

УДК 621.039.7

## РАДИАЦИОННАЯ И ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ МАТРИЦЫ РЗЭ-АКТИНИДНОЙ ФРАКЦИИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА НЕОДИМА

© 2025 г. Ю. А. Ковалева<sup>1</sup>, Д. М. Яндаев<sup>2</sup>, М. Ю. Каленова<sup>3</sup>, С. В. Юдинцев<sup>4</sup>,  
А. А. Лизин<sup>2, \*</sup>, И. М. Мельникова<sup>4, 5</sup>, М. И. Хамдеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии,  
ул. Электродная, 2, Москва, 111524 Россия

<sup>2</sup>Государственный научный центр — Научно-исследовательский институт атомных реакторов,  
Западное ш., 9, Димитровград, Ульяновская обл., 433510 Россия

<sup>3</sup>Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук,  
ул. Большая Тульская, 52, Москва, 115191 Россия

<sup>4</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук,  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

<sup>5</sup>Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности,  
ул. Электродная, 2, Москва, 111524 Россия

\*e-mail: lizin@niiar.ru

Поступила в редакцию 19.06.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 29.11.2024 г.

Плавлением в холодном тигле индукционного нагрева получен образец, состоящий из фазы  $Nd_4(Ti, Zr)_9O_{24}$  и рутила  $(Ti, Zr)O_2$ . При облучении электронами с энергией 4.5–5 МэВ до дозы  $5 \times 10^9$  Гр не зафиксировано изменение фазового состава и параметров кристаллической решетки основных фаз. После облучения дозой  $\geq 10^9$  Гр скорость выщелачивания  $Nd^{3+}$  увеличивается в несколько раз по сравнению с аналогичными периодами выщелачивания при одинаковых условиях гидrolитических испытаний.

**Ключевые слова:** РЗЭ-актинидная фракция, иммобилизация, орторомбический титанат неодима, радиационная стойкость, гидrolитическая устойчивость

**DOI:** 10.31857/S0002337X25010073, **EDN:** KEXILF

### ВВЕДЕНИЕ

Переход к ядерной энергетике на тепловых и быстрых реакторах и с переработкой облученного ядерного топлива (ОЯТ) позволит использовать весь энергетический потенциал урана, но это приведет к образованию существенных количеств отходов, которые должны быть надежно изолированы от биосферы на весь период их опасности. В случае трансурановых актинидов такой срок составляет миллионы лет. Поиск способов обращения с высокоактивными отходами (ВАО) от переработки ОЯТ ведется в разных странах [1–6]. Для решения проблемы необходимо их включение в особые устойчивые материалы (матрицы) и размещение в глубоких подземных хранилищах. Проводившиеся исследования привели к внедрению сначала во Франции, затем в других странах (США, Бельгии, Германии, Великобритании, Японии, Индии)

технологии отверждения ВАО в боросиликатные стекла [4–8]. В России для этой цели используется алюмофосфатный композит [9, 10]. Количество остеклованных ВАО в мире оценивается в 30–35 тыс. т, включая почти 8 тыс. т алюмофосфатного стекла.

С 1970-х годов изучаются кристаллические и стеклокристаллические матрицы для ВАО в целом [11–14], а также для отдельных фракций нуклидов с близкими свойствами (Cs-Sr, актиниды, РЗЭ-актиниды) [15–18], отдельных элементов (Pu) [19, 20] и даже изотопов ( $^{99}Tc$ ,  $^{129}I$ ) [21, 22]. Основные фазы, концентрирующие в своем составе радионуклиды, имеют природные аналоги структурных типов, а их синтетические аналоги (матрицы) называются минералоподобными. Из-за изоморфизма структуры природных соединений (минералов) и геологической стабильности структурные типы минералов рассматри-

ваются в качестве основы для долговременной фиксации радионуклидов. Ключевая проблема завершающей стадии ядерного топливного цикла — безопасное обращение с долгоживущими актинидами. В основе подходов к ее решению наряду с возможным их дожиганием в реакторах лежат приемы разделения (фракционирования) ВАО [23–25], разработка емких матриц актинидов [26–28] и способов их промышленного получения [28–32].

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Вместе с минорными актинидами (МА) могут быть химически выделены редкоземельные элементы. Высокое содержание РЗЭ и МА характерно для минералоподобных фаз со структурами пирохлора, цирконолита, монацита, бритолита [33, 34]. Исследования матриц начинаются с изготовления образцов с имитаторами радионуклидов (с использованием стабильных изотопов одного и того же элемента или химических аналогов). Это упрощает их синтез и изучение основных физико-химических характеристик [2, 28]. Однако распад радиоизотопов способен вызвать различные повреждения в структуре материалов (табл. 1), которые могут привести к изменению их свойств, например изменить гидrolитическую устойчивость.

Синтез матриц с актинидами трудоемок и сложен в силу необходимости защиты от радиации, дороговизны радиоизотопов (Pu, Am, Cm), поэтому для изучения радиационных повреждений используются различные имитационные приемы: облучение нейтральными или заряженными частицами, в том числе электронами. Они позволяют за короткое время достичь высоких доз облучения, сравнимых с теми, что реальная матрица накопит за многие тысячи лет хранения. Облученный образец не становится радиоактивным, что упрощает исследование его свойств. Значения доз аморфизации в имитационных экспериментах в единицах смещений на атом оказались близки к данным опытов с короткоживущими актинидами [35–37].

При выборе матриц важно наличие технологии их изготовления. Из-за ее отсутствия не нашла применения для иммобилизации ВАО предложенная в 1970-х годах полифазная керамика Синрок [11, 38, 39], а также концептуально близкий суперкальцинат [3]. Лишь спустя 50 лет технологически сложный прием горячего прессования, разработанный для Синрок, готовится к практической реализации для среднеактивных отходов [29, 30].

В лабораторных условиях керамические матрицы получают спеканием (включая горячее прессование с одновременным спеканием) или плавлением—кристаллизацией. Спекание высокоактивных материалов применяется при изготовлении ядерного топлива с трансурановыми актинидами (Pu, Np, Am), этот метод предлагался для изготовления пирохлоровых матриц оружейного Pu [29]. Из-за высокой температуры плавления керамических матриц (1400–2200°C) применение плавителей джоулева нагрева энергосодержаще для их получения. Для синтеза таких фаз более предпочтителен метод индукционного плавления в холодном тигле (ИПХТ), который с 2010 года применяется во Франции для остекловывания жидких ВАО процесса PUREX [4]. В последние 10 лет метод используется в США для синтеза керамик и стеклокерамик с РЗЭ-имитаторами ВАО [40–42]. В России возможности ИПХТ для синтеза матриц около 40 лет исследуются в организациях контура Госкорпорации Росатома (АО ВНИИМ, АО ВНИИХТ, ФГУП РАДОН, ФГУП ПО МАЯК), Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете [43–52]. АО ВНИИМ и АО Радиевый институт им. В. Г. Хлопина разрабатывают технологию ИПХТ для остекловывания отходов [53]. Большой прогресс в области практического применения ИПХТ для изоляции ВАО в керамические матрицы достигнут специалистами АО ВНИИХТ [54].

Аналогом трехвалентных актинидов служит  $Nd^{3+}$ , поэтому система  $Nd_2O_3-TiO_2-ZrO_2$

**Таблица 1.** Радиационные эффекты в остеклованных ВАО [3, 35]

Тип облучения (распада)	Размер дефектов, м	Доза облучения, Гр через $10^4/10^6$ лет	Число смещений атомов за 1 распад
$\alpha$ -Частица	$\sim 2 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^9 / 10^{10}$	130–200
Ядро отдачи	$\sim 3 \times 10^{-8}$	$\sim 6 \times 10^7 / \sim 3 \times 10^9$	120–2000
$\beta$ -Распад	$\sim 10^{-3}$	$\sim 3 \times 10^9 / \sim 4 \times 10^9$	0.1–1
$\gamma$ -Распад	$\sim 2 \times 10^{-2}$	$\sim 2 \times 10^9 / \sim 2 \times 10^9$	$\ll 1$
Спонтанное деление	$\sim 10^{-5}$	$10^3-10^{4*}$ / нет данных	$2.5 \times 10^4-5 \times 10^5$

Примечание. Единица поглощенной дозы облучения Гр = Дж/кг.

\* За первые 100 лет.

представляет особый интерес для поиска матриц фракции РЗЭ-МА. В ней имеются фазы  $\text{Nd}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  и  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  с содержанием 48–73 мас.%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (рис. 1). Ранее исследовались их структура, состав, области устойчивости [47–51], поведение при облучении [52–56], коррозионная устойчивость [15, 16, 55–57], влияние условий синтеза на строение образцов [18, 49, 54, 65, 66]. В двух работах исследовались образцы с Np, Pu, Cm [67, 68].

Титанат неодима с формулой  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  ромбической симметрии наиболее интересен в качестве матрицы по ряду причин: поле его устойчивости и содержание примесей ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ) больше, чем у других титанатов Nd; при избытке титана образуется дополнительная фаза рутила ( $\text{TiO}_2$ ), в результате температура плавления композита снижается на 200–300°C, что облегчает синтез. В зависимости от доли рутила в образцах содержание  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (имитатор актинидов) варьируется от 48 мас.% (100%  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ ) до 0 мас.% (0%). Отметим, что у соединения  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ , в отличие от многих других фаз, структурные аналоги в природе отсутствуют. Другим примером таких матриц служит фосфат-дифосфат Th, предложенный для изоляции Pu [69].

В структуре  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  (пр. гр. *Fddd*,  $Z = 16$ ) имеются три типа полиэдров с катионом  $\text{Nd}^{3+}$ : Nd(1) — искаженная квадратная антипризма, Nd(2) — октаэдр, Nd(3) — искаженная квадратная призма (рис. 2). Полиэдры Nd(1)O<sub>8</sub>, соединяясь ребрами и вершинами, образуют слои параллельно плоскости (110). Полиэдры Nd(3) связаны ребрами со слоями полиэдров Nd(1) в виде пластин толщиной 17.5 Å, в каналах которых расположены октаэдры Nd(2).

Цель работы состояла в изучении влияния облучения на строение и свойства керамики с фазой титаната неодима, полученных в ИПХТ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали гранулят, полученный добавлением имитационного раствора к смеси оксидов в тарельчатом комкователе при 200°C. Размер гранул менялся от 4 до 12 мм, их влажность составляла 20 мас.% (рис. 3). Плавку проводили в медном водоохлаждаемом тигле, для стартового нагрева шихты использовали графитовое кольцо. Предварительно готовили смесь из оксидов металлов в пропорциях, соответствующих целевому составу матрицы, для получения стартовой ванны расплава, в которую небольшими порциями подавали гранулы. Выдержка расплава после загрузки всей массы гранул составляла 20 мин, максимальная темпе-

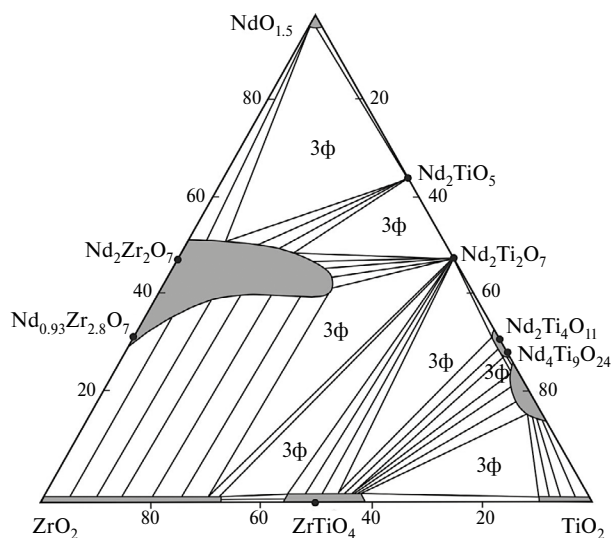


Рис. 1. Возможная диаграмма состояния системы  $\text{NdO}_{1.5}\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  при 1450°C [55]: темные области — однофазные поля, заштрихованы двухфазные области, трехфазные — 3ф.

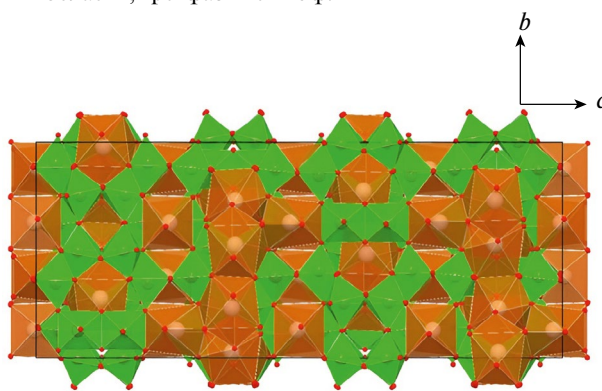


Рис. 2. Структура  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ : зеленым помечены полиэдры Ti, коричневым — полиэдры Nd.



Рис. 3. Внешний вид материала, полученного при грануляции.

ратура по показаниям двухлучевого пирометра — 1730°C. После выключения установки и кристаллизации расплава получен блок матрицы массой 1.8 кг и диаметром 80 мм. Для проведения радиационных и коррозионных испытаний из этого блока готовили образцы высотой 2–3 мм с длиной ребра 15–30 мм (рис. 4). Вырезку образцов проводили с использованием прецизионных отрезного и шлифовально-полировального станков Mecatome T210 и Mecatech 234 (Presi, Франция) в форме правильного параллелепипеда.

Облучение проводили в АО ГНЦ НИИАР на установке ИЛУ-6: диапазон энергий 4.5–5 МэВ, мощность электронного пучка 20 кВт, средний ток пучка 17 мА. Для калибровки применяли пленочные дозиметры СО ПД (Ф)Р-5/50. При мощности облучения  $(1.1–2.5) \times 10^3$  Гр/с поглощенная образцами доза составила  $10^7$ ,  $10^8$ ,  $5 \times 10^8$ ,  $10^9$  и  $5 \times 10^9$  Гр (облучались независимые образцы при разных дозах), что соответствует флюенсу электронов  $0.3 \times 10^{18}$ ,  $0.3 \times 10^{19}$ ,  $1.4 \times 10^{19}$ ,  $0.3 \times 10^{20}$  и  $1.4 \times 10^{20}$  эл./см<sup>2</sup> соответственно. С учетом того, что электроны плохо смещают атомы (табл. 1), для оценки повреждаемой дозы и сопоставления экспериментальных данных полученные радиационные повреждения материала рассчитывали в единицах числа смещений на атом — произведение флюенса электронов на сечение смещения. В отношении электронов сечение смещения атомов в материале из положения равновесия оценивали по формуле [70]:

$$\sigma = \frac{8E_R^2 Z_2^2}{M_2 c^2 E_d} \pi \alpha^2, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — сечение смещения атома (усредненно) из положения равновесия, м<sup>2</sup>;  $E_R$  — постоянная Ридберга, м<sup>-1</sup>;  $M_2$  — средняя масса атомов в матрице, кг;  $c$  — скорость света в вакууме;  $E_d$  — пороговая энергия, необходимая для смещения атома (для нашего случая находится в диапазоне от 0.41 до 0.68 МэВ — для оценки взято среднее значение) [70];  $Z$  — среднее зарядовое число атомов в исследуемом материале;  $\alpha$  — коэффициент, равный отношению квадрата среднего зарядового числа к 137, для электронов определен в работе [70].

Нагревания образцов в ходе облучения не происходило. Их исследовали рентгенофазовым методом на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в диапазоне углов  $2\theta$  от 10° до 100° с шагом 0.02° (CuK $\alpha$ -излучение). Для диагностики фаз использовали программу Match! и базу данных COD. Строение образцов до и после облучения изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения Phenom XL G2 компании Thermo Scientific. Изображения поверхности получали с исполь-



Рис. 4. Вид полученных образцов.

зованием детектора обратно-отраженных электронов (ускоряющее напряжение 5 кВ) с микро-рентгеноспектральным анализом в выбранных точках поверхности образцов. Химическую устойчивость образцов определяли в бидистиллированной воде при 25°C с заменой раствора через 1, 3, 7, 10, 14, 21 сут. по процедуре, описанной в ГОСТ 52126-2003 [71], общая длительность опыта составила 28 сут. Растворы анализировали эмиссионно-спектральным методом, погрешность анализа 10–25 отн.%. Скорости выщелачивания рассчитывали по формуле:

$$R_i = \frac{m_i}{f_i \cdot S \cdot \tau_n} \quad (2)$$

где  $m_i$  — масса элемента  $i$ , выщелоченного за данный интервал времени, г;  $f_i$  — массовая концентрация элемента  $i$  в исходном образце, г/г;  $S$  — площадь открытой геометрической поверхности образца, см<sup>2</sup>;  $\tau_n$  — продолжительность  $n$ -го периода выщелачивания, сут.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Валовый состав образца задавали в расчете на получение композита из ромбического титаната неодима и оксида титана (рутила). С целью повышения коррозионной и радиационной устойчивости в шихту вводили цирконий в количестве, не превышающем его растворимость в титанате неодима. Установлено (рис. 5–7), что образец состоит из двух фаз — фазы со структурой ромбического титаната Nd<sub>4</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>24</sub> и рутила TiO<sub>2</sub> в соотношении 60 : 40%.

С помощью СЭМ получены изображения образца (рис. 5, 6) и определены его состав в целом в пересчете на оксиды (мас.%): 30.0 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.5 ZrO<sub>2</sub>, 66.5 TiO<sub>2</sub> и составы фаз (табл. 2): 51.1 TiO<sub>2</sub>, 1.4 ZrO<sub>2</sub>, 47.5 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (титанат Nd, среднее из 11 анализов); 96.8 TiO<sub>2</sub>, 3.2 ZrO<sub>2</sub> (рутил, 10 анализов). Из этих данных были рассчитаны их формулы: Nd<sub>3.89</sub>Ti<sub>8.84</sub>Zr<sub>0.16</sub>O<sub>23.84</sub> и Ti<sub>0.98</sub>Zr<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> соответственно.

Содержание Ti, Zr и Nd в образце, определенное атомно-эмиссионной спектрометрией



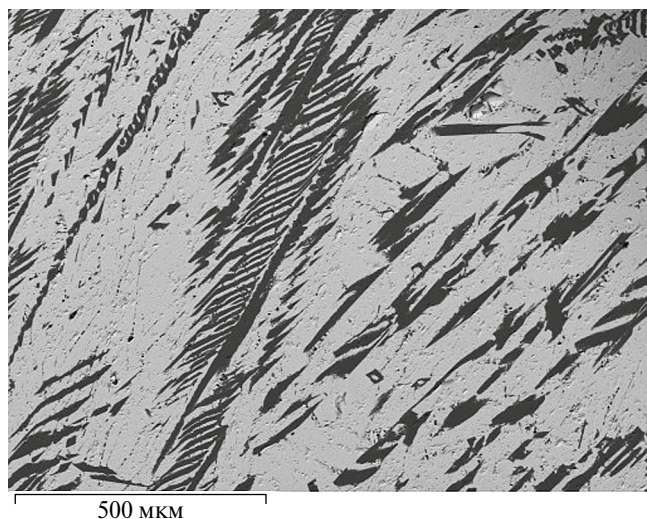


Рис. 5. СЭМ-изображение центрального участка образца: серый фон — титанат Nd, черный — рутил.

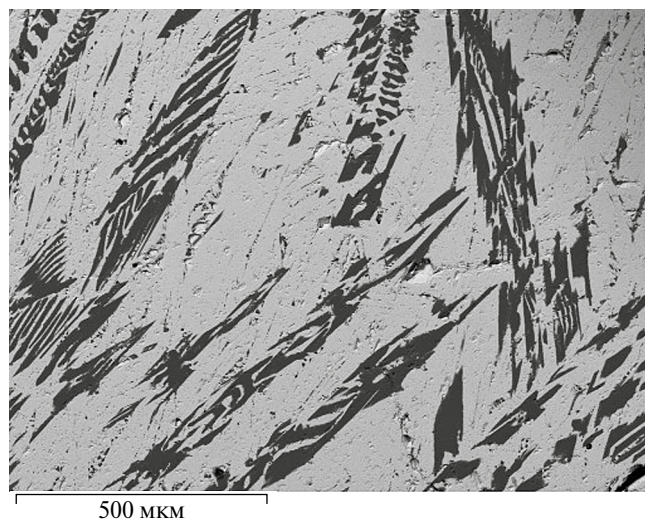


Рис. 6. СЭМ-изображение периферийного участка образца: серый фон — титанат Nd, черный — рутил.

с индуктивно-связанной плазмой, соответствует данным СЭМ/ЭДС-анализа. Составы образца в центре и на периферии блока близки (табл. 3), что указывает на его высокую однородность.

По данным РФА (рис. 7) не установлено существенного влияния облучения электронами до доз  $5 \times 10^9$  Гр на фазовый состав образцов. Отмечаются лишь небольшие вариации параметров и объема элементарной ячейки обеих фаз (табл. 4). Максимальные изменения размеров ячейки фазы  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  после облучения наблюдаются для параметра  $c$ , но значения находятся в интервале 14.460–14.495 Å, что составляет менее 0.04 Å, или 0.3 отн. %.

На СЭМ-снимках облученных образцов (рис. 8) светлые области отвечают  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ , темные — рутилу ( $\text{TiO}_2$ ). После облучения образцы сохраняют монолитность, каких-либо изменений их структуры, морфологии и строения зерен не выявлено.

Скорости выщелачивания Nd, Ti и Zr до и после облучения за 1–3 сут. выщелачивания существенно не отличались. Однако значения скоростей выщелачивания после облучения дозой  $(1-5) \times 10^9$  Гр для больших временных интервалов (14–28 сут.) возросли на порядок (табл. 5).

Таблица 2. Составы (мас. %) титаната неодима и рутила в разных участках образца по данным микрорентгеноспектрального анализа

Точки анализа	Титанат Nd			Точки анализа	Рутил	
	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
1	51.1	1.3	47.6	1	96.7	3.3
2	51.0	1.4	47.7	2	95.8	4.2
3	51.0	1.6	47.3	3	96.7	3.2
4	51.5	1.2	47.4	4	97.0	3.0
5	51.0	1.4	47.6	5	97.0	3.1
6	51.4	1.3	47.3	6	97.0	3.0
7	51.2	1.4	47.4	7	97.0	3.2
8	51.0	1.3	47.6	8	97.0	3.0
9	51.1	1.6	47.2	9	97.1	2.9
10	51.4	1.2	47.4	10	97.2	2.8
11	50.8	1.9	47.3			
Среднее (n = 11)	51.1	1.4	47.4	Среднее (n = 10)	96.8	3.2
Усредненная формула фазы	$\text{Nd}_{3.89}\text{Ti}_{8.84}\text{Zr}_{0.16}\text{O}_{23.84}$			Усредненная формула фазы	$\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$	

Примечание. Погрешность в определении состава в точках составляет до 15%.

Таблица 3. Расчетный состав исходного образца и данные микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	Содержание, мас. %			
	расчетный состав	периферия	центральная область	периферия
Nd	25.71	26.9	26.0	26.2
Ti	39.90	36.8	36.0	36.2
Zr	2.59	3.1	3.0	2.9

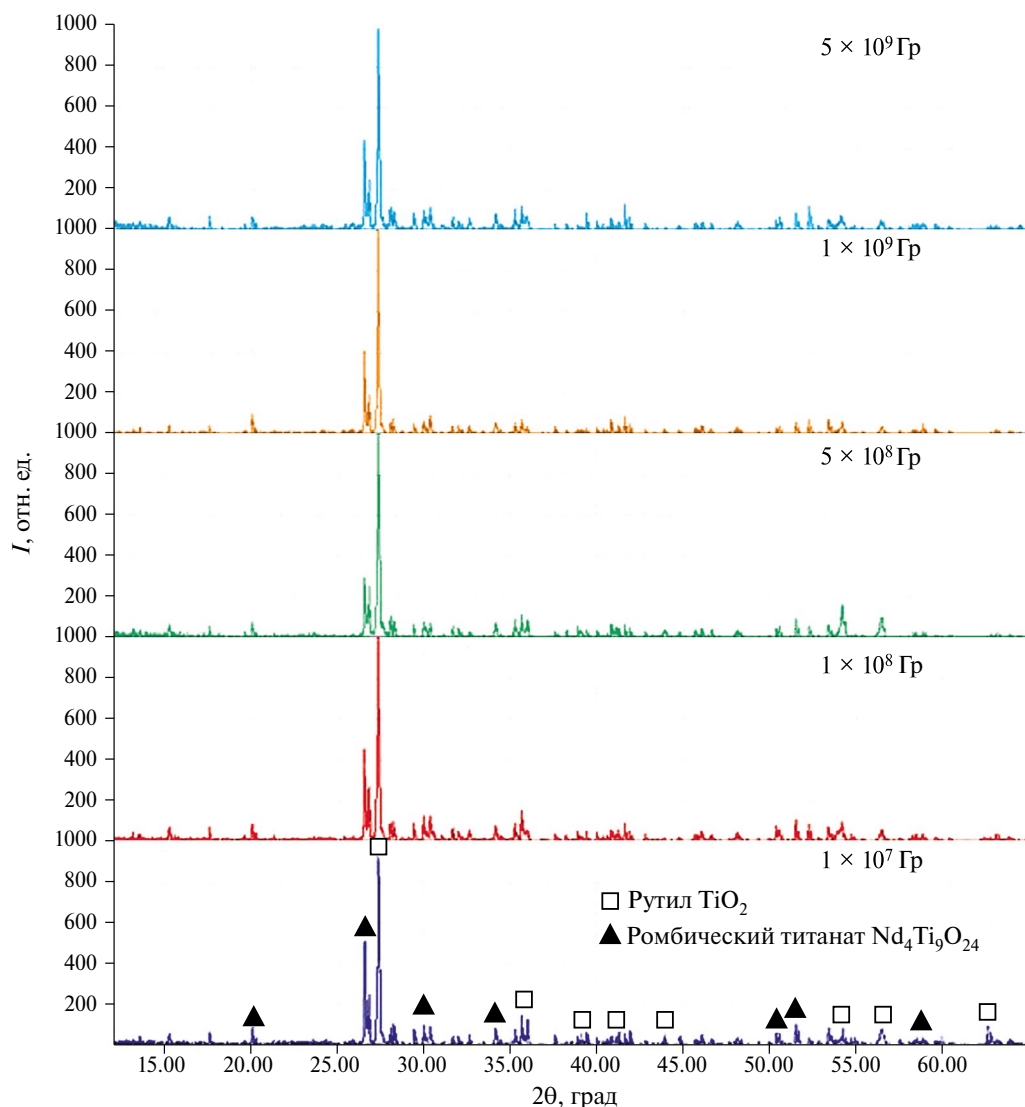
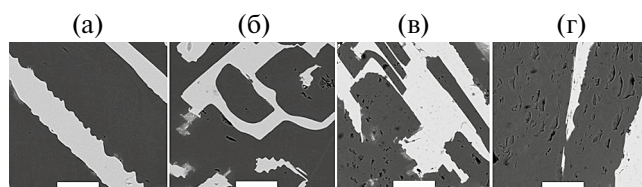


Рис. 7. Дифрактограммы образцов после облучения электронами.

Таблица 4. Рентгенографические характеристики фаз до и после облучения образцов

Доза, Гр	Параметры элементарной ячейки, Å		Объем ячейки, Å <sup>3</sup>	
	Nd <sub>4</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>24</sub>	TiO <sub>2</sub>	Nd <sub>4</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>24</sub>	TiO <sub>2</sub>
0	<i>a</i> = 13.984 (6) <i>b</i> = 35.339 (2) <i>c</i> = 14.460 (2)	<i>a</i> = 4.602 (2) <i>c</i> = 2.966 (3)	7146.0 (7)	62.81 (1)
10 <sup>7</sup>	<i>a</i> = 13.992 (3) <i>b</i> = 35.320 (9) <i>c</i> = 14.485 (2)	<i>a</i> = 4.604 (1) <i>c</i> = 2.966 (1)	7159.0 (3)	62.88 (1)
10 <sup>8</sup>	<i>a</i> = 14.004 (8) <i>b</i> = 35.252 (2) <i>c</i> = 14.495 (7)	<i>a</i> = 4.615 (5) <i>c</i> = 2.974 (5)	7156.0 (0.6)	63.34 (2)
5 × 10 <sup>8</sup>	<i>a</i> = 13.997 (4) <i>b</i> = 35.338 (1) <i>c</i> = 14.482 (4)	<i>a</i> = 4.588 (3) <i>c</i> = 2.981 (3)	7163.0 (4)	62.75 (1)
10 <sup>9</sup>	<i>a</i> = 13.997 (4) <i>b</i> = 35.338 (8) <i>c</i> = 14.483 (3)	<i>a</i> = 4.592 (1) <i>c</i> = 2.958 (1)	7156.0 (3)	62.15 (3)
5 × 10 <sup>9</sup>	<i>a</i> = 13.998 (3) <i>b</i> = 35.330 (8) <i>c</i> = 14.478 (3)	<i>a</i> = 4.592 (6) <i>c</i> = 2.957 (7)	7160.0 (3)	62.34 (2)

Это свидетельствует о том, что облученный материал демонстрирует более высокие выходы ионов основных компонентов по мере выщелачивания и увеличение выхода зависит от поглощенной дозы. При этом общая закономерность снижения скоростей выщелачивания для Nd и Ti по мере выщелачивания сохраняется как для облученных, так и для необлученных образцов, что характерно и для других типов кристаллических матриц.



**Рис. 8.** СЭМ-изображения исходного образца (а) и после облучения электронами до доз  $10^7$  (б),  $5 \times 10^8$  (в) и  $5 \times 10^9$  Гр (г): светлый фон — титанат Nd, темный — рутил (масштабная метка — 20 мкм).

**Таблица 5.** Скорость выщелачивания образцов водой до и после облучения электронами

Поглощенная доза, Гр	Период, сут.	Скорость выщелачивания, г/(см <sup>2</sup> сут)		
		Nd	Ti	Zr
Исходный образец до облучения	1	$5.4 \times 10^{-7}$	$1.6 \times 10^{-7}$	$3.6 \times 10^{-7}$
	3	$1.3 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-8}$	$1.8 \times 10^{-7}$
	7	$3.6 \times 10^{-8}$	$5.8 \times 10^{-9}$	$8.9 \times 10^{-8}$
	10	$1.2 \times 10^{-8}$	$7.7 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^{-7}$
	14	$9.0 \times 10^{-9}$	$5.8 \times 10^{-9}$	$8.9 \times 10^{-8}$
	21	$5.1 \times 10^{-9}$	$3.3 \times 10^{-9}$	$5.1 \times 10^{-8}$
	28	$5.1 \times 10^{-9}$	$3.3 \times 10^{-9}$	$5.1 \times 10^{-8}$
$10^7$	1	$1.7 \times 10^{-7}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$7.5 \times 10^{-7}$
	3	$7.0 \times 10^{-8}$	$4.2 \times 10^{-8}$	$3.5 \times 10^{-7}$
	7	$2.7 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-8}$	$1.8 \times 10^{-7}$
	10	$1.1 \times 10^{-8}$	$1.5 \times 10^{-8}$	$2.4 \times 10^{-7}$
	14	$9.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-8}$	$1.8 \times 10^{-7}$
	21	$5.6 \times 10^{-9}$	$5.2 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-7}$
	28	$6.1 \times 10^{-9}$	$5.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-7}$
$10^8$	1	$8.9 \times 10^{-8}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$3.6 \times 10^{-7}$
	3	$3.6 \times 10^{-8}$	$1.6 \times 10^{-8}$	$1.8 \times 10^{-6}$
	7	$1.3 \times 10^{-8}$	$5.7 \times 10^{-9}$	$8.9 \times 10^{-8}$
	10	$5.3 \times 10^{-9}$	$6.4 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^{-7}$
	14	$4.6 \times 10^{-9}$	$4.4 \times 10^{-9}$	$8.9 \times 10^{-8}$
	21	$2.8 \times 10^{-9}$	$2.3 \times 10^{-9}$	$5.1 \times 10^{-8}$
	28	$3.0 \times 10^{-9}$	$2.2 \times 10^{-9}$	$5.1 \times 10^{-8}$
$10^9$	1	$1.6 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-6}$
	3	$1.0 \times 10^{-7}$	$6.7 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-6}$
	7	$6.7 \times 10^{-8}$	$4.3 \times 10^{-8}$	$6.6 \times 10^{-7}$
	10	$6.2 \times 10^{-8}$	$4.0 \times 10^{-8}$	$6.1 \times 10^{-7}$
	14	$5.5 \times 10^{-8}$	$3.6 \times 10^{-8}$	$5.5 \times 10^{-7}$
	21	$4.4 \times 10^{-8}$	$2.9 \times 10^{-8}$	$4.4 \times 10^{-7}$
	28	$3.9 \times 10^{-8}$	$2.5 \times 10^{-8}$	$3.9 \times 10^{-7}$
$5 \times 10^9$	1	$1.7 \times 10^{-7}$	$5.0 \times 10^{-8}$	$7.7 \times 10^{-7}$
	3	$8.7 \times 10^{-7}$	$3.3 \times 10^{-8}$	$5.1 \times 10^{-7}$
	7	$4.8 \times 10^{-8}$	$2.1 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-7}$
	10	$4.1 \times 10^{-8}$	$2.0 \times 10^{-8}$	$3.1 \times 10^{-7}$
	14	$3.5 \times 10^{-8}$	$1.8 \times 10^{-8}$	$2.8 \times 10^{-7}$
	21	$2.7 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^{-8}$	$2.2 \times 10^{-7}$
	28	$2.3 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-8}$	$1.9 \times 10^{-7}$

**Таблица 6.** Скорости выщелачивания элементов в имитаторе вод Нижнеканского массива

Период, сут	Скорость выщелачивания, г/(см <sup>2</sup> сут)		
	Nd	Ti	Zr
режим 1 (200°C, 12 атм) / режим 2 (240°C, 32 атм)			
1	$3.7 \times 10^{-9} / 1.3 \times 10^{-8}$	$8.9 \times 10^{-8} / 3.6 \times 10^{-10}$	$2.8 \times 10^{-9} / 6.0 \times 10^{-9}$
3	$1.0 \times 10^{-9} / 4.7 \times 10^{-9}$	$4.5 \times 10^{-8} / 1.8 \times 10^{-10}$	$2.3 \times 10^{-9} / 3.0 \times 10^{-9}$
7	$1.7 \times 10^{-9} / 4.1 \times 10^{-9}$	$2.4 \times 10^{-8} / 2.4 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-9} / 1.5 \times 10^{-9}$
10	$3.1 \times 10^{-10} / 3.6 \times 10^{-8}$	$6.6 \times 10^{-9} / 1.5 \times 10^{-7}$	$5.4 \times 10^{-11} / 2.0 \times 10^{-9}$
14	$1.4 \times 10^{-9} / -$	$4.8 \times 10^{-9} / -$	$4.1 \times 10^{-10} / -$
21	$8.4 \times 10^{-10} / 4.0 \times 10^{-13}$	$3.4 \times 10^{-9} / 6.6 \times 10^{-11}$	$8.8 \times 10^{-9} / 6.4 \times 10^{-11}$

Температура слабо влияет на выщелачивание ионов из матрицы на основе титаната Nd. Для матрицы сходного состава [54] скорости выщелачивания при 200–240°C (табл. 6) всего на порядок выше, чем значения при 25°C, полученные в данной работе.

Известные данные по радиационной устойчивости фаз системы  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  в основном относятся к  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5$  [61]. Фазы  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5$  (Ln — лантаноиды, иттрий) с ромбической, гексагональной и кубической симметрией облучали 1 МэВ  $\text{Kr}^{2+}$  для определения доз и температур аморфизации. Меньшее число работ посвящено  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , а для  $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  имеются единичные исследования. В работе [59] для  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$   $D_c$  определена как  $2.16 \times 10^{14}$  ион  $\text{Kr}^{2+}/\text{см}^2$ , критическая температура  $T_c = 840$  К. Близкие значения получены для  $\text{R}_{1.94}\text{Ti}_{2.00}\text{O}_{6.92}$  (R — смесь РЗЭ, отвечающая их соотношению в ВАО):  $D_c = 2.5 \times 10^{14}$   $\text{Kr}^{2+}/\text{см}^2$ ,  $T_c = 900$  К [17]. Для изученного нами титаната РЗЭ с ромбической структурой в литературе имеются лишь единичные определения радиационной устойчивости [17]. Методом ионного облучения (1 МэВ  $\text{Kr}^{2+}$ ) для фаз  $\text{Nd}_{3.96}(\text{Ti}_{8.92}\text{Zr}_{0.12})\text{O}_{23.94}$  и  $\text{R}_{3.95}(\text{Ti}_{8.71}\text{Zr}_{0.34})\text{O}_{24.01}$  ( $\text{R} = 0.43\text{La} + 0.92\text{Ce} + 0.30\text{Pr} + 1.63\text{Nd} + 0.25\text{Sm} + 0.10\text{Eu} + 0.09\text{Gd} + 0.23\text{Y}$ ) критические дозы облучения при  $T = 298$  К определены как  $3 \times 10^{14}$   $\text{Kr}^{2+}/\text{см}^2$  (или около 0.2 смещения на атом), а их критические температуры, выше которых аморфизации не происходит, составляют 900 К.

Нами установлено, что титанат Nd, полученный в ИПХТ с использованием в качестве прекурсора гранулята, устойчив при облучении электронами до высоких поглощенных доз. Оценка доз повреждения структуры при расчитанном сечении смещения (формула (1)) показывает, что облучаемый материал, полученный в настоящей работе при максимальной поглощенной дозе  $5 \times 10^9$  Гр, получил дозу, экви-

валентную 0.4 смещения на атом. Аналогичный вывод сделан в работе [72] по результатам облучения бритолиита в электронном микроскопе FEI Tecnai F30 при напряжении 300 кэВ (поток  $1.8 \times 10^{24}$  эл./( $\text{м}^2$  с), флюенс  $1.08 \times 10^{27}$  эл./ $\text{м}^2$ ). Облучение проводили фокусировкой пучка электронов на участке  $100 \times 100$  нм. Показано, что после облучения дозой в  $10^{13}$  Гр бритолиит сохраняет структуру.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прогресс в решении задачи обращения с минор-актинидами связан с фракционированием ВАО на группы элементов. Потенциальными матрицами для изоляции служат минералоподобные фазы со структурами пирохлора, монацита, бритолиита, цирконолиита. Другая группа матриц представлена титанатами неодима, в частности  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ .

Нами впервые получены данные о влиянии на свойства  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  облучения электронами с энергией 4.5–5.0 МэВ до дозы  $5 \times 10^9$  Гр, которая сопоставима с той, что остеклованные отходы переработки ОЯТ получают за сотни тысяч лет (табл. 1, рис. 9). На рис. 9 показаны значения накопленных доз, которые получают остеклованные ВАО от наработки плутония и переработки ОЯТ от альфа- и бета-излучателей в зависимости от времени их геологического хранения.

По данным РФА и СЭМ/ЭДС-анализа, состав и строение образцов после облучения не меняются. Это отличает их от стеклообразных матриц, в которых при тех же дозах облучения электронами наблюдаются гетерогенизация стекла, образование газовых пузырьков [35, 73] и флюидизация — текучесть при низкой (комнатной) температуре из-за снижения температуры стеклования [74]. Масштабы явлений невелики (нано- и микрометры), но они могут влиять на свойства



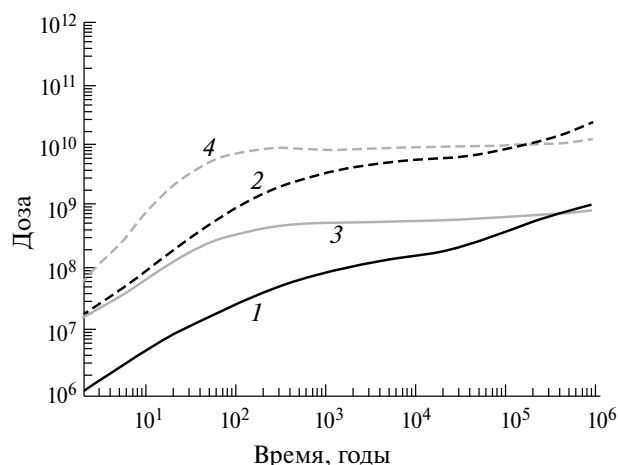


Рис. 9. Поглощенная доза в остеклованных ВАО от выделения плутония (1, 3) и ВАО от переработки ОЯТ (2, 4): 1, 2 —  $\alpha$ -излучение; 3, 4 —  $\beta$ -излучение [35].

матрицы и снижать ее устойчивость за счет разрушения связей между атомами структурного каркаса под действием облучения электронами. Вероятно, именно этим и объясняется некоторое снижение устойчивости изученных нами керамических образцов при дозах выше  $10^9$  Гр с увеличением в 10 раз скорости выщелачивания Nd (имитатор РЗЭ-актинидной фракции).

Требования к матрицам для иммобилизации отходов состоят в высоком содержании ВАО, низкой скорости выщелачивания, возможности их промышленного получения. Матрица на основе титаната неодима  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  отвечает указанным критериям. Многокомпонентный химический состав РЗЭ-МА-фракций при изготовлении отходов форм приводит к тому, что в результате кристаллизации целевой фазы образуются кристаллические структуры, в которых несколько элементов способны занимать одни и те же структурные позиции кристаллической решетки.

Такие фазы относятся к высокоэнтропийным [75, 76], а их коррозионная устойчивость выше, чем у моноэлементной неодимовой керамики той же структуры. В качестве потенциальных матриц, актинид-содержащих ВАО, ранее рассматривались высокоэнтропийные фазы со структурой пирохлора или граната [77, 78]. Скорости выщелачивания элементов (РЗЭ) из такой керамики на 1–3 порядка ниже, чем из моноэлементных фаз с аналогичной кристаллической структурой.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят И. С. Голубенко за проведение облучения образцов на ускорителе.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Статья подготовлена на основе результатов НИОКР по договору № 774/179-Д/63/4794-Д АО ВНИИХТ с частным учреждением “Наука и инновации” (в рамках проекта ЕОП-ТЦПМ-25) и выполнения темы государственно-го задания для ИГЕМ РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hench L.L., Clark D.E., Campbell J. High level waste immobilization forms // Nucl. Chem. Waste Manage. 1984. V. 5. № 2. P. 149–173.
2. Donald I.W., Metcalfe B.F., Taylor R.N. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 5851–5897.
3. Radioactive waste forms for the future. / Eds. Lutze W., Ewing R.C. N.Y.: Elsevier, 1988. 778 p.
4. Vernaz É., Bruezière J. History of nuclear waste glass in France // Proc. Mater. Sci. 2014. V. 7. P. 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.002>
5. Harrison M.T. Vitrification of high level waste in the UK // Proc. Mater. Sci. 2014. V. 7. P. 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.003>
6. Vienna J. Nuclear waste vitrification in the United States: recent developments and future options // Int. J. Appl. Glass Sci. 2010. V. 1 (3). P. 309–321. <https://doi.org/10.1111/j.2014-1294.2010.00023.x>
7. Jantzen C.M. Development of glass matrices for high level radioactive wastes // Handbook of advanced radioactive waste conditioning technologies. / Ed. Ojovan M.I. Cambridge: Woodhead, 2011. Ch. 9. P. 230–292. <https://doi.org/10.1533/9780857090959.2.230>
8. Gin S., Abdelouas A., Criscenti L.J., Ebert W.L., Ferrand K., Geisler T., Harrison M.T., Inagaki Y., Mitsui S., Mueller K.T., Marra J.C., Pantano C.G., Pierce E.M., Ryan J.V., Schofield J.M., Steefel C.I., Vienna J.D. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass // Mater. Today. 2013. V. 16. № 6. P. 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.008>
9. Поляков А.С., Борисов Г.Б., Моисеенко Н.И., Основин В.И., Дзекун Е.Г., Медведев Г.М., Бельтюков В.А., Дубков С.А., Филиппов С.Н. Опыт эксплуатации керамического плавителя ЭП-500/1р по остекловыванию жидких высокоактивных отходов // Атомная энергия. 1994. Т. 76. Вып. 3. С. 183–188.
10. Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Ровный С.И., Сажнов В.К., Уфимцев В.П., Брошевицкий В.С., Лаптев Г.А., Основин В.И., Захаркин Б.С., Смелов В.С., Ненарокомов Э.А., Никителов Б.В. Переработка отработавшего ядерного топлива на комплек-

- се РТ-1: история, проблемы, перспективы // Вопросы радиационной безопасности. 1997. № 2. С. 3–12.
11. Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G., Hibberston W.O., Major A. The SYNROC process: a geochemical approach to nuclear waste immobilization // *Geochem. J.* 1979. V. 13. P. 141–169. <https://doi.org/10.2343/geochemj.13.141>
  12. Lumpkin G.R., Geisler-Wierwille T. Minerals and natural analogues / Ed. Konings R.J.M. Amsterdam: Elsevier, 2012. Ch. 5.22. P. 563–600. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11748-5>
  13. Saurant D., Majerus O. Glasses and glass-ceramics for nuclear waste immobilization // *Encyclopedia of materials: technical ceramics and glasses.* / Ed. Pomeroy M. Oxford: Elsevier, 2021. P. 762–790. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00090-4>
  14. Ojovan M.I., Yudintsev S.V. Glass, ceramic, and glass-crystalline matrices for HLW immobilisation // *Open Ceram.* 2023. V. 14. P. 100355. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100355>
  15. Shoup S.S., Bamberger C.E., Tyree J.L., Anovitz L. Lanthanide-containing zirconotitanate solid solutions // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 127. P. 231–239.
  16. 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 высокорадиоактивных отходов // *Радиохимия.* 2015. Т. 57. Вып. 6. С. 547–555. <https://doi.org/10.1134/S1066362215060120>
  17. Юдинцев С.В. Поведение матриц с имитаторами РЗЭ-актинидной фракции при ионном облучении // *Радиохимия.* 2018. Т. 60. № 3. С. 273–278. <https://doi.org/007.001.0033-8311.2018.060.003.15>
  18. Юдинцев С.В., Готовчиков В.Т., Омеляненко Б.И., Никонов Б.С., Никольский М.С., Крицкая О.Е. Иммобилизация отходов редкоземельно-актинидной фракции с использованием неорганического сорбента “термоксид-5” // *Геоэкология.* 2013. № 4. С. 383–392. <https://doi.org/10.1134/S1066362215060120>
  19. Волков Ю.Ф., Томилин С.В., Лукиных А.Н., Лизин А.А., Яковенко А.Г., Спиряков В.И., Бычков А.В., Джардин Л. Изучение титанатной керамики на основе пироклора — кандидатного материала для иммобилизации плутония I Радиационная устойчивость // *Радиохимия.* 2004. Т. 46. № 4. С. 322–328.
  20. Ryerson F.J. Microstructure and mineral chemistry of Synroc-D // *J. Am. Ceram. Soc.* 1983. V. 66. № 9. P. 629–636.
  21. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Коновалов Э.Е., Мишевец Т.О., Никонов Б.С., Омеляненко Б.И. Матрица для иммобилизации радиоактивного течения // *Докл. АН.* 2010. Т. 431. № 2. С. 196–200. <https://doi.org/10.1134/S0012500810030031>
  22. Суворова В.А., Самохвалова О.Л., Тихомирова В.И. Иммобилизация радионуклидов йода в керамике, полученной из медьсодержащих цеолитов // *Геохимия.* 2005. № 8. С. 904–908.
  23. Implications of partitioning and transmutation in radioactive waste management. Vienna: IAEA. 2004. Tech. Rep. Ser. no. 435. P. 51–62.
  24. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: Атомиздат, 2006. 576 с.
  25. 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., Uhlir J., Warin D., Taylor R.J. A Review of separation processes proposed for advanced fuel cycles based on technology readiness level assessments // *Prog. Nucl. Energy.* 2019. V. 117. P. 103091. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.103091>
  26. Fielding P.E., White T.J. Crystal chemical incorporation of high-level waste species in alumino-titanate-based ceramics: valence, location, radiation damage, and hydrothermal durability // *J. Mater. Res.* 1987. V. 2 (3). P. 388–414. <https://doi.org/10.1557/JMR.1987.0387>
  27. Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // *Materials.* 2019. V. 12 (16). P. 2638. <https://doi.org/10.3390/ma12162638>
  28. Donald I.W. Waste immobilization in glass and ceramic based hosts: radioactive, toxic, and hazardous wastes. Chichester: Wiley, 2010. 507 p. <https://doi.org/10.1002/9781444319354>
  29. Vance E.R., Zhang Y., Gregg D.J. Ceramic waste forms // *Comprehensive nuclear materials* / Eds. Konings R., Stoller R. 2nd ed. N.Y.: Elsevier, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00108-7>
  30. Gregg D.J., Farzana R., Dayal P., Holmes R., Gerry T. Synroc technology: perspectives and current status (review) // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. P. 5424–5441. <https://doi.org/10.1111/jace.17322>
  31. Юдинцев С.В. Изоляция фракционированных отходов ядерной энергетики // *Радиохимия.* 2021. Т. 63. № 5. С. 403–430. <https://doi.org/10.31857/S0033831121050014>
  32. Zhang Y., Kong L., Ionescu M., Gregg D.J. Current advances on titanate glass-ceramic composite materials as waste forms for actinide immobilization: a technical review // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. V. 42. P. 1852–1876. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.077>
  33. Lumpkin G.R. Ceramic host phases for nuclear waste remediation // experimental and theoretical approaches to actinide chemistry / Eds. Gibson J.K., de Jong W.A. N.Y.: Wiley, 2018. P. 333–377. <https://doi.org/10.1002/9781119115557.ch7>
  34. Лившиц Т.С. Бритолиты как природные аналоги матриц актинидов: устойчивость к радиационным разрушениям // *Геология рудных месторождений.* 2006. Т. 48. № 5. С. 410–422.

35. *Weber W.J., Ewing R.C., Angel C.A., Arnold G.W., Cormack A.N., Delaye J.M., Griscom D.L., Hobbs L.W., Navrotsky A., Price D.L., Stoneham A.M., Weinberg M.C.* Radiation effects in glass used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition // *J. Mater. Res.* 1997. V. 12 (8). P. 1946–1978.
36. *Weber W.J., Ewing R.C., Catlow C.R.A., Diaz de la Rubia T., Hobbs L.W., Kinoshita C., Matzke H., Motta A.T., Nastasi M., Salje E.K.H., Vance E.R., Zinkle S.J.* Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium // *J. Mater. Res.* 1998. V. 13. № 6. P. 1434–1484.
37. *Yudintsev S.V., Lizin A.A., Livshits T.S., Stefanovsky S.V., Tomilin S.V., Ewing R.C.* Ion-beam irradiation and cm-doping investigations of radiation damage in the crystalline nuclear waste forms for actinides // *J. Mater. Res.* 2015. V. 30. № 9. P. 1516–1528. <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.23>
38. *Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G.* Immobilization of high level nuclear reactor wastes in SYNROC // *Nature.* 1979. V. 278. P. 219–223
39. *Ringwood A.E., Oversby V.M., Kesson S.E., Sinclair W., Ware N.G.* Immobilization of high-level nuclear reactor wastes in SYNROC: a current appraisal // *Nucl. Chem. Waste Manage.* 1981. V. 2. P. 287–305.
40. *Crum J., Maio V., McCloy J., Scott C., Riley B., Benefiel B., Vienna J., Archibald K., Rodriguez C., Rutledge V., Zhu Z., Ryan J., Olszta M.* Cold crucible induction melter studies for making glass ceramic waste forms: a feasibility assessment // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 444. P. 481–492. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.10.029>
41. *Amoroso J., Marra J.C., Tang M., Lin Y., Chen F., Su D., Brinkman K.S.* Melt processed multiphase ceramic waste forms for nuclear waste immobilization // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 454. P. 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.07.035>
42. *Amoroso J.W., Marra J., Dandeneau C.S., Brinkman K., Xu Y., Tang M., Maio V., Webb S.M., Chiu W.K.S.* Cold crucible induction melter test for crystalline ceramic waste form fabrication: a feasibility assessment // *J. Nucl. Mater.* 2017. V. 486. P. 283–297. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.01.028>
43. *Vlasov V.I., Kedrovsky O.L., Nikiforov A.S., Polyakov A.S., Shishtchitz I.Y.* Handling of liquid radioactive waste in the concept of closed nuclear fuel // *Back end of the nuclear fuel cycle: strategies and options.* Vienna: IAEA, 1987. P. 109–117.
44. *Kushnikov V.V., Matyunin Yu.I., Smelova T.V., Demin A.V.* Use of induction melter with a cold crucible (CCIM) for HLLW and plutonium immobilization // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1997. V. 465. P. 55–64.
45. *Smelova T.V., Krylova N.V., Shestoporov I.N.* Synthetic mineral-like matrices for HLLW solidification: preparation by induction melter with a cold crucible (CCIM) // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1997. V. 465. P. 425–431.
46. *Smelova T.V., Krylova N.V., Yudintsev S.V., Nikonov B.S.* Silicate Matrix of actinide-bearing wastes // *Dokl. Earth Sci.* 2000. V. 374 (7). P. 1149–1152.
47. *Demine A.V., Krylova N.V., Polyektov P.P., Shestoporov I.N., Smelova T.V., Gorn V.F., Medvedev G.M.* High level liquid waste solidification using a “cold” crucible induction melter // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2001. V. 663.
48. *Полужтков П.П., Суханов Л.П., Матюнин Ю.И.* Научные подходы и технические решения в области обращения с жидкими высокоактивными отходами // *Рос. хим. журн.* 2005. Т. XLIX. № 4. С. 29–41.
49. *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. <https://doi.org/10.31857/S2686739721050200>
50. *Stefanovsky S.V., Yudintsev S.V., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F.* Chemical-technological and mineralogical-geochemical aspects of the radioactive waste management // *Geochem. Int.* 2016. V. 54. № 13. P. 1136–1156. <https://doi.org/10.1134/S001670291613019X>
51. *Stefanovsky S., Prashkin A., Knyazev O., Stefanovsky O., Yudintsev S., Nikonov B., Myasoedov B.F.* Cold crucible melting and characterization of titanate-zirconate pyrochlore as potential rare earth/actinide waste form // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 3. P. 3518–3521. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.009>
52. *Лопух Д.Б., Вавилов А.В., Хоршев А.А., Скриган И.Н., Мартынов А.П.* Экспериментальные и теоретические исследования индукционных печей с холодными тиглями и донным нагревом для остекловывания радиоактивных отходов // *Радиоактивные отходы.* 2022. № 4 (21). С. 13–23. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2022-4-13-23>
53. *Сорокин В.Т., Павлов Д.И., Кащеев В.А., Мусатов Н.Д., Баринов А.С.* Научные и проектные аспекты остекловывания жидких радиоактивных отходов АЭС с ВВЭР-1200 // *Радиоактивные отходы.* 2020. № 2 (11). С. 56–65. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-2-56-65>
54. *Мельникова И.М., Каленова М.Ю., Щепин А.С., Юдинцев С.В.* Устойчивость в воде матриц редкоземельно-актинидной фракции высокордиоактивных отходов // *Докл. АН.* 2023. Т. 508. № 2. С. 275–282. <https://doi.org/10.31857/S2686739722601594>
55. *Gong W., Zhang R.* Phase relationship in the  $\text{TiO}_2$ – $\text{Nd}_2\text{O}_3$  pseudo-binary system // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 548. P. 216–221. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.112>
56. *Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Thorogood G.J., Zhang Z., Gault B.* Crystal chemistry of the orthorhombic  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5$  compounds with  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ,

- Gd, Tb and Dy // *J. Solid State Chem.* 2015. V. 227. P. 60–67.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.003>
57. Юдинцев С.В., Никольский М.С., Стефановская О.И., Никонов Б.С. Кристаллохимия титанатов и цирконатов редких земель — возможных матриц для изоляции актинидов // *Радиохимия.* 2022. Т. 64. № 6. С. 503–514.  
<https://doi.org/10.31857/S0033831122060016>
58. Smith K.L., Blackford M.G., Lumpkin G.R., Whittle K., Zaluzecet N.J. Radiation tolerance of  $A_2B_2O_7$  compounds at the cubic-monoclinic boundary // *Microsc. Microanal.* 2006. V. 12. № 2. P. 1094–1095.
59. Whittle K.R., Lumpkin G.R., Blackford M.G. Ion-beam irradiation of lanthanum compounds in the systems  $La_2O_3 - Al_2O_3$  and  $La_2O_3 - TiO_2$  // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. P. 2416–2420.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.07.033>
60. 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  $Ln_2TiO_5$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$  and  $Dy$ ) series // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 467. P. 683–691.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.10.028>
61. Aughterson R. The in situ 1 MeV Kr — irradiation study of amorphisation resistance for the  $Ln_2TiO_5$  ( $Ln =$  lanthanides and yttrium) series. A review // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2023. V. 538. P. 144–156.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2023.02.026>
62. Юдинцев С.В., Александрова Е.В., Лившиц Т.С., Мальковский В.И., Бычкова Я.В., Тагиров Б.Р. Коррозионная стойкость в воде кристаллических матриц для иммобилизации актинидов // *Докл. АН.* 2014. Т. 458. № 5. С. 598–601.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565214290283>
63. Юдинцев С.В., Никольский М.С., Никонов Б.С., Мальковский В.И. Матрицы для изоляции актинидных отходов в глубоком скважинном хранилище // *Докл. АН.* 2018. Т. 480. № 2. С. 217–222.  
<https://doi.org/10.7868/S086>
64. Yang K., Lei P., Yao T., Gong B., Wang Y., Li M., Wang J., Lian J. A systematic study of lanthanide titanates ( $A_2Ti_2O_7$ ) chemical durability: corrosion mechanisms and control parameters // *Corros. Sci.* 2021. V. 185. P. 109394.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109394>
65. Livshits T.S., Zhang J., Yudinsev S.V., Stefanovsky S.V. New titanate matrices for immobilization of REE — actinide high-level waste // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. V. 304. № 1. P. 47–52.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-014-3697-6>
66. Юдинцев С.В. Титанаты лантанидов — потенциальные матрицы для иммобилизации актинидных отходов // *Докл. АН.* 2015. Т. 460. № 4. С. 453–458.  
<https://doi.org/10.7868/S08695655215040192>
67. Юдинцев С.В., Лизин А.А., Томилин С.В. Синтез и изучение неодим-титанатной керамики с кюрием // *Докл. РАН. Науки о Земле.* 2022. Т. 503. № 1. С. 71–76.  
<https://doi.org/10.31857/S2686739722030148>
68. Юдинцев С.В., Данилов С.С., Ширяев А.А., Мельникова И.М. О коррозионной устойчивости Nd-Ti матрицы актинидов // *Докл. РАН. Науки о Земле.* 2022. Т. 505. № 1. С. 119–123.  
<https://doi.org/10.31857/S2686739722070192>
69. Dacheux N., Podor R., Chassigneux B., Brandel V., Genet M. Actinides immobilization in new matrices based on solid solution:  $Th_{4-x}M^{IV}_x(PO_4)_4P_2O_7$  ( $M^{IV} = {}^{238}U, {}^{239}Pu$ ) // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 236. P. 271–273.
70. Канчин Г.Н., Пиз Р.С. Смещение атомов в твердых телах под действием излучения // *Успехи физ. наук.* 1956. Т. 60. Вып. 4. С. 591–615.
71. ГОСТ 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России: ИПК, Издательство стандартов. 2003.
72. Tang M., Kosoy A., Jarvinen G., Crum J., Turo L., Riley B., Brinkman K., Fox K., Amoroso J., Marra J. Radiation stability test on multiphase glass ceramic and crystalline ceramic waste forms // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2014. V. 326. P. 293–297.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.10.092>
73. Sun K., Wang L.M., Ewing R.C. Microstructure and chemistry of an aluminophosphate glass waste form under electron beam irradiation // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2004. V. 807. P. 121–126.
74. Ojovan M.I. The flow of glasses and glass-liquid transition under electron irradiation // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 12120.  
<https://doi.org/10.3390/ijms241512120>
75. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballeggh A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.P. Entropy-stabilized oxides // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 8485.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms9485>
76. Wright A., Luo J. A step forward from high-entropy ceramics to compositionally complex ceramics: a new perspective // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. P. 9812–9827.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04583-w>
77. Zhou L., Li F., Liu J.-X., Sun S.-K., Liang Y., Zhang G.-J. High-entropy  $A_2B_2O_7$ -type oxide ceramics: a potential immobilising matrix for high-level radioactive waste // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 415. P. 125596.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125596>
78. Zhang S., Li W., Ge Y., Liao Y., Zhang H., Duan T. Crystal structure design and chemical stability of radionuclides immobilized on high entropy garnet ceramics // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. P. 35034–35041.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.177>