

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТИТАНАТОВ И ЦИРКОНАТОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ – ВОЗМОЖНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ АКТИНИДОВ

© 2022 г. С. В. Юдинцев^{a,*}, М. С. Никольский^a, О. И. Стефановская^b, Б. С. Никонов^a

^a Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

^b Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

* e-mail: yudintsevsv@gmail.com

Поступила в редакцию 05.04.2022, после доработки 05.04.2022, принята к публикации 21.04.2022

Титанаты и цирконаты легких редкоземельных элементов (РЭ) – РЭ₂TiO₅, РЭ₂Ti₂O₇, РЭ₄Ti₉O₂₄ и РЭ₂Zr₂O₇ – представляют интерес как матрицы для изоляции РЭ-актинидной фракции высокоактивных отходов от переработки облученного ядерного топлива. Проанализированы данные о вхождении примесей (Zr, U, Ca) в титанаты Nd и La. В них проявлен ограниченный изоморфизм в отношении данных элементов, в том числе по реакции $2\text{РЭ}^{3+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{U}^{4+}$, обычной для минералов и их синтетических аналогов. Рассмотрены причины низкой растворимости Zr и U в титанатах Nd и роль кристаллохимического фактора при выборе кристаллических матриц для иммобилизации РЭ-актинидной фракции.

Ключевые слова: ядерный топливный цикл, радиоактивные отходы, РЭ-актинидная фракция, изоляция, титанаты и цирконаты неодима, изоморфная емкость, кристаллохимия

DOI: 10.31857/S0033831122060016, EDN: MFCTKQ

ВВЕДЕНИЕ

В России реализуется стратегия двухкомпонентной ядерной энергетики с реакторами на медленных и быстрых нейтронах в режиме замкнутого цикла [1, 2], т.е. с переработкой облученного ядерного топлива (ОЯТ). В результате возникают радиоактивные отходы (РАО), в том числе высокого уровня активности (ВАО). Ключевая задача повышения безопасности ядерной энергетики состоит в поиске путей обращения с самыми опасными радионуклидами ВАО – долгоживущими продуктами деления и трансуранными актинидами. Последние представлены Ru и малыми актинидами (МА: Np, Am и Cm), количество которых в отработанном топливе, как следует из их названия, существенно уступает содержанию плутония (табл. 1).

Малые актиниды предлагается извлекать из ВАО для трансмутации в реакторах на тепловых или быстрых нейтронах в гомогенном (Pu, Np) или

гетерогенном (Am) режимах. Кюрий предлагается хранить от 70 до 100 лет для распада в плутоний и затем использовать при изготовлении ядерного топлива. Подсчитано [1, 2, 4], что в таком случае через 300–500 лет активность оставшихся в отходах радионуклидов сравняется со значением у урановой руды (принцип радиационной эквивалентности); еще быстрее – за 100 лет – наступит радиологическая (онко) эквивалентность, учитывающая их потенциальный вред здоровью населения [5].

Данный подход основан на использовании очень сложных технологий для выделения трансплутониевых элементов (ТПЭ), включая малые актиниды, из жидких ВАО переработки ОЯТ, разделения Am и Cm и фабрикации топлива. Приемы отделения америция и кюрия от близких к ним по свойствам РЭ, разделения Am и Cm, изготовления топлива с Am находятся на ранних стадиях разработки [3, 6–8], далеких от реализации. Замыкание топливного цикла с фракционированием МА (Am, Cm) изготовлен-

Таблица 1. Состав и тепловыделение ОЯТ легководных реакторов (LWR) в зависимости от глубины выгорания и времени его хранения [3]^a

Элемент	После 5 лет хранения ОЯТ				После 30 лет хранения ОЯТ			
	45 ГВт·сут/т		60 ГВт·сут/т		45 ГВт·сут/т		60 ГВт·сут/т	
	состав, г/т	тепловыделение, Вт/т	состав, г/т	тепловыделение, Вт/т	состав, г/т	тепловыделение, Вт/т	состав, г/т	тепловыделение, Вт/т
Y	640	508	800	621	640	274	800	335
Gd	150	Стаб.	310	Стаб.	180	Стаб.	346	Стаб.
Eu	190	60	260	90	170	7.9	230	11.9
Sm	1060	Стаб.	1370	Стаб.	1120	Стаб.	1430	Стаб.
Pm	63	21	62	21	—	—	—	—
Ce	3210	10	4230	10	3210	Стаб.	4220	Стаб.
Pr	1540	114	2010	113	1540	Стаб.	2010	Стаб.
Nd	5570	Стаб.	7310	Стаб.	5570	Стаб.	7310	Стаб.
La	1670	Стаб.	2190	Стаб.	1670	Стаб.	2190	Стаб.
U	941000	0.06	923000	0.06	941000	0.06	923000	0.06
Pu	11200	164	12600	283	10200	138	11500	236
Np	570	0.01	780	0.02	570	0.01	780	0.02
Am	510	47	740	58	1380	146	1780	178
Cm	33	88	113	292	14	34	50	112

^a Стаб. – только стабильные изотопы, прочерк – отсутствует.

нием и облучением топлива и его последующей переработкой ожидается к 2050 году [9], что на 30 лет превосходит сделанные ранее оценки.

Сравнение вреда здоровью человека от радиоактивных отходов и урановой руды основано на допущении их растворения в подземной воде. Однако для этого нет оснований, поскольку известны урановорудные объекты с возрастом многие миллионы лет и запасами в сотни тысяч тонн U при концентрации в рудах до 20 мас%. Достоверно установленные запасы урана в месторождениях приближаются к 6 млн т, его предполагаемые ресурсы составляют 7.5 млн т и еще несколько миллионов тонн уже извлечены из недр в интересах ядерной индустрии. Число известных месторождений превышает 1800, наиболее древние из которых имеют возраст более 2 млрд лет [10–12]. Урановое рудообразование происходит и сейчас в связи с концентрированием элемента в ограниченном объеме горных пород. Поэтому, на наш взгляд, сопоставление радиационной и радиологической характеристики ВАО и урановых руд не имеет смысла, так как растворимость тех и других в подземных водах очень мала. Использование этого же приема оценки опасности элементов через объем воды для их растворения до безопасного уровня показало [13, 14], что гораздо большую угрозу здоровью человека представляют Hg, Se, Pb, Cd, As

при содержаниях в рудах от долей до нескольких мас%. Отметим, что опасность данных элементов не снижается со временем в отличие от радионуклидов, содержание которых уменьшается по мере их распада.

Главные промышленные минералы U – оксиды (урановая смолка), фосфат (нингиоит), силикат (коффинит) и титанат (броннерит) четырехвалентного урана. Разработка оксидных и фосфатных руд ведется методом подземного выщелачивания с использованием окислителей и агрессивных кислых или щелочных растворов. Еще выше устойчивость таких минералов урана, тория и РЗЭ, как пирохлор, цирконолит, перовскит, монацит, бритолит и др. [15, 16]. Их изотопные системы закрыты сотни млн лет [17], что позволяет использовать минералы для датирования возраста руд и пород. Существование в природе обстановок, в которых отсутствует миграция радионуклидов, лежит в основе альтернативного трансмутации метода обращения с долгоживущими изотопами, включая актиниды. Он состоит в их включении в устойчивые матрицы и размещении на глубинах в несколько сотен метров в специальном хранилище высокоактивных материалов [13, 18–22]. В отчетах Международного агентства по атомной энергии и Ядерного энергетического агентства аргументируется безопасность захоронения ОЯТ и

Таблица 2. Составы фаз (мол%), образующихся в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ [50]

Фаза и ее обозначение	La_2O_3	TiO_2	ZrO_2
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, LT ₂	32.3 ± 0.3	66.2 ± 0.2	1.5 ± 0.3
	31.7 ± 0.9	67.2 ± 1.0	1.1 ± 0.2
$\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, L ₂ Ti ₉	17.7 ± 1.0	81.1 ± 1.1	2.2 ± 0.3
	16.7 ± 0.5	78.9 ± 0.6	4.4 ± 0.2
ZrTiO_4 , ZT	< п.о. ^a	53.1 ± 0.4	46.9 ± 0.3
	< п.о.	41.6 ± 0.3	58.4 ± 0.3
ZrO_2 , Z	< п.о.	13.5 ± 0.6	86.5 ± 0.7
TiO_2 , T	< п. о.	88.6 ± 0.5	11.4 ± 0.3

^a < п.о. – не обнаружен, меньше предела обнаружения методом СЭМ/ЭДС.

отверженных ВАО [23–25]. Многие страны, в том числе и Россия, уже реализуют программы по выбору мест для сооружения таких хранилищ ОЯТ и ВАО [21–29].

Кристаллические фазы для иммобилизации фракции РЗЭ-актинидов. Известны разные приемы сепарации ВАО на фракции элементов [30–36], в основном для азотнокислых отходов Пурекс-процесса. Тип экстрагента определяется составом извлекаемых элементов. Так, для фракционирования Cs и Sr предлагаются процессы CSEX и DDC; РЗЭ и ТПЭ – TRUEX, UREX, TRPO, TODGA, DIAMEX; извлечения всех актинидов – GANEX; UNEX-процесс предлагается для группы Cs + Sr + РЗЭ + ТПЭ с последующим ее разделением на фракции Cs–Sr и РЗЭ–ТПЭ. Часть приемов испытана на реальных активных растворах и имеет уровень технологической готовности, достигающий 6 и выше [35]. Наличие устойчивых фаз актинидов и существование в природе сред, в которых их миграция отсутствует [13, 18–20], составляют основу для обращения с РЗЭ-МА фракцией путем их включения в матрицы и захоронения. Локализацию радионуклидов обеспечат инженерные барьеры хранилища и защитные свойства вмещающих пород. Главный инженерный барьер – это матрица, обладающая высокой устойчивостью в подземных водах [37]. В составе РЗЭ-МА фракции доминируют крупные лантаниды (La, Ce, Pr, Nd, Sm), на малые актиниды (МА = Am, Cm) приходится до 10 мас% (табл. 1). Для изоляции РЗЭ-МА фракции предложены кристаллические матрицы (керамики) с высокой изоморфной емкостью и устойчивостью в воде [38–41]. При их синтезе и изучении свойств используются

стабильные РЗЭ-имитаторы, чаще всего Nd [41, 42], из-за близких радиусов ионов Nd³⁺, Am³⁺ и Cm³⁺, а также в связи с преобладанием Nd в составе гипотетической РЗЭ-МА фракции.

Соединения РЗЭ (Nd) – потенциальные матрицы для малых актинидов. Перспективные матрицы актинидов – титанаты и цирконаты РЗЭ [38–49]. Среди них много внимания уделялось фазам со структурой пирохлора и флюорита [38, 39, 44]. Данные о титанатах РЗЭ малочисленны и касаются, главным образом, влияния состава (типа РЗЭ) на структуру фаз вида РЗЭ₂TiO₅ и РЗЭ₂Ti₂O₇ и их поведения при ионном облучении [40, 45–49]. Учитывая, что аналогом Am³⁺ и Cm³⁺ служит Nd³⁺, то большой интерес при поиске матриц РЗЭ-МА фракции вызывают соединения неодима. Согласно работе [49], в системе NdO_{1.5}–TiO₂–ZrO₂ имеются: фаза Nd₂(Ti,Zr)₂O₇ со структурой пирохлора (далее кратко NTZ), TiO₂ (T, рутил), ZrTiO₄ (ZT, шриланкит) и тетрагональный ZrO₂ (Z_t). Титанаты Nd представлены (рис. 1) Nd₂TiO₅ (NT), Nd₂Ti₂O₇ (NT₂), Nd₂Ti₄O₁₁ (NT₄), Nd₄Ti₉O₂₄ (N₂T₉). В структуре NT₂ и NT₄ есть блоки первовского типа, у N₂T₉ природные аналоги отсутствуют. Исследовались и другие титанатные и цирконатные системы с РЗЭ: La₂O₃–TiO₂–ZrO₂ [50], Y₂O₃–TiO₂–ZrO₂ [51, 52], Nd₂O₃–TiO₂ [53], La₂O₃–TiO₂ [54], Nd₂O₃–ZrO₂ [55]. При изучении системы Nd₂O₃–TiO₂ [53] доказана аналогичность структур Nd₂Ti₄O₁₁ и Nd₄Ti₉O₂₄ и выявлена фаза Nd₂Ti₃O₉ (NT₃).

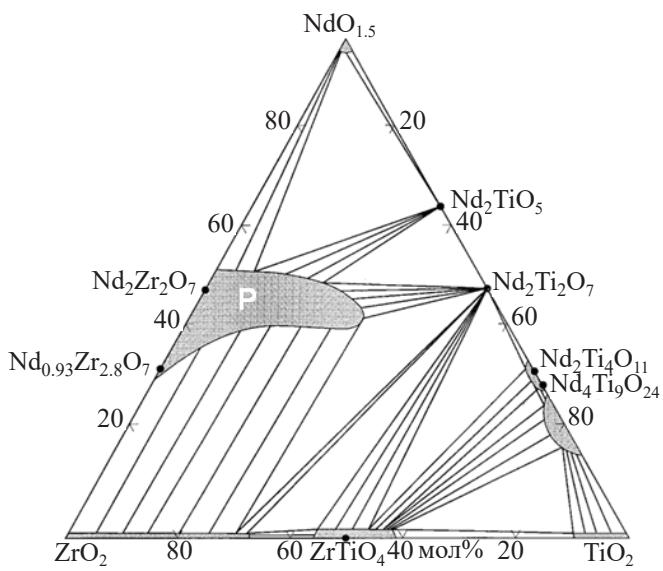


Рис. 1. Строение системы NdO_{1.5}–TiO₂–ZrO₂. Р – поле фазы со структурой пирохлора [49].

В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$ идентифицированы (рис. 2, а): La_2TiO_5 (LT), $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (L_2T_3), $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LT_2), $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (L_2T_9), $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ_2), ZrTiO_4 (ZT), ZrO_2 (Z), TiO_2 (T). Системы с Nd_2O_3 и La_2O_3 близки по набору фаз, однако фазовые ассоциации в них различны, в основном из-за меньшей области пирохлора (LZ_2). Характерная черта титанатов РЗЭ – слабые вариации состава, отношения $\text{Ti} : \text{Nd} (\text{La})$ в них близки к значениям в формулах, что отражено в узких полях фаз на диаграммах. При 1350°C в LT_2 , L_2T_3 и LT входит менее 2 мол% ZrO_2 [50], содержание ZrO_2 в L_2T_9 достигает 4 мол% (табл. 2). В пирохлоре $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ_2) содержится до 35 мол% La_2O_3 и 69 мол% ZrO_2 при значениях в формуле, равных 33 и 67 мол%. Изоморфизм La^{3+} в ZrO_2 и ZrTiO_4 ограничен 1 мол% La_2O_3 . Высокие содержания ZrO_2 или TiO_2 (12–14 мол%) наблюдаются в оксидах (Ti, Zr) O_2 и $(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_2$, соответственно, а значение отношения $\text{Zr} : \text{Ti}$ в соединении ZrTiO_4 меняется в широких пределах, от 1.4 до 0.9.

Замена крупных катионов La^{3+} и Nd^{3+} на Y^{3+} ведет к заметным переменам в строении диаграммы (рис. 2, б). Структура титаната $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ становится кубической (пирохлоровой) и появляется большое поле $(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_{2-x}$ с флюоритовой структурой. Остаются оксиды TiO_2 , ZrO_2 и ZrTiO_4 вдоль линии $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$, имеется фаза Y_2TiO_5 с кубической структурой (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), тогда как Nd_2TiO_5 и La_2TiO_5 обладают ромбической симметрией (пространственная группа $Pnma$).

Изменение радиуса РЗЭ³⁺ в системах РЗЭ₂O₃– TiO_2 и РЗЭ₂O₃– ZrO_2 сопровождается полиморфизмом – трансформацией структуры фаз. Соединения РЗЭ₂Ti₂O₇ и РЗЭ₂Zr₂O₇ могут иметь структуру типа флюорита, пирохлора и перовскита. Области стабильности пирохлора отвечают значениям отношения r_A/r_B ($A = \text{РЗЭ}^{3+}$, $B = \text{Ti}^{4+}$ или Zr^{4+}) от 1.46 до 1.82 [57, 58], r_A , r_B – ионные радиусы [59]. При $r_A/r_B > 1.82$ образуется первоискитоподобная структура, а при $r_A/r_B < 1.46$ формируется анионно-дефицитная структура, как у флюорита. Структурой пирохлора обладают титанаты средних и тяжелых РЗЭ ($\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ln} = \text{Sm}–\text{Lu}, \text{Y}$), а также цирконаты средних и легких РЗЭ ($\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ln} = \text{La}–\text{Gd}$). Фазы РЗЭ₂Ti₅ (где РЗЭ = La–Sm) обладают ромбической структурой, от Er до Lu и для Sc – кубической, титанаты элементов от Eu до Ho, а также цирконат Y имеют гексагональную симметрию решетки [46, 56]. Как видно, кристаллохимические особенности матричных фаз оказывают значительное влияние на вхождение в них элементов ВАО.

Кристаллохимические особенности титанатов и цирконатов РЗЭ. Кристаллохимическим аспектам потенциальных матриц радионуклидов, в том числе актинидов, посвящено большое число публикаций и обзоров, например [39–44, 60–65]. В них со структурных позиций рассматриваются особенности изоморфизма радионуклидов и их имитаторов в матрицах, пределы растворимости

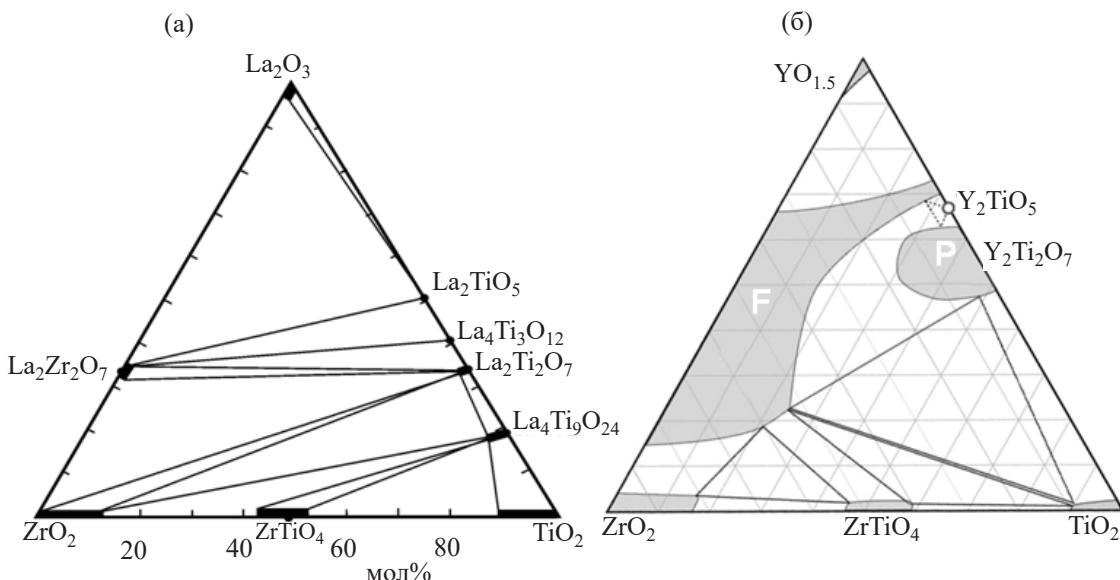


Рис. 2. Строение систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$ (а) и $\text{YO}_{1.5}\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$ (б: Р – фаза $\text{Y}_2(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора, F – оксид $(\text{Y}, \text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_{2-x}$ со структурой флюорита), по данным работ [50, 51].

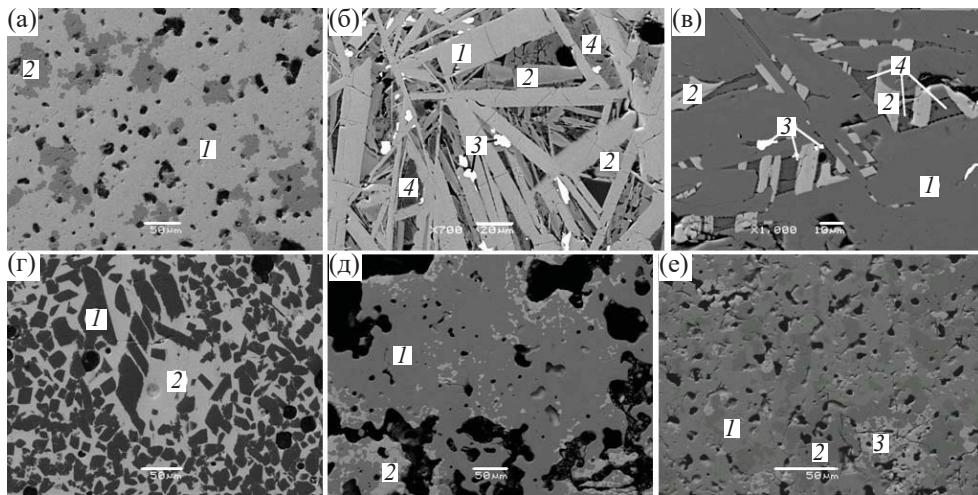


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов: а – LT2 (1 – LnT₂, 2 – Ln₂T₉); б – 36 (1 – LnT₂; 2 – UT₂, браннерит; 3 – (Ln,U)O_{2-x}; 4 – титаносиликат РЗЭ); в – 4 (1 – Ln₂T₉; 2 – UT₂, браннерит; 3 – (Ln,U)O_{2-x}; 4 – титаносиликат РЗЭ); г – МПМ-2 (1 – T, рутил; 2 – Ln₂T₉), д – NTC-2 (1 – пирохлор, 2 – (Ln,U)O_{2-x}); е – NTU-4 (1 – LnT₂, 2 – Ln₂T₉, 3 – (Ln,U)O_{2-x}). Чёрное – поры. Метка равна 50 (а, г–е), 20 (б) или 10 мкм (в). Составы фаз приведены в табл. 3–5.

элементов в решётке фаз и возможности их увеличения. Кристаллохимический подход обладает прогностическими свойствами и помогает находить составы фаз конкретного структурного типа для включения в них максимального количества отходов. В частности, показано [62], что наибольшей емкостью в отношении четырехвалентных актинидов среди фаз со структурой граната обладают ферриты кальция, циркония и РЗЭ. Важная характеристика матриц – это сохранение структуры при вариациях состава, т.е. широкие области устойчивости твердого рас-

твора. Если при синтезе целевых фаз образуются соединения с большей растворимостью в воде, это ухудшит изоляционные свойства матрицы. Как отмечалось, главный интерес при изучении титанатов и цирконатов РЗЭ, как потенциальных матриц для РЗЭ-МА фракции, связан с фазами Nd. Изучавшиеся в системе NdO_{1.5}–TiO₂–ZrO₂ составы [49] лежат, в основном, вдоль линии Nd₂Zr₂O₇–Nd₂Ti₂O₇, поэтому поля фаз на рис. 1 показаны с определенной долей условности.

Таблица 3. Состав, условия получения образцов и слагающие их фазы, по данным РФА^а

Образец	Состав (валовая формула) образца	Условия синтеза	Основные фазы
LT2	La _{0.5} Nd _{1.4} Sm _{0.1} Ti ₂ O ₇	ХПС: 1400°C, 4 ч	LnT ₂ , Ln ₂ T ₉
36	Ln _{1.8} Ca _{0.1} U _{0.1} Ti ₂ O ₇	ИПХТ: 1600°C, 1 ч	LnT ₂ , UT ₂ , O, титаносиликат РЗЭ ^б
4	Ln _{3.6} Ca _{0.2} U _{0.2} Ti ₉ O ₂₄	То же	Ln ₂ T ₉ , UT ₂ , O, титаносиликат РЗЭ ^б
МПМ-2	0.5Ln ₄ Zr _{0.5} Ti _{8.5} O ₂₄ + 0.5TiO ₂	То же	Ln ₂ T ₉ , T
NTC-1	0.5Ca _{0.5} NdU _{0.5} ZrTiO ₇ + 0.5Nd ₂ TiO ₅	ЭП: 1500°C, 1 ч	LnZT, O
NTC-2	(Ca _{0.25} Nd _{1.5} U _{0.25})(Zr _{0.5} Ti _{1.5})O ₇	То же	LnZT, O
NTU-4	0.95Nd ₂ TiO ₅ + 0.05UO ₂	То же	LnT ₂ , Ln ₂ T ₉ , O
NTZ-1	0.4Nd ₂ TiZrO ₇ + 0.4Nd ₂ TiO ₅ + 0.2UO ₂	То же	LnZT, LnT ₂ , O
NTZ-2	0.4Nd ₂ TiZrO ₇ + 0.4Nd ₂ Ti ₂ O ₇ + 0.2UO ₂	То же	LnT ₂ , O
NTZ-3	0.4Nd ₂ TiZrO ₇ + 0.3Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄ + 0.3UO ₂	То же	UT, Ln ₂ T ₉ , T

^a Ln – смесь La_{0.12} + Ce_{0.25} + Pr_{0.12} + Nd_{0.41} + Sm_{0.07} + Eu_{0.02} + Gd_{0.01}. LnT₂ – Ln₂Ti₂O₇, Ln₂T₉ – Ln₄Ti₉O₂₄, UT₂ – браннерит UTi₂O₆, LnZT – пирохлор (Ln,Ca,Cu)₂(Zr,Ti)₂O₇, O – оксид (Ln,U)O_{2-x}, T – рутил TiO₂.

^б Из-за растворения в расплаве обмазки «холодного» тигля.

Таблица 4. Составы фаз образцов 3б и 4, содержащих уран и смесь РЗЭ

Оксид, мас%	Образец 3б			Образец 4		
	LnT ₂	UT ₂	(Ln,U)O _{2-x}	Ln ₂ T ₉	UT ₂	(Ln,U)O _{2-x}
CaO	1.2	< п.о.	< п.о.	0.7	< п.о.	0.6
TiO ₂	34.2	45.9	< п.о.	52.8	44.5	0.9
La ₂ O ₃	8.7	2.4	< п.о.	5.9	2.1	3.1
Ce ₂ O ₃	18.3	14.3	16.8	12.2	10.9	18.7
Pr ₂ O ₃	7.2	2.0	3.2	4.8	1.9	2.9
Nd ₂ O ₃	24.7	8.6	12.6	17.2	8.4	11.4
Sm ₂ O ₃	4.7	2.1	4.5	3.4	2.1	2.9
Eu ₂ O ₃	< п.о.	< п.о.	< п.о.	0.8	0.7	1.0
Gd ₂ O ₃	1.0	< п.о.	1.2	0.9	1.0	1.5
UO ₂	< п.о.	24.7	61.7	1.3	28.4	57.0

п.о. – предел обнаружения (0.3–0.5 мас%)

Нами [66–72] получены данные о содержании примесей в титанатах и цирконатах РЗЭ, их поведении при облучении и взаимодействии с растворами. Образцы готовили прессованием оксидной шихты и ее спеканием (ХПС), а также плавлением индукционным нагревом в «холодном» тигле (ИПХТ) или в стеклоуглеродных тиглях в электропечах (ЭП). Условия экспериментов и результаты изучения образцов суммированы в табл. 3–5 и на рис. 3.

Отметим вариации составов фаз в отношении трехвалентных РЗЭ (табл. 4). Это связано с тем, что титанаты лантанидов (La, Ce, Nd) одинаковой стехиометрии (LnT, LnT₂, Ln₂T₉) изоструктурны. Сходного поведения можно ждать от близких к ним по размеру MA³⁺ [59]. В отличие от других соединений РЗЭ (пирохлора, цирконолита, монацита, браннерита и др.) титанаты обладают низкой «растворимостью» в отношении четырех- (U, Zr) и двухвалентных (Ca) элементов. Концентрация ZrO₂ в фазе Ln₂T₉ (образец МПМ-2) составляет 2.0 мас%, в рутиле она возрастает до 8.5 мас%. Содержание урана в Ln₂T₉ определено как 1.3 мас% (табл. 4), а в

LnT и LnT₂ оно ниже предела обнаружения, равного 0.3–0.5 мас% (табл. 4, 5). Самые высокие содержания U и Zr (10 мас% и более) наблюдаются в пирохлоре (табл. 5).

Титанаты и цирконаты РЗЭ обладают несколькими типами структур (табл. 6, рис. 4–7). Координационные числа (КЧ) крупных РЗЭ (La–Sm) равны 7 (полиэдр – одношапочная тригональная призма, усеченный куб), 8 (куб, искаженный куб, двухшапочная антипризма), 9 (трехшапочная тригональная призма). С уменьшением радиуса РЗЭ³⁺ возрастает роль КЧ 6 (октаэдр). Атомы Ti и Zr обычно окружены шестью атомами кислорода в форме октаэдра.

Фаза Nd₂Zr₂O₇ кубической симметрии (рис. 4, а), пространственная группа *Fd*3*m*. В элементарной ячейке восемь формульных единиц, полигон Nd – скаленоэдр (искаженный куб), он образован 8 атомами O – шесть равноудаленных и два на большем расстоянии. Катионы Zr окружают 6 атомов O, находящиеся в вершинах тригональной антипризмы (искаженного октаэдра). Структуру пирохлора можно описать через взаимопроникающие каркасы

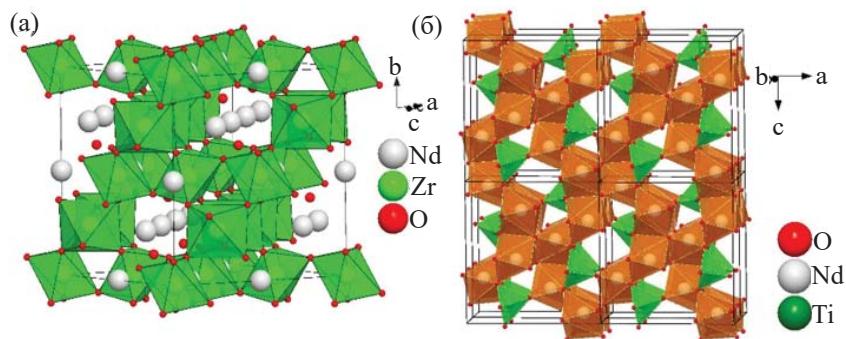


Рис. 4. Полиэдрическая структура фаз Nd₂Zr₂O₇ (а) и Nd₂TiO₅ (б).

Таблица 5. Составы (мас%) фаз в образцах с ураном, сумма приведена к 100 мас%

Образец	Фаза	CaO	TiO ₂	ZrO ₂	Nd ₂ O ₃	UO ₂
NTC-1	Пирохлор	2.5	28.4	11.0	50.0	8.1
	(Nd,Zr,U)O _{2-x}	< п.о.	< п.о.	4.1	26.5	69.4
NTC-2	Пирохлор	2.1	25.6	11.7	49.3	11.3
	(Nd,Zr,U)O _{2-x}	< п.о.	< п.о.	4.6	18.8	76.6
NTU-4	Nd ₂ TiO ₅	< п.о.	19.3	< п.о.	80.7	< п.о.
	Nd ₂ Ti ₂ O ₇	< п.о.	32.1	< п.о.	67.9	< п.о.
NTZ-1	(Nd,U)O _{2-x}	< п.о.	1.3	61.6	< п.о.	37.1
	Пирохлор	Нет	12.5	21.8	54.9	9.7
	Nd ₂ Ti ₂ O ₇	Нет	32.1	< п.о.	65.5	1.2
	(Nd,Zr,U)O _{2-x}	Нет	< п.о.	6.5	38.9	54.6
NTZ-2	Nd ₂ Ti ₂ O ₇	Нет	32.3	0.7	66.3	0.7
	(Nd,Zr,U)O _{2-x}	Нет	1.2	9.5	21.8	67.5
	(U,Nd)TiO ₆	Нет	41.9	3.4	18.9	35.8
NTZ-3	(Ti,Zr)O ₂	Нет	94.7	5.3	< п.о.	< п.о.
	Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄	Нет	49.5	1.9	46.4	2.2

п.о. – предел обнаружения (0.3–0.5 мас%). Нет – не вводился.

из октаэдров BO_6 и A_2X . Эта структура производна от решетки оксидов флюоритового типа AO_2 (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Структура Nd₂TiO₅ (рис. 4, б) состоит из трехмерной сетки семивершинников NdO₇, соединенных ребрами, и цепочек квадратных пирамид TiO₅, соединенных вершинами в направлении [010]. Структура Nd₂Ti₂O₇ производна от структуры перовскита (рис. 5): TiO₆ октаэдры соединяются вершинами и формируют в направлениях a и b блоки толщиной 4 октаэдра (около 12 Å), между ними расположены одношапочные тригональные призмы NdO₇. Трехшапочные тригональные призмы NdO₉ занимают полости октаэдрических блоков. Двухшапочные призмы NdO₈ при-

сутствуют внутри и между октаэдрическими блоками из TiO₆. Структура Nd₄Ti₉O₂₄ наиболее сложная среди титанатов РЗЭ (рис. 6). В полостях Ti–O каркаса расположены полизэдры Nd трех типов: полизэдр Nd(1) – искаженная квадратная антипризма, Nd(2) – октаэдр, Nd(3) – искаженная квадратная призма. Полизэдры Nd(1)O₈, соединяясь ребрами и вершинами, формируют слои параллельно (110). Полизэдры Nd(3) связаны ребрами со слоями Nd(1), они образуют слои, в которых находятся октаэдры Nd(2). Структура Nd₂Ti₃O₉ (рис. 7) производна от структуры перовскита и содержит перовскитовые слои толщиной в три октаэдра, связанные по вершинам. В кубооктаэдрических пустотах располо-

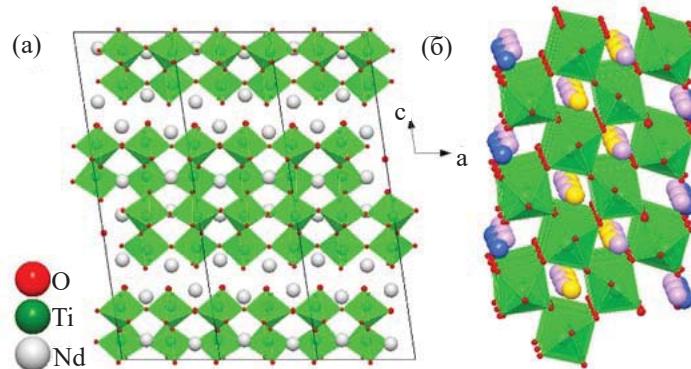


Рис. 5. Структура Nd₂Ti₂O₇: а – перовскитовые блоки из октаэдров TiO₆. б – распределение Nd в перовскитовых блоках, желтые шары центрируют кислородный девятивершинник, синие – семивершинники, лиловые находятся в центре кислородных восьмивершинников.

Таблица 6. Кристаллографические характеристики фаз РЗЭ для системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$.

Формула	Пространственная группа	Структурный тип	Координационное число Nd^{3+} и форма полиздра РЗЭ ($\text{Nd}\text{--O}$)	Ссылка
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$Fd\bar{3}m$	$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	8: искаженный куб (рис. 4, а)	[73]
Nd_2TiO_5	$Pnma$	La_2TiO_5	7: одношапочная тригональная призма (рис. 4, б)	[74]
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$P12_11$	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	7–8–9: искаженная одно–двуих–трехшапочная призма (рис. 5)	[73]
$\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$	$Fddd$	$\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$	8–8–6: искаженная двухшапочная антипризма–куб–октаэдр (рис. 6)	[75]
$\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$	$I4/mcm$	$\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$	12: кубооктаэдр (рис. 7)	[76]

женены атомы Nd1, а атомы Nd2 и O4 статистически распределены в межслоевых промежутках кристаллической решетки.

У всех изученных нами фаз полизидры катионов Zr^{4+} и Ti^{4+} представлены октаэдрами (КЧ 6), кроме Nd_2TiO_5 , в которой КЧ Ti^{4+} равно 5 и полизидр имеет форму квадратной пирамиды. Ионы Nd^{3+} в них, как правило, характеризуются нечетными значениями КЧ (7, 9). Это, по-видимому, объясняет низкие содержания в них элементов-примесей (Ca, Zr, U) и слабые вариации состава, близкие к идеальным формулам. Максимальное их содержание и широкое композиционное поле твердого раствора характерны для соединений со структурой пирохлора.

Того же можно ожидать от фазы $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ со структурой перовскита, в которой КЧ Nd^{3+} равно 12, как это свойственно и другим соединениям аналогичного строения [39, 41, 60, 61, 64], включая титанаты, но данное предположение требует дополнительной экспериментальной проверки.

Узкие поля устойчивости титанатов La и Nd (рис. 1; 2, а) контрастируют с большими вариациями состава пирохлора, цирконолита и браннерита, также рассматриваемых в качестве матриц РЗЭ-актинидной фракции. Для цирконатного и титан-цирконатного пирохлора характерна большая емкость структуры в отношении актинидов в степенях окисления от 3+ до 6+ [40, 44, 77, 78]. В позиции Zr^{4+}

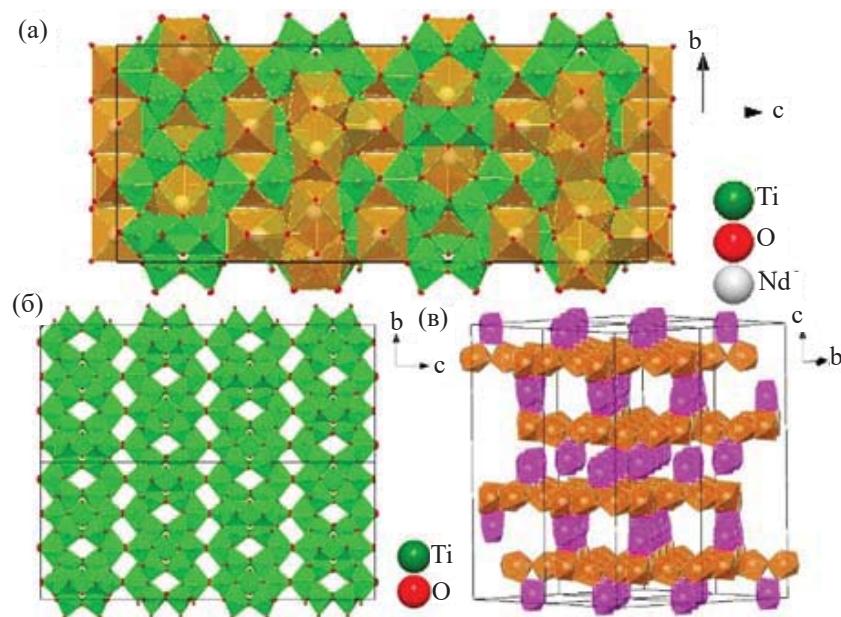


Рис. 6. Структура $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$: а – в направлении [011], б – трехмерный каркас из октаэдров TiO_6 , в – слой из полизидров Nd(1) (коричневые) и Nd(3) (лиловые).

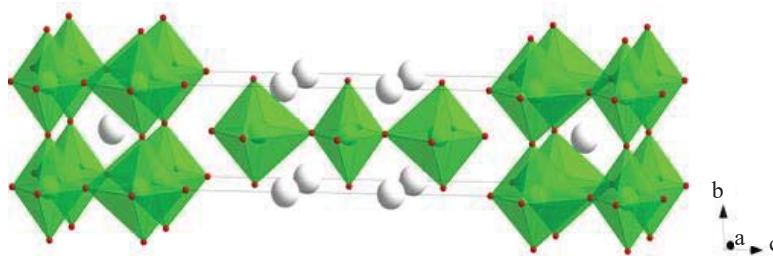


Рис. 7. Структура $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$: зеленое – октаэдры TiO_6 , красное – атомы О, белое – атомы Nd.

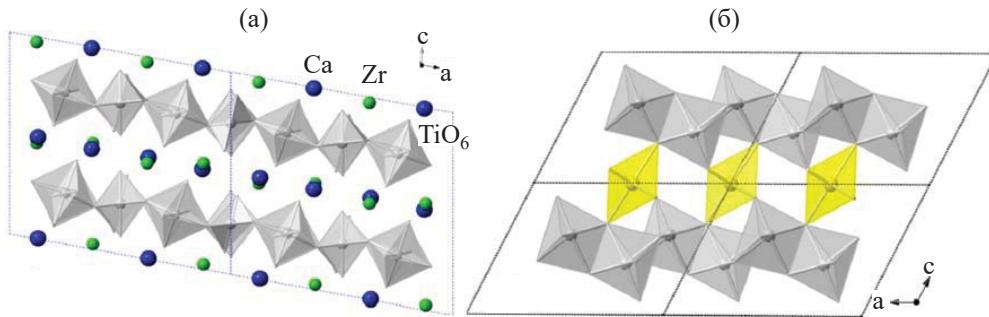


Рис. 8. Структуры цирконолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (а: серые – слои октаэдров Ti, синие и зеленые – атомы Ca и Zr) и браннерита UTi_2O_6 (б: желтые октаэдры U и серые октаэдры Ti), по данным работы [43].

пирохлора $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ может входить до 20 ат% U, в позиции Nd^{3+} входит от 10 до 20 ат% U и Th. Широкие области составов цирконолита и браннерита обусловлены особенностями их кристаллической структуры [40, 43, 79]. Цирконолит $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ обладает моноклинной симметрией ($C2/m$), координационные числа Ca и Zr равны 8 и 7 (рис. 8, а). Катионы разной валентности и размера могут замещать Ca, Zr и Ti. Для РЗЭ и актинидов известны три основных механизма замещений. Первый из них гетеровалентный: $\text{Ca}^{2+} + \text{Zr}^{4+} \rightarrow 2\text{M}_1^{3+}$ (где M_1 – лантаниды и актиниды). При высоких концентрациях M_1 структура цирконолита трансформируется в пирохлор состава $(\text{M}_1)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Второй тип гетеровалентного изоморфизма: $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{M}_1^{3+} + \text{M}_2^{3+}$ ($\text{M}_1 = \text{Ln}, \text{An} = \text{Pu, Am, Cm}; \text{M}_2 = \text{Al, Fe}$). Возможно также изовалентное замещение Zr^{4+} на катионы M_3^{4+} ($\text{M}_3 = \text{Ce, An}$). В цирконолите актиниды (U, Np, Pu) входят в позиции Ca и Zr в количестве до ~0.3 атома в формуле, а при полной замене Zr^{4+} на актиниды образуется пирохлор $\text{CaAn}^{4+}\text{Ti}_2\text{O}_7$. Браннерит (ATi_2O_6) обладает моноклинной симметрией (пространственная группа $C2/m$). Слои TiO_6 октаэдров связаны вершинами и ребрами, они параллельны плоскости (001) и скреплены колоннами октаэдров UO_6 , вытянутыми вдоль оси b (рис. 8, б). Позиции A занимают четырехзарядные катионы (Ce, Th, U, Np, Pu), в них могут также размещаться катионы более высокого заряда ($\text{Np}^{5+}, \text{U}^{5+}$) при одновременном вхождении

для сохранения электронейтральности решетки двух- и трехвалентных катионов, например Ca^{2+} и РЗЭ $^{3+}$ по реакции изоморфного замещения: $\text{PZ}\text{Э}^{3+} + \text{U}^{5+} \rightarrow 2\text{U}^{4+}$ [43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере Nd, как аналога РЗЭ-актинидной фракции, рассмотрены вариации состава и кристаллохимия фаз системы $\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$. В ней имеются фазы $\text{Nd}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Nd_2TiO_5 , ZrTiO_4 , $(\text{Zr,Ti})\text{O}_2$, $(\text{Ti,Zr})\text{O}_2$. Матрицами для фракции РЗЭ-МА могут служить $\text{Nd}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_{7-x}$ (структуре пирохлора), $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ и $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (перовскит), $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ и Nd_2TiO_5 . Наибольшие содержания Ca, Zr, U характерны для пирохлора $\text{Nd}_2(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$ (10 мас% и более) и $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (2–3 мас%) с четными координационными числами Nd в структурных полиздрах. Емкость Nd_2TiO_5 и $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в отношении примесей ниже предела обнаружения в сканирующем электронном микроскопе (0.3–0.5 мас%), что связано с особенностями их структуры. В таких матрицах при высоких содержаниях U и Zr будут возникать браннерит и цирконолит. Эти фазы устойчивы в растворах, их появление не приведет к снижению изоляционных свойств матрицы.

Изменение размера РЗЭ³⁺ в системах РЗЭ₂O₃—TiO₂ и РЗЭ₂O₃—ZrO₂ сопровождается полиморфизмом [80, 81]. При снижении радиуса РЗЭ³⁺ (от La³⁺ к Yb³⁺) структура РЗЭ₂Ti₂O₇ меняется с моноклинной перовскитоподобной на кубическую пирохлоровую: граница проходит между Nd и Sm. Фазы РЗЭ₂Zr₂O₇ кристаллизуются в двух типах родственных структур — пирохлора и флюорита. Первая образуется при существенном различии радиусов РЗЭ³⁺ и Zr⁴⁺ ($r_{\text{РЗЭ}} : r_{\text{Zr}} > 1.46$). По мере уменьшения разницы в размерах катионов структура пирохлора трансформируется в дефицитную по анионам структуру флюорита (РЗЭ,Zr)₄O₇, граница между ними проходит по Gd³⁺. Цирконаты легких и крупных РЗЭ группы Ce кристаллизуются в пирохлоровой структуре, а фазы меньших по размеру катионов группы Y имеют структуру флюорита. Для соединений РЗЭ₂TiO₅ ситуация сложнее: фазы РЗЭ от La до Sm обладают структурой ромбической сингонии, от Er до Lu и титанат Sc — кубической, а фазы РЗЭ от Eu до Ho и Y имеют гексагональную симметрию решетки [46, 48, 56]. С увеличением температуры границы между этими фазами смещаются с расширением полей кубической и гексагональной фаз.

Знание кристаллохимических особенностей фаз (пределов растворимости элементов) позволяет управлять фазовым составом матриц. Примеси (Zr, остаточные количества Ru, U, Np) могут изначально находиться в составе РЗЭ-МА фракции [30, 36, 82, 83] или вводиться в шихту в виде неактивных добавок (CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃) при синтезе матрицы. Так, добавки Ca с Al или Fe способствует появлению фазы со структурой цирконолита [66]. Между особенностями кристаллохимии соединений и возможностью их использования для изоляции радиоактивных отходов имеется связь. Поэтому при поиске оптимальных материалов для изоляции долгоживущих радионуклидов наряду с условиями коррозионной и радиационной стойкости необходимо учитывать структурные особенности фаз, как это показано в работах [61–64 и другие].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках темы НИР государственного задания для Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамов Е.О., Лопаткин А.В., Муравьев Е.В., Рачков В.И., Хомяков Ю.С. // Изв. РАН. Энергетика 2019. № 1. С. 3.
2. Adamov E.O., Mochalov Yu.S., Rachkov V.I., Khomyakov Yu.S., Shadrin A.Yu., Kascheev V.A., Khaperskaya A.V. // At. Energy. 2021. Vol. 130, N 1. P. 29.
3. Spent Nuclear Fuel Reprocessing Flowsheet. Paris: OECD NEA, 2012. 120 p.
4. Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management. Vienna: IAEA, 2004. 127 p.
5. Иванов В.К., Чекин С.Ю., Меняйло А.Н., Максютов М.А., Туманов К.А., Кащеева П.В., Ловачёв С.С., Спирин Е.В., Соломатин В.М. // Радиация и риск. 2019. Т. 28, № 2. С. 8.
6. State-of-the-Art Report on Innovative Fuels for Advanced Nuclear Systems. Paris: NEA, 2014. 195 p.
7. Skupov M.V., Glushenkov A.E., Tarasov B.A., Abramov S.V., Kuzin M.A., Nikitin O.N., Zabudko L.M., Grachev A.F., Zhrebtssov A.A., Mochalov Yu.S. // Nucl. Eng. Des. 2021. Vol. 382. 111379.
8. Кузин М.А., Абрамов С.В., Грачев А.Ф., Жеребцов А.А., Забудько Л.М., Никитин О.Н., Кузьмин С.В. // Хим. технология. 2021. Т. 22, № 1. С. 36.
9. 2020 NEA Annual Report. Paris: NEA, 2021. 91 p.
10. Uranium 2016: Resources, Production and Demand. Paris: NEA, 2016. 546 p.
11. Geological Classification of Uranium Deposits and Description of Selected Examples. Vienna: IAEA, 2018. 417 p.
12. World Uranium Geology, Exploration, Resources and Production. Vienna: IAEA, 2020. 972 p.
13. Brookins D.G. Geochemical Aspects of Radioactive Waste Disposal. New York: Springer, 1984. 347 p.
14. Plutonium Separation in Nuclear Power Programs. Status, Problems, and Prospects of Civilian Reprocessing Around the World. Princeton, USA: Princeton Univ., 2015. 182 p.
15. Омельяненко Б.И., Лившиц Т.С., Юдинцев С.В., Никонов Б.С. // Геология руд. месторождений. 2007. Т. 49, № 3. С. 173.
16. Lumpkin G.R., Geisler-Wierwille T. // Comprehensive Nuclear Materials /Ed. R.J.M. Konings. Amsterdam: Elsevier, 2012. Vol. 5. P. 563.

17. Wu F.-Y., Yang Yu., Mitchell R.H. // *Chem. Geol.* 2010. Vol. 277. P. 178.
18. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омельяненко Б.И., Юдинцев С.В. // Геология руд. месторождений. 2003. Т. 45, № 1. С. 3.
19. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омельяненко Б.И., Юдинцев С.В., Петров В.А., Бычков А.В. Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. М: ИФЗ РАН, 2008. 280 с.
20. Laverov N.P., Omel'yanenko B.I., Yudintsev S.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 8, N 9. P. 1980.
21. Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste / Eds M.J. Apted, J. Ahn. Woodhead Publishing Ser. in Energy. Elsevier, 2017. 778 p.
22. Amiard J.-C. Management of Radioactive Waste. Wiley, 2021. Vol. 5. 252 p.
23. Scientific and Technical Basis for Geological Disposal of Radioactive Wastes. Vienna: IAEA, 2003. 80 p.
24. Захоронение радиоактивных отходов. Конкретные требования безопасности № SSR-5. Вена: МАГАТЭ, 2011. 76 с.
25. Management and Disposal of High-Level Radioactive Waste: Global Progress and Solutions. Paris: NEA, 2020. 45 p.
26. Цебаковская Н.С., Уткин С.С., Капырин И.В., Медяницев Н.В., Шамина А.В. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО. М.: Комтхпринт, 2015. 208 с.
27. Laverov N.P., Yudintsev S.V., Kochkin B.T., Malkovsky V.I. // *Elements*. 2016. Vol. 12, N 4. P. 253.
28. Сорокин В.Т., Павлов Д.И. // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 24.
29. Strategies and Considerations for the Back End of the Fuel Cycle. Paris: NEA, 2021. 67 p.
30. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: Атомэнергоиздат, 2006. 576 с.
31. Zilberman B.Ya., Puzikov E.A., Ryabkov D.V., Makarychev-Mikhailov M.N., Shadrin A.Yu., Fedorov Yu.S., Simonenko V.A. // *At. Energy*. 2009. Vol. 107, N 5. P. 333.
32. Modolo G., Geist A., Miguirditchian M. // Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel. Elsevier, 2015. Ch. 10. P. 245.
33. Veliscek-Carolan J. // *J. Hazard. Mater.* 2016. Vol. 318. P. 266.
34. State-of-the-Art Report on the Progress of Nuclear Fuel Cycle Chemistry. Paris: NEA, 2018. 299 p.
35. Baron P., Cornet S.M., Collins E.D., DeAngelis G., Del Cul G., Fedorov Yu., Glatz J.P., Ignatiev V., Inoue T., Khaperskaya A., Kim I.T., Kormilitsyn M., Koyama T., Law J.D., Lee H.S., Minato K., Morita Y., Uhliř J., Warin D., Taylor R.J. A // *Prog. Nucl. Energy*. 2019. Vol. 117. 103091.
36. Mamchich M.V., Goletsky N.D., Tkachenko L.I., Viznyi A.N., Naumov A.A., Belova E.V., Puzikov E.A., Zil'berman B.Ya. // *Radiochemistry*. 2021. Vol. 63, N 4. P. 462.
37. Frankel G.S., Vienna J.D., Lian J., Guo X., Gin S., Kim S.H., Du J., Ryan J.V., Wang J., Windl W., Taylor C.D., Scully J.R. // *Chem. Rev.* 2021. Vol. 121, N 20. P. 12327.
38. Ewing R.C. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. Vol. 229. P. 165.
39. Stefanovsky S.V., Yudintsev S.V. // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85. P. 962.
40. Lumpkin G.R. // Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry / Eds J.K. Gibson, W.A. de Jong. Wiley, 2018. P. 333.
41. Yudintsev S.V. // *Radiochemistry*. 2021. Vol. 63, N 5. P. 527.
42. Yudintsev S.V. // *Dokl. Earth Sci.* 2015. Vol. 460, Pt. 2. P. 130.
43. Zhang Y., Kong L., Ionescu M., Gregg D.J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 42. P. 1852.
44. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95, N 11. P. 5949.
45. Smith K.L., Blackford M.G., Lumpkin G.R., Zaluzec, N.J. // *Microsc. Microanal.* 2006. Vol. 12, S. 2. P. 1094.
46. Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Ionescu M., de los Reyes M., Gault B., Whittle K.R., Smith K.L., Cairney J.M. // *J. Nucl. Mater.* 2015. Vol. 467. P. 683.
47. Aughterson R.D. A Thesis Submitted in Fulfilment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. Sydney: Univ. of Sydney, 2018. 168 p.
48. Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Smith K.L., Cairney J.M. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 103. P. 5536.
49. Shoup S.S., Bamberger C.E., Tyree J.L., Anovitz L. // *J. Solid State Chem.* 1996. Vol. 127. P. 231.
50. Skapin S.D., Kolar D., Suvorov D. // *Solid State Sci.* 1999. Vol. 1. P. 245.
51. Schaedler T.A., Fabrichnaya O., Levi C.G. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 28. P. 2509.
52. He S., Liu X., Feng Q., Chen G., Zou X., Wu Z., Li C., Lu X. // *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 23991.
53. Gong W., Zhang R. // *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 548. P. 216.
54. Gong W., Zhang R. // *Thermochim. Acta*. 2012. Vol. 534. P. 28.
55. Fabrichnaya O., Savinykh G., Schreiber G., Seifert H.J. // *J. Phase Equil. Diffus.* 2011. Vol. 32, N 4. P. 284.
56. Petrova M.A., Novikova A.S., Grebenshchikov R.G. // *Inorg. Mater.* 1982. Vol. 18, N 2. P. 287.

57. Subramanian M.A., Aravamudan G., Rao G.S. // *Prog. Solid State Chem.* 1983. Vol. 15. P. 55.
58. Nickolsky M.S. // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 2015. Vol. 71, N 2. P. 235.
59. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. Vol. 32, N 5. P. 751.
60. Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G., Hibberson W.O., Major A. // *Geochem. J.* 1979. Vol. 13. P. 141.
61. Fielding P.E., White T.J. // *J. Mater. Res.* 1987. Vol. 2. P. 387.
62. Yudintsev S.V. // *Geol. Ore Depos.* 2003. Vol. 45, N 2. P. 151.
63. Орлова А.И. // Вопр. радиац. безопасности. 2015. № 3. С. 67.
64. Orlova A.I., Ojovan M.I. // *Materials.* 2019. Vol. 12. ID 2638.
65. Blackburn L.R., Bailey D.J., Sun S.-K., Gardner L.J., Stennett M.C., Corkhill C.L. // *Adv. Appl. Ceram.* 2021. Vol. 120, N 2. P. 69.
66. Yudintsev S.V., Stefanovsky S.V., Kalenova M.Yu., Nikonov B.S., Nikol'skii M.S., Koshcheev A.M., Shchepin A.S. // *Radiochemistry.* 2015. Vol. 57, N 3. P. 321.
67. Yudintsev S.V., Stefanovsky S.V., Nikonov B.S., Nikol'skii M.S., Livshits T.S. // *Radiochemistry.* 2015. Vol. 57, N 2. P. 187.
68. Yudintsev S.V., Livshits T.S., Zhang J., Ewing R.C. // *Dokl. Earth Sci.* 2015. Vol. 461, Pt. 1. P. 247.
69. Yudintsev S.V., Lizin A.A., Livshits T.S., Stefanovsky S.V., Tomilin S.V., Ewing R.C. // *J. Mater. Res.* 2015. Vol. 30, N 9. P. 1516.
70. Yudintsev S.V. // *Radiochemistry.* 2018. Vol. 60, N 3. P. 315.
71. Yudintsev S.V., Nikolskii M.S., Nikonov B.S., Malkovskii V.I. // *Dokl. Earth Sci.* 2018. Vol. 480, Pt. 1. P. 631.
72. Yudintsev S.V., Malkovsky V.I., Nikolsky M.S., Nikonov B.S. // *Dokl. Earth Sci.* 2019. Vol. 485, Pt. 1. P. 303.
73. Harvey E.J., Whittle K.R., Lumpkin G.R., Smith R.I., Redfern S.A.T. // *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178, N 3. P. 800.
74. Mueller-Buschbaum H., Scheunemann K. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. Vol. 35. P. 1091.
75. Hübner N., Gruehn R. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992. Vol. 616, N 10. P. 86.
76. Richard M., Brohan L., Tournoux M.J. // *Solid State Chem.* 1994. Vol. 112. P. 345.
77. Wang L., Li J., Xie H., Chen Q., Xie Y. // *Prog. Nucl. Energy.* 2021. Vol. 137. 103774.
78. Sun J., Zhou J., Hu Z., Chan T.-S., Liu R., Yu H., Zhang L., Wang J.-Q. // *J. Synchr. Radiat.* 2022. Vol. 29. P. 37.
79. Blackburn L.R., Bailey D.J., Sun S.-K., Gardner L.J., Stennett M.C., Corkhill C.L. // *Adv. Appl. Ceram.* 2021. Vol. 120, N 2. P. 69.
80. Yang K., Lei P., Yao T., Gong B., Wang Y., Li M., Wang J., Lian J. // *Corros. Sci.* 2021. Vol. 185. 109394.
81. Yang K., Wang Y., Lei P., Yao T., Zhao D., Lian J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 6018.
82. Demine A.V., Krylova N.V., Polyektov P.P., Shestoporov I.N., Smelova T.V., Gorn V.F., Medvedev G.M. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2001. Vol. 663. P. 27.
83. Vandegrift G.F., Regalbuto M.C., Aase S.B., Arafat H.A., Bakel A.J., Bowers D.L., Byrnes J.P., Clark M.A., Emery J.W., Falkenberg J.R., Lohman A.V.G., Hafnerichter D., Leonard R.A., Pereira C., Quigley K.J., Tsai Y., Vander Pol M.H., Laidler J.J. // *Proc. WM'04 Conf.* Tucson, AZ, Feb. 29–March 4, 2004. Paper WM-4323.