DOI: 10.25283/2587-9707-2025-3-96-107 УДК 542.61:666

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА В ПРИСУТСТВИИ БЕНТОНИТА

К. А. Болдырев[1], Д. А. Соболев[1], К. В. Мартынов[2]

[1] Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва

[2] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва

Статья поступила в редакцию 29 мая 2025 г.

Представлена численная кинетическая модель выщелачивания боросиликатной стекломатрицы в присутствии бентонита, учитывающая кинетику выщелачивания матрицы и ингибирование поверхности вторичными продуктами ее трансформации, а также скорость трансформации фаз бентонита и сорбционные процессы. Исследование основано на результатах эксперимента. Моделирование химических процессов проведено в расчетном коде PhreeqC. Модель может быть адаптирована под различные исходные данные как по составу стекломатрицы, так и по составам бентонита и подземных вод участка захоронения. Она может служить основой для моделирования миграции выщелачиваемых радионуклидов за пределы инженерных барьеров.

Ключевые слова: *радиоактивные отходы, стекломатрица, боросиликатное стекло, радионуклиды, инженерные барьеры безопасности, бентонит, выщелачивание, сорбция, PhreeqC.*

Введение

Остекловывание радиоактивных отходов (РАО) уже несколько десятилетий применяется во Франции, Великобритании, Российской Федерации, Соединенных Штатах и других странах, (табл. 1) [1], [2]. Большинство стран используют боросиликатные стекла (БСС), кроме РФ, где на промышленной основе применяется алюмофосфатное стекло (АФС) вследствие особенностей состава РАО. На предприятии ФГУП «ПО «Маяк» в 2028 г. планируется создание нового комплекса, способного остекловывать с применением боросиликатной матрицы различные по составу жидкие высокоактивные отходы. Для отверждения жидких ВАО от переработки облученного ядерного топлива энергетических реакторов ВВЭР и БН предполагается использовать малогабаритные плавители [3].

Планируемая изоляция остеклованных РАО в пунктах глубинного захоронения (ПГЗРО) обусловливает необходимость оценки выщелачивания стекломатриц в течение длительного периода времени. В РФ высокоактивные РАО предполагается поместить в проектируемый ПГЗРО на участке «Енисейский» [4] в южной части Красноярского края с целью окончательной изоляции от внешней среды. В качестве материала одного из инженерных барьеров безопасности рассматривается бентонит. Таким образом, разработка модели выщелачивания боросиликатной матрицы в присутствии бентонита для обеспечения детализированных расчетов долговременной безопасности пунктов захоронения радиоактивных отходов становится весьма актуальной.

Таблица 1. Список стран и репрезентативные названия некоторых стекол, производимых в этих странах, [2]

Страна	Название стекломатрицы	Тип
Бельгия	SM513, SM539	Боросиликатная
Великобритания	MWBlend, MWMagnox, CaZnMagnox	Боросиликатная
Германия	GPWAK1	Боросиликатная
Индия	IR110, IR111, WTR–62, SM-44	Боросиликатная
КНР	VPC	Боросиликатная
Республика Корея	DG2, AG8W1, SGglass	Боросиликатная
Российская Федерация	K-26	Алюмофосфатная
Словацкая Республика	ChrompikIII	Боросиликатная
США	DWPF, LAWA44, HAN28F, SON68, ISG, EAGlass	Боросиликатная
Франция	R7/T7, AVM	Боросиликатная
Япония	P0798	Боросиликатная

При выщелачивании происходит комплекс процессов, таких как гидролиз силикатов, образование геля кремневой кислоты, а также силикатов элементов составляющих стекла (вторичных минеральных фаз), что приводит к формированию на поверхности стекломатрицы измененного поверхностного слоя (ИПС). Толщина и свойства ИПС (состав, его равномерность распределения и др.) определяют скорость выщелачивания. В работе [5], посвященной изучению ИПС при выщелачивании БСС, в которые были включены модельные ВАО, показано быстрое формирование ИПС при повышенных температурах выщелачивания. Выводы работы [6], посвященной экспериментальному исследованию выщелачивания БСС, содержащих модельные ВАО, в минерализованной воде гранитоидной формации, указывают на пассивацию поверхности ИПС вторичными минеральными фазами. В работе [7] отмечено, что формирование ИПС является более сложным процессом, чем простое осаждение из раствора. Отмечено, что такие элементы как Al, Ca, Zr влияют на остаточную скорость растворения БСС, что может быть связано с реорганизацией самого аморфного слоя [8],[9]. В работе [10] приведены результаты синтеза и последующего экспериментального модельного выщелачивания боросодержащих стекол в условиях, прогнозируемых авторами для глубинного захоронения.

К настоящему моменту разработан ряд моделей выщелачивания стекломатриц (например, [11]—[18]), в том числе с учетом контакта с бентонитом (например, [19], [20]). В основном они описывают процесс растворения боросиликатных стекломатриц, как основных стекол, включающих РАО. Одной из значимых моделей выщелачивания БСС является модель GRAAL (Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer — реакционная способность стекла с учетом измененного слоя). Она рассматривается как подход к моделированию выщелачивания стекла с учетом процессов ингибирования (пассивации) его поверхности. Модель выщелачивания, рассмотренная в работе [21], учитывает: расчет химических процессов в растворе, перенос воды и ионов путем конвекции или диффузии, а также диффузию элементов через ИПС, при этом достигнуто весьма удовлетворительное соответствие экспериментальных и модельных данных. Предложена модель [22], предполагающая, что конгруэнтное растворение материала стекломатрицы и последующее осаждение кремнекислоты из пересыщенного раствора наблюдаются одновременно на границе контакта «матрица – ИПС», а этот процесс является основным регулирующим скорость выщелачивания во времени. В исследовании [23] моделируется выщелачивание БСС с помощью расчетного кода PhreeqC [24], результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [25].

Целью данной работы являлось создание модели выщелачивания в контакте с бентонитом для прогнозного моделирования выхода радионуклидов. В связи с этим были поставлены следующие задачи:

- создание методологии моделирования выщелачивания БСС;
- создание самой модели выщелачивания БСС;
- моделирование лабораторного эксперимента.

Материалы и методы экспериментов

Результаты экспериментов по изучению выщелачивания модельного БСС с имитаторами элементов РАО в статическом режиме в присутствии бентонита приведены в работе [10]. Для текущего исследования в модели были использованы два состава боросиликатных стекол БС-1 и БС-2 (табл. 2). Стеклофритта базовых составов была получена от АО «РИ» (образец БС-1) и от АО «ВНИИНМ» (образец БС-2) [10], имела плотность не менее (2,76 ± 0,01) г/см^3.

Таблица 2. Компонентный (в оксидах) состав стекла с включенными имитаторами РАО, БС-1 и БС-2, приведенный к 100 % масс.

Боросиликатное стекло-1 (БС-1)																				
Оксид	Li_2O_3	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Cr_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	NiO	Rb_2O	SrO	Y_2O_3	ZrO_2	MoO_3	Cs_2O	BaO	La_2O_3	Ce_2O_3	Nd_2O_3
Среднее	2,80	16,57	11,20	1,63	47,13	2,22	0,65	2,20	0,26	0,14	0,06	1,39	0,44	1,91	0,32	1,72	1,86	6,33	0,08	1,08
Станд. откл.	–	0,52	0,55	0,09	1,97	0,15	0,03	0,16	0,10	0,08	0,01	0,28	0,13	0,24	0,24	0,17	0,11	0,44	0,04	0,26

Боросиликатное стекло-2 (БС-2)											
Оксид	B_2O_3	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	Cr_2O_3	FeO
Среднее	15,76	23,20	3,01	9,99	33,41	1,49	0,30	1,29	2,49	0,21	4,13
Станд. откл.	0,28	0,55	0,10	0,08	0,38	0,11	0,16	0,09	0,13	0,12	0,11
Оксид	SeO_2	SrO	ZrO_2	MoO_3	RuO_2	Rh_2O_3	PdO	Cs_2O	BaO	La_2O_3	UO_2
Среднее	0,58	0,62	0,21	0,39	0,03	0,13	0,08	0,68	0,08	1,19	0,74
Станд. откл.	0,03	0,03	0,17	0,02	0,04	0,09	0,02	0,04	0,02	0,14	0,01

Таблица 3. Элементный состав и значение pH модельных растворов подземной воды и бентонитовой воды , мг/л, согласно [10], [26]

Компонент	Концентрация, мг/л	
	Подземная вода [26]	Бентонитовая вода, [10]
pH	7,5	8,92
Na^+	32,2	102
Mg^{2+}	12,0	2,4
Ca^{2+}	48,4	5,4
K^+	4,5	6,7
SO_4^{2-}	15,6	43
HCO_3^-	200,8	
CO_3^{2-}	5,7	
Cl^-	25,3	
$Fe_{(общ)}$		0,022
Si		4,1
Sr		0,21

В [10] в качестве модельной воды использовалась вода, синтезированная в соответствии с составом подземной воды, согласно [26]. Для моделирования порового раствора бентонита был использован сухой дисперсный глинистый материал ХБГП, полученный из месторождения бентонита «10-й Хутор», предоставленный ООО «Бентонит Хакасии» (г. Черногорск), имеющий следующий минеральный состав, приведенный в масс. %: монтмориллонит — 71, кварц — 12, плагиоклаз — 5, калиевый полевой шпат — 4, каолинит — 4, кальцит — 3, иллит — 1, пирит — следовое количество. Минеральный состав определялся методом количественного рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра X'Pert PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) в ФГБУ «ВИМС» (г. Москва) [10].

Элементный состав подземной воды и бентонитовой воды (модельной подземной воды, выдержанной в контакте с бентонитом в течение 28 суток) месторождения «10-й Хутор» представлен в табл. 3.

Экспериментальное выщелачивание модельных боросиликатных стекол проводилось в статических условиях без смены раствора, в модельной подземной воде, в присутствии бентонита, при температуре 25 ° в течение 220 суток.

Модель выщелачивания из боросиликатного стекла

В основе модели лежит принятая в работе [20] последовательность моделирования выщелачивания алюмофосфатной матрицы (АФС), основанная на зависимости скорости выщелачивания от контактной площади поверхности стекла и отдаленности системы от равновесия по контролирующей растворение минеральной фазе, при этом также производится учет ингибирования вторичными фазами. Укажем, что разработанный подход интегрирует эксперимент, геохимическое моделирование и численные методы, однако при этом не рассматривали какие-либо эффекты, связанные с возможными зависимостями коэффициентов диффузии ионов от концентрации. В работе сравнивались результаты моделирования с экспериментальными данными по выщелачиванию, измерения концентраций элементов в растворе осуществлялись через определенные промежутки времени, и на основе этого проводилась калибровка параметров модели.

Основные аспекты методологии включают:

1. Использование экспериментальной базы при создании модели:
   - учет исходных параметров экспериментального выщелачивания, определенных в работе [10];
   - замеры кинетики выщелачивания в лабораторных условиях (концентрации компонентов стекломатрицы, pH раствора в ходе выщелачивания).
2. Математическая модель, включающая учет следующих химических процессов при использовании специализированного ПО (PhreeqC):
   - растворение стекломатрицы;
   - учет сорбционных процессов — обмен ионами между раствором и бентонитом;
   - формирование ИПС на поверхности стекла;
   - учет кинетики процессов (выщелачивания, реакций переходов минеральных фаз бентонита).
3. Калибровка и валидация результатов.

Роль бентонита в ходе выщелачивания может быть описана следующим образом:

- влияние на концентрации катионов щелочных и щелочноземельных металлов в растворе в ходе ионного обмена, что может повлиять на скорость выщелачивания;
- буферирование pH раствора, влияющее на химические равновесия, в том числе и на кинетику растворения стекломатрицы и трансформации фаз бентонита;
- образование малорастворимых фаз с радионуклидами, содержащимися в стекломатрице.

Схема учета в модели процессов представлена на рис. 1.

Исходя из того, что исследуемые стекла имеют состав, представленный в табл. 2, а условный 1 псевдомоль стекла имеет массу в 25 граммов, состав образцов может быть выражен как:

БС-1:

$Li_{0,0469}\,B_{0,1091}\,Na_{0,1039}\,Al_{0,0087}\,Si_{0,1978}\,Ca_{0,0089}\,Cr_{0,0019}\,Mn_{0,0058}\,Fe_{0,0009}\,Ni_{0,0004}\,Rb_{0,0002}\,Sr_{0,0021}\,Y_{0,0008}\,Zr_{0,0039}\,Mo_{0,0005}\,Cs_{0,003}\,Ba_{0,0021}\,La_{0,0091}\,Ce_{0,0005}\,Nd_{0,0013}\,O_{0,71}$;

БС-2:

$B_{0,11364}\,Na_{0,19355}\,Mg_{0,01259}\,Ca_{0,00651}\,Al_{0,04657}\,Si_{0,17083}\,P_{0,00179}\,K_{0,00493}\,Fe_{0,01}\,Sr_{0,00007}\,Zr_{0,00043}\,Mo_{0,00049}\,Ru_{0,00043}\,Rh_{0,00016}\,Pd_{0,00035}\,Cs_{0,00043}\,Ba_{0,00016}\,La_{0,00104}\,U_{0,000002}\,O_{0,725}$.

В качестве модельного допущения принято, что все компоненты стекломатрицы выщелачиваются в раствор с одинаковой скоростью, таким образом, в начальный период выщелачивания осуществляется конгруэнтное растворение матрицы, однако скорость растворения корректируется после каждого временного шага, принимая во внимание изменение концентраций ионов в растворе за счет образования вторичных фаз, сорбции, а также растворения и трансформации минеральных фаз бентонита. Вследствие этого реализуется инконгруэнтный характер растворения стекломатрицы (схематически учет инконгруэнтности в модели отображен на рис. 1А [27], на рис. 1Б приведена схема учета протекающих

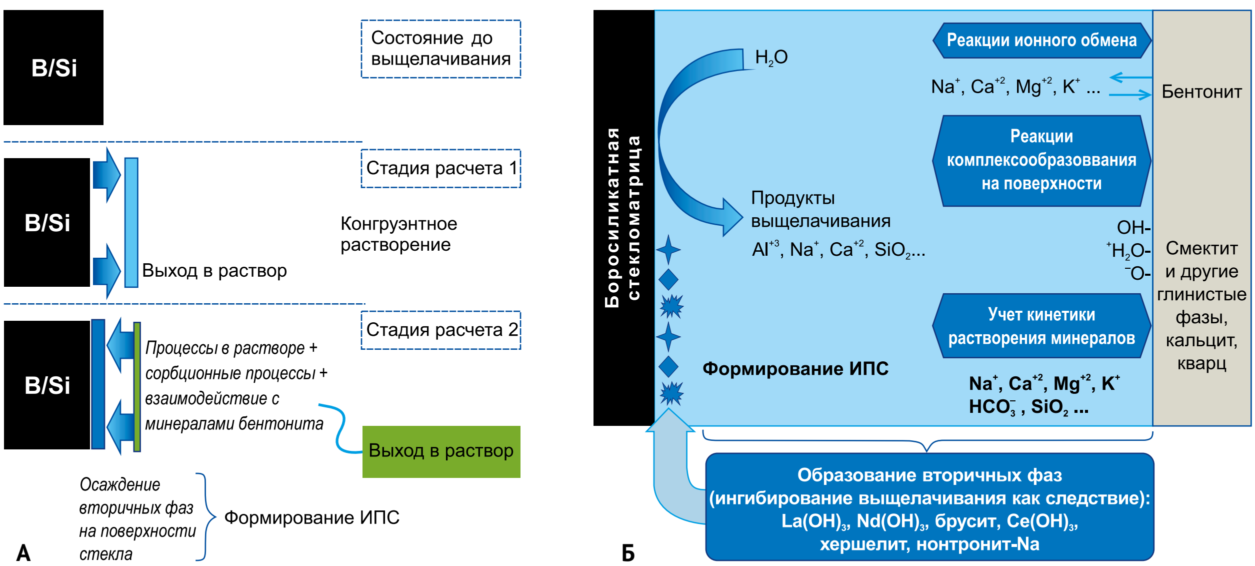

Рис. 1. Схема моделирования выщелачивания БСС:
А — учет инконгруэнтного растворения стекла, Б — схема протекающих процессов

процессов). Данный подход к моделированию выщелачивания основан на следующем допущении: скорость выщелачивания стекломатрицы лимитируется наиболее медленной стадией растворения стекла, делающей доступной выход компонентов стекла в раствор, в то время как такие процессы, как ионный обмен, осаждение фаз — более быстрые.

В моделировании были использованы следующие допущения:

- в качестве контролирующей фазы при растворении стекла выбран аморфный диоксид кремния SiO_2(ам.);
- емкость катионного обмена бентонита принята равной 60 мг-экв./100 г;
- сорбция материалом бентонитового буфера происходит по механизму ионного обмена.

Кинетика выщелачивания стекломатрицы описывается следующим уравнением (создано на основе работы [28]):

$$L_i=\frac{S\cdot k\cdot a_i\cdot[\mathrm{H}^+]^{-0{,}4}\cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}}{\left[1+k_1\sum\limits_i EQUI_i(\text{втор. фаза})\right]^{k_2}}\cdot\left(1-\frac{\text{ПАИ}_{\mathrm{SiO_2(ам.)}}}{Ks_{\mathrm{SiO_2(ам.)}}}\right), \quad (1)$$

где: L_i — скорость выщелачивания, моль·с$^{-1}$/дм^3; $a_i[\mathrm{H}^+]$ — активность протона; S — контактная площадь, м^2; k — константа скорости выщелачивания; E_a — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура; ПАИ/Ks — отношение текущей концентраций ионов, определяющих растворение фазы, к концентрациям при насыщении; $k_{1,2}$ — аппроксимирующие коэффициенты; $EQUI_i$(«втор. фаза») — количество i-го образовавшегося вторичного продукта, моль/л;. ПАИ$_{\mathrm{SiO_2(ам.)}}$ — текущее произведение активности ионов для аморфной окиси кремния; $Ks_{\mathrm{SiO_2(ам.)}}$ — константа растворимости для аморфного диоксида кремния.

Состав модельной стекломатрицы приведен в табл. 2, а начальный состав модельного раствора подземной воды и поровой воды бентонита приведены в табл. 3.

Расчеты проводились при помощи кода геохимического моделирования PhreeqC версии 3.7.3 [29]. При этом использовалось следующее уравнение (2) кинетики растворения минеральных фаз (в [30] описаны параметры кинетики трансформации некоторых из них).

Также в модели учитывалось осаждение фаз бентонита, согласно [30].

$$L_j=S_j\cdot\left(k_{j25}^{\text{кисл}}e^{\left[\frac{-E_{ja}^{\text{кисл}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298{,}15}\right)\right]}\left[\mathrm{H}^+\right]^{n_j^{\mathrm{H}^+}}+\right.$$
$$+k_{j25}^{\text{нейтр}}e^{\left[\frac{-E_{ja}^{\text{нейтр}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298{,}15}\right)\right]}+$$
$$\left.+k_{j25}^{\text{щелоч}}e^{\left[\frac{-E_{ja}^{\text{щелоч}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298{,}15}\right)\right]}\left[\mathrm{OH}^-\right]^{n_j^{\mathrm{OH}^-}}\right)\cdot\left(1-\frac{\text{ПАИ}_j}{\text{ПР}_j}\right), \quad (2)$$

где: L_j (моль·с$^{-1}$/дм^3) — масса растворившейся в единицу времени j-й твердой минеральной фазы (скорость растворения); k_{j25} — константы скорости растворения j-й твердой минеральной фазы при 298,15 K (25 °C) (моль/м^{2}с); S_j — площадь реакционной поверхности j-й минеральной фазы (м^2); нейтр. — соответствует нейтральным условиям, кисл. — кислым условиям, щелоч. — щелочным условиям; n_j — показатель степени.

Расчет индексов насыщения (SI — Saturation Index) — это метод определения того, будут ли в водной системе осаждаться минеральные фазы или будет происходить их растворение. При равновесии $SI=0$, приближение к равновесию оценивается обычно в пределах ±1. SI описывается как разница значений логарифмов констант текущего произведения ионов в растворе, ПАИ, и значения константы растворимости K_s соответствующего минерала:

$$SI=\lg\text{ПАИ}-\lg K_s, \quad (3)$$

Отметим, что, так как в выщелатах SI для кварца, как вторичного минерала, оказывался превышен, прогнозировалось образование кварца, однако вследствие того, что при этом концентрации кремния оказались чрезмерно заниженными в модельных результатах, по сравнению с экспериментальными, вводилось завышение SI по кварцу.

Выбранные для оптимизации кинетические параметры в модели выщелачивания БСС в уравнении 1 и индексы насыщения кварца приведены в табл. 4.

Таблица 4. Параметризация членов уравнения (1) модели выщелачивания БСС

Стекло	k моль·м$^{-2}$·с$^{-1}$	k_1	k_2	$SI_{кварц}$	E_a [32] кДж·моль$^{-1}$
БС-1	9500	1000	1,4	0,98	76
БС-2	8500	1000	1,8	0,6	

Таблица 5. Параметризация членов уравнений в модели эволюции глинистых материалов для фаз 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	$k_{25}^{нейтр}$	$E_{ja}^{нейтр}$	$k_{25}^{кисл}$	$E_{ja}^{кисл}$	$n_j^{H^+}$	$k_{25}^{щелоч}$	$E_{ja}^{щелоч}$	$n_j^{OH^-}$	$K_{осажд}$	$E_{ja}^{осажд}$	$n_j^{CO_3^-}$
Альбит	2	$5{,}1\cdot10^{-20}$	57	$8{,}5\cdot10^{-11}$	58	0,34	$1{,}4\cdot10^{-10}$	56	0,32	$2{,}2\cdot10^{-13}$	66,4	
Иллит	30	$3{,}3\cdot10^{-17}$	35	$9{,}8\cdot10^{-12}$	36	0,52	$1{,}6\cdot10^{-12}$	48	0,38	$2{,}2\cdot10^{-13}$	66,4	
Калиевый полевой шпат	1	$1{,}0\cdot10^{-14}$	31	$1{,}7\cdot10^{-11}$	31	0,27	$2{,}8\cdot10^{-11}$	31	0,35	$2{,}2\cdot10^{-13}$	66,4	
Каолинит	5	$1{,}1\cdot10^{-14}$	38	$7{,}5\cdot10^{-12}$	43	0,51	$1{,}25\cdot10^{-11}$	46	0,58	$2{,}2\cdot10^{-12}$	66,4	
Кварц	0,03	$6{,}4\cdot10^{-14}$	77				$6{,}7\cdot10^{-11}$	80	0,34			
Смектит	40	$9{,}3\cdot10^{-15}$	63	$5{,}3\cdot10^{-11}$	54	0,69	$2{,}9\cdot10^{-12}$	61	0,34	$2{,}2\cdot10^{-13}$	66,4	
Хлорит	1	$6{,}4\cdot10^{-17}$	16	$8{,}2\cdot10^{-9}$	17	0,28	$6{,}9\cdot10^{-9}$	16	0,34	$2{,}4\cdot10^{-9}$	66,4	
Кальцит	0,7	$8\cdot10^{-7}$	14,4	$5\cdot10^{-3}$	14,4	1				$1{,}9\cdot10^{-3}$	67	1,63

Таблица 6. Используемые в модели параметры растворения вторичных минеральных фаз

Вторичная фаза растворения стекла	Реакция растворения
$La(OH)_3$	$La(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow La^{+3} + 3H_2O$, $\lg K = 20{,}2852$
$Nd(OH)_3$	$Nd(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Nd^{+3} + 3H_2O$, $\lg K = 18{,}0852$
Брусит	$Mg(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Mg^{+2} + 2H_2O$, $\lg K = 16{,}2980$
$Ce(OH)_3$	$Ce(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Ce^{+3} + 3H_2O$, $\lg K = 19{,}8852$
Хершелит	$Na_{1,62}K_{0,5}Al_{2,26}Si_4O_{12,45}{:}6H_2O \rightarrow 1{,}62Na^+ + 0{,}5K^+ + 2{,}26AlO_2^- + 4SiO_2 + 0{,}14H^+ + 5{,}93H_2O$, $\lg K = -40{,}94$
Нонтронит-Na	$Na_{0,33}Fe_2Al_{0,33}Si_{3,67}H_2O_{12} + 7{,}32H^+ \rightarrow 0{,}33Al^{+3} + 0{,}33Na^+ + 2Fe^{+3} + 3{,}67SiO_2 + 4{,}66H_2O$, $\lg K = -11{,}5263$
Кварц	$SiO_2 \rightarrow SiO_2$, $\lg K = -3{,}9993$

Также, вследствие неопределенности параметров сорбции цезия, варьировали константу сорбции цезия на ионообменных центрах бентонита:

$$\text{БС-1: } Cs^+ + X^- \rightarrow CsX,\ \lg K = 1{,}55, \tag{4}$$

$$\text{БС-2: } Cs^+ + X^- \rightarrow CsX,\ \lg K = 1, \tag{5}$$

Параметризация членов уравнения в модели эволюции глинистых материалов для минеральных фаз бентонита месторождения «10-й Хутор» представлена в табл. 5.

Список учитываемых в модели параметров растворения вторичных минеральных фаз, образование которых прогнозируется, приведен в табл. 6.

Результаты моделирования

Сравнение экспериментальных и расчетных данных по концентрациям Na, B, Si, значениям pH раствора, а также по содержанию радионуклидов Mo, Sr и Cs для стекла состава БС-1 представлено на рис. 2, а для стекла БС-2 — на рис. 3.

Видно удовлетворительное соответствие экспериментальных и модельных данных прежде всего по Na, pH, Mo, B для БС-1. Отметим, что изломы на графиках изменения концентрации стронция на рис. 2В и 3В) объясняются началом формирования стронцианита.

Следует отметить, что результаты и модели, и экспериментального исследования не указывают на замедление увеличения концентраций элементов в растворах до пренебрежимых значений на графиках выщелачивания (что также наблюдалось и при исследовании [7]), в отличие от данных, приведенных в работе [20], в которой описываются эксперименты и моделирование выщелачивания АФС-матрицы в контакте с бентонитом (рис. 4).

На рис. 5 показаны модельные данные по формированию вторичных фаз, образовавшихся в ходе выщелачивания. Следует отметить, что наблюдается продолжающееся накопление вторичных фаз на поверхности стекломатрицы.

Адекватное соответствие результатов моделирования и экспериментальных наблюдений демонстрирует обоснованность и применимость

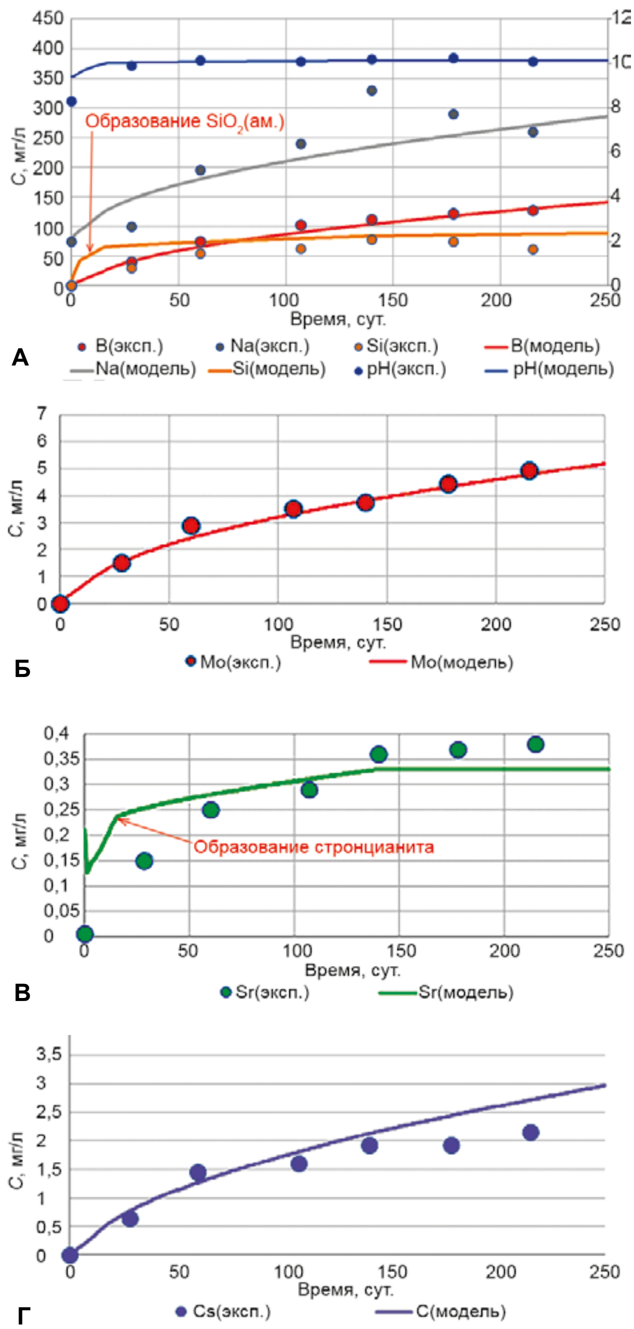

Рис. 2. Модельные и экспериментальные данные концентраций Na, B, Si, Mo, Sr, Cs, а также pH в выщелатах для стекла состава БС-1: А) Na, B, Si; Б) Mo; В) Sr; Г) Cs

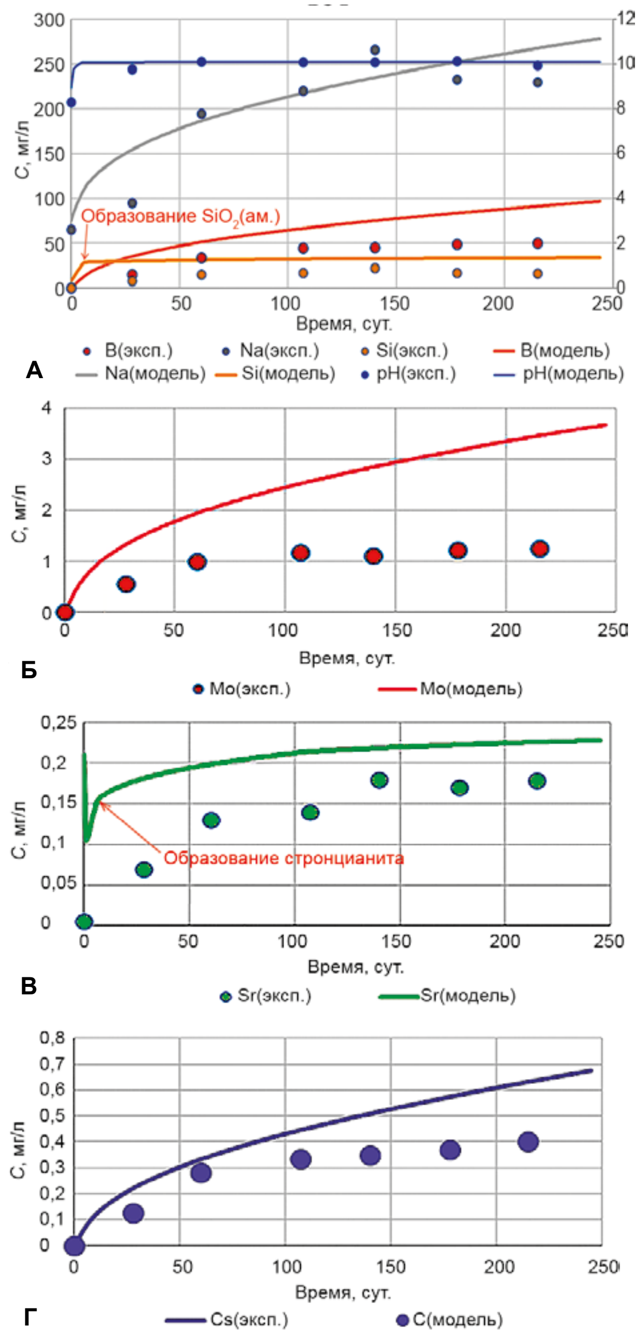

Рис. 3. Модельные и экспериментальные данные концентраций Na, B, Si, Mo, Sr, Cs, а также pH в выщелатах для стекла состава БС-2: А) Na, B, Si; Б) Mo; В) Sr; Г) Cs

использованного подхода к моделированию выщелачивания БСС в контакте с бентонитом. Упрощенный подход к описанию модели влияния ИПС, при использовании простого формализма уравнения ингибирования выщелачивания вторичными продуктами и отклонения от равновесия, позволяет производить долгосрочное моделирование выщелачивания стекла с переходом от систем без миграции к системам с миграцией компонентов стекла в растворенной форме через бентонит.

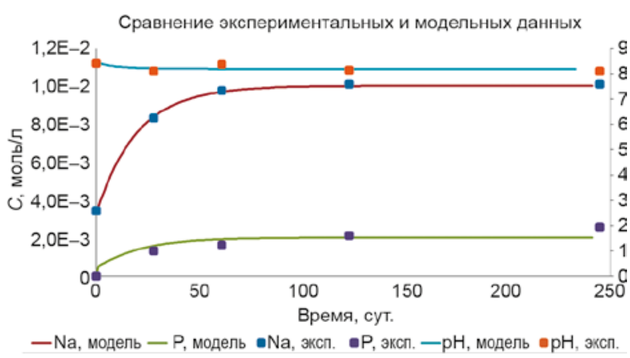

Рис. 4. Моделирование выщелачивания из АФС-матрицы в контакте с бентонитом [20]

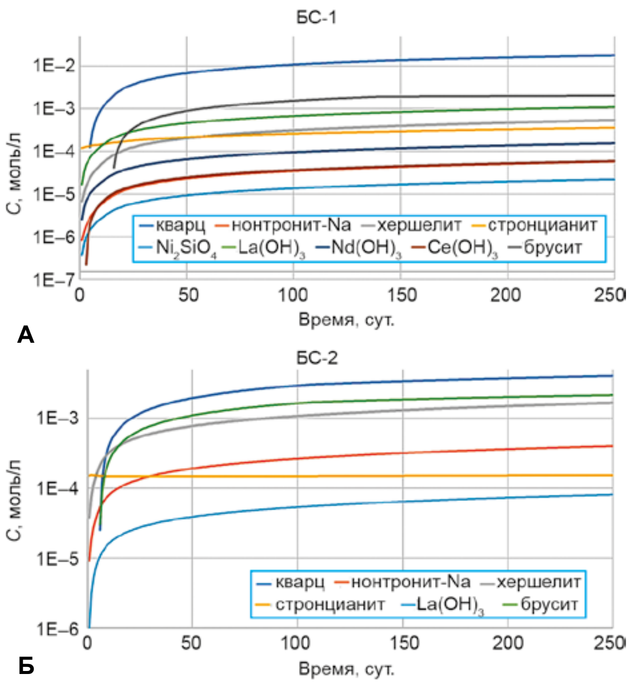

Рис. 5. Модельные данные по образованию вторичных фаз в ходе выщелачивания для состава БС-1 (А) и БС-2 (Б)

Обсуждение и выводы

В ходе работы создана модель выщелачивания боросиликатного стекла в присутствии бентонита, учитывающая основные химические процессы, происходящие при выщелачивании. Методология моделирования выщелачивания БСС основана на комплексном подходе, сочетающим экспериментальные данные и численное моделирование в расчетном коде PhreeqC.

В разработанной модели присутствует возможность изменения таких входных параметров, как составы стекломатрицы и исходного раствора, а также площади поверхности контакта, температуры и времени выщелачивания стекла. Особенностью модели является упрощенное описание сложных процессов образования измененного поверхностного слоя, во многом контролирующего кинетику выщелачивания. Доступна быстрая корректировка (калибровка) кинетических параметров как для вторичных фаз бентонита, так и для самой боросиликатной матрицы.

Необходимо указать, что возможные диапазоны выбора стехиометрии вторичных фаз и параметров их растворимости ограничены. Для корректировки этого потребуются дополнительные экспериментальные данные, направленные на улучшение параметрического обеспечения баз термодинамических данных, а также исследования механизмов формирования измененного поверхностного слоя.

Полученные результаты могут служить основой для моделирования миграции выщелачиваемых радионуклидов за пределы инженерных барьеров. Кроме того, предлагаемая модель может быть применена для прогнозирования выщелачивания других стекломатериалов.

Литература

1. *Grambow B.* Nuclear waste glasses — How durable? // Elements. 2006. Vol. 2. No. 6. Pp. 357—364. DOI: 10.2113/gselements.2.6.357.
2. *Thorpe C. L. et al.* Forty years of durability assessment of nuclear waste glass by standard methods // npj Materials Degradation. 2021. Vol. 5. No. 1. P. 61.
3. *Ремизов М. Б., Мелентьев А. Б., Шайдуллин С. М., Вербицкий К. В., Козлов П. В., Бендасов Д. И.* Разработка и испытания эвакуируемого малогабаритного плавителя прямого джоулевого нагрева дизайна ФГУП «ПО «Маяк» для отверждения ЖРО от переработки ОЯТ в боросиликатное стекло в рамках создания нового комплекса остекловывания ВАО // Радиоактивные отходы. 2024. № 1 (26). С. 35—46.
4. Проектная документация по строительству объектов окончательной изоляции радиоактивных отходов (Красноярский край, Нижне-Канский массив). — М. : ОАО «ВНИПИпромтехнологии», 2015.
5. *Алой А. С. и др.* Образование поверхностных слоев при выщелачивании боросиликатных стекол с разным включением модельных ВАО // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 3. С. 267—273.
6. *Алой А. С., Никандрова М. В.* Выщелачивание боросиликатных стекол, содержащих модельные ВАО ОДЦ ГХК, в минерализованной воде гранитоидной формации // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 5. С. 466—470.
7. *Frugier P. et al.* Modeling glass corrosion with GRAAL // npj Materials Degradation. 2018. Vol. 2. No. 1. P. 35. DOI: 10.1038/s41529-018-0056-z.
8. *Gin S. et al.* Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. Vol. 358. No. 18—19. Pp. 2559—2570. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.024.
9. *Collin M. et al.* Structure of International Simple Glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions // npj Materials

Degradation. 2018. Vol. 2. No. 1. P. 4. DOI: 10.1038/s41529-017-0025-y.
10. *Мартынов К. В., Андрющенко Н. Д., Некрасов А. Н., Захарова Е. В.* Синтез и выщелачивание боросодержащих стекол для РАО в условиях глубинного захоронения // Радиоактивные отходы. 2023. № 3 (24). С. 44—64. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-3-44-64.
11. *Wallace R. M., Wicks G. G.* Leaching chemistry of defense borosilicate glass // MRS Online Proceedings Library (OPL). 1982. Vol. 15. P. 23.
12. *Macedo P. B. et al.* Long-term release rates of borosilicate glass waste forms // Nuclear Technology. 1986. Vol. 73. No. 2. Pp. 199—209.
13. *Grambow B.* A general rate equation for nuclear waste glass corrosion // MRS Online Proceedings Library (OPL). 1984. Vol. 44. P. 15.
14. *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.
15. *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.
16. PNNL-19736: Integrated Disposal Facility FY2010 Glass Testing Summary Report. September 2010.
17. *Bacon D. H. et al.* Vitrified waste corrosion rates from field experiment and reactive transport modeling // International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation. 2003. Vol. 37327. Pp. 803—809.
18. *Bacon D. H., McGrail B. P.* Waste Form Release Calculations for the 2001 Immobilized Low-Activity Waste Performance Assessment. — Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States). Environmental Molecular Sciences Lab. (EMSL), 2001. № PNNL—13369.
19. *Ohe T. et al.* Analysis of high-level waste glass performance by the physical and geochemical simulation code STRAG4 // Waste Management. 1991. Vol. 11. No. 4. Pp. 191—203.
20. *Болдырев К. А. и др.* Численное моделирование выщелачивания алюмофосфатного стекла в статическом режиме в присутствии бентонита // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 5. С. 427—432.
21. *Frugier P. et al.* Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water // Journal of Nuclear Materials. 2009. Vol. 392. No. 3. Pp. 552—567. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.04.024.
22. *Geisler T., Nagel T., Kilburn M. R. et al.* The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2015. Vol. 158. Pp. 112—129. DOI: 10.1016/j.gca.2015.02.039.
23. *Zhang H., Shanggeng L. U. O.* Modeling the leaching behavior of simulated HLW-glass using PHREEQC // Nuclear Science and Techniques. 2007. Vol. 18. No. 3. Pp. 150—153. DOI: 10.1016/S1001-8042(07)60037-2.
24. *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.
25. *Zhang H.* Study on leaching behavior and model of HLW-glass under repository conditions. PhD. Thesis, China Institute of Atomic Energy, 2004.
26. *Rozov K. B. et al.* Sorption of ^{137}Cs, ^{90}Sr, Se, ^{99}Tc, $^{152(154)}$Eu, $^{239(240)}$Pu on fractured rocks of the Yeniseysky site (Nizhne-Kansky massif, Krasnoyarsk region, Russia) // Journal of environmental radioactivity. 2018. Vol. 192. Pp. 513—523.
27. *Болдырев К. А., Богатов С. А.* Моделирование выхода радионуклидов из АФС-стекломатрицы с учетом химических процессов. // Радиоактивные отходы. 2024. № 4 (29). С. 95—105. DOI: 10.25283/2587-9707-2024-4-95-105.
28. *Aagaard P., Helgeson H. C.* Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; I, Theoretical considerations // American journal of Science. 1982. Vol. 282. No. 3. Pp. 237—285.
29. *Parkhurst D. L. et al.* Description of input and examples for PHREEQC version 3 — a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations // US geological survey techniques and methods. 2013. Vol. 6. No. A43. P. 497.
30. *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.
31. *Болдырев К. А.* Моделирование выщелачивания алюмофосфатного стекла в присутствии бентонита // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2024. № 1. С. 23—32. DOI: 10.31857/S0869780924010031.
32. *Frugier P. et al.* SON68 nuclear glass dissolution kinetics: current state of knowledge and basis of the new GRAAL model // Journal of Nuclear Materials. 2008. Vol. 380. No. 1—3. Pp. 8—21.

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.

Соболев Денис Андреевич, техник, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: sobolev@ibrae.ac.ru.

Мартынов Константин Валентинович, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4), e-mail: mark0s@mail.ru.

Библиографическое описание статьи

Болдырев К. А., Соболев Д. А., Мартынов К. В. Численное моделирование выщелачивания боросиликатного стекла в присутствии бентонита // Радиоактивные отходы. 2025. № 3 (32). С. 96—107. DOI: 10.25283/2587-9707-2025-3-96-107.

NUMERICAL MODELING APPROACHES TO BOROSILICATE GLASS LEACHING IN THE PRESENCE OF BENTONITE

Boldyrev K. A.[1], Sobolev D. A.[1], Martynov K. V.[2]

[1] Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[2] Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Article received on May 29, 2025

The paper presents a numerical kinetic model of borosilicate glass matrix leaching in the presence of bentonite developed with an account taken of leaching kinetics, surface inhibition by secondary glass matrix transformation products, as well as the kinetics of bentonite phase transformation and sorption processes. The model was developed based on an experimental study. The chemical processes were modeled using the PhreeqC calculation code. The study notes that leaching continues non-stop all through the entire modeling period (1,400 years).

Keywords: *radioactive waste, glass matrix, borosilicate glass, radionuclides, DGR, engineered safety barriers, bentonite, leaching, sorption, PhreeqC.*

References

1. Grambow B. Nuclear waste glasses — How durable? *Elements,* 2006, vol. 2, no. 6, pp. 357—364. DOI: 10.2113/gselements.2.6.357.

2. Thorpe C. L. et al. Forty years of durability assessment of nuclear waste glass by standard methods. *npj Materials Degradation,* 2021, vol. 5, no. 1, p. 61.

3. Remizov M. B., Melentyev A. B., Shaidullin S. M., Verbitsky K. V., Kozlov P. V., Bendasov D. I. Evacuable Small-Sized Direct Joule-Heated Melter Designed by PA Mayak to Immobilize LRW from SNF Reprocessing into Borosilicate Glass Developed and Tested as Part of a New HLW Vitrification Complex. *Radioactive Waste,* 2024, no. 1 (26), pp. 35—46.

4. *Proyektnaya dokumentatsiya po stroitel'stvu ob"yektov okonchatel'noy izolyatsii radioaktivnykh otkhodov (Krasnoyarskiy kray, Nizhne-Kanskiy massiv)* [Design documentation for the construction of final disposal facilities for radioactive waste (Krasnoyarsk Territory, Nizhnekansk massif)]. Moscow, JSC VNIPIpromtekhnologii Publ., 2015.

5. Aloy A. S. et al. Obrazovaniye poverkhnostnykh sloyev pri vyshchelachivanii borosilikatnykh stekol s raznym vklyucheniyem model'nykh VAO [Formation of surface layers in leaching of borosilicate glasses incorporating different amounts of simulated HLW]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2012, vol. 54, no. 3, pp. 267—273.

6. Aloy A. S., Nikandrova M. V. Vyshchelachivaniye borosilikatnykh stekol, soderzhashchikh model'nyye VAO ODTS GKHK, v mineralizovannoy vode granitoidnoy formatsii [Leaching of borosilicate glasses containing simulated high-level waste from the experimental and demonstration center of the mining and chemical combine in mineralized water of a granitoid formation]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2015, vol. 57, no. 5, pp. 466—470.

7. Frugier P. et al. Modeling glass corrosion with GRAAL. *npj Materials Degradation,* 2018, vol. 2, no. 1, p. 35. DOI: 10.1038/s41529-018-0056-z.

8. Gin S. et al. Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides. *Journal of Non-Crystalline Solids,* 2012, vol. 358, no. 18—19, pp. 2559—2570. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.024.

9. Collin M. et al. Structure of International Simple Glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions. *npj Materials Degradation,* 2018, vol. 2, no. 1, p. 4. DOI: 10.1038/s41529-017-0025-y.

10. Martynov K. V., Andryushchenko N. D., Nekrasov A. N., Zakharova E. V. Sintez i vyshchelachivaniye borosoderzhashchikh stekol dlya RAO v usloviyakh glubinnogo zakhoroneniya [Synthesis and Leaching of Boron-containing RW Glasses under Deep Disposal Conditions]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste,* 2023, no. 3 (24), pp. 44—64. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-3-44-64.

11. Wallace R. M., Wicks G. G. Leaching chemistry of defense borosilicate glass. MRS Online Proceedings Library (OPL), 1982, vol. 15, p. 23.

12. Macedo P. B. et al. Long-term release rates of borosilicate glass waste forms. *Nuclear Technology,* 1986, vol. 73, no. 2, pp. 199—209.

13. Grambow B. A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. MRS Online Proceedings Library (OPL), 1984, vol. 44, p. 15.

14. 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.

15. 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.

16. PNNL-19736: Integrated Disposal Facility FY2010 Glass Testing Summary Report. September 2010.

17. Bacon D. H. et al. Vitrified waste corrosion rates from field experiment and reactive transport modeling. *International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation,* 2003, vol. 37327, pp. 803—809.

18. Bacon D. H., McGrail B. P. Waste Form Release Calculations for the 2001 Immobilized Low-Activity Waste Performance Assessment. Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States). Environmental Molecular Sciences Lab. (EMSL), 2001. № PNNL—13369.

19. Ohe T. et al. Analysis of high-level waste glass performance by the physical and geochemical simulation code STRAG4. *Waste Management,* 1991, vol. 11, no. 4, pp. 191—203.

20. Boldyrev K. A. et al. Chislennoye modelirovaniye vyshchelachivaniya alyumofosfatnogo stekla v staticheskom rezhime v prisutstvii bentonita [Numerical Modeling of Leaching of Aluminophosphate Glass in the Batch Mode in the Presence of Bentonite].

Radiokhimiya — Radiochemistry, 2019, vol. 61, no. 5, pp. 427—432. DOI: 10.1134/S1066362219050151.
21. Frugier P. et al. Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water. *Journal of Nuclear Materials,* 2009, vol. 392, no. 3, pp. 552—567. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.04.024.
22. Geisler T., Nagel T., Kilburn M. R. et al. The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 2015, vol. 158, pp. 112—129. DOI: 10.1016/j.gca.2015.02.039.
23. Zhang H., Shanggeng L. U. O. Modeling the leaching behavior of simulated HLW-glass using PHREEQC. *Nuclear Science and Techniques*, 2007, vol. 18, no. 3, pp. 150—153. DOI: 10.1016/S1001-8042(07)60037-2.
24. 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.
25. Zhang H. Study on leaching behavior and model of HLW-glass under repository conditions. PhD. Thesis, China Institute of Atomic Energy, 2004.
26. Rozov K. B. et al. Sorption of ^{137}Cs, ^{90}Sr, Se, ^{99}Tc, $^{152\,(154)}Eu$, $^{239\,(240)}Pu$ on fractured rocks of the Yeniseysky site (Nizhne-Kansky massif, Krasnoyarsk region, Russia). *Journal of environmental radioactivity,* 2018, vol. 192, pp. 513—523.
27. Boldyrev K. A., Bogatov S. A. Modelirovaniye vykhoda radionuklidov iz AFS-steklomatritsy s uchetom khimicheskikh protsessov [Modelling of Radionuclide Release from Aluminium Phosphate Glass Matrix Considering Chemical Processes]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste,* 2024, no. 4 (29), pp. 95—105. DOI: 10.25283/2587 9707-2024-4-95-105.
28. Aagaard P., Helgeson H. C. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; I, Theoretical considerations. *American journal of Science,* 1982, vol. 282, no. 3, pp. 237—285.
29. Parkhurst D. L. et al. Description of input and examples for PHREEQC version 3 — a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US geological survey techniques and methods,* 2013, vol. 6, no. A43, p. 497.
30. 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.
31. Boldyrev K. A. Modelirovaniye vyshchelachivaniya alyumofosfatnogo stekla v prisutstvii bentonita [Modeling the leaching of aluminophosphate glass in the presence of bentonite]. *Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya — Geoecology. Engineering Geology, hydrogeology, geocryology,* 2024, no. 1, pp. 23—32. DOI: 10.31857/S0869780924010031.
32. Frugier P. et al. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *Journal of Nuclear Materials,* 2008, vol. 380, no. 1—3, pp. 8—21.

Information about the authors

Boldyrev Kirill Aleksandrovich, PhD. in Engineering 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.

Sobolev Denis Andreevich, technician, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulskaya st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: sobolev@ibrae.ac.ru.

Martynov Konstantin Valentinovich, PhD., leading researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (31, Leninsky prosp., Moscow, 119071, Russia), e-mail: mark0s@mail.ru.

Bibliographic description

Boldyrev K. A., Sobolev D. A., Martynov K. V. Numerical Modeling of Borosilicate Glass Leaching in the Presence of Bentonite. *Radioactive Waste,* 2025, no. 3 (32), pp. 96—107. DOI: 10.25283/2587-9707-2025-3-96-107. (In Russian).