

# 放射性废物处置条件下水泥基材料的 吸附机制、长期演化及安全启示

李 红, 李宇轩, 马 宾\*

华北电力大学 环境科学与工程学院, 北京 102206

**摘要:** 水泥基材料是放射性废物处置库中工程屏障系统不可或缺的组成部分。它们在结构支撑、化学屏障和近场地球化学调控等方面发挥着多重关键作用, 在“近地表-深地质”全谱系放射性废物处置中扮演不可替代的角色。本文全面综述了当前处置环境下水泥基材料行为的科学研究进展, 特别强调了放射性核素的固定机制、水泥材料的长期降解过程以及其在多重屏障系统中的作用。水泥主要水化产物如硅酸(铝)钙(C-(A)-S-H)水化物、氢氧化钙、钙矾石(Aft)和层状双氢氧化物(AFm)相等, 为阳离子和阴离子型放射性核素提供了丰富的吸附位点, 其机制包括离子交换、表面配位和结构并入等。在水泥降解过程中, 吸附行为还受到孔隙水 pH 值、氧化还原条件及其组成变化的影响。对于某些氧化还原敏感核素(如<sup>99</sup>Tc、<sup>79</sup>Se 和 <sup>235,238</sup>U), 除像其他核素一样与 AFm 相、Aft、碳酸盐、沸石或降解硅酸盐等矿物发生反应外, 也可在水泥-钢界面通过化学还原反应被阻滞。由纤维素降解生成的有机配体(如异糖酸(ISA))也会显著影响放射性核素的迁移, ISA 可与铜系和镧系金属形成稳定的可溶配合物, 显著降低其在水泥中的吸附效率。热力学模型、表面配位模型、反应运移模型以及热-水-力-化耦合模拟等对预测水泥的长期性能、支持处置库设计和构建监管框架具有重要意义。此外, 与地下实验室的现场数据耦合、通过长期实验进行模型验证也是降低预测结果不确定性的关键措施, 为处置库安全评价的可靠性提供关键保障。考虑到传统水泥(如普通硅酸盐水泥 OPC)在高 pH 值、碳排放和与缓冲材料化学兼容性方面的局限, 低 pH 水泥、地质聚合物、镁基胶凝材料等替代体系在环境友好性和与围岩/膨润土兼容性方面具有优势, 但在长期耐久性、监管适应性以及放射性核素吸附数据方面仍需进一步研究。当水泥与膨润土缓冲材料、钢容器及围岩接触时, 会形成复杂的界面区, 表现出矿物转化、孔隙率变化及氧化还原条件转移等特征, 深入理解这些界面区的演化过程对于预测多重屏障系统整体性能至关重要, 本文总结了这些交互作用对放射性核素迁移行为的潜在影响。此外, 还就水泥材料长期行为验证、热力学数据库完善、有机物及微生物过程模拟方法的发展、新型胶凝材料的标准化测试框架等方面做了展望。

**关键词:** 水泥; 放射性废物处置; 核素; 吸附; 迁移; 安全评价

中图分类号: TL942.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)06-0609-15

doi: 10.7538/hhx.2025.47.06.0609

## Sorption Mechanisms, Long-Term Evolution, and Safety Implications of Cement-Based Materials Under Radioactive Waste Disposal Conditions

LI Hong, LI Yu-xuan, MA Bin\*

School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

收稿日期: 2025-09-04; 修订日期: 2025-11-10

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年(海外)科学基金项目; 国家自然科学基金“叶企孙”科学基金(重点支持)项目(U2441291)

\* 通信联系人: 马 宾

**Abstract:** Cement-based materials are indispensable components in the engineered barrier systems of repositories for radioactive waste. They fulfill multiple critical roles, including structural support, chemical containment, and geochemical conditioning of the near-field environment, and thus constitute an indispensable component across the entire “near-surface to deep-geological” disposal spectrum. This review presents a comprehensive synthesis of current scientific understanding regarding the behavior of cementitious materials in repository conditions, with an emphasis on radionuclide immobilization mechanisms, long-term degradation processes, and integration within multi-barrier systems. Key cement hydration products such as calcium(alumino)silicate hydrate(C-(A)-S-H), portlandite, ettringite(AFt), and layered double hydroxide(AFm) phases provide abundant sorption sites for cationic and anionic radionuclides through ion exchange, surface complexation, and incorporation mechanisms. Sorption is further modulated by the evolving pH, redox conditions, and porewater composition during cement degradation. Redox-sensitive radionuclides such as  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{79}\text{Se}$ , and  $^{235,238}\text{U}$  may be immobilized via reduction at steel-cement interfaces, while others interact with secondary phases such as carbonates, zeolites, or degraded aluminosilicates. A major focus is given to the influence of organic ligands, such as isosaccharinic acid (ISA), produced by cellulose degradation, and their strong ability to form soluble complexes with actinides and lanthanides. These interactions significantly reduce sorption efficiency, necessitating conservative treatment in safety assessments. The review also addresses advanced modeling strategies, including surface complexation models (SCMs), reactive transport modeling, and thermo-hydro-mechanical-chemical (THMC) simulations. These tools are essential for predicting long-term performance, supporting repository design, and informing regulatory frameworks. Integration with field data from underground research laboratories and validation through long-term experiments remain vital to reduce uncertainties. Alternative cement systems, such as low-pH cements, geopolymers, and magnesium-based binders, are explored as more sustainable and chemically compatible options for repository applications. While promising in terms of reduced pH and improved environmental profiles, these materials face challenges related to long-term durability, regulatory acceptance, and comprehensive radionuclide retention data. As cement interacts with bentonite buffers, steel containers, and host rocks, it generates complex interfacial zones characterized by mineral transformations, porosity changes, and redox shifts. Understanding these interfaces is crucial to predict the evolution of the multi-barrier system. The review synthesizes experimental insights and modeling approaches to capture these interactions and their implications for radionuclide transport. In conclusions, the paper outlines key challenges and research priorities, including validation of long-term behavior, refinement of thermodynamic databases, modeling of organics and microbial processes, and development of standardized protocols for new binders. By fostering interdisciplinary collaboration and integrating experimental, modeling, and regulatory perspectives, the scientific community can ensure that cementitious barriers remain reliable, adaptable, and effective components of safe radioactive waste isolation.

**Key words:** cement; radioactive waste disposal; nuclide; sorption; migration; safety assessment

放射性废物的安全处置是核能领域面临的核  
心挑战之一,这要求采取科学可靠的方法,将放  
射性核素有效地与生物圈隔离。放射性废物依  
据其放射性活度水平、半衰期长短以及是否显著  
产热等关键特征分为五类:极低水平放射性废物  
(VLLW)、极短寿命放射性废物(VSLW)、低水平

放射性废物(LLW)、中水平放射性废物(ILW)和  
高水平放射性废物(HLW)。在国际上对其普遍  
采用分类管理策略。其中HLW具有很高的放射  
性活度和衰变热,目前被国际社会公认为最可行  
的HLW处置方式是地质处置。这一处置方式依  
赖于由工程屏障与天然屏障共同构成的多重屏

障体系,其在长达数千年甚至数万年时间尺度上协同阻滞放射性核素的迁移<sup>[1]</sup>。在这一系列多重屏障体系中,水泥基材料发挥着至关重要的作用<sup>[2]</sup>,其不仅提供一定的机械稳定性和结构支撑,同时通过其对放射性核素的吸附和固化能力,构成关键的化学屏障<sup>[3]</sup>。

不同处置库中水泥基材料将被广泛应用于多个部分,包括废物包、隧道与竖井衬砌、回填材料、灌浆和结构支撑等。其广泛应用得益于诸多优异性能,如高力学强度、低渗透性以及能够引入多种辅助胶凝材料以满足特定性能要求<sup>[4]</sup>。在黏土岩地层(如瑞士和德国的 Opalinus 黏土、法国的 Callovo-Oxfordian 黏土、比利时的 Boom 黏土)中,水泥常与膨润土共用,用以稳定隧道结构并构造有利的化学环境<sup>[5]</sup>。而在结晶岩体(如中国、芬兰和瑞典的花岗岩)中,水泥则可能被广泛用于回填与结构支撑,尤其用于限制沿裂隙的水体渗入<sup>[3,6]</sup>。

处置库中水泥基屏障承担着多项关键的安全功能,如限制水与气体在工程屏障中的迁移,高碱性环境可钝化金属容器表面从而减缓其腐蚀速率并抑制氢气生成,抑制微生物活性从而降低微生物介导的放射性核素迁移风险,通过吸附与沉淀机制对放射性核素进行化学固定,尤其对氧化还原敏感元素如铀(U)、锝(Tc)、硒(Se)、镎(Np)和碘(I)等具有显著效果<sup>[7-8]</sup>。然而,水泥基材料的性能会随着时间推移发生演化,这主要源于物理与化学老化过程的共同作用,包括溶蚀、硫酸盐与Cl<sup>-</sup>侵蚀、碳化、碱-硅反应(ASR)、以及与周围黏土或岩石的相互作用<sup>[9-10]</sup>。水化产物(如氢氧化钙、硅酸钙(C-S-H)凝胶、层状双氢氧化物(AFm)与钙矾石(Aft)相)的演变不仅会影响结构稳定性,也会改变对核素的固定能力。孔隙率和矿物组成的变化可能增强或减弱材料的吸附能力,这取决于老化阶段与核素的理化性质<sup>[8]</sup>。

近年来,研究者在理解控制水泥体系中放射性核素固定的地球化学过程方面取得了显著进展。借助同步辐射技术(如X射线吸收光谱(XAS)、X射线光电子能谱技术(XPS)等)、固态核磁共振(SS-NMR)以及计算模拟的分子水平研究,揭示了核素与硅酸(铝)钙(C-(A)-S-H)、AFm相和Aft之间的相互作用机制<sup>[11-13]</sup>。例如,高价态硒等迁移性较强的阴离子,其在水泥矿物中的亲和力较低,可通过表面配位、AFm层间嵌入、甚至在有

利的还原环境中形成沉淀的方式被固定<sup>[12,14]</sup>。

此外,为减少高碱性孔隙液对膨润土或围岩的不利化学影响,近年来发展了低pH水泥体系,其特征为低熟料含量与高反应性二氧化硅或火山灰活性添加剂<sup>[15]</sup>。这类水泥体系有助于维持黏土的膨胀性与稳定性,但也带来了对吸附行为及有机组分相互作用的新不确定性。例如,高含量的有机外加剂(如高性能减水剂)可能与铜系元素或镧系元素形成配合物,从而增加其迁移性。

已有研究<sup>[8]</sup>中整合了多种核素在水泥矿物中的吸附分配系数( $K_d$ )和热力学模型,提供了丰富的吸附参数和机制解析,考虑了水泥的老化状态、离子竞争效应与氧化还原条件等因素,这对长期性能预测和封闭后安全评估至关重要。并且,水泥在氧化还原过程中对阻滞核素迁移发挥关键作用。水泥与钢铁腐蚀产物(如磁铁矿、绿色锈)共同提供还原性环境,可促使高迁移性的氧化态核素转化为低溶解度的还原态<sup>[16]</sup>。例如,硒和锝在还原条件下可分别转化为单质硒和二氧化锝( $TcO_2$ ),其溶解度远低于原始氧化态。国际研发计划如欧洲联合放射性废物管理计划(EURAD)和欧洲水泥基材料项目CEBAMA(Cement-Based Materials)推动了针对水泥基材料在放射性废物处置中化学、物理与生物过程的联合研究<sup>[17-18]</sup>。这些计划通过实验研究、数值模拟与天然类比研究的协同,旨在减少性能评估中的不确定性,并指导处置库的设计优化。

本文将综述目前水泥对放射性核素固定机制、水泥化学演化过程及其对多重屏障系统长期性能影响等方面的研究进展。

## 1 水泥材料与近场环境

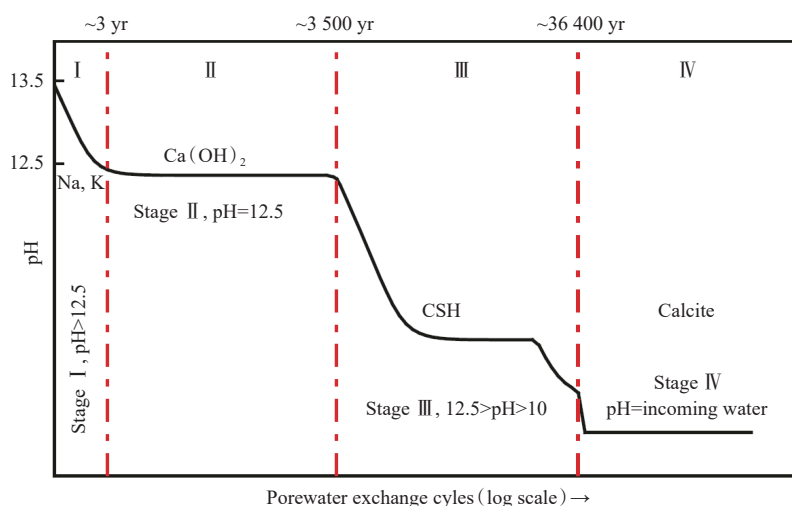
目前,放射性废物处置库中所使用的水泥基材料主要由普通硅酸盐水泥制成,常与粉煤灰、高炉矿渣、硅灰和偏高岭土等辅助胶凝材料混合使用。这些材料在水化过程中形成一系列复杂且高活性的矿物相,包括C-(A)-S-H、氢氧化钙、Aft、AFm和水石榴石等。这些水化产物使水泥孔隙液呈高碱性(通常 $pH > 12.5$ ),这一特性对于钢材钝化及多种放射性核素的吸附固定起着关键作用<sup>[3]</sup>。

处置库的近场环境是指紧邻废物包的工程屏障系统,包括水泥基材料、回填材料(如膨润土或其他黏土)以及相邻围岩。该区域内水泥化学会

在与地下水、气体(尤其是  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ )以及周围材料的相互作用中逐步演化。这些过程随着时间推移引发老化,进而改变水泥材料的矿物组成、孔隙率、渗透性和吸附能力<sup>[7]</sup>。

水泥材料的老化通常可通过四阶段概念模型进行描述(图1)<sup>[8]</sup>:(1)初始阶段( $\text{pH} > 12.5$ ):特征

为碱金属离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ )的释放;(2)水化石灰溶解阶段( $\text{pH}=12.5$ ):氢氧化钙耗尽后开始进入该阶段;(3)C-S-H(CSH)脱钙阶段( $\text{pH}$ 为  $10 \sim 12.5$ ):随着C-S-H相中钙的流失,其结构及吸附性能逐渐退化;(4)次生矿物形成阶段( $\text{pH} < 10$ ):碳化反应以及沸石和黏土矿物的生成成为主导过程。



Porewater exchange cycles(log scale): 孔隙水交换循环次数(对数刻度); Stage: 阶段; Calcite: 方解石;  $\text{pH}=\text{incoming water}$ : 侵入水的  $\text{pH}$

图1 水泥降解导致的水化水泥孔隙液中  $\text{pH}$  值的变化过程示意图<sup>[8]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram illustrating the evolution of  $\text{pH}$  in hydrated cement pore fluid as a result of cement degradation<sup>[8]</sup>

上述化学变化不仅影响水泥的微观结构完整性,还直接影响其对核素的滞留能力。例如,C-S-H和C-A-S-H等水化相在早期老化阶段对多种元素(如  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ )具有强吸附能力。然而,随着这些相的转化,吸附位点可能会丧失或发生改变,同时也可能生成新的但吸附能力不同的矿物相。在花岗岩地质体中,由于地下水流速较高,化学老化过程相对加快。尽管花岗岩裂隙会导致水与氧的快速侵入,但也有助于减缓气体(如  $\text{H}_2$ )压力。相比之下,黏土岩具有较低的渗透性,能够延缓水泥的化学老化并维持更为稳定的地球化学环境<sup>[19-20]</sup>。水泥与黏土(如膨润土回填材料或黏土岩围岩)之间的界面尤为值得关注,这是因为潜在的化学不相容性问题。水泥释放的高  $\text{pH}$  渗流可影响膨润土的矿物组成与膨胀性能,而在与黏土岩接触区域,可能形成次生矿物,如钙矾石、C-A-S-H及沸石等<sup>[9,21-22]</sup>。瑞士 Mont Terri 地下实验室的长期现场试验表明,尽管这些界面的演化速率较慢,但在厘米级尺度上已能形成明显的化学梯度,明确了对其进行详细数值建模的

必要性<sup>[23]</sup>。此外,钢材(如废物包容器与结构支撑)在近场区域中引入了氧化还原反应过程。在厌氧条件下,钢的腐蚀生成亚铁离子和氢气,改变近场的氧化还原电位并诱导次生矿物的形成。例如,  $\text{Fe}(\text{II})$  可还原迁移性较强的氧化态元素(如  $\text{Tc}(\text{VII})$ 、 $\text{Se}(\text{VI})$ ),将其转化为低溶解度的种态,如  $\text{TcO}_2$  和  $\text{Se}^0$ ,从而增强水泥基材料对核素的迟滞能力<sup>[16]</sup>。

处置库中的近场环境涉及水泥化学、地下水成分、围岩矿物组成、氧化还原过程与力学应力的复杂相互作用。水泥基材料必须在几百到上万年时间尺度上在物理完整性与化学功能上得到可靠的安全评估。持续的实验研究与建模工作对于深化理解这些作用机制、保障放射性废物处置的长期安全性至关重要。

## 2 水泥体系中放射性核素的吸附与迁移

### 2.1 放射性核素在水泥上的吸附机制

水泥体系对放射性核素的固化稳定是其重要作用之一。吸附过程控制着放射性物质的迁移

与固化,是在大时间尺度上降低其迁移性的核心机制。主要吸附机制包括表面配位、离子交换、共沉淀及在水化水泥矿物(如 C-S-H 和 C-A-S-H)

中的结构并入(图 2)。这些机制主导程度取决于核素的化学形态、水泥的组成、老化阶段以及孔隙水条件。



图 2 放射性核素(RN)在水泥孔隙介质中吸附扩散过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of sorption and diffusion process of radionuclide(RN) in cement porous medium

硅酸钙(C-S-H)水化物是水泥水化产物中的主要胶结相,其结构和组成高度可变,Ca/Si 摩尔比范围约为 0.6~2.0。这种多变的结构组成使 C-S-H 表面存在不同的吸附位点,包含可与阳离子结合的硅醇基团(Si-OH)和钙位点。碱金属与碱土金属(如 Cs<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>)主要通过层间或结构缺陷处的离子交换机制被吸附<sup>[24-25]</sup>。过渡金属(如 Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>)及锕系元素(如 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>、Am<sup>3+</sup>)可在富硅醇区域形成内球配合物,亦可在水化过程中嵌入 C-S-H 结构中<sup>[8,26-28]</sup>。在水化过程中引入铝将形成含铝的 C-A-S-H 相,其拥有更多桥联铝位点,吸附特性与 C-S-H 显著不同<sup>[25,29-31]</sup>。铝的掺入提高了反应物表面位点的密度,有利于放射性元素离子(如 Cs<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ra<sup>2+</sup>、Eu<sup>3+</sup>)的吸附。X 射线吸收光谱(XAS)与批量吸附实验表明,许多核素在 C-A-S-H 上的吸附分配系数(K<sub>d</sub>)高于在纯 C-S-H 上的值<sup>[32-35]</sup>。

碘离子(I<sup>-</sup>)、碘酸根(IO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、硒酸根(SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)和钼酸根(MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)等阴离子型元素也因其高迁移性而备受关注。这些阴离子在 C-S-H 上的吸附作用较弱,但可通过与 AFm 类层状双氢氧化物(LDH)相的离子交换与结构并入机制被吸附。单硫酸盐型 AFm(AFm-SO<sub>4</sub>)、单碳酸盐型 AFm(AFm-CO<sub>3</sub>)和 Friedel's 盐(AFm-Cl<sub>2</sub>)均可与放射性阴离子进行交换。例如,AFm 相可通过与层间 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 或 Cl<sup>-</sup> 的交换作用吸附碘离子或硒酸根<sup>[12,36]</sup>。

然而,其固定能力受到其他阴离子的竞争、pH 及水泥老化状态的显著影响。研究表明,高浓度的硝酸盐或碳酸盐存在时可显著抑制阴离子核素的吸附。总体而言,基于 AFm 的层间阴离子交换吸附机制可逆性较高,稳定性低于 C-S-H 相对阳离子核素的吸附。但是 AFm 相的表面边缘位点对阴离子吸附能力和结合能力很强,在痕量阴离子核素浓度下主导着吸附过程<sup>[37]</sup>。

对氧化还原较为敏感的放射性元素(如铀、钍、镭和钷等)具有多种相对稳定的氧化态,其吸附与溶解性特征也因价态而异。在氧化和强碱性条件下,这些元素常以溶解性较高的阴离子形态(如 UO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>、TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)存在,在水泥中难以固定。然而,在水泥-钢界面的还原环境中,这些元素可被转化为低溶解度的还原态形态(如 UO<sub>2</sub>(s)、TcO<sub>2</sub>(s)、Se(s))。水泥体系可与钢材腐蚀产物协同作用以实现还原性吸附核素。由厌氧腐蚀生成的亚铁离子可作为电子供体。XPS 与 XAS 等实验表明,富含 Fe(II)或绿色锈的水泥环境可有效将 Tc(VII)还原为 Tc(IV),并以 TcO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O 形式沉淀。类似的,Se(VI)也可被还原为单质硒,并吸附于铁氧化物表面或以 Se<sup>0</sup> 形式沉淀<sup>[16]</sup>。

水泥在老化过程中会生成新的次生矿物,如钙矾石、沸石和含碳酸盐矿物,这些矿物在水泥老化后期阶段可继续提供吸附位点。钙矾石可

能吸附钼酸根和硒酸根,而碳酸盐矿物可与铅或镉等元素共沉淀<sup>[16]</sup>。然而,与初始水化产物相比,次生矿物的吸附能力通常较弱,且可预测性差<sup>[22,38]</sup>。关于老化水泥的吸附能力,当前仍处于研究阶段。有研究指出:脱钙后的 C-S-H(低 Ca/Si 摩尔比)仍可通过表面配位吸附部分铜系元素;老化过程中形成的沸石结构也可能为阳离子提供新的吸附位点<sup>[21]</sup>。虽然老化会减少水泥高亲和位点的数量,但新的次生矿物可能引入替代性的固定机制。真实处置库孔隙水中含有多种竞争离子(如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{SeO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^{-}$ ),可通过静电屏蔽、离子交换与配体竞争等机制影响核素吸附行为。高浓度  $\text{Ca}^{2+}$  可通过竞争交换位点抑制其他二价阳离子的吸附;而  $\text{Cl}^{-}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  则会降低 AFm 相对阴离子的交换能力<sup>[12,37]</sup>。

放射性核素在水泥上的吸附是处置库近场中核素固定的关键机制之一。其效果受水泥组成、水化产物、老化阶段、氧化还原环境及有机配合剂存在等因素共同影响。尽管新鲜水泥对多种核素具有良好的固定能力,长期性能仍需考虑矿物演化、孔隙水成分变化及多种耦合地球化学过程。因此,长期实验及基于实验结果产生的模型对于提升放射性核素在水泥中迁移预测的准确性具有重要意义。

## 2.2 有机配体对放射性核素在水泥上吸附行为的影响

有机配体对放射性核素吸附行为的影响是评估水泥基屏障在处置库中长期有效性的重要组成部分。有机分子主要来源于有机废物(如纤维素、塑料和橡胶)的降解产物,或来自水泥配方中的添加剂(如高效减水剂)<sup>[39]</sup>。这些有机物可通过与核素形成可溶配合物,从而改变其形态、迁移性以及与水泥石的相互作用,进而可能削弱核素在固-液界面上的吸附效果<sup>[40]</sup>。

纤维素类废物,尤其是纸张和木材,在处置库的碱性和厌氧条件下会降解生成复杂的有机物,包括异糖酸(ISA)、葡糖酸(GLU)、乙酸和甲酸等<sup>[41]</sup>。其中,ISA 因其在碱性环境中的高稳定性及其与多种铜系和镧系元素的强配位能力而被广泛关注。其他常见的有机螯合剂还包括乙二胺四乙酸(EDTA)<sup>[35]</sup>和柠檬酸<sup>[42]</sup>,它们可能来源于去污剂或核燃料后处理残留物。此外,为提高水泥可施工性而添加的高效减水剂(如聚羧酸醚)也可

引入具有反应活性的有机组分<sup>[43]</sup>。

有机配体可通过形成稳定的水溶配合物显著降低核素的吸附性能。这一效应在多价阳离子元素(如  $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$ 、 $\text{Am}^{3+}$ )中尤为显著,这些离子与 ISA、EDTA 等配体具有较强亲和力,所形成的配合物对 C-S-H 或 AFm 等水泥矿物表现出极低甚至可以忽略的吸附能力,能长时间存在于孔隙水中并在近场区域迁移<sup>[44]</sup>。EURAD - CORI (Cement-Organic-Radionuclide Interactions) 项目研究表明,ISA 可显著降低  $\text{Pu}^{4+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Pu}^{3+}$  的吸附( $K_d$  值降低约 2 个数量级),其对  $\text{UO}_2^{2+}$  的影响存在浓度阈值(约  $10^{-4}$  mol/L),超过该值后吸附明显减弱。 $\text{Ni}^{2+}$  受 ISA 影响较小,但纤维素真实降解产物(含其他有机物)对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附抑制更强。EDTA 对  $\text{UO}_2^{2+}$  吸附影响有限( $K_d$  仍约为  $10^5$  L/kg),但对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附降低明显(尤其在 C-S-H 中)。 $\text{Th}^{4+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$  的吸附几乎不受 EDTA 影响。当 GLU 浓度大于  $10^{-4}$  mol/L 时,其可显著降低  $\text{Pu}^{4+}$  在 AFm 和钙矾石上的吸附,对  $\text{Eu}^{3+}$  的吸附抑制在 C-S-H 中随 Ca/Si 摩尔比升高而增强。邻苯二甲酸盐在高浓度( $>10^{-3}$  mol/L)时可降低  $\text{Am}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的吸附,但对  $\text{UO}_2^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的影响不显著。对于超级塑化剂(PCE 类),聚羧酸醚(MG)比三聚氰胺类(SIKA)对  $\text{Pu}^{4+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的吸附抑制更显著( $K_d$  值降低 40%~60%),但对  $\text{Ni}^{2+}$  影响较小。真实降解产物(如 UP2W 滤材、纤维素降解液)比单一有机配体(如戊二酸、 $\alpha$ -羟基异丁酸)对核素吸附的抑制更强,可能与其中多元有机物的协同作用有关。其他有机物,如甲酸盐、柠檬酸盐、TMA 等对多数核素的吸附影响可忽略,但高浓度柠檬酸盐( $>10^{-2}$  mol/L)会轻微降低  $\text{Pu}^{3+}$  在 AFm 上的吸附。总之,有机物对核素吸附的影响因核素价态、水泥降解阶段及有机物类型/浓度而异,其中  $\text{Pu}^{4+}$ -ISA、 $\text{Eu}^{3+}$ -GLU 等体系敏感性最高,而  $\text{Cs}^{+}$  等几乎不受影响。

有机配体还可能改变水泥材料的表面电荷性质<sup>[45-47]</sup>。例如,有机阴离子的吸附会改变 C-S-H 的  $\zeta$  电位,降低其对阳离子核素的吸附能力。研究表明,在 ISA 或葡糖酸存在下,C-S-H 表面电荷趋于更负,从而削弱对带正电金属离子的静电吸引作用。该效应在 Ca/Si 摩尔比降低的老化水泥中尤为显著,此时表面反应性降低。电动势测试(如  $\zeta$  电位测量)表明,有机物可显著改变水泥矿

物的零电荷点(PZC),进而影响其吸附行为。部分研究成果已被纳入表面配位模型中,以提升预测精度<sup>[40-41]</sup>。

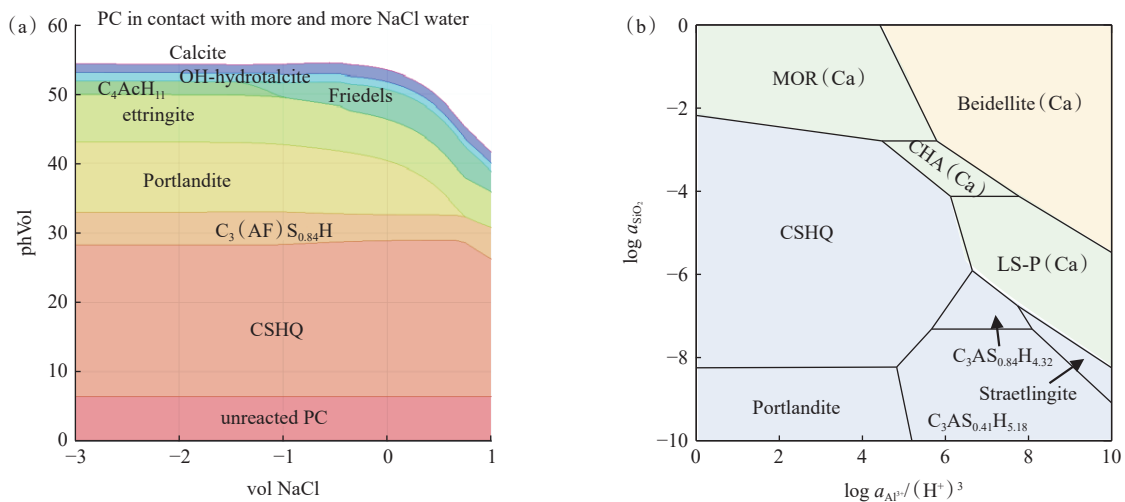
总之,来自有机物降解或水泥添加剂的有机配体在水泥体系中对核素的固定造成严峻挑战。通过配位反应、离子竞争及表面改性,这些配体可显著增强核素的迁移能力。尽管部分有机物可被水泥吸附或在特定条件下降解,但仍建议在安全评估中采取保守假设。未来研究需进一步阐明有机物的归趋、其与水泥矿物演化的相互作用、以及对处置库长期安全性的影响。

### 2.3 水泥体系中放射性核素吸附、迁移的建模与预测

在评估处置库长期性能时,准确建模放射性核素在水泥体系中的行为至关重要。由于涉及地球化学、物理和生物过程的复杂耦合,预测模型需集成吸附数据库、扩散数据库、热力学数据

库、反应运移模型及水泥老化机制,旨在对大时间尺度内核素迁移行为提供可靠机理驱动的定量预测。

热力学吸附模型被广泛用于放射性废物处置的安全评估中,以描述放射性核素与固相之间的相互作用。此类模型基于水泥体系中实验测定获得的平衡常数。常用的表面配位模型(SCMs)包括恒电容模型(CCM)、扩散层模型(DLM)与三层模型(TLM),用于描述矿物表面的配位行为。CEM DATA18<sup>[48]</sup>与PSI/NAGRA<sup>[49]</sup>等数据库提供了水泥相关矿物和水相物种的热力学常数,其内部一致性良好,可支持U、Np、Pu、Am、Cs、Sr、Se、I和Tc等元素的形态分析、溶解度计算与吸附估算。相关水泥矿物与周围环境相互作用的演化与平衡也可由热力学模拟可靠预测。图3<sup>[21,50]</sup>展示了水泥分别与高盐水环境(NaCl溶液)和黏土相相互作用后的固相热力学转化。



Calcite: 方解石; OH-hydratalcite: 羟基水滑石; Friedels: 弗雷德盐; Ettringite: 钙矾石; Portlandite: 氢氧化钙;  
unreacted PC: 未反应的波特兰水泥; Straetlingite: 水铝黄长石; Beidellite(Ca): 钙基贝得石

图3 波特兰水泥PC受NaCl溶液侵蚀过程演变(a),水泥相与黏土相作用界面的热力学产物模拟(b)<sup>[21,50]</sup>

Fig. 3 Evolution of Portland cement PC under the erosion of NaCl solution(a); simulation of thermodynamic products at the interface between cement and clay phases(b)<sup>[21,50]</sup>

表面配位模型(SCMs)是描述动态演化水泥环境中吸附行为的关键工具。SCMs考虑双电层结构以及表面特定位点上的配位反应。水泥体系中的挑战在于C-S-H的非晶态结构与Ca/Si摩尔比的高度可变性。近年来,模型考虑了多种表面类型,并考虑表面电荷与反应性位点密度的动态演变。在实际的性能评估中,吸附过程常以

$K_d$ 形式进行简化描述, $K_d$ 反映核素在固液两相之间的分配情况,通常来源于批式实验数据,并受pH值、离子强度、竞争离子及固相组成影响。 $K_d$ 值易于使用,但适用性常局限于实验校准条件范围内。半经验模型将 $K_d$ 数据与其它参数相结合,例如,通过考虑老化阶段、竞争离子、吸附机制等影响,半经验模型的适用性得以提高,且可

以集成至运移模型中。

反应运移模型集成了对流、扩散、物理吸附、表面配位反应等过程,用以模拟核素在时空尺度上的行为<sup>[51]</sup>。如 GEMS、PHREEQC、COMSOL、TOUGH-REACT 与 OpenGeoSys 等软件均被拓展至水泥体系,并通过实验与现场数据进行了验证<sup>[52-54]</sup>。这类模型可模拟以下过程:水泥老化过程(如氢氧化钙溶解、C-S-H 脱钙、次生矿物生成),孔隙水化学演化(pH、Eh、离子强度),吸附/解吸动力学,氧化还原转化,与气体生成、温度和力学应力的耦合。水泥屏障的长期性能还依赖其力学稳定性。化学-力学耦合模型将地球化学老化(如浸出、碳化)与力学性能下降、裂缝形成、孔隙率演化联系起来,对预测扩散性、渗透性及吸附能力的演变至关重要。如 COMSOL、OpenGeoSys 集成平台可模拟水泥在热-应力-化学老化三场作用下的响应行为<sup>[55]</sup>。

模型可信度取决于实验验证与敏感性分析。通过批式吸附实验、扩散实验、柱实验和现场试验获取的数据可用于模型参数校准与预测验证。地下实验室可以提供有关水泥-黏土界面、核素迁移与老化过程的基准数据集。敏感性分析可识别影响模型输出的关键参数,如  $K_d$  值、氧化还原电位或孔隙率变化规律。不确定性量化有助于可靠预测风险,也可帮助明确未来研究的重点。建模是预测水泥体系中核素长期行为的核心手段,与经验模型相比,机理模型(如 SCM)可帮助深入理解整个物理化学过程,并为安全评价提供强大支持。

### 3 水泥老化与长期演化

处置库中水泥基材料的长期性能受化学、物理和生物多重因素驱动的老化过程的影响。如图 4 所示,水泥相受到周边黏土环境的影响,会在界面处脱钠钾、脱钙、碳化、降低碱度等,并形成新的 C-S-H、沸石等次生矿物。这些过程不仅改变水泥材料的力学性能与微结构,还会削弱其作为化学屏障的功能。深入理解在处置库条件下水泥老化的演化规律,是构建可靠性能评估模型的关键。

处置环境中水泥的化学老化主要包括浸出作用、碳化反应、硫酸盐侵蚀与  $\text{Cl}^-$  侵入等<sup>[3,21]</sup>。在饱和水环境中,水泥水化产物与地下水发生反应,导致氢氧化钙的溶解及 C-S-H 的脱钙过程。

此类化学变化通常从与水接触的外层区域向内部推进,形成“老化前沿”。C-S-H 作为主要的放射性核素吸附相,其脱钙不仅引起孔隙水 pH 下降,还导致吸附能力显著降低。老化后期形成的富硅凝胶及铝硅酸盐类次生矿物对某些核素的滞留能力较弱。当体系 pH 下降时,许多核素溶解度增加,除非存在补偿性滞留机制(如嵌入次生矿物结构中),否则其迁移性必然增强。碳化是由  $\text{CO}_2$  与含钙水化产物反应生成碳酸钙所驱动的普遍现象。在处置库近地表或气体可进入区域,碳化反应可显著推进。其结果包括:孔隙水 pH 降低、水泥收缩与开裂、C-S-H 与氢氧化钙转化为方解石与无定形硅。碳化的影响具有双重性。一方面,它可能降低渗透性,并通过与碳酸根共沉淀滞留 Sr 等放射性元素;另一方面,对于 U、Np 等元素, pH 下降和化学形态转化可能增强其溶解度。因此,需根据具体核素系统评估碳化效应的利弊。

硫酸盐侵蚀主要表现为  $\text{SO}_4^{2-}$  与钙铝水化物反应生成钙矾石和石膏,这些膨胀性产物可破坏水泥骨架,产生内应力并增加孔隙率<sup>[56]</sup>。在海水或盐渍环境中,  $\text{Cl}^-$  侵入可促成 Friedels 盐形成,虽能暂时固定  $\text{Cl}^-$ ,但也可能引发钢筋腐蚀<sup>[57]</sup>。这类化学侵蚀作用虽对核素滞留的直接影响有限,但通过破坏混凝土结构而间接加速了核素迁移。尽管高 pH 环境通常抑制微生物活性,但某些极端环境微生物可能在老化区域存活。这些微生物可催化氧化还原反应、降解有机物,并通过生物矿化作用改变矿物组成<sup>[58]</sup>。例如,硫酸盐还原菌可将某些核素以硫化物形式沉淀。在碳化或浸出区形成的中性 pH “生态位”中,微生物可能对核素的迁移或固定产生重要影响。老化过程会通过孔隙率上升、裂缝发展和粘结力下降削弱水泥的力学性能。化学与物理变化常相互作用,例如浸出导致承载结构强度下降,碳化收缩诱发微裂纹的产生。

在模拟处置条件下开展的耐久性试验对于性能评估至关重要。自然社会的类似物,如古罗马水泥或历史石灰砂浆,可为水泥长期稳定性提供参考,但仍受制于环境条件和材料差异。瑞士泰利山岩石实验室已通过物理、化学与地球物理手段监测水泥老化过程,如持续跟踪地下研究实验室中水泥基材料的 pH 值、 $\text{Ca}^{2+}$  浓度、矿物组成与

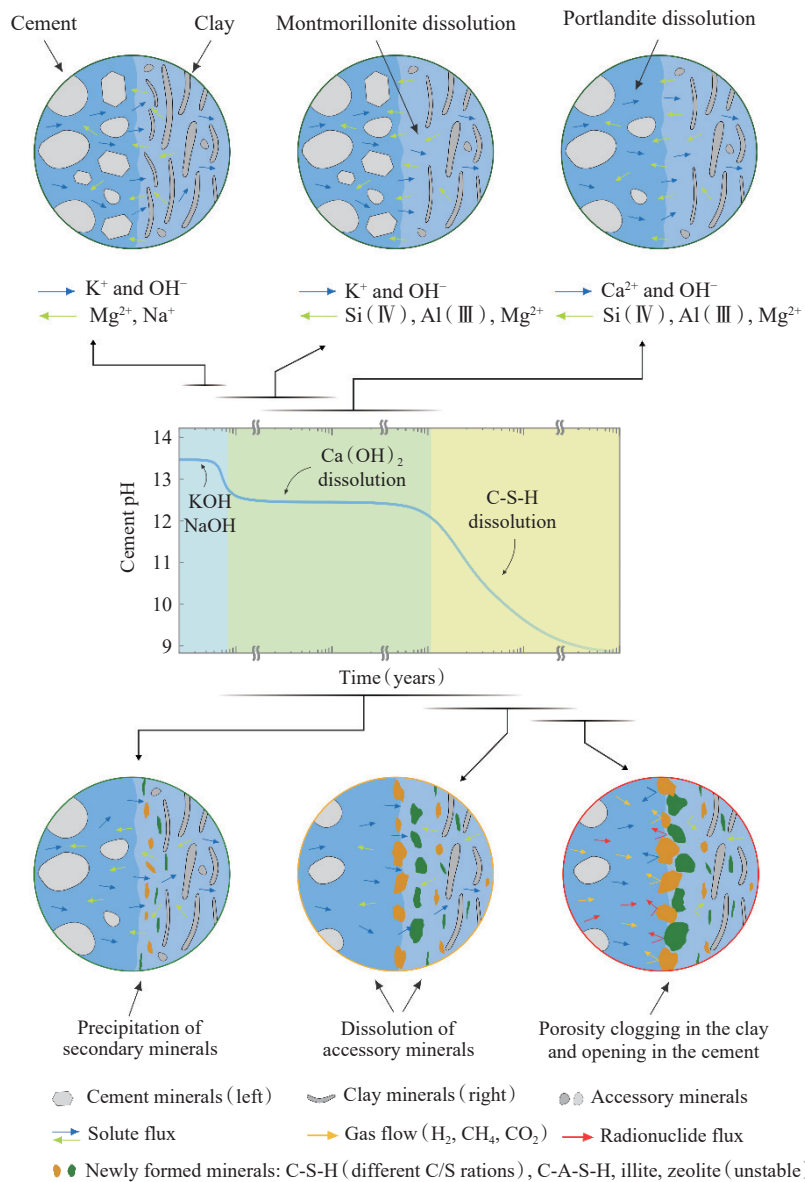


图 4 水泥相的分解过程及与黏土矿物相互作用时涉及的化学过程<sup>[3]</sup>

Cement minerals: 水泥矿物; Clay minerals: 黏土矿物; Accessory minerals: 副矿物; Solute flux: 溶质流向; Gas flow: 气体流向; Radionuclide flux: 放射性核素流向; Newly formed minerals: 新形成的矿物; C-S-H (different C/S rations): 不同 C/S 摩尔比的 C-S-H; illite: 伊利石; zeolite (unstable): 非稳态沸石; Montmorillonite dissolution: 蒙脱石分解; Portlandite dissolution: 氢氧化钙分解; Precipitation of secondary minerals: 次生矿物的沉淀; Dissolution of accessory minerals: 副矿物的分解; Porosity clogging in the clay and opening in the cement: 黏土中的孔隙堵塞与水泥中的孔隙打开; Cement: 水泥; Times(years): 时间(年)

Fig. 4 Degradation of cement phases along with the chemical processes involved in interacting with clay minerals<sup>[3]</sup>

力学性能等参数<sup>[23]</sup>。典型性能指标还包括老化前沿宽度、次生矿物组合特征、典型核素的保留能力等。这些指标支持反应运移模型校准,并验证处置设计假设。

水泥在处置环境中不可避免地经历老化,其进程受化学作用、力学应力与可能的生物影响共同控制。老化不仅影响水泥结构承载能力,也影响其作为化学屏障的功能。依托实验数据与建

模手段,才能将短期实验结果外推至万年尺度,预测水泥基工程屏障和核素形态的长期演化,从而为处置库的安全评价提供可信依据。通过材料选择、工程缓冲层设计与处置库布局等策略降低老化风险,是保障处置系统长期稳定性的关键。

#### 4 水泥在多重屏障系统中的兼容性

处置库的长期安全依赖于由工程屏障与天然

屏障组成的多重屏障体系,共同阻隔放射性核素向生物圈迁移。水泥基材料作为该体系的重要组成部分,与金属容器、膨润土缓冲层及围岩等其他屏障相互作用。深入理解这些屏障间的相互耦合关系,对于全面评估库体性能和安全性至关重要。

水泥在工程屏障系统中发挥多重关键功能,如为隧道、竖井及废物包裹体提供机械支撑,通过降低渗透率、调节孔隙水 pH 及通过吸附与沉淀作用滞留核素,限制流体与气体迁移,维护所需的地化环境以保障废物长效隔离。此外,水泥的高碱性环境使钢制构件钝化,减缓腐蚀进程,延长容器寿命。水泥还可改变氧化还原条件,促进某些氧化还原敏感元素(如 Tc、Se、U)的还原与固定<sup>[3]</sup>。

水泥孔隙水的高 pH (> 12.5) 会对膨润土等黏土矿物产生影响,导致矿物溶解、离子交换和矿物转化,可能损害膨润土的膨胀与自密封能力。Mont Terri 地下实验室及原位研究显示,界面蚀变前沿以毫米级速率缓慢推进,几十年尺度内矿物组成已显著演变,产生伊利石、沸石和 C-A-S-H 等次生相<sup>[23]</sup>,这些矿物变化对核素运移及力学性能有重要影响。为缓解此类影响,开发了低 pH 水泥,减少水泥与黏土间化学梯度,降低膨润土长期老化风险,维护缓冲层性能。

水泥包裹形成的高 pH、低渗透环境有助于延缓钢制废物容器的腐蚀<sup>[3]</sup>。相关铁相-水泥相界面的作用过程和潜在含铁产物示于图 5<sup>[7,48,59-63]</sup>。腐蚀产物如磁铁矿及氢气可能积聚,进而影响水泥孔隙率、氧化还原势及气体输运特性。释放的 Fe(II) 可参与氧化还原反应,促进某些核素的固定。例如,水泥中的 Fe(II) 相可能将  $\text{TcO}_4^-$  还原为难溶的  $\text{TcO}_2$ 。绿锈在无氧条件下形成,也能吸附核素并改变氧化还原过程<sup>[16]</sup>。

水泥与围岩(如黏土岩、花岗岩)接触界面会产生化学环境梯度,引发矿物转化与孔隙结构变化(图 4)<sup>[3]</sup>。在黏土围岩中,水泥碱性羽流可与铝硅酸盐和碳酸盐反应,形成 C-A-S-H、方解石等次生相,影响岩体的渗透性及吸附位点分布。花岗岩围岩中,水泥浆用于密封断裂面、减少水流入,但水化物质的化学浸出可能随时间提高渗透率,具体取决于地下水化学与其流动特征。

水泥在处置环境中的表现受化学、热学与机械过程耦合影响<sup>[52,54-55]</sup>。水泥水化与老化放热,改变周围热场,进而影响矿物溶解度、反应速率及

机械应力分布。例如,高放废热可加速水泥老化和膨润土改性;材料的热膨胀或收缩可能导致开裂,影响屏障完整性。模型模拟与原位试验是研究此类耦合效应、指导库体设计的重要手段。

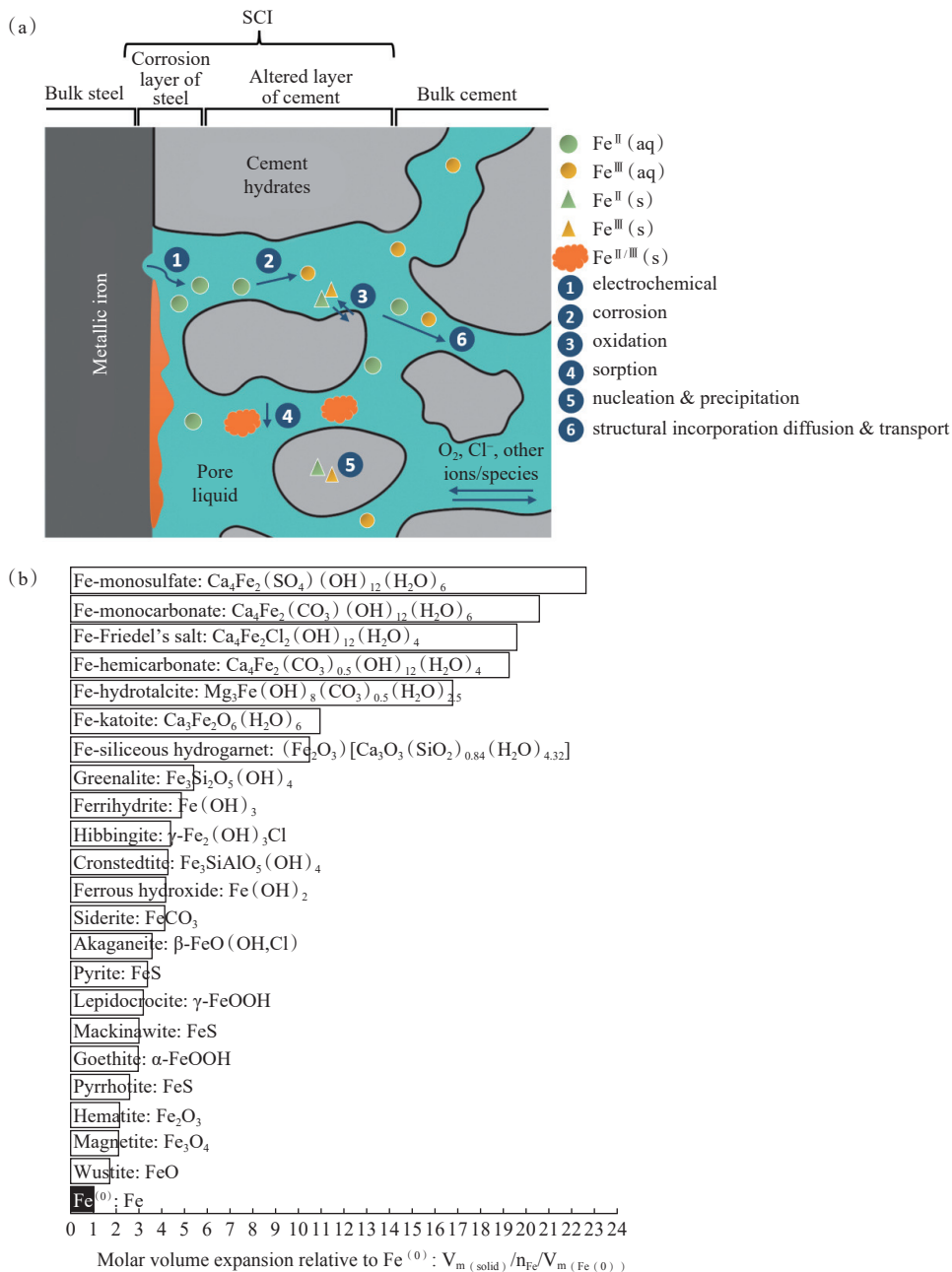
在多重屏障体系中,水泥可阻滞从废物体或处置容器泄露出的核素,膨润土缓冲层则提供额外的吸附阻滞能力,围岩构成最终屏障,因其低渗透率和化学稳定性而有效阻止核素迁移。在此框架下,水泥通过延缓核素释放、改变物种形态及减小运移速率发挥关键作用。即使水泥性能随时间下降,其通过次生矿物的形成依然可能提供重要的阻滞能力,故处置库安全评价必须整合各屏障间相互作用的时空演变。

## 5 替代水泥与创新材料

为应对放射性废物处置库在环境可持续性 & 性能演化方面的双重挑战,替代水泥基材料的研发与应用正成为研究热点。尽管普通硅酸盐水泥已被广泛应用和研究,但其高 pH 孔隙水、高碳排放及与周围环境(如膨润土或黏土岩)长期化学不兼容性问题引发了人们的关注。当前,研究者在开发能够增强核素滞留、减小近场化学扰动并降低碳足迹的替代胶凝材料。

低 pH 水泥是目前研究最为深入的新型水泥体系之一,其目标是将硅酸盐水泥体系中孔隙水初始 pH(大于 13)降至 10.5~11.5。这一 pH 区间对膨润土缓冲材料及黏土围岩更温和,避免其膨胀性与密封性老化。低 pH 配方通常是将辅助凝胶材料作为部分替代物添加至硅酸盐水泥中,并通过火山灰反应消耗氢氧化钙,从而降低体系碱性<sup>[64]</sup>。常见辅助凝胶材料包括粒化高炉矿渣、粉煤灰、硅灰、偏高岭土与天然火山灰。辅助凝胶材料降低熟料含量、减少水化热、提升抗化学侵蚀能力,并促成 C-A-S-H 胶凝相形成。其 Ca/Si 与 Al/Si 摩尔比变化可调控核素吸附特性。ESDRED 与 CEBAMA 等项目已验证低 pH 水泥的制备、施工与长期性能可行性。长期界面相互作用研究表明,该类水泥可减少水泥-黏土界面反应,生成稳定的次生相(如 C-A-S-H、水滑石类),并能有效吸附二价与三价放射性核素<sup>[17,23,52]</sup>。但 pH 降低可能会削弱水泥矿物表面对某些放射性元素阳离子(如  $\text{Am}^{3+}$ 、 $\text{Cs}^+$ )的吸附。

铝酸钙水泥(CAC)与硫铝酸盐水泥(CSA)是



SCI: 钢-水泥界面; Bulk steel: 钢基体; Corrosion layer of steel: 钢的腐蚀层; Altered layer of cement: 水泥蚀变层; Bulk cement: 水泥基体; Metallic iron: 金属铁; Cement hydrates: 水泥水化产物; Pore liquid: 孔隙液; other ions/species: 其他离子或种态; electrochemical: 电化学; corrosion: 腐蚀; oxidation: 氧化; sorption: 吸附; nucleation & precipitation: 成核与沉淀; structural incorporation diffusion & transport: 结构并入、扩散与迁移; Molar volume expansion relative to  $Fe^{(0)}$ : 相对于  $Fe^{(0)}$  的摩尔体积膨胀; Fe-monosulfate: 含铁单硫酸盐; Fe-monocarbonate: 含铁单碳酸盐; Fe-Friedel's salt: 含铁弗里德尔盐; Fe-hemicarbonate: 铁型半碳酸盐; Fe-hydroxalcite: 含铁水滑石; Fe-katoite: 含铁钙铝榴石; Fe-siliceous hydrogarnet: 含铁硅质石榴石; Greenalite: 铁蛇纹石; Ferrihydrite: 水铁矿; Hibbingite: 水硅铁石; Cronstedtite: 铁绿泥石; Ferrous hydroxide: 氢氧化亚铁; Siderite: 菱铁矿; Akaganeite: 纤铁矿; Pyrite: 黄铁矿; Lepidocrocite:  $\gamma$ 相针铁矿; Mackinawite: 四方硫铁矿; Goethite:  $\alpha$ 相针铁矿; Pyrrhotite: 磁黄铁矿; Hematite: 赤铁矿; Magnetite: 磁铁矿; Wustite: 方铁矿

图5 铁相-水泥相界面发生的腐蚀老化化学过程(a)及该界面处可能形成的含铁相(b)<sup>[7, 48, 59-63]</sup>

Fig. 5 Corrosion-aging chemical processes occurring at the iron-cement phase interface(a), Fe-bearing phases potentially formed at this interface(b)<sup>[7, 48, 59-63]</sup>

常见的替代胶结材料, 具有低钙含量、快速凝结及独特水化产物的特点。CAC 主要形成  $CAH_{10}$ 、 $C_2AH_8$  与石榴石等水化相, 其对碳化与硫酸盐侵蚀更具抵抗力。CAC 的孔隙液 pH 通常为 10~11,

与黏土体系在酸碱度上更兼容<sup>[65]</sup>。CSA中含有叶利姆石( $C_4A_3\bar{S}$ ),其水化可生成钙矾石与AFm相,并可结合石膏与工业副产物共同使用<sup>[66]</sup>。研究表明,CSA体系在重金属与阴离子型核素的固定方面具有潜力,但其在处置库条件下的稳定性与长期吸附能力仍需深入评估<sup>[67]</sup>。

碱激发材料(AAMs),又称地质聚合物,由富铝硅原料(如粉煤灰、高炉矿渣、偏高岭土)与碱液(NaOH或水玻璃)激发而成。该类材料具有高强度、良好的耐化学腐蚀性及低碳排放等优势,适用于废物固化或结构构件。地质聚合物结构为高度交联的铝硅网络,具备包裹核素与抗化学侵蚀的能力<sup>[68]</sup>。已有研究<sup>[67,69]</sup>表明其对Sr、Cs、U等元素表现出良好吸附与包埋性能。然而,其 $Na^+$ 释放行为、在辐照条件下的稳定性以及与其他处置库组件的相容性仍存在不确定性。当前正针对不同废物类型优化配方并评估其长期抗浸出能力。

镁基水泥因其呈中性至微碱性(pH约为9)、快硬性与优异的粘结性而受到关注。镁磷酸盐水泥可形成类似鸟粪石的晶体结构,用于金属离子固化,同时提供与多类核素兼容的孔隙水环境<sup>[67,69]</sup>。当前研究聚焦于该类水泥对活泼金属及部分中水平放射性废物的包容能力。镁硅酸盐水泥则通过MgO与硅源反应形成M-S-H凝胶,结构与C-S-H相似,具备良好力学性能与潜在吸附能力<sup>[70]</sup>。但其在处置环境下的热力学稳定性与反应动力学尚不明确,仍需系统研究。

针对特定废物流(如离子交换树脂、焚烧灰等)的定制水泥系统也值得深入研究。此类体系常掺入螯合剂、矿物吸附剂或氧化还原活性组分,以增强对关键核素的固定能力。例如,富Fe水泥体系可促进Tc(VII)与Se(IV)还原为难溶态<sup>[14,16]</sup>。这类系统通常结合特殊养护方式与处置容器设计,以优化封闭性能。

尽管替代水泥体系展现出诸多优势,但其应用仍面临若干挑战,如缺乏在处置库条件下的长期耐久性数据,原材料成分波动导致性能不稳定,放射性核素吸附行为与降解产物仍存在不确定性,与现有处置库设计和监管框架的兼容性待评估等。为填补上述空白,亟需开展系统实验,表征其水化产物、孔隙水演化与核素滞留机制。需建立统一测试标准与对比基准,同时发展适用于

新型化学体系的建模工具与退化机制预测模型。

替代水泥材料为提升处置库性能、可持续性与安全性提供了新方案。低pH水泥、AAMs与富SCM配方在增强核素滞留、减小化学扰动与提高老化抵抗方面表现出良好潜力。然而,要实现其广泛应用,仍需在处置库相关条件下开展验证试验。创新水泥化学体系的推广必须与工程设计、法规认证及长期安全评估有机融合。

## 6 展 望

水泥基材料是放射性废物处置库中不可或缺的组成部分。它们不仅能够保障处置库的结构完整性、阻滞液体与气体迁移,还可作为有效的化学屏障,实现放射性核素的固定和稳定化。尽管水泥基材料在放射性废物封存方面取得了显著进展,但仍存在若干关键挑战亟待解决。

(1) 实验室成果向真实处置库环境的转化验证始终是技术难点。现有数据大多来源于短期、理想化的实验体系,难以充分反映处置环境的非均质性与长期演化特征。国际诸多地下研究实验室的长期观测为水泥-黏土相互作用、老化速率及界面演化提供了关键数据,但这些数据的时间跨度和空间覆盖仍存在局限。为增强安全评价的可信度,亟需更广泛的原位长期监测。此外,长期天然类比体系(如古罗马混凝土、天然胶结岩)虽能为研究提供宝贵启示,但也需谨慎拓展。

(2) 核素在水泥环境中的滞留涉及表面配位、掺杂、沉淀及氧化还原转化等多重机制。这些机制高度依赖pH、氧化还原电位、离子强度及有机物存在等化学条件。部分长寿命关键核素,如Se、Ni、I、Tc等的数据依然不足。需开展更广泛的实验,覆盖不同水泥配方和老化状态,结合同步辐射X射线光谱、高级显微技术及同位素示踪等方法。同时需开发更完善的热力学与动力学模型,预测核素在演化水泥环境中的行为。

(3) 当前模型已逐步整合反应迁移、机械应力与界面化学演化过程,但将实验室尺度的模型在空间维度与时间维度上拓展至处置库工程层面,仍面临挑战。老化速率、传输系数、吸附等温线等参数不确定性可能在模型中累积放大,影响可靠的安全评价。未来应推进热-水-机械-化学(THMC)多物理耦合,水泥-黏土-钢材界面更精准表征,微生物作用、气体生成及断裂演化等关键

过程纳入模型体系,并依托长期实验数据与现场监测数据完成模型验证。机器学习与不确定性量化技术或可助力约束复杂模型的参数,识别主导处置库长期演化的关键变量。

(4) 低 pH 水泥、地聚合物、硫铝酸盐水泥等替代胶凝材料虽具潜力,但受限于长期性能数据匮乏及标准化测试协议缺失,难以在处置库中推广应用。监管部门需验证此类材料的性能一致性,与废物类型的兼容性,以及其在大时间尺度下降解行为的可预测性。国际合作应致力于制定非普通硅酸盐水泥的配方设计、测试及性能评价指南,为未来应用新型或特种水泥的可能性做好理论支持。同时,降低水泥生产碳排放是全球更广泛的挑战。利用掺合料、低碳胶凝材料及再生骨料符合可持续发展目标,但需证明其在放射性废物领域的长期性能。生命周期评价(LCA)与技术经济分析有助于平衡环境影响、安全与耐久性,确保水泥基材料的技术创新与气候目标实现协同推进。

(5) 废物降解过程及水泥添加剂释放的有机配体,结合潜在的微生物活性,为处置系统增加了额外不确定性。有机物可与核素形成易迁移配合物,改变介质表面电荷与吸附特性。微生物可能介导氧化还原反应,通过降解有机物、调控气体生成及矿物结晶过程影响处置体系稳定性。因此,持续开展有机配体的稳定性、转化路径及其与核素、水泥基材料的交互作用机制研究,对保障处置库长期安全至关重要。

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] IAEA. The behaviours of cementitious materials in long term storage and disposal of radioactive waste[R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2013.
- [3] Ma B, Provis J L, Wang D, et al. The essential role of cement-based materials in a radioactive waste repository[J]. *NPJ Mater Sustain*, 2024, 2: 21.
- [4] Lothenbach B, Scrivener K, Hooton R D. Supplementary cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1244-1256.
- [5] Neeft E, Jacque D, Eissmann G. Initial state of the art on the assessment of the chemical evolution of ILW and HLW disposal cells, Deliverable D 2.1 of the Horizon 2020 project EURAD, EC Grant agreement No: 847593[R]. European Joint Programme on Radioactive Waste Management(EURAD), 2022.
- [6] Szabó-Krausz Z, Aradi L E, Király C, et al. Signs of *in situ* geochemical interactions at the granite-concrete interface of a radioactive waste disposal[J]. *Appl Geochem*, 2021, 126: 104881.
- [7] Kosakowski G, Churakov S V, Glaus M, et al. Geochemical evolution of the L/ILW: near field, Nagra technical report NTB 23-03[R]. Wetingen: Nagra, 2023.
- [8] Ochs M, Mallants D, Wang L. Radionuclide and metal sorption on cement and concrete[M]. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [9] Wilson J, Bateman K, Tachi Y. The impact of cement on argillaceous rocks in radioactive waste disposal systems: a review focusing on key processes and remaining issues[J]. *Appl Geochem*, 2021, 130: 104979.
- [10] Mäder U, Jenni A, Lerouge C, et al. 5-year chemico-physical evolution of concrete-claystone interfaces, Mont Terri rock laboratory(Switzerland)[M]/Mont Terri Rock Laboratory, 20 Years. Cham: Springer International Publishing, 2017: 309-329.
- [11] Ma B, Yang J, Fernandez-Martinez A, et al. Advanced characterizations for stabilization/solidification technologies[M]/Low carbon stabilization and solidification of hazardous wastes. Amsterdam: Elsevier, 2022: 497-516.
- [12] Ma B, Fernandez-Martinez A, Grangeon S, et al. Selenite uptake by Ca-Al LDH: a description of intercalated anion coordination geometries[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(3): 1624-1632.
- [13] Yan Y, Ma B, Miron G D, et al. Al uptake in calcium silicate hydrate and the effect of alkali hydroxide[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 162: 106957.
- [14] Ma B, Fernandez-Martinez A, Wang K, et al. Selenite sorption on hydrated CEM-V/a cement in the presence of steel corrosion products: redox vs nonredox sorption[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(4): 2344-2352.
- [15] Dauzères A, Le Bescop P, Cau-Dit-Coumes C, et al. On the physico-chemical evolution of low-pH and CEM I cement pastes interacting with Callovo-Oxfordian pore water under its *in situ* CO<sub>2</sub> partial pressure[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 58: 76-88.
- [16] Ma B, Charlet L, Fernandez-Martinez A, et al. A review of the retention mechanisms of redox-sensitive radionuclides in multi-barrier systems[J]. *Appl Geochem*, 2019, 100: 414-431.
- [17] Grambow B, López-García M, Olmeda J, et al. Retention and diffusion of radioactive and toxic species on cementitious systems: main outcome of the CEBAMA project[J]. *Appl Geochem*, 2020, 112: 104480.

- [18] Samper J, Montenegro L, Windt L D, et al. Conceptual model formulation for a mechanistic based model implementing the initial SOTA knowledge(models and parameters) in existing numerical tools: Deliverable D 2.16 of the Horizon 2020 project EURAD, EC Grant agreement No: 847593[R]. European Joint Programme on Radioactive Waste Management(EURAD), 2022.
- [19] Guo R. Calculation of thermal-hydraulic-mechanical response of a deep geological repository for radioactive used fuel in granite[J]. *Int J Rock Mech Min Sci*, 2023, 170: 105435.
- [20] Tsang C F, Barnichon J D, Birkholzer J, et al. Coupled thermo-hydro-mechanical processes in the near field of a high-level radioactive waste repository in clay formations[J]. *Int J Rock Mech Min Sci*, 2012, 49: 31-44.
- [21] Ma B, Lothenbach B. Thermodynamic study of cement/rock interactions using experimentally generated solubility data of zeolites[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 135: 106149.
- [22] Ma B, Lothenbach B. Synthesis, characterization, and thermodynamic study of selected Na-based zeolites[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 135: 106111.
- [23] Mäder U, Jenni A, Lerouge C, et al. 5-year chemico-physical evolution of concrete-claystone interfaces, Mont Terri rock laboratory(Switzerland)[J]. *Swiss J Geosci*, 2017, 110(1): 307-327.
- [24] Miron G D, Kulik D A, Yan Y, et al. Extensions of CASH+ thermodynamic solid solution model for the uptake of alkali metals and alkaline earth metals in C-S-H[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 152: 106667.
- [25] Lothenbach B, Nonat A. Calcium silicate hydrates: solid and liquid phase composition[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78: 57-70.
- [26] Shao N, Tang S, Liu Z, et al. Hierarchically structured calcium silicate hydrate-based nanocomposites derived from steel slag for highly efficient heavy metal removal from wastewater[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(11): 14926-14935.
- [27] Missana T, García-Gutiérrez M, Alonso U, et al. Nickel retention by calcium silicate hydrate phases: evaluation of the role of the Ca/Si ratio on adsorption and precipitation processes[J]. *Appl Geochem*, 2022, 137: 105197.
- [28] Dambrauskas T, Knabikaite I, Eisinias A, et al. Influence of  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  on the formation of calcium silicates hydrates under hydrothermal conditions at 200 °C[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2020, 8(3): 753-763.
- [29] Kunhi Mohamed A, Moutzouri P, Berruyer P, et al. The atomic-level structure of cementitious calcium aluminate silicate hydrate[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(25): 11060-11071.
- [30] Yang S Y, Yan Y, Lothenbach B, et al. Incorporation of sodium and aluminum in cementitious calcium-alumino-silicate-hydrate C-(A)-S-H phases studied by  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy[J]. *J Phys Chem C*, 2021, 125(51): 27975-27995.
- [31] L' Hôpital E, Lothenbach B, Le Saout G, et al. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 75: 91-103.
- [32] Olmeda J, Missana T, Grandia F, et al. Radium retention by blended cement pastes and pure phases(C-S-H and C-A-S-H gels): experimental assessment and modelling exercises[J]. *Appl Geochem*, 2019, 105: 45-54.
- [33] Pointeau I, Piriou B, Fedoroff M, et al. Sorption mechanisms of  $\text{Eu}^{3+}$  on CSH phases of hydrated cements[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2001, 236(2): 252-259.
- [34] Schlegel M L, Pointeau I, Coreau N, et al. Mechanism of europium retention by calcium silicate hydrates: an EXAFS study[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(16): 4423-4431.
- [35] Thumm A K, Skerencak-Frech A, Gaona X, et al. Uptake of Cm(III) and Eu(III) by C-S-H phases under saline conditions in presence of EDTA: a batch sorption and TRLFS study[J]. *Appl Geochem*, 2024, 170: 106087.
- [36] Aimoz L, Wieland E, Taviot-Guého C, et al. Structural insight into iodide uptake by AFm phases[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(7): 3874-3881.
- [37] Ma B, Fernandez-Martinez A, Grangeon S, et al. Evidence of multiple sorption modes in layered double hydroxides using Mo as structural probe[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(10): 5531-5540.
- [38] Ma B, Lothenbach B. Synthesis, characterization, and thermodynamic study of selected K-based zeolites[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 148: 106537.
- [39] Guidone R E, Gaona X, Altmaier M, et al. Gluconate and formate uptake by hydrated cement phases[J]. *Appl Geochem*, 2024, 175: 106145.
- [40] Szabo P G, Tasi A G, Gaona X, et al. Impact of the degradation leachate of the polyacrylonitrile-based material UP2W on the retention of Ni(II), Eu(III) and Pu(IV) by cement[J]. *Dalton Trans*, 2023, 52(37): 13324-13331.
- [41] Jo Y, Lothenbach B, Çevirim-Papaioannou N, et al. Uptake of chloride and isosaccharinic acid by cement paste with high slag content(CEM III/C)[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 180: 107509.
- [42] Guidone R E, Gaona X, Winnefeld F, et al. Citrate sorption on cement hydrates[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 178: 107404.
- [43] Yang Y, Tan Y, Li Z, et al. Interaction mechanisms between polycarboxylate superplasticizers and cement, and the influence of functional groups on superplasticizer performance: a review[J]. *Polym Bull*, 2024, 81(12): 10415-10438.

- [44] Altmaier M R D, Vandenborre J, Garcia D, et al. CORI: final report integrating the R&D performed in CORI, including application to the safety case, final version as of 15072024 of Deliverable D35 of the Horizon 2020 project EURAD, EC Grant agreement No: 847593[R]. European Joint Programme on Radioactive Waste Management (EURAD), 2024.
- [45] Viallis-Terrisse H, Nonat A, Petit J C. Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2001, 244(1): 58-65.
- [46] Pointeau I, Hainos D, Coreau N, et al. Effect of organics on selenite uptake by cementitious materials[J]. *Waste Manag*, 2006, 26(7): 733-740.
- [47] Pointeau I, Coreau N, Reiller P E. Uptake of anionic radionuclides onto degraded cement pastes and competing effect of organic ligands[J]. *Radiochim Acta*, 2008, 96(6): 367-374.
- [48] Lothenbach B, Kulik D A, Matschei T, et al. Cemdata18: a chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115: 472-506.
- [49] Hummel W, Thoenen T. The PSI chemical thermodynamic database 2020[DB]. 2023.
- [50] De Weerd K, Lothenbach B, Geiker M R. Comparing chloride ingress from seawater and NaCl solution in Portland cement mortar[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115: 80-89.
- [51] Medved' I, Černý R. Modeling of radionuclide transport in porous media: a review of recent studies[J]. *J Nucl Mater*, 2019, 526: 151765.
- [52] Idiart A, Laviña M, Kosakowski G, et al. Reactive transport modelling of a low-pH concrete/clay interface[J]. *Appl Geochem*, 2020, 115: 104562.
- [53] Águila J F, Montoya V, Samper J, et al. Modeling cesium migration through Opalinus clay: a benchmark for single- and multi-species sorption-diffusion models[J]. *Comput Geosci*, 2021, 25(4): 1405-1436.
- [54] Graupner B J, Thatcher K, Friedenberg L, et al. An international study on THM modelling of the full-scale heater experiment at Mont Terri laboratory[J]. *Geomech Energy Environ*, 2025, 41: 100631.
- [55] Wilson J C, Benbow S, Metcalfe R. Reactive transport modelling of a cement backfill for radioactive waste disposal[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 111: 81-93.
- [56] Elahi M M A, Shearer C R, Naser Rashid Reza A, et al. Improving the sulfate attack resistance of concrete by using supplementary cementitious materials(SCMs): a review[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 281: 122628.
- [57] Zhao L, Feng P, Shen X, et al. Mitigating chloride attack in cementitious materials without compromising other properties *via* the use of viscosity modifying admixture[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 147: 105441.
- [58] Makul N, Fediuk R, Szlag M. Advanced interactions of cement-based materials with microorganisms: a review and future perspective[J]. *J Build Eng*, 2022, 45: 103458.
- [59] Angst U M, Geiker M R, Michel A, et al. The steel-concrete interface[J]. *Mater Struct*, 2017, 50(2): 143.
- [60] Blanc P, Lassin A, Piantone P, et al. Thermoddem: a geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials[J]. *Appl Geochem*, 2012, 27(10): 2107-2116.
- [61] Lasaga A C. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar(105pascals) pressure and at higher temperatures[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 43(6): 947.
- [62] Rozov K B, Berner U, Kulik D A, et al. Solubility and thermodynamic properties of carbonate-bearing hydrothermalite: pyroaurite solid solutions with a 3 : 1 Mg/(Al+Fe) mole ratio[J]. *Clays Clay Miner*, 2011, 59(3): 215-232.
- [63] Taylor H F W. Cement chemistry[M]. London: Thomas Telford, 1997.
- [64] Dauzères A, Achiedo G, Nied D, et al. Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment: solid characterizations and modeling[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 79: 137-150.
- [65] Lee J M, Yang H J, Jang I Y, et al. Comparison of calcium aluminate cements on hydration and strength development at different initial curing regimes[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2022, 17: e01596.
- [66] Tao Y, Rahul A V, Mohan M K, et al. Recent progress and technical challenges in using calcium sulfoaluminate(CSA) cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 137: 104908.
- [67] Li J, Chen L, Wang J. Solidification of radioactive wastes by cement-based materials[J]. *Prog Nucl Energy*, 2021, 141: 103957.
- [68] Santi A, Mossini E, Magugliani G, et al. Design of sustainable geopolymeric matrices for encapsulation of treated radioactive solid organic waste[J]. *Front Mater*, 2022, 9: 1005864.
- [69] Rakhimova N. Recent advances in alternative cementitious materials for nuclear waste immobilization: a review[J]. *Sustainability*, 2023, 15(1): 689.
- [70] Bernard E, Dauzères A, Lothenbach B. Magnesium and calcium silicate hydrates: part II: Mg-exchange at the interface “low-pH” cement and magnesium environment studied in a C-S-H and M-S-H model system[J]. *Appl Geochem*, 2018, 89: 210-218.