

**ТРУДЫ  
ВСЕРОССИЙСКОГО  
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА  
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ  
МИНЕРАЛОГИИ,  
ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ  
(ВЕСЭМПГ-2015)**



**Москва, 21–22 апреля 2015 г.**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ**

**Российская академия наук  
Отделение наук о Земле**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции  
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского  
(ГЕОХИ РАН)**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт экспериментальной минералогии  
(ИЭМ РАН)**

**Российский фонд фундаментальных исследований**

**ТРУДЫ  
ВСЕРОССИЙСКОГО  
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА  
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ  
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ  
И ГЕОХИМИИ  
(ВЕСЭМПГ-2015)**

**Москва, 21–22 апреля 2015 г.**



**ГЕОХИ**

Москва

УДК 550.4:550.4.02:550.426:550.3:552.6:523.3:502.1  
ББК 26.30 26.31  
Т782

**Ответственный редактор**  
проф. дгмн А.А.Кадик

**Заместитель  
ответственного редактора**  
проф. дгмн А.В. Бобров

**Ответственный секретарь**  
Т.И.Цехоня

---

**Редакционная коллегия**

академик Л.Н.Когарко  
чл.-корр. дхн О.Л.Кусков  
чл.-корр. дгмн Ю.Б.Шаповалов  
проф., дгмн А.А.Арискин  
дгмн А.Р. Котельников  
проф. дхн Ю.А.Литвин

дгмн О.А.Луканин  
дхн Е.Г.Осадчий  
дгмн Ю.Н.Пальянов  
дхн Б.Н.Рыженко  
дгмн.О.Г.Сафонов  
кгмн О.И.Яковлев

---

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 21–22 апреля 2015 года. /Отв. редактор А.А.Кадик, - М: ГЕОХИ РАН, 2015, 426 с. ISBN 978-5-905049-11-8.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2015 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

**Editor-in-Chief**  
prof. Dr of Geol.-Min. Sci. A.A.Kadik

**Deputy  
Editor-in-Chief**  
Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. A.V. Bobrov

**Executive  
Secretary**  
T.I.Tsekhonya

---

**Editorial Board**

Academician, Dr of Geol.-Min.Sci. L.N. Kogarko  
Corr.memb, Dr of Chem.Sci. O.L. Kuskov  
Corr.memb, Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.B.Shapovalov  
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.A.Ariskin  
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.R.Kotel'nikov  
Prof., Dr of Chem.Sci. Yu.A.Litvin  
Dr of Geol.-Min.Sci. O.A.Lukanin

Dr of Chem.Sci. Eu.G.Osadchii  
Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.N.Pal'yanov  
Dr of Chem.Sci. B.N.Ryzhenko  
Dr of Geol.-Min.Sci. O.G.Safonov  
Cand.of Geol.-Min.Sci. O.I.Yakovlev

---

Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow, 2015 April 21–22. / Ed. A.A.Kadik, M.: GEOKHI RAS, 2015, 426 p. ISBN 978-5-905049-11-8.

The results of original research, new methods and idea focused on practicable decides of wide specra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2015.

**ISBN 978-5-905049-11-8**

© Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2015

УДК 621.039.73

## Влияние скорости охлаждения фосфатного расплава на фазовый состав и свойства продуктов его отверждения

К.В. Мартынов<sup>1</sup>, Е.В. Захарова<sup>1</sup>, А.Н. Некрасов<sup>2</sup>, А.Р. Котельников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электроники им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

<sup>2</sup> Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

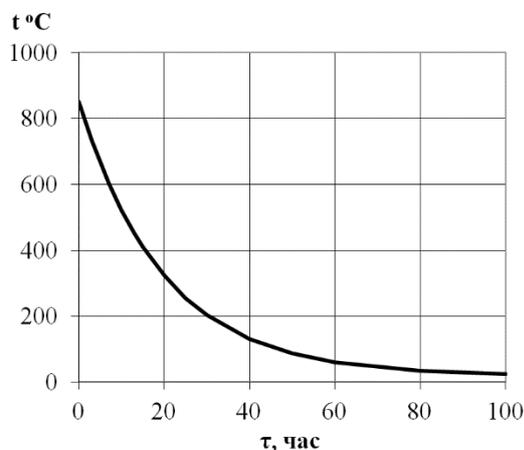
**Аннотация.** Экспериментально доказано, что при медленном охлаждении  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  расплава, используемого для отверждения жидких высокоактивных отходов (ВАО) в стекло, может образоваться стеклокристаллический продукт. В модельных экспериментах частичная кристаллизация расплава по мере понижения температуры сопровождалась дифференциацией главных стеклообразующих компонентов и имитаторов ВАО между сосуществующими фазами: Al, Cr, Fe концентрировались в кристаллической фазе  $\text{Na}_7(\text{Al,Cr,Fe})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ ; Ca, Ni, La, U накапливались в остаточном расплаве, в результате трансформировавшемся в стекло. Скорость выщелачивания этого стекла, а вместе с ним имитаторов радионуклидов (La, U), на три порядка превышала ожидаемую из-за уменьшения содержания в нем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  относительно состава исходного расплава. Для того чтобы избежать проявления негативных эффектов в процессе остывания расплава при остекловывании реальных ВАО, предлагаются два альтернативных способа.

*Ключевые слова:* остекловывание радиоактивных отходов, диаграмма плавкости, кристаллизационная дифференциация, скорость выщелачивания.

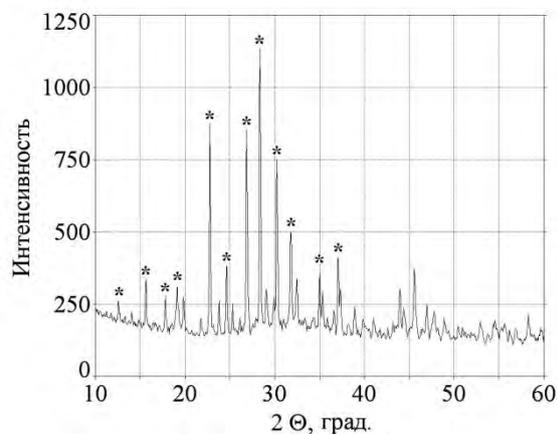
Наиболее опасными радиоактивными отходами ядерного топливного цикла являются жидкие высокоактивные отходы (ВАО). Современная концепция обращения с такими отходами предусматривает их отверждение и изоляцию от биосферы в породах земной коры. К настоящему времени единственной промышленной технологией отверждения ВАО в нашей стране является их переработка в фосфатное стекло на ПО «Маяк». Состав, структура и свойства фосфатных стекол определяются не только составом и температурным режимом плавления шихты, но и режимом охлаждения расплава [Вашман, 1997]. Действительно, скорость охлаждения расплава легко регулируется в лабораторных условиях, и для получения гомогенного стекла без кристаллических включений ее стараются поддерживать максимально высокой (метод закалки). На плавителе ЭП-500 ПО «Маяк» розлив фосфатного расплава с температурой  $850^\circ\text{C}$  производят в бидоны емкостью 220 л [Поляков, 1994]. Оценка по тепловому уравнению Ньютона-Рихмана показывает, что центральная часть бидона после розлива охлаждается от  $850$  до  $450^\circ\text{C}$  примерно за 13 часов со средней скоростью  $30$  град./час (рис. 1). Таким образом, проблема кристаллизации фосфатных расплавов при медленном остывании в производственных условиях является актуальной, но состав и структура образующихся при этом продуктов мало изучены, следовательно, нет убедительного объяснения причин изменения их физико-химических свойств. Это побудило нас смоделировать процесс плавления шихты регламентного состава [Поляков, 1994], содержащей имитаторы радионуклидов: La и U (табл. 1), с последующим медленным охлаждением расплава и изучить состав и устойчивость к выщелачиванию полученного материала.

Шихту, приготовленную из твердых реагентов:  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , прокаливали при температуре  $300^\circ\text{C}$ , перетирали в фарфоровой ступке и плавил в алундовых ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) тиглях диаметром 20 мм в муфельной печи при постепенном понижении температуры от  $1000$  до  $900^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. После этого печь выключили, и расплав остывал вместе с печью до  $500^\circ\text{C}$  в течение двух часов со средней скоростью  $200^\circ\text{C}/\text{час}$ , что соответствует скорости остывания периферийных частей бидона. В результате такого температурного режима получился непрозрачный материал зеленого цвета. Он заполнял донную часть тиглей и имел ровную гладкую поверхность с небольшим мениском. Толщина образцов составляла 2.5-3 мм, масса – 1.5-2 г, расчетная плотность –  $2.0$  г/см<sup>3</sup>. Продукты отверждения фосфатного расплава изучали методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА). Порошковые рентгенограммы снимали при комнатной температуре на дифрактометре Carl Zeiss URD-63,  $\text{CuK}_\alpha$  излучение, Ni фильтр ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ). Микроструктуру и элементный состав образцов изучали на СЭМ Tescan Vega II XMU с детекторами вторичных и обратнорассеянных электронов и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCAx-sight.



**Рис. 1.** Скорость охлаждения фосфатного расплава с ВАО на ПО «Маяк».



**Рис. 2.** Дифрактограмма продуктов опытов по отверждению модельного фосфатного расплава.

**Таблица 1.** Химический состав шихты и продуктов отверждения фосфатного расплава, мас. %

Компонент	Шихта	Стекло	Кристаллическая фаза	
			До выщелачивания	После выщелачивания
$\text{Na}_2\text{O}$	23.7	$26 \pm 3$	$20 \pm 1$	$19.4 \pm 0.3$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14.6	$3.0 \pm 0.9$	$17 \pm 1$	$16.8 \pm 0.4$
$\text{P}_2\text{O}_5$	54.3	$62 \pm 2$	$60 \pm 1$	$61.4 \pm 0.2$
$\text{SO}_3$	0.4	$0.2 \pm 0.1$	$0.08 \pm 0.05$	$0.08 \pm 0.03$
$\text{CaO}$	1.4	$2.2 \pm 0.4$	$0.6 \pm 0.4$	$0.20 \pm 0.06$
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.2	$0.09 \pm 0.01$	$0.4 \pm 0.1$	$0.3 \pm 0.1$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.4	$0.1 \pm 0.1$	$1.6 \pm 0.3$	$1.6 \pm 0.1$
$\text{NiO}$	1.1	$1.3 \pm 0.4$	$0.5 \pm 0.1$	$0.31 \pm 0.04$
$\text{La}_2\text{O}_3$	1.6	$2.8 \pm 0.6$	$0.2 \pm 0.1$	$0.1 \pm 0.1$
$\text{UO}_3$	1.3	$2.3 \pm 0.7$	$0.4 \pm 0.2$	$0.05 \pm 0.07$

На дифрактограмме продуктов опытов (рис. 2) преобладают отмеченные звездочками отражения кристаллического полифосфата  $\text{Na}_7\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  (PDF-2 # 38-0128) и заметно гало от аморфной фазы (стекла) в области  $22\text{-}38^\circ 2\theta$ . Под электронным микроскопом хорошо видна полифазная структура материала, состоящего из шестоватых кристаллов с интерстициями, заполненными растрескавшимся стеклом (рис. 3а). По результатам РСМА (табл. 1) состав кристаллов может быть выражен кристаллохимической формулой  $\text{Na}_{6.97}\text{Al}_{3.45}\text{Ca}_{0.09}\text{Cr}_{0.07}\text{Fe}_{0.21}\text{Ni}_{0.07}\text{P}_{9.11}\text{O}_{32}$ . При частичной кристаллизации, сопровождавшей отверждение расплава, происходило перераспределение элементов между кристаллической фазой и стеклом: Al, Cr, Fe практически полностью перешли в кристаллическую фазу, Ca, Ni, La, U и небольшая часть Al остались в стекле, имевшем преимущественно натрий-фосфатный состав. Такая дифференциация составов фаз относительно исходного состава расплава неизбежно должна была отразиться на устойчивости полифазного продукта к выщелачиванию. Особенно настораживало существенное уменьшение содержания глинозема в стекле, потому что это вызывает значительное понижение устойчивости фосфатных стекол к выщелачиванию [Вашман, 1997].

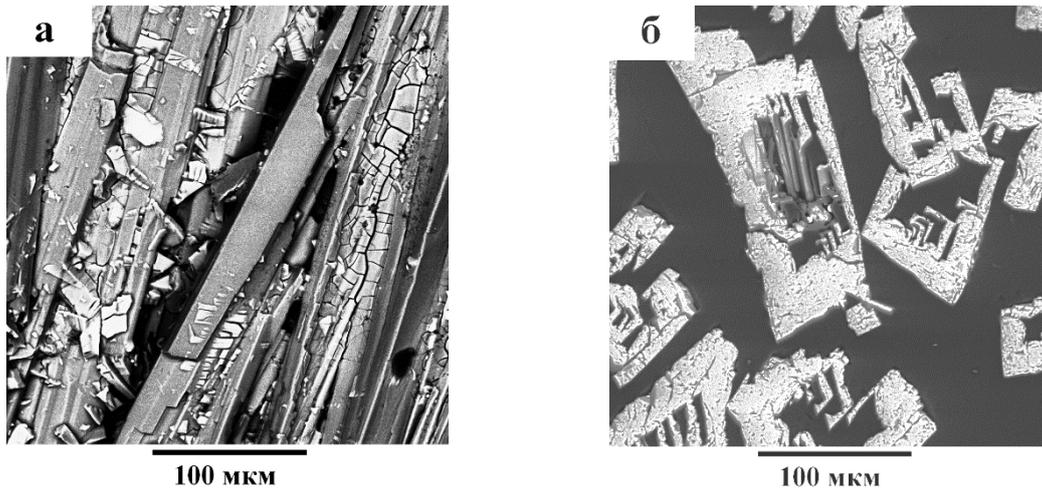


Рис. 3. СЭМ-изображения продуктов отверждения фосфатного расплава до (а) и после (б) выщелачивания.

Тенденции изменения составов фосфатного расплава при его частичной кристаллизации и стекла, образующегося из остаточного расплава, станут закономерны и понятны, если проанализировать фазовую диаграмму плавкости системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ . К большому удивлению оказалось, что после полувека исследования этой системы и 30 лет промышленного применения технологии иммобилизации ВАО в фосфатные стекла, ее фазовая диаграмма осталась не изученной. Более того, не проанализированы даже возможные топологические варианты для тройной системы, в то время как краевые бинарные сечения достаточно хорошо экспериментально исследованы. Так одна из последних попыток получить экспериментальные данные в сечении  $\text{NaPO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  [Гусаров, 2002] не внесла ясности в этот вопрос из-за того, что авторы не смогли корректно и исчерпывающе проанализировать свои же результаты.

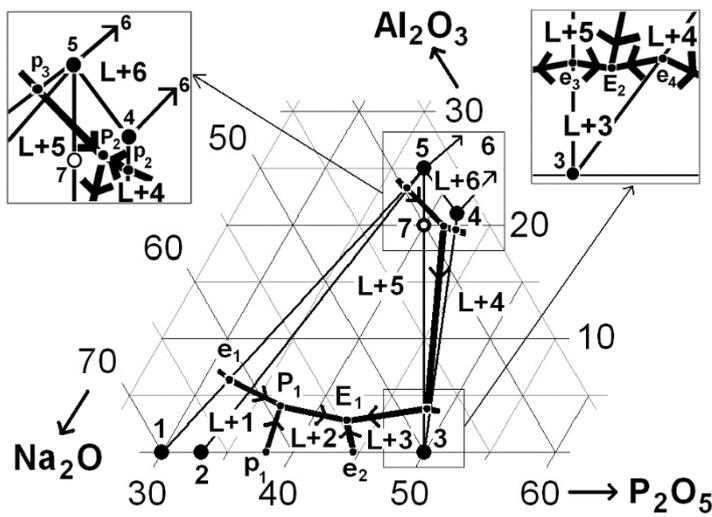
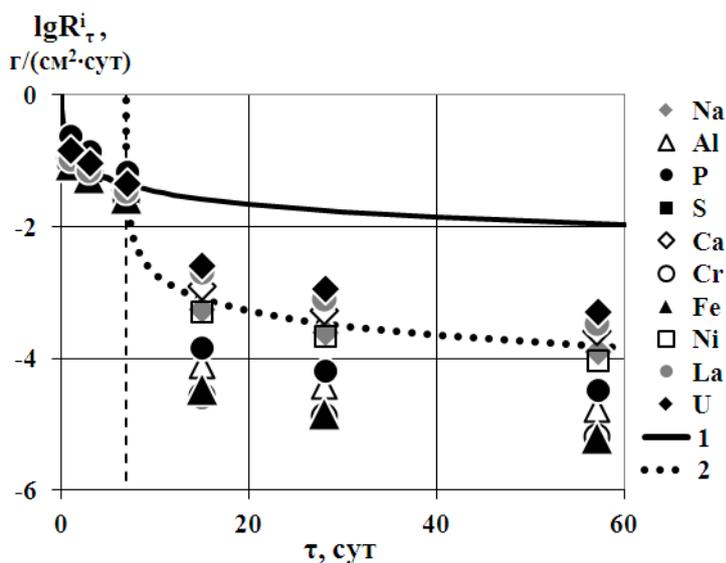


Рис. 4. Топологическая схема фазовой диаграммы системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ : E и P – тройные (четырёхфазные) нонвариантные эвтектики и перитектики; e и p – двойные (трехфазные) эвтектики и перитектики; L – расплав; кристаллические фазы: 1 –  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 2 –  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , 3 –  $\text{NaPO}_3$ , 4 –  $\text{Na}_7\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ , 5 –  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ , 6 –  $\text{AlPO}_4$ ; 7 – регламентный состав расплава; стрелки на моновариантных линиях показывают направление понижения температуры.

Опираясь на известные экспериментальные данные, мы предлагаем свой вариант диаграммы плавкости для части системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  в области регламентного состава стекол ПО «Маяк» (рис. 4). Главной особенностью системы является инконгруэнтное плавление трехкомпонентных кристаллических фаз:  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_7\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ . Фигуративная точка регламентного состава лежит на линии  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3-\text{NaPO}_3$  в поле кристаллизации  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ . Небольшие (менее 3 мол. %) изменения состава расплава, вполне допустимые в условиях производства, могут привести также к кристаллизации  $\text{AlPO}_4$  и  $\text{Na}_7\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  в разной последовательности в зависимости от попадания фигуративной точки в разные дивариантные поля диаграммы. В результате по мере понижения температуры

равновесный состав расплава будет меняться по направлению к эвтектикам  $E_1$  и  $E_2$  с конечной кристаллизацией легкорастворимых фаз  $Na_5P_3O_{10}$  и  $NaPO_3$ . Но в реальных условиях до этого обычно не доходит из-за повышения вязкости расплава с понижением температуры вплоть до образования стекла. Однако состав этого стекла может быть достаточно сильно смещен относительно состава исходного расплава, что и продемонстрировали наши эксперименты. Кроме того, по кинетическим причинам в реальной финальной ассоциации может присутствовать метастабильная фаза  $AlPO_4$ , участвовавшая в незавершенных перитектических реакциях.

Тесты по выщелачиванию синтезированного материала дистиллированной водой проводили при температуре  $25^\circ C$  в сушильном шкафу с терморегулятором в полипропиленовых герметичных пробирках объемом 50 мл. При этом стеклокристаллический материал не извлекали из тиглей, а погружали в пробирки вместе с ними. За площадь контакта принимали геометрическую площадь открытой поверхности (немного больше  $3 \text{ см}^2$ ). Процедура тестов соответствовала ГОСТ Р52126-2003. Объем контактного раствора составлял 40 мл. Контактный раствор меняли через 1, 3, 7, 15, 28 и 57 суток от начала испытаний. Составы выщелатов определяли методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометрах Perkin Elmer Elan-6100 и Perkin Elmer Optima-4300. Методика обработки экспериментальных данных была аналогична использованной в [Мартынов, 2014].



**Рис. 5.** Экспериментальные данные (символы) и расчетные кривые интегральных скоростей выщелачивания стекла (1) и кристаллической фазы (2).

Результаты тестов представлены на рис. 5 в форме зависимости интегральных скоростей выщелачивания материала определенных по отдельным элементам от суммарной продолжительности процесса. Для первых трех коротких интервалов выщелачивания приведены данные по 10 элементам – всего 30 точек, для трех более длительных интервалов – по 9 элементам (кроме серы, которая не была обнаружена в выщелатах) – всего 27 точек. После 7 суток (вертикальная пунктирная линия на рисунке) скорость выщелачивания материала по всем элементам скачкообразно понижается. С чем связана такая динамика изменения скорости выщелачивания удалось понять, изучив материал после окончания испытаний. Визуально он не изменил объем, но стал пористым, что подтверждало уменьшение массы образцов. Поэтому перед приготовлением полированных препаратов для СЭМ, материал с целью придания ему прочности был пропитан эпоксидной смолой в вакууме. По данным РСМА состав кристаллической фазы после экспериментов по выщелачиванию не изменился, но исчезла «подсветка» от стекла (табл. 1). На СЭМ-изображении среза перпендикулярного оси кристаллов в обратнорассеянных электронах видно, что стекло было полностью выщелочено (рис. 3б). Его место в препарате заняла затвердевшая эпоксидная смола (черная на изображении). Площадь кристаллов, замеренная на поперечном к их простиранию срезе размером  $3 \times 4 \text{ мм}$  составила 40 %. Это значение можно перенести на объемное соотношение фаз

стекло: кристаллы  $\approx 60:40$  об. %. Следовательно, все стекло из образцов могло быть выщелочено уже после первых трех циклов испытаний. После 7 суток началось более медленное выщелачивание более устойчивой кристаллической составляющей, что объясняет скачек скоростей выщелачивания на этом рубеже.

Из сделанных наблюдений о соотношении фаз в исходном материале и предположения о полном выщелачивании стекла после 7 суток экспериментов были определены зависимости интегральных скоростей выщелачивания от продолжительности процесса для каждой из фаз по отдельности:  $R_{\tau}^{ст}=0.155/\tau^{0.655}$  для стекла и  $R_{\tau}^{кр}=0.0052/\tau^{0.9}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) для кристаллической фазы (рис. 5). Дифференциальные скорости выщелачивания, по которым сравнивают матрицы в соответствии с ГОСТ Р52126-2003, могут быть рассчитаны согласно уравнениям  $R_n^{ст}=0.0535/\tau^{0.655}$  и  $R_n^{кр}=0.00052/\tau^{0.9}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Глубина выщелачивания стекла вычисляется по уравнению  $L_{\tau}^{ст}=0.129 \cdot \tau^{0.345}$  см. Ее значение для  $\tau=7$  суток составляет 0.25 см, что подтверждает предположение о полном выщелачивании стекла из образцов за этот отрезок времени. Если бы стеклофаза не была полностью исчерпана за время тестов, то через 100 суток дифференциальная скорость ее выщелачивания составила бы  $2.62 \cdot 10^{-3}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Это совершенно неприемлемый показатель для матрицы содержащей ВАО. В соответствии с требованиями ГОСТ Р50926-96 значение скорости выщелачивания матриц не должно превышать величины  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) для разных радионуклидов. Проблема обостряется из-за того, что именно в стекло перераспределились имитаторы радионуклидов при частичной кристаллизации расплава. Кристаллическая фаза начала выщелачиваться после полного растворения стекла, выполняющего для нее роль химического буфера. Дифференциальная скорость выщелачивания кристаллической фазы через 100 суток после начала процесса по расчету должна равняться  $8.8 \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут).

Таким образом, проведенные исследования показали, что при относительно медленном (200°С/час) охлаждении фосфатного расплава с имитаторами ВАО, соответствующего регламентному составу стекла, получаемого в плавителе ЭП-500 на ПО «Маяк», образовался стеклокристаллический материал. Процесс отверждения сопровождался кристаллизационной дифференциацией компонентов расплава: Al, Sr, Fe концентрировались в кристаллической фазе, Ca, Ni, La, U накапливались в стекле. Стеклокристаллическая матрица выщелачивалась в два этапа. На первом этапе выщелачивалось стекло с интегральной скоростью  $n \cdot 10^{-3}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). При этом в выщелат переходили имитаторы радионуклидов. На втором этапе, который стартовал после полного исчезновения стекла, выщелачивалась кристаллическая фаза со скоростью  $n \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Скорость выщелачивания стекла, а вместе с ним имитаторов радионуклидов, на три порядка превышала ожидаемую из-за сильного уменьшения содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в стекле в результате частичной кристаллизации расплава. Для того чтобы избежать проявления описанных негативных эффектов в процессе остывания расплава при остекловывании реальных ВАО, необходимо изменить температурный режим охлаждения расплава или регламентный состав фосфатного расплава, путем добавления в шихту компонентов-модификаторов, затрудняющих кристаллизацию.

## Литература

- Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В. и др. 1997. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. М.: ЦНИИАтоминформ. 172 с.
- Поляков А.С., Борисов Г.Б., Моисеенко Н.И. и др. 1994. Опыт эксплуатации керамического плавителя ЭП-500/1Р по остекловыванию жидких высокоактивных отходов. *Атомная энергия*. Т. 76. Вып. 3. С. 183-188.
- Гусаров В.В., Микиртичева Г.А., Шитова В.И. и др. Фазовые соотношения в стеклообразующей системе NaPO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2002. *Физика и химия стекла*. Т. 28. № 5. С. 440-450.
- Мартынов К.В., Константинова Л.И., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. 2014. Моделирование выщелачивания алюмофосфатного стекла подземными водами после их взаимодействия с инженерными барьерами из глины. *Вопр. радиац. безопасности*. № 2. С. 43-50.

## Influence of cooling rate of the phosphate melt on phase composition and properties of its solidification products

K.V. Martynov<sup>1</sup>, E.V. Zakharova<sup>1</sup>, A.N. Nekrasov<sup>2</sup>, A.R. Kotelnikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow*

<sup>2</sup>*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district*

**Abstract.** It is experimentally proved that at slow cooling of Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> melt used for a solidification of liquid high level waste (HLW) in glass matrix the glass-crystal product can be formed. In process of fall of temperature in model experiments partial crystallization of melt was followed by differentiation of main glass-forming components and HLW simulators between the coexisting phases: Al, Cr, Fe concentrated in a crystal phase Na<sub>7</sub>(Al,Cr,Fe)<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>; Ca, Ni, La, U collected in the residual melt as a result transformed to glass. Leaching rate of this glass, and together with it, of simulators of radionuclides (La, U) exceeded the expected rate on three orders because of reduction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the glass in comparison with composition of starting melt. To avoid emergence of negative effects in the course of melt cooling during vitrification of real HLW, two alternative ways are offered.

*Keywords: vitrification of HLW, melting diagram, crystallization differentiation, leaching rate.*

### Сведения об авторах

**Мартынов Константин Валентинович;** канд. геол.-мин. наук; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4; 8(495) 335 20 30; mark0s@mail.ru

**Захарова Елена Васильевна;** канд. хим. наук; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4; 8(495) 333 70 56; zakharova@ipc.rssi.ru

**Некрасов Алексей Николаевич;** Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432 г. Черноголовка, Ул. Ак. Осипьяна, д.4; 8(496) 522 54 45; alex@iem.ac.ru

**Котельников Алексей Рэдович;** док. геол.-мин. наук; Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432 г. Черноголовка, Ул. Ак. Осипьяна, д.4; 8(496) 522 58 57; kotelnik@iem.ac.ru