

· 综述与进展 ·

放射性核素固化材料榍石的研究进展

刘孙利, 白彬, 张铭, 孙亚平, 褚健, 王绪, 王洪龙

(中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 江油 621907)

摘要: 高放废物的安全处置是核工业发展的关键性问题之一。榍石(CaTiSiO_5)因其优良的化学稳定性和核素包容能力,被用作放射性核素固化的备选材料。在长期的地质处置过程中,榍石固化体中的放射性核素发生衰变,导致其晶格损伤,其中又以 α 衰变最为显著。为评估榍石固化体在放射性核素衰变过程中的物理化学性质变化和长期稳定性,研究榍石的辐照损伤机理尤为重要。本文综述了榍石的晶体结构中放射性核素的可能存在位置、高温高压和辐照损伤引起榍石的结构相变、榍石的红外和拉曼光谱、核素固化体榍石的合成方法、固化体辐照损伤效应和机理、非晶态榍石的高温再结晶、氢在辐照损伤固化体榍石中的行为以及水或者溶液与固化体的反应等,并针对辐照损伤榍石在原子尺度上非晶态的结构问题、存在长期争论的辐照损伤非晶态和快速冷却熔融相的“玻璃态”之间的结构异同、榍石中锕系核素的氧化态、高温退火无法使辐照损伤榍石晶体结构完全恢复、低温水热反应能否使辐照损伤榍石再结晶等基础科学上的争议等进行了讨论和评述。

关键词: 榍石;核素固化;辐照损伤;非晶态

中图分类号: O56; P578.94⁺9

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)02-0259-14

The progress of research on titanite, a host-phase for radioactive nuclides

LIU Sun-li, BAI Bin, ZHANG Ming, SUN Ya-ping, CHU Jian, WANG Xu and WANG Hong-long

(Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jiangyou, 621907, China)

Abstract: Safe disposals of high level radioactive-waste have become a serious problem for the sustainable and healthy development of the nuclear industry. Nuclear waste forms based on crystalline mineral phases have attracted great attention, because of their excellent performance. Among them, titanite or sphene (CaTiSiO_5) is proposed as a host phase for the immobilization of radioactive nuclides, especially high level of nuclear wastes, because of its good anti-radiation properties. Due to radioactive decay of radionuclides, especially α -decay, the crystal structure of titanite may be damaged and in the metamict, an aperiodic or amorphous state. In order to evaluate the physical and chemical properties and long-term stability of titanite solidification, it is necessary to study the irradiation damage mechanism of titanite. This paper reviews the main research achievements of titanite in recent years, which include the possible location of radioactive nuclides in its crystal structure, high temperature/high pressure-induced and radiation-induced phase transitions, infrared and Raman spectroscopy, synthesis methods, irradiation damage effect and damage mechanism, annealing induced recrystallization after metamictization, hydrogen behavior, leaching in solutions and so on. In addition, some scientific controversies, such as the crystal structure of metamict titanite

收稿日期: 2018-05-21; 接受日期: 2018-11-14; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41372055, 11705169)

作者简介: 刘孙利(1989-), 男, 硕士, 主要研究领域为放射性废物处理与处置, E-mail: liusunli@126.com; 通讯作者: 白彬, E-mail: baibin@caep.cn; 张铭, E-mail: mzhanguk@gmail.com。

in the atomic scale, the oxidation state of actinides in titanite, structural similarities or differences between metamict titanite and “glassy state titanite”, the reason why high temperature cannot completely restore the crystal structure of metamict titanite, and the problem whether there is any recrystallization during low temperature hydrothermal reactions of radiation damaged titanite, are discussed and reviewed.

Key words: titanite; nuclear waste host-phase; radiation damage; metamict

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41372055, 11705169)

核能的广泛使用、核设施的退役以及放射性核素的科研和应用都会产生高放废物(high level radioactive-waste, HLW),高放废物的处理与处置已成为世界性难题,也是制约核能发展的瓶颈(Donald *et al.*, 1997; Ewing, 1999; Lumpkin, 2001)。目前国际公认的最安全可行的高放废物处置方式是深地质处置,即首先采用固化基材将高放废物固化,使其转变成密实、机械强度高、化学惰性的固态形式,然后通过“工程屏障”密封隔离,使其长眠于地下。最初的HLW固化体材料主要有陶瓷(含多种矿物)、玻璃和玻璃陶瓷3类。矿物固化体由于具有良好的化学稳定性、机械稳定性、热稳定性和抗辐照性能,被认为是第2代HLW固化体(Ringwood *et al.*, 1979; Ewing, 1999)。目前提出的适合HLW固化的矿物有10多种,大多数为地球上稳定的矿物,榍石(titanite, CaTiSiO_5)是其中之一(Lutze and Ewing 1988; Muthuraman and Patio, 1998),是包容核设施退役和快堆“燃烧”最终产生Pu的理想矿相(Gascoyne, 1986)。富含榍石晶相的玻璃陶瓷在加拿大已经获得了实际应用,这也是目前国际上矿物固化得到的唯一应用(Hayward and Cecchetto, 1981; Hayward *et al.*, 1983)。

核素固化体中的锕系核素会自发产生 α 、 β 和 γ 衰变,造成固化体晶格损伤主要是 α 衰变作用的结果。在 α 衰变损伤过程中,伴随着两个过程:①1个4.5~5.8 MeV的 α 粒子被释放出来,平均射程约为15~22 μm ,它的大部分能量被电离作用耗散,造成其运动轨迹周边好几百个原子被移位,形成Frenkel缺陷;②能量约为0.07~0.1 MeV的反冲核(重核,平均射程30~40 nm)与几千个原子发生弹性碰撞,材料长程有序结构遭到破坏,使晶体变成无序结构,整个衰变过程造成严重的结构损伤,损伤的积累导致非周期性结构和蛻晶质状态(非晶态, metamictization)的形成(Chakoumakos *et al.*, 1987)。研究和评估核素固化体在长期处置过程中的稳定性、辐照损伤效应和辐照损伤机理是核素固化体应用的重要

环节。

目前研究和评估核素固化材料辐照效应的方法有研究富含U/Th的天然矿石、分析合成包含放射性核素的样品、利用高能重离子轰击样品模拟辐照效应以及计算机模拟。其中分析天然矿石的方法相对安全、简便(因为放射性核素含量低),并且在固化体辐照效应研究中最接近真实情况(很多样品被辐照了数千万年)。

常见的天然榍石含有放射性元素(U、Th)以及一些其他稀土元素(Rare Earth Elements, REEs)。天然样品中的辐照程度可以定量地用辐照量(D_a ,单位 α -decays/g)来描述。 D_a 可以利用样品中U和Th含量以及样品年龄通过下面计算而获得(Murakami *et al.*, 1991):

$$D_a = 8 C_U \cdot N_A \cdot 0.9928 (e^{\lambda_{238}t} - 1) / 10^6 M_{238} + 7 C_U \cdot N_A \cdot 0.0072 (e^{\lambda_{235}t} - 1) / 10^6 M_{235} + 6 C_{Th} \cdot N_A (e^{\lambda_{232}t} - 1) / 10^6 M_{232} \quad (1)$$

式中, C_U 和 C_{Th} 是样品的U和Th含量(单位 10^{-6}), N_A 是阿伏伽德罗常数, M_{238} 、 M_{235} 和 M_{232} 是有关同位素的质量,而 λ_{238} 、 λ_{235} 和 λ_{232} 是对应同位素的衰变常数, t 为样品年龄。对榍石的研究表明(Salje *et al.*, 2012),在 D_a 为 2.6×10^{18} α -decays/g时,变生榍石基本处于完全非晶态状态,这时候晶体中非晶部分占的比例 f (amorphous fraction, 非晶化系数)为1。需要注意的是, D_a 反映的是样品曾经受到过的总辐照剂量, f 描述的是样品当前的辐照损伤程度,它们给出的辐照损伤结果并不一定完全一致。例如,在经受过天然地质高热的样品,由于高温引起的再结晶和晶格的恢复会导致实际的损伤程度改变,但通过公式(1)计算出的辐照剂量不受影响,因而样品的 f 值对其结构的损伤程度的描述更准确。

1 研究现状

1.1 化学成分和晶体结构

榍石按来源可分为人工合成榍石和天然榍石两

类。人工合成的纯榧石理想化学式是 CaTiSiO_5 , 单斜晶系, 空间群 $P2_1/a$ ($Z = 4$), 晶胞参数为 $a = 7.069 \text{ \AA}$, $b = 8.722 \text{ \AA}$, $c = 6.566 \text{ \AA}$, $\beta = 113.86^\circ$ 。榧石晶体结构(图1)中最大的特征是 $[\text{CaO}_7]$ 多面体、 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{TiO}_6]$ 八面体以共棱的形式正反相间排列成链, 沿 $[011]$ 方向延伸; $[\text{TiO}_6]$ 八面体近似平行 a 方向以共顶(O_1 连接)的形式连接成链; 由于Ti原子不是位于 $[\text{TiO}_6]$ 八面体中心, O原子共有5类(Speer and Gibbs, 1976; Heurck *et al.*, 1991)。

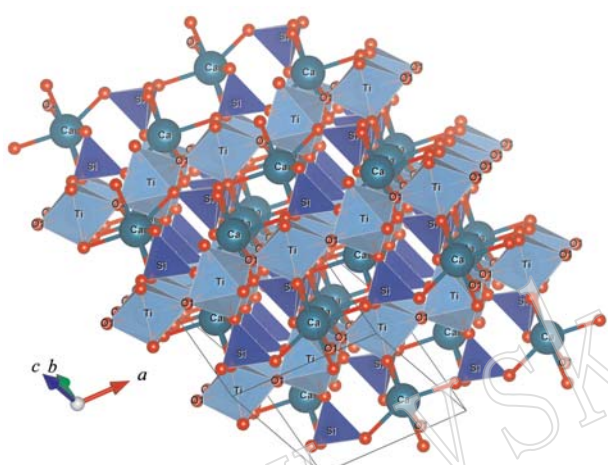


图1 榧石 $P2_1/a$ 相晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of $P2_1/a$ titanite

使用 VESTA 软件作图, 晶体结构文件来自数据库 Crystallography Open Database (ID: 2107264)

The drawing was done using software VESTA, and the crystal structure data are from Crystallography Open Database (ID: 2107264)

在榧石中, 阳离子和阴离子可以被大量替代。通过陶瓷合成技术, 可以使U和Th替代晶格中的Ca和Ti(Hawthorne *et al.*, 1991)。利用晶格中原子之间的相互作用和势垒, 可将放射性核素“束缚”在晶格中。尽管放射性核素被“困”在晶格位置, 但其 α 、 β 和 γ 衰变仍然存在, 这些衰变的共同作用会使榧石固化体的晶体结构受损, 影响固化体的长期稳定性。

1.2 结构相变和辐照

榧石属于钙钛硅酸盐矿物, 加热到 223°C (常压)左右, 结构发生相变, 由 $P2_1/a$ 转变为 $A2/a$ (或者 $C2/c$)。这种转变, 主要是由于 TiO_6 八面体中的Ti原子从偏心位置向中心位置移动引起的(Speer and Gibbs, 1976; Taylor and Brown 1976; Bismayer *et al.*, 1992; Salje *et al.*, 1993; Zhang *et al.*, 1995;

Meyer *et al.*, 1996; Kek *et al.*, 1997)。通过高温原位红外光谱分析发现(Zhang *et al.*, 1997)在 552°C 处也存在一个结构相变, 但这个相变似乎不涉及对称性变化, 其与 223°C 的结构相变有什么异同之处, 仍未确定。Kunz 等(1996)的研究认为 $P2_1/a \rightarrow A2/a$ 相变在 6.95 GPa (常温)也会发生, 且他们认为高压相变与高温相变的机理不一样。

$P2_1/a \rightarrow A2/a$ 的结构相变表现出诸多物理特性的变化: 电子衍射上表现为 $k+l=2n+1$ 的衍射峰和衍射光斑的消失(Speer and Gibbs, 1976); X射线衍射(XRD)区别甚小, 最明显的是 $(22\bar{1})$ 和 $(21\bar{2})$ 晶面衍射峰的消失(Kunz *et al.*, 1996); 差示扫描量热法(DSC)曲线在相变温度(223°C)出现明显的吸热峰(Zhang *et al.*, 1995); 拉曼光谱在 574 cm^{-1} 出现一个新的峰和一些峰位的偏移(Zhang *et al.*, 2013), 峰总数从48降到21个; 红外某些特征吸收峰发生微小变化(Zhang *et al.*, 1997), 个数从45减少到24(Salje *et al.*, 1993)。

认识榧石中的相变有助于理解榧石作为核素固化体辐照后可能出现的结构变化。早期基于XRD实验的报道, 认为天然榧石(包括无损伤的榧石)均呈现 $A2/a$ 空间群结构(Higgins and Ribbe, 1976), 这是一个让人难以理解并且具有争议的现象。然而, 近年拉曼光谱(Zhang *et al.*, 2013)表征不同含U、Th辐照损伤程度的天然榧石, 发现结晶度很好的天然榧石实际上应该是 $P2_1/a$ 结构, 在损伤程度很高的榧石中出现了 $A2/a$ 对称性的 574 cm^{-1} 峰位, 这意味着损伤程度较高的天然榧石的组成主要是非晶态相, 部分 $A2/a$ 相, 少量 $P2_1/a$ 相。损伤程度较高的榧石之所以存在 $A2/a$ 结构, 可能主要是因为辐照损伤引起了 $P2_1/a \rightarrow A2/a$ 结构相变, 也可能因为有大量的Ti被Al、Fe原子替代, 具体原因还没有相关文献报道。与此同时, 这是否也意味着核素固化体榧石中辐照导致的 $A2/a$ 相相比于 $P2_1/a$ 相更耐辐照?

1.3 榧石的红外、拉曼光谱

拉曼和红外光谱能很好地反映榧石晶体结构中的化学键, 是分析榧石对称性的有力手段, 特别是对解析核素辐照造成的榧石非晶态结构有着独特的优势。根据群论, 榧石的两个不同的晶相($P2_1/a$ 和 $A2/a$)具有不同的光学振动模式(Salje *et al.*, 1993)。对于 $P2_1/a$ 相, $\Gamma_{\text{optic}} = 24 A_g + 24 B_g + 23 A_u + 22 B_u$ (A_g 和 B_g 是拉曼激活, 而 A_u 和 B_u 是红外激

合),其中 48 个拉曼振动,45 个红外振动。然而,对于 $A2/a$ 相, $\Gamma_{\text{optic}} = 9 A_g + 12 B_g + 11 A_u + 13 B_u$,其中 21 个拉曼振动,24 个红外振动。由于测试条件(频率区间)影响导致部分峰的信号微弱,光谱实验一般不能全部测量到所有理论预测的红外和拉曼峰。

作者对结晶度良好的天然榍石和人工合成榍石的红外、拉曼光谱进行了表征,峰位对比及其对应的振动模式如表 1 和表 2。天然榍石来自剑桥大学 Sedgwick 博物馆,人工合成榍石按化学计量比在 1 330℃ 高温环境常压烧结 1 h 制得。拉曼测试条件为:激光波长 532 nm,激光功率 4.5 mW,分辨率 0.9 cm^{-1} ;红外测试采用压片法(1 mg 粉末样品和 200 mg 粉末溴化钾均匀混合后压片),分辨率为 2 cm^{-1} 。

表 1 结晶度良好的天然榍石和人工合成榍石的红外峰位对比及其对应的振动模式

Table 1 Infrared peak positions and band assignments of well-crystalline natural titanite and synthetic titanite

红外峰位/ cm^{-1}		可能振动模式
天然榍石	人工合成榍石	
348		[SiO ₄]转动和平动 Ca—O、Ti—O 复杂相互作用
372		
433	439	
469	472	
499	495	Si—O 弯曲振动
562	562	
650		Ti—O 伸缩振动
683	684	
709	716	
873	875	Si—O 伸缩振动
899	900	
	991	

1.4 固化体榍石的合成

榍石的合成工艺是放射性核素固化至晶格内的技术基础。国外对于榍石的合成研究较早,表 3 总结了部分学者合成榍石的方法、原料、产物以及晶胞参数信息。Speer 和 Gibbs(1976)合成榍石的晶胞参数较 Hollabaugh(1980)的结果大出许多,主要原因是部分 Ti 原子替换了[SiO₄]四面体中的 Si。更有趣的是 Knoche 等(1998)用高温高压法合成榍石晶胞参数比正常尺寸小很多,原因刚好相反,是 Si 原子替换了[TiO₆]八面体中的 Ti,且替换量越多,晶胞越小。Tanaka 等(1988)合成的榍石单晶晶胞参数亦较大,Kunz 等(1996)的晶胞参数为在 6.95 GPa 压力

表 2 结晶度良好的天然榍石和人工合成榍石的拉曼光谱峰位对比及其对应的振动模式

Table 2 Raman peak positions and band assignments of well-crystalline natural titanite and synthetic titanite

拉曼峰位/ cm^{-1}		可能振动模式
天然榍石	人工合成榍石	
115	112	[SiO ₄]转动和平动 Ca—O、Ti—O 复杂相互作用
131		
145	144	
163	165	
182	179	Ca—O 伸缩振动
209	202	
232		Si—O 伸缩振动
252	254	
287	286	
304	303	
317	313	Ti—O 伸缩振动
332		
351	347	
424	423	Si—O 伸缩振动
466	464	
544	533	
605	606	Si—O 伸缩振动
815	814	
856	855	
872	871	Si—O 伸缩振动
911	910	
991	989	

下,且当时榍石为 $A2/a$ 相。

国内针对榍石的研究主要集中在放射性核素的固化应用上。赵发香等(2011)以 Ce 模拟核素 U,利用高温固相反应,合成出了包容 Ce 的榍石基人造岩石固化体,借助 XRD、SEM、EDX 等分析手段对固化体进行表征,并对其抗浸出性能进行了实验。该研究为榍石固化放射性核素 U 提供了有用的数据。也有尝试将 Nd(腾元成等,2009a)、Ce(赵伟等,2010)、U(Teng *et al.*, 2014)替换榍石晶格中的 Ca。其中在 U 的掺杂研究中,对于由 Al 作电价平衡的 $\text{Ca}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{SiO}_5$ 的最佳烧结温度为 1 260℃;在 1 260℃ 条件下,对于 $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{Al}_{2x}\text{SiO}_5$ 和 $\text{Ca}_{1-2y}\text{U}_y\text{TiSiO}_5$ 的掺杂量的进一步研究表明,当 $x \leq 0.065$ 和 $y \leq 0.045$ 时,主相为榍石,并有少量 CaTiO_3 和 SiO_2 ;当 $x \geq 0.07$ 和 $y \geq 0.05$ 时,部分 U 核素未进入榍石晶格中去,因此推断在有 Al 作电价平衡时榍石能够固化更多的 U 核素。

榍石合成工艺的探索可为放射性核素的矿物固化提供技术支持,但现在普遍存在的问题是合成温

表3 榍石的合成方法
Table 3 Synthesis methods of titanite

来源文献	原料	方法	合成要点	产物	榍石晶胞参数				
					$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{\AA}^3$
Speer and Gibbs, 1976	CaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2	固相法	1000℃去除 CO_2 ，1400℃融化，1200℃结晶	$P2_1/a$ 相榍石	7.069	8.722	6.566	113.86	370.2
Hollabaugh, 1980	CaO 、 TiO_2 、 SiO_2 、 H_2O	水热法	800℃、0.2 GPa、51 d	$P2_1/a$ 相榍石、少量 TiO_2	7.057	8.707	6.554	113.80	368.4
Hollabaugh & Rosenberg, 1983	CaSiO_3 、 TiO_2	固相法	1400℃感应炉烧结	$P2_1/a$ 相榍石	7.058	8.709	6.553	113.75	368.7
Tanaka <i>et al.</i> , 1988	CaCO_3 、 TiO_2 、 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	悬浮区熔法	800℃干燥2 h，0.1 GPa 压实，1300℃烧结5 h	$P2_1/a$ 相榍石单晶	7.081	8.736	6.569	113.89	371.5
Kunz <i>et al.</i> , 1996	CaSiO_3 、 TiO_2	固相法	1100℃、14 d 研磨2~3 h，1200℃、21 d、反复	$P2_1/a$ 相榍石、少量 CaTiO_3 、少量 SiO_2	6.891	8.623	6.507	113.06	350.3
Knoche <i>et al.</i> , 1998	CaO 、 TiO_2 、 SiO_2	固相法	1350℃、3.5~12 GPa	$\text{Ca}(\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x)^{\text{IV}}\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_5$ 、未反应原料、超石英、钙钛矿	7.040—0.492x	8.713—0.316x	6.564—0.220x	113.7—0.54x ²	367.8—47.5x
赵发香等, 2011	CaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 CeO_2	固相法	1300℃、2 h	$\text{Ca}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{TiSiO}_5$ 、少量 CaTiO_3 、少量 CeO_2					
Teng <i>et al.</i> , 2014	CaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 Al_2O_3	固相法	1260℃	$\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{Al}_{2x}\text{SiO}_5$ 、 $\text{Ca}_{1-2y}\text{U}_y\text{TiSiO}_5$ 、 CaTiO_3 、 SiO_2 、 UO_2					

度高、工艺复杂以致工程化成本偏高。烧绿石高温高压的合成方法(毛雪丽, 2011; 刘莉等, 2012)表明, 高压作用不仅能降低合成温度, 还能大幅缩短合成时间, 在降低能耗的同时提高效率。然而, 目前对榍石高温高压合成工艺的研究还没有相关文献报道, 该方向的探索预计可以为榍石固化锕系核素的工程化应用提供技术参考。

1.5 辐照引起的固化体榍石的非晶化(蜕晶化)

天然榍石包含 U、Th 等放射性核素, 它们可以存在于榍石晶界中, 亦可直接置换榍石晶格中的 Ca、Ti 元素, 从而形成固溶体。富含放射性核素的天然矿石由于自辐照损伤效应(主要是 U、Th 的 α 衰变)导致的非晶化过程和蜕晶质状态可以模拟矿物固化体所经历的 α 辐照损伤过程。这也是近年来科学研究的重点, 目的是去认识和了解这些矿石的辐照损伤过程、损伤机理及评估它们的耐辐照性能(Lutze and Ewing 1988; Hawthorne *et al.*, 1991; Lumpkin *et al.*, 1991; Ewing *et al.*, 1995; Ewing, 2007, 2011), 为榍石作为矿物固化基材提供一定的技术支持。

天然榍石的蜕晶化过程表现出诸多物理特性的改变: XRD 衍射峰强度下降, 峰宽变大, 晶胞参数增大(Fleet and Henderson, 1985; Vance and Metson, 1985; Hawthorne *et al.*, 1991); 拉曼和红外光谱(图2)谱线变宽, 强度减小, 且某些峰位发生偏移(Vance and Metson, 1985; Hawthorne *et al.*, 1991; Zhang *et al.*, 2002a, 2013); 水化作用(Hawthorne *et al.*, 1991; Salje *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2000a, 2001); 各向异性趋于消失(Zhang *et al.*, 2001); 体积膨胀, 密度减小(Vance and Metson 1985; Hawthorne *et al.*, 1991)等。近年, Salje 等(2011a)报道了利用共振超声波(Resonant Ultrasound Spectroscopy, RUS)实验对辐照损伤榍石的弹性模量进行研究, 发现损伤的榍石($\sim 24\%$ 蜕晶质)的体模量为 85 GPa, 比无损伤的榍石(131.4 GPa, Angel *et al.*, 1999)“软”了很多。反之, 该损伤榍石的最小剪切模量在 52 ~ 58 GPa 之间, 比无损伤的榍石(46 ~ 52 GPa)却更“硬”。Fe 离子在矿物中常以杂质的形式存在, 特别是在辐射损伤的榍石中广为常见。Salje

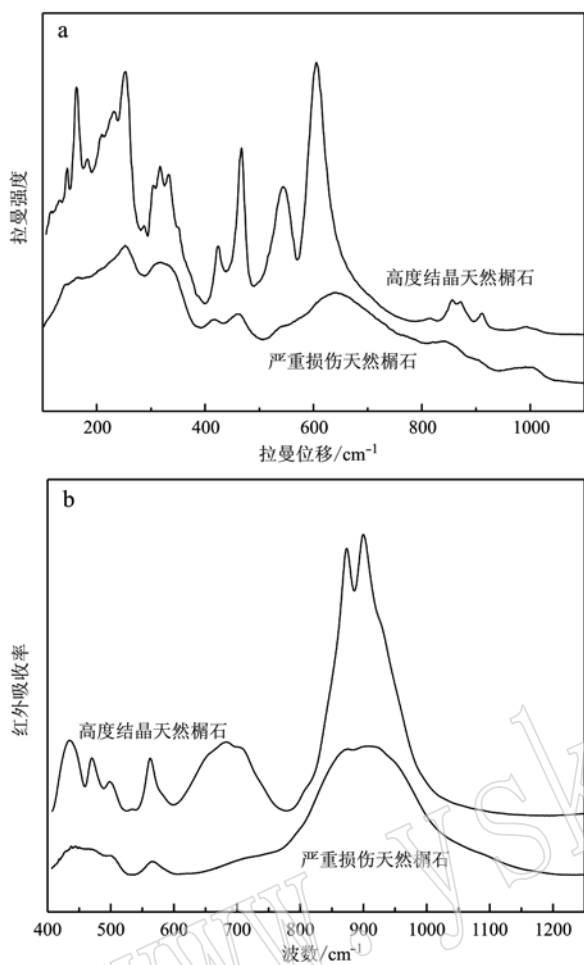


图2 高度结晶天然榍石和严重损伤天然榍石的拉曼(a)、红外(b)光谱(数据均由作者测试,样品来源和测试条件见1.3节)

Fig. 2 Raman (a) and infrared (b) spectra of well-crystalline and heavily damaged natural titanite (the data were recorded by the authors and the origin of the samples and experimental conditions are given in section 1.3)

等(2011b)利用 ^{57}Fe 的穆斯堡尔能谱(Mossbauer spectrum)分析了天然辐照榍石样品中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,发现 Fe^{3+} 集中在非损伤的区域, Fe^{2+} 存在于损伤的区域。此说法与蜕晶质榍石容易发生 $\text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-} = (\text{Al}, \text{Fe})^{3+} + (\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})^{-}$ 的类质同像替代(Franz and Spear, 1985; Oberti *et al.*, 1991; Enami *et al.*, 1993; Carswel *et al.*, 1996)相矛盾,有待进一步研究。

1.6 固化体中辐照损伤非晶态过程和机理

评估和认识核素固化材料中的辐照效应和长期稳定性中一个重要的问题是认识辐照损伤的过程和机理。另一方面,对辐照损伤机理的认识也有助于

指导开发新的耐辐照材料。有关锕系核素固化体中蜕晶化的机理仍然存在争议,人们也针对性地提出了多种模型(图3)(Weber *et al.*, 1998; Weber, 2000): ① 缺陷汇聚(defects accumulation)模型(Gong *et al.*, 1996),该模型认为辐照导致的非晶化的出现是结构中缺陷聚集到一定浓度所致; ② 界面控制(interface-controlled)模型(Motta and Olander, 1990),晶体中非晶部分占比 f 与辐照剂量呈线性关系; ③ 瀑布重叠(cascade overlap)模型(Gibbons, 1972),晶态结构受到多次 α 衰变才能非晶化; ④ 二次瀑布(cascade twice)模型,晶格受到两次 α 衰变才能被非晶化; ⑤ 直接撞击(direct impact)模型(Weber, 1993)。Salje等(2012)的实验报道榍石的结构变化类似铅石的情况(Ríos *et al.*, 2000; Zhang and Salje, 2001),符合直接撞击模型:当反冲核传递给晶格内原子的能量大于其晶格平衡位置自由能时,可以从晶格点阵中分离出这个原子,随着反冲核能量进一步释放,更多这样的原子被剥离出来,进而从原来的规则排列变为无序排列,形成一片局部非晶区域。

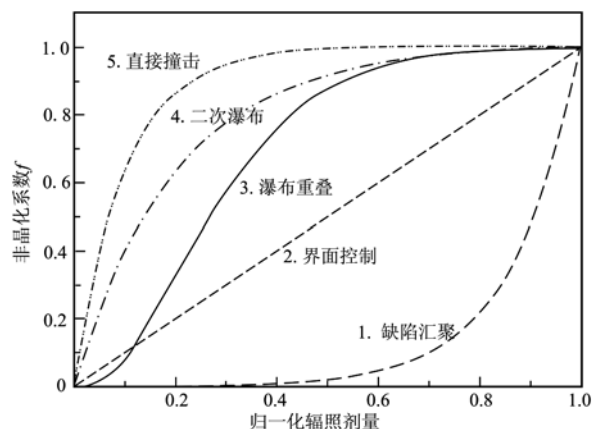


图3 不同模型描述的非晶化系数 f 与辐照剂量的函数关系(Weber *et al.*, 1998; Weber, 2000)

Fig. 3 Different models describing the relation between fraction of amorphous phase and radiation dose (after Weber *et al.*, 1998; Weber, 2000)

1.7 回火导致损伤固化体榍石的重结晶

有关辐照损伤的核素固化相中的高温再结晶现象是当前比较关注的科学问题之一,特别是温度对材料的晶体结构和辐照损伤的影响。此外,高温加热样品也可以帮助理解蜕晶化造成的非晶态相的晶体结构。最早注意到温度对辐照损伤材料影响的工作可追溯到19世纪。1860年,Des Cloizeaux和

Damour(1860)发现有一类各向同性的矿物材料在加热后出现双折射效应并且密度增加。1974和1976年,Ewing研究和分析了损伤材料的再结晶(Ewing, 1974)和腐蚀(Ewing, 1976)行为,其2篇工作都发表在Science上。Vance(1975)采用XRD研究了锆石在高温下的再结晶。1981~1984年,Weber(1981,1984)系统研究了 UO_2 中缺陷与 α 粒子和 α 反冲核引起的损伤以及热处理的关系,揭示了各种辐射和温度对损伤的影响。Paulmann等(2000)采用同步辐射方法研究了加热的蛻晶化榍石。Chrosch等(1998)发现高温再结晶后的天然榍石具有 $A2/a$ 对称性,而非合成样品的 $P2_1/a$ 对称性。

辐照损伤后,蛻晶化的榍石处于热力学亚稳状态,热处理可以导致局部损伤的晶体结构得以修复(Vance and Metson, 1985; Hawthorne *et al.*, 1991; Chrosch *et al.*, 1998; Paulmann *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2002a; Beirau *et al.*, 2010, 2012, 2013),且恢复程度取决于温度和材料的辐照损伤程度。低温退火只是对结晶区域内的缺陷进行修复并增强 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{TiO}_6]$ 八面体的链接(Hawthorne *et al.*, 1991; Paulmann *et al.*, 2000; Beirau *et al.*, 2010)。对于高温退火(327°C 以上),蛻晶质区域发生重结晶,表现出与退晶质过程基本相反的物理特性,如XRD(Vance and Metson, 1985; Hawthorne *et al.*, 1991)、红外(Vance and Metson, 1985; Zhang *et al.*, 2002a)、拉曼(Zhang *et al.*, 2013)峰强增大,峰宽减小;各向异性增强(Salje *et al.*, 2000);密度增大(Higgins and Ribbe, 1976)。其中,Salje等(2011b)利用 ^{57}Fe 穆斯堡尔能谱分析损伤榍石高温退火($700\sim 925^\circ\text{C}$)导致再结晶,Fe也随再结晶过程出现氧化,损伤榍石的非晶化区域在 Fe^{2+} 周边具有高度的短程有序,这与锆石的情况很不一样。在共振超声波(Salje *et al.*, 2011a)实验中,剪切模量在退火温度 $327\sim 727^\circ\text{C}$ 区间进一步降低,在温度高达 1200°C 时才能恢复到损伤榍石的初始水平。2014年Zietlow等(2014)采用 ^{29}Si 核磁共振(NMR)方法发现损伤榍石特征峰随退火温度升高,峰强增大,半峰宽减小,表现出与XRD相似的特性。

1.8 辐照损伤榍石中的氢(H)

辐照损伤后的矿物和晶体材料多表现出高含水量或高含氢量特征,这引起了研究者对氢和水与蛻晶化关系的关注和探索。主要研究的问题涉及:损伤后的晶格为什么会出现高含水量?水在蛻晶化过

程中起到了何种作用?水是在辐照损伤前还是损伤后进入晶体的?蛻晶化矿物中的水在晶体中的位置、形态如何?以及水与蛻晶化矿物的反应过程。有关水和辐射变晶的关系一直是科学家关注和研究的重点。早在1904年,Spencer(1904)提出蛻晶化是由于水化(hydration)引起的,因为水在辐照损伤矿物中的含量可高达 $10\%\sim 15\%$ 。1985年,法国科学家Caruba等(1985)提出蛻晶化矿物是含水矿物经过辐射而形成的,并认为天然蛻晶化矿物中的高水含量可能与高含量的稀土元素(REE)有关。这两个工作都认为水是在辐照损伤前进入的晶体。Tol(1985)报道了辐照损伤会影响矿物溶解的动力学行为。Aines和Rossman(1986)提出水是在辐照损伤达到一个阈值后进入材料的,其作用是补偿局部电价平衡。2002年,实验分析(Zhang *et al.*, 2002b)表明蛻晶质矿物的高含水量是辐射变晶引起的结果,而不是导致蛻晶化的原因。最近又有实验发现氢和水的存在有导致蛻晶化过程减缓的趋势(Salje and Zhang, 2006),这点有利于核素固化体长期处置,但为何在氢和水存在的情况下会出现这样的减缓现象仍未有定论。

红外数据表明高温导致H在高度结晶和蛻晶质榍石中的迁移行为也存在很大差异(Zhang *et al.*, 2001)(图4)。对于结晶度较好的榍石,H链接在榍石晶格中 O_1 位置,且OH振动(3486 cm^{-1})具有较强的取向性,沿着 a 方向。随着退火温度的升高,OH振动信号变弱,在 127°C 基本消失,说明高温可直接导致晶态榍石脱氢(dehydration)。然而对于高度损伤的榍石,其OH红外光谱由具有取向性的信号(对应于在部分晶态区域的H)和分布于 $2500\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 之间的各向同性的“拖尾”(对应于在非晶态区域中的H)构成,其脱氢过程分为两步:①从 227°C 到 727°C ,位于损伤区域的H(拖尾部分)减少,而 3486 cm^{-1} 峰强度增加,并且取向性有所增强,表明H从损伤区域迁移到晶态区域,并与 O_1 形成极化子;②继续升温到 927°C ,晶态区域和非晶区域内的H才脱掉。

1.9 固化体榍石的浸出行为

在长期的地质处置过程中,固化体可能会受到地下水的侵蚀,导致放射性核素浸出。固化体在地下水侵蚀情况下的稳定性是其安全性的重要指标(张华,2004)。固化体的浸出实验是在低温水热条件下对材料与溶液进行反应的研究,其目的是测

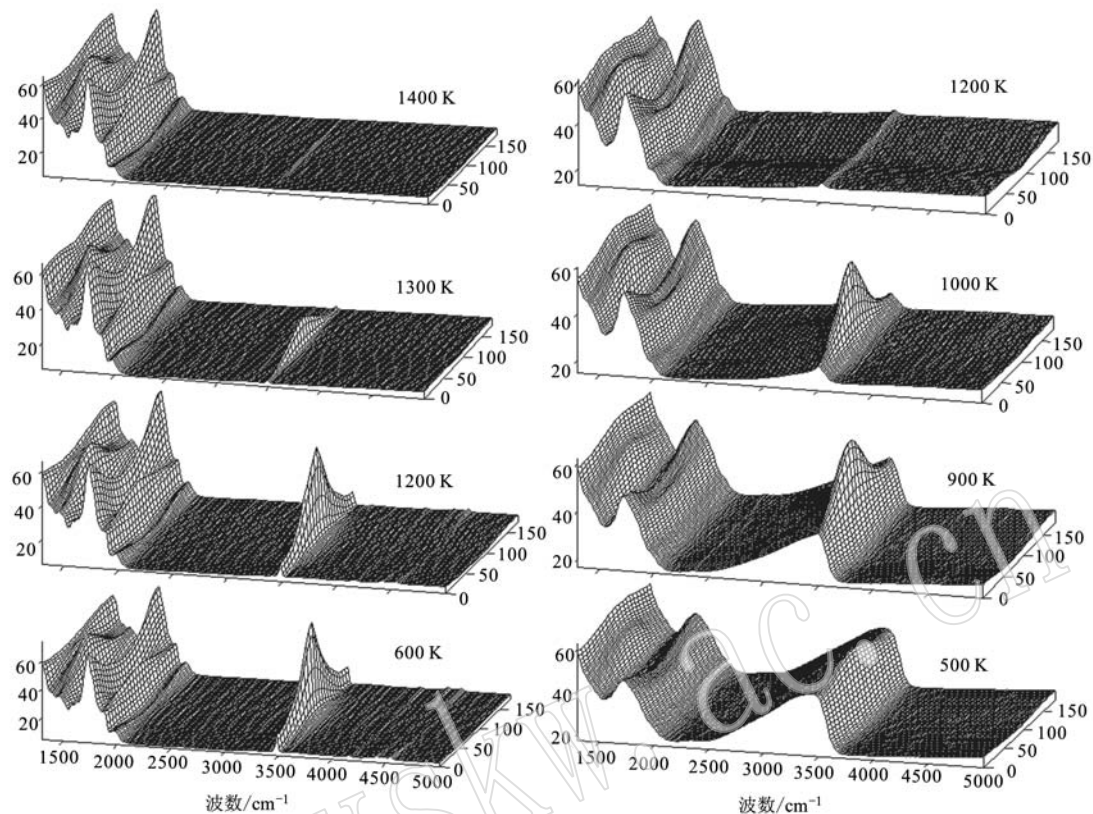


图 4 晶态(左)和严重损伤的(右)榍石在不同温度退火的偏振红外光谱

Fig. 4 Polarized infrared spectra of crystalline (left) and heavily damaged (right) titanite crystals annealed at various temperatures. Single crystal oriented samples (010) crystal plane perpendicular to the light path, rotating the light source polarizer, each sample from 0 to 180° every 10° record a spectral data (Zhang and Salje, 2001)

The spectral data at each temperature were acquired from the crystallographic (010) plane of oriented crystals by rotating the polarizer from 0 to 180° with an angular interval of 10° (after Zhang and Salje, 2001)

试核素在固化体中的浸出率和稳定性,通常在不同的溶液成分、温度、压力下进行。加拿大在 20 世纪 80 年代对含有微米级尺寸晶体榍石的玻璃陶瓷(铝硅酸盐玻璃基体)固化放射性废物的浸出性能进行了研究,结果表明该玻璃陶瓷在去离子水中具有很高的稳定性,在地下水未出现净浸出现象(Hayward and Cecchetto, 1981; Hayward *et al.*, 1983)。考虑到浸出行为与溶液类型息息相关,有必要研究溶液成分、温度、压力、氧含量等对核素浸出的影响。Hayward 等(1981, 1984, 1986)根据加拿大地壳不同深度的地下水成分,配制了不同离子强度的 Na-Ca-Cl 盐水。由于不同配方的固化体成分相差较大,致使浸泡机理不同,甚至同一试样中的不同核素,其浸出行为也存在差别。滕元成等(2010)在合成榍石中 Ti、Ca 的浸出率研究中就发现,温度和 pH 值对 Ti、Ca 的影响不同。

目前榍石的化学稳定性研究重点在于榍石中核素的浸出率以及受外界因素(主要考虑的因素有温

度、浸出液类型、pH)的影响以及浸出前后试样的表面形貌、元素组成变化,但对榍石-溶液界面反应层的形成过程、形成机理等并没有做深入研究。在真实的地质处置环境中,固化体的化学稳定性受到很多因素的影响,除了上文提到的温度、压强、浸出液、pH 值、氧浓度之外,还受固化体内部辐照损伤的影响。但是由于实验条件的限制,多数实验室只有不含放射性核素的榍石固溶体样品(Hayward *et al.*, 1986; 曾冲盛等, 2008a, 2008b; Zeng *et al.*, 2009; 滕元成等, 2009b, 2010),或者虽然掺入了放射性核素但没有积累足够的损伤缺陷的榍石固化体(Hayward *et al.*, 1984; 周冠南等, 2006)。这些样品的浸泡实验并不能反映在处置库中承受了长期自辐照、含有一定损伤结构的榍石固化体的真实浸出行为,也不能研究锕系元素的真实迁移行为。因此,对不同辐照损伤程度的榍石进行浸出实验也将是一个有趣的课题。

2 核素固化体榍石辐照损伤研究中存在的重要物理问题

2.1 辐照损伤导致的蛻晶态在原子和分子尺度上的结构

天然榍石中的放射性核素主要通过 α 衰变影响榍石的晶体结构,然而,现在缺乏深入了解和认识辐照变晶过程中,在原子和分子尺度上到底发生了什么。目前实验发现辐照导致榍石中Ti—O键发生了严重的变化,可能形成了 $[\text{TiO}_5]$ 基团(Zhang *et al.*, 2002a); $[\text{SiO}_4]$ 基团出现微小的“软化”(振动键变长),表明短程有序仍然存在。但 $[\text{CaO}_7]$ 在辐照损伤中的变化却不清楚,目前还少有报道。由于辐照导致的非晶态导致榍石晶格失去长程周期性,常规的衍射分析(如XRD和TEM)不能给出有用的结构信息,所以与原子分子振动有关的分析技术(拉曼、红外)能更有效的分析其非晶态结构。 ^{29}Si -NMR和X射线吸收谱(X-ray absorption spectra)技术也是分析非晶态结构的有效手段。但由于天然榍石往往含有少量的Fe,这给核磁共振分析带来了困难。

多年来辐射变晶引起的晶体结构的非晶化一直被认为是一般的结构相变。Salje等(1999)首次指出从晶态到蛻晶化态的转变不是由缺陷浓度导致的结构相变,而是渗透(percolation)类型的转变,存在两个渗透点。有关固化晶体中辐照效应也有少量的理论模拟工作。例如,辐照引起的体积膨胀和渗透(Trachenko *et al.*, 2003)、非晶态(Balan *et al.*, 2003; Todorov *et al.*, 2006)、抗辐照的原因(Trachenko, 2004)、辐照引起的缺陷(Zarkadoula *et al.*, 2014)、位移能量(Smith *et al.*, 2005)等。总之,尽管多年来有大量的研究,目前蛻晶化形成的非晶态在原子尺度上的微观结构仍然不清楚,特别是对榍石(titanite)、烧绿石(pyrochlore)、钙钛锆石(zirconolite)和钙钛矿(perovskite)等的分析研究有待深入。

2.2 辐照导致的蛻晶态和快速冷却熔融相获得的“玻璃态”的结构异同

α 粒子和反冲核在辐照损伤过程中扮演着什么角色?目前,大家普遍认为的是高能量的 α 粒子和反冲核会与晶格上的原子碰撞,从而造成一个局域的、极快的(ps级别)高温高压环境,进而导致固化矿物的熔融和随后的快速冷却过程(Miotello and Kelly, 1997; Meldrum *et al.*, 1998),最终使被严重辐照损伤的天然榍石以一种无序(非晶态)的结构存

在。早期的研究通常认为辐照损伤的非晶态和通过高温熔融后快速冷却得到的“玻璃态”相类似(Zhang *et al.*, 2003),虽然两者有着同样的化学组成成分,电子显微镜和X射线衍射分析都是非晶态,但近年拉曼光谱数据显示它们有着不同的振动特性(Zhang *et al.*, 2013)。在原子和分子尺度上这两种类型榍石的晶体结构还存在着怎样的异同,需要进一步去探索。

2.3 锕系核素(如U、Th)在榍石中的氧化态和稳定性

尽管榍石被提议为HLW固化的矿物相,但是目前不论是在实验还是在理论计算上都缺乏有关锕系核素(例如U和Th)在榍石中配位数和氧化态的数据。简单地讲,锕系元素可以替代结构中的Ca和Ti。与镧系元素不一样,锕系核素多具有5f电子态,可能的价态有+2、+3、+4、+5和+6。认识锕系核素在固化体中的电子态对于理解锕系核素在固化体中的稳定性和迁移性有重要的意义。原理上,这类实验可以通过XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)、X射线吸收光谱和塞曼效应实验(Zeeman effect)来进行(Jones and Tomblin, 1978)。

2.4 β 射线、 γ 射线对固化材料性能的可能影响

近年来对于榍石辐照损伤的研究只是停留在自辐照效应,对于外辐照的文献报道较少。目前有关外辐照的报道只有窦天军等(2009)利用Co-60源产生 γ 射线来模拟放射性核素的 γ 衰变对人工合成榍石的影响,借助XRD、SEM、IR、Raman等分析手段对辐照效应进行评估,结果表明 5.76×10^5 Gy的 γ 射线辐照没有引起榍石晶格的明显变化。当然, 10^5 Gy辐照剂量太小,真实辐照可能需要更大剂量。 γ 射线辐照实验不足以模拟真实的矿物固化体的辐照损伤行为,其晶体结构还受到反冲核、 α 粒子、 β 射线的影响,特别是 α 衰变的反冲重核。这些射线辐照对榍石结构的影响是一个有待深入研究的课题,特别是反冲核、 α 粒子、 β 射线、 γ 射线单独或者共同作用的效应。

2.5 为何辐照损伤的榍石在高温退火后其晶体结构不能完全恢复?

在高温退火过程中,辐照损伤的核素固化体(或者蛻晶化的矿物)会出现再结晶。通过这过程可以研究固化体的结合能和再结晶温度,同时可以进一步认识辐照损伤产生的非晶态的结构。然而,多位科学家(Vance and Metson, 1985; Hawthorne *et al.*, 1991)发现个别辐照损伤严重的天然榍石不能

通过高温处理完全恢复晶格的短程有序,有关原因现在仍然不清楚。榍石尽管在 427 ~ 527℃ 附近开始再结晶,但继续加温到接近熔融温度下,损伤榍石的晶体结构仍然不能恢复到无辐照损伤的状态。红外和拉曼光谱显示 Ti—O 伸缩峰基本没有恢复 (Zhang *et al.*, 2002a)。这与锆石 (ZrSiO₄) 和烧绿石的高温行为形成鲜明的对比 (Zhang *et al.*, 2000b; Zietlow *et al.*, 2017)。高温退火导致矿石在原子和分子上发生了什么? 为何榍石会出现这种情况? 这在物理学和结晶学上仍待探索。

2.6 低温水热浸泡是否会导致辐照损伤的榍石再结晶?

局部辐照损伤的锆石在“干燥”环境下再结晶温度为 700℃ (Zhang *et al.*, 2000b)。然而有实验表明严重辐照损伤的锆石在 200℃ 下进行水热浸出反应会出现再结晶现象 (Geisler *et al.*, 2003), 此结晶温度相对于“干燥”环境低了大约 500℃。类似的结果出现在烧绿石上 (Geisler *et al.*, 2005)。通过类比发现的基本科学问题是: 榍石是否也有类似的情况? 这是不是普遍的现象? 为何有氢或者水存在的情况下辐照损伤的固化体的再结晶温度会降低?

3 总结与展望

榍石作为放射性核素的固化相,评估其耐辐照性能和研究其辐照损伤机理是近年来科学家研究的热点,也是应用的关键。其中,榍石晶体结构的研究,榍石的合成工艺、高温高压引起的结构相变,利用红外、拉曼光谱、XRD 等表征手段研究其辐照损伤过程及高温退火导致重结晶等领域都取得了可喜的成就。然而,目前仍存在诸多的科学问题需要进一步探索,总结如下:

(1) 榍石在高温 223℃ 和 552℃ 引起的结构相变以及在高压 0.695 GPa 处的相变,三者有什么区别? 天然榍石辐照损伤后, A2/a 相增加的原因是什么? P2₁/a 相和 A2/a 相,哪个更耐辐照? 这些科学问题可以通过人工离子辐照进一步探索和研究。

(2) 榍石的红外、拉曼光谱有诸多振动峰无法确认归属,它们对应哪种振动模式? 另外,目前缺乏深入的榍石偏振拉曼和偏振红外光谱分析。这是振动光谱学的基本问题,可以通过掺杂实验、偏振光测试和第一性原理计算得到理解和认识。

(3) 榍石合成温度过高、工艺复杂等问题是其

放射性核素固化工程应用的一大障碍,高温高压合成或者水热方法能否成为突破口之一?

(4) 榍石的 α 衰变辐照损伤机理仍然存在争议,例如蜕晶化形成的非晶态在原子尺度上的微观结构仍然不清楚,其与快速冷却熔融相获得的“玻璃态”的结构存在怎样的异同? 该问题的难点在于一般的晶体结构分析方法(例如 XRD 和 TEM 实验)对失去长程有序的非晶化状态的分析有困难,利用对短程有序敏感的光谱方法(拉曼、红外、核磁共振)可能会是比较有效的方法。

(5) 辐照损伤榍石固化体浸出行为的研究。目前国际上对比研究无损伤和辐照损伤榍石的浸出行为的工作十分有限。这类研究在认识榍石固化体的长期化学稳定性有重要的意义。

(6) 锕系核素在榍石中的氧化态和稳定性问题。尽管锕系掺杂的榍石研究有报道,但锕系核素在榍石中的晶体位置、配位数和氧化态基本没有实验数据。而锕系元素的行为与镧系有明显的差距。

(7) 重核、 α 粒子、 β 射线、 γ 射线单独或者共同作用榍石会有怎样的效应? 这类研究可以模拟各种辐照效应共同作用到固化体的情况,由于不同的辐照对晶体的作用不一样,也可以进一步认识不同辐照的效应。在实验室方面,这类研究多采用多束辐照技术,目前还在起步阶段。

(8) 蜕晶质榍石在高温退火后其晶体结构为何不能完全恢复? 这个问题在 20 世纪 90 年代就被注意到,但似乎对其问题背后的物理、材料学和化学本质仍然不清楚,也一直让学者们困惑。

(9) 氢(H)在榍石辐照损伤过程以及再结晶过程中扮演着怎样的角色? 目前已经有实验数据表明氢的存在可能减缓矿物中的辐照损伤过程,并且有助于辐照损伤矿物的再结晶。对含水矿物而言,在高压水热情况下,水可以降低矿物的结晶温度这是常见的现象;但对晶体结构中不需要水的非含水矿物(nominally anhydrous minerals)来说,水在辐照过程和再结晶工作中的作用目前缺乏系统的认识。

References

- Aines R D and Rossman G R. 1986. Relationships between radiation damage and trace water in zircon, quartz, and topaz[J]. *American Mineralogist*, 71(9 ~ 10): 1 186 ~ 1 193.
- Angel R J, Kunz M, Miletich R, *et al.* 1999. Effect of isovalent Si, Ti

- substitution on the bulk moduli of $\text{Ca}(\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x)\text{SiO}_3$ titanites[J]. *American Mineralogist*, 84(3): 282 ~ 287.
- Balan E, Mauri F, Pickard C J, *et al.* 2003. The aperiodic states of zircon: An ab initio molecular dynamics study[J]. *American Mineralogist*, 88(11): 1 769 ~ 1 777.
- Beirau T, Bismayer U, Mihailova B, *et al.* 2010. Structural phenomena of metamict titanite: A synchrotron, X-ray diffraction and vibrational spectroscopic study[J]. *Phase Transitions*, 83(9): 694 ~ 702.
- Beirau T, Guglielmi P, Paulmann C, *et al.* 2013. Interfaces in metamict titanite: The macroscopic mechanical properties after stepwise annealing[J]. *Phase Transitions*, 86(1): 23 ~ 32.
- Beirau T, Mihailova B, Matveeva G, *et al.* 2012. Structural anisotropy and annealing-induced nanoscale atomic rearrangements in metamict titanite[J]. *American Mineralogist*, 97(8 ~ 9): 1 354 ~ 1 365.
- Bismayer U, Schmahl W, Schmidt C, *et al.* 1992. Linear birefringence and X-Ray diffraction studies of the structural phase transition in titanite, CaTiSiO_5 [J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 19(4): 260 ~ 266.
- Carswell D A, Wilson R N and Zhai M. 1996. Ultra-high pressure aluminous titanites in carbonate-bearing eclogites at Shuanghe in Dabieshan, central China[J]. *Mineralogical Magazine*, 60(400): 461 ~ 471.
- Caruba R, Baumer A, Ganteaume M, *et al.* 1985. An experimental study of hydroxyl groups and water in synthetic and natural zircons: A model of the metamict state[J]. *American Mineralogist*, 70(11): 1 224 ~ 1 231.
- Chakoumakos B C, Murakami T, Lumpkin G R, *et al.* 1987. Alpha-decay-induced fracturing in zircon: The transition from the crystalline to the metamict state[J]. *Science*, 236(4 808): 1 556 ~ 1 559.
- Chrosch J, Colombo M, Malcherek T, *et al.* 1998. Thermal annealing of radiation damaged titanite[J]. *American Mineralogist*, 83: 1 083 ~ 1 091.
- Des Cloizeaux and Damour A. 1860 Examen des propriétés optiques et pyrogénétiques des minéraux connus sous les noms de gadolinites, albanites, orthites, euxénites, tyrites, ytrotantalites et fergusonites [J]. *Annales de Chimie et de Physique*, 59: 357.
- Donald I W, Metcalfe B L and Taylor R N J. 1997. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses[J]. *Journal of Materials Science*, 32(22): 5 851 ~ 5 887.
- Dou Tianjun, Zhang Chaobin, Teng Yuancheng, *et al.* 2009. The anti-radiation stability and thermal stability of synthesized sphene[J]. *Chemical Research and Application*, 21(11): 1 559 ~ 1 562 (in Chinese).
- Enami M, Suzuki K, Liou J G, *et al.* 1993. Al- Fe^{3+} and F-OH substitutions in titanite and constraints on their *P-T* dependence[J]. *European Journal of Mineralogy*, 5(2): 219 ~ 232.
- Ewing R C. 1974. Spherulitic Recrystallization of Metamict Polycrase [J]. *Science*, 184(4 136): 561 ~ 562.
- Ewing R C. 1976. Metamict mineral alteration: An implication for radioactive waste disposal[J]. *Science*, 192(4 246): 1 336 ~ 1 337.
- Ewing R C. 1999. Nuclear waste forms for actinides[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7): 3 432 ~ 3 439.
- Ewing R C. 2007. Materials science: Displaced by radiation[J]. *Nature*, 445: 161 ~ 162.
- Ewing R C. 2011. Actinides and radiation effects: impact on the back-end of the nuclear fuel cycle[J]. *Mineralogical Magazine*, 75(4): 2 359 ~ 2 377.
- Ewing R C, Weber W J and Jr Clinard F W. 1995. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 29(2): 63 ~ 127.
- Fleet M E and Henderson G S. 1985. Radiation damage in natural titanite by crystal structure analysis[J]. *Mrs Proceedings*, 50: 363 ~ 370.
- Franz G and Spear F S. 1985. Aluminous titanite (sphene) from the Eclogite Zone, south-central Tauern Window, Austria[J]. *Chemical Geology*, 50(1 ~ 3): 33 ~ 46.
- Gascoyne M 1986. Evidence for the stability of the potential nuclear waste host, sphene, over geological time, from uranium-lead ages and uranium-series measurements[J]. *Applied Geochemistry*, 1(2): 199 ~ 210.
- Geisler T, Poml P, Stephan T, *et al.* 2005. Experimental observation of an interface-controlled pseudomorphic replacement reaction in a natural crystalline pyrochlore[J]. *American Mineralogist*, 90(10): 1 683 ~ 1 687.
- Geisler T, Zhang M and Salje E K H. 2003. Recrystallization of almost fully amorphous zircon under hydrothermal conditions: An infrared spectroscopic study[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 320(3): 280 ~ 291.
- Gibbons J F. 1972. Ion implantation in semiconductors-Part II: Damage production and annealing[J]. *Proceedings of the IEEE*, 60(9): 1 062 ~ 1 096.
- Gong W L, Wang L M, Ewing R C, *et al.* 1996. Electron-irradiation- and ion-beam-induced amorphization of coesite[J]. *Physical Review B*, 54(6): 3 800 ~ 3 808.
- Hayward P J and Cecchetto E V. 1981. Development of sphene-based glass ceramics tailored for Canadian waste disposal conditions[J].

- Mrs Proceedings, 6: 10. 1 557/PROC-6-91.
- Hayward P J, Hocking W H, Doern F E, *et al.* 1981. Sims. depth profiling studies of sphene-based ceramics and glass ceramics leached in synthetic groundwater[J]. Mrs Online Proceeding Library, 11: 319.
- Hayward P J, Doern F E, Cecchetto E V, *et al.* 1983. Leaching studies of natural and synthetic titanite, a potential host for wastes from the reprocessing of Canadian nuclear fuel[J]. Canadian Mineralogist, 21: 611 ~ 623.
- Hayward P J, Hocking W H, Mitchell S L, *et al.* 1984. Leaching studies of sphene-based glass-ceramics[J]. Nuclear & Chemical Waste Management, 5(1): 27 ~ 37.
- Hayward P J, Watson D G, McIlwain A K, *et al.* 1986. Leaching studies of sphene ceramics containing substituted radionuclides[J]. Nuclear & Chemical Waste Management, 6(1): 71 ~ 80.
- Hawthorne F C, Groat L A, Raudsepp M, *et al.* 1991. Alpha-decay damage in titanite[J]. American Mineralogist, 76(3~4): 370 ~ 396.
- Heurck C V, Tendeloo G V, Ghose S, *et al.* 1991. Paraelectric-antiferroelectric phase transition in titanite, CaTiSiO_5 [J]. Physics & Chemistry of Minerals, 17(7): 591 ~ 600.
- Higgins J B and Ribbe P H. 1976. The crystal chemistry and space groups of natural and synthetic titanites[J]. American Mineralogist, 61: 878 ~ 888.
- Hollabaugh C L. 1980. Experimental Mineralogy and Crystal Chemistry of Sphene in the System Soda-line-alumina-titanina-silica-water (Ph. D thesis)[D]. Washington State University, Pullman, Washington.
- Hollabaugh C L and Rosenberg P E. 1983. Substitution of Ti for Si in titanite and new end-member cell dimensions for titanite[J]. American Mineralogist, 68(1): 177 ~ 180.
- Jones G D and Tomblin C W. 1978. Zeeman electronic raman-scattering spectra of divalent cobalt ions in magnesium-chloride crystals[J]. Physical Review B, 18: 5 990.
- Kek S, Aroyo M, Bismayer U, *et al.* 1997. The two-step phase transition of titanite, CaTiSiO_5 : A synchrotron radiation study[J]. Zeitschrift Für Kristallographie, 212(1): 9 ~ 19.
- Knoche R, Angel R J, Seifert F, *et al.* 1998. Complete substitution of Si for Ti in titanite $\text{Ca}(\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x)(\text{SiO}_5)\text{-Si-VI-O-IV}$ [J]. American Mineralogist, 83(11): 1 168 ~ 1 175.
- Kunz M, Xirouchakis D, Lindsley D H, *et al.* 1996. High-pressure phase transition in titanite (CaTiOSiO_4) [J]. American Mineralogist, 81(11): 1 527 ~ 1 530.
- Liu Li, Tang Jingyou, Yuan Song, *et al.* 2012. Rapid synthesis of isometric pyrochlore $\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ at high pressure and high temperature[J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, 27(1): 4 ~ 7 (in Chinese with English abstract).
- Lumpkin G R. 2001. Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phases in natural systems[J]. Journal of Nuclear Materials, 289(1~2): 136 ~ 166.
- Lumpkin G R, Eby R K and Ewing R C. 1991. Alpha-recoil damage in titanite (CaTiSiO_5): Direct observation and annealing study using high resolution transmission electron microscopy[J]. Journal of Materials Research, 6(3): 560 ~ 564.
- Lutze W and Ewing R C. 1988. Radioactive Waste forms for the Future [M]. New York, NY (USA): Elsevier Science Pub. Co., Inc.
- Mao Xueli. 2011. The Study on Properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Synthesised Rapidly at High Temperature and High Pressure (Master Degree Thesis) [D]. Southwest University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Meldrum A, Zinkle S J, Boatner L A, *et al.* 1998. A transient liquid-like phase in the displacement cascades of zircon, hafnium and thorite[J]. Nature, 395(6 697): 56 ~ 58.
- Meyer H W, Zhang M, Bismayer U, *et al.* 1996. Phase transformation of natural titanite: An infrared, Raman spectroscopic, optical birefringence and X-ray diffraction study[J]. Phase Transitions, 59: 39 ~ 60.
- Miotello A and Kelly R. 1997. Revisiting the thermal-spike concept in ion-surface interactions[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B, 122(3): 458 ~ 469.
- Motta A T and Olander D R. 1990. Theory of electron-irradiation-induced amorphization[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 38(11): 2 175 ~ 2 185.
- Murakami T, Chakoumakos B C, Ewing R C, *et al.* 1991. Alpha-decay event damage in zircon[J]. American Mineralogist, 76(9~10): 1 510 ~ 1 532.
- Muthuraman M and Patil K C. 1998. Synthesis, properties, sintering and microstructure of sphene, CaTiSiO_5 : A comparative study of coprecipitation, sol-gel and combustion processes[J]. Materials Research Bulletin, 33(4): 655 ~ 661.
- Oberti R, Smith D C, Rossi G, *et al.* 1991. The crystal-chemistry of high-aluminum titanites[J]. European Journal of Mineralogy, 3(5): 777 ~ 792.
- Paulmann C, Bismayer U and Groat L A. 2000. Thermal annealing of metamict titanite: A synchrotron radiation and optical birefringence study[J]. International Journal for Structural Physical & Chemical Aspects of Crystalline Materials, 215(11): 678 ~ 682.
- Ringwood A E, Kesson S E, Ware N G, *et al.* 1979. Immobilization of high level nuclear reactor wastes in SYNROC[J]. Nature, 278: 219 ~ 223.
- Ríos S, Salje E K H, Zhang M, *et al.* 2000. Amorphization in zircon:

- evidence for direct impact damage[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(11): 2 401 ~ 2 412.
- Salje E, Schmidt C and Bismayer U. 1993. Structural phase transition in titanite, CaTiSiO_5 : A ramanspectroscopic study [J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 19: 502 ~ 506.
- Salje E K H, Chrosch J and Ewing R C. 1999. Is “metamictization” of zircon a phase transition? [J]. *American Mineralogist*, 84(7 ~ 8): 1 107 ~ 1 116.
- Salje E K H, Safarik D J, Lashley J C, *et al.* 2011a. Elastic softening of metamict titanite CaTiSiO_5 : Radiation damage and annealing[J]. *American Mineralogist*, 96(8 ~ 9): 1 254 ~ 1 261.
- Salje E K H, Safarik D J, Taylor R D, *et al.* 2011b. Determination of iron sites and the amount of amorphization in radiation-damaged titanite (CaSiTiO_5) [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(10): 105402.
- Salje E K, Taylor R D, Safarik D J, *et al.* 2012. Evidence for direct impact damage in metamict titanite CaTiSiO_5 [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(05): 052202.
- Salje E K H and Zhang M. 2006. Hydrous species in ceramics for the encapsulation of nuclear waste: OH in zircon [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(22): L277 ~ L282.
- Salje E K H, Zhang M and Groat L A. 2000. Dehydration and recrystallization of radiation-damaged titanite under thermal annealing [J]. *Phase Transitions*, 71(3): 173 ~ 187.
- Smith R, Bacorisen D, Ueberuaga B P, *et al.* 2005. Dynamical simulations of radiation damage in magnesium aluminate spinel, MgAl_2O_4 [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(6): 875 ~ 891.
- Speer J A and Gibbs G V. 1976. The crystal structure of synthetic titanite, CaTiSiO_4 , and the domain textures of natural titanites [J]. *American Mineralogist*, 61: 238 ~ 247.
- Spencer L J. 1904. Irregularly developed crystals of zircon (sp. gr. 4 • 0) from Ceylon [J]. *Mineralogical Magazine*, 14: 43.
- Tanaka I, Obuchi T and Kojima H. 1988. Growth and characterization of titanite (CaTiSiO_5) single crystals by the floating zone method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 87(2 ~ 3): 169 ~ 174.
- Taylor M and Brown G E 1976. High-temperature structural study of the $P2_1/a \leftrightarrow A2/a$ phase transition in synthetic titanite, CaTiSiO_5 [J]. *American Mineralogist*, 61(5 ~ 6): 435 ~ 447.
- Teng Y, Wu L, Ren X, *et al.* 2014. Synthesis and chemical durability of U-doped sphene ceramics [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 444: 270 ~ 273.
- Teng Yuancheng, Zeng Chongsheng, Ren Xuetao, *et al.* 2009a. Solid-soluted content of neodymium in solid solution of sphene [J]. *Atomic Energy Science & Technology*, 43(2): 138 ~ 143 (in Chinese with English abstract).
- Teng Yuancheng, Zeng Chongsheng, Ren Xuetao, *et al.* 2010. Chemical durability of synthesized sphene [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 44(1): 14 ~ 19 (in Chinese with English abstract).
- Teng Yuancheng, Zhao Wei, Li Yuxiang, *et al.* 2009b. The solid-soluted content of cerium in the solid solution of sphene [A]. *Progress Report on China Nuclear Science & Technology* [C], 1: 163 ~ 168 (in Chinese with English abstract).
- Todorov I T, Purton J A, Allan N L, *et al.* 2006. Simulation of radiation damage in gadolinium pyrochlores [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(7): 2 217 ~ 2 234.
- Tole M P. 1985. The kinetics of dissolution of zircon (ZrSiO_4) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(2): 453 ~ 458.
- Trachenko K. 2004. Understanding resistance to amorphization by radiation damage [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(49): R1491.
- Trachenko K, Dove M T and Salje E K H. 2003. Large swelling and percolation in irradiated zircon [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(2): L1 ~ L7.
- Vance E R. 1975. Alpha-Recoil damage in zircon [J]. *Radiation Effects and Defects Solids*, 24(1): 1 ~ 6.
- Vance E R and Metson J B. 1985. Radiation damage in natural titanites [J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 12(5): 255 ~ 260.
- Weber W J. 1981. Ingrowth of lattice defects in alpha irradiated UO_2 single crystals [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 98(1): 206 ~ 215.
- Weber W J. 1984. Alpha-irradiation damage in CeO_2 , UO_2 , PuO_2 [J]. *Radiation Effects and Defects Solids*, 83(1 ~ 2): 145 ~ 156.
- Weber W J. 1993. Alpha-decay-induced amorphization in complex silicate structures [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(7): 1 729 ~ 1 738.
- Weber W J. 2000. Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics [J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 166: 98 ~ 106.
- Weber W J, Ewing R C, Catlow C R A, *et al.* 1998. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium [J]. *Journal of Materials Research*, 13(6): 1 434 ~ 1 484.
- Zarkadoulas E, Devanathan R, Weber W J, *et al.* 2014. High-energy radiation damage in zirconia: Modeling results [J]. *J. Appl. Phys.*, 115(8): 7.
- Zeng Chongsheng, Teng Yuancheng, Qi Xiaomin, *et al.* 2008a. Study on synthesis technology of sphene [J]. *Radiation Protection*, 28(3): 145 ~ 149 (in Chinese with English abstract).

- Zeng Chongsheng, Teng Yuancheng, Qi Xiaomin, *et al.* 2008b. Research status of synthetic sphene[J]. China Powder Science and Technology, 14(4): 51~54(in Chinese with English abstract).
- Zeng C, Teng Y C, Li Yuxiang, *et al.* 2009. Sphene synroc solidification of neodymium[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 37(3): 470~475.
- Zhang Hua. 2004. Study on Leaching Behavior and Model of HLW-glass under Repository Conditions(Dissertation of the Doctor Degree)[D]. China Institute of Atomic Energy (in Chinese with English abstract).
- Zhang M, Groat L A, Salje E K H, *et al.* 2001. Hydrous species in crystalline and metamict titanites[J]. American Mineralogist, 86(7~8): 904~909.
- Zhang M and Salje E K H. 2001. Infrared spectroscopic analysis of zircon: Radiation damage and the metamict state[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 13(13): 3 057~3 071.
- Zhang M and Salje E K H. 2003. Spectroscopic characterization of metamictization and recrystallization in zircon and titanite[J]. Phase Transitions, 76(1): 117~136.
- Zhang M, Salje E and Bismayer U. 1997. Structural phase transition near 825 K in titanite: Evidence from infrared spectroscopic observations[J]. American Mineralogist, 82(1): 30~35.
- Zhang M, Salje E K H, Bismayer U, *et al.* 1995. Phase transition(s) in titanite CaTiSiO_5 : An infrared spectroscopic, dielectric response and heat capacity study[J]. Physics & Chemistry of Minerals, 22(1): 41~49.
- Zhang M, Salje E K H, Bismayer U, *et al.* 2002a. Metamictization and recrystallization of titanite: An infrared spectroscopic study[J]. American Mineralogist, 87(7): 882~890.
- Zhang M, Salje E K H, Capitani G C, *et al.* 2000b. Annealing of alpha-decay damage in zircon: A Raman spectroscopic study[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 12(13): 3 131~3 148.
- Zhang M, Salje E K H, Ewing R C. 2002b. Infrared spectra of Si-O overtones, hydrous species, and U ions in metamict zircon: radiation damage and recrystallization[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 14(12): 3 333~3 352.
- Zhang M, Salje E K H, Malcherek T, *et al.* 2000a. Dehydration of metamict titanite: An infrared spectroscopic study[J]. Canadian Mineralogist, 38(1): 119~130.
- Zhang M, Salje E K, Redfern S A, *et al.* 2013. Intermediate structures in radiation damaged titanite (CaTiSiO_5): A Raman spectroscopic study[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 25: 115 402.
- Zhao Faxiang, Lu Zhongyuan and Lai Zhenyu. 2011. Study on sphene synroc solidification of simulation four valence uranium[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 33(4): 6~10(in Chinese with English abstract).
- Zhao Wei, Teng Yuancheng, Li Yuxiang, *et al.* 2010. Solid-soluted content of cerium in solid solution of sphene[J]. Atomic Energy Science & Technology, 44(10): 1 173~1 178(in Chinese with English abstract).
- Zhou Guannan, Zhou Shiguang, Teng Yuancheng, *et al.* 2006. Study on zirconolite and titanite synroc solidification of uranium[J]. Journal of Safety and Environment, 6(4): 115~117(in Chinese with English abstract).
- Zietlow P, Beirau T, Groat L A, *et al.* 2014. Si-29 MAS NMR spectroscopy and synchrotron XRD study of metamict Cardiff titanite[J]. Zeitschrift fur Kristallographie-Crystalline Materials, 229: 551~554.
- Zietlow P, Beirau T, Mihailova B, *et al.* 2017. Thermal annealing of natural, radiation-damaged pyrochlore[J]. Zeitschrift fur Kristallographie-Crystalline Materials, 232(1~3): 25~38.

附中文参考文献

- 蹇天军, 张朝彬, 滕元成, 等. 2009. 合成榍石的抗辐照稳定性和热稳定性[J]. 化学研究与应用, 21(11): 1 559~1 562.
- 刘莉, 唐敬友, 袁松, 等. 2012. $\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石的高温高压快速合成[J]. 西南科技大学学报, 27(1): 4~7.
- 毛雪丽. 2011. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石高温高压快速合成及其性能研究(硕士学位论文)[D]. 西南科技大学.
- 滕元成, 曾冲盛, 任雪潭, 等. 2009a. 榍石固溶体中钆的固溶量[J]. 原子能科学技术, 43(2): 138~143.
- 滕元成, 曾冲盛, 任雪潭, 等. 2010. 合成榍石的化学稳定性[J]. 原子能科学技术, 44(1): 14~19.
- 滕元成, 赵伟, 李玉香, 等. 2009b. 铈在榍石固溶体中固溶量的研究[A]. 中国核科学技术进展报告[C]. 1: 163~168.
- 曾冲盛, 滕元成, 齐晓敏, 等. 2008a. 合成榍石的研究现状[J]. 中国粉体技术, 14(4): 51~54.
- 曾冲盛, 滕元成, 齐晓敏, 等. 2008b. 高温固相反应合成榍石的工艺研究[J]. 辐射防护, 28(3): 145~149.
- 张华. 2004. 高放固化体处置条件下的浸出和模型研究(博士学位论文)[D]. 原子能科学研究院.
- 赵发香, 卢忠远, 赖振宇. 2011. 榍石基人造岩石固化模拟四价铀的研究[J]. 武汉理工大学学报, 33(4): 6~10.
- 赵伟, 滕元成, 李玉香, 等. 2010. 铈在榍石固溶体中的固溶量[J]. 原子能科学技术, 44(10): 1 173~1 178.
- 周冠南, 周时光, 滕元成, 等. 2006. 钙钛锆石和榍石基人造岩石固化铀的研究[J]. 安全与环境学报, 6(4): 115~117.