

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*На правах рукописи*

Чэнь Жуйци

**Природные и синтетические оксидные фазы  
с f-элементами: рекристаллизация, кристаллохимия и  
свойства**

Научная специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.

Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:

доктор геолого-минералогических наук,

Олег Иоханнесович Сийдра;

доктор химических наук,

Мари Кольмонт

Санкт-Петербург

2024

## Оглавление

<b>Оглавление.....</b>	<b>2</b>
<b>Благодарности .....</b>	<b>4</b>
<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Обзор литературы.....</b>	<b>14</b>
1.1  Общие сведения по изученным минералам .....	14
1.1.1  Браннерит $UTi_2O_6$ .....	14
1.1.2  Торит и хуттонит $ThSiO_4$ .....	15
1.1.3  Фергусонит-(Y) $YNbO_4$ .....	17
1.1.4  Самарскит-(Y) $YFeNb_2O_8$ .....	18
1.1.5  Цирконолит $CaZrTi_2O_7$ .....	19
1.1.6  Минералы группы кричтонита $ABT_2C_{18}O_{38}$ .....	21
1.2  Тепловое расширение неорганических соединений и минералов .....	23
1.3  Магнитные свойства .....	25
<b>Глава 2. Методы исследования .....</b>	<b>28</b>
2.1  Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) и дисперсионная спектроскопия по длине волны (ДСПВ).....	28
2.2  Анализ дифракции отражённых электронов (ДОЭ).....	28
2.3  Рамановская спектроскопия .....	28
2.4  Термический анализ .....	29
2.5  Порошковая рентгеновская дифракция.....	29
2.6  Синтез методом твердофазных реакций в вакууме.....	29
2.7  Измерения магнитных свойств .....	31
2.8  Нейтронная порошковая дифракция (НПД) .....	32
<b>Глава 3. Эволюция метамиктных минералов с ростом температуры.....</b>	<b>34</b>
3.1  Браннерит .....	34
3.1.1  Химический состав .....	34
3.1.2  Рамановская спектроскопия.....	37
3.1.3  Высокотемпературная рентгеновская порошковая дифракция .....	38
3.1.4  Тепловое расширение .....	40
3.1.5  Термический анализ.....	42
3.1.6  Замечания к подразделу .....	43
3.2  Торит .....	43
3.2.1  Состав и описание исходных образцов для исследования .....	44
3.2.2  Химический состав метамиктных силикатов тория .....	46
3.2.3  Химический состав рекристаллизованных силикатов тория .....	48
3.2.4  Рамановская спектроскопия.....	50
3.2.5  Порошковая терморентгенография .....	53
3.2.6  Дифракция отражённых электронов для рекристаллизованных образцов .....	55
3.2.7  Термический анализ.....	56
3.2.8  Термическое расширение торита и хуттонита .....	57
3.2.9  Замечания к подразделу .....	58
3.3  Фергусонит-(Y).....	61
3.3.1  Химический состав .....	61
3.3.2  Рамановская спектроскопия .....	63
3.3.3  Рекристаллизация фергусонита-(Y) .....	65
3.3.4  Тепловое расширение .....	68
3.3.5  Измерение радиоактивности метамиктных и отоженных образцов.....	71
3.3.6  Замечания к подразделу .....	71
3.4  Самарскит-(Y).....	72
3.4.1  Химический анализ метамиктного самарскита.....	73
3.4.2  Химический состав рекристаллизованных образцов.....	74
3.4.3  Мёссбауэровская спектроскопия .....	75
3.4.4  Рамановская спектроскопия .....	76
3.4.5  Высокотемпературная порошковая рентгенография и термический анализ.....	78
3.4.6  Замечание к подразделу .....	80
3.5  Цирконолит .....	81
3.5.1  Зональность и состав .....	82
3.5.2  Состав рекристаллизованного цирконолита .....	85

3.5.3	Рамановская спектроскопия.....	93
3.5.4	Высокотемпературная рентгенография.....	94
3.5.5	Тепловое расширение цирконолита-3Т.....	95
3.5.6	Замечания к подразделу.....	97
3.6	Давидит-(La).....	98
3.6.1	Химический состав.....	98
3.6.2	Рамановская спектроскопия.....	100
3.6.3	Термический анализ.....	101
3.6.4	Высокотемпературная порошковая рентгенография.....	103
3.6.5	Тепловое расширение рекристаллизованного образца давидита.....	104
3.6.6	Замечания к подразделу.....	105
<b>Глава 4. Новые синтетические соединения родственные минералам из группы кричтонита.....</b>		<b>107</b>
4.1	Синтез.....	107
4.2	Синтетический кричтонит с катионами редкоземельных металлов (La <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> ).....	108
4.2.1	LaMn <sub>3</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub> .....	108
4.2.2	LaMn <sub>3</sub> Ti <sub>13</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>38</sub> .....	112
4.2.3	CeMn <sub>3</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub> .....	114
4.2.4	NdMn <sub>3</sub> Ti <sub>13</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>38</sub> .....	115
4.2.5	Замечания к подразделу.....	117
4.3	Синтетические кричтониты с катионами двухвалентных металлов (Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> и Ba <sup>2+</sup> ).....	118
4.3.1	CaMn <sub>3</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub> .....	118
4.3.2	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub> .....	122
4.3.3	SrMn <sub>3</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub> .....	124
4.3.4	SrMn <sub>3</sub> Ti <sub>14</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>38</sub> .....	129
4.3.5	SrFe <sub>3</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub> .....	131
4.3.6	BaMn <sub>3</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub> .....	133
4.3.7	Замечания к подразделу.....	136
<b>Заключение.....</b>		<b>138</b>
<b>Список рисунков.....</b>		<b>143</b>
<b>Список таблиц.....</b>		<b>148</b>
<b>Список литературы.....</b>		<b>150</b>

## Благодарности

Работа выполнена под руководством доктора геолого-минералогических наук **Олега Иоханнесовича Сийдры** (профессор кафедры кристаллографии, Институт наук о Земле СПбГУ) и доктора химических наук **Мари Кольмонт** (доцент кафедры катализа и химии твердого тела университета Лилля (Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Université de Lille)). Неоценимую помощь также оказал доктор химических наук Энджел М. Аревало-Лопес (научный сотрудник Национального центра научных исследований (CNRS)). Автор выражает им особую признательность за руководство и помощь на всех этапах исследования.

Автор выражает глубокую благодарность Вере Александровне Фирсовой (научный сотрудник ИХС РАН) за консультации по обработке терморентгенографических экспериментов в программном комплексе RietToTensor, Валерию Леонидовичу Уголкову (старший научный сотрудник ИХС РАН) за помощь и проведение термического анализа, Владимиру Николаевичу Бочарову (специалист Ресурсного центра «Геомодель», СПбГУ) за помощь в выполнении исследований методом Рамановской спектроскопии, Наталье Сергеевне Власенко (инженер Ресурсного центра «Геомодель», СПбГУ) и Владимиру Владимировичу Шиловскому (инженер Ресурсного центра «Геомодель», СПбГУ) за помощь в выполнении по микронзондовых исследований и анализе дифракции отраженных электронов, Марии Георгиевне Кржижановской (кафедра кристаллографии СПбГУ) и Наталии Владимировне Платонове (заместитель директора Ресурсного центра «РДМИ», СПбГУ) за проведение порошковых терморентгенографических исследований и консультации по рентгенофазовому анализу.

Автор также признателен Хосе Луису Росас-Уэрта (постдок кафедры катализа и химии твердого тела университета Лилля), Фредерику Капету и Лорану Бурило (научные сотрудники Отдела рентгеновской дифракции и диффузии, Институт Шеврёля), Клэр Мино (инженер, Институт Шеврёля) и Клеменсу Риттеру (инженер, Институт Лауэ-Ланжевена).

Автор выражает благодарность всем сотрудникам Ресурсных центров СПбГУ: «Методы рентгеновских исследований», «Геомодель», «Микроскопия и микроанализ»; Института Шеврёля и Института Лауэ-Ланжевена во Франции за техническую поддержку в ходе выполнения данной работы.

Путь автора как начинающего исследователя в рамках выполненной диссертации не был лишен трудностей. Автор бы не смогла начать и закончить эти три года обучения без ободрения и помощи моих друзей. Поэтому выражаю им искреннюю благодарность: Артёму Сергеевичу Борисову, Виктории Александровне Гинга, Ирине Александровне Волковой, Хосе Луису Росас-Уэрта, Йонасу Вольберу, Мингвэй Тан, Ци Ян, Диане Олеговне Некрасовой и Сюдун Шен. Автор также выражает сердечную благодарность своей семье. Они всегда были надежным тылом, и их поддержка неоценима в достижении моих успехов.

## Введение

### Актуальность темы исследования

#### *1. Изучение процессов рекристаллизации и свойств метамиктных минерала*

Постоянный рост количества радиоактивных отходов после использования для получения ядерной энергии, в медицине, различных областях промышленности и науки создает серьезную экологическую проблему в плане их иммобилизации. Захоронение в геологических могильниках признано наиболее надежным и долгосрочным решением. [Charman, Hooper, 2012; Ringwood, 1985]. Разработано множество различных неорганических форм отходов, включая стекла (боросиликатные, фосфатные и спечённые стекла), цементы (портландцемент, соли включения и геополимеры), кристаллические минералоподобные матрицы (например SYNROC состоит из фаз голландитового, цирконолитового и перовскитового типа) и разнообразная керамика. Очень востребованным является создание и усовершенствование подходящих матриц для обеспечения безопасной и эффективной иммобилизации радиоактивных отходов [Caurant, Majčus, 2021; Glagovskii et al., 1999] .

Хотя боросиликатное стекло остается предпочтительной формой для утилизации ядерных отходов во многих странах, значительные усилия направлены на разработку альтернативных кристаллических керамик [Ewing, Lutze, 1991]. Устойчивость таких минералоподобных керамик подтверждается существованием минералов, которые содержат радиоактивные элементы и устойчивы на протяжении многих миллионов лет. Несмотря на длительное радиоактивное излучение, такие минералы остаются устойчивыми к распаду и разложению. Целый ряд предыдущих исследований показал, что кристаллические формы для иммобилизации радионуклидов обладают большей устойчивостью по сравнению со стеклами [Hatch, 1953; Yudinsev et al., 2001]. Идея по созданию СИНРОК (SYNROC), дословно «синтетической породы» возникла в 1970-х годах [Ringwood, 1985]. Основными фазами в СИНРОК являются аналоги минералов: цирконолит, перовскит, пироклор, браннерит, кричтонит, монацит и др. [Lumpkin, 2006; McCarthy, White, Pfoertsch, 1978].

В идеальном случае керамика должна отвечать определенным критериям, таким как высокая прочность, устойчивость к различным физическим и химическим воздействиям (температура, давление, радиация, кислотность/щелочность и т. д.) [Weber et al., 2009]. Поскольку захоронение радиоактивных отходов в глубоких геологических могильниках должно быть рассчитано на изоляцию отходов в течение очень длительного периода времени, необходимо грамотно прогнозировать возможные изменения основных свойств матриц с радионуклидами и вмещающих пород на основе анализа влияния многих факторов, таких как: воздействие высоких температур и радиоактивных облучений, характерных для высоко-теплогенерирующих радиоактивных отходов высокого уровня активности [Туурпина, Kozlov, Krupskaya, 2023]. С точки зрения оценки рисков, для разработки материалов для утилизации

отходов очень важно понимать свойства матрицы [Ringwood, 1985].

Высокоактивные отходы (ВАО) могут нагревать как контейнер с отходами, так и окружающую породу и вызывать рост температур до 800-900 °С [Gibb, 1999]. Тепловое расширение может вызвать деформации и напряжения в керамиках и материалах контейнеров для отходов, что подчеркивает важность изучения таких теплофизических свойств.

Минералы представляют собой очень ценный модельный объект для исследований такого рода. Вмещающая значительные количества радиоактивных элементов, они имитируют кристаллические аналоги, используемые для захоронения отходов. Более того, они подвергались облучению в течение миллионов лет, что невозможно воспроизвести в лабораторных экспериментах с бомбардировкой тяжелыми ионами. Природные минеральные фазы позволяют предсказать поведение фаз, образующих отходы, в конкретных геохимических условиях на протяжении очень длительного периода. [Omel'yanenko et al., 2007; Yudinsev, 2021].

*2. Синтез и исследование синтетических аналогов минералов группы кричтонита с целью получения новых магнитных материалов.*

Данная работа реализована в рамках подхода "от минералов к материалам". Минералы служат источником вдохновения для разработки новых материалов. Изучение минералов стимулирует инновации в разработке функциональных материалов. Во второй части работы проведен синтез и характеристика свойств целого ряда новых соединений, относящихся к структурному типу кричтонита. Актуальность данной части исследования связана с возможностью применения таких соединений в качестве магнитных функциональных материалов.

На сегодняшний день приоритетными задачами науки и промышленности являются поиск и производство экономически эффективных, ресурсосберегающих функциональных материалов, характеризующихся различными полезными физико-химическими свойствами. Например, были проведены обширные исследования магнитных свойств монацито- и цирконоподобных соединений. Перовскит является ярким примером, привлекающим значительное внимание ученых благодаря своей высокой изоморфной емкости, гибкости структурной архитектуры, многочисленным уникальным свойствам и широкому применению. Магнитные свойства [Mtougui et al., 2018] перовскитоподобных материалов широко изучаются. Магнитные перовскиты применяются используются [Xu et al., 2002] в устройствах для хранения информации и других областях. Перовскиты на основе марганца интенсивно изучаются благодаря переходам металл-изолятор и колоссальному магнетосопротивлению. Интересное поведение частично объясняется конкуренцией между ферромагнитным металлическим состоянием и антиферромагнитным изолирующим состоянием с фазовым разделением и наличием упорядочения зарядов. Манганиты также хорошо известны благодаря

другим структурным, электронным и магнитным характеристикам [Jadli et al., 2021; Markovich, Wisniewski, Szymczak, 2014].

Это вдохновило нас на поиск новых каркасных сложных оксидов, проявляющих необычные магнитные свойства. Одним из таких перспективных объектов исследования являются минералы группы кричтонита, которую мы рассматриваем в нашем исследовании. Эта группа минералов обладает гибкой структурой, которая способна вмещать широкий спектр элементов, что открывает перспективы для создания функциональных материалов. Несмотря на это, магнитные свойства кричтонитовых соединений остаются относительно слабоизученными.

### **Степень научной разработанности темы**

Исследования, посвященные разработке концепции по иммобилизации высокоактивных отходов на основе минералов, содержащих актиноиды, включают работы Рингвуда А. Э., Юинга Р. К., Лампкина Г. Р., Юдинцева С. В., Буракова Б. Э., Гьерé Р., Чжан. И. и других. Потенциал различных типов многокомпонентных керамических форм (матриц) для иммобилизации отходов изучался в целом ряде работ. Такие матрицы содержат аналоги голландита [Tumurugoti et al., 2017; Yuditsev, 2021], пирохлора [Omel'yanenko et al., 2007], монацита [McCarthy, White, Pfoertsch, 1978; Omel'yanenko et al., 2007], цирконолита [Ringwood, 1985], перовскита [Kesson, Ringwood, 1981], браннерита [Zhang, Mir, 2023], кричтонита [Gong et al., 1994], муратаита [Yuditsev et al., 2022] и ряд других [Burakov, Ojovan, Lee, 2011]. Их химическая совместимость [Kessoft, Sinclair, Ringwood, 1983], химическая устойчивость [Lumpkin, 2006; Lumpkin et al., 2014; Ringwood, 1985; Smith et al., 1992], и радиационная устойчивость [los Reyes de et al., 2020; Meldrum et al., 1999a; Wang et al., 1999b; Wang et al., 1999a; Yuditsev et al., 2001] были оценены для иммобилизации отходов. На дизайн и разработку этой керамики повлияли важные результаты, полученные в ходе исследований так называемых «естественных материалов-аналогов» [Gieré Lumpkin, Smith, 2018] .

Распад радиоактивных компонентов вызывает переход от кристаллического состояния к аморфному [Ewing et al., 1987; Ewing, 1994; Pabst, 1952]. Это структурное повреждение, вызванное радиацией, называется метамиктизацией и хорошо известно в минералогии [Murakami, 1993], а также проявляется в синтетических керамиках, предназначенных для иммобилизации радиоактивных элементов. В лабораторных условиях обычно используется облучение тяжелыми ионами для оценки радиационной устойчивости таких материалов [Lumpkin, Smith, Blackford, 2001; Meldrum et al., 1999b]. Поскольку минералы с актиноидами подвергаются самооблучению на протяжении геологических временных масштабов, которые невозможно воспроизвести в лабораторных условиях, исследования радиационных повреждений в природных минералах проводятся для оценки долгосрочной устойчивости форм захоронения отходов [Lumpkin, Blackford, Colella, 2013; Lumpkin, Chakoumakos, 1988;

Lumpkin, Leung, Ferenczy, 2012].

Более того, отжиг радиационных повреждений изучался путем термической рекристаллизации метамиктных минералов [Eyal, Lumpkin, Ewing, 1986; Lumpkin, Ewing, Foltyn, 1986; Zhang et al., 2006]. Для исследования процессов рекристаллизации использовались различные методы, причем наиболее часто используемой являлась порошковая рентгеновская дифракция (ПРД) [Tomašić et al., 2004]. Во многих исследованиях ПРД применялась в сочетании с другими методами, такими как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [Seydoux-Guillaume et al., 2002; Tomašić et al., 2006; Tomašić et al., 2008; Zhang et al., 2006], Рамановская спектроскопия [Frost, Reddy, 2011a; Frost, Reddy, 2011b; Tomašić et al., 2008; Tomašić et al., 2011], и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС) [Colella et al., 2005].

Механизм метамиктизации широко обсуждался в целом ряде работ [Ewing, 1975; Graham, Thornber, 1974]. Однако механизмы, лежащие в основе рекристаллизации метамиктных минералов, остаются не до конца ясными [Tomašić et al., 2006]. Некоторые минеральные виды близкого состава могут переходить в свою кристаллическую форму, тогда как другие нет. Например, в относительно недавних работах Britvin et al. [2019] было сообщено, что самарскит полностью рекристаллизуется, но другие результаты показаны в работе Cao et al. [2015]. Поэтому необходимо расширить исследования термической рекристаллизации на более широкий диапазон образцов минералов, чтобы лучше понять факторы, влияющие на рекристаллизацию.

Коэффициенты теплового расширения синтетических керамических материалов с вышеупомянутыми структурными типами были рассчитаны в различных исследованиях для создания базы данных по иммобилизации отходов [Asuvathraman, Kutty, 2014; Ball, Thorogood, Vance, 1992; Bobiński, Ziółkowski, 1991; Zhang et al., 2020]. Учитывая ограниченное количество исследований по теплофизическим свойствам минералов, в данном исследовании были выбраны шесть минералов, содержащих лантаноиды и актиноиды, чтобы существенно дополнить существующую информацию по поведению таких минералов с ростом температуры.

Соединения типа фергусонита [Kawakami et al., 2013], браннерита [Kimber, Attfield, 2007; Markkula, Arevalo-Lopez, Paul Attfield, 2012] и пирохлора [Taira et al., 2003] тщательно изучались на предмет магнитных свойств. Однако, очень мало исследований посвящено магнитным свойствам соединений на основе структурного типа кричтонита.

## **Цель и задачи**

**Предметом** данного исследования являются отобранные из бывшей коллекции музея кафедры Месторождений полезных ископаемых образцы метамиктных минералов, содержащих лантаноиды и актиноиды, а также синтетические соединения кричтонита с

лантаноидами и широким спектром дополнительных катионов.

**Целью** данного исследования является изучение поведения метамиктных минералов с ростом температуры, а также синтез новых материалов на основе структурного типа кричтонита и исследование свойств.

**Задачи** диссертационного исследования обусловлены указанной целью и включают в себя:

1. Минералогическая характеристика выбранных метамиктных минералов: фергусонит-(Y), давидит-(La), браннерит, цирконолит, самарскит и торит.
2. Исследование метамиктных образцов *in-situ* и после термической обработки с использованием комплекса методов.
3. Повторная термическая обработка минералов при различных условиях нагрева (для метамиктных минералов с достаточным количеством образца).
4. Идентификация кристаллизованных фаз в термически-обработанных образцах с помощью комплекса методов.
5. Оценка тензора теплового расширения методом порошковой терморентгенографии.
6. Сравнение и анализ полученных результатов, вывод о наиболее перспективных минералоподобных матрицах для высокоактивных отходов (ВАО).
7. Синтез аналогов минералов группы кричтонита и вариация катионного состава.
8. Исследование магнитных свойств синтезированных материалов со структурным типом кричтонита.
9. Определение кристаллической и магнитной структур методами рентгеновской и нейтронной дифракции.

### **Методы исследования**

Химический состав и морфология минералов изучались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Химический состав образцов минералов определялся с использованием энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и дисперсионной спектроскопии по длине волны (ДСДВ). Наличие функциональных групп в минералах диагностировалось методом Рамановской спектроскопии.

Порошковая рентгеновская дифракция (ПРД) метамиктных образцов до и после термической обработки была проведена для определения степени кристалличности и фазовой чистоты. Фазовый состав нагретых продуктов определялся количественно рентгенофазовым анализом (РФА) методом Ритвельда.

Были проведены эксперименты по высокотемпературной рентгеновской дифракции (терморентгенография) в сочетании с комплексным термическим анализом (термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия ТГА-ДСК) для изучения процесса рекристаллизации *in-situ*.

Синтез соединений, представленных в работе, осуществлялся методом твердофазных реакций при высоких температурах. Характеристика магнитных свойств образцов выполнялась путем измерения восприимчивости в зависимости от температуры и намагниченности в зависимости от поля.

Уточнение кристаллической и магнитной структуры синтезированных соединений типа кричтонита выполнялись при помощи рентгеновской дифракции (РД) и нейтронной дифракции (НД) в Институте Лауэ-Ланжевёна в г. Гренобль.

### **Достоверность результатов**

Достоверность результатов настоящей работы основана на взаимодополняемости экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических независимых методов исследования, воспроизводимости экспериментов и сравнении результатов с данными, опубликованными другими исследователями.

Всего при исследовании 6 природных минералов автором было получено 1170 энергодисперсионных спектров, 395 спектров комбинационного рассеяния (Рамановские спектры), 9 наборов данных ДСК и ТГ, 485 порошковых терморентгенограмм.

Кроме того, было выполнено 27 синтезов, в результате чего было проведено 19 магнитных измерений в постоянном токе, 10 магнитных измерений в переменном токе, 1 измерение теплоемкости и снято 7 нейтронограмм.

### **Апробация работы.**

По теме диссертации опубликовано четыре статьи в научных журналах, индексируемых в системах Web of Science и Scopus. Еще четыре статьи готовятся к подаче в журналы. Основные результаты работы в рамках данной диссертации были представлены в виде устного доклада на 2 всероссийских конференциях и стендового доклада на 1 международной конференции.

### **Структура и объем**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 165 страницы, включая 99 рисунков, 47 таблицы и библиографию из 255 наименований. В первой главе приводится обзор минералогических характеристик изучаемых образцов минералов, а также рассматриваются кристаллохимические особенности, приводятся основные сведения о физических свойствах твердых материалов, включая тепловое расширение и магнитные свойства. Во второй главе приводятся методы исследования и способы расчетов, использованные в данной работе. В третьей главе подробно представлены результаты комплексных исследований метамиктных образцов минералов и эволюция, которую претерпевают эти минералы с ростом температуры. В четвертой главе рассматривается поведение раскристаллизованных фаз и тепловое расширение, расчет коэффициентов теплового расширения для 6 минералов. Глава 5

посвящена синтезу новых кричтонитоподобных соединений и их физическим свойствам. Описание методик синтеза каждого соединения, а также результаты порошковой рентгеновской дифракции приведены в приложениях.

### Научная новизна

В данной работе исследована эволюция с ростом температуры для шести образцов минералов, что вносит вклад в комплексное понимание процессов рекристаллизации минералов из метамиктного состояния. Впервые *in-situ* наблюдалась рекристаллизация для 2 метамиктных минералов. Результаты изучения минералов служат ценными объектами для понимания теплофизических процессов и имеют потенциальное применение в области использования материалов для захоронения радиоактивных отходов. Для шести минералов впервые получены данные о коэффициенте теплового расширения. Впервые изучены магнитные свойства новых синтетических кричтонитов. Таким образом, на защиту выносятся три положения диссертации, содержащие элементы новизны:

### Положения, выносимые на защиту:

1. При отжиге метамиктных давидита-(La) и браннерита в интервале температур 650–1200 °С происходит полное восстановление их кристаллических структур. Процесс рекристаллизации торита и фергусонита сопровождается кристаллизацией их полиморфов, хуттонита и  $\alpha$ -фергусонита, соответственно. Процесс рекристаллизации торита и хуттонита сопровождается кристаллизацией различных оксидов со структурным типом флюорита и уранатов кальция в зависимости от состава первичных метамиктных образцов. Метамиктный цирконолит восстанавливает кристаллическую структуру в виде политипа 3T при 1050 °С.
2. Впервые рассчитаны коэффициенты теплового расширения на минеральных образцах давидита-(La), браннерита, цирконолита-3T, фергусонита-Y, торита и хуттонита. Наиболее изотропное поведение теплового расширения с ростом температуры проявляет структура цирконолита-3T, а наименьшее значение объемного теплового расширения  $\bar{\alpha}_V = 12.49(12) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  выявлено у торита.  $\beta$ -фергусонит показывает наибольшее объемное тепловое расширение с ростом температуры,  $\bar{\alpha}_V = 32.1(5) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , которое существенно превышает значения, полученные ранее на синтетических чистых образцах. При температуре 825 °С  $\beta$ -фергусонит обратимо переходит в  $\alpha$ -фергусонит. Фергусонит-(Y) сложного состава является наименее предпочтительным для использования в качестве керамик для иммобилизации радиоактивных элементов.
3. Синтезирована серия соединений со структурой кричтонита, среди которых наиболее успешные соединения являются  $LnMTO$  и  $AMTO$ <sup>1</sup>, ( $Ln = La^{3+}, Ce^{3+}, Nd^{3+}$ ,  $A = Ca, Sr$ ,

<sup>1</sup>  $LnMTO$  и  $AMTO$ : краткое название соединений кричтонита с составом  $LnMn_3Ti_{18}O_{38}$  и  $AMn_3Ti_{18}O_{38}$ , см. 4.2 и 4.3.

Ва). Титан находится в смешанно валентном состоянии  $3+/4+$ . Соединения АМТО проявляют сходные магнитные свойства и характеризуются ферримагнитной упорядоченностью спинов  $Mn^{2+}$  и  $Ti^{3+}$ . В образцах CaFTO и SrFTO<sup>2</sup>, даже при полном замещении  $Mn^{2+}$  на  $Fe^{2+}$ , сохраняется ферримагнитная упорядоченность спинов, расположенных в разных позициях. В противоположность этому, частичное замещение  $Ti^{3+}$  на  $Fe^{3+}$  в образцах SrMTFO и LaMTFO<sup>3</sup> приводит к поведению типа спинового стекла. Выполненные исследования  $LnMn_3Ti_{18}O_{38}$  показывают, что ионы редкоземельных элементов нарушают магнитный порядок.

### Основные научные результаты:

1. Метамиктный давидит-(La) из месторождения Радий-Хилл, Австралия, был успешно рекристаллизован путем тепловой обработки<sup>4</sup>. Исследована эволюция этого минерала с ростом температуры, определены коэффициенты теплового расширения (КТР) для кристаллического образца. Результаты показывают, что структура давидита-(La) имеет относительно низкий КТР, что свидетельствует о термофизической устойчивости, с почти изотропным характером теплового расширения. Автор внесла определяющий вклад в эту публикацию<sup>5</sup>, включая выполнение экспериментов, анализ результатов и написание рукописи. Все это отражено в авторском вкладе в конце напечатанной статьи.
2. Были успешно синтезированы и изучены два соединения  $SrMn_3Ti_{18}O_{38}$  и  $SrMn_3Ti_{14}Fe_4O_{38}$  со структурой кричтонита (т. е. изоструктурной с давидито)<sup>5</sup>. Магнитные измерения и нейтронная порошковая дифракция были использованы для исследования ферримагнитного поведения в  $SrMn_3Ti_{18}O_{38}$ , в то время как  $SrMn_3Ti_{14}Fe_4O_{38}$  демонстрирует поведение спинового стекла. Автор выполняла синтез и анализировала результаты, обрабатывала первичные данные, а также участвовала в написании рукописи статьи.
3. Исследовано тепловое расширение метамиктного браннерита из Акчатау, Казахстан, определен характер теплового расширения для раскристаллизованного образца. Автор внесла определяющий вклад в эту публикацию<sup>6</sup>, включая выполнение экспериментов,

<sup>2</sup> CaFTO и SrFTO: краткое название соединений кричтонита с составом  $Ca_2Fe_2Ti_{18}O_{38}$  и  $SrFe_3Ti_{18}O_{38}$ , см. 4.3.2 и 4.3.5.

<sup>3</sup> SrMTFO и LaMTFO: краткое название соединений кричтонита с составом  $SrMn_3Ti_{14}Fe_4O_{38}$  и  $LaMn_3Ti_{14}Fe_4O_{38}$ , см. 4.3.4 и 4.2.2.

<sup>4</sup> Chen R., Siidra O. I., Ugolkov V. L., Firsova V. A., Vlasenko N. S., Arevalo-Lopez A. M., Colmont M., Bocharov V. N. Thermal evolution of metamict davidite-(La) from the Radium Hill, Australia: recrystallization and thermal expansion // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2024. Vol. 51. № 2. P. 12. <https://doi.org/10.1007/s00269-024-01274-9>

<sup>5</sup> Rosas-Huerta J. L., Chen R., Ritter C., Siidra O., Colmont M., Arévalo -López A. M. Ferrimagnetic and spin glass behaviour in  $SrMn^{2+}_3Ti^{4+}_{14}M^{3+}_4O_{38}$  (M = Ti and Fe) synthetic crichtonites // *Chemical Communications*. 2023. Vol. 59. № 88. P. 13199–13202. <https://doi.org/10.1039/D3CC04336C>

<sup>6</sup> Chen R., Siidra O. I., Firsova V. A., Arevalo-Lopez A., Colmont M., Ugolkov V. L., Bocharov V. N. The Chemistry, Recrystallization and Thermal Expansion of Brannerite from Akchatau, Kazakhstan // *Materials*. 2023. Vol. 16. № 4. P. 1719. <https://doi.org/10.3390/ma16041719>

анализ результатов и написание рукописи. Все это отражено в авторском вкладе в конце напечатанной статьи.

4. Изучен фергусонит-(Y) из Ильменских гор. После кристаллизации фергусонит претерпевает обратимый альфа-бета полиморфный переход. Было исследовано впервые тепловое расширение как тетрагонального ( $\alpha$ -фергусонит), так и моноклинного ( $\beta$ -фергусонит) полиморфов. Было установлено, что  $\beta$ -фергусонит имеет анизотропный характер расширения с ростом температуры, тогда как  $\alpha$ -фергусонит расширяется слабее<sup>7</sup>. Автор внесла определяющий вклад в эту публикацию, включая выполнение экспериментов, анализ результатов и написание рукописи. Все это отражено в авторском вкладе в конце напечатанной статьи.

---

<sup>7</sup> Chen R., Siidra O. I., Firsova V. A., Ugolkov V. L., Vlasenko N. S., Bocharov V. N., Arevalo-Lopez A. M., Colmont M., Tokarev I. V. Thermal evolution of the metamict fergusonite-(Y) // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2024. Vol. 51. № 1. P. 8.  
<https://doi.org/10.1007/s00269-023-01263-4>

## Глава 1. Обзор литературы

Основное внимание в первой главе уделено минералогическим и кристаллографическим характеристикам шести минеральных видов, исследуемых в настоящей работе. Обозреваются опубликованные ранее исследования, включая данные по метамиктизации и рекристаллизации при высокотемпературной обработке. Также кратко рассматриваются основные фундаментальные принципы по тепловому расширению твердых веществ и магнетизму.

### 1.1 Общие сведения по изученным минералам

#### 1.1.1 Браннерит $UTi_2O_6$

Браннерит - минерал титанат урана с идеальной формулой  $UTi_2O_6$ . Для идеальной формулы браннерит содержит 62.8 весовых %  $UO_2$  [Lumpkin, Leung, Ferenczy, 2012; Szymanski, Scott, 1982]. Уран содержится в нескольких степенях окисления, что обусловлено окислительно-восстановительными реакциями, сопутствующими радиоактивный распад [Turvani et al., 2020]. Поэтому четырех-, пяти- и шестивалентный уран способны встраиваться в структуру природного и синтетического браннерита [Colella et al., 2005; Vance et al., 2001]. Торий также практически всегда присутствует в минеральных образцах, наряду с до 8 вес. % редкоземельных элементов и небольшим количеством  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $PbO$  и  $Al_2O_3$  [Pabst, 1954; Turvani et al., 2020]. Благодаря гидратации и метамиктизации значительное количество  $Si$  и других элементов может содержаться [Charalambous et al., 2012]. Таким образом, кристаллохимическая формула минерала может быть записана в виде  $AB_2O_6$ , где в позицию  $A$  может входить  $U$ ,  $Ca$ ,  $Th$ ,  $Y$  и  $P3Э$ , а в позицию  $B$  -  $Ti$ ,  $Nb$ ,  $Si$ ,  $Fe$  и  $Al$  [Charalambous et al., 2012; Lumpkin, Leung, Ferenczy, 2012; Turvani et al., 2020].

Природные образцы браннерита часто является метамиктными из-за радиационного повреждения. Szymanski и Scott [1982] успешно определили кристаллическую структуру синтетического  $UTi_2O_6$ , указав на моноклинную симметрию и пространственную группу  $C2/m$ . Атомы  $U$  и  $Ti$  находятся в искаженной октаэдрической координации. Октаэдры  $TiO_6$  соединены друг с другом через общее ребро, образуя таким образом слой  $TiO_2$ , параллельный плоскости  $ab$ . Слои соединены между собой через октаэдры  $UO_6$ , как показано на [Рис. 1](#).

Впервые браннерит был описан из золотоносной россыпи в штате Айдахо, США. [Hess, Wells, 1920]. Как ассоциирующий минерал, браннерит встречается в различных геологических обстановках, включая граниты, гранитные пегматиты и гидротермально измененные породы. Turvani и др. [2020] изучили образцы браннерита из пяти гидротермальных и пяти пегматитовых местностей по всему миру и выявили различия в содержании элементов, коррелирующие с геологической средой. Например, в гидротермальном браннерите почти не наблюдается алюминия, в то время как браннерит в пегматитах демонстрирует более высокие

содержания Al. Часто встречается браннерит в низкотемпературных месторождениях Au. В Витватерсранде (Witwatersrand, South Africa), считается, что браннерит является вторичным урановым минералом [Fuchs et al., 2021]. Урановая минерализация в Центрально-Африканском Орогенном Поясе связана с постмагматическим метаморфизмом, а минералы, ассоциирующие с браннеритом, представлены монацитом, уранинитом, цирконом, альбитом, кальцитом, хлоритом, апатитом, U-силикатами и оксидами железа [Olivier et al., 2021]. Браннерит из месторождения Хюттенберг (Hüttenberg) образует призматические кристаллы и является метамиктным и сильно-гидратированным [Waitzinger et al., 2021]. Браннерит обнаружен также в измененных рудах на урановом месторождении Комсомольское, Центральный Казахстан [Chernikov, Dorfman, 2004].

В данной работе образец браннерита (Рис. 1) происходит из Акчатау, Казахстан, где месторождения W-Mo расположены в лейкократовых гранитах пермского возраста. [Yefimov et al., 1990].

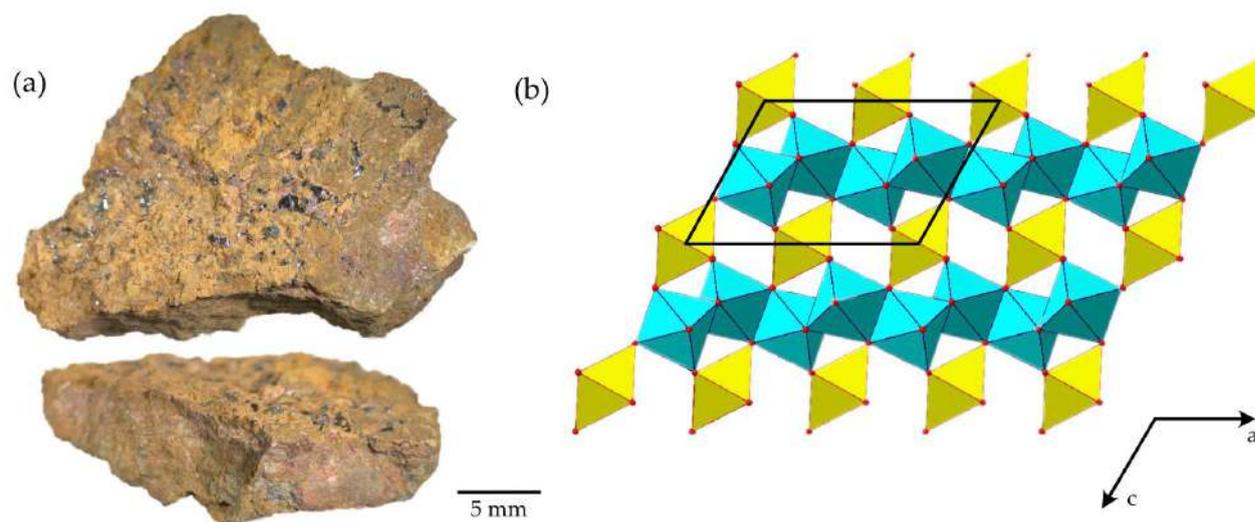


Рис. 1. Браннерит во вмещающей породе из Акчатау (Казахстан), черные массивные зерна являются браннеритом (а); Общая проекция кристаллической структуры браннерита вдоль оси  $b$  ( $\text{UO}_6$  = желтые октаэдры;  $\text{TiO}_6$  = синие октаэдры; структура нарисована по работе Szymanski and Scott [1982], пр.гр.:  $C2/m$ ,  $a=9.8$ ,  $b=3.8$ ,  $c=6.9 \text{ \AA}$ ,  $\beta=119.0^\circ$ ) (b).

### 1.1.2 Торит и хуттонит $\text{ThSiO}_4$

Торит и хуттонит, два полиморфа с составом –  $\text{ThSiO}_4$ , являются хорошо известными природными ортосиликатами тория. Торит часто встречается в метамиктном (радиационно поврежденном) состоянии, тогда как хуттонит чаще встречается в кристаллическом [Ewing, Naaker, 1980; Förster, Harlov, Milke, 2000]. Оба минерала имеют структуру, состоящую из изолированных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и полиэдров  $\text{ThO}_8$  (в торите) или  $\text{ThO}_9$  (в хуттоните), связанных ребрами [George, 1951; Pabst, Hutton, 1951]. Кристаллические структуры хуттонита и торита показаны в Рис. 2. При идеальной формуле  $\text{ThSiO}_4$ , плотность хуттонита составляет  $7.1 \text{ г/см}^3$ , в то время как плотность торита составляет  $6.7 \text{ г/см}^3$ . Основное структурное различие заключается в наличии больших пустот в структуре торита [Taylor, Ewing, 1978]. Эти пустоты

образуют каналы, параллельные оси  $c$ , и могут содержать воду [Strzelecki et al., 2021]. Метамиктный торит может содержать до 70 мол. % воды [Ewing, 1994]. Термин для гидратированного торита «торогуммит»  $(\text{Th,U})(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$  был дискредитирован десятилетие назад [Piilonen et al., 2014].

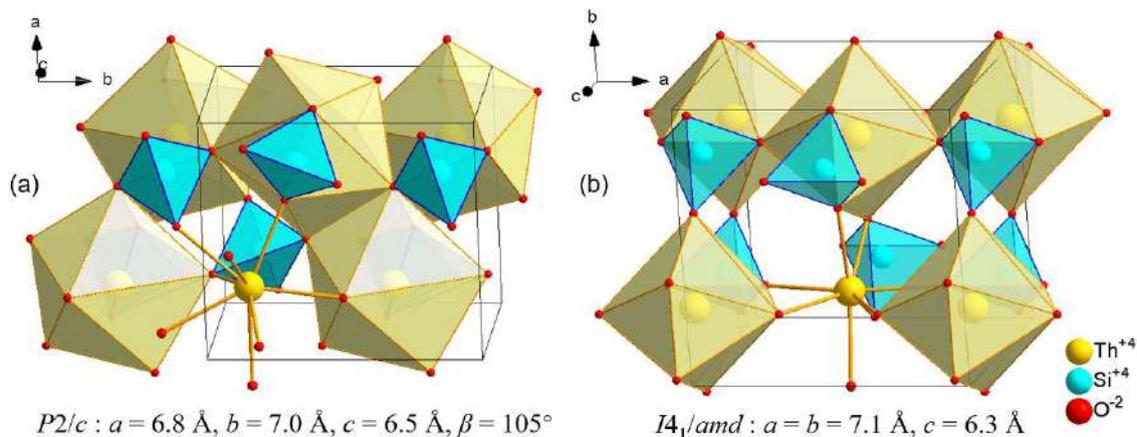


Рис. 2. Кристаллическая структура (а) хуттонита и (б) торита, их пространственные группы  $P2/c$  и  $I4_1/amd$ , соответственно (нарисованы на основе Taylor, Ewing [1978]).

Фазовый переход торита (структурный тип циркона  $I4_1/amd$ ) в хуттонит (структурный тип монацита  $P2/c$ ) наблюдается в диапазоне температур 715-1225 °C [Finch, Harris, Clark, 1964; Mazeina et al., 2005; Pabst, 1952; Seydoux-Guillaume, Montel, 1997]. Исследования по синтезу торит и хуттонита показали, что температура фазового перехода торит  $\rightarrow$  хуттонит при давлении 1 атм составляет  $1210 \pm 10$  °C [Seydoux-Guillaume, Montel, 1997], что хорошо согласуется с данными [Finch, Harris, Clark, 1964] ( $1225 \pm 10$  °C), но расходится с данными в работе [Dachille, Roy, 1964] (1000°C). Мазейна и соавторы [2005] определили фазовую диаграмму в зависимости от давления и температуры. Хуттонит более устойчив при высоких давлениях и высоких температурах [Mazeina et al., 2005].

Многочисленные публикации показывают различные результаты по рекристаллизации метамиктных ториевых силикатов. Сообщается, что хуттонит кристаллизуется из метамиктного торита при нагревании выше 1000 °C [Robinson, Abbey, 1957]. В исследовании пяти образцов метамиктных ториевых силикатов, описанном Пабстом [1952], торит и хуттонит кристаллизуются одновременно при 715 °C. В некоторых образцах торит преобладает над хуттонитом в диапазоне температур 850-935 °C. Ториевая силикатная фаза во всех образцах в конце преобразуется в хуттонит при термообработке до 1400 °C. Штаатц и др. [1976] нагревали торит при 1000 °C в течение 1 часа, что привело к кристаллизации торита и кубической фазы  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ . Хуттонит из Гиллеспис в Новой Зеландии образуется при относительно низких температурах и давлениях (500 °C и 7 кбар) [Förster, Harlov, Milke, 2000].

Изучение ториевых силикатных минералов может улучшить наше понимание долгосрочного поведения фаз, содержащих актиноиды [Yudintsev et al., 2022]. Торит и хуттонит известны как актиноид-содержащие фазы в полифазных керамиках [Lumpkin et al., 2014; Shelyug et al., 2021]. В экспериментах по ионному облучению, синтезированных

гидротермальным способом хуттонита и торита, хуттонит демонстрирует более низкую температуру аморфизации [Meldrum et al., 1999b]. Было отмечено, что область радиационных повреждений в хуттоните меньше, чем в торите, что предположительно связано с его более высокой плотностью [Cartz, Karioris, Gowda, 1982]. Это объясняет, почему в природе хуттонит чаще встречается в кристаллическом состоянии.

Наше исследование силикатов тория мотивировано ограниченным пониманием поведения хуттонита при повышенных температурах, что требует изучения с использованием большего количества образцов метамиктных образцов ториевых силикатов. Помимо этого, существуют только ограниченные данные по тепловому расширению силикатов тория с ростом температуры.

### 1.1.3 Фергусонит-(Y) $YNbO_4$

Фергусонит, названный в честь Роберта Фергусона, - один из самых распространенных метамиктных минералов [Haidinger, 1826]. Впервые он был описан еще до того, как был введен термин «метамиктный» для обозначения аморфных минералов с радиоактивными элементами [Ewing et al., 1987].

Фергусонит, природный концентрат редкоземельных элементов, встречается в основном как акцессорный минерал в пегматитах и гранитах [Guastoni, Cámara, Nestola, 2010; Tomašić et al., 2006]. Он также встречается в карбонатитах и скарновых месторождениях [Kapustin, 1976]. Считается, что образование фергусонита происходит на поздней стадии минерализации [Zozulya, Macdonald, Bagiński, 2020]. Он часто ассоциирует с минералами РЗЭ - эшинитом, самарскитом, иттротанталитом, пирохлором, колумбитом, алланитом, монацитом и др. Фергусонит трудно отличить от других ниобатов и танталатов «ABO» без детального химического и структурного анализа.

Три минеральных вида, относящихся к группе фергусонита утверждены Международной минералогической ассоциацией (IMA) с общей формулой  $ABO_4$ . Они классифицируются в зависимости от доминирующего катиона в позиции A: Y, Ce или Nd. В позиции B доминирует Ti и Nb, за исключением форманита-(Y), содержащего исключительно Ta. В позицию A могут входить U, Th, Ca и Pb. Наиболее распространенным минералом является фергусонит-(Y).

В природе встречаются два полиморфа фергусонита: тетрагональный  $\alpha$ -фергусонит и моноклинный  $\beta$ -фергусонит. Моноклинный полиморф ( $C2/c$ ) называется  $\beta$ -фергусонитом, чтобы отличить его от тетрагонального  $\alpha$ -полиморфа ( $I4_1/a$ ). Фергусон [1955] исследовал моноклинную структуру как в природном фергусоните, так и в синтетическом  $YTaO_4$ . Тетрагональная структура впервые была определена Комковым на минерале [Komkov, 1959]. Обе структуры содержат изолированные тетраэдры, соединенные с иттрием в восьмивершиннике (Рис. 3). Группа  $I2/a$  также часто используется в литературе для описания  $\beta$ -фергусонита, а  $C2/c$  может быть получен из  $I2/a$  через матрицу  $(00\bar{1}/010/101)$  [Guastoni,

Сánara, Nestola, 2010] , которая используется для уточнения  $\beta$ -фергусонита в данной работе. Третий полиморф, М'-фергусонит, который кристаллизуется в пространственной группе  $P2/a$ , был определен Вольтенем [1967]. Кроме того, недавно в экспериментах при высоком давлении был обнаружен четвертый триклинный полиморф фергусонита ( $P\bar{1}$ ) [Garg et al., 2022].

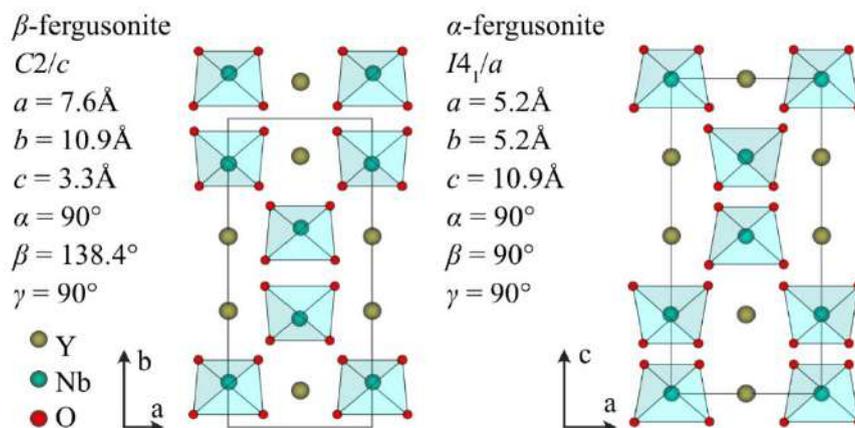


Рис. 3. Общие проекции кристаллических структур  $\alpha$ - и  $\beta$ -фергусонитов.

#### 1.1.4 Самарскит-(Y) $YFeNb_2O_8$

Самарскит-(Y) - один из самых известных оксидных редкоземельных минералов. Самарскит был назван в честь В.Е. Самарского-Быховца [Britvin et al., 2019]. Самарскит-(Y) – типичный акцессорный минерал в ниобий-иттриевых пегматитах и гранитах [Černý, London, Novák, 2012; Dill, 2015; Guastoni et al., 2019] ; вариации его химического состава были тщательно изучены в большом числе работ [Ercit, 2005; Hanson, Simmons, Falster, 1998; Papoutsis, Pe-Piper, 2013; Pieczka et al., 2014; Uher, Ondrejka, Konečný, 2009]. Однако кристаллическая структура самарскита долгое время оставалась неизвестной, поскольку самарскит-(Y) часто находится в метамиктном состоянии [Capitani, Mugnaioli, Guastoni, 2016; Ewing, 1975]. Первый эксперимент, направленный на восстановление кристаллического состояния самарскита путем отжига, показал, что структура, образующаяся при нагревании самарскита на воздухе до  $660^\circ\text{C}$ , соответствует структуре типа вольфрамита [Lima-de-Faria, 1958]. Дальнейшие исследования [Hanson et al., 1999; Simmons, Hanson, Falster, 2006; Sugitani, Suzuki, Nagashima, 1985; Tomašić et al., 2010] показали, что при отжиге метамиктного самарскита происходит последовательное образование ромбической (при низкой температуре) и моноклинной (при высокой температуре) оксидных фаз.

Химическая формула самарскита-(Y) сперва была принята как  $ABO_4$ , где  $A = (Y, Ln, Ca, Fe, U)$  и  $B = (Nb, Ti, Ta)$  [Hanson et al., 1999]. Однако переопределение структуры на свежих кристаллах привело к пересмотру общей формулы самарскита. Обновленная формула представляет собой  $AMB_2O_8$  [Britvin et al., 2019] , где  $A = Y, Ln, Th, U^{4+}, Ca$ ;  $M = Fe^{3+}, Mn^{2+}$ ;  $B = Nb, Ta, Ti; Si$ . Моноклинная структура (Пр.гр.  $P2/c$ ) может быть описана как состоящая из трех различных слоев. Слой **A** состоит из квадратных антипризм ( $AO_8$ ), соединенных общими ребрами. Слой **B** состоит из цепочек октаэдров ( $BO_6$ ), а слой **M** включает цепочки октаэдров

( $MO_6$ ). Эти три слоя укладываются последовательно вдоль а-оси в порядке АБМБ (Рис. 4).

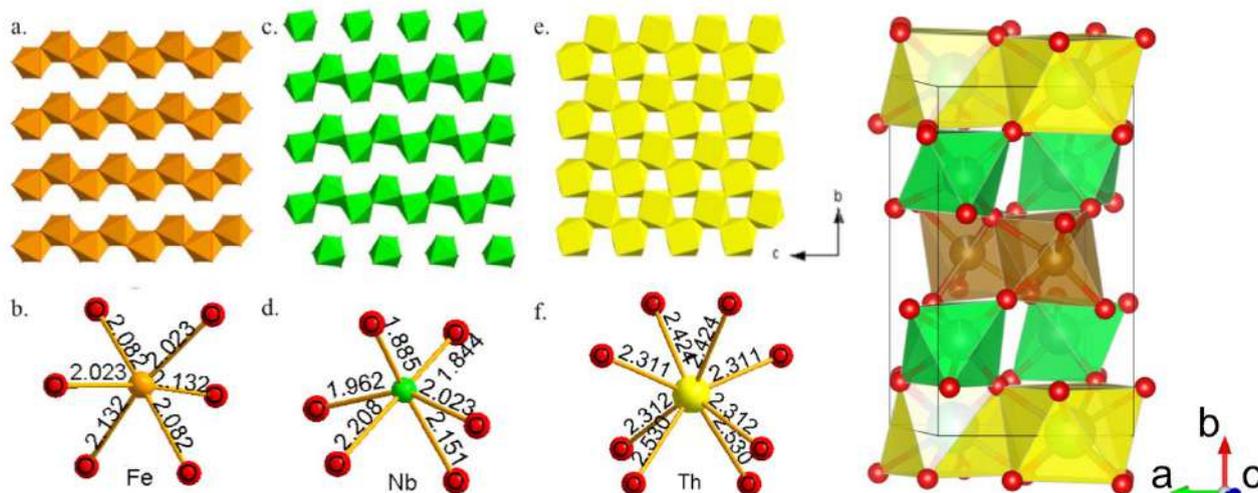


Рис. 4. Кристаллическая структура самарскита; октаэдры ( $MO_6$ ) образуют цепочки вдоль оси  $c$  (a,b); цепочки октаэдров ( $BO_6$ ) (c,d); Слой, состоящий из квадратных антипризм ( $AO_8$ ); (e,f) (нарисовано по Britvin et al., 2019). Пространственная группа  $P2/c$ ,  $a=9.8$ ,  $b=5.6$ ,  $c=5.2$  Å,  $\beta=93.4^\circ$ . Длины связи показаны в ангстрем.

### 1.1.5 Цирконолит $CaZrTi_2O_7$

Цирконолит, с идеальной формулой  $CaZrTi_2O_7$ , был впервые описан Бородиным и соавторами [1956], см. также работу Булаха и др. [2006]. Этот минерал был обнаружен в кальцит-амфибол-клинопироксеновой породе, найденной в центральной части щелочно-ультраосновного комплекса Африканда, расположенного в Кольской щелочной провинции [Chakhmouradian, Zaitsev, 1999; Chakhmouradian, Zaitsev, 2002; Chakhmouradian, Zaitsev, 2004; Kukhareenko et al., 1965; Zaitsev, Chakhmouradian, 2002]. Позднее на Кольском полуострове минерал был обнаружен в фоскоритах и карбонатитах Ковдора, Вуориярви, Себлявра и Турьего мыса [Chakhmouradian and Williams, 2004]. Проявления цирконолита, однако, не ограничиваются только фоскоритовыми/карбонатитовыми комплексами. В настоящее время минерал известен для широкого спектра силикатных пород и даже скарнов [Pascal et al., 2009; Williams, Gieré 1996; Zubkova et al., 2018].

Цирконолит характеризуется сложным химическим составом и может содержать значительные количества Nb, Fe, редкоземельных элементов (РЗЭ), U и Th [Bellatreccia et al., 1999; Bellatreccia et al., 2002; Gieré Williams, Lumpkin, 1998; Pascal et al., 2009; Sharygin, Doroshkevich, Khromova, 2016; Ventura Della, Bellatreccia, Williams, 2000; Williams, Gieré 1996]. Наличие U и Th в цирконолите, особенно в геологически старых породах, приводит к повреждению кристаллической структуры и метамиктизации минерала. Однако молодой цирконолит, даже обогащенный Th и U, остается кристаллическим и может быть пригоден для рентгеновского монокристалльного анализа [Zubkova et al., 2018]. Помимо своего значения как носителя радиоактивных и редкоземельных элементов [Chakhmouradian, Williams, 2004] и минерала-геохронометра [Wu et al., 2010], синтетический цирконолит рассматривается как важнейший компонент материалов Synroc [Lutze, Ewing, 1988].

Цирконолит удовлетворяет различным требованиям, предъявляемым к иммобилизующей матрице для утилизации радиоактивных отходов, таким как химическая совместимость, устойчивость к радиации и механическая прочность, что делает его незаменимым компонентом в титанатной керамике для высокоактивных отходов [Kessoft, Sinclair, Ringwood, 1983; Zhang et al., 2018]. Структура цирконолита обычно характеризуется двумя различными слоями. Один из этих слоев состоит из октаэдрически координированных катионов ( $\text{TiO}_6$ ), которые приближаются к структуре гексагональной вольфрамовой бронзы (ГВБ). Слои ГВБ в пирохлоре (Рис. 5, а) очень похожи на те, что имеются в цирконолите. В зависимости от состава и условий образования цирконолит может образовывать различные полиморфы: *2M*, *3O*, *3T*, и *4M* [Cheary, Coelho, 1997; Coelho, Cheary, Smith, 1997; Gilbert et al., 2010; Vance et al., 2002; Whittle et al., 2012]. Различные полиморфы различаются способом, по которому слои укладываются друг на друга и количеством слоев ГВБ в элементарной ячейке. Например, моноклинный цирконолит-*2M* и триклинный цирконолит-*3T* характеризуются двумя и тремя слоями ГВБ в элементарной ячейке (Рис. 5, b, c), соответственно. Несмотря на то, что было проведено множество исследований для изучения влияния замены катионов на кристаллизацию полиморфов цирконолита, влияние полиморфа на устойчивость и пределы вхождения актиноидов в структуру изучены недостаточно [Coelho, Cheary, Smith, 1997; Gilbert et al., 2010; Ji et al., 2021; Vance et al., 2002].

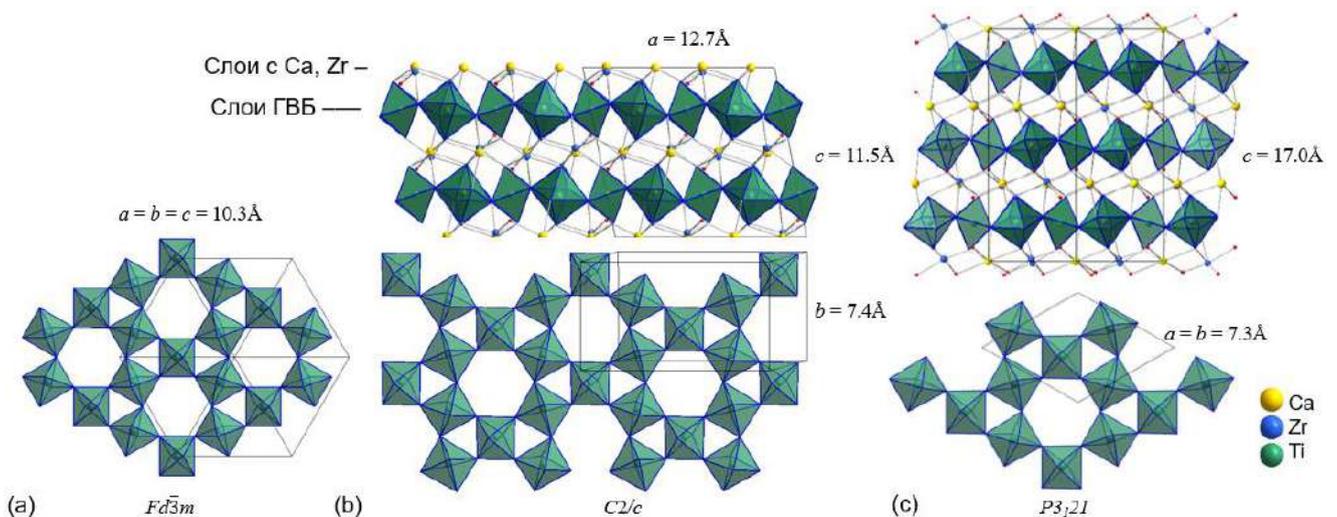


Рис. 5. Слои (111) со структурой гексагональной вольфрамовой бронзы (ГВБ) в пирохлоре (а). Кристаллические структуры цирконолита-*2M* (b) и цирконолита-*3T* (c). Нарисованы на основе [Sameera, Prabhakar Rao, Chandran, 2011], [Gatehouse et al., 1981] и [Zubkova et al., 2018], соответственно.

При нагреве природных метамиктных образцов, имеющих сложный химический состав, происходит их рекристаллизация. Полученные знания о кристаллизующихся полиморфах предоставляют ценные знания о прогнозировании предпочтительного полиморфа, который может образоваться в SYNROC при повышении температуры. В данной работе был исследован метамиктный цирконолит возрастом около 370 миллионов лет из фоскоритов и карбонатитов Ковдора (Кольская щелочная провинция).

### 1.1.6 Минералы группы кричтонита $ABT_2C_{18}O_{38}$

Давидит — редкоземельный минерал, известный своим высоким содержанием урана. Уран добывался из давидита в районе Радиум-Хилл в Австралии [Ludwig, Cooper, 1984]. Подсчитано, что в период с 1906 по 1944 год было добыто ~ 970 тонн давидитовой руды, в результате чего было получено 852 тонны  $U_3O_8$  [Lottermoser, Ashley, 2005].

Давидит-(La) принадлежит к группе кричтонита, который кристаллизуется с тригональной симметрией, пространственная группа  $R\bar{3}$ . Группа кричтонита относится к сложным оксидным минералам с общей формулой  $^{XII}A^{VI}B^{IV}T_2^{VI}C_{16}^{VI}C_2^{VI}C_3^{VI}C_6O_{38}$ , где  $A$ ,  $B_i$ ,  $T$  и  $C_i$  означает шесть различных катионных позиций [Rastsvetaeva, 2020]. Номенклатура внутри этой минеральной группы зависит главным образом от составов в позициях  $A$ ,  $B$  и  $T$ , поскольку составы в этих позициях могут быть определены с уверенностью. Однако, для  $C1$ - $C3$  установление распределения титана и некоторых других катионов весьма проблематично. В октаэдрах с близкими значениями ионных радиусов они имеют схожие коэффициенты рассеяния и практически одинаковые расстояния  $M-O$  (от  $rV^{5+} = 0.54$  до  $rTi^{4+} = 0.605$  Å) [Shannon, 1976]. Поэтому составы позиций  $C1$ - $C3$  обычно даются суммарно.

Табл. 1. Преобладающие составы минералов группы кричтонита.

Минерал	Ключевые позиции				Ссылки
	Позиция металлов	$^{XII}A$	$^{VI}B$	$^{IV}T_2$	
Кричтонит	Sr	$Mn^{2+}, Y, U$	$Fe^{2+}$	$Ti, Fe^{3+}, Cr, V$	[Grey, Lloyd, White, 1976]
Сенаит	Pb	$Mn^{2+}, Y, U$	$Fe^{2+}$	$Ti, Fe^{3+}, Cr, V$	[Grey, Lloyd, 1976]
Ландауит	Na, Pb	$Mn^{2+}, Y$	Zn, Fe	$Ti, Fe^{3+}, Nb$	[Grey, Gatehouse, 1978]
Ловерингит	Ca, Ce, La	Zr, Fe	Mg, Fe	$Ti, Fe^{3+}, Cr, Al$	[Gatehouse et al., 1978]
Давидит-(La)	La	Y, U	$Fe^{2+}$	$Ti, Fe^{3+}, Cr, V$	[Gatehouse, Grey, Kelly, 1979]
Давидит-(Ce)	Ce	Y, U	$Fe^{2+}$	$Ti, Fe^{3+}, Cr, V$	[Gatehouse, Grey, Kelly, 1979]
Линдслейит	Ba, Sr	Zr, Ca	Mg, Fe	$Ti, Cr^{3+}, Fe$	[Haggerty et al., 1983]
Матгасит	K, Ba, Sr	Zr, Fe	Mg, Fe	$Ti, Cr^{3+}, Fe$	[Gatehouse, Grey, Smyth, 1983]
Дессавит	Sr	Y, U, Mn	$Fe^{2+}$	$Ti, Fe^{3+}, Cr, V$	[Orlandi et al., 1997]
Грамачиолит-(Y)	Pb, Sr	Y, Mn	$Fe^{2+}$	$Ti, Fe^{3+}$	[Orlandi et al., 2004]
Клюзонит,	Pb	$U^{4+}, U^{6+}$	$Fe^{2+}$	$Ti, Fe^{2+}, Fe^{3+}$	[Wüser et al., 2006]
Пасероит	Pb	$Mn^{2+}, \square$	$Fe^{2+}, \square$	$V^{5+}, Ti^{4+}, \square$	[Mills et al., 2012]
Мапикироит	Sr, Pb	$U^{4+}, Y$	$Fe^{2+}$	$Ti, Fe^{3+}$	[Biagioni et al., 2014]
Алмейдаит	Pb	$Mn^{2+}, Y$	Zn	$Ti, Fe^{3+}$	[Filho et al., 2015; Rastsvetaeva et al., 2014]
Мианнингит	$\square, Pb, Ce$	U, Mn	$Fe^{3+}$	$Ti, Fe^{3+}$	[Ge et al., 2017]
Сарановскит	Sr, Ba	Ca, Y, Fe	$Fe^{2+}$	$Ti, Cr^{3+}, Fe, Sc$	[Chukanov et al., 2020]
Гаитаит-(La)	La	$U^{4+}$	$Fe^{3+}$	$Ti, Fe^{2+}, Fe^{3+}$	[Wang et al., 2022]
Ботуобинскит	Sr	Fe, Zr	Mg	$Ti, Cr, Fe, Al$	[Rezvukhin et al., 2023]
Мирнитит	Sr	Zr, Fe	Mg	$Ti, Cr, Fe, Al$	[Rezvukhin et al., 2023]

\*Позиции  $C$  во всех минералах группы кричтонита занимает преимущественно Ti.

Крупные  $A$ -катионы располагаются в додекаэдре.  $B$ -,  $T$ - и  $C$ - — это позиции занятые более малыми по размеру катионами, находящиеся в октаэдрах и тетраэдрах. Сравнительные

данные по заселенности позиций в минералах группы кричтонита приведены в Табл. 1. Кристаллическая структура кричтонита часто описывается, как состоящая из двух слоев, обозначаемых R и O (Рис. 6). Слой O состоит из больших октаэдров C1, которые образуют 12-членные кольца. В отличие от них, слои R состоят из 6-членных колец, сформированных меньшими октаэдрами C2 и C3. Кроме того, третий слой, R\*, связан с R слоем через центр инверсии. Каждый слой смещен в *ab*-плоскости, что приводит к формированию трех наборов слоев. Эти девять производных слоев укладываются в ромбоэдрическую последовательность (ROR\*)<sup>3</sup>.

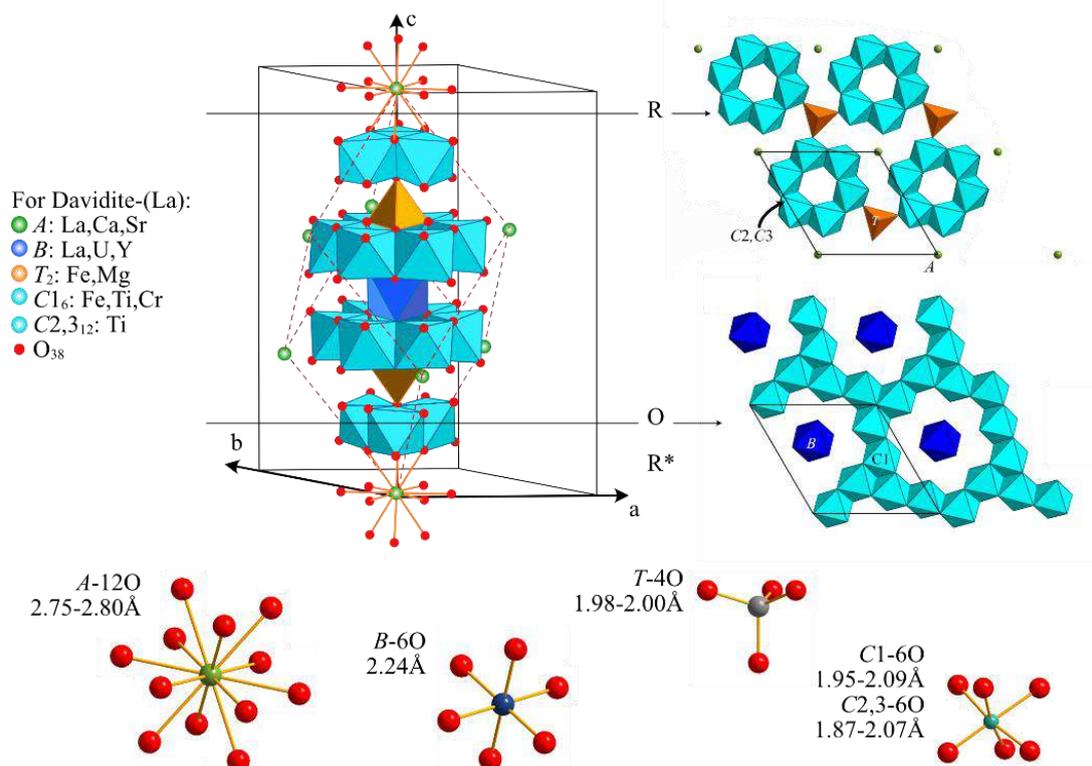


Рис. 6. Кристаллическая структура давидита-(La) – вид из группы кричтонитов (рисовано по [Gatehouse, Grey, Kelly, 1979]). Ромбическая и гексагональная элементарные ячейки показаны соответственно красными пунктирными и черными сплошными линиями. Общая структура характеризуется девятислойной последовательностью укладки (ROR\*)<sup>3</sup>.

В давидите-(La) позиция A может быть занята La, Ce и Ca, а позиция B = U, Y, La, T = Fe<sup>2+</sup>, C1 = Fe<sup>3+</sup>, Ti, Cr, в то время как C2, C3 заняты преимущественно Ti (Рис. 6). Этот координационный полиэдр конденсируется в 9 слоев.

Переменная формула минералов группы кричтонита, показывающая возможность вхождения очень большого числа элементов, показывает потенциальное применение синтетических аналогов минералов этой группы в материаловедении. Минералы группы кричтонита, в том числе давидит-(La), обладают уникальными свойствами, которые делают их привлекательными также с целью иммобилизации радионуклидов [Lumpkin, 2006; Yudintsev et al., 2001]. В предыдущих работах было выявлено, что минералы группы кричтонита устойчивы к воздействию радиации [Gong et al., 1994]. Соединения родственные кричтониту образуются в полифазных керамиках [Yudintsev et al., 2022]. Воздействие температуры на

структуру таких фаз может вызвать возникновение трещин и деформаций. Следовательно, важно исследовать термические свойства различных фаз, включая родственные кричтониту, чтобы избежать серьезного несоответствия между фазами при использовании.

## 1.2 Тепловое расширение неорганических соединений и минералов

Тепловое расширение является одним из ключевых параметров для физической характеристики температурно-зависимого поведения минералов и материалов и имеет очень большое значение как для наук о Земле, так и для материаловедения. Тепловое расширение вызывается ангармоничностью тепловых колебаний атомов и определяется атомно-молекулярным составом вещества, чем слабее химические связи между атомами, тем больше расширение [Bubnova, Firsova, Filatov, 2013]. Количественная характеристика расширения представлена коэффициентом  $\alpha$ , который является относительным приростом значения измеряемого параметра  $i$  при увеличении температуры  $T$  на 1 К:  $\alpha_i (\text{K}^{-1}) = \frac{1}{i} \cdot \frac{di}{dT}$ , где параметр  $i$  может быть любым линейным или угловым параметром кристаллической решетки, атомным расстоянием, длиной или углом химической связи в структуре, или длиной изделия [Filatov, 1990]. Тепловое расширение кристаллической решетки является однородной деформацией и, следовательно, описывается симметричным тензором второго ранга.

Для анизотропных соединений, таких как кристаллические фазы, которые равномерно нагреваются или охлаждаются, результирующее однородное напряжение  $x_{ij}$  можно описать следующим образом:  $x_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T$ , где  $\alpha_{ij}$  — коэффициенты теплового расширения, определяющие симметричный тензор второго ранга, а  $\Delta T$  — изменение температуры [Langreiter, Kahlenberg, 2015]. Например, большинство оксидов имеют коэффициенты теплового расширения при комнатной температуре порядка  $10^{-6}/\text{K}$ .

Один из старейших и наиболее часто используемых методов измерения теплового расширения — это механическая дилатометрия [James et al., 2001]. Смещение, возникающее у образца при увеличении температуры, механически передается на датчик, расположенный вдали от источника тепла, что позволяет построить график смещения в зависимости от температуры, на основе которого можно рассчитать коэффициенты теплового расширения (КТР). Однако, как отмечают Пауфлер и Вебер [1999], данный метод имеет недостаток: учет конечных температурных разниц всегда будет давать "средние значения".

Далее, растет интерес к использованию метода дифракции для оценки данных о тепловом расширении. Эта техника часто применяется для температурно-зависимых исследований на монокристаллах или поликристаллических соединениях с использованием рентгеновской или нейтронной дифракции [Asuvathraman, Kutty, 2014; Ball, Thorogood, Vance, 1992; Kutty et al., 1994; Momin, Mirza, Mathews, 1991; Paufler, Weber, 1999; Sarin et al., 2014].

Программа "RietToTensor" [Bubnova et al., 2018; Firsova et al., 2015] включает следующие этапы обработки данных о тепловом расширении: 1. Анализ дифракционных данных методом

Ритвельда; 2. Вычисление параметров элементарной ячейки; 3. Аппроксимация зависимости параметров элементарной ячейки от температуры; 4. Определение коэффициентов  $\alpha$  вдоль главных осей тензора и ориентация этих осей относительно кристаллографических осей.

Температурные зависимости относительных параметров сначала аппроксимируются многочленами степени от 1 до 3:  $a(T) = p_0 + p_1 \cdot T + p_2 \cdot T^2 + p_3 \cdot T^3$ . Качество аппроксимации определяется методом наименьших квадратов с весовыми коэффициентами.

Компоненты тензора определяются для всех кристаллических систем в кристаллографической системе координат как решение системы из шести уравнений следующего вида:  $\alpha_d = \alpha_{11}x_d^2 + \alpha_{22}y_d^2 + \alpha_{33}z_d^2 + 2\alpha_{12}x_d y_d + 2\alpha_{23}y_d z_d + 2\alpha_{13}x_d z_d$ , где  $\alpha_{ij}$  являются компонентами тензора, а  $x_d$ ,  $y_d$ , и  $z_d$  — направляющие косинусы нормали относительно физических осей кристалла хуз. Термическое расширение вдоль межплоскостного расстояния  $d$ :

$$\alpha_d = \frac{-d_{hkl}^2}{2} \cdot \left( \frac{\partial f}{\partial a} \cdot \frac{da}{dT} + \frac{\partial f}{\partial b} \cdot \frac{db}{dT} + \frac{\partial f}{\partial c} \cdot \frac{dc}{dT} + \frac{\partial f}{\partial \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT} + \frac{\partial f}{\partial \beta} \cdot \frac{d\beta}{dT} + \frac{\partial f}{\partial \gamma} \cdot \frac{d\gamma}{dT} \right), \quad \text{где} \quad d_{hkl} =$$

$f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$  является функцией индексов hkl и параметров ячейки. Система уравнений записывается для плоскостей (100), (010), (001), (110), (101), и (011).

Многофазные керамики были разработаны для иммобилизации и утилизации высокоактивных отходов (ВАО) [Ringwood, 1985]. Для понимания термофизических свойств керамик необходимо тщательное изучение их строения и свойств (расширение при повышенных температурах, устойчивость к радиационному воздействию и др.) [Yudintsev et al., 2022].

Ранее было проведено множество исследований, направленных на изучение термических характеристик фаз, предложенных для таких применений. Пирохлоры  $Ln_2Zr_2O_7$  и  $Ln_2Hf_2O_7$  имеют объемные коэффициенты расширения в диапазоне  $23.4\text{--}31.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в интервале температур  $25\text{--}1400 \text{ } ^\circ\text{C}$  [Kutty et al., 1994]. Монцит  $\text{CePO}_4$  расширяется очень слабо, и его  $\alpha_v$  варьируется от  $21.0$  до  $27.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в интервале температур  $25\text{--}700 \text{ } ^\circ\text{C}$  [Asuvathraman, Kutty, 2014]. Перовскит  $\text{CaTiO}_3$  расширяется в более широком диапазоне:  $37.87\text{--}55.37 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в интервале температур  $25\text{--}1000 \text{ } ^\circ\text{C}$  [Ball, Thorogood, Vance, 1992]. Объемные коэффициенты теплового расширения цирконолита-3Т  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  составляют  $29.49\text{--}31.99 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в том же температурном диапазоне [Ball, Thorogood, Vance, 1992].

Учитывая, что керамики являются поликристаллическими и сложены различными сложными оксидами, мы можем пренебречь анизотропией расширения монокристаллов при обсуждении теплового расширения материала. Поэтому наиболее важно сравнивать объемный коэффициент теплового расширения (КТР).

### 1.3 Магнитные свойства

Для полного представления магнитных явлений в различных структурах необходимо понимать общие аспекты магнитных свойств. Важными характеристиками вещества являются магнитная восприимчивость  $\chi$ , измеряемая в единицах  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  в системе СГС (сантиметр-грамм-секунда) или  $\text{м}^3 \text{ К моль}^{-1}$  в СИ (международная система единиц). Магнитная восприимчивость  $\chi$  — это величина, связывающая намагниченность материала  $M$  ( $\text{см}^3$ ) в ответ на приложенное магнитное поле  $H$ , которое выражается в тесла (Тл).

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Измерение магнитной восприимчивости является классическим и эффективным методом, используемым для выявления магнитных свойств материала. Измерения восприимчивости могут проводиться в постоянном токе для получения информации о статических магнитных свойствах или в переменном токе для исследования динамических свойств. Вклад в магнитную восприимчивость вещества обычно классифицируется как диамагнитный и парамагнитный. Диамагнитные вещества (не содержащие неспаренных электронов) отталкиваются приложенным магнитным полем, тогда как парамагнитные материалы притягиваются к внешне приложенному магнитному полю (с наличием неспаренных электронов).

Начнем с фундаментального свойства всех материалов — **диамагнетизма**, который всегда присутствует, даже если он маскируется более сильным парамагнитным вкладом. Когда это единственный отклик, вещества состоят из атомов, не имеющих суммарных магнитных моментов, так как все орбитали заполнены электронами, которые, согласно принципу запрета Паули, должны иметь разные направления спинов. При наложении магнитного поля возникает отрицательная намагниченность, и восприимчивость становится отрицательной. Это явление возникает из-за взаимодействия между магнитным полем и движением электронов в их орбиталях, поэтому его также называют «орбитальным диамагнетизмом».

Во многих случаях диамагнитная восприимчивость,  $\chi_D$ , настолько мала, что её можно просто игнорировать. Кроме того, она обычно не зависит от температуры и напряженности приложенного поля. Однако в некоторых ситуациях необходимо скорректировать измеренные данные, вычитая диамагнитный вклад. Это относительно простая задача, поскольку диамагнитный вклад не зависит от температуры и может быть точно оценен с использованием табличных значений для составляющих ионов [Bain, Berry, 2008].

В отличие от диамагнетизма, парамагнетизм характерен только для материалов, обладающих неспаренными электронами. В отсутствие внешнего магнитного поля парамагнетик находится в магнитном неупорядоченном газоподобном состоянии, когда магнитные моменты ориентированы с равной вероятностью во всех направлениях. Под влиянием температуры равновесие системы может смещаться, и вследствие теплового

движения частиц направления магнитных моментов могут также непрерывно изменяться. Однако в этом случае результирующий средний магнитный момент парамагнитного вещества всегда будет равен нулю в отсутствие внешнего магнитного поля. В 1895 году Пьер Кюри обнаружил, что магнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре. Зависимость восприимчивости от температуры была далее развита путем включения поля Вейса, что привело к хорошо известному закону Кюри-Вейса:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}}$$

где  $\chi$  – магнитная восприимчивость ( $\text{см}^3 \text{К моль}^{-1}$ ),  $C$  – постоянная Кюри ( $\text{см}^3 \text{К моль}^{-1}$ ), зависящая от вещества,  $T$  – абсолютная температура в кельвинах (К),  $\theta_{CW}$  – температура Кюри-Вейса (К). Постоянная Кюри  $C$  напрямую связана с количеством неспаренных электронов и, однажды определенная, может быть использована для вычисления эффективного магнитного момента на ион,  $\mu_{\text{eff}}$ , который выражается в единицах элементарного магнитного момента – магнитонов Бора,  $\mu_B$ ,

$$[\text{in cgs}] \mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C}, \mu_B$$

Величина температуры Кюри-Вейса  $\theta_{CW}$  связана с напряженностью молекулярного поля, которое можно считать приближенным показателем силы магнитных корреляций между ионами. Положительные значения  $\theta_{CW}$  возникают, когда молекулярное поле выравнивается с внешним полем, указывая на **ферромагнитные** взаимодействия (ФМ), тогда как отрицательные значения  $\theta_{CW}$  свидетельствуют об **антиферромагнитных** взаимодействиях (АФ). В ферромагнитных материалах, в областях, известных как "домены Вейса", все спины выровнены параллельно. При наложении внешнего магнитного поля это выравнивание сохраняется до тех пор, пока температура не превысит критическую температуру  $T_C$ , которая является температурой Кюри. Напротив, в антиферромагнитных веществах спины выровнены антипараллельно. Температура, ниже которой действует кооперативное взаимодействие, называется температурой Нееля,  $T_N$ .

По мере приближения температуры к  $|\theta_{CW}|$  ожидаются отклонения от закона Кюри-Вейса, которые могут включать переход в магнитное упорядоченное или замороженное состояние. Для ферромагнетиков часто наблюдается, что  $T_C \approx \theta_{CW}$ , тогда как для антиферромагнетиков обычно наблюдаются большие отклонения,  $T_N < |\theta_{CW}|$ , из-за упрощенного определения молекулярного поля. В некоторых случаях значение может быть еще больше подавлено из-за эффекта фрустрации.

**Ферримагнетизм** (Фим), описывающий относительное расположение магнитных моментов, представляет собой третий тип коллективного магнитного поведения. Ферримагнитные материалы характеризуются доменной структурой, которая может состоять из двух или более подрешеток, расположенных антипараллельно друг другу. Ферримагнетики обладают восприимчивостью, которая качественно напоминает ферромагнитную, особенно

вблизи  $T_C$ . Ферромагнитные переходы можно отличить от ферромагнитных по значению насыщения их восприимчивости, которое будет меньше полного магнитного момента. На Рис. 7 показаны примеры описанных магнитных упорядочений.

В отличие от трех предыдущих типов магнитного упорядочения, некоторые категории веществ замерзают в магнитно неупорядоченное состояние, подобное аperiodическому стеклу, и поэтому называются "**спиновыми стеклами**". Температура застывания спинового стекла,  $T_f$ , обычно отмечается пиком восприимчивости, который напоминает пики, наблюдаемые в антиферромагнетиках, измеренные в условиях охлаждения без поля (ZFC из «zero-field-cooled»). Однако при измерении в условиях охлаждения с полем (FC из «field-cooled») восприимчивость спинового стекла будет температурно-независимой ниже  $T_f$ , что приводит к значительному расхождению между FC и ZFC. Ключевым признаком перехода в состояние спинового стекла являются измерения частотно-зависимой восприимчивости переменного тока, при которых переход должен смещаться к более высоким температурам с увеличением частоты осцилляции поля [Mugiraneza, Hallas, 2022].

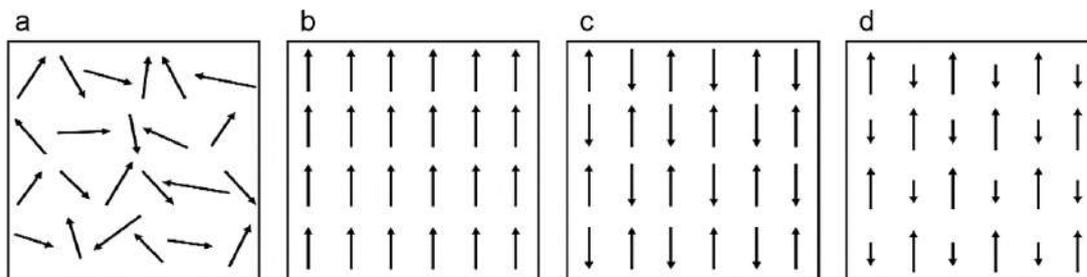


Рис. 7. Схемы парамагнетиков (a), ферромагнетиков (b), антиферромагнетиков (c) и ферримагнетиков (d).

## Глава 2. Методы исследования

### 2.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) и дисперсионная спектроскопия по длине волны (ДСпВ)

Зерна исследуемых образцов минералов (размером 0.5–2 мм) отбирались вручную и помещались в эпоксидную смолу. Зерна образцов исследовались на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, оснащённом спектрометром Oxford Instruments X-Max 20 в ресурсном центре «Геомодель» СПбГУ. Фотографии образцов делались в режиме обратнорассеянных электронов (ОРЭ), контрастность изображения ОРЭ отражает атомный номер элемента. Количественные анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ для обеспечения регистрации рентгеновского излучения от всех важных элементов с разрешением до 4 нм. Использовался ток пучка 1.8 нА, время регистрации составляло от 30 с до 60 с в зависимости от целей анализа. Для количественного определения использовали стандарты MAC (Micro Analysis Consultants Ltd., Великобритания) и эталонные стандарты Geller (микроаналитическая лаборатория Геллера).

Зерна метамиктного цирконолита (см. 3.5.1) были изучены методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEOL 5900LV SEM в Музее естественной истории (Лондон). Цирконолит был проанализирован с помощью электронного микрозонда Camega SX-100 (NHM, Лондон) с дисперсией по длине волны. 138 точечных анализов были получены при следующих аналитических условиях: 20 кВ ускоряющее напряжение, ток пучка 20 нА и диаметр пучка 1 мм. В качестве стандартов использовались хорошо охарактеризованные природные минералы и синтетические соединения.

### 2.2 Анализ дифракции отражённых электронов (ДОЭ)

Дифракция отражённых электронов (ДОЭ) зерен силикатов тория (см. 3.2.6) был выполнена с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N, оснащённого детектором Nordlys Nano EBSD. Данные о составе и структуре, включая точечные измерения, а также картирование, собирались и обрабатывались с помощью программных пакетов Oxford AzTec и Channel5. Для индентификации дифракционных картин и идентификации фаз использовались данные по ториту из работы Fuchs, Gebert, [1958] и данные по структуре монацита для хуттонита [Ni, Hughes, Mariano, 1995].

### 2.3 Рамановская спектроскопия

Для исследования особенностей метамиктных и нагретых образцов минералов была использована Рамановская спектроскопия с использованием Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 в сочетании с микроскопом Olympus BX41. Раман-спектры возбуждались  $\text{Ar}^+$  лазером (514 нм), твердотельным лазером (532 нм) и He-Cd лазером (325 нм) в диапазоне от 100 до

4000  $\text{cm}^{-1}$ . Размер пятна лазерного луча составлял 5 мкм. Обработка спектров проводилась с использованием программного обеспечения LabSpec и Origin. Спектральное разрешение составляло 2  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.4 Термический анализ

Термический анализ проводится на приборе NETZSCH STA 429 в лаборатории Института химии силикатов РАН, Санкт-Петербурге. Поликристаллические образцы массой от 10 до 40 мг прессовали в таблетки (давление прессования около 8  $\text{кг/мм}^2$ ) и помещали в алюминиевые тигли для проведения экспериментов. Максимальная температура экспериментов составляла 1500 °С, при скорости нагрева не более 20 °С в минуту. Измерения выполнялись на воздухе или в атмосфере аргона в зависимости от требований и задач к эксперименту.

## 2.5 Порошковая рентгеновская дифракция

*В Санкт-Петербурге.* Для выполнения порошковой рентгеновской дифракции (ПРД) на образцах минералов использовался дифрактометр Miniflex II от компании Rigaku в Ресурсном центре «РДМИ», СПбГУ. Дифрактометры Miniflex II в Ресурсном центре оснащены медным и кобальтовым анодом. Помимо кобальтового анода, так как образцы минералов не содержат значительных количеств Fe и Mn, использовался также медный анод.

Для получения данных по высокотемпературной рентгеновской дифракции использовался дифрактометр Ultima IV от Rigaku, в РЦ «РДМИ».

*В Лилле.* Порошковую рентгеновскую дифракцию выполняли при комнатной температуре для уточнения кристаллической структуры новых синтетических соединений. Анализ проводили с использованием дифрактометра D8 Advance от Bruker, расположенного в Институте Шеврёля, Лилль.

## 2.6 Синтез методом твердофазных реакций в вакууме

Методом твердофазного синтеза получены образцы новых кричтонитоподобных соединений. Метод твердофазных реакций заключается в том, что химическая фаза, которая минимизирует свободную энергию, наиболее благоприятна для зарождения и роста. В целом, этот метод синтеза требует высоких температур и контролируемой атмосферы для выполнения. В этих экспериментах во избежание окисления Mn и V использовался вакуум со значениями порядка  $1 \times 10^{-2}$  КПа.

Сперва прекурсоры смешивают в стехиометрических соотношениях и тщательно растирают в агатовой ступке. Этанол добавляется для лучшего смешивания и измельчения. Затем смесь сушат при 100 °С для удаления этанола. После сушки прекурсоры прессуют в таблетки массой 80 мг и помещают в вакуумную кварцевую трубку диаметром 6–8 мм. Затем эту трубку нагревают в печи при необходимой температуре. Использованные стехиометрии

представлены в Табл. 2.

Табл. 2. Стехиометрия успешно синтезированных соединений.

Соединения	Название образцов	Соотношение реагентов									
LaMn <sub>3</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub>	LaMTO	0.5	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.25	TiO <sub>2</sub>	1.75	Ti	3	MnO		
LaMn <sub>3</sub> Ti <sub>13</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>38</sub>	LaMTFO	0.5	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	TiO <sub>2</sub>	2	Fe	1.5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	MnO <sub>2</sub>
CeMn <sub>3</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub>	CeMTO	1	CeO <sub>2</sub>	16.5	TiO <sub>2</sub>	1.5	Ti	3	MnO		
NdMn <sub>3</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub>	NdMTO	0.5	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.75	TiO <sub>2</sub>	1.25	Ti	3	MnO		
CaMn <sub>3</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub>	CaMTO	1	CaCO <sub>3</sub>	17	TiO <sub>2</sub>	1	Ti	3	MnO		
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub>	CaFTO	1	SrCO <sub>3</sub>	17	TiO <sub>2</sub>	1	Ti	1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	Fe
SrMn <sub>3</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub>	SrMTO	1	SrCO <sub>3</sub>	17	TiO <sub>2</sub>	1	Ti	3	MnO		
SrMn <sub>3</sub> Ti <sub>14</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>38</sub>	SrMTFO	1	SrCO <sub>3</sub>	14	TiO <sub>2</sub>	2	Fe	1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	MnO <sub>2</sub>
SrFe <sub>3</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub>	SrFTO	1	SrCO <sub>3</sub>	17	TiO <sub>2</sub>	1	Ti	1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	Fe
BaMn <sub>3</sub> Ti <sub>18</sub> O <sub>38</sub>	BaMTO	1	BaCO <sub>3</sub>	17	TiO <sub>2</sub>	1	Ti	3	MnO		

Табл. 3. Синтезированные соединения кричтонита и их количество в пробах.

Образец №.	XII A <sub>1</sub>	VI B <sub>1</sub>	IV T <sub>2</sub>	VI C <sub>16</sub> VI C <sub>26</sub> VI C <sub>36</sub>	O <sub>38</sub>	Кол-во (вес. %) желаемой кричтонитовой фазы.
33	Na <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>10</sub> Ti <sup>3+</sup> <sub>8</sub>	O <sub>38</sub>	85%
1	Ba <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>14</sub> Ti <sup>3+</sup> <sub>4</sub>	O <sub>38</sub>	95%
2	Ba <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>3</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>14</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>4</sub>	O <sub>38</sub>	94%
3	Ca <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>14</sub> Ti <sup>3+</sup> <sub>4</sub>	O <sub>38</sub>	91%
4	Ca <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>3</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>14</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>4</sub>	O <sub>38</sub>	67%
5	Sr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>14</sub> Ti <sup>3+</sup> <sub>4</sub>	O <sub>38</sub>	94%
6	Sr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>14</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>4</sub>	O <sub>38</sub>	100%
17	Sr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>14</sub> Cr <sup>3+</sup> <sub>4</sub>	O <sub>38</sub>	93%
27 (MAW157)	Sr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	V <sup>4+</sup> <sub>14</sub> V <sup>3+</sup> <sub>4</sub>	O <sub>37.5</sub>	92%
28-jl	Sr <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>14</sub> Ti <sup>3+</sup> <sub>4</sub>	O <sub>37.5</sub>	95%
30	Sr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>14</sub> Sc <sup>3+</sup> <sub>4</sub>	O <sub>38</sub>	64%
8	Bi <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	V <sup>4+</sup> <sub>13</sub> V <sup>3+</sup> <sub>5</sub>	O <sub>37.5</sub>	96%
9	Bi <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	V <sup>4+</sup> <sub>13</sub> V <sup>3+</sup> <sub>5</sub>	O <sub>38</sub>	60%
14	Y <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	V <sup>4+</sup> <sub>13</sub> V <sup>3+</sup> <sub>5</sub>	O <sub>37</sub>	50%
12	Y <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	V <sup>4+</sup> <sub>12</sub> V <sup>3+</sup> <sub>6</sub>	O <sub>38</sub>	30%
13	Y <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	V <sup>4+</sup> <sub>12</sub> V <sup>3+</sup> <sub>6</sub>	O <sub>38</sub>	No
15	Ce <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	V <sup>4+</sup> <sub>13</sub> V <sup>3+</sup> <sub>5</sub>	O <sub>38</sub>	50%
37	Y <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>13</sub> Ti <sup>3+</sup> <sub>5</sub>	O <sub>38</sub>	10%
16	La <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>13</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>5</sub>	O <sub>38</sub>	92%
18	La <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>13</sub> Ti <sup>3+</sup> <sub>5</sub>	O <sub>38</sub>	96%
31	La <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>10</sub> Ti <sup>3+</sup> <sub>8</sub>	O <sub>38</sub>	80%
32	La <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>10</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>8</sub>	O <sub>38</sub>	30%
34	Ce <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>13</sub> Ti <sup>3+</sup> <sub>5</sub>	O <sub>38</sub>	97%
23	Nd <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>13</sub> Ti <sup>3+</sup> <sub>5</sub>	O <sub>37.5</sub>	91%
24	Nd <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>13</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>5</sub>	O <sub>37.5</sub>	74%
38	Sm <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>13</sub> Ti <sup>3+</sup> <sub>5</sub>	O <sub>38</sub>	85%
36	Gd <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup> <sub>13</sub> Ti <sup>3+</sup> <sub>5</sub>	O <sub>38</sub>	62%

Для кричтонитов в системе Sr-Mn-Ti(Fe)-O, содержащих двухвалентный катион в А-позиции, была использована дополнительная декарбонизации реактива SrCO<sub>3</sub>. На первом

этапе прекурсоры  $\text{SrTi}^{4+}_{16.5}\text{O}_{34}$  и  $\text{SrTi}^{4+}_{14}\text{O}_{29}$  были получены путем нагревания стехиометрических количеств  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  на воздухе при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 часов. После этого их смешивали с  $\text{MnO}$ , металлическим  $\text{Ti}$  и  $\text{TiO}_2$  для получения  $\text{SrMn}^{3+}_3\text{Ti}^{4+}_{14}\text{Ti}^{3+}_4\text{O}_{38}$  и с  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для получения  $\text{SrMn}^{3+}_3\text{Ti}^{4+}_{14}\text{Fe}^{3+}_4\text{O}_{38}$ . Температуру в печи повышали до  $950\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов и поддерживали в течение 12 часов, а затем повышали до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1.5 часов со временем выдержки 48 часов. На финальной стадии образцы охлаждали до комнатной температуры, выключив печь. Из 27 опробованных систем в 12 обнаружены искомые кричтонитовые фазы в количествах более 90 вес. % (Табл. 3).

Для кричтонитов в системе  $\text{Sr-Mn-Ti(Fe)-O}$ , содержащих двухвалентный катион в А-позиции, была использована дополнительная декарбонизации реактива  $\text{SrCO}_3$ . На первом этапе прекурсоры  $\text{SrTi}^{4+}_{16.5}\text{O}_{34}$  и  $\text{SrTi}^{4+}_{14}\text{O}_{29}$  были получены путем нагревания стехиометрических количеств  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  на воздухе при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 часов. После этого их смешивали с  $\text{MnO}$ , металлическим  $\text{Ti}$  и  $\text{TiO}_2$  для получения  $\text{SrMn}^{3+}_3\text{Ti}^{4+}_{14}\text{Ti}^{3+}_4\text{O}_{38}$  и с  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для получения  $\text{SrMn}^{3+}_3\text{Ti}^{4+}_{14}\text{Fe}^{3+}_4\text{O}_{38}$ . Температуру в печи повышали до  $950\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов и поддерживали в течение 12 часов, а затем повышали до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1.5 часов со временем выдержки 48 часов. На финальной стадии образцы охлаждали до комнатной температуры, выключив печь.

## 2.7 Измерения магнитных свойств

Исследование магнитных свойств необходимо для понимания мультиферроиков. Макроскопическая намагниченность в целом зависит от магнитного поля  $H$  и температуры  $T$ . Термин «намагниченность» (magnetization) предпочтителен для измерений, выполняемых при фиксированной температуре с изменяющимся приложенным полем, тогда как «восприимчивость» (susceptibility) чаще используется для обозначения измерений, выполняемых с изменяющейся температурой и фиксированным приложенным полем. но в разговорной речи эти термины часто используются как синонимы.

Измерения магнитной восприимчивости можно проводить с помощью приложенного поля постоянного тока (DC - direct current) или переменного тока (AC - alternating current). При измерении постоянного тока поле поддерживается постоянным, и измерение проводится в условиях равновесия. И наоборот, при измерении восприимчивости к переменному току поле осциллирует, вызывая зависящую от времени намагниченность, которая дает представление о динамике материала. При измерении переменного тока отклик также может зависеть от частоты, с которой поле чередуется.

В этой работе измерения магнитной восприимчивости и намагниченности проводились с использованием Dynacool-PPMS (системы измерения физических свойств) от Quantum Design. Установка может достигать напряженности магнитного поля до 9 Тесла и выполнять сканирование температуры от 1.8 К до 400 К.

Измерения восприимчивости проводились в режиме охлаждения в нулевом поле (ZFC – Zero Field cooling), при котором образец охлаждается до температуры магнитного упорядочения без приложения внешнего поля, а затем включается необходимое магнитное поле при самой низкой температуре и во время нагревания измеряется намагниченность. Последующее измерение намагниченности при охлаждении в магнитном поле называется режимом охлаждения в поле (FC – Field Cooling). Исходное состояние материала при измерении восприимчивости зависит от того, был ли образец измерен в условиях FC или ZFC. Расхождение между измерениями, выполненными в условиях FC и ZFC, часто называемое расщеплением, указывает на гистерезис (зависимость от истории магнитного поля), который может указывать на различные упорядоченные и замороженные магнитные состояния.

После сбора данных об измерении восприимчивости можно проанализировать зависимость восприимчивости и её обратной величины от температуры. Путём аппроксимации температурной зависимости можно определить как постоянную Кюри, так и температуру Кюри-Вейса.

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_{CW}}{C}$$

После определения постоянной Кюри, можно использовать её для расчета эффективного магнитного момента на ион в единицах магнетонов Бора:  $\mu_{\text{эфф,экс}} = \sqrt{8C}$ ,  $\mu_B$ . Этот эффективный момент можно напрямую сравнить с теоретически рассчитанным значением. Эффективный магнитный момент для иона определяется как  $\mu_{\text{эфф,теор}} = g_J \cdot \sqrt{J(J+1)}$ ,  $\mu_B$ , который зависит только от полного углового момента  $J$  и g-тензора  $g_J$ . В соединениях, содержащих несколько магнитных ионов на формульную единицу, общий эффективный момент определяется суммированием квадратов индивидуальных эффективных моментов.

## 2.8 Нейтронная порошковая дифракция (НПД)

Обнаружение магнитного упорядочения или перехода спинового замораживания (quenching) с помощью магнитной восприимчивости обычно несложно, поскольку они обычно отмечаются резким разрывом. Качественный вид разрыва, его зависимость от поля и его реакция на условия охлаждения полем (FC) и охлаждения без поля (ZFC) дают ключевую информацию, которая может быть использована для определения природы упорядоченного или замороженного состояния. Однако во всех случаях, кроме самых простых, определение точной конфигурации спина требует дополнительных экспериментов, в частности дифракции нейтронов.

Подобно рентгеновским лучам, пучок нейтронов может обнаруживать структурную информацию о материалах, так как его длина волны сопоставима с межатомным расстоянием в твердых телах и жидкостях. Причем, нейтроны также имеют некоторые уникальные преимущества: нейтроны взаимодействуют с атомным ядром через сильное ядерное

взаимодействие, тогда как рентгеновские лучи взаимодействуют с электронами через электромагнитное взаимодействие. Следовательно, отклик нейтронов от легких атомов значительно выше, чем у рентгеновских лучей. Нейтрон обладает большой глубиной проникновения, что полезно для исследования материалов в экстремальных условиях, таких как низкие/высокие температуры, высокие давления, сильные магнитные и электрические поля, так как эти эксперименты требуют экранов, которые препятствуют применению рентгеновских лучей. Нейтрон также несет магнитный момент, который может взаимодействовать со спинами электронов. Это делает нейтроны отличным инструментом для определения магнитных свойств вещества, таких как магнитное упорядочение, магнитные возбуждения и флуктуации спинов.

Кристаллическую структуру NdMTO, CaMTO, CaFTO, BaMTO, SrMTO, SrFTO и SrMTFO охарактеризовали методом нейтронной порошковой дифракции (НПД). НПД высокого разрешения была выполнена в Институте Лауэ Ланжевена (ILL) на канале D20 с длиной волны = 1.36–1.54 Å (угол взлета 118°) для точного определения кристаллической структуры, поскольку коэффициент рассеяния между Ti (3.43 fm), Mn (-3.73 fm) и Fe (-9.45 fm) различен и позволяет идентифицировать возможное катионное упорядочение (см. таблицу 2.3 в Hutchings et al., 2005). Анализ данных НПД выполнялся с помощью программного пакета Fullprof [Rodríguez -Carvajal, 1993].

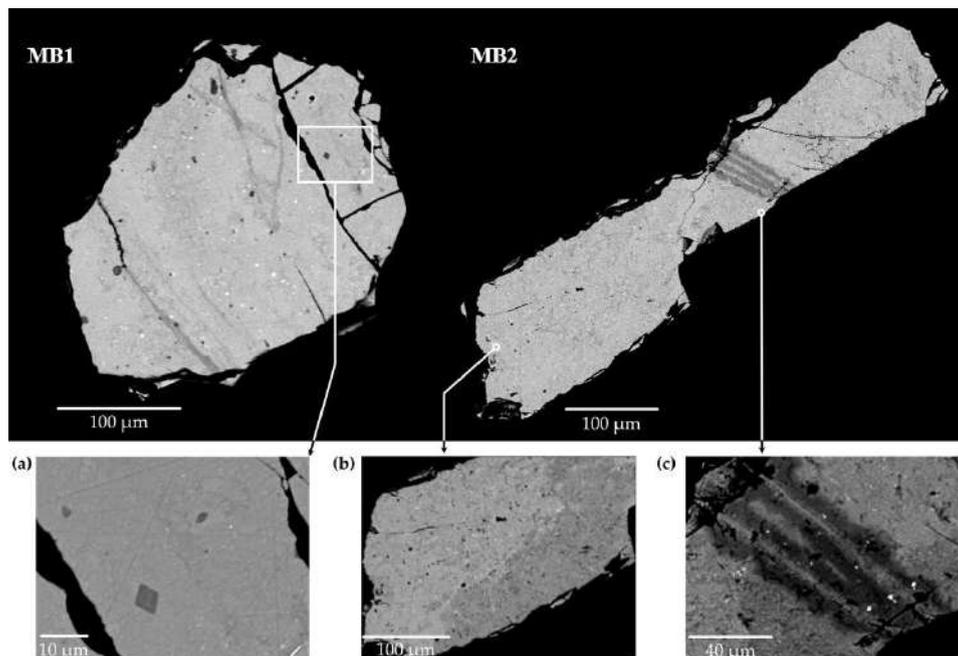
## Глава 3. Эволюция метамиктных минералов с ростом температуры

Эта глава представляет собой всестороннее исследование шести метамиктных минералов. Результаты исследования описываются в порядке сложности структур — от простых до сложных. Начинается глава с результатов исследования браннерита,  $UTi_2O_6$  и торита,  $ThSiO_4$ , а далее обсуждение переходит к фергусониту-(Y),  $YNbO_4$  и самарскиту-(Y),  $YFeNb_2O_8$  — ниобатам лантаноидов и актиноидов. Далее в главе рассматриваются цирконолит,  $CaZrTi_2O_7$  и давидит-(La) — представитель семейства с общей формулой  $ABT_2C_{18}O_{38}$ . Последний характеризуется способностью вмещать в структуру очень широкий спектр химических элементов. Помимо этого, его структура также является наиболее сложной среди рассматриваемых оксидных минералов.

### 3.1 Браннерит<sup>8</sup>

#### 3.1.1 Химический состав

Исходные зерна метамиктного браннерита (обозначенные как **MB1** и **MB2**) и нагретое зерно браннерита (**MB3**) были исследованы методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМК), изображение в режиме обратно рассеянных электронов (ОРЭ) показано на [Рис. 8](#).



**Рис. 8.** Ненагретых зерна браннерита содержат примеси, увеличенные участки зерен показаны на рисунках (а-с). Ромбический кристалл пирохлора виден на (а). Измененная область хорошо представлена в зерне «**MB2**»( b,c).

Основными компонентами метамиктных зерен браннерита являются: 51.9-58.3 вес.%  $UO_2$ , 32.8-36.6 вес.%  $TiO_2$ , 3.9-6.6 вес.%  $ThO_2$ . В качестве примесей содержатся 0.8 вес.%  $Fe_2O_3$ , 0.8 вес.%  $CaO$ , 0.9 вес.%  $PbO$ , 0.8 вес.%  $SiO_2$ , 0.5 вес.%  $Na_2O$ . Химические анализы (среднее из 5 анализов для **MB1**, 15 анализов для **MB2** и 7 анализов для **MB3**), диапазоны и

<sup>8</sup> Браннерит: Идеальная формула  $UTi_2O_6$ . Пространственная группа:  $C2/m$ , см. 1.1.1.

формульные коэффициенты приведены в **МВ1** – гетерогенный браннерит, на **Рис. 8** показана растровая электронная фотография, свидетельствующая о неравномерном распределении элементов. На некоторых участках видны следы преобразования первичного браннерита. Зоны вдоль трещины являются более «темными». Общая сумма в анализах этой области снижается до ~95%, что свидетельствует о концентрации в этих областях легких элементов, при этом содержание SiO<sub>2</sub> увеличивается до 0.5 вес.%. Другие участки в **МВ1** не содержат SiO<sub>2</sub>. Несколько кристаллов с ромбическим сечением и размерами 5-8 мкм были идентифицированы как богатый ураном пирохлор с ~10 вес. % H<sub>2</sub>O (**Табл. 4**). В качестве стандартов использовались Ti - металл, Fe - металл, Nb - металл, SiO<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, ThO<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, NaCl и PbS.

**Табл. 4.** Химический состав метамиктного и нагретого браннерита (**МВ1**, **МВ2** и **НВ3**). Коэффициенты формулы рассчитаны на основе "B"<sub>2</sub> или "O"<sub>6</sub>.

Оксиды (вес. %)	<b>МВ1- метамиктный</b>			<b>МВ2- метамиктный</b>			<b>НВ3- нагретый</b>		
	Среднее	Диапазон	Отклонение	Среднее	Диапазон	Отклонение	Среднее	Диапазон	Отклонение
TiO <sub>2</sub>	35.66	35.36-36.02	0.2	35.35	32.78-36.17	0.76	37.28	36.2-37.89	0.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.68	0.25-0.75	0.21	0.86	0.25-1.37	0.53	0.26	0.11-0.36	0.09
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							0.47	0.37-0.54	0.09
SiO <sub>2</sub>	0.3	0.3-0.3	/	1.45	0.77-1.73	0.39	0.14	0-0.22	0.07
UO <sub>2</sub>	56.22	55.35-57.55	0.97	56.11	51.88-58.29	2.05	57.07	51.44-59.38	2.92
ThO <sub>2</sub>	5.35	3.86-6.17	0.74	4.89	3.86-6.53	0.62	6.2	4.04-12.51	3.21
CaO	0.67	0.37-1.02	0.2	0.87	0.37-1.57	0.37	1.02	0.78-1.21	0.19
Na <sub>2</sub> O				0.52	0.46-0.56	0.05			
PbO	1.06	0.64-1.43	0.22	0.72	0.33-1.17	0.26	0.45	0.36-0.68	0.12
Total	99.56	99-100.26		98.89	97.08-100.11		102.65	101.28-104.47	

Ф.К.	"B" <sub>2</sub>	"O" <sub>6</sub>	"B" <sub>2</sub>	"O" <sub>6</sub>	"B" <sub>2</sub>	"O" <sub>6</sub>
Ti	1.94	1.92	1.86	1.86	1.97	1.95
Fe <sup>3+*</sup>	0.04	0.02	0.04	0.02	0.01	0.01
Nb					0.01	0
Si	0.02	0.02	0.1	0.1	0.01	0.01
Σ	2	1.96	2	1.98	2	1.97
U	0.91	0.9	0.87	0.87	0.89	0.88
Th	0.09	0.09	0.08	0.08	0.09	0.09
Ca	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.07
Na			0.07	0.03		
Pb	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Σ	1.06	1.05	1.09	1.06	1.07	1.06
O	6.06	6	5.99	6	5.2	6
□ <sup>+</sup>	/	0.12	/	0.28	/	0.05

\* Все железо рассчитано как Fe<sup>3+</sup>

Согласно результатам анализа, браннерит из Акчатау и содержит значительное количество тория, таким образом образующего твердый раствор с торутитом, ThTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Интересно, что редкоземельные элементы в изученных образцах не обнаружены. Сумма представленных анализов очень близка к 100 вес.%. Гидратации образцов не наблюдается.

Присутствие небольшого количества свинца может быть результатом радиоактивного распада.

**МВ1** – гетерогенный браннерит, на [Рис. 8](#) показана растровая электронная фотография, свидетельствующая о неравномерном распределении элементов. На некоторых участках видны следы преобразования первичного браннерита. Зоны вдоль трещины являются более «темными». Общая сумма в анализах этой области снижается до ~95%, что свидетельствует о концентрации в этих областях легких элементов, при этом содержание SiO<sub>2</sub> увеличивается до 0.5 вес.%. Другие участки в **МВ1** не содержат SiO<sub>2</sub>. Несколько кристаллов с ромбическим сечением и размерами 5-8 мкм были идентифицированы как богатый ураном пирохлор с ~10 вес. % H<sub>2</sub>O.

Помимо включений других минералов, в обоих зернах видны небольшие «ярко-белые» пятна размером 0.4-3 мкм ([Рис. 8](#)). Их состав не может быть определен однозначно из-за технических ограничений метода и захвата элементов из окружающей браннеритовой матрицы. В [Табл. 5](#) приведен их средний химический состав с суммарными значениями, нормированными на 100 процентов. Высокие содержания PbO и S позволяют предположить, что это галенит, PbS.

[Табл. 5.](#) Химический состав включений в **МВ1** и **МВ2**.

Сред. содержания	S	CaO	TiO <sub>2</sub>	PbO	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Нормализованная сумма
<b>МВ1</b>	17.05	0.25	9.66	50.29	2.69	20.06	100
<b>МВ2</b>	20.88	0.21	5.88	60.35	0.91	12.15	100

Зерно **МВ2** еще менее однородно по сравнению с **МВ1**. В [Табл. 5](#) приведен его химический состав по результатам 15 анализов. Зерно **МВ2** характеризуется наличием измененных зон, где содержание SiO<sub>2</sub> достигает 1.5-1.7 вес. % ([Рис. 8, МВ2](#)).

Формула для **МВ1** была первоначально рассчитана на основе O=6: (U<sub>0.90</sub>Th<sub>0.09</sub>Ca<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.02</sub>)<sub>Σ=1.05</sub>(Ti<sub>1.92</sub>Fe<sub>0.02</sub>Si<sub>0.02</sub>)<sub>Σ=1.96</sub>O<sub>6□<sup>+</sup>0.12</sub>. Учитывая наличие изменённых зон, точность расчета по кислороду довольно низкая. Приведём другую формулу, рассчитанную на основе B=2: (U<sub>0.91</sub>Th<sub>0.09</sub>Ca<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.02</sub>)<sub>Σ=1.06</sub>(Ti<sub>1.94</sub>Fe<sub>0.04</sub>Si<sub>0.02</sub>)<sub>Σ=2</sub>O<sub>6.06</sub>.

Формулы для **МВ2** таковы: (U<sub>0.87</sub>Th<sub>0.08</sub>Na<sub>0.07</sub>Ca<sub>0.06</sub>Pb<sub>0.01</sub>)<sub>Σ=1.09</sub>(Ti<sub>1.86</sub>Fe<sub>0.04</sub>Si<sub>0.10</sub>)<sub>Σ=2</sub>O<sub>5.99</sub> и (U<sub>0.87</sub>Th<sub>0.09</sub>Na<sub>0.03</sub>Ca<sub>0.06</sub>Pb<sub>0.01</sub>)<sub>Σ=1.06</sub>(Ti<sub>1.86</sub>Fe<sub>0.02</sub>Si<sub>0.10</sub>)<sub>Σ=1.06</sub>O<sub>6□<sup>+</sup>0.28</sub>, рассчитанные теми же методами, которые описаны выше, соответственно.

В целом, химический состав изученного браннерита отвечает стехиометрии AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, где A = U и Th; B = Ti и Fe.

Другое зерно **МВ3** было прокалено в кислородной атмосфере при 1200 °C в течение 4 часов. Его химический состав также приведен в [Табл. 4](#) для сравнения. Химический состав отожженного браннерита аналогичен составу метамиктного зерна. Прокаленный браннерит становится более однородным, хотя текстура становится сильно пористой. На увеличенном

изображении ОРЭ наблюдаются многочисленные яркие пятна (0.2–1 мкм). Однако их состав определить не удалось из-за малого размера.

### 3.1.2 Рамановская спектроскопия

Ранее Фрост и Бедди [Frost, Reddy, 2011b] описали Рамановские спектры браннерита. Чараламбус с соавторами [Charalambous et al., 2012] исследовали частично метамиктный браннерит. Рамановские спектры показывали широкие полосы в диапазоне 50-1100  $\text{cm}^{-1}$ . Чжан с соавторами [Zhang et al., 2013] отсняли Рамановские спектры природного и синтетического браннерита и идентифицировали 12 колебательных мод. Помимо этого, в своей работе они установили взаимосвязь между спектрами и структурой, а также выявили некорректные неправильные интерпретации Рамановских спектров, сделанные в предыдущих работах.

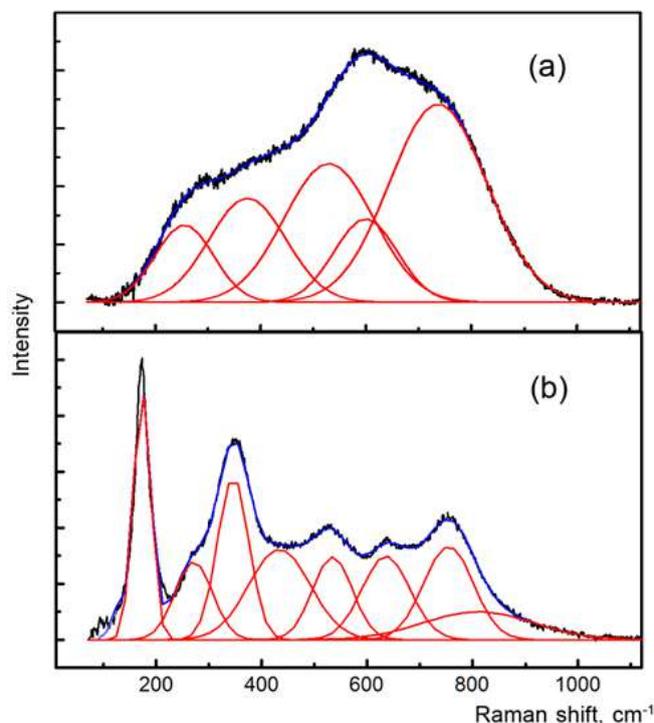


Рис. 9. Рамановские спектры метамиктного (а) и нагретого браннерита (б).

Нами были отсняты Рамановские спектры браннерита в диапазоне 90–3500  $\text{cm}^{-1}$  как для метамиктных, так и для отожженных образцов. Рамановский спектр метамиктного браннерита демонстрирует лишь несколько широких и перекрывающихся полос (Рис. 9 а). Полосы сосредоточены в диапазоне 90–1200  $\text{cm}^{-1}$ .

В Рамановских спектрах не наблюдается колебаний О-Н, свидетельствующих о возможной гидратации характерной для метамиктных минералов, как будет далее показано мной. Слабо интенсивные полосы О-Н колебаний наблюдаются только в областях, близких к трещинам (Рис. 8 с), что свидетельствует о незначительной гидратации на этих участках.

Нагретое зерно браннерита более однородно. Полосы в Рамановских спектрах являются очень интенсивными и острыми (Рис. 9 б). Спектр браннерита прекрасно согласуется с Рамановским спектром отожженного браннерита, приведенным в работе Чжан и соавторов [2013]. Сравнение полученных данных с литературными приведено в Табл. 6.

Табл. 6. Рамановские полосы и их распределение в отожженном исследуемом образце браннерита и данные из литературных источников [Frost, Reddy, 2011b; Zhang et al., 2013].

Данная работа	Литературные данные			
	Нагретый браннерит [Frost, Reddy, 2011b]		Естественный и синтетический браннерит [Zhang et al., 2013]	
нагретый <b>НВЗ</b>				
Рамановский сдвиг (cm <sup>-1</sup> )	Рамановский сдвиг (cm <sup>-1</sup> )	Интерпретация	Рамановский сдвиг (cm <sup>-1</sup> )	Интерпретация
174	171	изгибные колебания O–Ti–O	~171	изгибные колебания Ti–O
284	269	внеплоскостные изгибные колебания U <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>	~265	колебания O–Ti–O
348	356	колебания удлинения группы U <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> или U <sub>2</sub> O(OH)	~356	колебания O–Ti–O
517	400-600	колебания Ti–O или U–O	400-600	колебания U–O
641	641	симметричное растяжение Ti–O	~490 ~640	колебания O–Ti–O асимметричное растяжение Ti–O
769	766	симметричное растяжение (UO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup>	~760	симметричное растяжение O–Ti–O, <u>не</u> симметричное растяжение (UO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup>

### 3.1.3 Высокотемпературная рентгеновская порошковая дифракция

Чтобы определить температуру рекристаллизации и наблюдать процесс кристаллизации браннерита *in situ*, на метамиктном образце была выполнена рентгеновская порошковая дифракция. На Рис. 10 показана эволюция метамиктного браннерита с ростом температуры. В течение всего процесса нагревания наблюдались дифракционные пики платиновой подложки и неизвестной примеси.

Предыдущие исследования показывают, что температура рекристаллизации браннерита из скважины Крокер (Южная Австралия) находится в диапазоне 800-900 °C [Charalambous et al., 2012]. Адлер и Пуиг [Adler, Puig, 1961] определили начало рекристаллизации браннерита в 550 °C. Браннерит из шахты Эль-Кабриль (Испания) кристаллизуется между 900 и 1100 °C, хотя сам процесс начинается раньше в диапазоне 500-700 °C [Valek et al., 2007]. Однако наши исследования показали, что браннерит из Акчатау рекристаллизуется при температуре 625–650 °C. При температуре выше 625 °C происходит быстрое появление интенсивных дифракционных максимумов, что свидетельствует о начале процесса рекристаллизации.

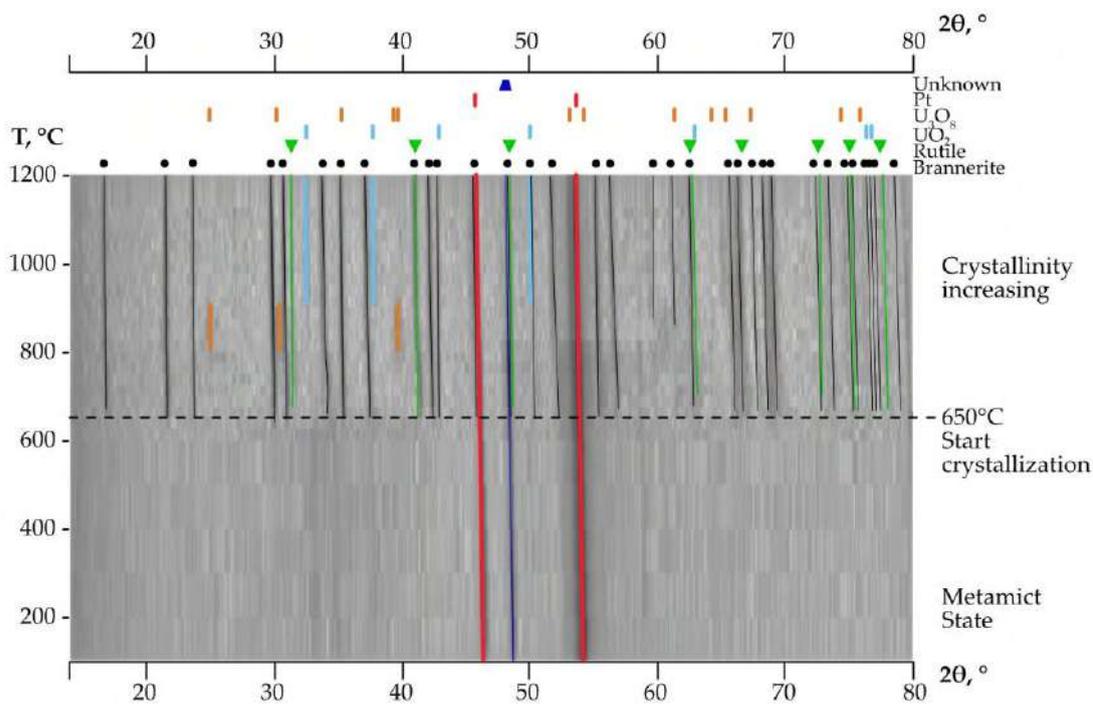


Рис. 10. Эволюция порошковых рентгенограмм метамиктного браннерита с ростом температуры от 100 до 1200 °С. Признаков рекристаллизации до 625 °С не наблюдается.

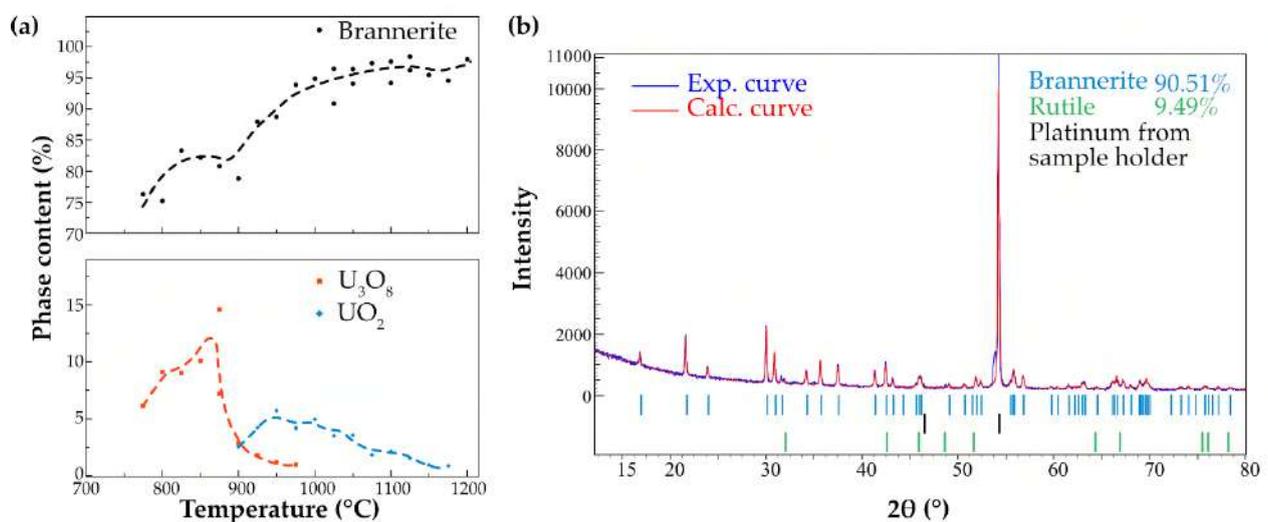


Рис. 11. Содержание оксидных фаз урана, образующихся при нагревании метамиктного браннерита (а). Рентгенограмма браннерита после охлаждения (б), демонстрирует хорошие параметры уточнения:  $R_{exp} = 4.10$ ,  $R_{wp} = 4.98$  и  $R_p = 3.70$ .

Ранее были опубликованы данные о том, что  $TiO_2$  и  $U_3O_8$  могут образовываться при перекристаллизации синтетического аналога браннерита, когда нагревание происходит на воздухе [Dixon Wilkins et al., 2021]. Оксиды урана появляются при  $\sim 800$  °С: дифракционные максимумы при  $25^\circ$ ,  $31,5^\circ$  и  $40^\circ$   $2\theta$  - могут быть отнесены к  $U_3O_8$  (ICSD-51525). Эта фаза, однако, исчезает при  $\sim 900$  °С и переходит в уранинитовую структуру  $UO_2$  (ICSD-61576). Известно, что  $U_3O_8$  разлагается на  $UO_2$  с ростом температуры даже в слабо восстановительных условиях [Kim et al., 2012; Lin et al., 2014].

На Рис. 11 показано соотношение образовавшихся таким образом  $U_3O_8$  и  $UO_2$  с увеличением температуры. Дифракционная картина образца после охлаждения показывает,

что оксиды могут присутствовать только на уровнях ниже пределов обнаружения. Кроме того, в отожженном образце отмечена рутиловая фаза. Рутил,  $\text{TiO}_2$ , часто ассоциирует с браннеритом в природных геологических обстановках. R-факторы, рассчитанные при уточнении методом Ритвельда, увеличиваются с температурой и колеблются в диапазоне 6.2-12.6%.

### 3.1.4 Тепловое расширение

Высокотемпературные эксперименты методом порошковой рентгенографии с целью изучения теплового расширения были выполнены также и для раскристаллизованных образцов браннерита. Для анализа данных и расчета теплового расширения использовалась программа «Rietveld to tensor» [Bubnova et al., 2018].

Структура расширяется в основном вдоль оси  $a$ , в то время как вдоль оси  $b$  изменения очень незначительны. Параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$  увеличиваются в диапазоне 9.82–9.92 Å, 3.74–3.77 Å, и 6.88–6.94 Å, соответственно. Угол  $\beta$  немного уменьшается в интервале 118.6 - 118.1°. Объем элементарной ячейки увеличивается с 221.0 до 227.8 Å<sup>3</sup> (Рис. 12).

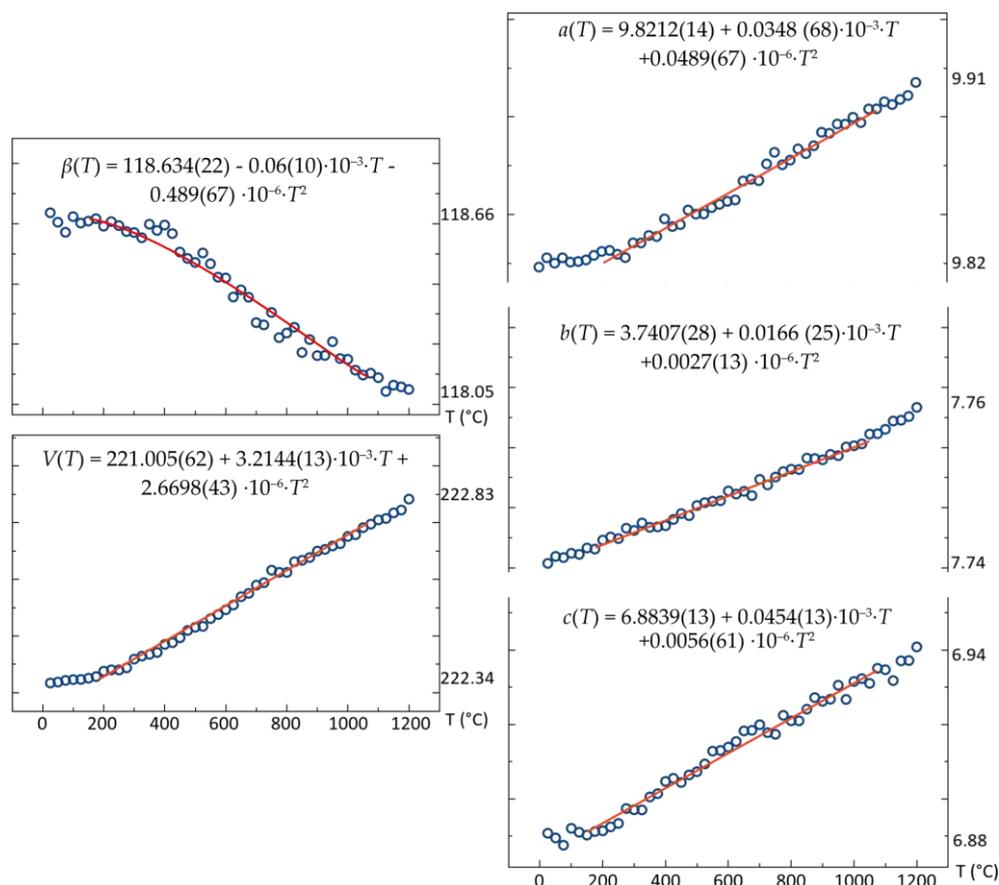


Рис. 12. Параметры элементарной ячейки раскристаллизованного браннерита в зависимости от температуры.

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки была аппроксимирована полиномами второго порядка:

$$a(T) = 9.8212(14) + 0.0348(68) \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.0489(67) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$b(T) = 3.7407(28) + 0.0166(25) \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.0027(13) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$c(T) = 6.8839(13) + 0.0454(13) \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.0056(61) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$\beta(T) = 118.634(22) - 0.06(10) \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.489(67) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$V(T) = 221.005(62) + 3.2144(13) \cdot 10^{-3} \cdot T + 2.6698(43) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

В Табл. 7 приведены полученные значения. Величина объемного расширения  $\alpha_V$  равна сумме значений  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ , и  $\alpha_{33}$ . Линейное расширение вдоль кристаллографической оси  $b$  равно  $\alpha_{22}$ . Все коэффициенты теплового расширения положительны, кроме  $\alpha_\beta$ . Этот тип тепловой деформации характерен для моноклинных кристаллов, так как их тепловое расширение определяется в основном изменением угла  $\beta$ . Угол между 1-й осью тензора и кристаллографической осью  $a$  уменьшается с ростом температуры, в результате структура расширяется преимущественно в направлении  $\alpha_{11}$ , приближаясь к биссектрисе угла  $\beta$  (Рис. 13b). Тензоры теплового расширения браннерита при различных температурах показаны на Рис. 13a. Уменьшение значения угла  $\beta$  проявляется в повороте кристаллографической оси  $a$  к оси  $c$ .

Табл. 7. Основные значения тензора теплового расширения и объемного расширения браннерита.  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ , и  $\alpha_{33}$  - компоненты тензора вдоль главных осей;  $\angle(\alpha_{11}, \alpha_a)$  - угол между 1-й осью тензора и кристаллографической осью  $a$ ;  $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c, \alpha_\beta, \alpha_V$  - КТР соответствующего параметра. [Chen et al., 2023]

T, °C	$\alpha \times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$				
	100	300	600	900	1100
$\alpha_{11}$	8.39(67)	12.03(42)	18.19(33)	24.44(93)	28.6(1.4)
$\alpha_{22} = \alpha_b$	4.59(37)	4.88(17)	5.304(95)	5.73(22)	6.01(30)
$\alpha_{33}$	4.38(35)	4.94(17)	5.013(89)	4.91(19)	4.79(24)
$\angle(\alpha_{11}, \alpha_a)$	78.9°	61.8°	54.4°	51.7°	50.6°
$\angle(\alpha_{33}, \alpha_c)$	129.8°	33.2°	26.0°	23.5°	22.7°
$\alpha_a$	4.53(56)	6.52(31)	9.48(21)	12.42(57)	14.36(83)
$\alpha_c$	6.75(74)	7.07(41)	7.54(28)	8.01(74)	8.3(1)
$\alpha_\beta$	-1.32(70)	-3.00(40)	-5.53(23)	-8.07(63)	-9.78(94)
$\alpha_V$	17.4(1.3)	21.85(75)	28.51(51)	35.1(1.3)	39.4(1.9)

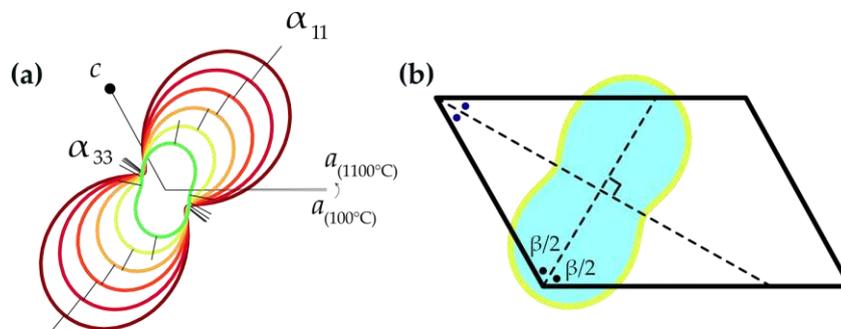


Рис. 13. Сечение тензоров теплового расширения браннерита (a) и проекция на элементарную ячейку. Уменьшение угла  $\beta$  сопровождается расширением вдоль направления  $\alpha_{11}$ , которое является биссектрисой тупого угла.

Следует отметить, что расширение вдоль оси  $a$  выше, чем  $\alpha_c$ , при температурах ниже 500 °C; затем  $\alpha_c$  превышает  $\alpha_a$  в диапазоне 500°C-1100°C. Максимальное расширение происходит вдоль или вблизи направления более длинных (слабых) связей. Связь U-O более чувствительна

к повышению температуры. Расширение октаэдров  $UO_6$  более выражено на первых этапах нагрева. Его расширение приводит к увеличению межслоевого расстояния, так как октаэдры  $UO_6$  связывают два октаэдрических слоя  $TiO_6$ .

### 3.1.5 Термический анализ

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) метамиктного браннерита представлены на Рис. 14. Кривая ДСК указывает на два термических перехода в исследуемом диапазоне температур. С повышением температуры метамиктный браннерит начинает кристаллизовываться, что приводит к появлению экзотермического пика при  $670\text{ }^\circ\text{C}$ . Эндотермический пик при  $1082\text{ }^\circ\text{C}$  показывает, что образец подвергается частичному плавлению. Рентгеновская дифракционная картина исследуемого образца после термического анализа и полного охлаждения свидетельствует об образовании рутила в качестве примеси.

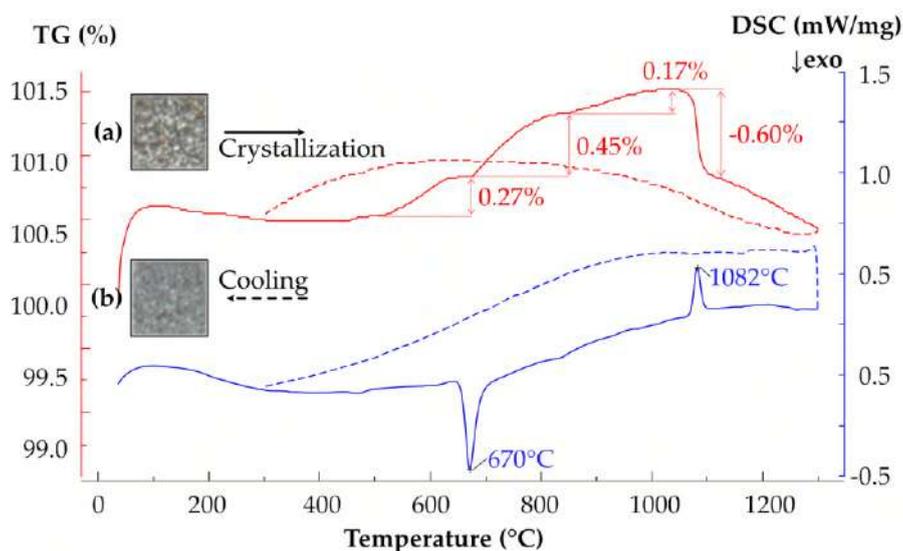


Рис. 14. Кривые ТГ и ДСК метамиктного браннерита, нагретого до  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Показаны фотографии порошкового образца до (а) и после (б) термического анализа (поле зрения каждого кадра  $0.5 \times 0.5\text{ мм}$ ).

Кривая ТГ показывает уменьшение массы на  $0.11\%$  в интервале от  $99$  до  $307\text{ }^\circ\text{C}$ , что соответствует потере адсорбированной воды с поверхности образца. Окисление Fe и U приводит к подъему кривой ТГ от  $444$  до  $1055\text{ }^\circ\text{C}$ . Масса образца увеличивается на  $0.27\%$  и  $0.45\%$  в температурных интервалах  $444\text{--}643\text{ }^\circ\text{C}$  и  $670\text{--}834\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно. В интервале  $643\text{--}670\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается пауза в увеличении массы, что предполагает несколько стадий окисления. Кривая ТГ также демонстрирует медленное увеличение массы на  $0.17\%$  в интервале  $834\text{--}1055\text{ }^\circ\text{C}$ . Между  $1055$  и  $1115\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается потеря массы в  $0.60\%$ , что соответствует эндотермическому эффекту с максимумом при  $1082\text{ }^\circ\text{C}$ .

В заключение следует отметить, что в результате окисления в интервале  $444\text{--}1055\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается увеличение массы. Сильный экзотермический процесс, связанный с кристаллизацией браннерита, наблюдается при  $670\text{ }^\circ\text{C}$ . Увеличение массы практически прекращается в это же время и продолжается только после завершения кристаллизации

браннерита. Браннерит начинает частично разлагаться после 1000 °С.

### 3.1.6 Замечания к подразделу

Метамиктный и отожженный браннерит из Акчатау (Казахстан) были исследованы методом рентгеновской порошковой дифракции, электронной микроскопии и рамановской спектроскопии для определения химического состава. РФА и рамановские спектры метамиктного браннерита показали, что его структура сильно повреждена. Железо и уран неоднородно распределены в минерале вследствие радиационного повреждения. В изученных зернах метамиктного минерала наблюдаются зоны, обогащенные гидроксидом и SiO<sub>2</sub>. Пиррохлор и галенит встречаются в виде включений. Кристаллическая структура браннерита восстанавливается после нагрева. Текстура кристаллизованных браннеритов пористая и однородная.

Была измерена радиоактивность исходных и отожженных образцов браннерита. Удельная активность <sup>226</sup>Ra составляет до 96% от общей радиоактивности, что указывает на то, что основной тип распада в минеральном образце относится к урановой серии.

Ранее в ряде работ сообщалось, что браннерит кристаллизуется в температурном диапазоне 800-1000 °С [Balek et al., 2007; Charalambous et al., 2012; Patchett, Nuffield, 1960; Zhang et al., 2006]. В отличие от этого, изученный браннерит из Акчатау восстанавливает свою структуру при температуре всего ~650 °С, что подтверждается также кривыми ДСК. Мы предполагаем, что температура рекристаллизации зависит в основном от химического состава и однородности образца, а также от степени радиационного повреждения образца. Браннерит из Акчатау характеризуется отсутствием значительных количеств РЗЭ и иттрия, которые обычно наблюдаются во многих других местах. Условия эксперимента, такие как скорость нагрева и шаг отжига, также могут влиять на температуру рекристаллизации.

Впервые определено тепловое расширение браннерита. Структура браннерита расширяется анизотропно с повышением температуры. Анизотропия определяется в основном изменением углов элементарных ячеек, характерных для моноклинных кристаллов. Несмотря на анизотропию, тепловое расширение в браннерите довольно слабое. Браннерит имеет низкий КТР при комнатной температуре -  $\alpha_v = 16 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , который увеличивается до  $39.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при 1100 °С.

## 3.2 Торит<sup>9</sup>

Были изучены три образца минералов из коллекции Минералогического музея Санкт-Петербургского государственного университета. Они происходят из Вестфоллда и Телемарка (Vestfold og Telemark), Норвегия. Образец **MTS1** (первоначальный номер коллекции 183/9)

<sup>9</sup> Торит и хугтонит, два полиморфа с составом ThSiO<sub>4</sub>, пр.гр *I4<sub>1</sub>/amd* и *P2/c*, соответственно. Кристаллическая структура см. Рис. 2.

представляет собой оранжевый кристалл, вкрапленный в полевой шпат из пегматита. Образцы **MTS2** и **MTS3** являются сростками кристаллов, с первоначальными номерами коллекции К-191/4 и 183/5 соответственно. В дальнейшем тексте мы обозначаем метамиктные образцы ториевого силиката как **MTS**, а перекристаллизованные образцы ториевого силиката, полученные путем нагрева метамиктных образцов, как **HTS**.

### 3.2.1 Состав и описание исходных образцов для исследования

Образец **MTS1** представляет собой зональный кристалл метамиктного силиката тория с сохранившейся тетрагональной формой, вкрапленный в альбитовую матрицу. Образцы **MTS2** и **MTS3** являются массивными метамиктными ториевыми силикатами неправильной формы, каждый шириной около 2 см (Рис. 15).

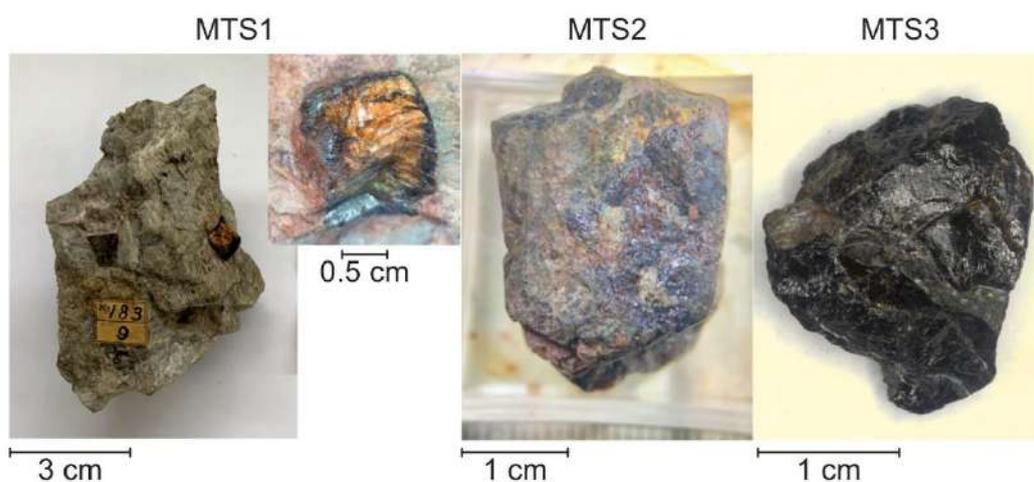


Рис. 15. Образцы изученных метамиктных силикатов тория **MTS1**, **MTS2** и **MTS3**.

На изображении **MTS1** в обратно рассеянных электронах (ОРЭ), можно выделить три области по яркости: **MTS1-core**, **MTS1-midst**, и **MTS1-rim**. Они различимы по контрасту ОРЭ от ядра к краю: ярко-серый, светло-серый и темно-серый, и соответствуют макроскопически непрозрачно-желтой зоне, прозрачно-желтой и черной оторочке, как показано на Рис. 16а. Увеличенные участки показаны на вставках Рис. 16b и 16с.

Рис. 16d, e и f показывают карты распределения элементов Si, Th и Ca, соответственно. Si показывает равномерное распределение по трем областям. Кроме того, в участке **MTS1-core** наблюдаются повышенные содержания Th и пониженные содержания Ca, в отличие от участков **MTS1-midst** и **MTS1-rim**.

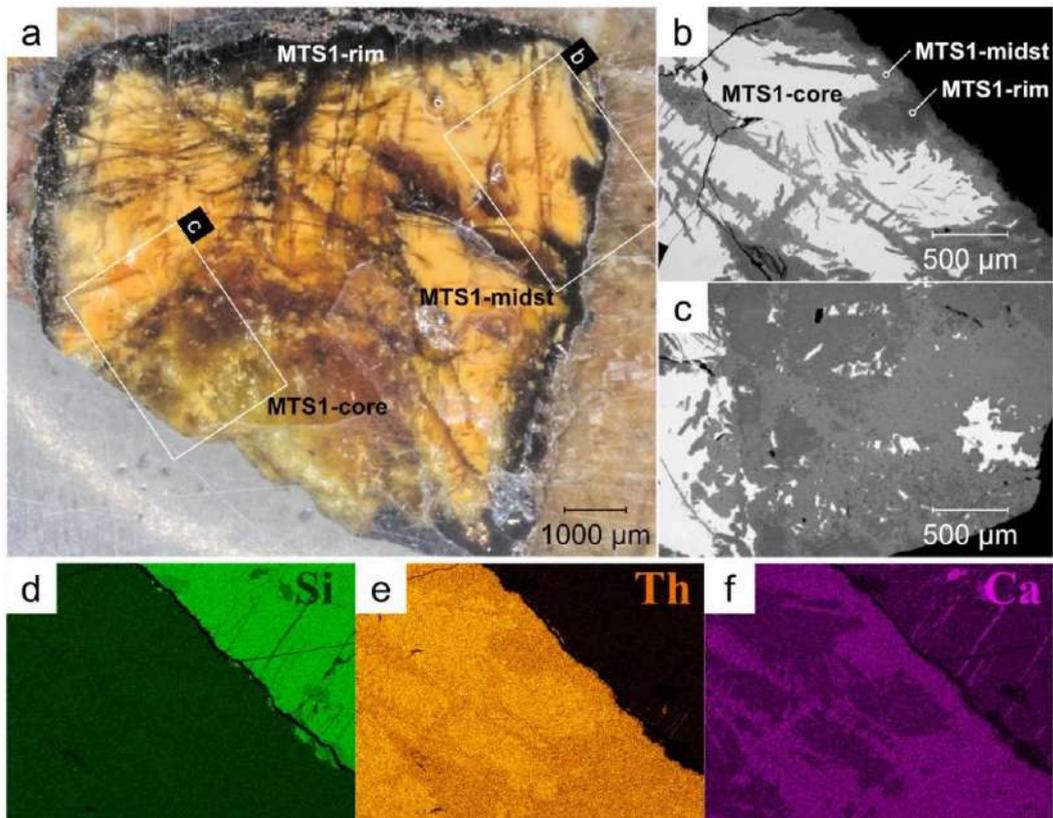


Рис. 16. Полированный зональный метамиктный силикат тория (образец **MTS1**) с сохранившейся тетрагональной формой, вкрапленный в альбитовую матрицу. По яркости в растровых электронных снимках можно выделить несколько зон: **MTS1-core**, **MTS1-midst**, и **MTS1-rim**. Эти области распределяются зонально от центра кристалла к краю и соответствуют макроскопически непрозрачно-желтой зоне, прозрачно-желтой и черной оторочке (а). Области, выделенные белыми прямоугольниками, обозначают участки для изображений ОПЭ, показанных далее на вставках (b) и (c). Карты распределения элементов для участка (b) показаны на вставках (d), (e) и (f) для Si, Th и Ca, соответственно.

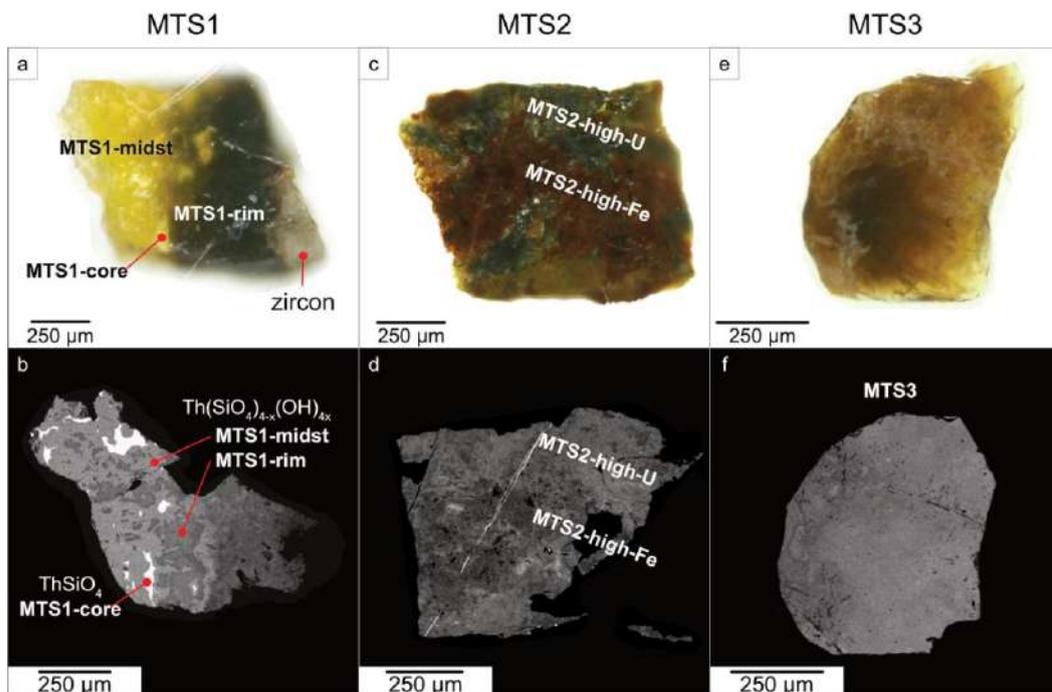


Рис. 17. Фотографии и изображения ОПЭ, показывающие отобранные зерна из образцов **MTS1**, **MTS2** и **MTS3**. Зерно из образца **MTS1** отобрано с границы зон и состоит как из почти безводного  $\text{ThSiO}_4$  (желтые непрозрачные области), так и из сильно гидратированного метамиктного силиката тория (b). В зерне **MTS2** коричневые области характеризуются высоким содержанием Fe, тогда как черные области богаты U (d). Светло-коричневое зерно из образца **MTS3** (e) достаточно однородно по составу (f).

Зерно из образца **MTS2** является сильно неоднородным, с неравномерно распределенными участками темно-серого и коричневого цвета (Рис. 17с). Эти области соответствуют более светлым и темным цветам на электронном изображении, и обозначены мной как **MTS2-high-U** и **MTS2-high-Fe** соответственно (Рис. 17d). Подробные химические анализы этих областей будут обсуждены в следующей главе. Белые прожилки, шириной менее 2 мкм, наблюдаемая на ОПЭ **MTS2** (Рис. 17d). По составу это силикат урана с большим количеством примесного свинца (32 вес. % PbO и 46 вес. % UO<sub>2</sub>), см. анализ 166 в Табл. 8. Кроме того, на электронном изображении **MTS2** можно увидеть белые точки диаметром 1-2 мкм, распределенные по всему объему. Эти белые точки имеют более высокие содержания урана по сравнению с основной массой силиката тория (до 25 вес. % UO<sub>2</sub>, Табл. 8, анализ 175).

Табл. 8. Химический состав (вес. %) включений в метамиктных образцах **MTS**.

Образец	<b>MTS1</b>	<b>MTS2</b>	<b>MTS2</b>	<b>MTS3</b>	<b>MTS3</b>
Анализ №	263	166	175	224	209
Регион	Цикон	U прожилки	Яркие точки	Pb прожилки	Яркие точки
SiO <sub>2</sub>	32.05	11.05	13.94		17.55
CaO			0.82	0.13	3.56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.7			
ZrO <sub>2</sub>	61.79				
HfO <sub>2</sub>	1.56				
PbO		28.99	5.65	99.29	2.01
ThO <sub>2</sub>	0.35	10.49	36.51		61.83
UO <sub>2</sub>		45.53	25.58		2.65
Сумма	95.74	96.76	82.49	99.43	87.6

### 3.2.2 Химический состав метамиктных силикатов тория

Результаты микрозондового анализа **MTS1**, **MTS2** и **MTS3** (Табл. 9) показывают переменное содержание урана (UO<sub>2</sub> = 0 – 25.68 вес. %) и тория (ThO<sub>2</sub> = 36.67 – 78.05 вес. %). Метамиктные образцы содержат гидратированную воду, что часто наблюдается в метамиктном торите. Среднее значение суммы анализов составляет примерно ~86 вес. %, поскольку водород слишком легкий, чтобы его обнаружить при электронно-микрозондовом анализе.

На Рис. 18 приведены две диаграммы: UO<sub>2</sub> vs ThO<sub>2</sub> и CaO vs SiO<sub>2</sub> (вес. %), которые позволяют группы анализов в образцах **MTS** по химическому составу. Группа **MTS1-core** по составу близка к идеальному ThSiO<sub>4</sub>. В отличие от неё, группы **MTS1-midst**, **MTS1-rim**, **MTS2-high-U**, **MTS2-high-Fe** и **MTS3** характеризуются наличием гидратированных и измененных участков.

Подробный химический состав представлен в Табл. 9. Группа анализов **MTS1-core** соответствует непрозрачным желтым областям из "ядра" образца **MTS1**, что соответствует почти идеальному и лишь слегка гидратированному силикату тория, со средней суммой 98 вес. %. Среди изученных образцов **MTS1-core** имеет самое высокое содержание ThO<sub>2</sub> – 78.05 вес. %, что соответствует самым ярким областям на изображениях ОПЭ, показанных на Рис.

16 и Рис. 17b. Небольшая гидратация этого участка подтверждается Рамановской спектроскопией (см. ниже).

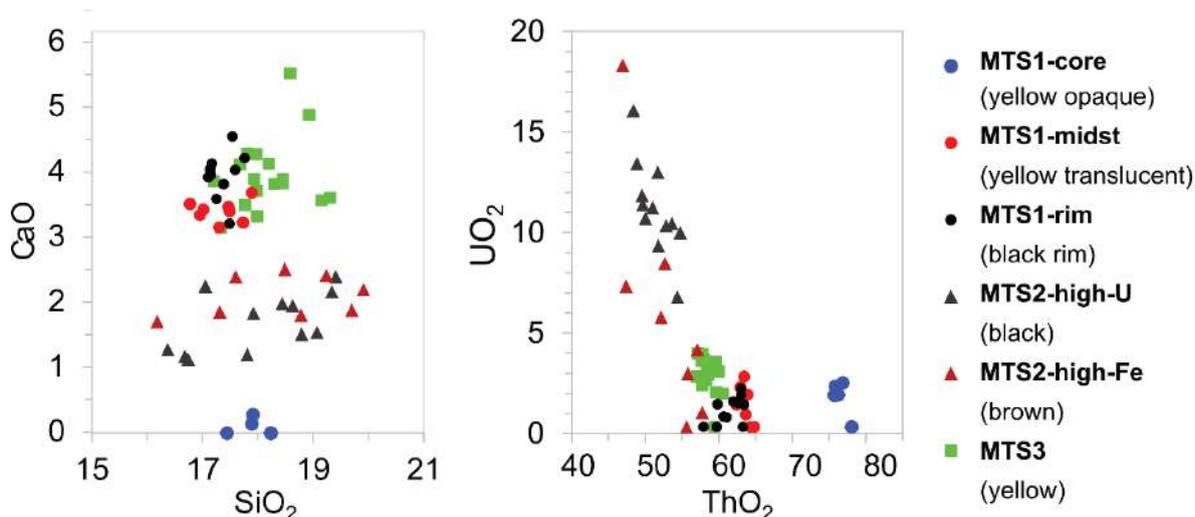


Рис. 18. Диаграммы  $UO_2$  vs  $ThO_2$  и  $CaO$  vs  $SiO_2$  (вес. %), для метамиктных образцов силикатов тория.

Табл. 9. Химический состав (вес. %) и формульные коэффициенты метамиктного силиката тория из Вестфольда и Телемарка (MTS).

Образец/ область	MTS1- core	MTS1- midst	MTS1- rim	MTS2- high-U	MTS2- high-Fe	MTS3	
Цвет	Желтое непрозра- чное ядро	Желтая полупроз- рачная мантия	Черный край	Черные участки	Коричне- вые участки	Желтый	
Цвет ОРЭ	Ярко- серый	Светло- серый	Темно- серый	Светло- серый	Темно- серый	Светло- серый	
Номер анализа	249	264	258	181	198	211	222
вес. %							
$SiO_2$	18.24	17.30	17.38	16.68	19.24	18.45	18.93
$CaO$		3.33	4.03	1.24	2.55	4.11	5.15
$MnO$					0.33	0.57	0.46
$Fe_2O_3$					5.40	0.36	
$PbO$	1.86	1.36	0.82	4.25		0.79	0.96
$ThO_2$	76.83	63.62	63.00	51.68	55.60	58.56	59.12
$UO_2$	2.21	0.62	1.91	12.78		3.03	2.93
Сумма	99.14	86.23	87.14	86.62	83.13	85.89	87.56
Формулы рассчитаны на основе 2 катионов.							
$Si^{4+}$	0.99	0.97	0.95	0.99	0.99	0.98	0.97
$Ca^{2+}$		0.20	0.24	0.08	0.14	0.23	0.28
$Mn^{2+}$					0.01	0.03	0.02
$Fe^{3+}$					0.10	0.01	
$Pb^{2+}$	0.03	0.02	0.01	0.07		0.01	0.01
$Th^{4+}$	0.95	0.81	0.78	0.70	0.65	0.70	0.69
$U^{4+}$	0.03	0.01	0.02	0.17		0.04	0.03
$OH^-_{calc.}$	0.05	0.44	0.49	0.29	0.83	0.58	0.63
$O^{2-}_{calc.}$	3.95	3.56	3.51	3.71	3.17	3.42	3.37

Пустые места в таблице - содержание компонента/элемента ниже предела обнаружения.  $OH^-_{calc.}$  и  $O^{2-}_{calc.}$  - рассчитаны по балансу заряда.

Анализы из участков **MTS1-midst** и **MTS1-rim** соответствуют полупрозрачной желтой и непрозрачной черной оторочке, соответственно. Эти группы анализов показывают более высокий уровень содержания  $\text{CaO}$ , а также пониженное содержание  $\text{ThO}_2$  и малые значения сумм до 57.89 вес. %. Черная непрозрачная кромка (**MTS1-rim**) также обогащена  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ . **MTS1-rim** демонстрирует более сильную гидратацию и изменение в сравнении с **MTS1-midst**.

Главной характеристикой неоднородного образца **MTS2** является повышенное содержание урана и железа по сравнению с **MTS1** и **MTS3** (Табл. 9), что отражается в разном цвете этих зон (Рис. 17с). Темные участки (**MTS2-high-U**) богаты ураном, как показано на Рис. 18. А коричневые по цвету участки (**MTS2-high-Fe**) обогащены железом.

Образец **MTS3** (Рис. 17е,ф) является химически однородным и нет необходимости делить его на участки по составу. Графики для группы **MTS3** на Рис. 18 указывают на химическое сходство с измененными областями в **MTS1 (-midst и -rim)**. Кроме того, содержание урана в **MTS3** выше, чем в **MTS1** (Табл. 9).

### 3.2.3 Химический состав рекристаллизованных силикатов тория

На Рис. 19 показаны зерна силикатов тория **HTS1**, **HTS2** и **HTS3** после нагрева. После высокотемпературной обработки все участки различные по цвету и оттенкам в **MTS1** (Рис. 17а), стали желтыми (Рис. 19а). Зерно **MTS2** богатое железом (Рис. 17с), стало черным (Рис. 19с). Зерно **MTS3** приобрело однородный желтый цвет после нагрева.

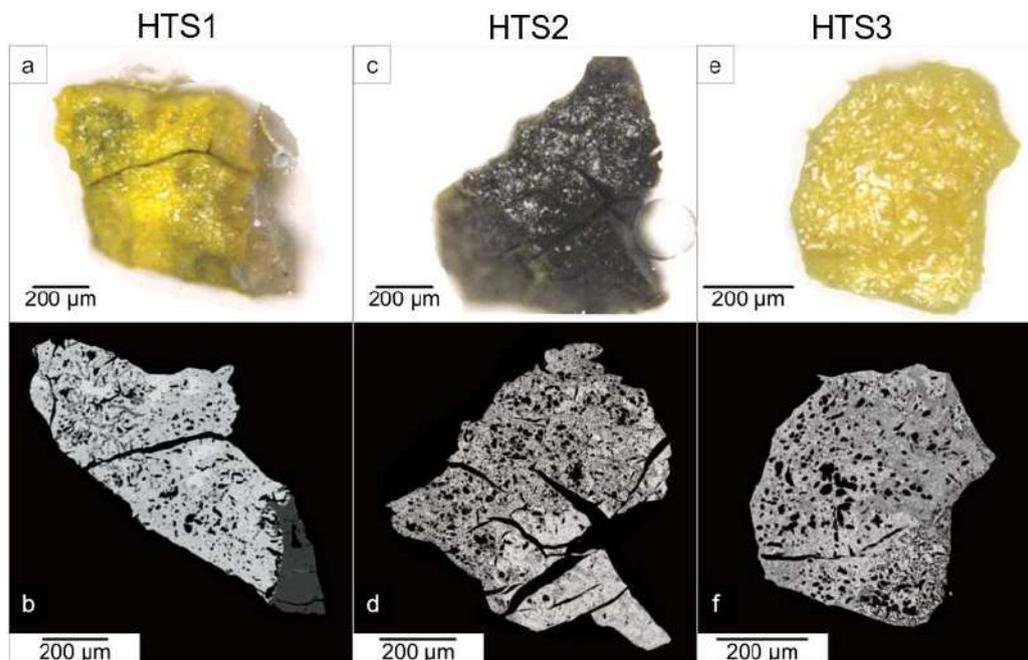
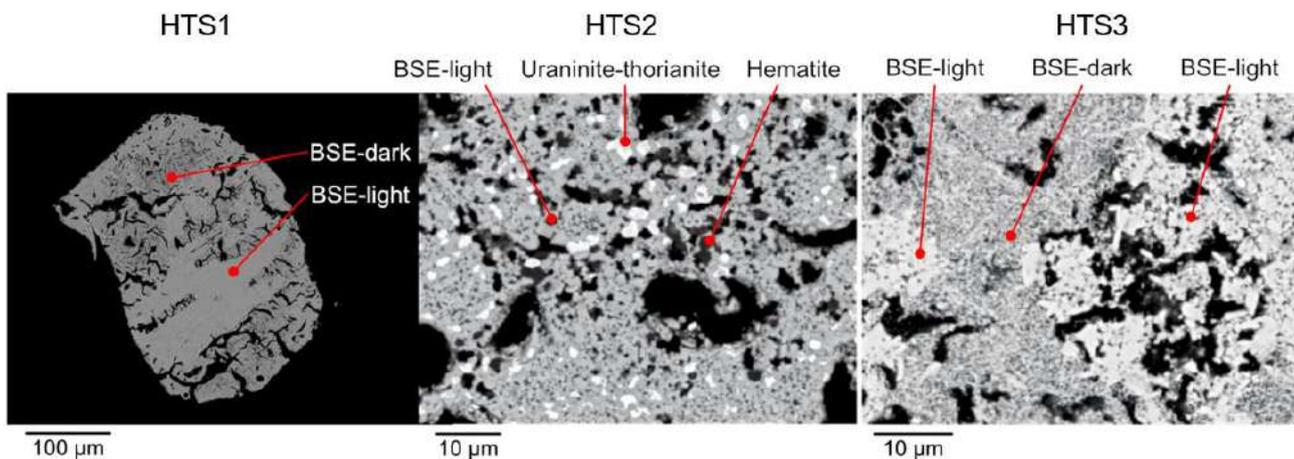


Рис. 19. Фотографии (а,с,е) и изображения- ОПЭ (b,d,f) зерен **HTS1**, **HTS2** и **HTS 3**.

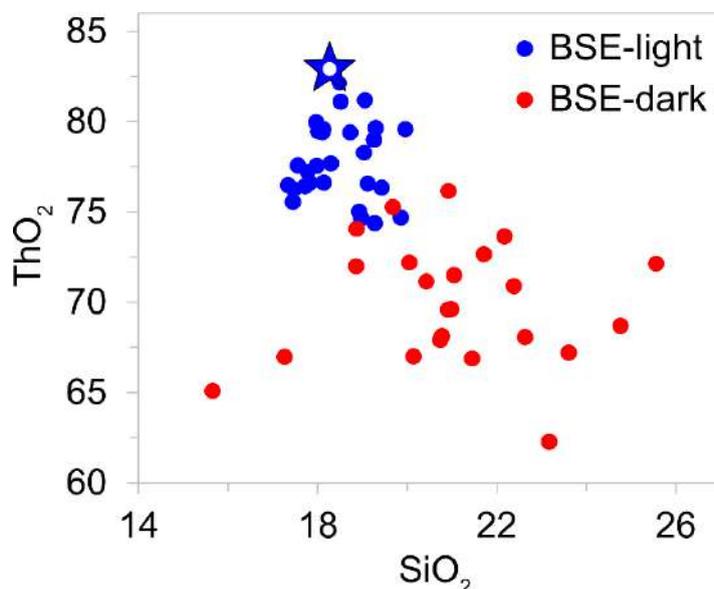
Все зерна приобрели пористую и трещиноватую текстуру (Рис. 19b, d, f) в результате дегидратации и изменения объема. Силикат тория перекристаллизовался во всех образцах (Табл. 10). Однако на изображениях ОПЭ можно увидеть два типа перекристаллизованных ториевых силикатов: первый тип однородный с серым ОПЭ-цветом (**BSE-light**), а второй тип

демонстрирует темный ОПЭ-цвет из-за относительно мелкой зернистости (**BSE-dark**), как показано на [Рис. 20](#).

Составы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ThO}_2$  приведены на [Рис. 21](#), демонстрируя, что **BSE-light** группа близка к идеальному составу  $\text{ThSiO}_4$ . На [Рис. 21](#) звездочкой обозначен идеальный состав  $\text{ThSiO}_4$  с примерно 81.6 вес.%  $\text{ThO}_2$  и 18.4 вес.%  $\text{SiO}_2$  ([Табл. 10](#), анализ 1089). Анализы из участков **BSE-light** близки к идеальному составу, тогда как анализы из **BSE-dark** демонстрируют более низкие содержания  $\text{ThO}_2$ .



[Рис. 20](#). Изображения раскристаллизованных силикатов тория. Избыточный уран и железо кристаллизуются в виде уранинита и гематита.



[Рис. 21](#). Диаграмма  $\text{SiO}_2$  vs  $\text{ThO}_2$  (вес. %) для зерен из светлых и темных участков в ОПЭ для образцов HTS. Звездой обозначен состав для идеального  $\text{ThSiO}_4$ , см. точку 1089 в [Табл. 10](#).

Как отмечено выше, образец **MTS2** характеризуется высокими содержаниями урана и железа, которые не полностью входят в состав раскристаллизованного силиката тория после прокалики. Избыток оксида урана кристаллизуется в виде уранинита (светлые пятна на изображении ОПЭ на [Рис. 20](#)), образуя твердые растворы уранинит-торианит, что подтверждается данными порошковой рентгеновской дифракции (см. ниже). Оксиды железа ([Рис. 20](#)) кристаллизуются отдельно в виде гематита.

**Табл. 10.** Химический состав (вес. %) и формульные коэффициенты рекристаллизованных образцов HTS.

Образец/регион	HTS1		HTS2		HTS3		
Видимый цвет	Желтый		Желтый		Желтый		
Позиция	BSE-light	BSE-dark	BSE-light	BSE-dark	BSE-light	BSE-dark	BSE-dark
Анализ No.	1048	1047	1078	1069	☆ 1089	1086	1070
Wt. %							
SiO <sub>2</sub>	18.14	22.38	18.49	25.56	18.52	20.78	21.45
CaO		4.87		0.86		3.35	2.13
MnO		1.10				0.29	0.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						1.14	3.03
PbO	2.19			0.54			0.44
ThO <sub>2</sub>	76.60	70.88	82.12	72.13	81.09	68.10	66.88
UO <sub>2</sub>	2.54			1.19		5.89	3.07
Сумма	99.48	99.23	100.61	100.28	99.61	99.55	97.94
Формулы рассчитаны на основе 4 O.							
Si <sup>4+</sup>	1.00	1.08	0.99	1.38	1.00	1.04	1.06
Ca <sup>2+</sup>		0.25		0.05		0.18	0.11
Mn <sup>2+</sup>		0.04				0.01	0.04
Fe <sup>3+</sup>						0.04	0.11
Pb <sup>2+</sup>	0.03			0.01			0.01
Th <sup>4+</sup>	0.96	0.78	1.01	0.88	1.00	0.77	0.75
U <sup>4+</sup>	0.03			0.01		0.07	0.03

Пустые места в таблице - содержание компонента/элемента ниже порога обнаружения.

### 3.2.4 Рамановская спектроскопия

Рамановские спектры для метамиктных зерен силикатов тория показаны на [Рис. 22](#) и [Рис. 23](#). Спектры метамиктных образцов не имеют хорошо проявленных острых пиков, демонстрируя только широкие полосы. Спектры показывают наличие полос в области около  $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$  ([Рис. 22](#)), что соответствует колебаниям Н-О в ОН-группах и молекулах воды, подтверждая гидратацию зерен [Chukanov, Vigasina, 2020; Kolesov, 2006; Strzelecki et al., 2021].

На [Рис. 23](#) приведены спектры по литературным данным: хуттонит (Jin and Soderholm, 2015, лазер 532 нм, синтетический образец); торит (Clavier et al., 2014, лазер 532 нм, синтетический образец); гематит (de Faria and Lopes, 2007, лазер 632 нм); урансодержащий торианит из Белафено, Малагасийская Республика (Jégou et al, 2010, лазер 532 нм); R-CaUO<sub>4</sub> (Liegeois, 1977, лазер 633 нм, синтетический ромбоэдрический уранат кальция); уранофан из Графтон Каунти, Нью-Гэмпшир, США (Stark and Noller, 2022, лазер 514 нм).

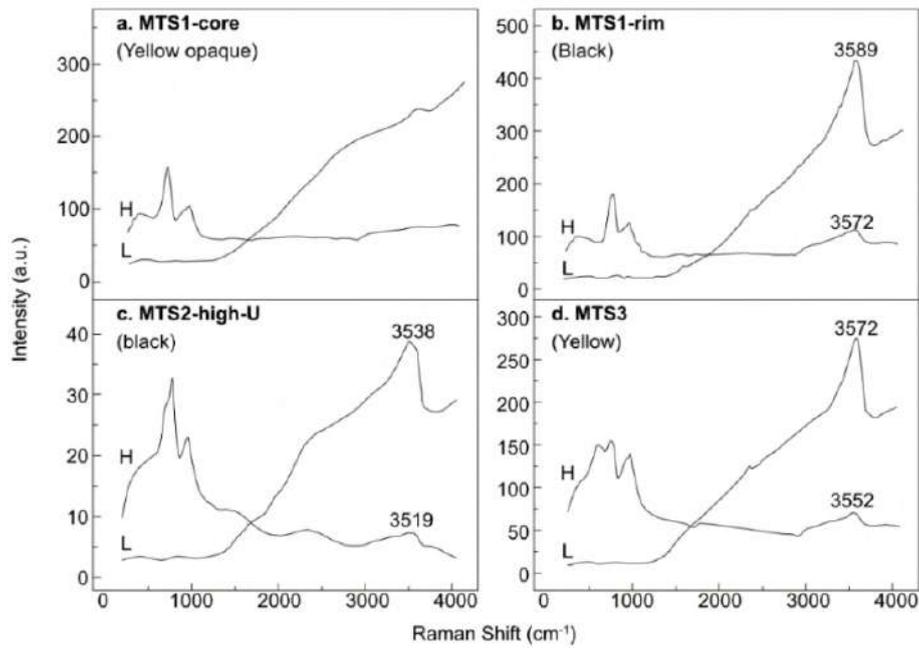


Рис. 22. Рамановские спектры зерен разного цвета из метамиктных образцов **MTS1**, **MTS2** и **MTS3** (длина волны лазера 325 нм). "H" спектры получены после применения дифракционной решетки при 1800 гр/мм. Спектры "L" получены при 600 гр/мм и имеют значительно меньшую интенсивность.

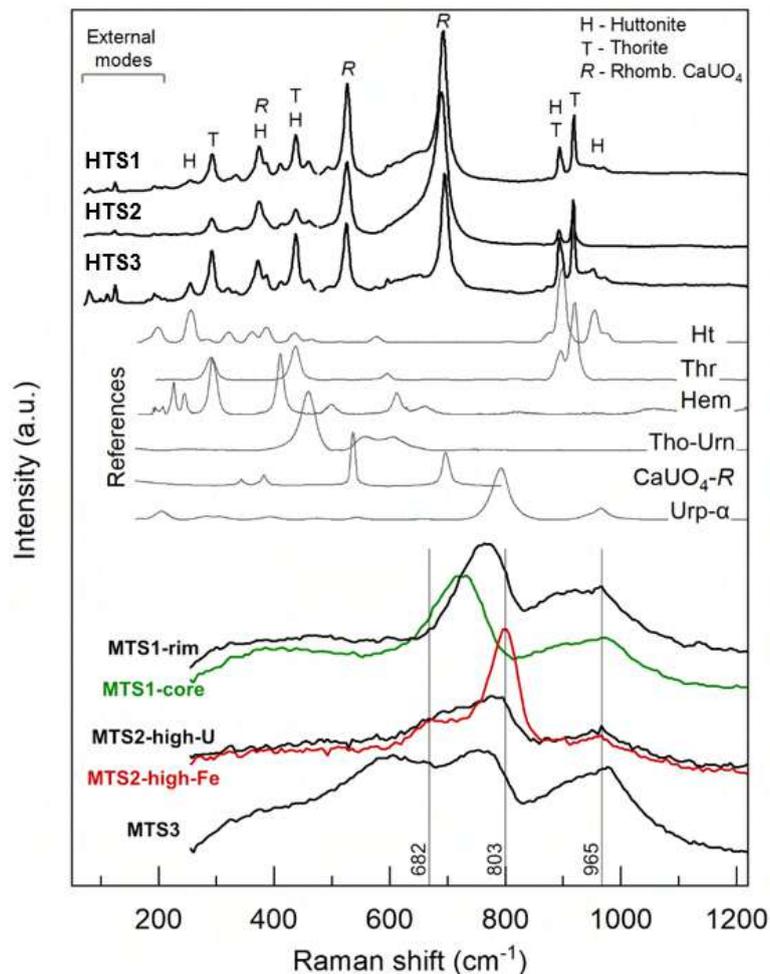


Рис. 23. Рамановские спектры для метамиктного (внизу) и рекристаллизованного (вверху) силиката тория: почти безводный  $\text{ThSiO}_4$  из **MTS1-core** (лазер 325 нм);  $\text{ThSi}(\text{O},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  из **MTS1-rim** (лазер 325 нм); Гидратированный  $\text{ThSi}(\text{O},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с высоким содержанием U из **MTS2-high-U** (лазер 325 нм); Fe-богатый  $\text{ThSi}(\text{O},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  из **MTS2-high-Fe** (лазер 325 нм);  $\text{ThSi}(\text{O},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  из **MTS3** (лазер 325 нм). **HTS1** (лазер 532 нм); **HTS2** (лазер 532 нм); **HTS3** (лазер 532 нм). Эталонные спектры: Ht - хуттонит, Thr - торит, Hem - гематит, Tho- торианит, Urn - уранинит,  $\text{CaUO}_4\text{-R}$  – ромбоэдрический уранат кальция, Urp- $\alpha$  – уранофан- $\alpha$ .

Основные пики в спектрах метамиктных образцов наблюдаются при  $\sim 680$ ,  $800$  и  $960$   $\text{см}^{-1}$  (Рис. 23). Полосы между  $680$  и  $800$   $\text{см}^{-1}$  в основном соответствуют симметричным колебаниям U-O, которые отмечались ранее для уранофана в области около  $800$   $\text{см}^{-1}$  [Frost et al., 2006]. Эта полоса может смещаться в более низкие волновые числа из-за удлинения связей U-O, схоже тому, что фиксируется для ромбоэдрического ураната кальция пиком около  $\sim 696$   $\text{см}^{-1}$  [Liegeois-Duyckaerts, 1977]. Полосы около  $900$   $\text{см}^{-1}$  приписываются колебаниям Si-O, отмечаемым также в уранофане ( $970$   $\text{см}^{-1}$ ), хуттоните ( $900$   $\text{см}^{-1}$ ) и торите ( $920$   $\text{см}^{-1}$ ), как описано в [Clavier et al., 2014; Frost et al., 2006; Jin, Soderholm, 2015].

Табл. 11. Пики ( $\text{см}^{-1}$ ) в Рамановских спектрах **HTS1**, **HTS2** и **HTS3** в диапазоне  $100$ - $1000$   $\text{см}^{-1}$  и по литературным данным для кристаллического хуттонита, торита и ромбоэдрического  $\text{CaUO}_4$ .

<b>HTS1</b>	<b>HTS2</b>	<b>HTS3</b>	Хуттонит [Jin, Soderholm, 2015]	Торит [Clavier et al., 2014]	$\text{CaUO}_4$ [Liegeois- Duyckaerts , 1977]	Гематит [Faria de, Lopes, 2007b]	U-содержающий Торианит [Jéou et al., 2010]
124	125	125	120	125			
196	193	193	200	200			
255		256	257				
292	292	293	289	290		293	
319		320	322				
334	334	333			340		
373	373	372			379		
388		387	388				
412	413	411				408	
437	437	438	436	430			
459	460	461					459
492	496	491				498	
526	526	525			534		
596		596		590			
693	690	695			696		
895	892	892	899	890			
919	917	917		913			
950		952	953				
971		972	971				

Рамановская спектроскопия нагретых раскристаллизованных образцов **HTS1**, **HTS2** и **HTS3** выявляет присутствие нескольких фаз, включая хуттонит, торит и ромбоэдрический  $\text{CaUO}_4$  (Рис. 23). Также идентифицированы гематит и торианит. В Табл. 11 приведены экспериментальные положения пиков в сравнении с литературными данными. Торит отличается наличием Рамановских полос при  $290$ ,  $430$ ,  $890$  и  $913$   $\text{см}^{-1}$ , тогда как хуттонит проявляет характерные полосы при  $436$ ,  $899$ ,  $953$  и  $971$   $\text{см}^{-1}$ . Ромбоэдрический уранат кальция распознается по интенсивным пикам при  $534$  и  $690$   $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, пики при  $293$  и  $408$   $\text{см}^{-1}$  в Рамановском спектре, характерные для гематита (RRUFF запись R050300. Lafuente et al., 2016 и [Faria de, Lopes, 2007]), указывают на присутствие этой фазы. Пики при  $409$   $\text{см}^{-1}$  также

приписываются гематиту. Пик при  $459\text{ см}^{-1}$ , вероятно, обусловлен колебаниями с кислородом, координирующего Ce, Th и U; этот пик также наблюдается в церианите (Рис. 3 в Zaitsev et al., 2011), торините (RRUFF запись R060849. Lafuente et al., 2016), уранините (Рис. 3d в Pointurier and Marie, 2010).

### 3.2.5 Порошковая терморентгенография

Высокотемпературная рентгенография была выполнена на четырех образцах: **MTS1-midst**, **MTS1-rim**, **MTS2** и **MTS3**.

В Табл. 12 перечислены температуры кристаллизации основных фаз, наблюдаемых при нагревании. Кристаллизация торита начинается в диапазоне  $420 - 480\text{ }^{\circ}\text{C}$ , тогда как появление пиков хуттонита происходит при  $870 - 930\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Рис. 24).

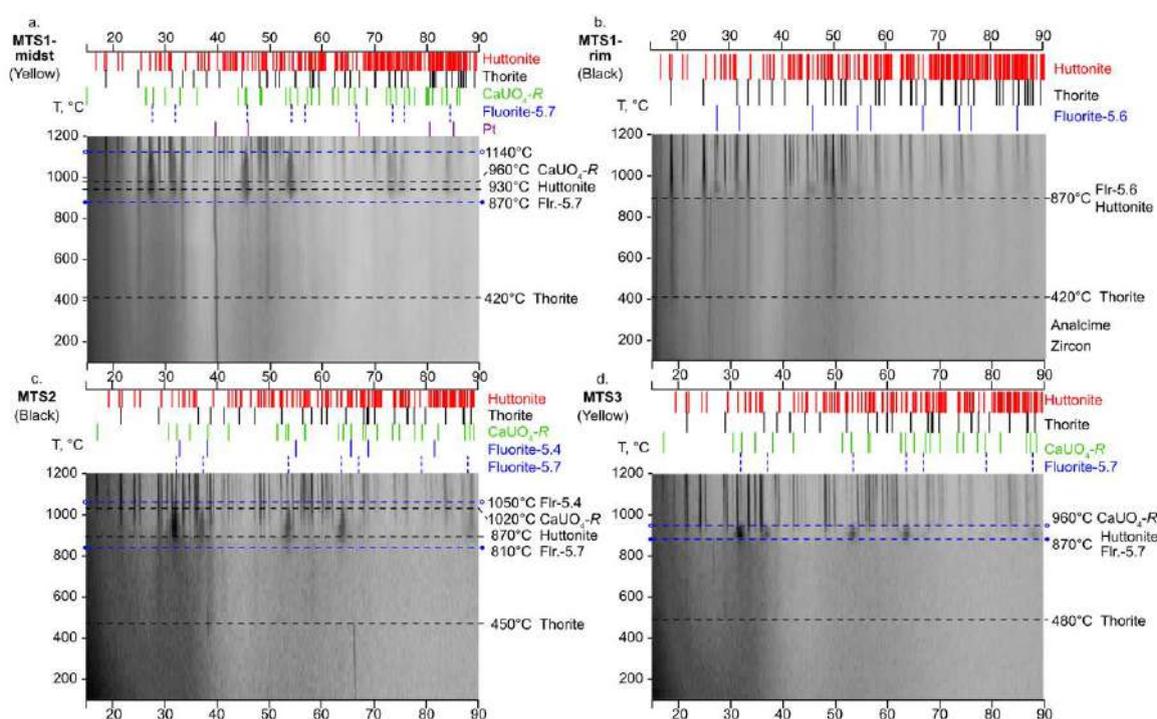


Рис. 24. Эволюция метамиктных силикатов тория при нагревании (**MTS1-midst** – a, **MTS1-rim** – b, **MTS2** – c, **MTS3** – d). В скобках указан цвет образца в порошке. Температуры возникновения и разложения торинита обозначены синими пунктирными линиями. Использованные литературные данные: хуттонит [Taylor, Ewing, 1978], торит [Taylor, Ewing, 1978], Pt [Davey, 1925], ромбоэдрический  $\text{CaUO}_4$  [Loopstra, Rietveld, 1969], флюорит(Flr.)-5.7 [Clausen et al., 1983], флюорит(Flr.)-5.6 [Brauer, Gradinger, 1950] флюорит(Flr.)-5.4 [Shelly et al., 2023].

При нагревании формируется несколько кубических фаз изоструктурных флюориту. Это коррелирует с результатами химического анализа, показывающего образование некоторых оксидов урана после термической обработки, в частности, твердых растворов уранинита-торианита. Для удобства мы называем кубическую фазу – 'флюоритом'. Кроме того, мы различаем эти фазы, обозначая каждую значением параметра элементарной ячейки  $a$  (Å).

Оксидные фазы, относящиеся к структурному типу флюорита, различаются по размеру элементарной ячейки в зависимости от размера катионов в позиции металла.

Табл. 12. Температуры кристаллизации основных фаз, наблюдаемых при нагревании образцов **MTS** с помощью терморентгеновских экспериментов, приведены в таблице. Наблюдаемые фазы типа флюорита

отличаются значением параметра  $a$ .

Образцы	MTS1-midst	MTS1-rim	MTS2	MTS3
Торит	420 °C	420 °C	450 °C	480 °C
Флюорит-5.7	870 - 1140 °C	-	810 - 1050 °C	870 - 960 °C
Флюорит-5.6	-	870 °C	-	-
Хуттонит	930 °C	870 °C	870 °C	870 °C
CaUO <sub>4</sub> -ромбическая	960 °C	-	1020 °C	960 °C
Флюорит-5.4	-	-	1050 °C	-

Фаза «флюорит-5.7» появляется при температуре ~ 810 – 870 °C в образцах **MTS1-midst**, **MTS2** и **MTS3**, а фаза «флюорит-5.6» начинает кристаллизоваться при 870 °C в образце **MTS1-rim** (Рис. 24, b). Эти две фазы близки к чистому ториниту ( $a = 5.69 \text{ \AA}$ , [Clausen et al., 1983]) и  $(\text{Th}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{O}_{1.90}$  ( $a = 5.62 \text{ \AA}$ , [Brauer, Gradinger, 1950]) по значению параметра  $a$ . В образце **MTS2** «флюорит-5.4» появляется при ~ 1000 °C и сохраняется на протяжении всего процесса нагревания. Параметр  $a$  у этой фазы сопоставим церианитом [Shelly et al., 2023].

При дальнейшем повышении температуры до 1200 °C флюорит-5.7 разлагается во всех исследованных образцах, в то время как Ca-содержащий оксид урана и тория обнаруживается в рекристаллизованном образце после охлаждения (Табл. 13). Фазы типа флюорита не обнаружены в образцах **HTS1-midst** и **HTS3** после охлаждения.

Табл. 13. Фазовый состав образцов **HTS** после охлаждения. Количество каждой фазы указано в вес. %. Ошибка определения составляет ~ 3 %.

Литературные данные: <sup>1</sup> - Taylor and Ewing, 1978; <sup>2</sup> - Loopstra and Rietveld, 1969; <sup>3,4,5</sup> - Clausen et al., 1983 (торинит ThO<sub>2</sub>), Brauer and Gradinger, 1950 ( $(\text{Th}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{O}_{1.90}$ ), Shelly et al., 2023 (Ce<sub>0.8</sub>U<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>).

Образец	HTS1-midst	HTS1-rim	HTS2	HTS3
$R_{wp}$ (%)	10	12	8	9
Хуттонит <sup>1</sup>	63	32	39	63
Торит <sup>1</sup>	29	54	28	18
CaUO <sub>4</sub> -ромбоэдрический <sup>2</sup>	8	-	15	19
Флюоритовые фазы <sup>3,4,5</sup>	-	14	18	-

Ромбоэдрический "CaUO<sub>4</sub>" [Loopstra, Rietveld, 1969] формируется во всех образцах, кроме **MTS1-rim**.

После охлаждения основными фазами являются хуттонит и торит. Общее количество кристаллического ThSiO<sub>4</sub> (хуттонит и торит) в целом соответствует начальной концентрации оксида тория в образцах **MTS** (Табл. 9). Образец **MTS1-midst** имеет наибольшее содержание оксида тория, что приводит к максимальному количеству кристаллизованных фаз ThSiO<sub>4</sub> (хуттонит и торит) при кристаллизации в образце **HTS1**. Напротив, образец **MTS2** показывает наименьшее содержание тория и наименьшее количество раскристаллизованных фаз ThSiO<sub>4</sub>, как указано в Табл. 13. Образец **MTS1-rim** имеет наименьшее количество UO<sub>2</sub>, что приводит к отсутствию формирования ромбоэдрического CaUO<sub>4</sub> при кристаллизации. В то же время, образец **MTS2** демонстрирует наибольшее содержание урана, что приводит к образованию 15

вес. % ромбоэдрического  $\text{CaUO}_4$  при нагревании.

### 3.2.6 Дифракция отражённых электронов для рекристаллизованных образцов

не дали никакой дифракционной картины, но все термически обработанные зерна **HTS** дали ДОЭ (дифракция отраженных электронов). Дифракционная картина хорошо соответствуют структурным данным для хуттонита и торита. Наилучшие дифракционные картины показаны на Рис. 25с, е, они демонстрируют среднее отклонение угла (MAD) в  $0.52^\circ$  и  $0.38^\circ$ , соответственно. На Рис. 25d, f полюсные фигуры показывают карты плотности распределения кристаллографических направлений ориентации минералов относительно поверхности образца.

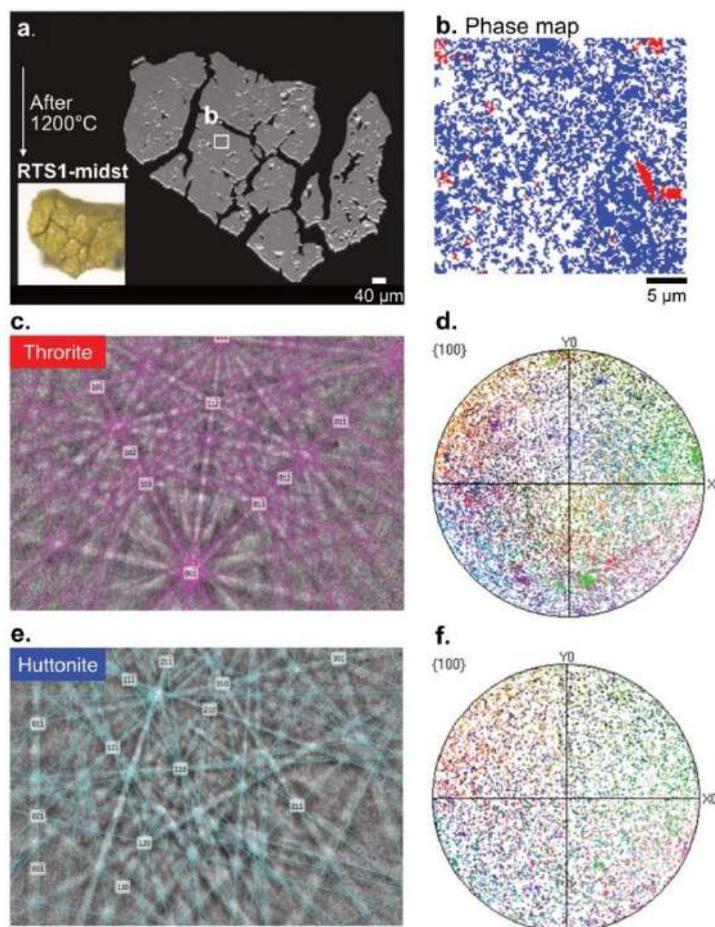
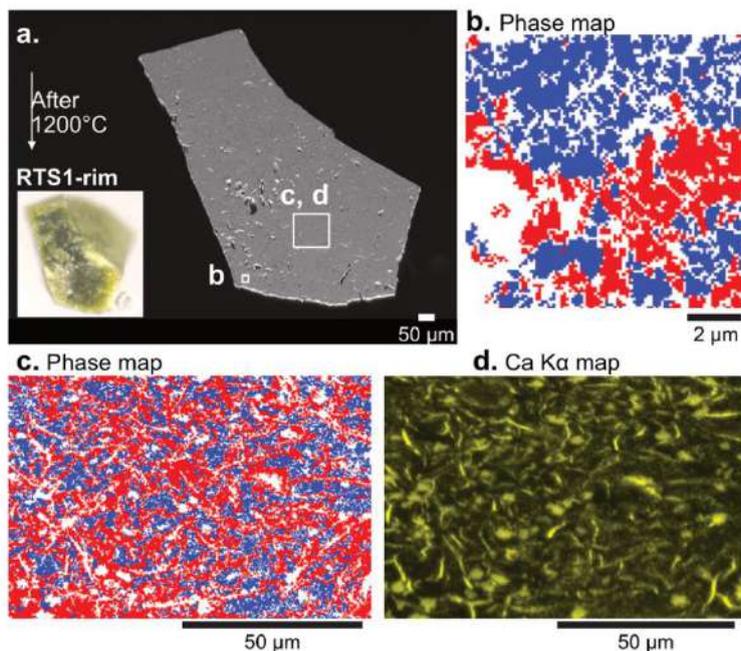


Рис. 25. Фотография и электронное изображение зерна **HTS1-midst** (а). Фазовая карта выделенной области показана справа (b). Хуттонит выделен синим цветом, торит - красным. Картины ДОЭ для торита (с) и хуттонита (е), а также их полюсные фигуры (d,f).

Оба образца **HTS1-midst** и **HTS1-rim** представляют собой мелкозернистые агрегаты с размером кристаллов, не превышающим 2 мкм. Наличие как хуттонита, так и торита очевидно во всех образцах (Рис. 25 и Рис. 26). Анализ фаз с помощью ДОЭ показывает преобладание хуттонита после нагрева в зерне **HTS1-midst** (Рис. 25). В отличие от него, **HTS1-rim** представляет собой смесь хуттонита и торита с соотношением минералов примерно 50:50 (Рис. 26). Дополнительно, картирование элементов показало, что распределение Са совпадает с неопределенной структурой на фазовой карте (Рис. 26с, d), что указывает на присутствие фазы,

богатой кальцием, в нагретом образце.



**Рис. 26.** Фотография и электронное изображение зерна **HTS1-3** (а). Области, выделенные белыми прямоугольниками, обозначают области для ДОО и карты распределения элементов. Фазовые карты двух выделенных участков (b, c). Синим цветом выделен хуттонит, красным - торит. Элементная карта CaK $\alpha$  выделенной области "c" показана на вставке (d).

### 3.2.7 Термический анализ

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) была проведена только для самого однородного образца **MTS3**. Кривые ДСК сначала были получены для метамиктного образца (1-й цикл). После кристаллизации термический анализ был повторен (2-й цикл) с использованием той же таблетки (**HTS3**) (Рис. 27). Наблюдаемые эффекты суммированы в Табл. 14.

Два эндотермических пика наблюдаются в температурном диапазоне ниже 600 °С, что можно отнести к дегидратации и дегидроксилированию. Далее появляются два экзотермических пика при 871 °С и 952 °С, которые соответствуют кристаллизации торианита и хуттонита. Тепловой эффект, наблюдаемый при 1048 °С, обусловлен кристаллизацией ромбоэдрического CaUO<sub>4</sub>. Пик, соответствующий кристаллизации торита, проявлен очень слабо. Экзотермический отжиг торита может компенсироваться эндотермическим процессом дегидроксилирования. Процесс восстановления структуры фазы торита начинается после дегидратации, но протекает очень медленно. Это приводит к отсутствию заметного пика на кривой ДСК.

Кривая ДСК для образца **HTS3** не демонстрирует значительных тепловых эффектов.

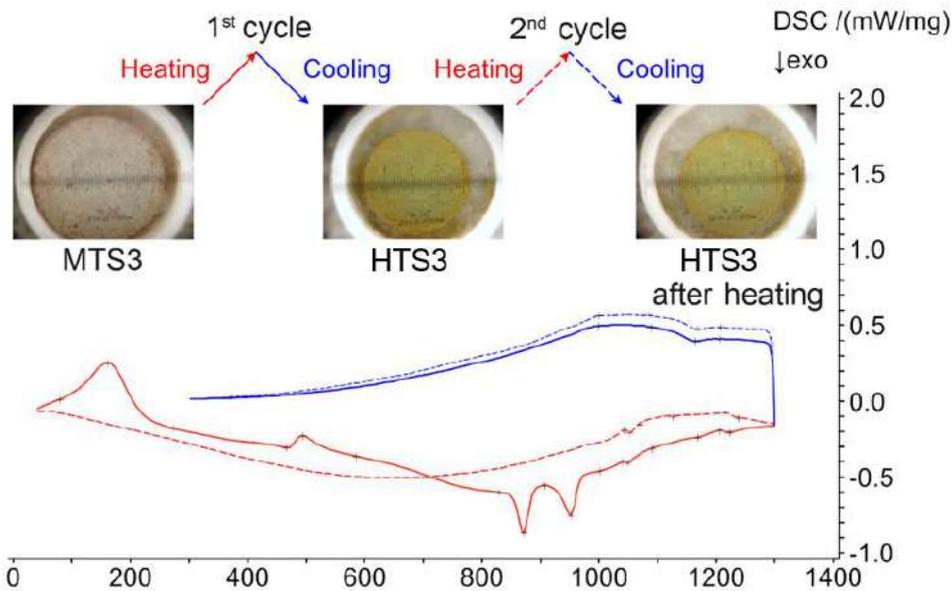


Рис. 27. Кривые ДСК, полученные для образца **MTS3** (красная сплошная линия) и образца **HTS3** (красная пунктирная линия) при нагревании, и соответствующие кривые, полученные при охлаждении (синяя сплошная и пунктирная линии, соответственно). Изменение цвета таблетки образца показано на фотографиях выше.

Табл. 14. Тепловой эффект, наблюдаемый в образцах **MTS3** и затем в образцах **HTS3**.

No.	Назначение	1-й цикл ( <b>MTS3</b> )			2-й цикл ( <b>HTS3</b> )			Термический эффект
		начало	пик	конец	начало	пик	конец	
Нагревание								
1	Потеря поверхностной воды	79	161	272	-	-	-	эндо
2	Потеря воды	466	494	584	-	-	-	эндо
3	Кристаллизация торанита	829	871	906	-	-	-	экзо
4	Кристаллизация хуттонита	906	952	1000	-	-	-	экзо
5	Кристаллизация ромбоэдрического $\text{CaUO}_4$	1039	1048	1089	~1040	1050	1068	экзо
6	Частичное плавление	1167	1204	1222	1125	1214	1237	эндо
Охлаждение								
7	Рекристаллизация	1205	1165	1088	1206	1167	1084	экзо

### 3.2.8 Термической расширение торита и хуттонита

Были проведены высокотемпературные рентгеновские дифракционные исследования кристаллических образцов **HTS1-midst** и **HTS3** для анализа теплового расширения. Полученные коэффициенты теплового расширения (КТР) приведены в Табл. 15.

При повышении температуры объемный КТР для торита увеличивается с  $9.47(13)$  до  $14.93(12) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , а для хуттонита — с  $16.25(11)$  до  $24.75(23) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в диапазоне 25-1200 °C. Проекция фигур КТР для хуттонита и торита представлены на Рис. 28.

Табл. 15. Значения КТР для торита и хуттонита. Значения умножаются на  $10^{-6}$ .

<b>HTS1-midst</b>				
Хуттонит				
T, °C	50	400	800	1200
$\alpha_{11}$	7.297(44)	7.899(19)	8.676(16)	9.564(41)
$\alpha_{22}$	4.878(29)	5.414(13)	6.023(11)	6.627(28)
$\alpha_{33}$	5.222(31)	6.087(15)	6.971(12)	7.728(33)
$\alpha_a$	5.232(42)	6.094(19)	7.072(16)	8.042(41)
$\alpha_b$	4.878(56)	5.414(25)	6.023(21)	6.627(55)
$\alpha_c$	7.080(50)	7.828(23)	8.676(19)	9.514(49)
$\alpha\beta$	-0.423(23)	-0.130(10)	0.2050(90)	0.540(23)
$\alpha V$	17.40(11)	19.399(48)	21.670(40)	23.92(10)
Торит				
T, °C	50	400	800	1200
$\alpha_{11}=\alpha_a$	2.471(56)	3.081(25)	3.776(21)	4.467(55)
$\alpha_{22}=\alpha_b$	2.471(47)	3.081(21)	3.776(18)	4.467(46)
$\alpha_{33}=\alpha_c$	4.646(47)	5.059(21)	5.529(18)	5.996(46)
$\alpha V$	9.59(12)	11.222(56)	13.081(47)	14.93(12)

Табл. 15. Продолжение

<b>HTS3</b>				
Хуттонит				
T, °C	50	400	800	1200
$\alpha_{11}$	6.771(93)	7.748(41)	8.895(38)	10.077(95)
$\alpha_{22}$	5.042(69)	5.510(29)	6.042(26)	6.570(61)
$\alpha_{33}$	4.692(64)	5.779(30)	6.971(30)	8.106(76)
$\alpha_a$	4.692(69)	5.795(31)	7.047(28)	8.289(71)
$\alpha_b$	5.04(14)	5.510(63)	6.042(59)	6.57(15)
$\alpha_c$	6.634(56)	7.691(25)	8.888(23)	10.072(58)
$\alpha\beta$	-0.279(44)	-0.083(19)	0.141(18)	0.364(46)
$\alpha V$	16.51(23)	19.04(10)	21.909(94)	24.75(23)
Торит				
T, °C	50	400	800	1200
$\alpha_{11}=\alpha_a$	2.980(84)	3.303(38)	3.672(31)	4.039(81)
$\alpha_{22}=\alpha_b$	2.980(95)	3.303(44)	3.672(36)	4.039(93)
$\alpha_{33}=\alpha_c$	4.910(95)	5.455(44)	6.074(36)	6.688(93)
$\alpha V$	10.87(22)	12.06(10)	13.418(83)	14.77(21)

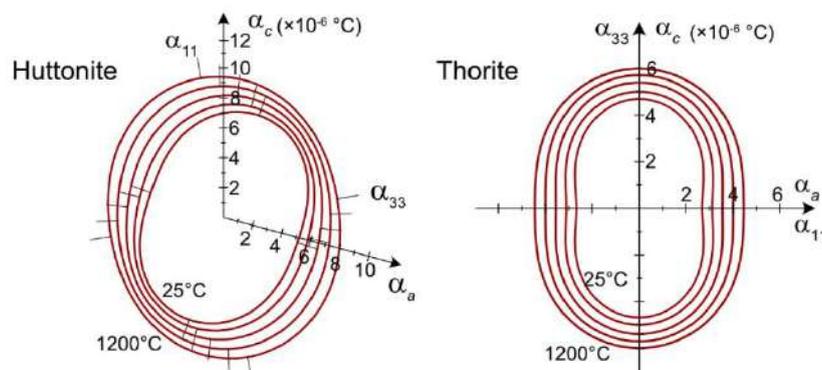


Рис. 28. Проекция КТР для хуттонита и торита в диапазоне температур 25 - 1200 °C.

### 3.2.9 Замечания к подразделу

Были изучены три метамиктных образца ториевого силиката с использованием методов Рамановской спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), дифракции

отраженных электронов (ДОЭ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и высокотемпературной рентгеновской дифракции (ВТРД).

Следует отметить, что все метамиктные образцы являются неоднородными. Химические анализы показывают низкие суммы, что указывает на гидратацию и гидроксильное гидрирование. Среди всех областей/зерен метамиктного образца **MTS1-core** показывает наименьшую степень гидратации и изменения. Это предположение также поддерживается его расположением в «протокристалле», так как участок **MTS1-core** расположен в ядре, окруженном **MTS1-midst** и **MTS1-rim**. Вариация состава указывает на то, что степень изменения увеличивается в той же последовательности.

**MTS3** представляет собой гидратированный и гидроксильный образец похожий по составу и характеру изменения на **MTS1-midst**. Кроме того, **MTS3** визуально похож на области **MTS2-midst**. **MTS2** отличается от других двух образцов повышенным содержанием железа и урана.

Электронно-микронное исследование (ЕМРА) показывает перераспределение элементов после нагрева во всех изученных образцах. **MTS2** характеризуется наибольшим содержанием урана. При нагреве твердый раствор  $(\text{Th,U})\text{SiO}_4$  проявляет тенденцию к преобразованию в обедненный ураном  $\text{ThSiO}_4$ , при этом большая часть урана кристаллизуется в фазе типа флюорита. Порошковая рентгеновская дифракция показывает на появление кубических фаз типа флюорита при температуре около 850 °С, за которыми следует разложение и появление ромбоэдрической фазы типа  $\text{CaUO}_4$ , которая сохраняется до 1200 °С и после последующего охлаждения. Ромбоэдрическая фаза типа  $\text{CaUO}_4$ , наблюдаемая как продукт преобразования при нагреве метамиктного образца, до настоящего времени не была описана как минерал.

Предлагаемый механизм формирования заключается в том, что в процессе нагрева аморфный материал подвергается перекристаллизации, которая включает как стадию зародышеобразования, так и стадию роста кристаллов. Этот процесс приводит к образованию хаотично ориентированных и мелкозернистых поликристаллических агрегатов с повышенными концентрациями примесей Са на границах зерен.

Фазовая карта термически обработанных зерен показывает текстуру закалки. Основные фазы, торит и хуттонит, доказано, что они кристаллизуются в мелких размерах. Избыточные элементы кристаллизуются в других фазах, таких как ромбоэдрический уранат кальция и твердый раствор уранинита-торианита, заполняя промежутки между хуттонитом и торитом. Поэтому раскристаллизованный ториевый силикат не показывает вариаций состава между **HTS1**, **HTS2** и **HTS3**.

В ходе данных исследований с использованием *in-situ* рентгеновской дифракции было обнаружено, что процесс кристаллизации торита из метамиктного образца начинается при температурах около 400 °С. Примечательно, что на кривой ДСК не наблюдается пика

кристаллизации торита, что указывает на медленный процесс, растянутый по времени. Температуры кристаллизации торита ранее описывалась в диапазоне 715 – 950 °С для минеральных образцов [Eyal, Lumpkin, Ewing, 1986; Pabst, 1952]. Переход фазы от торита в хуттонит ранее сообщался в диапазоне 715 – 1400 °С [Finch, Harris, Clark, 1964; Mazeina et al., 2005; Pabst, 1952]. Примеси в минеральных образцах могут стабилизировать фазу торита [Lumpkin, Chakoumakos, 1988; Meldrum et al., 1999b; Meldrum et al., 1999a]. Следовательно, это может потенциально способствовать снижению температуры фазового перехода.

Тепловое расширение хуттонита, раскристаллизованного из природного метамиктного ториевого силиката, сопоставимо с ранее наблюдавшимся для синтетических образцов [Knyazev, Komshina, Savushkin, 2017]. В нашей работе мы выполнили ВТРД, используя меньший шаг по температуре в 30 °С. Тренд по увеличению параметров элементарной ячейки хуттонита (Рис. 29) может быть описан полиномами второго порядка. Средний  $\alpha_V$  для хуттонита составляет  $20.66 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в диапазоне температур 25-1200 °С. Это значение значительно меньше, чем наблюдаемое для изоструктурного монацита ( $\alpha_V = 27.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , 25-700°С) [Asuvathraman, Kutty, 2014].

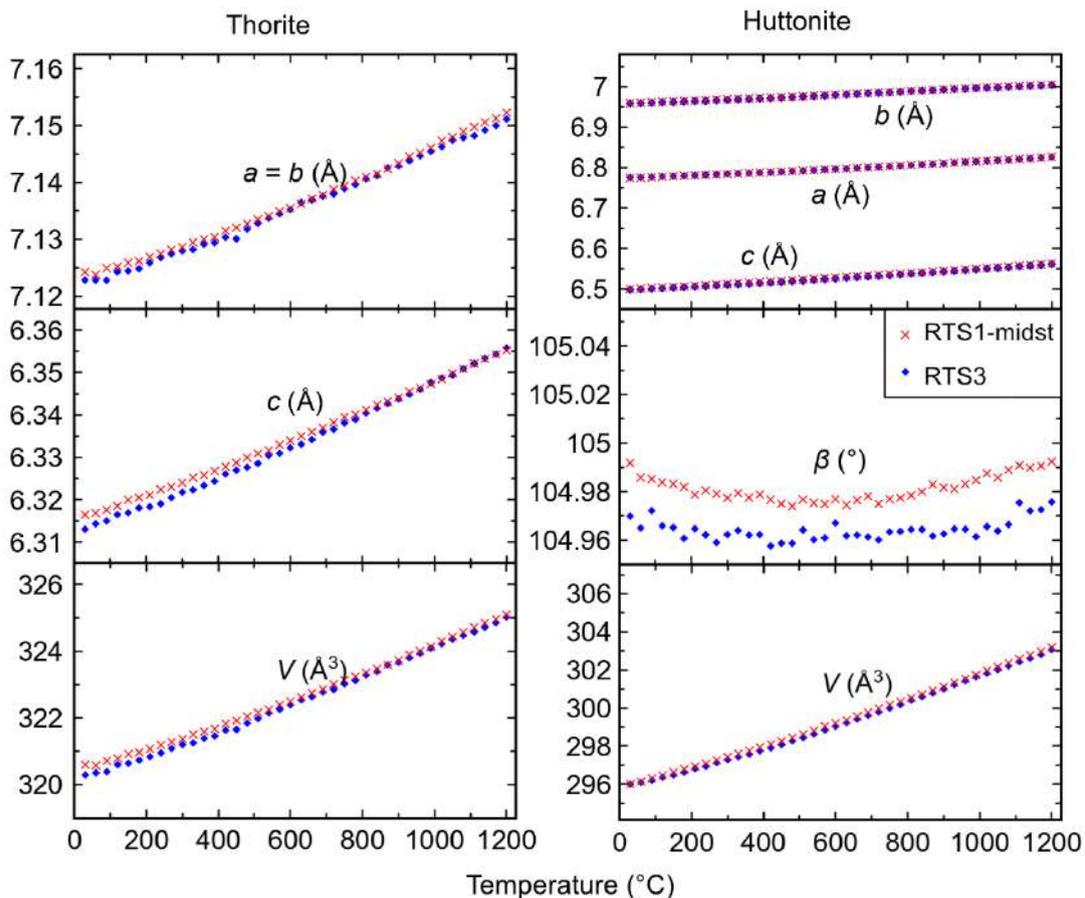


Рис. 29. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и объема для торита и хуттонита из образцов **HTS1-midst** и **HTS3**.

Недавние расчеты теплового расширения синтетического торита, проведенные Князевым [Knyazev, Komshina, Savushkin, 2017] и Стшелецким и др. [Strzelecki et al., 2021], демонстрируют некоторые расхождения, которые могут быть обусловлены различиями в

методологии выполнения экспериментов. Параметры элементарной ячейки торита (Рис. 29) линейно возрастают при нагревании. Тепловое расширение торита показывает средний  $\alpha_{V, \text{thorite}} = 12.54 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в диапазоне температур 25-1200  $^\circ\text{C}$ . Это значение схоже с тем, что было получено ранее для синтетического торита ( $\alpha_V = 12.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , 25-900  $^\circ\text{C}$ ) [Knyazev, Komshina, Savushkin, 2017]. Следует отметить, что синтетический ураноторит имеет значительно более высокое значение  $\alpha_V = 17.21 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в диапазоне температур 400-800  $^\circ\text{C}$  [Strzelecki et al., 2021]. Уран в структуре природного торита способствует более сильному тепловому расширению. В целом, тепловое расширение по объему у торита меньше, чем у хуттонита.

### 3.3 Фергусонит-(Y)<sup>10</sup>

Образец минерала происходит из Блюмовской копи, Ильмены, Южный Урал, Россия и отобран из ранее существовавшей коллекции радиоактивных минералов на кафедре месторождений полезных ископаемых Санкт-Петербургского государственного университета, Россия. Блюмовская копь известна своей примечательной редкоземельной минерализацией. Считается, что фергусонит-(Y) в шахте «Блюмовская», как и другие сопутствующие минералы - слюда, самарскит, колумбит и монацит, образовались в результате метасоматического процесса [Белогуб, Баженов, 1997].

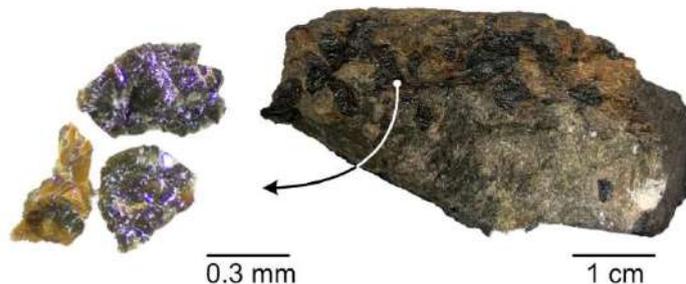


Рис. 30. Зерна метамиктного фергусонита, отобранные для исследования и фергусонит в образце материнской породы.

Исследуемый образец минерала первоначально был обозначен как «иттротанталит», но химические анализы показали, что доминирующим элементом является Nb, а не Ta. Сильная измененность образца также усложнила его идентификацию. Исследуемый образец встречается в виде неправильных зерен с восковым или стекловидным блеском. Цвет желто-коричневый, минерал имеет конхоидаальный излом (Рис. 30). Зерна минерала были отобраны вручную для дальнейшего исследования. После нагрева до 1200  $^\circ\text{C}$  минерал становится ярко-желтым и непрозрачным.

#### 3.3.1 Химический состав

На Рис. 31 показана неоднородность исходного зерна фергусонита, которое

<sup>10</sup> Фергусонит-(Y):  $\text{YNbO}_4$ , см. 1.1.3. Пространственная группа (Пр.гр.)  $\alpha$ -фергусонита:  $I4_1/a$ . Пр.гр.  $\beta$ -фергусонит:  $C2/c$ . Кристаллическая структура см. Рис. 3.

гидратировано и сильно изменено. Электронные изображения демонстрируют степень изменения; в более темных областях содержание РЗЭ, Nb и Ta снижено. Большинство ярких точек, выявленных на изображениях ОРЭ, можно идентифицировать как включения галенита PbS. Некоторые более крупные включения неправильной формы соответствуют ураниниту UO<sub>2</sub>.

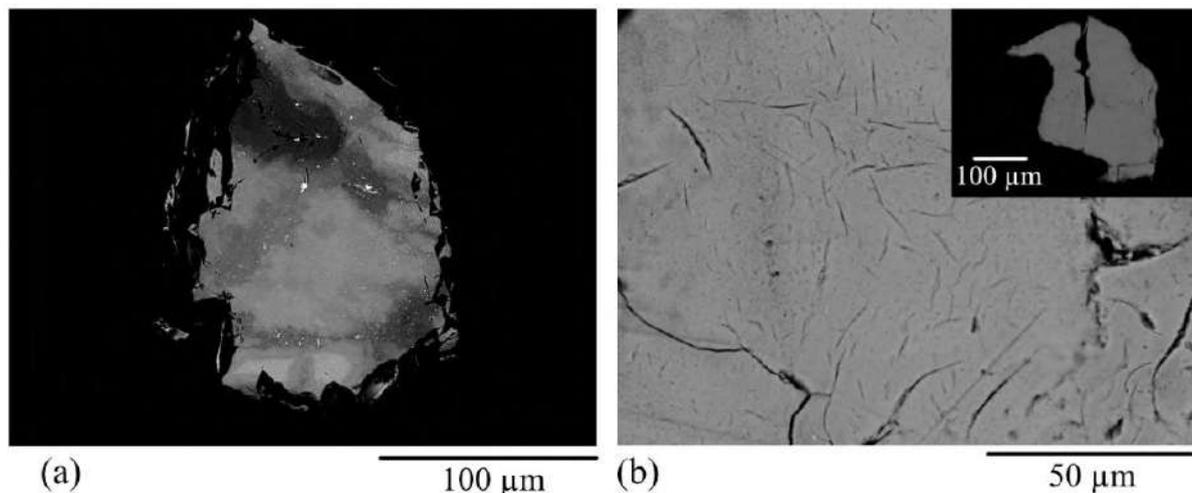


Рис. 31. Изображения зерен (а) метамиктного и (б) нагретого фергусонита-(Y) на растровом электронном микроскопе. Зональность по составу, наблюдаемая в метамиктных зернах, в значительной мере исчезает после нагрева. Нагретый образец характеризуется трещиноватостью.

В Табл. 16 приведены данные о химическом составе метамиктного и закристаллизованных фергусонита-(Y). Формула метамиктного фергусонита:  $(Y_{0.70}, Ln_{0.20}, Ca_{0.13}, U_{0.02}, Th_{0.02})_{\Sigma 1.07} (Nb_{0.72}, Ta_{0.17}, W_{0.06}, Ti_{0.04})_{\Sigma 1} (O_{3.97}, (OH)_{0.11}, F_{0.08}, Cl_{0.03}) \cdot 2.12H_2O$ , рассчитанная на основе  $B = 1$ . Формульный коэффициент гидроксильной группы рассчитан на основе баланса зарядов. Содержание воды в минерале рассчитано по результатам термического анализа. Кривая ТГА показала потерю массы в 7.24 вес. %, что соответствует средней разнице между аналитическим итогом ЕМРА и 100 %. После нагрева до 1200 °C зерна минерала стали более однородными и пористыми, однако появилось много трещин.

Формула нагретого образца может быть записана в виде  $(Y_{0.64}Ln_{0.17}Ca_{0.14}U_{0.02}Th_{0.01})_{\Sigma 0.98} (Nb_{0.74}Ta_{0.13}W_{0.06}Ti_{0.05})_{\Sigma 1} O_{3.92}$ , метамиктная вода, фтор и хлор улетучились после нагревания.

Табл. 16. Химический состав фергусонита-(Y) из Блюмовской копи, Урал, Россия.

Оксиды вес. %	Метамиктный			Нагретый			Ф.к.		
	средний	диапазон	отклонение	средний	диапазон	отклонение	Исход.	Грет.	
CaO	2.28	2.04-2.44	0.15	2.09	1.79-2.68	0.35	Ca	0.13	0.14
TiO <sub>2</sub>	1.13	0.96-1.41	0.17	1.21	0.93-1.68	0.28	Y	0.70	0.64
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.37	25.18-25.49	0.00	28.05	27.34-28.51	0.00	Th	0.02	0.01
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30.59	29.95-30.8	0.11	33.76	32.68-34.35	0.46	U	0.02	0.02
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0-0.34	0.32	0.19	0-0.38	0.67	Nd	0.00	0
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.59	0-0.87	0.01	0.67	0.47-0.88	0.01	Sm	0.01	0.01
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.71	1.49-1.82	0.01	1.77	1.51-2.06	0.01	Gd	0.03	0.02
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.40	3.13-3.56	0.16	3.48	3.27-3.63	0.19	Dy	0.06	0.05
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.75	2.48-3.01	0.32	2.88	2.73-3.02	0.15	Er	0.05	0.04
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.47	2.9-3.85	0.12	4.12	3.55-4.42	0.20	Yb	0.06	0.05

Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11.97	11.54-12.6	0.15	12.58	11.71-13.11	0.14	∑A =	0.97	0.98
WO <sub>3</sub>	4.80	3.99-5.98	0.21	5.47	4.12-6.38	0.12	Ti	0.04	0.05
ThO <sub>2</sub>	1.78	1.17-2.37	0.36	1.54	1.22-1.71	0.34	Nb	0.72	0.74
UO <sub>2</sub>	1.81	1.41-2.05	0.37	1.87	1.59-2.37	0.55	Ta	0.17	0.15
Total	91.83	90.58-93.07	0.74	99.66	99.13-100.59	0.91	W	0.06	0.06
F	0.49						∑B =	1	1
Cl	0.32						O	3.97	3.92
Total	99.07						F	0.08	-
H <sub>2</sub> O(*)	6.42						Cl	0.03	-
O=F <sub>2</sub>	0.65						(OH)	0.11	-
O=Cl <sub>2</sub>	0.23						H <sub>2</sub> O	2.12	-
Total	97.37								

\* Содержание воды определялось по разнице масс по результатам термического анализа.

### 3.3.2 Рамановская спектроскопия

Рамановский спектр метамиктного фергусонита-(Y) был получен с помощью лазера с длиной волны 514 нм (Рис. 32). Наблюдаемая интенсивная полоса при 814 см<sup>-1</sup> отнесена к модам растяжения тетраэдров NbO<sub>4</sub> [Blasse, 1973]. Наблюдаемые моды при 298 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к внешним колебаниям тетраэдрических комплексов. Широкие полосы воды в диапазоне 3000-3500 см<sup>-1</sup> указывают на то, что метамиктный фергусонит-(Y) гидратирован.

Три полученных рамановских спектра нагретого фергусонита различаются по интенсивности Рамановских полос (Рис. 33). Отметим, что полученные спектры кристаллического фергусонита-(Y) более чувствительны к длине волны возбуждающего лазера, чем спектры метамиктного образца. В спектрах нагретого фергусонита наблюдается много линий люминесценции. Линии люминесценции смещены из-за разницы между частотами возбуждающих лазеров. Мы избежали появления линий люминесценции, используя лазер с меньшей длиной волны - 325 нм, но при этом одновременно снизились соотношение сигнал/шум и спектральное разрешение.

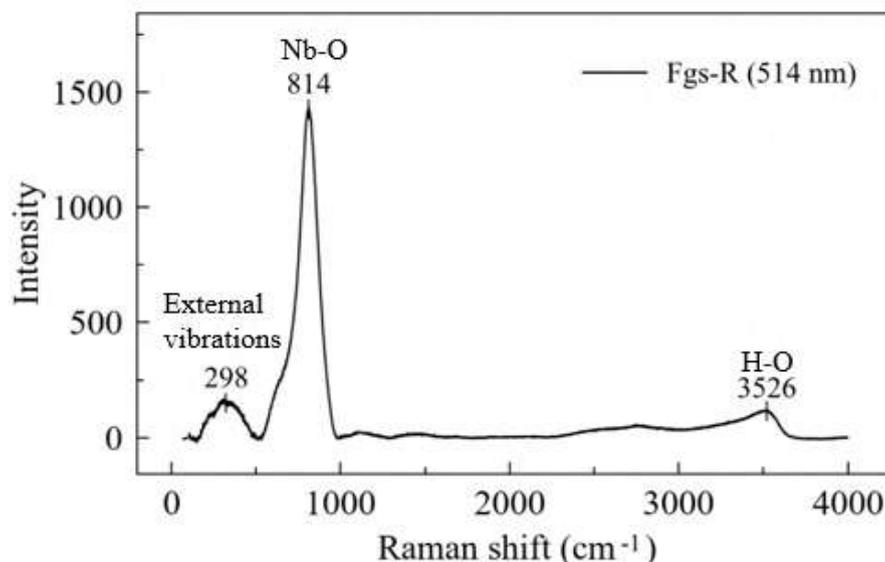


Рис. 32. Рамановские спектры метамиктного фергусонита (длина волны лазера 514 нм).

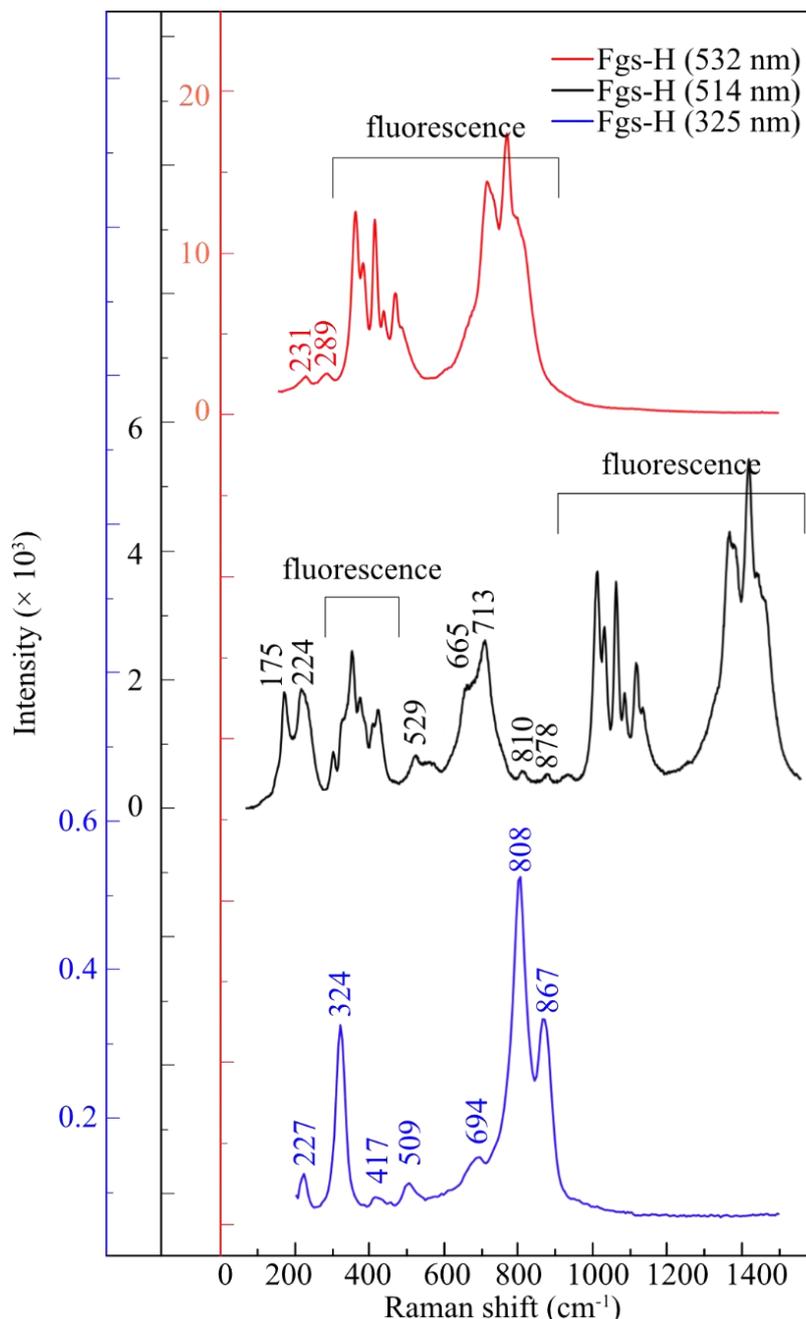


Рис. 33. Рамановские спектры нагретого фергусонита, полученные и использованием лазера с разной длиной волны 325, 514 и 532 нм.

Томашић и др. [2006] получили Рамановские спектры для нагретого фергусонита из Норвегии и Швеции (Fer-BS и Fer-УТ в Табл. 17). Yashima et al. [1997] также исследовали синтетический  $\text{YNbO}_4$  методом Рамановской спектроскопии. Полученный рамановский спектр фергусонита-(Y) из Блюмовской копи в целом хорошо согласуется с ранее изученными фергусонитами из Норвегии и Швеции. Полосы при  $350\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  отнесены к колебаниям Y-O, а пики при  $540\text{ cm}^{-1}$  - к колебаниям Ta-O. Пики при  $100\text{--}230\text{ cm}^{-1}$  обусловлены внешними колебаниями. Полосы в области  $600\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  могут быть отнесены к внутренним колебаниям Nb(Ti, Ta)-O.

Табл. 17. Рамановские полосы, полученные при использовании лазеров с разной длиной волны (325 нм, 514 нм и 532 нм) для метамиктного и нагретого фергусонита, и сравнение с литературными данными.

Рамановский сдвиг (см <sup>-1</sup> )						Интерпретация			
Fgs-R 325 nm	Fgs-R 514nm	Fgs-R 532 nm	Fgs-H 325 nm	Fgs-H 514 nm	Fgs-H 532 nm	Fer-BS 514 nm	Fer-YT 514 nm	YNbO <sub>4</sub>	
		93					105		Внешние колебания
				175		129		131	
	215		227	224	231	174	164	166	
297	298				289	218	218	213	
							296		
			324			326	324	324	Симметричный изгиб
				331		335	331	336	
		365		355		356	350		
	392			381	365	374	370	381	Асимметричный изгиб
			417	429	418	426	425	420	
					475	462		465	Асимметричное растяжение
			509	529		523			
		582		567		559	559		
	663			665		658	657	658	
				667		673			
			694	713	719	692			Симметричное растяжение
				754	774	707	714		
802	814	806	808	810		810	816	811	
			867	878			878		
							924		
О-Н растяжение молекул воды									
3489	3526	3521							

### 3.3.3 Рекристаллизация фергусонита-(Y)

На Рис. 34 представлены кривые ТГ, ДСК и кривые ионного тока от ионов масс 18, 19 (H<sub>2</sub>O и F). После нагрева и последующего охлаждения образец был исследован методом рентгеноструктурного анализа. Образец содержал следующие фазы ( $R_{wp}=8.097\%$ ): 88.3%  $\beta$ -фергусонит (ICSD-100176), 5.7% пироклор (ICSD-173054), 2.6% ферсмит (ICSD-77474), 1.9%  $\alpha$ -фергусонит (ICSD-414675) и 1.6% уранинит (ICSD-160815). Остатки  $\alpha$ -фергусонита могут присутствовать из-за быстрого охлаждения, которое не позволило полностью преобразоваться в  $\beta$ -фергусонит.

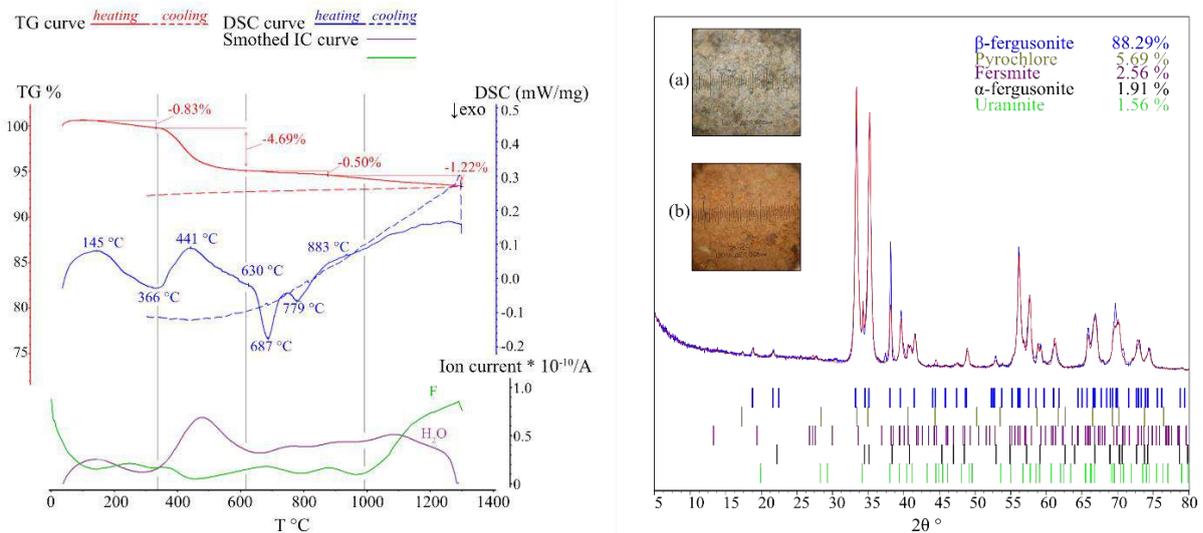


Рис. 34. Кривые ТГ, ДСК и ионного тока (с массом 18 и 19) для метамиктного фергусонита-(Y), нагретого до 1300 °С (слева). Рентгенограмма образца после термического анализа (справа). Фотографии (2 мм для каждой) порошкового образца до (а) и после (b) термического анализа показаны в качестве вставки справа.

Из-за потери адсорбированной и кристаллизационной воды во время нагрева образец постоянно теряет в весе. Кривая ТГ показывает 3 основных этапа потери массы: 25-350 °С, 350-650 °С и 650-1300 °С. Основная стадия дегидратации происходит при 350-650 °С, что соответствует ионному всплеску H<sub>2</sub>O. Ионный ток массы 18 вспыхивает в том же диапазоне температур.

Кривая ДСК показывает, что эндотермическая реакция, включающая дегидратацию, происходит при температурах от 25 °С до 366 °С и от 366 °С до 630 °С. Экзотермические пики при 687 °С и 779 °С свидетельствуют о перекристаллизации метамиктного фергусонита и других незначительных сопутствующих фаз (например, пирохлора). Это наблюдение хорошо согласуется с температурой кристаллизации фергусонита выше 650 °С, полученной с помощью порошковой ВТРД. Подъем кривой ДСК после 883 °С указывает на эндотермический процесс, который может включать реакцию разложения [Но, Куо, Норрег, 2000]. Это наблюдение относится к разложению и коррелирует с пиком иона F после 1000 °С.

На Рис. 35 показан процесс рекристаллизации метамиктного фергусонита при высоких температурах. Кристаллизация начинается при температуре выше 400 °С, когда на рентгеновской дифракционной картине появляются слабые пики, однако общая кристалличность образца остается низкой. Пики значительно увеличиваются с ростом температуры. На рентгенограмме также видна кристаллизация примесной фазы со структурой пирохлора. При высоких температурах образец кристаллизуется в тетрагональной структуре типа шеелита ( $\alpha$ -фергусонит) (ICSD-40346 [Комков, 1959]). Однако после охлаждения структура трансформируется в моноклинный  $\beta$ -фергусонит.

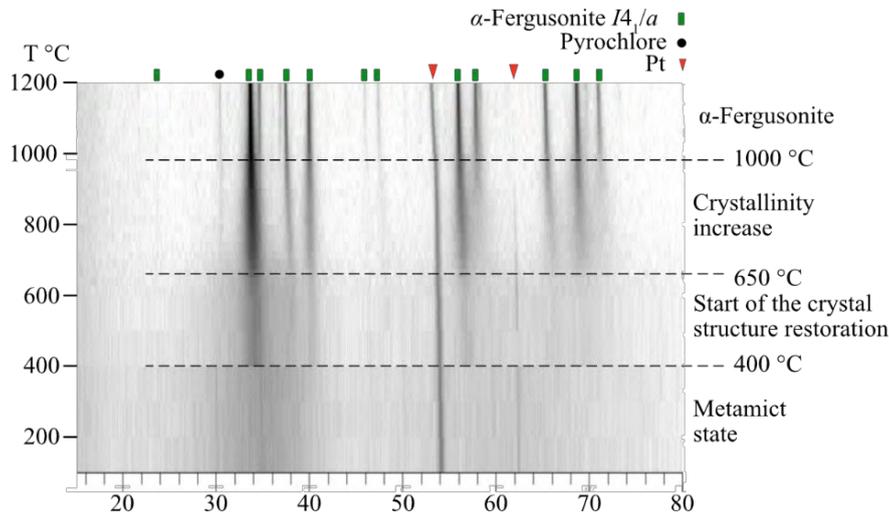


Рис. 35. Эволюция рентгенограмм порошковой дифракции метамиктного фергусонита-(Y) в интервале 100-1200 °С. До 400 °С признаки рекристаллизации отсутствуют. Четыре основные стадии превращения выделены пунктирными линиями.

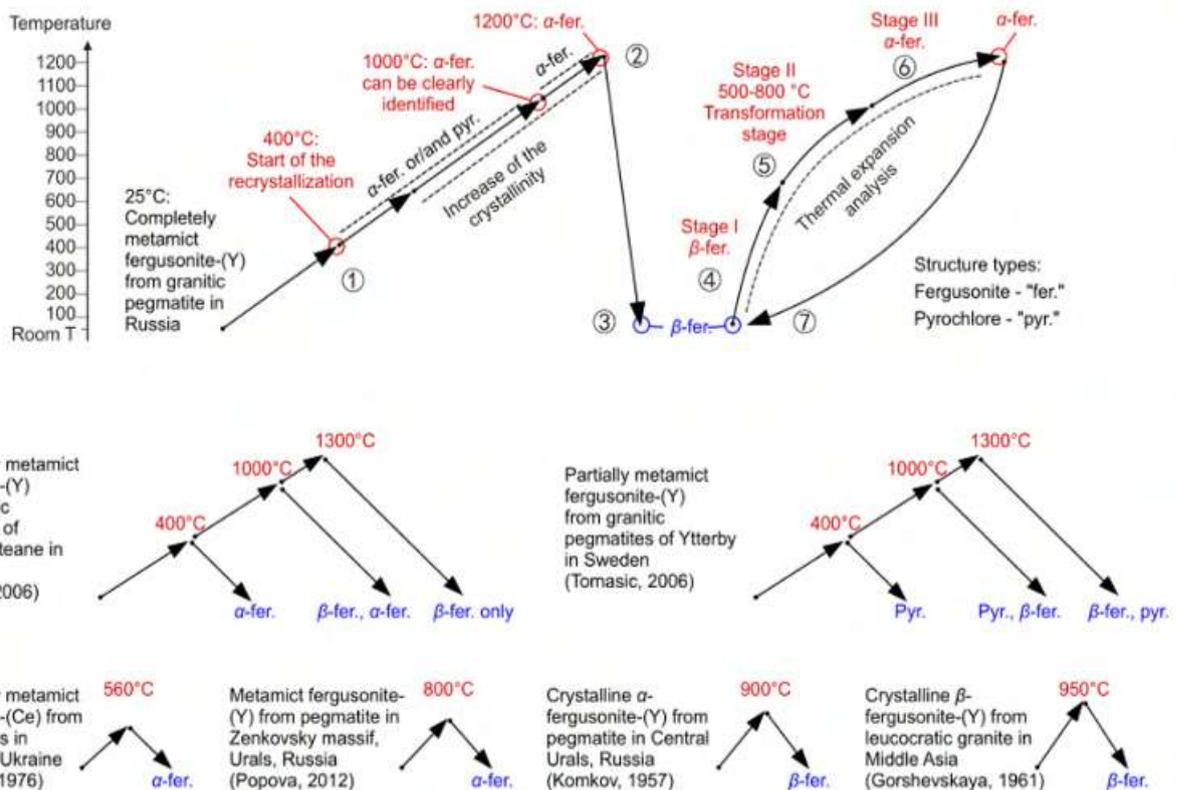


Рис. 36. Схемы термической эволюции фергусонита-(Y), наблюдаемой в данном исследовании (вверху): (1) метамиктный образец нагревается до 400 °С, когда начинается кристаллизация; (2) температура повышается до 1200 °С, и «горячий образец» идентифицируется как α-фергусонит; (3) после охлаждения в «холодном образце» наблюдается только β-фергусонит; (4) «холодный» β-фергусонит постепенно нагревается до (5) стадия трансформации наблюдается в диапазоне 500-800 °С; (6) кристаллизация α-фергусонита наблюдается в диапазоне 800-1200 °С, и было рассчитано тепловое расширение; (7) охлаждение приводит к трансформации обратно в β-фергусонит. Ниже приводится краткое описание предыдущих исследований.

В предыдущих исследованиях полностью или частично метамиктные фергусониты отжигались в диапазоне 400-800 °С [Popova et al., 2012]. Некоторые эксперименты проводились на образцах минерала в интервале температур 900-1300 °С [Gorzhevskaya, Sidorenko, Smorchkov, 1961; Komkov, 1959; Tomašić et al., 2006]. Условия эксперимента и

отожженные продукты приведены на Рис. 36. Обобщая результаты этих экспериментов, можно сделать вывод, что конечная восстановленная структура зависит от используемой температуры. При низких температурах восстанавливается тетрагональный  $\alpha$ -фергусонит. Однако при нагреве до более высоких температур 900-1300 °C получается  $\beta$ -фергусонит.

### 3.3.4 Тепловое расширение

Кристаллический фергусонит-(Y), полученный после термообработки, был дополнительно исследован с помощью ВТРД для оценки теплового расширения.

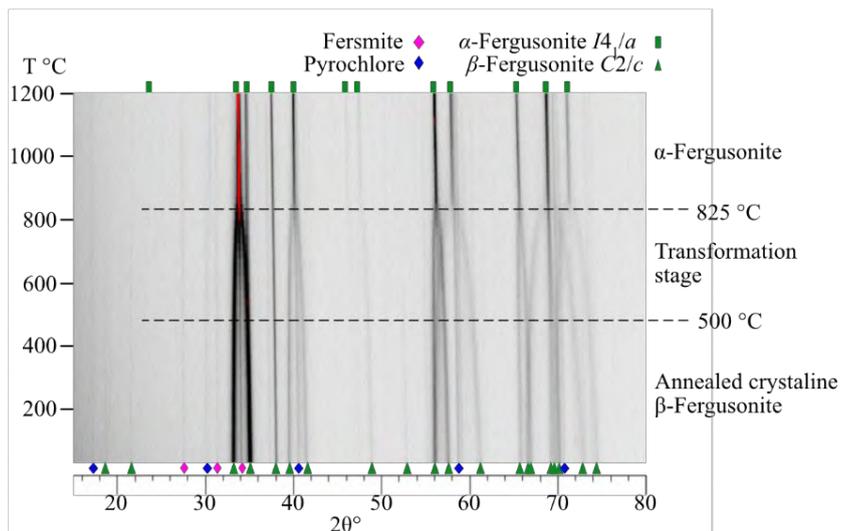


Рис. 37. Эволюция рентгеновских дифрактограмм перекристаллизованного  $\beta$ -фергусонита-(Y) в диапазоне температур 100–1200 °C. Тетрагональная структура появляется выше 800 °C, но предполагается, что процесс перестройки начинается при  $\sim 500$  °C. Некоторые примеси – пирохлор (ICSD-173054) и ферсмит (ICSD-77474) остаются неизменными на протяжении всего нагрева.

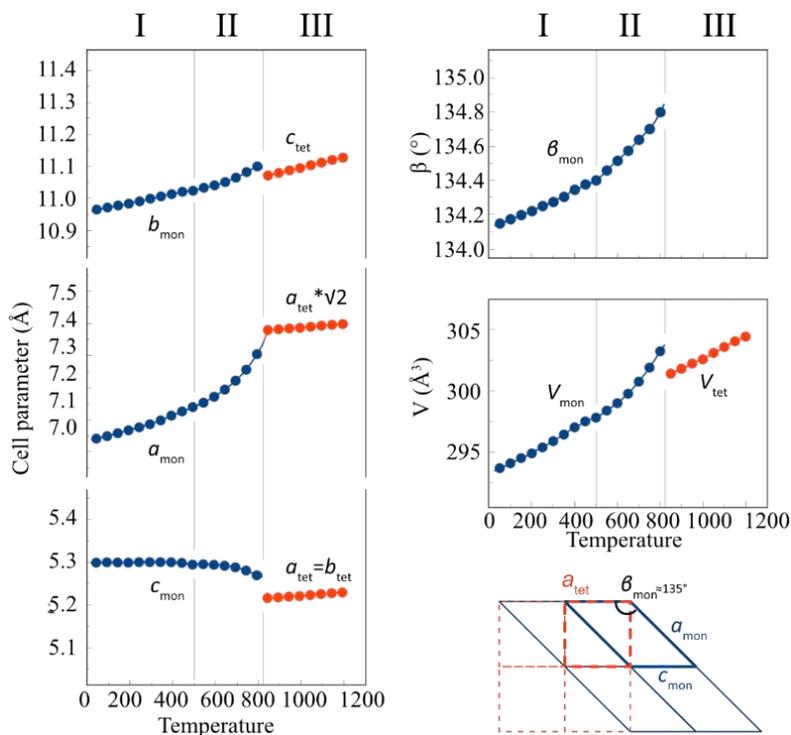


Рис. 38. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и объема. Три стадии превращения выделены I, II, III. Синим и красным цветами обозначены моноклинная и тетрагональная фазы, соответственно. Приведенная ниже схема демонстрирует взаимосвязь между тетрагональными и моноклинными элементарными ячейками в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фергусоните (Y).

На Рис. 37 показаны три стадии структурной трансформации. При низких температурах преобладает  $\beta$ -фергусонит. Трансформация начинается примерно при 500 °С. Это наблюдение также подтверждается точкой перегиба на кривой параметров при 500 °С (Рис. 38). При температурах выше 850 °С на рентгенограмме присутствует  $\alpha$ -фергусонит. Фазовый переход между  $\beta$ - и  $\alpha$ -фергусонитами представляет собой обратимое превращение второго порядка. После охлаждения  $\beta$ -фергусонит вновь становится преобладающей фазой.

На Рис. 38 показана температурная зависимость параметров элементарной ячейки для обеих фаз. В соответствии с тремя стадиями структурного превращения эти кривые разделены на три части. Для подгонки этих кривых были использованы полиномы второго порядка.

*Стадия I.* В интервале температур 25-500 °С образец имеет моноклинную структуру:

$$a(T) = 7.03(38) + 0.12(23) \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.17(28) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$b(T) = 10.96(21) + 0.14(12) \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.01(14) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$c(T) = 5.30(12) + 0.03(35) \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.06(86) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$\beta(T) = 134.12(74) + 0.46(41) \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.21(50) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$V(T) = 293.51(47) + 8.29(42) \cdot 10^{-3} \cdot T + 2.28(76) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

*Стадия II.* При температуре 500-825 °С происходит фазовое превращение, однако структура по-прежнему является моноклинной:

$$a(T) = 7.40(33) - 1.18(10) \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.32(79) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$b(T) = 11.06(23) - 0.26(71) \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.39(54) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$c(T) = 5.16(95) + 0.49(29) \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.44(22) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$\beta(T) = 134.38(14) - 0.74(43) \cdot 10^{-3} \cdot T + 1.58(32) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$V(T) = 301.85(41) - 24.2(13) \cdot 10^{-3} \cdot T + 32.3(96) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

*Стадия III.* В интервале температур 850-1200 °С образец является тетрагональным полиморфом:

$$a(T) = 5.20(69) - 0.001(13) \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.02(65) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$c(T) = 10.93(12) + 0.16(24) \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.001(11) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$V(T) = 296.22(38) + 4.11(83) \cdot 10^{-3} \cdot T + 2.32(26) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Схема двух элементарных ячеек на Рис. 38 показывает их взаимосвязь.  $b_{\text{мон}}$  в моноклинной элементарной ячейке можно принять за высоту параллелограмма. С увеличением объема (повышением температуры)  $b_{\text{мон}}$  увеличивается и в конце концов становится равным  $c_{\text{тет}}$  в тетрагональной ячейке. Моноклинный угол  $\beta$  увеличивается с 134.1° до почти 135° (=90°+45°); он наследуется диагональю квадрата  $a_{\text{тет}} \cdot \sqrt{2}$  в тетрагональной элементарной ячейке. Параметр  $a_{\text{мон}}$  увеличивается с уменьшением  $c_{\text{мон}}$  и в конце концов становится идентичным  $a_{\text{тет}}$  в точке фазового перехода.

Также были определены коэффициенты теплового расширения в трех температурных диапазонах 25-500, 500-825 и 850-1200 °С (Табл. 18, Табл. 19). А фигуры коэффициентов

теплового расширения (КТР) показаны на Рис. 39.

Табл. 18. КТР моноклинного  $\beta$ -фергусонита при различных температурах, разделенные на два сегмента, соответствуют синим кривым на Рис. 38. [Chen et al., 2024a]

КТР ( $\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )	в температурных диапазонах 25-500 $^\circ\text{C}$				и 500-850 $^\circ\text{C}$			
T, $^\circ\text{C}$	25	200	400	500	525	650	750	850
$\alpha_{11}$	19.07(86)	28.86(44)	40.24(92)	45.9(1.6)	29.24(82)	83.55(41)	127.3(1)	170.0(2)
$\alpha_{22} = \alpha_b$	12.90(58)	12.59(19)	12.24(28)	12.07(43)	13.18(37)	22.02(11)	29.03(23)	35.99(44)
$\alpha_{33}$	-3.30(15)	-10.24(16)	-18.50(43)	-22.69(81)	-9.78(27)	-45.84(23)	-76.01(61)	-106.6(1)
$\alpha_a$	18.75(58)	27.09(21)	36.48(36)	41.10(58)	29.0(3.1)	74.75(100)	110.5(2.2)	145.1(4.2)
$\alpha_c$	4.9(1)	0.71(40)	-4.09(65)	-6.5(1)	6.1(1.1)	-14.54(38)	-31.16(84)	-47.9(1.6)
$\angle(\alpha_{11}, \alpha_a)$	6.9 $^\circ$	12.3 $^\circ$	14.6 $^\circ$	15.3 $^\circ$	4.7 $^\circ$	15.1 $^\circ$	16.7 $^\circ$	17.5 $^\circ$
$\angle(\alpha_{22}, \alpha_b)$	0 $^\circ$	0 $^\circ$	0 $^\circ$	0 $^\circ$	0 $^\circ$	0 $^\circ$	0 $^\circ$	0 $^\circ$
$\angle(\alpha_{33}, \alpha_c)$	37.3 $^\circ$	31.9 $^\circ$	29.7 $^\circ$	29.1 $^\circ$	39.7 $^\circ$	29.5 $^\circ$	28 $^\circ$	27.4 $^\circ$
$\alpha_V$	28.7(1.2)	31.22(48)	33.98(78)	35.3(1.2)	32.64(92)	59.73(29)	80.30(64)	99.4(1.2)

Табл. 19. Параметры теплового расширения тетрагонального  $\alpha$ -фергусонита при различных температурах. [Chen et al., 2024a]

КТР тетрагонального фергусонита ( $\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )					
T, $^\circ\text{C}$	850	900	1000	1100	1200
$\alpha_{11} = \alpha_c$	14.56(48)	14.54(36)	14.51(15)	14.47(19)	14.44(42)
$\alpha_{22} = \alpha_b$	6.09(40)	6.46(30)	7.21(12)	7.95(16)	8.69(34)
$\alpha_{33} = \alpha_a$	6.09(40)	6.46(30)	7.21(12)	7.95(16)	8.69(34)
$\angle(\alpha_{11}, \alpha_a)$	90 $^\circ$				
$\angle(\alpha_{22}, \alpha_b)$	0 $^\circ$				
$\angle(\alpha_{33}, \alpha_c)$	90 $^\circ$				
$\alpha_V$	26.7(1.3)	27.47(100)	28.92(41)	30.37(53)	31.8(1.1)

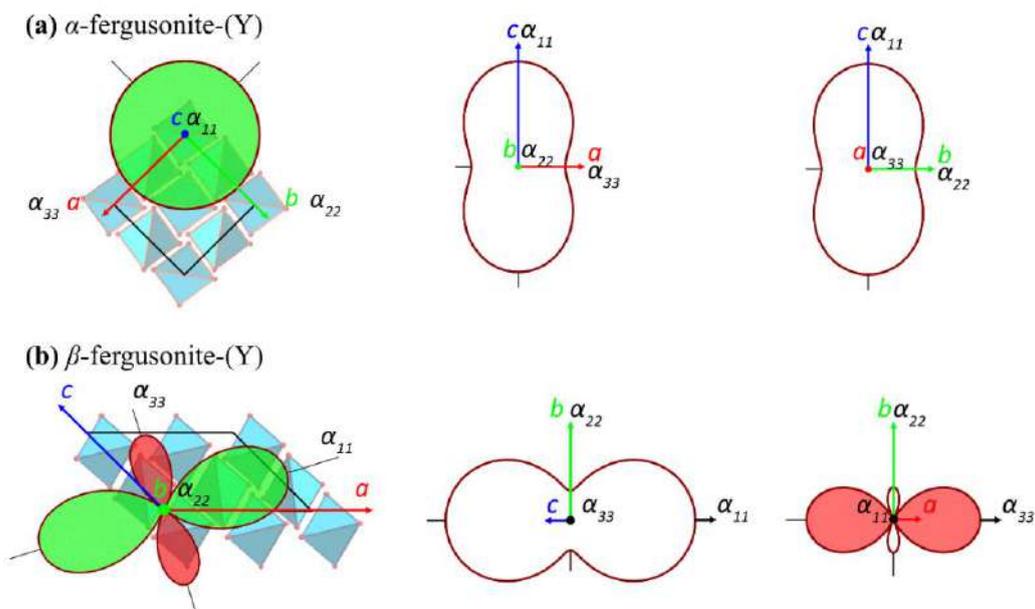


Рис. 39. Фигуры коэффициентов теплового расширения  $\alpha$ - (a) и  $\beta$ -фергусонита (Y) (b). Отрицательное тепловое расширение выделено красным цветом.

Тепловое расширение  $\beta$ -фергусонита-(Y) сильно анизотропно. Вдоль оси  $\alpha_{33}$  расширение отрицательное, а вдоль оси  $\alpha_{11}$  наблюдается значительное расширение. В тетрагональной

структуре в интервале 850-1200 °С главные оси тензора теплового расширения совпадают с кристаллографическими осями (Табл. 19). Максимальное тепловое расширение происходит вдоль оси  $c$ :  $\alpha_{11} = \alpha_c$ , тогда как тепловое расширение в плоскости  $ab$  изотропно:  $\alpha_{22} = \alpha_b = \alpha_{33} = \alpha_a$ .

### 3.3.5 Измерение радиоактивности метамиктных и отоженных образцов

Измеренные удельные активности радионуклидов в метамиктной пробе составляют:  $^{232}\text{Th}$  – 72.2 Бк/г,  $^{226}\text{Ra}$  - 347 Бк/г, а суммарная гамма-радиоактивность составляет 452 Бк/г. Измерения альфа-бета-излучения показали, что альфа-активность фергусонита-(Y) составляет  $215.6 \pm 15$ , а бета-активность –  $1061.8 \pm 33$  Бк/г.

После прогрева того же образца в печи Nabertherm на воздухе при 1100 °С в течение 24 часов радиоактивность была измерена повторно: удельная активность  $^{226}\text{Ra}$  снизилась почти на 37% до 220 Бк/г, а активность  $^{232}\text{Th}$  также снизилась на 17% до 55.7 Бк/г. Общая гамма-радиоактивность образца составила 313 Бк/г. Альфа-активность и бета-активность отоженного образца фергусонита также снизились на 21% и 9% до 170,88 и 971.53 Бк/г, соответственно.

Снижение радиоактивности в образце минерала после нагревания может быть вызвано потерей радиоактивных изотопов. При высоких температурах часть радиоактивных элементов может испаряться и улетучиваться из образца [Yang et al., 2005] Мы предполагаем, что часть радиоактивных элементов в зернах метамиктных минералов адсорбирована в виде водных комплексов в порах нанометрового размера, которые не могут быть обнаружены при электронно-микронном анализе. При нагревании такие комплексы высвобождаются. Например, комплексы с ураном [Ho, Kuo, Nopper, 2000] и радоном [Giletti, Kulp, 1955].

### 3.3.6 Замечания к подразделу

В ряде работ ранее были описаны теплофизические свойства синтетических фергусонитов [Sarin et al., 2014; Yang et al., 2020; Zhang et al., 2020]. Эти исследования охватывали температурный диапазон, включая фазовый переход от  $\beta$ - к  $\alpha$ -фергусониту. Чжан и др. [Zhang et al., 2020] и Ян и др. [Yang et al., 2020] использовали дилатометрию и термомеханический анализ, соответственно, для получения средних значений КТР для различных соединений типа фергусонита. Однако следует отметить, что эти методы могут демонстрировать пониженную точность при применении к кристаллическим структурам с низкой симметрией, особенно к тем, у которых при повышении температуры наблюдается отрицательное тепловое расширение. Наши результаты в целом согласуются с результатами, описанными в работе Сарина [Sarin et al., 2014].

На Рис. 40 все соединения  $\text{REENbO}_4$  (REE = Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) демонстрируют рост КТР, а затем значительно меньшие значения после моноклинно-тетрагонального фазового перехода. Температура фазового перехода в зависимости от РЗЭ

варьирует от 670 °С до 858 °С. Температура фазового перехода нашего природного образца составляет 825 °С, что несколько ниже, чем для чистого синтетического  $\text{YNbO}_4$  (858 °С) [Sarin et al., 2014]. Наблюдается общая тенденция, указывающая на то, что КТР имеет тенденцию к уменьшению с уменьшением радиусов РЗЭ.

Коэффициент объемного расширения  $\beta$ -фергусонита-(Y), изученного в данной работе, более чувствителен к повышению температуры и изменяется в более широком диапазоне  $28.7\text{--}99.4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (50–850 °С). Предполагается, что КТР увеличивается из-за сложного состава образца минерала в отличие от синтетики, который вносит ангармоничность решетки [Zhang et al., 2020]. Увеличение средних радиусов атомов также способствует увеличению КТР. Сильная анизотропия расширения фергусонита может способствовать возникновению механических напряжений из-за несоответствия коэффициентов теплового расширения керамики и контейнера, что важно с практической точки зрения

В нашей работе проведено сравнение и оценено тепловое расширение фергусонита. Коэффициент теплового расширения моноклинного фергусонита значительно различается. Напротив, фергусонит шеелитового типа (тетрагональный) расширяется слабо с ростом температуры.

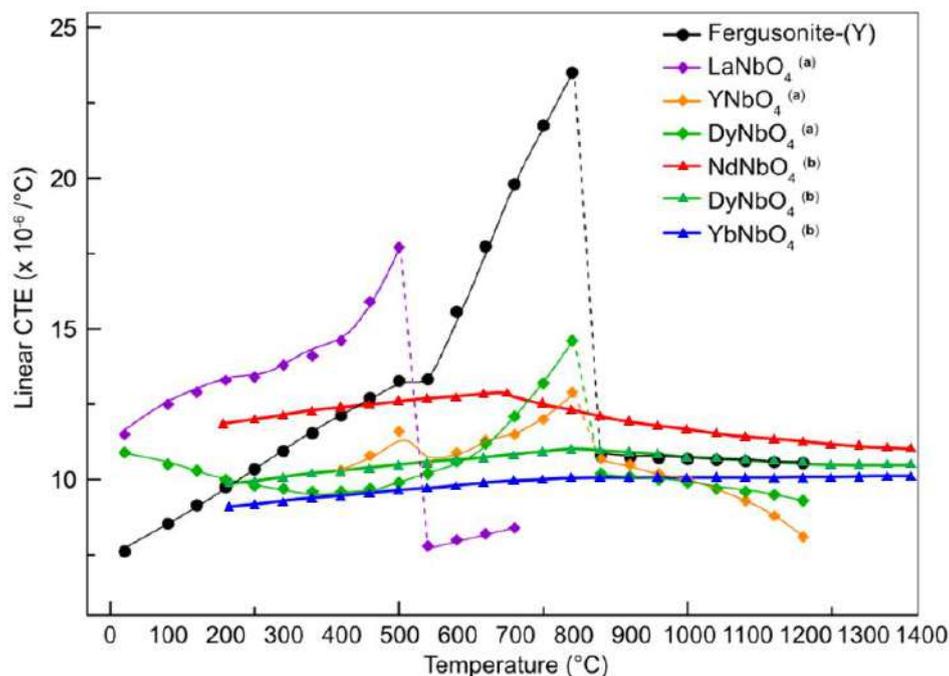


Рис. 40. Температурные зависимости среднего КТР (рассчитанного как среднее значение  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$  и  $\alpha_{33}$ ) для минерального образца фергусонита-(Y), изученного в нашей работе, и синтетических эталонных фаз, описанных в работах [Sarin et al., 2014] (a) и [Zhang et al., 2020] (b).

### 3.4 Самарскит-(Y)<sup>11</sup>

Исследованный образец представляет собой массивный образец, состоящий в основном из самарскита. Неотожженный образец является метамиктным и называется далее **MS**. Образец показывает смолянистый блеск и раковистый излом (Рис. 41). Образец происходит из

<sup>11</sup> Самарскит-(Y):  $\text{YFeNb}_2\text{O}_8$ . Пространственная группа:  $P2_1/c$ . Кристаллическая структура см. Рис. 4.

шахты Блэк Клауд (Black Cloud Mine), Колорадо, США.



Рис. 41. Образец метамиктного самарскита из шахты Блэк Клауд, Колорадо, США, коричневого цвета с металлическим блеском и раковистым изломом.

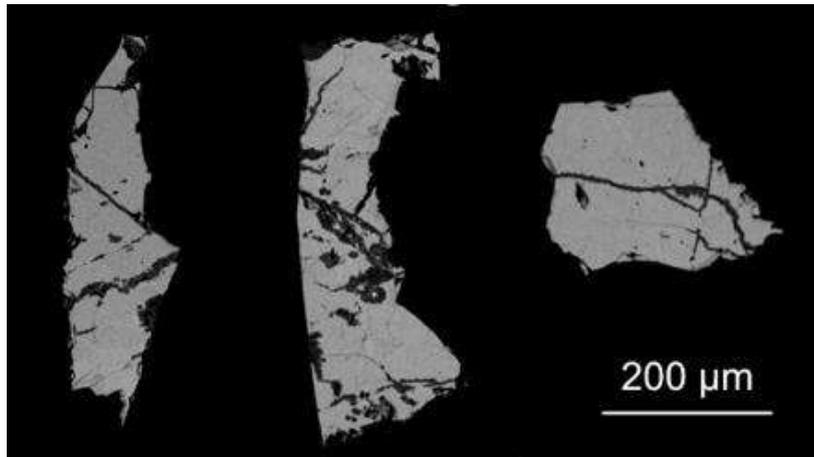
### 3.4.1 Химический анализ метамиктного самарскита

Электронные изображения в режиме обратного рассеяния электронов (ОРЭ) показаны на Рис. 42. В сравнении с самарскитом из Лахерзее и самарскитом из Ильменских гор [Britvin et al., 2019], образец, исследованный в данной работе, демонстрирует более высокое содержание скандия и кальция, но в среднем более низкое содержание РЗЭ, см. Табл. 20.

Табл. 20. Химический состав изученного метамиктного самарскита в сравнении с литературными данными: "Самарскит-1" из Лахерзее, Германия, "Самарскит-2" - из шахты "Блюмовская", Россия [Britvin et al., 2019].

Compounds	Самарскит-1	Самарскит-2	Образец MS		Элемент	a.p.f.u.
	вес. %	вес. %	Ср. вес. %			
CaO	0.36	-	0.22	0.06	Y	0.56
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0.67	0.09	Sc	0.05
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.3	6.42	13.06	0.29	Nd	0.01
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18	0.07	-	-	Sm	0.02
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.88	0.22	-	-	Gd	0.03
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.09	-	-	Dy	0.04
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.66	0.29	0.51	0.08	Er	0.01
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34	0.49	0.72	0.12	Yb	0.02
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.12	-	-	Th	0.06
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48	0.48	1.16	0.2	U	0.16
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.1	-	-	Ca	0.02
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.35	1.59	1.34	0.29	Σ	0.98
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29	0.79	-	-	Fe	0.71
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.84	0.9	0.46	0.17	Mn	0.06
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.29	-	-	Σ	0.77
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.25	1.14	0.71	0.16	Nb	1.56
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	-	-	-	Ti	0.34
(ΣLn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6.64	6.57	4.90	0.07	Ta	0.1
ThO <sub>2</sub>	18.11	1.39	3.30	0.21	Σ	2
UO <sub>2</sub>	6.65	19.22	8.65	0.34	Si	0.09
MnO	2.34	0.97	0.87	0.11	O	7.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.79	11.59	11.56	0.15		
SiO <sub>2</sub>	-	-	1.14	0.16		
TiO <sub>2</sub>	0.9	1.95	5.58	0.43		
ZrO <sub>2</sub>	1.48	-	-	-		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45.75	25.52	42.57	0.38		
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.12	25.82	4.47	0.16		
WO <sub>3</sub>	1.02	-	-	-		
Total	100.47	99.45	96.98	0.20		

Суммы в анализах варьируют от 95 до 99 вес. %, со средней величиной 98 вес.%. На [Рис. 43а](#), можно наблюдать измененные участки вдоль трещин. Среднее содержание  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$  здесь уменьшено, а количество  $SiO_2$ , наоборот, увеличено.

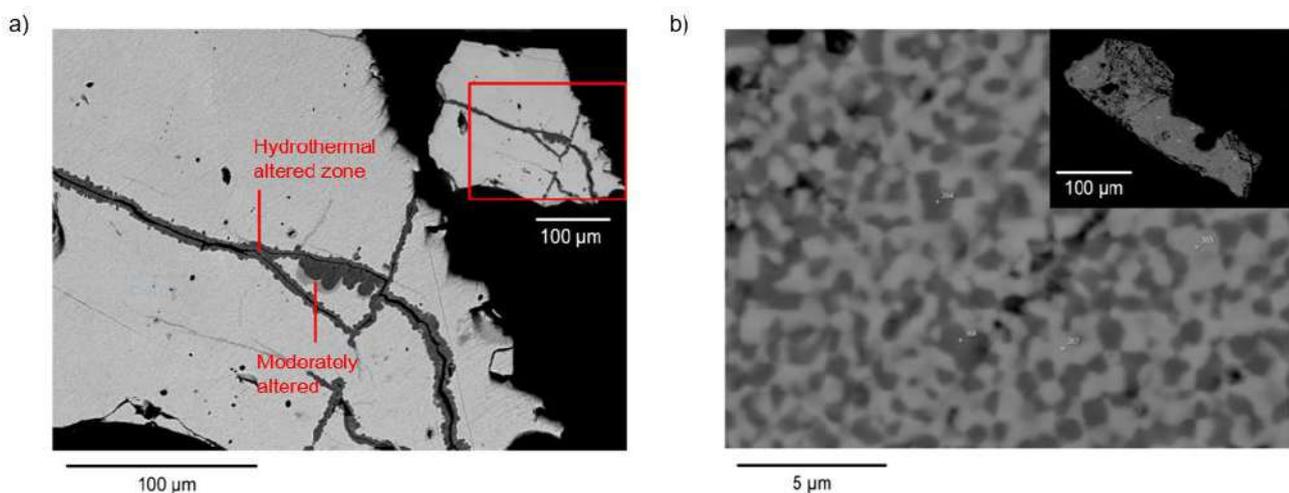


[Рис. 42](#). Электронные изображения (ОПЭ) метамиктных образцов MS.

### 3.4.2 Химический состав рекристаллизованных образцов

Нагрев минерала в вакууме до 1150 °C вызвал интересное изменение. На изображениях ОПЭ нагретого самарскита (**HS**) можно увидеть мозаичную картину. Образовались две фазы, ([Рис. 43b](#)).

Были выполнены анализы образовавшихся фаз ([Табл. 21](#)). Сравнивая средние значения компонентов для светлых и темных участков, следует отметить, что уран и редкоземельные элементы (особенно иттрий) концентрируются в светлой области, тогда как железо, титан и ниобий концентрируются в темных участках ([Рис. 43b](#)). На основании результатов рентгенофазового анализа этими двумя фазами являются иттриевый фергусонит ( $YNbO_4$ ) (светлые участки), а также тапиолит (общая формула:  $FeTa_2O_6$ ) (темные участки). Формулы этих двух фаз рассчитаны для " $B = 1$ " и " $B = 2$ ", соответственно.



[Рис. 43](#). Растровые электронные фотографии метамиктных образцов самарскита (a) и нагретых рекристаллизованных образцов **HS** (b).

Табл. 21. Средние значения химических компонентов в двух фазах, образовавшихся при рекристаллизации метамиктного самарскита. Установлено, что светлые пятна являются фергусонитом (Y). Их а.р.ф.у. рассчитаны согласно "позиции  $B = 1$ "; темные пятна являются тапиолитом, его формула рассчитана на основе "позиции  $B = 2$ ".

Компоненты	Ср. вес.%		а.р.ф.у.		
	Тапиолит	Фергусонит	Атомы	Тапиолит	Фергусонит
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.06	17.42	Y	0.1	0.38
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.98	0.45	Sc	0.05	0.02
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0.75	Nd	0	0.01
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1.15	Sm	0	0.02
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1.97	Gd	0	0.03
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.52	1.67	Dy	0.01	0.02
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0.23	Er	0	0
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0.23	Yb	0	0
ThO <sub>2</sub>	1.07	4.53	Th	0.02	0.04
UO <sub>2</sub>	3.45	10.09	U	0.05	0.09
CaO	0	0.36	Ca	0	0.02
			=	0.23	0.63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.58	5.6	Fe	0.74	0.17
MnO	0.79	0.76	Mn	0.04	0.03
			=	0.79	0.2
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	48.07	42.96	Nb	1.38	0.8
TiO <sub>2</sub>	9.75	4.65	Ti	0.46	0.14
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9.18	4.98	Ta	0.16	0.06
			=	2	1
SiO <sub>2</sub>	1.78	1.25	Si	0.11	0.05
			O=	6.53	3.82

### 3.4.3 Мёссбауэровская спектроскопия

Ранее выполнялись определения валентного состояния железа в самарските [Malczewski, Grabias, Dercz, 2010]. Мёссбауэровский спектр самарскита из Сентенниал Кон (Centennial Cone), Колорадо показывает наличие трех квадрупольных дублетов, приписываемых Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в октаэдрических позициях (Рис. 44). Спектр самарскита из шахты Росс, Северная Каролина, имеет другие характеристики (Табл. 22).

Для метамиктного образца самарскита был выполнен анализ, и полученный спектр может быть интерпретирован согласно двум моделям: 1. Первая модель содержит 3 дублета, два из которых связаны с Fe<sup>2+</sup>, а один — с Fe<sup>3+</sup>; 2. Вторая возможная модель включает 2 дублета: один приписывается двухвалентному железу Fe<sup>2+</sup>, другой — трехвалентному железу Fe<sup>3+</sup>. В зависимости от расчета, содержание Fe<sup>3+</sup> составляет 34.7% или 33.25%, соответственно. Малцевски и Грабиас [Malczewski, Grabias, 2008] предложили, что все железо находится в октаэдрических позициях. Пять лет назад Бритвин и соавторы [Britvin et al., 2019] расшифровали структуру самарскита на природных кристаллах и выявили, что координацией трехвалентного железа является квадратная антипризма AO<sub>8</sub>. Поэтому возникает вопрос, где располагается Fe<sup>2+</sup>. Можно предположить, что Fe<sup>2+</sup> содержится в обоих AO<sub>8</sub> и MO<sub>6</sub> (A = Y, Ln, Th, U<sup>4+</sup>, Ca, Fe; M = Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) полиэдрах одновременно. Другое предположение заключается

в том, что  $\text{Fe}^{2+}$  заселяет только одну из этих двух позиций.

Табл. 22. Данные Мёссбауэровской спектроскопии самарскита и сравнение с литературными данными.

Образцы	$\chi^2$	№ дублета	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Интерпретация	Интенсивность %
Самарскит из Кенниал Кон	1.6	1	0.88 (2)	2.43 (2)	0.3 (2)	$\text{Fe}^{2+}$ (oct.)	24 (16)
		2	0.382 (5)	1.21 (3)	0.22 (2)	$\text{Fe}^{3+}$ (oct.)	35(3)
		3	0.379 (3)	0.77 (3)	0.21 (1)	$\text{Fe}^{3+}$ (oct.)	41(3)
Самарскит из шахты Росса	2.3	1	1.038 (4)	2.51 (3)	0.19 (1)	$\text{Fe}^{2+}$ (oct.)	23(3)
		2	1.031 (3)	2.08 (2)	0.19 (3)	$\text{Fe}^{2+}$ (oct.)	34(4)
		3	0.994 (6)	1.63 (2)	0.22 (1)	$\text{Fe}^{2+}$ (oct.)	28(3)
		4	0.39 (2)	0.92 (3)	0.31 (2)	$\text{Fe}^{3+}$ (oct.)	15(1)
Наши данные	1. Модель с двумя позициями, занятыми $\text{Fe}^{2+}$						
	1-1	0.74(1)	2.47 (5)	0.38 (7)	$\text{Fe}^{2+}$	24.0(6)	
	1-2	0.76(2)	1.85 (7)	0.56 (6)	$\text{Fe}^{2+}$	41.2(4)	
	1-3	0.19(3)	0.90 (5)	0.53 (5)	$\text{Fe}^{3+}$	34.7(1)	
	2. Модель с одной позицией, занятой $\text{Fe}^{2+}$						
	2-1	0.722(8)	2.20 (2)	0.61 (2)	$\text{Fe}^{2+}$	66.7(5)	
2-2	0.24 (1)	0.80 (2)	0.55 (5)	$\text{Fe}^{3+}$	33.2(5)		

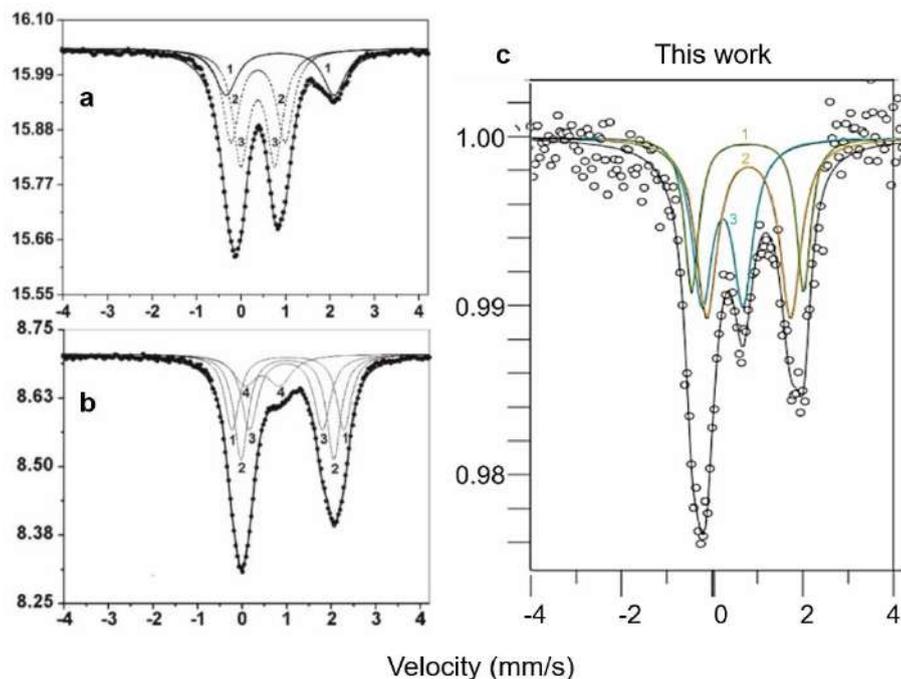


Рис. 44. Мёссбауэровские спектры метамиктного самарскита из Сентенниал Кон, Колорадо (а), из шахты Росс, Северная Каролина (б) и наши данные по метамиктному самарскиту из Блэк Клауд, Колорадо, США (с).

### 3.4.4 Рамановская спектроскопия

На Рис. 45 показаны Рамановские спектры изученного метамиктного самарскита. Три спектральные кривые были получены из основной, промежуточной и измененной зон образца. Полосы, свидетельствующие о гидратации при  $3500$  и  $1500 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются только в измененной зоне.

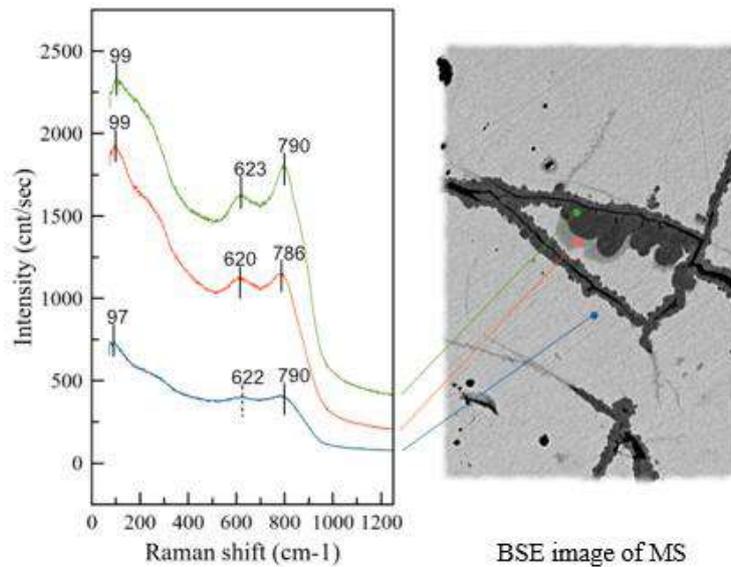


Рис. 45. Рамановские спектры, полученные с изученного метамиктного самарскита (слева) и отмеченные участки на ОРЭ (справа).

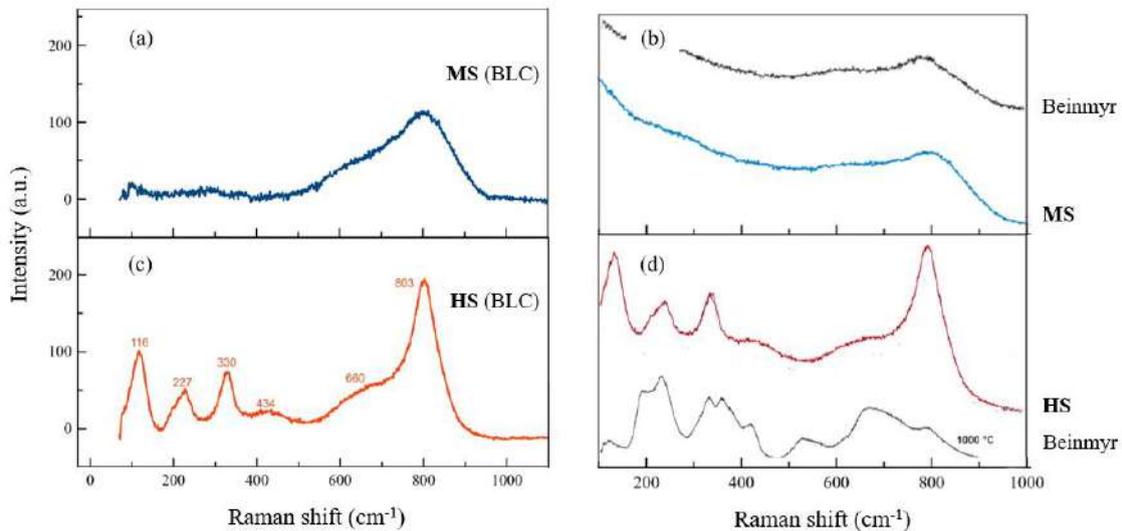


Рис. 46. Откорректированные по базовой линии Рамановские спектры метамиктного (а) и нагретого самарскита (с) в этой работе. Полученные спектры сравнивались с метамиктным самарскитом из Бейнмира (b) и нагретым образцом (d) по литературным данным.

Табл. 23. Значения пиков в полученных Рамановских спектрах метамиктного самарскита и нагретом образце.

Рамановские полосы		Интерпретация
MS (см <sup>-1</sup> )	HS (см <sup>-1</sup> )	
97	116	Изгибные колебания O-Ti-O, O-Ta-O и валентные колебания Ti-O
	230	
	324	
	434	
	623	
623	660	Симметричные колебания A-O и M-O
	803	Антисимметричные колебания B-O
792		Симметричные колебания B-O

После нагрева метамиктного самарскита на Рамановском спектре появились интенсивные острые пики: 116, 230, 325, 434, 660 и 803 см<sup>-1</sup> (Рис. 46с). Сравнивая с опубликованными данными по самарскиту из пегматита Бейнмирского гранита [Tomasić et al., 2010], можно отметить ряд сходств. Рамановский спектр самарскита из Бейнмира, который

был нагрет до 1000 °С на воздухе, показан на Рис. 46d. Согласно Томашичу, пик на 810 см<sup>-1</sup> связан с симметричными колебаниями B-O, пик около 660 см<sup>-1</sup> связан с антисимметричными колебаниями B-O, а пик на 430 см<sup>-1</sup> связан с симметричными колебаниями A-O и W-O [Томашич et al., 2004]. Рамановские полосы в диапазоне от 200 до 450 см<sup>-1</sup> обычно соответствуют колебаниям O-Ti-O, O-Ta-O и колебаниям Ti-O (Табл. 23)[Томашич et al., 2004].

### 3.4.5 Высокотемпературная порошковая рентгенография и термический анализ

Рентгеновская порошковая дифракция была проведена при низком вакууме на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CoK $\alpha$ ). Термоприставка позволяет достигать температуры 1200 °С. Дифракционные данные регистрировались каждые 100 °С при нагреве от комнатной температуры до 600 °С. Затем температурный шаг был увеличен до 25 °С в диапазоне температур 625-1200 °С.

Как показано на сводном рисунке полученных рентгенограмм для изученного образца метамиктного самарскита на Рис. 47, дифракционные пики впервые появляются при температуре выше 650 °С, причем значительная ширина на полувысоте (FWHM) указывает на то, что фаза образуется с низкой кристалличностью. Эта фаза может быть проиндицирована как колумбит-Fe (стр. тип FeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, ICSD-47187) или как шриланкит (стр. тип  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, ICSD-31311).

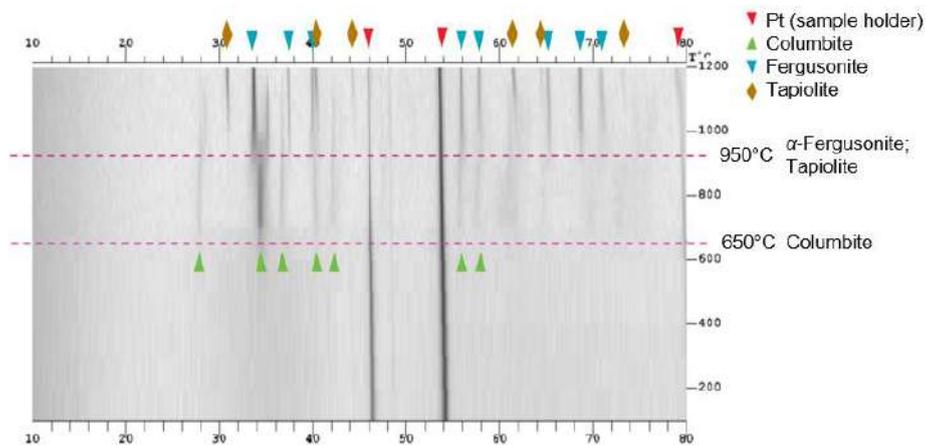


Рис. 47. рентгеновская дифракция метамиктного образца МС при температурах от 25 до 1200°С.

При температурах выше 950 °С эта фаза разлагается на два соединения: тапиолит-Fe (Nb<sub>0.2</sub>Ta<sub>1.8</sub>O<sub>6</sub>, 28233-ICSD) и  $\beta$ -фергусонит (YNbO<sub>4</sub>, 100176-ICSD). Следует отметить, что  $\alpha$ -фергусонит является тетрагональным и существует при высоких температурах (см. главу по фергусониту-(Y) выше). Тетрагональный  $\alpha$ -фергусонит превращается в моноклинный  $\beta$ -фергусонит после охлаждения.

Метамиктный самарскит изучался нами методом термического анализа три раза, каждый раз при разных температурных и атмосферных условиях: 1) нагревание до 1300 °С в атмосферном воздухе; 2) нагревание до 1300 °С в потоке аргона; 3) нагревание от комнатной температуры до 800 °С в потоке аргона. Скорость нагрева составляла 20 °С/мин.

На Рис. 48 показаны кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для метамиктного самарскита, нагреваемого в потоке воздуха. В диапазоне от 84 до 203 °С на кривой ДСК наблюдается эндотермический эффект с максимумом при 134 °С, что соответствует первой стадии потери массы на 0.45 вес. % на кривых ТГ, предполагая потерю воды. При дальнейшем нагреве в диапазоне от 203 до 550 °С на ТГ наблюдаются две стадии потери массы на 0.62 вес. % без заметных тепловых эффектов на ДСК. В этих интервалах основным процессом остается выделение воды.

При повышении температуры от 550 до 705 °С на кривой ТГ наблюдается прирост массы на 0.17 вес.%. В этом температурном диапазоне на кривой ДСК проявляются три экзотермических пика с максимумами при 677, 705 и 750 °С, что указывает на кристаллизацию различных фаз. Интересно, что эти события кристаллизации не совпадают с какими-либо заметными изменениями массы. В диапазоне от 1107 до 1300 °С на кривых ТГ наблюдается потеря массы на 0.38 вес. %.

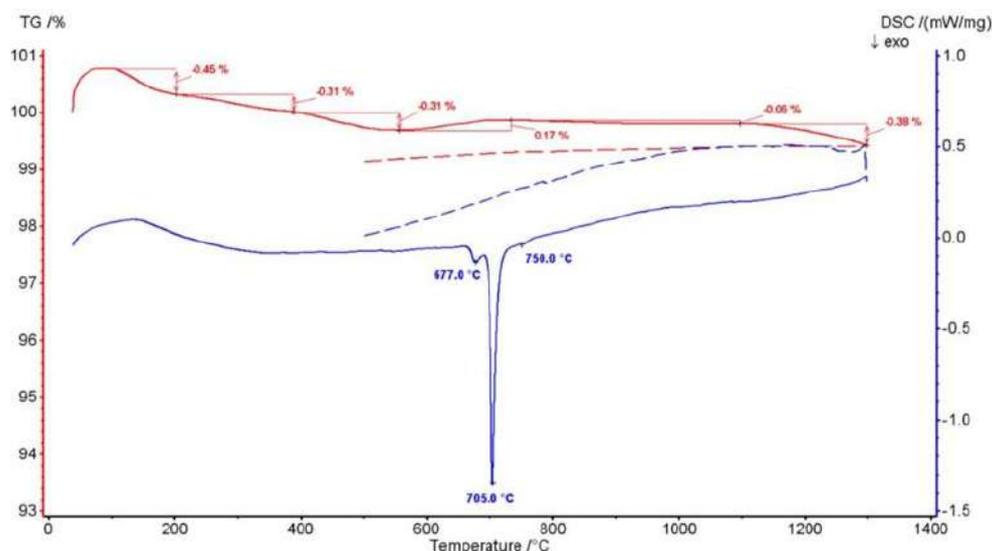


Рис. 48. Кривые ТГ и ДСК метамиктного самарскита, нагретого в атмосфере воздуха.

На Рис. 49 и Рис. 50 представлены результаты двух термических анализов, проведенных в атмосфере аргона. Первый анализ охватывал диапазон температур от 40 до 1300 °С, а второй — температуры ниже 800 °С. Дегидратация происходила преимущественно до достижения 400 °С. Далее, экзотермические эффекты наблюдались при 544 и 667 °С в обоих экспериментах. Примечательно, что термическая обработка в аргоне приводила к более быстрой кристаллизации, с экзотермическими пиками, происходящими при более низких температурах по сравнению с нагревом в потоке воздуха (где кристаллизация достигала пика при 677 и 785 °С). В диапазоне температур от 1075 до 1218 °С на кривой ДСК наблюдается небольшой эндотермический эффект, достигающий пика при 1184 °С. Это указывает на частичное плавление определенной фазы, что не наблюдалось при нагреве в потоке воздуха.

Сравнивая термические эксперименты в воздухе и аргоне, можно заключить, что тепловая обработка в аргоне ускоряет кристаллизацию и плавление, тогда как при нагреве образцов в воздухе кристаллизация происходит медленнее, вероятно, из-за потребления части

энергии на окислительно-восстановительные реакции.

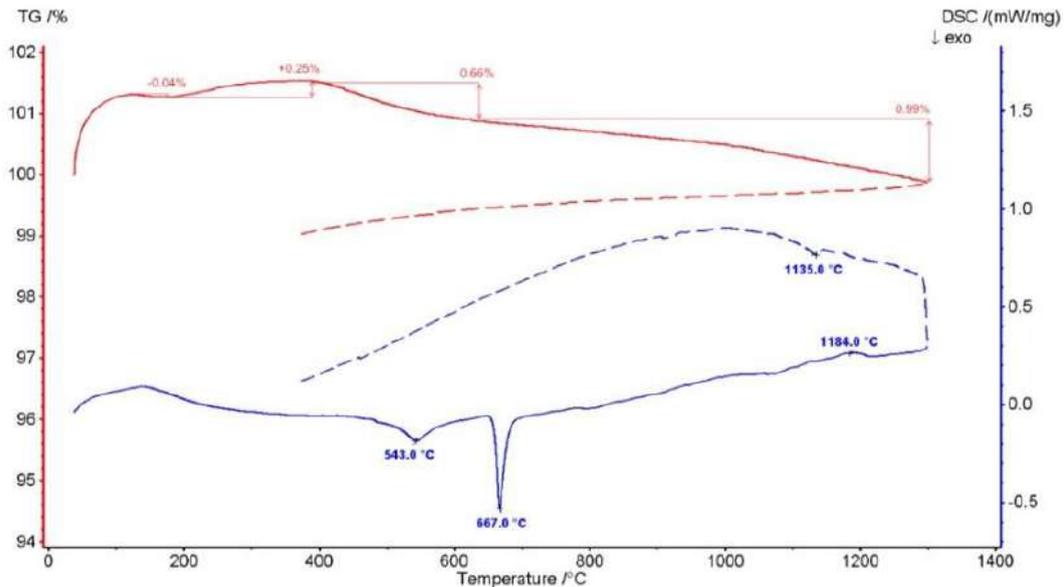


Рис. 49. Кривые ТГ и ДСК метамиктного самарскита, нагретого в атмосфере аргона (40-1300 °С ).

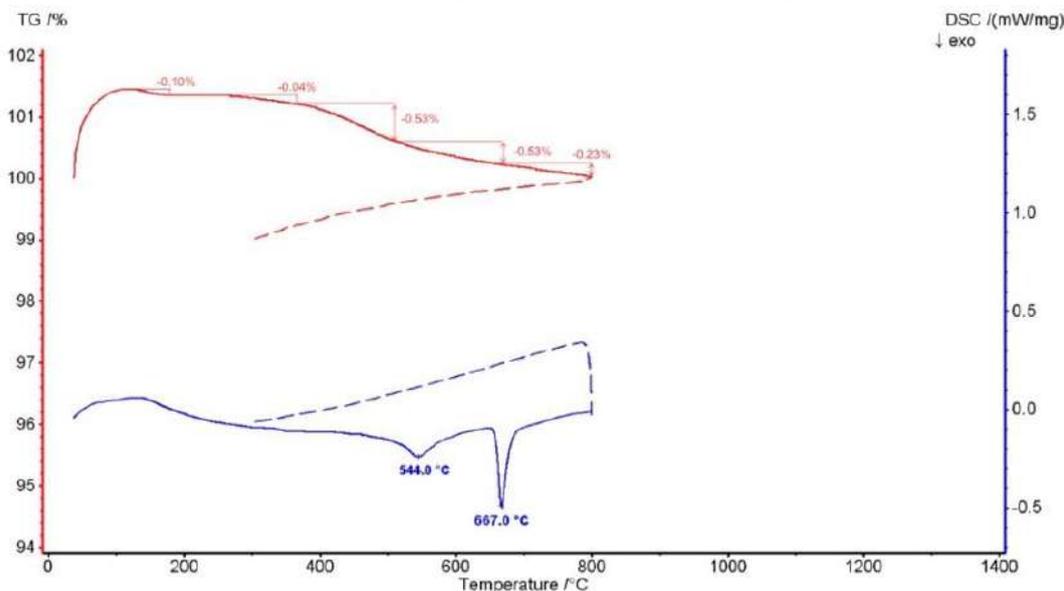


Рис. 50. Кривые ТГ и ДСК метамиктного самарскита, нагретого в атмосфере аргона (40-800 °С ).

Рентгеновское исследование двух образцов, прошедших термический анализ, показало, что нагревание образцов до 800 и 1300 °С приводит к образованию различных продуктов. Образец, нагретый до 800 °С в аргоне, образовал фазу с низкой кристалличностью, которая была определена как  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>. Напротив, образцы, нагретые до 1300 °С, содержали кристаллические тапиолит и фергусонит. Этот результат согласуется с двумя стадиями кристаллизации по данным порошковой терморентгенографии.

### 3.4.6 Замечание к подразделу

Согласно Бритвину и соавторам [Britvin et al., 2019], метамиктный самарскит должен был термически перекристаллизоваться в структуру  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, а затем в самарскит. Однако в наших экспериментах моноклинный самарскит не смог рекристаллизоваться.

Химический состав и Рамановская спектроскопия нашего изученного образца метамиктного самарскита указывают на то, что образец однозначно относится к этому

минеральному виду. Химический состав метамиктных образцов соответствует эмпирической минеральной формуле для самарскита. Исследование с использованием сканирующей электронной микроскопом показывает его однородность по составу и отсутствие вростков. Рамановская спектроскопия для **MS** и **HS** почти идентичны спектрам самарскита из пегматита Бейнмирского гранита [Томашић et al., 2010].

Продукты отжига, полученные при различных температурах и в разных атмосферах, суммированы в Табл. 24. Эксперименты показывают схожую схему перекристаллизации. Образец **MS** кристаллизуется при 650 °С, и можно идентифицировать фазу с типом структуры  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, которая имеет низкую кристалличность. При температурах выше 950 °С фаза разлагается на фергусонит и тапиолит.

С одной стороны, сложности с перекристаллизацией самарскита могут быть связаны с сильным изменением и гидратацией метамиктного изученного образца. С другой стороны, не было значительных различий в скоростях нагрева и продолжительности прокалики, несмотря на использование разных экспериментальных температур и атмосфер. В будущих экспериментах рекомендуется нагревать образцы до температуры немного ниже их температуры разложения (~950 °С) и удерживать при этой температуре более 10 часов, чтобы увеличить степень кристалличности самарскита для последующего изучения теплового расширения.

Табл. 24. Сводная таблица результатов экспериментального изучения рекристаллизации метамиктного самарскита в различные фазы в зависимости от условий и режимов нагрева.

Атмосфера	Техника	Выявленные фазы и температуры	
		>800 °С	>1200°С
Воздух	Рентгенофазовый анализ образцов нагретых на воздухе в печи	825 °С #1-стр. $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> #2- Оксиды РЗЭ и U	1200 °С #1-Фергусонит #2-стр. $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> #3-Тапиолит или рутил
	После проведения экспериментов ДСК		1300 °С #1-Фергусонит #2-Тапиолит
Аргон	После проведения экспериментов ДСК	800 °С #1-стр. $\alpha$ -PbO <sub>2</sub>	1300 °С #1-Фергусонит #2-Тапиолит
Слабый вакуум	Высокотемпературная рентгенография <i>in-situ</i>	875 °С #1-стр. $\alpha$ -PbO <sub>2</sub>	1200 °С #1-Фергусонит #2-Тапиолит

### 3.5 Цирконолит<sup>12</sup>

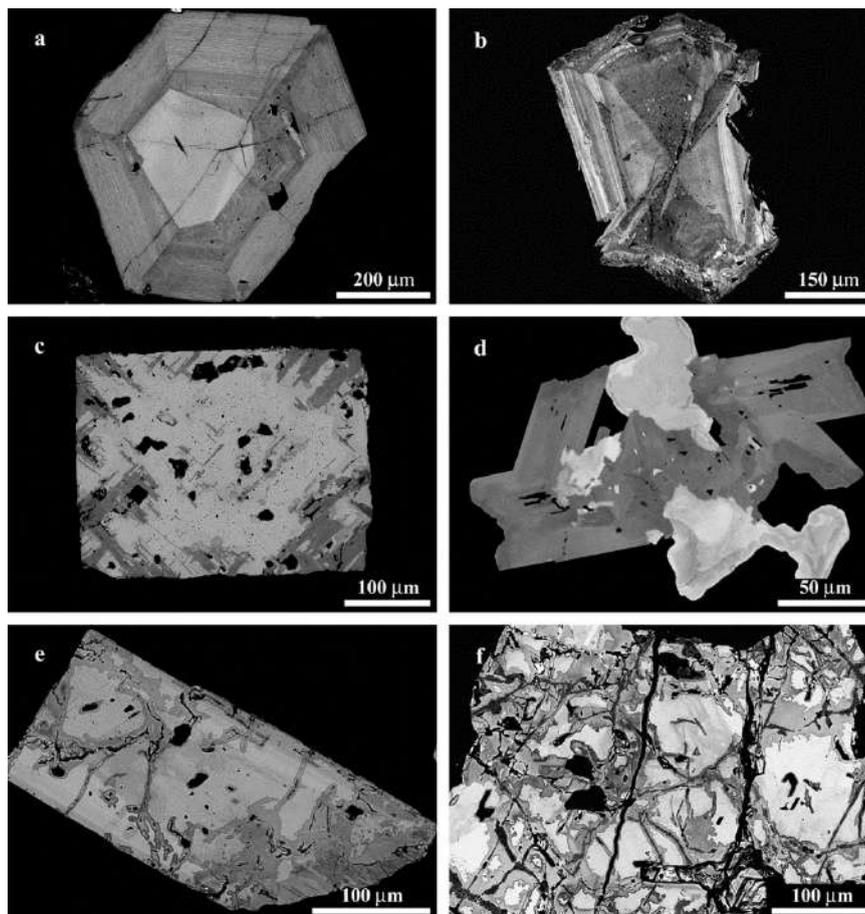
В данном исследовании использована коллекция проб тяжелых фракций, собранной О.М. Римской-Корсаковой и Н.И. Красновой, из южных карбонатитов и фоскоритов-карбонатитов юго-западной части Ковдора. Исследованные образцы включают: (i) идиоморфные таблитчатые кристаллы (южные карбонатиты), (ii) идиоморфные кубические кристаллы (южные карбонатиты), и (iii) идиоморфные до субидиоморфных призматические

<sup>12</sup> Структура цирконолита, CaZrTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> построена на основе слоев типа гексагональной вольфрамовой бронзы (ГВБ) и способом, по которому они укладываются в элементарной ячейке. Кристаллическая структура цирконолита-2М и цирконолита-3Т показана на Рис. 5.

кристаллы, фрагменты разрушенных кристаллов и анедиоморфные кристаллы (юго-западные фоскорит-карбонатиты с тетраферрифлогопитом). Все исследованные кристаллы цирконолита являются метамицитами, и в тексте ниже мы обозначаем их как **MZ** (метамитный цирконолит), а рекристаллизованные цирконолитовые кристаллы, полученные путем нагрева метамицтовых кристаллов, как **HZ** (рекристаллизованный цирконолит).

### 3.5.1 Зональность и состав

Исследованные кристаллы цирконолита классифицируются на четыре группы в зависимости от их морфологии и характера зональности. Группа **MZ-A** представлена идиоморфными пластинчатыми кристаллами из южных карбонатитов. Морфологически они схожи с некоторыми кристаллами цирконолита из фоскоритов и карбонатитов Себлявр, описанными Булахом и др. [Bulakh et al., 1998]. На изображениях ОПЭ все кристаллы характеризуются хорошо развитой зональностью с более ярким ядром и темной каймой (Рис. 51a). Кайма кристалла всегда характеризуется концентрическими полосами, параллельными краям кристалла. Один из исследованных кристаллов цирконолита характеризуется хорошо развитой секториальностью (**MZ-A<sup>A</sup>**, Рис. 51b).



**Рис. 51.** Морфология и строение изученных цирконолитов: (a) идиоморфный табличный кристалл с зональностью (группа **MZ-A**), (b) идиоморфный кристалл с секториальностью (группа **MZ-A<sup>A</sup>**), (c) кубический кристалл в срастании с пирохлором и цирконолитом (группа **MZ-B**), (d) срастание цирконолита и пирохлора (группа **MZ-C**), (e) идиоморфный кристалл, демонстрирующий различную степень изменения минерала (области темно-серого цвета) (группа **MZ-D**), и (f) внутренняя текстура сильно измененного (серые и темно-серые области) субидиоморфного кристалла. Изображения в отраженных электронах.

Вторая группа, обозначенная как **MZ-B**, представлена идиоморфными кубическими кристаллами цирконолита, также встречающимися в южных карбонатитах. Однако изображения ОПЭ всех исследованных кристаллов показывают, что они состоят из двух минералов: пирохлора и цирконолита (Рис. 51с). Наблюдаемое срастание цирконолита и пирохлора объясняет высокое содержание натрия в кубических кристаллах цирконолита, проанализированных Осокиным [1979]. Наличие Na в цирконолите из фосфоритов Ковдора (0.7 вес. % Na<sub>2</sub>O) также было отмечено Кухаренко и др. [1965].

Третья и четвертая группы цирконолита, обозначенные как **MZ-C** и **MZ-D**, происходят из фосфоритов и карбонатитов с тетраферрифлогопитом юго-западной части комплекса. Группа **MZ-C** представляет собой цирконолит, ассоциирующий с пирохлором и редко с бадделеитом (Рис. 51d, см. также рис. 1a в Williams, 1996, и рис. 8 в Zaitsev et al., 2015). Он встречается в виде идиоморфных до субидиоморфных призматических кристаллов, и на изображениях ОПЭ часто проявляется гетерогенная внутренняя структура и состав. Различия в составе, вероятно, связаны с различными зонами роста кристаллов (секторное зонирование, Рис. 51d), и некоторые кристаллы демонстрируют изменения минерала на поздней стадии.

Цирконолит группы **MZ-D** встречается в виде идиоморфных до субидиоморфных призматических кристаллов и фрагментов разрушенных кристаллов. Все исследованные кристаллы этой группы имеют микротрещины, и изображения ОПЭ указывают на значительные изменения в минеральном составе (Рис. 51e, f). Подобные текстуры изменений ранее наблюдались для цирконолита из Африканды [Bulakh, Nesterov, Williams, 2006].

Выбранный состав цирконолита и рассчитанные формульные коэффициенты представлены в Табл. 25 и Табл. 26.

Ограниченные опубликованные данные по цирконолиту из Ковдора (метод влажной химии в работе Кухаренко и др., [Kukharencо et al., 1965], данные микрозонда в Williams, 1996 и Zaitsev et al., 2015) показывают сильную изменчивость состава минерала, и наши новые данные подтверждают эту изменчивость. Исследованный цирконолит сильно обогащен Nb (10.8-24.1 вес.% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), содержит значительное количество Fe (7.9-9.0 вес.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Th (1.0-8.7 вес.% ThO<sub>2</sub>), Ta (0.5-5.3 вес.% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), REE (2.1-5.0 вес.% REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и незначительное количество U (0.1-1.9 вес.% UO<sub>2</sub>). Как и ожидалось, Ti показывает отрицательную корреляцию с Nb+Ta и Fe (Рис. 52a, b), а значения Ca арфу отрицательно коррелируют с REE (Рис. 52c).

Сильное обогащение цирконолита из карбонатитов Nb и Fe обсуждалось в работе [Sharygin, Doroshkevich, Khromova, 2016], посвященной изучению цирконолита, богатого Fe и Nb, из кальцитовых карбонатитов Белой Зимы. Они предположили, что такая разновидность минерала типична для интрузивных карбонатитов и может быть выделен новый минеральный вид в группе цирконолита с идеальной формулой CaZr(TiNb<sub>0.5</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>)O<sub>7</sub>. На самом деле, в исследованном цирконолите Ti является доминирующим компонентом только в 61 из 128

точечных анализов (Рис. 52d).

Состав цирконолита из различных исследованных проявлений на Ковдоре (южные карбонатиты и юго-западные фоскориты + карбонатиты) и групп (**MZ-A**, **A<sup>A</sup>**, **B**, **C** и **D**) частично перекрывается (Рис. 52), однако есть некоторые различия в составах. Например, цирконолит (группы **MZ-A**, **B** и **C**) обогащен Nb, Ta и Fe и обеднен Th (Рис. 52e) по сравнению с минералом из группы **MZ-D**; точки данных для цирконолита группы **MZ-A** образуют отдельное поле на графике Ca против REE.

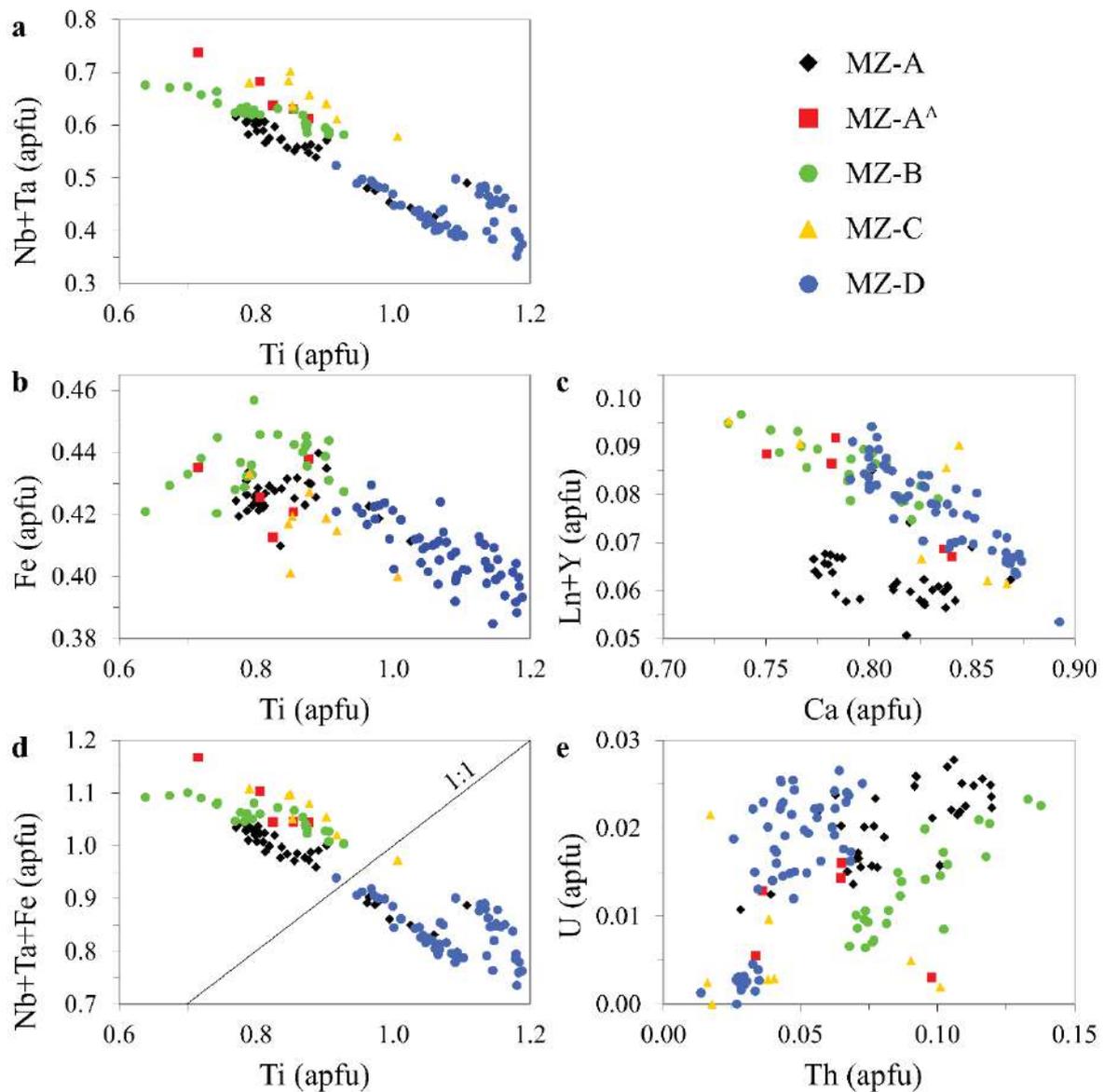


Рис. 52. Вариации составов цирконолитов с Ковдора, apfu – количество атомов на формульную единицу.

Изменение цирконолита (группа **MZ-D**, Табл. 26) привело к обогащению Si (до 9.2 вес. % SiO<sub>2</sub>), Ba (до 2.9 вес. % BaO), Sr (до 2.6 вес.% SrO), Al (до 1.0 вес.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), и редко P (3.4 вес.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в одном точечном анализе). Содержание CaO, ZrO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшается (до 1.7, 17.8 и 1.5 вес. % соответственно). Суммарные аналитические данные низки и варьируются в пределах от 89.7 до 96.1 вес.%.

### 3.5.2 Состав рекристаллизованного цирконолита

Выбранный химический состав и коэффициенты формул нагретых образцов представлены в Табл. 27. После нагревания зональность состава в **MZ-A** значительно стирается (Рис. 53). На увеличенном электронном изображении нагретых цирконолитов **HZ-A** (Рис. 54, а), можно наблюдать микрокристаллы цирконолита, где в более яркой матрице образуются набор неориентированных темных кристаллов. Более темные кристаллы (2-5 мкм) на Рис. 54, а демонстрируют более низкое содержание U, REE и более высокое содержание Mg, Fe (Табл. 27, № анализа 861-862).

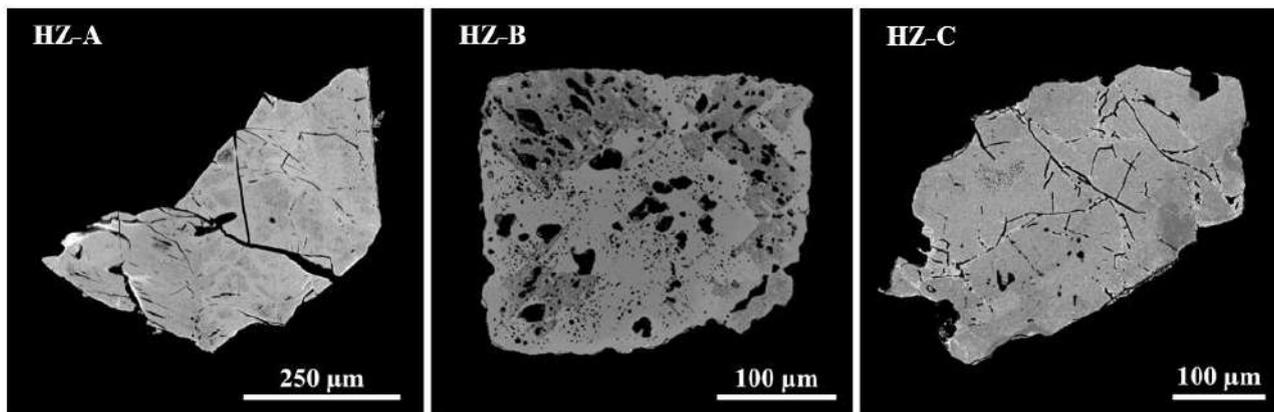


Рис. 53. Зерна нагретых (рекристаллизованных) цирконолитов **HZ**.

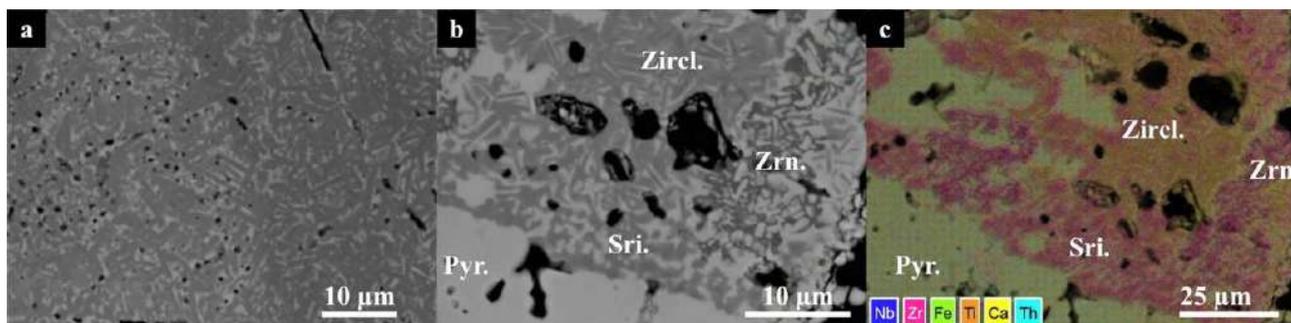


Рис. 54. Темные кристаллы в более светлой матрице цирконолитового состава наблюдаются в образце **HZ-A** (а). Цирконолит, циркон и шриланкит кристаллизовались внутри пирохлора в образце **HZ-B** (б). Элементное картирование выделенной области представлено на (с). Химический состав приведен в Табл. 27.

Текстура срастания цирконолита в пирохлоре сохраняется после нагревания, что иллюстрируется на Рис. 53. Кристаллизованный цирконолит в **HZ-B**, подобно **HZ-A**, проявляет удлиненную форму с размером кристаллов в диапазоне 2-5 мкм. Обнаружены также другие фазы (Рис. 54b, c) На основании их химического состава (Табл. 27), можно идентифицировать цирконолит, циркон и бадделеит.

Микрокристаллы цирконолита можно идентифицировать в **HZ-D**, где составная зональность также устраняется после нагревания. Перераспределение элементов в образовавшихся кристаллитах не может быть подробно изучено из-за ограничений микрозондового анализа. Более яркие фазы скапливаются вокруг трещин, демонстрируя более низкое содержание Fe и более высокое содержание U.

Табл. 25. Химический состав и формульные коэффициенты для метамиктного цирконолита (MZ).

Тип	MZ-A				MZ-A <sup>A</sup>		MZ-B				
Образец	65/a		04850		421		1066/4		1066/3	208/12	
Участок	ядро	ядро	ядро	край			ядро	край	край	ядро	
№ анализа	1	6	37	39	60	61	29	30	82	91	115
Na <sub>2</sub> O						0.17			0.14	0.07	
MgO	0.82	0.73	0.50	0.30	0.48	0.73	0.53	0.47	0.36	1.17	0.67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18	0.16	0.08	0.10						0.20	0.11
CaO	10.60	10.90	11.48	12.79	12.18	11.12	11.30	11.63	11.70	9.85	11.17
TiO <sub>2</sub>	15.39	17.03	19.67	22.23	18.18	14.46	16.70	17.71	18.20	12.14	15.77
MnO	0.51	0.48	0.34	0.22	0.24	0.32	0.49	0.50	0.40	0.70	0.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.36	8.45	8.51	8.50	8.97	8.69	8.85	8.87	8.75	7.90	8.49
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	0.13	0.17	0.17	0.16	0.13	0.14	0.13	0.14	0.12	0.14
ZrO <sub>2</sub>	30.39	30.26	32.00	33.92	31.49	29.34	29.52	29.96	29.19	29.31	30.02
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.68	15.73	14.93	13.59	20.71	24.05	19.46	18.64	18.22	19.12	18.62
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.24	0.34	0.30	0.32	0.39	0.35	0.32	0.33	0.33	0.34
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.04	0.97	1.41	0.98	1.11	1.64	1.46	1.30	1.36	1.60	1.43
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.11	0.24	0.15	0.18	0.27	0.22	0.23	0.26	0.28	0.23
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.69	0.67	1.01	0.72	0.79	1.00	1.13	0.96	1.01	1.10	1.00
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.15	0.20	0.21	0.18	0.22	0.21	0.20	0.18	0.23	0.21
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.11	0.15	0.12	0.16	0.14	0.12	0.13	0.09	0.09	0.11
HfO <sub>2</sub>	0.38	0.43	0.53	0.56	0.61	0.50	0.25	0.29	0.31	0.33	0.33
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.35	4.46	2.51	2.10	0.66	1.23	2.73	2.91	2.91	3.75	3.27
ThO <sub>2</sub>	7.73	6.88	4.24	1.95	2.31	4.32	5.07	4.95	4.70	8.65	5.70
UO <sub>2</sub>	1.47	1.48	1.64	0.76	0.39	0.98	0.48	0.44	0.69	1.45	0.94
Итого	99.52 <sup>1</sup>	99.37	99.96	99.66	99.12	99.71	99.06 <sup>2</sup>	99.60	98.93	98.54 <sup>3</sup>	99.08

Табл. 25. (Продолжение)

Тип	MZ-A				MZ-A <sup>A</sup>		MZ-B				
Образец	65/a		04850		421		1066/4		1066/3	208/12	
Участок	ядро	ядро	ядро	край			ядро	край	край	ядро	
№ анализа	1	6	37	39	60	61	29	30	82	91	115
Структурные формулы, рассчитанные на основе 7 O											
Ca	0.774	0.784	0.801	0.869	0.837	0.784	0.802	0.816	0.825	0.738	0.801
Th	0.120	0.105	0.063	0.028	0.034	0.065	0.076	0.074	0.070	0.138	0.087
U	0.022	0.022	0.024	0.011	0.005	0.014	0.007	0.006	0.010	0.023	0.014
Y	0.005	0.005	0.006	0.006	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005	0.005	0.005
La	0.006	0.006	0.008	0.007	0.008	0.010	0.009	0.008	0.008	0.009	0.008
Ce	0.026	0.024	0.034	0.023	0.026	0.039	0.035	0.031	0.033	0.041	0.035
Pr	0.005	0.003	0.006	0.003	0.004	0.007	0.005	0.005	0.006	0.007	0.006
Nd	0.017	0.016	0.024	0.016	0.018	0.024	0.027	0.023	0.024	0.027	0.024
Sm	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.004	0.006	0.005
Gd	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002
Na									0.018	0.009	
Итого	0.982 <sup>1</sup>	0.970	0.973	0.970	0.944	0.976	0.974 <sup>2</sup>	0.974	1.005	1.006 <sup>3</sup>	0.987
Zr	1.009	0.990	1.017	1.048	0.984	0.941	0.953	0.957	0.937	0.999	0.980
Hf	0.007	0.008	0.010	0.010	0.011	0.009	0.005	0.005	0.006	0.007	0.006
Итого	1.017	0.999	1.027	1.058	0.996	0.950	0.958	0.962	0.943	1.006	0.986
Ti	0.789	0.860	0.965	1.060	0.877	0.716	0.832	0.872	0.901	0.639	0.794
Nb	0.483	0.477	0.440	0.389	0.600	0.715	0.582	0.552	0.542	0.604	0.563
Fe <sup>3+</sup>	0.429	0.427	0.418	0.405	0.433	0.430	0.441	0.437	0.434	0.416	0.428
Ta	0.099	0.081	0.045	0.036	0.012	0.022	0.049	0.052	0.052	0.071	0.060
Mg	0.084	0.073	0.048	0.028	0.046	0.071	0.052	0.046	0.035	0.122	0.067
Mn	0.030	0.027	0.018	0.012	0.013	0.018	0.028	0.028	0.022	0.041	0.030
Итого	1.912	1.946	1.934	1.931	1.980	1.972	1.983	1.986	1.987	1.894	1.941

В состав входят (1) 0.11 вес% PbO (0.002 ф.к.), (2) 0.04 вес% PbO (0.001 ф.к.), (3) 0.13 вес% PbO (0.002 ф.к.). Si, K, P, Sr, Ba, Dy, Er, Yb, W, F и Cl – ниже предела обнаружения. Пустые места в таблице - содержание элемента ниже предела обнаружения.

Табл. 25. (Продолжение)

Тип	MZ-C			MZ-D							
Образец	04774			4 (2)				10с/534			
Участок	ядро	ядро	край	ядро		край	край	ядро	мантия		край
№ анализа	139	145	146	163	166	151	155	50	57	59	60
Na <sub>2</sub> O	0.11	0.19	0.27								0.08
MgO	0.75	0.44	0.35	0.45	0.40	0.18	0.10	0.47	0.45	0.39	0.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.09	0.08	0.14	0.11	0.06		0.07	0.06
CaO	10.66	12.68	12.63	11.71	11.69	12.27	13.12	11.73	11.66	11.97	12.91
TiO <sub>2</sub>	15.66	18.80	21.12	21.99	22.81	24.78	24.59	19.85	19.90	20.46	23.27
MnO	0.30	0.19	0.21	0.25	0.26	0.21	0.25	0.33	0.29	0.32	0.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.48	8.61	8.28	8.10	8.21	8.09	8.42	8.70	8.49	8.52	8.59
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.11	0.10	0.18	0.19	0.21	0.21	0.15	0.15	0.16	0.17
ZrO <sub>2</sub>	28.54	30.39	30.35	33.74	32.89	31.72	31.29	31.68	31.82	32.01	30.81
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	21.10	19.44	18.24	12.45	12.22	11.78	15.81	15.52	15.08	14.75	17.22
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	0.24	0.28	0.36	0.37	0.35	0.29	0.33	0.30	0.36	0.33
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.39	0.97	1.05	1.46	1.38	1.22	1.02	1.25	1.23	1.22	1.15
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	0.16	0.21	0.23	0.22	0.19	0.12	0.23	0.27	0.24	0.16
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.18	0.83	0.82	1.08	1.21	0.97	0.89	1.03	0.96	0.94	0.91
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	0.18	0.21	0.23	0.26	0.21	0.19	0.19	0.21	0.20	0.16
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	0.12		0.14	0.14	0.15	0.14	0.13	0.15	0.12	0.13
HfO <sub>2</sub>	0.43	0.58	0.66	0.44	0.45	0.35	0.28	0.50	0.42	0.45	0.32
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.20	4.59	3.24	2.22	2.03	2.01	0.59	2.24	2.09	2.06	0.76
ThO <sub>2</sub>	5.91	1.23	1.12	2.98	3.62	3.17	1.91	4.46	4.59	3.89	2.36
UO <sub>2</sub>	0.33		0.17	1.60	1.36	1.05	0.19	1.22	1.12	1.13	0.11
Итого	98.15	99.75	99.31	99.71	99.78	99.04	99.49	100.06	99.18	99.25	100.08 <sup>1</sup>

Табл. 25. (Продолжение)

Тип	MZ-C			MZ-D							
Образец	04774			4 (2)				10с/534			
Участок	ядро	ядро	край	ядро	край	край	ядро	мантия	край	край	
№ анализа	139	145	146	163	166	151	155	50	57	59	60
Структурные формулы, рассчитанные на основе 7 O.											
Ca	0.766	0.867	0.858	0.808	0.805	0.838	0.874	0.815	0.817	0.833	0.862
Th	0.090	0.018	0.016	0.044	0.053	0.046	0.027	0.066	0.068	0.057	0.033
U	0.005		0.002	0.023	0.019	0.015	0.003	0.018	0.016	0.016	0.001
Y	0.006	0.004	0.003	0.006	0.007	0.007	0.007	0.005	0.005	0.006	0.006
La	0.008	0.006	0.007	0.009	0.009	0.008	0.007	0.008	0.007	0.009	0.008
Ce	0.034	0.023	0.024	0.034	0.032	0.028	0.023	0.030	0.029	0.029	0.026
Pr	0.006	0.004	0.005	0.005	0.005	0.004	0.003	0.006	0.006	0.006	0.004
Nd	0.028	0.019	0.018	0.025	0.028	0.022	0.020	0.024	0.022	0.022	0.020
Sm	0.006	0.004	0.005	0.005	0.006	0.005	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004
Gd	0.003	0.003		0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
Na	0.014	0.023	0.033								0.010
Итого	0.967	0.970	0.972	0.963	0.967	0.977	0.970	0.977	0.980	0.984	0.979 <sup>1</sup>
Zr	0.934	0.946	0.938	1.060	1.031	0.986	0.948	1.001	1.014	1.013	0.937
Hf	0.008	0.011	0.012	0.008	0.008	0.006	0.005	0.009	0.008	0.008	0.006
Итого	0.942	0.957	0.950	1.068	1.039	0.992	0.953	1.011	1.022	1.022	0.942
Ti	0.790	0.903	1.007	1.066	1.103	1.188	1.150	0.968	0.979	1.000	1.091
Nb	0.640	0.561	0.522	0.362	0.355	0.339	0.444	0.455	0.446	0.433	0.485
Fe <sup>3+</sup>	0.428	0.414	0.395	0.392	0.397	0.388	0.394	0.424	0.418	0.416	0.403
Ta	0.040	0.080	0.056	0.039	0.036	0.035	0.010	0.040	0.037	0.036	0.013
Mg	0.075	0.042	0.033	0.044	0.038	0.017	0.009	0.045	0.044	0.038	0.016
Mn	0.017	0.010	0.011	0.013	0.014	0.011	0.013	0.018	0.016	0.017	0.016
Итого	1.991	2.010	2.024	1.917	1.943	1.979	2.021	1.950	1.939	1.940	2.024

Включает (1) 0.10 вес.% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.002 ф.к.). Si, K, P, Sr, Ba, Pb, Er, Yb, W, F и Cl – ниже порога обнаружения. Пустые места в таблице - содержание элемента ниже порога обнаружения.

Табл. 26. Избранные составы измененного цирконолита.

Тип	MZ-D					
Образец						
Позиция			core	rim	rim	rim
№ анализа	14	43	161	27	158	182
Na <sub>2</sub> O	0.08		0.17			0.60
MgO	0.10	0.06	0.10	0.34	0.06	0.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.10	0.09	1.05		
SiO <sub>2</sub>	0.22	0.47		8.27	9.21	3.35
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				3.37		
K <sub>2</sub> O	0.13		0.16	0.12	0.20	0.16
CaO	7.78	9.44	2.45	3.46	3.22	6.90
TiO <sub>2</sub>	25.40	24.02	23.24	19.98	19.68	19.24
MnO	0.21	0.23	0.23		0.11	0.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.31	5.59	2.44	3.74	1.52	5.06
SrO	0.14	0.11	0.46	0.19	2.58	0.07
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.18	0.16	0.10		0.17
ZrO <sub>2</sub>	31.32	30.70	36.12	17.78	27.03	29.56
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18.31	16.03	13.91	22.12	16.26	14.86
BaO			0.55	1.70	2.92	0.18
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	0.28	0.36	0.27	0.24	0.29
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.99	0.99	1.49	0.65	0.94	1.14
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.14	0.08			0.12
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.80	0.82	1.13	0.33	0.76	0.85
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.20	0.17			0.18
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.11	0.16		0.09	0.12
HfO <sub>2</sub>	0.35	0.30	0.47	0.30	0.29	0.28
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.61	0.54	2.39	2.65	2.42	3.18
ThO <sub>2</sub>	2.26	2.47	2.93	3.04	4.19	4.65
UO <sub>2</sub>	0.43	0.37	1.84	0.29	1.19	1.74
Итого	94.38	93.15	91.11	89.74	92.93	93.15

Dy, Er, Yb, W, F и Cl – содержание ниже предела обнаружения. Пустые места в таблице – содержание элемента ниже предела обнаружения.

Табл. 27. Выборочные составы перекристаллизованных цирконолита, пирохлора, шриланкита и циркона в образцах HZ.

Предполагаемые Минералы	HZ-A		HZ-B				HZ-D			
	Црконолит		Пирохлор	Црконолит	Шриланкит	Циркон	Црконолит		Циркон	
Идеальная формула	$ABM_2O_7$		$A_2M_2O_7$	$ABM_2O_7$	$ZrTiO_4$	$ZrSiO_4$	$ABM_2O_7$		$ZrSiO_4$	
Позиция		кристаллы	матриксy			кристаллы		Трещины	матриксy	Трещины
Яркость ОРЭ		темная	светлая	светлая	серая	серая	темная	светлая	серая	темная
№ анализа	850	861	862	881	882	888	890	994	1003	1027
Na <sub>2</sub> O		0.22			0.14	0.13			0.15	
MgO	0.78	0.7	0.41	0.28	0.56	0.46			0.18	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.14	0.2	0.12	0.2	0.24	0.24	0.22	0.33	
SiO <sub>2</sub>				1.1	0.65	0.35	24.31	0.91		28.15
CaO	11.33	11.97	9.2	15.22	10.29	4.54	3.72	8.7	13.52	1.69
TiO <sub>2</sub>	15.47	18.55	12.74	15.36	16.95	17.29	4.42	23.6	26.56	3.35
ZrO <sub>2</sub>	30.27	29.84	39.22	3.01	28.63	38.53	45.41	28.92	30.52	56.21
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	17.78	15.7	15.41	30.26	17.2	18.52	6.66	19.31	15.22	3.79
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.75			1.32	0.65	0.68	0.49	0.75	0.88	
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.09	0.93	1.3	2.52	1.04	0.98	0.91	2.15	1.01	0.73
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.73	0.9	0.8	0.54	1.42	0.46		1.28	1.15	
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0.63			0.29		
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								0.38		
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							0.39			
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.53									
HfO <sub>2</sub>							0.83	0.45		0.73
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.82	4.99	4.15	5.21	2.26	2.2		1.86	0.94	
ThO <sub>2</sub>	6.03	5.82	6.5	12.82	6.27	3.05	5.62	5.15	2.17	2.79
UO <sub>2</sub>	1.95	0.61	1.93	10.53	3.52	3.27	5.73	3.22	0.73	1.61
MnO	0.62	0.45	0.48	0.18	0.62	0.23		0.3	0.47	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.42	8.97	5.25	1.97	9.02	9.2	1.01	4.32	7.41	0.28
Total	99.73	99.78	97.58	100.45	100.06	100.14	99.74	101.82	101.25	99.34

Табл. 27. (Продолжение)

Формульные коэффициенты, рассчитанные на основе *n* O

Ca	0.818	0.840	0.692	1.162	0.734	0.182	0.134	0.593	0.883	0.058
La	0.019			0.035	0.016	0.010	0.006	0.018	0.020	
Ce	0.027	0.022	0.033	0.066	0.025	0.014	0.011	0.050	0.023	0.009
Nd	0.018	0.021	0.020	0.014	0.034	0.006		0.029	0.025	
Sm					0.014			0.006		
Gd								0.008		
Dy							0.004			
Er	0.011									
Th	0.092	0.087	0.104	0.208	0.095	0.026	0.043	0.074	0.030	0.020
U	0.029	0.009	0.030	0.167	0.052	0.028	0.043	0.046	0.010	0.011
Na		0.028			0.018	0.010			0.018	0.000
Total	1.014	1.007	0.879	1.651	0.988	0.272	0.241	0.824	1.009	0.098
Zr	0.994	0.953	1.342	0.105	0.929	0.700	0.743	0.896	0.908	0.874
Hf							0.008	0.008	0.000	0.007
Total	0.994	0.953	1.342	0.105	0.929	0.700	0.751	0.905	0.908	0.881
Ti	0.784	0.914	0.672	0.823	0.849	0.484	0.112	1.129	1.219	0.080
Si				0.078	0.043	0.014	0.816	0.058		0.898
Mg	0.078	0.068	0.043	0.030	0.056	0.026			0.016	
Mn	0.035	0.025	0.029	0.011	0.035	0.008	0.000	0.016	0.024	
Fe <sup>3+</sup>	0.376	0.442	0.277	0.106	0.452	0.258	0.026	0.207	0.340	0.007
Al	0.013	0.011	0.017	0.010	0.016	0.010	0.009	0.016	0.024	
Nb	0.541	0.465	0.489	0.975	0.517	0.312	0.101	0.555	0.420	0.055
Ta	0.088	0.089	0.079	0.101	0.041	0.022		0.032	0.016	
Total	1.916	2.014	1.606	2.134	2.008	1.132	1.064	2.013	2.058	1.040
O=	7	7	7	7	7	4	4	7	7	4

K, P, Sr, Ba, Y, Pr, Yb, W, Pb, F и Cl – ниже предела обнаружения.

Пустые места в таблице – содержание элемента ниже предела обнаружения.

### 3.5.3 Рамановская спектроскопия

Рамановские спектры всех метамиктных цирконолитов показывают отсутствие молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и групп  $\text{OH}$  (Рис. 55, а). Из-за метамиктного состояния полученные Рамановские спектры показывают лишь несколько пиков. Пики с большой полушириной наблюдаются при 110, 610 и 780  $\text{cm}^{-1}$ .

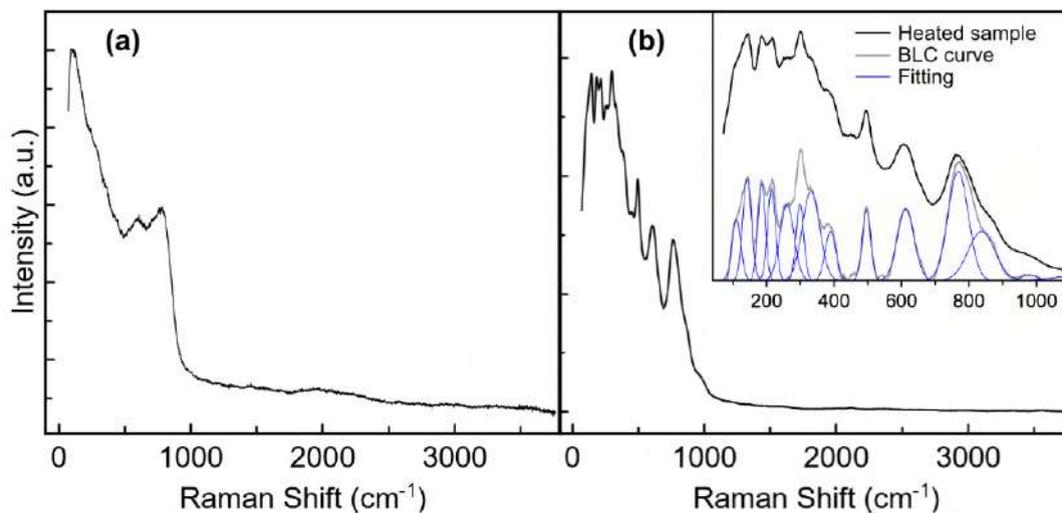


Рис. 55. Рамановские спектры **MZ-D** (а) и кристаллического **HZ-D** (b) (532.37 нм).

Табл. 28. Рамановский сдвиг ( $\text{cm}^{-1}$ ) полос, наблюдаемых в рекристаллизованном цирконолите.

<b>HZ-A</b>	<b>HZ-B</b>	<b>HZ-D</b>
102	102	110
138	138	142
184	181	185
210	204	214
255	279	260
294	298	298
310	332	331
382	389	389
438	450	-
497	498	496
612	609	612
779	777	768
852	858	837
-	-	978
1175	-	-

После рекристаллизации количество пиков увеличивается (Рис. 55). Основные пики наблюдаются вблизи 142, 185, 298, 496, 612 и 768  $\text{cm}^{-1}$ , другие слабые полосы расположены при 110, 214, 260, 331, 389, 837  $\text{cm}^{-1}$ . Наблюдаемые колебания согласуются с данными, полученными ранее для минералов из группы цирконолита [Chukanov et al., 2014; Chukanov et al., 2018] и синтетическим цирконолитом [Blackburn et al., 2020; Salamat et al., 2013; Thompson et al., 2021; Zhang et al., 2018]. Колебательная мода при 770  $\text{cm}^{-1}$  связана с симметричными колебаниями  $\text{Ti-O}$  в октаэдрах  $\text{TiO}_6$ . Полосы в диапазоне 400-800  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют также колебаниям  $\text{Ti-O}$  в октаэдрах  $\text{TiO}_6$ , а полосы ниже 400  $\text{cm}^{-1}$  – колебаниям в полиэдрах  $\text{CaO}_8$  и

ZrO<sub>7</sub> [Chukanov et al., 2018; Blackburn et al., 2020]. В Табл. 28 приведены положения пиков, наблюдаемых в нагретых образцах **HZ-A**, **-B** и **-D**.

### 3.5.4 Высокотемпературная рентгенография

Перетертый образец из **MZ-D** был нагрет до 1200 °С с шагом 30 °С в термокамере порошкового дифрактометра Rigaku Ultima (Рис. 56). В образце присутствуют включения гидроксилapatита. Рентгеновская дифракционная картина **MZ-D** при комнатной температуре показывает только аморфное гало, за исключением нескольких пиков кристаллических примесей. При нагревании происходит дегидратация гидроксилapatита, которая сопровождается разложением при температуре выше 750 °С.

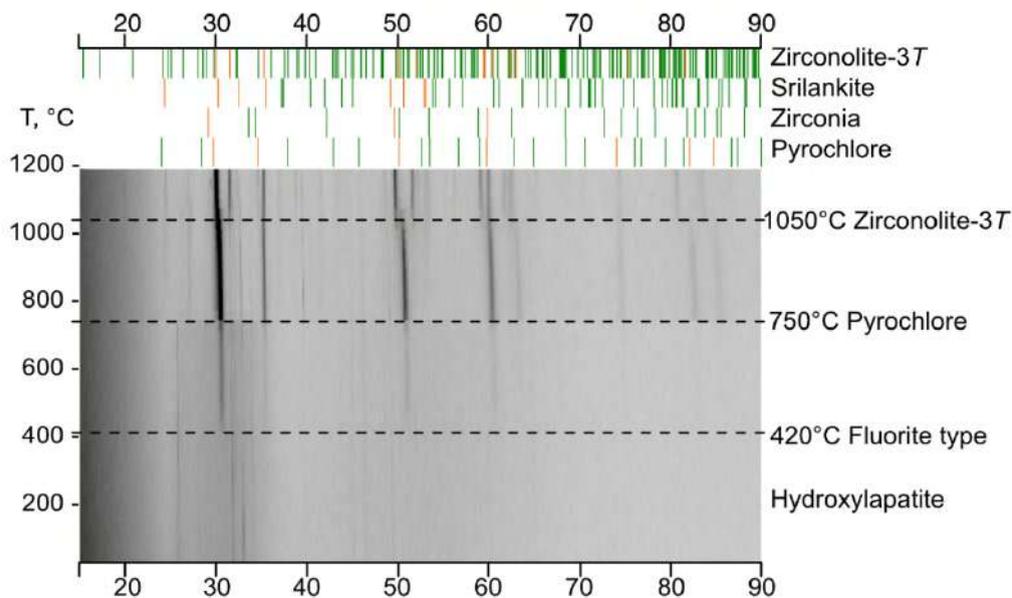


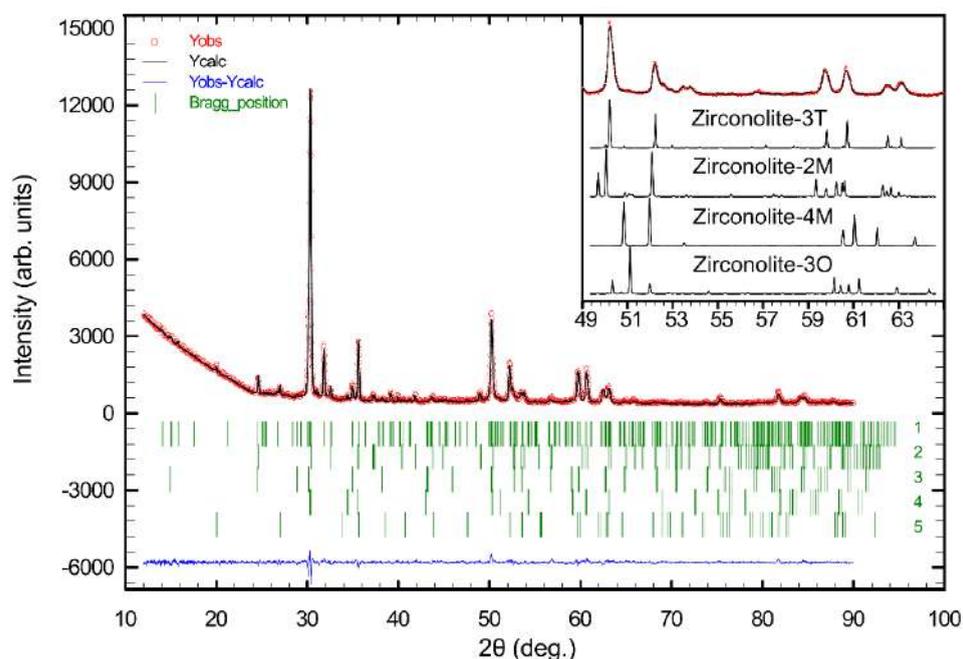
Рис. 56. Эволюция метамиктного цирконолита MZ-D с ростом температуры.

Фаза с флюоритовой структурой ( $Zr_{0.9}Mg_{0.1}O_2$ , ICSD62995) регистрируется при 420 °С. Кристаллизация пирохлоровой фазы регистрируется при 750 °С. Интенсивность пиков значительно увеличивается.

Появление отражения (006) при  $2\theta=31.8^\circ$  указывает на то, что цирконолит кристаллизуется при температуре 1050 °С. Многочисленные исследования цирконолитов выявили образование политипов 3Т, 3О и 4М в зависимости от увеличения содержаний Ca, Zr и Ti [Gilbert et al., 2010; Ji et al., 2020]. Политип 2М характеризуется наименьшим объемом элементарной ячейкой и чаще встречается в цирконолитах, содержащих относительно наименьшее количество примесей [Vance et al., 2002]. Наиболее интенсивное отражение при  $2\theta = 30.1^\circ$  совпадает у всех политипов, что зачастую приводит к некорректной идентификации политипа по порошковым данным.

В нагретом цирконолите **HZ-D** Ca замещается Th, U и редкоземельными элементами, а Nb и Ta, вероятно, находятся в позиции Ti. Политип 2М скорее всего был бы неустойчив для такого сложного состава. На Рис. 57 приведено сравнение положений отражений с эталонными образцами. Отражения при 50.2 (220), 59.7 (042) и 60.6 (226) относятся к цирконолиту-3Т, при

этом нет сильных отражений, которые могли бы свидетельствовать о присутствии других ПОЛИТИПОВ.



**Рис. 57.** Рентгенограмма **HZ-D**: пять идентифицированных фаз перечислены в **Табл. 29**. На врезке показан увеличенный интервал  $49^\circ$ - $65^\circ$ , видны характерные отражения для политипа *3T* в сравнении с другими политипами. Использованные литературные данные: цирконолит-*3T* [Zubkova et al., 2018], -*2M* [Whittle et al., 2012], -*4M* [Coelho, Cheary, Smith, 1997], -*3O* [Chukanov et al., 2019].

**Табл. 29.** Результаты количественного рентгенофазового анализа и параметры уточнения для нагретого образца **HZ-D**.

R- факторы	$\chi^2$	2.19	
	Rp	3.66	
	Rwp	4.98	
	Rexp	3.36	
фазы	Название	Вес.%	Ссылка
1	Цирконолит- <i>3T</i>	53.55(51)	[Zubkova et al., 2018]
2	Шриланкит	24.64(37)	[Siggel, Jansen, 1990]
3	Пирохлор	14.58(23)	[Lewandowski et al., 1992]
4	Стр. тип $ZrO_2$	4.98(3)	[Hunter, Howard, Kim, 1998]
5	Циркон	2.25(6)	[Hazen et al., 1987]

В **Табл. 29** приведены фазы, идентифицированные в нагретом образце, и их весовое процентное содержание. Основные фазы: цирконолит-*3T* (53 вес.%), шриланкит (24 вес.%), пирохлор (14 вес.%), фаза изоструктурная с кубической модификаций  $ZrO_2$  (5 вес.%) и циркон (2 вес.%), что согласуется с химическими анализами нагретых образцов.

### 3.5.5 Тепловое расширение цирконолита-*3T*

На **Рис. 58** показана температурная зависимость параметров элементарной ячейки. Рекристаллизованный образец **HZ-D** был использован для изучения теплового расширения цирконолита-*3T*. При нагревании до  $1200^\circ\text{C}$  цирконолит-*3T* демонстрирует очень незначительное тепловое расширение. Его параметры элементарной ячейки *a* и *b* изменяются в очень небольшом диапазоне  $7.26 - 7.34 \text{ \AA}$ , в то время как с увеличивается с  $16.87$  до  $17.04 \text{ \AA}$ .

Полученные значения КТР приведены в Табл. 30. Коэффициенты теплового расширения (КТР) были получены путем подгонки квадратичного полинома к температурной зависимости параметров элементарной ячейки в диапазоне 25-1200°C:

$$a(T) = b(T) = 7.26240(12) + 0.00005634(47) \cdot T + 0.00000000737(37) T^2$$

$$c(T) = 16.86206(78) + 0.0001322(30) \cdot T + 0.0000000156(24) T^2$$

$$V(T) = 770.201(41) + 0.01795(16) \cdot T + 0.00000249(13) T^2$$

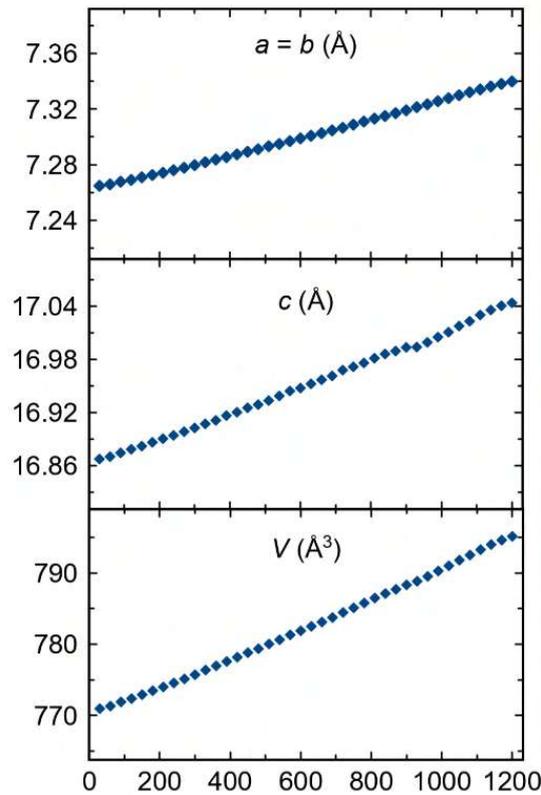


Рис. 58. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки цирконолита 3Т.

Табл. 30. Коэффициенты теплового расширения цирконолита-3Т.

T, °C	$\alpha_{11}=\alpha_{22}=\alpha_a=\alpha_b$	$\alpha_{33}=\alpha_c$	$\alpha_v$
25	7.807(62)	7.89(17)	23.50(20)
200	8.151(45)	8.20(12)	24.50(14)
400	8.543(26)	8.555(73)	25.640(85)
600	8.932(15)	8.909(43)	26.773(50)
800	9.319(25)	9.262(68)	27.900(80)
1000	9.704(42)	9.61(12)	29.02(14)
1200	10.087(62)	9.96(17)	30.13(20)

Значения коэффициентов тензора расширения, умноженные на  $10^{-6}$

Рис. 59 иллюстрирует расширение цирконолита 3Т в исследованном диапазоне температур. Тепловое расширение в плоскости  $ab$  является изотропным ввиду тригональной симметрии. Средние значения КТР в диапазоне температур 25-1200 °C следующие:  $\overline{\alpha_a} = \overline{\alpha_b} = \overline{\alpha_{11}} = \overline{\alpha_{22}} = 8.95 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Аналогично, тепловое расширение вдоль оси  $c$  дает сопоставимое значение:  $\overline{\alpha_c} = \overline{\alpha_b} = 8.93 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , что указывает на практически изотропное тепловое расширение в цирконолите-3Т.

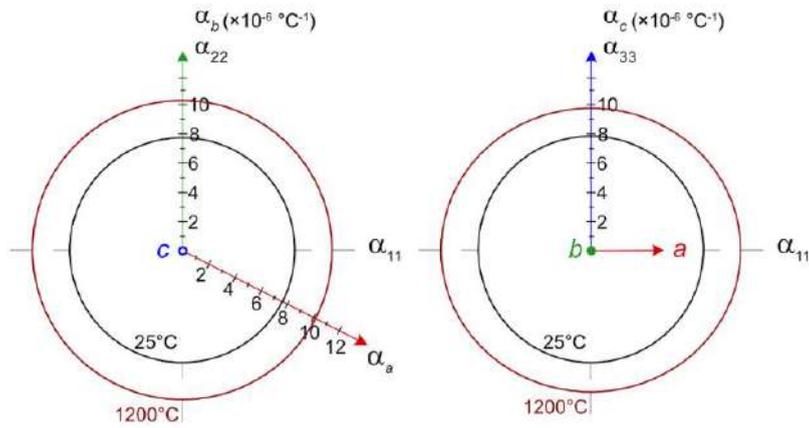


Рис. 59. Сечения тензоров теплового расширения для цирконолита-3Т.

### 3.5.6 Замечания к подразделу

В данном исследовании три группы цирконолитов были морфологически охарактеризованы и химически проанализированы. Образцы метамиктного цирконолита из Ковдорского массива характеризуются заметными концентрациями  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , лантаноидов и актиноидов.

Природный цирконолит-3Т рекристаллизуется при температуре 1050 °С. Перед рекристаллизацией цирконолита-3Т образуются фазы структурного типа пирохлора и фазы со структурой флюорита (Рис. 56). Это наблюдение согласуется с предыдущими исследованиями, когда при нагревании прекурсора, имеющего состав цирконолита, первым образующимся соединением является фаза со структурой флюорита [Vance et al., 1990]. Юинг и Хидли [Ewing, Headley, 1983] сообщили, что при радиационном повреждении кристаллический цирконолит сначала превращается в смесь фаз с флюоритовой структурой, а затем становится полностью аморфным. Кроме того, образование пирохлора может указывать на разложение твердого раствора цирконолита. Предыдущие исследования показывают, что цирконолит постепенно замещается пирохлором, когда актиноиды постепенно замещают Zr [Vance et al., 2002; Zhang et al., 2018].

Коэффициент теплового расширения (КТР), полученный для цирконолита-3Т в составе полифазного материала, в целом согласуется с предыдущими данными по цирконолиту. Болл и соавторы [Ball, Thorogood, Vance, 1992] сообщили о средних линейных значениях КТР, равных  $10.05(19) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  для гексагонального политипа цирконолита и  $9.83(15) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  для моноклинного политипа цирконолита. Несколько более низкий КТР, наблюдаемый в нашем исследовании, может быть обусловлен полифазной природой исследуемого образца. Это наблюдение позволяет предположить, что сопутствующие фазы могут способствовать более низкому КТР в полифазной керамике по сравнению с их монофазными аналогами. Почти изотропное термическое расширение цирконолита-3Т, с объемным коэффициентом от 23.50(20) до 30.13(20)  $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в диапазоне температур 25-1200 °С, подтверждает великолепные свойства этих фаз для использования в сложных и многокомпонентных керамиках для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО).

### 3.6 Давидит-(La)<sup>13</sup>

Образец давидита-(La), представленный на Рис. 60, происходит из шахты Радий Хилл, Австралия [Ludwig, Cooper, 1984; Whittle, 1959]. Образец происходит из ранее существовавшей коллекции радиоактивных минералов на кафедре месторождений полезных ископаемых Санкт-Петербургского государственного университета, Россия.



Рис. 60. Метамиктный давидит-(La) (MD) во вмещающей породе и зернах, отобранных для исследования.

Исходные зерна метамиктного давидита, обозначенные как Dav.1-Dav.5, были отобраны вручную из вмещающей породы. Зерна Dav.4 и Dav.5 были помещены в платиновый тигель и выдержаны при температуре 1200 °C в течение 24 часов на воздухе в печи Nabertherm с последующим охлаждением до 25 °C со скоростью охлаждения 5 °C/мин. В дальнейшем в тексте метамиктный давидит-(La) обозначается как MD, а рекристаллизованный давидит-(La), полученный при нагревании образца, - как HD.

#### 3.6.1 Химический состав

Результаты электронно-микронного анализа представлены в Табл. 31. Исходя из 38 атомов O на формульную единицу, для образца MD была рассчитана следующая формула:  $(La_{0.48}, Ce_{0.36}, Ca_{0.09}) \Sigma_{0.93} (U_{0.29}, Th_{0.01}, Pb_{0.02}, Y_{0.37}, Nb_{0.03}, Nd_{0.01}, Sm_{0.01}, Gd_{0.01}, Dy_{0.05}, Er_{0.04}, Yb_{0.07}) \Sigma_{0.91} (Mn^{2+}_{0.05}, Fe^{2+}_{1.97}) \Sigma_{2.02} (V_{0.20}, Cr_{0.24}, Fe^{3+}_{5.32}) \Sigma_{5.75} Ti_{12.14} (O_{36.69}, H_2O_{1.31}) \Sigma_{38}$ . Содержание воды определено по разности масс, выявленной термогравиметрией.

Изображение ОРЭ на Рис. 61 показывает, что в зернах MD наблюдается зональность. Более светлые зоны на изображении ОРЭ соответствуют более высоким содержаниям U и Th, но более низким содержаниям Y и редкоземельных элементов (РЗЭ). Более темные зоны на изображении ОРЭ характеризуются более низкими содержаниями U и Th, но более высокими содержаниями Y и РЗЭ. Такое зональное распределение химических элементов может указывать на изменения в условиях кристаллизации. Однако эта закономерность может быть связана и с последующими поткристаллизационными процессами. Предыдущие исследования показали, что породы, содержащие давидит-(La) в Радий Хилл (Radium Hill), прошли по меньшей мере две стадии изотопного перераспределения [Ludwig, Cooper, 1984].

<sup>13</sup> Давидит-(La) – минеральный вид группы кричтонитов. Его тригональная структура (R $\bar{3}$ ) показана в Рис. 6.

**Табл. 31.** Химический состав (вес. %) метамиктного (**MD**) (зерна Dav.1, Dav.2, Dav.3) и нагретого (**HD**) (зерна Dav.4, Dav.5) давидита-(La). Формульный коэффициент рассчитан на основе O = 38.

Оксиды вес. %	Исходный метамиктный <b>MD</b>			Нагретый (рекристаллизованный) <b>HD</b>			Ф.К.	Исх.	Грет.
	средний	диапазон	откл.	средний	диапазон	откл.			
CaO	0.28	0.22-0.37	0.04	0.35	0.26-0.69	0.15	O <sup>2-</sup>	38	38
TiO <sub>2</sub>	51.66	50.73-52.55	0.43	51.47	47.29-53.32	2.10	La <sup>3+</sup>	0.48	0.51
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.95	0.77-1.16	0.12	0.87	0.62-1.07	0.15	Ce <sup>3+</sup>	0.36	0.38
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95	0.68-1.19	0.14	0.92	0.8-1.08	0.08	Ca <sup>2+</sup>	0.09	0.12
MnO	0.18	0-0.37	0.11	0.22	0.12-0.3	0.06	(La,Ce,Ca)	0.93	1.01
Сум. Fe	30.19	29.78-30.62	0.25	25.57	24.11-28.37	1.54	U <sup>4+</sup>	0.29	0.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.65			17.90			Th <sup>4+</sup>	0.01	0.01
FeO	7.55			7.67			Pb <sup>2+</sup>	0.02	0.02
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.24	1.85-2.45	0.13	1.98	1.41-3.59	0.78	Y <sup>3+</sup>	0.37	0.34
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.23	0-0.39	0.09	0.09	0-0.51	0.19	Nb <sup>5+</sup>	0.03	0.01
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.15	3.97-4.56	0.15	4.26	3.6-4.91	0.48	Nd <sup>3+</sup>	0.01	0.02
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.11	2.85-3.34	0.13	3.15	2.85-3.47	0.25	Sm <sup>3+</sup>	0.01	0.02
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0-0.49	0.13	0.14	0-0.56	0.22	Gd <sup>3+</sup>	0.01	0.00
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0-0.28	0.09	0.06	0-0.36	0.13	Dy <sup>3+</sup>	0.05	0.04
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0-0.31	0.14	0.04	0-0.26	0.10	Er <sup>3+</sup>	0.04	0.06
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54	0-0.84	0.24	0.42	0-0.73	0.31	Yb <sup>3+</sup>	0.07	0.10
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42	0-0.66	0.20	0.55	0-1.11	0.42	(U,Y,REE)	0.91	1.07
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.78	0.44-1.13	0.18	0.97	0.61-1.57	0.31	Mn <sup>2+</sup>	0.05	0.06
PbO	0.18	0-0.4	0.14	0.23	0-0.37	0.12	Fe <sup>2+</sup>	1.97	2.09
ThO <sub>2</sub>	0.15	0-0.38	0.13	0.08	0-0.26	0.12	(Mn <sup>2+</sup> ,Fe <sup>2+</sup> )	2.02	2.15
UO <sub>2</sub>	4.15	3.64-5.04	0.41	6.34	3.8-8.68	1.48	V <sup>5+</sup>	0.20	0.19
Total	100.36	98.69-101.71	0.88	97.69	97.09-98.41	0.52	Cr <sup>3+</sup>	0.24	0.24
H <sub>2</sub> O	1.26						Fe <sup>3+</sup>	5.32	4.38
							(Fe <sup>3+</sup> ,Cr <sup>3+</sup> )	5.75	4.80
							Ti <sup>4+</sup>	12.14	12.59
							H <sub>2</sub> O	1.31	0

Термически обработанные зерна Dav. 4, 5 (т.е. **HD**) имеют формулу: (La<sub>0.51</sub>, Ce<sub>0.38</sub>, Ca<sub>0.12</sub>)<sub>Σ1.01</sub> (U<sub>0.46</sub>, Th<sub>0.01</sub>, Pb<sub>0.02</sub>, Y<sub>0.34</sub>, Nb<sub>0.01</sub>, Nd<sub>0.02</sub>, Sm<sub>0.02</sub>, Gd<sub>0.00</sub>, Dy<sub>0.04</sub>, Er<sub>0.06</sub>, Yb<sub>0.10</sub>)<sub>Σ1.07</sub> (Mn<sup>2+</sup><sub>0.06</sub>, Fe<sup>2+</sup><sub>2.09</sub>)<sub>Σ2.15</sub> (V<sub>0.19</sub>, Cr<sub>0.24</sub>, Fe<sup>3+</sup><sub>4.38</sub>)<sub>Σ4.80</sub> Ti<sub>12.59</sub> O<sub>38</sub>. Изображение ОПЭ двух термически обработанных зерен давидита представлено на [Рис. 62](#), где зерна минерала имеют пористую текстуру. В зерне Dav. 5 имеется включение неправильной формы диаметром около 10 мкм, химический состав которого соответствует ураниниту UO<sub>2</sub>. Наблюдаются яркие пятна диаметром менее 1 мкм ([Рис. 62](#)). Однако из-за их чрезвычайно малого размера химический состав этих пятен не может быть определен однозначно. Эти мелкие зерна имеют более высокое содержание U и Y по сравнению с сероватым «фоном», но более низкое содержание Fe и Ca. Как видно из изображений-ОПЭ, полученных до и после нагрева, происходит перераспределение элементов. Помимо давидита, кристаллизовались и другие фазы. (см. ниже).

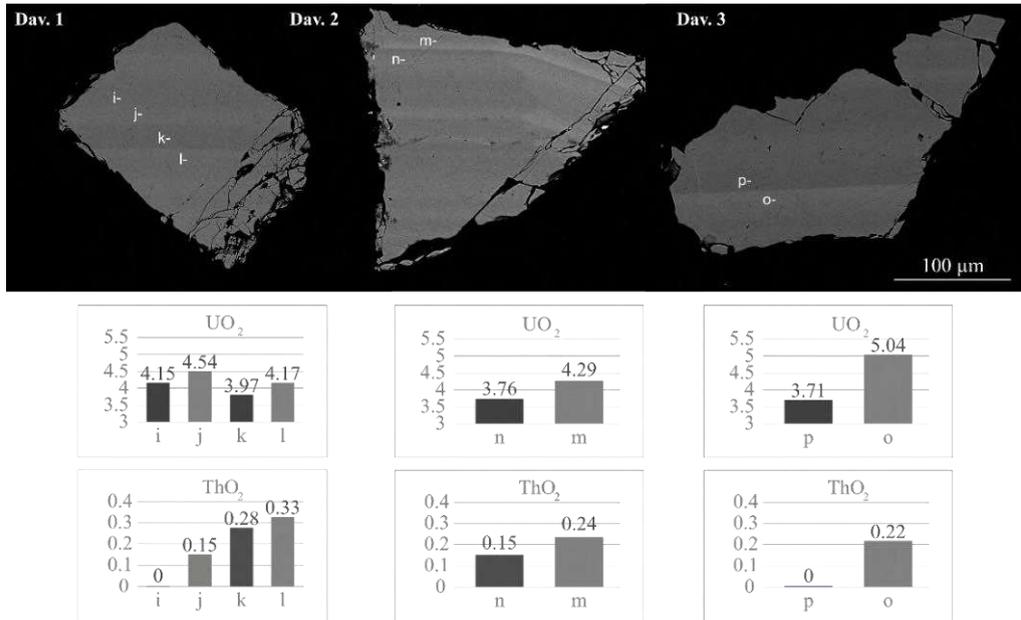


Рис. 61. Изображения ОПЭ зерен метамиктного давидита-(La) (т.е. MD). Светлые и темные области различаются содержанием урана и тория.

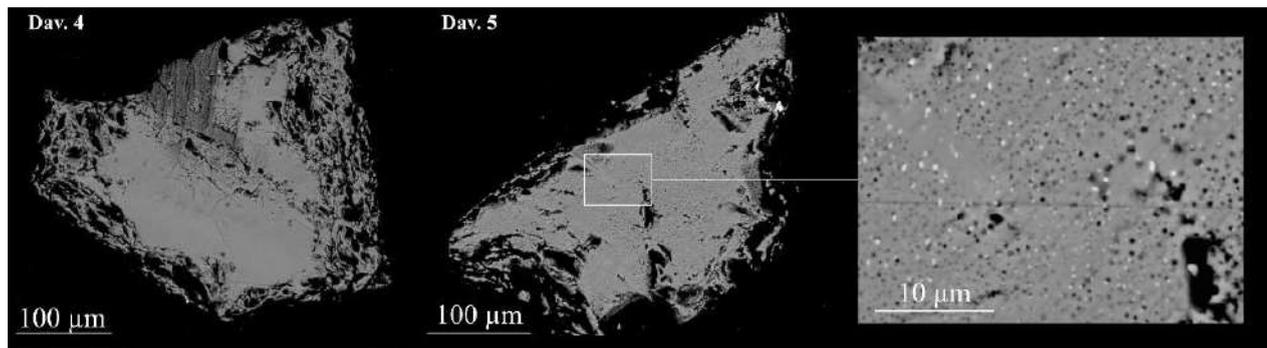
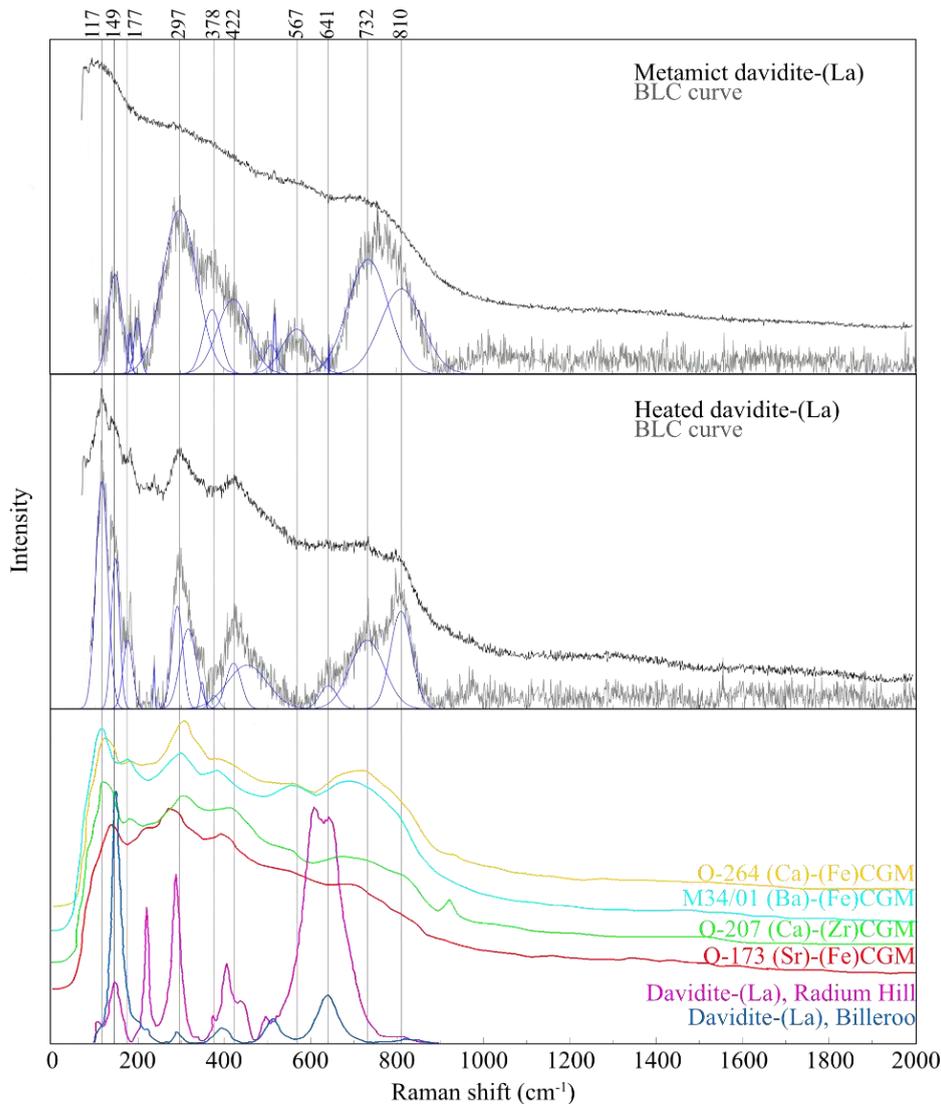


Рис. 62. Электронные изображения зерен закристаллизованного образца (т.е. HD). Пористая текстура показана справа на увеличенном снимке.

### 3.6.2 Рамановская спектроскопия

Рамановские спектры MD и HD представлены на Рис. 63. Полученные спектры для исходного и закристаллизованного образца демонстрируют характерные для минералов группы кричтонита полосы в областях  $100\text{-}200\text{ см}^{-1}$ ,  $300\text{-}450\text{ см}^{-1}$  и  $700\text{-}800\text{ см}^{-1}$  [Alifirova et al., 2020]. Полученные спектры мы сравнили со спектрами давидита-(La) [Frost, Reddy, 2011a] и других минеральных видов группы кричтонита [Alifirova et al., 2020]. Несмотря на то, что один из образцов, изученных ранее Фростом и Редди [2011a], также происходит из Радим Хилл, его рамановский спектр несколько отличается. Пик при  $641\text{ см}^{-1}$  имеет повышенную интенсивность, а полосы при  $732$  и  $809\text{ см}^{-1}$  - пониженную. Разница в Рамановских спектрах зависит от распределения катионов в участках  $T$ ,  $C1\text{-}C5$  (общая формула давидита  $^{XII}A^{VI}B^{IV}T_2^{VI}C1_6^{VI}C2_6^{VI}C3_6O_{38}$ ) [Alifirova et al., 2020].



**Рис. 63.** Рамановские спектры **MD** и **HD**. Коррекция базовой линии проводилась с помощью программы Crystal-Sleuth. Для сравнения приведены четыре опубликованных спектра [Alifirova et al., 2020] и спектры давидита-(La) из Radium Hill и Billeroo [Frost, Reddy, 2011a].

Рамановский спектр **MD** демонстрирует широкие и малоинтенсивные полосы. Самые сильные Рамановские пики наблюдаются при 149, 297, 378, 422, 732 и 810  $\text{cm}^{-1}$ . Другие более слабые пики можно обнаружить при 177, 199, 508 и 567  $\text{cm}^{-1}$ .

Рамановские спектры образца **HD** представлены множеством интенсивных пиков: 117, 149, 177, 238, 297, 317, 350, 378, 422, 454, 642, 732 и 810  $\text{cm}^{-1}$ . В диапазоне 100–500  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается расщепление пиков. Колебательная мода при 567  $\text{cm}^{-1}$ , наблюдаемая для образца **MD**, не регистрируется для **HD**.

### 3.6.3 Термический анализ

На **Рис. 64** представлены кривые ТГ и ДСК. После нагрева до 1300 °С минерал изменяет цвет и приобретает пористую текстуру. Кривая ТГ показывает пять стадий потери массы.

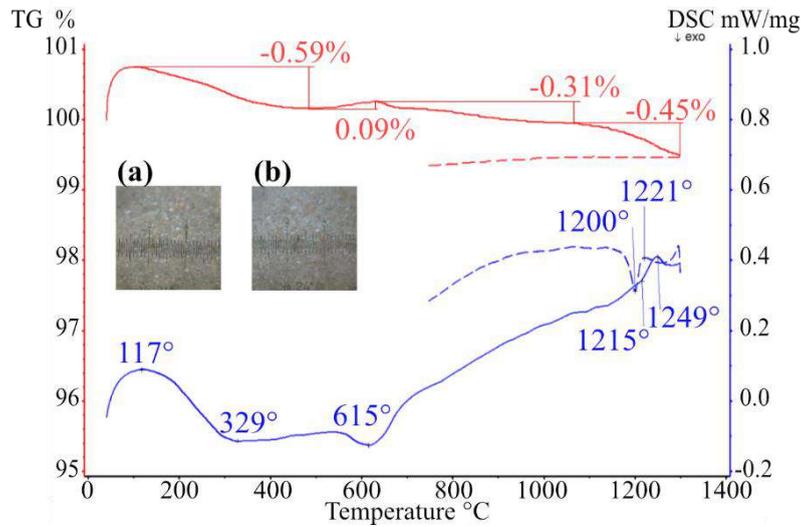


Рис. 64. Кривые ТГ и ДСК для **MD** и фотографии образца ( $5 \times 5$  мм) до (a) и после (b) цикла нагревания/охлаждения. Цвет образца изменяется после нагревания.

Первый эндотермический эффект с пиком при  $121^\circ\text{C}$  соответствует потере  $0.42$  вес.% за счет выделения адсорбционной воды. Заметный экзотермический наклон появился на кривой ДСК в диапазоне  $529$ - $747^\circ\text{C}$ . Примечательно, что масса увеличилась в диапазоне  $529$ - $617^\circ\text{C}$ , но вернулась к тенденции снижения после достижения  $617^\circ\text{C}$ . Сочетание увеличения массы и экзотермического эффекта говорит о возможности процесса окисления железа и других элементов.

В интервале  $747$ - $1215^\circ\text{C}$  кривая ТГ демонстрирует потерю  $0.38$  вес.% от массы. Кривая ДСК обнаруживает эндотермический пик при  $1248^\circ\text{C}$ . Этот эффект сопровождается потерей массы на  $0.26$  вес. % на кривой ТГ. Форма эндотермического пика указывает на частичное плавление образца. При последующем охлаждении на кривой ДСК наблюдается экзотермический пик при  $1201^\circ\text{C}$ , обусловленный кристаллизацией частично расплавленного материала.

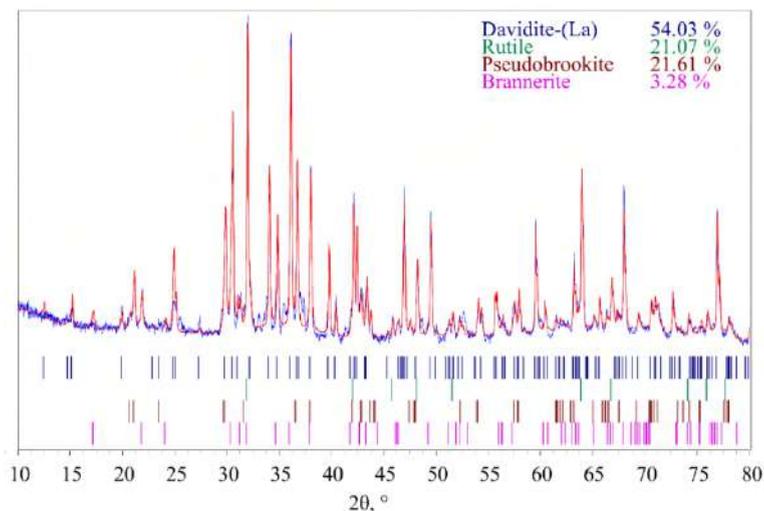


Рис. 65. Рентгенограмма ( $R_{wp} = 4.4\%$ ) для образца Dav.1, полученная после термического анализа.

На Рис. 65 показана рентгеновская порошковая картина, полученная для образца после термического анализа. Использовались следующие карточки ICSD: #100554 давидит-(La), #62679 рутил, #291617 псевдобрукит и #30670 ильменит. Преобладающей фазой в образце

является давидит-(La). Побочными продуктами разложения после частичного плавления образца являются ильменит (10.91 вес. %), рутил (2.22 вес. %) и псевдобрукит (2.66 вес.%).

### 3.6.4 Высокотемпературная порошковая рентгенография

На Рис. 66 а показана эволюция рентгенограмм, полученных методом РФА в диапазоне 25-1200 °С. Пики при 10.91°, соответствующие давидиту-(La) (ICSD #100554), постепенно появляются в диапазоне 600-700 °С. На Рис. 67 показана картина, полученная после полного охлаждения рекристаллизованного давидита-(La), в которой идентифицированы следующие фазы: давидит-(La) 84.19 %, рутил 2.22 %, псевдобрукит 2.66 % и ильменит 10.91 %.

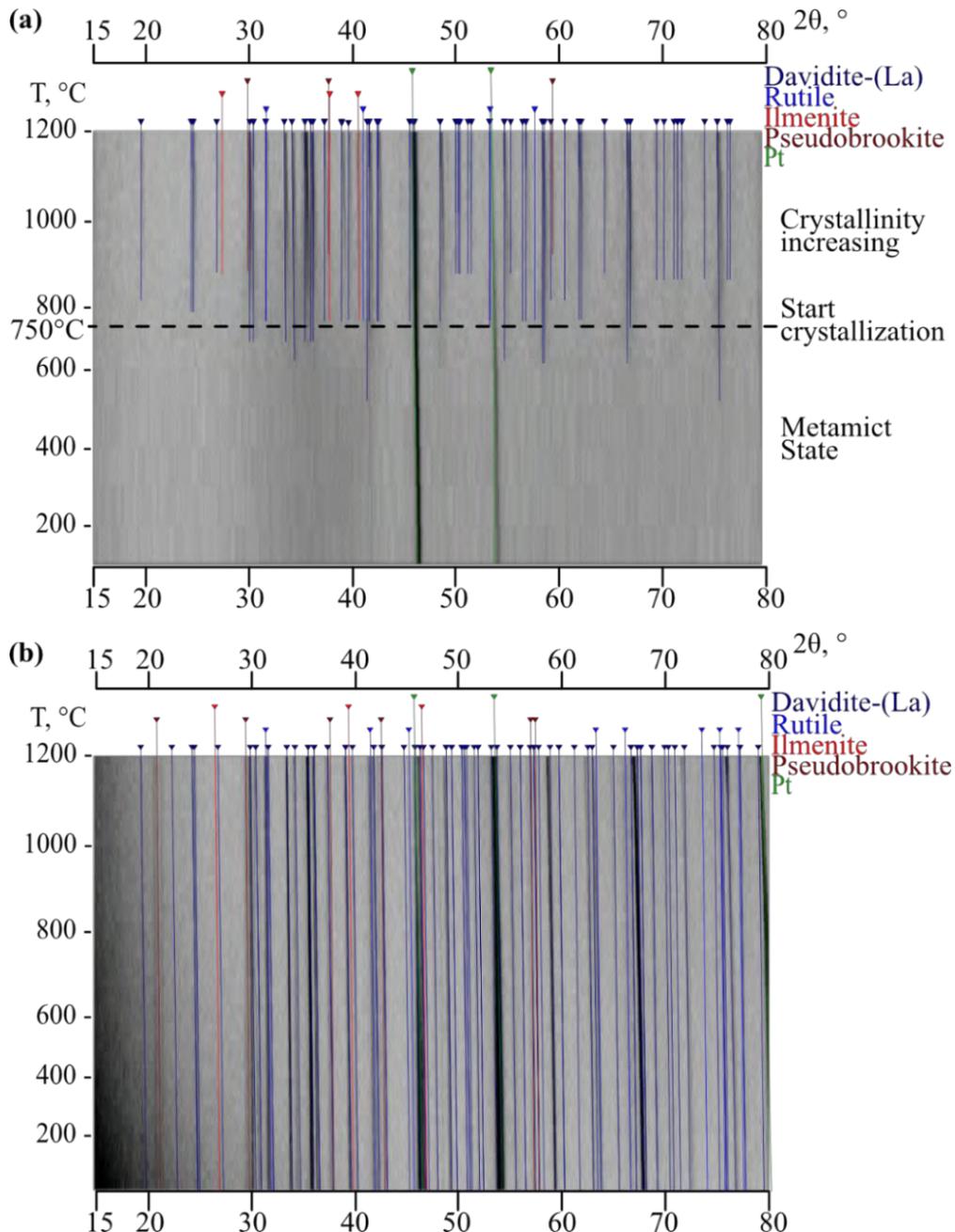


Рис. 66. Эволюция дифракционных картин образцов MD (а) и HD (б) в зависимости от температуры.

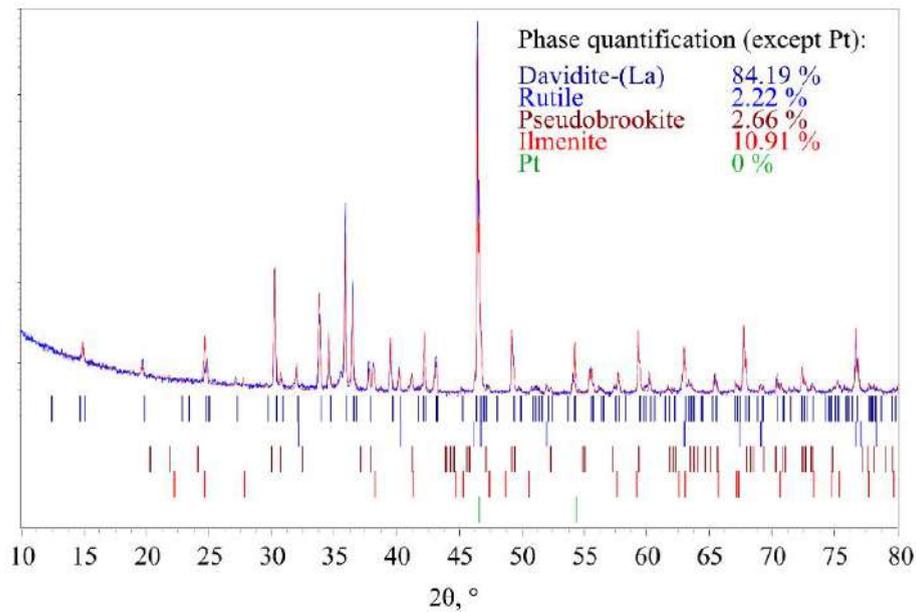


Рис. 67. Рентгенограмма ( $R_{wp} = 7.4\%$ ), полученная после охлаждения после эксперимента, показанного на Рис. 66 а.

### 3.6.5 Тепловое расширение рекристаллизованного образца давидита

Уточнение параметров элементарной ячейки проводилось при каждой температуре в пространственной группе  $R\bar{3}$ . Значение  $R_{wp}$  увеличивается с повышением температуры с 9.88 до 12.74 %.

Параметры элементарной ячейки почти линейно увеличиваются при нагревании (Рис. 68 а). Параметр элементарной ячейки  $a$  увеличивается в узком интервале 10.364 (1) – 10.491 (1) Å, в то время как значение  $c$  возрастает от 20.858 (1) до 21.133 (1) Å. Объем элементарной ячейки увеличивается от 1940.39 (24) до 2014.62 (31) Å<sup>3</sup>. Температурная зависимость параметров решетки в диапазоне 25-1200 °С была аппроксимирована следующими полиномами второго порядка:

$$a(T) = 10.36332(43) + 0.0847(17) \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.0159(13) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$c(T) = 20.8546(13) + 0.1709(50) \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.0463(40) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$V(T) = 1939.69(24) + 47.47(94) \cdot 10^{-3} T + 10.98(76) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

В Табл. 32 приведены коэффициенты теплового расширения (КТР) для **HD**. Среднее значение КТР вдоль осей  $a$  и  $b$  составляет  $\bar{\alpha}_a = \bar{\alpha}_b = 9.96 (3) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , тогда как КТР вдоль оси  $c$  несколько более выражено:  $\bar{\alpha}_c = 10.79 (4) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Наблюдаемый характер теплового расширения (Рис. 68 b) согласуется со структурой давидита-(La), характеризующейся слоями, уложенными вдоль оси  $c$ . Объемный коэффициент  $\alpha_V$  был рассчитан следующим образом:  $\alpha_V = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33} = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$ . Он увеличивается с  $24.81 (47) \times 10^{-6}$  до  $36.80 (48) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в интервале температур 25-1200 °С.

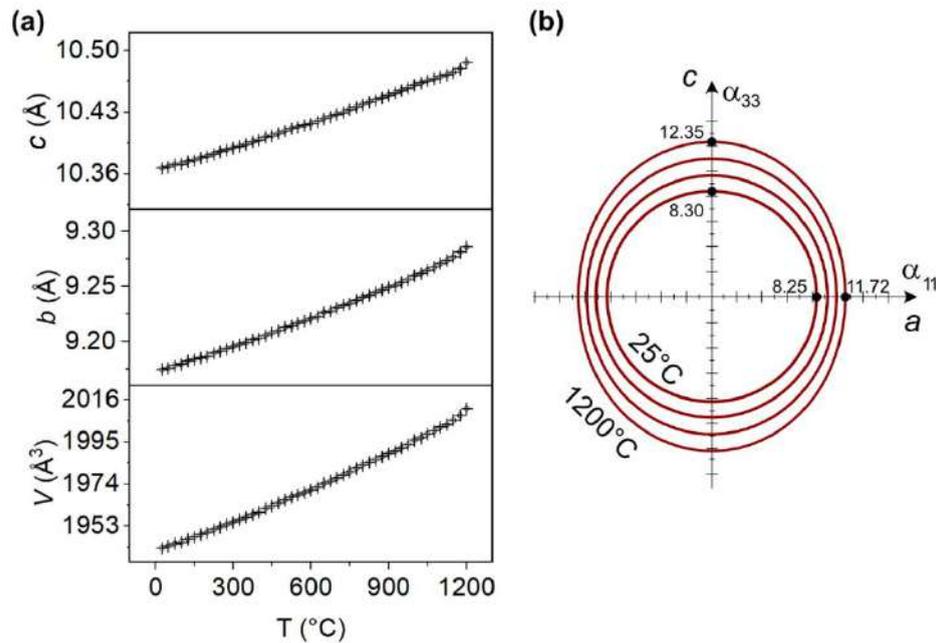


Рис. 68. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки для HD (a). Основные сечения тензора теплового расширения (b). Значения КТР умножены на  $10^{-6}$  ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ). [Chen et al., 2024b]

Табл. 32. КТР для давидита-(La) (HD) при различных температурах

T, °C	КТР, $\times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$			
	$\alpha_{11} = \alpha_a$	$\alpha_{22} = \alpha_b$	$\alpha_{33} = \alpha_c$	$\alpha_V$
25	7.86(12)	7.86(12)	7.30(23)	23.03(31)
100	8.08(11)	8.08(11)	7.65(20)	23.81(27)
200	8.363(87)	8.363(87)	8.12(16)	24.85(22)
300	8.647(68)	8.647(68)	8.59(13)	25.89(17)
400	8.931(51)	8.931(51)	9.057(96)	26.92(13)
500	9.214(37)	9.214(37)	9.522(70)	27.950(94)
600	9.496(31)	9.496(31)	9.986(58)	28.979(79)
700	9.778(37)	9.778(37)	10.449(69)	30.004(95)
800	10.058(51)	10.058(51)	10.910(95)	31.03(13)
900	10.338(68)	10.338(68)	11.37(13)	32.05(17)
1000	10.617(87)	10.617(87)	11.83(16)	33.06(22)
1100	10.89(11)	10.89(11)	12.28(20)	34.07(27)
1200	11.17(13)	11.17(13)	12.74(23)	35.08(32)

### 3.6.6 Замечания к подразделу

Термообработка вызывает рекристаллизацию метамиктного давидита-(La) (MD). Температурный диапазон этого явления, определенный с помощью высокотемпературной рентгенографии, находится между 600 и 700  $^{\circ}\text{C}$ , в то время как кривая ДСК демонстрирует пик при 615  $^{\circ}\text{C}$ . MD имеет массивную текстуру, в отличие от HD с пористой текстурой. Объем элементарной ячейки HD увеличивается на 73.23  $\text{Å}^3$  в диапазоне температур 25-1200 $^{\circ}\text{C}$ .

Кроме того, кривая ДСК демонстрирует эндотермический эффект при 1215  $^{\circ}\text{C}$ , что свидетельствует о частичном плавлении HD и образовании мелких фаз. После процесса нагревания HD демонстрирует неоднородное распределение элементов. Было обнаружено, что некоторые элементы частично или полностью исключаются из структуры метамиктного

давидита после нагрева, образуя ильменит, рутил и псевдобрукит. Ранее сообщалось, что псевдобрукит является распространенной побочной фазой, возникающей в результате гидротермального синтеза «уранового давидита  $(U,Fe,Ti)_{21}O_{39}$ » [Korolev, Gaidukova, Romyantseva, 1977].

Объемный коэффициент теплового расширения для давидита-(La) в данной работе находится в диапазоне от  $25.59(41)$  to  $36.80(48) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (25-1200 °C). Низкий КТР по объему для давидита-(La) свидетельствует о его термической стабильности.

Насколько нам известно, наше исследование представляет собой первые результаты по тепловому расширению кристаллического давидита-(La) с высоким содержанием различных радионуклидов. Наши результаты показывают, что давидит-(La) демонстрирует низкий КТР  $\alpha_V = 23.0(3)$ -  $35.1(3) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (25–1200 °C), что свидетельствует о его теплофизической стабильности в отличие от многих других фаз, используемых для иммобилизации ядерных отходов. Кроме того, он демонстрирует почти изотропное тепловое расширение. Все коэффициенты теплового расширения линейно увеличиваются с ростом температуры. Несмотря на ограничение температуры эксперимента диапазоном 25-1200 °C, тенденции изменения параметров элементарной ячейки могут быть использованы для моделирования КТР при более высоких температурах.

## Глава 4. Новые синтетические соединения родственные минералам из группы кричтонита

Целый ряд минералов является архетипами для новых материалов с необычными магнитными свойствами. Примером такого минерала-архетипа является хорошо всем известная группа перовскита. С позиции подхода «от минералов к материалам» минералам группы кричтонита уделялось намного меньше внимания, несмотря на их очень высокую изоморфную емкость и огромный спектр элементов способных к вхождению в кристаллическую структуру. Это побудило нас выполнить систематические исследования по синтезу различных соединений родственных кричтониту и изучить магнитные свойства.

### 4.1 Синтез

Ряд работ указывают на успешный синтез синтетических соединений родственных кричтониту. Об этом свидетельствуют работы Петерсона и Грея [Peterson, Grey, 1995], где сообщается об успешном синтезе  $Ti^{3+}$ -содержащего линдслеита,  $BaMn_3Ti_{18}O_{38}$ . При этом магнитные свойства нового соединения не изучались. Руководствуясь опубликованной методикой по синтезу, мы занялись синтезом кричтонитов с различным катионным составом.

Общая формула для соединений и минералов группы кричтонита -  $^{XII}A^{VI}B^{IV}T_2^{VI}C_1^{VI}C_2^{VI}C_3O_{38}$ , где римские цифры обозначают координацию атомами кислорода. В нашей работе в новых соединениях в позиции *C* находятся  $Ti^{4+}$  и  $Ti^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  или  $Cr^{3+}$ , а в позиции *B* размещаются  $Mn^{2+}$ , а позицию *A* занимают более крупные катионы, такие как  $REE^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ .

Структура состоит из двух различных слоев *R* и *O* в ромбоэдрической последовательности  $(ROR^*)_3$ , причем  $R^*$  связан с *R* центром инверсии. Для слоя *R* характерны шестичленные кольца, образованные октаэдрами  $C_{2,3}$  ( $TiO_6$  или  $FeO_6$ ). Эти кольца соединены между собой тетраэдрами в *T*-позиции ( $MnO_4$ ) и 12-координированными *A* (крупные катионы), как показано на Рис. 6. Слой *O* включает двенадцать октаэдров  $C_3$  ( $TiO_6$ ), формирующих большое гексагональное кольцо с октаэдром *B* ( $MnO_6$ ) в центре. Связь между слоями *R* и *O* осуществляется только через вершины, а между *R* и  $R^*$  - через ребра.

Каркас  $AMn_3Ti_{18}O_{38}$  был успешно синтезирован для двухвалентных катионов  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  в позиции *A*. Характеристика магнитных свойств этих кричтонитов может дать представление о влиянии ионных радиусов катионов на материал.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) представляют значительный интерес для магнитных материалов благодаря своим уникальным электронным конфигурациям, открывающим различные возможности для магнитных взаимодействий. В нашем исследовании мы попытались провести синтез с трехвалентными РЗЭ: Y, La, Ce, Nd, Sm и Gd. Только в трех системах,  $REMn_3Ti_{18}O_{38}$  с  $RE = La, Ce, Nd$ , кричтонитовая фаза превышала 90 %. Для Y-Mn-Ti-

О из стехиометрического прекурсора кристаллизовалось только 10 % кричтонита. В случаях Sm-Mn-Ti-O и Gd-Mn-Ti-O процент кристаллизованного кричтонита составлял 85 % и 62 %, соответственно. Неудача в синтезе произошла из-за неспособности Sm и Gd полностью занять позицию *A*, что объясняется их малыми ионными радиусами.

Титан в синтезированном кричтоните  $A^{2+}(RE^{3+})Mn_3Ti_{18}O_{38}$  заселяет позиции *C* и демонстрирует смешанное состояние, состоящее из четырнадцати (тринадцати) немагнитных  $Ti^{4+}$  и четырех (пяти)  $Ti^{3+}$ . Среди всех атомов,  $Ti^{3+}$  ( $[Ar]3d^1$ ) с одним неспаренным электроном и  $Mn^{2+}$  ( $[Ar]3d^5$ ) с пяти свободными электронами вносили основной вклад в магнитное взаимодействие в исследуемых соединениях.

Помимо замены в позиции *A*, замена в позиции *B* и *C* также влияет на магнитные свойства и характеристики материала.  $Fe^{3+}$ , имеющее схожие с  $Ti^{3+}$  ионные радиусы и обладающий пятью неспаренными электронами ( $[Ar]3d^5$ ), показывает перспективность для успешного синтеза и улучшения магнитных свойств. Замена  $Fe^{3+}$  на  $Ti^{3+}$  была успешно выполнена в синтезах  $LaMn_3Ti_{13}Fe_5O_{38}$  и  $SrMn_3Ti_{14}Fe_4O_{38}$ , которые подробно рассматриваются далее.

Диссертант также постаралась изучить другие синтетические соединения кричтонитового типа. Ума и Слейт [Uma, Sleight, 2002] ранее синтезировали ванадат  $BiMg_{2.5}V_{18.5}O_{38}$ , кристаллизующийся в структурном типе кричтонита. Был сделан ряд попыток синтезировать ванадиевые кричтониты по этой методике, но результаты показали ограниченную кристаллизацию – целевая фаза кричтонита достигла только 50% (см. Табл. 3), с образованием в значительном количестве таких примесей как  $V_4O_7$  и  $V_6O_{11}$ , что затруднило дальнейшие магнитные измерения.

## 4.2 Синтетический кричтонит с катионами редкоземельных металлов ( $La^{3+}$ , $Ce^{3+}$ , $Nd^{3+}$ )

Вдохновленные ранее изученным нами минералом из группы кричтонита - давидитом, мы успешно синтезировали кричтониты с заполненной *A*-позицией  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ , и  $Nd^{3+}$ . Для синтеза были использованы реагенты с чистотой выше 99%, включая  $La_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $MnO$  и  $TiO_2$  (анатаз).

### 4.2.1 $LaMn_3Ti_{18}O_{38}$

#### Порошковая рентгенография

Порошковая рентгенография подтвердила образование желаемого кричтонита  $LaMn_3Ti_{13}Ti_{5}O_{38}$  (LaMTO) в количестве 90.54(45) вес. % на пробу. Были выявлены примеси, образующиеся в смеси: 7.64(12) вес. % псевдобрукита, 1.49(7) вес. % рутила и 0.33(6) вес. %  $MnO_2$  (Рис. 69 и Табл. 35).

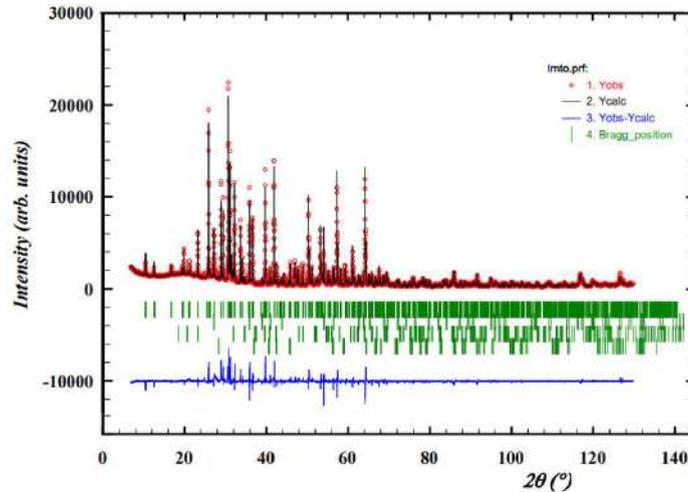


Рис. 69. Рентгенограмма и результаты уточнения для образца LaMTO.

### Магнитные измерения на постоянном токе (DC)

На Рис. 70а показана кривая магнитной восприимчивости для образца LaMTO, которая резко увеличивается при понижении температуры, указывая на начало магнитного упорядочения при 4.4 К. При приложенном поле 0.1 Т не наблюдается расхождения между данными, полученными при режиме охлаждения в нулевом поле (ZFC) и охлаждения в поле (FC). Максимальная восприимчивость достигает  $10.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$  при 2 К.

Обратные кривые восприимчивости при охлаждении в нулевом поле (ZFC) и при охлаждении в поле (FC) практически линейны с незначительным расхождением при повышенных температурах (выше 100 К).

В диапазоне температур 200-290 К обратная восприимчивость хорошо согласуется с законом Кюри-Вейсса. Из подгонки определены эффективный момент  $\mu_{\text{eff}} = 9.72 \text{ мВ}$  и температура Кюри-Вейсса ( $\theta_w$ ) – 7.22 К. Отрицательная температура Вейсса указывает на преобладание антиферромагнитного взаимодействия, обусловленного магнитными моментами ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ .

Теоретический магнитный момент можно рассчитать с использованием выражения

$$\mu_{\text{theor. (LMTO)}} = \sqrt{3 \cdot \mu_{\text{B}} (\text{Mn}^{2+})^2 + 5 \cdot \mu_{\text{B}} (\text{Ti}^{3+})^2}$$

с эффективными магнитными моментами 5.92 мВ для  $\text{Mn}^{2+}$  и 1.73 мВ для  $\text{Ti}^{3+}$ . Рассчитанный теоретический магнитный момент для LaMTO составляет 10.96 мВ, что немного выше, чем магнитный момент, определенный из подгонки Кюри-Вейсса. Это различие между двумя значениями может быть связано с возможным переоцениванием массы образца из-за присутствия примесей в образце.

На Рис. 70d представлена изотермическая намагниченность LaMTO, измеренная при температурах 2, 10, 20, 30, 40 и 50 К. Кривая показывает, что максимальная намагниченность составляет 10.10 мВ каждая формульная единица (мВ/f.u.). достигается при максимальном приложенном поле 9 Т. При 2 К наблюдается узкая гистерезисная петля с остаточной намагниченностью 0.12 мВ/f.u., что указывает на присутствие ферромагнитных компонентов. Однако гистерезис отсутствует при температурах 10 К и выше.

Ожидаемые спиновые моменты Mn и Ti ( $2S_{Mn} = 5 \mu_B$  и  $2S_{Ti} = 1 \mu_B$ ) в ферримагнитной конфигурации, где  $15 \mu_B$  возникают от трех ионов  $Mn^{2+}$ , компенсированных  $-5 \mu_B$  от пяти ионов  $Ti^{3+}$ , объясняют наблюдаемую намагниченность  $10.10 \mu_B$  при поле  $9 T$ .

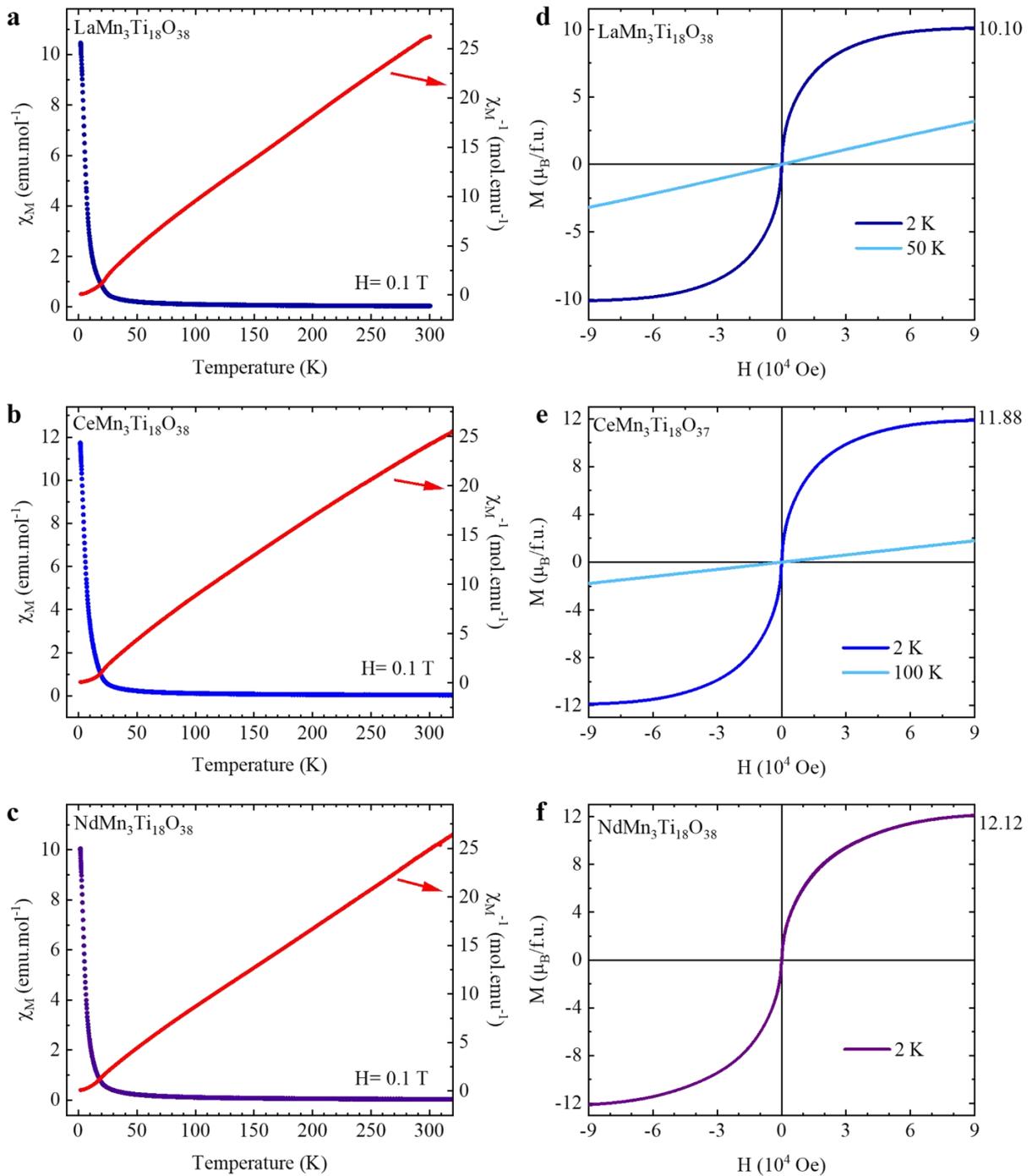


Рис. 70. Температурная зависимость магнитной восприимчивости ( $\chi_{\text{моль}}$ ) и ее обратная величина ( $\chi_{\text{моль}}^{-1}$ ) для LaMTO (a), CeMTO (b) и NdMTO (c). Зависимость намагниченности от поля при различных температурах для LaMTO (d), CeMTO (e) и NdMTO (f).

### Магнитные измерения в переменном токе

Магнитная восприимчивость была измерена в переменном токе, и было выявлено поведение LaMTO характерное для спинового стекла см. Рис. 71а.

Температура замораживания  $T_f$  изменяется согласно уравнению Фогеля-Фулчера (Vogel–Fulcher) (Рис. 71b),

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B} \cdot (T_f - T_0)\right)$$

где  $\omega$  – частота,  $\frac{1}{\omega_0}$  – эквивалентно время внутренней релаксации ( $t_0$ ),  $E_a$  – энергия активации,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T_0$  – температура Фогеля-Фулчера. Изменив приведенного выше уравнения, можно получить простую зависимость между  $T_f$  и  $\omega$ :  $\frac{E_a}{k_B} = \ln(t_0 \omega) \cdot (T_0 - T_f)$ , с тремя параметрами подгонки:  $T_0$ ,  $E_a$  и  $t_0$ . Время внутренней релаксации ( $\tau_0 = \frac{1}{\omega_0}$ ) может варьироваться от  $10^{-7}$  секунда, как обнаруженный в  $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  спин-кластерном соединении [Bhowmik, Ranganathan, 2002], до  $10^{-13}$  с – типичен для спин-стекольном соединении [Tholence, 1980].

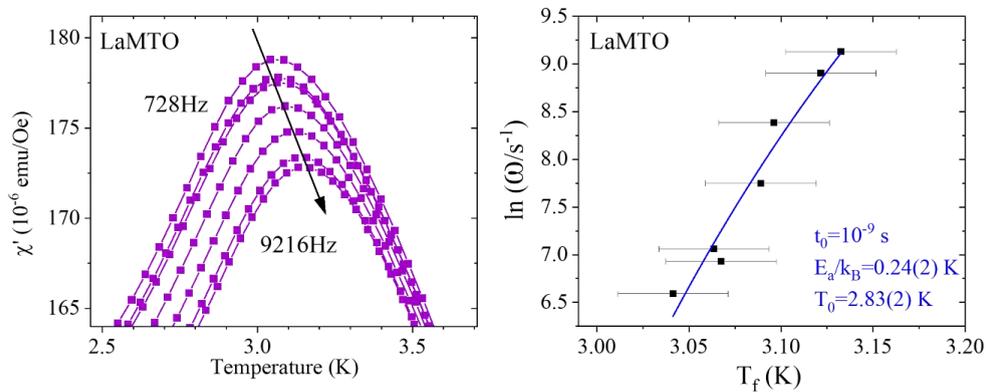


Рис. 71. Температурная зависимость  $\chi'$  для LaMTO в поле переменного тока (а). Изменение температуры замерзания  $T_f$  хорошо согласуется с уравнением Фогеля-Фулчера.

Аппроксимация была выполнена с учетом двух крайних значений  $t_0$  для спин-стекольных соединений  $10^{-9} \leq t_0 \leq 10^{-13}$  с, получив  $\frac{E_a}{k_B} = 0.24(1)$  и  $0.46(4)$  с  $T_0 = 2.83(2)$  и  $2.74(3)$  К соответственно. Такая низкая энергия активации в LaMTO находится в типичном диапазоне (0.2–2) для кластерных спин-стекол [Kearins et al., 2021]. Оба значения значительно меньше, чем полученные для спин-стекольных соединений [Klimczuk et al., 2009]: например,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  (3.4) [Tholence et al., 1986], и также меньше, чем оцененные для кластер-стекольных соединений:  $\text{U}_2\text{IrSi}_3$  (1.6) [Li et al., 2003],  $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (0.77) [Bhowmik, Ranganathan, 2002]. Это сравнение указывает на формирование состояния кластер-стекла в LaMTO.

Низкая энергия активации в LaMTO отражает тот факт, что  $T_f$  изменяется только на 0.09 К при изменении частоты на четыре порядка величины. Эта величина изменения в три раза меньше, чем у LaMTFO (см. 4.2.2). Для спин-стекол часто вычисляется относительное смещение  $T_f$  за частоты,  $\delta T_f = \Delta T_f / [T_f \Delta \log(\omega)]$  [Klimczuk et al., 2009; Marcano et al., 2019]. В LaMTO мы оцениваем  $\delta T_f = 0.007$ , что на два порядка меньше, чем для невзаимодействующих идеальных суперпарамагнитных систем ( $\delta = 0.1$ ) [Dormann, Bessais, Fiorani, 1988], но сравнимо с 0.005 для кластерного стекла  $\text{U}_2\text{IrSi}_3$  [Li et al., 2003] и CuMn, которое является примером спиновым стеклом [Mydosh, 1993].

### 4.2.2 LaMn<sub>3</sub>Ti<sub>13</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>38</sub>

#### Порошковая рентгенография

Замещение Ti<sup>3+</sup> на Fe<sup>3+</sup> в LaMTO привело к образованию менее устойчивой фазы. Анализ методом Ритвельда показал, что образец содержит 78.92(17) вес. % кричтонита, 19.87(13) вес.% псевдобрукита и 1.21(09) вес.% ильменита (Рис. 72). Из-за уменьшенного ионного радиуса Fe<sup>3+</sup> по сравнению с Ti<sup>3+</sup>, элементарная ячейка LaMTFO ( $a=10.4085(1)$  Å и  $c=20.8052(2)$  Å) меньше, чем у LaMTO, где  $a=10.41777(3)$  Å и  $c=20.81982(11)$  Å (Табл. 34).

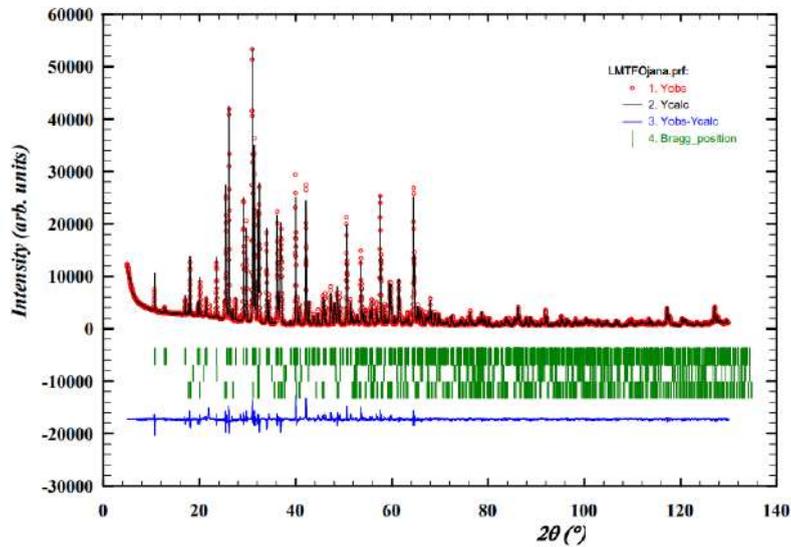


Рис. 72. Рентгенограмма и результаты уточнения для LaMTFO. ( $\lambda=1.54$  Å). ( $\lambda=1.54$  Å).

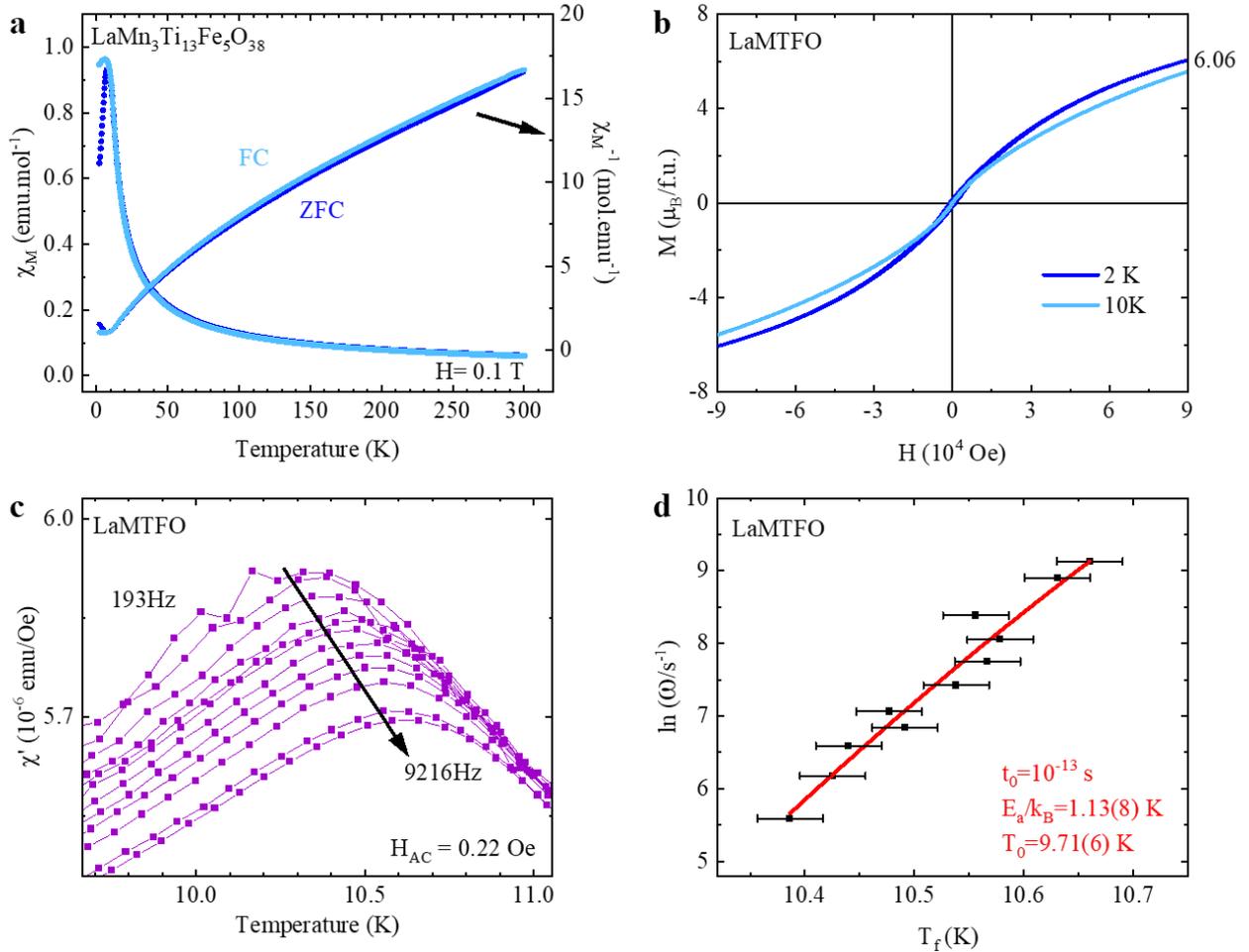
#### Магнитные измерения в постоянном токе

Кривые восприимчивости LaMTFO в режимах охлаждения без поля (ZFC) и с полем (FC) указывают на магнитный переход ниже 12.2(1) К. Впоследствии кривые показывают снижение температуры от 8 до 2 К, как показано на Рис. 73а. Это снижение сопровождается расхождением ZFC и FC, при этом восприимчивость ZFC достигает пика 0.93 см<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> при 7.6 К, а восприимчивость FC достигает максимума 0.96 см<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> при 5.9 К. Рис. 73а иллюстрирует кривизну на обратных кривых ZFC и FC. Анализ с аппроксимацией по закону Кюри-Вейсса в температурном диапазоне 210-290 К показывает температуру Вейса ( $\theta_{CW}$ ) - 111.4(2) К, что указывает на антиферромагнитное взаимодействие.

На Рис. 73b показано, что намагниченность образца LaMTFO демонстрирует медленный отклик на приложенное поле как при 2 К, так и при 10 К. При 2 К наличие узкой гистерезисной петли с остаточной намагниченностью 0.15  $\mu_B/f.u.$  указывает на наличие ферромагнитных компонентов, которые заметно уменьшаются при 10 К. Максимальная намагниченность LaMTFO достигает 6.06  $\mu_B/f.u.$  при 2 К в приложенном внешнем поле 9 Т. Приложенное поле недостаточно сильно для достижения намагниченности насыщения. Эта максимальная намагниченность отклоняется от ожидаемого магнитного момента, предполагая коллинеарное расположение спинов Mn<sup>2+</sup> (5  $\mu_B$ , 3 атома в каждой формульной единице) и Fe<sup>3+</sup> (5  $\mu_B$ , 5 а.ф.е.).

Кроме того, расхождение между фактическим и ожидаемым количеством атомов на формульную единицу может привести к неправильной оценке магнитного момента.

### Магнитные измерения в переменном токе



**Рис. 73.** Магнитные измерения для LaMTFO: Температурная зависимость магнитной восприимчивости постоянного тока ( $\chi_M$ ) и ее обратного показателя ( $\chi_M^{-1}$ ) (а), намагниченность (b) и температурная зависимость реальной части (in phase) восприимчивости переменного тока (c). Температура замерзания коррелирует с частотой переменного тока, что согласуется с описанием Фогеля-Фулчера (d).

Измерение восприимчивости в переменном токе выявило также поведение характерное для спинового стекла в LaMTFO, как показано на Рис. 73c.  $\chi'$  представляет собой истинные (in phase) компоненты восприимчивости. При различных частотах, варьирующихся от 193 до 9216 Гц, все измеренные значения  $\chi'$  достигают пиков при температуре около 10.5 К, что в целом соответствует температуре магнитного перехода, определенной методом измерения восприимчивости постоянного тока (DC),  $T_{f(dc)} = 12.2(1)$  К. Температура пика идентифицируется как температура застывания спинового стекла  $T_{f(ac)}$ . Температура застывания изменяется всего на 0.30 К при изменении частоты на четыре порядка. Относительное изменение температуры замораживания на декаду частоты ( $\delta$ ) можно рассчитать, учитывая  $\delta = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta \log(\omega)}$  [Klimczuk et al., 2009; Marcano et al., 2019], получая  $\delta = 0.007$ , что аналогично значению для LaMTO – на порядок меньше, чем для канонических систем

спиновых стекол.

Температура замораживания  $T_f$  сдвигается к более высокой температуре с увеличением частоты, что соответствует уравнению Фогеля-Фулчера,  $\omega = \omega_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B(T_f - T_0)}\right)$ . Аппроксимация проводилась с учетом двух крайних значений времени собственной релаксации:  $10^{-7} \leq \tau_0 \leq 10^{-13}$  с, получая  $E_a/k_B = 0.35(3)$  и  $1.13(8)$  при температуре Фогеля-Фулчера ( $T_0$ )  $10.05(3)$  и  $9.71(6)$  К соответственно (Рис. 73d). Очень низкая энергия активации в LaMTFO находится в типичном диапазоне  $(0.2-2)T_f$  для кластерных спин-стекол [Kearins et al., 2021] и предполагает формирование состояния кластер-стекла в LaMTFO ниже  $T_f$ .

### 4.2.3 CeMn<sub>3</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>38</sub>

#### Порошковая рентгенография

После серии синтезов с La мы синтезировали кричтонит с Ce. Полученный образец содержит 97.78(71) вес.% кричтонита, и в качестве примеси 1.75(11) вес.% ильменита (MnTiO<sub>3</sub>) и 0.47(3) вес.% пиррофанита (Ce<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>ю, Рис. 74).

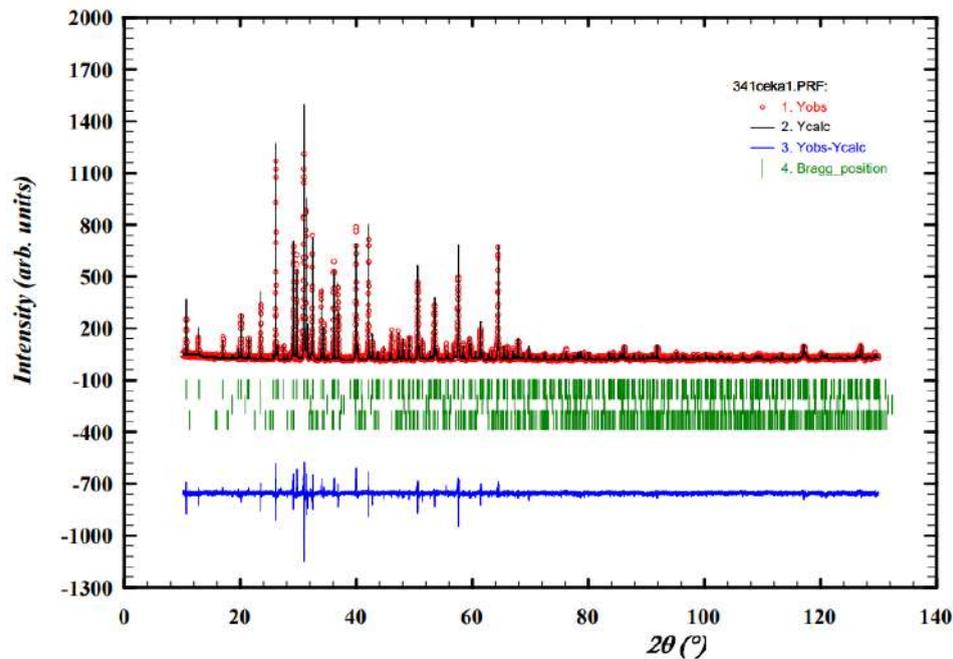


Рис. 74. Рентгенограмма и результаты уточнения для CeMTO ( $\lambda=1.54$  Å.  $\chi^2=1.5$ ).

#### Магнитные измерения в постоянном токе

CeMn<sub>3</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>38</sub> (CeMTO) демонстрирует магнитное поведение, аналогичное LaMTO (Рис. 70b, e). Восприимчивость как ZFC, так и FC резко возрастает при понижении температуры, с переходом, происходящим при 3.62 К. Применение подгонки по Кюри-Вейсу к обратной восприимчивости в температурном диапазоне 200-290 К дало постоянную Кюри 13.62 и температуру Кюри-Вейса -30.73 К. Отрицательная температура Кюри-Вейса указывает на наличие антиферромагнитного взаимодействия в CeMTO.

Расчет Теоретического магнитного момента этого соединения варьируется в зависимости от возможных степеней окисления церия (+3, +4), что приводит к значениям

$\mu_{\text{theor}}$  11.24  $\mu_{\text{B/f.u.}}$  для  $\text{Ce}^{3+}\text{Mn}^{2+}_3\text{Ti}^{4+}_{13}\text{Ti}^{3+}_5\text{O}_{38}$  и 11.09  $\mu_{\text{B/f.u.}}$  для  $\text{Ce}^{4+}\text{Mn}^{2+}_3\text{Ti}^{4+}_{12}\text{Ti}^{3+}_6\text{O}_{38}$  соответственно. Однако рассчитанный магнитный момент из подгонки по Кюри-Вейсу ( $\mu_{\text{calc.}}$ ) составляет 10.44  $\mu_{\text{B/f.u.}}$ , что ниже обоих теоретических значений.

Намагниченность CeMTO достигает максимального значения 11.88  $\mu_{\text{B/f.u.}}$  при поле 9 Тесла на 2 К, что близко к намагниченности насыщения. При этой температуре наблюдается гистерезисная петля с остаточной намагниченностью 0.07  $\mu_{\text{B/f.u.}}$

### Магнитные измерения в переменном токе

Переменная магнитная восприимчивость ( $\chi$ ) также выявила спин-стекольное поведение в CeMTO (Рис. 75). Температура замораживания сдвигается к более высоким температурам с увеличением частоты, с величиной сдвига 0.07 К. Относительный сдвиг на декаду частоты для CeMTO,  $\delta T_f$ , рассчитан как 0.006, что аналогично значению для LaMTO и LaMTFO и предполагает состояние кластер-стекла.

Аппроксимация Фогеля-Фулчера была выполнена для температуры замораживания  $T_f$  как функции частоты. Учитывая два крайних значения  $t_0$  для спин-стекольных соединений  $10^{-9} \leq t_0 \leq 10^{-13}$  с, мы получили  $\frac{E_a}{k_B} = 0.25(2)$  и  $0.47(3)$ , с  $T_0 = 2.74(2)$  К и  $2.64(2)$  К, соответственно.

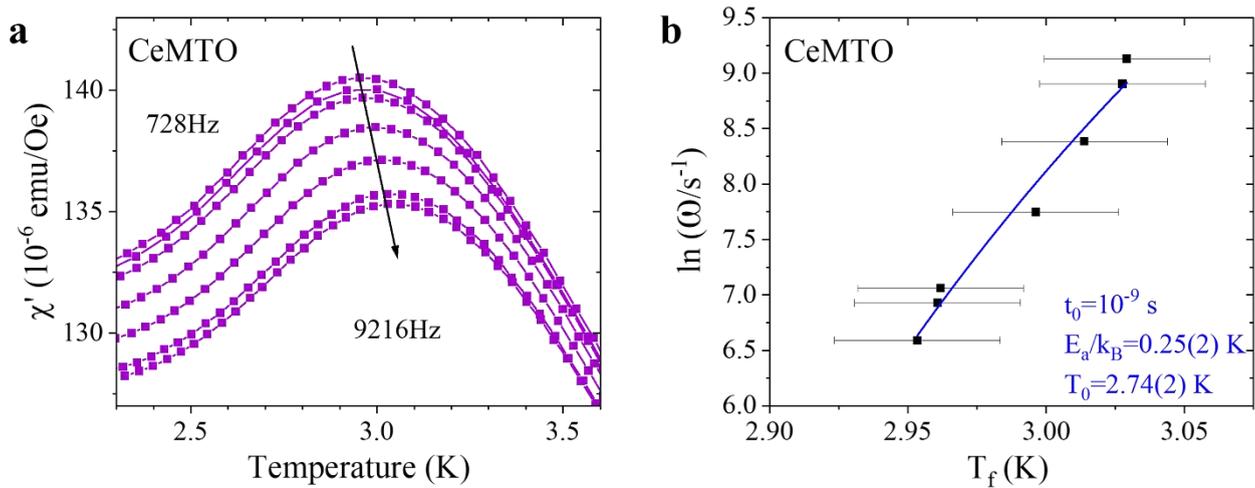


Рис. 75. Восприимчивость CeMTO, измеренная на переменной токе и зависимость температуры замерзания от частоты.

#### 4.2.4 NdMn<sub>3</sub>Ti<sub>13</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>38</sub>

$\text{Nd}^{3+}$  обладает большим числом свободных электронов по сравнению с  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , что позволяет предположить, что соединения, содержащие  $\text{Nd}^{3+}\text{Mn}^{2+}_3\text{Ti}^{4+}_{13}\text{Ti}^{3+}_5\text{O}_{38}$  (NdMTO), вероятно, будут демонстрировать более сильное магнитное поведение, чем LaMTO и CeMTO.

## Нейтронная дифракция (НД) и структурный анализ

Синтезированный образец состоит из 96.2(9) вес.% кричтонита, с небольшими примесями  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (3.8(2) вес.%) (Табл. 34). Нейтронограмма и уточнение Ритвельдом показаны в Рис. 76. Структурные параметры представлены в Табл. 33. Сумма валентностей связей (BVS) каждого атома  $\Sigma(s_{ij})$  была получена с учетом отношения  $s_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/b]$ , где  $r_{ij}$  — длины связей,  $b = 0.37$  и  $r_0$  — эмпирический параметр [Brown, 2020]. Расчет суммы валентностей связей подтверждает смешанное валентное состояние  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  в позиции С3. Степень окисления неодима составляет всего 2.15(1).

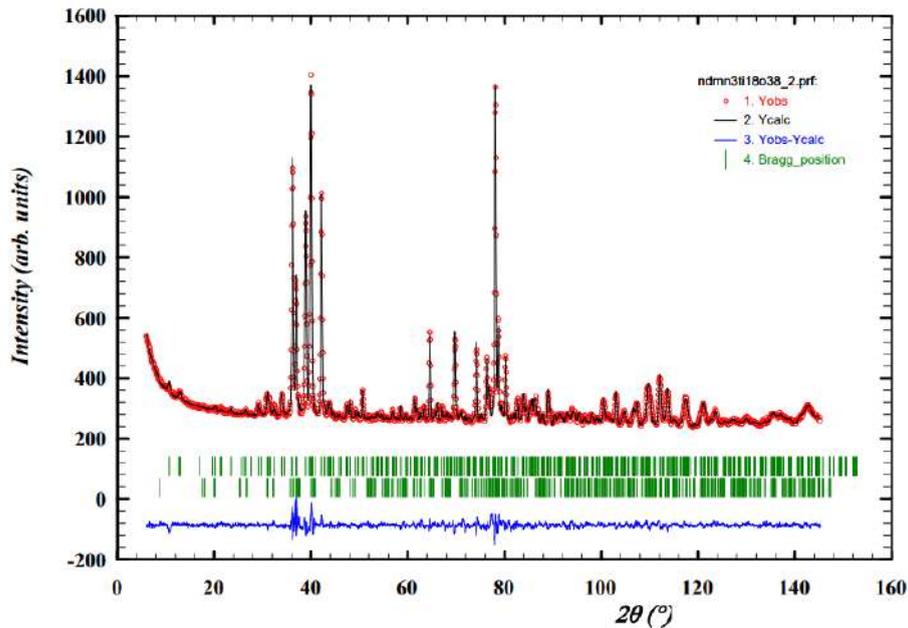


Рис. 76. Нейтронограмма и результаты уточнения для NdMTO. ( $\lambda=1.50 \text{ \AA}$ ,  $\text{Chi}^2=4.1$ )

Табл. 33. Координаты атомов в структуре NdMTO.

NdMTO					
Атом	Позиция	x	y	z	BVS
Nd	3a	0.66667(0)	0.33333(0)	0.33333(0)	2.154(13)
Mn1	3b	0(0)	0(0)	0.5(0)	1.881(16)
Mn2	6c	0.66666(0)	0.33333(0)	0.64705(69)	2.155(29)
Ti1	18f	0.23755(143)	0.32032(122)	0.39768(35)	4.039(66)
Ti2	18f	0.32557(95)	0.08659(26)	0.39484(0)	4.127(48)
Ti3	18f	0.61778(0)	0.14383(0)	0.49503(0)	3.595(110)
O1	18f	0.19092(75)	0.13029(82)	0.43467(29)	1.894(42)
O2	6c	0.66666(0)	0.33333(0)	0.54380(51)	2.020(70)
O3	18f	0.72209(76)	0.53955(61)	0.67117(31)	2.347(36)
O4	18f	0.40428(92)	0.44401(89)	0.45118(26)	2.264(93)
O5	18f	0.35563(85)	0.25730(81)	0.55920(29)	2.040(45)
O6	18f	0.37199(73)	0.27011(77)	0.34292(24)	1.728(28)
O7	18f	0.49924(77)	0.20596(90)	0.43831(30)	2.206(68)

Порошковый образец NdMTO также был исследован методом нейтронной дифракции с длиной волны  $2.42 \text{ \AA}$  при температурах 1.5 К и 30 К. Результаты дифракции показаны на Рис. 77. Дополнительные отражения не появляются при охлаждении, что свидетельствует о поведении характерном для спинового стекла в NdMTO.

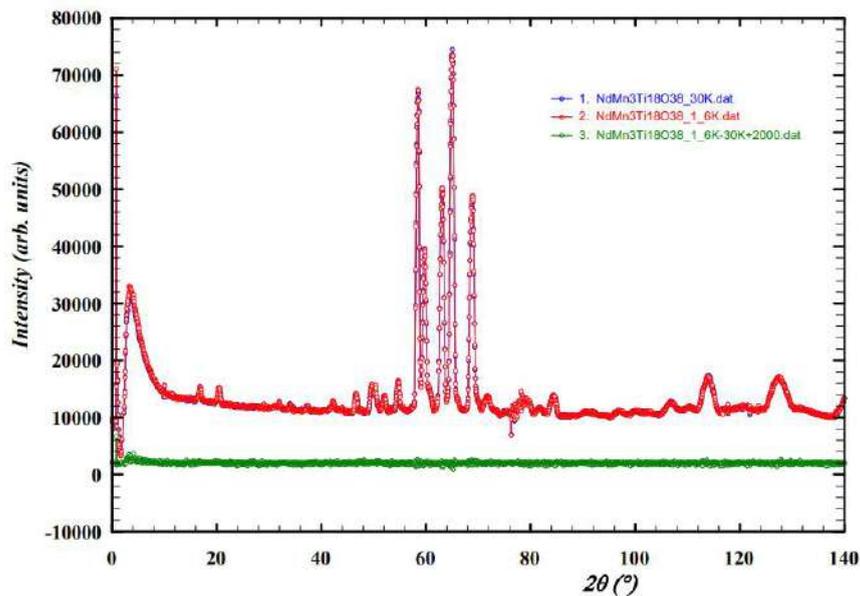


Рис. 77. Нейтронограмма для NdMTO, полученная при температуре 1.5 К (синяя линия) и 30 К (красная линия). Разница иллюстрируется зеленой кривой.

### Магнитные измерения в постоянном токе

Результаты измерений магнитных свойств неодимового кричтонита показаны на Рис. 70d, f. Температура перехода была определена как 3.98 К из кривой восприимчивости. Расхождение между кривыми обратной восприимчивости произошло из-за технической ошибки. Аппроксимация по закону Кюри-Вейсса применена к кривым обратной восприимчивости в диапазоне от 200 до 290 К. Постоянная Кюри составляет 12.24, а отрицательная температура Вейсса  $\theta_w = -4.24$  К указывает на аналогичное антиферромагнитное поведение, как и у предыдущих двух соединений.

Намагниченность NdMTO в зависимости поля была измерена при 2 К, что показывает, что это соединение демонстрирует 12.12  $\mu_B/f.u.$  при приложении поля в 9 Тесла; это значение должно быть меньше, но очень близко к намагниченности насыщения. В NdMTO наблюдается гистерезис с остаточной намагниченностью 0.06  $\mu_B/f.u.$

#### 4.2.5 Замечания к подразделу

Результаты структурных уточнений и магнитных измерений представлены в Табл. 34 и Табл. 35 соответственно. Соединения  $RE\text{Mn}_3\text{Ti}_{18}\text{O}_{38}$  были синтезированы с  $RE = \text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ . Параметры элементарной ячейки уменьшаются закономерно в соответствии с уменьшением ионных радиусов катионов металлов.

Результаты нейтронной порошковой дифракции для NdMTO подтвердили отсутствие магнитных рефлексов при комнатной температуре вплоть до 1.5 К. При детальном магнитных измерениях в переменном токе и нейтронной дифракции при низких температурах было подтверждено, что четыре соединения демонстрируют поведение характерное для спиновых стекол. Однако LaMTO, CeMTO и NdMTO ведут себя иначе, чем кричтонит, в который входит железо, LaMTFO. LaMTO, CeMTO и NdMTO показали схожие намагниченности при 2 К и 9

Т.

Табл. 34. Фазовый состав и параметры элементарной ячейки синтетического кричтонита с редкоземельными элементами La, Ce и Nd.

	LaMTO	LaMTFO	CeMTO	NdMTO
Длина волны дифракции	РД ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )	РД ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )	РД ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )	НД ( $\lambda=1.50\text{\AA}$ )
Кричтонит (вес.%)	90.54(45)	78.92(17)	97.78(71)	96.23(93)
Псевдобрукит (вес.%)	—	19.87(13)	—	—
Ильменит (вес.%)	1.49(07)	1.21(09)	1.75(11)	—
TiO <sub>2</sub> (вес.%)	7.64(12)	—	—	—
Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (вес.%)	—	—	—	3.77(17)
<i>a</i> (Å)	10.41777(3)	10.4085(1)	10.41482(6)	10.3891(2)
<i>c</i> (Å)	20.81982(11)	20.8052(2)	20.80754(15)	10.3891(2)
Объём (Å <sup>3</sup> )	1956.85(6)	1952.64(1)	1954.59(2)	20.79181(61)
R <sub>wp</sub>	10.1	7.63	19.4	2.24
R <sub>exp</sub>	3.17	2.95	15.72	1.1
$\chi^2$	10.2	3.6	1.52	4.13

Табл. 35. Результаты измерений магнетизма для синтетического кричтонита с РЗЭ.

Образцы	LaMTO	CeMTO		NdMTO
А катион	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup>	Nd <sup>3+</sup>
Электронная конфигурация	[Xe]6s <sup>0</sup>	[Xe]6s <sup>1</sup>	[Xe]6s <sup>0</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>
Ионные радиусы (Å)	1.36	1.34	1.14	1.27
Параметры элементарной ячейки	<i>a</i> (Å)	10.41777(3)	10.41482(6)	10.3891(2)
	<i>c</i> (Å)	20.81982(11)	20.80754(15)	10.3891(2)
Чистота образца (%)	90.54(45)	97.78(71)		93.03(84)
Температура перехода (К)	4.4	3.62		3.98
Макс. намагниченность при какой температуре (μВ/f.u.)	10.10	11.88		12.12
	2 К	2 К		3 К
Остаточная намагниченность (μВ/f.u.)	0.12	0.07		0.06
Постоянная Кюри С (a.u.)	11.91	13.62		12.24
Температура Вайса θ <sub>W</sub> (К)	-9.35(6)	-30.73(19)		-4.23(11)
Расч. магнитный момент μ <sub>cal.</sub> (μВ)	9.76	10.45		9.89
Теор. магнитный момент μ <sub>theo.</sub> (μВ)	10.95	11.24	11.09	11.67

### 4.3 Синтетические кричтониты с катионами двухвалентных металлов (Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup>)

Развивая успехи, достигнутые при синтезе кричтонитов с лантаноидами, мы решили выполнить серию экспериментов по замещению катиона в позиции А немагнитными двухвалентными элементами, такими как Ca, Sr и Ba. Для этого использовались реагенты CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, MnO и TiO<sub>2</sub> (анатаз).

#### 4.3.1 CaMn<sub>3</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>38</sub>

##### Нейтронная дифракция (НД) и структурный анализ

Полученный образец CaMn<sup>2+</sup><sub>3</sub>Ti<sup>4+</sup><sub>14</sub>Ti<sup>3+</sup><sub>4</sub>O<sub>38</sub> (CaMTO) состоит на 87.66(75) вес.% из целевого кричтонита, с примесями в количестве 7.96(8)вес.% рутила и 4.39(11)вес.%

ильменита (химическая формула  $\text{MnTiO}_3$ ). Уточнения методом Ритвельда по данным нейтронной дифракции показаны на Рис. 78. В этом соединении позиция *A* полностью занята  $\text{Ca}^{2+}$ . Согласно результатам структурного уточнения, *B*-позиция заселена на 0.73(4)% Mn и 0.27(4)% Ca. Это распределение также подтверждается расчетами суммы валентностей связей.

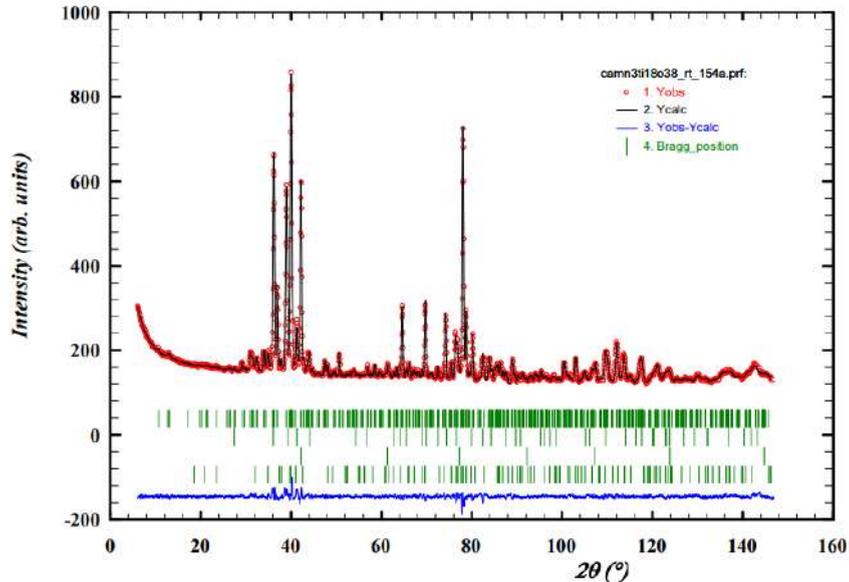


Рис. 78. Нейтронограмма высокого разрешения для  $\text{CaMTO}$ . ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ,  $\chi^2=3.1$ ).

Расчет сумм валентностей связей подтверждает, что данная позиция заселена  $\text{Mn}/\text{Ca}^{2+}$ . Заселенность остальных позиций выглядит следующим образом: *B2* -  $\text{Mn}^{2+}$ , *C1* и *C2* -  $\text{Ti}^{4+}$  и *C3* -  $\text{Ti}^{3+}$ . Уточненные атомные координаты приведены в Табл. 36.

Табл. 36. Координаты атомов, полученные в результате уточнения методом Ритвельда для соединений  $\text{CaMTO}$  при 300К. <sup>a</sup> Уточненная заселенность позиции для  $\text{Mn1}/\text{Ca2}$  составляет 0.73(4)/0.27(4).

CaMTO					
Атом	Позиция	x	y	z	BVS
Ca1	3a	0.66667(0)	0.33333(0)	0.33333(0)	1.361(7)
Mn1/Ca2 <sup>a</sup>	3b	0(0)	0(0)	0.5(0)	1.867(13)/3.012(21)
Mn2	6c	0.66666(0)	0.33333(0)	0.64603(65)	2.120(30)
Ti1	18f	0.24011(119)	0.30978(122)	0.39958(34)	3.980(64)
Ti2	18f	0.32852(87)	0.08823(120)	0.39188(40)	4.075(57)
Ti3	18f	0.52338(73)	0.37554(93)	0.49891(47)	3.614(44)
O1	18f	0.19175(61)	0.13182(72)	0.43526(23)	2.054(49)/2.245(49)
O2	6c	0.66666(0)	0.33333(0)	0.5436(46)	2.300(36)
O3	18f	0.71948(66)	0.53874(55)	0.67182(25)	2.129(36)
O4	18f	0.4013(68)	0.44172(70)	0.45028(23)	2.135(38)
O5	18f	0.36269(75)	0.26501(68)	0.55835(24)	1.925(39)
O6	18f	0.3687(65)	0.2666(67)	0.34163(27)	1.889(41)
O7	18f	0.49765(61)	0.203(68)	0.43959(22)	2.015(32)

### Магнитная структура, установленная по результатам нейтронографии

Были выполнены эксперименты по нейтронографии для  $\text{CaMTO}$  ( $\lambda=2.41 \text{ \AA}$ ) при температурах 2К и 30К. При сравнении картин, полученных при этих температурах, были четко определены магнитные отражения, как показано на Рис. 79. Пики (101) и (110) являются основными магнитными отражениями, интенсивность которых возрастает при 2 К. Эти

отражения могут быть проиндексированы в примитивной элементарной ячейке с тем же параметром ячейки. Поскольку размеры магнитной и кристаллографической элементарной ячейки совпадают, вектор распространения равен  $\mathbf{k} = [0\ 0\ 0]$ . Магнитная структура была определена из данных, полученных при 2 К. Окончательное уточнение методом Ритвельда было получено с помощью программы Fullprof с несводимым представлением  $m\Gamma_1^+$  в магнитной пространственной группе  $R\bar{3}$  (#148). Удовлетворительное решение было найдено при моделировании коллинеарного ферромагнитного расположения спинов Mn и Ti вдоль оси  $z$  (Рис. 79). Упорядоченные магнитные моменты, определенные при 2К, составляют 3.91(1) и 0.17(1)  $\mu_B$  для Mn<sub>1,2</sub> и Ti<sub>5</sub> ( $R_{\text{mag.}} = 10.1$ ). Mn1 и Mn2 были уточнены отдельно, и полученные значения оказались почти идентичными, поэтому их магнитные моменты были ограничены до одинаковых значений для уменьшения ошибок.

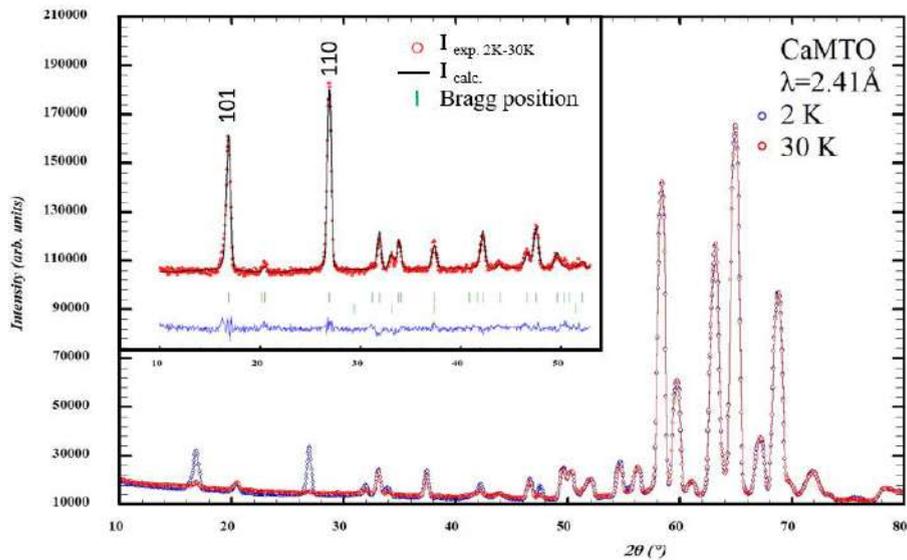


Рис. 79. Магнитные отражения CaMnTiO<sub>5</sub> проиллюстрированы разницей между картинками дифракции нейтронов при 2К и 30К.

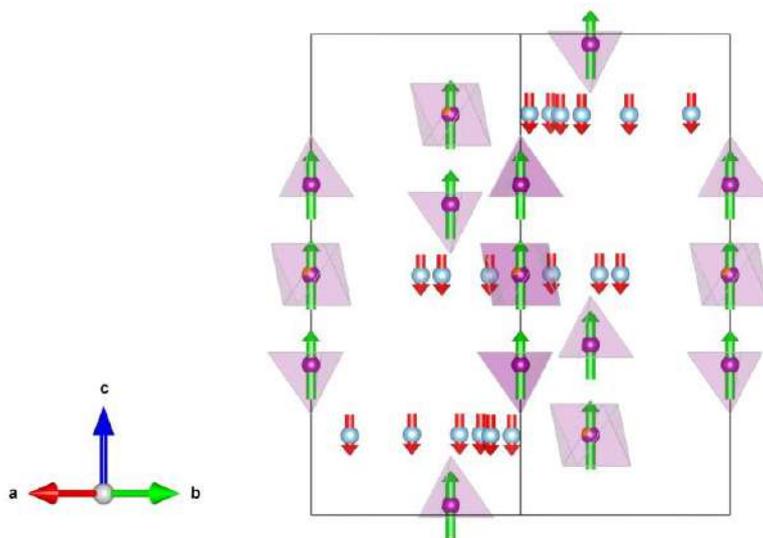


Рис. 80. Схематическое изображение ферромагнитного расположения спинов Mn (зеленая стрелка) и Ti (красная стрелка) вдоль оси  $z$ .

MnTiO<sub>3</sub>, примесь, кристаллизующаяся в структурном типе ильменита, демонстрирует

магнитное поведение. Магнитная структура  $\text{MnTiO}_3$ , описанная Ширане, Пикартом и Исикавой в работе [Shirane, J. Pickart, Ishikawa, 1959], в магнитной пространственной группе  $R\text{-}3'$ , #148.19, уточнена для этой фазы. Ее магнитная структура также показана на Рис. 80.

### Измерения в постоянном токе (DC)

Анализ измерений магнитной восприимчивости показывает, что температура перехода  $\text{CaMnO}$  составляет 14.37 К, при этом не наблюдается заметного расхождения между кривыми ZFC и FC при 0.1 Т приложенном поле (Рис. 81а).

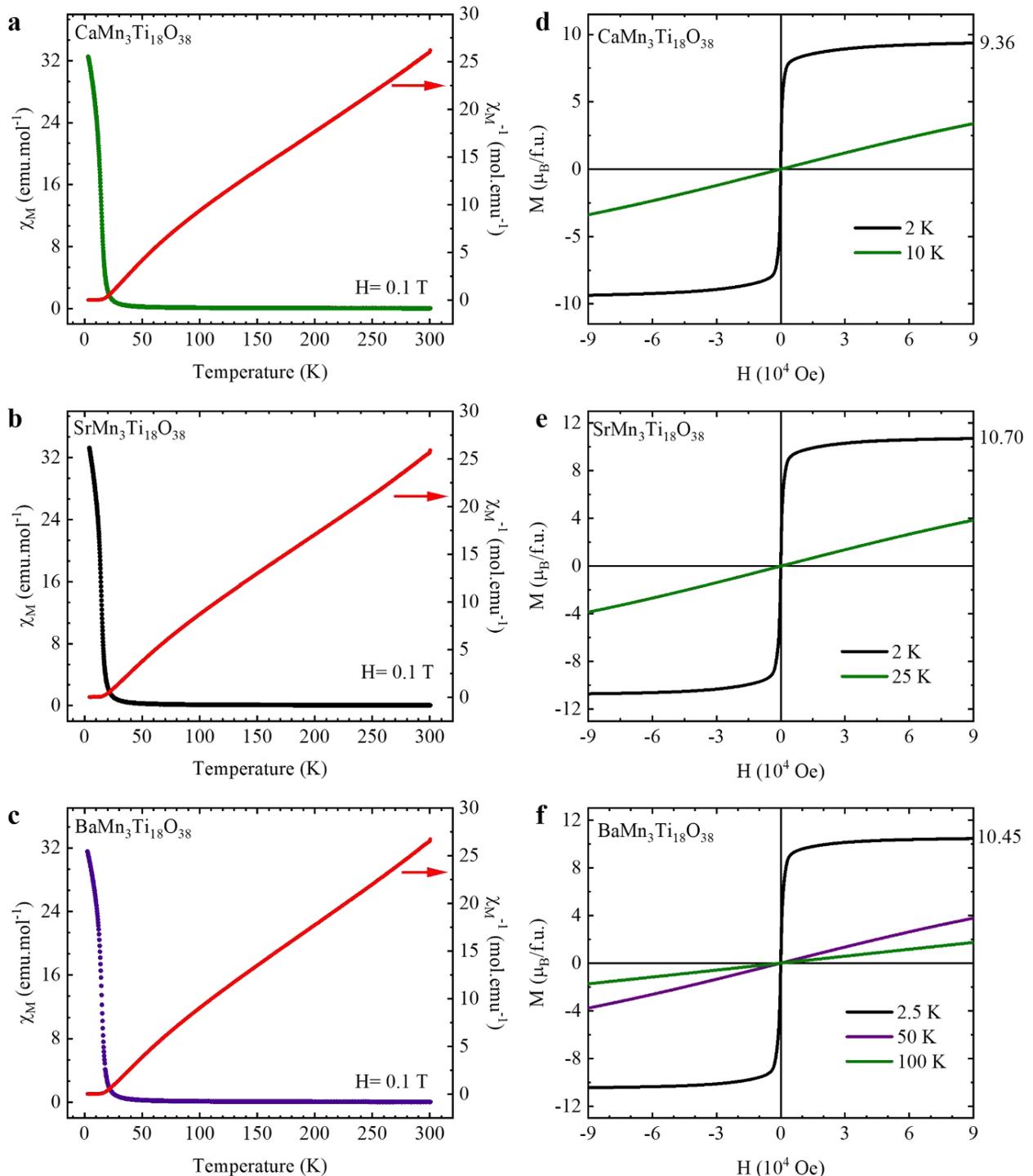


Рис. 81. Магнитная восприимчивость и ее обратная величина  $\chi^{-1}$  в зависимости от температуры для  $\text{CaMnO}$  (a),  $\text{SrMnO}$  (b) и  $\text{BaMnO}$  (c); закон Кюри-Вейсса, установленный при высокой температуре, показан черной прямой линией. Зависимость намагниченности  $\text{CaMnO}$  (d),  $\text{SrMnO}$  (e) и  $\text{BaMnO}$  (f) от поля при различных температурах.

Применяя метод Кюри-Вейсса для обратной кривой восприимчивости в диапазоне температур 230-290 К, полученные значения константы Кюри и температуры Вейсса свидетельствуют об антиферромагнитном взаимодействии с  $\theta_{CW} = -7.58(19)$  К. Из константы Кюри  $C = 11.831(8)$ , рассчитанный магнитный момент  $\mu_{calc.}$  составляет  $9.729(1)$   $\mu_B$ . Теоретический магнитный момент определяется по формуле  $\mu_{theor.(CaMTO)} =$

$$\sqrt{3 \cdot \mu_B(Mn^{2+})^2 + 4 \cdot \mu_B(Ti^{3+})^2} = 11.41 \mu_B.$$

При низкой температуре 3 К намагниченность насыщения CaMTO наблюдается в поле 9 Тесла (Рис. 81d). При этой температуре заметна узкая петля гистерезиса с остаточной намагниченностью 0.17  $\mu_B/f.u.$  С ростом температуры вклад ферромагнитных компонентов постепенно уменьшается. К 20 К гистерезис становится слабым, а остаточная намагниченность уменьшается до 0.02  $\mu_B/f.u.$

### 4.3.2 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>38</sub>

#### Нейтронная дифракция

Нейтронная дифракция, полученная при 306 К ( $\lambda = 1.54$  Å), подтвердила кристаллизацию фазы кричтонита в образце CaFTO, несмотря на то, что она составляет всего 55.0(1) вес. % при 45.0(1) вес. % рутила (Рис. 82). Параметры элементарной ячейки:  $a = 10.3852(2)$  Å,  $c = 20.922(5)$  Å,  $V = 1954.17(7)$  Å<sup>3</sup>.

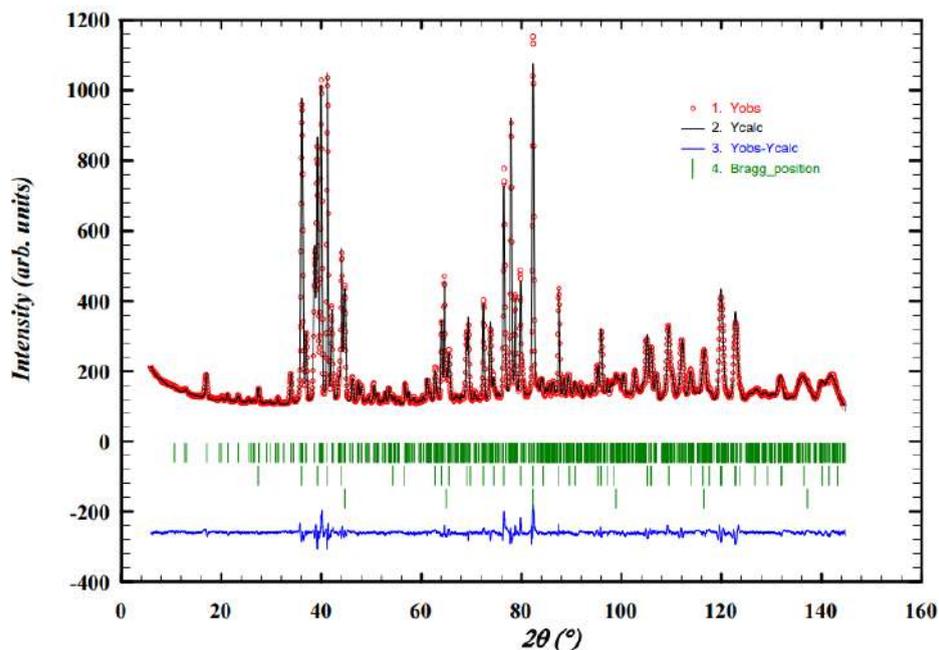


Рис. 82. Нейтронограмма для CaFTO ( $\lambda=1.54$  Å,  $\chi_2=5.8$ ).

После нескольких попыток уточнения с учетом железа в разных позициях, мы детально уточнили кристаллическую структуру CaFTO (Табл. 37). В CaFTO кальций занимает не только додекаэдрическую позицию A1, но и октаэдрическую позицию B1, тогда как тетраэдрические позиции полностью заняты двухвалентным железом. Оставшиеся октаэдрические позиции C1-C3 в основном заселены титаном. Примечательно, что  $Ti^{4+}$  в позиции Ti3 частично замещен

$\text{Fe}^{3+}$  с соотношением  $0.825(3) \text{ Ti}^{4+}$  к  $0.185(3) \text{ Fe}^{3+}$ .

Табл. 37. Координаты атомов, полученные в результате уточнения методом Ритвельда для соединения CaFTO при 300K. <sup>a</sup>Уточненная заселенность позиции Ti3/Fe3 составляет  $0.825(3)/0.185(3)$ .

CaFTO					
Атом	Позиция	x	y	z	BVS
Ca1	3a	0.66667	0.33333	0.33333	1.34(6)
Ca2	3b	0	0	0.5	2.584(15)
Fe2	6c	0.66666	0.33333	0.64460(20)	1.933(18)
Ti1	18f	0.2377(12)	0.3154(11)	0.3987(3)	3.984(55)
Ti2	18f	0.3248(10)	0.0866(12)	0.3906(4)	4.08(54)
Ti3/Fe3 <sup>a</sup>	18f	0.533(3)	0.386(3)	0.5009(13)	3.698(129)/3.179(111)
O1	18f	0.1991(5)	0.1373(6)	0.43530(20)	2.171(44)
O2	6c	0.66666	0.33333	0.5471(4)	2.312(78)
O3	18f	0.7201(7)	0.5376(5)	0.67230(20)	2.204(33)
O4	18f	0.4025(7)	0.4411(8)	0.45120(20)	2.235(79)
O5	18f	0.3610(6)	0.2614(6)	0.56000(20)	1.922(48)
O6	18f	0.3717(6)	0.2658(6)	0.34100(20)	1.811(34)
O7	18f	0.4965(5)	0.2081(6)	0.44200(20)	1.856(57)

### Структурный анализ

Нейтронная дифрактометрия была выполнена для CaFTO при 1.6K и 20K. Разница между этими двумя нейтронограммами показана на Рис. 83b. Это объясняется магнитной трансформацией.

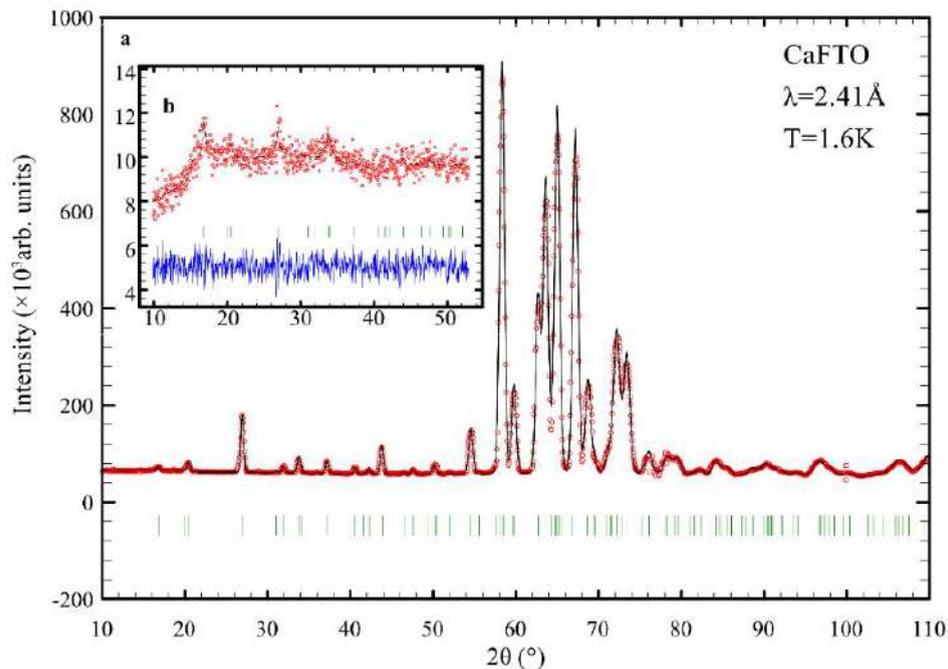


Рис. 83. Нейтронограмма CaFTO, полученная при 1.6 K.

После выполнения процедуры уточнения магнитных рефлексов, была определена магнитная структура CaFTO. Магнитные атомы находятся в позициях Fe2 и Ti3/Fe3, с магнитными моментами  $0.95(3)$  и  $-0.22(2)$   $\mu_B$  соответственно. Отрицательный знак указывает на то, что магнитный момент Fe2 направлен противоположно магнитному моменту Ti3/Fe3. Схема магнитной структуры показана на Рис. 84.

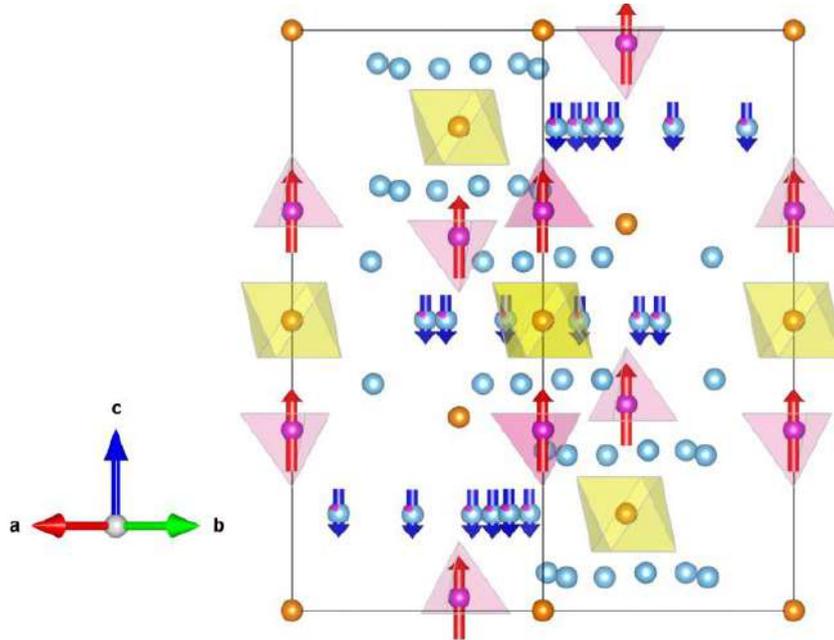


Рис. 84. В CaFTO магнитные моменты определены 0.95(3) и -0.22(2)  $\mu_B$  для Fe2 (красная стрелка) и Ti3/Fe3 (синяя стрелка), соответственно.

### Измерения в постоянном токе

Магнитный переход при охлаждении в CaFTO очевиден на кривой магнитной восприимчивости, которая показывает резкое увеличение при 6.49(4) К (Рис. 87а). График обратной восприимчивости  $\chi^{-1}$  в зависимости от температуры демонстрирует положительную кривизну. Из-за высокого содержания немагнитной примеси, а именно 45.0(1) вес. % рутила, закон Кюри-Вейсса неприменим к этим данным.

Магнитный момент быстро увеличивается до 3.5  $\mu_B$  на формульную единицу при 1.3 Т, с более медленным увеличением, наблюдаемым до 9 Т. Максимальная намагниченность, измеренная при поле 9 Т, достигает 5.30  $\mu_B$  на формульную единицу (Рис. 87б).

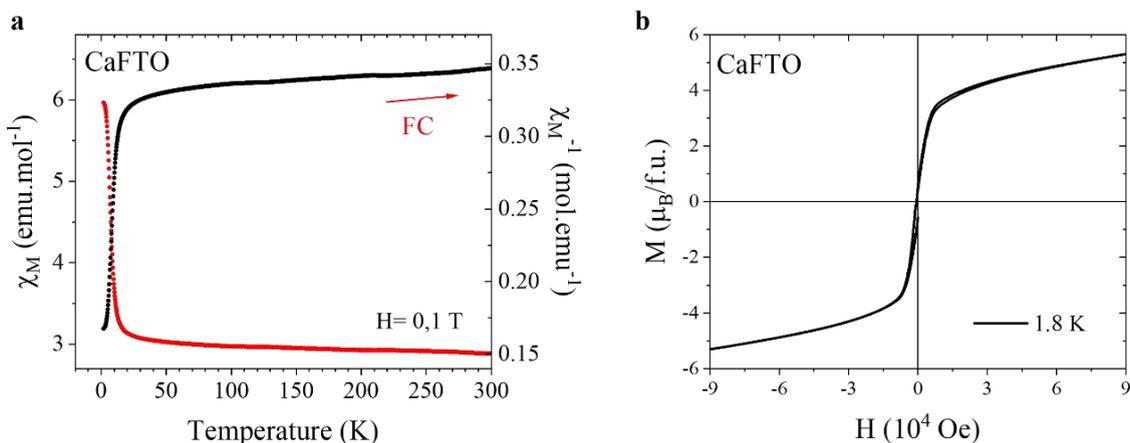


Рис. 85. Магнитная восприимчивость и ее обратная величина  $\chi^{-1}$  в зависимости от температуры для CaFTO (а), Зависимость намагниченности от поля при различных температурах (б).

### 4.3.3 SrMn<sub>3</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>38</sub>

#### Нейтронная дифракция и структурный анализ

Продукты синтеза SrMn<sup>2+</sup><sub>3</sub>Ti<sup>4+</sup><sub>14</sub>Ti<sup>3+</sup><sub>4</sub>O<sub>38</sub> (SrMTO) содержат небольшое количество побочной примеси TiO<sub>2</sub> [7.2(4) %]. Нейтронограмма, полученная при комнатной температуре,

приведена на Рис. 86.

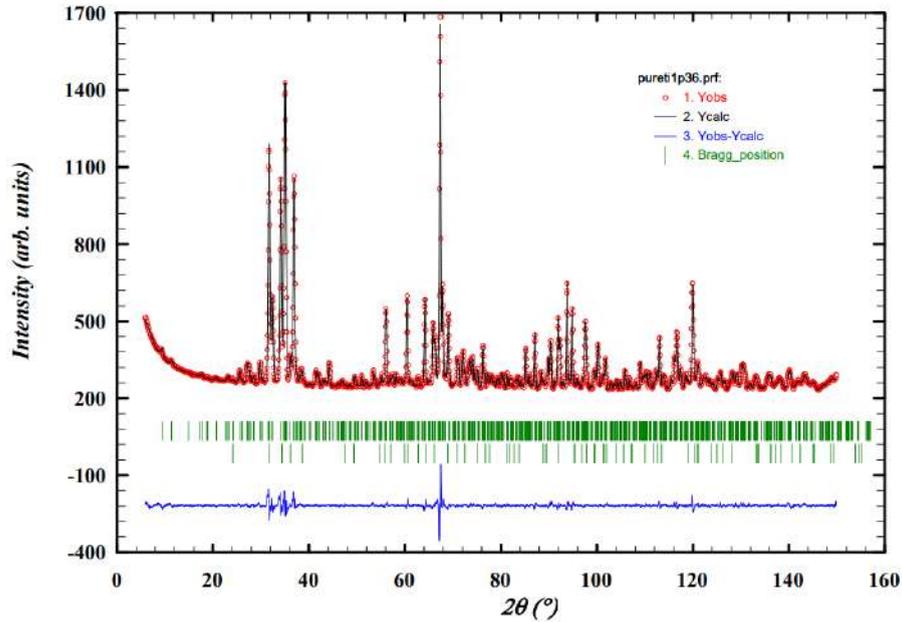


Рис. 86. Нейтронограмма для SrMTO.

Уточнение методом Ритвельда показывает формирование побочных фаз и параметры элементарной ячейки целевого соединения, которые приведены в Табл. 42. Параметры элементарной ячейки для SrMTO ( $a = 10.4282(1)\text{Å}$ ,  $c = 20.8410(3)\text{Å}$ ) увеличены по сравнению с SrMTFO (см. 4.3.3,  $a = 10.4200(1)\text{Å}$ ,  $c = 20.8147(4)\text{Å}$ ), что предполагает, что  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.645\text{ Å}$ ) замещает  $\text{Ti}^{3+}$  ( $0.67\text{ Å}$ ), а не  $\text{Ti}^{4+}$  ( $0.605\text{ Å}$ ).

Уточненные параметры SrMTO приведены в Табл. 38. Расчеты суммы валентных связей (BVS) для SrMTO подтверждают степень окисления  $4+$  для Ti1 и Ti2. Однако позиция Ti3 показывает более низкую сумму валентностей связей  $3.52(3)$ , что указывает на смешанное валентное состояние  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  в этой позиции.

Табл. 38. Координаты атомов, полученные в результате уточнения методом Ритвельда для соединения SrMTO при 300К.

SrMTO					
Атом	Позиция	x	y	z	BVS
Sr1	3a	0	0	0	1.83(6)
Mn1	6c	0	0	1/2	1.87(8)
Mn2	3b	2/3	1/3	0.6454(4)	2.07(1)
Ti1	18f	0.2394(7)	0.3142(7)	0.3985(2)	4.08(4)
Ti2	18f	0.3278(6)	0.0841(7)	0.3928(2)	3.93(3)
Ti3	18f	0.5222(5)	0.3754(6)	0.4970(3)	3.52(3)
O1	18f	0.1922(4)	0.1324(4)	0.4358(2)	1.88(2)
O2	18f	2/3	1/3	0.5450(3)	2.12(2)
O3	18f	0.7211(4)	0.5409(3)	0.6711(2)	2.21(2)
O4	18f	0.4009(4)	0.4388(4)	0.4494(1)	2.12(2)
O5	18f	0.3611(4)	0.2612(4)	0.5589(1)	1.99(2)
O6	18f	0.3647(4)	0.2649(4)	0.3411(1)	1.84(2)
O7	6c	0.4973(4)	0.2039(5)	0.4418(2)	2.10(2)

### Измерения в постоянном токе

Температурная зависимость магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) SrMTO показывает магнитный переход при  $T_N=15\text{K}$  без расхождения FC-ZFC под действием приложенного поля 0.1 Т, см. Рис. 81b. Подгонка взаимной восприимчивости к закону Кюри-Вейсса выше 210 К свидетельствует о преобладании ферромагнитных (ФМ) взаимодействий с  $\theta_{\text{CW}} = 5.0(1)$  К. Рассчитанный эффективный магнитный момент  $9.6(1)$   $\mu_B/\text{f.u.}$  несколько меньше ожидаемого значения  $10.82$   $\mu_B$  для 3  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S=5/2$ ) и 4  $\text{Ti}^{3+}$  ( $S=1/2$ ); это может быть связано с небольшим количеством непрореагировавшего  $\text{TiO}_2$ , но также может быть связано с орбитальным вкладом от  $t_{2g}$  вырождения электронов  $3d^1$  в  $\text{Ti}^{3+}$  или с уменьшением диапазона подгонки.

Измерения намагниченности в зависимости от поля при 2 и 50 К показаны на Рис. 81e. Гистерезис не обнаружен, что соответствует поведению  $\chi(T)$ . При низкой температуре наблюдается резкое увеличение намагниченности, которая достигает 9  $\mu_B$  при напряжении 0.4 Т и достигает 10.7  $\mu_B$  при 9 Т.

### Магнитная структура по данным нейтронографии

Нейтронография SrMTO при низкой температуре показала появление магнитных пиков ниже 15 К, см. Рис. 87a. Эти дополнительные отражения совпадают с кристаллической структурой и могут быть проиндексированы вектором распространения  $\mathbf{k} = [0\ 0\ 0]$  ( $\Gamma$  точка первой зоны Бриллюэна). Для определения магнитной структуры использовался ISODISTORT [Campbell et al., 2006]. Уточнение было получено с помощью программы Fullprof с несводимым представлением  $m\Gamma_1+$  в ромбоэдрической магнитной пространственной группе  $R\bar{3}$  (#148). На Рис. 87b показана полная картина с кристаллической и магнитной структурами при 1.5 К. О появлении магнитных отражений свидетельствует контраст интенсивности между 1.5 и 50 К на Рис. 87c.

Магнитная структура, показанная на Рис. 88a, состоит из ферромагнитного расположения спинов Mn и Ti вдоль оси z. Уточненные моменты при 1.5 К сходятся к  $4.11(2)$   $\mu_B$  и  $0.30(2)$   $\mu_B$  для  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  соответственно ( $R_{\text{mag}} = 3.02\%$ ,  $\chi^2 = 1.48$ ). Попытки уточнить только моменты Mn привели к более низкой точности ( $R_{\text{mag}} = 4.93\%$ ,  $\chi^2 = 2.09$ ), что подтверждает вклад титана в модель. Несколько уменьшенные моменты по сравнению с ожидаемыми  $2S_{\text{Mn}}=5$   $\mu_B$  и  $2S_{\text{Ti}}=1$   $\mu_B$ , возможно, отражают беспорядок смешанного валентного состояния  $3+/4+$  в позиции Ti3. Однако идеальное ферромагнитное расположение 11  $\mu_B$  от трех катионов  $\text{Mn}^{2+}$  с 15  $\mu_B$  против 4  $\mu_B$  от четырех  $\text{Ti}^{3+}$  объясняет значения 10.7  $\mu_B$  при 9 Т, наблюдаемые на кривой при 2К [Rosas-Huerta et al., 2023].

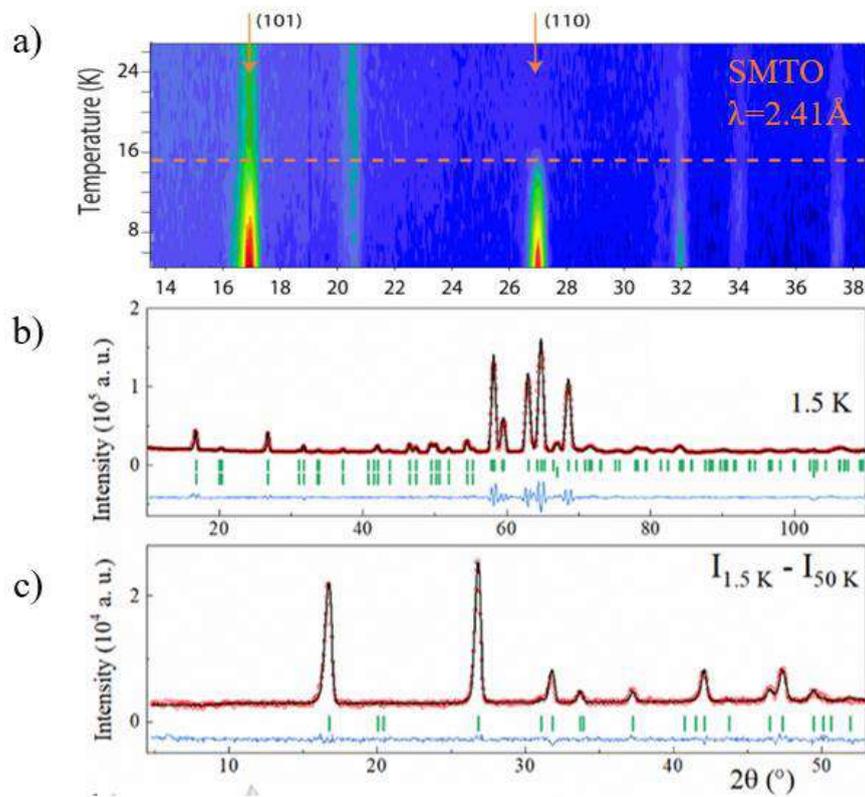


Рис. 87. Нейтронограммы для SrMTO в диапазоне температур от 5К до 27К (а) и при 1.5 К (б); магнитные отражения видны по разнице интенсивностей между 1.5 и 50 К (с).

Температурные эволюции моментов Mn и Ti показаны на Рис. 88,б, они следуют закону  $\mu(T) = \mu_1 \left[1 - \left(\frac{T}{T_N}\right)\right]^\beta$  с  $\mu_1 = 0.29(3) \mu_B$  и  $4.37(5) \mu_B$  для Ti и Mn,  $T_N = 14.68(1) \text{ K}$  и  $\beta = 0.39(1)$ . Экспонента близка к теоретическому значению  $\beta = 0.367$  для трехмерного гейзенберговского магнита, что соответствует описанной ранее структуре. Наблюдение ненасыщенных моментов характерно для оксидов  $\text{Mn}^{2+}$ , как это наблюдается, например, в  $\text{Mn}_2\text{FeReO}_6$  ( $3.5 \mu_B$ ) или  $\text{MnTiO}_3$  ( $3.9 \mu_B$ ) [Arévalo -López, Attfield, 2013; Arévalo -López, McNally, Attfield, 2015].

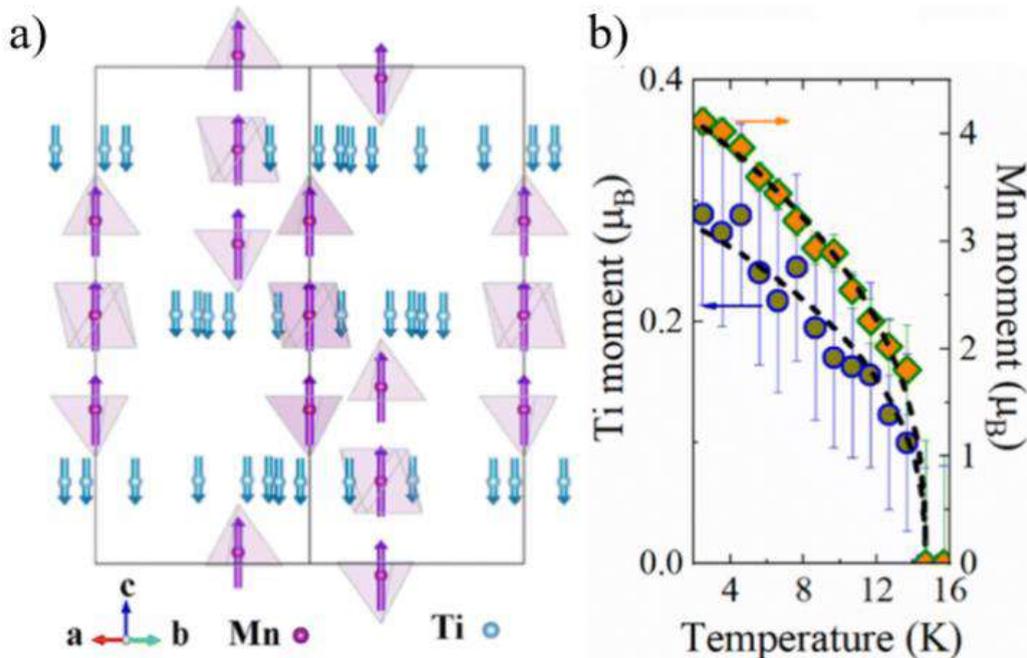


Рис. 88. (а) Схема магнитной структуры SrMTO. (б) Температурные эволюции моментов Mn и Ti в SrMTO.

## Магнитная теплоемкость

Измерения теплоемкости без приложения магнитного поля (черная кривая на Рис. 89а) демонстрируют отчетливый переход SrMTO при 15 К, что соответствует температуре его ферромагнитного перехода. Кривые зависимости теплоемкости от температуры демонстрируют переход, который появляется при температуре около 10-30 К, см. Рис. 89а. При наложении магнитного поля эта особенность сглаживается, расширяется и переходит к более высоким температурам. Это было отнесено к аномалии Шоттки, и ее вклад был рассчитан по следующему уравнению:

$$C_{Sch} = NR(\Delta/k_B T)^2 e^{\Delta/k_B T} / (1 + e^{\Delta/k_B T})^2$$

где  $R$  - постоянная идеального газа ( $R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), а  $\Delta$  - зазор Шоттки.  $\Delta/k_B T$  показал значение 16.38 К при 2К. Это значение отражает его линейную зависимость от приложенного поля, что показано на вставке на Рис. 89а [Zhu et al., 2023].

Теплоемкость складывается из магнитного и решеточного (или фононного) вкладов  $C_p = C_m + C_{latt}$ . Решеточный вклад моделируется уравнением Дебая и Эйнштейна<sup>14</sup> и показан на Рис. 89а в виде красной кривой.

Магнитный энтропийный вклад SrMTO получается путем интегрирования магнитной теплоемкости, деленной на температуру  $S = \frac{C_m}{T}$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) (см. Рис. 89б). После вычитания решеточного (фононного) вклада магнитная энтропия составила  $47.65 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , что составляет около 70% от теоретического значения  $S = R(3\ln(2S_{Mn}+1)+4\ln(2S_{Ti}+1))=67.74 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$  для трех  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S_{Mn}=5/2$ ) и четырех  $\text{Ti}^{3+}$  ( $S_{Ti}=1/2$ ).

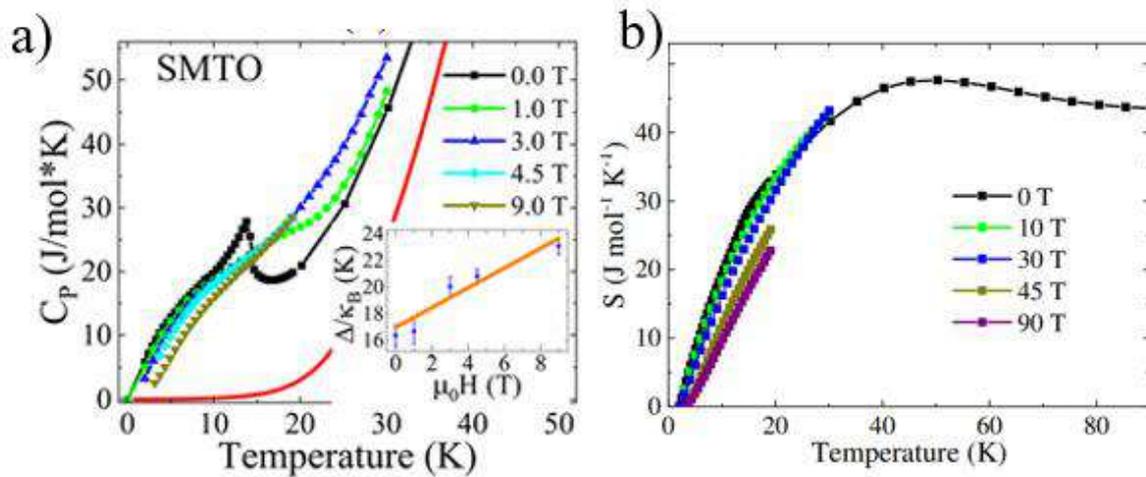


Рис. 89. (а) Теплоемкость  $C_p$  в зависимости от температуры для SrMTO, её решеточный (или фононный) вклад показан красной кривой. (б) Вклад магнитной энтропии в SrMTO в зависимости от приложенного поля.

<sup>14</sup>  $C_{latt} = 9C_D N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + 3N k_B C_E \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}$ ,

где  $N$  – число Авогадро ( $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $C_D$ ,  $\theta_D$ ,  $C_E$  и  $\theta_E$  – весовой коэффициент и температура Дебая/Эйнштейна, при подгонке использовались значения  $\theta_D = 330(2) \text{ K}$ ,  $\theta_E = 697(3) \text{ K}$ ,  $C_D = 0.7374$  и  $C_E = 5$ .

#### 4.3.4 SrMn<sub>3</sub>Ti<sub>14</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>38</sub>

##### Нейтронोगрафия и структурный анализ

Синтезированный SrMn<sup>2+</sup><sub>3</sub>Ti<sup>4+</sup><sub>14</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>4</sub>O<sub>38</sub> (SrMTFO) является монофазным продуктом без побочных продуктов реакции. Позиция A1 занята Sr<sup>2+</sup>, тогда как Mn<sup>2+</sup> находится в позициях B1 и B2, соответственно. Катионы Ti<sup>3+</sup>(Fe<sup>3+</sup>) расположены в октаэдрических позициях C1-3. Нейтронोगрамма показана на Рис. 90. Параметры элементарной ячейки для SrMTFO:  $a = 10.4200(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.8147(4) \text{ \AA}$  (Табл. 42). Структурное уточнение подтвердило преимущественную заселенность железом позиции Ti3 Табл. 39. Это распределение согласуется с расчетами сумм валентностей связей подтверждают валентность железа равную 4+, но  $\sim 3.5+/3.1+$  для позиции Ti3/Fe3. Таким образом, идеализированные формулы могут быть записаны в виде Sr<sup>2+</sup>Mn<sub>3</sub><sup>2+</sup>Ti<sub>14</sub><sup>4+</sup>Ti<sub>4</sub><sup>3+</sup>O<sub>38</sub> и Sr<sup>2+</sup>Mn<sub>3</sub><sup>2+</sup>Ti<sub>14</sub><sup>4+</sup>Fe<sub>4</sub><sup>3+</sup>O<sub>38</sub> для SrMTO и SrMFTO, соответственно.

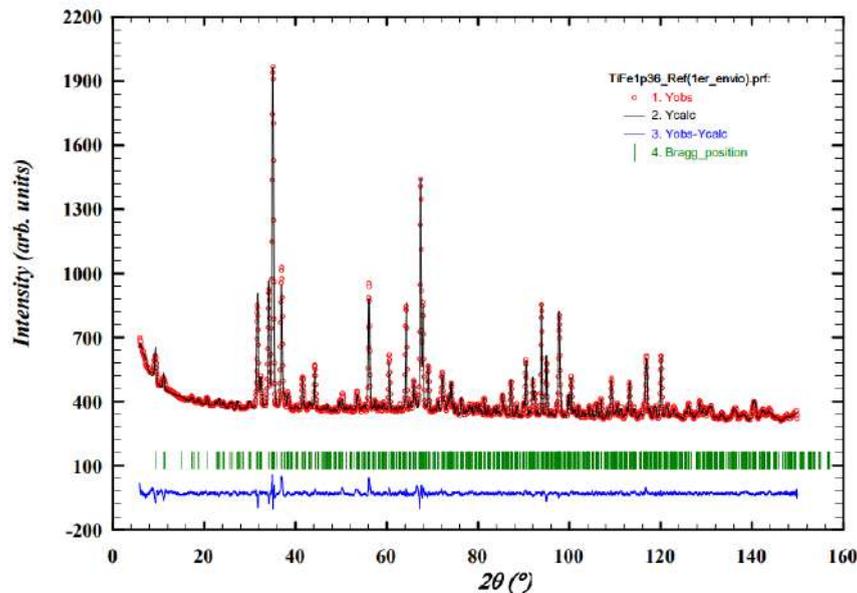


Рис. 90. Нейтронोगрамма для SrMTFO ( $\lambda=1.36 \text{ \AA}$ ,  $\text{Chi}^2=5.2$ ).

Табл. 39. Координаты атомов, полученные в результате уточнения методом Ритвельда для соединения SrMTFO при 300К. <sup>a</sup>Уточненные заселенности позиций Ti3/Fe3 0.548(3)/0.451(3).

SrMTFO						
Атом	Позиция	x	y	z	BVS	
Sr1	3a	0	0	0	1.788(8)	
Mn1	6c	0	0	1/2	1.98(1)	
Mn2	3b	2/3	1/3	0.6456(5)	2.29(3)	
Ti1	18f	0.2446(1)	0.3163(1)	0.4014(3)	4.10(6)	
Ti2	18f	0.3335(9)	0.0867(1)	0.3908(4)	3.90(5)	
Ti3/Fe3 <sup>a</sup>	18f	0.5250(1)	0.3740(2)	0.4989(7)	3.56/3.06(6)	
O1	18f	0.1923(5)	0.1318(6)	0.4375(2)	1.78(4)	
O2	18f	2/3	1/3	0.5453(4)	2.26(3)	
O3	18f	0.7202(7)	0.5364(5)	0.6709(3)	2.04(3)	
O4	18f	0.4052(6)	0.4378(7)	0.4503(2)	2.13(4)	
O5	18f	0.3570(6)	0.2538(6)	0.5594(2)	1.95(4)	
O6	18f	0.3671(6)	0.2704(6)	0.3414(2)	1.99(8)	
O7	6c	0.4939(6)	0.2045(7)	0.4426(2)	2.09(3)	

### Измерения в постоянном токе

Магнитная восприимчивость представляет собой переход при 8.0(5) К с расхождением FC-ZFC, что указывает на косое поведение антиферромагнетика (АФМ) или спин-стекла, см. Рис. 91а. Подгонка Кюри-Вейсса к обратной восприимчивости выше 210 К приводит к  $\theta_W = -82.6(4)$  К, что подтверждает сильное взаимодействие АФМ. Рассчитанный эффективный момент 13.1(1)  $\mu_B$  на ф.е. меньше ожидаемого момента 15.65  $\mu_B$  для 3  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ) и 4  $Fe^{3+}$  ( $S = 5/2$ ). Он также показывает большой индекс фрустрации  $f = \frac{|\theta|}{T} = 10.25$ .

Нейтронogramмы для SMFTO ( $\lambda = 2.41 \text{ \AA}$ ) при 2К и 50К практически идентичны (Рис. 91с), что свидетельствует об отсутствии новой магнитной структуры при низкой температуре.

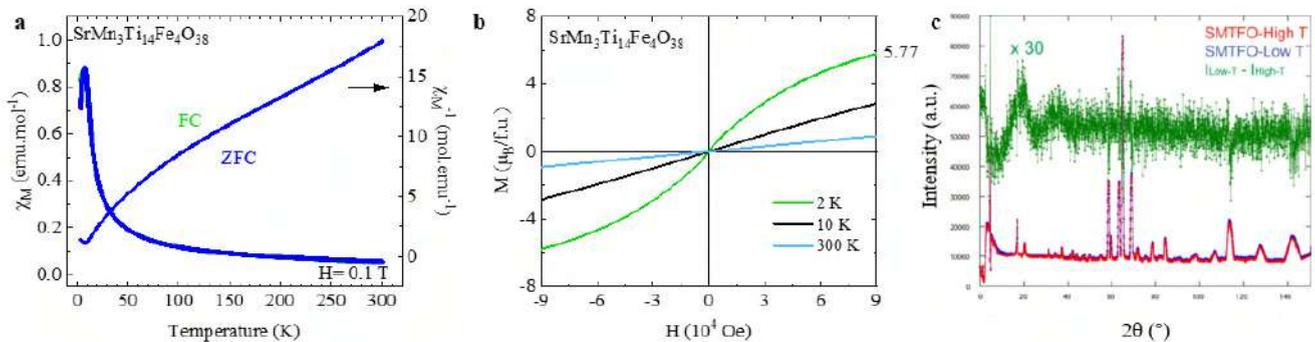


Рис. 91. (а) Магнитная восприимчивость и ее обратные кривые SrMTFO. Зависимость намагниченности от поля при 2К, 10К and 300К (b). Порошковые дифракционные картины высокого разрешения для соединения SrMTFO при 50К (красная линия) и 2К (синяя линия) (с). Разность изображена умноженной на 30 и показана зеленой линией.

### Измерения в переменном токе

После этого была измерена магнитная восприимчивость в переменном токе, которая показала, что SrMTFO является спиновым стеклом, см. Рис. 92а. Температура замерзания  $T_f$  изменяется в соответствии с уравнением Фогеля-Фулчера (Vogel–Fulcher equation)  $\omega = \omega_0 \exp(-E_a/k_B \cdot (T_f - T_0))$  (Рис. 92б).

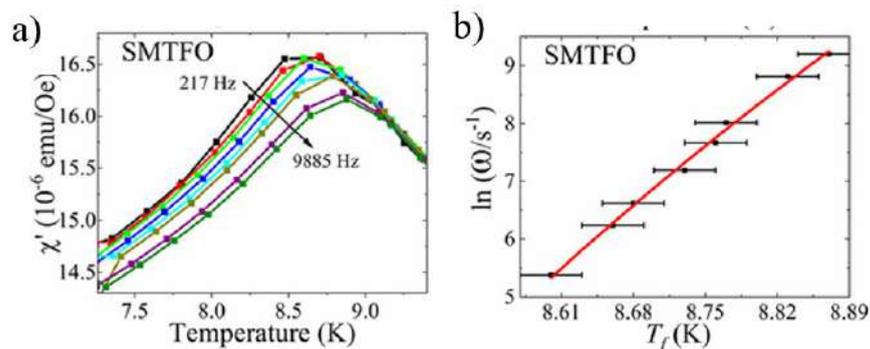


Рис. 92. (а) Температурная зависимость  $\chi''$  в поле переменного тока. (б) Изменение температуры замерзания  $T_f$  хорошо согласуется с уравнением Фогеля-Фулчера.

Подгонка проводилась с учетом двух экстремальных значений  $t_0$  для спин-стеклообразных соединений  $10^{-9} s \leq t_0 \leq 10^{-13} s$ , получая  $\frac{E_a}{k_B} = 0.5$  и 1 при  $T_0 = 8.22$  и 8.02 К, соответственно. Очень низкие энергии активации в SrMTFO показывают, что  $T_f$  изменяется всего на 0.25 К при изменении частоты на четыре порядка. Для спиновых стекол часто

рассчитывают относительный сдвиг на декаду частоты,  $\delta T_f = \Delta T_f / [T_f \Delta \log(\omega)]$ . В SrMTFO мы оцениваем  $\delta T_f = 0.007$ , что на порядок меньше, чем для канонических систем спиновых стекол, и, таким образом, предполагается образование состояния ферромагнетик-кластер-стекло.

### 4.3.5 SrFe<sub>3</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>38</sub>

#### Нейтроннография

Нейтронная порошковая дифракция подтвердила кристаллизацию кричтонита (91(2) вес. %) с 8.8(3) вес. % рутила в образце SrFTO. Нейтронограмма и уточнение показаны на Рис. 93. Уточненные параметры элементарной ячейки:  $a = 10.3831(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.681(1) \text{ \AA}$ , и  $V = 1930.9(2) \text{ \AA}^3$ , что меньше, чем у SrMTFO. Полученные структурные параметры оценены и приведены в Табл. 40. Согласно расчету баланса валентностей связей, тетраэдры полностью заняты Fe<sup>2+</sup>, а октаэдрические B-позиции заняты Fe<sup>2+</sup> и Ti<sup>4+</sup> в соотношении 0.64(3)/0.36(3).

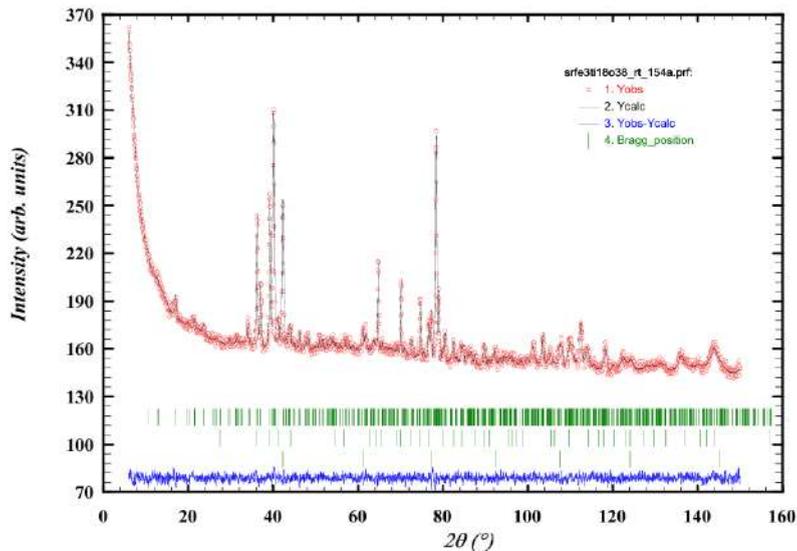


Рис. 93. Нейтронограмма для образца SrFTO ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ,  $\text{Chi}2=1.3$ ).

Табл. 40. Координаты атомов, полученные в результате уточнения методом Ритвельда для соединения SrFTO при 300К. <sup>a</sup>Уточненные заселенности позиций Fe1/Ti 0.64(3)/0.36(3).

SrFTO					
Атом	Позиция	x	y	z	BVS
Sr1	3a	0.67	0.33	0.33	1.761(21)
Fe1/Ti <sup>a</sup>	3b	0.00	0.00	0.50	1.847(32)/2.149(37)
Fe2	6c	0.67	0.33	0.6421(5)	2.440(62)
Ti1	18f	0.226(3)	0.293(2)	0.3979(8)	4.439(180)
Ti2	18f	0.326(2)	0.080(3)	0.3917(9)	3.842(136)
Ti3	18f	0.525(2)	0.3610(15)	0.5021(11)	3.691(109)
O1	18f	0.1869(16)	0.1334(15)	0.4359(6)	2.362(147)
O2	6c	0.67	0.33	0.5488(10)	2.913(96)
O3	18f	0.7180(16)	0.5329(12)	0.6716(6)	2.225(86)
O4	18f	0.4039(17)	0.4378(16)	0.4510(6)	1.563(66)
O5	18f	0.3695(15)	0.2595(16)	0.5593(6)	2.188(107)
O6	18f	0.3630(15)	0.2695(16)	0.3421(6)	1.954(95)
O7	18f	0.4937(14)	0.1997(15)	0.4422(6)	2.133(84)

## Магнитная структура

Нейтронная дифракция ( $\lambda=2.41 \text{ \AA}$ ) для SrFTO была выполнена при 2 К и 30 К, выявив появление магнитных отражений (Рис. 94а). При анализе магнитной структуры SrFTO при 2 К расположение магнитных моментов в позициях Fe1 и Fe2, Ti3 оказалось ферромагнитным (Рис. 94б). Магнитные моменты в позициях Fe1 и Fe2 составляют  $2.45(2) \mu_B$ , в то время как в позиции Ti3 он составляет  $0.19(2) \mu_B$  ( $R_{\text{mag}}=3.86\%$ ,  $\chi^2=1.12$ ).

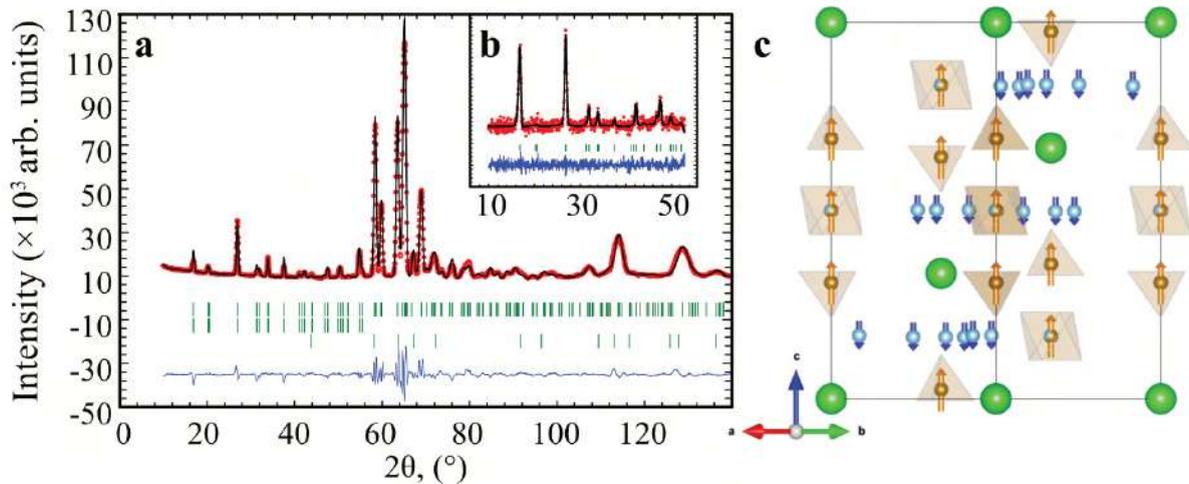


Рис. 94. Спектр нейтронной дифракции ( $\lambda=2.41 \text{ \AA}$ ) SrFTO при 2К (а). Разница между двумя спектрами, полученными при 2К и 30К (б). Схематичное ферромагнитное расположение магнитных моментов для позиций Fe1, Fe2 и Ti3 показано желтыми и синими стрелками, соответственно.

## Измерения в постоянном токе

Магнитная восприимчивость в режиме охлаждения в поле резко увеличивается с понижением температуры, демонстрируя переход при  $11.7(5) \text{ К}$  (Рис. 95). График  $\chi^{-1}$  показывает положительную кривизну, что, вероятно, связано с температурно-независимым вкладом  $\chi_{\text{ip}}$ . В этом случае модифицированная форма закона Кюри-Вейса выражается в виде

$$\chi^{-1} = \frac{1}{\frac{C}{T - \theta_{\text{CW}}} + \chi_{\text{ip}}}$$

Модифицированный закон Кюри-Вейса был применен к температурному диапазону 140–293 К. Полученная постоянная Кюри составляет  $C = 10.2(1)$ , температура Кюри-Вейса  $\theta_{\text{CW}} = -16.7(11) \text{ К}$ , а температурно-независимый коэффициент  $\chi_{\text{ip}} = 0.4980(4)$ . Магнитный момент, полученный из постоянной Кюри, составляет  $\mu_{\text{eff.}} = 9.02(2) \mu_B$ , что очень близко к теоретическому магнитному моменту  $\mu_{\text{eff.}} = 9.17 \mu_B$ . Теоретический магнитный момент можно рассчитать с помощью формулы  $\mu_{\text{calc.}} = \sqrt{3\mu_{\text{Fe}^{2+}}^2 + 4\mu_{\text{Ti}^{4+}}^2}$ .

Максимальная намагниченность, измеренная в поле 9 Тл, значительно отличается между 2 К и 400 К. При 2 К и 9 Тл намагниченность достигает  $6.47 \mu_B$  на формульную единицу, тогда как при 400 К и 9 Тл она составляет всего  $0.73 \mu_B/\text{f.u.}$

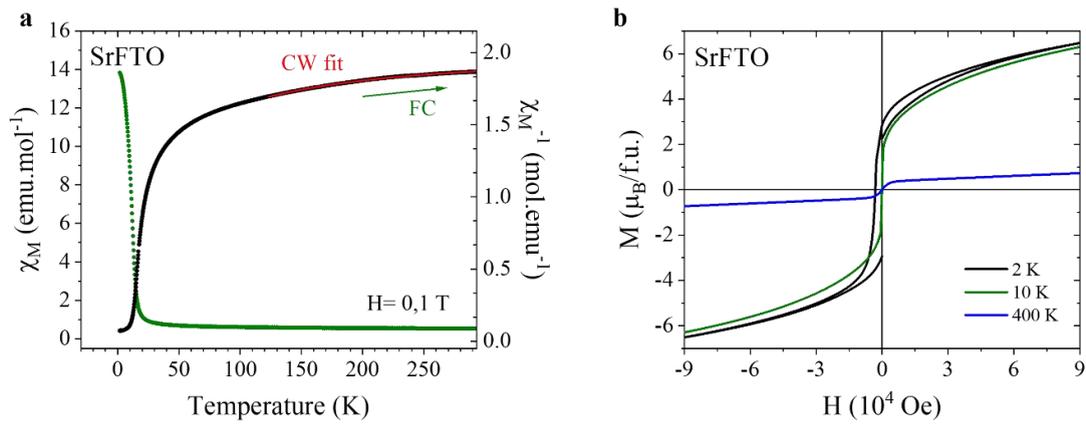


Рис. 95. Магнитная восприимчивость и ее обратная величина  $\chi^{-1}$  в зависимости от температуры для SrFTO (а), намагниченность в зависимости от поля при различных температурах.

### 4.3.6 ВаМn<sub>3</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>38</sub>

#### Нейтронная дифракция и структурный анализ

Нейтронोगрафия была выполнена для ВаМn<sup>2+</sup><sub>3</sub>Ti<sup>4+</sup><sub>13</sub>Ti<sup>3+</sup><sub>5</sub>O<sub>38</sub> (ВаМТО) (Рис. 96). Образец состоит на 93.9(4) вес. % из кричтонита, а также примесей, включающих 3.02(6) вес. % рутила и 3.02(7) вес. % голландита. Стоит отметить, что голландит часто встречается в природе вместе с минералами группы кричтонита. Параметры элементарной ячейки ВаМТО были уточнены  $a = 10.4016(1)\text{\AA}$ ,  $c = 20.8151(4)\text{\AA}$ ,  $V = 1950.32(5)\text{\AA}^3$ . Результаты уточнения методом Ритвельда представлены в Табл. 41.

#### Измерения в постоянном токе

Значительное увеличение восприимчивости ВаМТО (см. Рис. 81с) указывает на начало магнитного упорядочения при  $T = 14.77$  К. Однако следует отметить, что обратные восприимчивости кривых ZFC и FC расходятся в диапазоне температур 298-100 К, что, вероятно, связано с погрешностью оборудования. Несмотря на это расхождение, обе кривые соответствуют описанию Кюри-Вейсса в диапазоне температур 220-300 К. Подгонка дает разные значения для температуры Вейсса:  $\theta_w = 3.29(27)$  К для кривой ZFC и  $-27.33(27)$  К для кривой FC. Учитывая, что измерения восприимчивости ZFC получены при охлаждении, а данные FC - при нагревании, можно считать данные ZFC более точными.

Измерения намагниченности показали, что ВаМТО обладает магнитным моментом 9.13  $\mu_B/f.u.$  при 2.5 К во внешнем поле 0.5 Тесла (Рис. 81f). При увеличении приложенного магнитного поля до 9 Тесла образец приближается к намагниченности насыщения, при этом наблюдается магнитный момент 10.45  $\mu_B/f.u.$  Примечательно, что небольшой гистерезис наблюдается только при 2.5 К, с остаточным магнитным моментом 0.04  $\mu_B/f.u.$  Однако при температурах 10 К и выше подобного магнитного вклада не наблюдается.

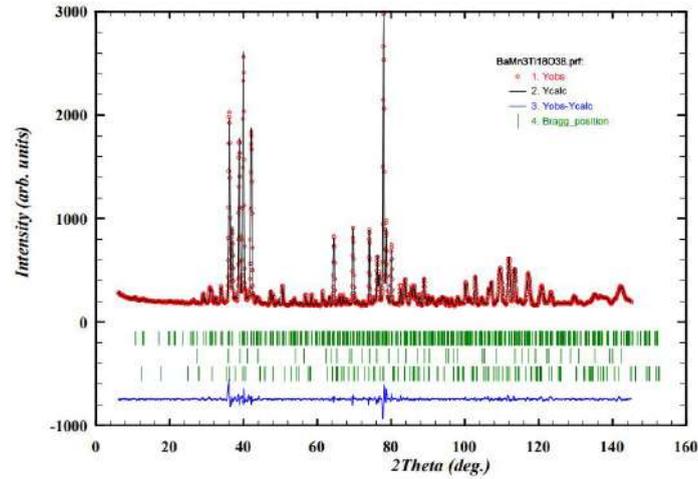


Рис. 96. Нейтронограмма для BaMTO ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ,  $\chi^2=5.8$ ).

Табл. 41. Координаты атомов, полученные в результате уточнения методом Ритвельда для соединения BaMTO при 240К.

BaMTO					
Атом	Позиция	x	y	z	BVS
Ba1	3a	0.6667(0)	0.3333(0)	0.33333(0)	2.678(7)
Mn1	3b	0 (0)	0 (0)	0.50000(0)	2.021(8)
Mn2	6c	0.66666(0)	0.33333(0)	0.64506(34)	2.077(14)
Ti1	18f	0.24135(62)	0.31480(71)	0.39872(19)	4.099(33)
Ti2	18f	0.32393(52)	0.08348(63)	0.39309(20)	3.999(28)
Ti3	18f	0.62184(54)	0.14599(53)	0.49839(26)	3.591(26)
O1	18f	0.19007(34)	0.13125(36)	0.43676(14)	1.917(23)
O2	6c	0.6666(0)	0.3333(0)	0.54430(25)	2.231(20)
O3	18f	0.72166(32)	0.54059(30)	0.67182(15)	2.233(18)
O4	18f	0.40325(39)	0.44009(38)	0.44922(12)	2.211(22)
O5	18f	0.36016(38)	0.26010(35)	0.55936(14)	2.006(23)
O6	18f	0.36251(34)	0.26439(36)	0.34093(14)	1.919(19)
O7	18f	0.49300(36)	0.20183(38)	0.44294(13)	2.135(19)

### Магнитная структура, определенная из нейтронной дифракции (НД)

Нейтронно-дифракционный спектр ( $\lambda=2.42 \text{ \AA}$ ) для BaMTO при низкой температуре показали появление магнитных пиков (см. Рис. 97а), которые также были замечены в CaMTO и SrMTO. В соответствии с процедурами, применёнными для обработки данных CaMTO и SrMTO, для уточнения магнитной структуры BaMTO были применены вектор распространения  $\mathbf{k} = [0 \ 0 \ 0]$  (точка  $\Gamma$  первой зоны Бриллюэна), неприводимое представление  $m\Gamma_1+$  и ромбоэдрическая магнитная пространственная группа  $R\bar{3}$  (#148). Рис. 97b показывает полный шаблон с обеими кристаллической и магнитной структурами при 1.6 К. Появление магнитных рефлексов подтверждается контрастом интенсивности между 1.6 и 20 К на Рис. 97с.

Подобно магнитной структуре CaMTO и SrMTO, магнитная структура BaMTO, показанная на Рис. 98а, состоит из ферромагнитного расположения между спинами Mn и Ti вдоль оси z. Уточнённые моменты при 1.6 К сходятся к  $4.36(1) \mu_B$  и  $0.24(1) \mu_B$  для Mn1, Mn2 и Ti5 соответственно ( $R_{\text{mag}} = 7.64\%$ ,  $\chi^2 = 1.52$ ). Они меньше ожидаемых значений  $2S_{\text{Mn}} = 5 \mu_B$  и  $2S_{\text{Ti}} = 1 \mu_B$ . Эволюция моментов Mn и Ti в зависимости от температуры показана на Рис. 98b.

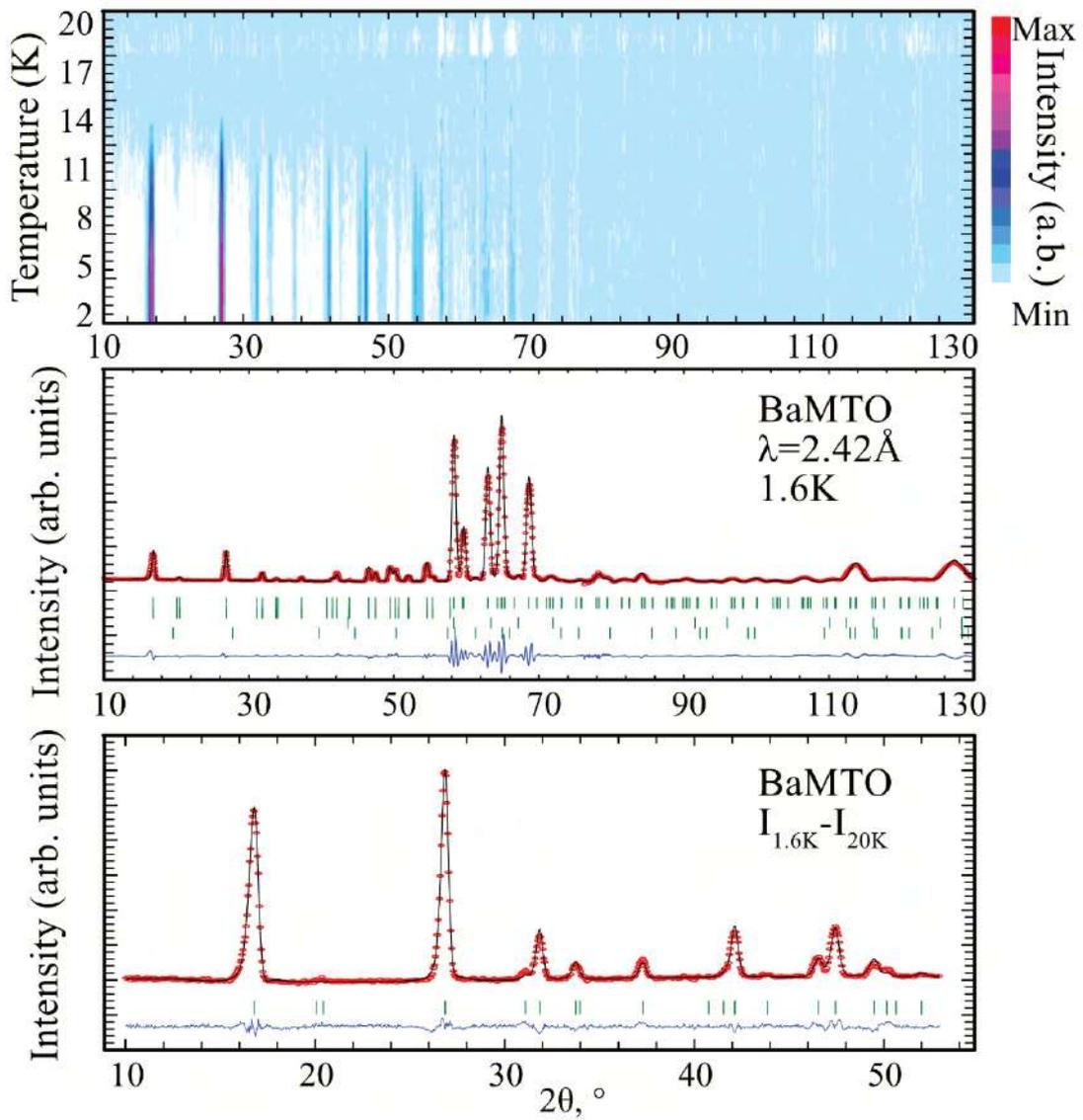


Рис. 97. Нейтронограммы в диапазоне температур от 20К до 1.6К для ВаМТО. Результаты уточнения при 1.6К (ниже).

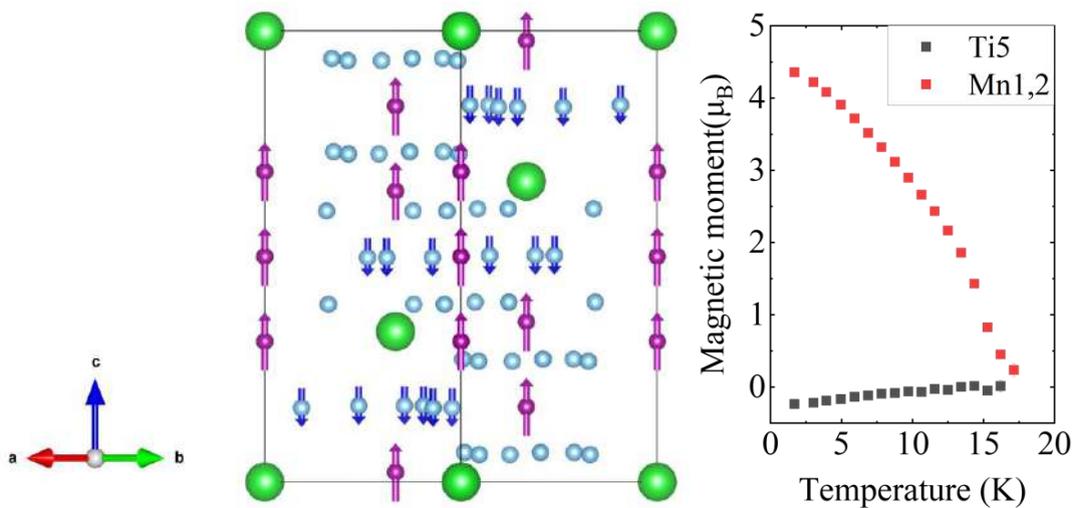


Рис. 98. Схема магнитной структуры ВаМТО при 1.6К (а) и температурная зависимость магнитных моментов Mn, Ti в диапазоне 1.6К - 20К (б).

### 4.3.7 Замечания к подразделу

Результаты структурного анализа приведены в Табл. 42. Магнитные данные для CaMTO, SrMTO и BaMTO приведены в Табл. 43.

Табл. 42. Фазовый состав продуктов синтеза и параметры элементарной ячейки синтетических кричтонитов с двухвалентными катионами Ca, Sr и Ba.

	CaMTO	CaFTO	SrMTO	SrMTFO	SrFeTO	BaMTO
Длина дифракционной волны	НД ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )	НД ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )	НД ( $\lambda=1.36\text{\AA}$ )	НД ( $\lambda=1.36\text{\AA}$ )	НД ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )	НД ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )
Кричтонит (вес.%)	87.66(75)	54.98(16)	92.8(7)	100	55.0(2)	93.90(58)
TiO <sub>2</sub> (wt.%)	7.96(8)	45.02(13)	7.2(4)	—	45.0(1)	3.36(13)
Ильменит (вес.%)	4.39(11)	—	—	—	—	—
Голландит (вес.%)	—	—	—	—	—	2.75(13)
a(Å)	10.4041(2)	10.3852(1)	10.4282(1)	10.4200(1)	10.3852(1)	10.4324(1)
c(Å)	20.8157(6)	20.9221(4)	20.8410(3)	20.8147(4)	20.9221(4)	20.8765(1)
Объем (Å <sup>3</sup> )	1951.33(3)	1954.17(5)	1962.78(4)	1957.17(5)	1954.17(5)	1967.69(7)
R <sub>wp</sub> (%)	1.77	2.57	7.61	11.1	2.6	8.98
R <sub>exp</sub> (%)	1.01	1.09	3.56	4.77	1.1	3.5
$\chi^2$ (%)	3.07	5.51	4.57	5.38	5.5	6.59

Табл. 43. Обобщение результатов магнитных измерений для кричтонитов с двухвалентными катионами.

Название образца		CaMTO	SrMTO	BaMTO
Катион А		Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
Конфигурация электрона		[Ar]4s <sup>0</sup>	[Kr]5s <sup>0</sup>	[Xe]6s <sup>0</sup>
Ионные радиусы	(Å)	1.44	1.34	1.61
Параметры элементарной ячейки	a (Å)	10.4041(2)	10.4282(1)	10.4324(1)
	c (Å)	20.8157(6)	20.8410(3)	20.8765(1)
Чистота образца	(%)	90.54(45)	97.78(71)	93.90(58)
Температура перехода	(К)	14.37	14.4	14.77
Намагниченность насыщения при какой температуре	( $\mu_B/f.u.$ )	9.36	10.71	10.45
Константа Кюри	C (a.u.)	11.83(1)	11.63(1)	11.19(1)
Температура Вейсса	$\theta_w$ (К)	-7.58(19)	2.86(22)	3.29(27)
	$\mu_{cal.}$ ( $\mu_B$ )	9.728(1)	9.646(2)	9.462(2)
	$\mu_{theo.}$ ( $\mu_B$ )	11.41		
Magnetic moments				
Mn1,2	( $\mu_B$ )	3.90(1)	4.11(2)	4.36(1)
Ti3	( $\mu_B$ )	0.17(1)	0.30(2)	0.24(1)

Поскольку все три образца содержат по три магнитных иона Mn<sup>2+</sup> и четыре иона Ti<sup>3+</sup> на формульную единицу, то катионы в позиции А не имеют неспаренных электронов, то есть теоретический магнитный момент трех образцов должен быть одинаковым – 11.41  $\mu_B$ . Однако расчетные значения магнитных моментов, полученные по методу Кюри-Вейсса, меньше теоретических и имеют тенденцию к уменьшению с увеличением ионного радиуса.

Нейтронная дифракция, выполненная в отсутствие магнитного поля, подтверждает наличие ферримагнитного порядка в CaMTO, CaFTO, SrMTO, SrFTO и BaMTO. Определены упорядоченные магнитные моменты в этих соединениях.

В частности, когда спины ионов  $Mn^{2+}$  и  $Ti^{3+}$  полностью упорядочены в трех соединениях АМТО ( $A=Ca, Sr, Ba$ ) при низких температурах, наблюдается, что упорядоченный магнитный момент  $Mn^{2+}$  в соединениях увеличивается с увеличением радиусов катионов, тогда как магнитный момент  $Ti^{4+}$  не имеет явной корреляции (Табл. 43).

В образцах CaFTO и SrFTO,  $Mn^{2+}$  был замещен на  $Fe^{3+}$  в позициях *B* и *T*. По сравнению с  $Mn^{2+}$  в предыдущих соединениях АМТО, эта замещение в позициях *B* и *T* не нарушает магнитный порядок. Более того, значения магнитного момента  $Ti^{4+}$  в позиции *C3* не изменяются значительно, составляя  $0.19(2)$   $\mu_B$  для SrFTO и  $0.22(2)$   $\mu_B$  для CaFTO. Однако  $Fe^{3+}$  в тетраэдрической позиции демонстрирует уменьшенный магнитный момент:  $2.45(2)$   $\mu_B$  для SrFTO и всего  $0.95(3)$   $\mu_B$  для CaFTO, несмотря на то что  $Fe^{3+}$  ( $[Ar]3d^5$ ) имеет больше неспаренных электронов по сравнению с  $Ti^{3+}$  ( $[Ar]3d^1$ ).

Кроме того,  $Fe^{3+}$  в CaFTO также занимает позицию *C3*, частично замещая  $Ti^{3+}$ , что не нарушает магнитный порядок. В отличие от этого, полное замещение  $Ti^{3+}$  в позиции *C3* на  $Fe^{3+}$  было достигнуто в образце SrMTFO, который демонстрирует поведение спинового стекла. беспорядок между *Ti* и *Fe* нарушает дальний магнитный порядок.

## Заключение

Минералы, содержащие радиоактивные элементы, частично имитируют сложные составы для материалов, используемых для иммобилизации высокоактивных отходов в виде кристаллических фаз. Синтез соединений, содержащих радиоактивные элементы, для исследовательских целей связан со значительными ограничениями в силу требований техники безопасности. Поэтому изучение радиоактивных минералов естественного происхождения представляет собой эффективный способ исследования термической устойчивости таких соединений.

В нашей работе были изучены шесть минералов, содержащих различные лантаноиды и актиноиды. Рис. 99 обобщает поведение этих метамиктных минералов с ростом температуры. По результатам можно сделать ряды выводов. Кристаллическая структура браннерита и давидита успешно восстанавливается после нагревания. Метамиктные фергусонит и торит также рекристаллизовались при нагревании, однако в процессе нагревания фиксируется несколько фазовых переходов. Исследование метамиктного цирконолита показало образование поли типа  $3T$  после рекристаллизации. Сложно ответить на вопрос о характере поли типа «первичного» цирконолита сразу после образования до перехода в метамиктное состояние. В процессе нагревания метамиктный самарскит сперва кристаллизуется в виде фазы, изоструктурной  $\alpha$ - $PbO_2$ , а затем полностью разлагается на фергусонит и тапиолит. Работа по изучению трансформации метамиктного самарскита требует дополнительных экспериментов и исследований.

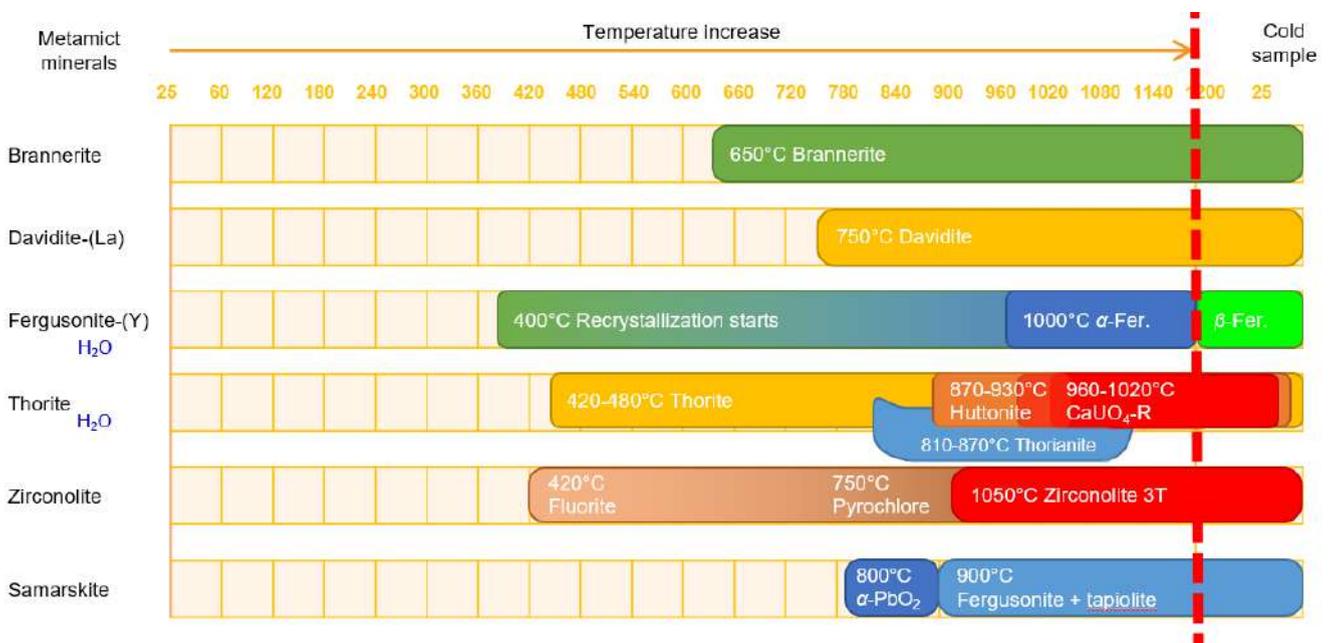


Рис. 99. Фазовая эволюция шести исследованных метамиктных минералов с ростом температуры.

Успешной можно назвать рекристаллизацию браннерита, давидита и фергусонита, так как образуется значительный высокий процент закристаллизовавшейся целевой фазы (Табл. 44). При рекристаллизации торита и цирконолита наблюдается целый ряд побочных фаз.

Кроме того, при нагревании в этих минералах наблюдается перераспределение элементов, выражающееся в формировании мозаичной текстуры.

В Табл. 44 приведено содержание летучих компонентов в гидратированных метамиктных минералах, таких как фергусонит и торит. Остальные четыре изученных метамиктных минерала являются преимущественно безводными, но содержат гидратированные измененные участки вблизи трещин. Среди метамиктных минералов браннерит вообще не содержит воды, что может характеризовать его метамиктное состояние, как достаточно устойчивое к гидратации. Отметим, что текстура метамиктного давидита является наиболее массивной и не содержит трещин среди всех изученных минералов. Температура начала кристаллизации для этих двух минералов наиболее высока среди изученных, что указывает на наибольшую стабильность метамиктного состояния для них.

Табл. 44. Обобщение результатов рекристаллизации исследуемых минералов.

	Вес.% в метамиктном образце				Температура начала кристаллизации	Кристаллическая целевая фаза (Вес. %) в образце после нагревания до 1200 °С и последующего охлаждения.
	<i>Ln</i>	<i>Ac</i> <sup>1</sup>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O, F, Cl		
Браннерит	-	61.5(9)	-	-	650°C	90.5(6)
Давидит-(La)	9.4(2)	4.3(2)	2.2(1)	<1.26(1) <sup>3</sup>	750°C	84.2(3)
$\beta$ -Фергусонит-(Y)	12.1(1)	3.6(4)	25.4(1)	6.42(1) <sup>3</sup>	400°C	88.3(3)
Торит	-	59.7(5) – 78.0(4)	-	1.9(8) – 14.5(5) <sup>2</sup>	420°C	67(1)-92(1) <sup>4</sup>
Цирконолит	3.1(4)	2.3(5) – 7.3(6)	0.15(3)	<1.4(3) <sup>2</sup>	420°C	52.9(5)
Самарскит	4.9(1)	11.0(3)	13.1(3)	<1.34(1) <sup>3</sup>	800°C	0(0)

<sup>1</sup> UO<sub>2</sub> + ThO<sub>2</sub>

<sup>2</sup> Оценивается по аналитической сумме рентгеноспектрального микроанализа.

<sup>3</sup> Оценивается по весовой разнице образца после термогравиметрического анализа

<sup>4</sup> Торит + хуттонит

В рамках данной работы также проведено систематическое исследование теплового расширения пяти рекристаллизованных минералов (семи модификаций). Впервые изучено тепловое расширение и рекристаллизация *in-situ* браннерита и давидита. Полученные результаты обобщены в Табл. 45 в порядке от наименьшего к наибольшему объемному тепловому расширению. Разница между максимальным и минимальным значениями КТР также представлена, чтобы подчеркнуть анизотропию теплового расширения, характерную для каждой из фаз.

Среди изученных рекристаллизованных минералов торит и хуттонит, и особенно торит, демонстрируют наименьшее объемное тепловое расширение и минимальную анизотропию. Эти два минерала изоструктурны с цирконом и монацитом, соответственно. Благодаря своим замечательным свойствам циркон и монацит уже нашли применение при иммобилизации высокоактивных отходов в атомной промышленности. Исследование торита и хуттонита с

реальными сложными составами обогащает базу данных по поведению соединений этих структурных типов при высоких температурах.

Табл. 45. Обобщение результатов расчетов коэффициентов теплового расширения (КТР).

Минералы	$\bar{\alpha}_{11}$	$\bar{\alpha}_{22}$	$\bar{\alpha}_{33}$	$\bar{\alpha}_{\max}-\bar{\alpha}_{\min}$	$\bar{\alpha}_V$
Горит	3.47(17)	$\bar{\alpha}_{11}$	5.54(18)	2.07(35)	12.49(12)
Хуттонит	8.37(17)	5.76(12)	6.44(13)	2.61(30)	20.57(11)
Браннерит	15.44(16)	4.54(5)	5.19(12)	10.9(42)	25.17(26)
Цирконолит-3Т	8.93(15)	$\bar{\alpha}_{11}$	8.91(13)	0.02(28)	26.78(15)
Давидит-(La)	9.96(3)	$\bar{\alpha}_{11}$	10.79(4)	0.83(7)	30.73(8)
$\alpha$ -фергусонит <sup>2</sup>	14.36(16)	$\bar{\alpha}_{11}$	8.83(14)	5.53(30)	32.02(17)
$\beta$ -фергусонит <sup>1</sup>	33.39(31)	12.31(20)	-13.62(20)	47.01(51)	32.09(51)

Среднее значение КТР исследуемых минералов в диапазоне температур 25-1200 °С. (<sup>1</sup> 25-500 <sup>2</sup> 800-1200 °С). Значения КТР умножены на  $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Еще одной перспективной матрицей для иммобилизации радионуклидов является браннерит. Несмотря на то, что ранее изучалось тепловое расширение ванадатного [Bobiński, Ziółkowski, 1991] и вольфрамого [Chernorukov et al., 2011] синтетического браннерита, наша работа является первым исследованием термического поведения с акцентом на тепловое расширение для аристотипа браннерита, содержащего разнообразные актиноиды и лантаноиды. По сравнению с другими изученными соединениями браннерит имеет достаточно малый объемный КТР, однако его анизотропия достаточно высока.

Полученные значения КТР для цирконолита-3Т согласуются с литературными данными [Ball, Thorogood, Vance, 1992]. Детальное исследование термического поведения для политипа 3Т отсутствовало до наших исследований. Этот пробел восполнен. Отметим, что наша работа является первым детальным минералогическим исследованием цирконолита из Ковдора.

Объемное тепловое расширение давидита относительно велико, но сопоставимо с перовскитовыми и пироклоровыми фазами, изученными ранее [Ball, Thorogood, Vance, 1992; Kutty et al., 1994]. Еще одним преимуществом давидита является то, что он расширяется практически изотопно.

Фергусонит, особенно  $\beta$ -полиморф, демонстрирует наибольшее объемное термическое расширение и сильную анизотропию. Термическая деформация, возникающая при фазовых переходах, может снизить устойчивость керамик с ВАО. Материалы на основе фергусонита не являются предпочтительными для таких применений на практике.

В Табл. 46 обобщены выявленные свойства изученных оксидных минералов с лантаноидами и актиноидами.

Структура кричтонита с очень высокой изоморфной емкостью мотивировала наше исследование и работы по синтезу новых соединений этого семейства. Путем систематической замены различных катионов был синтезирован ряд соединений. Несмотря на свой потенциал, магнитные свойства материалов со структурой кричтонита относительно мало изучены, что дает хорошие перспективы для исследований. Исследование выявило ферромагнитные свойства в кричтонитах на основе марганца.

Табл. 46. Обобщение выявленных свойств оксидных минералов с лантаноидами и актиноидами.

	Тепловое расширение	$\bar{\alpha}_{\max} - \bar{\alpha}_{\min}$	Содержание Ас, Ln и Y	Наличие фазовых переходов с $\uparrow T^{\circ}\text{C}$	Новизна исследования
Торит	Низкое	Низкая анизотропия	Очень высокое	+	1. Первое исследование теплового расширения (ТР) на природном образце.
Хуттонит	Низкое	Низкая анизотропия	Очень высокое	+	2. Первое исследование продуктов рекристаллизации методом EBSD.
$\beta$ -Фергусонит	Оч.высокое	Сильная анизотропия	Высокое	+	1. Уточнение температур фазовых переходов, побочных продуктов при рекристаллизации
$\alpha$ -Фергусонит	Оч.высокое	Средняя Анизотропия	Высокое	+	2. Первое исследование теплового расширения на образцах минералов.
Цирконолит-3Т	Среднее	Изотропный	Низкое	-	1. Первое детальное минералогическое исследование цирконолитов из Ковдора. 2. Первое исследование теплового расширения на природных образцах.
Давидит-(La)	Среднее	Почти изотропный	Очень высокое	-	1. Первое исследование теплового расширения на природных образцах. 2. Первое исследование рекристаллизации in-situ 3. Синтез ряда новых соединений со структурным типом кричтонита. Детальное исследование магнитных свойств. Становится возможным рассматривать кричтониты как перспективный класс материалов с разнообразными магнитными свойствами.
Браннерит	Среднее	Анизотропный	Очень высокое	-	1. Первое исследование ТР природном образце 2. Первое исследование рекристаллизации in-situ

Была синтезирована серия соединений со структурой кричтонита, основным каркасом которых является  $\text{AMn}_3\text{Ti}_{18}\text{O}_{38}$  (АМТО). Позиция А в новых соединениях замещена La, Ce, Nd, Ca, Sr или Ba, а Ti находится в двух степенях окисления  $3+/4+$ . На основе этой структуры были синтезированы новые соединения LaMTFO, SrMTFO, SrFTO и CaFTO, путем частичной или полной замены Mn и Ti на Fe.

Эти соединения  $\text{AMn}_3\text{Ti}_{18}\text{O}_{38}$  проявляют схожие магнитные свойства, выявленные методом измерения магнитной восприимчивости в постоянном токе. Нейтронная порошковая дифракция подтвердила ферромагнитное расположение спинов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  в CaMTO, SrMTO и BaMTO.

Однако, LaMTO, CeMTO и NdMTO оказались спиновыми стеклами. Можно заключить, что редкоземельные элементы в додекаэдрических позициях могут нарушить ферромагнитное расположение. Исследование образцов LaMTFO и SrMTFO показало, что замещение  $\text{Ti}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции Ti3 нарушает магнитное упорядочение, что приводит также к поведению спинового стекла.

Табл. 47 суммирует выявленные магнитные свойства в новых соединениях. Наше исследование демонстрирует ферромагнитное расположение спинов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{2+}$  в CaMTO, SrMTO, BaMTO, CaFTO и SrFTO. Напротив, LaMTO, CeMTO, NdMTO, LaMTFO и SrMTFO проявляют поведение спинового стекла. Эти наблюдения позволяют предположить, что

включение редкоземельных элементов в додекаэдрические позиции и железа в октаэдрические позиции *C* нарушает ферромагнитный порядок в кричтонитовых структурах АМТО.

Табл. 47. Магнитное поведение синтезированных новых соединений

Новые соединения	Магнитное поведение	Макс. Магнетизация при 9 Тл поле ( $\mu_B/f.u.$ )
$LaMn_3Ti_{18}O_{38}$	Спиновое стекло	10.10
$LaMn_3Ti_{13}Fe_5O_{38}$	Спиновое стекло	6.06
$CeMn_3Ti_{18}O_{38}$	Спиновое стекло	11.88
$NdMn_3Ti_{18}O_{38}$	Спиновое стекло	12.12
$CaMn_3Ti_{18}O_{38}$	Ферромагнитное упорядочение	9.36
$CaFe_3Ti_{18}O_{38}$	Ферромагнитное упорядочение	5.30
$SrMn_3Ti_{18}O_{38}$	Ферромагнитное упорядочение	10.71
$SrMn_3Ti_{14}Fe_4O_{38}$	Спиновое стекло	5.87
$SrFe_3Ti_{18}O_{38}$	Ферромагнитное упорядочение	6.20
$BaMn_3Ti_{18}O_{38}$	Ферромагнитное упорядочение	10.45

## Список рисунков

- Рис. 1. Браннерит во вмещающей породе из Акчатау (Казахстан), черные массивные зерна являются браннеритом (а); Общая проекция кристаллической структуры браннерита вдоль оси  $b$  ( $UO_6$  = желтые октаэдры;  $TiO_6$  = синие октаэдры; структура нарисована по работе Szymanski and Scott [1982], пр.гр.:  $C2/m$ ,  $a=9.8$ ,  $b=3.8$ ,  $c=6.9$  Å,  $\beta=119.0^\circ$ ) (b). ..... 15
- Рис. 2. Кристаллическая структура (а) хуттонита и (b) торита, их пространственные группы  $P2/c$  и  $I4_1/amd$ , соответственно (нарисованы на основе Taylor, Ewing [1978]). ..... 16
- Рис. 3. Общие проекции кристаллических структур  $\alpha$ - и  $\beta$ -фергусонитов. .... 18
- Рис. 4. Кристаллическая структура самарскита; октаэдры ( $MO_6$ ) образуют цепочки вдоль оси  $c$  (a,b); цепочки октаэдров ( $BO_6$ ) (c,d); Слой, состоящий из квадратных антипризм ( $AO_8$ ); (e,f) (нарисовано по Britvin et al., 2019). Пространственная группа  $P2/c$ ,  $a=9.8$ ,  $b=5.6$ ,  $c=5.2$  Å,  $\beta=93.4^\circ$ . Длины связи показаны в ангстрем. .... 19
- Рис. 5. Слои (111) со структурой гексагональной вольфрамовой бронзы (ГВБ) в пирохлоре (а). Кристаллические структуры цирконолита-2М (b) и цирконолита-3Т (c). Нарисованы на основе [Sameera, Prabhakar Rao, Chandran, 2011], [Gatehouse et al., 1981] и [Zubkova et al., 2018], соответственно ..... 20
- Рис. 6. Кристаллическая структура давидита-(La) – вид из группы кричтонитов (рисовано по [Gatehouse, Grey, Kelly, 1979]). Ромбическая и гексагональная элементарные ячейки показаны соответственно красными пунктирными и черными сплошными линиями. Общая структура характеризуется девятислойной последовательностью укладки  $(ROR^*)^3$ . .... 22
- Рис. 7. Схемы парамагнетиков (а), ферромагнетиков (b), антиферромагнетиков (c) и ферримагнетиков (d). .... 27
- Рис. 8. Нагретых зерна браннерита содержат примеси, увеличенные участки зерен показаны на рисунках (а-с). Ромбический кристалл пирохлора виден на (а). Измененная область хорошо представлена в зерне «MB2» (b,c). .... 34
- Рис. 9. Рамановские спектры метамиктного (а) и нагретого браннерита (b). .... 37
- Рис. 10. Эволюция порошковых рентгенограмм метамиктного браннерита с ростом температуры от 100 до 1200 °С. Признаков рекристаллизации до 625 °С не наблюдается. .... 39
- Рис. 11. Содержание оксидных фаз урана, образующихся при нагревании метамиктного браннерита (а). Рентгенограмма браннерита после охлаждения (b), демонстрирует хорошие параметры уточнения:  $R_{exp} = 4.10$ ,  $R_{wp} = 4.98$  и  $R_p = 3.70$ . .... 39
- Рис. 12. Параметры элементарной ячейки раскристаллизованного браннерита в зависимости от температуры. .... 40
- Рис. 13. Сечение тензоров теплового расширения браннерита (а) и проекция на элементарную ячейку. Уменьшение угла  $\beta$  сопровождается расширением вдоль направления  $a_{11}$ , которое является биссектрисой тупого угла. .... 41
- Рис. 14. Кривые ТГ и ДСК метамиктного браннерита, нагретого до 1300 °С. Показаны фотографии порошкового образца до (а) и после (б) термического анализа (поле зрения каждого кадра  $0.5 \times 0.5$  мм). .... 42
- Рис. 15. Образцы изученных метамиктных силикатов тория **MTS1**, **MTS2** и **MTS3**. .... 44
- Рис. 16. Полированный зональный метамиктный силикат тория (образец **MTS1**) с сохранившейся тетрагональной формой, вкрапленный в альбитовую матрицу. По яркости в растровых электронных снимках можно выделить несколько зон: **MTS1-core**, **MTS1-midst**, и **MTS1-rim**. Эти области распределяются зонально от центра кристалла к краю и соответствуют макроскопически непрозрачно-желтой зоне, прозрачно-желтой и черной оторочке (а). Области, выделенные белыми прямоугольниками, обозначают участки для изображений ОПЭ, показанных далее на вставках (b) и (c). Карты распределения элементов для участка (b) показаны на вставках (d), (e) и (f) для Si, Th и Ca, соответственно. .... 45
- Рис. 17. Фотографии и изображения ОПЭ, показывающие отобранные зерна из образцов **MTS1**, **MTS2** и **MTS3**. Зерно из образца **MTS1** отобрано с границы зон и состоит как из почти безводного  $ThSiO_4$  (желтые непрозрачные области), так и из сильно гидратированного метамиктного силиката тория (b). В зерне **MTS2** коричневые области характеризуются высоким содержанием Fe, тогда как черные области богаты U (d). Светло-коричневое зерно из образца **MTS3** (e) достаточно однородно по составу (f). .... 45
- Рис. 18. Диаграммы  $UO_2$  vs  $ThO_2$  и  $CaO$  vs  $SiO_2$  (вес. %), для метамиктных образцов силикатов тория. . 47
- Рис. 19. Фотографии (a,c,e) и изображения- ОПЭ (b,d,f) зерен **HTS1**, **HTS2** и **HTS 3**. .... 48
- Рис. 20. Изображения раскристаллизованных силикатов тория. Избыточный уран и железо кристаллизуются в виде уранинита и гематита. .... 49

- Рис. 21. Диаграмма  $\text{SiO}_2$  vs  $\text{ThO}_2$  (вес. %) для зерен из светлых и темных участков в ОПЭ для образцов HTS. Звездой обозначен состав для идеального  $\text{ThSiO}_4$ , см. точку 1089 в Табл. 10.....49
- Рис. 22. Рамановские спектры зерен разного цвета из метамиктных образцов **MTS1**, **MTS2** и **MTS3** (длина волны лазера 325 нм). "Н" спектры получены после применения дифракционной решетки при 1800 гр/мм. Спектры "L" получены при 600 гр/мм и имеют значительно меньшую интенсивность.....51
- Рис. 23. Рамановские спектры для метамиктного (внизу) и рекристаллизованного (вверху) силиката тория: почти безводный  $\text{ThSiO}_4$  из **MTS1-core** (лазер 325 нм);  $\text{ThSi}(\text{O},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  из **MTS1-rim** (лазер 325 нм); Гидратированный  $\text{ThSi}(\text{O},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с высоким содержанием U из **MTS2-high-U** (лазер 325 нм); Fe-богатый  $\text{ThSi}(\text{O},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  из **MTS2-high-Fe** (лазер 325 нм);  $\text{ThSi}(\text{O},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  из **MTS3** (лазер 325 нм). **HTS1** (лазер 532 нм); **HTS2** (лазер 532 нм); **HTS3** (лазер 532 нм). Эталонные спектры: Ht - хуттонит, Thr - торит, Hem - гематит, Tho - торианит, Urn - уранинит,  $\text{CaUO}_4\text{-R}$  – ромбоэдрический уранат кальция, Upr- $\alpha$  – уранофан- $\alpha$ . .....51
- Рис. 24. Эволюция метамиктных силикатов тория при нагревании (**MTS1-midst** – a, **MTS1-rim** – b, **MTS2** – c, **MTS3** – d). В скобках указан цвет образца в порошке. Температуры возникновения и разложения торианита обозначены синими пунктирными линиями. Использованные литературные данные: хуттонит [Taylor, Ewing, 1978], торит [Taylor, Ewing, 1978], Pt [Davey, 1925], ромбоэдрический  $\text{CaUO}_4$  [Loopstra, Rietveld, 1969], флюорит(Flr.)-5.7 [Clausen et al., 1983], флюорит(Flr.)-5.6 [Brauer, Gradinger, 1950] флюорит(Flr.)-5.4 [Shelly et al., 2023].....53
- Рис. 25. Фотография и электронное изображение зерна **HTS1-midst** (a). Фазовая карта выделенной области показана справа (b). Хуттонит выделен синим цветом, торит - красным. Картины ДОЭ для торита (c) и хуттонита (e), а также их полюсные фигуры (d,f). .....55
- Рис. 26. Фотография и электронное изображение зерна **HTS1-3** (a). Области, выделенные белыми прямоугольниками, обозначают области для ДОЭ и карты распределения элементов. Фазовые карты двух выделенных участков (b, c). Синим цветом выделен хуттонит, красным - торит. Элементная карта  $\text{CaK}\alpha$  выделенной области "c" показана на вставке (d).....56
- Рис. 27. Кривые ДСК, полученные для образца **MTS3** (красная сплошная линия) и образца **HTS3** (красная пунктирная линия) при нагревании, и соответствующие кривые, полученные при охлаждении (синяя сплошная и пунктирная линии, соответственно). Изменение цвета таблетки образца показано на фотографиях выше.....57
- Рис. 28. Проекция КТР для хуттонита и торита в диапазоне температур 25 - 1200 °С. ....58
- Рис. 29. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и объема для торита и хуттонита из образцов **HTS1-midst** и **HTS3**. ....60
- Рис. 30. Зерна метамиктного фергусонита, отобранные для исследования и фергусонит в образце материнской породы. ....61
- Рис. 31. Изображения зерен (a) метамиктного и (b) нагретого фергусонита-(Y) на растровом электронном микроскопе. Зональность по составу, наблюдаемая в метамиктных зернах, в значительной мере исчезает после нагрева. Нагретый образец характеризуется трещиноватостью. ....62
- Рис. 32. Рамановские спектры метамиктного фергусонита (длина волны лазера 514 нм). ....63
- Рис. 33. Рамановские спектры нагретого фергусонита, полученные и использованием лазера с разной длиной волны 325, 514 и 532 нм. ....64
- Рис. 34. Кривые ТГ, ДСК и ионного тока (с массом 18 и 19) для метамиктного фергусонита-(Y), нагретого до 1300 °С (слева). Рентгенограмма образца после термического анализа (справа). Фотографии (2 мм для каждой) порошкового образца до (a) и после (b) термического анализа показаны в качестве вставки справа. ....66
- Рис. 35. Эволюция рентгенограмм порошковой дифракции метамиктного фергусонита-(Y) в интервале 100-1200 °С. До 400 °С признаки рекристаллизации отсутствуют. Четыре основные стадии превращения выделены пунктирными линиями. ....67
- Рис. 36. Схемы термической эволюции фергусонита-(Y), наблюдаемой в данном исследовании (вверху): (1) метамиктный образец нагревается до 400 °С, когда начинается кристаллизация; (2) температура повышается до 1200 °С, и «горячий образец» идентифицируется как  $\alpha$ -фергусонит; (3) после охлаждения в «холодном образце» наблюдается только  $\beta$ -фергусонит; (4) «холодный»  $\beta$ -фергусонит постепенно нагревается до (5) стадия трансформации наблюдается в диапазоне 500-800 °С; (6) кристаллизация  $\alpha$ -фергусонита наблюдается в диапазоне 800-1200 °С, и было рассчитано тепловое расширение; (7) охлаждение приводит к трансформации обратно в  $\beta$ -фергусонит. Ниже приводится краткое описание предыдущих исследований.....67
- Рис. 37. Эволюция рентгеновских дифрактограмм перекристаллизованного  $\beta$ -фергусонита-(Y) в диапазоне температур 100–1200 °С. Тетрагональная структура появляется выше 800 °С, но предполагается, что процесс перестройки начинается при ~ 500 °С. Некоторые примеси –

пирохлор (ICSD-173054) и ферсмит (ICSD-77474) остаются неизменными на протяжении всего нагрева.....	68
Рис. 38. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и объема. Три стадии превращения выделены I, II, III. Синим и красным цветами обозначены моноклинная и тетрагональная фазы, соответственно. Приведенная ниже схема демонстрирует взаимосвязь между тетрагональными и моноклинными элементарными ячейками в $\alpha$ - и $\beta$ -фергусоните (Y)..	68
Рис. 39. Фигуры коэффициентов теплового расширения $\alpha$ - (a) и $\beta$ -фергусонита (Y) (b). Отрицательное тепловое расширение выделено красным цветом.....	70
Рис. 40. Температурные зависимости среднего КТР (рассчитанного как среднее значение $\alpha_{11}$ , $\alpha_{22}$ и $\alpha_{33}$ ) для минерального образца фергусонита-(Y), изученного в нашей работе, и синтетических эталонных фаз, описанных в работах [Sarin et al., 2014] (a) и [Zhang et al., 2020] (b). .....	72
Рис. 41. Образец метамиктного самарскита из шахты Блэк Клауд, Колорадо, США, коричневого цвета с металлическим блеском и раковистым изломом. ....	73
Рис. 42. Электронные изображения (ОПЭ) метамиктных образцов <b>MS</b> . ....	74
Рис. 43. Растровые электронные фотографии метамиктных образцов самарскита (a) и нагретых рекристаллизованных образцов <b>HS</b> (b). ....	74
Рис. 44. Мёссбауэровские спектры метамиктного самарскита из Сентенниал Кон, Колорадо (a), из шахты Росс, Северная Каролина (b) и наши данные по метамиктному самарскиту из Блэк Клауд, Колорадо, США (c). ....	76
Рис. 45. Рамановские спектры, полученные с изученного метамиктного самарскита (слева) и отмеченные участки на ОПЭ (справа). ....	77
Рис. 46. Откорректированные по базовой линии Рамановские спектры метамиктного (a) и нагретого самарскита (c) в этой работе. Полученные спектры сравнивались с метамиктным самарскитом из Бейнмира (b) и нагретым образцом (d) по литературным данным. ....	77
Рис. 47. рентгеновская дифракция метамиктного образца MS при температурах от 25 до 1200°C. ....	78
Рис. 48. Кривые ТГ и ДСК метамиктного самарскита, нагретого в атмосфере воздуха. ....	79
Рис. 49. Кривые ТГ и ДСК метамиктного самарскита, нагретого в атмосфере аргона (40-1300 °C). ....	80
Рис. 50. Кривые ТГ и ДСК метамиктного самарскита, нагретого в атмосфере аргона (40-800 °C). ....	80
Рис. 51. Морфология и строение изученных цирконолитов: (a) идиоморфный табличный кристалл с зональностью (группа <b>MZ-A</b> ), (b) идиоморфный кристалл с секториальностью (группа <b>MZ-A<sup>A</sup></b> ), (c) кубический кристалл в сростании с пирохлором и цирконолитом (группа <b>MZ-B</b> ), (d) сростание цирконолита и пирохлора (группа <b>MZ-C</b> ), (e) идиоморфный кристалл, демонстрирующий различную степень изменения минерала (области темно-серого цвета) (группа <b>MZ-D</b> ), и (f) внутренняя текстура сильно измененного (серые и темно-серые области) субидиоморфного кристалла. Изображения в отраженных электронах. ....	82
Рис. 52. Вариации составов цирконолитов с Ковдора, $arfu$ – количество атомов на формульную единицу. ....	84
Рис. 53. Зерна нагретых (рекристаллизованных) цирконолитов <b>HZ</b> . ....	85
Рис. 54. Темные кристаллы в более светлой матрице цирконолитового состава наблюдаются в образце <b>HZ-A</b> (a). Цирконолит, циркон и шриланкит кристаллизовались внутри пирохлора в образце <b>HZ-B</b> (b). Элементное картирование выделенной области представлено на (c). Химический состав приведен в.....	85
Рис. 55. Рамановские спектры <b>MZ-D</b> (a) и кристаллического <b>HZ-D</b> (b) (532.37 нм). ....	93
Рис. 56. Эволюция метамиктного цирконолита MZ-D с ростом температуры. ....	94
Рис. 57. Рентгенограмма <b>HZ-D</b> : пять идентифицированных фаз перечислены в Табл. 29. На врезке показан увеличенный интервал 49°-65°, видны характерные отражения для политипа 3T в сравнении с другими политипами. Исползованные литературные данные: цирконолит-3T [Zubkova et al., 2018], -2M [Whittle et al., 2012], -4M [Coelho, Cheary, Smith, 1997], -3O [Chukanov et al., 2019]. ....	95
Рис. 58. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки цирконолита 3T. ....	96
Рис. 59. Сечения тензоров теплового расширения для цирконолита-3T. ....	97
Рис. 60. Метамиктный давидит-(La) ( <b>MD</b> ) во вмещающей породе и зернах, отобранных для исследования. ....	98
Рис. 61. Изображения ОПЭ зерен метамиктного давидита-(La) (т.е. <b>MD</b> ). Светлые и темные области различаются содержанием урана и тория. ....	100
Рис. 62. Электронные изображения зерен закристаллизованного образца (т.е. <b>HD</b> ). Пористая текстура показана справа на увеличенном снимке. ....	100
Рис. 63. Рамановские спектры <b>MD</b> и <b>HD</b> . Коррекция базовой линии проводилась с помощью программы Crystal-Sleuth. Для сравнения приведены четыре опубликованных спектра [Alifirova et al., 2020] и спектры давидита-(La) из Radium Hill и Billeroo [Frost, Reddy, 2011a]. ....	101

- Рис. 64. Кривые ТГ и ДСК для **MD** и фотографии образца ( $5 \times 5$  мм) до (а) и после (б) цикла нагревания/охлаждения. Цвет образца изменяется после нагревания..... 102
- Рис. 65. Рентгенограмма ( $R_{wp} = 4.4\%$ ) для образца Dav.1, полученная после термического анализа. .... 102
- Рис. 66. Эволюция дифракционных картин образцов **MD** (а) и **HD** (б) в зависимости от температуры. 103
- Рис. 67. Рентгенограмма ( $R_{wp} = 7.4\%$ ), полученная после охлаждения после эксперимента, показанного на Рис. 66 а..... 104
- Рис. 68. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки для HD (а). Основные сечения тензора теплового расширения (б). Значения КТР умножены на  $10^{-6}$  ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ). [Chen et al., 2024b] 105
- Рис. 69. Рентгенограмма и результаты уточнения для образца LaMTO. .... 109
- Рис. 70. Температурная зависимость магнитной восприимчивости ( $\chi_{\text{моль}}$ ) и ее обратная величина ( $\chi_{\text{м}}^{-1}$ ) для LaMTO (а), CeMTO (б) и NdMTO (с). Зависимость намагниченности от поля при различных температурах для LaMTO (д), CeMTO (е) и NdMTO (ф). .... 110
- Рис. 71. Температурная зависимость  $\chi'$  для LaMTO в поле переменного тока (а). Изменение температуры замерзания  $T_f$  хорошо согласуется с уравнением Фогеля-Фулчера..... 111
- Рис. 72. Рентгенограмма и результаты уточнения для LaMTFO. ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ). ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ). .... 112
- Рис. 73. Магнитные измерения для LaMTFO: Температурная зависимость магнитной восприимчивости постоянного тока ( $\chi_{\text{M}}$ ) и ее обратного показателя ( $\chi_{\text{M}}^{-1}$ ) (а), намагниченность (б) и температурная зависимость реальной части (in phase) восприимчивости переменного тока (с). Температура замерзания коррелирует с частотой переменного тока, что согласуется с описанием Фогеля-Фулчера (д). .... 113
- Рис. 74. Рентгенограмма и результаты уточнения для CeMTO ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ .  $\text{Chi2}=1.5$ )..... 114
- Рис. 75. Восприимчивость CeMTO, измеренная на переменной токе и зависимость температуры замерзания от частоты. .... 115
- Рис. 76. Нейтронограмма и результаты уточнения для NdMTO. ( $\lambda=1.50 \text{ \AA}$ .  $\text{Chi2}=4.1$ )..... 116
- Рис. 77. Нейтронограмма для NdMTO, полученная при температуре 1.5 К (синяя линия) и 30 К (красная линия). Разница иллюстрируется зеленой кривой. .... 117
- Рис. 78. Нейтронограмма высокого разрешения для CaMTO. ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ .  $\text{Chi2}=3.1$ ). .... 119
- Рис. 79. Магнитные отражения CaMTO проиллюстрированы разницей между картинками дифракции нейтронов при 2К и 30К..... 120
- Рис. 80. Схематическое изображение ферромагнитного расположения спинов Mn (зеленая стрелка) и Ti (красная стрелка) вдоль оси z..... 120
- Рис. 81. Магнитная восприимчивость и ее обратная величина  $\chi^{-1}$  в зависимости от температуры для CaMTO (а), SrMTO (б) и BaMTO (с); закон Кюри-Вейсса, установленный при высокой температуре, показан черной прямой линией. Зависимость намагниченности CaMTO (д), SrMTO (е) и BaMTO (ф) от поля при различных температурах..... 121
- Рис. 82. Нейтронограмма для CaFTO ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ,  $\text{Chi2}=5.8$ )..... 122
- Рис. 83. Нейтронограмма CaFTO, полученная при 1.6 К. .... 123
- Рис. 84. В CaFTO магнитные моменты определены 0.95(3) и -0.22(2)  $\mu_{\text{B}}$  для Fe2 (красная стрелка) и Ti3/Fe3 (синяя стрелка), соответственно. .... 124
- Рис. 85. Магнитная восприимчивость и ее обратная величина  $\chi^{-1}$  в зависимости от температуры для CaFTO (а), Зависимость намагниченности от поля при различных температурах (б). .... 124
- Рис. 86. Нейтронограмма для SrMTO..... 125
- Рис. 87. Нейтронограммы для SrMTO в диапазоне температур от 5К до 27К (а) и при 1.5 К (б); магнитные отражения видны по разнице интенсивностей между 1.5 и 50 К (с). .... 127
- Рис. 88. (а) Схема магнитной структуры SrMTO. (б) Температурные эволюции моментов Mn и Ti в SrMTO. .... 127
- Рис. 89. (а) Теплоемкость  $C_p$  в зависимости от температуры для SrMTO, её решеточный (или фононный) вклад показан красной кривой. (б) Вклад магнитной энтропии в SrMTO в зависимости от приложенного поля. .... 128
- Рис. 90. Нейтронограмма для SrMTFO ( $\lambda=1.36 \text{ \AA}$ .  $\text{Chi2}=5.2$ ). .... 129
- Рис. 91. (а) Магнитная восприимчивость и ее обратные кривые SrMTFO. Зависимость намагниченности от поля при 2К, 10К and 300К (б). Порошковые дифракционные картины высокого разрешения для соединения SrMTFO при 50К (красная линия) и 2К (синяя линия) (с). Разность изображена умноженной на 30 и показана зеленой линией. .... 130
- Рис. 92. (а) Температурная зависимость  $\chi'$  в поле переменного тока. (б) Изменение температуры замерзания  $T_f$  хорошо согласуется с уравнением Фогеля-Фулчера..... 130
- Рис. 93. Нейтронограмма для образца SrFTO ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ,  $\text{Chi2}=1.3$ ). .... 131
- Рис. 94. Спектр нейтронной дифракции ( $\lambda=2.41 \text{ \AA}$ ) SrFTO при 2К (а). Разница между двумя спектрами, полученными при 2К и 30К (б). Схематичное ферромагнитное расположение магнитных моментов для позиций Fe1, Fe2 и Ti3 показано желтыми и синими стрелками, соответственно.

.....	132
Рис. 95. Магнитная восприимчивость и ее обратная величина $\chi^{-1}$ в зависимости от температуры для SrFTO (а), намагниченность в зависимости от поля при различных температурах. ....	133
Рис. 96. Нейтронограмма для ВаМТО ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ , $\text{Chi}^2=5.8$ ). ....	134
Рис. 97. Нейтронограммы в диапазоне температур от 20К до 1.6К для ВаМТО. Результаты уточнения при 1.6К (ниже). ....	135
Рис. 98. Схема магнитной структуры ВаМТО при 1.6К (а) и температурная зависимость магнитных моментов Mn, Ti в диапазоне 1.6К - 20К (b). ....	135
Рис. 99. Фазовая эволюция шести исследованных метамиктных минералов с ростом температуры. ....	138

## Список таблиц

Табл. 1. Преобладающие составы минералов группы кричтонита.....	21
Табл. 2. Стехиометрия успешно синтезированных соединений.....	30
Табл. 3. Синтезированные соединения кричтонита и их количество в пробах.....	30
Табл. 4. Химический состав метамиктного и нагретого браннерита ( <b>MB1</b> , <b>MB2</b> и <b>MB3</b> ). Коэффициенты формулы рассчитаны на основе "B" $\geq$ 2 или "O" $\geq$ 6. ....	35
Табл. 5. Химический состав включений в <b>MB1</b> и <b>MB2</b> .....	36
Табл. 6. Рамановские полосы и их распределение в отожженном исследуемом образце браннерита и данные из литературных источников [Frost, Reddy, 2011b; Zhang et al., 2013].....	38
Табл. 7. Основные значения тензора теплового расширения и объемного расширения браннерита. $\alpha_{11}$ , $\alpha_{22}$ , и $\alpha_{33}$ - компоненты тензора вдоль главных осей; $\angle (\alpha_{11}, \alpha_a)$ - угол между 1-й осью тензора и кристаллографической осью $a$ ; $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c, \alpha_\beta, \alpha_V$ - КТР соответствующего параметра. [Chen et al., 2023] .....	41
Табл. 8. Химический состав (вес. %) включений в метамиктных образцах <b>MTS</b> . ....	46
Табл. 9. Химический состав (вес. %) и формульные коэффициенты метамиктного силиката тория из Вестфольда и Телемарка ( <b>MTS</b> ). ....	47
Табл. 10. Химический состав (вес. %) и формульные коэффициенты рекристаллизованных образцов <b>HTS</b> .....	50
Табл. 11. Пики ( $\text{см}^{-1}$ ) в Рамановских спектрах <b>HTS1</b> , <b>HTS2</b> и <b>HTS3</b> в диапазоне 100-1000 $\text{см}^{-1}$ и по литературным данным для кристаллического хуттонита, торита и ромбоэдрического $\text{CaUO}_4$ . ....	52
Табл. 12. Температуры кристаллизации основных фаз, наблюдаемых при нагревании образцов <b>MTS</b> с помощью терморентгеновских экспериментов, приведены в таблице. Наблюдаемые фазы типа флюорита отличаются значением параметра $a$ . ....	53
Табл. 13. Фазовый состав образцов <b>HTS</b> после охлаждения. Количество каждой фазы указано в вес. %. Ошибка определения составляет $\sim 3\%$ .....	54
Табл. 14. Тепловой эффект, наблюдаемый в образцах <b>MTS3</b> и затем в образцах <b>HTS3</b> . ....	57
Табл. 15. Значения КТР для торита и хуттонита. Значения умножаются на $10^{-6}$ . ....	58
Табл. 16. Химический состав фергусонита-(Y) из Блюмовской копи, Урал, Россия. ....	62
Табл. 17. Рамановские полосы, полученные при использовании лазеров с разной длиной волны (325 нм, 514 нм и 532 нм) для метамиктного и нагретого фергусонита, и сравнение с литературными данными. ....	65
Табл. 18. КТР моноклинного $\beta$ -фергусонита при различных температурах, разделенные на два сегмента, соответствуют синим кривым на Рис. 38. [Chen et al., 2024a] .....	70
Табл. 19. Параметры теплового расширения тетрагонального $\alpha$ -фергусонита при различных температурах.[Chen et al., 2024a] .....	70
Табл. 20. Химический состав изученного метамиктного самарскита в сравнении с литературными данными: "Самарскит-1" из Лахерзее, Германия, "Самарскит-2" - из шахты "Блюмовская", Россия [Britvin et al., 2019]. ....	73
Табл. 21. Средние значения химических компонентов в двух фазах, образовавшихся при рекристаллизации метамиктного самарскита. Установлено, что светлые пятна являются фергусонитом-(Y). Их а.р.ф.у. рассчитаны согласно "позиции $B = 1$ "; темные пятна являются тапиолитом, его формула рассчитана на основе "позиции $B = 2$ ". ....	75
Табл. 22. Данные Мёссбауэровской спектроскопии самарскита и сравнение с литературными данными. ....	76
Табл. 23. Значения пиков в полученных Рамановских спектрах метамиктного самарскита и нагретом образце. ....	77
Табл. 24. Сводная таблица результатов экспериментального изучения рекристаллизации метамиктного самарскита в различные фазы в зависимости от условий и режимов нагрева. ....	81
Табл. 25. Химический состав и формульные коэффициенты для метамиктного цирконолита ( <b>MZ</b> ).....	86
Табл. 26. Избранные составы измененного цирконолита.....	90
Табл. 27. Выборочные составы перекристаллизованных цирконолита, пирохлора, шриланкита и циркона в образцах <b>HZ</b> . ....	91
Табл. 28. Рамановский сдвиг ( $\text{см}^{-1}$ ) полос, наблюдаемых в рекристаллизованном цирконолите. ....	93
Табл. 29. Результаты количественного рентгенофазового анализа и параметры уточнения для нагретого образца <b>HZ-D</b> . ....	95
Табл. 30. Коэффициенты теплового расширения цирконолита-3T. ....	96
Табл. 31. Химический состав (вес. %) метамиктного ( <b>MD</b> ) (зерна Dav.1, Dav.2, Dav.3) и нагретого ( <b>HD</b> ) (зерна Dav.4, Dav.5) давидита-(La). Формульный коэффициент рассчитан на основе $O = 38$ . ....	99

Табл. 32. КТР для давидита-(La) ( <b>HD</b> ) при различных температурах.....	105
Табл. 33. Координаты атомов в структуре NdMTO. ....	116
Табл. 34. Фазовый состав и параметры элементарной ячейки синтетического кричтонита с редкоземельными элементами La, Ce и Nd. ....	118
Табл. 35. Результаты измерений магнетизма для синтетического кричтонита с РЗЭ. ....	118
Табл. 36. Координаты атомов, полученные в результате уточнения методом Ритвельда для соединений CaMTO при 300К. <sup>a</sup> Уточненная заселенность позиции для Mn1/Ca2 составляет 0.73(4)/0.27(4). ....	119
Табл. 37. Координаты атомов, полученные в результате уточнения методом Ритвельда для соединения CaFTO при 300К. <sup>a</sup> Уточненная заселенность позиции Ti3/Fe3 составляет 0.825(3)/0.185(3).....	123
Табл. 38. Координаты атомов, полученные в результате уточнения методом Ритвельда для соединения SrMTO при 300К. ....	125
Табл. 39. Координаты атомов, полученные в результате уточнения методом Ритвельда для соединения SrMTFO при 300К. <sup>a</sup> Уточненные заселенности позиций Ti3/Fe3 0.548(3)/0.451(3). ....	129
Табл. 40. Координаты атомов, полученные в результате уточнения методом Ритвельда для соединения SrFTO при 300К. <sup>a</sup> Уточненные заселенности позиций Fe1/Ti 0.64(3)/0.36(3). ....	131
Табл. 41. Координаты атомов, полученные в результате уточнения методом Ритвельда для соединения BaMTO при 240К. ....	134
Табл. 42. Фазовый состав продуктов синтеза и параметры элементарной ячейки синтетических кричтонитов с двухвалентными катионами Ca, Sr и Ba. ....	136
Табл. 43. Обобщение результатов магнитных измерений для кричтонитов с двухвалентными катионами. ....	136
Табл. 44. Обобщение результатов рекристаллизации исследуемых минералов. ....	139
Табл. 45. Обобщение результатов расчетов коэффициентов теплового расширения (КТР). ....	140
Табл. 46. Обобщение выявленных свойств оксидных минералов с лантаноидами и актиноидами.....	141
Табл. 47. Магнитное поведение синтезированных новых соединений.....	142

## Список литературы

1. Adler H. H., Puig J. A. Observations on the Thermal Behavior of Brannerite // *The American Mineralogist*. 1961. Vol. 46.
2. Alifirova T., Rezvukhin D., Nikolenko E., Pokhilenko L., Zelenovskiy P., Sharygin I., Korsakov A., Shur V. Micro-Raman study of crichtonite group minerals enclosed into mantle garnet // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2020. Vol. 51. № 9. P. 1493–1512.
3. Arévalo -López A. M., Attfield J. P. Weak ferromagnetism and domain effects in multiferroic  $\text{LiNbO}_3$ -type  $\text{MnTiO}_3$ -II // *Physical Review B*. 2013. Vol. 88. № 10. P. 104416.
4. Arévalo -López A. M., McNally G. M., Attfield J. P. Large Magnetization and Frustration Switching of Magnetoresistance in the Double-Perovskite Ferrimagnet  $\text{Mn}_2\text{FeReO}_6$  // *Angewandte Chemie International Edition*. 2015. Vol. 54. № 41. P. 12074–12077.
5. Asuvathraman R., Kutty K. V. G. Thermal expansion behaviour of a versatile monazite phase with simulated HLW: A high temperature x-ray diffraction study // *Thermochimica Acta*. 2014. Vol. 581. P. 54–61.
6. Bain G. A., Berry J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants // *Journal of Chemical Education*. 2008. Vol. 85. № 4. P. 532.
7. Balek V., Vance E. R., Zeleňák V., Málek Z., Šubrt J. Use of emanation thermal analysis to characterize thermal reactivity of brannerite mineral // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007. Vol. 88. № 1. P. 93–98.
8. Ball C. J., Thorogood G. J., Vance E. R. Thermal expansion coefficients of zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ) and perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) from X-ray powder diffraction analysis // *Journal of Nuclear Materials*. 1992. Vol. 190. № C. P. 298–301.
9. Bellatreccia F., Ventura G. Della, Caprilli E., Williams C. T., Parodi G. C. Crystal-chemistry of zirconolite and calzirtite from Jacupiranga, São Paulo (Brazil) // *Mineralogical Magazine*. 1999. Vol. 63. № 5. P. 649–660.
10. Bellatreccia F., Ventura G. Della, Williams C. T., Lumpkin G. R., Smith K. L., Colella M. Non-metamict zirconolite polytypes from the feldspathoid-bearing alkalisyenitic ejecta of the Vico volcanic complex (Latium, Italy) // *European Journal of Mineralogy*. 2002. Vol. 14. № 4. P. 809–820.
11. Belogub E. V., Bazhenov A. G. Ilimskie Mountains - a journey into mineralogical paradise. 1997. 21-24 p. [in Russian]
12. Bhowmik R. N., Ranganathan R. Anomaly in cluster glass behaviour of  $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel oxide // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002. Vol. 248. № 1. P. 101–111.
13. Biagioni C., Orlandi P., Pasero M., Nestola F., Bindi L. Mapiquiroite,  $(\text{Sr,Pb})(\text{U,Y})\text{Fe}_2(\text{Ti,Fe}^{3+})_{18}\text{O}_{38}$ , a new member of the crichtonite group from the Apuan Alps, Tuscany, Italy // *European Journal of Mineralogy*. 2014. Vol. 26. № 3. P. 427–437.
14. Blackburn L. R., Sun S., Gardner L. J., Maddrell E. R., Stennett M. C., Hyatt N. C. A systematic investigation of the phase assemblage and microstructure of the zirconolite  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$  system // *Journal of Nuclear Materials*. 2020. Vol. 535. P. 1–11.
15. Blasse G. Vibrational spectra of yttrium niobate and tantalate // *Journal of Solid State Chemistry*. 1973. Vol. 7. № 2. P. 169–171.
16. Bobiński W., Ziólkowski J. Anisotropy of thermal expansion of the brannerite-type  $\text{MnV}_2\text{O}_6$ : Effect of doping with  $\text{MoO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{O}$ ; theoretical predictions, verification, new rules // *Journal of Solid State Chemistry*. 1991. Vol. 91. № 1. P. 82–97.

17. Borodin L. S., Nazarenko I. I., Rikhter T. L. The new mineral zirconolite — a complex oxide of the  $AB_3O_7$  type // Dokl. Akad. Nauk SSSR., 1956. P. 845–848.
18. Brauer G., Gradinger H. On heterotypic mixed phases in rare earth oxides. I. // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 1950. Vol. 276. № 5–6. P. 209–226. [in German]
19. Britvin S. N., Pekov I. V., Krzhizhanovskaya M. G., Agakhanov A. A., Ternes B., Schiller W., Chukanov N. V. Redefinition and crystal chemistry of samarskite-(Y),  $YFe^{3+}Nb_2O_8$ : cation-ordered niobate structurally related to layered double tungstates // Physics and Chemistry of Minerals. 2019. Vol. 46. № 7. P. 727–741.
20. Brown I. D. Bond valence parameters [E-resource]. URL: <https://www.iucr.org/resources/data/datasets/bond-valence-parameters>.
21. Bubnova R. S., Firsova V. A., Filatov S. K. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (theta to tensor-TTT) // Glass Physics and Chemistry. 2013. Vol. 39. № 3. P. 347–350.
22. Bubnova R. S., Firsova V. A., Volkov S. N., Filatov S. K. RietveldToTensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction Data under Variable Conditions // Glass Physics and Chemistry. 2018. Vol. 44. № 1. P. 33–40.
23. Bulakh A. G., Nesterov A. R., Williams C. T. Zirconolite,  $CaZrTi_2O_7$ , re-examined from its type locality at Afrikanda, Kola Peninsula, Russia and some Synroc implications // Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Abhandlungen. 2006. Vol. 182. № 2. P. 109–121.
24. Bulakh A. G., Nesterov A. R., Williams C. T., Anisimov I. S. Zirkelite from the Sebl'yavr carbonatite complex, Kola Peninsula, Russia: an X-ray and electron microprobe study of a partially metamict mineral // Mineralogical Magazine. 1998. Vol. 62. № 6. P. 837–846.
25. Burakov B. E., Ojovan M., Lee W. E. Crystalline Materials for Actinide Immobilisation.: Imperial college press, 2011.
26. Campbell B. J., Stokes H. T., Tanner D. E., Hatch D. M. ISODISPLACE: a web-based tool for exploring structural distortions // Journal of Applied Crystallography. 2006. Vol. 39. № 4. P. 607–614.
27. Cao Q., Krivovichev S. V., Burakov B. E., Liu X., Liu X. Natural metamict minerals as analogues of aged radioactive waste forms // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2015. Vol. 304. № 1. P. 251–255.
28. Capitani G. C., Mugnaioli E., Guastoni A. What is the actual structure of samarskite-(Y)? A TEM investigation of metamict samarskite from the garnet codera dike pegmatite (Central Italian Alps) // American Mineralogist. 2016. Vol. 101. № 7. P. 1679–1690.
29. Cartz L., Karioris F. G., Gowda K. A. Metamict states of  $ThSiO_4$ . dimorphs, huttonite and thorite // Radiation Effects. 1982. Vol. 67. № 3. P. 83–85.
30. Caurant D., Majerus O. Glasses and glass -ceramics for nuclear waste immobilization // Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses.: Elsevier, 2021. P. 762–789.
31. Černý P., London D., Novák M. Granitic Pegmatites as Reflections of Their Sources // Elements. 2012. Vol. 8. № 4. P. 289–294.
32. Chakhmouradian A. R., Williams C. T. Mineralogy of high-field-strength elements (Ti, Nb, Zr, Ta, Hf) in phoscoritic and carbonatitic rocks of the Kola Peninsula, Russia // Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province / под ред. F. Wall, A. N. Zaitsev.: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004.
33. Chakhmouradian A. R., Zaitsev A. N. Afrikanda: an association of ultramafic, alkaline and alkali-silica-rich

carbonatitic rocks from mantle-derived melts // Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province / под ред. F. Wall, A. N. Zaitsev.: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004.

34. Chakhmouradian A. R., Zaitsev A. N. Calcite-amphibole-clinopyroxene rock from the Afrikanda complex, Kola Peninsula, Russia: mineralogy and a possible link to carbonatites. I. Oxide minerals // *The Canadian Mineralogist*. 1999. Vol. 37. P. 177–198.
35. Chakhmouradian A. R., Zaitsev A. N. Calcite-amphibole-clinopyroxene rock from the Afrikanda, Kola Peninsula, Russia: Mineralogy and a possible link to carbonatites. III. Silicate minerals // *The Canadian Mineralogist*. 2002. Vol. 40. P. 1347.
36. Chapman N., Hooper A. The disposal of radioactive wastes underground // *Proceedings of the Geologists' Association*. 2012. Vol. 123. № 1. P. 46–63.
37. Charalambous F. A., Ram R., Pownceby M. I., Tardio J., Bhargava S. K. Chemical and microstructural characterisation studies on natural and heat treated brannerite samples // *Minerals Engineering*. 2012. Vol. 39. P. 276–288.
38. Cheary R. W., Coelho A. A. A site occupancy analysis of zirconolite  $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$  // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1997. Vol. 24. № 6. P. 447–454.
39. Chen R., Siidra O. I., Firsova V. A., Arevalo-Lopez A., Colmont M., Ugolkov V. L., Bocharov V. N. The Chemistry, Recrystallization and Thermal Expansion of Brannerite from Akchatau, Kazakhstan // *Materials*. 2023. Vol. 16. № 4. P. 1719.
40. Chen R., Siidra O. I., Firsova V. A., Ugolkov V. L., Vlasenko N. S., Bocharov V. N., Arevalo-Lopez A. M., Colmont M., Tokarev I. V. Thermal evolution of the metamict fergusonite-(Y) // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2024a. Vol. 51. № 1. P. 8.
41. Chen R., Siidra O. I., Ugolkov V. L., Firsova V. A., Vlasenko N. S., Arevalo-Lopez A. M., Colmont M., Bocharov V. N. Thermal evolution of metamict davidite-(La) from the Radium Hill, Australia: recrystallization and thermal expansion // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2024b. Vol. 51. № 2. P. 12.
42. Chernikov A. A., Dorfman M. D. Mineral composition of rare metal uranium, beryllium with emerald and other deposits in endo and exocontacts of the kuu granite massif (central kazakhstan ) // *New Data on Minerals*. M. 2004. Vol. 39. P. 71–79.
43. Chernorukov N. G., Knyazev A. V., Kuznetsova N. Yu., Ladenkov I. V. Investigation of phase transitions and thermal expansion of some complex tungsten-containing oxides // *Physics of the Solid State*. 2011. Vol. 53. № 2. P. 292–298.
44. Chukanov N. V., Viggasina M. F. *Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds.*: Springer Cham, 2020. 1376 p.
45. Chukanov N. V., Zubkova N. V., Pekov I. V., Viggasina M. F., Polekhovskiy Y. S., Ternes B., Schüller W., Britvin S. N., Pushcharovskiy D. Yu. Stefanweissite,  $(\text{Ca},\text{REE})_2\text{Zr}_2(\text{Nb},\text{Ti})(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{Fe}^{2+}\text{O}_{14}$ , a new zirconolite-related mineral from the Eifel paleovolcanic region, Germany // *Mineralogical Magazine*. 2019. Vol. 83. № 4. P. 607–614.
46. Chukanov N. V., Krivovichev S. V., Pakhomova A. S., Pekov I. V., Schäfer C., Viggasina M. F., Van K. V. Laachite,  $(\text{Ca},\text{Mn})_2\text{Zr}_2\text{Nb}_2\text{TiFeO}_{14}$ , a new zirconolite-related mineral from the Eifel volcanic region, Germany // *European Journal of Mineralogy*. 2014. Vol. 26. № 1. P. 103–111.
47. Chukanov N. V., Rastsvetaeva R. K., Kazheva O. N., Ivanov O. K., Pekov I. V., Agakhanov A. A., Van K. V., Shcherbakov V. D., Britvin S. N. Saranovskite,  $\text{SrCaFe}^{2+}_2(\text{Cr}_4\text{Ti}_2)\text{Ti}_{12}\text{O}_{38}$ , a new crichtonite-group mineral // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2020. Vol. 47. № 11.
48. Chukanov N. V., Zubkova N. V., Britvin S. N., Pekov I. V., Viggasina M. F., Schäfer C., Ternes B., Schüller W., Polekhovskiy Y. S., Ermolaeva V. N., Pushcharovskiy D. Y. Nöggerathite -(Ce),

- (Ce,Ca)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>(Nb,Ti)(Ti,Nb)<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>O<sub>14</sub>, a new zirconolite-related mineral from the eifel volcanic region, Germany // *Minerals*. 2018. Vol. 8. № 10. P. 1–14.
49. Clausen K., Hayes W., MacDonald J. E., Schnabel P., Hutchings M. T., Kjems J. K. Neutron scattering investigation of disorder in UO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub> at high temperatures // *High Temperatures - High Pressures*. 1983. Vol. 15. P. 383–390.
  50. Clavier N., Szenknect S., Costin D. T., Mesbah A., Poinssot C., Dacheux N. From thorite to coffinite: A spectroscopic study of Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub> solid solutions // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014. Vol. 118. P. 302–307.
  51. Coelho A. A., Cheary R. W., Smith K. L. Analysis and Structural Determination of Nd-Substituted Zirconolite-4M // *Journal of Solid State Chemistry*. 1997. Vol. 129. № 2. P. 346–359.
  52. Colella M., Lumpkin G. R., Zhang Z., Buck E. C., Smith K. L. Determination of the uranium valence state in the brannerite structure using EELS, XPS, and EDX // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2005. Vol. 32. № 1. P. 52–64.
  53. Dachille F., Roy R. Effectiveness of Shearing Stresses in Accelerating Solid Phase Reactions at Low Temperatures and High Pressures // *The Journal of Geology*. 1964. Vol. 72. № 2. P. 243–247.
  54. Davey W. P. Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals // *Physical Review*. 1925. Vol. 25. № 6. P. 753–761.
  55. Dill H. G. Pegmatites and aplites: Their genetic and applied ore geology // *Ore Geology Reviews*. 2015. Vol. 69. P. 417–561.
  56. Dixon Wilkins M. C., Mottram L. M., Maddrell E. R., Stennett M. C., Corkhill C. L., Kvashnina K. O., Hyatt N. C. Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of Dominant Uranium(V) Brannerites in the UTi<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>6</sub> System // *Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 60. № 23. P. 18112–18121.
  57. Dormann J. L., Bessais L., Fiorani D. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1988. Vol. 21. № 10. P. 2015.
  58. Ercit T. S. Identification and alteration trends of granitic-pegmatite-hosted (Y,REE,U,Th)-(Nb,Ta,Ti) oxide minerals: A statistical approach // *Canadian Mineralogist*. 2005. Vol. 43. № 4. P. 1291–1303.
  59. Ewing R. C. The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides. IV. The metamict state: Discussion // *American Mineralogist*. 1975. Vol. 60. № 7–8. P. 728–733.
  60. Ewing R. C. The metamict state: 1993 - the centennial // *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*. 1994. Vol. 91. № 1–4. P. 22–29.
  61. Ewing R. C., Chakoumakos B. C., Lumpkin G. R., Murakami T. The Metamict State // *MRS Bulletin*. 1987. Vol. 12. № 4. P. 58–66.
  62. Ewing R. C., Haaker R. F. The metamict state: Implications for radiation damage in crystalline waste forms // *Nuclear and Chemical Waste Management*. 1980. Vol. 1. № 1. P. 51–57.
  63. Ewing R. C., Headley T. J. Alpha-recoil damage in natural zirconolite (CaZrTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) // *Journal of Nuclear Materials*. 1983. Vol. 119. № 1. P. 102–109.
  64. Ewing R. C., Lutze W. High-level nuclear waste immobilization with ceramics // *Ceramics International*. 1991. Vol. 17. № 5. P. 287–293.
  65. Eyal Y., Lumpkin G. R., Ewing R. C. Natural annealing of alpha-recoil damage in metamict minerals of the thorite group // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 1986. Vol. 84. P. 635–643.
  66. Faria D. L. A. de, Lopes F. N. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? // *Vibrational Spectroscopy*. 2007. Vol. 45. № 2. P. 117–121.

67. Ferguson R. B. The crystallography of synthetic  $\text{YTaO}_4$  and fused fergusonite // *The Canadian Mineralogist*. 1955. Vol. 6. № 1. P. 72–77.
68. Filatov S. K. High-temperature crystal chemistry. Leningrad, Russia: Nedra, 1990. 288 p. [in Russian]
69. Filho L. A. D. M., Chukanov N. V, Rastsvetaeva R. K., Aksenov S. M., Pekov I. V, Chaves M. L. S. C., Richards R. P., Atencio D., Brandão P. R. G., Scholz R., Krambrock K., Moreira R. L., Guimarães F. S., Romano A. W., Persiano A. C., Oliveira L. C. A. de, Ardisson J. D. Almeidaite,  $\text{Pb}(\text{Mn},\text{Y})\text{Zn}_2(\text{Ti},\text{Fe}^{3+})_{18}\text{O}_{36}(\text{O},\text{OH})_2$ , a new crichtonite-group mineral, from Novo Horizonte, Bahia, Brazil // *Mineralogical Magazine*. 2015. Vol. 79. № 2. P. 269–283.
70. Finch C. B., Harris L. A., Clark G. W. The thorite  $\rightarrow$  huttonite phase transformation as determined by growth of synthetic thorite and huttonite single crystals // *The American Mineralogist*. 1964. Vol. 49. P. 782–785.
71. Firsova V. A., Bubnova R. S., Volkov S. N., Filatov S. K. RietveldToTensor (RTT) // Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, St Petersburg, Russia. 2015.
72. Förster H. J., Harlov D. E., Milke R. Composition and Th -U-total Pb ages of huttonite and thorite from Gillespie's Beach, South Island, New Zealand // *The Canadian Mineralogist*. 2000. Vol. 38. № 3. P. 675–684.
73. Frost R. L., Čejka J., Weier M. L., Martens W. N. Raman spectroscopy study of selected uranophanes // *Journal of Molecular Structure*. 2006. Vol. 788. № 1. P. 115–125.
74. Frost R. L., Reddy B. J. The effect of metamictization on the Raman spectroscopy of the uranyl titanate mineral davidite  $(\text{La},\text{Ce})(\text{Y},\text{U},\text{Fe}^{2+})(\text{Ti},\text{Fe}^{3+})_{20}(\text{O},\text{OH})_{38}$  // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2011a. Vol. 166. P. 133–136.
75. Frost R. L., Reddy B. J. Raman spectroscopic study of the uranyl titanate mineral brannerite  $(\text{U},\text{Ca},\text{Y},\text{Ce})_2(\text{Ti},\text{Fe})_2\text{O}_6$ : Effect of metamictisation // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2011b. Vol. 42. № 4. P. 691–695.
76. Fuchs L. H., Gebert E. X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranothorites // *The American Mineralogist*. 1958. Vol. 43. P. 243–248.
77. Fuchs S., Schumann D., Martin R. F., Couillard M. The extensive hydrocarbon-mediated fixation of hydrothermal gold in the Witwatersrand Basin, South Africa // *Ore Geology Reviews*. 2021. Vol. 138. P. 104313.
78. Garg A. B., Liang A., Errandonea D., Rodríguez -Hernández P., Muñoz A. Monoclinic -Triclinic Phase Transition Induced by Pressure in Fergusonite-type  $\text{YbNbO}_4$  // *Journal of Physics: Condensed Matter*., 2022. Vol. 34. № 17. P. 22408–22418.
79. Gatehouse B. M., Grey I. E., Hill R. J., Rossell H. J. Zirconolite,  $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$ ; structure refinements for near-end-member compositions with  $x=0.85$  and  $1.30$  // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1981. Vol. 37. P. 306–312.
80. Gatehouse B. M., Grey I. E., Smyth J. R. Structure Refinement of Mathiasite,  $(\text{K}_{0.62}\text{Na}_{0.14}\text{Ba}_{0.14}\text{Sr}_{0.10})_{\Sigma 1.0}[\text{Ti}_{12.90}\text{Cr}_{3.10}\text{Mg}_{1.53}\text{Fe}_{2.15}\text{Zr}_{0.67}\text{Ca}_{0.29}(\text{V},\text{Nb},\text{Al})_{0.36}]_{\Sigma 21.0}\text{O}_{38}$  // *Acta Crystallographica*. 1983. Vol. C39. P. 421–422.
81. Gatehouse Bryan. M., Grey I. E., Campbell I. H., Kelly P. R. The crystal structure of lovingite – a new member of the crichtonite group // *American Mineralogist*. 1978. Vol. 63. № 1–2. P. 28–36.
82. Gatehouse Bryan. M., Grey I. E., Kelly P. R. The crystal structure of davidite // *American Mineralogist*. 1979. Vol. 64. P. 1010–1017.
83. Ge X., Fan G., Li G., Shen G., Chen Z., Ai Y. Mianningite,  $(\square,\text{Pb},\text{Ce},\text{Na})(\text{U}^{4+},\text{Mn},\text{U}^{6+})\text{Fe}^{3+}_2(\text{Ti},\text{Fe}^{3+})_{18}\text{O}_{38}$ , a new member of the crichtonite group from Maoniuping REE deposit, Mianning county, southwest

Sichuan, China // *European Journal of Mineralogy*. 2017. Vol. 29. № 2. P. 331–338.

84. George D. R. Thorite from California, a New Occurrence and Variety // *American Mineralogist*. 1951. Vol. 36. № 1–2. P. 129–132.
85. Gibb F. G. F. High-temperature, very deep, geological disposal: a safer alternative for high-level radioactive waste? // *Waste Management*. 1999. Vol. 19. № 3. P. 207–211.
86. Gieré R., Lumpkin G. R., Smith K. L. 11. Titanate ceramics for high-level nuclear waste immobilization / под ред. S. Heuss-Albichler, G. Amthauer, M. John. : De Gruyter, 2018. P. 223–242.
87. Gieré R., Williams C. T., Lumpkin G. R. Chemical characteristics of natural zirconolite // *Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie*. 1998. Vol. 78. P. 433–459.
88. Gilbert M. R., Selfslag C., Walter M., Stennett M. C., Somers J., Hyatt N. C., Livens F. R. Synthesis and characterisation of Pu-doped zirconolites –  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{Zr}(\text{Ti}_{2-2x}\text{Fe}_{2x})\text{O}_7$  // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2010. Vol. 9. P. 012007.
89. Giletti B. J., Kulp J. L. Radon leakage from radioactive minerals // *American Mineralogist*. 1955. Vol. 40. № 5–6. P. 481–496.
90. Glagovskii É M., Kuprin A. V., Pelevin L. P., Konovalov É E., Starkov O. V., Levakov E. V., Postnikov A. Y., Lisitsa F. D. Immobilization of high-level wastes in stable mineral-like materials in a self-propagating high-temperature synthesis regime // *Atomic Energy*. 1999. Vol. 87. № 1. P. 514–518.
91. Gong W. L., Ewing R. C., Wang L. M., Xie H. S. Crichtonite structure type ( $\text{AM}_{21}\text{O}_{38}$  and  $\text{A}_2\text{M}_{19}\text{O}_{36}$ ) as a host phase in crystalline waste form ceramics // *Materials Research Society Symposium - Proceedings*. 1994. Vol. 353. P. 807–815.
92. Gorzhevskaya S. A., Sidorenko G. A., Smorchkov I. E. A new modification of fergusonite:  $\beta$ -fergusonite // *Geologiya Mestorozhdenii Redkikh Elementov*. 1961. Vol. 9. P. 28–29.
93. Graham J., Thornber M. R. The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides IV. The metamict state // *American Mineralogist*. 1974. Vol. 59. № 9–10. P. 1047–1050.
94. Grey I. E., Gatehouse B. M. The crystal structure of landauite,  $\text{Na}[\text{MnZn}_2(\text{Ti,Fe})_6\text{Ti}_{12}]\text{O}_{38}$  // *Canadian Mineralogist*. 1978. Vol. 16. P. 63–68.
95. Grey I. E., Lloyd D. J. The crystal structure of senaite // *Acta Crystallographica Section B*. 1976. Vol. 32. № 5. P. 1509–1513.
96. Grey I. E., Lloyd D. J., White J. S. The structure of crichtonite and its relationship to senaite // *American Mineralogist*. 1976. Vol. 61. P. 1203–1212.
97. Guastoni A., Cámara F., Nestola F. Arsenic-rich fergusonite-beta-(Y) from Mount Cervandone (Western Alps, Italy): Crystal structure and genetic implications // *American Mineralogist*. 2010. Vol. 95. № 4. P. 487–494.
98. Guastoni A., Secco L., Škoda R., Nestola F., Schiazza M., Novák M., Pennacchioni G. Non-metamict aeschynite-(Y), polycrase-(Y), and samarskite-(Y) in NYF pegmatites from arvogno, vigezzo valley (central alps, Italy) // *Minerals*. 2019. Vol. 9. № 5. P. 1–23.
99. Haggerty S. E., Smyth J. R., Erlank A. J., Rickard R. S., Danchin R. V. Lindsleyite (Ba) and mathiasite (K): two new chromium-titanates in the crichtonite series from the upper mantle. // *American Mineralogist*. 1983. Vol. 68. № 5–6. P. 494–505.
100. Haidinger W. XIX. Description of Fergusonite, a New Mineral Species // *Earth and Environmental Science Transactions of The Royal Society of Edinburgh*. 1826. Vol. 10. № 2. P. 271–278.
101. Hanson S. L., Simmons W. B., Falster A. U. Nb-Ta-Ti oxides in granitic pegmatites from the Topsham

- pegmatite district, southern Maine // *The Canadian Mineralogist*. 1998. Vol. 36. № 2. P. 601–608.
102. Hanson S. L., Simmons W. B., Falster A. U., Foord E. E., Lichte F. E. Proposed nomenclature for samarskite-group minerals: new data on ishikawaite and calciosamarskite // *Mineralogical Magazine*. 1999. Vol. 63. № 1. P. 27–36.
103. Hatch L. P. Ultimate Disposal of Radioactive Wastes // *American Scientist*. 1953. Vol. 41. № 3. P. 410–421.
104. Hazen R. M., Finger L. W., Agrawal D. K., McKinstry H. A., Perrotta A. J. High-temperature crystal chemistry of sodium zirconium phosphate (NZP) // *Journal of Materials Research*. 1987. Vol. 2. № 3. P. 329–337.
105. Hess F. L., Wells R. C. Brannerite, a new uranium mineral // *Journal of the Franklin Institute*. 1920. Vol. 189. № 2. P. 225–237.
106. Ho T. C., Kuo T. H., Hopper J. R. Thermodynamic study of the behavior of uranium and plutonium during thermal treatment under reducing and oxidizing modes // *Waste Management*. 2000. Vol. 20. № 5–6. P. 355–361.
107. Hunter B. A., Howard C. J., Kim D.-J. Neutron Diffraction Study of Tetragonal Zirconias containing Tetravalent Dopants // *Australian Journal of Physics*. 1998. Vol. 51. № 3. P. 539–545.
108. Hutchings M. T., Withers P. J., Holden T. M., Lorentzen T. Introduction to the Characterization of Residual Stress by Neutron Diffraction. : CRC Press, 2005. Вып. 1 st ed.
109. Jadli T., Mleiki A., Rahmouni H., Khirouni K., Hlil E. K., Cheikhrouhou A. Investigation of physical properties of manganite on example of  $\text{Sm}_{0.35}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  // *Physica B: Condensed Matter*. 2021. Vol. 600. P. 412548.
110. James J. D., Spittle J. A., Brown S. G. R., Evans R. W. A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures // *Measurement Science and Technology*. 2001. Vol. 12. № 3. P. R1.
111. Jéou C., Caraballo R., Peugeot S., Roudil D., Desgranges L., Magnin M. Raman spectroscopy characterization of actinide oxides ( $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y$ ) $\text{O}_2$ : Resistance to oxidation by the laser beam and examination of defects // *Journal of Nuclear Materials*. 2010. Vol. 405. № 3. P. 235–243.
112. Ji S., Liao C.-Z., Chen S., Zhang K., Shih K., Chang C.-K., Sheu H., Yan S., Li Y., Wang Z. Higher valency ion substitution causing different fluorite-derived structures in  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_7$  ( $0.05 \leq x \leq 1$ ) solid solution // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. № 2. P. 2694–2704.
113. Ji S., Su M., Liao C., Ma S., Wang Z., Shih K., Chang C. K., Lee J. F., Chan T. S., Li Y. Synchrotron x-ray spectroscopy investigation of the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{ZrTi}_{2-x}(\text{Al}, \text{Fe})_x\text{O}_7$  zirconolite ceramics (Ln = La, Nd, Gd, Ho, Yb) // *Journal of the American Ceramic Society*. 2020. Vol. 103. № 2. P. 1463–1475.
114. Jin G. B., Soderholm L. Solid-state syntheses and single-crystal characterizations of three tetravalent thorium and uranium silicates // *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. Vol. 221. P. 405–410.
115. Kapustin Y. L. Occurrence of nepheline-bearing rocks at carbonatite contacts // *Academia Nauka SSSR*. 1976. Vol. 25. P. 166–170. [in Russian]
116. Kawakami S., Takeda N., Dr. S. K., Tsutsui F., Harada J., Arai M., Mitome M., Ohmura K., Yubuta K., Shishido T. Synthesis and magnetic properties of fergusonite-structured  $\text{La}(\text{NbVMn})\text{O}_4$  // *Emerging Materials Research*. 2013. Vol. 2. № EMR4. P. 191–197.
117. Kearins P., Solana-Madruga E., Ji K., Ritter C., Attfield J. P. Cluster Spin Glass Formation in the Double Double Perovskite  $\text{CaMnFeTaO}_6$  // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2021. Vol. 125. № 17. P. 9550–9555.
118. Kessoft S. E., Sinclair W. J., Ringwood A. E. Solid solution limits in synroc zirconolite // *Nuclear and*

Chemical Waste Management. 1983. Vol. 4. № 3. P. 259–265.

119. Kesson S. E., Ringwood A. E. Immobilization of sodium in synroc // Nuclear and Chemical Waste Management. 1981. Vol. 2. № 1. P. 53–55.
120. Kim B. H., Ghosh T. K., Lee Y. B., Prelas M. A. Thermal and X-ray diffraction analysis studies during the decomposition of ammonium uranyl nitrate // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2012. Vol. 292. № 3. P. 1075–1083.
121. Kimber S. A. J., Attfield J. P. Disrupted antiferromagnetism in the brannerite  $MnV_2O_6$  // Physical Review B. 2007. Vol. 75. № 6. P. 64406.
122. Kimura T. Magnetoelectric Hexaferrites // Annual Review of Condensed Matter Physics. 2012. Vol. 3. № Volume 3, 2012. P. 93–110.
123. Klimczuk T., Zandbergen H. W., Huang Q., McQueen T. M., Ronning F., Kusz B., Thompson J. D., Cava R. J. Cluster-glass behavior of a highly oxygen deficient perovskite,  $BaBi_{0.28}Co_{0.72}O_{2.2}$  // Journal of Physics: Condensed Matter. 2009. Vol. 21. № 10. P. 105801.
124. Knyazev A. V., Komshina M. E., Savushkin I. A. Synthesis and high-temperature X-ray diffraction study of thorium orthosilicate // Radiochemistry. 2017. Vol. 59. № 3. P. 225–228.
125. Kolesov B. Raman investigation of  $H_2O$  molecule and hydroxyl groups in the channels of hemimorphite // American Mineralogist. 2006. Vol. 91. № 8–9. P. 1355–1362.
126. Komkov A. I. the Structure of Natural Fergusonite, and of a Polymorphic Modification // Kristallografiya. 1959. Vol. 4. № 6. P. 836–841.
127. Korolev K. G., Gaidukova V. S., Rummyantseva G. V. Structural and morphological features and composition of davidite // Textures and structures of uranium ores of endogenous deposits. Moscow: Moscow Atomizdat, 1977. P. 51–57. [in Russian]
128. Kukharensko A. A., Orlova M. P., Bulakh A. G., Bagdasarov E. A., Rimskaya-Korsakova O. M., Nefedov E. I., Ilingsky G. A., Sergeev A. S., Abakumova N. B. The Caledonian Complexes of Ultrabasic-Alkaline and Carbonatite Rocks on Kola Peninsula and in Northern Karelia (Geology, Petrology, Mineralogy and Geochemistry). Moscow, Russian: Nedra, 1965. [In Russian]
129. Kutty K. V. G., Rajagopalan S., Mathews C. K., Varadaraju U. V. Thermal expansion behaviour of some rare earth oxide pyrochlores // Materials Research Bulletin. 1994. Vol. 29. № 7. P. 759–766.
130. Lafuente B., Downs R. T., Yang H., Stone N. The power of databases: The RRUFF project // Highlights in Mineralogical Crystallography / под ред. Т. Armbruster, R. M. Danisi.: De Gruyter (O), 2016. P. 1–30.
131. Langreiter T., Kahlenberg V. TEV—A Program for the Determination of the Thermal Expansion Tensor from Diffraction Data // Crystals (Basel). 2015. T. 5. № 1. P. 143–153.
132. Li D. X., Nimori S., Shiokawa Y., Haga Y., Yamamoto E., Onuki Y. Ferromagnetic cluster glass behavior in  $U_2IrSi_3$  // Physical Review B. 2003. Vol. 68. № 17. P. 172405.
133. Liegeois-Duyckaerts M. Infrared and Raman spectrum of  $CaUO_4$ : New data and interpretations // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. 1977. Vol. 33. № 6–7. P. 709–713.
134. Lima-de-Faria J. Heat treatment of metamict euxenites, polymignites, yttrantalites, samarskites, pyrochlores, and allanites // Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society. 1958. Vol. 31. № 242. P. 937–942.
135. Lin J., Dahan I., Valderrama B., Manuel M. V. Structure and properties of uranium oxide thin films deposited by pulsed dc magnetron sputtering // Applied Surface Science. 2014. Vol. 301. P. 475–480.
136. Loopstra B. O., Rietveld H. M. The structure of some alkaline-earth metal uranates // Acta

Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry. 1969. Vol. 25. № 4. P. 787–791.

137. los Reyes M. de, Aughterson R. D., Gregg D. J., Middleburgh S. C., Zaluzec N. J., Huai P., Ren C., Lumpkin G. R. Ion beam irradiation of ABO<sub>4</sub> compounds with the fergusonite, monazite, scheelite, and zircon structures // *Journal of the American Ceramic Society*. 2020. Vol. 103. № 10. P. 5502–5514.
138. Lottermoser B. G., Ashley P. M. Environmental review of the Radium Hill mine site, South Australia Umwelt-Revision des Radium-Hill- Uranbergbaugeländes, Südastralien // 2005. Vol. 57. № 2. P. 2–6.
139. Ludwig K. R., Cooper J. A. Geochronology of Precambrian granites and associated U-Ti-Th mineralization, northern Olary province, South Australia // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1984. Vol. 86. № 3. P. 298–308.
140. Lumpkin G. R. Ceramic waste forms for actinides // *Elements*. 2006. Vol. 2. № 6. P. 365–372.
141. Lumpkin G. R., Blackford M. G., Colella M. Chemistry and radiation effects of davidite // *American Mineralogist*. 2013. Vol. 98. № 1. P. 275–278.
142. Lumpkin G. R., Chakoumakos B. C. Chemistry and radiation effects of thorite-group minerals from the Harding pegmatite, Taos County, New Mexico // *American Mineralogist*. 1988. Vol. 73. № 11–12. P. 1405–1419.
143. Lumpkin G. R., Ewing R. C., Foltyn E. M. Thermal recrystallization of alpha-recoil damaged minerals of the pyrochlore structure type // *Journal of Nuclear Materials*. 1986. Vol. 139. № 2. P. 113–120.
144. Lumpkin G. R., Gao Y., Gieré R., Williams C. T., Mariano A. N., Geisler T. The role of Th -U minerals in assessing the performance of nuclear waste forms // *Mineralogical Magazine*. 2014. Vol. 78. № 5. P. 1071–1095.
145. Lumpkin G. R., Leung S. H. F., Ferenczy J. Chemistry, microstructure, and alpha decay damage of natural brannerite // *Chemical Geology*. 2012. Vol. 291. P. 55–68.
146. Lumpkin G. R., Smith K. L., Blackford M. G. Heavy ion irradiation studies of columbite, brannerite, and pyrochlore structure types // *Journal of Nuclear Materials*. 2001. Vol. 289. № 1–2. P. 177–187.
147. Lutze W., Ewing R. C. Radioactive waste forms for the future. Netherlands: North Holland, 1988. 791 p.
148. Malczewski D., Grabias A. 57Fe Mössbauer spectroscopy and X -ray diffraction study of complex metamict minerals. Part II // *Hyperfine Interactions*. 2008. Vol. 186. № 1–3. P. 75–81.
149. Malczewski D., Grabias A., Dercz G. 57Fe Mössbauer spectroscopy of radiation damaged samarskites and gadolinites // *Hyperfine Interactions*. 2010. Vol. 195. № 1. P. 85–91.
150. Marcano N., Algarabel P. A., Barquí L. F., Araujo J. P., Pereira A. M., Belo J. H., Magú C., Morellón L., Ibarra M. R. Cluster -glass dynamics of the Griffiths phase in Tb<sub>5-x</sub>La<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> // *Physical Review B*. 2019. Vol. 99. № 5. P. 54419.
151. Markkula M., Arevalo-Lopez A. M., Paul Atfield J. Neutron diffraction study of monoclinic brannerite-type CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> // *Journal of Solid State Chemistry*. 2012. Vol. 192. P. 390–393.
152. Markovich V., Wisniewski A., Szymczak H. Chapter One - Magnetic Properties of Perovskite Manganites and Their Modifications // *Handbook of Magnetic Materials* / под ред. K. H. J. Buschow.: Elsevier, 2014. P. 1–201.
153. Mazeina L., Ushakov S. V., Navrotsky A., Boatner L. A. Formation enthalpy of ThSiO<sub>4</sub> and enthalpy of the thorite → huttonite phase transition // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. Vol. 69. № 19. P. 4675–4683.

154. McCarthy G. J., White W. B., Pfoertsch D. E. Synthesis of nuclear waste monazites, ideal actinide hosts for geologic disposal // *Materials Research Bulletin*. 1978. Vol. 13. № 11. P. 1239–1245.
155. Meldrum A., Boatner L. A., Zinkle S. J., Wang S. X., Wang L. M., Ewing R. C. Effects of dose rate and temperature on the crystalline-to-metamict transformation in the  $ABO_4$  orthosilicates // *Canadian Mineralogist*. 1999a. Vol. 37. № 1. P. 207–221.
156. Meldrum A., Zinkle S. J., Boatner L. A., Ewing R. C. Heavy-ion irradiation effects in the  $ABO_4$  orthosilicates: decomposition, amorphization, and recrystallization // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 1999b. Vol. 59. № 6. P. 3981–3992.
157. Mills S. J., Bindi L., Cadoni M., Kampf A. R., Ciriotti M. E., Ferraris G. Paseroite,  $PbMn^{2+}(Mn^{2+}, Fe^{2+})_2(V^{5+}, Ti, Fe^{3+}, \square)_{18}O_{38}$ , a new member of the crichtonite group // *European Journal of Mineralogy*. 2012. Vol. 24. № 6. P. 1061–1067.
158. Momin A. C., Mirza E. B., Mathews M. D. High temperature X-ray diffractometric studies on the lattice thermal expansion behaviour of  $UO_2$ ,  $ThO_2$  and  $(U_{0.2}Th_{0.8})O_2$  doped with fission product oxides // *Journal of Nuclear Materials*. 1991. Vol. 185. № 3. P. 308–310.
159. Mtougui S., Khalladi R., Mekkaoui N. El, Housni I. El, Idrissi S., Bahmad L., Ziti S., Labrim H. Study of the magnetic properties of the perovskite  $CeFeO_3$ : Monte Carlo Simulations // *Computational Condensed Matter*. 2018. Vol. 17. P. e00329.
160. Mugiraneza S., Hallas A. M. Tutorial: a beginner's guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law // *Communications Physics*. 2022. Vol. 5. № 1. P. 95.
161. Murakami T. Metamictization of Minerals. // *Journal of the Mineralogical Society of Japan*. 1993. Vol. 22. № 1. P. 3–20.
162. Mydosh J. A. Spin glasses: an experimental introduction. London: Taylor & Francis, 1993.
163. Ni Y., Hughes J. M., Mariano A. N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures // *American Mineralogist*. 1995. Vol. 80. № 1–2. P. 21–26.
164. Olivier V., André-Mayer A. S., Diondoh M., Aurélien E., Maryse O., Moussa I., Michel C., Marc P., Marieke V. L. Uranium mineralization associated with late magmatic ductile to brittle deformation and Na–Ca metasomatism of the Pan-African A-type Zabali syntectonic pluton (Mayo-Kebbi massif, SW Chad) // *Mineralium Deposita*. 2021. Vol. 56. № 7. P. 1297–1319.
165. Omel'yanenko B. I., Livshits T. S., Yudinsev S. V., Nikonov B. S. Natural and artificial minerals as matrices for immobilization of actinides // *Geology of Ore Deposits*. 2007. Vol. 49. № 3. P. 173–193.
166. Orlandi P., Pasero M., Duchi G., Olmi F. Dessauite,  $(Sr,Pb)(Y,U)(Ti,Fe^{3+})_{20}O_{38}$ , a new mineral of the crichtonite group from Buca della Vena Mine, Tuscany, Italy // *American Mineralogist*. 1997. Vol. 82. № 7–8. P. 807–811.
167. Orlandi P., Pasero M., Rotiroti N., Olmi F., Demartin F., Mořo Y. Gramaccioliite  $-(Y)$ , a new mineral of the crichtonite group from Stura Valley, Piedmont, Italy // *European Journal of Mineralogy*. 2004. Vol. 16. № 1. P. 171–175.
168. Osokin A. S. Accessory-rare-metal mineralization in carbonatites of one alkali-ultramafic massif (Kola Peninsula) // *Mineralogy and Geochemistry*. 1979. Vol. 6. P. 27–38. [in Russian]
169. Pabst A. Brannerite from California // *American Mineralogist*. 1954. Vol. 39. № 1–2. P. 109–117.
170. Pabst A. The Metamict State // *American Mineralogist*. 1952. Vol. 37. P. 137–157.
171. Pabst A., Hutton C. O. Huttonite, a new monoclinic thorium silicate // *American Mineralogist*. 1951. Vol. 5. P. 60–65.

172. Papoutsas A. D., Pe-Piper G. The relationship between REE-Y-Nb-Th minerals and the evolution of an A-type granite, Wentworth Pluton, Nova Scotia // *American Mineralogist*. 2013. Vol. 98. № 2–3. P. 444–462.
173. Pascal M.-L., Muro A. Di, Fonteilles M., Principe C. Zirconolite and calzirtite in banded forsterite-spinel-calcite skarn ejecta from the 1631 eruption of Vesuvius: inferences for magma-wallrock interactions // *Mineralogical Magazine*. 2009. Vol. 73. № 2. P. 333–356.
174. Patchett E. J., Nuffield W. E. The synthesis and crystallography of brannerite, [Part] 10 of Studies of radioactive compounds // *The Canadian Mineralogist*. 1960. Vol. 6. № 4. P. 483–490.
175. Paufler P., Weber T. On the determination of linear expansion coefficients of triclinic crystals using X-ray diffraction // *European Journal of Mineralogy*. 1999. Vol. 11. № 4. P. 721–730.
176. Peterson R. C., Grey I. E. Preparation and structure refinement of synthetic  $\text{Ti}^{3+}$ -containing lindsleyite,  $\text{BaMn}_3\text{Ti}_{18}\text{O}_{38}$  // *The Canadian Mineralogist*. 1995. Vol. 33. № 5. P. 1083–1089.
177. Pieczka A., Szuszkiewicz A., Szełęg E., Ilnicki S., Nejbert K., Turniak K. Samarskite-group minerals and alteration products: an example from the julianna pegmatitic system, piława górna, sw poland // *The Canadian Mineralogist*. 2014. Vol. 52. № 2. P. 303–319.
178. Piilonen P. C., Rowe R., Poirier G., Grice J. D., McDonald A. M. Discreditation of thorogummite // *The Canadian Mineralogist*. 2014. Vol. 52. № 4. P. 769–774.
179. Pointurier F., Marie O. Identification of the chemical forms of uranium compounds in micrometer-size particles by means of micro-Raman spectrometry and scanning electron microscope // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2010. Vol. 65. P. 797–804.
180. Popova V. I., Churin E. I., Blinov I. A., Gubin V. A. Fergusonite-(Y) and products of its alteration in granite pegmatite from the vein of the Beregovaya Zenkovsky massif in the Urals // *Novyye Dannyye o Mineralakh*. 2012. Vol. 47. P. 47–55. [in Russian]
181. Rastsvetaeva R. K., Aksenov S. M., Chukanov N. V., Menezes L. A. D. Crystal structure of almeidaite, a new mineral of the crichtonite group // *Doklady Chemistry*. 2014. Vol. 455. № 1. P. 53–57.
182. Rastsvetaeva R. K. Crichtonite and its family: the story of the discovery of two new minerals // *Mineralogy and Crystallography*. 2020. № 8. P. 39–47.
183. Rezvukhin D. I., Rashchenko S. V., Sharygin I. S., Malkovets V. G., Alifirova T. A., Pautov Leonid. A., Nigmatulina E. N., Seryotkin Y. V. Botuobinskite and mirnyite, two new minerals of the crichtonite group included in Cr-pyrope xenocrysts from the Internatsionalnaya kimberlite // *Mineralogical Magazine*. 2023. Vol. 87. № 3. P. 433–442.
184. Ringwood A. E. Disposal of high-level nuclear wastes: A geological perspective // *Mineral. Mag.* 1985. Vol. 49. № 2. P. 159–176.
185. Robinson S. C., Abbey S. Uranothorite from eastern Ontario // *The Canadian Mineralogist*. 1957. Vol. 14. № 5. P. 1–14.
186. Rodríguez -Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B: Condensed Matter*. 1993. Vol. 192. № 1. P. 55–69.
187. Rosas-Huerta J. L., Chen R., Ritter C., Siidra O., Colmont M., Aróvalo -López A. M. Ferrimagnetic and spin glass behaviour in  $\text{SrMn}^{2+}_3\text{Ti}^{4+}_{14}\text{M}^{3+}_4\text{O}_{38}$  (M = Ti and Fe) synthetic crichtonites // *Chemical Communications*. 2023. Vol. 59. № 88. P. 13199–13202.
188. Salamat A., McMillan P. F., Firth S., Woodhead K., Hector A. L., Garbarino G., Stennett M. C., Hyatt N. C. Structural transformations and disordering in zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ) at high pressure // *Inorganic Chemistry*. 2013. Vol. 52. № 3. P. 1550–1558.

189. Sameera S., Prabhakar Rao P., Chandran M. R. Structure and dielectric properties of a new series of pyrochlores in the Ca-Sm-Ti-M-O (M = Nb and Ta) system // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2011. Vol. 22. № 11. P. 1631–1636.
190. Sarin P., Hughes R. W., Lowry D. R., Apostolov Z. D., Kriven W. M. High-temperature properties and ferroelastic phase transitions in rare-earth niobates ( $\text{LnNbO}_4$ ) // *Journal of the American Ceramic Society*. 2014. Vol. 97. № 10. P. 3307–3319.
191. Seydoux-Guillaume A. M., Montel J. M. Experimental determination of the thorite-huttonite phase transition // *EUG IX.: Terra Nova*, 1997. P. 421.
192. Seydoux-Guillaume A. M., Wirth R., Nasdala L., Gottschalk M., Montel J. M., Heinrich W. An XRD, TEM and Raman study of experimentally annealed natural monazite // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2002. Vol. 29. № 4. P. 240–253.
193. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A*. 1976. Vol. 32. № 5. P. 751–767.
194. Sharygin V. V., Doroshkevich A. G., Khromova E. A. Nb-Fe-rich zirconolite-group minerals in calcite carbonatites of the Belaya Zima massif (Eastern Sayan) (in Russian) // *Mineralogy*. 2016. Vol. 4. P. 3–18.
195. Shelly L., Schweke D., Danon A., Rosen B. A., Hayun S. Exploring the Redox Properties of  $\text{Ce}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{2+\delta}$  ( $x \leq 0.5$ ) Oxides for Energy Applications // *Inorganic Chemistry*. 2023. Vol. 62. № 29. P. 11456–11465.
196. Shelyug A., Rafiuddin M. R., Mesbah A., Clavier N., Szenknect S., Dacheux N., Guo X., Navrotsky A. Effect of Annealing on Structural and Thermodynamic Properties of  $\text{ThSiO}_4\text{-ErPO}_4$  Xenotime Solid Solution // *Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 60. № 16. P. 12020–12028.
197. Shirane G., J. Pickart S., Ishikawa Y. Neutron Diffraction Study of Antiferromagnetic  $\text{MnTiO}_3$  and  $\text{NiTiO}_3$  // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1959. Vol. 14. № 10. P. 1352–1360.
198. Siggel A., Jansen M.  $\text{ZrSn}_{0.6}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  as a matrix for ceramic colours. Structural investigations on  $\text{ZrTiO}_4$  and  $\text{ZrSn}_{0.6}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1990. Vol. 582. P. 93–102.
199. Simmons W. B., Hanson S. L., Falster A. U. Samarskite-(Yb): A new species of the samarskite group from the Little Patsy pegmatite, Jefferson County, Colorado // *Canadian Mineralogist*. 2006. Vol. 44. № 5. P. 1119–1125.
200. Smith K. L., Lumpkin G. R., Blackford M. G., Day R. A., Hart K. P. The durability of synroc // *Journal of Nuclear Materials*. 1992. Vol. 190. P. 287–294.
201. Staatz M. H., Adams J. W., Wahlberg J. S. Brown, yellow, orange, and greenish-black thorites from the Seerie pegmatite, Colorado // *Journal of Research of the US Geological Survey*. 1976. Vol. 4. № 5. P. 575–582.
202. Stark M., Noller M. Spectral variability of the uranyl silicates uranophane- $\alpha$  and uranophane- $\beta$ : polymorphism and luminescence // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2022. Vol. 50. № 1. P. 2.
203. Strzelecki A. C., Barral T., Estevenon P., Mesbah A., Goncharov V., Baker J., Bai J., Clavier N., Szenknect S., Migdisov A., Xu H., Ewing R. C., Dacheux N., Guo X. The Role of Water and Hydroxyl Groups in the Structures of Stetindite and Coffinite,  $\text{MSiO}_4$  (M = Ce, U) // *Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 60. № 2. P. 718–735.
204. Sugitani Y., Suzuki Y., Nagashima K. Polymorphism of samarskite and its relationship to other structurally related Nb–Ta oxides with the  $\alpha\text{-PbO}_2$  structure // *American Mineralogist*. 1985. Vol. 70. № 7–8. P. 856–866.
205. Szymanski J. T., Scott J. D. A Crystal Structure Refinement of Synthetic Brannerite,  $\text{UTi}_2\text{O}_6$ , and its Bearing on Rate of Alkaline-Carbonate Leaching of Brannerite in Ore // *Canadian Mineralogist*. 1982. Vol. 20. P. 271–279.

206. Taira N., Wakeshima M., Hinatsu Y., Tobo A., Ohoyama K. Magnetic structure of pyrochlore-type  $\text{Er}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  // *Journal of Solid State Chemistry*. 2003. Vol. 176. № 1. P. 165–169.
207. Taylor M., Ewing R. C. The crystal structures of the  $\text{ThSiO}_4$  polymorphs: huttonite and thorite // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1978. Vol. 34. № 4. P. 1074–1079.
208. Tholence J. L. On the frequency dependence of the transition temperature in spin glasses // *Solid State Communications*. 1980. Vol. 35. № 2. P. 113–117.
209. Tholence J. L., Yeshurun Y., Kjemis J. K., Wanklyn B. Spin dynamics and low temperature properties of the anisotropic spin glass  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1986. Vol. 54–57. P. 203–204.
210. Thompson N. B. A., Frankland V. L., Bright J. W. G., Read D., Gilbert M. R., Stennett M. C., Hyatt N. C. The thermal decomposition of studdite: analysis of the amorphous phase // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2021. Vol. 327. № 3. P. 1335–1347.
211. Tomašić N., Bermanec V., Gajović A., Linarić M. R. Metamict minerals: An insight into a relic crystal structure using XRD, raman spectroscopy, SAED and HRTEM // *Croatica Chemica Acta*. 2008. Vol. 81. № 2. P. 391–400.
212. Tomašić N., Bermanec V., Plodinec M., Gajović A. Samarskite high-temperature modification recrystallisation: vibrational spectroscopy probing.: 7th European Conference on Mineralogy and Spectroscopy, 2011. P. 2011.
213. Tomašić N., Gajović A., Bermanec V., Linarić M., Rajić Su D. Š. koda. Preservation of the samarskite structure in a metamict  $\text{ABO}_4$  mineral: a key to crystal structure identification // *European Journal of Mineralogy*. 2010. Vol. 22. № 3. P. 435–442.
214. Tomašić N., Gajović A., Bermanec V., Rajić M. Recrystallization of metamict Nb-Ta-Ti-REE complex oxides: A coupled X-ray-diffraction and Raman spectroscopy study of aeschynite-(Y) and polycrase-(Y) // *Canadian Mineralogist*. 2004. Vol. 42. № 6. P. 1847–1857.
215. Tomašić N., Gajović A., Bermanec V., Su D. S., Rajić Linarić M., Ntaflos T., Schlogl R., Recrystallization, Ntaflos T., Schlägl R. Recrystallization mechanisms of fergusonite from metamict mineral precursors // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2006. Vol. 33. № 2. P. 145–159.
216. Tumurugoti P., Clark B. M., Edwards D. J., Amoroso J., Sundaram S. K. Cesium incorporation in hollandite-rich multiphasic ceramic waste forms // *Journal of Solid State Chemistry*. 2017. Vol. 246. P. 107–112.
217. Turuani M., Choulet F., Eglinger A., Goncalves P., Machault J., Mercadier J., Seydoux-Guillaume A.-M., Reynaud S., Baron F., Beaufort D., Batonneau Y., Gouy S., Mesbah A., Szenknect S., Dacheux N., Chapon V., Pagel M. Geochemical fingerprints of brannerite ( $\text{UTi}_2\text{O}_6$ ): an integrated study // *Mineralogical Magazine*. 2020. Vol. 84. № 2. P. 313–334.
218. Tyupina E. A., Kozlov P. P., Krupskaya V. V. Application of Cement-Based Materials as a Component of an Engineered Barrier System at Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste—A Review // *Energies*. 2023. Vol. 16. № 2.
219. Uher P., Ondrejka M., Konečný P. Magmatic and post-magmatic Y-REE-Th phosphate, silicate and Nb-Ta-Y-REE oxide minerals in A-type metagranite: an example from the Turčok massif, the Western Carpathians, Slovakia // *Mineralogical Magazine*. 2009. Vol. 73. № 6. P. 1009–1025.
220. Uma S., Sleight A. W. A New Bismuth Magnesium Vanadate with Reduced Vanadium:  $\text{BiMg}_2.5\text{V}_{18.5}\text{O}_{38}$  // *Journal of Solid State Chemistry*. 2002. Vol. 164. № 1. P. 138–143.
221. Vance E. R., Ball C. J., Blackford M. G., Cassidy D. J., Smith K. L. Crystallisation of zirconolite from

- an alkoxide precursor // *Journal of Nuclear Materials*. 1990. Vol. 175. № 1. P. 58–66.
222. Vance E. R., Lumpkin G. R., Carter M. L., Cassidy D. J., Ball C. J., Day R. A., Begg B. D. Incorporation of uranium in zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ) // *Journal of the American Ceramic Society*. 2002. Vol. 85. № 7. P. 1853–1859.
223. Vance E. R., Watson J. N., Carter M. L., Day R. A., Begg B. D. Crystal Chemistry and Stabilization in Air of Brannerite,  $\text{UTi}_2\text{O}_6$  // *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84. № 1. P. 141–144.
224. Ventura G. Della Della, Bellatreccia F., Williams C. T. Zirconolite with significant  $\text{REEZrNb}(\text{Mn,Fe})\text{O}_7$  from a xenolith of the Laacher See eruptive center, Eifel volcanic region, Germany // *Canadian Mineralogist*. 2000. Vol. 38. № 1. P. 57–65.
225. Waitzinger M., Sorger D., Paar W. H., Finger F. Geochronological constraints on uranium mineralization within the Hüttenberg siderite deposit (Eastern Alps, Austria) // *Geochemistry*. 2021. Vol. 81. № 1. P. 125678.
226. Wang F., Fan G., Li T., Gg X., Wu Y., Wang T., Yao J. Haitaite-(La),  $\text{LaU}^{4+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{Ti}_{13}\text{Fe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+})_{\Sigma 18}\text{O}_{38}$ , a New Member of the Crichtonite Group // *Acta Geologica Sinica - English Edition*. 2022. Vol. 96. № 6. P. 2007–2014.
227. Wang S. X., Begg B. D., Wang L. M., Ewing R. C., Weber W. J., Govidan Kutty K. V. Radiation stability of gadolinium zirconate: A waste form for plutonium disposition // *Journal of Materials Research*. 1999a. Vol. 14. № 12. P. 4470–4473.
228. Wang S. X., Wang L. M., Ewing R. C., Was G. S., Lumpkin G. R. Ion irradiation-induced phase transformation of pyrochlore and zirconolite // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1999b. Vol. 148. № 1–4. P. 704–709.
229. Weber W. J., Navrotsky A., Stefanovsky S., Vance E. R., Vernaz E. Materials Science of High-Level Nuclear Waste Immobilization // *MRS Bulletin*. 2009. Vol. 34. № 1. P. 46–53.
230. Whittle A. W. G. The nature of davidite // *Economic Geology*. 1959. Vol. 54. № 1. P. 64–81.
231. Whittle K. R., Hyatt N. C., Smith K. L., Margiolaki I., Berry F. J., Knight K. S., Lumpkin G. R. Combined neutron and X-ray diffraction determination of disorder in doped zirconolite-2M // *American Mineralogist*. 2012. Vol. 97. № 2–3. P. 291–298.
232. Williams C. T. The occurrence of niobian zirconolite, pyrochlore and baddeleyite in the Kovdor carbonatite complex, Kola Peninsula, Russia // *Mineralogical Magazine*. 1996. Vol. 60. № 401. P. 639–646.
233. Williams C. T., Gieré R. Zirconolite: A Review of Localities Worldwide, and a Compilation of its Chemical Compositions // *Bulletin of the Natural History Museum London*. 1996. Vol. 52. № 1. P. 1–24.
234. Wolten G. M. The structure of the M'-phase of  $\text{YTao}_4$ , a third Fergusonite polymorph // *Acta Crystallographica*. 1967. Vol. 23. № 6. P. 939–944.
235. Wu F. Y., Yang Y. H., Mitchell R. H., Bellatreccia F., Li Q. L., Zhao Z. F. In situ U-Pb and Nd-Hf-(Sr) isotopic investigations of zirconolite and calzirtite // *Chemical Geology*. 2010. Vol. 277. № 1–2. P. 178–195.
236. Wilser P. -A., Meisser N., Brugger J., Schenk K., Ansermet S., Bonin M., Bussy F. Cleusonite,  $(\text{Pb,Sr})(\text{U}^{4+},\text{U}^{6+})(\text{Fe}^{2+},\text{Zn})_2(\text{Ti},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})_{18}(\text{O},\text{OH})_{38}$ , a new mineral species of the crichtonite group from the western Swiss Alps // *European Journal of Mineralogy*. 2006. Vol. 17. № 6. P. 933–942.
237. Xu Y., Meier M., Das P., Koblischka M. R., Hartmann U. Perovskite manganites: potential materials for magnetic cooling at or near room temperature // *Crystal Engineering*. 2002. Vol. 5. № 3–4. P. 383–389.
238. Yang H.-C., Eun H.-C., Lee D.-G., Oh W.-Z., Lee K.-W. Behavior of radioactive elements during thermal treatment of nuclear graphite waste thermodynamic model analysis // *Journal of Nuclear Science*

and Technology. 2005. Vol. 42. № 10. P. 869–876.

239. Yang K., Chen L., Wu F., Zheng Q., Li J., Song P., Wang Y., Liu R., Feng J. Thermophysical properties of  $\text{Yb}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_4$  ceramics with different crystal structures // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. № 18. P. 28451–28458.
240. Yashima M., Lee J. H., Kakihana M., Yoshimura M. Raman spectral characterization of existing phases in the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  system // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1997. Vol. 58. № 10. P. 1593–1597.
241. Yefimov A. V., Borodayev Y. S., Mozgova N. N., Nenasheva S. N. Bismuth mineralization of the akchatau molybdenum-tungsten deposit, central Kazakhstan // *International Geology Review*. 1990. Vol. 32. № 10. P. 1017–1027.
242. Yudintsev S. V. Isolation of Separated Waste of Nuclear Industry // *Radiochemistry*. 2021. Vol. 63. № 5. P. 527–555.
243. Yudintsev S. V., Nickolsky M. S., Ojovan M. I., Stefanovsky O. I., Nikonov B. S., Ulanova A. S. Zirconolite Polytypes and Murataite Polysomes in Matrices for the REE—Actinide Fraction of HLW // *Materials*. 2022. Vol. 15. № 17.
244. Yudintsev S. V., Stefanovskii S. V., Kir'yanova O. I., Lian J., Ewing R. Radiation resistance of fused titanium ceramic for actinide immobilization // *Atomic Energy*. 2001. Vol. 90. № 6. P. 487–494.
245. Zaitsev A. N., Chakhmouradian A. R. Calcite-amphibole-clinopyroxene rock from the Afrikanda complex, Kola Peninsula, Russia: mineralogy and a possible link to carbonatites. II. Oxysalt minerals // *The Canadian Mineralogist*. 2002. Vol. 40. P. 103–120.
246. Zaitsev A. N., Chakhmouradian A. R., Siidra O. I., Spratt J., Williams C. T., Stanley C. J., Petrov S. V., Britvin S. N., Polyakova E. A. Fluorine-, yttrium- and lanthanide-rich cerianite-(Ce) from carbonatitic rocks of the Kerimasi volcano and surrounding explosion craters, Gregory Rift, northern Tanzania // *Mineralogical Magazine*. 2011. Vol. 75. № 6. P. 2813–2822.
247. Zaitsev A. N., Terry Williams C., Jeffries T. E., Strekopytov S., Moutte J., Ivashchenkova O. V., Spratt J., Petrov S. V., Wall F., Seltmann R., Borozdin A. P. “Rare earth elements in phoscorites and carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: Examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turiy Mys complexes” // *Ore Geology Reviews*. 2015. Vol. 64. P. 477–498.
248. Zhang P., Feng Y., Li Y., Pan W., Zong P. an, Huang M., Han Y., Yang Z., Chen H., Gong Q., Wan C. Thermal and mechanical properties of ferroelastic  $\text{RENbO}_4$  (RE = Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) for thermal barrier coatings // *Scripta Materialia*. 2020. Vol. 180. P. 51–56.
249. Zhang Y. B., Wang J., Wang J. X., Huang Y., Luo P., Liang X. F., Tan H. Bin. Phase evolution, microstructure and chemical stability of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Gd}_{2x}\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) system for immobilizing nuclear waste // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. № 12. P. 13572–13579.
250. Zhang Y., Karatchevtseva I., Qin M., Middleburgh S. C., Lumpkin G. R. Raman spectroscopic study of natural and synthetic brannerite // *Journal of Nuclear Materials*. 2013. Vol. 437. № 1–3. P. 149–153.
251. Zhang Y., Lumpkin G. R., Li H., Blackford M. G., Colella M., Carter M. L., Vance E. R. Recrystallisation of amorphous natural brannerite through annealing: The effect of radiation damage on the chemical durability of brannerite // *Journal of Nuclear Materials*. 2006. Vol. 350. № 3. P. 293–300.
252. Zhang Y., Mir A. H. A review of brannerite structured materials for nuclear waste management // *Journal of Nuclear Materials*. 2023. Vol. 583. P. 154512.
253. Zhu T., Zhu B., Mentré O., Lee S., Chen D., Jin Y., Zhu W., Arévalo -López Á. M., Minaud C., Choi K.-Y., Lü M.  $\text{Cu}_3\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ : A Frustrated Two-Dimensional Quantum “Magnetic Raft” as a Possible Pathway to a Spin Liquid // *Chemistry of Materials*. 2023. Vol. 35. № 10. P. 3951–3959.

254. Zozulya D., Macdonald R., Bagiński B. REE fractionation during crystallization and alteration of fergusonite-(Y) from Zr-REE-Nb-rich late- to post-magmatic products of the Keivy alkali granite complex, NW Russia // *Ore Geology Reviews*. 2020. Vol. 125. P. 103693.
255. Zubkova N. V, Chukanov N. V, Pekov I. V, Ternes B., Schüller W., Ksenofontov D. A., Pushcharovsky D. Yu. The crystal structure of nonmetamict Nb-rich zirconolite-3*T* from the Eifel paleovolcanic region, Germany // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 2018. Vol. 233. № 7. P. 463–468.