

利用 PHREEQC 模拟 CO₂ 对盐湖卤水中 U 的影响

韩积斌¹, 许建新¹, 安朝^{1,2}, 何天丽^{1,2}, 马海州¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:选择 U 含量高的尕斯库勒盐湖卤水样为初始条件, 利用 PHREEQC 软件模拟 CO₂ 侵入卤水后对卤水中 U 的影响。结果表明, CO₂ 侵入卤水后, 卤水中 U 的形态发生明显变化, 新增了碳酸盐型的络合物, 占总 U(6) 的 12%; U 的价态在 CO₂ 侵入卤水前后无明显变化, 以 U(+6 价) 为主, 占总 U 含量的 99% 以上; 卤水的 pH 值减小, 导致卤水中 U 可能发生沉淀作用而浓度减小, CO₂ 侵入前后分别为 $7.24 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.03 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。研究对深入评估盐水层 CO₂ 地质封存的环境风险提供理论依据。

关键词: CO₂ 地质封存; U; 影响; 模拟; 尕斯库勒盐湖

中图分类号: TD871.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2015)03-0023-06

碳捕获与封存 (Carbon Capture and Storage, 简称 CCS) 被认为是当前减少温室气体向大气中排放和缓解全球气候变化最为有效的方法之一。CCS 包括构造圈闭埋存机制、气体埋存机制、溶解机制和矿物捕捉机制。目前, 很多研究表明深部卤水/咸水层中存储 CO₂ 的潜力最大^[1-2]。国际原子能机构 (IAEA) 对全球范围内 CO₂ 地质存储总量的评估值为 $1\,250 \times 10^{12} \sim 10\,850 \times 10^{12} \text{ t}$, 其中深部盐水层储量约为总量的 92%^[3]。显然, 今后 CO₂ 地质储存的场所主要集中在深部卤水层/咸水中。但 CO₂ 注入 1~100 年内 CO₂ 以构造圈闭和气态埋存为主^[4-5], 储层地层的不连续性、可能存在的未知断层、废弃井穿透以及 CO₂ 封存后压力增大而引发的地震等问题, 使深部地层中存储的 CO₂ 可能会发生泄漏^[6]。泄漏后的 CO₂ 通过储层的孔隙或裂隙向上迁移而进入地表, 从而对周围环境 (包括深部地层上部的水体、周围人群的健康和生态环境) 产生影响。而深部储层中

CO₂ 向上迁移侵入到浅层卤水中时, 与浅层盐类矿物发生复杂的水岩相互作用, 改变卤水层的水文地球化学环境 (pH、Eh、温度和密度等)、常规组分、微量重金属组分、有机组分浓度的时空分布, 并对周围人群及卤水微生物产生影响^[7-8]。盐湖作为我国的重要钾肥原料基地, 石盐、芒硝、钾盐、镁盐、锂盐以及硼酸盐、铯盐、铷盐和铊盐等其它盐类, 在农业、食品、建材、化工、冶金、医药、电子、能源、军工等国民经济各部门中具有广泛的应用前景, 尤其是盐湖卤水中富含的锂、镁、铷、铯、硼、U 等高值元素对我国未来发展具有战略开发利用价值。随着 CCS 项目的陆续实施, CO₂ 泄漏对环境的风险是 CCS 项目实施前必须考虑的首要因素^[9-10]。为了顺应国家的战略方针, 很有必要开展深部卤水储层 CO₂ 泄漏对浅层卤水影响的研究。

本文只对 CO₂ 泄露后对盐湖卤水中 U 元素的影响进行模拟研究。以尕斯库勒湖卤水作为模拟溶液, 其原因主要有两点。首先, 国内学者

收稿日期: 2014-09-24; 修回日期: 2014-11-24

基金项目: 中国科学院青海盐湖研究所青年引导基金资助项目 (Y360351049)

作者简介: 韩积斌 (1985-), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事盐湖水文地质及水文地球化学研究工作。

Email: hanjibinali@163.com。

对中国内陆盆地 CO_2 地质封存的优先区域进行划分,将柴达木盆地划分为三类优先区域^[11];再者,尕斯库勒盐湖卤水中 U 含量远远高于其它盐湖^[12-14]。因此,本次模拟对揭示 CO_2 泄露对卤水中 U 的迁移和富集作用具有重要的意义,对今后进一步开发尕斯库勒盐湖卤水中的 U 具有指导意义。

1 CO_2 —水—岩相互作用模拟

1.1 模拟软件介绍

PHREEQC 是由美国地质调查局开发的水文地球化学模拟软件,被广泛用于水文地球化学计算^[15]。它可以模拟平衡状态下溶液中离子的形态模拟、反应路径的反向模拟、水—岩—气相互作用模拟和一维反应运移模拟^[15]。PHREEQC 有多个数据库为用户提供选择应用。输入文件则是需要用户编写的文本文件,文件给出命令供模型读入并进行模拟,也可以在此文件中对数据库进行修改和特别选择计算输出结果。

1.2 模拟区域水文地球化学参数

尕斯库勒盐湖位于柴达木盆地西北部,属于典型的硫酸盐型盐湖,由于其卤水中 U 含量较高,为海水 U 浓度的几百倍,因此越来越受到相关部门的关注和重视。本文以尕斯库勒盐

湖卤水为模拟的初始条件,所有理化参数均为现场测定数据。如表 1 所示。

表 1 模拟初始条件参数

Table 1 Modeling parameters of initial condition		
理化参数		
温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH	pe
13.1	7.73	4
离子浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		
Na^+	K^+	Mg^{2+}
67 049.61	3 151	19 191.47
Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
306	137 125.56	33 874.68
NO_3^-	B	$\text{U}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
0.57	208.91	265.54

2 CO_2 —水—岩相互作用模拟

2.1 CO_2 侵入对卤水中 U 的形态影响

元素在卤水中的存在形态对成岩成矿具有重要作用。利用 PHREEQC 软件中 SOLUTION_MASTER_SPECIES 和 SOLUTION_SPECIES 两个模块进行初始溶液中 U 形态的模拟。利用 PHREEQC 软件中 SOLUTION_MASTER_SPECIES、SOLUTION_SPECIES 和 GAS_PHASE 3 个模块进行 CO_2 侵入卤水后的模拟,模拟过程假设 $P_{\text{CO}_2} = 101.33 \text{ kPa}$,初始体积为 10 L,初始温度为 13.1°C ,模拟结果如表 2 所示。

表 2 尕斯库勒盐湖卤水中 U 元素形态模拟

Table 2 Modeling chemical species of uranium in Gas Hure salt lake brine

元 素	化学形态 (CO_2 侵入前)	浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ (CO_2 侵入前)	化学形态 (CO_2 侵入后)	浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ (CO_2 侵入后)
U(4)		$3.236 \text{ e} - 018$		$1.66 \text{ E} - 34$
	$\text{U}(\text{OH})_4$	$3.236 \text{ e} - 018$	$\text{U}(\text{OH})_4$	$1.66 \text{ E} - 34$
	$\text{U}(\text{OH})_3^+$	$3.668 \text{ e} - 022$	$\text{U}(\text{OH})_3^+$	$3.52 \text{ E} - 38$
	$\text{U}(\text{OH})_2^{2+}$	$2.730 \text{ e} - 028$		
	$\text{U}(\text{SO}_4)^{2-}$	$8.245 \text{ e} - 034$		
	$\text{U}(\text{OH})^{3+}$	$3.698 \text{ e} - 036$		
	$\text{U}(\text{SO}_4)^{2+}$	$1.638 \text{ e} - 036$		
	UCl^{3+}	$1.082 \text{ e} - 040$		

续表 2:

元 素	化学形态 (CO ₂ 侵入前)	浓度/(mol·L ⁻¹) (CO ₂ 侵入前)	化学形态 (CO ₂ 侵入后)	浓度/(mol·L ⁻¹) (CO ₂ 侵入后)
U(5)	UO ₂ NO ₃ ⁺	1.878 e-014		
	UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	1.101 e-012		
	U(SO ₄) ²⁻	1.638 e-036		
		3.080 e-013		4.31 E-21
	UO ₂ ⁺	3.080 e-013	UO ₂ ⁺	4.31 E-21
U(6)			UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁵⁻	0.00 E+00
		1.221 e-006		7.45 E-07
	UO ₂ (OH) ₃ ⁻	4.840 e-007	UO ₂ (OH) ₃ ⁻	2.89 E-07
	(UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻	1.527 e-007	(UO ₂) ₃ (OH) ⁺⁵	6.69 E-08
	(UO ₂) ₄ (OH) ₇ ⁺	4.062 e-008	(UO ₂) ₃ (OH) ⁷⁻	3.79 E-08
	(UO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺	3.509 e-008	UO ₂ OH ⁺	2.94 E-08
	UO ₂ (OH) ⁺	1.058 e-008	UO ₂ CO ₃	2.37 E-08
	UO ₂ SO ₄	3.853 e-010	(UO ₂) ₄ (OH) ⁺⁷	2.04 E-08
	UO ₂ Cl ⁺	2.504 e-010	UO ₂ (CO ₃) ₂ ⁻²	4.96 E-09
	UO ₂ Cl ₂	2.376 e-011	UO ₂ SO ₄	1.23 E-09
	UO ₂ ²⁺	4.143 e-012	UO ₂ Cl ⁺	6.05 E-10
	(UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	2.163 e-012	UO ₂ ²⁺	6.03 E-11
	UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	1.101 e-012	UO ₂ Cl ₂	3.65 E-11
	(UO ₂) ₃ (OH) ₄ ²⁺	1.038 e-012	(UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	2.93 E-11
	UO ₂ NO ₃ ⁼	1.878 e-014	UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	1.86 E-11
	UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	1.846 e-014	(UO ₂) ₃ (OH) ₄ ²⁺	6.28 E-12
	(UO ₂) ₂ OH ³⁺	5.887 e-019	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁻	2.93 E-14
			UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	2.74 E-14
			UO ₂ NO ₃ ⁺	2.31 E-14
			(UO ₂) ₂ (OH) ³⁺	1.15 E-16
			(UO ₂) ₃ (CO ₃) ₆ ⁻	1.52 E-27
			UO ₂ CO ₃	2.37 E-08
			UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	4.96 E-09
			UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁻	2.93 E-14
			(UO ₂) ₃ (CO ₃) ₆ ⁻	1.52 E-27

表 2 模拟结果表明,卤水中 U 的价态在 CO₂侵入前后未发生明显的变化。CO₂ 侵入前后卤水中以 U⁶⁺ 的络合物为主导形式,占总 U 的 99% 以上。从 U 的形态种类上看,CO₂ 侵入前 U 的形态中含有较多的以 OH⁻ 络合的 U⁴⁺ 形态;随着 CO₂的侵入,这种以 OH⁻ 络合的 U⁴⁺ 逐渐减少,以 CO₃²⁻ 络合的 U⁶⁺ 形态在卤水体系中增多;从 U 的形态总浓度上看,在 CO₂ 侵入后,卤水中 U⁶⁺ 的浓度降低,如图 1 所示。

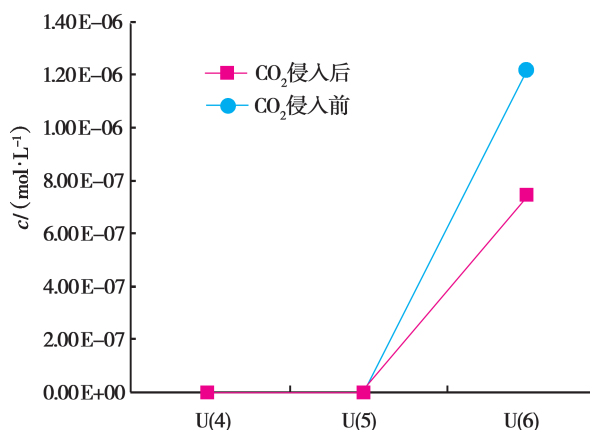


图1 CO₂侵入前后卤水中U的价态变化

Fig. 1 Valence of Uranium during CO₂ leakage into brine

2.2 CO₂的侵入对卤水中U浓度的影响

模拟过程为初始溶液温度为13.1℃,压力为101.33 kPa条件下加入10 L的CO₂气体,通过GAS_PHASE模块进行模拟,模拟结果与初始溶液中元素含量进行对比。模拟结果如图2所示。

CO₂侵入到卤水中,一部分CO₂将会溶解于卤水中形成H₂CO₃,从而改变了卤水体系的pH,pH值对U的形态具有很大影响。当pH值为酸性时体系中U发生沉淀作用,当pH值为碱性时U在体系中发生溶解迁移作用,结果如图2所示。CO₂侵入卤水前U的含量为7.24 E-07 mol·L⁻¹,随着CO₂侵入到卤水中,U含量减小为5.03 E-07 mol·L⁻¹。

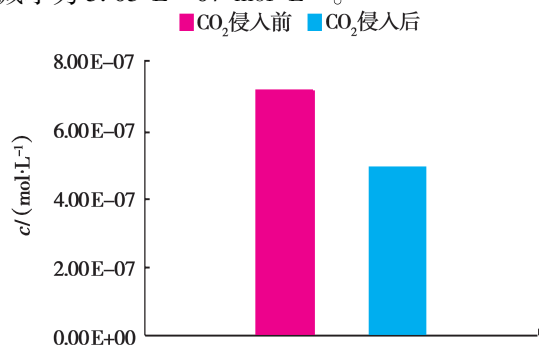


图2 CO₂侵入卤水前后卤水中U含量的变化

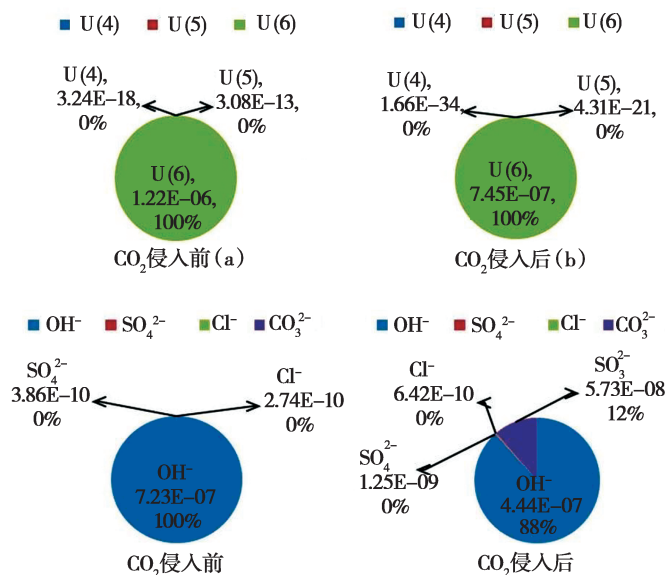
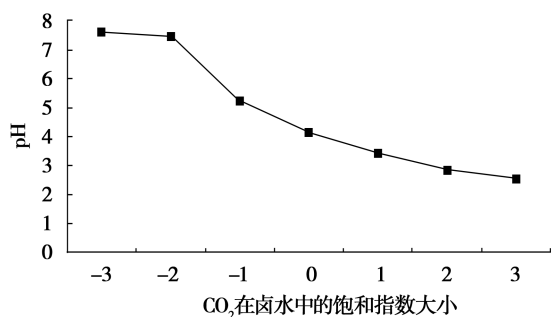
Fig. 2 The concentration of Uranium during CO₂ leakage into brine

3 讨论

U在卤水中存在形态较为复杂,根据表2和图3可以看出,无论CO₂侵入卤水与否,U的价态主要以U⁶⁺为主,形态以U⁶⁺络合物为主,占总U形态含量的99%以上。根据文献^[16],U在中性或碱性条件下极易发生迁移,在酸性条件下发生沉淀作用。U在溶液中存在形态取决于络合稳定常数、水化学成分、配位体离子的活度和pH值的影响。研究表明,在pH=5~8的水体中,当HCO₃⁻处于零态值时,水中的U与OH⁻络合,以UO₂(OH)_n²⁻ⁿ为主,n值取决于水的pH值。由于CO₂侵入前模拟溶液中HCO₃⁻离子含量趋于零,因此模拟结果中U主要以OH⁻络合物的形态存在。

CO₂在U的水文地球化学中的地位非常重要。一方面,溶于水中的CO₂气体与水结合生成H₂CO₃,因而使水中的HCO₃⁻、CO₃²⁻浓度增高,而随着水中CO₃²⁻含量的增多,形成碳酸铀酰的可能性也增大;另一方面,水中CO₂分压增高,能使U的氧化还原临界电位值降低,这有利于U的氧化和迁移^[16]。根据U的水文地球化学性质,U在酸性介质中主要以U酰根离子形态存在于溶液中,而在碱性介质中,U与溶液中的碳酸盐(CO₃²⁻或HCO₃⁻)具有强烈的络合作用,生成不溶于水的UO₂CO₃,并转变成可溶的UO₂(CO₃)₂²⁻及UO₂(CO₃)₃⁴⁻络合阴离子^[16]。当CO₂侵入卤水后,卤水体系中HCO₃⁻离子浓度增大,因此U的形态中新增了碳酸铀酰的络合物,占总U(6)的12%,如图3所示。

CO₂侵入后,溶液中U含量降低,是因为CO₂侵入后降低了溶液体系的pH。从图4中可以看出,CO₂侵入后溶液体系的pH值从7.6降低到2.6,U在中性或酸性条件下易形成UO₂的沉淀,因此出现了反应后U浓度降低的趋势,U(6)的总量在CO₂侵入前后分别为7.24 E-07 mol·L⁻¹和5.03 E-07 mol·L⁻¹(图2)。

图3 CO₂侵入卤水前后 U 的形态变化Fig. 3 Chemical species of uranium during CO₂ leakage into brine图4 侵入 CO₂浓度与卤水 pH 大小的关系Fig. 4 The relationship between pH and the concentration of CO₂

4 结论与建议

4.1 结论

深部盐水层是 CO₂地质封存的理想场所,也是未来规模最大的封存场地。然而,由于地质构造、地震和环境地质灾害等因素可能导致深部储存的 CO₂泄露到浅层地表,会对浅层盐湖卤水产生影响。通过 PHREEQC 软件模拟 CO₂—卤水之间的相互作用,得出如下结论。

1) CO₂侵入卤水前后,对卤水中 U 的形态影响明显。在 CO₂侵入卤水前,卤水中 U 的形

态主要以 OH⁻络合物的形态存在;CO₂侵入卤水后,U 的形态中新增了碳酸 U 酰的络合物,占总 U(6)的12%。而 U 的价态在 CO₂侵入卤水前后以 U(+6 价)为主,占总 U 含量的99%以上。

2) CO₂侵入后,卤水的 pH 随着 CO₂量的增大而减小,pH 对尕斯库勒盐湖卤水中 U 含量的影响明显。U(6)的总量在 CO₂侵入前后分别为 $7.24 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.03 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,可能是卤水中的 U 发生沉淀作用而减少。

4.2 建议

本文只是单纯的利用水文地球化学 PHREEQC 软件进行模拟 CO₂侵入盐湖卤水后对 U 的影响。因此,应该更进一步借助卤水成分的测试、矿物鉴定等实验手段验证模拟的正确性。

参考文献:

- [1] Bachu S. Sequestration of CO₂ in geological media: Criteria and approach for site selection in response to climate change [J]. Energy Conservation Management, 2000, 42: 953 - 970.
- [2] 江怀友,沈平平,罗金玲,等. 世界二氧化碳封存技术现

- 状与展望 [J]. 中国能源, 2010, 32(6): 28–32.
- [3] 俞宏伟, 李实, 陈兴隆. 盐水层二氧化碳封存主控因素数值模拟研究 [J]. 科学技术与工程, 2012, 12(28): 7314–7317.
- [4] 张洪涛, 文冬光, 李义连, 等. 中国 CO₂ 地质埋存条件分析及有关建议 [J]. 地质通报, 2005, 24(12): 1107–1110.
- [5] 李海燕, 彭仕宓, 许明阳, 等. CO₂ 在深部盐水层中的埋存机制研究进展 [J]. 科技导报, 2013, 31(2): 72–79.
- [6] IPCC. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [7] Smyth R. C., Hovorka S. D., Lu J., *et al.* Assessing risk to fresh water resources from long term CO₂ injection-laboratory and field studies [J]. Energy Procedia, 2009, 1: 1957–1964.
- [8] Zhang L., Apps J. A., Zhang Y., *et al.* on mobilization of lead and arsenic in groundwater in response to CO₂ leakage from deep geological storage [J]. Chemical Geology, 2009, 268: 281–297.
- [9] Newmark R. L., Friedmann S. J., Carroll S. A. Water challenges for geologic carbon capture and sequestration [J]. Environ. Manage, 2010, 45(4): 651–661.
- [10] Wilson E. J., Friedmann S. J., Pollak M. F. Research for deployment: incorporating risk, regulation, and liability for carbon capture and sequestration [J]. Environ. Sci. Technol, 2007, 41(17): 5945–5952.
- [11] 李小春, 刘延锋, 白冰, 等. 中国深部咸水含水层 CO₂ 存储优先区域选择 [J]. 岩石力学与工程学报, 2006, 25(5): 963–968.
- [12] 张彭熹. 柴达木盆地盐湖 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [13] 郑喜玉, 张明刚. 中国盐湖志 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [14] 李雷明, 许建新, 安朝, 等. 尕斯库勒湖区不同水体中 U 化学形态的模拟研究 [J]. 盐湖研究, 2013, 21(2): 18–25.
- [15] 王焰新. 地下水污染与防治 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 269–275.
- [16] 史维浚. U 水文地球化学原理 [M]. 北京: 原子能出版社, 1990: 147–207.

Effect of the Uranium in the Brine During the CO₂ Leakage: A Theoretical Simulation from PHREEQC

HAN Ji-bin¹, XU Jian-xin¹, AN Zhao^{1,2}, HE Tian-li^{1,2}, MA Hai-zhou¹

(1. Qinghai Institute of Salt lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: This paper choose Gas Hure salt lake brine samples for experimental initial conditions which have high concentration of uranium. PHREEQC software was used to simulate the influences uranium in the brine after CO₂ leakage from deep saline aquifer. It is indicated that after the CO₂ leakage into the shallow brine aquifer, chemical species of uranium were changed, especially the carbonate complex was increased which increased about 12%, but the valence of uranium is main U(+6) which is more than 99% have no changed. The concentration of uranium was decreased because of the value of the pH decreased. After the CO₂ intrusion, the concentration of the uranium in the brine was reduced due to the precipitation of uranium and the concentration of U(6) is changed from $7.24 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ to $5.03 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. This study provides the basis theory both on environment risk of CO₂ geological storage in the deep saline aquifer.

Key words: Carbon dioxide geological storage; Uranium; Influence; Simulation; Gas Hure salt lake