

## 回归自然: 人造岩石固化核素的思考与进展

段涛<sup>1</sup>, 丁艺<sup>1</sup>, 罗世淋<sup>2</sup>, 张胜泰<sup>3</sup>, 刘建<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学 核废物与环境安全省部共建协同创新中心, 绵阳 621010; 2. 西华师范大学 物理与空间科学学院, 南充 637002; 3. 四川轻化工大学 材料科学与工程学院, 自贡 643000)

**摘要:**核工业生产、核能开发、核武器研制等不可避免会产生放射性废物, 高放废物是现存放射性废物中最难处理的废物之一。随着我国“积极发展核电”战略的实施, 放射性废物的安全有效处理处置成为关系到我国核能可持续发展的关键问题。人造岩石固化体(SYNROC)弥补了玻璃固化体低化学耐久性和亚稳态性能的缺点。本文在综述人造岩石固化的概念、候选矿物固化体分类的基础上, 重点介绍了 SYNROC 固化体快速合成方法、固核机理和长期稳定性评价等方面的最新研究进展。“道阻且长, 行则将至”。最后, 指出了 SYNROC 固化存在的不足, 并针对今后应重点关注的研究方向与发展趋势提出了建议。

**关键词:** 高放废物; 人造岩石; 固化; 核素; 长期稳定性; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Radionuclides from Nature to Nature: Recent Progress in Immobilization of High Level Nuclear Wastes in SYNROC

DUAN Tao<sup>1</sup>, DING Yi<sup>1</sup>, LUO Shilin<sup>2</sup>, ZHANG Shengtai<sup>3</sup>, LIU Jian<sup>1</sup>

(1. National Co-Innovation Center for Nuclear Waste Disposal and Environmental Safety, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Physics and Space Sciences College, China West Normal University, Nanchong 637002, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** The production of nuclear energy, the development of nuclear energy, and the development of nuclear weapons inevitably produce radioactive waste among which the existing high-level radioactive waste is one of the most difficult to deal with. With the implementation of “actively developing nuclear power” strategy in China, the safe and effective disposal of radioactive waste has become a key issue in addressing the sustainable development of nuclear power. SYNROC solidification is considered as the ideal medium material for the second generation of solidified high-level radioactive waste. Based on the review of the concept of synroc solidification and the classification of candidate mineral host, we mainly introduce the latest research progress in the rapid synthesis method of SYNROC, the nucleation mechanism, and the long-term stability evaluation, in the path that though the road is hindered and long, the line is approaching if striving forward. Finally, the existing weakness of SYNROC curing is pointed out, and the research direction and development trend that should be paid attention to in the future are proposed.

**Key words:** high-level radioactive waste; synthetic rock; immobilization; nuclide; long-term stability; review

收稿日期: 2020-05-11; 收到修改稿日期: 2020-08-10; 网络出版日期: 2020-07-10

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC1402500); 国家自然科学基金(41272050, 21976148)

National Key R&D Program of China(2016YFC1402500); National Natural Science Foundation of China(41272050, 21976148)

作者简介: 段涛(1976-), 男, 教授. E-mail: duant@swust.edu.cn

DUAN Tao(1976-), male, professor. E-mail: duant@swust.edu.cn

核工业生产、核能开发、核武器研制等不可避免会产生放射性废物,对人类的生存环境带来潜在的威胁。我国《能源发展战略行动计划 2014-2020》中提到,计划完成后核电装机容量和在建容量分别达到 5800 万千瓦和 3000 万千瓦左右,预计届时产生的乏燃料累计将达到 1500 吨,全寿期将产生约 60000 吨乏燃料。如压水堆乏燃料组分(wt%)中包含约 0.9%的  $^{238}\text{U}$ 、0.9%的  $^{235}\text{U}$  和 1%的  $^{239}\text{Pu}$ ; 约 0.1%的  $^{237}\text{Np}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{247}\text{Cm}$  次锕系核素(MA); 约 3%的  $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{99}\text{Tc}$ 、 $^{147}\text{Pm}$  等贵金属裂变产物(FP)。乏燃料后处理流程产生的高水平放射性废物(HLW)有含量虽少但毒性高的长寿命 Np、Am、Cm 等次锕系元素(MA)和占大部分的裂变产物(FP)。由于 HLW 的放射性总活度和比活度大、毒性高,其中多种核素的半衰期超过  $10^4$  a。如何安全有效地处理放射性废物尤其是高放废物,使其最大限度地与生物圈隔离,是实现核工业、核能可持续发展的关键问题。

《中华人民共和国放射性污染防治法》明确规定,我国 HLW 处置采取国际上公认的深地质处置技术路线,借助固化基材(玻璃、矿物或陶瓷、陶瓷-玻璃等)将放射性核素固定或包容在固化基材之中,再深埋地下处置库中与生物圈尽可能完全隔离。在深地质处置中,有三类核素必须高度关注:第一类是中等寿命的裂变产物,尤其是可辐射  $\beta$  射线和  $\gamma$  射线的  $^{90}\text{Sr}$  和  $^{137}\text{Cs}$ ,是高放废物中 300 a 之内的主要发热源;第二类是长寿命阳离子核素,如锕系核素(U, Th, Np, Pu, Am, Cm)及衰变子体,对高放废物的长期放射毒性贡献较大;第三类是长寿命阴离子放射性核素,如  $\Gamma$ ,  $\text{IO}_3^-$  ( $^{129}\text{I}$ — $1.57 \times 10^7$  a),  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  ( $^{79}\text{Se}$ — $3.27 \times 10^5$  a),  $\text{TcO}_4^-$  ( $^{99}\text{Tc}$ — $2.13 \times 10^5$  a),这些核素迁移能力十分快。上述关键核素一旦进入生物圈将对生态环境造成严重的危害。

## 1 高放废物人造岩石固化概念的提出与发展

### 1.1 SYNROC 固化概念

早在 1953 年,美国 Hatch<sup>[1]</sup>从能长期赋存铀的矿物中得到启示,首次提出矿物岩石(材料学家称之为陶瓷)固化放射性核素,并使人造放射性核素能像天然核素一样安全而长期稳定地回归大自然。但直到 1979 年,澳大利亚国立大学地质学家 Ringwood 等<sup>[2]</sup>在 Nature 杂志上发表相关文章后才引起科学家足够的重视:以“回归自然”的理念,创造性提出人造岩石固化法(SYNROC),依据地球化

学、矿物学上的“类质同象”“矿相取代”“低温共熔”三种原理,用人造岩石晶格固化放射性废物。

人造岩石(多晶相陶瓷)主要的矿物包括碱硬锰矿( $\text{BaAl}_2\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ )、钙钛锆石( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ )及钙钛矿( $\text{CaTiO}_3$ )等钛酸盐类以及金红石等物理、化学稳定的矿物相。人造岩石是将高放废液与天然矿物或人工合成陶瓷基料按照一定化学计量比均匀混合,在专门的固化设备中发生高温反应,经缓慢冷却后得到稳定且包容废物的矿物(陶瓷)固体,最终贮存在深地质处置库中。人造岩石固化具有许多优于硼硅酸玻璃固化体的特性,如优良的地质稳定性、化学稳定性、热稳定性和辐照稳定性,是继玻璃固化之后的第二代高放废物固化体。

图 1 是烧绿石结构( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  型)与离子占位示意图,其中 A 位阳离子半径为 0.087~0.151 nm,可被 Na、Ca、Ga、U、Th、Y 与镧系等离子占据;B 位阳离子半径 0.040~0.078 nm,可被 Fe、Ti、Zr、Ce、Sn、Ir、Nb、Ta、Hf 等高价态阳离子占据。根据 A、B 位置上不同的占位阳离子,可以理论计算固化体的缺陷形成能<sup>[3]</sup>,也可以根据密度泛函理论计算固化体的电子结构预测离子在 A、B 位上优先占位情况<sup>[4]</sup>。

40 年来,人们对赋存天然放射性元素天然铀矿或铀钍矿进行类比,研制出大量的人造岩石(人工矿物),包括 70 多种人工矿物(陶瓷单相)及其组合人造岩石<sup>[5-7]</sup>。

### 1.2 等级结构固化

近年来,部分学者<sup>[8]</sup>提出纳米颗粒(介孔二氧化硅等)、多孔骨架(金属有机框架材料 MOFs 等)、离子盐型(Salt-Inclusion Materials, SIMs)等级结构材料(Hierarchical Structure Materials, HSMs)可以作为核废物固化基材,如图 2 所示。Morrison 等<sup>[9]</sup>就离子盐化合物生长困难,提出了一种采用增强型助熔剂合成新策略,合成了四种新型含盐铀酰硅酸盐 $[\text{Cs}_3\text{F}][\text{UO}_2](\text{Si}_4\text{O}_{10})$ 、 $[\text{Cs}_2\text{Cs}_5\text{F}][(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_6\text{O}_{17})]$ 、 $[\text{Cs}_9\text{Cs}_6\text{Cl}]$

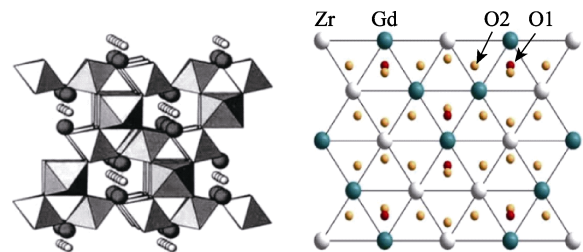
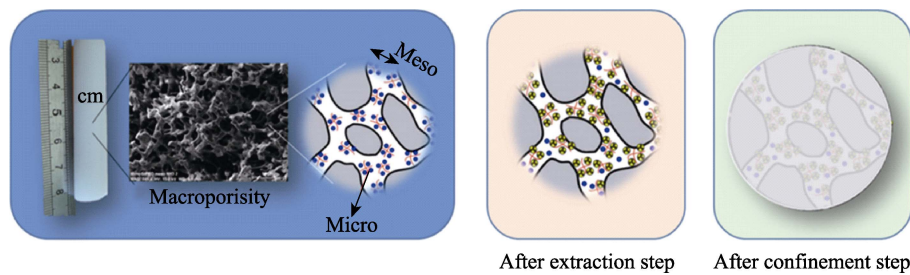


图 1 烧绿石结构及其离子占位情况示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of pyrochlore structure and its ion occupation  
(A: Gd..., B: Zr...)

图 2 设计用于提取和限制放射性核素的多尺度材料<sup>[8]</sup>Fig. 2 Multiscale materials designed for extraction and confinement of radionuclides<sup>[8]</sup>

[(UO<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)]和[Cs<sub>2</sub>Cs<sub>5</sub>F][(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]单晶,对含铀酰硅酸盐形成及结构进行了描述。本课题组注意到部分具有离子型骨架的硅酸盐矿物是一种很好的等级结构晶体,具有较好的离子交换性能,并且在地质学上比较稳定(如云南个旧霞石矿物中伴生了大量的放射性核素<sup>210</sup>Pb、<sup>238,235</sup>U、<sup>232</sup>Th、<sup>226</sup>Ra、<sup>40</sup>K、<sup>137</sup>Cs等)。基于道法自然、回归自然的理念,笔者认为等级结构矿物——离子型骨架的硅酸盐矿物(沸石、霞石、方钠石、电气石等)有望作为放射性核素的一种新型固化候选矿物相。它可以利用部分离子型骨架硅酸盐矿物天然孔道拓扑结构及组装,通过离子交换捕获目标放射性核素,再经过高温高盐烧结形成结构稳定的固化体,目标核素可固定、固化在因高温烧结结构压缩的等级结构孔道中。等级结构孔道固化机理有别于SYNROC晶格固化,但人工合成等级结构矿物固化体的长期(>10<sup>4</sup> a)稳定性评估值得深入研究。

## 2 高放废物人造岩石固化候选矿物固化体

### 2.1 高放废物人造岩石固化体候选原则

基于回归自然的理念,核工业燃料U、Th等矿物来于自然界,人类使用后,又经乏燃料后处理产生的高放废物回归自然。从U、Th等放射性核素宿主矿物<sup>[10]</sup>(沥青铀矿、硅酸铀矿、硅酸钍矿、菱铀矿、硅铀矿、硅钙铀矿、钙铀云母、硅铜铀矿等)的天然类比物以及稳定性<sup>[3,7]</sup>研究的角度,可以形成高放废物人造岩石固化体候选原则<sup>[11]</sup>: (1)对锕系及次锕系核素具有较高的包容能力(即高的固溶度)。包容量受控于固化体的晶体结构和核素的释热水平; (2)地质处置库环境条件下良好的化学稳定性。要求固化体在潮湿、~300 °C高温、强辐射损伤条件下,长期(>10<sup>4</sup> a)保持生物圈可接受的关键核素(U、Pu、Np、Am、Cs、Sr、I等)极低浸出率; (3)良好的机械稳定性与热稳定性。高放废物固化体应长期保持致

密整体性,不因气候、核素发生衰变释热升温或机械冲击而破碎。在固化体埋藏的前数百年内,处置库温度从常温逐渐升高到数百摄氏度(~300 °C),之后逐渐下降(100 °C以下)。因此,要求固化体具有良好的导热性(导热率 $\geq 1.2$  w/(m·k)); (4)在包容核素衰变自辐照条件下应具有良好的抗辐照损伤能力。 $\alpha$ 衰变和自发裂变是锕系元素的重要核特性,随着原子序数的增大,半衰期依次缩短,可衰变释放出高能 $\alpha$ 粒子(~5 MeV),生成次锕系核素(Minor Actinides, <sup>237</sup>Np、<sup>241</sup>Am、<sup>243</sup>Am、<sup>247</sup>Cm)。虽然仅形成几种次锕系核素,但是本身具有很长的半衰期(如<sup>237</sup>Np—2.14 $\times 10^6$  a, <sup>243</sup>Am—7.4 $\times 10^3$  a, <sup>247</sup>Cm—1.67 $\times 10^7$  a),大多数次锕系核素又是 $\alpha$ 辐射体。固化体中高放废物包容量10at%,在地质处置库中贮存10<sup>4</sup> a后,其中 $\alpha$ 衰变的累积剂量可达10<sup>17</sup>  $\alpha$ /g, ( $\alpha$ 为辐照剂量);  $\beta$ 衰变在100 a后剂量可达5 $\times 10^8$  Gy。当 $\alpha$ 衰变的总剂量达10<sup>17</sup>  $\alpha$ /g时,即便是地球上最稳定的矿物之一的锆石结构将会发生部分蜕晶质化;  $\beta$ 衰变释热是造成地质处置库升温的主要原因。 $\alpha$ 、 $\beta$ 衰变协同作用会对固化体的结构、化学性质和稳定性能产生一定的影响。

### 2.2 高放废物人造岩石固化体的分类

自SYNROC概念提出以来,学者们根据不同的固化核素研发了多种人造岩石固化体,如SYNROC-A、B、C、D、E、F等;还研制了人造岩石固化体来包容某些特定废物(分离出的锕系核素Sr、Cr、Tc典型裂片元素和武器级Pu),如表1所示<sup>[2,12]</sup>。其中最为成熟的是固化模拟动力堆乏燃料后处理所产生高放废液的SYNROC-C。它主要组成矿相为钙钛锆石、碱硬锰矿、钙钛矿和金红石,并还有少量的合金相。

从矿相的主要组成来看,目前见诸文献报道的人造岩石固化体可以分成三大类<sup>[2,13]</sup>: (1)一类是固化核燃料芯的前端处理(去包壳流程)产生的中低放废液,主要采用一些氧化物(氧化铝、尖晶石、磁铅石、铀土矿等)及霞石等组成的高铝矿物相进行固化;

表 1 几种人造岩石固化体的化学成分

Table 1 Chemical composition of several artificial rock solidification bodies

SYNROC	Component mass fraction/%							Waste package capacity/%
	TiO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	BaO	CaO	
SYNROC-B	74.1	—	6.6	5.4	—	5.6	11.0	—
SYNROC-C	57.1	—	5.4	4.4	—	4.4	8.9	30.0
SYNROC-D	18.8	—	6.6	—	6.6	—	5.3	62.7~65.0
SYNROC-E	87.6	—	3.0	—	—	—	2.2	7.0
SYNROC-F	40.6	47.6	—	0.9	1.1	9.5	—	50.0

(2)一类是固化简单的废液,主要采用钙钛锆石、钙钛矿和碱硬锰矿的 SYNROC-C 进行固化;(3)还有一类是固化含有卤素离子的废液,可采用铯榴石、白钨矿、萤石、磷灰石、独居石(REPO<sub>4</sub>, RE 代表稀土元素)组合而成的硅基矿相进行固化。近期,莫斯科大学 Ojovan 等<sup>[13]</sup>对已报道的简单氧化物(SiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、CaTiO<sub>3</sub>、CaZrTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>等)、复杂氧化物(Ba<sub>1.2</sub>(Al,Ti)<sub>8</sub>O<sub>16</sub>、Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(Ti,Fe)<sub>6</sub>O<sub>16</sub>、(REE,Ca)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>,PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH,F)、ZrSiO<sub>4</sub>等)、离子型骨架硅酸盐((X<sub>x/n</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>])、(Ca,Na)<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>·2H<sub>2</sub>O、Na<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>等)、磷酸盐(CePO<sub>4</sub>、Ca<sub>4-x</sub>RE<sub>6+x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6-y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>(O,F)<sub>2</sub>)、钨酸盐(CaWO<sub>4</sub>)与铝酸盐(X(Al,Fe)<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)候选矿物(陶瓷)固化体的晶体结构、包容核素等进行了详尽的总结。

几种典型的矿物相作为人造岩石固化体受到了广泛关注<sup>[11-15]</sup>:钙钛锆石、烧绿石是地球上稳定的矿相之一,锆系核素主要寄生矿相,主要固化 U, Pu 等核素;黑钛铁钠矿(A<sub>2</sub>B<sup>2+</sup>Ti<sup>6+</sup>O<sup>6-</sup>)是天然矿物(A=Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>; B=Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>),可包容高钠废液;碱硬锰矿主要用于人造 Ba 型碱硬锰矿固化原子半径较大的 <sup>137</sup>Cs, 包容量 3%~4.5%; 锆英石(ZrSiO<sub>4</sub>)是自然最稳定矿相之一,天然锆石最多可含 5% UO<sub>2</sub> 和 15% ThO<sub>2</sub>, 锆位可固化 Hf、U、Th、Pa、Np、Pu、Am。近年来,人工合成组合矿相如钽石矿-磷钇矿用于 Th、Eu 等核素的固化,弥补了单一矿相固化位点的不足,可以提高对核素的包容量和普适性<sup>[16]</sup>。

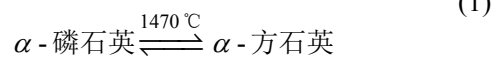
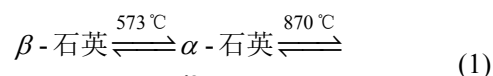
目前我国在矿物相作为人造岩石固化体方面的研究也取得了丰硕的成果。兰州大学李玉虹等<sup>[17-19]</sup>成功制备出非化学计量钛酸盐烧绿石 Ln<sub>2+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>7-x/2</sub> (Ln=Er, Lu; x=0~0.667), 同时对其微观结构和离子束辐照效应作出了系统性地研究与探讨,并在液氮低温下用 400 keV 的 Ne<sup>2+</sup>离子束对 Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 多晶烧绿石进行了辐照实验研究。上海交通大学韦悦周等<sup>[20-21]</sup>采用加压/烧结的方法,加入水铝英石,得到了稳定的 Cs 凝固产物;并通过加压/烧结法,添加天然的水铝英石和丝光沸石得到稳定废铯吸附剂固化体。笔者等<sup>[22-23]</sup>从合成、固容量、微观结构、化

学耐久性等方面对锆石模拟固化 Nd 和 Ce 进行了系统的研究;卢喜瑞等<sup>[24]</sup>研究了 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 烧绿石固化 Ce、U 等锆系核素的耐辐照能力及其相关性质;张魁宝等<sup>[25]</sup>对钙钛锆石、独居石等进行了研究。中国工程物理研究院 Zhang 等<sup>[26]</sup>研究了固化三价次锆系 Np(Sm)氟磷灰石型固溶体。此外,中国原子能科学研究院也研究了烧绿石、钙钛锆石、钛酸盐陶瓷等陶瓷固化体<sup>[27-30]</sup>。

### 3 人造岩石固化体的合成方法

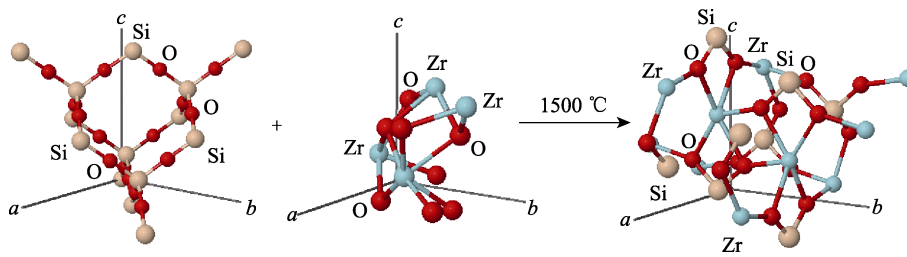
从高放废物人造岩石固化体候选固化体的遴选原则来看,候选矿物固化体必须具备良好的机械、热、化学与耐辐照稳定性,最好富含放射性核素的天然矿物(如锆石、钙钛锆、烧绿石等)被证明是地质学稳定的矿相。但是,这些稳定的候选矿物的人工合成十分困难。如高温固相法制备人工锆石,可以通过相转变、热力学进行分析与计算合成所需的温度。

从相转变来看,在常压 P<sup>o</sup>、室温~1500 °C 的升温过程中,β-石英和单斜 ZrO<sub>2</sub> 分别经两次相变转变为 α-方石英和四方 ZrO<sub>2</sub>, 在高温环境下转变生成锆石。



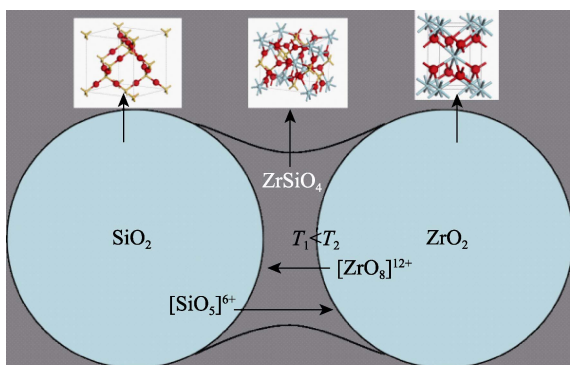
在 P<sup>o</sup>、1500 °C 条件下,α-方石英和立方 ZrO<sub>2</sub> 相变反应生成锆石的 3D 球棍模型结构转变如图 3。

通过上述分析,可以看出常压固相烧结合成锆石等自然界稳定的矿物结构固化体存在合成温度高、能耗大、耗时费力等问题,不适合 SYNROC 工程化应用。因此,近年来学者在常压固相烧结的基础上,发展或引入一些新的方法(热压烧结、微波烧结、自蔓延合成、放电等离子体烧结、熔盐法等固相法;水热法、水热辅助溶胶-凝胶法等湿化学法)应用于人造岩石固化体的快速合成。

图 3 氧化锆与氧化硅在 1500 °C、 $P^{\circ}$ 条件下反应生成锆英石球棍模型图Fig. 3 Model diagram of zirconia and silicon oxide reacting under the condition of 1500 °C and  $P^{\circ}$  to form zircon ball stick

Teng 等<sup>[31]</sup>用热压烧结(1150 °C, 2 h)制备了高致密性  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{PO}_4$  陶瓷固化体, 模拟核素浸出率低于  $1.8 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  [片样浸泡法(MCC-1 法), 90 °C、去离子水]。笔者等<sup>[32]</sup>采用微波烧结方法可快速高效合成锆石基固化体, 并阐明了微波固核机理, 研究发现微波烧结技术合成锆石低于 1350 °C 的初始合成温度。相比于在 1500 °C 保温 72 h 的传统固相法获得的锆石合成率(~90wt%), 微波烧结技术可以在 1500 °C 保温 12 h 下获得更高的合成率(~97wt%)并且晶粒尺寸更小(2~4  $\mu\text{m}$ )更均匀。锆石合成率随着烧结温度和保温时间的延长而不断提高。笔者还提出了微波合成锆石的界面温度梯度模型<sup>[32]</sup>, 如图 4 所示。

自蔓延烧结(Self-Propagating high-temperature Synthesis, SHS)又称为自增殖反应或燃烧合成(Combustion synthesis), 是指是利用反应物之间高的化学反应热的自加热和自传导作用来合成材料的一种技术, 当反应物一旦被引燃放出热量, 便会自动向尚未反应的区域以燃烧波的形式传播, 直至反应完全。Barinova 等<sup>[33]</sup>将该方法应用到模拟高放废物固化体的烧结, 成功制备了模拟核素(Ce、Ln 等)包容量达 10%~20%的烧绿石、钙钛矿、钛铁矿等矿物固化体。该方法反应速度虽然快, 但是得到固化体的致密性和结晶性较差。

图 4 微波合成锆石界面温度梯度模型<sup>[32]</sup>Fig. 4 Temperature gradient model of zircon interface by using microwave synthesis<sup>[32]</sup>

放电等离子烧结(Spark Plasma sintering, SPS)又称为等离子辅助烧结(Plasma Activated), 是在粉末颗粒间直接通入脉冲电流进行加热烧结, 具有加热均匀、升温速度快、烧结温度低(比热压烧结可降低 100~200 °C)、烧结时间短、生产效率高、致密度高等特点。近年, 该方法在 SYNROC 固化体烧结方面展现出良好的工程化前景。Wang 等<sup>[34]</sup>采用该方法成功在 1600~1700 °C, 80 MPa, 3 min 条件下, 在  $\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_{2-y}\text{Ce}_y\text{O}_7$  ( $0 \leq x, y \leq 2.0$ ) 固化体中完成了 Nd 和 Ce 的共掺杂。

熔盐合成法(Molten salt synthesis, MSS)采用低熔点的一种盐类或多种盐组成低熔点盐类体系作为反应介质, 合成过程中出现液相, 反应物在熔盐中有一定的溶解度, 加快了离子的扩散速率, 使得反应在原子级进行。该法相对于常规固相法而言, 具有制备方法简单, 不需要复杂的程序和危险的试剂, 能有效降低合成温度和反应时间, 制备的粉体化学成分均匀、晶体形貌好、物相纯度高、熔盐可重复使用等优点<sup>[35]</sup>, 在 MAX<sup>[36]</sup>、MXenes<sup>[37]</sup>、二维层状材料<sup>[38]</sup>、陶瓷固化体<sup>[39-40]</sup>等材料合成方面具有独特优势。Wu 等<sup>[39]</sup>在 650 °C 的 NaCl-KCl 助熔剂中, 采用熔融盐法成功合成了双取代钇铁石榴石(Bi-YIG,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Y}_{1.2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )。Matthew 等<sup>[40]</sup>研究了不同的熔盐组合对烧绿石固化体的影响, 发现按一定比例混合的  $\text{CaCl}_2$ : NaCl 在 650 °C 保温 2 h 即可形成结晶完好的单相烧绿石固化体, 较之常规固相反应(SSS)合成法(1500 °C、5 h), 极大地降低了烧结温度, 缩短了烧结时间, 从而节省了能源, 提高了效率。Hyatt 等<sup>[41]</sup>发现选择纳米  $\text{TiO}_2$  作为前驱物, 在熔盐法合成固化体的过程中先后发挥着模板生长、溶解-沉淀等作用, 极大促进了烧绿石结构  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  固化体的低温快速(700 °C、1 h, KCl: NaCl)合成。

水热法、水热辅助溶胶-凝胶等方法因具有操作简便、高效低成本、结晶性好、形貌可调等特点广泛应用于纳米材料、陶瓷固化体等功能材料的合成。Mesbah 等<sup>[42]</sup>针对自然界广泛存在的硅酸铀矿但人工合成难的问题, 采用水热法合成并对 pH、温度、

加热时间和 U/Si 摩尔比 4 个参数进行了深入研究。pH 在 10~12 之间调整可能导致铀(IV)羟基硅酸盐络合物的形成,该络合物作为铀(IV)硅酸盐胶体的前驱体,最终会形成硅酸铀。在 pH=10~12, 250 °C、7 d 和 100%过量二氧化硅的条件下,可以获得最大产率的硅酸铀。Weber<sup>[43]</sup>合成了含有 9.2% Pu 原子(8.1% <sup>238</sup>Pu, 1.1% <sup>239</sup>Pu)的锆石,相当于成功将 10wt%的 Pu 固化在锆石中。PuSiO<sub>4</sub> 的合成研究对于 Pu 广泛替代 Zr 具有重大意义。Burakov 等<sup>[44]</sup>研究了锆石对锕系核素的固溶能力,成功合成了含 U 系列固化体 Zr<sub>x</sub>U<sub>1-x</sub>SiO<sub>4</sub>(0.06 ≤ x ≤ 0.1)。Szenknect 等<sup>[45]</sup>深入研究了铀钍矿 Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>(0 ≤ x ≤ 0.5)固溶体的热力学行为,发现当 x > 0.26 时固溶体呈无定形,比 UO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 混合物更加稳定。Albrecht-Schmitt 等<sup>[46]</sup>在氧化还原气氛下采用溶胶-凝胶法成功合成钙钛矿结构 ACu<sub>3</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(A=Nd, Ce, Pu)系列固化体,研究表明,为了有效实现 Pu<sup>3+</sup>在 Nd<sub>0.9</sub>Pu<sub>0.1</sub>Cu<sub>3</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 的 A 位取代,必须采用还原气氛,否则 Pu 的氧化还原活性受到影响,会形成 TiO<sub>2</sub> 等二次相。

本课题组发现采用水热辅助溶胶-凝胶方法可低温快速合成锆石基系列固化体<sup>[47,22]</sup>。该方法结合溶胶-凝胶和水热法的优势,可在较低烧结温度(1450 °C)和短时间(6 h)下获得性能优良的锆石基固化体。研究表明固化体的性能与烧结温度和 pH 密切相关,酸性条件有利于 ZrSiO<sub>4</sub> 相的形成及固化体的致密化。研究还发现 ZrSiO<sub>4</sub> 陶瓷中 Nd(三价模拟锕系核素)的固溶能力与合成方法和烧结温度密切相关。随着烧结温度的降低,固溶能力增加。水热辅助溶胶-凝胶法可提高 ZrSiO<sub>4</sub> 陶瓷对核素的固溶能力。

为了克服材料筛选率受加工时间长和传统陶瓷烧结技术中挥发性元素损耗所造成的影响,近期美国马里兰大学胡良兵教授等<sup>[48]</sup>利用超高温烧结技术,直接在数秒内合成块体陶瓷材料,大大提高了材料的合成速度,改善了材料质量,见图 5。超高温烧结技术的特点是温度分布均匀,加热速度(10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup> °C/min)和冷却速度(高达 10<sup>4</sup> °C/min)超快,并且烧结温度高(高达 3000 °C)。超高的升温速率和超高温

使超快烧结时间达到约 10 s,极大提升了材料的合成速度,使得高通量材料筛选成为可能。超高的温度、超快的加热速度和退火速度提高了材料的烧结质量。该方法在人造岩石(陶瓷)固化尤其是对易挥发性核素固化方面具有潜在应用前景。

与此同时,还要考虑到低熔点放射性核素的特殊性,诸如放射性碘在 500 °C 时容易从相关化合物中挥发出来,所选固化类方法必须在高度控制和密封的环境下进行。这里介绍几种极低温合成方法。Lu 等<sup>[49]</sup>通过高能球磨机(HEBM)的低温固相反应一步法合成碘磷灰石;Cao 等<sup>[50]</sup>利用湿化学方法在 40 °C 下合成了 Pb<sub>10</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>I<sub>2</sub> 基磷灰石废料;Hassan 等<sup>[51]</sup>采用湿法沉淀法合成了单相纳米晶碘取代羟基磷灰石(IO-HAp),并在 200 °C、500 MPa 单轴压力下,对含有 7wt% 取代碘的 IO-HAp 干粉进行烧结。此外, Yang 等<sup>[52]</sup>还将含碘废料与稳定添加剂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和低温烧结玻璃混合,经造球和烧结工艺制成玻璃复合材料。

## 4 人造岩石固化核素的机理

SYNROC 固化概念的本质是晶格固化,放射性核素通过“类质同象”部分或完全替代矿物(陶瓷)固化体晶格中不同位点。Goldschmidt 和 Grimm<sup>[53]</sup>提出:在晶体结构中,当相互取代的两种质点(原子、离子或分子)拥有一样的价态并且满足半径差值不超过较小质点的 15% 时,即  $(r_1 - r_2)/r_2 < 15\%$  的条件时,两种质点就可以发生相互代替。Ewing 认为<sup>[54]</sup>,当  $(r_1 - r_2)/r_2 < 10\% \sim 15\%$ ,一般形成完全类质同象;  $10\% < (r_1 - r_2)/r_2 < 20\% \sim 25\%$ ,完全类质同象只能在高温条件下形成,而温度下降时,固溶体发生离溶;  $(r_1 - r_2)/r_2 > 25\% \sim 40\%$ ,无法形成完全类质同象,即使在高温下也只能形成不完全的类质同象。

根据上述理论,可对人造岩石固化体中核素占位情况进行定性分析,如 U、Th 在锆石(ZrSiO<sub>4</sub>)中的占位情况。由于  $r_{U^{4+}} = 0.097 \text{ nm}$ 、 $r_{Zr^{4+}} = 0.072 \text{ nm}$ 、 $r_{Si^{4+}} = 0.024 \text{ nm}$ ,根据上述理论可计算得出:  $(r_{U^{4+}} - r_{Zr^{4+}})/r_{Zr^{4+}} \approx 34.72\%$ ,介于 25% 和 40% 之间,可以推测 U<sup>4+</sup> 在锆石中的存在是由于锆英石在高温环境下形成时 U<sup>4+</sup> 与 Zr<sup>4+</sup> 发生了不完全的类质同像作用,从而导致锆石中存在 U<sup>4+</sup>。 $(r_{U^{4+}} - r_{Si^{4+}})/r_{Si^{4+}} \approx 3.04$ ,这说明 U<sup>4+</sup> 在锆石中发生替位作用时通常不会占据 Si<sup>4+</sup> 位,而主要替代 Zr<sup>4+</sup> 位。同理,由于  $r_{Th^{4+}} = 0.100 \text{ nm}$ 、 $r_{Zr^{4+}} = 0.072 \text{ nm}$ 、 $r_{Si^{4+}} = 0.024 \text{ nm}$ ,

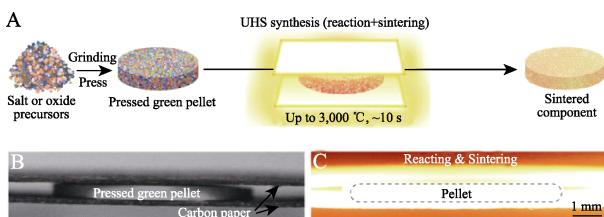


图 5 碳热冲击超高温快速烧结<sup>[48]</sup>

Fig. 5 Carbon thermal shock ultra-high temperature rapid sintering<sup>[48]</sup>

可以计算得出:  $(r_{\text{Th}^{4+}} - r_{\text{Zr}^{4+}}) / r_{\text{Zr}^{4+}} \approx 38.89\%$ , 介于 25% 和 40% 之间, 可以推测锆石中存在  $\text{Th}^{4+}$  是由于锆石在高温环境下形成时  $\text{Th}^{4+}$  与  $\text{Zr}^{4+}$  发生了不完全的类质同象作用, 从而导致锆石中存在  $\text{Th}^{4+}$ 。  
 $(r_{\text{Th}^{4+}} - r_{\text{Si}^{4+}}) / r_{\text{Si}^{4+}} \approx 3.17$ , 这说明  $\text{Th}^{4+}$  在锆石中发生替位作用时通常不会占据  $\text{Si}^{4+}$  位, 而主要替代  $\text{Zr}^{4+}$  位。

近几年在国家自然科学基金项目支持下, 本课题组围绕  $\text{ZrSiO}_4$  陶瓷晶格固核机理与稳定性开展了大量研究, 以  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  为基本原料, 以三价  $\text{Nd}^{3+}$  作为三价锕系核素的模拟替代物质和四价  $\text{Ce}^{4+}$  作为四价锕系核素的模拟替代物质, 系统地研究和阐释了  $\text{ZrSiO}_4$  陶瓷对单一三价、四价模拟锕系核素的固溶能力及固核机理。研究发现<sup>[55]</sup>,  $\text{ZrSiO}_4$  陶瓷固化四价锕系核素时,  $\text{ZrSiO}_4$  陶瓷对四价锕系核素的固溶量约为 4at%。此外, 在  $\text{ZrSiO}_4$  陶瓷固化单一三价锕系核素时,  $\text{ZrSiO}_4$  陶瓷对三价锕系核素的固溶量约为 4at%<sup>[56]</sup>。并且固化体的致密度随着  $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  掺量的增加而不断提高。

## 5 人造岩石固化体的稳定性评价

多数锕系核素衰变释放出高能  $\alpha$  粒子 (~5 MeV), 生成新的具有高于物质化学键合能 (~keV) 能量的衰变  $\alpha$  粒子的次锕系核素, 衰变的  $\alpha$  粒子可能导致固化体材料的结构发生改变(如蜕晶质化)。另外, 不同反应堆产生的真实高放废液含有多种组分、多核素、强酸、高盐, 这些对包容高放废物的固化体(玻璃、陶瓷或人造岩石、玻璃-陶瓷等)的包容性、适应性与长期 (>10<sup>4</sup> a) 稳定性(机械、结构、化学、辐照等)提出了近乎苛刻的要求。高放废物固化体在漫长的地质处置过程中, 受多场耦合作用、深部地质环境特征等的影响。因此, 人造岩石固化体的稳定性评价是一个极具挑战性的难题。

### 5.1 化学稳定性

固化体化学稳定性的评价主要通过模拟高放废物深地质处置库的环境(包括核素衰变产生的温度场、水体的渗流场、应力场、化学场等), 通过系列浸出实验研究人造岩石固化体(或玻璃)包容目标核素的抗浸出性能<sup>[57]</sup>。

化学浸出实验方法包括 PCT(Standard Product Consistency)法、MCC(Materials Characterization Center)法、VHT(蒸汽浸泡法)和流通法等。固化体化学稳定性的评估多采用 MCC、PCT 等标准测试方法, 国内主要参考 GB 7023-86。MCC 测试分为

MCC-1 至 MCC-5 共 5 种方法来满足不同的测试需求目的。其中 MCC-1<sup>[58]</sup>应用最为广泛。MCC-1 与 MCC-2 是表征不同玻璃试样的浸出性能, 均属于静态浸出测试。MCC-1 是将块状试样浸泡于浸出液中, 保持恒定的  $S/V$ (参与反应的玻璃总表面积( $S$ )/反应溶液的体积( $V$ ),  $\text{m}^{-1}$ )比值和温度, 浸泡一定天数后测量浸出液中的浸出元素质量, 进而评价样品抗浸出性能。MCC-2 是在高温下的静态浸出测试, 浸出温度比 MCC-1 更高。1994 年美国材料实验协会 (ASTM) 发布了 PCT 法<sup>[59]</sup>, PCT 法使用粉末状的玻璃固化体, 这大大提高了  $S/V$  值。另外, PCT 方法又根据需求不同可分为 A 和 B 两种方法, A 方法适用于进行评价比较; B 方法可根据需求改变各种参数(温度、时间、浸出溶液类型等)。

PCT 浸出实验方法多用于玻璃陶瓷固化体化学耐久性的评估。Singh 等<sup>[60]</sup>使用粉末浸出实验(PCT)研究了磷酸钾镁(MKP)固化 <sup>99</sup>Tc 的化学稳定性, 在聚四氟乙烯容器中于室温和 90 °C 下分别进行了为期 7 d 的测试, 在室温下 <sup>99</sup>Tc 浸出率低至  $1 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , 在 90 °C 下 <sup>99</sup>Tc 的归一化浸出率增大到  $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。与高温技术相比, MKP 废料的低温制造可提供 <sup>99</sup>Tc 相当好的稳定性。Griffith 等<sup>[61]</sup>使用粉末浸出实验(PCT)研究了掺钼六方钨青铜基固化  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Sr}^{2+}$  的化学稳定性, 在 90 °C 下进行了为期 7 d 的试验, 其归一化浸出率为  $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , 表现出良好的化学稳定性。

人造岩石固化体多以 MCC-1 测试方法为主。Lu 等<sup>[62]</sup>以钆烧绿石固化 TRPO 废料中多种核素, 合成了一系列  $(\text{Gd}, \text{A})_2(\text{Zr}, \text{B})_2\text{O}_7$  陶瓷, 并采用静态浸出(MCC-1)法研究了其化学稳定性(去离子水, 70 °C 下持续 42 d)。结果显示, TRPO 废物中元素的标准释放速率保持在低于  $10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  的较低值。

本课题组采用高温固相法制备了一系列  $\text{Zr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SiO}_{4-x/2}$  ( $x=0, 0.02, 0.20$  和  $1.0$ ) 陶瓷固化体, 研究了相结构和酸度对锆石固化体化学稳定性的影响规律<sup>[63]</sup>。单相  $\text{ZrSiO}_4$  陶瓷固化体的化学稳定性优于两相固化体( $\text{ZrSiO}_4$  和  $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相), 这是由于存在的第二相( $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ )为易溶解相。 $\text{Zr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SiO}_{4-x/2}$  固化体中 Zr 和 Nd 的归一化浸出率( $\text{LR}_i$ )均随 Nd 固溶量和酸浓度的增加而增大。单相  $\text{ZrSiO}_4$  固化体中  $\text{LR}_{\text{Zr}}$  最小,  $\text{Zr}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{SiO}_{3.99}$  固化体的  $\text{LR}_{\text{Nd}}$  最低, 而  $\text{Zr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{SiO}_{3.9}$  和  $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  固化体的  $\text{LR}_{\text{Zr}}$  和  $\text{LR}_{\text{Nd}}$  最高。原因在于 Zr 与氧原子键结合的能量大于 Nd 与氧原子键结合的能量, 导致  $\text{LR}_{\text{Zr}}$  低于  $\text{LR}_{\text{Nd}}$ 。Li 等<sup>[23]</sup>通过高温固相法制备了锆石基四价锕系核素固化体  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$  ( $x=0.042$ ), 并研究了其化学稳

定性。研究发现  $LR_{Zr}$  和  $LR_{Ce}$  在初期浸出阶段迅速下降, 然后稳定在  $10^{-6}\sim 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ , 化学稳定性较好。 $LR_{Zr}$  和  $LR_{Ce}$  从大到小依次为酸性浸出溶液、碱性浸出溶液和去离子水体系。此外, Ce-O 键较长且键能弱, 因此 Ce-O 键容易在溶液中断开, 所以  $LR_{Ce}$  略高于  $LR_{Zr}$ 。

固化体的静态化学浸出机理可简单概括为包容核素离子在环境溶液( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$  或  $\text{HNO}_3$  等极性分子)中溶解与吸附动态平衡: 如锆石基三价 Eu/四价 Ce 模拟核素固化体放入浸出液中, 当  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  的溶解与吸附达到动态平衡时, 进出液体中的  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  的  $v_{\text{溶解}} = v_{\text{吸附}}$  的浓度达到一稳定值。

## 5.2 辐照稳定性

玻璃、人造岩石固化体除受温度、渗流、应力、化学等多因素耦合作用外, 还会受到辐射场的重要影响。在深地质处置环境中, 固化体受到的辐照损伤基本来自于自辐照损伤。高放废物在深地质处置库中前 500 a 固化体主要受到裂变元素(如  $^{99}\text{Tc}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{131}\text{I}$ 、 $^{134}\text{Cs}$  等)等产生的  $\beta$  和  $\gamma$  的辐照, 500 a 之后才是以锕系元素产生的  $\alpha$  放射性为主要的放射辐照<sup>[64]</sup>。固化体在自辐照损伤过程中会出现释热、离子无序或全部重排等, 这将严重影响核素在固化体中的稳定性<sup>[65]</sup>。

因此, 开展辐照实验势在必行, 表 2 为辐照损伤的试验研究方法。固化体的耐辐照稳定性主要通过辐照后固化体的结构稳定性、非晶化程度以及辐照后化学耐久性评估确定。其主要表征手段包括 X 射线衍射(XRD)分析、扫描电子显微镜(SEM)观察、能量色散 X 射线分析(EDS)、掠入射 X 射线衍射(GIXRD)分析、拉曼光谱(Raman)和电子顺磁共振(EPR)等。

Li 等<sup>[66-67]</sup>研究表明, 在  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  结构的氧化物中, A、B 位阳离子的半径比( $r_A/r_B$ )与抗辐照能力有密切联系。比值越小, 半径越接近, 包容辐照引起缺陷的能力越强, 固化体越稳定。

Sickafus 等<sup>[68]</sup>对烧绿石结构的氧化物抗辐照能力进行了系统的研究, 发现烧绿石结构的  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  氧化物阴、阳离子无序化的程度与抗辐照能力正相关, 无序化程度越高, 其抗辐照能力越强。Utsunomiya

等<sup>[69]</sup>采用离子束辐照和现场观察( $T=298\sim 873 \text{ K}$ )的方法, 研究了四种合成高铁酸盐石榴石( $\text{A}_3\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$ ,  $\text{Ia}3\text{d}$ ,  $Z=8$ )的辐射影响。石榴石成分为:  $\text{A}=\text{Ca}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Ce}$ ;  $\text{B}=\text{Zr}$ ,  $\text{Fe}$ 。临界非晶化温度( $T_c$ )在  $820\sim 870 \text{ K}$  之间。室温下的非晶化剂量为  $0.17\sim 0.19 \text{ dpa}$ (每个原子的位移), 与硅酸盐和铝酸石榴石相似。不同成分的非晶化剂量和  $T_c$  的微小变化表明, 高铁酸盐石榴石的辐射效应在结构上受到限制。

本课题组采用  $\alpha$  粒子( $0.5 \text{ MeV}$ ,  $1\times 10^{14}\sim 1\times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ )对锆石系列固化体( $\text{Zr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SiO}_{4-x/2}$ ( $0\leq x\leq 0.1$ ))进行了加速辐照实验, 研究了  $\text{ZrSiO}_4$  陶瓷固化体的辐照稳定性<sup>[70]</sup>。研究发现, 即使在  $1\times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$  辐照条件下, 固化体仍保持了其原有的晶体结构, 被固化核素的浸出率未发生升高现象, 表现出良好的化学稳定性( $\sim 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )。

## 5.3 计算机模拟

除化学浸出、辐照试验外, 计算机模拟在人造岩石固化体的核素占位情况、结构缺陷推演、稳定性评价等方面也发挥了重要作用。Rák 等<sup>[4]</sup>通过计算 Pu、Np 占据富铁石榴石( $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$ ) $\text{Ca}_3(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})_2(\text{Fe}^{3+}\text{Si})\text{O}_{12}$  不同位点(A、B)的电子结构、结合能, 发现如果有足够的铁原子来促进电荷转移, Pu、Np 总是优先占据 A 位, 这表明富铁石榴石可以用来固化锕系核素。

本课题组基于密度泛函理论, 采用第一性原理计算软件 vasp, 对预设定的无缺陷型和缺陷型锆石固化体进行结构优化和能量计算<sup>[71]</sup>。通过计算形成能发现  $\text{V}_\text{O}^{2+}$  是最易形成的缺陷类型。在富氧情况下, 当费米能级向导带移动时,  $\text{V}_{\text{Zr}}^{4+}$  的形成能逐渐降低。对于间隙类缺陷, 主要是形成  $\text{I}_{\text{Zr}}^{4+}$  和  $\text{I}_{\text{Si}}^{4+}$  两种类型的缺陷。然而, 由于 Si 弗兰克缺陷有较高的形成能, 达到  $5.974 \text{ eV}$ , 所以不容易形成。此外, 本课题组还研究了  $\text{Ce}^{4+}$  掺杂锆石的形成能及对电荷密度的影响<sup>[23]</sup>, 发现  $\text{Ce}^{4+}$  占据锆空位的形成能为  $-22.254 \text{ eV}$ , 表明 Ce 最容易占据锆空位。通过对比掺杂与不掺杂 Ce 情况下锆石多面体的体积和键长变化, 发现  $\text{Ce}^{4+}$  对锆石晶格结构稳定性有轻微的影响, 表现在  $\text{Ce}^{4+}$  周围的  $[\text{ZrO}_8]$  多面体比完美锆石中  $[\text{ZrO}_8]$  的体积有增加的趋势。同样,  $[\text{CeO}_8]$  多面体也

表 2 辐照损伤的试验研究方法

Table 2 Experimental methods in detecting irradiation damage

Irradiation method	Experimental program	Advantage	Disadvantage
Ion irradiation	Heavy ion beam bombardment	Irradiation damage at low level	Suppress vacancy defects
Electron irradiation	Accelerated voltage induction	Observe defect formation	Complex and expensive equipment
Neutron irradiation	Reactor irradiation	Large dosage, short time	Difficult to control temperature and dosage



比完美锆石[ZrO<sub>8</sub>]的体积大,这主要是由 Ce 的原子半径比 Zr 原子半径大造成的。

#### 5.4 天然矿物类比研究

大多人造岩石固化体(锆石、斜锆石、钙钛矿、烧绿石、石榴石等矿物)是放射性核素的天然宿主矿相。自然界中的锆英石(结晶岩中)是 U、Th 等放射性元素的宿主相,在目前发现的天然锆石中最多可含 5wt% UO<sub>2</sub>、15wt% ThO<sub>2</sub><sup>[72]</sup>,地壳中稳定矿物固溶 U、Th 超过 10<sup>7</sup>~10<sup>9</sup> a。2009 年俄罗斯北高加索地区一处火山口岩中发现含 Zr 石榴石(elbrusite-(Zr))包容 UO<sub>3</sub> 高达 27.09wt%<sup>[73]</sup>。研究放射性对天然矿物的影响将有助于在地质时间(>10<sup>4</sup> a)尺度上预测核废料处置材料的行为。矿物学的研究不仅可以提供大量核废料蚀变及其变化过程的信息,而且还可作为核废料处置的规划设计、材料选择和安全性评价提供必要的资料数据和科学依据<sup>[74]</sup>。南京大学陆现彩教授<sup>[74]</sup>从天然锆石遭受放射性照射所导致的晶格破坏、蜕晶质化以及锆石在各种热液条件下的稳定性、表面反应特性等几个方面进行了总结研究,特别是对各种热液条件下锆石的溶解动力学及元素传质进行全面讨论,进一步阐明了锆石作为核废料处置矿物类比物的优越性,指出今后应着重对锆石的放射性破坏机制及蜕晶质化过程中的元素扩散、迁移和聚集进行系统的研究。

## 6 放射性废物的处理与处置

HLW 的安全处置也是一项亟待探讨与解决的问题,主要的处置方法包括固化、核嬗变处理和长

期储存。目前基材主要选取玻璃和陶瓷固化体,其中玻璃固化体系已日趋成熟,国内外已经在工程上成功进行玻璃固化。目前广泛采用硼硅酸盐玻璃和磷酸盐玻璃固化 HLW,但磷酸盐玻璃在高温下容易发生析晶,磷酸盐玻璃只有俄罗斯在使用。而硼硅酸盐玻璃固化 HLW 是目前最为完善最为成熟的体系。玻璃体中包容的废物氧化物量为 15%~30% (常为 15%~25%)。玻璃固化体包容放射性核素能力较强,能够对某些核素实现荷载量高达 30wt% 以上,但也存在如下缺陷:

1)在热稳定性方面,较高温时时有析晶倾向,玻璃固化体极其不稳定,其组织结构遭到破坏,化学稳定性将大幅降低,导致核素浸出率提高。

2)玻璃固化在制备生产时,相比于陶瓷固化其容易产生有毒气体(SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>)。

3)在抗辐照方面,玻璃体不耐 α 辐照。对高燃耗乏燃料后处理产生的高放废液的固化处理不够理想。

大量的研究表明,人造岩石密度高,密度范围为 4.0~5.8 g/cm<sup>3</sup>(玻璃固化体为 2.2~2.8 g/cm<sup>3</sup>);抗浸出性强,浸出率比玻璃固化体低 2~3 个量级。天然类比矿物与加速辐照试验研究表明,人造岩石固化体的长期稳定性是可靠的,被认为是理想的固化基材。

## 7 存在的问题及发展方向

“道阻且长,行则将至”。高放废物是现存核废物中最难处理的废物形式之一。人造岩石固化被认为是第二代固化高放废物的理想介质材料。近 40 年来,全世界只有为数不多的学者(著名学者

表 3 高放废物不同固化方法  
Table 3 Different curing methods for HLW

SYNROC	Typical components	Density / (g·cm <sup>-3</sup> )	Strength	Long-term stability	Package capacity/wt%	Thermal conductivity / (W·m <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> )	Leaching rate / (g·cm <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> )
Calcined product	CaF <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub>	1.0~1.7	Powder	Unstable	High	0.13~0.20	0.1~10
Borosilicate glass	SiO <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5~2.8	Hard and brittle	Yellow phase is formed, and there is a tendency to crystallize	15~30	1.00~1.50	10 <sup>-6</sup> ~10 <sup>-4</sup>
Phosphate glass	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O	2.5~3.0	Hard and brittle	Large tendency to crystallize	15~30	1.00~1.50	10 <sup>-5</sup> ~10 <sup>-3</sup>
Synroc	TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaO	4.0~5.8	Hard	Stable	15~30	2.50~3.50	10 <sup>-8</sup> ~10 <sup>-5</sup>

Ewing、Weber 等)对人造岩石(陶瓷、陶瓷-玻璃)固化开展了相关研究,很多研究进展仅停留在实验室研究阶段,远不及玻璃固化处理处置策略已经开展热试验、工程验证。目前,人造岩石(矿物、陶瓷)固化还存在诸多亟待解决的科学与技术问题:

第一,如何设计、高效合成长期稳定固化铜系、次铜系的人造岩石(矿物、陶瓷)基材;

第二,科学阐释放射性核素在人造岩石(矿物、陶瓷)的赋存状态;

第三,人造岩石固化核素之后的长期( $10^4$  a)稳定性(机械、结构、化学、辐照等)综合评价方法,尤其是在深地质处置环境(THMC+R 多场耦合)下人造岩石固化体的长期稳定性如何?

第四,人造岩石固化热试验、工程预研规划,等等。

虽然,玻璃固化是目前国际公认高放废物地质处置的首选技术方案,但是笔者认为我国作为新兴的核电大国,应该高度重视、谋划人造岩石固化的基础研究、应用研究与工程预研。鉴于以上问题,本课题组认为应该加强以下几个方向的应用基础研究:

1)应该重视组合矿物、复相矿物固化体以及离子型骨架硅酸矿物的研究,可望弥补单相人造岩石固化体固化位点单一、核素包容量低的不足。

2)探索具有工程化前景、低温快速高效制备锆石等矿物固化体新方法、新工艺。

3)人造岩石固化核素不能忽视放射性核素的子体效应。

4)在长期地质处置过程中,人造岩石矿物固化体与地下水、界面之间相互作用十分复杂。

5)应建立基于“类比矿物研究—物理特性分析—化学浸出行为—辐射损伤效应—计算机理论模拟”人造岩石固化体“五位一体”的长期( $>10^4$  a)稳定性综合评价方法。

## 参考文献:

- [1] HATCH L P. Ultimate disposal of radioactive wastes. *Am. Sci.*, 1953, **41**(3): 410–421.
- [2] RINGWOOD A, KESSON S, WARE N, *et al.* Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature*, 1979, **278**(5701): 219–223.
- [3] SICKAFUS K E, MINERVINI L, GRIMES R W, *et al.* Radiation tolerance of complex oxides. *Science*, 2000, **289**(5480): 748–751.
- [4] RAK Z, EWING R C, BECKER U. Ferric garnet matrices for immobilization of actinides. *J. Nucl. Mater.*, 2013, **436**(1/2/3): 1–7.
- [5] CLARKE D R. Ceramic materials for the immobilization of nuclear waste. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1983, **13**(1): 191–218.
- [6] ROBERT L E J. Radioactive Waste Management. *Annu. Rev. Part Sci.*, 1990, **40**: 79–112.
- [7] MONTEL J M. Minerals and design of new waste forms for conditioning nuclear waste. *Cr. Geosci.*, 2011, **343**(2–3): 230–236.
- [8] ZUR LOYE H C, BESMANN T, AMOROSO J, *et al.* Hierarchical materials as tailored nuclear waste forms: a perspective. *Chem. Mater.*, 2018, **30**(14): 4475–4488.
- [9] MORRISON G, SMITH M D, ZUR LOYE H C. Understanding the formation of salt-inclusion phases: an enhanced flux growth method for the targeted synthesis of salt-inclusion cesium halide uranyl silicates. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**(22): 7121–7129
- [10] BURNS P C, EWING R C, NAVROTSKY A. Nuclear fuel in a reactor accident. *Science*, 2012, **335**: 1184–1188
- [11] 卢喜瑞, 董发勤, 段涛. 钆烧绿石固化铜系核素机理及稳定性. 北京: 科学出版社, 2016.
- [12] 顾忠茂. 核废物处理技术. 北京: 原子能科学出版社, 2009.
- [13] ORLOVA A I, OJOVAN M I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization. *Materials*, 2019, **12**: 2638.
- [14] PROUST V, JEANNIN R, WHITE F D, *et al.* Tailored perovskite waste forms for plutonium trapping. *Inorg. Chem.*, 2019, **58**(5): 3026–3032.
- [15] FINKELDEI S, STENNETT M C, KOWALSKI P M, *et al.* Insights into the fabrication and structure of plutonium pyrochlores. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**: 2387–2403
- [16] ADEL, MESBAH, NICOLAS, *et al.* Incorporation of thorium in the zircon structure type through the  $\text{Th}_{1-x}\text{Er}_x(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$  thorite-xenotime solid solution. *Inorg. Chem.*, 2016, **55**: 11273–11282.
- [17] LI Y H, WANG Y Q, ZHOU M, *et al.* Light ion irradiation effects on stuffed  $\text{Lu}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Lu}_x)\text{O}_{7-x/2}$  ( $x=0, 0.4$  and  $0.67$ ) structures. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2011, **269**(18): 2001–2005.
- [18] YANG D Y, XU C P, FU E G, *et al.* Structure and radiation effect of Er-stuffed pyrochlore  $\text{Er}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Er}_x)\text{O}_{7-x/2}$  ( $x=0-0.667$ ). *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2015, **356-357**: 69–74.
- [19] 李玉红, 许春萍. Ne 离子束辐照引起  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  烧绿石体积肿胀效应研究. 原子核物理评论, 2011(3): 68–72.
- [20] XU M, WU Y, WEI Y. Stable solidification of silica-based ammonium molybdophosphate absorbing cesium using allophane: mechanical property and leaching studies. *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 2018, **316**: 1313–1321.
- [21] WU Y, XU M, WEI Y, *et al.* Stable solidification of silica-based ammonium molybdophosphate in ceramic matrices and its cesium-leaching properties. *Chem. Lett.*, 2018, **47**(2): 179–182.
- [22] DING Y, LI Y J, JIANG Z D, *et al.* Phase evolution and chemical stability of the  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  system synthesized by a novel hydrothermal-assisted Sol-Gel process. *J. Nucl. Mater.*, 2018, **510**: 10–18.
- [23] LI S, YANG X, LIU J, *et al.* First-principles calculations and experiments for  $\text{Ce}^{4+}$  effects on structure and chemical stabilities of  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$ . *J. Nucl. Mater.*, 2019, **514**: 276–283.
- [24] LU X, SHU X, CHEN S, *et al.* Heavy-ion irradiation effects on  $\text{U}_3\text{O}_8$  incorporated  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  waste forms. *J. Hazard Mater.*, 2018, **357**: 424–430.
- [25] 张魁宝, 冠军, 尹丹, 等. 钙钆锆石的自蔓延高温合成与热力学分析. 原子能科学技术, 2016, **50**(3): 418–423.
- [26] HUANG Y, ZHANG H, ZHOU X, *et al.* Synthesis and microstructure of fluorapatite-type  $\text{Ca}_{10-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  solid solutions for immobilization of trivalent minor actinide. *J. Nucl. Mater.*, 2017, **485**: 105–112.
- [27] YANG J W, TANG B L, LUO S G. Immobilization of simulated actinides in pyrochlore-rich synroc. *Journal of Nuclear & Radiochemistry*, 2000, **22**(3): 178–183.
- [28] 张华, 杨建文, 李宝军, 等. 富烧绿石在模拟处置条件下的浸出行为研究. 中国原子能科学研究院年报, 2004, **26**(2): 65–70.
- [29] 朱鑫璋, 罗上庚, 汤宝龙, 等. 富钙钆锆石型人造岩石固化模拟铜系废物研究(I). 核科学与工程, 1999(2): 182–186.
- [30] 周慧, 张传智, 李宝军, 等. 人造岩石固化模拟钆核素废物研究[C]//第七届全国核化学与放射化学学术讨论会论文摘要集. 2005.
- [31] ZHAO X F, TENG Y C, YANG H, *et al.* Comparison of microstructure and chemical durability of  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{PO}_4$  ceramics prepared by hot-press and pressureless sintering. *Ceram. Int.*, 2015, **41**(9):

- 11062–11068.
- [32] TU H, DUAN T, DING Y, *et al.* Preparation of zircon-matrix material for dealing with high-level radioactive waste with microwave. *Mater. Lett.*, 2014, **131**: 171–173.
- [33] BARINOVA T V, PODBOLOTOV K B, BOROVINSKAYA I P, *et al.* Self-propagating high-temperature synthesis of ceramic matrices for immobilization of actinide-containing wastes. *Radiochemistry*, 2014, **56(5)**: 554–559.
- [34] WANG L, SHUA X Y, YIA F C, *et al.* Rapid fabrication and phase transition of Nd and Ce co-doped  $Gd_2Zr_2O_7$  ceramics by SPS. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38(7)**: 2863–2870.
- [35] LIU X F, NINA F, MARKUS A. Salt melt synthesis of ceramics, semiconductors and carbon nanostructures. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**: 8237–8265.
- [36] APURV D, ROBERT V, OLIVIER G, *et al.* Molten salt shielded synthesis of oxidation prone materials in air. *Nat. Mater.*, 2019, **18**: 465–470.
- [37] LI Y B, SHAO H, LIN Z F, *et al.* A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte. *Nat. Mater.*, 2020, DOI: 10.1038/s41563-020-0657-0.
- [38] HU Z M, XIAO X, JIN H Y, *et al.* Rapid mass production of two-dimensional metal oxides and hydroxides via the molten salts method. *Nat. Commun.*, 2017, **8**: 15630–15638.
- [39] WU Y J, HONG R Y, WANG L S, *et al.* Molten-salt synthesis and characterization of Bi-substituted yttrium garnet nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, 2009, **481(1–2)**: 96–99.
- [40] MATTHEW R. GILBERT. Molten salt synthesis of titanate pyrochlore waste-forms. *Ceram. Int.*, 2016, **42(4)**: 5263–5270.
- [41] HAND M L, STENNETT M C, HYATT N C. Rapid low temperature synthesis of a titanate pyrochlore by molten salt mediated reaction. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2012, **32(12)**: 3211–3219.
- [42] ADEL M, STEPHANIE S, NICOLAS C, *et al.* Coffinite,  $USiO_4$ , is abundant in nature: so why is it so difficult to synthesize? *Inorg. Chem.*, 2015, **54(14)**: 6687–6696.
- [43] WEBER W J. Self-radiation damage and recovery in Pu-doped zircon. *Radiat. Eff. Defec. S.*, 1991, **115(4)**: 341–349.
- [44] BURAKOV B E, ANDERSON E B, ROVSHA V S, *et al.* Synthesis of Zircon for Immobilization of Actinides. MRS Proceedings: Cambridge University Press, 1995, **412**: 33.
- [45] SZENKNECT S, COSTIN D T, CLAVIER N, *et al.* From uranothorites to coffinite: a solid solution route to the thermodynamic properties of  $USiO_4$ . *Inorg. Chem.*, 2013, **52(12)**: 6957–6968.
- [46] PROUST V, JEANNIN R, WHITE F D, *et al.* Tailored perovskite waste forms for plutonium trapping. *Inorg. Chem.*, 2019, **58(5)**: 3026–3032.
- [47] DING Y, DAN H, LI J J, *et al.* Structure evolution and aqueous durability of the  $Nd_2O_3$ - $CeO_2$ - $ZrO_2$ - $SiO_2$  system synthesized by hydrothermal-assisted Sol-Gel route: a potential route for preparing ceramics waste forms. *J. Nucl. Mater.*, 2019, **519**: 217–228.
- [48] WANG C, PING W, BAI Q, *et al.* A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds. *Science*, 2020, **368**: 521–526.
- [49] LU F, YAO T, XU J, *et al.* Facile low temperature solid state synthesis of iodoapatite by high-energy ball milling. *RSC Advances*, 2014, **4(73)**: 38718.
- [50] CAO C, CHONG S, THIRION L, *et al.* Wet chemical synthesis of apatite-based waste forms—a novel room temperature method for the immobilization of radioactive iodine. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5(27)**: 14331–14342.
- [51] HASSAN M U, RYU H J. Cold sintering and durability of iodate-substituted calcium hydroxyapatite (IO-HAp) for the immobilization of radioiodine. *J. Nucl. Mater.*, 2019, **514**: 84–89.
- [52] YANG J H, PARK H S, AHN D H, *et al.* Glass composite waste forms for iodine confined in bismuth-embedded SBA-15. *J. Nucl. Mater.*, 2016, **480**: 150–158.
- [53] MINERVINI L, GRIMES R W, SICKAFUS K E, *et al.* Disorder in pyrochlore oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **83(8)**: 1873–1878.
- [54] LIAN J, HELEAN K B, KENNEDY B J, *et al.* Effect of structure and thermodynamic stability on the response of lanthanide stannate pyrochlores to ion beam irradiation. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110(5)**: 2343–2350.
- [55] TU H, DUAN T, DING Y, LU X R, *et al.* Phase and microstructural evolutions of the  $CeO_2$ - $ZrO_2$ - $SiO_2$  system synthesized by the sol-gel process. *Ceram. Int.*, 2015, **6(41)**: 8046–8050.
- [56] DING Y, LONG X G, PENG S M, *et al.* Phase evolution and chemical durability of Nd-doped zircon ceramics designed to immobilize trivalent actinides. *Ceram. Int.*, 2015, **487**: 279–304.
- [57] CHAPMAN N A, MCKINLEY. The geological disposal of nuclear waste. London: Wiley&Sons, 1999.
- [58] STRACHAN D, TURCOTTE R, BARNES B. MCC-1: A standard leach test for nuclear waste forms. *Nucl. Technol.*, 1982, **56(2)**: 306–312.
- [59] JANTZEN C M, BIBLER N E, BEAM D C, *et al.* Nuclear waste glass product consistency test (PCT): Version 7.0. Revision 3. Technical Report, Westinghouse Savannah River Co., Aiken, SC (United States), 1994.
- [60] SINGH D, MANDALIKA V, PARULEKAR S, *et al.* Magnesium potassium phosphate ceramic for  $^{99}Tc$  immobilization. *J. Nucl. Mater.*, 2006, **348(3)**: 272–282.
- [61] GRIFFITH C S, SEBESTA F, HANNA J V, *et al.* Tungsten bronze-based nuclear waste form ceramics. Part 2: Conversion of granular microporous tungstate-polyacrylonitrile (PAN) composite adsorbents to leach resistant ceramics. *J. Nucl. Mater.*, 2006, **358(2/3)**: 151–163.
- [62] FAN L, SHU X, LU X, *et al.* Phase structure and aqueous stability of TRPO waste incorporation into  $Gd_2Zr_2O_7$  pyrochlore. *Ceram. Int.*, 2015, **41(9)**: 11741–11747.
- [63] LI S Y, LIU J, YANG X, *et al.* Effect of phase evolution and acidity on the chemical stability of  $Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2}$  ceramics. *Ceram. Int.*, 2019, **45(3)**: 3052–3058.
- [64] NIKOLAEVA E V, BURAKOV B E. Investigation of Pu-doped ceramics using modified MCC-1 leach test. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2002, **713**: 429–432.
- [65] WEBER W J, WANG L, HESS N J, *et al.* Radiation effects in nuclear waste materials. *OSTI Tech. Rep.*, 1998, **32(1–4)**: 453–454.
- [66] LI Y H, WANG Y Q, VALDEZJ A, *et al.* Swelling effects in  $Y_2Ti_2O_7$  pyrochlore irradiated with 400 keV  $Ne^{2+}$  ions. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2012, **274**: 182–187.
- [67] LI Y H, WANG Y Q, XU C P, *et al.* Microstructural evolution of the pyrochlore compound  $Er_2Ti_2O_7$  induced by light ion irradiations. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2012, **286**: 218–222.
- [68] SICKAFUS K E, GRIMES R W, VALDEZJ A, *et al.* Radiation induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides. *Nat. Mater.*, 2007, **6(3)**: 217–223.
- [69] UTSUNOMIYA S, YUDINTSEV S, EWING R. Radiation effects in ferrate garnet. *J. Nucl. Mater.*, 2005, **336(2/3)**: 251–260.
- [70] DING Y, JIANG Z D, LI Y J, *et al.* Effect of alpha-particles irradiation on the phase evolution and chemical stability of Nd-doped zircon ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2017, **729**: 483–491.
- [71] YANG X Y, WANG S A, LU Y, *et al.* Structures and energetics of point defects with charge states in zircon: a first-principles study. *J. Alloys Compd.*, 2018, **759**: 60–69.
- [72] FINCH R J, HANCHAR J M. Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals. *Rev. Miner. Geochem.*, 2003, **53**: 1–25.
- [73] GALUSKINA I O, GALUSKIN E V, ARMBRUSTER T, *et al.* Bitikleite-(SnAl) and bitikleite-(ZrFe): new garnets from xenoliths of the upper chegem volcanic structure, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia. *Am. Mineral*, 2010, **95(7)**: 959–967.
- [74] 卢海萍, 王汝成, 陆现彩. 锆石的结构与化学稳定性: 核废料处置矿物类比物研究. *地学前缘*, 2003, **10(2)**: 403–409.