

**Бондарь Ю.В., Скворцов В.В., Александрова Н.В., Кашевич Е.С.**

*Институт геохимии окружающей среды НАН Украины*

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА МАТРИЧНОЙ ДИФФУЗИИ ТРИТИЯ В ОБРАЗЦАХ РАПАКИВИПОДОБНОГО ГРАНИТА**

*Коэффициент эффективной (матричной) диффузии и эффективная пористость являются ключевыми параметрами для описания диффузионного массопереноса загрязняющих компонентов в низкопроницаемой кристаллической породе. Был выбран и апробирован экспериментальный метод определения этих параметров. Рассчитаны значения коэффициента эффективной диффузии трития и эффективной пористости образцов рапакивиподобного гранита из Емельяновского карьера.*

### **Введение**

Низкопроницаемую кристаллическую породу можно представить в виде кристаллических блоков, разделенных трещинными зонами разных размеров. В этой среде подземная вода существует в виде подземной воды водонесущих трещин и застойной воды, заполняющей матрицу-породы, которая прилегает к водонесущей трещине. Между этими двумя типами вод происходит массовый обмен через молекулярную (матричную) диффузию [1—4]. Было рассмотрено соотношение объемов кристаллической породы (гранита), заполненных двумя типами вод [5—7]. Даже грубая оценка показала, что объем водонесущих трещин в кристаллическом блоке составляет не более  $1 \times 10^{-4}$  от общего объема, а объем пористой сетки в этом же блоке превысил значение  $1 \times 10^{-3}$  [5—7]. Это означает, что большая часть воды в кристаллических блоках находится в матрице-породе, которая связана с подземной водой водонесущих трещин через молекулярную (или матричную) диффузию.

Явление матричной диффузии стало объектом детальных исследований, начиная с работы С. Фостера [8], который ввел понятие матричной диффузии для объяснения аномального поведения тритиевой воды в меловых водоносных горизонтах.

Большое число последующих работ по исследованию явления матричной диффузии проводилось в связи со строительством подземных резервуаров для хранения больших объемов токсичных отходов или строительством глубокого геологического хранилища радиоактивных отходов. За это время были получены прямые лабораторные и косвенные доказательства важности явления матричной диффузии [1—16].

В настоящее время термин «матричная диффузия» определяет процесс, в результате которого загрязняющее вещество, перемещающееся с грунтовой водой по открытой трещине, проникает в породу, окружающую эту трещину. Движущей силой данного процесса является молекулярная диффузия, т.е. естественно происходящее распространение вещества, вызванное случайным движением молекул, в результате которого возникает поток вещества от региона с высокой концентрации в регион с низкой концентрацией. Молекулярная диффузия – доминирующий транспортный процесс в низкопроницаемых геологических средах, где скорость движения подземных вод по открытым трещинам чрезвычайно низка [12].

Изучение матричной диффузии, как одного из механизмов распространения радионуклидов, является чрезвычайно важным при оценке безопасности размещения геологического хранилища (ГХ) радиоактивных отходов (РАО) в кристаллических породах. Было показано, что матричная диффузия – один из основных процессов распространения радионуклидов в низкопроницаемых кристаллических породах [1—6]. Было рассчитано, что за время эксплуатации ГХ сильно сорбирующиеся радионуклиды смогут проникнуть в матрицу-породы всего на несколько дециметров. Однако ряд радионуклидов, мигрирующих в анионной форме, не будут сорбироваться на отрицательно заряженных поверхностях

минералов и смогут проникать по микропористой сетке матрицы-породы на значительные расстояния от источника загрязнения [10—16].

Коэффициент матричной диффузии и эффективная (или транспортная) пористость являются ключевыми параметрами для описания диффузионного массопереноса загрязняющих компонентов от водонесущей трещины в матрицу-породу по открытым порам и микротрещинам. Для определения этих параметров используют как лабораторные эксперименты на образцах и блоках породы, так и полевые тесты, с использованием разнообразных радиоактивных или окрашенных трассеров [1, 4, 7, 10—17].

В данной работе была поставлена задача: выбрать и апробировать экспериментальные методы определения коэффициента матричной диффузии и значения эффективной пористости образцов гранита из Емельяновского карьера с использованием трития в качестве радиоактивного трассера.

### **Основные уравнения диффузии растворенного вещества через пористую среду**

В общем случае молекулярная диффузия описывает массоперенос путем молекулярного движения загрязнителя вследствие концентрационного градиента, существующего по разные стороны пористой матрицы [18]. Одномерный диффузионный поток  $J_d$  растворенного в воде вещества вследствие концентрационного градиента описывается первым законом Фика:

$$J_d = -D_m \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1)$$

где  $J_d$  – скорость массопереноса через единицу площади;  
 $D_m$  – коэффициент молекулярной диффузии в свободной воде;  
 $c$  – концентрация диффундирующего вещества;  
 $x$  – расстояние.

Диффузионный транспорт загрязняющего вещества (ЗВ) через пористую среду (матрицу горной породы) представляет собой несколько сложных взаимодействий между матрицей, молекулами воды и молекулами ЗВ. Мобильность ЗВ значительно уменьшается в низкопроницаемой среде вследствие физических ограничений этой среды, описываемых фактором сжимаемости ( $\delta$ ) и фактором извилистости ( $\tau$ ). Поэтому вместо коэффициента молекулярной диффузии вводят коэффициент поровой диффузии  $D_p$  [1]:

$$D_p = D_m \frac{\delta}{\tau} \quad (2)$$

Фактор извилистости пор,  $\tau$ , обычно определяется, как [19]:

$$\tau = (L_e / L)^2, \quad (3)$$

где  $L_e$  – фактическая длина извилистого пути и  $L$  – длина прямого пути;  $L_e \gg L$ .

Saripalli и др. [20] определили фактор извилистости  $\tau$  как отношение измеренной площади поверхности среды к удельной площади поверхности идеального капиллярного узла.

Поскольку некоторые поры в пористой матрице являются «глухими» [3] или их диаметр слишком мал для диффузии ЗВ, то эффективная (или транспортная, или матричная) пористость ( $\varepsilon_e$ ) меньше, чем общая пористость среды ( $\varepsilon$ ).

Общая пористость среды определяется как:

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_d, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_d$  – значение закрытой пористости.

Следует отметить, что эффективная пористость определяется той частью пор, по которым происходит движение ЗВ в матрице-породе; закрытая пористость немного или совсем ничего не вносит в транспортный процесс, но может влиять на способность породы удерживать ЗВ.

Для описания диффузионного потока ЗВ через открытые поры вводят коэффициент эффективной диффузии ( $D_e$ ), который описывает молекулярную подвижность ЗВ в заполненном водой твердом пористом теле:

$$D_e = D_p \varepsilon_e = D_m \varepsilon_e \frac{\delta}{\tau} \quad (5)$$

Эффективная пористость, фактор сжимаемости и фактор извилистости пор могут быть обобщены в коэффициент, описывающий геометрические свойства пористой матрицы, - коэффициент относительной диффузии ( $D'$ ). Тогда коэффициент эффективной диффузии может быть выражен следующим образом [1]:

$$D_e = D_p \varepsilon_e = D_m \varepsilon_e \frac{\delta}{\tau} = D_m D' \quad (6)$$

Учитывая вышеприведенные выражения, одномерный стационарный диффузионный поток ( $J_d$ ) ЗВ в пористой матрице можно описать как:

$$J_d = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} = -D_p \varepsilon_e \frac{\partial c}{\partial x} = -D_m \varepsilon_e \frac{\delta}{\tau} \frac{\partial c}{\partial x} = -D_m D' \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7)$$

Первый закон Фика описывает стационарный поток. Нестационарный диффузионный поток растворенного вещества в поровой среде описывается вторым законом Фика:

$$(\varepsilon_e + (1 - \varepsilon_e) \cdot \rho \cdot K_d) \frac{\partial c}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (8)$$

где  $\rho$  – плотность пористой среды в сухом состоянии,  $K_d$  – коэффициент распределения ЗВ линейной изотермы сорбции. Выражение слева в скобках определяют как фактор емкости породы ( $\alpha$ ):  $\alpha = (\varepsilon_e + (1 - \varepsilon_e) \cdot \rho \cdot K_d)$ . Он описывает свойства пористой среды удерживать ЗВ. Для несорбирующегося вещества фактор емкости равен эффективной (транспортной) пористости  $\varepsilon_e$ , так как  $K_d$  равен нулю.

В экспериментальной практике вводят коэффициент видимой диффузии ( $D_a$ ).

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} \quad (9)$$

В случае несорбирующегося ЗВ  $D_a = D_p$

Коэффициент эффективной диффузии  $D_e$ , используется для описания граничных условий, где под концентрацией ЗВ в растворе подразумевают концентрацию ЗВ в поровой воде. Коэффициент видимой диффузии  $D_a$ , однако, используется для определения общей концентрации ЗВ в пористой среде.

Учитывая вышеизложенное, второй закон Фика будет иметь вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (10)$$

### Методы определения коэффициента диффузии

Для определения диффузионных характеристик породы проводят или полевые исследования с *in situ* введением и детектированием трассеров (радиоактивных или окрашенных), или проводят лабораторные работы с использованием небольших представительных геологических образцов.

Определение характеристик диффузии *in situ* в естественной кристаллической породе требует сложной аппаратуры, больших периодов рабочего времени и значительных материальных затрат. Эффективной альтернативой полевым исследованиям являются экспериментальные работы и теоретическое моделирование. Тем не менее, только результаты полевых исследований могут подтвердить корректность данных, полученных в лаборатории или путем расчета.

Лабораторные работы по определению коэффициента диффузии могут проводиться несколькими способами: «в», «из» или «через». В экспериментах диффузия «в» [21]

наблюдается диффузионный поток из резервуара с высокой концентрацией ЗВ в образец породы (с известной концентрацией ЗВ, которая, как правило, равна 0) или расстояние, на которое ЗВ прошло за определенный промежуток времени в породе из резервуара с постоянной концентрацией.

В экспериментах диффузия–«из» [22] наблюдается обратный процесс – диффузионный поток из образца породы с известной концентрацией ЗВ в раствор. Искомой величиной в этих экспериментах является коэффициент видимой диффузии, определяемый помощью 2-го закона Фика на основании изучения изменения концентрации ЗВ со временем.

В экспериментах диффузия–«через» [23] изучают диффузионный поток, проходящий через образец породы, из резервуара с высокой концентрацией ЗВ к приемному резервуару с начальной нулевой концентрацией ЗВ. Аналитическое решение 2-го закона Фика для экспериментов диффузия–«через» дает коэффициент эффективной диффузии и фактор емкости породы (уравнение 10). Следует отметить, что одновременное определение коэффициента эффективной диффузии и задерживающих свойств породы является преимуществом эксперимента диффузии–«через». Эксперименты диффузия- «в» или –«из» требуют проведения дополнительных сорбционных экспериментов, чтобы выделить вклад сорбции в коэффициент видимой диффузии.

### **Экспериментальное исследование**

#### **Объекты исследования**

Для проведения экспериментальных исследований были выбраны горные породы Коростенского интрузивного комплекса – рапакивиподобные граниты.

Для исследования матричной диффузии в варианте эксперимента «диффузия через» был использован штупф гранита, отобранный из Емельяновского карьера (северная часть Житомирской области). Ниже приведена минералого-петрографическая характеристика данного образца.

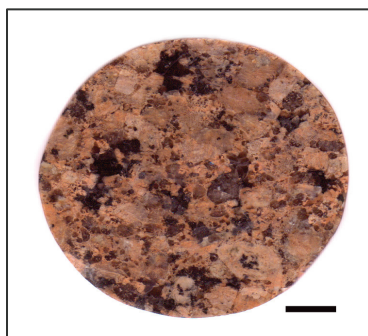
Гранит розовый средне- и крупнозернистый, порфировидный рапакивиподобный. Текстура массивная, изредка наблюдаются микротрещины, залеченные минеральными образованиями, в частности, кварцем. Структура неравномерно-зернистая, с многочисленными порфировидными вкраплениями полевого шпата преимущественно небольших размеров (1.2–2 см). Структура основной массы в основном средне- и мелкозернистая, местами сильно мелкозернистая и пойкилопегматитовая, пойкилогранулитовая, редко аллотриоморфозернистая. Средний минеральный состав: калиевый полевой шпат – 59%, плагиоклаз – 10%, кварц – 19%, темноокрашенные (биотит, амфибол, пироксен) – 12%.

#### **Методы исследования**

Для проведения экспериментов был выбран метод «диффузия-через» в жидкой фазе с использованием в качестве трассера трития (третиевая вода). Метод был выбран потому, что позволяет не только рассчитать коэффициент эффективной (матричной) диффузии трития, но оценить эффективную (матричную или транспортную) пористость образца. В дальнейшем, зная эту величину, можно оценить как коэффициент эффективной диффузии любого другого ЗВ (в нашем случае, радионуклида), так и коэффициент его распределения в системе гранит–поровая вода–ЗВ.

#### **Подготовка образцов**

Лабораторные эксперименты по изучению транспортной пористости проводили с использованием круглых пластин гранита толщиной 10-20 мм (рис.1). Пластины тщательно очищали в дистиллированной воде, затем дегазировали в вакуумной печи при невысокой температуре в течение недели, после чего погружали в дистиллированную воду на срок не менее двух недель.



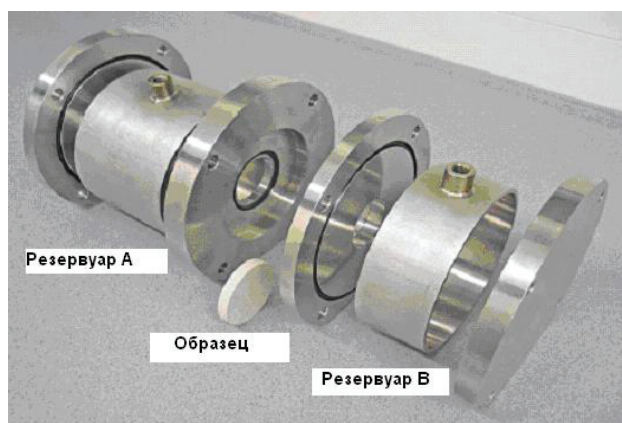
Шкала 1 см

**Рис. 1.** Дискообразный образец гранита из Емельяновского карьера, используемый в диффузионных экспериментах.

### Ход лабораторных работ

Для проведения экспериментальных работ была сконструирована сборка, состоящая из двух резервуаров и округлого держателя для образца (рис.2). Изучаемую гранитную пластину вставляли в округлый держатель, который помещали между двумя резервуарами. Всю сборку зажимали винтами для обеспечения водонепроницаемости. Один из резервуаров (исходный, А) заполняли модельным раствором, имитирующим подземную воду (в данном эксперименте - дистиллят), в которую добавляли трассер (третиевую воду). Второй резервуар (принимающий, В) заполняли модельным раствором (дистиллятом). Диффузия трития из резервуара А в резервуар В происходит через образец и приводит к увеличению концентрации трития в последнем.

Эксперименты приводили при комнатной температуре ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Содержание трития определяли на жидкостном сцинтилляционном счетчике (РС спектрометр Quantulus 1220<sup>TM</sup>). По экспериментальным данным строили зависимость «концентрация трития в резервуаре В – время».



**Рис. 2.** Сборка для экспериментального определения коэффициента матричной диффузии.

### Результаты и их обсуждение

В результате экспериментальных исследований была получена временная зависимость изменения концентрации трития в принимающем резервуаре В, при его прохождении через низкопроницаемую гранитную пластину. Эта зависимость подчиняется дифференциальному уравнению второго порядка (второму закону Фика). Решение этого дифференциального уравнения (10) зависит от граничных условий. Для диффузии через пористую среду с граничными условиями постоянной входящей концентрации  $C_1(0,t) = C_n = \text{const}$  и выходящей концентрации  $C_2(x,t) \ll C_1$ ,  $x \geq l$ , общее количество трассера  $Q(t)$ , прошедшее через образец толщиной  $l$  за время  $t$ , описывается следующим уравнением [24]:

$$\frac{Q(t)}{AlC_1} = \frac{D_e t}{l^2} - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left[-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{l^2 \alpha}\right], \quad (11)$$

где  $Q(t) = C_2(t) \cdot V$ ,  $C_2(t)$  – измеряемая концентрация трассера в резервуаре В в момент времени –  $t$ ;  $V$  – объем раствора в резервуаре В;  $C_1$  – начальная концентрация трассера в резервуаре А при  $t=0$ ;  $\alpha$  – фактор емкости породы;  $A$  – площадь диска (площадь диффузии);  $l$  – толщина диска;  $t$  – время.

Очевидно, что с увеличением времени  $t$  ( $t \rightarrow \infty$ ) экспоненциальный член будет быстро уменьшаться и зависимость  $C_2$  от  $t$  приобретает линейный характер [25]:

$$C_2(t) = \frac{D_e A C_1}{Vl} t - \frac{C_1 A l \alpha}{6V} = a \cdot t + b \quad (12)$$

Два параметра из этого уравнения – коэффициент эффективной диффузии ( $D_e$ ) и фактор емкости породы ( $\alpha$ ) – могут быть определены по линейной части экспериментальной кривой «концентрация-время» (область установившегося процесса диффузии).  $D_e$  – по наклону прямой, и  $\alpha$  – по пересечению продолжения этой прямой с ординатой (отрицательная величина):

$$D_e = \frac{aVl}{AC_1} \quad (13)$$

$$\alpha = -\frac{b6V}{AlC_1} \quad (14)$$

Полученные нами экспериментальные результаты представлены в таблице 1 и рисунках 3-5.

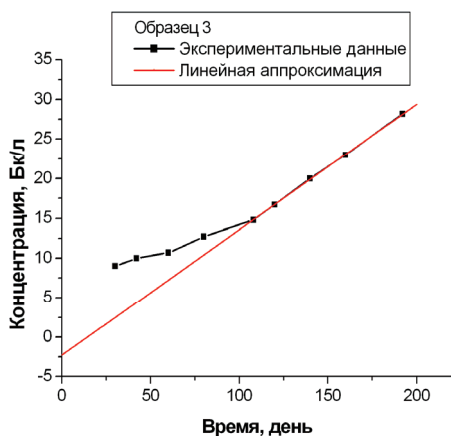
**Таблица 1.** Значения коэффициента эффективной диффузии трития  $D_e$  и фактор емкости  $\alpha$  образцов гранита из Емельяновского карьера

Образец	Трассер	$A_2$ , см <sup>2</sup>	$V$ , мл	$l$ , мм	$D_e$ , м <sup>2</sup> /с	$\alpha$
4	<sup>3</sup> ННО (третий)	15.2	60	3.0	$4.52 \times 10^{-13}$	0.24
3	<sup>3</sup> ННО (третий)	15.2	60	2.8	$1.3 \times 10^{-13}$	0.12
2	<sup>3</sup> ННО (третий)	15.2	60	2.5	Обнаружены открытые трещины	
6	<sup>3</sup> ННО (третий)	15.2	60	2.8	Обнаружены открытые трещины	

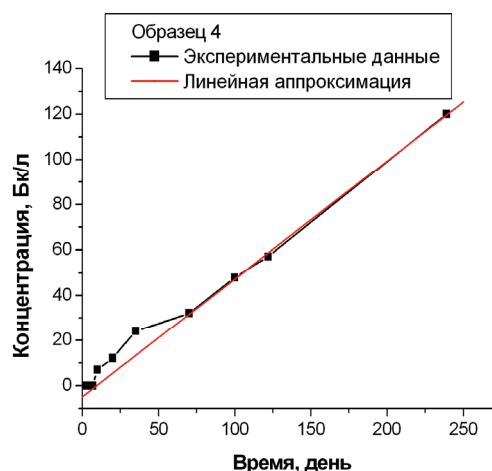
*Примечание:*  $A$  – площадь гранитного диска,  $V$  – объем раствора в резервуаре В,  $l$  – толщина диска

Нам удалось рассчитать значения коэффициента эффективной диффузии и транспортной пористости только для двух образцов – 3 и 4. На графиках зависимости «концентрация трития – время» этих образцов (рис. 3 и 4) отчетливо проявляется начальный нестационарный период, отражающий аккумуляцию трития в закрытых порах, и последующее и линейное увеличение концентрации трития со временем.

Рассчитанные значения коэффициентов эффективной (матричной) диффузии и эффективной (матричной) пористости составили  $1.30 \times 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с и 0.12 (для образца 3) и  $4.52 \times 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с и 0.24 (для образца 4), соответственно.

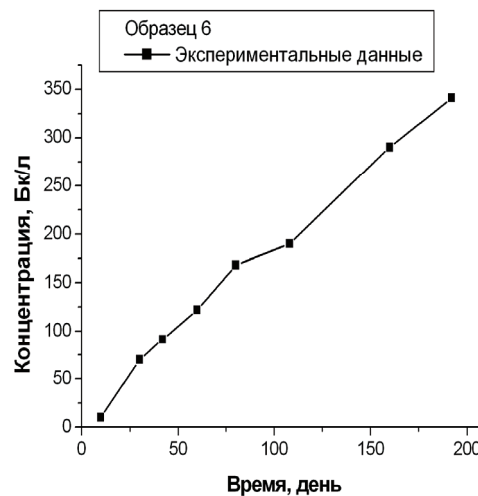
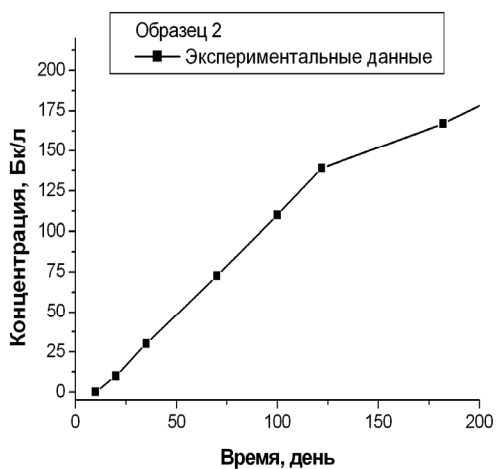


**Рис. 3.** Экспериментальная кривая диффузии трития через диск гранита (образец 3).  
Линейная аппроксимация описывается уравнением  $Y = 0.159xt - 2.429$ .



**Рис. 4.** Экспериментальная кривая диффузии трития через диск гранита (образец 4).  
Линейная аппроксимация описывается уравнением  $Y = 0.521xt - 4.954$ .

На графике двух других образцов (2, 6) можно видеть, что экспериментальные кривые состоят из двух практически прямых линий (рис.5). Пересечение кривых с ординатой имеет положительные значения. После тщательного обследования образцов гранита были обнаружены узкие открытые трещины. Так как условие  $C(2) \ll C(1)$  было нарушено, то экспериментальные данные не позволили произвести расчеты по формуле 11.



**Рис. 5.** Экспериментальные кривые диффузии трития через диски гранита (образцы 2 и 6).

Рассчитанные значения коэффициентов эффективной диффузии трития в образцах 3 и 4 близки к литературным данным для гранитов (табл. 2), однако эффективная пористость (матричная пористость) превышает литературные данные для гранитов более чем на порядок. Это может быть связано с:

- повышенной пористостью и микротрещиноватостью, которые свойственны приповерхностным частям гранитного массива;
- микротрещиноватостью, образованной вследствие взрывных методов разработки карьера.

**Таблица 2.** Литературные значения коэффициента эффективной диффузии трития в различных кристаллических породах [3, 26]

Тип породы	«Подземная вода»	Условия	$D_e, \text{м}^2/\text{с}$	$\alpha,$
Гранит	Allard	аэробные	$1.6-6.9 \times 10^{-13}$	
Гранит	Romuvaara	аэробные	$2.6-4.5 \times 10^{-13}$	
Гранит	Allard	анаэробные	$2.3-7.2 \times 10^{-13}$	
Гранит	Romuvaara	анаэробные	$1.4-11 \times 10^{-13}$	
Гнейс	Allard	аэробные	$1.7-27 \times 10^{-14}$	
Гнейс	Olkiluoto	аэробные	$3.2 \times 10^{-13}$	
Гнейс	Allard	анаэробные	$6.2-50 \times 10^{-14}$	
Гнейс	Olkiluoto	анаэробные	$1.2-2.0 \times 10^{-11}$	
Finnsjon granite	Синтетическая гранитная вода		$1.8 \times 10^{-13}$	
Finnsjon granite	Дистиллиро-ванная вода		$1.3 \times 10^{-13}$	
Гранит Ossian	-		$6.4 \times 10^{-13} - 1.6 \times 10^{-12}$	$3.1 \times 10^{-3} - 2.2 \times 10^{-2}$
Гранит Scottish Lowland	-		$2.7 \times 10^{-13} - 4.0 \times 10^{-13}$	$2.2 \times 10^{-3} - 2.7 \times 10^{-3}$
Гранит Skene Complex	-		$2.8 \times 10^{-13} - 7.4 \times 10^{-13}$	$1.2 \times 10^{-2} - 4.6 \times 10^{-3}$
Гранит Cornish Carnmenellish	-		$2.3 \times 10^{-13} - 3.2 \times 10^{-14}$	$6.0 \times 10^{-4} - 8.8 \times 10^{-4}$

### Выводы

1. Матричная диффузия – важный механизм распространения загрязняющих веществ в низкопроницаемых кристаллических породах. Коэффициент эффективной (матричной) диффузии и фактор емкости породы – ключевые параметры, определяющие скорость распространения ЗВ по диффузионному механизму в пористой среде. Разработаны экспериментальные и полевые методы определения этих параметров;
2. Проанализированы существующие методы определения диффузионных характеристик низкопроницаемых горных пород. Выбран и апробирован на установке собственного изготовления метод «диффузия-через» в жидкой фазе с тритием в качестве радиоактивного трассера. Метод позволил не только рассчитать коэффициент эффективной диффузии трития в образцах рапакивиподобного гранита из Емельяновского карьера, но оценить эффективную пористость образцов;
3. Рассчитанные значения коэффициента эффективной диффузии трития ( $1.30 \times 10^{-13}$  и  $4.52 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ ) близки к литературным данным для гранитов, однако эффективная пористость (0.12 и 0.24) превышает литературные данные для гранитов более чем на порядок. Данный факт может быть объяснен тем, что повышенная пористость и микротрещиноватость свойственны приповерхностным частям гранитного массива. Повышенная микротрещиноватость может быть также следствием взрывных методов разработки карьера.

1. Neretnieks I. Diffusion in the Rock Matrix: An important factor in radionuclide retardation // J. Geophys. Res. – 1980. 85, B8. P. 4379–4397.
2. Grisak G.E., Pickens J.F. Solute transport through fractured media. 1. The effect of matrix diffusion // Water Res. Research - 1980. 16, 4. P. 719 - 730.
3. Lever D.A., Bradbury M.H., Hemingway S.J. Modelling the effects of diffusion into the rock matrix on radionuclide migration // Progress in Nuclear Energy – 1983. 12, 1. P. 85-117.
4. Skagius K., Neretnieks I. Porosities and diffusivities of some nonsorbing species in crystalline rocks // Water Resour. Res. - 1986. 22, N 3. P. 389-398
5. Gale, J., MacLeod, R., Welhan, J., Cole, C., Vail, L. 1987. Hydrogeological characterization of the Stripa site. - Stockholm: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management, 1987. 146 p. (Stripa Project Technical Report 87-15).
6. Vieno T. Safety analysis of disposal of spent nuclear fuel. Espoo: Technical Research Centre of Finland, 1994. 262 p. + app. 3 p. (VTT Publications 177).



7. Valkiainen M. Diffusion in the rock matrix - A review of laboratory tests and field studies. Helsinki: Nuclear Waste Commission of Finnish Power Companies, 1992. 52 p. (Report YJT-92-04).
8. Foster S.D. The Chalk groundwater tritium anomaly. A possible explanation. J. Hydrol. – 1975. 25. P.159-165.
9. Jardine P.M., Sanford W.E., Gwo J.P., et al. Quantifying diffusive mass transfer in fractured shale bedrock // Water Resour. Res. – 1999. 35, 7. P.2015-2030.
10. Kozaki T., Sato, H., Sato, S., Ohashi, H. Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite // Eng.Geol. - 1999. 54: P.223-230.
11. Kozaki T., Inada K., Sato S., Ohashi, H. Diffusion mechanism of chloride ions in sodium montmorillonite // J. Contam. Hydrol. – 2001. 47: P.159-170.
12. Guimera J., Carrera J. A comparison of hydraulic and transport parameters measured in low-permeability fractured media // J. Contam. Hydrol. – 2000. 41, 3-4. P.261-281.
13. Andersson P., Byegård J., Tullborg E.L., Doe T., Hermanson J., Winberge A. In situ tracer tests to determine retention properties of a block scale fracture network in granitic rock at the Aspo Hard Rock Laboratory, Sweden // J. Contam. Hydrol. – 2004. 70, 3-4. P. 271-297.
14. Liu H.H., Salve R., Wang J.S., Bodvarsson G.S., Hudson D. Field investigation into unsaturated flow and transport in a fault: model analyses // J. Contam. Hydrol. – 2004. 74, 1-4. P. 39-59.
15. Zhou Q., Liu H., Molz F.J., Zhang Y., Bodvarsson G. Field-scale effective matrix diffusion coefficient for fractured rock: Results from literature survey // J. Contam. Hydrol. - 2007. 93, 1-4. P. 161–187
16. Witthüser, K., Aenepalli D., Singh D.N. Investigations on diffusion characteristics of granite and chalk rock mass // Geotech. Geol.Engineer. – 2006. 24. P. 325-334
17. Widestrand H., Byegård J., Ohlsson Y., Tullborg E-L. Strategy for the use of laboratory methods in the site investigations programme for the transport properties of the rock. 2003. SKB R-03-20. Swedish Nuclear fuel and Waste Management Company.
18. Carman P.C. Flow of gases through porous media. New York: Academic Press Inc., 1956, 182p.
19. Crank J. The mathematics of diffusion – Oxford: Clarendon Press, 1975 (Second ed.), 414p.
20. Saripalli K. P., Serne R. J., Meyer P. D., McGrail B. P. Prediction of diffusion coefficients in porous media using tortuosity factors based on interfacial areas // Ground Water – 2002. 40. P.346–352.
21. Skagius K., Neretnieks I. Measurement of cesium and strontium diffusion in biotite gneiss // Water Resour. Res. – 1988. 24, 1. P.75–84.
22. Tits J., Jacob A., Wieland E., Spieler P. Diffusion of tritiated water and  $^{22}\text{Na}^+$  through non-degraded hardened cement pastes // J. Contam. Hydrol. – 2003. 61, 1. P.45–62.
23. Feenstra S., Cherry J. A., Sudicky E. A., Haq Z. Matrix diffusion effects on contaminant migration from an injection well in fractured sandstone // Ground Water – 1984. 22, 3. P.307–316.
24. Carslaw H. S., Jaeger, J. C. Conduction of heat in solids. – Oxford: Clarendon Press, 1959.
25. Bradbury M. H., Green A. Measurement of important parameters determining aqueous phase diffusion rates through crystalline rock matrices // J. Hydro. – 1985. 82, 1. P.39–55.
26. Ohlsson Y., Neretnieks I. 1995. Literature survey of matrix diffusion theory and of experiments and data including natural analogues. 1995. SKB TR 95-12. Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

**Бондар Ю.В., Скворцов В.В., Олександрова Н.В., Кашевич Є.С. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЕНТУ МАТРИЧНОЇ ДИФУЗІЇ ТРИТІУ В ЗРАЗКАХ РАПАКІВПОДІБНОГО ГРАНІТУ**

*Коефіцієнт ефективної (матричної) дифузії та ефективна пористість є ключовими параметрами для опису дифузійного масопереносу забруднюючих компонентів в кристалічній породі з низькою проникністю. Був вибраний і апробований експериментальний метод визначення цих параметрів. Розраховані значення коефіцієнту ефективної дифузії тритію та ефективної пористості зразків рапаківподібного граніту з Омелянівського кар'єру.*

**Bondar Yu.V., Skvortsov V.V., Olexandrova N.V., Kashevich E.S. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF TRITIUM MATRIX DIFFUSION COEFFICIENT IN THE SAMPLES OF RAPAKIVI-LIKE-GRANITE**

*Effective (matrix) diffusion coefficient and effective porosity are the key parameters in order to describe the diffusion mass transfer of contaminating components in low-permeable crystalline rocks. The experimental method on determination of parameters was chosen and approved. Values for effective diffusion coefficient of tritium and effective porosity of rapakivi-like-granite samples taken from Omelianivsky quarry were calculated.*