

# 喷雾热解合成 $An_2Zr_2O_7$ ( $An=La, Nd$ ) 烧绿石及结构分析

王烈林, 谢 华, 江 阔, 邓 超, 龙 勇, 康晓庆, 米国源

西南科技大学 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010

**摘要:** 锆基烧绿石  $An_2Zr_2O_7$  以优异抗辐照性能和化学稳定性成为高放废物中锕系核素的理想固化基材。锕系核素常作为替代核素进行锕系核素的固化研究, 实验以硝酸盐为原料, 以三价的锕系元素(La、Nd)模拟锕系元素, 采用 sol-喷雾热解方法在 1 200 °C、6 h 内合成了  $(La, Nd)_2Zr_2O_7$  烧绿石。采用粉末 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、拉曼光谱分析方法对合成的样品进行了结构表征, 结果表明: 利用该方法合成了单一物相的烧绿石立方结构  $An_2Zr_2O_7$ ; 相对于  $La_2Zr_2O_7$  的烧绿石结构,  $Nd_2Zr_2O_7$  烧绿石具有向萤石结构转变的趋势。该合成方法为目前的高放废液人造岩石固化提供了一定的技术基础。

**关键词:** 烧绿石; 核废物固化; sol-喷雾热解; XRD; Raman

中图分类号: TL941.11 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2014)04-0241-06

doi: 10.7538/hhx.YX.2014.2013072

## Preparation and Characterization of Pyrochlore $An_2Zr_2O_7$ ( $An=La, Nd$ ) by Spray Pyrolysis

WANG Lie-lin, XIE Hua, JIANG Kuo, DENG Chao,  
LONG Yong, KANG Xiao-qing, MI Guo-yuan

Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory,  
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

**Abstract:** Zirconate pyrochlore ( $An_2Zr_2O_7$ ) is a well known host material for actinide immobilization because of the chemical durability and radiation stability. Lanthanide (La, Nd) are surrogate elements for actinide that is widely used in experiments, pyrochlore structured  $La_2Zr_2O_7$  and  $Nd_2Zr_2O_7$  are prepared at relative low temperature and short time via sol-spray pyrolysis method. X-ray diffraction (XRD), SEM and Raman are employed to investigate the structure characterization. Results show that the compositions are single pyrochlore phase; the  $Nd_2Zr_2O_7$  pyrochlore drives structure phase transition from pyrochlore to defect fluorite. This synthetic method provides a potential pathway to immobilize high-level nuclear waste.

**Key words:** pyrochlore; immobilization of radioactive waste; sol-spray pyrolysis; XRD; Raman

收稿日期: 2013-11-04; 修订日期: 2014-01-25

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(No. 21101129); 四川省教育厅资助项目(No. 14ZA0103); 核废物与环境安全国防重点科学实验室开放基金资助项目(No. 11zxnk08, 13zxnk09)

作者简介: 王烈林(1982—), 男, 四川遂宁人, 博士, 放射性废物处理专业

高放废物的处理和处置已经成为制约核能可持续发展的障碍,其中强放射性毒性以及长寿命的少数锕系核素( $^{237}\text{Np}$ 、 $^{241,242\text{m},243}\text{Am}$ 、 $^{243,244,245}\text{Cm}$ 等)是其远期风险的重要来源。人造岩石固化体由于具有长期的热稳定性、废物容量大、物理化学稳定性强、稳定的抗辐照性能,被认为是锕系核素的理想固化体<sup>[1-2]</sup>。然而,锕系核素在长期的地质处置过程中将发生 $\alpha$ 衰变,产生的高能 $\alpha$ 粒子和反冲核将导致固化体产生大量的缺陷,影响固化体的结构和性能。如 $^{239,240}\text{Pu}$ 同位素发生一次 $\alpha$ 衰变( $\alpha$ 粒子能量为 5.1 MeV,反冲核能量为 85 keV)将产生大约 600 个原子离位(离位能以 50 eV 计)。随着缺陷累积材料结构将发生无定型化,发生明显的体积肿胀以及微裂,导致其物理化学稳定性降低,包容核废物从固化体中浸出<sup>[3]</sup>。因此,高放废物宿主材料抗辐照稳定性是固化体安全的决定因素。在大量的候选高放废物固化基材中,美国政府一度将烧绿石型的  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  作为固化武器级 Pu 材料的固化体。然而研究发现以  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  为固化基材固溶 $^{244}\text{Cm}$ ,在 320 K 温度条件下重离子辐照剂量达到 0.16 dpa 时,固化体基本上全部发生无定型化;而无定型态浸出率是烧绿石结构的 20~50 倍<sup>[4]</sup>。对于大多数的烧绿石矿石来说,其结构自身很容易趋向于萤石结构,在低剂量的重离子辐照下( $<0.5$  dpa)转变为无定型结构。Wang<sup>[5]</sup>对锆基烧绿石  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  研究发现,在室温情况下重离子辐照剂量达到 15 dpa(相当于包容  $\omega=10\%$   $^{239}\text{Pu}$  3 000 万年的累积剂量),固化体仍未发生无定型化;在重离子辐照下,阳离子排列开始无序化,导致固化体结构由烧绿石结构转变为稳定的萤石结构。由于其优异的抗辐照性能,锆基烧绿石  $\text{An}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  固化锕系核素受到广泛关注,而锆基烧绿石的快速高效合成是其固化锕系核素的关键。

由于锕系核素本身具有强的放射性,而镧系核素的物理化学性能及粒子半径与锕系核素非常的相似,在实验研究中,镧系核素常常作为其替代元素。本工作利用镧系元素  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  作为三价锕系核素的替代元素,拟采用 sol-喷雾热解方法在较快时间较低温度下合成烧绿石  $\text{An}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  基材。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

硝酸锆( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ),分析纯,纯度不

小于 99.9%,天津市福晨化学试剂厂;硝酸钕( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )和硝酸镧( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),分析纯,纯度不小于 99.9%,天津市化学试剂玻璃仪器销售有限公司;柠檬酸,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;硝酸,浓度为 68%,市售。

实验利用镧系元素 La、Nd 模拟三价锕系元素,根据  $\text{An}_2(\text{La},\text{Nd})\text{Zr}_2\text{O}_7$  化学式,按照化学剂量比称取硝酸锆、硝酸钕和硝酸镧,以超纯水作为溶剂,柠檬酸作为络合剂。

78HW-1 型恒温磁力搅拌器,杭州仪表电机公司;SGM.M10/13A 型恒温炉,洛阳西格马仪器制造有限公司;InVia 型 Raman 光谱仪,英国 Renishaw 公司;X'pert-PRO 型 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;Leica S440 电子显微镜,英国 Leica Cambridge 公司。

### 1.2 样品制备与合成

实验中硝酸钕(硝酸镧)与硝酸锆以 1:1 的摩尔比配比,加入一定量的柠檬酸,加入 200 mL 聚乙二醇,搅拌至澄清透明后加入适量的无水乙醇,并采用  $\text{HNO}_3$  调节 pH 至澄清透明溶胶;以一定压力的空气将获得的溶胶雾化到预热温度 550 °C 的刚玉坩埚中,获得样品的前驱体。为去除前驱体中的挥发物质,将前驱体放入刚玉坩埚中,置入高温炉中进行煅烧,温度设为 900 °C,时间 2 h,自然冷却。将处理过的前驱体预压成型,放入高温炉中进行煅烧,温度为 1 200 °C,恒温条件下煅烧 6 h 后,经自然冷却至室温后取出。

### 1.3 形貌与结构分析方法

采用排水法测定固化体的体积密度,用 X'pert-PRO 型 X 射线衍射仪( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ )对所制备的样品进行了结构分析,扫描时工作电压 40 kV,扫描速度为 20°/min,速度扫描范围 10°~90°,步长 0.02°。Raman 光谱分析仪选用波长 514.5 nm 的  $\text{Ar}^+$  作为光谱激发器。样品经细化处理后,用导电胶带将其固定,喷金处理后用 Leica S440 电子显微镜对样品表面进行显微结构分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

本工作以柠檬酸作为络合剂,采用 sol-喷解热雾的方法在 1 200 °C、6 h 内成功合成了  $\text{An}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  烧绿石。图 1 为  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  烧绿石样品的表面 SEM 图。由图 1 可以看出,

所制备的固化体样品整体以板状为主,气孔较少,晶粒大小较为均匀、晶界清晰,烧绿石的颗粒直径

为  $10\ \mu\text{m}$ ,晶粒生长尺寸较大,样品的致密度高,分别达到理论密度的 99.32%、96.84%(表 1)。

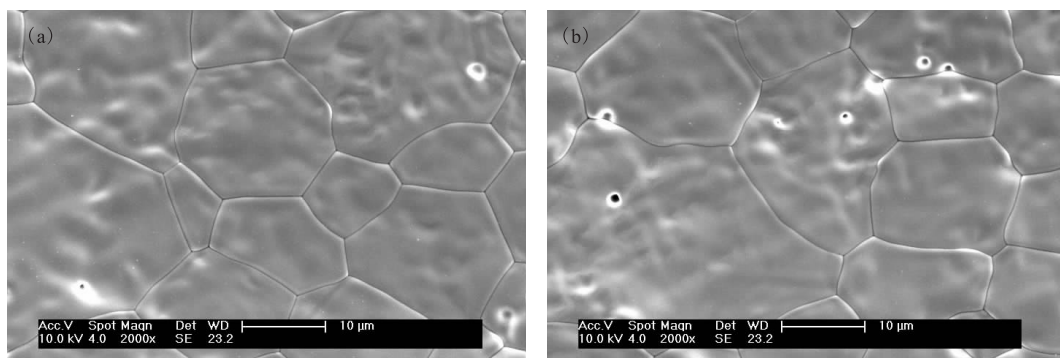


图 1  $Nd_2Zr_2O_7$  (a)、 $La_2Zr_2O_7$  (b) 烧绿石样品的表面 SEM 图

Fig. 1 SEM micrographs of the  $Nd_2Zr_2O_7$  (a),  $La_2Zr_2O_7$  (b) pyrochlore

表 1  $An_2Zr_2O_7$  ( $An=La, Nd$ ) 样品的晶格常数、密度

Table 1 Lattice parameter and density of  $An_2Zr_2O_7$  ( $An=La, Nd$ )

样品 (Samples)	晶格常数 (Lattice parameter)/nm	理论密度 (Theoretical density)/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	实际密度 (Bulk density)/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	相对致密度 (Relative density)/%
$Nd_2Zr_2O_7$	1.067 4	6.370 7	6.346 154	99.32
$La_2Zr_2O_7$	1.082 1	6.027 6	5.978 723	96.84

$An_2Zr_2O_7$  烧绿石的合成通常采用高温固相合成的方法,但是由于高温固相合成的原料颗粒间扩散需要越过较高的势能壁垒,导致其合成较难,常常需要较高的温度。然而有序的  $An_2Zr_2O_7$  烧绿石结构到无序萤石结构转化的相变温度为  $1550\ ^\circ\text{C}$ ,过高的温度必然导致晶体结构转变。因此高温固相合成  $An_2Zr_2O_7$  烧绿石常常需要大量的时间及能耗。段涛等<sup>[6]</sup>利用高温固相合成的方法,在  $1500\ ^\circ\text{C}$  保温 72 h 制备了  $Gd_2Zr_2O_7$  微米级烧绿石样品。Wang 等<sup>[5]</sup>利用反复球磨高温固相方法在空气气氛下  $1600\ ^\circ\text{C}$  煅烧 50 h,得到了萤石结构的  $Gd_2Zr_2O_7$ ;而得到烧绿石结构需在  $1300\ ^\circ\text{C}$  下保温 14 d 之久。赵培柱等<sup>[7]</sup>以硝酸盐为原料,加入 5% 的 NaF 作为矿化剂,在  $900\ ^\circ\text{C}$  下保温 10 h 制备了  $P-Gd_2Zr_2O_7$  烧绿石,然而加入矿化 NaF 不易于分解,也将影响烧绿石的制备。固相合成由于时间长、效率低,将制约其在高放废物处理中的使用。唐敬友等<sup>[8]</sup>利用高温高压固相条件 ( $1873\ \text{K}$ ,  $5.2\ \text{GPa}$ , 30 min) 的方法制备了  $Gd_2Zr_2O_7$  烧绿石,但是 Zhang<sup>[9]</sup>研究发现在高压情况下烧绿石极不稳定,  $Gd_2Zr_2O_7$  烧绿石将向缺陷的萤石结构转变而且伴随异常的晶格膨胀,而

对于  $Gd_2Ti_2O_7$  烧绿石在高压情况下结构直接坍塌。杨建文等<sup>[10]</sup>利用液相合成方法在较短时间内制备了富钙钛矿固化体,其结果为多相的岩石固化体;而且研究发现钙钛矿固化体的重离子抗辐照性能远低于烧绿石固化体。

本工作采用硝酸盐作为原料,以液相混合的方法制备前驱体,避免了固相合成过程中原料混合不均和颗粒扩散的问题,易于 Zr、O、An 离子之间的重排反应。加入柠檬酸作为络合剂,可以进一步提高反应的效率,促进晶体结构的生长,合成的烧绿石晶体直径达到了  $10\ \mu\text{m}$ 。在雾化和高温条件下柠檬酸和硝酸盐易于分解,不容易在合成晶体中产生杂质,生成单一物相的烧绿石晶体。本工作采用的 sol-喷雾热解合成  $An_2Zr_2O_7$  烧绿石方法 ( $1200\ ^\circ\text{C}$ , 6 h) 与固相合成 ( $1500\ ^\circ\text{C}$ ,  $>20\ \text{h}$ ) 相比可以明显提高合成效率,降低合成时间,生成的烧绿石颗粒直径较大。

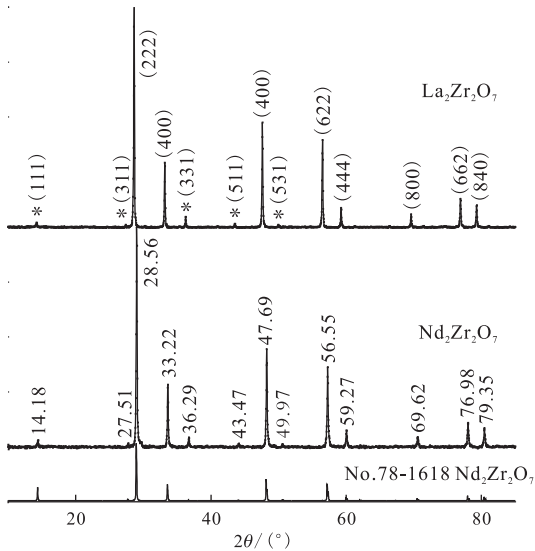
## 2.2 结构分析

$An_2B_2O_7$  有两种结构类型,即有序的烧绿石和无序的萤石结构。 $An_2B_2O_7$  烧绿石结构是一种有序的  $Fd3m$  空间结构, An、B 阳离子分别占据 16d、16c 位, O 离子占据 48f 位和 8b 位。An

位阳离子一般为三价,配位数为 8,离子半径较大;B 位四价阳离子,配位数为 6,离子半径较小。烧绿石结构易于转变为无序的萤石结构(Fm3m),其晶格常数是萤石结构的 2 倍。两种结构的晶格均产生相同的强主晶格衍射峰,而对于烧绿石结构中离子的有序排列将产生一套弱的超晶格峰,超晶格衍射峰也是区别于烧绿石和萤石结构的主要特征之一。图 2 为  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末 X 射线衍射谱。由图 2 可以看出,样品中形成的 XRD 衍射峰较窄,未出现其它物相及原料物相的衍射峰,合成了单一物相的烧绿石结构  $\text{An}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ;在样品强的主晶格衍射峰  $2\theta(28.56^\circ(222)$ 、 $33.22^\circ(400)$ 、 $47.69^\circ(440)$ 、 $56.55^\circ(622)$ 、 $59.27^\circ(444)$ 、 $69.62^\circ(800)$ 、 $76.98^\circ(662)$ 、 $79.35^\circ(840)$ )附近产生一组由阳离子及氧空位排列组成的弱超晶格衍射峰( $14.18^\circ(111)$ 、 $27.51^\circ(311)$ 、 $36.29^\circ(331)$ 、 $43.47^\circ(511)$ 、 $49.97^\circ(531)$ ),未观察到其它杂质的衍射峰,说明固化体的样品为烧绿石单一物相。根据布拉格衍射关系式:

$$2d\sin\theta = \lambda, d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + l^2 + k^2}}$$

式中: $d$  为晶面间距, $h$ 、 $k$ 、 $l$  为晶面指数, $\lambda$  为 X 射



“\*”为超晶格衍射峰

(Asterisks indicate the superstructure peaks)

图 2  $\text{An}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\text{An}=\text{La}, \text{Nd}$ ) 样品的 XRD 图及  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  XRD 标准卡片(No. 78-1618)

Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns

of  $\text{An}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\text{An}=\text{La}, \text{Nd}$ ) and

$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  XRD standard card(No. 78-1618)

线波长, $a$  为晶格常数。计算出样品的晶格常数分别为  $1.0674 \text{ nm}$  ( $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ )、 $1.0821 \text{ nm}$  ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ),而  $\text{An}_2\text{B}_2\text{O}_7$  萤石结构的晶格参数一般为  $0.5 \text{ nm}$  左右,证明合成样品为单一的烧绿石相。当入射 X 射线波长  $\lambda$  一定时,立方烧绿石相的晶面间距  $d$  增大(晶格常数  $a$  增大)必然导致其衍射角  $2\theta$  角减少,因而观察到  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  样品的衍射峰位相对  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  向左偏移,这主要是由于样品中的八配位 An 位阳离子半径不同( $R_{\text{Nd(Ⅷ)}} = 0.098 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{La(Ⅷ)}} = 0.115 \text{ nm}$ )导致晶格常数的变化。

Raman 光谱分析主要反映金属氧化物的晶体结构以及成键性质,晶体结构的微小变化均将引起拉曼光谱的变化,拉曼光谱分析常用于区分烧绿石结构有序和无序。 $\text{An}_2\text{B}_2\text{O}_7$  烧绿石结构应有 6 种 Raman 活性振动模式即  $\text{A}_{1g} + \text{E}_g + 4\text{F}_{2g}$ ,而  $\text{An}_2\text{B}_2\text{O}_7$  萤石结构只有一种  $\text{F}_{2g}$  振动模式,烧绿石 Raman 振动涉及到氧原子振动( $\text{O}_{\text{8f}}$  和  $\text{O}_{\text{8b}}$ )<sup>[11]</sup>,具体振动模式列于表 2。图 3 为样品的拉曼光谱,299、394、492、514、599  $\text{cm}^{-1}$  (极弱)五个峰被观察到,最强的拉曼峰 299  $\text{cm}^{-1}$  为烧绿石结构的  $\text{E}_g$  振动模式,514  $\text{cm}^{-1}$  拉曼峰为  $\text{A}_{1g}$  振动模式,394、492、599  $\text{cm}^{-1}$  对应  $\text{F}_{2g}$  振动,其中一个 730  $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰由于较弱没有出现。 $\text{A}_{1g}$  和  $\text{E}_g$  拉曼峰主要反映  $\text{ZrO}_6$  八面体中氧的振动,而烧绿石结构稳定性主要依靠强的 Zr—O 键<sup>[5]</sup>;  $\text{A}_{1g}$  和  $\text{E}_g$  拉曼峰的消失意味着发生烧绿石结构(Fd3m)向萤石结构(Fm3m)相变。样品的 Raman 光谱与烧绿石的活性振动模式对应很好(图 3),进一步证明合成样品为单相烧绿石结构。对于合成的两种镧系烧绿石样品,其最强的  $\text{E}_g$  拉曼峰的半高宽分别为 46、21  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  峰出现了明显的宽化,引起 Raman 峰宽化的主要原因有结构内阳离子无序化或样品的小粒径引起<sup>[12]</sup>。通过样品尺寸观察分析,两种样品具有相似的尺寸大小,意味着 Raman 峰的宽化可能是由于样品中产生了一定的离子移位,导致晶体结构的无序化;烧绿石结构无序化导致的 Raman 峰变宽在实验中得到证实<sup>[13]</sup>。大量研究发现烧绿石结构的稳定一定程度上依赖于 An 位阳离子半径  $R_{\text{An}}/R_{\text{B}}$  比值,稳定烧绿石结构其比值介于 1.46~1.78 之间,而  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的  $R_{\text{An}}/R_{\text{B}}$  比值分别为 1.36、1.60。理论计算表明<sup>[14]</sup>,  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  中 Ln 位阳离子 La 具有低的形成能更容易形成有序

的烧绿石结构。 $Nd_2Zr_2O_7$  样品 Raman 峰出现的宽化主要是由于  $Nd^{3+}$  导致其结构无序化有转变为萤石结构的趋势,这与理论结果相一致。 $La_2Zr_2O_7$  更容易形成稳定的烧绿石结构,研究<sup>[15]</sup>发现在  $Ln_2Zr_2O_7$  中  $La_2Zr_2O_7$  抗重离子辐照能力最低,

这可能是由于其在重离子辐照情况下烧绿石结构转化为萤石结构,而对于萤石结构  $An$  位阳离子半径越小其结构更为稳定的缘故。这意味着在锕系核素  $An_2Zr_2O_7$  固化中, $An$  位离子半径较小的锕系核素具有更加稳定的抗重离子辐照性能。

表 2 Raman 振动频率相对应的对称性及振动模式

Table 2 Raman mode frequencies with symmetry character and vibration types

频率(Frequency)/ $cm^{-1}$	对称性(Symmetry)	振动模式(Vibration type)
299	$E_g$	Zr—O <sub>6</sub> 弯曲振动(Zr—O <sub>6</sub> bending)
394	$F_{2g}$	Zr—O 伸缩振动以及部分 A—O 伸缩与 O—Zr—O 弯曲振动 (Mostly Zr—O stretch with mixture of A—O stretch and O—Zr—O bending vibrations)
492	$F_{2g}$	O—Zr—O 弯曲以及部分 A—O 与 Zr—O 伸缩振动 (Mostly O—Zr—O bend with mixture of A—O stretch and Zr—O stretch)
514	$A_{1g}$	O—Zr—O 弯曲振动 (Mostly O—Zr—O bend)
599	$F_{2g}$	Zr—O 伸缩振动 (Mostly Zr—O stretch)

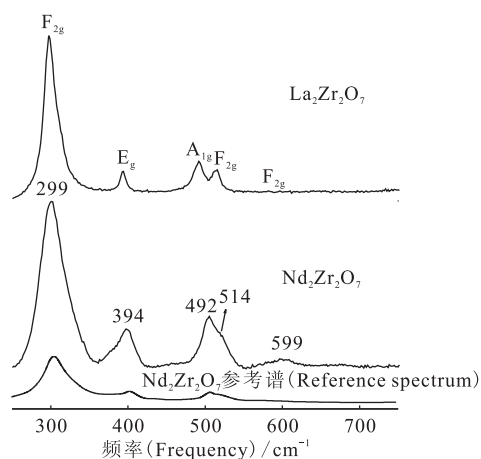


图 3  $An_2Zr_2O_7$  ( $An=La, Nd$ ) 样品 Raman 振动谱及  $Nd_2Zr_2O_7$  Raman 参考谱<sup>[13]</sup>

Fig. 3 Raman spectra of  $An_2Zr_2O_7$  ( $An=La, Nd$ ) and  $Nd_2Zr_2O_7$  Raman reference spectrum<sup>[13]</sup>

### 3 结 论

采用 sol-喷雾热解方法在 1 200 °C 条件下保温 6 h, 成功制备了微米尺寸的烧绿石相  $An_2Zr_2O_7$  ( $An=La, Nd$ ) 固化体, 两种锕系模拟核素均被很好的固溶在固化体中。该合成方法降低了烧结温度, 节省制备时间和能耗, 可快速完成锕系核素的固化。X 射线衍射、电镜扫描和 Raman 光谱等分析表明: 生成的烧绿石固化体结构致密; 固化体为单一的烧绿石相;  $Nd_2Zr_2O_7$  烧绿石

结构中  $Nd^{3+}$  有驱动其烧绿石结构向萤石结构转变的趋势, 而  $La_2Zr_2O_7$  固化体具有很好的烧绿石结构。

### 参考文献:

- [1] Ringwood A E, Kesson S E, Reeve K D, et al. Synroc[M]. Amsterdam: North Holland, 1988: 233-334.
- [2] Vance E R. Synroc: a suitable waste form for actinides[J]. Mater Res Soc Bull, 1994, 19(2): 28-35.
- [3] Ewing R C, Weber W J, Lian J. Nuclear waste disposal-pyrochlore ( $A_2B_2O_7$ ): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and "minor" actinides[J]. J Appl Phys, 2004, 95(11): 5949-5971.
- [4] Weber W J, Wald J W, Matzke H J. Self-radiation damage in  $Gd_2Ti_2O_7$ [J]. Mater Lett, 1985, 3(4): 173-180.
- [5] Wang S X, Begg B D, Wang L M, et al. Radiation stability of gadolinium zirconate: a waste form for plutonium disposition[J]. J Mater Res, 1999, 14(12): 4470-4473.
- [6] 段涛, 卢喜瑞, 刘小楠, 等.  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $Nd=An(III), 0 < x < 2.0$ ) 模拟固化体固溶量与其物相、密度、硬度之间的关系[J]. 物理学报, 2012, 61(21): 212801.
- [7] 赵培柱, 李林艳, 徐盛明, 等.  $Ce^{4+}$  替代  $Pu^{4+}$  的模拟固化体  $(Gd_{1-x}Ce_x)_2Zr_2O_{7+x}$  的合成及结构演变[J]. 物理化学学报, 2013, 29(6): 1168-1172.
- [8] 唐敬友, 陈晓谋, 潘社奇, 等. 立方烧绿石  $Gd_2Zr_2O_7$

- 的高温高压合成[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(4): 394-399.
- [9] Zhang F X, Wang J W, Lian J, et al. Phase stability and press dependence of defect formation in  $Gd_2Ti_2O_7$  and  $Gd_2Zr_2O_7$  pyrochlores[J]. Phys Rev Lett, 2008, 100(4): 045503.
- [10] 杨建文, 朱鑫璋, 罗上庚. 模拟三价锕系核素合成岩石固化研究[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(1): 50-54.
- [11] Vandenberg M T, Husson E, Chattry J P, et al. Rare-earth titanates and stannates of pyrochlore structure; vibrational spectra and force field[J]. J Raman Spectrosc, 1983, 14(2): 63-71.
- [12] Kumar B V, Velchuri R, Prasad G, et al. Preparation, characterization, photoactivity and XPS studies of  $Ln_2Zr_2TiO_7$  ( $Ln = Sm$  and  $Nd$ ) [J]. Ceram Int, 2010, 36: 1347-1355.
- [13] Mandal B P, Banerji A, Sathe V, et al. Order-disorder transition in  $Nd_{2-y}Gd_yZr_2O_7$  pyrochlore solid solution; an X-ray diffraction and Raman spectroscopic study[J]. J Solid State Chem, 2007, 180: 2643-2648.
- [14] Minervini L, Grimes R W, Sickafus K E. Disorder in pyrochlore oxides[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(8): 1873-1878.
- [15] Lian J, Zu X T, Kutty K V, et al. Ion-irradiation-induced amorphization of  $La_2Zr_2O_7$  pyrochlore[J]. Phys Rev B, 2002, 66: 054108.

## 会议简讯

### 第三次全国环境放射化学战略研讨会简讯

由中国核学会核化学与放射化学分会环境放射化学专业委员会主办、北京大学承办的第三次全国环境放射化学战略研讨会于 2014 年 6 月 30 日至 7 月 4 日在甘肃省嘉峪关市召开。来自北京大学等 29 个单位的近 80 位教授、专家和学者参会。

会议围绕中国环境放射化学战略、环境放射化学的关键科学问题及其在国家核能发展中的作用展开了讨论。会议共收到 55 篇论文摘要, 其中特邀报告 7 个, 大会报告 12 个。会议期间, 与会代表对我国高放废物地质处置重点预选区甘肃北山进行了考察。

与会专家充分认识到, 我国的核工业已经走过了半个多世纪的历程, 很多核设施面临退役和治理的迫切要求。我国核电事业的快速发展也面临着严峻的环境安全问题, 其中高放废物的安全处置是一个亟待解决的关键重大科学和工程问题。3 年多来, 日本科研人员围绕福岛核事故释放到环境中的放射性核素的吸附、扩散、迁移等所开展的研究工作告诫我们, 我们现有的知识和技术储备与应对核事故的环境风险的要求相距甚远。核设施的环境安全将成为制约我国核事业在新形势下健康、可持续发展的关键瓶颈之一。这给我国环境放射化学工作者提出了新的使命和挑战。集我国各高校、科研院所的研发优势于一体, 深入、系统地研究与我国核设施环境安全有关的关键放射化学问题, 将是我国环境放射化学工作者近期的主要任务之一。鉴于目前我国从事环境放射化学研究的人力和物力资源匮乏状况, 与会专家强烈建议国家自然科学基金委员会、国家国防科技工业局、环保部等部门, 加强对我国环境放射化学的经费支持力度, 使我国环境放射化学工作者在较短的时间内具备开展满足上述工程需求所需要的科研工作条件, 具体建议如下:

1. 加大投入, 建立我国放射性核素种态精准分析技术和方法, 以便有能力开展关键核素种态及结构随环境条件变化的研究工作, 为我国核设施退役治理和高放废物地质处置库安全评价提供可靠的参数和数据;
2. 大力支持有条件的单位开展关键核素在特定条件下的氧化还原性质研究, 核素在矿物表面吸附后的微观结构分析, 胶体、腐殖质、微生物对核素迁移扩散影响机制研究;
3. 大力支持开展地球化学模型的建模技术和方法研究以及新特材料的制备及性能研究; 开展关键放射性核素的谱学研究; 建立我国环境放射化学数据库。

第三次全国环境放射化学战略研讨会组织和学术委员会

2014 年 7 月 5 日