

文章编号:0253-9950(2006)04-0193-14

Pu 在地质环境中化学行为的研究进展

章英杰,范显华

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:着重评述了近年来与高放废物深部地质处置有关的地质环境中 Pu 化学的研究进展,重点讨论了 Pu 从高放玻璃固化体中的浸出行为、Pu 在地下水中的溶解度、配合反应(包括水解反应)、氧化还原反应、胶体的形成等。提出了近期和长期应开展的若干研究课题。

关键词:高放废物; Pu; 化学行为; 地质环境

中图分类号: O614.353 **文献标识码:** A

Progress in the Study on Pu Chemical Behavior Under the Geological Environment

ZHANG Ying-jie, FAN Xian-hua

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

Abstract: The generation, characteristic, and disposal technology of the high level radioactive waste were discussed, and a progress in the study on the chemical behavior of Pu, a transuranic element possessing the long-term potential risk for the environment, under the geological repository was reviewed. Release behavior of Pu from the high level radioactive glass waste form, the basic chemical reactions of Pu possibly happening in groundwater, including solubility, complexation, redox reaction, and colloidal formation. Some proposals for the further work in China are also suggested.

Key words: HLW; Pu; chemical behavior; geological environment

高放废物(HLW)是核能应用过程中产生的主要废物,它具有放射性活度大(占乏燃料后处理废物中 98% 以上的放射性)、比活度大($\geq 10^{10}$ Bq/kg,实际 HLW 达 $10^{12} \sim 10^{13}$ Bq/kg),半衰期长(如 $T_{1/2}(^{237}\text{Np}) = 2.14 \times 10^6$ a, $T_{1/2}(^{99}\text{Tc}) = 2.13 \times 10^5$ a, $T_{1/2}(^{239}\text{Pu}) = 2.44 \times 10^4$ a)、毒性大等特性。若处置不当将严重危害人类生存环境。因此,如何安全处置高放废物是目前有核国家所关注的重点之一,并投入了大量的人力、物力和财

力进行研究。甚至有些国家,例如瑞典、瑞士、美国等,已把核废物的安全处置,在法律上规定为继续发展核电的先决条件。处置高放废物的方法很多,可分为 3 大类:(1) 分离嬗变法,该法是将后处理厂产生的高放废液中毒性大、半衰期长的锕系元素和裂变产物分离出来,经加速器或反应堆进行二次“燃烧”,将其嬗变为短半衰期或稳定的元素^[1],使产生的核废物对环境的放射性危害水平可以降到较低水平;(2) 可回取处置,该法是将

乏燃料元件不经过后处理,直接将其进行深地质储存,等技术成熟后或需要时,取出进行再处理,如美国的 YMP(Yucca Mountain Project)^[2]等;(3)不可回取处置,该法是将后处理厂产生的高放废液进行玻璃固化,经过冷却,装入适当的容器中,选择适当的深地质环境进行永久处置。第 3 种方法目前被认为是可行的、较安全的方法^[3]。我国采取对乏燃料元件进行后处理产生的高放废液进行玻璃固化后实施深地质处置的方案,目前已有相关的法律颁布^[4],并于 2003 年 10 月 1 日开始实施。该法中规定“ α 废物、高水平放射性固体废物实行集中的深地质处置”^[4],即将废物置于地下 500~1 000 m 的核废物库中。深地质处置基于“多层屏障”的概念,即通过人为设置的工程屏障和天然屏障来阻止废物中的核素迁移到环境中去,以期达到废物与生物圈的永久的安全隔离。高放废物深地质处置涉及到放射化学、地球化学、地质学、水文学、岩石学、生物学等学科,选定一个合适的建造废物库的场址需要综合考虑各种因素,且与高放废物处置有关的化学问题特别重要。它涉及到高放废物中关键核素在地圈中的化学行为,既包括宏观上核素在圈中的迁移行为,又包括微观上核素在地圈中的化学形态以及它们与其它物质的化学反应机理等,并在此基础上建立描述核素在地圈中运动规律的模式。它在废物处置设施选址阶段,提供各种地质岩层(包括地下水)对核素吸附和阻滞性能的数据,为场址选择提供依据;在处置场建造和对它进行试验的过程中,预测可能的核素迁移,进一步证明处置方法的有效性

和可靠性;当处置场投入运行之后,要对它进行监测,并用监测结果来检查预测的可靠性。由于超铀元素半衰期长、毒性指数高,研究其在地圈中的化学行为更为重要。美国环境保护局(Environmental Protection Agency, EPA)提出了一个在高放废物处置场场址的环境中放射性核素浓度的标准,按此标准已将废物中的核素以它们可能的危害(毒性、半衰期、可能的迁移能力)排列, Np, Pu, Am 等列入长期危害^[5]。

放射性同位素的相对生物危险指数与时间的关系示于图 1^[6]。由图 1 可见,在放射性废物贮存的最初数百年内,裂变产物⁹⁰Sr 和¹³⁷Cs 是主要的毒性来源,之后超铀元素及其衰变产物将占主导地位。大约百万年以后废物的总毒性指数才可能降至地球中原生铀的毒性指数以下。因此,在高放废物的最终处置研究和环境评价中,超铀元素在地圈中的化学行为占有很重要的地位,引起了各国科学家的重视^[7-18]。

一般认为,高放废物中的放射性核素进入环境后的主要途径是:处置库一旦受到人为破坏(如战争)或地质运动(如地震等),使地下水渗入废物库中,包装容器被腐蚀。废物固化体受到地下水的作用,开始腐蚀并释放出放射性核素,一些进入地下水中的核素,特别是超铀核素与地下水及周围地质材料,可能会发生氧化还原反应(包括歧化反应)、有机或无机配体的配合反应(包括水解反应)、沉淀-溶解、形成胶体、吸附和解吸等,使核素在地下水中的存在形态(speciation)发生变化,最终影响其在地下水中的浓度和迁移特性。本文拟

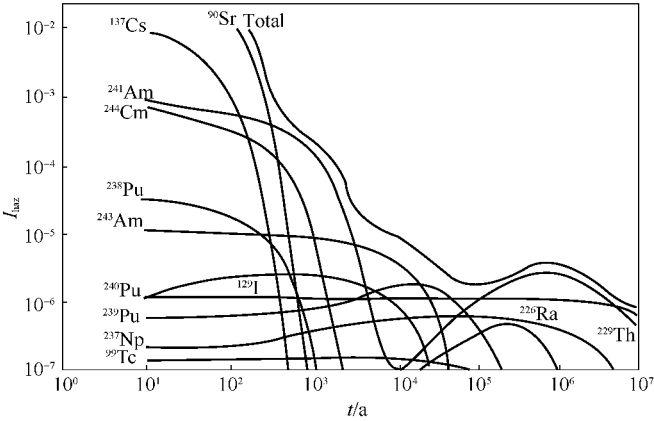
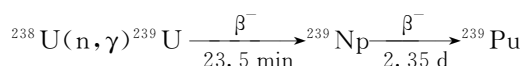


图 1 核废物中放射性同位素的相对生物危险指数与时间的关系

Fig. 1 Relative biological hazard of some radioactive isotopes present in nuclear wastes as a function of time

介绍并讨论 Pu 在地下水中的沉淀-溶解、氧化还原、配合和水解反应、形成胶体等。

Pu 的同位素很多,主要的同位素是²³⁹Pu,半衰期为 2.44×10^4 a,它在核燃料循环中具有重要意义,²³⁹Pu 产生于反应堆的运行过程中,核反应如下:



在燃料较深的反应堆乏燃料中,还有²⁴⁰Pu($T_{1/2} = 6.6 \times 10^3$ a),²⁴¹Pu($T_{1/2} = 15.2$ a),²⁴²Pu($T_{1/2} = 3.87 \times 10^5$ a)等同位素存在。这些 Pu 的同位素通过²³⁹Pu 在反应堆中连续俘获几个中子产生:
²³⁹Pu(n,γ)²⁴⁰Pu(n,γ)²⁴¹Pu(n,γ)²⁴²Pu……

Pu 的电子结构为 $5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$,在水溶液中从Ⅲ价至Ⅵ价等 4 种氧化态,这些离子的稳定程度受到 pH 值和配位体的影响。在酸性溶液中,Ⅲ价和Ⅳ价以 Pu^{3+} 和 Pu^{4+} 的离子形态存在,Ⅴ价和Ⅵ价以 PuO_2^+ 和 PuO_2^{2+} 的钚酰离子存在。但也有文献报道^[7],用强氧化剂(O_3 、过硫酸钾、溴酸盐、高氟酸盐等)在碱性溶液中作用于 $\text{Pu}(\text{Ⅵ})$,生成 PuO_3^- 离子形式的 $\text{Pu}(\text{Ⅶ})$ 。在天然水的条件下,Ⅲ,Ⅳ,Ⅴ和Ⅵ价可能共同存在,它们以 Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} 的形式与其它物质发生反应,形成一系列化合物存在于水体中。

1 环境中的 Pu

自然环境中 Pu 的浓度很低^[9],尽管由于核武器试验(包括地上和地下)向环境中释放了约 10^3 kg ^{239,240}Pu 或更多的 Pu^[10]。Pu 在水体中的活度浓度较低,如 Pu 在湖水中的平均活度浓度范围在 $(0.37 \sim 1.85) \times 10^{-5}$ Bq/L 之间,湖底沉积物中约有 3.7×10^{-3} Bq/g;在海水中为 3.7×10^{-5} Bq/L,海洋沉积物中为 1.85×10^{-4} Bq/L。然而,在核废物,特别是高放废物地质处置过程中,Pu 等超铀元素从处置库迁移到附近的岩层中的源项浓度,比自然环境中存在的 Pu 浓度要大得多,单个超铀元素通过地下水从固化体中浸出,其浓度除了与自身的物化性质有关外,主要由介质条件和环境条件决定。因此近几十年来,人们通过各种模拟方法研究这些因素对超铀元素浸出行为的影响^[19-30]。

浸出剂种类对核素浸出的影响方面,许多学者^[20-21]研究了浓盐水、去离子水、重碳酸盐地下水、模拟地下水中将 Pu 等元素从玻璃固化体中

的浸出。他们的研究表明,浸出液中 Pu 的浓度大约为 4×10^{-8} mol/L,其中 90% 的 Pu 以胶体形式存在。

浸出剂中存在的一些固体物质会影响核素的浓度。R7T7^[21]玻璃静态浸出实验表明,当固体物质如砂子、花岗岩、膨润土、蒙脱石、伊利石和 Boom 粘土被加入到浸出剂中时,浸出液的化学成分和玻璃体腐蚀速率均发生变化,Np 和 Pu 被这些固体吸附的量各不相同。蒙脱石、伊利石和 Boom 粘土能很好地吸附 Pu,被玻璃体表面和所加固体吸附的 Pu 总量比 Np 大,通过过滤,从浸出液中取出大部分颗粒,发现在砂子、花岗岩、膨润土中 Pu 以相同的比例存在,而在蒙脱石、伊利石和 Boom 粘土中比例变化较大。Bates^[23], Ebert^[26], Vernaz 和 Godon 等^[24]在实验中也发现,较高 pH 条件下,Pu 的浸出浓度很低($10^{-10} \sim 10^{-12}$ mol/L),并强烈地被金属物质吸附。一些学者的研究成果^[20-21]表明,在玻璃体的浸出实验中发现,粘土的存在强烈地影响玻璃体的腐蚀和浸出液中放射性核素的浓度。对 Boom 粘土的影响研究表明,大部分 Pu 被粘土强烈地吸附,仅有很少部分留在水相,水相中²³⁹Pu 的平均浓度为 10^{-9} mol/L。研究发现可迁移形式的 Pu 浓度是稳定的,不受其它核素浓度增大的影响。实验持续进行到 4 年后表明,处于可迁移形式的 Pu 浓度仅为浸出总量的 0.2%,当浸出液中加入 Fe_2O_3 腐蚀产物后,这些核素的浓度变得很低。浸出实验的氧化还原条件变化对 Pu 的浸出浓度无明显的影响,其浓度大约为 10^{-9} mol/L^[31]。

浸出液中有有机或无机配体的存在,影响核素的浓度和存在形式。Menard 等^[29-30,32]的研究结果表明,超铀元素的迁移率与浸出剂中存在的阴离子种类有关。他们发现,在氧化条件下 Pu 主要以粒子形式存在,它的迁移能力与浸出液中阴离子种类有关,碳酸根为最大,硫酸根居中,磷酸根最小。Pu 在重碳酸盐溶液中的浸出率约为玻璃体溶解率的 1/60,在磷酸盐溶液中浸出率约为玻璃体溶解率的 1/180。在还原条件下,发现 Pu 浓度在碳酸盐浸出液中为 2×10^{-8} mol/L,在磷酸盐浸出液中为 2×10^{-10} mol/L,在纯水中为 5×10^{-9} mol/L。

根据以上的文献报道,从高放玻璃固化体中浸出的 Pu,浓度为 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ mol/L,不随浸出时间的变化而变化。然而,处于低浓条件下的

Pu, 化学行为复杂, 难以用经典的热力学和动力学原理来预测其在环境中的行为。

对于 Pu 等超铀元素在天然水环境中化学行为的研究与普通实验室或化学工业上的研究过程截然不同。主要区别有: (1) 在近中性的天然水中, 超铀离子极易水解, 很不稳定, 除五价外, 所有其他氧化态的氧化物、氢氧化物和碳酸盐的溶解度都较低 (浓度 $< 10^{-6}$ mol/L); (2) 天然水中存在的一些重金属元素, 其浓度几乎接近于超铀元素的溶解度, 这些物质的存在可与超铀元素发生多组分竞争反应; (3) 天然水中存在的 CO_3^{2-} 等无机阴离子及腐殖酸 (humic acid)、富里酸 (fulvic acid) 等有机多电子聚合物, 与超铀元素发生配合反应, 有机物的还原作用还影响超铀元素在地下水中的价态; (4) 超铀元素在地下水中易形成胶体或假胶体, 从而使超铀元素在地下水中的行为发生变化。而所有这些反应与超铀元素的氧化态关系极大, 每种氧化态的稳定性受特定水环境性质的影响, 从而使元素存在的形态多种多样。

2 地下水组成

由于核废物, 特别是高放废物的地质处置, 有明显的地区特性, 因此地下水组成是影响核素与地质材料相互作用及其迁移规律的重要因素。Crowe^[31]指出地下水组成对吸附有重要影响。Vine 等^[33]持同样观点。多年来, 在放射性废物处置安全评价研究领域, 人们已经不仅仅局限于研究多孔介质中地下水物理特性 (流速、弥散系数等) 对于核素迁移的影响, 而且更注重研究地下水中发生的化学作用对于核素迁移的影响。

所谓地下水是地质空隙中存在的水, 地表以下至 1 500 m 以上存在的水都可列入地下水的范围。地下水的无机成分有以下 3 类: (1) 阳离子, 如 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ ; (2) 阴离子, 如 HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , F^- , SiO_3^{2-} , NO_3^- ; (3) 溶解气体, 如 CO_2 , N_2 , O_2 。其中 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 是地下水中浓度最高的 8 种离子, 约占水中离子总量的 95%~99%; 除这些成分外, 还有地壳中存在少量或者溶解度低的微量元素, 可称为次要元素, 可能在特定地区相应存在。

在有生命存在的地带, 地下水中也可能会含有一些有机物, 如各种腐殖物质等。许多学者对地下水的成分进行了取样分析, 表 1 给出了几种不同地区的水样组成的实测值。

表 2 为作者用 Aqua Chem 模式^[17]所计算的表 1 中几种地下水的类型及可能溶解的矿物。由这些数据的比较, 可知不同地区地下水的成分是不同的。

3 Pu 的溶解度

超铀元素在地下水中的溶解度是核废物地质处置安全和环境评价中的重要参数之一, 它是直接影响超铀元素在岩层中迁移的关键。掌握了它们的溶解度, 可以给出超铀元素在地下水中的浓度极限值, 为超铀元素的吸附研究及其传输模式计算提供参数。因此许多学者对超铀元素在水介质中的溶解度从理论方面进行了计算和推测, 并通过实验进行了测定, 对可能的影响因素进行了探讨^[5,7-16,18,34-52]。

Nitsche 等^[45-47]测定了美国 Yucca Mountain 场址 J13 井和 UE-25P# 井地下水中 Pu 等超铀元素的溶解度和价态分布, 并用相近 pH 值的高氯酸钠^[42]溶液作对比实验。研究结果表明, 随着温度升高和 pH 值增大, 对 Pu 溶解度几乎无影响, 控制 Pu 溶解度的固相为无定形的 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 及 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 与碳酸盐配合物。还发现水相中 Pu 主要以 V、VI 价存在, 且随着 pH 值增大, $\text{Pu}(\text{V})$ 浓度增大, $\text{Pu}(\text{VI})$ 浓度降低。Ewart 等^[38]系统研究了在模拟处置场地下水中, Np, Pu, Am 等的化合物在近场的溶解度随溶液 pH 的变化。研究结果表明, 当溶液的 pH 由 7 升高到 8.5 时, $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 的溶解度急剧下降, 而当 pH 继续提高到 13, $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 的溶解度基本保持不变。Kim 等^[8]的研究结果表明, 在 0.1~5 mol/L 的 NaCl 溶液中, 当 pH 值由 3 升高到 7 时, $^{239}\text{PuO}_2$ 的溶解度呈下降趋势。在 0.1~5 mol/L 的 NaCl 溶液中, 当 pH 值由 3 升高到 10 左右时, $^{238}\text{PuO}_2$ 的溶解度有所下降, 在 pH 值为 6~10 时, 实验点基本落在离子强度为 1 mol/kg 的 HCO_3^- - CO_3^{2-} 溶液中 $^{238}\text{PuO}_2$ 的溶解度曲线上。对于玻璃固化体中的 $^{239}\text{PuO}_2$ 来说, 它在 0.1~5 mol/L NaCl 溶液、蒸馏水及地下水中的溶解度随 pH 值增大而稍有下降。

表 1 几种地下水的化学组成及分析条件
Table 1 Chemical composition of several kinds of underground water

项目 (Item)	基岩地下水 ¹⁾ [16] (Bedrock water)	YMP ²⁾ [16]		BS03 ³⁾
		J13	UE-25	
<i>d</i> /m	≤500			435
<i>t</i> /a	≥100			
pH	7~10	6.9	6.7	
Eh/V	-0.05	0.1	0.36	
O ₂	<0.1	5.7		
Na ⁺	10~100	45	171	1 027
K ⁺	1~5	5.3	13.4	16.1
Ca ²⁺	20~60	11.5	87.8	206
Mg ²⁺	15~30	1.76	31.9	51.2
总 Fe(Total)	5~30	0.04	<0.1	0.25
F ⁻	0.5~2	2.1	3.5	1.89
Cl ⁻	5~50	6.4	37	1 155
Br ⁻				0.057
总 CO ₃ ²⁻ (Total)	5~400	118~143	960	138
NO ₃ ⁻	<1	10.1	<0.1	30.2
总 PO ₄ ³⁻ (Total)	≤0.1			
总 SO ₄ ²⁻ (Total)	1~15	18.1	129	1 074
总 SiO ₂ (Total)	5~30	66	66	13.1
SH ⁻	<1			
NH ₃	<0.5			
有机碳 (Organic carbon)	<1	0.15		

注 (Notes): 1) 瑞典花岗岩 (Swedish granite);
2) 美国内华州尤卡山 (Yucca Mountain, Nevada wells);
3) 我国甘肃北山 3 号井的地下水 (Underground water sampled from No. 3 well in Beishan region, Gansu province in China)

表 2 几种地下水的类型及溶解的矿物
Table 2 Type and dissolved minerals
in several kinds of underground water

产地 (Source)	类型 (Type)	溶解的矿物 (Dissolved minerals)
Bedrock Water	Na-Ca-Mg-HCO ₃	KCl, NaCl, CaSO ₄ , CaMg (CO ₃) ₂ , SiO ₂ , NaAlSi ₃ O ₈
BS03	Na-Cl-SO ₄	KCl, NaCl, CaSO ₄ , SiO ₂ , NaAlSi ₃ O ₈
YMP UE-25	Na-Ca-HCO ₃	KCl, NaCl, CaSO ₄ , CaMg (CO ₃) ₂ , SiO ₂ , NaAlSi ₃ O ₈
YMP-J13	Na- HCO ₃	KCl, NaCl, CaSO ₄ , CaMg (CO ₃) ₂ , CaCO ₃ , SiO ₂ , NaAlSi ₃ O ₈

由于受地下水中各种无机和有机离子的影响,超铀元素在地下水中的溶解过程实际上包括了一系列的平衡反应。其中最主要的是水解反应,它可产生多种单核、多核水解产物及真(假)胶体,从而影响超铀元素在地下水中的溶解行为。其次是配合反应,其中主要的配位体有 CO₃²⁻ 离子、腐殖酸以及可能的 F⁻ 和 SO₄²⁻ 离子等,当它们与进入水相的超铀离子发生配合,生成难溶化合物^[9]时,也控制溶解度^[8,12,19]。

胶体的生成是伴随着超铀元素溶解过程的另一重要反应,通过水解反应,超铀元素可生成真胶体或与水中的天然胶体作用而生成假胶体,使实验测得的溶解度数据与理论计算结果差别较大。Kim 等^[8]研究了 PuO₂ (s)在 HCO₃⁻ /CO₃²⁻ 溶液、

1 mol/L NaClO₄ 溶液中的溶解度及模拟高放废物玻璃固化体在 NaCl 溶液、重蒸水和几种地下水中的浸出行为后,认为 Pu 等超铀元素在水溶液中的溶解度不能简单地用热力学数据推测。因为这些数据中没有考虑胶体的影响,特别是由 α 辐射作用产生的粒度极小的胶体颗粒的影响。

地下水中的可溶性有机物,可能在处置场条件下由于化学作用或 α,β,γ 辐射作用而发生降解,影响放射性核素在近场地下水中的释放。Gaudie 等^[48] 首先制备出了不同分解条件下的有机物浸出液,利用这些浸出液进行 Pu 的溶解度测定实验。结果表明,不同有机物含量及分解条件可使 Pu 的总溶解度由 5×10^{-10} mol/L 提高 1~3 个数量级。另外,在沉淀-溶解平衡过程中,控制溶解度的固相与结晶度直接相关,晶体的溶解度比相同组成的无定形固体的溶解度小,陈化效应与辐射诱导效应是两个相互抵消的过程。陈化可使无定形固相转化为晶体,溶解度下降,而辐照使晶体上的原子发生位移,导致结晶度降低,溶解度升高。许多文献报道^[34-41,42-52],Pu 在地下水中的溶解度主要由四价 Pu 的无定形产物 Pu(OH)_{4(am)} 或脱水产物 PuO₂ · xH₂O 控制。如在 Yucca Mountain 的评价系统(TSPA)中^[51-52],选择控制 Pu 向环境释放的固相为 Pu(OH)_{4(am)} 和脱水产物 PuO₂ · xH₂O。Neck 等^[37] 在总结了不同学者测定的四价锕系元素的溶解度,并进行了计算比较后,认为在酸性溶液中,四价锕系元素的溶解度强烈地依赖固相的晶体结构,在中性和碱性溶液中,An(OH)_{4(aq)} 为主要的溶解形态,控制溶解度的固相为二氧化物和无定形的氢氧化物。

4 Pu 的配合反应

配合反应是发生于地下水中的非常重要的化学反应之一。根据 Pu 等超铀元素自身的电子结构特点,无论在还原性的地下水中,还是在氧化性的地下水中,对于某一价态的超铀元素来说,一方面发生水解反应,同时与地下水中存在的无机阴离子如 CO₃²⁻ 等发生配合反应;另一方面地下水中存在的有机多电子聚合物(如腐殖酸)不仅能与部分高价超铀元素(如 Pu(Ⅳ),Pu(Ⅴ),Pu(Ⅵ) 等)发生还原反应,而且也发生配合反应。

4.1 Pu 的水解反应

水解反应实质上是指被水解离子与 OH⁻ 的配合反应,它是 Pu 在天然水中最普遍、最基本的

反应。表 3 给出了不同价态 Pu 可能的水解反应及稳定常数。在无其它配合体存在的中性溶液中,Pu(Ⅲ),Pu(Ⅳ)可生成单核、多核水解产物及胶体。

由表 3 中数据看出,不同氧化态的 Pu 水解能力是不同的,特别是四价的水解能力最强,是研究 Pu 在环境中行为的关键。

表 3 不同价态 Pu 可能的水解反应及稳定常数
Table 3 Hydrolysis reactions and their constants of Pu

价态 (Valence state)	反应 (Reaction)	lg β
Pu(Ⅲ)	$\text{Pu}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuOH}^{2+}$	7.2
	$\text{Pu}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_2^+$	12.1
	$\text{Pu}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$	16.7
	$\text{Pu}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_{3(\text{s})}$	-25
	$\text{Pu}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_4^-$	20.2
Pu(Ⅳ)	$\text{Pu}^{4+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuOH}^{3+}$	13.7
	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$	25.7
	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_3^+$	36.7
	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{aq})}$	46.5
	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{s})}$	-62.5
Pu(Ⅴ)	$\text{Pu}^{4+} + 5\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_5^-$	55
	$\text{PuO}_2^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{OH}_{(\text{aq})}$	4.3
	$\text{PuO}_2^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{OH}_{(\text{s})}$	-9.3
	$\text{PuO}_2^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH})_2^-$	9
	$\text{PuO}_2^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{OH}^-$	8.9
Pu(Ⅵ)	$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH})_{2(\text{aq})}$	17.6
	$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH})_{2(\text{s})}$	-22.8
	$\text{PuO}_2^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	22

注(Note): I=0;引自参考文献[8,10,12,16,18](Reference to literature [8,10,12,16,18])

4.2 Pu 与无机配体的配合反应

超铀元素与无机含氧配体(如硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐及磷酸盐)及氟离子有强的配合能力,而与硫离子及 Cl⁻,Br⁻,I⁻ 等配体的配合能力较弱。相同氧化态的超铀元素配合能力相似,但同一元素不同氧化态配合能力相差很大,配合强度随不同氧化态超铀离子有效电荷的增大而增大。天然水含多种无机配合离子,如 OH⁻,HCO₃⁻,CO₃²⁻,H₂PO₄⁻,HPO₄²⁻,PO₄³⁻,SO₄²⁻,F⁻ 及 Cl⁻ 等。综合有关超铀离子的配合反应研究报道,将超铀元素的各种离子与地下水中常见的几种配位

体的一级配合稳定常数之间的比较绘制于图 2, 稳定常数的值参见文献[8,53-59]。

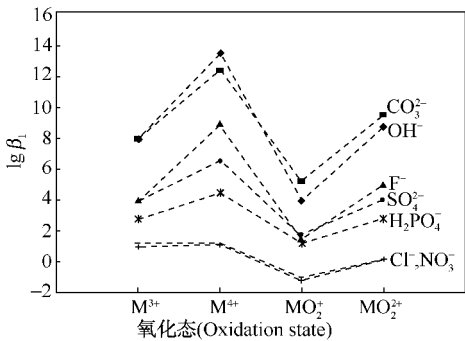


图 2 不同氧化态的超铀元素与地下水中存在的无机阴离子的 1 : 1 配合物稳定常数
Fig.2 Logarithms of the stability constants β_1 for the formation of 1 : 1 complexes of the transuranic ions M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ and MO_2^{2+} with various anions

由图 2 看出,对某一氧化态的超铀元素,阴离子与超铀元素的配合能力大小顺序为: $OH^- \approx CO_3^{2-} > F^- \approx H_2PO_4^- \approx SO_4^{2-} > Cl^- \approx NO_3^-$ 。对于某一阴离子配体,超铀元素不同氧化态的配合能力为: $4+ > 3+ \approx 6+ > 5+$ 。 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 在地下水中的浓度通常最高,且配位能力最强,被认为是与超铀元素作用的一主要配体。尽管 F^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} 的配合能力较强,但是它们在地下水中的浓度很小,起的作用不明显。 Cl^- , NO_3^- 的配合能力很弱,只有在其浓度相当高的水体中才显得重要。

地下水中总碳酸根 的浓度随着 pH 值以及气相中 CO_2 的分压 $p(CO_2)$ 的变化而变化,如在美国 Yucca Mountain 处置场评价(TSPA)中^[60],以气相中 $p(CO_2)$ 来控制水相中碳酸氢根和碳酸根的浓度。图 3 示出了不同基岩地下水中碳酸氢根浓度($c(HCO_3^-)$)和 pH 值的实测值范围^[8]。从图 3 可知,大多数地下水中碳酸氢根浓度在 1 mmol/L 到 10 mmol/L 之间,这种相当高的浓度对超铀元素离子的配合起到决定性作用。

Kim, Eiswirth 等^[8,61-62]认为在高碳酸根浓度的溶液中, $Pu(V)$ 的碳酸盐配合物十分稳定,既不会发生歧化反应,也不会发生还原反应。

由前面的分析和比较,尽管天然水体中能与超铀元素配合的无机或有机配体很多,但是影响

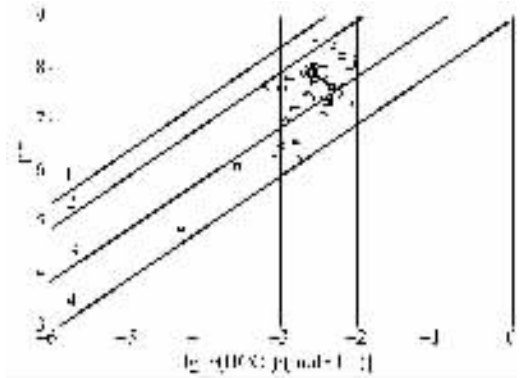


图 3 不同基岩地下水中 HCO_3^- 的浓度
Fig.3 Bicarbonate concentrations of underground water in different bedrocks
 $p(CO_2)$: 1— $10^{1.5}$ Pa, 2—0.1 kPa, 3—1 kPa, 4—10 kPa;
 $\triangle$ ——花岗岩(Granite), +——玄武岩(Basalt),
 $\bigcirc$ ——砂(Sand, gravel), $\times$ ——页岩(Shales),
 $\square$ ——砂岩(Sandstone)

超铀元素在地下水 中存在形态的主要无机配体为碳酸氢根和碳酸根。而对于 Pu, 由于其特殊的化学性质, 人们主要研究重点为四价 Pu 与碳酸氢根和碳酸根的配合。近几年, 关于 Pu 与碳酸氢根和碳酸根的配合常数陆续有报道, 但是这些文献报道的数值之间有很大出入^[8, 39, 43-44, 50, 54-56, 61, 63]。

4.3 Pu 与有机配体的配合反应

地下水 中存在的可溶性有机物主要为腐殖物质, 能与 Pu 等超铀元素发生配合等反应^[57-58, 62, 64], 配合能力因 Pu 等超铀元素的氧化态不同而不同。腐殖物质是多电子有机高分子聚合物的混合物, 它们的浓度分布随着地质环境的差异而不同, 这些差异主要在于不同地区的气候、存在介质的酸碱度、介质本身的特性以及存在时间。例如在土壤中, 腐殖物质的浓度为 0~10%, 而在水中腐殖物质的质量浓度最高可达到 50 mg/L, 从不同深度(100~700 m)的结晶岩水中取样分析, 可溶物(有机碳)的质量浓度范围为 0.1~8 mg/L^[64]。根据在水中的溶解度腐殖物质(humic materials)可分为 3 种, 即腐殖酸(humic acid), 富里酸(fulvic acid), 腐殖质(humin)。文献报道天然水体中存在的腐殖酸可与 $Pu(IV)$ 发生配合, 其配合稳定常数与腐殖酸电离度(α)的关系为^[64]: $\lg \beta_1 = 9.8 + 9\alpha$, $\lg \beta_2 = 16.0 + 9\alpha$ 。

在腐殖酸结构 中存在一些不饱和官能团如醛基、烯基醇等还原性官能团, 可与高价 Pu (如

PuO_2^{2+} , PuO_2^+) 发生还原反应^[64-67], 从而改变 Pu 在水溶液中的价态。由于腐殖物质的分子量较大, 而且溶解行为受溶液 pH 值的控制, 因此在低浓度时可形成胶体, 对溶液中 Pu 等超铀元素进行吸附, 形成假胶体, 影响 Pu 的存在形态和迁移行为。

5 Pu 的氧化还原反应

对于以多价存在的超铀离子, 特别是 Pu, 地下水的 Eh 大小决定它的存在形态。Baas 等^[68]研究了地下水的 Eh 与 pH 值的关系, 指出大部分深层地下水的 pH 值为 6~9, Eh 值为 -400~400 mV。在这个 pH 及 Eh 范围内, 由于歧化和还原反应, Pu 可能以多种价态存在。

Cleveland 等^[69-72]研究了 Pu 在几种地下水(玄武岩、页岩、花岗岩、凝灰岩)中的价态。结果表明, 在他们的实验条件下, 地下水中溶解氧对 Pu 的形态几乎不影响, 地下水的离子强度及地下水中存在的 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 离子对 Pu 的形态影响较小, F^- 离子对 Pu 的形态有明显影响。在氧化性水溶液中 Pu 以 Pu(V) 和 Pu(VI) 存在, 在还原性水溶液中 Pu 以 Pu(IV) 和 Pu(III) 的形式存在。Nitsche^[73]研究表明, 在 Yucca Mountain J13 井地下水中, Pu 主要以 Pu(V) 和 Pu(VI) 存在。

Choppin 等^[64,74]研究表明, 在天然水中 Pu 主要以五价存在, 在 Eh 值为 0.5 V 时, 溶液中 Pu 的存在形式主要为 Pu(V) 和 Pu(IV) ; 在 Eh 值为 0.2 V 时, Pu(IV) 是主要的存在价态, 地下水中存在的可溶性有机物(DOC)能明显地将 Pu(IV) 还原为 Pu(III) ; Eh 值约为 -0.2 V 时, Pu(III) 是主要的存在形式。Allard^[12]在计算了地下水中 Pu 等锕系元素的存在形态与溶液的 Eh、pH 值以及 CO_3^{2-} 离子浓度的关系后, 给出了两个体系: (1) 密闭的缺氧体系, pH = 5~10, Eh = 0.21 - 0.06pH(V); (2) 与空气平衡的开放体系或密闭的含氧体系, pH = 5~10, Eh = 0.8 - 0.06pH(V)。结果表明, 在还原和氧化两种条件下, Pu 的溶解度控制固相均为 $\text{PuO}_2(\text{s})$; 在强还原条件下和高碳酸根浓度时, $\text{Pu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ 为三价 Pu 的可能存在形态; 特别是在低 pH 值及还原条件下(Eh < 0.3 - 0.06pH(V)), Pu 的三价形态 Pu^{3+} 和 Pu(OH)^{2+} 及 PuCO_3^+ 是溶液中主要的存在形态; 在较高的电位时(Eh = (0.3~0.8) - 0.06pH(V)), Pu(IV) 的存在是主要的, 可能的

存在形态是 Pu(OH)_4 , 此时溶解度控制相为 $\text{Pu(OH)}_4(\text{s})$; 在更高的电位下(有氧化剂存在, 或存在辐解作用, 或碳酸根的浓度很高(开放体系)时), 五价形态 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ 和 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 则为主要存在形式; 在低 pH 值时, 五价 Pu 的存在形态为未配合的 PuO_2^+ 。由此可以预测, 在 Eh = (0.4~0.8) - 0.06pH(V), pH = 7~8 时, Pu 的溶解度最小。在通常的天然水体系(pH = 7~9)和高浓度的碳酸根情况下, 可能从大多数为 Pu(IV) 向大多数为 Pu(V) 转变, 这将导致其溶解度增大, 吸附减少和迁移加快。地下水中的有机物对 $\text{Pu(IV)}/\text{Pu(III)}$ 和 $\text{Pu(VI)}/\text{Pu(V)}$ 两个平衡有显著影响, 在大分子有机物存在时可观察到还原作用, 可能的产物是 Pu(IV) 。

6 Pu 的胶体行为

Pu 等超铀元素的胶体行为研究, 主要涉及地下水中天然胶体、超铀元素真胶体和超铀元素假胶体。胶体的形成有多种途径: 高放废物玻璃固化体或乏燃料元件的腐蚀产物可能形成胶体; 固化体容器及包装容器腐蚀产物会形成胶体; 回填/缓冲材料在地下水中也会产生胶体。所生成的胶体特点与生成胶核的自身和外界地球化学条件有关。

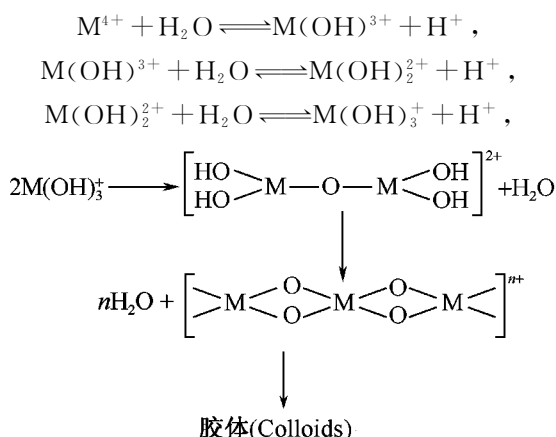
6.1 天然胶体

在地下水中普遍存在着天然胶体, 其组成、结构和粒径差别很大, 与所在含水层体系的地球化学性质有关, 是核素由近场向远场迁移的主要载体。在天然地下水中, 无机胶体(如粘土、氧化物矿物等)、有机胶体(如腐殖物质、微生物等)以及无机物和有机物共同生成的胶体形成一个完整的封闭系统。一些学者研究表明^[75-76], 影响天然胶体稳定性的关键因素有: 地下水的类型、pH、氧化还原电位、地下水的盐度和硬度、可溶解的有机碳及整个水系统的稳定性。Kingston 等^[75]研究发现在 Yucca Mountain 邻近的地下水中有石英、长石、硅石、方英石、无定形的硅石、铝硅酸盐、层状硅石、沸石、斜长岩、碳酸盐、蒙脱石粘土、赤铁矿和真铁矿胶体存在。矿物胶体中以蒙脱石粘土矿物为主, 因为观测到的主要胶体为蒙脱石胶体, 故能强烈吸附放射性核素。Degueldre 等^[76]研究了世界上 12 种地下水(包括地下水的类型、基岩等)中胶体分布, 结果表明地下水中的盐(Na^+ , K^+)浓度和总硬度(Ca^{2+} , Mg^{2+})增大, 天然胶体的稳

定性降低。Lu等^[77]研究表明,赤铁矿、针铁矿、蒙脱石和硅石生成的胶体可吸附²³⁹Pu。

6.2 Pu的真胶体

超铀元素真胶体是指超铀离子水解产物或与地下水中其它一些配体形成难溶化合物,但其量很小,不足以形成沉淀,而形成一些微小的聚集体,分散在地下水中。价态不同的超铀离子水解倾向为: $An^{4+} > AnO_2^{2+} > An^{3+} > AnO_2^+$ 。其中四价超铀离子最容易形成真胶体。如Pu(IV),一旦形成真胶体便很难复原为单核离子。真胶体的形成,使氢氧化铀、氧化铀的地下水中铀的实测浓度在相当宽的pH范围内比由它们沉淀-溶解平衡的热力学数据估算出的浓度高出了几个数量级。四价超铀离子形成胶体的机理可描述如下:



Ramsay等^[78-89]研究了Pu等水解产物形成聚合物的机理,认为形成了真胶体。Rundberg^[84]对Pu水解产物形成的胶体粒度和密度进行了测定,Kosiewicz^[89]推荐了Pu生成胶体的粒度。Bates等^[22,77]进行的高放玻璃固化体浸蚀研究表明,在所试验的地下水中,几乎100%的Pu,Am富集于纳米级的胶体粒子上。Olofsson和Allard等^[80-81]综述了水溶液中放射性胶体的生成和性质,作为进一步研究地质体系中放射性胶体的生成和迁移的基础。他们用离心、电迁移和扩散实验研究Pu等超铀元素在不同条件下(如放置时间、温度、离子强度、核素浓度、pH值)形成胶体的情况,在感兴趣的pH值范围内(7~9),Pu均生成胶体颗粒(半径>20 nm),但这些颗粒并不使迁移率有明显提高;在pH=5~9的溶液中大部分Pu吸附在器壁上,pH>8时有能离心沉降的Pu,可能是Pu(OH)₄真胶体。Romanovski等^[90-91]研究表明,Pu在Yucca Mountain地下水中生成了胶体,

胶体的量随pH值的增大而增大。

6.3 Pu的假胶体

放射性核素吸附到胶体的表面主要依赖静电力、离子交换、表面配合反应和共沉淀。Lu等^[77]研究了在天然地下水和人工合成地下水中,赤铁矿、针铁矿、蒙脱石和硅石形成的胶体对Pu(IV)和Pu(V)的吸附。结果表明,5 d后,赤铁矿胶体吸附了溶液中全部的Pu(IV)和Pu(V),针铁矿胶体吸附了97%~100%的Pu,蒙脱石胶体吸附了94%~100%的Pu,硅石胶体吸附了46%~86%的Pu。对吸附Pu后的赤铁矿、针铁矿、蒙脱石和硅石胶体分别进行解吸,结果表明,从赤铁矿胶体上解吸Pu的速率比赤铁矿胶体吸附Pu的速率要慢很多。如连续振荡150 d,约有0.02%的Pu(V)和少量的Pu(IV)从赤铁矿胶体上被解吸下来。虽然从针铁矿胶体和蒙脱石胶体上解吸Pu的速率比从赤铁矿胶体上解吸Pu的速率快,但是解吸率仍很低,如在150 d后,约有1%和1.5%的Pu分别被解吸下来。

Nelson等^[88]的研究表明,Pu(III)和Pu(IV)比Pu(V)和Pu(VI)对颗粒物有较强的亲和力。Apted等^[92]的研究表明,地下水中的铁的存在,使Pu等核素从玻璃固化体上的初始浸出率增大,浸出液中胶体份额增大,而浸出液经过1.8 nm滤膜过滤后,滤液中Pu浓度下降。Shade等^[93]研究了铁硅石胶体、粘土胶体对Pu的吸附行为,表明在两种胶体上表现了类似的吸附性质。Fortner等^[85]报道了用放射性玻璃固化体浸出试验时浸出溶液中有胶体存在,含有胶体的浸出液经过滤和光谱分析表明,80%以上的Pu和Am吸附在能被0.1 μm过滤器截获的颗粒物上。结论是放射性玻璃固化体在模拟处置场条件下发生溶解的过程中形成了可吸附超铀元素的假胶体,胶体物质可能是玻璃的腐蚀产物,包括蒙脱石、粘土、铁硅酸盐和碱式铁硅酸盐等。

7 有关研究工作的建议

有关核废物,特别是高放废物处置化学的研究在国内只是近二十年来才兴起的,由于种种原因,目前该方面的工作仍处于起步阶段。因此,系统地研究以下问题是十分必要的。

(1) 关键核素的水溶液化学,特别是中性或近中性溶液中低浓度条件下铜系元素的化学行为,包括铜系元素与无机或有机配体的配合行为、

溶解行为、胶体行为、氧化还原反应等。具体内容有： CO_3^{2-} 离子与锕系元素的配合行为研究；锕系元素的溶解度测定，特别是温度对锕系元素溶解度的影响及溶解平衡后固相的物化参数测定；地下水的辐照产物及地下水中 Fe^{2+} 等对高价锕系元素的动力学行为研究；锕系元素在中性或近中性溶液中胶体行为研究；低浓度条件下，锕系元素存在形态的分析方法。

(2) 关键核素在地质材料中的迁移行为。该方面工作主要包括：关键核素在预选处置场围岩及成岩矿物、废物包装容器材料及腐蚀产物、侯选缓冲/回填材料上的吸附、扩散等。

(3) 关键核素在地质材料上的界面化学行为研究，主要包括：关键核素与围岩及成岩矿物表面的氧化还原反应、配合反应等，特别是关键核素与预选场围岩的裂隙表面物质的化学反应，尤为重要；关键核素与胶体颗粒表面的化学行为等。

(4) 地下水中存在的有机物对高放废物中关键核素的化学行为的影响是安全和环境评价中不可缺少的内容。因此，关于地下水中有有机物的提取、有机物的表征参数测定、有机物与关键核素化学行为研究等工作也应开展，这些内容包括：地下水中有有机物的提取、纯化以及表征参数的测定；有机物与关键核素的化学行为研究；氧化还原反应、配合反应、胶体行为；有机物对关键核素在地质材料中迁移的影响。

(5) 高放玻璃固化体可能的降解反应及浸出过程中的胶体行为。

(6) 建议开展有关高放废物地质处置地球化学模式开发工作。

参考文献：

- [1] Croff A G, Blomeke J O, Finney B C. Actinide Partitioning-Transmutation Program Final Report. I. Overall Assessment; ORNL-5566 [R]. USA: Oak Ridge National Laboratory, 1980.
- [2] Bechel SAIC Company. Technical Basis Document No. 8; Colloids (Revision 2) [M]. Las Vegas (Nevada, USA): Bechel SAIC Company, 2003, 1-4.
- [3] 王 驹, 张铁岭, 郑华铃, 等. 世界放射性废物地质处置 [M]. 北京: 原子能出版社, 1999.
- [4] 全国人民代表大会常务委员会. 中华人民共和国放射性污染防治法 [M]. 公报版. 北京: 中国民主法制出版社, 2003; 12.
- [5] Nitsche H, Edelstein N M. Solubilities and Speciation of Selected Transuranium Ions: A Comparison of a Non-Complexing Solution With a Groundwater From the Nevada Tuff Site [J]. Radiochim Acta, 1985, 39: 23-33.
- [6] 饶林峰. 锕系元素环境化学 [J]. 核化学与放射化学, 1986, 8(3): 188-192.
- [7] IAEA. Geochemistry of Long Lived Transuranic Actinides and Fission Products: IAEA-TECDOC-637 [R]. Vienna: IAEA, 1992: 9-47.
- [8] Kim J I. Chemical Behavior of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems [M]// Freeman A J, Keller C. Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, Vol. 4. New York: Elsevier Science Publishers, 1986: 413-455.
- [9] Guillaemont R, Adloff J P. Behaviour of Environmental Plutonium at Very Low Concentration [J]. Radiochim Acta, 1992, 58/59: 53-60.
- [10] Choppin G R. Chemistry of Actinides in the Environment [J]. Radiochim Acta, 1988, 43(2): 82-83.
- [11] Kudo A. Behavior of Plutonium at the Surface and in a Geologic Environment [J]. Radiochim Acta, 1998, 82: 159-166.
- [12] Allard B. Solubility of Actinides in Neutral or Basic Solutions [C]// Edelstein N M. Actinides in Perspective, Actinides 1981 Conference. Pacific Grove: Pergamon Press, 1982: 553-580.
- [13] Haire R G N, Runde W M. Plutonium Speciation, Solubilization, and Migration in Soils; EMSP-59996-98 [R]. USA: USDOE Office of Environmental Management (EM), 1998.
- [14] Nitsche H. Solubility Studies of Transuranium Elements for Nuclear Waste Disposal: Principles and Overview [J]. Radiochim Acta, 1991, 52/53: 3-8.
- [15] Bates J K, Fortner J A, Finn P A, et al. Yucca Mountain Project - Argonne National Laboratory Annual Progress Report; ANL-94/42 [R]. USA: Argonne National Lab, 1995.
- [16] Silva R J, Nitsche H. Actinide Environmental Chemistry [J]. Radiochimica Acta, 1995, 70/71: 377-396.
- [17] Watyerloo Hydrogeologic, Inc. AquaChem User's Manual [M]. Waterloo (Canada): Watyerloo Hydrogeologic, Inc, 1998.
- [18] Choppin G R. Actinide Speciation in the Environment [J]. Radiochim Acta, 2003, 91: 645-649.
- [19] Allard B, Kipatsi H, Liljenzin J O. Expected Species of Uranium, Neptunium and Plutonium in Neutral Aqueous Solutions [J]. J Inorg Chem, 1980,

- 42:1 015-1 027.
- [20] Pirlet V. Overview of Actinides (Np, Pu, Am) and Tc Release From Waste Glasses; Influence of Solution Composition[J]. J Nucl Mater, 2001, 298: 47-54.
- [21] Vernaz E Y, Dussossoy J L. Current State of Knowledge of Nuclear Waste Glass Corrosion Mechanisms: the Case of R7T7 Glass[J]. Appl Geochem, 1992, (Suppl. 1):13-22.
- [22] Kim J I, Treiber W, Lierse Ch, et al. Solubility and Colloid Generation of Plutonium From Leaching of a HLW Glass in Salt Solutions[C]// Jantzen C M, Stone J A, Ewing R C. Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII. Pittsburgh:Mater Res Soc, 1985:359-368.
- [23] Bates J K, Gerding T J. Application of the NNWSI Unsaturated Test Method to Actinide-Doped SRL 165 Type Glass; ANL-89/24[R]. USA: Argonne National Laboratory, 1990.
- [24] Vernaz E Y, Godon N. Leaching of Actinides From Nuclear Waste Glass; French Experience; CEA-CONF-10809(REV)[R]. Marcoule (France):CEA Centre d'Etudes de la Vallée du Rhône, 1991.
- [25] Inagaki Y, Sakata H, Furuya H, et al. Effects of Water Redox Conditions and Presence of Magnetite on Leaching of Pu and Np From HLW Glass[C]// Materials Research Society Symposium - Proceedings, V 506. Davos(Switzerland):Materials Research Society, 1997:177-184.
- [26] Ebert W L, Bates J K, Gerding T J. The Reaction of Glass During Gamma Irradiation in a Saturated Tuff Environment; ANL-88-14[R]. USA: Argonne National Laboratory, 1990.
- [27] Offermann P, Bidoglio G. Retention Properties of Pressed Salt for Tc, Np, Pu and Am Leached From Simulated HLW Glass[J]. Radiochim Acta, 1988, 44/45:271-276.
- [28] Jegou C, Gin S, Larche F. Alteration Kinetics of a Simplified Nuclear Glass in an Aqueous Medium: Effects of Solution Chemistry and of Protective Gel Properties on Diminishing the Alteration Rate[J]. J Nucl Mater, 2000, 280:216-229.
- [29] Menard O, Advocat T, Ambrosi J P, et al. Behaviour of Actinides (Th, U, Np and Pu) and Rare Earths (La, Ce and Nd) During Aqueous Leaching of a Nuclear Glass Under Geological Disposal Conditions[J]. Appl Geochem, 1998, 13(1): 105-126.
- [30] Iseghem P V, Berghman K, Timmermans W. The Interaction Between Nuclear Waste Glasses and Clay II[C]// Oversby V M, Brown P W. Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII Symposium. Pittsburgh(USA):Mater Res Soc, 1990:291-298.
- [31] Crowe B M. Research and Development Related to the Nevada Nuclear Waste Storage Investigations; LA-8152-PR [R]. USA: Los Alamos Sci Lab, 1981.
- [32] Gin S, Godon N, Mestre J P, et al. Experimental Investigation of Aqueous Corrosion of R7T7 Nuclear Glass at 90 °C in the Presence of Humic Acids; A Kinetic Approach[J]. Appl Geochem, 1994, 9: 255-269.
- [33] Vine E N, Bayhurst B P. Radionuclide Transport and Retardation in Tuff; LA-UR-80-2949 [R]. USA:Los Alamos Sci Lab, 1979.
- [34] Kim J I, Apostolidis C, Bueppelmann K, et al. Chemical Behaviour of Np, Pu and Am in Saline Solutions; Radiolysis, Solubility, Hydrolysis, Chloride Complexation and Speciation; RCM-00187[R]. Garching (Germany): Technische Univ Muenchen, 1987.
- [35] Clayton P R, Rees J H. The Theoretical Derivation of Limiting Solubilities of Long-Lived Radionuclides in Disposal; AERE R 10988[R]. Oxfordshire:Harwell Lab, 1983.
- [36] Pryke D C, Rees J H. Understanding the Behaviour of the Actinide Under Disposal Conditions; A Comparison Between Calculated and Experimental Solubilities[J]. Radiochim Acta, 1986, 40:27-33.
- [37] Neck V, Kim J I. Solubility and Hydrolysis of Tetravalent Actinides[J]. Radiochimica Acta, 2001, 89:1-16.
- [38] Ewart F T, Howse R M, Thomason H P, et al. The Solubility of Actinides in the Near-Field[C]// Werme L O. Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX. Pittsburgh(USA): Materials Research Society, 1985:701-708.
- [39] Pryke D C, Rees J H. Calculated Solubilities of Actinides and Some Fission and Activation Products Under Disposal Conditions; AERE R 11753 [R]. Oxfordshire:Harwell Lab, 1985.
- [40] Nitsche H, Müller A, Standifer E M, et al. Dependence of Actinide Solubility and Speciation on Carbonate Concentration and Ionic Strength in Groundwater[J]. Radiochim Acta, 1992, 58/59: 27-32.

- [41] Hart K P, Glassley W E, Mcglinn P J. Solubility Control of Actinides Elements Leached From Synroc in pH-Buffered Solution[J]. *Radiochim Acta*, 1992, 58/59:33-35.
- [42] Nitsche H. Effects of Temperature on the Solubility and Speciation of Selected Actinides in Near-Neutral Solutions[J]. *Inorg Chim Acta*, 1987, 127:121-129.
- [43] Rai D. Solubility Product of Pu(IV) Hydrous Oxide and Equilibrium Constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI), and Pu(V)/Pu(VI) Couples[J]. *Radiochim Acta*, 1984, 35:97-106.
- [44] Rai D, Hess N J, Felmy A R, et al. Thermodynamic Model for the Solubility of $\text{PuO}_{2(\text{am})}$ in the Aqueous $\text{K-HCO}_3^- \text{-CO}_3^{2-} \text{-OH}^- \text{-H}_2\text{O}$ System[J]. *Radiochimica Acta*, 1999, 86:89-99.
- [45] Nitsche H. Solubility and Speciation Studies for Nuclear Repository Performance Assessment: LBL-31181[R]. USA:Lawrence Berkeley Lab, 1990.
- [46] Nitsche H, Gatti R C, Standifer E M. Measured Solubilities and Speciations of Neptunium, Plutonium, and Americium in a Typical Groundwater (J-13) From the Yucca Mountain Region: LA-12562-MS [R]. USA:Los Alamos National Lab, 1993.
- [47] Nitsche H, Roberts K, Prussin T, et al. Measured Solubilities and Speciations From Oversaturation Experiments of Neptunium, Plutonium, and Americium in UE-25p No. 1 Well Water From the Yucca Mountain Region: Milestone: LA-12563-MS [R]. USA:Los Alamos National Lab, 1994.
- [48] Gaudie S C, Greenfield B F, Spindler M W, et al. The Influence of Organic Waste Materials on the Near-Field Source Term [J]. *Radiochim Acta*, 1988, 44/45:251-255.
- [49] Means J L. Importance of Organic Compounds in Ground Water as Radionuclide-Mobilizing Agents: ONWI348 [R]. USA: Battelle Columbus Labs, 1982.
- [50] Ekberg C, Brown P, Comarmond J, et al. On the Hydrolysis of Tetravalent Metal Ions[C]// Hart K P, Lumpkin G R. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV, Vol. 663. USA:Mat Res Soc, 2000:1 091-1 099.
- [51] Schweingruber M. Solubility and Speciation Calculations for U, Pu, Np, and Th in Natural Groundwaters; Theory, Thermodynamic Data Files, and Initial Applications: ORNL-tr-4992 [R]. USA: Oak Ridge National Lab, 1983.
- [52] Runde W, Conradson S D, Efur D W, et al. Solubility and Sorption of Redox-Sensitive Radionuclides (Np, Pu) in J-13 Water From the Yucca Mountain Site: Comparison Between Experiment and Theory [J]. *Appl Geochem*, 2002, 17:837-853.
- [53] Buffle J. Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach [M]. USA: Ellis Horwood, 1988.
- [54] Clark D L, Hobart D E, Neu M P. Actinide Carbonate Complexes and Implications for Actinide Environmental Chemistry[J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 25-48.
- [55] Moriyama H, Pratopo M I, Higashi K. Systematics of Hydrolysis and Carbonate Complexation Constants of Ions of Transuranium Elements[J]. *Radiochim Acta*, 1994, 66/67:73-79.
- [56] Clark D L, Conradson S D, Keogh D W, et al. Identification of the Limiting Species in the Plutonium(IV) Carbonate System. Solid State and Solution Molecular Structure of the $[\text{Pu}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ Ion[J]. *Inorg Chem*, 1998, 37 (12):2 893-2 899.
- [57] Allard B, Karlsson F, Neretnieks I. Concentrations of Particulate Matter and Humic Substances in Deep Groundwaters and Estimated Effects on the Adsorption and Transport of Radionuclides: SKBTR9150 [R]. Stockholm (Sweden): Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 1991.
- [58] Pettersson C, Ephraim J, Allard B, et al. Characterization of Humic Substances From Deep Groundwaters in Granitic Bedrock in Sweden: SKBTR9029 [R]. Stockholm (Sweden): Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 1990.
- [59] Bennett D A. Stability Constants Important to the Understanding of Plutonium in Environmental: LBL-28963[R]. USA:Lawrence Berkeley Lab, 1990.
- [60] CRWMS M&O(Civilian Radioactive Waste Management System Management and Operating Contractor). In-Package Chemistry Abstraction for TSPA-LA:ANL-EBS-MD-000037 Rev 00[R]. Las Vegas (Nevada,USA):CRWMS M&O, 2000.
- [61] Kim J I, Buckau G B, Lierse C R. Chemical Behaviour of Np, Pu and Am in Aquatic Solutions. Hydrolysis, Carbonate Complexation, Alpha-Radiolysis, Colloid Generation, Humic Substance Characterization and Speciation:RCM-00988[R]. Garching (Germany):Technische Univ, Muenchen, 1988.
- [62] Bechtel SAIC Company LLC. In-Package Chemistry Abstraction for TSPA-LA: ANL-EBS-MD-000037

- [R]. Las Vegas(Nevada):Bechtel SAIC Company, 2000.
- [63] Eiswirth M, Kim J I, Lierse Ch. Optical Absorption Spectra of Pu(IV) in Carbonate/Bicarbonate Media[J]. *Radiochim Acta*, 1985, 38:197-201.
- [64] Choppin G R, Allard B. Complexes of Actinides With Naturally Occurring Organic Compounds [C]// Freeman A J, Keller C. *The Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, Vol. 3. Amsterdam:Elsevier, 1995:407-429.
- [65] André C, Choppin G R. Reduction of Pu(IV) by Humic Acid[J]. *Radiochim Acta*, 2000, 88:613-616.
- [66] Tan Jianxin, Chen Yaozhong, Lin Zhangji. A Kinetic Study of the Reduction of Plutonium With Humic Acid[J]. *Radiochim Acta*, 1993, 61:73-75.
- [67] 魏连生, 赵燕菊, 孔令琴, 等. 模拟地下水中腐殖酸还原 Pu 的行为研究[J]. *核化学与放射化学*, 1993, 15(4):234-237.
- [68] Bass-Becking L G M, Kaplan I R, Moore D. Limits of the Natural Environment in Terms of pH and Oxidation-Reduction Potentials [J]. *J Geology*, 1960, 68(3):243-284.
- [69] Cleveland J M, Rees T F, Nash K L. Plutonium Speciation in Selected Basalt, Granite, Shale, and Tuff Groundwaters[J]. *Nucl Technol*, 1983, 62(3):298-310.
- [70] Cleveland J M, Rees T F, Nash K L. Plutonium Speciation in Water From Mono Lake, California[J]. *Science*, 1983, 222:1323-1325.
- [71] Rees T F, Cleveland J M, Nash K L, et al. The Effect of Composition of Selected Groundwaters From the Basin and Range Province on Plutonium, Neptunium, and Americium Speciation[J]. *Nucl Technol*, 1984, 65:131-137.
- [72] Rees T F, Cleveland J M, Nash K L. Plutonium, Americium, and Neptunium Speciation in Selected Groundwaters[J]. *Nucl Technol*, 1985, 69:380-387.
- [73] Nitsche H, Lee S C, Gatti R C. Determination of Plutonium Oxidation States at Trace Levels Pertinent to Nuclear Waste Disposal[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, Article, 1988, 124(1):171-185.
- [74] Choppin G R. Redox Speciation of Plutonium in Natural Water[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1991, 147(1):109-116.
- [75] Kingston W L, Whitbeck M. Characterization of Colloids Found in Various Groundwater Environments in Central and Southern Nevada:DOE/NV/10384-36[R]. Las Vegas, Nevada: US Department of Energy, 1991.
- [76] Degueldre C, Triay I, Kim J I, et al. Groundwater Colloid Properties: A Global Approach[J]. *Appl Geochem*, 2000, 15(7):1043-1051.
- [77] Lu N, Reimus P W, Parke G R, et al. Sorption Kinetics and Impact of Temperature, Ionic Strength and Colloid Concentration on the Adsorption of Plutonium-239 by Inorganic Colloids[J]. *Radiochim Acta*, 2003, 91:713-720.
- [78] Ramsay J D, Russel P J. Actinide Colloid Generation in Groundwater: AERE-R-13385[R]. Oxfordshire:Harwell Lab, 1989.
- [79] Kepák F K. Adsorption and Colloidal Properties of Radioactive Elements in Trace Concentration[J]. *Chem Rev*, 1971, 71:357-362.
- [80] Hobart D E, Morris D E, Palmer P D, et al. Formation, Characterization, and Stability of Plutonium(IV) Colloid: LA-UR-89-2541[R]. USA: Los Alamos National Lab, 1989.
- [81] Lloyd M H, Haire R G. The Chemistry of Plutonium in Sol-Gel Processes [J]. *Radiochim Acta*, 1978, 25(3/4):139-148.
- [82] Olofsson U, Allard B, Andersson K, et al. Formation and Properties of Americium Colloids in Aqueous System[C]// Topp S. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Vol. 6. New York: Elsevier, 1982:191-198.
- [83] Olofsson U, Allard B, Torstenfelt B, et al. Properties and Mobilities of Actinide Colloids in Geologic Systems[C]// Topp S. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Vol. 5. 1982:755-764.
- [84] Rundberg R S, Mitchell A J, Torstenfelt N B. Size and Density of a ^{242}Pu Colloid: LA-UR-87-3951[R]. USA: Los Alamos National Lab, 1987.
- [85] Fortner J A, Wolf S F, Buck E C, et al. Solution-Borne Colloids From Drip Tests Using Actinide-Doped and Fully-Radioactive Waste Glasses: ANL/CMT/CP-90406[R]. USA: Argonne National Lab, 1996.
- [86] Hobart D E, Newton T W, Palmer P D. Formation of Plutonium(IV) Colloid by the Alpha-Reduction of Aqueous Solutions of Pu(V) and Pu(VI): LA-UR-85-3111[R]. USA: Los Alamos National Lab, 1985.
- [87] Ledin A, Dueker A, Karlsson S, et al. Measurements of Colloid Concentrations in the Fracture

- Zone:SKBTR9517[R]. Stockholm (Sweden): Aespoe Hard Rock Laboratory, 1995.
- [88] Nelson D M, Karttunen J O, Mehlhoff P. Influence of Colloidal Dissolved Organic Carbon (DOC) on the Sorption of Plutonium on Natural Sediments; ANL8185Pt3[R]. USA: Argonne National Lab, 1982.
- [89] Kosiewicz S T. Recommendations for Plutonium Colloid Size Determination; LA-9987[R]. USA: Los Alamos National Lab, 1984.
- [90] Romanovski V V, Brachmann A, Palmer C E, et al. Characterization of Pu Colloidal and Aqueous Species in Yucca Mountain Groundwater Surrogate: UCRL-JC-134460[R]. USA: Lawrence Livermore National Lab, 1999.
- [91] Zavarin M, Maxwell R M, Kersting B, et al. Plutonium Colloid-Facilitated Transport in the Environment-Experimental and Transport Modeling Evidence for Plutonium Migration Mechanisms: UCRL-JC-151924[R]. USA: Lawrence Livermore National Lab, 2003.
- [92] Apted M J, Mcvay G L, Wald J W. Release of Actinides From Defense Waste Glass Under Simulated Repository Conditions[J]. Nucl Technol, 1986, 73 (2):165-178.
- [93] Shade J W, Ames L L, McGarrah J E. Actinide and Technetium Sorption on Iron-Silicate and Dispersed Clay Colloids[C]// Geochemical Behavior of Disposed Radioactive Waste. Based on a Symposium at the 185th Meeting of the American Chemical Society. Seattle(USA): ACS, Div of Nuclear Chemistry & Technology, Washington, DC, USA; ACS, Div of Industrial & Engineering Chemistry, Washington, DC, USA; ACS, Div of Geochemistry, Washington, DC, USA. 1984:67-77.