

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-04-17U

О.С. Захар'яш*, П.А. Глушак, І.М. Крип*, Т.В. Шимчук*,
М.В. Токарчук

РЕАКЦІЙНО-ЕЛЕКТРОДИFUЗІЙНІ РІВНЯННЯ ДЛЯ
ОПИСУ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНосу РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ
РАДІОАКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ КРІЗЬ ПОРИСТІ
ГЛИНИСТІ СТРУКТУРИ

*Національний університет "Львівська політехніка", вул. С.Бандери 12,
79013 Львів

УДК: 532; 533; 533.9:530.182; 536.75; 536-12.01.

PACS: 05.60.+w, 05.70.Ln, 05.20.Dd, 52.25.Dg, 52.25.Fi

Реакційно-електродифузійні рівняння для опису процесів переносу розчинів електролітів радіоактивних елементів крізь пористі глинисті структури

О.С. Захар'яш, П.А. Глушак, І.М. Крип, Т.В. Шимчук, М.В. Токарчук

Анотація. Запропонована статистична модель системи "водний розчин радіоактивних елементів - пориста глиниста матриця". Одержано узагальнені реакційно-дифузійні рівняння переносу для опису дифузійних, сорбційних, радіаційних процесів, хімічних реакцій з врахуванням електромагнітних процесів. Проаналізована проблема термопіків при α , β - розпадах радіонуклідів, сорбованих набухлим шаром глинистої матриці.

Reactionary-electrodifusion equations of transport processes of electrolyte radioelement solutions through porous clayey structures.

O.S. Zacharyash, P.A. Hlushak, I.M. Krip, T.V. Shymchuk,
M.V. Tokarchuk

Abstract. The statistical model "the water solution of radioactive elements - the porous clay matrix" is proposed. The generalized transport equations for the description of diffusion, sorption, radiative processes and chemical reactions are obtained taking into account the electromagnetic processes. The problem of thermo-peaks is analysed at α , β - decays of the radionuclides which are sorbed by the turgent clay matrix layer.

Подається в Проблеми Чорнобиля
Submitted to Problems of Chernobyl

1. Вступ

Експериментальні та теоретичні дослідження процесів міграції радіонуклідів в ґрунтах [1, 2], які проводились активно й до Чорнобильської катастрофи, показують, що основними механізмами перенесення є процеси дифузії радіонуклідів, які ускладнюються особливістю ґрунту: гетерогенністю, пористістю, властивістю адсорбувати іони та ін. Цілоком природнім є пізнати механізми адсорбції, десорбції, дифузії радіонуклідів у ґрунтах з метою цілеспрямованого використання їх для створення радіаційно-сорбційних бар'єрів на шляху ґрунтових вод з вмістом ізотопів цезію, стронцію, європію, плутонію, америцію та ін., характерних для Чорнобильської зони. Особливу увагу привертають бентонітові глини.

Для теоретичного опису дифузії радіонуклідів у ґрунтах в основному використовується феноменологічний підхід [2] на основі модифікації рівняння дифузії (рівняння Фіка) параметрами, які характеризують особливості ґрунту, що розглядається як суцільне середовище з постійним коефіцієнтом дифузії радіонуклідів. Ці коефіцієнти дифузії визначаються експериментальним шляхом. Очевидно, такий підхід не може описувати складні процеси міграції радіонуклідів з врахуванням специфічних взаємодій з іонами, молекулами, колоїдними частинками, що складають ґрунт. Специфічною особливістю водних розчинів, у яких містяться радіоактивні елементи $^{235,238}\text{U}$, $^{238,239}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr , $^{134,137}\text{Cs}$, $^{242,244}\text{Cm}$ та інші є те, що радіоактивні елементи можуть утворювати різні форми гідратованих іонів, молекули, подвійні та змішані комплекси, моноядерні і поліядерні продукти гідролізу, колоїдні частинки та продукти процесів радіолізу [3]. З аналізу форм, у яких перебувають радіонукліди у водних та інших розчинах, випливає, що в основному радіонукліди утворюють складні комплекси у трьох формах: катіонній, аніонній та нейтральній (колоїдні частинки, полімери).

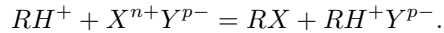
Зокрема, в [4] радіометричним методом (по α -випромінюванню ^{239}Pu) вивчена сорбція плутонію в системі ґрунтова вода – природний ґрунт в залежності від концентрації плутонію, його окислюваного стану, складу ґрунту. Ґрунтова вода карбонатно – бікарбонатного типу рН=7 містила іони Pu^{4+} , PuO_2^{2+} , PuO_2^{2+} . Показано, що ґрунт, який містить глинисті мінерали каолінітової і монтморілітової групи 30-35%, карбонати 20%, кварц 3-5%, мінерали групи слюд і гідрослюд до 30% є добрим адсорбентом. Проте достовірно не з'ясовано за яким механізмом зменшується кількість Pu в розчині, оскільки виявлені при заданих рН малорозчинні $\text{Pu}(\text{OH})_4$, і гідроксокарбо-

нати $\text{Pu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Виявлено, що найбільший вплив на міжфазний розподіл плутонію має склад ґрунту. Поверхневий ґрунт, що містить алюмосилікати і рослинні залишки та ґрунт із глинистих мінералів, слюд, карбонатів проявляють достатньо високі сорбційні властивості по відношенню до Pu (V), Pu(VI). Для цих ґрунтів характерна наявність катіонів, однак, як показали результати по десорбції, тільки невелика частина Pu (V) і Pu(VI) сорбується за іонним механізмом. Співвідношення різних форм плутонію в ґрунтових водах залежить від концентрації Pu, HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ . Міжфазний розподіл плутонію буде визначатися як складом і властивостями ґрунтових вод, так фізико-хімічними особливостями ґрунтів. Існування таких форм повинно враховуватись при описі процесів міграції радіонуклідів у ґрунтах, ґрунтових та підземних водах. Таким вимогам задовільняють статистичні моделі, у яких розгляд ведеться на мікроскопічному рівні. Тут необхідні статистичні підходи до вивчення міграції радіонуклідів, що ґрунтуються на рівноправному врахуванні як радіаційних частинок, так і іонів, молекул води, колоїдних частинок, наявність яких через взаємодію може сильно впливати на перенос радіонуклідів.

Важливо відзначити результати робіт [4, 5], у яких за допомогою квантово-хімічних розрахунків (методу ab-initio) досліджено процеси адсорбції уранілу, цезію, стронцію на поверхні силікатів та алюмосилікатів. Показано, що поверхні адсорбують UO_2^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} , та отримано детальну інформацію про розподіл зарядів і відстаней між атомами адсорбату та сорбента, розраховано сили зв'язків. Ці результати надзвичайно важливі з точки зору побудови статистичних моделей таких систем.

Детальний аналіз можливих фізико-хімічних процесів, що можуть відбуватися при проходженні через шар бентонітової глини водних розчинів, що містять заряджені радикали нуклідів дає підстави стверджувати, що у ізоелектричному стані глиниста пориста матриця характеризується коагуляційною компактною структурою. При цьому іонізація функціональних груп зумовлює деформацію каркасу пористого асоціату. Таким чином щільність пористої глинистої матриці не є сталою впродовж процесу просочування електроліту в результаті дії двох факторів. Перший – електростатичне відштовхування структурних одиниць, другий – збільшення сорбції води внаслідок набухання глинистої матриці. Вплив цих двох факторів зростає при відсутності сильної хімічної взаємодії, коли сорбція іонів пористою поверхнею визначається їх зарядовим станом. Високодисперсні глинисті частинки у водному середовищі набувають від'ємного заря-

ду. Тому іони H^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$ для глинистої структури є протиіонами. Ступінь дисоціації наявних кислотних груп визначається рівнем pH дисперсного оточення. При внесенні в дисперсне глинисте середовище електролітів іони утримуються поверхнею пористих асоціатів з різною силою. Адсорбція іонів, що утворюють нерозчинні сполуки буде сильнішою, ніж іонів, які здатні формувати водорозчинні солі. Вираз, що описує іонний обмін, при утворенні нерозчинних сполук можна представити так:



У такому випадку, коли розглядаються іони, що утворюють водорозчинні солі, вираз для опису процесу іонного обміну матиме такий вигляд:



де R^- частинки матриці пористого асоціату, що виступає у ролі іоннообмінника, X, Y, A, B, H^- іони, що приймають участь в обміні. У зв'язку із вищесказаним можна з достатньою впевненістю стверджувати, що внесення водорозчинних сполук в результаті сорбції полівалентних іонів зумовлює зміну структури пористої матриці. Основним результатом цього процесу є утворення компактних асоціатів, які зменшують заряд поверхні, що необхідно враховувати при побудові рівнянь переносу на межі розділу електроліту та поверхні пористого середовища.

Важливою є проблема впливу радіоактивного $\alpha - \beta - \gamma$ -розпаду радіонуклідів, зокрема ^{90}Sr (середня енергія спектру 196 кев) з своїм дочірнім продуктом распаду ^{90}Y (середня енергія спектру біля 900 кев), ^{137}Cs (середня енергія спектру 178 кев) та ізоотопів плутонію $^{238,239,240}Pu$, америцію ^{241}Am (α -частинки з енергіями порядку 5-6 МеВ і важкі ядра віддачі з енергіями біля 100 кеВ), адсорбованих на поверхні пористої глинистої матриці на дифузійні, адсорбційні властивості та корозію поверхні адсорбента.

У наступному розділі буде запропонована статистична модель системи "водний розчин радіоактивних елементів - пориста глиниста матриця". Будуть одержані узагальнені реакційно-дифузійні рівняння переносу для опису дифузійних, сорбційних, радіаційних процесів, хімічних реакцій. У третьому розділі ми розглянемо проблему термошків при $\alpha - \beta$ розпаді радіонуклідів, сорбованих набухлим шаром глинистої матриці.

2. Статистична модель системи „водний розчин радіоактивних елементів – пориста глиниста матриця”. Узагальнені реакційно-дифузійні рівняння переносу

Для розрахунково-теоретичних оцінок приповерхневих процесів при взаємодії водних розчинів радіоактивних елементів з поверхнею і пористим простором глинистих структур модифікованих фероціанідами заліза та міді важливо визначити сукупність параметрів, які можна визначити дослідним шляхом. Одним з цікавих загальноприйнятих підходів теоретичних оцінок і експериментальних вимірів у випадках взаємодії електролітів з електропровідними системами є електрохімічний імпеданс [7]. Важливо розглянути можливість використання методів електрохімічного імпедансу для дослідження електрохімічних реакцій, процесів дифузії, адсорбції у приповерхневій області електроліт – пориста матриця. Експериментальні характеристики електрохімічного імпедансу могли би бути зв'язані з реакційно-дифузійними рівняннями, враховуючи процеси взаємодифузії іонів, молекул, їх адсорбції. При цьому однією з важливих проблем є розрахунок процесів переносу частинок водного розчину у пористому просторі глинистої матриці, де можуть суттєво проходити сорбційні процеси. Електролітична провідність і дифузія іонів у порах може бути представлена виразом:

$$\sigma^E = \phi^{3/2}\sigma, \quad D^E = \phi^{3/2}D,$$

де ϕ - пористість глинистої матриці.

В рамках напівфеноменологічної теорії електрохімічних процесів зміна концентрації іонів у пористому просторі глинистої матриці може бути описана в рамках узагальненої дифузійної моделі, у якій рушійною силою є різниця потенціалів Φ_E електроліту і Φ_s глинистої матриці $U = \Phi_s - \Phi_E$ з врахуванням процесів сорбції:

$$\phi \frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} = D \nabla^2 \tilde{C} + \frac{(1-t^+)}{F} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_E - K_{ad} \tilde{C} - \lambda \tilde{C}, \quad (1)$$

де

$$\vec{j}_E = -\sigma \vec{\nabla} \Phi_E + \frac{\sigma R_B T}{F} (1-t^+) \frac{1}{\tilde{C}} \vec{\nabla} \tilde{C} \quad (2)$$

-електричний струм аніонів (Cs^+ , Sr^{2+} , UO_2^{2+} , PuO_2^{2+}) розчину, \tilde{C} - концентрація іонів, t^+ - число переносу іонів, D - їх коефіцієнт дифузії, R_B - газова стала, F - число Фарадея, K_{ad} - константа адсорбції

іонів на поверхні пор глинистої матриці, λ - постійна розпаду відповідного радіонукліда. У твердій фазі пористої матриці зміна густини заповнення Θ іонами радіонуклідів розчину може бути описана рівнянням:

$$\frac{\partial}{\partial t}\Theta = D_s \vec{\nabla} \cdot \left[\left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln \Theta} \right) \vec{\nabla} \Theta \right] - \lambda \Theta, \quad (3)$$

де D_s - коефіцієнт дифузії іонів в твердій фазі пористої матриці, γ - коефіцієнт активності іонів. При цьому потенціал Φ_s пористої матриці визначається електричним струмом:

$$\vec{j}_s = -\sigma_s \vec{\nabla} \cdot \Phi_s \quad (4)$$

де σ_s - електрична провідність пористої матриці. Суттєвим недоліком цього підходу є відсутність динаміки молекул розчинника, ефектів поляризації на межі розділу електроліт – пориста матриця, фізичних процесів, пов'язаних із $\alpha - \beta - \gamma$ - випромінюванням радіонуклідів, а саме процесів мікрорадіолізу, окисно-відновних реакцій.

Статистична теорія процесів дифузії водних розчинів радіоактивних елементів у ґрунтах, ґрунтових водах була розвинута у роботі [8]. У ній отримані узагальнені рівняння дифузії з врахуванням спонтанних радіоактивних розпадів та розпадів під впливом потоків нейтронів. Вони можуть бути модифіковані з включенням процесів адсорбції і десорбції іонів розчину на частинках ґрунту та електромагнітних процесів. Такі рівняння переносу мають вигляд:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}; t) &= 0, \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}; t) &= \phi \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e \delta n^{\alpha}(\vec{r}; t), \\ \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}; t) &= \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}; t), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}; t) &= \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}; t) + \vec{j}(\vec{r}; t), \\ \vec{j}(\vec{r}; t) &= \phi \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e (\delta \vec{J}_d^{\alpha}(\vec{r}; t) + \delta \vec{J}_E^{\alpha}(\vec{r}; t) + \delta n^{\alpha}(\vec{r}; t) \vec{v}(\vec{r}; t)), \end{aligned} \quad (6)$$

де $\vec{B}(\vec{r}; t)$, $\vec{E}(\vec{r}; t)$ - вектори напруженості середніх значень магнітного і електричного полів та $\vec{H}(\vec{r}; t)$, $\vec{D}(\vec{r}; t)$ - відповідні їм вектори

індукцій. $\phi = \frac{V_f}{V}$ - пористість глинистої матриці, V_f - об'єм, який займає водний розчин електроліту у пористому просторі матриці, V - повний об'єм, Z_{α} - валентність іонів, $\delta n^{\alpha}(\vec{r}; t)$ - флуктуації середніх значень густин іонів (зокрема, Cs^+ , Sr^{2+} , UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} ін.) сорту α водного розчину електролітів. $\vec{j}(\vec{r}; t)$ - густина повного середнього іонного струму, який виражається через дифузійний $\delta \vec{J}_d^{\alpha}(\vec{r}; t)$, іонопровідний $\delta \vec{J}_E^{\alpha}(\vec{r}; t)$ та конвективний $\delta n^{\alpha}(\vec{r}; t) \vec{v}(\vec{r}; t)$ струми, $\vec{v}(\vec{r}; t)$ - середня швидкість водного розчину у пористій матриці. $\delta n^{\alpha}(\vec{r}; t)$ і $\delta \vec{J}_d^{\alpha}(\vec{r}; t)$, $\delta \vec{J}_E^{\alpha}(\vec{r}; t)$, $\delta n^{\alpha}(\vec{r}; t) \vec{v}(\vec{r}; t)$ зв'язані рівняннями переносу для кожної фази. Вони одержані методом нерівноважного статистичного оператора подібно як у [8] і мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta n^{\alpha}(\vec{r}_i; t) &= -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \left(\delta \vec{J}_d^{\alpha}(\vec{r}_i; t) + \delta \vec{J}_E^{\alpha}(\vec{r}_i; t) + \delta n^{\alpha}(\vec{r}_i; t) \vec{v}(\vec{r}_i; t) \right) - \\ &\sum_{\beta} A^{\alpha\beta}(\vec{r}_i; t) \delta n^{\beta}(\vec{r}_i; t) - A^{\alpha}(\vec{r}_i; t) \delta n^{\alpha}(\vec{r}_i; t), \end{aligned} \quad (7)$$

де

$$A^{\alpha\beta}(\vec{r}_i; t) = \int_0^{\infty} J(\vec{r}_i; E; t) \sigma_{\alpha\beta}(E) dE + L_{\alpha\beta} \lambda_{\beta}, \quad (8)$$

$$A^{\alpha}(\vec{r}_i; t) = \int_0^{\infty} J(\vec{r}_i; E; t) \sigma_{\alpha}(E) dE + L_{\alpha} \lambda_{\alpha},$$

$$\vec{J}_d^{\alpha}(\vec{r}_i; t) = \sum_{as} \frac{1}{V_s} \int d\vec{r}'_s \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} D^{\alpha a}(\vec{r}_i, \vec{r}'_s; t, t') \times$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \vec{r}'_s} \delta n^a(\vec{r}'_s; t, t') + \sum_{a,b} \sum_{k,s} \frac{1}{V_s} \int d\vec{r}'_s \frac{1}{V_k} \int d\vec{r}'_k \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \times \\ K^{\alpha, ab}(\vec{r}_i, \vec{r}'_s, \vec{r}'_k; t, t') \delta n^a(\vec{r}'_s; t') \delta n^b(\vec{r}'_k; t') dt', \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta \vec{J}_E^{\alpha}(\vec{r}; t) &= \sum_{\gamma^a} \sum_{sk} \frac{1}{V_s} \int d\vec{r}'_s \frac{1}{V_k} \int d\vec{r}'_k \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \times \\ &D^{\alpha a}(\vec{r}_i, \vec{r}'_k; t, t') \Phi_{nn}^{\alpha\beta}(\vec{r}'_k, \vec{r}'_s) Z_{\beta} e \vec{E}(\vec{r}'_s; t), \end{aligned} \quad (9)$$

$\Phi_{nn}^{\alpha\beta}(\vec{r}'_k, \vec{r}'_s) = \langle \hat{n}^{\alpha}(\vec{r}'_k) \hat{n}^{\beta}(\vec{r}'_s) \rangle_0$ - рівноважна парна функція розподілу частинок, $\langle \dots \rangle_0$ - означає усереднення з великим канонічним роз-

поділом Гібса. $\hat{n}^\alpha(\vec{r}_k) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_k)$ - мікроскопічна густина числа частинок сорту α у фазі k , α - приймає значення сортів іонів, молекул води та частинок глинистої матриці. $D^{\alpha\beta}(\vec{r}_l, \vec{r}_s; t, t')$ - узагальнені коефіцієнти дифузії, як функції координат та часу і описують дисипативні процеси; $K^{\alpha,ab}(\vec{r}_l, \vec{r}_s; \vec{r}_k'; t, t')$ - узагальнені коефіцієнти реакцій, які описують процеси адсорбції, десорбції та можливих хімічних реакцій гідролізу, радіолізу, комплексоутворень. Останні два доданки у (7) описують зміну густини радіонуклідів у часі, зумовлену нейтронними потоками та спонтанними розпадами. Перший описує появу радіонуклідів сорту α зі всіх інших ядер β внаслідок (n, γ), а також (n, f) реакцій, коли відповідний радіонуклід сорту α належить до продуктів розпаду. Другий доданок описує розпад радіонуклідів сорту α під дією нейтронів та звичайного радіоактивного розпаду. Функції $A_{\alpha\beta}(\vec{r}_l; t)$, $A_\alpha(\vec{r}_l; t)$ є швидкостями відповідних реакцій. $J(\vec{r}_l; E; t)$ - спектр потоку густини нейтронів у точці \vec{r}_l в момент часу t . $\sigma_{\alpha\beta}(E)$ - мікроскопічний переріз утворення радіонуклідів сорту α при захопленні нейтронів з енергією E ядрами сорту β . $\sigma_\alpha(E)$ - мікроскопічний переріз захоплення нейтронів з енергією E ядрами сорту α . $L_{\alpha\beta}$ - ймовірність утворення радіонуклідів сорту α при радіоактивному розпаді ядер сорту β . $\lambda_\alpha, \lambda_\beta$ - константи розпаду ядер сорту α, β .

Система рівнянь (7)-(9) є нелінійною, враховує дифузійні, адсорбційні, десорбційні, іонопровідні та електромагнітні і радіаційні процеси з врахуванням пористості глинистої матриці. Кожен із потоків (8), (9) дає свій вклад у (5), при чому $\delta\vec{J}_E^\alpha(\vec{r}_l; t)$ має польовий вклад, що зв'язаний із узагальненою іонопровідністю розчину електроліту у глинистій матриці.

Для більш детального розуміння складності фізично-хімічних процесів і статистичного обґрунтування методів електрохімічного імпеденсу при описанні реакційно-електродифузійних явищ в системі "водний розчин радіоактивних елементів - пористі глинисті структури" з врахуванням електромагнітних процесів були отримані узагальнені реакційно-електродифузійні рівняння переносу для іонів, електронів і молекул води, продуктів радіолізу, узгоджені з усередненими рівняннями Максвелла для електромагнітних процесів:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{B}_l(\vec{r}, t) &= 0, \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{D}_l(\vec{r}, t) &= \sum_{a=1}^N Z_a e n_a^l(\vec{r}, t) + e n_e^l(\vec{r}, t) + \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} &\sum_f \vec{\nabla} n_f^l(\vec{r}, t) + e n_\beta^l(\vec{r}, t), \\ \vec{\nabla} \times \vec{E}_l(\vec{r}, t) &= -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}_l(\vec{r}, t), \\ \vec{\nabla} \times \vec{H}_l(\vec{r}, t) &= \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}_l(\vec{r}, t) + \vec{j}_i^l(\vec{r}, t) + \vec{j}_d^l(\vec{r}, t) + \vec{j}_e^l(\vec{r}, t) + \vec{j}_\beta^l(\vec{r}, t), \end{aligned}$$

де $\vec{B}_l(\vec{r}, t)$, $\vec{E}_l(\vec{r}, t)$, $\vec{D}_l(\vec{r}, t)$, $\vec{H}_l(\vec{r}, t)$ - відповідно напруги і індукції електричного і магнітного полів водного розчину, утворювані іонами з густиною $n_a^l(\vec{r}, t)$, сорту a , електронами - $n_e^l(\vec{r}, t)$, які утворюються внаслідок радіолізу водного розчину β - електронами, випромінених радіонуклідами в об'ємі розчину та адсорбованими на поверхні глинистої матриці з густиною $n_\beta^l(\vec{r}, t)$, і молекулами води, продуктами радіолізу H_2O_2 , HO_2 з густиною $n_f^l(\vec{r}, t)$, сорту f і дипольним моментом \vec{d}_f . Z_a - валентність іонів сорту a . $\vec{j}_i^l(\vec{r}, t)$, $\vec{j}_e^l(\vec{r}, t)$, $\vec{j}_\beta^l(\vec{r}, t)$, $\vec{j}_d^l(\vec{r}, t)$ - відповідні середні потоки заряду іонів, низькоенергетичних і β - електронів, а також дипольного моменту поляризованих молекул, вирази для яких можуть бути отримані методом нерівноважного статистичного оператора [8]. У наближенні постійних коефіцієнтів переносу вони мають наступну структуру для іонів:

$$\begin{aligned} \vec{j}_i^l(\vec{r}, t) &= \sum_a Z_a e \left(- \sum_\xi D_{aa}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_a^\xi(\vec{r}, t) - \sum_\xi \sum_b D_{ab}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - \right. \\ &\sum_f D_{af} \vec{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - \sum_\xi D_{ae}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) + \sum_\xi D_{a\beta}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_\beta^\xi(\vec{r}, t) + \\ &\left. n_a^l(\vec{r}, t) \vec{v}_l(\vec{r}, t) \right) + \sum_{ab} \sigma_{ab} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sum_{af} \frac{1}{m_f} \vec{\sigma}_{af} \cdot \vec{\nabla} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \\ &\sum_a \sigma_{ae} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sum_a \sigma_{a\beta} \vec{E}_l(\vec{r}, t) - \sum_a K_{ad}^a n_a(\vec{S}_\omega, t) \Theta_s(\vec{S}_\omega, t) + \\ &\sum_a K_{des}^a n_a^l(\vec{r}, t) \Theta_s(\vec{S}_\omega, t), \end{aligned} \quad (11)$$

де індекс ξ приймає значення l - водний розчин, s - пориста матриця, K_{ad}^a , K_{des}^a - константи адсорбції і десорбції іонів сорту a і їх густина $n_a(\vec{S}_\omega, t)$ адсорбованих на поверхні \vec{S}_ω розділу систем водний розчин радіоактивних елементів і пориста глиниста матриця. $\Theta_s(\vec{S}_\omega, t)$ - густина адсорбційних центрів на поверхні пористої матриці. Іонний потік зарядів задовільняє закону збереження:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i(\vec{r}, t),$$

де $\rho_i(\vec{r}, t) = \sum_a Z_a e n_a(\vec{r}, t)$ – повна густина заряду іонів. $\sigma_{ab} = Z_a e D_{ab} Z_b e$ – парціальна електропровідність іонів сорту a і b , D_{ab} – коефіцієнт взаємної дифузії; $\vec{\sigma}_{af} = Z_a e D_{af} \vec{d}_f$ – парціальна електропровідність іонів сорту a і молекул сорту f , D_{af} – коефіцієнти взаємної дифузії іонів і молекул. $\vec{v}_l(\vec{r}, t)$ – усереднена швидкість частинок електроліту. Потік для молекул розчинника має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \vec{j}_d^l(\vec{r}, t) = & \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{d}_f \cdot \vec{\nabla} (-D_{ff} \vec{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t)) - \\ & \sum_\xi \sum_b D_{fb}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - \sum_\xi D_{fe}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) \\ & - \sum_\xi D_{f\beta}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_\beta^\xi(\vec{r}, t) + n_f^l(\vec{r}, t) \vec{v}_l(\vec{r}, t) + \\ & \sum_{bf} \frac{1}{m_f} \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_{fb} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_{ff} \vec{\nabla} \frac{1}{m_f} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \\ & \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_{fe} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_{f\beta} \vec{E}_l(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (12)$$

де $\vec{\sigma}_{ff} = \vec{d}_f D_{ff} \vec{d}_f$ – провідність дипольних молекул розчину. D_{ff} – коефіцієнт дифузії молекул. У потоці (12) не враховуються процеси адсорбції та десорбції молекул розчину. Електричний потік для електронів має аналогічну структуру як для іонів:

$$\begin{aligned} \vec{j}_e^l(\vec{r}, t) = & -e \sum_\xi \sum_b D_{eb}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - \\ & e \sum_f D_{ef} \vec{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - e \sum_\xi D_{ee}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) \\ & - e \sum_\xi D_{e\beta}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_\beta^\xi(\vec{r}, t) + e n_e^l(\vec{r}, t) \vec{v}_l(\vec{r}, t) + \sum_b \sigma_{eb} \vec{E}_l(\vec{r}, t) \\ & + \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{\sigma}_{ef} \cdot \vec{\nabla} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sigma_{ee}^l \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sigma_{e\beta}^l \vec{E}_s(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (13)$$

де σ_{ee}^l та $\sigma_{e\beta}^l$ – електропровідності електронів і β – електронів в електроліті. Потік високоенергетичних β – електронів має таку ж структуру, що й $\vec{j}_e^l(\vec{r}, t)$, при цьому формально необхідно індекс e замінити на β . Однак, враховуючи, що β – електрони несуть значну енергію, то кореляції їх з молекулами розчину будуть незначними у порівнянні з динамічними кореляціями з електронами і іонами як в розчині, так і у пористій матриці. Тому для $\vec{j}_\beta^l(\vec{r}, t)$ можна записати вираз:

$$\begin{aligned} \vec{j}_\beta^l(\vec{r}, t) = & -e \sum_\xi \sum_b D_{\beta b}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - e \sum_\xi D_{\beta e}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) \\ & - e \sum_\xi D_{\beta\beta}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_\beta^\xi(\vec{r}, t) + e n_e^l(\vec{r}, t) \vec{v}_l(\vec{r}, t) + \\ & \sum_b \sigma_{\beta b} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sigma_{\beta e}^l \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sigma_{\beta\beta}^l \vec{E}_s(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (14)$$

Потоки $\vec{j}_e^l(\vec{r}, t)$, $\vec{j}_\beta^l(\vec{r}, t)$ так само як і потоки іонів задовільняють законам збереження заряду.

Аналогічна система рівнянь для усереднених електромагнітних полів і потоків отримується для підсистеми „пориста глиниста матриця”:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{B}_s(\vec{r}, t) & = 0, \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{D}_s(\vec{r}, t) & = \sum_{a=1}^N Z_a e n_a^s(\vec{r}, t) + e n_e^s(\vec{r}, t) + e n_\beta^s(\vec{r}, t), \\ \vec{\nabla} \times \vec{E}_s(\vec{r}, t) & = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}_s(\vec{r}, t), \\ \vec{\nabla} \times \vec{H}_s(\vec{r}, t) & = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}_s(\vec{r}, t) + \vec{j}_i^s(\vec{r}, t) + \vec{j}_e^s(\vec{r}, t) + \vec{j}_\beta^s(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (15)$$

де потоки електронів та іонів у пористій матриці мають вигляд:

$$\begin{aligned} \vec{j}_i^s(\vec{r}, t) = & \sum_a Z_a e \left(-\sum_\xi D_{aa}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_a^\xi(\vec{r}, t) - \sum_\xi \sum_b D_{ab}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^\xi(\vec{r}, t) - \right. \\ & \sum_f D_{af}^{sl} \vec{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - \sum_\xi D_{ae}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^\xi(\vec{r}, t) - \sum_\xi D_{a\beta}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_\beta^\xi(\vec{r}, t) + \\ & \left. n_a^s(\vec{r}, t) \vec{v}_s(\vec{r}, t) \right) + \sum_{ab} \sigma_{ab} \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sum_a \sigma_{ae} \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sum_a \sigma_{a\beta} \vec{E}_s(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \vec{j}_e^s(\vec{r}, t) = & -e \sum_{\xi} \sum_b D_{eb}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^{\xi}(\vec{r}, t) - e \sum_f D_{ef} \vec{\nabla} \cdot n_f^l(\vec{r}, t) - \\ & e \sum_{\xi} D_{ee}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^{\xi}(\vec{r}, t) - e \sum_{\xi} D_{e\beta}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_{\beta}^{\xi}(\vec{r}, t) + \\ & en_e^s(\vec{r}, t) \vec{v}_s(\vec{r}, t) + \sum_b \sigma_{eb} \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sigma_{ee}^s \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sigma_{e\beta}^s \vec{E}_s(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \vec{j}_{\beta}^s(\vec{r}, t) = & -e \sum_{\xi} \sum_b D_{\beta b}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^{\xi}(\vec{r}, t) - e \sum_{\xi} D_{\beta e}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^{\xi}(\vec{r}, t) \\ & - e \sum_{\xi} D_{\beta\beta}^{s\xi} \vec{\nabla} \cdot n_{\beta}^{\xi}(\vec{r}, t) + en_{\beta}^s(\vec{r}, t) \vec{v}_s(\vec{r}, t) + \\ & \sum_b \sigma_{\beta b} \vec{E}_l(\vec{r}, t) + \sigma_{\beta e}^s \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sigma_{\beta\beta}^s \vec{E}_s(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (18)$$

Пористий простір матриці заповнюється частинками водного розчину, а саме молекулами води, продуктами радіолізу, які утворюються внаслідок $\alpha - \beta - \gamma$ - опромінення розчину. У цьому випадку систему рівнянь (16)-(18) необхідно доповнити густинами потоків молекул розчину у пористому просторі, відповідних глинистій матриці:

$$\begin{aligned} \vec{j}_d^s(\vec{r}, t) = & \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{d}_f \cdot \vec{\nabla} (-\tilde{D}_{ff} \vec{\nabla} \cdot n_f^s(\vec{r}, t)) - \\ & \sum_{\xi} \sum_b \tilde{D}_{fb}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_b^{\xi}(\vec{r}, t) - \sum_{\xi} \tilde{D}_{fe}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_e^{\xi}(\vec{r}, t) - \\ & \sum_{\xi} \tilde{D}_{f\beta}^{l\xi} \vec{\nabla} \cdot n_{\beta}^{\xi}(\vec{r}, t) + n_f^s(\vec{r}, t) \vec{v}_l(\vec{r}, t) + \\ & \sum_{bf} \frac{1}{m_f} \vec{\nabla} \cdot \tilde{\sigma}_{fb} \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{\nabla} \cdot \tilde{\sigma}_{ff} \vec{\nabla} \cdot \frac{1}{m_f} \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \\ & \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{\nabla} \cdot \tilde{\sigma}_{fe} \vec{E}_s(\vec{r}, t) + \sum_f \frac{1}{m_f} \vec{\nabla} \cdot \tilde{\sigma}_{f\beta} \vec{E}_s(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (19)$$

де \tilde{D}_{ff} , $\tilde{D}_{fb}^{l\xi}$, $\tilde{D}_{f\beta}^{l\xi}$, $\tilde{\sigma}_{ff}$, $\tilde{\sigma}_{fe}$ - коефіцієнти взаємної дифузії і провідності іонів, молекул у пористому просторі глинистої матриці. Таким чином, у системі рівнянь (7)-(19) є коефіцієнти взаємної дифузії, самодифузії і провідності іонів, електронів, молекул, продуктів радіолізу у розчині і пористому просторі глинистої матриці. Напруги і

індукції електричного і магнітного полів зв'язані співвідношеннями $\vec{B}_{\xi} = \mu_0 \vec{H}_{\xi}$, $\vec{D}_{\xi} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\xi} \vec{E}_{\xi}$, ε_{ξ} - узагальнена діелектрична функція відповідної підсистеми. Обидві системи рівнянь для розчину електроліту і пористої матриці по структурі взаємодії взаємозв'язані міжфазними парціальними коефіцієнтами дифузії $D_{\alpha\beta}^{\xi\xi}$, ($\xi, \xi' = l, s, a$, $\alpha, \beta = a, f, e$) і граничними умовами на границі розділу „розчин електроліту – пориста матриця”:

$$\begin{aligned} \vec{n} \cdot (\vec{B}_s - \vec{B}_l) &= 0, \\ \vec{n} \cdot (\vec{D}_s - \vec{D}_l) &= Q(\vec{S}_{\omega}, t), \\ \vec{n} \times (\vec{E}_s - \vec{E}_l) &= 0, \\ \vec{n} \times (\vec{H}_s - \vec{H}_l) &= Q(\vec{S}_{\omega}) \vec{v}_s(\vec{S}_{\omega}, t), \end{aligned} \quad (20)$$

де $Q(\vec{S}_{\omega}, t)$ - повний поверхневий електричний заряд на границі розділу „розчин електроліту – пориста матриця”, який задовільняє закону збереження:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} Q(\vec{S}_{\omega}, t) &= \vec{n} \cdot \vec{j}_i(\vec{S}_{\omega}, t), \quad \vec{v}_s(\vec{S}_{\omega}, t) = \vec{v}_l(\vec{S}_{\omega}, t), \\ Q(\vec{S}_{\omega}, t) &= \sum_a Z_a en_a(\vec{S}_{\omega}, t). \end{aligned} \quad (21)$$

\vec{n} - одиничний вектор направлений перпендикулярно до поверхні розділу „розчин електроліту – пориста матриця”. Густина адсорбованих іонів $n_a(\vec{S}_{\omega}, t)$ на поверхні \vec{S}_{ω} , задовільняє реакційно-дифузійним рівнянням з врахуванням процесів радіоактивного розпаду нуклідів Cs^+ , Sr^{2+} , UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_a(\vec{S}_{\omega}, t) &= \nabla_{\vec{S}_{\omega}} D_a^{surf} \nabla_{\vec{S}_{\omega}} n_a(\vec{S}_{\omega}, t) + D_T \nabla^2 T(\vec{r}; t) + \\ & K_{ad}^a n_a(\vec{r}, t) \Theta_s(\vec{S}_{\omega}, t) - K_{des}^a n_a^l(\vec{S}_{\omega}, t) \Theta_s(\vec{S}_{\omega}, t) - \\ & \sum_{\beta} A^{a\beta}(\vec{S}_{\omega}, t) n_{\beta}(\vec{S}_{\omega}, t) - A^a(\vec{S}_{\omega}, t) n(\vec{S}_{\omega}, t), \end{aligned} \quad (22)$$

де D_T - коефіцієнт термодифузії радіонуклідів адсорбованих на поверхні глинистої матриці, $T(\vec{r}; t)$ - локальна температура, D_a^{surf} - дифузія частинок сорту a на поверхні глинистої матриці. Температурні ефекти на поверхні глинистої матриці спричиняються радіоактивними розпадами сорбованих радіонуклідів. Представлена система

рівнянь (7) – (22) описує фізико-хімічні складні процеси дифузії, адсорбції, десорбції, радіоактивного розпаду, включаючи поверхневі явища на границі розділу “водний розчин радіонуклідів – пориста глиниста матриця”. Оскільки глиниста матриця може просочуватися водним розчином, то, очевидно, його частинки будуть впливати на механічні характеристики (набухання, розчинення) глинистої матриці. Тому систему рівнянь (7) – (22) необхідно доповнити законами збереження імпульсів частинок розчину і глинистої матриці, які мають наступний вигляд в частотному представленні:

$$-i\omega\rho_l\vec{v}_l = \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau}_l + \sum_j Z_j e (n_l^0 \vec{e}_l + n_l E_s^0), \quad -i\omega\rho_s\vec{v}_s = \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau}_s, \quad (23)$$

де $\vec{\tau}_l, \vec{\tau}_s$ – тензори напруг розчину і матриці, а ρ_l, ρ_s – їх повні густини, відповідно. Сума у правій частині означає електричну силу, яка діє на надлишковий заряд, без врахування сили Лоренца. Для тензорів напружень маємо відповідні вирази :

$$\begin{aligned} \vec{\tau}_l &= K_l \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_l - i\omega\eta(\nabla\vec{v}_l + \nabla\vec{v}_l^T - \frac{2}{3}\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_l \vec{I}), \\ \vec{\tau}_s &= K_s \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_s + G(\nabla\vec{v}_s + \nabla\vec{v}_s^T - \frac{2}{3}\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_s \vec{I}), \end{aligned} \quad (24)$$

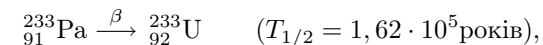
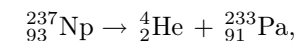
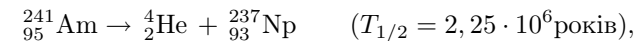
де \vec{I} – одиничний тензор, ω – частота, K_l, η – коефіцієнти об'ємної і зсувної вязкості розчину і K_s, G – модулі об'ємної і зсувної пружності пористої глинистої матриці. Граничні умови для тензорів напружень на границі розділу фаз мають вигляд:

$$\begin{aligned} \vec{n} \cdot (\vec{\tau}_l - \vec{\tau}_s) &= Q^0 \vec{e}_s, \\ \vec{v}_l - \vec{v}_s &= 0. \end{aligned} \quad (25)$$

Отже, ми отримали систему рівнянь переносу (7) – (25) частинок розчину електролітів радіоактивних елементів крізь пористу глинисту матрицю з поверхневими активними центрами адсорбції $\Theta_s(\vec{S}_\omega, t)$ (центри модифікування поверхні карбонатно-вмісних бентонітових глин фероціанідами заліза та міді [9, 10]) з врахуванням складних фізико-хімічних процесів дифузії, адсорбції, десорбції, радіоактивного розпаду, механічних напружень, включаючи поверхневі явища на границі розділу “водний розчин радіонуклідів – пориста глиниста матриця”.

3. Термопіки та радіаційно-стимульована дифузія на границі розділу “водний розчин радіонуклідів – пориста глиниста матриця”.

Проблема впливу радіоактивного $\alpha - \beta - \gamma$ -розпаду радіонуклідів: ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{137}Cs та ізотопів плутонію $^{238,239,240}\text{Pu}$, америцію ^{241}Am (α -частинки з енергіями порядку 5-6 MeV і важкі ядра віддачі з енергіями біля 100 keV), сорбованих поверхнею пористої глинистої матриці, майже не досліджувалась в літературі оскільки зв'язана із складними процесами на поверхні розділу систем. Це принципово важлива проблема, оскільки не відомо як радіоактивний розпад сорбованих нуклідів буде впливати на стан поверхні карбонатно-вмісних бентонітових глин, модифікованих фероціанідами заліза та міді. Очевидно радіоактивний розпад ядер плутонію, америцію суттєво змінюватиме дифузійні, адсорбційні властивості та супроводжуватиметься корозією поверхні адсорбента. Випромінені α - частинки та ядра віддачі у процесі α - розпаду, зокрема для ^{241}Am ,



взаємодіючи з структурами поверхні глинистої матриці, приводять до високотемпературних іонізаційних процесів, наслідками яких є дефектоутворення, руйнування поверхні глинистої матриці, а у водному розчині до радіолізу [11]. Слід відзначити, що в результаті α - розпаду ^{241}Am утворюється довгоживуче α - джерело – нептуній $^{237}_{93}\text{Np}$, розпад якого веде до α - активного ізотопу урану $^{233}_{92}\text{U}$, аналогічного за своїми властивостями до $^{235}_{92}\text{U}$. При цьому α -частинка та важке ядро віддачі, взаємодіючи з оточуючими їх іонами, атомами, молекулами у водному розчині та поверхні глинистої матриці віддають значну кількість енергії в локальному об'ємі. Найпростіші оцінки температурних ефектів, що виникають при розпаді радіонуклідів сорбованих активними центрами поверхні глинистої матриці можуть бути отримані на основі теорії термопіків [12], за якою локальна температура у сферичному термопіці описується формулою:

$$T(\vec{r}; t) = T + \frac{Q}{8\pi^{3/2}c\rho(kt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4kt}\right),$$

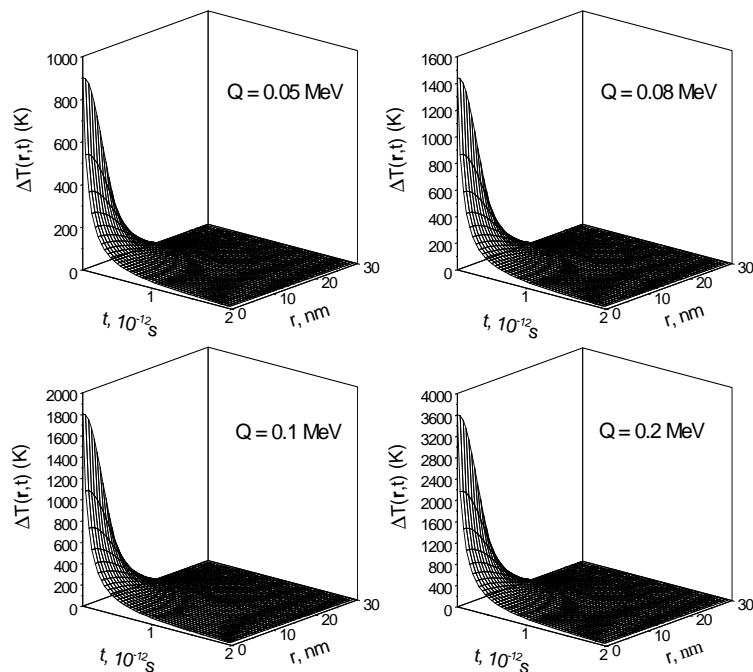


Рис. 1. Просторово-часовий розподіл приросту температури в області термопіку.

де

$$k = \frac{\lambda}{c\rho},$$

λ – теплопровідність, c – питома теплопровідність, ρ – густина, Q – тепла енергія, виділена в деякій точці у середовищі, r – відстань від джерела енергії. Ми провели чисельні розрахунки сферичного термопіку в області взаємодії розчину з розбухлою поверхнею глинистої матриці, вважаючи, що $\rho = 1.17 \text{ кг/м}^3$ у цій області, $\lambda = 0.58 \text{ Вт/мК}$, $c = 4.2 \text{ кДж/кг К}$ від величини енергії Q , що виділяється у термопіці.

На рис.1 представлені результати розрахунків просторового розподілу температури, який виникає в результаті гальмування високоенергетичної частинки (α -частинок, ядра віддачі) в області водний розчин - розбухла глиниста матриця. Енергія, що вивільняється в ре-

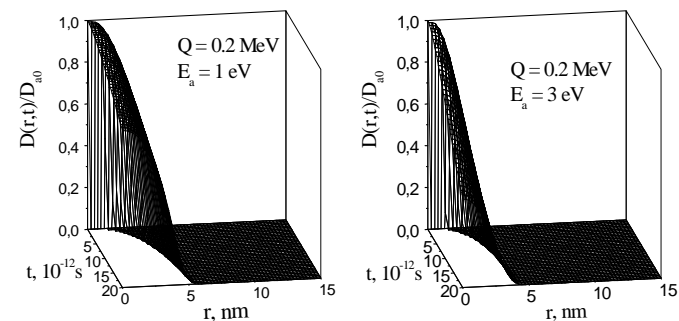


Рис. 2. Просторово-часова залежність радіаційно-стимульованої дифузії частинок в області термопіку.

зультаті гальмування високоенергетичної частинки, може виявитись достатньою для локального плавлення глинистої матриці та радіолізу водного розчину, оскільки максимальні температури в області термопіку (у межах $100 - 200 \text{ \AA}$) у тисячі раз перевищують середню температуру всієї систем. При цьому особливу роль відіграють такі характеристики системи як теплопровідність, температуропровідність та теплоємність. В результаті, області, що прилягають до термопіку, зазнають значних структурних перетворень, які зумовлені іонізацією, аморфізацією системи. У процесах такого локального термопіку внаслідок радіаційного опромінення важливо оцінити радіаційно-стимульовану дифузію частинок у цій області. Вона може бути оцінена наближено за формулою

$$D_a(r; t) = D_{a0} e^{-E_a/k_B T(r;t)},$$

де E_a - енергія активації процесу k_B - постійна Больцмана. Ми провели числові розрахунки просторово-часової залежності значення $D_a(r, t)/D_{a0}$ від величини енергії Q , що виділяється у термопіці. Результати представлені на рис.2, 3. Як бачимо з рисунків коефіцієнти радіаційно-стимульованої дифузії в залежності від енергії активації та енергії Q , яка віддається α -частинками та ядрами віддачі в області максимуму температур термопіку також мають максимальне значення.

На рисунках 3 представлена просторова залежність $D_a(r, t)/D_{a0}$ від енергії активації процесу при фіксованому часі. Можна припустити, що більші значення енергії активації дифузійних процесів будуть характерні для випадку, коли α - частинки, ядра віддачі при

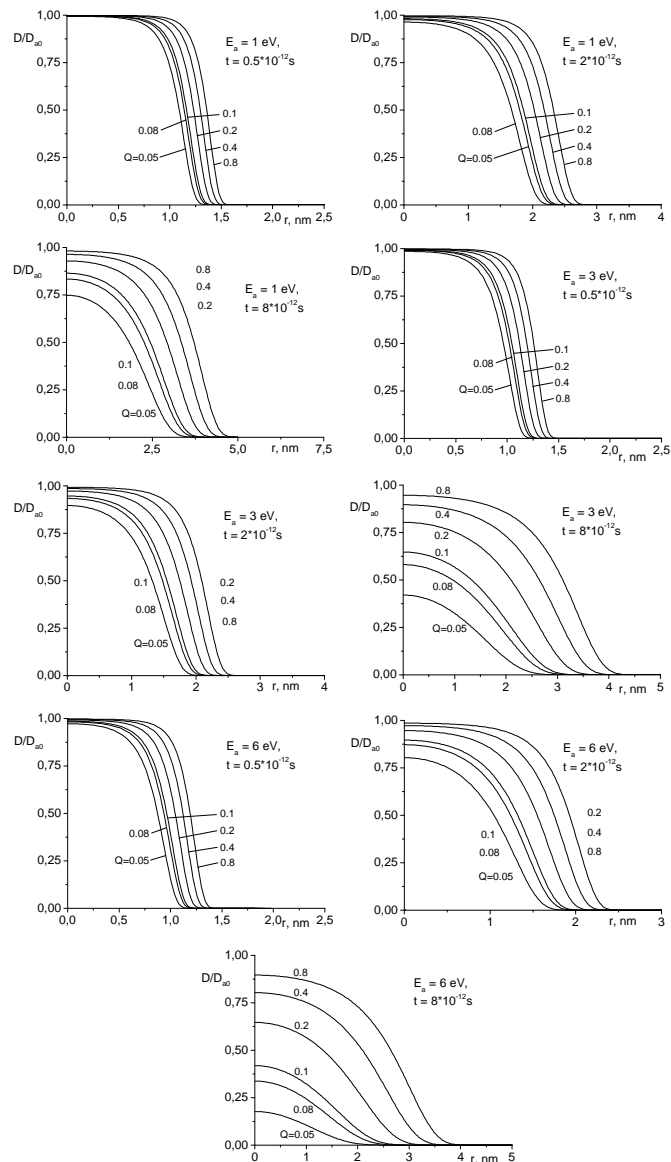


Рис. 3. Просторова залежність $D_a(r,t)/D_{a0}$ від енергії активації при фіксованому часі.

розпаді ядер нуклідів з адсорбційних центрів направлені у фазу водний розчин. При значних енергіях віддачі $Q = 0, 4; 0, 8$ Мев швидка радіаційно-стимульована дифузія частинок локалізована в межах $30 - 40 \text{ \AA}$, хоча локальна температура у термопіці локалізована в межах $100 - 200 \text{ \AA}$.

Очевидно, ми розглянули найпростішу модель опису термопіків, що виникають внаслідок високотемпературної іонізації α -частинками, ядрами віддачі при розпаді ядер ізотопів плутонію, америцію та β -електронами при розпаді ізотопів радіонуклідів, зокрема ^{90}Sr (середня енергія спектру 196 кев), ^{90}Y (середня енергія спектру біля 900 кев), ^{137}Cs (середня енергія спектру 178 кев). Очевидно такі термопіки в області центрів сорбції радіонуклідів будуть суттєво впливати на структуру поверхні глинистої матриці, приводячи до її корозії, руйнування. З цієї точки зору важливо більш детально дослідити фізичні процеси в області термопіків і їх вплив на механічну та радіаційну стійкість в залежності від концентрації сорбованих нуклідів.

Робота виконана за фінансової підтримки Науково-Технологічного центру в Україні, проект № 1706.

Література

1. Эйзенбад М. Радиоактивность внешней среды. Пер. с англ. под ред. П.П. Лярского, М.: Атомиздат., 1967, 332с.
2. Прохоров В.М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. М.: Энергоиздат, 1981, 98с.
3. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск, Наука, Техника, 1978, 223с.
4. Каимин Е.П., Константинова Л.И. Исследование сорбции Рu (IV), (V), (VI) грунтами из природных вод. // Радиохимия, 1993, № 3, с.133-137.
5. Krip I.M., Shymchuk T.V., Stasyuk I.V., Mysakovych T.S. Adsorption of uranyl, cesium, strontium on SiO_2 surface. Preprint of the Institute for Condensed Matter Physics, ICMP-04-14E, Lviv, Ukraine, 2004, 17 p.
6. Krip I.M., Shymchuk T.V., Stetsiv R.Ya., Krasnov V.O. Adsorption of Cs^+ , Sr^{2+} on aluminosilicate surfaces. Preprint of the Institute for Condensed Matter Physics, ICMP-04-15E, Lviv, Ukraine, 2004, 14 p.
7. Стойнов З.Б., Графов В.М., Савова-Стойнова Б.С., Елкин В.В. Электрохимический импенданс. М.: Наука, 1991, 336с.

8. Yukhnovskii I.R., Tokarchuk M.V., Omelyan I.P., Zhelem R.I. Statistical theory for diffusion radionuclides in ground and subterranean. // Radiat. Phys. Chem., 2000. vol. 59, No 4, p.361-375.
9. Кріп І.М., Шимчук Т.В., Токарчук М.В. Синтез та дослідження сорбційних матеріалів на основі природних і синтетичних дисперсних оксидних систем для сорбції активних продуктів вилуговування лавоподібних паливовмісних матеріалів. // Проблеми Чорнобиля, 2004, вип. 14, с.23-28.
10. Кріп І.М., Шимчук Т.В., Токарчук М.В. Пошук сорбційних матеріалів на основі природних і синтетичних дисперсних оксидних систем для сорбції активних продуктів вилуговування лавоподібних паливовмісних матеріалів. // Проблеми Чорнобиля, 2004, вип. 14, с.29-33.
11. Митерев А.М. Теоретические представления о формировании и эволюции треков заряженных частиц. // Усп. физ. наук, 2002, т. 172, № 10, с.1131-1164.
12. Динс Дж., Винъярд Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. М.: Иностранная литература, 1960.

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/>)

Олександр Сергійович Захар'яш
Петро Андрійович Глушак
Ігор Михайлович Кріп
Тамара Віталіївна Шимчук
Михайло Васильович Токарчук

РЕАКЦІЙНО-ЕЛЕКТРОДИФУЗІЙНІ РІВНЯННЯ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ
РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ РАДІОАКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ КРИЗЬ
ПОРИСТІ ГЛИНИСТІ СТРУКТУРИ

Роботу отримано 27 грудня 2004 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