

掺钕钙钛锆石、榍石组合矿物固化体的 浸出性能

滕元成¹, 李玉香¹, 徐会杰², 任雪潭¹

(1. 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; 2. 保定天威薄膜光伏有限公司, 河北 保定 071051)

摘要:以硅酸锆($ZrSiO_4$)、碳酸钙($CaCO_3$)、二氧化钛(TiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)和氧化钕(Nd_2O_3)为原料, 采用固相反应工艺, 制备掺钕钙钛锆石、榍石组合矿物固化体, 借助 X 射线衍射(XRD)、背散射二次电子像(BSE)、荧光光谱(FS)、能谱(EDS)等分析手段, 研究掺钕钙钛锆石、榍石组合矿物固化体的化学稳定性。结果表明, 钙钛锆石、榍石的组合矿物能很好地固溶 Nd, 固化体具有良好的化学稳定性; 在 90 °C, 第 42 d, CZ15-1260、CZA15-1260、CA15-1260 固化体样品的平均归一化浸出率分别为 1.82×10^{-4} 、 1.38×10^{-4} 、 $1.48 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$; 固化体的较佳烧结温度为 1 260 °C。

关键词: 榍石; 钙钛锆石; 固化体; 浸出率

中图分类号: TL326

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2010)10-1179-06

Leaching Performance of Compounding Minerals of Zirconolite and Spene Doped Neodymium

TENG Yuan-cheng¹, LI Yu-xiang¹, XU Hui-jie², REN Xue-tan¹

(1. *State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;*
2. *Baoding Tianwei Solarfilms Co., Ltd., Baoding 071051, China*)

Abstract: The synroc form of compounding minerals of zirconolite and spene doped neodymium was prepared by using zircon, calcium carbonate, titanium dioxide, alumina, neodymium oxide as raw materials and solid phase reaction. The chemical durability of synroc form was researched by means of X-ray diffraction (XRD), backscattering scanning electron microscopy (BSE), energy dispersive spectroscopy (EDS), fluorescence spectrum (FS) and so on. The results indicate that the compounding minerals of zirconolite and spene can dissolve commendably neodymium, and its synroc form has a good chemical durability. The unitary average leaching rates of neodymium of sample CZ15-1260, CZA15-1260 and CA15-1260 are 1.82×10^{-4} , 1.38×10^{-4} , $1.48 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, respectively at 90 °C, the 42nd day. The better sintering tempera-

ture of synroc form is 1 260 °C.

Key words: sphene; zirconolite; form; leaching rate

高放废物(HLW)是一种放射性强、毒性大、半衰期长、释热量多的特殊废物,必须对其进行安全固化处理与处置,使之与生物圈充分、可靠地隔离,其隔离时间需超过1万年^[1-2]。人造岩石(Synroc)具有优良的化学稳定性、机械稳定性、热稳定性、抗辐照稳定性,且放射性核素可固溶在稳定矿物的晶格中,因此,人造岩石被认为是锕系核素理想的固化介质材料^[3]。

钙钛锆石($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$)和榍石(CaTiSiO_5)具有优异的稳定性,能够将锕系核素作为晶体的组成部分固定在晶格中,其人造岩石固化体具有很好的长期安全性,是人造岩石固化处理HLW理想的介质材料^[4-9]。国内外对钙钛锆石的制备、稳定性评价、固溶机制、固化体的制备及其性能等方面进行了较全面的研究^[3,10-11],对榍石及钙钛锆石、榍石组合矿物的研究报道很少。文献[9]采用溶胶-凝胶法、共沉淀法和溶液燃烧法在1 000~1 200 °C合成了 CaTiSiO_5 。文献[12-14]采用简洁实用的固相反应工艺,研究了榍石及钙钛锆石、榍石组合矿物的合成及其模拟核素固化体的制备和性能。

本研究以 ZrSiO_4 、 TiO_2 、 CaCO_3 为原料,采用固相反应制备掺钕钙钛锆石、榍石组合矿物固化体,研究固化体的化学稳定性。

1 实验

1.1 实验配方设计

锕系元素的晶体化学性质与价态相同、离子半径相近的稀土元素接近, Nd^{3+} 的离子半径与 U^{3+} 、 Pu^{3+} 、 Am^{3+} 和 Cm^{3+} 等相近。参照国内外相关研究工作的经验,本文用 Nd^{3+} 来模拟 An^{3+} (三价锕系核素)。在配方设计时,采用考虑电价补偿和不考虑电价补偿两种实验方案。

依据类质同像原理, Nd^{3+} 可被固溶在榍石的 Ca^{2+} 位以及钙钛锆石的 Ca^{2+} 位、 Zr^{4+} 位,选择 Al^{3+} 进行电价补偿, Al^{3+} 可占据钙钛锆石和榍石的 Ti^{4+} 位。根据文献[5],在设计配方时,针对 Nd^{3+} 在钙钛锆石晶体中的固溶设计了3种固溶机制:1) Nd^{3+} 固溶在钙钛锆石的 Ca^{2+} 位和 Zr^{4+} 位的摩尔数各占50%,理论上形成的固

溶体为 $\text{Ca}_{1-x/2}\text{Nd}_x\text{Zr}_{1-x/2}\text{Ti}_2\text{O}_7$;2) 当掺入Nd为 $(x+y)/2$ mol时, $y/4$ mol的 Nd^{3+} 固溶在 Zr^{4+} 位, $(x/2+y/4)$ mol的 Nd^{3+} 占据 Ca^{2+} 位,引入 $x/2$ mol的 Al^{3+} 置换 Ti^{4+} 以保持电价平衡,形成的固溶体为 $\text{Ca}_{1-x/2-y/4}\text{Nd}_{(x+y)/2}\text{Zr}_{1-y/4}\text{Al}_{x/2}\text{Ti}_{2-x/2}\text{O}_7$;3) Nd^{3+} 固溶在 Ca^{2+} 位,引入与 Nd^{3+} 等摩尔数的 Al^{3+} 置换 Ti^{4+} 以补偿电价,形成的固溶体为 $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{ZrAl}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_7$ 。前期的研究^[13]表明,在未引入电价补偿离子(如 Al^{3+})时, Nd^{3+} 很难固溶在榍石中形成固溶体($\text{Ca}_{1-3x}\text{Nd}_{2x}\text{TiSiO}_5$)。设计 Nd^{3+} 在榍石晶体中的固溶机制时,引入 Al^{3+} 作为电价补偿离子,形成的固溶体为 $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{SiO}_5$ 。设计的实验配方的化学式为:

配方 CZ: $n(\text{Ca}_{1-x/2}\text{Nd}_x\text{Zr}_{1-x/2}\text{Ti}_2\text{O}_7) : n(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{SiO}_5) = (2/(2-x)) : 1$, 取 $x=0.15$ 。

配方 CZA: $n(\text{Ca}_{1-x/2-y/4}\text{Nd}_{(x+y)/2}\text{Zr}_{1-y/4}\text{Al}_{x/2}\text{Ti}_{2-x/2}\text{O}_7) : n(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{SiO}_5) = (4/(4-y)) : 1$, 取 $x=y=0.15$ 。

配方 CA: $n(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{ZrAl}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_7) : n(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{SiO}_5) = 1 : 1$, 取 $x=0.15$ 。

配方 CZ、CZA、CA 中钙钛锆石固溶体与榍石固溶体的摩尔比是根据 ZrSiO_4 中Zr与Si的摩尔比,利用设计的Nd在钙钛锆石和榍石中的固溶方式,通过计算得到的。前期的研究表明,Nd在钙钛锆石、榍石组合矿物中的最高化学固容量为0.25个结构单元,即 $x=0.25$ 或 $x=y=0.25$,本研究选取的配方为 $x=0.15$ 或 $x=y=0.15$ 。

1.2 样品制备

实验采用硅酸锆(ZrSiO_4)、碳酸钙(CaCO_3)、二氧化钛(TiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)和氧化钕(Nd_2O_3)为原料。 ZrSiO_4 产自澳大利亚,其平均粒径约1 μm ,硅酸锆质量分数为95.2%,碳酸钙、二氧化钛、氧化铝和氧化钕均为分析纯的化学试剂。实验的工艺流程为:硅酸锆、碳酸钙、二氧化钛、氧化铝、氧化钕→配料→细磨→预煅烧→压制成型→烧结→固化体样品。实验配方和样品列于表1。

表 1 实验配方和样品
Table 1 Formulas and samples

配方号	配方化学式	样品号	烧结温度/℃
CZ	$n(\text{Ca}_{0.925}\text{Nd}_{0.15}\text{Zr}_{0.925}\text{Ti}_2\text{O}_7) : n(\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{SiO}_5) = 1.081 : 1$	CZ15-1200	1 200
		CZ15-1230	1 230
		CZ15-1260	1 260
		CZ15-1290	1 290
CZA	$n(\text{Ca}_{0.8875}\text{Nd}_{0.15}\text{Zr}_{0.9625}\text{Al}_{0.075}\text{Ti}_{1.925}\text{O}_7) : n(\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{SiO}_5) = 1.039 : 1$	CZA15-1200	1 200
		CZA15-1230	1 230
		CZA15-1260	1 260
		CZA15-1290	1 290
CA	$n(\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{ZrAl}_{0.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_7) : n(\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{SiO}_5) = 1 : 1$	CA15-1200	1 200
		CA15-1230	1 230
		CA15-1260	1 260
		CA15-1290	1 290

1.3 分析测试

采用日本理学电机公司 D/max III A 型 X 衍射分析仪对样品进行 X 射线衍射分析 (XRD)。用日立 S-4700 型扫描电镜和 INCA Energy 350 型能谱仪分别对样品进行背散射二次电子像 (BSE) 和能谱 (EDS) 分析。参照放射性废物固化体长期浸出试验估价标准 (GB 7023—86) 和 MCC-1 法^[15] 测定固化体中 Nd 的浸出率。用咪唑和丙氨酸作为络合剂, 采用美国 PE 仪器公司的 LS55 荧光光谱仪, 测定浸出液中 Nd^{3+} 的浓度 (分析溶液 pH 为 3, 最大和最小激发波长分别为 340 nm 和 410 nm)。

2 结果分析与讨论

2.1 固化体的烧结温度

采用阿基米德原理测定了 CZ、CZA、CA 3 个系列的密度, 实验结果示于图 1。由图 1 可知, 随着烧结温度的升高, 密度逐渐增大, 在 1 260 ℃ 达到最大值, 到 1 290 ℃, 样品的密度略有降低。这是由于过高的烧结温度使得玻璃相增加, 玻璃相粘度下降, 小气孔汇集成较大气孔, 样品出现一定程度的膨胀, 造成样品密度的降低。因此, CZ、CZA、CA 3 个配方的较佳烧结温度为 1 260 ℃。

2.2 固化体的物相分析

在较佳烧结温度下获得的 CZ15-1260、CZA15-1260 和 CA15-1260 样品, 其晶相均为 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 和 CaTiSiO_5 , 仔细分析衍射峰的相对强度, 3 个样品中 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 和 CaTiSiO_5 的相对含量差异不明显 (图 2)。这表明 3 个固化体样品的晶相是 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 和 CaTiSiO_5 组合矿物, 且掺入的 Nd 已固溶在组合矿物中, 形成了 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 和 CaTiSiO_5 的固溶体, 实现了配方设计的预期目标。

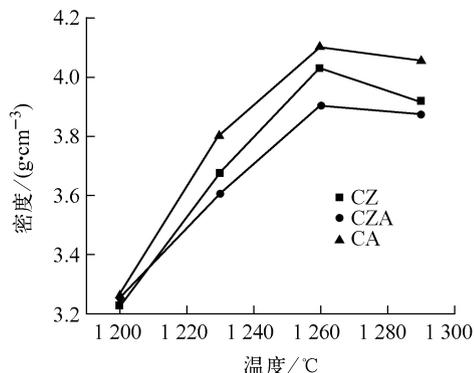


图 1 CZ、CZA、CA 系列样品的密度与烧结温度关系

Fig. 1 Densities vs. sintering temperatures of sample CZ, CZA and CA series

样品 CZ15-1260, CZA15-1260 和 CA15-1260 的 BSE 照片示于图 3。可见, 3 个样品均为粒状或短柱状晶粒, 平均晶粒约为 $1 \mu\text{m}$, 无明显玻璃相, 这与 XRD 的分析结果是一致的。BSE 表明, 3 个样品均由亮、暗两种衬度的晶相组成。结合表 2 结果表明, 亮相是掺 Nd 的 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 的固溶体, 暗相为掺 Nd 的 CaTiSiO_5 的固溶体。因 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 和 CaTiSiO_5 的固溶体是通过非均相固相反应形成的, 单个晶粒的组成与设计 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 和 CaTiSiO_5 固溶体的组成存在一定差异, 样品 CZA15-1260 的 EDS 分析结果与设计 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 和 CaTiSiO_5 固溶体的组成差异较小, 这说明 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 和 CaTiSiO_5 固溶 Nd 的固溶机制是配方 CZA 设计的固溶机制, $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 固溶 Nd 的固溶机制与文献报道是一致的^[5]。上述分析进一步表明, 1260°C 烧结获得的样品是固溶 Nd 的

$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 、 CaTiSiO_5 组合矿物固化体。

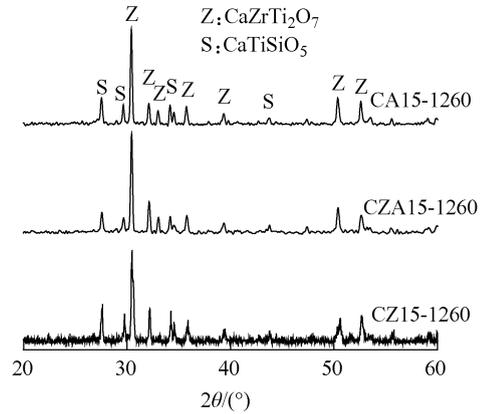


图 2 样品 CZ15-1260、CZA15-1260 和 CA15-1260 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of sample CZ15-1260, CZA15-1260 and CA15-1260

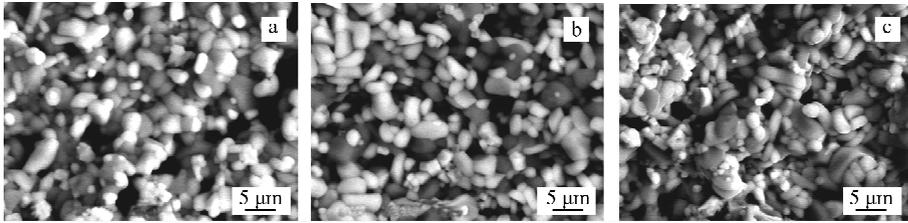


图 3 样品 CZ15-1260(a)、CZA15-1260(b)和 CA15-1260(c)的 BSE 照片

Fig. 3 BSE of sample CZ15-1260 (a), CZA15-1260 (b) and CA15-1260 (c)

表 2 样品 CZ15-1260、CZA15-1260、CA15-1260 的 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of sample CZ15-1260, CZA15-1260 and CA15-1260

样品	物相	指标	化学式	$w/\%$					
				Al	Si	Zr	Ca	Ti	Nd
CZ15-1260	楣石	EDS	$\text{Ca}_{0.915}\text{Nd}_{0.114}\text{Al}_{0.129}\text{Zr}_{0.100}\text{Ti}_{0.865}\text{Si}_{0.896}\text{O}_5$	2.63	19.00	6.86	27.71	31.41	12.39
		配方	$\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{SiO}_5$	4.12	21.37	0	24.43	29.31	20.76
	钙钛锆石	EDS	$\text{Ca}_{1.081}\text{Nd}_{0.143}\text{Al}_{0.116}\text{Zr}_{0.449}\text{Ti}_{1.676}\text{Si}_{0.640}\text{O}_7$	1.52	8.69	19.81	20.97	39.01	9.99
		配方	$\text{Ca}_{0.925}\text{Nd}_{0.15}\text{Zr}_{0.925}\text{Ti}_2\text{O}_7$	0	0	31.92	14.03	42.11	11.93
CZA15-1260	楣石	EDS	$\text{Ca}_{0.845}\text{Nd}_{0.155}\text{Al}_{0.186}\text{Zr}_{0.076}\text{Ti}_{0.813}\text{Si}_{0.933}\text{O}_5$	3.77	19.63	5.21	25.37	29.29	16.73
		配方	$\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{SiO}_5$	4.12	21.37	0	24.43	29.31	20.76
	钙钛锆石	EDS	$\text{Ca}_{0.712}\text{Nd}_{0.151}\text{Al}_{0.138}\text{Zr}_{0.878}\text{Ti}_{1.653}\text{Si}_{0.397}\text{O}_7$	1.67	4.95	35.61	12.70	35.37	10.53
		配方	$\text{Ca}_{0.8875}\text{Nd}_{0.15}\text{Zr}_{0.9625}\text{Al}_{0.075}\text{Ti}_{1.925}\text{O}_7$	11.12	0	35.79	14.08	37.76	11.26
CA15-1260	楣石	EDS	$\text{Ca}_{0.904}\text{Nd}_{0.079}\text{Al}_{0.103}\text{Zr}_{0.089}\text{Ti}_{0.972}\text{Si}_{0.851}\text{O}_5$	2.16	18.48	6.30	28.06	36.20	8.80
		配方	$\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{SiO}_5$	4.12	21.37	0	24.43	29.31	20.76
	钙钛锆石	EDS	$\text{Ca}_{1.135}\text{Nd}_{0.121}\text{Al}_{0.107}\text{Zr}_{0.443}\text{Ti}_{1.539}\text{Si}_{0.780}\text{O}_7$	1.43	10.83	19.97	22.51	36.63	8.63
		配方	$\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{ZrAl}_{0.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_7$	1.23	7.62	18.36	24.93	40.21	7.64

2.3 固化体的化学稳定性

浸出试验固化体样品的尺寸为 $\phi 25 \text{ mm} \times 26.5 \text{ mm}$, CZ15-1260、CZA15-1260 和 CA15-1260 样品各取两个,浸出温度为 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 。浸出试验结果列于表 3 和 4。

表 3 固化体中 Nd 的浸出率

Table 3 Leaching rate of Nd in synroc forms

浸出 天数	3 组样品中 Nd 的浸出率/($\text{nm} \cdot \text{d}^{-1}$)					
	CZ15-1260		CZA15-1260		CA15-1260	
1	7.2	6.9	6.27	5.86	5.7	6.3
3	2.2	2.5	2.30	2.18	2.6	2.9
7	0.54	0.62	0.45	0.51	0.40	0.38
10	0.40	0.37	0.39	0.41	0.36	0.33
14	0.31	0.30	0.24	0.20	0.27	0.26
21	0.18	0.19	0.23	0.19	0.16	0.15
28	0.19	0.18	0.13	0.12	0.15	0.15
35	0.17	0.17	0.12	0.12	0.14	0.14
42	0.16	0.16	0.12	0.11	0.13	0.13

表 4 固化体中 Nd 的归一化浸出率

Table 4 Unitary leaching rate of Nd in synroc forms

浸出 天数	10^4 归一化浸出率/($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)					
	CZ15-1260		CZA15-1260		CA15-1260	
1	79.5	78.8	58.9	60.2	63.7	64.5
3	30.12	32.40	24.4	29.0	38.6	36.2
7	11.12	12.51	10.9	11.0	12.57	12.63
10	5.35	5.86	4.88	4.95	5.21	5.25
14	3.02	3.12	2.87	2.79	2.92	2.98
21	2.22	2.28	1.82	1.74	1.85	1.97
28	1.98	1.94	1.64	1.57	1.64	1.45
35	1.88	1.90	1.62	1.52	1.60	1.42
42	1.80	1.84	1.40	1.36	1.56	1.39

分析表 3 和 4 可知,在 3 组 6 个样品中,Nd 的浸出率、归一化浸出率差异很小,与 CZ15-1260 样品相比,CZA15-1260、CA15-1260 的浸出率和归一化浸出率略低,这表明 CZ15-1260、CZA15-1260 和 CA15-1260 对 Nd 的固溶情况及其化学稳定性无明显差异。尽管 CZ15、CZA15、CA15 3 个配方不同,但差异不大,CaZrTi₂O₇ 和 CaTiSiO₅ 固溶 Nd 的固溶机

制符合 CZA 配方的设计思路,CA15 配方与 CZA15 配方最接近,因此,样品 CZA15-1260、CA15-1260 的浸出率和归一化浸出率略低。随着浸出时间的增加,固化体样品的浸出率和归一化浸出率逐渐降低,28 d 以后,趋于稳定并保持在一较低水平,符合固化体元素浸出率的一般规律。42 d, CZ15-1260、CZA15-1260、CA15-1260 的浸出率分别为 0.16、0.115、0.13 $\text{nm} \cdot \text{d}^{-1}$,平均浸出率为 0.135 $\text{nm} \cdot \text{d}^{-1}$; 3 组样品的归一化浸出率分别为 1.82×10^{-4} 、 1.38×10^{-4} 、 $1.48 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,平均归一化浸出率为 $1.48 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。综上所述,掺钹钙钛锆石、榍石组合矿物固化体具有良好的化学稳定性,能够满足 HLW 固化体化学稳定性的要求。

3 结论

1) 以 ZrSiO₄、TiO₂、CaCO₃ 为主要原料,采用固相反应和采用常压烧结工艺,可获得掺钹钙钛锆石、榍石组合矿物固化体。

2) 掺钹钙钛锆石、榍石组合矿物固化体具有良好的化学稳定性,CZ15-1260、CZA15-1260、CA15-1260 样品 42 d 的平均归一化浸出率分别是 1.82×10^{-4} 、 1.38×10^{-4} 、 $1.48 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

3) CaZrTi₂O₇ 和 CaTiSiO₅ 固溶 Nd 的固溶机制符合 CZA 配方的设计思想。

4) 掺钹钙钛锆石、榍石组合矿物固化体的较佳烧结温度为 $1260 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] 杨建文,罗上庚,李宝军,等. 富烧绿石人造岩石固化模拟铜系废物[J]. 原子能科学技术,2001,35(增刊):104-109.
YANG Jianwen, LUO Shanggeng, LI Baojun, et al. Pyrochlore-rich synroc for immobilization of actinides[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2001, 35 (Suppl.): 104-109 (in Chinese).
- [2] EWING R C. Nuclear waste forms for actinides [J]. National Academy of Sciences Colloquium, 1999, 3: 3 432-3 439.
- [3] VANCE E R, LUMPKIN G R, CARTER M L, et al. Incorporation of uranium in zirconolite

- (CaZrTi₂O₇) [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(7): 1 853-1 859.
- [4] FROST B R, CHAMBERLAIN K R, SCHUMACHER J C. Sphene titanite; Phase relations and role as a geochronometer[J]. *Chemical Geology*, 2000, 172: 131-148.
- [5] 朱鑫璋, 罗上庚, 汪德熙. 锆系元素的人造岩石固化[J]. *核科学与工程*, 1997, 17(2): 173-178. ZHU Xinzhang, LUO Shanggen, WANG Dexi. Synroc for actinides immobilization[J]. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*, 1997, 17(2): 173-178(in Chinese).
- [6] 卢喜瑞, 崔春龙, 康厚军. 凤凰山岩浆岩中榍石的结构演化及稳定性研究[J]. *辐射防护*, 2008, 28(4): 232-237. LU Xirui, CUI Chunlong, KANG Houjun. Research on the structural evolution and stability of sphenes from magmagranite in Fenghuang Mountain[J]. *Radiation Protection*, 2008, 28(4): 232-237(in Chinese).
- [7] 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 ICP-MS[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(6): 1 051-1 066.
- [8] LETURCQ A G, McGLINN P J, BARBE C, et al. Aqueous alteration of nearly pure Nd-doped zirconolite (Ca_{0.8}Nd_{0.2}ZrTi_{1.8}Al_{0.2}O₇), a passivating layer control[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20: 899-906.
- [9] MUTHURAMAN M, PATIL K C. Synthesis, properties, sintering and microstructure of sphene, CaTiSiO₅; A comparative study of coprecipitation, sol-gel and combustion processes [J]. *Mater Research Bulletin*, 1998, 33(4): 655-661.
- [10] ZHANG Y, STEWART M W A, LI H, et al. Zirconolite-rich titanate ceramics for immobilisation of actinides—Waste form/HIP caninteractions and chemical durability [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 395: 69-74.
- [11] STRACHAN D M, SCHEELE R D, BUCK E C, et al. Radiation damage effects in candidate titanates for Pu disposition; Zirconolite[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 372: 16-31.
- [12] 滕元成, 周时光, 卢忠远. 钙钛锆石和榍石的合成及烧结 [J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(7): 810-814. TENG Yuancheng, ZHOU Shiguang, LU Zhongyuan. Synthesis and sintering of zirconolite and sphene[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(7): 810-814(in Chinese).
- [13] 滕元成, 曾冲盛, 任雪潭, 等. 榍石固溶体中铀的固溶量[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).
- [14] 滕元成, 张朝彬, 车春霞, 等. 人造岩石固化掺铀模拟放射性焚烧灰[J]. *原子能科学技术*, 2008, 42(1): 43-48. TENG Yuancheng, ZHANG Chaobing, CHE Chunxia, et al. Synroc immobilization of simulated radioactive incineration ash doped uranium[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2008, 42(1): 43-48(in Chinese).
- [15] MCC. Nuclear waste materials handbook test methods; MCC-1P static leach test method[S]. USA: Materials Characterization Center, 1983.