

# Gd<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Nd = An(III), 0 ≤ x ≤ 2.0) 模拟 固化体固容量与其物相、密度、硬度之间的关系\*

段涛<sup>1)2)†</sup> 卢喜瑞<sup>2)</sup> 刘小楠<sup>2)</sup> 竹文坤<sup>2)</sup> 黄叶菊<sup>2)</sup>

1) (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)

2) (西南科技大学极端条件物质特性实验室, 绵阳 621010)

(2012年4月9日收到; 2012年5月22日收到修改稿)

以 Nd(III) 作为放射性核素 An(III) 的模拟替代物, 以 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 粉体为原料, 通过高温固相反应法 (1500 °C, 保温 72 h) 合成了 Gd<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0 ≤ x ≤ 2.0) 微米级的钆烧绿石固化 An(III) 的模拟固化体. 利用 X 射线衍射仪、显微硬度计和扫描电子显微镜等对所制备样品的物相、密度、维氏硬度和微观形貌进行了表征. 结果表明: Gd<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0 ≤ x ≤ 2.0) 系列固化体样品多呈板状, 均为烧绿石相; 其密度值随固容量 x 值的增加, 呈逐渐下降趋势, 但均 ≥ 5.76 g·cm<sup>-3</sup>. 固化体的维氏硬度值 (H<sub>V</sub>) 随 x 值的递增呈逐渐减小趋势, x 值与维氏硬度值之间满足 H<sub>V</sub> = 695.18636 - 162.64091 x 的线性关系, 但维氏硬度值均 ≥ 400 kg·mm<sup>-2</sup> 以上.

**关键词:** 钆烧绿石, 固化体, 固容量, 相组成

**PACS:** 28.41.Kw

## 1 引言

在核工业运行的过程中难免要产生出一定的放射性废物, 如果这些放射性废物得不到安全、有效的处理和处置, 会对生态环境与人类生存构成严重威胁. 目前, 对于中低放废物的处理和处置已经有了比较好的解决办法, 而对于毒性大、寿命长的高放废物 (HLW) 还没有适当的处理措施. 人造岩石矿物的晶格固化被国内外研究学者普遍认为是一种比较有前景的高放废物处理方法, 并对许多种矿物固化放射性废物的安全稳定性进行了研究 [1-5].

1999 年, Weber 研究组从烧绿石 Gd<sub>2</sub>(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 体系中发现, 随 Zr 含量的增加, 直到最终的 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 能完全抵抗很强的离子辐照 (1 MeV 的 Kr<sup>+</sup>) 而不发生无定形化并保持晶体结构 [6]; 2000 年, Weber 研究小组及 Sickafus 研

究小组先后在《Science》上报道了他们的研究成果, 均发现钆烧绿石具有非常好的抗辐射损伤能力, 并指出 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 是固化锕系核素比较有前景的固化体 [7,8]. 近 10 年来, 许多学者重点针对承载锕系核素的钆烧绿石进行了大量的研究工作, 获得了许多辐照剂量与辐照损伤的定量结果 [9-14]. 然而, 目前对于钆烧绿石进行高放废物处理方面的研究主要集中在人造矿物晶格固核机理及辐照稳定性方面, 而对于钆烧绿石固化 An(III) 等放射性核素相关的系统研究、固化体的机械性能和密度等方面的研究鲜见报道.

本文根据 Nd(III) ( $r = 1.00 \text{ \AA}$ ) 与 Pu(III) ( $r = 1.00 \text{ \AA}$ )、Am(III) ( $r = 1.01 \text{ \AA}$ )、U(III) ( $r = 1.06 \text{ \AA}$ ) 和 Th(III) ( $r = 0.90 \text{ \AA}$ ) 等核素的离子半径与 An(III) 的离子半径相近等原则, 以利用 Nd(III) 作为 An(III) 的模拟替代物质, 采用高温固相法制备出 Gd<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0 ≤ x ≤ 2.0) 体系系列样品, 并对钆烧绿石固化体固容量 x 与其物相、密

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51074131, 21007052) 和核废物与环境安全国防重点学科实验室基金 (批准号: 11zxkn09) 资助的课题.

† E-mail: duant@ustc.edu.cn

度、维氏硬度及微观形貌之间的关系进行了系统研究, 研究结果将为  $An(III)$  放射性废物的钆钆烧绿石固化稳定性的判断提供科学数据.

## 2 实验

### 2.1 原料的预处理

制备模拟核素固化体  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) 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);  $Nd_2O_3$  粉体 (AR, 含量  $\geq 99.95\%$ , 上海市阿拉丁试剂有限公司). 称重前将原料在  $80^\circ C$  的烘箱中烘干处理 24 h, 然后根据化学式  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ), 按照标准化学计量分别称取一定质量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.

### 2.2 固化体的高温固相制备

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  $100^\circ C$ , 电阻炉实行程序自行升温, 其升温时间为 15 min 左右; 然后通过设计程序使其 240 min 后达到  $1500^\circ C$ ; 然后将其保温 72 h, 自然冷却至  $200^\circ C$  左右将样品取出. 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.

### 2.3 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 (XRD) 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  $DS1/2^\circ$ ,  $SS 0.04$  rad,  $AAS 5.5$  mm, 扫描范围为  $3^\circ$ — $80^\circ$ , 扫描速度为  $25^\circ/\text{min}$ , 步宽  $0.02^\circ$ . 根据阿基米德原理, 利用自行设计的装置对固化体的密度进行测试. 采用华阴试验仪器有限公司生产的 HV-1000A 型显微硬度计对固化体的维氏硬度进行分析. 取少量固化体样品, 经细化处理, 用导电胶带将其固定, 喷金处理后在英国 Leica S440 扫描电子显微镜 (SEM) 下进行镜下观察.

## 3 结果与讨论

图 1 和图 2 为  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) 系列样品的 XRD 衍射曲线. 基于烧绿石在  $2\theta = 29.45^\circ$ ,  $34.20^\circ$  和  $49.04^\circ$  等位置附近强衍射峰的出现, 以及在  $2\theta = 14.5^\circ$ ,  $28.17^\circ$ ,  $37.2^\circ$ ,  $44.7^\circ$  和  $51.3^\circ$  位置附近超晶格峰的存在, 说明所制备的固化体样品均为单一的烧绿石相.

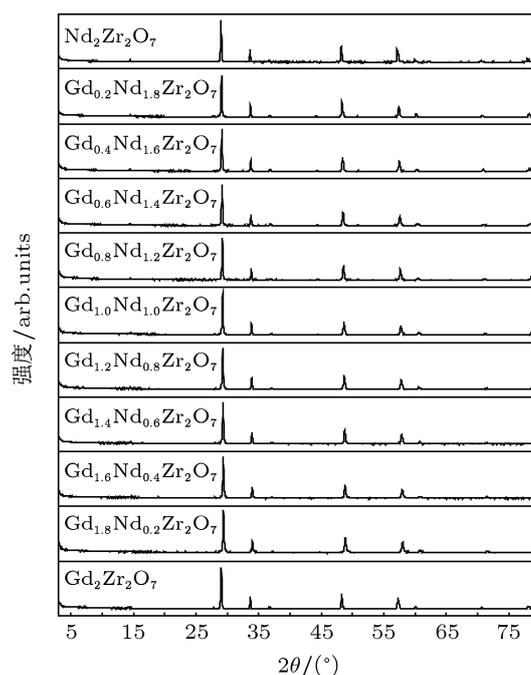


图 1  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) 样品 XRD 衍射曲线

戈德施米特和格瑞姆曾指出<sup>[15]</sup>: 当相互取代的两种质点 (原子、离子或分子) 价态相同, 且两种质点半径差值不超过较小质点的 15% 时, 即  $(r_1 - r_2)/r_2 < 15\%$  就可以在晶体结构中相互代替. 索波列夫也曾指出<sup>[15]</sup>: 在电价和离子类型相同的情况下, 离子在晶体结构中的类质同像代替能力随半径差值的增加而减小, 当  $(r_1 - r_2)/r_2 < 10\%$ — $15\%$  时, 一般形成完全类质同像; 当  $(r_1 - r_2)/r_2$  在  $10\%$ — $25\%$  的范围时, 在高温环境下形成完全类质同像, 温度下降时固溶体发生离溶; 当  $25\% < (r_1 - r_2)/r_2 < 40\%$  时, 即使在高温下也只能形成不完全的类质同像, 而在低温下不能形成类质同像. 由于  $r_{Gd^{3+}} = 0.94 \text{ \AA}$ ,  $r_{Nd^{3+}} = 1.00 \text{ \AA}$ , 根据其理论可计算出:  $(r_{Nd^{3+}} - r_{Gd^{3+}})/r_{Gd^{3+}} \times 100\% \approx 6.38\%$ , 其值小于 10%. 在固化体的高温固相制备过程中,  $Nd(III)$  可以以完全替代钆钆烧绿石中  $Gd(III)$  的晶

格位发生类质同像而存在, 并使得随 Nd(III) 添加量的增加, 整个  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) 体系始终保持为烧绿石相.

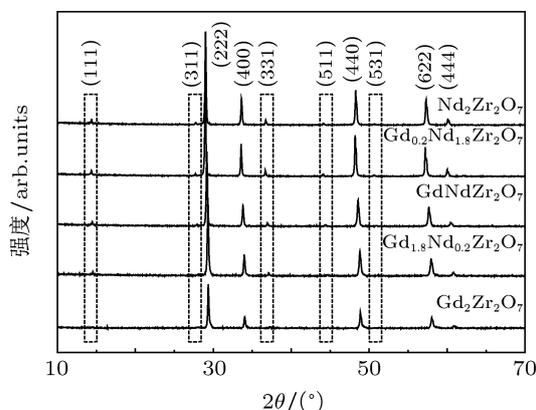


图2 部分  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) 样品的 XRD 衍射曲线

为尽可能获得所制备固化体的准确密度值, 对不同固溶度样品的密度均做了 3 次测试, 然后取其平均值作为密度值.  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) 系列样品的密度测试结果与理论密度分别见表 1 和图 3. 通过测试结果可以看出, 所制备的  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) 系列样品的密度随着  $x$  值的增加, 呈现逐渐下降的趋势. 这主要是由于在  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) 体系中,

Nd(III) 可以以完全替代 Gd(III) 的方式存在于烧绿石的晶格中, 并且始终保持为烧绿石相. 同时, 由于 Nd 的相对原子质量 (144.242) 比 Gd 的相对原子质量 (157.25) 小, 故在所制备的  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) 系列样品中, 表现出密度逐渐减小的趋势. 没有掺杂 Nd(III) 的  $Gd_2Zr_2O_7$  平均密度值为  $6.3097 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 为整个  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) 系列样品中密度最大的样品. Gd(III) 完全为 Nd(III) 所替代的  $Nd_2Zr_2O_7$  平均密度值为  $5.7686 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 为整个  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) 系列样品中密度最小的样品. 系列样品的实验密度值均在  $5.76 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上, 而样品的理论密度均在  $6.41 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上.

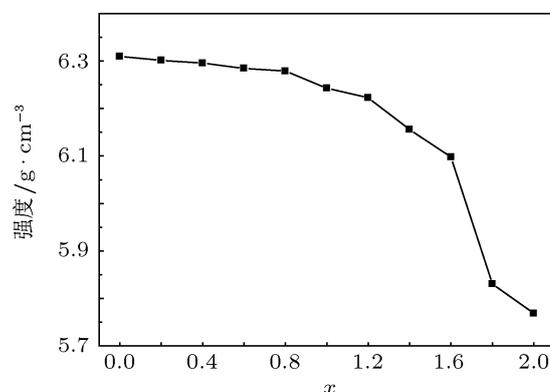


图3  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  系列样品密度测试结果

表1  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  系列样品密度测试与理论计算结果 (单位:  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

样品	密度测试结果			理论计算结果	
	1	2	3	平均	理论
$Gd_2Zr_2O_7$	6.3214	6.2982	6.3094	6.3097	6.93
$Gd_{1.8}Nd_{0.2}Zr_2O_7$	6.3226	6.2825	6.2987	6.3013	6.88
$Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$	6.2905	6.3005	6.2952	6.2954	6.83
$Gd_{1.4}Nd_{0.6}Zr_2O_7$	6.1857	6.3825	6.2857	6.2846	6.78
$Gd_{1.2}Nd_{0.8}Zr_2O_7$	6.2837	6.2682	6.2845	6.2788	6.73
$Gd_{1.0}Nd_{1.0}Zr_2O_7$	6.2186	6.2677	6.2422	6.2428	6.67
$Gd_{0.8}Nd_{1.2}Zr_2O_7$	6.2164	6.2293	6.2225	6.2227	6.62
$Gd_{0.6}Nd_{1.4}Zr_2O_7$	6.1445	6.1487	6.1732	6.1555	6.57
$Gd_{0.4}Nd_{1.6}Zr_2O_7$	6.1035	6.0915	6.0985	6.0978	6.52
$Gd_{0.2}Nd_{1.8}Zr_2O_7$	6.1115	5.5495	5.8297	5.8302	6.46
$Nd_2Zr_2O_7$	6.1691	4.9636	6.1732	5.7686	6.41

为尽可能准确获得所制备固化体的维氏硬度值, 在进行硬度测试时对所测样品的 5 个不同位置进行测试分析, 然后取其平均值作为硬度值, 部分固化体样品维氏硬度测试照片见图 4—6, 样品的维氏硬度测试结果见表 2. 测试结果表明, 所制备固化

体的维氏硬度值随着  $x$  值的递增而表现出逐渐减小的趋势, 其中  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  样品的维氏硬度值最大, 约为  $698.1 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ ;  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  样品的硬维氏度值最小, 约为  $400.8 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ ; 维氏硬度值总体上保持在  $400 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$  以上.

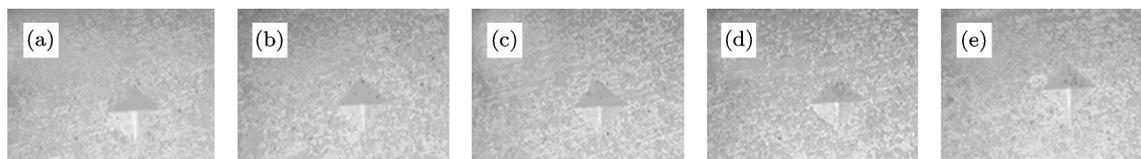


图 4  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  样品维氏硬度测试照片 (a) 1 次测试结果; (b) 2 次测试结果; (c) 3 次测试结果; (d) 4 次测试结果; (e) 5 次测试结果; 下同

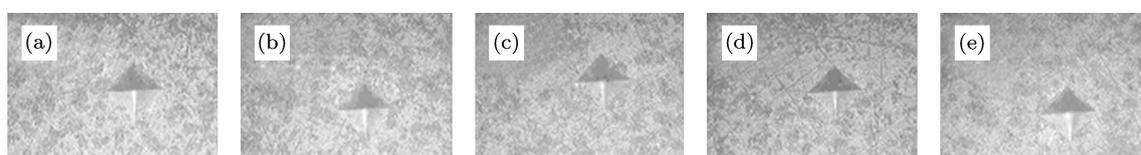


图 5  $\text{Gd}_{1.0}\text{Nd}_{1.0}\text{Zr}_2\text{O}_7$  样品维氏硬度测试照片

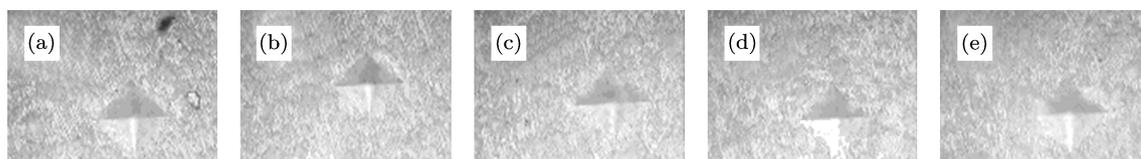


图 6  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  样品维氏硬度测试照片

表 2  $\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  系列样品的维氏硬度

样品	维氏硬度/ $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$					平均值
	1	2	3	4	5	
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	662.9	750.2	655.2	750.7	671.5	698.1
$\text{Gd}_{1.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$	655.2	643.4	651.3	732.6	750.4	686.6
$\text{Gd}_{1.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Zr}_2\text{O}_7$	675.6	636.4	677.9	639.2	714.0	668.6
$\text{Gd}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$	614.2	569.6	598.5	555.0	567.3	580.9
$\text{Gd}_{1.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Zr}_2\text{O}_7$	589.3	460.7	607.7	468.9	517.0	528.7
$\text{Gd}_{1.0}\text{Nd}_{1.0}\text{Zr}_2\text{O}_7$	584.0	496.6	447.4	475.0	485.1	497.6
$\text{Gd}_{0.8}\text{Nd}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$	473.3	513.2	478.4	487.7	505.7	491.7
$\text{Gd}_{0.6}\text{Nd}_{1.4}\text{Zr}_2\text{O}_7$	436.3	496.0	381.8	511.8	514.5	468.1
$\text{Gd}_{0.4}\text{Nd}_{1.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$	341.6	393.9	465.7	442.0	478.6	424.4
$\text{Gd}_{0.2}\text{Nd}_{1.8}\text{Zr}_2\text{O}_7$	378.5	441.3	383.4	437.0	422.5	412.5
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	461.9	372.7	390.9	321.5	457.0	400.8

利用线性方程  $y = a + bx$  对样品的  $x$  值与维氏硬度值  $H_V$  之间的关系进行线性拟合, 其中参数  $a$  的计算公式为  $a = \bar{y} - b\bar{x}$ ,  $\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$ ; 参数  $b$  的计算公式为  $b = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$ ; 方程拟合结果误差值  $R$  的计算公式为  $R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i)]^2}{(N - 2)}}$ . 固化体的  $x$  值与维氏硬度值间的线性关系拟合结果见图 7. 通过拟合结果可以看出,  $x$  与维氏硬度值之间符合  $H_V = 695.18636 - 162.64091x$  的线性关系; 且  $R^2 = 0.95004$ , 其值在 0.95 以上, 这说明维氏硬度值与  $x$  值之间的线性关系符合程度较高.

所制备样品的 SEM 结果见图 8. 通过  $Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$ ,  $Gd_{1.2}Nd_{0.8}Zr_2O_7$ ,  $Gd_{0.8}Nd_{1.2}Zr_2O_7$ ,

$Gd_{0.4}Nd_{1.6}Zr_2O_7$  和  $Nd_2Zr_2O_7$  样品的 SEM 照片可以看出, 所制备的固化体样品整体以板块状为主, 晶粒的尺寸为微米量级, 主要集中在 1—3  $\mu m$  之间.

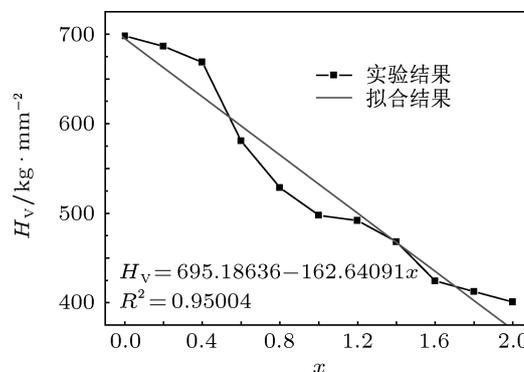


图 7  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) 系列样品  $H_V$  与  $x$  的关系图

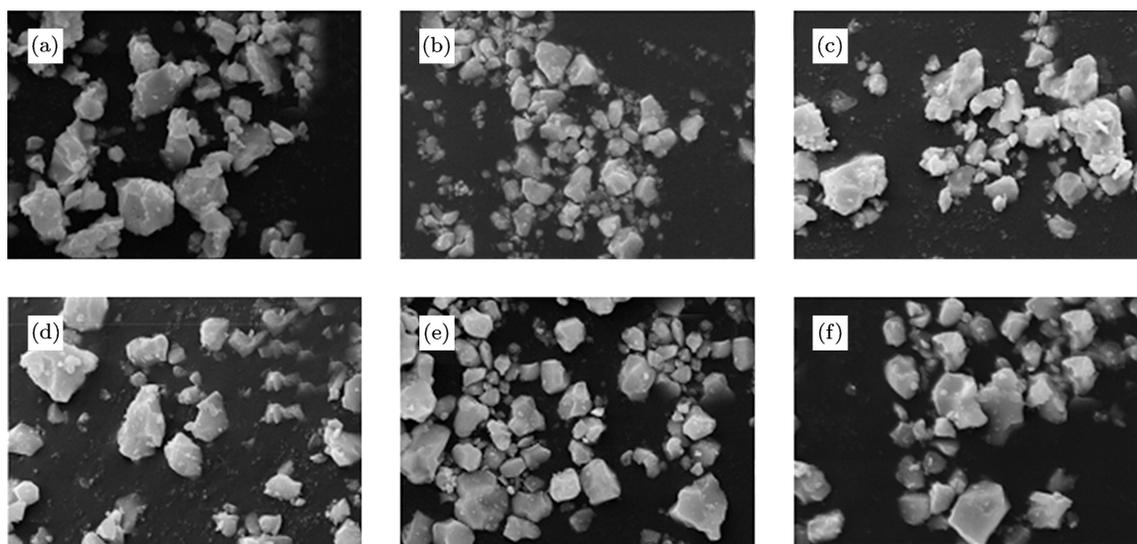


图 8 部分  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  样品 SEM 照片 ( $\times 20000$ ) (a)  $Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$ ; (b)  $Gd_{1.2}Nd_{0.8}Zr_2O_7$ ; (c)  $Gd_{0.8}Nd_{1.2}Zr_2O_7$ ; (d)  $Gd_{0.4}Nd_{1.6}Zr_2O_7$ ; (e)  $Nd_2Zr_2O_7$

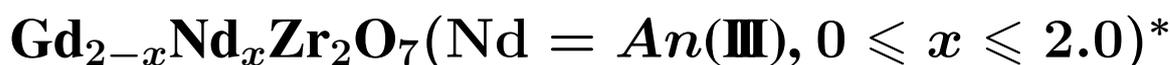
## 4 结论

采用高温固相反应法在 1500 °C 条件下保温 72 h, 成功制备了微米量级烧绿石相  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) 系列固化体样

品.  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) 系列固化体样品密度随固溶量  $x$  值的增加而呈现逐渐下降趋势, 但均在  $5.76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上; 固化体的维氏硬度值  $H_V$  与固化体  $x$  之间满足  $H_V = 695.18636 - 162.64091x$  ( $H_V \geq 400 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) 的线性关系.

- [1] Amin Y M 1989 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **280** 314  
 [2] Nasdala L, Irmer G, Wolf D 1995 *Eur. J. Mineral.* **7** 471  
 [3] Weber W J 1991 *Radiation Effects and Defects in Solids* **115** 341  
 [4] Clarke D R 1983 *Ann. Rev. Mater. Sci.* **13** 191  
 [5] Robert L E J 1990 *Annu. Rev. Part. Sci.* **40** 79  
 [6] Wang S X, Begg B D, Wang L M, Ewing R C, Weber W J, Govidan Kutty K V 1999 *J. Mater. Res.* **14** 4470  
 [7] Weber W J, Ewing R C 2000 *Science* **289** 2051  
 [8] Sickafus K E, Minervini L, Grimes R W 2000 *Science* **289** 748  
 [9] Ewing R C, Weber W J, Lian J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 5949  
 [10] Chen J, Lian J, Wang L M, Ewing R C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1989  
 [11] Lian J, Wang L M, Chen J, Sun K, Ewing R C, Farmer J M, Boatner L A 2003 *Acta Mater.* **51** 1493  
 [12] Lian J, Wang L M, Haire R G, Helean K B, Ewing R C 2004 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **218** 236  
 [13] Lian J, Ewing R C, Wang L M, Helean K B 2004 *J. Mater. Res.* **19** 1575  
 [14] Zhang F X, Lian J, Zhang J M, Moreno K J, Fuentes A F, Wang Z W, Ewing R C 2010 *Journal of Alloy and Compounds* **494** 34  
 [15] Pan Z L 1993 *Crystallography and Mineralogy* (Vol. 1) (Beijing: Geology Press) p152 (in Chinese) [潘兆鲁 1993 结晶学及矿物学(上)(北京:地质出版社)第152页]

## Relation of containment capacity with phase composition, density and Vickers hardness of simulated waste forms



Duan Tao<sup>1)2)†</sup> Lu Xi-Rui<sup>2)</sup> Liu Xiao-Nan<sup>2)</sup> Zhu Wen-Kun<sup>2)</sup> Huang Ye-Ju<sup>2)</sup>

1) (Fundament on Nuclear Waste and Environmental Security Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

2) (Laboratory for Extreme Conditions Matter Properties, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

(Received 9 April 2012; revised manuscript received 22 May 2012)

### Abstract

In order to investigate the capability of  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore as a waste form for immobilizing trivalent actinides nuclides,  $\text{Nd(III)}$  is used as an alternative substance for  $\text{An(III)}$ . The compounds in the system  $\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) are synthesized at  $1500^\circ\text{C}$  for 72 h by high temperature solid state reaction method, using  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  powders as the raw materials. The phase, intensity, Vickers hardness and microcosmic shape are characterized by X-ray diffraction, Vickers hardness tester, scanning electron microscopy and so on. The results indicate that the phase of synthesized waste form with plate-shape keeps the phase of pyrochlore. The intensity of compound slightly decreases with the increase of the containment capacity value  $x$ , but it is above  $5.76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . The value of Vickers hardness also decreases with the increase of  $x$ . The values of  $x$  and Vickers hardness are linearly related by  $H_V = 695.18636 - 162.64091 x$  ( $H_V \geq 400 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ ).

**Keywords:**  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore, waste forms, containment capacity, phase composition

**PACS:** 28.41.Kw

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51074131, 21007052), and the Fundament on Nuclear Waste and Environmental Security Laboratory, China (Grant No. 11zxnk09).

† E-mail: duant@ustc.edu.cn