

# 放射性核素在处置库屏障材料上 吸附行为国内研究进展

祖甘霖<sup>1</sup>, 周锦浩<sup>1</sup>, 王 阳<sup>1</sup>, 高光杰<sup>1</sup>, 陈 康<sup>1</sup>, 靳 强<sup>1, 2, 3</sup>,  
陈宗元<sup>1, 2, 3, \*</sup>, 郭治军<sup>1, 2, 3</sup>, 吴王锁<sup>1, 2, 3</sup>

1. 兰州大学 核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000;
2. 兰州大学 核生化灾害防护化学全国重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
3. 兰州大学 教育部稀有同位素前沿科学中心, 甘肃 兰州 730000

**摘要:** 放射性废物的处置问题是制约我国核能可持续发展的主要因素之一。虽然不同类型的放射性废物对应不同的处置方式, 但均需通过核素迁移研究进行处置安全评价。吸附作用是控制放射性核素在处置体系中迁移行为的关键过程, 也是处置库安全评价的核心研究内容。本文首先概述了处置库关键屏障材料、吸附研究方法、吸附机理和吸附建模思路。继而从吸附实验和模型构建进展两个方面, 梳理并评述了近二十年来国内学者取得的研究成果。最后, 对我国未来放射性废物处置背景下的吸附研究做了展望。

**关键词:** 放射性核素; 吸附; 建模; 花岗岩; 膨润土; 水泥

中图分类号: TL942.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2025)06-0595-14

doi: 10.7538/hhx.2025.47.06.0595

## China's Research Advances in Radionuclides Sorption on Repository Barrier Materials

ZU Gan-lin<sup>1</sup>, ZHOU Jin-hao<sup>1</sup>, WANG Yang<sup>1</sup>, GAO Guang-jie<sup>1</sup>, CHEN Kang<sup>1</sup>, JIN Qiang<sup>1, 2, 3</sup>,  
CHEN Zong-yuan<sup>1, 2, 3, \*</sup>, GUO Zhi-jun<sup>1, 2, 3</sup>, WU Wang-suo<sup>1, 2, 3</sup>

1. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;
2. State Key Laboratory of Chemistry for NBC Hazards Protection, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;
3. MOE Frontiers Science Center for Rare Isotopes, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

**Abstract:** The disposal of radioactive waste is one of the major factors constraining the sustainable development of nuclear energy in China. Although different types of radioactive waste correspond to different disposal methods, safety assessment for disposal in all cases must be carried out through research on radionuclide migration. Sorption is a key process governing the migration behavior of radionuclides within the disposal system, and consequently forms a core research topic for evaluating disposal safety of radioactive waste. This paper first outlines the key barrier materials in repositories, research methodologies

收稿日期: 2025-11-29; 修订日期: 2025-12-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(22176079, U24B20193); 兰州大学中央高校基本科研业务费专项(lzujbky-2023-stlt01, lzujbky-2024-18); 甘肃省科技计划(24JRRA418, 22JR5RA480)

\* 通信联系人: 陈宗元

for sorption, sorption mechanisms, and approaches to adsorption modeling. It then reviews and evaluates the research achievements made by domestic scholars over the past two decades, focusing on progress in sorption experiments and adsorption modeling. Finally, prospects and suggestions are proposed for future sorption research in the context of radioactive waste disposal in China.

**Key words:** radionuclide; sorption; modeling; granite; bentonite; cement

放射性废物的处置问题已成为制约我国核能可持续发展的瓶颈问题。截至2022年底,我国产生暂存及处置的低水平放射性废物量已接近1.7万立方米,预计到2050年,各类放射性废物累积量达到约24万立方米,废物处置压力巨大<sup>[1]</sup>。根据2018年发布的《放射性废物分类》,放射性废物按其放射性活度及危害大小,可分为极短寿命放射性废物、极低水平放射性废物、低水平放射性废物(低放废物)、中水平放射性废物(中放废物)和高水平放射性废物(高放废物)等5类。其中,低、中、高放废物需要进行地质处置,并分别对应近地表处置、中等深度处置和深地质处置。建立放射性废物地质处置设施前的首要任务就是对预选场址和处置概念进行安全分析及评价,而核素迁移研究则是评价高放废物处置安全的必须手段。

我国积极开展了与放射性废物处置相关的核素迁移研究<sup>[2]</sup>。我国已在西北、西南等地区建成了低放废物处置库,并正在广东阳江筹划岩洞中放废物处置库。对于处置难度最大的高放废物,我国目前已进入到地下实验室建设阶段。我国放射性废物处置库采用多重屏障的设计理念,旨在确保放射性废物的安全隔离。处置体系是一个复杂系统工程,包括人工屏障(包括废物固化体、包装容器与缓冲回填材料)与天然屏障(即处置库围岩)<sup>[3]</sup>。虽然高放废物和低放废物采用不同的固化方式(分别对应玻璃固化和水泥固化),但在固化体处置容器、处置工程设施、缓冲材料选择等方面采用类似设计<sup>[4]</sup>。针对放射性核素在处置库屏障材料中的浸出、吸附、扩散、运移等行为,我国学者已建立了较为完备的研究体系,除了取得定性的实验结果外,还基于实验数据建立了相应的模型,从而实现了对放射性核素不同环境行为的量化预测。

放射性核素的吸附行为是核素迁移研究重点之一。广义的吸附(sorption)包含了多种不同的放射性核素在表面的滞留机理,如矿化固定、还

原沉淀、表面配位、阳离子交换等。在早期的吸附研究中,由于表征手段的不足,往往不对吸附机理进行讨论,仅通过固液相的吸附分配系数(distribution coefficient,  $K_d$ )随化学条件的变化规律来评价固相介质滞留放射性核素的性能,即只实现了定性描述。随着研究的深入,研究人员认识到放射性核素的滞留是多种吸附机理共同作用的结果,其中表面配位和阳离子交换构成了主要的吸附机制。处置库的安全评价需要对放射性核素的吸附进行量化预测,由于Langmuir、Freundlich等经验模型往往只能拟合某单一化学条件下的吸附数据,国外学者在化学热力学框架下,建立了包含表面配位和阳离子交换作用的吸附建模方法,实现了对广泛实验条件下吸附数据的量化预测。我国学者在吸附建模方法上也进行了探索,并取得了系列性的研究成果<sup>[5]</sup>。

随着新型表征技术如X射线吸收精细结构光谱(EXAFS)和量化计算的发展,我国学者在微观吸附机理表征方面取得了系统的研究成果<sup>[6-7]</sup>。将微观吸附机理表征与吸附模型构建相结合,有助于更准确地确定模型参数,并赋予其明确的物理意义(如吸附位点、表面配合物结构及种类等)。此外,理论计算方法在研究矿化等动力学缓慢的作用时具有优势<sup>[8-9]</sup>,可对实验研究提供有效补充和预测。虽然一些微观吸附机理研究并非以核素迁移为背景,但其研究方法和结果依旧可提供重要借鉴。

放射性废物处置涉及的吸附研究与分离纯化领域的吸附研究在关注重点上有所不同。分离纯化研究更侧重于各种材料的选择性、吸附容量等,而前者则主要关注几种处置库屏障材料的长期服役性能及其量化预测。本文介绍了放射性废物处置研究关注的屏障材料、吸附实验与建模方法,继而概述了近二十年来国内学者的研究工作。旨在阐述放射性废物处置背景下吸附研究的核心关注点与最新进展,并对这一领域的未来研究方向作展望。

## 1 吸附研究概述

### 1.1 多重屏障体系

放射性废物地质处置的核心理念是通过多重屏障系统将高放废物与人类生存环境长期隔离<sup>[10]</sup>。多重屏障体系(图1)具体包括放射性废物固化体(玻璃或水泥固化体)、金属包装容器、膨润土缓冲回填材料和天然围岩。前三者一般统称为工程屏障,而天然围岩也称为天然屏障。在放射性废物处置安全评价的背景下,关键核素的吸附研究一般围绕上述屏障材料开展。

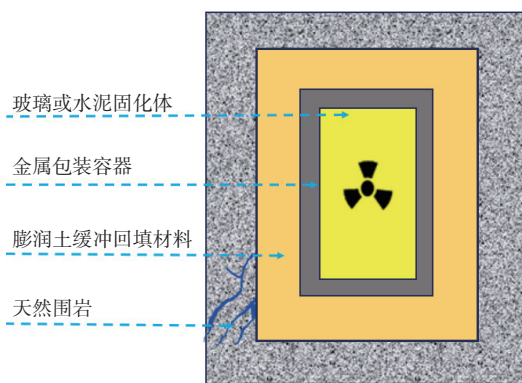


图1 放射性废物处置库的多重屏障体系示意图

Fig. 1 Schematic of multi-barrier system for radioactive waste repository

工程屏障是通过人为设置的延滞或阻止放射性废物中核素从处置单元向周围环境迁移的工程设施,构成了处置系统的“近场”<sup>[11]</sup>。废物固化体是第一层工程屏障,其作用是将放射性废物中的放射性核素固定在稳定的基质中。目前最常用的高放废物固化体是硼硅酸盐玻璃<sup>[12-13]</sup>,中低放废物则以水泥固化体为主<sup>[14]</sup>,其他正在研究的固化材料包括陶瓷固化体和人造岩石等<sup>[15]</sup>。包装容器是第二层工程屏障,通常由在高温辐射场下耐腐蚀的金属材料制成,如铜基或铁基以及其他合金材料<sup>[16-17]</sup>,我国目前拟采用铁基合金作为放射性废物处置容器主体材料<sup>[18]</sup>。

在包装容器和处置孔道之间填充的缓冲回填材料构成了第三层工程屏障。膨润土是目前公认最适合的缓冲回填材料<sup>[19-20]</sup>。膨润土具有低渗透性,可以显著阻滞地下水进入处置系统<sup>[21]</sup>;其次,它具有很强的吸附能力,能够吸附并滞留从容器中逸出的放射性核素<sup>[22]</sup>;此外,它能够提供机械缓冲,保护容器免受周围岩石应力的影响<sup>[23]</sup>。

此外,在缓冲回填材料外可能还存在作为结构支撑的混凝土结构。

天然屏障,又称地质屏障,主要是指高放废物处置库中利用所在地地质体(如花岗岩、黏土岩、岩盐等)及外围地质环境<sup>[24]</sup>。该屏障系统构成处置体系的“远场”部分,范围从处置库近场一直延伸至地表生物圈。高放废物处置库通常设计埋深约500 m,而中低放废物则多采用近地表的岩洞型处置方式。我国高放废物处置库的场址评价工作以甘肃北山地区的花岗岩为重点<sup>[24]</sup>,同时亦对内蒙古塔木素地区的黏土岩开展了相关研究<sup>[25]</sup>。

处置体系的化学条件通常随时空发生演变<sup>[26]</sup>。在长达数万年的时间尺度上,地下水与主岩、工程屏障材料(如膨润土)及放射性废物本身之间将发生复杂的水岩化学反应,导致局部化学环境(pH、Eh、电解质浓度、温度等)发生变化,进而影响处置库屏障材料对放射性核素的阻滞能力<sup>[27]</sup>。例如,废物容器腐蚀耗氧所引起的化学环境由氧化态向还原态的转变<sup>[28]</sup>,将影响铀、钚以及镎等氧化还原敏感核素的价态和迁移行为;地下水中胶体、微生物等与放射性核素结合,改变放射性核素在屏障材料表面的吸附分配系数<sup>[29]</sup>。

考虑到多重屏障体系的复杂性以及处置化学环境的时空演化,为评价处置库屏障阻滞放射性核素的有效性,需要对不同的屏障材料分别开展研究,采集关键放射性核素在广泛化学条件下的吸附实验数据,并建立可量化预测吸附作用的吸附模型。

### 1.2 吸附实验方法

吸附实验包括静态和动态吸附实验。由于放射性核素在屏障材料(如膨润土)中的扩散过程缓慢,可以认为在扩散过程中放射性核素在固液两相的分配达到了吸附平衡<sup>[30]</sup>。放射性核素在平衡态下的吸附分配系数也反映了屏障材料的最大阻滞能力。而在花岗岩裂隙中,由于地下水流速的驱动,放射性核素难以与固相界面达到吸附平衡,评价此时屏障材料的阻滞作用更适合采用动态吸附实验<sup>[31-32]</sup>。

静态吸附实验常以吸附分配系数( $K_d$ )来描述吸附的平衡态。与吸附率不同, $K_d$ 数值不依赖于吸附剂、吸附质的用量,因此更便于不同吸附剂之间吸附性能的比较。静态吸附实验操作简单,

方便用于确定不同化学条件(如 pH、离子强度、核素浓度)对吸附作用的影响。将一定量的吸附剂(如黏土或氧化物)加入已知核素浓度的溶液中,并控制实验条件。当吸附达到平衡后,通过过滤或超速离心分离固相与液相,并测定溶液中核素的平衡浓度,按式(1)计算  $K_d$ 。

$$K_d = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_e} \right) \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中:  $C_0$ 、 $C_e$  分别为放射性核素的初始浓度和平衡浓度;  $V$  为溶液体积;  $m$  为固体吸附剂的质量。

动态吸附实验的装置和数据处理相对复杂。动态吸附实验需要准备吸附柱<sup>[33]</sup>,将固体吸附剂用湿法装入柱中,用蠕动泵控制流速,自下而上输送吸附质进入吸附柱中,在一定时间间隔下收集流出液并测定其中吸附质的浓度。以时间  $t$  为横坐标,以吸附质在流出液中的浓度  $C$  与初始浓度  $C_0$  的比值对流出液体积  $V$  制作穿透曲线。通过不同的模型对穿透曲线进行拟合,可以得到吸附容量等参数。在假设吸附为二级可逆反应并符合 Langmuir 等温线的前提下,Thomas 模型常被用于拟合穿透曲线<sup>[34]</sup>,并估算吸附剂的吸附容量。Thomas 模型方程如式(2)。

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_e x}{v} - k_{Th}\rho_0 t\right)} \quad (2)$$

式中:  $k_{Th}$ , Thomas 速率常数,  $L/(\min \cdot mg)$ ;  $q_e$ , 平衡吸附容量,  $mg/g$ ;  $x$ , 柱中吸附剂的质量,  $g$ ;  $\rho_0$ , 吸附质的初始质量浓度,  $mg/L$ ;  $\rho$ , 吸附后流出溶液中吸附质的质量浓度,  $mg/L$ ;  $v$ , 流速,  $mL/\min$ ;  $t$ , 接触时间,  $\min$ 。

Yoon-Nelson 模型是一种广泛应用于动态吸附的拟合经验模型<sup>[35]</sup>。该模型假定:吸附质在吸附剂床层中的吸附速率,与吸附质被吸附的概率以及吸附剂床层被穿透的概率成正比。该模型不仅在形式上比其他模型简单,同时还不需要吸附质特征、吸附剂类型以及吸附柱的物理特性等相关的具体数据。Yoon-Nelson 模型如式(3)。

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{\exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})} \quad (3)$$

式中:  $k_{YN}$ , Yoon-Nelson 模型的速率常数,  $\min^{-1}$ , 与传质区域的扩散特征有关;  $\tau$ , 吸附质穿透达到 50% 所需的时间,  $\min$ 。

### 1.3 吸附机理

放射性核素在屏障材料上的吸附机理主要有

四种:阳离子交换(外层表面配位)<sup>[36-37]</sup>、内层表面配位<sup>[38-39]</sup>、表面诱导还原沉淀<sup>[40]</sup>以及矿化作用(晶格掺杂)<sup>[41]</sup>。外层表面配位是指水合阳离子通过纯静电引力与负电性的矿物表面发生相互作用,在描述低 pH 条件下阳离子与带结构性负电荷的矿物(如蒙脱石)的相互作用时,外层表面配位也被称为阳离子交换。内层表面配位则指阳离子与矿物表面形成具有显著离子或共价键成分的直接键合。内层表面配位区别于外层表面配位的特征在于,其几乎不受离子强度变化的影响,且在解吸过程中表现出明显的滞后现象。

表面诱导还原沉淀是氧化还原敏感性放射性核素与还原性矿物相互作用的一种机制。该过程由矿物表面介导,导致核素发生还原反应并形成低溶解度沉淀物,从而有效固定于矿物表面。表面诱导还原沉淀伴随吸附作用发生。+5 或+6 价的锕系离子以其酰的形式存在,具有可溶性强、迁移能力高的特点,铀酰和镆酰与  $CO_3^{2-}$  形成配合物后还会进一步降低它们在固相表面的吸附。还原沉淀是固定这些高价锕系离子的有效方法。与之类似,阴离子形态的 Se 和 Tc 在与还原性矿物作用后,也可通过还原沉淀机制使其迁移性降低。矿化作用是指微量放射性核素与矿物溶解产生的化学物种形成沉淀物,并固定于固体基质中。放射性核素在某些基质表面发生矿化作用前可能经历吸附步骤,即表面配位作用可引发新相的成核与沉淀。然而,由于离子半径不兼容,某些锕系元素可能难以被固定于矿物基质中。目前报道较多的矿化作用主要集中于  $Pb^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  等过渡金属离子。

由于表面诱导还原沉淀和矿化作用涉及特定的放射性核素离子和相应的化学条件,一般情况下提及吸附,主要指阳离子交换和内层表面配位作用导致的放射性核素在固相的滞留。放射性核素吸附的地球化学建模也是针对这两种作用的量化描述。

### 1.4 吸附建模

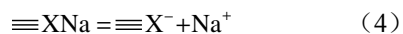
构建吸附模型目标是在给定水化学条件(pH、离子强度、共存离子、氧化还原电位等)下,实现对放射性核素在屏障材料上吸附行为的量化描述和预测,为放射性废物处置库安全评估建立基础。吸附模型发展至今,先后出现了线性分配(恒  $K_d$ )、Langmuir<sup>[42-43]</sup>、Freundlich<sup>[44]</sup> 等经验模

型(Langmuir模型虽然描述单分子层吸附、表面位点均一、无吸附质间相互作用等假设,但一般仍归于经验模型)。经验模型的局限在于它们无法预测不同化学条件下的吸附行为。为此,国外学者开发出了可预测不同化学条件下吸附行为的机理模型。

机理模型考虑了吸附机理,即阳离子交换和表面配位作用。其核心思路是将屏障材料(如膨润土和围岩)表面视为一个赋存多种不同化学反应活性位点的体系。吸附过程被模拟为表面位点与放射性核素之间的化学反应。通过表面位点种类(如离子交换位点、表面配位位点)、位点容量、吸附反应、反应平衡常数等参数实现对吸附实验数据的量化描述。

#### (1) 阳离子交换

以蒙脱石为代表的2:1型层状黏土矿物,因其晶格内部发生同晶置换(如 $\text{Fe}^{3+}$ 或 $\text{Al}^{3+}$ 替代 $\text{Si}^{4+}$ ),从而产生永久性的结构性负电荷。为平衡这些负电荷,其层间域中存在大量可移动的层间可交换阳离子(如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 等)。放射性核素离子与原有的可交换阳离子发生等价交换反应,从而被固定在矿物层间。背景溶液中存在的常量电解质离子(如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )会与目标核素离子竞争有限的层间交换位点。因此,随着离子强度增大,离子交换反应通常会显著减弱<sup>[45]</sup>。由于离子交换机理主要依赖于静电相互作用,而非与表面羟基的质子化/去质子化过程相关,因此其对环境的pH值敏感性相对较低<sup>[46]</sup>。在整个较宽的中性至碱性pH范围内,蒙脱石对 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 等的离子交换吸附容量通常保持稳定。只有在极低pH条件下,高浓度的 $\text{H}^+$ 才会作为竞争离子参与交换。离子交换反应位点的容量一般通过测定乙二醇合镍(II)与黏土作用后释出 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的总量来确定<sup>[47]</sup>。以Na基膨润土的阳离子交换位点为例,可以表现为:



式中, $\equiv\text{X}^-$ 代表Na基膨润土的离子交换位点。

#### (2) 表面配位

屏障材料表面与水接触时,表面会形成具有配位能力的化学官能团(例如不同类型的表面羟基),这些官能团可以与溶液中的离子发生特定的配位化学反应,即表面配位作用<sup>[48]</sup>。表面羟基的质子化/去质子化反应会导致固相表面形成静

电荷,由于质子化/去质子化反应的发生与溶液pH相关,这类表面电荷也被称为pH依赖性电荷<sup>[49]</sup>。表面静电荷与化学键合共同主导吸附过程,因此一般将表面反应的标准吉布斯自由能( $\Delta G$ ,式(5))拆分为两项:一项是吸附反应的本征化学自由能( $\Delta G_{\text{chem}}$ ),用于定义所谓的本征平衡常数( $K_{\text{int}}$ );另一项是与电荷和电势相关的静电自由能项( $\Delta G_{\text{el}}$ ),用于衡量将带电离子置于界面产生的静电势处所需的能量<sup>[50]</sup>:

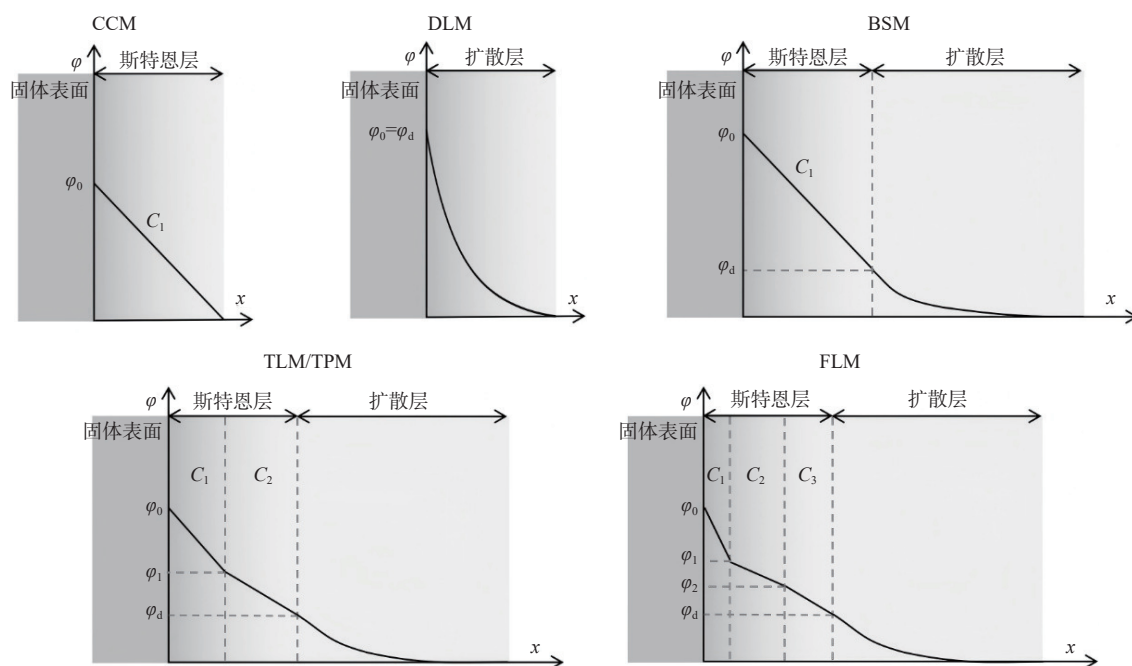
$$\Delta G = RT \ln K_{\text{app}} = \Delta G_{\text{chem}} + \Delta G_{\text{el}} = RT \ln K_{\text{int}} + \Delta z F \phi(x) \quad (5)$$

式中: $R$ ,摩尔气体常数,8.314463 J/(mol·K); $T$ ,绝对温度,K; $K_{\text{app}}$ ,实验获取的表观平衡反应常数; $K_{\text{int}}$ ,本征平衡常数; $F$ ,法拉第常数,9.64853×10<sup>4</sup> C/mol; $\Delta z$ ,化学反应中转移至 $x$ 位置的离子物种所带的电荷; $\phi(x)$ ,沿垂直于表面的 $x$ 轴方向、固体表面上方 $x$ 位置处的电势,V。

学者提出了不同的模型来描述表面电势。比较极端的是完全不考虑静电作用,例如Baeyens等<sup>[51]</sup>提出的2SPNE SC/CE吸附模型就没有考虑静电作用。在考虑静电作用的模型中,它们的差异体现在对固液界面划分为不同层的方式上。这些模型从简单的恒电容模型(CCM)、扩散层模型(DLM,或称Gouy-Chapman模型),到基本斯特恩模型(BSM),再到更复杂的三层模型(TLM)、三平面模型(TPM)和四层模型(FLM)。这些模型对固液界面的划分示于图2。最初由Helmholtz在1853年提出的CCM将固液界面视为一个简单的平板电容器,矿物表面为表面电势( $\psi_0$ )所在平面,表面电荷密度( $\sigma$ )与 $\psi_0$ 之间的关系由一个固定的电容( $C$ )来联系,即 $\sigma = \psi_0 C$ 。因此随着与表面的距离增加,电势 $\psi$ 呈线性下降<sup>[52]</sup>。Gouy和Chapman进一步发展了Helmholtz的理论,提出了扩散层的概念,扩散层模型(DLM)认为离子的电荷分布与其距离电极表面的距离呈函数关系,电势呈指数下降<sup>[53]</sup>。这一模型引入了离子浓度和电势对电荷分布的影响。斯特恩在扩散层模型的基础上,提出了双电层结构由“斯特恩层+扩散层”构成,扩散层与斯特恩层的分界面被称为d平面。这形成了到目前为止最被广泛使用的模型——基本斯特恩模型(BSM)<sup>[54]</sup>。随着时间的推移,研究人员对表面配位模型进行了多种扩展。这些扩展包括对斯特恩层的进一步划分,例如为

了考虑多价离子的吸附、阴阳离子尺寸的差异、内层与外层配合物以及单齿与双齿配合物等,通过将电荷(有时是部分电荷)定位在不同平面上来实现。三层模型(TLM)和三平面模型(TPM)通过插入一个额外平面将斯特恩层分为两层<sup>[55]</sup>,而四层模型(FLM)则通过插入两个额外平面将

斯特恩层分为三层<sup>[56]</sup>。这些层使得带有不同电荷的离子物种能够被吸附在特定的平面上,且平面之间存在一定的距离。各层被假设为平行板电容器。从TLM到FLM,模型的灵活性随平面数量的增加而提高,但同时也引入了更多的可调参数。



$\varphi_m$  ( $m=0, 1, 2, d$ ) 为各平面的表面电位,  $C_n$  ( $n=1, 2, 3$ ) 为相邻两平面间的电容

图2 固液界面的电势分布模型

Fig. 2 Models on electric potential distribution at solid-liquid interface

表面位点均包含在表面配位模型(SCMs)的质量平衡和质量作用定律方程中。位点容量是表面配位模型的核心输入参数,代表吸附剂表面可参与配位反应的活性官能团总量。电位滴定法通过监测吸附剂悬液在酸碱滴定过程中的pH的变化,结合电荷平衡原理计算位点容量,是可变电荷吸附剂表征的首选方法之一<sup>[57]</sup>。其核心原理为:吸附剂表面活性官能团(如 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 、 $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ 等)在不同pH条件下发生质子化( $\equiv\text{SOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SOH}_2^+$ )与去质子化( $\equiv\text{SOH} \rightleftharpoons \equiv\text{SO}^- + \text{H}^+$ )反应,通过对比土样与空白溶液消耗的酸碱体积差即可计算出吸附剂的位点容量,结合吸附剂的比表面积,还可以进一步求出表面位点密度,从而应用于表面配位模型中。一个完整的表面配位模型包含表面的质子化/去质子化反应、吸附质的配位反应以及质量平衡和电荷平衡方程<sup>[58-59]</sup>。

建立基本的方程组后,需要根据实验结果,对方程中的 $K_{\text{int}}$ 以及斯特恩各层电容等关键参数进行拟合。最终获得可以完整描述所有吸附发生时涉及表面化学过程的完整模型。

## 2 吸附实验研究进展

### 2.1 膨润土/蒙脱石

蒙脱石是膨润土的主要矿物组分。蒙脱石是2:1型黏土矿物(两层硅氧四面体片夹着一层铝氧八面体片)。由于铝氧八面体层的同晶置换作用,蒙脱石基面存在大量层间阳离子交换位点。此外,蒙脱石端面含有暴露的Al-OH、Si-OH以及Fe-OH等位点,能通过表面配位反应吸附放射性核素离子。膨润土因其自身带有永久性负电荷,且表面位点吸附容量大,对各类阳离子型放射性核素均表现出强吸附能力;相应的,对阴

离子型放射性核素的吸附能力则显著偏弱。

膨润土和蒙脱石对放射性核素的吸附受水化学条件的影响明显,其中包括水体 pH、离子强度(背景电解质浓度)、温度、时间等<sup>[60-61]</sup>。对于 Cs(I)、Sr(II)等弱表面配位倾向的阳离子,其在膨润土上的吸附受阳离子交换机制主导<sup>[62-66]</sup>。它们的吸附对溶液 pH 变化不敏感,但受离子强度变化影响显著。随着离子强度增大,Cs(I)和 Sr(II)在膨润土上的吸附被抑制<sup>[62]</sup>;在相同浓度条件下,二价阳离子(如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )对吸附的抑制效应明显强于一价阳离子(如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ )。Ni(II)、Eu(III)(作为 Am(III)的类似物)、U(VI)等在膨润土表面的吸附主要由表面配位机制控制<sup>[67]</sup>,它们的吸附对溶液 pH 变化高度敏感,但对离子强度变化的响应相对较弱<sup>[68-69]</sup>。pH 影响吸附的机制在于:一方面,端面位点的质子化/去质子化反应随 pH 变化,引起表面电荷与静电作用力的改变;另一方面,Ni(II)、Eu(III)、U(VI)在水溶液中的存在形态也会随 pH 发生变化。此外,升高温度往往促进它们的吸附<sup>[61]</sup>。

环境中的天然有机物和细菌微生物也会对放射性核素吸附产生促进或抑制的作用。天然有机物中研究较多的是它们的可溶性组分胡敏酸和富里酸。一般情况下,对于 U(VI)、Eu(III)等表面配位主导吸附的离子,胡敏酸和富里酸在低 pH 下促进吸附,高 pH 下抑制吸附<sup>[70-71]</sup>。在低 pH 下,呈电中性或微弱正电性的胡敏酸易于形成胡敏酸-膨润土复合物,提供额外的吸附位点;而富里酸由于分子量小,则是形成金属-富里酸配合物,再与膨润土层间或边缘位点结合。高 pH 下,胡敏酸与富里酸由于表面官能团的去质子化而呈负电性,一方面使其与阳离子形成稳定的配合物,另一方面又与膨润土的永久性结构负电荷产生静电排斥,从而抑制金属离子在膨润土上的吸附行为。细菌等微生物对吸附的影响是近年来研究的热点。细菌对吸附影响的作用机理复杂,例如在蒙脱石-U(VI)的吸附体系中加入希瓦氏菌(MR-1),希瓦氏菌除提供多种吸附位点外,还可通过胞外呼吸的还原作用来增强 U(VI)的吸附<sup>[72]</sup>。

膨润土因其表面固有负电性,对放射性核素阴离子的吸附容量有限。Tc(VII)/Re(VII)在膨润土中具有高扩散能力和低吸附性,吸附分配系数

随 pH 升高而降低,这主要归因于高 pH 下,膨润土表面负电性更强,与阴离子间的静电排斥效应随之增强<sup>[73]</sup>。对比来看,膨润土对 Se(IV)的吸附要强于 Tc(VII)<sup>[74]</sup>。Se(IV)在膨润土胶体上的吸附在 pH=5 时达到最大,这可能是胶体边缘位点电荷与胶体粒径共同作用的结果<sup>[75]</sup>。为增强膨润土对阴离子放射性核素的吸附性能,目前主要采用无机改性和有机改性的技术途径。杨军强<sup>[76]</sup>制备并使用改性膨润土材料:羟基铁改性膨润土(Fe-OOH-bent)和十六烷基氯化吡啶改性膨润土(HDPPy-bent),发现 Fe-OOH-bent 对 Se(IV)和 Se(VI)表现出高吸附容量,HDPPy-bent 对 Re(VII)/Tc(VII)和  $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$  均具有优异吸附性能。Zhang 等<sup>[77]</sup>基于静电相互作用成功构建了层状双金属氢氧化物(LDH)与蒙脱石复合物,复合物对 Se(IV)表现出显著优于原始蒙脱石的吸附性能。

## 2.2 花岗岩

花岗岩的主要矿物组分为石英、长石与云母。由于花岗岩的主要组分不具有阳离子交换容量或阳离子交换容量很低,花岗岩对放射性核素离子的吸附主要通过不同组分的表面配位作用。此外,花岗岩中往往还含有黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )等还原性组分,氧化还原敏感的放射性核素与花岗岩的相互作用可能包括吸附反应和表面介导的氧化还原反应。因此,pH、离子强度、温度、氧化还原电位、天然有机质、碳酸盐等因素均会对放射性核素在花岗岩上的吸附产生影响。

花岗岩对 Cs(I)和 Sr(II)的吸附作用较弱。李遥等<sup>[78]</sup>测定了 Cs(I)和 Sr(II)在甘肃北山不同地区花岗岩中的吸附数据,发现算井子地区花岗岩上的吸附强于新场和沙枣园地区的花岗岩,这可能是因为长石和黑云母组分含量高的原因。戚琳琳<sup>[79]</sup>研究了 Sr(II)在北山地区花岗岩及其主要矿物组分黑云母、石英、钠长石和钾长石上的吸附,发现黑云母是吸附能力最强的组分。蒋巧等<sup>[80]</sup>研究了 Sr(II)在阳江中低放核废物处置库的花岗岩围岩上的吸附行为,发现地下水中存在的阳离子  $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$  对 Sr(II)的吸附产生明显的抑制效应,阴离子中仅硝酸根存在轻微抑制效应。

对于高价态的锕系元素,如 U(VI)、Th(IV)、Am(III)/Eu(III)、Np(V)/Np(IV)等,花岗岩对它们的吸附作用强,吸附作用也更易受到环境因素

的影响。Jin 等<sup>[81]</sup>发现 U(VI) 在花岗岩上的吸附受 pH 和温度影响明显, pH 和温度升高显著促进 U(VI) 的吸附, 而离子强度对吸附几乎无影响。Eu(III) 在花岗岩上的吸附则存在一定的离子强度效应, Ca(II) 对 Eu(III) 的吸附具有更强的抑制作用<sup>[82]</sup>。贯鸿志等<sup>[83]</sup>在低氧条件下测定了 Am(III) 在花岗岩上的吸附, 并提出花岗岩中的磁黄铁矿和黏土矿物对 Am(III) 的吸附起关键作用, 研究结果显示 Am(III) 与 Eu(III) 具有类似的吸附行为。同样的低氧条件下, 姜涛等<sup>[84]</sup>发现温度升高有利于 Np(IV)/Np(V) 在花岗岩上的吸附, 初始阶段以 Np(IV)/Np(V) 在花岗岩上的表面配位反应为主导, 随后通过固相扩散作用逐步进入矿物晶格内部。

文献<sup>[85-87]</sup>系统研究了 U(VI)、Th(IV)、Eu(III) 在花岗岩不同矿物组分(白云母、钾长石和金云母)上的吸附行为, 发现不同矿物组分上的吸附都会受到 pH 的影响, 而离子强度仅影响 Eu(III) 在白云母上的吸附。不同电解质阳离子对上述花岗岩矿物组分上的吸附影响不同。pH > 8 时, U(VI) 会与白云母中的 Ca(II) 形成不易被吸附的配合物  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ , 从而降低 U(VI) 的吸附<sup>[87]</sup>; Eu(III) 可插层进入金云母层间, K(I)、Ca(II) 和 Cs(I) 对 Eu(III) 在金云母上的吸附起抑制作用<sup>[86]</sup>。电解质阴离子(磷酸根、硫酸根、氟离子)可以在白云母和钾长石表面创造更有利的负电荷氛围, 并以形成表面多元配合物等方式促进 Eu(III) 的吸附; 而碳酸根和硫酸根与 Eu(III) 形成可溶配合物, 抑制 Eu(III) 的吸附<sup>[85]</sup>。天然有机物胡敏酸和富里酸对 Eu(III) 和 U(VI) 在花岗岩和花岗岩矿物组分上吸附的影响与在膨润土上的影响类似<sup>[85-86]</sup>, 在此不再赘述。

U(VI)、Tc(VI) 和 Se(IV) 等氧化还原敏感的离子在花岗岩及其矿物组分上的滞留作用可能既包括表面配位作用, 也包括还原沉淀作用。Chen 等<sup>[88]</sup>发现 U(VI) 在花岗岩中的吸附过程中, 会与 Fe(II) 发生氧化还原反应, 被还原为 U(V)/U(IV) 并形成  $\text{U}_3\text{O}_8$  等混合价态氧化物。Chen 等<sup>[89]</sup>在研究 Tc(VII) 在 Opalinus 黏土中的扩散时发现, 部分 Tc(VII) 会被黄铁矿还原成 Tc(IV) 并通过表面配位作用被固定。Tian 等<sup>[90]</sup>研究 Se(IV) 在花岗岩裂隙中运移时发现, Se(IV) 可能发生氧化还原反应而被吸附在花岗岩上, 从而阻滞 Se(IV) 的

运移, 还原产物包括不溶性的 Se(0) 和 FeSe。周旭等<sup>[91]</sup>发现, Pu(IV) 在花岗岩地下水中以溶解态和胶体态的形式存在, 溶解态 Pu 的价态分布从大到小依次为 Pu(IV) (71%)、Pu(V) (24%)、Pu(VI) (5%), 胶体态的 Pu 包括 Pu 碳酸盐真胶体、与有机质结合的假胶体等, 然而该研究未对 Pu 吸附进行进一步研究。

### 2.3 水泥

水泥原材料成本低廉, 固化技术成熟, 常用以固化低水平放射性废物。目前已发展出多种水泥基材料体系。普通硅酸盐水泥(OPC)是最为常用的低放废物固化材料。磷酸镁水泥(MPC)和硫铝酸盐水泥(SAC)也被用来进行固化低水平放射性废物。磷酸镁水泥主要由氧化镁、磷酸盐、缓凝剂和矿物掺合料配制而成, 具有快速固化、高早期强度、耐腐蚀等优点。硫铝酸盐水泥(SAC)主要由石灰石、矾土、石膏等原料经低温煅烧而成, 矿物组成为无水硫铝酸钙( $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ )和硅酸二钙( $\text{C}_2\text{S}$ ), 其水化液相碱度低, 不易造成水泥膨胀。除此之外, 国内外学者还开发了碱激发水泥(AACs), 这是一种以工业废渣或天然矿物为主要原料、通过碱性激发剂(如氢氧化钠、水玻璃)活化制备而成的无机胶凝材料。此外, 水泥还应用于填充废物处置罐之间的缝隙。当处置罐发生破损导致水泥固化体中的核素浸出时, 外层的水泥将通过吸附作用阻滞放射性核素迁移。

关于放射性核素在水泥材料上的吸附研究, 目前主要聚焦于 Cs(I)、Sr(II)、Ni(II)、Pb(II) 等与水泥基体及其主要水化产物间的相互作用。大多数研究将水泥基体看作整体来评价其对放射性核素的吸附性能, 同时亦有研究聚焦于各水化组分的吸附作用。氢氧化钙(CH)、水化硅酸钙(C-S-H)、钙矾石(Aft)及单硫型水化铝酸钙(AFm)是水泥固化体中的重要组分, 也是被研究最多的水化产物。离子交换、表面配位以及化学沉淀是这些水化产物对放射性核素吸附的主要机制。

$^{137}\text{Cs}$  和  $^{90}\text{Sr}$  是中低放废物处理处置中的关键核素, 水泥材料对它们固定作用的研究最为广泛。阳刚<sup>[92]</sup>的实验结果表明, 硅酸盐水泥对 Cs(I) 的吸附性能不佳, 水泥的离子侵蚀和碳化作用可以显著增大对 Cs(I) 的吸附容量, 其机理可能是由于发生  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  到  $\text{CaCO}_3$  的转化<sup>[93]</sup>。

岳汉威等<sup>[94]</sup>的研究认为水泥中 C-S-H 固化 Sr(II) 的关键因素在于保持 C-S-H 主链的稳定性,此外 Sr(II) 并非以 Sr(OH)<sub>2</sub> 沉淀而被固化, SrCO<sub>3</sub> 才是 Sr(II) 的最终赋存状态。赖振宇<sup>[95]</sup>的研究表明: Cs(I) 和 Sr(II) 在磷酸镁水泥中分别以 MgCsPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 SrHPO<sub>4</sub> 的形式存在,因此磷酸镁水泥对 Cs(I) 和 Sr(II) 的吸附主要是以化学结合的方式,同时辅以水化物物理包覆的作用。Xu 等<sup>[96]</sup>研究了包裹放射性废离子交换树脂的硫铝酸盐水泥中 Cs(I) 和 Sr(II) 的包封机理,结果表明硫铝酸盐水泥对 Cs(I) 和 Sr(II) 的保留能力优于硅酸盐水泥。

Ni(II) 和 Pb(II) 容易与水泥材料水解产物发生化学反应生成难溶性沉淀<sup>[97-98]</sup>,但此类重金属离子的引入可能对水泥水化进程及凝结硬化性能产生调控效应。AFt 的硫酸根离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)和水合物的结构使其能够与 Pb(II) 等形成不溶性硫酸盐化合物。Xu 等<sup>[98]</sup>采用粉煤灰基地聚物水泥固化重金属,发现该体系对 Pb(II) 具有很好的固化效果。Liu 等<sup>[99]</sup>采用磷酸镁水泥(MPC)固化飞灰与含铅废渣,结果表明在飞灰和废渣共掺入时 Pb(II) 的浸出浓度显著降低,固化率可达 99%。谭潇等<sup>[100]</sup>的研究发现, Pb(II) 会与水泥水化所需的 Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup> 等阳离子竞争结合位点,抑制 C-S-H 凝胶、钙矾石等水化产物形成,造成水泥缓凝,降低固化体的机械强度和抗浸出性。

除低放废物处置关注的 Cs(I)、Sr(II)、Ni(II)、Pb(II) 外,铜系元素在水泥上的吸附也有少量报道。谭宏斌等<sup>[101]</sup>比较了硅酸盐水泥、掺硅灰水泥、掺偏高岭土水泥和掺粉煤灰水泥固化 U(VI) 的性能,发现掺入硅灰和偏高岭土可提高硅酸盐水泥固化体对 U(VI) 的滞留能力。侯俊俊<sup>[102]</sup>系统研究了 U(VI) 在硅酸盐水泥上的吸附,发现随着水化产物 C-S-H 的生成量上升,对 U(VI) 的捕获能力进一步增强。

### 3 吸附模型研究进展

现有的吸附建模(也称吸附的地球化学建模)经过几十年的发展,已经形成了较为成熟的建模思路。然而在具体实践中,仍面临两个方面的挑战:如何描述非单一组分的吸附剂;如何解决吸附模型参数(如表面位点类型、位点容量、表面配位反应常数等)的多解性,并赋予其明确的物理

意义。国内学者针对上述问题已开展了系统性的理论探讨与方法创新。

在地球化学建模的基本框架下,如何考虑作为吸附剂的膨润土、花岗岩和水泥是首先要面对的问题。膨润土尽管包含有少量石英,一般仍将其看作是单一物质。而对于花岗岩和水泥这类多组分吸附剂,则产生了两种不同的思路:组分加和法(component additivity approach)和广义构成法(generalized composite approach)。前者顾名思义,它是将混合物上的吸附看作是混合物中每个组分上吸附的加和。广义构成法则是模糊了不同组分间的差异,将混合物看作是吸附性能均一的“一种物质”<sup>[81]</sup>。两种方法各有优劣,前者可以解释吸附随组成变化敏感的矿物混合物,但会涉及大量吸附模型参数;后者显然在模型参数的简化方面具有优势。对于模型参数物理意义不明确的问题,现有的解决思路是将理论计算与先进谱学表征结果纳入到吸附建模中来,实现对表面配位反应设计的限定。

国内学者围绕放射性核素在膨润土/蒙脱石上的吸附模型构建,开展了系统性的研究工作,并在近年来取得了引领性的研究成果。Guo<sup>[103]</sup>和 Yang<sup>[104]</sup>等构建了 Eu(III) 和 U(VI) 在膨润土上的吸附模型,解释了不同 pH、离子强度、固液比、Eu(III)/U(VI) 浓度、温度下的吸附数据。该模型以膨润土的电位滴定数据为基础确定了吸附位点容量,考虑了离子交换和表面配位两类吸附反应,并通过 Van't Hoff 方程计算得到了不同表面配位反应的焓变  $\Delta H$ 。在此基础上,Chen 等<sup>[105]</sup>建立了 P(V) 存在条件下 Eu(III) 在膨润土上的吸附模型,并通过 X 射线光电子能谱的表征结果,确定了 Eu(III)/P(V)/膨润土三元表面配位反应的个数。在与理论计算方法(如密度泛函理论计算、分子动力学模拟等)的结合方面,我国学者利用第一性原理分子动力学模拟,系统计算了不同类型蒙脱石端面位点去质子/加质子反应的平衡常数<sup>[9,106-109]</sup>,研究结果不仅证实了“强”和“弱”吸附位点的存在<sup>[108]</sup>,还成功再现了蒙脱石酸碱滴定实验得到的数据<sup>[9,109]</sup>,为定量预测蒙脱石表面金属离子的吸附特性提供了重要理论依据。针对表面配位反应和表面配合物,Gao 等<sup>[110]</sup>通过密度泛函理论计算明确了三种多核 U(VI) 表面配合物的结构特征和键合性质,从而提高吸附

模型预测的准确性。此外,第一性原理分子动力学还揭示了U(VI)在蒙脱石端面的配位机制,成功构建了一种受表面酸碱化学性质和表面配位特性约束的吸附表面配位模型<sup>[111-112]</sup>。此外,Gao等<sup>[8]</sup>通过结合先进谱学表征、理论计算结果以及表面配位模型,成功预测了Am(III)在膨润土上的吸附行为。结合理论计算与谱学表征的吸附建模方法,不仅为高放废物处置的安全评估提供了可靠的参考模型,对于理解重金属及稀土元素在地质环境中的迁移和富集机制也具有重要意义。

对于花岗岩上的吸附模型,国内学者多采用广义构成的建模思路。郭治军和Jin等先后构建了Eu(III)/Am(III)<sup>[113-114]</sup>和Se(IV)<sup>[115]</sup>在北山花岗岩上的吸附模型。陈宗元等<sup>[116]</sup>构建了Co(II)和Ni(II)在花岗岩上的吸附模型,并提出了二价过渡金属离子表面配位反应平衡常数与它们水解常数之间的线性自由能关系,该模型及自由能关系的有效性也通过Cu(II)和Pb(II)的吸附数据拟合得到了验证。Jin等<sup>[81]</sup>将XPS分析与广义构成思路相结合,建立了U(VI)在北山花岗岩上的吸附模型,该模型结合表面配位反应的焓变 $\Delta H$ ,能够对文献中不同温度条件下U(VI)在花岗岩上的吸附数据实现有效预测,展现出良好的外推性与适用性。而对于同样属于混合物的水泥,由于其复杂性及其水化过程对pH的巨大缓冲作用,国内外学者对水泥上的吸附多采用Langmuir等经验模型来拟合。国外也仅有少量机理模型方面的工作报道<sup>[117]</sup>。

#### 4 展望

我国在吸附实验的设计、界面作用机理表征和吸附模型构建等方面均取得显著进步。然而,目前的吸附研究现状与我国放射性废物处置安全评价的实际需求相对照,仍有许多工作有待开展。

(1) 处置库现场条件下的核素吸附和迁移研究。随着我国北山高放废物处置地下实验室(URL)即将建成,现场条件下放射性核素的吸附和迁移研究将成为极具价值的前沿方向,这需要配套研究发现现场实验装置、现场的表面表征与测量技术。

(2) 关键锕系元素(U、Np、Pu、Am)的吸附和扩散研究。实际还原性条件下U、Np、Pu、Am等

的吸附和扩散实验数据缺乏,相关研究有待加强。

(3) 胶体对放射性核素吸附影响研究。实际处置体系中多种天然胶体共存,Pu等关键元素本身也容易形成真胶体,胶体存在下放射性核素在处置库屏障中的吸附研究目前仍处于空白。

(4) 放射性核素与水泥的相互作用研究。虽然在水泥固化性能评价的角度已有大量浸出研究报告,但面向长期安全评价需求,现有研究缺乏针对水泥材料在长时序演化过程中演变规律及其对核素阻滞能力影响的系统研究。

#### 参考文献:

- [1] 谢荣荣,李峰,朱杰,等.我国核电运行与退役产生放射性废物回顾与发展[J].核安全,2024,23(3):45-50.
- [2] 王驹,陈亮,周志超,等.我国高放废物地质处置新突破[J].原子能科学技术,2024,58(增刊2):217-230.
- [3] 王驹,陈亮,苏锐,等.中国高放废物地质处置北山地下实验室重大进展[J].世界核地质科学,2023,40(增刊1):473-490.
- [4] 阳刚,林静若,杨雪颖,等.岩洞型低中放废物处置库围岩对<sup>137</sup>Cs的吸附性能研究[J].核技术,2022,45(8):11-19.
- [5] Chen Z, Wang S, Hou H, et al. China's progress in radionuclide migration study over the past decade(2010-2021): sorption, transport and radioactive colloid[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(7): 3405-3412.
- [6] Wu J, Guo B, Kang M, et al. Comparative study on the reductive immobilization of Se(IV) by Beishan granite and Tamusu claystone[J]. *Appl Geochem*, 2022, 146: 105447.
- [7] Kang M, Kang Y, Wu H, et al. The redox reactions of U(VI)/UO<sub>2</sub> on Tamusu claystone: effects of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> and organic matters[J]. *Chemosphere*, 2024, 348: 140754.
- [8] Gao P, Zhang D, Jin Q, et al. Multi-scale study of Am(III) adsorption on Gaomiaozi bentonite: combining experiments, modeling and DFT calculations[J]. *Chem Geol*, 2021, 581: 120414.
- [9] Gao P, Liu X, Guo Z, et al. Acid-base properties of cis-vacant montmorillonite edge surfaces: a combined first-principles molecular dynamics and surface complexation modeling approach[J]. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(3): 1342-1352.
- [10] Chapman N, Hooper A. The disposal of radioactive wastes underground[J]. *Proc Geol Assoc*, 2012, 123(1): 46-63.
- [11] 崔大庆.综述 KBS-3 处置库近场还原性环境对处置安全的裨益(英文)[J].化学进展,2011,23(7):1411-1428.
- [12] 钱敏,凡思军,薛天锋,等.高放废液硼硅酸盐玻璃固化配

- 方研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(10): 2251-2265.
- [13] 盛嘉伟, 罗上庚, 汤宝龙. 高放废液的玻璃固化及固化体的浸出行为与发展情况[J]. *硅酸盐学报*, 1997, 25(1): 85-90.
- [14] 刘新风, 李春光, 刘龙成, 等. 低中水平放射性废液水泥固化材料研究进展[J]. *核科学与工程*, 2025, 45(1): 176-184.
- [15] 卫紫君, 孙世宽, 司卫征, 等. 用于高放射性废物处理陶瓷固化体的研究进展[J]. *核科学与工程*, 2025, 45(1): 185-194.
- [16] Wang T, Li C, Song L, et al. Effect of temperature on corrosion behaviors of copper in high-level nuclear waste disposal environment[J]. *J Mater Res Technol*, 2025, 36: 5717-5726.
- [17] Björkbacka Å, Hosseinpour S, Johnson M, et al. Radiation induced corrosion of copper for spent nuclear fuel storage[J]. *Radiat Phys Chem*, 2013, 92: 80-86.
- [18] 王青海, 刘艳, 司高华, 等. 高放废物包装容器材料腐蚀研究进展[J]. *腐蚀与防护*, 2011, 32(1): 40-44.
- [19] 王驹. 高水平放射性废物地质处置: 关键科学问题和相关进展[J]. *科技导报*, 2016, 34(15): 51-55.
- [20] Pandey S. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment[J]. *J Mol Liq*, 2017, 241: 1091-1113.
- [21] 叶为民, 牛文杰, 陈宝, 等. 无侧限高压实高庙子膨润土非饱和渗透特性[J]. *同济大学学报 (自然科学版)*, 2010, 38(10): 1439-1443.
- [22] Liu H, Fu T, Sarwar M T, et al. Recent progress in radionuclides adsorption by bentonite-based materials as ideal adsorbents and buffer/backfill materials[J]. *Appl Clay Sci*, 2023, 232: 106796.
- [23] Lloret A, Villar M V, Sanchez M, et al. Mechanical behaviour of heavily compacted bentonite under high suction changes[J]. *Géotechnique*, 2003, 53(1): 27-40.
- [24] Wang J, Chen L, Su R, et al. The Beishan underground research laboratory for geological disposal of high-level radioactive waste in China: planning, site selection, site characterization and *in situ* tests[J]. *J Rock Mech Geotech Eng*, 2018, 10(3): 411-435.
- [25] Gao H, Li G, Liu X, et al. Geology of the Tamusu clay site for high level waste[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2024, 333(1): 495-518.
- [26] Beattie T M, Williams S J. An overview of near-field evolution research in support of the UK geological disposal programme[J]. *Mineral Mag*, 2012, 76(8): 2995-3001.
- [27] Kosakowski G, Blum P, Kulik D, et al. Evolution of a generic clay/cement interface: first reactive transport calculations utilizing a Gibbs energy minimization based approach for geochemical calculations[J]. *J Environ Sci Sustain Soc*, 2009, 3: 41-49.
- [28] Chae N, Seo S, Foster R I, et al. Oxidation corrosion model for KAERI reference disposal system *via* O<sub>2</sub> consumption reactions and mixed-potential theory[J]. *NPJ Mater Degrad*, 2024, 8: 80.
- [29] Brookshaw D R, Patrick R A D, Lloyd J R, et al. Microbial effects on mineral-radionuclide interactions and radionuclide solid-phase capture processes[J]. *Mineral Mag*, 2012, 76(3): 777-806.
- [30] Glaus M A, Aertsens M, Appelo C A J, et al. Cation diffusion in the electrical double layer enhances the mass transfer rates for Sr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in compacted illite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 165: 376-388.
- [31] 王超梅. 花岗岩裂隙中放射性核素迁移试验及模拟研究[D]. 抚州: 东华理工大学, 2017.
- [32] Duan X, Du C, Li N, et al. Kinetic simulation of uranium migration in granite fissure media of Beishan, Gansu, China: a case study based on the Laplace transform and inverse transform methods[J]. *Nucl Eng Technol*, 2025, 57(2): 103205.
- [33] 李书绅, 王志明, 李祯堂, 等. <sup>237</sup>Np、<sup>238</sup>Pu、<sup>241</sup>Am 和 <sup>90</sup>Sr 近地表迁移行为及含超铀核素中低放废物处置安全评价方法研究[J]. *核科学与工程*, 2005, 25(4): 330-346.
- [34] 伍璇. CuHCF/GO 微珠复合材料的制备及其对 Cs<sup>+</sup> 的吸附特性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- [35] Jiang Z, Huang H, Qing J, et al. Aluminum ion doped MIL-101(Cr): preparation and VOCs adsorption performance[J]. *J Inorg Mater*, 2025, 40(7): 747.
- [36] Baborová L, Vopálka D, Červinka R. Sorption of Sr and Cs onto Czech natural bentonite: experiments and modelling[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 318(3): 2257-2262.
- [37] Li Y W, Schulthess C P. Ion-exchange modeling of monovalent alkali cation adsorption on montmorillonite[J]. *Clays Clay Miner*, 2020, 68(5): 476-490.
- [38] Fan Q H, Tan X L, Li J X, et al. Sorption of Eu(III) on attapulgite studied by batch, XPS, and EXAFS techniques[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(15): 5776-5782.
- [39] Begg J D, Zavarin M, Zhao P, et al. Pu(V) and Pu(IV) sorption to montmorillonite[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(10): 5146-5153.
- [40] Scott T B, Allen G C, Heard P J, et al. Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(24): 5639-5646.
- [41] Tang Y, Reeder R J. Uranyl and arsenate cosorption on

- aluminum oxide surface[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73(10): 2727-2743.
- [42] Uygun O, Güven R, Çakal G Ö. Adsorptive removal of stable and radioactive Pb(II) isotopes from aqueous solution using bentonite, zeolite and perlite: characterization, isotherm and thermodynamic studies[J]. *Clay Miner*, 2023, 58(2): 195-209.
- [43] Polzer W L, Fuentes H R. Fitting a modified Langmuir isotherm to data from batch sorption experiments for radionuclides on tuffs[J]. *Radiochim Acta*, 1991, 52-53(1): 177-180.
- [44] Smith P A. Modeling of a diffusion-sorption experiment by linear and nonlinear sorption isotherms[J]. *Nucl Technol*, 1990, 92(3): 363-373.
- [45] Staunton S, Roubaud M. Adsorption of  $^{137}\text{Cs}$  on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid[J]. *Clays Clay Miner*, 1997, 45(2): 251-260.
- [46] Li Y W, Schulthess C P. Ion-exchange modeling of divalent cation adsorption on SWy-3 montmorillonite[J]. *Clays Clay Miner*, 2021, 69(2): 167-187.
- [47] Meier L P, Kahr G. Determination of the cation exchange capacity(CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine[J]. *Clays Clay Miner*, 1999, 47(3): 386-388.
- [48] Li H, He B, Li P, et al. Adsorption behaviors of Eu(III) on granite: batch, electron probe micro-analysis and modeling studies[J]. *Environ Earth Sci*, 2019, 78(8): 249.
- [49] Chen L, Zhao Y, Bai H, et al. Effect of protonation and deprotonation reactions of clay on regulating pyrite flotation in the presence of clay[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2021, 609: 125654.
- [50] Tournassat C, Tinnacher R M, Grangeon S, et al. Modeling uranium(VI) adsorption onto montmorillonite under varying carbonate concentrations: a surface complexation model accounting for the spillover effect on surface potential[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2018, 220: 291-308.
- [51] Baeyens B, Bradbury M H. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite: part I: titration and sorption measurements[J]. *J Contam Hydrol*, 1997, 27(3-4): 199-222.
- [52] Helmholtz H. Ueber einige Gesetze der vertheilung elektrischer ströme in körperlichen leitern, mit anwendung auf die thierisch-elektrischen versuche(Schluss. )[J]. *Ann Der Phys*, 1853, 165(7): 353-377.
- [53] Bolt G H. Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory of the electric double layer[J]. *J Colloid Science*, 1955, 10(2): 206-218
- [54] Stern O. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht[J]. *Z Für Elektrochem Und Angew Phys Chem*, 1924, 30(21-22): 508-516.
- [55] Zhang P C, Sparks D L. Kinetics and mechanisms of molybdate adsorption/desorption at the goethite/water interface using pressure-jump relaxation[J]. *Soil Science Soc Amer J*, 1989, 53(4): 1028-1034.
- [56] Charnas R. Calorimetric effects of simple ion adsorption at the metal oxide/electrolyte interfaces: an analysis based on the four layer complexation model[J]. *Langmuir*, 1998, 14(21): 6179-6191.
- [57] Zhang Y, Fein J B, Li Y, et al. U(VI) adsorption to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles coated with lignite humic acid: experimental measurements and surface complexation modeling[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2021, 614: 126150.
- [58] 魏俊峰,吴大清.矿物-水界面的表面离子化和络合反应模式[J].*地球科学进展*,2000,15(1):90-96.
- [59] Sharif M S U, Davis R K, Steele K F, et al. Surface complexation modeling for predicting solid phase arsenic concentrations in the sediments of the Mississippi River Valley alluvial aquifer, Arkansas, USA[J]. *Appl Geochem*, 2011, 26(4): 496-504.
- [60] Liao R P, Chen Y G, Yu C, et al. Effect of temperature on mineral evolution and adsorption of  $\text{Eu}^{3+}$  by bentonite in hyperalkaline conditions[J]. *Clays Clay Miner*, 2024, 72: e23.
- [61] Yu T, Xu Z, Ye J. Adsorption kinetics of Eu(III) and Am(III) onto bentonite: analysis and application of the liquid membrane tidal diffusion model[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2019, 319(3): 749-757.
- [62] Yu S, Mei H, Chen X, et al. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of radionuclide  $^{90}\text{Sr}$ (II) on Na-montmorillonite[J]. *J Mol Liq*, 2015, 203: 39-46.
- [63] Wu J, Li B, Liao J, et al. Behavior and analysis of cesium adsorption on montmorillonite mineral[J]. *J Environ Radioact*, 2009, 100(10): 914-920.
- [64] Cai F, Ma F, Zhang X, et al. Investigating the influence of bentonite colloids on strontium sorption in granite under various hydrogeochemical conditions[J]. *Sci Total Environ*, 2023, 900: 165819.
- [65] Chen Z, Montavon G, Ribet S, et al. Key factors to understand *in situ* behavior of Cs in Callovo-Oxfordian clay-rock(France)[J]. *Chem Geol*, 2014, 387: 47-58.
- [66] Zuo R, Xu Z, Wang X, et al. Adsorption characteristics of

- strontium by bentonite colloids acting on claystone of candidate high-level radioactive waste geological disposal sites[J]. *Environ Res*, 2022, 213: 113633.
- [67] 徐真.膨润土胶体与 Eu(III) 的相互作用研究[D].兰州:兰州大学,2019.
- [68] 许江.Eu(III) 在膨润土和蒙脱石上的吸附作用[D].兰州:兰州大学,2009.
- [69] Chen Y, Li Y, Tian Q, et al. Bentonite colloids mediated Eu(III) migration in homogeneous and heterogeneous media of Beishan granite and fracture-filling materials[J]. *Sci Total Environ*, 2023, 904: 166731.
- [70] Xu Z, Tang Q, Pan D, et al. Co transport of bentonite colloids and Eu(III) transport in saturated heterogeneous porous media[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2023, 332(4): 1125-1133.
- [71] Zong P, Wu X, Gou J, et al. Immobilization and recovery of uranium(VI) using Na-bentonite from aqueous medium: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies[J]. *J Mol Liq*, 2015, 209: 358-366.
- [72] Wang S, Shi L, Yu S, et al. Effect of *Shewanella oneidensis* MR-1 on U(VI) sequestration by montmorillonite[J]. *J Environ Radioact*, 2022, 242: 106798.
- [73] Zhao Y, Guo Z, Xu J.  $^{99}\text{TcO}_4^-$  diffusion and sorption in compacted GMZ bentonite studied by capillary method[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 298(1): 147-152.
- [74] Wu T, Wang H, Zheng Q, et al. Diffusion behavior of Se(IV) and Re(VII) in GMZ bentonite[J]. *Appl Clay Sci*, 2014, 101: 136-140.
- [75] Li Y, He J, Zhou W, et al. Influence of colloids and colloids' coagulation on selenite sorption[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2021, 618: 126462.
- [76] 杨军强.改性膨润土对放射性废水中 $^{79}\text{Se}$ 、 $^{99}\text{Tc}$ 和 $^{129}\text{I}$ 的去除研究[D].兰州:兰州大学,2020.
- [77] Zhang Z, Gao P, Montavon G, et al. Strengthened erosion resistance of compacted bentonite by layered double hydroxide: a new electrostatic interaction-based approach[J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 133402.
- [78] 李遥,周舵,陈曦,等. $^{137}\text{Cs}$ 和 $^{90}\text{Sr}$ 在北山花岗岩中吸附和扩散探究[J].*世界核地质科学*,2023,40(增刊1):631-636.
- [79] 戚琳琳.花岗岩中 Se(IV) 和 Sr(II) 的吸附迁移及裂隙填充物对其影响机理研究[D].长春:吉林大学,2023.
- [80] 蒋巧,王彦惠,成建峰,等. $\text{Sr}^{2+}$ 在阳江花岗岩上的吸附行为[J].*核化学与放射化学*,2023,45(3):250-258.
- [81] Jin Q, Su L, Montavon G, et al. Surface complexation modeling of U(VI) adsorption on granite at ambient/elevated temperature: experimental and XPS study[J]. *Chem Geol*, 2016, 433: 81-91.
- [82] Wu H, Lin S, Cheng X, et al. Comparative study of strontium adsorption on muscovite, biotite and phlogopite[J]. *J Environ Radioact*, 2020, 225: 106446.
- [83] 贯鸿志,张振涛,苏锡光,等.Am 在花岗岩中的吸附行为[J].*核化学与放射化学*,2009,31(3):189-192.
- [84] 姜涛,姚军,周舵,等.温度对 Np 在北山花岗岩上吸附行为的影响[J].*核化学与放射化学*,2011,33(1):25-31.
- [85] 潘多强.U(VI)、Th(IV) 和 Eu(III) 在花岗岩组分矿物及膨润土上的吸附行为研究[D].兰州:兰州大学,2014.
- [86] Wu H, Chen J, Su Z, et al. Insight into the adsorption of europium(III) on muscovite and phlogopite: effects of pH, electrolytes, humic substances and mica structures[J]. *Chemosphere*, 2021, 282: 131087.
- [87] Zhang Y, Zhao H, Fan Q, et al. Sorption of U(VI) onto a decarbonated calcareous soil[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 288(2): 395-404.
- [88] Chen P, Ma Y, Kang M, et al. The redox behavior of uranium on Beishan granite: effect of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  content[J]. *J Environ Radioact*, 2020, 217: 106208.
- [89] Chen P, van Loon L R, Koch S, et al. Reactive transport modeling of diffusive mobility and retention of  $\text{TcO}_4^-$  in Opalinus Clay[J]. *Appl Clay Sci*, 2024, 251: 107327.
- [90] Tian Y, Li Y, Tan K, et al. Influence of bentonite colloids on the migration of the radionuclide Se(IV) in granite fracture under reducing conditions[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2024, 333(11): 5413-5424.
- [91] 周旭,王煜,李伟平,等.Pu(IV) 在高盐度花岗岩地下水中的形态分布特征[J].*原子能科学技术*,2016,50(11):1928-1936.
- [92] 阳刚.岩洞处置环境中屏障体系对 Sr、Cs 的吸附行为及影响特征研究[D].成都:成都理工大学,2023.
- [93] Hong T, Pan Y, Liu Y, et al. The mechanism and behavior of cesium adsorption from aqueous solutions onto carbonated cement slurry powder[J]. *J Environ Radioact*, 2024, 272: 107350.
- [94] 岳汉威,杨德博,崔竹,等.水泥固化中、低放射性水平废物的机理、应用和挑战:以 $^{90}\text{Sr}$ 为例[J].*材料导报*,2025, 39(8):105-111.
- [95] 赖振宇.磷酸镁水泥固化中低放射性废物研究[D].重庆:重庆大学,2012.
- [96] Xu X, Bi H, Yu Y, et al. Low leaching characteristics and encapsulation mechanism of  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  from SAC matrix with radioactive IER[J]. *J Nucl Mater*, 2021, 544: 152701.
- [97] 杨雪颖.核废物中 Ni、I 在岩洞处置地质环境中的迁移行为研究[D].绵阳:西南科技大学,2024.
- [98] Xu J Z, Zhou Y L, Chang Q, et al. Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-

- based geopolymers[J]. *Mater Lett*, 2006, 60(6): 820-822.
- [99] Liu S, Cao X, Yang W, et al. Preparation of magnesium potassium phosphate cement from municipal solid waste incineration fly ash and lead slag co-blended: Ca-induced crystal reconstruction process and Pb-Cl synergistic solidification mechanism[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 457: 131690.
- [100] 谭潇,周东升,汪栋,等.含 Pb 重金属放射性浓缩液混合废物水泥固化处理处置技术综述[J].*硅酸盐通报*, 2025,44(10):3665-3675.
- [101] 谭宏斌,马小玲,李玉香.掺合材料对硅酸盐水泥固化体滞留铀(VI)性能的影响[J].*原子能科学技术*, 2006, 40(5): 539-543
- [102] 侯俊俊.典型核素与核设施土壤/水泥介质的相互作用机制研究[D].兰州:兰州大学,2025.
- [103] Guo Z, Xu J, Shi K, et al. Eu(III) adsorption/desorption on Na-bentonite: experimental and modeling studies[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2009, 339(1-3): 126-133.
- [104] Yang Z, Huang L, Lu Y, et al. Temperature effect on U(VI) sorption onto Na-bentonite[J]. *Radiochim Acta*, 2010, 98(12): 785-791.
- [105] Chen Z, Jin Q, Guo Z, et al. Surface complexation modeling of Eu(III) and phosphate on Na-bentonite: binary and ternary adsorption systems[J]. *Chem Eng J*, 2014, 256: 61-68.
- [106] Liu X, Cheng J, Sprik M, et al. Interfacial structures and acidity of edge surfaces of ferruginous smectites[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 168: 293-301.
- [107] Liu X, Lu X, Sprik M, et al. Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 117: 180-190.
- [108] Zhang C, Liu X, Lu X, et al. Surface complexation of heavy metal cations on clay edges: insights from first principles molecular dynamics simulation of Ni(II)[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2017, 203: 54-68.
- [109] Gao P, Liu X, Guo Z, et al. Influence of Fe(II), Fe(III), and Al(III) isomorphic substitutions on acid-base properties of edge surfaces of *cis*-vacant montmorillonite: insights from first-principles molecular dynamics simulations and surface complexation modeling[J]. *Am Mineral*, 2024, 109(7): 1162-1170.
- [110] Gao P, Jin Q, Chen Z, et al. Structures of multinuclear U(VI) species on the hydroxylated  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>(001) surface: insights from DFT calculations[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, 26(5): 4125-4134.
- [111] Zhang C, Liu X, Tinnacher R M, et al. Mechanistic understanding of uranyl ion complexation on montmorillonite edges: a combined first-principles molecular dynamics-surface complexation modeling approach[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(15): 8501-8509.
- [112] Gao P, Liu X, Guo Z, et al. Bridging the gap between molecular simulations and surface complexation modeling for heterogeneous surfaces: a case study with uranium and arsenic adsorption on clay minerals[J]. *Environ Sci Technol*, 2024, 58(51): 22733-22743.
- [113] 郭治军,陈宗元,吴王锁,等.Eu(III)在北山花岗岩上的吸附作用[J].*中国科学(化学)*,2011(5):907-913.
- [114] Jin Q, Wang G, Ge M, et al. The adsorption of Eu(III) and Am(III) on Beishan granite: XPS, EPMA, batch and modeling study[J]. *Appl Geochem*, 2014, 47: 17-24.
- [115] 郭治军,陈宗元,吴王锁,等.Se(IV)在北山花岗岩上的吸附[J].*物理化学学报*,2011,27(9):2222-2226.
- [116] 陈宗元,张瑞,杨兴龙,等.Co(II)和Ni(II)在北山花岗岩上的吸附:表面配位模型及线性自由能关系[J].*物理化学学报*,2013,29(9):2019-2026.
- [117] Henocq P. A sorption model for alkalis in cement-based materials: correlations with solubility and electrokinetic properties[J]. *Phys Chem Earth Parts A/B/C*, 2017, 99: 184-193.