

特约专栏

烧绿石及碱硬锰矿型矿物晶体化学及其 核废料固化基材研究进展

李国武^{1,2}, 邢晓琳¹, 徐 凯¹

(1. 中国地质大学(北京) 科学研究院 晶体结构与晶体化学实验室, 北京 100083)

(2. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 研究表明烧绿石和碱硬锰矿在固化核废料方面具有良好的性能。近年来我们对烧绿石型和碱硬锰矿型天然矿物以及系列人工合成矿物的晶体结构及晶体化学进行了系统详细的研究。通过人工合成 14 种镧系稀土的 Ti 和 Zr 的 $\text{Ree}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 系列氧化物的 X 射线衍射实验, 发现其 Ti 的 $\text{Ree}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 系列氧化物和 Zr 的 $\text{Ree}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列氧化物都出现了明显的晶变现象。晶体结构研究显示碱硬锰矿型结构矿物中 A 类阳离子在孔道中的含量变化及各向异性参数的变化导致了该型结构往往存在沿 c 轴方向的一维非公度调制结构。同时对烧绿石和碱硬锰矿在固化核废料方面的研究现状及进展进行了综述。

关键词: 烧绿石; 碱硬锰矿; 晶体结构; 人工合成; 核废料固化

中图分类号: TL941 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2016)07-0489-07

The Crystal Structure and Chemistry of Pyrochlore-and Hollandite-Type Minerals and Their Application as Nuclear Waste-Forms

LI Guowu^{1,2}, XING Xiaolin¹, XU Kai¹

(1. Crystal Structure and Chemistry Laboratory, Science Research Institute,
China University of Geoscience (Beijing), Beijing 100083, China)

(2. State Key Laboratory for Geological Processes and Mineral Resources,
China University of Geoscience, Beijing 100083, China)

Abstract: Pyrochlore- and hollandite-type minerals were extensively investigated as the nuclear waste-forms, showing the unique properties on thermal and chemical stabilities and irradiation resistance. In the past decade, our group methodically studied the crystal structure and chemistry of pyrochlore- and hollandite-type natural minerals and their synthesized compounds. According to X-ray diffraction analysis of fourteen synthesized rare-earth pyrochlore ($\text{Ree}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $B=\text{Ti}, \text{Zr}$), both $\text{Ree}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Ree}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ show obvious crystal structure variable. The study of hollandite crystal structure indicates that contents of cation A ($\text{A}_{0.2}\text{B}_8\text{O}_{16}$, $A=\text{Na}, \text{K}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{etc.}$, $B=\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{etc.}$) in the tunnel and parameters regarding anisotropy usually cause one-dimension incommensurate modulation structure along with c direction. This paper summarized our recent results on their structure and chemistry, and reviewed the research and

development of their application in nuclear waste immobilization.

Key words: pyrochlore; hollandite; crystal structure; synthesis; nuclear waste immobilization

收稿日期: 2015-11-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41172052)

第一作者: 李国武, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师, Email:
liguowu@cugb.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.07.02

1 前 言

1978 年澳大利亚科学家 Ringwood 教授^[1]发明了人造岩石(Synroc)固化法,利用矿物学上的类质同象替代原理,将放射性核素包容到人造矿物的晶体结构中,防止其随地下水流失与迁移,从而解决核废物的永久处置问题。人造岩石是通过高温固相反应制备的一种热力学稳定的矿物固溶体,放射性核素与矿物原料经高温反应,生成预期矿物相,并占据其晶格位置^[2]。研究表明人造岩石固化体(waste-form)的地质稳定性、化学稳定性、热稳定性和抗辐照性,都优于玻璃固化体^[3]。这些人造岩石中的矿物主要包括烧绿石(pyrochlore)、碱硬锰矿(hollandite)、钙钛锆石(zirconolite)、钙钛矿(perovskite)等多种矿物相。

烧绿石型结构矿物由于存在较大的孔道结构,对锕系、镧系离子有较大的包容性,因此在作为核废料固化基材应用方面得到了国内外的广泛关注和研究。有研究表明,富烧绿石型人造岩石是固化锕系元素核废物并最终进行地质处置的理想固化体^[4]。与钙钛锆石相比,烧绿石对处理过程中的氧化还原条件不太敏感,并可以增大锕系元素废料包容量(waste loading),从而减少固化体积,有利于减少存储和处置成本。更重要的是,基于先进的核反应堆,它们为放射性废料处理提供了一种灵活可选的承载体系^[5]。近年来,国内外相关研究人员对人造岩石核放射性废物处置的实验研究结果显示,烧绿石型的人造岩石性质稳定且固化效果良好,是核废料固化的理想基材。除此之外,碱硬锰矿(锰钡矿)型结构矿物也普遍被认为可以作为放射性元素 ^{135}Cs 和 ^{137}Cs 的固化体^[6]。

近年来,我们对烧绿石型和碱硬锰矿型天然矿物以及系列人工合成矿物的晶体结构及晶体化学,进行了系统详细的研究,在此对其结论性的成果进行阐述,同时对这两种矿物作为核废料固化基材的研究现状、进展进行综述。

2 烧绿石型结构矿物的晶体化学特征及其在固化核废料中的应用

烧绿石在矿物学上是一类矿物,自然界中烧绿石超族矿物潜在的矿物种多达 20 余种。然而 2010 年国际矿物协会新矿物命名与分类委员会(IMA-CNMNC)公布的新烧绿石超族矿物命名方案中,被该委员会正式批准认可的仅 13 种^[7-8],其中有关成分、结构、分

类的科学问题尚未彻底解决。国际上有多个研究团队对烧绿石超族矿物开展了研究,其新矿物的发现和研究一直是该族矿物基础研究的热点^[9]。

烧绿石超族矿物化学通式为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{Y}$, 式中 A: Na、Ca、TR、Ba、Sr、Mn、U、Pb 等,为 8 次立方体配位; B: Nb、Ta、Ti、Sb、W 等,为 6 次八面体配位; Y: 一般为 O, 部分也可少量被 OH 和 F 代替。由于 B 位阳离子数比较稳定,按其元素依次划分为 5 个族: 烧绿石族(Nb 为主)、细晶石族(Ta 为主)、贝塔石族(Ti 为主)、锑钙石族(Sb 为主)和脆钨石族(W 为主)^[9]。该超族的所有矿物均具有相同的烧绿石型结构,通常含铀、钍等放射性元素的天然烧绿石超族矿物常有非晶质化。

在固化核废物应用研究中,人工合成的烧绿石大多是 B 位为 Ti、Zr, A 位为稀土的合成物,一般化学式为 $\text{Ree}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 。在固化核废物研究中采用的 B 位为 Ti 的所谓烧绿石矿相实际应为矿物学中命名的贝塔石族矿物,自然界还没有发现 B 位为 Zr 的天然矿物,但与与国内外在该领域的研究保持一致,本文中依然按习惯称其为烧绿石或烧绿石型合成矿物。实验室中该类矿物相的人工合成方法主要有氢氧化物法、溶胶-凝胶法、氧化物法等^[10-11]。在核废料人造岩固化过程中,当金属离子对钙钛锆石中锆位的取代超过一定固溶度时,烧绿石型矿相即可形成^[12]。

2.1 烧绿石型矿物的晶体结构与晶体化学

烧绿石型矿物都具有烧绿石结构,烧绿石结构属立方面心格子, $Fd-3m$ 空间群,这种结构可认为是由两种不同半径的阳离子(A^{3+} 、 B^{4+})和 $1/8$ 阴离子空位组成的萤石型结构(图 1)。对于萤石结构,即 Ca 离子分布在立方晶胞的角顶与面中心,配位数 $\text{Ca}=8$,与 F 形成一个立方体配位,立方体共棱连接。换成 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 这种氧化物的结构,即为 A 离子占据一半的立方体中心, B 离子占据另一半的立方体中心,图中 Ca 位置的一半是 A,一半是 B, O 相当于 F 的位置,最终形成一个晶胞参数比萤石大一倍的立方体晶胞。通过比较萤石结构和烧绿石结构可见,烧绿石结构也可以视为萤石结构的超结构(A、B 离子有序分布),即萤石结构中的配位立方体的 $1/2$ 为配位八面体(BO_6)所代替,并减少一个阴离子。从 $[110]$ 方向看,该结构为一孔道结构, BO_6 八面体共棱连接成环状并沿 $[110]$ 方向呈链状延伸, A 类离子分布于孔道中。

为了解 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 系列(A=REE 稀土元素, B=Ti,

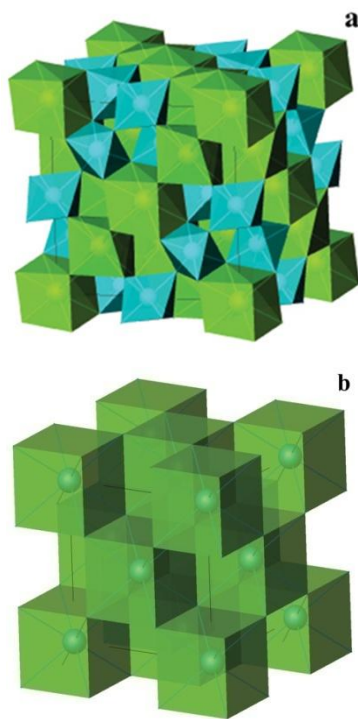


图 1 烧绿石(a)与萤石(b)晶体结构

Fig. 1 Crystal structures of (a) pyrochlore and (b) fluorite

Zr) 稀土氧化物的晶体化学特征, 近年来我们对烧绿石型结构氧化物进行了人工合成, 在矿物学分类中 B 位离子为 4 价 Ti 时为贝塔石族, 目前自然界尚未发现

A 位离子全为稀土的贝塔石族天然矿物。也未发现有 B 位离子为 Zr 的烧绿石型天然矿物。实验中研究了 A 位为镧系元素从 La-Lu 的依次变化, 不同原子半径的 Ti 系和 Zr 系氧化物的晶体结构变化。对其结构及其演化的研究有利于了解和研究烧绿石型结构的晶体化学以及相关矿物材料的性能, 结构的稳定性及其影响因素, 对核废料固化利用也有重要意义。

通过人工合成14种镧系稀土的Ti和Zr的 $\text{Ree}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 系列氧化物^[13], 并进行了X射线衍射实验研究, 发现14种Ti的 $\text{Ree}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 系列氧化物和Zr的 $\text{Ree}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列氧化物都出现了明显的晶变现象(表1)。研究显示其产生晶变的原因与离子半径有关。 $\text{Ree}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 系列氧化物A位离子半径大于1.04 Å的La-Nd所形成的合成物为单斜晶系的链状结构型, 空间群 $p2_1$, 晶胞参数: $a=7.8018\text{ Å}$, $b=13.0067\text{ Å}$, $c=5.5403\text{ Å}$, $\beta=98.630^\circ$, $Z=8$; 而原子半径小于1.00 Å的Sm-Lu为等轴晶系的烧绿石结构型, 空间群 $Fd-3m$, 晶胞参数: $a=10.091\text{ Å}$, $Z=4$; 在烧绿石型结构中, 晶胞参数精修表明, 随着A位离子的离子半径减小晶胞参数随之减小, 从Sm的 $a: 10.1677\text{ Å}$ 变化到Lu的 $a: 10.0133\text{ Å}$ 。由此可见对于 $\text{Ree}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 系列氧化物, A位离子半径大于1.04 Å时La-Nd所形成的合成物其结构已不是烧绿石型结构, 而原子半径小于1.00 Å的Sm-Lu才能形成等轴晶系的烧绿石型结构人工合成矿物。

表 1 $\text{Ree}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 系列氧化物的晶变特征

Table 1 Crystal structure transition characteristic of Ree ₂ B ₂ O ₇ series oxide														
Lanthanide	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Tb	Lu
Ionic radius	1.14	1.07	1.06	1.04	1.00	0.98	0.97	0.93	0.92	0.91	0.89	0.87	0.86	0.85
A ₂ Zr ₂ O ₇	Pyrochlore type structure						Both	Fluorite structure						
A ₂ Ti ₂ O ₇	Monoclinal structure of chain				Pyrochlore type structure									

$\text{Ree}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列氧化物的特点与Ti系列的有所不同, 该系矿物出现了烧绿石型结构和萤石型结构, 对于 $\text{Ree}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 当A离子半径 $R\geq 0.98\text{ Å}$ 时, 形成烧绿石型结构; 当A离子半径 $R<0.97\text{ Å}$ 时, 形成萤石型结构; 对于 $R=0.97\text{ Å}$ 的Gd, 既可形成烧绿石型结构也可以形成萤石型结构。这一结论, 对于利用烧绿石型结构人工合成矿物的镧系稀土元素模拟镧系元素处理放射性废物的研究具有指导意义。由于放射性的原因, 我们不可能用镧系元素来进行合成实验, 因此采用镧系元

素来模拟, 从该晶体结构演变关系可以看到, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 氧化物, 由于原子半径的不同可形成不同的结构。一般来说, 烧绿石型结构是比较稳定的结构, 因此如何得到烧绿石型结构是我们所关注的。从镧系半径表可以看到, 要处理镧系放射性元素, A为镧系元素B为Ti时有可能得不到烧绿石型结构氧化物, B为Zr时, 则完全可能得到烧绿石型结构。这一结论从前人的资料中已得到证实, 例如: $\text{Pu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ICDD54-614为烧绿石型结构, $\text{Pu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ICDD47-665为单斜结构, $\text{Am}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

ICDD52-1337也为单斜结构。

2.2 烧绿石型结构矿物在固化核废料方面的研究进展

烧绿石型结构矿物被认为是固化锕系核素理想基材。在大量的锕系核素候选固化基材中^[14]，钛酸盐烧绿石 $Gd_2Ti_2O_7$ 的化学稳定性好，核素包容量高，大部

分认为它是理想固化基材，但是辐照实验发现其抗辐照能力差；锆基烧绿石 $A_2Zr_2O_7$ ($A=Ln$ 或 An)因具有抗重离子辐照能力强、化学稳定性好、核素包容量高和化学浸出率低等优点，是理想的锕系核素固化介质材料之一^[15]。表 2 总结了用于固化核废料合成的锆基烧绿石和钛基烧绿石的主要类型及性能研究。

表 2 烧绿石固化体主要类型及性能研究

Table 2 Main type and performance of pyrochlore-type waste-form			
Main type $A_2B_2O_7$ ($B=Ti,Zr$)	Chemical formula	Curing elements	Performance
$A_2Ti_2O_7$	$Gd_2Ti_2O_7$	Pu	Poor ability to resist radiation ^[19]
	$Lu_2Ti_2O_7$	Lu	Poor ability to resist radiation ^[29]
	$CaUTi_2O_7$	Actinide elements such as U, Nd, Ce, Pu, Np	Physical properties (Density, hardness, porosity) ^[4] , Good leaching resistance ^[4] , Good chemical stability ^[4] , Good irradiation resistance ^[4]
	$Gd_2Zr_2O_7$	Pu, Fissile actinides ^[15]	Good irradiation resistance ^[18] , Good leaching resistance ^[16] , Mechanical properties ^[25] , Good high temperature stability ^[26] , Good high pressure stability ^[15] , Good chemical stability ^[28]
$A_2Zr_2O_7$	$CaCeZr_2O_7$	Ce	Physical properties (Density, porosity) ^[27] , Good leaching resistance ^[27]
	$An_2Zr_2O_7$ ($An = La, Nd$)	²⁴¹ Am	Crystal structure stability ^[30]
	$Am_2Zr_2O_7$	²⁴¹ Am	Poor ability to resist radiation ^[22]
	$La_2Zr_2O_7$	Pu	Poor ability to resist radiation ^[31]
	$Nd_2Zr_2O_7$	Th	Good irradiation resistance ^[31]

其中， $Gd_2Zr_2O_7$ 被认为是固化核废料最理想的基材，主要基于以下几个原因：(1)作为中子吸收剂，吸收固化体衰变过程中放出的中子，阻止临界反应发生，保证临界安全；(2)通过占位、替位可以在较宽范围内固化核废物，从而形成非常宽泛的类质同相；(3)在 高能射线或粒子的辐照下，晶格内部的 Gd、Zr、O 原子经过重排转变为稳定的缺陷萤石结构，由于该过程的能垒较小，转变过程很容易实现，所以中间不经过无定形过程^[16-17]。下面列出了关于 $Gd_2Zr_2O_7$ 与 $Gd_2Ti_2O_7$ 的抗辐照研究进展。

美国Weber等^[18]研究发现，钆锆烧绿石($Gd_2Zr_2O_7$)具有很好的抗外辐照损伤能力，他们指出，当承载10%的²³⁹Pu时，在Pu的自辐射条件下，其抗辐射能力能达3000万年，已超过1000个²³⁹Pu的半衰期（24100a）。

Wang等^[19]采用重离子轰击 $Gd_2Ti_2O_7$ ，模拟固化锕系元素后的 α 衰变效应，当辐照达到一定剂量后， $Gd_2Ti_2O_7$ 的晶体结构发生坍塌，转化为无定型结构，使核素的浸出率增大10倍以上。Wang等^[20]还研究了 $Gd_2(Zr_xTi_{1-x})_2O_7$ 的重离子辐照实验，发现随着Zr含量的提高，其抗辐照能力不断提高，作者预言由Zr完全取代的 $Gd_2Zr_2O_7$ ，能抵抗辐照损伤30万年,而不会发生结构坍塌。近10年来，各国专家针对固化锕系核素的

$Gd_2Zr_2O_7$ 基材纷纷开展了基础研究，获得了大量的科学数据，并进一步证明了 $Gd_2Zr_2O_7$ 烧绿石具有优良的抗辐射能力^[21]。

而 Sykora 等^[22]发现 ²⁴¹Am₂Zr₂O₇ 在空气中自辐照 1 年以上，其结构将从有序的烧绿石相 ²⁴¹Am₂Zr₂O₇ 过渡为富氧相 ²⁴¹Am₂Zr₂O_{7+x}，最终转变为无序的萤石相 Am_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-x}。同样，Sasaki 等^[23]的研究结果也表明 Ce₂Zr₂O₇ 在空气中静置 1 年具有与 Am₂Zr₂O₇ 相似的结构转变行为。通过 Ce 模拟 Pu，研究富氧类烧绿石对锕系核素的固化，研究表明富氧相的类烧绿石 A₂Zr₂O₈ 能包容 Pu，相对于 A₂Zr₂O₇ 烧绿石结构晶体无序化程度增加，在锕系核素固化体长期的地质处置过程中，固化体的结构稳定性需要进一步进行评价^[24]。

3 碱硬锰矿的晶体结构及其在固化核废料方面的应用研究

碱硬锰矿（又名锰钒矿，hollandite）系列矿物是一类具有特殊孔道结构的氧化物矿物，其通式为 A₀₋₂B₈O₁₆，A 为大阳离子，如 Ba、Sr、Pb、K、Na 等，B 为 Mn、Ti、Al、Fe、Mg 等，在自然界及人工合成物达十余种，其中发现于我国的天然矿物安康矿 (Ba(Ti,Al,Cr)₈O₁₆)就是典型的碱硬锰矿型结构矿物^[32]。

该类矿物由于A离子的含量及种类的不同,往往形成非公度调制结构^[33-35]。由于该类物相结构中的大孔道能容纳放射性元素,如Cs, Rb, Sr等,对放射性元素处置应用具有实际意义^[1]。

3.1 碱硬锰矿的晶体结构

碱硬锰矿型晶体结构见图2,属四方晶系,结构中两个由B类阳离子与氧构成的八面体两两共棱连接,在平行c轴的方向上八面体共棱连接成双链,四组双链共顶角连接成四方柱的环状,并在沿c轴方向形成孔道结构((B_8O_{16})),A类大阳离子分布于该孔道中。在晶体结构中B类阳离子与两个O的键长变化不大。而A—A之间的间距也全为2.957 Å。但结构中的热震动各向异性参数表现不同,B阳离子和O各向异性参数为正常值,但A的各向异性参数椭球体通常沿c轴方向拉长,其含量也有较大变化。由于A类阳离子在孔道中的含量变化及各向异性参数的变化导致了该型结构往往存在沿c轴方向的一维非公度调制结构。

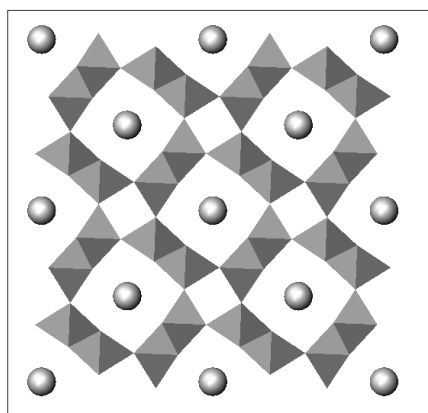


图2 碱硬锰矿晶体结构

Fig. 2 Crystal structure of hollandite

3.2 碱硬锰矿在固化核废料方面的研究进展

碱硬锰矿的结构类型被普遍认为可以作为放射性元素¹³⁵Cs和¹³⁷Cs的固化体。¹³⁵Cs和¹³⁷Cs都是核燃料循环中产生的高放废液中的主要放射性裂变产物^[6]。由于Cs易形成水溶性化合物,且在高温时易挥发、以及其在主体材料中的易迁移性使Cs成为一种比较难固定的核裂变放射性元素^[36]。

由于需要较强的抗水浸出性及较低的电导性,以保证固化体结构的稳定,因此人造岩石固化体中引入了碱硬锰矿作为核放射性处置基元材料,其主要类

型为Ba型碱硬锰矿^[37]。为了使Ba型碱硬锰矿具有更强的稳定性,通常在合成实验中B位需要引入 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等三价离子部分代替四价的 Ti^{4+} ,使其Ba型碱硬锰矿结构更稳定^[36],同时促使大半径离子Cs更容易进入结构孔道^[38-39](见表3)。

表3 Ba型碱硬锰矿B位附加离子类型及其作用

Table 3 Type and impact of additional ions in site B of Ba-hollandite

Additional ions	Impact
Cr^{3+}	Promote the formation of a Cs containing hollandite phase and maintain the stability of the hollandite phase
Fe^{3+}	Facilitated Cs incorporation in tunnels
Al^{3+}	Ensure charge balance
Mg^{2+}	Ensure charge balance

Leinekugel-le-Cocq A Y^[40]介绍了两种合成方法及结构表征;徐凯等^[32]利用软化学方法合成了具有调制结构的Ba型碱硬锰矿结构矿物;Whittle K R^[39]进行了醇盐/碳酸盐前驱物固相反应法合成物的结构研究;Carter M L等人^[41]研究证明含有Mg的碱硬锰矿熔融陶瓷不能吸收Cs,在单一锰钡矿相 $Ba_xCs_y(Cr^{3+})_{2x+y}Ti_{8-2x-y}O_{16}$ 和 $Ba_xCs_y(M^{2+})_{x+y/2}Ti_{8-x-y/2}O_{16}(M=Ni)$ 或空气中烧结的样品中Ba能很好地被Cs取代。

最为关键的问题是Cs的高浓度电离辐射对于碱硬锰矿结构长期稳定性的影响^[6]。Abdesselam Abdelouas等人^[6]为了评估Cs的β衰变对 $Ba_{0.85}Cs_{0.26}Al_{1.35}Fe_{0.77}Ti_{5.90}O_{16}$ 碱硬锰矿的影响,利用透射电子显微镜(TEM)在298K和573K温度下用200kV下的电子束模拟电离辐射。分别在温度为298K和573K,浓度为 1.1×10^{14} 和 1.8×10^{14} Gy时彻底非晶化。用 $\sim 10^6$ Gy的γ射线辐射过的碱硬锰矿失去了 Ti^{3+} 和 O^{2-} 的结构,但是它的溶解速度和完好的碱硬锰矿是一样的,说明初始的结构缺陷并不会影响碱硬锰矿的化学稳定性。由于5wt%的¹³⁷Cs₂O在碱硬锰矿中的累积浓度于500年后可能达到 $\sim 2.0 \times 10^{10}$ Gy,因此在合理的地质学条件下碱硬锰矿将一直是稳定存在的。

在化学稳定性及浸出率研究方面,Suzuki-Muresan T等^[42]在由酸到碱的不同pH值的环境下对碱硬锰矿陶瓷相进行了为期240天的静态模式的浸出实验分析。Cs和Ba在溶液中的溶解是不一致的,pH为2.5和4.4时具有接近0.5的相关斜率,碱性环境中非常低(约0.02)。浸出实验和同位素吸附实验表明Cs的行为不依赖pH

值,而Ba的行为非常依赖pH值。存在 γ 射线(^{60}Co 放射源)的吸附实验对碱硬锰矿的浸出过程没有明显的影响。

4 结 语

相较于玻璃固化来说,人造岩石固化工工艺较为复杂,且操作成本高昂,在一定程度上制约了人造岩石固化研究的进行和技术的进步。

目前,烧绿石和碱硬锰矿的固化研究尚处于实验阶段,且固化对象多是没有放射性的元素(尤其烧绿石的模拟固化实验),并且没有投入实际生产应用,其实际效果尚有待考证。模拟实验是用非放射性的镧系稀土元素模拟高放射性的锕系元素,以得到相应的实验室参数,这存在诸多不足,由于原子半径及晶体化学上的差异性可能在锕系的结果中产生偏差,直接的高放废物实验才能得到可靠的结论。模拟实验中,一些必要的性质如化学稳定性、热稳定性、物理性质、辐照稳定性没有做全面的评价。如表 2 所示,部分烧绿石固化体只是测试了部分性质,系统全面的研究有待进行。

烧绿石型结构天然矿物的研究显示,该结构矿物长期处于辐照条件下会产生非晶质化现象。由于非晶质化会使矿物的稳定性降低,而这个过程是个长期的过程,是在放射性废物处置中应该加以关注的问题。

尽管如此,经过了多年及大量研究人员的不懈努力,人造岩石固化核废料已取得初步进展。单一矿相一般只能固化部分核素,但是多种矿相组合可以固化几乎所有锕系核素,尤其以烧绿石为主的多种矿物组合固化效果最佳。碱硬锰矿的晶体结构适于 Cs 的固化,现已能用传统的固体烧结方法制备碱硬锰矿^[36]。碱硬锰矿已被普遍认为是 ^{135}Cs 和 ^{137}Cs 的理想固化体。

参考文献 References

- [1] Ringwood A E, Kesson S E, Ware N G, *et al.* *Nature*[J], 1979, 278(5701): 219-223.
- [2] Luo Shanggen(罗上庚), Yang Jianwen(杨建文), Zhu Xinzhang(朱鑫璋). *Acta Chimica Sinica* (化学学报) [J], 2000, 58(12): 1 608-1 615.
- [3] Luo Shanggen(罗上庚). *Chinese Journal of Nature* (自然杂志)[J], 1998(2): 87-91.
- [4] Yang Jianwen(杨建文), Tang Baolong(汤宝龙), Luo Shanggen(罗上庚). *Journal of Nuclear and Radiochemistry* (核化学与放射化学) [J], 2000, 22(3): 178-184.
- [5] Zhang Y, Zhang Z, Thorogood G, *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 432(1-3): 545-547.
- [6] Abdelouas A, Utsunomiya S, Suzuki T, *et al.* *American Mineralogist*[J], 2008, 93(1): 241-247.
- [7] Atencio D, Andrade M B, Christy A G, *et al.* *The Canadian Mineralogist*[J], 2010, 48(3): 673-698.
- [8] Christy A G, Atencio D. *Mineralogical Magazine*[J], 2013, 77(1): 13-20.
- [9] Li Guowu(李国武), Yang Guangming(杨光明), Xiong Ming(熊明). *Management and Research on Scientific & Technological Achievements* (科技成果管理与研究) [J], 2014(6): 74-75.
- [10] Zhou Guannan(周冠南), Zhou Shiguang(周时光), Teng Yuancheng(滕元成), *et al.* *Materials Review* (材料导报) [J], 2006, 20(9): 38-42.
- [11] Tang Jingyou(唐敬友), Chen Xiaomou(陈晓谋), Pan Sheqi(潘社奇), *et al.* *Atomic Energy Science and Technology* (原子能科学技术) [J], 2010, 44(4): 394-399.
- [12] Yang Jianwen(杨建文). *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D]. Beijing: China Institute of Atomic Energy, 2000.
- [13] Li Guowu(李国武), Xiong Ming(熊明), Hu Meinan(胡美男). *Acta Mineralogica Sinica*(矿物学报) [J], 2013(S1): 44.
- [14] EWING R C. *Earth and Planetary Science Letters*[J], 2005, 229(3-4): 165-181.
- [15] Ewing R C, Weber W J, Jie Lian. *Journal of Applied Physics*[J], 2004, 95(11): 5 949-5 971.
- [16] Zhao Peizhu(赵培柱), Li Linyan(李林艳), Xu Shengming(徐盛明), *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报) [J], 2013, 29(6): 1 168-1 172.
- [17] Mao Xueli(毛雪丽). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2011.
- [18] WEBER W J, EWING R C. *Science*[J], 2000, 289(5487): 2 051-2 052.
- [19] Wang S X, Wang L M, Ewing R C. *Physical Review. Series B*[J], 2000, 63(2): 024 105.
- [20] Wang S X, Begga B D, Wang L M, *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 1999, 14(12): 4 470-4 473.
- [21] Xie Hua(谢华), Tang Jingyou(唐敬友). *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术) [J], 2012, 46(4): 390-395.

- [22] Sykora R E, Raison P E, Haire R G. *J Solid State Chem*[J], 2005, 178(2): 578-583.
- [23] Sasaki T, Ukyo Y, Suda A. *Journal of the Ceramic Society of Japan*[J], 2003, 111(1294): 382—385.
- [24] Wang Lielin(王烈林), Xie Hua(谢 华), Chen Qingyun(陈青云), *et al. World Nuclear Geoscience*(世界核地质科学) [J], 2014, 31(Suppl.1): 387-392.
- [25] Duan Tao(段 涛), Lu Xirui(卢喜瑞), Liu Xiaonan(刘小楠), *et al. Chinese Journal of Physics*(物理学报) [J], 2012, 61(21): 212 801.
- [26] Leea Y H, Sheu H S, Deng J P, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 487(1-2): 595-598.
- [27] Li Qian(李 倩), Lai Zhenyu(赖振宇), Lu Zhongyuan(卢忠远), *et al. Journal of Wuhan University of Technology*(武汉理工大学学报) [J], 2012, 34(9): 5-9.
- [28] Lu Xirui(卢喜瑞), Dong Faqin(董发勤), Hu Song(胡 淞), *et al. Chinese Journal of Physics*(物理学报) [J], 2012, 61(15): 152401.
- [29] Yin Dongming(尹东明). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Xiamen: Xiamen University, 2014.
- [30] Xie Hua(谢 华), Wang Lielin(王烈林), Jiang Kuo(江 阔), *et al. Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术) [J], 2013, 47(5): 724-729.
- [31] Lian J, Zu X T, Kutty K V G, *et al. Physical Review. Series B*[J], 2002, 66(5): 054108.
- [32] Xu Kai(徐 凯), Li Guowu(李国武), Jiang Kuo(江 阔), *et al. Bulletin of Mineralogy; Petrology and Geochemistry*(矿物岩石地球化学通报) [J], 2007, 26(suppl): 230-231.
- [33] Wu Xiaojing(吴晓京), Li Fanghua(李芳华). *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*(电子显微学报) [J], 1988, (3): 166.
- [34] Shi Nicheng(施倪承), Ma Zhesheng(马喆生), Liu Wei(刘卫). *Acta Petrologica Et Mineralogica*(岩石矿物学杂志) [J], 1991, 10(3): 233-245+283.
- [35] Xiang S B, Fan H F, Wu X J, *et al. Foundations and Advances*[J], 1990, 46(part 11): 929-934.
- [36] Amoroso J, Marra J, Conradson S D, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 584: 590-599.
- [37] Zhao Yulong(赵昱龙). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Beijing: China Institute of Atomic Energy, 2005.
- [38] Aubin-Chevaldonnet V, Caurant D, Dannoux A, *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 366(1-2): 137-160.
- [39] Whittle K R, Ashbrook S E, Redfern S A T, *et al. Structural Studies of Hollandite-Based Radioactive Waste Forms*[C]//*Scientific Basis for Nuclear Waste Management*. United Kingdom: Cambridge University Press, Cambridge, 2003: 1-6.
- [40] Leinekugel-le-Cocq A Y, Deniard P, Jobic S, *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 2006, 179(10): 3196-3 208.
- [41] Carter M L, Vance E R, Li H. *MRS Online Proceedings Library*[J], 2003, 807: 1-6.
- [42] Suzuki-Muresan T, Vandenborre J, Abdelouasa A, *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 419(1-3): 281-290.

(编辑 惠琼)