

УДК 517.958:532.72

О.Ю. ЧЕРНУХА*, В.Є. ГОНЧАРУК**, Ю.І. БІЛУЩАК*, А.Є. ЧУЧВАРА*

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ ПОШИРЕННЯ РАДІОАКТИВНИХ ЗАБРУДНЕНЬ У ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ НАСИЧЕНОГО ҐРУНТУ

*Центр математичного моделювання Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, м. Львів, Україна

**Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна

Анотація. Запропоновано математичні моделі міграції забруднення у ґрунтах з урахуванням двох шляхів переносу частинок з різними коефіцієнтами дифузії – у водному поровому розчині та в адсорбованих на скелеті ґрунту шарах води, а також процесів сорбції-десорбції за дії сталого та кругового джерел забруднення на поверхні ґрунту. Сформульовано крайові задачі гетеродифузії двома шляхами у середовищі з пастками в одно- (вертикальній) і двовимірній (за кругового джерела) постановках у прямокутній та циліндричній системах координат. Розглянуто практично важливі часткові модельні варіанти, отримані на основі фізичних припущень, щодо коефіцієнтів моделі та миттєвого перерозподілу частинок між станами. Розв'язки модельних задач побудовані за допомогою інтегральних перетворень. Розроблено програмне забезпечення та проведений порівняльний аналіз моделей. Показано, що необхідно враховувати різні шляхи міграції частинок та масообмін між станами, тобто процеси сорбції-десорбції.

Ключові слова: моделювання, поверхнєве радіоактивне забруднення, ґрунт, гетеродифузія, пастка, програмне забезпечення, чорнобильська катастрофа.

Аннотация. Предложены математические модели миграции загрязнения в почвах с учетом двух путей переноса частиц с различными коэффициентами диффузии – в водном поровом растворе и в адсорбированных на скелете ґрунта слоях воды, а также процессов сорбции-десорбции при действии постоянного и кругового источников загрязнения на поверхности почвы. Сформулированы краевые задачи гетеродиффузии двумя путями в среде с ловушками в одно- (вертикальной) и двухмерной (из кругового источника) постановках в прямоугольной и цилиндрической системах координат. Рассмотрены практически важные частные модельные варианты, полученные на основе физических предположений относительно коэффициентов модели и мгновенного перераспределения частиц между состояниями. Решения модельных задач построены с помощью интегральных преобразований. Разработано программное обеспечение и проведен сравнительный анализ моделей. Показано, что необходимо учитывать различные пути миграции частиц и массообмен между состояниями, то есть процессы сорбции-десорбции.

Ключевые слова: моделирование, поверхностное радиоактивное загрязнение, почва, гетеродиффузия, ловушка, программное обеспечение, чернобыльская катастрофа.

Abstract. Mathematical models of contaminant migration in soils taking into account two ways for particle transport with different diffusion coefficients, namely, in water porous solution and adsorbed water layers on ground skeleton, as well as the processes of sorption-desorption under action of contamination on soil surface are proposed. The initial-boundary value problem of heterodiffusion by two ways in a medium with traps is formulated in one- (vertical) and two-dimensional (from circular source) statements in rectangular and cylindric coordinates. Practically important partial variants of the model are considered on the basis of physical assumptions in regard to the model coefficients and instantaneous redistribution of admixture particles between states. Solutions of the model problems are constructed by integral transformations. It is designed software and comparative analysis is carried out. It is shown that different ways of admixture particle migration have to be taken into consideration as well as mass exchange between states, i.e. the processes of sorpsion-desorption.

Keywords: *modelling, surface contamination, soil, heterodiffusion, trap, software, Chernobyl disaster.*

1. Вступ

Міграція радіоактивних речовин, які потрапили на поверхню землі, призводить до забруднення рослин, водойм, річок і ґрунтових вод. Поширення забруднень у довкіллі значною мірою визначається процесами поверхневого змиву та подальшої дифузії. При цьому процеси поверхневого перерозподілу забруднень є на декілька порядків швидшими, ніж процеси дифузії [1].

Оцінка захищеності ґрунтових вод у випадку попадання забруднюючих речовин тісно пов'язана із модельним уявленням про перерозподіл домішкових частинок у приповерхневих шарах Землі [2]. Важливий практичний інтерес, зокрема, становить випадок повністю зволжених приповерхневих шарів, коли пори середовища майже повністю заповнені водою (ґрунтовим розчином), а домішкові частинки в рамках довільно вибраної малої області перебувають у фізично різних станах, що істотно впливає на перерозподіл цієї речовини. Внаслідок цього процес просторового перенесення техногенних домішок відбувається декількома шляхами та супроводжується локальними переходами з одного шляху міграції на інший (процесами типу сорбції-десорбції) [3, 4].

Закономірності просторового перерозподілу домішок у значній мірі залежать від фізико-хімічного стану [5], в якому перебувають частинки, процесів їхньої локальної трансформації у системі «ґрунт-вода», структурних особливостей середовища та різних зовнішніх факторів. Оцінка ступеня забрудненості природного середовища та прогноз щодо поширення шкідливих домішок є актуальними та важливими проблемами охорони довкілля й безпеки життєдіяльності людини. У зв'язку з цим метою роботи є побудова адекватних фізико-математичних моделей переносу шкідливих речовин у приповерхневих шарах Землі, проведення кількісних досліджень переносу радіонуклідів у ґрунтах та розробка на цій основі ефективних методик оцінки і прогнозування динаміки забрудненості природного середовища.

Радіонукліди у ґрунті в основному перебували у таких фізико-хімічних формах: у складі паливних частинок, а також водорозчинній, обмінно-сорбованій та фіксованій у твердій фазі формах. У результаті зовнішніх чинників, наприклад, опадів чи життєдіяльності живих організмів, між різними формами радіонуклідів проходять різноманітні обмінні процеси, що приводять до трансформації однієї форми в іншу. Гравітаційно рухомі фракції радіонуклідів: водорозчинна та іонно-сорбована, утворилася в результаті вилугування радіонуклідів з паливомісних, так званих «гарячих», частинок. Необмінно-сорбована (фіксована) форма утворилася у результаті вилугування з «гарячих» макрочастинок радіонуклідів і подальшою їх фіксацією твердою фазою ґрунту. Причина фіксації – взаємодія іонів радіонуклідів з кристалічною ґраткою деяких компонентів глинистих матеріалів.

За швидкостями міграції виділяють, як правило, дві групи радіоактивних частинок – іони, які знаходяться у поровому розчині, та іони, частково зв'язані в адсорбованій воді на поверхні скелета ґрунту або зв'язані безпосередньо зі скелетом ґрунту.

У багатьох випадках достатньо виділити три фізично різні стани домішкових частинок, які відповідають їхньому знаходженню в області гравітаційно рухомого водного порового розчину, шарах адсорбованої і зв'язаної зі скелетом води та області самого скелета (рис. 1). У цих станах частинки мають різну рухливість, характеризуються різними коефіцієнтами концентраційного розширення тощо.

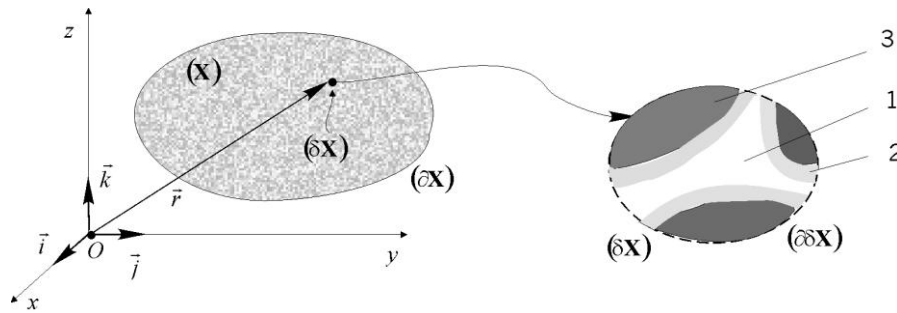


Рис. 1. Характерна структура фізично малого елемента тіла. Область 1 займає водний поровий розчин, область 2 – адсорбовані на скелеті ґрунту шари води, 3 – скелет ґрунту

2. Математичні моделі масоперенесення радіонуклідів у ґрунтах

Математична модель гетеродифузії двома шляхами у тілі з пастками побудована методами термодинаміки нерівноважних процесів з використанням представлень механіки суцільного середовища. Частинкам забруднення одного хімічного виду, якщо вони знаходяться у гравітаційно рухомому поровому розчині або в адсорбованих на внутрішній поверхні шарах води, відповідають різні шляхи дифузії, а в об'ємі скелета ґрунту – пастки. При макроскопічному описі частинки у цих станах розглядаються як термодинамічні компоненти системи. Приймалась гіпотеза локальної термодинамічної рівноваги і знаходились лінійні рівняння стану. Формулювались балансові співвідношення, які відповідають законам збереження і балансу маси, імпульсу та енергії. З рівнянь балансу ентропії записано кінетичні рівняння моделі.

Після лінеаризації отримано таку ключову систему рівнянь моделі: рівняння гетеродифузії домішкової речовини у середовищі з пастками:

$$\rho \frac{dc_1}{d\tau} = \vec{\nabla} \cdot (D_{11} \vec{\nabla} c_1 + D_{12} \vec{\nabla} c_2) + \lambda_{11}^* c_1 + \lambda_{12}^* c_2, \quad (1a)$$

$$\rho \frac{dc_2}{d\tau} = \vec{\nabla} \cdot (D_{21} \vec{\nabla} c_1 + D_{22} \vec{\nabla} c_2) + \lambda_{21}^* c_1 + \lambda_{22}^* c_2 + \lambda_{23}^* c_3, \quad (1б)$$

$$\rho \frac{dc_3}{d\tau} = \lambda_{32}^* c_2 + \lambda_{33}^* c_3; \quad (1в)$$

рівняння дифузії частинок води:

$$\rho \frac{dc_4}{d\tau} = \vec{\nabla} \cdot (D_{44} \vec{\nabla} c_4); \quad (1г)$$

рівняння теплопровідності:

$$\rho \frac{c_p}{T_0} \frac{dt}{d\tau} = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} t) + Q_H; \quad (1д)$$

рівняння руху і нерозривності:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{d\tau} = -\vec{\nabla} \rho + \rho \vec{g}, \quad \frac{d\rho}{d\tau} = -\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v}; \quad (1е)$$

де c_k – масова концентрація, індекс $k = \overline{1,5}$ відмічає відповідні величини для частинок домішкової речовини одного хімічного виду у поровому розчині ($k=1$), поверхні ($k=2$) і об'ємі скелета ($k=3$), самого розчину ($k=4$) та скелета ($k=5$); D_{ij} – коефіцієнти дифузії;

$v = 1/\rho$ – питомий об’єм, ρ – густина; $\vec{\nabla}$ – оператор Гамільтона, крапкою позначено скалярний добуток; $c_p = T_0(\partial s/\partial T)_p$ – питома теплоємність при постійному тиску; τ – час, T_0 – абсолютна температура в початковий момент; Q_H – некомпенсоване тепло [6, 7]; κ , κ^p , κ_l – коефіцієнти теплопровідності; \vec{g} – масова густина потенціальної і консервативної сили; \vec{v}_k – швидкість компоненти k по відношенню до точок ейлерового простору; λ_{ij}^* – концентраційні коефіцієнти інтенсивності процесів переходу з одного шляху міграції на інший $i, j = 1, 3$.

Для отримання простіших математичних моделей використаємо умови локальної термодинамічної рівноваги між різними станами домішкових частинок, що відповідає миттєвому перерозподілу частинок між відповідними станами. Так, якщо виконується умова локальної термодинамічної рівноваги між другим та третім станами домішки, то перенос домішкових частинок підпорядковується системі рівнянь гетеродифузії:

$$\rho \frac{dc_1}{d\tau} = \vec{\nabla} \cdot (D_{11} \vec{\nabla} c_1 + D_{12}^{(e)} \vec{\nabla} c_2^{(e)}) - k_1 c_1 + k_2 c_2^{(e)}, \quad (2a)$$

$$\rho \frac{dc_2^{(e)}}{d\tau} = \vec{\nabla} \cdot (D_{21} \vec{\nabla} c_1 + D_{22}^{(e)} \vec{\nabla} c_2^{(e)}) + k_1 c_1 - k_2 c_2^{(e)}, \quad (2б)$$

де $c_2^{(e)} = c_2 + c_3$, а ефективні коефіцієнти набувають вигляду

$$D_{12}^{(e)} = \frac{\lambda_{33}^* D_{12}}{\lambda_{33}^* - \lambda_{32}^*}, \quad D_{22}^{(e)} = \frac{\lambda_{33}^* D_{22}}{\lambda_{33}^* - \lambda_{32}^*}.$$

Якщо виконується умова локальної термодинамічної рівноваги між першим та другим станами домішки, то перенос домішкових частинок підпорядковується системі рівнянь дифузії у середовищі з пастками:

$$\rho \frac{dc_1^{(e)}}{d\tau} = \vec{\nabla} \cdot (D_1^{(e)} \vec{\nabla} c_1^{(e)}) - \bar{k}_1 c_1^{(e)} + k_3 c_3, \quad (3a)$$

$$\rho \frac{dc_3}{d\tau} = \bar{k}_1 c_1^{(e)} - k_3 c_3, \quad (3б)$$

тут $c_1^{(e)} = c_1 + c_2$, $D_1^{(e)} = \frac{\lambda_{21}^*(D_{11} + D_{21}) + \lambda_{11}^*(D_{12} + D_{22})}{\lambda_{11}^* + \lambda_{21}^*}$, $\bar{k}_1 = \lambda_{11}^* \frac{\lambda_{12}^* + \lambda_{22}^*}{\lambda_{11}^* + \lambda_{21}^*}$, $k_3 = \lambda_{23}^* = -\lambda_{33}^*$.

Якщо виконується умова локальної термодинамічної рівноваги між усіма станами домішки, то міграція домішкових частинок підпорядковується рівнянню дифузії в середовищі з ефективними характеристиками:

$$\rho \frac{dc_{ef}}{d\tau} = \vec{\nabla} \cdot (D_{ef} \vec{\nabla} c_{ef}), \quad (4)$$

тут $c_{ef} = c_1^{(e)} + c_3 = c_1 + c_2 + c_3$, $D_{ef} = \frac{k_2(D_{11} + D_{21}) + k_1(D_{12}^{(e)} + D_{22}^{(e)})}{k_1 + k_2}$.

Залежно від властивостей конкретного радіонукліда і переважаючих його фізико-хімічних форм, у даному типі ґрунту для дослідження міграції радіонуклідів у природних об’єктах вибирається та чи інша математична модель. Кожна математична модель повинна враховувати найбільш суттєві ефекти та параметри дослідження для конкретного випадку.

Кількісний опис процесів для вертикального масопереносу (одновимірний просторовий випадок) зводиться до розв'язання рівнянь (1)–(4) при відповідних умовах на концентрації c_i ($i=1,2,3$) на границях середовища і в початковий момент часу. Постановки крайових задач здійснено для шару ξ_0 у безрозмірній формі, де

$$t = k_2 \tau; \xi^{(\alpha)} = (k_2/D_1)^{1/2} x^{(\alpha)}, \alpha = \overline{1,3}, \xi_0 = (k_2/D_1)^{1/2} x_0. \quad (5)$$

У випадку одновимірної (вертикальної) гетеродифузії у середовищі з пастками система рівнянь (1а)–(1в) набуває вигляду

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= \frac{\partial^2 c_1}{\partial \xi^2} + d_1 \frac{\partial^2 c_2}{\partial \xi^2} - a c_1 + c_2, \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= d_2 \frac{\partial^2 c_1}{\partial \xi^2} + d \frac{\partial^2 c_2}{\partial \xi^2} + a c_1 - (1 + a_2) c_2 + a_1 c_3, \\ \frac{\partial c_3}{\partial t} &= a_2 c_2 - a_1 c_3. \end{aligned}$$

Тут $d = \frac{D_2}{D_1}$, $d_1 = \frac{D_3}{D_1}$, $d_2 = \frac{D_4}{D_1}$, $a = \frac{k_1}{k_2}$, $a_1 = \frac{k_3}{k_2}$, $a_2 = \frac{k_4}{k_2}$.

Прийнято, що в початковий момент часу у шарі ґрунту відсутня забруднююча речовина, тобто

$$c_1|_{t=0} = c_2|_{t=0} = c_3|_{t=0} = 0. \quad (6)$$

З моменту $t > 0$ на поверхні $\xi = 0$ підтримуються постійні значення сумарної концентрації c_0 , на нижній границі шару $\xi = \xi_0$ домішкова речовина відсутня, а саме

$$c_1|_{\xi=0} = \alpha c_0, \quad c_2|_{\xi=0} = (1 - \alpha) c_0; \quad c_1|_{\xi=\xi_0} = c_2|_{\xi=\xi_0} = 0. \quad (7)$$

Тут α – параметр задачі ($0 \leq \alpha \leq 1$), який задає частку радіонуклідів, що з поверхні потрапляють на швидкий шлях дифузії (у рідину). Цей параметр у більшості випадків невідомий і повинен визначатися з додаткових умов. Так, при $\alpha = 1$ всі частинки попадають у водний розчин.

Аналітичні розв'язки рівнянь для різних модельних варіантів (1)–(4) за крайових умов (6)–(7) отримано методом інтегральних перетворень Лапласа і Фур'є. В результаті отримуємо для концентрацій $c_i(t, \xi)$:

$$\begin{aligned} c_1 &= \alpha c_0 \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} \sin y_n \xi \left\{ P_3 s' + s^* (s_2 - s_3) \left(\alpha s_1^2 + P_1 s_1 + P_2 + \frac{P_3}{s_1} \right) e^{s_1 t} + \right. \\ &\quad \left. + s^* (s_3 - s_1) \left(\alpha s_2^2 + P_1 s_2 + P_2 + \frac{P_3}{s_2} \right) e^{s_2 t} + s^* (s_1 - s_2) \left(\alpha s_3^2 + P_1 s_3 + P_2 + \frac{P_3}{s_3} \right) e^{s_3 t} \right\}, \\ c_2 &= (1 - \alpha) c_0 \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} \sin y_n \xi \left\{ P_3 s' + s^* (s_2 - s_3) \left((1 - \alpha) s_1^2 + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + P_1 s_1 + P_2 + \frac{P_3}{s_1} \right) e^{s_1 t} + s^* (s_3 - s_1) \left((1 - \alpha) s_2^2 + P_1 s_2 + P_2 + \frac{P_3}{s_2} \right) e^{s_2 t} + \right. \\ &\quad \left. + s^* (s_1 - s_2) \left((1 - \alpha) s_3^2 + P_1 s_3 + P_2 + \frac{P_3}{s_3} \right) e^{s_3 t} \right\}, \end{aligned}$$

$$+s^*(s_1 - s_2) \left\{ (1 - \alpha)s_3^2 + P_1's_3 + P_2' + \frac{P_3'}{s_3} \right\} e^{s_3 t},$$

$$c_3 = a_2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} \sin y_n \xi \left\{ P_3''s' + s^*(s_2 - s_3) \left(2(1 - \alpha)s_1 + P_2'' + \frac{P_3''}{s_1} \right) e^{s_1 t} + \right.$$

$$\left. + s^*(s_3 - s_1) \left(2(1 - \alpha)s_2 + P_2'' + \frac{P_3''}{s_2} \right) e^{s_2 t} + s^*(s_1 - s_2) \left(2(1 - \alpha)s_3 + P_2'' + \frac{P_3''}{s_3} \right) e^{s_3 t} \right\}.$$

Тут

$$P_1 = 2 + y_n^2(\alpha d_1^* - d_1) + \alpha(a_1 + a_2 - a - 1),$$

$$P_2 = y_n^2[d(1 + \alpha(a_1 - a - 1)) - \alpha_2 d_1] - \alpha a a_2 + a_1(1 + \alpha_1), \quad P_3 = a_1 \alpha_1 d_1^* y_n^2,$$

$$P_1' = y_n^2(1 - \alpha d_2^*) + (1 - \alpha)(a_1 - a_2) + a + \alpha_1,$$

$$P_2' = y_n^2[d_2(\alpha \alpha - 1) + \alpha_1 + (1 - \alpha)(a_1 - a_2)] -$$

$$-(1 - \alpha)a a_2 + a_1(a + \alpha_1), \quad P_3' = a_1 \alpha_1 d_2^* y_n^2, \quad P_2'' = a_2(\alpha + (1 - \alpha)d)y_n^2,$$

$$P_3'' = a_2 \left((1 - \alpha)d^* y_n^2 + (1 - \alpha)d_a + \alpha_2 + \alpha_1 d_2 \right) y_n^2, \quad s^* = \frac{1}{(s_1 - s_2)(s_2 - s_3)(s_3 - s_1)}, \quad s' = \frac{1}{s_1 s_2 s_3},$$

$$s_1 = -\frac{\eta_1}{3} + 2\sqrt{-p/3} \cos(\beta/3), \quad s_{2,3} = -\frac{\eta_1}{3} + 2\sqrt{-p/3} \cos\left(\frac{\beta}{3} \pm \frac{\pi}{3}\right),$$

$$\text{де } \cos \beta = -\frac{q}{2\sqrt{-(p/3)^3}}.$$

Відмітимо, що отримані вирази для концентрації домішкової речовини у трьох різних станах мають однакову структуру. Члени, які не залежать від часу і визначають асимптотичну поведінку, та члени, що по-різному залежать від часової змінної, при цьому ця залежність близька до поведінки функції *erfc*.

У наведених формулах присутні доданки, що повільно збігаються, а саме ті, які визначають асимптотику розв'язку при $t \rightarrow \infty$. Просумуємо їх окремо. У виразі для концентрації домішки в поровому розчині маємо член

$$I_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} P_3 s' \sin y_n \xi = \frac{2c_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{P_3}{n\eta_3} \sin y_n \xi.$$

Після відповідних перетворень його можна представити таким чином:

$$I_1 = -d_1^* \frac{\alpha_1}{d_a} \frac{2c_0 \xi_0^2}{\pi^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin y_n \xi}{n(n^2 + \bar{\eta}^2)},$$

де ряд можна просумувати [8]. В результаті маємо

$$I_1 = -\frac{c_0 d_1^* \alpha_1}{d_a} \left[1 - \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\text{sh } \eta(\xi_0 - \xi)}{\text{sh } \eta \xi_0} \right]. \quad (8)$$

Після аналогічних перетворень для члена, який визначає асимптотику концентрації частинок в адсорбованих на скелеті ґрунту шарах води, одержимо

$$I_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} P'_3 s' \sin y_n \xi = \frac{c_0 d_2^* \alpha_1}{d_a} \left[1 - \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\text{sh } \eta(\xi_0 - \xi)}{\text{sh } \eta \xi_0} \right]. \quad (9)$$

Оскільки при $t \rightarrow \infty$ $c_3(\xi) = bc_2(\xi)$, то, використовуючи вираз (9), отримаємо

$$I_3 = b \frac{c_0 d_2^* \alpha_1}{d_a} \left[1 - \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\text{sh } \eta(\xi_0 - \xi)}{\text{sh } \eta \xi_0} \right]. \quad (10)$$

Із урахуванням формул (8)–(10) запишемо:

розподіл концентрації домішок у водному поровому розчині:

$$\begin{aligned} c_1(t, \xi) = & \alpha c_0 \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0} \right) + \frac{c_0 d_1^* \alpha_1}{d_a} \left[1 - \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\text{sh } \eta(\xi_0 - \xi)}{\text{sh } \eta \xi_0} \right] + \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} s^* \sin y_n \xi \left\{ (s_2 - s_3) \left(\alpha s_1^2 + P_1 s_1 + P_2 + \frac{P_3}{s_1} \right) e^{s_1 t} + (s_3 - s_1) \left(\alpha s_2^2 + \right. \right. \\ & \left. \left. + P_1 s_2 + P_2 + \frac{P_3}{s_2} \right) e^{s_2 t} + (s_1 - s_2) \left(\alpha s_3^2 + P_1 s_3 + P_2 + \frac{P_3}{s_3} \right) e^{s_3 t} \right\}; \end{aligned} \quad (11a)$$

розподіл концентрації домішкової речовини, яка мігрує в адсорбованих на внутрішній поверхні скелета ґрунту шарах води:

$$\begin{aligned} c_2(t, \xi) = & (1 - \alpha) c_0 \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0} \right) + \frac{c_0 d_2^* \alpha_1}{d_a} \left[1 - \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\text{sh } \eta(\xi_0 - \xi)}{\text{sh } \eta \xi_0} \right] + \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} s^* \sin y_n \xi \left\{ (s_2 - s_3) \left((1 - \alpha) s_1^2 + P'_1 s_1 + P'_2 + \frac{P'_3}{s_1} \right) e^{s_1 t} + (s_3 - s_1) \left((1 - \alpha) s_2^2 + \right. \right. \\ & \left. \left. + P'_1 s_2 + P'_2 + \frac{P'_3}{s_2} \right) e^{s_2 t} + (s_1 - s_2) \left((1 - \alpha) s_3^2 + P'_1 s_3 + P'_2 + \frac{P'_3}{s_3} \right) e^{s_3 t} \right\}; \end{aligned} \quad (11б)$$

розподіл концентрації частинок в об'ємі скелета ґрунту (пастках):

$$\begin{aligned} c_3(t, \xi) = & \frac{c_0 d_2^* \alpha_1 b}{d_a} \left[1 - \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\text{sh } \eta(\xi_0 - \xi)}{\text{sh } \eta \xi_0} \right] + \\ & + a_2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} s^* \sin y_n \xi \left\{ (s_2 - s_3) \left(2(1 - \alpha) s_1 + P''_2 + \frac{P''_3}{s_1} \right) e^{s_1 t} + \right. \\ & \left. + (s_3 - s_1) \left(2(1 - \alpha) s_2 + P''_2 + \frac{P''_3}{s_2} \right) e^{s_2 t} + (s_1 - s_2) \left(2(1 - \alpha) s_3 + P''_2 + \frac{P''_3}{s_3} \right) e^{s_3 t} \right\}; \end{aligned} \quad (11в)$$

розподіл сумарної концентрації домішки в середовищі з двома шляхами міграції і наявністю пасток для домішкових частинок:

$$c(t, \xi) = c_0 \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0} \right) + B^* \left[1 - \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\text{sh } \eta(\xi_0 - \xi)}{\text{sh } \eta \xi_0} \right] +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} s^* \sin y_n \xi \left\{ (s_2 - s_3) \left(s_1^2 + B_1^* s_1 + B_2^* + \frac{B_3^*}{s_1} \right) e^{s_1 t} + (s_3 - s_1) (s_2^2 + \right. \\
& \left. + B_1^* s_2 + B_2^* + \frac{B_3^*}{s_2} \right) e^{s_2 t} + (s_1 - s_2) \left(s_3^2 + B_1^* s_3 + B_2^* + \frac{B_3^*}{s_3} \right) e^{s_3 t} \right\}, \quad (11\Gamma)
\end{aligned}$$

де $B^* = \frac{c_0 \alpha_1}{d_a} (d_1^* + (1+b)d_2^*)$, $B_1^* = P_1 + P' + 2a_2(1-\alpha)$, $B_i^* = P_i + P'_i + P''_i$, $i = 2, 3$.

Таким чином, у наведених формулах виділені асимптотичні складові. Зазначимо, що отримані залежності суттєво відрізняються від класичних (лінійних), які знаходять з розв'язку незв'язаної системи рівнянь гетеродифузії або з поодиноким рівнянням з ефективними характеристиками. Причому доданки типу $\text{sh } \eta(\xi_0 - \xi) / \text{sh } \eta \xi_0$ вносять суттєвий вклад у розподіл концентрацій у приповерхневому шарі і показують збільшення концентрації радіонуклідів біля границі ґрунту.

При оцінці інтенсивності забруднення домішковими частинками водоносних горизонтів важливими характеристиками є величини потоків у рідкій фазі, в адсорбованих на скелеті ґрунту шарах води та їхня сума. Виходячи з формул (1а), (1б), запишемо їх для даного випадку у вигляді

$$J_1 = -D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} - D_3 \frac{\partial c_2}{\partial x}, \quad J_2 = -D_4 \frac{\partial c_1}{\partial x} - D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x}$$

і, використовуючи формули (5), представимо через безрозмірні змінні:

$$\begin{aligned}
J_1 &= -(k'_2 D_1)^{1/2} \left[\frac{\partial c_1}{\partial \xi} + d_1 \frac{\partial c_2}{\partial \xi} \right], \\
J_2 &= -(k'_2 D_1)^{1/2} \left[d_2 \frac{\partial c_1}{\partial \xi} + d \frac{\partial c_2}{\partial \xi} \right].
\end{aligned}$$

При цьому сумарний потік домішки $J = J_1 + J_2$ через поверхню $\xi = \xi^*$ приймає вигляд

$$J_*(t) = -(k'_2 D_1)^{1/2} \left[d_2^* \frac{\partial c_1}{\partial \xi} + d_1^* \frac{\partial c_2}{\partial \xi} \right]_{\xi=\xi^*}.$$

Підставляючи в останнє співвідношення вирази для концентрацій (11а) і (11б), знайдемо потік через поверхню $\xi = \xi^*$ в середовищі з двома шляхами міграції:

$$\begin{aligned}
J_*(t) &= c_0 \xi_0 (k'_2 D_1)^{1/2} \left\{ v_1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(y_n \xi^*) s^* \left[(s_2 - s_3) (v_1 s_1^2 + v_2 s_1 + v_3) e^{s_1 t} + \right. \right. \\
& \left. \left. + (s_3 - s_1) (v_1 s_2^2 + v_2 s_2 + v_3) e^{s_2 t} + (s_1 - s_2) (v_1 s_3^2 + v_2 s_3 + v_3) e^{s_3 t} \right] \right\},
\end{aligned}$$

де $v_1 = A_d$, $v_i = (1+d_2^*)P_i + (d+d_1^*)P'_i$, $i = 2; 3$.

Наведемо вираз для сумарного потоку домішки через нижню границю досліджуваного шару $\xi = \xi_0$:

$$J_0(t) = c_0 \xi_0 (k'_2 D_1)^{1/2} \left\{ v_1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n s^* \left[(s_2 - s_3) (v_1 s_1^2 + v_2 s_1 + v_3) e^{s_1 t} + \right. \right.$$

$$+(s_3 - s_1)(\nu_1 s_2^2 + \nu_2 s_2 + \nu_3)e^{s_2 t} + (s_1 - s_2)(\nu_1 s_3^2 + \nu_2 s_3 + \nu_3)e^{s_3 t} \Big]. \quad (12)$$

Відмітимо, що у формулах для потоків наявний доданок, який не залежить від часо-вої змінної і визначає поведінку потоків при $\tau \rightarrow \infty$. Вирази для цих членів містять порядок з коефіцієнтами дифузії також кінетичні коефіцієнти, які характеризують взаємопереходи частинок. У результаті вони можуть бути використані для оцінки цих коефіцієнтів та інтерпретації експериментальних даних, що відповідають стаціонарним умовам.

Певний інтерес представляє величина

$$Q_* = \int_0^{t^*} J_*(t) dt, \quad (13)$$

яка визначає кількість домішкової речовини, що за час t^* пройшла через одиницю площі поверхні $\xi = \xi^*$. Підставляючи вираз для сумарного потоку (12), отримаємо

$$Q_* = c_0 \xi_0 (k_2' D_1)^{1/2} \left\{ \nu_1 t^* - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(y_n \xi^*) s^* \left[\frac{s_2 - s_3}{s_1} (\nu_1 s_1^2 + \nu_2 s_1 + \nu_3)(e^{s_1 t^*} - 1) + \frac{s_3 - s_1}{s_2} (\nu_1 s_2^2 + \nu_2 s_2 + \nu_3)(e^{s_2 t^*} - 1) + \frac{s_1 - s_2}{s_3} (\nu_1 s_3^2 + \nu_2 s_3 + \nu_3)(e^{s_3 t^*} - 1) \right] \right\}.$$

Числовий аналіз отриманих закономірностей (11а)–(11в) показує, що з часом проходить суттєве накопичення домішкових частинок у пастках (в об'ємі монокристалів ґрунту). Причому, якщо при малих часах відбувається різке зростання сумарної концентрації частинок у приповерхневому шарі, то зі збільшенням часового проміжку максимум розподілу сумарної концентрації зсувається у глибину ґрунту.

Фізичні значення характеристик домішкових частинок та ґрунту впливають тільки на величину сумарної концентрації, та їхня зміна не приводить до якісної зміни поведінки концентраційних залежностей. Так, чим більше домішки з поверхні ґрунту попаде в адсорбовані на скелеті ґрунту шари води, тим більша концентрація забруднення. Збільшення сумарної концентрації домішки відбувається також при зменшенні коефіцієнта дифузії d , при збільшенні інтенсивностей переходу частинок з порового розчину в адсорбовані на скелеті ґрунту шари води a та з адсорбованих шарів в об'єм монокристалів ґрунту a_2 та зменшенні інтенсивності зворотного переходу a_1 .

Розв'язання крайової задачі (2), (6), (7) здійснюємо за тією самою методикою. В результаті отримаємо:

розподіл концентрації у водному поровому розчині:

$$c_1(t, \xi) = \alpha c_0 \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0} \right) - \frac{A_2 c_0}{d_a} \left[1 - \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\text{sh } \eta(\xi_0 - \xi)}{\text{sh } \eta \xi_0} \right] - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} \frac{\sin y_n \xi}{(s_1 - s_2)} \left[\left(\alpha s_1 + A_1 + \frac{A_2}{s_1} \right) e^{s_1 t} - \left(\alpha s_2 + A_1 + \frac{A_2}{s_2} \right) e^{s_2 t} \right]; \quad (14a)$$

розподіл концентрації домішки в адсорбованих шарах води:

$$c_2(t, \xi) = (1-\alpha)c_0 \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right) + \frac{B_2 c_0}{d_a} \left[1 - \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\text{sh } \eta(\xi_0 - \xi)}{\text{sh } \eta \xi_0}\right] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} \frac{\sin y_n \xi}{(s_1 - s_2)} \left[\left(-(1-\alpha)s_1 + B_1 + \frac{B_2}{s_1} \right) e^{s_1 t} - \left(-(1-\alpha)s_2 + B_1 + \frac{B_2}{s_2} \right) e^{s_2 t} \right]; \quad (14\text{б})$$

розподіл суми концентрацій у середовищі:

$$c(t, \xi) = c_0 \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right) + \frac{A_2^* c_0}{d_a} \left[1 - \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\text{sh } \eta(\xi_0 - \xi)}{\text{sh } \eta \xi_0}\right] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} \frac{\sin y_n \xi}{(s_1 - s_2)} \left[\left(s_1 + A_1^* + \frac{A_2^*}{s_1} \right) e^{s_1 t} - \left(s_2 + A_1^* + \frac{A_2^*}{s_2} \right) e^{s_2 t} \right], \quad (14\text{в})$$

де $A_1^* = B_1 - A_1$, $A_2^* = B_2 - A_2$, $A_1 = \alpha(1+a) + d_{1\alpha} y_n^2$, $A_2 = \alpha_1 d_1^* y_n^2$, $B_1 = -(1-\alpha)(1+a) + d_{2\alpha} y_n^2$, $B_2 = \alpha_1 d_2^* y_n^2$, $\eta = \sqrt{d_a / d^*}$, $d^* = d - d_1 d_2$, $d_{1\alpha} = \alpha d - (1-\alpha)d_1$, $d_{2\alpha} = \alpha d_2 - (1-\alpha)$, $s_{1,2} = -\eta_1 / 2 \pm \delta$, $\delta = [(\eta_1 / 2)^2 - \eta_2 y_n^2]^{1/2}$, $\eta_1 = 1 + a + (1+d)y_n^2$, $\eta_2 = d_a + d^* y_n^2$.

У випадку, коли в середовищі виконується умова локальної рівноваги щодо процесів переходу домішкових частинок між водним поровим розчином та адсорбованими на скелеті ґрунту шарами води, то, нехтуючи конвективною складовою, маємо таку систему рівнянь дифузії домішкової речовини у середовищі з пастками:

$$\frac{\partial c_1^{(e)}}{\partial t} = d_1^{(e)} \frac{\partial^2 c_1^{(e)}}{\partial \xi^2} - a c_1^{(e)} + a_3 c_3, \quad \frac{\partial c_3}{\partial t} = a c_1^{(e)} - a_3 c_3, \quad (15)$$

де $d_1^{(e)} = D_1^{(e)} / (\rho D_1)$, $a_3 = k_3 / (\rho k_2')$.

У цьому випадку крайові умови мають вигляд: у початковий момент часу

$$c_1^{(e)}|_{t=0} = c_3|_{t=0} = 0 \quad (16)$$

і на границях шару

$$c_1^{(e)}|_{\xi=0} = c_0, \quad c_1^{(e)}|_{\xi=\xi_0} = 0. \quad (17)$$

Тоді розв'язок задачі (15)–(17) запишеться у вигляді:

розподіл концентрації домішки у водному поровому розчині:

$$c_1^{(e)}(t, \xi) = c_0 \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} \frac{\sin y_n \xi}{s_1 - s_2} \left[(s_1 + a + a_3) e^{s_1 t} - (s_2 + a + a_3) e^{s_2 t} \right]; \quad (18\text{а})$$

розподіл концентрації частинок у пастках:

$$c_3(t, \xi) = \frac{a}{a_3} c_0 \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} 2c_0 a \xi_0 y_n \frac{\sin y_n \xi}{s_1 - s_2} \left[\frac{1}{s_1} e^{s_1 t} - \frac{1}{s_2} e^{s_2 t} \right]; \quad (18\text{б})$$

розподіл суми концентрацій у такому ефективному середовищі:

$$c(t, \xi) = c_0 \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right) \left(1 + \frac{a}{a_3}\right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} \frac{\sin y_n \xi}{s_1 - s_2} \left[\left(s_1 + a + a_3 - \frac{a\xi_0^2 y_n^2}{s_1}\right) e^{s_1 t} - \left(s_2 + a + a_3 - \frac{a\xi_0^2 y_n^2}{s_2}\right) e^{s_2 t} \right]. \quad (18\text{в})$$

Тут s_1, s_2 – розв'язки рівняння $s^2 + \eta_1 s + \eta_2 = 0$, в якому коефіцієнти

$$\eta_1 = d_1^{(e)} y_n^2 + a + a_3, \quad \eta_2 = a_3 d_1^{(e)} y_n^2.$$

Потік домішкової речовини, яка мігрує в водному поровому розчині з ефективним коефіцієнтом дифузії в середовищі з пастками, можна отримати за формулою

$$J_*(t) = -(k'_2 D_1)^{1/2} d_1^{(e)} \left. \frac{\partial c_1^{(e)}}{\partial \xi} \right|_{\xi=\xi^*}. \quad (19)$$

Підставляючи вираз для концентрації (18) в (19), отримуємо

$$J_*(t) = -\frac{c_0}{\xi_0} d_1^{(e)} (k'_2 D_1)^{1/2} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos y_n \xi^*}{s_1 - s_2} \left[(s_1 + a + a_3) e^{s_1 t} - (s_2 + a + a_3) e^{s_2 t} \right] \right\}. \quad (20)$$

Ефективний коефіцієнт дифузії d_{ef} з урахуванням введених позначень можна подати у вигляді

$$d_{ef} = \frac{D_{ef}}{\rho D_1} = \frac{d_2^* + a d_1^*}{(1+a)} \frac{1}{\rho D_1}. \quad (21)$$

Щоб отримати співвідношення для потоку в ефективному середовищі, можна скористатись формулою (19) з коефіцієнтом дифузії (21). Отже, враховуючи розподіл концентрації забруднення, маємо

$$J_*(t) = -\frac{c_0}{\xi_0} d_{ef} (k'_2 D_1)^{1/2} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-d_{ef} y_n^2 t} \cos y_n \xi^* \right). \quad (22)$$

Тепер розглянемо випадок, якщо у середовищі наявна умова локальної рівноваги між усіма трьома станами:

$$\frac{\partial c_{ef}}{\partial t} = d_{ef} \frac{\partial^2 c_{ef}}{\partial \xi^2}. \quad (23)$$

Вважаємо, що в початковий момент часу задано

$$c_{ef} \Big|_{t=0} = 0 \quad (24)$$

і на границях шару маємо

$$c_{ef} \Big|_{\xi=0} = c_0, \quad c_{ef} \Big|_{\xi=\xi_0} = 0. \quad (25)$$

Розв'язок задачі (23)–(25) запишеться у вигляді

$$c_{ef}(t, \xi) = c_0 \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} e^{-d_{ef} y_n^2 t} \sin y_n \xi. \quad (26)$$

Знайдемо вирази для потоків домішкової речовини через одиницю площі поверхні на деякій глибині $\xi = \xi^*$. Для цієї задачі, відповідно до вигляду рівняння (4) у безрозмірних змінних (5), формула для визначення дифузійного потоку має вигляд (19).

Підставляючи в останнє співвідношення вирази для концентрацій (14а) і (14б), знайдемо потік через поверхню $\xi = \xi^*$ в середовищі за наявної умови локальної термодинамічної рівноваги між другим та третім станами:

$$J_*(t) = -c_0 \xi_0^{-1} (k'_2 D_1)^{1/2} \left\{ A_d + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos y_n \xi^*}{s_1 - s_2} \left[(A_d s_1 + A'_d) e^{s_1 t} - (A_d s_2 + A'_d) e^{s_2 t} \right] \right\}, \quad (27)$$

де $A_d = \alpha d_2^* + (1 - \alpha) d_1^*$, $A'_d = (1 + a) A_d + d^* y_n^2$.

Зокрема, сумарний потік домішкових частинок через нижню поверхню шару $\xi = \xi_0$ запишеться таким чином:

$$J_0(t) = -\frac{c_0}{\xi_0} (k'_2 D_1)^{1/2} \left\{ A_d + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{s_1 - s_2} \left[(A_d s_1 + A'_d) e^{s_1 t} - (A_d s_2 + A'_d) e^{s_2 t} \right] \right\}.$$

Кількість домішкової речовини, що за час t^* пройшла через одиницю площі поверхні $\xi = \xi^*$, визначається за формулою (13). Підставляючи вирази для потоків (20), (22), (27) отримуємо:

для випадку локальної рівноваги між адсорбованими шарами води та пастками для домішкових частинок:

$$Q_* = c_0 \xi_0^{-1} (k'_2 D_1)^{1/2} \left\{ -A_d t^* + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos y_n \xi^*}{s_1 - s_2} \left[\frac{1}{s_1} (A_d s_1 + A'_d) (e^{s_1 t^*} - 1) - \frac{1}{s_2} (A_d s_2 + A'_d) (e^{s_2 t^*} - 1) \right] \right\};$$

у випадку переносу частинок у розчині з ефективним коефіцієнтом дифузії в середовищі з пастками:

$$Q_* = -\frac{c_0}{\xi_0} d_1^{(e)} (k'_2 D_1)^{1/2} \left\{ t^* + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos y_n \xi^*}{s_1 - s_2} \left[\frac{1}{s_1} (s_1 + a + a_3) (e^{s_1 t^*} - 1) - \frac{1}{s_2} (s_2 + a + a_3) (e^{s_2 t^*} - 1) \right] \right\};$$

при наявності в середовищі локальної термодинамічної рівноваги між усіма станами:

$$Q_* = \frac{c_0}{\xi_0} d_{ef} (k'_2 D_1)^{1/2} \left(t^* - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{y_n^2} (e^{-d_{ef} y_n^2 t^*} - 1) \cos y_n \xi^* \right).$$

Отримані вирази для концентрацій, потоків і кількості речовини містять ряд нових невідомих характеристик середовища, зокрема, таких як k'_1 і k'_2 , що визначають інтенсивність переходу частинок між різними шляхами міграції (станами 1 і 2). Ці величини можна знаходити шляхом чисельного експерименту по підгонці розрахункових профілів концентрацій до знайдених експериментально [9] або реалізуючи цільові експериментальні дослідження. Ідея таких експериментів наведена, зокрема, в роботі [10].

Для встановлення основних закономірностей гетеродифузії, зважаючи на використану безрозмірну форму, досліджено залежності розподілів концентрацій і потоків від відповідних характеристик у широких межах. Так, для всіх моделей цього пункту з часом концентрація домішкової речовини у ґрунті суттєво зростає. Наявність у середовищі пас-ток для домішкових частинок збільшує концентрацію забруднення по всій глибині шару. Можливість міграції частинок в адсорбованих шарах води (повільним шляхом) призводить до збільшення забруднення у приповерхневій зоні і різкого спадання концентрації в середині шару, особливо для малих проміжків часу.

Розподіл сумарної концентрації домішкової речовини за моделлю її міграції двома шляхами істотно залежить від таких характеристик середовища, як параметр α , який задає долю домішкових частинок, що попадають з поверхні у водний поровий розчин, та константи рівноваги a , що визначається відношенням кінетичних коефіцієнтів k'_1 і k'_2 процесу переходу частинок, або локально рівноважними значеннями концентрацій, тобто $a = k'_1 / k'_2 = c_2 / c_1$.

При $t \rightarrow \infty$ відмінності між розподілами концентрацій, знайденими за формулами (14) і (26), визначаються виразом

$$c - c_{ef} = A_\infty \left[1 - \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\text{sh } \eta(\xi_0 - \xi)}{\text{sh } \eta \xi_0} \right],$$

де $\eta = \sqrt{d_a / d^*}$ і $A_\infty = c_0 \alpha_1 (d_2^* - d_1^*) d_a^{-1}$, які у випадку $d_1 = d_2 = 0$ даються виразами

$$\eta = (1 + a / d)^{1/2}, \quad A_\infty = c_0 \frac{(1 - d)[\alpha(1 + a) - 1]}{d + a}.$$

Покажемо, що

$$1 - \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{\text{sh } \bar{a}(\xi_0 - \xi)}{\text{sh } \bar{a} \xi_0} \geq 0. \quad (28)$$

Якщо (28) має місце, то тоді повинна виконуватися нерівність

$$\frac{\text{sh } \bar{a}(\xi_0 - \xi)}{\text{sh } \bar{a} \xi_0} \leq \frac{\xi_0 - \xi}{\xi_0},$$

і, оскільки всі члени невід'ємні, то

$$\frac{\text{sh } \bar{a}(\xi_0 - \xi)}{\xi_0 - \xi} \leq \frac{\text{sh } \bar{a} \xi_0}{\xi_0}.$$

Враховуючи розклад

$$\text{sh } x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{2k+1}}{(2k+1)!} = x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \dots,$$

одержимо

$$\bar{a} + \frac{1}{3!} \bar{a}^3 (\xi_0 - \xi)^2 + \frac{1}{5!} \bar{a}^5 (\xi_0 - \xi)^4 + \dots \leq \bar{a} + \frac{1}{3!} \bar{a}^3 \xi_0^2 + \frac{1}{5!} \bar{a}^5 \xi_0^4 + \dots$$

або

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\bar{a}^{2k-2}}{(2k+1)!} (\xi_0 - \xi)^{2k} \leq \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\bar{a}^{2k-2}}{(2k+1)!} \xi_0^{2k}.$$

Оскільки $\xi_0 - \xi \leq \xi_0$, то кожен член ряду з лівої частини нерівності завжди небільший за відповідний член ряду справа, то остання нерівність справедлива, а, значить, виконується і нерівність (28).

При $\alpha = 0$ бачимо, що $A_\infty = -c_0 \frac{1-d}{d+a}$, тобто концентрація $c(t, \xi)$ спадає швидше, ніж ефективна концентрація $c_{ef}(t, \xi)$. Причому для малих значень параметра a (коли a співмірний з d) коефіцієнт A_∞ не міняє свого вигляду, тоді як при $a \gg d$ отримаємо $A_\infty = -c_0(1-d)a^{-1}$, тобто, збільшуючи параметр a , ми тим самим зменшуємо коефіцієнт A_∞ , що наближає концентрацію $c(t, \xi)$ до ефективної.

При $\alpha = 1$ маємо $A_\infty = c_0 a(1-d)(d+a)^{-1}$. Додатний знак коефіцієнта означає, що з ростом ξ концентрація $c(t, \xi)$ спадає повільніше, ніж ефективна концентрація $c_{ef}(t, \xi)$, або обумовлює зростання сумарної концентрації. При великих значеннях параметра a отримаємо $A_\infty = c_0(1-d)$, тобто в цьому випадку коефіцієнт суттєво залежить тільки від d , тоді як при малих a , як і для $\alpha = 0$, A_∞ не змінює свого вигляду.

Поклавши $d = 0$ (випадок пасток), отримаємо

$$c - c_{ef} = c_0 \frac{\alpha(1+a) - 1}{a} \left[1 - \frac{\xi}{\xi_0} \right].$$

Як бачимо, зникає нелінійна частина різниці і лишається тільки лінійна добавка.

У рівноважному випадку $\alpha_p = (1+a)^{-1}$: $A_\infty \equiv 0$. Тобто в усталеному режимі при рівноважному значенні α сумарна концентрація $c(t, \xi)$ співпадає з концентрацією в ефективному середовищі $c_{ef}(t, \xi)$.

З практичної точки зору найбільший інтерес представляють величини сумарних потоків домішкової речовини через задану поверхню. Відношення потоків, визначених у різних наближеннях, що описуються формулами (22) і (27), при $t \rightarrow \infty$ буде

$$\frac{J_\infty}{J_\infty^{ef}} = \frac{A_d}{d_{ef}} = [\alpha + (1-\alpha)d] \frac{1+a}{1+ad},$$

приймаючи $d_1 = d_2 = 0$. При $\alpha = 0$ бачимо, що $J_\infty / J_\infty^{ef} = d(1+a)(1+ad)^{-1}$, тобто при значеннях параметра a , які співмірні з коефіцієнтом d , відношення потоків прямо пропорційне до d , тоді як при $a \gg d$ маємо $J_\infty / J_\infty^{ef} = ad / (1+ad)$. Це означає, що при збільшенні коефіцієнта a в усталеному режимі реальний потік наближається до потоку в ефективному середовищі. При $\alpha = 1$ відношення досліджуваних потоків має вигляд $J_\infty / J_\infty^{ef} = (1+a) / (1+ad)$, звідки видно, що при $a \gg d$ відношення J_∞ / J_∞^{ef} прямує до $1/d$, а при малих значеннях параметра a - до 1. Розглядаючи рівноважне значення $\alpha_p = 1/(1+a)$, бачимо, що $J_\infty / J_\infty^{ef} \equiv 1$.

У випадку середовища з пастками ($d = 0$) маємо $J_\infty / J_\infty^{ef} = \alpha(1+a)$. Звідки для $\alpha = 1$ при великих значеннях a відношення потоків прямує до цього ж параметра, а при $a \rightarrow 0$ J_∞ прямує до J_∞^{ef} . При $\alpha = 0$ відношення потоків в усталеному режимі $J_\infty / J_\infty^{ef} \equiv 0$.

На рис. 2 наведено розподіли сумарних концентрацій (а) та потоків (б) домішкової речовини для моделі: з двома шляхами міграції частинок та пастками (криві 1), гетеродифузії двома шляхами (криві 2), дифузії в середовищі з ефективними

характеристиками та пастками (криві 3), дифузії в середовищі з ефективними характеристиками (криві 4).

При розрахунках прийнято такі значення характеристик середовища: $\xi_0 = 10$, $d_1 = d_2 = 0$, $a_1 = 0,01$, $a_2 = 0,001$ в момент часу $t = 10$.

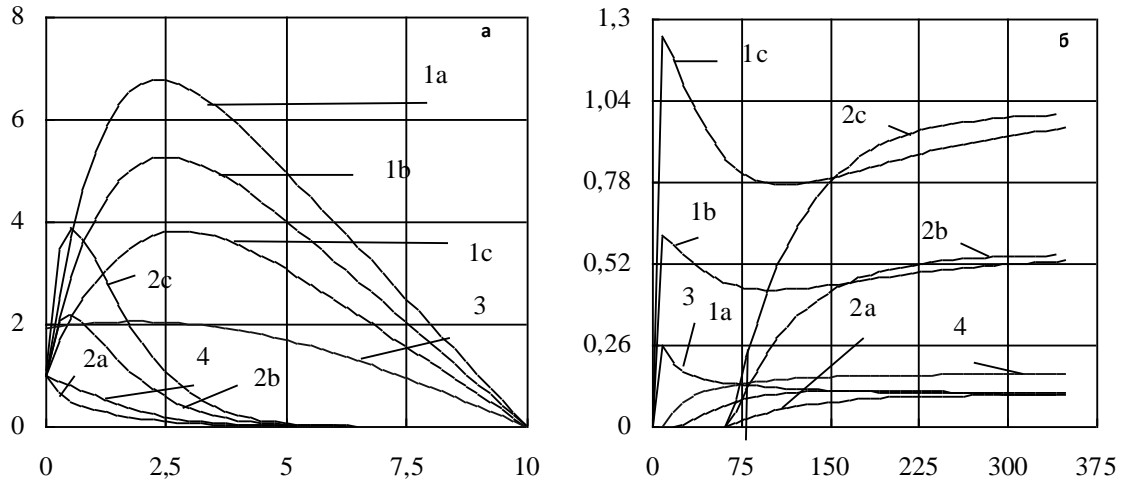


Рис. 2. Порівняльні розподіли концентрацій та потоків для різних модельних випадків у залежності від коефіцієнта α

На рис. 2 (а) вздовж осі ординат відкладено відношення сумарної концентрації до її значення на поверхні шару $c(\xi, t)/c_0$, вздовж осі абсцис – безрозмірну координату ξ . На рис. 2 (б) вздовж осі ординат відкладено величину потоку, віднесеного до $c_0 \xi_0$, а вздовж осі абсцис – безрозмірний час t .

Числові розрахунки показали, що наявність пасток сприяє накопиченню домішки в шарі ґрунту. Суттєвий вплив на профілі концентрації забруднення домішки має коефіцієнт поверхневого розподілу домішкової речовини між водним поровим розчином та адсорбованими шарами води. Коефіцієнт дифузії та інтенсивності процесів сорбції-десорбції впливають на значення концентрації та потоків, але не змінюють їх якісної поведінки.

Встановлено, що механізм проникнення частинок в об'єм скелета ґрунту (пастки) використовується з часом. Наприклад, розподіли концентрації радіонуклідів, характерні для середовища з пастками, вперше відмічені в експериментальних даних через 3,5–4 роки після Чорнобильської аварії.

Зазначимо, що побудова аналітичних розв'язків для концентрацій частинок забруднення у різних станах дала можливість визначити дифузійні потоки та кількість радіонуклідів, що за певний проміжок часу пройшла через задану поверхню ґрунту.

3. Математичні моделі міграції забруднень із кругового джерела на поверхні

Далі розглянемо випадок, коли на поверхні діє кругове джерело забруднення і розглянемо модель гетеродифузії двома шляхами.

Приймемо, що шар товщиною z_0 віднесений до циліндричної системи координат так, що вісь Oz перпендикулярна до його поверхні z_0 .

Нехай у початковий момент часу у ґрунті були відсутні частинки забруднення:

$$c_1(t, r, z) \Big|_{t=0} = c_2(t, r, z) \Big|_{t=0} = 0, \quad (29)$$

де t – час, r , z – координати циліндричної системи. На верхній границі шару $z = 0$ діє кругове джерело маси сталої інтенсивності, тобто підтримується постійне значення сумарної концентрації частинок забруднення, яке між різними станами частинок розподіляється таким чином:

$$c_1(t, r, z)|_{z=0} = \begin{cases} \alpha c_0, & r \leq r_0, \\ 0, & r > r_0; \end{cases} \quad c_2(t, r, z)|_{z=0} = \begin{cases} (1-\alpha)c_0, & r \leq r_0, \\ 0, & r > r_0. \end{cases} \quad (30)$$

Також приймається, що

$$c_1(t, r, z)|_{z=z_0} = c_2(t, r, z)|_{z=z_0} = 0, \\ c_1(t, r, z)|_{r \rightarrow \infty} = c_2(t, r, z)|_{r \rightarrow \infty} = 0, \quad c_1(t, r, z)|_{r=0}, \quad c_2(t, r, z)|_{r=0} \leq K < \infty. \quad (31)$$

Для цього випадку систему диференціальних рівнянь гетеродифузії (2) запишемо у циліндричній системі координат з урахуванням симетрії за кутом φ :

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_1}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} \right) - k_1 c_1 + k_2 c_2, \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_2}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2} \right) + k_1 c_1 - k_2 c_2. \quad (32)$$

Тут D_1 і D_2 – коефіцієнти дифузії домішки у водному поровому розчині та сорбованих шарах води; k_1 і k_2 – кінетичні коефіцієнти, які визначають процеси типу сорбції-десорбції.

Крайова задача (29)–(32) розв’язана за допомогою інтегральних перетворень Ханкеля, Фур’є і Лапласа.

В результаті отримаємо:

концентрацію домішки на швидкому шляху міграції:

$$\frac{c_1(t, r, z)}{c_0 r_0} = \int_0^\infty J_1(r_0 s) J_0(rs) \left\{ a \frac{\text{sh } s(z_0 - z)}{\text{sh } s z_0} + (\alpha - a) \frac{\text{sh } \tilde{s}(z_0 - z)}{\text{sh } \tilde{s} z_0} - \right. \\ \left. - \frac{2}{z_0} \sum_{n=1}^\infty \frac{\sin y_n z}{y_n (p_1 - p_2)} \left[\left(\alpha_1 p_1 + A_1 + \frac{A_2}{p_1} \right) e^{p_1 t} - \left(\alpha_1 p_2 + A_1 + \frac{A_2}{p_2} \right) e^{p_2 t} \right] \right\} ds;$$

концентрацію домішкових частинок на повільному шляху переносу:

$$\frac{c_2(t, r, z)}{c_0 r_0} = \int_0^\infty J_1(r_0 s) J_0(rs) \left\{ b \frac{\text{sh } s(z_0 - z)}{\text{sh } s z_0} + ((1-\alpha) - b) \frac{\text{sh } \tilde{s}(z_0 - z)}{\text{sh } \tilde{s} z_0} - \right. \\ \left. - \frac{2}{z_0} \sum_{n=1}^\infty \frac{\sin y_n z}{y_n (p_1 - p_2)} \left[\left(\alpha_2 p_1 + B_1 + \frac{B_2}{p_1} \right) e^{p_1 t} - \left(\alpha_2 p_2 + B_1 + \frac{B_2}{p_2} \right) e^{p_2 t} \right] \right\} ds;$$

сумарну концентрацію домішкової речовини $c = c_1 + c_2$:

$$\frac{c(r, z, t)}{c_0 r_0} = \int_0^\infty J_1(r_0 s) J_0(rs) \left\{ \bar{a} \frac{\text{sh } s(z_0 - z)}{\text{sh } s z_0} + (1 - \bar{a}) \frac{\text{sh } \tilde{s}(z_0 - z)}{\text{sh } \tilde{s} z_0} - \right.$$

$$-\frac{2}{z_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin y_n z}{y_n (p_1 - p_2)} \left[\left(p_1 + \bar{A} + \frac{\bar{B}}{p_1} \right) e^{p_1 t} - \left(p_2 + \bar{A} + \frac{\bar{B}}{p_2} \right) e^{p_2 t} \right] ds.$$

Тут $J_m(x)$ – функція Бесселя m -го порядку; $a = k_2 d_\alpha / d_k$, $b = k_1 d_\alpha / d_k$, $\bar{a} = d_\alpha (k_1 + k_2) / d_k$,

$$d_\alpha = \alpha D_1 + (1 - \alpha) D_2, \quad \bar{A} = A_1 + A_2, \quad \bar{B} = B_1 + B_2. \quad A_1 = \alpha \left[(D_1 + D_2) s^2 + D_2 y_n^2 + k_1 + k_2 \right],$$

$$A_2 = \bar{\alpha}_1 D_2 (s^2 + y_n^2) + d_\alpha k_2 s^2, \quad B_1 = (1 - \alpha) \left[(D_1 + D_2) s^2 + D_1 y_n^2 + k_1 + k_2 \right],$$

$$B_2 = -\bar{\alpha}_2 D_1 (s^2 + y_n^2) + d_\alpha k_1 s^2; \quad \tilde{s} = \sqrt{s^2 + d_k / D_1 D_2}, \quad d_k = k_2 D_1 + k_1 D_2, \quad \bar{\alpha}_1 = \alpha (D_1 s^2 + k_1) - (1 - \alpha) k_2,$$

$\bar{\alpha}_2 = \alpha k_1 - (1 - \alpha) (D_2 s^2 + k_2)$, $\alpha_1 = \alpha$, $\alpha_2 = 1 - \alpha$; p_1 , p_2 – розв'язки рівняння $p^2 + \eta_1 p + \eta_2 = 0$ з коефіцієнтами $\eta_1 = (D_1 + D_2) (s^2 + y_n^2) + k_1 + k_2$, $\eta_2 = [D_1 D_2 (s^2 + y_n^2) + d_k] (s^2 + y_n^2)$.

Розглянемо також часткові, проте практично важливі, модельні випадки. У циліндричній системі координат моделі дифузії у середовищі з пастками набудуть вигляду

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_1}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} \right) - k_1 c_1 + k_2 c_2,$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = k_1 c_1 - k_2 c_2. \quad (33)$$

Для даної задачі крайові умови (29)–(31) мають вигляд

$$c_1(t, r, z) \Big|_{t=0} = c_2(t, r, z) \Big|_{t=0} = 0, \quad c_1(t, r, z) \Big|_{r \rightarrow \infty} = 0, \quad c_1(t, r, z) \Big|_{r=0} \leq K < \infty,$$

$$c_1(t, r, z) \Big|_{z=0} = \begin{cases} c_0, & r \leq r_0, \\ 0, & r > r_0. \end{cases} \quad (34)$$

У результаті застосування тих самих перетворень до задачі (33), (34) отримаємо такі розв'язки:

$$\frac{c_1(t, r, z)}{c_0 r_0} = \int_0^\infty J_1(r_0 s) J_0(rs) \left\{ \frac{\text{sh } s(z_0 - z)}{\text{sh } s z_0} - \frac{2}{z_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin y_n z}{y_n (\bar{p}_1 - \bar{p}_2)} \left[\left(\bar{p}_1 + A'_1 + \frac{A'_2}{\bar{p}_1} \right) e^{\bar{p}_1 t} - \left(\bar{p}_2 + A'_1 + \frac{A'_2}{\bar{p}_2} \right) e^{\bar{p}_2 t} \right] \right\} ds,$$

$$\frac{c_2(t, r, z)}{c_0 r_0} = \int_0^\infty J_1(r_0 s) J_0(rs) \left\{ \frac{k_1}{k_2} \frac{\text{sh } s(z_0 - z)}{\text{sh } s z_0} + \frac{2}{z_0} k_1 D_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{y_n \sin y_n z}{\bar{p}_1 - \bar{p}_2} \left[\frac{1}{\bar{p}_1} e^{\bar{p}_1 t} - \frac{1}{\bar{p}_2} e^{\bar{p}_2 t} \right] \right\} ds;$$

сумарну концентрацію домішкової речовини $c = c_1 + c_2$:

$$\frac{c(r, z, t)}{c_0 r_0} = \int_0^\infty J_1(r_0 s) J_0(rs) \left\{ \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right) \frac{\text{sh } s(z_0 - z)}{\text{sh } s z_0} - \frac{2}{z_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin y_n z}{y_n (\bar{p}_1 - \bar{p}_2)} \left[\left(\bar{p}_1 + A'_1 + \frac{\bar{B}'}{\bar{p}_1} \right) e^{\bar{p}_1 t} - \left(\bar{p}_2 + A'_1 + \frac{\bar{B}'}{\bar{p}_2} \right) e^{\bar{p}_2 t} \right] \right\} ds.$$

Тут $A'_1 = D_1 s^2 + k_1 + k_2$, $A'_2 = D_1 k_2 s^2$, $\bar{B}' = A'_2 - D_1 k_1 y_n^2$, $\bar{p}_{1,2}$ – розв'язки рівняння $p^2 + \bar{\eta}_1 p + \bar{\eta}_2 = 0$, де $\bar{\eta}_1 = D_1 (s^2 + y_n^2) + k_1 + k_2$, $\bar{\eta}_2 = D_1 k_2 (s^2 + y_n^2)$.

Рівняння дифузії у середовищі з ефективними характеристиками в циліндричній системі координат має вигляд

$$\frac{\partial c_{ef}(t, r, z)}{\partial t} = D_{ef} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_{ef}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c_{ef}}{\partial z^2} \right]. \quad (35)$$

Крайові умови для цього модельного випадку еквівалентні задачі дифузії в тілі з пастками (34). Розв'язки задач (33)–(34) і (35) також знайдені з застосуванням інтегральних перетворень, а саме:

$$\frac{c_{ef}(r, z, t)}{c_0 r_0} = \int_0^\infty J_1(r_0 s) J_0(rs) \left\{ \frac{\text{sh } s(z_0 - z)}{\text{sh } s z_0} - \frac{2}{z_0} \sum_{n=1}^\infty \frac{y_n \sin y_n z}{s^2 + y_n^2} e^{-D_{ef}(s^2 + y_n^2)t} \right\} ds.$$

Зазначимо, що знаходження аналітичних розв'язків для концентрації розпадних домішкових речовин дозволяє отримати відповідні вирази для відповідних потоків маси.

4. Числовий аналіз міграції домішок з розподіленого джерела на поверхні шару

На основі отриманих розв'язків для сформульованих крайових задач розроблено програмне забезпечення та проведено комп'ютерне моделювання для встановлення основних закономірностей гетеродифузії частинок забруднення та часткових модельних варіантів. При цьому використовувався метод чисельного інтегрування Ньютона-Котеса замкненого типу за 7-ма вузлами та для контролю точності обрахунків використовувався той самий метод за 10-ма вузлами. При неспівпадінні результатів у межах заданої точності ($\varepsilon = 10^{-9}$) проміжок інтегрування ділився на 10 відрізків, така необхідність виникала для малих часів. Числові розрахунки проводилися в таких безрозмірних змінних: $\tau = k_2 t$, $z' = (k_2/D_1)^{1/2} z$, $r' = (k_2/D_1)^{1/2} r$. При цьому приймалися такі базові значення параметрів: $d = D_2/D_1 = 0,01$, $a = k_1/k_2 = 50$, $z'_0 = 10$, $r'_0 = 1$ в момент часу $\tau = 100$.

На рис. 3 та 4 наведено порівняльні розподіли сумарної концентрації для різних модельних випадків. Тут криві 1 (суцільні лінії) описують розв'язки задачі гетеродифузії (1)–(4), криві 2 (штрихові лінії) – задачі дифузії у тілі з пастками (29)–(30), криві 3 (штрихпунктирні лінії) – задачі дифузії в середовищі з ефективними характеристиками (32)–(34).

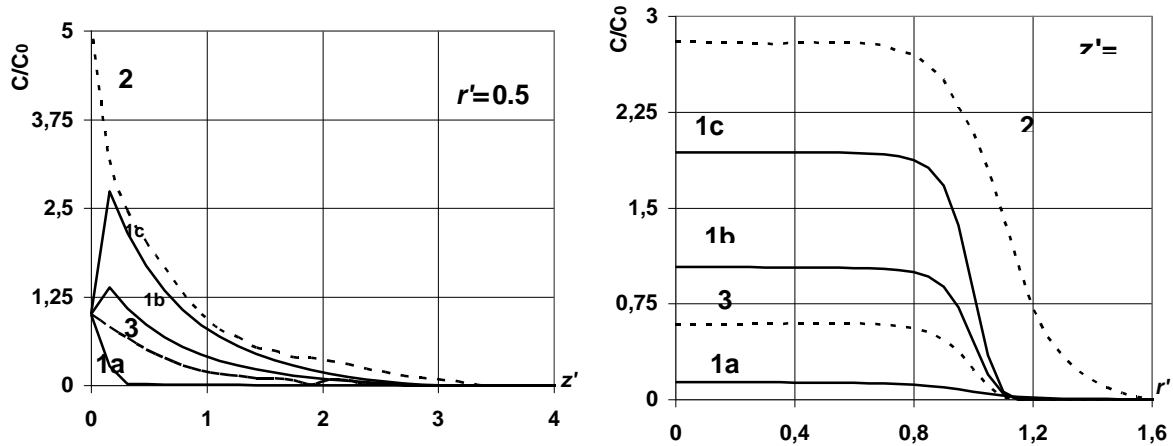


Рис. 3. Порівняльні розподіли сумарної концентрації для різних модельних випадків при таких значеннях параметра поверхневого розподілу: $\alpha = 0$ (криві а), 0,5 (криві б), 1 (криві с)

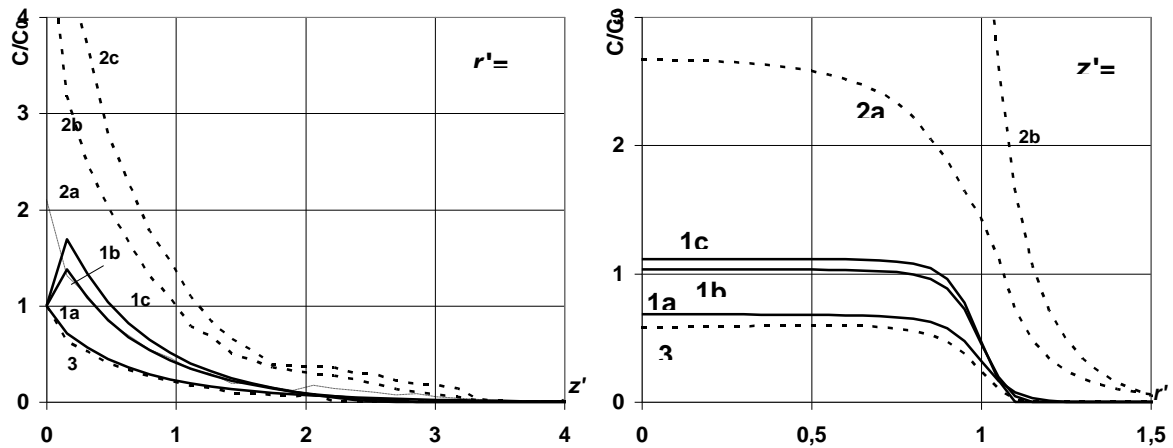


Рис. 4. Порівняльні розподіли сумарної концентрації для різних модельних випадків при $k_1/k_2 = 20$ (криві а), 50 (криві б), 70 (криві с)

Зауважимо, що на поведінку концентрації домішкової речовини, визначеної за моделлю гетеродифузії двома шляхами (1)–(4), суттєво впливає коефіцієнт поверхневого розподілу α , тоді як концентрації, пораховані за частковими модельними варіантами (29)–(30) та (32)–(34), не залежать від цього параметра (рис. 3). Інші характеристики середовища мають істотний вплив на розподіли сумарної концентрації частинок домішки, знайдені з моделей гетеродифузії та дифузії у середовищі з пастками (рис. 4 наведено для різних значень відношення коефіцієнтів інтенсивності переходу між станами), тоді як для моделі дифузії частинок у середовищі з ефективними характеристиками зміна значень k_1/k_2 і D_2/D_1 (від них залежить “ефективний” коефіцієнт дифузії) практично не впливає на значення концентрації. Зауважимо також, що сумарна концентрація домішок, порахована за моделлю дифузії в тілі з пастками, завжди більша за сумарну концентрацію домішок у тілі з двома шляхами міграції, якщо на поверхні діє розподілене кругове джерело забруднення.

5. Висновки

Таким чином, у статті показано, що для адекватного математичного опису масоперенесення забруднень у ґрунті необхідно враховувати різні шляхи міграції частинок домішкової речовини, між якими відбувається масообмін (процеси типу сорбції-десорбції). Запропоновано різні модельні варіанти, отримані на основі фізичних припущень, щодо коефіцієнтів моделі та миттєвого перерозподілу частинок домішки між станами.

Розглянуто практично важливі крайові задачі гетеродифузії домішок, подані у двовимірних постановках, зокрема, при дії розподіленого (кругового) джерела маси на поверхні. На основі знайдених точних розв’язків крайових задач гетеродифузії розроблено програмне забезпечення і досліджено вплив фізичних характеристик тіла на розподіли сумарних концентрацій домішок для гетеродифузійного переносу, дифузії у середовищі з пастками та в середовищі з ефективними характеристиками, зроблено порівняльний аналіз відповідних розподілів для цих модельних випадків. Зокрема, показано, що параметр, який найбільше впливає як на якісні, так і на кількісні розподіли сумарної концентрації в дрібнодисперсному середовищі, є частка домішкової речовини, яка з поверхні поступає на швидкий шлях дифузії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Математичні моделі та експериментальні дані про поширення радіонуклідів у ґрунтах / В.Є. Гончарук, Г.Т. Лянце, Є.Я. Чапля, О.Ю. Чернуха. – Львів: Растр-7, 2014. – 244 с.
2. Бурак Я.Й. Вихідні положення математичної моделі гетеродифузного переносу радіонуклідів у приповерхневих шарах Землі / Я.Й. Бурак, Є.Я. Чапля // Доповіді НАН України. – 1995. – № 10. – С. 34 – 37.
3. Прохоров В.М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах / Прохоров В.М. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 798 с.
4. Чапля Є.Я. Фізико-математичне моделювання гетеродифузного масопереносу / Є.Я. Чапля, О.Ю. Чернуха. – Львів: СПОЛОМ, 2003. – 128 с.
5. Математичне моделювання дифузії домішкових компонент за їх каскадного розпаду / Ю. Білушак, В. Гончарук, Є. Чапля [та ін.] // Математичні машини і системи. – 2015. – № 1. – С. 146 – 155.
6. Подстригач Я.С. Диффузионная теория деформации сплошной среды / Я.С. Подстригач // Вопросы механики реального твердого тела. – 1964. – Вып. 4. – С. 71 – 99.
7. Мюнстер А. Химическая термодинаміка / Мюнстер А. – М.: Мир, 1971. – 295 с.
8. Прудников А.П. Интегралы и ряды / Прудников А.П., Брычков Ю.А., Марычев О.И. – М.: Наука, 1981. – 797 с.
9. Подстригач Я.С. Модели тепловлагодпереноса в почве и задачи идентификации их параметров по наземным измерениям и дистанционным данным в ИК-диапазоне / Подстригач Я.С., Карасев А.В., Гера Б.В., Жук П.А., Чапля Е.Я. – Львов, 1988. – 53 с. (Препринт / АН УССР, Институт прикладных проблем механики и математики, № 19).
10. Купряжкин А.Я. Механизмы диффузии неона в хлориде калия / А.Я. Купряжкин, П.В. Волобуев, П.Е. Суетин // Журнал технической физики. – 1975. – Т. 45, № 2. – С. 431 – 432.

Стаття надійшла до редакції 30.06.2017