



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-05-23U

І.М. Кріп\*, Т.В. Шимчук\*, П.А. Глушак, М.В. Токарчук

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ МІГРАЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ У  
КАРБОНАТОВМІСНИХ ГРУНТАХ

\*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

Дослідження процесів міграції радіонуклідів у карбонатно-  
вмісних ґрунтах

І.М. Кріп, Т.В. Шимчук, П.А. Глушак, М.В. Токарчук

**Анотація.** Одержано нові рівняння переносу радіонуклідів в системі "водний розчин радіоактивних елементів – суспензії глинистого сорбенту", у які входять незвідні тричастинкові функції розподілу сорбованого стану для комплексу "частинка водного розчину сорту  $\varsigma$  - сорбційний  $f$  центр на поверхні  $s$ -ої суспензії"

**Research of migration processes of radionuclides in the carbonate containing soils.**

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

**Abstract.** New transport equations of radionuclides in system "aqueous solution of radioelements - suspensions of clayey sorbent" are obtained. These equations are introduced with not reduced three-partial distribution functions of the getter state for the complex "an aqueous solution particle of sort  $\varsigma$  - getter  $f$ -centre on the surface of  $s$ -suspension".

Подається в Проблеми Чорнобиля  
Submitted to Problems of Chernobyl



## 1. Вступ

Проведені експериментальні дослідження показали, що карбонатно-вмісні ґрунти є добрими водозапірними матеріалами і тому вони можуть бути розглянуті як кандидати у ролі сорбційно-бар'єрних матеріалів при побудові сховищ радіоактивних відходів та вирішенні багатьох питань дезактивації водних розчинів на 4-ому блоці ЧАЕС. Для них властива еластичність, проте на даний час механічним властивостям цих матеріалів у полі радіаційного опромінення фактично не приділялась належна увага. Безперечно, якщо такий матеріал буде вибраний як екран, то природньо виникають питання процесів міграції радіонуклідів у карбонатновмісних модифікованих фероціанідами заліза, міді ґрунтах. Проаналізовані раніше моделі опису процесів міграції є макроскопічними [1], тому у них немає механізмів, які б відображали, що дійсно дані матеріали є добрими сорбентами не тільки по відношенню до  $\text{Cs}^+$ , так і до  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  та ін..

При проведенні експериментів з сорбції радіонуклідів глиниста карбонатновмісна бентонітова матриця модифікована фероціанідами заліза, міді розчинялась у водному розчині радіоактивних елементів ("блочна" вода середньої активності із об'єкту "Укриття") шляхом перемішування з наступним осадженням сорбента. Тому сорбційний матеріал у процесах сорбції знаходився у стані суспензій – пористих мікрочастинок, поверхня яких заряджена негативно. Очевидно, що електростатичні сили між іонами радіонуклідів  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$ , їх комплексів та поверхнею сорбента будуть притягальними. Тому з точки зору теоретичних досліджень ми маємо справу із водним розчином радіонуклідів, у якому знаходяться алюмосилікатні мікрочастинки модифіковані гідроксидом заліза, фероціанідами заліза, міді – суспензії. Якщо суспензії є кристалічними фрагментами алюмосилікатної глинистої матриці із пористою структурою, то іони, молекули водного розчину можуть знаходитись у пористому просторі суспензій, то така система є трифазною: водний розчин – суспензії – водний розчин у пористому просторі суспензій.

## 2. Рівняння переносу радіонуклідів в системі „водний розчин радіоактивних елементів – суспензії глинистого сорбенту”

Для опису кінетики процесів сорбції у системі водний розчин – суспензії – водний розчин у пористому просторі суспензій ми запропоували нові рівняння переносу, які враховують активну структуру

поверхні суспензій в якості активних сорбційних центрів. При цьому важливим є вибір спостережуваних параметрів. При врахуванні дифузійних, сорбційних процесів до них відносяться:

$$\langle \hat{n}^\alpha(\mathbf{r}) \rangle^t, \langle \hat{n}^+(\mathbf{r}) \rangle^t, \langle \hat{n}^-(\mathbf{r}) \rangle^t, \langle \hat{n}^d(\mathbf{r}) \rangle^t \quad (1)$$

- середні значення густин числа позитивно, негативно заряджених іонів, молекул води та нейтральних комплексів.

$$\hat{n}^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) - \text{мікроскопічна густина числа частинок сорту } \alpha$$

водного розчину радіоактивних елементів.

$\langle \hat{n}_f^s(\mathbf{R}, \mathbf{S}) \rangle^t$  – середнє значення поверхневої густини негативно заряджених сорбційних  $f$ -центрів на поверхні  $s$ -их суспензій,

$$\hat{n}_f^s(\mathbf{R}, \mathbf{S}) = \sum_{\gamma=1}^{N_s} \sum_{k=1}^{N_f} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_\gamma) \delta(\mathbf{S} - \mathbf{S}_k^\gamma) - \text{мікроскопічне значення}$$

поверхневої густини негативно заряджених сорбційних  $f$ -центрів на поверхні  $s$ -их суспензій. Тут  $N_\alpha$  - число частинок сорту  $\alpha$  водного розчину радіоактивних елементів,  $N_s$  - число суспензій сорту  $s$ , на поверхні яких міститься  $N_f$  сорбційних центрів. Важливо зазначити, що  $\langle \hat{n}_f^s(\mathbf{R}, \mathbf{S}) \rangle^t = f_2^{sf}(\mathbf{R}, \mathbf{S}; t)$  є двочастинкова нерівноважна функція розподілу "суспензія – сорбційний центр".

$$\langle \hat{G}^{\alpha sf}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{S}) \rangle^t = f_3^{\alpha sf}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{S}; t) \quad (2)$$

- тричастинкова нерівноважна функція розподілу частинок розчину сорту  $\alpha$ , сорбційного центру  $f$  локалізованого на поверхні  $s$ -ої суспензії, де  $\hat{G}^{\alpha sf}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{S}) = \hat{n}^\alpha(\mathbf{r}) \hat{n}_f^s(\mathbf{R}, \mathbf{S})$ . Тут  $\langle \dots \rangle^t = \text{Sp}(\dots \rho(t))$ ,  $\rho(t)$ - нерівноважний статистичний оператор системи "водний розчин – суспензії глинистого сорбента", який у нашому підході одержується шляхом розв'язку відповідного рівняння Ліувіля методом нерівноважного статистичного оператора [2]. За допомогою цього оператора одержана нова система рівнянь переносу для опису дифузійно-сорбційних процесів у системі "водний розчин радіоактивних елементів – суспензії глинистого сорбента". Вона має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}^\alpha(\mathbf{r}) \rangle^t &= - \sum_{\varsigma} \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{-\varepsilon(t'-t)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \overleftrightarrow{D}^{\alpha \varsigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \\ &\times \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \mu_{el}^{\varsigma}(\mathbf{r}', t') dt' - \sum_{f's'} \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{S}' \int_{-\infty}^t e^{-\varepsilon(t'-t)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \Phi_{nn}^{\alpha s' f'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}', \mathbf{S}; t, t') \mu_{el}^{s' f'}(\mathbf{R}', \mathbf{S}', t') dt' \\ & - \sum_{\zeta f' s'} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{S}' \int_{-\infty}^t e^{-\varepsilon(t'-t)} \\ & \times \Phi_{nG}^{\alpha \zeta s' f'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{R}', \mathbf{S}; t, t') \mu^{\zeta s' f'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}', \mathbf{S}', t') dt', \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}^{sf}(\mathbf{R}, \mathbf{S}) \rangle^t = \langle iL_N \hat{n}^{sf}(\mathbf{R}, \mathbf{S}) \rangle_q^t \\ & - \sum_{\zeta} \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{-\varepsilon(t'-t)} \Phi_{nn}^{sf\zeta}(\mathbf{R}, \mathbf{S}, \mathbf{r}'; t, t') \mu_{el}^{\zeta}(\mathbf{r}', t') dt' \\ & - \sum_{f' s'} \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{S}' \int_{-\infty}^t e^{-\varepsilon(t'-t)} \\ & \times \Phi_{nn}^{sf s' f'}(\mathbf{R}, \mathbf{S}, \mathbf{R}', \mathbf{S}; t, t') \mu_{el}^{s' f'}(\mathbf{R}', \mathbf{S}', t') dt' \\ & - \sum_{\zeta f' s'} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{S}' \int_{-\infty}^t e^{-\varepsilon(t'-t)} \\ & \times \Phi_{nG}^{sf\zeta s' f'}(\mathbf{R}, \mathbf{S}, \mathbf{r}', \mathbf{R}', \mathbf{S}; t, t') \mu^{\zeta s' f'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}', \mathbf{S}', t') dt, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{G}^{\alpha s f}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{S}) \rangle^t = \langle iL_N \hat{G}^{\alpha s f}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{S}) \rangle_q^t \\ & - \sum_{\zeta} \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{-\varepsilon(t'-t)} \Phi_{Gn}^{\alpha s f \zeta}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{S}, \mathbf{r}'; t, t') \mu_{el}^{\zeta}(\mathbf{r}', t') dt' \\ & - \sum_{f' s'} \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{S}' \int_{-\infty}^t e^{-\varepsilon(t'-t)} \\ & \times \Phi_{Gn}^{\alpha s f s' f'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{S}, \mathbf{R}', \mathbf{S}; t, t') \mu_{el}^{s' f'}(\mathbf{R}', \mathbf{S}', t') dt' \\ & - \sum_{\zeta f' s'} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{S}' \int_{-\infty}^t e^{-\varepsilon(t'-t)} \\ & \times \Phi_{GG}^{\alpha s f \zeta s' f'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{S}, \mathbf{r}', \mathbf{R}', \mathbf{S}; t, t') \mu^{\zeta s' f'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}', \mathbf{S}', t') dt', \end{aligned} \quad (5)$$

де  $iL_N$ - оператор Ліувіля системи "водний розчин радіоактивних елементів – суспензії глинистого сорбента".  $\langle \dots \rangle^t = Sp(\dots \rho_q(t))$ ,  $\rho_q(t)$  – квазірівноважний статистичний оператор побудований за Гібсом для вибраних параметрів скороченого опису (1)- (3) і збереженні умови нормування  $Sp\rho_q(t) = 1$  і має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \rho_q(t) = \exp \left\{ -\Phi(t) - \beta H - \sum_{\zeta} \int d\mathbf{r}' \hat{n}^{\zeta}(\mathbf{r}') \mu_{el}^{\zeta}(\mathbf{r}', t') \right. \\ \left. - \sum_{f' s'} \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{S}' \hat{n}^{s' f'}(\mathbf{R}', \mathbf{S}') \mu_{el}^{s' f'}(\mathbf{R}', \mathbf{S}', t') \right. \\ \left. - \sum_{\zeta f' s'} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{S}' \hat{G}^{\zeta s' f'}(\mathbf{r}', \mathbf{R}', \mathbf{S}') \mu^{\zeta s' f'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}', \mathbf{S}', t') \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

де

$$\begin{aligned} \Phi(t) = \ln Sp \left[ \exp \left\{ -\beta H - \sum_{\zeta} \int d\mathbf{r}' \hat{n}^{\zeta}(\mathbf{r}') \mu_{el}^{\zeta}(\mathbf{r}', t') \right. \right. \\ \left. - \sum_{f' s'} \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{S}' \hat{n}^{s' f'}(\mathbf{R}', \mathbf{S}') \mu_{el}^{s' f'}(\mathbf{R}', \mathbf{S}', t') \right. \\ \left. - \sum_{\zeta f' s'} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{S}' \hat{G}^{\zeta s' f'}(\mathbf{r}', \mathbf{R}', \mathbf{S}') \mu^{\zeta s' f'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}', \mathbf{S}', t') \right\} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

– функціонал Масьє - Планка,  $\beta = 1/k_B T$ ,  $T$ - температура,  $H$  - гамільтоніан системи "водний розчин радіоактивних елементів – суспензії глинистого сорбента". Термодинамічні параметри  $\mu_{el}^{\zeta}(\mathbf{r}', t')$ ,  $\mu_{el}^{s' f'}(\mathbf{R}', \mathbf{S}', t')$ ,  $\mu^{\zeta s' f'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}', \mathbf{S}', t')$  визначаються із відповідних умов самоузгоджень :

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}^{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{n}^{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle_q^t, \quad \langle \hat{n}^{sf}(\mathbf{R}, \mathbf{S}) \rangle^t = \langle \hat{n}^{sf}(\mathbf{R}, \mathbf{S}) \rangle_q^t, \\ \langle \hat{G}^{\alpha s f}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{S}) \rangle^t = \langle \hat{G}^{\alpha s f}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{S}) \rangle_q^t \end{aligned} \quad (8)$$

і термодинамічних співвідношень і означають:

$$\mu_{el}^{\zeta}(\mathbf{r}', t') = \mu^{\zeta}(\mathbf{r}', t') + Z_{\zeta} e \Phi_{el}(\mathbf{r}', t) \quad (9)$$

при  $\varsigma = \{+, -\}$  електрохімічний потенціал іонів,  $\mu^{\varsigma}(\mathbf{r}', t')$ - хімічний потенціал іонів,  $Z_{\varsigma}$ - їх валентність,  $e$ - заряд електрона,  $\Phi_{el}(\mathbf{r}', t)$  - електричний потенціал водного розчину. У випадку дипольних молекул води

$$\mu_{el}^d(\mathbf{r}', t') = \mu^d(\mathbf{r}', t') + \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', t)$$

- дипольнохімічний потенціал молекул,  $\mu^d(\mathbf{r}', t')$ - хімічний потенціал молекул з дипольним моментом  $\mathbf{d}$  у електричному полі  $\mathbf{E}(\mathbf{r}', t) = -\nabla_r \Phi_{el}(\mathbf{r}', t)$ .  $\mu_{el}^{s'f'}(\mathbf{R}', \mathbf{S}', t')$  - електрохімічний потенціал сорбційних центрів (негативно заряджених) на поверхні суспензій:

$$\mu_{el}^{s'f'}(\mathbf{R}', \mathbf{S}', t') = \mu^{s'f'}(\mathbf{R}', \mathbf{S}', t') + Z_{f-} e \Phi_s(t),$$

$\mu^{s'f'}(\mathbf{R}', \mathbf{S}', t')$  - хімічний потенціал комплексу "сорбційний центр - суспензія",  $Z_{f-}$  - негативний заряд сорбційних центрів в полі електричного потенціалу  $\Phi_s(t)$  заряджених суспензій.  $\mu^{s's'f'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}', \mathbf{S}', t')$  - хімічний потенціал комплексу "частинка водного розчину сорту  $\varsigma$  - сорбційний  $f$  центр на поверхні  $s$ -ої суспензії", спряжений до тричастинкової нерівноважної функції розподілу  $f_3^{s's'f'}(\mathbf{r}', \mathbf{R}', \mathbf{S}'; t)$ . Причому для  $f_3^{s's'f'}(\mathbf{r}', \mathbf{R}', \mathbf{S}'; t)$  справедливе співвідношення:

$$f_3^{s's'f'}(\mathbf{r}', \mathbf{R}', \mathbf{S}'; t) = g_3^{s's'f'}(\mathbf{r}', \mathbf{R}', \mathbf{S}'; t) + f_2^{s'f'}(\mathbf{R}', \mathbf{S}'; t) f_1^{\varsigma}(\mathbf{r}'; t)$$

де  $g_3^{s's'f'}(\mathbf{r}', \mathbf{R}', \mathbf{S}'; t)$ - незвідна тричастинкова функція розподілу сорбованого стану для комплексу "частинка водного розчину сорту  $\varsigma$  - сорбційний  $f$  центр на поверхні  $s$ -ої суспензії",  $f_1^{\varsigma}(\mathbf{r}'; t) = \langle \hat{n}^{\varsigma}(\mathbf{r}) \rangle^t$ . Очевидно, що основним об'єктом досліджень стосовно сорбції радіонуклідів є незвідні функції  $g_3^{Z_+s'-}(\mathbf{r}', \mathbf{R}', \mathbf{S}'; t)$ , які описують ймовірність існування стабільного зв'язаного розподілу позитовно зарядженого іона валентності  $Z_+$  сорбованого негативно зарядженим центром локалізованого на поверхні  $s$ -ої суспензії.

### 3. Висновки

Для опису кінетики процесів сорбції в системі "водний розчин радіоактивних елементів - суспензії глинистого сорбенту" запропоновано нові рівняння переносу, які враховують активну структуру поверхні суспензій в якості активних сорбційних центрів, зв'язаних з модифікуванням фероціанідами міді, заліза карбонатновмісних бентонітових глин. У нові рівняння переносу радіонуклідів в системі "водний розчин радіоактивних елементів - суспензії глинистого сорбенту" входять незвідні тричастинкові функції розподілу сорбованого

стану для комплексу "частинка водного розчину сорту  $\varsigma$  - сорбційний  $f$  центр на поверхні  $s$ -ої суспензії"

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

### Література

1. О.С. Захар'яш, П.А. Глушак, І.М. Кріп, Т.В. Шимчук, М.В. Токарчук. Реакційно-електродифузійні рівняння для опису процесів переносу розчинів електролітів радіоактивних елементів крізь пористі глинисті структури. Препринт Інституту фізики конденсованих систем, ICMP-04-17U, Львів, 2004, 19 с.
2. Zubarev D.N., Morozov V.G., Ropke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes, vol.1. - Berlin, Akademie Verlag, 1997.

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 Михайлович Кріп  
Тамара Віталіївна Шимчук  
Петро Андрійович Глушак  
Михайло Васильович Токарчук

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ МІГРАЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ У КАРБОНАТОВМІСНИХ ГРУНТАХ

Роботу отримано 30 грудня 2005 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