核废料储罐表面化学环境长期演变预测

黄彦良^{1,2},郑珉^{1,3},张琦超^{1,2,3},路东柱^{1,2},王秀通^{1,2},KUNTE Hans–Jörg⁴, SAND Wolfgang^{5,6,7}

(1.中国科学院海洋研究所,山东 青岛 266071; 2.中国科学院海洋大科学研究中心,山东 青岛 266071; 3.中国科学院大学,北京 100049; 4.Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin D-12205; 5.东华大学 环境科学与工程学院,上海 201620; 6.Technical University and Mining Academy Freiberg, Freiberg D-09596; 7.University Duisburg-Essen, Essen D-47057)

摘要:通过对国内外的核废料处置库环境试验监测及预测模型的调研,总结了核废料储罐在直接填埋、缓冲/回填和加混凝土缓冲层等埋藏方式下的表面环境变化,主要包括氧含量、缓冲材料的孔隙液成分及 pH 值,为我国核废料储库环境下储罐表面重要的腐蚀演变研究提供了参考。

关键词: 核废料; 处置库; 腐蚀环境; 腐蚀演变

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2018.10.017

中图分类号: TG172 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)10-0103-06

Forecast on Long Term Chemical Environment Evolution on Surface of Nuclear Waste Container

HUANG Yan-liang^{1,2}, ZHENG Min^{1,3}, ZHANG Qi-chao^{1,2,3}, LU Dong-zhu^{1,2}, WANG Xiu-tong^{1,2}, KUNTE Hans-Jörg⁴, SAND Wolfgang^{5,6,7}
(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;
2. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
4. Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin D-12205, Germany;
5. Donghua University, College of Environmental Science and Engineering, Shanghai 201620, China;
6. Technical University and Mining Academy Freiberg, Freiberg D-09596, Germany;

7. University Duisburg-Essen, Essen D-47057, Germany)

ABSTRACT: Surface environment changes of nuclear waste container, mainly including oxygen contents, buffer pore water components and pH under the conditions of "borehole" type and "In-floor" type with bentonite buffer/backfill and concrete buffer were summarized. This summarization provides a basic corrosion environment reference for the corrosion evolution research of high-level radioactive waste disposal repository in our country.

KEY WORDS: nuclear waste; disposal repository; corrosion environment; corrosion evolution

20 世纪以来,核科学技术的不断发展和核能的 和平利用成为了人类的又一革新举措,世界核电的供 应已达到总电力供应的 16% ^[1-2]。虽然核能的利用有 效地缓解了能源短缺的困境,但却带来了大量核废料

收稿日期: 2018-07-13;修订日期: 2018-08-13

基金项目: 国家自然科学基金(51471160)

作者简介:黄彦良(1966-),男,辽宁沈阳人,研究员,主要研究方向为腐蚀与防护、海洋生物污损。

处理的难题。对于各国提出的各种处置方案中,目前 普遍接受且可行方案是深地质处置法^[3],即将高放废 物处置在距地表约 500~1000 m 深合适岩体中的地下 处置库内,使它永久与人类的生存环境隔离,构成以 玻璃化废物体、包装材料和缓冲回填材料为工程屏 障,围岩及其周围的地质建造为天然屏障的"多屏障 系统" (Multi-barrier system)^[4]。

对于核废料的深地质处置来说是一个极其漫长的过程,储库封闭后截留的氧气会在处置过程中逐渐 消耗,不断渗透的地下水将逐渐浸润储库,并改变储 罐表面缓冲材料的孔隙液成分及 pH,营造了一个具 备储罐腐蚀发生的近域环境。为评估核废料储罐在长 期地质埋藏过程中发生腐蚀破损可能性,有必要对储 罐表面腐蚀环境的演变进行预测,进而推进我国核废 料储罐腐蚀安全的相关研究。

1 氧气含量

1.1 直接填埋

Laurent De Windt 等^[5]人利用法国储库模型,处 置单元半径大约 30 cm,处置坑半径 0.7~2.5 m、 长 40 m。单元头部(大约首个 8 m)用膨润土(7.5 m) 和碳钢(0.5 m)密封,单元的挖掘损伤区被分为破 裂带(10 cm厚)和裂隙带(25 cm厚)。文中考虑 了两种情境下储库环境的变化,在氧气消耗方面重 点考虑了与外界无连通的情境。得到初始截留在内 衬周围空隙中和挖掘损伤区膨润土密封层中的气体 和溶解氧的完全消耗需要大约 80 天,如图 1 所示^[5]。



1.2 膨润土缓冲层

Changbing Yang 等^[6]选用瑞典核废料储库概念, 利用 BIOCORE^{2D} 对选用的水-生物-地球化学耦合模 型进行求解,假设膨润土起初是饱和的,并对六种情 景进行了模拟。主要涉及氧气从膨润土扩散至花岗 岩、绿泥石在花岗岩中溶解(ChlG)、黄铁矿在膨润 土和花岗岩中氧化(PyrG&B)、花岗岩中溶解性基质 (DOC 和 CH₄) 和 微 生 物 并 存 的 耗 氧 过 程
 (MicG_DocG)以及包含膨润土中 DOC 和甲烷的氧
 化作用(MicG_DocG&B)。各种情况下氧气浓度及
 pH 的变化如图 2 所示^[6]。



图 2 不同模拟情况下氧气浓度及 pH 值随时间的演变

从图 2 中可以看出,当仅考虑扩散影响时,DO 浓度下降到比初始值低很多的时候需要超过 5000 年的时间;当附加考虑绿泥石的溶解时则需要 1560 年,同时也考虑黄铁矿的溶解时相应降低到 40 年。以上是忽略了微生物耗氧作用的影响,对于花岗岩而言是存在微生物的作用的,这样则需要 27 年。如果再加上膨润土中 DOC 和甲烷的氧化作用则仅需要 4 年。 pH 时间演变展现出随氧浓度变化的依附关系,从初始值 8.4 缓慢降低到一个准稳态值 7.75。

瑞典^[7]在进行铜储罐长期腐蚀情况研究时发现, 从有氧到无氧的转变在 10~300 年期间。近期的研究 预测地下水中,所有的氧气在关闭地下储库 1 年后就 会消失。

2 化学环境

2.1 直接埋藏

对于直接埋藏而言,受到外界的直接影响便是 地下水的渗入。调查清楚我国甘肃北山高放废物处 置预选区的地质埋藏环境有助于了解储罐表面的化 学环境。

国内学者对高放废物地质处置甘肃北山预选场 区的水文地质工作已经开展了一段时间。预选区地下 水大致可以划分为三种类型:分布最广的山地基岩裂 隙水、水富集最丰富的沟谷洼地孔隙-裂隙水、以及 盆地孔隙-裂隙水^[8]。地下水的 pH 值介于 6.8~8.4,平 均值为 7.5;水温介于 7~15 ℃之间^[11];矿化度变化 范围较大,介于 0.7~231 g/L 之间,深层承压水比浅 部潜水总溶解固体(TDS)低^[13]。对北山地区已经进 行的钻孔取样分析测试及野外调查资料进行归纳总 结,获得了目前所研究的北山地区具有代表性的水样 化学组成,见表 1^[14]。

表 1 北山地区最具代表性的地下水常见离子含量

	表 1 北山地区最具代表性的地下水常见离子含量							mg/L
离子	Na^+	\mathbf{K}^+	Ca ²⁺	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl	SO_4^{2-}	NO_3^-
平均含量 ρ	1170.07	20	57.37	219.43	96.37	1261.33	1259.67	27.10

阳离子以 Na⁺为主,约占水中阳离子毫克当量总 数的 80%,其次为 Mg^{2+} ;阴离子以 Cl^{-} 和 SO_{4}^{2-} 为主, 几乎占水中阴离子毫克当量总数的96%。地下水主要 化学类型为 Cl·SO4-Na 型和 SO4·Cl-Na 型^[13],属于偏 碱性咸水。若要真正得到直接埋藏下储罐表面近域化 学环境要素,有必要结合储罐装载核废料的衰变热影 响进行模拟,但目前未见对于该方面的研究。

2.2 具有膨润土缓冲层

参考英国 S.C. Seetharam 等人研究的小型基地膨 润土实验[15],重点模拟了氯离子和硫酸盐随时间的变 化,对再平衡条件下的模拟与实验结果进行对比,具 体变化情况如图 3 所示。



图 3 储罐表面膨润土孔隙液中 CI-和 SO₄²⁻浓度变化(据 S.C. Seetharam 等^[15]修改, 2006年)

在未达到饱和时(1/4t),储罐表面环境中 Cl⁻ 的浓度积聚归因于朝向热端的平流和较高温度导致 的相对干燥条件。在逐渐饱和的过程中,实测 Cl⁻ 浓度的降低说明一些 CI⁻从膨润土单元中排出, 或是 由某个实验中的不确定因素导致的。SO₄-浓度表现 出在初始时增加,在逐渐饱和至饱和过程中又进一 步增加,只有在最后饱和维持阶段的浓度略有降低。 虽然两种离子浓度模型值相比实验结果偏高,但推 断模型能够对实验结果展现出一个合理的质量趋 势,模拟结果与测量结果间的差异在于温度、扩散 系数等参数的选择上。

Changbing Yang 等^[6]选用瑞典核废料储库概念, 在分析高放废料储库回填后溶解氧变化的同时也用 计算机记录了某些离子浓度和 pH 随时间的变化。模 拟过程中考虑了氧气的扩散、花岗岩中绿泥石的溶 解、膨润土和花岗岩中黄铁矿的溶解以及花岗岩中的 微生物过程,结果如图 4、图 5 所示^[6]。由于假设膨 润土起初是饱和的,地下水对膨润土孔隙液成分改变 较明显的区域仅限靠近围岩的几公分处。在逐渐平衡

的过程中,靠近核废料储罐的膨润土中不同厚度处的 离子浓度几乎相等,我们认为储罐表面环境中的离子 浓度变化同膨润土缓冲层 0.15 m 厚度处。



图 4 膨润土缓冲层饱和后储罐附近离子浓度短期变化 (据 Changbing Yang 等^[6]修改, 2007 年)



膨润土缓冲层孔隙液中计算的 pH 时间演变 图 5

从图 4 中可以发现, Ca²⁺的浓度变化不是很大, 只是最开始略有增加。由于在膨润土中 SO₄-的初始 溶度较花岗岩中大, SO4-将从膨润土扩散至花岗岩中 而使得其浓度降低,这与英国研究的小型膨润土饱和 后变化一致。HCO3浓度由于花岗岩中方解石的溶解 和微生物过程而增加,而膨润土中的 HCO3是由花岗 岩中扩散而来的,相应的浓度呈增加的趋势。pH 从 初始值 8.4 平稳降低到一个准稳态值 7.75, 与氧气浓 度的变化存在一定的依附关系。

2.3 具有混凝土缓冲层

比利时^[16]的超级储罐是在深地下粘土层中用于 玻璃化的高放废料和乏燃料最终处置的优先选择。超 级储罐是一个圆柱形的容器(长4m, 直径2m), 由 6 mm 厚的不锈钢壳(包层)制成,其内包装外壳是 一个 30 mm 厚的装有 2 个高放废料储罐或 4 个乏燃 料组的碳钢包装材料,周围被约 700 mm 厚的混凝 土缓冲层包围。

预计在关闭的早期阶段,核废料的热释放将会引 起温度的升高,持续至少几百年到几千年。初始混凝 土孔隙液 pH 在 13.5 左右,由溶解的碱(Na⁺和 K⁺) 控制,在之后的大约 1000 年里降低至 12.5,受氢氧 钙石溶解控制。pH 12.5 预计至少维持 80 000 年,随后开始缓慢下降。最保守的情况下,12 mmol/L的 氯离子浓度可能会在 400 年达到包装材料,若考虑 氯化物的阻滞(水泥成分对氯的粘合)作用,同样的 氯离子浓度仅能在 8 000 年后达到包装材料。而硫 酸盐的浓度(~10 mmol/L)在没有阻滞的情况下大约 500 年能到达包装材料。最糟糕的情况下水中硫化 物浓度是 0.5 mmol/L,如果不考虑物质的阻滞,该 浓度在大约 500 年后到达包装材料。对于硫代硫酸 盐的浓度最高为 6.4 mmol/L,在大约 500 年到达 包装材料。

法国^[17]为研究作为储库中储罐直接近域环境的 混凝土工程屏障随时间的变化,进行了两种模型的假 设,其中处置隧道直径为 11 m。模型一中储罐及包 装材料的总厚度约为 3.3 m,混凝土层厚度为 2.2 m; 模型二中储罐及包装材料的总厚度为 4.5 m,混凝土 缓冲层厚度为 1 m,毗邻混凝土为一层 12 m 厚的泥 岩。以模型一中考虑工程屏障孔隙度变化为例,得到 的储罐表面 pH 的长期变化如图 6 所示。



图 6 核废料储罐附近混凝土缓冲层孔隙液 pH 随时间的 变化(据 L. Trotignon 等^[17]修改, 2007 年)

靠近储罐表面的混凝土缓冲层孔隙液 pH 起初受 到地下水渗入的影响,其中碱性成分的溶解使得孔隙 液 pH 较高,随着碱性成分的消耗,孔隙液 pH 由 13.25 逐渐降低,在约 50 000 年时几乎达到稳定,接近 12.5。

2.4 膨润土外附混凝土缓冲层

瑞士^[18]在地质处置中,通过用混凝土作为内衬对 核废料储罐的处置隧道进行支撑。所构建的储存结构 中,装有核废料的储罐直径为 1.05 m,混凝土内衬厚 度为 15 cm,在储罐与混凝土内衬之间填充约 72.5 cm 厚的膨润土,为简化计算,将围岩粘土边界定位到 5.6 m。在该实验中未考虑温度的影响,核废料储罐 表面 pH、Na⁺和 Cl⁻浓度随时间的演变如图 7 所示。



图 7 具有双层缓冲材料的核废料储罐表面 pH 及离子浓 度随时间的变化(据 Urs Berner 等^[18]修改, 2013 年)

pH 在膨润土与储罐界面在 100 年内几乎无变化, 仅在之后有略微降低,至 7.7 左右。而高浓度的 Cl⁻ 在 100 年内很快地降低到 Opalinus 粘土溶液中的浓度 程度,但 Na⁺的浓度平衡得很缓慢。无论是 Cl⁻还是 Na⁺,都是由膨润土侧向混凝土侧扩散,所以与储罐 直接接触的环境中,两种离子浓度起初均降低,最后 可能达到平衡稳定。

Berner 利用一个简单的连续模型确定穿过混凝 土内衬对膨润土孔隙液饱和的影响,发现孔隙液的成 分与参照(没有混凝土内衬)的情况相比没有明显改 变^[19]。若根据 Berner 的结论,则可认为上方瑞典的 地质储库可忽略混凝土的影响,仅为膨润土缓冲/回 填材料的储库模型。

从瑞典的模型结果剖面图当中不难发现,对于界 面处 pH 值以及各离子浓度而言,只在靠近混凝土侧 的一小部分受到混凝土缓冲作用的影响较大,而对于 与储罐直接接触的膨润土孔隙液成分的影响还是比 较小的,有理由认为混凝土支撑层对于储罐表面环境 的改变不构成质的影响。由于该模拟过程当中未考虑 温度的影响,与英国小型膨润土试验相比较,若起初 受核废料衰变热影响,则会导致储罐表面膨润土孔隙 液水分的蒸发,进而相应离子浓度升高,达到一定时 间后(英国试验中在 1/4t 时)达到最大值。后来 受到衰变热、地下水渗入以及离子扩散传输、矿物溶 解/沉淀等各种作用的共同影响,导致其浓度又逐渐 下降,最后达到平衡,浓度维持在某一程度。

西班牙科研人员 Changbing Yang 利用一个可能 的地质放射性废物储库存在的饱和/非饱和水流、热 传递和多组分反应溶质运输耦合的数学模型来评估 膨润土、混凝土和粘土构造的长期地球化学演变^[20]。 储库概念模型包含 0.75 m 厚的膨润土缓冲层, 0.2 m 厚的混凝土支撑层,粘土构造厚度大约 24 m,总长 度 25 m。模拟过程主要分两个阶段,首先是从初始 时间到膨润土饱和的时间(膨润土在 20 年后达到完 全饱和),第二阶段则为饱和后至 1 000 000 a。主要 给出了饱和后的 pH 时间演变曲线,如图 8 所示。



图 8 核废料储库中达到饱和后各接触面处 pH 变化(据 Changbing Yang 等^[20]修改, 2008 年)

在混凝土中, pH 先由于氢氧钙石的溶解而升高, 在 10 000 年达到最大值, 然后当氢氧钙石完全耗尽 的 40 000 年后又缓慢地降低。在膨润土中, pH 受到 来自于混凝土的超碱性流的渗透而升高, 整体变化趋 势明显受到混凝土的影响。

与瑞士类似,核废料储库模型得到的储罐表面 pH 的较大差异说明模型的模拟很复杂,应考虑的因 素很多,膨润土的缓冲作用不可否认,缓冲能力的强 弱直接影响其与储罐接触部分孔隙液的酸碱程度。我 们认为,综合瑞士和西班牙的模拟结果,最初膨润土 达到饱和至 1 000 年左右,其缓冲能力较强,pH 变 化不是很大。至 10 000 年时,混凝土孔隙液 pH 依 旧很高,而膨润土缓冲能力达到极限,受到高碱性流 的影响较大,膨润土在靠近储罐表面的一侧也表现出 了孔隙液 pH 值升高的趋势,最后与混凝土中孔隙液 pH 达到平衡,维持在同等程度。这里就不能像瑞士 模型当中忽略混凝土衬层的影响。靠近膨润土-混凝 土界面膨润土中某深度处各主要离子浓度随时间变 化如图 9 所示^[20]。



图 9 靠近膨润土-混凝土界面(r=1.15 m)在膨润土 r=1.125m 处孔隙液主要离子浓度

由于该模型中混凝土衬层的超碱性流可以影响 到膨润土最内侧,可认为靠近膨润土和混凝土界面处 的膨润土孔隙液成分在某种程度上可以反映出储罐 表面膨润土孔隙液的成分。在 pH 剖面分布图中发现, 当膨润土缓冲层刚达到饱和时(20 年),其 pH 在膨 润土层不同位置处存在一定梯度。随着时间的延长, 在 10 000 年之后, 膨润土中各位置处的 pH 值几乎一 致, 可认为该体系已经处于一种均匀稳定的状态, 可 将该时间段后膨润土孔隙液中的离子成分作为储罐 表面的环境。

3 结论

文中主要通过对国内外有关核废物处置库近域 环境预测和模拟的相关文献和报告的调研,简要分析 了不同埋藏条件下的变化趋势。主要得到以下结论。

1)氧气含量。对于直接填埋,回填后截留在空隙中的气体和溶解氧完全消耗需要大约80天。对于具有膨润土缓冲层的储库来说,仅考虑氧气扩散影响需超过5000年;当附加考虑绿泥石的溶解则需要1560年,同时也考虑黄铁矿的溶解则降低到40年;考虑花岗岩中微生物作用需27年;再考虑膨润土中有机物氧化则仅需要4年。

2)离子浓度及 pH 值。对于直接埋藏来说,储 罐近域环境中的主要离子浓度受地下水成分的影响, 若要真正得到直接埋藏下储罐表面近域化学环境要 素,有必要结合储罐装载的核废料的衰变热影响进行 模拟,进而获得更切合实际的近域环境。对于具有膨 润土缓冲层的储存方式而言,主要研究了 Ca²⁺、Cl⁻、 SO₄和 HCO₃浓度的短期变化。未饱和时表现出 Cl-在储罐表面的积聚,随着饱和的进行其浓度逐渐降 低; SO₄-浓度表现出在初始时增加, 且在逐渐饱和至 饱和过程中又进一步的增加,最后在饱和维持阶段逐 渐平衡时由于浓差扩散浓度又降低;在膨润土饱和后 Ca²⁺和 HCO₃均有稍许增加;利用瑞典的模型可忽略 混凝土衬层对储罐表面膨润土孔隙液成分的影响,若 结合 Cl⁻浓度变化的同时考虑温度的影响,则对于 Na⁺而言,其长期的变化也会表现出先增加再减小, 最后几乎稳定的趋势。pH 的时间演变展现出随氧浓 度的变化依附关系,从初始值 8.4 平稳降低到一个准 稳态值 7.75。对于仅具有混凝土缓冲层的储库来说, 初始混凝土孔隙液 pH 在 13.5 左右,然后在大约 1000 年降低至 12.5, 400~500 年后 12 mmol/L 的氯离子、 10 mmol/L 的硫酸盐、0.5 mmol/L 的硫化物以及 6.4 mmol/L的硫代硫酸盐会达到包装材料。对于具有 膨润土和混凝土双层缓冲材料的储库而言,与储罐直 接接触的膨润土达到饱和之前,其 pH 变化较小;达 到饱和后, pH 有逐渐升高的趋势, 但升高的程度有 待进一步研究,后期会有所降低,并不再有明显变化。 对于主要离子浓度的长期变化目前暂不能提供可靠 数据,因为瑞士和西班牙对于在膨润土外加混凝土的 结构中关于混凝土层影响的范围存在不同的观点,这 在一定程度上影响着主要离子的分布。

参考文献:

- [1] 史永谦. 核能发电的优点及世界核电发展动向[J].能源 工程, 2007(1): 1-6.
- [2] COHEN B L, 施向军. 核电的优越性[J]. 中国核工业, 2000(3): 54-55.
- [3] DUQUETTE D J, LATANISION R M, DI BELLA C A W, et al. Corrosion Issues Related to Disposal of High-level Nuclear Waste in the Yucca Mountain Repository-Peer Reviewer's Perspective[J]. Corrosion, 2009, 65(4): 272-280.
- [4] SKB. Sea Disposal of Radioactive Wastes(Technical Report TR-01-30)[R]. Vienna: IAEA Bulletin 2/1994, 2001.
- [5] LAURENT De W, FRANÇOIS M, JÉRÔME C, et al. Modeling of Oxygen Gas Diffusion and Consumption during the Oxic Transient in a Disposal Cell of Radioactive Waste[J]. Applied Geochemistry, 2014, 41: 115-127.
- [6] YANG C B, JAVIER S, JORGE M, et al. Modeling Geochemical and Microbial Consumption of Dissolved Oxygen after Backfilling a High Level Radioactive Waste Repository[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2007, 93: 130-148.
- [7] ROSBORG B, WERME L. The Swedish Nuclear Waste Program and the Long-term Corrosion Behaviour of Copper[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 379: 142-153.
- [8] 郭永海, 王 驹, 肖丰, 等. 高放废物处置库甘肃北山
 预选区地下水的形成[J]. 高校地质学报, 2010, 16(1):
 13-18.
- [9] 郭永海, 王 驹, 王志明, 等. 高放废物处置库甘肃北 山预选区地下水位动态特征[J]. 铀矿地质, 2010, 26(1):
 46-59.
- [10] 董艳辉, 李国敏, 黎明. 甘肃北山大区域地下水流动模 拟[J]. 科学通报, 2009, 54(23): 3790-3792.
- [11] 赵春虎, 李国敏, 郭永海, 等. 甘肃北山区域地下水流 动特征[J]. 工程地质学报, 2007, 15(2): 174-178.

- [12] 庞忠和,郭永海,苏锐,等.北山花岗岩裂隙地下水循 环属性试验研究[J]. 岩石力学与工程学报,2007,26(2): 3954-3958.
- [13] 王海龙.高放废物处置库北山预选区区域地下水流模 拟及岩体渗透特征研究[D].北京:核工业北京地质研 究院,2014.
- [14] 郑珉,张琦超,黄彦良,等.中国高放废物处置库甘肃 北山预选区腐蚀研究用代表性地下水成分的确定[J]. 中国腐蚀与防护学报,2016,36(2):185-190.
- [15] SEETHARAM S C, CLEALL P J, THOMAS H R. Modelling Some Aspects of Ion Migration in a Compacted Bentonitic Clay[J]. Engineering Geology, 2006, 85: 221-228.
- [16] KURSTEN B, DRUYTS F. Methodology to Make a Robust Estimation of the Carbon Steel Overpack Life Time with Respect to the Belgian Super Container Design[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 379: 91-96.
- [17] TROTIGNON L, DEVALLOIS V, PEYCELON H, et al. Predicting the Long Term Durability of Concrete Engineered Barriers in a Geological Repository for Radioactive Waste[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2007, 32: 259-274.
- [18] BERNER U, DMITRII A K, GEORG K. Geochemical Impact of a Low-pH Cement Liner on the Near Field of a Repository for Spent Fuel and High-level Radioactive Waste[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2013, 64: 46-56.
- [19] BERNER U. Setting up Bentonite Pore Water Compositions (Internal report AN-44-10-04)[R]. Villigen: Paul Scherrer Institute, 2010.
- [20] YANG C, SAMPER J, MONTENEGRO L. A Coupled Non-isothermal Reactive Transport Model for Long-term Geochemical Evolution of a HLW Repository in Clay[J]. Environmental Geology, 2008, 53(8): 1627-1638.