

ИЗОЛЯЦИЯ ФРАКЦИОНИРОВАННЫХ ОТХОДОВ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

© 2021 г. С. В. Юдинцев

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., 35
e-mail: yudintsevsv@gmail.com*

Поступила в редакцию 04.06.2020, после доработки 12.01.2021, принята к публикации 19.01.2021

Переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) атомных станций ведет к образованию радиоактивных отходов (РАО), в том числе высокого уровня активности (ВАО). ВАО содержат опасные долгоживущие продукты деления и актиниды, поэтому создание эффективных приемов обращения с ними – главная задача завершающей стадии замкнутого ядерного топливного цикла. В настоящее время ВАО отверждают в Na–B–Si или Na–Al–P стекла, что не отвечает требованиям безопасности и экономической эффективности. В частности, низкое содержание в них отходов (3–20 мас%) ухудшает использование пространства глубинного хранилища ВАО. Со временем стекла кристаллизуются с увеличением растворимости матрицы в подземных водах. Решение проблемы обращения с ВАО связано с разделением на группы радионуклидов. Многие из этих приемов уже испытаны на реальных жидких отходах переработки ОЯТ. В результате могут быть получены фракции элементов для включения в оптимальные матрицы с кристаллическими (минералоподобными) фазами. Для включения актинидов пригодны соединения со структурами пирохлора, цирконолита, монацита, браннерита, перовскита, бритолита, муратаита, граната. Для Cs и Sr предлагаются фазы со структурами голландита, перовскита, поллуцита, лангбейнита. Для изоляции отходов наиболее сложного состава оптимальны стеклокерамики. С учетом способов синтеза матриц ВАО рассмотрены перспективные технологии их промышленного изготовления.

Ключевые слова: ядерный топливный цикл, отработанное ядерное топливо, переработка, высокоактивные отходы, фракционирование, иммобилизация, матрица, стекло, минералоподобные материалы, получение.

DOI: 10.31857/S0033831121050014

ВВЕДЕНИЕ

Ядерная энергетика – важный источник электрической энергии во многих странах. В 2018 г. 450 ядерных реакторов общей мощностью 396 ГВт (эл.) выработали 10% всей электроэнергии в мире, в том числе треть низкоуглеродной генерации [1]. В США, России и странах ОЭСР в среднем на АЭС производится 18–20% электрической энергии, во Франции – 70% [2]. Другие ее применения – наработка изотопов разного назначения [3], получение тепла, опреснение воды, производство водорода. Негативная сторона связана с накоплением отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и высокоактивных отходов его переработки (ВАО), представляющих большую опасность [4, 5]. К 2014 г. в мире уже про-

изведено 370 000 т ОЯТ, третья часть которого переработана [6]. Типовой водно-водяной реактор генерирует 25–30 т ОЯТ в год, темпы его накопления от всех ядерных блоков составляют свыше 12 000 т ОЯТ в год [1, 7]. В России, Франции, Великобритании, Китае и некоторых других странах реализуется замкнутый ядерный цикл с переработкой ОЯТ, а в Канаде, Финляндии, Швеции, Южной Корее, Германии и США сделан упор на открытый цикл с захоронением ОЯТ. Со временем объемы ОЯТ и ВАО неизбежно будут расти [8]. При переработке ОЯТ возникают жидкие радиоактивные отходы, в том числе высокого уровня активности. Их включают в Na–Al–P стекла в России [2, 4, 9–16] или Na–B–Si стекла за рубежом [17–24]. К 2013 г. имелось около 30 000 т остеклованных ВАО [22, 25].

С учетом темпов отверждения ВАО [16, 23–28] их текущая масса оценивается в 35–36 тыс. т, из них почти 80% – это Na–В–Si стекла, а остальные 20% – Na–Al–P композиции.

Вопросы обращения с ОЯТ и РАО в России рассмотрены в докладах о выполнении национальных обязательств в рамках «Объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и радиоактивными отходами» [27, 29, 30]. Количество ОЯТ в нашей стране на конец 2016 г. составило 22 500 т, из них примерно 2/3 – это ОЯТ РБМК-1000, а 1/3 – ВВЭР-1000. На заводе РТ-1 ПО «Маяк» уже переработано около 6000 т ОЯТ реакторов ВВЭР-440, БН-600 и исследовательских установок. При его проектной производительности в 400 т реально перерабатывается от 150 до 200 т ОЯТ в год. Разработаны технологии для регенерации ОЯТ ВВЭР-1000 и дефектного ОЯТ реакторов РБМК-1000. На Горно-химическом комбинате действует установка по переработке 5 т в год ОЯТ ВВЭР-1000, в 2021 г. ожидается запуск ее 2-й очереди на 250 т ОЯТ в год [30]. Скорость накопления ОЯТ в нашей стране, особенно с учетом его ввоза из-за рубежа, намного выше масштаба переработки. Планы по увеличению мощностей по регенерации ОЯТ предполагают, что к 2030 г. переработка ОЯТ будет превышать скорость его образования, но это приведет к наращиванию объема высокоактивных отходов.

Текущая практика остекловывания жидких ВАО не выглядит оптимальным способом обращения с ними. Это обусловлено низкой емкостью стекол в отношении отходов [9, 12, 14, 23, 28, 31, 32], их кристаллизацией при временном хранении и после захоронения с существенным повышением растворимости в водах и снижением защитных свойств [28, 33–37]. Кристаллизация стекломатрицы может начаться сразу же после разлива расплава в канистры за счет остаточного тепловыделения расплава [28, 33]. При контакте с водой остеклованных отходов или продуктов их кристаллизации образуются коллоидные частицы [36–40], в составе которых долгоживущие радионуклиды актинидов могут переноситься на большие расстояния и достигать биосферы.

Одно из решений проблемы обращения с ВАО переработки ОЯТ состоит в выделении из них групп элементов для включения в оптимальные

кристаллические матрицы [4, 18–21, 41–44]. Для иммобилизации актинидов предложены силикаты, титанаты и фосфаты – аналоги таких минералов, как: циркон, бритоцит, пироксид, цирконолит, муратаит, перовскит, монацит, гранат и др. [45–51]. Продукты деления (Cs, Sr) можно изолировать в фазах со структурой голландита, поллуцита, перовскита, лангбейнита. Для отходов наиболее сложного состава перспективны стеклокерамики с теми же минералоподобными фазами. Большое количество данных по матрицам актинидов получено при решении проблемы иммобилизации оружейного плутония [43, 52–55].

В статье охарактеризованы минералоподобные матрицы для иммобилизации фракций высокоактивных отходов. Рассмотрены способы их лабораторного синтеза и предложены технологии для промышленного получения. На выбор матрицы влияет состав радиоактивных отходов, поэтому ниже рассмотрены данные об особенностях ОЯТ и ВАО его переработки.

1. Особенности состава высокоактивных отходов переработки ОЯТ. Состав ОЯТ зависит от типа реактора и исходного топлива, глубины его выгорания и времени хранения после выгрузки из реактора [8, 26, 56, 57]. Радионуклиды в ОЯТ представлены продуктами деления, актинидами и элементами топливных сборок. Главные продукты деления (табл. 1) – это РЗЭ, Zr, Mo, Tc, Ru, Pd, Cs, Sr, Rh, Te, Xe, Kr и I, причем на РЗЭ приходится до 25 мас%, на платиноиды – 16%, Zr – 15%, Mo – 12%, Cs – 6% [3]. После трех лет хранения ОЯТ с выгоранием 33 ГВт в сутки (обогащение 3.5% ^{235}U) содержит [20], в кг/т ОЯТ: щелочные металлы (Cs, Rb) – 3, щелочноземельные металлы (Sr, Ba) – 2.4, редкие земли (легкие, группы Ce) – 10.2, переходные 4d-металлы (Mo, Zr, Tc) – 7.7, платиноиды (Ru, Rh, Pd) – 3.9, 0.5 кг Se и Te, 0.2 кг I и Br, 0.1 кг Ag, Cd, Sn и Sb. Эти количества продуктов деления определяются их бимодальным распределением (выходом) в зависимости от атомной массы, где максимумы расположены в интервалах значений 85–105 (Rb, Sr, Zr, Mo, Tc, платиноиды, Ag) и 130–150 (I, Xe, Cs, Ba, РЗЭ) [58]. По мере выгорания возрастают содержания продуктов деления в ОЯТ [8, 56, 59] и в ВАО (табл. 1, 2). Со временем тепловыделение ОЯТ падает и уже через несколько сотен лет главная роль переходит от

Таблица 1. Состав (г/т) ОЯТ реакторов ВВЭР в зависимости от выгорания [56]

Элемент	Выгорание, ГВт·сут/т U					
	0.5	4	20	33	40	60
Актиниды, всего	999500	995600	979600	964800	959100	936000
U (все изотопы)	999100	992500	974500	955000	947000	926000
²³⁷ Np	~0.5	22	135	450	650	890
Pu (все изотопы)	400	2600	4990	9100	9975	12990
Am (все изотопы)	–	–	130	325	475	765
ПД, в том числе:	500	4160	20500	35000	42000	64000
Zr	75	515	2550	3580	5250	6280
Mo	60	400	2050	3350	4250	5050
Tc	16	110	510	815	1000	1405
Ru	36	200	1200	2165	2800	4155
Y	–	77	300	455	630	–
La	–	140	790	1250	1635	–
Ce	–	390	1835	2850	3725	–
Pr	–	140	680	1200	1430	–
Nd	–	550	2660	4100	5590	–
Pm	–	55	145	170	310	–
Sm	–	105	510	805	1070	–
Eu	–	25	130	200	280	–
Gd	–	20	105	170	225	–
∑ PЗЭ	~220	1425	7155	11200	14895	23150

Таблица 2. Содержание элементов в ОЯТ с выгоранием 40 и 70 ГВт·сут/т [59], после выдержки 5 лет

Глубина выгорания	Содержание актинидов и продуктов деления (ПД) в ОЯТ, г/т										
	²³⁵ U	Np	Pu	Am	Sr	Zr	Mo	Tc	Cs	PЗЭ + Y	∑ПД
40	11900	650	11000	480	1440	5240	4260	1090	5120	16000	44000
70	3400	1100	14000	1080	1920	7200	6400	1350	6950	23000	78000

короткоживущих продуктов деления к долгоживущим актинидам.

Для переработки ОЯТ используется метод PUREX, разработанный около 70 лет назад в США для выделения ²³⁹Pu военного назначения [5, 56, 60]. Переработка ОЯТ ведет к появлению жидких радиоактивных отходов (РАО), в том числе высокоактивных. На 1 т ОЯТ образуется от 13 до 31 м³ жидких ВАО [26], после упаривания их объем сокращается до 250 л [3]. Особенности состава ОЯТ наследуются в ВАО, кроме того в них имеются технологические примеси [3, 21, 26]. В сухом остатке ВАО присутствуют [20, 61]: 19% переходных металлов (Mo, Zr, Tc), 18% редкоземельных (La, Ce, Pr, Nd, Sm), 10% щелочных (Cs, Rb) и щелочноземельных (Sr, Ba) элементов, 7% платиноидов (Ru, Rh, Pd), 2% малых актинидов (Np, Am, Cm), до 1%

Se и Te, а еще 43 мас% приходится на Fe, Ni, Cr, Na, P и менее значимые элементы. Кальцинат ВАО содержит (мол%): продукты деления – 26.4 PЗЭ, 13.2 Zr, 12.2 Mo, 7.6 Ru, 7.0 Cs, 4.1 Pd, 3.5 Sr, 3.5 Ba, 1.3 Rb; 9% других продуктов деления и коррозии, в основном Tc, Rh, Te, I, Ni и Cr; актиниды: 1.4 (U + Th) и 0.2 (Am + Cm + Pu + Np); примеси – 6.4 Fe, 3.2 P, 1.0 Na [62, 63]. По данным работы [64], кальцинат ВАО после 10 лет хранения состоит из, мас% (в скобках период полураспада основного радионуклида в годах, $T_{1/2}$): 6 Cs₂O (30), 6 TcO₂ (210 000), 3 SrO (30), 6 малые актиниды (МА: Np, Am, Cm > 10 000), 4 BaO, 10 RuO₂, 15 PЗЭ₂O₃, 6 PdO, 15 ZrO₂, 2 Rh₂O₃, 15 MoO₃. Часть элементов ВАО представлена только стабильными нуклидами (Ba, Mo), другие – радиоактивными (Tc, малые актиниды), а у третьих имеются оба эти типа элементов

Таблица 3. Состав жидких ВАО (кг в 5 м³) переработки т ОЯТ с выгоранием 33 ГВт сут/т после 3 лет хранения [65]

Компонент	Элемент или группа	Содержание	Молярность в 0.5 м ³
H ⁺		1.4	1.0
NO ₃ ⁻		900	2.4
Продукты деления (ПД)	Группа I (Rb, Cs)	2.94	0.046
	Группа II (Sr, Ba)	2.37	0.041
	Zr	3.54	0.15
	Mo	3.32	0.076
	Tc	0.77	0.016
	Группа VIII (Ru, Rh, Pd)	4.02	0.078
	Te	0.48	0.0075
	Остальные	0.35	0.004
	ПД, всего	28.1	0.487
	Продукты коррозии (ПК)	Fe	1.1
Cr		0.2	0.008
Ni		0.1	0.003
ПК, всего		1.4	0.051
Фосфаты ^a			0.9
Актиниды (в скобках – их доля в ВАО по сравнению с исходным количеством в ОЯТ)	U (0.5%)	4.8	0.04
	Np (100%)	0.44	0.0037
	Pu (0.2%)	0.018	0.00015
	Am (100%)	0.28	0.0023
	Cm (100%)	0.017	0.00014
	Актиниды, всего	5.5	0.047
Поглотители нейтронов (Gd и др.)		12	0.15

^a Остаточные количества экстрагента – трибутилфосфата (ТБФ).

с преобладанием радиоактивных (Cs) или стабильных (РЗЭ, платиноиды) изотопов.

Содержание элементов групп периодической системы (актиниды, продукты деления и коррозии) в ВАО показано в табл. 3. Эти отходы включают в Na–Al–P (Россия) или Na–B–Si (остальные страны) стекла [3, 4, 8–25] для захоронения [4, 13, 15, 66–69]. Его безопасность будут обеспечивать инженерные барьеры (матрица, контейнер, буфер) и геологическая среда [4, 15].

2. Имобилизация жидких ВАО от переработки ОЯТ в стеклообразные матрицы. Индустриальному остекловыванию жидких ВАО от переработки ОЯТ уже более 50 лет [18, 70]. Впервые оно осуществлено во Франции в 1968–1973 гг. [71], где 25 м³ отходов были включены в 12 т стекла. Крупномасштабное остекловывание ВАО в Na–B–Si матрицу стартовало во Франции в 1978 г., в России с 1987 г. используется Na–Al–P композиция [4, 11, 18, 20, 21, 23, 25, 72, 73]. В основе технологии лежит кальцинация жидких ВАО, добавление фритты (стеклообразующих добавок) и плавление индук-

ционным нагревом в металлических «горячих» или «холодных» тиглях [23, 44, 72, 73]. Альтернатива – плавление кальцината в печах джоулева нагрева (двухстадийный процесс) или флюсование жидких ВАО фосфорной кислотой и затем их выпаривание с получением стеклообразной матрицы [9, 43, 72–75]. Преимущества стекломатриц связаны с однородным распределением элементов отходов и хорошо отработанной технологией. Их недостатком является низкое содержание продуктов деления и актинидов: от 3–5 (Na–Al–P стекла) до 5–20 мас% (Na–B–Si стекла). Этим обусловлен их большой объем в расчете на 1 т переработанного ОЯТ, особенно у алюмофосфатных матриц, что влечет большие затраты на сооружение подземных хранилищ. Низкое содержание ВАО в Na–Al–P стекломатрице вызвано ограничением по тепловыделению, определяемом ее термостойкостью [14]. Матрица должна сохранять свойства при разогреве до 550°C из-за распада радионуклидов [76]. Температура блока остеклованных отходов должна быть не менее чем на 100°C ниже температуры размягчения (стекло-

вания) матрицы, чтобы избежать быстрой раскристаллизации стекла [20]. Температура стеклблока зависит от остаточного тепла после разлива расплава в контейнер и его разогрева при распаде радионуклидов. Предельная проектная активность алюмофосфатной стекломатрицы равна 2500 Ки/л, реальные значения гораздо ниже – от 60 до 600 Ки/л [3, 14]. Тепловыделение 1 м³ остеклованных ВАО снижается с 18 (5 лет после фабрикации) до 6 кВт через 25 лет и 1 кВт спустя 100 лет, первые 150 лет основным источником тепла служат продукты деления с доминированием ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr, а затем – малые актиниды [8].

Тепловыделение остеклованных ВАО во временном хранилище не должно превышать 5 кВт/м³ [3] и 2 кВт/м³ при захоронении [77]. Последний документ устанавливает требование к упаковке (матрице) ВАО сохранять свойства, структуру и прочность не менее 1000 лет при температуре до 450°C. Стекла метастабильны, и со временем они будут кристаллизоваться. Этому способствует разогрев матрицы с ВАО из-за распада радионуклидов до 50–100°C и выше в течение десятков-сотен лет их хранения и после захоронения [78–80]. При контакте вод со стеклами и продуктами их кристаллизации образуются коллоиды с высокой способностью к миграции. Охлаждение расплава при сливе в канистры должно быть достаточно быстрым, чтобы образовалось однородное стекло. Это достигается при его закалке со скоростью 500°C/ч, при остывании стекла со скоростью 50°C/ч и менее появляются кристаллические фазы [9]. Поэтому, как указывалось выше, кристаллизация стекломатрицы может начаться после слива расплава в канистры за счет остаточного тепловыделения [28, 33]. Особенно важна скорость остывания в области температуры стеклования (T_g), ниже которой возрастает вязкость расплава и он переходит в стекло. За T_g принимается [81] температура, при которой вязкость равна 10¹² Па·с (10¹³ Пуаз). Ее значение зависит от состава стекла и определяется термическим анализом [9]. T_g (в шкале °C) растет с увеличением температуры плавления (T_m), составляя 0.4–0.6 от величины T_m . Нагрев выше T_g ускоряет девитрификацию из-за снижения вязкости стекла и роста скорости в нем диффузии элементов (рис. 1): при этом растет число центров кристаллизации и скорость роста кристаллов [81]. Для Na–Al–P стекол (T_g около 400°C)

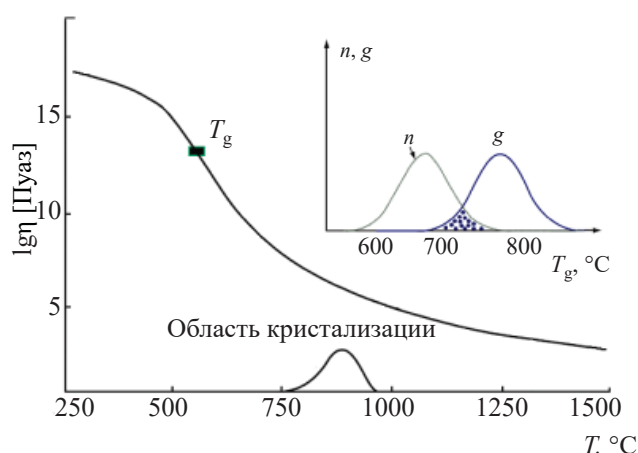


Рис. 1. Изменение вязкости стекла η с температурой, T_g – переходная температура стеклования (размягчения). На врезке (в произвольных единицах) показаны число центров кристаллизации (n) и скорость роста кристаллов (g), по данным работы [81].

скорость кристаллизации максимальна при ~500°C, у Na–B–Si (T_g около 550°C) это значение составляет 650°C [9, 19].

Повышение T_g на 200°C эквивалентно росту тепловыделения, исключающего быструю кристаллизацию стекла, на 60%, что и определяет в 3–5 раз более высокую загрузку отходами Na–B–Si матрицы по сравнению с Na–Al–P. Процесс кристаллизации возможен и при меньших температурах, чем T_g , однако из-за более высокой вязкости он будет проходить с меньшей скоростью и займет большее время. Кристаллизация увеличивает выщелачивание элементов из остеклованных отходов [9, 33, 36, 37], при этом нарушается монолитность блока матрицы с увеличением площади контакта с водой. Температура отрицательно влияет на стекломатрицы, увеличивая их растворимость в воде в исходном состоянии и особенно после кристаллизации под действием остаточного тепла расплава и саморазогрева из-за радиоактивного распада [9].

При охлаждении со скоростью 30–50°C/ч, близкой к остыванию реальных матриц ВАО в контейнере, произошла частичная девитрификация стекла [28]. После разлива расплава из печи ЭП-500 температура контейнера с остеклованными ВАО снижается за 17 ч с 700 до 500°C [33], т.е. скорость остывания равна 10–15°C/ч. Остается открытым вопрос о состоянии остеклованных ВАО, хранящихся на ПО «Маяк» с 1987 г. Это может быть стекло, стекло с кристаллическими фазами или полностью

закристаллизованная матрица. Нахождение в контейнерах с ВАО частично закристаллизованного стекла представляется более вероятным. Этот процесс ускорится при наличии паров воды [36, 37]. Небольшое количество воды может попасть в контейнер еще до его герметизации. Взаимодействие паров воды с матрицей будет происходить в хранилище из-за механического разрушения контейнера или его коррозии.

Низкая загрузка отходами – причина образования больших объемов (порядка 1–1.8 т) высокоактивного Na–Al–P стекла на 1 т переработанного ОЯТ без учета упаковки [12, 14, 82]. При текущих темпах накопления остеклованных отходов на ПО «Маяк» через несколько лет их количество приблизится к 11 тыс. т, что отвечает предполагаемой вместимости подземного хранилища [13, 15]. Стекла Na–B–Si состава обладают лучшей теплостойкостью и содержат в несколько раз больше ВАО, чем Na–Al–P стекло [12, 18, 19, 73, 81]. Переработка 1 т ОЯТ генерирует всего 120–150 л такой матрицы [8, 83]. Поэтому в будущем в нашей стране также предлагается заменить алюмофосфатную стекломатрицу на боросиликатную [11, 83, 84]. Однако у алюмофосфатных стекол имеется ряд преимуществ над боросиликатными, что определило их использование в России: более простая технология одностадийного перевода жидких ВАО в стекло при меньшей температуре процесса; высокая растворимость проблемных элементов (Na, Al, сульфатная сера, оксиды Mo и Cr). Положительным качеством Na–Al–P стекломатриц является образование фосфата РЗЭ со структурой монацита при кристаллизации во временном хранилище или в могильнике [9, 36, 37]. В эту фазу с низкой растворимостью в подземных водах изоморфно входят уран, малые актиниды и часть стронция, что обеспечит их надежную длительную локализацию в подземном хранилище и исключит вынос в окружающую среду.

Выбор участка подземного хранилища ВАО (ПГЗРО), его сооружение и эксплуатация – это длительный и дорогостоящий процесс. Он состоит [69, 85] из стадий: выбор потенциальных мест для ПГЗРО (срок работ 10 лет и более); определение площадки и разработка технологий захоронения (15 лет); возведение (10 лет), эксплуатация (40 лет) и закрытие ПГЗРО (до 20 лет). На стоимость захоронения влияют: объем и активность отходов, а так-

же их тепловыделение; тип контейнеров РАО; конструкция и вместимость ПГЗРО. Сроки и стоимость изоляции РАО также зависят от отношения ответственности к сооружению хранилища. Важный параметр, определяющий расходы на захоронение отходов, – это вместимость могильника. По мере ее увеличения удельная стоимость захоронения ВАО многократно снижается. Оценки стоимости сооружения подземного хранилища ОЯТ/ВАО различны [67, 68, 86–89]. Для хранилища на 120 000 т ОЯТ даются цифры от 5–35 [87] до 96 млрд. долларов США [88]. Стоимость захоронения 12000 м³ ВАО (11 тыс. т ОЯТ атомных станций, а также по 2000 м³ остеклованных ВАО и ОЯТ исследовательских реакторов) в Германии оценивается в 24 млрд. евро в шахтном исполнении и до 9 млрд. евро для группы скважин [89]. Анализ вариантов топливного цикла, отличающихся типом топлива и реактора, подходами к переработке ОЯТ и обращению с ВАО [87], показал, что захоронение остеклованных ВАО гораздо дешевле, чем удаление в недра Земли ОЯТ без переработки, т.е. в открытом цикле.

В связи с переходом в нашей стране к двухкомпонентной системе ядерной энергетики с реакторами на тепловых (РТН) и быстрых нейтронах (РБН) с замкнутым ядерным топливным циклом (ЗЯТЦ) объемы ОЯТ и ВАО его переработки возрастут уже в ближайшие годы [90]. С пуском завода по переработке ОЯТ в Красноярском крае масса рециклируемого ОЯТ вырастет со 150–200 до 650 т в год. Это приведет к быстрому росту объема ВАО и остеклованных отходов, особенно при использовании Na–Al–P матриц. Современное состояние технологий завершающей стадии замкнутого ядерного топливного цикла не позволяет обойтись без остекловывания ВАО переработки ОЯТ тепловых реакторов и их размещения в глубоком хранилище [91]. На 2020 г. тариф захоронения 1 м³ ВАО определен в 1.48 млн. рублей [92] с дальнейшим ростом примерно по 50 000 рублей в 2021–2022 гг. Увеличение времени хранения ОЯТ до переработки до 70 лет приведет к росту количества ВАО. Для повышения устойчивости матрицы предлагается добавлять В, Si или Fe в Na–Al–P стекла, использовать Pb–Fe–P и Fe–P стекла, переходить к B–Si композициям [18, 19, 21, 28, 33, 72, 73, 82–84, 91]. Фракционирование ВАО сократит количество отходов и позволит

увеличить содержание радионуклидов в матрице [4, 72, 90, 91].

Потенциальными матрицами ВАО являются кристаллические и стеклокерамические композиции [4, 17, 18–21, 41–55, 62, 63, 72, 73, 96–100], которые изучаются с 1970-х гг. почти одновременно со стеклами. Наиболее известны полифазная керамика Синрок и монофазная матрица NZP. В первой носителями радионуклидов служат искусственные фазы минералов со структурой перовскита, цирконолита, пироклора, голландита. Элементы ВАО распределяются между ними в соответствии с радиусом и зарядом катионов. Структура матрицы NZP состава $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (природный аналог – минерал коснарит) образована трехмерной сеткой октаэдров PO_4^{3-} , связанных вершинами с октаэдрами ZrO_6 , а пустоты занимают крупные катионы Na^+ . Компоненты ВАО могут входить в три позиции структуры: щелочи, щелочные земли вместо натрия; РЗЭ и актиниды – в позиции Zr, шестивалентный Мо замещает фосфор и т.д. Обычно имеется дополнительная фаза – фосфат РЗЭ со структурой монацита. Коснарит $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ – это природный аналог матрицы NZP. Однако в отличие от других фаз (пироклор, цирконолит, браннерит, монацит и др.) он не содержит радиоактивных элементов, таких как U и Th [18, 96, 99]. Загрузка отходами керамик Синрок и NZP равна 20 мас%, для их получения предлагается спекание шихты золь–гель под давлением. Минералы как аналоги кристаллических фаз для иммобилизации отходов охарактеризованы в большом числе публикаций [18, 45–47, 53, 101–106]. Краткое описание некоторых из них (пироклор, бритоцит, цирконолит) дано в разделе 3.

Альтернативный способ снижения экологической опасности ВАО – это выделение малых актинидов (и долгоживущих продуктов деления) для перевода (трансмутации) в стабильные или короткоживущие изотопы при облучении в реакторах на тепловых и быстрых нейтронах или в ускорителях [4, 107–114 и др.]. Такой подход предложен для проекта «Прорыв» [90, 98, 115–117]. На Сибирском химическом комбинате сооружается опытно-демонстрационный энергетический комплекс с модулем переработки ОЯТ и возможностью выделения и разделения Am и Cm. Однако практическому внедрению трансмутации малых актинидов (Am, Cm) и долгоживущих продуктов деления (Cs, Tc) пре-

пятствует большое число нерешенных проблем. Зрелость данного процесса пока невелика – уровни технологической готовности (УТГ, technology readiness level, TRL) требуемых для него топлива и реакторных установок имеют значения от 3 до 5 [118–120]. Готовность технологий разделения жидких ВАО выше, многих из них уже испытаны в условиях радиохимического производства [120–122], то есть величины УТГ для них равны 7 и более.

Известен комбинированный подход – включение малых актинидов в безурановое топливо с инертной матрицей [43, 123–126], однократное облучение в тепловых или быстрых реакторах и захоронение. В качестве таких матриц предлагаются коррозионно-устойчивые оксиды Zr и РЗЭ со структурой флюорита или пироклора, алюминаты РЗЭ со структурой граната и другие.

Одним из важных условий выбора матриц для иммобилизации актинидов и продуктов деления является удаленный способ их изготовления. Такие производства потребуют «горячих» камер с защитой от γ -радиации продуктов деления и потоков нейтронов от спонтанного деления актинидов. Для синтеза матриц актинидов и топлива для трансмутации предлагаются сходные приемы получения, например, спеканием из прекурсора типа золь–гель [127, 128].

Фракционирование ВАО и захоронение наиболее опасных долгоживущих актинидов и продуктов деления в компактной и емкой матрице позволит улучшить использование подземного пространства. Это снизит потребность в сооружении новых хранилищ и приведет к экономии финансов и времени на их поиск и сооружение. Внедрение новых операций (и установок) фракционирования отходов в процесс регенерации ОЯТ потребует затрат [86, 90]. Необходим экономический анализ двух способов: без фракционирования и с разделением ВАО на группы. Целью данной работы является рассмотрение возможности изоляции отходов в матрицах. Ниже обсуждаются способы фракционирования ВАО, перспективные для практической реализации.

3. Перспективные технологии переработки ОЯТ. Повышение эффективности и безопасности технологий завершающей стадии ядерной энергетики связано с модификацией ПУРЕКС и новыми приемами обращения с жидкими ВАО [4, 8, 56, 60,

109, 113, 122, 128–130]. При экстракции в органическую фазу переходят: 99.9% изотопов U, 99.5% изотопов Pu, 98% Np, 90% Th и до 70% ⁹⁹Tc. Продукты деления и коррозии, малые актиниды, а также следовые количества U и Pu остаются в высокоактивном растворе. В перспективном ЗЯТЦ предлагается выделять фракции: Cs и Sr; Np; редкоземельных (PЗЭ) и трансплутониевых (ТПЭ) элементов; Tc, продуктов деления (Mo, Zr, платиноиды) и коррозии. Ряд технологий (TRUEX, DIAMEX, UREX, UNEX) уже обладает степенью зрелости [121, 122], необходимой для их внедрения в радиохимическом производстве.

Выделенные фракции предлагается включать в матрицы с высоким содержанием ВАО, что позволит снизить объем отвержденных отходов, по сравнению со стеклами, и улучшить эффективность использования хранилища [94, 95]. Матрицы могут размещаться в хранилищах шахтного типа на глубинах 0.5–1 км или в сверхглубоких скважинах [131], интерес к которым сильно возрос в последние годы [89, 132–136]. Скважинные хранилища оптимальны для матриц с высоким тепловыделением (Cs и Sr), с долгоживущими радионуклидами фракции PЗЭ-малых актинидов или продуктов деления (Tc). Большое расстояние (3–5 км) до поверхности, низкая проницаемость пород, увеличение солености и плотности вод с глубиной, восстановительная обстановка и сорбция породами будут препятствовать миграции радионуклидов из хранилища в биосферу. В мире имеется большой опыт бурения скважин на глубины 5 км и более. Выбор мест для таких хранилищ проще и займет меньшее время, чем для хранилищ шахтного типа при гораздо меньшей стоимости их сооружения и большем числе потенциальных участков.

Методы фракционирования ВАО разработаны для кислых растворов процесса ПУРЕКС с высоким солесодержанием [26, 137, 138]. Цель определяет тип экстрагента: для извлечения Cs и Sr рассматриваются процессы CSEX, SREX и DDC; для фракции PЗЭ + ТПЭ – методы TRUEX, TRPO или DIAMEX; метод GANEX обеспечивает групповое извлечение актинидов; а UNEX – экстракцию фракций Cs + Sr и PЗЭ + ТПЭ с последующим их разделением на группы. Процесс UNEX разработан совместно в Радиовом институте им. В.Г. Хлопина и Национальной лаборатории Айдахо (США)

[139–141]. Он делает возможным выделение групп: актиниды + PЗЭ + Sr и Cs; актиниды + PЗЭ и отдельно Cs + Sr; Cs и отдельно Sr, актиниды + PЗЭ. Экстрагент UNEX-процесса извлекает Ba и Pb полностью, K, Mo, Zr и Fe – частично. При испытаниях на ПО «Маяк» с реальными жидкими ВАО удалось извлечь более 99% Am, Cs, Sr и PЗЭ [130, 142].

Еще большей вариативностью обладает процесс UREX, включающий несколько стадий экстракции [95, 137]: UREX (U, Tc); CCD-PEG (Cs, Sr); TRUEX (продукты деления, кроме PЗЭ); TALSPEAK (разделение трансураниевых актинидов и PЗЭ). Он был разработан в Аргоннской национальной лаборатории США и также проверен на ВАО от переработки ОЯТ реакторов LWR с выгоранием 20–65 ГВт·сут/т и выдержкой от 4 до 32 лет. UREX позволяет извлечь ~99% U, более 95% Tc и I, 97% Cs и Sr, более 99% Pu и Np с отделением их от малых актинидов (Am, Cm) и продуктов деления. Его варианты различаются по числу и составу фракций (табл. 4) и зависят от стратегии обращения с ВАО (с трансмутацией актинидов или без). В Национальной лаборатории Айдахо [86] проведены оценки способов иммобилизации без фракционирования (матрица – стекло) или с разделением (табл. 5). Сравнивались объемы отвержденных ВАО на тонну переработанного ОЯТ, стоимость фракционирования и отверждения ВАО, число упаковок с отходами при переработке 800 т ОЯТ в год и общие затраты на обращение с ВАО.

Главный разработчик методов фракционирования ВАО в России – Радиевый институт им. В.Г. Хлопина [129, 143], а их проверка осуществляется на ПО «Маяк» [144]. Единственная промышленная установка УЭ-35 проработала с 1996 по 2007 год [26, 130, 145, 146]. На ней переработано свыше 1620 м³ жидких ВАО общей активностью 55 млн. кюри: Cs и Sr извлекали хлорированным дикарболлидом кобальта (ХДК), PЗЭ и ТПЭ осаждали в виде оксалатов с выделением до 90% α-излучателей и 80% PЗЭ. Концентраты ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs включали в стекло активностью 32 Ки/л, что несколько выше обычных значений 16–20 Ки/л. Стоимость переработки ВАО при этом выросла на 5%, но издержки по остекловыванию снизились на 60%.

Наряду с технологией на основе ХДК специалисты ВНИИХТ и ПО «Маяк» изучали фракционирование ВАО с использованием краун-эфиров [130, 145]. В конце 1980-х гг. в ходе опытно-промышлен-

Таблица 4. Продукты, образующиеся в разных вариантах процесса UREX [95, 137]

Вариант	Номер фракции						
	1	2	3	4	5	6	7
UREX + 1	U	Tc, I	Cs/Sr	TRU ^b + Ln ^b	FP ^a	–	–
UREX + 1 ^a	U	Tc, I	Cs/Sr	TRU	FP + Ln	–	–
UREX + 2	U	Tc, I	Cs/Sr	Pu + Np	Am + Cm + Ln	FP	–
UREX + 3	U	Tc, I	Cs/Sr	Pu + Np	Am + Cm	FP + Ln	–
UREX + 4	U	Tc, I	Cs/Sr	Pu + Np	Am	Cm	FP + Ln

^aFP – продукты деления, в основном переходные металлы (Zr, Mo и платиноиды);

^bTRU – трансурановые актиниды (Np, Pu, Am, Cm);

^bLn – редкоземельные продукты деления (лантаниды).

Таблица 5. Фракции процесса UREX и матрицы, предлагаемые для их иммобилизации

Фракция ВАО	Состав и происхождение ВАО	Предлагаемая матрица
Нерастворимые остатки (UDS)	Металлы (платиноиды, Zr, Mo, Tc) и часть трансурановых элементов (TRU)	Сплав с Tc и, возможно, с переходными металлами
Tc	Ионообменные операции и восстановление Tc до металла	Сплав с UDS и переходными металлами
Cs/Sr фракция	Выделение Cs, Sr, Ba и Rb	Стекло или керамика
TMFP – переходные металлы	Fe, Ru, Pd, Rh, Zr, Mo после стадии TRUEX и выделения Ln и TRU (MA)	Сплав с Tc и UDS, либо Na–B–Si стекло с Ln и Cs/Sr
Лантаниды (Ln)	95% (La, Ce, Nd, Sm) и 5% Y после выделения фракции MA (TALSPEAK)	Na–B–Si стекло с фракциями Cs/Sr и TMFP или без них

ной проверки этой технологии переработано 106 м³ ВАО и выделено 1.5 млн. кюри ⁹⁰Sr. В 1990-х гг. предложена схема извлечения Sr и Cs, ее испытания на ПО «Маяк» показали возможность перехода в органическую фазу более 98% этих радионуклидов. Зрелость технологии выражается уровнем готовности (УТГ или TRL). Значение TRL меняется от 1 (идея) до 9 (технология или материал уже используются в реальном производстве). Производственная ее готовность (MRL) варьируется от концепции (уровень 1) до полномасштабного применения (уровень 10). Ряд способов фракционирования имеют УТГ, равный 7 [121, 122]. Их внедрение позволит выделять фракции радионуклидов для отверждения в специальные высокоустойчивые и компактные матрицы. В итоге класс оставшейся части отходов понизится до значения у САО и НАО, что упростит и удешевит процесс их захоронения.

Фракционирование ВАО изучается в США, Японии, Франции, Германии, Китае и многих других странах. Предложены приемы выделения фракций малых актинидов, I, Tc, платиноидов, Sr и Cs. Созданы научно-технические предпосылки для практи-

ческого внедрения технологии фракционирования ВАО и их иммобилизации. Конкретный тип матрицы отходов выбирают с учетом состава фракции и данных по минералам – аналогам. Для включения актинидов предложены бритоцит, пироклор, цирконолит, муратаит, браннерит, перовскит, монацит, а для цезия и стронция – поллуцит, голландит, перовскит, фосфаты со структурой лангбейнита. При сложном составе ВАО (комбинация нескольких фракций) перспективны стеклокерамики с теми же минералоподобными фазами. Технеций, Mo, Zr, платиноиды и не растворившиеся в азотной кислоте остатки оболочек твэлов могут быть включены в сплавы на основе Fe [147]. Общее их содержание равно 43 кг на т ОЯТ (табл. 6), в том числе: 10 кг – нерастворившиеся остатки (№ 1), 0.9 кг ⁹⁹Tc (№ 2), 32.5 кг – переходные 4d-металлы (№ 3). В остатках переработки МОХ топлива БН-600 с выгоранием 73–89 ГВт сут/т U (выдержка 17–21 год) активность задают ¹³⁷Cs, ¹⁰⁶Ru и ¹²⁵Sb [117], основные элементы представлены (мас%, без C и SiO₂) Fe (27), Cr (12), Ru (20), Rh (9), Pd (8), Mg (7), Al (6), Zr (3), B (3) и Ni (2).

Таблица 6. Масса (№№ 1–4, кг/т ОЯТ) и состав фракции (№ 5, мас%) переходных металлов от переработки 1 т ОЯТ, выгорание 51 ГВт сут/т, после 20 лет хранения, данные работы [147]^a

№	S	Fe	Se	Rb	Zr	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Sn	Sb	Te
1	–	–	0.05	0.11	1.86	4.75	0.27	1.64	0.24	0.68	0.05	0.05	–	–	0.17
2	–	–	–	–	–	–	0.88	–	–	–	–	–	–	–	–
3	13.5	23.5	0.04	–	3.78	0.36	–	1.85	0.37	1.67	0.06	0.15	0.14	0.03	0.58
4	–	23.5	0.09	0.11	5.64	5.11	1.15	3.49	0.61	2.35	0.11	0.20	0.14	0.03	0.75
5	–	54.3	0.2	0.3	13.0	11.8	2.7	8.1	1.4	5.4	0.3	0.5	0.3	0.1	1.7

^a1 – шлам; 2 – ⁹⁹Tc; 3 – все металлы; 4 – общая масса частей 1–3, кг/т ОЯТ; 5 – состав, мас%.

Таким образом, задача обращения с высокоактивными отходами ядерной энергетики может решаться двояким образом: (1) включение ВАО в общую матрицу, стекло или керамику; (2) выделение фракций элементов с разными свойствами и раздельное отверждение в матрицы, либо облучение актинидов и продуктов деления для их превращения в короткоживущие и стабильные изотопы. Наиболее важными радионуклидами для трансмутации считаются малые актиниды (Am) и долгоживущие продукты деления (I, Tc, ¹³⁵Cs), мобильные в геосфере. РЗЭ являются поглотителями нейтронов, и их присутствие затрудняет трансмутацию актинидов. Доля РЗЭ в ОЯТ и ВАО в десятки раз выше, чем малых актинидов. Свойства трехвалентных актинидов (Am, Cm) и лантанидов (La, Ce, Nd, Sm, Eu) близки, что осложняет их разделение. Уровень готовности процесса разделения жидких ВАО на группы оцениваются значением 7 [120–122]. Это означает, что данная технология уже испытана в реальных условиях эксплуатации. Подходы к обращению с ВАО и основные факторы, определяющие выбор оптимальной технологии, показаны на рис. 2.

Готовность технологии трансмутации малых актинидов пока еще находится на ранней стадии разработки, значение TRL равно 3–4 [118–120]. Ее практическое использование требует проведения длительных дорогостоящих исследований для создания топлива и сооружения установок. Необходимость трансмутации актинидов и продуктов деления признают не все исследователи. Даже во Франции с развитой радиохимической индустрией и многолетним опытом переработки ОЯТ и обращения с жидкими ВАО предполагалось, что трансмутация малых актинидов начнется не ранее 2035 г. при условии, что их станут извлекать из ВАО в 2020 г. [148]. Второе из этих условий, несмотря на

почти 30-летнюю историю исследований в области фракционирования и трансмутации радионуклидов, все еще не выполнено. Поэтому переход к трансмутации малых актинидов (Am, Cm) отодвигается на неопределенное время.

Сказанное выше доказывает возможность сепарации жидких ВАО переработки ОЯТ на группы элементов для их последующей раздельной иммобилизации. Для этих фракций можно подобрать оптимальные консервирующие матрицы, в которых носителями радионуклидов и сопутствующих элементов служат различные минералоподобные кристаллические фазы.

Минералоподобные матрицы для иммобилизации радионуклидов. Большое внимание в мире уделяется модернизации существующих стекломатриц, а также поиску новых типов матриц, например, для фракций ВАО. Для улучшения свойств Al-P стекол предложено добавлять Fe, В или кремний. В качестве альтернативы рассматриваются железо-фосфатные стекла с высокой термической и коррозионной стойкостью. На замену В-Si стеклам предлагаются стеклокерамические и кристаллические матрицы. Наиболее известны из них материалы на основе фазы NZP – NaZr₂(PO₄)₃ – и керамика Синрок из минералоподобных титанатов. Результаты изучения матриц Синрок обобщены в статьях [63, 64, 131, 149, 150 и др.]. В последней работе показана возможность использования Синрок для иммобилизации отходов от переработки ОЯТ с целью извлечения ⁹⁹Mo. Такой завод уже сооружается в Австралии, он станет первым в мире крупномасштабным производством кристаллических матриц РАО.

Принципы систематизации матричных материалов сведены в табл. 7. В основе лежат различные критерии, в том числе предназначение (цель или

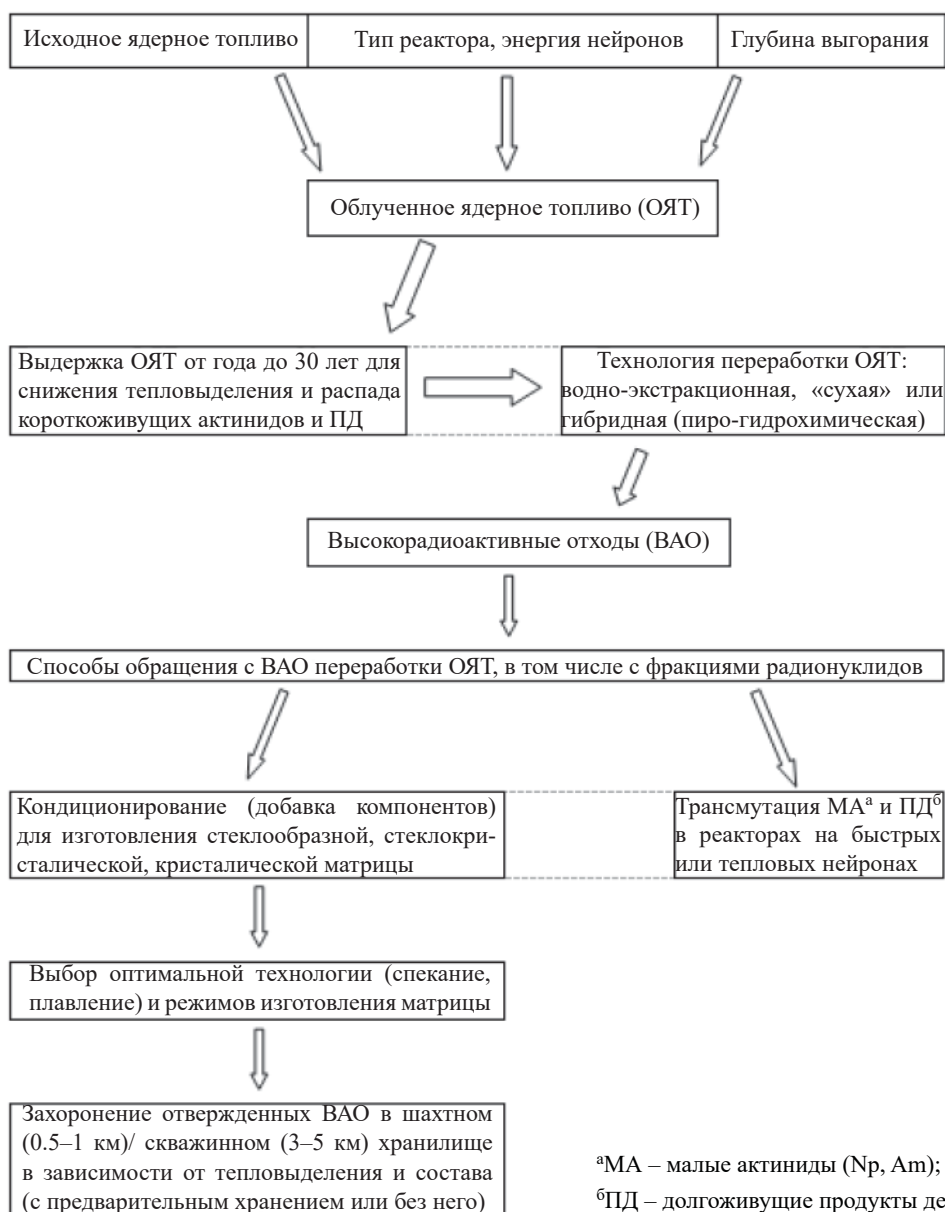


Рис. 2. Блок-схема основных факторов, определяющих выбор способов обращения с BAO.

тип отходов), фазовый и химический состав матрицы и способ ее изготовления. Еще один способ классификации – это разделение на монофазные и полифазные материалы. К первым относятся стеклообразные матрицы, а также кристаллическая матрица NZP со структурой коснарита. В полифазных матрицах, например, керамиках Синрок, имеется несколько фаз для включения определенных элементов BAO или их групп. К полифазным матрицам относятся стеклокерамики, сложенные стеклом и одной или несколькими кристаллическими фазами. Можно выделить универсальные матрицы,

рассчитанные на все элементы BAO (стекло, Синрок, NZP); специализированные (керамики на основе пироклора, цирконолита и муратаита, стеклокерамики, сплавы) для иммобилизации одной или нескольких фракций BAO; селективные – только для одного элемента, например, поллуцит для цезия или циркон для плутония и т.д. Универсальной кристаллическую матрицу делает наличие нескольких фаз либо, в случае одной фазы, присутствие нескольких позиций в ее структуре, подходящих для заполнения ионами разного заряда и размера. Так, в пироклор с формулой $^{VIII}A_2^{VI}B_2O_7$ в позиции [A]

Таблица 7. Принципы классификации матричных материалов для изоляции ВАО

Фазовое строение	Состав	Тип отходов	Способ получения
Стеклообразные, стеклокерамики, кристаллические, керметные, моно- и полифазные и др.	Фосфатные, силикатные, титанатные, цирконатные, смешанные	Жидкие ВАО, фракции: Cs–Sr, PЗЭ, актиниды, переходные 4 <i>d</i> -металлы (Tc, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd) и др.	Спекание, горячее прессование, плавление (электрические печи, ИПХТ), СВЧ, СВС, ВЭИС и др.

входят крупные катионы Sr, Ba, PЗЭ и актинидов, а места [В] способны занимать четырехзарядные катионы Zr, Mo, Sn, Tc, Ru и Rh. В структуре фазы NZP имеются три разные позиции, способные принять еще большее число элементов отходов.

Возможность безопасного захоронения радиоактивных отходов обосновывается рядом аргументов. К числу наиболее убедительных относится факт низкой миграция актинидов (U) и продуктов деления в породах вокруг природного ядерного реактора Окло в Габоне (Африка) с возрастом 2 млрд. лет [151, 152]. Другое доказательство – это закрытость изотопных систем (U, Th)-минералов (монацит, цирконолит) в течение сотен миллионов лет [153, 154]. Наличие условий для консервации радиоизотопов доказывают месторождения урана с возрастом 2 млрд. лет и более [152, 155, 156]. При изменении минералов U, Th и другие элементы (Nb, Ti, Pb, PЗЭ) осаждаются тут же в виде новообразованных фаз [157, 158]. Наличие устойчивых минералов радионуклидов и их имитаторов облегчает поиск матриц отходов [18, 43, 45–51, 63, 131, 149, 153, 159–161], способных удерживать радионуклиды на все время их экологической опасности.

Принципы выбора минералоподобных фаз для иммобилизации ВАО. Самый первый пример применения природных материалов для изоляции жидких ВАО – это сорбция радионуклидов глинами и спекание [162]. За прошедшее время появилось огромное количество данных по этой проблеме. Во многих работах даются перечни потенциальных матриц радионуклидов. В основе их классификации (табл. 8) лежат данные по составу, типу структуры, возможности включения конкретной фракции или радиоизотопа [4, 18, 42, 43, 47, 51, 54, 97, 100–106, 163–165 и др.]. Поиску матриц способствует наличие устойчивых минералов, включая радиоактивные, в различных геологических обстановках. Главный интерес вызывают минералы U, Th, PЗЭ, Cs,

Sr, I и ряда других элементов, имеющих в ОЯТ и ВАО (табл. 1–3).

Круг возможных матриц не ограничивается только теми, что имеют минералы-аналоги. При лабораторных исследованиях выявлены перспективные для иммобилизации радионуклидов фазы: фосфат-дифосфат тория ($\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$), титанат неодима ($\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$), для которых нет аналогов по составу и структуре в природе. Неодим (Nd^{3+}) – кристаллохимический близнец Am^{3+} и Cm^{3+} , он используется как имитатор малых актинидов или PЗЭ-актинидной фракции [166–168]. Наряду с этим Nd – самый распространенный продукт деления в ОЯТ и ВАО [3, 56], на него приходится до 40% всего количества PЗЭ (табл. 1). Поэтому разнообразие матриц фракции PЗЭ и малых актинидов можно показать на примере неодима. Наряду с Nd^{3+} в позиции решетки таких фаз входят все элементы фракции PЗЭ [167] и трехвалентные актиниды, например, Am^{3+} [169]. Можно выделить ряд соединений по их близости к минералам: $(\text{Ca}, \text{Nd})_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (структура апатита, аналог – бритолит); $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (минералов нет, но структура характерна для бетафита – богатого ураном минерала супергруппы пирохлора); $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (минерал отсутствует, но в структуре есть блоки перовскитового типа); $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (в природе нет минералов такого состава и структуры). Описание этих фаз и предельное содержание в них имитатора отходов (Nd) дано в табл. 8.

Случаи полного совпадения состава и структуры фаз матриц и минерала редки (табл. 8–9): $(\text{Ca}, \text{Nd}, \text{U}, \text{Th})_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ – бритолит, $(\text{Ca}, \text{REE})(\text{Zr}, \text{U}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_7$ – цирконолит, $(\text{U}, \text{REE})\text{Ti}_2\text{O}_6$ – браннерит, $(\text{Ca}, \text{REE}, \text{U}, \text{Th})\text{PO}_4$ – монацит. Более типична ситуация одинаковой структуры при разном составе. В этом случае фаза матриц называется, как и минерал – термин «пирохлор» используется для титанатов и цирконатов PЗЭ и актинидов; «лангбейнит» (минерал имеет состав $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$) – для фосфатов элементов групп I–

Таблица 8. Потенциальные фазы для иммобилизации РЗЭ-актинидной фракции [167]

Формула соединения (близкий природный аналог)	Пространственная группа и число молекул (Z) в элементарной ячейке	Содержание Nd ₂ O ₃ , мас%
Ca ₂ Nd ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂ (бритолит)	<i>P6₃/m</i> , Z = 2	73
Nd ₂ Zr _{1.5} Ti _{0.5} O ₇ (пирохлор)	<i>Fd-3m</i> , Z = 8	59
Nd ₂ ZrTiO ₇ (пирохлор)	<i>Fd-3m</i> , Z = 8	62
Ca _{0.5} Nd _{0.5} ZrTi _{1.5} Al _{0.5} O ₇ (цирконолит-2М, 3О или 3Т)	<i>C2/c</i> или <i>Cc</i> , Z = 8 (моноклинный, -2М) <i>Acam</i> , Z = 8 (ромбический, -3О)	22
Nd ₂ Ti ₂ O ₇ (нет)	<i>P112₁</i> , Z = 8	67
Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄ (нет)	<i>Fddd</i> , Z = 16	48

Таблица 9. Классификация искусственных матричных фаз актинидов по степени близости к составу и структуре природных минералов [163, 164 с дополнениями]

Существуют минералы – полные аналоги по составу и структуре	Бритолит, цирконолит, браннерит, перовскит, монацит, поллуцит, эльбрусит (ферригранат)
Имеются изоструктурные минералы близкого состава	Тажеранит, NZP (Na-коснарит), пирохлор, кимцеит (гранат), прайдерит (голландит), керамикрит (К-струвит)
Одинаковая структура минерала и матричной фазы, но состав разный	РЗЭ-алюминатный гранат, цирконатный пирохлор, лангбейнит, муратаит 3С ^а
Природные аналоги неизвестны	Муратаиты 5С и 8С ^а , Th ₄ (PO ₄) ₄ P ₂ O ₇ , Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄

^а Структурные разновидности искусственного муратаита с разным параметром элементарной ячейки.

II, РЗЭ и актинидов; «голландит» – для титаната Cs, Ba и Sr в Синрок (минерал прайдерит имеет состав (K,Ba)(Ti,Fe,Mg)₈(O,OH)₁₆); «струвит» или «К-струвит» (минерал состава NH₄Mg(PO₄)·6H₂O), применяется для водного Mg–K-фосфата, известного как керамикрит [170]. В дальнейшем в статье такие минералоподобные матричные фазы для краткости будут называться по минералам – их структурным аналогам.

Существует два способа поиска минералоподобных матриц радионуклидов. Первый из них используется специалистами в области минералогии и геохимии, он основан на изучении природных минералов, в первую очередь радиоактивных [45, 46, 102–106, 131]. В результате такого подхода появилась группа материалов Синрок. В этом случае наблюдается наибольшее сходство состава между минералами и искусственными фазами матриц. Второй прием – обратный первому, его применяют радиохимики: сначала синтезируют и исследуют матричные фазы, а затем ищут минералы с аналогичной структурой [47, 171–173]. Примерами служат керамика NZP (Na-коснарит), созданная в начале 1970-х гг., ее природный аналог – минерал коснарит, найден почти на 20 лет позднее; фос-

фаты со структурами струвита, лангбейнита или поллуцита [96, 100]; титанаты муратаитового типа [168, 169]; цирконат РЗЭ со структурой пирохлора. В этом случае составы минералов и изоструктурных искусственных фаз различаются, и иногда значительно. Так, если для минералов коснарита и струвита отличие от матриц (NZP и керамикрит) проявлено всего по одному элементу, то фосфаты со структурой лангбейнита и поллуцита существенно отличаются от минералов (сульфат и силикат), по которым они названы. Для них не выявлено полных структурно-химических минералов-аналогов и неизвестно, имеются ли они в природе вообще. Редкий случай, когда сначала получена искусственная фаза – Ca–U–Fe гранат [164, 175] – и лишь затем обнаружен ее полный природный аналог – минерал эльбрусит [176].

В литературе допускаются неточные названия искусственных фаз по имени природного минерала. Оксиды Zr, РЗЭ и актинидов (U, Th, Pu) иногда называют флюоритом (минерал CaF₂), «лангбейнит» используется для фосфатов при том, что минерал – сульфат K₂Mg₂(SO₄), апатитом (оксиапатитом) называют силикатную фазу, которая является аналогом минерала бритолита и т.д. Таким образом, речь

идет о структурной аналогии природных и искусственных фаз при различной степени сходства их состава, которого может и не быть вовсе. Далее для фаз матриц будем использовать название минерала, имея в виду только структурную аналогию.

При поиске матричных фаз отходов используются данные о наличии в минералах высоких концентраций элементов, как радиоактивных (U, Th), так и стабильных (Cs, Sr, РЗЭ, Mo, Zr и т.д.). Известно 22 минерала для Th, столько же для Cs, 23 для Nd, 24 для I, 135 для Ce и 242 для U [177]. На число минералов элемента влияет распространенность, хотя и нелинейно. Так, значительное увеличение числа минералов для гетеровалентных катионов U и Ce по сравнению с гомовалентными Th и РЗЭ, например Nd^{3+} , обусловлено несколькими степенями окисления: U(IV, V, VI) и Ce(III, IV).

Минералоподобные фазы для иммобилизации актинидов и РЗЭ-актинидной фракции. Для поиска матриц радионуклидов интересны минералы переменного состава одного структурного типа. Гибкость (толерантность) структуры обеспечивает изоморфное вхождение более широкого круга элементов. Иерархия минералов основана на их объединении в группы и супергруппы с учетом особенностей структуры и состава [177, 178]. Основным таксоном служит супергруппа, которую составляют минералы разного состава с аналогичной структурой. В свою очередь супергруппа состоит из групп минералов сходного состава. Так, в супергруппе пироклора имеется 7 групп, апатита – 5, голландита – 2 и так далее. Группы могут включать подгруппы (группа перовскита) или состоять из отдельных минеральных видов (минералов). Муратаит и цирконолит не входят ни в одну из групп, это самостоятельные минералы. С учетом составов фракций ВАО для изоляции актинидов перспективны минералы супергрупп пироклора, апатита, перовскита, граната [179–182], а также монацит, цирконолит, браннерит, подробные сведения о которых содержатся в базе www.mindat.org Института минералогии Хадсона [183].

В качестве примера приведем супергруппу пироклора, состоящей из 7 групп, в том числе 5 групп оксидов: пироклора, микролита, бетафита, ромеита и эльсмореита стехиометрии $\text{A}_{2-m}\text{B}_2\text{X}_{6-w}\text{Y}_{1-n}$, $\text{VI}^{\text{III}}[\text{A}]$ – катионы с координационным числом (КЧ), равным 8, $\text{VI}^{\text{I}}[\text{B}]$ – катионы в октаэдрической пози-

ции (КЧ = 6), а X и Y – анионы O^{2-} , F^- , OH^- . Классификация минералов супергруппы основана на составе катионов в позиции $\text{VI}^{\text{I}}[\text{B}]$: Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , Ti^{4+} или W^{6+} , в меньших количествах содержатся V^{5+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} . Октаэдры BX_6 , соединяясь ребрами, формируют трехмерный каркас, его полости занимают катионы [A] (КЧ = 8), либо они остаются вакантными. В позиции [A] входят Na, Ca, Sr, Mn, Ba, Fe^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , РЗЭ, Sc, Bi^{3+} , U, Th и другие крупные катионы. Пироклор обладает кубической симметрией (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$, размер ячейки 0.9–1.2 нм). Его решетка представляет анионно-дефицитную производную от структуры флюорита и характерна для фаз состава AX_2 , у которых удалена восьмая часть анионов (X) и имеется две позиции катионов с КЧ = VIII (A) и VI (B). Число фаз со структурой пироклора в зависимости от типа катионов в позициях A и B приближается к 500. Среди них имеются матрицы актинидов, твердотельные электролиты, жаростойкие покрытия и другие материалы. Для сохранности структуры соотношение радиусов катионов ($r_{[\text{A}]} / r_{[\text{B}]}$) должно находиться в диапазоне от 1.46 до 1.78 [55, 184]. При меньших значениях стабильна решетка флюоритового типа, а при больших – моноклинная структура перовскита (пространственная группа $P2_1$), как у титанатов крупных РЗЭ (La, Ce, Nd) гомологической серии $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, $n = 4$.

Другим примером связи состава и структуры являются фазы состава AXO_4 [185]. Так, фосфаты крупных цериевых РЗЭ ($\text{A} = \text{REE}^{3+}$, $\text{X} = \text{P}^{5+}$) имеют моноклинную структуру монацита, а фазы мелких катионов группы иттрия – тетрагональную структуру, как у циркона. Кристаллохимические требования сохранности структуры (отношение радиусов катионов в разных позициях) имеются и для других фаз. Изменение состава граната ведет к искажению и снижению симметрии структуры с кубической до тетрагональной, а также с кубической (SrTiO_3) до тетрагональной (PbTiO_3) и ромбической (CaTiO_3 , CaSnO_3) у минералов супергруппы перовскита с формулой $\text{XII}^{\text{II}}\text{A}^{\text{VI}}\text{BO}_3$. Эта структура стабильна при $0.89 \leq r_{\text{A}} / r_{\text{O}} \leq 1.06$, причем в случае близких радиусов O^{2-} и катиона в позиции [A] наблюдается кубическая решетка фаз, в случае $r_{\text{A}} / r_{\text{O}}^{2-} < 1$ устойчивы соединения с тетрагональной или ромбической симметрией.

Изменение состава при изоморфизме иногда сохраняет симметрию фазы, но при этом появляются политипы с разным размером ячейки, например, муратаиты 3С, 5С и 8С, где число указывает на кратность параметра ячейки, а буква – на кубическую симметрию решетки. В отличие от муратаита фазы (политипы) цирконолита с формулой $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ обладают разной симметрией [186]: моноклинной (2М) и (4М), ромбической (3О) или тригональной (3Т). Цирконолит, муратаит, а также пироклор обладают структурами, производными от решетки флюоритового типа. Это объясняет частое обрастание зерен цирконолита (рис. 3) и пироклора муратаитом при их совместном нахождении в одном и том же образце плавленной матрицы.

С ростом концентрации PЗЭ^{3+} (имитаторы Am^{3+} и Cm^{3+}) и четырехвалентных Се, U, Pu происходит усложнение структуры цирконолита и муратаита с переходом от цирконолита 2М к фазам 3О, 3Т и 4М [186–190] и смена муратаита 3С на разновидности 8С и 5С [159, 163, 164, 191]. Содержание актинидов и РЗЭ – один из критериев выбора матриц, и такие модификации фаз для этого наиболее интересны. Цирконолит [192] и муратаит [174] не образуют групп, а представлены собственно минералами. Это, вероятно, связано с узкими вариациями их состава, что ограничивает число таких фаз в природе. При обнаружении новых минералов со структурой цирконолита [193, 194] или муратаита могут также появиться группы цирконолита и муратаита.

В качестве пироклоровых матриц актинидов предпочтительны минералы группы бетафита с наиболее высокими содержаниями урана и титана [46, 104, 175, 179]. В позиции В структуры вместо Nb и Ta входят катионы Ti, а для электронейтральности катионы Na и Ca в позициях А замещаются на РЗЭ и актиниды (U, Th). Свойства пироклоровых матриц ВАО рассмотрены в обзорах [55, 161, 163, 175]. Они устойчивы к выщелачиванию, что делает их кандидатами для изоляции актинидов. Потенциальными матрицами актинидов служат искусственные аналоги минерала бритолит супергруппы апатита. Она состоит из 5 групп: фосфаты, силикаты, арсенаты, ванадаты, сульфаты с формулой $\text{I}^{\text{X}}\text{M}_1\text{I}_2^{\text{VII}}\text{M}_2\text{I}_3^{\text{IV}}(\text{TO}_4)_3\text{X}$ ($Z = 2$, пространственная группа P_63/m), где [M1] и [M2] = Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ce^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} ; [T] = P^{5+} , As^{5+} , V^{5+} , Si^{4+} , S^{6+} , B^{3+} ; [X] = O^{2-} , F^- , OH^- ,

Cl^- [180]. Из них для иммобилизации радионуклидов главный интерес представляют фосфаты и силикаты. Хорошо изучены в качестве потенциальных фаз радионуклидов такие минералы, как: цирконолит, пироклор, бритолит, браннерит, перовскит, монацит, голландит [46, 75, 101–106]. Их аналоги в матрицах радионуклидов уже через сотни–первые тысячи лет будут аморфизованы из-за распада актинидов [53]. Одно из исключений – монацит, сохраняющий структуру даже при очень высоких дозах облучения из-за распада урана и тория [101, 185]. Тем не менее, данные лабораторных тестов и изучение природных минералов показывают, что и после аморфизации эти материалы более устойчивы к выщелачиванию, чем стекломатрицы. Повышение температуры гораздо слабее влияет на их свойства по сравнению со стеклами, в частности на растворимость в нагретых водах [18, 131]. Нагревание замедляет аморфизацию [53, 55, 101, 160], и выше некоторой температуры начинается восстановление радиационных дефектов. Это позволяет включать в них большее количество радионуклидов. Сравнение свойств кристаллических и стеклообразных матриц актинидов позволило сделать однозначный выбор в пользу первых [52, 54, 131]. Как уже отмечалось, потенциальные фазы для иммобилизации актинидов не ограничиваются теми, у которых имеются природные аналоги. Это могут быть искусственные фазы, у которых нет минералов-аналогов, например, цирконат РЗЭ со структурой пироклора, разновидности муратаита 5С и 8С (рис. 4), фосфат-дифосфат тория и т.д.

Минералоподобные матрицы продуктов деления (Cs, Sr, Tc, I). Выше упоминались фазы Cs и Sr со структурами голландита, перовскита, поллуцита и коснарита. Эти искусственные соединения аналогичны минералам по структуре и близки к ним по составу. Примером фаз для изоляции щелочных и щелочноземельных металлов (Cs, Sr, Ba) служат члены супергруппы голландита с формулой: $\text{A}^{+2+}[\text{M}_6^4\text{M}_2^3]\text{O}_{16}$, где $\text{A}^{2+} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{A}^+ = \text{K}, \text{Na}$; $\text{M}^{4+} = \text{Mn}, \text{Ti}$; $\text{M}^{3+} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}$. В нее входят оксиды Mn (минералы группы коронадита) и Ti (прайдерита) тетрагональной и псевдотетрагональной сингонии [195]. Только последние рассматриваются как фазы для включения Cs и Sr [131, 149]. Для иммобилизации Cs и Sr изучаются искусственные силикотитанаты состава $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

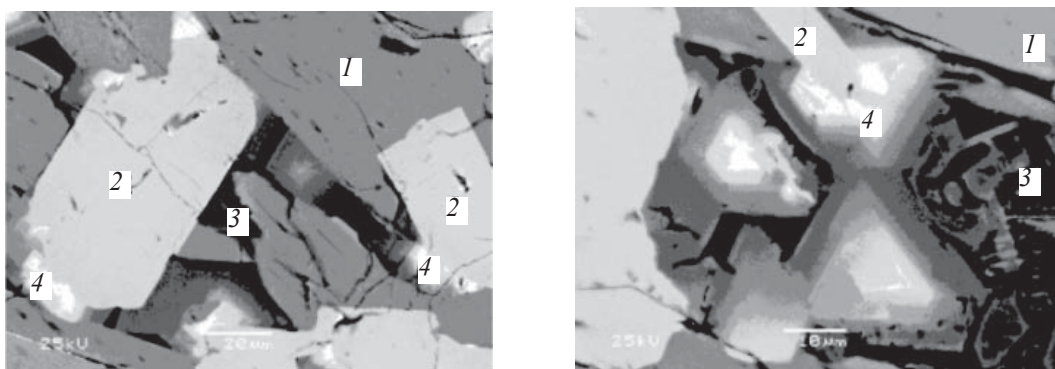


Рис. 3. СЭМ-ЭДС-изображение керамики Синрок с модельными отходами ПО «Маяк». 1 – голландит, 2 – цирконолит, 3 – рутил или стекло, 4 – зональные кристаллы мураита, нарастающие на цирконолит. Образец получен методом ИПХТ в МосНПО «Радон» [159]. Масштабные метки равны 20 и 10 микрон.

их структуру образуют октаэдры TiO_6 и тетраэдры SiO_4 , а крупные пустоты заняты ионами Na^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , OH^- и молекулами воды [196]. Это особый класс каркасных цеолитоподобных соединений с меньшей близостью к минералам. Поиск матриц щелочных и щелочноземельных элементов продолжается, в частности, для цезия предложено соединение $Cs_2TiNb_6O_{18}$ со структурой пироклора [197].

В качестве матриц ^{99}Tc и ^{129}I предложены фазы со структурами канкринита и содалита [198, 199]. Канкринит, $(Na,Ca)_8(Al_6Si_6O_{24})(CO_3,SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и содалит, $Na_4(Si_3Al_3)O_{12}Cl$ – это минералы группы фельдшпатоидов, в их структуре имеются полости, в которые входят анионы технеция и иода. Для ^{129}I рассматриваются фазы со структурой апатита и ряд других [200], а для технеция в силу сходных ионных радиусов Tc^{4+} и Ti^{4+} пригодны также титанаты со структурой цирконолита, ульвошпинели, перовскита, рутила и пироклора [201–203].

Стеклокерамические матрицы фракций ВАО с минералоподобными фазами. Для отходов более сложного состава (комбинация нескольких фракций) перспективны стеклокерамики, содержащие минералоподобные фазы и стекло [18–21, 204]. Обычные для них кристаллические фазы – это цирконолит, пироклор, браннерит, бритолит в боросиликатных матрицах [167, 205–209], монацит [210, 211] или фосфат со структурой коснарита (NZP фаза) – в фосфатных стеклокерамиках. Стеклокерамики получают (рис. 1) закалкой и контролируемым охлаждением стекла или спеканием смеси стеклообразующих добавок и кальцината ВАО в субсолидусных условиях. Второй процесс протекает при меньших температурах и представляет большой интерес для

иммобилизации радионуклидов с высокой летучестью, например, Cs. Для их получения подбирают оптимальный режим нагревания однородного стекла до температур максимальной скорости нуклеации с последующей обработкой для роста зерен. Нагрев способствует кристаллизации из-за снижения вязкости стекла и увеличения скорости диффузии элементов [9, 204]. По данным термического анализа [212], это происходит при нагреве $5^\circ C/мин$ до значений на $100–150^\circ C$ выше значения T_g . С учетом величины T_g у Al-P ($400^\circ C$) и B-Si ($550^\circ C$) стекол оптимальные параметры термообработки для получения таких стеклокерамик составляют $500–550$ и $650–700^\circ C$. Преимущества стеклокерамик перед стеклами заключаются в более высоком содержании элементов ВАО и теплостойкости. Наиболее опасные радионуклиды (актиниды) входят в устойчивые к коррозии фазы, а короткоживущие радионуклиды (Cs, Sr) и другие элементы отходов (Rb, Ba, Mo, Zr, Fe, Mn) – в стекло. Для их получения используют те же плавильные технологии, как и для стекла, с последующим контролируемым охлаждением остеклованных ВАО. В итоге образуются матрицы, в которых радионуклиды заключены в кристаллических фазах с очень низкой скоростью выщелачивания при контакте с подземными водами. Еще одно их преимущество над стеклами – более высокая теплопроводность, что способствует отводу тепла из блока матрицы и рассеиванию в окружающей среде. В интервале $100–500^\circ C$ теплопроводность различных матриц составляет, Вт/(м·К): $0.8–1.2$ у алюмофосфатного стекла, $0.9–1.3$ для боросиликатного стекла, $1.5–2.0$ у боросиликатных стеклокерамик и от 2.0 до 4.5 для титанатных фаз и кристаллических матриц Синрок в целом.

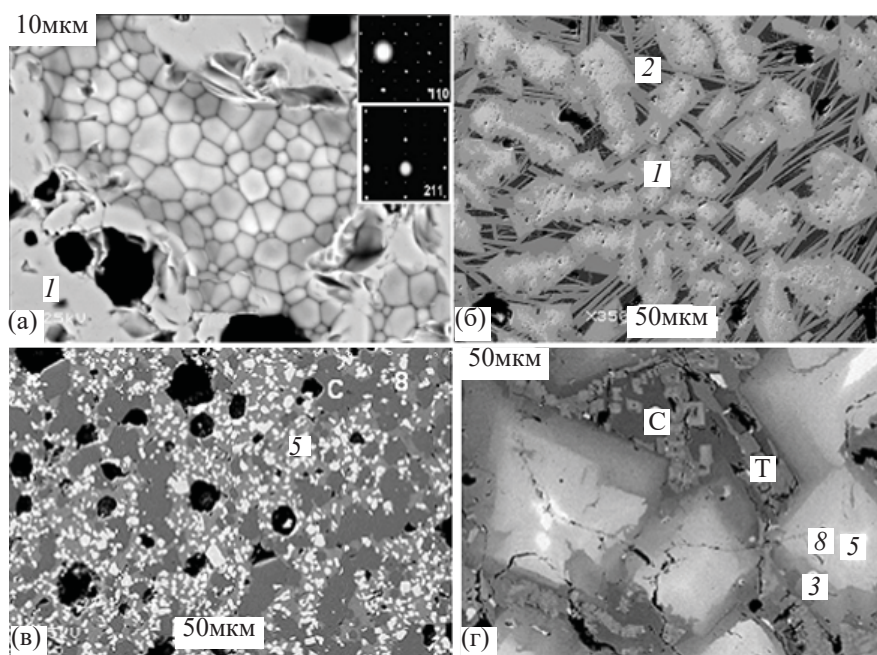


Рис. 4. СЭМ-изображение пирохлоровых (а, б) и муратаитовых (в, г) матриц, полученных спеканием (а, в) или плавлением (б, г). 1 – пирохлор; 2 – титанат РЗЭ; 3, 5, 8 – муратаит 3С, 5С, 8С; С – кричтонит, Т – титанат Mn и Fe. На врезках (а) – электронограммы пирохлора.

Предельная нагрузка отходами определяется изоморфной емкостью кристаллических фаз и температурами стеклования (T_g) для стекол и стеклокерамик. Так как у стеклокерамик она на 150–200°C выше, чем у стекол, то и содержание в них отходов выше. Еще одна важная характеристика матриц – это тепловыделение при захоронении. Оно зависит от предельной температуры, задаваемой при проектировании хранилища. Тепловыделение остеклованных ВАО ограничено 15 кВт/м³ у В–Si матриц и 5 кВт/м³ для Na–Al–P стекол, что связано с лучшей термостойкостью боросиликатных стекол. Значения предельнодопустимого тепловыделения определяют активность матрицы (содержание отходов) и температуру нагрева при распаде радионуклидов. Доля ВАО в Na–B–Si стекломатрице в 3–5 раз выше, чем в Na–Al–P, а значит и масса (объем) отвержденных ВАО от переработки 1 т ОЯТ в то же число раз ниже. Еще выше предельные тепловыделение (32 кВт/м³) и температура нагрева стеклокерамической матрицы, ее нагрузка отходами оценивается в 42 мас% против 18–20 мас% у Na–B–Si стекла [213] и 3–5 мас% у Na–Al–P стекло.

При получении стеклокерамики из расплава может происходить расслоение на две несмешивающиеся

жидкости (ликвация) в случае высокого содержания молибдена [207].

По составу, как и для остеклованных ВАО, имеется две группы стеклокерамических матриц: на силикатной (боросиликатной) или фосфатной основе. Кристаллические фазы в первой группе представлены бритолином, цирконолитом, пирохлором, повеллитом. Во второй группе это фазы со структурой монацита или коснарита (NZP). Стеклокерамики с бритолином изучались в работах [167, 205–209, 213–217]. Поведение трехвалентных РЗЭ (La, Nd) и актинидов (Am) сходно [169, 215], они обогащают фазу бритолита относительно стекла (рис. 5, табл. 10). Кристаллизация Na–B–Si стекол при нагреве, облучении, добавках Nd₂O₃, MoO₃, RuO₂ изучалась в работе [207]. Установлено, что Nd₂O₃ подавляет ликвацию расплава и кристаллизацию CaMoO₄ (повелит) и Na₂MoO₄, а RuO₂ вызывает появление бритолита, Ca₂Nd₈(SiO₄)₆O₂, и молибдатов. Увеличение объема зерен бритолита при аморфизации в ходе облучения стеклокерамики ионами Хе с энергией 995 МэВ не вызывает растрескивания стекла из-за пластической релаксации [207].

Большое число работ посвящено стеклокерамикам с цирконолитом [20, 188, 217]. При доле цирконолита в матрице в 30 мас% он содержит 85% всего

Таблица 10. Составы фаз в стеклокерамике с бритолимом (рис. 5а), по данным работы [205]

Оксиды, мас%	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CeO ₂	La ₂ O ₃	EuO	Nd ₂ O ₃	ZrO ₂
Образец в целом	29.2	15.4	31.4	5.0	3.0	2.0	8.0	6.0
Стекло ^а	1	23.0	18.1	33.5	4.8	3.1	2.8	5.5
	2	28.9	22.6	38.4	1.2	0.7	0.6	5.8
Бритолиит	14.3	0.7	21.7	17.2	10.5	6.8	23.9	4.7

^аПриведены составы стекла на удалении (1) и вблизи (2) кристаллов бритолиита.

Ce (имитатор Pu), и лишь 15% Ce растворено в стекле, на которое приходится 70 мас%. Скорость выщелачивания водой имитаторов радионуклидов из стеклокерамик на 3 порядка ниже, чем из Na–Al–P стекол. Иногда бритолиит и цирконолит в стеклокерамиках присутствуют вместе. В силикатных стеклокерамиках радионуклиды входят как в фазы силикатов (бритолиит), так и титанатов и цирконатов (пироклор, цирконолит), а также молибдатов (повеллит), а в фосфатных стеклокерамиках – только в фосфаты со структурой монацита, коснарита или лангбейнита [211, 218–220].

При выборе матрицы ключевую роль играет ее устойчивость в растворах, емкость в отношении радионуклидов, способность включать другие элементы отходов, а также наличие технологии промышленного производства. В лабораториях образцы получают [21, 43, 44, 72, 73, 221] твердофазным спеканием при обычном и повышенном (горячее прессование) давлении; высокоскоростным электроимпульсным спеканием (ВЭС); СВЧ нагревом или методом СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез); плавлением в печи сопротивления или в «холодном» тигле индукционного нагрева (ИПХТ). В качестве шихты применяются смеси порошков оксидов (кальцинат) и солей

или золь–гель-прекурсор. Для промышленности годятся только такие способы, которые могут быть реализованы в дистанционном режиме.

Технологии изготовления матриц фракционированных отходов. Важнейшей частью эффективных приемов обращения с ВАО является выбор матрицы и технологии изготовления. Синтез матриц ВАО в лабораторных условиях и промышленных масштабах рассматривался во многих работах [4, 18, 19, 21, 44, 48, 72, 73, 75, 221, 222]. Для этого используют методы спекания, горячего прессования, кристаллизации расплава, нагрев токами высокой частоты, высокоскоростное электроимпульсное спекание и др. Плавители джоулева нагрева работают до 1200°C. Это отвечает условиям получения стеклообразных и ряда стеклокристаллических матриц. Для изготовления кристаллических матриц ВАО предлагается индукционное плавление в «холодном» тигле (ИПХТ) с рабочими температурами до 2000°C [44, 48, 159, 205, 223–229]. Спекание при обычном или повышенном давлении используется для получения керамик и стеклокерамик. Способ изготовления влияет на размер, состав зерен и последовательность их формирования (рис. 6). Спеченные керамики характеризуются малым размером зерен (несколько мкм), в них встречаются остатки

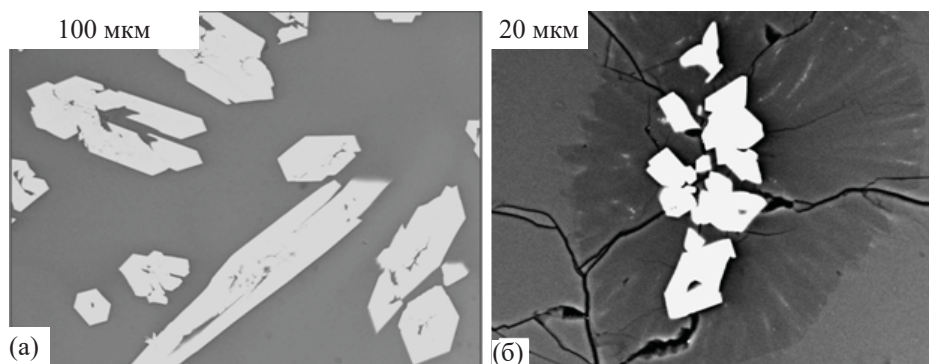


Рис. 5. СЭМ/ЭДС изображение стеклокерамик с имитаторами РЗЭ-актинидов, содержащих кристаллы (светлое) бритолиита (а) или монацита (б), образцы получены во ВНИИНМ [205].

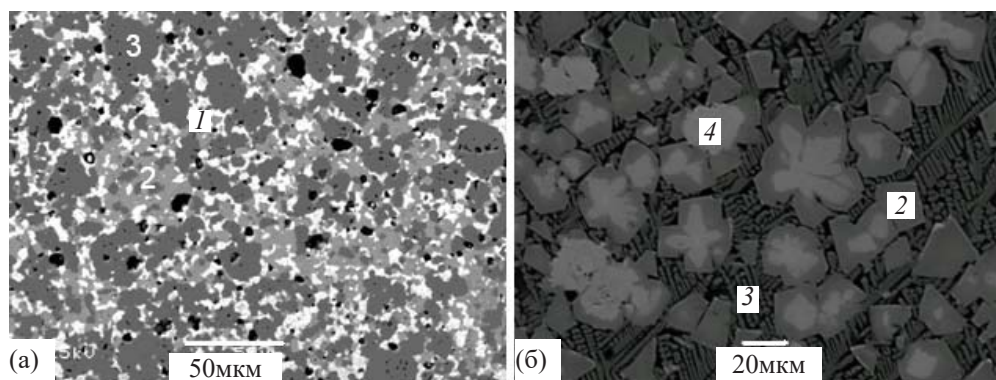


Рис. 6. СЭМ-изображение керамик, полученных спеканием (а, состав, мас%: 55 TiO₂, 10 MnO, 10 CaO, 5 Al₂O₃, 5 Fe₂O₃, 5 ZrO₂, 10 Gd₂O₃ – имитатор ВАО; 1 – муратаит 5С, 2 – муратаит 8С, 3 – кричтонит, черное – поры) и методом ИПХТ (б, состав, мас%: 5 Al₂O₃, 10 CaO, 50 TiO₂, 10 MnO, 5 Fe₂O₃, 10 ZrO₂, 10 CeO₂). Зональные кристаллы муратаита (1, 2) находятся в массе из титаната РЗЭ со структурой кричтонита (3) и стекла (черное).

шихты и промежуточные продукты, что связано с незавершенностью реакций синтеза. Плавленные керамики обладают большим размером зерен (десятки и сотни микрон), иногда зонального строения. При спекании все фазы матриц формируются одновременно, а в плавленых образцах – последовательно, вместе они образуются только из расплава эвтектического состава.

В качестве шихты используют твердые смеси оксидов и солей; а также насыщенные радионуклидами глины, цеолиты или титаносиликаты, слоистые титанаты [162, 196, 230, 231], силикагель [72], золь-гель. Последний тип шихты применяется для синтеза Синрок горячим прессованием [18, 47, 63, 131]. Этот метод предложен для получения стекло-керамических матриц ВАО с целью иммобилизации актинидов в матрицы на основе пироклора, браннерита или цирконолита и включения Cs–Sr фракции в голландит [47, 152, 189, 232]. При доле отходов 12 мас% скорость выщелачивания имитаторов радионуклидов (тест МСС-1, 90°C, вода) на 28-е сутки составила 0.003 (Cs) и 0.004 (Sr) г/(м²·сут). За несколько лет (1987–1994 гг.) в Австралии изготовлено 6400 кг керамики Синрок с имитаторами высокоактивных отходов [52]. С 2012 г. такая технология испытывается на реальных отходах производства ⁹⁹Mo. Сооружение завода по изготовлению матрицы Синрок горячим прессованием в комплексе с реактором и заводом по переработке ОЯТ в Австралии предполагалось в 2014 г. Этот срок несколько раз переносился и в итоге строительство предприятия по иммобилизации отходов в Синрок (Synroc waste treatment facility) началось в августе 2017 г.

К лету 2020 г. степень его готовности оценивалась в 50% [233], в настоящее время сооружение данного объекта продолжается.

Технологические приемы получения матриц спеканием сходны с фабрикацией ядерного топлива с трансурановыми актинидами – Pu и малыми актинидами (Np, Am) [234]. Метод спекания применяется для изготовления оксидного уранового и U–Pu (MOX) топлива. Он же рассматривался в США для производства пироклор-цирконолитовых матриц плутония. Изготовлено уже более тысячи образцов таких матриц с размерами, как у хоккейной шайбы, и массой по 0.5 кг. Хотя основная их часть получена с имитаторами (Ce, Th, U), значительное число образцов содержит от 10 до 12 мас% PuO₂, в том числе ²³⁸Pu или ²³⁹Pu [52, 235, 236].

Если рассматривать возможность практического получения матрицы ВАО или топлива для трансмутации, то УТГ выше для первого продукта. Так, изготовление матрицы спеканием сходно (и проще) с приемом фабрикации уранового и уран-плутониевого топлива [26, 237, 238]. В промышленном масштабе для изготовления В–Si стекломатриц ВАО и САО во Франции и в России используется индуктивное плавление в «горячем» или «холодном» тигле. Значение УТГ (TRL) процесса получения высокорadioактивных материалов массой от 10 до 100 кг отвечает 7, а при производстве более 1 т оно составляет 8 или 9 [238]. Готовность изготовления матриц РАО методами плавления или спекания оценивается значениями УТГ от 7 до 9, так как эти приемы уже используются в реальном производстве либо на полупромышленных и пилотных

Таблица 11. Возможные способы обращения с фракциями ВАО от переработки ОЯТ^a

Фракция ВАО	U + Pu	Np	Am	Cm	РЗЭ	Cs / Sr	ПМ/НО
Способы обращения с фракциями отходов или с отдельными нуклидами	Новое ядерное топливо				Керамика	Стекло, керамика или стекло- керамика	Сплав
	Топливо				Керамика		
	Топливо			Керамика			
	Топливо		Стеклокерамика (An/Ln/ПМ)	Керамика		Сплав (НО)	
					Стеклокерамика	Стеклокерамика	

^aПМ – переходные 4d-металлы (продукты деления – Mo, Zr, Ru, Rh, Pd и коррозии – Zr, Fe, Cr, Ni); НО – нерастворившиеся остатки ОЯТ, – (сплав Mo–Tc–Ru–Rh–Pd или ε-фаза). Оптимальный вариант выделен курсивом.

установках. Возможности ИПХТ продемонстрированы в лабораторных условиях для получения блоков неактивных кристаллических матриц массой от 6 [167] до 18 кг [229]. Стеклокерамики, в зависимости от температур их плавления / стеклования и скоростей роста зерен фаз, получают кристаллизацией расплава или нагревом стекла по заданному режиму. Один из вариантов (рис. 7 (i), нижняя кривая) рассмотрен в работе [222] на примере браннеритовой стеклокерамики. Порошки UO₂ (имитатор PuO₂) и TiO₂ смешивали с Na–Al–B–Si стеклом, гомогенизировали и спекали при атмосферном или повышенном (100 МПа) давлении при 1200°C в среде аргона в течение 12 ч.

Еще один класс матриц для изоляции радиоактивных отходов представлен геополимерами (геоцементами) – искусственными материалами на основе алюмосиликатов щелочей [73]. Их получают взаимодействием щелочных растворов с алюмосиликатами при обычных или слегка повышенных температурах. Они аморфны или имеют частично кристаллическую трехмерную структуру (каркас) из тетраэдров Si⁴⁺ и Al³⁺, связанных между собой анионами O²⁻. Их состав отвечает формуле M_n[(SiO₂)_zAlO₂]_n, где M = Na⁺, K⁺, n – степень полимеризации, z – отношение Si/Al, равное 1–3. Свойства геополимеров рассмотрены во многих работах [239–241 и др.]. Из-за наличия воды их можно применять лишь для отходов с относительно низким тепловыделением и радиоактивностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Улучшение технологий переработки ОЯТ и обращения с радиоактивными отходами позволит повысить эффективность и безопасность ядерно-

го топливного цикла. Ключевая задача состоит в разделении отходов на фракции. К практическому применению наиболее близки UNEX-процесс извлечения из жидких ВАО фракций Cs и Sr, трехвалентных ТПЭ и РЗЭ, а также процесс UREX и ряд других. Возможно выделение следующих групп: актиниды + РЗЭ + стронций и отдельно цезий; актиниды + РЗЭ и цезий + стронций; цезий и отдельно стронций, актиниды + РЗЭ, переходные металлы (Mo, Zr, платиноиды). Для их изоляции перспективны матрицы с минералоподобными фазами, которые затем помещаются в глубокие хранилища. Для фракции Cs–Sr, актинидов, РЗЭ–актинидов пригодны керамики, при сложном составе отходов (комбинация нескольких фракций) предпочтительны стеклокерамики. Радионуклиды в них входят в состав искусственных аналогов минералов со структурами пирохлора, бритолита, перовскита, цирконолита, поллуцита, монацита и стекла. При объединении фракций степень загрузки матрицы отходами ниже, чем в случае раздельной иммобилизации. Нерастворившиеся остатки, состоящие из Zr, Tc, Mo, Ru, Rh и Pd можно включать в сплавы.

Так как при распаде радионуклидов образуются стабильные или радиоактивные элементы с иным зарядом и размером катиона (¹³⁷Cs⁺ → Ba²⁺, ⁹⁰Sr²⁺ → Zr⁴⁺, ^{244,245}Cm³⁺ → ^{240,241}Pu^{3+/4+}, ²⁴¹Am^{3+/4+} → ²³⁷Np^{4+/5+} и др.), оптимально, чтобы матричные фазы аккумулировали также и эти дочерние изотопы в своей кристаллической структуре.

В настоящее время ВАО включают в Na–Al–P и Na–B–Si стекла в электропечах или плавлением в «горячем»/«холодном» тигле индукционного нагрева. Для изготовления минералоподобных матриц фракционированных ВАО предпочтительны

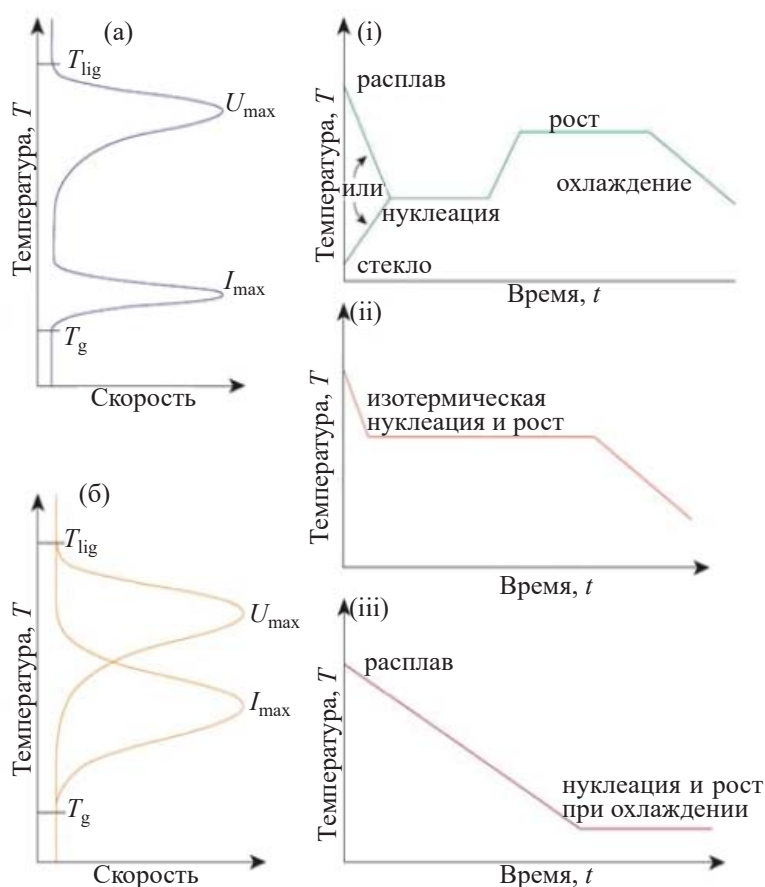


Рис. 7. Получение стеклокерамик с разделенными (а) или перекрывающимися (б) по температуре максимальными скоростями нуклеации зерен (I_{max}) и их роста (U_{max}). Для систем типа (а) возможно раздельное зарождение и рост кристаллов (i), а в системах типа (б) это происходит одновременно в изотермических условиях (ii) или (iii) при контролируемом охлаждении. T_{liq} – температура ликвидуса, T_g – температура стеклования.

методы спекания при обычном или повышенном давлении, а также индукционное плавление в «холодном» тигле. Среди матричных фаз радионуклидов имеются универсальные и селективные фазы. Первые характеризуются более сложным строением кристаллической решетки и наличием нескольких позиций для ионов разного заряда и размера. В процессе изготовления стеклокерамик и керамик часть летучих элементов (Mo, Cs, Tc, Te) будет унесена из расплава, что уменьшит их концентрацию в конечном продукте. В первую очередь это относится к ИПХТ. Для иммобилизации таких отходов предпочтительны стеклокерамики из-за меньших температур синтеза, что снижает улетучивание радионуклидов. Загрузка матрицы определяется изоморфной емкостью у кристаллических фаз и температурой стеклования для стекол и стеклокерамик. Для стеклокерамик она на 150–200°C выше, чем у стекол, поэтому в них можно включить больше от-

ходов. Преимущества стеклокерамик состоят также в их теплостойкости и коррозионной устойчивости. Они могут быть получены контролируемым охлаждением контейнера с остеклованными ВАО.

Текущее состояние приемов сепарации ВАО и способов получения матриц позволяет ожидать сравнительно быстрого достижения уровня технологической готовности, равного 9 для процесса иммобилизации фракционированных отходов, то есть его промышленного применения [242]. Другой способ – выделение долгоживущих радионуклидов для сжигания в реакторах на медленных или быстрых нейтронах, находится на ранней стадии технологического развития (TRL = 3–4) и его внедрение потребует дорогостоящих и длительных исследований. Имеется подход, совмещающий оба варианта, а именно использование цирконатного пироклора или алюминатного граната в качестве матрицы актинидов (Np, Am) для их однократного «сжигания»

в реакторе и захоронения без переработки. Способы обращения с ВАО суммированы в табл. 11.

Рассмотрены вопросы, связанные с проблемой обращения с радиоактивными отходами ЗЯТЦ [90, 91, 115–117]. В этой области имеется отставание: реакторы представлены установками генераций 3/3+ (ВВЭР-1000/1200) и 4 (БН-600/800), заводы по переработке ОЯТ уже отвечают поколениям 2 и 3, а для изоляции ВАО все еще используются стекло-матрицы поколения 1. В мире созданы научные и технические предпосылки для внедрения минералоподобных матриц следующего поколения. Так, изучение полифазной керамики Синрок, начавшееся 40 лет назад, привело к созданию технологической платформы [233] для иммобилизации ядерных отходов в минералоподобные матрицы. Переход к новым технологиям обращения с ВАО в нашей стране ускорится в результате реализации программы «Развитие техники, технологий и научных исследований в области атомной энергии в Российской Федерации на период до 2024 года» [243].

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен Б.И. Омеляненко, Б.С. Николу, М.С. Никольскому, С.В. Стефановскому, О.И. Стефановской за помощь в проведении исследований.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-15-50023.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Energy, Electricity and Nuclear Power Estimates for the Period up to 2050. 2019 edition. Vienna: IAEA, IAEA-RDS-1/39. 2019. 139 p.
- Nuclear Energy Data. Paris: OECD, NEA no. 7474. 2019. 117 p.
- Баторшин Г.Ш., Кириллов С.Н., Смирнов И.В., Сарычев Г.А., Тананаев И.Г., Фёдорова О.В., Мясоедов Б.Ф. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2015. № 3. С. 30–36.
- Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Петров В.А., Бычков А.В. Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. М.: ИФЗ РАН, 2008. 280 с.
- Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // *Mendeleeev Commun.* 2015. Vol. 25. P. 319–328.
- Status and Trends in Spent Fuel and Radioactive Waste Management. Vienna: IAEA, 2018. 59 p.
- The Power Reactor Information System IAEA (<https://pris.iaea.org/PRIS>, дата обращения 01.06.2020).
- Fedorov Yu.S., Zil'berman B.Ya., Aloi A.S., Puzikov E.A., Shadrin A.Yu., Alyapyshev M.Yu. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81, N 9. P. 1932–1948.
- Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В., Кушиков В.В., Матюнин Ю.И., Полуэктов П.П., Поляков А.С., Тетерин Э.Г. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. 172 с.
- Баторшин Г.Ш., Иванов И.А., Козлов П.В., Мокров Ю.Г. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2013. № 3. С. 3–11.
- Ремизов М.Б., Козлов П.В., Логунов М.В., Колтышев В.К., Корченкин К.К. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2014. № 3. С. 17–25.
- Remizov M.B., Kozlov P.V., Borisenko V.P., Dementeva I.I., Blokhin P.A., Samoylov A.A. // *Rad. Waste*. 2018. N 3 (4). P. 87–94.
- Laverov N.P., Yudinsev S.V., Kochkin B.T., Malkovsky V.I. // *Elements*. 2016. Vol. 12, N 4. P. 253–256.
- Власова Н.В., Ремизов М.Б., Козлов П.В., Беланова Е.А. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2017. № 3. С. 32–37.
- Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). М.: ИГЕМ РАН, 2017. 384 с.
- Luzhetsky A.V., Petrov V.A., Yudinsev S.V., Malkovsky V.I., Ojovan M.I., Nickolsky M.S., Shiryayev A.A., Danilov S.S., Ostashkina E.E. // *Sustainability*. 2020. Vol. 12. Article ID 4137.
- Hench L.L., Clark D.E., Campbell J. // *Nucl. Chem. Waste Manag.* 1984. Vol. 5. P. 149–173.
- Radioactive Waste Forms for the Future / Eds. W. Lutze, R.C. Ewing. New York: Elsevier, 1988. 778 p.
- Donald I.W., Metcalfe B.F., Taylor R.N. // *J. Mater. Sci.* 1997. Vol. 32. P. 5851–5897.
- Caurant D., Loiseau P., Majerus O., Aubin-Cheval-Donnet V., Bardez I., Quintas A. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes. New York: Nova Science, 2009. 445 p.
- Donald I.W. Waste Immobilization in Glass and Ceramic-Based Hosts: Radioactive, Toxic, and Hazardous Wastes. UK: Wiley, 2010. 507 p.

22. *Gin S., Abdelouas A., Criscenti L.J., Ebert W.L., Ferrand K., Geisler T., Harrison M.T., Inagaki Y., Mitsui S., Mueller K.T., Marra J.C., Pantano C.G., Pierce E.M., Ryan J.V., Schofield J.M., Steefel C.I., Vienna J.D.* // *Mater. Today*. 2013. Vol. 16, N 6. P. 243–248.
23. *Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peugeot S., Schuller S.* // *Radiochim. Acta*. 2017. Vol 105, N 11. P. 927–959.
24. *Jantzen C.M., Ojovan M.I.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64, N 13. P. 1611–1624.
25. *Ojovan M.I.* // *Mat. Res. Soc. Adv.* 2020. Vol. 5, N 3–4. P. 111–120.
26. *Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А.* Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: Атомиздат, 2006. 576 с.
27. Пятый национальный доклад Российской Федерации о выполнении обязательств, вытекающих из Объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами. М., 2017 (http://www.gosnadzor.ru/activity/international/national%20reports/Russian_Federation_rus.pdf, дата обращения 01.06.2020).
28. *Козлов П.В., Ремизов М.Б., Беланова Е.А., Власова Н.В., Орлова В.А., Мартынов К.В.* // *Вопр. радиац. безопасности*. 2019. № 1. С. 3–15.
29. *Dorogov V. I., Ponizov A. V., Naperskaya A.V.* // *Rad. Waste*. 2017. N 1. P. 66–71.
30. *Kryukov O.V., Khaperkaya A.V., Dorofeev A.N., Ferapontov A.V., Kudryavtsev E.G., Linge I.I., Utkin S.S., Dorogov V.I., Sharafutdinov R.B., Ponizov A.V., Vasilishin A.L.* // *Rad. Waste*. 2019. N 1. P. 25–36.
31. *Lopez C., Deschanel X., Bart J.M., Boubals J.M., Den Auwer C., Simoni E.* // *J. Nucl. Mater.* 2003. Vol. 312. P. 76–80.
32. Nuclear Waste Conditioning. Paris: CEA, 2009. 150 p.
33. *Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Remizov M.B., Kozlov P.V., Belanova E.A., Makarovskiy R.A., Myasoedov B.F.* // *Progr. Nucl. Energy*. 2017. Vol. 94. P. 229–234.
34. *Martynov K.V., Nekrasov A.N., Kotelnikov A.R., Shiryaev A.A., Stefanovsky S.V.* // *Glass Phys. Chem.* 2018. Vol. 44, N 6. P. 591–600.
35. *Orlova V.A., Kozlov P.V., Dzhevvelo K.A., Balakina V.A., Belanova E.A., Galuzin D.D., Remizov M.B.* // *Inorg. Mater.* 2019. Vol. 55, N 8. P. 838–845.
36. *Yudintsev S.V., Pervukhina A.M., Mokhov A.V., Malkovsky V.I., Stefanovsky S.V.* // *Dokl. Earth Sci.* 2017. Vol. 473, Pt. 2. P. 427–432.
37. *Malkovsky V.I., Yudintsev S.V., Aleksandrova E.V.* // *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 508. P. 212–218.
38. *Pirlet V.* // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 298. P. 47–54.
39. *Geckeis H.* // *Energy, Waste, and the Environment: a Geochemical Perspective* / Ed. R. Gieré. London: Geological Soc., 2004. Vol. 236. P. 529–543.
40. *Yudintsev S.V., Mal'kovskiy V.I., Aleksandrova E.V.* // *Radiochemistry*. 2020. Vol. 62, N 3. P. 411–423.
41. *Стефановский С.В., Лащенко Т.Н., Князев О.А., Юдинцев С.В., Никонов Б.С.* // *Вопр. радиац. безопасности*. 2003. № 3. С. 1–13.
42. *Yudintsev S.V.* // *Geol. Ore Deposits*. 2003. Vol. 45, N 2. P. 151–165.
43. *Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E.* Crystalline Materials for Actinide Immobilization. London: Imperial College Press, 2011. 197 p.
44. *Stefanovsky S.V., Yudintsev S.V., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F.* // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54, N 13. P. 1136–1156.
45. *Ewing R.C.* // *Can. Mineral.* 2001. Vol. 39. P. 697–715.
46. *Omel'yanenko B.I., Livshits T.S., Yudintsev S.V., Nikonov B.S.* // *Geol. Ore Deposits*. 2007. Vol. 49, N 3. P. 173–193.
47. *Vance E.R.* // *Comprehensive Nuclear Materials* / Eds. R. Konings, T. Allen, R. Stoller, S. Yamanaka. Elsevier, 2012. Vol. 5, Ch. 5.19. P. 485–503.
48. *Stefanovsky S.V., Yudintsev S.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85, N 9. P. 962–994.
49. *Orlova A.I., Koryttseva A.K., Loginova E.E.* // *Radiochemistry*. 2011. Vol. 53. P. 51–62.
50. *Orlova A.I., Lizin A.A., Tomilin S.V., Lukinykh A.N.* // *Radiochemistry*. 2011. Vol. 53. P. 63–68.
51. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* // *Materials*. 2019. Vol. 12. Article ID 2638.
52. *MacFarlane A.* // *Sci. Global Secur.* 1998. Vol 7. P. 271–309.
53. *Weber W.J., Ewing R.C., Catlow C.R.A., Diaz de la Rubia T., Hobbs L.W., Kinoshita C., Matzke H.J., Motta A.T., Nastasi M., Salje E.K.H., Vance E.R., Zinkle S.J.* // *J. Mater. Res.* 1998. Vol. 13, N 6. P. 1434–1484.
54. *Muller I., Weber W.J.* // *Mat. Res. Soc. Bull.* 2001. Vol. 26, N 9. P. 698–706.
55. *Ewing R.C., Weber W.J., Lian J.* // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. Article ID 5949.
56. *Зильберман Б.Я.* // *Радиохимия*. 2000. Т. 42. № 1. С. 3–15.
57. Spent Nuclear Fuel Reprocessing Flowsheet. Paris: OECD NEA, 2012. 120 p.
58. *Физика деления атомных ядер*. М.: Атомиздат, 1957. 214 с.
59. *Zilberman B.Ya., Puzikov E.A., Ryabkov D.V., Makarychev-Mikhailov M.N., Shadrin A.Yu., Fedorov Yu.S., Simonenko V.A.* // *Atomic Energy*. 2009. Vol. 107, N. 5. P. 333–347

60. Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment / Eds. K.L. Nash, G.J. Lumetta. UK: Woodhead, 2011. 492 p.
61. *Caurant D.* // Opt. Spectrosc. 2014. Vol. 116. P. 667–676.
62. *McCarthy G.J.* // Nucl. Technol. 1977. Vol. 32. P. 92–105.
63. *Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G., Hibberson W., Major A.* // Nature. 1979. Vol. 278. P. 219–223.
64. *Stewart M.W.A., Vance E.R., Moricca S.A., Brew D.R., Cheung C., Eddowes T., Bermudez W.* // Sci. Technol. Nucl. Install. 2013. Vol. 2013. Article ID 926026.
65. *Choppin G., Liljenzin J.-O., Rydberg J., Ekberg C.* Radiochemistry and Nuclear Chemistry. Elsevier, 2013. 4th ed. 801 p.
66. Geological Disposal of Radioactive Waste: Technological Implications for Retrievability. Vienna: IAEA, 2009. 64 p.
67. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО / Под ред. И.И. Линге, Ю.Д. Полякова. М.: Комтехпринт, 2015. 208 с.
68. The Economics of the Back End of the Nuclear Fuel Cycle. Paris: NEA OECD, 2013. 188 p.
69. Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste: Woodhead Publ. Ser. in Energy / Eds. M.J. Apted, J. Ahn. Woodhead, 2017. 2nd ed. 778 p.
70. *Schneider M., Marignac Y.* Spent Nuclear Fuel Reprocessing in France. International Panel on Fissile Materials: Research Report No. 4. Princeton: Princeton Univ., 2008. 60 p.
71. *Vernaz É., Bruezière J.* // Proc. Mater. Sci. 2014. Vol. 7. P. 3–9.
72. *Полужтков П.П., Суханов Л.П., Матюнин Ю.И.* // Росс. хим. журн. 2005. Т. XLIX. № 4. С. 29–41.
73. Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies: Woodhead Publ. Ser. in Energy, N12 / Ed. M.I. Ojovan. Cambridge, UK: Woodhead, 2011. 487 p.
74. *Goel A., McCloy J.S., Pokorny R., Kruger A.A.* // J. Non-Cryst. Solids: X. 2019. Vol. 4. Article ID 100033.
75. *Selvakumar J., Rajasekaran S., Chitra S., Paula B.* // Progr. Nucl. Energy. 2020. Vol. 118. Article ID 103135.
76. ГОСТ Р 50926: Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования. М.: Госстандарт России, 1996.
77. Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения (НП-093-14) // Ядерн. радиац. безопасность. 2015. № 3 (77). С. 59–82.
78. *Johnson L., King F.* // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 379. P. 9–15.
79. *Diomidis N., Johnson L.H.* // JOM. 2014. Vol. 66. N 3. P. 461–470.
80. *Drobyshevsky N.I., Moiseenko E.V., Butov R.A., Tokarev Yu.N.* // Rad. Waste. 2017. N 1. P. 44–51.
81. *Vernaz E., Gin S., Veyer C.* // Comprehensive Nuclear Materials / Eds. R. Konings, T. Allen, R. Stoller, S. Yamanaka. Elsevier, 2012. Vol. 5, Ch. 5.18. P. 451–483.
82. *Blokhin A.I., Blokhin P.A., Sipachev I.V.* // Rad. Waste. 2018. N 2 (3). P. 77–84.
83. *Блохин П.А., Дорофеев А.Н., Линге И.И., Меркулов И.А., Селев И.Н., Тихомиров Д.В., Уткин С.С., Ханперская А.В.* // Радиоакт. отходы. 2019. № 2. С. 49–57.
84. *Алой А.С., Трофименко А.В., Кольцова Т.И., Никандрова М.В.* // Радиоакт. отходы. 2018. № 4. С. 67–75.
85. *Sorokin V.T., Pavlov D.I.* // Rad. Waste. 2019. N 1 (6). P. 39–46.
86. *Gombert D., Piet S., Trickel T., Carter J., Vienna J., Ebert B.* Combined Waste Form Cost Trade Study. INL/EXT-08-14993. Idaho: INL, 2008. 27 p.
87. Advanced Fuel Cycle Cost Basis. 2017 Edition. 2017. 940 p.
88. Analysis of the Total System Life Cycle Cost of the Civilian Radioactive Waste Management Program. Washington, DC: US DOE, 2008. 68 p.
89. *Bracke G., Kudla W., Rosenzweig T.* // Energies. 2019. Vol. 12. Article ID 2580.
90. *Zherebtsov A.A., Mochalov Yu.S., Shadrin A.Yu., Zaikov Yu.P., Gorbachev M.K., Sokolov K.A., Kisly V.A., Goncharov D.A.* // IOP Conf. Series: J. Phys. 2020. Vol. 1475. Article ID 012007.
91. *Kashcheev V.A., Shadrin A.Yu., Rykovanov G.N., Dyrda N.D., Makeeva I.R., Khmel'nitskii D.V., Alekseev P.N.* // At. Energy. 2019. Vol. 127, N 2. P. 93–98.
92. Об установлении тарифов на захоронение радиоактивных отходов классов 1, 2, 3, 4, 6 на период с 2018 по 2022 годы и тарифов на захоронение радиоактивных отходов класса 5 на 2018 год: Приказ ФАС России от 28.12.2017 № 1812/17 (ред. от 15.11.2018).
93. *Marasinghe G.K., Karabulut M., Ray C.S., Day D.E., Shuh D.K., Allen P.G., Saboungi M.L., Grimsditch M., Heaffner D.* // J. Non-Cryst. Solids. 2000. Vol. 263/264. P. 146–154.
94. *Wigeland R., Bauer T.H., Fanning T.H., Morris E.E.* // Nucl. Technol. 2006. Vol. 154. P. 95–106.
95. *Olander D.* // J. Nucl. Mater. 2009. Vol. 389. P. 1–22.
96. *Roy R., Yang L.J., Alamo J., Vance E.R.* // Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI / Ed. D.G. Brookins. Amsterdam: North-Holland, 1983. P. 15–21.
97. *Fielding P.E., White T.J.* // J. Mater. Res. 1987. Vol. 2, N 3. P. 387–414.
98. *Стефановский С.В., Жеребцов А.А., Дмитриев С.А.* // Физика и химия обработки материалов. 2014. № 3. С. 44–85.

99. Scheetz B.E., Agrawal D.K., Breval E., Roy R. // Waste Manag. 1994. Vol. 14. P. 489–505.
100. Orlova A.I. // Radiochemistry. 2002. Vol. 44. P. 423–445.
101. Ewing R.C., Meldrum A., Wang L.-M., Wang S.-X. // Rev. Mineral. Geochem. 2000. Vol. 39. P. 319–361.
102. Lumpkin G.R. // J. Nucl. Mater. 2001. Vol. 289. P. 136–166.
103. Lumpkin G.R., Smith K.L., Giere R., Williams C.T. // Energy, Waste, and the Environment: a Geochemical Perspective. Spec. Publ. Vol. 236. London: Geological Soc., 2004. P. 89–111.
104. Lumpkin G.R. Geisler-Wierwille T. // Comprehensive Nuclear Materials / Eds. R. Konings, T. Allen, R. Stoller, S. Yamanaka. Elsevier, 2012. Vol. 5, Ch. 5.22. P. 563–600.
105. Lumpkin G.R., Gao Y., Giere R. // Mineral. Magaz. 2014. Vol. 78. P. 1071–1095.
106. Lumpkin G.R. // Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry / Eds. J.K. Gibson, W.A. de Jong. Wiley, 2018. P. 333–377.
107. Accelerator-driven Systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study. Paris: NEA OECD, 2002. 350 p.
108. Magill J., Berthou V., Haas D., Galy J., Schenkel R., Wiese H.-W., Heusener G., Tommasi J., Youinou G. // Nucl. Energy. 2003. Vol. 42, N 5. P. 263–277.
109. Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management. Vienna: IAEA, Report 435. 2004. 126 p.
110. An International Spent Nuclear Fuel Storage Facility: Exploring a Russian Site as a Prototype. Proc. Int. Workshop. Washington, DC: National Acad., 2005. 302 p.
111. Fuels and Materials for Transmutation. A Status Report. Paris: NEA OECD, 2005. 239 p.
112. Physics and Safety of Transmutation Systems. Paris: NEA OECD, 2006. 120 p.
113. Potential Benefits and Impacts of Advanced Nuclear Fuel Cycles with Actinide Partitioning and Transmutation. Paris: NEA OECD, 2011. 73 p.
114. Minor Actinide Burning in Thermal Reactors. Paris: NEA OECD, 2013. 78 p.
115. Khomyakov Yu.S., Zherebtsov A.A., Shadrin A.Yu., Khaperskaya A.V., Vasiliev B.A., Farashkin M.R. // IOP Conf. Series: J. Phys. 2020. Vol. 1475. Article ID 012020.
116. Shadrin A.Yu., Dvoeglazov K.N., Maslennikov A.G., Kashcheev V.A., Tret'yakova S.G., Shmidt O.V., Vidanov V.L., Ustinov O.A., Volk V.I., Veselov S.N., Ishunin V.S. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 3. P. 271–279.
117. Shadrin A.Yu., Dvoeglazov K.N., Mochalov Yu.S., Vidanov V.V., Kashcheev V.A., Terentiev A.G., Gerasimenko M.N., Cheshuyakov S.A. // IOP Conf. Series: J. Phys. 2020. Vol. 1475. Article ID 012021.
118. Gougar H.D., Bari R.A., Kim T.K., Sowinski T.E., Worrall A. Assessment of the Technical Maturity of Generation IV Concepts for Test or Demonstration Reactor Applications: Report INL/EXT-15-36427. Idaho National Laboratory, 2015. 21 p.
119. Shepherd D.J., Rossiter G.D., Palmer I.D., Marsh G., Fountain M. // Proc. TopFuel Conf. Zurich. 13–17.09.2015. Vol. 6 (<https://www.researchgate.net/publication/324361152>, дата обращения 01.06.2020).
120. Minato K., Morita Y., Tsujimoto K., Koyama S., Kurata M., Inoue T., Ikeda K. // Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation: Proc. 11th Information Exchange Meet. San Francisco, California, USA, 1–4 November 2010. Paris: OECD, 2012. NEA N 6996. P. 341–349.
121. State-of-the-Art Report on the Progress of Nuclear Fuel Cycle Chemistry. Paris: NEA OECD, 2018. 299 p.
122. Baron P., Cornet S.M., Collins E.D., DeAngelis G., Del Cul G., Fedorov Yu., Glatz J.P., Ignatiev V., Inoue T., Khaperskaya A., Kim I.T., Kormilitsyn M., Koyama T., Law J.D., Lee H.S., Minato K., Morita Y., Uhlir J., Warin D., Taylor R.J. // Prog. Nucl. Energy. 2019. Vol. 117. Article ID 103091.
123. Degueldre C., Paratte J.M. // J. Nucl. Mater. 1999. Vol. 274. P. 1–6.
124. Chauvin N., Konings R.J.M., Matzke H. // J. Nucl. Mater. 1999. Vol. 274. P. 105–111.
125. Fernandez A., Konings R.J.M., Somers J. // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 319. P. 44–50.
126. Viability of Inert Matrix Fuel in Reducing Plutonium Amounts in Reactors: IAEA-TECDOC-1516. Vienna: IAEA, 2006.
127. Ye B., Miao J.-L., Li J.-L., Zhao Z.-C., Chang Z., Serra C.A. // J. Nucl. Sci. Technol. 2013. Vol. 50. P. 774–780.
128. Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel / Ed. R. Taylor. UK: Woodhead, 2015. 684 p.
129. Zilberman B.Ya., Romanovskii V.N. // Radiochem. 2003. Vol. 45, N 3. P. 211–218.
130. Логунов М.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Тр. конф. «Фундаментальные аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях». М., 15–16 октября 2013. М.: Граница, 2013. С. 94–96.
131. Ringwood A.E. // Mineral. Magaz. 1985. Vol. 49 (351). P. 159–176.
132. Gibb F.G.F., Travis K.P., Hesketh K.W. // Mineral. Magaz. 2012. V. 76. P. 3003–3017.
133. Brady P.V., Freeze G.A., Kuhlman K.L., Hardin E.L., Sassani D.C., MacKinnon R.J. // Geological Repository

- Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste: Woodhead Publishing Series in Energy London: Elsevier, 2017, 2nd ed. P. 89–112.
134. *Yudintsev S.V., Malkovsky V.I., Nikolsky M.S., Nikonov B.S.* // Dokl. Earth Sci. 2019. Vol. 485, Pt. 1. P. 303–307.
 135. *Chapman N.A.* // Energies. 2019. Vol. 12. Article ID 1542.
 136. *Freeze G.A., Stein E., Brady P.V.* // Energies. 2019. Vol. 12. Article ID 1980.
 137. Spent Fuel Reprocessing Options: IAEA-TECDOC-1587. Vienna: IAEA, 2008. 151 p.
 138. *Ansari S.A., Pathak P., Mohapatra P.K., Manchanda V.K.* // Sep. Purif. Rev. 2011. Vol. 40. P. 43–76.
 139. *Romanovskiy V.N., Smirnov I.V., Babain V.A.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 1–21.
 140. *Herbst R.S., Law J.D., Todd T.A., Romanovskiy V.N., Smirnov I.V., Babain V.A., Esimantovskiy V.N., Zaitsev B.N.* // Sep. Sci. Technol. 2003. Vol. 38. P. 2685–2708.
 141. *Романовский В.Н., Смирнов И.В., Бабаин В.А., Есимантовский В.М., Тодд Т.А., Хербст Р.С.* // Вопр. радиац. безопасности. 2006. № 2. С. 3–9.
 142. *Бабаин В.А., Смирнов И.В., Аляпышев М.Ю., Логунов М.В., Скобцов А.С., Мезенцев В.А., Машикин А.Н.* // Вопр. радиац. безопасности. 2006. № 3. С. 3–12.
 143. *Зильберман Б.Я., Романовский В.Н.* // Тр. Радиевого инст. им. В.Г. Хлопина. 2003. Т. X. С. 22–32.
 144. *Колупаев Д.Н., Макаров Е.П.* // Вопр. радиац. безопасности. 2012. № 3. С. 64–73.
 145. *Myasoedov B.F.* // Proc. Int. Workshop «An International Spent Nuclear Fuel Storage Facility: Exploring a Russian Site as a Prototype-» Washington, DC: National Acad., 2005. P. 199–207.
 146. *Solonin M.I.* // Proc. Int. Workshop «An International Spent Nuclear Fuel Storage Facility: Exploring a Russian Site as a Prototype-» Washington, DC: The National Acad., 2005. P. 20–29.
 147. *Ebert W.L.* // Comprehensive Nuclear Materials / Eds. R. Konings, T. Allen, R. Stoller, S. Yamanaka. Elsevier, 2012. Vol. 5, Ch. 5.20. P. 505–538.
 148. French R&D on the Partitioning and Transmutation of Long-Lived Radionuclides. NEA, 2006. 87 p.
 149. *Ringwood A.E., Oversby V.M., Kesson S.E., Sinclair W., Ware N., Hibberson W., Major A.* // Nucl. Chem. Waste Manag. 1981. Vol. 2, N 4. P. 287–305.
 150. *Vance E.R., Chavara D.T., Gregg D.J.* // MRS Energy Sustain.: Rev. J. 2017. P. 1–8.
 151. *Bros R., Hidaka H., Kamei G., Ohnuki T.* // Appl. Geochem. 2003. Vol. 18. P. 1807–1824.
 152. *Hazen R.M., Ewing R.C., Sverjensky D.A.* // Am. Mineral. 2009. Vol. 94. P. 1293–1311.
 153. *Seydoux-Guillaume A.-M., Wirth R., Deutsch A., Scharer U.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. Vol. 68, N 11. P. 2517–2527.
 154. *Wu F.-Y., Yang Y.-H., Mitchell R.H., Bellatreccia F., Li Q.-L., Zhao Z.-F.* // Chem. Geol. 2010. Vol. 277. P. 178–195.
 155. *Fisher L.A., Cleverley J.S., Pownceby M., MacRae C.* // Mineral. Depos. 2013. Vol. 48. P. 947–966.
 156. *Corcoran L., Simonetti A.* // Minerals. 2020. Vol. 10. Article ID 205.
 157. *Deditius A.P., Smith F.N., Utsunomiya S., Ewing R.C.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. Vol. 150. P. 226–252.
 158. *Richard A., Montel J.-M., Leborgne R., Peiffert C., Cuney M., Cathelineau M.* // Minerals. 2015. Vol. 5. P. 693–706.
 159. *Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Никонов Б.И., Соболев И.А., Стефановский С.В.* // Геология рудн. месторождений. 1997. Т. 39, № 3. С. 211–228.
 160. *Yudintsev S.V., Stefanovsky S.V., Kir'ynova O.I., Lian J., Ewing R.* // Atomic Energy. 2001. Vol. 90, N 6. P. 487–494.
 161. *McMaster S.A., Ram R., Faris N., Pownceby M.I.* // J. Hazard. Mater. 2018. Vol. 360. P. 257–269.
 162. *Hatch L.P.* // Am. Sci. 1953. Vol. 41. P. 410–421.
 163. *Юдинцев С.В.* Сложные оксиды структурных типов пироклора, граната и муратаита – матрицы для иммобилизации актинидных отходов ядерной энергетики: Дисс. д.г.-м.н. М.: ИГЕМ РАН, 2009. 214 с.
 164. *Laverov N.P., Yudintsev S.V., Yudintseva T.S., Stefanovsky S.V., Ewing R.C., Lian J., Utsunomiya S., Wang L.M.* // Geol. Ore Deposits. 2003. Vol. 45, N 6. P. 423–451.
 165. *Wang L., Liang T.* // J. Adv. Ceram. 2012. Vol. 1, N 3. P. 194–203.
 166. *Yudintsev S.V.* // Dokl. Earth Sci. 2015. Vol. 460, Pt. 2. P. 130–136.
 167. *Yudintsev S.V., Stefanovsky S.V., Kalenova M.Yu., Nikonov B.S., Nikol'skii M.S., Koshcheev A.M., Shchepin A.S.* // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 3. P. 321–333.
 168. *Yudintsev S.V.* // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 3. P. 315–321.
 169. *Bardez-Giboire I., Kidari A., Magnin M., Dussossoy J.-L., Peugeot S., Caraballo R., Tribet M., Doreau F., Jégou C.* // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 492. P. 231–238.
 170. *Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Krupskaya V.V., Myasoedov B.F.* // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 1. P. 70–78.

171. Roy R. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1977. Vol. 60. P. 350–363.
172. Orlova A.I., Orlova V.A., Orlova M.P., Bykov D.M., Stefanovskii S.V., Stefanovskaya O.I., Nikonov B.S. // *Radiochemistry*. 2006. Vol. 48, N. 4. P. 330–339.
173. Morgan P.E.D., Ryerson F.J. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1982. Vol. 1. P. 351–352.
174. Adams J.W., Botinelly T., Sharp W.N., Robinson K. // *Am. Miner.* 1974. Vol. 59. P. 172–176.
175. Laverov N.P., Yudinsev S.V., Livshits T.S., Stefanovsky S.V., Lukinykh A.N., Ewing R.C. // *Geochem. Intn.* 2010. Vol. 48, N 1. P. 1–14.
176. Galuskina I.O., Galuskin E.V., Armbruster T., Lazic B., Kusz J., Dzierzanowski P., Gazeev V.M., Pertsev N.N., Prusik K., Zadov A.E., Winiarski A., Wrzalik R., Gurbanov A.G. // *Am. Mineral.* 2010. Vol. 95, N 8–9. P. 1172–1181.
177. Krivovichev V.G., Charykova M.V., Krivovichev S.V. // *Eur. J. Mineral.* 2018. Vol. 30. P. 219–230.
178. Mill S.J., Hatert F., Nickel E.H., Ferraris G. // *Eur. J. Mineral.* 2009. Vol. 21. P. 1073–1080.
179. Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Giere R., Kartashov P.M. // *Can. Mineral.* 2010. Vol. 48. P. 569–594.
180. Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C., Pekov I.V., Rakovan J., White T.J. // *Eur. J. Mineral.* 2010. Vol. 22. P. 163–179.
181. Grew E.S., Locock A.J., Mills S.J., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Hålenius U. // *Am. Mineral.* 2013. Vol. 98. P. 785–811.
182. Mitchell R.H., Welch M.D., Chakhmouradian A.R. // *Mineral. Magaz.* 2017. Vol. 81. P. 411–461.
183. The Hudson Institute of Mineralogy (www.mindat.org, дата обращения 01.06.2020).
184. Subramanian A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // *Prog. Solid State Chem.* 1983. Vol. 15. P. 55–143.
185. Clavier N., Podor R., Dacheux N. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31. P. 941–976.
186. Smith K.L., Lumpkin G.R. // *Defects and Processes in the Solid State: Geoscience Applications* / Eds. J.N. Boland J.N., J.D. Fitz Gerald. Amsterdam: Elsevier, 1993. P. 401–422.
187. Vance E.R., Lumpkin G.R., Carter M.L., Cassidy D.J., Ball C.J., Day R.A., Begg B.D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 85, N 7. P. 1853–1859.
188. Maddrell E.R., Paterson H.C., May S.E., Burns K.M. // *J. Nucl. Mater.* 2017. Vol. 423. P. 380–387.
189. Blackburn L.R., Gardner L.J., Sun S.K., Maddrell E.R., Stennett M.C., Corkhill C.L., Hyatt N.C. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. Vol. 818. Article ID 012010.
190. Shiyin J., Minhua S., Changzhong L., Shengshou M., Zhiguang W., Kaimin S., Chung-Kai C., Jyh-Fu L., Ting-Shan C., Yuhong L. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 103. P. 1463–1475.
191. Krivovichev S.V., Yudinsev S.V., Pakhomova A.S., Stefanovsky S.V. // *14th Int. Congr. for Applied Mineralogy (ICAM2019)*. Elsevier, 2019. P. 447–450.
192. Bayliss P., Munno R., White T.J. // *Mineral. Magaz.* 1989. Vol. 53. P. 565–569.
193. Bellatreccia F., Della Ventura G., Williams C.T., Lumpkin G.R., Smith K.L., Colella M. // *Eur. J. Mineral.* 2002. Vol. 14. P. 809–820.
194. Chukanov N.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Pekov I.V., Vigasina M.F., Schäfer C., Ternes B., Schüller W., Polekhovsky Y.S., Ermolaeva V.N., Pushcharovsky D. Yu. // *Minerals*. 2018. Vol. 8. P. 449.
195. Biagioni C., Capalbo C., Pasero M. // *Eur. J. Mineral.* 2013. Vol. 25 (1). P. 85–90.
196. Wang L.M., Chen J., Ewing R.C. // *Curr. Opin. Solid St. Mater. Sci.* 2004. Vol. 8. P. 405–418.
197. Chen T.Y., Maddrell E.R., Hyatt N.C., Hriljac J.A. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. P. 12686–12695.
198. Dickson J.O., Harsh J.B., Flury M., Pierce E.M. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015. Vol. 214. P. 115–120.
199. Neeway J.J., Qafoku N.P., Williams B.D., Snyder M.M.V., Brown C.F., Pierce E.M. // *Appl. Geochem.* 2016. Vol. 66. P. 210–218.
200. Riley B.J., Vienna J.D., Strachan D.M., McCloy J.S., Jerden J.L., Jr. // *J. Nucl. Mater.* 2016. Vol. 470. P. 307–326.
201. Laverov N.P., Yudinsev S.V., Omel'yanenko B.I. // *Geol. Ore Deposits*. 2009. Vol. 51, N 4. P. 259–274.
202. Hartmann T., Alaniz A.J., Antonio D.J. // *Proc. WM-2013 Conf. Phoenix, Arizona, USA, February 24–28, 2013*. Article ID 13222.
203. Westsik J.H., Cantrell K.J. Jr., Serne R.J., Qafoku N.P. *Technetium Immobilization Forms Literature Survey: PNNL-23329 EMSP-RPT-023*. 2014. 64 p.
204. McCloy J.S., Goel A. // *Mater. Res. Soc. Bull.* 2017. Vol. 42. P. 233–238.
205. Smelova T.V., Krylova N.V., Yudinsev S.V., Nikonov B.S. // *Dokl. Earth Sci.* 2000. Vol. 374, N 7. P. 1149–1152.
206. Caurant D., Majerus O., Loiseau P., Bardez I., Baffier N., Dussossoy J.L. // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 354. P. 143–162.
207. Chouard N., Caurant D., Majeerus O., Dussossoy J.-L., Loiseau P., Grygiel C., Peugeot S. // *J. Nucl. Mater.* 2019. Vol. 516. P. 11–29.
208. Kong L., Karatchevtseva I., Chironi I., Wei T., Zhang Y. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2019. Vol. 16, N 4. P. 1460–1470.
209. Zhang Y., Zhang Z., Wei T., Kong L., Kim Y.J., Gregg D.J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. <https://doi.org/10.1111/jace.17119>

210. *Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Kadyko M.I., Nikonov B.S.* // J. Nucl. Mater. 2018. Vol. 500. P. 153–165.
211. *Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Danilov S.S., Kadyko M.I.* // Ceram. Int. 2019. Vol. 45. P. 9331–9338.
212. *Lee S., Uehara H., Maçon A.L.B., Maeda H., Obata A., Ueda K., Narushima T., Kasuga T.* // Mater. Trans. 2016. Vol. 57, N 12. P. 2072–2076.
213. *Vienna J.D., Collins E.D., Crum J.V., Ebert W.L., Frank S.M., Garn T.G., Gombert D., Jones R., Jubin R.T., Maio V.C., Marra J.C., Matyas J., Nenoff T.M., Riley B.J., Sevigny G.J., Soelberg N.R., Strachan D.M., Thallapally P.K., Westsik J.H.* Closed Fuel Cycle Waste Treatment Strategy. Idaho Falls: INL, 2015. 146 p.
214. *Crum J., Maio V., McCloy J., Scott C., Riley B., Benefiel B., Vienna J., Archibald K., Rodriguez C., Rutledge V., Zhu Z., Ryan J., Olszta M.* // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 444. P. 481–492.
215. *Kidari A., Magnin M., Caraballo R. Tribet M., Doreau F., Peugeot S., Dussossoy J-L., Bardez-Giboire I., Jégoub C.* // Proc. Chem. 2012. Vol. 7. P. 554–558.
216. *Chouard N., Caurant D., Majérus O., Dussossoy J.L., Klimin S., Pytalev D., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.P.* // J. Mater. Sci. 2015. Vol. 50. P. 219–241.
217. *Zhu H., Wang F., Liao Q., Zhu Y.* // J. Nucl. Mater. 2020. Vol. 532. Article ID 152026.
218. *He Y., Lu Y., Zhang Q.* // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 376, N. 2. P. 201–206.
219. *Asuvathraman R., Kitheri J., Madhavan R.R., Sudha R., Prabhu K.R., Govindan Kutty K.V.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35. P. 4233–4239.
220. *Liu J., Wang F., Liao Q., Zhu H., Liu D., Zhu Y.* // J. Nucl. Mater. 2019. Vol. 513. P. 251–259.
221. *Tumurugoti P., Betal S., Sundaram S.K.* // Int. Mat. Rev. 2020. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1743592>
222. *Wilkins M.C.D., Maddrell E.R., Stennett M.C., Hyatt N.C.* // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2020. Vol. 818. Article ID 012018.
223. *Sobolev I.A., Stefanovskii S.V., Lifanov F.A.* // Radiochemistry. 1993. Vol. 35. P. 330–336.
224. *Матюнин Ю.И., Демин А.В., Смелова Т.В.* // Атом. энергия. 1997. Т. 83, № 5. С. 330–336.
225. *Кушников В.В., Матюнин Ю.И., Смелова Т.В.* // Атом. энергия. 1997. Т. 83, №5. С. 336–341.
226. *Князев О.А.* Получение материала SYNROC методом индукционного плавления в холодном тигле: Дисс. ... к.т.н. М.: ВНИИНМ, 2000. 199 с.
227. *Demine A.V., Krylova N.V., Polyektov P.P., Shestoporov I.N., Smelova T.V., Gorn V.F., Medvedev G.M.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. Vol. 663. P. 27–34.
228. *Amoroso J., Marra J.C., Tang M., Lin Y., Chen F., Su D., Brinkman K.S.* // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 454. P. 12–21.
229. *Amoroso J.W., Marra J., Dandeneau Ch.S.* // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 486. P. 283–297.
230. *Britvin S.N., Lotnyk A., Kienle L., Krivovichev S.V., Depmeier W.* // J. Am. Chem. Society. 2011. Vol. 133. P. 9516–9525.
231. *Zubekhina B.Yu., Burakov B.E., Petrov Yu.Yu., Britvin S.N.* // Mater. Res. Soc. Advan. 2018. Vol. 3. P. 1111–1116.
232. *Carter M.L., Vance E.R.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2008. Vol. 1107. P. 323.
233. *Gregg D.J., Farzana R., Dayal P., Holmes R.* // J. Am. Ceram. Society. 2020. Vol. 103, Iss. 10. P. 5424–5441.
234. Experiences and Trends of Manufacturing Technology of Advanced Nuclear Fuels: IAEA-TECDOC-1686. Vienna: IAEA, 2012. 113 p.
235. *Strachan D.M., Scheele R.D., Buck E.C., Icenhower J.P., Kozelisky A.E., Sell R.L., Elovich R.J., Buchmiller W.C.* // J. Nucl. Mater. 2005. Vol. 345. P. 109–135.
236. *Gieré R., Lumpkin G.R., Smith K.* // In: Highlights in Applied Mineralogy / Eds. S. Heuss-Abbichler, G. Amthauer. 2017. 344 p.
237. *Carmack W.J., Braase L.A., Wigeland R.A., Todosow M.* // Nucl. Eng. Des. 2017. Vol. 313. P. 177–184.
238. State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels. Paris: NEA, 2018. 367p.
239. *Komnitsas K., Zaharaki D.* // Miner. Eng. 2007. Vol. 20, N 14. P. 1261–1277.
240. *Pierce E.M., Serne R.J., Um W., Mattigod S.V., Icenhower J.P., Qafoku N.P., Westsik J.H., Scheele R.D.* Review of Potential Candidate Stabilization Technologies for Liquid and Solid Secondary Waste Streams: PNNL-19122. 2010. 105 p.
241. *Davidovitz J.* Geopolymer Chemistry and Applications. 5-th edition. Saint-Quentin, France: Inst. Géopolymère, 2020. 674 p.
242. Technology Readiness Assessment Guide: Report G 413.3-4A. Washington, DC: US DOE, 2011.
243. Указ Президента Российской Федерации от 16.04.2020 года № 270.