

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-96-05U

І.Р.Юхновський, О.Л.Іванків, В.В.Ігнатюк,  
Г.С.Дмитрів\*, М.В.Токарчук

ПРОБЛЕМИ ОПИСУ ЯДЕРНО-ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ  
ПРОЦЕСІВ У ЯДЕРНІЙ МАГМІ В ОБ'ЄКТІ "УКРИТТЯ" І.  
ПРОЦЕСИ РАДІОЛІЗУ В СИСТЕМІ  
"ЯДЕРНА МАГМА — ВОДА"

\*Львівський державний університет ім. І.Франка  
Хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії.  
290005 м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8<sup>а</sup>.

УДК: 5.39.1, 66.085:66.093, 621.039.526

PACS: 28.41.Kw, 82.50.Gw, 82.55.+e

Проблеми опису ядерно-фізико-хімічних процесів у ядерній магмі в об'єкті "Укриття" І. Процеси радіолізу в системі "ядерна магма – вода".

І.Р.Юхновський, О.Л.Іванків, В.В.Ігнатюк, Г.С.Дмитрів,  
М.В.Токарчук

**Анотація.** Проводиться аналіз процесів радіолізу у водних розчинах та хімічних реакцій за участю  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  в системі "ядерна магма – вода".

**Problems of description of nuclear physical and chemical processes in nuclear magma inside object "Shelter" I. Radiolysis in a system "nuclear magma – water".**

I.R. Yukhnovskii, A.L. Ivankiv, V.V. Ignatyuk, G.S. Dmytriv,  
M.V. Tokarchuk

**Abstract.** The analysis of radiolysis processes in water solutions and chemical reactions, where  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{PuO}_2^{2+}$  take part, in a system "nuclear magma – water" is carrying out.

## 1. Вступ

Однією з основних форм існування ядерного палива в середині об'єкту "Укриття" є водні розчини солей урану, плутонію, америцію, кюрію, стронцію, цезію, що утворились внаслідок взаємодії паливомістких утворень з природною та техногенною водою. Експериментальні дослідження [1-3] вказують на значну зміну з часом концентрації урану у водоймах "Укриття". У звіті ВЯРБ за 1994 рік приведені дані радіонуклідного складу води в приміщеннях об'єкту "Укриття" в різних точках відбору проб. Аналіз проб з різних місць об'єкту показав, що протягом 1994 року спостерігалось тенденційне зростання концентрації урану у воді. В таблиці 1 для порівняння приведені мінімальний і максимальний питомий вміст радіонуклідів у водоймах приміщень об'єкту "Укриття" за 4 роки [1]. Як бачимо, питома вага цезію, стронцію, плутонію та урану у воді зростає.

Таблиця 1.

Радіонукліди	Період спостереження	Мінімальне значення	Максимальне значення
$^{137}\text{Cs}$ Бк/л	1991	$9 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^7$
	1992	$2 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^7$
	1993	$3 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^9$
	1994	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^8$
$^{90}\text{Sr}$ Бк/л	1991	$8 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^6$
	1992	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^6$
	1993	$1 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^6$
	1994	$6 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^6$
Сумарно за плутонієм Бк/л	1991		860
	1992		3400
	1993		2600
	1994		2600
U мкг/л	1991		4900
	1992		23000
	1993	4.0	14000
	1994	5.0	18000

З листопада 1992 року спостерігається ріст (приблизно в п'ять раз) максимальної питомої ваги урану і плутонію в пробах води із

приміщень "Укриття". В таблиці 2 приведена масова доля урану в воді за результатами різних методів вимірювань: лазернолюмінесцентний, спектрофотометричний, рентгенофлюоресцентний методи. За альфа-спектроскопічним та мас-спектроскопічним методами були проведені дослідження на ізотопний склад урану в пробах води із об'єкту, результати яких приведені у таблиці 3. Результати досліджень [3] проведених 23.02.95 року також вказують на тенденційне зростання концентрації урану у водоймах приміщень "Укриття".

Таблиця 2. Масова доля урану у воді, мг/л.

Но точки відбору	Лазернолюмінесцентний метод	Спектрофотометричний метод	Рентгенофлюоресцентний метод	Середні знач. в точці за 3 місяці
1	7.0+0.6	6.9+0.6		6.0
2	3.5+0.4	3.0+0.3	2.8+0.8	3.7
6	9.3+0.5	7.0+0.7	9.4+3.0	10
7	1.6+0.3		1.1+0.3	1.2
20	1.3+0.3	0.8+0.1	2.6+0.8	0.8

Таблиця 3. Ізотопний склад урану в пробах води з об'єкту "Укриття".

Точка відбору	Альфаспектроскопічний метод				Масспектроскопічний метод		
	$^{234}\text{U}$ , ат%	$^{235}\text{U}$ , ат%	$^{236}\text{U}$ , ат%	$^{238}\text{U}$ , ат%	$^{235}\text{U}$ , ат%	$^{236}\text{U}$ , ат%	$^{238}\text{U}$ , ат%
1	0.015	1.1	0.25	98.63			
2	0.014	1.2	0.24	98.52	1.23	0.23	98.54
6	0.015	1.1	0.25	98.63	1.11	0.27	98.62
7	0.014	1.0	0.26	98.73			
20	0.014	1.1	0.25	98.63	1.10	0.22	98.28
21	0.016	1.0	0.26	98.73			

Важливим фактором значної зміни стану ядерної магми за рахунок ядерно-фізико-хімічних перетворень в контакт з водою є поява жовтих плям на чорній кераміці [4,5]. Вперше такі жовті плями спостерігали в 1990 році [6]. Зразки жовтих новоутворень були обстежені методами растрової електронної спектроскопії, рентгенофазовим і рентгеноспектральним аналізом. В результаті вдалось в'ясувати, що жовті плями - голкоподібні кристали уранових мінералів з основними фазами [4]: епінтиніт -  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , студіт

-  $UO_3 \cdot 16CO_3 \cdot 1.91H_2O$ , дві модифікації -  $UO_4 \cdot 4H_2O$ , ретзерфордін -  $UO_2CO_3$  і неназвані фази  $NaUO_2(CO_3)_3$ , а також  $NaU(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ . Усі ці уранові мінерали мають одну дуже важливу особливість - добре розчиняються у воді!

Підсумовуючи це, необхідно ствердити, що в об'єкті "Укриття" відбувається незворотній процес із зростаючою тенденцією виходу ядерного палива із ядерної магми у водойми в середині приміщень об'єкту. Це становить один із факторів ядерної небезпеки об'єкту "Укриття".

Водні розчини солей радіоактивних елементів всередині об'єкту "Укриття" взаємодіють з різними конструкційними матеріалами: бетоном та склоподібними лавами ядерного палива – ядерною магмою. Очевидно, що характер такої взаємодії в значній мірі залежить від стану водних розчинів. Наявність у водних розчинах урану, плутонію, америцію, кюрію, а також взаємодія їх з паливномісткими лавами приводить до інтенсивних процесів радіолізу молекул води внаслідок  $\alpha$ - та  $\beta$ -розпадів та  $\gamma$ -випромінювання. В процесі радіолізу у водних розчинах утворюються хімічно активні радикали: гідратовані електрони та іони водню  $H^+$ , групи  $OH^-$ , молекулярні сполуки  $H_2$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ , що в значній мірі визначають характер взаємодії "водних розчинів" з різними матеріалами всередині об'єкту "Укриття".

В об'єкті можна виділити чотири основні типи взаємодії води із ядерним паливом. Перший – це взаємодія води із фрагментами активної зони реактора в Центральному залі. Деякі дослідження на прогнозування ядерних процесів у цій частині об'єкту ведуться в НПО "Камертон" АН Білорусії [7,8]. Другий – це проникнення води крізь отвори, щілини, пори всередину ядерної магми. Ядерна магма за своєю структурою є сильно неоднорідним пористим склоподібним середовищем. Вода, потрапляючи в ці пори, активно взаємодіє з ядерною магмою, руйнуючи її. Третій – це лави ядерної магми в об'єкті "Укриття", частково залиті водою, рівень якої міняється в період весна-осінь. Четвертий - взаємодія води з ядерним пилом.

Особливу увагу привертає взаємодія водних розчинів з склоподібними лавами ядерного палива. І тут важливо відповісти на запитання: в якій мірі продукти радіолізу води приймають участь в процесах руйнування цих лав, який характер їх взаємодії і вплив на процеси дифузії (виходу) урану, плутонію з ядерної магми у водні розчини. Також важливим питанням є те як продукти радіолізу впливають на хімічні реакції за участю іонів уранілу  $UO_2^{2+}$ , плутонілу  $PuO_2^{2+}$  та інших комплексів, що містять радіоактивні еле-

менти.

У зв'язку з цим спочатку треба з'ясувати як проходять процеси радіолізу у водних розчинах в системі "ядерна магма – вода" і поставити задачу якісного та кількісного їх аналізу.

## 2. Процеси радіолізу водних розчинів

В загальному процес взаємодії іонізуючих частинок (потік швидких нейтронів внаслідок радіоактивного розпаду,  $\alpha$ -,  $\beta$ - та  $\gamma$ -випромінювання) з молекулами води можна розбити на три стадії: фізичну, фізико-хімічну та хімічну [9-13]. На фізичній стадії в проміжки часу порядку  $10^{-16}$ с після проходження іонізуючої частинки у воді утворюються збуджені ( $H_2O^*$ ) і надзбуджені ( $H_2O^{**}$ ) молекули води та іони  $H_2O^+$ :



Збуджені електрони приблизно за час до  $10^{-15}$ с втрачають свою енергію до рівня електронних станів середовища, гідратуються [14,15] і утворюють атоми водню:



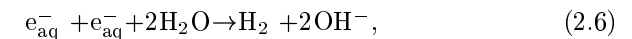
Фізико-хімічна стадія радіолізу води починається після  $10^{-14}$ с, відбувається дисоціація збуджених і надзбуджених молекул та іонно-молекулярні реакції  $H_2O^+$  з  $H_2O$ :

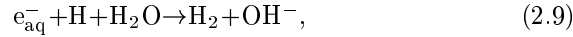


Якщо енергія збудження молекул води була  $10 \div 17$  еВ, то на час  $10^{-14}$ с може утворитися кисень:

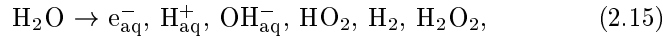


На кінець фізико-хімічної стадії (до моменту часу  $10^{-13}$ с –  $10^{-12}$ с) у воді внаслідок радіолізу існують: гідратовані електрони  $e_{aq}^-$ , радикали  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_{aq}^+$ ,  $O$ ,  $H_2$ . На хімічній стадії дані продукти радіолізу дифундують з місця утворення, вступаючи в хімічні реакції між собою та розчиненими речовинами. Між продуктами радіолізу в треках можливі наступні хімічні реакції [13]:





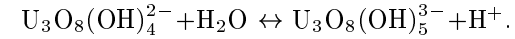
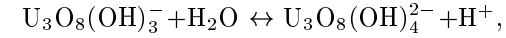
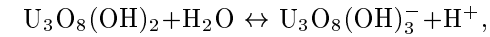
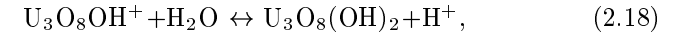
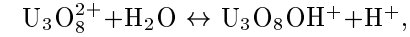
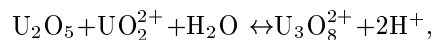
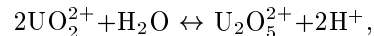
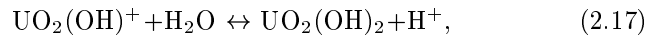
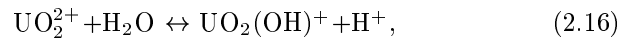
Отже, на кінець хімічної стадії в треках та у нейтральній воді є наступні продукти радіолізу молекул води:



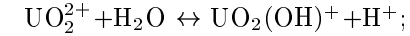
які активно взаємодіють між собою та з розчиненими речовинами у воді [9-13].

Вода при контакті з ядерною магмою проникає всередину неї через чисельні пори та тріщини, що утворюються внаслідок процесів руйнування. Одним із основних джерел руйнування ядерної магми є водень, що виділяється в процесі радіолізу. В результаті взаємодія ядерного палива з водою приводить до поступового вилучування з нього радіоактивних елементів і виходу їх у водойми.

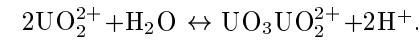
Специфічною особливістю водних розчинів, у яких містяться радіоактивні елементи: уран ( $^{235-238}\text{U}$ ), плутоній Pu і його ізотопи, стронцій Sr, цезій Cs та інші, є утворення різних форм гідратованих іонів, молекул, подвійних та змішаних комплексів, моноядерних і поліядерних продуктів гідролізу, колоїдних частинок [16,17]. У водних розчинах для урану реалізуються +3, +4, +5, +6 стани окислення. Стійкість валентних станів урану в розчині характеризується рядом  $\text{U}(6) > \text{U}(4) > \text{U}(3) > \text{U}(5)$  [17]. Стабілізація великого додатнього заряду урану  $\text{U}(6)$  виникає за рахунок утворення у водних розчинах іону уранілу  $\text{UO}_2^{2+}$  [18]. Гідроліз іонів уранілу  $\text{UO}_2^{2+}$  проходить за реакціями [17,19]:



Більшість досліджень [19,20] стверджують, що гідроліз уранілу  $\text{UO}_2^{2+}$  може пояснюватись утворенням мономеру  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  за реакцією



і димеру  $\text{UO}_3\text{UO}_2^{2+}$  за реакцією



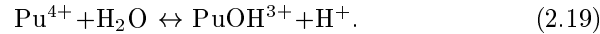
Іонні комплекси, що утворюються внаслідок взаємодії з молекулами води, можуть активно вступати у взаємодію з продуктами радіолізу – відповідними радикалами  $\text{OH}$ , чи молекулярними сполуками  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$ . Такі хімічні реакції треба враховувати разом з вище приведеними. Слід зауважити, що ураніл схильний до утворення стійких комплексів з аніонами  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Експериментальні дослідження [17] за ультрафільтрацією вказують, що у певній області концентрацій водневих іонів  $\text{OH}^-$  шестивалентний уран знаходиться у розчині в колоїдному стані. Крім цього, дані по гідролізу уранілу добре посилюються утворенням листоподібних іонних комплексів з подвійним вмістом  $\text{OH}^-$ ,  $\text{UO}_2[(\text{OH})_2\text{UO}_2]_n^{2+}$ , що вказує на полімерну структуру водних розчинів уранілу [16]. При дослідженні водних розчинів уранілу треба мати на увазі і те, що вони є справжніми кислотами, що підтверджується значним розчиненням у них  $\text{UO}_3$ .

Як бачимо, в результаті реакцій гідролізу уранілу також виділяються іони водню, що може бути одним із джерел атомарного і молекулярного водню при взаємодії води з ядерною магмою. Реакція молізації  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$  супроводжується великим “джерелом” енергії у 0.34 рідбергів на 1 молекулу. Ця енергія переходить у кінетичну енергію  $\text{H}_2$ . Молекули  $\text{H}_2$  на відміну від інших газових молекул He, Ne, Kr і т.д. мають велику кінетичну енергію, створюючи сильний тиск в порожнинах магми. Магма розпадається, розкрихчується.

То ж маємо тут дві проблеми: проблему водню і проблему уранових сполук. Водень спричиняє розпад і диспергування системи,

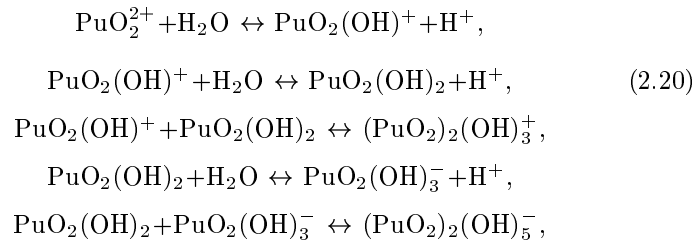
посилуючи контакт з водою, і наростання концентрації сполук урану. Сполуки урану у воді утворюють комплекси, що схильні до коагуляції.

Плутоній Pu у водних розчинах проявляє п'ять ступенів окислення: +3, +4, +5, +6, +7. Найбільш цікавим за властивостями є чотиривалентний Pu<sup>4+</sup>. Такий плутоній знаходиться в полімерно-кислих розчинах у вигляді гідратованих іонів Pu(H<sub>2</sub>O)<sub>6-8</sub><sup>4+</sup>. Крім того, при зростанні рН розчину за певних концентрацій плутонію гідроліз Pu<sup>4+</sup> іонів проходить з утворенням моноядерних гідроксокомплексів Pu(OH)<sup>3+</sup>, Pu(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, які надалі можуть проявляти колоїдні та полімерні властивості [17,21]. Гідроліз Pu(4) настає при концентраціях іонів H<sup>+</sup> менших за 0.3М:



При цьому необхідно розрізнити два види продуктів реакції: мономерні гідролізовані іони типу Pu(OH)<sub>n</sub><sup>(4-n)+</sup> та продукти полімеризації, що утворюються при тих же значеннях кислотності. Появі полімерів сприяє повільне пониження кислотності в області гідролізу H<sup>+</sup> менше за 0.3М. Розбавлення кислих розчинів водою визиває миттєве місцеве пониження кислотності до рН, що сприяє реакціям полімеризації. Утворення полімерів також прискорюється при нагріванні помірно кислих розчинів плутонію Pu(4) [21]. Процес полімеризації протікає шляхом поляризації молекули води двома іонами плутонію. Міцність полімерних утворень Pu(4) спричиняють кисневі місточки між ланками полімерних ланцюжків.

Шестивалентний плутоній, що утворює з киснем плутоніл — PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, активно гідролізується у воді за реакціями:



що веде при певних рН до утворень колоїдних комплексів та полімерної структури.

Така непроста поведінка радіоактивних елементів у водних розчинах ще більше ускладнює проблеми на четвертому енергоблоці. Внаслідок того, що об'єкт "Укриття" за різних причин [1] містить

отвори та щілини загальною площею 1500 м<sup>2</sup>, то з випаданням дощу, таненням снігу весною, а також в процесі зрошування аерозолей у повітрі "Укриття" в середині нього утворились водойми (біля 3 тисяч м<sup>3</sup> на даний час), у які потрапляє ядерний пил. В результаті виникають дві складні проблеми: по-перше, разом з водою ядерний пил може значно мігрувати в межах об'єкту; і по-друге, чи за рахунок концентрування ядерного палива - урану - у водних розчинах не може виникнути проблема критичної маси? Виникає гостра потреба вивчення взаємно пов'язаних процесів у системі "склоподібна ядерна маґма – фрагменти активної зони – ядерний пил – вода" з одночасним врахуванням процесів руйнування маґми, радіолізу водних розчинів, гідратації урану й плутонію та процесів полімеризації. Першим важливим кроком на шляху вивчення цих проблем є розрахунок виходу продуктів радіолізу у водних розчинах в контакт з ядерною маґмою.

Для розрахунку виходу продуктів радіолізу води та водних розчинів від потужності дози опромінення і порівняння їх з експериментальними даними, як правило, використовують метод стаціонарних концентрацій. Суть його полягає в наступному. Згідно з роботою [22] для виходу будь-якої частинки, що приймає участь в радіолізі при рівномірному розподілі радикальних та молекулярних продуктів, можна записати рівняння:

$$\sum_j^{\rightarrow} k_n \bar{c}_{k_1} \bar{c}_{k_2} + \sum_j^{\leftarrow} k_l \bar{c}_{l_1} \bar{c}_{l_2} + G_{m_i}^0 I_l = G_{m_i} I_l, \quad (2.21)$$

де  $\sum_j^{\rightarrow} k_n \bar{c}_{k_1} \bar{c}_{k_2}$  – сума швидкостей реакцій, що приводять до утворення частинки,  $\sum_j^{\leftarrow} k_l \bar{c}_{l_1} \bar{c}_{l_2}$  – сума швидкостей реакцій, що приводять до руйнування частинки  $m_i$ ,  $G_{m_i}^0$  – початковий вихід,  $G_{m_i}$  – спостережуваний вихід,  $I_l$  – потужність дози,  $\bar{c}_{k_i}$ ,  $\bar{c}_{l_i}$  – концентрації радикальних і молекулярних частинок,  $k_n$ ,  $k_l$  – відповідні константи швидкостей. При аналізі цього рівняння для радикалів розумно прийняти, що взаємодія радикала з стабільною молекулою може дати один радикал, або радикал і стабільну частинку, чи дві стабільні частинки. Крім цього, рекомбінація любых двох радикалів дає лише стабільний продукт. В результаті для радикальної частинки (H, OH,

чи інших) рівняння (2.21) можна записати так:

$$\sum_{i=1}^{\rightarrow} k_n \bar{c}_{m_k} \bar{c}_{n_{i-1}} + \sum_j^{\leftarrow} k_l \bar{c}_{m_k} \bar{c}_{n_i} + \sum_{i=1}^{\leftarrow} k_m \bar{c}_{n_i} \bar{c}_{n_{i-1}} - 2k_R \bar{c}_{n_i}^2 + G_{m_i}^0 I_l = 0, \quad (2.22)$$

де  $G_{m_i} = 0$ ,  $\bar{c}_{m_k}$  – концентрація всіх молекулярних продуктів,  $\bar{c}_{n_i}$  – концентрація тої радикальної частинки, для якої записано рівняння (2.22),  $\bar{c}_{n_{i-1}}$  – концентрація всіх радикальних частинок, крім  $n_i$ ,  $k_R$  – константа швидкості рекомбінації радикальних частинок.

Для стабільних частинок спостережуваний вихід  $G_{m_i} \neq 0$  і для довільної молекулярної частинки запишемо рівняння:

$$\sum_{i,k=1}^{\rightarrow} k_n \bar{c}_{m_{k-1}} \bar{c}_{n_i} + \sum_i^{\rightarrow} k_m \bar{c}_{n_i} \bar{c}_{n_i} + \sum_i^{\leftarrow} k_l \bar{c}_{n_i} \bar{c}_{m_k} + G_{m_k}^0 I_l = G_{m_k} I_l, \quad (2.23)$$

де  $\bar{c}_{m_k}$  – концентрація тої стабільної частинки, для якої записано рівняння,  $\bar{c}_{m_{k-1}}$  – концентрація всіх інших частинок, а  $\bar{c}_{n_i}$  – концентрація всіх радикалів.

Якщо позначити  $\bar{c}_{n_i} = x_i$  – концентрація радикальної частинки, а  $\bar{c}_{m_k} = y_k$  – концентрація молекулярної частинки, то процес, що проходить під дією радіоактивного випромінювання повністю описується такими рівняннями:

$$\sum_{i=1,k}^{\rightarrow} k_n \bar{c}_{m_k} \bar{c}_{n_{i-1}} + x_i \sum_i^{\leftarrow} (k_l \bar{c}_{m_k} + k_m \bar{c}_{n_{i-1}}) - 2k_R x_i^2 + G_{x_i}^0 I_l = 0, \quad (2.24)$$

$$\sum_{i,k=1}^{\rightarrow} k_n \bar{c}_{m_{k-1}} \bar{c}_{n_i} + \sum_i^{\rightarrow} k_m \bar{c}_{n_i} \bar{c}_{n_i} + \sum_i^{\leftarrow} y_k k_l \bar{c}_{n_i} + G_{y_k}^0 I_l = G_{y_k} I_l. \quad (2.25)$$

Згідно рівнянь (2.24), (2.25) для розрахунку концентрацій радикалів  $H^+$ ,  $OH^-$  і молекулярних утворень  $H_2O_2$ ,  $HO_2$  в процесі радіолізу у водних розчинах необхідно мати дані по потужності  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -опромінення  $I_l$ , що залежить від вмісту урану, плутонію, кюрію та америцію у ядерній магмі. Ці дані можна отримати експериментально. Крім цього, необхідно вміти розраховувати відповідні константи швидкостей реакцій  $k_\alpha$ , що пов'язані з відповідними коефіцієнтами взаємної дифузії частинок у водних розчинах. Коефіцієнт взаємної дифузії залежить від характеру взаємодії іонів, іонних та молекулярних комплексів у водних розчинах. Теоретичний розрахунок коефіцієнтів взаємної дифузії у водних розчинах може бути проведений при математичному розгляді системи взаємодіючих іонів та іонних комплексів з наявністю іонів уранілу та молекулярних сполук

$H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2$ . Такі послідовні розрахунки ми проведемо в наступних роботах. Слід зауважити, що розгляд розв'язку системи рівнянь (2.24), (2.25) для знаходження виходу продуктів в системі “ядерна магма – вода” при радіолізі необхідно розглядати разом з неоднорідними рівняннями дифузії, що вже вивчались у наших роботах [23]. При цьому розв'ягується проблема задання початкових значень відповідних концентрацій радикалів та молекулярних утворень в системі (2.24), (2.25). Оскільки хімічні реакції у водних розчинах в основному проходять в іонній формі, то константи швидкостей реакцій можна визначити з врахуванням кулонівського характеру взаємодій між реагуючими частинками [11]:

$$k_{\alpha\beta} = \frac{4\pi r_{ab} D_{ab} N}{1000} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab} \varepsilon k_B T} \exp \left\{ 1 - \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab} \varepsilon k_B T} \right\}, \quad (2.26)$$

де  $D_{ab}$  – коефіцієнт взаємної дифузії,  $r_{ab} = r_a + r_b$ ,  $r_a$ ,  $r_b$  – радіуси реагуючих іонів,  $Z_a$ ,  $Z_b$  – їх валентності,  $e$  – заряд електрона,  $\varepsilon$  – діелектрична константа водного розчину,  $k_B$  – стала Больцмана,  $T$  – температура,  $N$  – повне число частинок. Коефіцієнти взаємної дифузії іонів можуть бути визначені із узагальненого співвідношення Гріна-Кубо:

$$D_{ab} = \int dt \int_0^\infty dr dr' D_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t), \quad (2.27)$$

де

$$D_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = \sum_\gamma \int d\mathbf{r}'' \langle \hat{\mathbf{J}}^a(\mathbf{r}) T_0(t) \hat{\mathbf{J}}^\gamma(\mathbf{r}'') \rangle_0 [\tilde{F}^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')]^{\gamma b}$$

є узагальненим коефіцієнтом взаємної дифузії іонів (іонних радикалів),  $\hat{\mathbf{J}}^a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \mathbf{p}_j \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r})$  є густиною імпульсу іонів сорту  $a$ ,

$$T_0(t) = \exp \{ (1 - \mathcal{P}_0 i L_N t) \},$$

$\mathcal{P}_0$  – проекційний оператор, що має таку структуру:

$$\mathcal{P}A = \langle A \rangle_0 + \sum_{a,b} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \langle A \hat{n}^a(\mathbf{r}) \rangle_0 [\tilde{F}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]^{ab} \hat{n}^b(\mathbf{r}'),$$

$\hat{n}^b(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_b} \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r})$  – густина числа іонів (іонних радикалів) сорту

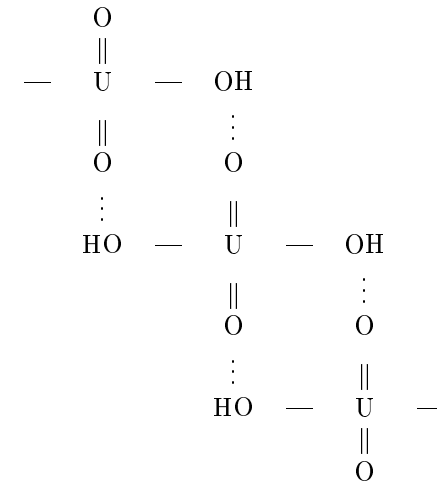
$a$ .  $[\tilde{F}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]^{ab}$  – елемент матриці, оберненої до матриці з елементами  $F_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \hat{n}^a(\mathbf{r}) \hat{n}^a(\mathbf{r}') \rangle_0$  – парними структурними функціями

розподілу іонів в розчині з діелектричною сталою  $\epsilon$ . Таким чином, формули (2.26), (2.27) для визначення констант швидкостей реакцій дають можливість врахувати характер взаємодії реагуючих частинок у водному розчині. Дані константи швидкостей можуть бути використані для розрахунку виходу радикалів і молекулярних комплексів в процесі радіолізу на основі рівнянь (2.24), (2.25). Такі розрахунки ми проведемо в наступних роботах.

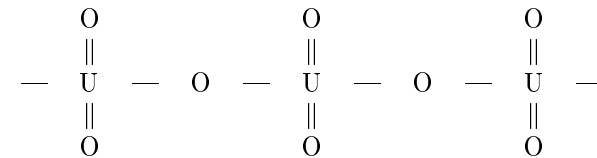
### 3. Аналіз хімічних реакцій у водних розчинах характерних для об'єкту "Укриття". Проблема констант хімічних реакцій

Експериментальні дослідження водних розчинів радіоактивних елементів з середньою концентрацією за ураном 10мг/л і вище з об'єкту "Укриття" вказують на те, що їх рН знаходиться в інтервалах 6,5-7 та 9-10. Найбільший інтерес представляють водні розчини в тих місцях взаємодії ядерної магми з водою, у яких спостерігається значний вихід урану у воду та високий рівень  $\alpha$ -,  $\beta$ - та  $\gamma$ -опромінення води. Високе значення рН=9-10 вказує на певне (за рахунок хімічних реакцій) порушення рівноваги між групами  $H^+$ ,  $OH^-$  і на те, що іони водню  $H^+$ , які утворюються в процесі радіолізу (2.3) та гідратації(2.16)-(2.18), (2.20) і інших характерних реакцій, швидко реагують шляхом реакцій (2.8), (2.10), (2.12)-(2.13), переходячи в молекулярний водень та у молекули води. Крім того, атомарний водень може приймати участь у реакціях відновлення. Таке значення рН відповідає лужним розчинам, для яких домінуючою є концентрація груп  $OH^-$  і дефіцит іонів водню  $H^+$ . З цієї точки зору необхідно проаналізувати хімічні реакції за участю  $UO_2^{2+}$ ,  $PuO_2^{2+}$ ,  $AmO_2^{2+}$  в системі "ядерна магма – лужний розчин" з врахуванням процесів радіолізу та вилужування. Поряд з тим необхідно проаналізувати роль і участь в хімічних реакціях у водних розчинах іонів  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  та інших. За надлишком гідроксильних груп  $OH^-$  можна припустити про існування в таких розчинах іонних комплексів  $[UO_2((OH)_2UO_2)]_n^{2+}$ , що вказує

на їх полімерну структуру на основі водневих зв'язків.



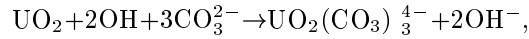
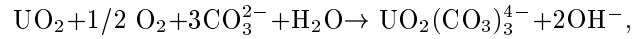
Аналізуючи реакції гідролізу уранілу  $UO_2^{2+}$  (2.16) - (2.18) та плутонілу  $PuO_2^{2+}$  (2.20), необхідно зробити висновок, що надлишок  $OH^-$  внаслідок реакцій (2.17) за принципом Ле Шательє зміщує реакції в праву сторону з утворенням полімерних комплексів, зокрема для урану  $UO_2(OUO_2)_n^{2+}$  з кисневими містками:



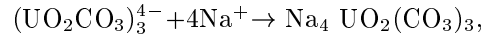
Однак значення констант процесу полімеризації значно зменшуються із зростанням  $n$ , що говорить про малу ймовірність існування ланцюгів з  $n$  більше 3 або 4.

Наявність у водних розчинах іонів  $Fe^{3+}$ ,  $CO_3^{2-}$  спричинює вилужування урану із ядерної магми у воду. Спостереження з 1990 року, як вже відзначалось, за лавами ядерної магми зафіксували утворення голкоподібних кристалів уранових мінералів:  $UO_2CO_3$ ,  $Na_4UO_2(CO_3)_3$ .

Утворення останнього з них можна представити наступними реакціями. Чотиривалентний оксид урану  $UO_2$  із скляної матриці ядерної магми при участі іонів  $CO_3^{2-}$  може вилужуватися за реакцією

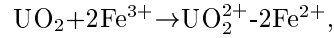


далі може утворюватись комплекс



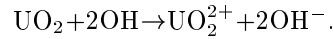
що веде до утворення мінералу  $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$  на поверхні ядерної магми.

Тривалентне залізо  $\text{Fe}^{3+}$ , як відомо, є добрим окисником:



що також приводить до вилужування урану з ядерної магми у воду.

Процес вилужування урану з ядерної магми може активно проходити за рахунок реакцій  $\text{UO}_2$  з радикалами  $\text{OH}$ , що утворюються під час радіодізу і знаходяться в лужних розчинах у надлишку:



Очевидно, що у процесі руйнування ядерної магми у воду можуть випадати цілі куски таблеток  $\text{UO}_2$ , на які розпалися твели, потрапивши у розплав ядерного палива в процесі його застигання. В результаті реакцій з іонами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  з участю окисників  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  куски таблеток  $\text{UO}_2$  у воді руйнуватимуться і цей процес буде супроводжуватись поступанням у воду іонів уранілу  $\text{UO}_2^{2+}$ , який надалі гідролізуватиметься.

Таким чином, у лужних розчинах радіоактивних елементів, характерних для водойм в об'єкті "Укриття" необхідно проаналізувати та розрахувати хімічні реакції, за якими відбувається полімеризація уранілу  $\text{UO}_2^{2+}$  та плутонілу  $\text{PuO}_2^{2+}$ , реакції гідролізу, реакції за участю груп  $\text{OH}$  та іонів  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Крім того, важливими є розрахунки хімічних реакцій, за якими уран і плутоній випадають в осад та дослідження процесів їх переносу в водних розчинах.

Необхідно зауважити, що всі реакції гідролізу, вилужування, які ми розглядали, є реакціями типу



і зміну густини кожної компоненти в часі у розчині внаслідок дифузії та хімічних реакцій можна описати відповідними рівняннями в дифузійному наближенні:

$$\frac{d}{dt}n_{A_j} = D_{A_j}\nabla^2n_{A_j} - k_{A_jB_j}n_{A_j}n_{B_j} + k_{C_jD_j}n_{C_j}n_{D_j},$$

$$\frac{d}{dt}n_{B_j} = D_{B_j}\nabla^2n_{B_j} - k_{A_jB_j}n_{A_j}n_{B_j} + k_{C_jD_j}n_{C_j}n_{D_j}, \quad (3.2)$$

$$\frac{d}{dt}n_{C_j} = D_{C_j}\nabla^2n_{C_j} + k_{A_jB_j}n_{A_j}n_{B_j} - k_{C_jD_j}n_{C_j}n_{D_j},$$

$$\frac{d}{dt}n_{D_j} = D_{D_j}\nabla^2n_{D_j} + k_{A_jB_j}n_{A_j}n_{B_j} - k_{C_jD_j}n_{C_j}n_{D_j},$$

де відповідні  $D_l$  і  $k_{lf}$  – коефіцієнти дифузії компонент та константи реакцій між компонентами у розчині. Для розрахунку констант хімічних реакцій в розчинах можуть бути використані формули, які пов'язують  $k_{A_jB_j}$  з коефіцієнтами дифузії кожної компоненти та з структурою самого розчину. Зокрема, для швидких реакцій можуть бути використані вирази Смолуховського для констант реакцій

$$k_{AB} = 4\pi(D_A + D_B)R_{AB}, \quad (3.3)$$

де  $D_A$ ,  $D_B$  - коефіцієнти дифузії реагентів  $A$  і  $B$ . Величину  $R_{AB}$  називають радіусом зіткнень, він рівний наближено сумі радіусів молекул  $A$  і  $B$ . На основі гідродинамічного рівня опису хімічних реакцій в розчинах [24,25] можна отримати наступні вирази для констант реакцій:

$$k_{AB}(t) = \int d\mathbf{r}_{AB} k^0(\mathbf{r}_{AB})g_{AB}(\mathbf{r}_{AB}; t), \quad (3.4)$$

де  $k^0(\mathbf{r}_{AB})$  - власна реакційна здатність,  $g_{AB}(\mathbf{r}_{AB}; t)$  - нерівноважна радіальна функція розподілу молекул в розчині. В стаціонарному випадку  $g_{AB}(\mathbf{r}_{AB})$  - рівноважна радіальна функція розподілу і константа реакції  $k_{AB}$  не залежить від часу:

$$k_{AB} = 4\pi \int_0^\infty d\mathbf{r}_{AB} k^0(\mathbf{r}_{AB})g_{AB}(\mathbf{r}_{AB}). \quad (3.5)$$

Власна реакційна здатність  $k^0(\mathbf{r}_{AB})$  молекул залежить від механізму елементарного акту реакції і в принципі може бути розрахована методами квантової чи класичної механіки. Найпростіший вигляд має константа реакційної здатності Смолуховського

$$k^0(r_{AB}) = k^0\delta(r_{AB} - R_{AB})/4\pi r_{AB}^2,$$

тоді

$$k_{AB} = k^0g_{AB}(R_{AB}), \quad (3.6)$$



де  $k^0 = 4\pi R_{AB}^2 (8k_B T / \pi \mu)^{1/2}$ ,  $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$  - приведена маса молекул  $A$  і  $B$ . Таким чином проблема розрахунку констант хімічних реакцій зведена до розрахунку коефіцієнтів дифузії та структурних функцій розподілу реагентів згідно (3.3)-(3.6). Такі розрахунки ми проведемо в наступних роботах. Важливо відзначити, що у нашому випадку система рівнянь (3.2) для опису зміни густин реагуючих компонент у розчині повинна бути узгоджена з рівняннями, що описують процеси радіолізу та дифузії частинок з ядерної магми у водний розчин.

## Література

- [1] Основные научно-технические результаты, полученные в ОЯРБ в 1994 г. Чернобыль, 1994, 137 с.
- [2] Результаты обследования скопленной воды в помещениях объекта "Укрытие". Предложения конструкторов. Отчет. Чернобыль, 1993, 16 с.
- [3] Акт об определении радионуклидного состава проб воды из помещенного объекта "Укрытие" 23.02.1995. Чернобыль, 1995, 2 с.
- [4] Андерсон Е.Б., Бураков Б.Е., Пазухин Э.М. Вторичное изменение топливодержащих масс (ТСМ) 4-го блока Чернобыльской АЭС. // Радиохимия, 1992, No 5, с. 135-138.
- [5] Андерсон Е.Б., Боровой А.А., Бураков Б.Е., Криницын А.П., Пазухин Э.М., Чечеров К.П. Техногенные продукты взаимодействия ядерного топлива и конструкционных материалов, образовавшиеся в результате аварии на Чернобыльской АЭС. // Радиохимия, 1992, No 5, с. 1441-155.
- [6] Отработка методик радиохимического выделения урана из образцов ТСМ и проведение массспектрометрических измерений изотопного состава урана с целью прямого определения выгорания ядерного топлива, содержащегося в ТСМ. Отчет Института Атомной энергии им. И.В.Курчатова. Инв. No 11.07/118 от 12.03.1991, 21 с.
- [7] Оценка вклада ( $\alpha, n$ ) реакций в интенсивность нейтронов, генерируемых в ЛТСМ в помещениях 305/2 объекта "Укрытие". Техническая справка. Минск, 1995, (НПЦ "Камертон"), с. 1-6.
- [8] Расчет характеристик нейтронных полей для моделей ТСМ в Центральном зале объекта "Укрытие" и их изменений при заливе ТСМ водой. Минск, 1995, (НПЦ "Камертон"), 5 с.
- [9] Аллен А.О. Радиационная химия воды и водных растворов. М., Госатомиздат, 1963, 203 с.
- [10] Пикаев А.К. Импульсный радиоліз воды и водных растворов. М., Наука, 1965.-260с.
- [11] Шубин В.Н., Кабакчи С.А. Теория и методы радиационной химии воды. М., Наука, 1969.

- [12] Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиоліза воды. Справочник. М., Энергоиздат, 1982.
- [13] Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е. Высокотемпературный радиоліз воды и водных растворов. М., Энергоатомиздат, 1988.
- [14] Ли Д. Действие радиации на живые клетки. М., Атомиздат, 1963.
- [15] Platzmann R.L. Basic Mechanisms in Radiobiology. U.S. Nat. Acad. Sci. Pub., 1953, No 305.
- [16] Сиборг Г.Т., Кац Дж.Дж. Химия актинидных элементов. М., Атомиздат, 1960, 541 с.
- [17] Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск, Наука и техника, 1978, 223 с.
- [18] Гекстра Г., Кац Д.Д. В сб. "Актиниды" (Под ред. Г.Т.Сиборга). М.-Л., ИЛ, 1955.
- [19] Аналитическая химия элементов. Уран. М., Изд. АН СССР, 1962.
- [20] Брусилковский С.А. Труды Института геологии рудных месторождений, минералогии и геохимии АН СССР. М., Изд. АН СССР, 1960, вып. 42.
- [21] Миллюков М.С. и др. Аналитическая химия плутония. М., Наука, 1965.
- [22] Эршлеру Б.В. // Доклады АН СССР, 1959, т. 129, с. 866.
- [23] Звіт відділу ТПФХ ВРТМ МНТЦ "Укриття" НАН України за 1995 р. Чорнобиль, 1995, 33 с.
- [24] Keizer J., Peacock-Lopez E. Energy transport effects on rapid bimolecular chemical reactions. // Physica, 1987, vol. 147, p. 61-76.
- [25] Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М., Мир, 1990, 607 с.

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  
Олександр Львович Іванків  
Василь Васильович Ігнатюк  
Григорій Степанович Дмитрів  
Михайло Васильович Токарчук

ПРОБЛЕМИ ОПИСУ ЯДЕРНО-ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ У ЯДЕРНІЙ  
МАГМІ В ОБ'ЄКТІ “УКРИТТЯ” І. ПРОЦЕСИ РАДІОЛІЗУ В СИСТЕМІ  
“ЯДЕРНА МАГМА – ВОДА”

Роботу отримано 24 квітня 1996 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