

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ МУРАТАИТА

© 2020 г. С. В. Юдинцев^{a,*}, С. С. Данилов^b, С. Е. Винокуров^b, О. И. Стефановская^c,
Б. С. Никонов^a, М. С. Никольский^a, М. В. Скворцов^c, Б. Ф. Мясоедов^c

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

^b Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

^c Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
*e-mail: yudintsevsv@gmail.com

Получена 19.03.2020, после доработки 30.03.2020, принята к публикации 06.04.2020

Исследовано влияние состава керамик с имитаторами радиоактивных отходов (Nd, U) на их устойчивость к выщелачиванию в воде при 90 и 150°C. Увеличение содержания TiO₂ в керамике с Nd привело к увеличению доли перовскита и снижению количества муратаита. Для образцов с перовскитом характерна наименьшая устойчивость в растворе, особенно при 150°C. Снижение доли перовскита уменьшает скорости выщелачивания Nd в 2 (90°C) и 5 (150°C) раз. Меньшее влияние температуры на выщелачивание U из образцов связано с тем, что вместо перовскита в них появляются более устойчивые пирохлор или цирконолит.

Ключевые слова: высокоактивные отходы, редкоземельные элементы, уран, изоляция, керамика, муратаит, перовскит, пирохлор, цирконолит, устойчивость к выщелачиванию

DOI: 10.31857/S0033831120060064

ВВЕДЕНИЕ

Реализация замкнутого ядерного топливного цикла предполагает выделение из высокоактивных отходов (ВАО) переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) фракций радионуклидов для их иммобилизации в оптимальные материалы и безопасного захоронения. Для долгоживущих радионуклидов актинидов предпочтительны устойчивые минералоподобные матрицы, в том числе на основе муратаита. Синтетические фазы со структурой минерала муратаита [1, 2] изучаются с 1980-х гг. [3–10]. Искусственный муратаит впервые найден в керамике Синрок-Д [3, 4], но активное изучение началось после его обнаружения в матрице Синрок-С с имитаторами отходов ПО «Маяк» [5, 6]. Кроме типичных фаз Синрок – голландита, цирконолита и перовскита [11–14] – в ней имеется до 5 об% муратаита, на который приходится почти половина всего количества урана. Зерна муратаита обладают зональным строением с высоким содержанием РЗЭ, Zr и U в центре и низким по краям, что препятствует их выщелачиванию при взаимодействии с раствором. Нами

[7–10, 15–17] исследована возможность включения в муратаитовые матрицы актинидов (Pu, Np) и РЗЭ–An фракции (An = Am, Cm). Максимальное (до 90 об%) количество муратаита образуется в керамиках состава, мас%: 55 TiO₂, 10 CaO, 10 MnO, 5 Al₂O₃, 5 Fe₂O₃, 5 ZrO₂, 10 отходы – оксиды актинидов (Th, U, Np, Pu), лантанидов (La, Ce, Nd, Sm, Gd), а также их смеси [7, 8, 15].

Структура минерала муратаита [1, 2] и первой из найденных матричных фаз [3] обладает трехкратным мотивом элементарной решетки флюоритового типа (далее обозначается как М3). Были синтезированы соединения с пяти- и восьмикратным параметром (далее М5 и М8) относительно ячейки флюорита [6, 15–20]. Структура фаз М5 и М8 состоит из комбинации пирохлоровых и собственно муратаитовых (М3) кластеров [19, 20]. По способности включать актиниды и РЗЭ эти разновидности образуют ряд: пирохлор > М8 > М5 > М3.

Помимо муратаита в образцах имеются и другие фазы актинидов и РЗЭ со структурами пирохлора, цирконолита, кривонита, перовскита с

Таблица 1. Расчетный состав образцов и имеющиеся в них фазы, данные РФА^а

Номер образца	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Имитатор отходов	Имеющиеся в образце фазы
Nd-1	5	10	60	10	5	–	10 Nd ₂ O ₃	P > Cr > P/I ~ R >> M
Nd-2	5	10	50	10	5	10	10 Nd ₂ O ₃	M > Z ~ P ~ Cr
U4	5	10	50	10	5	10	10 UO ₂	M > Z > P/I
U6	5	10	50	10	5	10	10 UO ₃	M > Py (Z) > Cr
Nd _Б *	5	10	55	10	5	5	10 Nd ₂ O ₃	M > P >> Cr
U _Б *	5	10	55	10	5	5	10 UO ₂	M > Z (Py) > Cr

^а Р – перовскит, Cr – кричтонит, P/I – пирофанит/ильменит, R – рутил, M – муратаит (все разновидности), Z – цирконолит, Py – пирохлор. Nd_Б*, U_Б* – изученные нами ранее керамики базового состава [15, 19].

различной физико-химической устойчивостью. В статье исследовано влияние вариаций состава керамик в диапазоне (мас%) (50–60) TiO₂–10 CaO–10 MnO–5 Al₂O₃–5 Fe₂O₃–(0–10) ZrO₂–10 Nd₂O₃/UO₂ на их фазовый состав и гидротермальную устойчивость с целью поиска матрицы с оптимальными характеристиками для иммобилизации актинидов и РЗЭ после фракционирования ВАО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза выбраны композиции, состав которых отличается от базового содержаниями оксидов циркония и титана (табл. 1). Их получали плавлением смеси оксидов в течение 30 мин при 1500°C в стеклоуглеродных тиглях и охлаждением в отключенной печи. Имитаторами радионуклидов служили Nd и U, которые вводили в шихту как оксиды Nd₂O₃ и UO₂ или UO₃. Этот выбор обусловлен тем, что Nd³⁺ является аналогом трехвалентных актинидов (Am³⁺, Cm³⁺), в больших количествах он имеется в ОЯТ и ВАО как продукт деления. Уран служит имитатором актинидов (Pu, Np) переменной степени окисления (IV, V, VI). Для проверки влияния формы нахождения урана в шихте на состав керамик при синтезе образцов использовали UO₂ или UO₃.

Гидролитическую устойчивость определяли в бидистиллированной воде по процедуре ГОСТ [21]. Эти условия близки к тестам МСС-1 и МСС-2 [22] Международного центра по изучению материалов. Монолитные образцы и бидистиллированную воду помещали в автоклавы с тефлоновыми вставками и выдерживали в печи при 90 или 150°C с периодической заменой раствора. Поверхность образцов рассчитывали из их размеров, отношение поверхности образцов и объема раствора составляло 10 м⁻¹. Замену раствора проводили на 1-е, 7-е, 14-е и 21-е сутки, а через 28 сут тест завершали. Поверхность образцов после выщелачивания изучали в сканирующем электронном микроскопе. Содержания элементов в растворах после опытов определяли методами индуктивно-связанной

плазменной и атомно-эмиссионной масс-спектрометрии на приборах iCAP 6500 Duo и X Series2 (Thermo Scientific).

Дифференциальную скорость выщелачивания i -го элемента за n -й интервал времени R_n^i , г/(см²·сут), вычисляли по формуле

где m_n^i – масса элемента, выщелоченная за n -й интервал времени, г; $M_{0,n}^i$ – массовая концентрация

$$R_n^i = \frac{m_n^i}{M_{0,n}^i S \Delta t_n}, \quad (1)$$

элемента в образце в начале n -го периода, г/г; S – площадь поверхности образца в контакте с водой, см²; Δt_n – длительность n -го периода выщелачивания между сменами раствора, сут.

Интегральную скорость выщелачивания i -го элемента за k -й интервал времени V_k^i , г/(см²·сут), вычисляли по формуле

где m_k^i – масса элемента, выщелоченная за k -й интервал времени, г; M_0^i – массовая концентрация

$$V_k^i = \frac{m_k^i}{M_0^i S t_k}, \quad (2)$$

элемента в исходном образце, г/г; t_k – продолжительность k -го периода выщелачивания от начала опыта, сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение строения образцов керамик методами РФА и СЭМ/ЭДС. На снимках в электронном микроскопе фазы разного состава отличаются по окраске (рис. 1–3): их цвет тем контрастнее, чем сильнее разница в средних атомных массах. На этих снимках фазы, обогащенные легкими элементами (O, Al, Ca, Ti), имеют темную окраску, а те, что содержат высокие концентрации тяжелых элементов (Zr, Nd, U), – наиболее светлую. Различие в окраске зерен позволяет оценивать доли фаз разного состава по снимкам керамик в СЭМ.

По данным РФА и СЭМ/ЭДС (табл. 1; рис. 1, 2), муратаит доминирует в образцах Nd-2, U4 и U6. В образце Nd-1 главной фазой является пе-

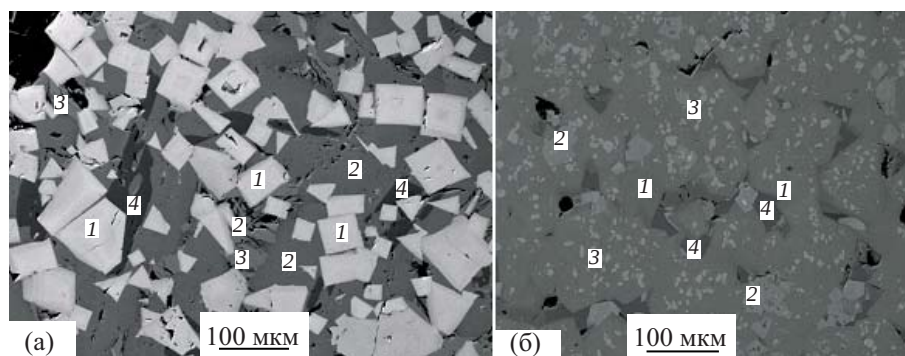


Рис. 1. СЭМ изображение образцов Nd-1 (а: 1 – перовскит, 2 – кричтонит, 3 – пирофанит/ильменит, 4 – рутил) и Nd-2 (б: 1 – муратаит, 2 – перовскит, 3 – цирконолит, 4 – кричтонит).

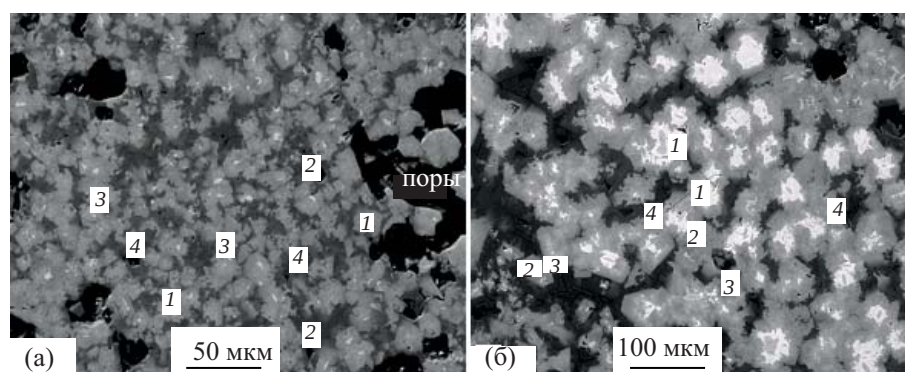


Рис. 2. СЭМ изображение образцов U4 (а: 1, 2 – муратаит, 3 – цирконолит, 4 – пирофанит/ильменит) и U6 (б: 1 – пирохлор, 2, 3 – муратаит, 4 – кричтонит).

ровскит, а доля муратаита в нем не превышает 5 об%. В образцах с неодимом имеются также фазы со структурой кричтонита, цирконолита, пирофанита/ильменита и рутила. В образцах с ураном перовскит не обнаружен, ведущая фаза в них – муратаит, имеются цирконолит, пирохлор, пирофанит/ильменит, кричтонит. Номинальные формулы фаз: CaTiO_3 (перовскит), $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (цирконолит), CaUTi_2O_7 (пирохлор), $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{REE})(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Al})_{21}\text{O}_{38}$ (кричтонит), $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{TiO}_3$ (пирофанит/ильменит), TiO_2 (рутил). Реальные их составы гораздо сложнее из-за протекания реакций изоморфных обменов в кристаллической структуре. В кристаллохимические позиции Ca^{2+} входят и другие крупные катионы (Mn^{2+} , Fe^{2+} , $\text{REE}^{3+/4+}$, U^{4+}), а катионы Ti^{4+} могут замещаться на Al^{3+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} и т.д.

Увеличение содержания TiO_2 относительно базового состава приводит к повышению количества перовскита и снижению доли муратаита в керамиках с неодимом (образцы Nd_Б и Nd-1, табл. 1). На фазовый состав керамик с ураном изменение валового состава (увеличение концентрации ZrO_2) образца оказало гораздо меньшее влияние (образцы U_Б, U4 и U6, табл. 1).

По данным СЭМ/ЭДС (табл. 2, 3), основная часть неодима в образце Nd-1 аккумулируется в перовските, в меньшем количестве – в кричтоните; в образце Nd-2 он концентрируется в муратаите, перовските и цирконолите. Уран в образцах U4 и U6 содержится в основном в муратаите, небольшая его часть находится в цирконолите (обр. U4) или в пирохлоре и кричтоните (образец U6). Муратаит имеет несколько структурных модификаций – M3, M5, M8 с различным параметром элементарной ячейки. В отличие от предыдущих работ [5–9, 15–20] в этой статье определение типа разновидности осуществлялось на основании данных ее состава и результатов РФА изучения без привлечения тонких методов, таких как просвечивающая электронная микроскопия.

Образцы U4 и U6 с разным способом ввода урана в шихту отличаются по фазовому составу: в первом имеется цирконолит, а во втором, вероятно, пирохлор с более высоким содержанием урана (табл. 3). Известно [23], что в цирконолит $\text{CaU}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ может входить до 27 мас% UO_2 без появления дополнительной фазы пирохлора. Однако для зерен цирконолита и муратаита характер-

Таблица 2. Составы (мас%) и количества (об%) фаз в керамиках с Nd^a

Оксид, мас%	Образец Nd-1					Образец Nd-2				
	P	Cr	P/I	R	M3	M5	M8	Z	P	Cr
Al ₂ O ₃	1.1	7.1	0.4	0.5	11.5	6.2	7.9	4.5	4.9	4.4
CaO	23.6	4.3	0.4	нпо	7.8	7.9	7.4	8.6	22.4	нпо
TiO ₂	50.2	69.7	52.0	99.5	51.6	53.6	55.4	44.3	50.9	68.9
MnO	нпо	9.8	33.3	нпо	18.1	10.6	11.6	6.6	3.3	12.5
Fe ₂ O ₃	нпо	6.1	13.9	нпо	8.4	5.4	9.1	2.4	2.3	14.3
ZrO ₂	—*	—	—	—	—	9.1	4.8	25.9	нпо	нпо
Nd ₂ O ₃	25.1	3.6	нпо	нпо	2.6	7.2	3.9	7.8	16.3	нпо
Доля	50–55	25–30	5–10	5–10	<5	20–25	55–60	5–10	5–10	5–10

^a P – перовскит, Cr – критонит, P/I – пирофанит/ильменит, M3, M5, M8 – разновидности муратаита с разным параметром ячейки, R – рутил, Z – цирконолит. * – не вводился, нпо – ниже предела обнаружения (0.3 мас%).

Таблица 3. Составы (мас%) и количества (об%) фаз в керамиках с U^a

Оксид, мас%	Образец U4				Образец U6			
	M5	M8	Z	P/I	Pу (Z-?)	M8	M3	Cr
Al ₂ O ₃	4.1	7.0	1.6	1.5	1.1	3.5	8.1	1.3
CaO	10.2	9.6	10.3	3.6	8.8	9.0	9.7	4.0
TiO ₂	47.9	55.6	38.8	56.5	38.1	45.6	56.0	58.5
MnO	8.3	10.9	4.2	19.1	5.8	7.0	11.5	18.2
Fe ₂ O ₃	3.3	8.2	1.5	17.1	1.6	3.5	8.2	16.8
ZrO ₂	11.5	4.3	25.9	1.7	18.7	13.8	3.3	0.8
UO ₂	14.7	4.5	17.7	0.5	25.9	17.6	3.2	0.4
Доля	20–25	50–55	15–20	<5	25–30	50–60	15–20	<5

^a M3, M5, M8 – разновидности муратаита с разным параметром ячейки, Z – цирконолит, P/I – пирофанит/ильменит, Pу – пирохлор, Cr – критонит.

но наличие четкой границы (как в образцах Nd-1 и U4), тогда как в образце U6 она постепенная. Это типично для фаз муратаита и пирохлора и согласуется с представлениями об их родственных структурах. Кроме того, цирконолит образует кристаллы удлиненной формы, а для пирохлора обычны их изометричные и квадратные сечения (рис. 1, б; 2). Вопрос о структуре фазы в образце U6 (цирконолит или пирохлор) требует дополнительного изучения и будет выполнен в последующем методом дифракции отраженных электронов.

Изучение гидролитической устойчивости образцов с Nd и U при 90 и 150°C. Наибольшая интегральная скорость выщелачивания характерна для Ca, а наименьшая – для Ti и Zr (рис. 3). С ростом температуры до 150°C скорости выщелачивания элементов, кроме Fe, возрастают. Скорости выщелачивания Nd и U (Рис. 3а) за 28 сут при 90°C составили $(2-6) \times 10^{-7}$ г/(см²·сут). При 150°C интегральная скорость выщелачивания Nd на 3 порядка выше, чем при 90°C, и близка к значениям для Ca. Для урана она также возросла, хотя и в меньшей степени, почти на 2 порядка (рис. 3, б). Выщелачивание Nd из образца Nd-2 по сравнению с образцом Nd-1 снижается в 2 раза при 90°C и в 5 раз при 150°C.

Значения дифференциальной скорости выщелачивания Nd и U (рис. 4) подчиняются четким

закономерностям. При 90°C они плавно, менее чем на порядок, снижаются на 28-е сутки опыта до $(8-9) \times 10^{-6}$ и $(4-9) \times 10^{-7}$ г/(см²·сут) соответственно (рис. 4, а). Это на 1–3 порядка ниже скорости выщелачивания Nd и U из натрийалюмофосфатных стекол при сходных условиях [24–27].

Наиболее существенное, на 1.5–2 порядка, падение дифференциальной скорости выщелачивания Nd и U со временем происходит при 150°C (рис. 4, б). Скорость выщелачивания элементов в опытах равной длительности растет с температурой, особенно для Nd (рис. 4): после 28 сут при 150°C она равна $(2-7) \times 10^{-4}$ г/(см²·сут) против $(8-9) \times 10^{-6}$ г/(см²·сут) при 90°C. Для урана разница гораздо меньше: $(5-10) \times 10^{-7}$ г/(см²·сут) при 150°C и $(4-9) \times 10^{-7}$ г/(см²·сут) при 90°C. Различное поведение Nd и U при выщелачивании объясняется наличием в образцах с неодимом перовскита с наименьшей устойчивостью в растворах, особенно при 150°C (рис. 4, б), а в образцах с ураном данная фаза отсутствует.

Керамические формы отходов в целом гораздо более устойчивы в воде, чем стеклообразные матрицы [12, 13, 28, 29]. После контакта с такой матрицей в растворах отсутствуют типичные для стекол коллоидные формы элементов, обладающие высокой способностью к миграции [30, 31].

Отметим, что с учетом пористости и неровной поверхности реальная площадь поверхности

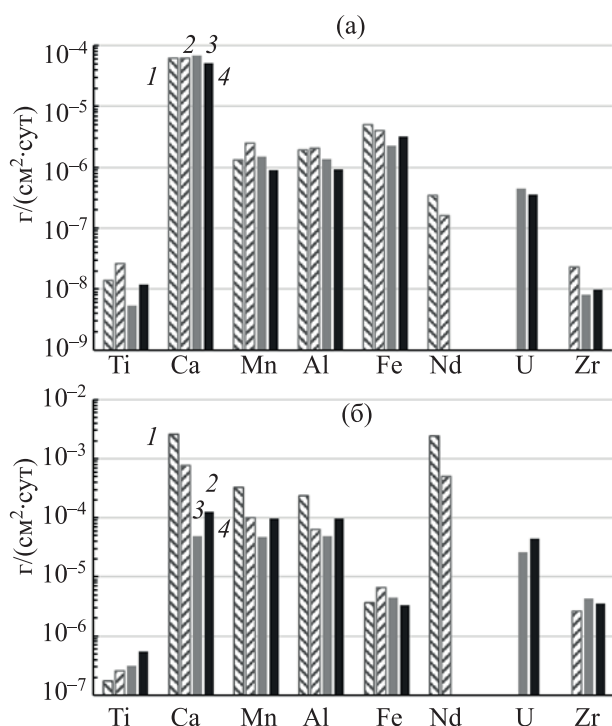


Рис. 3. Интегральная скорость выщелачивания элементов, Γ_k^i , $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$, из образцов (1) Nd-1, (2) Nd-2, (3) U4, (4) U6 при 90 (а) и 150°C (б) за 28 сут эксперимента.

образцов больше, чем рассчитанная из геометрических размеров. Следовательно, значения скоростей выщелачивания Nd и U (рис. 3–4) несколько завышены и характеризуют их верхнюю предельную величину.

Изучение поверхности образцов в электронном микроскопе после 28 сут контакта с водой при 150°C показало, что зерна перовскита заместились оксидами титана (табл. 4). В результате из-за снижения средней массы при выносе из перовскита тяжелого элемента (Nd) их окраска меняется со светлой (рис. 1) на темную (рис. 5). Захват вещества при СЭМ/ЭДС анализе составляет около 5–10 мкм, поэтому глубина замещения перовскита оксидами титана имеет не меньшую мощность. Существенного изменения состава кричтонита и муратаита в результате взаимодействия с водой не выявлено (табл. 2, табл. 4).

Перовскит – это обычный компонент титанатных матриц, предлагаемых для радиоактивных отходов [8–15, 32–35]. Он аккумулирует радионуклиды (Sr, актиниды), продукты деления (РЗЭ), технологические примеси (Na). В муратаитовых и цирконолитовых матрицах, содержащих РЗЭ, доля перовскита растет в образцах с легкими и крупны-

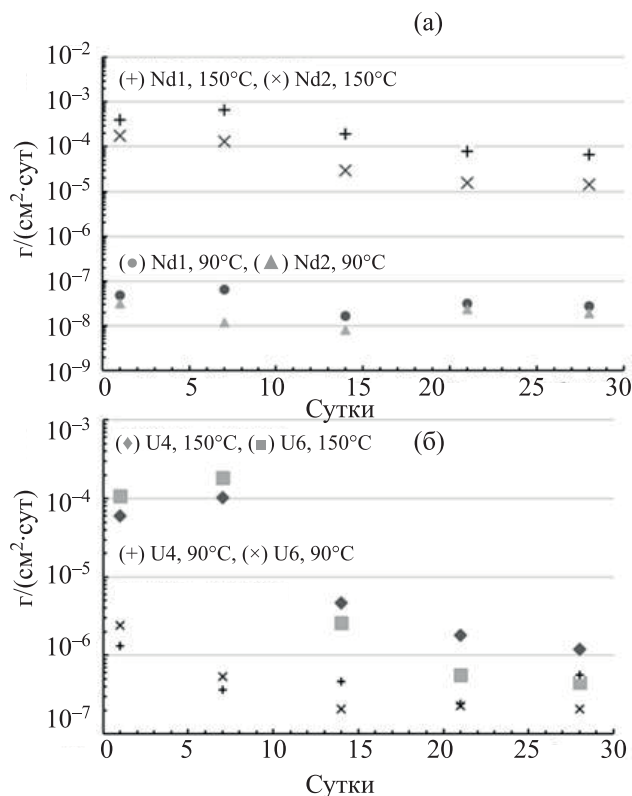


Рис. 4. Дифференциальная скорость выщелачивания неодаима из образцов Nd-1 и Nd-2 (а) и урана из образцов U4 и U6 (б) при 90 и 150°C.

ми элементами группы Ce [15, 32, 33]. В нагретых растворах из перовскита легко выносятся крупные катионы (Ca, Ln, U и др.), что ведет к формированию на поверхности зерен слоя гидроокислов титана – анатаза, брукита [32, 36–38]. Толщина и состав слоя увеличивается с ростом температуры и времени взаимодействия. При комнатной температуре при гидролизе перовскита CaTiO_3 образуется пленка $\text{Ti}(\text{OH})_n$ толщиной около 10 нм, а при 150°C формируется слой столбчатых микрокристаллов анатаза TiO_2 мощностью 400 нм [28]. Факт наименьшей устойчивости перовскита в воде среди всех фаз актинидов установлен при изучении титанатных керамик Синрок, состоящих из перовскита, цирконолита, голландита [13]. При 70°C на поверхности зерен перовскита возникает пленка аморфной фазы $\text{Ti}-\text{O}-\text{H}$ [39], что замедляет дальнейшее изменение. Однако с ростом температуры до 150°C разрушение перовскита в контакте с водой усиливается, в итоге он замещается смесью фаз анатаза и брукита с размером кристаллитов от 10 до 70 мкм.

В динамических экспериментах при 90°C с просачиванием раствора сквозь порошок матрицы установлено существенное увеличение скоро-

Таблица 4. Составы фаз (мас%) на поверхности образцов с неодимом после 28 сут взаимодействия с водой при 150°C

Образец	Фаза	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Nd ₂ O ₃
Nd-1	Оксид титана по перовскиту, 1 ^a	2.0	0.3	95.5	нпо	2.2	—	нпо
	Кричтонит, 2 ^a	6.1	4.3	69.8	9.7	6.2	—	3.9
Nd-2	Оксид титана по перовскиту, 1 ^a	1.1	0.5	93.7	нпо	2.6	1.8	0.4
	Муратаит, 2 ^a	6.2	7.2	52.6	10.7	5.8	10.9	6.5

^a Цифры отвечают номерам фаз на рис. 5, нпо – ниже предела обнаружения.

сти выщелачивания элементов из муратаитовых керамик кислым раствором с pH 2 [40]. Наименее устойчивой фазой в этих опытах оказался перовскит, зерна которого на поверхности керамик были полностью растворены. Скорости выщелачивания Ca и Nd близки, и это указывает на то, что главный вклад в их вынос из керамики вносит растворение перовскита, тогда как муратаит в этих условиях устойчив. Большее влияние кислотности раствора на устойчивость перовскита по сравнению с цирконолитом установлено также в работе [41].

Замещение перовскита гидроксидами титана отмечено в природе [42, 43]. При этом выщелоченные редкие земли и уран не мигрируют, а осаждаются рядом в виде новообразованных фосфатных (монацит, рабдофан) и оксидных (церианит) минералов. Поэтому состав измененных и неизмененных участков перовскита практически не различается по содержанию данных элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение содержания TiO₂ и уменьшение концентрации ZrO₂ ведут к росту доли перовскита и снижению количества муратаита в образце Nd-1. В результате скорость выщелачивания Nd из него возрастает в 2–5 раз при 90°C и на порядок при 150°C относительно образца Nd-2 с меньшим содержанием TiO₂. С ростом температуры скорость выщелачивания Nd из обоих образцов повышается примерно на 3 порядка: с $(2-3) \times 10^{-7}$ г/(см²·сут)

при 90°C до $(1-7) \times 10^{-4}$ г/(см²·сут) при 150°C после 28 сут взаимодействия.

Скорость выщелачивания урана с ростом температуры увеличивается примерно в 2.5 раза, составляя на 28-е сутки 4.6×10^{-7} и 1.2×10^{-6} г/(см²·сут) соответственно. Различие в поведении неодима и урана вызвано разным фазовым составом: в образцах Nd-1 и Nd-2 с неодимом имеется перовскит, а в образцах U4, U6, содержащих уран, он отсутствует. Для всех образцов скорости выщелачивания снижаются со временем: в 2–3 раза при 90°C и на 1.5–2.5 порядка при 150°C.

Сравнительно высокая скорость выщелачивания неодима из керамик, особенно при 150°C, обусловлена низкой устойчивостью перовскита в воде с повышением температуры. Для образцов с ураном увеличение скорости и степени выщелачивания с ростом температуры не столь существенно. Это связано с тем, что вместо перовскита в них имеются более устойчивые фазы.

Оптимальные составы для синтеза матриц отходов на основе муратаита лежат в диапазоне 50–55 мас% TiO₂ и 5–10 мас% ZrO₂. За этими пределами доля муратаита в образцах снижается, что будет влиять на их свойства. Самым критичным является появление перовскита из-за наименьшей коррозионной устойчивости. При практическом использовании матриц ВАО с перовскитом необходимо исключить их контакт с подземными вода-

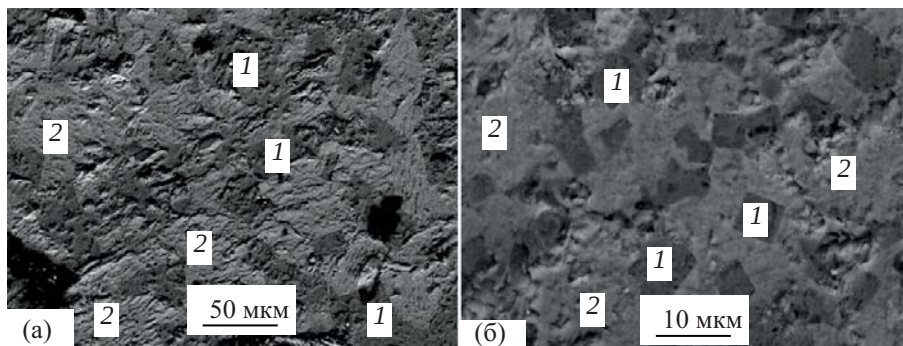


Рис. 5. СЭМ/ЭДС изображение образцов после 28 сут контакта с водой при 150°C: Nd-1 (а: 1 – оксид титана вместо перовскита, 2 – кричтонит) и Nd-2 (б: 1 – оксид титана вместо перовскита, 2 – муратаит).

ми при $T > 90^\circ\text{C}$. Эту задачу решит коррозионно-стойкий металлический контейнер, защищающий матрицу с отходами от гидротермального воздействия в течение сотен лет.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12032) и частично в рамках темы НИР государственного задания ИГЕМ РАН (изучение образцов керамик в сканирующем электронном микроскопе).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Adams J.W., Botinelly T., Sharp W.N., Robinson K. // *Am. Mineral.* 1974. Vol. 59. P. 172.
- Ercit T.S., Hawthorne F.C. // *Can. Mineral.* 1995. Vol. 33. P. 1223.
- Morgan P.E.D., Ryerson F.J. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1982. Vol. 1. P. 351.
- Harker A.B. // *Radioactive Waste Forms for the Future* / Eds W. Lutze, R.C. Ewing Elsevier, 1988. P. 335.
- Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Никонов Б.И., Соболев И.А., Стефановский С.В. // *Геология рудн. месторождений.* 1997. Т. 39, № 3. С. 211.
- Лаверов Н.П., Горшков А.И., Юдинцев С.В., Сивцов А.В., Лапина М.И. // *Докл. АН.* 1998. Т. 363, № 4. С. 540.
- Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Омеляненко Б.И., Никонов Б.С., Стефановский С.В. // *Геология рудн. месторождений.* 1999. Т. 41, № 2. С. 99.
- Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Омеляненко Б.И., Никонов Б.С. // *Геология рудн. месторождений.* 2006. Т. 48, № 5. С. 387.
- Стефановский С.В., Стефановская О.И., Юдинцев С.В., Никонов Б.С. // *Вопр. радиац. безопасности.* 2007. № 4. С. 3.
- Yudintsev S., Stefanovsky S., Nikonov B., Stefanovsky O., Nickolskii M. // *J. Nucl. Mater.* 2019. Vol. 517. P. 371.
- Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G., Hibberson W.O., Major A. // *Nature.* 1979. Vol. 278. P. 219.
- Ringwood A.E. // *Mineral. Mag.* 1985. Vol. 49, Pt. 2. P. 159.
- Ringwood A.E., Kesson S.E., Reeve K.D., Levins D.M., Ramm E.J. // *Radioactive Waste Forms for the Future* / Eds W. Lutze, R.C. Ewing. Elsevier, 1988. P. 233.
- Ryerson F.J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1983. Vol. 66. P. 629.
- Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Омеляненко Б.И., Никонов Б.С. // *Радиохимия.* 2011. Т. 53, № 3. С. 196.
- Стефановский С.В., Юдинцев С.В. // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. С. 962.
- Stefanovsky S.V., Yudintsev S.V., Nickolsky M.S., Stefanovsky O.I., Skvortsov M.V. // *J. Nucl. Mater.* 2020. Vol. 529. P. 151958.
- Maki R.S.S., Kobayashi K., Suzukic Y. // *Mater. Res. Soc. Bull.* 2016. Vol. 84. P. 254.
- Лаверов Н.П., Урусов В.С., Кривовичев С.В., Пахомова А.С., Стефановский С.В., Юдинцев С.В. // *Геология рудн. месторождений.* 2011. Т. 53, № 4. С. 307.
- Krivovichev S., Yudintsev S., Pakhomova A., Stefanovsky S. // *Proc. 14th Int. Congr. for Applied Mineralogy* / Ed. S. Glagolev. Springer, 2019. P. 447.
- ГОСТ Р 52126–2003: Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России, 2003. 6 с.
- Lee W.E., Ojovan M.I., Stennett M.C., Hyatt N.C. // *Adv. Appl. Ceram.* 2006. Vol. 105, N 1. P. 3.
- Vance E.R., Lumpkin G.R., Carter M.L., Cassidy D.J., Ball C.J., Day R.A., Begg B.D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 85, N 7. P. 1853.
- Stefanovsky S.V., Stefanovskaya O.I., Vinokurov S.E., Danilov S.S., Myasoedov B.F. // *Radiochemistry.* 2015. Vol. 57, N 4. P. 348.
- Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Myasoedov B.F., Vinokurov S.E., Danilov S.S., Nikonov B.S., Maslakov K.I., Teterin Yu.A. // *J. Non-Crystalline Solids.* 2017. Vol. 471. P. 421.
- Danilov S.S., Vinokurov S.E., Stefanovsky S.V., Myasoedov B.F. // *Radiochemistry.* 2017. Vol. 59, N 3. P. 259.
- Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Danilov S.S., Kadyko M.I. // *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 9331.
- Frankel G.S., Vienna J.D., Lian J., Scully J.R., Gin S., Ryan J.V., Wang J., Kim S.H., Windl W., Du J. // *npj Mater. Degrad.* 2018. Vol. 15. P. 1.
- Muller I., Weber W.J. // *Mater. Res. Soc. Bull.* 2001. Vol. 26, N 9. P. 698.
- Юдинцев С.В., Первухина А.А., Мохов А.В., Мальковский В.И., Стефановский С.В. // *Докл. АН.* 2017. Т. 473, № 4. С. 477.
- Юдинцев С.В., Александрова Е.В., Лившиц Т.С., Мальковский В.И., Бычкова Я.В., Тагиров Б.Р. // *Докл. АН.* 2014. Т. 458, № 5. С. 598.
- Fielding P.E., White T.J. // *J. Mater. Res.* 1987. Vol. 2. P. 387.
- Stefanovsky S., Yudintsev S., Nikonov B., Stefanovsky O. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2007. Vol. 985. Paper 0985-NN04-10.
- Ji S., Su M., Liao C., Ma S., Wang Z., Shih K., Chang C.-K., Lee J.-F., Chan T.-S., Li Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 103. P. 1463.
- Lawson S.M., Hyatt N.C., Whittle K.R., Gandy A.S. // *Acta Mater.* 2019. Vol. 180. P. 180.
- Myhra S., Pham D.K., Smart R.S.C. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1990. Vol. 176. P. 249.
- White T.J., Mitamura H., Tsuboi T. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 353, Pt. 2. P. 871.
- Mitamura H., Matsumoto S., Tsuboi T., Vance E.R., Begg B.D., Hart K.P. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 353, Pt. 2. P. 1405.
- Lumpkin G.R., Smith K.L., Blackford M.G. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 353, Pt. 2. P. 855.
- Stefanovsky S.V., Varlakova G.A., Startseva S.V., Yudintsev S.V., Nikonov B.S., Lapina M.I. // *Radiochim. Acta.* 2009. Vol. 97. P. 17.
- McGlenn P.J., Hart K.P., Loi E.H., Vance E.R. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 353, Pt. 2. P. 847.
- Giery R. // *A Geochemical and Mineralogical Approach to Environmental Protection: Proc. Int. School on Earth and Planetary Sciences.* Siena, 2000. P. 83.
- Lumpkin G.R. // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 289. P. 136.