

УДК 550.4.02

doi <https://doi.org/10.31996/mru.2020.4.22-27>

**Я. О. МАЛЬКОВА**, молодший науковий співробітник (ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України"), [malkovayanakiev@gmail.com](mailto:malkovayanakiev@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-6215-9901>,

**В. В. ДОЛІН**, д-р геол. наук, професор (ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України"), [vdolin@ukr.net](mailto:vdolin@ukr.net), <https://orcid.org/0000-0001-6174-2962>,

**В. М. БОБКОВ**, канд. хім. наук, старший науковий співробітник (ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України"), [IGNSBobkov@gmail.com](mailto:IGNSBobkov@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-3857-5075>

**Ya. MALKOVA**, Junior Researcher (State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of National academy of Science of Ukraine"), [malkovayanakiev@gmail.com](mailto:malkovayanakiev@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-6215-9901>,

**V. DOLIN**, Dr. Sci. (Geol.), Professor (State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of National academy of Science of Ukraine"), [vdolin@ukr.net](mailto:vdolin@ukr.net), <https://orcid.org/0000-0001-6174-2962>,

**V. BOBKOV**, PhD (Chemistry), Senior Researcher (State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of National academy of Science of Ukraine"), [IGNSBobkov@gmail.com](mailto:IGNSBobkov@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-3857-5075>

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КОНВЕКЦІЙНО-ДИFUZІЙНОГО МАСОПЕРЕНОСЕННЯ В РОЗСОЛАХ ДОМБРОВСЬКОГО КАР'ЄРУ (М. КАЛУШ ІВАНО-ФРАНКІВСЬКОЇ ОБЛ.)

### EXPERIMENTAL MODELING OF CONVECTION-DIFFUSE MASS TRANSFER IN BRINE OF DOMBROVSKYI QUARRY (KALUSH, IVANO-FRANKIVSK REGION)

У статті проаналізовано процеси дифузійно-конвективного масоперенесення та їхні параметри, визначено гідрогеохімічні критерії оцінки формування хімічного складу розсолів Домбровського кар'єру Калуш-Гюлінського родовища. Експериментально змодельовано динаміку процесів, які відбуваються під час надходження прісної води на поверхню розсолів. Аналіз цих даних з позицій формальної кінетики для незворотного процесу дав змогу оцінити швидкість конвекційно-дифузійного процесу. Ізотопним методом з використанням тритієвої мітки експериментально досліджено швидкість самодифузії води в насичений розсіл галіту ( $D=1,21 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с) і гідратованих (у тритійованій воді) іонів  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  ( $D = 6,62 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). За просторовою динамікою зміни положення половинної (від рівноважної) концентрації тритію розраховано лінійну швидкість самодифузії води в розсіл (6,56 см/добу) та дифузії гідратованих іонів хлориду натрію у воду (1,10 см/добу). Водночас швидкість зміни положення половинної (від рівноважної) концентрації тритію у просторовому плані майже однакова: 0,22 см/добу та 0,23 см/добу відповідно. Побудовано математичні моделі, які описують динаміку зазначених процесів. Отримані дані дають можливість розрахувати швидкості переміщення солей із глибини Домбровського кар'єру на його поверхню. Оцінено кількість прісної води (220 тис. т), здатної продифундувати впродовж року з поверхні на 100-метрову глибину в нижні шари розсолів Домбровського кар'єру та розчинити солевмісні породи у його бортах і підшві.

**Ключові слова:** Домбровський кар'єр, конвекційно-дифузійне масоперенесення, дифузія, розсіл.

The article presents the analysis of diffusion-convective mass transfer processes and their parameters, defines hydrogeochemical criteria for evaluation of brine chemical composition formation in Dombrovskiy quarry of Kalush-Golynske deposit. It has been experimentally determined that the temperature gradient (20 °C) significantly affects the rate of mass transfer in the brines. This is probably due to convection-diffuse processes.

The dynamics of processes occurring when fresh water enters the brine surface has been experimentally simulated. Analysis of these data from the point of view of formal kinetics for irreversible process allowed estimating the speed of convection-diffusion process. The rate of self-diffusion of water into saturated brine of galite ( $D = 1,21 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s) and hydrated (in tritium water) ions of  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  ( $D = 6,62 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s) were experimentally studied by the isotope method using the tritium label. According to the spatial dynamics of the half (from equilibrium) tritium concentration, the linear rate of self-diffusion of water into brine (6,56 cm/day) and diffusion of hydrated sodium chloride ions into water (1,10 cm/day) are calculated. At the same time, the change rate of position of half (from equilibrium) tritium concentration in the spatial plan is almost the same: (0,22 cm/day) and (0,23 cm/day), respectively. Mathematical models describing the dynamics of these processes have been constructed. The obtained data make it possible to calculate the rates of salts movement from the depth of the Dombrovskiy quarry to its surface. Estimated amount of fresh water (220 thousand tons), capable to indifundate within a year from the surface to a 100-meter depth in the lower layers of Dombrovskiy quarry brines and dissolve the salt-containing rocks in its sides and the bottom.

**Keywords:** Dombrovskiy quarry, convection-diffusion, mass transfer, diffusion, brine.

#### Вступ

Проблема накопичення розсолів (переважно хлоридів натрію, меншою мірою калію) у Домбровському кар'єрі, який розробляли на території Калуш-Гюлінського родовища калійних солей, особливо загострилася після повені 2008 року. Внаслідок взаємодії атмосферних опадів і підземних вод із соленосними породами зростає об'єм розсолів та диференціація їхнього хімічного складу з глибиною. Наразі рівень розсолів з концентрацією 60 г/л досягнув підшви прісного водоносного горизонту, який використовується для

питного водопостачання, що загрожує техногенною катастрофою [17].

Визначення швидкостей процесів формування хімічного складу розсолів Домбровського кар'єру та його прогнозування має першочергове значення для запобігання надзвичайній ситуації. Раніше ми [2] змодельовали процес дифузії води в розчин галіту за допомогою барвника – метилового жовтогарячого. Дещо різні фізико-хімічні властивості води й барвника спричиняються до певної похибки в розрахунках швидкості дифузії води, тому в цій праці за мітку було використано тритійовану воду (H-O-T). Унаслідок дуже близьких фізико-хімічних властивостей протієвої та тритієвої вод, а

також з огляду на прецизійну точність визначення невеликих кількостей тритію у воді, цей ізотоп водню ідеальний для вивчення процесів, пов'язаних з дифузією води.

У разі взаємодії води й розсолу (водного розчину) галіту передусім відбуваються два процеси: перший – дифузія молекул води з верхнього шару в розсіл (самодифузія), де концентрація води набагато нижча; другий – дифузія гідратованих іонів солі із розсолу в чисту воду верхнього шару.

Для всебічного моделювання зазначених процесів ми поставили два паралельні експерименти. Перший полягав у приготуванні розсолу на протієвій воді з додаванням зверху тритійованої води. Другий – у приготуванні розсолу на тритійованій воді з додаванням зверху протієвої води.

Ця праця мала на меті з'ясувати швидкості протилежно спрямованих дифузійних потоків води в товщу розсолу та гідратованих іонів солі з розсолу у воду.

**Аналіз останніх досліджень**

Проблемі самозатоплення Домбровського кар'єру після поєвнені 2008 року, питанням формування хімічного складу розсолів і запобігання негативним екологічним наслідкам присвячено низку наукових праць [3, 9, 16]. Результати геофізичного моніторингу геологічного середовища, прогнозування розвитку небезпечних геологічних процесів описано в працях Е. Д. Кузьменка, С. М. Багрія зі співавторами [1, 10–12]. А. М. Гайдін і В. О. Дяків у власних наукових працях [5–8] висловили думку, що “гравітаційне розшарування водної товщі зумовлює двошарову будову водної товщі з розсолами на глибині понад 18 м і прісною водою зверху”. На нашу думку, завдяки конвекційно-дифузійним процесам масоперенесення відбувається істотний перерозподіл компонентів розсолу за глибиною. У праці [2] ми експериментально підтвердили, що маса води, яка за 1 рік продифундує на глибину 100 м через усю площу кар'єру 180 га, становитиме понад 180 тис. т, що може розчинити понад 80 тис. т калійної руди і вміщувальних порід.

**Візуальні спостереження конвекційно-дифузійного масоперенесення у розсолах Домбровського кар'єру**

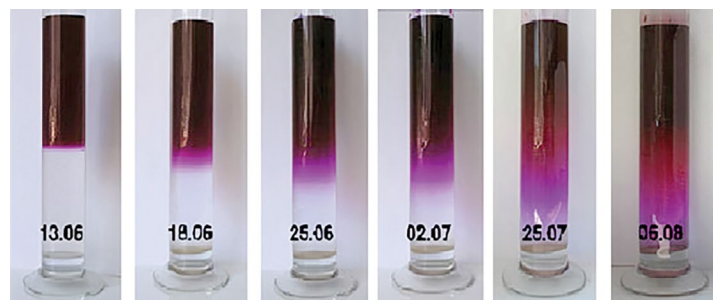
У працях [5–8] зроблено висновки, які суперечать основам хімічної кінетики та термодинаміки, законам і явищам, відомим з ХІХ століття, як-от: Броунівський рух (1827 р.), закони дифузії Фіка (1855 р.), поняття ентропії, яке увів Клаузіус у 1865 р., хімічна теорія розчинів Д. І. Менделєєва (1887 р.) [13]. Ця невідповідність спонукала авторів провести серію таких експериментів.

Для візуального спостереження динаміки дифузійно-конвекційних процесів, які відбуваються під час надходження прісної води на поверхню розсолів Домбровського кар'єру, у три скляні циліндри місткістю 500 см<sup>3</sup> вміщали 200 см<sup>3</sup> розсолу концентрацією 388 г×дм<sup>-3</sup>, який відібрало ДП НДІ “Галургія” з глибини 75 м південної дільниці кар'єру 07.06.2010 р. Зверху обережно (по краплях, щоб запобігти механічному перемішуванню) у циліндр доливали 200 см<sup>3</sup> дистильованої води, підфарбованої органічним барвником метиловим жовтогарячим. Влітку й узимку різниця температури розсолу на поверхні та в придонному шарі може сягати більш як 20 °С. Щоб спостерігати конвекційно-дифузійні процеси, один з наповнених циліндрів нагрівали знизу, а інший – згори до температури 40 °С. Третій циліндр не піддавали жодному впливу.

У перші чотири доби після початку експерименту унаочнюється чітка межа розділення фаз, яку спостерігав А. М. Гайдін зі співавторами [5]. Проте вже через п'ять діб, якщо немає будь-якого зовнішнього впливу, спостерігається розмивання цієї межі та рух забарвленого розчину вниз,

який досягає дна циліндра менш як за 2 місяці після початку експерименту (рис. 1).

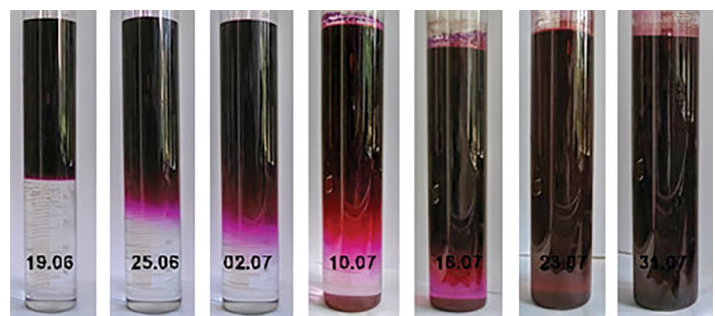
У разі створення градієнта температур між нижньою та верхньою частинами розчину у 20 °С ми спостерігаємо конвекційно-дифузійний процес, спрямований одночасно на подолання різниці концентрацій і температур (можливо, сполучення концентраційної і термодифузії). Під час нагрівання нижньої та верхньої частин циліндра забарвлений розчин досягає дна циліндра менш як за місяць (рис. 2, 3). Водночас



**Рис. 1. Візуалізація процесу дифузії під час надходження прісної води на поверхню розсолів Домбровського кар'єру**



**Рис. 2. Візуалізація дифузійно-конвекційного процесу під час моделювання зимових умов (нагрівання знизу)**



**Рис. 3. Візуалізація дифузійно-конвекційного процесу під час моделювання зимових умов (нагрівання згори)**

забарвлення розчину нижче мітки 250 см<sup>3</sup>, де домішано висококонцентрований розсіл, набагато інтенсивніше, ніж у циліндрі без зовнішнього впливу (рис. 1). Під час моделювання “літніх” умов наочне вирівнювання забарвлення розчину в усьому об’ємі циліндра відбувається менш як за півтора місяця (рис. 3). Нагрівання нижньої або верхньої частини циліндра підвищує швидкість масоперенесення в розчині у 2,9–3,3 раза.

#### Кінетика дифузії тритійованої води в насичених розчинах галіту

Об’єктами дослідження були тритійована вода з вихідною активністю  $C_{\text{init}} = 24460$  Бк/л і насичені розчини мінералу галіту (NaCl) як у легкій, так і тритійованій воді.

**Методика експерименту.** Тритійовану воду зазначеної активності підготовлено внаслідок розбавлення концентрованої очищеної й перегнаної тритійованої води легкою дистильованою водою з наступним експериментальним визначенням її активності.

Для приготування розсолів галіту подрібнені наважки по 2 кг кристалічного галіту заливали або 5,2 л легкої дистильованої води, або 5,2 л тритійованої (24 460 Бк/л). Суміші нагрівали до 60 °С і витримували за кімнатної температури чотири доби. Отримані в такий спосіб розсоли фільтрували через паперову “синю стрічку” від надлишків солі.

Для експерименту використано дві скляні ємності циліндричної форми об’ємом по 10 л, які щільно закриваються кришками від випаровування. У першу ємність було налито 5,0 л насиченого розсолу галіту на легкій воді, а в другу – 5,0 л розсолу на тритійованій воді. Потім у першу ємність було додано 5,0 л чистої тритійованої води ( $C_{\text{init}} = 24460$  Бк/л), а в другу – 5,0 л легкої дистильованої.

Отже, у першій ємності маємо знизу розсіл на тритійованій воді, а зверху – шар легкої дистильованої води, у другій відповідно знизу маємо розсіл на легкій воді, а зверху – шар тритійованої води. У першу годину межа між зазначеними фазами простежується наочно внаслідок різної щільності та різного заломлення світла.

Основні проби відбирали із шару легкої води на рівнях 0 (межа розсолу), 2, 7 та 13–14 см (дно або поверхня) скляною піпеткою ємністю 5 мл. Додатково відбирали проби з кожного шару тритійованої води на рівні 2 см від межі розсолу. Отримані водно-сольові зразки переганяли для відділення солі.

Приготування лічильної форми для визначення кількості тритію проводили в такий спосіб. У спеціальну поліетиленову віалу ємністю 20 мл уміщували попередньо зважену кількість перегнаної води, додавали розраховану кількість легкої дистильованої води так, щоб загальна кількість води у віалі становила 8 г проби. Далі додавали 12 г сцинтиляційної рідини ORTPHASE HiSafe 3 виробництва фірми “Perkin-Elmer”. Суміш ретельно перемішували й вимірювали за допомогою ультранизькофонового рідинно-сцинтиляційного  $\alpha$ - $\beta$ -спектрометра Quantulus 1220-003

Першу пробу відбирали за годину (0,04 доби) після змішування розсолу з водою, а потім періодично впродовж 206 діб, доки концентрація тритію в різних шарах води не вирівнювалася.

#### Результати досліджень

**1. Оцінка самодифузії води у розсіл.** Для кількісної оцінки швидкості спостережуваних процесів з позицій хімічної кінетики та термодинаміки було застосовано придатні математичні моделі, які достовірно їх описують. Як відомо, кінетичні процеси найчастіше протікають за експоненційними законами. Тому саме такі моделі ми вибрали для оброблення отриманих результатів. Результати експерименту наведено

на рис. 4, де графічно показано зміну концентрації тритію залежно від тривалості експерименту для кожного з рівнів відбирання проб (см).

З графіка видно, що концентрація тритію на межі шарів майже відразу вирівнюється до рівноважної ( $C_{\text{eq}}$ ), яка становить половину від вихідної концентрації ( $C_{\text{eq}} = C_{\text{init}}/2 = 12230$  Бк/л) і надалі майже не змінюється. Графік накопичення тритію на рівні +2 см та на рівні 0 см описується експоненційним рівнянням:

$$C = Ae^{-k_1 t} + Be^{-k_2 t}, \quad (1)$$

де  $C$  – концентрація тритію (Бк/л),  $A+B$  – початкова концентрація тритію (Бк/л),  $k_1, k_2$  – константи швидкості процесу дифузії тритійованої води із шару легкої води в розсіл галіту ( $\text{с}^{-1}$ ) ( $K_{\text{кор}} > 0,93$ ).

Графік накопичення тритію на рівнях -2, -7 та -14 см описується рівнянням  $K_{\text{кор}} > 0,94$ , графічна інтерпретація якого є дзеркальним відбиттям рівняння (1):

$$C = A(1 - e^{-k_1 t}). \quad (2)$$

Розраховані за допомогою програми STATISTICA методом ітерації параметри цих процесів зведено в табл. 1.

Апроксимовані експоненційні моделі концентрації тритію для кожного з рівнів (рис. 4) дають змогу розрахувати лінійну швидкість дифузії тритію (тобто момент, коли концентрація тритію тільки починає перевищувати фон 10 Бк/л) у глибину розсолу. Згідно із зазначеними моделями, тритій з межі розділення фаз (0 см) досягає рівня -2 см ( $y = 10$  Бк/дм<sup>3</sup>) за 0,053 доби (1,26 год), рівня -7 см – за 3,3 доби та рівня -14 см – за 15,1 доби. Графічно така залежність добре описується лінійною моделлю  $K_{\text{кор}} = 0,97$  (рис. 5):

$$H = 1,1 \cdot t - 3,1, \quad (3)$$

де  $H$  – глибина розсолу (см),  $t$  – тривалість експерименту (доба).

Як видно з наведеного графіка, середня швидкість дифузії тритійованої води (самодифузії) у глибину розсолу становить 1,1 см/добу.

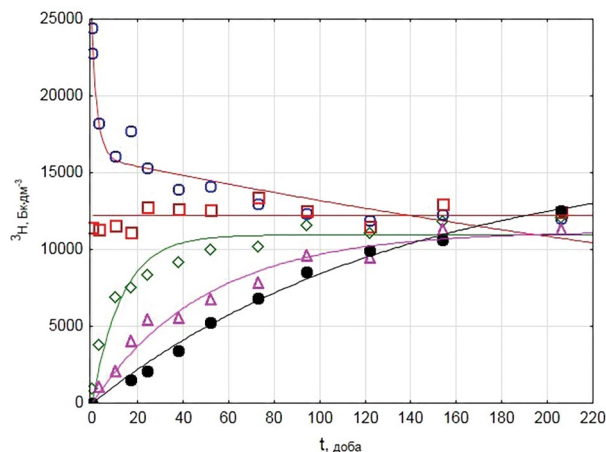


Рис. 4. Швидкість дифузії тритію в розсіл галіту

Таблиця 1. Параметри зміни концентрації тритію від часу експерименту на різних позначках

Рівень, см	A	B	$k_1$	$k_2$	$R^2$	Рівняння
+2	16030	7661	-0,00195	-0,398	0,93	(1)
0	9298	2904	–	–	0,93	(1)
-2	10958	–	-0,0769	–	0,94	(2)
-7	11201	–	-0,0200	–	0,95	(2)
-14	16314	–	-0,0725	–	0,98	(2)
-14	16314	–	-0,0725	–	0,98	(2)

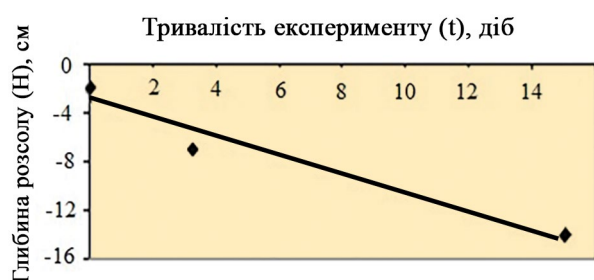


Рис. 5. Швидкість дифузії тритію (C = 10 Бк/л) у розсіл галіту

Для розрахунку швидкості дифузії використовують перший закон Фіка (4) [4, 15]:

$$q = \frac{m}{St} = -D \frac{dC}{dx} \quad (4)$$

де q – швидкість дифузії, m – маса речовини, яка проходить через поверхню S за час t, D – коефіцієнт дифузії, dC – градієнт концентрації, dx – градієнт товщини шару (см).

В описаному експерименті S – це площа поперечного розрізу ємності, яка має форму циліндра. Вона становить 337,8 см<sup>2</sup>, t – це час від початку експерименту до відбирання певної проби (кількість діб). За досліджуваній прошарок x вибраний шар розсолу, обмежений зверху рівнем 0 см та знизу рівнем -2 см. Таким чином, значення dx є постійним і воно становить 2 см. Градієнт концентрації dC змінюється для кожної проби, але його легко розрахувати з експериментальних даних як різницю концентрацій тритію на рівнях 0 см (C<sub>0см</sub>) та -2 см (C<sub>-2см</sub>).

За концентрацію тритію в кожному шарі розсолу береться середнє значення між верхнім і нижнім рівнями. Помножуючи середню концентрацію на площу шару та його висоту, знаходимо кількість тритію в кожному із шарів. Результати розрахунків наведено в табл. 2.

Згідно з експериментальними даними коефіцієнт дифузії тритійованої води у розсіл галіту становить 1,05 см<sup>2</sup>/добу або 1,21·10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с. Якщо порівняти це значення з даними джерел [14], то видно, що отриманий коефіцієнт дифузії досить добре узгоджується з іншими аналогічними експериментами.

У попередніх наших дослідженнях [2], де як мітку використовували метиловий жовтогогарчий, коефіцієнт дифузії води в насичений розсіл галіту оцінено як 4,3·10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с, що майже в 3,5 раза більше. Хоча різниця оцінок не перевищує

порядку, використання тритійованої води як мітки має великі переваги.

2. Оцінка дифузії гідратованих (у тритійованій воді) іонів. Коли тритійована вода міститься в розсолі (ємність 1), то відбуваються два дифузійні процеси. Під час першого гідратовані іони хлористого натрію дифундують у верхній шар чистої води, під час другого молекули легкої води з верхнього шару дифундують у розсіл. Зазначені процеси проходять до повного вирівнювання всіх концентрацій у всьому об'ємі. Якби не було тритійованої води, то легка вода з розсолу все одно перемішувалася б з водою верхнього шару внаслідок броунівського руху та самодифузії.

Побудовані математичні моделі дають змогу розрахувати дві характеристики, які легко й наочно описують процес дифузії іонів хлориду натрію, гідратованих тритійованою водою, із розсолу в легку (протієву) воду. Перша – це швидкість поширення “фронту” концентрації тритію, котра перевищує фонове значення (C<sub>f</sub> = 10 Бк/л). Друга – швидкість поширення “фронту” половинної концентрації тритію (C<sub>1/2</sub>), яка становить половину від рівноважної концентрації наприкінці процесу (C<sub>1/2</sub> = C<sub>eq</sub>/2 = 10611/2 = 5305 Бк/л).

Розрахунки засвідчили, що для рівнів 2, 7 та 12,8 см час, коли досягається перевищення фонові концентрації, становить відповідно – 0,0782; 1,03 та 1,7 доби, а значення половинної концентрації C<sub>1/2</sub> досягається за 4,0; 33,84 та 52,39 доби.

Обидві залежності добре описуються лінійними моделями (рис. 6), хоча кути їхнього нахилу дуже різняться. Це означає, що швидкість поширення певної фіксованої концентрації тритію з розсолу по шарах дистильованої води

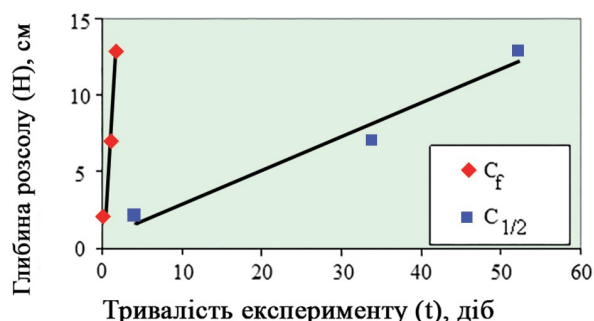


Рис. 6. Швидкість поширення фронту концентрацій тритію: C<sub>f</sub> = 10 Бк/л та C<sub>1/2</sub> = 5305 Бк/л із розсолу галіту в дистильовану воду

Таблиця 2. Розраховані значення градієнта концентрації та швидкості дифузії тритію

Тривалість експерименту, діб	Рівень відбирання проб, см					dC/dx, Бк/см <sup>4</sup>	m/St, Бк/см <sup>2</sup> × добу
	Вода	Межа	Розсіл				
0	2	0	-2	-7	-14	0	0
0,04	22793	11444	946	0	0	5,64	56,78
3	18204	11336	3815	1057	0	4,21	5,29
10	16058	11571	6925	2069	0	2,65	2,97
17	17704	11148	7544	4037	1497	2,34	2,84
24	15343	12765	8379	5446	2125	1,93	2,54
38	13910	12653	9168	5580	3443	1,53	1,80
52	14133	12597	10010	6771	5234	1,11	1,61
73	12992	13447	10184	7839	6837	1,02	1,32
94	12377	12522	11570	9635	8572	0,33	1,24
122	11882	11515	11109	9497	9936	0,56	0,98
154	12258	12956	11818	11336	10609	0,21	0,87
206	12013	12486	12081	11345	12561	0,07	0,69

відбувається рівномірно й лінійно, але кожній конкретній концентрації притаманна власна швидкість. Найшвидше поширюється фронт перевищення фонові концентрації (6,56 см/добу), лінійне поширення фронту половинної концентрації відбувається майже в 30 разів повільніше (0,22 см/добу).

Якщо порівняти отримані результати, швидкість дифузії гідратованих іонів хлориду натрію (6,56 см/добу), оцінена за швидкістю переміщення фронту фонові концентрації тритію, майже вшестеро перевищує швидкість самодифузії води в розсіл (1,1 см/добу). Водночас оцінені лінійні швидкості руху фронту половинної концентрації тритію збігаються (0,22 та 0,23 см/добу відповідно та 0,23 см/добу відповідно).

Для розрахунку швидкості дифузії гідратованих (у тритійованій воді) іонів також використовують наведений вище (4) перший закон Фіка. Потрібно визначити кількість тритію  $m$ , яка проходить через поверхню  $S$  за час  $t$ . Ця величина складається із суми кількості тритію, що розміщується в шарі +2... +7 см і шарі +7... +12,8 см.

За концентрацію тритію в кожному шарі розсолу береться середнє значення між верхнім і нижнім рівнями. Помножуючи середню концентрацію на площу шара та його висоту, знаходимо кількість тритію в кожному із шарів. Результати розрахунків наведено в табл. 3.

Згідно з експериментальними даними коефіцієнт дифузії  $D$  тритійованої води із розсолу галіту становить 0,5717 см<sup>2</sup>/добу або 6,62·10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup>/с, що в 1,83 раза менше за коефіцієнт дифузії прямого процесу (третійованої води у розсіл)  $D = 1,21 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с.

Якщо узагальнити всі отримані експериментальні результати за методом найменших квадратів, то можна побудувати тривимірний графік розподілу концентрації тритію залежно від тривалості дифузії та рівня її поширення (рис. 7).

Як відомо, площа Домбровського кар'єру становить 180 га [2], а сумарна концентрація солей на його поверхні, за даними ДПНДІ "Галургія", у 2020 р. становила 60 г/л. Швидкість дифузії води на глибину 100 м розсолу становитиме:

$$q = D \frac{dC}{dx} = 3,87 \times 10^{-7} \frac{см \times \varrho}{\Delta m^3 \times c} \quad (5)$$

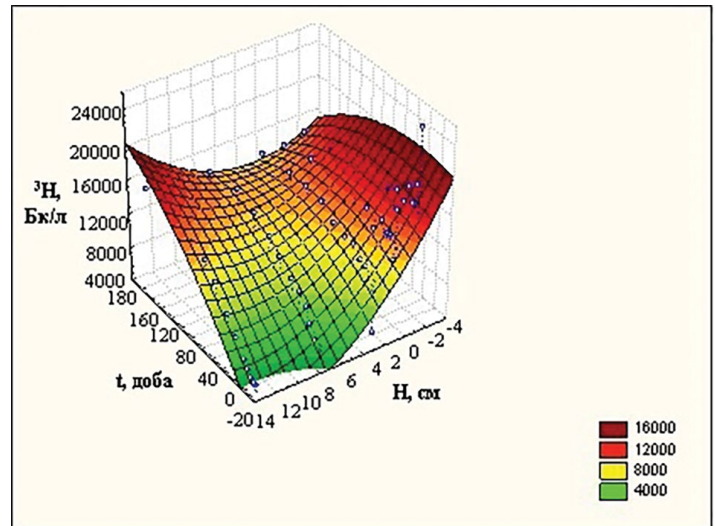


Рис. 7. Математична модель перерозподілу тритію в процесі експерименту

Маса води, яка за один рік продифундує на глибину 100 м через усю площу кар'єру (180 га), становитиме:

$$m = qSt \approx 220 \text{ тис. т}, \quad (6)$$

що відповідає нашій попередній оцінці за експериментальними даними, отриманими фотоколориметричним методом із застосуванням органічного барвника – метилового жовтогарячого [2].

#### Висновки

Експериментально з'ясовано, що градієнт температури (20 С) істотно впливає на швидкість масоперенесення в товщі розсолу. Імовірно це відбувається внаслідок конвекційно-дифузійних процесів.

З використанням ізотопної мітки обчислено коефіцієнт самодифузії води в насичений розсіл галіту, який становить 1,21·10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с, і зворотного процесу дифузії гідратованих (у тритійованій воді) іонів із насиченого розсолу галіту в легку (протієву) воду, що становить 6,62·10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup>/с. Експериментально визначені величини корелюють із коефіцієнтами дифузії води в органічних розчинниках, як-от: анілін, етиленгліколь, гліцерин (1,21·10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с).

Експериментально визначено швидкість поширення концентраційного фронту тритію за фонові та половинної кон-

Таблиця 3. Розрахункові значення градієнта концентрації та швидкості дифузії тритію

Тривалість експерименту, діб	Рівень відбирання проб, см					dC/dx Бк/см <sup>4</sup>	m/St Бк/см <sup>2</sup> ×добу
	Вода			Межа	Розсіл		
	+12,8	+7	+2	0	-2		
0	32	54	280	13734	21878		
0,04	50	139	3080	7765	15387	5,17	25,96
3	183	1339	5651	10179	12952	3,77	2,86
10	778	3040	7064	10036	14538	2,48	2,19
17	1600	4503	7568	11207	12429	1,77	2,14
24	3338	5566	8680	9409	13031	1,52	1,99
38	5168	6389	8759	10942	12280	0,97	1,62
52	7616	7670	9027	10167	12030	0,93	1,37
73	9067	8907	10573	10584	11961	0,79	1,18
94	9096	9941	10690	10322	11677	0,02	1,07
122	10512	10996	10695	11329	11279	-0,04	0,88
154	11065	10322	10105	10158	10939	-0,04	0,76
206	32	54	280	13734	21878	0,25	0,55

центрацій. Дифузія гідратованих (у тритійованій воді) іонів хлориду натрію відбувається (1,1 см/добу) ушестеро повільніше, ніж самодифузія тритійованої води в розсілі (6,56 см/добу). Побудовано математичну модель, що описує зазначені дифузійні процеси.

Отже, у разі взаємодії води з розсолу хлориду натрію на межі фаз відбуваються два протилежно спрямовані дифузійні процеси: самодифузія води з верхнього шару в розсілі і дифузія гідратованих іонів хлориду натрію з розсолу вгору в шари прісної води. Отримані дані є підставою для оцінювання швидкості перемішування води, яка міститься в розсолі, із чистою водою над ним. Крім того, з огляду на близькість значень коефіцієнта дифузії води та хлористого натрію, наведені математичні моделі дають змогу додатково оцінити швидкість надходження солі з розсолу на поверхню води. У такий спосіб можна розрахувати швидкість переміщення солей із глибини Домбровського кар'єру на його поверхню. Водночас прісна вода, яка надходить на поверхню рідкого тіла наповнення кар'єру, дифундує внаслідок самодифузії в нижні шари розсолу.

Результати, які ми отримали в цій праці із застосуванням ізотопної мітки, добре узгоджуються з раніше отриманими результатами із застосуванням барвника. Отже, впродовж року від поверхні до дна кар'єру надходить понад 200 тис. т прісної води, котра здатна додатково розчинити понад 100 тис. т солей рудного тіла й уміщувальних порід.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Багрий С. М., Бучинський В. А., Денисюк Р. П., Штогрин М. В. Стан розвитку природно-техногенного карсту на Стебницькому калійному родовищі (за геофізичними даними)//Науковий вісник Національної гірничої академії України. – 2002. – № 4. – С. 93–94.
2. Бобков В. М., Долін В. В. Кінетика низхідного потоку води у насичений розсілі галіту//Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. – 2014. – Вип. 23. – С. 123–130.
3. Боднар Г. В. Стан екологічної ситуації на Калуш-Голінському родовищі на стадії ліквідації//Екологія і ресурси. – 2007. – Вип. 17. – С. 42–46.
4. Бретинайдер С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета: пер. с польск./Под ред. П. Г. Романова. – М.–Л.: Химия, 1966. – 535 с.
5. Гайдін А. М. Озеро в Домбровському калійному кар'єрі//Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. – 2011. – № 2 (4). – С. 55–62.
6. Гайдін А. М., Дяків В. О. Домбровське озеро: прогнози і факти//Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. – 2012. – № 2 (6). – С. 72–77.
7. Гайдін А. М., Дяків В. О. Прісне озеро на місці соляного кар'єру//Науковий вісник Волинського національного університету ім. Лесі Українки. – 2010. – № 17. – С. 86–90.
8. Гайдін А. М., Дяків В. О. Умови формування прісноводної товщі в озері на місці соляного кар'єру//Природа Західного Полісся та прилеглих територій. – 2010. – № 7. – С. 50–64.
9. Крижанівський Є. І., Кузьменко Е. Д., Палійчук М. В., Бараненко Б. Т. Техногенна ситуація в районі Калузького промислового вузла//Наук. вісн. Івано-Франк. нац. техн. ун-ту нафти та газу. – 2008. – № 2. – С. 3–9.
10. Кузьменко Е. Д., Багрий С. М., Вдовина О. П., Хмара І. Є., Бараненко Б. Т. Ефективність комплексного підходу при геофізичному вивченні карстових процесів над відпрацьованими шахтними полями родовищ кам'яної та калійної солі//Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2007. – № 4 (25). – С. 41–49.
11. Кузьменко Е. Д., Багрий С. М., Вдовина О. П., Штогрин М. В., Бучинський В. А. Комплекс геофізичних методів прогнозування розвитку соляного карсту в Передкарпатті//Вісник Київського національного університету ім. Тараса Шевченка. Серія “Геологія”. – Вип. 26–27. – С. 43–50.
12. Кузьменко Э. Д., Багрий С. М., Штогрин Н. В. К вопросу картирования соляного карста в Закарпатье//Науковий вісник Національної гірничої академії України. – 2003. – № 6. – С. 82–87.

13. Менделеев Д. И. Исследование водных растворов по удельному весу. – СПб, 1887. Цитуються за виданням: Менделеев Д. И. Растворы. – Л.: Изд-во АН СССР, 1959. – 1165 с.

14. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия/Под ред. проф. С. А. Симанова. – С.-Пб.: АНО НПО “Профессионал”, 2004. – 838 с.

15. Рудобашта С. П., Карташов Э. М. Диффузия в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1993. – 208 с.

16. Рудько Г. І., Шкіца Л. Є. Техногенно-екологічна безпека солевидобувних гірничопромислових комплексів Передкарпаття//Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2001. – № 5–6. – С. 68–71.

17. Malkova Y., Dolin V., Yakovlev Y. Formation regularities of liquid body of Dombrovsky quarry//Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects 2020 (1), 1–5.

#### REFERENCES

1. Bahrii S. M., Buchynskiy V. A., Denysiuk R. P., Shtohryn M. V. State of the natural-technogenic karst development on Stebnitskiy potash deposit (on geophysical data)//Naukovyi visnyk Natsionalnoi hirnychoi akademii Ukrainy. – 2002. – № 4. – P. 93–94. (In Ukrainian).
2. Bobkov V. M., Dolin V. V. Kinetics of descending water flow in saturated halite brine//Zbirnyk naukovykh prats Instytutu heokhimii navkolyshnoho seredovyssha. – 2014. – Iss. 23. – P. 123–130. (In Ukrainian).
3. Bodnar H. V. State of environmental situation at Kalush-Golinsky deposit in the process of liquidation//Ekolohiia i resursy. – 2007. – Iss. 17. – P. 42–46. (In Ukrainian).
4. Bretschneider S. Properties of gases and liquids. Engineering methods of calculation. – Moskva–Leningrad, 1966. – 535 p. (In Russian).
5. Haidin A. M. Lake in Dombrovsky potash pit//Ekolohichna bezpeka ta zbalansovane resursokorystuvannia. – 2011. – № 2 (4). – P. 55–62. (In Ukrainian).
6. Haidin A. M., Diakiv V. O. Dombrovsky lake: prognoses and facts//Ekolohichna bezpeka ta zbalansovane resursokorystuvannia. – 2012. – № 2 (6). – P. 72–77. (In Ukrainian).
7. Haidin A. M., Diakiv V. O. Freshwater lake at the salt quarry place//Naukovyi visnyk Volynskoho natsionalnoho universytetu im. Lesi Ukrainky. – 2010. – № 17. – P. 86–90. (In Ukrainian).
8. Haidin A. M., Diakiv V. O. Conditions of the fresh-water thickness formation in the lake at the place of the salt pit//Pryroda Zakhidnoho Polissia ta prylehlykh terytorii. – 2010. – № 7. – P. 50–64. (In Ukrainian).
9. Kryzhanivskiy Ye. I., Kuzmenko E. D., Paliichuk M. V., Baranenko B. T. Technogenic situation in the area of the Kalush industrial node//Nauk. visn. Ivano-Frank. nats. tekhn. un-tu nafty ta hazu. – 2008. – № 2. – P. 3–9. (In Ukrainian).
10. Kuzmenko E. D., Bahrii S. M., Vdovyna O. P., Khmara I. Ye., Baranenko B. T. Efficiency of the complex approach at geophysical study of the karst processes over the worked-out mine fields of the rock and potash salt deposits//Rozvidka ta rozrobka naftovykh i hazovykh rodovysch. – 2007. – № 4 (25). – P. 41–49. (In Ukrainian).
11. Kuzmenko E. D., Bahrii S. M., Vdovyna O. P., Shtohryn M. V., Buchynskiy V. A. Complex of geophysical methods to predict the development of salt karst in Transcarpathia//Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu im. Tarasa Shevchenka. Seriya “Heolohiia”. – Iss. 26–27. – P. 43–50. (In Ukrainian).
12. Kuzmenko Je. D., Bagrij S. M., Shtohryn N. V. To the question of the salt karst mapping in Transcarpathia//Naukovyi visnyk Natsionalnoi hirnychoi akademii Ukrainy. – 2003. – № 6. – P. 82–87. (In Russian).
13. Mendeleev D. I. Investigation of the water solutions by specific weight. – Spb, 1887. Tsytuetsia za vydanniam: Mendeleev D. I. Rastvory. – Leningrad: Izd-vo AN SSSR, 1959. – 1165 p. (In Russian).
14. New handbook of chemist and technologist. Electrode processes. Chemical kinetics and diffusion. Colloid chemistry//Pod red. prof. S. A. Simanova. – Sankt-Peterburg: ANO NPO “Professyonal”, 2004. – 838 p. (In Russian).
15. Rudobashta S. P., Kartashov Je. M. Diffusion in chemical and technological processes. – Moskva: Himiya, 1993. – 208 p. (In Russian).
16. Rudko H. I., Shkitsa L. Ye. Technogenic-ecological safety of the Prikarpatya salt mining complexes//Ekolohiia dovkillia ta bezpeka zhyttiediialnosti. – 2001. – № 5–6. – P. 68–71. (In Ukrainian).
17. Malkova Y., Dolin V., Yakovlev Y. Formation regularities of liquid body of Dombrovsky quarry//Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects 2020 (1), 1–5.

Рукопис отримано 20.09.2020.