

放射性废物玻璃固化体溶解行为 及机理研究进展

马特奇, 梁 威, 徐 辉, 李伟平, 赵 健, 韩小元*

西北核技术研究所, 陕西 西安 710024

摘要: 玻璃固化体是高放废物深地质处置场景下最有潜力的固化体形式, 其化学稳定性直接决定了核素释放的速率和总量。本文综述了放射性废物玻璃固化体溶解行为和机理的研究进展, 主要包括溶解动力学过程、相应控制机理及影响因素, 以期为我国放射性废物处置工程安全评价提供参考。

关键词: 放射性废物玻璃固化体; 化学稳定性; 浸出机理; 影响因素

中图分类号: TL942.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)05-0411-07

doi: 10.7538/hhx.2019.YX.2018029

Research Progress on Dissolution Behavior and Mechanisms of Radioactive Waste Glasses

MA Te-qi, LIANG Wei, XU Hui, LI Wei-ping, ZHAO Jian, HAN Xiao-yuan*

Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China

Abstract: Glass is the most potential solid phase for high level waste (HLW) immobilization in the deep geological repository conditions. Chemical durability is the key character of nuclear waste glasses, as it directly results in the leaching rate and total dissolved amount of radioactive nuclides containing in the glasses. In order to offer special reference for our nuclear disposal engineering, the dissolution behaviors of nuclear waste glasses, including kinetic regimes, relative controlling mechanisms and influencing factors, were reviewed in this paper.

Key words: radioactive waste glasses; chemical durability; leaching mechanisms; influencing factors

核能发展、核燃料循环利用等会产生大量包含裂片产物和少量锕系元素的放射性废物, 需要对其进行妥善处置以保证人类和环境安全。研究普遍认为多屏障深地质处置是最负责任的高放废

物处置方式^[1], 该场景下的污染核素被固结在性质稳定的固化体中。玻璃固化体具有废物容量大、抗辐射性能强、化学和热稳定性好等优点, 被认为是最佳固化体^[2-4]。自然和古玻璃体的化学

收稿日期: 2018-04-09; **修订日期:** 2018-11-28

作者简介: 马特奇(1985—), 男, 安徽阜阳人, 硕士, 工程师, 从事环境放射化学方面研究, E-mail: mateqi@mail.ustc.edu.cn

* **通信联系人:** 韩小元(1976—), 男, 山西浑源人, 副研究员, 从事环境放射化学方面研究, E-mail: xyhan_nint@sina.cn

网络出版时间: 2019-09-20; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20190919.1238.002.html>

稳定性类比研究进一步证实了这个观点^[5-6]。了解和掌握高放废物玻璃固化体溶解(浸出)机理,建立浸出模型,对深地质处置场设计和环境安全评价至关重要。

以核素扩散风险评估及污染治理为目的,美国率先开展了核爆炸产生的熔融玻璃体形成机理及核素浸出行为的研究,为核素浸出规律积累了大量数据资料。21 世纪初,美国桑迪亚、太平洋西北、阿贡、劳伦斯-伯克利及橡树岭等国家级实验室联合,试图从原子尺度研究玻璃固化体结构、溶解过程中各化学键断裂及形成过程,探索玻璃固化体浸出机理,建立能够预测玻璃固化体浸出的微观连续模型^[7]。同期,美、英、日、法、比利时、德国等数十名研究人员成立学术组织,以法国 R7T7 工厂生产的玻璃固化体为标准样品,开展高放废物玻璃固化体长期浸出行为研究^[8]。

经过多年研究,放射性废物玻璃固化体浸出行为及机理研究取得一系列重大进展,但也面临很多难题和挑战。本文综述了放射性废物玻璃固化体的溶解浸出行为及机理的研究进展,以期为我国放射性废物处置工程安全评价提供参考。

1 高放废物玻璃固化体溶解过程及控制机理

放射性核素化学键合到玻璃体中,若骨架结构没有破坏,核素不会释放到环境中^[9]。玻璃体的溶解发生在表面,一般条件下(与水接触)包含 5 个动力学阶段:扩散阶段、水解阶段、溶解阶段、最终浸出阶段和特殊条件下可能的溶解恢复阶段^[8, 10-11]。玻璃固化体溶解过程及机理示意图示于图 1^[10]。

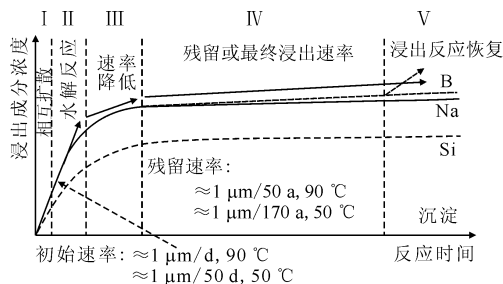


图 1 玻璃固化体溶解过程及机理示意图^[10]

Fig. 1 Schematic diagram showing glass dissolution mechanisms as function of time^[10]

1.1 扩散阶段

该阶段溶液中 H^+ (或 H_3O^+) 扩散到玻璃体

内部,同时玻璃体中键能较弱的碱金属离子(如 Na^+ 、 Li^+ 等)通过离子交换释放到水溶液中^[12-13]。对于硼硅酸盐玻璃体,与四面体 BO_4 结合的 Na^+ 被 H^+ 取代后, H^+ 不足以维持四配位的 BO_4 结构,导致共价键 B-O 的快速断裂^[14]。因此骨架结构元素 B 也在该阶段进入水溶液中^[13, 15],玻璃态也伴随着 B 的溶解而消失。B 的释放过程称之为“反应扩散”,也包含在初始扩散过程中。扩散机理控制的元素 i 等效浸出厚度符合 Fick 第二定律^[11]:

$$L_i = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1)$$

式中: L_i 为元素 i 的等效浸出厚度,m; D 为有效扩散系数, m^2/s ; t 为扩散时间,s。

1.2 水解阶段

一般认为玻璃体骨架化学键($Si-O-Si$ 、 $Si-O-Al$ 、 $Si-O-Zr$ 等)的水解反应 $\equiv Si-O-Si \equiv + H_2O \rightarrow 2 \equiv Si-OH$ 是初始浸出阶段的控制机理。 Si 原子周围桥基 $Si-O$ 键全部断裂时,向溶液中释放一个原硅酸 H_4SiO_4 。溶液中 Si 浓度较低时,初始速率 v_0 ($g/(m^2 glass \cdot s)$, $m^2 glass$ 表示平方米玻璃体,下同)主要受 pH、温度以及玻璃体成分的影响,可用阿伦尼乌斯公式表述^[16-17]:

$$v_0 = kc^n(H^+) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: k ,速率常数, $g/(m^2 glass \cdot s)$; n ,pH 影响的化学计量数,无量纲; $c(H^+)$, H^+ 浓度, mol/L ; E_a ,溶解活化能, kJ/mol ,是骨架化学键的综合等效水解活化能。该式的参数 k 、 n 、 E_a 等对于不同成分的玻璃体有不同的数值,可以通过实验测定或热力学计算获得。

1.3 溶解阶段

随着反应进行,溶解速率持续降低,跨度达数个量级,称之为速率降低阶段。该阶段的控制机理尚未达成共识,其中化学溶解势和凝胶层保护作用机理最具有竞争力。

1.3.1 化学溶解势机理 化学溶解势机理基于过渡态理论,认为速率限制步骤是 $matrix-O-Si(OH)_3$ 化学键的断裂,如图 2^[18] 所示。基于化学势机理简化的溶解速率方程为^[18]:

$$v = v_0 \left(1 - \frac{a_{aq}(SiO_2)}{a^*(SiO_2)}\right) + v_{final} \quad (3)$$

式中: v ,骨架化学键溶解速率,以元素 Si 计算, $g/(m^2 glass \cdot s)$; v_0 ,初始速率, $g/(m^2 glass \cdot s)$; $a_{aq}(SiO_2)$,反应表面水相 Si 活度, mol/L ; $a^*(SiO_2)$,

溶解平衡时水相 Si 活度, mol/L; v_{final} 是溶解平衡时经验溶解速率, g/(m² glass · s)。这里 $(1 - a_{\text{aq}}(\text{SiO}_2)/a^*(\text{SiO}_2))$ 即溶解化学势。 v_0 和 $a^*(\text{SiO}_2)$ 均受玻璃体和浸泡剂成分以及 pH 值等环境因素的影响, 对不同反应体系有不同的数值。显然, 反应速率会随着生成物在溶液中积累, 即溶解势的下降而下降。但实验研究发现, 新鲜玻璃体在 Si 浓度饱和的溶液中, 溶解速率略低于 v_0 , 却高出 v_{final} 数个量级^[19-20], 表明单独使用溶解势机理不足以准确描述溶解行为, 必须考虑溶解过程中玻璃体表面形成的凝胶层性质及其对溶解速率的影响。

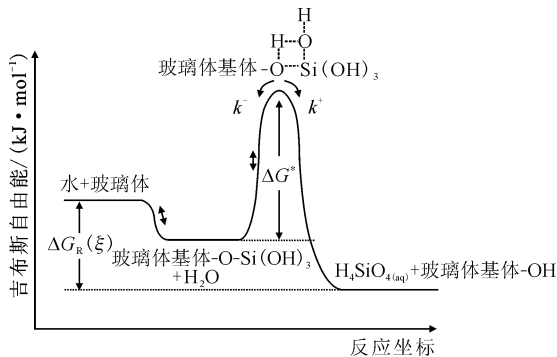


图2 溶解势机理控制的骨架化学键水解示意图^[18]

Fig. 2 Nuclear glass dissolution reaction mechanism based on chemical affinity^[18]

1.3.2 凝胶层的保护作用 当溶液中 Si 浓度达到一定值, 部分溶解后的 Si 在玻璃体与溶液反应界面层再聚合形成一层富含硅、多孔、渗水的无定形相, 称之为“凝胶层”^[21]。也有学者认为, 较高的扩散-离子交换和较低的骨架化学键水解速率差, 形成一个厚度不断增加、富集 Si、却耗尽碱金属离子和 B 的薄层, 薄层中邻位硅醇基 (Si-OH) 通过脱水反应 ($2\equiv\text{Si}-\text{OH}\rightarrow\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv+\text{H}_2\text{O}$) 再聚合形成凝胶层^[22]。该层在不同文献中有着不同的定义和名称, 如保护性反应层 (PRI)^[23-24]、凝胶层 (gel)^[25]、水解玻璃体^[20] 等。凝胶层能够在溶液和玻璃体样品之间建立一道“屏障”, 限制双方可移动粒子互相扩散^[26]。近期的研究成功把凝胶层形态演化和各溶解阶段结合起来^[27-29]。该机理也有局限, 某些情况下凝胶层的保护性能与其厚度无关且有些类型的玻璃体在浸泡过程中并不形成凝胶层^[30]。

越来越多的学者认为速率降低阶段溶解是化学势和凝胶层保护作用共同控制的^[31], 具体

细节有待进一步研究: (1) 哪些玻璃体成分元素会出现凝胶层, 哪些出现在结晶的沉淀中, 哪些仅仅出现在水溶液中? (2) 凝胶层的保护性质如何定量描述? 与哪些因素有关? 怎样定量地描述这些关系?

1.4 最终浸出阶段

随着溶液中浸出物浓度的不断增加及凝胶层的形成和熟化, 溶解进入一个溶解速率低的稳定阶段, 称之为残留或最终浸出阶段。残留浸出阶段在整个玻璃体寿命中时间最长^[15]。该阶段的控制机理主要有两个: 反应扩散和二次相沉淀^[15]。

1.4.1 反应扩散 反应扩散机理认为水分子依然可以通过凝胶层扩散到未反应的玻璃体表面, 但有效扩散系数远较初始扩散阶段低。玻璃体中碱金属及 B 等仍能进入溶液相, 其他骨架元素 (主要是 Si) 被保留下来。这个机理通过溶液中 B 的浓度变化得到证实^[15]; 该阶段 B 的浸出速率与时间的平方根成反比且浓度与比表面 S/V 成正比, 这些均符合扩散的特征^[12]。

1.4.2 二次相沉淀 在封闭或流速很小的反应体系, 随着溶液中浸出的玻璃体组分浓度升高, 溶解的 Si 及其他组分与溶液中的某些金属离子生成二次相沉淀如层状硅酸盐、钙或稀土元素的磷酸盐、沸石、水合硅酸钙等。沉淀消耗了溶液中的 Si, 维持玻璃固化体的溶解。当 Si 从玻璃固化体中释放速率与沉淀到结晶相的速率接近时, 体系达到“稳态平衡”, 溶解速率维持在相对较低值, 即式 (3) 中的 v_{final} ^[32]。

1.5 溶解恢复阶段

溶解恢复只在特定的实验条件下 (一般为高温、碱性) 观测到^[33-34], 常伴随着高岭土沉淀相的形成, 溶解速率显著恢复。该阶段控制机理同样存在化学溶解势和凝胶层保护作用的争论: 化学溶解势机理认为, 该阶段形成的二次沉淀使溶液中的 Si 浓度显著下降, 导致溶解势升高和溶解恢复; 凝胶层保护机理认为, 沉淀的形成会破坏具有保护作用的凝胶层, 使其丧失保护能力, 导致溶解恢复^[19, 35]。总体说来, 高岭土等沉淀的形成, 打破了玻璃固化体-凝胶层-水溶液的化学平衡, 新平衡的建立取决于浸出条件。

2 放射性废物玻璃固化体溶解影响因素

玻璃固化体的化学稳定性不仅仅与其组分、结构有关, 还与其所在反应体系溶液的化学成分、

温度、压力、水文地质情况有关。玻璃固化体的化学稳定性是整个反应体系对其综合作用的结果,表现在溶解速率上。

2.1 玻璃固化体组分

组分决定了玻璃固化体中原子间的化学键类型、键能及空间排布。组分对玻璃固化体稳定性影响很复杂,如玻璃固化体中含 La_2O_3 在碱性中会提升其稳定性,但在酸性中的作用却相反。组分对化学稳定性的影响可归为三类:(1) 化学结构,主要影响水分子扩散、表面反应^[36]、溶解控制机理(如离子交换、共价键水解等)和凝胶层结构^[37];(2) 特殊元素(如 Zr 等)的作用^[38];(3) 浸出物与溶液反应,如生成二次沉淀种类等^[38-39]。这三个方面是互相联系的。

分子动力学模拟(MD)研究表明,组分决定了玻璃固化体内部及表面结构,包括骨架元素 Si 和 B 的配位情况、表面活性位点的密度及种类、与水反应时的表面吸附能等^[36]。组分与玻璃固化体内部、表面及凝胶层结构的关系还有待进一步研究。

某些特殊元素如 Zr^[38-39],具有“硬化效应”。“硬化效应”能够限制 Zr 原子周围化学键的水解,显著降低初始速率 v_0 ;但同时也会阻碍 Si 的再凝聚,凝胶层孔隙难以“关闭”,成为可供水分子通过的“渗透小径”,使得玻璃固化体能够被彻底溶解。也就是说,Zr 对玻璃固化体的长期腐蚀是不利的。某些不同成分的玻璃固化体在初始浸出阶段溶解速率相当,但在速率降低以及残留浸出阶段的溶解行为差别很大,主要因为形成不同的二次沉淀相^[32]。定量描述成分在深地质处置场条件下对玻璃固化体化学稳定性的影响,需要掌握溶解机理反应及该反应随环境条件的变化规律。

2.2 温度

温度升高能加快玻璃固化体溶解涉及的各反应速率。温度的作用机制可以通过阿伦尼乌斯公式表示。不同反应活化能不同,温度对其影响程度也不同。当扩散阶段的反应活化能大于水解阶段的反应活化能时,升温对扩散反应的加速要大于对水解反应的影响,这有利于表面层的形成^[16];反之升高温度更有利于表面层的溶解。玻璃固化体溶解过程中多个反应同时进行,各反应之间互相影响,因此温度对溶解的影响是各反应的综合效果。总体说来,升高温度会加速溶解。

2.3 pH 值

H^+ 或 OH^- 直接参与或影响溶解过程中的各个化学反应,这些反应又会导致 pH 的变化。在初始扩散阶段, H^+ 直接参与离子交换^[11, 30],pH 越低,越有利于离子交换的进行。骨架化学键(Si, Al)-O-(Si, Al)的水解在不同的 pH 值下也会有不同的水解机理^[7],对应不同的水解活化能。理论计算表明:在中性条件下,水解活化能最高,而酸性或碱性条件下相对较低^[40],即低或高的 pH 均有利于玻璃固化体骨架化学键的水解,这与实验结果吻合^[18]。

当溶解进入“稳定态”(steady-state)时,pH 通过影响二次沉淀相的形成^[11, 41]决定溶解是保持在相对较低的残留浸出阶段还是溶解恢复阶段。如 $\text{pH} \geq 11$ 时,生成钾(或钠)的铝硅酸盐沉淀导致 SON68 玻璃固化体表面形成的凝胶层降解,失去保护作用;而 $\text{pH} < 10$ 时,这种沉淀较难形成,凝胶层相对稳定并具有保护作用^[34]。总体说来,pH 值对溶解的影响很复杂,如果反应体系的比表面积(S/V)较小,溶解导致的 pH 值变化较小,可把 pH 值当常数;当 S/V 较大时,则需要考虑 pH 值随溶解反应的变化。

2.4 辐射

放射性核素衰变伴随能量的释放和累积,导致玻璃固化体发生诸如结构、机械性能、体积、相分离等变化。 γ 射线能够电离反应体系空气中的 N_2 ,溶解生成 HNO_3 ,加速溶解;另一方面辐射带来的离子化效应导致的辐射降解、硬度降低和断裂韧性的升高有助于缓解深地质场景下玻璃固化体承载的机械压力,避免破碎。总体说来,相对于其他主要参数(温度、pH、成分等),辐射对玻璃固化体化学稳定性影响较小^[42]。

2.5 溶液成分的影响

深地质处置场溶液中富含多种矿物成分,这些成分通过不同机理影响玻璃固化体的溶解^[11, 43]。溶液中的 Si 降低溶解势,高浓度的 Si 能缩短溶解平衡所需时间,降低溶解程度^[44];某些金属离子如 Ca^{2+} 能够化学键合到凝胶层中,提高其保护性能^[45];Mg、Fe 可能与浸出物发生反应,生成沉淀导致溶解恢复或维持在残留浸出阶段^[44, 46-47]。总体上,能化学键合到保护性凝胶层的溶液成分,有利于提高稳定性,延长玻璃固化体寿命;反之,生成二次沉淀相(尤其是高岭土类沉淀)的溶液成分则会维持溶解。因此,不能简单地

判断某种成分是抑制或者促进玻璃固化体的溶解,需根据具体情况综合分析^[9]。

2.6 比表面积及流速

比表面积(S/V , glass surface area to the solution volume)代表了玻璃固化体和浸泡液两种反应物的比值。玻璃固化体主要骨架元素如Si的溶解度是一定的,相同质量玻璃固化体,样品粒径越小, S/V 越大,达到溶解平衡时的Si的等效溶解层厚度就越小^[15, 21]。较大 S/V 能够在较短的时间内达到饱和,因此在实际研究中,研磨是一种实验室常用的加速方法^[15, 21, 31]。

流速能够调节体系中生成物的浓度。流速越大,浸出物组分累积速率越慢,不易达到平衡和产生二次沉淀,玻璃固化体能够保持较高溶解速率。当流速较小或静态浸泡时,浸出物能够在溶液中累积,凝胶层、二次沉淀相等均可形成和演化,反应可能达到稳定态并以残留浸出速率缓慢进行^[31, 38]。因此深地质处置场多选在性质稳定、渗透率低的地质条件下。

以上列出了影响玻璃固化体化学稳定性的主要因素,在实际深地质处置场中,还涉及其他诸如生物、应力等的影响。溶解速率可作为污染核素释放速率的上限。任何一个科学描述溶解的模型都必须涵盖温度、pH、玻璃固化体成分、溶液中可溶性Si、影响溶解的矿物含量、反应有效接触面积等因素^[10]。

3 总结

玻璃固化体溶解是放射性污染核素“源项释放”的先决条件,是评价处置库安全的基石。目前国内外尚缺乏操作性强、准确度高、具有普适性的描述和预测玻璃固化体浸出的模型,现存模型均存在缺陷^[11, 17]。这可以归结于对溶解机理研究的尚不够全面和深入,某些溶解阶段的控制机理还在争议之中,今后可在以下几个方面加深研究。

(1) 深地质处置场场景下“残留浸出阶段”溶解行为

该阶段在玻璃固化体整个寿命中时间最长,玻璃固化体/溶液达到一个相对稳定状态,与地质环境下其他矿物反应处于相对稳定的“伪平衡”状态,是核素近场及远场迁移行为的基础。

(2) 采用新技术研究玻璃固化体的表面形态
表面分析结果有助于表征玻璃固化体溶解过程的演化细节,可为浸出机理的发现和确认提供

证据。如扫描电镜(SEM、TEM)可观察浸泡前后玻璃固化体表面形态变化;核磁共振(NMR)能提供表面骨架原子Si、Al等配位和结构信息;纳米刻痕技术^[48]能测定凝胶层厚度等。

(3) 机理研究应与模型参数研究相结合,充分考虑特定处置场水文地质化学环境

溶解因素研究表明,玻璃固化体浸出不仅仅与本身性质有关,还与研究对象处置场水文地质化学环境有关,相同玻璃固化体在不同浸泡液下可能受控于不同的溶解机理,因此科学模型的建立需要结合机理研究和参数研究,且充分考虑具体处置场水文地质化学环境。

参考文献:

- [1] Mckinley I G. The management of long lived nuclear waste[J]. Energy Policy, 1992, 20(7): 683-692.
- [2] Ojovan M I, Lee W E. Glassy waste forms for nuclear waste immobilization[J]. Metall Mater Trans A, 2011, 42(4): 837-851.
- [3] Weber W J, Navrotsky A, Stefanovsky S, et al. Materials science of high-level nuclear waste immobilization[J]. Mrs Bulletin, 2009, 34(1): 46-53.
- [4] Donald I W. Waste immobilization in glass and ceramic based hosts: radioactive, toxic and hazardous wastes[J]. Tetrahedron Lett, 2010, 38(24): 4199-4202.
- [5] Verney-Carron A, Gin S, Libourel G. Archaeological analogs and the future of nuclear waste glass[J]. J Nucl Mater, 2010, 406(3): 365-370.
- [6] Libourel G, Verneycarron A, Morlok A, et al. The use of natural and archeological analogues for understanding the long-term behavior of nuclear glasses[J]. Comptes Rendus-Géoscience, 2011, 343(2): 237-245.
- [7] Zapol P, Criscenti L J, Schultz P A. Progress toward bridging from atomistic to continuum modeling to predict nuclear waste glass dissolution, SAND2011-8250[R]. USA: Sandia National Laboratories, 2011.
- [8] Gin S, Abdelouas A, Criscenti L J, et al. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass[J]. Materials Today, 2013, 16(6): 243-248.
- [9] Poinssot C, Gin S. Long-term behavior science: the cornerstone approach for reliably assessing the long-term performance of nuclear waste[J]. J Nucl Ma-

- ter, 2012, 420(1-3): 182-192.
- [10] Utton C A, Hand R J, Bingham P A, et al. Dissolution of vitrified wastes in a high-pH calcium-rich solution[J]. *J Nucl Mater*, 2013, 435(1-3): 112-122.
 - [11] Frugier P, Gin S, Minet Y, et al. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: current state of knowledge and basis of the new GRAAL model[J]. *J Nucl Mater*, 2008, 380(1-3): 8-21.
 - [12] Ferrand K, Abdelouas A, Grambow B. Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON68 contacting silica rich solutions: experimental and modeling[J]. *J Nucl Mater*, 2006, 355(1-3): 54-67.
 - [13] Ojovan M I, Pankov A, Lee W E. The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses[J]. *J Nucl Mater*, 2006, 358(1): 57-68.
 - [14] Geneste G, Bouyer F, Gin S. Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352(28-29): 3147-3152.
 - [15] Chave T, Frugier P, Ayrat A, et al. Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution[J]. *J Nucl Mater*, 2007, 362(2-3): 466-473.
 - [16] Conradt R. Chemical durability of oxide glasses in aqueous solutions: a review[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(3): 728-735.
 - [17] Hunter F M I, Hoch A R, Heath T G, et al. Review of glass dissolution models and application to UK glasses, RWM005105[R]. U K: Nuclear Decommissioning Authority, 2015.
 - [18] Bourcier W L. Critical review of glass performance modeling, ANL-94/17[R]. Argonne National Laboratory, Chemical Technology Division, 1994.
 - [19] Jégou C, Gin S, Larché F. Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate[J]. *J Nucl Mater*, 2000, 280(2): 216-229.
 - [20] Ribet S, Gin S. Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media[J]. *J Nucl Mater*, 2004, 324(2-3): 152-164.
 - [21] Geisler T, Janssen A, Scheiter D, et al. Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: a new corrosion mechanism[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2010, 356(28): 1458-1465.
 - [22] Mellott N P. Multicomponent aluminosilicate glasses: structure and acid corrosion[D]. America: The Pennsylvania State University, 2003.
 - [23] Frugier P, Chave T, Gin S, et al. Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water[J]. *J Nucl Mater*, 2009, 392(3): 552-567.
 - [24] Minet Y, Bonin B, Gin S, et al. Analytic implementation of the GRAAL model: application to a R7T7-type glass package in a geological disposal environment[J]. *J Nucl Mater*, 2010, 404(3): 178-202.
 - [25] Grambow B, Müller R. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment[J]. *J Nucl Mater*, 2001, 298(1-2): 112-124.
 - [26] Rebiscoul D, Frugier P, Gin S, et al. Protective properties and dissolution ability of the gel formed during nuclear glass alteration[J]. *J Nucl Mater*, 2005, 342(1-3): 26-34.
 - [27] Valle N, Verney-Carron A, Sterpenich J, et al. Elemental and isotopic (^{29}Si and ^{18}O) tracing of glass alteration mechanisms[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74(12): 3412-3431.
 - [28] Gin S, Jollivet P, Fournier M, et al. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 6360.
 - [29] Gin S, Neill L, Fournier M, et al. The controversial role of inter-diffusion in glass alteration[J]. *Chem Geol*, 2016, 440: 115-123.
 - [30] Hellmann R, Wirth R, Daval D, et al. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution-precipitation: a study based on the nanometer-scale chemistry of fluid-silicate interfaces[J]. *Chem Geol*, 2012, 294-295(3): 203-216.
 - [31] Neeway J, Abdelouas A, Grambow B, et al. Dissolution mechanism of the SON68 reference nuclear waste glass: new data in dynamic system in silica saturation conditions[J]. *J Nucl Mater*, 2011, 415(1): 31-37.
 - [32] Frugier P, Martin C, Ribet I, et al. The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ[J]. *J Nucl Mater*, 2005, 346(2-3): 194-207.
 - [33] Gan X Y, Zhang Z T, Yuan W Y, et al. Long-term product consistency test of simulated 90-19/Nd HLW glass[J]. *J Nucl Mater*, 2011, 408(1): 102-109.

- [34] Gin S, Mestre J P. SON68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5[J]. J Nucl Mater, 2001, 295(1): 83-96.
- [35] Fournier M, Gin S, Frugier P. Resumption of nuclear glass alteration: state of the art[J]. J Nucl Mater, 2014, 448(1-3): 348-363.
- [36] Mahadevan T S, Garofalini S H. Dissociative water potential for molecular dynamics simulations[J]. J Phys Chem B, 2007, 111(30): 8919-8927.
- [37] Devreux F, Ledieu A, Barboux P, et al. Leaching of borosilicate glasses II: model and Monte-Carlo simulations[J]. J Non-Cryst Solids, 2004, 343(1-3): 13-25.
- [38] Rajmohan N, Frugier P, Gin S. Composition effects on synthetic glass alteration mechanisms I: experiments[J]. Chem Geol, 2010, 279(3-4): 106-119.
- [39] Pèlegri E, Calas G, Ildefonse P, et al. Structural evolution of glass surface during alteration: application to nuclear waste glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2010, 356(44-49): 2497-2508.
- [40] Pelinovich A, Strandh H, Pettersson L G M, et al. Lattice resistance to hydrolysis of Si-O-Si bonds of silicate minerals: Ab initio calculations of a single water attack onto the (001) and (111) β -cristobalite surfaces[J]. J Phys Chem B, 2000, 104(24): 5779-5783.
- [41] Jantzen C M, Kaplan D I, Bibler N E, et al. Performance of a buried radioactive high level waste (HLW) glass after 24 years[J]. J Nucl Mater, 2008, 378(3): 244-256.
- [42] Bonfils J, Peugeot S, Panczer G, et al. Effect of chemical composition on borosilicate glass behavior under irradiation[J]. J Non-Cryst Solids, 2010, 356(6-8): 388-393.
- [43] Angeli F, Gaillard M, Jollivet P, et al. Influence of glass composition and alteration solution on leached silicate glass structure: a solid-state NMR investigation[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 70(10): 2577-2590.
- [44] Luckscheiter B, Nesovic M. Short-term corrosion of HLW glass in aqueous solutions enriched with various metal cations[J]. J Nucl Mater, 2004, 327(2-3): 182-187.
- [45] Chave T, Frugier P, Gin S, et al. Glass-water interphase reactivity with calcium rich solutions[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2011, 75(15): 4125-4139.
- [46] Verney-Carron A, Gin S, Libourel G. A fractured roman glass block altered for 1 800 years in seawater: analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72(22): 5372-5385.
- [47] Verney-Carron A, Gin S, Frugier P, et al. Long-term modeling of alteration-transport coupling: application to a fractured Roman glass[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2010, 74(8): 2291-2315.
- [48] Tadjiev D R, Hand R J, Zeng P. Comparison of glass hydration layer thickness measured by transmission electron microscopy and nanoindentation[J]. Mater Lett, 2010, 64(9): 1041-1044.