

УДК 621.039.7
© 2002

ОСОБЕННОСТИ ПИРОХЛОРОВЫХ МАТРИЦ АКТИНОИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СИНТЕЗОМ

Э.М. Глаговский, А.В. Куприн

Россия, г. Москва, ФГУП РФ «ВНИИНМ им. А.А. Бочвара»

С.В. Юдинцев, В.И. Величкин

Россия, г. Москва, ИГЕМ РАН

С.А. Перевалов, Б.Ф. Мясоедов

Россия, г. Москва, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН

С.И. Ровный, Г.М. Медведев

Россия, г. Озерск, ФГУП «ПО «Маяк»

Изучены титанатные матрицы актиноидов, изготовленные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. В их составе доминирует целевая фаза с пирохлоровой структурой. Ионы иттрия и урана заполняют восьмикоординированные позиции решетки. В них могут также размещаться лантаноиды и другие актиноиды (Am^{3+} , Cm^{3+} , $\text{Pu}^{3+/4+}$, Np^{4+}). Введение циркония позволит увеличить химическую и радиационную стойкость матрицы. Ионы Zr^{4+} будут находиться в октаэдрической позиции структуры, замещая Ti^{4+} . Титанаты и цирконаты с решеткой пирохлора являются перспективной формой для иммобилизации актиноид-цирконий-редкоземельной фракции высокоактивных отходов.

Внедрение методов разделения высокоактивных отходов (ВАО) атомной энергетики на группы изотопов с близкими свойствами позволит существенно повысить эффективность и безопасность их утилизации [1–3]. Одна из таких фракций содержит большое количество актиноидов, составляющее десятки масс.%. Подобные отходы возникают при переработке «оружейного» плутония в оксидное U-Pu топливо. Долговременная токсичность актиноидов определяется наличием изотопов с периодами полураспада от нескольких сотен лет (Am^{241}) до десятков тысяч – миллионов лет (Pu^{239} , Np^{237} и др.). Этим обусловлена необходимость их инкорпорации в прочные кристаллические фазы. Такие фазы должны включать в свою решетку большое количество актиноид-

дов, обладать высокой радиационной и химической устойчивостью. Этим требованиям отвечают оксиды с решеткой, производной от структуры флюоритового типа. В частности, пирохлор состава $(\text{Ca}, \text{Gd}, \text{U}, \text{Pu})_2(\text{Hf}, \text{Ti})_2\text{O}_7$ предложен для иммобилизации избыточного плутония в Ливерморской Лаборатории США [4]. Холодным прессованием – спеканием синтезировано уже более тысячи образцов таких матриц, в том числе плутонийсодержащих. Другие, используемые для этого приемы представлены горячим прессованием [5, 6], а также индукционным плавлением в холодном тигле [7].

Перспективным способом получения матриц ВАО является СВС процесс [8–9]. Его характерными особенностями являются просто-

та технологии, компактность оборудования, отсутствие источников внешнего нагрева. Этим методом были синтезированы различные кристаллические материалы [9], в том числе состоящие из фаз со структурами флюоритового и пирохлорового типа [10]. В статье приведены новые результаты изучения таких матриц, полученные с использованием рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были исследованы три образца титанатной матрицы, состав которых задавался исходя из номинальной стехиометрии пирохлора. Первый из них отвечал формуле $Y_2Ti_2O_7$ (обр. 56), два других (образцы 2-к и 4-к) получены добавлением к этому составу 10 масс.% UO_2 . Шихта готовилась из оксидов элементов целевой фазы (TiO_2 , Y_2O_3), окислителя (MoO_3) и металлического Ti. При взаимодействии окислителя и металла выделяется большое количество тепла, что вызывает разогрев смеси до температур выше $2000^\circ C$ и обеспечивает протекание реакций синтеза целевых актиноидсодержащих фаз.

Использованы разные методы введения урана в шихту. В первом случае (образец 2-к) шихта прессовалась в приспособлении, состоящем из массивной струбины, в которой закреплялась стальная цилиндрическая основа. В устройство помещалась навеска шихты и пуансоном спрессовывалась в плотную таблетку. После этого на таблетку накапывался раствор $UO_2(ClO_4)_2$ с концентрацией 62 мг/мл (по металлу) и высушивался под ИК лампой. Полученная таблетка поджигалась с использованием электроподжигателя или бикфордового шнура и поджигающей смеси. В другом варианте (обр. 4-к) использовали осадок гидроксида урана, полученный из раствора $UO_2(ClO_4)_2$ добавлением 8М NaOH. Гидроксид урана отмывался водой до pH=7–8, взмучивался ацетоном, после чего вносились остальные компоненты шихты. Смесь тщательно перемешивалась, сушилась под ИК лампой, прессовалась и использовалась в СВС экспери-

менте. Соотношение масс оксида урана и исходной шихты равно 1:10, что отвечает расчетному содержанию элемента 9 масс.% UO_2 . Данные методы изготовления таблеток в дальнейшем предполагается использовать при подготовке проб для синтеза пирохлоровых матриц с плутонием.

Анализ фазового состава проб выполнялся рентгендифрактометрическим методом на приборе «Дрон-4» (диапазон углов 2θ 5–45°, кобальтовый анод, 30 кэВ, 30 мА). Точность определения углового положения рефлексов составляет $\pm 0,005^\circ$, что позволяет вычислять значения межплоскостных расстояний (d) с точностью до третьего знака после запятой.

Составы фаз определялись на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300 с энергодисперсионным спектрометром «Link ISIS». Анализ выполнялся при напряжении 25 кэВ, токе 1 нА, диаметр зонда составлял 1–3 мкм, набор спектра осуществлялся в течение 50 с. Предел обнаружения элементов 0,2–0,4 мас.%, точность анализа ± 10 отн.%. Изучение структуры фаз проводилось методом дифракции электронов на просвечивающем электронном микроскопе «JEM-100с».

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В образцах обнаружены следующие фазы (по убыванию количества): пирохлор, металлический молибден, рутил и оксид $(Y,U)O_{2-x}$ переменного состава (рис. 1–3). Только пирохлор и молибден имеются во всех образцах. Рентгеновские характеристики соединения с пирохлоровой структурой идентичны данным эталонной фазы $Y_2Ti_2O_7$ (карточка #85–1584 JCPDS). Межплоскостное расстояние основного рефлекса (d_{222}) составляет 0,291–0,292 нм, что соответствует размеру элементарной ячейки 1,01 нм. На дифрактограммах имеются все другие отражения, типичные для решетки пирохлора: 311, 331, 511, 531, отличающие ее от родственной структуры флюорита. Картины микродифракции электронов подтверждают ее пространственную группу Fd3m (рис. 1), характерную для пирохлорового

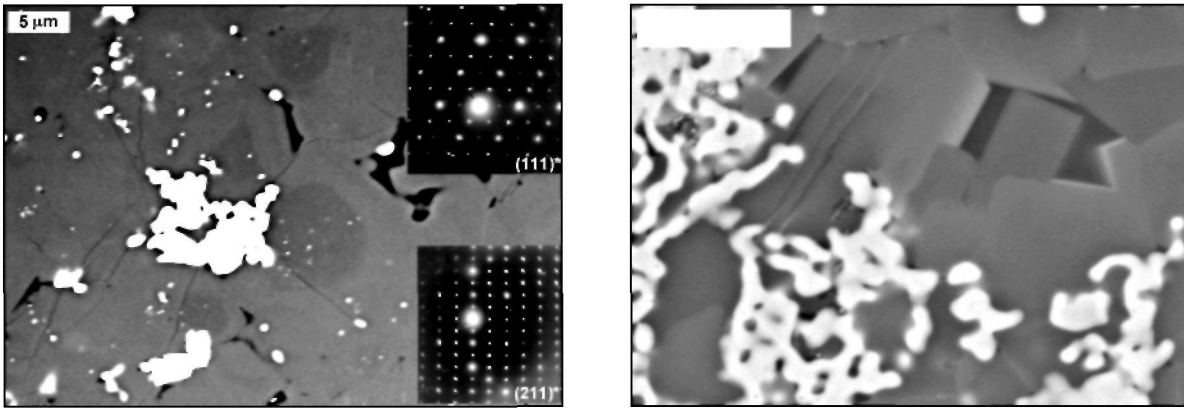


Рис. 1. СЭМ/ЭДС изображение образцов 56 (слева) и 2-к (справа). Размеры меток равны 5 мкм. На врезках (левый снимок) показаны картины микродифракции электронов от плоскостей (111)* и (211)* обратной решетки фазы пирохлорового структурного типа: светлое – металлический молибден; серое – пирохлор (в образце 56 зональный); темное (обр. 2-к, правый снимок) – рутил; черное – поры

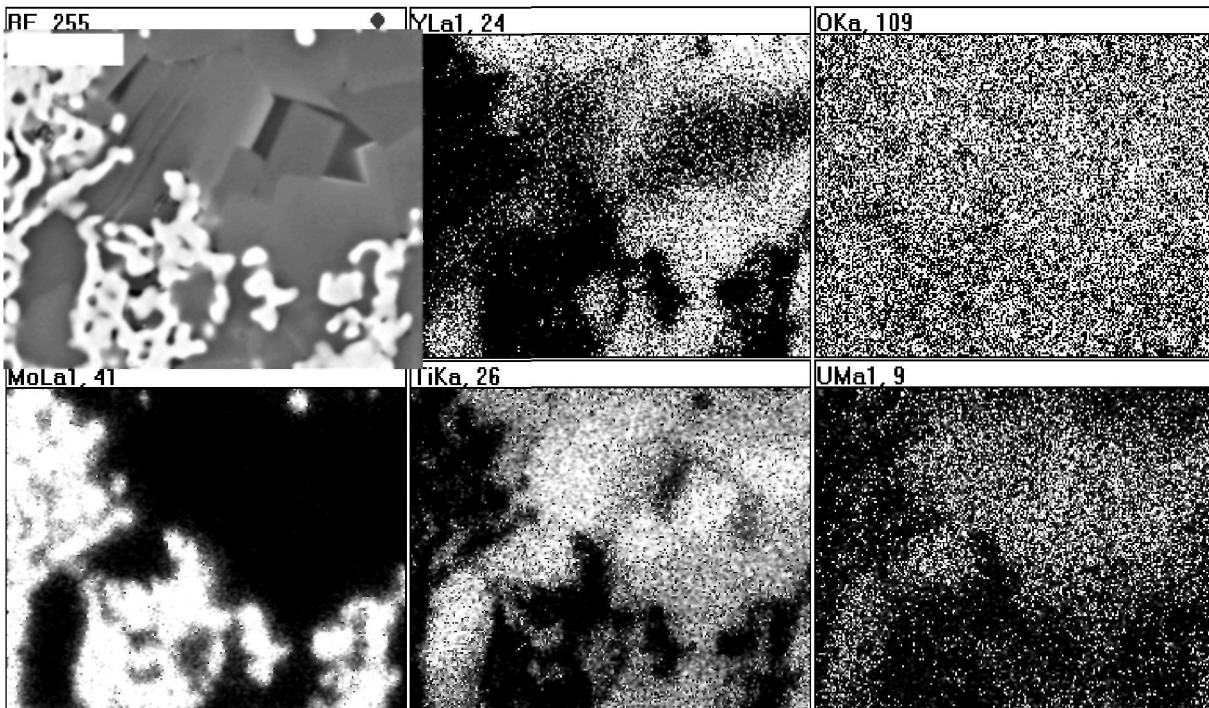


Рис. 2. Распределение элементов в образце 2-к на снимках в характеристическом излучении элементов: верхний ряд – Y, O; нижний ряд – Mo, Ti, U

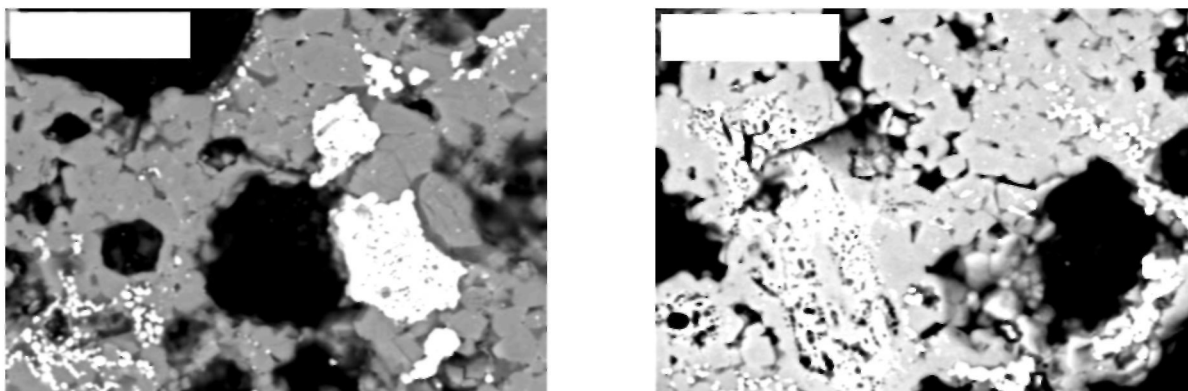


Рис. 3. СЭМ/ЭДС изображение образца 4-к, размер метки равен 20 мкм: белое – металлический молибден; серое – пирохлор; светло-серое (левая часть правого снимка) – остатки исходного (непрореагировавшего до конца) оксида иттрия; черное – поры

структурного типа.

Следующая по распространенности фаза представлена металлическим молибденом. Значение межплоскостного расстояния основного отражения $d_{110} = 0,222$ нм, имеются менее интенсивные рефлексы, в том числе с $d_{310} = 0,099$ нм.

Еще одной фазой, установленной только на дифрактограмме образца 2-к, является рутил с главным отражением $d_{110} = 0,325$ нм.

Зерна пирохлора имеют сечения квадратной или изометричной формы размером 10–20 мкм (рис. 1–3). В образце 5б они отличаются неоднородным строением, что выражено в повышенном содержании молибдена и пониженном иттрия в краевых частях по сравнению с центральными (табл. 1). Поскольку включений молибденовой фазы в зернах пирохлора не было найдено, то можно предполагать, что Мо является изоморфной примесью. Зональное распределение элемента, вероятно, вызвано тем, что в конечную стадию СВС процесса доля молибдена в форме, подходящей для вхождения в структуру пирохлора, возрастает. Это, например, может быть связано со снижением температуры матричного блока и переходом части молибдена из металлического состояния в четырехвалентную форму.

В образцах 2-к и 4-к состав зерен пирохлора более постоянен. Содержание урана в них составляет 7–8 масс.% в расчете на UO_2 (табл. 2), что, в целом, близко к его содержанию в образце в целом. Распределение урана по площади образца коррелирует с поведением иттрия и титана, что указывает на его приуроченность к участкам, сложенным фазой пирохлора (рис. 3). Исходя из размеров, уран может занимать только восьмикоординированные позиции структуры пирохлора, замещая иттрий. Предполагая, что он находится в образце только в четырехвалентной форме, такой обмен можно записать в виде реакции: $4Y^{3+} = 3U^{4+} + \text{катионная вакансия}$. При трехвалентном состоянии урана в образцах, что, на наш взгляд менее вероятно, его инкорпорация в решетку протекает по более простому механизму: $Y^{3+} = U^{3+}$. Определение валентного состояния урана в образцах требует дополнительного изучения.

Согласно результатам СЭМ анализа в пирохлоре имеется примесь молибдена. Можно предположить, что он находится в виде иона Mo^{4+} , который замещает аналогичный по заряду и близкий по размеру Ti^{4+} ($r_{Mo^{4+}}^{VI} = 0,065$ нм, $r_{Ti^{4+}}^{VI} = 0,0605$ нм). В то же время, учитывая высокую температуру СВС, нельзя исключить

Таблица 1

Составы (масс.%) и формулы (в расчете на 7 анионов O²⁻) фазы со структурой пирохлора в безурановом образце № 56

Оксид, масс. %	Составы в разных точках				Зональный кристалл		Среднее по всем точкам
	1	2	3	4	Центр	Край	
TiO ₂	38,9	39,6	38,4	40,5	39,7	39,2	39,4
MoO ₂	6,5	5,8	6,1	2,8	3,4	5,9	5,1
Y ₂ O ₃	54,6	54,6	55,5	56,7	56,9	54,9	55,5
Сумма	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ti ⁴⁺	1,89	1,92	1,87	1,96	1,93	1,90	1,91
Mo ⁴⁺	0,20	0,17	0,19	0,08	0,10	0,18	0,15
Y ³⁺	1,88	1,87	1,92	1,94	1,96	1,89	1,91
Σ катионов	3,97	3,97	3,98	3,99	3,99	3,97	3,98

Таблица 2

Составы и формулы фаз в урановых образцах 2-к и 4-к

Оксид, масс. %	Пирохлор		Рутил	(U,Y) оксид
TiO ₂	40,6 ^{*)}	37,0 ^{**)}	90,3 ^{*)}	4,1 ^{*)}
MoO ₂	2,3	4,1	3,2	< пр. обн.
Y ₂ O ₃	49,6	51,2	5,4	23,1
UO ₂	7,5	7,7	1,1	72,8
Сумма	100,0	100,0	100,0	100,0
Ti ⁴⁺	2,01	1,88	0,94	0,10
Mo ⁴⁺	0,07	0,13	0,02	<0,01
Y ³⁺	1,75	1,83	0,04	0,39
U ⁴⁺	0,11	0,12	< 0,01	0,51
Σ катионов	3,94	3,96	1,0	1,0
O ²⁻	7,0	7,0	1,98	1,81

^{*)} – Образец 2-к.

^{**)} – Образец 4-к.

наличия Ti³⁺ (радиус 0,067 нм) и (или) Mo³⁺ (0,069 нм). В этом случае возможны и другие варианты изоморфизма в решетке пирохлора, например: Y³⁺ + Ti⁴⁺ (Mo⁴⁺) = U⁴⁺ + Ti³⁺ (Mo³⁺).

Выделения молибдена имеют изометричную форму диаметром в несколько микрон. Это, вероятно, связано с разогревом смеси при синтезе до температуры плавления молиб-

дена (~2600 °С). Другие элементы в его составе не обнаружены.

Рутил в образце 2-к представлен редкими зернами призматической формы размером до 5 мкм в длину (рис. 1). Его состав близок к идеальному, в небольших количествах в нем обнаружены иттрий, молибден и уран (табл. 2).

При детальном СЭМ/ЭДС исследовании в образце 2-к выявлены также единичные зерна оксида (U,Y)O_{2-x}, а в образце 4-к — оксида (Y,U)₂O_{3+x} (рис. 3). Из-за малого количества фаз их рефлексы на дифрактограмме не проявлены. Молибден в них не обнаружен, что связано с большой разницей размеров ионов, препятствующей его вхождению в решетку фаз.

О ВОЗМОЖНЫХ СОСТАВАХ АКТИНОИДНЫХ ПИРОХЛОРОВ

Структуру пирохлора (пр. группа Fd3m, Z = 8) имеет большое число искусственных фаз вида: ^{VIII}(A₁A₂)^{VI}(B₁B₂)O₆X, где A₁₍₂₎ и B₁₍₂₎ катионы с зарядом от +1 до +4 и от +3 до +5, а «X» — дополнительный анион (обычно O²⁻) в специфической позиции [11–13]. Ее можно представить в виде удвоенной ячейки флюоритового типа, где у половины полиэдров удалены два диагональных аниона. В результате формула фазы из ^{VIII}A₄^{IV}O₈ (учетверенная формула оксида флюоритового типа) превращается в ^{VIII}A₂^{VI}B₂^{IV}O₇.

Одним из условий образования пирохлоровой решетки является корреляция размеров катионов в двух структурных позициях [11–17]. Для ее формирования необходимо, чтобы отношение радиусов шести- и восьмикординированных ионов находилось в диапазоне 1,46–1,80. При большем расхождении их размеров пирохлоровая структура неустойчива.

В частности, для редкоземельных пирохлоров радиус октаэдрического катиона должен находиться в диапазоне 0,055–0,075 нм [17]. В этот интервал попадают ионы Ti⁴⁺ (0,060 нм), Sn⁴⁺ (0,069 нм), Hf⁴⁺ (0,071 нм) и Zr⁴⁺ (0,072 нм), для которых образование данных фаз доказано экспериментально. Пирохлоровую структуру имеют титанаты P3Э₂Ti₂O₇,

где P3Э — тяжелые лантаноиды (от Tb³⁺ до Lu³⁺) и иттрий. Цирконатные пирохлоры состава P3Э₂Zr₂O₇ образуют легкие лантаноиды (от La³⁺ до Gd³⁺), имеющие больший ионный радиус. Эти особенности структуры пирохлора делают ее пригодной для иммобилизации актиноид-цирконий-редкоземельной фракции ВАО в целом, ее составляющих, например актиноидов, а также долгоживущих продуктов деления (Zr-93, Sn-126 и, возможно, Tc-99, близкого по размеру иона Tc⁴⁺ к Mo⁴⁺). Фазы пирохлорового типа на основе титанатов и цирконатов, содержащие трех- и четырехвалентные актиноиды, синтезированы ранее [5, 6, 14–17 и др.].

Данные о редкоземельных пирохлорах позволяют оценить стабильность аналогичных фаз трехвалентных актиноидов: Pu³⁺, Am³⁺ и Cm³⁺. На основании данных об их радиусах [17], можно предположить наличие, по крайней мере, четырех таких соединений у кюрия (с катионами Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Hf⁴⁺ и Zr⁴⁺ в октаэдрической позиции), по три для америция и плутония. В отличие от кюрия, титанаты Pu³⁺ и Am³⁺ кристаллизуются в моноклинной сингонии [14], также как и титанаты легких редких земель. Это связано с более крупным размером этих ионов, чем необходимо для образования решетки пирохлорового типа.

Несмотря на нестабильность данной решетки у фаз Pu₂Ti₂O₇ и Am₂Ti₂O₇, получены титанатные пирохлоры, где эти актиноиды содержатся в значительных количествах [14]. Они представлены твердыми растворами, в которых катионы лантаноидов меньшего радиуса играют роль стабилизатора решетки. Установлено, что в пирохлор на основе Gd₂Ti₂O₇ входит до 16 мол.% Pu₂Ti₂O₇. С уменьшением размера иона лантаноида-стабилизатора, доля плутониевой составляющей возрастает до 22% (твердый раствор на основе Er₂Ti₂O₇) и 33% (Lu₂Ti₂O₇). Еще выше содержание америция (61 мол.% Am₂Ti₂O₇) в пирохлоре (Er,Am)₂Ti₂O₇. В данном случае повышение устойчивости пирохлоровой решетки происходит за счет вхождения в восьмикординированные позиции структуры ионов лантаноидов меньшего размера.

Очевидно, что к тому же результату приведет замена мелкого октаэдрического иона Ti^{4+} на более крупные Hf^{4+} или Zr^{4+} с образованием пирохлора состава $(Pu,Am)_2(Ti,Hf,Zr)_2O_7$.

До сих пор мы рассматривали вхождение в пирохлор трехвалентных актиноидов. В то же время в составе актиноидной фракции жидких ВАО преобладают элементы (U, Np, Pu), для которых более устойчивым является четырехвалентное состояние. Емкость решетки пирохлоров $^{VIII}A^{3+}_2^{VI}B^{4+}_2O_7$, например $(PЗЭ)_2(Zr,Hf,Ti)_2O_7$, в отношении четырехвалентных актиноидов сравнительно невелика. Это связано с тем, что в силу крупного размера иона они занимают восьмикоординированные позиции структуры, замещая лантаноиды. Вхождение четырехвалентного иона вместо трехвалентного повышает положительный заряд решетки, для компенсации которого требуется избыток анионов (или появление катионных вакансий). Последний вариант, вероятно, реализуется в изученных нами образцах 2-к и 4-к. По этим данным растворимость урана в иттрий-титановом пирохлоре составляет порядка 8 масс. %.

Количество четырехвалентных актиноидов в пирохлоровом твердом растворе можно увеличить добавляя для компенсации заряда близкие по размеру катионы меньшего заряда, например Ca^{2+} . В этом случае реализуется изоморфный обмен: $2PЗЭ^{3+} = An^{4+}$ ($An = U, Np, Pu$) + Ca^{2+} . Фаза $CaUTi_2O_7$ получена экспериментально [5], синтезированы также пирохлоры $Ca(Pu,U,Zr)Ti_2O_7$ и $Ca(Np,Zr)Ti_2O_7$, содержащие до 45 масс. % PuO_2 и NpO_2 [6].

Лантаноиды и цирконий, необходимые для образования матричной фазы, могут находиться в самой актиноидной фракции ВАО. Соотношение весовых количеств элементов в жидких ВАО от переработки облученного ядерного топлива характеризуется следующими величинами [3, 18]: актиноиды (10–15%) – лантаноиды (60–65%) – цирконий (20–25%), или в атомных количествах: (5–10)% – (55–60)% – (30–35)%. Из актиноидов в них преобладают U, Np и Pu, а в группе лантаноидов доминируют Nd, Ce, La и Pr. Введение циркония в пирохлор ведет к увеличению радиа-

ционной и химической прочности матрицы [15, 16] и, тем самым, повышает надежность фиксации долгоживущих актиноидов.

Знание особенностей строения кристаллической решетки позволяет целенаправленно подбирать матрицы актиноидсодержащих ВАО с оптимальными свойствами. В частности, выбор фазы флюоритового или пирохлорового типа определяется соотношением различных компонентов в их составе. При низком содержании легких лантаноидов и трехвалентных америция и кюрия с относительно крупным радиусом ионов, перспективной матрицей является оксид флюоритового типа. При высоком их содержании (как, например, в актиноид-цирконий-редкоземельной фракции ВАО) более стабильными фазами являются цирконаты и титанаты состава $(Ln,Y,An^{3+})_2(Ti,Zr)_2O_7$ с пирохлоровой решеткой. Эти фазы обладают высокой емкостью в отношении трехвалентных актиноидов. Вхождение низкозарядных ионов Ca^{2+} в восьмикоординированные позиции решетки позволит увеличить предельное содержание в них четырехвалентных актиноидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Самораспространяющимся высокотемпературным синтезом изготовлены матрицы, в которых концентраторами ВАО являются титанаты с пирохлоровой структурой, содержащие актиноиды (уран). Дополнительно в них имеются металлический молибден и, иногда, рутил. В решетке пирохлора Y^{3+} и Ti^{4+} занимают разные – восьми- или шестикоординированные позиции. При добавлении других элементов, например актиноидов, циркония и др., для ее сохранности требуется сопряженное изменение радиусов катионов в этих двух позициях. В частности, такую решетку имеют цирконаты трехвалентных актиноидов и легких PЗЭ. В титанат иттрия с пирохлоровой структурой входит до 8 масс. UO_2 и 6 масс. % MoO_3 , что объясняется близостью радиусов Y^{3+} (0,102 нм) и U^{4+} (0,100 нм) с одной стороны и Mo^{4+} (0,065 нм) и Ti^{4+} (0,0605 нм) с

другой. Дальнейшие усилия будут направлены на получение СВС плутонийсодержащих пирохлоровых матриц и их изучение.

Авторы благодарят А.В. Мохова и А.В. Сивцова (оба – ИГЕМ РАН) за помощь при изучении образцов. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства по атомной энергии РФ и Министерства энергетики США (грант # RG0–20100–RW40).

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоров Н.Н., Захаркин Б.С., Лазарев Л.Н. и др. Проблемы радиохимии в ядерном топливном цикле России / Радиоэкологические проблемы в ядерной энергетике и при конверсии производства. Ч.1. Обнинск. 1994. С.33–42.
2. Dzekun G.E., Gelis V.M., Kudryavtseva S.P., et al. Alternative technique for HLRW partitioning / Proc. Int. Meet. Nucl. Haz. Waste Manag. (Spectrum'94). ANS. 1994. P.565–569.
3. Romanovsky V.N., Babain V.A., Shadrin A.Yu., et al. Modification of extraction system as applied to TRUEX-process / Proc. Int. Conf. Rad. Wastes Manag. Env. Rem. (ICEM '95). NY. ASME. 1995. – P. 431–432.
4. Ebbinghaus B.B., VanKonynenburg R.A., Ryerson F.J., et al. Ceramic formulation for the immobilization of plutonium. – Proc. Int. Conf. «HLW, LLW, Mixed Wastes and Environm. Restor. Working Towards a Cleaner Environment». Tuscon. 1998. CD-Rom. 65–04.
5. Ringwood A.E. Disposal of high-level nuclear wastes: a geological perspective // Miner. Mag. 1985. V.49. Pt.2. – P. 159–176.
6. Vance E.R., Begg B.D., Day R.A., Ball C.J. Zirconolite-rich ceramics for actinide wastes // Sci. Bas. Nucl. Waste Manag.-XVIII. MRS Symp. Proc. V.353. Pt.2. Pittsburgh. 1995. – P. 767–774.
7. Лифанов Ф.А., Стефановский С.В., Соболев И.А. Синтез керамики типа Synroc из расплава // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 3. – С. 98–105.
8. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Махонин Н.С. и др. Способ обезвреживания радиоактивных отходов переменного состава. Патент РФ №2065216 с приорит 18.03.94.
9. Глаговский Э.М., Куприн А.В., Пелевин Л.П. и др. Иммобилизация высокоактивных отходов в устойчивые минералоподобные материалы в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Атомная энергия. 1999. Т. 87. Вып. 1. – С. 57–61.
10. Глаговский Э.М., Юдинцев С.В., Куприн А.В. и др. Изучение кристаллических матриц актиноидов, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом // Радиохимия. 2001. № 6.
11. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии / Минералогический сб. Львовского геолог. об-ва. 1950. № 4. – С. 21–34.
12. Исупов В.А. Геометрический критерий структуры типа пирохлора // Кристаллография. 1958. Т.3. № 1. – С. 99–100.
13. Chakoumakos B.C., Ewing R.C. Crystal chemical constraints on the formation of actinide pyrochlores // Sci. Bas. Nucl. Waste Manag.-VIII. MRS Symp. Proc. V. 44. Pittsburgh. 1985. – P. 641–646.
14. Shoup S.S., Bambergher C. E. Synthesis of titanate-based hosts for immobilization of Pu (III) and Am (III) // Sci. Bas. Nucl. Waste Manag.-XX. MRS Symp. Proc. V. 465, Pittsburgh. 1997. – P. 379–386.
15. Raison P.E., Haire R.G., Sato T., Ogawa T. Fundamental and technological aspects of actinide oxide pyrochlores: relevance for immobilization matrices // Sci. Bas. Nucl. Waste Manag.-XXII. MRS Symp. Proc. V.556. Warrendale. 1999. – P. 3–10.
16. Wang S.X., Begg B.D., Wang L.M. et al. Radiation stability of gadolinium zirconate: a waste form for plutonium disposition // J. Mater. Res. 1999. V. 14. № 12. – P. 4470–4473.
17. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Джанг Я.Н. О новых актиноидных матрицах со структурой пирохлора / Доклады РАН. 2001. Т. 381. № 3. – С. 399–402.
18. Sombret G.S. Waste forms for conditioning high level radioactive solutions / Geol. Disp. High Level Rad. Wastes. Athens. Teoph. Publ. S.A. 1987. – P. 69–160.