

多组元烧绿石陶瓷固化体的 制备及其抗浸出性能

滕 振, 冯万林, 曾思藩, 陈柏桦, 张海斌*, 彭述明*

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621999

摘要: 烧绿石具有优异的理化稳定性和耐辐照稳定性, 被认为是理想的放射性核素固化基材。然而, 人造烧绿石在烧结过程中对核素的选择性高, 从而限制了其固化核素的种类和数量。针对上述问题, 本工作以镧系元素铕(Eu)、钐(Sm)、钕(Nd)模拟放射性的锕系核素, 成功制备得到了2、3、4组元的烧绿石结构陶瓷固化体。结果表明, 目标核素均匀地固溶在烧绿石的晶格结构中形成了单相均一的多组元烧绿石陶瓷固化体。化学浸出实验表明, 多组元烧绿石结构具有优异的抗浸出性能, 是一种具有应用前景的高放废物陶瓷固化体候选材料。

关键词: 多组元烧绿石; 陶瓷固化体; 高放废物; 抗浸出性能

中图分类号: TL941.33 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2022)02-0150-09

doi: 10.7538/hhx.2022.YX.2021098

Preparation and Leaching Reliability of Multi-Pyrochlore Ceramic Immobilizations Materials

TENG Zhen, FENG Wan-lin, ZENG Si-fan, CHEN Bai-hua,
ZHANG Hai-bin*, PENG Shu-ming*

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China

Abstract: Pyrochlore has been extensively studied as one of the most ideal candidates for nuclear wastes immobilization, due to its excellent geological stability, radiation tolerance, low chemical leaching rate, and high thermal stability. However, the artificial pyrochlore has a relatively high selectivity for curing nuclides, which limits the types and quantity of its target species. To tackle the challenge, a variety of simulated nuclides (Eu, Sm and Nd) were successfully incorporated into the pyrochlore lattice by solid-state reactions. The experimental results show that the multi-pyrochlore exhibits a homogeneous structure with single phase. Leaching tests indicate that the multi-pyrochlore owns excellent leaching resistance and chemical stability, which enables multi-pyrochlore a promising immobilization material for high-level waste.

Key words: multi-pyrochlore; ceramic immobilization; high-level waste; leaching resistance

收稿日期: 2021-11-09; 修订日期: 2022-01-22

基金项目: 中国工程物理研究院核物理与化学研究所发展项目; 中国工程物理研究院创新项目

* 通信联系人: 张海斌, 彭述明

如何长期、安全、有效地处理与处置放射性废物已成为当前核能发展所面临的重大挑战,也是目前我国乃至世界各国核工业发展亟待解决的问题。从核能的全生命周期来看,只有妥善解决了放射性废物的处理与处置问题,核能才能成为真正意义上的清洁能源。高放废物主要源自于核燃料循环和乏燃料后处理过程中产生的放射性废物。它们通常含有大量的长寿命放射性核素,具有放射性强、释热量高、毒性大的特点,因此处理技术复杂、难度大、费用高,是放射性废物处理的难点之一^[1-3]。目前认为,最有效的处理方法是用水泥、玻璃、陶瓷等固化基材将放射性废物进行固化处理,再进行深地质处置,以将放射性废物与生物圈暂时或永久隔离^[4-6]。目前技术相对成熟、唯一实现规模化工业应用的是玻璃固化,例如硼硅酸盐玻璃固化和磷酸盐玻璃固化等^[7-8]。玻璃固化的基本原理是将玻璃基材与放射性废物的混合物在 1 000 °C 左右的高温下熔融形成玻璃相,将放射性核素固溶在玻璃的网络结构中,以实现其与环境的隔离。玻璃固化体能够基本满足短期地质处置的要求。然而,玻璃相毕竟是一种热力学亚稳相,在长期的辐照、高温、侵蚀等环境条件下,玻璃固化体可能会发生溶蚀、析晶等现象。另外,玻璃的机械性能和热稳定性较差,极易出现碎裂和软化等问题,也会导致放射性核素的浸出^[9]。相较于传统的玻璃固化,陶瓷固化体具有更高的稳定性和安全性,是一种极具潜力的玻璃固化替代技术。

受天然矿物岩石的启发,人们提出用人造岩石来固化放射性核素,使高放废物能像天然放射性核素一样回归到自然界中^[10]。已经知道,自然界中有很多能够长期、稳定固化放射性核素的矿物,如烧绿石($A_2B_2O_7$,其中 A 位通常为+3 价的镧系核素、B 位为+4 价过渡周期核素)^[11]、钙钛锆石($CaZrTi_2O_7$)^[12]、独居石[(Ce, La, Nd, Th)PO₄]^[13]等。其中,烧绿石结构($A_2B_2O_7$)的陶瓷固化体由于其优异的地质稳定性、耐辐照性能、低化学浸出率、高热稳定性等优点,被广泛认为是高放废物陶瓷固化的理想基材^[14]。在 20 世纪 90 年代,美国将钐钛烧绿石和钐锆烧绿石确定为镧系核素的固化基材^[15]。Weber 等在对地质处置中固化体进行研究时发现,随着 Zr 含量的增加, $Gd_2(Ti_xZr_{1-x})_2O_7$ 体系的耐辐照性能逐渐增加,其中 $Gd_2Zr_2O_7$ 在很强的离子辐照作用下未发生退晶质化,仍能保

持结构的稳定^[16]。2000 年,Weber 等^[17]和 Sickafus 等^[18]先后研究认为钐锆烧绿石具有非常好的耐辐照损伤性能。此外,烧绿石是一种稳定的在自然界中与放射性核素长期共存的矿物,因此被认为是放射性废物陶瓷固化的最佳候选材料之一。

当放射性核素进入人造岩石晶体中时,绝大部分的核素与人造岩石晶体中的离子进行置换,少量核素可能会进入到晶格间隙中形成间隙固溶体,从而使得放射性核素能够稳定固化在晶体结构之中,实现对放射性核素的有效固化。然而,正是由于人造岩石固化是将放射性废物稳定固化在晶体晶格中,一般情况下单一的烧绿石矿相只能固化一种或两种放射性核素。但实际产生的高放废物通常化学环境和组成较为复杂,因此开展烧绿石对多种放射性核素的固化性能和固化机理研究,对今后镧系或次镧系核素人工矿物固化、地质处置工程化应用具有重要意义。本工作拟以镧系元素铕(Eu)、钐(Sm)、钕(Nd)模拟放射性的镧系核素,采用高温固相烧结的方法制备可同时固化多种核素的多组元烧绿石陶瓷固化体;通过 X 射线衍射(XRD)、Raman 光谱、扫描电镜(SEM)等表征分析手段,研究多种核素在 $Gd_2Zr_2O_7$ 烧绿石基体中的赋存状态和固化机理,并拟采用水热浸出实验评价多组元烧绿石陶瓷固化体的稳定性和可靠性。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

本实验以目标核素的氧化物为原料:氧化钐(Nd_2O_3)、氧化钐(Sm_2O_3)、氧化铕(Eu_2O_3)、氧化钐(Gd_2O_3)、氧化锆(ZrO_2),纯度 99.99%,上海阿拉丁。无水乙醇、丙酮、聚乙烯醇,分析纯,麦克林试剂。

PULVERISETTE7 行星球磨机,德国飞驰; ZT-25-20Y 热压烧结炉,上海晨华电炉有限公司; AR2130/C 电子天平,精度 10^{-4} g,奥豪斯上海公司; BPG-9056A 鼓风干燥箱,上海一恒; KSL-1700 马弗炉,合肥科晶; D8 Discover X 射线衍射仪,德国布鲁克; JMF-2100F 扫描电子显微镜(连用 Oxford 谱分析仪),德国蔡司仪器; Cubed Themis G2300 拉曼光谱仪,英国雷尼绍公司; ICP-MS 7800 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),美国安捷伦公司。

1.2 样品制备

由于真实核废物具有很强的放射性,实验室

中通常采用模拟核素来对放射性核素的固化进行研究。根据价态相同、离子半径相近及核外电子轨道近似的原则,本工作选取镧系元素铈(Eu)、钐(Sm)、钕(Nd)来模拟放射性的锕系核素钚(Pu)、镎(Np)、镅(Am)。利用固相烧结获得了在钐(Gd)位置含有2~4种模拟核素的烧绿石固化体。以99.99%纯度的 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 和 ZrO_2 作为原料,首先将原料粉在120℃下预热6h以除去水分。根据每种烧绿石对应的化学式的化学配比用电子天平精确称量原料,然后将称量好的原料粉放入尼龙球磨罐中,加入适量的无水乙醇作为研磨介质,在行星球磨机中以100 r/min球磨10h。球磨后的混合料于60℃的烘箱中充分干燥并过筛备用。将烘干的原料粉倒入100 mL的坩埚内,于马弗炉中1500℃保温2h。预烧后的粉体放入聚四氟乙烯球磨罐中,加入适量的无水乙醇作为研磨介质,在行星球磨机中以100 r/min球磨20h使粉体磨细。再放入60℃的烘箱中充分干燥、过筛(300目)备用。最后,称取适量的粉体装入石墨模具中进行热压烧结,烧结温度为1500℃,保温2h,压强为30 MPa,升温速率约10℃/min。烧结后的样品在空气中1300~1500℃退火2h以去除从石墨扩散进去的碳。为了便于后面叙述,将A位固化1~4种核素的固化体命名为:#A1ZO—#A4ZO,其中“A”和数字表示位于A位及其固溶的核素种类数;“Z”和“O”是指锆元素和氧元素。每种烧绿石对应的化学式列于表1。

表1 4组烧绿石对应的化学式

Table 1 Composition of 4 pyrochlore oxides

烧绿石	化学式
#A1ZO	$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
#A2ZO	$(\text{Gd}_{1/2}\text{Eu}_{1/2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
#A3ZO	$(\text{Gd}_{1/3}\text{Eu}_{1/3}\text{Sm}_{1/3})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
#A4ZO	$(\text{Gd}_{1/4}\text{Eu}_{1/4}\text{Sm}_{1/4}\text{Nd}_{1/4})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

1.3 结构形貌表征

利用X射线衍射仪、拉曼光谱、扫描电镜等对在A位依次固溶多种模拟核素的多组元烧绿石的结构、物相组成、各元素分布及其在晶格之中的占位等进行细致分析。测试条件如下:X射线光源为Cu靶,波长为1.54184 Å(1 Å=0.1 nm),测试角度为10°~90°;扫描电镜工作电压为3~20 kV;拉曼光谱仪激光器为He-Ne,激光波长

$\lambda=532\text{ nm}$,测试范围为200~800 cm^{-1} 。

1.4 浸出性能测试

本实验采用国际上通行的MCC-1方法^[19-20],将通过上述烧结得到的多组元烧绿石固化体#A2ZO—#A4ZO进行浸出实验,具体实验操作步骤、样品预处理、浸出容器的准备处理参见《放射性废物固化体长期浸出实验》(GB 7023-86)国家标准^[21]。借助ICP-MS测定多组元烧绿石固化体中A位各阳离子在浸出1~42 d的离子浓度并计算得到各元素的归一化浸出率,对多组元烧绿石固化体的抗浸出性能(化学稳定性)做出评价。各元素的归一化浸出率(LR_i)采用式(1)计算得到^[22-23]:

$$\text{LR}_i = \frac{\rho_i V}{S_A w_i t} \quad (1)$$

式中: ρ_i 表示浸出液中*i*元素离子质量浓度,g/m³;V表示浸出液的体积,m³;w_i表示元素*i*在样品中的质量分数;S_A表示样品的几何表面积,m²;t表示浸出期的时间间隔,d。

2 结果与讨论

2.1 多组元烧绿石固化体的物相结构分析

对烧结得到的四组样品#A1ZO—#A4ZO进行了物相结构分析,结果示于图1。从图1(a)可以看出,四组样品的衍射峰与烧绿石的标准卡片一致,图1(a)中明显存在烧绿石的特征超晶格峰^[24](111)、(311)、(331)、(511),可知样品#A1ZO—#A4ZO均为烧绿石结构。并且图1(a)中也未发现第二相的衍射峰,表明所有的模拟核素均进入到烧绿石的晶格之中。在以往工作^[25]中本课题组采用无压的烧结方式得到致密较低的四组样品,采用球差校正电镜沿着特定的[110]带轴观察到明暗相间的衍射斑点,并结合结构模型证明了模拟核素成功固化到烧绿石晶格的A位,因此可以推测所有的模拟核素均进入到烧绿石的A位之中。图1(a)中各样品的衍射峰均比较尖锐,表明样品具有比较好的结晶度。此外,如图1(a)中局部放大图所示,从样品#A1ZO到#A4ZO,其衍射峰明显向低角度方向偏移(左移),表明对应样品的晶格常数逐渐变大。这是由于镧系元素从钕(1.109 Å)、钐(1.079 Å)、铈(1.066 Å)到钐(1.053 Å)原子尺寸逐渐减小所致,这与Vegard规则^[26]相符,即当原子尺寸较大的元素成功固溶到A位时,会使得晶格常数增大,这也说明了各模拟核素成功进入到烧绿石的晶格之中。

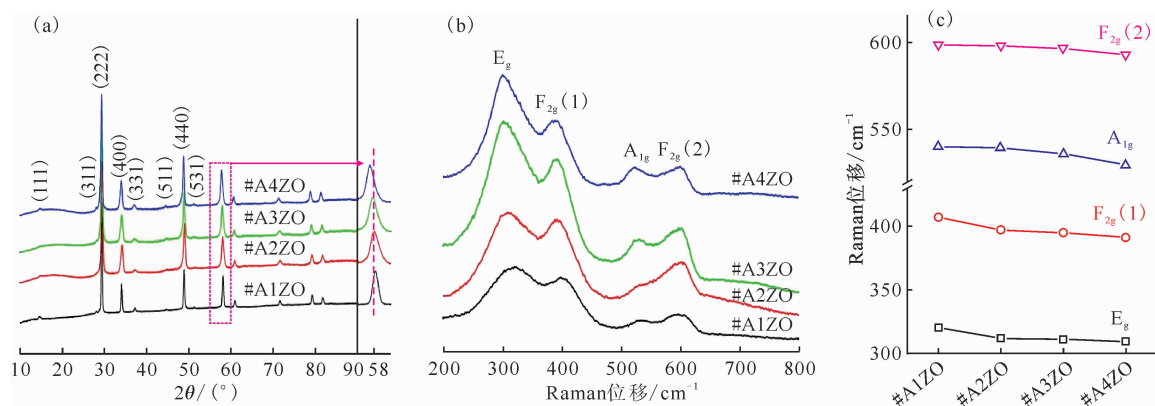


图1 4组烧绿石样品的XRD图谱(a)、拉曼光谱(b)以及高斯拟合后各组烧绿石样品的拉曼位移(c)
Fig. 1 XRD patterns(a) and Raman spectras(b) of 4 pyrochlore oxides,
and Raman shifts of four Raman vibration modes(c)

对测得的XRD数据进行精修并计算得到四组烧绿石样品的晶格常数和理论密度,结果列于表2。由表2可以看出,四组样品的晶格常数也呈现逐渐增大的趋势,相应的其理论密度呈现逐渐降低的趋势。通过精密电子天平利用排水法实际测得的实测密度与理论密度变化规律一致。这也进一步印证了上述结论,即当原子尺寸较大的元素成功固溶到A位时,会使得晶格常数增大,也进一步证明了各模拟核素成功进入到烧绿石的晶格结构之中。通过计算得到四组样品的致密度从#A1ZO—#A4ZO依次为97.49%、98.29%、98.89%和98.85%,均大于97%,表明通过固相烧结反应可得到致密的烧绿石陶瓷。

图1(b)展示了#A1ZO—#A4ZO四组样品的拉曼光谱。从图1(b)可以看出,在波数200~800 cm^{-1} 的范围内,所有样品均呈现出烧绿石的四个典型活性拉曼峰。波数在315 cm^{-1} 附近的拉曼峰最强为 E_g 振动模式,对应着O—A—O的弯曲振动;在400 cm^{-1} 附近的拉曼峰为 F_{2g} 振动模式,对应着Zr—O的拉伸振动;在525 cm^{-1} 附近的拉曼峰为 A_{1g} 振动模式,对应着A—O的拉伸振动;590 cm^{-1} 附近的拉曼峰为 F_{2g} 振动模式,对应于

A—O的拉伸振动^[27]。这说明所有的模拟元素进入到Gd的位置,烧绿石晶体结构保持完整,进一步证实得到的多组元陶瓷为单相的烧绿石结构。

图1(c)为高斯拟合#A1ZO—#A4ZO烧绿石氧化物的详细拉曼位移对比。由图1(c)可以看出,#A1ZO—#A4ZO四种拉曼峰均偏向较低的频率(红移)。众所周知,拉曼模式向较低的频率移动,表明这些化学键的键合作用逐渐减弱。值得注意的是拉曼模式的移动与XRD晶格常数的变化呈现出非常相似的趋势,表明拉曼模型的红移主要是由晶格常数的增加引起的,并且具有局部结构的有序排列。因此,可以得出结论:由于引入模拟核素的原子尺寸变大引起的晶格常数的增加导致相关化学键的延长,最终导致拉曼模型的红移。上述结果与采用无压的烧结方式得到的结果一致^[25],表明所有的模拟核素成功进入到烧绿石的A位之中。将不同的元素引入A位时,只能观察到四种拉曼振动模式的偏移^[28]。从化学键的角度表明了多组元烧绿石局部结构的有序性。

为了研究各模拟核素在烧绿石相中的分布情况,对#A1ZO—#A4ZO四组样品进行了SEM-EDS表征,结果示于图2。从图2可明显看到,四

表2 四种烧绿石的晶格常数、密度和致密度

Table 2 Refined parameters and densities of 4 pyrochlores

烧绿石	晶格常数/ \AA	理论密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	实测密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	致密度/%
#A1ZO	10.538 92(63)	6.913 5	6.739 1	97.49
#A2ZO	10.554 31(50)	6.826 8	6.709 1	98.29
#A3ZO	10.567 37(48)	6.765 2	6.690 3	98.89
#A4ZO	10.591 19(45)	6.660 3	6.583 9	98.85

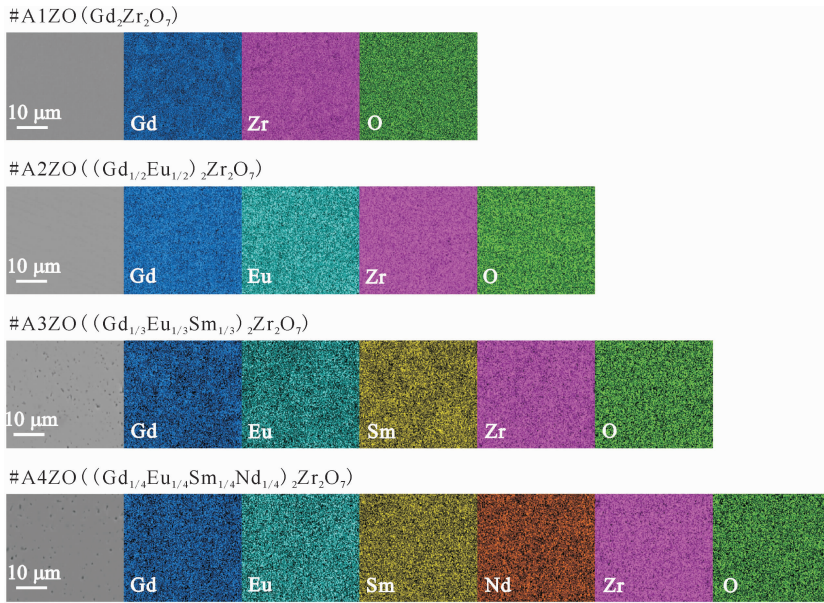


图2 4组烧绿石样品的扫描电镜图片和对应的各元素EDS分布图
Fig. 2 SEM images and corresponding EDS mapping of 4 pyrochlores

组样品中所有元素分布均匀,没有任何偏析或富集,这表明#A1ZO—#A4ZO四组样品在微观尺度上的组成均匀性。EDS谱图也很好地证明了烧绿石氧化物的相纯度。

2.2 多组元烧绿石固化体的抗浸出性能

抗浸出性能是评价固化体稳定性的一个重要指标。目前国内抗浸出性能实验均采用MCC-1方法^[19-20]。本工作按照《放射性废物固化体长期浸出实验》(GB 7023-86)^[21]的实验步骤开展了#A2ZO—#A4ZO三组样品在去离子水中的抗浸出性能实验,其中#A1ZO即 $Gd_2Zr_2O_7$ 本身的抗浸出性能已多有报道,本工作在此不再进行抗浸出性能实验。西南科技大学的张魁华课题组^[29]报道了 $Gd_2Zr_2O_7$ 烧绿石在90℃的反应釜中浸出42 d后的 LR_{Gd} 约为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, LR_{Zr} 约为 $2.7 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。中国工程物理研究院的徐晨等^[30]采用闪烧的方式制备了 $Gd_2Zr_2O_7$ 烧绿石,通过浸出实验得到28 d后的Zr元素的归一化浸出率约为 $10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,Gd的归一化浸出率约为 $10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。西南科技大学的卢喜瑞课题组^[31]在研究 $(Gd_{1-x}Nd_x)_2(Zr_{1-y}Ce_y)_2O_7$ 对Nd和Ce的模拟固化中得到,在40℃和70℃的浸出条件下,Gd、Nd、Ce和Zr的归一化浸出率分别为 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,且70℃的各元素归一化浸出率整体略高于40℃的。

为了评价三组烧绿石固化体的抗浸出性能,对经过42 d浸出实验后的三组样品分别进行了物相结构的表征分析。图3(a)为#A2ZO—#A4ZO三组烧绿石固化体在90℃的反应釜中浸泡42 d后的XRD图谱,与图1(a)中三组样品的XRD图谱比较没有任何变化,图3(a)中#A2ZO—#A4ZO三组样品的衍射峰均为烧绿石结构的超晶格峰。这表明:浸出实验后,#A2ZO—#A4ZO三组样品仍保持原有烧绿石结构,没有第二相的生成。衍射峰的偏移也与前面论述的趋势一致,表明在整个浸出实验过程中样品始终保持相对稳定的状态,没有发生相转变,表现出较高的稳定性。图3(b)为浸出42 d后三组样品的拉曼光谱。由图3(b)可以明显看出,在 $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 振动范围内所有样品仍呈现烧绿石的四个典型振动峰,没有新的振动模式出现,表明样品在浸出实验过程中没有新的化学键形成和断裂,没有新的物相生成,仍旧保持单相的烧绿石结构,表明#A2ZO—#A4ZO三组样品具有较高的结构稳定性。

图4展示了#A2ZO—#A4ZO三组样品在浸出42 d后的形貌分析图。与图2对比可以看出,三组样品在浸出实验前后表面形貌无明显变化,表面均保持平整,无明显的气孔或鼓泡现象出现。由各元素的EDS能谱分布图中可以看出,各个元素仍旧保持均匀分布,无偏析或富集的现象出现。这说明三组样品在浸出实验中表现出优异

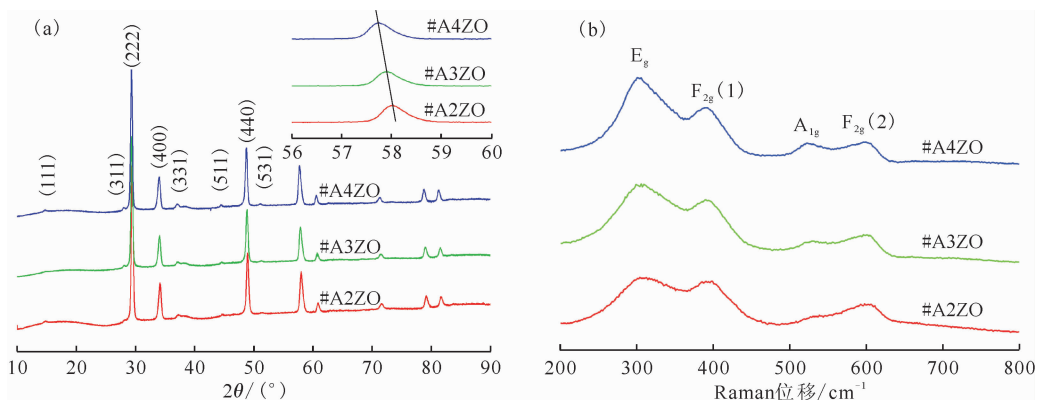


图3 #A2ZO—#A4ZO 烧绿石固化体浸出实验 42 d 后的 XRD 图谱(a)和拉曼光谱(b)

Fig. 3 XRD patterns(a) and Raman spectras(b) of #A2ZO-#A4ZO pyrochlores after 42 d leaching test

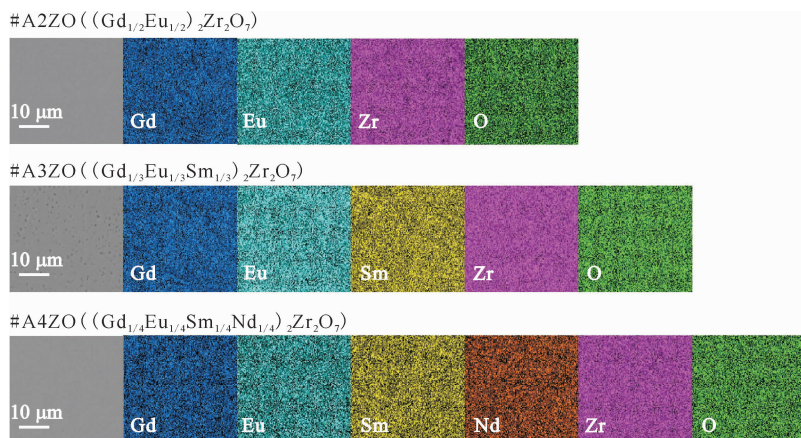


图4 #A2ZO—#A4ZO 烧绿石样品 42 d 浸出实验后 SEM 照片和 EDS 能谱分布

Fig. 4 SEM images and corresponding EDS mapping of #A2ZO-#A4ZO pyrochlores after 42 d leaching test

的稳定性,具有优异的抗浸出性能。

为了研究固化体中各模拟核素的抗浸出性能,根据式(1)计算得到了各个模拟核素的归一化浸出率随时间的变化规律,结果示于图5。从图5可以看出, #A2ZO—#A4ZO 三组样品中 A 位各元素的归一化浸出率在浸出实验的第一周之内快速下降,约两周后浸出率大致保持平稳逐渐降低。图5(a) #A2ZO 样品中 Zr 的归一化浸出率最终稳定在 10^{-6} g/(m²·d) 附近,总的浸出率略低于 Eu 和 Gd 的,这主要是由于烧绿石结构中 Gd 原子和 Zr 原子分别与氧原子形成的 M—O 键的结合能不同导致的^[32]。当固化体浸泡在去离子水中时,M—O 键的结合能越大,则越难被水分子所破坏。其中每个原子中 Gd—O 键的结合能约为 58 kcal·g(1 kcal=4.18 kJ),而每个原子

中 Zr—O 键的结合能约为 81 kcal·g^[33-34],因此 Zr 的归一化浸出率要稍低于稀土元素的。Eu 和 Gd 的归一化浸出率在 35 d 时达到稳定状态,归一化浸出率介于 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ g/(m²·d) 之间,而 Gd 的归一化浸出率要稍高于 Eu 的,这是由于 Eu 与 O 的结合能更强一些,这与对传统的烧绿石的研究结果一致^[35]。三种元素均表现出较低的归一化浸出率,表明 A 位为 2 组元的烧绿石固化体 #A2ZO 具有优异的抗浸出性能。

图5(b) #A3ZO 中各元素的归一化浸出率随时间的变化规律与 #A2ZO 相似,各元素的归一化浸出率在前 7 天内快速下降,随后归一化浸出率大致保持平稳逐渐降低。Eu、Gd 和 Sm 的归一化浸出率变化趋势保持一致,Eu 和 Sm 的归一化浸出率相差不大。42 d 后,Eu 和 Sm 的归一化

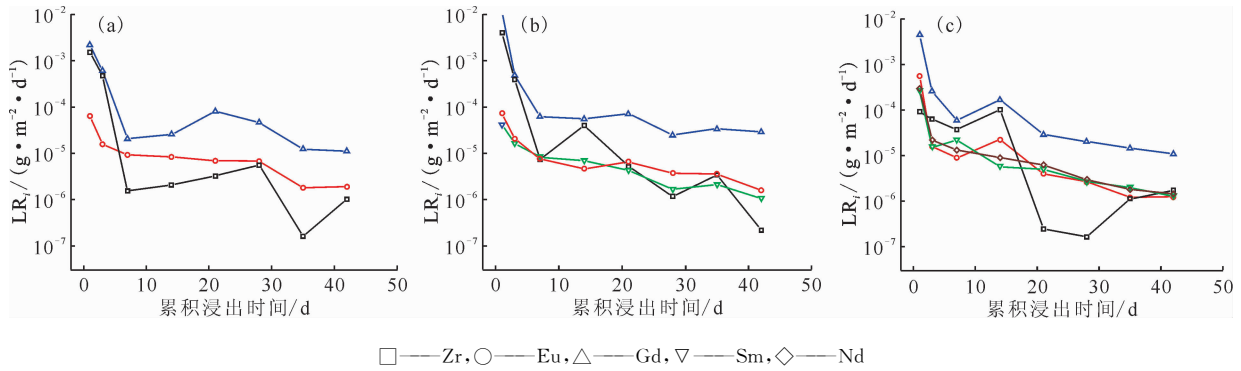


图5 A位二组元(a)、三组元(b)、四组元(c)样品中各元素的归一化浸出率

Fig. 5 Normalized leaching rates of Gd, Eu, Sm,

Nd and Zr in 2(a), 3(b), 4(c)-elements(in A site) samples

浸出率均略大于 10^{-6} $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 而 Gd 的归一化浸出率较 #A2ZO 的有所上升, 约为 3×10^{-5} $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。Zr 的归一化浸出率低至 2.2×10^{-7} $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。所有元素的归一化浸出率均远低于玻璃固化体 2~4 个数量级 (玻璃固化体的归一化浸出率通常在 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ 数量级)^[36]。#A3ZO 同样表现出优异的抗浸出性能。图 5(c) #A4ZO 中各元素的归一化浸出率随时间的变化规律与前两组样品一致, 各元素的归一化浸出率随时间的延长而逐渐降低。其中 Nd、Sm 和 Eu 的归一化浸出率随时间的变化趋势基本一致, 在经过 42 d 的浸出实验后, 均维持在 1.5×10^{-6} $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 左右, 表现出很高的稳定性; Gd 的归一化浸出率约为 10^{-5} $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 与其他三种稀土元素呈现类似降低的趋势; 而 Zr 的归一化浸出率与前面的几组差不多, 在 10^{-6} $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 左右。#A4ZO 中各元素归一化浸出率均较低, 抗浸出性能优异。

通过对比不难看出, 随着烧绿石 A 位固溶核素种类的增多, 初始 1~3 d 内各组样品中各元素的归一化浸出率快速降低。这主要是由于初期的迁移扩散过程中, 多组元烧绿石固化体中的晶格畸变所产生的阻滞作用, 使得元素迁移扩散需要更高的能量, 从而大大降低了初始 1~3 d 内烧绿石中各元素的初始归一化浸出率。由此可以推测, 同时在 A 位固溶 5 种甚至更多目标核素的烧绿石固化体可能具有更优异的抗浸出性能。下一步课题组将尝试制备固溶 5 组元甚至更多目标核素的烧绿石固化体, 以及尝试在 B 位固溶目标核素的实验研究。

3 结论

以镧系元素铕 (Eu)、钐 (Sm)、钕 (Nd) 模拟放

射性的锕系核素, 制备得到了在 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石结构中的 A 位同时固溶 2~4 种模拟核素的多组元烧绿石固化体材料。通过对多组元烧绿石材料的结构和形貌分析, 研究并确定了模拟核素在烧绿石结构中的分布和固化状态。最后, 采用水热浸出实验评价了多组元烧绿石固化体的抗浸出性能。得到主要结论如下:

(1) 通过固相烧制成功合成出了在烧绿石 A 位同时固溶 2~4 种模拟核素的多组元烧绿石结构材料, 结果表明, 这些样品均是单相的烧绿石结构, 所有目标元素都均匀分布且固溶到烧绿石的 A 位之中;

(2) 通过对比浸出实验前后几组样品的结构和形貌变化情况, 发现在整个浸出实验过程中几组样品并未发生任何结构和形貌上的破坏和变化, 仍保持单相的烧绿石结构, 表现出较高的稳定性;

(3) 几组样品中各个模拟核素的归一化浸出率随时间的变化规律一致, 归一化浸出率在 7 d 左右快速降低, 在 14 d 后基本达到平衡状态; 除了 Gd 的归一化浸出率介于 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 之间, 其他模拟核素的归一化浸出率均在 10^{-6} $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 左右; 几组样品均表现出优异的抗浸出性能。

参考文献:

- [1] 阎茂中. 放射性废物处置原理[M]. 北京: 中国原子能出版社, 1998.
- [2] 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.
- [3] Sengupta P. A review on immobilization of phosphate

- containing high level nuclear wastes within glass matrix-present status and future challenges[J]. *J Hazard Mater*, 2012, 235: 17-28.
- [4] Stewart D. Geochemical aspects of radioactive waste disposal[M]. Springer Verlag, 1984.
- [5] Chick L, Lokken R, Thomas L. Basalt glass ceramics for the immobilization of transuranic nuclear waste[J]. *Bull Am Ceram Soc*, 1983, 62(4): 505-516.
- [6] Chun K S, Kim S S, Kang C H. Release of boron and cesium or uranium from simulated borosilicate waste glasses through a compacted Ca-bentonite layer[J]. *J Nucl Mater*, 2001, 298: 150-154.
- [7] McCloy J S, Riley B J, Goel A, et al. Rhenium solubility in borosilicate nuclear waste glass: implications for the processing and immobilization of technetium-99[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(22): 12616-12622.
- [8] McKeown D A, Muller I S, Matlack K S, et al. X-ray absorption studies of vanadium valence and local environment in borosilicate waste glasses using vanadium sulfide, silicate, and oxide standards[J]. *J Non Cryst Solids*, 2002, 298(2-3): 160-175.
- [9] Connelly A J, Travis K P, Hand R J, et al. Composition-structure relationships in simplified nuclear waste glasses: mixed alkali borosilicate glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(1): 151-159.
- [10] Hatch L P. Ultimate disposal of radioactive wastes[J]. *Sci Am*, 1953, 41(3): 410-421.
- [11] McMaster S A, Ram R, Faris N, et al. Radionuclide disposal using the pyrochlore supergroup of minerals as a host matrix: a review[J]. *J Hazard Mater*, 2018, 260: 257-269.
- [12] Foxhall H R, Travis K P, Owens S L. Effect of plutonium doping on radiation damage in zirconolite: a computer simulation study[J]. *J Nucl Mater*, 2014, 444(1-3): 220-228.
- [13] Kusiak M A, Williams I S, Dunkley D J, et al. Monazite to the rescue: U-Th-Pb dating of the intrusive history of the composite Karkonosze pluton, Bohemian Massif[J]. *Chem Geol*, 2014, 364(1): 76-92.
- [14] 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.
- [15] Lian J, Zu X T, Kutty K V G, et al. Ion-irradiation-induced amorphization of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore[J]. *Phys Rev B*, 2002, 66(5): 054108.
- [16] Lang M, Zhang F, Zhang J, et al. Review of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore response to irradiation and pressure[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B*, 2010, 268(19): 2951-2959.
- [17] Weber W J, Ewing R C. Plutonium immobilization and radiation effects[J]. *Science*, 2000, 289(5487): 2051-2062.
- [18] Sickafus K E, Minervini L, Grimes R W, et al. Radiation tolerance of complex oxides[J]. *Science*, 2000, 289(5480): 748-751.
- [19] Kholghy M, Kharatyan S, Edris H. SHS/PHIP of ceramic composites using ilmenite concentrate[J]. *J Alloys Compd*, 2010, 502(2): 491-494.
- [20] Wang J, Wang J X, Zhang Y B, et al. Order-disorder phase structure, microstructure and aqueous durability of $(\text{Gd}, \text{Sm})_2(\text{Zr}, \text{Ce})_2\text{O}_7$ ceramics for immobilizing actinides[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(14): 17898-17904.
- [21] 国家环境保护局. GB 7023-86 放射性废物固化体长期浸出实验[S]. 北京:中国标准出版社,1986.
- [22] Lu X R, Fan L, Shu X Y, et al. Phase evolution and chemical durability of co-doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics for nuclear waste forms[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(5): 6344-6349.
- [23] Peng L, Zhang K, Yin D, et al. Self-propagating synthesis, mechanical property and aqueous durability of $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(16): 18907-18913.
- [24] Lian J, Wang L, Chen J, et al. The order-disorder transition in ion-irradiated pyrochlore[J]. *Acta Mater*, 2003, 51(5): 1493-1502.
- [25] Teng Z, Zhu L, Tan Y, et al. Synthesis and structures of high-entropy pyrochlore oxides[J]. *J Europ Ceram Soc*, 2020, 40(4): 1639-1643.
- [26] Vegard L. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome[J]. *Z Med Phys*, 1921, 5(1): 17-26.
- [27] Garbout A, Taazayet I B, Férid M. Structural, FT-IR, XRD and Raman scattering of new rare-earth-titanate pyrochlore-type oxides $\text{LnEuTi}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Dy}$)[J]. *J Alloy Compd*, 2013, 573: 43-52.
- [28] Nandi S, Jana Y M, Gupta H C. Lattice dynamical investigation of the Raman and infrared wavenumbers and heat capacity properties of the pyrochlores $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)[J]. *J Phys Chem Solids*, 2018, 115: 347-354.

- [29] Liu K, Zhang K, Deng T, et al. Preparation of $Gd_2Zr_2O_7$ nanoceramics from two-step thermal treatment and the aqueous durability analysis[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(9): 13040-13046.
- [30] Xu C, Wang L, Bai B, et al. Rapid synthesis of $Gd_2Zr_2O_7$ ceramics by flash sintering and its aqueous durability[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(4): 1620-1625.
- [31] Hu Q, Zeng J, Wang L, et al. Helium ion irradiation effects on neodymium and cerium co-doped $Gd_2Zr_2O_7$ pyrochlore ceramic[J]. *J Rare Earths*, 2018, 36(4): 398-403.
- [32] Brown I D. Bond valence theory[J]. *Struct Bond*, 2014, 158: 11-58.
- [33] 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.
- [34] Chen S, Liu X, Shu X, et al. Rapid synthesis and chemical durability of $Gd_2Zr_{2-x}Ce_xO_7$ via SPS for nuclear waste forms[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(16): 20306-20310.
- [35] Zhang K, He Z, Peng L, et al. Self-propagating synthesis of $Y_{2-x}Nd_xTi_2O_7$ pyrochlore and its aqueous durability as nuclear waste form[J]. *Scripta Mater*, 2018, 146: 300-303.
- [36] Donald I W, Metcalfe B L, Taylor R. The immobilization of high-level radioactive wastes using ceramics and glasses[J]. *J Mater Sci*, 1997, 32(22): 5851-5887.