



Fe(II)-矿物对亚硒酸的还原作用

康明亮^{①②}, 刘春立^{①*}, 陈繁荣^{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 中国科学院广州地球化学研究所, 矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640

*通讯作者, E-mail: liucl@pku.edu.cn; frchen@gig.ac.cn

收稿日期: 2012-05-24; 接受日期: 2012-06-28; 网络版发表日期: 2012-08-16

doi: 10.1360/032012-316

摘要 ^{79}Se 是核反应过程中产生的长半衰期($T_{1/2} = 2.95 \times 10^5$ 年)裂片产物核素, 具有化学和辐射双重毒性, 是高放废物地质处置中重点关注的几个放射性核素之一. 硒的溶液化学性质比较特殊, 以高价态形式存在的硒酸和亚硒酸, 几乎不受溶解度控制, 并难以被黏土或花岗岩等处置库围岩介质所吸附, 迁移性极强, 而当其以低价态(0、-I、-II)形式存在时, 易形成固体沉淀. 因此将高价态的硒还原生成沉淀是阻滞 ^{79}Se 迁移的最主要方式. 从另一方面讲, Fe(II)-矿物是自然界中普遍存在的具有还原性的物质. 本文对近年来国内外在 Fe(II)-矿物还原亚硒酸方面开展的研究工作进行了一个回顾, 并从热力学的角度, 对这些矿物还原亚硒酸的可行性及控制产物生成的因素进行了分析.

关键词

高放废物地质处置

Fe(II)-矿物

亚硒酸

还原作用

1 引言

放射性废物的处理和处置是当今国际上的研究热点, 关系到核工业的可持续发展. 半个多世纪的研究表明, 基于多重屏障概念的地质处置是唯一可行的高水平放射性废物(高放废物)的永久处置方案. 我国已颁布《中华人民共和国放射性污染防治法》, 原国防科工委、科技部和原国家环保总局于 2006 年联合发布了我国《高放废物地质处置研究开发规划指南》, 从国家层面和管理角度上明确了深地质处置的地位^[1], 并将甘肃北山地区确定为我国高放废物处置的重点研究区. 鉴于高放废物的特殊性, 处置库安全评价要求的监管期限至少为 1 万年^[2], 即在至少 1 万年的时间跨度内, 保证高放废物中的放射性核素不进入人类环境, 或进入人类环境, 但对关心人群造成的辐射剂量小于监管部门规定的辐射标准. 因此, 确定放射性核素进入生物圈的量和速率是衡量高放废物处置库性能优良的关键.

^{79}Se 是核反应过程中产生的长半衰期($T_{1/2} = 2.95 \times 10^5$ 年)裂片产物核素, 具有化学和辐射双重毒性, 是高放废物地质处置中重点关注的几个放射性核素之一^[3, 4]. 同时, 硒又是人体、动植物等不可或缺的元素. 人体或动物对硒的摄入量非常敏感, 摄入量过多或过少均有毒害作用, 因此, 硒在自然环境(尤其是土壤)中的地球化学行为长期受到重视^[5, 6].

高放废物中的大多数核素(^{79}Se 、 ^{99}Tc 、锕系元素等)均是多价态核素, 其主要存在种态受氧化还原条件的影响. 在高放废物地质处置库近场地球化学条件下以及在花岗岩型地下水系统中, ^{79}Se 主要以亚硒酸形式存在^[3, 7]. 亚硒酸不仅具有较大的溶解度, 而且在近场地球化学环境下难以吸附在缓冲回填材料、工程材料和地质材料上^[3, 8, 9], 具有很强的可移动性. 然而, 低价态的硒的可移动性则很弱. 零价硒不溶于水, Se(-I)和 Se(-II)则易与金属离子形成溶解度极低的矿物^[10-12]. 与缓冲/回填材料的有限吸附相比, 生成沉淀对元素迁移的阻滞能力是“巨大”的, 因为只要导

致沉淀生成的化学反应不停止, 沉淀就会不断地生成. 因此还原-沉淀作用是阻滞 ^{79}Se 等多价态核素扩散和迁移的最有效方法之一.

从另一方面讲, Fe(II) -矿物如磁铁矿、黄铁矿、磁黄铁矿、菱铁矿等是自然界中普遍存在的矿物^[10, 13]. 由于这些矿物中的 Fe^{2+} 具有还原性, Fe(II) -矿物对亚硒酸的还原阻滞作用已引起人们的广泛关注^[10, 11, 14-17]. 本文就近年来国际上在这一领域的研究进展进行综述, 以便为开展同类研究的同行提供参考, 为我国高放废物地质处置库的安全评价及有关地球化学屏障的设计提供信息.

2 硒在地质环境中的存在种态

硒是多价态元素, 主要有 -2, -1, 0, +4, +6 等五个价态. 在还原性条件下, 硒主要以 Se(-II) 、 Se(-I) 和 Se(0) 的形式存在; 在弱氧化性条件下, Se(IV) 为主要存在形式, 而在强氧化性条件下, Se(VI) 则为主要存在形式.

图 1 为根据修订的 Laurence Livemore 数据库(由法国 ANDRA 最新出版的铁的热力学数据^[18]和 OECD/NEA 出版的硒的热力学数据^[19])修订, 使用 Geochemist's Workbench (GWB, version 7.0) 软件包

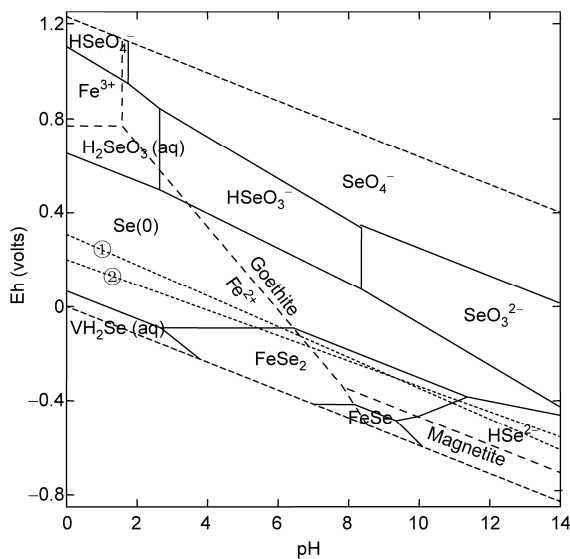


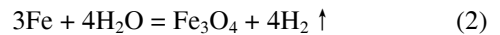
图 1 硒的 Eh - pH 相图. 温度: $25\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Se}]_{\text{tot}} = 10^{-6}\text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{S}]_{\text{tot}} = 10^{-3}\text{ M}$, 单变线①: $\text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^-$; 单变线②: $\text{FeS} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$

(由比利时 SCK 提供)中的 Act2 程序绘制的硒的 Eh - pH 相图^[20]. 从图 1 可以看出, 溶解态的 Se(IV) 的种态包括 SeO_3^{2-} 、 HSeO_3^- 和 $\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq})$, 在 $pH\ 2.64\sim 8.36$ 的范围内, HSeO_3^- 是主要的存在种态. 溶解态的 Se(VI) 的主要存在种态为 SeO_4^{2-} , 在 $pH < 2$ 的酸性条件下, 主要以 HSeO_4^- 的形式存在. 溶解态的 Se(-II) 的主要存在种态则为 HSe^- , 在 $pH < 4$ 的较酸性条件下, 主要以 $\text{H}_2\text{Se}(\text{aq})$ 的形式存在.

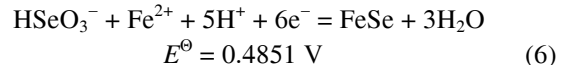
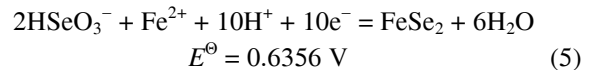
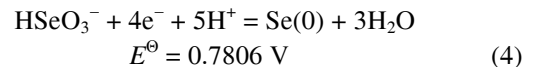
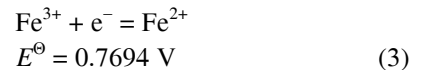
3 Fe^{2+} 对亚硒酸的还原作用

3.1 热力学分析

高放废物包装容器的衬里一般为铸铁或含铁材料^[21]. 在中性至弱碱性的还原性条件下, 铁的锈蚀主要通过 ([22, 23]):



因此在高放废物包装容器与地下水的长期接触过程中, 铁的锈蚀将释放出大量的 Fe^{2+} 至地下水中.



从铁和硒的热力学数据可以看出, 在均相体系中, 溶解态的 Fe^{2+} 有可能将亚硒酸还原为 Se(0) . 但由于反应(3)和(4)的标准电极电势相当接近, 在标态下, 这种还原反应发生的程度是有限的; 由于反应(4)受 pH 的影响明显, 在中性或弱碱性条件下, 这种还原反应是可以发生的. 与此同时, 若出现局部 Fe^{2+} 浓度较大的情况, 则会加速上述还原反应的发生. 因此, 在固-液界面处, 因 Fe^{2+} 在固相表面有较强的吸附而导致界面附近的 Fe^{2+} 浓度剧增, 使上述还原反应发生的可能性大大增强.

3.2 研究进展

在非均相体系中, Fe^{2+} 可还原多种对氧化还原条件敏感的核素的现象已引起人们的广泛关注^[24-28]. Charlet 等^[27]研究了在含有蒙脱石的体系中, Fe^{2+} 对亚硒酸的还原作用. 研究结果发现在无 Fe^{2+} 存在时, 亚

硒酸只能少量地吸附在蒙脱石表面的正电荷位点上, 形成外层吸附配合物(outer-sphere sorption complex), 而当该体系中有 Fe^{2+} 存在时, 亚硒酸能被还原为 $\text{Se}(0)$. 作者推测的反应机理是: 部分吸附在蒙脱石表面上的 Fe^{2+} (5%)将释放出电子(同时自身被氧化为 Fe^{3+}), 这些电子以 H_2 形态储存起来, 当体系中加入亚硒酸后, 亚硒酸被其还原. Chakrabrty 等^[28]研究了在含有方解石的体系中 Fe^{2+} 对亚硒酸的吸附和还原作用, 结果表明, 与 Fe^{2+} 共沉淀的方解石对亚硒酸不具还原作用, 而吸附了 Fe^{2+} 的方解石能将亚硒酸还原为 $\text{Se}(0)$, 并具有相对较快的反应动力学. 从这些研究结果来看, 若在高放废物地质处置库的水-岩体系中有 Fe^{2+} 的话, 有望将亚硒酸还原为 $\text{Se}(0)$, 从而减弱 ^{79}Se 的可移动性.

4 Fe(II)-矿物的还原作用

4.1 Fe(II)-硫化物还原亚硒酸

4.1.1 Fe(II)-硫化物与高放废物地质处置

黄铁矿是自然界中含量最多的硫化物矿物, 在高放废物地质处置库的围岩体系中, 一般均存在黄铁矿. 例如比利时 Boom 泥岩中黄铁矿的含量高达 1%~5%^[29]; 法国泥岩中黄铁矿的含量约为 1%^[30]; 我国高放废物地质处置库北山预选区芨芨槽岩块的主岩矿物成分中也含有黄铁矿^[31]. 另外, 黄铁矿往往存在于硬岩及其裂隙充填矿物中, 是成岩变化和地下水-围岩反应过程中的常见产物. 如在瑞典的 Aspo 和瑞士的 Bottstein 花岗岩/地下水体系中, 黄铁矿均处于过饱和状态^[32], 我国甘肃北山野马泉预选区地下水中的黄铁矿也处于饱和状态^[33]. 再者, 有些天然膨润土中也含有一定量的黄铁矿^[34]. 磁黄铁矿是继黄铁矿之后自然界中最普遍存在的铁硫化物, 大多数金属矿床和非金属矿床都含有磁黄铁矿, 并且常常与黄铁矿和其他硫化矿物伴生在一起. 由于 Fe(II)-硫化物中的 Fe 和 S 均处于较低的氧化态, 能将众多高价态核素还原为低价态^[35, 36], 因此研究 Fe(II)-硫化物与放射性核素的相互作用, 对于处置库系统的性能评价具有重要意义.

4.1.2 反应产物的研究

近年来, 国际上进行了大量的 Fe(II)-硫化物还原

亚硒酸的相关研究, 这些研究工作主要集中在对反应产物的检测上. Naveau 等在 pH 3.0 的条件下研究了黄铁矿与 Na_2SeO_3 和 Na_2Se 的反应, 认为反应产物为 $\text{Se}(-\text{I})$ 或 $\text{Se}(-\text{II})$ 而非 $\text{Se}(0)$ ^[14], 但根据热力学的计算, 在 pH 3.0 的条件下, 是不可能形成 Fe-Se 化物的(图 1 和图 2). 事实上, 由于 X 射线吸收近边谱(XANES)的吸收峰位置极易出现漂移并且 $\text{Se}(0)$ 、 $\text{Se}(-\text{I})$ 和 $\text{Se}(-\text{II})$ 的吸收峰能差 <0.5 eV, 因此该作者通过吸收峰位置来判断元素价态的方式并不十分可靠^[37]. Breynaert 等^[15]通过 XANES-EXAFS 测试, 得出在 pH 6.5 至 8.5 条件下, 黄铁矿还原 $\text{Se}(\text{IV})$ 的产物为晶态的 $\text{Se}(0)$; 而 Liu 等^[38]观察到黄铁矿与 HSe^- 在 pH 6.6 条件下的反应产物也为晶态的 $\text{Se}(0)$; Han 等^[39]在 pH 8 的条件下研究了黄铁矿对 $\text{Se}(\text{IV})$ 的吸附作用, 通过 SEM 和 AFM 谱学分析观察到棒状还原产物的形成, 由于测试手段的局限性, 作者未能确定还原态 Se 的价态. 最近, Diener 等^[40, 41]尝试通过共沉淀法合成 Se-掺杂的黄铁矿, 结果表明所加入的 $\text{Se}(\text{IV})$ 均被还原成了 $\text{Se}(0)$; 而对于加入的 $\text{Se}(-\text{II})$, 则被氧化为 $\text{Se}(-\text{I})$ 并取代 S, 形成类似黄铁矿结构的 FeS_xSe_y 固溶体.

对于磁黄铁矿与亚硒酸的作用, 目前国际上主要研究了人工合成的陨铁矿(troilite)或四方硫铁矿(mackinawite)对 $\text{Se}(\text{IV})$ 的还原作用. Breynaert 等的研究表明, 亚硒酸与陨铁矿在 $\text{pH} \approx 7.9$ 条件下反应, 体系中首先生成 $\text{Se}(0)$, 随着反应的进行, 这些红色的 $\text{Se}(0)$ 胶体被进一步还原为 FeSe . Scheinost 等^[10, 11]研究

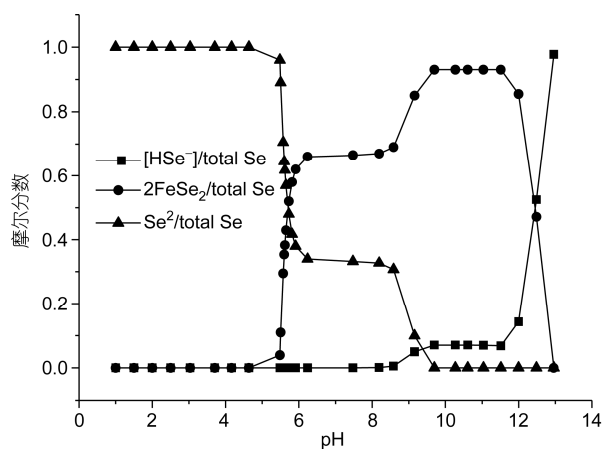
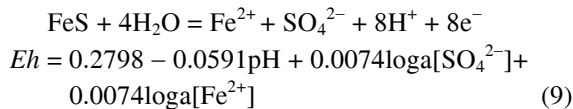
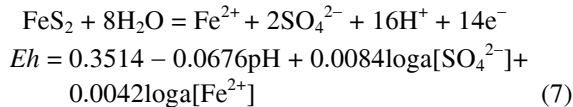


图 2 黄铁矿-亚硒酸体系中反应产物随 pH 的变化情况 (PHREEQC 计算). 模拟初始条件: $\text{pe} = 4$, $[\text{Se}(\text{IV})] = 10^{-4}$ mol/L, $[\text{Fe}^{2+}] = 0$ mol/L, 模拟过程中针铁矿达饱和则允许其沉淀

了四方硫铁矿与 Se(IV) 的反应, 在较低的 pH 条件下, 观察到 FeSe 产物的生成, 而在较高的 pH 条件下, 观察到的反应产物为非晶态 Se(0), 但在随后的实验中, 只观察到 FeSe 产物. 作者解释可能是由于使用的背景电解质具有酸碱缓冲性能, 导致反应产物存在差别. 硒和硫同属于第六主族元素, 因此具有很多相似的化学性质. Diener 等^[40, 41]通过共沉淀法合成了 Se(-II)-掺杂的四方硫铁矿(mackinawite), 表明 Se(-II) 能与硫铁矿(Fe-S)形成 Fe-S-Se 固溶体.

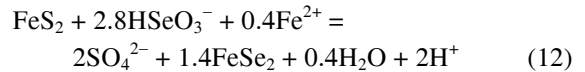
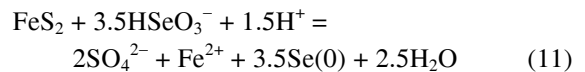
黄铁矿与磁黄铁矿(以陨铁矿 FeS 为例)的氧化溶解反应式分别为:



由于 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{Fe}^{2+}]$ 对黄铁矿和磁黄铁矿的 Eh 影响很小(方程式(7)和(9)), 在花岗岩和火成岩地下水中, 可取 $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5} \text{ M}$, 得到方程式(8)和(10), 亦即图 1 中的单变线①和②. 因此, 从热力学上讲, 在弱酸性至碱性条件下, FeSe₂ 是 Fe(II)-硫化物体系中最稳定的产物(图 1). 事实上, 人们的研究也发现, 白硒铁矿(FeSe₂, ferroselite, dzharke-nite)、硒同晶替代后的黄铁矿(Se-substituted pyrite)等是自然界中常见的含硒矿物^[42-45]. 尽管如此, 以往人们进行的 Fe(II)-硫化物还原亚硒酸的实验, 都未曾观察到 Fe(II)-硫化物体系中的还原产物为 FeSe₂^[10-12, 14, 15, 38]. 在我们近期的研究工作中, 借助于同步辐射 X 射线吸收谱(XANES-EXAFS)的先进测试手段, 首次检测到在 pH 6.0 附近及 pH > 8.0 的条件下, 在纳米级黄铁矿-等轴硫铁矿(Fe₃S₄)颗粒表面生成了该矿物, 实验结果与热力学的计算吻合得很好^[37]. 据此, 我们认为, FeSe₂ 是 Fe(II)-硫化物体系中热力学上的稳定产物, 但反应受动力学控制, 因此在实验室时间尺度上观测到的往往是亚稳态的中间产物(Se(0)、FeSe 等), 这可能是前人的实验结果与理论计算存在较大差距的原因. 然而纳米级的 Fe(II)-硫化物由于具有更大的比表面积和反应活性, 与亚硒酸发生反应时, 体系更容易达到热力学上的平衡状态, 以致

在实验室时间尺度上能形成热力学上的稳定产物 FeSe₂. 因此, 从地质时间尺度上来看, 在含 Fe(II)-硫化物的自然环境中, ⁷⁹Se 有可能以其最难溶解的 FeSe₂ 形式存在而被固定下来. 对于 FeSe₂ 的形成机制, 我们目前正在开展进一步的研究工作.

需要指出的是, pH 对 Fe-S 矿物还原亚硒酸的产物影响极大(图 1). 热力学上, FeSe₂ 只在近中性和碱性条件下才能形成, 而在酸性条件下, 反应产物主要为 Se(0). 对黄铁矿还原亚硒酸, 当反应产物是 FeSe₂ 时将消耗 Fe²⁺, 反应产物为 Se(0)时则释放 Fe²⁺(反应式(11)和(12)), 因此在没有外界引入 Fe²⁺的情况下, 黄铁矿并不能完全将亚硒酸还原为 FeSe₂, 反应产物将会是混合物(图 2).



黄铁矿的有氧氧化会产生酸, 从而带来严重的环境问题^[46, 47], 且酸性环境对处置库的安全也是不利的. 黄铁矿与放射性核素反应是否会产酸, 这是人们所担心的问题. 反应式(11)表明, 当氧化剂为亚硒酸且反应产物为 Se(0)时, 反应将消耗 H⁺. 由于偏酸性条件下黄铁矿还原亚硒酸的产物为 Se(0), 因此, 在一定程度上, 黄铁矿还原亚硒酸并不会产生酸, 这对于处置库安全是有利的.

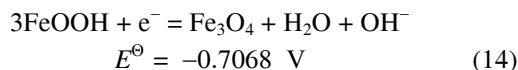
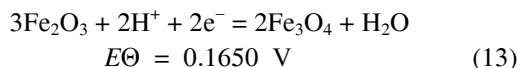
4.1.3 反应的动力学与机理研究

对于 Fe(II)-S 化物还原亚硒酸的反应机理, 我们进行过较系统的研究^[48], 部分研究结果经整理后正待发表. 由于黄铁矿的等电点在 pH ≈ 2.0 附近^[49, 50], 在 pH > 2.0 时, 黄铁矿表面能大量吸附 Fe²⁺^[51], 因此以阴离子形式存在的 HSeO₃⁻或 SeO₃²⁻, 首先与这些 Fe²⁺形成 Fe(HSeO₃)₂ 或 FeSeO₃ 结构, 之后电子通过 Se-O-Fe 键从 Fe 的 3d 轨道转移传导至 Se 的 4d 和 4p 轨道, 导致 Se(IV) 的还原. 对于反应的动力学, 我们的研究表明, Se(IV) 与黄铁矿的反应遵从准一级反应. 在 pH 4.0 至 5.1 附近, Se(IV) 与黄铁矿的反应速率常数在 1.65 × 10⁻⁴ h⁻¹ 至 4.76 × 10⁻⁴ h⁻¹ 之间.

4.2 磁铁矿

磁铁矿是土壤和沉积物中常见的 Fe(II)-矿物, 同

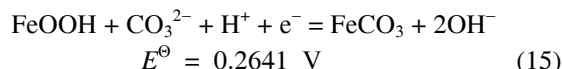
时也是高放废物地质处置中含铁的结构材料和废物罐等锈蚀后的产物(反应式(2)). 自然界中, 磁铁矿的分布很广, 其形成原因包括岩浆成因、火山作用以及变质作用. 磁铁矿的氧化产物主要为赤铁矿或褐铁矿, 可分别用以下反应式表示:



反应式(13)和(14)表明, 磁铁矿具有较强的还原性, 结合反应式(4)、(5)和(6)可知, 热力学上磁铁矿将亚硒酸还原为 Se(0)、FeSe₂ 和 FeSe 都是可行的. 图 1 的 Eh-pH 相图进一步说明在磁铁矿的稳定域, 反应产物应为 FeSe 或 FeSe₂. 目前已有的研究只观察到磁铁矿还原亚硒酸后的产物为 FeSe 或 Fe₇Se₈^[10, 11, 17]. 从这些结果来看, 地质介质中存在的磁铁矿对 ⁷⁹Se 的阻滞机制主要是形成 Fe-Se 化合物, 但是否能形成 FeSe₂ 产物还有待进一步的研究确认.

4.3 菱铁矿

菱铁矿是在富含碳酸盐的无氧条件下形成的, 分布比较广泛的一种矿物. 其成因主要有二, 即在低氧的情况下藉生物作用形成, 或形成于中温至低温的热液矿脉内. 菱铁矿的水解氧化主要生成褐铁矿, 可由以下反应式表示:



因此, 热力学上菱铁矿还原亚硒酸也是可行的. 已有的研究表明, 相比磁铁矿, 菱铁矿的反应活性并不高, 反应后的产物为 Se(0)^[10, 11].

4.4 绿锈(green rust)

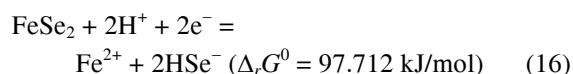
绿锈(green rust)是 Fe²⁺/Fe³⁺阳离子的层状氢氧化物, 属于双层氢氧化物族. 其分子式可以表示为 Fe_{1-x}^{II}/Fe_x^{III}(OH)₂A^{m-}_{ym}·H₂O, 其中 A 为带 m 个电子的阴离子(例如 SO₄²⁻, CO₃²⁻, Cl⁻等), Fe^{II}/Fe^{III} 的比值在 2~3 之间^[52]. 在富含铁的近中性至碱性的无氧条件下, 可能会形成绿锈. 由于结构中 Fe²⁺ 的存在, 使得绿锈具有较强的还原性. Myneni 等^[53]较早地研究了绿锈对硒酸的还原作用, 认为 GR(SO₄²⁻)能将硒酸还原为亚硒酸, 随后亚硒酸进一步被还原为 Se(0)及少量的 Se(-II). Scheinost 等^[10]的研究则观察到 GR(Cl⁻)

还原亚硒酸后的产物为 FeSe. 从这些结果来看, 绿锈能有效地将亚硒酸还原为低价态, 但由于绿锈中的 Fe²⁺ 极易被氧化, 因此在土壤等介质中绿锈往往不能稳定存在.

5 Se(0), FeSe₂ 和 FeSe 溶解度的比较

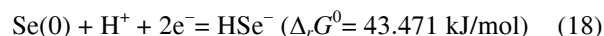
在高放废物处置库的安全评价中, 溶解度是影响放射性核素迁移的一个重要因素. 从前面的分析结果看, Fe(II)-矿物还原亚硒酸后, 主要形成 Se(0)、FeSe 和 FeSe₂.

对 ⁷⁹Se, 当形成 FeSe₂ 沉淀时, 其溶解度由以下反应式决定:



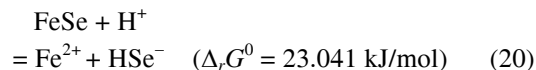
$$\log[\text{HSe}^-] = -8.56 - \text{pH} - 0.5\log[\text{Fe}^{2+}] - \text{pe} \quad (17)$$

而当形成 Se(0)沉淀时, 其溶解度由以下反应式控制:



$$\log[\text{HSe}^-] = -7.62 - \text{pH} - 2\text{pe} \quad (19)$$

同理, 当形成 FeSe 矿物沉淀时, 我们有:



$$\log[\text{HSe}^-] = -4.04 - \text{pH} - \log[\text{Fe}^{2+}] \quad (21)$$

前人的研究表明, 在含 Fe(II)-硫化物的环境中(如含少量黄铁矿或磁黄铁矿的处置库近场环境), 体系的氧化还原电位将由 Fe(II)-硫化物的溶解所控制^[29, 54], 亦即可用反应式(7)和(9)表示体系的氧化还原电位. 综合式(17), (19)和(21)可知(pe = 0.4343F/RT × Eh ≈ 16.9 Eh), FeSe 的溶解度最大, 而 FeSe₂ 控制的硒溶解度比 Se(0)或 FeSe 控制的溶解度要小几个数量级. 因此在含 Fe(II)-硫化物的体系中, 通过 FeSe₂ 的沉淀, 硒的浓度能控制在很低的水平, 这对于阻滞 ⁷⁹Se 的迁移具有重要的意义.

6 结论与展望

还原沉淀是阻滞 ⁷⁹Se 迁移的最有效方式. 热力学的分析表明, FeSe₂ 控制的 Se 溶解度最低, 其次为 Se(0)和 FeSe. 目前已有的研究表明, 在非均相体系中(如黏土或方解石等矿物存在的情况下)亚硒酸能被 Fe²⁺ 还原为 Se(0), 其他 Fe(II)-矿物如磁铁矿、菱铁

矿、绿锈等也能将亚硒酸还原为 Se(0)、FeSe 或 Fe₇Se₈。Fe(II)-硫化物是自然界中含量最多的金属硫化物,也是放射性废物处置库环境中常见的组分,可以长期稳定存在于地下水环境中。由于 Fe(II)-硫化物中的 Fe 和 S 均处于低价态,其还原能力要大大强于其他各类 Fe(II)-矿物。尽管从热力学上说,FeSe₂ 是 Fe(II)-硫化物还原亚硒酸后的最稳定产物,但目前国际上大部分的实验研究观察到的产物均为 Se(0)或 FeSe。最新的研究观察到在纳米黄铁矿/Fe₃S₄ 表面生成了 FeSe₂ 产物,表明在含 Fe(II)-硫化物的自然环境中,⁷⁹Se 有可能形成热力学上最稳定最难溶解的 FeSe₂ 从而被固定下来,并且在一定的程度上,反应过程并不

产酸,因此 Fe(II)-硫化物有望作为较理想的还原剂,在地质时间尺度上阻滞 ⁷⁹Se 的迁移。

地质环境是个复杂的系统,各种配合离子包括有机质的存在对硒的溶解度都可能会造成较大的影响。由于放射性核素衰变过程会释放热能,处置库存在温度场问题,而温度对 Fe-S-O-H-Se 体系的热力学平衡影响也很大。此外,对于 FeSe₂ 产物的形成机制,我们还缺乏足够的认识,这些都有待开展进一步的研究。最后,我们需要进一步研究 Fe(II)-硫化物与其他长半衰期可变化核素(如 ⁹⁹Tc、锕系元素等)的作用机制,以便综合评价 Fe(II)-硫化物在高放废物地质处置中的应用。

致谢 本工作得到核设施退役和放射性废物治理科研专项基金资助(科工计[2007] 825, 840 号),特此致谢。

参考文献

- 1 国防科工委、科技部、环保总局关于印发高放废物地质处置研究开发规划指南的通知(科工二司[2006]145 号), 2006
- 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. 原子能出版社, 2004
- 3 Chen FR, Burns PC, Ewing RC. ⁷⁹Se: Geochemical and crystallo-chemical retardation mechanisms. *J Nucl Mater*, 1999, 275: 81–94
- 4 Grambow B. Mobile fission and activation products in nuclear waste disposal. *J Contam Hydrol*, 2008, 102: 180–186
- 5 Fordyce FM, Zhang GD, Green K, Liu XP. Soil, grain and water chemistry in relation to human selenium-responsive diseases in Enshi District, China. *Appl Geochem*, 2000, 15: 117–132
- 6 Rayman MP. Food-chain selenium and human health: Emphasis on intake. *Br J Nutr*, 2008, 100: 254–268.
- 7 康明亮, 陈繁荣, 吴世军, 张荣, 杨永强, 王立安. Se 在北山花岗岩地下水中的赋存形态及浓度控制分析. 辐射防护, 2010, 30: 327–334
- 8 Baur I, Johnson CA. Sorption of selenite and selenate to cement minerals. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 3442–3447
- 9 Guo ZJ, Chen ZY, Wu WS, Liu CL, Chen T, Tian WY, Li C. Adsorption of Se(IV) onto Beishan Granite. *Acta Phys-Chim Sin*, 2011, 27: 2222–2226
- 10 Scheinost AC, Kirsch R, Banerjee D, Fernandez-Martinez A, Zaenker H, Funke H, Charlet L. X-ray absorption and photoelectron spectroscopy investigation of selenite reduction by Fe(II)-bearing minerals. *J Contam Hydrol*, 2008, 102: 228–245
- 11 Scheinost AC, Charlet L. Selenite reduction by mackinawite, magnetite and siderite: XAS characterization of nanosized redox products. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 1984–1989
- 12 Bruggeman C, Maes A, Vancluysen J, Vandennussele P. Selenite reduction in Boom clay: Effect of FeS₂, clay minerals and dissolved organic matter. *Environ Pollut*, 2005, 137: 209–221
- 13 Vaughan DJ, Lennie AR. The iron sulfide minerals – their chemistry and role in nature. *Sci Prog*, 1991, 75: 371–388
- 14 Naveau A, Monteil-Rivera F, Guillon E, Dumonceau J. Interactions of aqueous selenium(-II) and (IV) with metallic sulfide surfaces. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 5376–5382
- 15 Breynaert E, Bruggeman C, Maes A. XANES-EXAFS analysis of se solid-phase reaction products formed upon contacting Se(IV) with FeS₂ and FeS. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 3595–3601
- 16 Missana T, Alonso U, Scheinost AC, Granizo N, Garcia-Gutierrez M. Selenite retention by nanocrystalline magnetite: Role of adsorption, reduction and dissolution/co-precipitation processes. *Geochim Cosmochim Acta* 2009, 73: 6205–6217
- 17 Loyo RLD, Nikitenko SI, Scheinost AC, Simonoff M. Immobilization of selenite on Fe₃O₄ and Fe/Fe₃C ultrasmall particles. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 2451–2456
- 18 Chivot J. Thermodynamique des produits de corrosion. *Sciences et Techniques Series*. ANDRA 2004
- 19 Olin Å, Nolang B, Osadchii EG, Öhman L-O, Rosen E. *Chemical Thermodynamics 7: Chemical Thermodynamics of Selenium*. Elsevier, Amsterdam, 2005
- 20 Bethke CM, Yeakel S. The Geochemist's Workbench released 7.0: *GWB Essentials Guide*. Hydrogeology Program, University of Illinois,

- 2008
- 21 Safety of disposal of spent fuel, HLW and Long-lived ILW in Switzerland. *OECD NEA No. 5568* 2004, ISBN 92-64-02063-2
 - 22 Bonin B, Colin M, Dutfoy A. Pressure building during the early stages of gas production in a radioactive waste repository. *J Nucl Mater*, 2000, 281: 1–14
 - 23 Furukawa Y, Kim JW, Watkins J, Wilkin RT. Formation of ferrihydrite and associated iron corrosion products in permeable reactive barriers of zero-valent iron. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 5469–5475
 - 24 Jeon BH, Dempsey BA, Burgos WD, Barnett MO, Roden EE. Chemical reduction of U(VI) by Fe(II) at the solid-water interface using natural and synthetic Fe(III) oxides. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 5642–5649
 - 25 Chakraborty S, Favre F, Banerjee D, Scheinost AC, Mullet M, Ehrhardt JJ, Brendle J, Vidal L, Charlet L. U(VI) Sorption and reduction by Fe(II) sorbed on montmorillonite. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 3779–3785
 - 26 Cui DQ, Eriksen TE. Reduction of pertechnetate by ferrous iron in solution: Influence of sorbed and precipitated Fe(II). *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 2259–2262
 - 27 Charlet L, Scheinost AC, Tournassat C, Grenèche JM, Gehin A, Fernandez-Martinez A, Coudert S, Tisserand D, Brendle J. Electron transfer at the mineral/water interface: Selenium reduction by ferrous iron sorbed on clay. *Geochim Cosmochim Acta* 2007, 71: 5731–5749
 - 28 Chakraborty S, Bardelli F, Charlet L. Reactivities of Fe(II) on calcite: selenium reduction. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 1288–1294
 - 29 Baeyens B, Maes A, Cremers A, Henrion PN. In situ physicochemical characterization of Boom clay. *Radioactive Waste Management and Environmental Restoration* 1985, 6: 391–408
 - 30 Huminiński DMC, Rimstidt JD. Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Appl Geochem*, 2009, 24: 1626–1634
 - 31 陈伟明, 王驹, 金远新, 赵宏刚, 李云峰, 钟霞. 高放废物地质处置北山预选区菱菱槽岩块地质特征. *世界核地质科学*, 2009, 26: 109–118
 - 32 Metz V, Kienzler B, Schussler W. Geochemical evaluation of different groundwater-host rock systems for radioactive waste disposal. *J Contam Hydrol*, 2003, 61: 265–279
 - 33 郭永海, 王驹, 吕川河, 刘淑芬, 钟自华. 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. *地学前缘*, 2005, 12, (特刊): 117–123
 - 34 Ito M, Okamoto M, Suzuki K, Shibata M, Sasaki Y. Mineral composition analysis of bentonite. *J Atom Energ Soc Japan*, 1994, 36: 1055–1058
 - 35 陈繁荣, 谢兴华, 康明亮. 黄铁矿对高放废物中变价放射性核素的阻滞作用. *矿物岩石地球化学通报*, 2007, z1: 604–606
 - 36 康明亮, 陈繁荣, 杨永强, 吴世军, 窦顺梅. 黄铁矿与某些放射性核素的反应路径模拟. *核化学与放射化学*, 2010, 32: 160–166
 - 37 Charlet L, Kang ML, Bardelli F, Kirsch R, Géhin A, Grenèche JM, Chen FR. Nanocomposite Pyrite-Greigite Reactivity toward Se(IV)/Se(VI). *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 4869–4876
 - 38 Liu X, Fattahi M, Montavon G, Grambow B. Selenide retention onto pyrite under reducing conditions. *Radiochim Acta* 2008, 96: 473–479
 - 39 Han DS, Batchelor B, Abdel-Wahab A. Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto synthetic pyrite (FeS₂): Spectroscopic and microscopic analyses. *J Colloid Interf Sci*, 2012, 368: 496–504
 - 40 Diener A, Neumann T. Synthesis and incorporation of selenide in pyrite and mackinawite. *Radiochim Acta* 2011, 99: 791–798
 - 41 Diener A, Neumann T, Kramar U, Schild D. Structure of selenium incorporated in pyrite and mackinawite as determined by XAFS analyses. *J Contam Hydrol*, 2012, 133: 30–39
 - 42 Howard JH. Geochemistry of selenium: formation of ferroselite and selenium behavior in the vicinity of oxidizing sulfide and uranium deposits. *Geochim Cosmochim Acta* 1977, 41: 1665–1678
 - 43 Belzile N, Chen YW, Xu RR. Early diagenetic behaviour of selenium in freshwater sediments. *Appl Geochem*, 2000, 15: 1439–1454
 - 44 Ryser AL, Strawn DG, Marcus MA, Johnson-Maynard JL, Gunter ME, Moller G. Micro-spectroscopic investigation of selenium-bearing minerals from the Western US Phosphate Resource Area. *Geochem Trans*, 2005, 6: 1–11
 - 45 Xiong YL. Predicted equilibrium constants for solid and aqueous selenium species to 300 degrees C: applications to selenium-rich mineral deposits. *Ore Geol Rev*, 2003, 23: 259–276
 - 46 Williamson MA, Rimstidt JD. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 5443–5454
 - 47 Moses CO, Herman JS. Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochim Cosmochim Acta* 1991, 55: 471–482
 - 48 Kang ML, Chen FR, Wu SJ, Yang YQ, Bruggeman C, Charlet L. Effect of pH on aqueous Se(IV) reduction by pyrite. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 2704–2710
 - 49 Fornasiero D, Eijt V, Ralston J. An electrokinetic study of pyrite oxidation. *Colloids Surf*, 1992, 62: 63–73

- 50 Weerasooriya R, Tobschall HJ. Pyrite-water interactions: Effects of pH and pFe on surface charge. *Colloid Surface A*, 2005, 264: 68–74
- 51 Descostes M, Schlegel ML, Eglizaud N, Descamps F, Miserque F, Simoni E. Uptake of uranium and trace elements in pyrite (FeS₂) suspensions. *Geochim Cosmochim Acta* 2010, 74: 1551–1562
- 52 Genin JMR, Ruby C, Gehin A, Refait P. Synthesis of green rusts by oxidation of Fe(OH)₂, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; Eh-pH Pourbaix diagrams. *C R Geosci*, 2006, 338: 433–446
- 53 Myneni SCB, Tokunaga TK, Brown GE. Abiotic selenium redox transformations in the presence of Fe(II,III) oxides. *Science*, 1997, 278: 1106–1109
- 54 Beaucaire C, Pitsch H, Toulhoat P, Motellier S, Louvat D. Regional fluid characterization and modelling of water-rock equilibria in the Boom clay Formation and in the Rupelian aquifer at Mol, Belgium. *Appl Geochem*, 2000, 15: 667–686

The reduction of selenite by Fe(II)-containing minerals

KANG MingLiang^{1,2}, LIU ChunLi^{1*}, CHEN FanRong^{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 CAS Key Laboratory of mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

*Corresponding authors (email: liucl@pku.edu.cn; frchen@gig.ac.cn)

Abstract: The radioactive isotope ⁷⁹Se, with a half-life of 2.95×10⁵ years, is presently considered as the key mobile fission product for the disposal of spent fuel and high-level radioactive waste. The solubility of selenium is significantly controlled by its oxidation state, which depends on the redox conditions of the surrounding environment. Tetravalent and hexavalent Se are very soluble and mobile aqueous oxyanions, while Se species with oxidation states 0, –I, and –II are low solubility solids. Due to the weak adsorption of Se(IV) and Se(VI) on natural minerals, in particular on granite or claystone minerals, which are considered as host rocks for nuclear waste disposal, reductive precipitation is considered to be the most effective way to immobilize ⁷⁹Se. On the other hand, Fe(II)-bearing minerals (such as pyrite, pyrrhotite, magnetite, etc.) are ubiquitous in geological environment. Due to the reducing capacity, reduction of selenite by Fe(II)-containing minerals has received extensive attention worldwide. In this paper, we gave a critical review on the research progress in this field, along with the thermodynamic calculations on the reaction feasibility and the controlling-factor of the reaction products.

Keywords: nuclear waste disposal, Fe(II)-bearing minerals, selenite, reductive precipitation