

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА С УЧЕТОМ ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРОГРАММНОМ КОМПЛЕКСЕ GERA

И. В. Капырин^{1, 2}, К. А. Болдырев¹

¹Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва

²Институт вычислительной математики РАН им. Г. И. Марчука, Москва

Статья поступила в редакцию 25 декабря 2023 г.

Рассматривается модель переноса с геохимическими взаимодействиями, реализованная в программном комплексе GeRa. Анализируется сфера применения таких моделей в задачах оценки безопасности объектов использования атомной энергии (ОИАЭ). На ряде характерных примеров демонстрируются возможности учета различных химических процессов: ионного обмена, поверхностного комплексообразования, растворения и осаждения минеральных фаз. Рассматриваются характерные задачи миграции радионуклидов с учетом сорбции, а также задача декальцинирования бетона.

Ключевые слова: геохимическое моделирование, перенос радионуклидов, комплексы программ, фильтрация, радиоактивные отходы.

Введение

Геохимические процессы играют ключевую роль в обеспечении безопасности пунктов захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО) и выводимых из эксплуатации ядерных и радиационно опасных объектов (ЯРОО). Традиционно при оценке безопасности таких объектов в гидрогеологических моделях процессы взаимодействия радионуклидов с геологической породой и материалами инженерных барьеров безопасности (ИББ) описываются сорбцией. При этом наибольшее распространение получили упрощенные модели сорбции по изотерме Генри, в которых единственным параметром является коэффициент распределения, K_d , определяемый либо из литературных данных (например, [1]), либо по результатам экспериментов (например, [2], [3]), а учет деградации барьеров безопасности во времени описывается

упрощенными моделями с экспертно задаваемыми свойствами [4]. Такой подход к моделированию привлекателен простотой реализации и низкими требованиями к объему исходных данных, однако он не учитывает отличий реального состава раствора и породы от использованных при проведении экспериментов для определения K_d . Последнее способно приводить к разнице в коэффициенте распределения на порядки величин.

Бетоны на портландцементе широко применяются для матрификации радионуклидов и создания инженерных барьеров безопасности в ПЗРО. В отличие от других матриц, бетон обладает способностью как сорбционной, так и химической иммобилизации радионуклидов (взаимодействуя со многими радионуклидами с образованием труднорастворимых минеральных

фаз). Проникновение воды в структуру бетона со временем приводит к преобразованию твердых минеральных фаз бетона и изменению состава поровой воды, что, в свою очередь, ведет к разрушению бетона, а следовательно, к изменению его противомиграционных свойств.

Для более достоверного моделирования миграции радионуклидов, а также возможностей учета изменения минерального состава элементов ИББ и геологических пород на сегодняшний день актуально использование моделей переноса совместно с химическими взаимодействиями (reactive transport в англоязычной литературе, далее для краткости — модели переноса+геохимии или ПГХ), в которых производится непосредственный расчет химических взаимодействий. Основной сферой применения таких моделей представляются модели ближней зоны ПЗРО и отдельных элементов системы ИББ. Это связано в первую очередь с однородностью структуры элементов ИББ и наличием информации об их химическом составе. В то же время для моделей дальней зоны (ДЗ) ПЗРО модели ПГХ обычно не используются по двум причинам: во-первых, для геологических пород и масштабов дальней зоны характерна пространственная неоднородность химических свойств, что приводит к невозможности параметризации моделей с достаточной степенью достоверности; во-вторых, геохимические расчеты обычно на один-два порядка более вычислительно затратны, что приводит к чрезмерно долгим расчетам. Однако модели ПГХ могут быть использованы для расчетного определения K_d горных пород в моделях ДЗ.

Разработка расчетных кодов для ПГХ-моделирования ведется уже более трех десятилетий. Обзор таких программ представлен в статье [8]. Говоря о трехмерных кодах гидрогеологического моделирования, реализующих ПГХ-модели, можно выделить два основных класса: использующие подход «прямой подстановки» (direct substitution approach, DSA), при котором производится совместное решение уравнений переноса и химических взаимодействий в единой системе нелинейных уравнений; использующие отдельные модули для расчета переноса и химии с итерационным (sequential iterative approach, SIA) или безытерационным (sequential non-iterative approach, SNIA) сопряжением расчетов на каждом шаге по времени. К первой категории относятся программы CrunchFlow, Min3P, PFLOTRAN. Использование DSA позволяет избежать ошибки расщепления, характерной для схемы SNIA, и медленной сходимости алгоритма решения,

характерного для схемы SIA. В то же время программы второго класса (например, PHT3D, TOUGHREACT, OpenGeoSys) являются гораздо более распространенными. Их сильной стороной является возможность использования специализированных решателей для каждой из подзадач — переноса и химии. В этом случае, во-первых, системы дискретных уравнений в разы или даже на порядок меньше по размеру. Во-вторых, их легче решить, поскольку структура этих систем более однородна (химическая задача требует решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений, в то время как задача переноса — решения системы уравнений в частных производных). В-третьих, есть возможность использовать готовые геохимические модули с очень развитыми возможностями, разработка которых с нуля требует десятков или сотен человеко-лет работы. В-четвертых, поскольку расчет химических взаимодействий выполняется локально на каждой ячейке расчетной сетки, решение задачи очень хорошо распараллеливается на вычислительных кластерах и многопроцессорных ЭВМ, что очень важно с учетом высокой затратности химических расчетов.

Программный комплекс GeRa [11] относится ко второму классу: для моделирования фильтрации и переноса в нем используются собственные численные модели, а для расчета химических взаимодействий — геохимический модуль PHREEQC [9], [10]. Более подробно ПГХ-модель, реализованная в GeRa, рассмотрена в работе [12]. Помимо традиционной модели сорбции по изотерме и ПГХ-модели, отметим также возможность использования модели сорбции с K_d зависящим от концентрации одной из компонент в растворе [2] (позднее в зарубежной литературе такой подход получил название «smart K_d »). Последняя позволяет, сохраняя высокую скорость расчетов, присущую простым моделям сорбции по изотерме, учесть влияние на сорбцию концентрации ключевой макрокомпоненты.

Целью настоящей работы является демонстрация возможностей ПГХ-модели, реализованной в программном комплексе GeRa, с ориентацией на задачи оценки безопасности пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО). Рассматриваются задачи ПГХ с учетом основных процессов, контролирующих перенос растворенного компонента в подземном пространстве, — сорбции (по двум основным механизмам: ионного обмена и сорбции по механизму комплексообразования на поверхностных сорбционных центрах вмещающей породы) и растворения-осаждения минеральных фаз.

Моделирование переноса с учетом химических сорбционных процессов

Сорбция является одним из основных процессов, контролирующих перенос радионуклидов в водных системах. Рассмотрим ситуацию, когда движущийся радионуклид не образует твердых минеральных фаз.

Все твердые поверхности вмещающих сред выступают в качестве сорбентов. Схематически процессы сорбции представлены на рис. 1 [13]. Основные процессы сорбции — сорбция по механизму образования комплексов на поверхности минеральных фаз и по механизму ионного обмена. В программный комплекс GeRa в настоящий момент внедрены эти модели без учета электростатических взаимодействий.

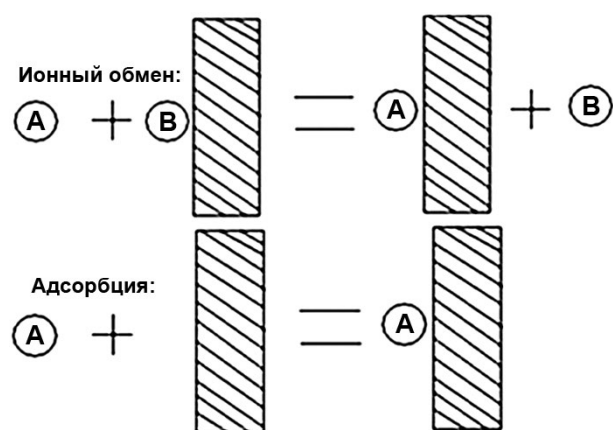
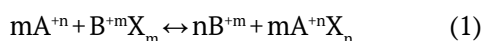


Рис. 1. Схематическое представление процессов сорбции

Моделирование сорбции по механизму ионного обмена

Реакция, описываемая механизмом ионного обмена (для обмена иона элемента А на ион элемента В), записывается как



Здесь: $B^{+m}X_m$ и $A^{+n}X_n$ — сорбированные формы; A^{+n} и B^{+m} — ионные формы в растворе.

Среди радионуклидов, контроль распределения которых между подвижной фазой и сорбирующей средой контролируется механизмом ионного обмена, укажем стронций, изотопы которого являются продуктами деления ядерного топлива, обладают высокой радиотоксичностью и относительно высокой подвижностью в условиях окружающей среды. Сорбция стронция в основном описывается механизмом ионного обмена [14]. Стронций является одной из ключевых компонент жидких радиоактивных отходов (ЖРО), закачка которых в застойные подземные пласты-коллекторы в России и СССР

ведется с 1963 года [15]. Заметим, что в составе ЖРО обычно высоко содержание нитрат-иона (до сотен г/л), наличие которого существенно влияет на сорбционные свойства пород по отношению к радионуклидам [2]. Таким образом, вызывает интерес рассмотрение возможности программного комплекса GeRa моделировать совместный перенос двух загрязняющих веществ — нитрат-иона и стронция. В [2], [16] было проведено экспериментальное определение сорбции стронция в нитратных растворах на пробах песков, суглинков и глин, также там были созданы сорбционные модели, отличительной особенностью которых является предположение о сорбции ионов на селективных и неселективных к Sr участках. Рассмотрим модельную колонку длиной 10 м, которая промывается одним поровым объемом раствора. Модельная порода — песок, емкость катионного обмена (ЕКО) равна 1,4 мг-экв./100 г. Составы использованных растворов приведены в табл. 1. Химические взаимодействия описываются моделью, разработанной на основе экспериментального исследования сорбции Sr в нитратных растворах в [16]. Параметризация модели приведена в табл. 2. По результатам моделирования, показанным на рис. 2, заметно запаздывание из-за сорбции ионов натрия и стронция. При этом примечателен наблюдаемый эффект запаздывания нитрат-иона.

Таблица 1. Составы использованных при моделировании растворов

Показатель	Вторгающий раствор		Начальный раствор модельной колонки
	Тест 1	Тест 2	
pH	7	8,16	8,16
Na ⁺ , моль/л	0,1	3,21·10 ⁻³	3,21·10 ⁻³
Нитрат-ион, моль/л	0,1	–	–
Mg ²⁺ , моль/л	–	1,98·10 ⁻⁴	1,98·10 ⁻⁴
Ca ²⁺ , моль/л	–	4,13·10 ⁻⁴	4,13·10 ⁻⁴
K ⁺ , моль/л	–	2,56·10 ⁻⁴	2,56·10 ⁻⁴
SO ₄ ²⁻ , моль/л	–	5,90·10 ⁻⁴	5,90·10 ⁻⁴
Cl ⁻ , моль/л	–	3,95·10 ⁻⁴	3,95·10 ⁻⁴
CO ₃ ²⁻ (сум.), моль/л	–	3,12·10 ⁻³	3,12·10 ⁻³
Sr, моль/л	1·10 ⁻⁸	–	–
Pb, моль/л	–	1,4·10 ⁻⁷	–

Традиционно при исследовании подземной миграции радиоактивных и химических загрязнений нитрат-ион считается несорбируемым (нейтральным) трассером. В то же время его сорбцию исключить нельзя: например, в [17]

Таблица 2. Реакции сорбции, использованные в расчетах

Реакция сорбции	lgK	Источник данных	
Реакции ионного обмена			
$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl}$	0,00	[16]	
$\text{K}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{KCl}$	0,70		
$\text{Ca}^{+2} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CaCl}_2$	0,80		
$\text{Mg}^{+2} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{MgCl}_2$	0,60		
$\text{CaNO}_3^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CaNO}_3\text{Cl}$	2,00		
$\text{MgNO}_3^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{MgNO}_3\text{Cl}$	2,00		
$\text{HCl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{OHCl}^-$	-2		
$\text{Cl}^{*-} + \text{SrNO}_3^+ \rightarrow \text{SrNO}_3\text{Cl}$	2,49		
$\text{Cl}^- + \text{CaNO}_3^+ \rightarrow \text{CaNO}_3\text{Cl}$	2,00		
$\text{Cl}^- + \text{MgNO}_3^+ \rightarrow \text{MgNO}_3\text{Cl}$	1,70		
$\text{Sr}^{+2} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{SrCl}_2$	1,12		
$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{OCl}^-$	-1,7		
$\text{Na}^+ + \text{HCl}^- \rightarrow \text{Na HCl}$	0,00		БД <i>lnl.dat</i> PK PhreeqC
$\text{K}^+ + \text{HCl}^- \rightarrow \text{K HCl}$	0,7		
$\text{Ca}^{+2} + 2\text{HCl}^- \rightarrow \text{Ca HCl}_2$	0,8		
$\text{Mg}^{+2} + 2\text{HCl}^- \rightarrow \text{Mg HCl}_2$	0,6		
$\text{Pb}^{+2} + 2\text{HCl}^- \rightarrow \text{PbHCl}_2$	1,05		
$\text{Pb}^{+2} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2$	1,05		
Реакции комплексообразования на поверхности гидроксида железа			
$>\text{Fe_в}^{***}\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow >\text{Fe_вOH}_2^+$	7,29	[19]	
$>\text{Fe_вOH} \rightarrow >\text{Fe_вO}^- + \text{H}^+$	-8,93		
$>\text{Fe_сл}^{****}\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow >\text{Fe_слOH}_2^+$	7,29		
$>\text{Fe_слOH} \rightarrow >\text{Fe_слO}^- + \text{H}^+$	-8,93		
$>\text{Fe_вOH} + \text{Pb}^{+2} \rightarrow >\text{Fe_вOPb}^+ + \text{H}^+$	4,65		
$>\text{Fe_слOH} + \text{Pb}^{+2} \rightarrow >\text{Fe_слOPb}^+ + \text{H}^+$	0,3		

* – Sr неселективные к сорбции Sr центры;
 ** – Sr-селективные к сорбции Sr центры (25,12 %);
 *** – центры с высоким сродством к сорбции;
 **** – центры со слабым сродством к сорбции.

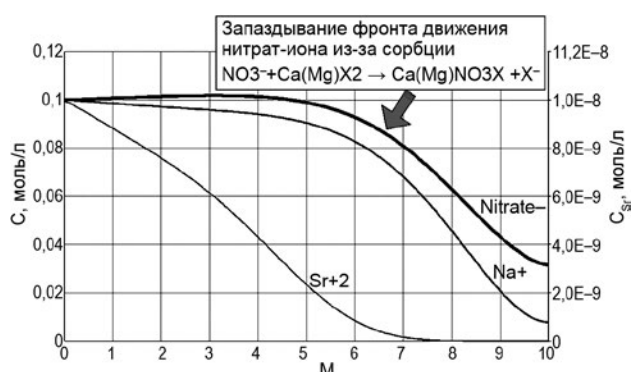


Рис. 2. Профили натрия, нитрат-иона и стронция в модельной колонке. Тест 1

обнаружено, что бромид-ион движется быстрее по модельной колонке, чем нитрат-ион; в статье [16] сорбция нитрат-иона наблюдалась экспериментально. Сорбция нитрат-иона объясняется его комплексообразованием на ионах щелочноземельных металлов, находящихся в сорбированной форме на поверхности частиц вмещающей среды. Таким образом, рассмотренная выше модель обладает потенциалом описания моделирования переноса стронция и нитрат-иона с учетом их сорбционного замедления по механизму ионного обмена.

Моделирование переноса с учетом комплексообразования на поверхности вмещающих фаз

В настоящий момент наиболее распространенной моделью стехиометрии реакций на поверхности оксидов является 2-рK_a модель [18], в которой на сорбирующей поверхности имеются амфотерные (способные как диссоциировать, так и протонироваться) гидроксильные (-OH) группы. Для многих радионуклидов – Co, U, трансурановых элементов – одними из наиболее важных сорбентов природного происхождения являются оксигидроксиды Fe (III) (например, [20]). Ионы сорбируются этими минеральными фазами, также некоторые из сорбирующихся радионуклидов со схожим ионным радиусом входят в ионную решетку оксидгидроксидов Fe (III) в процессе перекристаллизации, таким образом еще больше теряя подвижность. Сорбционная емкость оксигидроксидов Fe (III) зависит от их удельной поверхности. В моделях комплексообразования на оксигидроксидах железа оптимальны следующие площади удельной поверхности оксигидроксидов Fe (III): 1–25 м²/г – гематит; 10–100 м²/г – гётит; 75–200 м²/г – лепидокрокит; 400–600 м²/г – ферригидрит. Для выбора количества сорбционных участков на единицу площади оксигидроксидов Fe (III) при моделировании обычно используют несколько величин – от 3,83 до 7,6 мкмоль/м² функциональных сорбционных групп.

В модельном примере рассматривается ввод в модельную колонку раствора, содержащего свинец (табл. 1, Тест 2). Составы использованных вод приведены в табл. 1. Зона между отметками 1 и 2 м содержит гидроксиды железа в количестве 10 грамм гётита (FeOOH) на 1 дм³ порового раствора (принято, что сорбционный массив содержит 2,5% центров с высоким сродством к сорбции, плотность сорбционных центров 3,83·10⁻⁶ моль/м²). Профили свинца в модельной колонке в зависимости от наличия гётита после прохождения одного порового объема

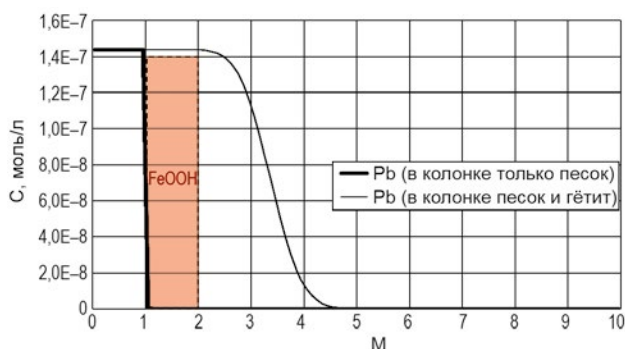


Рис. 3. Профили свинца в модельной колонке в зависимости от наличия гётита. Тест 2

представлены на рис. 3. Заметно, что наличие в системе гётита драматически снижает подвижность свинца. Так работает проницаемый реакционный барьер (ПРБ).

Продемонстрируем моделирование ПРБ на двумерном примере, основанном на тесте, использованном для демонстрации возможностей программ MODFLOW и MT3DMS (см. главу 7 в руководстве [21]) по моделированию процессов фильтрации и переноса примесей в неоднородном по фильтрационным свойствам пласте, а также для кросс-верификации GeRa с этими кодами в процессе аттестации. Расчетная область является прямоугольником размером 1800×1400 м, в ней присутствуют прямоугольная зона, заполненная слабопроницаемой породой, и две скважины: нагнетательная в южной части (injector) и разгрузочная — в северной (producer) (рис. 4). Региональный поток с юга на север

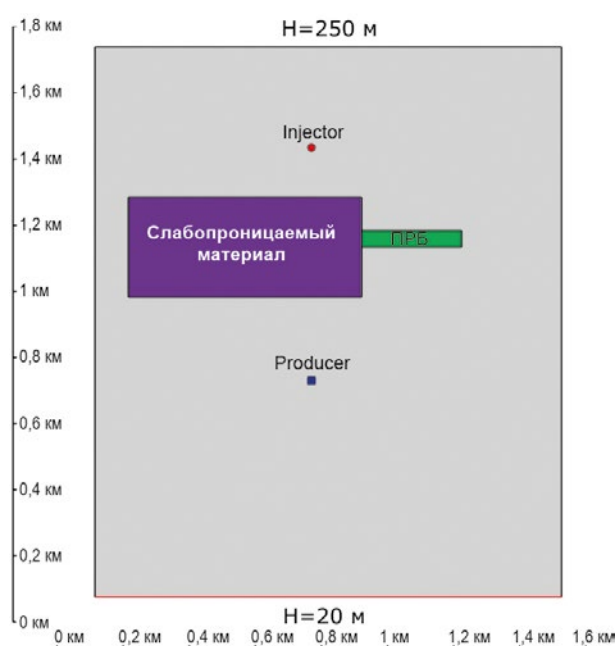


Рис. 4. Постановка задачи о проницаемом реакционном барьере

задается граничными условиями для задачи фильтрации: напор $H = 250$ м на южной границе; $H = 20$ м — на северной; остальные границы непроницаемы. Дисперсия и диффузия в модели не учитываются. Параметры задачи и начальные условия представлены в таблицах 3 и 4. Раствор, поступающий в область на северной границе, соответствует начальному в области. Раствор в ПРБ отличается от начального значением $pe = -4$. В зоне ПРБ присутствует равновесная фаза, фиксирующая U по реакции (таким путем моделируется восстановительное осаждение урана+6):



Концентрация $[PRB-ZVI]$ в зоне ПРБ составляет 10 моль/л (концентрация в объеме пористой среды). Нагнетаемый в скважину раствор по составу соответствует пластовому, но в нем дополнительно присутствует уран в концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Моделирование проводится на временной период в 1 год.

Таблица 3. Параметры задачи о ПРБ

Параметр	Значение
Пористость	0,3
Коэффициент фильтрации в основной части расчетной области, м/с	$1,47 \cdot 10^{-4}$
Коэффициент фильтрации слабопроницаемой породы, м/с	$1,47 \cdot 10^{-7}$
Мощность водоносного горизонта, м	10
Расход нагнетательной скважины, м ³ /с	$1 \cdot 10^{-3}$
Дебит разгрузочной скважины, м ³ /с	$1,89 \cdot 10^{-2}$

Таблица 4. Начальный состав раствора в расчетной области

Показатель	C, моль/л							
	pH	pe	Na	Fe	Cl	Ca	C	S
	7	4	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Рассмотрим результаты моделирования задачи на равномерной прямоугольной сетке с ячейками 10×10 м (рис. 5). Поток воды, содержащий уран, обтекает слабопроницаемую зону, вступает в контакт с зоной проницаемого барьера, и уран начинает контактировать с материалом ПРБ, фиксируясь на нем. При этом заметно, что концентрация урана падает при контакте с областью сорбционного барьера, оставаясь постоянной после выхода из зоны ПРБ.

Разработанная модель может быть применена для прогнозирования миграции урана и других элементов в условиях наличия природного или инженерного реакционного барьера.

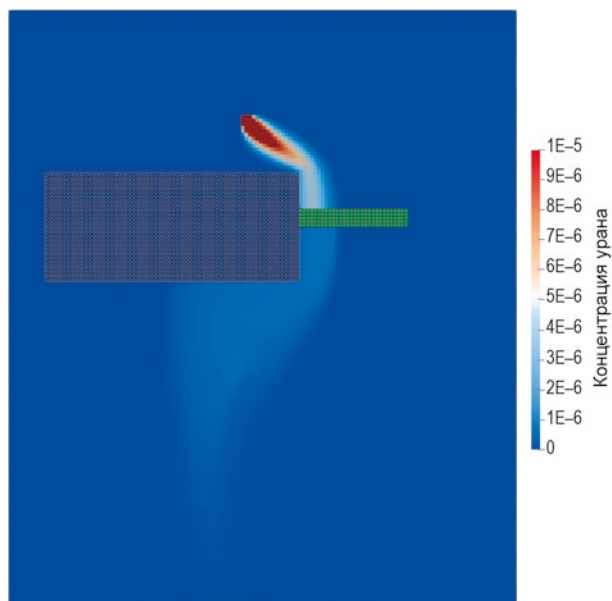


Рис. 5. Распределение растворенного урана в расчетной области при $T=1$ год

Моделирование растворения и осаждения минеральных фаз в процессе эволюции бетона

Материалы на основе портландцемента представляют собой сложный ансамбль минеральных фаз, основными из которых являются портландцемент, гидратированные силикаты и алюминаты кальция, а также другие акцессорные фазы и нейтральный заполнитель. Эти фазы находятся в динамическом равновесии с поровым раствором. Как уже говорилось ранее, со временем бетон подвергается деградации в процессе контакта с растворами, при этом основными процессами являются растворение содержащих кальций фаз, особенно портландита, и образование кальцита. Все эти процессы приводят как к изменению фильтрационных свойств этих материалов, так и к изменению их сорбционно-осадительных свойств [22], при этом особо сложным является учет трещинообразования и влияние этого процесса на фильтрацию. И если ранее, в отсутствие разработанных моделей и методик расчета, изменение свойств барьера возможно было учитывать либо аналитическим путем, либо при помощи эмпирически задаваемого расписания (пример подобного подхода к моделированию приведен в [4]), то развитие методов моделирования с учетом фазовых переходов позволяет более качественно учесть эти процессы. Для демонстрации возможностей GeRa по моделированию процессов растворения-осаждения проведем расчет бенчмарка №4 из работы [23], посвященной кросс-верификации программ ПГХ-моделирования на

задачах декальцинирования бетона. Заметим, что данный тест характеризуется не только учетом большого спектра минеральных фаз, но и влиянием концентрации этих фаз на фильтрационные и миграционные свойства бетона. Так, в тесте необходимо учитывать изменение пористости бетона вследствие растворения-осаждения, а следовательно, и вариацию коэффициентов фильтрации (определяется формулой Козени — Кармана [24]) и диффузии (определяется по закону Арчи [25]).

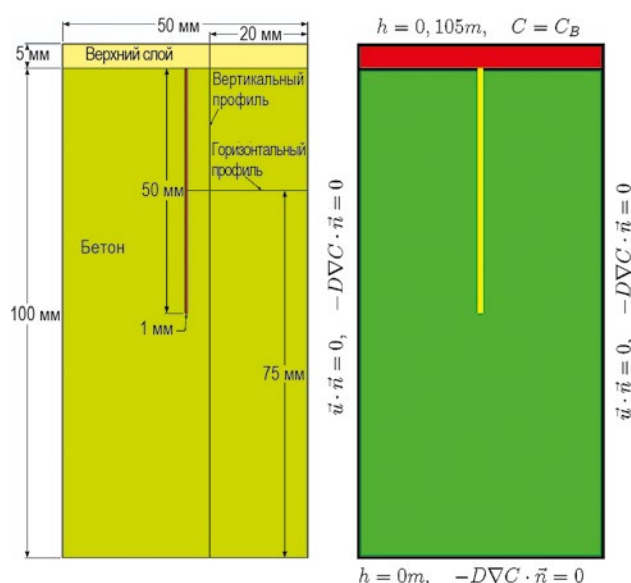


Рис. 6. Геометрия теста (слева) и граничные условия (справа)

Расчетная область представляет собой прямоугольник размером 105×50 мм, основная часть которого заполнена бетоном, а верхние 5 мм занимает т.н. верхний слой, состоящий из пористого, но инертного материала (рис. 6, слева). В бетоне имеется трещина шириной 1 мм и длиной 50 мм, доходящая до его середины. Предполагается, что в трещине отсутствует заполнение.

Для фильтрации заданы граничные условия I рода на верхней и нижней границах, обеспечивающие течение жидкости сверху вниз (рис. 6, справа). На боковых границах заданы условия непроницаемости как для задачи фильтрации, так и для задачи переноса. На верхней границе задано условие I рода для концентраций (табл.7). Параметры задачи представлены в таблицах 5—6. В силу осевой симметрии задачи, аналогично [23], будем решать ее в половине расчетной области справа от центра трещины. Для дискретизации по пространству использована прямоугольная сетка с шагом 0,5 мм. Расчет проводится на период в 100 лет. Отметим высокую ресурсоемкость данной задачи:

из соображений устойчивости расчетов шаг по времени составляет 0,25 суток, то есть требуется выполнить 146 000 временных шагов. Невзирая на ограничение временного шага (критерий Куранта), в данной задаче использование явной схемы для дискретизации оператора переноса обосновано требованием качественного отслеживания фронта растворения. Использование же неявных схем приводит к высокой численной диффузии и чрезмерному размыванию фронта.

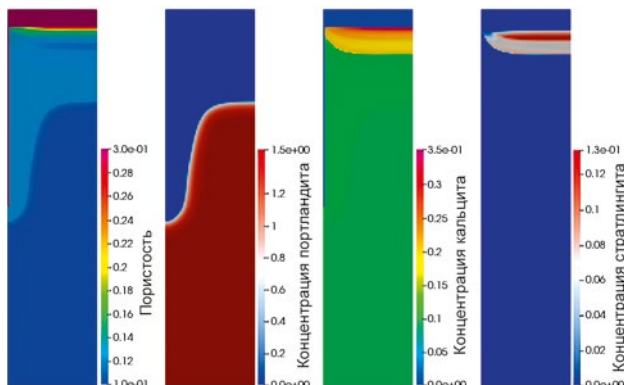


Рис. 7. Результаты расчета задачи о декальцировании бетона. Слева направо: пористость, концентрации портландита, кальция и стратлингита

На рис.7 представлены результаты расчета. Вторжение кислого раствора приводит к растворению минералов, входящих в состав бетона. Фронт растворения продвигается вглубь массива бетонного блока по трещине. При этом позади фронта растворения наблюдается переосаждение фаз (в первую очередь – CSH (1,6)), что частично компенсирует повышение пористости, вызванное растворением портландита, за фронтом его растворения. На рис.8 показаны концентрации основных неинертных минералов бетона и пористость вдоль вертикального профиля (рис. 6, слева). В верхней части бетона, где

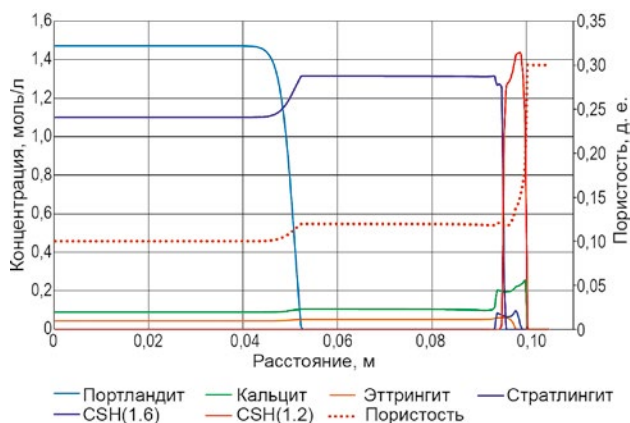


Рис. 8. Концентрации минералов и пористость вдоль вертикального профиля при T=100 лет

портландит и CSH (1,6) уже растворены, интенсивно осаждаются кальцит и стратлингит. Замещение минерала CSH (1,6) на CSH (1,2) приводит к небольшому локальному снижению пористости в районе отметки 0,095 на графике на рис. 8.

Таблица 5. Фильтрационно-емкостные и миграционные параметры задачи декальцирования бетона [21]

Параметр	Значение
Коэффициент свободной диффузии, м ² /с	1·10 ⁻⁹
Пористость верхнего слоя	0,3
Пористость бетона	0,1
Пористость трещины	1
Извилистость пор верхнего слоя	3,83·10 ⁻²
Извилистость пор бетона	3,83·10 ⁻²
Извилистость пор трещины	1
Коэффициент фильтрации верхнего слоя, м/с	1·10 ⁻⁹
Коэффициент фильтрации бетона, м/с	5·10 ⁻¹¹
Коэффициент фильтрации трещины, м/с	4,1·10 ⁻¹

Таблица 6. Минеральный состав бетона (без учета инертных минералов) [21]

Минерал	Содержание в породе, моль/л	Объемная доля в породе, %
Портландит	1,47	4,86
Этtringит	4,38·10 ⁻²	3,09
Трикарбоалюминат	0	0
CSH(1,6)	1,10	8,59
CSH(1,2)	0	0
CSH(0,8)	0	0
Гидротальцит-ОН	3,04·10 ⁻²	0,68
Гидротальцит-СО ₃	0	0
Монокарбоалюминат	7,71·10 ⁻²	2,02
Стратлингит	0	0
Кальцит	8,99·10 ⁻²	3,30

Таблица 7. Состав растворов в тесте [21], концентрации – в моль/л

Раствор	C(t ₀), начальный раствор в расчетной области	C _г (t), раствор на верхней границе
pH	12,48	3
pO ₂	-0,68	-
Nitrate	0	1,04·10 ⁻³
Ca	1,96·10 ⁻²	0
Al	7,28·10 ⁻⁶	0
C	6,53·10 ⁻⁶	0
Mg	1,20·10 ⁻⁸	0
S	2,59·10 ⁻⁵	0
Si	6,25·10 ⁻⁵	0

Заключение

Разработанный российскими специалистами программный комплекс GeRa является единственной поддерживаемой и аттестованной отечественной программой, позволяющей моделировать перенос с детальным учетом геохимических взаимодействий. В GeRa доступно моделирование процессов ионного обмена, поверхностного комплексообразования, растворения и осаждения минеральных фаз. В последнем случае возможен учет влияния химических процессов на фильтрационные и миграционные параметры пород. Выполненные разработки могут быть использованы для моделирования процессов фильтрации — переноса в ближней зоне ПЗРО, для обоснования коэффициентов распределения при моделировании дальней зоны ПЗРО, а также для моделирования лабораторных экспериментов.

Литература

1. *Thibault D. H., Sheppard M. I., Smith P. A.* A Critical Compilation and Review of Default Soil Solid/Liquid Partition Coefficients, K_d , for Use in Environmental Assessments. Atomic Energy of Canada Ltd., Whiteshell Nuclear Research Establishment, AECL-10125, Pinawa, Manitoba, Canada, 1990. 115 p.
2. *Болдырев К. А., Капырин И. В., Константинова Л. И., Захарова Е. В.* О моделировании сорбции стронция на породах в условиях высокой засоленности раствора нитратом натрия // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 211—217.
3. *Волков И. Н. и др.* Сорбция ^{90}Sr и ^{137}Cs на глинах, используемых при сооружении барьеров безопасности в хранилищах радиоактивных отходов // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2021. № 1. С. 95—107. DOI: 10.26583/npe.2021.1.09.
4. *Сускин В. В., Капырин И. В., Болдырев К. А.* Подходы к геомиграционному моделированию при оценке безопасности пункта захоронения РАО в расчетном комплексе GeRa // Радиоактивные отходы. 2023. № 3 (24). С. 117—125. DOI: 10.25283/258-9707-2023-3-117-125.
5. *Diersch H. J. G.* FEFLOW: Finite Element Modeling of Flow, Mass and Heat Transport in Porous and Fractured Media. — Springer Science & Business Media, 2013.
6. *McDonald M. G., Harbaugh A. W.* The history of MODFLOW // Ground Water. 2003. Vol. 41. No. 2. Pp. 280—283. DOI: 10.1111/j.1745-6584.2003.tb02591.x.
7. *Pruess K., Oldenburg C. M., Moridis G. J.* TOUGH2 user's guide version 2. Lawrence Berkeley National Lab. (LBNL), №. LBNL-43134. Berkeley, CA (United States), 1999.
8. *Steeffel C. I. et al.* Reactive transport codes for subsurface environmental simulation // Computational Geosciences. 2015. Vol. 19. No. 3. Pp. 445—478. DOI: 10.1007/s10596-014-9443-x.
9. *Charlton S. R., Parkhurst D. L.* Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages // Computers & Geosciences. 2011. Vol. 37. No. 10. Pp. 1653—1663. DOI: 10.1016/j.cageo.2011.02.005.
10. *Parkhurst D. L., Wissmeier L.* PhreeqcRM: A reaction module for transport simulators based on the geochemical model PHREEQC // Advances in Water Resources. 2015. Vol. 83. P. 176—189. DOI: 10.1016/j.advwatres.2015.06.0
11. *Капырин И. В.* Расчетные коды для гидрогеологического моделирования в задачах оценки безопасности ОИАЭ // Радиоактивные отходы. 2022. № 2 (19). С. 105—115. DOI: 10.25283/258-9707-2022-2-105-118.
12. *Vassilevski Y., Terekhov K., Nikitin K., Kapurin I.* Parallel finite volume computation on general meshes. Springer Nature, 2020. 186 p.
13. *Appelo C. A. J., Postma D.* Geochemistry, groundwater and pollution. Rotterdam, Balkema, 1993. 536 p.
14. *Krupka K. M. et al.* Understanding variation in partition coefficient K_d values. Review of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (^3H), and Uranium. Vol. 2. EPA, 1999. 341 p.
15. *Балукова В. Д., Егоров Н. Н., Каймин Е. П., Косарева И. М., Костин П. П., Курочкин В. М., Мукерин Е. И., Носухин А. В., Пименов М. К., Рыбальченко А. И.* Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. — Москва, ИздАТ, 1994. 256 с.
16. *Boldyrev K. A., Kapurin I. V., Safonov A. V. et al.* Strontium transport modeling in high-concentrated nitrate solution in deep liquid radioactive waste repository // Journal of Contaminant Hydrology. 2023. Vol. 256. Pp. 104172. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2023.10417
17. *Clay D. E., Zheng Z., Liu Z., Clay S. A., Trooien T. P.* Bromide and nitrate movement through undisturbed soil columns // Journal of Environmental Quality. 2004. Vol. 33. No. 1. Pp. 338—342. DOI: 10.2134/jeq2004.3380
18. *Parks G. A., de Bruyn P. L.* The zero point of charge of oxides // Journal of Physical Chemistry. 1962. Vol. 66. Pp. 967—973.
19. *Dzombak D. A., Morel F. M. M.* Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide. — New York, John Wiley, 1990. 393 p.

20. Сабодина М. Н. и др. Сорбция ^{237}Np (V), ^{238}U (VI) и ^{137}Cs на глинистых породах: роль поверхностных пленок соединений Fe (III) // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 1. С. 81–86.
21. Zheng C., Wang P. P. MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; Documentation and Users Guide. Contract Report SERDP-99-1. — US Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS, 1999.
22. Ochs M., Mallants D., Wang L. Radionuclide and metal sorption on cement and concrete. Vol. 2. — Berlin/Heidelberg, Springer, 2016. Pp. 5–17.
23. Perko J. et al. Decalcification of cracked cement structures // Computational Geosciences. 2015. Vol. 19. No. 3. Pp. 673–693. DOI: 10.1007/s10596-014-9467-2.
24. Carman P. C. Fluid flow through granular beds. Trans. Inst. Chem. Eng. 1937. Vol. 15. Pp. 150–166.
25. Archie G. E. The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics // Trans. AIME. 1942. Vol. 146. No. 1. Pp. 54–62.

Информация об авторах

Капырин Иван Викторович, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52); старший научный сотрудник, Институт вычислительной математики РАН им. Г. И. Марчука (119333, Москва, ул. Губкина, д. 8) e-mail: ka.yrin@ibrae.ac.ru

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

Библиографическое описание статьи

Капырин И. В., Болдырев К. А. Моделирование процессов переноса с учетом химических взаимодействий в программном комплексе GeRa // Радиоактивные отходы. 2024. № 1 (26). С. 84–94. DOI: 10.25283/258-9707-2024-1-84-94.

TRANSPORT PROCESS MODELING ASSUMING CHEMICAL INTERACTIONS IN THE GERA SOFTWARE

Капырин И. В.^{1,2}, Болдырев К. А.¹

¹Nuclear Safety Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Marchuk Institute of Numerical Mathematics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Article received on December 25, 2023

The paper considers a transport model with geochemical couplings implemented in the GeRa software. It evaluates the scope of application typical for such models focused on the safety assessment of nuclear facilities. The paper

presents a few typical case studies to demonstrate the accountability of different chemical processes: ion exchange, surface complexation, dissolution and mineral phase precipitation. It overviews some typical radionuclide transport problems with an account taken of sorption, as well as the one of concrete decalcification.

Keywords: geochemical modeling, radionuclide transport, software systems, seepage, radioactive waste.

References

1. Thibault D. H., Sheppard M. I., Smith P. A. A *Critical Compilation and Review of Default Soil Solid/Liquid Partition Coefficients K_d for Use in Environmental Assessments*. Atomic Energy of Canada Ltd., Whiteshell Nuclear Research Establishment, AECL-10125, Pinawa, Manitoba, Canada, 1990. 115 p.
2. Boldyrev K. A., Kapyrin I. V., Konstantinova L. I., Zakharova E. V. O modelirovanii sorbtsii strontsiya na porodakh v usloviyakh vysokoy zasolennosti rastvora nitratom natriya [Simulation of Strontium Sorption onto Rocks at High Concentrations of Sodium Nitrate in the Solution]. *Radiokhimiya — Radiochemistry*, 2016, vol. 58, no. 3, pp. 211—217.
3. Volkov I. N. et al. Sorbtsiya ^{90}Sr i ^{137}Cs na glinakh, ispol'zuyemykh pri sooruzhenii bar'yerov bezopasnosti v khranilishchakh radioaktivnykh otkhodov [Sorption of ^{90}Sr and ^{137}Cs on Clays used in the Construction of Safety Barriers in Radioactive Waste Storage Facilities]. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika — Izvestiya vuzov. Nuclear Power*, 2021, no. 1, pp. 95—107. DOI: 10.26583/npe.2021.1.09.
4. Suskin V. V., Kapyrin I. V., Boldyrev K. A. Podkhody k geomigratsionnomu modelirovaniyu pri otsenke bezopasnosti punkta zakhoroneniya RAO v raschetnom komplekse GeRa [Near and Far Fields of Radioactive Waste Disposal Facilities: Approaches to their Modeling Based on the GeRa Software]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste*, 2023, no. 3 (24), pp. 117—125. DOI: 10.25283/258-9707-2023-3-117-125.
5. Diersch H. J. G. *FEFLOW: Finite Element Modeling of Flow, Mass and Heat Transport in Porous and Fractured Media*. — Springer Science & Business Media, 2013.
6. McDonald M. G., Harbaugh A. W. The history of MODFLOW. *Ground Water*, 2003, vol. 41, no. 2, pp. 280—283. DOI: 10.1111/j.1745-6584.2003.tb02591.x.
7. Pruess K., Oldenburg C. M., Moridis G. J. *TOUGH2 user's guide version 2*. Lawrence Berkeley National Lab. (LBNL), №. LBNL-43134. Berkeley, CA (United States), 1999.
8. Steefel C. I. et al. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computational Geosciences*, 2015, vol. 19, no. 3, pp. 445—478. DOI: 10.1007/s10596-014-9443-x.
9. Charlton S. R., Parkhurst D. L. Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages. *Computers & Geosciences*, 2011, vol. 37, no. 10, pp. 1653—1663. DOI: 10.1016/j.cageo.2011.02.005.
10. Parkhurst D. L., Wissmeier L. PhreeqcRM: A reaction module for transport simulators based on the geochemical model PHREEQC. *Advances in Water Resources*, 2015, vol. 83, pp. 176—189. DOI: 10.1016/j.advwatres.2015.06.0
11. Kapyrin I. V. Raschetnye kody dlya gidrogeologicheskogo modelirovaniya v zadachakh otsenki bezopasnosti OIAEH [Computational Codes for the Hydrogeological Modeling in the Safety Assessment of Nuclear Facilities]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste*, 2022, no. 2 (19), pp. 105—118. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-2-105-118.
12. Vassilevski Y., Terekhov K., Nikitin K., Kapyrin I. *Parallel finite volume computation on general meshes*. Springer Nature, 2020. 186 p.
13. Appelo C. A. J., Postma D. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam, Balkema, 1993. 536 p.
14. Krupka K. M. et al. *Understanding variation in partition coefficient K_d values. Review of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (^3H), and Uranium*. Vol. 2. EPA, 1999. 341 p.
15. Balukova V. D., Yegorov N. N., Kaymin E. P., Kosareva I. M., Kostin P. P., Kurochkin V. M., Mikerin E. I., Nosukhin A. V., Pimenov M. K., Rybal'chenko A. I. *Glubinnoye zakhoroneniye zhidkikh radioaktivnykh otkhodov* [Deep disposal of liquid radioactive waste]. Moscow, IzdAT Publ., 1994. 256 p.
16. Boldyrev K. A., Kapyrin I. V., Safonov A. V. et al. Strontium transport modeling in high-concentrated nitrate solution in deep liquid radioactive waste repository. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2023, vol. 256, pp. 104172. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2023.10417
17. Clay D. E., Zheng Z., Liu Z., Clay S. A., Trooien T. P. Bromide and nitrate movement through undisturbed soil columns. *Journal of Environmental Quality*, 2004, vol. 33, no. 1, pp. 338—342. DOI: 10.2134/jeq2004.3380
18. Parks G. A., de Bruyn P. L. The zero point of charge of oxides. *Journal of Physical Chemistry*, 1962, vol. 66, pp. 967—973.
19. Dzombak D. A., Morel F. M. M. *Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide*. New York, John Wiley Publ., 1990. 393 p.
20. Sabodina M. N. et al. Sorbtsiya $^{237}\text{Np(V)}$, $^{238}\text{U(VI)}$ i ^{137}Cs na glinistykh porodakh: rol' poverkhnostnykh plenok soyedineniy Fe (III) [Sorption of $^{237}\text{Np(V)}$,

^{238}U (VI), and ^{137}Cs on clays: Role of surface films of Fe(III) compounds]. *Radiokhimiya — Radiochemistry*, 2008, vol. 50, no. 1, pp. 91–97. DOI 10.1007/s11137-008-1015-2.

21. Zheng C., Wang P. P. *MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems*; Documentation and Users Guide. Contract Report SERDP-99-1. US Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS, 1999.

22. Ochs M., Mallants D., Wang L. *Radionuclide and metal sorption on cement and concrete*. Vol. 2. Berlin/Heidelberg, Springer, 2016. Pp. 5–17.

23. Perko J. et al. Decalcification of cracked cement structures. *Computational Geosciences*, 2015, vol. 19, no. 3, pp. 673–693. DOI: 10.1007/s10596-014-946-2.

24. Carman P. C. Fluid flow through granular beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 1937, vol. 15, pp. 150–166.

25. Archie G. E. The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics. *Trans. AIME*, 1942, vol. 146, no. 1, pp. 54–62.

Information about the authors

Kapyrin Ivan Viktorovich, PhD, Head of Laboratory, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulsкая st., Moscow, 115191, Russia); Senior Research Scientist, Marchuk Institute of Numerical Mathematics of the Russian Academy of Sciences (8, Gubkina st., Moscow, 119333, Russia), e-mail: kapyrin@ibrae.ac.ru

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

Bibliographic description

Kapyrin I. V., Boldyrev K. A. Transport Process Modeling Assuming Chemical Interactions in the GeRa Software. *Radioactive Waste*, 2024, no. 1 (26), pp. 84–94. DOI: 10.25283/2587-9707-2024-1-84-94. (In Russian).