

战略性非金属矿产

锆石的合成及其固化核废物应用研究

丁艺, 江正迪, 鲜强, 旦辉, 段涛

西南科技大学 国防科技学院, 四川 绵阳 621010

中图分类号: TQ134.1⁺2; TL941 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)06-008-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.06.002

摘要 锆石因其优异的物理化学性质,除在地质测年、陶瓷、玻璃、耐火材料及铸造等诸多领域得以广泛应用外,在核废物固化处理中也展现出良好应用前景,因此锆石是一种战略性非金属矿产。概述了国内外锆石固化核废物的研究现状,重点介绍了锆石基核废物固化体的合成方法,锆石对模拟铀系核素的固化行为,锆石固化体的热稳定性、化学稳定性及辐照稳定性等方面的研究工作,并展望了今后锆石研究的发展方向。

关键词 锆石;合成;应用;核废物;固化

前言

锆石($ZrSiO_4$, 亦称锆英石)是一种岛状硅酸盐矿物,属四方晶系,空间群为 $I4_1/amd$ ^[1,2],其晶体结构如图1所示^[3]。锆石是提取 Zr、Hf 的主要矿石原材料,广泛存在于沉积岩、火成岩和变质岩中^[2]。锆石的理论化学组成为 67.22% ZrO_2 和 32.78% SiO_2 ,常含有 HfO_2 、 ThO_2 、 U_3O_8 、 MnO 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 等氧化物。锆石颜色多样,一般为无色、红色和蓝色,色散高(0.039),光泽为强玻璃光

泽至金刚光泽,无解理,摩氏硬度为 6~7.5,比重大,密度为 3.90~4.73 g/cm^3 。经过切割后的宝石级锆石很像是钻石。天然锆石常含有 Hf、Th、U 和其它稀土元素,能够提供大量的化学和同位素信息,从而被广泛应用于地球化学研究,包括地壳和地幔演变^[4-6],地质测年^[7-9]等。锆石因其较高的热分解温度、较小的热膨胀系数、优良的抗热震性能,以及良好的机械、化学和抗辐照稳定性等,近年来备受国内外学者广泛关注,除在陶瓷、玻璃、耐火材料及铸造等诸多领域得以广泛应用外,在核废物固化处理中也展现出良好应用前景。

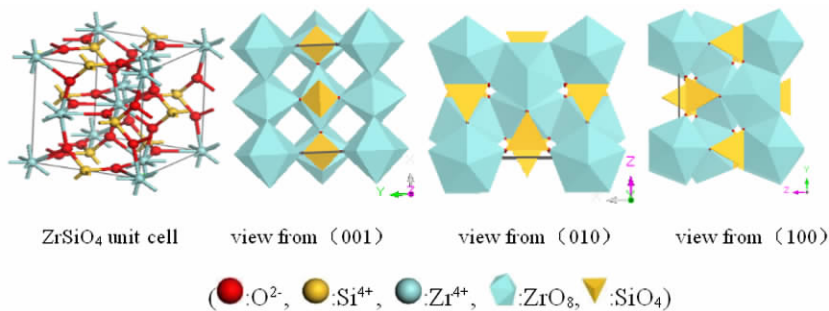


图1 $ZrSiO_4$ 晶体结构^[3]

Fig. 1 The crystal structure of $ZrSiO_4$ unit cell

收稿日期:2020-09-12

基金项目:国防基础科研计划(JCKY2019404D001);四川省科技计划项目(2020YJ0417)

作者简介:丁艺,博士,副教授,从事核废物处理处置与材料研究,E-mail: yiding@swust.edu.cn。

通信作者:段涛,博士,教授,博士生导师,从事新能源与材料研究,E-mail: duant@swust.edu.cn。

1 锆石固化核素能力的发现

早在1953年, Hatch^[10]从能长期赋存铀的矿物中得到启示,首次提出矿物(材料学家称之为陶瓷)固化放射性核素,并使人造放射性核素能像天然核素一样安全而长期稳定地回归大自然。但直到1979年,澳大利亚国立大学地质学家 Ringwood^[11]等在《Nature》杂志上发表了“*Immobilization of high level nuclear reactor wastes in SYNROC*”文章后才引起科学家足够的重视:以“回归自然”的理念,创造性提出人造岩石固化法(SYNROC),依据矿物学上的类质同象替代,用人造岩石晶格固化放射性废物。

在随后的30多年里,人们对赋存天然放射性元素天然铀矿或铀钍矿进行类比,研制出大量的人工矿物固化基材。研究发现天然锆石都含一定量的放射性核素(5% UO_2 、15% ThO_2),为其作为放射性废物固化基材提供了佐证^[2]。同时,锆石因其较高的热分解温度、

较小的热膨胀系数、优良的抗热震性能,以及良好的机械、化学和抗辐照稳定性等,被认为是固化高放废物(尤其是铀等锕系核素)的候选固化基材^[12]。前人以锆石为基材对锕系核素开展了大量固化处理研究。Keller等成功合成了含Hf、Th、U、Np、Pu和Am等的人工锆石^[13],该研究表明放射性核素替代锆石结构中的Zr,从而将放射性核素固化于锆石结构中是可能的。以Ewing和Weber等为代表的学者,系统评价过去高放废物固化体存在的问题后,对寻求综合性能优异的固化基材提出了很好的建议,根据地质稳定性认为锆石是固化高放废物的理想固化基材之一^[14]。

2 锆石的合成

锆石的合成方法主要包括高温固相法、溶胶-凝胶法、热压烧结法和微波烧结法等。表1为锆石的合成方法对比,从表中可以看出,这些方法各有其优缺点,详细分析如下。

表1 锆石的合成方法对比

Table 1 Comparison of synthetic methods of zircon

合成方法	合成条件	特点
高温固相法	1 550 °C, 72 h	可获得相纯度较高的锆石,有助于研究锆石晶体结构的演变,但是不可避免地存在高温、耗时的缺点
溶胶-凝胶法	pH=4, 1 400 °C, 6 h	锆石形成率高、合成温度低及合成时间短
微波烧结法	1 500 °C, 12 h	升温速度快、能源利用率高、加热效率高和安全卫生无污染等特点,产品的均匀性和成品率高

2.1 高温固相法

高温固相法通常以二氧化锆(ZrO_2)和二氧化硅(SiO_2)粉体为原料,按 $ZrSiO_4$ 化学计量配比选取原材料,充分混合后,置于马弗炉中在一定温度下烧结一定时间即得锆石。本课题组^[15,16]采用高温固相法,在1 550 °C下烧结72 h成功制得锆石固化体。Spearing等^[17]以 SiO_2 和 ZrO_2 粉末为原材料,经高温固相烧结获得了产率较高、粒度范围在1~5 μm 的锆石。结果表明锆石的产率主要由 SiO_2 和 ZrO_2 粉末粒度控制。Parcianello等^[18]以填充了活性纳米 ZrO_2 的硅树脂为原料,以少量 TiO_2 为烧结助剂、 $ZrSiO_4$ 微粉为晶种,在1 200 °C下成功制备了无裂纹锆石块体材料。Sun等^[19]以 MgO 为矿化剂,通过简单的固相烧结制备了锆石。结果表明, MgO 通过与二氧化硅粉体反应,可有效降低锆石的形成温度至1 100~1 200 °C,比常规锆石合成温度低200~300 °C。该方法具有操作简单、工艺成熟等优点,此外,该方法可获得纯度较高的锆石,有助于研究锆石晶体结构的演变,但是不可避免地存在高温、耗时的缺点。

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是在较低温度下制备高纯度陶瓷粉体的重要手段之一,其基本原理是:由无机盐或金属醇盐经水解直接形成溶胶,然后再将溶胶聚合凝胶化,将凝胶干燥、热处理,使其中的有机物分解,最后制得所需的无机化合物。溶胶-凝胶工艺制备的粉末前驱体具有较好的均匀性,在一定程度上降低了锆石的合成温度,并提高了合成率。与固相法相比,溶胶-凝胶法降低了锆石的合成温度,缩短了合成时间。

Veytizou等^[20]以正硅酸乙酯和硝酸氧化锆为原料,通过溶液回流然后沉淀于氨溶液中形成溶胶前驱体粉末,然后经过1 150 °C烧结可获得锆石粉体。Wang等^[21]以正硅酸乙酯和 $ZrCl_4$ 为原料, LiF 为矿化剂, Na_2O_4 为熔盐,采用非水解溶胶-凝胶法结合熔盐法制备锆石。结果表明, Na_2O_4 的引入有助于锆石的生长。在850 °C的温度下,获得了沿C轴生长的人工锆石晶须,直径约为100 μm ,长径比大于15。Zhang等^[22]在较低的温度下,通过软机械-化学预活化辅助溶胶-凝胶途径可以形成结晶度高、粒径小的锆石粉

末。本课题组^[23]以氯化锆和正硅酸乙酯为原料,采用溶胶-凝胶法制备锆石前驱体,经较低温度(1 400 ℃)及较短时间(6 h)下烧结制得较高纯度的锆石。研究结果显示体系 pH 及合成温度对锆石的形成率和致密性具有较大影响。锆石的较优合成条件为:pH = 4,烧结温度 1 400 ℃,烧结时间 6 h。

2.3 微波烧结法

微波烧结是一种材料烧结工艺的新方法,它具有升温速度快、能源利用率高、加热效率高和安全卫生无污染等特点,并能提高产品的均匀性和成品率,改善被烧结材料的微观结构和性能,已经成为材料烧结领域里新的研究热点。

本课题组^[24]采用微波烧结技术在 1 500 ℃ 保温 12 h,成功合成了高致密性的锆石。研究发现,随着烧结温度和保温时间的增加,锆英石合成率增加;利用微波烧结技术,在 1 500 ℃ 保温 12 h 可以获得高合成率锆英石(约 97%),高于传统固相法在 1 550 ℃ 保温 72 h 获得锆英石的合成率(约 90%);1 500 ℃ 微波烧结 12 h 获得锆英石样品的晶粒尺寸约为 2~4 μm,而 1 550 ℃ 传统固相烧结 72 h 获得样品的晶粒尺寸为 1~6 μm。这表明通过微波烧结技术,可以在较低的温度(1 500 ℃)和短得多的时间内(12 h),获得比传统固相烧结更小而均匀的锆石晶粒。

3 锆石固化锕系核素研究

在未来的几十年,如何采用具有良好化学及机械稳定性固化基材对高放废物进行长期稳定固化处理,是世界各国面临的最大的挑战之一^[25,26]。长期以来,锆石(ZrSiO₄)被认为是固化高放废物的理想基材之一^[5,27,28]。锆石具有良好的化学、机械及辐照稳定性,并且广泛分布于地壳中。天然锆石中铀和钍的含量高达 0.5%,并且能抵抗数百万年的自身衰变辐照损伤。此外,ZrSiO₄ 结构对稀土及放射性核素还具有良好的固溶能力。这些优良特性使它有望成为一种放射性废物的固化基材。

锆石结构中 Zr 与 Si 沿 c 轴相间排列成四方体心晶胞,晶体结构可视为由 [SiO₄] 四面体和 [ZrO₈] 三角十二面体连接而成。[ZrO₈] 三角十二面体在 b 轴方向以共棱方式紧密连接^[29],四面体的 [SiO₄] 和 [ZrO₈] 基团交替连接形成 c 轴方向上的共棱^[30]。在天然锆石中,较低浓度的铀和钍一般会替代其晶格中锆的位置。此外,锆石(ASiO₄)结构中 A⁴⁺ = Zr、Hf、Th、Pa、U、Np、Pu 及 Am 系列人工锆石已经被合成^[31,32]。晶胞体积随着 A 位阳离子离子半径的增加而增加,证实了它们的拓扑结构。这些组分化合物中的锆石(HfSiO₄)、锆

石(ZrSiO₄)、铀石(USiO₄)和钍石(ThSiO₄)四种均天然存在。结构精修^[13]和结构分析^[33,34]的结果表明,ZrSiO₄ 和 HfSiO₄ 之间可完全混溶,但在 ZrSiO₄ - USiO₄ - ThSiO₄ 的混溶之间也有间隙存在^[35]。含 9.2% 钷的锆石已经被合成^[36,37],这相当于 10% 质量分数的钷。纯 PuSiO₄ 被合成的事实表明钷完全取代锆石结构中锆的可能性^[13]。这些研究均表明锆石对放射性核素具有一定的固化能力。

本课题组^[16]以 Nd 作为三价锕系核素的模拟替代物质,采用锆石对其进行固化处理,采用高温固相法合成了系列锆石基三价锕系核素模拟固化体 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0 ≤ x ≤ 0.1)。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和 EDS 等方法对获得的系列固化体进行表征,研究了 Nd 固溶量对固化体的物相和微观结构的影响规律。XRD 结果显示(图 2),采用高温固相法,在 1 550 ℃ 烧结 72 h,可成功合成锆石基三价锕系核素系列固化体 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} (0 ≤ x ≤ 0.1)。研究发现,当 x < 0.04 时,固化体为单一锆石相结构,而当 x ≥ 0.04 时,固化体为锆石和 Nd₂Si₂O₇ 两相结构。这表明锆石对 Nd³⁺ 的固溶量大约为 4%。此外,锆石基陶瓷固化体的密度随 Nd 固溶量的增加而增大。

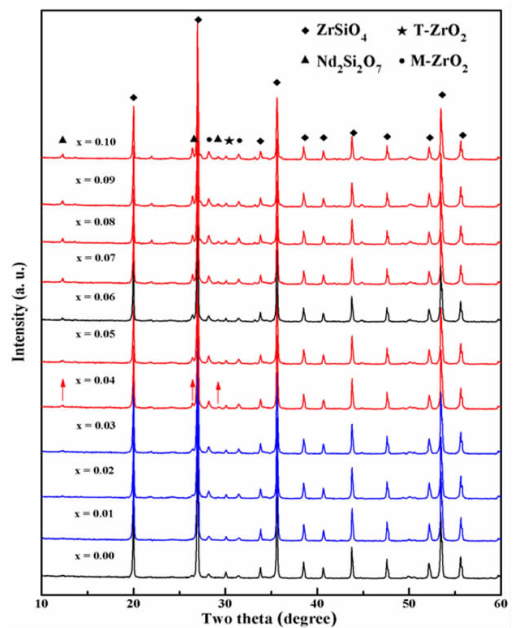


图 2 Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} 系列固化体 XRD 图谱^[16]
Fig. 2 Representative XRD patterns of Zr_{1-x}Nd_xSiO_{4-x/2} compositions

真实的核废物中核素常存在多种价态,因此研究锆石对多价态多种类模拟锕系核素的固化行为意义重大。本课题组^[15]通过设计 Nd³⁺ 和 Ce⁴⁺ 同时替代锆石(ZrSiO₄)晶体结构中 Zr 位,成功合成了系列锆石基混

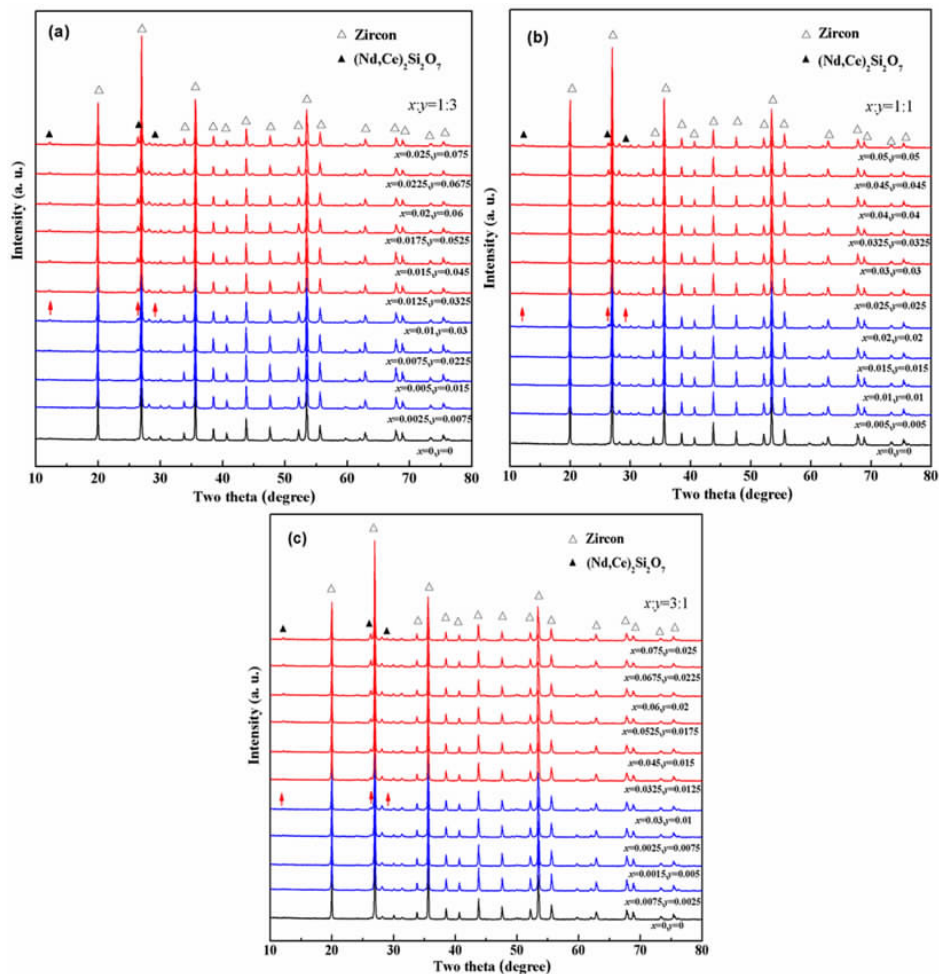


图 3 $Zr_{1-x-y}(Nd_xCe_y)SiO_{4-x/2}$ ($0 \leq x, y \leq 0.1$) 系列固化体的 XRD 图谱^[15]

Fig. 3 Representative XRD patterns of $Zr_{1-x-y}(Nd_xCe_y)SiO_{4-x/2}$ ($0 \leq x, y \leq 0.1$) compositions

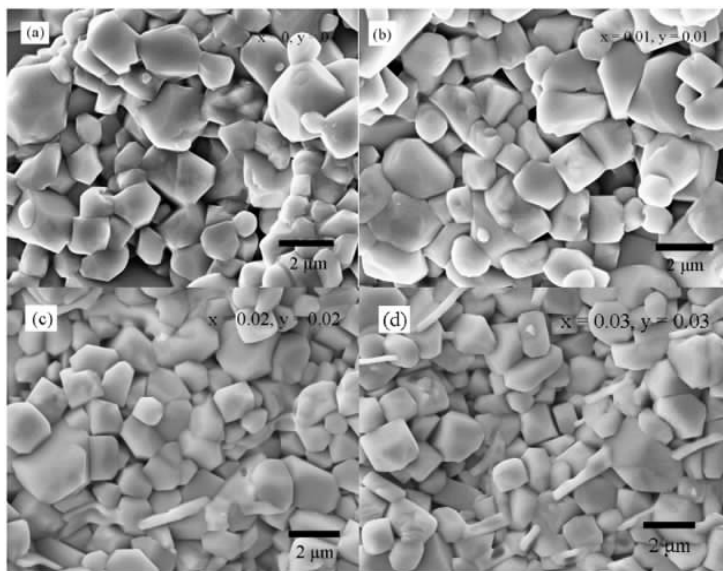


图 4 $Zr_{1-x-y}(Nd_xCe_y)SiO_{4-x/2}$ 系列固化体的 SEM 照片^[15]

Fig. 4 Representative SEM images of $Zr_{1-x-y}(Nd_xCe_y)SiO_{4-x/2}$ compositions

合价态模拟锕系核素固化体 $Zr_{1-x-y}(Nd_xCe_y)SiO_{4-x/2}$ ($0 \leq x, y \leq 0.1$)。探讨了 Nd^{3+} 和 Ce^{4+} 的固溶量对固化

体的物相及微观结构的影响规律,研究了锆石对多价态核素的固化机理。XRD 结果显示(图3),当 Nd^{3+} (x) 和 Ce^{4+} (y) 的总固容量 $x + y < 0.04$ 时,锆石基多价态固化体为单一锆石相结构;然而,当 Nd^{3+} 和 Ce^{4+} 的总固容量 $x + y \geq 0.04$ 时,固化体中出现第二相(Nd, Ce)₂Si₂O₇,即固化体为锆石相和(Nd, Ce)₂Si₂O₇ 两相共存结构。这表明锆石对 Nd^{3+} 和 Ce^{4+} 的总固容量大约为4%。此外,随 Nd^{3+} 和 Ce^{4+} 的固容量的增加,锆石基三、四价锆系核素系列固化体的密度随之增大。为了考察 Nd 和 Ce 的固容量对固化体微观结构的影响,采用 SEM 对固化体的微观形貌进行了表征。图4为不同 Nd 和 Ce 固容量锆石基固化体的 SEM 照片。从图中可以看出,所有样品中晶粒为颗粒状,晶界清晰,晶粒大小约为 1~3 μm。随 Nd 和 Ce 固容量的增加,样品的致密性是逐渐增强的。这些结果表明,锆石是三、四价锆系核素的理想候选固化基材。

4 锆石的稳定性研究

高放废物固化体在深地质处置环境中会受到温度场、化学场、渗流场、应力场及辐射场等作用,其热、化学及辐照稳定性将受到严重影响。固化体的稳定性是衡量其能否作为高放废物固化基材的重要性能之一。因此,开展锆石的稳定性研究显得尤为重要。

4.1 热稳定性

锆石的热稳定性研究可为其合成及应用奠定基础,为此国内外学者对锆石的热稳定性开展了大量研究。Curbs 等^[38]在 1 400~2 000 °C 下对硅酸锆进行退火 2 h 处理发现,硅酸锆分解温度为 1 556 °C,且随温度的增加,分解速率加快。Kanno 等^[39]从热力学和结晶学角度研究发现,硅酸锆的分解温度为 1 600~1 700 °C,若用磨细的氧化物粉末为原料,形成硅酸锆的起始温度约为 1 500 °C。Tartaj 等^[40]以无定型二氧化硅和氧化锆粉末为原料,利用高温同步 XRD 方法研究发现人工锆石结晶的起始温度约为 1 350 °C。当温度高于 1 450 °C,样品中出现痕量的方石英。当温度升高至 1 550 °C 时,硅酸锆的合成速率较快,而当温度高于 1 600 °C 时,合成速率降低。Anseau 等^[41]对澳大利亚天然锆石的热稳定性进行了研究,结果表明,天然锆石开始分解的温度为 1 525~1 550 °C,分解速率较低,但当温度达到 1 650 °C 时,分解速率加快。Klute^[42]利用外推法研究发现锆石的分解温度为 1 681 ± 5 °C。这些研究均表明,锆石具有良好的热稳定性(高的分解温度),这一特性使得锆石成为一种高放废物固化基材。

4.2 化学稳定性

固化体在地质处置过程中,受化学场、温度场、辐

照场、应力场以及渗流场等耦合作用,固化体长期安全稳定地储存要求有效阻止放射性核素的迁移。其中放射性核素经地下水系统迁移速度最快,潜在的威胁也最大,因此在地质处置库选址的时候,常选择远离地下水脉的岩石层。同时,作为阻止放射性核素迁移的第一道屏障,固化体的化学稳定性是衡量是否符合作为放射性核素固化基材要求的一个极其重要的指标。

研究表明,在极端水热环境中,锆石中的 U、Th 和 Pb 等元素会损失,但在近中性环境中非常稳定^[43,44]。锆石晶体中的 Zr 和 Si 化学稳定性较好,在 25 °C 条件下,它们的浸出率在 0.1×10^{-9} 数量级,蛻晶质化的硅酸锆中的 Zr 的浸出率也低于 0.5×10^{-7} ^[45]。Trocellier 等^[46]将锆石浸泡于 96 °C 的去离子水中 1 个月,结果表明,锆石中 Zr 和 Si 的归一化浸出率分别为 1.5×10^{-10} g/(cm²·d) 和 1.2×10^{-6} g/(cm²·d)。本课题组^[16]对锆石系列固化体的化学稳定性进行了研究,发现被固化模拟核素 Nd 的归一化浸出率约为 10^{-4} g/(m²·d)。Lu 等^[47]采用 MCC-1 方法对四价模拟锆系核素(Ce)固化体的化学稳定性进行了研究,发现 42 d 后,Ce 的归一化浸出率低于 10^{-5} g/(m²·d)。Yang 等^[48]发现锆石固化体中 Nd 和 U 的浸出率分别低至 1.19×10^{-4} g/(m²·d) 和 1.31×10^{-5} g/(m²·d)。以上研究表明,锆石固化体具有良好的化学稳定性,为锆石在高放废物固化中的应用提供了佐证。

4.3 抗辐照稳定性

锆石抗辐照稳定性的研究主要有两种方式:一种是以天然含有放射性核素的锆石为研究对象,根据地质年代学研究其形成时间,估算其所受累计辐照剂量,表征其辐照损伤程度,在此基础上评价其抗辐照能力;另外一种是以人工合成锆石为对象,开展射线加速辐照试验,研究其辐照损伤程度(原位测试或非原位测试),以此来评价其辐照稳定性。

Weber 等^[36]对人工锆石的抗辐照能力开展了研究,发现在 α 衰变为 7×10^{18} 次/g 的强辐照剂量条件下,人工锆石固化体仅发生了部分非晶化,直到辐照剂量高达 $\sim 1.4 \times 10^{19}$ 次/g 时,其结构仍未完全非晶化,表明人工锆石具有良好的抗辐照能力。Zhang 等^[49]认为没有非晶化后的高温退火,辐照损伤不会引起人工锆石分解。Evron 等^[50]研究了在 α 自辐照作用下,锆石晶体结构的演变、晶格的膨胀、密度变化及成分变化等规律,并探讨了辐照作用对放射性核素 U 和 Th 的溶出行为的影响。Holland 等^[51]研究了辐照对锆石结构的影响。Weber 等^[52]对于含有武器级 Pu 的锆石固化体的辐照稳定性进行了研究,发现在 160~200 °C 温度范围内,随温度的升高,非晶质化所需的放射性剂量增

加,这个剂量取决于Pu的含量。本课题组^[53]借助射线加速辐照试验,研究了辐照对锆石固化体相结构和化学稳定性的影响。发现0.5 MeV He²⁺离子照射后,固化体仍保持了其晶体结构,随着Nd固溶量的增加,其抗辐照能力增强。此外,辐照后锆石的显微结构和元素分布也没有改变。这些研究表明,锆石固化体具有较强的抗辐照能力,是一种良好的高放废物固化基材。

5 总结与展望

锆石因具有优异的物理化学性能,在诸多领域展现出良好的应用前景,除本文所述领域外,还具备很大潜力和开发空间。结合国内外研究现状,建议今后的研究方向如下:

(1)更深入研究锆石的结构及优异特性,有针对性地开发其应用领域,有效提高锆石的综合利用。

(2)一些科研成果还停留在实验室阶段,如何做到工业化、系统化的生产是将来的研究方向。

(3)关于锆石产品的开发不仅需要科研人员的努力,更需要政府和企业的支持,形成良好的合作关系,提高锆石综合利用水平。

参考文献:

[1] ROBINSON K, GRBBS G V, RIBBE P H. The structure of zircon; a comparison with garnet [J]. *American Mineralogist*, 1971, 56: 782 - 790.

[2] FINCH R J, HANCHAR J M. Structure and chemistry of zircon and zircon - group minerals [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 53: 1 - 25.

[3] TU H, DUAN T, DING Y, et al. Phase and microstructural evolutions of the CeO₂ - ZrO₂ - SiO₂ system synthesized by the sol - gel process [J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 8046 - 8050.

[4] HANCHAR J M. A geochemical investigation of zircon [D]. PhD dissertation, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, 1996, (210).

[5] BOWRING S, HOUSH T. The Earth's early evolution [J]. *Science*, 1995, 269: 1535 - 1540.

[6] VERVOORT J D, PATCHETT P J, GEHRELS G E, et al. Constraints on early Earth differentiation from hafnium and neodymium isotopes [J]. *Nature*, 1996, 379: 624 - 627.

[7] GIBSON G M, IRELAND T R. Granulite formation during continental extension in Fiordland, New Zealand [J]. *Nature*, 1995, 375: 479 - 482.

[8] BOWDEN G J. A review of the low temperature properties of the rare Earth vanadates [J]. *Australian Journal of Physics*, 1998, 51: 201 - 236.

[9] SOLAR G S, PRESSLEY R A, BROWN M, et al. Granite ascent in convergent orogenic belts: Testing a model [J]. *Geology*, 1998, 26: 711 - 714.

[10] HATCH L P. Ultimate disposal of radioactive wastes [J]. *American Scientist*, 1953, 41: 410 - 421.

[11] RINGWOOD A E, KESSON S E, WARE N G. Immobilization of high

level nuclear reactor wastes in SYNROC [J]. *Nature*, 1979, 278: 219 - 223.

[12] EWING R C, LUTZE W, WEBER W J. Zircon: a host - phase for the disposal of weapons plutonium [J]. *Journal of Materials Research*, 1995, 10: 243 - 246.

[13] KELLER C. Untersuchungen ueber die germanate und silicate des typs ABO₄ der vierwertigen elemente Thorium bis Americium [J]. *Nukleonik*, 1963(5): 41 - 48

[14] EWING R C. The design and evaluation of nuclear - waste forms: clues from mineralogy [J]. *Canadian Mineralogist*, 2001(39): 697 - 715.

[15] DING Y, LU X R, TU H, et al. Phase evolution and microstructure studies on Nd³⁺ and Ce⁴⁺ co - doped zircon ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015(35): 2153 - 2161.

[16] DING Y, LU X R, DAN H, et al. Phase evolution and chemical durability of Nd - doped zircon ceramics designed to immobilize trivalent actinides [J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 10044 - 10050.

[17] SPEARING D R, HUANG J Y. Zircon synthesis via sintering of milled SiO₂ and ZrO₂ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81: 1964 - 1966.

[18] PARCIANELLO G, BERNARDO E, COLOMBO P. Low temperature synthesis of zircon from silicone resins and oxide nano - sized particles [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012(32): 2819 - 2824.

[19] SUN Y, YANG Q H, WANG H Q, et al. Depression of synthesis temperature and structure characterization of ZrSiO₄ used in ceramic pigments [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 205: 97 - 101.

[20] VEYTIZOU C, QUISON J F, DOUY A. Sol - gel synthesis via an aqueous semi - alkoxide route and characterization of zircon powders [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10: 365 - 370.

[21] WANG H D, JIANG W H, FENG G, et al. Preparation of zircon whiskers via non - hydrolytic sol - gel process combined with molten salt method [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 936: 970 - 974.

[22] ZHANG T, PAN Z, WANG Y. Low - temperature synthesis of zircon by soft mechano - chemical activation - assisted sol - gel method [J]. *Journal of Sol - Gel Science and Technology*, 2017, 84: 118 - 128.

[23] DING Y, JIANG Z D, LI Y J, et al. Low temperature and rapid preparation of zirconia/zircon (ZrO₂/ZrSiO₄) composite ceramics by a hydrothermal - assisted sol - gel process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 735: 2190 - 2196.

[24] TU H, DUAN T, DING Y, et al. Preparation of zircon - matrix material for dealing with high - level radioactive waste with microwave [J]. *Materials Letters*, 2014, 131: 171 - 173.

[25] BURAKOV B E. A study of high - uranium technogenous zircon (Zr, U) SiO₄ from chernobyl lavas in connection with the problem of creating a crystalline matrix for high - level waste disposal [J]. *Safe Manag Dispos Nucl Waste*, 1993(2): 19 - 28.

[26] WEBER W J, EWING R C, CATLOW C R A, et al. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high - level nuclear waste and plutonium [J]. *Journal of Materials Research*, 1998(13): 1434 - 1484.

[27] HARKER A B, FLINTOFF J F. Polyphase ceramic for consolidating nuclear waste compositions with high Zr - Cd - Na content [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010(73): 1901 - 1906.

[28] EWING R C. The design and evaluation of nuclear - waste forms: clues from mineralogy [J]. *Canadian Mineralogist*, 2001(39): 697 - 715.

- [29] ROBINSON K, GRBBS G V, RIBBE P H. The structure of zircon; a comparison with garnet [J]. *American Mineralogist*, 1971, 56: 782 – 790.
- [30] TAYLOR M, EWING R C. The crystal structures of the ThSiO₄ polymorphs: huttonite and thorite [J]. *Acta Crystallographica*, 2010, 34: 1074 – 1079.
- [31] RENDTORFF N M, GRASSO S, HU C F, et al. Dense zircon (ZrSiO₄) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering [J]. *Ceramics International*, 2012, 38: 1793 – 1799.
- [32] ARAZURI S C, JARÉN A J I, PÉREZ DE CIRIZA J J. Colloidal processing, sintering and mechanical properties of zircon (ZrSiO₄) [J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 41: 1015 – 1021.
- [33] SPEAR J A. The actinide orthosilicates [J]. *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America*, 1982 (5): 113 – 135.
- [34] SPEER J A, COOPER B J. Crystal structure of synthetic hafnon, HfSiO₄, comparison with zircon and the actinide orthosilicates [J]. *American Mineralogist*, 1982, 67: 7 – 8.
- [35] MUMPTON F A, Roy R. Hydrothermal stability studies of the zircon – thorite group [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1961, 21: 217 – 238.
- [36] WEBER W J. Radiation – induced defects and amorphization in zircon [J]. *Journal of Materials Research*, 1990(5): 2687 – 2697.
- [37] WEBER W J. Self – radiation damage and recovery in Pu – doped zircon [J]. *Radiation Effects*, 1991, 115: 341 – 349.
- [38] CURTIS C E, SOWMAN H G. Investigation of the thermal dissociation, reassociation, and synthesis of zircon [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1953, 36: 190 – 198.
- [39] KANNO Y. Thermodynamic and crystallographic discussion of the formation and dissociation of zircon [J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24: 2415 – 2420.
- [40] TARTAJ P, SERNA C J, MOYA J S, et al. The formation of zircon from amorphous ZrO₂ · SiO₂ powders [J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31: 6089 – 6094.
- [41] ANSEAU M R, BILOQUE J P, FIERENS P. Some studies on the thermal solid state stability of zircon [J]. *Journal of Materials Science*, 1976(11): 578 – 582.
- [42] KLUTE R. Phasenbeziehungen im system Al₂O₃ – Cr₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂ unterbesonderer berücksichtigung des korundhaltigen bereichs [D]. 1982.
- [43] BUTTERMAN W C, Foster W R. Zircon stability and the ZrO₂ – SiO₂ phase diagram [J]. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 1967, 52: 880 – 885.
- [44] PIDGEON R T, NEIL J R, SILVER L T. Uranium and lead isotopic stability in a metamict zircon under experimental hydrothermal conditions [J]. *Science*, 1966, 154: 1538 – 1540.
- [45] TOLE M P. The kinetics of dissolution of zircon (ZrSiO₄) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49: 453 – 458.
- [46] TROCELLIER P, DELMAS R. Chemical durability of zircon [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2001, 181: 408 – 412.
- [47] XIE Y, FAN L, SHU X, et al. Chemical stability of Ce – doped zircon ceramics: Influence of pH, temperature and their coupling effects [J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35: 164 – 171.
- [48] 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: 104 – 109.
- [49] ZHANG M, SALJE E K. Infrared spectroscopic analysis of zircon; Radiation damage and the metamict state [J]. *Journal of physics: condensed matter*, 2001(13): 3057 – 3071.
- [50] EVRON R, KIMMEL G, EYAL Y. Thermal recovery of self – radiation damage in uraninite and thorianite [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1994, 217: 54 – 66.
- [51] HOLLAND H D, GOTTFRIED D. The effect of nuclear radiation on the structure of zircon [J]. *Acta Crystallographica*, 1955(8): 291 – 300.
- [52] WEBER W J, EWING R C, MELDRUM A. The kinetics of alpha – decay – induced amorphization in zircon and apatite containing weapons – grade plutonium or other actinides [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1997, 250: 147 – 155.
- [53] DING Y, JIANG Z D, LI Y J, et al. Effect of alpha – particles irradiation on the phase evolution and chemical stability of Nd – doped zircon ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 729: 483 – 491.

Synthesis of Zircon and Its Application in the Immobilization of Nuclear Waste

DING Yi, JIANG Zhengdi, XIAN Qiang, DAN Hui, DUAN Tao

Key Subject Laboratory of National Defense for Radioactive Waste and Environmental Security, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract: Zircon has been widely used in the field of geological dating, ceramics, glass, refractories and casting, and also has a good application prospect in the field of the immobilization of nuclear waste, due to its excellent physical and chemical properties. Therefore, zircon is a strategic non-metallic mineral. In this paper, the research on the immobilization of nuclear waste using zircon is summarized. The synthesis methods, simulated actinides immobilization behavior, thermal stability, chemical stability and irradiation stability of zircon waste form are introduced. Furthermore, the development in the future research of zircon is prospected.

Key words: zircon; synthesis; application; nuclear waste; immobilization

引用格式: 丁艺,江正迪,鲜强,旦辉,段涛. 锆石的合成及其固化核废物应用研究[J]. 矿产保护与利用,2020,40(6):8-15.

Ding Y, Jiang ZD, Xian Q, Dan H, and Duan T. Synthesis of zircon and its application in the immobilization of nuclear waste[J].

Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(6): 8-15.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn