

高放处置罐铁释放诱发膨润土矿物相变研究进展

张明¹, 谢敬礼²

(1. 郑州航空工业管理学院, 河南 郑州 450015; 2. 核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘要: 作为高放废物处置罐候选金属材料, 低碳钢在处置库服役期间, 其腐蚀产物侵入缓冲屏障, 导致缓冲材料矿物相变与性能变异, 威胁多重屏障体系的长期安全稳定。本文详细综述了国内外处置库深部还原环境所处的弱碱性化学场与中低温度场的变化趋势, 认为处置库深部化学-温度还原条件可导致处置罐 Fe 腐蚀释放 Fe²⁺。在处置库长期运行过程中, 蒙脱石与 Fe²⁺ 接触发生矿物相变, 一方面 Fe²⁺ 置换蒙脱石八面体晶格中的 Al³⁺ 和 Mg²⁺, 还原 Fe³⁺ 或直接占据空位, 生成次生矿物; 另一方面 Fe²⁺ 交换蒙脱石层间的 Na⁺、K⁺ 和 Ca²⁺, 转化为铁基蒙脱石。矿物相变可诱发缓冲屏障性能变异甚至退化。基于“抗矿物转化”理念, 提出了下一阶段缓冲材料矿物相变研究方向, 为地下实验室碳素钢选型、缓冲屏障验证试验设计以及屏障体系安全评价提供科学依据。

关键词: 高放废物地质处置; 缓冲屏障; 蒙脱石; 矿物相变; 性能变异

中图分类号: P578.967; X771

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)04-0778-08

A review on the study of mineral phase transformation of bentonite induced by iron release in the high-level radioactive waste repository

ZHANG Ming¹ and XIE Jing-li²

(1. Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450015, China; 2. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: During the service of the high-level radioactive waste repository, low-carbon steel serves as a candidate metal material for the disposal tank, but iron corrosion products infiltrate into the buffer barrier, resulting in mineral phase transformation and performance variation, which threatens the long-term safety and stability of the multiple barrier system. This paper reviews the chemical and low-medium temperature field in the deep reduction environment of the repositories. It is believed that the above factors can cause the release of Fe²⁺ in the disposal tank. Fe²⁺ causes montmorillonite mineral phase transformation: Fe²⁺ replaces Al³⁺ and Mg²⁺ in the octahedral lattice of montmorillonite, reduces Fe³⁺ or directly occupies the vacancy to generate secondary minerals; Fe²⁺ exchanges Na⁺, K⁺ and Ca²⁺, converted to iron-based montmorillonite. Mineral phase transition can induce buffer barrier performance variation or even degradation. Based on the concept of “resisting mineral transformation”, the research direction of the mineral phase transformation of the buffer material in the next stage is proposed, which provides a scientific basis for the selection of carbon steel in underground laboratories, the design of the verification test of the buffer barrier and the safety evaluation of the barrier system.

收稿日期: 2020-07-06; 接受日期: 2021-05-15; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(41972265); 河南省高等学校重点科研项目(21A410004); 河南省住房城乡建设科技计划项目(HNJS-2020-K25)

作者简介: 张明(1986-), 男, 高级工程师, 研究方向: 环境岩土工程, E-mail: zhangming@zua.edu.cn.

Key words: geological disposal of high-level radioactive waste; buffer barrier; montmorillonite; mineral phase transformation; performance variation

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41972265); Key Scientific Research Projects of Colleges and Universities in Henan Province (21A410004); Science and Technology Program of Housing and Urban Rural Development Department in Henan Province (HNJS-2020-K25)

2020年末,我国核电装机容量将达8 800万千瓦(国务院办公厅, 2014)^①,核能开发利用会产生大量高放废物。2019年日本福岛核废料丢失事故提醒从业者,高放废物安全处置已成为制约核工业可持续发展的关键因素之一。基于多重屏障体系设计的深地质处置是唯一可行的高放废物永久处置方案,即把核废料贮存在处置罐中,外层包裹缓冲屏障,再向外为围岩体(图1)。作为准耐腐蚀性金属,碳素钢在处置库条件下发生局部腐蚀的倾向性小,服役寿命能够准确预测,同时铁腐蚀产物可作为氧化还原条件的缓冲剂,有效吸附放射性核素,加之碳素钢加工制造简单、机械强度高、工程造价低,因此被视为处置罐体候选材料(Lantenois *et al.*, 2005; Smart, 2009; Pusch *et al.*, 2015)。高庙子膨润土因蒙脱石含量高、吸附和膨胀性能强,被选为我国缓冲屏障围岩体的主要材料(刘月妙等, 1998; 王驹, 2019a, 2019b)。

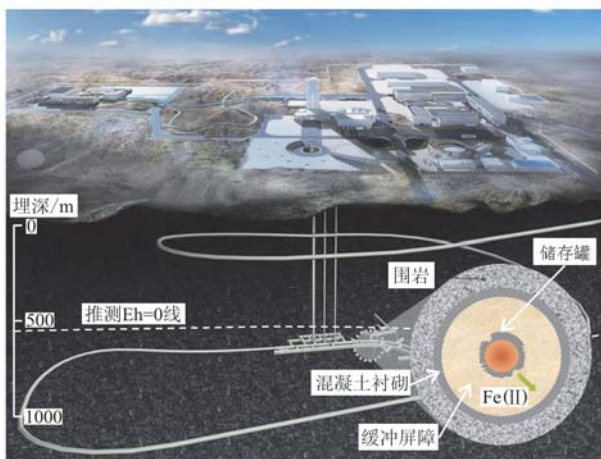


图1 北山处置库地下实验室及多重屏障体系概念模型
[据 Wang 等(2018)改绘]

Fig. 1 Conceptual model of Beishan repository underground laboratory and multi-barrier system (redrawn based on data from Wang *et al.*, 2018)

1994年国外就率先启动了缓冲屏障原位试验研究(Pusch and Madsen, 1995)。我国对高庙子膨润土

研究始于1994年,现已掌握其物理化学、力学和渗透等基础性能指标(刘月妙等, 1998; Ye *et al.*, 2014; 李胜杰等, 2019)。近些年,学者进行了对高庙子膨润土化学稳定性的探索,例如,徐永福(2017)认为膨润土受地下水作用会发生化学侵蚀;于海浩等(2019)探讨了北山地下水化学对膨润土处置性能的影响;陈宝等(2012)、Chen 等(2019)和张虎元等(2020)采用强碱溶液接触膨润土,发现蒙脱石矿物溶失,并有次生矿物生成。2019年5月,经国务院同意,国防科工局批复立项,北山地下实验室开工建设,标志着我国高放废物地质处置研究正式进入原位试验阶段(王驹, 2019a)。包括膨润土在内,处置库多重屏障体系长期性能评价(万年尺度)是原位试验阶段的关键理论和技术挑战(王驹, 2019b)。

根据最新现场监测数据,学者发现,膨润土发生了矿物相变,并伴随着性能退化,这是核废料处置领域新的学术热点和技术痛点(Frédéric *et al.*, 2017)。基于此,本文着重从运行期处置库近场环境、处置罐铁释放价态、铁腐蚀产物诱发膨润土矿物相变与性能变异预测开展论述,以期为我国缓冲回填材料矿物相变研究与原位验证试验设计提供借鉴。

1 处置库运行期近场环境

1.1 处置库近场具还原性

地下水随着埋深增加,Eh值逐渐减小,氧化环境转变为还原环境。研究表明,各国处置库均在地下300~800 m埋深范围,对应深度的地下水处于还原环境(图2)(King *et al.*, 2002; JNC, 2005; Gaucher *et al.*, 2006; Auqué *et al.*, 2008; Marek *et al.*, 2019; 李娜娜等, 2019)。其中,北山备选场址地下400 m处裂隙水pH=7.2, Eh=43 mV。正在建设的北山地下实验室设计埋深为560 m,未来我国处置库预计埋深为500~1 000 m。随着埋深增加,地下水中溶解氧含量会进一步降低。此外,由于核素、微生物存在,处置库

① 国务院办公厅. 2014. 能源发展战略行动计划(2014—2020年).

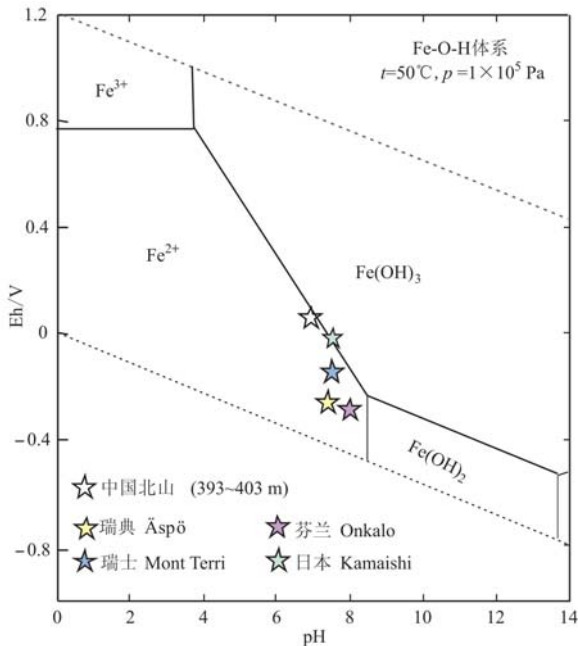


图2 部分国家(候选)处置库场址地下水 Eh-pH 指标
Fig. 2 Eh-pH index of groundwater at repository sites (candidate) in some countries

运行期间,地下水中溶解氧将被进一步消耗 (Ma *et al.*, 2019)。与大部分国家处置场类似,服役期间,我国处置库地下水势必过渡为还原环境。

1.2 处置库近场温度场

图3为部分国家处置罐进场温度变化趋势预测图 (Zhang *et al.*, 2019)。由图3可知,运行初期核废料辐射热略高于100℃,此后逐渐降至常温。因此,可将缓冲屏障服役期分为初期(<50年)、中期(50~10⁴年)和后期(>10⁴年),对应的典型环境温度分别为95、60和25℃。实际上,膨润土矿物变质影响区间主

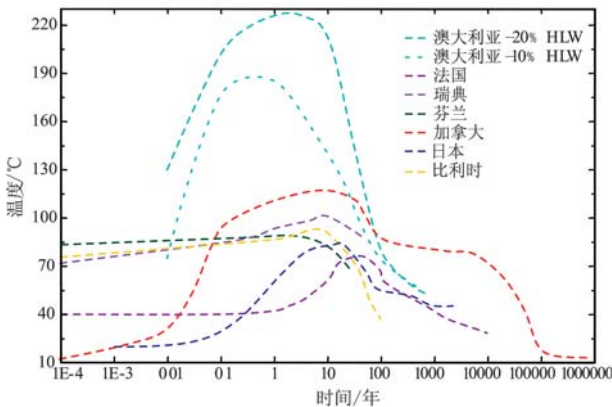


图3 部分国家处置罐进场温度变化趋势预测图
Fig. 3 Prediction of the temperature trend of disposal tanks in some countries

要为服役中期和后期。在处置库以万年为单位的服役周期中,初期时间仅50年,而膨润土矿物变质的环境条件形成亦需要漫长过程,由于服役初期时间较短,一般将中后期作为膨润土矿物变质的时间区间。

1.3 处置库近场化学场

表1列出了部分国家处置库(地下实验室)设计深度地下水的化学类型和pH值 (Andersson, 1979; Petteri *et al.*, 1996; JNC, 2005; Gaucher *et al.*, 2006; Pearson *et al.*, 2011)。从表1可知,各国处置库地下水均呈弱碱性,pH值范围在7.2~10.1之间,阳离子主要为Na⁺或Na⁺-Ca²⁺,只是含量各不相同。

表1 处置库近场化学场

Table 1 Near-field chemical field of repository

国别	离子类型	pH	来源文献
日本	Na ⁺ -Ca ²⁺ -HCO ₃ ⁻	7.76/10.1	JNC(2005)
瑞典	Na ⁺ -Ca ²⁺ -HCO ₃ ⁻	7.2~8.5	Andersson等(1979)
法国	Na ⁺ -Ca ²⁺ -Cl ⁻ -SO ₄ ²⁻	7.28	Gaucher等(2006)
瑞士	Na ⁺ -Cl ⁻	7.28	Pearson(2011)
芬兰	Na ⁺ -Cl ⁻ /Ca ²⁺ -Na ⁺ -Cl ⁻	7.8~8.3	Petteri等(1996)
中国	Na ⁺ -Cl ⁻ -SO ₄ ²⁻	7.2	李娜娜等(2019)

2 处置库环境铁释放 Fe²⁺

世界范围内,处置库原位试验运行时间仅数十年。但是,Kamei等(1999)对日本Tsukinuno膨润土矿场中放置2000天的铁质支撑工件进行研究,发现该工件与湿润状态蒙脱石矿直接接触,处于还原环境,XRD分析结果显示工件腐蚀产物为Fe²⁺。在文保领域,Saheb等(2008)研究了建于16世纪的Glinet工业遗址处理于地下的铁器,提出在完全无氧条件下铁器的腐蚀产物应该是FeCO₃,铁质器件在地下存在上千年时,在还原环境下,铁质文物表面腐蚀产物会存在β-Fe₂(OH)₃Cl和FeCO₃。时间尺度拉的更长些,从黏土成矿角度来讲,也存在相似证据。通过分析越南Nui Nua黏土矿地质剖面发现,随着地层加深,风化程度降低,氧化程度减弱,Fe²⁺含量逐渐增多。这说明在还原环境下,蒙脱石中的Fe以Fe²⁺形式存在 (Lan *et al.*, 2017)。

Sasamoto等(2017)检测了Äspö地下实验室Kunigel V1膨润土密封2.5年的处置罐,发现铁腐蚀产物呈二价状态。Fernández等(2018)检测了Grimsel地下实验室放置18年的处置罐,其缓冲屏障采用FEBEX膨润土预制压实块砌筑,空气并未完全隔绝,

仅局部形成了还原环境, 但仍有 Fe^{2+} 形成。上述原位试验成果与 Pusch 等 (2015) 和 Frédéric 等 (2017) 推测的理论结果相同, 即原位还原环境中, 处置罐受地下水腐蚀释放 Fe^{2+} 。Fe-O-H 体系 Eh-pH 相图亦表明, 处置库还原环境中, Fe 稳定价态为二价 (图 2)。

3 膨润土与 Fe^{2+} 接触发生矿物相变

Fe^{2+} 释放侵入缓冲屏障, 会导致膨润土中蒙脱石、长石等矿物发生相变 (Pusch *et al.*, 2015; 李娜娜等, 2019)。其中, 蒙脱石矿物相变影响最为深刻, 这是高放废物处置工程必须解决的科学和技术问题。钠基蒙脱石是高庙子膨润土主要矿物成分, 属 2:1 型黏土矿物。如图 4 所示, 蒙脱石晶胞由两个硅氧四面体中间夹铝氧八面体组成。八面体晶格中的阳离子主要为 Al^{3+} 以及少量 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} , 部分八面体空位未被填充; 蒙脱石晶层间阳离子主要为 Na^+ 以及少量 K^+ 和 Ca^{2+} 。 Fe^{2+} 与蒙脱石的反应类型主要包括 3 种: 占据空位、还原反应和类质同像置换。

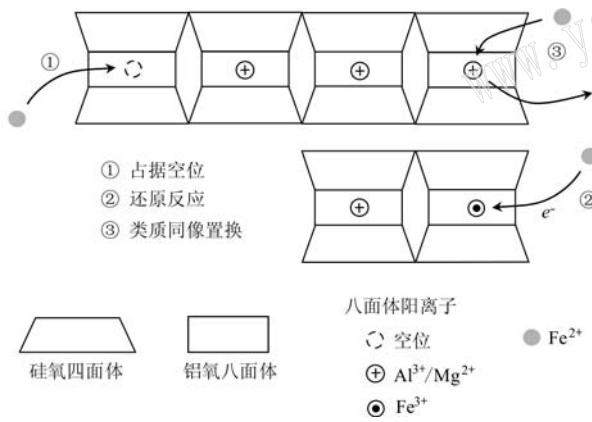


图 4 蒙脱石- Fe^{2+} 反应类型
Fig. 4 Montmorillonite- Fe^{2+} reaction type

3.1 Fe^{2+} 诱发蒙脱石生成次生矿物

处置库原位高温高压条件下, Fe^{2+} 能够从蒙脱石晶层边界处, 逐步置换八面体晶格中的 Al^{3+} 和 Mg^{2+} , 还原 Fe^{3+} , 或基于 Hofmann-Klemen 效应, 直接占据空位, 并在环境因素胁迫下, 生成次生矿物 (Lantenois *et al.*, 2005)。例如, Fe^{2+} 与蒙脱石八面体中的 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 发生类质同像置换, 同时 K^+ 进入黏土矿物晶层间, 蒙脱石可转化为海绿石 (Fukushi *et al.*, 2010)。室内模拟处置库封闭环境, 蒙脱石与纯铁接触反应, 可生成绿泥石 (Osacký *et al.*, 2013) 和类蛇纹石 (Bourdelle *et al.*, 2014)。表 2 列出了核废料处置领域部分国家缓冲材料-Fe 接触试验结果。MX80 膨润土与纯铁、 Fe_3O_4 直接接触, 蒙脱石可转化为绿泥石、绿泥石与蒙脱石混层、柯绿泥石与蒙脱石混层 (Mosser *et al.*, 2016)。试验过程中未发现纯柯绿泥石, 这暗示 Fe^{2+} 在次生矿物生成过程中起到了关键作用。MX80 膨润土与纯铁接触, 反应溶液为 Yucca 处置库场址地下水, 黏土次生矿物为绿泥石、皂石 (Cheshire *et al.*, 2018), 这与原位放置 18 年的 FEBEX 膨润土砌块次生矿物生成类型相同 (Fernández *et al.*, 2018)。高温低氧条件下, 高庙子膨润土中的蒙脱石发生了伊利石化, 这是我国相关领域仅有的研究报道 (李娜娜等, 2019)。

3.2 Fe^{2+} 与蒙脱石发生离子交换

由于电价、半径以及水化后与氧离子结合键能差异, 矿物相变过程中, Fe^{2+} 会交换蒙脱石层间的 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} , 转化产物称为铁基蒙脱石 (Wilson *et al.*, 2006)。Kaufhold 等 (2015) 通过试验发现, Fe^{2+} 可与 MX80 膨润土层间多种阳离子发生交换反应。Kunigel V1 膨润土砌块放置 Åspö 地下实验室一年, Sasamoto 等 (2017) 实测到 Fe^{2+} 与蒙脱石层间 Na^+ 发生离子交

表 2 核废料处置领域缓冲材料-Fe 接触试验结果

Table 2 Bentonite-Fe contact test in the field of nuclear waste disposal

试验材料	反应温度/°C	反应时间/月	试验结果	来源文献
铁粉/板+MX80+水	300	9	发生溶解-沉淀+固相反应, 生成绿泥石、皂石	Guillaume 等 (2003)
铁粉+膨润土悬液	80	1.5~4	Fe^{2+} 迁至蒙脱石晶层间以及晶格内, 八面体晶格分离	Lantenois 等 (2005)
铁粉+Kunipia F 膨润土悬液	80~250	3	蒙脱石蚀变, 生成磁绿泥石、绿泥石	Wilson 等 (2006)
铁粉+膨润土悬液	80	3	蒙脱石矿物晶格中 Fe^{3+} 被还原, Fe^{2+} 迁至晶格内, 形成非膨胀黏土矿物	Perronnet 等 (2007)
纯铁、 Fe_3O_4 +MX80 膨润土	300	108	矿物固体转化, 蒙脱石溶解与新矿物沉淀, 形成绿泥石、绿泥石与蒙脱石混层、柯绿泥石与蒙脱石混层	Mosser 等 (2016)
不锈钢+MX80 膨润土+Yucca 山地下水	25~300	6	次生矿物为绿泥石、皂石	Cheshire 等 (2018)

换,钠基蒙脱石逐渐转化为铁基蒙脱石。原位置 Grimsel 地下实验室 18 年的 FEBEX 膨润土砌块监测数据同样表明,Fe²⁺可导致原生蒙脱石铁基化(Hadi *et al.*, 2019)。与矿物相变不同,处置库原位条件下,高庙子膨润土接触 Fe²⁺发生离子交换反应可以预期,但交换类型和交换机制并不明确,原因是它不仅与蒙脱石层间阳离子组成有关,还与地下水化学等环境胁迫因素密切相关。

处置库还原环境,Fe²⁺诱发膨润土矿物相变表现为蒙脱石向非膨胀性硅酸盐矿物退化,伴随着钠基蒙脱石铁基化。此外,各国膨润土矿物组成、处置库原位条件不同,既有的膨润土矿物相变试验结果也有所区别,因此,处置库原位环境 Fe²⁺诱发高庙子膨润土矿物相变模式以及临界温度-化学-应力组合条件需要明确。

4 矿物相变导致膨润土性能退化

缓冲屏障处置功能主要通过膨润土发挥作用,膨润土矿物相变势必影响缓冲屏障的性能指标。蒙脱石生成海绿石、绿泥石、类蛇纹石或皂石等次生矿物,缓冲屏障的处置性能或明显异化,甚至退化,各国学

者均对此表示担忧。近年来,世界各国开始关注膨润土的矿物相变问题,甚至将“抗矿物转化”(resist mineral transformation)性能作为缓冲屏障长期性能稳定的评价标准(Sellin & Leupin, 2013)。Pusch 等(2015)和 Frédéric 等(2017)明确指出矿物相变诱发膨润土性能异化问题需要重点研究。例如,学者已经开始关注铁诱发蒙脱石矿物相变对膨润土离子交换性能的影响(Balmer *et al.*, 2017; Fernández *et al.*, 2018)。

以膨胀特性为例,作为环境化学专家,Kozai (2001)很早就提出,Fe²⁺诱发蒙脱石矿物相变会导致膨润土膨胀性能退化,将给缓冲屏障长期性能稳定带来不确定性,并提醒岩土专家重视。既有文献表明,膨润土遭受 Na⁺、K⁺、Ca²⁺或 Mg²⁺入侵,膨胀性能会发生不同程度退化(表 3; Karnland *et al.*, 2007; Castellanos *et al.*, 2008; Komine *et al.*, 2009; He *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2019)。需要说明的是,上述研究基于开放、低温环境,且反应持续时间较短,膨润土膨胀性能呈退化趋势。当反应条件“苛刻”,例如 pH=12.0~13.0 时,膨胀性能退化原因直指蒙脱石溶解与矿物相变。这说明,矿物相变也是膨胀退化的诱因之一。

表 3 膨润土膨胀指标化学稳定性试验结果

Table 3 Chemical stability test of swelling index of bentonite

膨润土	侵入阳离子	试验条件	膨胀试验结果	机理分析	来源文献
MX80	Na ⁺	pH=13.0, 低温, 常压	性能退化	蒙脱石溶解与相变	Karnland 等(2007)
FEBEX	Na ⁺ , Ca ²⁺	pH=7.0~8.3, 低温, 常压	性能退化	未指出	Castellanos 等(2008)
Kunigel V1	Na ⁺ , Mg ²⁺	pH=7.8, 低温, 常压	性能略有退化	未指出	Komine 等(2009)
高庙子	K ⁺	去离子水, 低温, 常压	性能退化	蒙脱石溶解与相变	He 等(2019)
高庙子	Na ⁺ , K ⁺	pH=12.0~13.0, 中低温, 常压	性能退化	蒙脱石溶解与相变	Chen 等(2019)

与此前室内试验条件不同,处置工程服役周期以万年计,加之处置罐铁还原产物侵入以及处置库原位的高温高压环境,膨润土性能研究必须考虑矿物相变,这也是影响材料处置性能的关键因素。矿物相变导致蒙脱石含量减少,材料性能退化,威胁处置库屏障体系的长期安全稳定。事实上,材料性能指标不仅是缓冲屏障结构设计的核心关切点,亦可直观反映黏土矿物的成分变化。因此,需要从矿物相变角度出发,分析膨润土侵入 Fe²⁺的指标退化规律,创新缓冲屏障长期性能评价研究思路。

5 展望

学界对处置库服役期处于还原环境、处置罐释放 Fe²⁺已达成共识,并普遍认为 Fe²⁺会引起膨润土矿物相变和性能异化。但是,各国膨润土矿物相变模式和转化类型尚不统一,国外理论成果无法直接指导我国高放废物处置工程实践。高庙子膨润土矿物相变和性能异化研究成果的缺乏,直接制约了我国即将开展的地下实验室原位试验研究,并影响将来处置工程多

重屏障体系设计。可以预料,处置罐的腐蚀需要漫长时间,但处置库还原环境不会发生根本变化,铁最终会以二价状态侵入缓冲屏障。此外,处置库服役期核废料辐射热长期低于 100℃,北山地下水类型为 Cl^- - SO_4^{2-} - Na^+ 型,且呈弱碱性,地下水入渗初期,膨润土膨胀受限引入围岩反压。上述复杂地质条件下,高庙子膨润土的矿物相变及性能退化评价问题亟待解决,需开展:

(1) 还原环境 Fe^{2+} 诱发膨润土矿物相变的地球化学机理及环境因素胁迫效应研究。服役期处置库缓冲屏障将长期处于中低温-高压还原环境且存在 Fe^{2+} 侵入,在此认识基础上研究蒙脱石晶格内系列列化学反应,分析膨润土矿物相变的地球化学机理,提出我国缓冲屏障的抗矿物转化性能。

(2) 对处置库服役期间矿物相变的膨润土性能退化趋势的评价。此前,缓冲屏障和处置罐作为独立的研究内容,归口不同的学科领域,并从缓冲屏障对处置罐的性能影响这一单向研究作为突破目标。下一阶段,需要以膨润土与碳素钢的技术协调性为切入点,研究工程屏障之间,尤其是处置罐腐蚀产物对缓冲屏障性能的影响,解决缓冲屏障长期性能评价问题。

References

- Andersson K, Torstenfelt B and Rydberg J. 1979. Leakage of Niobium-94 from an Underground Rock Repository [R]. Chalmers University of Technology.
- Auqué L, Gimeno M J, Gómez J, *et al.* 2008. Potentiometrically measured Eh in groundwaters from the Scandinavian Shield [J]. *Applied Geochemistry*, 23(7): 1 820~1 833.
- Balmer S, Kaufhold S and Dohrmann R. 2017. Cement-bentonite-iron interactions on small scale tests for testing performance of bentonites as a barrier in high-level radioactive waste repository concepts [J]. *Applied Clay Science*, 135: 427~436.
- Bourdelle F, Truche L, Pignatelli I, *et al.* 2014. Iron-clay interactions under hydrothermal conditions: Impact of specific surface area of metallic iron on reaction pathway [J]. *Chemical Geology*, 381(14): 194~205.
- Castellanos E, Villar M V, Romero E, *et al.* 2008. Chemical impact on the hydro-mechanical behaviour of high-density FEBEX bentonite [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 33(Supp. 1): S516~S526.
- Chen Bao, Zhang Huixin and Chen Ping. 2012. Geochemical interactions between compacted gaomiaozhi bentonite and hyper-alkaline solution [J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 31(7): 1 478~1 483 (in Chinese with English abstract).
- Chen Y G, Sun Z, Cui Y J, *et al.* 2019. Effect of cement solutions on the swelling pressure of compacted GMZ bentonite at different temperatures [J]. *Construction and Building Materials*, 229: 116872. DOI: 10. 1016/j. conbuildmat. 2019. 116872.
- Cheshire M C, Caporuscio F A, Jové C C F, *et al.* 2018. Fe-saponite growth on low-carbon and stainless steel in hydrothermal-bentonite experiments [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 511(1): 353~366.
- Fernández A M, Kaufhold S, Sánchez L D M, *et al.* 2018. Evolution of the THC conditions in the FEBEX in situ test after 18 years of experiment; Smectite crystallochemical modifications after interactions of the bentonite with a C-steel heater at 100℃ [J]. *Applied Geochemistry*, 98: 152~171.
- Frédéric B, Frank L, Pierre D C, *et al.* 2017. Implications of safety requirements for the treatment of THMC processes in geological disposal systems for radioactive waste [J]. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 9(3): 428~434.
- Fukushi K, Sugiura T, Morishita T, *et al.* 2010. Iron-bentonite interactions in the Kawasaki bentonite deposit, Zao area, Japan [J]. *Applied Geochemistry*, 25(8): 1 120~1 132.
- Gaucher E C, Blanc P, Bardot F, *et al.* 2006. Modelling the porewater chemistry of the Callovian-Oxfordian formation at a regional scale [J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 338: 917~930.
- Guillaume D, Neaman A, Cathelineau M, *et al.* 2003. Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300℃ in the presence of metallic Fe [J]. *Clay Mineral*, 38: 281~302.
- Hadi J, Wersin P, Serneels V, *et al.* 2019. Eighteen years of steel-bentonite interaction in the FEBEX in situ test at the Grimsel Test Site in Switzerland [J]. *Clays and Clay Minerals*, 67(2): 111~131.
- He Y, Ye W M, Chen Y G. *et al.* 2019. Effects of K^+ solutions on swelling behavior of compacted GMZ bentonite [J]. *Engineering Geology*, 249(31): 241~248.
- JNC. 2005. H17: Development and management of the technical knowledge base for the geological disposal of HLW [R]. Tokyo: Japan Nuclear Cycle Development Institute.
- Kamei G, Oda C S, Mitsui S, *et al.* 1999. Fe(II)-Na ion exchange at interlayers of smectite; Adsorption-desorption experiments and a natural analogue [J]. *Engineering Geology*, 54: 15~20.
- Karlund O, Olsson S, Nilsson U, *et al.* 2007. Experimentally determined swelling pressures and geochemical interactions of compacted Wyoming

- bentonite with highly alkaline solutions[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32(1~7): 275~286.
- Kaufhold S, Hassel A W, Sanders D, *et al.* 2015. Corrosion of high-level radioactive waste iron-canisters in contact with bentonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 285: 464~473.
- King F, Ahonen L, Taxén C, *et al.* 2002. Copper corrosion under expected conditions in a deep geologic repository [R]. Stockholm: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
- Komine H, Yasuhara K and Murakami S. 2009. Swelling characteristics of bentonites in artificial seawater[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 46(2): 177~189.
- Kozai N, Adachi Y, Kawamura S, *et al.* 2001. Characterization of Fe-montmorillonite: A simulant of buffer materials accommodating overpack corrosion product[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 38(12): 1 141~1 143.
- Lan N T, Thao H M and Herbert H J. 2017. Development of Fe-rich clay minerals in a weathering profile derived from serpentinized ultramafic rock in Nui Nua massif, Vietnam[J]. *Geoderma*, 308: 159~170.
- Lantenois S, Lanson B, Muller F, *et al.* 2005. Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization[J]. *Clays and Clay Minerals*, 53(6): 597~612.
- Li Nana and Liu Yuemiao. 2019. Experiment Study on Adding Na_2CO_3 and Siderite into Bentonite under High Temperature and Low Oxygen Condition[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 53(12): 2 344~2 352(in Chinese with English abstract).
- Li Shengjie, Tang Chaosheng, Wang Dongwei, *et al.* 2019. Effects of boundary conditions on swelling behavior of buffer/backfill materials [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 41(4): 700~706 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yuemiao, Xu Guoqing and Liu Shufen. 1998. A study on buffer/backfill materials for HLW geological repository[J]. *Radiation Protection*, 14(4): 290~295(in Chinese with English abstract).
- Ma B, Laurent C, Alejandro F M, *et al.* 2019. A review of the retention mechanisms of redox-sensitive radionuclides in multi-barrier systems [J]. *Applied Geochemistry*, 100: 414~431.
- Marek P, Paul W, Veerle C, *et al.* 2019. Reactive transport calculations to evaluate sulphide fluxes in the near-field of a SF/HLW repository in the Opalinus Clay[J]. *Applied Geochemistry*, 100: 169~180.
- Mosser R R, Isabella P, Franck B, *et al.* 2016. Contribution of long-term hydrothermal experiments for understanding the smectite-to-chlorite conversion in geological environments[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(11): 97~119.
- Osacký M, Šucha V, Czimerová A, *et al.* 2013. Reaction of smectites with iron in aerobic conditions at 75°C [J]. *Applied Clay Science*, 72: 26~36.
- Pearson F J, Christophe T, Eric C, *et al.* 2011. Biogeochemical processes in a clay formation in situ experiment: Part E-Equilibrium controls on chemistry of pore water from the Opalinus Clay, Mont Terri Underground Research Laboratory, Switzerland[J]. *Applied Geochemistry*, 26(6): 990~1 008.
- Peronnet M, Villiéras F, Jullien M, *et al.* 2007. Towards a link between the energetic heterogeneities of the edge faces of smectites and their stability in the context of metallic corrosion[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 1 463~1 479.
- Petteri P, Margit S and Ulla V. 1996. On the origin and chemical evolution of groundwater at the Olkiluoto site[R]. POSIVA-96-04, Helsinki.
- Pusch R and Madsen F T. 1995. Aspects on the illitization of the Kinnekulle bentonites[J]. *Clays & Clay Minerals*, 43(3): 261~270.
- Pusch R, Kasbohm J, Knutssona S, *et al.* 2015. The role of smectite clay barriers for isolating high-level radioactive waste (HLW) in shallow and deep repositories[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 15: 680~687.
- Sahab M, Neff D and Dillmann P. 2008. Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 379: 118~123.
- Sasamoto H, Isogai T, Kikuchi H, *et al.* 2017. Mineralogical, physical and chemical investigation of compacted Kunigel V1 bentonite in contact with a steel heater in the ABM test package 1 experiment, Åspö laboratory, Sweden[J]. *Clay Minerals*, 52(1): 127~141.
- Sellin P & Leupin O. 2013. The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste management-a review[J]. *Clays and Clay Minerals*, 61(6): 477~498.
- Smart N R. 2009. Corrosion behavior of carbon steel radioactive waste packages: A summary review of Swedish and U. K. Research[J]. *Corrosion*, 65(3): 195~212.
- Wang Ju. 2019a. Design and R&D plan in the Underground Research Laboratory for the geological disposal of high level radioactive waste in China[A]. The 16th Annual Conference of Chinese rock mechanics and Engineering[C]. Beijing(in Chinese).
- Wang Ju. 2019b. Progress of geological disposal of high-level radioactive waste in china in the 21st century[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 53(10): 2 072~2 082(in Chinese with English abstract).
- Wang J, Chen L, Su R, *et al.* 2018. The Beishan underground research laboratory for geological disposal of high-level radioactive waste in China: Planning, site characterization and in situ tests[J]. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 10: 411~435.

- Wilson J, Cressey G, Cressey B, *et al.* 2006. The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(2): 323~336.
- Xu Yongfu. 2017. Mechanisms and models for bentonite erosion used for geologic disposal of high level radioactive waste: A review [J]. *Advances in Earth Science*, 32(10): 1 050~1 061 (in Chinese with English abstract).
- Ye W M, Borrell N C, Zhu J Y, *et al.* 2014. Advances on the investigation of the hydraulic behavior of compacted GMZ bentonite [J]. *Engineering Geology*, 169(4): 41~49.
- Yu Haihao, Sun De'an, Wei Changfu, *et al.* 2019. Swelling characteristics of bentonite with different initial water contents saturated by NaCl solution[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 41(3): 595~600 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Huyuan, Tong Yanmei and Jia Quanquan. 2020. Corrosion of GMZ bentonite by diffusion of strong alkaline solution[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 39(1): 166~176 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Q C, Zheng M, Huang Y L, *et al.* 2019. Long term corrosion estimation of carbon steel, titanium and its alloy in backfill material of compacted bentonite for nuclear waste repository [J]. *Scientific Reports*, 9(1): 1~18.

附中文参考文献

- 陈宝, 张会新, 陈萍. 2012. 高碱性溶液对高庙子膨润土溶蚀作用的研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 31(7): 1 478~1 483.
- 李娜娜, 刘月妙. 2019. 高温低氧条件下膨润土添加碳酸钠和菱铁矿试验研究[J]. *原子能科学技术*, 53(12): 2 344~2 352.
- 李胜杰, 唐朝生, 王东伟, 等. 2019. 多边界条件下缓冲/回填材料的膨胀特性[J]. *岩土工程学报*, 41(4): 700~706.
- 刘月妙, 徐国庆, 刘淑芬. 1998. 放废物地质处置库缓冲/回填材料性能测定[J]. *辐射防护*, 14(4): 290~295.
- 王驹. 2019a. 中国高放废物地质处置 21 世纪进展[J]. *原子能科学技术*, 53(10): 2 072~2 082.
- 王驹. 2019b. 中国北山地下实验室工程设计若干关键问题[A]. 第十六次中国岩石力学与工程学术年会论文集[C]. 北京.
- 徐永福. 2017. 高放废物地质处置库中膨润土的侵蚀机理和模型研究综述[J]. *地球科学进展*, 32(10): 1 050~1 061.
- 于海浩, 孙德安, 韦昌富, 等. 2019. 氯化钠溶液饱和和不同初始含水率膨润土的膨胀特性[J]. *岩土工程学报*, 41(3): 595~600.
- 张虎元, 童艳梅, 贾全. 2020. 强碱性溶液扩散对高庙子膨润土的化学腐蚀[J]. *岩石力学与工程学报*, 39(1): 166~176.