

温度对 $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ 在我国北山花岗岩中 扩散影响的再思考

王春丽^{1,2}, 杨小雨², 鲜东帆², 祝兆文^{1,*}

1. 生态环境部核与辐射安全中心, 北京 100082;

2. 北京分子科学国家研究中心, 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

摘要: 本文对 Se 在我国高放废物地质处置库预选围岩北山花岗岩中的扩散研究进行了总结, 包括研究方法、获取的有关数据以及尚待开展的工作等, 重点分析了温度对 $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ 在北山花岗岩中扩散的影响及可能的影响机制, 旨在为国内同行提供有益参考。

关键词: 扩散; Se; 北山花岗岩; 温度

中图分类号: TL942.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2023)04-0284-11

doi: 10.7538/hhx.2023.YX.2022064

Rethinking on Influence of Temperature on Diffusion of $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ in Beishan Granite

WANG Chun-li^{1,2}, YANG Xiao-yu², XIAN Dong-fan², ZHU Zhao-wen^{1,*}

1. Nuclear and Radiation Safety Center, Beijing 100082, China;

2. Beijing National Research Center for Molecular Science, Radiochemistry &

Radiation Chemistry Key Laboratory for Fundamental Science,

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: The researches on the diffusion of key nuclide Se in Beishan granite, which is the pre-selected surrounding rock of China's high-level radioactive waste geological repository, were summarized, including research methods, relevant data obtained and work to be carried out. Moreover, the influence of temperature on the diffusion of $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ in Beishan granite and the possible influence mechanism were analyzed emphatically, in order to provide useful references for domestic peers.

Key words: diffusion; Se; Beishan granite; temperature

当前, 基于多重屏障理念的深地质处置是国际公认的高水平放射性废物(以下简称高放废物)安全处置的最有效方式。多重屏障系统通常由工程屏障和天然地质屏障组成, 以将废物与生物圈

进行有效隔离^[1]。为确保高放废物能在其放射性衰减到自然水平所需的长时间范围内得到有效安全隔离, 处置库建造前的安全预评价至关重要^[2]。而作为高放废物处置库系统中的最后一道屏障,

围岩(天然屏障)可有效阻滞地下水流中的放射性核素^[3]。因此,研究关键放射性核素在处置库围岩中的迁移行为是处置库安全预评价的一个重要方面^[4]。国际上许多国家将花岗岩等结晶岩作为深地质处置库的潜在围岩。位于甘肃省北山地区的北山花岗岩被认为是中国潜在深地质处置库的候选围岩^[5]。

在高放废物地质处置的安全评价中,⁷⁹Se(半衰期为 2.95×10^5 a)的阴离子被认为是为数不多的对未来数十万年内释放到生物圈的最终剂量有显著贡献的长半衰期放射性核素之一^[6],因此⁷⁹Se的迁移行为引起了研究者的广泛关注。作为一种氧化还原敏感元素,Se在环境中的溶解度和流动性在很大程度上取决于其氧化状态和化学形态,而其氧化状态和化学形态受周围氧化还原电位(Eh)-pH条件控制。以阴离子形式存在的Se(IV)和Se(VI)更易溶解和迁移,而低氧化态的Se(0, -I及-II)通常以较难溶解的固体形式存在^[6]。为获取可靠的参数并建立有效模型,以对中国潜在深地质处置库进行安全预评价,研究溶液状态下⁷⁹Se的优势种态在北山花岗岩中的迁移行为是非常必要的。

由于大量高释热率放射性核素的存在,高放废物固化体将产生大量热量并引起温度升高,而处置库是一个相对密闭的体系,散热困难,因此在处置的前一百年期间,废物罐甚至处置库近场的温度会达到90℃甚至更高^[7]。增加的热负荷不仅会影响容器的化学-热-水-力学行为,还会影响附近围岩的物理和化学性质^[8-9]。国际上关于温度对核素在处置库预选围岩中迁移影响的研究相对较少,仅有少量研究集中在部分核素在膨润土及黏土岩中的扩散^[10-13],而在结晶类岩石如花岗岩中的扩散研究则少之又少。北京大学的陈涛^[14]及黎春^[15]等分别研究了温度(<55℃)对I⁻和TcO₄⁻在花岗岩中扩散的影响,并用修正的Nernst方程对实验结果进行了一定的解释。为研究更接近处置库实际条件的高温(如接近90℃)对放射性核素迁移扩散的影响,北京大学刘春立教授课题组^[16]专门自主研发了高温扩散装置,通过研究⁷⁵Se(IV)在我国北山花岗岩中的扩散行为,证实了自主研发高温扩散装置的可靠性,并获取了70℃下Se(IV)在我国北山花岗岩中的扩散数据。

本文通过系统回顾不同温度下Se在我国北

山花岗岩中的扩散行为,结合有关领域的最新研究进展,探讨了不同温度尤其是高温条件下⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中的扩散和迁移机制,并对后续工作提出了建议。

1 高放废物地质处置库安全评价基础数据——扩散系数的测定^[16-17]

关键放射性核素(RN)在我国预选处置库围岩——北山花岗岩中的扩散系数是对潜在高放废物地质处置库开展安全评价所需的关键基础数据。当前,国内外可测定核素在介质中的扩散系数的方法主要有:通透扩散法(Through-diffusion)、内扩散法(In-diffusion)、外扩散法(Out-diffusion)、柱法实验(Column test)等,其中,利用小而薄的样品岩片进行的Through-diffusion和In-diffusion法是研究基质扩散的经典实验室方法^[16-17]。

1.1 Through-diffusion(通透扩散法)

Through-diffusion法是目标核素在浓差作用下,在扩散装置中从高浓度一侧穿透扩散介质进入到低浓度一侧的实验方法,是进行核素在环境介质中扩散行为研究的经典方法之一。

图1所示为一种典型的Through-diffusion实验装置,为瑞士保罗谢勒研究所(Paul Scherrer Institute,简称PSI)设计^[18]。此扩散装置由两个储液池和一个扩散池组成,目标扩散介质固定于扩散池中间,两个储液池分别为高核素浓度的源液池和低核素浓度的取样池,借助蠕动泵的作用使储液池中的溶液进入扩散池介质两侧并实现整个系统的持续循环,如此,目标核素即从高浓度一侧向低浓度一侧进行扩散。借助Through-diffusion法,可计算出核素在目标介质中的有效扩散系数(D_e)及吸附分配系数(K_a)等关键参数,而且可以通过改变溶液/介质体系的实验环境来探讨

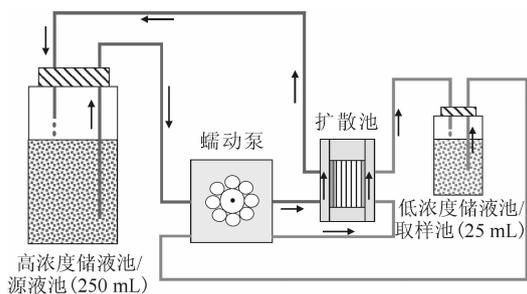


图1 PSI的Through-diffusion法实验装置图^[18]

Fig. 1 Experimental set-up for Through-diffusion apparatus of PSI^[18]

相关因素如温度、pH、离子强度等对核素在目标介质中扩散和吸附行为的影响。

1.2 In/Out-diffusion(内/外扩散法)

In-diffusion 法一般将扩散介质制成柱状或饼状,使核素溶液接触扩散介质的一侧,由溶液向介质内扩散,并通过测量目标核素在扩散介质中扩散但未穿透时在介质中的浓度分布来对核素在介质中的扩散行为进行研究。Out-diffusion 与 In-diffusion 法相对应,是将放射源埋在扩散介质中间,使目标核素在扩散介质中从内向外扩散,进而测定核素在介质中扩散但未穿透时在介质中的浓度分布。相对而言,In-diffusion 法是更为常用的过渡态实验方法。

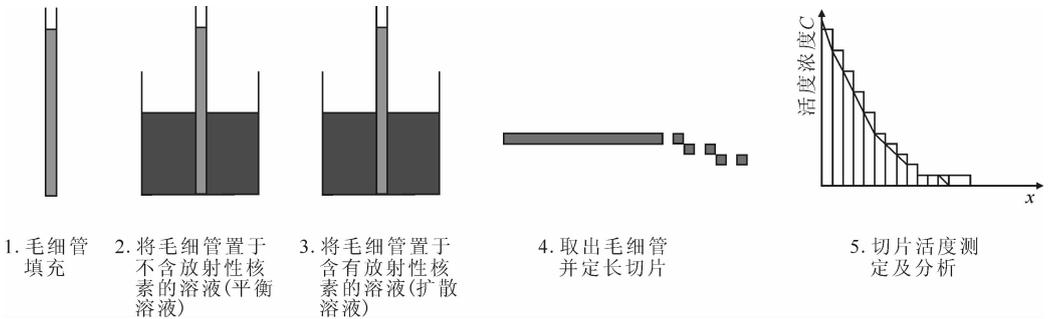


图2 毛细管法研究核素迁移的示意图^[19]

Fig. 2 Diagram for the study of radionuclide migration by capillary method^[19]

1.3 Column test(柱法实验)

柱法实验是通过将目标扩散介质填充成柱后,从扩散柱的一侧以恒定流速注入核素溶液,而在扩散柱的另一侧检测流出液中核素的浓度,得到目标核素的流出曲线,进而拟合出核素在目标扩散介质中的弥散系数 D_a 及吸附分配系数 K_a 等关键参数。柱法实验可通过改变注入溶液的流速及其它条件来考察水动力学及相关因素的影响。如图3所示,为法国 Bazer-Bachi 等^[20]设计的一种柱法实验装置。

1.4 高温条件下扩散系数的测定——高温扩散实验装置^[16]

利用上述实验方法制作的常规扩散实验装置,一般通过调整实验装置所处环境的温度来实现对实验温度的控制。然而,受实验装置材料及工艺的限制,实验温度仅能控制在一定范围内(一般低于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$),无法满足开展高温扩散实验的需求。

对于更高温度条件下的扩散实验,北京大学刘春立教授课题组^[16]专门自主研发了高温扩散

毛细管法是一种典型的 In-diffusion 法,其利用小巧的毛细管作为实验工具从而实现了传统 In-diffusion 法中扩散装置的小型化及便捷化。王祥科等^[19]首先将毛细管法应用到核素迁移的研究中,其方法如图2所示:将岩石介质粉末填入毛细管,进行压实处理后,将毛细管浸泡在装有核素的溶液中,一般一端封口,另一端敞开,使核素在介质中进行扩散,扩散完成后将毛细管进行定长切割并测量放射性计数分布,从而推算出放射性核素在对应介质中的扩散系数及吸附分配系数等参数。In-diffusion 法只能得到表观扩散系数 D_a ,无法直接获取有效扩散系数 D_e ,而 D_a 是一种全局参数,在反映扩散过程的内在机理方面不如 D_e 。

装置(发明专利号 CN104345013B)且首次成功在国内使用。该高温扩散装置依据通透扩散法理念制作,实验运行体系借鉴了国际上通用的瑞士 PSI 的扩散实验设计,其扩散实验原理图参见图1,实物运行图如图4所示。

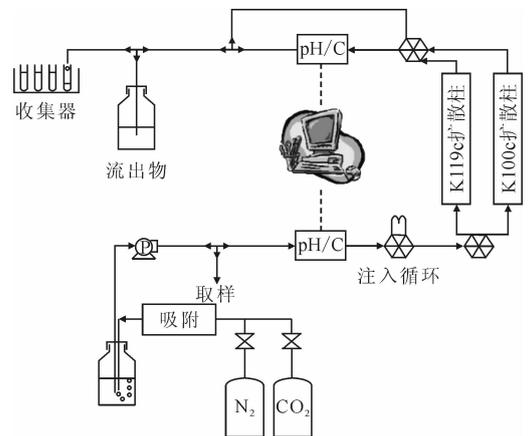


图3 柱法实验研究核素迁移行为的示意图^[20]

Fig. 3 Experimental set-up for column test^[20]

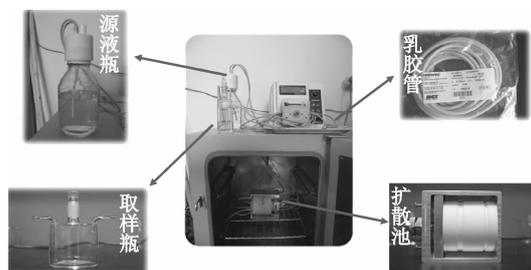
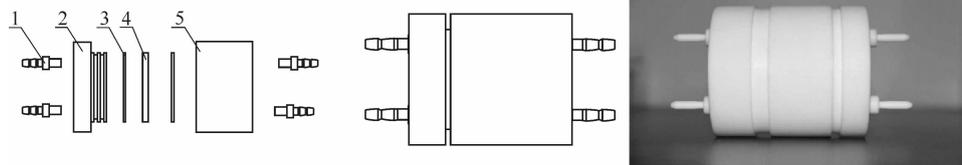
图4 高温扩散装置实验运行实物图^[16]

Fig. 4 Pictures of the preliminary high-temperature diffusion set-up^[16]

该高温扩散装置的制作及组装工艺为:1) 采用具有良好化学稳定性的聚四氟乙烯(PTFE)制成内胆,外加具有固定与压紧双重功能的金属外框,扩散内胆安置于所述金属外框开口处,并由金属外框的顶板顶紧以固定在外框内,实物如图4所示;2) 其扩散池内胆如图5所示,实际使用中,将中心扩散岩片4两端分别用O型垫片3夹住后放入扩散池体2和5相应卡槽内,并施力将扩散池体2与5合为一体并压紧,使得岩片两侧形成两个扩散池。



1——扩散接口,2——扩散池体,3——O型垫圈,4——中心扩散岩片,5——扩散池体

图5 扩散池内胆装配图及零件分解图^[16]

Fig. 5 General and partial assembly drawings of the inner diffusion container^[16]

扩散池体组装过程中以岩片为分界形成两侧扩散池体,分别通过扩散池内胆上的模块化接口与设定体积的储液池进行连接,从而形成外接源液池和取样池,并借助蠕动泵的循环使两个扩散池腔体充满溶液,形成完整的源液池及取样池循环系统。将高温扩散装置的主体扩散池放入烘箱中,通过烘箱进行温度调控从而实现对设定高温的控制。借助高温扩散装置,可获得核素在目标扩散介质中的有效扩散系数 D_e 及吸附分配系数 K_d 等关键参数。

2 不同温度条件下 Se 在我国北山花岗岩中的扩散

核工业北京地质研究院王驹^[5]在我国高放废物地质处置库选址及场址评价等方面做了大量工作,为国内同行提供了宝贵的花岗岩及地下水样品。在此基础上,国内许多研究院所和高校开展了核素在北山花岗岩上的迁移研究^[17]。不同温度条件下⁷⁵Se在我国北山花岗岩中的扩散数据结果列于表1。实际研究工作中,考虑⁷⁹Se半衰期太长、不易获得,且后期废物处理处置问题突出,而对于相对较重且质量数差异较小的同位素而言,其化学性质基本一致,因此一般采用半衰期较短的⁷⁵Se($T_{1/2} = 120$ d)作

为替代核素进行实验。

由表1可见,当前国内对⁷⁵Se在北山花岗岩中扩散研究所采用的实验方法主要为通透扩散法及毛细管法,而通透扩散法作为核素在环境介质中扩散行为研究的经典方法,且实验中采用更接近处置库条件下的北山花岗岩岩片进行实验,因而应用更为广泛。从所采用核素⁷⁵Se的种态来看,不同实验中普遍选择Se(IV)作为研究对象,主要是因为Se的所有种态中,Se(IV)和Se(VI)均具有高溶解性且更易迁移,而较之于Se(VI),Se(IV)是高放废物处置深地质条件下Se的主要存在种态,因此选用Se(IV)进行实验得到的 D_e 可为后续安全评价提供更为准确和安全的数据库输入。

表1汇总的扩散系数结果表明:当采用通透扩散法时,不同实验条件下⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中的有效扩散系数 D_e 的数值范围为 $4.2 \times 10^{-14} \sim 5.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,大多在 $10^{-14} \sim 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 量级范围,受温度及pH影响较大;当采用毛细管法时,不同pH条件下⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中的表观扩散系数 D_e 的数值范围为 $3.4 \times 10^{-13} \sim 3.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,大多在 $10^{-13} \sim 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 量级范围,受pH影响较大。同时,毛细管法测定的扩散系数普遍比近似条件下通透扩散法得到的结果

表1 不同温度条件下 Se 在北山花岗岩中的扩散系数
Table 1 Diffusion coefficients of Se on Beishan granite under different temperatures

Se 的 种态/ 价态	Se 的浓度	实验方法	实验条件				扩散实验 总时间/d	扩散系数/ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	文献
			温度/ ℃	实验体系 (背景溶液)	离子强度 $I/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	pH			
$^{75}\text{Se}(\text{IV})$	示踪量 $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ (源液活度浓度: $\approx 10^3 \text{ Bq/mL}$)	TD*	20	北山花岗岩岩片	0.1	7.5	210	$D_e: 0.42 \times 10^{-13}$	[21]
			27	(BS01# 钻孔,					
			35	680~690 m)/					
			45	北山地下水					
			55						
$^{75}\text{Se}(\text{IV})$	示踪量 $^{75}\text{Se}(\text{IV})$: $\approx 10^{-9} \text{ mol/L}$	TD* (常规扩散 装置)	26	北山花岗岩岩片	0.1	≈ 7	≈ 210	$D_e: 1.57 \times 10^{-13}$	[16]
			31	(BS01# 钻孔,					
			40	680~690 m)/					
			50	NaClO_4 水溶液					
		TD# (高温扩散 装置)	50		≈ 130	$D_e: 6.07 \times 10^{-13}$			
			60			$D_e: 1.98 \times 10^{-13}$			
			70			$D_e: 54.42 \times 10^{-13}$			
$^{75}\text{Se}(\text{IV})$	示踪量 $^{75}\text{Se}(\text{IV})$: $\approx 10^{-9} \text{ mol/L}$	TD*	26	北山花岗岩岩片 (BS01# 钻孔, 680~690 m)/ NaClO_4 水溶液	0.1	2.0	≈ 200	$D_e: 4.81 \times 10^{-13}$	[22]
						4.0			
						6.0			
						7.0			
						8.5			
$^{75}\text{Se}(\text{IV})$	Na_2SeO_3 (^{75}Se 示踪): 10^{-6} mol/L	毛细管法(ID)	25	破碎北山花岗岩 (BS01# 钻孔, 680~690 m)/ NaClO_4 水溶液	0.1	2.3	≈ 20	$D_a: 1.77 \times 10^{-12}$	[23]
						4.4			
						5.1			
						6.4			
						7.1			
						8.1			
						9.8			
						10.6			
$^{75}\text{Se}(\text{IV})$	示踪量 $^{75}\text{Se}(\text{IV})$: $7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$	TD*	25	北山花岗岩岩片 (BS16/18/19# 钻孔, 380~550 m)/ NaClO_4 水溶液	0.1	6.5~7.5	250~350	$D_e: (3.10 \sim 5.90) \times 10^{-13}$	[24]
$^{75}\text{SeO}_3^-$	示踪量 $^{75}\text{SeO}_3^-$ (源液活度计数: $14\ 036/(\text{s} \cdot \text{mL})$)	TD*	25	花岗岩岩片 (取自北京郊区)/ 花岗岩的平衡水溶液		7.85	≈ 110	$D_1: 7.53 \times 10^{-13}$	[25]
$^{75}\text{SeO}_3^-$	示踪量 $^{75}\text{SeO}_3^-$ (源液活度计数: $12\ 211/(\text{s} \cdot \text{mL})$)	TD*	25	花岗岩岩片 (取自北京郊区)/ 花岗岩的平衡水溶液		9.18	≈ 90	$D_1: 1.51 \times 10^{-13}$	[26]
$^{75}\text{SeO}_3^-$	示踪量 $^{75}\text{SeO}_3^-$ (源液活度浓度: 10^5 Bq/mL)	TD*	25	花岗岩岩片/ 花岗岩的平衡水溶液			≈ 90	$D_1: 1.81 \times 10^{-13}$	[27]

注:1) TD:通透扩散法(Through-diffusion);ID:内扩散法(In-diffusion); D_a :表观扩散系数(apparent diffusion coefficient, m^2/s); D_e :有效扩散系数(effective diffusion coefficient, m^2/s); D_1 :固有扩散系数(intrinsic diffusion coefficient, 在数值上与 D_e 相等);

2) 通透扩散法中,* 为采用常规扩散装置($\leq 55^\circ\text{C}$)获取的数值结果,# 为采用高温扩散装置($\geq 50^\circ\text{C}$)获取的数值结果

更大(高出近一个数量级),可能是因为毛细管法采用破碎的北山花岗岩作为扩散介质、而通透扩散法采用的是完整北山花岗岩岩片、毛细管内破碎花岗岩的孔隙率要远大于花岗岩片的孔隙率所致。整体而言,较之于毛细管法,通透扩散法获取的扩散系数的直接数据结果更能反映处置库实际条件下的核素迁移特性。

需要说明的是,在文献[16]的工作中,作者分别采用常规扩散实验装置及高温扩散实验装置同步开展了 50 °C 条件下的扩散实验,且两套实验装置各设置了平行样^[16]。实验结果表明,两套实验装置在运行状态均良好的前提下,获取的扩散数据结果高度一致,数据相互印证,证实了北京大学刘春立教授课题组在国内首次使用的高温扩散实验装置获取的实验数据是可靠的。

基于温度对⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中扩散影响的数据结果,总体来看,⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中的扩散随温度的升高而增强,在 26~60 °C 范围内,整体受温度影响不显著, D_e 在数值上基本维持在同一数量级;而当温度增大到 70 °C 时, D_e 有明显的增大,甚至高出一个数量级。因温度高于 60 °C 的扩散系数仅有文献[16]报道,在国内外其他文献中未查询到相关数据,考虑到实验误差或实验方法的严谨性等问题,此实验结果是否广泛适用于不同类型的花岗岩尚需更多实验数据证实。

3 温度对⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中扩散的影响

由表 1 可见,有关温度对⁷⁵Se(IV)在我国北山花岗岩中扩散的影响,实验温度主要在 20~70 °C,除文献[16,21]的工作系统研究了温度对

⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中扩散的影响外,其他工作的实验温度均集中在室温条件,且实验条件各异。为深入探讨不同温度下⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中的扩散机制,此处以文献[16]中的数据为基础,系统分析温度对⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中扩散的可能影响机理,评估后续开展进一步工作的可能方向,以期为深地质处置库的安全评价提供更有力的支撑。

3.1 温度对⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中扩散的影响

将文献[16]中不同温度条件下⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中的有效扩散系数 D_e 作图,如图 6 所示。整体来看,⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中的 D_e 随温度的升高而增大。值得注意的是,在 26~60 °C 范围内, D_e 基本维持在同一量级,变化不显著;而当温度增大到 70 °C 时, D_e 明显增大(高出近一个数量级)。

根据伍涛等^[28]的报道,温度对分子扩散的影响可用 Arrhenius 经验公式进行描述:

$$D_e = A e^{-E_a/RT}$$

式中: A 为指前因子, m^2/s ; R 为摩尔气体常数, $8.314 J/(mol \cdot K)$; T 为热力学温度, K ; E_a 为表观活化能, J/mol 。 E_a 的数值大小与物质在介质中的扩散机理有关。

分别用 Arrhenius 公式对不同温度范围内⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中的 D_e 数据点进行拟合,如图 7 所示。可见,尽管不同温度范围内的 D_e 数值均可用 Arrhenius 公式得到较好的拟合结果,但 70 °C 的点相对于 26~50 °C 范围内的拟合曲线有明显的偏移,而且用 Arrhenius 公式拟合出的不同温度范围内活化能的数值结果也存在较大差别,如表 2 所示,进一步证实了 70 °C 得到的数据点的特殊性。

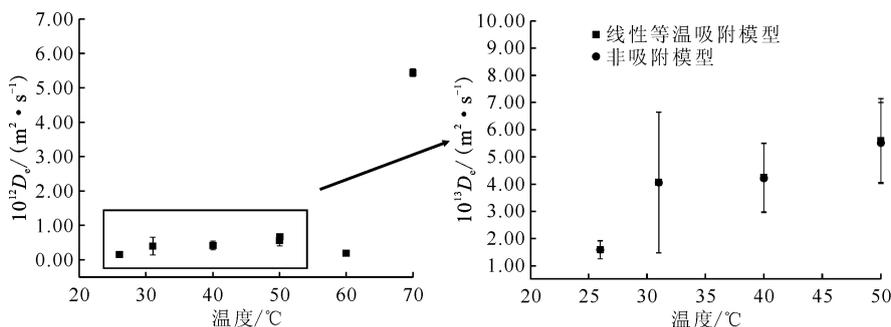
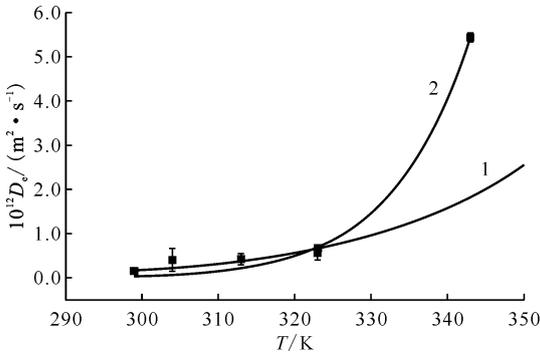


图 6 ⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中的 D_e 随温度的变化曲线^[16]

Fig. 6 D_e values of ⁷⁵Se(IV) in Beishan granite as a function of temperature^[16]



1—26~50 °C 拟合, 2—26~70 °C 拟合

图 7 不同温度下 D_e 的 Arrhenius 公式拟合结果^[16]

Fig. 7 Results of D_e at different temperatures fitted by the Arrhenius equation^[16]

表 2 Arrhenius 公式拟合 D_e - T 曲线获取的数据结果^[16]

Table 2 Parameters of D_e at different temperatures fitted by Arrhenius equation^[16]

温度/°C	E_a /(kJ · mol ⁻¹)	相关系数 r
26~50	5.60	0.991
26~70	11.4	0.985

3.2 温度对 Se(IV) 在北山花岗岩中扩散影响的机理探讨

鉴于文献[16]的工作中扩散体系所处溶液的化学环境保持不变,为探究温度对⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中扩散的影响机制,重点对实验条件下的溶液及分子状态、Se的种态及北山花岗岩本身的结构情况开展进一步分析。

1) 温度变化对溶液及分子状态的影响

一方面,热力学温度的升高,会降低水的黏度及密度,增强 Se(IV)在水中的溶解性能;另一方面,温度升高将导致整个体系中 Se 分子的热运动加快,促进 Se 在花岗岩中的扩散^[13]。因此,温度的升高将对 Se 在北山花岗岩中的扩散有一个整体的促进作用。

2) 实验温度范围内 Se 的种态分析

鉴于实验过程中监测到的溶液体系的 pH 和 Eh 值无显著变化,基于 pH 及 Eh 监测结果,利用 CHEMSPEC 软件^[29] 计算不同实验温度下溶液体系中 Se 的种态分布情况(图 8)^[16]。图 8 结果显示,不同温度下溶液中 Se 的优势种态始终为 HSeO_3^- 和 SeO_3^{2-} ,温度的改变并未对 Se 的存在种态造成显著影响。故温度对 Se(IV)在北山花岗岩中扩散的影响并非由 Se 的种态变化引起。

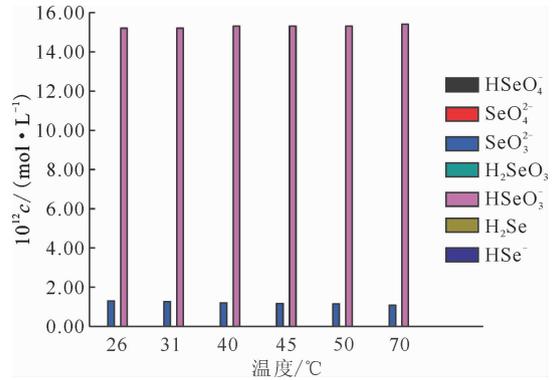


图 8 不同温度下 Se 在扩散溶液中的种态分布情况(pH=7)^[16]

Fig. 8 Speciation distribution of Se in diffusion solution at different temperatures(pH=7)^[16]

3) 实验温度范围内北山花岗岩的内部结构分析

文献[16]采用热重分析仪在 0~900 °C 下对花岗岩进行热重分析(TGA)时未观测到可识别的质量损失,故此温度范围内,花岗岩应该不存在矿物分解作用。赵星光等^[30]的研究结果也表明,在 200~800 °C 的升温范围内,花岗岩的矿物组成未发生改变。

通常,溶质在多孔介质中的扩散受介质的孔隙率(ϵ)、孔隙的曲折度(τ)和收缩度(δ)以及溶质在水溶液中的分子扩散系数(D_m)影响^[14]。溶质在多孔介质中扩散的有效扩散系数 D_e 及其在水溶液中的分子扩散系数 D_m 间存在如下关系(D_p 为孔隙扩散系数):

$$D_e = \epsilon D_p = \epsilon \frac{\delta}{\tau} D_m = F_f D_m \quad (1)$$

式中, $\epsilon\delta/\tau^2$ 作为一个整体被称为形成因子(formation factor, F_f)。形成因子 F_f ^[31] 综合考虑了多孔介质的曲折度、收缩度、孔隙率等参数,在一定程度上反映了多孔介质的整体、特定结构特征。因此,形成因子只依赖于孔隙介质的内部结构,可在整体或宏观上概括性地反映岩石本身的性能,一般同一种岩石的形成因子应该近似相同。

鉴于北山花岗岩的形成因子(F_f)可用来验证花岗岩的内部结构是否发生改变,文献[16]中也对实验温度范围内花岗岩的形成因子进行了分析。 F_f 的数值结果如表 3 所示, F_f 随温度变化的示意图如图 9 所示。

从北山花岗岩在不同温度下的 F_f 的数值结果来看,当实验考察温度为 60 °C 及以下时, F_f 虽

有波动但变化不显著;而当温度达 70 °C 时, F_f 有较显著的变化。

表 3 不同温度下北山花岗岩的形成因子^[16]

Table 3 Formation factor of Beishan granite at different temperatures^[16]

温度/°C	F_f	$\lg F_f$
26	$(1.67 \pm 0.36) \times 10^{-4}$	-3.78 ± 0.10
31	$(3.24 \pm 2.07) \times 10^{-4}$	-3.49 ± 0.33
40	$(2.19 \pm 0.65) \times 10^{-4}$	-3.66 ± 0.13
50*	$(1.93 \pm 0.54) \times 10^{-4}$	-3.71 ± 0.12
50#	$(2.32 \pm 0.14) \times 10^{-4}$	-3.63 ± 0.03
60#	$(0.72 \pm 0.01) \times 10^{-4}$	-4.30 ± 0.01
70#	$(9.94 \pm 0.19) \times 10^{-4}$	-3.00 ± 0.01

注: * 为采用常规扩散装置($\leq 55^\circ\text{C}$)获取的数值结果, # 为采用高温扩散装置($\geq 50^\circ\text{C}$)获取的数值结果

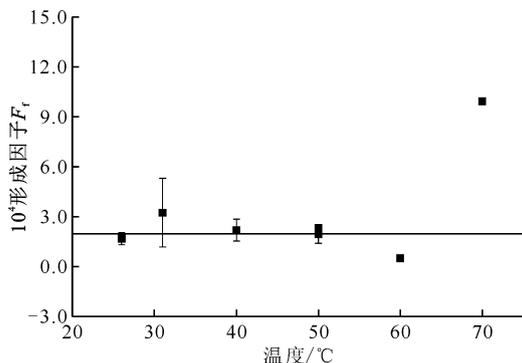


图 9 不同温度下北山花岗岩的形成因子(F_f)^[16]

Fig. 9 Formation factor of Beishan granite at different temperatures^[16]

北山花岗岩的 F_f 值与文献结果的比较列于表 4。26~60 °C 条件下文献[16]获取的北山花岗岩的 $\lg F_f$ 与瑞典 SKB 等^[32]报道的结果基本一致,并且与之前同课题组陈涛等^[14]使用的相同花岗岩相比, $\lg F_f$ 值几乎无差异,这也验证了实验数据的可靠性。而当温度达 70 °C 时, $\lg F_f$ 则偏差较大,此前的文献报道中也未见与此结果接近的数值。推测在温度相对较高的 70 °C 时,花岗岩在扩散实验的研究体系下其内部结构如曲折度、收缩度、有效孔隙率等发生了部分改变。

花岗岩是由不同矿物(长石、石英、云母等)颗粒组成的非均质岩体,不同矿物颗粒具有不同的热膨胀性质和热膨胀各向异性^[33]。贺琦^[34]的研究表明,随温度升高,花岗岩内部不同矿物的不均匀热膨胀导致颗粒之间的应力集中,造成原始裂隙压缩、闭合,孔隙度降低;随温度进一步升高,不

同矿物间热膨胀差异性进一步体现而发生热破裂,导致数量更多、尺度更大的热致裂隙形成。

表 4 文献[16]获取的北山花岗岩的 F_f 与文献值的比较

Table 4 F_f of ⁷⁵SeO₂²⁻ in Beishan granite in comparison with literature data

文献	花岗岩类型	$\lg F_f$
SKB ^[32]	Forssmark 花岗闪长岩	-3.58 ± 0.31
	结晶岩	-3.72 ± 0.47
	Laxemar 花岗岩	-3.86 ± 0.31
	瑞典花岗岩	-4.06 ± 0.44
	瑞典结晶岩	-4.15 ± 0.45
	Simpervarp 花岗岩	-4.52 ± 0.91
黎春等 ^[15]	北山花岗岩	-3.41 ± 0.26
陈涛等 ^[14]	北山花岗岩	-3.99
文献[16](26~60 °C)	北山花岗岩	-3.65 ± 0.13
文献[16](70 °C)	北山花岗岩	-3.00 ± 0.01

对于非均质岩体,只要温度改变就会在岩体内部产生热应力,当热应力超过岩体内部晶粒/矿物与胶结物的承载力/黏结强度时,岩石内部就会产生热破裂^[34-35]。热破裂的实质是裂纹扩展过程中热能的积累和释放过程。岩石热破裂使得岩体裂隙进一步发育,形成更好的孔隙裂隙通道^[35]。

赵阳升等^[35]测得采自山东平邑的鲁灰花岗岩的热破裂临界温度约为 65 °C。Wang 等^[36]的研究表明,美国 Westerly 花岗岩的热破裂临界温度为 75 °C;陈颢等^[37]发现, Westerly 花岗岩的热破裂临界温度为 60~70 °C。Wang 等^[38]的研究表明,花岗岩的热致裂隙形成于 80 °C 左右。贺琦等^[39]证实,中等温度(60~120 °C)荷载范围内北山花岗岩产生的裂隙数量和尺度随温度升高而增大,温度改变了花岗岩内部结构,使其更易发生破裂或发育大尺度裂纹。

左建平^[33]针对性地研究了我国北山花岗岩(取自 BS01 号钻孔,埋深 635~680 m)的热破裂情况:通过实时观察 50~300 °C 范围内北山花岗岩的热开裂过程证实,北山花岗岩热破裂临界温度为 68~88 °C(可能存在 18~21 °C 的波动范围)。当温度超过 70 °C 时,北山花岗岩的原生裂隙会进一步发育和扩展,并诱发一些新的热裂纹;且随温度升高,热裂纹不仅数量不断增加,而且其长度和宽度均相应有所增加。在 150~200 °C 时热破裂裂纹的数量、长度和宽度均有较大幅度的增长,是热破裂裂纹快速扩展的一个阶段。

需要说明的是,由于各矿物颗粒的热膨胀系

数差异及各向异性,以及不同矿物的沉积条件均有所不同,因此每个实验样品的热破裂临界温度基本均有差异,热破裂临界温度只具有统计意义,通常而言不是定值^[33]。基于已报道工作^[35-39],花岗岩的热破裂临界温度范围为 60~88 °C。结合文献报道及实验结果,推测文献^[16]所用北山花岗岩的热破裂临界温度在 60~70 °C 范围内。

赵阳升等^[35]对鲁灰花岗岩热破裂与渗透性相关规律的研究表明,在花岗岩热破裂临界温度附近,其渗透率将随温度升高(可达 30~150 °C 的温升区间)而增大直至达到峰值,而后随温度继续升高而减小至峰谷。达热破裂临界值后的温升过程中,花岗岩的热破裂呈现间断性及多期性变化。鲁灰花岗岩在 500 °C 之前有 4 个热破裂剧烈期: 55~65 °C、110~230 °C、270~340 °C、400~500 °C 温度段,在热破裂剧烈期的温度段内,其渗透率均呈现一个峰值区间,在热破裂平静期的前期,渗透率依然维持较高水平,而后缓慢降至峰谷区间;其机制是随温度升高,花岗岩矿物颗粒热膨胀使先前热破裂产生的裂纹宽度减小,部分裂隙甚至闭合,裂隙整体连通性降低,使花岗岩的渗透率较峰值降低,但仍维持较高的渗透率水平,当另一个热破裂高峰出现时,渗透率又增大,如此经历数次热破裂积累后,使花岗岩的渗透率愈来愈大,也同步伴随着花岗岩的更加破裂。因此,随温度升高,花岗岩的渗透率并非单一线性变化,而存在一定的峰谷波动,但整体随温度升高呈上升趋势。

4) 温度对 Se(IV) 在北山花岗岩扩散影响的可能机理

综上,基于文献^[16]的数据结果,考虑温度对北山花岗岩结构的可能影响,对 ⁷⁵Se(IV) 在北山花岗岩中的扩散随温度变化的机理推测如下:

(1) 26~60 °C 范围内。随温度升高:一方面,溶液中的分子热运动增强,Se(IV) 扩散增强;另一方面,花岗岩的不同组成矿物发生持续热膨胀,导致花岗岩内部存在的原始裂隙被压缩甚至部分闭合,孔隙度降低^[34],导致 Se(IV) 的扩散被部分抑制。因此,受上述两方面因素协同影响,Se(IV) 在北山花岗岩中的有效扩散系数与温度并不呈单调线性关系,虽随温度升高而扩散增强,但整体受温度影响不显著。

(2) 60~70 °C 范围内。此温度区间内达到实验用北山花岗岩的热破裂临界温度,北山花岗岩的原生裂隙进一步发育和扩展,并诱发新的热

致裂隙,70 °C 时裂隙进一步发育,已形成数量更多、尺度更大的热致裂隙,进而形成更多的孔隙裂隙通道,渗透率持续增大^[35],从而使扩散溶液可通过的孔隙变多即扩散通道增多,进而促进 Se(IV) 在北山花岗岩中的扩散,使 70 °C 时 Se(IV) 在北山花岗岩中的扩散较之 60 °C 显著增强。同时,叠加随温度升高溶液分子热运动增强引起的 Se(IV) 扩散增强,整体表现为 70 °C 时 Se(IV) 在北山花岗岩中的有效扩散系数显著增大,甚至比 60 °C 高出一个数量级。

(3) 温度高于 70 °C。当北山花岗岩的温度进一步升高到 150~200 °C 时,花岗岩的热破裂更为剧烈^[33],该热破裂高峰会使北山花岗岩裂隙愈多、渗透率进一步增大^[35],从而导致 Se(IV) 在北山花岗岩中的扩散进一步增强。综合考虑热破裂剧烈程度与渗透率大小间的峰谷关系^[35],推测随温度升高(70~200 °C),虽然 Se(IV) 在北山花岗岩中的有效扩散系数在部分温度区间内可能会有波动,但整体将进一步持续增大。

4 总结与展望

本文对国内开展的 Se 在北山花岗岩中的扩散研究方法及获取的有关数据进行了总结和评述,重点分析了不同温度条件下 ⁷⁵Se(IV) 在北山花岗岩中的可能扩散机理,旨在为国内同行提供有益参考。

现有统计数据表明,在 26~70 °C, ⁷⁵Se(IV) 在北山花岗岩中的扩散整体随温度升高而增强,特别是当温度达到 70 °C 时,其有效扩散系数 D_e 比 60 °C 时高出近一个数量级,扩散显著增强。结合不同温度下北山花岗岩形成因子 F_i 的数值变化及其热破裂临界温度(60~70 °C),推测当温度达 70 °C 时,北山花岗岩已发生热破裂,其内部结构发生改变,渗透率明显变大,进而扩散显著增强。

综合考虑目标元素 Se 与扩散介质花岗岩的属性随温度的变化情况,推测 ⁷⁵Se(IV) 在北山花岗岩中的扩散随温度升高而加快,主要受 Se 分子热运动及北山花岗岩内部孔隙结构变化的综合影响:(1) 分子热运动:温度升高加速了 Se 分子在花岗岩孔隙溶液中的热运动,扩散加快;(2) 北山花岗岩孔隙结构变化:随温度升高,① 26~60 °C,北山花岗岩不同组成矿物发生持续热膨胀,花岗岩内部的原始裂隙被压缩甚至部分闭合,

Se(IV)的扩散被部分抑制;② 60~70 °C,北山花岗岩发生热破裂,原生裂隙进一步发育和扩展,并诱发新的、数量更多、尺度更大的热致裂隙,形成更多孔隙裂隙通道,渗透率持续增大,Se(IV)的扩散显著增强;(3) 预测随温度继续升高,⁷⁵Se(IV)在北山花岗岩中的扩散整体将进一步增强(部分温度区间可能会有波动), D_e 甚至将继续产生数量级上的差异。

为了在上万年的时间尺度内对RN在高放废物地质处置库中的迁移行为进行预测,必须建立相关模型,而参数获取是模型建立的根基。有效扩散系数作为处置库安全评价的最关键参数之一,在高放废物地质处置上万年的评价周期内,其数值变化对评价结果的灵敏度将产生重要影响,获得尽可能接近处置库实际条件下的数值结果对保证评价的有效性至关重要。采用70 °C温度条件下的 D_e 值来评估⁷⁹Se在北山花岗岩中的迁移行为,可以为潜在处置库的安全预评价提供更安全/保守的结果。特别是在接近废物桶的近场环境下,高放废物释热导致的花岗岩温度升高可能会达到花岗岩的热破裂临界温度,而热破裂形成的裂隙是核素迁移的关键通道,可显著促进核素的扩散迁移,因此处置库环境下花岗岩的热破裂对核素在近场环境下的迁移影响应予以特别关注。

对于该领域的后续工作,提出以下建议:(1) 鉴于当前Se在北山花岗岩中扩散的考察温度最高达70 °C,与文献报道的可能近场温度90 °C还存在一定差距,建议后续拓展高温扩散实验的高温范围,进一步评估高温对⁷⁹Se在北山花岗岩中扩散的实际影响,为处置库安全评价提供更准确的数据输入;(2) 对于温度对Se在北山花岗岩中扩散机理的探索,可结合可用的先进微观分析技术,对实验温度条件下花岗岩的内部结构进行追踪分析,验证上述推理的合理性,并对更广阔温度及实验条件下的结果给出更科学合理的预测,建立相关理化模型;(3) 考虑拟进行深地质处置废物中的核素类型及Se在北山花岗岩中扩散的温度敏感性,可拓宽需要考察温度对其在北山花岗岩中扩散影响的RN种类(如Tc、超铀核素等),评估温度影响的共性及差异性,系统总结预选处置库不同温度条件下各RN的扩散参数及其变化规律,构建有关预测模型,为处置库安全评价提供安全及保守的数据输入。

致谢:本工作在撰写过程中,特别得到北京大学核环境化学课题组刘春立教授的指导和帮助,在此表示衷心感谢。

参考文献:

- [1] Soler J M, Landa J, Havlova V, et al. Comparative modeling of an in situ diffusion experiment in granite at the Grimsel Test Site[J]. *J Contam Hydrol*, 2015, 179: 89-101.
- [2] Chapman N, Hooper A. The disposal of radioactive wastes underground[J]. *Proceedings of the Geologists' Association*, 2012, 123(1): 46-63.
- [3] Agbogun H M D, Al T A, Hussein E M A. Three dimensional imaging of porosity and tracer concentration distributions in a dolostone sample during diffusion experiments using X-ray micro-CT[J]. *J Contam Hydrol*, 2013, 145(1): 44-53.
- [4] Grambow B. Mobile fission and activation products in nuclear waste disposal[J]. *J Contam Hydrol*, 2008, 102(3-4): 180-186.
- [5] 王驹. 中国高放废物地质处置 21 世纪进展[J]. *原子能科学技术*, 2019, 53(10): 2072-2082.
- [6] Charlet L, Kang M, Bardelli F, et al. Nanocomposite pyrite-greigite reactivity toward Se(IV)/Se(VI)[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(9): 4869-4876.
- [7] Bennett D G, Gens R. Overview of European concepts for high-level waste and spent fuel disposal with special reference waste container corrosion[J]. *J Nucl Mater*, 2008, 379(1-3): 1-8.
- [8] Cui Y J, Tang A M. On the chemo-thermo-hydro-mechanical behaviour of geological and engineered barriers[J]. *J Rock Mech Geotech Eng*, 2013, 5(3): 169-178.
- [9] Klubertanz G, Folly M, Hufschmied P, et al. Impact of the thermal load on the farfield and galleries of a HLW-repository[J]. *Phys Chem Earth, Parts A/B/C*, 2008, 33: S457-S461.
- [10] Simonyan A V, Behrens H, Dultz S. Diffusive transport of water in porous feldspars from granitic saprolites: in situ experiments using FTIR spectroscopy[J]. *Geochim Et Cosmochim Acta*, 2009, 73(23): 7019-7033.
- [11] Savoye S, Goutelard F, Beaucaire C, et al. Effect of temperature on the containment properties of argillaceous rocks: the case study of Callovo-Oxfordian claystones[J]. *J Contam Hydrol*, 2011, 125(1-4): 102-112.

- [12] Joseph C, Van Loon L R, Jakob A, et al. Diffusion of U(VI) in Opalinus clay: influence of temperature and humic acid[J]. *Geochim Et Cosmochimica Acta*, 2013, 109: 74-89.
- [13] Sanchez F G, Van Loon L R, Gimmi T, et al. Self-diffusion of water and its dependence on temperature and ionic strength in highly compacted montmorillonite, illite and kaolinite[J]. *Appl Geochem*, 2008, 23(12): 3840-3851.
- [14] Chen T, Sun M, Li C, et al. The influence of temperature on the diffusion of $^{125}\text{I}^-$ in Beishan granite[J]. *Radiochim Acta*, 2010, 98(5): 301-305.
- [15] Li C, Zheng Z, Liu X Y, et al. The diffusion of Tc-99 in Beishan granite: temperature effect[J]. *World J Nucl Sci Technol*, 2013, 3(1): 33-39.
- [16] 王春丽. $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ 在北山花岗岩中的扩散和吸附行为研究[D]. 北京:北京大学, 2016.
- [17] Wang X Y, Chen T, Wang C L, et al. Adsorption and diffusion of some important radionuclides in Beishan granites and Gaomiaozi bentonites[J]. *Sci Sinica Chim*, 2020, 50(11): 1585-1599.
- [18] Van Loon L R, Mibus J. A modified version of Archie's law to estimate effective diffusion coefficients of radionuclides in argillaceous rocks and its application in safety analysis studies[J]. *Appl Geochem*, 2015, 59: 85-94.
- [19] Wang X K, Montavon G, Grambow B. A new experimental design to investigate the concentration dependent diffusion of Eu(III) in compacted bentonite[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2003, 257(2): 293-297.
- [20] Bazer-Bachi F, Descostes M, Tevissen E, et al. Characterization of sulphate sorption on Callovo-Oxfordian argillites by batch, column and through-diffusion experiments[J]. *Phys Chem Earth*, 2007, 32(8-14): 552-558.
- [21] Wang C L, Yang X Y, He J G, et al. The diffusion of $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ in Beishan granite: temperature, oxygen condition and ionic strength effects[J]. *Radiochim Acta*, 2018, 107(1): 39-54.
- [22] Wang C L, Yang X Y, Wei F X, et al. The influence of pH on diffusion of $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ in Beishan granite[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 319(1): 365-377.
- [23] He J G, Ma B, Kang M L, et al. Migration of $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ in crushed Beishan granite: effects of the iron content[J]. *J Hazard Mater*, 2017, 324: 564-572.
- [24] Yang X Y, Ge X K, He J G, et al. Effects of mineral compositions on matrix diffusion and sorption of $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ in granite[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(3): 1320-1329.
- [25] 温瑞媛,高宏成,蒋成华,等. 裂片核素在岩石中的迁移研究之 1: ^{75}Se 在花岗岩和石灰岩中的扩散行为[J]. *核化学与放射化学*, 1991, 13(4): 213-217.
- [26] 温瑞媛,高宏成,王祥云,等. 裂片核素在岩石中的迁移研究之 4: ^{75}Se 在花岗岩中的吸附、扩散、渗透和数学模型[J]. *核化学与放射化学*, 1994, 16(4): 193-198.
- [27] Wen R Y, Gao H C, Wang X Y, et al. Diffusion of fission fragment nuclides in granite[J]. *Radiochim Acta*, 1997, 76: 137-142.
- [28] Wu T, Wang Z F, Li Q M, et al. Re(VII) diffusion in bentonite: effect of organic compounds, pH and temperature[J]. *Appl Clay Sci*, 2016, 127-128: 10-16.
- [29] Zhu J B, Wang X Y, Chen T, et al. Chemical speciation code CHEMSPEC(C++) and its applications[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2012, 42(6): 856.
- [30] Zhao X G, Zhao Z, Guo Z, et al. Influence of thermal treatment on the thermal conductivity of Beishan granite[J]. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 2018, 51(7): 2055-2074.
- [31] Harvey K B. Measurement of diffusive properties of intact rock, AECL-11439, COG-95-456-I[R]. Canada: Whiteshell Laboratories, 1996.
- [32] Liu J S, Neretnieks I. Data and uncertainty assessment-matrix diffusivity and porosity in situ, SKB Rapport R-06-111[R]. Sweden: SKB, 2006.
- [33] 左建平,周宏伟,方园,等. 甘肃北山地区深部花岗岩的热开裂试验研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2011, 30(6): 1107-1115.
- [34] 贺琦. 热-力作用下北山花岗岩裂隙扩展过程及机理研究[D]. 贵阳:贵州大学, 2022.
- [35] 赵阳升,万志军,张渊,等. 岩石热破裂与渗透性相关规律的试验研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2010, 29(10): 1970-1976.
- [36] Wang H F, Bonner B P, Carlson S R, et al. Thermal stress cracking in granite[J]. *J Geophys Res*, 1989, 94(B2): 1745-1758.
- [37] 陈颢,吴晓东,张福勤. 岩石热开裂的试验研究[J]. *科学通报*, 1999, 44: 880-883.
- [38] Wang F, Konietzky H, Frühwirt T, et al. Laboratory testing and numerical simulation of properties and thermal-induced cracking of Eibenstock granite at elevated temperatures[J]. *Acta Geotech*, 2020, 15: 2259-2275.
- [39] 贺琦,陈世万,杨福波,等. 不同温度条件下北山花岗岩巴西劈裂试验裂隙扩展过程研究[J/OL]. *长江科学院院报*, 2022, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1171.TV.20220321.1243.004.html>.