若干重要放射性核素在北山花岗岩及高庙子膨润土中的吸附和扩散研究

王祥云¹, 陈涛², 王春丽³, 黎春⁴, 刘春立^{1*}

1. 北京分子科学国家研究中心, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

2. 华北电力大学核科学与工程学院, 北京 102206

3. 生态环境部核与辐射安全中心, 北京 100082

4. 国家核安保技术中心, 北京 102401

*通讯作者, E-mail: liucl@pku.edu.cn

收稿日期: 2020-07-15; 接受日期: 2020-08-12; 网络版发表日期: 2020-10-22

国家自然科学基金委员会(编号: 20471005, 10775008, 91026010, 11075006, 11475008, U1530112)和国家国防科技工业局(2007-840, 2012-851)资助项目

摘要 本文综述了近20年来国内相关研究院所及高校为高放废物地质处置而开展的放射性核素在北山花岗岩及高庙子膨润土中的吸附和扩散研究之结果, 主要包括获得的数据、构建的模型和编写的计算程序以及尚待开展的工作。

关键词 重要放射性核素, 北山花岗岩, 高庙子膨润土, 吸附, 扩散

1 引言

核能作为一种安全、清洁、高效的能源, 在未来几十年内仍将是世界各国化石燃料的主要替代品。我国核电正处于稳步发展阶段, 截至2019年底, 中国大陆在运核电机组47台, 装机容量4874万千瓦, 全球排名第三; 在建核电机组11台, 居世界第一。但目前中国大陆的核电发电量约占总发电量的5%, 与世界核电平均水平10%相比仍有较大差距, 具有很大的发展空间。按照我国核电发展规划, 预计我国的乏燃料累积存量到2020年将达到10000吨, 2030年将达到25000吨。

我国对核燃料的处理方式为闭式循环^[1]。乏燃料经后处理最终将形成高放固体废物。高放废物的特点

是放射性比活度大、释热率高、毒性大、包含数量可观的长寿命放射性核素。经过几十年的研究与发展, 国际上现行的、普遍认可的高放废物的处置方式为深层地质处置, 即在地表以下500~1000 m、具备一定构造稳定性的深层岩体(主要为花岗岩、黏土岩、凝灰岩或盐岩)中开挖巷道作为处置库洞室。各种不同形态的高放废物以合适的方法制备成废物固化体后, 装入特设的废物包装容器中, 再将废物包装容器以一定方式存放在处置库巷道内, 最后用缓冲回填材料填充废物包装容器与巷道内壁(即处置库围岩)之间的空隙。整个处置库对高放废物构成了由废物固化体-废物包装容器-缓冲回填材料-处置库围岩等组成的多重屏障体系。图1为中国高放废物地质处置库概念图。

引用格式: Wang X, Chen T, Wang C, Li C, Liu C. Adsorption and diffusion of some important radionuclides in Beishan granites and Gaomiaozi Bentonites. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1585–1599, doi: 10.1360/SSC-2020-0138

图1 中国高放废物深地质处置库概念图^[2] (网络版彩图)

Figure 1 Conceptual diagram of China's deep geological repository for high level radioactive wastes ^[2] (color online).

自20世纪80年代启动高放废物地质处置相关研究至今,我国开展了对国外高放废物地质处置研发工作的跟踪调研、国内高放废物地质处置规划草案制订、处置库场址区域筛选、工程屏障研究、核素迁移研究、安全评价调研、处置库预选区筛选、地下实验室建造准备等工作^[3,4]。目前,我国已将甘肃省的北山地区作为中国高放废物地质处置库的首选研究场址。2019年5月6日,国家国防科技工业局对中国北山高放废物地质处置地下实验室工程建设项目立项建议书的批复,标志着我国高放废物地质处置正式进入地下实验室阶段。北山地区地处戈壁荒漠,日照时间长,四季多风,全年降水量稀少,蒸发量大,气候干燥,属我国极度干旱地区之一。

地质处置库中的高放废物虽然受到多重屏障的保护,但这些屏障有可能因风化、腐蚀、降解及地质灾害而受损,使废物库中的放射性核素得以释放并扩散、迁移到水圈和生物圈。研究关键核素在各种屏障材料中的吸附和扩散规律,对地质处置库的潜在风险进行预测和评估,是地质处置库设计和建造中不可或缺的要害。地质处置库的设计必须考虑建库后至少1万年期间,包装容器损坏后,从废物体中释放出的放射性核素(radionuclide, RN)能否迁移到处置库区之外的关心场点,造成环境污染。解决这个问题不能单靠实验研究,还必须构建和使用模型,即根据实验测得的基本数据和理化原理,建立描述核素在相应环境体系中的吸附、扩散、转移、转化、富集、载带等模

型,以便预测关键放射性核素对关心场点人群的额外辐射剂量贡献。限于篇幅,本文仅对核素的吸附和扩散工作进行综述和讨论。

2 高放废物地质处置库安全评价基础数据

放射性核素在多孔介质中的运移可以用对流-弥散方程描述。一维对流-弥散方程的形式为^[5,6]

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_s \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_p}{\partial x^2} - u \frac{\partial C_p}{\partial x} - \lambda \left(C_p + \rho_s \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} S \right) \quad (1)$$

其中, C_p 为RN在孔隙水中的浓度, mol/m^3 ; S 为RN在多孔介质中的浓度, mol/kg ; ρ_s 为多孔介质的密度, kg/m^3 ; ε 为多孔介质的孔隙率。岩石的 ε 多在 10^{-3} 量级,土壤的 ε 多在 10^{-1} 量级; λ 为RN的衰变常数, s^{-1} ; u 为孔隙水的平均流速, m/s ; D 为RN的水力学弥散系数, m^2/s 。沿水流方向的弥散系数称为纵向弥散系数,记为 D_L ;垂直于水流方向的弥散系数称为横向弥散系数,记为 D_T 。纵向弥散系数近似与孔隙水流速 u 成线性关系:

$$D_L = D_p + \alpha_L u \quad (2)$$

其中 α_L 称为弥散度,单位为 m , D_p 为RN在孔隙水中的扩散系数(m^2/s)。 D_p 与RN在水中的扩散系数 D_m 的关系为

$$D_p = \frac{\delta}{\tau^2} D_m \quad (3)$$

其中 δ 称为收缩度(constrictivity), τ^2 称为曲折度(tortuosity), 它们均与孔隙所构成的地下水通道的几何形状有关。

在多孔介质中, RN可通过一种或多种机制吸附到与孔隙水接触的表面上。其中, 线性平衡吸附的情况最为简单, 吸附速率也较快, 可以认为在任何时刻吸附反应都处于热力学平衡状态。在这种情况下RN在固相中的浓度 S 与在孔隙水中的浓度 C_p 成正比:

$$K_d = \frac{S}{C_p} \quad (4)$$

当有水流时, 常用迟滞因子 R 表示RN的可迁移度, R 与 K_d 的关系可表示为

$$R = 1 + \rho_s \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K_d \quad (5)$$

在静态扩散实验中, 常用容量因子 α 表示固相的吸附容量, α 与 K_d 的关系为

$$\alpha = \varepsilon + \rho_s (1-\varepsilon) K_d = \varepsilon R \quad (6)$$

在静态扩散实验中, 也经常会用到不同的扩散系数, 其间的关系为

$$D_a = \frac{D_p}{R} = \frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon R} = \frac{D_e}{\alpha} \quad (7)$$

$$D_e = \varepsilon D_p = \alpha D_a \quad (8)$$

其中, D_a 称作表观扩散系数, D_e 称作有效扩散系数。

3 平衡吸附分配系数 K_d 的测定

3.1 直接测定

批式法(batch method)是实验室常用的测量 K_d 的方法。由于可控制影响 K_d 测定的不同因素, 获得的 K_d 值的准确度较高。研究者通常按照不同的实验要求进行 K_d 的测定, 其对应的计算公式为

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot \frac{V}{m} \quad (9)$$

其中, C_i 为液相中RN的初始浓度(mol/L), C_f 为液相中RN的终态浓度(mol/L), m 为固相的质量(kg), V 为液相的体积(m^3), K_d 的SI单位是 m^3/kg , 最常用的单位为mL/g或L/kg。

水相可以直接取自现场, 也可用人工方法配制而成。测定对氧化还原敏感元素(如U、Np、Pu等)的 K_d 时, 水相的电位值(Eh值)应严格控制。测定近中性体系及碱性体系的 K_d 时应该避免空气中 CO_2 的影响。多孔介质表面多有酸/碱基团, 与水接触后会改变水的pH值, 需要长时间调节其酸度, 直到出现稳定的pH值时方可开始实验。在研究pH对 K_d 的影响时, 应考虑表面沉淀的发生, 如在高pH条件下, 可能会有氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐等沉淀的生成。沉淀生成后溶液中被吸附物的活度将受沉淀的溶度积控制, 使得所观察到的RN的“吸附边”(adsorption edge)发生变化。

RN在任意的固/液相比值情况下都严格符合线性吸附规律的体系是很少的, 大多数情况下可用Langmuir、Freundlich或其他等温式进行描述。但当RN的浓度很低(如 $<10^{-6}$ mol/L)时, 线性吸附模型近似成立。

3.2 根据迟滞因子 R 推算 K_d

若可通过实验获得RN的迟滞因子 R , 则可用式(5)来计算其 K_d ^[9-12]。获得 R 最常用的实验方法是柱扩散法(column method)。将固相样品装入柱中, 用纯流动相溶液将柱体饱和, 待流出液的pH值与流动相的pH值相同时, 在柱中注入示踪量的RN和非吸附性标记物(如氚水), 然后流柱, 同时测量流出液中RN的浓度, 得到穿透曲线。根据穿透曲线可计算RN和标记物的质心位置, 进而计算出RN的迟滞因子 R :

$$R = \frac{P_{NS}}{P_{RN}} \quad (10)$$

其中 P_{NS} 和 P_{RN} 分别为非吸附性标记物和RN的质心位置。

4 扩散系数的测定

4.1 通透扩散法

通透扩散法(through-diffusion)是实验室测定扩散系数最常用的方法。扩散装置主要由源液池A、试样S和样品池B三部分组成, 如图2所示。源液池A中储存含有RN的溶液, 样品池B用来收集从源液池扩散过试样S至样品池的RN的量。为了消除对流的影响, A和B的液面须严格保持在同一水平上。

按照实验过程中源液池和样品池中RN的浓度变

图2 通透扩散装置示意图(网络版彩图)

Figure 2 Schematic diagram for through-diffusion apparatus (color online).

化情况,主要有4种实验方法:CC-CC法,即恒定浓度输入-恒定浓度输出法;CC-IC法,即恒定浓度输入-渐增浓度输出法;DC-CC法,即渐降浓度输入-恒定浓度输出法;DC-IC法,即渐降浓度输入-渐增浓度输出法。

为了维持源液池中RN的浓度恒定,最方便的方法是增大源液池的体积,使因扩散而减少的RN的量与源液池中RN的总量相比可以忽略。保持测量池中RN浓度恒定最简单的方法是维持其浓度为零,这可在每次采样后用空白溶液更新样品池中的溶液的方法来实现。

在实验过程中定时从样品池和(或)源液池取样,获得样品池和(或)源液池中RN的浓度与时间的对应关系 $c_{out}(t)$ 和(或) $c_{in}(t)$ 。理论上,经过一定时间(t_f)的扩散后,结束实验,取出试样,将试样切割成若干片层,测量每一片层中RN的浓度,获得RN在不同片层中的浓度分布曲线 $c(t_f, x)$,用数据拟合技术处理 $c_{out}(t)$ 、 $c_{in}(t)$ 或 $c(t_f, x)$,便可获得扩散方程中的 D_a 。北京大学化学与分子工程学院核环境化学课题组编写的DKANAL和DKFIT程序可用于处理通透扩散实验之数据。

4.2 内扩散法

此法将样品装入一端或两端开口的扩散管中,将扩散管的开口一端(或开口的两端)放到盛有水相(如地下水、合成的模拟背景溶液)的源池中,待管内样品被源池溶液饱和后,将含有RN的溶液加到源池溶液中,待混合均匀后,静置,令RN向管内扩散,扩散结束时间以RN未到达扩散管封闭端端点(或两端开口的扩散管的中点)为宜。记录下扩散时间。取出扩散管,取出管内样品,等分切割成小段,测量其中RN的量(如第*i*段的放射性活度 n_i ,用dpm表示),并测量源池溶液中RN的活度浓度 C_F (dpm/mL)。通过曲线拟合RN在各片层中的活度浓度分布即可求得 D_a 。

如果扩散管的内径足够小,如直径1 mm左右,则

可将这样的扩散管开口端垂直或倾斜插入源池溶液中。这种用毛细管进行的内扩散实验方法称作毛细管法。王祥科等^[13~15]曾用该方法测定了 Sr^{2+} 、 Eu^{3+} 等在压实膨润土或皂土中的扩散系数。田文字等^[16]、张伟华等^[17]用改进的毛细管法测定了 I^- 、 SeO_3^{2-} 在压实膨润土及压实花岗岩粉末中的扩散系数。此外,北京大学化学与分子工程学院核环境化学课题组设计了用于毛细管法的样品装填和等分切割专门仪器,并申请了专利。

宋来武等^[18]用通透扩散法测定Am(III)在北山花岗岩中的扩散系数时发现,经过341天的扩散,Am(III)尚不能穿透2.62或4.58 mm厚的岩片进入测量池。此外,Am(III)在扩散装置的器壁上吸附严重,因此他们采用内扩散模式对实验数据进行处理。扩散实验结束后,他们用浓度为1.2 mol/L的HCl清洗掉源液池一侧花岗岩岩片表面(简称高浓度侧)上附着的Am(III)后,用磷屏仪测量岩片低浓度侧的磷光强度与高浓度侧的磷光强度之比 I_{lower}/I_{higher} ,经对测量立体角和吸收校正以后,计算出Am(III)在北山花岗岩中的扩散系数为 $(1.30 \pm 0.16) \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

4.3 柱实验法

柱扩散法可用来研究给定流速情况下放射性核素的迁移行为,此时式(1)中的对流项不可忽略。将所研究的固相介质装柱,淋洗液从柱的下端流入,直到固相介质被淋洗液饱和,然后引入RN,RN在淋洗液的携带下从柱的上端流出,记录RN的流出曲线。对于式(1)中的吸附项可以采用多种模型处理,根据不同的初始与边界条件对式(1)求解^[19,20],再根据求解结果对流出曲线进行拟合,便可获取相应的扩散系数 D 。陈涛等^[21,22]利用脉冲柱法测得流速为 0.07 mL min^{-1} ,pH 8.0时, ^{125}I 在花岗岩粉柱中的 $D=5.48 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, D 值随流速的增加而增加,随淋洗液pH值的增加而减小。脉冲柱法的核素注入量很小,如果放射性核素与固相有较强的相互作用,注入的核素很可能被固相全部吸附,这将造成在流出液中检测不到相应的核素的后果。在这种情况下,需采用连续柱法来研究RN的扩散。陈涛等用连续柱法研究了 UO_2^{2+} 在北山花岗岩中的扩散,得到了不同种态的铀在北山花岗岩中的弥散系数 D 。吴王锁、郭治军等^[23,24]及谭昭怡等^[25]采用柱法研究了胶体对于铀迁移的影响。

5 RN在北山花岗岩和高庙子膨润土中的扩散与吸附

5.1 RN在北山花岗岩中的扩散与吸附

核工业北京地质研究院王驹等^[4,26~29]在我国高放废物地质处置库选址及场址评价等方面做了大量工作, 获取了针对我国预选处置库的水力学、岩石力学

等宝贵数据, 并为其他科研工作者提供了北山地下水及岩石样品. 在此基础上, 国内许多研究院所和高校开展了放射性核素在北山花岗岩上的吸附和迁移研究, 所得结果列于表1和表2.

5.1.1 RN在北山花岗岩中的平衡吸附分配系数 K_d

表1和2中的数据表明, Am(III)在不同岩石上的 K_d

表 1 若干不同形态或种态的元素或核素在北山花岗岩及其他岩石上的 K_d 值(单位: L/kg或mL/g)

Table 1 K_d values of different species for some elements/nuclides on Beishan granite and other rocks (Unit: L/kg or mL/g)

核素	实验条件	方法	平衡吸附分配系数 K_d	文献
Am(III)	凹凸棒石/KNO ₃ 水溶液	批式法	10 ² ~10 ³ 吸附边估计	[30]
Am(III)	铁氧化物/北山地下水	批式法	10 ¹ ~10 ⁴	[31]
Am(III)	Al ₂ O ₃ /北山地下水	批式法	10 ⁰ ~10 ⁴	[32]
Am(III)	石英/北山地下水	批式法	10 ⁰ ~10 ³	[32]
Am(III)	花岗岩/北山地下水	批式法 (大气氧, 低氧)	大气氧: 2.4×10 ⁴ , 低氧: 1.4×10 ⁵	[33]
Am(III)	北山花岗岩/地下水	批式法(低氧)	30℃: 0.28×10 ⁴ 80℃: 8.2×10 ⁴	[34]
Am ³⁺	玻璃/0.001 M KNO ₃	吸附动力学	一级反应	[35]
Co(II)	凹凸棒石/水	批式法	10 ² ~10 ⁴	[36]
Co(II)	北山花岗岩/平衡水	批式法	10 ¹ ~10 ²	[37]
Cs ⁺	天然及合成沸石, 凹凸棒石/模拟地下水	批式法	330~630	[38]
Eu(III)	凹凸棒石/KNO ₃ 水溶液	批式法	10 ² ~10 ³ 吸附边估计	[30]
I ⁻	北山花岗岩	批式法	~0	[22]
IO ₃ ⁻	北山花岗岩	批式法	~1	[22]
Ni(II)	北山花岗岩/平衡水	批式法	10 ¹ ~10 ²	[37]
Np(IV)	北山花岗岩/地下水	批式法	1.49×10 ³ (30℃)~2.18×10 ³ (80℃)	[39]
Np(V)	北山花岗岩/地下水	批式法	4.20×10 ³ (30℃)~4.82×10 ³ (80℃)	[39]
Pu	板岩/地下水	批式法	1.0×10 ³ ~4.0×10 ³	[40]
Pu(IV)	北山花岗岩/模拟地下水 北山花岗岩/地下水	批式法 (大气氧, 低氧)	3×10 ³ ~30×10 ³	[41]
Pu(IV)	Fe, FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ /重蒸水, 模拟地下水, 地下水	批式法 (大气氧, 低氧)	Fe 5×10 ³ ~59×10 ³ FeO 1×10 ³ ~50×10 ³ Fe ₂ O ₃ 0.03×10 ³ ~29×10 ³ Fe ₃ O ₄ 5.9×10 ³ ~42×10 ³	[42]
Se(IV)	北山花岗岩	批式法	~ 10 ¹	[43]
TcO ₄ ⁻	磁黄铁矿/花岗岩预平衡水	批式法 (大气氧和低氧)	27 (7 d) 8.5×10 ³ (30 d)	[44]
TcO ₄ ⁻	Fe、F ₂ O ₃ 或Fe ₃ O ₄ /模拟地下水	批式法	Freudlich等温式, lgK=5.453, 0.164, 0.282	[45]
Th(IV)	凹凸棒石/水	批式法	10 ² ~10 ⁶	[46]
U	北山花岗岩/北山地下水	批式法	15~40	[47]

表 2 若干不同形态或种态的元素或核素在北山花岗岩及其他岩石中的扩散系数(单位: $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)^{a)}
Table 2 Diffusion coefficients of different species for some elements/nuclides on Beishan granite and other rocks (Unit: $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)^{a)}

核素	实验条件	测定方法	扩散系数	文献
Am(III)	北山花岗岩/地下水	ID, 磷屏法测量	$(1.31 \pm 0.16) \times 10^{-15}$	[18]
Cs ⁺	单裂隙花岗岩/水溶液	TD	$D_a: 9.86 \times 10^{-9}$	[48]
Cs ⁺	北京阳坊花岗岩/水溶液	TD	裂隙 $D_a: 1.18 \times 10^{-9}$ 基体 $D_a: 5.92 \times 10^{-13}$	[49]
Cs ⁺	花岗岩/水溶液	TD	$D_L: 6.90 \times 10^{-12}$	[50]
Cs ⁺	花岗岩/水溶液	TD	$D_i: 2.24 \times 10^{-13}$	[51]
Cu	内蒙青山花岗岩/	动态迁移实验	$\alpha_L: 0.092 \sim 0.116$	[52]
HTO	花岗岩/地下水	TD	$D_e: (3.0 \sim 3.4) \times 10^{-12}$	[53]
I	花岗岩/ $I=0.1 \text{ M}$ 水相	TD	$(2.88 \pm 0.02) \times 10^{-13}$	[54]
I	混合矿物/水	TD	7.29×10^{-12}	[55]
I ⁻	北山花岗岩/地下水	TD	$D_e: 2.44 \times 10^{-12} \sim 2.72 \times 10^{-12}$	[56]
I ⁻	北山花岗岩	柱法	$D_L: 4.1 \times 10^{-7}$ $\text{pH}=6.3, q=0.1$	[21]
I ⁻	北山花岗岩/水	毛细管(γ 射线辐照, 氧分压影响)	$D_a: 0.14 \times 10^{-9} \sim 1.5 \times 10^{-9}$	[57]
I ⁻	北山花岗岩粉/水	毛细管法 温度, pH, 离子强度, 碘浓度	$D_a: 8.2 \times 10^{-11} \sim 1.4 \times 10^{-9}$	[17]
I ⁻	单裂隙花岗岩/水溶液	TD	裂隙 $D_L: 2 \times 10^{-7} \sim 21 \times 10^{-7}$ 基体 $D_a: 1.59 \times 10^{-12}$	[58]
I ⁻	单裂隙花岗岩/水溶液	TD	$D_a: 1.05 \times 10^{-9}$	[48]
I ⁻	大理石/水溶液	TD	$D_L: 2.76 \times 10^{-9}$	[51]
I ⁻ , Cs ⁺ Sr ²⁺	花岗岩/水溶液	TD	—	[59]
Na	内蒙青山花岗岩/水	动态迁移实验	$\alpha_L: 0.084 \sim 0.107$	[52]
Pu	平行板单裂隙	解析解	模拟计算	[60]
Pu	花岗岩/ $I=0.1 \text{ M}$ 水相	TD	$(1.33 \pm 0.52) \times 10^{-13}$	[54]
Se(IV)	北山花岗岩/水	TD(温度, 氧分压, 离子强度影响)	$D_e: 0.42 \times 10^{-13} \sim 3.19 \times 10^{-13}$	[61]
Se(IV)	北山花岗岩/水	毛细管法	$D_a: 0.43 \times 10^{-12} \sim 3.5 \times 10^{-12}$	[62]
SeO ₃ ²⁻	花岗岩/水溶液	TD	$D_i: 7.53 \times 10^{-13}$	[63]
SeO ₃ ²⁻	石灰岩/水溶液	TG	$D_i: 4.53 \times 10^{-13}$	[63]
SeO ₃ ²⁻	花岗岩/水溶液	TD	$D_i: 7.53 \times 10^{-13}$	[63]
SeO ₃ ²⁻	石灰岩/水溶液	TG	$D_i: 4.53 \times 10^{-13}$	[63]
Sr	花岗岩/ $I=0.1 \text{ M}$ 水相	TD	$(1.2 \pm 0.03) \times 10^{-13}$	[54]
TcO ₄ ⁻	北山花岗岩/水	TD	$D_e: 0.97 \times 10^{-12} \sim 1.3 \times 10^{-12}$	[64]
TcO ₄ ⁻	花岗岩/地下水	TD	$D_e: 1.4 \times 10^{-12}$	[53]
U	北山花岗岩/地下水	Phreeqc模拟	选取 $D: 1.88 \times 10^{-9}$	[47]
U	内蒙青山花岗岩/	动态迁移实验	$\alpha_L: 0.096 \sim 0.134$	[52]
U	花岗岩/水溶液	水平床, 脉冲注入	$\alpha_L: 0.068 \sim 0.118$	[65]
U	花岗岩/水溶液	水平床, 脉冲注入	$\alpha_L: 0.071 \sim 0.119$	[65]
U(VI)	水铝胶体饱和的花岗岩/水	柱法	$D_L: 5.67 \times 10^{-6}$ $\text{pH } 6.3, q=0.1$	[24]

a) OD: 外扩散法(out-diffusion); TD: 通透扩散法(through-diffusion); ID: 内扩散法(in-diffusion); D_a : 表观扩散系数(apparent diffusion coefficient, m^2/s); D_e : 有效扩散系数(effective diffusion coefficient, m^2/s); D_L : 纵向扩散系数(longitudinal dispersion coefficient, m^2/s); D_i : 固有扩散系数(intrinsic diffusion coefficient, 在数值上与 D_e 相等)

有较大差异, 其在北山花岗岩上的 K_d 值范围是 $0.28 \times 10^4 \sim 8.2 \times 10^4$ L/kg. 低氧环境和高温条件对Am在花岗岩上的吸附有促进作用. Co(II)、Ni(II)在北山花岗岩上的 K_d 比Am小一些, 在 $10 \sim 100$ L/kg范围内变化. 在近中性条件下, 北山花岗岩对Np(V)的吸附要强于Np(IV), 但都在 10^3 L/kg量级内. Pu(IV)在各类固体上的 K_d 大多在 $10^3 \sim 10^4$ L/kg之间. U在北山花岗岩上的 K_d 比较小, 只有 $15 \sim 40$ L/kg. 北山花岗岩对阴离子的吸附能力要远小于阳离子. I^- 在北山花岗岩上的吸附量接近于0, IO_3^- 在北山花岗岩上的吸附量会大一些. 通过批式法和柱扩散法获得的碘的 K_d 值基本一致. Se(IV)在北山花岗岩上的 K_d 略大一些, 约为 10 L/kg.

5.1.2 RN在北山花岗岩中的扩散系数 D

扩散实验比较耗时, 因此核素扩散研究主要集中在一些迁移性能较强的核素上. 花岗岩中有裂隙, RN在裂隙中的扩散明显大于其在花岗岩基体中的扩散, 这说明在实际的处置库安全评价中, 花岗岩的裂隙特别值得关注. 由于柱扩散法实验中的液相有一定的流速, 得到的弥散系数比扩散系数(有效、表观)一般要大些, 此时的迁移以弥散为主, 扩散的贡献较小. 当采用通透扩散法时, RN的扩散系数大多在 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ $m^2 s^{-1}$ 的范围内, 不同核素间的扩散系数差别不大, 但与扩散介质的性质(曲折度、孔隙率等)密切相关. 毛细管法测得的扩散系数要比通透扩散法得到的大一

表 3 若干不同形态或种态的元素或核素在GMZ膨润土及其他土壤上的 K_d 值(单位: L/kg)

Table 3 K_d values of different species for some elements/nuclides on GMZ bentonite and other soils (Unit: L/kg)

核素	实验条件	方法	分配系数 K_d	文献
Am(III)	$Th_4(PO_4)_4P_2O_7/KNO_3$ 水溶液	批式法	0~10	[69]
Cd(II)	GMZ膨润土/水	批式法	热力学, 动力学	[70]
Co(II)	伊利石/水溶液	批式法	(估) $80 \sim 1.6 \times 10^3$	[71]
Co(II)	GMZ膨润土/水	批式法	1.8~63	[72]
Cr(III)	GMZ膨润土/水	批式法	热力学, 动力学	[73]
Cr(III)	GMZ膨润土/水	批式法	1.3×10^5	[74]
Cs	脚磷酸氧锆/水溶液	批式法, 柱法	$(0.2 \sim 2.8) \times 10^3$	[75]
Cs^+	18种黏土/水	批式法	$44 \sim 3.2 \times 10^3$	[76]
Cs^+	北山土壤/水	批式法	$I: 0.01 \sim 0.1$ $K_d: 1.40 \times 10^3 \sim 740$	[77]
Cu(II)	GMZ膨润土/水	批式法	500~900	[78]
Cu(II)	GMZ膨润土/水	批式法	4.23×10^3	[74]
Eu(III)	$Th_4(PO_4)_4P_2O_7/KNO_3$ 水溶液	批式法	0~10	[69]
Eu(III)	北山除碳酸盐土壤/水	批式法	给出吸附率	[79]
Eu(III)	GMZ膨润土/水	批式法	热力学, 动力学	[80]
Eu(III)	GMZ膨润土/地下水	批式法	~ 60 (pH 6.25)	[81]
Eu^{3+}	包气带土壤/水	批式法	Langmuir等温式	[82]
HTO	GMZ膨润土	TD	$(0.70 \sim 1.36) \times 10^{-2}$	[83]
I	膨润土/水	批式法	3.23	[55]
I	黄铜矿/水	批式法	72.42 6.47(低氧)	[55]
I	方铅矿/水	批式法	118.9 88.48(低氧)	[55]
I	黄铁矿/水	批式法	1.93	[55]
I	辰砂/水	批式法	55.48	[55]
I^-	GMZ膨润土/水溶液	批式法	最大 92	[84]

(续表3)

核素	实验条件	方法	分配系数 K_d	文献
La(III)	GMZ膨润土/水	批式法	$0.3 \times 10^5 \sim 1 \times 10^5$	[85]
Ni	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /水	批式法	$40 \sim 1.6 \times 10^4$	[86]
Ni(II)	高岭土/水溶液	批式法	表面络合模型	[87]
Ni(II)	膨润土/水溶液	批式法	吸附率	[88]
Ni(II)	GMZ膨润土/水	批式法	320	[89]
Np(V)	红泉膨润土/平衡水	批式法	29~89	[90]
Pb(II)	GMZ膨润土/水	批式法	热力学, 动力学	[91]
Pu	Ca-膨润土/北山地下水	批式法 (大气氧, 低氧)	Langmuir等温式 $108 \sim 3.15 \times 10^3$	[38]
Pu	处置场土壤/地下水	批式法	1.52×10^4	[92]
Pu	GMZ膨润土/水溶液	批式法	$10^3 \sim 10^4$	[93]
Pu	GMZ膨润土/水溶液	批式法	$2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$	[94]
Pu	土壤/地下水	批式法	(估) $1.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^3$	[40]
Pu	泥岩/地下水	批式法	10~120	[95]
Pu	砂岩/地下水	批式法	2~16	[95]
Pu	黏土	批式法	3.05×10^4	[96]
Pu(IV)	风积沙+沙黄土等	批式法	$10^3 \sim 10^4$	[97]
Pu(V)	风积沙+沙黄土等	批式法	$10^3 \sim 10^4$	[97]
Se(IV)	GMZ膨润土/水	TD	0.1~0.25	[98]
Sr	自制氧化锰, 5种土壤 及活性炭/真实废液	批式法	土壤, 活性炭: 10^2 自制氧化锰: 10^5	[99]
Sr(II)	GMZ膨润土/水	批式法	热力学, 动力学	[100]
Sr^{2+}	18种黏土/水	批式法	22~2112	[101]
Sr^{2+}	包气带土壤/泉水或河水	动态法	动力学符合Elovich方程	[101]
Sr^{2+}	蛭石	批式法	1.51×10^3 (最大值)	[102]
Sr^{2+}	蒙脱土	批式法	3.28×10^3 (最大值)	[102]
Tc	膨润土	批式法	10^2	[103]
TcO_4^-	GMZ膨润土	TD	$1.12 \times 10^{-2} \sim 5.79 \times 10^{-2}$	[38]
TcO_4^-	GMZ膨润土/北山地下水	批式法	98.4	[103]
TcO_4^-	GMZ膨润土/水	毛细管内扩散	1.5~2.3	[104]
Th	氧化石墨烯/ NaClO_4 溶液	批式法	$(1.8 \sim 4) \times 10^4$	[105]
Th(IV)	GMZ膨润土/ NaClO_4 溶液	批式法	$10^3 \sim 10^4$	[106]
Th(IV)	GMZ膨润土/水	批式法	热力学, 动力学	[107]
U	处置场土壤/地下水	批式法	355	[92]
U	羟基磷灰石/水溶液	批式法	热力学, 动力学	[108]
U(VI)	磷酸锆/水	批式法	2.5×10^3 (pH 5)	[109]
U(VI)	ZVZ-钠基膨润土/水	批式法	水中除铀	[110]
U(VI)	聚合铝/水	批式法	铀的分析及除去	[111]
U(VI)	氧化石墨烯/水	批式法	$10^0 \sim 10^5$	[112]
U(VI)	凹凸棒石黏土/水溶液	批式法	$10^0 \sim 10^3$	[113]
U(VI)	H_2O_2 活化的蒙脱石/水	批式法	50~360	[114]
U(VI)	GMZ膨润土/水	批式法	$(1.8 \sim 3.3) \times 10^3$	[115,116]

表 4 若干不同形态或种态的元素或核素在GMZ膨润土中的扩散系数(单位: $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)Table 4 Diffusion coefficients of different species for some elements/nuclides on GMZ bentonite (Unit: $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

核素	实验条件	测定方法	扩散系数	文献
HTO	低放废物填埋场 (包气带, 含水层)	有限元方法	一维对流-弥散方程	[117]
HTO	GMZ膨润土	TD	D_e : $1.68 \times 10^{-11} \sim 2.80 \times 10^{-11}$ D_a : $4.61 \times 10^{-12} \sim 16.2 \times 10^{-12}$	[118]
HTO	GMZ膨润土/北山地下水	TD和OD	D_e : $5.2 \times 10^{-11} \sim 11.2 \times 10^{-11}$	[119, 120]
I^-	GMZ膨润土	TD	$\rho_{\text{dry, bulk}}$: $1.6 \times 10^3 / 2.0 \times 10^3$ D_e : $2.4 \times 10^{-12} / 2.04 \times 10^{-11}$	[120]
I^-	GMZ膨润土+添加剂/水	TD	添加 Cu_2O D_e : 3.5×10^{-12}	[121]
La(III)	GMZ膨润土/水	ID	D_a : $2 \times 10^{-12} \sim 16 \times 10^{-12}$	[122]
Na	内蒙青山花岗岩/	动态迁移实验	α_L : 0.084~0.107	[52]
Np	膨润土/大气或低氧 膨润土/大气	OD TD	OD D_a : $3.9 \times 10^{-13} \sim 8.4 \times 10^{-13}$ TD D_a : 8.2×10^{-12}	[123]
Np	秦山和田湾土壤/地下水	CDE	D_L : $(8.9 \pm 6.5) \times 10^{-11}$	[124]
Pu	黏土/地下水	柱法	$R=2.0 \times 10^4$	[96]
Pu	花岗岩/ $I=0.1$ M水相	TD	$(1.33 \pm 0.52) \times 10^{-13}$	[54]
Re(VII)	膨润土/0.05 mol/L NaCl	TD+模拟计算	D_e , 孔隙率	[125]
Re(VII)	GMZ膨润土/水	TD	I : 0.1 1.0 D_e : 2.6×10^{-11} 6.1×10^{-11}	[126]
ReO_4^-	GMZ膨润土	TD	D_e : $1.0 \times 10^{-11} \sim 2.4 \times 10^{-11}$ pH 3.0~10	[98]
ReO_4^-	GMZ膨润土	TD	D_e : $10^{-12} \sim 10^{-11}$ D_a : $10^{-11} \sim 10^{-10}$	[127]
ReO_4^-	GMZ膨润土/水	TD	无EDTA D_e : 5.3×10^{-11} 加EDTA D_e : 5.4×10^{-11}	[128]
ReO_4^-	GMZ膨润土/水	TD	D_e : $3.0 \times 10^{-12} \sim 53 \times 10^{-12}$	[129]
ReO_4^-	GMZ膨润土/水	TD & OD	D_e : $5.2 \times 10^{-12} \sim 8.33 \times 10^{-12}$	[130]
Se(IV)	GMZ膨润土/水溶液	TD	$0.61 \times 10^{-11} \sim 1.3 \times 10^{-11}$	[131]
Se(IV)	GMZ膨润土	TD	D_e : $0.38 \times 10^{-11} \sim 2.3 \times 10^{-11}$ pH 3.0~9.0	[98]
Se(IV)	GMZ膨润土/水	TD	HSeO_3^- D_e : $4.5 \times 10^{-12} \sim 54 \times 10^{-12}$	[129]
Se(IV)	GMZ膨润土/水	TD	I : 0.1 1.0 D_e : 1.6×10^{-11} 4.7×10^{-11}	[126]
Sr	低放废物填埋场 (包气带, 含水层)	有限元方法	一维对流-弥散方程	[117]
Sr	山西粉质土壤潜土层/水	现场, HYDRUS-3D	$K_d=79.0$ $D_L=3.0 \times 10^{-9}$ (本文推算)	[132]
TeO_4^-	GMZ膨润土	TD	D_e : $5.26 \times 10^{-12} \sim 7.78 \times 10^{-12}$ D_a : $1.49 \times 10^{-12} \sim 4.16 \times 10^{-12}$	[118]
TeO_4^-	GMZ膨润土	毛细管	D_a : $1.3 \times 10^{-10} \sim 3.3 \times 10^{-10}$	[104]
TeO_4^-	GMZ膨润土/水	TD	无EDTA D_e : 0.35×10^{-11} 加EDTA D_e : 1.2×10^{-11}	[128]

些, 可能的原因是毛细管内的孔隙率要远大于岩石的孔隙率。北山花岗岩对Am的吸附能力很强, 相应地

Am在北山花岗岩中的扩散系数很小, 在 $10^{-15} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 左右。

5.2 RN在高庙子膨润土中的扩散与吸附

膨润土是国际上公认的一种性能优良的缓冲/回填材料。经全国筛选, 内蒙古兴和县的高庙子(缩写为GMZ)膨润土矿床被选作中国的缓冲材料供应基地。国内学者对GMZ膨润土的矿物组成、基本特征、热传导、导水性及力学性能进行了系统的研究^[66-68]。我国的放射化学工作者围绕GMZ膨润土及其他的黏性土壤开展了大量的研究, 所得结果列于表3和表4。

5.2.1 RN在高庙子膨润土中的 K_d

表3和4中的数据表明, 诸如膨润土一类的黏土颗粒本身带负电荷, 因此其与以阳离子形式存在的RN有很强的相互作用, 对I、Tc等常以阴离子形式存在的RN则吸附很弱。由通透扩散实验及毛细管法得到的 K_d 远小于批式法获得的数据。膨润土对U、Th、Pu等锕系元素均有很强的吸附能力, K_d 在 $10^3 \sim 10^5$ 之间。从不同土壤的吸附效果可以看出, 膨润土对锕系元素的吸附能力最强。

5.2.2 RN在高庙子膨润土中的扩散

在膨润土中的扩散实验同样集中在一些迁移性较强的核素上。一般将膨润土压成块体后用于扩散实验, 其孔隙率比花岗岩一类的天然岩石要大, 因此得到的各个RN的扩散系数大多在 $10^{-12} \sim 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 范围内,

比在花岗岩中的扩散快。同样, 毛细管法测得的扩散系数要比通透扩散法得到的大一些。柱扩散法得到的弥散系数比扩散系数(有效、表观)都要大一些, 但差别不如在花岗岩中的明显。 Np 的扩散速率明显小于I和Tc的。在研究Tc的行为时, 很多人用Re作为模拟物。但从实验的结果看, Tc和Re之间的扩散行为并非完全一致。

6 总结与展望

本文对国内若干重要放射性核素在甘肃北山花岗岩及内蒙古高庙子膨润土中的吸附和扩散研究的方法及获得的有关参数进行了总结和评述, 旨在为国内同行提供有益的参考。中国的核工业已经走过了60多年的发展历程, 核技术应用、核电发展等均面临空前的机遇和挑战。高水平放射性废物深地质处置工作正步入实验室建设及研究阶段, 这对我国有关的工程地质、处置化学、安全评价等均是良好的机遇。与此同时, 我们也应该清楚, 中国的高放废物处置工作与世界先进国家相比仍有较大差距, 尤其是在处置化学和安全评价这两个方面。相信, 在国家有关部门的统筹考虑和安排下, 我们一定能够在较短的时间内补足短板, 为我国核事业的健康、可持续发展提供有力支持。

致谢 北京大学化学与分子工程学院应用化学系核环境化学课题组成立于2005年。15年来, 在刘元方先生、柴之芳先生的关心下, 在国家自然科学基金委员会及国家国防科技工业局等部门的支持下, 主要研究了碘-129、硒-79和锝-99在北山花岗岩中的吸附和扩散, 北京大学的吕传军、陈涛、黎春、王春丽等40多名本科生、研究生和博士后都参与其中。在王祥云教授的大力帮助下, 编写了核素种态分析软件CHEMSPEC。北京大学宽松的科研环境是课题组能够长期坚持开展核素扩散研究的重要保障。在此一并致谢。

参考文献

- 1 Wei YZ, Wu Y, Li HB. *Up-to data on Nuclear Fuel Cycle*. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2016 (in Chinese) [韦悦周, 吴艳, 李辉波. 最新核燃料循环. 上海: 上海交通大学出版社, 2016]
- 2 Commission of Science Technology and Industry for National Defense, Ministry of Science and Technology, State Environmental Protection Administration of China. *Research and Development Guidelines for Geological Disposal of HLW in China*. 2006 (in Chinese) [国防科技委, 科技部, 国家环保总局. 高放废物地质处置研究开发规划指南. 2006]
- 3 Wang J, Fan XH, Xu GQ. *10-year Progress on Geological Disposal of High Level Radioactive Waste in China*. Beijing: Atomic Energy Press, 2004 (in Chinese) [王驹, 范显华, 徐国庆. 中国高放废物地质处置十年进展. 北京: 原子能出版社, 2004]
- 4 Wang J. *Atom Energ Sci Technol*, 2019, 53: 2072–2082 (in Chinese) [王驹. 中国高放废物处置21世纪进展. 原子能科学技术, 2019, 53: 2072–2082]

- 5 Van Genuchten MT. *Comput Geosci*, 1985, 11: 129–147
- 6 Toride N, Leij FJ, Van Genuchten MT. The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments. US Salinity Laboratory Research Report No. 137. 1999
- 7 ASTM International. Standard Test Method for Distribution Ratios by the Short-Term Batch Method, ASTM D4319-1993 (Reapproved 2001), 1993
- 8 Adsorption-Desorption Using a Batch Equilibrium Method. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, OECD/OCDE, Test No. 106, 2000. 1–44
- 9 Bürglsser CS, Černík M, Borkovec M, Stlcher H. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 943–948
- 10 Fesch C, Simon W, Haderlein SB, Reichert P, Schwarzenbach RP. *J Contam Hydrol*, 1998, 31: 373–407
- 11 Xu F, Liang XM, Su F, Zhang Q, Lin BC, Wu WZ, Yediler A, Kettrup A. *Chemosphere*, 1999, 39: 787–794
- 12 Bi E, Schmidt TC, Haderlein SB. *Chemosphere*, 2010, 80: 787–793
- 13 Wang XK, Montavon G, Grambow B. *J Radioanal Nucl Chem*, 2003, 257: 293–297
- 14 Wang X, Liu X. *Appl Radiat Isotopes*, 2004, 61: 1413–1418
- 15 Wang X, Tan X, Chen C, Chen L. *J Nucl Mater*, 2005, 345: 184–191
- 16 Tian W, Li C, Liu X, Wang L, Zheng Z, Wang X, Liu C. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 295: 1423–1430
- 17 Zhang WH, Ma B, He JG, Peng DF, Wang XY, Liu CL. *J Nucl Radiochem*, 2015, 37: 469–475 (in Chinese) [张伟华, 马宾, 何建刚, 彭道锋, 王祥云, 刘春立. 核化学与放射化学, 2015, 37: 469–475]
- 18 Song LW, Feng XG, Liang J, Zhang YJ, Wang J. *Radiochim Acta*, 2009, 97: 581–586
- 19 Grolimund D, Elimelech M, Borkovec M, Barmettler K, Kretzschmar R, Sticher H. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 3562–3569
- 20 Palágyi Š, Štamberg K, Vopálka D. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 304: 945–954
- 21 Chen T, Li C, Liu XY, Wang LH, Zheng Z, Wang XY, Liu CL. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 298: 219–225
- 22 Zou Y, Chen T, Yuan G, Zhang K. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 317: 723–730
- 23 Yang J, Ge M, Jin Q, Chen Z, Guo Z. *Chemosphere*, 2019, 231: 405–414
- 24 Yang J, Zhang Z, Chen Z, Ge M, Wu W, Guo Z. *Sci Total Environ*, 2019, 688: 450–461
- 25 Du L, Wang P, Li X, Tan Z. *Appl Geochem*, 2019, 100: 363–370
- 26 Wang J, Chen WM, Su R, Guo YH, Jin YX. *Rock Mech Rock Eng*, 2006, 25: 801–812 (in Chinese) [王驹, 陈伟明, 苏锐, 郭永海, 金远新. 岩石力学与工程学报, 2006, 25: 801–812]
- 27 Guo YH, Su R, Ji RL, Wang HL, Liu SF, Zong ZH, Dong JN, Zhang M. *World Nucl Geosci*, 2014, 31: 587–593 (in Chinese) [郭永海, 苏锐, 季瑞利, 王海龙, 刘淑芬, 宗自华, 董建楠, 张明. 世界核地质科学, 2014, 31: 587–593]
- 28 Wang J. *Uranium Geol*, 2009, 25: 71–77 (in Chinese) [王驹. 铀矿地质, 2009, 25: 71–77]
- 29 Wang J, Xu GQ, Zheng HL, Fan XH, Wang CZ, Fan ZW. *World Nucl Geosci*, 2005, 22: 5–16 (in Chinese) [王驹, 徐国庆, 郑华玲, 范显华, 王承祖, 范智文. 世界核地质科学, 2005, 22: 5–16]
- 30 Zhang ML, Yang ZQ, Wu WS. *J Nucl Radiochem*, 2008, 30: 120–124 (in Chinese) [张茂林, 杨子谦, 吴王锁. 核化学与放射化学, 2008, 30: 120–124]
- 31 Zhang YJ, Feng XG, Liang JF, Chen J, Su R, Wang J. *J Nucl Radiochem*, 2009, 31: 10–15 (in Chinese) [章英杰, 冯孝贵, 梁俊福, 陈靖, 苏锐, 王驹. 核化学与放射化学, 2009, 31: 10–15]
- 32 Zhang YJ, Feng XG, Liang JF, Chen J, Su R, Wang J. *J Nucl Radiochem*, 2009, 31: 72–78 (in Chinese) [章英杰, 冯孝贵, 梁俊福, 陈靖, 苏锐, 王驹. 核化学与放射化学, 2009, 31: 72–78]
- 33 Guan HZ, Zhang ZT, Su XG, Long HQ, Wang B, Yao J, Song ZX, Chen X. *J Nucl Radiochem*, 2009, 31: 189–192 (in Chinese) [贯鸿志, 张振涛, 苏锡光, 龙浩骑, 王波, 姚军, 宋志鑫, 陈曦. 核化学与放射化学, 2009, 31: 189–192]
- 34 Zhou D, Long HQ, Chen X, Wang B, Bao LJ, Song ZX, Jiang T. *J Nucl Radiochem*, 2014, 36: 216–221 (in Chinese) [周舵, 龙浩骑, 陈曦, 王波, 包良进, 宋志鑫, 姜涛. 核化学与放射化学, 2014, 36: 216–221]
- 35 Xiao CJ, Chen YL, Fu ZH. *J Nucl Radiochem* 2005, 27: 181–184 (in Chinese) [肖成建, 陈银亮, 付中华. 核化学与放射化学, 2005, 27: 181–184]
- 36 Chi YL, Chen YT, Shao DD, Zhang W, Liu X, Xu JB, Zhao WH. *J Nucl Radiochem*, 2012, 34: 347–351 (in Chinese) [池亚玲, 陈元涛, 邵大冬, 张炜, 刘霞, 徐江波, 赵文华. 核化学与放射化学, 2012, 34: 347–351]

- 37 Chen ZY, Zhang R, Yang XL, Wu WS, Guo ZJ, Liu CL. *Acta Physico-Chim Sin*, 2013, 29: 2019–2026 (in Chinese) [陈宗元, 张瑞, 杨兴龙, 吴王锁, 郭治军, 刘春立. 物理化学学报, 2013, 29: 2019–2026]
- 38 Zhang YJ, Su XG, Zeng JS, Fan XH. *J Nucl Radiochem*, 2006, 28: 147–151 (in Chinese) [章英杰, 苏锡光, 曾继述, 范显华. 核化学与放射化学, 2006, 28: 147–151]
- 39 Jiang T, Yao J, Zhou D, Bao LJ, Zhang Y, Chen X, Fan XH. *J Nucl Radiochem*, 2011, 33: 25–31 (in Chinese) [姜涛, 姚军, 周舵, 包良进, 张言, 陈曦, 范显华. 核化学与放射化学, 2011, 33: 25–31]
- 40 Li L, Tuo XG, Li Z, Leng YC. *J Nucl Radiochem*, 2012, 34: 60–64 (in Chinese) [李丽, 庾先国, 李哲, 冷阳春. 核化学与放射化学, 2012, 34: 60–64]
- 41 Zhang YJ, Fan XH, Su XG, Zeng JS, Wang Y, Zhou D, Liu DJ, Yao J. *J Nucl Radiochem*, 2005, 27: 136–143 (in Chinese) [章英杰, 范显华, 苏锡光, 曾继述, 王勇, 周舵, 刘德军, 姚军. 核化学与放射化学, 2005, 27: 136–143]
- 42 Zhang YJ, Fan XH, Su XG, Zeng JS, Wang Y, Zhou D, Yao J. *J Nucl Radiochem*, 2005, 27: 193–224 (in Chinese) [章英杰, 范显华, 苏锡光, 曾继述, 王勇, 周舵, 姚军. 核化学与放射化学, 2005, 27: 193–224]
- 43 Guo ZJ, Chen ZY, Wu WS, Liu CL, Chen T, Tian WY, Li C. *Acta Physico-Chim Sin*, 2011, 27: 2222–2226 (in Chinese) [郭治军, 陈宗元, 吴王锁, 刘春立, 陈涛, 田文字, 黎春. 物理化学学报, 2011, 27: 2222–2226]
- 44 Shen D, Fan XH, Su XG, Zeng JS. *J Nucl Radiochem*, 2001, 23: 72–78 (in Chinese) [沈东, 范显华, 苏锡光, 曾继述. 核化学与放射化学, 2001, 23: 72–78]
- 45 Liu DJ, Fan XH, Zhang YJ, Yao J, Zhou D, Wang Y. *J Nucl Radiochem*, 2004, 26: 23–28 (in Chinese) [刘德军, 范显华, 章英杰, 姚军, 周舵, 王勇. 核化学与放射化学, 2004, 26: 23–28]
- 46 Xu JZ, Fan QH, Bai HB, Wang DL, Li Z, Zhang ML, Wang XK, Wu WS. *J Nucl Radiochem*, 2009, 31: 179–185 (in Chinese) [许君政, 范桥辉, 白洪彬, 王冬林, 李湛, 张茂林, 王祥科, 吴王锁. 核化学与放射化学, 2009, 31: 179–185]
- 47 Wei HG. *Geoscience*, 2012, 26: 823–828 (in Chinese) [韦红钢. 现代地质, 2012, 26: 823–828]
- 48 Li CJ, Su R, Chen S, Lin ZJ. *J Nucl Radiochem*, 1999, 21: 190–192 (in Chinese) [李春江, 苏锐, 陈式, 林漳基. 核化学与放射化学, 1999, 21: 190–192]
- 49 Su R, Li CJ, Wang J, Gao HC. *J Nucl Radiochem*, 2000, 22: 80–86 (in Chinese) [苏锐, 李春江, 王驹, 高宏成. 核化学与放射化学, 2000, 22: 80–86]
- 50 Wen RY, Chang H, Wang XY, Gao HC. *J Nucl Radiochem*, 2000, 22: 151–154 (in Chinese) [温瑞媛, 常辉, 王祥云, 高宏成. 核化学与放射化学, 2000, 22: 151–154]
- 51 Wen RY, Gao HC, Peng YZ, Liu YF. *J Nucl Radiochem*, 1993, 15: 98–102 (in Chinese) [温瑞媛, 高宏成, 彭永忠, 刘元方. 核化学与放射化学, 1993, 15: 98–102]
- 52 Shi YF, Li X, Pei MR. *J Nucl Radiochem*, 2016, 38: 123–128 (in Chinese) [石云峰, 李寻, 裴妙荣. 核化学与放射化学, 2016, 38: 123–128]
- 53 Liu CL, Wang XY, Gao HC, Wen RY. *J Nucl Radiochem*, 2003, 25: 204–209 (in Chinese) [刘春立, 王祥云, 高宏成, 温瑞媛. 核化学与放射化学, 2003, 25: 204–209]
- 54 Dang HJ, Hou XL, Liu WY, Liu C, Xu J. *J Nucl Radiochem*, 2014, 36: 53–59 (in Chinese) [党海军, 侯小琳, 刘文元, 刘冲, 徐江. 核化学与放射化学, 2014, 36: 53–59]
- 55 Xie WC, Fan XH. Study of Radioiodine Sorption and Diffusion on Minerals. In: WM'02 Conference, Tucson, 2002
- 56 Lu CJ, Liu CL, Chen T, Wang J, Wang XY, Su R, Sun JY, Yang RX, Zhang XS. *Radiochim Acta*, 2008, 96: 111–117
- 57 He JG, Li Y, Su Y, Yang JQ, Hou XL, Wu WS, Shi KL. *Appl Radiat Isotopes*, 2020, 163: 109224
- 58 Li CJ, Su R, Chen S, Lin ZJ. *J Nucl Radiochem*, 1999, 21: 166–170 (in Chinese) [李春江, 苏锐, 陈式, 林漳基. 核化学与放射化学, 1999, 21: 166–170]
- 59 Wen RY, Gao HC, Wang XY, Liu YF. *Radiochim Acta*, 1997, 76: 137–142
- 60 Liu J, Liu CY, Jiang Y. *J Nucl Radiochem*, 2013, 35: 252–256 (in Chinese) [刘君, 刘春雨, 江宇. 核化学与放射化学, 2013, 35: 252–256]
- 61 Wang C, Yang X, He J, Wei F, Zheng Z, Liu C. *Radiochim Acta*, 2018, 107: 39–54
- 62 He J, Ma B, Kang M, Wang C, Nie Z, Liu C. *J Hazard Mater*, 2017, 324: 564–572
- 63 Wen RY, Gao HC, Jiang CH, Liu YF. *J Nucl Radiochem*, 1991, 13: 213–217 (in Chinese) [温瑞媛, 高宏成, 蒋成华, 刘元方. 核化学与放射化学, 1991, 13: 213–217]
- 64 Li C, Liu XY, Chen T, Tian WY, Zheng Z, Wang LH, Liu CL. *Radiochim Acta*, 2012, 100: 449–456

- 65 Wang CM, Li X, Zheng HQY, Peng ZJ. *J Nucl Radiochem*, 2017, 39: 278–283 (in Chinese) [王超梅, 李寻, 郑和秋野, 彭志娟. 核化学与放射化学, 2017, 39: 278–283]
- 66 Liu YM, Chen ZR. *Acta Mineral Sin*, 2001, 21: 541–543 (in Chinese) [刘月妙, 陈璋如. 矿物学报, 2001, 21: 541–543]
- 67 Chen B, Qian LX, Ye WM, Cui YJ, Wang J. *Chin J Rock Mech Rock Eng*, 2006, 25: 788–793
- 68 Wen ZJ. *Chin J Rock Mech Rock Eng*, 2006, 25: 794–800
- 69 Wang DL, Qian LJ, Zhang ML, Xu JZ, Wu WS. *J Nucl Radiochem*, 2008, 30: 156–161 (in Chinese) [王冬林, 钱丽娟, 张茂林, 许君政, 吴王锁. 核化学与放射化学, 2008, 30: 156–161]
- 70 Zhao D, Chen S, Yang S, Yang X, Yang S. *Chem Eng J*, 2011, 166: 1010–1016
- 71 Zhang H, Zhang LP, Yu XJ, Dong YH, Wang XK. *J Nucl Radiochem*, 2011, 33: 167–172 (in Chinese) [张晖, 张丽鹏, 于先进, 董云会, 王祥科. 核化学与放射化学, 2011, 33: 167–172]
- 72 Chen L, Yu S, Zuo L, Liu B, Huang L. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 289: 511–520
- 73 Chen Y, He Y, Ye W, Sui W, Xiao M. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2013, 23: 3482–3489
- 74 Chen YG, He Y, Ye WM, Jia LY. *J Industrial Eng Chem*, 2015, 26: 335–339
- 75 Song FL, Li HB, Su Z, Cong HF, Zhang M, Liu ZH, Lin CS, Wang XR, Ye GA. *J Nucl Radiochem*, 2014, 36: 60–64 (in Chinese) [宋凤丽, 李辉波, 苏哲, 丛海峰, 张敏, 刘志辉, 林灿生, 王孝荣, 叶国安. 核化学与放射化学, 2014, 36: 60–64]
- 76 Kang HJ, Wu T, Zhang D, Shi ZK. *J Nucl Radiochem*, 2007, 29: 123–128 (in Chinese) [康厚军, 吴涛, 张东, 石正坤. 核化学与放射化学, 2007, 29: 123–128]
- 77 Fan QH, Xu JZ, Niu ZW, Li P, Wu WS. *Appl Radiat Isotopes*, 2012, 70: 13–19
- 78 Li J, Hu J, Sheng G, Zhao G, Huang Q. *Colloids Surfs A*, 2009, 349: 195–201
- 79 Liu SP, Fan QH, Pan DQ, Wang WH, Li P, Wu WS. *J Nucl Radiochem*, 2012, 34: 46–50 (in Chinese) [刘昇平, 范桥辉, 潘多强, 王文华, 李平, 吴王锁. 核化学与放射化学, 2012, 34: 46–50]
- 80 Sun Z, Chen Y, Cui Y, Ye W, Wu D. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 318: 1297–1305
- 81 Chen YG, Sun Z, Ye WM, Cui YJ. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 311: 1839–1847
- 82 Liu QF, Liao JL, Zhang D, Kang HJ, Yang YY, Jin JN, Zhu HJ, Liu N. *J Nucl Radiochem*, 2005, 27: 210–215 (in Chinese) [刘期凤, 廖家莉, 张东, 康厚军, 杨远友, 金建南, 朱海军, 刘宁. 核化学与放射化学, 2005, 27: 210–215]
- 83 Wang JM, Yi FC. *J Nucl Radiochem*, 2006, 28: 117–121 (in Chinese) [王金明, 易发成. 核化学与放射化学, 2006, 28: 117–121]
- 84 Qi LY, Yang XY, Wang CL, Zhou WQ, Liu CL. *J Nucl Radiochem*, 2018, 40: 112–120 (in Chinese) [齐立也, 杨小雨, 王春丽, 周万强, 刘春立. 核化学与放射化学, 2018, 40: 112–120]
- 85 Chen Y, Zhu C, Sun Y, Duan H, Ye W, Wu D. *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 292: 1339–1347
- 86 Liu ZJ, Chen L, Dong YH, Li YY, Hu J, Wang P. *J Nucl Radiochem*, 2012, 34: 369–373 (in Chinese) [刘正杰, 陈磊, 董云会, 李月云, 胡君, 王平. 核化学与放射化学, 2012, 34: 369–373]
- 87 Zong PF, Wang H, Pan H, Shao DD, Zhao YL, He CH. *J Nucl Radiochem*, 2012, 34: 364–368 (in Chinese) [宗鹏飞, 王海, 潘晖, 邵大冬, 赵耀林, 贺朝会. 核化学与放射化学, 2012, 34: 364–368]
- 88 Chen L, Yu SM, Hu J. *J Nucl Radiochem*, 2012, 34: 352–357 (in Chinese) [陈亮, 于少明, 胡君. 核化学与放射化学, 2012, 34: 352–357]
- 89 Yang S, Li J, Lu Y, Chen Y, Wang X. *Appl Radiat Isotopes*, 2009, 67: 1600–1608
- 90 Yao J, Su XG, Long HZ, Fan XH. *J Nucl Radiochem*, 2003, 25: 102–105 (in Chinese) [姚军, 苏锡光, 龙会遵, 范显华. 核化学与放射化学, 2003, 25: 102–105]
- 91 Yang S, Zhao D, Zhang H, Lu S, Chen L, Yu X. *J Hazard Mater*, 2010, 183: 632–640
- 92 Cheng JF, Leng YC, Tuo XG, Lai J, Yang G, Deng C. *J Nucl Radiochem*, 2017, 39: 213–217 (in Chinese) [成建峰, 冷阳春, 庾先国, 赖捷, 阳刚, 邓超. 核化学与放射化学, 2017, 39: 213–217]
- 93 Deng XY, Tuo XG, Leng YC. *J Nucl Radiochem*, 2015, 37: 189–192 (in Chinese) [邓晓颖, 庾先国, 冷阳春. 核化学与放射化学, 2015, 37: 189–192]
- 94 Su JL, Tuo XG, Leng CY, Li PC, Yue P, Deng XY. *J Nucl Radiochem*, 2013, 35: 247–251 (in Chinese) [宿吉龙, 庾先国, 冷阳春, 李平川, 岳萍, 邓晓颖. 核化学与放射化学, 2013, 35: 247–251]
- 95 Yu J, Wang XH, Jin YR, Huang NB, Si GH, Jia HH, Liu DX. *J Nucl Radiochem*, 2011, 33: 173–178 (in Chinese) [于静, 王旭辉, 金玉仁, 黄能斌, 司高华, 贾海红, 刘东旭. 核化学与放射化学, 2011, 33: 173–178]

- 96 Si GH, Yu J, Wang QH, Huang YG, Zhang RR, Hu ZQ. *J Nucl Radiochem*, 2013, 35: 29–33 (in Chinese) [司高华, 于静, 王青海, 黄云贵, 张瑞荣, 胡之茜. 核化学与放射化学, 2013, 35: 29–33]
- 97 Yu J, Si GH, Huang YG, Liu Y, Jia HH, Zheng JF, Wang XH. *J Nucl Radiochem*, 2011, 33: 119–123 (in Chinese) [于静, 司高华, 黄云贵, 刘勇, 贾海红, 郑军芳, 王旭辉. 核化学与放射化学, 2011, 33: 119–123]
- 98 Wang Z, Wang H, Li Q, Xu M, Guo Y, Li J, Wu T. *Appl Geochem*, 2016, 73: 1–7
- 99 You XF, Zhang ZT, Ma H. *J Nucl Radiochem*, 2015, 37: 71–76 (in Chinese) [游新锋, 张振涛, 马辉. 核化学与放射化学, 2015, 37: 71–76]
- 100 Chen X, Wang J, Wang S, Ma F, Chen X, Li J. *Korean J Chem Eng*, 2015, 32: 2264–2272
- 101 Li S, Ni SJ, Zhang CJ, Ding MG, Wu HJ. *J Nucl Radiochem*, 2007, 29: 90–95 (in Chinese) [李爽, 倪师军, 张成江, 丁明刚, 吴虹霁. 核化学与放射化学, 2007, 29: 90–95]
- 102 Feng Y, Li B, Liao JL, Zhang D, Zhao J, Wu JJ, Wen Y, Yang YY, Liu N. *J Nucl Radiochem*, 2009, 31: 230–236 (in Chinese) [冯悦, 李兵, 廖家莉, 张东, 赵军, 伍姣姣, 文炜, 杨远友, 刘宁. 核化学与放射化学, 2009, 31: 230–236]
- 103 Zhang Y, Song ZX, Bao LJ, Yao J, Jiang T, Long HQ, Wang B, Chen X, Su XG. *J Nucl Radiochem*, 2011, 33: 124–128 (in Chinese) [张言, 宋志鑫, 包良进, 姚军, 姜涛, 龙浩骑, 王波, 陈曦, 苏锡光. 核化学与放射化学, 2011, 33: 124–128]
- 104 Zhao Y, Guo Z, Xu J. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 298: 147–152
- 105 Li X, Yu M, Tang XP, Fang YF. *J Nucl Radiochem*, 2014, 36: 300–304 (in Chinese) [李雪, 于梅, 唐晓平, 方雁峰. 核化学与放射化学, 2014, 36: 300–304]
- 106 Wang SW, Li JX, Chen L, Wang XK, Dong YH. *J Nucl Radiochem*, 2010, 32: 106–110 (in Chinese) [王所伟, 李家星, 陈磊, 王祥科, 董云会. 核化学与放射化学, 2010, 32: 106–110]
- 107 Song X, Wang Y, Cai J. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 295: 991–1000
- 108 Deng B, Jiang SB, Wang HY. *J Nucl Radiochem*, 2013, 35: 46–53 (in Chinese) [邓冰, 蒋树斌, 王和义. 核化学与放射化学, 2013, 35: 46–53]
- 109 Qian LJ, Hu PZ, Mou WJ, Zhu JX, Xu JZ, Wu WS. *J Nucl Radiochem*, 2010, 32: 216–220 (in Chinese) [钱丽娟, 胡佩卓, 牟婉君, 朱俊祥, 许君政, 吴王锁. 核化学与放射化学, 2010, 32: 216–220]
- 110 Xiong XH, Zhou JW, Shen N, Feng H, Yuan YH, Zhu YA, Luo TA, Chen QS. *J Nucl Radiochem*, 2018, 40: 373–381 (in Chinese) [熊小红, 周佳玮, 沈柠, 冯寒, 袁雅虹, 朱业安, 罗太安, 陈泉水. 核化学与放射化学, 2018, 40: 373–381]
- 111 Du XS, Zhang LX, Liang B, Xie DX, Shi YH, Liu N. *J Nucl Radiochem*, 2012, 34: 374–378 (in Chinese) [杜兴胜, 张麟熹, 梁波, 谢冬香, 时燕华, 刘念. 核化学与放射化学, 2012, 34: 374–378]
- 112 Xiao YC, He SB. *J Nucl Radiochem*, 2019, 41: 228–232 (in Chinese) [肖宇琛, 何森彪. 核化学与放射化学, 2019, 41: 228–232]
- 113 Niu ZW, Fan QH, Pan DQ, Xu JZ, Wu WS. *J Nucl Radiochem*, 2012, 34: 297–304 (in Chinese) [牛智伟, 范桥辉, 潘多强, 许君政, 吴王锁. 核化学与放射化学, 2012, 34: 297–304]
- 114 Wei QF, Shi YM, Li TT, Wang YH, Wei CC, Tuo XG. *J Nucl Radiochem*, 2019, 41: 578–584 (in Chinese) [魏青峰, 石艳明, 李同同, 王彦惠, 卫纯纯, 庾先国. 核化学与放射化学, 2019, 41: 578–584]
- 115 Li S, Wang X, Huang Z, Du L, Zhang D, Tan Z, Fu Y, Wang X. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 310: 671–678
- 116 Li S, Wang X, Huang Z, Du L, Tan Z, Fu Y, Wang X. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 308: 877–886
- 117 Xu JH, Zhao YL, Du L, Long HQ. *J Nucl Radiochem*, 2015, 37: 105–109 (in Chinese) [徐建华, 赵昱龙, 杜良, 龙浩骑. 核化学与放射化学, 2015, 37: 105–109]
- 118 Tsai TL, Tsai SC, Shih YH, Chen LC, Lee CP, Su TY. *Nucl Sci Tech*, 2017, 28: 67
- 119 Wu T, Dai W, Xiao GP, Shu FJ, Yao J, Li JY. *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 292: 853–857
- 120 Wu T, Li JY, Dai W, Xiao GP, Shu FJ, Yao J, Su YL, Shi L. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1760–1764
- 121 Zhao Y, Fu B, Wu T, Han X, Wang H, He C, Luo Y, Li K, Zhang K, Deng J. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 308: 539–544
- 122 Chen Y, Jia L, Niu L, Ye W, Chen B, Cui Y. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 310: 1303–1310
- 123 Yao J, Su XG, Long HZ, Fan XH. *J Nucl Radiochem*, 2003, 25: 199–203 (in Chinese) [姚军, 苏锡光, 龙会遵, 范显华. 核化学与放射化学, 2003, 25: 199–203]
- 124 Ni Y, Guo Q, Huang Z, Zheng J, Li S, Huang W, Bu W. *Chemosphere*, 2020, 253: 126683
- 125 Wu T, Wang Z, Tong Y, Wang Y, Van Loon LR. *Appl Clay Sci*, 2018, 166: 223–229
- 126 Wu T, Wang Z, Wang H, Zhang Z, Van Loon LR. *Appl Clay Sci*, 2017, 141: 104–110
- 127 Wang H, Wu T, Chen J, Fu B, Luo Y, Zhao Y, He C. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303: 187–191

- 128 Wu T, Wang H, Zheng Q, Zhao YL, Li JY. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 299: 2037–2041
- 129 Wu T, Wang H, Zheng Q, Zhao YL, Van Loon LR. *Appl Clay Sci*, 2014, 101: 136–140
- 130 Wang H, Wu T, Chen J, Fu BF, Zhao XH, Luo Y, Zhao YL, He CH. *Nucl Sci Tech*, 2015, 26: 10314
- 131 Wu T, Li QM, Wang H, Liu S, Feng WX, Li JY. *J Nucl Radiochem*, 2015, 37: 238–242 (in Chinese) [伍涛, 李清梅, 王海, 刘思, 冯文萧, 李金英. 核化学与放射化学, 2015, 37: 238–242]
- 132 Zhu J, Deng AC, Zhang AM. *J Nucl Radiochem*, 2019, 41: 290–296 (in Chinese) [朱君, 邓安娣, 张艾明. 核化学与放射化学, 2019, 41: 290–296]

Adsorption and diffusion of some important radionuclides in Beishan granites and Gaomiaozi Bentonites

Xiangyun Wang¹, Tao Chen², Chunli Wang³, Chun Li⁴, Chunli Liu^{1*}

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

² School of Nuclear Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

³ Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Ecology and Environment Protection of China, Beijing 100082, China

⁴ State Nuclear Security Technology Center, Beijing 102401, China

*Corresponding author (email: liucl@pku.edu.cn)

Abstract: The methods and results studying the adsorption and diffusion of some important radionuclides in Beishan granites and Gaomiaozi bentonites performed in domestic institutions and universities for the geological disposal of high-level radioactive wastes are reviewed. This review covers the experimentally obtained data, the models used or constructed and the calculation procedures developed in the past two decades in this field, and the future investigations are also suggested.

Keywords: important radionuclides, Beishan granite, Gaomiaozi Bentonite, adsorption, diffusion

doi: [10.1360/SSC-2020-0138](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0138)