

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. doi: 10.3969/j.issn.1672-0636.2025.02.010

TIAN Zhen, LI Jiebiao, ZHOU Zhichao, et al. Review of hydrogeochemistry for geological disposal sites of high-level radioactive waste[J]. World Nuclear Geoscience, 2025, 42(2): 343-359(in Chinese).

## 高放废物地质处置场址地下水化学研究进展

田震,李杰彪,周志超,直越昊

1 核工业北京地质研究院, 北京 100029

2 中国国家原子能机构高放废物地质处置创新中心, 北京 100029

**摘要** 深地质处置是目前国际上公认且技术上最可行的高水平放射性废物安全处置方式, 开展处置场址地下水化学研究对于处置库的工程屏障设计及安全评价至关重要。对美国、瑞典、芬兰、瑞士和法国在地下水化学、同位素和地下水化学模拟等方面的研究成果进行总结和对比分析, 结合我国在高放废物地质处置研发现状, 提出我国还需进一步开展场址地下水化学的垂向分布、微生物、溶解气体以及场址氧化-还原条件和场址古气候等方面的研究, 并在此基础上构建处置库场址的水文地球化学描述模型以评估万年尺度处置库场址的安全性和稳定性。旨在总结国内外高放废物深地质处置地下水化学方面的研究进展, 为我国高放废物地质处置场址地下水化学研究提供参考。

**关键词** 高放废物; 地质处置; 地下水化学; 同位素; 研究进展

中图分类号 P641 文献标志码 A 文章编号 1672-0636 (2025) 02-0343-17

## Review of hydrogeochemistry for geological disposal sites of high-level radioactive waste

TIAN Zhen, LI Jiebiao, ZHOU Zhichao, ZHI Yuehao

1 Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

2 CAEA Innovation Center for Geological Disposal of High-Level Radioactive Waste, Beijing 100029, China

**Abstract:** Deep geological disposal is currently internationally recognized most technically feasible method for the safe disposal of high-level radioactive waste. The chemical characteristics of groundwater at the disposal site are crucial for the design of engineering barriers and safety assessment of the disposal facility. This paper summarizes and compares the research achievements in groundwater chemistry, isotopes, and groundwater chemical modeling in the United States, Sweden, Finland, Switzerland, and France. Combining the foreign achievement with the current research status of high-level radioactive waste geological disposal in China, the paper proposes that China need to conduct further research on aspects such as the vertical distribution of groundwater chemistry at the site, groundwater microorganisms, dissolved gases in groundwater, the redox

基金项目: 中核集团基础研究项目(编号: 中核科发2022[439])资助

收稿日期: 2024-10-30 改回日期: 2025-03-19

第一作者: 田震, 男, 1998年生, 在读硕士研究生, 研究方向为水文地球化学。E-mail: tianzhen981013@163.com

通信作者: 周志超, 男, 1983年生, 正高级工程师, 博士, 从事高放废物地质处置研究。E-mail: zhouzhichao2006@163.com

Supported by The China National Nuclear Corporation Fundamental Research Project (No. 2022[439])

Received date: 2024-10-30 revised date: 2025-03-19

First author: TIAN Zhen, male, born in 1998, master's degree candidate, focusing on hydrogeochemistry. E-mail: tianzhen981013@163.com

Corresponding author: ZHOU Zhichao, male, born in 1983, senior engineer, PhD, focusing on the R&D of geological disposal for high-level radioactive waste. E-mail: zhouzhichao2006@163.com

conditions of the site, and the paleoclimate of the site. Based on the above achievement, a hydrogeochemical model of the disposal site should be developed to evaluate the safety and stability of the disposal site at a timescale of tens of thousands years. This study aims to provide a reference for China's research on groundwater chemistry at high-level radioactive waste disposal sites.

**Keywords:** high-level radioactive waste; geological disposal; hydrogeochemistry; isotopic; review

核能核电的利用过程中,必将产生一定数量的高水平放射性废物(以下简称“高放废物”),其具有放射性强、毒性高、半衰期长以及释热率高等特点,如何对其进行安全处置已成为关系到核工业可持续发展和环境保护的战略性课题<sup>[1]</sup>。目前,国际上广泛认可且技术上可行的安全解决方案是深地质处置,采用多重屏障系统进行处置库设计,即高放废物在玻璃固化后贮存在金属废物罐中,包裹以膨润土为主要成分的缓冲材料,最后埋入距地表 500~1 000 m 深的稳定地质体中,确保高放废物与生物圈万年以上的隔离<sup>[2]</sup>。在长期的地质处置过程中,地下水被认为是最重要的载体,在一定条件下能够有效携带并释放放射性核素,使其进入生物圈。因此,查明场址的水文地质特征对高放废物安全处置具有重要的科学意义和工程应用价值。

研究高放废物处置场址水文地质条件时,场址地下水化学研究是一个极为重要且不可缺少的一环。首先,地下水具有复杂的化学成分,其能够与工程屏障系统发生化学反应,对金属废物罐进行腐蚀、使膨润土性能发生变化等,进而导致工程屏障失效。其次,场址地下水化学环境的变化会进一步影响放射性核素的物理化学状态和释放迁移行为,对放射性核素迁移方式具有极其重要的影响<sup>[3]</sup>。另外,开展地下水化学调查与分析可进一步查明场址地下水的成因、地下水补-径-排关系及地下水形成演化规律,从而识别潜在的地下水及核素迁移优势路径,为场址水文地质适宜性评价提供关键参数。最后,要准确评估高放废物处置库的长期安全性,必须充分了解古气候及长期气候的演化情况,而地下水化学研究正是分析这一演化规律的重要工具<sup>[4]</sup>。因此,开展地下水化学研究对于高放废物安全处置极为重要。

目前,各个有核国家均已开展高放废物处

置场址的地下水化学的相关研究工作,我国高放废物处置研发进展目前已由前期场址筛选逐渐过渡到地下实验室工程建设阶段,研究重点侧重于场址水文地质特性精细评价。基于此,本文旨在总结国内外高放废物地质处置场址地下水化学研究领域最新进展,为我国后续开展高放废物地质处置场址地下水化学研究提供参考。

## 1 国外研究进展

在高放废物地质处置领域,各国依据场址的地质条件和处置需求,因地制宜地开展地下水化学研究。这些研究主要围绕地下水化学、同位素、水化学模拟以及溶解气体等方面展开。

### 1.1 美国

尤卡山(Yucca Mountain)是被美国最早选定为高放废物地质处置研究场址的地区,美国能源部率先在尤卡山凝灰岩场址开展高放废物地质处置研究,并于 1996 年建成了一条长达 8 km 长的地下实验室(图 1)<sup>[5]</sup>。场址年降雨量极其有限,约为  $5 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ ,入渗补给量低。实验室位于地下平均 300 m 的非饱和带中,非饱和带厚度高达 600~700 m 之间,且富含斜发沸石、钙沸石等对核素有强吸附能力的矿物,这类矿物具有多孔结构和较强的阳离子交换能力,可通过离子交换机制吸附放射性核素,有效阻滞核素向外迁移。

尤卡山场址地下水化学研究表明,该场址地下水以低矿化度的  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  型为主,TDS(总溶解固体)约  $368.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  约  $26.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  约  $6.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}^+$  约  $67.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{K}^+$  约  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^-$  约  $24.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  为  $200.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  约  $67.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$  约  $67.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 值约 7.3~8.4。非饱和带地下水 Eh(氧化-还原电位)值为  $170 \pm 60 \text{ mV}$ ,表现为氧化环境,氧化环境可能破坏工程屏障,使得处置库金属屏障寿

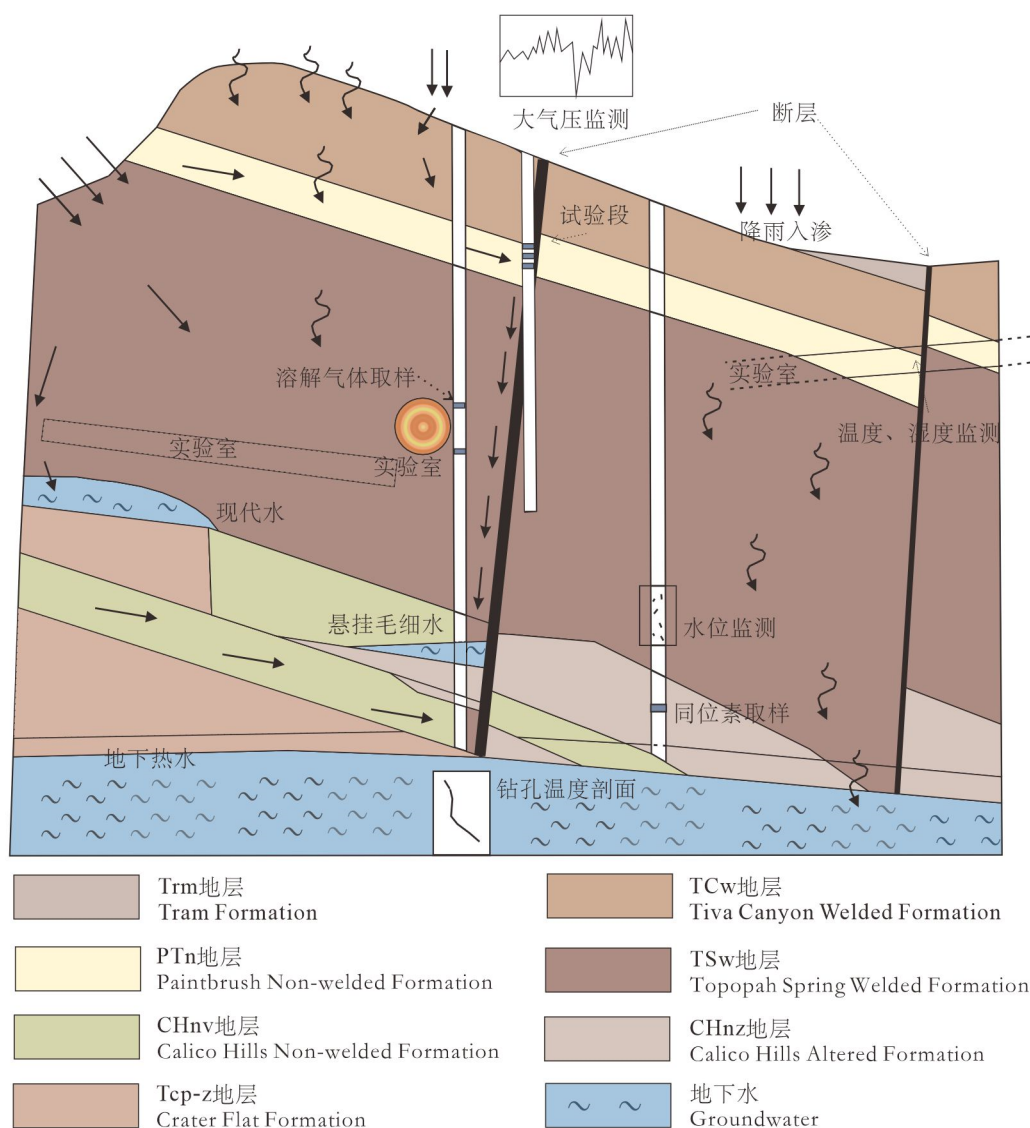


图 1 尤卡山断面示意图(据参考文献[5]修改)

Fig. 1 Yucca mountain cross-section schematic map(modified after reference [5])

命缩短,放射性核素更容易溶解,增加了随地下水迁移扩散的风险,不利于高放废物处置<sup>[5]</sup>。

在地下水同位素研究方面, Yang 等采用甲苯蒸馏、真空蒸馏法提取非饱和带水样品,并进行同位素测定, D、<sup>18</sup>O 同位素结果接近尤卡山降水量线,说明地下水主要以降雨入渗补给为主,其值相对偏低,符合高纬度冷湿气团特征。同时,瑞利分馏模型计算结果表明蒸发量不足 12%,蒸发损失不大。上述结果说明地下水的主要补给来源是冬季降水。使用 <sup>14</sup>C 同位素进行地下水年龄的测定结果表明,尤卡山南部地下水较北部地下水年轻,年龄介于 9~18 ka 之间,表明场址地下水循环缓慢。Yang 等还利用 <sup>3</sup>H 区分 1954 年后补给的近现代水,

场址仅有少数地下水样品中 <sup>3</sup>H 含量介于 20~40 TU 之间,说明现代地下水的混入程度较低<sup>[6]</sup>。

在地下水化学数值模拟领域,许天福等基于 TOUGH2 开发了 TOUGHREACT 软件<sup>[7]</sup>,模拟地下水化学场演化,其核心功能包括:水-岩-气相互作用建模、核素迁移预测以及长期地下水化学演化预测等。Liu 等利用 TOUGHREACT 模拟热-水-化学(THC)耦合过程,水动力场以非饱和流动为主,模拟水-气共存情况下地下水中矿物溶解沉淀过程,结果表明,方解石、菱铁矿等矿物在一百年以内快速溶解,导致岩石的孔隙率增加,而在一百年后逐渐沉淀,填充裂隙,降低岩石的渗透率<sup>[8]</sup>。同

时,在尤卡山地下水系统分析中,Gómez等基于M3(Multivariate Mixing and Mass Balance)程序构建了尤卡山地下水化学混合模型,该模型通过质量平衡方程与多元统计方法,量化了4类地下水的混合比例,该研究表明古生代碳酸盐岩地下水占17%,古近系凝灰岩地下水占19%,第四纪盆地地下水占15%,大气降水占49%。Yang等采用PHREEQC程序计算矿物饱和指数,其中石膏、白云石等溶解矿物处于未饱和状态,石英、方解石则为过饱和<sup>[9]</sup>。Sonnenthal等使用TOUGH2中T2R3D模块进行三维数值模拟,研究尤卡山非饱和带中氯离子和锶离子浓度的空间分布及演化,研究表明,地下水优先沿渗透率较高的火山碎屑岩层下渗,在垂向流动过程中,离子浓度变化较大,地下水下渗至低渗透性的凝灰岩层时受到阻隔,流动方向由垂向流动转为侧向流动,侧向流动过程中,地下水与围岩发生显著的离子交换与矿物沉淀作用,从而有效增强对放射性核素的滞留能力<sup>[10]</sup>。

在气候演化研究方面,Paces等根据铀系同位素组成,推断出更新世非饱和带地下水位比现在地下水水位高25~50 m<sup>[11]</sup>。Stuckless等利用方解石中的<sup>18</sup>O建立了尤卡山补给区域第四纪晚期的古气候,结果显示过去冰期年平均气温比现在低10~15℃,降水量是现今降水量的1.4~3倍,预测尤卡山在下一个冰期的年平均温度介于0~9℃之间,年平均降水量是现今降水量的1.34~3.01倍。根据古气候变化规律,未来降雨量增加可能导致地下水水位的抬升,这对于非饱和带处置场址而言,有核素迁移的风险,对此需要采取有效的防护措施<sup>[12]</sup>。

美国尤卡山凝灰岩场址地下水补给条件差,非饱和带厚度大,具有能够吸附核素的沸石。地下水以低矿化度的HCO<sub>3</sub>-Na型为主,但氧化环境可能降低处置库的安全性。地下水同位素研究表明,地下水主要来自冬季降水,循环极为缓慢。数值模拟研究进一步揭示地下水由4种水源混合形成,而方解石等矿物的沉淀作用有助于增强核素的滞留能力。过去冰期与未来冰期降雨量接近,明显高于现在的降雨量,可能会导致地下水水位抬升。尽管场

址存在一定的风险,但综合水文地球化学条件来看,仍显著优于多数候选场址,采取相应措施可以保证高放废物的长期安全处置。

## 1.2 瑞 士

瑞士核废物处置机构(NAGRA)自1972年成立以来,一直负责该国高放废物地质处置库选址任务。NAGRA在黏土岩中建设Mont Terri地下实验室开展地下水化学研究的目的是为评估黏土岩场址的水文地质特性、地下水化学行为及长期安全性提供详实的数据支持,目前已在地下水采样技术、同位素分析及水化学模拟等方面取得了重要进展<sup>[13]</sup>。

在地下水采样方法方面,Mont Terri地下实验室为黏土岩场址岩体,其渗透系数极低,约为 $10^{-13} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,地下水流速极其缓慢,因此传统采样方法需要较长时间收集足够的地下水样品。为了解决这一难题,Heitzmann等在斜向上的钻孔内开展了排水试验(Drainage Water Experiments),利用封隔器循环注入惰性气体(如氮气或氩气)的方法收集岩石孔隙中缓慢渗出的地下水。在斜向下的钻孔中,开展原位扩散平衡试验(In Situ Diffusive Equilibration Experiments),该试验通过在钻孔中循环注入模拟原位地下水化学组分的人工合成水,并监测其水化学成分的变化,以此反推原位孔隙水的化学组成<sup>[14]</sup>。

在地下水化学特征研究方面,图2展示了该场址周围3条典型剖面地下水化学的垂向分布特征,该场址以Cl-Na型地下水为主,盐度具有随深度增加的趋势。Ca<sup>2+</sup>约为12.7 mg·L<sup>-1</sup>,Mg<sup>2+</sup>约为12.1 mg·L<sup>-1</sup>,Na<sup>+</sup>约为200.2 mg·L<sup>-1</sup>,K<sup>+</sup>约为1.3 mg·L<sup>-1</sup>,Cl<sup>-</sup>约为231.0 mg·L<sup>-1</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>约为12.3 mg·L<sup>-1</sup>,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>约为0.01 mg·L<sup>-1</sup>,pH值为7.0~8.2。为预测孔隙水化学成分,Wersin等采用醋酸铵法和氯化钡-硫酸强迫交换法等方法开展了阳离子交换容量(CEC值)的研究,结果表明:CEC值为80~180 meq·kg<sup>-1</sup>,以Na<sup>+</sup>为主,其次是Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和K<sup>+</sup>,交换比例随深度增加,较高CEC值对核素迁移有一定吸附作用,CEC值越高,介质可提供的阳离子吸附位点越多,对核素的吸附量越大<sup>[15]</sup>。

在地下水同位素研究方面,Heitzmann等使

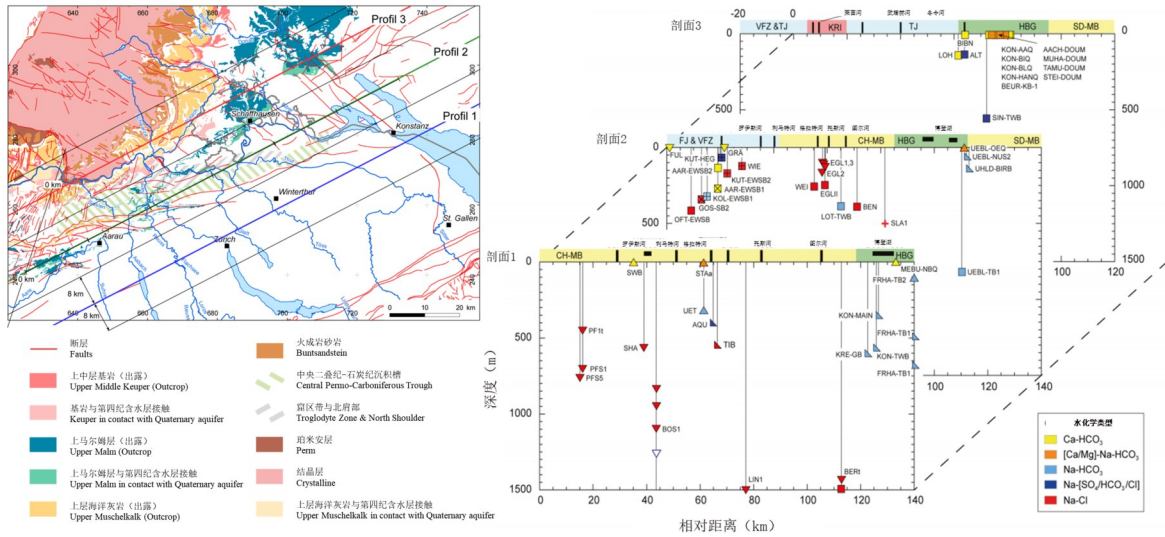


图2 地下水化学空间分布(据参考文献[16]修改)

Fig. 2 Spatial distribution of groundwater chemistry(modified after reference [16])

用同位素扩散交换法确定了孔隙水中 D、<sup>18</sup>O 同位素含量,并基于多种同位素 (<sup>3</sup>H、<sup>85</sup>Kr、<sup>14</sup>C、<sup>81</sup>Kr、<sup>39</sup>Ar 和 <sup>36</sup>Cl)方法,查明了场址地下水年龄的空间分布特征,<sup>3</sup>H 显示浅部地下水年龄为数月至几十年,而 <sup>81</sup>Kr 显示深部地下水年龄高达 13.2~32 ka<sup>[14]</sup>。对断层带内方解石和天青石等裂隙充填物中的 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 的比值分析表明,古地下水来源于海洋的侧向补给<sup>[16]</sup>。此外, Mazurek 利用原位孔隙地下水中的 Cl<sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>、S 同位素推测出 2 300 万年前存在古代海水的入侵<sup>[17]</sup>。

在地下水化学模拟研究方面,Wersin 等利用 PHREEQC 水文地球化学建模软件模拟并评估建设施工过程中大量 CO<sub>2</sub> 进入场址深部引起地下水化学的变化,结果表明,CO<sub>2</sub> 分压的变化对地下水 pH 值的影响较为有限。围岩黏土矿物(高岭石和伊利石)通过缓冲作用,有效防止地下水的 pH 由 6.7 降至 4.7。这表明,在黏土岩场址环境中,即便受到较强的 CO<sub>2</sub> 扰动,地下水环境仍能保持相对稳定的化学状态<sup>[15]</sup>。

在地下水溶解气体研究方面,Yama 等在实验室巷道中利用气体循环系统和质谱仪开展了地下水溶解气体浓度的长期监测,以此来评估地下水环境长期稳定性。监测数据显示,地下水中 O<sub>2</sub> 浓度随时间急剧降低,这与黄铁矿中的 Fe<sup>2+</sup> 氧化消耗氧气有关。稀有气体(He、Ar、

Kr 和 Xe)随着溶解气体释放以及 U-Th 衰变而增加<sup>[19]</sup>。Wersin 等基于溶解气体数据,模拟气体在岩石中扩散行为,结果显示气体浓度由大到小依次为 N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>,表明地下水经历了长期的封存,处于还原环境<sup>[15]</sup>。

在地下水古气候研究方面,Waber 等利用原位孔隙水中的 D、<sup>18</sup>O 同位素结合大气降水线,推断出孔隙水来源于冰河时期,补给高度约为 800~1100 m,并使用稀有气体温度计反演古补给温度,通过井下采样器和统计方法获得了可靠的样品和温度数据,认为 Kr 和 Xe 在产生后的几百万年间稳定性极高,在大量应用中证明其数据反演古温度非常可靠,研究表明,场址古温度相较于现在低 3.7±1.6 °C,温度保持相对稳定<sup>[16]</sup>。

瑞士在 Mont Terri 地下实验室系统研究了黏土岩场址原位孔隙水的化学特性,创新孔隙水采样技术以克服低渗透性岩体的取样难题。场址地下水较高的 CEC 值有助于吸附放射性核素,同位素结果表明深层地下水年龄较老(13.2~32 ka),结合古代海水入侵的证据,表明地下水长期封存,流动极为缓慢。黏土矿物对 CO<sub>2</sub> 扰动有较强的缓冲作用,有助于维持地下水环境的稳定。地下水溶解气体研究表明,该场址地下水长期封存并处于还原环境,而古气候研究揭示冰河时期古温度较现今低 3.7±

1.6 °C, 温度变化平稳。综合来看, 该场址具备高放废物地质处置的条件。

### 1.3 法国

法国的高放射性废物地质处置项目始于 1991 年, 主要由法国放射性废物管理局 (ANDRA) 负责执行。ANDRA 在高放废物处置选址决策过程中建立了多维度的评价体系, 不仅涵盖地质水文要素, 还考虑了工程地质条件、社会经济等因素, 最终选择在渗透性极低的 Bure 黏土岩中建造地下实验室。据此, 法国系统开展场址地下水化学特征、地下水化学模拟、地下水化学扰动、地下水年龄以及地下水古温度等研究, 并取得了较为丰硕的成果<sup>[20]</sup>。

地下水化学研究表明, Bure 场址地下水中  $\text{Ca}^{2+}$  平均为  $601.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  平均为  $40.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}^+$  平均为  $101.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^-$  平均为  $425.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  平均为  $328.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  平均为  $45.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 地下水化学离子浓度稳定, 地下水化学类型为  $\text{Cl} \cdot \text{SO}_4\text{-Ca}$  型水。pH 值介于 6.9~7.6 之间, 场址深部地下水为还原环境 (Eh 值介于 -180~-150 mV 之间), 还原环境有利于促进核素的吸附沉淀。

在地下水化学模拟研究方面, Éric 等基于水-岩相互作用、离子交换和气体平衡等采用 PHREEQC 进行计算, 通过调整  $\text{Cl}^-$  浓度、 $\text{CO}_2$  分压和阳离子浓度等初始条件进行预测, 结果表明, 地下水中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  受道格统地层地下水下渗影响, 浓度沿着 NE-SW 方向降低, 模拟预测得到的孔隙水组成与试验结果相近, pH 介于 7.00~7.28 之间, Eh 介于 -176~-156 mV 之间, 区域孔隙水为还原环境<sup>[21]</sup>。

在地下水同位素研究方面, Lavastre 等利用  $^3\text{H}$ 、 $^{14}\text{C}$  和  $^{36}\text{Cl}$  同位素综合确定地下水的年龄,  $^3\text{H}$  活度低于背景值, 表明现代地下水补给较少。 $^{14}\text{C}$  测年结果显示地下水年龄介于 17~30 ka 之间, 更古老的地下水通过  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}^-$  比值计算的地下水年龄介于 360~800 ka 之间, 表明该地区地下水年龄较老, 有较长的滞留时间, 地下水补给能力较弱<sup>[22]</sup>。

在地下水古温度研究方面, Lavastre 等使用装有阀门的铜管采集地下水, 采集前对铜管进行抽真空处理, 避免混入空气杂质, 并利用

Noble90 Matlab code 代码校正气体含量。稀有气体温度计计算结果表明场址末次冰期补给温度介于 3.0~8.6 °C 之间, 比场址的现代平均温度低 2~7 °C<sup>[23]</sup>。

综合来看, 法国场址地下水化学稳定, 并处于长期还原环境, 有助于滞留核素。地下水化学模拟结果与现场试验观测高度一致,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  呈现沿 NE-SW 方向降低的趋势, 反映了地下水流动及溶质迁移特征。场址地下水年龄较老, 补给能力有限。末次冰期时的补给温度比现今低 2~7 °C, 表明气候条件长期相对稳定。这些特征表明, 该场址具备长期安全处置高放废物的水文地球化学条件。

### 1.4 瑞典

瑞典核燃料和废物管理公司 (SKB) 负责瑞典高放废物地质处置, 研究主要聚焦于瑞典东海岸附近的 Forsmark 和 Laxemar 高放射性废物地质处置候选场址。为了系统地进行场址特性评价, SKB 在 Oskarshamn 镇建造 Äspö 地下实验室, 分析地下水化学特征、同位素特征和溶解气体特征等, 确保高放废物处置的长期安全性, 为处置库的设计和运行提供科学依据。

在地下水采样方面, SKB 制定了严格的分级取样标准, 以确保取样过程的精确性和数据的可靠性, 这些标准涵盖了钻井液含量、采样方法、数据的完整性、电荷平衡检查、同位素数据完整性、取样段长度样品序列和时间序列等多个方面, 每个标准分为 1~5 级, 最终类别等级由最差等级决定, 确保高放废物处置研究数据的可靠性。

在地下水化学特征研究方面, Äspö 场址地下水中  $\text{Ca}^{2+}$  约  $123.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  约  $10.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}^+$  约  $288.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{K}^+$  约  $4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^-$  约  $548.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  约  $111.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  约  $105.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 以低 TDS 的  $\text{Cl}-\text{Na} \cdot \text{Ca}$  型地下水为主, pH 值介于 7.3~8.2 之间, Eh 值介于 -281~-143 mV 之间。并且, 基于长期安全评价结果, 建立地下水化学参数适宜性范围: TDS 值  $< 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、Eh 值  $< 0 \text{ mV}$ 、pH 值介于 6~10 之间、 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} > 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (确保水-岩相互作用稳定)、DOC  $< 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (防止有机物促进微生物降解核素)、胶体  $< 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (减少核素在胶

体上的吸附和迁移)。此外, Nilsson 等通过定期分析钻孔和主要流水裂隙中地下水主要离子含量, 研究场址水化学垂向分布规律, 发现  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  浓度随深度增加, 这一趋势表明深层地下水长期受水-岩相互作用控制。同时, 对地下水的 Eh、pH、温度和电导率等物理-化学指标也开展长期动态监测, 随深度增加, Eh 逐渐降低, 表明深部地下水处于长期封闭环境<sup>[24]</sup>。

在地下水同位素研究方面, Mahara 等通过  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  和  $^4\text{He}$  同位素研究表明, Äspö 地区地下水年龄在 4.3 Ma 以上, 呈现出陆源古地下水特征, 更新速率极慢, 与现代水循环隔离, 证明场址地下水环境长期稳定<sup>[25]</sup>。Lindsay 等通过对地下水 U 同位素的研究表明, 近百万年内, 碳酸盐控制着 U(IV) 矿物的沉淀溶解过程, 进而表明水-岩作用控制 U 的状态和分布<sup>[26]</sup>。此外, Maria 等通过  $^{14}\text{C}$  同位素识别出场址不同类型地下水混合时间, 其中利托里纳海水在 5 000~10 000 年前混入, 冰川融水在 15 000~20 000 年前混入。同时 D、 $^{18}\text{O}$  同位素也证明了地下水混入的历史, 场址高盐地下水 D、 $^{18}\text{O}$  值偏低, 表明其曾与冰川融水混合, 混入利托里纳海水的地下水位于大气降水线下方, 受到部分蒸发效应影响<sup>[27]</sup>。

为进一步评估地下水的氧化-还原环境,

Pedersen 等对 Forsmark 和 Laxemar 两个场址的地下水溶解气体的数量和成分(包括  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{SF}_6$  和 CFCs 等)开展了检测和定期监测工作。研究表明, 地下水溶解气体总含量随深度增加而增加,  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的浓度随深度不同程度降低。He 和烃类气体随深度而增加, 进一步说明地下水来源较深或滞留时间较长。当溶解气体总量超过饱和大气压时, 核素能够附着于气泡在地下水中快速扩散, 不利于高放废物处置的安全。结合微生物研究结果, 深部  $\text{CH}_4$  气体由产甲烷菌产生, 而  $\text{H}_2$  则可能来源于厌氧微生物的代谢<sup>[28]</sup>。

在地下水化学模拟方面, Javier 等开发了 M3 地下水化学模拟程序, 用于解析地下水的混合机制, 该程序通过主成分分析方法区分不同水化学特征, 通过分析  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Cl}^-/\text{Mg}^{2+}$  和  $^{18}\text{O}$  在不同深度的偏差规律, 识别地下水的来源以及混合作用, 图 3 为一组浅层地下水混合的计算结果, 表明了场址地下水由海水、大气降水、盐水、冰川融水 4 种水混合, 其中海水占 12.1%, 大气降水占 18.0%, 盐水占 11.3%, 冰川融水占 58.6%<sup>[29]</sup>。Gómez 等基于 M3 地下水化学模拟程序, 对场址地下水化学特征进一步分析, 发现场址浅层地下水主要以大气降水和冰川融水为主, 深部地下水主要以盐水为主, 海水占比介于 5%~25%之间<sup>[30]</sup>。

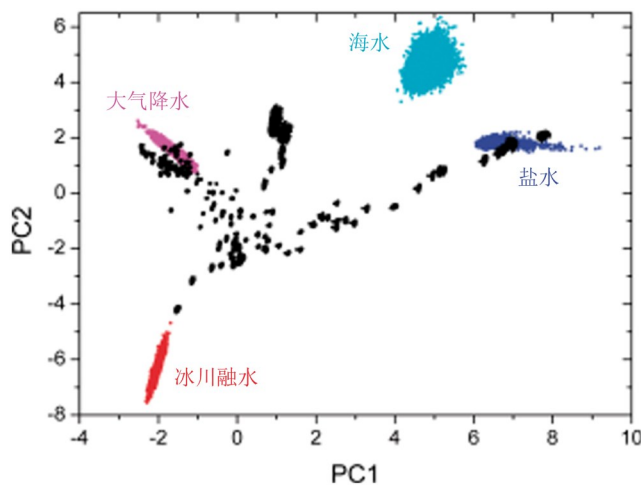


图3 不同地下水混合结果(据参考文献 [29]修改)

Fig. 3 Results of mixing different groundwaters (Modified after reference [29])

在上述研究的基础上, Laaksoharju 等构建了瑞典水文地球化学场址描述模型流程(图 4), 该

模型是一种综合性工具, 用于描述和预测地下水的化学特征、来源、演化过程及其空间分布情况。

SKB通过数据收集、数据筛选、水文地球化学分析、模型构建水文地球化学场址描述模型,使用OpenDX、TECPLOT等软件进行可视化分析,从而预测地下水化学成分、微生物和胶体等对处置库的影响。综合研究表明,场址浅部地下水的演化主要由混合作用控制,深部地下水由水-岩相互

作用控制。500 m以下地下水处于封闭环境,化学成分稳定,不会加速核素迁移。在当前地质条件下,场址地下水化学将在至少三万年内保持稳定。即使在冰期极端条件下,场址深部地下水的流动路径不会显著改变,多重屏障体系依然可以保持处置库的安全<sup>[24,27,31]</sup>。

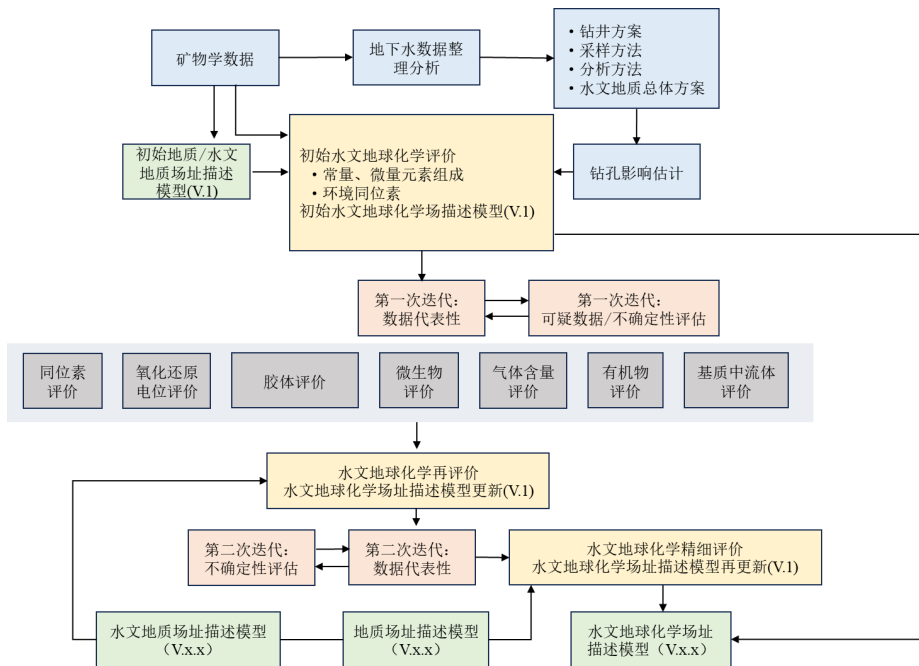


图4 水文地球化学场址描述模型整体流程(据参考文献[31]修改)

Fig. 4 Workflow of Hydrogeochemical site descriptive model(modified after reference [31])

综上所述,瑞典在地下水化学研究方面建立了严格的采样与分级标准,并提出场址地下水化学适宜性范围,以确保数据的科学性与可靠性。研究表明,场址地下水化学环境稳定,深部地下水长期处于封闭状态,地下水年龄较老,近现代水的混入极少,呈现典型的陆源特征。M3模拟程序分析结果显示,场址地下水由4种不同来源的水体混合而成,其中浅层地下水主要受冰川融水影响,而深层地下水则以盐水为主。此外,瑞典通过构建水文地球化学场址描述模型,系统研究地下水化学的长期演化趋势,结果表明500 m以下地下水长期封闭,即使在极端气候变化下仍能保持稳定。因此,瑞典的地下水化学研究体系完善,研究成果为高放废物处置库的选址和安全性评估提供了科学依据,具有重要的参考和借鉴价值。

### 1.5 芬兰

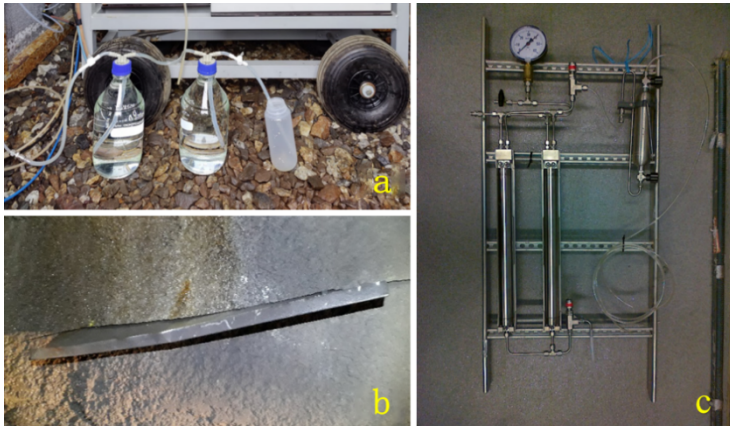
芬兰高放废物地质处置研究由芬兰放射

性废物管理公司(Posiva)主导,全国范围的场址筛选开始于1983年,通过场址筛选,2001年将Olkiluoto场址确定为处置库场址,开始进行场址安全评价<sup>[32]</sup>。Posiva在地下水采样与化学特征研究、地下水化学模拟研究、微生物、气体研究及气候演变研究方面取得了丰富成果,并于2024年8月30日建成全世界第一个试运行的高放废物处置库,为全球高放废物处置研究提供了重要参考。

在地下水采样方法与设备研发方面,Pitkänen等为确保地下水中易变组分在取样过程中保持稳定,利用氮气的化学惰性,在采样过程中向水样中充入氮气以保护易变组分(图5a),并与监测设备连接防止水样污染,从而获取可靠的地下水化学参数。对于流量较小的导水裂隙,采用图5b所示的方法,将金属板插入裂隙,用集水器收集地下水,防止地下水沿砾壁溶解易溶矿物导致地下水化学组分发生

改变。对于溶解气体采样,采用配备压力阀的容器进行溶解气体采样(图 5c),采样前需在容

器内充满氮气,从而保证采集到的地下水溶解气体保持稳定状态<sup>[33]</sup>。



a—采样瓶采样; b—裂隙采样; c—溶解气体采样。

a- Sampling bottle sampling; b-Fissure sampling; c-Dissolved gas sampling.

图 5 芬兰地下水采样设备

Fig. 5 Groundwater sampling equipment in Finland

地下水化学特征研究方面,场址地下水化学成分,  $\text{Ca}^{2+}$  约  $88.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  约  $15.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}^+$  约  $24.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{K}^+$  约  $0.67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^-$  约  $59.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  约  $47.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 地下水化学类型为  $\text{Cl-Na}\cdot\text{Ca}$  型水。Eh 值介于  $-400\sim+100 \text{ mV}$  之间,微咸水中 pH 值介于  $7.0\sim7.5$  之

间,咸水中 pH 值介于  $7.5\sim8$  之间<sup>[34,39]</sup>。如图 6 所示,该场址地下水化学类型在垂向上受到水-岩相互作用的影响,300 m 以上的浅部地下水中富含  $\text{SO}_4^{2-}$ 。水平方向上受到氧化-还原作用、矿物的溶解沉淀和微生物作用,导致水化学类型发生变化。

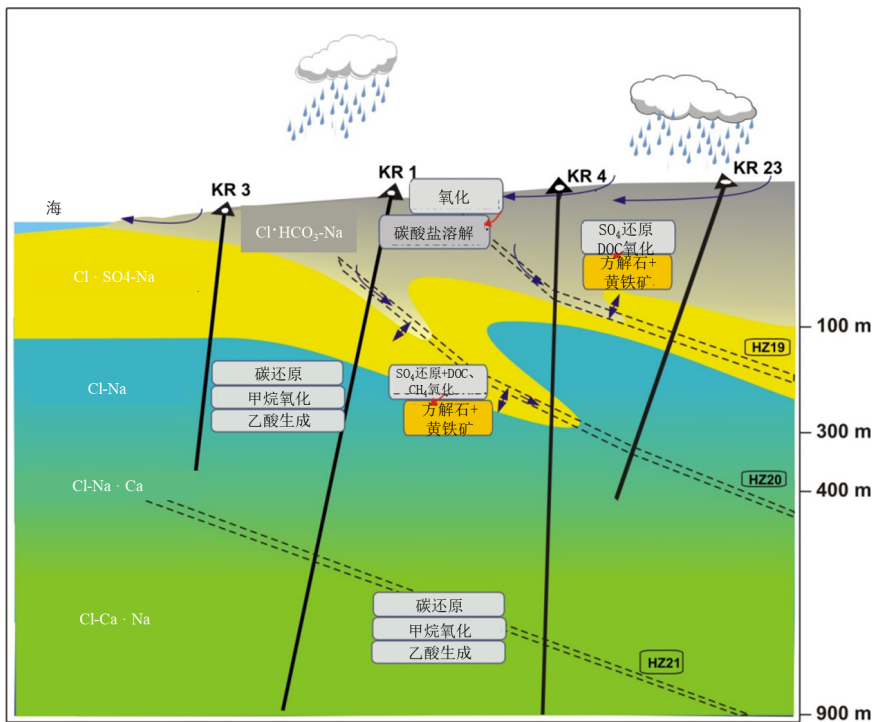


图 6 Olkiluoto 场址地下水化学(据参考文献[34]修改)

Fig. 6 Groundwater chemistry at the Olkiluoto site(modified after reference [34])

在地下水化学模拟研究中,Salonen 等基于化学反应迁移方程,系统评估了不同阶段的水化学演变对处置库安全性能的影响。结果表明,处置库运行期,地下水的 pH 介于 7~9 之间,Eh 约为 -250 mV, O<sub>2</sub> 在裂隙中的渗透深度小于 0.5 m,黄铁矿氧化消耗 O<sub>2</sub>, Eh 保持还原状态。处置库关闭密封后,地下水流速降低,迁移时间更长,地下水化学环境趋于稳定。碳酸钙矿物对 pH 具有缓冲作用,维持地下水 pH 值在 7.5 左右。黄铁矿维持 Eh 介于 -199~-176 mV 之间,保持地下水环境处于长期还原状态<sup>[35]</sup>。

微生物研究发现,斜坡道的开挖使得氧气增多,微生物的活性增强,300 m 深度的微生物比较活跃,微生物通过代谢活动,降解有机碳以及产生 CH<sub>4</sub>。然而,炸药爆破会将氮元素带入地下水,地下水中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>在微生物的还原作用下迅速消耗为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup><sup>[35]</sup>。硫细菌具有限制硫化物的能力,硫循环主要通过地下水中硫氧化菌和还原菌的氧化-还原作用形成<sup>[36]</sup>。

在地下水溶解气体研究方面,CH<sub>4</sub> 的来源主要有生物成因、热成因和化石燃料成因等,芬兰采用 <sup>13</sup>C 同位素识别了 CH<sub>4</sub> 的来源,研究发现,深部地下水中 CH<sub>4</sub> 以热成因占主导地位,He、H<sub>2</sub> 以及总溶解气体的浓度随深度呈现增大

的趋势,DO 值极小,Ar 较为稳定。深部地下水中大量还原性气体聚集,微生物活动进一步消耗 H<sub>2</sub> 生成 CH<sub>4</sub>,将 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原成 H<sub>2</sub>S,从而形成稳定的还原性环境。CH<sub>4</sub> 促进 Fe(III) 的还原,促进黄铁矿的生成,从而有利于维持地下水环境的还原性<sup>[37]</sup>。

在气候研究方面,Lord 等开展长期气候演变研究,以 <sup>18</sup>O 代表的古气候数据作为基础,模拟人为排放 CO<sub>2</sub> 对未来气候的影响,预测未来一百万年气候可能发生的演变,包括土壤温度、湿度和风速等。预测处置库场址在下一个冰期的气候变化,冰盖边缘风速增加,湿度降低。土壤温度降低,可能形成永久冻土,需要评价冻土对工程结构的长期影响<sup>[38]</sup>。

芬兰与瑞典高度合作开展高放废物地质处置研究项目,地下水化学研究方法与瑞典类似,表 1 列举了瑞典与芬兰地下水化学研究的异同点,通过对比可以发现,两者地下水化学条件仅在离子浓度上存在一定差异。垂向方向上水化学类型变化相似,但芬兰盐度梯度更大。地下水的 pH 范围相似,但 TDS 在微咸水范围内时,瑞典地下水的 pH 值更高。虽然阳离子浓度均随着深度增加而增大,但是 Na<sup>+</sup> 与 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 与 K<sup>+</sup> 存在差异,表明地下水化学的演化不同。

表 1 瑞典与芬兰场址地下水化学主要研究方向对比 (据参考文献 [39] 修改)

Table 1 Comparison of main research directions in groundwater chemistry at sites in Sweden and Finland(modified after reference [39])

研究内容	相同点	不同点
地下水化学特征	场址的 pH 范围相似, Olkiluoto 介于 7.3~8.2 之间, Forsmark 介于 7.5~8 之间 阳离子浓度均随着深度增加而增大, 主要由 Na <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 主导	芬兰在 TDS 相同情况下, 瑞典地下水 pH 略高, 可能与碳酸盐浓度有关 Olkiluoto 的 Na <sup>+</sup> 和 Ca <sup>2+</sup> 浓度更高
地下水同位素	U 同位素反应的氧化-还原条件基本一致, 表现为地下水的强还原性 S 同位素表明硫酸盐还原为硫化物的过程均为微生物作用主导 <sup>14</sup> C 表明两地地下水均为冰川退缩时期形成	瑞典 Forsmark 存在局部 U 浓度异常偏高 (如 490~630 m 深处达到 150 μg·L <sup>-1</sup> ) 瑞典 Forsmark 存在局部 S 浓度偏高 ( <sup>34</sup> S 的局部峰值超过 32 ‰) 瑞典 Forsmark 的 <sup>13</sup> C 显示更明显的水-岩相互作用
古水文和微生物	两地均存在冰川水、海水和淡水的混合迹象, 表明受晚更新世冰川退缩和海洋入侵的影响 微生物群落相似, 包括产甲烷菌和硫酸还原菌	瑞典 Forsmark 的冰川水和海水入渗深度更深, 达到 600 m Forsmark 中产甲烷菌的分布更稀少

芬兰通过氮气取样设备防止水样污染,并研发裂隙地下水与溶解气体采样设备,提高取样精度与地下水化学数据可靠性。研究表明,

场址地下水化学受水-岩相互作用和微生物活动影响,成分随深度变化。模拟结果显示,无论在处置库运行期还是关闭后,地下水环境均

趋于稳定。还原性气体的积累有助于长期维持地下水的还原状态。基于古气候数据预测表明,未来百万年内可能出现冻土,工程屏障设计需充分考虑其影响,以确保高放废物的长期安全处置。

1.6 其他国家

近年来高放废物地质处置领域内其他国家也在地下水化学的不同方面取得了一些成就。

日本针对地下水中微生物与金属腐蚀关系进行了深入研究,重点探讨了微生物的代谢过程,对金属腐蚀相关的微生物进行专门的研究,旨在为金属腐蚀性能提供依据,从而延缓对金属罐的腐蚀,达到提升处置库安全性能的目标<sup>[40]</sup>。

韩国在高放废物地质处置方面起步较晚,其研究主要集中在花岗岩地区,基于地下水化学的研究成果,Sung等通过构建反应路径模型进行地下水化学演化模拟,结果如图7所示,不同深度下 pH、地下水化学类型和矿物的沉淀溶解发生变化,地下水化学类型由 Cl-Na 型水转变为 HCO<sub>3</sub>-Ca 型水,最终转变为 HCO<sub>3</sub>-Na 型水,从而揭示深部地下水化学的演化过程<sup>[41]</sup>。同时,Kim等利用主成分分析法和自组织映射神经网络对水化学数据集进行分组,深层地下水分为5个组,高 TDS 盐水组(海水入侵)、酸性水组(深部地幔 CO<sub>2</sub> 溶解)、高 pH 水组(长期水-岩相互作用)、硫酸盐水组(石膏溶解)和淡水组(大气降水补给),场址地下水受到不同组地下水的相互作用影响<sup>[42]</sup>。

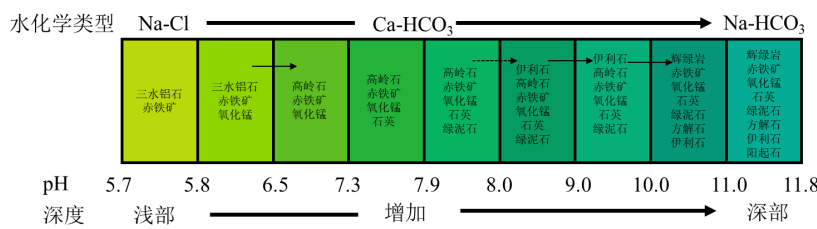


图7 不同深度地下水反应路径(据参考文献 [41]修改)

Fig. 7 Reaction pathways of groundwater at different depths (modified after reference [41])

加拿大利用 C、H 和 O 同位素来确定深部地下水的年龄、来源以及流动路径,评估地下水的动力条件。Raven 等对不同垂向深度水文地质单元进行地下水化学类型的划分,深部地下水离子组分以 Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>为主,Al 和 Si 含量较少,TDS 由 3 g·L<sup>-1</sup>快速上升至 250 g·L<sup>-1</sup><sup>[43]</sup>。场址地下水中胶体含量低,介于 1 ~ 10<sup>-3</sup> μm 之间,存在铁还原菌、硫还原细菌和产甲烷菌。

1.7 小 结

表2列举各国在地下水化学不同研究领域所取得的进展,并对美国、瑞士、法国、瑞典和芬兰等国家高放废物地质处置场址的地下水化学研究进展进行系统梳理。

1)各国针对场址地下水化学特征进行了大量研究,尽管不同国家的地质环境有所差异,但深部地下水的主要化学成分大多以 Cl<sup>-</sup>和 Na<sup>+</sup>为主。各国广泛开展了地下水化学特征的垂向分布研究,旨在揭示不同深度地下水的化学变化趋势,从而为高放废物处置的安全性评

估提供重要依据。

2)各国采用多种同位素分析技术,以识别地下水的年龄、推测地下水来源以及识别气体的来源等。研究表明,各国场址地下水年龄普遍超过万年,表明地下水长期处于封闭状态,地下水补给极其缓慢。这种长期稳定的地下水环境为高放废物的地质处置提供了理想条件,确保了场址的长期安全。

3)地下水化学模拟方面,各国开展了地下水混合作用、水-岩相互作用等化学过程的模拟研究。瑞典开发了 M3 程序在模拟地下水混合作用方面取得了显著成果,可以用于区分地下水的混合比例,得到了广泛认可和应用。美国开发了 TOUGHREACT 软件,可以模拟水-岩-气相互作用、核素迁移预测、长期地下水化学演化预测等关键过程,为评估处置库长期安全性提供了科学依据。

4)在地下水气候研究方面,通过古气候和降水数据预测未来气候变化对场址的潜在影

表 2 各国研究汇总对比情况

Table 2 Summary and comparative analysis of research from various countries

研究方向	美国	瑞士	法国	瑞典	芬兰
地下水化学类型	HCO <sub>3</sub> -Na 型	Cl-Na 型	Cl·SO <sub>4</sub> -Ca 型	Cl-Na·Ca 型	Cl-Na·Ca 型
地下水同位素	<sup>14</sup> C 识别地下水年龄 9~18 ka D、 <sup>18</sup> O 识别地下水来源为大气降水	<sup>3</sup> H 显示浅部地下水年龄为数月至上十年 <sup>81</sup> Kr 识别深部地下水年龄高达 13.2~32 ka	<sup>14</sup> C 识别地下水年龄 17~30 ka <sup>36</sup> Cl/ <sup>37</sup> Cl 比值计算的更古老的地下水年龄为 360~800 ka	<sup>36</sup> Cl/ <sup>37</sup> Cl 和 <sup>4</sup> He 识别陆源古地下水 4.3 Ma 以上 <sup>14</sup> C 识别出利托里纳海水在 5~10 ka 前混入, D、 <sup>18</sup> O 的结果对此进行了作证	<sup>13</sup> C 同位素识别了 CH <sub>4</sub> 的来源 深部地下水中 CH <sub>4</sub> 以热成因占主导
地下水化学模拟	TOUGHREACT 模拟热-水-化学 (THC) 耦合, 矿物在一百年后, 沉淀填充裂隙, 降低岩石的渗透率 M3 量化地下水混合比例, 古生代碳酸盐岩地下水占 17%, 古近系凝灰岩地下水占 19%, 第四纪盆地地下水占 15%, 大气降水占 49% PHREEQC 计算饱和指数, 石膏、白云石等溶解矿物处于未饱和状态	PHREEQC 模拟水-岩相互作用, 以评估 CO <sub>2</sub> 对场址深部地下水化学变化的影响, 围岩黏土矿物对 pH 的变化具有缓冲作用, 即便受到较强的 CO <sub>2</sub> 扰动, 地下水环境仍能保持相对稳定的化学状态	PHREEQC 模拟孔隙水演化, 地下水中的 Na <sup>+</sup> 、Cl <sup>-</sup> 受道格统地层地下水下渗影响, 浓度沿着 NE-SW 方向降低	M3 量化地下水混合比例, 海水占 12.1%, 大气降水占 18.0%, 盐水占 11.3%, 冰川融水占 58.6% SKB 构建场址地下水化学描述模型, 500 m 以下地下水处于封闭环境, 化学成分稳定	化学反应迁移方程序模拟地下水化学长期演变, 处置库运行期、关闭期均是稳定的还原环境
地下水气候	更新世非饱和带地下水位比现在地下水水位高 25~50 m 冰期年平均气温比现在低 10~15 °C	稀有气体温度计反演古温度, 冰期相较于现在低 3.7±1.6 °C	稀有气体温度计反演古温度, 末次冰期补给温度介于 3.0~8.6 °C 之间	—	预测气候演化, 未来冰期处置库场址, 冰盖边缘风速增加, 湿度降低, 土壤温度降低, 可能会形成永久冻土
地下水溶解气体	—	监测溶解气体浓度, O <sub>2</sub> 浓度随时间急剧降低, 与黄铁矿中的 Fe <sup>2+</sup> 氧化消耗氧气有关	—	CH <sub>4</sub> 、CO <sub>2</sub> 和 H <sub>2</sub> 的浓度随深度不同程度降低, He 和烃类气体随深度而增加	深部地下水中大量还原性气体聚集, 有利于维持地下水还原性环境

注: “—” 表示本文中未提及。

响, 为场址长期安全性提供了依据。瑞士、法国采用稀有气体温度计反演古温度, 并认为 Kr 和 Xe 这两种气体可以提供更精确的古气候信息。稀有气体温度计为地下水古气候研究以及高放废物地质处置的长期安全性评估提供了科学方法。

5) 在地下水溶解气体的研究方面, 各国通过取样分析与长期监测, 主要关注地下水中溶解气体的含量、成分组成及其来源。研究表明, 地下水溶解气体的总压力是一个重要参数, 需要密切监测, 避免其总压力超过饱和大气压而形成气泡, 气泡会加速核素的迁移, 从而对高放废物地质处置带来不利影响。此外, 通过同位素分析和微生物研究, 可以有效识别

还原性气体(CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>S)的来源及其分布特征。需要特别关注的是硫还原细菌和产甲烷菌, 它们在深部还原性气体生成中起着重要作用。场址深部的还原性环境有助于高放废物的地质处置, 从而为长期安全性提供保障。

## 2 国内研究现状

核工业北京地质研究院自 1985 年开始进行高放废物地质处置场址区域筛选与地下实验室场址筛选工作, 2000 年, 北山地区正式启动了全面的区域水文地质调查工作。2011 年, 甘肃北山预选区被选定为我国高放废物地质处置首选预选区。2021 年 6 月 17 日北山地下实验室正式开工建设, 标志着我国高放废物地

质处置进入地下实验室阶段<sup>[44]</sup>。

在地下水化学特征研究方面,北山地区的地下水属于基岩地下水,起源于大气降水,形成于大气降水入渗补给,受蒸发作用所控制。其下游排泄区为河西走廊和额济纳旗盆地。研究区内地下水化学类型主要为 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}$ 型和 $\text{SO}_4\cdot\text{Cl-Na}$ 型,pH值介于7.5~8.0之间,TDS介于1.8~3.5  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,深部地下水为还原环境。根据岩性、地貌及地质构造,北山预选区地下水可以划分为3种主要类型:山地基岩裂隙水、沟谷洼地孔隙-裂隙水和盆地孔隙-裂隙水<sup>[45]</sup>。

地下水同位素研究方面,郭永海等开展了对地下水中U含量和同位素比值的研究,发现U在地下水以 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 形式存在,在裂隙充填矿物富含黏土矿物的还原环境中,U的迁移作用受到显著抑制,自U形成以来,迁移距离不足10 km<sup>[46]</sup>。同时,郭永海等将D、<sup>18</sup>O和<sup>3</sup>H等同位素技术测试数据和深部地下水<sup>14</sup>C测年数据用于对比分析,揭示了花岗岩场址中地下水交替与运移速率主要受控于基岩裂隙的发育程度,而非地下水的水位埋深<sup>[47]</sup>。在此基础上,D、<sup>18</sup>O同位素结果表明深部地下水起源于寒冷气候的古降水补给<sup>[48]</sup>。此外,将CFC法用于对北山地区近现代地下水来源的研究,结果表明,地下水主要源自大气降水入渗补给,先形成沟谷孔隙-裂隙水,后在枯水期通过侧向渗流转化为山地基岩裂隙水<sup>[45]</sup>。针对北山深部地下水,周志超在国内率先开展<sup>81</sup>Kr同位素测年研究<sup>[49]</sup>,表明场址部分地下水年龄介于25~46 ka之间<sup>[50]</sup>,揭示了北山深部地下水是由侧向古地下水和浅部年轻地下水的混合,以侧向补给为主,地下水未经历深部循环过程<sup>[51]</sup>。李杰彪以北山为代表的干旱地区为研究对象,利用<sup>3</sup>H示踪剂对新场向阳山地段的大气降水入渗补给进行了深入研究,结果显示浅层补给量极小,仅介于0.007~0.018  $\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}$ 之间<sup>[52]</sup>。在此基础上,李杰彪等进一步结合相关性分析、富集因子分析、气团后向轨迹分析等方法,成功识别大气降水的水汽来源路径,通过模拟查明了水汽的运动轨迹,并根据D、<sup>18</sup>O同位素结果,首次建立了北山地区大气降水

线,为后续的地下水化学研究提供了重要参考<sup>[53]</sup>。

地下水化学模拟研究方面,李亚楠通过水-岩作用实验和水化学反向模拟,进一步确认北山地下水离子主要来自岩盐、硫酸盐和碳酸盐矿物的溶解,随着温度的升高,矿物的溶解使得 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 浓度显著上升,而 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度则相应减少<sup>[54]</sup>。

稀有气体研究方面,李杰彪等根据土壤中氦气含量分析,识别了新场地段南部红旗山断裂和前红泉断裂两条断裂,推测了其次生隐伏断裂的位置、规模及其指示的水文地质意义<sup>[55]</sup>。王涛通过<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He同位素比值分析出浅部地下水气体为雨季大气降水来源,深部地下水为大气和地壳混合,表明地下水路径长,赋存环境相对封闭<sup>[56]</sup>。

我国学者在高放废物地质处置地下水化学研究领域开展了较为详实的研究,取得了一系列研究成果:北山地下水以大气降水入渗补给为主,地下水化学类型以 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}$ 型和 $\text{SO}_4\cdot\text{Cl-Na}$ 型为主,蒸发浓缩作用和水-岩相互作用为区内地下水化学形成的主要控制因素,其深部围岩渗透系数极低,深部地下水年龄在万年以上,地下水循环更新速率极其缓慢。上述研究表明,北山地区的水文地球化学条件对于高放废物地质处置选址是有利的。然而,目前研究在以下几个方面仍有待进一步加强:

1)北山地区地下水化学垂向分布特征尚不明确。由于北山地区地下水主要赋存在风化裂隙和构造裂隙中,空间分布极不均匀,目前对于北山地区内水化学垂向变化规律还很初步,尤其是水化学沿垂向上的演化规律研究。

2)北山地区水文地球化学场址描述模型研究尚未建立。由于前期采样条件的限制,大部分采样点均位于第四纪松散岩类含水层中,场址内获取的样品有限,尤其是深部地下水样品较少,并未开展水文地球化学描述模型构建工作。

3)北山地区氧化-还原环境研究仍处于起步阶段。深部氧化-还原环境是高放废物地质处置的关键要素,目前针对北山地下实验室场

址原位 Eh 值、还原性气体含量等研究较不充分,亟需开展地下水溶解气体、微生物及深部氧化-还原参数等方面的研究,并以此为基础对北山地区的氧化-还原环境进行综合评价。

### 3 结论与展望

#### 3.1 结论

本研究系统综述了国内外高放废物地质处置场址地下水化学的研究进展,重点对美国、瑞典、芬兰、瑞士和法国的研究成果进行了对比分析,并结合我国北山地区的研究现状,梳理了其地下水化学特征、地下水同位素、地下水化学模拟、地下水溶解气体、微生物及古气候等方面的关键研究进展。主要结论如下:

1)地下水化学特征:各国场址深部地下水化学环境较为稳定,主要由  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  为主。北山地区地下水化学类型以  $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}$  型和  $\text{SO}_4\cdot\text{Cl-Na}$  型为主,地下水长期处于封闭环境,水化学受水-岩相互作用和蒸发浓缩作用控制。

2)地下水同位素研究:各国广泛采用  $^3\text{H}$ 、 $^{14}\text{C}$ 、 $^{36}\text{Cl}$  和  $^{81}\text{Kr}$  等同位素技术确定地下水年龄,并利用  $\text{D}$ 、 $^{18}\text{O}$  等稳定同位素揭示地下水补给来源。北山地区深部地下水同位素研究表明,其形成于寒冷气候条件,主要受侧向补给控制,地下水年龄高达 25~46 ka。

3)地下水化学模拟:各国普遍采用 TOUGHREACT、PHREEQC 和 M3 等水文地球化学建模软件,模拟地下水-岩石-气相互作用、地下水化学长期演化以及地下水混合作用。瑞典构建的水文地球化学场址描述模型在预测地下水长期稳定性方面取得了较好成果,值得我国借鉴。

4)地下水溶解气体研究:地下水溶解气体在影响核素迁移、氧化-还原环境演化方面具有重要作用。各国研究表明,深部地下水中普遍存在甲烷生成作用,甲烷的生成有利于维持地下水的还原环境,能够提高对核素的滞留能力。

5)古气候及未来气候:瑞士、法国利用稀有气体温度计反演古气候,发现过去冰期场址温度低于现在场址温度,基于古气候数据,预测未来百万年气候变化,下一个冰期可能导致

冻土形成,这对高放废物处置库的长期安全性提出了挑战。

#### 3.2 展望

目前我国正处于地下实验室建设阶段,尽管我国在高放废物地质处置场址地下水化学研究方面取得了重要进展,但仍需进一步开展以下研究:

1)地下水化学垂向分布与长期演化研究:目前对北山地区深部地下水的垂向分布特征及水化学演化规律研究仍未清晰,未来应借助北山地下实验室平台,完善地下水样品质量分级体系,构建地下水化学垂向分布模型,预测地下水化学演化。

2)水文地球化学场址描述模型构建:参考瑞典的水文地球化学场址描述模型,结合我国北山地区的水文地质和地下水化学数据,构建适用于我国高放废物地质处置的水文地球化学场址描述模型,以提高对地下水环境变化的预测能力。

3)地下水氧化-还原环境与溶解气体研究:深部地下水的氧化-还原环境是控制核素迁移的关键,但目前我国对北山地区氧化-还原环境的研究仍较为初步。未来需加强地下水 Eh 值、溶解氧含量、 $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CH}_4$  等溶解气体的监测研究,并结合微生物研究,深入探讨深部地下水氧化-还原条件,研究水-岩-气-微生物耦合作用下场址氧化-还原环境的演变。

4)古气候及未来气候:未来需结合场址和我国西北方干旱区的古气候数据,利用稀有气体温度计、 $^{18}\text{O}$  同位素等方法研究北山地区的气候变化历史,为预测未来气候变化提供基础数据,并预测未来气候变化可能引发的降雨量增减、地下水位变化以及冻土形成等情景。

#### 参考文献

- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Scientific and technical basis for the geological disposal of radioactive wastes: Technical reports series No. 413[M]. Vienna:IAEA, 2003.
- KRALL L, EVINS L Z, KOOIJMAN E, et al. Tracing the palaeoredox conditions at Forsmark, Sweden, using uranium mineral geochronology[J]. Chemical Geology, 2019, 506: 68-78.

- 3 MCKINLEY, LINDA E, W. RUSSELL ALEXANDER, eds. Deep geological disposal of radioactive waste [M]. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- 4 LORD N S. Projecting long-term past and future climate change within the context of post-closure performance assessments for disposal of radioactive waste [D]. Bristol: University of Bristol, 2018.
- 5 BODVARSSON G S, BOYLE W, PATTERSON R, et al. Overview of scientific investigations at Yucca mountain: The potential repository for high-level nuclear waste [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1999, 38(1/3): 3-24.
- 6 YANG I C. Hydrochemical investigations in characterizing the unsaturated zone at Yucca mountain, Nevada [M]. New York: US Department of the Interior, US Geological Survey, 1998.
- 7 XU T, SONNENTHAL E, SPYCHER N, et al. TOUGHREACT—A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO<sub>2</sub> geological sequestration [J]. *Computers & Geosciences*, 2006, 32(2): 145-165.
- 8 LIU H-H, RUTQVIST J, ZHENG L, et al. Modeling coupled processes in clay formations for radioactive waste disposal [R]. Berkeley: Lawrence Berkeley National Lab. (LBNL), 2010.
- 9 YANG I C, PETERMAN Z E, SCOFIELD K M. Chemical analyses of pore water from boreholes USW SD-6 and USW WT-24, Yucca Mountain, Nevada [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, 62: 361-380.
- 10 SONNENTHAL E L, BODVARSSON G S. Constraints on the hydrology of the unsaturated zone at Yucca mountain, NV from three-dimensional models of chloride and strontium geochemistry [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1999, 38(1/3): 107-156.
- 11 PACES J B, WHELAN J F. The paleohydrology of unsaturated and saturated zones at Yucca Mountain, Nevada, and vicinity [M]. New York: Geological Society of America, 2012.
- 12 STUCKLESS J S, LEVICH R A. The geology and climatology of Yucca mountain and vicinity, southern Nevada and California [M]. New York: Geological Society of America, 2007.
- 13 VOMVORIS S, CLAUDEL A, BLECHSCHMIDT I, et al. The Swiss radioactive waste management program—brief history, status, and outlook [J]. *Journal of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology*, 2013, 1(1): 9-27.
- 14 HEITZMANN P, TRIPET J P. Mont Terri project: Geology, paleohydrology and stress field of the Mont Terri region [M]. Bern: Bundesamt für Wasser und Geologie, 2003.
- 15 WERSIN P, PEKALA M, MAZUREK M, et al. Porewater chemistry of opalinus clay: Methods, data, modelling & buffering capacity [R]. NAGRA, National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste, 2020.
- 16 WABER H N, TRABER D. Die tiefengrundwässer in der nordschweiz und im angrenzenden süddeutschland: Beschaffenheit, herkunft und unterirdische verweilzeit [J]. *Nagra Technischer Bericht NTB*, 19-02.2022.
- 17 CLAUER N, TECHER I, NUSSBAUM C, et al. Geochemical signature of paleofluids in micro-structures from main fault in the opalinus clay of the Mont Terri rock laboratory, Switzerland [J]. *Mont Terri Rock Laboratory, 20 Years: Two decades of research and experimentation on claystones for geological disposal of radioactive waste*, 2018: 107-130.
- 18 MAZUREK M, DE HALLER A. Pore-water evolution and solute-transport mechanisms in opalinus clay at Mont Terri and Mont Russelin (Canton Jura, Switzerland) [J]. *Mont Terri Rock Laboratory, 20 Years: Two decades of research and experimentation on claystones for geological disposal of radioactive waste*, 2018: 131-151.
- 19 TOMONAGA Y, GIROUD N, BRENNWALD M S, et al. On-line monitoring of the gas composition in the full-scale emplacement experiment at Mont Terri (Switzerland) [J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 100: 234-243.
- 20 GRAMBOW B. Geological disposal of radioactive waste in clay [J]. *Elements*, 2016, 12(4): 239-245.
- 21 GAUCHER É C, BLANC P, BARDOT F, et al. Modelling the porewater chemistry of the Callovian-Oxfordian formation at a regional scale [J]. *Comptes rendus Géoscience*, 2006, 338(12/13): 917-930.
- 22 LAVASTRE V, LA SALLE C L G, MICHELOT J L, et al. Establishing constraints on groundwater ages with <sup>36</sup>Cl, <sup>14</sup>C, <sup>3</sup>H, and noble gases: A case study in the eastern Paris basin, France [J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(1): 123-142.
- 23 NILSSON A-C, GIMENO M J, TULLBORG E-L, et al. Methodology for hydrogeochemical sampling to characterise groundwaters in crystalline bedrock:

- Developments made within the Swedish radwaste programme[J]. *Geofluids*, 2020, 2020(1): 1-13.
- 24 GIMENO M J, TULLBORG E-L, NILSSON A-C, et al. Hydrogeochemical characterisation of the groundwater in the crystalline basement of Forsmark, the selected area for the geological nuclear repositories in Sweden [J]. *Journal of Hydrology*, 2023, 624: 129818.
- 25 MAHARA Y, HASEGAWA T, MIYAKAWA K, et al. Correlation between dissolved  $^4\text{He}$  concentration and  $^{36}\text{Cl}$  in groundwater at Äspö, Sweden [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(12): 3305-3320.
- 26 KRALL L. Tracing the palaeoredox conditions at Forsmark, Sweden, using uranium mineral geochronology[J]. *Chemical Geology*, 2019.
- 27 PEDERSEN K. Chapter 10 microbial processes in the disposal of high level radioactive waste 500 m underground in Fennoscandian shield rocks[M/OL]. *Radioactivity in the Environment*, Amsterdam: Elsevier, 2002: 279-311.
- 28 GOMEZ J B, LAAKSOHARJU M, SKAARMAN E, et al. M3 version 3.0: Concepts, methods, and mathematical formulation [J]. 2006, 321 (1/4): 326-343.
- 29 GÓMEZ J B, GIMENO M J, UQUÉ L F, et al. Characterisation and modelling of mixing processes in groundwaters of a potential geological repository for nuclear wastes in crystalline rocks of Sweden [J]. *Science of The Total Environment*, 2014, 468-469: 791-803.
- 30 STRÖM A, ANDERSSON J, SKAGIUS K, et al. Site descriptive modelling during characterization for a geological repository for nuclear waste in Sweden [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(7): 1747-1760.
- 31 LAAKSOHARJU M, SMELLIE J, TULLBORG E L, et al. Hydrogeochemical evaluation and modelling performed within the Swedish site investigation programme [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(7): 1761-1795.
- 32 VIRAJ. Geological repository for high-level nuclear waste becoming reality in Finland [M/OL] *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste*. Amsterdam: Elsevier, 2017: 645-666.
- 33 PITKÄNEN P, LAMMINMÄKI T, YLI-KAILA M, et al. Quality evaluation and explorative analysis of hydrogeochemical data of olkiluoto site [M]. Olkiluoto: Posiva, 2022.
- 34 TRINCHERO P, ROMÁN-ROSS G, MAIA F, et al. Posiva safety case hydrogeochemical evolution of the Olkiluoto site [R]. Olkiluoto: Posiva Oy, 2014.
- 35 SALONEN T, LAMMINMÄKI T, KING F, et al. Status report of the Finnish spent fuel geologic repository programme and ongoing corrosion studies [J]. *Materials and Corrosion*, 2021, 72(1/2): 14-24.
- 36 BELL E, LAMMINMÄKI T, ALNEBERG J, et al. Active sulfur cycling in the terrestrial deep subsurface [J]. *The ISME Journal*, 2020, 14(5): 260-272.
- 37 PITKÄNEN P, PARTAMIES S. Origin and implications of dissolved gases in groundwater at Olkiluoto [R]. Olkiluoto: Posiva, 2007.
- 38 LORD N S, LUNT D, THORNE M. Modelling changes in climate over the next 1 million years [R]. *Svensk Kärnbränslehantering AB/Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company*, 2019.
- 39 GEIER J, BATH A, STEFHANSSON O. Comparison of site descriptive models for Olkiluoto, Finland and Forsmark [J]. *STUKTR*, Sweden, 2012: 14.
- 40 宮川和也. 幌延深地層研究計画で得られた地下水の水質データ(2020年度)[Z/OL]. 日本原子力研究開発機構, 2021.
- 41 SUNG K Y, YUN S T, PARK M E, et al. Reaction path modeling of hydrogeochemical evolution of groundwater in granitic bedrocks, South Korea [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 118: 90-97.
- 42 KIM K H, YUN S T, YU S, et al. Geochemical pattern recognitions of deep thermal groundwater in South Korea using self-organizing map: Identified pathways of geochemical reaction and mixing [J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 589: 125202.
- 43 RAVEN K G, STERLING S N, JACKSON R E, et al. Geoscientific site characterization of the proposed Deep Geologic Repository, Tiverton, Ontario [C]// *Proceedings of Geo Canada 2010 Convention "Working with the Earth—Terre d'Avenir"*, 2010, 10.
- 44 王驹, 苏锐, 陈亮, 等. 中国高放废物地质处置地下实验室场址筛选 [J]. *世界核地质科学*, 2022, 39(1): 1-13.
- WANG Ju, SU Rui, CHEN Liang, et al. Site Selection of underground research laboratory for geological disposal of high-level radioactive waste in China [J]. *World Nuclear Geoscience*, 2022, 39(1): 1-13 (in Chinese).
- 45 郭永海, 苏锐, 季瑞利, 等. 高放废物处置库甘肃

- 北山预选区综合水文地质研究[J]. 世界核地质科学, 2014, 31(4): 587-593.
- GUO Yonghai, SU Rui, JI Ruili, et al. Synthetic hydrogeological study on Beishan preselected area for high-level radioactive waste repository in China [J]. World Nuclear Geoscience, 2014, 31(4): 587-593 (in Chinese).
- 46 郭永海,王海龙,董建楠,等. 高放废物处置库野马泉预选地段地下水轴存在形式及迁移特征[J]. 原子能科学技术, 2012, 46(增刊1): 79-83.
- GUO Yonghai, WANG Hailong, DONG Jiannan, et al. Uranium occurrence species and its migration features of groundwater in Yemaquan preselected section for China's HLW disposal repository[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2012, 46(Sup.1): 79-83 (in Chinese).
- 47 郭永海,王海龙,董建楠,等. 高放废物处置库茆茆槽预选场址深部地下水同位素研究[J]. 地质学报, 2013, 87(9): 1477-1485.
- GUO Yonghai, WANG Hailong, DONG Jiannan, et al. Isotopic study of deep groundwater in Jijicao preselected site for China's high-level radioactive waste disposal repository[J]. Acta Geologica Sinica, 2013, 87(9): 1477-1485 (in Chinese).
- 48 LI J, ZHANG Y K, ZHOU Z, et al. Using multiple isotopes to determine groundwater source, age, and renewal rate in the Beishan preselected area for geological disposal of high-level radioactive waste in China[J]. Journal of Hydrology, 2024, 629: 130592.
- 49 周志超. 高放废物处置库北山预选区深部地下水成因机制研究[D]. 北京:核工业北京地质研究院, 2014.
- ZHOU Zhichao. The study of the origin mechanism of deep groundwater in the Beishan candidate area for high-level radioactive waste disposal [D]. Beijing: Beijing Research Institute of Uranium Geology, 2014 (in Chinese).
- 50 ZHOU Z, WANG J, SU R, et al. Formation mechanism of deep groundwater at the Xinchang site of high-level radioactive waste geological disposal in China [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2023, 332(4): 897-905.
- 51 ZHOU Z, WANG J, SU R, et al. Hydrogeochemical and isotopic characteristics of groundwater in Xinchang preselected site and their implications [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27: 34734-34745.
- 52 李杰彪. 干旱地区大气降水入渗补给研究: 以北山预选区新场向阳山预选地段为例[D]. 北京:核工业北京地质研究院, 2014.
- LI Jiebiao. The study of atmospheric precipitation infiltration recharge in arid regions: A case study of the Xinchang Xiangyangshan area in the Beishan candidate site [D]. Beijing: Beijing Research Institute of Uranium Geology, 2014 (in Chinese).
- 53 李杰彪,苏锐,周志超,等. 北山地区大气降水中水化学及稳定同位素特征[J]. 中国环境科学, 2020, 60(12): 5152-5161.
- LI Jiebiao, SU Rui, ZHOU Zhichao, et al. Hydrochemical and stable isotope characteristics of precipitation in Beishan area [J]. China Environmental Science, 2020, 40(12): 5152-5161 (in Chinese).
- 54 李亚楠. 甘肃北山预选区地下水化学演化规律及水岩作用研究[D]. 北京:核工业北京地质研究院, 2020.
- LI Yanan. Study on the chemical evolution of groundwater and water-rock interaction in the preselected area of Beishan, Gansu [D]. Beijing: Beijing Research Institute of Uranium Geology, 2020 (in Chinese).
- 55 李杰彪,周志超,云龙,等. 基于土壤氡气测量识别甘肃北山南缘隐伏断裂[J]. 地质学报, 2022, 96(6): 2240-2250.
- LI Jiebiao, ZHOU Zhichao, YUN Long, et al. Identification of hidden faults based on soil radon measurement in the southern margin of the Beishan area, Gansu province [J]. Acta Geologica Sinica, 96(6): 2240-2250 (in Chinese).
- 56 王涛. 甘肃北山某地段地下水地球化学特征研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2017.
- WANG Tao. The study of groundwater geochemical characteristics in Beishan certain areas, Gansu [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2017 (in Chinese).