DOI: 10.25283/2587-9707-2024-4-95-105 УДК 550.4, 621.039.75

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫХОДА РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ АФС-МАТРИЦЫ С УЧЕТОМ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

К. А. Болдырев, С. А. Богатов

Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва

Статья поступила в редакцию 18 июля 2024 г.

В статье рассматриваются механизмы выщелачивания алюмофосфатной стекломатрицы (АФС-матрица) и приводится количественная оценка выхода радионуклидов за пределы системы инженерных барьеров безопасности (ИББ) пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО). В качестве буферного слоя рассматривается материал на основе бентонитовой глины. Модель выщелачивания АФС-матрицы разработана на основе экспериментального исследования и учитывает кинетику процесса и блокирование поверхности вторичным твердыми минеральными фазами взаимодействия выщелатов стекломатрицы с водой и контактирующим бентонитом.

Ключевые слова: *миграция радионуклидов, моделирование, радиоактивные отходы, выщелачивание, бентонит, ПГЗРО, PhreeqC.*

Введение

Согласно Федеральной целевой программе «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016—2025 годы и на период до 2030 года» (ФЦП ЯРБ-2) высокоактивные радиоактивные отходы (ВАО) предполагается изолировать в ПГЗРО на участке «Енисейский» в южной части Красноярского края. Безопасность при захоронении радиоактивных отходов (РАО) обеспечивается за счет реализации принципа многобарьерности (НП-055-14 [1] и др.), когда на пути распространения ионизирующего излучения и радиоактивных веществ в окружающей среде должен быть создан каскад инженерно-технических барьеров (рис. 1).

В СССР и затем в Российской Федерации промышленное отверждение жидких ВАО с использованием АФС-матрицы производится с 1987 г. [2]. Рассматриваемая концепция их захоронения предполагает отверждение с использованием стеклоподобных матриц и размещение в толстостенных стальных контейнерах. Пространство между их наружными стенками и окружающей породой будет заполняться буферным

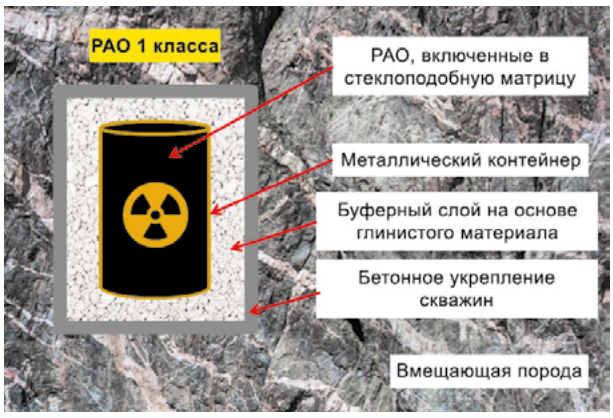

Рис. 1. Схема конструкции ячейки захоронения ВАО

материалом, в качестве которого предполагается использование бентонитовой глины, обладающей уникальным комплексом свойств (высокая набухаемость, низкая водопроницаемость, способность к залечиванию трещин и эффективному сорбированию ряда радионуклидов [3]).

Оценки долговременной безопасности включают прогнозирование выхода радионуклидов из источника, распространения через имеющиеся барьеры безопасности с учетом их эволюции и сравнение ожидаемого радиационного воздействия на людей с нормативными пределами. Согласно НП-055-14 [1] и РБ-003-21 [4], это требует использования математических моделей. Общая схема прохождения радиоактивных веществ от их источника сквозь последовательность барьеров безопасности ПГЗРО представлена на рис. 2 [5]. Модель выщелачивания АФС-матрицы в контакте с бентонитом является ее частью.

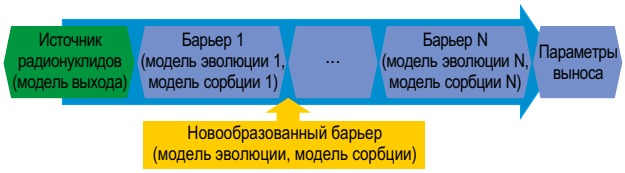

Рис. 2. Схема модели движения радионуклидов сквозь каскад эволюционирующих барьеров безопасности

В настоящей работе изложен подход к количественной оценке динамики выщелачивания АФС-матрицы с учетом накопления в зоне выщелачивания продуктов химических реакций и влияния этих процессов на выход радионуклидов из системы ИББ. Ранее были разработаны модели выщелачивания АФС-матрицы при контакте с бентонитом [6], [7], которые послужили основой для рассматриваемых в настоящей работе.

Подходы к созданию модели выщелачивания стекломатрицы в контакте с бентонитом с учетом протекающих химических процессов

Время лабораторных экспериментов существенно меньше временных масштабов процессов в ПГЗРО, вследствие этого возникает необходимость оценки выхода радионуклидов в больших временных масштабах.

Моделирование выщелачивания стекломатриц за рубежом в основном касается боросиликатных стекол как основного материала для отверждения жидких ВАО (например, [8]—[13] и др.).

Наиболее простым и консервативным способом расчета скорости выхода радионуклидов является предположение о постоянной относительной скорости растворения матрицы, λ, имеющей размерность время$^{-1}$. В данной модели скорость изменения массы стекломатрицы (растворения), dm/dt, пропорциональна текущему значению ее массы, m, в момент времени, t:

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = -\lambda m, \qquad (1)$$

а постоянная λ определяется в результате экспериментальных исследований по выщелачиванию.

Известно, что его скорость существенно уменьшается со временем, что связано в основном с накоплением на реагирующей поверхности продуктов коррозии стекломатрицы [7], [14].

Модель выщелачивания АФС-матрицы

В настоящей работе для описания скорости выщелачивания АФС-матрицы в каждый момент времени, $R_{выщ}$, моль/(с·кг), применялась следующая зависимость [6], [7]:

$$R_{выщ} = \frac{k_{выщ} \cdot S \cdot [\mathrm{H}^+]^n \cdot \mathrm{e}^{-\frac{E_A}{RT}}}{\left[1 + k_1 \sum_i EQUI_i(\text{ВТМФ})\right]^{(k_2)}} \cdot \left(1 - \frac{\text{ПАИ}}{\text{ПР}}\right). \qquad (2)$$

Здесь:

$k_{выщ}$ — константа скорости выщелачивания, моль/(м^2·с);

S — удельная площадь поверхности стекломатрицы в контакте с бентонитом (геометрическая) (м^2);

[H$^+$] — активность протона, моль или моль/л;

E_A — энергия активации, Дж/моль;

R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T — температура, К;

ПАИ — текущее произведение активности ионов фазы, контролирующей растворение стекломатрицы (для АФС-матрицы был выбран фосфат алюминия, $AlPO_4$);

ПР — произведение растворимости фазы, контролирующей растворение стекломатрицы;

n — показатель степени;

$EQUI_i$(ВТМФ) — количество i-й вторичной твердой минеральной фазы, образовавшейся на поверхности стекла, моль/л.

Из формулы (2) следует, что скорость растворения, кроме площади контакта, контролируют следующие три фактора: химический состав раствора (в том числе концентрация протонов), расстояние от равновесия (насыщения по контролирующей растворение фазе) — (1 – ПАИ/ПР) и наличие слоя новосозданных продуктов коррозии стекломатрицы.

Модель выхода составляющих стекла соответствует [6]. Было принято, что 1 моль стекла описывается формулой:

$$Na_{0,1815}P_{0,197}Al_{0,062}Ca_{0,00375}Cr_{0,00048}Fe_{0,00446}Ni_{0,0034}$$

$$Sr_{0,0037}Cs_{0,00094}La_{0,0018}Nd_{0,0018}S_{0,00078}O_{0,7}.$$

В модели все компоненты стекломатрицы при выщелачивании выходят в раствор с одной скоростью (конгруэнтное растворение матрицы), корректируемой после каждого временного шага с учетом процессов распределения форм ионов в растворе: образования вторичных фаз, сорбции. Вследствие этого реализуется инконгруэнтный характер растворения стекломатрицы.

Модель эволюции минерального состава фаз бентонита

При моделировании учитываются процессы, которые важны с точки зрения их влияния на состав поровой воды. Основные из них — трансформации твердых минеральных фаз бентонита (смектита и акцессорных минеральных), газообмен с атмосферой (в случае контакта), сорбция (ионный обмен и комплексообразование на поверхности). Параметризация модели осуществляется согласно следующей последовательности:

1) задается исходный состав поровой воды бентонита;

2) устанавливаются площади ($м^2$/г) минеральных фаз и кинетические параметры растворения;

3) принимаются внешние условия, аналогичные моделируемому исследованию.

Экспериментальные данные по эволюции минерального состава фаз бентонита принимались согласно работе [16], в которой авторы исследовали влияние на него выщелатов бетона при 90 °C. В модели осуществлялся учет кинетики растворения: смектита, каолинита, иллита, кварца, альбита, хлорита, калиевого полевого шпата (в данном случае — микроклина), кальцита. Кроме того, производился контроль ионного обмена и комплексообразования на сорбционных центрах. Вычисления проводились в расчетном коде геохимического моделирования PhreeqC [17], использовалась база термодинамических данных *llnl.dat*, а также применялось следующее уравнение растворения минеральных фаз (в [18] описаны параметры кинетики (скорости) трансформации фаз глин на основе компиляции литературных источников):

$$R_j = S_j \cdot \left(k_{j25}^{кисл} e^{\left[\frac{-E_{jA}^{кисл}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298,15}\right)\right]} \left[H^+\right]^{n_j^{H^+}} + \right.$$

$$+ k_{j25}^{нейтр} e^{\left[\frac{-E_{jA}^{нейтр}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298,15}\right)\right]} + \quad (3)$$

$$\left. + k_{j25}^{щелоч} e^{\left[\frac{-E_{jA}^{щелоч}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298,15}\right)\right]} \left[OH^-\right]^{n_j^{OH^-}} \right) \cdot \left(1 - \frac{ПАИ_j}{ПР_j}\right),$$

где R_j — масса растворившейся в единицу времени j-й твердой фазы (скорость растворения), моль·$с^{-1}$/$дм^3$;

k_{j25} — кинетическая константа скорости растворения или осаждения j-й минеральной фазы при 298,15 К (25 °C), моль/$м^2$·с;

E_{jA} — энергия активации j-й минеральной фазы, Дж/моль;

S_j — площадь реакционной поверхности j-й минеральной фазы, $м^2$;

нейтр — соответствует нейтральным условиям, кисл — кислым, щелоч — щелочным;

n_j — показатель степени.

Объединенная модель выщелачивания алюмофосфатной стекломатрицы и трансформации твердых минеральных фаз бентонита

Схема взаимосвязи процессов, происходящих при выщелачивании в контакте с бентонитом, представлена на рис. 3. Кинетические

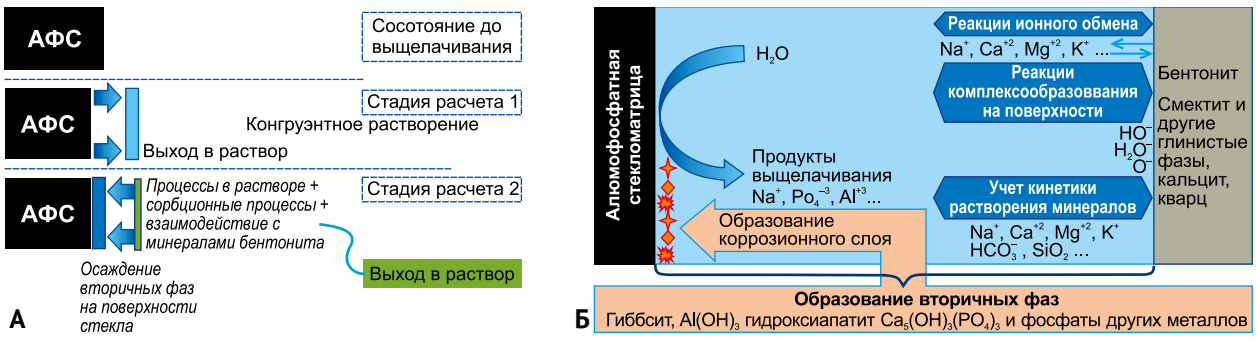

Рис. 3. Схема реализации инкогруэнтного механизма растворения стекломатрицы в модели (А). Схема взаимосвязи процессов, происходящих при выщелачивании АФС-матрицы в контакте с бентонитом с учетом формирования коррозионного слоя на поверхности стекломатрицы (Б)

Таблица 1. Параметризация некоторых членов уравнения (3) в модели эволюции глинистых материалов для бентонита месторождения «10-й Хутор». Кинетические константы (k) выражены в моль·м$^{-2}$·с$^{-1}$, а энергия активации (E_A) — в кДж·моль$^{-1}$

Минерал	S, м^2/г	$k_{25}^{нейтр}$	$E_{jA}^{нейтр}$	$k_{25}^{кисл}$	$E_{jA}^{кисл}$	n_j^{H+}	$k_{25}^{щелоч}$	$E_{jA}^{щелоч}$	n_j^{OH-}	$K_{осажд}$
Альбит	2	$5{,}1\cdot10^{-20}$	57	$8{,}5\cdot10^{-11}$	58	0,34	$1{,}4\cdot10^{-10}$	56	0,32	$2{,}15\cdot10^{-13}$
Иллит	30	$3{,}3\cdot10^{-17}$	34,6	$9{,}8\cdot10^{-12}$	36	0,52	$3{,}1\cdot10^{-12}$	48	0,38	$2{,}15\cdot10^{-15}$
Калиевый полевой шпат	1	$1{,}0\cdot10^{-14}$	31	$1{,}7\cdot10^{-11}$	43	0,27	$1{,}4\cdot10^{-11}$	31	0,25	$2{,}15\cdot10^{-13}$
Каолинит	5	$1{,}1\cdot10^{-14}$	38	$7{,}5\cdot10^{-12}$	43	0,51	$1{,}25\cdot10^{-11}$	46	0,58	$2{,}15\cdot10^{-14}$
Кварц	0,03	$6{,}4\cdot10^{-14}$	76,7				$1{,}92\cdot10^{-10}$	80	0,34	$2{,}15\cdot10^{-13}$
Смектит	40	$9{,}3\cdot10^{-15}$	63	$5{,}3\cdot10^{-11}$	54	0,69	$2{,}9\cdot10^{-12}$	61	0,34	$7{,}59\cdot10^{-13}$
Хлорит	1	$6{,}4\cdot10^{-17}$	16,4	$8{,}2\cdot10^{-9}$	17	0,28	$6{,}9\cdot10^{-9}$	16	0,34	$1{,}2\cdot10^{-12}$
Кальцит	0,7	$1{,}55\cdot10^{-6}$	14,4	0,5	14,4	1				$1{,}9\cdot10^{-3}$

Стекломатрица						
	$S_{конт.}$, м^2	$k_{25}^{нейтр}$	E_A	n_j^{H+}	k_1	k_2
Модель с учетом кинетики переходов твердых минеральных фаз бентонита						
Стекломатрица	0,4	$7{,}9\cdot10^{-5}$	17	−0,4	3000	3,12
Модель без учета кинетики переходов твердых минеральных фаз бентонита						
Стекломатрица	0,4	$1{,}4\cdot10^{-6}$	−17	−0,4	2000	2

параметры растворения стекломатрицы определялись согласно экспериментальному исследованию, проведенному в [6], эти показатели, принятые для бентонита месторождения «10-й Хутор», приведены в табл. 1.

Результаты моделирования

Моделирование выщелачивания АФС-матрицы в контакте с бентонитом на основе экспериментального исследования

Сопоставление данных моделирования изменения содержания твердых минеральных фаз бентонита и экспериментальных данных отображено на рис. 4. Сравнение результатов выщелачивания АФС-матрицы в контакте с бентонитом в разных моделях приведено на рис. 5. Прогнозируемые кривые выхода макрокомпонентов матрицы, натрия и фосфора, практически

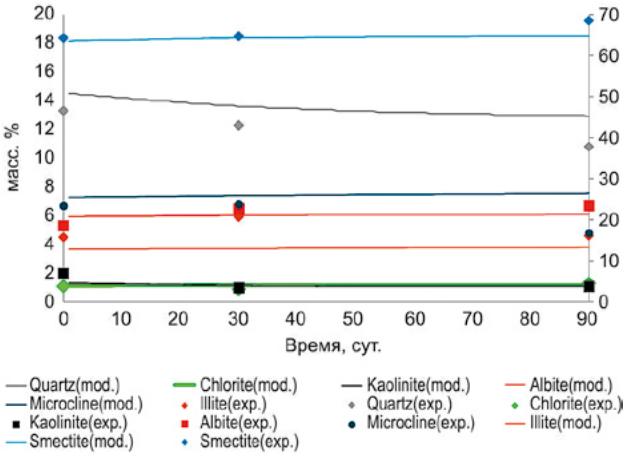

Рис. 4. Сопоставление данных моделирования изменения содержания твердых минеральных фаз бентонита месторождения «10-й Хутор» (для смектита ось справа), согласно экспериментальному исследованию в [16]

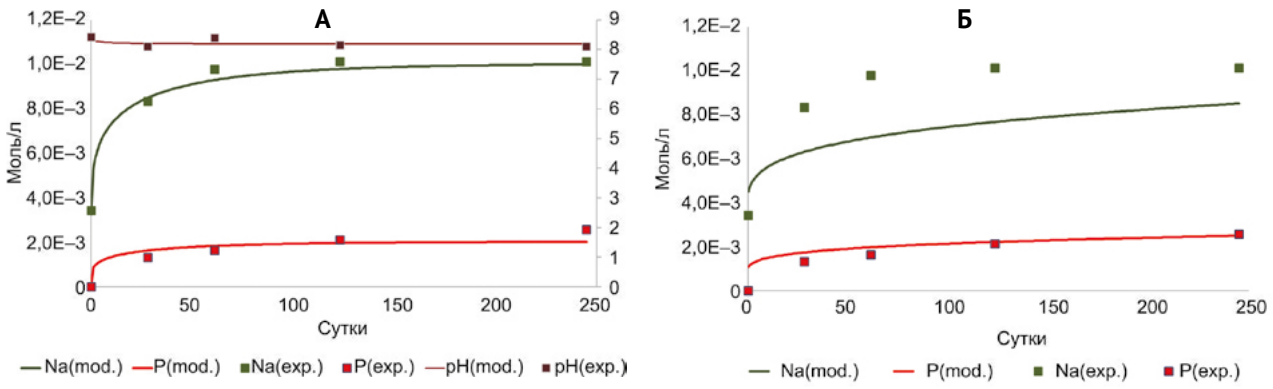

Рис. 5. Сравнение результатов моделирования выщелачивания АФС-матрицы в контакте с бентонитом в разных моделях: А — без учета кинетики трансформации фаз бентонита, Б — с учетом кинетики трансформации фаз бентонита

выходят на плато. Обменный сорбционный массив бентонита и кальцит служат источником кальция, а стекломатрица — фосфат-ионов. Процессы осаждения гиббсита, фосфатов кальция и других катионов, оксигидроксидных фаз, а также степень насыщения раствора по фосфату алюминия фактически контролируют растворение стекломатрицы. Модель без учета кинетики трансформации твердых минеральных фаз бентонита (рис. 5А) демонстрирует более точное соответствие расчетных и экспериментальных данных в области концентрации натрия, модель же с учетом кинетики трансформации фаз бентонита (рис. 5Б) показывает лучшее соответствие по концентрации фосфора.

Моделирование выщелачивания стекломатрицы в контакте с бентонитом на срок 500 лет

Проводился расчет эволюции фаз бентонита и его порового раствора в контакте с АФС-матрицей. Модельная колонка водонасыщенного бентонита разбита на 16 ячеек по 2,5 см. Выщелачивание происходит в первую из них, контактирующую со стекломатрицей.

Известно, что материал матриц при остывании и в процессе внутреннего облучения накапливает микродефекты, что может вызвать появление центров кристаллизации внутри стекла и его растрескивание (см. обзор [19]), а также увеличение площади поверхности стекломатрицы до 40 раз [20]. Это будет приводить к росту поверхности контакта с водой и, соответственно, ускоренному выходу компонентов стекломатрицы в раствор. В модели принято, что контактная площадь увеличивалась в 40 раз по сравнению с геометрической для учета эффекта растрескивания. При расчете выхода компонентов матрицы значение эффективного коэффициента диффузии для обводненного бентонита взяли равным $3 \cdot 10^{-11}$ м^2/с. При моделировании выщелачивания с расширенным учетом химических процессов проводились следующие два типа симуляций:

1. Рассматривается кинетика растворения стекломатрицы, а также содержащийся в бентонитовом буфере кальцит, согласно термодинамическому закону, без учета кинетики переходов других фаз бентонита.

2. Производится учет кинетики выщелачивания как стекломатрицы, так и основных фаз бентонита (для первой контактной с АФС-матрицей ячейки — по всем фазам, для оставшихся 15 — только для кальцита).

Результаты моделирования представлены на рис. 6. Заметно уменьшение скорости выщелачивания со временем. Суммарные массы

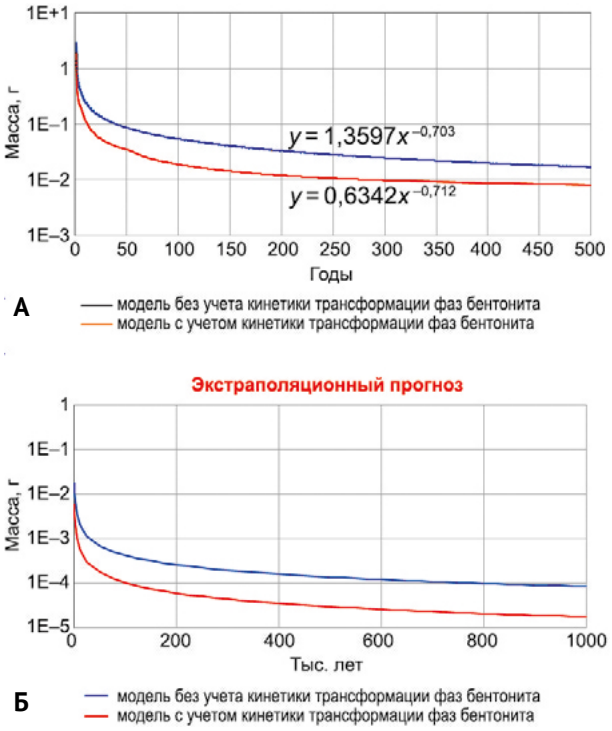

Рис. 6. Зависимость массы растворенной АФС-матрицы от времени: А — результаты моделирования и Б — их экстраполяция на 1 млн лет

трансформированной (подвергнувшейся растворению) стекломатрицы за 500 лет составили (на 100 см^2 ее геометрической поверхности):

- симуляция 1: 26,3 г;
- симуляция 2: 9,82 г.

Были получены уравнения зависимости трансформации массы стекломатрицы во времени (на 100 см^2 ее геометрической поверхности), приведенные на рис. 6А, которые были экстраполированы на более долгие сроки (рис. 6Б).

Для модели без учета кинетики зависимость растворенной массы АФС, m (граммы), от времени t (годы):

$$m = 1{,}3597 t^{-0{,}703}, \quad (4)$$

для модели с учетом кинетики трансформации фаз бентонита:

$$m = 0{,}6342 t^{-0{,}712}. \quad (5)$$

Прогнозирование переноса радионуклидов при моделировании выщелачивания из АФС-матрицы

Полученные данные были использованы в рамках действующей модели для оценок безопасности ПГЗРО, в которой учитываются процессы выхода радионуклидов из остеклованных ВАО, их проникновение через ИББ и ближнюю зону ПГЗРО, а также распространение в геосфере и биосфере с финальной оценкой радиационного воздействия на критические группы

населения. Целью проведенного анализа являлось сравнение влияния на результаты разных предположений о скорости выхода радионуклидов из АФС-матрицы остеклованных ВАО. В данных расчетах защитные свойства контейнера не учитываются, и ожидается, что выход радионуклидов из остеклованных ВАО произойдет в начальный момент времени. В базовом варианте модели предполагается постоянная относительная скорость растворения матрицы $\lambda = 1{,}34 \cdot 10^{-4}$ год$^{-1}$, которая была получена из результатов краткосрочных (несколько месяцев) экспериментов по растворению модельных образцов АФС и допущения об увеличении площади их поверхности в 10 раз за счет растрескивания. В альтернативных версиях выщелачивание АФС моделировалось численно на основе результатов проведенных выше расчетов.

В рамках разработанной модели выход радионуклидов происходит в слой воды, соответствующий объему незаполненного пространства контейнера. Далее, их распространение описывается диффузией через цилиндрический слой бентонита толщиной 36 см, где для рассматриваемых радионуклидов учитываются пределы растворимости твердых минеральных фаз индивидуальных радионуклидов и их сорбция на бентоните в предположении постоянных значений коэффициентов межфазного распределения, K_d. Некоторые параметры для радионуклидов, рассмотренных в данной версии модели, приведены в табл. 2. Отметим, что коррозионные свойства контейнера не учитывались в модели по следующим соображениям: с одной стороны, продукты коррозии железа стального контейнера обладают мощными сорбционно-осадительными свойствами по отношению к ряду радионуклидов, особенно по отношению к ТУЭ и РЗЭ, с другой стороны, учет дополнительной сорбции приведет к еще меньшей скорости выхода радионуклидов при выщелачивании стекломатрицы. Задачей же авторов было получение консервативных оценок, используемых при анализе безопасности.

Таблица 2. Параметры активности радионуклидов в стекломатрице, предельные растворимости их фаз и значения K_d в бентонитовом буфере

Нуклид	Удельная активность, Бк/кг (остеклованные ВАО)	Предел растворимости индивидуальных фаз радионуклидов в поровой воде бентонита, моль/м^3	K_d, м^3/кг
^{79}Se	$1{,}3 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^{-6}$	0
^{99}Tc	$1{,}4 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^{-6}$	63
^{129}I*	$2 \cdot 10^4$	10^{-5}	0
^{135}Cs	$1{,}1 \cdot 10^7$	∞	0,5
^{238}U	$5{,}3 \cdot 10^4$	410^{-6}	63
^{234}U**	0	$4 \cdot 10^{-6}$	63
^{230}Th**	0	$7 \cdot 10^{-4}$	63
^{226}Ra**	0	$2 \cdot 10^{-8}$	0,045

*Предполагается нахождение ^{129}I в АФС-матрице в форме AgI (ядра серебра обладают значительным выходом при делении, и данное соединение рассматривается как наиболее вероятное для присутствия иода в остеклованных ВАО [23]).
**Дочерние радионуклиды ^{238}U.

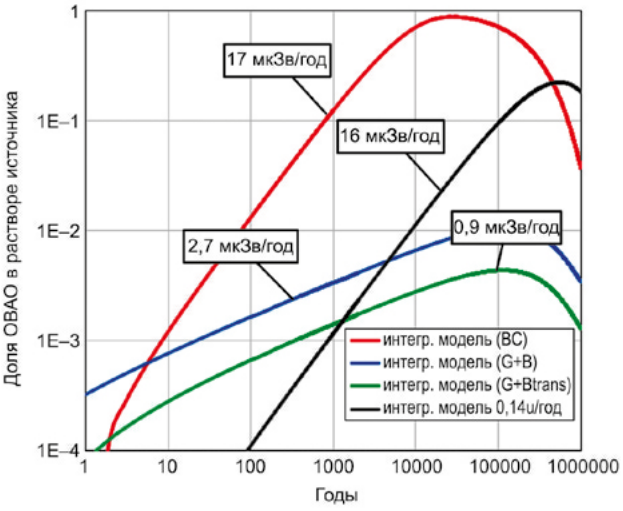

Рис. 7. Зависимости исходной массовой доли АФС-матрицы в зоне растворения источника: BC — базовый вариант; G+B — без учета кинетики трансформаций бентонита; G+Btrans — с учетом кинетики и экстраполяцией на большой срок; 0,14 мкм/год — постоянная скорость растворения АФС-матрицы по объектам-аналогам [21]. На выносках — ожидаемые максимальные годовые дозы для взрослого населения

На рис. 7 показаны зависимости от времени доли исходной массы АФС-матрицы, растворенной в слое окружающей ее воды, для разных предположений о скорости ее выщелачивания. В базовом варианте, включающем консервативную модель источника, в раствор за весь период моделирования может переходить более 90 % массы АФС-матрицы. При моделировании растворения стекломатрицы с учетом химических реакций и образования вторичных фаз в выщелат попадают доли процента — проценты ее массы. Для сравнения на рис. 7 также приведена кривая, соответствующая постоянной линейной скорости растворения АФС-матрицы (0,14 мкм/год), полученной по объектам-аналогам [21] (отметим, что этот показатель близок к значению скорости выщелачивания боросиликатного стекла К-26 в ненасыщенных условиях — 0,1 мкм/год [22]). В выносках на кривых

рис. 7 приведены максимальные значения ожидаемых годовых доз на критическую группу населения для рассматриваемой версии модели.

На рис. 8 приведены потоки рассмотренных радионуклидов за пределы бентонитового барьера в интегральной модели при базовом варианте и в модели с учетом химических процессов и кинетики трансформации фаз бентонита (Симуляция 2). Видно, что потоки изотопов снижаются по сравнению с базовым вариантом.

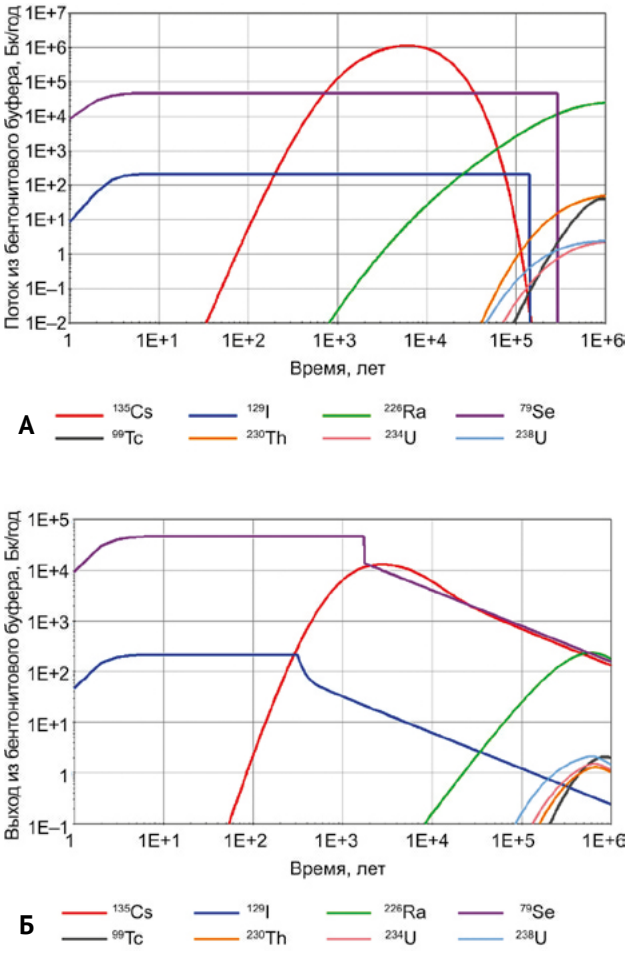

Рис. 8. Сравнение потоков радионуклидов через бентонитовый барьер для базового варианта — А и более реалистичного, с учетом взаимодействия выщелатов АФС-матрицы с бентонитом — Б

Интересным является рассмотрение выхода фосфора вследствие его биотической активности, что важно для оценки биогенных процессов [23], и оценки осаждения фосфатных фаз в массиве бентонита и на материале трещин — можно отметить, что его выход также замедляется (рис. 9). Повышенные концентрации фосфора и натрия прогнозируются на ранних сроках — до 1 000 лет. Именно в этот период времени будет наблюдаться стимулирование биотической активности этими элементами.

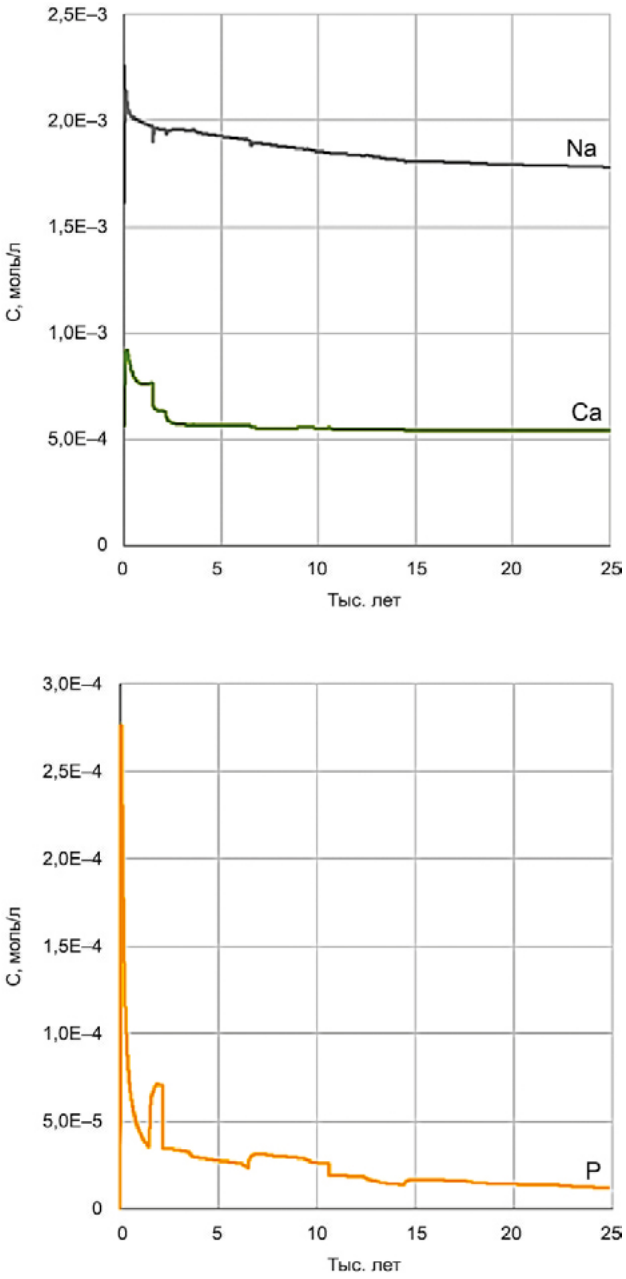

Рис. 9. Рассчитанные концентрации в воде фосфора, натрия и кальция на внешней границе бентонитового барьера

Обсуждение/ Выводы

В данной работе на основе литературных данных и натурных экспериментов проанализировано влияние химических процессов на скорость выщелачивания АФС-матрицы остеклованных РАО в контакте с бентонитом. В рамках термодинамической модели, реализованной на расчетном коде геохимического моделирования PhreeqC, проведен учет воздействия химического состава раствора, контактирующего с АФС-матрицей, насыщения по контролирующей ее растворение фазе (был выбран фосфат алюминия, $AlPO_4$) и наличия осажденных вторичных фаз на скорость выщелачивания

стекломатрицы. Необходимо указать, что в результате образования новых вторичных фаз будут не только изменяться свойства контактирующего бентонита, включая его способность к набуханию и водопроводимость, но также будет происходить захват выщелачивающихся из матрицы радионуклидов в процессе (со)осаждения, что может привести к их дополнительной фиксации. Предварительные результаты показывают, что учет в модели протекающих химических процессов при выщелачивании АФС-матрицы способен привести к существенному уменьшению скорости и доли выхода радионуклидов за пределы системы инженерных барьеров и снижению потенциального радиационного воздействия ПГЗРО на население более чем на порядок величины по сравнению с результатами модели, не учитывающей эти химические процессы. Существенное потенциальное влияние рассмотренных эффектов на результат конечных оценок безопасности свидетельствует о необходимости продолжения модельных оценок с постановкой целевых экспериментов выщелачивания матриц РАО в контакте с бентонитом.

Литература

1. НП-055-14. Захоронение радиоактивных отходов. Принципы, критерии и основные требования безопасности.
2. *Вашман А. А., Демин А. В., Крылова Н. В. и др.* Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / Под ред. А. А. Вашмана, А. С. Полякова. — М. : ЦНИИатоминформ, 1997. 172 с.
3. *Крупская В. В. и др.* Обоснование выбора глинистых материалов для разработки инженерных барьеров безопасности при изоляции РАО в ПГЗРО на участке недр «Енисейский» // Радиоактивные отходы. 2023. № 2 (23). С. 98—112. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-2-98-112.
4. РБ-003-21. Руководство по безопасности при использовании атомной энергии «Оценка долговременной безопасности пунктов глубинного захоронения радиоактивных отходов».
5. *Крючков Д. В., Болдырев К. А.* Принципы комплексного учета процессов эволюции инженерных барьеров безопасности при оценке распространения радионуклидов за пределы объекта // Радиоактивные отходы. 2019. № 4 (9). С. 106—115. DOI: 10.25283/2587-9707-2019-4-106-115.
6. *Boldyrev K. A., Martynov K. V., Kryuchkov D. V. et al.* Numerical Modeling of Leaching of Aluminophosphate Glass in the Batch Mode in the Presence of Bentonite // Radiochemistry. 2019. Vol. 61. Pp. 612—618. DOI: 10.1134/S1066362219050151.
7. *Болдырев К. А.* Моделирование выщелачивания алюмофосфатного стекла в присутствии бентонита // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2024. № 1. С. 23—32. DOI: 10.31857/S0869780924010031.
8. *Grambow B.* A general rate equation for nuclear waste glass corrosion // MRS Online Proceedings Library (OPL). 1984. Vol. 44. P. 15.
9. *Abraitis P. K. et al.* The kinetics and mechanisms of simulated British Magnox waste glass dissolution as a function of pH, silicic acid activity and time in low temperature aqueous systems // Applied Geochemistry. 2000. Vol. 15. No. 9. Pp. 1399—1416. DOI: 10.1016/S0883-2927(99)00118-3.
10. *Grambow B., Müller R.* First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment // Journal of Nuclear Materials. 2001. Vol. 298. No. 1—2. Pp. 112—124. DOI: 10.1016/S0022-3115(01)00619-5.
11. PNNL-19736: Integrated Disposal Facility FY2010 Glass Testing Summary Report. 2010.
12. *Bacon D. H., Ojovan M. I., McGrail P., Ojovan N. V.* Vitrified waste corrosion rates from field experiment and reactive transport modeling // Proc. ICEM'03: 9th Int. Conf. on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management. Oxford (England), Examination Schools, Sept. 21—25, 2003.
13. PNNL-13369: Waste Form Release Calculations for the 2001 Immobilized Low-Activity Waste Performance Assessment. 2001.
14. *Соболев И. А., Ожован М. И., Щербатова Т. Д., Батюхова О. Г.* Стекла для радиоактивных отходов. — М. : Энергоатомиздат, 1999. 240 с.
15. *Vernaz E., Gin S., Jégou C., Ribet I.* Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling // Journal of Nuclear Materials. 2001. Vol. 298. Iss. 1—2. Pp. 27—36. DOI: 10.1016/S0022-3115(01)00643-2.
16. *Morozov I. et al.* Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments // Applied Sciences. 2022. Vol. 12. No. 6. P. 3074. DOI: 10.3390/app12063074.
17. *Parkhurst D. L. et al.* User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. 1999.
18. *Marty N. C. M. et al.* A database of dissolution and precipitation rates for clay-rocks minerals // Applied Geochemistry. 2015. Vol. 55. Pp. 108—118. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.10.012.
19. *Donald I. W., Metcalfe B. L., Taylor R. N. J.* The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses // Journal of materials science. 1997. Vol. 32. No. 22. Pp. 5851—5887.

20. *Godon N., Gin S., Minet Y., Grambow B., Lemmens K., Aertsens M.* Reference report on the state of the art of glass properties and glass alteration during long term storage and under disposal conditions. Deliverable 1.1.1 of RTD component 1, Part I. NF-PRO project with the European commission (Contract Number: FI6W-CT-2003-02389), 2005.
21. *Соболев Д. А., Болдырев К. А.* Исследование природных и археологических аналогов для материалов ИББ // Радиоактивные отходы. 2024. № 2 (27). С. 108—117. DOI: 10.25283/2587-9707-2024-2-108-117.
22. Ojovan M. I. et al. Corrosion of alkali–borosilicate waste glass K-26 in non-saturated conditions // Journal of Nuclear Materials. 2005. Vol. 340. No. 1. Pp. 12—24. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.10.095.
23. *Bernard-Mozziconacci O., Devisme F., Marignier J.-L., Belloni J.* Colloidal silver iodide characterization within the framework of nuclear spent fuel dissolution / Proceedings of the ATALANTE 2004 conference, Nimes, June 21—25, 2004.
24. *Abramova E., Popova N., Artemiev G., Boldyrev K., Kazakov K., Kryuchkov D., Safonov A.* Biological factors affecting the evolution of safety barrier materials in the Yeniseisky deep geological repository // Engineering Geology. 2023. Vol. 312. P. 106931. DOI: 10.1016/j.enggeo.2022.106931.

Информация об авторах

Болдырев Кирилл Александрович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: kaboldyrev@ibrae.ac.ru.

Богатов Сергей Александрович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: sbg@ibrae.ac.ru.

Библиографическое описание статьи

Болдырев К. А., Богатов С. А. Моделирование выхода радионуклидов из АФС-матрицы с учетом химических процессов // Радиоактивные отходы. 2024. № 4 (29). С. 95—105. DOI: 10.25283/2587-9707-2024-4-95-105.

MODELLING OF RADIONUCLIDE RELEASE FROM ALUMINIUM PHOSPHATE GLASS MATRIX CONSIDERING CHEMICAL PROCESSES

Boldyrev K. A., Bogatov S. A.

Nuclear Safety Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Article received on July 18, 2024

The article investigates the mechanisms responsible for aluminum phosphate glass matrix (APM) leaching and quantifies the corresponding release of radionuclides beyond the system of engineered barriers of the deep geological repository (DGR) for radioactive waste. The paper considers a bentonite clay-based material as a buffer material. The leaching model of the APM was developed on the basis of an experimental study with account taken of the kinetics of leaching, surface blocking made by secondary solid mineral phases of the interaction of leached glass matrix with water and contacting bentonite.

Keywords: *migration of radionuclides, modeling, radioactive waste, leaching, bentonite, DGR, PhreeqC.*

References

1. NP-055-14. *Zakhoronenie radioaktivnyh othodov. Printsipy, kriterii i osnovnye trebovaniya bezopasnosti* [Disposal of Radioactive Waste. Principles, Criteria and General Safety Requirements].
2. Vashman A. A., Demin A. V., Krylova N. V. et al. *Fosfatnyye stekla s radioaktivnymi otkhodami* [Phosphate glasses with radioactive waste]. Edt. by Vashman A. A., Polyakov A. S. Moscow, TSNIIatominform Publ., 1997. 172 p.
3. Krupskaya V. V., Tyupina E. A., Zakusin S. V., Ilina O. A., Saveleva E. A. Obosnovanie vybora glinistyh materialov dlya razrabotki inzhenernyh bar'erov bezopasnosti pri izolyatsii RAO v PGZRO na uchastke nedr «Enisejskij» [On the feasibility assessment of clay material application in the development of engineered safety barrier designs for deep geological RW disposal at the Yeniseiskiy site]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste,* 2023, no. 2 (23), pp. 98—112. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-2-98-112.
4. RB-003-21. *Rukovodstvo po bezopasnosti pri ispol'zovanii atomnoj energii "Otsenka dolgovremennoj bezopasnosti punktov glubinnogo zahoroneniya radioaktivnyh othodov"* [SG-003-21. Safety Guidelines for the use of atomic energy "Assessment of the long-term safety of radioactive waste disposal facilities"].
5. Kryuchkov D. V., Boldyrev K. A. Printsipy kompleksnogo ucheta protsessov ehvolyutsii inzhenernykh bar'erov bezopasnosti pri otsenke rasprostraneniya radionuklidov za predely ob"ekta [Principles Ensuring Comprehensive Accounting of Processes Associated with Engineered Safety Barriers' Evolution: Assessing Radionuclide Spread Beyond Site Boundaries]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste,* 2019, no. 4 (9), pp. 106—115. DOI: 10.25283/2587-9707-2019-4-106-115.
6. Boldyrev K. A., Martynov K. V., Kryuchkov D. V. et al. Numerical Modeling of Leaching of Aluminophosphate Glass in the Batch Mode in the Presence of Bentonite. *Radiochemistry,* 2019, vol. 61, pp. 612—618. DOI: 10.1134/S1066362219050151.
7. Boldyrev K. A. Modelirovaniye vyshchelachivaniya alyumofosfatnogo stekla v prisutstvii bentonita [Simulation of aluminophosphate glass leaching in the presence of bentonite]. *Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya — Environmental Geoscience,* 2024, no. 1, pp. 23—32. DOI: 10.31857/S0869780924010031.
8. Grambow B. A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. *MRS Online Proceedings Library (OPL),* 1984, vol. 44. p. 15.
9. Abraitis P. K. et al. The kinetics and mechanisms of simulated British Magnox waste glass dissolution as a function of pH, silicic acid activity and time in low temperature aqueous systems. *Applied Geochemistry,* 2000, vol. 15, no. 9, pp. 1399—1416. DOI: 10.1016/S0883-2927(99)00118-3.
10. Grambow B., Müller R. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *Journal of Nuclear Materials,* 2001, vol. 298, no. 1—2, pp. 112—124. DOI: 10.1016/S0022-3115(01)00619-5.
11. PNNL-19736: Integrated Disposal Facility FY2010 Glass Testing Summary Report. 2010.
12. Bacon D. H., Ojovan M. I., McGrail P., Ojovan N. V. Vitrified waste corrosion rates from field experiment and reactive transport modeling. *Proc. ICEM'03: 9th Int. Conf. on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management.* Oxford (England), Examination Schools, Sept. 21—25, 2003.
13. PNNL-13369: Waste Form Release Calculations for the 2001 Immobilized Low-Activity Waste Performance Assessment. 2001.
14. Sobolev I. A., Ozhovan M. I., Sherbatov T. D., Batyukhova O. G. *Stekla dlya radioaktivnyh othodov* [Glasses for radioactive waste]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1999. 240 p.
15. Vernaz E., Gin S., Jégou C., Ribet I. Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling. *Journal of Nuclear Materials,* 2001, vol. 298, iss. 1—2, pp. 27—36. DOI: 10.1016/S0022-3115(01)00643-2.
16. Morozov I. et al. Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments. *Applied Sciences,* 2022, vol. 12, no. 6, p. 3074. DOI: 10.3390/app12063074.
17. Parkhurst D. L. et al. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. 1999.
18. Marty N. C. M. et al. A database of dissolution and precipitation rates for clay-rocks minerals. *Applied Geochemistry,* 2015, vol. 55, pp. 108—118. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.10.012.
19. Donald I. W., Metcalfe B. L., Taylor R. N. J. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. *Journal of materials science,* 1997, vol. 32, no. 22, pp. 5851—5887.
20. Godon N., Gin S., Minet Y., Grambow B., Lemmens K., Aertsens M. Reference report on the state of the art of glass properties and glass alteration during long term storage and under disposal conditions. Deliverable 1.1.1 of RTD component 1, Part I. NF-PRO project with the European commission (Contract Number: FI6W-CT-2003-02389), 2005.
21. Sobolev D. A., Boldyrev K. A. Issledovanie prirodnykh i arkheologicheskikh analogov dlya materialov IBB [EBS Materials: Study of their Natural and

Archeological Analogues]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste,* 2024, no. 2 (27), pp. 108—117. DOI: 10.25283/2587-9707-2024-2-108-117.
22. Ojovan M. I. et al. Corrosion of alkali–borosilicate waste glass K-26 in non-saturated conditions. *Journal of Nuclear Materials,* 2005, vol. 340, no. 1, pp. 12—24. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.10.095.
23. Bernard-Mozziconacci O., Devisme F., Marignier J.-L., Belloni J. Colloidal silver iodide characterization within the framework of nuclear spent fuel dissolution / *Proceedings of the ATALANTE 2004 conference,* Nimes, June 21—25, 2004.
24. Abramova E., Popova N., Artemiev G., Boldyrev K., Kazakov K., Kryuchkov D., Safonov A. Biological factors affecting the evolution of safety barrier materials in the Yeniseisky deep geological repository. *Engineering Geology,* 2023, vol. 312, p. 106931. DOI: 10.1016/j.enggeo.2022.106931.

Information about the authors

Boldyrev Kirill Aleksandrovich, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulskaya st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: kaboldyrev@ibrae.ac.ru.

Bogatov Sergey Aleksandrovich, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulskaya st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: sbg@ibrae.ac.ru.

Bibliographic description

Boldyrev K. A., Bogatov S. A. Modelling of Radionuclide Release from Aluminium Phosphate Glass Matrix Considering Chemical Processes. *Radioactive Waste,* 2024, no. 4 (29), pp. 95—105. DOI: 10.25283/2587-9707-2024-4-95-105. (In Russian).