# Численное моделирование выщелачивания алюмофосфатного стекла в статическом режиме в присутствии бентонита

© К. А. Болдырев<sup>*a*</sup>, К. В. Мартынов<sup>*b*</sup>, Д. В. Крючков<sup>*a*</sup>, Е. В. Захарова<sup>*b*</sup>, В. М. Ермолаев<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup> Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН,

115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52; \*e-mail: kaboldyrev@gmail.com

<sup>б</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,

119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

Получена 25.09.2018, после доработки 21.12.2018, принята к публикации 24.12.2018 УДК 542.61:666

Представлена численная кинетическая модель выщелачивания алюмофосфатного стекла – аналога стекломатрицы РАО – в статическом режиме в присутствии бентонита с учетом сорбционных процессов, построенная на основе экспериментальных данных. Модель описывает кинетику растворения стекла в рамках подхода приближения к равновесию с учетом блокирования поверхности продуктами коррозии стекла. Сорбция описывается в рамках модели ионного обмена. Моделирование проводили в расчетном коде PhreeqC.

Ключевые слова: стекломатрица радиоактивных отходов, алюмофосфатное стекло, радионуклиды, пункты глубинного захоронения радиоактивных отходов, контейнер изолирующий, барьеры безопасности, бентонит, выщелачивание, сорбция, PhreeqC.

## **DOI:** 10.1134/S0033831119050125

В Российской Федерации промышленное отверждение жидких высокоактивных РАО в алюмофосфатное стекло началось в 1987 г. [1]. Наработанные тысячи тонн остеклованных РАО в настоящее время размещены во временном хранилище на территории ПО «Маяк». В соответствии с Федеральной целевой программой «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016–2025 гг. и на период до 2030 г.» (ФЦП ЯРБ-2) с целью окончательной изоляции от биосферы эти отходы предполагается переместить в пункт глубинного захоронения РАО (ПГЗРО), создаваемый в недрах Нижнеканского массива в Красноярском крае [2].

Методики получения фосфатных матриц за рубежом начали разрабатываться еще в 1960-е гг. Натриевоалюмофосфатные стекла исследовались в ФРГ как часть процесса PAMELA (солидификация в фосфатные стекла и каптирование металлов ЖРО) [3]. Низкощелочные железо-алюминиево-фосфатные стекла, как было обнаружено, имеют высокую стабильность, даже более высокую, чем у боросиликатных стекол [4]. Тем не менее, основной интерес за рубежом привлекают боросиликатные стекла вследствие принятия к производству стекломатриц данного типа во многих странах (Бельгия, Великобритания, Германия, США, Франция, Япония) [5]. Отечественная же практика рассматривает натриево-алюмо-фосфатные стекла как один из вариантов матриц РАО наряду с боросиликатными в связи с особенными характеристиками РАО, вследствие чего разработка моделей выщелачивания алюмофосфатного стекла с учетом химических процессов становится не только важной, но и актуальной. Она и являлась целью настоящей работы.

Моделирование выщелачивания стекломатриц широко развито за рубежом, однако созданные стройные и малопротиворечивые модели выщелачивания, учитывающие в том числе широкий ряд происходящих химических и физических процессов, описывают в основном растворение боросиликатных стекломатриц, как основных стекол, каптирующих РАО (например, [6–11] и др.). Опыт же геохимического моделирования выщелачивания алюмофосфатных стекол явно недостаточен. В статье [12] создана экстраполяционная временная модель выщелачивания на основе результатов выщелачивания в статическом режиме компонентов стекломатрицы из алюмофосфатного стекла с имитаторами радионуклидов. В работах [13, 14] созданы математические модели выщелачивания и коррозии стекла в условиях захоронения с учетом параметров образования коррозионного слоя, однако учет химических процессов в них весьма ограничен.

Современный подход к обеспечению безопасности объектов использования атомной энергии предполагает рассмотрение эволюции объекта с учетом всего многообразия процессов, важных для оценки динамики распространения радионуклидов сквозь каскад изолирующих барьеров безопасности (ИББ). Это определяет необходимость комплексного анализа процессов эволюции ИББ от разрушения матрицы РАО и выщелачивания радионуклидов до оценки выхода радионуклидов за пределы объекта.

Для достоверного анализа необходимо рассматривать все основные эволюционные процессы и их влияние друг на друга, что в конечном итоге является базовой информацией при моделировании выхода радионуклидов за пределы объекта. В соответствии с требованиями МАГАТЭ [15] анализ и моделирование особенностей, событий и процессов (ОСП, в международной терминологии FEPs – Features, Events, and Processes), оказывающих влияние на элементы системы захоронения, являются обязательными составляющими оценки безопасности пункта окончательной изоляции радиоактивных отходов. Процессы выбираются как на основе отечественной законодательной базы [16], так и на основе требований МАГАТЭ после анализа списка ОСП [17].

Основными ИББ ПГЗРО в Нижнеканском массиве являются бетонно-металлические изолирующие контейнеры КИ с остеклованными высокоактивными РАО. Контейнеры включают защитный слой из буферных глинистых материалов на основе бентонита. Схема конструкции контейнера изолирующего для РАО 1 класса приведена на рис. 1 [18, 19]. После выхода из контейнера при его деградации или повреждении радионуклиды поступают в нарушенные породы ближней зоны, а затем мигрируют с трещинными подземными водами до мест разгрузки, попадая в биосферу.

Материалом, из которого изготавливаются бидоны, пеналы, чехлы и стаканы, является углеродистая сталь, которая подвержена процессам коррозии, протекающим в достаточно ограниченные сроки (от 100 до 1000 лет), вследствие чего возникает взаимодействие стекломатрицы, бентонита и подземной воды с растворенными в ней продуктами коррозии.

Достоверность оценки выхода радионуклидов из стекломатрицы за пределы хранилища будет зависеть от того, насколько полно учтены при экспериментальном и численном моделировании факторы, влияющие на поведение радионуклидов. Определяющими параметрами, которые требуется знать при расчетном анализе безопасности, являются: радионуклидный состав, активность источника (стекломатрицы), параметры выщелачивания стекломатрицы.

Изменение основных параметров выщелачивания может быть оценено с применением разработанного расчетно-прогностический комплекса с входящим в него блоком анализа химических процессов [20] на основе информации о минеральном и химическом составах материалов барьеров и порового раствора (воды, содержащей растворенные примеси). Расчет скорости и количества радионуклидов, выщелоченных из матрицы в раствор, выполняется с учетом: 1) заданных параметров источника, свойств материалов матрицы, характеризующих выход радионуклидов в раствор; 2) физических процессов разрушения матрицы и выхода радионуклидов с учетом конкретных условий и параметров окружающей среды, моделируемых с применением модулей выщелачивания



Рис. 1. Схема конструкции контейнера изолирующего КИ.

из стекломатрицы; 3) химических процессов, определяющих возможное равновесное содержание радионуклидов в получаемом растворе, расчет которых производится с применением модуля расчета химических процессов.

#### Экспериментальная часть

Испытания матричных материалов для РАО на выщелачивание обычно проводят в ненасыщенных условиях с периодической сменой выщелачивающих растворов, моделирующей проточный режим водообмена [21]. Однако в самом ГОСТ Р 52126-2003 указано, что метод, устанавливаемый этим стандартом, «не пригоден для количественной оценки долговременной стабильности отходов, находящихся в реальных условиях захоронения», главным образом, из-за отсутствия фильтрации подземных вод в ближней зоне пунктов захоронения, защищенной противофильтрационными барьерами безопасности. Выщелачивание матричных материалов в статическом режиме будет отличаться от проточного режима прежде всего тем, что концентрации компонентов (удельные активности радионуклидов) в растворе могут достигать равновесного насыщения, определяемого их произведениями растворимости и коэффициентами сорбционного распределения.

Вышедший из употребления аналогичный по методике ГОСТ 29114–91 [22] содержал следующее: «Метод не дает соответствующих данных для создания математических моделей, предсказывающих скорость выщелачивания на длительный (сотни и тысячи лет) интервал времени, не пригоден для определения поведения отвержденных радиоактивных отходов в условиях, соответствующих условиям в хранилищах, расположенных в глубоких геологических формациях». Тем не менее, в нем указано, что в процессе выщелачивания «должны быть проанализированы наиболее представительные компоненты матриц и отходов. Компоненты стекла: Na, Ca, Si (для силикатных материалов) или Na, Al, P (для фосфатных материалов)».

Экспериментальное изучение выщелачивания

модельного алюмофосфатного стекла с имитаторами элементов РАО в статическом режиме было проведено в присутствии бентонита, как главного барьерного материала [23]. Исходными материалами для экспериментов были алюмофосфатное стекло, природный бентонит и модельная подземная вода.

Многокомпонентное алюмофосфатное стекло с имитаторами радионуклидов (Sr, Cs, La, Nd), приготовленное по методике, описанной в работе [24], имело плотность не менее 2.3 г/см<sup>3</sup>. Его элементный состав (мг/г) был определен методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCAx-sight: Na 167, Al 67, P 244, S 1, Ca 6, Cr 1, Fe 10, Ni 8, Sr 13, Cs 5, La 10, Nd 10 (при расчетах доля La и Nd поделена поровну).

Бентонит месторождения «10-й Хутор» (Хакассия) с минеральным составом (мас%): Na-Caмонтмориллонит 65–75, каолинит 10–15, хлорит 3–4, иллит 1–2, кварц 12–15, калиевый полевой шпат 7–8, кальцит, пирит (единичные зерна), имел следующий валовой химический состав (мас%), определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа на вакуумном рентгенофлуоресцентного анализа на вакуумном рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия с дисперсией по длине волны PANalytical Axios Advanced: Na<sub>2</sub>O 1.31, MgO 2.44, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17.02, SiO<sub>2</sub> 61.46, K<sub>2</sub>O 1.24, CaO 1.39, TiO<sub>2</sub> 0.41, MnO 0.04, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.39, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.08, S 0.06, потери при прокаливании 10.27, сумма 99.11.

Модельную подземную вода готовили из реагентов CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и NaHCO<sub>3</sub> с учетом химического состава подземных вод на участке пункта захоронения PAO. Ее состав следующий (мг/л): Na 75, Mg 7, Ca 27, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 198, Cl<sup>-</sup> 48, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 27; pH 8.4.

Образцы стекла измельчали до размера зерен менее 0.25 мм. Удельная поверхность измельченных образцов оценена в 200 см<sup>2</sup>/г. Для температуры выщелачивания 25°С все материалы загружали вместе в герметичные полипропиленовые пробирки при соотношении стекло : бентонит : вода = 0.5 г : 1 г : 20 см<sup>3</sup> и выдерживали при периодическом перемешивании. После завершения опытов жидкую фазу отделяли фильтрованием.

Катионный состав растворов определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Perkin Elmer Elan-6100) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Perkin Elmer Optima-4300 DV); pH измеряли на pH-метре Mettler Toledo MP 220 при комнатной температуре. Значения концентрационных параметров достаточно быстро стабилизируются, что свидетельствует о насыщении выщелачивающих растворов и близости системы к состоянию равновесия.

## Модель выщелачивания из алюмофосфатного стекла

Наиболее рациональным подходом к численной оценке выщелачивания является моделирование химических процессов и кинетики выщелачивания при рассмотрении радионуклидов в составе стекломатрицы как находящихся в виде индивидуальных минеральных фаз: оксидов, силикатов, фосфатов, боратов. Необходимо определить значение константы скорости выщелачивания стекла и состав раствора в контакте с барьерным бентонитом с учетом влияния протекающих химических процессов, а также температуры.

В процессе растворения стекла обычно наблюдается несоответствие состава раствора составу растворяющейся твердой фазы. Это объясняется образованием твердых продуктов гидролиза матрицы стекла, выпадением малорастворимых соединений вторичных фаз (инконгруэнтным растворением).

На скорость растворения стекломатрицы существенное влияние оказывают температура, кислотность, а также наличие в растворе ионов, входящих в состав стекломатрицы. Реальные параметры, характеризующие выход радионуклидов, определяют на основе экспериментов по измерению концентраций выщелачиваемых элементов в зависимости от продолжительности процесса.

Схема происходящих в модели процессов представлена на рис. 2.

В качестве модельного допущения ведущей фазой при растворении стекла принят фосфат алюминия. В модели принимается, что на первом шаге при растворении стекла его составляющие конгруэнтно переходят в раствор (в предположении, что 1 моль исследованного стекла при молекулярной масса 25 г/моль содержит, моль: 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 0.000781, O 0.7, что соответствует формуле Na<sub>0.1815</sub>· P<sub>0.197</sub>Al<sub>0.062</sub>Ca<sub>0.00375</sub>Cr<sub>0.00048</sub>Fe<sub>0.00446</sub>Ni<sub>0.0034</sub>Sr<sub>0.0037</sub>Cs<sub>0.00094</sub> La<sub>0.0018</sub>Nd<sub>0.0018</sub>S<sub>0.00078</sub>O<sub>0.7</sub>). Затем состав раствора пе-



Рис. 2. Схема моделирования.

ресчитывается исходя из осаждения фаз (продуктов выщелачивания), пересыщающих раствор. Таким образом, реализуется инконгруэнтный характер растворения (выщелачивания) стекла.

В практике моделировании растворения стекломатриц (см., например, работу [11]) нашло применение уравнения кинетики растворения в зависимости от степени насыщения раствора по ведущей фазе растворения стекломатрицы (на основе теории переходного состояния [25]) вида:

$$R_i = Skexp(-E_a/RT)(1 - IAP/K_s), \qquad (1)$$

где S – контактная площадь, м<sup>2</sup>; k – действительная константа скорости реакции;  $E_a$  – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура; IAP/ $K_s$  – отношение текущей концентраций ионов, определяющих растворение фазы, к концентрациям при насыщении.

Это уравнение было положено в основу разработанных моделей выщелачивания алюмофосфатного стекла. В расчетах были применены 2 модели. Первая модель основана на уравнении (1), вторая модель отличалась учетом торможения коррозии стекла вследствие образования на его поверхности продуктов выщелачивания (так как растущий измененный приповерхностный коррозионный слой в значительной степени может влиять на кинетику выщелачивания [26]), согласно следующей зависимости:

$$R_i = Skk_{\rm r} \exp(-E_{\rm a}/RT)(1 - {\rm IAP}/K_{\rm s}), \qquad (2)$$

где  $k_{\rm T}$  – функция торможения, которая задается следующим эмпирическим уравнением:

$$k_{\rm T} = 1/[1 + k_1 \sum_i EQUI_i («продукт коррозии»)]^{k_2},$$
 (3)

где  $k_{1,2}$  – аппроксимирующие коэффициенты; EQUI<sub>*i*</sub> («продукт коррозии») – количество *i*-го образовавшегося продукта коррозии, моль/л.

Принята следующая параметризация модели. Константа скорости растворения матрицы  $5.02 \times 10^{-5}$  моль/(м<sup>2</sup>·с) в модели без блокирования поверхности стекла продуктами коррозии,  $1.02 \cdot 10^{-4}$  моль/(м<sup>2</sup>·с) в модели с блокированием поверхности стекла продуктами коррозии (при условии, что состав стекла описывается указанной выше формулой, а также при используемом значении энергии активации). В базового значения энергии активации принято 17000 Дж/моль [14];  $k_1 = 200, k_2 = 1.1$ . Состав модельной стекломатрицы и начальный состав водного раствора приведены выше.

При построении модели выщелачивания элементов из алюмофосфатного стекла в присутствии бентонита применяли следующие допущения: в качестве ведущей фазы при растворении стекла выбран фосфат алюминия (берлинит); в бентоните присутствует кальцит; емкость катионного обмена бентонита принята равной 60 мг-экв/100 г; сорбция материалом бентонитового буфера происходила по механизму ионного обмена.

Расчеты проводили в рамках разработки методологии расчета эволюции свойств каскада инженерных барьеров DESTRUCT [20] при помощи включенного в нее расчетного кода геохимического моделирования PhreeqC 2.18 [27].

В процессе моделирования учтено выпадение минеральных фаз: гиббсита [Al(OH)<sub>3</sub>], кальцита (СаСО<sub>3</sub>), гидроксиапатита [Са<sub>5</sub>(ОН)(РО<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], оксигидроксидов переходных и редкоземельных металлов [Fe(OH)<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, La(OH)<sub>3(am)</sub>, Nd(OH)<sub>3(am)</sub>], фосфатов [SrHPO<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, LaPO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O, NdPO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O]. Растворимость стекломатрицы контролируется осаждением гиббсита и гидроксиапатита, а также растворением кальцита и привносом кальция из сорбированных на бентоните форм (в рамках использованной модели ионного обмена – СаХ<sub>2</sub>). Параметры растворимости минеральных фаз представлены ниже [использовали базу термодинамических данных llnl.dat, значения констант реакций растворения для некоторых твердых минеральных фаз (гиббсита, гидроксиапатита, кальцита) в расчетах изменяли для того, чтобы учесть отличия реальной системы от идеализированной].

Гиббсит:

Al(OH)<sub>3</sub> + 3H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  Al<sup>3+</sup> + 3H<sub>2</sub>O, lg*K* = 5.48; фосфатное стекло (ведущая фаза растворения стекла):

AlPO<sub>4</sub> + H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  Al<sup>3+</sup> + HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, lg*K* = -9.52; Fe(OH)<sub>3</sub>:

 $Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$ ,  $\lg K = 5.6556$ ; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

 $Cr_2O_3 + 2H_2O + 1.5O_2 \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 4H^+, \ lgK = -9.1306;$ Ni(OH)<sub>2</sub>:

Ni(OH)<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> → Ni<sup>2+</sup> + 2H<sub>2</sub>O, lg K = 12.7485;

 $La(OH)_{3(am)}$ :

 $La(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow La^{3+} + 3H_2O, \ lgK = 23.4852;$ Nd(OH)<sub>3(am)</sub>:

Nd(OH)<sub>3</sub> + 3H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  Nd<sup>3+</sup> + 3H<sub>2</sub>O, lg *K* = 20.4852; гидроксиапатит:

Ca<sub>5</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 4H<sup>+</sup> → H<sub>2</sub>O + 3HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 5Ca<sup>2+</sup>  
lg 
$$K$$
 = -12.3746;

кальцит:

 $CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-, lgK = 1.1287;$ SrHPO<sub>4</sub>:

$$\mathrm{Sr}^{2+} + \mathrm{HPO}_4^{2-} \rightarrow \mathrm{SrHPO}_4, \, \mathrm{lg}\, K = 2.06;$$

вивианит:

Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O + 2H<sup>+</sup> → 2HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 3Fe<sup>2+</sup> + 8H<sub>2</sub>O,  
lg 
$$K = -4.7237$$
;

LaPO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O: LaPO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O + H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + La<sup>3+</sup> + 10H<sub>2</sub>O, lg*K* = 12.3782; NdPO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O: NdPO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O + H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + Nd<sup>3+</sup> + 10H<sub>2</sub>O, lg*K* = -12.1782.



**Рис. 3.** Модельные и экспериментальные данные по концентрациям Na и P в выщелатах, а также pH (*a*) и по концентрации Al ( $\delta$ ). На *a*: *l* – Na (модель), *2* – P (модель), *3* – Na (эксперимент), *4* – P (эксперимент), *5* – pH (эксперимент), *6* – pH (модель). На  $\delta$ : *l* – Al (модель), *2* – Al (эксперимент).



**Рис.** 4. Результаты расчетов образования гидроксиапатита (1) и гиббсита (2), а также фосфатов La (3) и Nd (4).

Реакции ионного обмена, использованные в моделировании, приведены ниже:

$$\begin{split} & \text{Cs}^{+} + \text{X}^{-} \to \text{CsX}, \ \text{lg}K = 2; \\ & \text{Na}^{+} + \text{X}^{-} \to \text{NaX}, \ \text{lg}K = 0; \\ & \text{K}^{+} + \text{X}^{-} \to \text{KX}, \ \text{lg}K = 0.7; \\ & \text{Ca}^{2^{+}} + 2\text{X}^{-} \to \text{Ca}X_2, \ \text{lg}K = 0.8; \\ & \text{Mg}^{2^{+}} + 2\text{X}^{-} \to \text{Mg}X_2, \ \text{lg}K = 0.6; \\ & \text{Sr}^{2^{+}} + 2\text{X}^{-} \to \text{Sr}X_2, \ \text{lg}K = 0.91; \\ & \text{Fe}^{2^{+}} + 2\text{X}^{-} \to \text{Fe}X_2, \ \text{lg}K = 0.44; \\ & \text{Ni}^{+2} + 2\text{X}^{-} \to \text{Ni}X_2, \ \text{lg}K = 0.8, \\ & \text{Al}(\text{OH})^{2^{+}} + 2\text{X}^{-} \to \text{Al}(\text{OH})X_2, \ \text{lg}K = 0.89; \\ & \text{Al}^{3^{+}} + 3\text{X}^{-} \to \text{Al}X_3, \ \text{lg}K = 0.41. \end{split}$$

Сравнение экспериментальных и расчетных данных по концентрациям Na, P и Al, а также значениям pH раствора представлены на рис. 3.

Хорошее соответствие расчетных и экспериментальных результатов наблюдается для натрия и значений рН. Некоторое несоответствие по фосфору объясняется возможным недоучетом перекристаллизации образовавшихся фосфатов, а также несовершенной параметризацией модели вследствие недостаточности существующих баз термодинамических данных, вследствие чего, например, при параметризации модели приходилось корректировать индексы насыщения минеральных фаз. Результаты расчетов в обеих моделях (как с учетом блокирования, так и без учетов блокирования поверхности выпадающими вторичными фазами) совпадают. Некоторое несоответствие модельных и экспериментальных данных по Al, вероятно, объясняется погрешностями в ходе экспериментального определения концентрации Al, а также, вероятно, не учтенными в модели окислительно-восстановительными переходами, произошедшими при пробоотборе (заметно, что колебания концентрации Al явно коррелируют с колебаниями pH).

Результаты расчетов образования вторичных фаз гидроксиапатита и гиббсита, определяющих растворение стекломатрицы и вносящих основной вклад в образующийся коррозионный слой, представлены на рис. 4. С уменьшением скорости растворения их содержание выходит на плато. Укажем, что при данном параметрическом обеспечении модели (значения констант растворимости из использованной базы термодинамических данных) не наблюдалось образования фосфатов железа, никеля, стронция. По расчетам, происходило осаждение гидроксиапатита и фосфатов лантана и неодима. Эти результаты продемонстрировали необходимость дальнейшего уточнения баз термодинамических данных.

Изменения в ионообменном массиве (количества сорбированных макрокатионов) отображены на рис. 5. Заметно падение содержание сорбированного кальция, в основном за счет перевода его в гидроксиапатит, и рост содержания сорбированного натрия. Содержание магния мало изменяется, так как образование фосфатов магния, аналогичных гидроксиапатиту, не учитывали в моделировании, поскольку при использовании обнаруженных в литературе данных по константам образования фосфатных фаз магния не наблюдалось их образования в модельных условиях. Кривые образования фосфатов Nd и La практически совпадают вследствие их малой растворимости и практически одинакового содержания в исходном стекле.

Таким образом, в результате проведенных иссле-



Рис. 5. Изменения в ионообменном массиве.

дований и сравнения экспериментальных и расчетных данных определены параметры выщелачивания компонентов стекломатрицы (концентрации насыщения и время их достижения) из алюмофосфатного стекла в присутствии бентонита. Расчетные оценки параметров выщелачивания подтверждают экспериментальные данные. Моделирование продемонстрировало необходимость в дальнейшем совершенствовании параметрического обеспечения баз термодинамических данных. Полученные результаты станут основой для моделирования миграции выщелачиваемых радионуклидов за пределы барьеров безопасности и влияния на безопасность населения и окружающей среды.

#### Список литературы

- [1] Ожован М. И., Полуэктов П. П. // Природа. 2010. N 3. С. 3–11.
- [2] Абрамов А. А., Дорофеев А. Н. // Радиоактивные отходы. 2017. N 1. С. 10–21.
- [3] Van Geel J., Eschrich H., Heimerl W., Grziwa P. Solidification of High Level Liquid Wastes to Phosphate Glass–Metal Matrix Blocks: IAEA-SM-207/83. 1976. Vol. 1. P. 341–359.
- [4] Malow G. Testing and Evaluation of the Properties of Various Potential Materials for Immobilizing High Activity Waste: EUR Report. 1979.
- [5] Grambow B. // Elements. 2006. Vol. 2, N 6. P. 357-364.
- [6] Grambow B. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1985. Vol. 44. P. 15–27.
- [7] Abraitis P. K. et al. // Appl. Geochem. 2000. Vol. 15, N 9.
  P. 1399–1416.
- [8] Grambow B., Müller R. // J. Nucl. Mater. 2001. Vol. 298, N 1–2. P. 112–124.
- [9] *PNNL-19736*: Integrated Disposal Facility FY2010 Glass Testing Summary Report. September 2010.
- [10] 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.

- [11] PNNL-13369: Waste Form Release Calculations for the 2001 Immobilized Low-Activity Waste Performance Assessment. 2001.
- [12] Мартынов К. В. и др. // Вопр. радиац. безопасности. 2014. N 2. C. 43–50.
- [13] Вашман А. А., Демин А. В., Крылова Н. В. и др. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. М.: ЦНИИатоминформ, 1997.
- [14] Poluektov P. P. et al. // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 484. P. 357–366.
- [15] Features, Events and Processes (FEPs) for Geologic Disposal of Radioactive Waste. An International Database. Nuclear Energy Agency Organization for Economic Co-Operation and Development (OECD), 2000.
- [16] Положение о структуре и содержании отчета по обоснованию безопасности приповерхностных пунктов захоронения радиоактивных отходов PБ-058-10 (утв. приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 2 июля 2010 г. N 556).
- [17] Серия изданий МАГАТЭ по нормам безопасности N SSR-5. Захоронение радиоактивных отходов. Вена: МАГАТЭ, 2011.
- [18] Подготовка проектной документации по строительству объектов окончательной изоляции радиоактивных отходов (Красноярский край, Нижнеканский массив). Проектная документация. Раздел 12: Иная документация в случаях, предусмотренных федеральными законами. Подраздел 1: Радиационная безопасность. Кн. 4: Физико-химические характеристики барьерных материалов в условиях эксплуатации ПГЗРО. 110-1421-РБ4. ВНИПИпромтехнологии, 2014. Т. 12.1.4. Арх. N А-744-13.
- [19] Отчет по обоснованию безопасности деятельности по размещению и сооружению не относящегося к ядерным установкам пункта хранения РАО, создаваемого в соответствии с проектной документацией на строительство объектов окончательной изоляции РАО (Красноярский край, Нижнеканский массив) в составе подземной исследовательской лаборатории. М., 2015.
- [20] Болдырев К. А., Крючков Д. В., Мартынов К. В. и др. Разработка расчетных методов оценки миграции радионуклидов за пределы ИББ с учетом их эволюции: Препринт ИБРАЭ. М., 2017. N IBRAE-2017-11. 23 с.
- [21] ГОСТ Р 52126–2003: Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. Постановление Госстандарта России от 30 октября 2003 г. N 305-ст. 13 с.
- [22] ГОСТ 29114-91: Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания.
- [23] Мартынов К. В., Константинова Л. И., Захарова Е. В. // Вопр. радиац. безопасности. 2015. N 4. С. 10–21.
- [24] Андерсон Е. Б., Белов С. В., Камнев Е. Н. и др. Подземная изоляция радиоактивных отходов / Под ред. В. Н. Морозова. М.: Горная книга, 2011. 592 с.
- [25] Aagaard P., Helgeson H. C. // Am. J. Sci. 1982. Vol. 282, N 3. P. 237–285.
- [26] Neeway J. et al. // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 415, N 1. P. 31– 37.
- [27] 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.