

УДК 621.039.7

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ФАКТОР ВЫБОРА МАТРИЦ РЗЭ-АКТИНИДОВ

© 2022 г. Член-корреспондент РАН С. В. Юдинцев^{1,2,*}, М. С. Никольский¹,
О. И. Стефановская², Б. С. Никонов¹

Поступило 01.03.2022 г.
После доработки 09.03.2022 г.
Принято к публикации 10.03.2022 г.

Титанаты легких редких земель (РЗЭ): PZ_2TiO_5 , $\text{PZ}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{PZ}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ – потенциальные матрицы для иммобилизации РЗЭ-актинидной фракции высокоактивных отходов переработки облученного ядерного топлива. Проанализированы данные о вхождении примесных элементов (цирконий, уран, кальций) в эти фазы. В них проявлен ограниченный изоморфизм в отношении данных элементов, в том числе согласно реакции: $2\text{PZ}_3^{3+} = \text{Ca}^{2+} + \text{U}^{4+}$, обычной для природных минералов и их синтетических аналогов. Рассмотрены причины низкой растворимости примесей в структурах титанатов РЗЭ. Проанализирована роль кристаллохимического фактора при выборе оптимальных типов матриц для иммобилизации РЗЭ-актинидной фракции.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, РЗЭ-актинидная фракция, иммобилизация, титанаты РЗЭ, кристаллохимия

DOI: 10.31857/S2686739722060159

В России реализуется стратегия двухкомпонентной ядерной энергетики с реакторами на медленных и быстрых нейтронах с переработкой отработавшего ядерного топлива [1]. В результате образуются радиоактивные отходы, в том числе высокого уровня активности (ВАО). Ключевая задача повышения безопасности ядерной энергетики – это разработка способов обращения с долгоживущими трансурановыми актинидами, которые представлены Pu и малыми актинидами – Np, Am и Cm. Малые актиниды могут быть выделены из ВАО в виде РЗЭ-МА-фракции (МА = Am, Cm) и включены в емкие фазы с низкой растворимостью в воде для захоронения [2]. В составе РЗЭ-МА-фракции доминируют крупные лантаниды (La, Ce, Pr, Nd, Sm), на Am и Cm приходится до 10 мас. % [3]. Перспективными матрицами для фракции РЗЭ-актинидов служат титанаты и цирконаты РЗЭ [1, 2, 4]. При их изучении много внимания уделялось оксидам со структурой пироклора и флюорита [2, 4, 5], меньше дан-

ных имеется о свойствах титанатов РЗЭ, в основном они касаются влияния типа РЗЭ на структуру фаз состава PZ_2TiO_5 и $\text{PZ}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и изучения их поведения при ионном облучении [6, 7].

Аналог Am^{3+} и Cm^{3+} – это Nd^{3+} , поэтому наибольший интерес при поиске матриц РЗЭ-МА-фракции вызывают соединения неодима. В системе Nd_2O_3 – TiO_2 – ZrO_2 имеются (рис. 1а) фазы [8]: $\text{Nd}_2(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{O}_7$ со структурой пироклора (далее кратко LnTZ), TiO_2 (Т, рутил), ZrTiO_4 (ZT, шриланкит) и тетрагональный ZrO_2 (Z_T). Титанаты Nd представлены: Nd_2TiO_5 (LnT), $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LnT₂), $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (LnT₄), $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (LnT₉). Исследовались и другие титанатные и цирконатные системы с РЗЭ: La_2O_3 – TiO_2 – ZrO_2 [9], Y_2O_3 – TiO_2 – ZrO_2 [10], Nd_2O_3 – TiO_2 [11]. В работе [11] доказана идентичность $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ и $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ и найдена фаза $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ (LnT₃).

В системе La_2O_3 – TiO_2 – ZrO_2 имеются (рис. 1б) фазы: La_2TiO_5 (LnT), $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (LnT₃), $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LnT₂), $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (LnT₉), $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LnZ₂), ZrTiO_4 (ZT), ZrO_2 (Z), TiO_2 (Т). Системы с Nd_2O_3 и La_2O_3 близки по набору фаз, однако ассоциации фаз в них различны, в основном из-за namного меньшей области La–Zr-пироклора (LnZ₂). Характерная черта титанатов Nd (La) – слабые вариации состава, отношения Ti : РЗЭ в них близки к значениям в формулах, что отражено в узких полях фаз на диаграммах. При 1350°С в LnT₂, LnT₃ и LnT

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: yudintsevsv@gmail.com

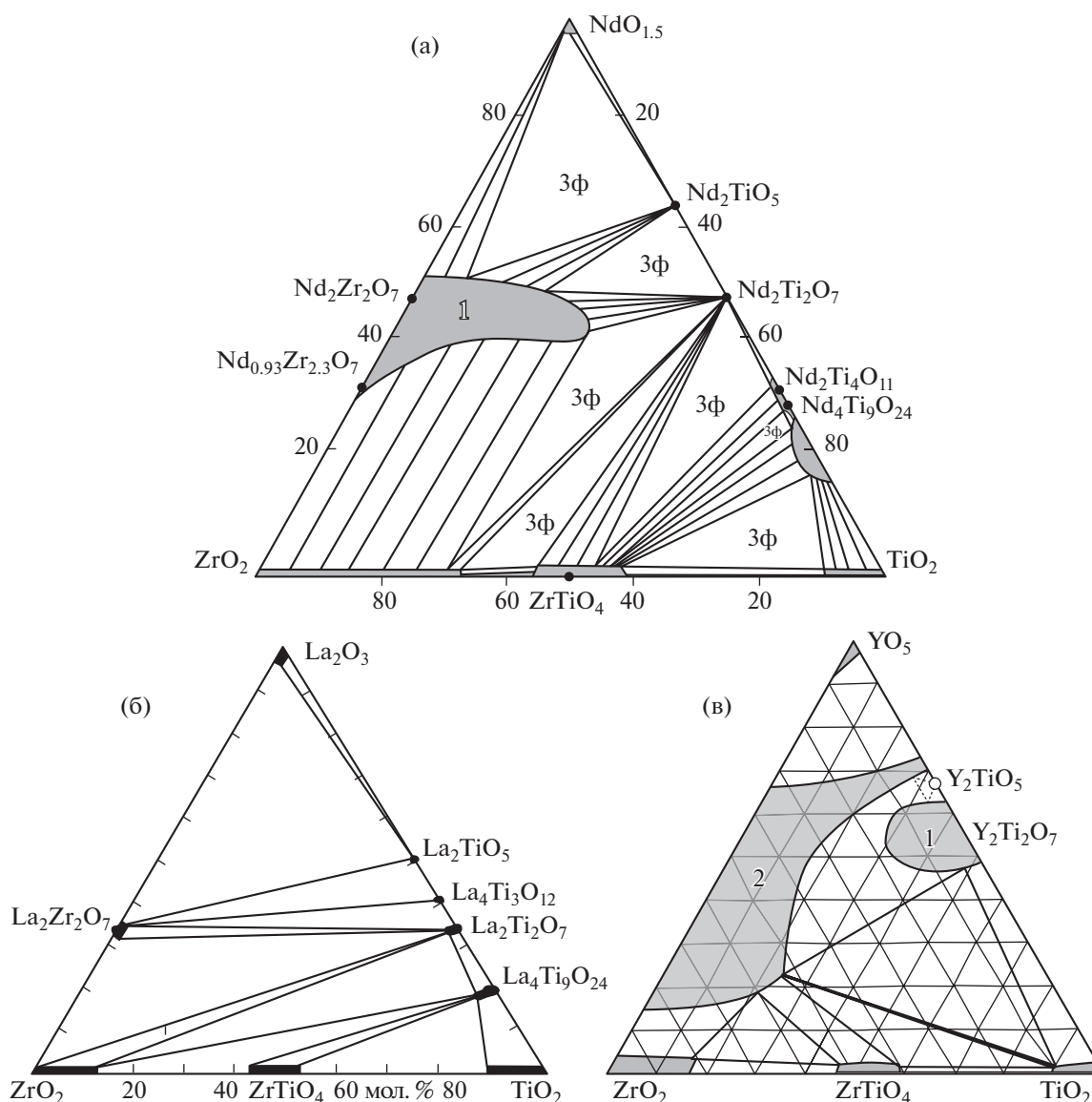


Рис. 1. Строение систем $\text{NdO}_{1.5}-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ (а), 1450°C), $\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ (б), 1350°C) и $\text{YO}_{1.5}-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ (в), 1500°C): 1 и 2 – поля оксидов со структурой пироклора или флюорита [8–10].

входит менее 2 мол. % ZrO_2 [9], содержание ZrO_2 в Ln_2T_9 выше и равно 4 мол. % (табл. 1). Пироклор $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LnZ_2) содержит до 35 мол. % La_2O_3 и 69 мол. % ZrO_2 при идеальных значениях 33 и 67 мол. %. Изоморфизм La^{3+} в ZrO_2 и ZrTiO_4 ограничен 1 мол. % La_2O_3 . Высокие содержания (12–14 мол. %) наблюдаются для ZrO_2 в $(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_2$ и TiO_2 в $(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_2$, в широких пределах, от 1.4 до 0.9, меняется отношение $\text{Zr} : \text{Ti}$ в ZrTiO_4 . Замена крупных PЗЭ^{3+} (La , Nd) на Y^{3+} ведет к переменам в строении диаграммы (рис. 1в). Структура $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ становится кубической (как у пироклора) и появляется большое поле $(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{2-x}$ с флюоритовой структурой. Остаются оксиды TiO_2 , ZrO_2 и

ZrTiO_4 , имеется Y_2TiO_5 с кубической структурой (пр. группа $Fm\bar{3}m$), тогда как фазы Nd_2TiO_5 и La_2TiO_5 обладают ромбической симметрией (пространственная группа $Pnma$).

Изменение радиуса PЗЭ^{3+} в системах $\text{PЗЭ}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ и $\text{PЗЭ}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ сопровождается полиморфными превращениями. Соединения $\text{PЗЭ}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{PЗЭ}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ кристаллизуются в трех структурных типах – флюорита, пироклора и перовскитоподобного моноклинного титаната [3, 5–7]. Области стабильности пироклора отвечают значениям отношений ионных радиусов (по Шеннону) PЗЭ и Ti (Zr) от 1.46 до 1.78, за ее пределами образуются анионно-дефицитная структура флюорита у

Таблица 1. Составы фаз (мол. %) в системе La_2O_3 – TiO_2 – ZrO_2 , данные работы [9]

Фаза и ее обозначение	La_2O_3	TiO_2	ZrO_2
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, LnT_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
$\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, Ln_2T_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.	53.1 ± 0.4	46.9 ± 0.3
	< п. о.	41.6 ± 0.3	58.4 ± 0.3
ZrO_2 , Zt	< п. о.	13.5 ± 0.6	86.5 ± 0.7
TiO_2 , T	< п. о.	88.6 ± 0.5	11.4 ± 0.3

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

цирконатов РЗЭ и слоистая перовскитоподобная структура для титанатов РЗЭ. Структурой пирохлора обладают титанаты средних и тяжелых РЗЭ ($\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ln} = \text{Sm}–\text{Yb}$, Y) и цирконаты средних и легких РЗЭ ($\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ln} = \text{La}–\text{Gd}$). Фазы PZ_2TiO_5 с РЗЭ от La до Sm обладают ромбической структурой, от Er до Lu и для Sc – кубической, от Eu до Ho и у Y они имеют гексагональную структуру [7]. Сохранение структуры при вариациях состава – важная характеристика матриц. Если при синтезе целевой фазы образуются соединения с большей растворимостью в воде, это может вызвать ухудшение изоляционных свойств. Нами [12–16] получены данные о содержании примесей (Ca , Zr , U) в титанатах РЗЭ. Образцы готовили спеканием (ХПС), плавлением индукционным нагревом в “холодном” тигле (ИПХТ) или в электропечи (ЭП), результаты суммированы в табл. 2–4 и на рис. 2. Изучен ряд новых образцов, содержа-

щих U (NTC-1, NTC-2, NTU-4, NTZ-1, NTZ-2, NTZ-3).

При анализе данных можно отметить широкие вариации составов фаз в отношении трехвалентных РЗЭ (табл. 3). Это связано с тем, что титанаты лантанидов ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}$, Ce , Nd) одинаковой стехиометрии (LnT , LnT_2 , Ln_2T_9) изоструктурны. Однако, в отличие от других соединений РЗЭ (пирохлора, цирконолита, монацита, браннерита и др.), титанаты обладают низкой растворимостью в отношении четырехвалентных (U , Zr) и двухвалентных (Ca) элементов.

Концентрация ZrO_2 в фазе Ln_2T_9 (обр. МПМ-2) составляет 2.0 мас. %, в рутиле она возрастает до 8.5 мас. %. Содержание урана в 1.3 мас. % отмечено для Ln_2T_9 (табл. 3), в LnT и LnT_2 оно ниже предела обнаружения, равного 0.3–0.5 мас. % (табл. 3–4). Самые высокие содержания урана и циркония (10 мас. % и более) наблюдаются в пирохлоре (табл. 4). Эти особенности состава данных фаз обусловлены их кристаллохимическими характеристиками.

Титанаты и цирконаты РЗЭ кристаллизуются в нескольких структурных типах. В большинстве случаев атомы Ti и Zr окружены шестью атомами кислорода в виде октаэдра. Для крупных РЗЭ ($\text{La}–\text{Sm}$) доминируют координационные числа (к.ч.) VII (одношапочная тригональная призма, усеченный куб), VIII (куб, искаженный куб, двухшапочная антипризма) или IX (трехшапочная тригональная призма). С уменьшением радиуса $\text{PZ}_2\text{O}_5^{3+}$ растет роль к.ч., равного VI. Описание структур фаз с Nd^{3+} приведено в табл. 5 и на рис. 3.

Фаза $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ имеет кубическую симметрию (рис. 3а), пространственная группа $Fd\bar{3}m$. В элементарной ячейке восемь формульных единиц,

Таблица 2. Состав, условия получения образцов и слагающие их фазы по данным РФА

Образец	Состав (валовая формула) образца	Условия синтеза	Основные фазы
LT2	$\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{1.4}\text{Sm}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_7$	ХПС: 1400°C, 4 ч	LnT_2 , Ln_2T_9
36	$\text{Ln}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}\text{U}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_7$	ИПХТ: 1600°C, 1 ч	LnT_2 , UT_2 , O
4	$\text{Ln}_{3.6}\text{Ca}_{0.2}\text{U}_{0.2}\text{Ti}_9\text{O}_{24}$	То же	Ln_2T_9 , UT_2 , O
МПМ-2	$0.5 \text{Ln}_4\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{8.5}\text{O}_{24} + 0.5 \text{TiO}_2$	То же	Ln_2T_9 , T
NTC-1	$0.5 (\text{Ca}_{0.5}\text{NdU}_{0.5})\text{ZrTiO}_7 + 0.5 \text{Nd}_2\text{TiO}_5$	ЭП: 1500°C, 1 ч	LnZT , O
NTC-2	$(\text{Ca}_{0.25}\text{Nd}_{1.5}\text{U}_{0.25})(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5})\text{O}_7$	То же	LnZT , O
NTU-4	$0.95 \text{Nd}_2\text{TiO}_5 + 0.05 \text{UO}_2$	То же	LnT_2 , Ln_2T_9 , O
NTZ-1	$0.4 \text{Nd}_2\text{TiZrO}_7 + 0.4 \text{Nd}_2\text{TiO}_5 + 0.2 \text{UO}_2$	То же	LnZT , LnT_2 , O
NTZ-2	$0.4 \text{Nd}_2\text{TiZrO}_7 + 0.4 \text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 + 0.2 \text{UO}_2$	То же	LnT_2 , O
NTZ-3	$0.4 \text{Nd}_2\text{TiZrO}_7 + 0.3 \text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24} + 0.3 \text{UO}_2$	То же	UT , Ln_2T_9 , T

Примечание: Ln – смесь РЗЭ состава $\text{La}_{0.12} + \text{Ce}_{0.25} + \text{Pr}_{0.12} + \text{Nd}_{0.41} + \text{Sm}_{0.07} + \text{Eu}_{0.02} + \text{Gd}_{0.01}$. Обозначения: LnT_2 – $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Ln_2T_9 – $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, UT_2 – браннерит, UTi_2O_6 , LnZT – пирохлор состава $(\text{Ln,Ca,U})_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$, O – оксид, $(\text{Ln,U})\text{O}_{2-x}$, T – рутил, TiO_2 .

Таблица 3. Составы фаз образцов “36” и “4”, содержащих уран и смесь редких земель

Оксид, мас. %	Образец “36”			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

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

Таблица 4. 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 (Nd,Zr,U)O _{2-x}	2.5 (0.17)*	28.4 (0.38)	11.0 (0.48)	50.0 (0.48)	8.1 (0.58)
		< п. о.	< п. о.	4.1	26.5	69.4
NTC-2	Пирохлор (Nd,Zr,U)O _{2-x}	2.1	25.6	11.7	49.3	11.3
		< п. о.	< п. о.	4.6	18.8	76.6
NTU-4	Nd ₂ TiO ₅ Nd ₂ Ti ₂ O ₇ (Nd,U)O _{2-x}	< п. о.	19.3	< п. о.	80.7	< п. о.
		< п. о.	32.1	< п. о.	67.9	< п. о.
		< п. о.	1.3	61.6	< п. о.	37.1
NTZ-1	Пирохлор Nd ₂ Ti ₂ O ₇ (Nd,Zr,U)O _{2-x}	Нет	12.5	21.8	54.9	9.7
		Нет	32.1	< п. о.	65.5	1.2
		Нет	< п. о.	6.5	38.9	54.6
NTZ-2	Nd ₂ Ti ₂ O ₇ (Nd,Zr,U)O _{2-x} (U,Nd)TiO ₆	Нет	32.3	0.7	66.3	0.7
		Нет	1.2	9.5	21.8	67.5
		Нет	41.9	3.4	18.9	35.8
NTZ-3	(Ti,Zr)O ₂ Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄	Нет	94.7	5.3	< п. о.	< п. о.
		Нет	49.5	1.9	46.4	2.2

Примечание. * – величина σ, п. о. – предел обнаружения (0.3–0.5 мас. %). Нет – не вводился.

Таблица 5. Кристаллографические характеристики фаз неодама в системе Nd₂O₃–TiO₂–ZrO₂

Формула	Простр. группа	Структурный тип	Форма полиэдра неодам – кислород, в скобках – координационное число Nd ³⁺	Ссылка
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	<i>Fd3m</i>	Ca ₂ Nb ₂ O ₇	искаженный куб (VIII)	[5, 17]
Nd ₂ TiO ₅	<i>Pnma</i>	La ₂ TiO ₅	одношапочная тригональная призма (VII)	[18]
Nd ₂ Ti ₂ O ₇	<i>P12₁1</i>	La ₂ Ti ₂ O ₇	искаженная одно- (VII) – двух- (VIII) – трех-шапочная (IX) тригональная призма	[17]
Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄	<i>Fddd</i>	Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄	искаженная двухшапочная антипризма (VIII) – куб (VIII) – октаэдр (VI)	[19]

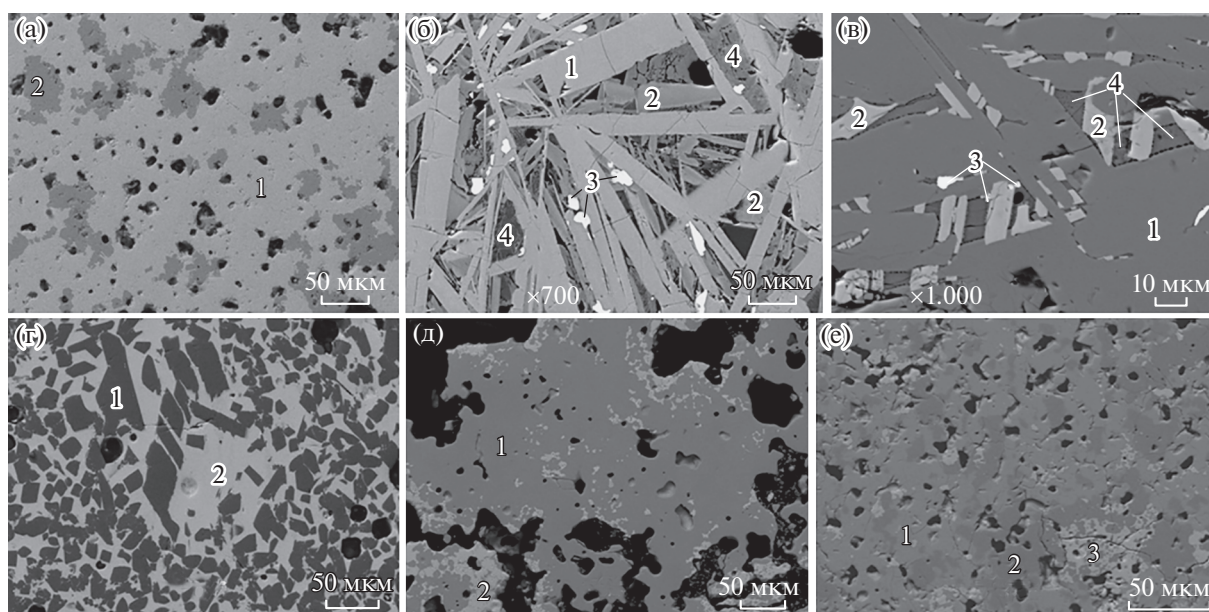


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов: (а) LT2 (1 – $\text{Ln}\Gamma_2$, 2 – Ln_2T_9); (б) 36 (1 – $\text{Ln}\Gamma_2$; 2 – UT_2 , браннерит; 3 – $(\text{Ln},\text{U})\text{O}_{2-x}$; 4 – титано-силикат РЗЭ); (в) 4 (1 – Ln_2T_9 ; 2 – UT_2 , браннерит; 3 – $(\text{Ln},\text{U})\text{O}_{2-x}$; 4 – титано-силикат РЗЭ); (г); МПМ-2 (1 – T , рутил, 2 – Ln_2T_9), (д) NTC-2 (1 – пиррохлор, 2 – $(\text{Ln},\text{U})\text{O}_{2-x}$); (е) NTU-4 (1 – $\text{Ln}\Gamma_2$, 2 – Ln_2T_9 , 3 – $(\text{Ln},\text{U})\text{O}_{2-x}$). Черное – поры. Метка равна 50 (а, г–е), 20 (б) или 10 (в) микрон. Составы фаз сведены в табл. 3 и 4.

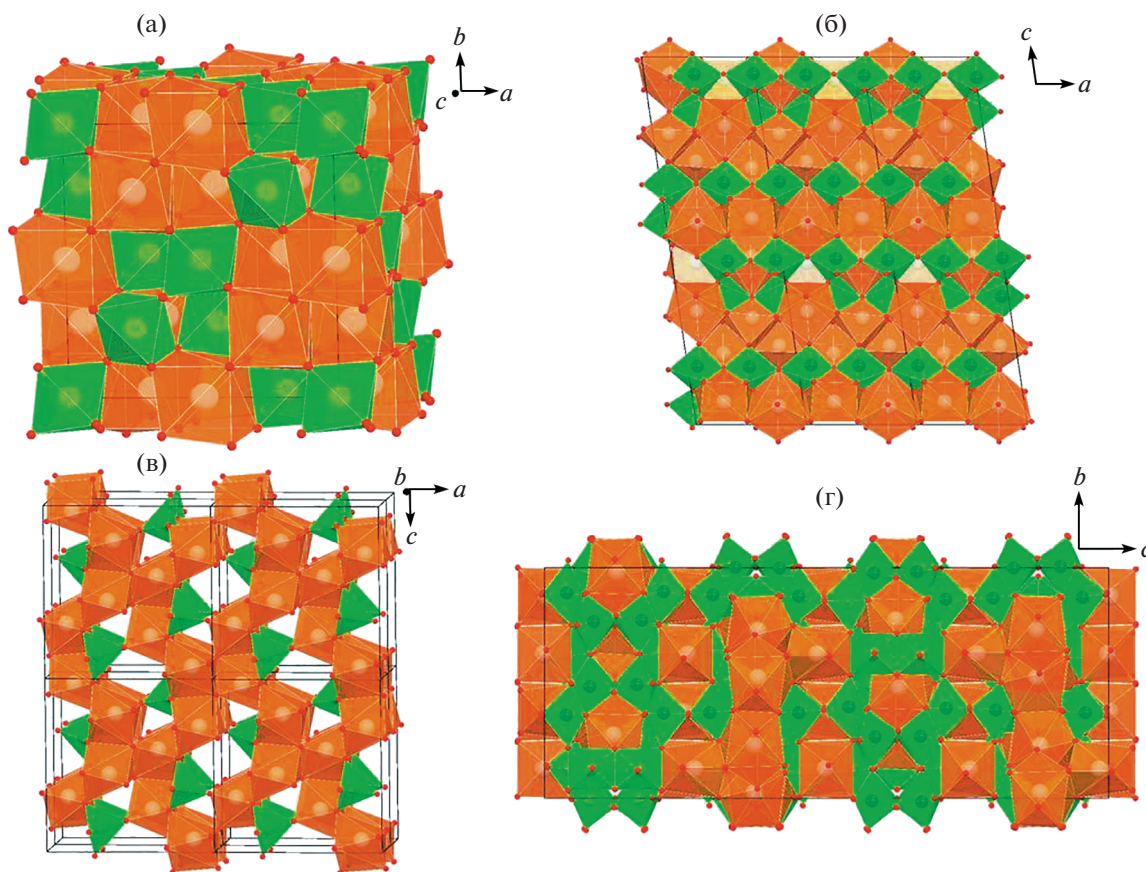


Рис. 3. Структуры фаз стехиометрии $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (а), $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (б), Nd_2TiO_5 (в) и $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (г). Зеленым цветом показаны полиэдры Ti и Zr, коричневым – полиэдры Nd.

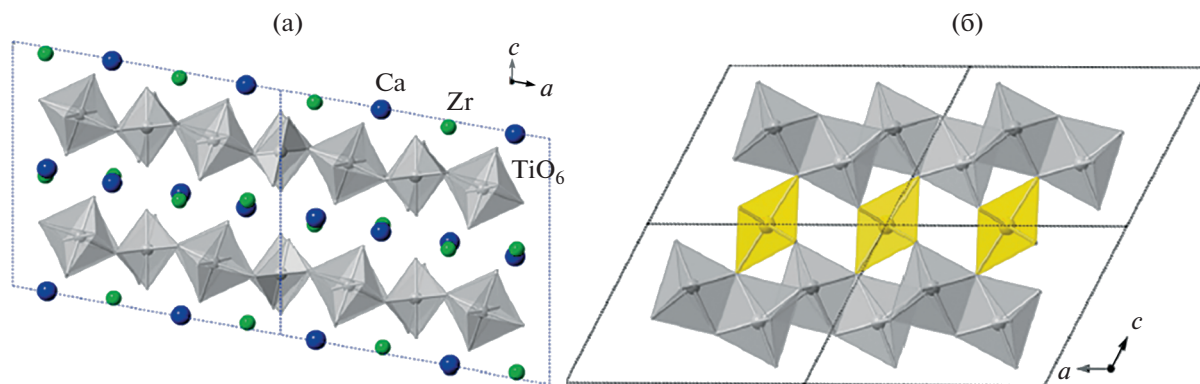


Рис. 4. Кристаллические структуры цирконолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (а): серые – слои октаэдров Ti, атомы Ca и Zr (синие и зеленые) и браннерита UTi_2O_6 (б): октаэдры U, желтое, образуют колонны параллельно оси b ; и октаэдры Ti, серое, формирующие слои вдоль плоскости (001) и имеющие общие вершины с колоннами из соединенных вершинами урановых октаэдров).

полиэдр Nd – скаленоэдр (искаженный куб), содержит 8 атомов O – шесть равноудаленных и еще два на большем расстоянии. Катионы Zr окружают 6 атомов O, находящихся в вершинах тригональной антипризмы (искаженного октаэдра). Структуру пирохлора можно описать через взаимопроницающие каркасы из октаэдров BO_6 и A_2X . Эта структура производна от решетки оксидов флюоритового типа AO_2 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$).

Структура $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ производна от структуры перовскита (рис. 3б): октаэдры TiO_6 , соединяясь вершинами, формируют в направлениях a и b пластины толщиной в 4 октаэдра (около 12 Å), между которыми расположены одношапочные тригональные призмы NdO_7 . Трехшапочные тригональные призмы полиэдров NdO_9 выполняют полости октаэдрических блоков. Двухшапочные призмы NdO_8 находятся внутри и между октаэдрическими блоками.

Структура Nd_2TiO_5 (рис. 3в) состоит из трехмерной сетки связанных ребрами семивершинников LnO_7 и цепочек квадратных пирамид TiO_5 , соединенных вершинами в направлении [010]. Наиболее сложная структура характерна для $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$: она состоит из титан-кислородного каркаса, в полостях которого расположены полиэдры Nd (рис. 3г). Атомы Nd занимают 3 позиции: полиэдр Nd(1) – искаженная квадратная антипризма, Nd(2) – октаэдр, Nd(3) – искаженная квадратная призма. Полиэдры Nd(1) O_8 , объединяясь по ребрам и вершинам, формируют слои, параллельные плоскости (110). Полиэдры Nd(3) связываются ребрами со слоями Nd(1) с образованием слоев толщиной около 17.5 Å, в каналах которых расположены изолированные октаэдры Nd(2).

Координационные полиэдры ионов Zr^{4+} и Ti^{4+} меньшего размера во всех фазах имеют форму ок-

таэдра (к.ч. = VI), кроме Nd_2TiO_5 , где к.ч. $\text{Ti}^{4+} = \text{V}$, а сам полиэдр имеет форму квадратной пирамиды. Именно этим объясняется разный изоморфизм элементов в этих фазах – широкое поле твердого раствора со структурой пирохлора и узкие поля составов фаз с близкими к их номинальной стехиометрии соотношениями элементов в остальных случаях. Низкой “растворимости” примесей (Ca, Zr, U) отвечают нечетные к.ч. неодама (VII и IX) в полиэдрах Nd–O, часть атомов Nd в структуре $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ имеет к.ч. = VIII. Вероятно, с этим и связано повышенное содержание U и Zr в данной фазе по сравнению с $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ или Nd_2TiO_5 .

Узкие поля титанатов La^{3+} и Nd^{3+} (рис. 1а, 1б) контрастируют с большими вариациями составов пирохлора, цирконолита, 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, отличных от трех [3–5, 20]. В позиции Zr пирохлора $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ входит до 20 ат. % U, от 10 до 20 ат. % U и Th входит в позиции Nd. Широкие области составов цирконолита и браннерита обусловлены особенностями их структуры [3, 4]. Цирконолит $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (рис. 4а) обладает моноклинной симметрией ($C2/m$), к.ч. Ca и Zr равны VIII и VII соответственно. Катионы РЗЭ и актинидов могут замещать Ca, Zr и Ti по трем механизмам. Первый из них гетеровалентный: $\text{Ca}^{2+} + \text{Zr}^{4+} \rightarrow 2\text{M}_1^{3+}$ (M_1 = лантаниды, Ln и актиниды, An). При высоких концентрациях катионов M_1 эта структура трансформируется в пирохлор, $(\text{M}_1)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Второй вариант гетеровалентного изоморфизма: $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{M}_1^{3+} + \text{M}_2^{3+}$ (M_1 = Ln и An = Pu, Am, Cm; M_2 = Al, Fe). Кроме того, воз-

можно изовалентное замещение Zr^{4+} на катионы M_3^{4+} ($M_3 = Ce, An$). В цирконолите актиниды (U, Np, Pu) входят в позиции Ca и Zr в количестве до ~0.3 атома в формуле, при полной замене циркония на актиниды образуется пироклор $CaAn^{4+}Ti_2O_7$. Браннерит кристаллизуется в моноклинной симметрии (пр. гр. $C2/m$), катионы U и Ti находятся в центре октаэдров. Слои из связанных вершинами и ребрами октаэдров TiO_6 параллельны плоскости (001), их скрепляют колонны октаэдров UO_6 , вытянутые вдоль оси b (рис. 46). Крупные позиции занимают ионы $(Ce, Th, U, Np, Pu)^{4+}$ или катионы более высокого заряда ($Np^{5+}, U^{5+}/U^{6+}$) с одновременным входением в структуру Ca^{2+} и $PZЭ^{3+}$ для его компенсации, например, по гетеро-валентным обменам типа: $Ca^{2+} + U^{6+} \rightarrow 2U^{4+}$ или $PZЭ^{3+} + U^{5+} \rightarrow 2U^{4+}$.

ВЫВОДЫ

На примере фаз Nd, аналога актинидов (Am, Cm), рассмотрены вариации состава и кристаллохимия возможных матриц РЗЭ-МА в системе $Nd_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2$. В ней имеются, по уменьшению полей стабильности на диаграмме (рис. 1а), фазы: $Nd_2(Zr, Ti)_2O_7$, $Nd_4Ti_9O_{24}$, $ZrTiO_4$, $(Zr, Ti)O_2$, $(Ti, Zr)O_2$, $Nd_2Ti_2O_7$, Nd_2TiO_5 . Потенциальными матрицами для фракции РЗЭ-МА служат: $PZЭ_2(Zr, Ti)_2O_{7-x}$ со структурой пироклора, $Nd_4Ti_9O_{24}$, $Nd_2Ti_2O_7$ (перовскит), Nd_2TiO_5 . Максимальная область устойчивости – у пироклора $Nd_2(Ti, Zr)_2O_7$, в который входит 10 мас. % и более U и Zr. В титанатах Nd “растворимость” Ca, Zr и U мала: от 2–3 мас. % в $Nd_4Ti_9O_{24}$, до ниже предела обнаружения (0.3–0.5 мас. %) в Nd_2TiO_5 и $Nd_2Ti_2O_7$. При повышенном содержании примесей в дополнение к титанатам РЗЭ в матрицах образуются оксид U и РЗЭ, титанат U (браннерит), титанат Ca и Zr (цирконолит). Два последних соединения обладают высокой устойчивостью в растворах и их появление не приведет к ухудшению изоляционных характеристик матриц в отношении РЗЭ-МА. В системах $PZЭ_2O_3 - TiO_2$ и $PZЭ_2O_3 - ZrO_2$ со снижением радиуса $PZЭ^{3+}$ структура соединений $PZЭ_2Ti_2O_7$ изменяется с моноклинной перовскитоподобной на кубическую пироклоровую: граница полиморфного превращения проходит между Nd и Sm. Фазы $PZЭ_2Zr_2O_7$ кристаллизуются в двух родственных структурных типах – пироклора и флюорита. Первая образуется при большом различии радиусов $PZЭ^{3+}$ и Zr^{4+} ($R_{PZЭ} : R_{Zr} > 1.46$). С уменьшением разницы в размерах ионов структура пироклора трансформируется в дефицитную по анионам структуру флюорита ($PZЭ, Zr$) $_4O_7$. Граница проходит по Gd^{3+} – цирконаты более легких и крупных РЗЭ группы Ce кристаллизуются в пирокло-

ровом структурном типе, а тяжелые и меньшие по размеру РЗЭ группы Y обладают структурой типа флюорита. Для соединений $PZЭ_2TiO_5$ ситуация более сложная: фазы РЗЭ от La до Sm имеют ромбическую симметрию, от Er до Lu и у Sc – кубическую, а фазы РЗЭ от Eu до Ho и Y – гексагональные.

Знание кристаллохимических особенностей фаз РЗЭ позволяет управлять фазовым составом получаемых матриц. Примеси (Zr, Fe, остаточные количества Pu, U) могут либо находиться в РЗЭ-МА-фракции, либо специально вводиться (CaO, Fe_2O_3, Al_2O_3) в шихту перед синтезом матрицы. В результате, наряду с титанатами РЗЭ-МА, можно получить фазы со структурой пироклора, браннерита, цирконолита, наличие которых не ухудшает свойства матрицы в силу их высокой коррозионной устойчивости в воде.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят члена-корреспондента РАН С.В. Кривовичева и еще одного неизвестного рецензента за ценные замечания, позволившие существенно улучшить данную статью.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме НИР государственного задания для ИГЕМ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юдинцев С.В. Изоляция фракционированных отходов ядерной энергетики // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 5. С. 403–430.
2. Стефановский С.В., Юдинцев С.В. Титанаты, цирконаты, алюминаты и ферриты – матрицы для иммобилизации актинидов // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 9. С. 962–994.
3. Spent Nuclear Fuel Reprocessing Flowsheet. Paris: OECD NEA, 2012. 120 p.
4. Lumpkin G.R. Ceramic Host Phases for Nuclear Waste Remediation // In: Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry. J.K. Gibson, W.A. de Jong (Eds.). John Wiley & Sons Ltd. 2018. Ch. 7. P. 333–377.
5. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. Nuclear Waste Disposal – Pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear Waste Form for the Immobilization of Plutonium and “Minor” Actinides // Journal of Applied Physics. 2004. V. 95. № 11. P. 5949–5971.
6. Smith K.L., Blackford M.G., Lumpkin G.R., Zaluzec N.J. Radiation Tolerance of $A_2B_2O_7$ Compounds at the Cubic–monoclinic Boundary // Microscopy and Microanalysis. 2006. V. 12. S. 2. P. 1094–1095.

7. *Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Ionescu M., de los Reyes M., Gault B., Whittle K.R., Smith K.L., Cairney J.M.* Ion-irradiation Resistance of the Orthorhombic Ln_2TiO_5 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$ and Dy) Series // *Journal of Nuclear Materials* 2015. V. 467. P. 683–691.
8. *Shoup S.S., Bamberger C.E., Tyree J.L., Anovitz L.* Lanthanide-containing Zirconotitanate Solid Solutions // *Journal of Solid-State Chemistry*. 1996. V. 127. P. 231–239.
9. *Skapin S.D., Kolar D., Suvorov D.* Phase Equilibria and Solid Solution Relationships in the $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ System // *Solid State Sciences*. 1999. V. 1. P. 245–255.
10. *Schaedler T.A., Fabrichnaya O., Levi C.G.* Phase Equilibria in the $\text{TiO}_2 - \text{YO}_{1.5} - \text{ZrO}_2$ System // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. P. 2509–2520.
11. *Gong W., Zhang R.* Phase Relationship in the $\text{TiO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ Pseudo-binary System // *J. Alloys and Compd.* 2013. V. 548. P. 216–221.
12. *Юдинцев С.В.* Титанаты лантанидов – потенциальные матрицы для иммобилизации актинидных отходов // *ДАН*. 2015. Т. 460. № 4. С. 453–458.
13. *Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Каленова М.Ю., Никонов Б.С., Никольский М.С., Кощеев А.М., Щепин А.С.* Матрицы для иммобилизации отходов редкоземельно-актинидной фракции, полученные методом индукционного плавления в холодном тигле // *Радиохимия*. 2015. Т. 57. Вып. 3. С. 272–282.
14. *Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Стефановская О.И., Никонов Б.С., Никольский М.С.* Межфазовое распределение урана в матрицах для иммобилизации актинид-редкоземельной фракции высокорadioактивных отходов // *Радиохимия*. 2015. Т. 57. Вып. 6. С. 547–555.
15. *Юдинцев С.В., Лившиц Т.С., Джанг Дж., Юинг Р.Ч.* Поведение редкоземельных пироксидов и перовскитов при ионном облучении // *ДАН*. 2015. Т. 461. № 1. С. 75–81.
16. *Юдинцев С.В., Никольский М.С., Никонов Б.С., Мальковский В.И.* Матрицы для изоляции актинидных отходов в глубоком скважинном хранилище // *Доклады РАН. Науки о Земле*. 2018. Т. 480. № 2. С. 217–222.
17. *Harvey E.J., Whittle K.R., Lumpkin G.R., Smith R.I., Redfern S.A.T.* Solid Solubilities of $(\text{La,Nd})_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$ Phases Deduced by Neutron Diffraction // *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. V. 178. № 3. P. 800–810.
18. *Mueller-Buschbaum H., Scheunemann K.* Zur Kenntnis von Nd_2TiO_5 // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. V. 35. № 4. P. 1091–1098.
19. *Hübner N., Gruehn R.* $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$: Präparation und Struktur // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992. V. 616. № 10. P. 86–94.
20. *Sun J., Zhou J., Hu Z., Chan T.-S., Liu R., Yu H., Zhang L., Wang J.-Q.* Controllable Sites and High-capacity Immobilization of Uranium in $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore // *J. Synchrotron Rad.* 2022. V. 29. P. 37–44.

CRYSTAL-CHEMICAL FACTOR IN CHOICE OF MATRICES FOR REE-ACTINIDES

Corresponding Member of the RAS **S. V. Yudinsev^{a,b,#}**, **M. S. Nickolsky^a**,
O. I. Stefanovsky^b, and **B. S. Nikonov^a**

^a*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^b*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: yudinsevsv@gmail.com*

Light rare earth (REE) titanates: REE_2TiO_5 , $\text{REE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, and $\text{REE}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ are potential matrices for the REE-actinide fraction of high-level waste from the reprocessing of irradiated nuclear fuel. The data on the “solubility” of impurity elements (zirconium, uranium, calcium) in these phases are summarized. Their structures have limited isomorphism with respect to these elements, even at reaction: $2\text{REE}^{3+} = \text{Ca}^{2+} + \text{U}^{4+}$, which is common for natural minerals and their synthetic analogues. The crystal chemical reasons for the low “solubility” of these impurities in the of REE titanates are considered. The role of this factor in the selection of matrices for the immobilization of the REE-actinide fraction is analyzed.

Keywords: radioactive waste, REE-actinide fraction, immobilization, titanates of REE, crystal-chemistry