Am 在两种不同地下水中的种态分布及溶解度分析

蒋美玲[1]，王祥云[1]，刘春立[1,*]，王东文[2]，刘福强[2]，张 灏[2]

1. 北京分子科学国家实验室，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；
2. 中国工程物理研究院，四川 绵阳 621900

摘要：利用自主编写的地球化学计算软件 CHEMSPEC 分析了 Am 在北山地下水和我国西南某地下水中的种态分布，并计算了 Am 在这两种地下水中的溶解度，考察了 pH、Eh、不同离子以及硅的存在等对种态分布的影响。结果表明，Am 在这两种地下水中均以正三价存在，随 pH 值的不同 Am 的种态会发生较大的变化，在偏酸性条件下，主要以 $AmSO_4^+$、$Am(SO_4)_2^-$ 及 Am^{3+} 的形式存在，在中性至弱碱性条件下，以 $AmCO_3^+$ 的形式存在，强碱性条件下，则基本转化为 $Am(OH)_3$；当北山地下水中有 Si 存在时，在 pH＝6.5～9.7 范围内，Am 的主要种态为 $AmSiO(OH)_3^{2+}$；不同离子的浓度变化对 Am 的种态分布会产生一定影响，其影响顺序为 $HCO_3^- > F^- > SO_4^{2-} > Cl^-$。pH 和 HCO_3^- 对 Am 溶解度的影响较大，随着地下水 pH 的升高，Am 的溶解度逐渐减小。Am 在两种地下水中的溶解度分别为 2.01×10^{-7} mol/L(北山地下水 pH＝7.56、Eh＝164 mV)、1.60×10^{-7} mol/L(西南地下水 pH＝7.50、Eh＝0 mV)。

关键词：CHEMSPEC；Am；种态分布；溶解度

中图分类号：O614.354 **文献标志码**：A **文章编号**：0253-9950(2014)05-0263-09

doi：10.7538/hhx.2014.36.05.0263

Prediction of the Species and Solubility of Am in Two Different Groundwaters

JIANG Mei-ling[1], WANG Xiang-yun[1], LIU Chun-li[1,*], WANG Dong-wen[2], LIU Fu-qiang[2], ZHANG Hao[2]

1. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Radiochemistry and Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;
2. China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919(71), Mianyang 621900, China

Abstract: The speciation and solubility of americium in Beishan groundwater and Southwest China groundwater were calculated using a newly developed geochemical model CHEMSPEC by Peking University. Influences of pH, Eh, different ions and presence of Si on the speciation were investigated. The results indicate that americium exists as trivalent Am(Ⅲ) in the two different groundwaters and the species significantly changes with pH values. Under

收稿日期：2014-04-11；**修订日期**：2014-07-30

基金项目：国家自然科学基金资助项目(11075006, 91026010)；核设施退役和放射性废物治理科研专项(科工计[2007]840 号，[2012]851 号)

作者简介：蒋美玲(1988—)，女，河南洛阳人，硕士研究生，应用化学专业

* **通信联系人**：刘春立(1964—)，男，河南郏县人，博士，教授，环境放射化学专业，E-mail: liucl@pku.edu.cn

acidic conditions, americium mainly exists as $AmSO_4^+$, $Am(SO_4)_2^-$ and Am^{3+}. While in neutral or weak alkaline conditions, the main species is $AmCO_3^+$. When the solution is in strong alkaline condition, most of americium exists as $Am(OH)_3$. When Si is present in the Beishan groundwater, the main species is $AmSiO(OH)_3^{2+}$ in the pH range of 6.5-9.7. The concentration of different ions also have an influence on the speciation distribution of americium, and in the order of $HCO_3^- > F^- > SO_4^{2-} > Cl^-$. The solubility of americium is greatly affected by pH and HCO_3^- concentration. When pH value increases, the solubility of americium decreases. The solubility of americium in Beishan groundwater (pH = 7.56, Eh = 164 mV) and Southwest China groundwater (pH = 7.50, Eh = 0 mV) are 2.01×10^{-7} mol/L and 1.60×10^{-7} mol/L, respectively.

Key words: CHEMSPEC; Am; speciation distribution; solubility

随着我国核能事业的发展,已经产生并将继续生成数量可观的高放废物。由于高放废物中含有放射性强、半衰期长、毒性大的核素,对它的安全处置一直是一个世界性难题。目前普遍接受的方法是基于多重屏障的深地质处置方案,即把高放废物埋置在地下 500～1 000 m 深的稳定地质体中,使之长期与人类的生存环境隔离。在高放废物的长期埋置过程中,因尚无法准确预测地质构造、地震等地质灾害的发生,处置库可能会因此受到破损。此时,地下水则可能侵蚀到废物体。废物体受到地下水的侵蚀后,其中包含的一些放射性核素可能会随地下水的运动而发生迁移,从而进入人类的生存环境,对人群健康及周边环境造成潜在危害[1]。因放射性核素在不同条件下的存在种态不同,而不同的种态在相同条件下的吸附、扩散和迁移行为也可能不同,因此,为正确评价放射性核素的环境化学行为,需要了解不同核素在地下水中的存在种态及其分布。

^{241}Am 是高放废物地质处置安全评价中重点关注的核素之一,了解其在地下水中的种态分布十分必要。鉴于目前直接对种态进行测量还比较困难,而利用已有的热力学参数通过地球化学模拟软件对核素的种态分布进行计算则是了解其种态及其分布的重要手段。到目前为止,已有不少作者利用计算程序对 Am 的存在种态或溶解度进行过计算。吕跃进[2]、贯鸿志[3]等利用 EQ3NR 软件对 Am 在模拟地下水和北山地下水中的种态分布进行过计算,并研究了 pH、电位等对种态分布的影响。周佳等[4]利用 EQ3/6 计算了 pH、Cl^-、F^-、SO_4^{2-}、HCO_3^- 等对 Am 在北山地下水中种态分布的影响。陈涛等[5]利用 CHEMSPEC 软件对 Am 在榆次地下水中的溶解度及其影响因素进行了分析。黄支刚等[6]利用 PHREEQC 软件结合最新的热力学数据对 Am 在北山五一井地下水中的种态分布及其影响因素进行了讨论。这些工作对了解 Am 的环境化学行为均起到了重要作用。然而,这些工作要么是利用国外开发的软件进行计算,要么是利用自己开发的软件进行单一场点地下水中 Am 的种态或溶解度计算。鉴于国外开发的软件主要是用国外特定场址的数据加以验证的,在我国的特定场点的适应性需要进一步验证,我们自己开发的软件也同样需要加以验证,本工作利用 CHEMSPEC 软件[7]对 Am 在北山地下水和西南某地下水中的种态分布进行计算,考察 pH、Eh、不同离子浓度等对种态分布的影响,并对 Am 在这两种地下水中的溶解度及其影响因素进行研究。以期为程序验证提供数据,并为相关的实验研究提供参考。

1 模拟计算原理及条件

1.1 基本原理

CHEMSPEC 以质量平衡算法为基础,根据物质的分析浓度和已有的热力学数据,利用质量平衡方程和活度系数公式计算体系达到热力学平衡时溶液中存在的物种及其浓度。计算过程中所采用的热力学数据库来源于 PSI[8] 热力学数据库。其中 Am 相关的部分热力学数据列于表 1。

1.2 模拟条件的选择

模拟所采用的地下水为我国甘肃北山预选场址三号井 440 m 深处水样[4]及西南某地下水水样。其主要组成列于表 2。对于地下水的电位值及其测量方法,目前还存在比较大的争议。北山地下水采用文献[4]给出的值,即 Eh = 164 mV;西南地下的电位值没有进行测量,根据以往的

表 1　Am 的热力学数据

Table 1　Equilibrium and thermodynamic data for Am

种态(Species)	化学反应方程(Chemical equation)	lg K
$AmOH^{2+}$	$Am^{3+}+H_2O=AmOH^{2+}+H^+$	−7.3
$Am(OH)_2^+$	$Am^{3+}+2H_2O=Am(OH)_2^++2H^+$	−15.2
$Am(OH)_3$	$Am^{3+}+3H_2O=Am(OH)_3+3H^+$	−25.7
AmF^{2+}	$Am^{3+}+F^-=AmF^{2+}$	3.4
AmF_2^+	$Am^{3+}+2F^-=AmF_2^+$	5.8
$AmCl^{2+}$	$Am^{3+}+Cl^-=AmCl^{2+}$	1.05
$AmSO_4^+$	$Am^{3+}+SO_4^{2-}=AmSO_4^+$	3.85
$Am(SO_4)_2^-$	$Am^{3+}+2SO_4^{2-}=Am(SO_4)_2^-$	5.4
$AmNO_3^{2+}$	$Am^{3+}+NO_3^-=AmNO_3^{2+}$	1.33
$AmCO_3^+$	$Am^{3+}+HCO_3^-=AmCO_3^++H^+$	−2.528 9
$Am(CO_3)_2^-$	$Am^{3+}+2HCO_3^-=Am(CO_3)_2^-+2H^+$	−8.357 8
$Am(CO_3)_3^{3-}$	$Am^{3+}+3HCO_3^-=Am(CO_3)_3^{3-}+3H^+$	−15.787
$AmSiO(OH)_3^{2+}$	$Am^{3+}+Si(OH)_4=AmSiO(OH)_3^{2+}+H^+$	−1.71
$Am(OH)_3(cr)$	$Am^{3+}+3H_2O=Am(OH)_3(cr)+3H^+$	−15.2
$AmCO_3OH(cr)$	$Am^{3+}+H_2O+HCO_3^-=AmCO_3OH(cr)+2H^+$	−3.128 4

表 2　北山三号井地下水及西南地下水的化学组成

Table 2　Chemical composition of Beishan groundwater and Southwest China groundwater　　mg/L

地下水(Ground water)	Na^+	NH_4^+	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Fe^{2+}
北山(Beishan)	1 036	0.12	183	15.95	50.4	0.033
西南(Southwest China)	4.17	0.058	66.53	2.50	5.59	0.18
地下水(Ground water)	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Li^+	Sr^{2+}	Al^{3+}	HCO_3^-
北山(Beishan)	0.000 1	0.022	0.011 2	0.715	0.06	130.9
西南(Southwest China)	0.196	0.024	0.068		0.247	220.88
地下水(Ground water)	SO_4^{2-}	F^-	Br^-	NO_3^-	Cl^-	pH
北山(Beishan)	941.1	2.2	0.000 1	32.6	1 193	7.56
西南(Southwest China)	44.34	0.46		10.18	5.40	7.50

计算经验[9],假设其 Eh=0 mV。

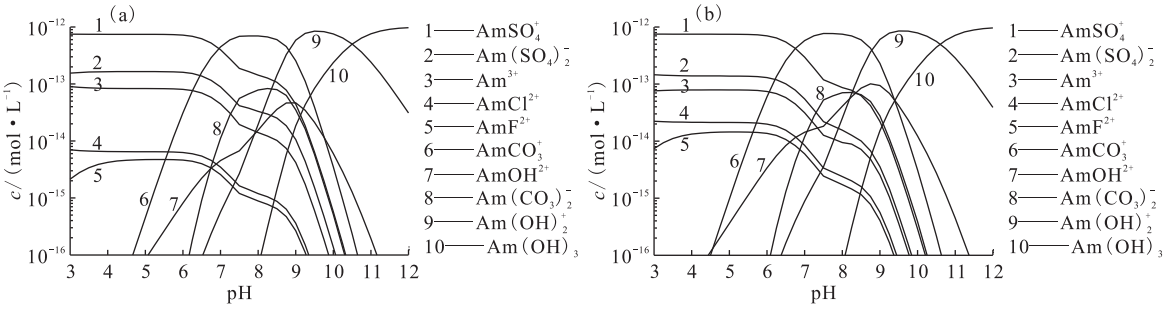
表 2 中的部分组分如 Cu^{2+}、Mn^{2+}、Li^+、Sr^{2+}、Al^{3+}、Fe^{2+}、NH_4^+ 等阳离子浓度较低,且不与 Am 产生配合作用,为便于计算,将这些组分去除。同时由于 Br^- 的浓度很低,且与 Am^{3+} 的配位能力极弱,也将其去除,剩余的组分作为地下水的初始组成进行计算。为了验证上述组分的去除对 Am 的种态分布计算结果是否产生影响,分别计算了去除前后 Am 在北山地下水中的种态分布,其结果示于图 1。从图 1 可以看出,这些组分的去除,对计算结果的影响很小,可以忽略。

在计算 pH、Eh、不同离子浓度等对 Am 的种态分布影响时,控制 Am 的初始浓度为 1.0×10^{-12} mol/L。在溶解度的计算过程中,控制 Am 的初始浓度为 1.0×10^{-6} mol/L。整个计算过程中的压力为 0.1 MPa,温度为 25 ℃。

2　结果与讨论

2.1　pH 的影响

pH 是影响 Am 的存在种态的重要因素。计算了 pH=3～12 范围内,Am 在北山地下水和西南地下水中的种态分布情况。整个计算过程中控制北山地下水的电位为 164 mV,西南地下水的电位为 0 mV 且保持不变。计算结果示于图 2。从图 2 可以看出,由于两个地下水的组成不同,Am 的种态分布也有所不同。



$c_{tot} = 1.0\times10^{-6}$ mol/L

(a):地下水成分调整后(After modification of the groundwater composition);

(b):地下水成分调整前 (Before modification of the groundwater composition)

图 1 Am 在北山地下水中的种态分布

Fig. 1 Americium speciation distribution in Beishan groundwater

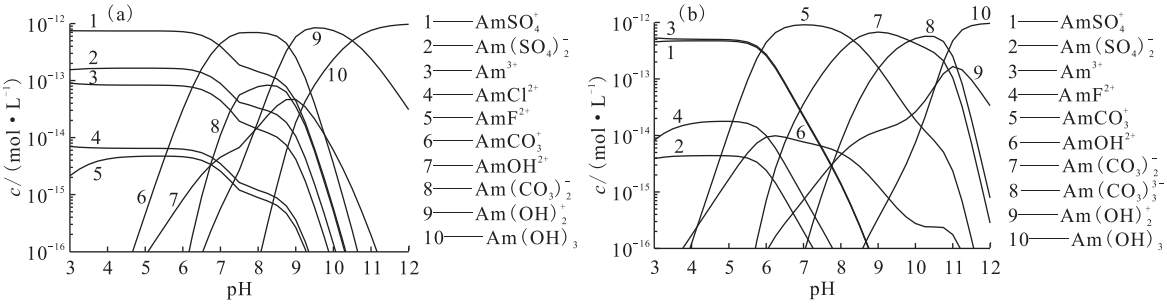


图 2 Am 在北山地下水(a)和西南地下水(b)中的种态分布

Fig. 2 Americium speciation distribution in Beishan groundwater(a) and Southwest China groundwater(b)

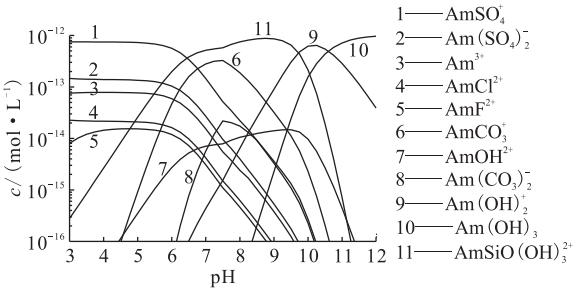
在北山地下水中,当 pH<6.5 时 Am 主要以 $AmSO_4^+$、$Am(SO_4)_2^-$ 及 Am^{3+} 的形式存在,并且随着 pH 升高,三者的含量略有下降。当 6.5<pH<9.0 时,$AmCO_3^+$ 的含量先逐渐增加后逐渐下降,成为优势种态,当 pH=7.8 时,其含量达到最大值,占 Am 总量的 70%(质量分数,下同)。当 pH>9.0 以后,溶液中 OH^- 的含量逐渐增多,Am^{3+} 与 OH^- 配合形成的 $Am(OH)_2^+$ 和 $Am(OH)_3$ 开始成为优势种态。当北山地下水的 pH=7.56 时,Am 主要种态分别为 $AmCO_3^+$ (69%)、$AmSO_4^+$ (18%)、$Am(CO_3)_2^-$ (6%)和 $Am(SO_4)_2^-$ (4%)。这一结果与周佳等[4]用 EQ3/6 计算出的 Am 在北山三号井的分布趋势基本一致,但每个种态的含量有一定不同。这是因为 CHEMSPEC 和 EQ3/6 所采用的数据库不同,因此有必要根据我国处置库的情况,建立自己的数据库和可修改的软件。

对于西南地下水,当 pH<6.0 时,Am 主要以 Am^{3+} 和 $AmSO_4^+$ 的形式存在。其中 Am^{3+} 的含量较北山地下水有所升高,而 $AmSO_4^+$ 和 $Am(SO_4)_2^-$ 的含量有所降低。这是因为西南地下水中 SO_4^{2-} 的含量很低,只有北山地下水的 1/20 左右,因此 Am^{3+} 与 SO_4^{2-} 的配合产物量下降。当 6.0<pH<11.0 时,随着 pH 的升高,Am 的主要种态依次为 $AmCO_3^+$、$Am(CO_3)_2^-$ 和 $Am(CO_3)_3^{3-}$。这是因为在西南地下水中,总 CO_3^{2-} 的含量较高,随着 pH 的升高,逐渐由 HCO_3^- 转化为 CO_3^{2-},利于与 Am^{3+} 配合,从而使 Am-CO_3 配合物在较大的 pH 范围内都占主导地位。当 pH>11.0 之后,OH^- 的含量急剧增多,才使得 $Am(OH)_3$ 的含量大于 Am-CO_3 配合物而成为优势种态。在西南地下水的 pH=7.50 时,Am 主要以 $AmCO_3^+$ (86%)和 $Am(CO_3)_2^-$ (12%)的形式存在。

从不同水溶液中 Am 的种态分布图中可以看出:pH、不同的地下水组成可以对种态分布产生较大影响。但在地下水原有的 pH 范围内,Am 的主要种态均为 $AmCO_3^+$。而一些矿物如花岗岩等,其表面一般带负电,由于静电作用有利于 $AmCO_3^+$ 在矿物表面的吸附,从而降低 Am 的迁移性。

在本工作所采用的两种地下水中,并没有对

其中硅的含量进行测定,而在北山地下水中是有硅存在的,其 SiO_2 质量浓度大约为 13 mg/L[6,10-11]。且 Am 和 $Si(OH)_4$ 可以反应生成 $AmSiO(OH)_3^{2+}$,其在 pH=6～9 范围内可以大量存在[6-7,12]。因此有必要考察硅存在条件下,Am 在地下水中的种态分布情况(图 3)。



$\rho(SiO_2)=13$ mg/L

图 3　Am 在北山地下水中的种态分布

Fig. 3　Americium speciation distribution in Beishan groundwater

对比图 3 和图 2(a)可以看出,当北山地下水中有硅存在时,在 pH=6.5～9.7 的范围内,$AmSiO(OH)_3^{2+}$ 替代 $AmCO_3^+$ 和 $Am(OH)_2^+$ 成为 Am 的主要种态,在 pH=8.75 时,其含量最高,占 Am 总量的 87%。其它 pH 条件下的种态分布变化不大。当北山地下水的 pH=7.56 时,镅的主要种态为 $AmSiO(OH)_3^{2+}$(57%)、$AmCO_3^+$(33%)、$AmSO_4^+$(5%)和 $Am(CO_3)_2^-$(2%)。总的来说,硅的存在对 Am 在地下水中的种态分布会产生较大的影响。但由于硅在水溶液中的存在形式比较复杂,具体种态不易测得[13],因此很多地下水数据中可能不包含硅,这就使得地下水数据不完整,从而导致计算结果与实际情况有一定的偏差。在今后的实验研究过程中,要注意数据的完整性,以便得到更加可信的实验结果。

2.2　Eh 的影响

Am 在水溶液中可以正三到正六价四种氧化态存在,不同电位条件下,Am 的存在价态不同。控制北山地下水和西南地下水的 pH 分别为 7.56 和 7.50,且保持不变,计算不同电位条件下 Am 的种态变化情况(图 4)。

从图 4 可以看出,当电位从 −0.3～0.3 V 变化时,Am 的种态不发生变化,且都以正三价存在。并且每个种态的浓度都与溶液对应 pH 条件下的浓度相同。这主要是因为高价态的 Am 在溶液中易发生歧化反应,且 Am 同位素的 α 衰变能较大,通过 Am 的自辐射还原作用,使高价态的 Am 还原为正三价[14]。因此,在较大的电位范围内 Am 都以正三价存在。当价态不变时,同样 pH 条件下 Am 的各个种态的浓度亦不变。

2.3　不同离子的影响

在地下水中含有大量的 F^-、Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^- 等离子,它们都可与 Am^{3+} 发生配合反应而形成不同的配合物,从而使 Am 呈现出多种种态,不同离子与 Am 形成配合物的能力大小依次为 $OH^- > CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > F^- > Cl^-$。控制两种地下水的电位分别为 164 mV 和 0 mV,pH 分别为 7.56 和 7.50 并保持不变,改变 F^-、Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^- 等离子的浓度(10^{-6}～10^{-1} mol/L),计算不同条件下 Am 在两种地下水中的种态分布,结果示于图 5。从图 5 可以看出,在两种地下水中,不同离子对 Am 的种态分布的影响情况基本相同。其中 Cl^- 的影响最小,只有当其浓度达到 0.1 mol/L 时,其它种态的浓度才有微小变化;当 F^- 和 SO_4^{2-} 的浓度大于 10^{-2} mol/L 时,Am 的

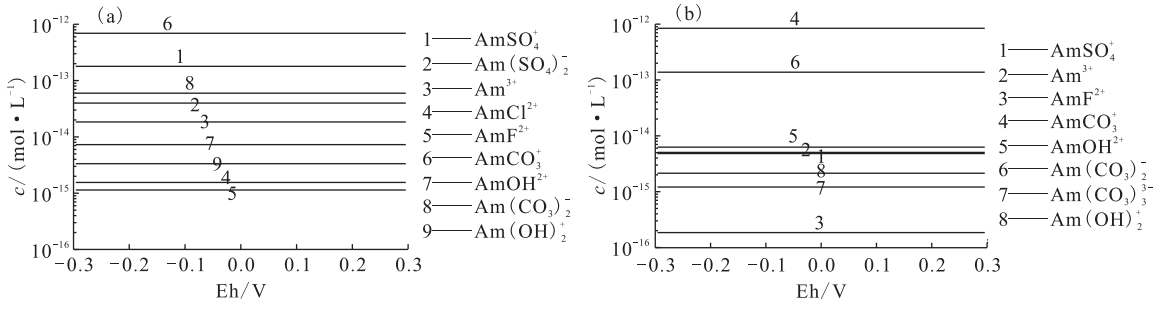


图 4　Eh 对 Am 在北山地下水(a)和西南地下水(b)中种态分布的影响

Fig. 4　Influence of Eh on americium speciation distribution in Beishan groundwater(a) and Southwest China groundwater(b)

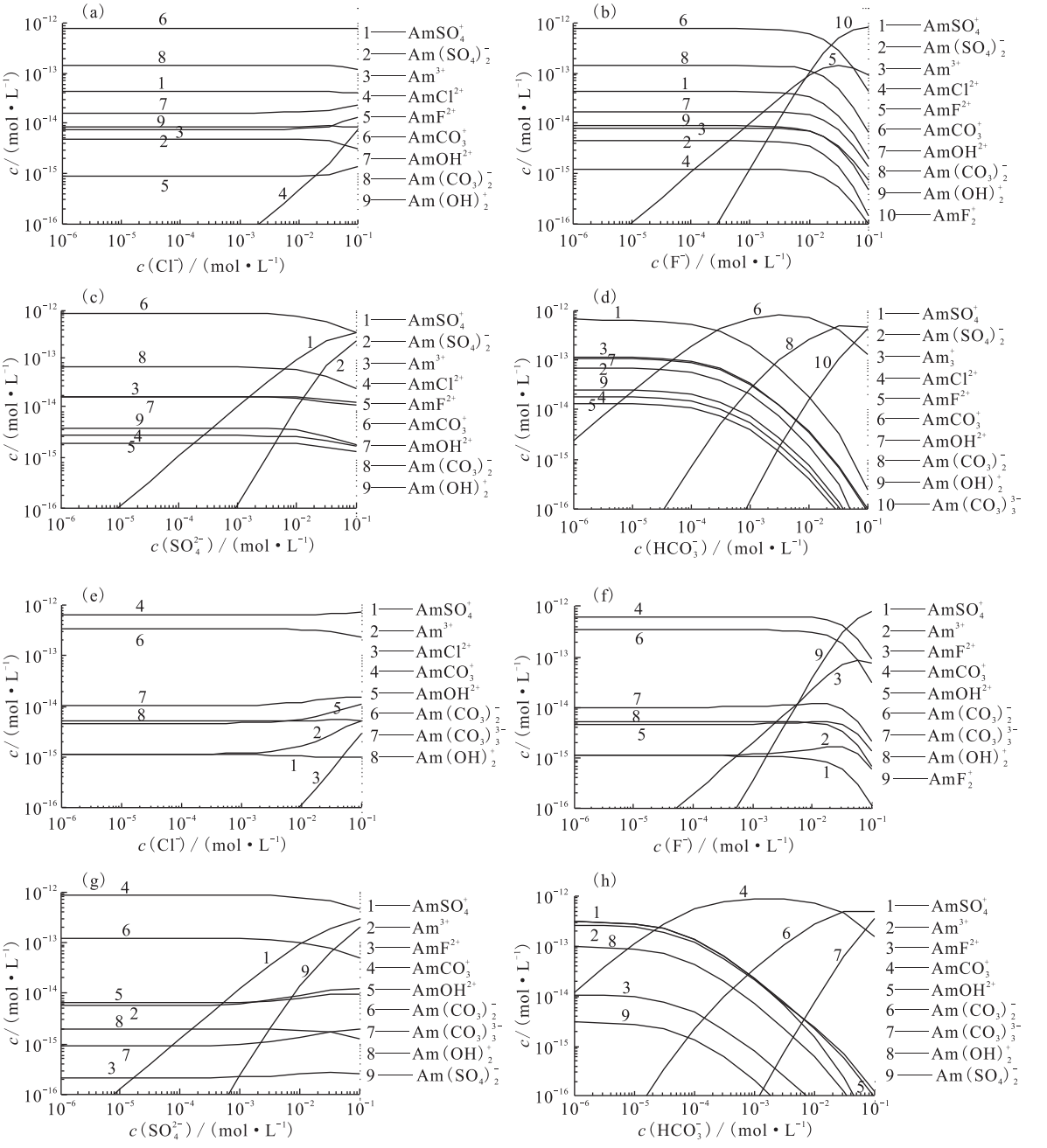


图 5 不同离子对 Am 在北山地下水(a,b,c,d)和西南地下水(e,f,g,h)中种态分布的影响

Fig. 5 Influence of different ions on americium speciation distribution in Beishan groundwater(a, b, c, d) and Southwest China groundwater(e, f, g, h)

其它种态浓度会有明显降低,且 F^- 引起的降低更显著;HCO_3^- 的浓度变化对 Am 的种态影响最为明显,当其含量达 10^{-4} mol/L 时,其它种态的含量就开始降低,达到 10^{-1} mol/L 时,其它种态的浓度能降低 3 至 4 个数量级。也就是说,四种离子对 Am 种态影响的大小顺序为 $HCO_3^- > F^- > SO_4^{2-} > Cl^-$,这一顺序与这些阴离子和 Am 形成配合物的能力大小顺序有所不同,主要差别在于 SO_4^{2-} 和 F^-。周佳等[4]曾用 EQ3/6 软件计算了北山 3 号井地下水中不同离子对 Am 的种态分布的影响,从其计算结果可以看出:当 F^- 的质量浓度在 0～50 mg/L 变化时,溶液中会有一定量的 AmF^{2+} 存在,且其含量随 F^- 浓度的升高而增大,当 F^- 的质量浓度达到 50 mg/L 时,AmF^{2+} 的含量可以达到 10%(摩尔分数),而其它 Am 相关种态的含量会有一定程度降低;当

溶液中 SO_4^{2-} 的质量浓度在 100～1 300 mg/L 变化时,溶液中 Am-SO_4 配合物的含量很低,可以忽略,且其它种态的含量变化很小。其计算结果也是 F^- 对 Am 的种态分布的影响大于 SO_4^{2-} 的。产生这一现象的主要原因是:F^- 是带一个负电荷的离子,SO_4^{2-} 是带两个负电荷的离子,在相同的离子强度下 F^- 的活度系数比 SO_4^{2-} 大得多,因此当二者的浓度相同,F^- 的活度将比 SO_4^{2-} 的活度大很多。而这两种离子与 Am 形成配合物的稳定常数值分别为 lg $K=3.85$($AmSO_4^+$)和 lg $K=3.4$(AmF^{2+}),相差不大。最终使得 AmF^{2+} 的生成量比 $AmSO_4^+$ 大,即 F^- 对 Am 的种态分布的影响大于 SO_4^{2-}。

总的来说,配合物稳定常数与其生成能 ΔG 相关,是配合物稳定性的评判标准。而溶液中某配合物的生成量除与该配合物的稳定常数有关外,还与溶液组成、pH、离子强度以及温度、压力等外部因素有关。因此在考察 Am 的种态分布情况时,要特别注意计算条件下不同阴离子浓度变化对种态分布的影响,而不能仅仅通过配合物的稳定常数进行判断。

2.4　Am 的溶解度及其影响因素分析

溶解度决定了核素在溶液中可能存在的最大浓度,直接影响到其扩散和迁移能力,是考察的一个重要指标。本工作计算了 Am 在两种地下水中的溶解度随 pH 变化的情况,结果示于图 6。从图 6 可以看出,Am 在两种地下水中的溶解度随 pH 的变化趋势基本相同。当 pH＜7.0 时,Am 在两种地下水中的溶解度均大于 10^{-6} mol/L;当 pH＞7.0 以后,Am 在两种地下水中的溶解度均随 pH 的升高而降低。在中性至偏碱性条件下(北山地下水pH＝7.0～8.0,西南地下水 pH＝7.0～9.0),Am 的溶解度主要受 $AmCO_3OH$(cr)控制,而在碱性稍强的条件下(北山地下水 pH＝8.0～12.0,西南地下水 pH＝9.0～12.0),Am 的溶解度主要受 $Am(OH)_3$(cr)控制。在原地下水 pH 条件下(北山地下水 pH＝7.56,西南地下水 pH＝7.50),Am 在两种地下水中的溶解度分别为 2.01×10^{-7}、1.60×10^{-7} mol/L,这一结果与陈涛[5]、黄支刚[6]、Kim[15]等的计算结果基本一致。从图 5 还可以看出,两种地下水中 $AmCO_3OH$(cr)控制溶解度的范围有一定的差异。对比分析两个地下水的组成可以发现,西南地下水中 HCO_3^- 的质量浓度为 2.21×10^2 mg/L 大于北山地下水中的 1.31×10^2 mg/L,因此在西南地下水中 $AmCO_3OH$(cr)更容易形成。也就是说,HCO_3^- 的浓度也会对 Am 的沉淀生成及溶解度产生影响,因此本工作考察了不同 HCO_3^- 浓度下 Am 的溶解度情况,结果示于图 7。由图 7 可以看出,随着 HCO_3^- 浓度的降低,$AmCO_3OH$(cr)控制溶解度的范围逐渐减小,$Am(OH)_3$(cr)控制溶解度的范围逐渐增大,这一结果与 Moll 等[16]的实验结果一致。

在北山地下水中,当 HCO_3^- 浓度为10^{-2} mol/L 时,随着 pH 的增加,Am 的溶解度呈现先缓慢下降(pH＝7.00～8.75)后微微上升(pH＝8.75～9.50)、最后快速下降(pH＞9.50)的过程。这是因为在 pH＝7.00～9.50 的范围内,控制溶解度的固相为 $AmCO_3OH$(cr),它的溶解度随 pH 的升高先减小后增大,当 pH＝8.75 时,有一个最小值。当 pH＞9.50 时,控制溶解度的固相为 $Am(OH)_3$(cr),其溶解度随 pH 的增加快速下降。因此在 pH＝9.50 处有一个拐点。当 HCO_3^- 的浓度降低到10^{-3} mol/L时,$AmCO_3OH$(cr)控

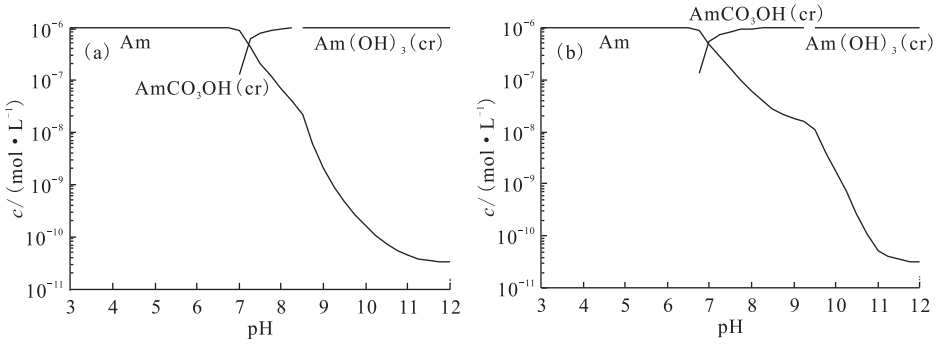
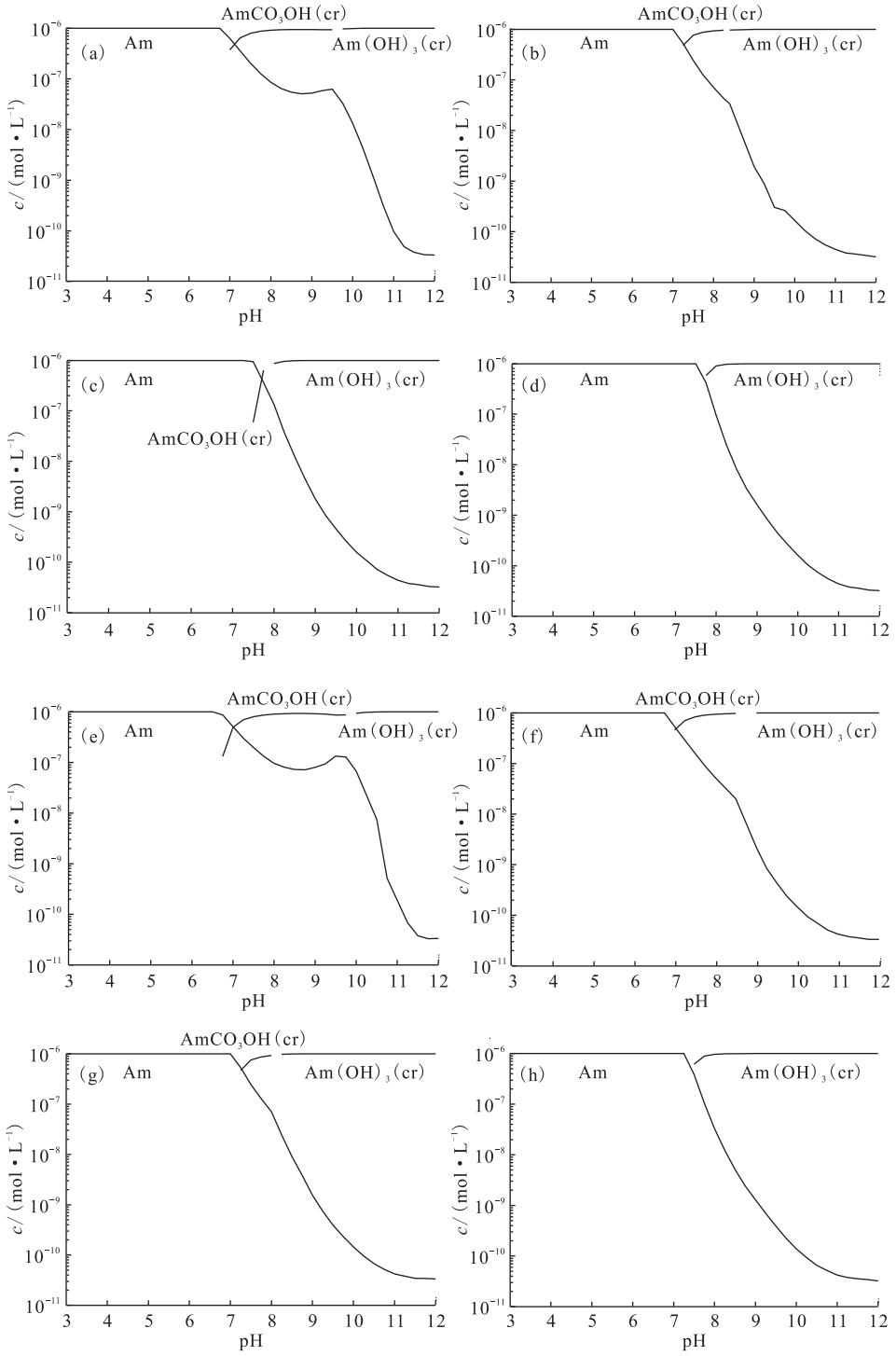


图 6　Am 在北山地下水(a)和西南地下水(b)中的溶解度

Fig. 6　Solubility of americium in Beishan groundwater(a) and Southwest China groundwater(b)



$c(HCO_3^-)$,mol/L:(a, e)——10^{-2};(b, f)——10^{-3};(c, g)——10^{-4};(d, h)——10^{-5}

图 7 HCO_3^- 对 Am 在北山地下水(a,b,c,d)和西南地下水(e,f,g,h)中的溶解度的影响

Fig. 7 Influence of carbonate concentration on the solubility of americium in Beishan groundwater (a, b, c, d) and Southwest China groundwater (e, f, g, h)

制溶解度的 pH 范围(pH=7.25～8.25)有所减小,因此溶解度随 pH 的增加没有上升阶段,而是不断减小的。但减小过程可以分为两个阶段,pH=7.25～8.25 时,溶解度受 $AmCO_3OH(cr)$ 控制,减小速率缓慢;pH>8.75 时,溶解度受 $Am(OH)_3(cr)$ 控制,减小速率较快。当 HCO_3^- 浓度达到 10^{-4} mol/L 时,$AmCO_3OH(cr)$ 对溶解度的控制范围进一步减小(pH=7.50～7.75),当

HCO_3^- 浓度达到 10^{-5} mol/L 时，北山地下水中已经没有 $AmCO_3OH(cr)$ 生成，控制溶解度的固相只有 $Am(OH)_3(cr)$。

Am 在西南地下水中的溶解度随 HCO_3^- 浓度的变化趋势与北山地下水中的基本一致，但因为西南地下水中其它离子的含量均较北山地下水低，HCO_3^- 浓度对 Am 在西南地下水中溶解度的影响更加显著。上述计算表明，CHEMSPEC 程序可用于计算甘肃北山地下水和西南某地下水中 Am 的种态及其分布，能够给出不同条件下 Am 在这两种地下水中的溶解度数据。

3　结　论

我国自主开发的软件 CHEMSPEC 可用于计算 Am 在北山地下水和西南地下水中的种态分布和溶解度，并给出以下结果：

(1) Am 在不同地下水中的种态分布随地下水组成不同会有一定的变化，但整体趋势基本一致。偏酸性条件下，主要以 $AmSO_4^+$、$Am(SO_4)_2^-$ 及 Am^{3+} 的形式存在；中性到弱碱性条件下，以 $AmCO_3^+$ 的形式存在；强碱性条件下，基本转化为 $Am(OH)_3$。当北山地下水中有硅存在时，在 pH＝6.5～9.7 的范围内，$AmSiO(OH)_3^{2+}$ 取代 $AmCO_3^+$ 和 $Am(OH)_2^+$ 成为 Am 的主要种态。

(2) 正三价 Am 在水溶液中很稳定，在较大电位范围内(Eh＝－300～300 mV)Am 都以正三价存在。

(3) Am 在地下水中的种态分布会受到 F^-、Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^- 等离子浓度的影响，影响顺序依次为 $HCO_3^- > F^- > SO_4^{2-} > Cl^-$。

(4) 在两种地下水中，Am 主要生成 $AmCO_3OH(cr)$ 和 $Am(OH)_3(cr)$ 两种沉淀。其溶解度受 pH 和 HCO_3^- 浓度的影响较大，在弱碱性及高 HCO_3^- 浓度条件下，$AmCO_3OH(cr)$ 为主要沉淀相；在强碱性及低 HCO_3^- 浓度条件下，$Am(OH)_3(cr)$ 为主要沉淀相。Am 在两种地下水中的溶解度分别为 2.01×10^{-7} mol/L(北山地下水 pH＝7.56、Eh＝164 mV)、1.60×10^{-7} mol/L(西南地下水 pH＝7.50、Eh＝0 mV)。

参考文献：

[1] 刘春立. 环境放射化学[J]. 核化学与放射化学，2009，31(Suppl)：45-52.

[2] 吕跃进，史维浚，周文斌. 锕系元素镅(Am)在水溶液中存在形式模拟计算[J]. 华东地质学院学报，1996，19(1)：48-52.

[3] 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.

[4] 周佳，王驹，苏锐. Np(Ⅳ)、Pu(Ⅳ)、Am(Ⅲ)在北山花岗岩裂隙水中存在形式的模拟研究[J]. 岩石力学与工程学报，2007，26(S2)：3982-3988.

[5] 陈涛，王祥云，田文宇，等. 镅在榆次地下水中的溶解度分析[J]. 物理化学学报，2009，26(4)：811-816.

[6] 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.

[7] 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：化学，2009，39(11)：1551-1562.

[8] 朱建波，王祥云，陈涛，等. 化学种态分析软件 CHEMSPEC(C＋＋)及其应用[J]. 中国科学：化学，2012，42(6)：856-864.

[9] Hummel W. Nagra/PSI chemical thermodynamic date base 01/01, ISBN-13 9781581126204[M]. Lidcombe, NSW: Universal-Publishers, 2002.

[10] 甘学英，张振涛，苑文仪，等. 模拟高放玻璃固化体在低氧地下水中的长期蚀变行为研究[J]. 辐射防护，2011，31(2)：76-82.

[11] 郭永海，王驹，吕川河，等. 高放废物处置库甘肃北山野马泉预选区地下水化学特征及水-岩作用模拟[J]. 地学前沿，2005，12(Suppl)：117-123.

[12] Ochs M, Tachi Y, Trudel D, et al. K_d setting approaches for horonabe mudstone systems: applications of TSMs and semi-quantitative estimation procedures[R]. Japan: Japan Atomic Energy Agency, 2012.

[13] 余光勇，万芳. 高压废锅炉水水质恶化的原因分析及处理[J]. 工业水处理，2009，29(8)：87-88.

[14] 章英杰，冯孝贵，梁俊福，等. 地质环境中 Am 的化学行为研究进展[J]. 核科学与工程，2009，29(3)：278-288.

[15] Kim S S, Baik M H, Kang K C, et al. Solubilities of actinides in a domestic groundwater and a bentonite porewater calculated by using PHREEQC[J]. J Industrial Engin Chem, 2008, 14: 739-746.

[16] Moll H, Brachmann A, Wruck D, et al. Status of solubility data for selected elements (U, Np, Pu, Am, Tc, Ni and Zr), UCRL-ID-128956[R]. USA: Lawrence Livemore National Laboratory, 1997.