

深地质处置近场围岩蚀变对核素 迁移影响的长期效应

吴涵玉^{1, 2, 3, 4}, 王明炜¹, 文鑫¹, 康明亮¹, 陈媛⁵, 范桥辉^{2, 3, *}

1. 中山大学中法核工程与技术学院, 广东珠海 519082;
2. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 甘肃兰州 730000;
3. 甘肃省油气资源勘探与评价重点实验室, 甘肃兰州 730000;
4. 自然资源部黄河上游战略性矿产资源重点实验室, 甘肃兰州 730000;
5. 中广核工程有限公司核电安全监控技术与装备国家重点实验室, 广东深圳 518172

摘要: 高水平放射性废物 (High-Level Radioactive Waste, HLW) 的安全处置是全球核能可持续发展的关键挑战。深地质处置通过构建多重屏障系统将 HLW 长期隔离, 确保其在万年乃至百万年时间尺度内的环境安全性。本文聚焦深地质处置库近场环境中, 围岩长期蚀变对其地球化学演化和放射性核素迁移行为的长时间尺度影响。在处置库运行和封闭后, 近场围岩 (如花岗岩) 在衰变热、地下水水岩相互作用、电离辐射以及微生物活动的多场耦合作用下, 将发生持续蚀变。研究表明, 蚀变不仅会改变岩体的物理性质 (如孔隙结构、渗透率和裂隙连通性), 还会重塑地下水流程和核素迁移路径, 同时还可能通过原生矿物溶解与次生矿物沉淀影响近场地下水的化学条件。此外, 蚀变会改变矿物表面的吸附位点、表面电荷和反应活性, 并可能促进胶体物质生成和长期演化。这些由围岩蚀变引发的复杂物理化学变化, 对放射性核素的迁移行为产生影响, 将进一步复杂化放射性核素在蚀变裂隙网络和基质中的扩散与对流机制。本文从长时间尺度围岩蚀变的角度出发, 为深入理解深地质处置库封闭后放射性核素的迁移转化及归趋提供理论支撑。

关键词: 高放废物; 深地质处置; 围岩蚀变; 花岗岩; 黏土岩; 核素迁移

中图分类号: TL942.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2026)02-0113-17

doi: 10.7538/hhx.2026.48.02.0113

Long-Term Effects of Near-Field Host Rock Alteration on Radionuclide Migration in Deep Geological Disposal

WU Hanyu^{1, 2, 3, 4}, WANG Mingwei¹, WEN Xin¹, KANG Mingliang¹,
CHEN Yuan⁵, FAN Qiaohui^{2, 3, *}

1. Sino-French Institute of Nuclear Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China;
2. Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
3. Key Laboratory of Petroleum Resources Exploration and Evaluation, Gansu Province, Lanzhou 730000, China;
4. Key Laboratory of Strategic Mineral Resources of the Upper Yellow River,
Ministry of Natural Resources, Lanzhou 730000, China;

收稿日期: 2025-09-12; 修订日期: 2026-01-03

基金项目: 甘肃省油气资源研究重点实验室开放课题基金 (SZDKFJJ2022003); 自然资源部黄河上游战略性矿产资源重点实验室开放课题资助项目 (No. YSMRKF202211)

* 通信联系人: 范桥辉

5. State Key Laboratory of Nuclear Power Safety Monitoring Technology and Equipment,
China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Shenzhen 518172, China

Abstract: The safe disposal of high-level radioactive waste(HLW) is a critical challenge for the sustainable development of nuclear energy globally. Deep geological disposal, internationally recognized as a viable solution, aims to isolate HLW over long timescales(up to millions of years) through a multi-barrier system. This paper focuses on the long-term alteration of the host rock in the near-field of a deep geological repository and its prolonged impact on the geochemical environment and radionuclide migration behavior. After repository closure, the surrounding granite will undergo continuous alteration due to combined effects of decay heat, groundwater-rock interaction, ionizing radiation, and microbial activity. These alteration processes may modify the physical properties of the rock mass(e.g., pore structure, permeability, and fracture connectivity), potentially reshaping groundwater flow paths and radionuclide transport routes. Simultaneously, the dissolution of primary minerals and precipitation of secondary phases can alter the chemical conditions of the near-field groundwater. Furthermore, rock alteration may change mineral surface properties such as sorption sites, surface charge, and reactivity, and promote the generation and long-term evolution of colloids. These physicochemical changes complicate radionuclide migration, affecting diffusion and advection mechanisms within altered fracture networks and the rock matrix. From the perspective of long-term host rock alteration, this study investigates the migration, transformation, and fate of radionuclides following the closure of a deep geological repository.

Key words: high-level radioactive waste(HLW); deep geological disposal; host rock alteration; granite; claystone; radionuclide migration

如何安全、有效地处置高放废物(High-Level Radioactive Waste, HLW), 确保其在万年甚至更长时间尺度内与生物圈隔离, 是核能可持续发展面临的重大挑战^[1]。深地质处置(Deep Geological Disposal)被国际社会公认为是目前最可行的高放废物处置方案^[2-3]。该方案旨在将高放废物封装后深埋于地下数百米至上千米深处的稳定地质体中, 利用多重屏障系统(包括废物形式、处置容器、工程屏障和天然地质屏障)将其与人类生存环境长期隔离。

为应对高放废物长期处置安全挑战, 我国自1980年便启动了深地质处置方面的研究工作。作为国家核能发展战略的重要组成部分, 我国在深地质处置领域取得了显著进展。位于甘肃北山的处置库预选区(以花岗岩为围岩)已于2019年5月获得国家国防科工局批复, 目前正处于地下实验室建设阶段^[4]。为了全面评估不同围岩类型和潜在场址的适用性, 我国于2007年启动了以黏土岩作为处置库围岩的比较研究工作, 重点对内蒙古自治区巴音戈壁盆地塔木素地区的黏土岩进行了深入勘察与评价^[5]。初步研究结果

表明, 该预选区黏土岩的主要矿物组成为沸石、白云石和黏土矿物, 其不仅具备传统黏土岩所固有的低渗透率、强吸附与阻滞性能等优点, 还在工程力学性能方面表现出更优异的特性。这些研究进展为我国高放废物深地质处置的长期安全性评估奠定了坚实基础。

目前各国采取的核燃料循环路线不尽相同, 例如, 瑞典、美国、加拿大、芬兰、西班牙等国倾向于采用一次通过式, 而法国、英国、俄罗斯、中国、日本等国则选择闭式循环路线。不论采用何种燃料循环方式, 即是否进行后处理和再循环, 高放废物的最终安全处置都离不开深地质处置库。截至目前, 全球范围内尚未有国家已运行的高放废物地质处置库, 大多数国家的处置库项目仍处于实验室研究或选址阶段。围岩类型主要以花岗岩和黏土岩为主^[6-8]。尽管许多国家都设立了地下实验室(Underground Research Laboratories, URLs), 并取得了大量实质性的研究进展, 但高放废物处置仍面临诸多关键科学问题有待解决。放射性核素在复杂地质环境中的地球化学行为及其随地下水的迁移行为, 对处置库的长期

安全评价至关重要。深入研究围岩的长期行为,特别是其蚀变过程对核素迁移的长期效应,是确保高放废物深地质处置长期安全性的核心科学问题之一。

处置库近场是指处置库中直接受到废物包和工程屏障影响的区域,通常包括废物固化体、处置罐、缓冲/回填材料以及紧邻这些工程屏障的围岩部分^[2,8]。近场环境是放射性核素从工程屏障向天然地质屏障迁移的必经之地,其物理、化学和微生物条件的演化直接决定了核素的释放、形态转化和早期迁移行为,因此在多重屏障系统中扮演着至关重要的角色。处置库的长期安全评价需要建立可靠的处置化学模型和数据库。不同裂隙水流速(v_f)下放射性核素在围岩裂隙中的迁移研究(图1)表明,处置库关闭后 $10^1 \sim 10^5$ 年期间核素的峰值浓度与围岩的阻滞能力相关^[9]。

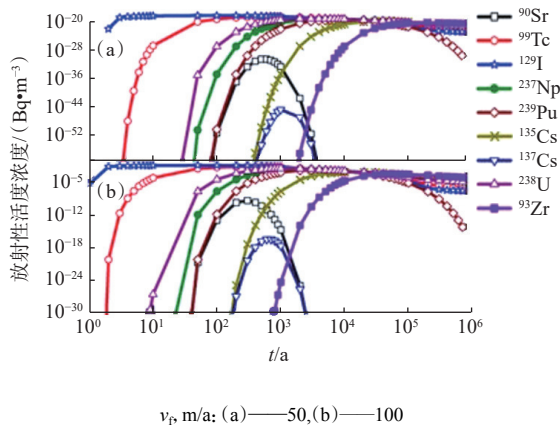


图1 不同放射性核素在裂隙水中浓度随时间的变化^[9]

Fig. 1 Time history of radionuclide concentrations^[9]

在长期处置过程中,水岩作用与核素衰变热的耦合作用是影响处置库近场环境演化的核心因素。这种复杂的相互作用必然深刻改变近场花岗岩或黏土岩的地球化学特征和地下水化学组成。衰变热会引起热梯度,影响地下水流场和矿物溶解-沉淀动力学;而水岩作用则会导致原生矿物的风化蚀变,释放或吸收离子,进而改变地下水的pH、氧化还原电位(Eh)以及溶解组分。花岗岩或黏土岩的风化蚀变是影响场址条件演化的主要因素。这一过程不仅会改变近场地下水的pH和Eh,还会产生一系列次生组分,包括含有变价元素(如Fe、S)的矿物、胶体以及可溶性离子等。这些次生组分的性质和含量变化,对放射性核素,特别是氧化还原敏感核素的形态转化

和长期迁移行为具有决定性影响。Boom地区的研究证实,如果忽略水岩作用的动态过程,仅仅基于静态条件计算Eh,其结果会与长期实验观测结果存在显著差异,这说明了考虑水岩作用动态性的重要性^[10-11]。尽管已取得诸多进展,理解在处置库特有的深部还原环境中,花岗岩或黏土岩如何长期演化、次生矿物如何形成及其稳定性如何、多场耦合(热-水-力-化-生)下蚀变产物的动态演化机制、长寿命核素在蚀变介质中的形态转化动力学、胶体稳定性^[12]与核素迁移路径的时空耦合规律等,对于预测近场屏障的长期性能至关重要。

1 深地质处置围岩及近场环境特征

1.1 深地质处置围岩

在深地质处置库的选址过程中,围岩的选择是决定处置库长期安全性的关键因素之一。花岗岩是一种常见的结晶岩,其分布广泛、力学性质稳定、渗透性较低、热导率适中,被瑞典、芬兰、加拿大等国选为高放废物地质处置库的候选围岩。

深部花岗岩环境通常呈现还原性,这主要归因于其含有多种具有二价铁的矿物,如黄铁矿、绿泥石、磁铁矿和黑云母等^[13-14]。这种还原环境对于许多变价元素(如Pu、Np、Tc、U等)至关重要,它能够促使这些元素保持在溶解度较低、迁移能力较弱的低价态,从而有效抑制其在地下水中的迁移。

然而,花岗岩岩体也存在其固有的挑战。其内部普遍存在随机分布的天然裂隙,这些裂隙在长期地质演化和处置库运行过程中可能会受到热、力、水、化等多场耦合作用的影响,导致其连通性和渗透性发生变化,从而为放射性核素的迁移提供潜在的优势通道。因此,如何准确评价裂隙网络对核素迁移阻滞性能的长期影响,是花岗岩型处置库面临的一个重要科学问题^[15]。

与花岗岩相比,黏土岩(如法国Callovo-Oxfordian Claystone、比利时Boom Clay、瑞士Opalinus Clay等)作为另一种重要的候选围岩类型^[6],具有一些独特的优势(如表1所示)。黏土岩通常具有极低的渗透性、较强的塑性以及独特的裂隙自愈合能力,这意味着即使在应力作用下产生微裂隙,它们也可能在水的作用下重新闭合,从而

维持其低渗透性屏障功能。此外,黏土矿物普遍具有较大的比表面积和丰富的层间电荷,使得黏

土岩对放射性核素和裂变产物具有更强的吸附和阻滞能力。

表1 花岗岩和黏土岩性质的对比

Table 1 Property comparison of granite and claystone

性质	围岩类型	
	花岗岩	黏土岩
机械力学性质	坚硬致密, 硬度系数8~12	较软, 硬度系数2~6
渗透性	新鲜岩石渗透性差	渗透性差
吸附性	中	高
变形性	脆性	塑性
导热性	高, 热导率2.4~4.0 W/(m·K) ^[16-18]	低, 热导率0.8~1.8 W/(m·K) ^[19]
热稳定性	热开裂, 矿物热膨胀不一致导致微裂纹, 增加渗透性 ^[20]	热增压, 孔隙水受热膨胀无法排出, 影响孔隙水压力消散速率 ^[21-22]
抗辐照性	强	强
地球化学环境	有不确定性	一般为还原环境, 利于阻滞核素迁移
裂隙状态	一般呈开启状态, 不利阻滞核素迁移	一般呈闭合状态, 利于阻滞核素迁移
裂隙的自闭能力	无	有
封闭能力	高, 主要为物理隔绝	高, 化学隔绝+物理隔绝
废物可回取性	可回取	支护后与花岗岩相同, 可回取

1.2 近场环境

尽管花岗岩和黏土岩各有优劣, 本综述将重点关注花岗岩围岩, 深入探讨其在深地质处置近场环境下、长期蚀变过程对放射性核素迁移行为的具体影响机制和长期效应。近场环境的初始地质条件是评估处置库长期安全性的基础, 它们决定了近场环境在处置库运行和封闭后所经历的物理、化学和生物演化过程^[23]。近场围岩作为紧邻处置隧道的岩体部分, 将直接与工程屏障相互作用, 其矿物组成、裂隙特征、孔隙结构及地球化学性质, 会受到高放废物衰变热和辐射的长期影响。

近场初始地质条件共同影响近场环境的参数, 它们将与处置库运行和封闭后的长期演化过程(如水岩作用、热效应、辐射效应、微生物活动等)相互耦合, 从而决定处置库的长期安全性。围岩类型决定了岩体的基本矿物组成、物理力学性质和地球化学背景。围岩矿物的组成及其地球化学活性, 主要取决于是否存在具有氧化还原缓冲能力的矿物(如含Fe(II)矿物、有机质、黄铁矿等), 以及围岩矿物对核素的吸附及共沉淀能力强弱。水文地质条件包括地下水的水位、流向、流速、水力梯度和渗透系数等。低水力传导率和极慢的地下水流速是理想处置场地

的基本要求。地下水的pH、Eh、离子强度、溶解氧含量、溶解性总固体(TDS)以及特定元素(如Cl⁻、SO₄²⁻、Fe²⁺等)的浓度, 这些参数决定了核素的溶解度、形态和迁移行为。深部地下水通常是还原性的、低TDS的^[24]。地质力学条件包括岩体的应力状态、节理裂隙发育程度、岩体强度和变形特性。稳定的地质力学环境是确保处置库长期结构完整性的前提。地热条件包括初始地温梯度和围岩的热物理性质(如热导率、热膨胀系数), 它们将影响废物衰变热在近场区域的扩散和温度场的演化。

1.3 花岗岩与黏土岩的特性

在全球范围内, 各国在选择高放废物深地质处置库的围岩类型时, 主要侧重于花岗岩、盐岩和黏土岩。花岗岩成为多个国家(如瑞典、芬兰、加拿大、瑞士、中国等)高放废物深地质处置库的首选或重要备选围岩类型。黏土岩(包括泥岩、页岩等)则是如比利时、法国、瑞士、英国、中国等国高放废物深地质处置的另一个重要围岩类型^[25-26]。

花岗岩具有较高的抗压强度和剪切强度, 能够承受深部高地应力, 不易发生大规模变形或坍塌, 为处置库的长期结构稳定性提供了保障。其晶体结构致密, 有利于维持开挖隧道的稳定性。

完整花岗岩的基质孔隙度极低(通常小于1%),渗透系数极小($10^{-14} \sim 10^{-12}$ m/s),能够有效限制地下水的流动,从而减缓放射性核素的对流迁移^[27]。花岗岩的热导率相对较高,有利于将废物衰变产生的热量快速传导至周围岩体,避免近场温度过高,从而降低热应力对岩体和工程屏障的潜在损害。花岗岩的主要矿物(石英、长石、云母)在深部还原性地下水环境中相对稳定,不易发生大规模溶解或蚀变,能够维持长期稳定的地球化学环境。花岗岩中常含有二价铁(Fe(II))矿物,如黑云母等。这些矿物能够提供还原性环境,将氧化态、高迁移性的放射性核素(如⁹⁹Tc(VII)、²³⁷Np(V)、²³⁸U(VI))还原为低溶解度、低迁移性的还原态(如Tc(IV)、Np(IV)、U(IV)),从而有效阻滞其迁移^[28]。尽管完整花岗岩的吸附能力不如黏土岩,但其矿物表面和微裂隙仍能通过物理吸附、离子交换等机制对部分核素产生阻滞作用。在低渗透性条件下,核素在基质中的扩散是主要的迁移机制,而花岗岩基质的扩散路径长、扩散系数低,有利于延缓核素迁移。芬兰的Onkalo处置库和瑞典的KBS-3概念是花岗岩深地质处置的典型代表,它们都通过长期研究和现场试验,验证了花岗岩作为天然屏障的有效性^[29-31]。尽管花岗岩因其强度高、渗透性低和热传导性良好被视为深地质处置的理想围岩,但其作为结晶岩也存在一定的局限性。首先,花岗岩是一种裂隙介质,其阻滞核素迁移的能力受裂隙网络连通性影响,在长期地质演化过程中,局部应力场可能诱发裂隙发育,从而增加放射性核素迁移优势通道。其次,花岗岩矿物成分复杂,在近场多耦合作用下,易发生非均匀蚀变,这不仅可能改变围岩的孔隙结构,还可能导致局部化学环境(pH值、氧化还原电位)的不稳定,进而影响核素的吸附行为。

黏土岩作为处置围岩最显著的优势是极低的渗透性。黏土矿物(如蒙脱石)的层状结构和极小的孔隙尺寸,使得黏土岩的渗透系数通常在 $10^{-14} \sim 10^{-11}$ m/s甚至更低,能够有效阻止地下水的对流,使核素迁移主要依赖缓慢的扩散作用^[32-33]。黏土岩具有良好的塑性,在深部地应力作用下能够发生蠕变,有效地封闭开挖扰动引起的微裂隙和节理,从而维持岩体的低渗透性,并提供对处置库结构的自愈合能力^[34]。黏土矿物表面通常带负电荷,具有较大的比表面积和较高的阳离子交

换容量,能够通过吸附和离子交换作用有效吸附多种放射性核素(如¹³⁵Cs(I)、⁹⁰Sr(II)、²⁴³Am(III)等),从而延缓其迁移^[35-36]。许多黏土岩层富含有机质和黄铁矿(FeS₂),这些组分能够提供并维持长期的还原性环境,有利于固定氧化还原敏感核素。相比于裂隙发育的花岗岩,黏土岩通常在横向和纵向上的性质更为均一,这使得对核素迁移路径和速率的预测更为可靠。但相较于花岗岩,黏土岩的机械强度较低,对隧道开挖和支护提出了更高的要求。黏土岩的热导率通常低于花岗岩,可能导致近场温度升高幅度更大,对工程屏障材料和黏土岩自身的长期稳定性提出挑战。某些高膨胀性黏土(如富蒙脱石黏土)在吸水后会产生膨胀压力,这需要处置库设计时加以考虑和管理。

全球多个国家在黏土岩深地质处置领域取得了显著进展,建立了多个地下实验室(Underground Research Laboratories, URLs)进行现场试验。例如,比利时Mol地下实验室(HADES)位于Boom黏土层中,自1980年开始运行,是黏土岩处置研究的先驱,重点研究黏土岩的水文地质、地球化学和工程特性等^[37]。法国Bure地下实验室(Meuse/Haute Marne)位于Callovo-Oxfordian黏土岩中,是法国国家放射性废物管理机构(ANDRA)的主要研究基地,进行了大量关于黏土岩热-水-力-化(THMC)耦合过程以及核素迁移行为的试验^[38]。瑞士Mont Terri地下实验室位于Opalinus Clay中,由多个国际合作伙伴共同运营,专注于研究黏土岩的渗透性、扩散性、气体传输以及工程屏障与黏土岩的相互作用^[39]。我国在高放废物处置研究中,除了北山花岗岩场址外,也启动了对黏土岩作为围岩的比较研究。例如,对内蒙古自治区巴音戈壁盆地塔木素地区的黏土岩进行了深入勘察与评价^[40-41]。初步研究结果表明,该区域黏土岩的主要矿物组成为沸石、白云石和黏土矿物,其不仅具备传统黏土岩所固有的低渗透率、强吸附与阻滞性能等优点,还在工程力学性能方面表现出优异的特性。

2 近场围岩的长期蚀变机制与过程

在长期处置过程中,水岩作用与核素衰变热的耦合作用是影响处置库近场环境演化的核心因素。这种复杂的相互作用必然深刻改变近场

围岩的地球化学特征和地下水化学组成。具体而言,衰变热会引起热梯度,影响地下水流场和矿物溶解-沉淀动力学;而水岩作用则会导致原生矿物的风化蚀变,释放或吸收离子,进而改变地下水的 pH、Eh 以及溶解组分。近场围岩蚀变过程中可能释放变价元素(如 Fe、S)并形成次生矿物,协同地下水 pH、Eh 及化学组成演变,为氧化还原敏感核素形态转化提供了次生界面,从而影响放射性核素的长期迁移行为。例如, ^{99}Tc 在氧化条件下主要以高迁移性的 Tc(VII) (高铊酸根)形态存在,而在还原条件下则可转化为低溶解度、低迁移性的 Tc(IV) 氧化物。因此,近场环境的 Eh 变化,尤其是由含变价元素矿物(如铁硫化物、铁氧化物/氢氧化物)的氧化还原反应所主导的 Eh 变化,是控制 ^{99}Tc 迁移的关键^[42]。Boom 地区的研究证实,如果忽略水岩作用的动态过程,仅仅基于静态条件计算 Eh,其结果会与长期实验观测结果存在显著差异,这充分说明了考虑水岩作用动态性的重要性。

2.1 水岩相互作用

在深地质处置环境中,地下水驱动近场围岩的地球化学性质演化。对于花岗岩,水岩相互作用主要表现为围岩中的原生矿物(如石英、长石、黑云母、角闪石等)发生化学风化,如溶解或蚀变、孔隙结构的改变、次生黏土矿物(如高岭石、绿泥石)的沉淀及胶体的产生^[43-44]。而对于黏土岩,由于其富含黏土矿物且渗透率极低,水岩相互作用则更多表现为孔隙水化学与矿物结构之间的热力学平衡位移,主要包括碳酸盐和黄铁矿等的溶解与沉淀、阳离子交换反应,以及在长期热-水作用下可能发生的黏土矿物相变(如蒙脱石向伊利石转化),这直接影响围岩的膨胀性和核素阻滞能力^[43]。这些复杂的物理化学反应共同决定了地质屏障环境的长期稳定性。

花岗岩中的原生矿物在地下水的作用下会发生不一致溶解,例如,长石类矿物(如斜长石、钾长石)在地下水的作用下会优先释放碱金属和碱土金属离子,同时硅和铝的溶解速率相对较慢,从而在矿物表面形成富含硅铝的残余层或直接沉淀形成次生黏土矿物。在还原性地下水环境中,黑云母等富铁镁矿物在水的作用下层间阳离子的交换以及八面体空穴的形成,使得八面体片层产生过剩的正电荷,Fe(II)向 Fe(III)的转变,

导致矿物结构不稳定而发生溶解,释放出 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 等离子,并促使铁氧化物或绿泥石/蛭石化黏土矿物的形成^[45]。高温高压水岩实验能够加快蚀变过程、在较短时间尺度内获得矿物演化路径上的次生矿物等,从而用于校准热-力-化耦合模型,提高长期蚀变条件下核素迁移行为的预测能力。以花岗岩水-岩反应实验(0~90 d)^[34]为例,在 250 °C、10 MPa 条件下,原生长石类矿物(钠长石、钙长石及钾长石)呈持续溶解趋势,质量分数逐渐降低(<5%);石英质量分数升高约 5%;黑云母质量分数增大幅度较小,轻微并保持相对稳定;次生矿物方解石、白云母在反应初期即开始沉淀,其质量分数随时间逐渐升高分别超 5%、30%(图 2^[34])。

溶解速率受到多种因素的影响,包括地下水的 pH 值、Eh、离子强度、温度、压力以及矿物自身的结晶度、表面积和缺陷密度等。在深部还原性环境中,pH 值通常呈弱碱性,这有利于硅酸盐矿物的溶解。北山花岗岩裂隙围岩的主要蚀变类型包括钠长石化和赤铁矿化(红化)、黏土化(白化)和绿泥石化(绿化)等^[46]。在模拟条件下,北山花岗岩(主要组分为石英、长石、羟铁云母和绿泥石)经过水岩蚀变后最终主要的次生矿物为伊利石、高岭石、针铁矿、钙-蒙脱石和方解石^[36]。

矿物溶解所释放的离子在地下水中达到饱和和后,会发生沉淀形成新的次生矿物。这些次生矿物通常具有与原生矿物不同的晶体结构和化学组成,对花岗岩的物理化学性质产生显著影响。常见的次生矿物包括黏土矿物、碳酸盐矿物、铁氧化物/氢氧化物、沸石等。

2.2 辐射诱导效应

高放废物在衰变过程中会持续释放出射线以及中子等多种形式的辐射。这些辐射能量与近场花岗岩或黏土岩中的矿物晶格发生相互作用,可能导致矿物结构损伤、化学组分改变以及宏观物理性质的劣化(图 3^[47])。辐射损伤机制包括原子位移、电离和电子激发等。原子位移是指高能粒子(特别是 α 粒子和中子)与晶格原子发生弹性碰撞,将能量传递给原子,使其脱离原有晶格位置,形成弗兰克尔缺陷(空位-间隙原子对)。这种“敲出”效应是导致晶体结构损伤的主要机制,尤其在 α 衰变过程中,衰变产物(如 He 原子)的反冲作用也能引起显著的原子位移。电离和电子

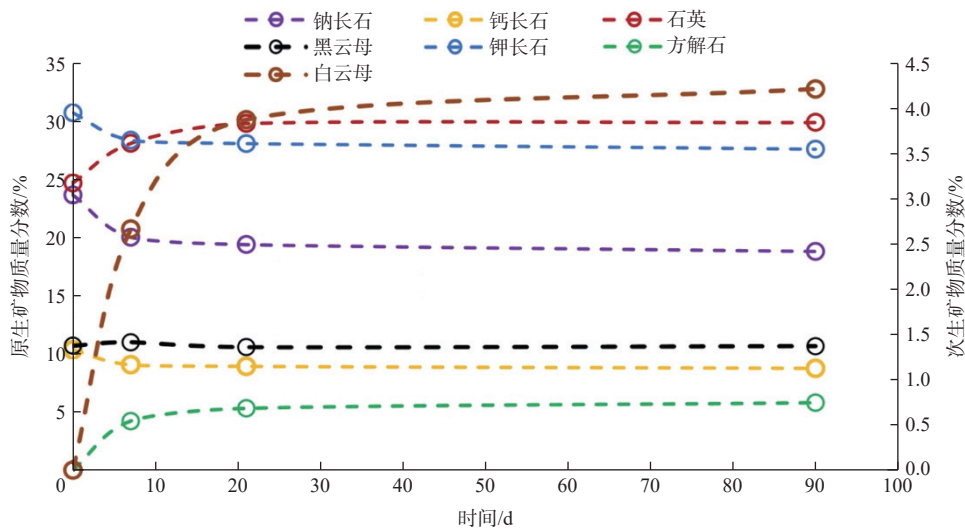


图2 水岩作用过程中矿物组成的变化^[34]

Fig. 2 Variations in mineral composition during water-rock interaction^[34]

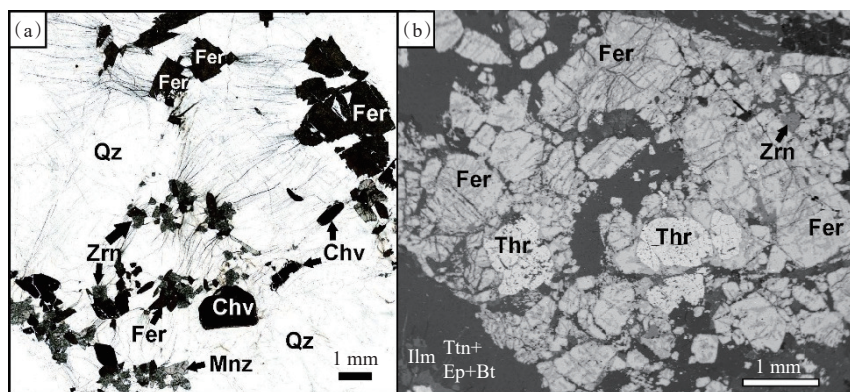


Fig. 3 Petrographic characteristics and mineral composition of the Keivy alkali granite (a) and fergusonite-(Y) (b)^[47]

图3 Keivy 碱性花岗岩中 Rova 硅质岩 (a) 与 El'ozero 交代岩 (b) 的岩相学特征和矿物组成^[47]

Fig. 3 Petrographic characteristics and mineral composition of the Keivy alkali granite (a) and fergusonite-(Y) (b)^[47]

激发是指辐射能量被晶格电子吸收, 导致电子激发或电离, 形成自由电子和空穴。这些电子缺陷可以促进化学键的断裂, 改变离子的价态, 并诱导新的化学反应。例如, 水分子在辐射作用下会发生辐射分解 (Radiolysis), 产生 $H\cdot$ 、 $\cdot OH$ 、 H_2O_2 、 O_2 、 H_2 等高度活性的自由基和分子, 这些产物可以显著改变地下水的氧化还原条件, 进而影响矿物的溶解和次生矿物的形成。

辐射诱导效应可能导致矿物的结构损伤与非晶化、化学组分与价态改变、物理性质劣化等。某些含有放射性元素/核素的矿物或直接受到高剂量辐射的矿物, 其晶体结构可能因原子位移而逐渐变得无序, 最终形成非晶态 (即“变质化”或“非晶化”)。非晶化会导致矿物密度降低、体

积膨胀、硬度下降, 并显著增加其化学溶解速率, 从而加速放射性核素的释放。辐射可以改变矿物中变价元素 (如 Fe、Mn、U 等) 的氧化态。例如, $Fe(II)$ 在辐射作用下可能被氧化为 $Fe(III)$, 这会削弱矿物的还原能力, 对依赖还原条件固定核素 (如 ^{99}Tc 、 ^{237}Np 、 ^{238}U 等) 的屏障功能产生不利影响。辐射损伤会导致矿物的机械强度下降、弹性模量降低、热导率变化。同时, 晶格损伤引起的体积膨胀或收缩可能在岩体中产生新的微裂纹, 增加岩体的渗透性, 为地下水和核素迁移提供新的通道。

尽管花岗岩中的主要造岩矿物 (如石英、长石、云母) 对辐照的抵抗能力相对较强, 不易发生完全非晶化, 但长期低剂量辐照累积效应以及辐

照分解产物对水化学环境的改变,可能对近场花岗岩的长期地球化学行为产生不可忽视的影响。对于黏土岩,长期低剂量辐照不仅可能引起蒙脱石、伊利石等层状硅酸盐矿物的晶格缺陷积累,还可能通过改变层间电荷分布影响其阳离子交换容量及膨胀封闭性能^[48]。不论围岩类型,水的辐解产生的活性氧($\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2)会改变近场孔隙水的氧化还原电位,从而驱动不可逆的矿物学转化与地球化学蚀变^[49]。

2.3 温度效应

高放废物深地质处置的安全评价必须充分考虑处置库天然屏障围岩的长期演变,例如以花岗岩为代表的结晶岩和以黏土岩为代表的沉积岩。目前,针对这两类围岩的研究侧重点有所不同,花岗岩的研究多聚焦于其宏观蠕变、损伤开裂及裂隙的蚀变特征,侧重于评估其力学稳定性与水力连通性的演化^[50];而针对黏土岩的研究则更关注其在热-水-力耦合下的塑性变形、自愈合能力以及孔隙水压力的热响应^[51]。在长期处置过程中,高放废物衰变热积累导致的近场升温(预测范围为 $19\sim 89\text{ }^\circ\text{C}$)^[52]对围岩产生显著的热力学耦合效应。虽然 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 以内的温度变化对花岗岩蠕变破坏的临界应变影响有限,但长期热作用会缩短蠕变失效时间并促进微裂隙扩展,从而增加反应比表面积,加速地球化学蚀变^[53]。对于黏土岩,温度升高不仅可能引发孔隙水的热加压效应,还可能在长期地质尺度上驱动蒙脱石向伊利石转化,从而影响其膨胀封闭性能^[54-55]。然而,无论是花岗岩还是黏土岩,在深部地质环境的无氧

条件下,温度场如何驱动岩石-流体界面的地球化学反应以及近场还原性氛围的长期演变,目前尚缺乏系统的热力学定量评价。

花岗岩的裂隙是放射性核素向生物圈迁移的潜在通道(图4),其水力传导性和地球化学性质直接影响核素的迁移速率。耦合近场高温环境的长期水岩作用将加速花岗岩裂隙的蚀变,进而影响其对放射性核素的阻滞性能。核工业北京地质研究院的研究^[46]表明,北山新场深部新鲜花岗岩裂隙区的主要蚀变特征包括黏土化(白化)、钠长石化、赤铁矿化(红化)和绿泥石化(绿化)。其中,红化和绿化主要是与热液蚀变过程相关,通常发生在较高温度和特定流体条件下。由于北山地区地质构造长期稳定,因此白化被认为是长期处置期间北山花岗岩的主要风化途径^[46]。白化是水岩作用耦合风化作用的典型结果,即围岩中的黑云母等富铁镁暗色矿物逐渐蚀变形成次生黏土矿物,如伊利石、蒙脱石或伊蒙混层矿物等。与红化和绿化相比,白化蚀变导致花岗岩亚铁含量降低程度最大($\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}$ 含量总值减小 0.085),这意味着其还原性显著减弱,这可能对处置库近场还原性氛围的长期稳定性产生重要影响。然而,目前对于无氧环境中花岗岩长期风化蚀变,尤其是其对还原性氛围影响的关注较少,开展无氧条件下花岗岩加速风化研究,对于准确预测北山场址还原性氛围的长期稳定性、进而评估处置库的整体安全性具有关键意义。

2.4 微生物作用

深部地下环境并非无菌,厌氧微生物群落能

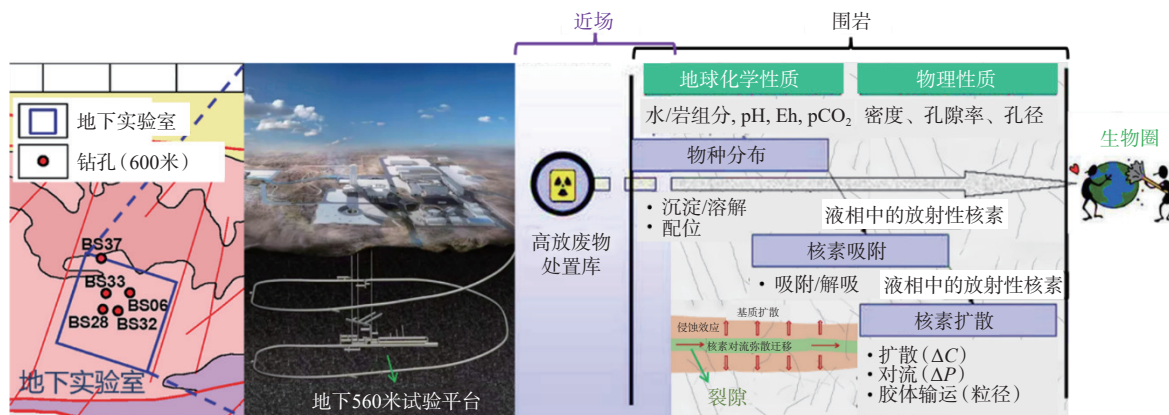


图4 北山地下实验室地质图(左)、地下实验室概念图(中)及近场核素迁移示意图(右)

Fig. 4 Geological map of Beishan Underground Research Laboratory(left), conceptual model of underground laboratory(middle), and schematic diagram of near-field nuclide migration(right)

够在深地质处置库的还原性、寡营养、高压和一定温度条件下生存并进行代谢活动。这些微生物通过其生命活动,可以显著影响近场花岗岩的地球化学环境和蚀变过程,进而对放射性核素的迁移行为产生长期影响(图 5^[56])。在深部地下环境中,常见的微生物包括硫酸盐还原菌(Sulfate-Reducing Bacteria, SRB)、铁还原菌(Iron-Reducing Bacteria, IRB)、产甲烷菌、化能自养菌等。它们通常是厌氧或兼性厌氧的,能够利用无机物作为能源,并在极端条件下生存。

微生物是地球化学循环中重要的氧化还原剂^[12]。例如,硫酸盐还原菌可以将硫酸盐还原为硫化物(如 H₂S),从而降低 Eh,形成硫化物沉淀,对某些重金属和放射性核素(如⁹⁹Tc、²³⁸U、⁷⁹Se)的固定具有重要作用。铁还原菌则可以将三价铁(Fe(III))还原为二价铁(Fe(II)),影响铁矿物的溶解和次生铁矿物的形成,进而改变岩石的还原能力。微生物可以通过多种方式影响矿物的溶解和沉淀。它们可以分泌有机酸或螯合剂,直接溶解矿物;也可以通过改变局部 pH 和 Eh,间接促进矿物溶解或诱导次生矿物(如生物矿化产物)的形成。例如,某些细菌可以促进方解石的生物矿化,从而填充裂隙。微生物代谢活动可能产生 H₂、CH₄、H₂S、CO₂ 等气体。这些气体的产生可能增加处置库近场的压力,影响地下水流动,甚至可能导致气体逸出,对处置库的完整性构成潜在威胁。微生物可以在矿物表面形成生物膜。生

物膜可以改变矿物表面的物理化学性质,影响离子吸附和扩散,甚至可能堵塞孔隙和裂隙,改变岩体的渗透性。同时,生物膜也能富集放射性核素。

3 围岩蚀变对近场地球化学环境的长期影响

高放废物深地质处置库的长期安全性评估,核心在于准确预测放射性核素在处置库近场和远场环境中的迁移行为。其中,近场围岩在处置库运行和封闭后的数万年甚至数十万年时间尺度内,将持续受到衰变热、辐射、地下水与工程屏障材料相互作用的综合影响,导致其发生显著的蚀变。这些蚀变不仅改变了围岩自身的物理化学性质,更重要的是,它们将深刻影响近场地下水的地球化学环境,进而对放射性核素的溶解度、形态转化和迁移行为产生决定性的长期影响。

3.1 岩体物理性质变化

围岩的物理性质,特别是其孔隙结构、渗透率和裂隙连通性,是控制地下水流动和核素对流/扩散迁移的关键参数。长期蚀变将显著影响这些物理性质,从而重塑近场水文地质条件。由于矿物组成和微观结构的差异,不同类型围岩的演化机制表现出显著的不同。对于花岗岩等结晶岩,孔隙主要由基质孔隙和构造裂隙组成。在长期水岩作用下,原生矿物的溶解是孔隙扩大的主要驱动力。长石的水解蚀变不仅形成次生黏土矿物,同时伴随硅酸盐骨架的溶解,导致局部孔隙体积增加和微裂隙扩展^[57]。然而,溶解产物在达

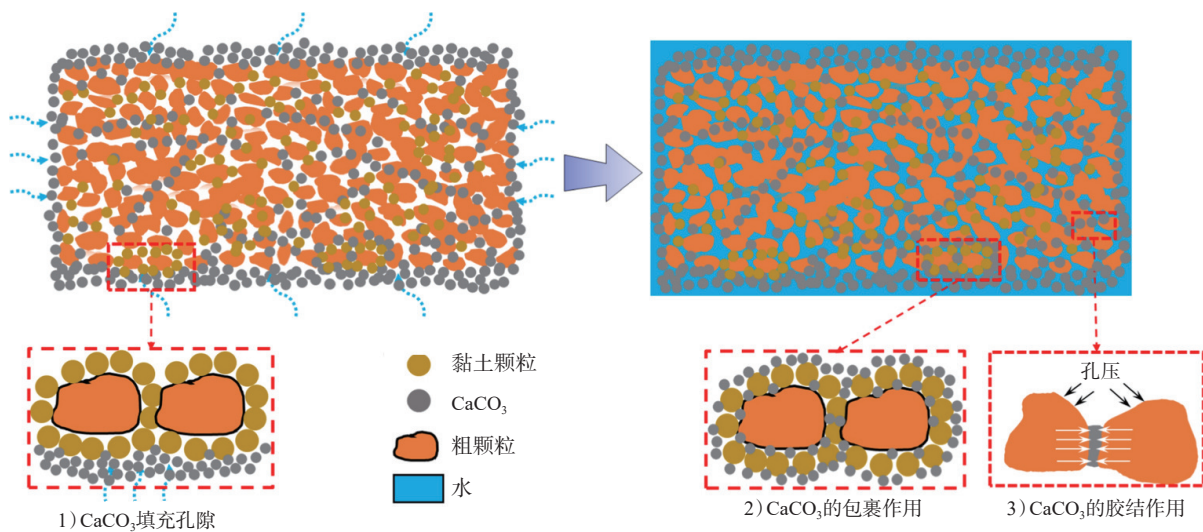


图 5 生物矿化改良花岗岩残积土的抗崩解机理^[56]

Fig. 5 Mechanisms of anti-disintegration improvement for granite residual soil with biomineralization^[56]

到过饱和后,会以次生矿物(如碳酸盐、黏土矿物、铁氧化物/氢氧化物、沸石等)的形式沉淀并填充裂隙,导致有效渗流通道减少,从而降低岩体的渗透性。同时,水岩相互作用会改变孔隙结构的非均质性,一方面微裂隙可能因溶蚀而扩大,另一方面次生矿物沉淀会占据大孔隙空间,导致孔隙网络变得更加弯曲和复杂。对于黏土岩,其孔隙结构与花岗岩相比具有不同的演化机制。黏土岩通常富含蒙脱石等膨胀性黏土矿物,具有极小孔隙。在水岩作用过程中,黏土矿物水化膨胀起主导作用^[22],这种体积膨胀能够有效压缩孔隙空间并促使微裂隙闭合^[35],使得黏土岩在长期演化中维持低的孔隙度和渗透率。

渗透率是衡量岩体透水能力的重要指标,直接决定了地下水流速,而孔隙结构的演变则是导致渗透率动态变化的本质原因。一方面,矿物溶解、热应力引起的微裂纹萌生和扩展、以及辐照损伤导致的晶格肿胀,均可能增加岩体的有效连通孔隙,从而提高渗透率。特别是在处置库封闭初期的高温阶段,热应力可能诱导新的裂隙形成或原有裂隙扩展,提高近场岩体的渗透率^[58]。另一方面,次生矿物在裂隙和孔隙中的沉淀是降低渗透率的主要机制。例如,黏土矿物和方解石在裂隙中的充填能够堵塞渗流通道,导致岩体渗透率呈数量级下降,起到封堵裂隙的作用^[59]。此外,某些黏土矿物(如膨润土)的膨胀性也能进一步降低岩体渗透性。蚀变可能导致渗透率的各向异性增强。例如,沿特定裂隙方向的优先蚀变可能形成优势流路径,导致该方向的渗透率远高于其他方向。对于花岗岩等裂隙介质,地下水流场及放射性核素迁移路径将受裂隙网络连通性演变的影响。

长期水岩作用可能导致裂隙壁面矿物的溶解,使裂隙宽度增加,从而增强裂隙网络的连通性。此外,热应力诱导的微裂纹扩展也可能增加裂隙的密度和连通性。次生矿物在裂隙中的沉淀是降低裂隙连通性的主要机制。例如,在还原性环境中,Fe(II)矿物溶解后形成的铁氧化物/氢氧化物或硫化物沉淀,可以填充裂隙,有效降低其水力连通性^[60]。裂隙连通性的演变是一个动态过程,早期可能因热效应和溶解作用而增强,后期则可能因次生矿物沉淀而降低。这种动态变化使得长期预测变得复杂。

3.2 溶液化学条件演变

围岩蚀变是近场地下水地球化学环境长期演变的主要驱动力。矿物溶解和次生矿物沉淀将持续改变地下水的pH、Eh、离子强度以及溶解性有机物(DOM)的组成和含量(图6^[61])。pH值是控制核素溶解度、形态和吸附行为的关键参数。花岗岩中长石等硅酸盐矿物的水解是影响pH值的主要过程。例如,钠长石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)的水解会消耗 H^+ ,导致pH值升高,形成碱性环境^[62]。地下水中 CO_2 的溶解和碳酸盐矿物的溶解/沉淀也会影响pH值。在深部还原性环境中,通常pH值维持在弱碱性(7~9)范围,这有利于某些核素(如 ^{238}U 、 ^{239}Pu)以低溶解度形态存在。处置罐腐蚀产物(如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$)和缓冲材料(如膨润土)与地下水的相互作用也会影响近场pH值。例如,铁的腐蚀会消耗 H^+ ,使pH升高^[63]。

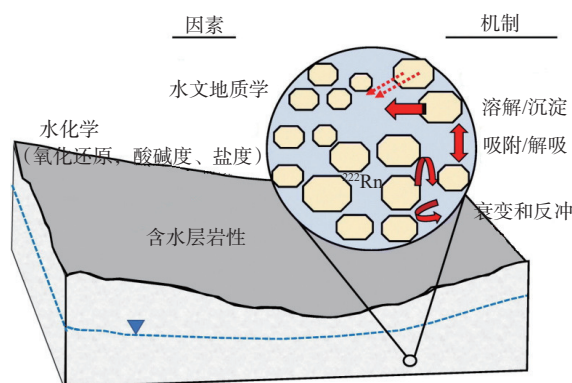


图6 地下水系统中 ^{222}Rn 的行为的主要因素与机制^[61]
Fig. 6 Main factors and mechanisms controlling the behavior of ^{222}Rn in groundwater systems^[61]

Eh是控制氧化还原敏感核素(如 ^{99}Tc 、 ^{238}U 、 ^{237}Np 、 ^{79}Se)价态和溶解度的关键。花岗岩中含有Fe(II)的矿物(如黑云母、角闪石、磁铁矿、黄铁矿)是主要的Eh缓冲剂。这些矿物在水岩作用下会缓慢溶解,释放Fe(II),从而维持近场的还原性环境^[64]。围岩的长期蚀变,特别是含Fe(II)矿物的氧化和溶解,可能导致Eh升高,削弱近场的还原能力。例如,黑云母的“白化”蚀变会显著降低Fe(II)/Fe含量总比值,从而减弱岩石的还原性,这可能对处置库近场还原性氛围产生长期负面影响。放射性废物衰变产生的辐射会使水发生辐射分解,生成氧化性自由基或分子(如 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2),这些氧化性物质可能暂时性地提高

近场的 Eh,但其影响范围和持续时间取决于地下水补给和 Eh 缓冲能力。硫酸盐还原菌、铁还原菌等微生物的代谢活动是维持或改变 Eh 的重要因素。例如,硫酸盐还原菌的活动可以显著降低 Eh,促进硫化物沉淀,从而固定某些核素^[65]。

矿物溶解和次生矿物沉淀会改变地下水的离子组成和浓度,进而影响离子强度和 TDS。离子强度影响核素的活度系数、配位反应和吸附行为。高离子强度可能促进某些核素形成可溶性配合物,增加其迁移性;也可能影响胶体的稳定性。DOM 是地下水中重要的配位剂,能够与放射性核素形成可溶性配合物,从而显著增加核素的溶解度和迁移性。腐殖酸、富里酸能够与锕系元素(如²³⁹Pu、²⁴³Am)和某些裂变产物(如²³⁷Np)形成稳定配合物,使其在地下水中的溶解度远超无机配位条件下的^[66]。近场溶液化学条件的长期演变是一个多因素耦合的复杂过程,其动态变化直接决定了放射性核素的化学形态和溶解度,进而影响其在处置库中的迁移行为。

3.3 矿物表面性质改变

围岩蚀变必然导致矿物表面性质的深刻改变。原生矿物溶解,次生矿物形成,这些新形成的矿物表面将具有不同的吸附位点、表面电荷和反应活性,从而显著影响放射性核素的吸附/解吸行为。花岗岩中的石英、长石、云母等原生矿物表面具有一定的吸附位点,但其吸附能力相对有限。蚀变形成的次生矿物,特别是黏土矿物(如蒙脱石、伊利石)、铁氧化物/氢氧化物(如针铁矿、赤铁矿)和碳酸盐矿物,通常具有更大的比表面积和更丰富的表面活性位点。例如,黏土矿物具有层间吸附位点和边缘羟基位点,能够通过离子交换、表面配位等机制有效吸附多种核素^[67]。铁氧化物/氢氧化物表面具有强吸附能力,对²³⁸U、²³⁹Pu、²⁴³Am 等锕系元素具有较强的吸附作用^[68]。

矿物溶解形成的蚀刻坑、孔洞以及次生矿物的生长形貌,均会改变矿物表面的微观粗糙度和有效吸附面积。矿物表面电荷受矿物晶体结构、表面官能团以及溶液 pH 值等因素影响。许多矿物表面(如石英、黏土矿物的边缘位点、铁氧化物)的电荷是 pH 依赖的,即随着 pH 值的变化,表面羟基的质子化/去质子化程度改变,导致表面电荷发生变化。蚀变引起的 pH 变化将直接影响矿物表面的电荷状态,进而影响带电核素的静电吸

附。某些黏土矿物(如蒙脱石)由于晶格取代(如 Al³⁺取代 Si⁴⁺、Mg²⁺取代 Al³⁺)而产生永久负电荷,使其具有较高的阳离子交换容量,能够有效吸附阳离子核素(如⁹⁰Sr(II)、¹³⁷Cs(I))。蚀变过程中,如果形成这类黏土矿物,将显著增强岩体对阳离子核素的阻滞能力^[69]。蚀变会改变矿物表面的氧化还原活性。例如,含 Fe(II)矿物表面 Fe(II)的暴露程度和价态变化,将影响其对氧化还原敏感核素的还原能力。次生形成的铁氧化物/氢氧化物也可能具有一定的氧化还原活性。蚀变产物(次生矿物)的溶解速率可能与原生矿物不同,这会影响到近场水化学的长期缓冲能力。

3.4 胶体的生成、稳定性和长期演化

在地下水环境中,胶体可以作为放射性核素的载体,通过吸附或共沉淀核素,显著增加核素的表观溶解度和迁移性,形成所谓的“胶体辅助迁移”现象,这被认为是处置库长期安全性评估中的一个重要不确定性因素^[70]。围岩蚀变是近场胶体生成的主要来源。黏土矿物(如蒙脱石、伊利石)是主要的胶体来源。当原生矿物(如长石、云母)蚀变形成细小的黏土颗粒时,这些颗粒在地下水剪切力作用下可能从岩体表面剥离,形成胶体。研究表明,富含沸石的 AT 岩(Altered Bandelier Tuff)在经过一年的风化溶解后,形成胶体蒙脱石形式的溶解产物^[54]。低氧环境下含铁矿物(如黄铁矿、黑云母)的溶解通常释放 Fe(II)/Fe(III)^[71-72],Fe(III)可在特定条件下水解沉淀,形成纳米级的铁氧化物/氢氧化物颗粒,这些颗粒也常以胶体形式存在^[55]。地下水中的溶解性有机物在一定条件下可能聚集成有机胶体,或者与无机胶体结合形成有机-无机复合胶体。处置罐腐蚀产物(如铁腐蚀产物)和缓冲材料(如膨润土)的细小颗粒也可能在地下水中形成胶体。

胶体的稳定性(即保持分散状态而不发生聚沉)受多种因素影响,包括离子强度、pH 值、有机物、颗粒大小和形貌等。高离子强度会压缩胶体颗粒周围的双电层,降低颗粒间的静电斥力,从而促进胶体聚沉。深部地下水通常离子强度较低,有利于胶体稳定存在^[73]。pH 值通过影响胶体颗粒的表面电荷来影响其稳定性。当 pH 值接近胶体的等电点时,胶体表面电荷接近零,稳定性最低,易发生聚沉。溶解性有机物可以吸附在胶体表面,形成空间位阻,从而增强胶体的稳定性;

或者通过改变表面电荷,影响胶体的聚沉行为。细小颗粒和片状颗粒通常比大颗粒和球状颗粒更易形成稳定胶体^[57]。

如果胶体稳定存在并随地下水流动,它们能够吸附放射性核素(特别是具有强吸附性的锕系元素和某些裂变产物),从而显著增加核素的表观迁移速率。这是因为胶体-核素复合体在裂隙中主要随水流发生对流迁移,且由于其尺寸较大,难以发生基质扩散进入岩石微孔隙,因此核素的表观迁移速率远大于其在岩石基质中的迁移速率,从而降低了基质的吸附阻滞作用影响。研究表明,内华达国家安全基地中钚的长距离、长期迁移现象,归因于200 °C 水热条件下,²³⁹Pu与沸石及黏土矿物胶体形成了更为稳定的结合体^[58]。然而,胶体的作用具有两面性:它既能作为载体促进核素的迁移,在某些情况下也可能因发生基质扩散或过滤效应而对核素产生阻滞作用^[59]。胶体的生成、稳定性和迁移行为是一个动态的长期过程。随着围岩蚀变的持续,胶体的生成速率可能发生变化。随着地下水地球化学条件(pH、Eh、离子强度、DOM含量)的长期演变,胶体的稳定性也可能发生变化,导致聚沉或再分散。例如,高离子强度地下水的入侵可能导致胶体聚沉,从而降低胶体辅助迁移的风险。胶体在迁移过程中可能被岩石基质或裂隙中的狭窄通道过滤,从而被截留。

4 蚀变花岗岩中核素迁移行为的长期效应

高放废物深地质处置库的最终目标是确保放射性核素在万年甚至百万年时间尺度内被有效包容和阻滞,使其不进入人类生存环境。这一长期安全性评估的核心在于准确预测放射性核素在处置库近场和远场环境中的迁移行为。在近场围岩环境中,长期水岩作用、热效应、辐射效应以及微生物活动将导致近场花岗岩发生显著的蚀变。这些蚀变不仅改变了围岩的物理化学性质,更重要的是,它们将深刻影响放射性核素在岩体中的溶解、吸附、扩散以及对流等关键迁移过程。花岗岩作为我国处置库首选围岩类型,目前研究较充分,下述重点讨论蚀变花岗岩中核素迁移行为的长期效应。

4.1 核素价态、形态与溶解度

放射性核素的价态和化学形态是决定其溶解

度和迁移性的关键因素。围岩的长期蚀变将通过改变近场地下水的 Eh、pH 值以及配合物浓度,从而深刻影响氧化还原敏感核素的价态转化和所有核素的化学形态及溶解度(图 7^[74])。对于花岗岩,氧化还原缓冲能力主要源于黑云母和磁铁矿等原生含 Fe(II) 矿物;而对于黏土岩,黄铁矿(Pyrite)、菱铁矿(Siderite)及结构态 Fe(II)(如绿泥石、伊利石中的 Fe(II))则是关键的电子供体^[75-76]。这些矿物的溶解和次生矿物(如铁氧化物/氢氧化物)的形成过程决定了孔隙水的化学性质。如果上述含 Fe(II) 矿物被大量氧化或由于蚀变层覆盖导致反应活性降低,可能导致 Eh 升高,从而削弱岩体的还原能力。

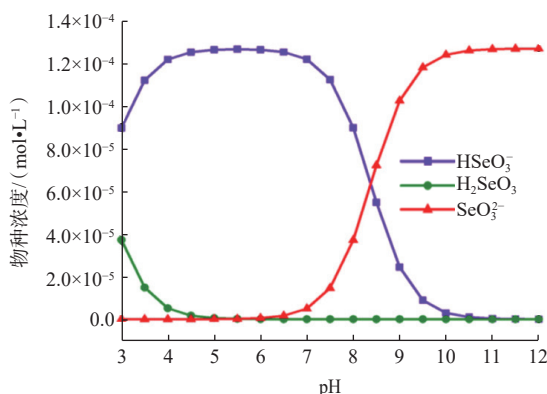


图 7 无氧条件下 pH 值对 Na_2SeO_3 (1.27×10^{-4} mol/L) 溶液中硒的形态分布影响^[74]

Fig. 7 Morphological distribution of elemental Se in Na_2SeO_3 (1.27×10^{-4} mol/L) solutions at different pH under anoxic conditions^[74]

在氧化条件下,部分关键放射性核素倾向以高溶解度、高迁移性的形态存在,如²³⁸U(VI)、²³⁷Np(V)、⁹⁹Tc(VII)、⁷⁹Se(VI)和⁷⁹Se(IV);而在还原条件下,它们可被还原为低溶解度、低迁移性的²³⁸U(IV)、²³⁷Np(IV)、⁹⁹Tc(IV)、⁷⁹Se(0)和⁷⁹Se(-II)^[77-78]。尽管水辐照分解产生的氧化性自由基或分子(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 H_2O_2)可能暂时性提高近场 Eh,但围岩的 Fe(II) 储量(无论是花岗岩还是黏土岩)通常能有效消耗这些氧化剂^[79]。因此,围岩的矿物学特征、Eh 缓冲能力和地下水补给速率将共同决定核素迁移的迟滞效应。

蚀变引起的 pH 值变化将影响核素的水解、配位和沉淀行为。例如,许多金属离子核素在 pH 升高时易发生水解并形成氢氧化物沉淀,从而

降低溶解度。蚀变过程中,矿物溶解可能释放出新的配位离子,或者微生物活动产生溶解性有机物。这些配位剂可以与核素形成稳定、可溶的配合物,显著增加核素的溶解度,即使在还原条件下也可能促进其迁移^[80]。蚀变引起的地下水离子强度变化会影响核素的活度系数和配位反应的平衡常数,进而影响其溶解度。

4.2 核素的吸附/解吸、固化与共沉淀

蚀变花岗岩中新形成的次生矿物,其表面性质、吸附位点和反应活性与原生矿物存在显著差异,这将直接影响放射性核素的吸附/解吸平衡、固化以及共沉淀行为,从而改变核素在岩体中的滞留能力。蚀变过程中形成的大量次生矿物,尤其是黏土矿物(如蒙脱石、伊利石、高岭石)、铁氧化物/氢氧化物(如针铁矿、赤铁矿)以及锰氧化物等,通常具有比原生矿物更大的比表面积和更丰富的表面活性位点。例如,黏土矿物因其层状结构和晶格取代产生的永久负电荷,具有较高的阳离子交换容量(CEC),能够有效吸附¹³⁷Cs(Ⅰ)、⁹⁰Sr(Ⅱ)等阳离子核素^[81-82]。铁氧化物/氢氧化物则因其表面羟基具有强配位能力,对U、Pu、Am等锕系元素以及⁷⁹Se、⁹⁹Tc等阴离子核素表现出较强的吸附能力^[83-84]。蚀变矿物表面可能形成多种吸附位点,包括表面羟基位点、离子交换位点、缺陷位点等。这些位点性质的改变(如表面电荷、酸碱性)将影响核素的吸附机制(如离子交换、表面配位、静电吸附)和吸附亲和力。长期蚀变还可能导致吸附核素的矿物发生进一步蚀变或溶解,从而引起核素的解吸。此外,地下水化学条件(如pH、Eh、离子强度、配位剂浓度)的长期波动也可能诱导核素解吸,增加其迁移风险。因此,研究核素在蚀变矿物上的解吸动力学和机制同样重要。

在特定地球化学条件下,某些核素可能达到过饱和并形成自身的固相沉淀,如⁹⁹Tc(Ⅳ)氧化物、²³⁸U(Ⅳ)氧化物等。蚀变过程中Eh和pH的变化可能促进这些低溶解度固相的形成,从而有效固化核素^[85]。核素还可以与新形成的次生矿物(如碳酸盐、磷酸盐、硫化物、铁氧化物/氢氧化物)共沉淀。例如,在还原性环境中,Fe(Ⅱ)的氧化和随后的Fe(Ⅲ)水解沉淀可以有效共沉淀²³⁸U(Ⅳ)和²³⁹Pu(Ⅳ)^[86]。硫酸盐还原菌活动形成的硫化物沉淀可以共沉淀⁷⁹Se、⁹⁹Tc等。这种共沉淀机制能够将核素长期稳定地固定在岩体

中。固化和共沉淀产物的长期稳定性受围岩地球化学环境变化的影响。例如,如果还原性环境被破坏,⁹⁹Tc(Ⅳ)氧化物可能重新氧化为高迁移性的⁹⁹Tc(Ⅶ)。因此,评估这些固相产物在长期蚀变条件下的稳定性至关重要。

4.3 核素在裂隙网络与基质中的长期扩散与对流

在花岗岩围岩中,放射性核素的迁移主要通过裂隙中的对流和基质中的扩散两种机制进行。围岩的长期蚀变将深刻改变裂隙网络和基质的物理特性,进而影响核素的传输机制。蚀变花岗岩的裂隙连通性和渗透率将发生动态变化。早期热应力可能导致微裂隙扩展,增加渗透率和对流速率。然而,次生矿物在裂隙中的沉淀(如黏土矿物、碳酸盐)可能导致裂隙自封闭,显著降低渗透率,从而抑制对流迁移^[59]。蚀变可能导致裂隙网络中形成或改变优势流路径,使得地下水和核素集中沿某些通道快速迁移。对这些优势流路径的识别和表征是评估核素迁移风险的关键。处置库运行期间和封闭后,热效应、工程屏障膨胀以及区域水文地质条件的长期变化均可能导致水力梯度的变化,进而影响裂隙中的对流强度。

扩散是放射性核素在浓度梯度驱动下渗入岩石基质孔隙的过程,通过基质扩散进入岩石微孔隙,不仅延长了核素的迁移路径,还使其更易被岩石基质吸附,从而阻滞核素的迁移。围岩的长期蚀变将影响围岩基质的微观结构和核素的扩散行为。蚀变过程中的矿物溶解和次生矿物沉淀将重构基质的孔隙结构,包括孔隙度、孔径分布和连通性。上述结构性变化直接决定了核素在基质中的有效扩散路径和扩散速率。例如,次生黏土矿物的形成可能增加基质的有效扩散孔隙度,从而潜在提高扩散速率;但与此同时,次生黏土矿物增强的吸附能力又会对核素产生更强的滞留效应。例如,在氧化条件下140 d内,U(Ⅵ)、Sr(Ⅱ)、Cs(Ⅰ)可以持续扩散穿过花岗岩基质,其中Sr(Ⅱ)和Cs(Ⅰ)主要吸附于蚀变花岗岩基质中含钙铁矿物表面^[71]。放射性核素的有效扩散系数(Effective Diffusion Coefficient, D_e)受核素种类、基质孔隙结构、地下水化学条件(如离子强度、配位剂浓度)以及温度等多种因素影响。例如,法国地下实验室(Bure)研究了在Callovo-Oxfordian黏土中三种不同电荷性质的离子或物质的扩散行为,

发现HTO的 D_e 为 $(1.78\sim 4.22)\times 10^{-11}$ m²/s, $^{22}\text{Na}^+$ 为 $(2.75\sim 6.09)\times 10^{-11}$ m²/s, $^{36}\text{Cl}^-$ 因为阴离子排斥效应而最低,为 $(4.44\sim 8.86)\times 10^{-11}$ m²/s^[72]。蚀变对这些因素的改变将直接影响核素在基质中的 D_e 。此外,蚀变通过改变基质的吸附能力,进而影响核素的基质扩散深度,即放射性核素穿透基质并被有效阻滞的距离。放射性核素迁移是裂隙中的对流和基质中的扩散相互作用的耦合输运过程。评估蚀变对核素迁移的长期效应,需获得裂隙-基质耦合输运的量化结果,因此对围岩裂隙分布进行精细表征,是精确模拟长期蚀变对裂隙网络中核素输运影响的基础。目前,对于裂隙分布常采用 ^{14}C -PMMA标记自显影(Autoradiography, AG)分析岩石裂隙的分布和连通性^[87-89]。此外,

结合Matlab等软件模拟计算,能够将裂隙分布数据进行可视化(图8),为核素传输模型的建立提供几何基础。Nenonen等^[90]利用 ^{14}C -PMMA标记自显影技术研究页岩断层泥中孔隙率与矿物分布的精细结构(图8),其中图8(a)是一张断层带AG照片,其较深的灰色值表明活性较高,因此孔隙率也较高。AG中的红色区域和相邻区域表示由样品处理引起的树脂填充孔。这些数值被排除在孔隙率计算之外。图8(a)中的黄色矩形表示块剖面区域,以显示图8(b)剖面中跨越变形带(Deformation Zone, DZ)、角砾岩带(Breccia Zone, BZ)和断层泥的孔隙率变化。图8(b)中的每个点表示剖面中相应剖面的平均孔隙率(%)。图8(c)是孔隙率的颜色百分比图。

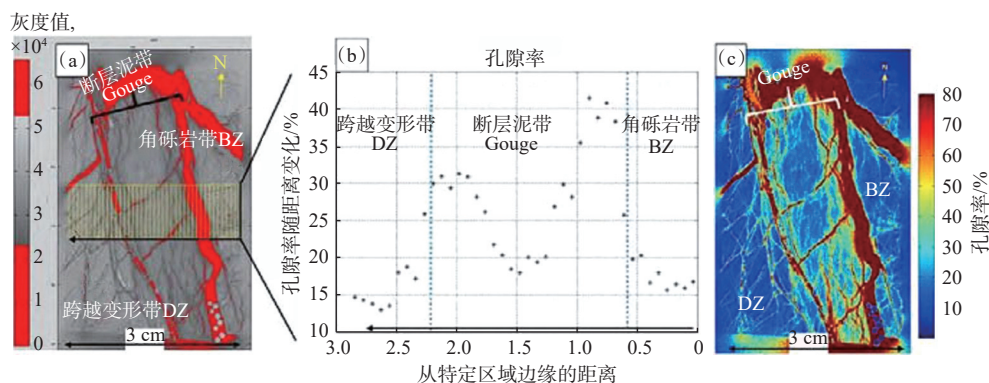


图8 断层泥带放射自显影(AG)图像(a),跨越变形带(DZ)、角砾岩带(BZ)和断层泥的孔隙率剖面变化(b)及孔隙率分布(c)^[90]

Fig. 8 The results of fault gouge zone, autoradiograph(AG) image(a), porosity profile across the deformation zone(DZ), breccia zone(BZ), and fault gouge(b), and color map of porosity percentage(c)^[90]

5 结论与展望

本文探讨了深地质处置库近场典型围岩(花岗岩与黏土岩)的长期蚀变机制与过程,及其对近场地球化学环境和放射性核素迁移行为的影响。无论是裂隙介质的花岗岩还是孔隙介质的黏土岩,在处置库运行和封闭后,均将持续受到地下水水岩相互作用、废物衰变热诱导的热力学耦合效应、辐照以及微生物活动的综合影响,从而发生长期蚀变,导致原生矿物(如花岗岩中的长石、云母,黏土岩中的蒙脱石、黄铁矿)溶解、次生矿物沉淀,进而改变岩体的物理性质。对于花岗岩,孔隙结构和裂隙连通性可能发生改变;对于黏土岩,则影响其膨胀性能、孔隙水压力及裂隙的自愈合能力。同时,蚀变重塑了近场地下

水的溶液化学条件(如pH、Eh、离子强度、溶解性有机物含量),并改变了矿物表面的性质(如吸附位点、表面电荷和反应活性)。此外,蚀变过程还可能促进胶体的生成,影响其稳定性和长期演化。这些由围岩蚀变引发的系列变化,对放射性核素的迁移行为具有重要影响。次生矿物的形成能够提供新的吸附位点,增强核素的吸附滞留能力,并可能通过固化或共沉淀机制有效固定核素。然而,蚀变也可能改变近场的氧化还原条件,影响氧化还原敏感核素的价态和溶解度;同时,花岗岩裂隙网络的变化将影响核素的对流输运,而黏土岩基质孔隙的演化则主要改变核素的扩散路径与速率。现有研究多侧重单一岩性或少数因素的影响,需加强热-水-力-化-生多场耦

合作用下近场围岩长期蚀变过程的机制研究,特别是无氧条件下花岗岩裂隙表面与黏土岩层间域的蚀变演化规律。发展能够预测长时间尺度下蚀变产物类型、分布、稳定性的通用模型,并建立蚀变程度与核素迁移参数之间的定量关系以及“地质屏障围岩-工程屏障-废物罐”界面反应动力学数据库,为安全评价提供更可靠的输入参数。

参考文献:

- [1] 孙雪杰,张生栋,黄昆,等.我国核化学与放射化学研究进展[J].核化学与放射化学,2025,47(4):295-312.
- [2] 王驹,徐国庆,金远新.论高放废物地质处置库围岩[J].世界核地质科学,2006,23(4):222-231.
- [3] 王驹.我国高放废物深地质处置战略规划探讨[J].铀矿地质,2004,20(4):196-204,212.
- [4] 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.
- [5] 管伟村,刘晓东,刘平辉.巴音戈壁盆地塔木素地区黏土岩地质特征研究[J].世界核地质科学,2014,31(2):95-102.
- [6] 王长轩,刘晓东,刘平辉.高放废物地质处置库黏土岩场址研究现状[J].辐射防护,2008,28(5):310-316.
- [7] 徐国庆.国际高放废物处置研发工作在花岗岩地区的发展[J].世界核地质科学,2016,33(2):119-124.
- [8] 刘文岗,王驹,周宏伟,等.高放废物处置库花岗岩热-力耦合模拟研究[J].岩石力学与工程学报,2009,28(增刊1):2875-2883.
- [9] Chopra M, Nair R N, Sunny F, et al. Migration of radionuclides from a high-level radioactive waste repository in deep geological formations[J]. *Environ Earth Sci*, 2015, 73(4): 1757-1768.
- [10] Chen W Z, Ma Y S, Yu H D, et al. Effects of temperature and thermally-induced microstructure change on hydraulic conductivity of Boom Clay[J]. *J Rock Mech Geotech Eng*, 2017, 9(3): 383-395.
- [11] 李亚楠,苏锐,周志超,等.北山新场 BS34 钻孔岩样在不同温度下的水岩作用[J].核化学与放射化学,2022,44(3): 386-392.
- [12] 唐清枫,徐真,孙亚楼,等.黏土矿物-生物复合胶体影响放射性核素迁移行为与机理研究进展[J].核化学与放射化学,2025,47(1):1-16.
- [13] 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.
- [14] 程曦,康明亮,杨广泽,等.北山地下水中可变价核素的溶解度和种态分布研究[J].辐射防护,2020,40(4):316-324.
- [15] 周舵,王波,商澄铭,等.高放废物处置化学及核素迁移行为研究现状与挑战[J].核化学与放射化学,2025,47(4):419-433.
- [16] 李晓科,邵保平,蔡佳豪,等.高温热冲击下花岗岩内一维热传导规律试验研究[J].岩土工程学报,2024,46(10):2192-2201.
- [17] Zhang N, Wang Z. Review of soil thermal conductivity and predictive models[J]. *Int J Therm Sci*, 2017, 117: 172-183.
- [18] 陈振鸣,武旭,王宏伟,等.高温条件下花岗岩导热特性研究[J].科学与技术,2016,16(24):193-197.
- [19] 饶耕玮.高放废物地质处置库塔木素预选地段泥岩岩性特征及物理力学特性研究[D].抚州:东华理工大学,2021.
- [20] 邓申缘,姜清辉,商开卫,等.高温对花岗岩微结构及渗透性演化机制影响分析[J].岩土力学,2021,42(6):1601-1611.
- [21] Souley M, Vu M N, Armand G, et al. Constitutive model for thermal compaction of clayey geomaterials and application to CO₂ claystone[J]. *Rock Mech Rock Eng*, 2024, 57(6): 4421-4441.
- [22] Kiczka M, Wersin P, Mazurek M, et al. Porewater composition in clay rocks explored by advective displacement and squeezing experiments[J]. *Appl Geochem*, 2023, 159: 105838.
- [23] 田霄,王驹,汪佳伟.高放废物处置库围岩裂隙封闭行为研究综述[J].世界核地质科学,2024,41(6):1226-1234.
- [24] 黄胜东,赵龙,黄贵任,等.滇中红层膏盐溶蚀特征及其对水质的影响:以楚雄谢家河河谷为例[J].中国岩溶,2022,41(4):610-622.
- [25] 黄淑龙,张金,毛亮,等.核素铀、镭在地下水中赋存形态模拟[J].世界核地质科学,2022,39(2):254-261.
- [26] 石云峰.竞争吸附作用下典型围岩介质中铀、钍、镭迁移行为研究[D].抚州:东华理工大学,2024.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 周祥运,胡世翔,卓为顶,等.考虑膨润土颗粒层的高放废物处置库温度场解析[J].地下空间与工程学报,2025, 21(3):780-791.
- [30] 王郑,张晓影,戴振学,等.高放废物地质处置库长期安全评价模拟软件综述[J].世界核地质科学,2025,42(4):829-843.
- [31] 田震,李杰彪,周志超,等.高放废物地质处置场址地下水化学研究进展[J].世界核地质科学,2025,42(2):343-359.
- [32] 李洪辉.高放废物地质处置库系统部件坚稳性及安全评价坚稳性研究[D].北京:核工业北京地质研究院,2024.
- [33] 张旺,莫品强,张启革,等.黏土岩各向异性轴向延伸试验[J].科学与技术,2024,24(20):8648-8654.
- [34] Ma S N, Yue Z Q, Zhang H R. Variations of physical and chemical properties of expansive soil with particle size to the nanoscale[J]. *Powder Technol*, 2026, 467: 121561.
- [35] Jin Z, Hu Q, He Q, et al. Study on the expansion behavior

- of Halloysite during *in-situ* leaching ionic rare earth ore[J]. *Appl Clay Sci*, 2025, 277: 107977.
- [36] 张慧,王驹,周志超,等.长石、伊利石和高岭土对 Se(IV) 的吸附试验研究[J].*湿法冶金*,2025,44(6):749-758.
- [37] 王驹,云龙.高放废物地质处置地下实验室的定义、分类和功能以及我国北山下实验室的科研规划[J].*物探与化探*,2024,48(6):1507-1518.
- [38] Tran N T, Do D P, Hoxha D, et al. Kriging-based reliability analysis of the long-term stability of a deep drift constructed in the Callovo-Oxfordian claystone[J]. *J Rock Mech Geotech Eng*, 2021, 13(5): 1033-1046.
- [39] Lu C, Yu H, Li H, et al. Experimental study on the physico-mechanical properties of Tamusu mudstone: a potential host rock for high-level radioactive waste in Inner Mongolia of China[J]. *J Rock Mech Geotech Eng*, 2022, 14(6): 1901-1909.
- [40] 王芝芬,吴昊,詹玥,等.Re(VII) 在塔木素黏土中的扩散行为[J].*原子能科学技术*,2022,56(12):2616-2624.
- [41] 吴嘉程,康明亮,康铨潇,等.可变价核素在塔木素黏土岩合成地下水中的溶解度与种态分布[J].*核化学与放射化学*,2023,45(4):353-363.
- [42] 刘德军,范显华,章英杰,等.⁹⁹Tc 在模拟地质条件下的迁移行为研究概况[J].*核科学与工程*,2004,24(1):6-11.
- [43] Kale R C, Ravi K. A review on the impact of thermal history on compacted bentonite in the context of nuclear waste management[J]. *Environ Technol Innov*, 2021, 23: 101728.
- [44] Jacques D, Govaerts J, Perko J. Qualification, verification and validation of near-field model: SCK CEN/29960823[R]. Mol & Ottignies-Louvain-la-Neuve & Brussel: SCK CEN, 2023.
- [45] Stucki J W. A review of the effects of iron redox cycles on smectite properties[J]. *Comptes Rendus Géoscience*, 2011, 343(2-3): 199-209.
- [46] 田霄,王驹,李亚伟,等.北山花岗岩裂隙围岩蚀变矿物学及地球化学特征[J].*世界核地质科学*,2023,40(增刊 1):497-503.
- [47] Zozulya D, MacDonald R, Bagiński B. REE fractionation during crystallization and alteration of fergusonite-(Y) from Zr-REE-Nb-rich late- to post-magmatic products of the Keivy alkali granite complex, NW Russia[J]. *Ore Geol Rev*, 2020, 125: 103693.
- [48] Allard T, Calas G. Radiation effects on clay mineral properties[J]. *Appl Clay Sci*, 2009, 43(2): 143-149.
- [49] Eriksen T E, Shoesmith D W, Jonsson M. Radiation induced dissolution of UO₂ based nuclear fuel: a critical review of predictive modelling approaches[J]. *J Nucl Mater*, 2012, 420(1-3): 409-423.
- [50] Rutqvist J, Børgesson L, Chijimatsu M, et al. Thermohydrmechanics of partially saturated geological media: governing equations and formulation of four finite element models[J]. *Int J Rock Mech Min Sci*, 2001, 38(1): 105-127.
- [51] Hudson J A, Stephansson O, Andersson J, et al. Coupled T-H-M issues relating to radioactive waste repository design and performance[J]. *Int J Rock Mech Min Sci*, 2001, 38(1): 143-161.
- [52] 周祥运,孙德安,罗汀.核废料处置库近场温度半解析研究[J].*岩土力学*,2020(增刊 1):246-254.
- [53] Tian Y, Chen S, Zuo S, et al. Experimental study on thermo-mechanical properties of Beishan granite under mild temperature[J]. *Case Stud Therm Eng*, 2022, 37: 102271.
- [54] Karnland O, Birgersson M. Montmorillonite stability: with special respect to KBS-3 conditions[R]. Stockholm (Sweden): Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 2006.
- [55] Wersin P, van Loon L R, Soler J M, et al. Long-term diffusion experiment at Mont Terri: first results from field and laboratory data[J]. *Appl Clay Sci*, 2004, 26(1-4): 123-135.
- [56] Lai H J, Ding X Z, Cui M J, et al. Premix-spray biomineralization method for anti-disintegration improvement of granite residual soil[J]. *Acta Geotech*, 2025, 20(3): 1251-1265.
- [57] 薛伟伟,谭先锋,李泽民,等.碎屑岩中长石的溶解机制及其对成岩作用的贡献[J].*复杂油气藏*,2015,8(1):1-6,61.
- [58] 刘文岗,王驹,王广地.高放废物处置库围岩温度应力状态研究[C].北京:中国岩石力学与工程学会, 2006.
- [59] 鞠金峰,李全生,许家林,等.采动岩体裂隙自修复的水-CO₂-岩相互作用试验研究[J].*煤炭学报*,2019,44(12): 3700-3709.
- [60] Tomaszewski E J, Cronk S S, Gorski C A, et al. The role of dissolved Fe(II) concentration in the mineralogical evolution of Fe (hydr)oxides during redox cycling[J]. *Chem Geol*, 2016, 438: 163-170.
- [61] Vengosh A, Coyte R M, Podgorski J, et al. A critical review on the occurrence and distribution of the uranium- and thorium-decay nuclides and their effect on the quality of groundwater[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 808: 151914.
- [62] 罗孝俊,杨卫东,李荣西,等.pH 值对长石溶解度及次生孔隙发育的影响[J].*矿物岩石地球化学通报*,2001,20(2): 103-107.
- [63] 张明,谢敬礼.高放处置罐铁释放诱发膨润土矿物相变研究进展[J].*岩石矿物学杂志*,2021,40(4):778-785.
- [64] 吴晓翠,康明亮,蔡智毅,等.北山地下水氧化还原电势及其对可变价核素迁移的影响[J].*核化学与放射化学*, 2017,39(3):227-234.
- [65] Zhang Z, Zhang C, Yang Y, et al. A review of sulfate-reducing bacteria: metabolism, influencing factors and

- application in wastewater treatment[J]. *J Clean Prod*, 2022, 376: 134109.
- [66] Wang Y, Tian X, Song T, et al. Linking DOM characteristics to microbial community: the potential role of DOM mineralization for arsenic release in shallow groundwater[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 454: 131566.
- [67] 杨森. 共存离子对粘土矿物-溶液界面金属离子吸附行为影响的理论研究[D]. 重庆: 西南大学, 2019.
- [68] 王龙, 马杰, 邓迎璇, 等. 金属离子在铁(氢)氧化物与腐殖质微界面上的吸附机理和模型研究进展[J]. *农业资源与环境学报*, 2017, 34(5): 405-413.
- [69] Hendricks S B. Lattice structure of clay minerals and some properties of clays[J]. *J Geol*, 1942, 50(3): 276-290.
- [70] 陈永贵, 蔡叶青, 叶为民, 等. 处置库膨润土胶体吸附迁移性及核素共同迁移特性研究进展[J]. *岩土工程学报*, 2021, 43(12): 2149-2158.
- [71] Holgersson S, Drake H, Karlsson A, et al. Biotite dissolution kinetics at pH 4 and 6.5 under anaerobic conditions and the release of dissolved Fe(II)[J]. *Chem Geol*, 2024, 662: 122204.
- [72] Murakami T, Ito J I, Utsunomiya S, et al. Anoxic dissolution processes of biotite: implications for Fe behavior during Archean weathering[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 224(1-2): 117-129.
- [73] Derjaguin B V. Main factors affecting the stability of colloids[M]//*Colloid and Surface Science*. Amsterdam: Elsevier, 1977: 387-392.
- [74] 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.
- [75] Mazurek M, de Haller A. Pore-water evolution and solute-transport mechanisms in Opalinus Clay at Mont Terri and Mont Russellin(Canton Jura, Switzerland)[M]//*Mont Terri Rock Laboratory, 20 Years*. Cham: Springer International Publishing, 2017: 131-151.
- [76] Hazen R M, Sverjensky D A, Azzolini D, et al. Clay mineral evolution[J]. *Am Mineral*, 2013, 98(11-12): 2007-2029.
- [77] You Y, Zhu H, Dong H, et al. FeS nanoparticles-anchored mesoporous silica microspheres for efficient remediation in adsorbing and detoxifying U(VI) and Cr(VI)[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2025, 334(9): 6091-6108.
- [78] Zhang H, Wang J, Wu W, et al. Simultaneous diffusion of Re(VII) and Se(IV) in compacted Tamusu clay by capillary method[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2024, 333(5): 2273-2280.
- [79] Koroleva M, Lerouge C, Mäder U, et al. Biogeochemical processes in a clay formation *in situ* experiment: part B: results from overcoring and evidence of strong buffering by the rock formation[J]. *Appl Geochem*, 2011, 26(6): 954-966.
- [80] 陈伟明, 王驹. 高放废物地质处置场址安全要求[J]. *世界核地质科学*, 2006, 23(2): 100-106, 113.
- [81] Li X. TIMODAZ: a successful international cooperation project to investigate the thermal impact on the EDZ around a radioactive waste disposal in clay host rocks[J]. *J Rock Mech Geotech Eng*, 2013, 5(3): 231-242.
- [82] Sato K, Fujimoto K, Dai W, et al. Quantitative elucidation of Cs adsorption sites in clays: toward sophisticated decontamination of radioactive Cs[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(2): 1270-1274.
- [83] Vejar M R, Zengotita F E, Weiss S, et al. Relationship between mineralogically complex iron (oxyhydr)oxides and plutonium sorption and reduction: a high-energy resolution X-ray absorption spectroscopy perspective[J]. *Environ Sci Technol*, 2025, 59(23): 11756-11766.
- [84] Cao J, Xiong Z, Lai B. Effect of initial pH on the tetracycline(TC) removal by zero-valent iron: adsorption, oxidation and reduction[J]. *Chem Eng J*, 2018, 343: 492-499.
- [85] Xia Q, Jin Q, Chen Y, et al. Combined effects of Fe(III)-bearing nontronite and organic ligands on biogenic U(IV) oxidation[J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(3): 1983-1993.
- [86] Lee J Y, Oh J Y, Putri K Y, et al. Redox behaviors of Fe(II/III) and U(IV/VI) studied in synthetic water and KURT groundwater by potentiometry and spectroscopy[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 312(2): 221-231.
- [87] Hellmuth K H, Siitari-Kauppi M, Arvela H, et al. Radon emanation from fresh, altered and disturbed granitic rock characterized by ^{14}C -PMMA impregnation and autoradiography[J]. *Appl Radiat Isot*, 2017, 127: 195-208.
- [88] Sardini P, Caner L, Mossler P, et al. Calibration of digital autoradiograph technique for quantifying rock porosity using ^{14}C -PMMA method[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303(1): 11-23.
- [89] Prêt D, Sardini P, Beaufort D, et al. Porosity distribution in a clay gouge by image processing of ^{14}C -PolyMethylMethAcrylate(^{14}C -PMMA) autoradiographs: case study of the fault of St. Julien (Basin of Lodève, France)[J]. *Appl Clay Sci*, 2004, 27(1-2): 107-118.
- [90] Nenonen V, Sammaljärvi J, Johanson B, et al. Porosity distribution in a heterogeneous clay-rich fault core by image processing of ^{14}C -PMMA autoradiographs and scanning electron microscopy[J]. *MRS Adv*, 2018, 3(21): 1167-1173.