

文章编号: 1007-4627(2009)01-0064-06

地下玻璃固化体中元素垂直迁移规律初探*

刘晓辉, 童纯菡

(成都理工大学应用核技术与自动化工程学院, 四川 成都 610059)

摘要: 利用上升气流模型模拟研究了地下玻璃固化体中 As, Cs 和 Sr 元素的迁移行为。利用中子活化分析(INAA)技术检测了玻璃固化体中元素迁出量, 用原子力显微镜观察了迁出物质的形态。实验结果表明: 在上升气流作用下, 被玻璃固化的元素会以纳米微粒的形式迁移出来, 迁移方向是垂直向上的, 迁出的元素会在玻璃固化体上方的吸附物中不断积累; 上升气流作用时间越长, 固化体中元素迁出的量越大; 玻璃固化体处置点与地表的温差越大, 元素迁出的速度越快。

关键词: 玻璃固化体; 上升气流; 纳米微粒; 元素迁移; 高水平放射性废物

中图分类号: TL99

文献标识码: A

1 引言

玻璃固化技术是用于处理高放射性核废料或其它有毒有害污染物(如工业废物、垃圾焚烧飞灰和污染土等)的一种重要方法^[1-3]。在不同应用领域, 玻璃固化的工艺和所用原料多种多样, 但其目的都是用致密的玻璃体来包裹有毒有害物质或使污染物成为玻璃状物质, 以限制污染物的迁移。玻璃固化体因结构致密、化学稳定性较好, 而具有浸出率低的优点。经过玻璃固化的污染物可以进行长期储存或地下处置。

对于处置在深层地质介质中的情况, 溶液分析模型、地球化学模型、热力学模型和计算模型等被用于模拟研究高放废物玻璃固化体的浸出行为^[4]。溶液分析模型主要是考虑玻璃体腐蚀溶解、离子从玻璃固化体中浸出、表面扩散等行为; 地球化学模型以研究玻璃固化体同周围地质介质(主要是地下水)发生的物理化学反应为主; 热力学模型着重于研究热力学因素对浸出过程的化学反应中旧键断裂和新键建立的作用; 计算模型则是利用分子动力学方法、蒙特卡罗法、模糊系统法和神经网络法等来研究浸出行为。这些研究都侧重于某一环境因素或玻璃固化体本身物理化学性质变化对浸出行为的影响。玻璃固化体在真实地质介质中的浸出行为是复杂的, 会受到多种地质因素的影响, 地壳中普遍存

在的上升气流也会导致玻璃固化体中元素的迁出。

上升气流源于地球的排气作用, 地壳深处的氧、氮、一氧化碳、甲烷等气体, 在温度差、压力差等的作用下形成由内部向外部、总体垂直上升迁移的气流。上升气流在经过地质体时会将其中的元素以纳米微粒的形式携带至地表。这一行为及其机理已通过上升气流模型得以验证^[5], 并被成功地用于隐伏矿藏或构造的勘探^[6, 7]。

根据对上升气流机理及应用研究的经验, 笔者认为上升气流既然能够使隐伏矿体中的元素发生迁移, 同样也会对处置于深层地质介质中的玻璃固化体产生作用。玻璃固化体可以看作是一种结构致密的人工地质体, 其中的有毒有害元素随上升气流的迁移行为是值得研究的。本文将含有 As, Cs 和 Sr 的玻璃固化体置于上升气流模型中, 以模拟玻璃固化体在地下深部的上升气流环境, 对固化体中元素的迁移情况进行研究。

2 实验部分

2.1 玻璃固化体的制备

As 是一些工业废物和环境污染物中典型的有毒有害元素, 而 Cs 和 Sr 的放射性同位素是高放核废物中常被用来作类比研究的核素, 是玻璃固化的对象。本实验使用分析纯的 As_2O_3 , CsCl 和 SrCl₂

* 收稿日期: 2008-04-18; 修改日期: 2008-06-05

* 基金项目: 教育部博士学科点专项科研基金资助项目(20050616002)

作者简介: 刘晓辉(1978-), 男(汉族), 四川成都人, 讲师, 在职博士研究生, 从事核技术应用研究; E-mail: liuxiaohui@cudt.cn

• $6\text{H}_2\text{O}$ 试剂模拟被固化的有毒有害物质。玻璃原料采用普通玻璃(钠玻璃, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$), 用 B_2O_3 作助熔剂。试剂及玻璃原料的用量见表1。

表1 模拟玻璃固化体试剂及原料的用量

试剂及原料	质量 /g
As_2O_3	0.5
CsCl	1.5
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10.0
玻璃原料	180
B_2O_3	30

玻璃固化体的制备, 首先是将全部试剂与玻璃原料、助熔剂混合置于模具内, 在马弗炉内高温熔制, 最高熔制温度为 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$, 熔制时间为2 h; 然后将炉温降至 $800\ ^\circ\text{C}$, 待熔制后的样品凝结时, 再向模具内加入熔融状态的玻璃原料, 使玻璃固化体被玻璃层完全包裹; 最后经过 $500\ ^\circ\text{C}$ 退火2 h, 随炉冷却得到直径15.5 cm、厚度1.2 cm的圆饼状固化体样品, 如图1和图2所示。制备过程参考了硼硅酸盐玻璃固化工艺, 只是在固化体外增加了玻璃包裹层, 目的是确保模拟有害物质不仅固化在玻璃体内, 而且完全被玻璃包裹。



图1 玻璃固化体示意图
a 模拟被固化物, b 玻璃。

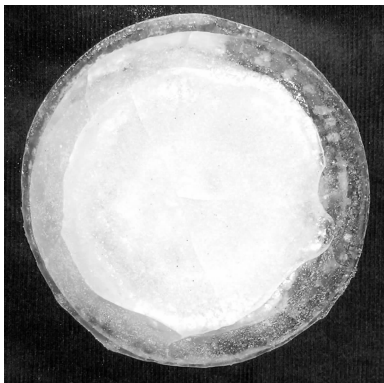


图2 玻璃固化体照片

2.2 上升气流模型实验

上升气流模型是利用低温电热源模拟地下深

部热源, 在其上方形成垂直上升气流, 上升气流穿过玻璃固化体。在模型顶部放置采样片, 积累式收集上升气流携带上来的纳米物质; 再利用中子活化分析(INAA)方法对采样片作多元素分析, 以确定玻璃固化体中模拟有毒有害元素的迁移情况。图3给出了上升气流模型的示意图, 其中玻璃固化体距电热板11 cm, 距采样片28 cm。上升气流模型的原理与文献[8]叙述的一致。

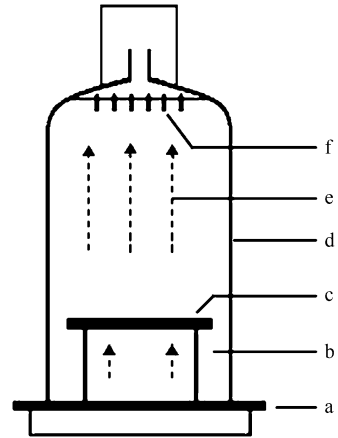


图3 上升气流模型示意图

a 电热板, b 支架, c 玻璃固化体, d 保护外罩, e 上升气流, f 采样片。

同一模型中, 分别在两种温度状态下进行了实验。温度状态1: 电热板温度为 $70\ ^\circ\text{C}$ 恒温, 玻璃固化体处的温度为 $30\ ^\circ\text{C}$ (支架是绝热的), 实验环境平均温度为 $25\ ^\circ\text{C}$ 。按采集积累时间依次收取采样片, 最小积累时间为5 d, 最大积累时间为90 d; 温度状态2: 电热板温度为 $130\ ^\circ\text{C}$ 恒温, 玻璃固化体处的温度为 $90\ ^\circ\text{C}$ (支架是绝热的), 实验环境平均温度为 $25\ ^\circ\text{C}$ 。采样积累时间为30 d。

此外, 在相同实验条件下进行了空白本底对照实验, 包括空白采样片本底测量和空白模型本底测量, 空白模型是在温度状态1的条件下, 玻璃固化体内没有模拟固化物时(玻璃原料用量不变), 对放置30 d的采样片进行测量。

2.3 样品测试

样品中子辐照是在中国核动力研究院的游泳池式实验型反应堆进行的, 中子积分注入量为 $1 \times 10^{18}\ \text{n}/\text{cm}^2$ 。测量采用多道 γ 能谱仪——美国CANBERRA公司生产的GC2018型高纯锗半导体探测器, 相对效率20%, 分辨率为2.10 keV(对 ^{60}Co

1 332 keV的峰), 峰康比56 : 1; 后接美国 OR-TEC公司生产的918A型智能多道γ能谱仪。

测试过程选用中国一级地质成分分析标准物质GBW07108(GSR6)作参考标准和质量监控标准。

测量时, 冷却2 d测量元素 As(559 keV), 谱数据采集时间 2 000 s; 冷却 15 d测量元素 Cs(796 keV)和Sr(514 keV), 谱数据采集时间10 000 s。

另外, 对采样片上所收集到的物质做了微观形态分析。形态分析工作在四川大学测试中心完成, 分析设备为日本精工公司(SII)生产的SPA400型原子力显微镜。

3 结果与讨论

3.1 玻璃固化体中元素随时间迁移的趋势

利用INAA分析方法测试了样品中As, Cs和Sr的含量(单位体积采样片中元素的质量), 分析结果见表2, 其中Sr分析结果均小于检出限而暂不讨论。

图4和图5分别为温度状态1下模型内采样片中As和Cs随时间积累曲线图。空白本底对照实验结果显示, 空白采样片中As, Cs和Sr的含量均小于检出限, 可忽略不计。而空白模型的采样片(采样积累时间30d)中As含量为 $1.2 \pm 0.1 \text{ ng/cm}^3$, Cs含量为 $(0.06 \pm 0.02) \text{ ng/cm}^3$, Sr含量小于检出限, 远小于同等条件下的实验模型测量结果, 表2中的数据已扣除了这一本底值。

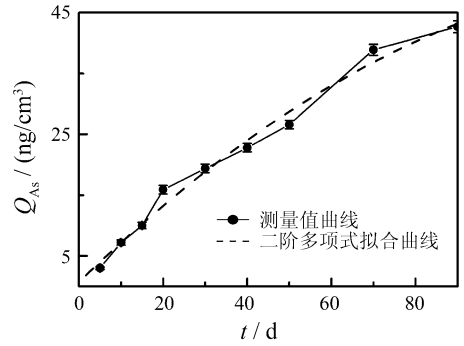


图4 采样片中As随时间积累曲线

表2 采样片中As和Cs的含量(ng/cm^3)^{*}

采样积累 时间 /d	温度状态1		温度状态2	
	As	Cs	As	Cs
5	3.0 ± 0.2	0.12 ± 0.02		
10	7.2 ± 0.4	0.22 ± 0.05		
15	10.0 ± 0.5	0.28 ± 0.07		
20	15.9 ± 0.7	0.32 ± 0.06		
30	19.4 ± 0.7	0.29 ± 0.06	41.6 ± 1.7	0.86 ± 0.18
40	22.8 ± 0.7	0.48 ± 0.11		
50	26.6 ± 0.7	0.49 ± 0.12		
70	38.9 ± 0.9	1.09 ± 0.19		
90	42.7 ± 1.0	1.29 ± 0.25		

* 表中所列数据均已扣除采样片本底值。

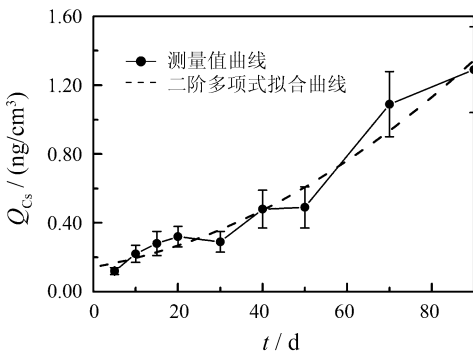


图5 采样片中Cs随时间积累曲线

如表2所示, 采样积累时间达到90 d时, 采样片中 As和Cs的含量比积累5 d时的结果高出一个量

级。图4和图5的积累曲线也体现出采样片中As和Cs的含量随积累时间的延长而逐渐增大的趋势。这些结果表明: 采样片中采集到了从玻璃固化体中迁移出来的As和Cs元素, 而且随着采集时间的延长, 采样片中的As和Cs不断积累。这显然是模型中的上升气流在经过玻璃固化体时将被固化的元素携带出来, 然后被采样片捕获。只要上升气流存在, 这一过程就不会停止, 采样片在模型中放置的时间越长, 所捕获的被固化元素的量就越大。

3.2 玻璃固化体中元素迁移的形式

上升气流中元素迁移的机理研究已经证明地

质体中的元素是以纳米微粒的形式迁移，那么上升气流模型中玻璃固化体中元素迁移的形式是否也如此，对此进行了研究。在上升气流模型顶部放置了专用于微观形态分析的采样片，对采集到的物质做原子力显微镜分析，结果见图6。

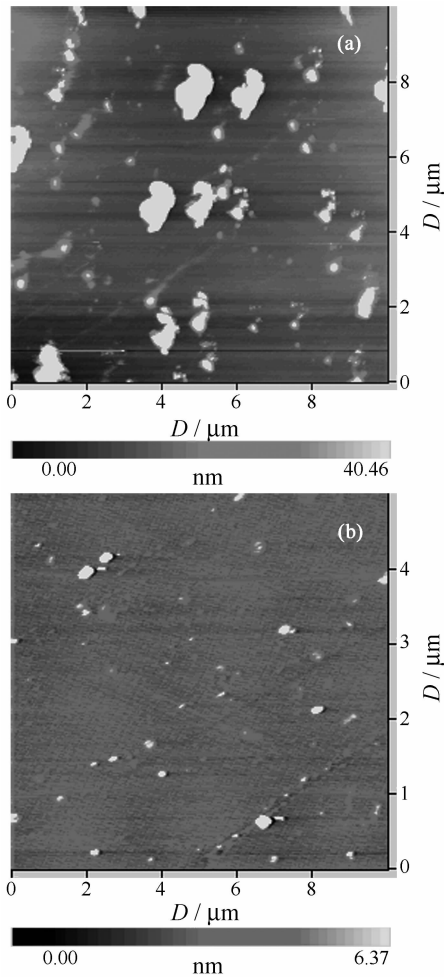


图6 原子力显微镜分析结果

(a) 采样积累时间90 d, (b) 采样积累时间20 d。

可以看到，所采集的物质中有直径数十纳米的颗粒和这些颗粒聚集成的团状结构，其垂直高度不超过50 nm。这说明，在上升气流作用下，玻璃固化体中的元素也会以纳米微粒的形式迁移出来。

3.3 玻璃固化体中元素迁移与地热温差的关系

由表2可知，在采集时间相同的条件下，当热源温度高(温度状态(2))时，As和Cs在采样片中的积累量明显高于热源温度低(温度状态(1))时的积累量，反映出热源温度升高会增大玻璃固化体中元素的迁出速度。在上升气流模型中，热源导致的模

型内部从下至上的温差直接影响上升气流；而地壳中上升气流的产生因素之一就是地热温差。这说明地热温差的大小会影响处置于地下的玻璃固化体中有毒有害元素的迁出速度，地热温差越大，迁出速度越高。

3.4 其它讨论

在玻璃固化体中Cs的总质量比As的大，而采样片中As的积累量远高于Cs的；采样片中两者随时间积累的曲线不同也反映了这一现象，即在相同的上升气流作用下，As和Cs的迁出速度不同，As更容易迁移出来。迁出速度可能与被固化元素的纳米量子效应有关。

Sr分析结果均小于检出限可能有两个主要原因：一是Sr的核参数不理想，是INAA方法不擅长分析的元素，检出限相对较高；二是Sr的迁出速度低，在采样片中的积累量小而难以检出。Sr的迁移规律还需要今后做进一步的工作来检验。

4 结论

利用上升气流模型模拟研究了处置于地下的玻璃固化体内的元素迁移行为。在上升气流作用下，玻璃固化体中的有毒有害元素会以纳米微粒的形式迁移出来，迁移方向是垂直向上的，元素的迁出量随时间的增加而增大。迁移出来的元素会在处置点上方的生物圈(如土壤、水层、植物)中逐渐积累。

上升气流在地壳中是普遍存在的，它对那些需要长期地下处置的物质(如高放废物)的迁移作用是一种长期的地球物理行为。虽然迁出的有害物质数量微弱，但在生物圈经年累月的积累还是需要考虑的。地壳中元素垂直迁移现象可以反映地下几百米至几千米的矿产或地质构造信息，当然也能为地下处置玻璃固化污染物研究提供参考。

实验结果还反映出：在相同处置条件下，玻璃固化体中元素的迁出速度会因元素而异，某些有毒有害元素(如As)属于易迁移元素。而由不同处置条件所决定的地热温差也会影响玻璃固化体中元素的迁移。

参考文献 (References):

[1] Luo Shanggen. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,

- 2003, (1): 42(in Chinese).
(罗上庚. 硅酸盐通报, 2003, (1): 42.)
- [2] Lan Junkang. Journal of Geological Hazards and Environment Preservation, 2005, 16(3): 281(in Chinese).
(蓝俊康. 地质灾害与环境保护, 2005, 16(3): 281.)
- [3] Chen Dezhen, Zhang Hesheng, Gong Baixun. Shanghai Environmental Sciences, 2002, 21(6): 344(in Chinese).
(陈德珍, 张鹤声, 龚佰勋. 上海环境科学, 2002, 21(6): 344.)
- [4] Zhang Hua, Luo Shangeng. Radialization Protection, 2004, 24(5): 331(in Chinese).
(张 华, 罗上庚. 辐射防护, 2004, 24(5): 331.)
- [5] Tong Chunhan, Li Juchu, Ge Liangquan. Journal of Chengdu University of Technology, 2002, 29(5): 567(in Chinese).
(童纯菡, 李巨初, 葛良全. 成都理工学院学报, 2002, 29(5): 567.)
- [6] Tong Chunhan, Li Juchu. Chinese Journal of Geophysics, 1999, 42(1): 135(in Chinese).
(童纯菡, 李巨初. 地球物理学报, 1999, 42(1): 135.)
- [7] Yang Fenggen, Tong Chunhan. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2000, 25(1): 103(in Chinese).
(杨凤根, 童纯菡. 地球科学——中国地质大学学报, 2000, 25(1): 103.)
- [8] Tong Chunhan. Nuclear Techniques, 2001, 24(6): 449(in Chinese).
(童纯菡. 核技术, 2001, 24(6): 449.)

Preliminary Study on Elements Transportation in Underground Vitrification Form^{*}

LIU Xiao-hui¹⁾, TONG Chun-han

(College of Applied Nuclear Technology and Automation Engineering,
Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: The transporting behavior of As, Cs, Sr in vitrification form has been studied using a simulating model of ascending flows. Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) was used to determine the quantity of elements transportation. The results of simulating experiment show that the elements can be transported vertically from the vitrification form by ascending flows in the form of nano-scale particles. Then these elements accumulate continuously in the adsorber above the vitrification form. In addition, when the temperature difference between the ground surface and the environment where the vitrification form disposed increases, the transportation speed of these elements will increase too.

Key words: vitrification form; ascending flow; nano-scale particle; element transportation; high level radioactive waste

* Received date: 18 Apr. 2008; Revised date: 15 Jun. 2008

* Foundation item: Foundation for Ph. D. Training Program of China(20050616002)

1) E-mail: liuxiaohui@cdu.cn