

高放废物处置化学及核素迁移行为 研究现状与挑战

周 舵, 王 波, 商澄铭, 陈 平, 周明芳, 张生栋*

中国原子能科学研究院, 北京 102413

摘要: 安全处置高放废物是核能技术全生命周期管理的关键环节, 直接影响核能作为清洁能源的社会接受度和长期发展。高放废物处置的核心挑战包括核素迁移的复杂性与不确定性、多重屏障系统的长期稳定性、万年尺度安全评价的局限性、社会与技术协同难题。核素在多重屏障系统中的迁移过程涉及多种机制, 包括衰变、吸附、对流、基质扩散和裂隙弥散等。天然屏障通过低渗透性和高吸附性限制核素迁移。工程屏障通过物理阻隔和化学吸附双重作用增强安全性。当前研究在核素迁移机制、屏障材料开发及安全评价方法上已取得显著进展, 本文重点综述核素迁移的化学与物理机制、实验方法与技术、数学模型与数值模拟、研究难点与技术挑战, 并对未来的研究方向进行展望。

关键词: 高放废物; 地质处置; 核素迁移; 浸出源项; 氧化还原

中图分类号: TL942.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)04-0419-15

doi: 10.7538/hhx.2025.47.04.0419

Current Status and Challenges in Research on Chemistry and Radionuclide Migration Behavior of High-Level Radioactive Waste Disposal

ZHOU Duo, WANG Bo, SHANG Cheng-ming, CHEN Ping,
ZHOU Ming-fang, ZHANG Sheng-dong*

China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

Abstract: Nuclear energy, as a low-carbon and highly efficient clean energy source, relies for its sustainable development not only on advanced reactor technologies and fuel cycle efficiency, but more critically, on the ability to safely and permanently dispose of the high-level radioactive waste (HLW) generated during its operation. The safe disposal of HLW constitutes the closing loop of the full life-cycle management of nuclear energy technology, serving as the ultimate safeguard for ensuring its environmentally friendly attributes. Whether this critical step is handled appropriately directly determines the social acceptance of nuclear energy as a “clean energy” label and fundamentally impacts its potential for long-term development. Therefore, the safe disposal of high-level waste is not merely a technical challenge; it is a core issue concerning energy strategy, environmental protection, and societal trust. The core challenges facing high-level waste disposal are multidimensional and extremely complex. Firstly, the complexity and uncertainty of radionuclide migration constitute the core scientific difficulty. The deep

geological environment of a repository(e.g., groundwater chemistry, mineral composition, microbial activity, temperature field, stress field) and its evolution over ten-thousand-year timescales are fraught with variables, making the prediction of radionuclide(such as actinides and fission products) release, dissolution, migration pathways, and rates exceedingly difficult. Secondly, the long-term stability of the multi-barrier system is paramount. An ideal repository relies on a “defense-in-depth” strategy, combining an engineered barrier system(EBS)(e.g., waste matrix, waste container, buffer/backfill materials) and a natural barrier system(NBS)(i.e., the host geological rock). However, the degradation mechanisms of materials under high temperature, high radiation, chemical corrosion, mechanical stress, and over vast geological time scales remain a major research topic. Thirdly, the limitations of safety assessment over ten-thousand-year timescales present a unique challenge. Human experience and experimental data cannot directly cover such vast time spans. Safety assessments heavily depend on mathematical models and scenario simulations, the reliability of which hinges critically on the depth of understanding of key processes and the accuracy of model parameters, inevitably leading to extrapolation uncertainties and knowledge gaps. Finally, the socio-technical coordination challenge cannot be ignored. Even if a technical solution is scientifically feasible, socio-political factors such as public participation, risk communication, decision-making transparency, ethical considerations, and long-term stewardship responsibilities during siting, construction, operation, and closure are often as important as, or even more critical than the technical challenges. Specifically, the key process preventing the spread of radionuclides to the biosphere—radionuclide migration within the multi-barrier system—involves a series of coupled physical, chemical, and biological mechanisms. These include: radioactive decay(spontaneously reducing total nuclide inventory and activity), adsorption/desorption(retention and release of nuclides at solid-liquid interfaces, controlled by surface complexation, ion exchange, co-precipitation, etc.), advection(movement with bulk groundwater flow), matrix diffusion(molecular diffusion of nuclides in pore water or the material matrix, the dominant migration mechanism in low-permeability media), and fracture dispersion(diffusion of nuclides in rock fracture networks due to flow heterogeneity and hydrodynamic dispersion effects). The natural barrier(NBS), such as low-permeability clay rocks(e.g., bentonite) or crystalline rocks(e.g., granite), primarily retards nuclide migration significantly through its extremely low permeability, limiting groundwater flow velocity and flux, and the strong adsorption capacity(high distribution coefficient K_d) of mineral surfaces. The engineered barrier(EBS) provides active protection; for instance, high-integrity waste containers offer physical containment, preventing waste-water contact, while buffer/backfill materials(e.g., compacted bentonite) combine low permeability with strong chemical adsorption through their abundant clay minerals(e.g., montmorillonite) surfaces, further enhancing system safety. Significant progress has been achieved in the aforementioned key areas. Regarding radionuclide migration mechanisms, understanding has deepened concerning the chemical speciation, solubility, adsorption/desorption behavior, and colloid/nanoparticle-facilitated transport of key nuclides(e.g., neptunium, plutonium, iodine, technetium, selenium) in complex environments. In barrier material development, research continues on novel waste matrices(e.g., ceramics, glass ceramics), high-performance container alloys(e.g., copper, corrosion-resistant steels), and optimized buffer/backfill formulations(e.g., high-bentonite content mixtures), with long-term performance assessed through accelerated aging experiments. Safety assessment methodologies are also advancing, including more sophisticated coupled geochemical-transport models, probabilistic safety assessment(PSA) techniques, and validation based on geological analogues(e.g., the Oklo natural nuclear reactor) and natural tracers(e.g., Paleogroundwaters). This paper aims to provide a focused review of key aspects in high-level waste safety disposal research. We will delve into the chemical and physical

mechanisms of radionuclide migration, analyzing key processes controlling migration rates and their interactions; systematically review the experimental methods and techniques used to study these mechanisms, including laboratory batch/column experiments, in-situ tests, advanced characterization techniques(synchrotron radiation, neutron scattering, high-resolution microscopy), and accelerated aging experiments; outline the mathematical models and numerical simulation methods employed for long-term behavior prediction, spanning coupled models from microscopic reaction kinetics to repository scale; and critically analyze the difficulties and technical challenges in current research, such as uncertainties in ultra-long-term prediction, experimental validation of barrier material behavior under extreme conditions, simulation of complex coupled processes(thermo-hydro-mechanical-chemical-biological, THMCB), and assessment of low-probability, high-consequence events. Finally, based on current knowledge and gaps, we will offer perspectives on future research directions, such as developing more intelligent in-situ monitoring technologies, exploring novel high-durability barrier materials, creating advanced methods for uncertainty quantification and model verification & validation(V&V), strengthening research on the integrated behavior of the geological disposal system(EBS-NBS coupling), deepening socio-technical systems integration studies, and promoting international collaboration and knowledge-sharing platforms.

Key words: high-level radioactive waste; geological disposal; radionuclide migration; leaching source term; redox reaction

核能作为低碳、高能量密度的能源,在全球碳中和目标下被多国视为关键选项。截至2023年,全球32个国家运营着约440座核电站,贡献了约10%的电力供应^[1-2]。国际能源署(IEA)预测,要实现2050年净零排放,全球核电容量需在现有基础上翻倍。然而,核废物管理问题已成为制约核能可持续发展的核心矛盾,全球累计高放核废料已达40万吨,且每年新增约1万吨。减碳压力驱动、能源安全诉求、技术迭代突破催动核能发展,但核电发展产生的高放废物处置始终是不可避免瓶颈难题。

多重屏障系统是核废物安全处置的核心设计理念,通过工程屏障与地质屏障的多层次冗余防护,实现核素在万年时间尺度内的有效隔离。工程屏障通过废物形态固化、包容容器设计、缓冲/回填材料装填锻造人工可控的“千年包容和阻隔”,地质屏障利用岩体选择标准、水文阻滞机制、深度梯度防护实现地球深处的“万年阻滞”,屏障协同作用构成万年千米时空尺度的核素迁移阻滞链。多重屏障系统的本质是将不可逆风险转化为可计算的失效概率。

核素在复杂地质处置环境中的化学行为是决定其迁移性和长期安全隔离的关键因素,涉及溶解-沉淀平衡、表面吸附/解吸、氧化还原反应等多重动态过程。溶解度限度控制核素释放的源

项浓度水平,介质表面吸附导致选择性地截留或释放核素,氧化还原反应使高价态核素转化为迁移性弱的低价态核素,输运核素的胶体是不容忽视的核素迁移载体。热-水-力-化学-辐射(THMCR)耦合导致核素迁移速率大幅提高。分子尺度模拟和原位微区分析成为该领域前沿研究方向。核素在地质环境中的化学行为本质上是多相界面反应与流体动力学的时空博弈。当前挑战在于如何量化胶体输运、微生物活动等非传统途径的影响,这要求安全评估模型必须从“平衡态化学”向“非平衡动态系统”升级,方能实现万年尺度的可靠隔离。

迁移机制的多尺度耦合是理解核素在地质环境中长期行为的核心挑战,涉及从分子尺度(Å级,1 Å=0.1 nm)的化学反应到地质尺度(千米级)的流体输运的跨维度整合。这一耦合过程需通过跨尺度建模与多物理场实验揭示其内在关联性。在微观尺度上,重点考虑分子键合机制和纳米级胶体效应;在孔隙尺度上,需重点考虑孔隙网络模型和反应-输运耦合;在岩体尺度上,需重点考虑裂隙通道优势流和热-水-力-化学(THMC)耦合;在地质构造尺度上,需重点考虑冰川-水文耦合和构造活化风险。迁移机制的多尺度耦合本质是将分子水平的“化学命运”映射到地质时空的“环境风险”。当前最先进模型(如美国

WFSC法)仍存在2~3个数量级的不确定性,主要源于胶体运输和微生物活动的量化难题。未来需借助数字孪生技术,在虚拟处置库中同步迭代分子动力学模拟与区域水文模型,方能在“深时安全”与“计算可行性”间找到平衡点。

高放废物处置中的化学及核素迁移研究,已从单一化学行为分析演进至多尺度、多物理场耦合的系统性探索。尽管在工程屏障设计、数值模拟与地质选址方面取得了重要进展,但胶体运输、微生物作用机制以及社会风险沟通仍是亟待突破的关键瓶颈。未来研究需依托跨学科协同(如材料科学、微生物学与人工智能),构建更为精细的动态预测模型,并深化国际合作以应对深时尺度下的安全挑战。本文综述了核素迁移的化学与物理机制、实验方法与技术、数学模型与数值模拟、关键挑战与解决措施等方面,旨在为高放废物处置化学及核素迁移研究的后续发展提出方向性建议。

1 核素迁移的化学与物理机制

核素迁移是指放射性核素在介质(如地下水、废物体、金属、土壤、岩石、大气等)中的迁移过程,其机制涉及复杂的物理、化学和生物作

用。核素迁移是物理运输与化学反应的耦合过程,其速率和路径取决于核素性质、介质条件 and 环境参数。理解这些机制对核废物安全处置、环境污染修复及风险评估至关重要。对于高放废物深地质处置,放射性核素随地下水迁移的基本地下水景象是大概率场景,主要包括水侵入过程和核素迁移过程^[3]。处置库近场和远场核素迁移路径如图1所示。

1.1 地下水侵入

放射性废物衰变热在密封处置库近场形成较高的温度^[4](如在黏土中温度可达95℃,在花岗岩中温度可达110~125℃,在岩盐中温度可达200℃),在大约1000年内,温度会降低到放射性废物处置前的环境温度。近场中与钻孔接近的岩石温度可能在前100年内升高到200℃^[5]。对于高放玻璃体,需要考虑高达200℃的情况^[6]。因此在高放废物地质处置系统中,地下水入侵后会依次接触高温的膨润土缓冲层、处置容器、包装容器及固化体,此过程涉及复杂的物理化学作用。

地下水首先渗透至膨润土缓冲层,明显的热-水-力耦合效应将改变膨润土的物理、化学特性,进而影响核素阻滞性能。放射性废物衰变热导

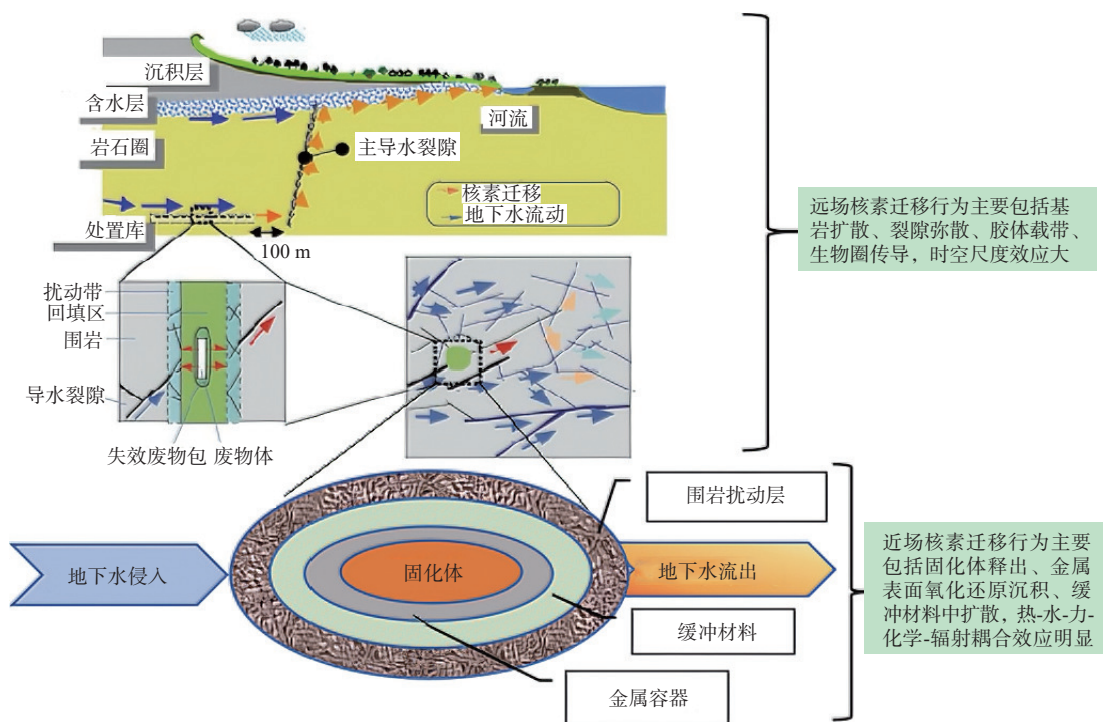


图1 处置库近场和远场核素迁移路径

Fig. 1 Pathways of nuclide migration in near and far fields of disposal repository

致膨润土水分蒸发-冷凝循环, 形成温度梯度驱动的对流会加速局部传质。钠基膨润土(蒙脱石质量占比 > 75%) 遇水膨胀率增大 30%, 密度从 1.6 g/cm^3 降至 1.2 g/cm^3 , 渗透系数从干燥状态的 10^{-16} m/s 升至饱和后的 10^{-13} m/s , 但仍远低于周围岩体的渗透系数(如花岗岩渗透系数为 10^{-10} m/s)。高温高压导致蒙脱石部分转化为伊利石, 吸附容量下降^[7]。

地下水突破膨润土后接触处置容器(如铜罐)外壁。对于铜罐, 在无氧地下水中, 铜腐蚀速率 $0.1 \mu\text{m/a}$ ^[8](10 万年腐蚀厚度 1 cm), 但局部硫化物存在时, 腐蚀速率将大增, 生成 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuO}$ 混合层。废料衰变热导致铜罐热膨胀系数($16.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)与膨润土($8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)差异, 产生界面剪切应力(> 10 MPa), 需通过柔性过渡层(如石墨垫片)缓解。

处置容器失效后地下水接触内部包装容器。典型设计材料是低碳钢(ASTM A516)或镍基合金(Inconel 625)。低碳钢腐蚀生成磁铁矿(Fe_3O_4)层, 厚度增长速率 $0.5 \mu\text{m/a}$, 致密结构可延缓进一步腐蚀。镍基合金在高温(200°C)下形成 Cr_2O_3 氧化膜, 抑制 Cl^- 渗透(渗透率降低至 10^{-14} m/s)。辐射分解水产生的 H_2 渗透金属晶界, 导致脆性断裂风险^[9-10]。

包装容器失效后地下水接触固化体(硼硅酸盐玻璃)。硼硅酸盐玻璃的化学腐蚀会使玻璃组分和放射性核素进入水溶液中, 并在玻璃界面形成凝胶层, 凝胶层包括无定形和/或非结晶物质。在反应进行过程中, 各种新形成的结晶相将沉积在凝胶层界面, 这些过程在各种地下水中均会发生, 但反应产物的化学组成将随溶液组成的变化而变化, 这种第二结晶相也会在其他界面(例如容器壁)上形成。

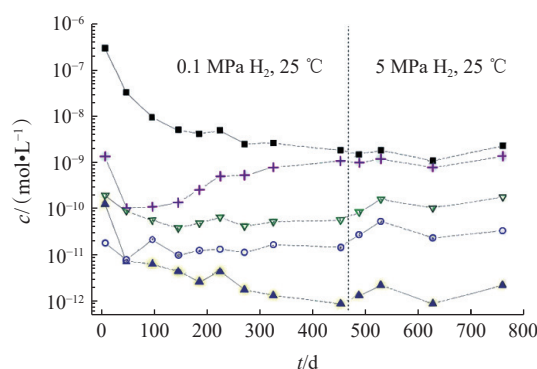
地下水与多重屏障的相互作用是一个动态平衡过程, 通过膨润土阻滞、容器抗腐蚀、固化体低浸出的协同机制, 可将核素释放延迟至万年尺度。

1.2 高放废物浸出源项

高放废物处置源项研究是核废物地质处置安全评价的核心环节, 旨在弄清放射性核素从废物体(如乏燃料、玻璃固化体)中被地下水浸出的过程。

在瑞典和芬兰的高放废物处置概念中, 乏燃料将被封装在带有厚重铸铁插件的铜罐中。如果容器存在有限缺陷且地下水侵入, 铁的厌氧

腐蚀会导致氢气生成速率高于其扩散质量传输速率。预计罐内溶液中溶解的 H_2 浓度会迅速超过其在地下水中的溶解度^[11-12]。Ekeröth 等^[13]研究了温度和燃料表面积对 H_2 气氛下乏燃料溶解动力学的影响, 图 2 展示了初始条件为 25°C 和 0.1 MPa H_2 的条件下, 4U6 高压反应釜中废核燃料碎片($\phi 250 \sim 500 \mu\text{m}$)的浸出实验结果, 浸出液为 10 mmol/L 碳酸氢钠和 2 mmol/L 氯化钠溶液。



浸出液为 10 mmol/L 碳酸氢钠和 2 mmol/L 氯化钠溶液; 乏燃料碎片粒径: $\phi = 250 \sim 500 \mu\text{m}$; 初始条件: $p(\text{H}_2) = 0.1 \text{ MPa}$, 25°C

■—U, +—Tc, ▽—Nd, ○—Eu, ▲—Np

图 2 4U6 高压反应釜中铜系元素、镧系元素和锝浓度的变化^[13]

Fig. 2 Evolution of the concentrations of actinides, lanthanides and Tc in autoclave 4U6^[13]

如图 2 所示, 铀在溶液中的浓度从初始的约 $3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 降至 487 d 后的约 $2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, 这表明源自燃料预氧化层的铀酰碳酸盐物种被还原并沉淀为无定形的 $\text{UO}_2(\text{am})$ 。

文献^[14]研究了铀在模拟熔融堆芯-混凝土相互作用(MCCI)碎片中的浸出行为。在还原性氩气气氛(含体积分数为 10% 的 H_2)下, 模拟样品中铀主要以 UO_2 形式存在, 铀的浸出浓度为 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$, 中性条件下溶液中铀主要形态为 $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, 碱性条件下溶液中铀主要形态为 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 或 $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$; 而在氧化性氩气气氛(含体积分数为 2% 的 O_2)下, 铀在固化过程中会形成高价态的 U_3O_8 或钙铀酸盐, 铀的浸出浓度为 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$, 中性条件下溶液中铀主要形态为 $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, 在碱性条件下, 铀可能主要形成 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{UO}_2\text{CO}_4^{2-}$ 。Trocenier 等^[15]研究表明 UO_2 的水解和配位行为受氧化还原条件、pH 和碳酸盐浓度的影响。对

氧化和还原条件下浸出的 UO_2 进行了 X 射线光电子能谱分析。在氧化条件下, 铀的 4f 轨道明显表现出 U(IV) 和 U(VI) 两种形式的分裂, 而氧的 1s 轨道则表现出 $\bullet\text{OH}$ 和 H_2O 信号的增加; 而在还原条件下, 铀的 4f 轨道保持为 U(IV) , 氧的 1s 轨道明显呈现水化现象; 说明了氧化条件下 UO_2 出现脱水铀矿 ($\text{UO}_2(\text{OH})_2$) 的浸出过程。

文献 [16] 研究了含 Np 、 Tc 的玻璃在两种黏土介质中的浸出行为, 浸出结果表明, 在氧化型黏土中 Np 和 Tc 的浓度高于还原型黏土中的浓度; 在氧化型黏土中 Tc 的浓度达到 10^{-4} mol/L 以上, 以 TcO_4^- 形式存在, 不被黏土吸附; 在还原型黏土中, Tc 的浓度小于 $3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$; 因此在还原条件下, 从玻璃固化体中浸出的 Np(V) 和 Tc(VII) , 被还原为不易溶解的 Np(IV) 和 Tc(IV) , 被吸附或沉淀在黏土中。文献 [17] 的研究结果表明, Np 在不同浸出液中的溶解形式是不一样的; 玻璃中 Np 的浸出结果显示, 在 5 mmol/L 的碳酸盐浸出液中有 45% 的 Np 吸附在玻璃界面膜上; 而在磷酸盐和硫酸盐浸出液中 Np 吸附在玻璃界面膜上的量分别为 94%、67%; 在碳酸盐溶液中 Np 的主要存在形式为 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_n^{1-2n}$ ($n=1, 2, 3$) 配合物; 而在硫酸盐溶液中, $\text{NpO}_2(\text{OH})_n^{1-n}$ 配合物为主要存在形式。

地质处置条件下 R7T7 玻璃固化体中对 Np 和 Pu 的浸出行为 [18] 研究表明, 在氧化环境中 Np 主要以可溶性的 NpO_2^+ 形态存在, 碳酸盐介质会通过形成稳定的 Np -碳酸盐配合物显著提升其浸出速率, 而磷酸盐介质则促使 Np 形成难溶性磷酸盐沉淀或复杂相; Pu 的浸出行为表现出显著特异性, 在蚀变层中 Pu(IV) 通过沉淀或共沉淀作用被有效固定, 而在水溶液中 Pu 主要存在于胶体相, 溶解态含量极低, 这些胶体颗粒可能源自蚀变层

的部分解离过程。

玻璃固化体中 Np 、 Pu 、 Am 、 Tc 等在浓盐水、去离子水、重碳酸盐地下水、模拟地下水等水介质中的浸出行为研究 [19-21] 表明, 浸出液中 Pu 的浓度为 $4 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, 其中 90% 的 Pu 以胶体形式存在; 在氧化条件下, Np 以 Np(V) 的 NpO_2^+ 形态存在, Tc 以高价态的 TcO_2 形态存在, 两者均表现出较高的溶解态迁移特性; 在还原条件下, Np 可能转化为难溶的 Np(OH)_4 , 导致其浸出率显著降低; 值得注意的是, 溶液中碳酸盐能与 Np 和 Tc 形成稳定的水溶性配合物, 显著增加 Np 和 Tc 的溶解性。在缺氧和有氧条件下, Pu 和 Am 均更倾向于形成 Pu(OH)_4 胶体和 Am(OH)_3 胶体。

总之, 乏燃料和高放玻璃固化体浸出源项与浸出液的氧化还原条件密切相关。

1.3 关键核素氧化还原行为

高放废物的长期安全隔离依赖于对核素化学行为的精确控制, 尤其是铀 (U)、镎 (Np)、钚 (Pu)、锝 (Tc)、硒 (Se)、碘 (I) 等在处置环境中的氧化还原行为。 U 、 Np 、 Pu 、 Tc 一般以正四价形式固溶在玻璃网络中, 被地下水浸出后以难溶二氧化物形态存在, 溶解度极低, 如果遇到氧化环境则会被氧化成溶解度较高且易迁移的高价形态 (如 UO_2^{2+} 、 NpO_2^+ 、 PuO_2^+ 、 TcO_4^-)。氧化还原条件对溶解度的影响列于表 1。

高放废物所含的高比活度 α 、 β 、 γ 辐射, 使近场环境温度升高, 同时造成对水的辐射分解。地下水的辐射分解导致氧化产物 ($\text{OH}\bullet$ 、 $\text{HO}_2\bullet$ 、 H_2O_2 和 O_2 等) 和还原产物 (自由电子 $\text{e}^{-\bullet}$ 、氢原子自由基 $\text{H}\bullet$ 和 H_2) 的形成, 这些活性物质必然导致多价态核素的氧化还原反应。

文献 [22] 研究指出, 由于歧化和还原反应, 地

表 1 不同氧化还原条件下关键元素溶解情况

Table 1 Dissolution of key elements under different redox conditions

元素	氧化条件 ($\text{Eh} > 200 \text{ mV}$)	中性条件 ($\text{Eh} \approx 0 \text{ mV}$)	还原条件 ($\text{Eh} < -200 \text{ mV}$)
U	UO_2^{2+} (可溶)	$\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (沉淀)	$\text{UO}_2(\text{s})$ (难溶)
Np	NpO_2^+ (可溶)	$\text{NpO}_2(\text{s})$ (难溶)	$\text{NpO}_2(\text{s})$ (难溶)
Pu	PuO_2^+ (可溶)	$\text{PuO}_2(\text{s})$ (难溶)	$\text{Pu(OH)}_3(\text{s})$ (难溶)
Am	Am^{3+} (可溶)	$\text{Am(OH)}_3(\text{s})$ (难溶)	$\text{Am(OH)}_3(\text{s})$ (难溶)
Tc	TcO_4^- (可溶)	$\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (难溶)	$\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (难溶)
Se	SeO_4^{2-} (可溶)	SeO_3^{2-} (可溶)	$\text{Se}^0/\text{FeSe}_2(\text{s})$ (难溶)
I	I^- (可溶)	I^- (可溶)	I^- (可溶)

下水 ($6 < \text{pH} < 9$, $-400 \text{ mV} < \text{Eh} < 400 \text{ mV}$) 中的 Np、Pu 以多种价态共存。文献 [23] 研究表明: 溶液中超铀离子价态对溶解度影响极大, 在氧化性水中, 铈的存在主要以 Np(V) 为主, 钚的存在以 Pu(V) 和 Pu(VI) 为主; 碳酸盐配合物的生成明显改变超铀元素的氧化还原电位, 聚合物或胶体的生成也可抑制超铀元素发生歧化和还原反应的能力。此外, 超铀元素自身的 α 辐射作用也可使不同氧化态的超铀离子发生歧化和还原反应。文献 [24] 研究表明: 在 Eh 值为 0.5 V 时, 溶液中 Pu 的存在价态主要有 Pu(V) 和 Pu(IV) ; 在 Eh 值为 0.2 V 时, Pu(IV) 是主要的存在价态; Eh 值约为 -0.2 V 时, Pu(III) 是主要的存在形式。

Allard 等 [25] 利用水解和氧化还原数据得出在结晶岩石深地下水中, Tc 在还原条件下 ($\text{Eh} < 0.27\text{--}0.06\text{pH}$, V) 能形成固体 Tc(s) , 溶液中 Tc 的总浓度可能会降低到 10^{-9} mol/L 或更低; 在中等还原条件下 ($0.27\text{--}0.06\text{pH} < \text{Eh} < 0.45\text{--}0.06\text{pH}$, V), Tc 的溶解度为 10^{-5} mol/L , 这时溶液中的主要化学形态为 $\text{TcO}_2\text{(s)}$ 或 $\text{TcO(OH)}_2\text{(s)}$; 在更高的氧化还原电势下 ($\text{Eh} > 0.5\text{--}0.06\text{pH}$, V), TcO_4^- 是主要存在形式, 在大部分天然水中 TcO_4^- 没有溶解度极限。

黄铁矿 (FeS_2) 是一种普遍存在的硫化矿物, 常存在于花岗岩和泥岩中。早期研究 [26-35] 证实, 黄铁矿能够将水中的 Se(IV) 、 U(VI) 和 Tc(VII) 还原为难溶形式。

高放废物中核素在地下水中的形态与价态高度依赖氧化还原条件和化学环境。工程设计中需通过多重屏障 (如膨润土还原缓冲、金属容器抗腐蚀、固化体低浸出等) 协同作用, 将核素锁定为低迁移性价态 (如 UO_2 、 NpO_2 、 PuO_2 、 $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等)。未来研究需重点关注微生物介导还原、胶体输运及极端条件 (辐射、高温) 下的形态演化机制。

1.4 关键核素化学形态

超铀元素在地下水中的溶解度不仅取决于氧化还原条件还受地下水中阴离子配体的影响。对应的水解稳定常数 $\lg \beta_{in}^\circ$ 示于图 3 [36-37], 由图 3 看出价态不同的超铀离子水解能力强弱顺序为: $\text{An(IV)}^{4+} > \text{An(VI)}\text{O}_2^{2+} > \text{An(III)}^{3+} > \text{An(V)}\text{O}_2^+$ [36-37]。在无配体存在的中性溶液中, An(III) 、 An(IV) 可生成单核、多核水解产物以及胶体。

超铀元素各种离子与地下水中常见配体的一

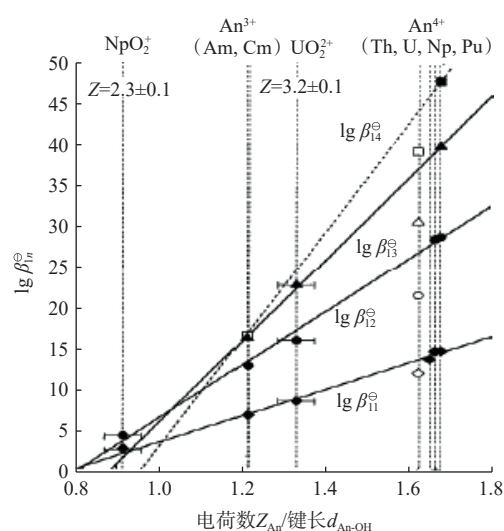


图 3 锕系元素水解常数 [36-37]

Fig. 3 Hydrolysis constants of vanadium series elements [36-37]

级配合稳定常数 $\lg \beta_{11}$ 之间的比较示于图 4 [37-43]。由图 4 可见: 对氧化态单一的超铀元素, 配合物稳定常数被分为三组, 这些阴离子与超铀元素的配位能力大小顺序为: $(\text{CO}_3^{2-}, \text{OH}^-) > (\text{F}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}) > (\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-)$; 对于某一阴离子, 超铀元素不同氧化态的配位能力为: $\text{M}^{4+} > \text{M}^{3+} \approx \text{MO}_2^+ > \text{MO}_2^{2+}$ 。地下水中 CO_3^{2-} 的浓度随着 pH 值以及气相中 CO_2 分压的变化而变化。Kim [37]、Eiswirth 等 [44] 认为在高 CO_3^{2-} 浓度的溶液中, 由于 Pu(IV) 的碳酸盐十分稳定, 不会发生歧化反应和还原反应。

总之, 近中性水溶液中超铀元素的水解反应抑制了它在地下水中的溶解度, 同时又促进了超铀元素真、假胶体的生成; 在偏碱性地下水中, 由

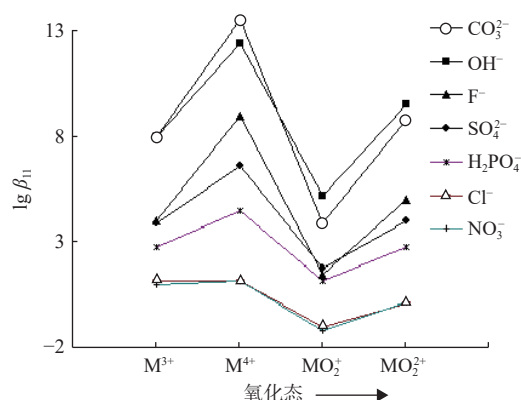


图 4 不同氧化态超铀元素与无机阴离子的配合稳定常数 [37-43]

Fig. 4 Coordination stability constants of different oxidation states of transuranic elements with inorganic anions [37-43]

于 CO_3^{2-} 具有相对较高浓度, 超铀元素离子与 CO_3^{2-} 的配位稳定性决定了其在地下水中的溶解度和迁移性。

1.5 核素迁移行为及其关键影响因素

1) 核素迁移的机制

高放废物地质处置的安全评价依赖于对核素迁移行为的精准预测。核素在处置环境中的迁移行为涉及多种机制, 包括吸附、扩散、对流、弥散、胶体携带及微生物介导等多种作用。

吸附行为是核素滞留的第一道防线, 固相介质表面吸附机制有离子交换和表面配位, pH 和 Eh 是主要的环境影响因素。

扩散与对流是地下水驱动的迁移主路径, 低渗透基体(如膨润土、基岩)是扩散主导区, 主要的参数有扩散系数和迂曲度效应。高渗透裂隙(如贯通性花岗岩裂隙)是对流主导区, 主要考虑流速影响和温度驱动效应。

水动力弥散作用是影响裂隙岩石中放射性核素迁移的重要因素, 它能极大地稀释浓度, 并影响溶质在主流向方向和横向上的首次到达时间^[45]。经典对流-弥散方程被广泛用于多孔介质中菲克弥散行为的表征。然而, 在裂隙岩石中的溶质传输表现出异常的非菲克弥散行为^[46-47]。与经典对流-弥散方程(ADE)模型预测的线性增长速率相比, 羽流的弥散增长更快, 表现为早期到达时间、突破曲线上的长尾以及尺度依赖的弥散系数^[48]。早期到达行为对于地质处置库的安全评价具有重要意义, 一旦释放剂量达到某一阈值, 将影响生态并威胁人类健康。值得注意的是, 物理和地球化学场的空间异质性可能导致传输参数的尺度依赖性, 这被称为尺度效应^[49], 这将给大规模放射性核素迁移预测带来很大不确定性, 经验模型表明水动力弥散系数通常与尺度有关, 且具有渐近或指数形式。

胶体载带是不容小觑的核素迁移机制。与沉淀、配合和吸附作用不同, 胶体形成对放射性核

素迁移的影响较难明确界定, 其作用取决于胶体性质及溶液成分与条件。放射性核素既可形成胶体尺寸颗粒(即生成真胶体), 也可与地下环境中现有胶体结合(即生成假胶体)。通过与胶体结合, 溶液中放射性核素的浓度得以降低。因此, 胶体通过维持溶液不饱和状态促进放射性核素溶解度的提升, 但同时也可能增强放射性核素的迁移性^[50-51]。

微生物影响放射性核素的物理化学行为和迁移。其作用原理/途径主要是: (1) 改变环境 pH 值; (2) 改变氧化还原环境; (3) 微生物代谢产物与放射性核素配合作用; (4) 细菌细胞膜上的功能团与放射性核素反应(化学反应或物理化学吸附); (5) 细菌在放射性核素沉淀中起“成核”(或晶种)作用; (6) 放射性核素被细菌“吃”进入细菌细胞体内; (7) 微生物的复杂作用使放射性核素呈聚合或胶体状态改变核素的溶解和迁移行为^[52]。

核素在环境介质(如地质体、水体、土壤等)中的迁移过程涉及多种物理、化学和生物机制的相互作用, 核素迁移的多机制耦合建模是典型的多学科交叉问题, 需融合地球化学、流体力学、计算数学和人工智能等多领域知识。未来的突破将依赖于实验-模型-数据三位一体的协同创新, 以及多尺度耦合理论和计算技术的进步。多机制耦合与模型挑战列于表2。

2) 影响核素迁移的关键因素

核素在地质处置环境中的迁移行为由化学与物理机制共同控制, 其核心影响因素包括地下水成分或性质、温度场和围岩矿物组成。这些因素通过改变核素的溶解-沉淀、吸附-解吸、氧化还原状态及迁移路径, 直接影响其长期安全性。

地下水成分或性质(如 pH、Eh、离子强度与配体)对核素化学行为有重要调控作用。地下水 pH 可以通过化学机制影响核素种态存在形式, 如酸性条件($\text{pH} < 5$)促进铀(UO_2^{2+})、锝(TcO_4^-)等以

表2 多机制耦合与模型挑战

Table 2 Multi-mechanism coupling and model challenges

耦合机制	关键相互作用	模型不确定性来源
吸附-扩散	表面阻滞延长扩散时间	竞争离子效应(如 Ca^{2+} 浓度)
对流-胶体	胶体加速核素在优势流通道迁移	胶体浓度分布与稳定性
微生物-化学	生物还原降低 Eh, 改变核素形态	微生物代谢速率参数缺失

自由离子或可溶配合物形式存在, 迁移性增强; 碱性条件 ($\text{pH} > 9$) 诱导铀酰离子 (UO_2^{2+}) 与 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 形成难溶矿物 (如钙铀云母), 降低溶解度至 10^{-10} mol/L 。pH 也可以通过物理机制改变介质的物理性质, 进而影响核素迁移行为, 如高 pH 下膨润土缓冲层膨胀率提升 ($> 30\%$), 渗透系数降低至 10^{-13} m/s , 物理阻滞地下水流动。地下水氧化还原电位 (Eh) 通过影响核素氧化还原态间接改变核素的迁移性, 如还原性环境 ($\text{Eh} < -200 \text{ mV}$) 将高迁移性的 $\text{Tc(VII)} \text{O}_4^-$ 还原为 $\text{Tc(IV)} \text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (溶解度 $< 0.1 \mu\text{g/L}$), 显著抑制迁移; 氧化性环境 ($\text{Eh} > 200 \text{ mV}$) 维持 U(VI) 的溶解态 (UO_2^{2+}), 加速迁移。地下水离子强度与配体通过化学机制改变核素存在种态而影响核素迁移行为, 如高浓度 $\text{Cl}^- (> 1 \text{ mol/L})$ 与 Pu^{4+} 形成 PuCl_6^{2-} 配合物, 溶解度提升 100 倍 (如德国 Gorleben 盐矿) [53]; 腐殖酸 (HA) 与 Am^{3+} 形成稳定配合物 (稳定常数 $\lg \beta = 12.3$) [54], 吸附量下降 80%。离子强度与配体也可以通过物理机制改变介质性质来影响核素迁移行为, 如离子 (如 Ca^{2+} 与 Cs^+) 竞争吸附导致膨润土对核素的吸附分配系数减小。

温度场是热驱动的迁移加速器。温度场影响核素迁移的化学机制包括: (1) 高温矿物溶解与转化, 如高温 ($> 80^\circ\text{C}$) 加速膨润土中蒙脱石向伊利石转化, 吸附容量下降 20%; (2) 高温反应动力学, 如温度每升高 10°C , 矿物表面吸附速率提升 2~3 倍 (阿伦尼乌斯定律)。温度场影响核素迁移的物理机制包括: (1) 热对流效应, 如废料衰变热 (初始 3 kW/罐) 引发 Rayleigh 对流, Rayleigh 数 $Ra > 1\,700$ 时加速核素在裂隙中的迁移; (2) 热应力与裂隙效应, 如温度梯度导致膨润土缓冲层产生微裂隙, 瞬时渗透率增加 10^3 倍, 但自愈合后恢复。

不同岩性介质的渗透性导致迁移路径迥异。如低渗透围岩 (如黏土岩) 的渗透系数 $< 10^{-13} \text{ m/s}$, 核素以扩散为主 (扩散速率 $< 0.1 \text{ m/a}$); 裂隙发育围岩 (如花岗岩) 的渗透系数 $> 10^{-9} \text{ m/s}$, 形成优势流通道, 核素迁移速率提升 100 倍。不同岩性介质化学稳定性影响核素迁移行为。如花岗岩抗压强度 $> 150 \text{ MPa}$, 耐受冰川期冰盖压力 (5 MPa); 盐岩塑性流动特性可自愈合裂隙, 但高 Cl^- 环境可能加速金属容器腐蚀。

关键影响因素的确定可以明确优化方向以应

对工程挑战。通过地下水成分调控, 可以抑制核素迁移, 如注入零价铁 (Fe^0) 增强还原容量, 抑制 Tc、U 迁移 [55-56]; 使用碱性添加剂 (如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$) 维持高 pH, 降低 Am^{3+} 溶解度。通过温度场管理, 可以提高介质阻滞性能, 如控制废料罐布局间距, 限制局部温度 $< 100^\circ\text{C}$ 以保护膨润土性能; 开发耐高温固化体 (如掺 ZrO_2 玻璃)。

通过围岩选型与改性, 可以降低风险增强安全性, 如优选低渗透、高吸附性围岩 (如黏土岩); 预注浆封闭裂隙, 减少优势流通道形成。

地下水成分、温度场与围岩矿物组成通过复杂的化学-物理耦合机制, 共同塑造核素迁移的路径与速率。未来研究需聚焦多场耦合建模 (如 THMC 模型), 量化极端条件 (冰川加载、辐射损伤) 下的长期演化, 并通过工程屏障创新 (如智能自修复材料) 提升系统鲁棒性。只有将 “化学控制” 与 “物理阻滞” 深度融合, 才能实现核素万年尺度的安全隔离。

2 核素迁移实验研究方法与技术

2.1 吸附实验

核素随地下水在不同屏障介质材料中的吸附行为决定了屏障介质对核素迁移的阻滞能力。地下水中核素在膨润土、黏土矿物及花岗岩裂隙填充物中的吸附能力一般通过吸附分配系数 (K_d) 体现。批式吸附实验是测定 K_d 值的通用实验方法。批式吸附实验方法是一种常见的静态吸附研究手段, 其在材料吸附性能评估中具有以下显著优点: (1) 操作简单且成本低, 降低了实验设备投入和操作难度; (2) 参数控制灵活, 便于探究单一变量对吸附性能的影响; (3) 适用性广泛, 利于快速筛选; (4) 数据获取高效, 通过短时间实验即可获得吸附平衡数据, 结合吸附等温线 (如 Langmuir 模型) 和动力学模型 (如准二级动力学模型), 可快速分析吸附机理 (如化学吸附主导或物理扩散); (5) 设备要求低且易扩展, 简易批式吸附装置可实现多条件同步筛选, 适用于工艺优化; (6) 便于机理研究与材料筛选, 通过批式实验可直观比较不同吸附介质材料的性能差异, 结合表面性质分析 (如孔隙结构、官能团), 揭示吸附机制 (如静电吸引、配位作用)。

锕系元素 (U、Np、Pu、Am) 吸附机制以离子交换和表面配位为主, 阴离子 (TcO_4^- 、 SeO_3^{2-} 、 IO_3^-)

吸附机制依赖改性或还原反应固定;关键影响因素包括 pH、氧化还原条件、离子强度和矿物类型;裂隙填充物的异质性需大量针对性实验验证。

建议未来需通过多尺度实验与跨学科建模,揭示万年尺度下吸附-解吸动态平衡,为高放废物地质处置提供可靠理论支撑。

2.2 扩散实验

地下水中核素在膨润土、黏土矿物、花岗岩及其裂隙填充物中的扩散行为是评估其长期迁移能力的关键参数。地下水中核素在膨润土、黏土矿物及花岗岩裂隙填充物中的扩散能力一般通过有效扩散系数(D_e)和表观扩散系数(D_a)体现。主要扩散实验方法包括:毛细管扩散法、通透扩散法、内/外扩散法等。

在核素迁移研究中,恒定源通透扩散法是一种常用的实验方法,主要用于模拟核素(如放射性核素)在特定介质(如岩石、土壤或工程屏障材料)中的扩散行为。其核心特点是通过维持恒定浓度的核素源,研究其在介质中的扩散动力学过程。该方法的主要优点为:(1)实验条件可控性强,恒定源设计能够精确控制核素的初始浓度和边界条件,避免了浓度波动对实验结果的影响,同时便于建立明确的数学模型;(2)简化数学模型与参数反演,实验数据可直接用于计算扩散系数(D)和阻滞因子(R)等关键参数,减少多变量干扰;(3)适用于长期迁移行为研究,能够捕捉核素与介质间吸附-解吸、离子交换等复杂相互作用的动态平衡;(4)边界条件明确,结果可重复性高。

扩散实验结果显示了材料类型差异和核素特异性。膨润土与黏土岩因高吸附能力和低渗透性,对多数核素(尤其是阳离子)具有强阻滞作用,但阴离子需依赖次生矿物或改性处理增强阻滞^[57]。花岗岩基质致密,基质扩散可忽略,但裂隙系统的存在需结合填充物性质评估长期迁移风险。氧化还原敏感元素(如 U、Tc)的迁移性受环境化学条件显著影响;阴离子(I^- 、 TcO_4^-)需通过工程屏障(如添加吸附剂)针对性阻滞。

扩散行为的精准表征是确保高放废物万年安全隔离的核心,需通过跨学科合作突破现有技术瓶颈。建议开发膨润土-纳米材料复合屏障,增强对阴离子核素的吸附能力;研究多因素耦合(温度-应力-化学腐蚀)对裂隙填充物长期稳定性的影响;建立核素迁移的多尺度模型(分子动力学-实验室-场地尺度)。

2.3 弥散实验

当温度差或水位差导致地下水产生对流的情况下,介质中的核素随地下水发生弥散现象。在溶质迁移(如核素在介质中的迁移)研究中,弥散系数和弥散度是描述溶质因介质非均质性和流动非均匀性导致机械弥散效应的关键参数。弥散系数表征溶质在流体流动中因流速空间分布不均(如孔隙通道弯曲、宽窄变化)导致的混合扩散效应,是机械弥散与分子扩散的综合体现。弥散度反映介质内部非均质性(如孔隙结构、裂隙粗糙度)对溶质弥散的固有影响,是介质的特征长度参数。弥散实验分为恒定源法和脉冲源法,产生对流的方法主要有三种:(1)水压驱动法;(2)电场加速法;(3)超重力法。

2.4 高温高压地质处置模拟试验装置和方法

高放废物的深地质处置是核能安全领域的关键挑战之一。为确保处置库长期安全,需通过模拟试验研究极端环境下的材料行为、地质稳定性及耦合效应。

高温高压地质处置模拟试验装置的核心组成包括高温高压环境模拟系统、废物包壳模拟单元、地质环境模拟模块、多参数监测系统和安全与防护设计技术。关键试验方法包括极端条件下材料稳定性测试(如加速老化实验、热-机械耦合实验等)、地下水-岩石-废物相互作用研究(如渗流-化学耦合模拟、胶体迁移实验等)、多场耦合效应研究(如热-水-力-化学耦合实验、断层活化风险测试等)、长期安全评估方法(如概率安全分析、天然类比研究等)。通过上述装置与方法,科学家能够系统评估高放废物处置库的万年安全性能,为实际工程提供关键数据支撑。这一领域的进步不仅依赖技术创新,还需跨学科协作及国际合作,以应对核能可持续发展的终极挑战。

3 核素迁移数值模拟

3.1 数值模拟的基本流程

核素迁移模型构建要根据具体场景,选择物理过程(如扩散、对流、吸附、化学反应(溶解/沉淀、氧化还原)、热-力耦合等),确定数学方程(如对流-弥散方程、多过程耦合方程等)。核素迁移数值模拟输入参数包括实验获取参数(如扩散系数 D_e 、吸附分配系数 K_d 等、弥散度 α 、矿物反应速率等)、场地数据(如渗透率、裂隙网络结构、地下水化学组成等)、水力学数据等。核素迁移

数值求解与验证,使用有限元法(FEM)、有限差分法(FDM)或粒子追踪法求解。通过实验室或现场数据(如穿透曲线、原位示踪实验)验证模型可靠性。核素迁移数值模拟情景分析与预测模拟不同情景(如极端气候、地震活动)下的核素迁移路径及浓度分布。

3.2 常用数值模拟方法

常用数值模拟方法列于表3。

3.3 主流模拟软件与工具

主流模拟软件与工具列于表4。

核素迁移数值模拟通过整合实验数据、多物理场耦合和高效算法,成为核废物安全处置的核心支撑技术。尽管面临参数不确定性、多尺度耦合等挑战,随着人工智能与高性能计算的发展,模型预测精度和实用性将持续提升,为核能可持续发展提供关键保障。

4 核素迁移关键挑战与解决措施

4.1 花岗岩真实阻滞系数获取

目前大量关于花岗岩吸附分配系数 K_d 值的实验结果是通过核素在破碎后花岗岩粉末上的批式吸附实验获得的,人为制造了新鲜表面积,吸附比表面积被数百倍增大的同时单位面积上的吸附性能也因新鲜破碎表面位点未经长期风化而被百倍增强,导致获得的 K_d 值极度夸大,由此计算出的阻滞系数严重失真,最终会造成安全评价出现严重误判。为解决上述问题,必须开发建立原位实验技术和表征方法,以获取真实可靠的花岗岩吸附 K_d 值,进而得到符合实际的阻滞系数。

4.2 长期稳定性验证

膨润土在辐射场(辐射剂量 $> 10^6$ Gy)下的吸

表3 常用数值模拟方法

Table 3 Common numerical simulation methods

方法	适用场景	特点
对流-弥散模型(ADE)	均质介质中简单迁移 (如膨润土中的扩散主导迁移)	忽略化学-力学耦合, 计算效率高,适合快速评估
多过程耦合模型(THMC)	复杂地质环境 (如裂隙花岗岩、高温高压下膨润土)	整合热-水-力-化学全耦合, 计算复杂,需高性能计算支持
随机模型	非均质介质 (如裂隙网络、黏土岩孔隙结构随机分布)	通过蒙特卡洛模拟量化参数不确定性,输出概率分布
反应运输模型	化学活性核素 (如U、Tc的氧化还原反应)	耦合地球化学软件, 预测矿物相变与核素形态演化
离散裂隙网络(DFN)模型	花岗岩裂隙系统中的核素迁移	显式表征裂隙几何(即开度与连通性等)特征, 并耦合Navier-Stokes方程模拟裂隙流(fracture flow)

表4 主流模拟软件与工具

Table 4 Mainstream simulation software and tools

软件	功能特点	典型应用案例
COMSOL Multiphysics	多物理场耦合灵活, 支持自定义方程和几何建模	膨润土-核素热-力-化学耦合、 裂隙网络中的 TcO_4^- 迁移模拟 ^[58]
TOUGHREACT	专为地下多相流与地球化学反应设计, 集成ECO2N、EOS7C模块	核素在花岗岩裂隙中的 吸附-氧化还原耦合迁移 ^[59]
HYDRUS	一维/二维土壤中水分与溶质运移, 界面友好,适合快速建模	膨润土工程屏障中的 Eu(III) 胶体-对流-弥散模拟 ^[60]
OpenGeoSys	开源平台,支持THMC全耦合,内置BGRa蠕变模型、 PHREEQC化学数据库	黏土岩长期变形与 核素阻滞协同模拟 ^[60-61]
FEFLOW	三维地下水流与溶质运移, 擅长处理复杂边界条件	核素在含水层中的 大规模迁移预测 ^[62]
PFLOTRAN	高性能并行计算, 适用于大尺度、高分辨率模拟	核废料处置库万年尺度下的 核素释放风险评估 ^[63]

附容量会大幅衰减(实验显示 10^8 Gy 时 Cs^+ 的 K_d 值下降 30%)^[64-65]; 花岗岩裂隙填充物对核素的吸附性能产生较大影响^[66], 因此处置库屏障介质的阻滞性能长期稳定性亟待验证。为解决上述问题, 应加强研究处置条件下屏障介质演化规律及其对核素吸附机理的影响机制。

4.3 跨尺度耦合

多尺度耦合挑战之一是微观矿物反应(nm 级)与宏观裂隙网络(km 级)的跨尺度建模耦合难题。可以建立机器学习降阶模型(ROM), 用神经网络替代高分辨率化学计算解决此难题。也可以研究混合尺度建模, 实现从微观反应动力学到介观格子玻尔兹曼方法(LBM), 再到宏观连续介质模型的跨尺度耦合, 系统性地整合不同尺度的模型, 同时解决数据传递、时间步长匹配和计算效率等挑战。

4.4 长期预测不确定性

万年尺度的模型预测缺乏直接验证数据, 万年时间尺度的模型外推可靠性问题难以解决。可以通过天然类比验证研究, 对比天然铀矿床(如澳大利亚 Olympic Dam)的 THMC 过程与现代模拟结果, 同时加强概率敏感性分析, 通过 Sobol 指数筛选关键参数(如花岗岩导热系数、膨润土膨胀模量), 最终将天然类比研究(如 Oklo 天然核反应堆)与加速老化实验相结合解决此问题。

5 未来展望

高放废物处置化学与核素迁移研究现已取得显著进展。

在理论机制研究方面, 核素迁移理论机制研究已从单一物理化学过程描述, 发展为多场耦合、多尺度交互的复杂系统科学, 但仍面临长期演化预测、复杂介质建模及生物地球化学作用量化等挑战, 未来突破将依赖于跨尺度理论创新、智能算法驱动及实验-模拟深度融合, 同时需加强多学科交叉(如地球科学、材料学、生物学)与国际合作, 为高放废物地质处置的万年安全提供坚实的理论支撑。

在核素迁移实验研究方面, 测定了关键核素在膨润土、黏土岩、花岗岩及其裂隙填充物中的关键迁移参数, 为核素迁移数值模拟计算提供大量的关键数据, 核素迁移实验研究已从单一介质吸附扩展到多场耦合模拟, 但仍需在复杂环境响

应、长期预测及技术转化上突破。未来研究需结合智能化实验平台、跨介质模型和社会应用场景, 为核能可持续发展提供科学支撑。

在数值模拟计算方面, 核素迁移数值模拟已从单一物理场模型发展为多场耦合、多尺度集成的复杂体系, 但仍面临长期预测可靠性、计算效率与复杂介质建模等挑战。未来突破将依赖于智能算法(AI/ML)、高性能计算与跨学科数据融合, 同时需加强国际协作与标准化研究, 为高放废物地质处置的万年安全提供科学支撑。

此外, 在各行各业中崭露头角的 AI 技术在核素迁移行为研究中的应用前景也日益广阔, 尤其在处理复杂多物理场耦合、多尺度建模及高维度数据分析方面展现出独特优势。核素迁移涉及地下水流动、吸附-解吸动力学、化学反应等多过程耦合, 传统数值模型常受限于计算效率和参数不确定性, AI 可通过多变量非线性关系拟合与动态参数自适应调整等方式优化建模; 核素迁移研究需整合微观界面反应(如离子交换、表面配合)与宏观迁移规律, AI 可在微观机制解析与宏观迁移预测等方面发挥桥梁作用; 在核素迁移的实时监测与风险预警中 AI 的应用方向包括传感器数据智能分析和不确定性量化; 在污染源识别与修复策略制定中 AI 具有逆向建模和修复方案优化的潜力; 尽管前景广阔, AI 在核素迁移中的应用仍需突破数据质量与标注、模型可解释性、算力与能耗等瓶颈。未来, 随着 AI 与地球科学、材料科学、环境科学、计算化学和核工程等多领域的深度融合, 核素迁移研究有望从“经验驱动”转向“数据-模型双驱动”, 从“被动监测”转向“智能调控”, 为核废物处置、环境污染修复等重大需求提供更高效的解决方案。

总之, 面对长期安全性与复杂环境适应性这一核心挑战, 高放废物处置化学与核素迁移研究必须从理论机制探索、实验技术创新、数值模拟突破三个方面协同发力, 进一步融合材料科学、计算科学及工程技术创新, 充分发挥 AI 在高效建模与预测及跨学科整合等方面的能力, 构建更高效、更可靠的“全链条”处置体系, 为核能可持续发展与生态安全提供技术保障。

参考文献:

[1] 国际原子能机构(IAEA). 世界核电反应堆(2023 年版)[R].

- 维也纳:国际原子能机构 (IAEA),2023.
- [2] 国际能源署 (IEA).2023 年世界能源展望[R].巴黎:国际能源署 (IEA),2023.
- [3] 王驹.中国高放废物地质处置十年进展[M].北京:中国原子能出版社,2004.
- [4] 万蕾,孙庆红,李洪辉,等.国内外核废物处置库近场温度场模拟预测[J].*辐射防护通讯*,2014,34(1):12-19.
- [5] Oneal W, Gregg D, Hockman J N, et al. Preclosure analysis of conceptual waste package designs for a nuclear waste repository in tuff, UCRL-53595[R]. Livermore, United States: Lawrence Livermore National Lab(LLNL), 1984.
- [6] Kienzler B, Altmaier M, Bube C, et al. Radionuclide source term for HLW glass, spent nuclear fuel, and compacted hulls and end pieces(CSD-C waste)[M]. Germany: N. p., 2012: 13.
- [7] 张俊程,李本仙,孟杰,等.蒙脱石伊利石化的水热实验模拟[J].*世界地质*,2018,37(1):316-326.
- [8] Haynes H, Uthayakumaran S, Rance A, et al. Corrosion of copper in unsaturated bentonite clay as a function of oxygen consumption[R]. Sweden: Svensk Kärnbränslehantering AB, 2024.
- [9] Park J R, Macdonald D D. Impedance studies of the growth of porous magnetite films on carbon steel in high temperature aqueous systems[J]. *Corrosion Science*, 1983, 23(4): 295-315.
- [10] 汪峰.扩散路径分析模型及其在镍基合金高温水氧化研究中的应用[J].*腐蚀与防护*, 2016, 37(6): 498-502.
- [11] Liu L, Neretnieks I. The effect of hydrogen on oxidative dissolution of spent fuel[J]. *Nucl Technol*, 2002, 138(1): 69-78.
- [12] Sellin P. SR 97: hydromechanical evolution in a defective canister[J]. *MRS Online Proc Libr*, 2011, 663(1): 755.
- [13] Ekeröth E, Granfors M, Schild D, et al. The effect of temperature and fuel surface area on spent nuclear fuel dissolution kinetics under H₂ atmosphere[J]. *J Nucl Mater*, 2020, 531: 151981.
- [14] Sasaki T, Sakamoto S, Akiyama D, et al. Leaching behavior of gamma-emitting fission products, calcium, and uranium from simulated MCCI debris in water[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2019, 56(12): 1092-1102.
- [15] Trocellier P, Cachoir C, Guilbert S. A simple thermodynamical model to describe the control of the dissolution of uranium dioxide in granitic groundwater by secondary phase formation[J]. *J Nucl Mater*, 1998, 256(2-3): 197-206.
- [16] Pirlet V, Lemmens K, van Iseghem P. Leaching of Np and Tc from doped nuclear waste glasses in clay media: the effects of redox conditions[J]. *MRS Online Proc Libr*, 2002, 713(1): 136.
- [17] Jégou C, Gin S, Larché F. Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate[J]. *J Nucl Mater*, 2000, 280(2): 216-229.
- [18] Ménard O, Advocat T, Ambrosi J P, et al. Behaviour of actinides(Th, U, Np and Pu) and rare earths(La, Ce and Nd) during aqueous leaching of a nuclear glass under geological disposal conditions[J]. *Appl Geochem*, 1998, 13(1): 105-126.
- [19] Pirlet V. Overview of actinides(Np, Pu, Am) and Tc release from waste glasses: influence of solution composition[J]. *J Nucl Mater*, 2001, 298(1-2): 47-54.
- [20] Lemmens K, Aertsens M, Lolivier P, et al. Characterisation and compatibility with the disposal medium of cogema and eurochem reprocessing waste forms, R-3408[R]. Tasks VM-6 and GV8 of NIRAS/ONDRAF contracts CCHO-90/123-1 and CCHO-90/123-2(vitrified waste), Final report (1996-2000), 2002.
- [21] Kim J I, Treiber W, Lierse C, et al. Solubility and colloid generation of plutonium from leaching of a HLW glass in sat solutions[J]. *MRS Online Proceedings Library(OPL)*, 1985, 44: 359.
- [22] Becking L B, Kaplan I R, Moore D. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials[J]. *J Geol*, 1960, 68(3): 243-284.
- [23] Cleveland J M, Rees T F, Nash K L. Neptunium and americium speciation in selected basalt, granite, shale, and tuff ground waters[J]. *Science*, 1983, 221(4607): 271-273.
- [24] Choppin G R. Redox speciation of plutonium in natural waters[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1991, 147(1): 109-116.
- [25] Allard B, Torstenfelt B. On the solubility of technetium in geochemical systems[R]. Sweden: Svensk Kärnbränslehantering AB, 1983.
- [26] Breynaert E, Bruggeman C, Maes A. XANES-EXAFS analysis of Se solid-phase reaction products formed upon contacting Se(IV) with FeS₂ and FeS[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(10): 3595-3601.
- [27] Curti E, Aimoz L, Kitamura A. Selenium uptake onto natural pyrite[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 295(3): 1655-1665.
- [28] Guida C, Ramothe V, Chappaz A, et al. Revisiting selenium interactions with pyrite: from adsorption to coprecipitation[J]. *ACS Earth Space Chem*, 2024, 8(1): 67-78.
- [29] Ma B, Fernandez-Martinez A, Kang M, et al. Influence of surface compositions on the reactivity of pyrite toward

- aqueous U(VI)[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(13): 8104-8114.
- [30] Jin W, Kang M, Kang Y, et al. Kinetics study on the temperature-dependent reduction of aqueous U(VI) by natural pyrite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2024, 380: 18-30.
- [31] Rodríguez D M, Mayordomo N, Scheinost A C, et al. New insights into $^{99}\text{Tc(VII)}$ removal by pyrite: a spectroscopic approach[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(5): 2678-2687.
- [32] Rodríguez D M, Mayordomo N, Schild D, et al. Reductive immobilization of $^{99}\text{Tc(VII)}$ by FeS_2 : the effect of marcasite[J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130904.
- [33] Kang M, Chen F, Wu S, et al. Effect of pH on aqueous Se(IV) reduction by pyrite[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(7): 2704-2710.
- [34] Kang M, Bardelli F, Charlet L, et al. Redox reaction of aqueous selenite with As-rich pyrite from Jiguanshan ore mine(China): reaction products and pathway[J]. *Appl Geochem*, 2014, 47: 130-140.
- [35] Kang M, Kang Y, Jin W, et al. Enhance U(VI) reduction on natural pyrite surfaces by gamma irradiation[J]. *Chem Eng J*, 2024, 489: 151473.
- [36] Allard B, Olofsson U, Torstenfelt B. Environmental actinide chemistry[J]. *Inorg Chim Acta*, 1984, 94(4): 205-221.
- [37] Kim J I. Chemical behavior of transuranic elements in natural aquatic systems[M]//Handbook on the physics and chemistry of the actinides, vol. 4. Freeman A J, Keller C, eds. New York: Elsevier Science Publishers, 1986: 34.
- [38] Buffle J. Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach[M]. Chichester: Ellis Horwood, 1988.
- [39] Choppin G R, Mathur J N. Hydrolysis of actinyl(VI) cations[J]. *Ract*, 1991, 52-53(1): 25-28.
- [40] Allard B, Karlsson F, Neretnieks I. Concentrations of particulate matter and humic substances in deep groundwaters and estimated effects on the adsorption and transport of radionuclides, SKB-TR-91-50(SKBTR9150)[R]. Stockholm, Sweden: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 1991.
- [41] Pettersson C, Ephraim J, Allard B, et al. Characterization of humic substances from deep groundwaters in granitic bedrock in Sweden, SKB-TR-90-29(SKBTR9029)[R]. Stockholm, Sweden: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 1990.
- [42] Tait C, Ekberg S, Palmer P D, et al. Plutonium carbonate speciation changes as measured in dilute solutions with photoacoustic spectroscopy: Yucca Mountain Site characterization program milestone report 3350, LA-12886-MS[R]. US: Los Alamos National Lab, NM, 1995.
- [43] Bennett D A. Stability constants important to the understanding of plutonium in environmental waters-hydroxyandcarbonatecomplexation of PuO_2^+ , 28963[R]. US: Lawrence Berkeley Lab, 1990.
- [44] Eisewirth M, Klm J I, Llerse C. Optical absorption spectra of Pu(IV) in carbonate/bicarbonate media[J]. *Radiochim Acta*, 1985, 38(4): 197-202.
- [45] Bodin J, Delay F, de Marsily G. Solute transport in a single fracture with negligible matrix permeability: 1: fundamental mechanisms[J]. *Hydrogeol J*, 2003, 11(4): 418-433.
- [46] Berkowitz B, Scher H. Anomalous transport in random fracture networks[J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 79(20): 4038-4041.
- [47] Berkowitz B, Cortis A, Dentz M, et al. Modeling non-Fickian transport in geological formations as a continuous time random walk[J]. *Rev Geophys*, 2006, 44(2): RG2003.
- [48] Bauget F, Fourar M. Non-Fickian dispersion in a single fracture[J]. *J Contam Hydrol*, 2008, 100(3-4): 137-148.
- [49] Dai Z, Zhan C, Dong S, et al. How does resolution of sedimentary architecture data affect plume dispersion in multiscale and hierarchical systems?[J]. *J Hydrol*, 2020, 582: 124516.
- [50] Kersting A B, Efur D W, Finnegan D L, et al. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site[J]. *Nature*, 1999, 397: 56-59.
- [51] McCarthy J, Zachara J. ES&T features: subsurface transport of contaminants[J]. *Environ Sci Technol*, 1989, 23(5): 496-502.
- [52] Ohnuki T, Ozaki T, Yoshida T, et al. Accumulation behavior of Ce(III) by Mn(II) oxidizing bacteria[C]. Migration 2005. Avignon, France, September 18-23, 2005.
- [53] Lux D, Müller K, Brendler V, et al. Complexation of Pu(IV) with chloride in brines: solubility and spectroscopic investigations at elevated temperatures[J]. *Radiochimica Acta*, 2018, 106(3): 209-219.
- [54] 章英杰,赵欣,魏连生,等. Am(III) 与腐殖酸配位行为的研究[J].核化学与放射化学,1998,20(3):152-157.
- [55] Ruan Y, Zhang H, Yu Z, et al. Phosphate enhanced uranium stable immobilization on biochar supported nano zero valent iron[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127119.
- [56] Emerson H P, Gebru A, Boglaenko D, et al. Impact of zero valent iron aging on reductive removal of technetium-99[J]. *J Environ Chem Eng*, 2020, 8(3): 103767.
- [57] Appelo C A J, van Loon L R, Wersin P. Multicomponent diffusion of a suite of tracers(HTO, Cl, Br, I, Na, Sr, Cs) in a single sample of opalinus clay[J]. *Geochim Cosmochim*

- [Acta](#), 2010, 74(4): 1201-1219.
- [58] Cabrera V, López-Vizcaíno R, Yustres Á, et al. Reactive transport model for bentonites in COMSOL multiphysics: benchmark and validation exercise[J]. [Chemosphere](#), 2024, 350: 141050.
- [59] Ma L, Cui Z, Feng B, et al. Reactive transport modeling of chemical stimulation processes for an enhanced geothermal system(EGS)[J]. [Energies](#), 2023, 16(17): 6229.
- [60] Xu Z, Pan D, Tang Q, et al. Co-transport and co-release of Eu(III) with bentonite colloids in saturated porous sand columns: controlling factors and governing mechanisms[J]. *Environ Pollut*, 2022, 298: 118842.
- [61] Garibay-Rodriguez J, Chen C, Shao H, et al. Computational framework for radionuclide migration assessment in clay rocks[J]. *Front Nucl Eng*, 2022, 1: 919541.
- [62] Lévesque Y, Chesnaux R, Walter J. Using geophysical data to assess groundwater levels and the accuracy of a regional numerical flow model[J]. [Hydrogeol J](#), 2023, 31(2): 351-370.
- [63] Kapyrin I V. Computational codes for the hydrogeological modeling in the safety assessment of nuclear facilities[J]. [Radioact Waste](#), 2022, 19(2): 105-118.
- [64] Parab H, Mahadik P, Sengupta P, et al. A comparative study on native and gamma irradiated bentonite for cesium ion uptake[J]. *Prog Nucl Energy*, 2020, 127: 103419.
- [65] Cheng J, Gu R, He P, et al. Effect of high-dose γ -ray irradiation on the structural stability and U(VI) adsorption ability of bentonite[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2022, 331(1): 339-352.
- [66] Zhang X, Qi L, Ma Z, et al. Impact of fracture filling materials on selenium sorption in granite[J]. *J Hydrol*, 2022, 612: 128287.