

Zr-Y-O более эффективно защищает поверхность образца от ударов, чем покрытие Al-Si-N.

Таким образом, нанесение покрытия на поверхности образца эффективно повышает механические свойства и противостоит ударному воздействию, поэтому дальнейшее развитие данного направления имеет перспективу.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Покрытие, Материал из Википедии, режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/> (дата обращения 24.03.2020).
2. Jiang D., Zhang P., Zhang Y. The Study of Space Debris and Meteoroid Impact Effects on Spacecraft Solar Array // Protection of Materials and Structures from the Space Environment. Astrophysics and Space Science Proceedings. 2017. № 47. С. 337–345.
3. Anstis, G. R., Chantikul, P., Lawn, B. R. and Marshall, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness – I. Direct crack measurements. J. Am. Ceram. Soc., 1981, 64, 533–538.
4. Герасимов А.В., Пашков С.В., Христенко Ю.Ф. Защита космических аппаратов от техногенных и естественных осколков. Эксперимент и численное моделирование // Вестник ТГУ. 2011. С. 70-78.

Ван Цайлунь (Китай)

Томский политехнический университет, г. Томск

Научный руководитель: Мышкин Вячеслав Федорович, д.ф.-м.н., профессор

#### **ДИФУЗИЯ ИОНОВ В ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ**

##### **Актуальность**

В результате эксплуатации атомной энергетики в России накоплено более 500 млн. м<sup>3</sup> РАО, из которых 0,67% являются среднеактивными, 99,3% - низкоактивные. В Китае ежегодно образуется более 50 т отработанного ядерного топлива.

Общепризнанно, что экономическим целесообразным и эффективным способом обращения с такими отходами является размещение их в геологических формациях, содержащих каменные породы или глины. Глина использовалась при выводе из эксплуатации промышленного уран-графитового реактора ЭИ-2 по варианту «Захоронение на месте» [1]. Глины как барьерные материалы использовались для ликвидации

водоёмов-хранилищ жидких РАО [2]. Однако, не решен вопрос об «оптимальной» геологической формации, обеспечивающей безопасность изоляции РАО на длительное время.

Инженерные барьеры в пунктах захоронения РАО можно охарактеризовать временем защитного действия. Цель исследования – оценка коэффициентов диффузии различных катионов в глинистых минералах, используемых как барьер для локализации РАО.

### **Взаимодействие радионуклидов и глинистых минералов**

Распространение РАО связано с диффузией радионуклидов в глине и в порах, а также переносом с помощью потоков воды. Установлено, что при плотности более  $1,5 \text{ г/м}^3$  глинистые минералы практически не проницаемы для воды.

Барьерные свойства глин определяются окислительно-восстановительным потенциалом внутри этих минералов. Известно, что в условиях восстановительной среды многие радионуклиды находятся в малорастворимых формах и поэтому не способны к миграции. Восстановительные условия в глине обусловлены наличием пирита ( $\text{FeS}_2$ ), образовавшегося при бактериальном восстановлении железа.

Многообразие типов кристаллических решеток и их структурных особенностей обеспечивает различные механизмы сорбции РАО на минералах, образующих глину. Чем больше энергия сорбции, тем надежнее фиксации на глине радионуклидов.

Большая часть радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , изотопы Рu и U) сорбируется на глине за счёт обмена ионами. Скорость ионного обмена зависит от термодинамики обмена, состава и концентрации раствора, от сорбируемых ионов и ионной формы глины. Более эффективно обмен катионов происходит из нейтральных растворов. Это связано с тем, что ионы металлов не конкурируют с  $\text{H}^+$  за активные центры.

Такие минералы, как иллит, вермикулит, успешно использовались при сорбции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и изотопов плутония [3]. Для задержки наиболее подвижных радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , изотопы урана и плутония) возможно создание проницаемых барьеров безопасности на основе вермикулита, перлита, цеолита и шунгита. Радионуклиды перераспределяются между глиной и раствором [4].

### **Математическая модель диффузии**

Известно, что слои глинистого минерала удерживаются и стабилизируются с помощью ионов  $\text{Na}^+$ . При этом ионы и слои минерала связываются слабыми межмолекулярными силами. Для плотно насыпанной глины перемещение или замена катионов, а также насыщение минерала ионами радионуклидов ограничивается скоростью диффузии в межслоевом пространстве.

Скорость диффузии катионов в глине связана с силой взаимодействия ионов со структурой минералов. Глинистые минералы содержат замкнутые циклические структуры, формирующие барьеры для диффузии ионов. Время нахождения ионов внутри кольца (а поэтому коэффициент диффузии) зависит от энергетического барьера, который необходимо преодолеть для перехода в соседнее кольцо. Квантовая механика позволяет проводить такие оценки.

Для оценки коэффициента диффузии катионов проведем следующие рассуждения. Ионы располагаются в потенциальных ямах между двумя слоями минерала, формируемых кольцевыми структурами в октаэдрическом слое. Переход иона из потенциальной ямы в соседнюю возможен лишь в том случае, когда флуктуации тепловой энергии иона превышают величину энергетического барьера в кольце. Такой механизм диффузии предложен Френкелем [5]. Было показано, что среднее время ожидания флуктуации энергии равно

$$t_{\phi l} = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_{\phi l}}{k T}\right) \quad (1)$$

Здесь  $\tau_0 = 10^{-13}$ - $10^{-12}$  с – период колебания атома (иона) при заданной температуре. Переход из одного положения в другое происходит при энергии флуктуации превышающей энергию барьера за время, превышающее время появления флуктуации с пороговой энергией  $\Delta U_{\text{loc}}$ .

Так как в общем случае перемещения иона возможны в двух противоположных направлениях по трем координатам, то выражение для коэффициента диффузии может быть записано как [6]

$$D = \frac{(\langle l \rangle)^2}{6t_{\phi l}} \quad (2)$$

где  $\langle l \rangle$  - среднее расстояние, на которое перескакивает молекула при изменении своего окружения.

При этом следует учесть, что соседняя потенциальная яма должна быть свободной. В состоянии термодинамического равновесия в любом идеальном кристалле должно быть равновесное количество нарушений, например вакансий. Поэтому на величину коэффициента диффузии будет влиять концентрация диффундируемого вещества в среде.

Диффузию радионуклидов между двумя слоями глинистого минерала можно оценить из формулы Фика. Например, для одномерной модели без учета фильтрационного движения воды, концентрация радионуклида в заданной точке и отсутствия других источников радионуклидов

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{dC}{dx} - \lambda_{1/2} t \quad (3)$$

Для использования формулы (3) необходимо оценить величину барьера энергии, формируемого частичными зарядами тетраэдрического слоя атомов минерала.

### Результаты моделирования и обсуждения результатов

Вначале были рассчитаны, с помощью программа Nurechem, распределения зарядов и электрических полей в межслойном промежутке иллита. На рис. 1, b, c приведена карты распределения электронный плотности. Синий цвет соответствует избыточной электронной концентрации, а красный – недостатку. На рисунке видны области с разной энергией активации диффузии.

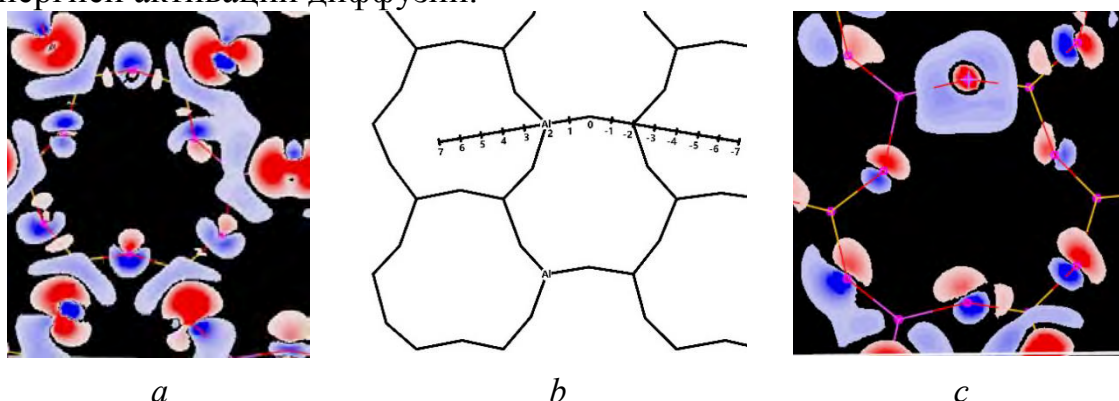


Рис. 1. Распределение электронный плотности иллита (a, c), расчетная модель (b).

При диффузии положительные ионы отталкиваются избыточного положительного заряда и притягиваться к области распределения отрицательного. Из распределения электронный плотность вдоль цепочки атомов кольцевой структуры видно, что энергетический барьер для диффузии ионов разный в разных точках.

С помощью квантово-химических расчетов оценим суммарную энергию фрагмента иллита содержащего 1 ион лития. При проведении расчетов ионы лития последовательно совмещали с точками, приведенными на рисунке 1, b. Эти точки выбирали над цепью атомов кольцевой структуры минерала.

При проведении расчетов учитывали лишь один ион лития, расположенный на сплошной линии. Однако, использованная расчетная модель не обладает симметрией, наблюдающейся в реальных кристаллах. На рис. 2 приведен график распределения суммарной энергии модельной системы вдоль грани, содержащий ион Al на одном из концов.

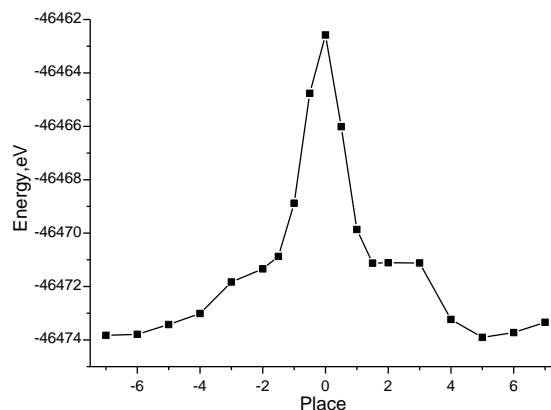


Рис. 2. Энергия система от зависимости точки расположения иона.

В положении «0» ион располагается наиболее близко к атому кислорода, имеющего частичный отрицательный заряд. Однако, в области атома кислорода оказывается максимальный энергетический барьер для перехода положительных ионов из одной кольцевой структуры глинистого минерала в другую.

Переход катиона через потенциальный барьер возможен лишь через область низкой энергии. Как показано на рисунке 2, области на грани кольцевой структуры между точками «-2»÷«2» на рис. 1,b, где потенциальные энергия ниже, расположены симметрично относительно атома кислорода на краях интервал. Это участки между точками «-2»÷«-1,5», и «1,5»÷«2». При диффузии иону лития необходимо преодолеть потенциальный барьер 2,79 и 2,92 эВ.

Оценивали величину коэффициент диффузии в соответствии с формулами (1), (2). Показано, что при переходе катиона через участок «-2»÷«-1,5» коэффициент диффузии составляет  $4,13 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с, а при переходе «1,5»÷«2» -  $1,836 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. Эти результаты значительно отличаются от данных работы [7].

Полученные результаты объясняются тем, что в расчетной модели мигрирует лишь один ион, а соседние ячейки пусты. В реальной ситуации вероятность появления вакансий в соседних узлах незначительна, а вероятность перехода между заполненными ячейками определяется произведением вероятностей одновременно перемещения двух ионов. В дальнейшем, при оценке коэффициента диффузии, будут учтены количество термодинамический равновесных вакансий и вероятность одновременно встречного перехода двух ионов. Поэтому расчетные данные будут ближе к экспериментальным величинам, необходимым для моделирование инженерных барьеров для диффузии РАО.

### **Выводы**

С помощью пакета квантово-химического расчета Hyperchem получено распределение барьера в структуре глинистых минералов, препятствующих свободному перемещению катионов внутри минерала. По этим данным может быть оценена величина коэффициента диффузии.

Показано, что использованный подход применим для оценки эффективности инженерных барьеров в пунктах захоронения РАО.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Pavliuk A.O., Kotlyarevskiy S.G., Bespala E.V. at all. Experience of on-site disposal of production uranium-graphite nuclear reactor // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2018. – V. 184-185. – P. 22–31.
2. Мокров Ю.Г. Алексахин А.И. Мониторинг – основа обеспечения безопасности при выполнении работ по консервации водоёма Карачай // *Радиоактивные отходы*. – 2018. – № 3(4). – С. 60–68.
3. Батук Д.Н., Ширяев А.А., Калмыков С.Н. и др. Взаимодействие U, Np и Pu с коллоидными частицами SiO<sub>2</sub> // *Радиохимия*. – 2012 – Т. 54. – № 6. – С. 522–526.
4. Leng Ya., Henderson M.J., Courtois J. at all. Sorption of plutonium on geological materials associated with a Chinese radioactive waste repository: influence of pH // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2016. – V. 308. – P. 895–903.
5. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.:Наука, 1975. - 460с.
6. Мелких А.В., Повзнер А.А., Шумихина К.А. Основы термодинамики и статистической физики. Екатеринбург: УГТУ, 2009. – С. 23.
7. Melkior T., Yahiaoui S., Thoby D. at all. Diffusion coefficients of alkaline cations in Bure mudrock // *Physics and Chemistry of the Earth*– № 32. – 2007 – С. 453–462.