

УДК 544.23:543.42

## СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЩЕЛОЧНЫХ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ БОРОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. В. Е. Еремяшев<sup>1,2, \*, \*\*</sup>, Д. А. Жеребцов<sup>1</sup>, Г. Г. Кориневская<sup>2</sup>,  
В. В. Полозова<sup>1</sup>, М. В. Штенберг<sup>2</sup>, С. А. Найферт<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

<sup>2</sup>Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Ильменский заповедник, Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия

\*e-mail: eremiashevve@susu.ru

\*\*e-mail: vee-zlat@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 06.09.2020 г.

Принята к публикации 07.09.2020 г.

В рамках исследования иммобилизационных свойств оксидных боросиликатных систем изучено влияние оксида молибдена на структуру, фазовый состав и термические свойства стеклокерамических материалов, полученных быстрым охлаждением высокощелочных расплавов системы  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Установлено, что в отсутствие молибдена синтезированные образцы представлены однородным боросиликатным стеклом, частично кристаллизующимся при термообработке (отжиге). Исключением является образец стекла системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , демонстрирующий высокую термическую устойчивость. Добавление на стадии высокотемпературного синтеза в данные материалы оксида молибдена инициирует кристаллизационные процессы, наиболее выраженные после термообработки (отжига). В образцах с одним катионом щелочного металла в составе весь внесенный оксид молибдена входит в состав молибдатов щелочных металлов, заключенных в однородной аморфной высокополимеризованной боросиликатной матрице. В образцах с катионами двух щелочных металлов в составе процессы кристаллизации приводят к образованию сильно неоднородного кристаллизованного материала. Однородность стеклокерамических материалов, синтезированных быстрым охлаждением высокощелочных молибденсодержащих расплавов системы  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с одним видом катиона щелочного металла в составе, позволяет рекомендовать их для временной иммобилизации радиоактивных отходов с высоким содержанием оксида молибдена.

**Ключевые слова:** оксид молибдена, иммобилизация, боросиликатное стекло, структура, термические свойства, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0002337X2101005X

### ВВЕДЕНИЕ

Оксиды молибдена являются распространенным компонентом радиоактивных отходов (РАО), и их содержание в РАО в зависимости от их генезиса может достигать 15 мас. % [1–12]. При иммобилизации РАО с высоким содержанием оксида молибдена с применением технологии остекловывания в матрицах на основе боросиликатных стекол [13–17] необходимо учитывать, что растворимость молибдена непосредственно в боросиликатных расплавах и стеклах является низкой (до 1 мас. %) и носит ярко выраженную композиционную зависимость [11, 12]. Молибден, растворенный в структуре боросиликатных расплавов и стекол, в основном присутствует в форме ионов  $\text{Mo}^{6+}$  в со-

ставе тетраэдров  $[\text{MoO}_4^{2-}]$  [3, 6]. Ионы  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  могут временно возникать в боросиликатном расплаве и фиксироваться в небольших количествах в структуре боросиликатного стекла [12, 18].

Процесс растворения в боросиликатных расплавах и стеклах более 1 мас. %  $\text{MoO}_3$  всегда сопровождается формированием молибденсодержащих кристаллических фаз разного состава с различной гидротермальной устойчивостью [4–6, 9, 11, 19–22]. При кристаллизации щелочных молибдатов в боросиликатных матричных материалах происходит снижение гидротермальной устойчивости этих материалов [6, 8]. Присутствие

**Таблица 1.** Химический состав, результаты элементного анализа и температура стеклования синтезированных образцов

Обозначение образца	Состав по синтезу, мол. %						Данные оптико-эмиссионной спектроскопии		$t_g, ^\circ\text{C}$
	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (X = Li + Na + K)	Si/Mo	
LBS	35	–	–	35	30	–	–	–	474
LBS–10Mo	31.5	–	–	31.5	27	10	–	–	–
LKBS	17.5	–	17.5	35	30	–	1.08–1.11	–	440
LKBS–10Mo	15.75	–	15.75	31.5	27	10	0.99–1.10	2.5–2.6	–
LNBS	17.5	17.5	–	35	30	–	1.07–1.11	–	426
LNBS–10Mo	15.75	15.75	–	31.5	27	10	1.09–1.25	2.2–2.8	–
KBS	–	–	35	35	30	–	0.86–0.95	–	464
KBS–10Mo	–	–	31.5	31.5	27	10	0.96–1.09	2.6–2.7	–
NBS	–	35	–	35	30	–	1.09–1.19	–	472
NBS–10Mo	–	31.5	–	31.5	27	10	0.99–1.11	2.6–2.8	–

гидротермально устойчивых щелочноземельных и редкоземельных молибденсодержащих кристаллических фаз, наоборот, повышает стабильность получаемых стеклокерамических материалов [6, 10, 12, 23].

При всех указанных недостатках внедрение молибдена в боросиликатные стеклокерамические материалы является самым надежным вариантом иммобилизации его радиоактивных изотопов [23]. Это определяет значительный интерес к продолжению исследования процессов стеклования и кристаллизации в молибденсодержащих боросиликатных системах различного состава.

Цель данной работы – изучение структуры, фазового состава и термических свойств серии образцов стеклокерамических материалов, полученных быстрым охлаждением молибденсодержащих расплавов высокощелочных составов системы Li<sub>2</sub>O–(Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O)–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. Выбор данного объекта исследований обусловлен тем, что высокое содержание щелочных катионов (Na, K, Li), играющих роль катионов-модификаторов в структуре стекол и обладающих высокой реакционной способностью по отношению к большинству вносимых элементов и соединений, способно одновременно обеспечить формирование однородной высокополимеризованной сетки стекла и большую емкость стеклокерамических материалов при иммобилизации молибденсодержащих РАО.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы стеклокерамических материалов для данного исследования были синтезированы из реактивов SiO<sub>2</sub> квалификации “ч. д. а.”, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> квалификации “ос. ч.” и химически чистых Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub> плавлением подготовленной смеси компонентов в платиновом тигле при 1200–1250°C и быстрым охлаждением (закалкой) полученного расплава по методике, описанной ранее [24–26]. Образцы, не содержащие молибден, были представлены прозрачными и макроскопически однородными отливками неправильной формы. При введении MoO<sub>3</sub> в исходные смеси после охлаждения были получены полупрозрачные образцы с характерным белым оттенком. Всем образцам были присвоены обозначения, отражающие входящие в них элементы (табл. 1).

Состав синтезированных образцов был проанализирован методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES, спектрометр Varian 720-ES) с определением атомарного соотношения элементов, входящих в их состав. Полученные данные показали хорошее совпадение измеренных атомарных соотношений (Li + Na + K)/Si и Si/Mo с химическим составом образцов по синтезу (табл. 1).

Контроль однородности химического состава был проведен методом микрорентгеновского анализа с помощью электронного микроскопа JEOL

JSM-7001F с рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным спектрометром Oxford X-max 80. Установлены соответствие содержания натрия, калия, кремния и молибдена химическому составу по синтезу и равномерное распределение этих элементов в аморфной части всех синтезированных образцов. Наблюдаемые в некоторых случаях локальные колебания химического состава вызваны неровностью исследуемых поверхностей образцов. Данный метод также был использован для микроскопических исследований структуры поверхности свежих сколов образцов LKBS, LNBS, KBS и NBS до и после их термообработки.

Количественный фазовый состав образцов был изучен с применением порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $90^\circ$  с последующим расчетом фазовых соотношений ( $\pm 5$  мас. %) по методу Ритвельда.

Дополнительное исследование структурных и фазовых особенностей полученных образцов было проведено методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре Thermo Scientific Nicolet 6700 в диапазоне  $400\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  с использованием пресования исследуемого вещества с KBr.

Исследование термических свойств было выполнено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Кривые ДСК были получены в процессе нагрева отколотых кусков образцов массой  $5\text{--}15$  мг в платиновых тиглях в атмосфере аргона от комнатной температуры до  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  и последующего их охлаждения. Анализ полученных ДСК-кривых позволил зафиксировать термические эффекты, установить их природу и соответствующие им изменения структуры и фазового состава образцов.

С целью исследования термостойкости синтезированных образцов была выполнена их термообработка (отжиг) по методике, описанной в [27]. Температура термообработки (отжига) составляла  $600^\circ\text{C}$ , а ее длительность — 4 ч. По результатам исследования методом ДСК, значение  $600^\circ\text{C}$  примерно соответствует температуре начала экзотермических эффектов, сопровождающих кристаллизационные процессы в данных образцах. Исследование образцов после термообработки методами ИК-Фурье-спектроскопии и рентгеновской дифракции позволило установить фазовый состав, формирующийся в образцах после их более глубокой кристаллизации.

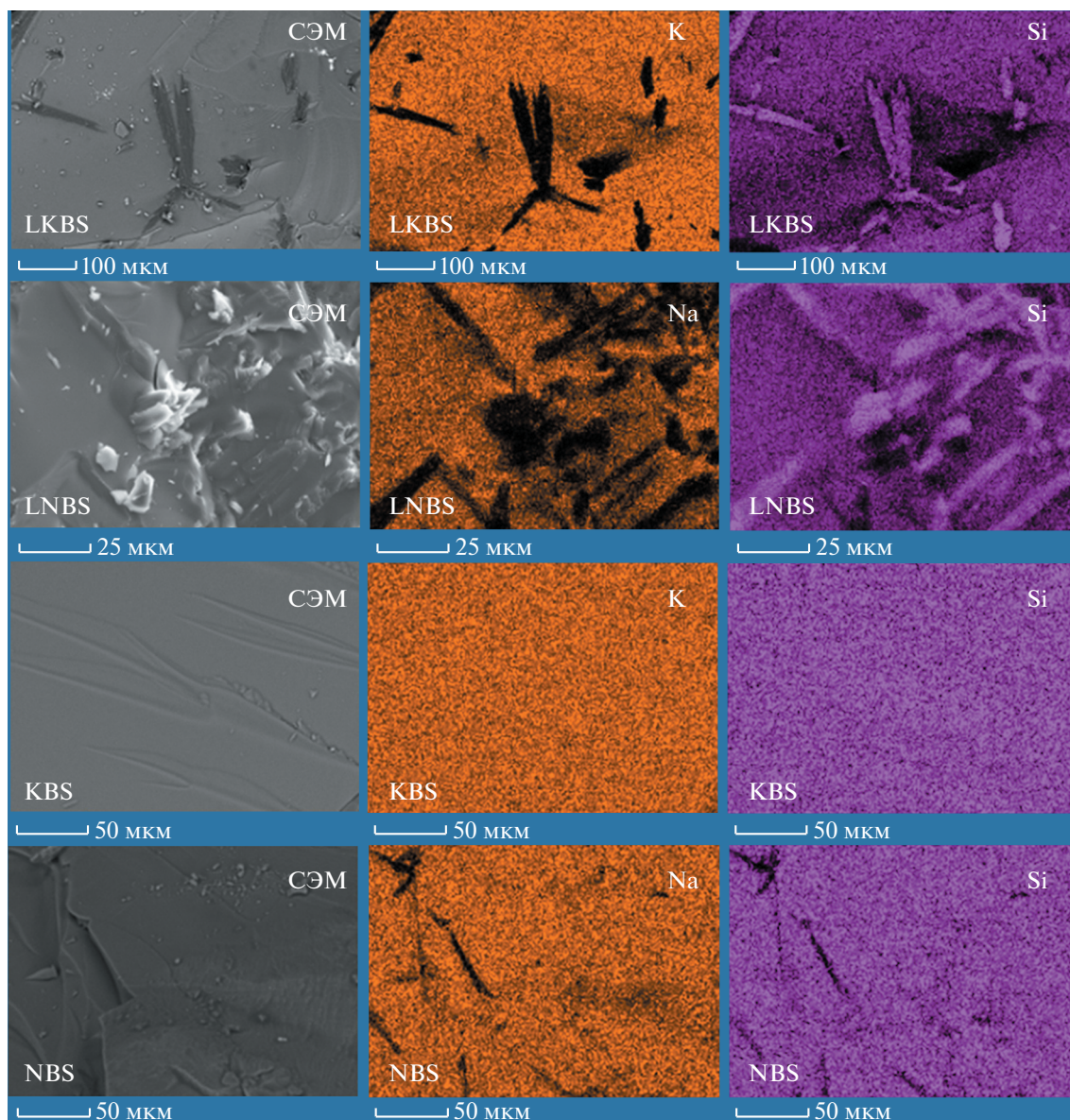
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронные изображения и карты распределения химических элементов, полученные методом микрорентгеновского анализа с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для поверхности скола образцов LKBS, LNBS, KBS и NBS после синтеза, указывают на однородное аморфное вещество без видимых признаков кристаллизационных процессов и с текстурой, характерной для вязкого течения расплава или стекла. После термообработки образцы KBS и NBS сохранили данную морфологию (рис. 1). На поверхности термообработанных образцов LKBS и LNBS на фоне однородного аморфного вещества наблюдаются игольчатые кристаллы (рис. 1). На картах распределения химических элементов этим кристаллам соответствуют участки с низким содержанием калия и натрия, что с учетом равномерного распределения кремния позволяет предположить химический состав, соответствующий силикату лития.

На электронных изображениях, полученных для молибденсодержащих образцов LKBS–10Mo и LNBS–10Mo до и после термообработки (рис. 2), хорошо различимы мелкие газовые пузыри, появление которых связано с процессом интенсивной дегазации при высокотемпературном синтезе. Светлые участки кристаллизованного вещества на поверхности скола этих образцов после анализа карт распределения кремния и молибдена были отнесены к молибденсодержащим фазам. Более темные участки поверхности, содержащие небольшие кристаллы различной формы и характеризующиеся равномерным распределением кремния, калия и натрия, соответствуют частично кристаллизованному боросиликатному стеклу.

На электронном изображении, полученном для образца KBS–10Mo, на фоне равномерного распределения калия хорошо прослеживается разделение участков с кремнием и молибденом. Это позволило отнести узкие светлые кристаллы игольчатой формы на электронном изображении этого образца к молибдату калия. Более темные участки с равномерным распределением калия и кремния представлены частично кристаллизованным боросиликатным стеклом. На поверхности образца также присутствуют газовые пузыри, связанные с процессом дегазации при синтезе.

Сравнение распределения кремния и молибдена на картах, полученных для поверхности термически обработанного образца NBS–10Mo, указывает на то, что светлые участки неправильной формы на электронном изображении этого образца соответствуют молибдату натрия. Темные участки, насыщенные кремнием и характеризую-



**Рис. 1.** Электронные изображения (СЭМ) поверхности скола образцов LKBS, LNBS, KBS и NBS после термообработки и карты распределения калия, натрия и кремния по этим поверхностям (здесь и далее обозначения образцов соответствуют указанным в табл. 1 и 2).

щиеся более равномерным распределением натрия, соответствуют боросиликатному стеклу.

На рентгенограммах образцов LBS, LKBS, LNBS, KBS и NBS после синтеза присутствует характерное гало, форма и положение максимума которого закономерно изменяются при изменении химического состава образца (рис. 3). Это указывает на полностью аморфное состояние вещества, характерное для стекол, полученных закалкой расплава.

Рентгенограммы всех молибденсодержащих образцов после синтеза содержат большое количество узких рефлексов, соответствующих кри-

сталлическим фазам различного состава (рис. 3). Большая часть этих рефлексов относится к молибдатам щелочных металлов (табл. 2), что коррелирует с данными о присутствии молибденсодержащих фаз в этих образцах, полученными при электронно-микроскопическом исследовании. Согласно оценке соотношения площади гало и пиков, доля кристаллических фаз в молибденсодержащих образцах не превышает 50 мас. %, а остальная часть объема образцов представлена аморфной фазой (стеклом).

Термообработка при температуре 600°C оказала значительное влияние на фазовый состав об-

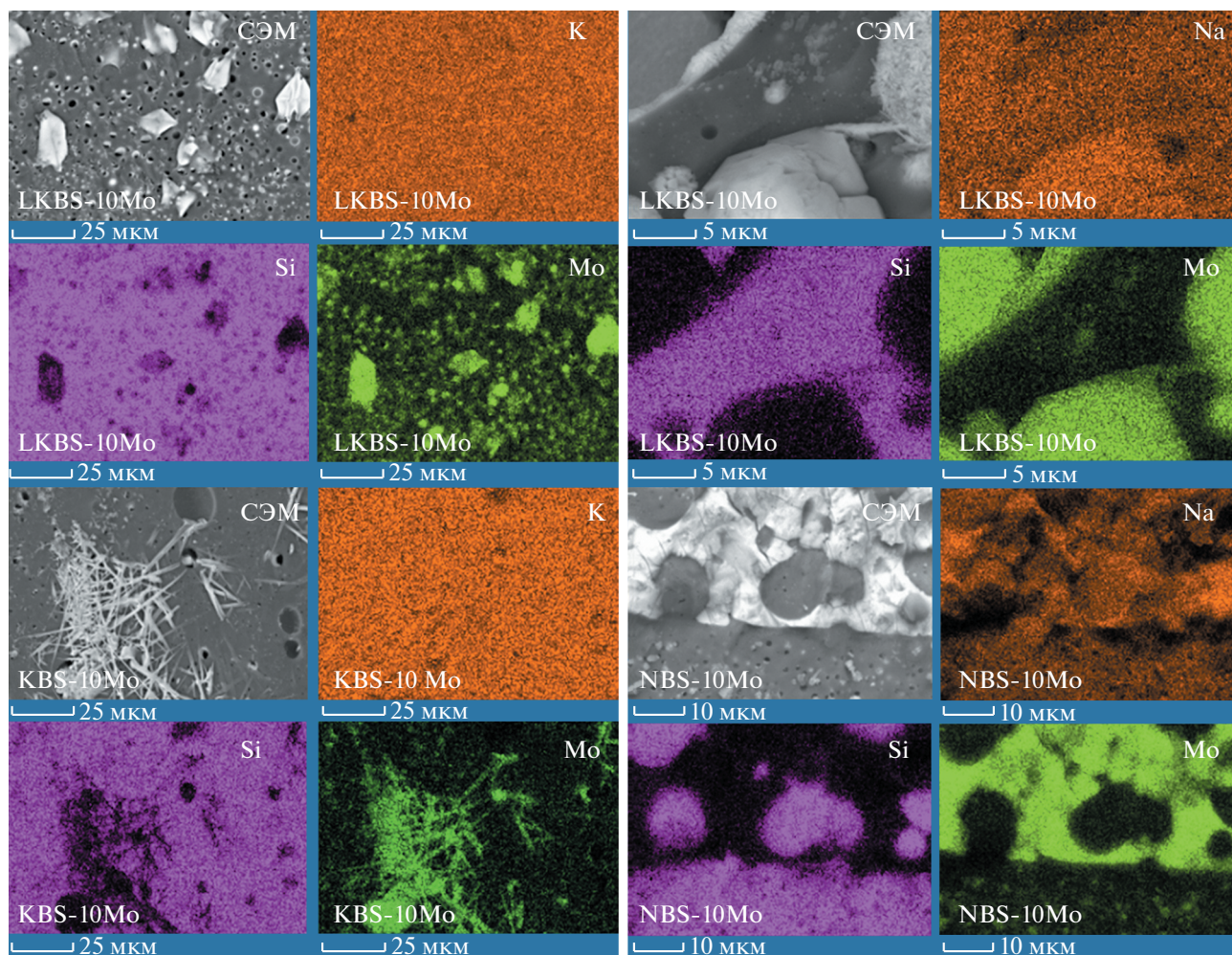
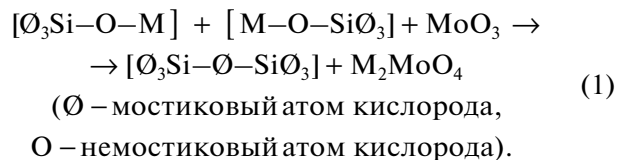


Рис. 2. Электронные изображения (СЭМ) поверхности скола образцов LKBS–10Mo, LNBS–10Mo, KBS–10Mo NBS–10Mo после термообработки и карты распределения калия, натрия, кремния и молибдена по этим поверхностям.

разцов, синтезированных без молибдена. Анализ рентгенограмм указывает на кристаллизацию щелочных силикатов (образцы LBS, LKBS и LNBS) и боратов (образец NBS). Исключением является образец KBS, демонстрирующий высокую термическую устойчивость и сохранивший после термообработки полностью стеклообразное состояние.

По данным рентгеновской дифракции, для молибденсодержащих образцов LKBS–10Mo и LNBS–10Mo до и после термообработки наблюдается более сложный фазовый состав: молибдаты, бораты и боросиликаты с разным сочетанием щелочных катионов (рис. 4). В образцах LBS–10Mo, KBS–10Mo и NBS–10Mo до и после термообработки обнаружена только одна кристаллическая фаза –  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  соответственно. Кристаллизация данных щелочных молибдатов предполагает изменение химического состава некристаллизованной аморфной части об-

разцов за счет уменьшения содержания щелочных металлов. Это должно сопровождаться увеличением степени полимеризации боросиликатной сетки стекла [12, 23] в соответствии с уравнением [28], отражающим уменьшение числа немостиковых атомов кислорода (НМК), координируемых катионами щелочных металлов ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ):



Изменение соотношения мостиковых/немостиковых связей в структуре исследованных образцов находит подтверждение в их инфракрасных спектрах. Наблюдаемые в ИК-спектрах образцов без молибдена (рис. 5) наиболее интенсивные полосы поглощения соответствуют колебаниям связей и структурных групп, характерных для высоко-

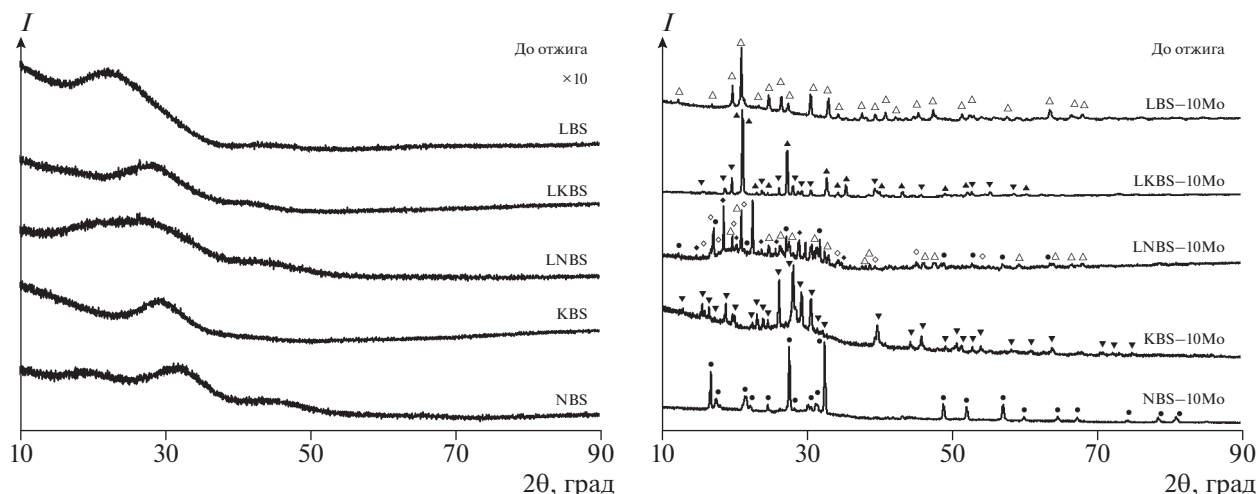


Рис. 3. Рентгенограммы образцов до термообработки.

щелочных боросиликатных стекол [24, 26, 29, 30]. Это указывает на то, что во всех этих образцах аморфная фаза представлена боросиликатным стеклом, и этот вывод согласуется с данными, полученными методом рентгеновской дифракции.

Изменение формы полосы поглощения в области  $1000\text{--}1040\text{ см}^{-1}$  в спектрах молибденсодержащих образцов (рис. 6) связано с увеличением интенсивности высокочастотного плеча данной

полосы, что обусловлено ростом доли мостиковых связей Si–O–Si. Это соответствует уравнению (1) и указывает на уменьшение содержания щелочных металлов в боросиликатном стекле.

Рост интенсивности полос поглощения с максимумами около  $690\text{--}720$ ,  $1290\text{--}1310$ ,  $1390\text{--}1410$  и  $1470\text{--}1490\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах образцов с молибденом указывает на увеличение в структуре боросиликатного стекла доли треугольников  $[\text{BO}_3]$  и

Таблица 2. Содержание ( $\pm 5$  мас. %) кристаллических фаз в образцах до и после отжига и их маркировки на рентгенограммах (рис. 3 и 4)

Обозначение образца	Фазовый состав	
	до отжига	после отжига (4 ч, $600^\circ\text{C}$ )
LBS	Стекло	$\text{Li}_2\text{SiO}_3^\bullet$
LBS–10Mo	$\text{Li}_2\text{MoO}_4^\Delta$	$\text{Li}_2\text{MoO}_4^\Delta$
LKBS	Стекло	$\text{Li}_2\text{SiO}_3^\circ$
LKBS–10Mo	$\text{KLiMoO}_4^\blacktriangle$ (90–95%), $\text{K}_2\text{MoO}_4^\nabla$ (5–10%)	$\text{K}_2\text{MoO}_4^\nabla$ (20%), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7^\blacksquare$ (25%), $\text{Li}_2\text{SiO}_3^\circ$ (10%), $\text{SiO}_2^+$ (5%), $\text{KBSi}_2\text{O}_6^\square$ (40%)
LNBS	Стекло	$\text{Li}_2\text{SiO}_3^\circ$
LNBS–10Mo	$\text{Li}_2\text{MoO}_4^\Delta$ (30–40%), $\text{Na}_2\text{MoO}_4^\bullet$ (5–10%), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5^\blacklozenge$ (5–20%), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7^\diamond$ (10–40%)	$\text{Li}_2\text{MoO}_4^\Delta$ (25–35%), $\text{Na}_2\text{MoO}_4^\bullet$ (10–15%), $\text{Li}_2\text{SiO}_3^\circ$ (10–15%), $\text{SiO}_2^+$ (10%), $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ (<5%), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (<5%), $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (<5%), $\text{NaBO}_2$ (<5%), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (<5%)
KBS	Стекло	Стекло
KBS–10Mo	$\text{K}_2\text{MoO}_4^\nabla$	$\text{K}_2\text{MoO}_4^\nabla$ (80%), $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5^\nabla$ (20%)
NBS	Стекло	$\text{NaBO}_2^\blacktriangleleft$
NBS–10Mo	$\text{Na}_2\text{MoO}_4^\bullet$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4^\bullet$

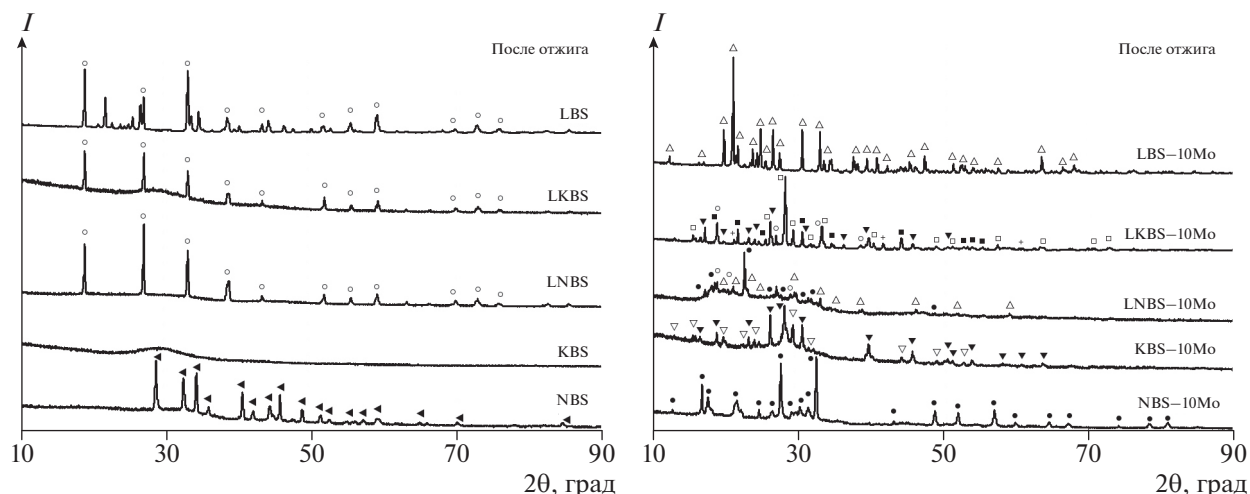


Рис. 4. Рентгенограммы образцов после термообработки.

уменьшение доли тетраэдров  $[\text{BO}_4^-]$ , координируемых ионами щелочных металлов. Это также свидетельствует об уменьшении содержания щелочных металлов в структуре боросиликатного стекла.

Поглощение в области  $800\text{--}930\text{ см}^{-1}$  спектров молибденсодержащих образцов после синтеза характерно для щелочных молибдатов и соответствует валентным колебаниям связей  $\text{Mo}\text{--}\text{O}$  в  $[\text{MoO}_4^{2-}]$ -тетраэдрах [31–33]. Рост интенсивности поглощения в этой области ИК-спектра образцов с молибденом после термообработки отражает увеличение доли молибденсодержащих кристаллических фаз в образцах.

При термическом исследовании синтезированных образцов методом ДСК при первом нагреве наблюдалась незначительная потеря массы образцов, обусловленная дегидратацией, протекающей в поверхностном слое исследуемых образцов. Для образцов, не содержащих молибден, на участке  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  кривых ДСК (рис. 7) зафиксирован характерный перегиб. Величина этого перегиба максимальна на кривых, соответствующих первому нагреву образцов, и закономерно уменьшается при втором и третьем нагревах. По положению точки, соответствующей середине этого перегиба, было определено значение температуры стеклования ( $t_g$ ) (табл. 1). Установлено, что для образцов, в составе которых присутствует только один щелочной катион, значение  $t_g$  составило примерно  $464\text{--}474^\circ\text{C}$ . Для образцов с двумя щелочными катионами значение температуры стеклования снижается до  $426\text{--}440^\circ\text{C}$ , что согласуется с данными других наших исследований подобных систем и является следствием увеличения неравномерности в распределении щелочных катионов в структуре стекла [34].

Экзотермические эффекты в диапазоне температур  $600\text{--}750^\circ\text{C}$  соответствуют кристаллизационным процессам в исследуемых образцах. Высо-

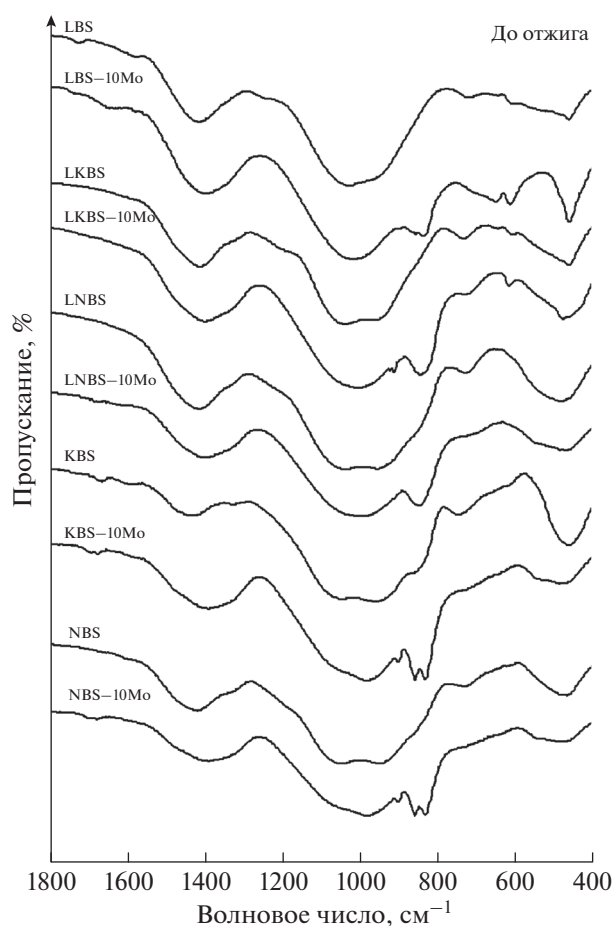


Рис. 5. ИК-спектры пропускания образцов до термообработки.

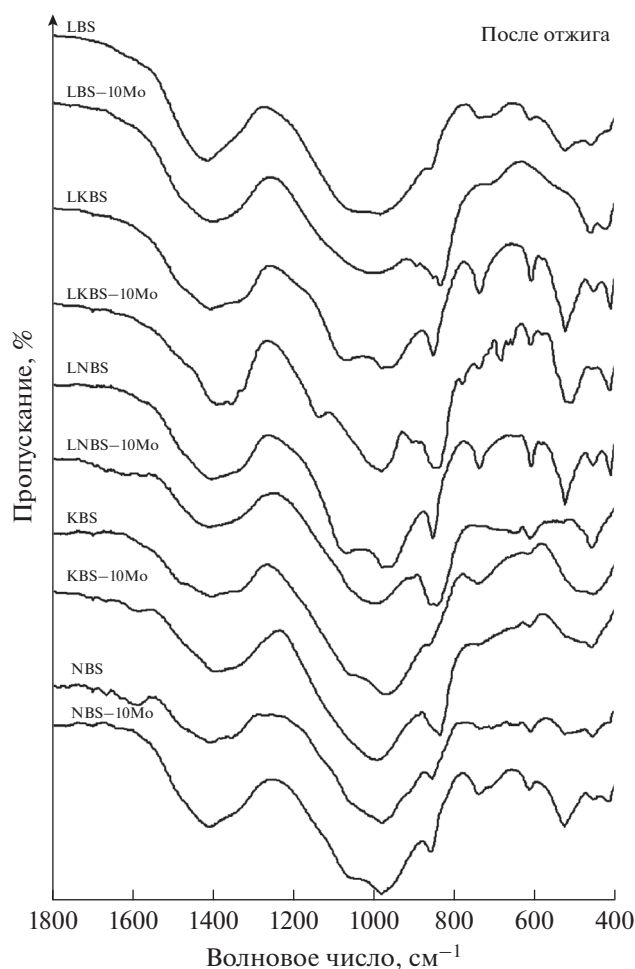


Рис. 6. ИК-спектры пропускания образцов после термообработки.

котемпературные эндотермические эффекты около  $800^{\circ}\text{C}$  были интерпретированы как проявление процесса плавления аморфной или кристаллической составляющей образцов.

На ДСК-кривых молибденсодержащих образцов в диапазоне  $400\text{--}700^{\circ}\text{C}$  присутствуют многочисленные термические эффекты, повторяющиеся при втором и третьем нагревах. Детальная интерпретация данных эффектов является сложной задачей вследствие разной степени кристаллизации исследованных образцов и разнообразия их фазового состава.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что образцы исследованных составов, синтезированные из высокощелочных расплавов системы  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  без молибдена, представлены однородным по составу и структуре бороси-

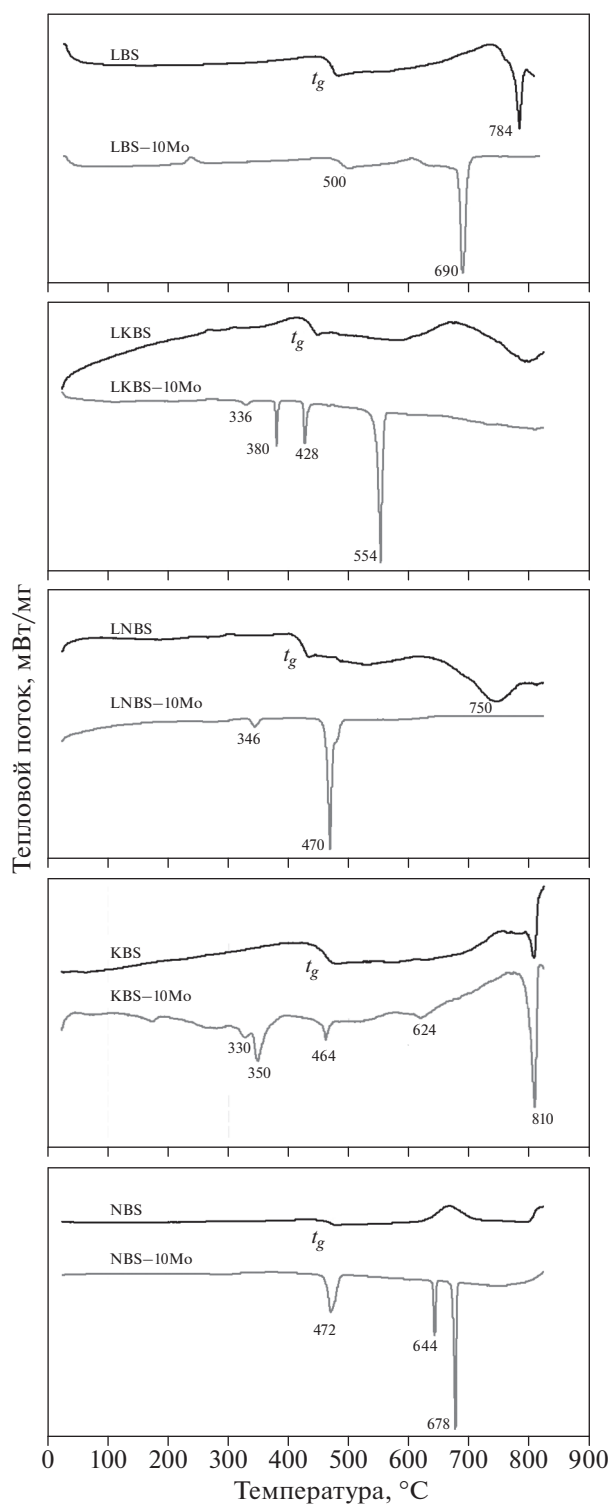


Рис. 7. ДСК-кривые образцов (первый нагрев, скорость нагрева  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ).

ликатным стеклом. Термообработка (отжиг) данных образцов при температуре  $600^{\circ}\text{C}$  приводит к их частичной кристаллизации. Исключение составляет калийсодержащий образец, сохранивший после



термообработки полностью стеклообразное состояние.

При добавлении молибдена на стадии синтеза в образцах, полученных после закалки расплава, практически весь молибден входит в состав соответствующих молибдатов:  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{KLiMoO}_4$  и  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ . Это сопровождается изменением химического состава и структуры аморфной части образцов: уменьшается содержание щелочных металлов и увеличивается степень полимеризации боросиликатной сетки стекла, образующего эту часть образцов. В образцах с двумя видами катионов щелочных металлов процессы кристаллизации молибдатов и других фаз приводят к образованию сильно неоднородного закристаллизованного материала. Данные кристаллизационные процессы наиболее выражены после термообработки (отжига).

Образцы, синтезированные с одним катионом щелочного металла, демонстрируют высокие концентрации молибдена в виде кристаллов щелочных молибдатов, заключенных в однородный аморфный термически устойчивый боросиликатный материал с высокополимеризованной структурой. Как было показано во введении, кристаллизация щелочных молибдатов приводит к снижению гидротермальной устойчивости боросиликатных матричных материалов. Поэтому материалы, синтезированные из высокощелочных расплавов системы  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с одним катионом щелочного металла в составе, могут быть рекомендованы только для химического связывания молибдена и временной иммобилизации молибденсодержащих РАО при отсутствии гидротермального воздействия.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы по Соглашению № 075-15-2019-1711 (внутренний номер 05.608.21.0276) от "04" декабря 2019 г. (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60819X0276) и темы НИР ГР № АААА-А19-119042590024-1.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawamoto Y., Clemens K., Tomozawa M. Effects of  $\text{MoO}_3$  on Phase Separation of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 1981. P. 64. № 5. P. 292–296. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb09605.x>
2. Ishiguro K., Kawanishi N., Nagaki H., Naito A. Chemical States of Molybdenum in Radioactive Waste Glass // Annual Progress Report of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation. Tokyo. 1982. P. 107–115.
3. Calas G., Le Grand M., Galois L., Ghaleb D. Structural Role of Molybdenum in Nuclear Glasses: an EXAFS Study // *J. Nucl. Mater.* 2003. V. 322. P. 15–20. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00277-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00277-0)
4. Hand R.J., Short R.J., Morgan S., Hyatt N.C., Mobus G., Lee W.E. Molybdenum in Glasses Containing Vitrified Nuclear Waste // *Glass Technol.* 2005. V. 46. P. 121–124.
5. Short R.J., Hand R.J., Hyatt N.C., Mobus G. Environment and Oxidation State of Molybdenum in Simulated High Level Nuclear Waste Glass Compositions // *J. Nucl. Mater.* 2005. V. 340. P. 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.11.008>
6. Caurant D., Majerus O., Fadel E., Lenoir M., Gervais C., Pinet O. Effect of Molybdenum on the Structure and on the Crystallization of  $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$  Glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. № 3. P. 774–783. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01467.x>
7. Pinet O., Dussosoy J.L., David C., Fillet C. Glass Matrices for Immobilizing Nuclear Waste Containing Molybdenum and Phosphorus // *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 377. P. 307–312. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.11.013>
8. Crum J.V., Turo L., Riley B., Tang M., Kosoy A. Multi-Phase Glass-Ceramics as a Waste Form for Combined Fission Products: Alkalies, Alkaline Earths, Lanthanides, and Transition Metals // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. № 4. P. 1297–1303. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05089.x>
9. Nicoleau E., Schuller S., Angeli F., Charpentier T., Jolivet P., Le Gac A., Fournier M., Mesbah A., Vasconcelos F. Phase Separation and Crystallization Effects on the Structure and Durability of Molybdenum Borosilicate Glass // *J. Non-Cryst. Solids.* 2015. V. 427. P. 120–133. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.001>
10. McCloy J.S., Riley B.J., Crum J., Marcial J., Reiser J.T., Kruska K., Peterson J.A., Neuville D.R., Patil D.S., Saleh M., Barnsley K.E., Hanna J.V. Crystallization Study of Rare Earth and Molybdenum Containing Nuclear Waste Glass Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. № 9. P. 5149–5163. <https://doi.org/10.1111/jace.16406>
11. Pinet O., Hollebecque J.-F., Hugon I., Debono V., Campayo L., Vallat C., Lemaitre V. Glass Ceramic for the Vitrification of High Level Waste with a High Molybdenum Content // *J. Nucl. Mater.* 2019. V. 519. P. 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.041>
12. Prakash A.D., Singh M., Mishra R.K., Valsala T.P., Tyagi A.K., Sarkar A., Kaushik C.P. Studies on Modified Borosilicate Glass for Enhancement of Solubility of Molybdenum // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 510. P. 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.019>
13. Lee W.E., Ojovan M.I., Stennett M.C., Hyatt N.C. Immobilization of Radioactive Waste in Glasses, Glass Composite Materials and Ceramics // *Adv. Appl. Ceram.* 2006. V. 105. P. 3–12. <https://doi.org/10.1179/174367606X81669>
14. Caurant D., Loiseau P., Majerus O., Aubin-Chevaldonnet V., Bardez I., Quintas A. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes. N.Y.: Nova Science, 2009. 445 p.

15. *Donald I.W.* Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts: Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes. N.Y.: Wiley, 2010. 507 p.
16. *McCloy J.S., Goel A.* Glass-Ceramics for Nuclear-Waste Immobilization // *MRS Bull.* 2017. V. 42. № 3. P. 233–240.  
<https://doi.org/10.1557/mrs.2017.8>
17. *Stefanovsky S.V., Skvortsov M.V., Stefanovsky O.I., Nikonov B.S., Presniakov I.A., Glazkova I.S., Ptashkin A.G.* Preparation and Characterization of Borosilicate Glass Waste Form for Immobilization of HLW from WWER Spent Nuclear Fuel Reprocessing // *MRS Adv.* 2017. V. 2. № 11. P. 583–589.  
<https://doi.org/10.1557/adv.2016.622>
18. *Konstantinou K., Sushko P.V., Duffy D.M.* Modelling the Local Atomic Structure of Molybdenum in Nuclear Waste Glasses with ab initio Molecular Dynamics Simulations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 26125–26132.  
<https://doi.org/10.1039/C6CP03076A>
19. *Schuller S., Pinet O., Grandjean A., Blisson T.* Phase Separation and Crystallization of Borosilicate Glass Enriched in MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaO // *J. Non-Cryst. Solids.* 2008. V. 354. P. 296–300.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.041>
20. *Magnin M., Schuller S., Mercier C., Trebosc J., Caurant D., Majerus O., Angeli F., Charpentier T.* Modification of Molybdenum Structural Environment in Borosilicate Glasses with Increasing Content of Boron and Calcium Oxide by <sup>95</sup>Mo MAS NMR // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. P. 4274–4282.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04919.x>
21. *Chouard N., Caurant D., Majerus O., Dussossoy J.L., Ledieu A., Peugeot S., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.P.* Effect of Neodymium Oxide on the Solubility of MoO<sub>3</sub> in an Aluminoborosilicate Glass // *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. V. 357. P. 2752–2762.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.015>
22. *Chouard N., Caurant D., Majerus O., Guezi-Hasni N., Dussossoy J.L., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.P.* Thermal Stability of SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO Glasses with High Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub> Concentrations // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 671. P. 84–99.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.063>
23. *Brehault A., Patil D., Kamat H., Youngman R.E., Thirion L.M., Mauro J.C., Corkhill C.L., McCloy J.C., Goel A.* Compositional Dependence of Solubility/Retention of Molybdenum Oxides in Aluminoborosilicate Based Model Nuclear Waste Glasses // *J. Phys. Chem. B.* 2018. V. 122. P. 1714–1729.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09158>
24. *Еремяшев В.Е., Миронов А.Б.* Влияние железа на структуру калиевых боросиликатных стекол // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 2. С. 177–181.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168515020065>
25. *Еремяшев В.Е., Кориневская Г.Г., Букалов С.С.* Титан в структуре щелочных боросиликатных стекол // *Стекло и керамика.* 2015. № 11. С. 13–16.  
<https://doi.org/10.1007/s10717-016-9798-7>
26. *Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Osipova L.M., Danilina E.I.* Thermal Study of Melting, Transition and Crystallization of Rubidium and Caesium Borosilicate Glasses // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 18368–18372.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.169>
27. *Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Brazhnikov M.P., Zainullina R.T., Danilina E.I.* Cerium Influence on the Thermal Properties and Structure of High-alkaline Borosilicate Glasses // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 139. № 2. P. 991–997.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08472-6>
28. *Caurant D., Majerus O., Fadel E., Quintas A., Gervais C., Charpentier T., Neuville D.* Structural Investigations of Borosilicate Glasses Containing MoO<sub>3</sub> by MAS NMR and Raman Spectroscopies // *J. Nucl. Mater.* 2010. V. 396. № 1. P. 94–101.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.10.059>
29. *Golubkov V.V., Stolyarova V.L.* Glass Transition and Liquidus Temperatures of Low-alkali Rubidium And Cesium Borosilicate Glasses from the Small-Angle X-ray Scattering Data // *Glass Phys. Chem.* 2006. V. 32. № 3. P. 287–292.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659606030059>
30. *Wan J., Cheng J., Lu P.* The Coordination State of B and Al of Borosilicate Glass by IR Spectra // *J. Wuhan Univ. Technol. Mater.* 2008. V. 23. P. 419–421.  
<https://doi.org/10.1007/s11595-007-3419-9>
31. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds // *Handbook of Vibrational Spectroscopy.* N.Y.: Wiley, 1986.  
<https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>
32. *Wang S., Zhang H., Wang T., Lv H., Zou X., Wei Y., Hu W., Su C.* Synthesis and Luminescence Properties of Sm<sup>3+</sup> Doped Molybdate Glass Ceramic // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 823. 153822.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153822>
33. *Chukanov N.* Infrared Spectra of Mineral Species. N.Y.: Springer, 2014. 1726 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-94-007-7128-4>
34. *Du L.S., Stebbins J.F.* Site Preference and Si/B Mixing in Mixed-Alkali Borosilicate Glasses: A High-Resolution <sup>11</sup>B and <sup>17</sup>O NMR Study // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 3913–3921.  
<https://doi.org/10.1002/chin.200348019>