

模拟深地质处置条件下动力堆高放废液 玻璃固化体的浸出行为

李晟超, 谭盛恒, 周 舵, 常 颋, 商澄铭,
陈 平, 王佳腾, 龙浩骑*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 高放废液玻璃固化体处置在深地质介质中, 在长时间的存放过程中, 地下水会侵蚀玻璃固化体, 不仅会改变玻璃固化体的结构, 还会导致放射性核素的浸出。本工作以动力堆高放废液玻璃固化体为研究对象, 采用静态浸出实验方法, 开展了在模拟处置条件下, 模拟高放废液玻璃固化体在不同浸泡液(北山地下水与去离子水)和温度(25 °C 与 90 °C)下的浸出行为研究, 对玻璃固化体表面形貌及其内部 5 种元素 Si、B、Na、Cs、U 的浸出浓度进行分析。结果表明: 玻璃网络骨架溶解速率与温度呈现正相关性, 浸泡温度为 90 °C 时, 5 种元素的归一化损失量比 25 °C 时的提升 1~2 个数量级, 其中 Na 元素因非桥氧的生成和离子交换作用损失最为显著(90 °C 时高达 10^1 g/cm² 量级); X 射线衍射(XRD)与扫描电镜-能谱(SEM-EDS)形貌分析结果表明, 两种浸泡液下玻璃固化体表面均形成了清晰的侵蚀层, 特别是北山地下水中的 Mg²⁺与玻璃浸出液中的组分发生反应生成了硅酸镁(MgSiO₃)修复层, 使侵蚀层中的硅氧比提升至 23.31%, 显著延缓了腐蚀速率; 经 220 nm 滤膜过滤后, 两种浸出液中并没有稳定胶体形成, 核素随胶体共迁移的概率较低。

关键词: 高放废液玻璃固化体; 北山地下水; 浸出浓度; 铀

中图分类号: TL942.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2026)02-0168-11

doi: 10.7538/hhx.YX.2026.2025004

Leaching Behavior of Glasses With High Level Liquid Waste From Power Reactor Under Simulated Deep Geological Disposal Conditions

LI Shengchao, TAN Shengheng, ZHOU Duo, CHANG Jiong, SHANG Chengming,
CHEN Ping, WANG Jiateng, LONG Haoqi*

Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

Abstract: During the disposal process of high-level radioactive waste(HLLW) liquid glass solidified body in deep geological media, groundwater intrusion into protective barriers may expose glass wastefoms to corrosive environments, leading to structural degradation and radionuclide release. This paper systematically investigates the leaching behavior of nuclear waste glass under various simulated disposal conditions. The primary elements analyzed include Si, B, Na, Cs, and U, both on the surface and within the glass matrix. The findings indicate that elevated temperatures accelerate network dissolution by enhancing

收稿日期: 2025-01-10; 修订日期: 2025-04-17

基金项目: 科工局稳定支持项目(BJ030261223290)

* 通信联系人: 龙浩骑

molecular and ionic mobility, thereby increasing the kinetic energy of water molecules and dissolved ions. When Na^+ is added to the glass, the ratio of Si to O is reduced, and non-bridging oxygens(NBOs) appear. The emergence of non-bridging oxygens causes the silicate network to fracture, leading to the gradual breakdown of the network structure. The above reasons lead to significant leaching of elements from the bulk glass into the aqueous solution. At temperatures of 25 °C and 90 °C, the particle sizes of the glass wastefrom measured in the two leaching liquids were found that after filtration through a 220 nm filter membrane, a large amount of micron-sized precipitate was removed from both leaching solutions, and no stable colloids were formed. This prevents the probability of radionuclides migration in the form of colloids. In 90 °C atmospheric environment, corrosion was noted on the surface of the glass solidified bodies immersed in deionized water and Beishan groundwater during the 60-day testing period; however, the morphology and composition of the resulting corrosion layer are different between the two immersion liquids. SEM-EDS and XRD analyses demonstrate that corrosion layers formed on glass surfaces after 60-day immersion at 90 °C exhibit distinct morphologies depending on the leaching solution. In Beishan groundwater, the presence of Mg^{2+} induces the formation of a magnesium silicate(MgSiO_3) repair layer, enriching the corrosion layer in Si and O(silicon-oxygen ratio increased to 23.31%) and the repair layer acts as a natural barrier to mitigate further corrosion. In contrast, deionized water immersion results in alumina(Al_2O_3) impurities and amorphous silica(SiO_2) as primary corrosion products. Filtration experiments(220 nm membrane) confirm the absence of stable colloids, indicating negligible colloid-facilitated radionuclide migration. The findings elucidate the synergistic effects of temperature and geochemical conditions on glass durability, highlighting the critical role of Mg^{2+} in mitigating corrosion through reparative mineralogical phase formation.

Key words: glasses with high level liquid waste; Beishan groundwater; leaching concentration; uranium

作为高放废物深地质处置的第一道安全屏障技术,玻璃固化是目前公认的较为成熟、应用最广泛的技术^[1-3]。玻璃固化是将高放废液与玻璃基材按一定比例混合后,在高温 900~1200 °C 下煅烧、熔融、浇注,经快速退火后转化为稳定的玻璃固化体^[4-6]。其中,玻璃基材的熔融体构成溶剂以溶解高放废液氧化物,氧化物也因此转化为玻璃结构的组成部分^[7]。将高放废物玻璃固化体处置在深层地质介质中,在长时间的存放过程中,地下水会侵蚀玻璃固化体,与其内部元素发生化学反应,改变玻璃固化体的结构,影响其包容和屏障性能^[8]。

地下水的侵蚀是导致玻璃固化体中放射性核素向外迁移的主要因素^[9-10],因此研究玻璃固化体与地下水的作用机理,评价玻璃固化体的长期化学稳定性至关重要。国际上, Gin^[11]、Frugier^[12]等采用比表面积检测(BET)方法研究了不同温度下 SON68 型硼硅酸盐玻璃中主要元素在去离子水中的浸出行为,阐明了玻璃固化体中元素的浸出机理,给出了元素浸出率的具体计算公式并建立相应模型来进行预测。美国能源部在太平洋西北

实验室(PNL)建立了材料表征中心(MCC),该机构在 20 世纪 80 年代提出了测试玻璃样品的浸出方法,并以其名字命名为 MCC 方法。Dabbas 等^[13]则采用 MCC-1 及 MCC-3 浸泡方法,进行了硼硅酸盐玻璃在 90 °C 去离子水中的浸出实验,结果表明,当水溶液中的硅元素达到饱和时,玻璃的腐蚀速率明显降低。此外,张华^[14]、甘学英^[15]等利用 MCC-1 浸泡方法探究了硼硅酸盐玻璃中元素在大气和低氧环境下的浸出过程,并对玻璃样品进行表征,获得了大量的有效数据。

传统研究多采用去离子水和模拟地下水作为浸泡液,忽略了天然地下水复杂的化学组分对玻璃侵蚀的影响。本研究拟开展模拟高放废液玻璃固化体在模拟深地质处置条件下的浸出研究,拟采用 MCC-1 静态浸出实验方法^[16],通过固定单一变量(如温度、溶液成分),揭示玻璃固化体在特定化学条件下的腐蚀特点,系统对比玻璃固化体在去离子水和北山地下水、25 °C 和 90 °C 条件下的浸出行为差异,以为今后高放废物深地质处置做参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NexION 300 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS), 美国 PerkinElmer 公司; FlexSEM1000 扫描电子显微镜(SEM), 日本 Hitachi; Bruker 能谱仪(EDS)、Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD), 德国 Bruker; Zeta 电位激光粒度仪(Ce sa Nano), 贝克曼库尔特商贸有限公司; CS101-3EB 电热鼓风干燥箱, 重庆瑞虹试验仪器有限公司; 微量可测移液器(100 μL 、1 000 μL), 德国 Brand。

电迁移实验所用试剂均为分析纯。Si、B、Na、Cs、U 标准溶液, 硝酸, 硼酸, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇, 上海麦克林生化科技有限公司; 北山地下水, 取自甘肃北山预选区 K3045 号钻孔。

1.2 样品制备

本研究采用的玻璃固化体来源于本课题组前期针对 55 GWd/t(以 U 计) 燃料动力堆高放废液开发的玻璃固化配方^[17], 其化学组成列于表 1, 废物氧化物包容量为 20%(质量分数, 下同)。按表 1 组成将玻璃固化体成分在 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融, 澄清 3 h 后浇注成条状, 经 500 $^{\circ}\text{C}$ 退火后冷却至室温。

表 1 模拟动力堆高放废液玻璃固化体组成
Table 1 Compositions of simulated power reactor high level liquid waste glass wasteforms

氧化物	w/%	氧化物	w/%
SiO ₂	45.04	PdO	0.88
B ₂ O ₃	13.04	Pr ₂ O ₃	0.11
Na ₂ O	7.63	Rb ₂ O	0.23
Li ₂ O	2.00	Rh ₂ O ₃	0.26
CaO	9.84	SeO ₂	0.03
Al ₂ O ₃	2.00	Sm ₂ O ₃	0.12
TiO ₂	2.00	SnO	0.13
BaO	1.00	SrO	0.08
CdO	0.15	TeO ₂	0.29
Ce ₂ O ₃	1.84	Y ₂ O ₃	0.27
Cs ₂ O	1.30	ZrO ₂	2.87
La ₂ O ₃	0.70	RuO ₂	1.77
MoO ₃	2.55	MnO ₂	0.58
Nd ₂ O ₃	2.94	UO ₃	0.35

将烧制好的条状玻璃样品用切割机切成 15 mm×6 mm×1 mm 的玻璃切片, 在每个聚四氟乙

烯材质浸泡容器中放入一块切片, 为了保证切片不与容器底部接触, 将切片插入锥形聚丙烯管中, 使样品充分浸泡在液体中。按照切片表面积(S)与浸泡液体积(V)之比为 $(10\pm 0.5)\text{m}^{-1}$ 的比例加入浸泡液(北山地下水(其成分列于表 2)或去离子水)。将容器拧紧封闭后分别放入 25 $^{\circ}\text{C}$ 和 90 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中。

表 2 北山地下水成分表

Table 2 Composition of Beishan groundwater

阳离子	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	阴离子	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Na ⁺	438	F ⁻	1.00
K ⁺	17.9	Cl ⁻	643
Ca ²⁺	197	NO ₃ ⁻	6.04
Mg ²⁺	78.4	SO ₄ ²⁻	842
		HCO ₃ ⁻	112

注: pH=7.89, Eh=361 mV。

1.3 浸出液元素测定

在实验周期为 60 d 的时间内, 从 25 $^{\circ}\text{C}$ 和 90 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中按一定的时间间隔取出浸泡容器, 分别从中吸取 1 mL 浸出液做浓度分析(每个样品制备 3 个平行样), 并补充等量的浸泡液至浸泡容器之中, 保持浸泡液体积不变。利用 ICP-MS 分析浸出液中玻璃固化体主要元素 Si、B、Na、Cs、U 的浓度。根据元素的归一化损失量计算公式可以得到 5 种元素随浸出时间的变化规律, 计算公式如下:

$$NL_i = \frac{\rho_i \times V}{S \times w_i}$$

式中: NL_i , 样品中元素 i 的归一化损失量, g/cm^2 ; ρ_i , 浸出液中元素 i 的质量浓度, g/cm^3 ; S , 样品表面积, cm^2 ; w_i , 样品中元素 i 的质量分数; V , 浸出液体积, cm^3 。

由于在 90 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中, 浸泡液随着时间的增加, 会有水滴蒸发并凝聚在容器盖表面, 因此在每个取样节点需要对容器进行称重, 来计算浸泡液损失量, 进而修正浸出液中的浓度变化。利用 ICP-MS 进行测定时需要将浸出液进行稀释, 由于标准溶液的配制介质多以酸性溶液为主, 且玻璃固化体中的释出元素种类较多, 容易生成沉淀及其它化学物质^[18-20], 于是稀释剂采用质量分数为 2% 的硝酸。此外, 在第 56 天从两种温度的浸泡容器中各取 5 mL 液体, 进行粒径尺寸和 Zeta 电位

分析, 观察浸泡液中是否有胶体生成。

1.4 样品表征与分析

在第 14 天、第 28 天和第 56 天, 将 90 °C 浸泡后的固体样品取出后在 110 °C 下烘干 24 h, 将样品从中间切开并镶入环氧树脂中, 经抛光后做扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 分析。用于观察样品表面侵蚀层的厚度及元素含量分布情况, 以及样品表面至侵蚀层、表面层中各元素含量的变化情况。将 90 °C、北山地下水浸泡 56 d 后的玻璃固化体样品研磨至粒径 0.074 mm 以下做 X 射线衍射

(XRD) 分析。SEM 测试条件为: 10~15 kV, 低真空模式, 背散射电子成像模式。XRD 测试条件为: 铜靶 K α , 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$, 步长 0.02°, 每步扫描时间 0.4 s。

2 结果与讨论

2.1 浸出液元素浓度分析

玻璃固化体浸出液中 5 种主要元素 Si、B、Na、Cs、U 的归一化损失量随时间的变化曲线示于图 1。

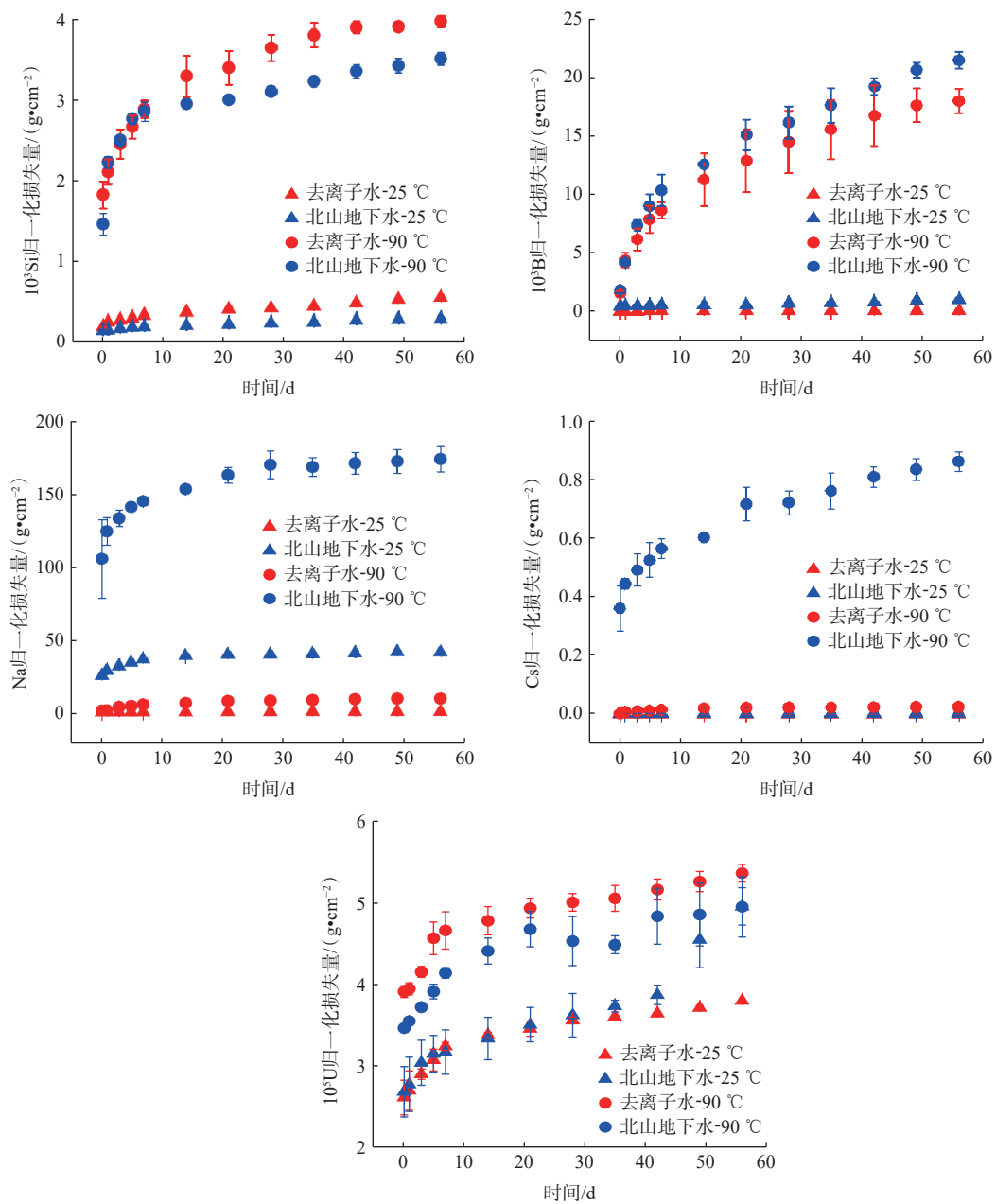


图 1 5 种元素的归一化损失量随时间变化曲线

Fig. 1 Leaching amount curves of five elements changing with time

如图1所示,不同浸泡温度(25 °C 和 90 °C)条件下,在北山地下水和去离子水中5种元素的归一化损失量随时间增加呈现增长趋势,其中Na元素归一化损失量的最小数量级为 10^{-1} g/cm²,最高数量级为 10^2 g/cm²,归一化损失量均高于其余4种元素。图2为玻璃固化体浸出过程离子交换示意图。如图2所示,Na⁺作为网络外体氧化物阳离子,不能单独形成玻璃,在玻璃中加入Na₂O,使得Si元素与O元素的比值降低,非桥氧随之出现^[21]。非桥氧的出现使得硅氧网络发生断裂,网络骨架逐步瓦解,且硅氧键为极性共价键,键能较大,随着浸泡体系温度升高,水溶液中的H⁺会加速进入到玻璃基质中,与可移动且键能较弱的Na⁺通过离子交换作用释放到水溶液中^[22],因此水溶液中Na⁺的数量明显增长。

在北山地下水接近中性的条件下,Na⁺的释放量远高于去离子水环境,这是由于中性条件下,玻璃固化体表面或裂隙中吸附了部分Na⁺,北山地下水中高浓度的Na⁺会占据这些位点,抑制其

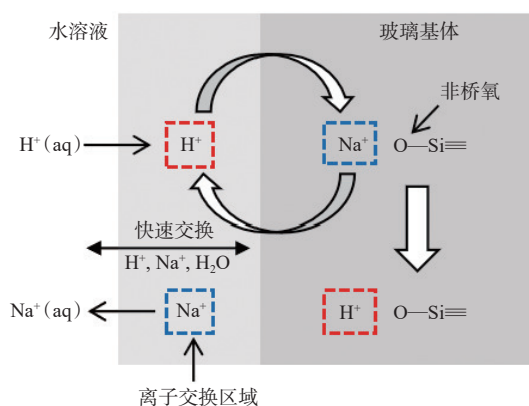


图2 玻璃固化体浸出过程离子交换示意图
Fig. 2 Schematic diagram of ion exchange during leaching process of glass wasteform

他阳离子(如Ca²⁺和Mg²⁺等)的竞争吸附,从而间接促进Na⁺的持续释放。

由于Na元素的归一化损失量远高于其余4种元素,为了更加直观地观察剩余4种元素的归一化损失量随时间的变化情况,将其绘制于图3、4。

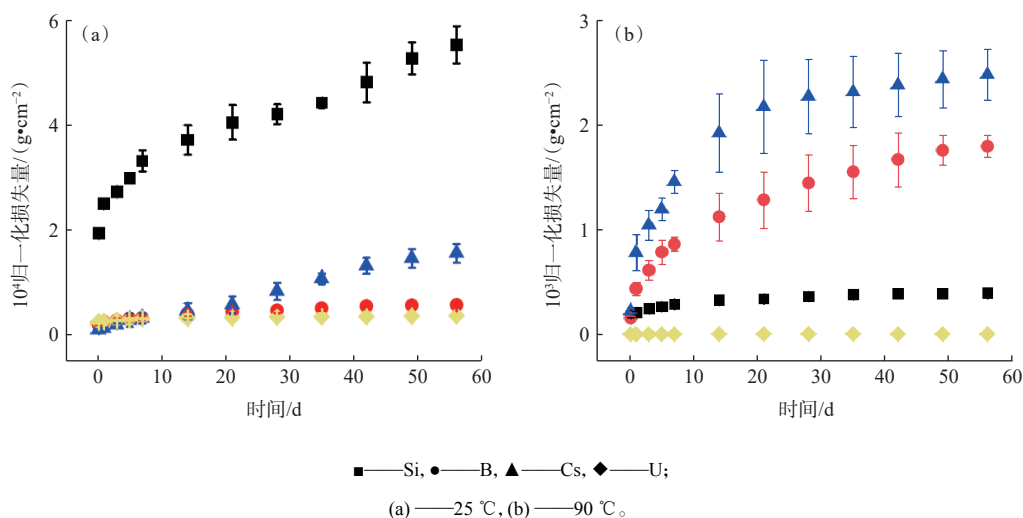


图3 浸泡液为去离子水时Si、B、Cs、U在不同温度下随时间变化的归一化损失量曲线

Fig. 3 Leaching amount curves of Si, B, Cs and U elements in different temperatures when leaching liquid is deionized water

从图1、图3可以看出:在浸泡液为去离子水、25 °C条件下,五种元素的归一化损失量均呈现上升趋势,其大小排序为:Na>Si>Cs>B>U。其中Na元素的归一化损失量为 10^0 g/cm²数量级,Si元素的归一化损失量为 10^{-4} g/cm²数量级,B、Cs、U三种元素的归一化损失量均为 10^{-5} g/cm²数量级,三者归一化损失量波动较小;90 °C条件下,归一化损失量大小排序为:Na>Cs>B>Si>U。

其中Na元素的归一化损失量为 $10^0 \sim 10^1$ g/cm²数量级,Cs、B、Si三种元素的归一化损失量均为 10^{-3} g/cm²,U元素的归一化损失量为 10^{-5} g/cm²数量级。Na元素的归一化损失量从 10^0 g/cm²数量级增长为 10^1 g/cm²;元素Si的归一化损失量从 10^{-4} g/cm²数量级增长为 10^{-3} g/cm²;B、Cs两种元素的归一化损失量均由 10^{-5} g/cm²数量级增长为 10^{-3} g/cm²;U元素的归一化损失量仍为 10^{-5} g/cm²数量级。

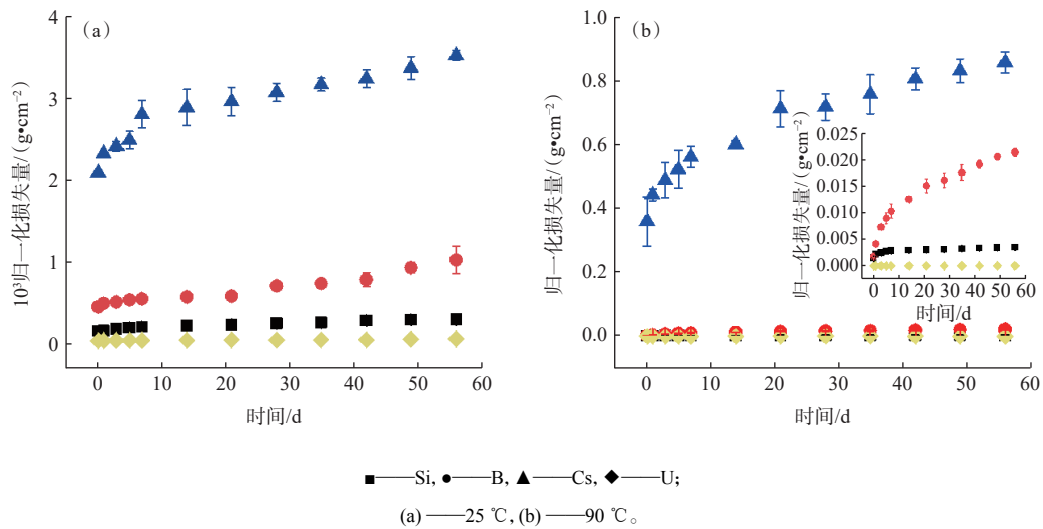


图4 浸泡液为北山地下水时 Si、B、Cs、U 在不同温度下随时间变化的归一化损失量曲线

Fig. 4 Leaching concentration curves of Si, B, Cs and U elements in different temperatures when leaching liquid is Beishan groundwater

从图1、图4可以看出,在浸泡液为北山地下水、25 °C条件下,五种元素的归一化损失量均呈现上升趋势,其大小排序为: Na>Cs>B>Si>U。其中Na元素的归一化损失量为 10^0 g/cm²数量级,Cs元素的归一化损失量为 10^{-3} g/cm²数量级,Si、B两种元素的归一化损失量均为 10^{-4} g/cm²数量级,U元素的归一化损失量均为 10^{-5} g/cm²数量级。90 °C条件下,归一化损失量大小排序为: Na>Cs>B>Si>U。其中Na元素的归一化损失量为 10^2 g/cm²数量级,Cs元素的归一化损失量为 10^{-1} g/cm²数量级,Si、B两种元素的归一化损失量均为 10^{-3} g/cm²数量级,U元素的归一化损失量为 10^{-5} g/cm²数量级。Na元素的归一化损失量从 10^0 g/cm²数量级增长为 10^2 g/cm²;元素Cs的归一化损失量从 10^{-3} g/cm²数量级增长为 10^{-1} g/cm²;Si、B两种元素的归一化损失量均由 10^{-4} g/cm²数量级增长为 10^{-3} g/cm²;U元素的归一化损失量仍为 10^{-5} g/cm²数量级。

以上结果说明在两种不同浸泡液条件下,温度升高会提高分子和离子的运动速率,水分子和溶解离子的动能增大,使得玻璃固化体中的网络骨架逐步瓦解,不利于玻璃固化体的化学稳定。

2.2 浸出液中物质粒径分析

胶体颗粒表面由于具有较大的比表面积和较多的反应位点,对环境中移动性较弱的重金属以及放射性核素等污染物具有很高的吸附亲和力^[23-24],因此在地下环境中胶体经常作为污染物的潜在

迁移载体^[25-27]。本实验中,胶体的存在会干扰Na、Cs和U三种金属元素浸出浓度的测定,因此,需要判断在浸出实验过程中是否有胶体产生,确保后续实验浸出元素测定的准确性。

利用Zeta电位激光粒度仪对不同温度、浸泡周期为60 d条件下两种浸出液中的物质粒径进行分析,结果示于图5。如图5所示:在25 °C和90 °C条件下,浸泡液为北山地下水时,溶液中物质的平均粒径分别为6 846 nm和6 535 nm;浸泡液为去离子水时,溶液中物质的平均粒径分别为2 017 nm和1 633 nm;均属于>1 000 nm的粗分散系统,说明玻璃固化体样品在不同温度下浸泡一段时间后,两种浸出液中均产生了沉淀物质。如表2所示,由于北山地下水含有大量的阳离子(如Mg²⁺、Ca²⁺等)和阴离子(如SO₄²⁻、HCO₃⁻)^[28-29],受离子积的限制,浸出液中会形成大量的微米级沉淀颗粒物。因此,北山地下水浸出液中的物质粒径尺寸普遍大于去离子水浸出液的。

为了进一步确定溶液中是否有胶体生成,将两种浸出液用220 nm的滤膜过滤后,观察溶液中物质的粒径分布,结果示于图6。如图6所示:在25 °C和90 °C条件下,浸泡液为北山地下水时,溶液中物质的平均粒径分别为4.61 nm和2.39 nm;浸泡液为去离子水时,溶液中物质的平均粒径分别为3.64 nm和2.21 nm;浸出液中大部分物质的粒径尺寸分布在0~5 nm范围内,说明经220 nm滤膜过滤后,两种浸出液中大量的微米级沉淀物

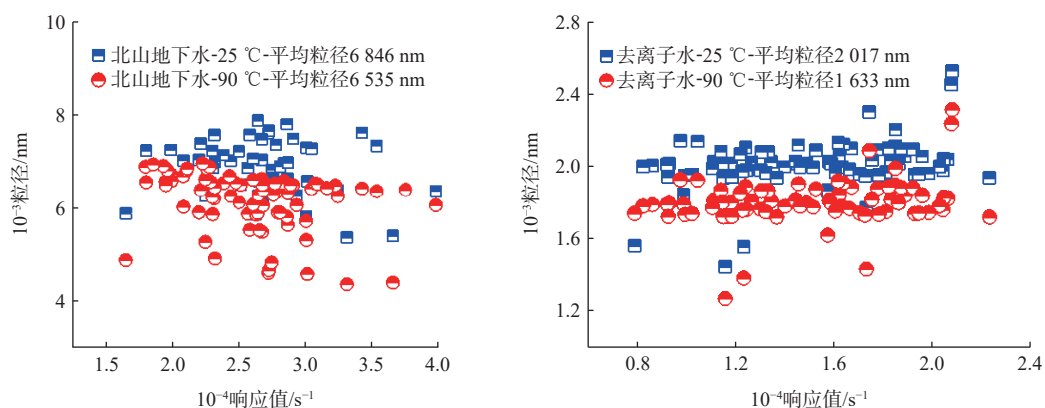


图5 不同温度条件下两种浸出液中溶液物质的粒径分布图

Fig. 5 Particle size distribution diagram of solution substances in two solutions under different temperatures

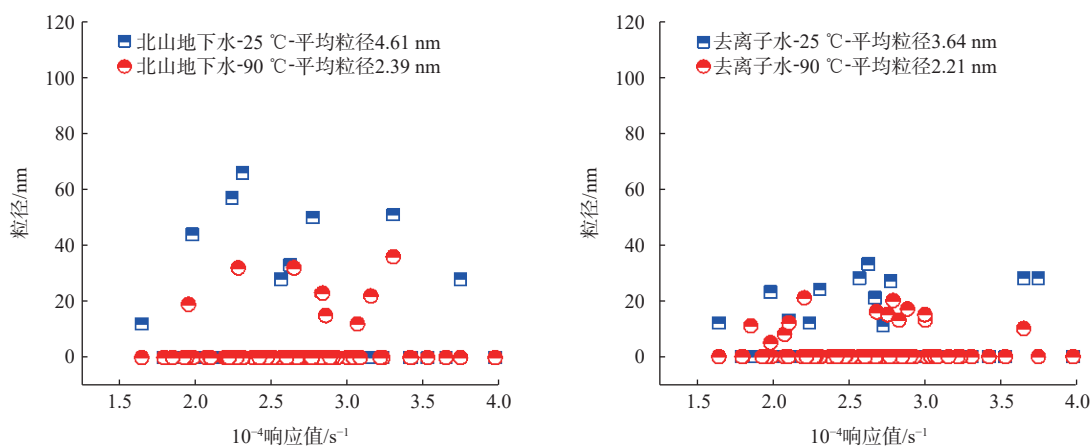


图6 过滤后不同温度条件下两种浸出液中物质的粒径分布图

Fig. 6 Particle size distribution diagram of solution substances in two solutions under different temperatures after filtering

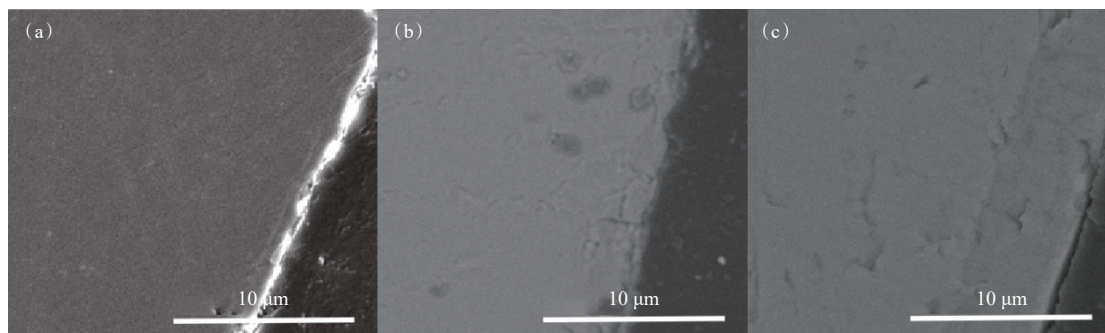
质被筛除,没有形成稳定的胶体,不会增大核素以胶体的形式迁移的概率。

2.3 SEM-EDS 扫描分析

利用SEM扫描电镜观察玻璃固化体样品在90℃、浸泡周期为60 d、两种浸泡液浸泡后的表

面形貌变化,并结合EDS能谱分析玻璃基体与腐蚀层表面Si、B、Na、Cs、U五种元素的含量分布。

图7为玻璃固化体用90℃去离子水浸泡不同时间下的SEM图谱。如图7所示:90℃、去离



(a)——14 d, (b)——28 d, (c)——56 d

图7 玻璃固化体用90℃去离子水浸泡不同时间下的SEM图谱

Fig. 7 SEM spectrum of glass samples leached in deionized water under different times at 90℃

子水中浸泡 14 d, 玻璃固化体样品表面没有明显变化, 玻璃基体与树脂层区分度明显, 没有发生明显的侵蚀现象; 在 90 °C、去离子水中浸泡 56 d, 玻璃固化体表面出现了侵蚀现象, 微米级别的侵

蚀层逐渐显现, 说明去离子水已经进入玻璃基体当中^[30-31]。基体中主要元素 Si、Na、Cs、U 以及 O 元素在玻璃基体、侵蚀层和树脂层中的含量变化趋势示于图 8、9。

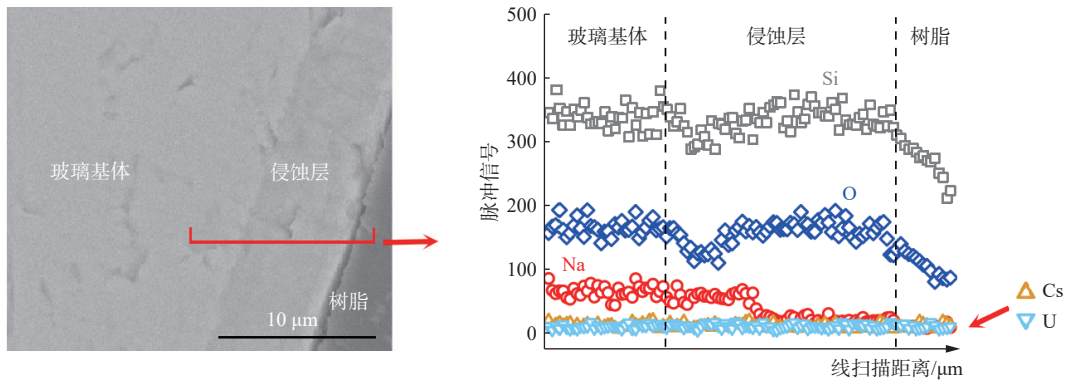


图 8 玻璃固化体在 90 °C 去离子水中浸泡 56 d 时的线扫描图谱

Fig. 8 Linear scanning spectrum of glass samples leached 56 d in deionized water at 90 °C

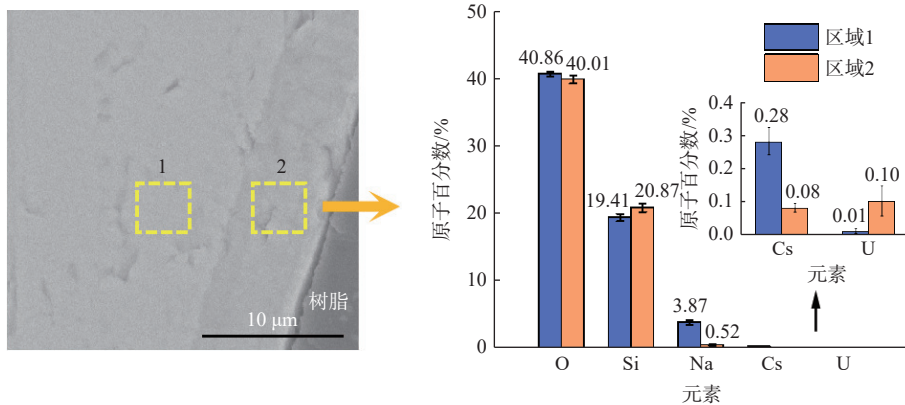


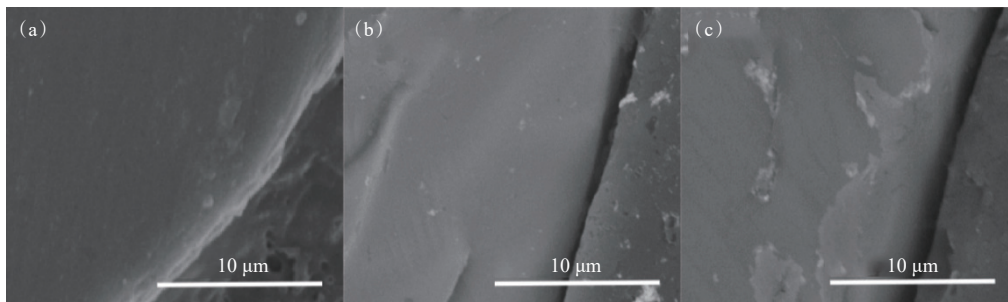
图 9 玻璃固化体样品在 90 °C 去离子水中浸泡 56 d 时的区域元素含量分布图

Fig. 9 Distribution map of regional elements content of glass samples leached 56 d in deionized water at 90 °C

从图 8 元素含量变化趋势图中可以看出, 在浸泡液为 90 °C 去离子水、浸泡 56 d 的条件下, 玻璃基体中骨架元素 Si 的浓度响应值最高, O 元素的浓度响应值仅次于 Si 元素, 两种元素在侵蚀层中均呈现先下降后上升的趋势, 表明侵蚀层在某一时刻形成后, 随着浸泡天数的增加, 侵蚀层最外侧有形成沉淀层的趋势, 两种元素均开始富集^[32-33]。图 9 中 Si、B 两种元素的原子百分数也相应增长, 这与富集趋势现象相吻合。相对于玻璃基体, Na 元素的含量偏低, 原子百分数从 3.87% 下降到 0.52%, 表明玻璃基体中大部分 Na 元素扩散进入了溶液中, 这与浸出液中 Na 元素浓度较高的现象相吻合。Cs 和 U 两种元

素的浓度无明显变化趋势, 原子百分数较低。

玻璃固化体在北山地下水中浸泡不同时间的 SEM 图谱示于图 10。如图 10 所示: 在 90 °C、北山地下水中浸泡 14 d, 玻璃固化体样品表面没有明显变化, 玻璃基体与树脂层区分度明显, 没有发生明显的侵蚀现象; 在 90 °C、北山地下水中浸泡 56 d, 观察到玻璃固化体样品表面出现了侵蚀现象, 侵蚀层的形貌与去离子水浸泡条件下的形貌并不相同。主要原因是北山地下水含有大量的金属阳离子(Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等)与阴离子(HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等), 与深地质处置场溶液中富含的矿物成分相似, 这些成分通过不同的化学机理来影响玻璃固化体的浸出过程, 其中金属离子



(a)——14 d, (b)——28 d, (c)——56 d.

图 10 玻璃固化体用 90 °C 北山地下水浸泡不同时间下的 SEM 图谱

Fig. 10 SEM spectrum of glass samples leached in Beishan underground water under different times at 90 °C

Mg²⁺可能与从玻璃基体中浸泡出的化学元素发生反应,生成二次沉淀相导致其余元素出现富集现象,因此需要进一步分析侵蚀层的组成成分,结果示于图 11、12。

图 11 的分析结果表明,玻璃基体中骨架元素 Si 的浓度响应值最高, Si 与 O 两种元素在侵蚀层中的富集趋势更加明显。值得注意的是,玻璃固化体的组成成分中并无含 Mg 元素的氧化物,而

能谱扫描图中发现了 Mg 元素浓度在侵蚀层中出现了骤增,说明北山地下水中的 Mg 元素已经侵蚀进入玻璃基体,并在玻璃固化体表面形成了富集。对照图 12 中原子百分数图, O 元素的原子百分数从 42.16% 上升至 46.82%, Si 元素的原子百分数从 18.78% 上升至 23.31%, Mg 元素的原子百分数从 0.94% 升至 7.96%, Na、Cs 和 U 三种元素的浓度无明显变化。

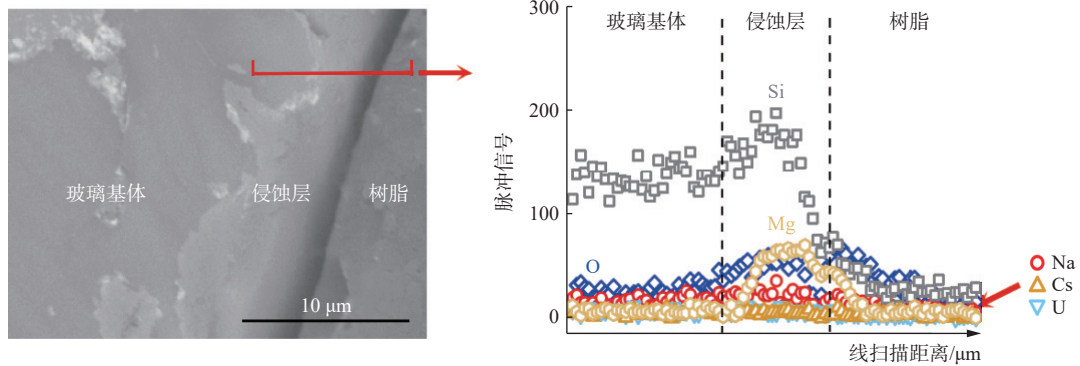


图 11 玻璃固化体在 90 °C 北山地下水中浸泡 56 d 时的线扫描图谱

Fig. 11 Linear scanning spectrum of glass samples leached 56 d in Beishan underground water at 90 °C

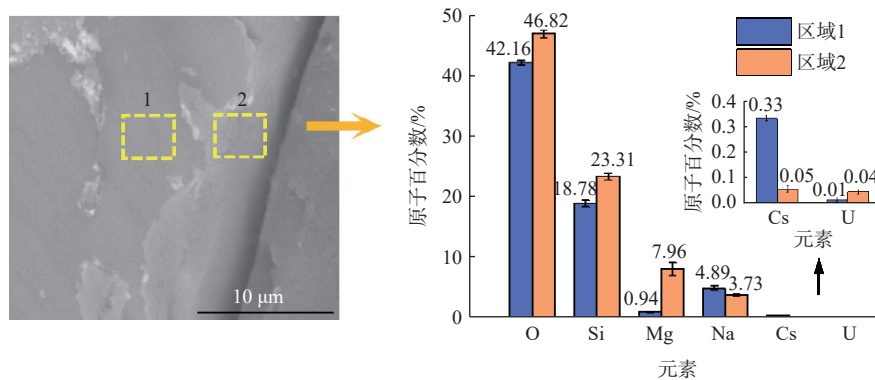


图 12 玻璃固化体样品在 90 °C 北山地下水中浸泡 56 d 时的区域元素含量分布图

Fig. 12 Distribution map of regional elements content of glass samples leached 56 d in Beishan underground water at 90 °C

为了进一步分析北山地下水浸泡条件下侵蚀层的构成,将浸泡后的玻璃固化体样品研磨成粉末后进行XRD分析,分析结果示于图13。

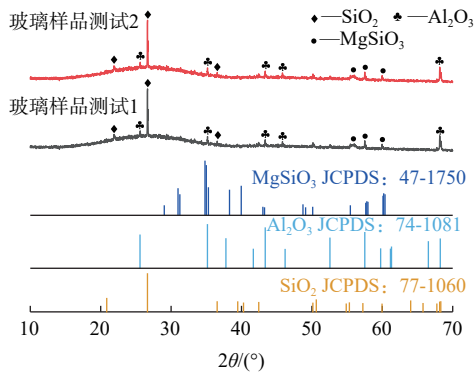


图13 玻璃固化体样品在90 °C北山地下水中浸泡56 d后的XRD图谱

Fig. 13 XRD spectrum of glass samples leached 56 d in Beishan groundwater at 90 °C

从图13可以看出,主要矿物相有石英(SiO_2 , $2\theta=21.2^\circ$ 、 27.7° , PDF卡号77-1060)、刚玉(Al_2O_3 , $2\theta=27.2^\circ$ 、 36.5° 、 43.4° 、 46.6° 、 68.1° , PDF卡号74-1081)、 MgSiO_3 ($2\theta=55.7^\circ$ 、 57.3° 、 60.1° , PDF卡号

47-1750)等。这些物相涵盖了绝大部分氧化物组成,其中, SiO_2 的峰型最为明显, MgSiO_3 以及 Al_2O_3 的峰型较为分散。

结合SEM-EDS以及XRD的分析结果表明:矿物相刚玉(Al_2O_3)为杂质,石英(SiO_2)为玻璃固化体的主要成分, MgSiO_3 为侵蚀层中产生的新矿物相。由于北山地下水本身就含有一定浓度的 Mg^{2+} ,在高温及弱碱性条件下, Mg^{2+} 与玻璃熔解释放出的 SiO_3^{2-} 发生反应,生成 MgSiO_3 不溶性沉淀,直接覆盖在玻璃表面的侵蚀层上。随着浸泡时间的延长,这一沉淀层不断加厚和富集,导致固体表面检测到的Mg元素信号显著增强,这与图11和图12中的Mg元素含量升高现象一致。进而说明,在90 °C、北山地下水浸泡液中,由于温度升高,玻璃固化体的骨架网络断裂,由于溶液中 Mg^{2+} 的存在,使其处于原硅氧网络断键处,将断开的网络重新修补起来,起到了积聚作用(图14),因此导致Si和O元素出现了明显的富集现象。由此推断 MgSiO_3 在侵蚀层中有形成二次相沉淀的趋势,进一步延缓了玻璃固化体的腐蚀速率。

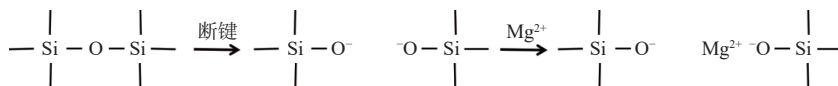


图14 Mg^{2+} 修补断裂网络过程示意图

Fig. 14 Schematic diagram of process of repairing broken networks with magnesium ions

3 结论

通过在不同温度以及不同浸泡液条件下对玻璃固化体中的元素进行浸出液浓度和物质粒径分析,以及固化体表面的分析表征,可得到以下结论。

(1) 在不同浸泡液条件下,升温会加速玻璃网络的解体,由于微观原子平均动能增大,易于脱离化学键束缚,导致网络溶解过程加快,玻璃固化体的性能变差。

(2) 在不同温度及不同浸泡液条件下,60 d时间周期内,受离子积限制,浸出液中形成了大量微米级沉淀颗粒物,未形成稳定胶体,核素以胶体形式迁移的概率大大降低。

(3) 在不同温度及不同浸泡液条件下,60 d时间周期内,玻璃固化体表面均有侵蚀层生成但形貌并不相同。特别是北山地下水中含有的 Mg^{2+}

与玻璃基体中 SiO_2 发生协同作用,生成了富含Mg的硅酸盐(MgSiO_3)修复层,使侵蚀层的硅氧比上升,降低了腐蚀速率。

参考文献:

- [1] Zagrai M, Gavrea R C, Macavei S, et al. Glass-forming ability, chemical durability, and structural properties of lead dioxide-silicate glass system[J]. *Crystals*, 2024, 14(5): 436.
- [2] Yim M S. Geological barriers for disposal of nuclear waste[M]//Nuclear waste management. Dordrecht: Springer Netherlands, 2021: 461-500.
- [3] 韩一丹,张生栋,鄢泉,等.放射性废物处理与整备关键技术研究进展[J].原子能科学技术,2020,54(增刊1):137-142.
- [4] 常斐,朱冬冬,王佳腾,等.模拟动力堆高放废液玻璃固化体的析晶行为及其对浸出率的影响[J].核化学与放射化学,2023,45(1):22-31.
- [5] 方广,徐冬青,谭盛恒,等.高放废液煅烧物与基础玻璃高温

- 反应物相与结构转变研究[J].硅酸盐通报,2022,41(11): 4075-4080.
- [6] 谭盛恒,常斐,王佳腾,等.动力堆高放废液煅烧产物与玻璃基体熔融反应过程研究[J].原子能科学技术,2025,59(1): 46-56.
- [7] Caurant D, Majerus O. Glasses and glass-ceramics for nuclear waste immobilization[M]//Encyclopedia of materials: technical ceramics and glasses. Amsterdam: Elsevier, 2021: 762-789.
- [8] Zhou S, Liu X, Qian Z, et al. Preparation and characterization of phosphate glass-ceramic wasteform with strontium fluoride[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2021, 328(1): 217-224.
- [9] Delaye J M, Kerrache A, Gin S. Topography of borosilicate glass reacting interface under aqueous corrosion[J]. *Chem Phys Lett*, 2013, 588: 180-183.
- [10] Wolff-Boenisch D, Gislason S R, Oelkers E H, et al. The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74 °C[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68(23): 4843-4858.
- [11] Gin S, Mir A H, Jan A, et al. A general mechanism for gel layer formation on borosilicate glass under aqueous corrosion[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(9): 5132-5144.
- [12] 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.
- [13] Dabbas A A L, Kopeckó K. Investigation of silicic acid saturation and gel formation during ISG leaching: 180 days duration reaction at 90 °C[J]. *J Phys: Conf Ser*, 2022, 2315(1): 012007.
- [14] 张华,罗上庚.高放废物玻璃固化体浸出行为模型研究概况[J].辐射防护,2004,24(5):331-337.
- [15] 甘学英,张振涛,苑文仪,等.模拟高放玻璃固化体在低氧地下水中的长期蚀变行为研究[J].辐射防护,2011,31(2):76-82,99.
- [16] Strachan D M, Turcotte R P, Barnes B O. MCC-1: a standard leach test for nuclear waste forms[J]. *Nucl Technol*, 1982, 56(2): 306-312.
- [17] 唐振平,杜聪,李楠,等.高放废物地质处置中核素迁移研究进展[J].原子能科学技术,2024,58(8):1704-1715.
- [18] Liu S, Ferrand K, Aertsens M, et al. Diffusion models for the early-stage SON68 glass dissolution in a hyper-alkaline solution[J]. *Appl Geochem*, 2019, 111: 104439.
- [19] Lenting C, Plümper O, Kilburn M, et al. Towards a unifying mechanistic model for silicate glass corrosion[J]. *NPJ Mater Degrad*, 2018, 2: 28.
- [20] Kerisit S N, Neeway J J, Lonergan C E, et al. Application of the immobilized low-activity waste glass corrosion model to the static dissolution of 24 statistically-designed alkali-borosilicate waste glasses[J]. *J Nucl Mater*, 2024, 592: 154968.
- [21] Cano T, Offringa N D, Willson R C. Competitive ion-exchange adsorption of proteins: competitive isotherms with controlled competitor concentration[J]. *J Chromatography A*, 2005, 1079(1-2): 116-126.
- [22] Inglezakis V J, Zorpas A A, Loizidou M D, et al. The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals[J]. *Sep Purif Technol*, 2005, 46(3): 202-207.
- [23] Bessho K, Oki Y, Akimune N, et al. Corrosion of copper in water and colloid formation under intense radiation field[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303(2): 1117-1121.
- [24] García-García S, Jonsson M, Wold S. Temperature effect on the stability of bentonite colloids in water[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 298(2): 694-705.
- [25] Filby A, Plaschke M, Geckeis H, et al. Interaction of latex colloids with mineral surfaces and Grimsel granodiorite[J]. *J Contam Hydrol*, 2008, 102(3-4): 273-284.
- [26] Viota J L, Raşa M, Sacanna S, et al. Stability of mixtures of charged silica, silica-alumina, and magnetite colloids[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 290(2): 419-425.
- [27] Weroński P, Walz J Y, Elimelech M. Effect of depletion interactions on transport of colloidal particles in porous media[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 262(2): 372-383.
- [28] 曹潇元,侯德义,胡立堂.甘肃北山区域地下水流数值模拟研究[J].水文地质工程地质,2020,47(2):9-16.
- [29] 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(S2):174-178.
- [30] Goto T, Mitsui S, Takase H, et al. Development of performance assessment models for glass dissolution[J]. *MRS Adv*, 2016, 63(1): 4239-4245.
- [31] Conradt R. Chemical durability of oxide glasses in aqueous solutions: a review[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(3): 728-735.
- [32] Guittonneau C, Gin S, Godon N, et al. A 25-year laboratory experiment on French SON68 nuclear glass leached in a granitic environment: first investigations[J]. *J Nucl Mater*, 2011, 408(1): 73-89.
- [33] Ji H, Rouxel T, Abdelouas A, et al. Mechanical behavior of a borosilicate glass under aqueous corrosion[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(11): 3256-3259.