

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-01-32U

І.Р.Юхновський, М.В.Токарчук, В.В.Ігнатюк, Й.А.Гуменюк

АНАЛІЗ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ПАЛИВОВМІСНИХ МАС ТА ПРОЦЕСІВ РАДІОЛІЗУ У
ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ОБ'ЄКТА “УКРИТТЯ”

УДК: 5.39.1, 66.085:66.093, 621.039.526

PACS: 28.41.Kw, 66.10.Cb, 82.50.Gw

Аналіз фізико-хімічних властивостей паливовмісних мас та процесів радіолізу у водних розчинах об'єкта “Укриття”

І.Р.Юхновський, М.В.Токарчук, В.В.Ігнатюк, Й.А.Гуменюк

Анотація. Розглянуто основні форми перебування ядерного палива в об'єкті “Укриття”. Зроблено детальний порівняльний аналіз даних експериментальних досліджень фізико-хімічних властивостей паливовмісних мас. Також розглянуто проблему води в об'єкті “Укриття”. Проаналізовано стан водних розчинів, їх взаємодію з ядерним паливом, роль радіонуклідів у процесах радіолізу, комплексоутворення та росту мінералів на поверхні ЛПВМ. Описано особливості протікання процесів у малих об'ємах та мікропорах лавоподібних мас. На основі іонної моделі водних розчинів радіонуклідів проведено розрахунок коефіцієнтів дифузії та констант швидкості хімічних реакцій іонів і радикалів у водних розчинах об'єкта “Укриття”.

Analysis of physico-chemical properties of fuel-containing masses and radiolysis processes in aqueous solutions of the object “Shelter”

I.R. Yukhnovskii, M.V. Tokarchuk, V.V. Ignatyuk, Y.A. Humenyuk

Abstract. Main forms of nuclear fuel storage in the object “Shelter” are considered. Detailed analysis of experimental investigation data of physico-chemical properties of fuel-containing masses are performed. The problem of water in the object “Shelter” is also considered. The state of the aqueous solutions, their interaction with the nuclear fuel, the role of radionuclides in processes of radiolysis, complex formation and mineral growth on a surface of the fuel-containing masses are analysed. Peculiarities of processes occurring in small volumes and micropores of lava-like materials are described. Numerical calculations of diffusion coefficients and rate constants of chemical reactions of ions and radicals are carried out on the basis of ion model for aqueous solutions.

**Подается в Проблеми Чорнобиля
Submitted to Problems of Chernobyl**

© Інститут фізики конденсованих систем 2001
Institute for Condensed Matter Physics 2001

1. Аналіз даних експериментальних досліджень фізико-хімічних властивостей паливовмісних мас та водних розчинів радіоактивних елементів.

На даний час в об'єкті "Укриття" можна виділити такі основні форми перебування ядерного палива після аварії [1-4]:

- паливо у вигляді таблеток діоксиду урану UO_2 у твелах ТВС та їх фрагменти є найбільш небезпечною формою, значна частина якої знаходиться в Центральному залі. За 15 років Центральний зал майже не досліджувався у зв'язку з складним радіаційним та технічним станом. Важливо зазначити, що таблетки ядерного палива протягом такого періоду часу зазнавали значного свелінгу внаслідок внутрішнього α -, β -, γ -, опромінення [5-8], перетворюючись у дрібнодисперсну фракцію формуючи радіоактивні аерозолі — ядерний пил у повітрі об'єкту.

- ядерний пил, біля 10–15 тонн за ураном [1-4]. В 1997–1998 році кількість ядерного пилу оцінювалась в межах 30 тонн [3]. Як показують дослідження радіоактивних аерозолей у повітряному просторі об'єкту "Укриття" [9, 10], ядерний пил складають наступні радіоактивні елементи: ^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{125}Sb , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{238,239,240}Pu$, ^{241}Am , $^{238,235}U$. За даними МНТЦ "Укриття" за 1997 рік неогранизований викид радіоактивних аерозолей із об'єкта в навколишнє середовище становив за α -нуклідами $1,9 \cdot 10^4$ Бк (ΣPu , ^{241}Am), за β -нуклідами $4,8 \cdot 10^5$ Бк (^{134}Cs , ^{137}Cs) [11]. Найбільші швидкості виходу довгоживучих β -нуклідів (ΣPu , ^{241}Am) в 1998 році відзначено в січні (20 мкКі/(м².міс.)) і липень-серпень (26 мкКі/(м².міс.)), а 1999 року в січні-лютому (8,7 мкКі/(м².міс.)) і листопаді-грудні (9-9,7 мкКі/(м².міс.)) [10]. Розміри дрібнодисперсних паливних частинок змінюються від долей мікрона до сотень мікронів. Оскільки інтенсивно відбувається β -перехід $^{241}Pu \rightarrow ^{241}Am$, то надзвичайно важливо контролювати співвідношення ^{134}Cs до ^{241}Am у паливних частинках в залежності від їх розмірів.

- лавоподібні паливовмісні маси — утворення, що виникли в процесі взаємодії розплаву ядерного палива з матеріалами засипки (доліт, піски, в'язучі матеріали) і поступового вистигання. Важливо зазначити, що паливовмісні маси містять α -активні ізотопи плутонію $^{238-242}Pu$, америцій ^{241}Am , кюрій ^{244}Cm , β -активний ^{90}Sr , γ -активні ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{235}U , ^{238}U . В результаті цього вони зазнають значного внутрішнього опромінення, що як відомо [5-8] призводить через структурні зміни (дефектоутворення, утворення пор) до значної деградації. На відміну від попередніх досліджень [1, 11-17], у яких в

основному вивчався хімічний ізотопний склад коричневої кераміки (коричнева склоподібна маса з середньою густиною від 1,6 до 3,15 г/см та $10 \pm 2\%$ вмістом за ураном з глибиною вигорання $12,6 \pm 0,4$ (Мвт · доба) / (кг урану)), чорної кераміки (чорна склоподібна маса з середньою густиною від $2,0 \pm 0,2$ до $2,9$ г/см³ та $5 \pm 1\%$ вмістом за ураном з глибиною вигорання $12,5 \pm 0,5$ (Мвт · доба) / (кг урану), пемзоподібних мас з середньою густиною 0,14 - 0,18 г/см³, починаючи з 1996 року розпочаті дуже важливі дослідження фізичних властивостей цих матеріалів [18-23]. Раніше було встановлено, що коричневі, чорні паливовмісні маси є сильно пористі з 10% доступною пористістю. В роботі [19] експериментально показано, що 3% об'єму коричневих ЛПВМ з 10% вмістом палива доступні для молекул води. Тобто внаслідок постійного радіаційного внутрішнього опромінення в ЛПВМ з 30% – 40% вмістом SiO_2 постійно акумулюється розрив силікатних циклів, що приводить до суцільної проникності ЛПВМ на рівні молекулярних розмірів, що є достатньо відомим явищем [24]. В 1 см³ ЛПВМ внаслідок молекулярно-ситового ефекту [23] може розміщуватися 10^{21} молекул води, тобто практично кожний десятій силікатний цикл є розірваний. Внаслідок внутрішнього α -, β -, γ -опромінення молекули води в ЛПВМ зазнають радіолізу, в процесі якого активно виділяється атомарний водень, що мігрує по пористому середовищі, накопичується в порожнинах. Накопичений атомарний водень в порожнинах здатний до процесів молізування $H + H \rightarrow H_2$ з виділення значної енергії 0,34 рідбергів на одну молекулу. В основному вся енергія переходить у кінетичну енергію молекул H_2 , через що вони отримують значну швидкість і тому у порожнинах вони створюють сильні тиски, які ведуть до розкришування та деградації ЛПВМ. Це один із реальних механізмів руйнування ЛПВМ, однак для оцінки його вкладів необхідні кількісні розрахунки.

Необхідно відзначити, що в роботах [18, 20-22] досліджувались електродисперсні, теплофізичні, а також магнітні [23] властивості ЛПВМ, результати яких мають певні своєрідні особливості. Зокрема для ЛПВМ характерна низька температуропровідність, у півтора раза нижча, ніж у аморфного кварцу. Припускається, що таку поведінку температуропровідності ЛПВМ, формують ангармонічні члени в описі міжатомної взаємодії, які обов'язково приведуть до помітного росту коефіцієнта теплового розширення з ростом температури. Дійсно в роботі [25] проводились вимірювання коефіцієнта теплового розширення для коричневої кераміки при $T = 500$ °C у повітрі і показано незворотне збільшення об'єму до 1% ЛПВМ піс-

ля високотемпературного відпалу, що привело до наступного руйнування ЛПВМ без будь-яких механічних впливів. Великі значення коефіцієнта теплового розширення теж суттєво відрізняють ЛПВМ від аморфного кварцу. Тому в [26] був зроблений висновок, що макроскопічні механічні та теплофізичні характеристики ЛПВМ не визначаються SiO_2 , хоч вклад його становить від 30 до 60%.

Надзвичайно цікавими та важливими за результатами виявились експериментальні дослідження діелектричних та магнітних властивостей ЛПВМ [26,23]. Зокрема виявлено в ЛПВМ суттєве збільшення статичної діелектричної проникності у порівнянні з SiO_2 . Вимірювання показали, що як дійсна так і уявна частина діелектричної проникності на частоті 1 МГц для ЛПВМ значно більші від тих же параметрів для плавленого кварцу. У [26] відзначається можливість ефективної температурної дії на ЛПВМ за рахунок уявної частини діелектричної проникності, котра характеризує поглинання електромагнітних хвиль. Однак для цього потрібний детальний аналіз механізмів поляризації, зміни дійсної та уявної частоти в залежності від частоти, температури та особливо від вологості, тобто вмісту молекул води в пористому середовищі ЛПВМ.

Експериментальні дослідження магнітних властивостей ЛПВМ [23] показали, що величина магнітної сприйнятливості лежить в межах $(3 \div 8) \cdot 10^{-3}$ і перевищує магнітну сприйнятливості як опроміненого палива РБМК-1000, так і свіжого ядерного палива UO_2 — $1,2 \cdot 10^{-3}$. Було встановлено, що зразки (коричнева кераміка 10-12% U) з великим вмістом ядерного палива мають більшу магнітну сприйнятливості, в той же час чисте паливо UO_2 має на два-три порядки меншу магнітну сприйнятливості, таким чином сам фактор вмісту іонів U^{4+} не обумовлює такі великі значення магнітної сприйнятливості. Тут необхідно вивчити утворення можливих структур актинідів з лантанідами (Eu, Ce та ін.) і силікатами $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, CeM_2Si_2 з $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$, для яких характерний важкоферміонний магнетизм [27] та електрична провідність.

Продовжувались подальші дослідження кількості ядерного палива, ступеня вигорання та ізотопного складу ЛПВМ в різних приміщеннях об'єкту “Укриття”. Результати їх представлені в роботах [28-31].

• водні розчини солей урану, плутонію, цезію, стронцію та інших радіоактивних елементів, що утворюються внаслідок взаємодії фрагментів активної зони реактора, лавоподібних паливовмісних мас, ядерного пилу з природною (атмосферні опади), конденсацій-

ною, та техногенною водою. Активні дослідження процесів взаємодії води з ядерним паливом в об'єкті “Укриття” розпочалися з 1994 року. Це цілий ряд експериментальних та теоретичних досліджень [14, 1-4, 32-42] напрямків та кількості водопотоків, елементного складу водних розчинів за вмістом урану, плутонію, цезію, стронцію, їх фізико-хімічних форм перебування у водних розчинах. Проблеми гідролізу, радіолізу, комплексоутворення, виявлення механізмів взаємодії водних розчинів з паливовмісними масами були розпочаті в роботах [34-36]. Очевидно, що кількість води в об'єкті залежить від атмосферних опадів, пори року, температури зовнішнього повітря і тому кількість її постійно змінюється. Проблема води в об'єкті “Укриття” на сьогоднішній час надзвичайно детально висвітлюють роботи [38-41]. Особливо важливі результати представлені у [39, 40]. В основному водопотоки всередині приміщень об'єкту утворюються атмосферними опадами, конденсованою вологою, пилеподавляючими розчинами. Такі водопотоки, рухаючись від верхніх відміток у нижні приміщення, взаємодіють з фрагментами активної зони реактора, конструкційними матеріалами, лавоподібними паливовмісними межами, вимивають і транспортують уранові та плутонієві радіоактивні елементи. Відзначається, що кількість атмосферних опадів в середньому становить біля $2000 \text{ м}^3/\text{рік}$, шляхом конденсації — біля $1650 \text{ м}^3/\text{рік}$, та пилеподавляючих розчинів — біля $270 \text{ м}^3/\text{рік}$. В основному вода накопичується в приміщеннях блоку “Б” і в приміщенні 001/3. В результаті неорганізованого протікання за межі приміщень 4-го блоку виходить не менше $1300 \text{ м}^3/\text{рік}$ високоактивних “блочних” вод найбільш ймовірно через роздільну стіну в нижні приміщення 3-го блоку. Значна частина води (біля $2100 \text{ м}^3/\text{рік}$) із приміщень блоку “Б” випаровується в період квітень-вересень. Середнє значення виносу радіонуклідів та елементів поділу становить $5 \cdot 10^{13} \text{ Бк } ^{137}\text{Cs}$, $2,4 \cdot 10^{12} \text{ Бк } ^{90}\text{Sr}$ і $13,5 \text{ кг}$ урану, в тому числі $150 \text{ г } ^{235}\text{U}$ [40]. В роботі [39] експериментально встановлено, що для ізотопу ^{235}U у східному водопотоці (1,19%) воно вище, ніж в інших водопотоках і в “середньому” паливі 4-го блоку. Це пов'язують з накопиченням ядерного палива з вигоранням нижче середнього у східній частині Центрального залу об'єкта. Як стверджують експериментальні дослідження, “блочні” води є лужно-карбонатними розчинами з порівняно низьким окислювано-відновним потенціалом (Ен від мінус 100 до плюс 100 мВ) [40]. У таких водних розчинах уран знаходиться у вигляді U^{6+} і U^{4+} (потенціали пари $\text{U}^{4+}/\text{UO}_2^{2+} = 0,334\text{В}$). Іон уранілу UO_2^{2+} при $\text{pH} = 8-10$ і надлишку іонів карбонату CO_3^{2-} утворює комплекс $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, а при $\text{pH} = 6-8$ домі-

нує комплекс $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$. Уран U^{4+} ймовірно утворює комплекс $[\text{U}(\text{CO}_3)_3]^{2-}$, однак можливе утворення змішаного гідроксокарбонату урану $[\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$. Карбонати і гідроксокарбонатні комплекси з вмістом U^{4+} , U^{6+} переносяться водопотоками на нижні відмітки блоку, де при певних умовах, зокрема при випаровуванні води може проходити їх кристалізація на поверхні ЛПВМ [3, 43] з утворенням мінералів: UO_2CO_3 , $\text{UO}_3 \cdot 1,6\text{CO}_3 \cdot 1,91\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. Іон плутонію Pu^{4+} в лужно-карбонатних розчинах при $\text{pH} = 7-9$ утворює нейтральний комплекс дикарбонату плутонію $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2$, а в області до $\text{pH} = 10$ — комплекс трикарбонату плутонію $[\text{Pu}(\text{CO}_3)_3]^{2-}$. Більша частина плутонію PuO_2^{2+} в результаті гідролізу, комплексоутворень, полімеризації утворює великі колоїдні агрегати. Тому як показують експериментальні дослідження [37] після розчинення ЛПВМ мігрує тільки незначна частина плутонію водопотоками, а більша частина його залишається біля поверхні ЛПВМ в колоїдних, ультраколоїдних формах. Дослідження ізотопного складу урану у “блочних” водах дали надзвичайно цікаву інформацію. Найвищий вміст ^{235}U є у водопотоках через ЦЗ (061/2) — центральний зал і через приміщення 305/2, що становить задачу постійного контролю у цих водопотоках за подільним ураном ^{235}U .

- мінеральні новоутворення урану на поверхні лавоподібних паливовмісних мас [43, 3, 11, 12]
 - $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — епенітиній;
 - $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — студитіт;
 - $\text{UO}_2 \cdot \text{CO}_3$ — резерфордин;
 - $\text{UO}_3 \cdot 1,6 \text{CO}_3 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$.

Механізм утворення останніх трьох мінералів ми вже обговорювали вище. Дані мінерали добре розчиняються у воді. У роботі [44] приведені результати досліджень жовтих та жовто-коричневих новоутворень на поверхні ЛПВМ приміщення 210/6 на вміст ізотопів урану ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U . Відзначався відносно високий вміст урану ^{234}U , а $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ в 1,6 рази перевищує нормальне відношення $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ для РВПК-1000. Звідси можна зробити висновок, що процеси утворення жовтих та жовто-коричневих кристалічних наростів на поверхні ДПВМ внаслідок складних фізико-хімічних процесів за участю води, приводять до концентрування у них урану, зокрема ^{235}U .

Радіонуклід, Елемент	Вміст в донних відкладеннях		Вміст в паливі, МБк/г урану
	Бк/г осаду	МБк/г урану	
^{241}Am	7300	24	20
^{134}Cs	$2 \cdot 10^4$	100	13
^{137}Cs	$2 \cdot 10^6$	9900	1250
^{154}Eu	4500	10	14
^{90}Sr	$6,1 \cdot 10^5$	4600	1050
^{238}Pu	1300	3	7
$^{239,240}\text{Pu}$	2800	7	13
Уран	550 мкг/г	-	-

• хімічні осади, донні відкладення з вмістом урану, плутонію, америцію, стронцію, цезію у водоймах об'єкту “Укриття”. Проблема утворення осадів та донних відкладень з вмістом урану, плутонію обговорювались ще в 1994–1995 роках [14, 45]. Результати кропінкової роботи, яка включає цілий комплекс досліджень про сучасний стан хімічних осадів та донних відкладень представлені у роботі [40]. Вивчалися донні відкладення шляхом визначення твердої фази у пробах води із основних водойм об'єкту “Укриття” і розподіл радіонуклідів та елементів поділу (урану, плутонію) на частинках твердої фази різної дисперсності. Дослідження показали (приміщення 217/2), що концентрації окремих нуклідів у перерахунку на сухий осад в даних відкладеннях на три порядки вищі концентрацій в “блочних” водах. Концентрація твердої фази у “блочних” водах в середньому складає 0,1–0,5 г/л, тому до 30% ізотопів цезію, стронцію, а ізотопів плутонію, америцію практично 100% переноситься частинками твердої фази. Частка розчинених форм цезію складає 76–94%, стронцію ^{90}Sr 23–92%, урану 86–99%. Співвідношення плутоній/уран, ^{241}Am /уран, ^{154}Eu /уран в донних відкладеннях близькі до паливного, тоді як вміст ізотопів цезію (^{134}Cs , ^{137}Cs) і ^{90}Sr в 4–7 раз вище, ніж в “середньому” паливі. Таким чином вода, проникаючи у приміщення блоку “Б”, розчиняє ЛПВМ і переносить розчинені і колоїдні форми радіонуклідів на нижні відмітки 4-го блоку. Тут колоїдні частинки коагулюють і випадають в осад, що приводить до накопичення значної кількості високоактивних донних відкладень у водоймах. Зокрема, об'єм донних відкладень у приміщенні 001/3 (відмітка - 2,6 м) складає біля 50м^3 . Усереднений радіонуклідний склад проб даних відкладень в роботі [40] представлений вищенаведеною таблицею, яка вказує на ще один фактор, що серйозно пони-

жує ядерну та радіаційну безпеку об'єкту "Укриття". За динамікою перенесення та накопичення радіонуклідів, авторами роботи [40] робиться висновок, що за рік водопотоки всередині об'єкту "Укриття" можуть розчинити і перенести до 23 кг урану (в тому числі біля 256 г ^{235}U) і 10^{14} Бк сумарно ізотопів плутонію, америцію, цезію, стронцію та інших радіонуклідів.

2. Про процеси радіолізу у водних розчинах радіоактивних елементів при взаємодії їх з ЛПВМ

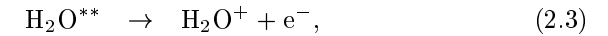
Водні розчини із вмістом ізотопів U, Pu, Am, Cm, Cs, Sr, Eu зазнають α -, β -, γ -радіолізу і авторадіолізу внаслідок власного опромінення та радіолізу за рахунок взаємодії з паливовмісними масами, фрагментами активної зони зруйнованого реактора в об'єкті "Укриття".

Процеси радіолізу відбуваються у водопотоках об'єкту "Укриття" при взаємодії їх з паливовмісними матеріалами та в ультра- і мікропорах ЛПВМ, заповнених водними розчинами. α -іони He^{2+} з енергіями $5 \div 7$ МеВ, ядра віддачі, як і протони чи продукти поділу ядер ^{235}U , ^{239}Pu , є сильноіонізаційними частинками, на відміну від β - і γ -випромінювання. При проходженні α -частинок у водних розчинах відбувається іонізація і збудження молекул води та атомів розчинених речовин внаслідок непружного розсіяння на зв'язаних електронах. При цьому вибиваються повільні електрони, які не можуть іонізувати розчин. Однак, внаслідок того, що вони рухаються практично разом з α -частинками, вони отримують прискорення й енергію, необхідну для іонізації.

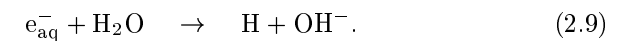
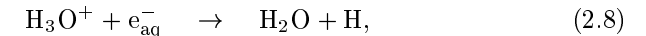
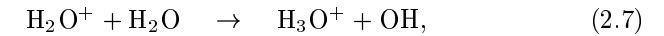
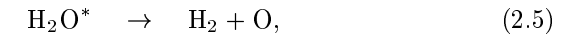
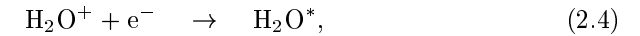
При лобовому ж зіткненні α -частинок з електронами останні отримують енергію ~ 3 КеВ. В результаті виникає потік високоенергетичних електронів, що рухаються в напрямі руху α -частинок і спричиняють 80% іонізації при α -радіолізі. Внаслідок такої іонізації утворюються близько розміщені одна від одної пори, які зливаються у трек довжиною ~ 100 нм. Він являє собою дуже густу електрон-іон-молекулярну плазму зі значною концентрацією $\sim 10^{-2}$ моль/дм³ електрон-іонних пар $e_{\text{терм.}}^-$, H_2O^+ . Концентрація треків у водному розчині залежить від інтенсивності α -випромінювання. У досліджуваних водних розчинах та паливовмісних масах інтенсивними джерелами згаданих α -частинок ($5 \div 7$ МеВ. ЛПЕ= $130 \div 175$ КеВ/Мкм — лінійна передача енергії) є ізотопи плутонію ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , америцію ^{241}Am та кюрію ^{242}Cm . Кожний акт α -розпаду супроводжується вильотом важкого ядра віддачі, зокрема для ядер Pu, Cm, Am енергія ядер віддачі оцінюється ~ 85 Кев. Для таких ядер суттєвим

залишається тільки механізм пружної взаємодії, при якій практично вся енергія важкого ядра віддачі віддається навколишнім атомам і молекулам, які зазнають значної іонізації.

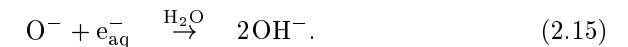
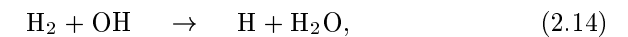
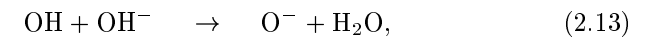
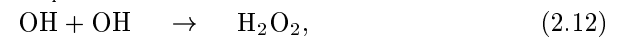
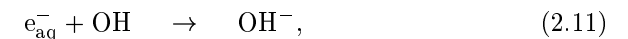
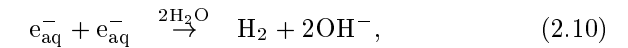
Ми розглянемо процеси радіолізу, авторадіолізу лужних водних розчинів (характерних для об'єкту) із вмістом іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} , CmO_2^{2+} . В результаті сильної іонізації та збудження молекул води α -частинками та ядрами віддачі, протягом $10^{-15} \div 10^{-14}$ сек у розчині виникають іони H_2O^+ , електрони e^- , збуджені H_2O^* та надзбуджені H_2O^{**} молекули води, іони $(\text{H}_2\text{O}^+)^*$. Далі проходить розпад збуджених молекул



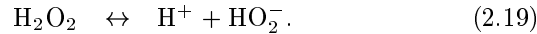
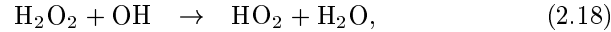
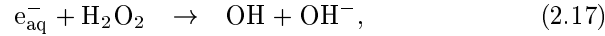
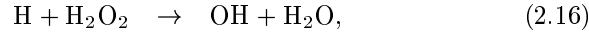
та відбуваються іон-іонні, іон-молекулярні реакції з утворенням радикальних продуктів радіолізу:



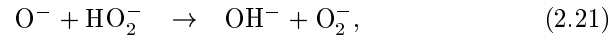
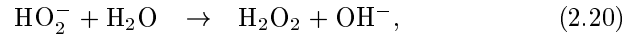
Отже, первинними продуктами радіолізу молекул води є: електрони e^- , гідратовані електрони e_{aq}^- , радикали OH , атоми водню H і кисню O та молекулярний водень H_2 . У треках лужних розчинів, починаючи з $10^{-13} \div 10^{-12}$ с, відбуваються також іон-молекулярні реакції з утворенням радикалів HO_2 , перекису водню H_2O_2 та молекулярного водню H_2 :



У лужному середовищі молекули перекису водню H_2O_2 вступають у реакції з гідратованими електронами e_{aq}^- , радикалами OH , атомами водню H і дисоціюють:



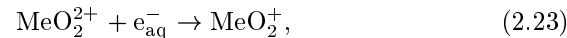
Іони HO_2^- взаємодіють із молекулами води та іонами кисню O^- , утворюючи молекули перекису водню та іони OH^- , O_2^- :



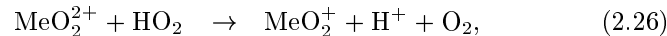
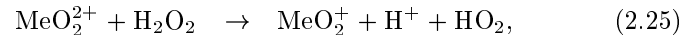
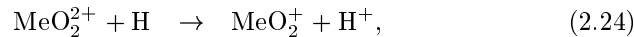
а іони O_2^- , взаємодіючи з іонами водню H^+ , утворюють радикали HO_2 :



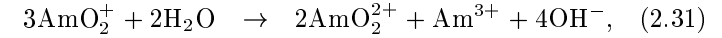
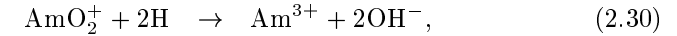
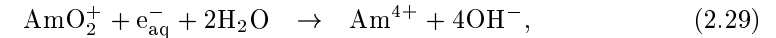
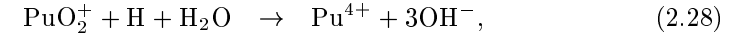
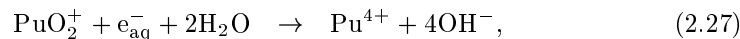
Очевидно, внаслідок високої концентрації радикалів у треках при α -радіолізі і ядерній віддачі, між ними відбуваються швидкі реакції з утворенням молекулярних продуктів H_2O_2 , H_2 і радикалів HO_2 , які надходять із треків в об'єм розчину. Найвні у водних розчинах іони UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} , CmO_2^{2+} дуже впливають на вихід продуктів радіолізу. Насамперед, завдяки реакціям відновлення шестивалентних урану U (VI), плутонію Pu (VI), америцію Am (VI) до п'ятивалентних U (V), Pu (V), Am (V) зменшується час життя гідратованих електронів:



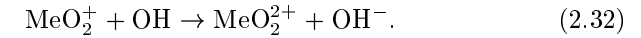
де Me позначає U , Pu , Am . Атоми водню H , перекис водню H_2O_2 та радикали HO_2 також беруть участь у реакціях відновлення [45,46]



з утворенням іонів водню H^+ , гідроперекисних радикалів HO_2 та молекулярного кисню O_2 . Цікаво, що іони PuO_2^+ , AmO_2^+ можуть як відновлюватися до Pu^{4+} , Am^{4+} продуктами радіолізу за реакціями:



так і окислюватися радикалами OH до MeO_2^{2+} ($\text{Me} = \text{Pu}, \text{Am}$):



У лужних розчинах перекис водню в реакції з іонами уранілу утворює пероксид урану:



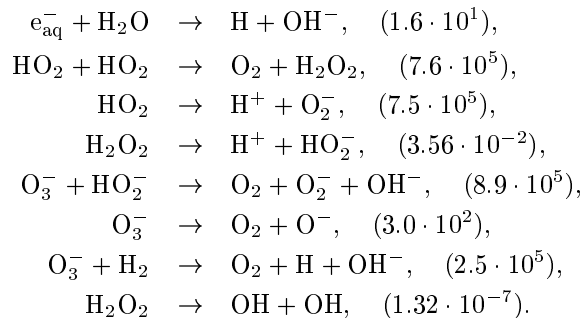
що є джерелом уранових мінералів $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, які спостерігаються на паливовмісних масах об'єкту "Укриття". Тут важливо розрізняти процеси радіолізу водних розчинів у водопотоках, ультра-, мікропорах паливовмісних мас, заповнених розчинами та у місцях, де можливі утворення осадів із водних розчинів (приміщення блоку Б і 001/3) [38,39,40]. Очевидно, що у водопотоках об'єкту "Укриття" внаслідок низької концентрації за ізотопами Pu , Cm , Am вихід продуктів радіолізу практично не впливає на фізико-хімічний стан водних розчинів. Інша ситуація є в місцях утворення осадів із водних розчинів, де відбувається концентрування ізотопів плутонію, америцію, кюрію, цезію, стронцію [38,39,40]. Продукти радіолізу активно беруть участь в окисно-відновних реакціях та в утворенні осадів (деякі процеси утворення уранових осадів обговорювались у звіті першого етапу).

Особливо актуальними, на наш погляд, і мало вивченими є процеси радіолізу, авторадіолізу у водних розчинах, що заповнюють ультра-, мікропори та на межі взаємодії паливовмісних мас з водними розчинами. У процесах іонізації водних розчинів α -частинками, ядрами віддачі у порах утворюється дуже густа електрон-іон-молекулярна плазма, яка може генерувати сильні локальні електромагнітні поля і, отже, суттєво змінювати діелектричні властивості ЛПВМ. Між такими порами з густою плазмою виникають електромагнітні взаємодії, які, очевидно, впливатимуть на їх макроскопічну дифузю, а отже, на структурні зміни ЛПВМ. Продукти радіолізу, зокрема групи OH , активно взаємодіють із поверхнею пор SiO_2 , деполімеризуючи її кремній-кисневу сітку з утворенням великих дипольних моментів на поверхні пор. Такі явища вимагають детального вивчення поведінки водних розчинів радіоактивних елементів

в ультра-, мікропорах ЛПВМ, зокрема процесів гідролізу, радіолізу, адсорбції на поверхні пор. Очевидно, що пори з густою електрон-іон-молекулярною плазмою суттєво впливають на фізико-хімічний стан ЛПВМ і такі дослідження стають актуальними з точки зору стратегії стабілізації стану ЛПВМ.

Тобто, важливою стадією дослідження процесів в об'єкті "Укриття" є моделювання реакцій іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+ з водою та продуктами її радіолізу в особливо малих об'ємах, оскільки 70% доступної пористості для молекул води забезпечується ультрапорами з розмірами 0.3 -0.4 нм [19]. Порівняно з виконаними нами раніше розрахунками постає проблема оцінки співмірності пор у паливовмісних масах (чорна та коричнева кераміка) з величинами треків α -частинок, ядер віддачі. В малих об'ємах мікропор паливовмісних мас важко говорити про стабілізований склад розчинника, в якому б переважали звичайні молекули H_2O та іони OH^- . У цих малих об'ємах повинна бути присутня значна частина продуктів радіолізу води як молекулярної природи (H_2 , O_2 , H_2O_2), так і іонної природи (H^+ , OH^- , HO_2^- , O^- , O^{2-} , O_2^{2-} , O_3^-) і ще в більшій мірі радикальної природи (H , OH , O , HO_2 , O_2). Наявність такої значної кількості додаткових компонентів системи веде за собою ускладнення механізмів як реакцій комплексоутворення та іонного обміну, так і окисно-відновних реакцій, адже деякі з перерахованих вище іонів мають яскраво виражену як відновну, так і окисну дію.

Аналіз констант швидкості реакцій між продуктами радіолізу води [40] дає можливість визначити ряд частинок, які живуть відносно довгий час (константа швидкості наведених реакцій не перевищує порядок 10^5):



З наведених вище рівнянь та враховуючи (1.10)-(1.22) видно, що серед частинок, які живуть відносно довго, є молекули H_2O_2 та H_2 , радикал HO_2 та іони O_3^- і HO_2^- . Поряд з тим заслуговує на ува-

гу існування гідратованого електрона. Як бачимо, підтверджуються наші попередні припущення про накопичення молекулярного водню в порах паливовмісних мас, що призводить до розкришення кераміки і міграції водню по тріщинах та мікротріщинах до поверхні. Також видно, що в середовищі переважають реагенти-відновники, найактивнішим з яких є гідратований електрон (1.23). Відмінністю проходження цієї реакції в мікрооб'ємах може бути лімітування з точки зору розмірного фактору. Оцінити його наразі досить важко, оскільки для цього потрібні дані про процеси гідролізу, дифузії, впливу високовалентних катіонів на структуру гідратної оболонки.

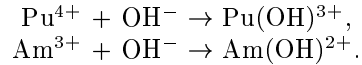
Як і в попередніх роботах, де розглядалися процеси у великих об'ємах, в мікрооб'ємах роль іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+ напевно буде зводитись до координування аніонів.

3. Розрахунок коефіцієнтів взаємної дифузії та констант швидкостей хімічних реакцій для іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Pu^{4+} , Am^{3+} і радикалів H , OH , OH^- у водних розчинах

Важливим етапом досліджень ядерних фізико-хімічних процесів при взаємодії паливовмісних мас із водними розчинами радіоактивних елементів є вивчення процесів дифузії, термодифузії та в'язкості іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+ в обох підсистемах. Насамперед, розрахунок коефіцієнтів дифузії для іонів, радикалів та молекул у водних розчинах є необхідний для вивчення кінетики хімічних реакцій радіолізу, гідролізу, окисно-відновних реакцій, комплексоутворень і полімеризації та утворення осадів. Концентраційну залежність взаємної дифузії іонів уранілу UO_2^{2+} , плутонілу PuO_2^{2+} та водню H важливо досліджувати у зв'язку з параметрами критичності $c_{\text{H}}/c_{\text{U,Pu}}$. З іншого боку, вивчення та розрахунок коефіцієнтів дифузії та констант швидкостей реакцій зі зміною концентрації і температури для іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} у склянистих паливовмісних масах є актуальним з точки зору ядерних перетворень і розрахунку спектру густини потоків нейтронів.

Внаслідок β -розпаду ядер урану в паливовмісних матеріалах постійно йде процес накопичення трансуранових елементів, зокрема плутонію і америцію. Попадаючи у воду завдяки процесам дифузії та вилужування, ці елементи починають відігравати помітну роль в хімічних перетвореннях, які проходять у водних розчинах об'єкта "Укриття", зокрема, коли йде мова про малі об'єми в порах. Плутоні-

ній та америцій можуть існувати в розчині як у складі комплексів плутонілу PuO_2^{2+} і америцинілу AmO_2^{2+} , так і у вигляді вільних іонів з високими ступенями окислення, втративши в процесі хімічних перетворень обидва атоми кисню. Через свій великий електростатичний заряд, вони сильно поляризують довколишні молекули води, полегшуючи тим самим реакції гідролізу:



Подібні реакції мають місце і з нейтральними групами OH , які, як і негативно заряджені іони OH^- виникають внаслідок процесів радіолізу, зумовлених потоками альфа-частинок, нейтронів та швидкими електронами. Процес гідролізу продовжується з утворенням іонів $\text{Pu}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$, $\text{Am}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$ і при великих значеннях $\text{pH} > 7$ відбувається осад гідроокисів $\text{Pu}(\text{OH})_3$, $\text{Am}(\text{OH})_3$, $\text{Pu}(\text{OH})_4$, $\text{Am}(\text{OH})_4$ [47].

У зв'язку з наведеними реакціями гідролізу постає питання про розрахунок коефіцієнтів дифузії та констант хімічних реакцій для іонів Pu^{4+} , Am^{3+} з групою OH . Такі розрахунки є також актуальними з точки зору вивчення кінетики хімічних реакцій радіолізу, окисно-відновних реакцій, комплексоутворень і полімеризації та утворення осадів.

Тут ми представимо дослідження і розрахунок коефіцієнтів взаємної дифузії і констант швидкостей реакцій для іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Pu^{4+} , Am^{3+} і атомарного водню, радикалів OH та OH^- залежно від концентрацій компонент і температури.

Буде використано іонну модель водних розчинів, коли молекулярна підсистема розглядається як діелектричне середовище з $\varepsilon \approx 81$ у якому рухаються іони в ефективному компенсуючому полі (відповідно до умови електронейтральності системи). З погляду статистичної теорії така модель виправдана для водних розчинів, що містять UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} , SmO_2^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} і в яких проходять інтенсивний α -, β -, γ -радіоліз, гідроліз та окисно-відновні реакції з утворенням великої концентрації іонів.

Розрахунок коефіцієнтів взаємної дифузії проводився на основі кінетичного рівняння Енскога-Ландау для багатосортної системи заряджених та незаряджених твердих кульок [48]. В такому підході взаємодія частинок на коротких відстанях враховувалася через потенціал твердих кульок, а на великих відстанях — через кулонівський потенціал, який в розрахунках доводилось обрізати на приціальних відстанях порядку радіуса Дебая.

Така адитивна форма міжчастинкової взаємодії призводить до того, що повний інтеграл зіткнень теж розпадається на кілька доданків, кожен з яких відповідає за свій тип взаємодії. Тому в структурі повного інтеграла зіткнень можна виділити так звані “твердосферну” частину та “далекосяжну” [48,49]. Твердосферна частина складається з двох доданків, які є першими членами розкладу за нелокальністю. Далекосяжна теж складається з двох доданків: інтеграла зіткнень теорії середнього поля та узагальненого інтеграла зіткнень Ландау. Слід зауважити, що при такому підході в інтегралі зіткнень Ландау усувається розбіжність на малих відстанях.

В першому наближенні методу Чепмена-Енскога при розв'язанні кінетичного Енскога-Ландау, вирази для коефіцієнтів взаємної дифузії D_{ab} мають вигляд [49,50]:

$$D_{ab} = -\frac{n_a \rho}{n m_b} \sqrt{\frac{k_B T}{2 m_a}} E_a(0), \quad (3.1)$$

де n_a — концентрація частинок сорту a , ρ , n — сумарна густина і концентрація частинок всіх сортів, m_a , m_b — маси частинок сортів a і b , k_B — стала Больцмана, T — абсолютна температура, а $E_a(0)$ — перший коефіцієнт при розкладі дифузійної частини поправки першого порядку до функції розподілу по поліномах Соніна-Лягера.

Константи швидкості реакцій, які входять у відповідні рівняння реакційно-дифузійної кінетики, визначалися на основі формули Смолуховського-Дебая [51,52,53]:

$$K_{ab} = 4\pi N_A R_{ab} D_{ab} \frac{Q}{e^Q - 1}, \quad (3.2)$$

де N_A — число Авогадро, $R_{ab} = R_a + R_b$ — сума радіусів частинок, D_{ab} — коефіцієнт взаємної дифузії, $Q = -Z_a Z_b e^2 / (4\pi \varepsilon_0 \varepsilon k_B T R_{ab})$, Z_a , Z_b — заряди частинок (в одиницях елементарного заряду e), ε — діелектрична проникність середовища.

На основі отриманих формул для кінетичних коефіцієнтів взаємної дифузії D_{ab} [49,50], нами було проведено числові розрахунки їх концентраційної задежності при фіксованій температурі для бінарних систем UO_2^{2+} -H, PuO_2^{2+} -H, UO_2^{2+} - PuO_2^{2+} [47]. Мінімальне та максимальне значення концентрацій брались зі звітів експериментальних досліджень водних розчинів всередині об'єкта “Укриття”.

Розрахунки температурних залежностей коефіцієнтів дифузії та констант швидкостей реакцій для систем UO_2^{2+} - OH^- , PuO_2^{2+} - OH^- ,

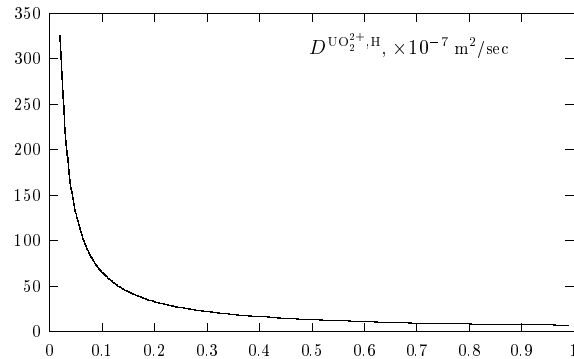


Рис. 1. Коефіцієнт взаємної дифузії для двосортної системи UO_2^{2+} – Н при фіксованій температурі $T = 30^\circ C$ та $\rho = 0.1$ мг/л \div 20 г/л, $c_H/c_{UO_2^{2+}} = 10^3$, (параметр упаковки: $\Delta \approx 2.73 \cdot 10^{-7} \div 5.46 \cdot 10^{-3}$). Вісь x у одиницях: $(\Delta - \Delta_{\min})/(\Delta_{\max} - \Delta_{\min})$.

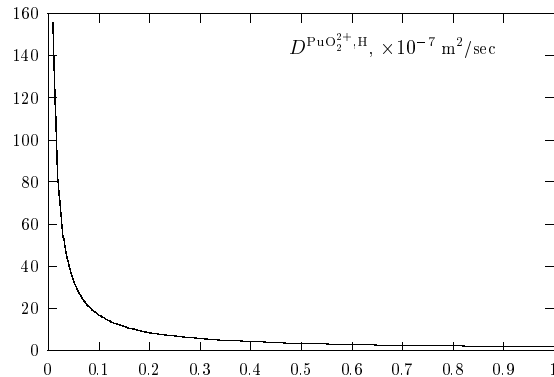


Рис. 2. Коефіцієнт взаємної дифузії для двосортної системи PuO_2^{2+} – Н при фіксованій температурі $T = 30^\circ C$ та $\rho = 0.01$ мг/л \div 0.1 г/л, $c_H/c_{PuO_2^{2+}} = 10^2$, (параметр упаковки: $\Delta \approx 3.25 \cdot 10^{-9} \div 3.25 \cdot 10^{-6}$). Вісь x у одиницях: $(\Delta - \Delta_{\min})/(\Delta_{\max} - \Delta_{\min})$.

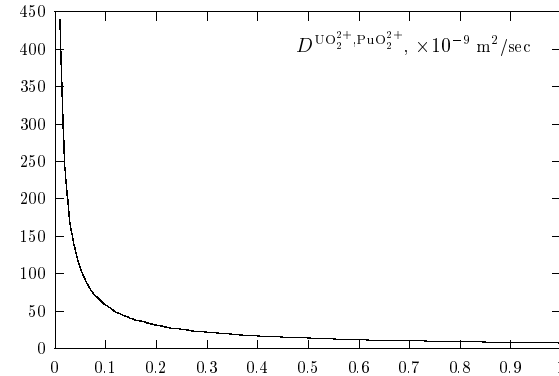


Рис. 3. Коефіцієнт взаємної дифузії для двосортної системи UO_2^{2+} – PuO_2^{2+} при фіксованій температурі $T = 30^\circ C$ та $\rho = 1$ мг/л \div 1 г/л, $c_{UO_2^{2+}}/c_{PuO_2^{2+}} = 10^2$, (параметр упаковки: $\Delta \approx 8.22 \cdot 10^{-7} \div 8.22 \cdot 10^{-4}$). Вісь x у одиницях: $(\Delta - \Delta_{\min})/(\Delta_{\max} - \Delta_{\min})$.

UO_2^{2+} -ОН та PuO_2^{2+} -ОН, а також для Pu^{4+} -ОН, Pu^{4+} -ОН $^-$, Am^{3+} -ОН, Am^{3+} -ОН $^-$ проводилися в інтервалі температур від $10^\circ C$ до $70^\circ C$ для фіксованих концентрацій UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Pu^{4+} , Am^{3+} , характерних для об'єкта "Укриття". Концентрація урану $\rho(UO_2^{2+})$ змінюється від 20 до 200 г/м 3 , $\rho(PuO_2^{2+})$ змінюється від 1 до 20 г/м 3 , масовий вміст Pu^{4+} та Am^{3+} у воді міняється від 1 до 20 г/м 3 . Число частинок в одиниці об'єму для ОН $^-$ визначалося з умови електронейтральності системи. Концентрація ОН вибиралася в 10^3 разів більшою за концентрацію UO_2^{2+} та PuO_2^{2+} , що відповідає лужним розчинам всередині об'єкта "Укриття".

Результати цих розрахунків представлені графічно на рис. 1–11. Як виявилось, коефіцієнти взаємної дифузії сильно міняють свої значення і швидко спадають з ростом концентрації компонент суміші (див. рис. 1–3). Крім того, при великих значеннях Δ (що означає зростання концентрацій компонент) коефіцієнти взаємної дифузії для UO_2^{2+} -Н, PuO_2^{2+} -Н мало змінюються, що необхідно враховувати при аналізі параметрів критичності $c_H/c_{U,Pu}$, оскільки нейтрони в системі ефективно сповільнюються до теплових енергій на протонах (Н,Н $^+$).

Слід зауважити, що величини D_{ab} для UO_2^{2+} -Н, PuO_2^{2+} -Н відрізняються від D_{ab} для UO_2^{2+} - PuO_2^{2+} на два порядки. Це пояснюється

тим, що у перших двох випадках однією з компонент суміші виступає водень, він вирізняється достатньо високою рухливістю через свою малу масу. У випадку систем $\text{UO}_2^{2+}\text{-H}$, $\text{PuO}_2^{2+}\text{-H}$ відношення мас компонент суміші складає три порядки, тоді як UO_2^{2+} та PuO_2^{2+} є приблизно рівними у відношенні мас.

На рис. 4–11 представлено температурні залежності коефіцієнтів взаємної дифузії і констант швидкості реакцій. Видно, що як коефіцієнти дифузії, так і константи швидкості реакцій, розраховані в рамках даної моделі, виявляють лінійну залежність від температури, яка, однак, слабше при підвищенні вмісту урану і трансуранових елементів. Це характерно для всіх графіків: лінії, що розташовуються нижче на рисунках відповідають більшому вмісту радіонукліда у воді. Також на них можна відслідкувати сильну обернену залежність D_{ab} та K_{ab} від концентрації UO_2^{2+} та PuO_2^{2+} у воді, яка представлена явно на графіках концентраційної залежності (рис. 1–3).

Коефіцієнти дифузії та константи швидкості реакцій для систем $\text{Pu}^{4+}\text{-OH}$ і $\text{Am}^{3+}\text{-OH}$ (рис. 9,11) лише трохи різняться між собою, і ця невелика лише різниця пояснюється майже однаковими масами і розмірами іонів Pu^{4+} чи Am^{3+} . В той же час, відповідні значення цих величин для систем $\text{Pu}^{4+}\text{-OH}^-$ і $\text{Am}^{3+}\text{-OH}^-$ (рис. 8,10) сильніше відрізняються між собою. Це зумовлено тим, що в даному випадку іони Pu^{4+} , Am^{3+} взаємодіють із негативно зарядженим іоном OH^- і відрізняються між собою зарядом, а в першому випадку група OH є нейтральною частинкою.

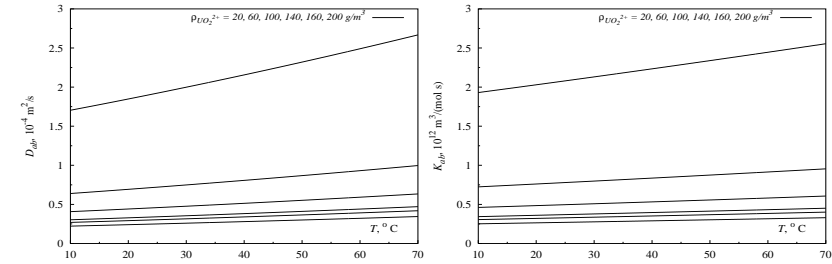


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта взаємної дифузії та константи швидкості реакції для частинок UO_2^{2+} , OH^- при кількох фіксованих концентраціях UO_2^{2+} . Криві, які розташовані нижче, відповідають вищому вмісту UO_2^{2+} у воді.

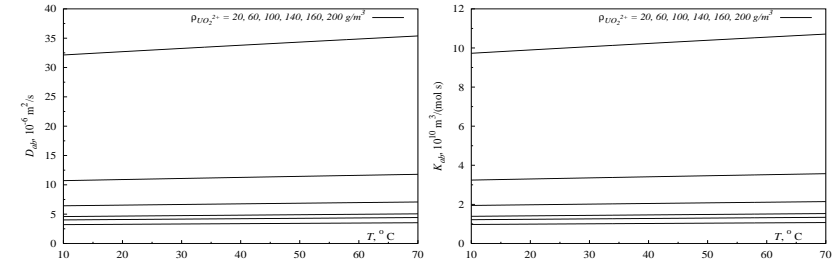


Рис. 5. Температурні залежності коефіцієнта взаємної дифузії та константи швидкості реакції для іона UO_2^{2+} і групи OH при фіксованих концентраціях UO_2^{2+} .

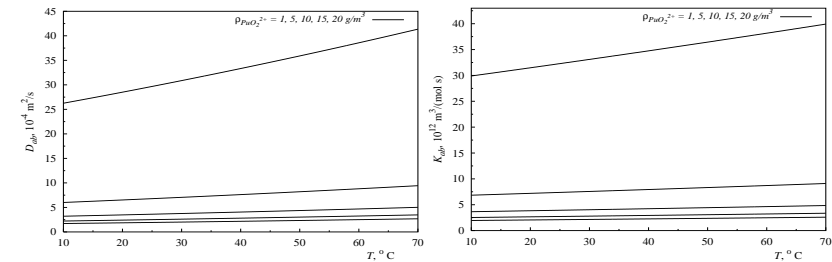


Рис. 6. Температурні залежності коефіцієнта взаємної дифузії та константи швидкості реакції для іонів PuO_2^{2+} , OH^- при фіксованих концентраціях PuO_2^{2+} .

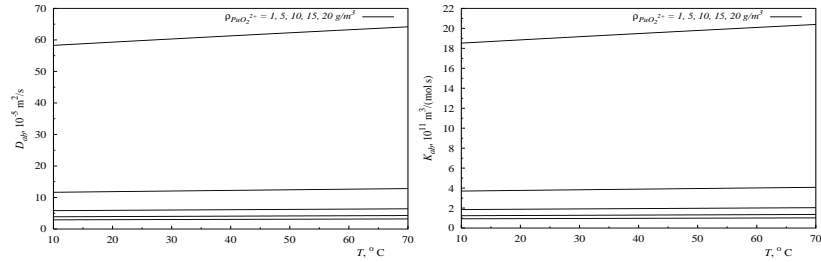


Рис. 7. Температурні залежності коефіцієнта взаємної дифузії та константи швидкості реакції для частинок PuO_2^{2+} , OH^- при фіксованих концентраціях PuO_2^{2+} . Криві, які розташовані нижче, відповідають вищому вмісту PuO_2^{2+} у воді.

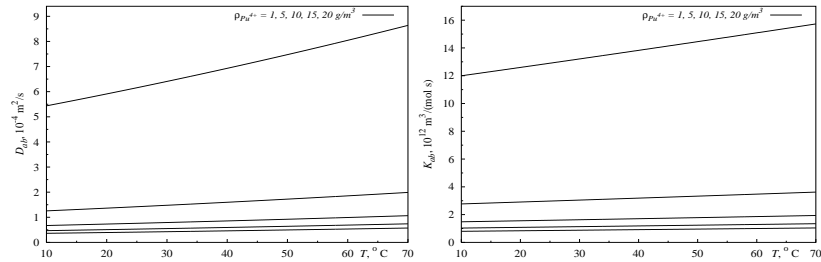


Рис. 8. Температурні залежності коефіцієнта взаємної дифузії та константи швидкості реакції для частинок Pu^{4+} , OH^- при фіксованих концентраціях плутонію Pu^{4+} .

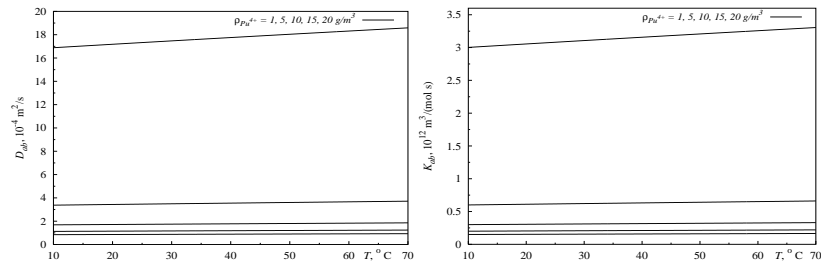


Рис. 9. Температурні залежності коефіцієнта взаємної дифузії та константи швидкості реакції для іона Pu^{4+} і нейтральної групи OH^- при фіксованих концентраціях плутонію Pu^{4+} .

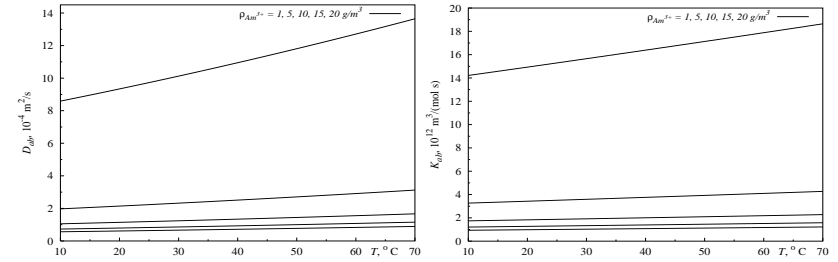


Рис. 10. Температурні залежності коефіцієнта взаємної дифузії та константи швидкості реакції для частинок Am^{3+} , OH^- при фіксованих концентраціях америцію Am^{3+} . Криві, які розташовані нижче, відповідають вищому вмісту Am^{3+} у воді.

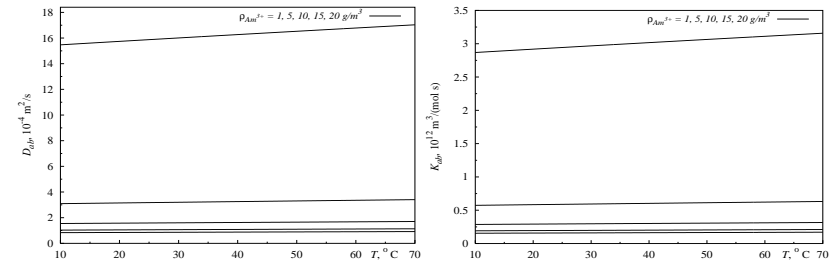


Рис. 11. Температурні залежності коефіцієнта взаємної дифузії та константи швидкості реакції для іона америцію Am^{3+} і нейтральної групи OH^- при фіксованих концентраціях америцію Am^{3+} . Криві, які розташовані нижче, відповідають вищому вмісту іона Am^{3+} у воді.

Треба зазначити, що дослідження коефіцієнтів переносу для UO_2^{2+} -Н, PuO_2^{2+} -Н, UO_2^{2+} - PuO_2^{2+} , а також при наявності груп OH^- , OH^\cdot та інших радикалів необхідно проводити разом з вивченням дифузії і термодифузії інших компонент при аналізі хімічних реакцій. Загалом, проведені розрахунки носять швидше якісний характер і годяться лише для загального аналізу процесів, що відбуваються у таких складних системах, як водні розчини об'єкта "Укриття". Для кількісного їх опису потрібно застосовувати послідовний мікроскопічний підхід, що у свою чергу є проблематично через надзвичайну складність і громіздкість отримуваних рівнянь переносу [54]. Через це, можна вибрати простіший шлях із застосуванням дифузійно-реакційних рівнянь переносу на основі гідродинамічної теорії флукту-

ацій. Це дає один зі шляхів розрахунку хімічних реакцій для таких складних систем як водні розчини в об'єкті "Укриття".

Література

1. Анализ текущей безопасности объекта "Укрытие" и прогнозные оценки развития ситуации. (От исп. А.А.Боровой). Отчет // МНТЦ "Укрытие" НАН Украины. Арх. № 3601, Чернобыль, 1996, 191 с.
2. Ключников А.А. Результаты научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, проводимых на объекте "Укрытие" в обеспечение его стабилизации. // МНТЦ "Укрытие" НАН Украины, Чернобыль, 1996, 21 с.
3. The Shelter's. Current safety analysis and situation development forecasts (updated version). Tacis. European Commission. Brussels. 1998, 104 p.
4. Юхновський І.Р., Кобрин О.Є., Токаревський В.В., Токарчук М.В. Проблеми взаємодії води з паливовмісними масами в об'єкті "Укриття" ЧАЕС. // Журн. Фіз.Досл., 1997. Т.1, № 2, с. 169-180.
5. Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макроскопических включений в твердых телах. Москва, изд. "Металлургия". 1971, 344 с.
6. Ахизер И.А., Давыдов Л.Н. Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов. Киев.: Наукова думка, 1985, 144 с.
7. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Ожигов Л.С. и др. Некоторые проблемы физики радиационных повреждений материалов. Киев.: Наукова думка, 1979, 240 с.
8. Конобеевский С.Т. Действие облучения на материалы: Введение в радиационное материаловедение. Москва, Атомиздат, 1968, 402 с.
9. Богатов С.А. Определение загрязнения воздуха в подкровельном пространстве объекта "Укрытие" по интенсивности осаждения радиоактивных аэрозолей на собирающую поверхность. // Проблемы Чернобиля, 2000, вып.6, с. 85-95.
10. Выполнение работ по анализу неорганизованных выбросов из объекта "Укрытие" (Научн. рук. А.А.Боровой) // Проблемы Чернобиля, вып.6, с. 225-229.
11. Отчет о состоянии безопасности объекта "Укрытие" за 1997 год. ВО ЧАЭС, "Объект "Укрытие", 1998, 33 с.

12. Пазузин Э.М. Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока ЧАЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования. // Радиохимия, 1994. Т.36, вып.2, с. 97-142.
13. Исследование морфологии и элементарного состава тел. Оценка радиационной поврежденности ТСМ: (Отчет) / Ин-т атомной энергии им. И.В.Курчатова, № ГР 60/819. Арх. № 2037, Москва, 1991.
14. Основные научно-технические результаты, полученные в ОЯРБ в 1994 г., Чернобыль, 1997, 137 с.
15. Андерсон Е.Б., Богатов С.А., Боровой А.А. и др. Лавообразные топливосодержащие массы объекта "Укрытие". Киев, Препринт АНУ МНТЦ "Укрытие", 93-17, 1993, 44 с.
16. Киселев А.Н., Ненаглядов А.Ю., Сурин А.И. и др. Экспериментальные исследования лавообразных топливосодержащих масс (ТСМ) на 4-м блоке ЧАЭС. Москва, Препринт ИЭА-5533/3, 1992, 120 с.
17. Киселев А.Н., Сурин А.И., Чечеров К.П. Результаты дополнительных исследований мест скоплений лавообразных топливосодержащих масс на 4-м блоке ЧАЭС. Москва, Препринт ИЭА-5783/3, 1994, 59 с.
18. Электродисперсионные и теплофизические характеристики ЛТ-СМ объекта "Укрытие" и возможные технологии управляемого разрушения их скоплений. (Отчет) / МНТЦ "Укрытие" НАН Украины. - Арх. № 3724, Чернобыль, 1998.
19. Доступная пористость и молекулярно-ситовые свойства лавообразных топливосодержащих материалов объекта "Укрытие". (Отчет) / МНТЦ "Укрытие" НАН Украины. - Арх. № 3723. - Чернобыль, 1998.
20. Барьяхтар В.Г., Гончар В.В., Жидков А.В., Ключников А.А. О пылегенерирующей способности аварийного облученного топлива и лавообразных топливосодержащих материалов объекта "Укрытие". - Чернобыль, 1997.
21. Гончар В.В., Двоглазов А.М., Жидков А.В. и др. Исследование некоторых физических характеристик ЛТСМ объекта "Укрытие". // Объект "Укрытие" - 10 лет. Основные результаты научных исследований. Чернобыль, МНТЦ "Укрытие" НАН Украины, 1996, с. 173-182.
22. Барьяхтар В.Г., Гончар В.В., Жидков А.В., Ключников А.А. Радиационные повреждения в лавообразных топливосодержащих материалах объекта "Укрытие". Чернобыль, Препринт НАН Украины, МНТЦ "Укрытие"; 98-12, 1998, 18 с.

23. Жидков А.В. Ферромагнетизм топливосодержащих материалов объекта "Укрытие". // 2000, вып.6, с. 6-12.
24. Саяпина О.В., Ермишкин В.А., Томенко А.Д. Радиационные дефекты в кварце при облучении интенсивным потоком электронов. // ВАНТ, 1991, вып.3(57). - С. 98.
25. Исследование теплофизических характеристик лавообразных топливосодержащих материалов. (Отчет): ОМ.ОРТМ МНТЦ "Укрытие". - Арх. № 3529, Чернобыль, 1995.
26. Исследование некоторых физических свойств лавообразных топливосодержащих материалов объекта "Укрытие". (Промежуточный отчет, Книга 2) (Отчет): / МНТЦ "Укрытие" НАН Украины. - Арх. № 3650, Чернобыль, 1997, 25 с.
27. Алексеевский Н.Е., Хомский Д.И. Сверхпроводники с тяжелыми фермионами. // УФН, 1985, т. 147, вып.4, с. 767-781.
28. Боровой А.А. Выброс ядерного топлива и продуктов деления из реактора 4-го блока ЧАЭС при аварии (Обзор). Чернобыль, Препринт 00-10, МНТЦ "Укриття" НАН Украины, 2000, 14 с.
29. Пазухин Э.М. Выгорание и изотопный состав ядерного топлива в лавах 4-го блока Чернобыльской АЭС. Чернобыль. Препринт 00-8, МНТЦ "Укриття" НАН Украины, 2000, 12 с.
30. Боровой А.А., Лагуненко А.С., Пазухин Э.М. Новые оценки количества ядерного топлива, находящегося на нижних отметках объекта "Укрытие". // Проблемы Чернобиля, 2000, вып.6, с. 13-16.
31. Боровой А.А., Пазухин Э.М. О возможности расчета степени выгорания ядерного топлива 4-го блока ЧАЭС по соотношению изотопов плутония. // Проблемы Чернобиля, 2000, вып.6, с. 17-20.
32. Результаты исследования скоплений воды в помещениях объекта "Укрытие". Предложения констрмер. (Отчет). Чернобыль, МНТЦ "Укрытие" АН Украины, 1993, 16 с.
33. Моделирование химического взаимодействия топливосодержащих масс с водой и атмосферой в объекте "Укрытие". Аннотированный отчет. Чернобыль, МНТЦ "Укрытие" АН Украины. 1994, 6 с.
34. Юхновський І.Р., Іванків О.Л., Ігнатюк В.В., Дмитрів Г.С., Токарчук М.В. Проблеми опису ядерно-фізико-хімічних процесів у ядерній магмі в об'єкті "Укриття". І. Процеси радіолізу в системі "ядерна магма - вода". Львів. Препринт ICMP 96-05U, 1996, 16 с.
35. Yukhnovskii I.R., Tokarchuk M.V., Ignatyuk V.V. et al. Studies on

- nonequilibrium physico-chemical processes in the system "fuel containing masses-aqueous solutions of radioactive elements" // Cond. Matt. Phys., 1997, №12, p. 63-96.
36. Yukhnovskii I.R., Tokarchuk M.V., Zhelem R.I. Physical processes in the fuel containing masses interacting with aqueous solution in the "Shelter" object. Inhomogeneous diffusion of ions UO_2^{2+} , Cs^+ in the system "glassy nuclear magma-water". // Cond. Matt. Phys. / 1997. Vol. 2, № 2(18), p. 351-360.
37. Контроль за процессами перераспределения ядерного топлива и продуктов его деления в ОУ под влиянием природных физико-химических факторов: (Отчет о НИР) / МНТЦ "Укрытие" НАН Украины. Руководитель темы А.П.Креницын. Арх. № 3734, Чернобыль, 1997, 52 с.
38. Krinitsyn A.P., Simanovskaya I.Ya, Strikhar O.L. Action of Water on Constraction and Full-containing Materials in the Facilities of the Chornobyl Sarcophagus. // Radiochemistry, 1998, Vol. 40, №3, p. 287-297.
39. Щербин В.Н., Креницын А.П., Стрихарь О.Л. Определение ^{235}U в водопотоках объекта "Укрытие". Чернобыль, 1999, 8 с. - (Препринт / НАН Украины МНТЦ "Укриття"; 99-1).
40. Богатов С.А., Корнеев А.А., Креницын А.П., Симановская И.Я., Стрихарь О.Л., Щербин В.Н. Проблема воды в объекте "Укрытие". Чернобыль, 1999, - 28 с. - (Препринт / НАН Украины МНТЦ "Укриття"; 99-5).
41. Креницын А.П., Симановская И.Я., Стрихарь О.Л. Некоторые аспекты макрокомпонентного и радионуклидного составов воды объекта "Укрытие". // Проблемы Чернобиля, 2000, вып.6, с. 21-24.
42. Некоторые аспекты взаимодействия поверхности топливосодержащих материалов объекта "Укрытие" различного вида с водой. // Проблемы Чернобиля, 2000, вып.6, с. 220-224.
43. Андерсон Е.Б., Бураков Б.Е., Пазухин Э.М. Вторичные изменения топливосодержащих масс 4-го блока Чернобыльской АЭС. // Радиохимия, 1992, № 5, с. 135-138.
44. Отчет Института атомной энергии им.И.В.Курчатова РАН. Инв. № 11.07/118 от 12.03.1991, Чернобыль, 1991, 21 с.
45. Владимирова В.В. Радиационная химия актиноидов. Энергоатомиздат, Москва, 1983.
46. Колтунов В.С. Кинетика реакций актиноидов. Москва, Атомиздат, 1974. Бяков В.М. Ничипоров Ф.Г. Радиолит воды в ядерных реакторах. М., Энергоатомиздат, 1990, 175 с.

47. Юхновський І.Р., Токарчук М.В., Кобрин О.Є., Дмитрів О.Є., Гуменюк Й.А. Аналіз хімічних реакцій α -радіолізу, гідролізу та комплексоутворень у лужних розчинах об'єкта "Укриття". Дослідження коефіцієнтів переносу іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} у водних розчинах. // Журнал фізичних досліджень, 1999, т. 3, № 2, с. 224-236.
48. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Омелян І.П., Токарчук М.В. О кинетических уравнениях для плотных газов и жидкостей. // ТМФ, 1991, т. 87, № 1, с. 113-129.
49. Токарчук М.В., Омелян І.П., Кобрин О.Є. Кінетичне рівняння Енскога-Ландау. Обчислення коефіцієнтів переносу для моделі заряджених твердих кульок, Львів, 1992 // Препринт АН України, ІФКС-92-22У, 36 с.
50. Токарчук М.В., Кобрин М.В., Гуменюк Й.А. Коефіцієнти переносу сумішей густих газів заряджених та незаряджених частинок. // Журнал фізичних досліджень, 2000, т. 4, № 1, с. 23-36.
51. А.О.Аллен, Радиационная химия воды и водных растворов, Госатомиздат, Москва, 1963, 203 с.
52. Пикаев А.К. Импульсный радиолит воды и водных растворов Наука, Москва, 1965, 260 с.
53. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е., Высокотемпературный радиолит воды и водных растворов, Энергоатомиздат, Москва, 1988.
54. Токарчук М.В., Костробій П.П., Гуменюк Й.А. Узагальнені рівняння переносу дифузійно-реакційних процесів. Метод нерівноважного статистичного оператора, препринт Інституту фізики конденсованих систем ІСМР-01-02У, Львів, 2001, 25с.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Ігор Рафаїлович Юхновський
Михайло Васильович Токарчук
Василь Васильович Ігнатюк
Йосип Андрійович Гуменюк

АНАЛІЗ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПАЛИВОВІСНИХ МАС
ТА ПРОЦЕСІВ РАДІОЛІЗУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ОБ'ЄКТА “УКРИТТЯ”

Роботу отримано 14 грудня 2001 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені