

# Se 在北山花岗岩地下水中的 化学形态及浓度控制分析

康明亮<sup>1,2</sup>, 陈繁荣<sup>1</sup>, 吴世军<sup>1</sup>, 张 荣<sup>1,2</sup>, 杨永强<sup>1</sup>, 王立安<sup>3</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;  
3. 比利时核研究中心(SCK. CEN), Mol, 比利时)

摘要: 利用地球化学模拟软件 GWB(Geochemist's Workbench), 研究了 Se 在我国高放废物预选场址北山花岗岩地下水中的化学形态及浓度控制因素。结果表明, Eh 和 pH 对 Se 的化学形态影响较大, 在处于弱碱性的北山花岗岩地下水中, 溶解态的 Se 主要以  $\text{SeO}_3^{2-}$ 、 $\text{HSO}_3^-$  和  $\text{HSe}^-$  的形式存在。北山花岗岩地下水属于高矿化水, 在保持地下水组分不变的情况下, 当固定 Eh 为 0 mV, pH 在 5~12 之间变化时, Se 浓度主要受  $\text{Se}(0)$ 、 $\text{CuSe}_2$ 、 $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  或  $\text{CuSe}$  等矿物的沉淀所控制; 当固定 pH 为 7.56, 硒浓度随 Eh 变化则主要受  $\text{FeSe}_2$ 、 $\text{Se}(0)$ 、 $\text{CuSe}_2$ 、 $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  或  $\text{CuSe}$  等矿物的沉淀所控制。与  $\text{Fe}^{2+}$  相比,  $\text{Cu}^{2+}$  更易与 Se 反应形成沉淀。从本文的模拟结果来看, 由于 Se 在北山花岗岩地下水中易形成硒-矿物沉淀, 使得溶液中的 Se 浓度能维持在较低水平, 因此有利于阻滞对氧化还原条件敏感的核素<sup>79</sup>Se 的迁移。

关键词: 高放废物地质处置; 北山花岗岩地下水; <sup>79</sup>Se; 地球化学模拟; 地球化学模拟软件; 浓度控制  
中图分类号: TL942 文献标识码: A

## 1 引言

核工业的发展带来了巨大的经济效益, 但同时也产生了一定量的放射性废物, 如何安全处置这些废物尤其是高放废物(HLW)已成为人类面临的严峻问题。目前深地质处置被国际上公认为是处置高放废物最有效而可行的方法<sup>[1]</sup>。目前, 我国已经在甘肃北山的花岗岩地块进行了高放废物处置库的预选场址的多项研究。

高放废物是一种放射性强、毒性大、半衰期长且发热的特殊废物, 因此要求将其与人类环境隔离至少达到一万年<sup>[2]</sup>。在长期的储存中, 一旦包装破损, 放射性核素将有可能随地下水渗透扩散到围岩介质中, 进而污染环境。<sup>79</sup>Se 是核反应过程中产生的一种裂变产物, 其半衰期

长达  $2.95 \times 10^5 \text{a}$ <sup>[3]</sup>, 被认为是放射性废物中主要的污染源之一, 因此<sup>79</sup>Se 是高放废物地质处置中重点关注的少数几个放射性核素之一<sup>[4,5]</sup>。同时, 硒又是人体、动物和某些植物都不可缺少的微量营养元素。长期以来, 硒在自然环境(尤其是土壤)中的地球化学行为一直受到高度重视<sup>[6-10]</sup>。因此, 研究硒在处置库近场中的相关地球化学行为对高放废物的安全地质处置以及环境安全都具有重要意义。

研究核素在地下水中的化学形态及浓度控制因素有助于了解核素在地质环境中的迁移规律, 但通过实验手段确定其存在形态通常非常困难, 存在较大局限性。地球化学模型自 20 世纪 60 年代诞生以来, 已经被广泛应用于预测污染物的迁移和分散过程的特征研究。利用地球

收稿日期: 2009-10-20

作者简介: 康明亮(1982-), 男, 2005年毕业于湖南科技大学应用化学专业, 现为中科院广州地球化学研究所地球化学专业在读博士研究生(硕博连读)。E-mail: kangmingliang598@163.com

化学模拟软件模拟放射性核素在地下水中的地球化学行为简便可行,因此,地球化学模拟在高放废物的安全处置中得到广泛应用<sup>[11-14]</sup>。本文采用功能强大的地球化学模拟软件 GWB (Geochemist's Workbench 7. 0. 6)<sup>[15]</sup>,将化学热力学平衡分析模式与地球化学条件密切结合,对 Se 在北山花岗岩地下水中的化学形态及其浓度控制因素进行了分析,研究结果将为处置库的安全设置以及场址的安全评估提供理论支持。由于<sup>79</sup>Se 与稳定同位素硒的化学行为一致,因此可用稳定同位素硒的化学行为代表放射性硒的化学行为。

## 2 模拟原理

### 2.1 GWB 简介

GWB(Geochemist's Workbench) 是美国 Illinois 大学开发的一款功能强大的地球化学模拟软件。它能广泛用于化学反应控制、稳定域图的绘制、水溶液平衡状态、反应过程的追踪以及反应- 迁移的计算<sup>[16]</sup>。但由于该软件是一款非免费软件,且价格不菲,目前在中国国内使用较少,本文计算所采用的 GWB 软件由比利时核研究中心(SCK. CEN) 提供。

### 2.2 模拟条件的选定

GWB 的热力学数据库庞大,有多个数据库可供选择,包括嵌有含大量核素的 Lawrence Livermore 实验室提供的热力学数据。近年来,经济合作发展组织/核能署(OECD/NEA) 出版了关于放射性核素热力学数据库的系列丛书,包括 U、Np、Pu、Am、Tc、Se、Ni 和 Zr 等元素<sup>[17]</sup>。

其中 2005 年出版了系列丛书中的第七卷,即硒的化学热力学(Chemical Thermodynamics of Selenium),它收录了固相、气相以及液相无机硒化合物的实验热力学数据。本文的模拟计算使用由 NEA 出版的硒数据改编的 thermo. dat 数据库。

由于地质介质中硒的浓度一般较低<sup>[18]</sup>,且处置库中放射性核素是以超低速度溶解,又以超低浓度在地下水中迁移的,因此本文模拟过程所使用的硒的初始浓度为 1.0 μmol/L。模拟采用的地下水为我国高放废物北山预选场址三号井 400 m 深处水样<sup>[14]</sup>。其化学组分列于表 1。由表可见,水体中的主要阴离子为 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,阳离子主要为 Na<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup>。花岗岩地下水一般处于弱碱性及还原环境,前人计算核素在北山地下水中的分布形态时多采用较还原的- 200 mV 的电位值<sup>[11, 14]</sup>,显然在如此还原的条件下,地下水中高浓度的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 将主要使 S 元素以 S<sup>-2</sup> 的形式存在,应该会闻到 H<sub>2</sub>S 的气味,实际情况并非如此。根据估算的针铁矿沉淀饱和指数为 4 ± 0.5 来反演<sup>[19, 20]</sup>,北山地下水的 Eh 应为 46.1 mV(以饱和指数 S<sub>r</sub> = 4 计算)附近,因此本文的计算过程假定 Eh 为 0 mV。由计算结果来看,北山地下水属于高矿化水,对多种矿物如 CuFeO<sub>2</sub>(c)、三水铝矿、赤铁矿、片钠铝石、白云石、水铝石、菱锆矿、针铁矿、萤石和方解石等都达过饱和。本文的模拟过程保持地下水的组分不变,即达饱和的物质除 Se- 矿物外,均不沉淀。

表 1 地下水化学组分

Tab. 1 Chemical composition of groundwater

成分	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
浓度(mg/L)	1 036	0. 12	183. 0	15. 95	50. 40	0. 033
成分	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
浓度(mg/L)	0.000 1	0. 022	0. 011 2	0. 715	0. 06	130. 9
成分	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	pH
浓度(mg/L)	941. 1	2. 20	0. 000 1	32. 6	1 193	7. 56

## 3 计算结果与分析

### 3.1 溶解态硒的化学形态

硒是对氧化还原条件敏感的元素, 共有 5 个价态:  $-2, -1, 0, +4, +6$ 。Se 在地质环境中的迁移能力随价态的升高而增强<sup>[4]</sup>, 因此考察核素的化学形态对研究放射性核素的阻滞具有重要意义。很多氧化还原反应不仅与溶液中离子的浓度有关, 而且与溶液的 pH 值有关。GWB 软件包中的 React 程序既能模拟液相溶液的化学平衡和地球化学作用过程, 也能模拟封闭或开放系统中进行的可逆与不可逆过程反应路径。本文利用 React 程序, 在保持地下水溶液组分不变的情况下(即达饱和的非含硒矿物均不沉淀), 分别考察 pH 和 Eh 对北山花岗岩地下水中溶解态硒化学形态的影响。

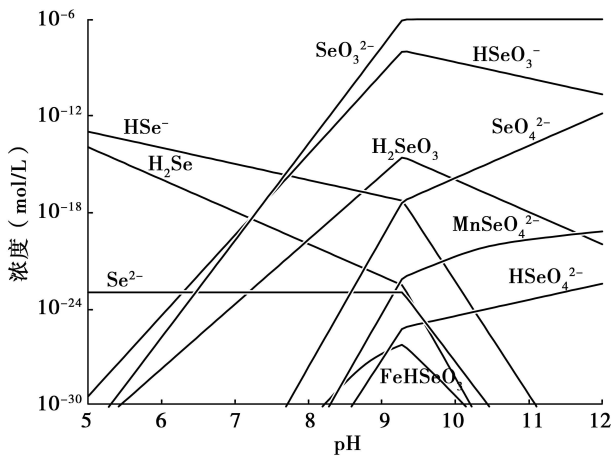


图 1 硒在北山地下水中的形态分布随 pH 的变化 ( $C_{Se} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ )

Fig. 1 Selenium species distribution in Beishan Mountain groundwater, as a function of pH ( $C_{Se} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ )

### 3.1.2 Eh 的影响

花岗岩地下水的 pH 呈弱碱性, 一般不会相差太大, 因此可以固定 pH, 通过 Eh 的改变来观察溶解态硒化学形态的变化。图 2 为当 Eh 在  $-250 \text{ mV} \sim 100 \text{ mV}$  之间变化时, Se 的各种溶解类型在北山地下水中的分布情况。此模拟过程中, 总硒浓度为  $1.0 \mu\text{mol/L}$ , pH 固定为 7.56。从结果来看, 在  $Eh < 10 \text{ mV}$  时, Se 主要以 Se

### 3.1.1 pH 的影响

pH 是影响 Se 形态分布的重要因素。图 1 为北山地下水中, 溶解态硒的各种溶解类型在 pH 为 5~12 之间的变化趋势。模拟过程 Eh 固定为  $0 \text{ mV}$ , 总硒浓度为  $1.0 \mu\text{mol/L}$ 。从图中来看,  $\text{Se}(-\text{II})$  的浓度与 pH 的变化呈负相关性,  $\text{Se}(\text{IV})$  和  $\text{Se}(\text{VI})$  浓度与 pH 呈正相关性。当  $\text{pH} < 7.24$  时, 硒的主要形态为  $\text{HSe}^-$  和  $\text{H}_2\text{Se}$ , 且  $\text{HSe}^-$  浓度大于  $\text{H}_2\text{Se}$  浓度。当 pH 为  $7.24 \sim 7.73$  时,  $\text{SeO}_3^{2-}$  和  $\text{HSeO}_3^-$  取代  $\text{H}_2\text{Se}$  与  $\text{HSe}^-$  成为主要形态, 而当  $\text{pH} > 7.73$  后,  $\text{Se}(\text{IV})$  成为主要形态, 其浓度关系是  $\text{SeO}_3^{2-} > \text{HSeO}_3^-$ 。

(-II) 形式存在, 并随 Eh 的降低而呈上升趋势, 其浓度大小顺序为  $\text{HSe}^- > \text{H}_2\text{Se} > \text{Se}^-$ 。四价和六价硒随 Eh 的升高呈上升趋势, 在  $Eh > 10 \text{ mV}$  后,  $\text{SeO}_3^{2-}$  和  $\text{HSeO}_3^-$  浓度大于  $\text{HSe}^-$ , 成为硒的主要化学形态。若北山花岗岩中地下水的 Eh 以  $46.1 \text{ mV}$  来衡量, 则可以推测北山地下水中的硒主要以  $\text{SeO}_3^{2-}$  和  $\text{HSeO}_3^-$  形态存在, 另外为  $\text{HSe}^-$ , 其浓度与前两者较接近。

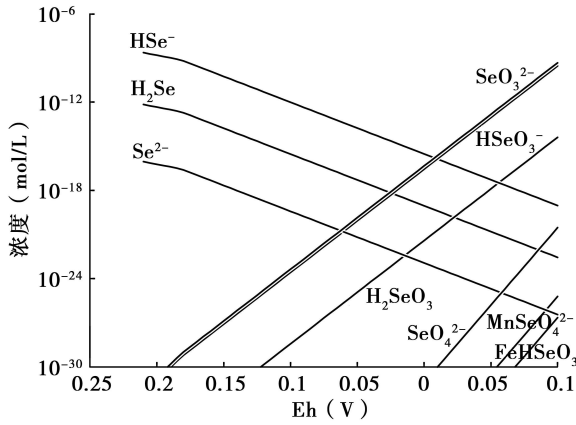


图 2 硒在北山地下水中的形态分布随 Eh 的变化(  $C_{Se} = 1 \times 10^{-6}$  mol/L)

Fig. 2 Selenium species distribution in Beishan Mountain groundwater, as a function of Eh (  $C_{Se} = 1 \times 10^{-6}$  mol/L)

### 3.2 硒的浓度控制因素

高放废物能否进行安全地质处置的关键是如何阻滞放射性核素的迁移, 因此研究硒在处置场中的浓度控制因素具有重要意义。Se 是可变价元素, 在高价态时不受溶解度控制, 低价态时易形成矿物沉淀, 因此溶解与沉淀是影响硒浓度的重要因素。饱和指数  $SI$  是衡量矿物溶解或沉淀的重要参数, 它是离子活度积 ( $IAP$ ) 与特定温度下矿物溶解反应的平衡常数 ( $K$ ) 的比值。当  $SI < 1$  时, 矿物将发生溶解, 当  $SI > 1$  时, 表明矿物已达饱和, 则发生沉淀。

花岗岩地下水一般处于弱碱性及还原环境, 图 3a 和 3b 分别固定 Eh 为 0 mV 和 pH 为 7.56, 单独观察含硒矿物饱和指数随 pH 和 Eh 的变化趋势。从结果来看, 当固定 Eh 为 0 mV, pH 在 5~ 9.76 之间变化时, 溶液对  $Cu_3Se_2$  的饱和指数一直最大, 另外达饱和的矿物是  $CuSe_2$ 、 $CuSe$ 、 $FeSe_2$  和  $Se(0)$ ; 当固定 pH 为 7.56, Eh 在 - 262~ 185 mV 之间变化时, 溶液对  $Cu_3Se_2$  的饱和指数也一直是最大, 其次为  $CuSe_2$ 、 $CuSe$ 、 $FeSe_2$  和  $Se$ 。由  $Se^-$  矿物饱和指数的大小可以看出,  $Cu^{2+}$  比  $Fe^{2+}$  更易与  $Se(-II)$  或  $Se(-I)$  结合形成矿物沉淀。近年来, 我国在恩施渔塘坝硒矿床中发现了自然硒 ( $Se^0$ ), 方硒铜矿 ( $CuSe_2$ ), 硒铜蓝 ( $CuSe$ ) 等硒的独立矿物,  $Fe-Se$  矿物的极难发现以及方硒铜矿的大量发育表明在渔塘坝的地质环境中  $Cu-Se$  矿物比  $Fe-Se$

矿物更易形成<sup>[21]</sup>, 这也在一定程度上印证了上述热力学的计算结果; 另外在内蒙古木素砂岩型铀矿中发现了白硒铁矿 ( $FeSe_2$ )、硒铜蓝、硒铜镍矿、斜方硒铜矿等独立矿物<sup>[22]</sup>。因此, 这类含硒矿物的存在都是有地质依据的。

若令达饱和的  $Se$  矿物沉淀, 则可以了解在该地下水中可能形成的硒矿物与溶解态硒的浓度。图 4a 和 4b 为假定达饱和的含硒矿物均沉淀的情况下, 从地下水中沉积出的  $Se$  矿物种类及其含量随 pH 和 Eh 的变化趋势。由图 4a 可知, 当  $pH = 5 \sim 9.27$  时,  $Se(0)$  达饱和沉淀;  $pH = 5 \sim 9.41$  时,  $CuSe_2$  达饱和沉淀, 同时在  $pH = 9.42$  附近, 小范围存在  $CuSe$  矿物; 在  $pH = 9.55 \sim 9.69$  时, 存在  $Cu_3Se_2$  矿物; 此后随着 pH 的进一步升高, 没有  $Se$  矿物达饱和沉淀,  $Se$  主要以溶解态的  $Se(IV)$  存在(图 1)。尽管从图 3a 看, 在体系中无矿物沉积相的情况下,  $Cu_3Se_2$  的饱和指数一直最大, 但在  $Se^0$  沉淀的情况下,  $Cu_3Se_2$  只能在小范围内达饱和并沉淀。由图 4b 来看, 在 Eh 为 - 310 mV~ 182 mV 范围内, 广泛存在  $Cu_3Se_2$  沉淀物; - 310 mV~ - 160 mV 范围内, 存在  $FeSe_2$  矿物; - 178 mV~ 140 mV 范围内, 存在  $Se^0$  矿物; - 238 mV~ 158 mV 范围内, 存在  $CuSe_2$  矿物;  $CuSe$  只在 - 250 mV ~ - 244 mV 范围内存在; 当  $Eh > 182$  mV 后, 不再有硒矿物达饱和沉淀。

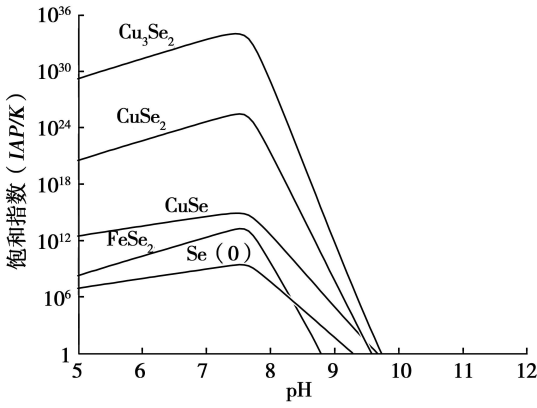


图 3a 溶液中含硒矿物的饱和指数随 pH 的变化 (Eh= 0 mV)

Fig. 3a Saturation of Se- containing mineral change as a function of pH

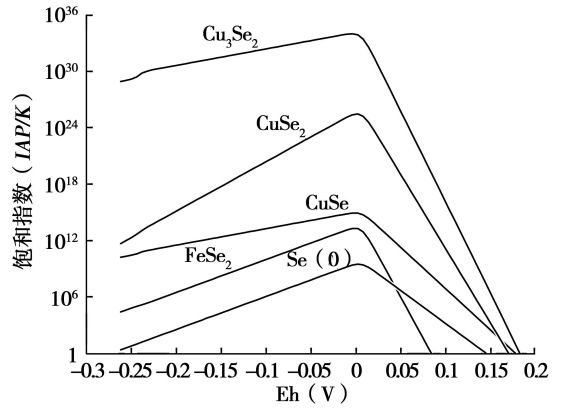


图 3b 溶液中含硒矿物的饱和指数随 Eh 的变化 (pH= 7.56)

Fig. 3b Saturation of the Se- containing mineral change as a function of Eh

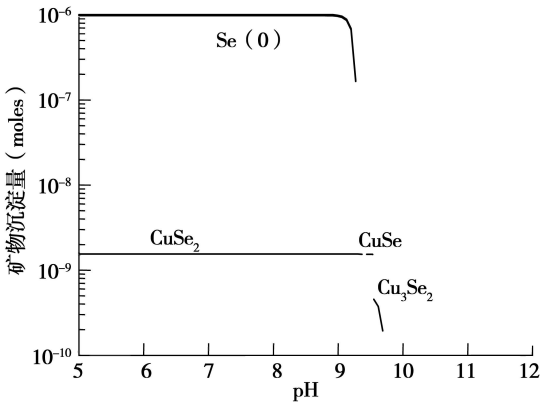


图 4a Se- 矿物沉淀量随 pH 的变化 (Eh= 0 mV)

Fig. 4a Amount of precipitated Se- containing minerals from solution as a function of pH, Eh= 0 mV

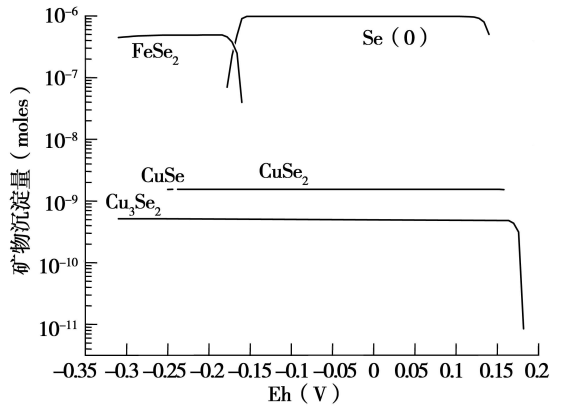


图 4b Se- 矿物沉淀量随 Eh 的变化 (pH= 7.56)

Fig. 4b Amount of precipitated Se- containing minerals from solution as a function of Eh, pH= 7.56

图 5a 和 5b 为假定达饱和含硒矿物都沉淀后地下水中总 Se 浓度分别随 pH 和 Eh 的变化趋势。由图 5a 的结果来看, 当固定 Eh 为 0 mV 时, 溶解态的硒浓度随 pH 呈先下降后上升的 V 型变化趋势, 在 pH= 7.52 处降至最低值 ( $3.66 \times 10^{-16}$  mol/L), 此时, 矿物  $Se^0$  和  $CuSe_2$  与离子  $HSe^-$  和  $HSeO_3^-$  或  $SeO_3^{2-}$  处于平衡状态; 当 pH

> 9.34 后, 由于难以形成硒矿物沉淀, 几乎所有的硒都以溶解态的形式存在。当固定 pH 为 7.56 时, 总硒浓度与 Eh 呈类似的 V 型变化趋势, 在 Eh= 2 mV 附近地下水中硒的浓度降至最小值 ( $3.50 \times 10^{-16}$  mol/L)。由先前的模拟结果可知, 此时矿物  $Se(0)$ 、 $CuSe_2$  和  $Cu_3Se_2$  与离子  $HSe^-$  和  $HSeO_3^-$  或  $SeO_3^{2-}$  处于平衡状态。

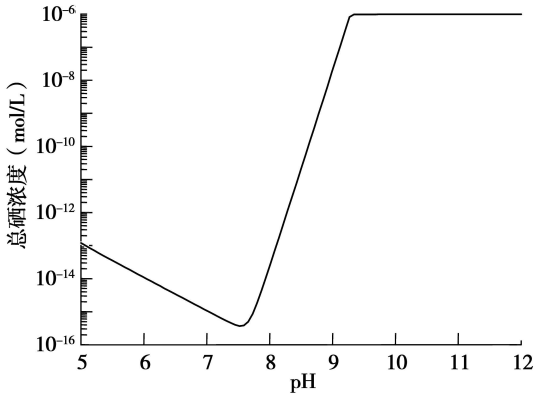


图 5a 北山地下水中总硒含量随 pH 的变化( Eh= 0 mV)

Fig. 5a Total Se remaining in fluid change as a function of pH ( Eh= 0 mV)

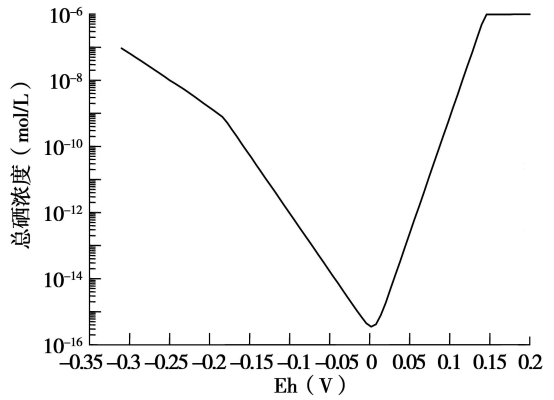


图 5b 北山地下水中总硒含量随 Eh 的变化( pH= 7.56)

Fig. 5b Total Se remaining in fluid change as a function of Eh( pH= 7.56)

硒酸和亚硒酸在水溶液中不受溶解度控制,在近场地球化学环境下难以被回填材料、工程材料和地质材料吸附,迁移性极强;而还原态硒的活动性则很弱,零价硒不溶于水,Se(-I)或Se(-II)能与 $Fe^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 结合后形成 $FeSe_2$ 、 $CuSe_2$ 或 $CuSe$ 等难溶性矿物。北山花岗岩地下水处于弱碱性环境,从图 5a 和 5b 的模拟结果来看,由于硒矿物的形成,地下水中的硒浓度在该环境中能维持较低的水平,因此将有利于阻滞放射性核素 $^{79}Se$ 的迁移。

### 3.3 存在问题

地质环境是一个复杂的系统,各种络合离子包括有机质的存在都可能会对硒的溶解度造成较大影响<sup>[23]</sup>,而模拟过程并未周全地考虑到这些因素的影响。其次,由于放射性废物衰变过程会释放热能,处置场存在温度场问题,而温度对热力学平衡常数及反应都影响很大,本文的计算过程并没考虑到温度场的影响。另外,许多矿物需要达过饱和才能沉淀<sup>[19]</sup>,由于没有相关沉淀饱和指数可利用,本文的计算过程是假定 Se 矿物达饱和就沉淀。再者,模拟计算所使用的热力学数据是基于实验基础,而这些数据还在不断的完善与修正之中,因此有必要对热力学数据库作进一步修订与完善,使之更加统一、准确和可靠。

## 4 结论

本文利用 Geochemist's Workbench(GWB) 中的 React 程序,对 Se 在北山花岗岩地下水中的化学形态及浓度控制因素进行了模拟计算。计算结果表明,Eh 和 pH 条件对 Se 在北山花岗岩地下水的化学形态影响较大,在该弱碱性地下水中,溶解态 Se 将主要以  $SeO_3^{2-}$ 、 $HSeO_3^-$  和  $HSe^-$  的形式存在。Se 的浓度控制因素分析表明,在保持地下水组分不变的情况下,当 Eh 固定为 0 mV 时,地下水中的 Se 浓度随 pH 变化主要受 Se(0)、 $CuSe_2$ 、 $Cu_3Se_2$  或  $CuSe$  等矿物的沉淀所影响;当固定 pH 为 7.56 时,硒浓度随 Eh 变化主要受  $FeSe_2$ 、Se(0)、 $CuSe_2$ 、 $Cu_3Se_2$  或  $CuSe$  等矿物的沉淀所影响。模拟结果同时也表明,与  $Fe^{2+}$  相比,Se 更易与  $Cu^{2+}$  形成矿物沉淀,但由于 Cu 含量较低,形成的 Se-Cu 矿物量较小。从本文的模拟结果来看,受 Se 矿物沉淀的影响,地下水中总 Se 的浓度能维持在较低水平,因此有利于阻滞对氧化还原条件敏感的核素 $^{79}Se$ 在北山地下水中的迁移。

### 参考文献:

- [1] 王驹. 高放废物深地质处置:回顾与展望[J]. 铀矿地质, 2009, 25(2): 71-77.
- [2] 王驹, 范显华, 徐国庆. 中国高放废物地质处置研究十年进展[M]. 北京: 原子能出版社, 2004:

- [ 3 ] Jiang Songsheng, He M, Diao Lijun, et al. Remeasurement of the half life of  $^{79}\text{Se}$  with the projectile X-ray detection method[ J ]. Chinese Physical Letters, 2001, 18(6): 746—749.
- [ 4 ] Chen FR, Burns PC, Ewing RC. Se- 79: geochemical and crystallo-chemical retardation mechanisms[ J ]. Journal of Nuclear Materials, 1999, 275(1): 81—94.
- [ 5 ] Beauwens T, De Canniere P, Moors H, et al. Studying the migration behaviour of selenate in Boom Clay by electromigration[ J ]. Engineering Geology, 2005, 77(3-4): 285—293.
- [ 6 ] Zhang YQ, Frankenberger WT. Removal of selenium from river water by a microbial community enhanced with *Enterobacter taylorae* in organic carbon coated sand columns[ J ]. Science of the Total Environment, 2005, 346(1-3): 280—285.
- [ 7 ] Kenward PA, Fowle DA, Yee N. Microbial selenate sorption and reduction in nutrient limited systems[ J ]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(12): 3782—3786.
- [ 8 ] Haudin CS, Fardeau ML, Amenc L, et al. Responses of anaerobic bacteria to soil amendment with selenite [ J ]. Soil Biology & Biochemistry, 2007, 39(9): 2408—2413.
- [ 9 ] Siddique T, Zhang YQ, Okeke BC, et al. Characterization of sediment bacteria involved in selenium reduction [ J ]. Bioresource Technology, 2006, 97(8): 1041—1049.
- [ 10 ] Lin ZQ, Terry N. Selenium removal by constructed wetlands: Quantitative importance of biological Volatilization in the treatment of selenium-laden agricultural drainage water[ J ]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(3): 606—615.
- [ 11 ] 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.
- [ 12 ] 张东, 李宽良, 康厚军. 铀在特定场址地下水存在和迁移形态研究及其沉积热力学分析[ J ]. 核化学与放射化学, 2004, 26(1): 43—47.
- [ 13 ] 魏海, 沈振中, 况代智. 高放废物地质处置系统核素迁移模型研究[ J ]. 水文地质工程地质, 2006, (6): 89—93.
- [ 14 ] 周佳, 王驹, 苏锐, 等. 还原氛围下 U 等元素的存在形式及矿物饱和指数的研究[ G ] // 第二届废物处置研讨会论文集. 2008: 337—342.
- [ 15 ] Bethke CM, Yeakel S. The geochemist's workbench released 7.0: Reaction modeling guide[ R ]. Hydrogeology Program: University of Illinois, 2008.
- [ 16 ] Bethke CM, Yeakel S. The geochemist's workbench released 7.0: GWB Essentials Guide[ R ]. Hydrogeology Program: University of Illinois, 2008.
- [ 17 ] OECD. Thermochemical database (TDB) project publications [ ED/OL ]. <http://www.nea.fr/dbtdb/info/publications/>
- [ 18 ] Koch-Steinl H, Prohl G. Considerations on the behaviour of long-lived radionuclides in the soil[ J ]. Radiation and Environmental Biophysics, 2001, 40(2): 93—104.
- [ 19 ] 窦顺梅, 陈繁荣, 杨永强, 等. 花岗岩地下水中矿物沉淀饱和指数估算[ G ] // 第二届废物处置研讨会论文集. 2008: 371—378.
- [ 20 ] Dr RM Cornell, et al. The Iron Oxides[ M ]. Second Edition, 2004: 201—220.
- [ 21 ] 朱建明, 李社红, 左维. 恩施渔塘坝富硒碳质岩中硒的赋存状态[ J ]. 地球化学, 2004, 33(6): 634—640.
- [ 22 ] 潘家永, 刘成东, 郭国林, 等. 内蒙塔木素砂岩型铀矿中硒矿物的发现与意义[ J ]. 矿物学报, 2009, 29(1): 44—48.
- [ 23 ] Bruggeman C, Maes A, Vancluyse J. The interaction of dissolved Boom Clay and Gorleben humic substances with selenium oxyanions ( selenite and selenate ) [ J ]. Applied Geochemistry, 2007, 22(7): 1371—1379.

## Se Species and Concentration-Controlling Study in Beishan Mountain Granite Groundwater

Kang Mingliang<sup>1,2</sup>, Chen Fanrong<sup>1</sup>, Wu Shijun<sup>1</sup>, Zhang Rong<sup>1,2</sup>, Yang Yongqiang<sup>1</sup>, Wang Li'an<sup>3</sup>

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;
3. SCK.CEN, R&D Waste Disposal, Boeretang 200, B- 2400 Mol, Belgium)

**Abstract:** Utilizing the React program in GWB (Geochemist's Workbench) software package, the species and concentration-controlling factor of selenium in Beishan Mountain granite groundwater were investigated. Results indicate that  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSeO}_3^-$  and  $\text{HSe}^-$  are the predominant species in this groundwater. The results also indicate that Beishan Mountain granite groundwater is highly mineralized and selenium concentration in this groundwater is mainly controlled by the precipitation of saturated minerals. When keeping Eh constant at 0 mV, selenium concentration is controlled by the precipitation of elemental Se(0),  $\text{CuSe}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  or  $\text{CuSe}$  in the case that the groundwater composition is not changed. When keeping pH constant at 7.56, the precipitated mineral will be  $\text{FeSe}_2$ , Se(0),  $\text{CuSe}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  or  $\text{CuSe}$ . Compared with  $\text{Fe}^{2+}$ , copper ions are more likely to precipitate with selenium. Owing to the precipitation of Se- containing minerals, the present study reveals that Beishan Mountain groundwater is favorable to immobilize  $^{79}\text{Se}$ .

**Key words:** Geological Disposal of HLW; Beishan Mountain Granite Groundwater;  $^{79}\text{Se}$ ; Geochemical model; Geochemist's Workbench; Concentration-Controlling

(上接第326页, Continued from page 326)

- |   |   |
|---|---|
| <p>[7] ISNAG. Basic safety principles for nuclear power plants [R]. INSAG- 12. Vienna: IAEA, 1999: 10—12.</p> <p>[8] IAEA. International basic safety standards for protection against ionizing radiation and for the safety of radi-</p> | <p>ation sources[R]. IAEA Safety Series No. 115. Vienna: IAEA, 1996: 63—69.</p> <p>[9] IAEA. Code of conduct on the safety and security of radioactive sources [R]. IAEA/ CODEOC/ 2004. Vienna: IAEA, 2004: 7—10.</p> |
|---|---|

## Potential Exposure in Radiation Protection and Safety

Yang Duanjie, Chen Xiaoqi

(Nuclear and Radiation Safety Centre of MEP, Beijing 100082)

**Abstract:** An overview was provided of some important principles of ICRP and IAEA for the potential exposure and its protection in the radiation protection and safety. A systematic description was performed of the assessment method of potential exposure, and its acceptance criteria and risk control in three typical planned exposure situations. Particularly for the potential exposure in the design of nuclear power plants, not only the individual health risk but also the social risk should be considered.

**Key words:** Radiation Protection and Safety; Potential Exposure; Nuclear Power Plants