

文章编号:0253-9950(2009)02-0121-04

# 北山地下水中 Am 的形态分布计算

贯鸿志,张振涛,苏锡光,龙浩骑,王波,姚军,宋志鑫,陈曦

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

**摘要:**Am 在水溶液中的形态分布复杂,直接测量困难,使用相关软件依据热力学常数推算核素的形态分布简单可行。EQ3NR 是地球化学程序 EQ3/6 的组成部分之一,主要用于计算核素的存在形态和矿物的饱和指数。使用该程序计算了北山地下水中 Am 存在形态的分布。计算结果表明,地下水中 Am 主要以  $\text{AmCO}_3^+$  形态存在,其含量可达 60% 以上;pH<6 时,pH 值对 Am 形态分布影响较小,pH>6 时,其形态分布随着 pH 的增加急剧变化;大气、低氧 2 种条件对 Am 存在形态变化影响不明显。由于计算软件数据库的限制,可能使得计算结果产生偏差,今后要进一步更新数据库,完善数据。

**关键词:**EQ3NR; Am; 形态

**中图分类号:**X832 **文献标志码:**A

## Calculation on the Distribution of Americium Species in Beishan Groundwater

GUAN Hong-zhi, ZHANG Zhen-tao, SU Xi-guang, LONG Hao-qi,  
WANG Bo, YAO Jun, SONG Zhi-xin, CHEN Xi

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

**Abstract:** Americium has lots of species in aquatic solution. It is difficult to measure the distribution of americium species while they can be calculated by many geochemical software. EQ3NR is a part of EQ3/6 which is a powerful geochemical modeling code. It is used to calculate the species distribution of some nuclides and saturated indexes of minerals usually. The distribution of Am species in Beishan groundwater system was simulated by EQ3NR. The results of calculation show that the main species of Am are  $\text{AmCO}_3^+$ ,  $\text{AmSO}_4^+$ ,  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{AmOH}^{2+}$ ,  $\text{AmF}^{2+}$  and  $\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$  etc. The influence of pH value on species distribution of Am is not significant when the pH value of groundwater is between 4-6, while the influence of pH is strong when pH value is higher than 6. The aerobic and anoxic conditions have little influence on the americium speciation distribution. Because the edition of the database is older, there will be a little difference between the simulated results and real circumstance. The database should be mended.

**Key words:** EQ3NR; Am; species

地下水中<sup>241</sup>Am 等核素的形态分布会对核素的吸附、迁移等化学行为产生重要影响<sup>[1-2]</sup>,对高

放废物处置库的评价也具有重要意义。Am 在水溶液中的形态分布复杂,直接测量非常困难,而用

热力学参数推算各形态分布简单可行。EQ3NR 是美国劳伦斯国家实验室为 Yucca 山高放废物处置工程开发的地球化学程序 EQ3/6 的静态模式部分,主要用来计算物种存在形式和矿物饱和指数<sup>[3]</sup>。周文斌等<sup>[4]</sup>曾采用此软件计算 Am 在溶液中的形态分布。本工作拟采用 EQ3NR 程序计算北山地下水体系中 Am 的存在形态分布,且对模拟地质处置条件和大气条件下 Am 的形态分布做出比较,以便更好的了解 Am 在地质环境中的吸附及迁移行为。

## 1 EQ3NR 运行及计算方法

EQ3NR 是关于存在形态及溶解度计算的质量平衡模式程序,主要考虑热力学平衡概念、活度系数、离子对和配合物以及其他参数进行计算,热力学平衡是该程序计算的理论基础。

EQ3NR 的运行必须先建立扩展名为 .3i 的

输入文件,然后运行即可得到相应的输出文件 .3o。模拟结果的准确性取决于输入文件建立的合理性及数据库中有关物质的热力学函数的准确性。EQ3NR 输入文件主要包括描述问题的文本、温度及氧化还原参数选项、输入参数设置、水化学成分数据等<sup>[5]</sup>。

北山地下水组分含量列于表 1。由表 1 可知,北山地下水中主要无机阴离子有  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  等,这些阴离子与  $\text{Am}^{3+}$  配和稳定常数列于表 2<sup>[3]</sup>。从表 2 可看出,北山地下水中无机阴离子  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{Am}^{3+}$  的配合稳定常数最高,其次是  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  的也较高,而北山地下水中  $\text{SO}_4^{2-}$  比  $\text{CO}_3^{2-}$  的含量高许多,可以推知,在偏碱性地下水中 Am 的形态应以与  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的配合形态为主,在偏酸性条件下会出现部分与  $\text{OH}^-$  配合的形态。

表 1 北山地下水中的化学组分

Table 1 Composition of Beishan groundwater

组分 (Compositions)	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	组分 (Compositions)	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	组分 (Compositions)	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
$\text{Na}^+$	1 027	总 Fe(Total Fe)	0.25	总 $\text{CO}_3^{2-}$ (Total $\text{CO}_3^{2-}$ )	138
$\text{K}^+$	16.1	$\text{F}^-$	1.89	$\text{NO}_3^-$	30.2
$\text{Ca}^{2+}$	206	$\text{Cl}^-$	1 155	总 $\text{SO}_4^{2-}$ (Total $\text{SO}_4^{2-}$ )	1 074
$\text{Mg}^{2+}$	51.2	$\text{Br}^-$	0.057	总 $\text{SiO}_2$ (Total $\text{SiO}_2$ )	13.1

表 2 Am 与北山地下水中主要阴离子的配合稳定常数

Table 2 Stabilize constant of Am and some anions

配体(Ligands)	$\lg \beta$		
	1	2	3
$\text{SO}_4^{2-}$	3.613 7	5.028 4	
$\text{Cl}^-$	1.100 2	1.562 8	
$\text{CO}_3^{2-}$	8.26	13.3	14.95
$\text{NO}_3^-$	1.153	1.661	
$\text{OH}^-$	7.41	12.0	18.2

计算时,根据质量平衡原理,除 H 和 O 外,每个元素都对应一个质量平衡方程,一般表达式为:

$$c_s^T = \sum_s^{s_T} u_{s,s} c_s$$

其中,  $c_s^T$  为水溶液中某元素总摩尔浓度;  $u_{s,s}$  为化学计量系数;  $s_T$  为液相中元素的存在形态数;  $c_s$  为水溶液中某元素各种存在形态的摩尔浓度。

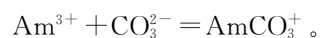
对 Am 有:

$$\begin{aligned} \sum c_j(\text{Am}) &= c(\text{Am}^{3+}) + \\ &c(\text{Am}(\text{OH})^{2+}) + c(\text{Am}(\text{OH})_2^+) + \dots + \\ &c(\text{AmCO}_3^+) + c(\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-) + \\ &\dots + c(\text{AmSO}_4^+) + \dots \\ &= c(\text{Am}^{3+}) (1 + c(\text{Am}(\text{OH})^{2+}) / \\ &c(\text{Am}^{3+}) + c(\text{Am}(\text{OH})_2^+) / c(\text{Am}^{3+}) + \dots) \end{aligned}$$

令  $B_j = c_j(\text{Am}) / c(\text{Am}^{3+})$ , 称为浓度系数,  $B_0 = 1$ , 则:

$$\begin{aligned} \sum c_j(\text{Am}) &= c(\text{Am}^{3+}) (B_0 + B_1 + \dots + B_j + \dots) \\ &= c(\text{Am}^{3+}) \sum B_j \end{aligned}$$

由此可得  $j$  形态 Am 的摩尔分数为  $x_j = (B_j / \sum B_j) \times 100\%$ 。  $j$  形态 Am 的绝对含量为  $c_j(\text{Am}) = x_j \sum c_j(\text{Am})$ 。  $B_j$  可通过配合稳定常数求得,以  $B(\text{AmCO}_3^+)$  为例:



$$\begin{aligned} \lg \beta(\text{AmCO}_3^+) &= \lg (\alpha(\text{AmCO}_3^+) / (\alpha(\text{Am}^{3+})\alpha(\text{CO}_3^{2-}))) \\ &= \lg (\alpha(\text{AmCO}_3^+) / \alpha(\text{Am}^{3+})) - \lg \alpha(\text{CO}_3^{2-}) \\ &= \lg B(\text{AmCO}_3^+) + \lg (\gamma(\text{AmCO}_3^+) / \gamma(\text{Am}^{3+})) - \lg \alpha(\text{CO}_3^{2-}). \end{aligned}$$

即:  $\lg B(\text{AmCO}_3^+) = \lg \beta(\text{AmCO}_3^+) + \lg \alpha(\text{CO}_3^{2-}) - \lg (\gamma(\text{AmCO}_3^+) / \gamma(\text{Am}^{3+}))$ 。其中  $\alpha$  为组分活度,  $\alpha = c \times \gamma$ ;  $\gamma$  为组分活度系数, 由活度系数方程计算<sup>[4]</sup>。

求解各元素的质量平衡方程组, 并使得活度系数的计算自治, 即可得出液相中元素的形态分布。

## 2 计算结果与讨论

北山地下水 pH=7.56, 根据实际测量, 大气条件下北山地下水电位值为 227 mV, 而在低氧条件(在  $w(\text{O}_2) \leq 5 \times 10^{-6}$  的手套箱中平衡数天)下, 北山地下水电位值为 -204 mV。计算假定 Am 的总浓度为  $10^{-11}$  mol/L, 温度为 25 °C, 建立输入文件, 运行得到结果。

### 2.1 地下水 pH 的改变对 Am 存在形态的影响

pH 是影响 Am 存在形态的一个重要因素, 因此计算了北山地下水在不同 pH 下 Am 的形态分布情况。计算中保持北山地下水成分和电位不变, 仅改变 pH, 从而考察 pH 的影响。计算结果示于图 1。

在 pH=4~6 时, 地下水中的 Am 主要以  $\text{AmSO}_4^+$  形态存在,  $w(\text{AmSO}_4^+) \approx 50\%$ , 此时

$\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$  的质量分数也较大, 大于 15%; 在 pH=6~8 时,  $\text{AmCO}_3^+$  的质量分数逐渐增大, 达到一个最大值, 由于  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  的生成,  $\text{AmCO}_3^+$  的质量分数又逐渐减小, 此时 Am 与其他北山地下水阴离子的配合形态的质量分数逐渐减小并逐渐接近 0; pH>8 时, Am 与  $\text{CO}_3^{2-}$  的配合形态  $\text{AmCO}_3^+$ ,  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  占统治地位, 且  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  的质量分数达到 80% 左右。在 pH=7~8 时, 地下水中的 Am 主要以  $\text{AmCO}_3^+$ ,  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ ,  $\text{AmSO}_4^+$ ,  $\text{AmOH}^{2+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$  和  $\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$  等形态存在。在北山地下水实际 pH=7.56 时, 其质量分数分别为 62.02%, 13.12%, 9.72%, 5.33%, 3.84% 和 3.39%。而一些矿物如花岗岩等与地下水相互作用, 碱性条件下其表面会形成带有负电荷的表面官能团<sup>[6]</sup>, 这有利于矿物对 Am 的吸附, 从而阻滞 Am 在地质环境中的迁移。

### 2.2 大气、低氧条件下北山地下水中 Am 的存在形态对比

大气和低氧 2 种条件对地下水的影响主要是溶解氧的不同, 而溶解氧含量的不同会导致地下水电位的变化<sup>[7]</sup>。因此模拟大气和低氧 2 种条件可通过地下水电位的改变来实现。不同 pH 值时大气、低氧 2 种条件下 Am 主要形态对比情况列于表 3。由表 3 可以看出, 在 pH=7.0~9.0 范围内, 地下水电位对 Am 的存在形态影响不大, 且 pH 越高, 地下水电位的影响越不明显。这可能是由于 Am 在溶液中以 Am(III) 稳定存在的原因。

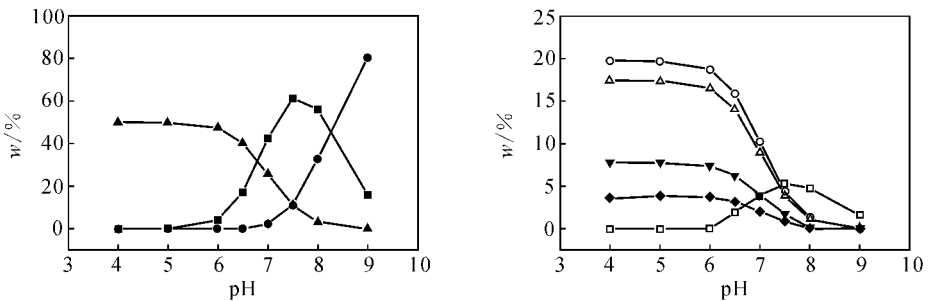


图 1 北山地下水中 pH 的改变对 Am 存在形态的影响

Fig. 1 Effect of pH value on species of Am in Beishan groundwater

▲— $\text{AmSO}_4^+$ , ■— $\text{AmCO}_3^+$ , ●— $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ , ○— $\text{Am}^{3+}$ , △— $\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$ ,  
▼— $\text{AmCl}^{2+}$ , ◆— $\text{AmOH}^{2+}$ , □— $\text{AmF}^{2+}$

表 3 不同 pH 下大气、低氧条件下 Am 的主要形态

Table 3 Ratio of Am species at different pH value

pH	$w(\text{大气/低氧(Aerobic/anoxic)})/\%$					
	$\text{AmCO}_3^+$	$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	$\text{AmSO}_4^+$	$\text{AmOH}^{2+}$	$\text{Am}^{3+}$	$\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$
7.0	42.20/42.32	2.29/2.30	25.75/25.66	3.89/3.90	10.17/10.19	8.96/8.87
8.0	55.95/55.96	32.82/32.81	3.16/3.16	4.78/4.78	1.25/1.25	1.10/1.10
9.0	15.88/15.88	80.38/80.37	0.01/0.01	1.57/1.57	0.00/0.00	0.00/0.00

### 2.3 存在问题

由于计算中使用的软件数据库版本较低,某些数据不准确且缺少部分数据,如地下水中  $\text{SiO}_2$  的含量较高,  $\text{Am}^{3+}$  与  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  的配合系数也较高,数据库中缺少此数据,造成计算结果与实际情况产生些许偏差。更新数据库,使之更全面、准确是今后工作的方向。

### 3 结论

(1) 利用 EQ3NR 程序能较好的模拟溶液中  $^{241}\text{Am}$  等各种核素的存在形态,这对于了解它们的水溶液化学行为进而考察它们在地质环境中的吸附及迁移行为十分重要。

(2) 计算结果表明,  $\text{pH} < 6$  时, Am 形态变化不是非常明显,  $\text{pH} > 6$  时,其形态分布随着 pH 的增加急剧变化;大气、低氧 2 种条件下 Am 存在形态变化不明显,说明低氧、大气条件对于 Am 存在形态的影响不大。

(3) 在  $\text{pH} = 7 \sim 8$  时,地下水中的 Am 主要以  $\text{AmCO}_3^+$ ,  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ ,  $\text{AmSO}_4^+$ ,  $\text{AmOH}^{2+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$  和  $\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$  等形态存在,在北山地下水实际  $\text{pH} = 7.56$  时,其质量分数分别为 62.02%, 13.12%, 9.72%, 5.33%, 3.84% 和 3.39%。此时有利于地质材料如花岗岩等对 Am 的吸附,从而阻滞 Am 在地质环境中的迁移。

由于计算软件数据库的限制,可能使得计算结果产生偏差,今后应注意收集数据,对数据库进行更新,使计算结果逐步接近真实情况。

### 参考文献:

- [1] Kim J I. Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides[M]. Vol. 4. New York: Elsevier Science Publisher, 1986: 342-354.
- [2] Silva R J, Nitsche H. Actinide Environmental Chemistry[J]. Radiochim Acta, 1995, 70/71: 377-396.
- [3] 吕跃进,史维浚,周文斌. 锔系元素锔(Am)在水溶液中存在形式模拟计算[J]. 华东地质学院学报, 1995, 19(1): 48-52.
- [4] 周文斌,张展适,史维浚. EQ3/6 及其在核废物地质处置领域的应用[M]. 北京:原子能出版社,2004: 58-59.
- [5] Wolery T J. EQ3NR, A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations; Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation(Version 7.0)[Z]. 1992b.
- [6] 章英杰. Pu 在特定地质环境下的化学行为研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院,2005.
- [7] 王凯雄. 水化学[M]. 北京:化学工业出版社,2001: 37-40.