

文章编号:0253-9950(2007)04-0193-07

衰变和吸附对放射性核素 在花岗岩中扩散曲线的影响

吕传君¹, 刘春立^{1,*}, 王祥云¹, 王 驹², 孙建永¹, 苏 锐²,
张雪杉¹, 陈 涛¹, 杨瑞雪¹

1. 北京分子科学国家实验室, 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871;

2. 核工业北京地质研究院, 北京 100029

摘要:为了获取关键核素在北山花岗岩中的有效扩散系数, 依据¹²⁵I⁻在甘肃北山深部花岗岩中的一维扩散曲线, 用参数拟合方法得到了¹²⁵I⁻在北山花岗岩中的有效扩散系数, 并依据扩散方程讨论了衰变和吸附对扩散曲线的影响。研究表明, 衰变常量和吸附速率常数对一维扩散曲线的影响各不相同, 衰变常量的大小影响扩散曲线的形状, 吸附速率常数的大小则影响扩散曲线的走势, 不同核素的扩散曲线可有很大的差别。

关键词: 衰变; 吸附; 北山花岗岩; 扩散曲线; 高放废物处置

中图分类号: TL942.1 文献标识码: A

Influence of Radioactive Decay and Sorption on Diffusion Curves of Radionuclides in Granite

LU Chuan-jun¹, LIU Chun-li^{1,*}, WANG Xiang-yun¹, WANG Ju², SUN Jian-yong¹, SU Rui²,
ZHANG Xue-shan¹, CHEN Tao¹, YANG Rui-xue¹

1. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences,

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Beijing Research Institute of Uranium Geology, China National Nuclear Corporation, Beijing 100029, China

Abstract: Geological disposal of high-level radioactive wastes is one of the important issues in many countries, in terms of science & technology, economy, politics, environmental protection and sustainable development of nuclear energy. China plans to construct a geological repository in the middle of the 21st century in order to safely dispose of the wastes from weapon production and fast development of nuclear energy. Currently, the host rock of the potential geological repository has not been determined yet, while the research activities at Beishan, Gansu province indicate that granite is one of the preferable host rocks for potential China's geological repository, and basic research in the Beishan granite is necessary. The diffusion curves of key radionuclides in Beishan granite are the most important basis to obtain the effec-

收稿日期:2006-05-17; 修订日期:2007-04-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20471005), 教育部博士学科点基金资助项目(20060001032)

作者简介:吕传君(1980—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 硕士研究生, 助理工程师, 从事核电站运行监督、检测、控制等化学方面的工作。

* 为通讯联系人

tive diffusion coefficients. Based on the one-dimensional through-diffusion experiment for $^{125}\text{I}^-$ in deep granite from Beishan, Gansu province, the effective diffusion coefficient of $^{125}\text{I}^-$ in Beishan granite was obtained with least square fitting method, and the influence of radioactive decay and sorption on the shapes of diffusion curve was discussed. The analysis indicates that the influence of radioactive decay and sorption on the shapes of diffusion curve is different. The half life, $T_{1/2}$ mainly influences the shape of the diffusion curve, while the sorption constant k mainly influences the development of the curve. Therefore, with limited experimental time, the diffusion curves of different radionuclides could be quite different.

Key words: radioactive decay; sorption; Beishan granite; diffusion curve; high-level radioactive waste disposal

高水平放射性废物的安全处置是世界上许多国家面临的集科技、经济、政治、环境保护和核能可持续发展为一体的重大国际性问题之一^[1]。历经半个多世纪的研究和探索,普遍认为地质处置是当今能够将高放废物与人类的生存环境长期有效隔离的一种安全处置方法。美国、加拿大、瑞典等国家已据此开始了处置库的建造或选址工作^[2]。我国从 20 世纪 80 年代开始开展这方面的工作,尽管目前尚没有确定我国未来高放废物处置库的围岩类型,然而,经地质、水文、工程和化学等多方面的研究和考察,已初步确定甘肃省北山地区为我国未来地质处置库的重要研究地区,并拟定在本世纪中叶建造适合我国特点的处置库^[3]。

在高放废物处置库安全评价中,关键核素在处置库围岩和缓冲回填材料中的有效扩散系数是一个重要参评参数。人们通常依据不同核素在不同材料中的扩散曲线获得不同核素在不同材料中的有效扩散系数^[4-16],却很少关注影响扩散曲线的主要因素。因不同核素的半衰期及其在不同材料上的吸附性能差别很大,这对核素的迁移扩散行为也将产生不可忽略的影响。为了解衰变和吸附对核素在花岗岩中扩散特性的作用,本工作依据 $^{125}\text{I}^-$ 在甘肃北山花岗岩中的一维扩散曲线,讨论衰变和吸附对扩散曲线的影响。

1 实验部分

1.1 实验装置、试剂和仪器

模拟实验装置^[4]由一个体积约为 1.8 L 的放射性溶液储液池和一个体积约为 60 mL 的采样池构成。花岗岩岩片固定于两池连接部位,两侧均置有 O 型胶圈以保持密封。

本实验所用花岗岩岩芯样品和地表泉水均采

自甘肃省北山地区,由核工业北京地质研究院提供。花岗岩岩芯样品采样深度约 300 m,切割加工成直径 50 mm、厚度为 5 mm 和 10 mm 不等的圆形岩片。地表泉水用直径小于 80 μm 的花岗岩粉末饱和 10 d 作为扩散实验用水。

碘化钠(Na^{125}I)溶液购自中国原子能科学研究院,放射性活度浓度约为 1.8×10^{12} Bq/L。用美国 Packard 公司生产的 E5002 多道自动 γ 计数器测量所有放射性样品,测量的能量范围为 25~75 keV,探测效率约为 70%。

花岗岩的化学组成用 Axis Ultra 多功能电子能谱仪(英国 Kratos 公司)和 ARLADVANT' XP+ 扫描型波长色散 X 荧光光谱仪(美国 Thermo 公司)测定,饱和地下水中的常见离子浓度用 Profile Spec 型 ICP 发射光谱仪(美国 Leeman Labs 公司)测定。

1.2 花岗岩岩芯样品和实验用水的前期分析

准确测定所用花岗岩岩芯样品的直径、厚度和质量等参数,用前期工作^[16]中使用的饱和浸泡方法测定各岩片的孔隙率(ϵ),结果列入表 1。将与扩散实验中使用的岩芯样品相似的花岗岩(岩芯编号相同、位置接近)研磨成粉(岩粉),取小于 0.074 mm 颗粒,测定其化学组成,结果列入表 2 和表 3。在北山地表泉水中加入足量岩粉,连续搅拌 10 d 后滤去岩粉,作为扩散实验用水(岩粉饱和水)。岩粉饱和水的 pH 值和一些常见阳离子浓度及部分地下水中的阴、阳离子浓度均列入表 4。

1.3 扩散实验和样品分析

在 3 个扩散装置的贮液池中分别加入约含 3.7×10^7 Bq $^{125}\text{I}^-$ 的岩粉饱和水,在采样池中加入计算量的岩粉饱和水,使两池的液面高度相同,将扩散装置置于电磁搅拌器上,开始搅拌。用微

表 1 花岗岩岩片的基本参数

Table 1 Parameters of the granite samples

样品 (Samples)	d/mm	ϕ/mm	m_{sat}/g	m_{dry}/g
1	5.00 ± 0.05	49.90 ± 0.05	27.165 ± 0.005	27.079 ± 0.005
2	4.85 ± 0.05	49.80 ± 0.05	26.191 ± 0.005	26.129 ± 0.005
3	9.95 ± 0.05	48.90 ± 0.05	52.570 ± 0.005	52.454 ± 0.005

样品 (Samples)	V/cm^3	$\rho_{\text{sat}}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\rho_{\text{dry}}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\epsilon/\%$
1	9.78 ± 0.18	2.78 ± 0.06	2.77 ± 0.06	0.32 ± 0.01
2	9.45 ± 0.18	2.77 ± 0.06	2.76 ± 0.06	0.24 ± 0.01
3	18.69 ± 0.18	2.81 ± 0.06	2.80 ± 0.06	0.22 ± 0.01

表 2 北山花岗岩的化学组成

Table 2 Chemical compositions of the Beishan granite

$w/\%$											$w_T/\%$
SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Fe_2O_3	MgO	烧失量 (Ignition loss)	TiO_2	P_2O_5	MnO	
69.26	16.50	4.85	2.99	2.46	2.05	0.88	0.54	0.40	0.10	0.04	100.07

表 3 北山花岗岩的元素组成

Table 3 Elemental compositions of the Beishan granite

$x/\%$										$x_T/\%$
O	Si	C	Al	Fe	Na	K	Mg	Ca	F	
52.08	17.10	16.36	6.25	2.19	1.49	1.48	1.21	1.17	0.67	100.00

注(Note): x 为原子百分数(x is the atomic percentage)

表 4 岩粉饱和水的主要组分及北山地下水中的部分阴、阳离子的质量浓度

Table 4 Main contents of the granite-powder-saturated water and some of the anion and cation mass concentrations of the groundwater from Beishan

pH	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$									
	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^{+1}	Cl^{-1}	SO_4^{2-1}	HCO_3^{-1}	F^{-1}	NO_3^{-1}
7.52	6.0	5.2×10^2	2.0×10^2	4.8×10^1	1.2×10^{-1}	1.2×10^3	1.2×10^3	1.5×10^2	2.8	4.0×10^1

注(Note): 1) 北山地下水部分阴、阳离子的质量浓度(Some of the anion and cation mass concentrations of the groundwater from Beishan)

量移液器从贮液池中准确移取 1.00 mL 溶液, 测其放射性计数率, 其放射性浓度为 $C_{u,0}$, 用封口膜密封贮液池。扩散实验开始后的前 20 d, 每天从采样池中取样 1 次, 每次 1.00 mL, 测量其放射性计数率。20 d 后, 每隔 4~5 d 从采样池取样 1 次。为维持两池液面高度相同, 每次取样后立即向采样池中加入 1.00 mL 岩粉饱和水。

2 结果和讨论

2.1 $^{125}\text{I}^-$ 在北山花岗岩中的扩散曲线

考虑到每次取样对整个采样池内溶液放射性浓度($C_{d,0}$)的影响, 对 $C_{d,0}$ 进行了校正。设每次从采样池中取出体积为 ΔV 的溶液用于采样池中放射性浓度的测量, 并立即向该池中补充体积为 ΔV 的岩粉饱和水。若第 i 次取样后直接测得的采样池中 $^{125}\text{I}^-$ 的浓度为 $C_{i,0}$, 则经放射性衰变和

取样校正后的放射性浓度 C_i 为:

$$C_i = C_{i,0} \cdot \exp(\lambda t_i) + \beta \sum_{k=1}^{i-1} C_{k,0} \cdot \exp(\lambda t_k), \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\Delta V}{V_d}. \quad (2)$$

式中, λ 为衰变常量, t_i 为第 i 次取样的时间, 取实验开始时的时间为 $t=0$ 。

图 1 为 3 个扩散实验采样池中 $^{125}\text{I}^-$ 的浓度变化曲线, 图 2 为以相对浓度 ($C_d/C_{u,0}$) 表示的经衰变和取样校正后采样池中 $^{125}\text{I}^-$ 的浓度变化曲线。图 1 和图 2 表明, 尽管 $^{125}\text{I}^-$ 在甘肃北山花岗岩中的实测扩散曲线(图 1)为抛物线, 由于 ^{125}I 的半衰期只有 60.14 d, 而整个扩散实验持续了 239 d, 因此 ^{125}I 的衰变对整个扩散曲线形状的影响很大。经放射性衰变和采样修正后, $^{125}\text{I}^-$ 的扩散曲线表现为直线形式。

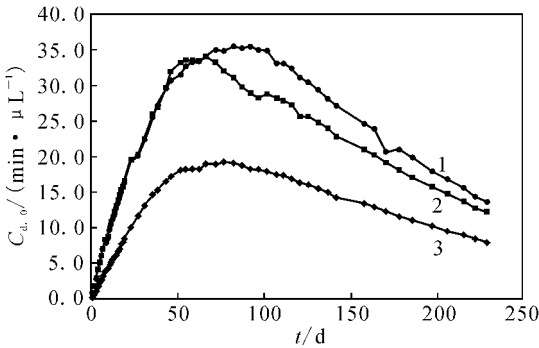


图 1 $^{125}\text{I}^-$ 在北山花岗岩中的扩散曲线

fig. 1 Diffusion curves of $^{125}\text{I}^-$ in the Beishan granite
1, 2—5 mm 厚岩片(5 mm thick granite sample),
3—10 mm 厚岩片(10 mm thick granite sample)

2.2 扩散曲线的拟合和有效扩散系数的确定

将花岗岩处理为多孔连续介质, 考虑到放射性核素在花岗岩中的衰变, 则示踪核素 ($^{125}\text{I}^-$) 在花岗岩中的一维扩散方程可根据物料平衡原理写成如下形式:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} - \left(\frac{\rho}{\epsilon}\right) \cdot \frac{\partial C_s(x, t)}{\partial t} - \lambda C(x, t). \quad (3)$$

式中, x 为沿扩散方向的距离; t 为扩散时间; D_p 为孔隙扩散系数, 它与有效扩散系数 D_e 的关系为 $D_e = \epsilon D_p$; $C(x, t)$ 为 t 时刻沿扩散方向距贮液池 x 处示踪核素在水相中的浓度; $C_s(x, t)$ 为 t

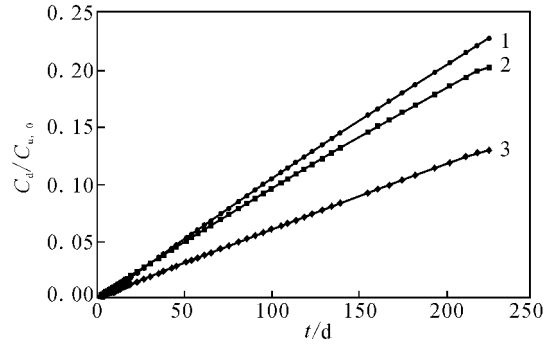


图 2 经放射性衰变和采样校正后的 $^{125}\text{I}^-$ 在北山花岗岩中的扩散曲线

fig. 2 Diffusion curves of $^{125}\text{I}^-$ in the Beishan granite after radioactive decay and sampling corrections
1, 2—5 mm 厚岩片(5 mm thick granite sample),
3—10 mm 厚岩片(10 mm thick granite sample)

时刻沿扩散方向距贮液池 x 处示踪核素在岩石中的浓度(不考虑具体的吸附类型, 是否形成固溶体或者其它可能的过程之影响); ρ 和 ϵ 分别为岩石的密度和有效孔隙率; λ 为衰变常量。式(3)右边最后一项表示 ^{125}I 衰变对其浓度的影响。

根据实验情况, 其初始条件和边界条件可表示如下:

$$C(x, 0) = \begin{cases} 0 & x > 0 \\ C_{u,0} & x = 0, \end{cases} \quad (4)$$

$$C(0, t) = C_{u,0} e^{-\lambda t},$$

$$\frac{\partial C(d, t)}{\partial t} = -\frac{\epsilon D_p A}{V_d} \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=d}. \quad (5)$$

在方程(4)和(5)中, $C_{u,0}$ 为示踪核素在贮液池中的初始浓度; d 为岩片的厚度; $\left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=d}$ 为 t 时刻示踪核素在 $x = d$ 处的浓度梯度; A 为岩片的有效扩散面积。

放射性核素在岩石中的吸附通常认为存在 2 种可能的机制: 等温吸附和一级反应动力学吸附^[17]。

$$\text{等温吸附: } \frac{C_s(x, t)}{C(x, t)} = K_d, \quad (6)$$

$$\text{反应动力学吸附: } \frac{\partial C_s(x, t)}{\partial t} = kC(x, t). \quad (7)$$

式中, k 为吸附速率常数, $\text{L}/(\text{kg} \cdot \text{s})$ 。

假设上述 2 种机制同时存在, 式(3)可改为:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{D_p}{R} \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} -$$

$$\left[\frac{\rho}{\epsilon} k + \lambda \right] \times \frac{1}{R} C(x, t). \quad (8)$$

式中, $R = 1 + \frac{\rho}{\epsilon} K_d$ 为迟滞因子。当 $K_d = 0$ 时, $R = 1$ 。

在满足初始条件式(4)和边界条件式(5)的情况下,用经典差分格式对式(8)进行数值求解,其中的参数 D_e, K_d 和 k 通过数值优化得到。按三参数处理实验 1 得到的结果为:

$$D_e = (2.8 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s},$$

$$K_d = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{-6} \text{ mL/g},$$

$$k = (0.51 \pm 2.3) \times 10^{-8} \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{s}).$$

这意味着 K_d 和 k 很小,符合 $^{125}\text{I}^-$ 的弱吸附性特征。因此,在参数拟合中,用一个参数 D_e 即可。图 3 为用单一扩散参数 D_e 对实验结果的拟合情况,表 5 列出拟合得到的 D_e 值。表 5 数据表明, $^{125}\text{I}^-$ 在北山花岗岩中的平均扩散系数为 $2.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

2.3 衰变和吸附对扩散曲线的影响

因扩散方程中包含了衰变和吸附 2 项修正,实验曲线和拟合曲线与以往获得的长半衰期弱吸附性核素,如 ^{99}Tc , ^3H 等的扩散曲线^[9] 有很大区别。实际上,衰变和吸附这 2 个因素对扩散曲线

的形状有很大的影响。为进一步了解衰变和吸附对扩散曲线的影响程度,以 10 mm 厚岩片的实验为例,假定计算得到的 D_e 值为常数,代入不同的 K_d, k 及 $T_{1/2}$ 值,得到一系列预测扩散曲线。以此为依据,讨论相同条件下核素的半衰期和吸附速率对扩散曲线的影响。

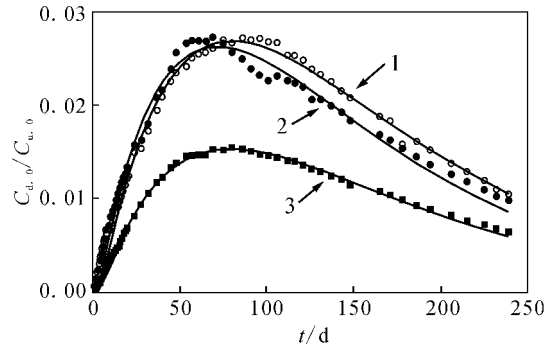


图 3 $^{125}\text{I}^-$ 在北山花岗岩中的扩散曲线及单参数拟合曲线

Fig. 3 Measured and fitted diffusion curves for $^{125}\text{I}^-$ in Beishan granite

1, 2——5 mm 厚岩片(5 mm thick granite sample),
3——10 mm 厚岩片(10 mm thick granite sample)

图中各点为实验数据,实线为拟合曲线

(The scatter symbols are experimental points and the solid lines are fitted curves)

表 5 拟合得到的 $^{125}\text{I}^-$ 在北山花岗岩中的有效扩散系数

Table 5 Effective diffusion coefficient of $^{125}\text{I}^-$ in the Beishan granite fitted from the experimental data

No.	三参数拟合结果(Three-parameter fitting results)			一参数拟合
	$D_e/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$K_d/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$k/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$D_e/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
1	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-12}$	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(0.51 \pm 2.3) \times 10^{-8}$	$(2.7 \pm 0.1) \times 10^{-12}$
2	$(2.7 \pm 0.3) \times 10^{-12}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-6}$	$(0.61 \pm 2.4) \times 10^{-8}$	$(2.6 \pm 0.1) \times 10^{-12}$
3	$(2.9 \pm 0.1) \times 10^{-12}$	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(3.0 \pm 3.0) \times 10^{-10}$	$(2.8 \pm 0.1) \times 10^{-12}$
	$((2.8 \pm 0.3) \times 10^{-12})$			$((2.7 \pm 0.1) \times 10^{-12})$

注(Note): 括号中为平均值(Data in the parentheses are the averages)

2.3.1 衰变对扩散曲线的影响 以 $k = 1.0 \times 10^{10} \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{s})$ (即本实验的拟合值,代表弱吸附性核素)为基础,预测具有不同半衰期($T_{1/2}$)核素的扩散曲线,结果示于图 4。图 4 表明,衰变常数对扩散曲线的走向有决定性的影响。当核素的半衰期较长时,采样池中的核素浓度不断增加,扩散趋向平衡的时间也相应较长,扩散曲线逐渐接近

于直线;当半衰期较短时,扩散一段时间后,采样池中的核素浓度出现一个极大值,扩散曲线也相应出现一个极大值,之后核素浓度开始下降,即在一定时间之后会出现采样池中的核素浓度不断减小的情况。此极大值的出现时间随核素半衰期的增加而逐渐增长,因而对一些长半衰期核素来讲,在有限的扩散时间内可能无法观察到出现极大值

的情况。针对本实验所采用的 ^{125}I 而言,因其半衰期只有 60.14 d,故在实验的第 80 天出现极大值。当核素的半衰期足够长时,扩散曲线不再发生明显的变化,衰变过程的影响可忽略。从图 4 可以看出,半衰期在 1~2 a 的核素,其衰变常数对扩散曲线形状的影响最大。

2.3.2 吸附对扩散曲线的影响 以 $T_{1/2}=60\text{ d}$ 为基础,预测的具有不同分配系数 K_d 和吸附速率常数 k 值的扩散曲线示于图 5。图 5 表明,对于

$k=0$ 的核素,随着 K_d 值的增大,扩散曲线峰值浓度出现的时间也逐渐增长,扩散曲线的峰值浓度逐渐减小。当 $K_d=0$ 时,随 k 值的增大,扩散曲线峰值浓度出现的时间虽无明显变化,但扩散曲线的峰值浓度逐渐减小,说明在相同时间间隔内以扩散方式进入采样池中的核素量逐渐减小。

3 结 论

用实验室模拟方法获得了 $^{125}\text{I}^-$ 在甘肃北山花岗岩中的扩散曲线。将花岗岩当作多孔连续介质处理,考虑到 $^{125}\text{I}^-$ 在花岗岩样品中的吸附和衰变损失,根据物料平衡原理将 $^{125}\text{I}^-$ 在花岗岩中的一维扩散方程修正为包含扩散、吸附和衰变的形式,据此对扩散曲线进行拟合,得到了 $^{125}\text{I}^-$ 在甘肃北山花岗岩中的有效扩散系数,3 组实验的平均值为 $(2.7 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。依据修正后的扩散方程,讨论了衰变和吸附对扩散曲线的影响。结果表明,核素半衰期的长短决定了扩散曲线的形状。在有限的实验期间(100~300 d),短半衰期核素的扩散曲线有一个峰值,半衰期越长,峰值出现的时间也越长;分配系数 K_d 或吸附速率常数 k 值的变化对扩散曲线的上升趋势有很大的影响, K_d 值越大,扩散曲线峰值浓度出现的时间越长,扩散曲线的峰值浓度越小; k 值越大,扩散曲线的峰值浓度也越小。

参考文献:

- [1] 刘春立. 我国核素迁移研究的现状和挑战[C]//国防科工委高放废物地质处置研讨会论文集. 北京:国防科工委,2005: 240-244.
- [2] 王 驹,陈伟明,郭永海,等. 高放废物地质处置选址和厂址评价研究进展[C]//国防科工委高放废物地质处置研讨会论文集. 北京:国防科工委,2005: 43-49.
- [3] 国防科学技术工业委员会,科学技术部,国家环境保护总局. 高放废物地质处置研究开发规划指南[Z]. 北京:国防科工委,2006.
- [4] Mazurek M, Jakob A, Bossart P. Solute Transport in Crystalline Rocks at Aspo-I: Geological Basis and Model Calibration[J]. J Contam Hydrol, 2003, 61 (1-4): 157-174.
- [5] Reimus P, Pohll G, Mihevc T, et al. Testing and Parameterizing a Conceptual Model for Solute Transport in a Fractured Granite Using Multiple Tracers in a Forced Gradient Test[J]. Water Resour Res, 2003, 39(12): 1 356.

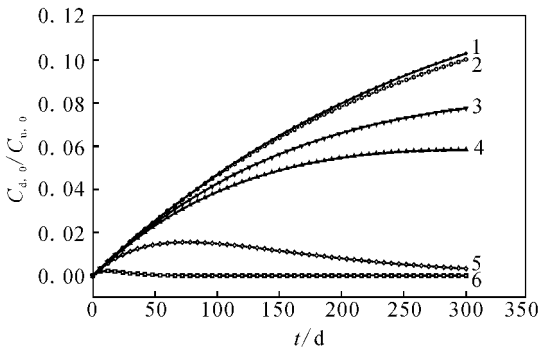


图 4 预测和测量的不同半衰期核素的扩散曲线

Fig. 4 Predicted and measured diffusion curves of radionuclides with different half-lives in granite
 $T_{1/2}$: 1—无穷大(Infinite), 2—20 a, 3—2 a, 4—1 a, 5—60 d, 6—8 d

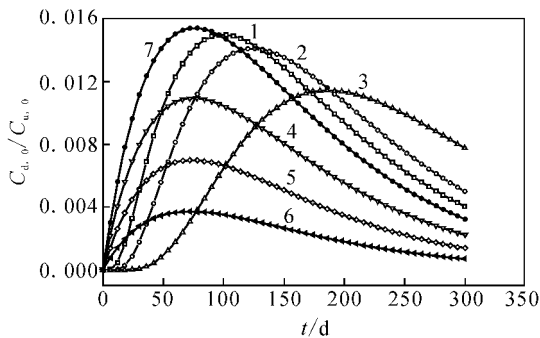


图 5 预测的具有不同分配系数 K_d 和吸附速率常数 k 的扩散曲线

Fig. 5 Predicted diffusion curves with different distribution coefficient and sorption constants

- 1— $K_d=0.1 \text{ mL/g}$, $k=0 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{s})$;
- 2— $K_d=0.2 \text{ mL/g}$, $k=0 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{s})$;
- 3— $K_d=0.5 \text{ mL/g}$, $k=0 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{s})$;
- 4— $K_d=0 \text{ mL/g}$, $k=2 \times 10^{-8} \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{s})$;
- 5— $K_d=0 \text{ mL/g}$, $k=5 \times 10^{-8} \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{s})$;
- 6— $K_d=0 \text{ mL/g}$, $k=1 \times 10^{-7} \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{s})$;
- 7— $K_d=0 \text{ mL/g}$, $k=0 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{s})$

- [6] Vilks P, Cramer J J, Jensen M, et al. In Situ Diffusion Experiment in Granite: Phase I[J]. *J Contam Hydrol*, 2003, 61(1-4): 191-202.
- [7] Alonso U, Missana T, Patelli A, et al. Study of the Contaminant Transport Into Granite Microfractures Using Nuclear Ion Beam Techniques[J]. *J Contam Hydrol*, 2003, 61(1-4): 95-105.
- [8] Szanto Z, Svingor E, Molnar M, et al. Diffusion of H-3, Tc-99, I-125, Cl-36 and Sr-85 in Granite, Concrete and Bentonite [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2002, 252(1): 133-138.
- [9] Liu C L, Wang X Y, Li S S, et al. Diffusion of ^{99}Tc in Granite: A Small Scale Laboratory Simulation Experiment[J]. *Radiochim Acta*, 2001, 89: 639-642.
- [10] Papelis C. Cation and Anion Sorption on Granite From the Project Shoal Test Area, Near Fallon, Nevada, USA[J]. *Adv Environ Res*, 2001, 5(2): 151-166.
- [11] Vilks P, Baik M H. Laboratory Migration Experiments With Radionuclides and Natural Colloids in a Granite Fracture[J]. *J Contam Hydrol*, 2001, 47(2-4): 197-210.
- [12] Luo X Z, Min M Z, Zhang G H, et al. Migration of Some Elements and Radionuclides Across a Granite-Granite Contact Zone: A Natural Analogue for Safe Disposal of High-Level Radwastes[J]. *Acta Geologica Sinica*, 1999, 73(4): 418-428.
- [13] Johansson H, Siitari-Kauppi M, Skälberg M, et al. Diffusion Pathways in Crystalline Rock-Examples From Aspo-Diorite and Fine-Grained Granite[J]. *J Contam Hydrol*, 1998, 35(1-3): 41-53.
- [14] Wen R Y, Gao H C, Wang X Y, et al. Diffusion of Fission Fragment Nuclides in Granite[J]. *Radiochim Acta*, 1997, 76: 137-142.
- [15] Vandergraaf T T, Drew D J, Masuda S. Radionuclide Migration Experiments in a Natural Fracture in a Quarried Block of Granite[J]. *J Contam Hydrol*, 1996, 21(1-4): 153-164.
- [16] 刘春立,王祥云,高宏成,等. $^{99}\text{TcO}_4^-$, HTO 在花岗岩中的扩散研究[J]. *核化学与放射化学*, 2003, 25(4): 204-208.
- [17] Miguel A M. Numerical and Analytical Solutions of Dispersion in a Finite Adsorbing Porous Medium [J]. *Water Resour Bull*, 1974, 10(1): 80-90.