

模拟核素固化体 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7 (0 \leq x \leq 2.0)$ 的物相及化学稳定性研究*

卢喜瑞^{1)2)†} 董发勤²⁾ 胡淦²⁾ 王晓丽³⁾ 吴彦霖⁴⁾

1) (四川大学原子核科学技术研究所, 成都 610064)

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

3) (中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

4) (日本国立综合研究大学院大学, 三浦郡 240-0193)

(2011 年 12 月 6 日收到; 2012 年 1 月 12 日收到修改稿)

为研究钆烧绿石固化 Pu(IV) 的相变化情况及其化学稳定性, 以 Gd_2O_3 , ZrO_2 为原料, Ce(IV) 作为 Pu(IV) 的模拟替代物质, 采用冷压热烧结的方法制备出 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7 (0 \leq x \leq 2.0)$ 系列样品. 分别在 40 °C 和 70 °C 的合成海水中, 对固化体的长期浸出性能进行研究. 借助粉末 X 射线衍射仪对所制备样品的物相信息进行收集, 利用等离子体质谱仪对固化体的浸出浓度数据进行分析. 研究表明: 当 $x \leq 0.08$ 时, 固化体保持为烧绿石相; 当 $x > 0.08$ 时, 固化体转变为具有缺陷的萤石型结构相. 固化体中 Gd^{3+} , Zr^{4+} 和 Ce^{4+} 在合成海水中, 随着浸泡时间的延长浸出浓度逐渐上升, 70 °C 下的浸出浓度高于 40 °C 下的浸出浓度. 在 42 d 时, 固化体中 Gd^{3+} 的最大浸出浓度在 $0.032 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 以下, Zr^{4+} 的最大浸出浓度在 $0.003 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 以下; Ce^{4+} 的最大浸出浓度在 $0.032 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 以下.

关键词: 烧绿石, 固化体, 物相, 化学稳定性

PACS: 24.41.Kw

1 引言

1953 年, Hatch^[1] 从某些天然矿物能够长期赋存铀中得到启示, 提出矿物岩石固化放射性核素的概念, 以使人造放射性核素能像天然核素一样可以安全而长期稳定地回归自然. 但很长时间未能受到重视. 直到 1979 年, Ringwood^[2] 等工作引起全球许多学者的高度关注与积极响应. 在随后的 20 年间, 人们对于赋存天然放射性元素的天然铀矿或钍矿进行类比, 研制出大量的人造岩石 (材料学家称之为陶瓷), 并对水、热、力耦合条件下的化学耐久性开展了深入细致的研究, 在文献 [3—5] 中有非常

全面的评述.

以前对于放射性废物处理的工作主要集中在含放射性活度大的 ^{90}Sr , ^{137}Cs 和 U 核素废物的固化处理. 而对于 Pu 的固化, 美国曾一度把钙钛矿 (CaTi₂ZrO₇), 钆钛烧绿石 ($\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) 作为候选固化基材. 但在处置库条件下, 固化体受射线辐照作用后的安全稳定性受到了质疑. 随后, Ewing 和 Weber 等认真评价了过去高放废物固化体存在的问题, 对寻求综合性能尤其是抗辐照性能更好的固化基材提出了一些非常好的建设性意见^[6,7]. 1999 年, Weber 与 Ewing 研究组从烧绿石 $\text{Gd}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ 体系中发现, 随 Zr 含量的增加, 直到最终的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 能完全抵抗很强的离子

* 国家高技术研究发展计划 (863) 计划重点项目 (批准号: 2009AA050703), 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 21007052), 四川大学辐射物理及技术教育部重点实验室基金 (批准号: 2011-03), 西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室基金 (批准号: 11zxnk09) 和西南科技大学青年基金 (批准号: 11zx3108) 资助的课题.

† E-mail: luxiruimvp116@163.com

辐照 (1 MeV 的 Kr^+) 而不发生无定形化并保持晶体结构 [8]. 2000 年, Weber 研究小组及 Sickafus 研究小组的研究结果, 均发现钆锆烧绿石具有非常好的抗辐射损伤能力, 并指出 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 是 Pu 和少量锕系核素的理想固化体 [9,10]. 随后, 许多核国家的科学家和学者纷纷开展了相关的研究, 重点针对承载锕系 (也包括 Pu) 核素的钆锆烧绿石进行大量的研究工作, 获得了许多辐照剂量与辐照损伤的定量结果. 然而, 对于钆锆烧绿石进行高放废物处理方面的研究主要集中在固核机理及辐照稳定性方面, 而目前对于钆锆烧绿石固化 Pu 等放射性核素相关关系的系统研究及固化体在处置库中的化学稳定性等方面的研究鲜见报道. 对此, 由于 Ce(IV) 与 Pu(IV) 的离子半径相近 (均为 $0.80 \text{ \AA}$), 本研究利用 Ce(IV) 作为 Pu(IV) 的模拟替代物质, 采用冷压热烧结的方法制备出 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7 (0 \leq x \leq 2.0)$ 体系系列样品, 对钆锆烧绿石固化 Pu(IV) 的物相变化情况进行系统分析, 并且在暂不考虑射线辐照对固化体的影响, 对其开展了长期浸出性能研究, 进而为 Pu(IV) 的钆锆烧绿石固化提供科学性的数据和建议.

2 实验

2.1 样品的制备

制备模拟核素固化体 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7 (0 \leq x \leq 2.0)$ 所使用的原料为: Gd_2O_3 粉体 (AR, 含量 $\geq 99.0\%$, 上海市阿拉丁试剂有限公司); ZrO_2 粉体 (AR, 含量 $\geq 99.0\%$, 成都市科龙化工试剂厂); CeO_2 粉体 (AR, 含量 $\geq 99.0\%$, 天津市科密欧化学试剂有限公司. 根据化学式 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7 (0 \leq x \leq 2.0)$, 按照标准化学计量分别称取一定的原料在玛瑙研钵中进行混合及细化处理. 然后, 将处理后的样品在 10 MPa 的压力下预压成直径为 12 mm 的圆片.

将预压成型的样品放入高温箱式电阻炉中进行烧结, 合成条件为: 室温至 100°C , 电阻炉实行程序自行升温, 其升温间隔为 15 min 左右, 然后通过设计程序使其 240 min 后达到 1500°C , 然后将其保温 72 h , 自然冷却至 200°C 左右将样品取出. 随后利用砂纸对所制备的样品进行加工处理, 使得每个样品的厚度为 2 mm .

2.2 浸出实验

2.2.1 浸出剂的准备

研究中所使用的浸出剂为合成海水, 浸出剂是根据 GB7023-86(放射性废物固化体长期浸出实验) 所要求进行配置的, 详见表 1. 所使用的原料为: NaCl (AR, 含量 $\geq 99.5\%$, 天津市致远化学试剂有限公司); MgCl_2 (AR, 含量 $\geq 98.0\%$, 成都市科龙化工试剂厂); NaSO_4 (AR, 含量 $\geq 99.0\%$, 成都市科龙化工试剂厂); CaCl_2 (AR, 含量 $\geq 96.0\%$, 成都市科龙化工试剂厂); KCl (AR, 含量 $\geq 99.8\%$, 成都市联合化工试剂研究所); NaHCO_3 (AR, 含量 $\geq 99.5\%$, 成都市科龙化工试剂厂); KBr (AR, 含量 $\geq 90.0\%$, 成都市科龙化工试剂厂).

表 1 1 kg 合成海水中化合物含量

化合物	质量 /g
NaCl	23.497
MgCl ₂	4.981
NaSO ₄	3.917
CaCl ₂	1.102
KCl	0.664
NaHCO ₃	0.192
KBr	0.096
总量	34.449

2.2.2 固化体的浸泡

利用尼龙绳将样品悬挂在容积为 100 ml 的聚乙烯瓶中, 在聚乙烯瓶中加入 20 ml 合成海水, 并使样品完全浸泡在浸出剂中 (见图 1), 然后分别放入鼓风干燥箱中. 分别在 40°C 和 70°C 条件下将小瓶保温 7 d , 14 d , 21 d , 28 d , 35 d 和 42 d 后依次取出, 并取出浸出液测试.

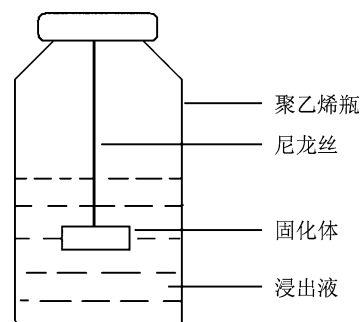


图 1 固化体浸泡实验图

2.3 测试与表征

利用荷兰帕纳特公司生产的 X' pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪对所制备的样品进行分析. 实验条件: Cu 靶; 管压 40 kV; 扫描方式: 连续扫描; 狭缝系统 DS1/2°, SS0.04 rad, AAS5.5 mm; 扫描范围为 3°—80°; 扫描速度为 25°/min, 步宽 0.02°. 借助 VG PQ ExCell 型等离子体质谱仪对浸出液中 Gd^{3+} , Zr^{4+} 和 Ce^{4+} 的含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) 进行定量分析, 环境湿度为 72%, 温度为 23 °C.

3 结果与讨论

利用 XRD 测试表征手段对固化体的物相及晶体结构变化情况进行了研究, 图 2 为 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 2.0$) 系列样品的 XRD 衍射图谱. 基于烧绿石在 $2\theta = 29.45^\circ$, 34.20° 和 49.04° 等位置附近强衍射峰线的出现, 以及在 $2\theta = 14.5^\circ$, 28.17° , 37.2° , 44.7° 和 51.3° 位置附近超晶格峰的存在, 可以判断利用 1500 °C 保温 72 h 这一制备工艺条件, 可以实现钆锆烧绿石单一物相的合成.

但随着 x 增加到 0.2 时, 超晶格峰全部消失. 这主要是由于在钆锆烧绿石晶格中, $\text{Zr}(\text{IV})$ 与 $\text{O}(-\text{II})$ 是以 6 配位方式存在的, 而 $\text{Ce}(\text{IV})$ 替代 $\text{Zr}(\text{IV})$ 时, $\text{Ce}(\text{IV})$ (0.80 Å) 的离子半径较 $\text{Zr}(\text{IV})$ (0.72 Å) 的离子半径大, $\text{Ce}(\text{IV})$ 在晶格中与 $\text{O}(-\text{II})$ 是以 8 配位方式存在的, 由于 $\text{O}(-\text{II})$ 的数量有限, 从而导致晶格中 $\text{Ce}(\text{IV})$ 与 $\text{O}(-\text{II})$ 是以缺失 2 个 $\text{O}(-\text{II})$ 的 8 配位方式存在. 随着 $\text{Ce}(\text{IV})$ 添加量的增加, 使得超晶格结构所产生的微弱衍射峰消失, 固化体由烧绿石相转变为具有缺陷的萤石型结构相 (见图 3). 通过图 2 还可以看出, 随着 x 由 0.2 逐渐增加到 2.0 的整个范围内, 固化体始终保持为萤石型结构相, 并无其他新相的产生. 由此可以判断, 固化体由烧绿石相向萤石型结构相转变的 x 值应当在 0.2 以下.

在对 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 2.0$) 样品 XRD 结果的详细分析中发现, 当 $x \leq 0.08$ 时, 固化体保持为烧绿石相; 当 $x > 0.8$ 时, 固化体的超晶格峰消失, 转变为具有缺陷的萤石型结构相. 图 4 是 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.08$) 样品的 XRD 分析结果. 通过测试结果可以看出, $x \leq 0.08$ 时, 固化体在 $2\theta = 14.5^\circ$ 位置附近最强超晶格峰均存在, 且

随着 x 值的增加逐渐减弱宽化.

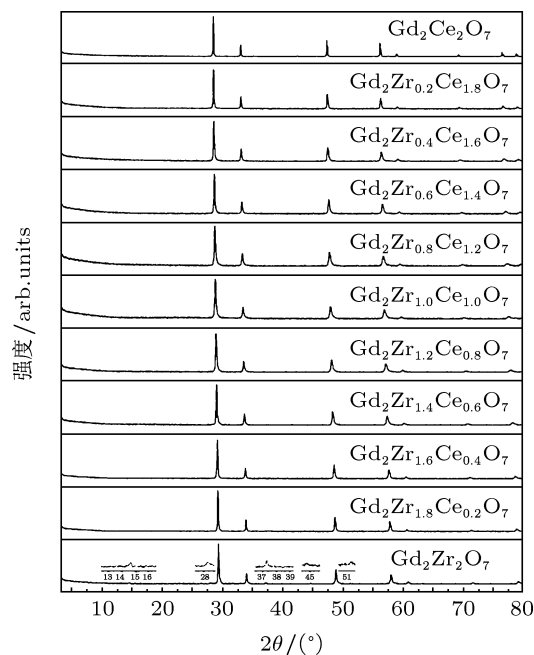


图 2 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$) 样品 XRD 衍射曲线

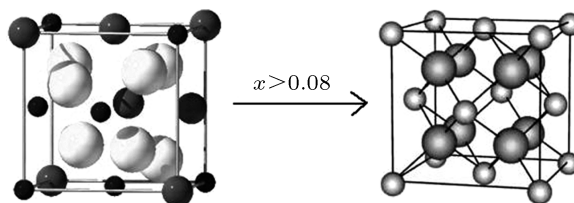


图 3 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ 样品结构转变球棍模型图

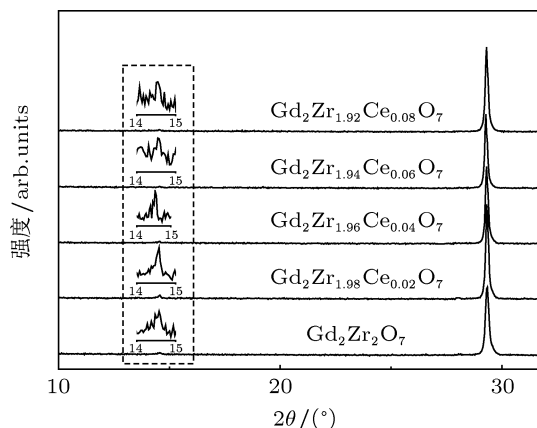


图 4 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ ($0.00 \leq x \leq 0.08$) 样品 XRD 分析结果 ($2\theta = 10^\circ - 32^\circ$)

$\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 2.0$) 样品浸出液中 Gd^{3+} , Zr^{4+} 和 Ce^{4+} 的浓度测试结果见表 2—7, 图 5—7. 通过实验结果可以看出: 无论是在 40°C , 还是在 70°C 恒温环境中, 当 x 值确定时, 浸出液中 Gd^{3+} 的溶度与浸泡时间呈正向性关系, 随着浸泡时间的延长, Gd^{3+} 在浸出液中的浓度逐渐增加;

到达 42 d 时, 浸出液中 Gd^{3+} 的浓度趋向稳定. 在同一 x 值和浸泡时间的条件下, Gd^{3+} 在 70°C 恒温环境中浸出液中的浓度值整体高于在 40°C 环境下的浓度值. 当温度与浸泡时间确定时, $x = 1.0$ 时浸出液中 Gd^{3+} 的浓度是最大的; Gd^{3+} 的浓度值在 70°C 恒温环境下保温 42 d 约为 $0.032 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$.

表 2 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ 系列样品中 Gd^{3+} 的浸出浓度 (40°C)

样品	浸出浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$					
	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	—	0.00600474	0.00641616	0.00679266	0.0114996	0.0124665
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_7$	—	0.00657677	0.00745243	0.0112462	0.0186952	0.0190894
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_7$	—	0.00736333	0.0165768	0.0186014	0.0193272	0.019592
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_7$	—	0.00988943	0.016605	0.0188089	0.0205542	0.0228521
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_7$	0.00429578	0.0101368	0.0180414	0.0200353	0.0241781	0.0248168
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.0}\text{Ce}_{1.0}\text{O}_7$	0.00491667	0.0110638	0.0185051	0.020686	0.0263877	0.0269413
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{O}_7$	0.00482497	0.0108884	0.0180814	0.0201796	0.0245439	0.025843
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{1.4}\text{O}_7$	0.00475705	0.0105958	0.0167144	0.0199185	0.0226646	0.0230145
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{1.6}\text{O}_7$	—	0.00884856	0.0155289	0.0159204	0.0199268	0.0199847
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{1.8}\text{O}_7$	—	0.00817618	0.00949353	0.0156866	0.0160871	0.0195434
$\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	—	0.00297715	0.0080763	0.0117245	0.0133068	0.0141057

表 3 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ 系列样品中 Gd^{3+} 的浸出浓度 (70°C)

样品	浸出浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$					
	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	—	0.00624156	0.0064493	0.00701306	0.0121761	0.0144849
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_7$	—	0.00658596	0.00771353	0.0113433	0.0187299	0.0193264
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_7$	—	0.00743257	0.0173143	0.0186144	0.0195217	0.0197266
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_7$	0.00371759	0.0100886	0.0175438	0.0189258	0.0225213	0.0236005
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_7$	0.00492245	0.010169	0.0181127	0.0219509	0.0247153	0.0249392
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.0}\text{Ce}_{1.0}\text{O}_7$	0.0051024	0.0110998	0.0185719	0.0223624	0.0286543	0.0318346
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{O}_7$	0.00509013	0.0110481	0.0182324	0.0220596	0.0247856	0.0263805
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{1.4}\text{O}_7$	0.00492787	0.0109327	0.0176755	0.0199185	0.0227832	0.0237611
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{1.6}\text{O}_7$	0.00406412	0.00901135	0.0156425	0.0165073	0.0199879	0.0200252
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{1.8}\text{O}_7$	—	0.00854395	0.00956877	0.0161549	0.0165371	0.0195886
$\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	—	0.00497358	0.00816443	0.0123695	0.0145626	0.0150535

表4 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ 系列样品中 Zr^{4+} 的浸出浓度 (40 °C)

样品	浸出浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$					
	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	—	0.0003255	0.0009767	0.0015066	0.0026135	0.0026332
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_7$	—	0.000175	0.0009575	0.0011795	0.0015925	0.001933
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_7$	—	—	0.0007749	0.0011738	0.0012484	0.0012746
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_7$	—	—	0.0006504	0.0007888	0.0010521	0.0010981
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_7$	—	—	0.0004714	0.0005462	0.0007379	0.0007452
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.0}\text{Ce}_{1.0}\text{O}_7$	—	—	—	0.0004895	0.0005747	0.0007198
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{O}_7$	—	—	—	—	0.0003761	0.0004122
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{1.4}\text{O}_7$	—	—	—	—	0.0001687	0.0002807
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{1.6}\text{O}_7$	—	—	—	—	—	0.0002392
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{1.8}\text{O}_7$	—	—	—	—	—	—

表5 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ 系列样品中 Zr^{4+} 的浸出浓度 (70 °C)

样品	浸出浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$					
	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	—	0.000339	0.0010251	0.0015207	0.0029266	0.0029598
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_7$	—	0.00033	0.0009643	0.00139	0.0016571	0.0018973
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_7$	—	—	0.000779	0.0013836	0.0014032	0.0014099
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_7$	—	—	0.0007115	0.000922	0.0010829	0.0011132
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_7$	—	—	0.0005097	0.0005506	0.0007487	0.0007566
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.0}\text{Ce}_{1.0}\text{O}_7$	—	—	0.0001918	0.0005155	0.0006218	0.0007283
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{O}_7$	—	—	0.0001821	0.0002285	0.0004416	0.0004605
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{1.4}\text{O}_7$	—	—	0.0001562	0.0002123	0.0003136	0.000314
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{1.6}\text{O}_7$	—	—	—	0.0001952	0.000239	0.0002498
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{1.8}\text{O}_7$	—	—	—	—	—	0.0001083

表6 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ 系列样品中 Zr^{4+} 的浸出浓度 (40 °C)

样品	浸出浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$					
	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_7$	—	—	—	—	0.00331811	0.0054729
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_7$	—	—	0.000469819	0.0047662	0.00568973	0.00702317
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_7$	—	0.000999558	0.00463195	0.00569665	0.00711452	0.00835509
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_7$	0.00103991	0.00432368	0.00688746	0.00831507	0.00865706	0.00983582
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.0}\text{Ce}_{1.0}\text{O}_7$	0.00168857	0.005412	0.00970589	0.0103501	0.0103824	0.0109237
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{O}_7$	0.00209136	0.00675175	0.0108111	0.0118889	0.0122127	0.0130819
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{1.4}\text{O}_7$	0.00366164	0.00685875	0.0120704	0.0128413	0.0133153	0.0136205
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{1.6}\text{O}_7$	0.00462904	0.00784518	0.0147119	0.0148054	0.0161543	0.0183605
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{1.8}\text{O}_7$	0.00528636	0.00913805	0.0154836	0.0176202	0.0192957	0.0196646
$\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	0.0081297	0.0107501	0.0180972	0.0193096	0.020351	0.0206798

表 7 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ 系列样品中 Ce^{4+} 的浸出浓度 (70 °C)

样品	浸出浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$					
	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_7$	—	—	—	0.00143153	0.00335193	0.00726179
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_7$	—	0.00308192	0.00519641	0.00521104	0.00715865	0.00844382
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_7$	0.00218576	0.00515195	0.00696958	0.0076976	0.00770772	0.00855221
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_7$	0.0022974	0.00527281	0.00767564	0.00943819	0.00991658	0.0104285
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.0}\text{Ce}_{1.0}\text{O}_7$	0.00306567	0.00688147	0.0102604	0.0105378	0.0115566	0.0117957
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{O}_7$	0.00455637	0.00757821	0.0115216	0.0126916	0.0128342	0.0131552
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{1.4}\text{O}_7$	0.00592692	0.00823716	0.0125565	0.01382	0.0139968	0.0144401
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{1.6}\text{O}_7$	0.00629074	0.00937397	0.0212366	0.0216481	0.0262972	0.0269801
$\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{1.8}\text{O}_7$	0.00640026	0.011001	0.0252854	0.0253646	0.028018	0.0304025
$\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	0.00814977	0.0112208	0.0266852	0.0298327	0.0307705	0.0319511

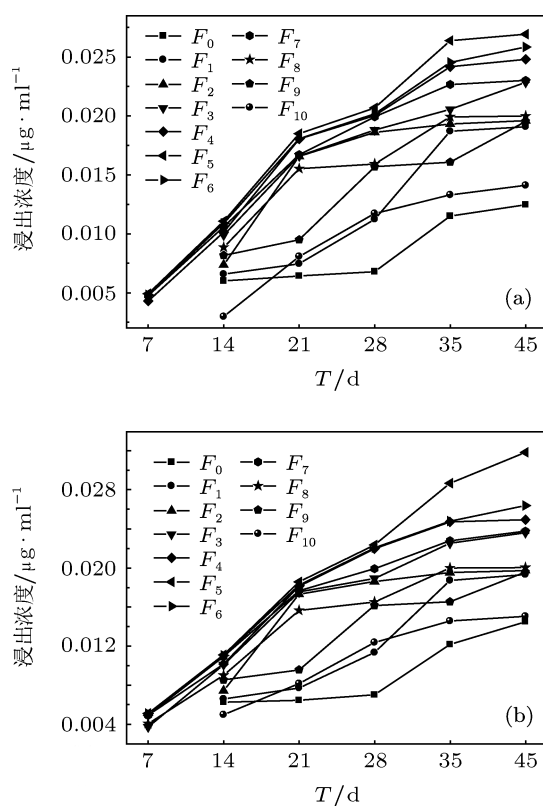


图 5 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ 系列样品中 Gd^{3+} 的浸出浓度 (F_0 代表 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, F_1 代表 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_7$, F_2 代表 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_7$, F_3 代表 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_7$, F_4 代表 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_7$, F_5 代表 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.0}\text{Ce}_{1.0}\text{O}_7$, F_6 代表 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{O}_7$, F_7 代表 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{1.4}\text{O}_7$, F_8 代表 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{1.6}\text{O}_7$, F_9 代表 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{1.8}\text{O}_7$, F_{10} 代表 $\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, 下同) (a) 40 °C; (b) 70 °C

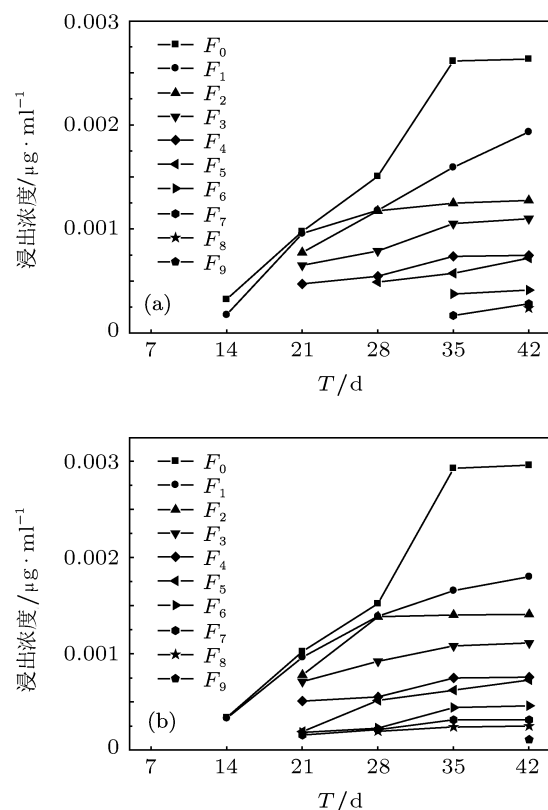


图 6 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ 系列样品中 Zr^{4+} 的浸出浓度 (a) 40 °C; (b) 70 °C

基体中 Zr^{4+} 的浸出浓度在 21 d 以前很多都低于所使用仪器的测试极限, 故没有获得. 通过对测试结果分析发现: 当温度与 x 值确定时, 浸出

液中 Zr^{4+} 的浓度与浸泡时间表现出正向性关系. 当环境温度与浸泡时间确定时, 随着 x 值的增加, 浸出液中 Zr^{4+} 的浓度逐渐降低, 这主要是由于随着 x 值的增加, 晶格中 Zr^{4+} 逐渐为 Ce^{4+} 代替, 导致 Zr^{4+} 的含量降低, 进而导致浸出液中 Zr^{4+} 的浓度变化与 x 值呈现出反向性关系. 在同一 x 值和浸泡时间的条件下, Zr^{4+} 在 70°C 的浸出浓度高于在 40°C 环境下的浸出浓度. 样品 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的浸出液中 Zr^{4+} 的浓度在 70°C 条件下保温 42 d 的值最大, 约为 $0.003\ \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$.

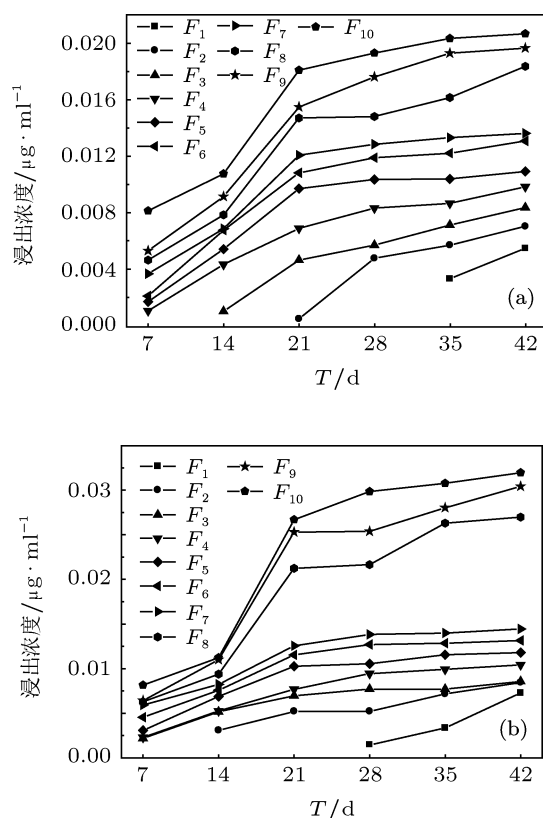


图 7 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ 系列样品中 Ce^{4+} 的浸出浓度 (a) 40°C ; (b) 70°C

当 x 值与环境温度确定时, 模拟核素 Ce^{4+} 的浸出浓度与浸泡时间也表现出正向性的关系, 且

在 x 值和浸泡时间确定的条件下, 整体上 Ce^{4+} 在 70°C 的浸出浓度高于其在 40°C 环境下浸出浓度. 当浸泡时间和温度确定时, 浸出液中 Ce^{4+} 的浓度随 x 值的增加而增加. 这主要是由于在固化体中随着 x 值的增加, Ce^{4+} 的含量值逐渐增加, 进而使得固化体中与浸出液接触的 Ce^{4+} 的量增加, 从而使得 Ce^{4+} 的浓度值与 x 值间呈现正向性关系. 样品 $\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 在 70°C 条件下保温 42 d 时浸出液中 Ce^{4+} 的浓度值最大, 约为 $0.032\ \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$.

在真实地质处置库条件下, 固化体对于放射性废物固化处理与处置的稳定性不仅受到放射性废物种类的影响, 还要受到处置库条件下水、力、热、放射性核素的衰变自辐照 (α , β 和 γ 等) 等多种因素耦合作用的影响^[11]. 在暂不考虑射线辐照等因素对钆锆烧绿石作为固化 $\text{Pu}(\text{IV})$ 候选矿物稳定性的影响, 本研究从 $\text{Pu}(\text{IV})$ 离子半径对钆锆烧绿石结构影响的角度出发, 系统性得到了钆锆烧绿石固化 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的相关关系, 并在合成海水条件下对其长期浸出性能进行了研究. 但利用其作为 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的固化体尚有很多安全性评价工作需要开展, 本课题组目前正在开展此方面的研究工作, 后续的研究结果将以论文的形式发表.

4 结 论

在 1500°C 条件下保温 72 h 进行 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 2.0$) 系列样品的制备是完全可行的, 当 $x \leq 0.08$ 时, 固化体保持为烧绿石相; 当 $x > 0.08$ 时, 固化体转变为具有缺陷的萤石型结构相. 固化体中 Gd^{3+} , Zr^{4+} 和 Ce^{4+} 在合成海水中, 随着浸泡时间的延长浸出浓度逐渐上升, 70°C 下的浸出浓度高于 40°C 下的浸出浓度. 在 42 d 时, Gd^{3+} 的最大浸出浓度在 $0.032\ \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 以下, Zr^{4+} 的最大浸出浓度在 $0.003\ \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 以下; Ce^{4+} 的最大浸出浓度在 $0.032\ \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 以下.

- [1] Hatch L P 1953 *American Scientist* **41** 410
- [2] Ringwood A E, Kesson S E, Ware N G, Hibberson W, Major A 1979 *Nature* **15** 278
- [3] Clarke D R 1983 *Annual Review of Materials Science* **13** 191
- [4] Robert L E J 1990 *Annual Review of Nuclear and Particle Science*

40 79

- [5] Donald I W, Metcalfe B L, Taylor R N J 1997 *Journal of Materials Science* **32** 5851
- [6] Weber W J, Ewing R C, Angell C A, Arnold G W, Cormack A N, Delaye J M, Griscom D L, Hobbs L W, Navrotsky. A, Price

- D L, Stoneham A M, Weinberg M C 1997a *Journal of Materials Research* **12** 1946
- [7] Weber W J, Ewing R C, Angell C A 1998 *Journal of Materials Research* **13** 1434
- [8] Wang S X, Begg B D, Wang L M, Ewing R C, Weber W J, Govidan Kutty K V 1999 *Journal of Materials Research* **14** 4470
- [9] Weber W J, Ewing R C 2000 *Science* **289** 5487
- [10] Ewing R C, Weber W J, Lian J 2004 *Journal of Applied Physics* **95** 5949
- [11] Lu X R, Cui C L, Zhang D, Chen M J, Yang Y K 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 078901 (in chinese) [卢喜瑞, 崔春龙, 张东, 陈梦君, 杨岩凯 2011 物理学报 **60** 078901]

Phase and chemical stability of simulated waste forms $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7 (0 \leq x \leq 2.0)^*$

Lu Xi-Rui^{1)2)†} Dong Fa-Qin²⁾ Hu Song²⁾ Wang Xiao-Li³⁾ Wu Yan-Lin⁴⁾

1) (Institute of Nuclear Science and Technology, SU, Chengdu 610064, China)

2) (National Defense Key Discipline Lab of Nuclear Waste and Environmental Safety, SWUST, Mianyang 621010, China)

3) (Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang 621900, China)

4) (Graduate University for Advanced Studies, Hayama 240-0193, Japan)

(Received 6 December 2011; revised manuscript received 12 January 2012)

Abstract

In order to investigate phase change and chemical stability of pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ used for immobilizing Pu(IV), tetravalent cerium is used as the simulacrum for plutonium with tetravalence, and $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_7 (0 \leq x \leq 2.0)$ series samples are successfully synthesized by high temperature solid reaction and using Gd_2O_3 and ZrO_2 powders as starting materials. The experiments of long-term chemical stability are conducted in synthetic seawater at 40 °C and 70 °C separately. The XRD diffractive data and extraction ratio of as-gained samples are collected by the help of X-ray diffraction (XRD) instrument and inductively coupled plasma mass spectrometry. The results indicate that the phases of compounds change from pyrochlore to fluorite-type phase when the value of x is more than 0.08. Extraction ratios of Gd^{3+} , Zr^{4+} and Ce^{4+} in waste forms increase with the increase of immersion time in synthetic seawater. The extraction ratio of waste form at 70 °C is higher than at 40 °C. The highest extraction ratios of Gd^{3+} , Zr^{4+} and Ce^{4+} for 42 days are no more than 0.032, 0.003 and 0.032 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ respectively.

Keywords: pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, waste forms, phase, chemical stability

PACS: 24.41.Kw

* Project supported by the Key Project of National High Technology Research and Development Program (863Program) of China (Grant No. 2009AA050703), the Young Scientists Fund of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21007052), the Foundation of Key Laboratory of Radiation Physics and Technology (Sichuan University), Ministry of Education of China (Grant No. 2011-03), the Foundation of Key Subject Laboratory of National Defense for Radioactive Waste and Environmental Security (Southwest University of Science and Technology) (Grant No. 11zxkn09), and the Youth Foundation of Southwest University of Science and Technology (Grant No. 11zx3108).

† E-mail: luxiruimvp116@163.com