ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 3, № 2 (1999) с. 224–236

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 3, No. 2 (1999) p. 224–236

АНАЛІЗ ХЕМІЧНИХ РЕАКЦІЙ α–РАДІОЛІЗУ, ГІДРОЛІЗУ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЕНЬ У ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ ОБ'ЄКТА "УКРИТТЯ". ДОСЛІДЖЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ ПЕРЕНОСУ ЙОНІВ UO_2^{2+}, PuO_2^{2+} У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

І. Р. Юхновський[1], М. В. Токарчук[1], О. Є. Кобрин[1], Г. С. Дмитрів[2], Й. А. Гуменюк[1]
[1]*Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України,*
вул І. Свєнціцького, 1, Львів, 290011, Україна
[2]*Львівський державний університет імені Івана Франка,*
хемічний факультет, кафедра неорганічної хемії,
вул. Кирила і Мефодія, 8[а], Львів, 290005, Україна
(Отримано 21 вересня 1998 р.; в остаточному вигляді — 18 березня 1999 р.)

Проаналізовано хемічні реакції α–радіолізу, гідролізу та комплексоутворень, окисно–відновні процеси в лужних розчинах йонів UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, AmO_2^{2+}. Установлено, що у водних розчинах, характерних для об'єкта "Укриття", можуть утворюватися поліуранати, надуранати, фосфатні, карбонатні й нітратні осади уранілу та плутонілу. Представлено гідродинамічно–флюктуаційну теорію розрахунку бімолекулярних реакцій. Проведено числові розрахунки коефіцієнтів взаємної дифузії та в'язкости для йонів UO_2^{2+}, PuO_2^{2+} і атомарного водню у водних розчинах.

Ключові слова: радіоліз, гідроліз, комплексоутворення, гідродинаміка, кінетика, кінетичні коефіцієнти.

PACS numbers: 82.50.Gw, 82.55.+e, 05.60.+w

I. ВСТУП

Об'єкт "Укриття" ЧАЕС як ядерно, так і екологічно небезпечний, промисловий майданчик навколо нього [1–6], пункти тимчасової локалізації радіоактивних відходів (ПТЛРВ) біля станції "Янів", поблизу "Нафтобази" [7, 8], "Рудий ліс" [9, 10] і пункти захоронення радіоактивних відходів [11, 12] залишаються реальними джерелами забруднення радіонуклідами ґрунтових та підземних вод системи "водозабір ближньої зони ЧАЕС — ріка Прип'ять — каскад дніпровських водосховищ". Стратегію контролю та ліквідації цих екологічно небезпечних об'єктів слід розробляти на основі правильного вибору сучасних технологічних засобів. А це вимагає докладного вивчення й прогнозування процесів переносу радіонуклідів у різних середовищах як у самому об'єкті "Укриття", так і в пунктах тимчасової локалізації радіоактивних відходів.

Однією з основних форм існування радіонуклідів усередині об'єкта "Укриття" та в ПТЛРВ є водні розчини солей урану, плутонію, америцію, кюрію, стронцію, цезію. Вони утворилися внаслідок взаємодії паливомісних мас, фраґментів активної зони реактора, різних радіоактивних відходів, утворених у процесі ліквідації аварії з природною та техногенною водою. В об'єкті "Укриття" водні розчини є високоактивними, оскільки містять ізотопи урану $^{234-236,238}U$, плутонію $^{238-242}Pu$, америцію ^{241}Am, кюрію $^{242,244}Cm$, стронцію, цезію та інших радіоактивних елементів. Середня концентрація за ураном цих водних розчинів змінюється в межах $10 \div 100$ мг/л [3–5]. Вода потрапляє в "Укриття" через численні отвори, щілини в покрівлі та стінах, конденсуючись із повітря на внутрішніх стінах об'єкта і в процесі зрошування ядерного пилу.

Можна виділити чотири основні типи взаємодії води з ядерним паливом. Перший — це взаємодія води із фраґментами активної зони реактора (уламки твелів, таблетки UO_2) в центральному залі. Деякі дослідження на прогнозування ядерних процесів у цій частині об'єкта велись НВО "Камертон" АН Білорусі [13, 14].

Другий тип — це проникнення води крізь отвори, щілини, пори всередину лавоподібних паливомісних мас. Ці маси утворилися в процесі аварії шляхом високотемпературного розплаву ($T \sim 2800^0$C) ядерного палива UO_2 зі сполуками бору, з доломітом, піском, свинцем, які були засипані в реактор, щоб знизити температуру й припинити активні ядерні процеси. Поступово остигаючи, утворилось склянисте неоднорідне тверде середовище, схоже на лаву, яке містить цілий ряд високоактивних радіонуклідів: U, Np, Pu, Am, Cm, Cs, Ce, Sr, Sb та інших [15, 16]. У паливомісних масах і фраґментах активної зони уран, нептуній, плутоній, америцій, кюрій перебувають в оксидній формі UO_2 (початкова форма ядерного палива), NpO_2, PuO_2, AmO_2, CmO_2 та їх модифікаціях [16], які утворилися під час аварії, зокрема U_3O_8. Нагромадження нептунію та трансуранових Pu, Am, Cm (перетворення ^{238}U в ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu, ^{242}Pu) відбувалося при нормальній роботі реактора до аварії, під час аварії та після неї в паливомісних масах та фраґментах активної зони реактора за відомими ядерними процесами [17–21], включаючи β–розпад ^{241}Pu з утворенням америцію ^{241}Am, що має період піврозпаду 14.3 років. Вода, потрапивши в щілини й пори паливомісних мас, активно руйнує їх шляхом складних процесів свелінґу.

Третій тип — це взаємодія води з паливомісними масами, що містять фраґменти активної зони в непереплавленому стані (підапаратне приміщення 305/2) [15], частково або повністю залиті водою, рівень якої міняється в період весна–осінь.

Четвертий тип — взаємодія води з ядерним пилом.

Спостереження ще 1989 року [15, 22, 23] показали, що паливомісні маси втрачають свою міцність. Очевидно, це є результатом незворотних ядерно–фізико–хемічних процесів, які практично неможливо стабілізувати і які ще більше поглибилися внаслідок активної взаємодії паливомісних мас із водою. Важливим фактором значної зміни стану паливомісних мас є поява жовтих та жовто–коричневих утворень на чорній кераміці [24, 25]. Уперше такі жовті утворення спостерігали в 1990 році [26, 27]. Їхні зразки було обстежено методами растрової електронної спектроскопії, рентґенофазовим і рентґеноспектральним аналізом. У результаті вдалося вияснити, що жовті плями — голчасті кристали уранових мінералів з основними фазами [24, 28]: $UO_3{\cdot}2H_2O$, $UO_4{\cdot}4H_2O$, UO_2CO_3, $Na_4UO_2(CO_3)_3$. Усі вони добре розчиняються у воді.

Експериментальні дослідження водних розчинів (pH=6÷12) радіоактивних елементів в об'єкті "Укриття" показують [3, 5], що вихід урану та інших радіоактивних елементів з паливомісних мас у "блочні" води з плином часу зростає. Шляхом складних фізико–хемічних процесів вилужування разом з ураном (в йонній формі уранілу UO_2^{2+}) з паливомісних мас та фраґментів активної зони у водні розчини виходять плутоній, нептуній, америцій, кюрій у йонних формах NpO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, AmO_2^{2+}, CmO_2^{2+}. Ізотопи $^{238-240}Pu$, $^{241,242}Am$, $^{242,244}Cm$ забезпечують 99% і 96% α-радіоактивности та виходу нейтронів після аварії. Взаємодія випромінених α-частинок (середня енергія 5÷7 МеВ) з атомами B, O, Na, Mg, Al та Si, які знаходяться як у паливомісних масах, так і у водних розчинах, супроводжується реакцією (α, n) і додатково ґенерує потік нейтронів [29, 30].

У роботах [27, 28] було проведено оцінки викидів реакцій (α, n) для окремих зразків паливомісних мас із підреакторних приміщень 305/2 і 304/2. Вони показали, що вклад реакцій у швидкість ґенерації нейтронів досягає ~50%. Швидкість ґенерації нейтронів за рахунок (α, n) реакцій на легких хемічних елементах із часом буде зростати. Це збільшення зумовлене, насамперед, нагромадженням ^{241}Am (у результаті β–розпаду ^{241}Pu) як інтенсивного джерела α–частинок. Наявність у водних розчинах урану, плутонію, америцію, кюрію, цезію, стронцію, а також взаємодія їх з паливомісними масами приводить до інтенсивних процесів радіолізу та авторадіолізу молекул води внаслідок α–, β–розпадів та γ–випромінювання.

У процесі радіолізу у водних розчинах утворюються хемічно активні гідратовані електрони, радикали H, OH, HO_2, молекулярні продукти H_2, H_2O_2, що значною мірою визначають характер взаємодії водних розчинів з різними матеріялами всередині об'єкта "Укриття". Продукти радіолізу впливають на окисно–відновні реакції, гідроліз, комплексоутворення, полімеризацію для йонів UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, NpO_2^{2+}, AmO_2^{2+}, CmO_2^{2+}, що містяться у "блочних" водах. На окисно–відновні реакції та комплексоутворення цих йонів впливають також наявні у водних розчинах аніони Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, катіони Na^+, Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Cs^+, Sr^{2+} та ацетилацетонати $C_xH_yO_z$.

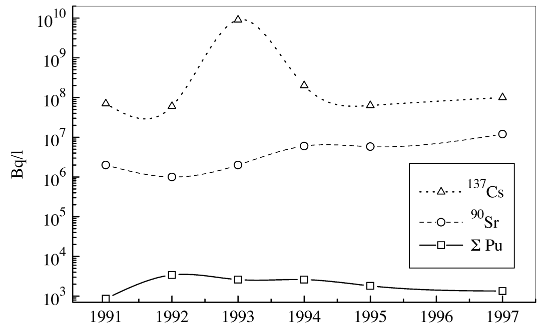

Рис. 1. Максимальні значення активности водних розчинів ізотопів у блочних водах об'єкта "Укриття".

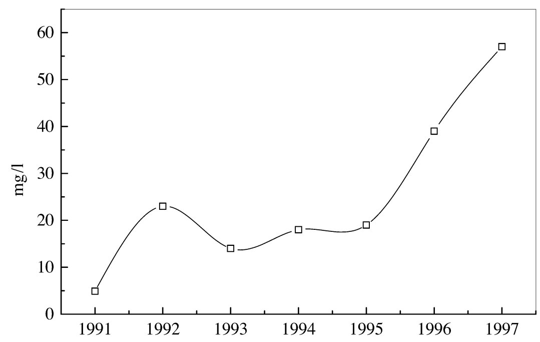

Рис. 2. Максимальні значення концентрації урану в блочних водах об'єкта "Укриття".

Як показують хемічні аналізи, води об'єкта "Укриття" є здебільшого карбонатними розчинами. Про це свідчать також мінеральні утворення UO_2CO_3, $Na_4UO_2(CO_3)_3$ на поверхні паливомісних мас. Отож, в об'єкті "Укриття" ми маємо високорадіоактивні водні розчини урану, плутонію, америцію, кюрію, цезію, стронцію та інших елементів, які утворились протягом 8÷9 років (~3000 м^3, за даними ЧАЕС, знаходиться в приміщеннях об'єкта [5, 3]) унаслідок взаємодії природної, техногенної та конденсатної води з фраґментами активної зони, паливомісними масами та ядерним пилом. На рис. 1 подано максимальні значення активностей водних розчинів ізотопів ^{137}Cs, ^{90}Sr і плутонієвих у Бк/л, а на рис. 2 — максимальні значення концентрації урану в мг/л у період з 1991 до 1997 в "блочних" водах. Важливо зазначити, що середня концентрація урану після 1995 року в них зростає. Недавні експериментальні дослідження, результати яких наведено в [31], показують, що "блочні" води є лужно–хлоридно–карбонатними. У них уран, утворюючи розчинні карбонатні комплекси, переноситься водопотоками на нижні позначки блоку і там концентрується у вигляді високоактивних донних відкладень (максимальна концентрація урану — 550 мг/л [31]). Цей процес триває і тепер.

Сучасні досягнення радіохемії на базі теоретичних та експериментальних досліджень процесів радіолізу [32–35], окисно-відновних реакцій, гідролізу, комплексоутворень [36–42] дають змогу класифікувати радіоактивні водні розчини в об'єкті. Така класифікація вод є важливою для їх хемічної переробки з метою вилучення урану, плутонію, америцію, кюрію та інших радіоактивних елементів. Це повністю відповідає хемічній технології переробки опроміненого ядерного палива UO_2 ядерних реакторів [43, 45].

У зв'язку з цим на проблему води в "Укритті" необхідно звернути увагу з погляду використання її для вилучення ядерного палива з об'єкта. Оскільки вода є одним із найважливіших факторів руйнування паливомісних мас і виходу радіоактивних елементів у водойми об'єкта, то контрольовано відкачуючи її у спеціяльно споруджені місткості, можна поступово забирати ядерне паливо, що знаходиться в пиловому стані (зрошування ядерного пилу) та у склянистому стані (відбувається інтенсивне руйнування лав). Відкачану радіоактивну воду можна контролювати у спеціяльних місткостях і готувати до поступової переробки на радіохемкомбінаті, який необхідно побудувати в зоні відчуження. Однак остання проблема залежить тільки від політичного рішення провідних країн світу, які володіють ядерними технологіями.

Науковцям залишається продовжувати дослідження унікальних ядерно та екологічно небезпечних систем, зокрема високорадіоактивних водних розчинів в об'єкті "Укриття", як з метою прогнозування можливих ядерно–фізико–хемічних процесів для сучасного забезпечення безпеки об'єкта, так і для вилучення із нього ядерного палива в майбутньому.

Дослідження високорадіоактивних водних розчинів об'єкта "Укриття" є надзвичайно актуальними як з погляду екологічної безпеки, так і ядерної, оскільки в об'єкті існують найбільш ядерно небезпечні частини системи, що взаємодіють між собою: фраґменти активної зони реактора, паливомісні маси та водні розчини з твердими осадами урану і плутонію. Тому вивчення структурних перетворень, гідролізу, комплексоутворень, полімеризації, процесів радіолізу, авторадіолізу, окисно–відновних реакцій з участю йонів UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, AmO_2^{2+}, CmO_2^{2+}, їх дифузії, а також випромінювання, поглинання та розсіяння нейтронів з урахуванням ядерних α–, β– та γ–перетворень для трансуранових елементів у водних розчинах становить комплекс проблем фізико–хемічного моделювання процесів на основі сучасних досягнень статистичної теорії водних розчинів і радіохемії. Деякі проблеми цього напрямку розглянуто в наших роботах [46, 52].

Особливе місце в цих проблемах займає водень, який є одним із основних руйнівників паливомісних мас, фраґментів активної зони, конструкційних матеріялів, а також одним з параметрів виникнення критичних умов локальних ланцюгових ядерних реакцій поділу за участю ^{235}U, ^{239}Pu, ^{241}Pu. У всіх випадках критична маса виникнення ядерних реакцій поділу ^{235}U у водних розчинах буде залежати від відношення концентрацій атомів водню й атомів урану ^{235}U (див. таблицю 1):

c_H/c_U	$\rho_{U(кр)}$, кг/л
5	10
10	1.8
100	0.25
1000	0.026

Таблиця 1.

Причому критична маса для ^{239}Pu у водних розчинах виникає при значно менших співвідношеннях c_H/c_{Pu}, ніж c_H/c_U, про що свідчить рис. 3.

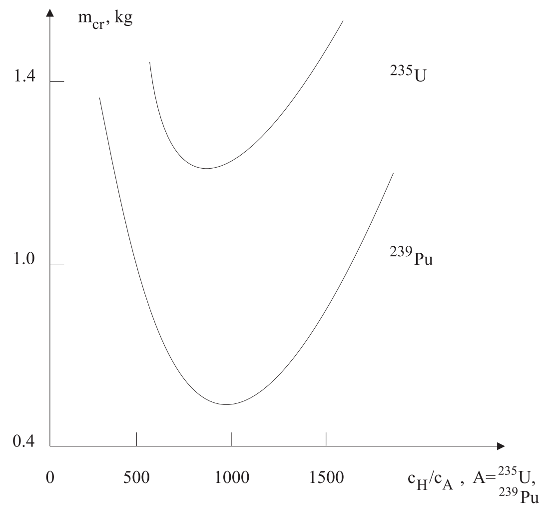

Рис. 3.

Надзвичайно актуальним це питання постає в системах "фраґменти активної зони — паливомісні маси — високорадіоактивні водні розчини", де ядерно–небезпечними матеріялами є UO_2, UO_2 $+UO_3$, $(ZrU)O_8$, $(ZrU)SiO_4$, UO_2CO_3, $UO_3{\cdot}2H_2O$, $Na_4(UO_2){\cdot}(CO_3)_3$, PuO_2, $UO_4{\cdot}4H_2O$ з великою кількістю сповільнювачів типу SiO_2, $Al_2(SiO_3){\cdot}(OH)_4$, Na_3PO_4, $Al_2(Si_4O_{10}){\cdot}(OH)_2$, $(C_5H_8)_n$, $CaMg(CO_3)_2$, $C_xH_yO_z$, $CaCO_3$, K_2O, CaO, MgO, Fe_2O_3, ZnO, H_2O, С та відбивачів нейтронів, якими є елементи конструкцій, бетонні й металічні стіни приміщень, трубопроводи об'єкта. При цьому необхідно враховувати також велику кількість поглиначів нейтронів, зокрема гадоліній та інші матеріяли. Атомарний водень H, йони водню H^+ (H_3O^+) у таких системах утворюються внаслідок процесів радіолізу, авторадіолізу, гідролізу, комплексоутворень, полімеризації йонів UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, AmO_2^{2+}, CmO_2^{2+}.

Щоб створити фізико–хемічну модель цих процесів на основі статистичної теорії взаємодіючих частинок, у наступному розділі ми розглянемо основні реакції радіолізу, гідролізу та комплексоутворень високорадіоактивних лужних водних розчинів (у яких pH=9÷13), в основному, пов'язаних з йонами UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, AmO_2^{2+}.

II. ПРОЦЕСИ РАДІОЛІЗУ, ГІДРОЛІЗУ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЕНЬ У ЛУЖНИХ ВИСОКОРАДІОАКТИВНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Прямих експериментів з дослідження процесів радіолізу та авторадіолізу лужних високорадіоактивних водних розчинів із умістом ізотопів урану, плутонію, америцію, кюрію, цезію, стронцію при взаємодії з паливомісними масами і фраґментами активної зони об'єкта "Укриття" не проводили. Тому для аналізу можливих виходів продуктів радіолізу та хемічних реакцій у лужних високорадіоактивних водних розчинах ми використаємо результати для водних розчинів із умістом UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, NpO_2^{2+}, AmO_2^{2+}, які досліджували в лабораторних [32–34, 36] і реакторних [35] умовах та при технологічній переробці ядерного палива [43–45].

Водні розчини з умістом ізотопів U, Pu, Am, Cm, Cs, Sr зазнають авторадіолізу внаслідок власного опромінення та радіолізу за рахунок взаємодії з паливомісними масами і фраґментами активної зони зруйнованого реактора. Радіоліз відбувається внаслідок α–, β–, γ–випромінювання. α–йони He^{2+} з енерґіями 5÷7 МеВ, як і протони чи продукти поділу ядер ^{235}U, ^{239}Pu, є сильно йонізаційними частинками, на відміну від β– і γ–випромінювання. При проходженні α–йонів у водних розчинах відбувається йонізація і збудження молекул води та атомів розчинених речовин унаслідок непружного розсіяння на зв'язаних електронах. При цьому вибиваються повільні електрони, які не можуть йонізувати розчин. Однак унаслідок того, що вони рухаються практично разом з α–частинками, вони отримують прискорення й енерґію, необхідну для йонізації.

При лобовому ж зіткненні α–частинок з електронами останні отримують енерґію ~3 кеВ. У результаті виникає потік високоенерґетичних електронів, що рухаються в напрямі руху α–частинок і спричиняють 80% йонізації при α–радіолізі. Унаслідок такої йонізації утворюються близько розміщені одна від одної шпори, які зливаються у трек довжиною ~100 нм. Він являє собою дуже густу електрон–йон–молекулярну плазму зі значною концентрацією $\sim 10^{-2}$ моль/дм^3 електрон–йонних пар $e^-_{\text{терм.}}$, H_2O^+. Концентрація треків у водному розчині залежить від інтенсивности α–випромінювання. У досліджуваних водних розчинах та паливомісних масах інтенсивними джерелами згаданих α–частинок (5÷7 МеВ, ЛПЕ=130÷175 кеВ/мкм — лінійна передача енерґії) є ізотопи плутонію ^{238}Pu, ^{239}Pu, ^{240}Pu, америцію ^{241}Am, ^{243}Am та кюрію ^{242}Cm, ^{244}Cm. Реально α–, β– і γ–радіоліз таких водних розчинів не досліджували в об'єкті "Укриття".

Треба зауважити, що для якісного аналізу основним експериментальним матеріялом з α–радіолізу різних водних розчинів [34] є радіоліз, що викликаний α–частинками (5.3 МеВ) полонію ^{210}Po. Тому надалі будемо вважати, що основним чинником радіолізу водних розчинів уранових та трансуранових елементів є α–частинки і значення первинних виходів продуктів радіолізу для якісних розрахунків будемо оцінювати за радіолізом α-частинками ^{210}Po.

Отже, ми розглянемо процеси радіолізу лужних водних розчинів із умістом йонів UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, AmO_2^{2+}. У результаті сильної йонізації та збудження α–частинками молекул води протягом $10^{-15} \div 10^{-14}$ с у розчині виникають йони H_2O^+, електрони e^-, збуджені H_2O^* та надзбуджені H_2O^{**} молекули води, йони $(H_2O^+)^*$. Далі проходять: розпад збуджених молекул

$$H_2O^* \to H + OH, \tag{2.1}$$

$$H_2O^{**} \to H + OH, \tag{2.2}$$

$$H_2O^{**} \to H_2O^+ + e^-, \tag{2.3}$$

та йон–йонні, йонно–молекулярні реакції з утворенням радикальних продуктів радіолізу:

$$H_2O^+ + e^- \to H_2O^* \tag{2.4}$$

$$H_2O^* \to H_2 + O, \tag{2.5}$$

$$e^- \xrightarrow{H_2O} e^-_{aq}, \tag{2.6}$$

$$H_2O^+ + H_2O \to H_3O^+ + OH, \tag{2.7}$$

$$H_3O^+ + e^-_{aq} \to H_2O + H, \tag{2.8}$$

$$e^-_{aq} + H_2O \to H + OH^-. \tag{2.9}$$

Первинними продуктами радіолізу молекул води є електрони e^-, гідратовані електрони e^-_{aq}, радикали OH, атоми водню H і кисню O та молекулярний водень H_2. У треках лужних розчинів, починаючи з $10^{-13} \div 10^{-12}$ с, проходять радикальні та йон–молекулярні реакції з утворенням радикала HO_2, перекису водню H_2O_2 та молекулярного водню H_2:

$$e^-_{aq} + e^-_{aq} \xrightarrow{2H_2O} H_2 + 2OH^-, \tag{2.10}$$

$$e^-_{aq} + OH \to OH^-, \tag{2.11}$$

$$OH + OH \to H_2O_2, \tag{2.12}$$

$$OH + OH^- \to O^- + H_2O, \tag{2.13}$$

$$H_2 + OH \to H + H_2O, \tag{2.14}$$

$$O^- + e^-_{aq} \xrightarrow{H_2O} 2OH^-. \tag{2.15}$$

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

$$H + H_2O_2 \to OH + H_2O, \tag{2.16}$$

$$e^-_{aq} + H_2O_2 \to OH + OH^-, \tag{2.17}$$

$$H_2O_2 + OH \to HO_2 + H_2O, \tag{2.18}$$

$$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^-. \tag{2.19}$$

Йони HO_2^- взаємодіють із молекулами води та йонами кисню O^-, утворюючи молекули перекису водню та йони OH^-, O_2^-:

$$HO_2^- + H_2O \to H_2O_2 + OH^-, \tag{2.20}$$

$$O^- + HO_2^- \to OH^- + O_2^-, \tag{2.21}$$

а йони O_2^-, взаємодіючи з йонами водню H^+, утворюють радикал HO_2.

$$H^+ + O_2^- \to HO_2. \tag{2.22}$$

Велика кількість експериментальних досліджень [32–35, 42, 44] α–радіолізу водних розчинів трансуранових елементів у присутності різних кислот та лугів показали, що вихід продуктів OH, e^-_{aq}, H значно нижчий, ніж при γ–радіолізі. Очевидно, унаслідок високої концентрації радикалів у треках при α–радіолізі між ними відбуваються швидкі реакції з утворенням молекулярних продуктів H_2O_2, H_2 і радикалів HO_2, які поступають із треків в об'єм розчину. Тому спостережуваний вихід молекул перекису водню H_2O_2, водню H_2 при α–радіолізі вищий, ніж при γ–радіолізі.

Наявні у водних розчинах йони UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, AmO_2^{2+}, CmO_2^{2+} дуже впливають на вихід продуктів радіолізу. Насамперед завдяки реакціям відновлення шестивалентних урану U(VI), плутонію Pu(VI), америцію Am(VI) до п'ятивалентних U(V), Pu(V), Am(V) зменшується час життя гідратованих електронів:

$$MeO_2^{2+} + e^-_{aq} \to MeO_2^+, \tag{2.23}$$

де Me позначає U, Pu, Am. Атоми водню H, перекис водню H_2O_2 та радикали HO_2 також беруть участь у реакціях відновлення (Me = U, Pu, Am) [34, 38, 42, 44]:

$$MeO_2^{2+} + H \to MeO_2^+ + H^+, \tag{2.24}$$

$$MeO_2^{2+} + H_2O_2 \to MeO_2^+ + H^+ + HO_2, \tag{2.25}$$

$$MeO_2^{2+} + HO_2 \to MeO_2^+ + H^+ + O_2 \tag{2.26}$$

з утворенням йонів водню H^+, гідроперекисних радикалів HO_2 та молекулярного кисню O_2. У лужних розчинах перекис водню в реакції з йонами уранілу утворює пероксид урану:

$$UO_2^{2+} + H_2O_2 + 2OH^- \to UO_4 + 2H_2O. \tag{2.27}$$

Це є джерелом уранових мінералів $UO_4 \cdot H_2O$, що спостерігаються на паливомісних масах [24] в об'єкті "Укриття". Йони UO_2^+, PuO_2^+, AmO_2^+ зі ступенем окислення елементів (V) беруть участь у відновлювальних реакціях між собою та з продуктами радіолізу [34, 38, 42, 44], зокрема утворений U(V) є відновником для Pu(VI), Pu(V), Pu(IV):

$$PuO_2^{2+} + UO_2^+ \to PuO_2^+ + UO_2^{2+}, \tag{2.28}$$

$$PuO_2^+ + UO_2^+ + 2H_2O \to Pu^{4+} + UO_2^{2+} + 4OH^-, \tag{2.29}$$

$$Pu^{4+} + UO_2^+ \to Pu^{3+} + UO_2^{2+}. \tag{2.30}$$

Крім цього, йони PuO_2^+, AmO_2^+ можуть як відновлюватися до Pu^{4+}, Am^{4+} продуктами радіолізу за реакціями:

$$PuO_2^+ + e^-_{aq} + 2H_2O \to Pu^{4+} + 4OH^-, \tag{2.31}$$

$$PuO_2^+ + H + H_2O \to Pu^{4+} + 3OH^-, \tag{2.32}$$

$$AmO_2^+ + e^-_{aq} + 2H_2O \to Am^{4+} + 4OH^-, \tag{2.33}$$

$$AmO_2^+ + 2H \to Am^{3+} + 2OH, \tag{2.34}$$

$$3AmO_2^+ + 2H_2O \to 2AmO_2^{2+} + Am^{3+} + 4OH, \tag{2.35}$$

так і окислюватись радикалами OH до MeO_2^{2+} (Me = Pu, Am):

$$MeO_2^+ + OH \to MeO_2^{2+} + OH^-, \tag{2.36}$$

У лужних розчинах при наявності NaOH плутоній Pu(VI) може окислюватися до Pu(VII) за реакцією з O^-:

$$\mathrm{PuO_2^{2+} + O^- \rightarrow PuO_2^{3+} + O^{2-}}. \tag{2.37}$$

Тривалентні, чотиривалентні плутоній та америцій $\mathrm{Me^{3+}}$, $\mathrm{Me^{4+}}$ ($\mathrm{Me = Pu, Am}$), які утворюються за реакціями (2.29)–(2.35), у лужних розчинах гідролізуються:

$$\mathrm{Me^{3+} + H_2O \rightarrow Me(OH)^{2+} + H^+}, \tag{2.38}$$

$$\mathrm{Me^{4+} + H_2O \rightarrow Me(OH)^{3+} + H^+}, \tag{2.39}$$

Процес гідролізу продовжується з утворенням йонів $\mathrm{Pu(OH)_n^{(4-n)+}}$, $\mathrm{Am(OH)_n^{(4-n)+}}$, і при великих значеннях pH>7 відбувається осад гідроокисів $\mathrm{Pu(OH)_3}$, $\mathrm{Pu(OH)_4}$, $\mathrm{Am(OH)_3}$, $\mathrm{Am(OH)_4}$.

При виході йонів $\mathrm{UO_2^+}$, $\mathrm{PuO_2^+}$, $\mathrm{AmO_2^+}$ із паливомісних мас і фрагментів активної зони у водні розчини відбувається їх гідроліз [4], якщо вони не вступили в реакції з продуктами радіолізу та в окисно–відновні реакції (2.23)–(2.39). Гідроліз йонів уранілу $\mathrm{UO_2^{2+}}$ проходить уже при pH>1.5. При pH>4 відбувається випадання в осад нерозчинних продуктів гідролізу. Початкові стадії гідролізу йонів уранілу проходять з утворенням мономеру:

$$\mathrm{UO_2^{2+} + H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)^+ + H^+} \tag{2.40}$$

і димеру $\mathrm{UO_3UO_2^{2+}}$ ($\mathrm{U_2O_5^{2+}}$):

$$\mathrm{UO_2^{2+} + H_2O \leftrightarrow U_2O_5^{2+} + 2H^+}. \tag{2.41}$$

При великих значеннях pH, що є характерними для водних розчинів об'єкта "Укриття", процес гідролізу відбувається швидко. У першому випадку — з утворенням осаду гідроокису уранілу, тобто $\mathrm{UO_2(OH)_2}$:

$$\mathrm{UO_2(OH)^+ + H_2O \rightarrow UO_2(OH)_2 + H^+}, \tag{2.42}$$

у другому — з утворенням складних полімерних структур,

$$\begin{gathered}
\mathrm{U_2O_5^{2+}{+}UO_2^{2+}{+}H_2O \leftrightarrow U_3O_8^{2+}{+}2H^+},\\
\mathrm{U_3O_8^{2+}{+}H_2O \leftrightarrow U_3O_8OH^+{+}H^+},\\
\mathrm{U_3O_8OH^+{+}H_2O \leftrightarrow U_3O_8(OH)_2{+}H^+},\\
\mathrm{U_3O_8(OH)_2{+}H_2O \leftrightarrow U_3O_8(OH)_3^-{+}H^+},\\
\mathrm{U_3O_8(OH)_3^-{+}H_2O \leftrightarrow U_3O_8(OH)_4^{2-}{+}H^+},\\
\mathrm{U_3O_8(OH)_4^{2-}{+}H_2O \leftrightarrow U_3O_8(OH)_5^{3-}{+}H^+},
\end{gathered} \tag{2.43}$$

і складних високозарядних аніонів з виділенням йонів водню $\mathrm{H^+}$. Плутоніл $\mathrm{PuO_2^{2+}}$, як і $\mathrm{UO_2^{2+}}$, активно гідролізується у водних розчинах за реакціями:

$$\begin{gathered}
\mathrm{PuO_2^{2+}{+}H_2O \leftrightarrow PuO_2(OH)^+{+}H^+},\\
\mathrm{PuO_2(OH)^+{+}H_2O \leftrightarrow PuO_2(OH)_2{+}H^+},\\
\mathrm{PuO_2(OH)^+{+}PuO_2(OH)_2 \leftrightarrow (PuO_2)_2(OH)_3^+},\\
\mathrm{PuO_2(OH)_2{+}H_2O \leftrightarrow PuO_2(OH)_3^-{+}H^+},\\
\mathrm{PuO_2(OH)_2{+}PuO_2(OH)_3^- \leftrightarrow (PuO_2)_2(OH)_5^-}.
\end{gathered} \tag{2.44}$$

Це веде при великих значеннях pH до утворення колоїдних комплексів та полімерних структур.

Процеси утворення поліуранатів і уранатів у лужних карбонатних розчинах взаємопов'язані з утворенням гідролізованих полімерних форм уранілу:

$$\begin{array}{ccccccc}
 & \mathrm{O} & & & & & \\
 & \| & & & & & \\
— & \mathrm{U} & — & \mathrm{OH} & & & \\
 & \| & & \vdots & & & \\
 & \mathrm{O} & & \mathrm{O} & & & \\
 & \vdots & & \| & & & \\
 & \mathrm{HO} & — & \mathrm{U} & — & \mathrm{OH} & \\
 & & & \| & & \vdots & \\
 & & & \mathrm{O} & & \mathrm{O} & \\
 & & & \vdots & & \| & \\
 & & & \mathrm{HO} & — & \mathrm{U} & — \\
 & & & & & \| & \\
 & & & & & \mathrm{O} &
\end{array} \tag{2.45}$$

і

$$\begin{array}{ccccccccccc}
 & \mathrm{O} & & & & \mathrm{O} & & & & \mathrm{O} & \\
 & \| & & & & \| & & & & \| & \\
— & \mathrm{U} & — & \mathrm{O} & — & \mathrm{U} & — & \mathrm{O} & — & \mathrm{U} & — \\
 & \| & & & & \| & & & & \| & \\
 & \mathrm{O} & & & & \mathrm{O} & & & & \mathrm{O} &
\end{array} \tag{2.46}$$

При значеннях pH=10÷13 залежно від співвідношення Na:U у водних розчинах можуть утворюватись поліуранати [40,42] $\mathrm{Na_2U_2O_7}$, $\mathrm{Na_2U_2O_9}$, $\mathrm{Na_6U_{17}O_{24}}$, $\mathrm{Na_2U_6O_{19}}$. Необхідно відзначити можливість існування надуранатових сполук типу $\mathrm{M_2U_2O_9} \cdot n\mathrm{H_2O}$, $\mathrm{M_2U_4O_5} \cdot n\mathrm{H_2O}$, $\mathrm{M_2UO_6} \cdot n\mathrm{H_2O}$, $\mathrm{M_6U_2O_{13}{\cdot}13H_2O}$, $\mathrm{M_8U_4O_{22}{\cdot}3H_2O}$, M= Li, Na, K, Rb, Cs. При pH=6÷11 у розчинах можливі утворення плутонатів $\mathrm{Na_2Pu_2O_6{\cdot}4H_2O}$, $\mathrm{K_2Pu_2O_6{\cdot}4H_2O}$ залежно від співвідношення Na:Pu, K:Pu.

Наявність у водних розчинах аніонів $\mathrm{CO_3^{2-}}$, $\mathrm{SO_4^{2-}}$, $\mathrm{NO_3^-}$, $\mathrm{PO_4^{3-}}$ та ацетилацетонатів $\mathrm{C}_x\mathrm{H}_y\mathrm{O}_z$ може викликати утворення з йонами уранілу $\mathrm{UO_2^{2+}}$ та плутонілу $\mathrm{PuO_2^{2+}}$ як негідролізованих, так і гідролізованих комплексів аніонів і катіонів типу $\mathrm{UO_2(CO_3)_2^{2-}}$, $\mathrm{UO_2(CO_3)_3^{4-}}$, $\mathrm{UO_2(SO_4)_3^{4-}}$, $\mathrm{U_2O_5(SO_4)_3^{4-}}$, $\mathrm{UO_2NO_3^+}$, $\mathrm{UO_2H_2PO_4^+}$, $\mathrm{UO_2H_2C_2O_4^{2+}}$, $\mathrm{PuO_2NO_3^+}$, $\mathrm{PuO_2(CO_3)_2^{2-}}$ і нейтральних сполук $\mathrm{UO_2CO_3}$, $\mathrm{Na_4UO_2(CO_3)_3}$, $\mathrm{UO_2(H_2PO_4)_2}$, $\mathrm{UO_2(NO_3)_2}$, $\mathrm{(UO_2)_3(PO_4)_2}$, $\mathrm{UO_2SO_4}$,

$PuO_2(NO_3)_2$, які при певних pH та відповідних концентраціях можуть утворювати уранові та плутонієві осади, що зараз спостерігаються в донних відкладах "блочних" вод [31]. Серед характерних осадів треба відзначити карбонати, нітрати, фосфати уранілу та плутонілу [40, 42], що добре розчиняються у воді й займають важливе місце в технології переробки відпрацьованого ядерного палива атомних реакторів [43, 44].

Таким чином, ми провели аналіз процесів радіолізу та гідродлізу, окисно–відновних реакцій, утворення комплексів й осадів лужних розчинів йонів уранілу UO_2^{2+}, плутонілу PuO_2^{2+} й америцинілу AmO_2^{2+} з наявністю аніонів Cl^-, Br^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} та катіонів Na^+, Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Cs^+, Sr^{2+}.

Усі реакції радіолізу, гідролізу, вилужування та окисно-відновні реакції, які ми розглядали, є, в основному, бімолекулярними:

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C} + \mathrm{D}. \tag{2.47}$$

Через це зміну в часі густини кожної компоненти розчину внаслідок дифузії та хемічних реакцій можна описати в дифузійному наближенні (у випадку однієї реакції) такими рівняннями:

$$\frac{\partial}{\partial t} n_\mathrm{A} = D_\mathrm{A}\nabla^2 n_\mathrm{A} - K_\mathrm{AB} n_\mathrm{A} n_\mathrm{B} + S_\mathrm{A}, \tag{2.48}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n_\mathrm{B} = D_\mathrm{B}\nabla^2 n_\mathrm{B} - K_\mathrm{AB} n_\mathrm{A} n_\mathrm{B} + S_\mathrm{B}, \tag{2.49}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n_\mathrm{C} = D_\mathrm{C}\nabla^2 n_\mathrm{C} + K_\mathrm{AB} n_\mathrm{A} n_\mathrm{B}, \tag{2.50}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n_\mathrm{D} = D_\mathrm{D}\nabla^2 n_\mathrm{D} + K_\mathrm{AB} n_\mathrm{A} n_\mathrm{B}, \tag{2.51}$$

де відповідно D_X і K_XY — коефіцієнти дифузії компонент і константи швидкостей реакцій між компонентами в розчині. Густини кожної компоненти залежать від координати і часу $n_\mathrm{X} = n_\mathrm{X}(\mathbf{r};t)$. S_A, S_B — джерела частинок A і B в реакції (2.47).

Для розв'язку системи рівнянь (2.48)–(2.51) відносно $n_\mathrm{X}(\mathbf{r};t)$ тими чи іншими методами необхідно мати значення коефіцієнтів дифузії D_X і констант швидкостей реакцій K_XY залежно від термодинамічних параметрів — густини, температури і pH розчину. Коли існує стаціонарний стан для системи рівнянь (2.48)–(2.51), то її можна лінеаризувати за відхиленнями нерівноважних густин $n_\mathrm{X}(\mathbf{r},t)$ кожної компоненти відносно їхніх стаціонарних значень n_X^s (коли $\frac{\partial}{\partial t} n_\mathrm{X} = 0, D_\mathrm{X}\nabla^2 n_\mathrm{X} = 0$). Тоді, відповідно до гідродинамічної теорії флюктуацій [53], флюктуації густин відносно стаціонарних значень задовольняють такі рівняння ($\delta n_\mathrm{X} = n_\mathrm{X} - n_\mathrm{X}^s$):

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta n_\mathrm{A} = D_\mathrm{A}\nabla^2\delta n_\mathrm{A} - K_\mathrm{AB} n_\mathrm{A}^s \delta n_\mathrm{B} - K_\mathrm{AB} n_\mathrm{B}^s \delta n_\mathrm{A} + f_\mathrm{A}, \tag{2.52}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta n_\mathrm{B} = D_\mathrm{B}\nabla^2\delta n_\mathrm{B} - K_\mathrm{AB} n_\mathrm{A}^s \delta n_\mathrm{B} - K_\mathrm{AB} n_\mathrm{B}^s \delta n_\mathrm{A} + f_\mathrm{B}, \tag{2.53}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta n_\mathrm{C} = D_\mathrm{C}\nabla^2\delta n_\mathrm{C} + K_\mathrm{AB} n_\mathrm{A}^s \delta n_\mathrm{B} + K_\mathrm{AB} n_\mathrm{B}^s \delta n_\mathrm{A} + f_\mathrm{C}, \tag{2.54}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta n_\mathrm{D} = D_\mathrm{D}\nabla^2\delta n_\mathrm{D} + K_\mathrm{AB} n_\mathrm{A}^s \delta n_\mathrm{B} + K_\mathrm{AB} n_\mathrm{B}^s \delta n_\mathrm{A} + f_\mathrm{D}, \tag{2.55}$$

де $f_\mathrm{X}(\mathbf{r};t)$ — випадкові сили, що задовольняють умови

$$\langle f_\mathrm{X}(\mathbf{r};t)\rangle = 0, \tag{2.56}$$

$$\langle f_\mathrm{X}(\mathbf{r};t) f_\mathrm{Y}(\mathbf{r}';t')\rangle = \gamma_\mathrm{XY}(\mathbf{r};t)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta(t-t'), \tag{2.57}$$

де функції $\gamma_\mathrm{XY}(\mathbf{r};t)$ будуть визначені пізніше.

З системою (2.52)–(2.55) зручніше працювати у фур'є–зображенні. Виконавши перетворення Фур'є для просторових координат

$$\delta n_\mathrm{X}(\mathbf{k};t) \equiv (2\pi)^{-3}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\mathbf{r}\; \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\delta n_\mathrm{X}(\mathbf{r};t), \tag{2.58}$$

одержимо нашу систему в матричній формі:

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\tilde{n}(\mathbf{k};t) = \tilde{H}(\mathbf{k})\delta\tilde{n}(\mathbf{k};t) + \tilde{f}(\mathbf{k};t), \tag{2.59}$$

де $\delta\tilde{n}(\mathbf{k};t)$ — вектор-стовпчик величин $\delta n_\mathrm{A}(\mathbf{k};t)$, $\delta n_\mathrm{B}(\mathbf{k};t)$, $\delta n_\mathrm{C}(\mathbf{k};t)$, $\delta n_\mathrm{D}(\mathbf{k};t)$, а $\tilde{H}(\mathbf{k})$ — релаксаційна матриця з такими елементами:

$$\tilde{H}(\mathbf{k}) = \tag{2.60}$$

$$\begin{bmatrix} -D_\mathrm{A}k^2 - K_\mathrm{AB}n_\mathrm{B}^s & -K_\mathrm{AB}n_\mathrm{A}^s & 0 & 0 \\ -K_\mathrm{AB}n_\mathrm{B}^s & -D_\mathrm{B}k^2 - K_\mathrm{AB}n_\mathrm{A}^s & 0 & 0 \\ K_\mathrm{AB}n_\mathrm{B}^s & K_\mathrm{AB}n_\mathrm{A}^s - D_\mathrm{C}k^2 & 0 \\ K_\mathrm{AB}n_\mathrm{B}^s & K_\mathrm{AB}n_\mathrm{A}^s & 0 & -D_\mathrm{D}k^2 \end{bmatrix}$$

Відповідно до структури матриці $\tilde{H}(\mathbf{k})$ (2.60) та умов на флюктуаційні сили (2.56), (2.57) в стаціонарному випадку функції $\gamma_\mathrm{XY}(\mathbf{k})$ мають вигляд:

$$\begin{aligned} \gamma_\mathrm{AA}(\mathbf{k}) &= K_\mathrm{AB}n_\mathrm{A}^s n_\mathrm{B}^s + 2D_\mathrm{A}n_\mathrm{A}^s k^2, \\ \gamma_\mathrm{BB}(\mathbf{k}) &= K_\mathrm{AB}n_\mathrm{A}^s n_\mathrm{B}^s + 2D_\mathrm{B}n_\mathrm{B}^s k^2, \\ \gamma_\mathrm{AB}(\mathbf{k}) &= \gamma_\mathrm{BA}(\mathbf{k}) = K_\mathrm{AB}n_\mathrm{A}^s n_\mathrm{B}^s, \end{aligned} \tag{2.61}$$

$$\gamma_{\mathrm{CC}}(\mathbf{k}) = 2D_{\mathrm{C}} n_{\mathrm{C}}^{s} k^2,$$

$$\gamma_{\mathrm{DD}}(\mathbf{k}) = 2D_{\mathrm{D}} n_{\mathrm{D}}^{s} k^2.$$

Видно, що вони виражаються через коефіцієнти дифузії, константи швидкости реакції K_{XY} та стаціонарні значення густин n_{X}^{s}. Матриця $\tilde{\gamma}(\mathbf{k})$, елементами якої є (2.61), пов'язана з релаксаційною матрицею $\tilde{H}(\mathbf{k})$ флюктуаційно–дисипативною теоремою:

$$\tilde{H}(\mathbf{k})\tilde{\sigma}(\mathbf{k}) + \tilde{\sigma}(\mathbf{k})\tilde{H}^{\mathrm{T}}(\mathbf{k}) = -\tilde{\gamma}(\mathbf{k}), \qquad (2.62)$$

де $\tilde{H}^{\mathrm{T}}(\mathbf{k})$ — матриця, що є транспонована до $\tilde{H}(\mathbf{k})$, а $\tilde{\sigma}(\mathbf{k})$ — матриця стаціонарних кореляційних функцій "густина–густина". Її елементи такі:

$$\langle \delta n_{\mathrm{X}}(\mathbf{k}) \delta n_{\mathrm{Y}}(\mathbf{k}') \rangle^{ss} = \sigma_{\mathrm{XY}}(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}')(2\pi)^{-3}. \qquad (2.63)$$

Рівняння (2.61), (2.62) дуже важливі, оскільки пов'язують структурні функції розподілу частинок (реаґентів) $\sigma_{\mathrm{XY}}(\mathbf{k})$ і коефіцієнти дифузії та константи швидкостей реакцій K_{AB} релаксаційної матриці $\tilde{H}(\mathbf{k})$ (2.62).

Коли стаціонарний стан розглядати як рівноважний, то функції $\sigma_{\mathrm{XY}}(\mathbf{k})$ можна наближено розрахувати методами рівноважної статистичної механіки для різних реаґуючих розчинів. Тоді рівняння (2.62) дають змогу визначити константи реакцій K_{AB} через структурні функції розподілу та коефіцієнти дифузії реаґентів D_{A}, D_{B}. Дослідження ж коефіцієнтів дифузії, взаємної дифузії та теплопровідности йонів, зокрема для UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, Cs^{+}, AmO_2^{2+}, Sr^{2+} та інших атомів і молекул у водних розчинах, є задачею самостійною, необхідною для аналізу можливих хемічних реакцій у водних розчинах радіоактивних елементів.

III. ДОСЛІДЖЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ ВЗАЄМНОЇ ДИФУЗІЇ, ТЕРМОДИФУЗІЇ ТА В'ЯЗКОСТИ ДЛЯ ЙОНІВ UO_2^{2+}, PuO_2^{2+} Й АТОМАРНОГО ВОДНЮ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Важливим етапом досліджень ядерних фізико–хемічних процесів при взаємодії паливомісних мас із водними розчинами радіоактивних елементів є вивчення процесів дифузії, термодифузії та в'язкости йонів UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, Sr^{2+}, Cs^{+} в обох підсистемах. Насамперед розрахунок коефіцієнтів дифузії для йонів, радикалів та молекул у водних розчинах є необхідним для вивчення кінетики хемічних реакцій радіолізу (2.1)–(2.22), гідролізу (2.38)–(2.42), окисновідновних реакцій (2.23)–(2.37), комплексоутворень і полімеризації та утворення осадів (2.43)–(2.46). Концентраційну залежність взаємної дифузії йонів уранілу UO_2^{2+}, плутонілу PuO_2^{2+} та водню H важливо досліджувати у зв'язку з параметрами критичности $c_{\mathrm{H}}/c_{\mathrm{U,Pu}}$ (рисунок 3). З іншого боку, вивчення та розрахунок коефіцієнтів дифузії та в'язкости зі зміною концентрації і температури для йонів UO_2^{2+}, PuO_2^{2+} у склянистих паливомісних масах є актуальним з погляду ядерних перетворень і розрахунку спектра густини потоків нейтронів.

У цій частині роботи ми проведемо дослідження і розрахунок коефіцієнтів взаємної дифузії, термодифузії та в'язкости для йонів UO_2^{2+}, PuO_2^{2+} й атомарного водню залежно від концентрацій компонент і температури. Буде використано йонну модель водних розчинів, коли молекулярна підсистема розглядається як діелектричне середовище з $\varepsilon \sim 81$, у якому рухаються йони в ефективному компенсуючому полі (відповідно до умови електронейтральности системи). З погляду статистичної теорії така модель виправдана для водних розчинів, що містять UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, AmO_2^{2+}, CmO_2^{2+}, Cs^{+}, Sr^{2+} і в яких проходять інтенсивний α–, β–, γ–радіоліз, гідроліз та окисно–відновні реакції з утворенням великої концентрації йонів.

Щоб розрахувати коефіцієнти взаємної дифузії, термодифузії та в'язкости для йонів й атомарного водню у водних розчинах, використаймо аналітичні вирази, отримані на основі узагальненого кінетичного рівняння Енскога–Ландау для заряджених твердих сфер у випадку багатокомпонентних систем [54]. Це рівняння отримане методом нерівноважного статистичного оператора для системи, повний потенціял міжчастинкової взаємодії якої складається зі суми короткосяжної та далекосяжної частин. Першу з них вибрано у вигляді потенціялу твердих сфер. Другу — у вигляді деякого плавного потенціялу (у нашому випадку — кулонівського; однак при остаточних розрахунках його доводиться заміняти на екранований кулонівський потенціял).

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

Вирази для коефіцієнтів переносу в цій моделі мають вигляд: $D^{\alpha\beta}$ – коефіцієнт взаємної дифузії, а D_{T}^{α} – коефіцієнт термодифузії α-компоненти суміші:

$$D^{\alpha\beta} = -\frac{n_\alpha \rho}{m_\beta n}\sqrt{\frac{kT}{2m_\alpha}}E_0^\alpha, \qquad (3.1)$$

$$D_{\mathrm{T}}^{\alpha} = \quad m_\alpha n_\alpha \sqrt{\frac{kT}{2m_\alpha}}A_0^\alpha. \qquad (3.2)$$

Остаточний вираз для коефіцієнтів термодифузії можна записати з урахуванням вигляду A_0^α. Для обчислення величин E_0^α зручно перейти до нових змінних — змінних центра інерції. При таких перетвореннях ці величини розраховуються точно. Це дає змогу записати вираз для коефіцієнта взаємної дифузії в аналітичному вигляді:

$$E_0^\alpha = -\frac{\frac{3\pi m_\beta}{8\rho n_\alpha}\sqrt{\frac{\pi m_\alpha}{m^*}}}{g_2^{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta}|n,\beta)\ {}^{\alpha\beta}\Omega_{\rm hs}^{(1,1)} + {}^{\alpha\beta}\Omega_{\rm l}^{(1,1)}},$$

$$D^{\alpha\beta} = \frac{\frac{3\pi}{8n}\sqrt{\frac{\pi kT}{2m^*}}}{g_2^{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta}|n,\beta)\ {}^{\alpha\beta}\Omega_{\rm hs}^{(1,1)} + {}^{\alpha\beta}\Omega_{\rm l}^{(1,1)}}. \qquad (3.3)$$

Величини ${}^{\alpha\beta}\Omega_{\rm hs}^{(r,p)}$, ${}^{\alpha\beta}\Omega_{\rm l}^{(r,p)}$ — це відомі в кінетичній теорії Ω–інтеграли [55]. Їх означення і розрахунок для двокомпонентної системи проводили в роботі [54]. κ — сумарний коефіцієнт об'ємної в'язкости суміші:

$$\kappa = \frac{8}{9}\sum_{\alpha,\beta=1}^{M} \sigma_{\alpha\beta}^4\ g_2^{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta}|n,\beta) n_\alpha n_\beta \frac{m*}{m_\beta}\sqrt{2\pi m^* kT}, \qquad (3.4)$$

η — сумарний коефіцієнт зсувної в'язкости суміші:

$$\eta = \frac{3}{5}\kappa + \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{M} n_\alpha kT \qquad (3.5)$$

$$\times \left[1 + \frac{2\pi}{15}\sum_{\beta=1}^{M} n_\beta \sigma_{\alpha\beta}^3\ g_2^{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta}|n,\beta)\left[1 + \frac{m_\alpha B_0^\beta}{m_\beta B_0^\alpha}\right]\right] B_0^\alpha.$$

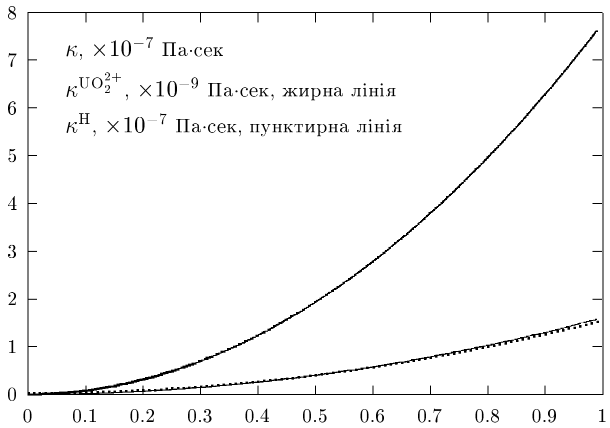

Рис. 4. Коефіцієнт об'ємної в'язкости κ для двосортної системи UO_2^{2+} — H при фіксованій температурі $T = 303$ К та $\rho = 0.1$ мг/л $\div$ $\rho = 20$ г/л, $c_{\rm H}/c_{\rm UO_2^{2+}} = 10^3$, (параметр пакування: $\Delta \approx 2.73\cdot 10^{-7} \div 5.46\cdot 10^{-3}$). Вісь x в одиницях: $(\Delta - \Delta_{\min})/(\Delta_{\max} - \Delta_{\min})$.

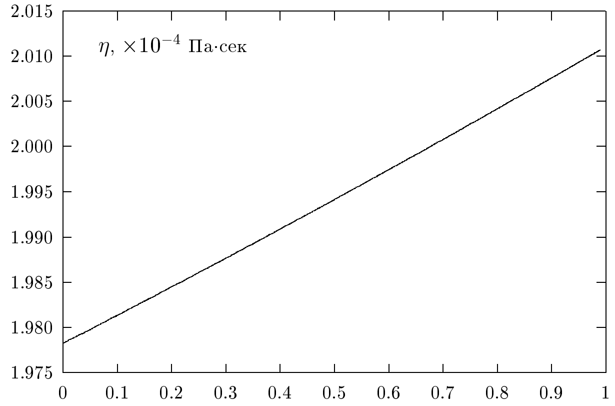

Рис. 5. Сумарний коефіцієнт зсувної в'язкости η для тієї ж системи, що й на рис. 4.

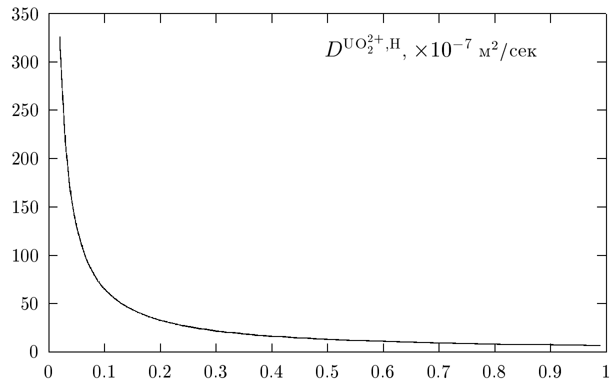

Рис. 6. Коефіцієнт взаємної дифузії для тієї ж системи, що й на рис. 4.

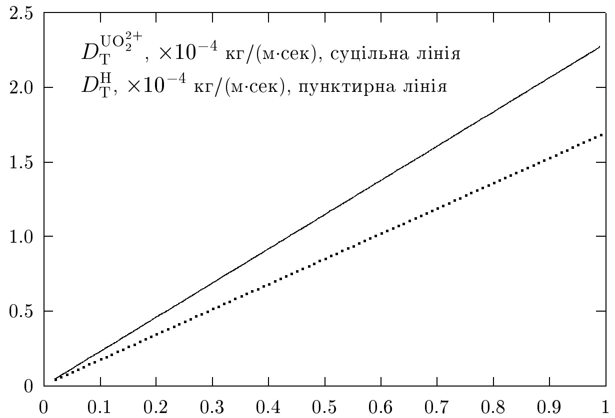

Рис. 7. Коефіцієнти термодифузії для тієї ж системи, що й на рис. 4.

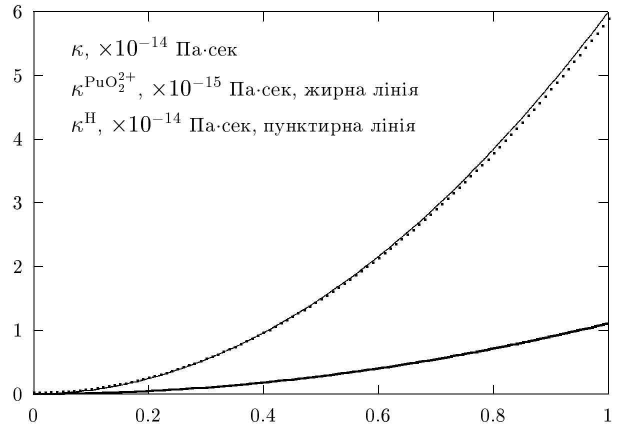

Рис. 8. Коефіцієнт об'ємної в'язкости κ для двосортної системи PuO_2^{2+} — H при фіксованій температурі $T = 303$ К та $\rho = 0.01$ мг/л $\div$ $\rho = 0.1$ г/л, $c_{\mathrm{H}}/c_{\mathrm{PuO}_2^{2+}} = 10^2$, (параметр пакування: $\Delta \approx 3.25 \cdot 10^{-9} \div 3.25 \cdot 10^{-6}$). Вісь x в одиницях: $(\Delta - \Delta_{\min})/(\Delta_{\max} - \Delta_{\min})$.

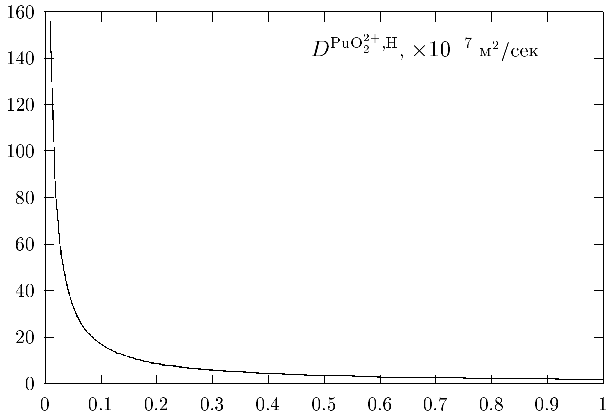

Рис. 9. Коефіцієнт взаємної дифузії для тієї ж системи, що й на рисунку 8

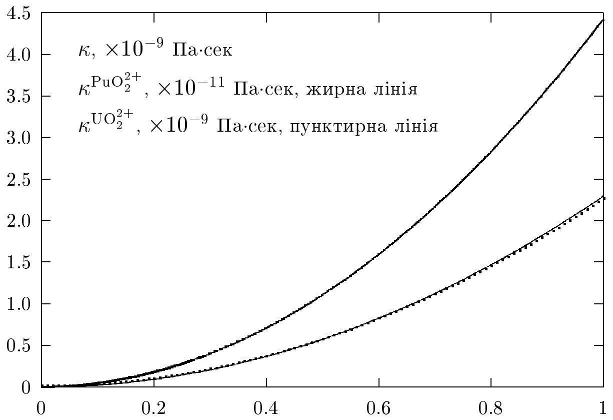

Рис. 10. Коефіцієнт об'ємної в'язкости κ для двосортної системи UO_2^{2+} — PuO_2^{2+} при фіксованій температурі $T = 303$ К та $\rho = 1$ мг/л $\div$ $\rho = 1$ г/л, $c_{\mathrm{UO}_2^{2+}}/c_{\mathrm{PuO}_2^{2+}} = 10^2$, (параметр пакування: $\Delta \approx 8.22 \cdot 10^{-7} \div 8.22 \cdot 10^{-4}$). Вісь x в одиницях: $(\Delta - \Delta_{\min})/(\Delta_{\max} - \Delta_{\min})$.

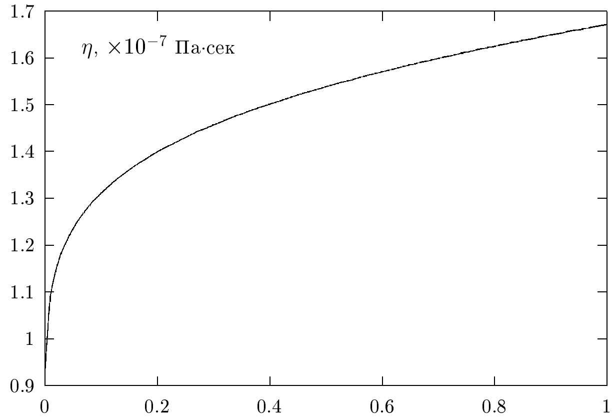

Рис. 11. Сумарний коефіцієнт зсувної в'язкости η для тієї ж системи, що й на рис. 10.

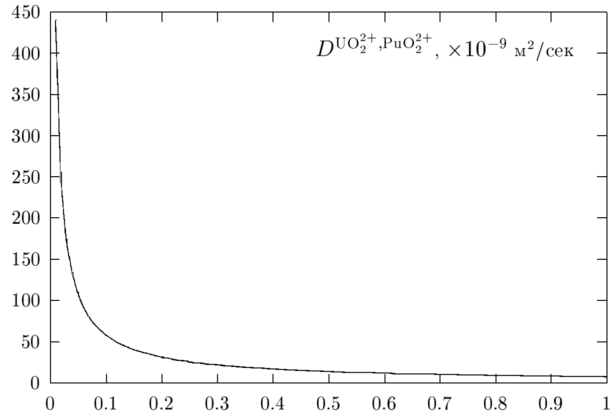

Рис. 12. Коефіцієнт взаємної дифузії для тієї ж системи, що й на рис. 10.

Розрахунок величин A_0^{α}, B_0^{α} проведено в роботі [54]. Там для них отримано вирази, що є функціями практично всіх параметрів системи: мас взаємодіючих частинок, їхніх діяметрів, зарядів, концентрацій компонент суміші, радіуса екранування кулонівської взаємодії, кореляційних функцій на контакті зіткнення твердих сфер.

На основі отриманих формул для кінетичних коефіцієнтів термодифузії D_{T}^{α} (3.2), взаємної дифузії $D^{\alpha\beta}$ (3.3), об'ємної κ (3.4) та зсувної η (3.5) в'язкостей ми провели числові розрахунки для бінарних систем UO_2^{2+}–H, PuO_2^{2+}–H, UO_2^{2+}–PuO_2^{2+}. Результати цих розрахунків зображені графічно на рис. 4–12. Зокрема на рисунках 4–7 — для системи UO_2^{2+}–H, на рисунках 8, 9 — для системи PuO_2^{2+}–H, на рис. 10–12 — для системи UO_2^{2+}–PuO_2^{2+}. При розрахунках величин κ у всіх випадках обчислювали ще парціяльні значення для обох компонент сумішей (рис. 4, 8, 10). На відміну від попередніх робіт [4, 46], у нашому випадку ми зупинились на дослідженні кінетичних коефіцієнтів при певній фіксованій температурі залежно від зміни концентрацій компонент. Мінімальне та максимальне значення концентрацій брали зі звітів експериментальних досліджень водних розчинів усередині об'єкта "Укриття". Як виявилось, зсувна в'язкість не міняє сильно свого значення у вибраних межах зміни концентрацій (рис. 5, 11), хоча при малих концентраціях у випадку суміші UO_2^{2+}–PuO_2^{2+} зростання в'язкости спостерігається дуже виразно (рис. 11). Коефіцієнти взаємної дифузії, навпаки, сильно міняють свої значення і швидко спадають із ростом концентрації компонент суміші (рис. 6, 9, 12). Як бачимо, при великих значеннях Δ (що означає зростання концентрацій компонент) коефіцієнти взаємної дифузії для UO_2^{2+}–H, PuO_2^{2+}–H мало змінюються, що необхідно враховувати при аналізі критичности параметрів $c_{\mathrm{H}}/c_{\mathrm{U,Pu}}$ (рис. 3), оскільки нейтрони в системі ефективно сповільнюються до теплових енерґій на протонах (H,H^+). Слід зауважити, що величини $D^{\alpha\beta}$ на рис. 6 та 9 відрізняються від $D^{\alpha\beta}$ на рис. 12 на два порядки. Це пояснюється тим, що в перших двох випадках однією з компонент суміші виступає водень, він вирізняється достатньо високою рухливістю через свою малу масу. Фактично, у випадку систем UO_2^{2+}–H, PuO_2^{2+}–H відношення мас компонент суміші складає три порядки, тоді як UO_2^{2+} та PuO_2^{2+} є приблизно рівними у відношенні мас. Коефіцієнти термодифузії D_{T}^{α} ми розраховували лише для системи UO_2^{2+}–H. Графічне зображення результатів цих розрахунків подано на рисунку 7. Необхідно зазначити, що дослідження коефіцієнтів переносу для UO_2^{2+}–H, PuO_2^{2+}–H, UO_2^{2+}–PuO_2^{2+} необхідно проводити разом з вивченням дифузії і термодифузії інших компонент в аналізах хемічних реакцій (2.23)–(2.44). Таким питанням буде присвячено наступні роботи.

IV. ЗАКЛЮЧЕННЯ

Таким чином, у нашій роботі проаналізовано процеси радіолізу та гідролізу, окисно–відновних реакцій утворення комплексів і осадів у лужних розчинах йонів уранілу UO_2^{2+}, плутонілу PuO_2^{2+} та америцинілу AmO_2^{2+}, характерних для об'єкта "Укриття". З аналізу випливає, що до основних форм існування ядерного палива в об'єкті "Укриття" належать паливомісні маси, фраґменти активної зони реактора, радіоактивні водні розчини, уранові мінеральні утворення, ядерний пил; необхідно додати осади карбонатів, нітратів, фосфатів уранілу, плутонілу, поліуранати, надуранатові сполуки.

Для кількісного розрахунку розглянутих хемічних реакцій, подано дифузійно–реакційні рівняння переносу на основі гідродинамічної теорії флюктуацій. При цьому отримано зв'язок структурних функцій розподілу реаґуючих частинок з їхними коефіцієнтами дифузії та константами швидкостей реакцій. Розглянуто один із шляхів розрахунку коефіцієнтів переносу, зокрема термодифузії, взаємної дифузії, в'язкости, для конкретних компонент: UO_2^{2+}–H, PuO_2^{2+}–H, UO_2^{2+}–PuO_2^{2+} зі зміною концентрацій. Вони необхідні для аналізу хемічних реакцій радіолізу, гідролізу, комплексоутворень, окисно-відновних процесів (2.23)–(2.44) на основі розрахунку системи рівнянь переносу (2.48)–(2.59) та структурних функцій розподілу реаґуючих компонент (2.61)–(2.63).

Робота виконана за фінансової підтримки INTAS (Проект INTAS–Ukraine 95–0133).

[1] Yu. Kostenko, K. Rudia, Cond. Matt. Phys. **12**, 7 (1997).
[2] V. I. Kupnyi, E. L. Belousov, A. S. Tovstogan, Cond. Matt. Phys. **12**, 111 (1997).
[3] І. Р. Юхновський, О. Є. Кобрин, В. В. Токаревський, М. В. Токарчук, Журн. фіз. досл. **1**, 169 (1997).
[4] I. R. Yukhnovskii, M. V. Tokarchuk, V. V. Ignatyuk, *et al.*, Cond. Matt. Phys. **12**, 63 (1997).
[5] А. А. Ключников, Доклад на Второй международной научно–технической конференции, посвященной 10–й годовщине завершения строительства объекта "Укрытие". Чернобыль, 1996.
[6] *Чернобыльская катастрофа*, под ред. В. Г. Барьяхтара (Наукова Думка, Киев, 1995).
[7] А. И. Леденев, П. А. Овчаров, И. Б. Мишунина, В. М. Антропов, Проблеммы Чернобыльской зоны отчуждения **2**, 46 (1995).
[8] И. Б. Мишунина, А. И. Леденев, О. В. Хвесик, Проблеммы Чернобыльской зоны отчуждения **2**, 54 (1995).
[9] С. П. Джепо, А. С. Скальский, Д. А. Бугай, В. В. Гудзенко, С. А. Могильный, Н. И. Проскура, Проблеммы Чернобыльской зоны отчуждения **2**, 77 (1995).
[10] В. А. Копейкин, Проблеммы Чернобыльской зоны отчуждения **2**, 128 (1995).
[11] В. В. Жилінський, В. М. Антропов, А. І. Хабрина, Бюлетень екологічного стану зони відчуження **4**, 29 (1997).
[12] С. Б. Кумшаев, Ю. О. Васильев, С. В. Майборода, С. В. Колодка, В. В. Жилинский, В. М. Антропов, Cond. Matt. Phys. **12**, 184 (1997).
[13] Отчет о научно–исследовательской работе "Обоснование ядерной безопасности объекта "Укрытие" на основе исследования динамики аварийных процессов". Инв. No 1515, Минск, 1991.
[14] *Расчет характеристик нейтронных полей для моделей ТСМ в Центральном зале обьекта "Укрытие" и их изменений при заливе водой* (НПЦ "Камертон", Минск, 1995).
[15] Основные научно–технические результаты, полученные в ОЯБР в 1994 г. Чернобыль, 1994.
[16] Э. М. Пазухин, Радиохимия **34**, 97 (1994).
[17] А. Д. Галанин, *Введение в теорию ядерных реакторов на тепловых нейтронах* (Энергоатомиздат,

Москва, 1990).

[18] А. С. Кривохатский, Ю. Ф. Романов, *Получение трансурановых и актиноидных элементов при нейтронном облучении* (Атомиздат, Москва, 1970).

[19] В. М. Колобашкин, П. М. Рубцов, П. А. Ружанский, В. Д. Сидоренко, *Радиоактивные характеристики облученного ядерного топлива. Справочник* (Энергоиздат, Москва, 1983).

[20] *Схемы распада радионуклидов. Энергия и интенсивность излучения* (Энергоатомиздат, Москва, 1987).

[21] І. Р. Юхновський, М. В. Токарчук, препринт ІФКС–95–3У (1995).

[22] Обзор свойств ТСМ в "Укрытие". Отчет ОРТиМ ОРТ МНТЦ "Укрытие" НАН Украины. Чернобыль, 1994.

[23] *Сбор, обработка и обобщение данных по сценарию процесса образования лавообразных топливосодержащих масс 4-го блока ЧАЭС. Заключительный отчет по договору 180/94 от 09.94* (НПО "Радиевого института им. В. Г. Хлопина", Санкт–Петербург – Чернобыль, 1995).

[24] Е. Б. Андерсон, Б. Е. Бураков, Э. М. Пазухин, Радиохимия **5**, 135 (1992).

[25] Е. Б. Андерсон, А. А. Боровой, Б. Е. Бураков, А. П. Криницын, Э. М. Пазухин, К. П. Чечеров, Радиохимия, **5**, 144, (1992).

[26] Обработка методик радиохимического выделения урана из образцов ТСМ и проведение массспектрометрических измерений изотопного состава с целью прямого определения выгорания ядерного топлива, содержащегося в ТСМ. Отчет ИАЭ им. Курчатова. Инв. No 11.07/118. Москва, 1991.

[27] А. Н. Киселев, А. Ю. Ненаглядов, А. И. Сурин и др., препринт ИАЭ–5533/3 (1992).

[28] А. Н. Киселев, А. И. Сурин, К. П. Чечеров, препринт ИАЭ–5783/3 (1994).

[29] Разработка методики и оценки вклада (α, n)-реакций в интенсивность нейтронов, генерируемых в ЛТСМ в помещении 305/2 и 304/2 объекта "Укрытие". Отчет. Минск, 1994.

[30] Расчетно–экспериментальные исследования характеристик нейтронных полей в местах скопления лавообразных топливосодержащих масс в помещениях 304/2 and 305/2 объекта "Укрытие". Отчет. Минск, 1994. *Оценка вклада (α, n) реакций в интенсивность нейтронов, генерируемых в ЛТСМ в помещении 305/2 обьекта "Укрытие". Техническая справка* (НПЦ "Камертон", Минск, 1995).

[31] Отчет о состоянии безопасности объекта "Укрытие" за 1997 год. ВО ЧАЭС, 1998.

[32] А. О. Аллен, *Радиационная химия воды и водных растворов* (Госатомиздат, Москва, 1963).

[33] А. К. Пикаев *Импульсный радиолиз воды и водных растворов* (Наука, Москва, 1965);А. К. Пикаев, С. А. Кабакчи, И. Е. Макаров, *Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов* (Энергоатомиздат, Москва, 1988); А. К. Пикаев, *Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей* (Наука, Москва, 1986).

[34] В. М. Владимирова, *Радиационная химия актиноидов* (Энергоатомиздат, Москва, 1983).

[35] В. М. Бяков, Ф. Г. Ничипоров, *Радиолиз воды в ядерных реакторах* (Энергоатомиздат, Москва, 1990).

[36] Г. Т. Сиборг, Дж. Дж. Кац, *Химия актинидниых элементов* (Атомиздат, Москва, 1960).

[37] Ю. П. Давыдов, *Состояние радионуклидов в растворах* (Наука и техника, Минск, 1978).

[38] В. С. Колтунов, *Кинетика реакций актиноидов* (Атомиздат, Москва, 1974).

[39] М. С. Милюков и др, *Аналитическая химия плутония* (Наука, Москва, 1965).

[40] В. М. Вдовенко, *Химия урана и трансурановых элементов* (Изд. АН СССР, Москва–Ленинград, 1960).

[41] Э. Хайд, И. Перлман, Г. Сиборг, *Трансурановые элементы* (Атомиздат, Москва, 1967).

[42] В. М. Вдовенко, *Современная радиохимия* (Атомиздат, Москва, 1969).

[43] Б. В. Громов, Б. Н. Судариков и др, *Химическая технология облученного ядерного топлива* (Атомиздат, Москва, 1971).

[44] *Переработка ядерного горючего*, под ред. С. Столера, Р. Ричардса (Атомиздат, Москва, 1964).

[45] F. S. Martin, G. L. Miles, *Chemical Processing of Nuclear Fuels* (London Butterworths scientific publ., London, 1958).

[46] І. Р. Юхновський, О. Є. Кобрин, А. О. Музичук, М. В. Токарчук, препринт ІФКС–96–07 (1996).

[47] Звіт відділу теоретичних проблем фізико-хімічних процесів в радіоактивномістких середовищах. ВРТМ МНТЦ "Укриття" за 1995 рік. Чорнобиль, 1995.

[48] І. Р. Юхновський, О. Л. Іванків, В. В. Ігнатюк, Г. С. Дмитрів, М. В. Токарчук, препринт ІФКС–96–05U (1996).

[49] І. Р. Юхновський, Р. І. Желем, І. П. Омелян, Є. М. Сов'як, М. В. Токарчук, препринт ІФКС–96–06U (1996).

[50] I. R. Yukhnovskii, M. V. Tokarchuk, I. P. Omelyan *et al.*, Cond. Matt. Phys. **9**, 153 (1997).

[51] M. F. Holovko, Cond. Matt. Phys. **12**, 13 (1997).

[52] I. R. Yukhnovskii, M. V. Tokarchuk, I. P. Omelyan, R. I. Zhelem, preprint ICMP–94–7E (1994).

[53] Дж. Кайзер, *Статистическая термодинамка неравновесных процессов* (Мир, Москва, 1990).

[54] О. Є. Кобрин, І. П. Омелян, М. В. Токарчук, препринт ICMP–96–21U (1996).

[55] Дж. Ферцигер, Г. Капер, *Математическая теория процессов переноса в газах* (Мир, Москва, 1976).

ANALYSIS OF CHEMICAL REACTIONS OF α–RADIOLYSIS, HYDROLYSIS AND COMPLEX FORMATION IN ALKALI SOLUTIONS OF THE OBJECT "SHELTER". INVESTIGATIONS OF TRANSFER COEFFICIENTS OF UO_2^{2+}, PuO_2^{2+} IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

I. R. Yukhnovskii[1], M. V. Tokarchuk[1], O. E. Kobryn[1], G. S. Dmytriv[2], Y. A. Humenyuk[1]
[1] *Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1 Svientsitskii Str., Lviv–11, UA–290011, Ukraine*
[2] *The Ivan Franko State University of Lviv, Department of Inorganic Chemistry, 8^a Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA–290005, Ukraine*

Chemical reactions of α–radiolysis, hydrolysis and complex formation as well as oxidizing–reducing processes in alkali solutions of ions UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, AmO_2^{2+} have been analyzed. It has been established that polyuranites and superuranites, phosphate, carbonate and nitrate precipitates of uraninite and plutoninite may arise in aqueous solutions, which are characteristic of the object "Shelter". Hydrodynamic–fluctuation theory for calculation of bimolecular reactions is presented. Calculation of mutual diffusion and viscosity transfer coefficients for ions UO_2^{2+}, PuO_2^{2+} and atomic hydrohen in aqueous solutions is carried out.