溶液 2 h 后<sup>[6]</sup> 制得 Pu( V) 溶液, 遮光密封保存备用。

Pu( IV) 的制备 用氨基磺酸亚铁溶液还原高价态 Pu 至 Pu( III) , 再加入 NaNO<sub>2</sub> 固体粉末将 Pu( III) 溶液氧化为 Pu( IV) 溶液, 密封保存备用。

### 1.3 静态法实验

从现场采集风积沙、1 号沙黄土、2 号沙黄土、砂砾石以及砂土岩心样, 采用静态批式法测定 Pu 在砂土中的分配比, 参考美国西北太平洋国家实验室( PNNL) 测定  $K_d$  的标准方法。将制好的土样称重后置于离心管中, 加入地下水, 固液比保持在 (1:30) g·mL<sup>-1</sup>, 冷洗完毕后进行固液相分离, 把离心管分离的上清液弃去, 称重后, 加入放射性示踪液, 在恒温振荡器中充分混合, 等固液相达到平衡之后, 进行固液分离, 测量上层清液中示踪剂的浓度, 分配比  $K_d$  用下式计算:

$$K_d = \frac{V}{M} \left( \frac{C_0}{C_t} - 1 \right) - \frac{X}{M} \quad (1)$$

式中  $K_d$  为分配比 (mL·g<sup>-1</sup>);  $V$  为放射性溶液体积 (mL);  $M$  为土样重量 (g);  $C_0$  为初始溶液中放射性示踪剂浓度 (g·g<sup>-1</sup>);  $C_t$  为  $t$  时刻管中上清液中放射性示踪剂浓度 (g·g<sup>-1</sup>);  $X$  为冷洗残留在固相中的液体体积 (mL)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 地下水成分

8 个钻孔地下水的化学成分分析结果见表 2。从表 2 中可以看出 8 个地下水的氧化还原电位 Eh 约为 600 mV, pH 为 7—8, 其 (pE + pH) ≈ 11—12。地下水属于偏碱性有氧体系。地下水中的 K、Na、Ca、Mg、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子浓度以及矿化度都很高。风积沙、沙黄土 1、沙黄土 2、砂砾石、岩心样的粘土矿物含量分别为 8%、25%、8%、28%、18%。

表 2 地下水化学成分分析

Table 2 Chemical composition of underground water

地下水编号	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8
pH	7.38	8.2	7.75	7.19	7.43	7.69	7.49	7—8
Eh/mV	629.5	610.5	609.2	620.5	620	630.6	635.4	550—570
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	229.8	196.9	86.4	196.5	149.6	543.7	258	0.2
K / (mg·L <sup>-1</sup> )	46.6	80.56	170.8	91.2	59.89	21.51	64.37	40—65
Na / (mg·L <sup>-1</sup> )	3385	2543	7241	11937.5	7338	1367.5	5731	1000—1500
Ca / (mg·L <sup>-1</sup> )	427.4	133.6	846.9	747	639	246.2	568	180—260
Mg / (mg·L <sup>-1</sup> )	196.5	148.4	702.8	2203.5	334.7	115.3	258.5	50—80
Fe / (mg·L <sup>-1</sup> )	<0.2	0.301	0.203	89.18	<0.2	<0.2	<0.2	0.03—0.2
Mn / (mg·L <sup>-1</sup> )	0.118	0.352	0.472	3.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05—0.5
Cl <sup>-</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	3987.9	2373.8	10599	18159.6	9891.7	1524	5894.8	400—1000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	3250	2840	5500	10940	4461.5	1725	6069.6	600—2400
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	129.91	1.8	1.42	2.95	90.2	13.65	79.2	—
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	0.312	0.89	0.009	0.118	<0.04	0.139	0.043	—
(CaO 计) / (mg·L <sup>-1</sup> )	1051.2	529	2805.3	6123.8	1665.9	610.4	1390.9	20—40
矿化度 / (g·L <sup>-1</sup> )	11.4	7.84	24.47	44.44	23.11	5.63	20.87	3—4
阴阳离子总和 / (mg·L <sup>-1</sup> )	11660	8321.7	25164.2	44382.7	22977.1	5564.1	18935.3	—

### 2.2 Pu 在高盐地下水中的存在形态分析

根据地下水的化学成分分析结果, 用 EQ3/6 地球化学软件模拟 Pu 的存在形态, 结果见表 3。从表 3 中可以看出, Pu 在高盐地下水中的存在价态是以 Pu( IV) 和 Pu( V) 为主, 而美国 UGTA( 地下实验室) 报告里提到 NTS( 内华达) 的地下水中 Pu 的存在价态也以 Pu( IV) 和 Pu( V) 为主<sup>[7]</sup>, 两者的结果相符。

表 3 地下水中核素 Pu 的存在形态及百分含量(%)

Table 3 Speciation and content of Pu in underground water

	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8
Pu(OH) <sub>5</sub> <sup>-</sup>	95.01	79.42	89.08	60.34	80.2	87.1	82.89	90
Pu(OH) <sub>4</sub>	—	—	—	1.05	—	—	0.68	—
PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3.74	18.03	10.31	38.53	18.9	10.19	16.1	8.85
PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1.02	2.09	—	—	—	2.17	—	0.7

### 2.3 Pu(IV)、Pu(V) 在砂土中吸附

在室温 25 °C ,粒径 < 2 mm ,固液比为(1:30) g·mL<sup>-1</sup> ,Pu(IV) 初始浓度为 5.5 × 10<sup>-7</sup> mol·L<sup>-1</sup> , Pu(V) 初始浓度为 1.25 × 10<sup>-7</sup> mol·L<sup>-1</sup> 的条件下 ,对 Pu(IV)、Pu(V) 在风积沙、沙黄土、沙砾石、岩心样中的分配系数(不随吸附时间变化的分配比) 进行测定 ,结果见图 1 和图 2. 从图 1 可看到 ,Pu(IV) 在砂土中的吸附在 16 d 均达到平衡. Pu(IV) 在 1 号沙黄土中的平衡分配系数最大 ,约为 3 × 10<sup>4</sup> mL·g<sup>-1</sup> ,其它依次是沙砾石 1.5 × 10<sup>4</sup> mL·g<sup>-1</sup> ,岩心样 7 × 10<sup>3</sup> mL·g<sup>-1</sup> ,2 号沙黄土 5.5 × 10<sup>3</sup> mL·g<sup>-1</sup> ,风积沙 ,5.4 × 10<sup>3</sup> mL·g<sup>-1</sup>. 从图 2 可看到 ,Pu(V) 在砂土中 25 d 达到吸附平衡. Pu(V) 在 1 号沙黄土中的分配系数最大 ,约为 1.1 × 10<sup>4</sup> mL·g<sup>-1</sup> ,其它依次是沙砾石 ,9 × 10<sup>3</sup> mL·g<sup>-1</sup> ,岩心样 4.5 × 10<sup>3</sup> mL·g<sup>-1</sup> ,2 号沙黄土 3.2 × 10<sup>3</sup> mL·g<sup>-1</sup> ,风积沙 1.6 × 10<sup>3</sup> mL·g<sup>-1</sup>. Pu(IV) 在砂土中的吸附速度快于 Pu(V) ,Pu(IV) 在砂土中的分配比大于 Pu(V) .

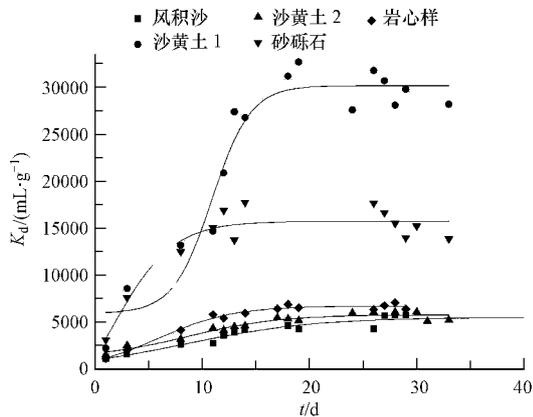


图 1 Pu(IV) 在砂土中分配比与时间关系曲线

Fig. 1 Sorption distribution coefficient of Pu(IV) in sandy soils as a function of time

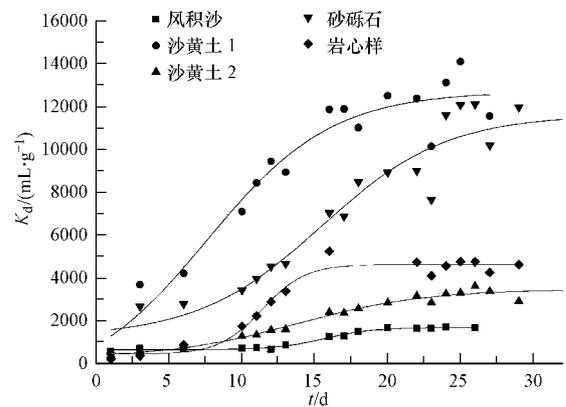


图 2 Pu(V) 在砂土中分配比与时间关系曲线

Fig. 2 Sorption distribution coefficient of Pu(V) in sandy soils as a function of time

从图 1、图 2 可看出 ,Pu(IV) 比 Pu(V) 的分配系数大. Pu 在粘土矿物含量高的砂土介质中的分配系数大 ,原因是粘土矿物含量越高其表面负电荷越大越有利于 Pu 发生静电吸附.

Pu(IV) 比 Pu(V) 分配系数大 ,原因是 Pu 的价态不同其吸附过程随之不同. Kersting A B<sup>[8]</sup> 通过光谱检测地质介质表面吸附的 Pu 价态 ,发现最终固定在地质介质表面的是 Pu(IV) ,由此推断出地下水中的 Pu(IV) 和 Pu(V) 在地质介质表面的吸附过程不同 ,其中地下水中的 Pu(V) 吸附到地质介质表面有两种途径 ,第一种是水中的 Pu(V) 直接吸附到地质介质表面 ,在地质介质表面被还原成 Pu(IV)<sup>[8-9]</sup> ;第二种是水中的 Pu(V) 先发生歧化反应<sup>[7]</sup> ,Pu(V) 转成 Pu(IV) 后吸附到固体表面. 而地下水中的 Pu(IV) 会直接吸附到地质介质表面.

## 3 结论

Pu 在高盐地下水存在价态以 Pu(IV) 和 Pu(V) 为主 ,Pu(IV) 在砂土中的分配系数大于 Pu(V) . Pu 在地下水中的存在形式不同 ,造成 Pu 在砂土中的吸附机理不同 ,Pu(IV) 才是真正影响 Pu 吸附行为的价态 ,Pu 在高盐地下水环境中的存在形式是影响 Pu 在地下水中迁移的主要因素.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Skipperud L , Oughton D , Salbu B. The impact of Pu speciation on distribution coefficients in Mayak soil [M]. The Science of the Total Environment 2000 257: 81-93
- [ 2 ] Neck Volker , Altmaier Marcus , Fanghänel Thomas. Solubility of plutonium hydroxides/hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen[J]. Comptes Rendus Chimie 2007 ,10: 959-977
- [ 3 ] Zavarin B M , Roberts S K , Hakem N , et al. Eu( III) , Sm( III) , Np( V) , Pu( V) and Pu( IV) sorption to calcite[J]. Radiochim Acta , 2005 93: 93-102
- [ 4 ] Daniel I D , Serkiz S M , Fjeld R A , et al. Influence of oxidation states on plutonium mobility during long-term transport through an unsaturated subsurface environment[J]. Environ Sci Technol 2004 38: 5053-5058
- [ 5 ] Toshihiko Ohnuki , Hisao Aoyagi , Yoshihiro , et al. Plutonium( VI) accumulation and reduction by lichen biomass: correlation with U( VI) [J]. Journal of Environmental Radioactivity , 2004 , 77: 339-353
- [ 6 ] 涅斯米扬诺夫 AH H. 放射化学实验教材[M]. 北京: 原子能出版社 ,1980 227-230
- [ 7 ] Choppin G R. Actinide speciation in aquatic systems[J]. Marine Chemistry 2006 99: 83-92
- [ 8 ] Kersting A B , Reimus P W. Colloid-facilitated transport of low-solubility radionuclides: A field , experimental , and modeling investigation , chapter 4: Sorption of Pu( IV) on mineral colloids[R]. UCRL-ID-149688 , 2003.
- [ 9 ] Kersting A B , Reimus P W. Colloid-facilitated transport of low-solubility radionuclides: A field , experimental , and modeling investigation , chapter 5: Sorption of Pu( V) on mineral colloids[R]. UCRL-ID-149688 , 2003

## CHEMICAL FORM AND SORPTION OF PLUTONIUM IN HIGH SALINITY GROUNDWATER

*YU Jing      SI Gaohua      MA Yingming      LIU Dongxu      JIN Yuren      JIA Haihong*

( North-western Institute of Nuclear Technology , Xi'an , 710024 , China)

### ABSTRACT

Sorption process is Sorption of Pu is strongly affected by the form of Pu exist in the natural environment. Many of the research for sorption of Pu is studied but less in single state. We discover that Pu mainly exist as Pu( IV) and Pu( V) in high salinity groundwater using procedure EQ3/6. Distribution coefficient ( $K_d$ ) of Pu( IV) and Pu( V) is studied by batch experiments. We will have to compare sorbed behavior of Pu( IV) with Pu( V) and indicate factor which influences sorption of Pu in natural environment. Come to a conclusion the sorption of Pu is large effected by chemical form of Pu in high salinity groundwater and clay mineral content of soils.

**Keywords:** Pu( IV) , Pu( V) , high salinity groundwater , distribution coefficient.