

热-水-力-化学耦合作用下 $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体的化学稳定性

宋子键, 滕元成*, 任雪潭, 官淼淼

(西南科技大学 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010)

摘要:以 CaCO_3 、 Nd_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 为原料, 用固相法制备掺钕榍石固溶体 ($\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$)。采用 PCT 法进行浸泡实验, 借助 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 等分析手段, 研究掺钕榍石固溶体在热-水-力-化学 (THMC) 耦合作用下的化学稳定性。结果表明, 在 pH 值为 5~9、温度 150~200 °C、压强 0.476~1.554 MPa 的耦合作用下, $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体具有良好的化学稳定性; pH 值、温度(压力)对 $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体中 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Nd^{3+} 的归一化浸出率无明显影响; Ca^{2+} 在 200 °C (1.554 MPa) 时的抗浸出性能较 150 °C 时的好; 在浸泡初期 (1~21 d) Ca^{2+} 在 pH 值为 9 时的抗浸出性能优于 pH 值为 5 和 7 时的, 浸泡后期 (28、42 d) 3 种溶液中固溶体的 Ca^{2+} 抗浸出性能趋于一致; Ti^{4+} 在 pH 值为 9 时的抗浸出性能较 pH 值为 5 和 7 时的好。

关键词: 榍石; 固溶体; 耦合; 归一化浸出率

中图分类号: TL941

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2013)06-0920-06

doi: 10.7538/yzk.2013.47.06.0920

Chemical Stability of $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ Solid Solution by Coupling Effect of THMC

SONG Zi-jian, TENG Yuan-cheng*, REN Xue-tan, GONG Miao-miao

(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Sphene solid solution doped neodymium ($\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$) was prepared using CaCO_3 , Nd_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 and Al_2O_3 as raw materials by solid-reaction. The chemical stability of sphene solid solution doped Nd by the coupling effect of thermodynamics-hydrodynamics-mechanics-chemistry (THMC) was investigated by the means of product consistency test (PCT), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES) and so on. The results indicate that $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ solid solution has good chemical stability by the coupling effect of the pH=5-9, 150-200 °C and 0.476-1.554 MPa; the pH value and temperature (pressure) have no significant impact on the

收稿日期: 2011-12-30; 修回日期: 2012-04-23

基金项目: 四川省非金属复合与功能材料重点实验室资助项目 (10zxkf07)

作者简介: 宋子键 (1982—), 男, 四川双流人, 硕士研究生, 材料物理与化学专业

* 通信作者: 滕元成, E-mail: tyc23@163.com

normalized leach rate of Si^{4+} , Al^{3+} and Nd^{3+} ; the anti-leaching property of Ca^{2+} at 200 °C (1.554 MPa) is better than that at 150 °C; early in the immersion, the anti-leaching property of Ca^{2+} in pH=9 is better than that in pH=5 and 7, late in the immersion, the anti-leaching property of Ca^{2+} in solid solution is converge in the three solution; the anti-leaching property of Ti^{4+} in pH=9 is better than that in pH=5 and 7.

Key words: sphene; solid solution; coupling; normalized leach rate

随着核技术的广泛应用,产生的放射性废物尤其是高放废物(HLW)对人类的生存环境构成了潜在的威胁。锕系 HLW 具有半衰期长、生物毒性大、释热量多等特点,其安全有效的固化处理与处置已引起国内外的高度关注^[1-3]。人造岩石(synroc)是固化 HLW 和长寿命放射性废物的理想介质材料,其固化处理方法具有很好的发展前景^[4-5]。处于深地层处置库的 HLW 固溶体会受到温度、压力、水流的冲击和环境的化学作用,其化学稳定性、热稳定性、机械稳定性等将受到严峻的考验,因此,研究 HLW 固溶体在温度-水流-应力-化学 (THMC) 耦合作用下的化学稳定性,对评价 HLW 固溶体在深地层处置条件下的长期安全性具有重要意义。有关 HLW 固溶体在 THMC 耦合作用下的稳定性研究鲜见文献报道。Pöml 等^[6]研究了 THMC 耦合作用下掺铈和掺铈钙钛锆石固溶体的化学稳定性; Terra 等^[7]研究了掺锕系核素的磷酸盐陶瓷固溶体的化学稳定性。榍石(CaTiSiO_5)具有优良的性能,是人造岩石固化理想的候选矿物之一^[8-9]。滕元成等^[10]的研究表明,掺铈榍石固溶体在 90 °C、pH 值为 5~9 的水溶液中具有良好的化学稳定性。

本文通过固相反应制备掺铈榍石固溶体,研究 $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体在 THMC 耦合作用下的化学稳定性,为榍石固溶体的深地层处置提供参考。

1 实验

1.1 实验配方及样品制备

在文献[11]基础上,用 Nd 模拟三价锕系核素,通过固相反应合成 $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体。以 SiO_2 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 Nd_2O_3 、 Al_2O_3 为原料,按化学式 $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 配料,选择料、球、酒精质量比为 1 : 3 : 2,采用行星磨球磨 2.5 h,烘干,在 1 230 °C 下煅烧 1 h,获得掺铈榍石固溶体。

1.2 浸出试验方法

PCT 法是在 MCC-1 的基础上改进的加速浸泡实验方法(样品为 100~200 目粉体,具有很高的比表面积),是评价固溶材料的化学稳定性的较好方法,可用来研究 HLW 固溶体在处置库中的长期稳定性^[12-14]。

将榍石固溶体磨细,选取 100~200 目的粉料,称取粉料样品 2 g,去离子水的掺入量满足 S_A/V (粉体的表面积/浸出剂体积) 值为 $1\ 000\ \text{m}^{-1}$ 。浸出容器是容积为 50 mL 的水热反应釜(外壳为不锈钢,内胆为聚四氟乙烯),加热设备为烘箱。浸出剂为去离子水,采用草酸和氨水调节 pH 值到 5~9。浸泡温度为 150、200 °C,对应的压强分别为 0.476、1.554 MPa,浸泡龄期分别为 1、3、7、14、21、28 和 42 d。

1.3 样品表征

采用日本理学电机公司的 D/max III A 型 X 射线衍射仪对样品进行 X 衍射分析(XRD),使用 S440 型扫描电子显微镜对样品进行扫描电镜分析(SEM),采用美国 Thermo Fisher 公司 iCAP6500 型号的等离子发射光谱仪(ICP-OES)检测各龄期浸泡液中 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 及 Nd^{3+} 的浓度。

2 结果讨论与分析

2.1 XRD 分析

图 1 为浸泡龄期为 42 d 时样品的 XRD 图谱。其中:样品 N 为未浸泡样品;N1、N2、N3 分别表示浸泡液 pH 值为 5、7、9,浸泡温度为 150 °C 条件下的样品;N4 表示浸泡液 pH 值为 7,浸泡温度为 200 °C 条件下的样品。分析图 1 可知,样品 N 的主晶相为榍石,同时存在少量 CaTiO_3 和 SiO_2 ,说明 Nd 固溶在榍石中形成了 $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体。由于合成榍石固溶体的反应为非均相的固相反应,反应不够完全,因此,有少量未反应的 SiO_2 和

中间相 CaTiO_3 生成。经分析浸泡前后样品的 XRD 图谱可知,所有样品的晶相组成及其相对含量无明显差异,浸泡对样品的物相组成及其晶体结构无影响,表明 $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体在 THMC 耦合作用下具有良好的化学稳定性。

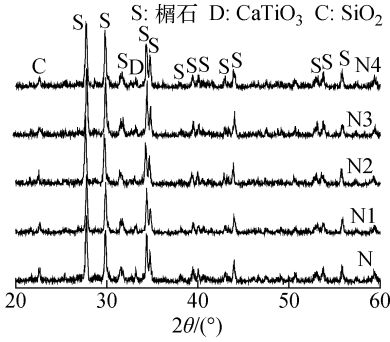


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of sample

2.2 SEM 分析

图 2 为样品 N 和经 42 d 浸泡的 N1 样品 (N1-42) 的 SEM 照片。由图 2a 可知,合成的榍石固溶体为粒状或片状晶粒,晶体形貌清晰,晶粒尺寸为 $3\sim 5\ \mu\text{m}$,无明显的玻璃相。样品 N 和经 42 d 浸泡的样品 N1-42 的晶体形貌和晶粒尺寸无明显差异,表明 $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体在 THMC 耦合作用下具有良好的化学稳定性。

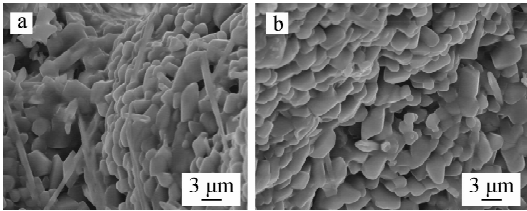


图 2 样品 N(a)和 N1-42(b)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrograph

of sample N (a) and N1-42 (b)

2.3 $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体在 THMC 耦合作用下的化学稳定性

采用下式计算样品的元素归一化浸出率^[12]:

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

式中: LR_i 为样品中元素 i 的归一化浸出率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; C_i 为浸出液中元素 i 的浓度, g/m^3 ; V 为浸出液体积, m^3 ; f_i 为样品中元素 i 的质量分数; t 为浸泡时间, d ; S_A 为样品表面积, m^2 。

1) 热-水-力 (THM) 耦合作用下的化学稳定性

根据各龄期浸泡液的离子浓度,按式(1)计算元素的归一化浸出率。在 THM 耦合作用下, $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体中 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Nd^{3+} 的归一化浸出率列于表 1。

分析表 1 可知,随着浸泡时间增加, Ca^{2+} 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Nd^{3+} 的归一化浸出率逐渐降低,在 28 d 以后趋于稳定并保持在一较低水平,42 d 时 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Nd^{3+} 的归一化浸出率分别为 $(0.78\sim 1.17)\times 10^{-3}$ 、 $(1.21\sim 1.61)\times 10^{-2}$ 、 $(0.58\sim 0.93)\times 10^{-4}$ 、 $(5.07\sim 8.34)\times 10^{-6}$ 和 $(1.49\sim 2.27)\times 10^{-6}\ \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。浸泡初期 (1~21 d),150 °C 时 Ca^{2+} 的归一化浸出率明显高于 200 °C 时;浸泡后期 (28、42 d),150 °C 时 Ca^{2+} 的归一化浸出率仍高于 200 °C 时,但差距已明显减小。在浸泡龄期为 1 d 时, Ti^{4+} 在两种温度下的浸出率基本一致,但在 1 d 后,150 °C 时 Ti^{4+} 的归一化浸出率明显低于 200 °C 时。在 150 °C 和 200 °C 浸泡时, Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 Nd^{3+} 的归一化浸出率基本一致,其中 Al^{3+} 在 42 d 时两种温度下归一化浸出率的差异和 Nd^{3+} 在 1 d 时两种温度下归一化浸出率的差异均是实验误差所致。综上所述, $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体在 pH 值为 7、温度为 150~200 °C (0.476~1.554 MPa) 的 THM 耦合作用下具有良好的化学稳定性,温度 (压力) 对 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 的归一化浸出率有一定影响, Ca^{2+} 在 200 °C 时的抗浸出性能较 150 °C 时的好, Ti^{4+} 在初始阶段 (1 d) 时两种温度下的归一化浸出率基本一致,但在 1 d 后 150 °C 时的抗浸出性能较 200 °C 时的好。

2) 水-化学 (HC) 耦合作用下的化学稳定性

在 HC 耦合作用下, $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体中 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Nd^{3+} 的归一化浸出率列于表 2。

表 1 THM 耦合作用下 $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体中 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Nd^{3+} 的归一化浸出率Table 1 Normalized leach rate of Ca^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} , Ti^{4+} and Nd^{3+} in $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ by coupling effect of THM

温度/℃	pH 值	$\text{LR}_{\text{Ca}^{2+}} / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$						
		1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
150	7	40.94	12.97	6.83	3.68	2.52	1.84	1.17
200	7	10.55	6.15	1.84	1.01	0.83	0.99	0.78
温度/℃	pH 值	$10^2 \text{LR}_{\text{Si}^{4+}} / (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$						
		1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
150	7	46.33	15.68	8.61	3.86	2.63	1.99	1.61
200	7	50.7	16.16	8.95	4.73	2.97	1.67	1.21
温度/℃	pH 值	$10^4 \text{LR}_{\text{Al}^{3+}} / (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$						
		1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
150	7	7.09	4.65	3.61	1.96	1.07	0.84	0.93
200	7	9.59	4.03	2.59	1.64	1.00	0.75	0.58
温度/℃	pH 值	$\text{LR}_{\text{Ti}^{4+}} / (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$						
		1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
150	7	107.18	33.01	19.13	8.12	9.08	5.60	5.07
200	7	105.85	70.40	39.63	23.18	18.00	13.41	8.34
温度/℃	pH 值	$\text{LR}_{\text{Nd}^{3+}} / (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$						
		1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
150	7	63.37	21.03	8.74	5.40	4.14	2.00	1.49
200	7	26.68	23.20	10.23	3.84	3.48	2.79	2.27

分析表 2 可知,在温度为 150 ℃、pH 值为 5~9 的溶液中, Ca^{2+} 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Nd^{3+} 的归一化浸出率随浸泡龄期的延长逐渐降低,在 28 d 以后趋于稳定并保持在一较低水平,42 d 时 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Nd^{3+} 的归一化浸出率分别为 $(1.17 \sim 1.30) \times 10^{-3}$ 、 $(1.54 \sim 1.61) \times 10^{-2}$ 、 $(0.93 \sim 1.34) \times 10^{-4}$ 、 $(2.29 \sim 7.58) \times 10^{-6}$ 和 $(1.49 \sim 1.90) \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。在浸泡初期(1~21 d), Ca^{2+} 在 pH 值为 5 和 7 时的归一化浸出率较 pH 值为 9 时的高,在浸泡后期(28、42 d),其归一化浸出率趋于一致,说明 Ca^{2+} 在这 3 种溶液中的长期稳定性是接近的;与 pH 值为 9 相比, Ti^{4+} 在 pH 值为 5 和 7 时的归一化浸出率明显较高,说明 Ti^{4+} 在碱性环境中的抗浸出性能较中性和酸性环境的好;pH 值的变化对 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 Nd^{3+} 的归一化浸出率无明显影响。

上述结果表明, $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$

固溶体在温度为 150 ℃(0.476 MPa)、pH 值为 5~9 的 HC 耦合作用下具有良好的化学稳定性,pH 值的变化对 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 Nd^{3+} 的归一化浸出率无明显影响,在浸泡初期(1~21 d), Ca^{2+} 在中性和酸性环境的归一化浸出率较碱性环境中的高,而在浸泡后期(28、42 d),其归一化浸出率趋于一致,说明 Ca^{2+} 在这 3 种溶液中的长期稳定性是接近的; Ti^{4+} 在碱性环境中的抗浸出性能较中性和酸性环境的好。

与温度为 90 ℃(大气压)、pH 值为 5~9 的浸泡相比^[10], $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体在 pH 值为 5~9、温度为 150~200 ℃(0.476~1.554 MPa)的水溶液中浸泡,其 Ca^{2+} 的归一化浸出率略低, Ti^{4+} 的归一化浸出率低 1 个量级, Nd^{3+} 的归一化浸出率低 3 个量级,说明掺 $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体在 150~200 ℃的化学稳定性较 90 ℃的好。

表 2 HC 耦合作用下 $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体中 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Nd^{3+} 的归一化浸出率Table 2 Normalized leach rate of Ca^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} , Ti^{4+} and Nd^{3+} in $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ by coupling effect of HC

温度/°C	pH 值	$\text{LR}_{\text{Ca}^{2+}} / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$						
		1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
150	5	37.93	18.42	6.22	3.58	2.76	1.93	1.21
150	7	40.94	12.97	6.83	3.68	2.52	1.84	1.17
150	9	16.36	4.27	2.30	1.44	0.98	1.29	1.30
温度/°C	pH 值	$10^2 \text{LR}_{\text{Si}^{4+}} / (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$						
		1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
150	5	37.34	16.09	7.69	4.78	2.57	2.03	1.60
150	7	46.33	15.68	8.61	3.86	2.63	1.99	1.61
150	9	41.85	16.64	7.38	3.05	2.67	2.12	1.54
温度/°C	pH 值	$10^4 \text{LR}_{\text{Al}^{3+}} / (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$						
		1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
150	5	14.51	10.81	5.66	2.82	1.89	1.98	1.34
150	7	7.09	4.65	3.61	1.96	1.07	0.84	0.93
150	9	26.69	10.39	5.07	2.75	1.77	1.44	1.18
温度/°C	pH 值	$\text{LR}_{\text{Ti}^{4+}} / (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$						
		1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
150	5	266.26	106.08	49.69	24.25	13.97	10.32	7.58
150	7	107.18	33.01	19.13	8.12	9.08	5.60	5.07
150	9	74.76	21.85	16.69	5.16	6.49	4.76	2.92
温度/°C	pH 值	$\text{LR}_{\text{Nd}^{3+}} / (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$						
		1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
150	5	17.93	13.45	6.38	3.43	2.47	2.09	1.85
150	7	63.37	21.03	8.74	5.40	4.14	2.00	1.49
150	9	38.75	14.62	6.38	3.83	2.90	1.59	1.90

3 结论

1) $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体在 pH 值为 5~9、温度 150~200 °C、压强 0.476~1.554 MPa 的 THMC 耦合作用下具有良好的化学稳定性。

2) 温度(压力)对 $\text{Ca}_{0.86}\text{Nd}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{SiO}_5$ 固溶体中 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 Nd^{3+} 的归一化浸出率无明显影响, Ca^{2+} 在 200 °C 时的抗浸出性能较 150 °C 的好; Ti^{4+} 在初始阶段(1 d)时两种温度下的归一化浸出率基本一致,但在 1 d 后 150 °C 时的抗浸出性能较 200 °C 时的。

3) pH 值对 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 Nd^{3+} 的归一化浸出率无明显影响,在浸泡初期(1~21 d), Ca^{2+} 在 pH 值为 5 和 7 时的归一化浸出率较 pH 值为 9 时的高,在浸泡后期(28 d、42 d),其归一化浸出率趋于一致,说明 Ca^{2+} 在这 3 种溶液中的长期稳定性是接近的;与 pH 值为 9 相比, Ti^{4+} 在 pH 值为 5 和 7 时的归一化浸出率明显较高,说明 Ti^{4+} 在碱性条件下的抗浸出性能较中性和酸性环境的好。

4) 在 THMC 耦合作用下,42 d 的 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Nd^{3+} 的归一化浸出率分别为 $(0.78 \sim 1.30) \times 10^{-3}$ 、 $(1.21 \sim 1.61) \times 10^{-2}$ 、

$(0.58 \sim 1.34) \times 10^{-4}$ 、 $(2.92 \sim 8.34) \times 10^{-6}$ 和 $(1.49 \sim 2.27) \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

参考文献:

- [1] DONALD W, METCALFE B L, TAYLOR R N J. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(22): 5 851-5 887.
- [2] RODNEY E C. Nuclear waste forms for actinides [J]. Proceedings of the National Academy Sciences of the United States of America, 1999, 96 (3): 3 432-3 439.
- [3] LUMPKIN G R. Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phase in natural systems[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 289(1-2): 136-166.
- [4] VANCE E R. Synroc: A suitable waste form for actinides[J]. Mater Res Soc Bull, 1994, 19(2): 28-35.
- [5] 罗上庚. 回归自然——人造岩石固化放射性废物[J]. 自然杂志, 1998, 20(2): 87-90.
LUO Shangeng. A return to nature: Synroc rock solidification of radioactive wastes[J]. Chinese Journal of Nature, 1998, 20(2): 87-90 (in Chinese).
- [6] PÖML P, GEISLER T, COBOS-SABATÉ J, et al. The mechanism of the hydrothermal alteration of cerium- and plutonium-doped zirconolite [J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 410(1-3): 10-23.
- [7] TERRA O, DACHEUX N, AUDUBERT F, et al. Immobilization of tetravalent actinides in phosphate ceramics[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 352(1-3): 224-232.
- [8] WILLIGERS B J A, BAKER J A, KROGSTAD E J, et al. Precise and accurate *in situ* Pb-Pb dating of apatite, monazite, and sphene by laser ablation multiple-collector ICPMS[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(6): 1 051-1 066.
- [9] MUTHURAMAN M, PATIL K C. Synthesis, properties, sintering and microstructure of sphene, CaTiSiO_5 : A comparative study of coprecipitation, sol-gel and combustion processes [J]. Mater Research Bulletin, 1998, 33(4): 655-661.
- [10] 滕元成, 曾冲盛, 窦天军, 等. 榍石固溶体的稳定性[J]. 四川大学学报, 2010, 42(1): 114-118.
TENG Yuancheng, ZENG Chongsheng, DOU Tianjun, et al. The stability of solid solution of sphene[J]. Journal of Sichuan University, 2010, 42(1): 114-118 (in Chinese).
- [11] 滕元成, 曾冲盛, 任雪谭, 等. 榍石固溶体中钆的固溶量[J]. 原子能科学技术, 2009, 43(2): 138-143.
TENG Yuancheng, ZENG Chongsheng, REN Xuetao, et al. Solid-soluted content of neodymium in solid solution of sphene[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2009, 43(2): 138-143 (in Chinese).
- [12] 杨建文. 富烧绿石人造岩石和锆英石固化模拟铀系废物研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2000.
- [13] 盛嘉伟, 罗上庚, 汤宝龙. 国外高放废液玻璃固化体浸出行为的研究及发展[J]. 辐射防护, 1996, 16(2): 154-158.
- [14] CARTER M L, LI H, ZHANG Y, et al. Titanate ceramics for immobilisation of uranium-rich radioactive wastes arising from ^{99}Mo production [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 384(3): 322-326.