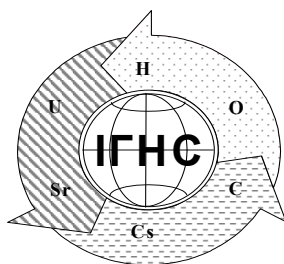


Національна академія наук України  
Державна установа  
«Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»



Збірник наукових праць  
Інституту геохімії навколишнього середовища  
випуск 21

Сборник научных трудов  
Института геохимии окружающей среды  
выпуск 21

Collected papers  
Institute of Environmental Geochemistry  
Issue 21

Київ-2012

УДК [550.42:621.039](066)

**Збірник наукових праць / Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України – Київ, 2012. – вип. 21. – 118 с.**

До збірника увійшли статті, де наведено результати досліджень щодо вмісту, найбільш небезпечних і розповсюджених забруднювачів: природних і техногенних радіонуклідів, пестицидів і важких металів в елементах наземних та водних систем. Обчислено коефіцієнти розподілу ряду радіонуклідів в кристалічних породах потенційних ділянок розміщення геологічного сховища в Україні та експериментально визначено коефіцієнт матричної дифузії тритію в рапаківіподібних гранітах. Розроблена класифікація корисних копалин, розкритих у контурах діючих кар'єрів залізородних родовищ і принципово придатних для подальшого використання. Освітлені інші актуальні питання.

Для наукових робітників та спеціалістів, що працюють у галузі екології, геохімії, радіогеохімії.

В сборник вошли статьи, где приведены результаты исследований по содержанию наиболее опасных и распространенных загрязнителей: естественных и техногенных радионуклидов, пестицидов и тяжелых металлов в элементах наземных и водных систем. Рассчитаны коэффициенты распределения ряда радионуклидов в кристаллических породах потенциальных участков размещения геологического хранилища в Украине и экспериментально определены коэффициенты матричной диффузии трития в рапакивиподобных гранитах. Разработана классификация полезных ископаемых, вскрытых в контурах действующих карьеров железородных месторождений и принципиально пригодных для дальнейшего использования. Освещены другие актуальные вопросы.

Для научных сотрудников и специалистов, которые работают в области экологии, геохимии, радиогеохимии.

The collection includes articles, which present the results of studies on the content of the most dangerous and widespread pollutants: natural and technogenic radionuclides, pesticides and heavy metals in the elements of terrestrial and aquatic systems. Distribution coefficients of a number of radionuclides in the crystalline rocks of the potential geological storage sites in Ukraine have been calculated and the tritium matrix diffusion coefficients were experimentally defined in rapakivi-like-granites. A classification of mineral resources stripped within the contours of the existing open pit iron ore mines and fundamentally suitable for further usage has been developed. Other relevant issues have been highlighted.

For scientific workers and specialists in the field of ecology, geochemistry, radiogeochimistry

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

**Е.В. СОБОТОВИЧ**, академік НАН України, доктор геолого-мінералогічних наук

ЗАСТУПНИКИ ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА :

**Г.М. Бондаренко**, доктор геолого-мінералогічних наук (відповідальний редактор)

**Р.Я. Белєвцев** чл.-кор. НАН України, доктор геолого-мінералогічних наук

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

**Г.В. Лисиченко**, чл.-кор. НАН України, доктор техн. наук; **В.Г. Верховцев**, доктор геол. наук; **Б.О. Горлицький**, доктор геол.-мін. наук; **В.П. Семененко**, доктор геол.-мін. наук; **М.О. Ярошук**, доктор геол.-мін. наук; **В.В. Долін**, доктор геол. наук; **Ю.Л. Забулонов**, доктор техн. наук; **С.М. Чумаченко**, доктор техн. наук; **В.І. Пампуро**, доктор техн. наук; **Б.Г. Шабалін**, доктор геол.-мін. наук; **І.Ф. Шраменко**, кандидат геол.-мін. наук; **Л.В. Демченко** канд. фіз.-мат. наук (відповідальний секретар);

Друкується за постановою Вченої ради ІГНС  
Свідоцтво про державну реєстрацію: КВ № 19790-9090 від 27. 07. 2012 р.

© ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

## ПЕРЕДМОВА

До двадцять першого випуску збірника наукових праць увійшли статті, у яких наведено результати наукових досліджень, проведених співробітниками інституту та їхніми колегами в галузі екологічної безпеки навколишнього середовища. Значна частина сучасних проблем екобезпеки пов'язана з впливом об'єктів енергетичного комплексу, побічних продуктів вуглевидобувної промисловості, хвостосховищ уранопереробної промисловості на стан довкілля. Цим питанням присвячена більша частина статей цього видання. Разом з тим в полі зору, як завжди, залишаються найбільш загальні і глобальні проблеми охорони навколишнього середовища.

Заслуговують уваги фундаментальні роботи щодо оцінки коефіцієнтів розподілу U, Pu, Np, Am, Cs та Tc в кристалічних породах потенційних ділянок розміщення геологічного сховища в Україні; експериментального визначення коефіцієнту ефективної дифузії тритію та ефективної пористості для опису дифузійного масопереносу забруднюючих компонентів в кристалічній породі з низькою проникністю; встановленого порушення радіоактивної рівноваги серед кінцевих членів ряду  $^{238}\text{U}$  у хвостосховищах відходів уранопереробної промисловості, напрямком якого залежить від фізико-хімічних умов хвостосховищ.

Велику зацікавленість викликає робота щодо досліджень оптимальних умов окиснення озonom органічних компонентів рідких радіоактивних відходів. В результаті руйнування озонуванням комплексоутворювачів радіонукліди переходять в іонну форму і в подальшому можуть бути вилучені з розчину сорбентами. Ступінь вилучення радіонуклідів значною мірою визначається повнотою окиснення комплексоутворювачів.

До ряду статей з питань екологічної безпеки також відносяться роботи щодо досліджень вмісту пестицидів в підземних водах України та їхнього впливу на рівень захворюваності населення України; сезонних змін ізотопного складу вод, відібраних з різних природних джерел: водотоків і свердловин басейну р. Дніпро, сезонних дощових і снігових опадів; концентрації природних радіонуклідів в ґрунтах зони впливу ТЕС; вивчення динаміки вмісту важких металів у водоростях Чорного моря та порівняння ступеня забруднення ними різних ділянок акваторії.

Розглядаються квазіперіодичні коливання у віковому ході  $^{10}\text{Be}$ , які можна вважати геофізичними індикаторами квазіперіодичних коливань приземної температури з періодом ~60 років, що може бути властивим як для тисячолітнього періоду, так і сучасного.

Розроблена класифікація корисних копалин, розкритих у контурах діючих кар'єрів залізорудних родовищ і принципово придатних для отримання товарної продукції, що задовольняє потребам державних стандартів і умовам світового ринку.

Проаналізовано параметри схематичної моделі поточного стану справ вугільного сектору України, охарактеризовано кількісний підхід до його визначення. Наведено діаграми зв'язків, де відображено поводження з побічними продуктами вуглевидобутку, що впливають на довкілля.

**Бондаренко Г.М.<sup>1</sup>, Марініч О.В.<sup>1</sup>, Колябіна І.Л.<sup>1</sup>, Левчук С.Є.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України

<sup>2</sup> Національний університет біоресурсів і природокористування України

## **ПОРУШЕННЯ РАДІОАКТИВНОЇ РІВНОВАГИ В РЯДІ РОЗПАДУ УРАНУ-238 У ХВОСТОСХОВИЩАХ УРАНОВОГО ВИРОБНИЦТВА**

*Встановлено залежність порушення радіоактивної рівноваги в ряді розпаду урану-238 в матеріалах хвостосховищ уранопереробної промисловості від фізико-хімічних умов. Інтенсивному вилуговуванню <sup>238</sup>U сприяють окисне середовище та наявність сульфат-іону у поровому розчині. Виявлено відмінності у міграційній здатності <sup>210</sup>Pb і <sup>210</sup>Po для умов хвостосховищ ВО «Придніпровський хімічний завод», що значною мірою зумовлено відмінністю у величинах рН середовища, характерних для різних хвостосховищ.*

### **Вступ**

Основною складовою твердих відходів хвостосховищ є так звана піщана фракція, яка утворюється після вилуговування урану з руди та нейтралізації рудного залишку. Піщана фракція збіднена на уран, однак містить значну кількість радіоактивних продуктів його розпаду, які залишились після вилуговування урану з руди та можуть спричинити радіонуклідне забруднення довкілля у зоні впливу хвостосховищ. На даний час в Дніпродзержинську та його околицях розміщено сім хвостосховищ колишнього виробничого об'єднання «Придніпровський хімічний завод» (ВО «ПХЗ»). Більшість хвостосховищ не були забезпечені інженерними засобами ізоляції від навколишнього середовища і тому є постійними джерелами радіонуклідного забруднення довкілля. Окрім відходів уранового виробництва, до хвостосховищ надходили відходи виробництва мінеральних добрив (фосфогіпс) та інші промислові і побутові відходи. У зв'язку з цим хвостосховища – це надзвичайно складні об'єкти з особливими фізико-хімічними умовами, які значною мірою визначають особливості поведінки та міграційну здатність природних радіонуклідів.

Усі члени радіоактивних рядів пов'язані послідовними незворотними перетвореннями. Якщо система, у якій знаходяться радіонукліди того чи іншого ряду закрита, тобто не відбувається вносу чи надходження окремих його членів, то в ній з часом настає радіоактивна рівновага. Основними причинами порушення радіоактивної рівноваги у відкритій системі є відмінності хімічних властивостей елементів, ізотопами яких є радіонукліди і дифузія атомів віддачі [1]. Останнє явище збільшує вірогідність надходження дочірніх радіонуклідів у рідку фазу [2]. Висока ймовірність значного забруднення довкілля внаслідок водної міграції урану та продуктів його розпаду має місце у зв'язку з відкритістю системи: на більшості хвостосховищ відсутній організований збір зливних вод з їхньої поверхні та гідроізоляційний екран в основі хвостосховищ. Важливим фактором міграції природних радіонуклідів (ПРН) є також вихідний стан відходів, обумовлений особливостями технології вилучення урану з руди. Останній фактор відіграє значну роль у розподілі ізотопів між твердою і рідкою фазами та спричиняє виникнення відмінностей у зміщенні радіоактивної рівноваги порівняно з природними системами.

Таким чином, метою даної роботи є виявлення водної міграції ПРН уранового ряду з хвостосховищ уранового виробництва у підземні води за допомогою нерівноважного ізотопного методу, який полягає у визначенні відхилень ізотопних співвідношень від рівноважного значення.

### **Вибір методу та його обґрунтування**

Якщо система, що створилась в результаті господарської діяльності людини, характеризується підвищеним, відносно природного, вмістом природних радіонуклідів, то виникає висока ймовірність порушення стану радіоактивної рівноваги. Однією з причин

цього порушення для випадку хвостосховищ є інтенсивне вилугування слабо зв'язаних радіонуклідів внаслідок значної хімічної агресивності порового розчину, що формується в результаті інфільтрації атмосферних опадів крізь товщу відходів. Найчастіше порушення радіоактивної рівноваги спостерігаються на межі розділу фаз.

Швидкість встановлення радіоактивної рівноваги в ряду розпаду залежить від періоду напіврозпаду найбільш довгоіснуючого члена ряду, а для пари генетично пов'язаних радіонуклідів – періоду напіврозпаду дочірнього. З точністю до 0,8% рівновага настає через 7 періодів його напіврозпаду [1].

За час існування хвостосховищ радіоактивна рівновага між материнськими і дочірніми радіонуклідами може відновитися, якщо період напіврозпаду дочірнього нукліда не перевищує 7 років. Такою парою є, наприклад,  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ , радіоактивна рівновага між членами якої може встановитися за 3 роки. Рівновага для такої пари як  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$  може встановитися за сотні тисяч років, для пари,  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  – за 150 років.

Із співставлення часу протікання ядерно-фізичних і геохімічних процесів у хвостосховищі можна чекати зміну відношення активності генетично пов'язаних радіонуклідів на шляхах їх міграції як наслідок відмінності їх хімічних властивостей. І лише для відношення активностей у парі  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  мають конкурувати ядерно-фізичні і геохімічні процеси.

В основу використаної в роботі методології покладено відкритий В.В.Чердинцевим та П.І.Чаловим ефект розділення ізоотопів  $^{234}\text{U}$  та  $^{238}\text{U}$  в природних умовах [3], який нами адаптується для радіонуклідів ряду  $^{238}\text{U}$  в умовах природно-техногенних систем.

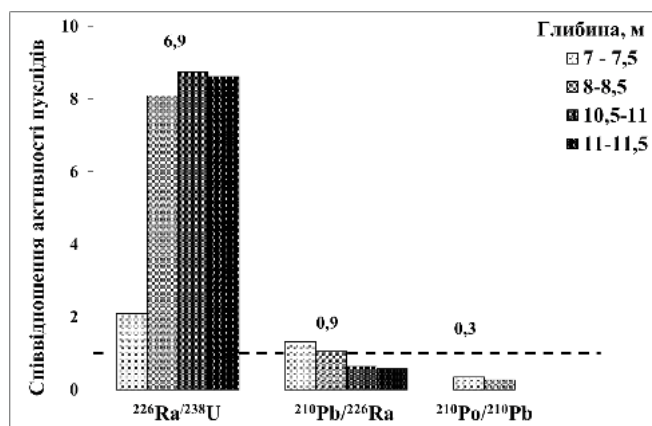
Використання нерівноважного ізоотопного методу для дослідження інтенсивності міграції ПРН передбачає визначення ступеню нерівноважності, який найчастіше розраховується як відношення активності дочірнього та материнського радіонуклідів. Зазвичай використовують пари генетично пов'язаних між собою радіонуклідів:  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$  та ін. У випадку радіоактивної рівноваги, співвідношення їх активностей будуть рівні одиниці [1]. Для комплексної оцінки порушення радіоактивної рівноваги у рядах розпаду авторами [4] запропоноване використання радіонуклідних спектрів – рядів активностей генетично пов'язаних радіонуклідів, нормованих по активності родоначальника ряду розпаду. Очевидно, що для випадку хвостосховищ уранового виробництва відношення активностей дочірніх ізоотопів до активності  $^{238}\text{U}$  більше одиниці, тому у даній роботі порушення стану радіоактивної рівноваги серед кінцевих членів ряду урану визначалося через відношення їх активностей до активностей материнських ізоотопів.

Для виявлення міграції урану та продуктів його розпаду з хвостосховищ колишнього ВО «ПХЗ» у підземні води проведено зіставлення ступенів нерівноважності серед членів уранового ряду для матеріалів хвостосховищ «Західне», «Центральний яр», «Дніпровське» та підземних вод техногенного горизонту цих хвостосховищ. Значення активності радіонуклідів у відходах визначалися з використанням методів  $\alpha$ -,  $\beta$ - та  $\gamma$ -спектрометрії [5] у зразках, відібраних у літній період 2009 року, під час буріння свердловин на хвостосховищах. Для дослідження порушення радіоактивної рівноваги у підземних водах були використані значення активності радіонуклідів у підземних водах техногенного горизонту з даних фондових матеріалів [6]. Для аналізу були обрані дані по підземним водам зі свердловин «16Д» («Дніпровське»), «6593» («Центральний яр») та «2-3П» («Західне»), одержані в осінній період 2008 року. Вибір даних саме по цим свердловинам пояснюється тим, що вони розміщені найближче до свердловин, пробурених у 2009 році для відбору зразків твердих відходів.

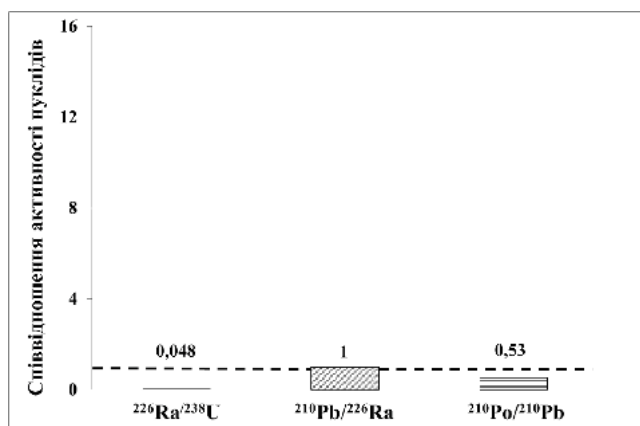
### **Результати та їх обговорення**

Результати розрахунків співвідношень активності дочірніх та материнських радіонуклідів уранового ряду для зразків відходів хвостосховищ «Дніпровське», «Центральний яр» та «Західне» та аналогічні значення для зразків підземних вод цих

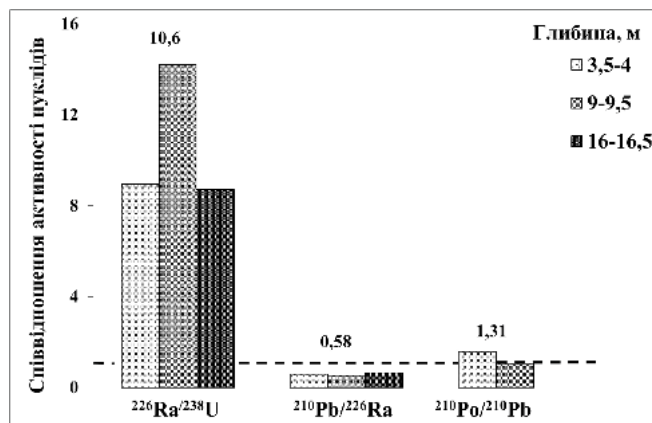
хвостосховищ наведені на рис.1–6. На рисунках 1, 3, 5 показано розраховані середні по профілю значення співвідношень активностей нуклідів у твердих відходах хвостосховищ.



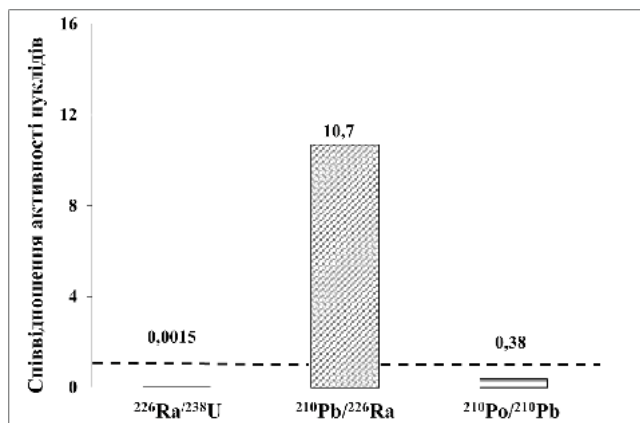
**Рис. 1.** Відношення активностей генетично пов'язаних радіонуклідів у зразках відходів хвостосховища «Дніпровське»



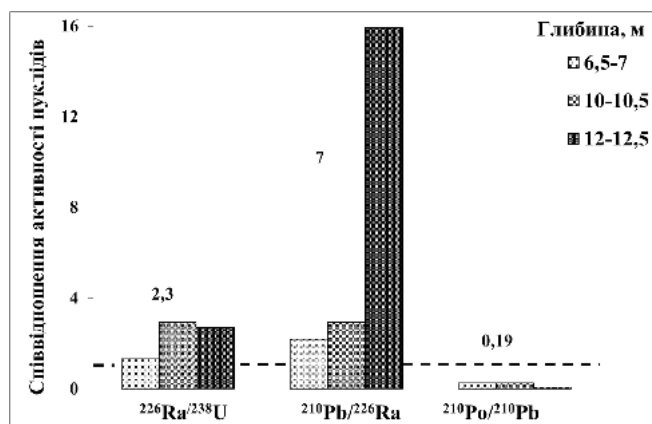
**Рис. 2.** Відношення активностей генетично пов'язаних радіонуклідів у зразках підземних вод хвостосховища «Дніпровське»



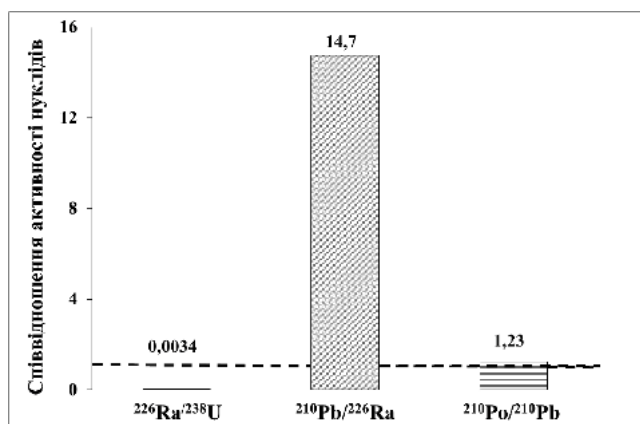
**Рис. 3.** Відношення активностей генетично пов'язаних радіонуклідів у зразках відходів хвостосховища «Центральний яр»



**Рис. 4.** Відношення активностей генетично пов'язаних радіонуклідів у зразках підземних вод хвостосховища «Центральний яр»



**Рис. 5.** Відношення активностей генетично пов'язаних радіонуклідів у зразках відходів хвостосховища «Західне»



**Рис. 6.** Відношення активностей генетично пов'язаних радіонуклідів у зразках підземних вод хвостосховища «Західне»

### Співвідношення $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$

Високі значення співвідношень  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ , одержані для зразків відходів досліджуваних хвостосховищ, є очікуваними, оскільки більша частина урану була вилучена при вилуговуванні його з руди, тоді як продукти розпаду урану, в тому числі і  $^{226}\text{Ra}$ , залишилися переважно у «піщаній фракції», а за час існування хвостосховищ рівновага між  $^{238}\text{U}$  і  $^{226}\text{Ra}$  не може бути досягнена. Разом з цим, значення аналогічних даних для підземних вод свідчать про більш інтенсивне, порівняно з радієм, винесення урану, який не вилучився при збагаченні. Таке явище може пояснюватись високим вмістом сульфат-іону у підземних водах хвостосховищ ( $1,5 - 1,8 \text{ г/дм}^3$  [6]) досить високими значеннями окисно-відновного потенціалу. Як відомо, такі умови сприяють водній міграції урану. Крім того, наявність сульфат-іону сприяє співосажденню радію з сульфатами інших лужноземельних елементів.

### Співвідношення $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$

Характер порушення рівноваги у парі  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  у відходах та підземних водах відрізняється для досліджуваних хвостосховищ. Так, для хвостосховища «Дніпровське» характерні близькі за значеннями активності  $^{210}\text{Pb}$  та  $^{226}\text{Ra}$  як у твердому матеріалі, так і в підземних водах, що може свідчити про однакову поведінку цих радіонуклідів за умов хвостосховища.

Для умов хвостосховища «Центральний яр» відмічається переважне, порівняно з  $^{226}\text{Ra}$ , вилуговування  $^{210}\text{Pb}$  у підземні води. Таку відмінність у поведінці  $^{210}\text{Pb}$  для цих двох хвостосховищ можна пояснити контрастними фізико-хімічними умовами: водні витяжки зразків відходів, а також підземні води хвостосховища «Дніпровське» характеризуються близькими до нейтральних значеннями величини рН, тоді як водні витяжки та води хвостосховища «Центральний яр» мають дуже кислу реакцію ( $\text{pH} = 2,62 - 3,35$ ) [7]. Хоча за умов високої кислотності порового розчину вилуговування свинцю і радію має бути вищим, однак, висока концентрація сульфат-іону і наявність колекторів (сульфатів кальцію і, особливо, барію) лімітує перехід радію у розчин. Рухливість свинцю також обмежується наявністю сульфат-іона, проте цей вплив за низьких значень величин рН проявляється у меншій мірі, ніж для барію.

Порушення рівноваги  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  у відходах та, особливо, у підземних водах хвостосховища «Західне» проявляється у значному перевищенні активності дочірнього  $^{210}\text{Pb}$  над активністю  $^{226}\text{Ra}$  (рис.5, 6). При цьому відмічається збільшення активності  $^{210}\text{Pb}$  у твердих відходах вниз по профілю, тоді як активність  $^{226}\text{Ra}$  змінюється у межах лише  $3,5 - 3,8 \text{ Бк/г}$  [7]. Вірогідно за умов хвостосховища відбувається низхідна міграція свинцю, оскільки він, як продукт розпаду газоподібного  $^{222}\text{Rn}$ , перебуває у менш міцно зв'язаному стані, ніж радій. Розміщення свердловини, з якої відбиралися проби підземної води, ймовірно, також відіграло значну роль у формуванні зони підвищеної активності  $^{210}\text{Pb}$  відносно материнського  $^{226}\text{Ra}$ . Свердловина 2-3П пробурена крізь товщу намитих відходів від виробництва урану, розміщених у «чаші» з супіску та лесовидних суглинків (див. геолого-гідрогеологічний розріз у [8]).  $^{210}\text{Pb}$  з інфільтраційними водами мігрує в основу хвостосховища, де накопичується та розподіляється між твердою фазою і поровим розчином, а менш проникні підстилаючі породи створюють певний механічний геохімічний бар'єр для міграції радіонуклідів, в тому числі і свинцю.

### Співвідношення $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$

На відміну від розглянутих вище пар генетично зв'язаних радіонуклідів, рівновага у парі  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  встановлюється за час існування хвостосховищ. Помітна різниця у зміщенні рівноваги у парі  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  для твердої та водної фази трьох досліджуваних хвостосховищ зумовлена контрастністю їх фізико-хімічних умов. Так, для твердої фази відходів хвостосховища «Центральний яр» виявлене значення відношення  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  вище рівноважного (рис.3), тоді як для рідкої фази це відношення менше одиниці (рис.4). Для

хвостосховища «Західне» спостерігається протилежна ситуація: значення відношення  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  перевищує рівноважне у водній фазі (рис.6) та значно нижче за одиницю у твердій фазі (рис.5). Враховуючи те, що розподіл полонію між твердою та рідкою фазою значною мірою визначається величиною рН середовища, описані явища цілком закономірні. Згідно з [2], в області значень величини рН 2–3 полоній перебуває у гідролізованій катіонній формі. Як відомо, гідролізовані форми взагалі схильні до адсорбції. Тому в цій області величин рН ступінь сорбції полонію досить високий. При подальшому підвищенні величини рН (більше 7) полоній утворює істинні від'ємно заряджені радіоколоїди, утворені продуктами гідролізу. Тому адсорбція знижується до мінімуму в області величин рН 8–10.

Для водних витяжок матеріалів хвостосховища «Центральний яр» значення величин рН становило 2,62–3,35. Для матеріалів хвостосховища «Західне» ці значення становили 8,87–9,45 [7]. Результати визначення рН водних витяжок матеріалів хвостосховищ «Центральний яр» та «Західне» пояснюють отримані дані по зміщенню рівноваги  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  у твердій та рідкій фазі і підтверджують можливість фіксації полонію за умов хвостосховища «Центральний яр» та його вилуговування підземними водами за умов хвостосховища «Західне».

Для хвостосховища «Дніпровське» відношення  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  менше одиниці як у твердому матеріалі, так і у підземних водах (рис.1, 2). Проте, для вод це значення дещо вище, ніж для твердої фази. Значення величин рН водних витяжок хвостосховища «Дніпровське» становило 7,26–7,86 [7]. Враховуючи наведені вище відомості щодо впливу кислотно-лужних умов на сорбцію полонію, є вірогідність його вилуговування підземними водами за умов хвостосховища «Дніпровське». Однак, значення співвідношення  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  для підземних вод вказує на переважання фіксації полонію твердою фазою, що обумовлено наявністю сорбентів у складі матеріалу хвостосховищ, наприклад, оксидів заліза та марганцю [7].

## Висновки

1. З використанням нерівноважного ізотопного методу виявлено схильність радіонуклідів уранового ряду до водної міграції з хвостосховищ уранового виробництва ВО «ПХЗ» в залежності від фізико-хімічних умов, що мають місце у хвостосховищах.
2. Встановлено, що за умов хвостосховищ «Дніпровське», «Центральний яр» та «Західне» інтенсивність вилуговування  $^{238}\text{U}$  значно перевищує інтенсивність вилуговування  $^{226}\text{Ra}$ . Цьому сприяє окислювальне середовище та наявність сульфат-іону у поровому розчині.
3. Інтенсивність вилуговування  $^{210}\text{Pb}$  значно більша, ніж  $^{226}\text{Ra}$  в умовах кислого середовища порового розчину, що характерно для хвостосховища «Центральний яр». За умов нейтрального середовища інтенсивність міграції цих радіонуклідів приблизно однакова.
4. Міграційна здатність полонію, на відміну від свинцю, нижча за умов кислого середовища, характерного для хвостосховища «Центральний яр». За умов лужного середовища (хвостосховище «Західне») інтенсивність вилуговування  $^{210}\text{Po}$  більша, ніж  $^{210}\text{Pb}$ , що узгоджується з геохімією цих ізотопів.

1. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. М.: МГУ, 2000. - 336с
2. Старик Е.И. Основы радиохимии. – Л.: Наука, 1969. – 647с.
3. Чердинцев В.В. Уран-234., М., 1969.
4. Титаева Н.А., Векслер Т.И. Состояние радиоактивного равновесия в рядах распада - индикатор миграции радиоактивных элементов и активного взаимодействия фаз в природных условиях. // Геохимия, 1977, N 8, С. 1111 -1119 .
5. Г.Н. Бондаренко, О.В. Маринич, В.В. Гудзенко, И.Л. Колябина. Новый подход к совместному определению  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{235,238}\text{U}$ ,  $^{230,232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  в одном образце породы / Материалы VI Международной научно-практической конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде» Том 2. Семей-Казахстан.- 2010, С. 199-202.



6. “Виконання робіт згідно з програмами і регламентами радіаційного моніторингу”, звіт про НДР. Войцехович О.В, Костеж О.Б., Скальський О.С. та ін. Центр моніторингових досліджень і природохоронних технологій. Київ. – 2008.
7. «Вивчення фізико-хімічних форм і прогнози трансформації радіонуклідів уран-торієвого ряду у хвостосховищах». Звіт про НДР. Бондаренко Г.М., Колябіна І.Л., Гудзенко В.В. та ін. Національний університет біоресурсів і природокористування України.– Київ. – 2009.
8. «Прогнозна оцінка виносу радіонуклідів із хвостосховищ водними шляхами з метою обрання технології приведення хвостосховищ в екологічно-безпечний стан». Звіт про НТП. Скальський О.С., Бугай Д.О., Давидов С.В. та ін. ПП “Гео-Еко-Консалтинг”.– Київ. – 2009.

**Бондаренко Г.Н., Маринич О.В., Колябіна І.Л., Левчук С.Е. НАРУШЕНИЕ РАДИОАКТИВНОГО РАВНОВЕСИЯ В РЯДЕ РАСПАДА УРАНА-238 В ХВОСТОХРАНИЛИЩАХ УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

*Установлена зависимость нарушения радиоактивного равновесия в ряду урана-238 в материалах хвостохранилищ ураноперерабатывающей промышленности от физико-химических условий. Интенсивному выщелачиванию  $^{238}\text{U}$  способствуют окислительная среда и присутствие сульфат-иона в поровом растворе. Выявлены отличия в миграционной способности  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  для условий хвостохранилищ ПО «Приднепровский химический завод», которые в значительной степени обусловлены отличием в величинах pH среды, характерных для различных хвостохранилищ.*

**Bondarenko G.N., Marinich O.V., Kolyabina I.L., Levchuk S.E. RADIOACTIVE DISEQUILIBRIUM IN URANIUM-238 CHAIN IN URANIUM MINING TAILING DUMPS**

*The effect of physiochemical conditions on disequilibrium in uranium-238 chain in uranium mining tailing dumps has been established. An intensive  $^{238}\text{U}$  leaching is encouraged by oxidizing environment and presence of sulphate in the pore solution. The differences in migration ability of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$ , which are largely caused by differences in pH conditions, have been identified for the tailing dumps of «Prydniprovsky chemical plant».*

**Осокина Н.П.**

*Институт геологических наук НАН Украины*

## **СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ НАСЕЛЕНИЯ УКРАИНЫ**

*Исследовано содержание пестицидов в подземных водах Украины. Определяли стойкие хлорорганические пестициды ДДТ и его метаболиты, ГХЦГ и его изомеры, альдрин, гептахлор; фосфорорганические пестициды: метафос, карбофос, фосфамид, фозалон; фторсодержащие пестициды: трефлан и др. Оценено влияние содержания пестицидов в подземных водах на уровень заболеваемости населения Украины.*

### **Введение**

Массивное применение пестицидов в сельском хозяйстве, начиная с 70-х годов прошлого тысячелетия, сопровождалось мощным и непрерывно возрастающим прессом на биосферу. В период 1960-1990 г.г. в Украине наблюдался рост валового использования пестицидов с 4.5 тыс. т по действующему веществу (д.в.) в 1960 г. до 104 тыс. т по д.в. в 1990 г. За этот период на сельхозугодья Украины поступило более 1 млн. 464 тыс. т ядохимикатов [1], а в целом от 1960 года по 2011 год поступило 2 млн. 85 тыс. т пестицидов.

Нагрузки пестицидов на грунты сельхозугодий превысили защитные свойства природной среды, что привело к их попаданию в подземную гидросистему. Этот пестицидный пресс сегодня сравним с индустриальным загрязнением, влиянием энергетики и транспорта на окружающую среду. Пестициды стали одним из важнейших факторов риска для жизни и здоровья человека, и всей живой природы. Поступление пестицидов в подземные и минеральные воды, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения, лечебных целей, особенно сказывается на здоровье и продолжительности жизни человека. Проблема качества питьевой воды была и остается актуальной и чрезвычайно острой. Поэтому остается актуальным изучение количественного и качественного состава пестицидов в подземных и минеральных водах Украины, путей их поступления в подземные воды и минимизация негативного воздействия пестицидов на организм человека. В настоящей статье обобщены данные качественного и количественного содержания пестицидов в подземных водах различных регионов Украины газохроматографическим методом. Изучены пути миграции, накопления пестицидов в жидкой фазе и их влияние на организм человека.

### **Результаты и их обсуждение.**

«Пестициды в подземных водах обнаружены на 86% участков, обследованных в разные годы на территории всех административных областей Украины, на различных глубинах (до 370м)» [2]. Целенаправленные многолетние исследования позволили рассмотреть статистическое и динамическое распределение пестицидных препаратов в подземных водоносных горизонтах. Всего в подземных водах Украины нами обнаружено порядка 20 наименований пестицидов и их метаболитов, производных различных классов соединений: хлорорганических-п,п'-ДДТ, о,п' -ДДД, п,п' -ДДЕ,  $\alpha$ -ГХЦГ,  $\beta$ -ГХЦГ,  $\gamma$ -ГХЦГ, альдрин, гептахлор; сим-триазинов-симазин, атразин, прометрин, пропазин; группы 2,4-Д; фосфорорганических-рогор (фосфамид, БИ-58), метафос, карбофос, фозалон и др. Однако, указанный перечень содержащихся в подземных водах пестицидов, по всей вероятности, далеко неполный.

В 90-х годах в Украине использовалось в общей сложности порядка 250 разновидностей пестицидов, примерно 25 из которых определялись в лабораториях.

Остальные не исследовались в связи со сложностями информационного, методического и финансового характера. Ниже обобщены результаты 1900 анализов подземных вод, выполненные автором по договорам на лабораторной базе ИГН НАНУ и ЭКОГИНТОКСА, использованы также материалы фондов, литературных источников. По водоносному горизонту четвертичных отложений и водоносному горизонту эоценовых отложений Киевской области обобщены результаты анализов, выполненные автором, в отделе гидрогеологических проблем ИГН НАНУ по теме, выполняемой под руководством академика НАНУ В.М.Шестопалова (таблица).

**Таблица** Содержание хлорорганических пестицидов в разных водоносных горизонтах подземных вод Украины, мг/л

№ п/п	Регион и области опробования	Водоносный горизонт			
		четвертичные отложения	неогеновые отложения	меловые отложения	триасовые отложения
1	<b>Север:</b> Волынская, Ровенская, Житомирская, Киевская, Черниговская, Сумская	ХОП- $10^{-5}$ - $10^{-4}$	-	ХОП- $10^{-6}$ - $10^{-5}$	-
2	<b>Центр:</b> Тернопольская, Хмельницкая, Винницкая, Черкасская, Кировоградская, Полтавская, Днепропетровская	ХОП- $10^{-5}$ - $10^{-3}$	-	ХОП- $10^{-3}$ - $10^{-4}$	-
3	<b>Юг:</b> Херсонская, Запорожская, Одесская, Николаевская, Республика Крым	ХОП- $10^{-6}$ - $10^{-4}$	ХОП- $10^{-6}$ - $10^{-3}$	-	-
4	<b>Запад:</b> Львовская, Ивано-Франковская, Черновицкая, Закарпатская	ХОП – $10^{-4}$ - $10^{-6}$ Максимальные концентрации ХОП – $10^{-3}$ ; ФОП – $10^{-3}$	ХОП – $10^{-5}$ ; ФОП" – $10^{-4}$ - $10^{-5}$ ; прометрин, симазин $10^{-3}$	ХОП – $10^{-5}$ ; ФОП – $10^{-4}$ ; симазин $10^{-3}$ в ряде скважин	-
5	<b>Восток:</b> Харьковская, Донецкая, Луганская	ХОП – $10^{-7}$ - $10^{-6}$ ; ФОП – $10^{-3}$	-	ХОП – $10^{-4}$ - $10^{-6}$ ; прометрин $10^{-6}$ - $10^{-3}$	ХОП $10^{-5}$ - $10^{-4}$ ; прометрин $10^{-4}$ - $10^{-3}$

**Примечание:** ХОП<sup>1</sup>- хлорорганические пестициды:  $\Sigma$ ДДТ,  $\Sigma$ ГХЦГ, альдрин, гептахлор; ФОП<sup>2</sup> - фосфорорганические пестициды: метафос, карбофос, фозалон, рогор.

В таблице представлены среднестатистические (максимальные и минимальные) значения содержания пестицидов в водоносных горизонтах областей Украины.

Водоносный горизонт четвертичных отложений содержит стойкие ХОП на 1—2 порядка меньше, чем более глубоко расположенные водоносные горизонты меловых, юрских и триасовых отложений. Это свидетельствует о длительной циркуляции пестицидов в подземной геосистеме, вертикальной и горизонтальной миграции пестицидов. По нашим расчетам (за 10-летний период), среднестатистическая концентрация ХОП в основных водоносных горизонтах Украины составляет: по сумме ДДТ  $3.6 \times 10^{-5}$  мг/л; по сумме ГХЦГ

–  $3 \times 10^{-5}$  мг/л. Наибольшему загрязнению пестицидами подвержено несколько групп подземных вод южной и центральной Украины. Гораздо меньшее загрязнение наблюдается в западном, восточном и северном регионах страны.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что содержание пестицидов в подземных водах не остается постоянным, а претерпевает закономерные изменения во времени как в многолетнем цикле, так и по сезонам года. В многолетнем цикле на различных участках отмечается в одних случаях рост, в других – снижение концентрации отдельных пестицидов в подземных водах, что вызвано, по всей вероятности, изменением ассортимента и нагрузок пестицидов на разных территориях.

Пестициды на территории Украины обнаружены в водоносных горизонтах на различных глубинах (до 370 м), характеризующихся различной степенью естественной защищенности.

Как показал анализ конкретных материалов, основными источниками загрязнения подземных вод пестицидами являются почвы сельхозугодий, территории размещения складов предприятий-изготовителей ядохимикатов, места захоронения пестицидов, растворные узлы, загрязненные поверхностные воды и т. д.

За 2005-2007г.г. было зарегистрировано (перерегистрировано) 1112 наименований пестицидов и агрохимикатов [3].

Сегодня особенно актуальной является проблема предотвращения загрязнения пестицидами питьевой и минеральной вод и продуктов питания. Попадая разными путями в организм человека, пестициды могут вызывать нежелательные результаты. Пестициды вызывают гибель многих организмов и могут при накоплении в грунте, сельскохозяйственной продукции ухудшать состояние здоровья человека [4]. Применение пестицидов второго поколения в сельскохозяйственном производстве вызывает интоксикацию организма человека, общее его отравление. Фосфорорганические соединения вызывают нарушения функций сердечно-сосудистой системы, расширение кровеносных сосудов, вызывают головные боли и т.д. Хлорорганические соединения негативно влияют на центральную нервную систему, верхние дыхательные пути и работу печени. Но, несмотря на вредное влияние пестицидов, они используются в сельском хозяйстве и являются основным средством борьбы с вредителями, болезнями сельскохозяйственных культур и бурьянами.

Особое внимание следует уделить тому факту, что в воде скважин одновременно обнаружено до 8 сельскохозяйственных загрязнителей, суммарный эффект действия которых на организм человека не изучен. При комплексном и комбинированном поступлении препаратов в организм человека может иметь место не “суммирование”, а “потенцирование” их токсического действия. В связи с этим может наблюдаться выраженное токсическое действие пестицидов даже при их поступлении в организм человека в количествах, не превышающих допустимые дозы.

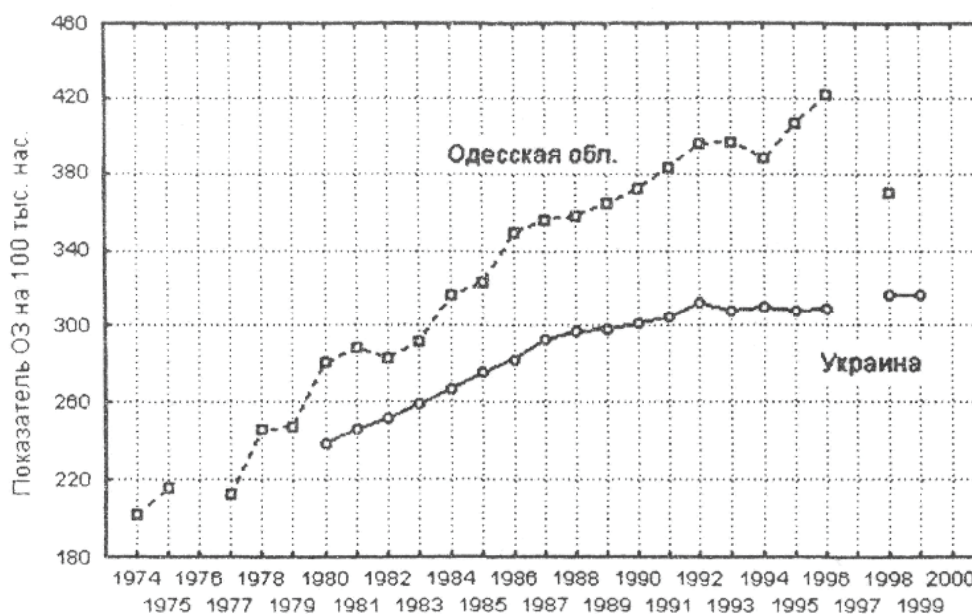
При массовом использовании пестицидов на полях сельхозугодий происходит загрязнение питьевой воды, продуктов питания, воздуха данного региона. Поэтому необходим контроль и строгая регламентация объемов того или иного класса пестицидных препаратов при внесении их на поля сельхозугодий. Неограниченное загрязнение среды обитания пестицидами способствует ухудшению здоровья человека, активизации процессов деградации физической и умственной деятельности [5].

В 1959 г. на душу населения в Украине приходилось 5 кг химических препаратов, употребляемых в сельском хозяйстве, детей с генетическими отклонениями рождалось 0.74% от общего числа. В 1983 г. масса химических препаратов, поступающих на поля сельхозугодий в Украине, возросла до 25 кг на душу населения. Число детей, родившихся с генетическими нарушениями, возросло до 16,5%. Отличительной особенностью хлорорганических пестицидов является увеличение их концентрации в дальнейших звеньях биологической цепи. Таким образом, прослеживается определенная взаимосвязь между распространением загрязнения пестицидами различными путями миграции и типом

заболеваний населения. Несомненно, что здоровье и риск возникновения заболеваний среди всего населения, в том числе отдельного человека, зависят от состояния окружающей природной среды, к основным элементам которой относятся почва, вода, и воздух.

Источниками централизованного водоснабжения в Украине являются поверхностные и подземные воды, доля которых составляет 68% и 32% соответственно. Из результатов обобщения следует, что 70% поверхностных и 30% подземных вод в Украине утратили питьевое значение и перешли в категории загрязненности – «условно чистая» и «загрязненная», вследствие техногенного загрязнения. Поэтому развитие заболеваний неинфекционной природы определяется, в основном, содержанием в воде химических примесей, наличие и количество которых обусловлено техногенными и антропогенными факторами.

Нами обнаружена взаимосвязь между применением инсектицидов и количеством онкологических заболеваний. Среднегодовое применение инсектицидов и гербицидов в тоннах действующего вещества за 1960-1990 г.г., по нашим данным, сопоставимо с общей заболеваемостью злокачественными новообразованиями (ЗНО) чел./ на 100 тыс. населения в 1991, 1995, 1996 годах. Так, за 1996 г. получены значимые коэффициенты корреляции, а именно: при раке молочной железы  $K=0.82$ ; органов дыхания  $K=0.69$ ; при меланоме и др. заболеваниях кожи  $K=0.74$  (М.Ф.Ротарь, 2007 г.) [6]. Практически непрерывный рост ЗНО в Украине и Одесской обл. (наиболее высокий показатель ЗНО на 100 тыс. чел.) наблюдается за период с 1980 по 1999 г.г. (рис.1).



**Рис.1.** Динамика заболеваемости населения злокачественными новообразованиями в Одесской области и в целом по Украине

Начиная с 1992 г. в Украине и в Одесской области отмечается снижение темпов роста заболеваемости, хотя заболеваемость в целом продолжает увеличиваться. Результаты анализа распределения показателя онкозаболеваемости по областям Украины (рис.2) показали значительные его изменения, произошедшие в 1991-1999 гг., по сравнению с 1968-1972 гг. (первая половина периода химизации сельскохозяйственного производства) [6]. Наиболее высокие уровни заболеваемости злокачественными новообразованиями этого периода были характерны преимущественно для областей с развитой горнодобывающей промышленностью – Запорожской, Донецкой, Луганской. А среди областей с преобладанием сельскохозяйственного производства повышенной заболеваемостью ЗНО характеризовались Николаевская и Херсонская области.

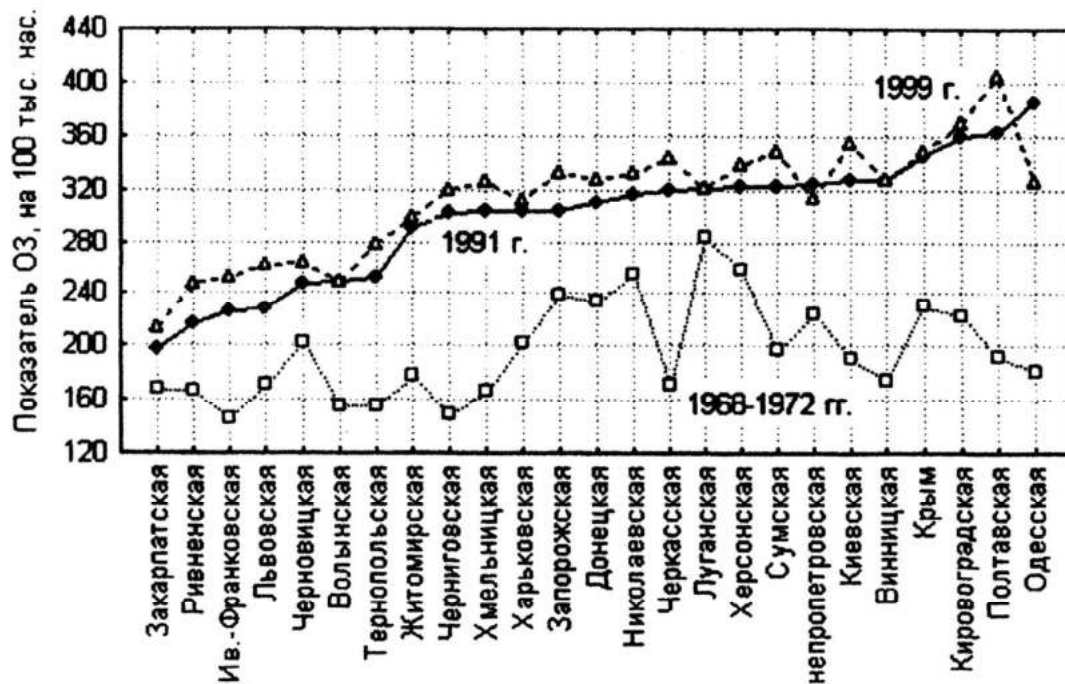


Рис. 2. Распределение показателя онкологических заболеваний по областям Украины в 1968-1972 гг., 1991 и 1999 гг.

По состоянию на 1991 и 1999 гг. уровни заболеваемости повсеместно выросли, при этом ведущие места заняли области с преобладанием аграрного сектора – Кировоградская, Полтавская, Одесская.

### Заклучение

В воде скважин различной глубины одновременно обнаружено до 8 сельскохозяйственных загрязнителей. Хлорорганические пестициды, поступающие в организм человека с питьевой и минеральной водами в концентрации выше ПДК, на фоне радиоактивного прессинга, вызывают негативные последствия в виде различных заболеваний химической этиологии (интоксикация, канцерогенное, мутагенное и тератогенное действие).

Загрязненная химикатами вода может быть причиной аллергических заболеваний, разных заболеваний обмена веществ, органов дыхания, сердечно-сосудистой системы и онкологических заболеваний. Даже при концентрации пестицидов в питьевой и минеральной водах ниже ПДК, они представляют потенциальную опасность, потому что суммарный эффект их действия на организм человека не предсказуем и это требует дальнейшего изучения. Комплексное воздействие пестицидов и антропогенных загрязнителей (радионуклидов, тяжелых металлов и др.) оказывает негативное влияние на генетическую и иммунную системы человека.

1. Осокина Н.П. Оценка влияния пестицидов на экологическое состояние Азово-Черноморского бассейна (на примере северо-западного шельфа Черного моря).-К.: издательство Общество «Знание», 1997.- 57с.
2. Яковлев Е.А. Геолого-экологические аспекты химизации сельского хозяйства. //Проблемы обоснования и реализации мероприятий по минимизации негативного воздействия на подземные воды сельскохозяйственных загрязнений.-К.: 1989. - С.5-8.
3. ПЕРЕЛІК пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні за 2008 рік – К.: Юнівест Медіа, 2008.- 448с.
4. Залеський, М.О.Клименко Екологія людини.- К.: Видавничий центр «Академія», 2005. - 287с.
5. О.І. Бондарь, О.М.Коваленко, В.М.Ткач, О.І.Федоренко Вплив довкілля на людину і імунологія. Навчальний посібник. –К.-Х., ДЕІ-ГТІ, 2005.- 95 с.

6. М.Ф.Ротарь, Щ.Г. Лиходедова Пестициды в геологической среде и некоторые последствия их применения в Украине: Монография.- Одесса:”ИНВАЦ”, 2007. – 170 с.

### **Осокіна Н.П. ВМІСТ ХЛОРООРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ В ПІДЗЕМНИХ ВОДАХ ТА ЇХ ВПЛИВ НА БЕЗПЕКУ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ НАСЕЛЕННЯ УКРАЇНИ**

*Досліджено вміст пестицидів в підземних водах України. Визначалися стійкі хлорорганічні пестициди: ДДТ та його метаболіти, ГХЦГ та його ізомери, альдрин, гептахлор; фосфорорганічні пестициди: метафос, карбофос, фосфамід, фозалон; фторвміщуючі пестициди: треплан та ін. Оцінено вплив пестицидів у підземних водах на рівень захворюваності населення України.*

### **Osokina N.P. PESTICIDE CONTENT IN THE GROUND WATER AND ITS INFLUENCE ON SAFETY OF LIVING ACTIVITIES OF UKRAINE POPULATION**

*Us carried out examinations of ground waters Ukraine for the content of strong organochloric pesticides: DDT and its metabolites, HCH and its isomers, aldrin, heptachlor; organophosphoric pesticides: methaphos, carbophos, phosphomide, phozalone; fluorine-containing pesticides: trephlane and others. Influence of pesticides in groundwater on level sick rate of Ukraine population was studied.*

**Колябіна І.Л., Шабалін Б.Г., Перкатий К.Є.**

*Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України*

## **ОЦІНКА КОЕФІЦІЄНТІВ РОЗПОДІЛУ U, Pu, Np, Am, Cs та Tc В КРИСТАЛІЧНИХ ПОРОДАХ ПОТЕНЦІЙНИХ ДІЛЯНОК РОЗМІЩЕННЯ ГЕОЛОГІЧНОГО СХОВИЩА В УКРАЇНІ**

*Наведено результати оцінки коефіцієнтів розподілу U, Pu, Np, Am, Cs та Tc в кристалічних породах потенційних ділянок розміщення геологічного сховища в Україні. Встановлено, що середні величини коефіцієнтів розподілу, обчислені на основі опублікованих експериментальних даних, отриманих за умов, наближених до потенційних умов майбутнього геологічного сховища в Україні, збільшуються у рядку Tc-oxi < Np(V) < U(VI) < Pu-oxi < Tc-red < Cs < U(IV) < Pu-red < Np(IV) < Am. Показано, що в умовах гранітів та гранітоїдів, нептуній відноситься до радіонуклідів, що слабо та середньо поглинаються, уран та цезій – до радіонуклідів, що середньо та сильно поглинаються, а америцій та плутоній – до радіонуклідів, що поглинаються сильно.*

### **Вступ**

Загальновізнана концепція захоронення твердих та отверджених радіоактивних відходів (РАВ) у глибокі геологічні формації (геологічні сховища – ГС) передбачає створення багатобар'єрної системи ізоляції біосфери від біологічно небезпечних радіонуклідів, що входять до складу РАВ. Така система включає, поряд зі штучними бар'єрами, природний бар'єр – породи гірського масиву, що оточують ГС. Гірські породи повинні забезпечувати утримання довгоіснуючих радіонуклідів у межах обмеженого за розмірами відчужуваного блоку гірського масиву (ближня зона сховища).

Утримуючі властивості гірських порід визначаються їхніми гідроізолюючими властивостями та здатністю «втягувати» радіонукліди у фізико-хімічні і геохімічні процеси, що відбуваються у літосфері. Одним із фізико-хімічних процесів утримання радіонуклідів породами (мінералами) є процес їх міжфазового розподілу під час контакту підземних вод з породами.

На сьогодні у країнах, де проектується і створюються ГС (США, Канаді, Швеції, Фінляндії та ін.), зібрана величезна інформація й проводяться науково-дослідні роботи з оцінки сорбційно-бар'єрних властивостей різних порід (туфів, сольових відкладів, кристалічних та глинистих порід), зокрема, і по визначенню коефіцієнтів розподілу радіонуклідів для використання під час аналізу безпеки ГС.

В Україні така інформація для гранітоїдів Коростенського плутону, які розглядаються як перспективне вмістилище ГС, відсутня. Цим повідомленням автори започатковують публікацію низки статей з цієї проблематики.

Мета статті – викладення результатів дослідження щодо оцінки коефіцієнтів розподілу Tc, U, Pu, Np, Am та Cs в кристалічних породах потенційних ділянок розміщення геологічного сховища в Україні.

### **Методи дослідження та їх обґрунтування**

Аналіз досвіду країн, які пройшли значний шлях в напрямку створення ГС РАВ показав, що важливими параметрами, які використовуються в аналізі безпеки сховищ, є коефіцієнти розподілу радіонуклідів у геологічному середовищі. У США, Канаді, Швеції, Фінляндії та інших країнах проведена значна робота щодо узагальнення таких даних стосовно як порід, так й окремих мінералів, що входять до їх складу. Цьому питанню у різні роки присвячена ціла низка звітів, в яких наведені дані, отримані дослідниками в багатьох країнах. Звіти значно різняться як за переліком радіонуклідів, переліком порід та мінералів, так і за детальністю наведеної інформації та методами її опрацювання. Це визначається законодавчо-нормативною базою країн (визначає контекст аналізу безпеки), типом РАВ (перелік радіонуклідів), конструкцією сховищ, типом



вмісних порід. Крім того, за останні декілька десятиріч проведені дослідження щодо визначення коефіцієнтів розподілу для конкретних порід, які є потенційним середовищем для розміщення сховищ РАВ: для туфів та сольових відкладів – у США, для кристалічних порід – Канаді, Швеції, Фінляндії, Японії, Кореї та, частково, Іспанії та США, для глинистих порід – у Франції, Швейцарії, Бельгії та ін. В Україні, як потенційне середовище розміщення ГС РАВ, розглядаються кристалічні породи. Найбільш близькими за концепцією до майбутнього ГС в Україні вважаються проекти геологічних сховищ Швеції та Фінляндії. Виходячи із досвіду цих країн, найбільш важливими для аналізу безпеки ГС радіонуклідами є Tc, U, Pu, Np і, частково, Cs та Am. Зазначені радіонукліди по різному фіксуються в геологічному середовищі, зокрема Cs, Pu, Am – сорбуються сильно, U(VI), Np(V) за окиснювальних умов сорбуються середньо або слабо, а за відновних умов є слабо рухливими елементами. За відновних умов Tc відноситься до слабо рухливих елементів (прийнято при оцінці безпеки ГС в Швеції), за окиснювальних – взагалі не сорбується.

Коефіцієнти розподілу можуть бути отримані кількома способами [1, 2]:

- експериментальним шляхом у лабораторних умовах або *in situ*;
- на основі даних фізико-хімічного моделювання (моделі іонного обміну, поверхневого комплексоутворення та ін.);
- на основі емпіричних моделей, які зв'язують величини Kd з характеристиками порід.

На стадії вибору майданчика для спорудження ГС найбільш виправданим та обґрунтованим є останній підхід. У даній роботі зроблена одна з перших спроб системного аналізу опублікованих даних щодо величин Kd Tc, U, Pu, Np, Cs та Am з точки зору можливості їх використання для попередньої оцінки безпеки ГС в Україні. У результаті були:

- обчислені середні величини коефіцієнтів розподілу зазначених елементів в гранітах та гранітоїдах за умов, що були наближені до умов гранітів та гранітоїдів Коростенського плутону;
- виконана попередня оцінка коефіцієнтів розподілу Tc, U, Pu, Np, Am та Cs в кристалічних породах потенційних ділянок розміщення ГС в Україні за допомогою емпіричних моделей.

Обчислення середніх величин коефіцієнтів розподілу Tc, U, Pu, Np, Am та Cs в гранітах та гранітоїдах проведено на основі розширеної моделі, розробленої в SKB, Швеція [2]. У запропоновану модель включено низку додаткових чинників (вміст польових шпатів у породі, загальний вміст катіонів у підземних водах). Коефіцієнти моделі визначено на основі експериментальних даних щодо сорбції Cs гранітоїдами [Швеції (SKB) та Фінляндії (POSIVA)] з урахуванням також коефіцієнтів розподілу Cs в гранітах та гранітоїдах, отриманими у роботі [3].

### **Результати та їх обговорення**

Аналіз опублікованих даних показав, що величини коефіцієнти розподілу Tc, U, Pu, Np, Cs та Am, наведені в різних джерелах значно відрізняються і залежать від [2, 4-13]:

- особливостей мінерального складу гранітів та гранітоїдів;
- співвідношення розчин / тверда фаза;
- розміру фракції, для якої визначалися Kd;
- величини рН, за яких виконувалось визначення Kd (особливо для Tc, U, Pu, Np, Am, в меншому ступені – для Cs);
- величини окиснювально-відновлювального потенціалу (особливо для Tc, U, Pu, Np);
- іонної сили розчину, в якому визначалися Kd (особливо для Cs)
- початкової концентрації радіонуклідів (особливо для Cs);

Для обчислення середніх величин коефіцієнтів розподілу Tc, U, Pu, Np, Cs та Am використані Kd, які були визначені за наступних експериментальних умов:

- величини рН, за яких проводили визначення Kd, знаходяться в інтервалі 6-9 (найбільш вірогідні величини для тріщинних вод кристалічних порід Коростенського плутону);

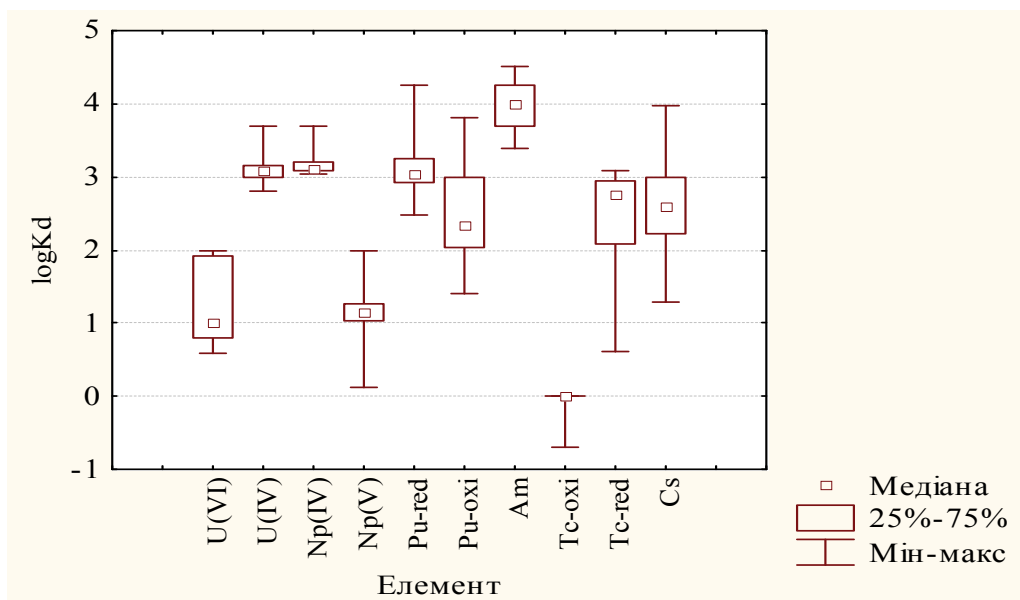
- $C_{Pu}^{поч}, C_{Am}^{поч} \leq 1 \times 10^{-8}$  М/л,  $C_U^{поч}, C_{Np}^{поч}, C_{Tc}^{поч}, C_{Cs}^{поч} \leq 1 \times 10^{-6}$  М/л (найбільш вірогідні концентрації радіонуклідів у підземних водах у разі їх виходу із системи інженерних бар'єрів);
- поглинання радіонуклідів відбувається із розчинів з середніми та низькими іонними силами (для кристалічних порід Коростенського плутону характерні води з невисокою мінералізацією);
- враховували дані для гранітів та гранітоїдів, які за мінеральним складом якісно відповідають складу кристалічних порід Коростенського плутону.

Результати аналізу показали (табл. 1, рис. 1), що середні величини коефіцієнтів розподілу збільшуються в рядку  $Tc\text{-oxi} < Np(V) < U(VI) < Pu\text{-oxi} < Tc\text{-red} < Cs < U(IV) < Pu\text{-red} < Np(IV) < Am$ . Максимальна величина  $K_d$  отримана для  $Am$  ( $\log K_d = 4,5$ ), а мінімальна – для  $Tc$  за окиснювальних умов ( $K_d=0$ ).

**Таблиця 1.** Значення  $\log K_d$   $Tc$ ,  $U$ ,  $Pu$ ,  $Np$ ,  $Cs$  та  $Am$  в гранітах та гранітоїдах,

Елемент	Середнє	Мінімум	Максимум	Стд. відхилення	Кількість точок	Джерела даних
U(VI)	1,204	0,6	1,987	0,541	7	[3-6]
U(IV)	3,095	2,813	3,699	0,159	33	[4, 5, 7]
Np(IV)	3,157	3,041	3,699	0,148	19	[4, 5, 7]
Np(V)	1,196	0,114	2	0,321	45	[4, 5, 7]
Pu-red	3,12	2,477	4,255	0,367	96	[4, 7-8]
Pu-oxi	2,481	1,4	3,82	0,573	35	[4, 9]
Am	3,975	3,398	4,5	0,37	8	[4, 5]
Tc-oxi	-0,087	-0,699	0	0,247	8	[4, 5, 8, 10]
Tc-red	2,542	0,602	3,079	0,625	23	[5, 7, 10]
Cs	2,629	1,279	3,982	0,535	167	[3, 4, 6-8, 10, 11-13]

Примітка. red – коефіцієнти розподілу, визначені для відновних умов; oxi – коефіцієнти розподілу, визначені для окиснювальних умов;  $K_d$  в л/кг.



**Рис. 1.** Діаграма розмаху коефіцієнтів розподілу  $Tc$ ,  $U$ ,  $Pu$ ,  $Np$ ,  $Am$  та  $Cs$  в гранітах та гранітоїдах

Найбільші відхилення від середнього значення спостерігаються для  $\log K_d$ , отриманих для  $Tc$  за відновних умов, найменші – для  $Np$  (IV) (рис. 1, табл. 1). Середні величини  $K_d$   $U$ ,  $Pu$ ,  $Np$ ,  $Cs$  ближчі до максимальних значень, для  $Tc$  – до мінімальних (рис. 1).

## Оцінка коефіцієнтів розподілу актинідів (U, Pu, Np, Am) та Cs в гранітах та гранітоїдах Коростенського плутону

Для оцінки коефіцієнтів розподілу актинідів (U, Pu, Np, Am) в гранітах та гранітоїдах використана модель, розроблена в SKB [2]:

$$\log K_d = a \cdot pH^2 + b \cdot pH + c + \log(m \cdot Q + n \cdot D + o) \quad (1)$$

де  $a, b, c, m, n, o$  – емпіричні коефіцієнти, приведені у табл. 2;  $Q$  – частка кварцу в породі;  $D$  – частка темно кольорових мінералів в породі.

У даній моделі до темно кольорових мінералів відносять не тільки біотит, амфіболи та ін., але й інші мінерали групи слюд та гідрослюд (хлорит, іліт, серицит та ін.), які є гарними потенційними сорбентами радіонуклідів [2].

**Таблиця 2.** Значення емпіричних коефіцієнтів рівняння (1) [2]

Елемент	a	b	c	m	n	o
U(VI)	-0,0349	0,483	1,31	-0,26	1,53	0,71
Np(V)	0,469	-6,759	25,47	-0,26	1,80	0,71
Pu*	-0,0699	1,049	-0,22	-0,35	5,60	0,71
Am(III)	-0,0562	1,207	-2,13	-0,62	1,80	0,71

Примітка.\* передбачалось, що Pu знаходиться, головним чином, у вигляді Pu (IV), хоча є вірогідність, що частина плутонію знаходиться у вигляді Pu (V)

Оскільки Cs добре сорбується польовими шпатами та його поглинання істотно залежить від вмісту конкуруючих катіонів у розчині [5, 10], то для оцінки коефіцієнтів розподілу Cs в гранітах та гранітоїдах в запропоновану для прогнозування коефіцієнтів розподілу актинідів модель включено додаткові чинники (вміст польових шпатів у породі та загальний вміст катіонів у підземних водах). Коефіцієнти моделі визначені на основі експериментальних даних щодо сорбції Cs кристалічними породами, отриманих в Швеції (SKB), Фінляндії (POSIVA) та США. З урахуванням вищезазначеного, рівняння (1) набуло вигляду:

$$\log K_d = a \cdot pH^2 + b \cdot pH + c + \log(m \cdot Q + n \cdot D + o + q \cdot Mc + p \cdot Pl) + f \cdot \log(Cat^2) + e \cdot \log(Cat) \quad (2)$$

де  $a, b, c, m, n, o, q, p, f, e$  – емпіричні коефіцієнти, приведені у табл. 3;  $Q$  – частка кварцу в породі;  $D$  – частка темно кольорових мінералів в породі;  $Pl$  – частка плагіоклазу в породі;  $Mc$  – частка мікрокліну в породі;  $Cat$  – сума концентрацій катіонів у підземних водах, мг/л.

Коефіцієнти моделі (табл. 3), отримані в даній роботі на основі експериментальних даних, наведених у роботах [3, 7, 12, 13].

**Таблиця 3.** Значення емпіричних коефіцієнтів рівняння (2)

a	b	c	m	n	o	q	p	f	e
-0,234	3,752	-13,603	-12,029	-11,768	11,691	-11,854	-11,014	-12,029	-11,768

### Вихідні дані для оцінки коефіцієнтів розподілу

Як видно із рівняння (1) вихідними даними для оцінки є частка кварцу та темнокольорових мінералів (біотиту, амфіболів, хлоритів, ілітів, серициту та ін.), плагіоклазу та мікрокліну в породі, а також величини рН підземних вод та сума концентрацій катіонів у воді.

Оцінка коефіцієнтів розподілу актинідів та Cs була виконана для порід двох свердловин (№ 50 та № 35), розташованих у північній частині Українського щита на ділянці, що охоплює частину північно-східного схилу Коростенського плутону (ділянка Поліська), який є частиною борту Вільчанської западини. Зазначена площа впритул прилягає до території ЧЗВ, яка на даний час розглядається як потенційне місце створення ГС РАВ.

Вихідні дані для оцінки коефіцієнтів розподілу U, Pu, Nr, Am та Cs в породах свердловин № 50 та № 35 підготовані на основі фондових матеріалів партії № 49 (описи шліфів). Оцінка коефіцієнтів розподілу U, Pu, Nr, Am та Cs для порід свердловини 50 виконана для глибин 244-380,5 м (табл. 4), свердловини 35 – 298-500 м (табл. 5).

**Таблиця 4.** Вихідні дані для оцінки коефіцієнтів розподілу U, Pu, Nr, Am та Cs для порід свердловини 50

Глибина, м	Порода	Частка мінералів у породі			
		Кв	Тк	КПШ	Пл
244	Подрібнений (катаклазований?) та сильно, майже повністю серитизований граніт	0,10-0,15	0,80	-	-
		0,125			
357	Мігматит? Граніт мусковіт-біотитовий	0,10-0,15	0,10-0,15	0,59	0,15
		0,125	0,125		
360	Граніт апліт-пегматоїдний, біотитовий, лейкократовий	0,30	0,02-0,05	0,63	0,015
			0,035		
380,5	Граніт пегматоїдний і ділянками аплітовидний	0,30	0,01	0,60	0,05-0,10
					0,075

Примітка тут і у таблиці 5. Кв – частка кварцу в породі, позначена Q у рівняннях (1, 2); Тк – частка темно кольорових мінералів (біотиту, амфіболів, хлоритів, ілітів, серициту та ін.), позначена Q у рівняннях (1, 2); КПШ – частка калієвих польових шпатів (мікрокліну) у породі, позначена Mc у рівнянні (2); Пл – частка плагіоклазу в породі, позначена P1 у рівнянні (2)

**Таблиця 5.** Вихідні дані для оцінки коефіцієнтів розподілу U, Pu, Nr, Am та Cs для порід свердловини 35

Глибина, м	Порода	Частка мінералів у породі			
		Кв	Тк	КПШ	Пл
298	Кварцовий діорит біотитовий діафорично змінений	0,07-0,10	0,07-0,10		0,80
		0,085	0,085		
305,5	Плагіоклазит лейкократовий діафорично змінений	0,02-0,03	0,06-0,09		0,85-0,90
		0,025	0,075		0,875
309	Діорит біотитовий діафорично змінений	0,02-0,03	0,07-0,08		0,90
		0,025	0,075		
313	Кварцовий діорит біотитовий діафорично змінений	0,10-0,15	0,03-0,05		0,80
		0,125	0,04		
327	Кварцовий діорит лейкократовий	0,07-0,10	0,01-0,02		0,90
		0,085	0,015		
338	Граніт біотитовий слабо діафорично змінений	0,20-0,25	0,05-0,07	0,40	0,30
		0,225	0,06		
373	Граніт біотитовий діафорично змінений	0,25-0,30	0,03-0,05	0,35	0,30-0,35
		0,275	0,04		0,325
421	Граніт біотитовий слабо діафорично змінений	0,20-0,25	0,05-0,07	0,35	0,30
		0,225	0,06		
445	Граніт лейкократовий	0,25-0,30		0,20-0,25	0,50
		0,275		0,225	
449	Граніт біотитовий слабо діафорично змінений	0,25-0,30	0,05-0,07	0,40-0,45	0,20-0,25
		0,275	0,06	0,425	0,225
451,9	Граніт біотитовий лейкократовий діафорично змінений	0,20-0,25	0,03-0,05	0,45	0,20-0,25
		0,225	0,04		0,225
453	Плагіоклазит діафорично змінений		0,01-0,02		0,90
			0,015		
458	Кварцовий діорит біотитовий діафорично змінений	0,05-0,07	0,07-0,10		0,85
		0,06	0,085		
463	Граніт біотитовий лейкократовий діафорично змінений	0,25-0,30	0,03-0,05	0,45	0,20-0,25
		0,275	0,04		0,225
497	Граніт пегматоїдний біотитовий лейкократовий	0,20-0,25	0,02-0,03	0,10-0,15	0,55-0,60
		0,225	0,025	0,125	0,575
500	Граніт біотитовий лейкократовий інтенсивно діафорично змінений	0,20-0,25	0,04-0,07	0,58	0,10-0,15
		0,225	0,055		0,125

Наявні дані щодо величин рН у тріщинних водах гранітів та гранітоїдів Коростенського плутону дуже обмежені. У даній роботі використані величини рН, визначені в гідрохімічних свердловинах Овруцького району Житомирської області [3]. Згідно [3] величини рН знаходяться в інтервалі  $6,05 \div 8,2$ . Оскільки величини рН точно не визначені, коефіцієнти розподілу обчислені для рН 6; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0 та 8,5.

Суму концентрацій катіонів у тріщинних водах гранітів задавали як середню величину за даними гідрохімічних свердловин Овруцького району Житомирської області [3], яка складала 129,17 мг/л.

Результати обчислення коефіцієнтів розподілу U, Pu, Np, Am та Cs в породах свердловини 50 показали, що мінімальні Kd характерні для Np (V), а максимальні – для Pu(IV) (рис. 2а). У цілому на всіх глибинах коефіцієнти розподілу збільшуються у рядку Np (V) < Cs < U (VI) < Am < Pu (IV). Деяка відмінність від порядку збільшення середніх величин Kd (Np (V) < U (VI) < Cs < Pu(IV) < Am) пояснюється досить високим вмістом темнокольорових мінералів в породах свердловини (особливо серициту), який визначає більш високі коефіцієнти розподілу Cs, та, вірогідно, Am.

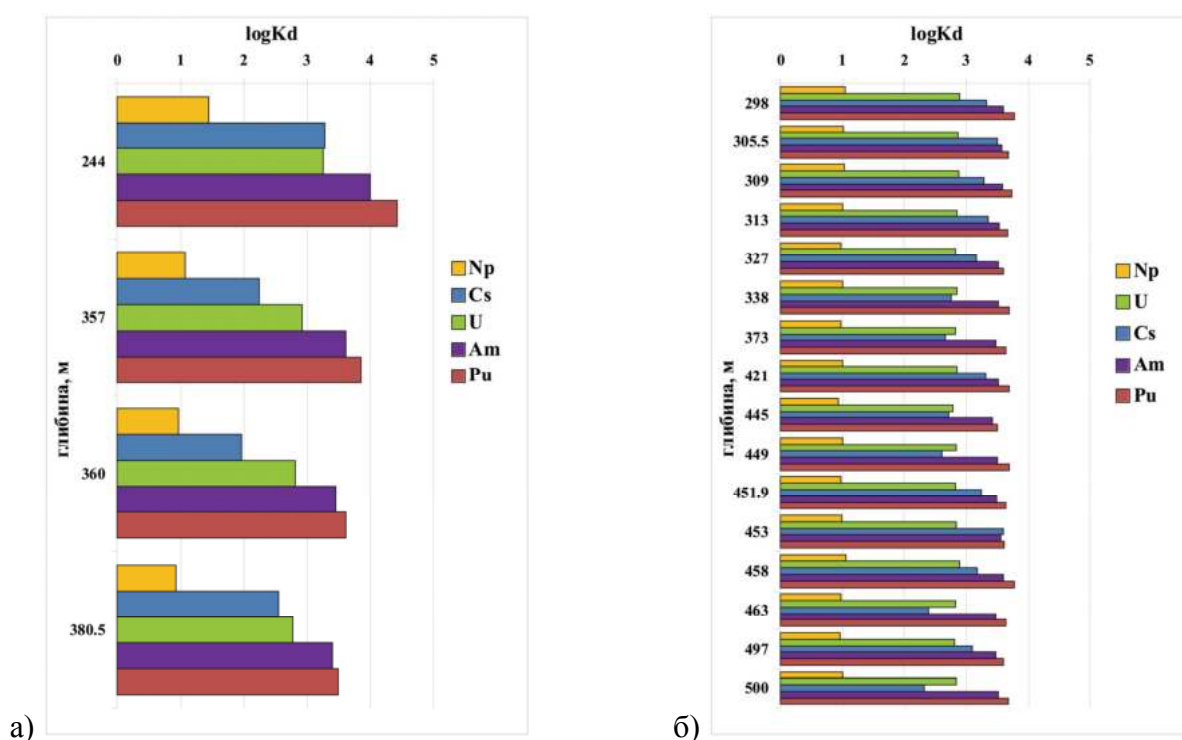


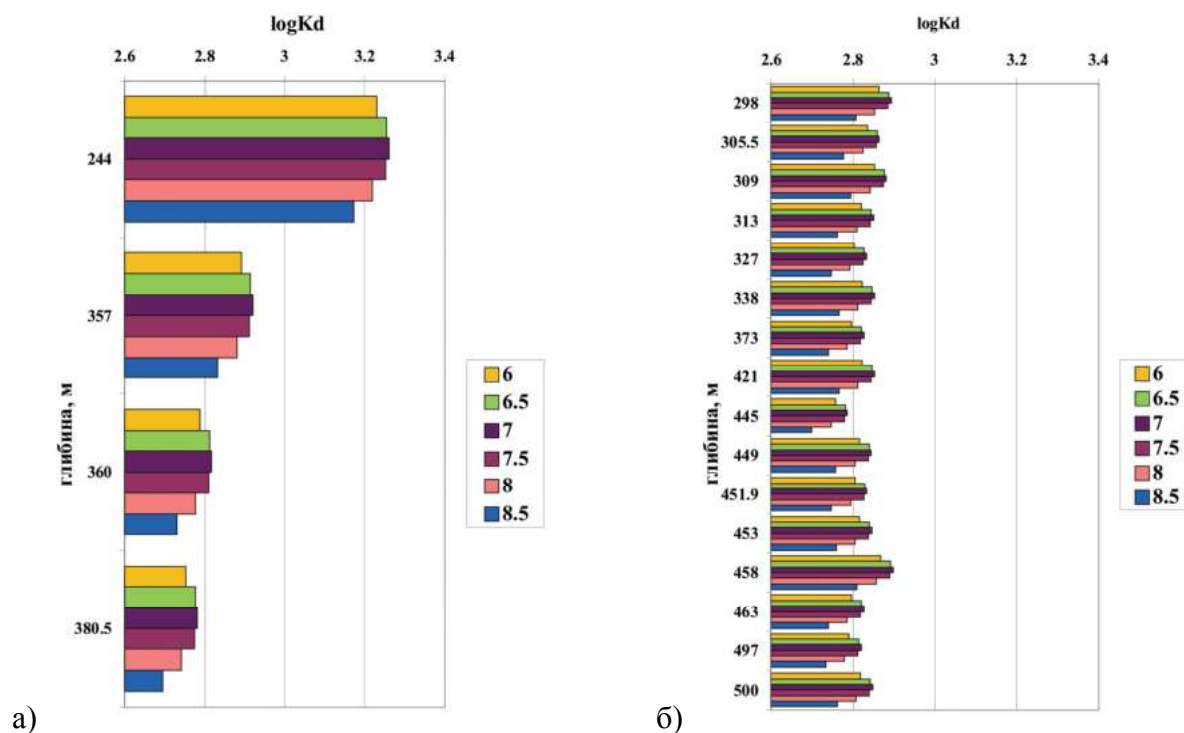
Рис. 2. Коефіцієнти розподілу U, Pu, Np, Am та Cs в гранітах та гранітоїдах при рН=7.5: а) – свердловина 50; б) – свердловина 35

Коефіцієнти розподілу U, Pu, Np, Am та Cs в породах свердловини 35 нижчі за коефіцієнти розподілу в породах свердловини 50 (рис. 2), що зумовлюється більш високим вмістом темно кольорових мінералів в породах свердловини 50. Мінімальні величини Kd отримані для Np (V), а максимальні – для Pu (IV) (рис. 2б). У цілому на всіх глибинах коефіцієнти розподілу збільшуються у рядку Np(V) < U (VI) < Cs < Am < Pu (IV), що, за винятком Am, співпадає з порядком збільшення середніх величин Kd (Np (V) < U (VI) < Cs < Pu (IV) < Am).

Слід також зазначити, що для порід свердловини 50 спостерігається стійка тенденція до зменшення коефіцієнтів розподілу всіх радіонуклідів із глибиною, у той час, як для порід свердловини 35 величини Kd практично однакові на всіх глибинах, що зумовлюється майже однаковим вмістом темнокольорових мінералів в породах свердловини 35 на всіх глибинах

та зменшенням вмісту темнокольорових мінералів в породах свердловини 50 від 80 % на глибині 244 м до 1 % на глибині 380,5 м (табл. 4, 5).

Величина рН по різному впливає на коефіцієнти розподілу U, Pu, Np, Am та Cs. Величини Kd U в породах свердловин 35 та 50 збільшуються зі збільшенням рН від 6 до 7 та зменшуються при рН > 7 (рис. 3), Kd Pu збільшуються зі збільшенням рН від 6 до 7,5 та зменшуються при рН > 7.5 (рис. 4), Kd Np зменшуються при збільшенні рН від 6 до 7 та збільшуються при рН > 7 (рис. 5), Kd Am збільшуються в усьому інтервалі величин рН (рис. 6).



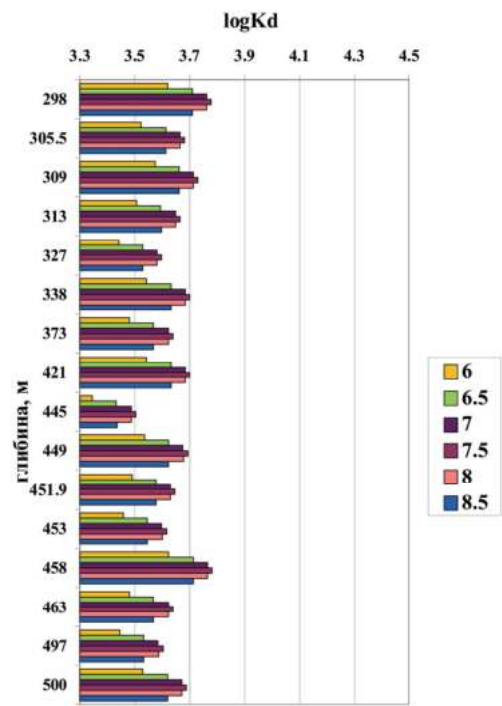
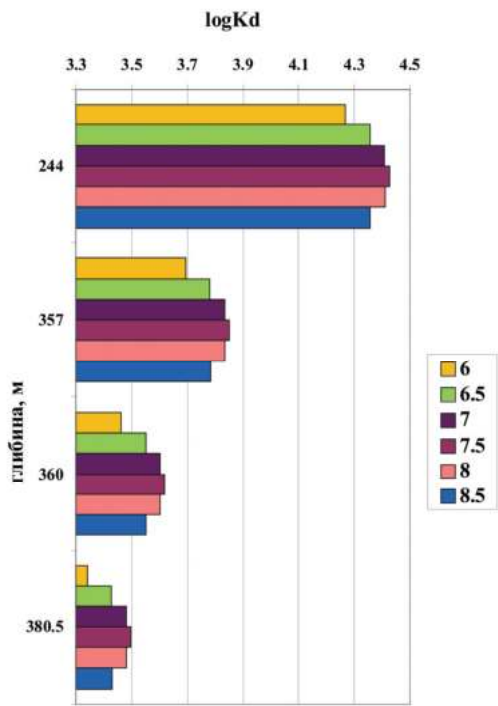
**Рис. 3.** Вплив величини рН на коефіцієнти розподілу U в гранітах та гранітоїдах:  
а) – свердловина 50; б) – свердловина 35

Усереднення обчислених за рівняннями (1) та (2) коефіцієнтів розподілу по всім глибинам обох свердловин та по всім величинам рН показало, що середні величини, оцінені за результатами обчислень, добре співпадають із середніми величинами, обчисленими на основі опублікованих експериментальних даних (табл. 6), що свідчить про придатність використання зазначених моделей для попередньої оцінки коефіцієнтів розподілу, виходячи із мінімальної інформації щодо складу порід.

**Таблиця 6.** Результати порівняння середніх величин Kd, обчислених за рівняннями (1) та (2) з середніми величинами Kd, обчисленими на основі опублікованих експериментальних даних (див. табл. 1)

Елемент	logKd			Величини, обчислені за (1) та (2)
	Обчислені за опублікованими даними			
	Середнє	Мінімум	Максимум	
U(VI)	1,204	0,6	1,987	2,85
U(IV)	3,095	2,813	3,699	
Np(IV)	3,157	3,041	3,699	1,27
Np(V)	1,196	0,114	2	
Pu-red	3,12	2,477	4,255	3,66
Pu-oxi	2,481	1,4	3,82	
Am	3,975	3,398	4,5	3,51
Cs	2,629	1,279	3,982	2,78

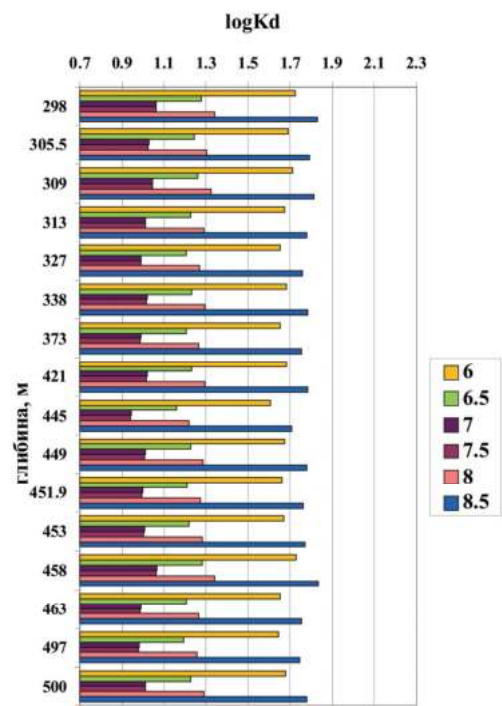
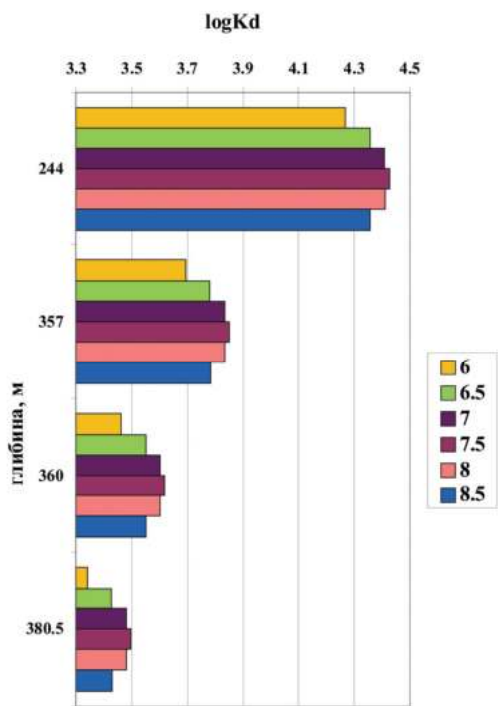
Примітка: Kd в л/кг



а)

б)

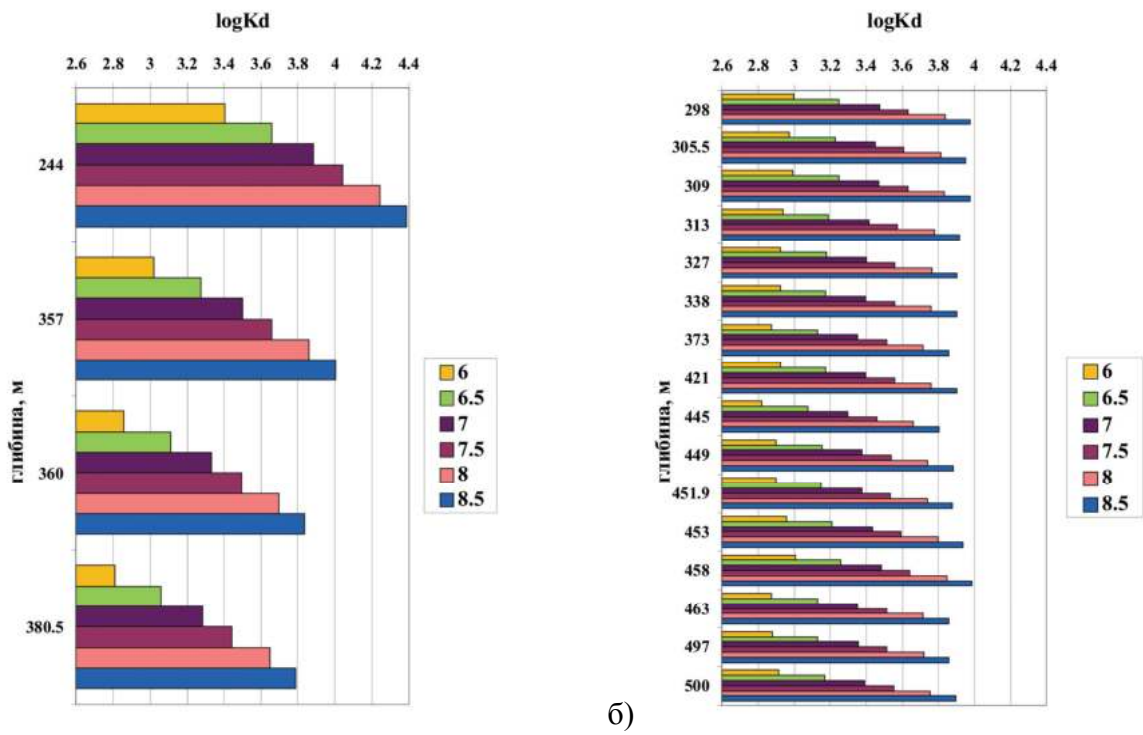
Рис. 4. Вплив величини рН на коефіцієнти розподілу  $P_d$  в гранітах та гранітоїдах:  
а) – свердловина 50; б) – свердловина 35



а)

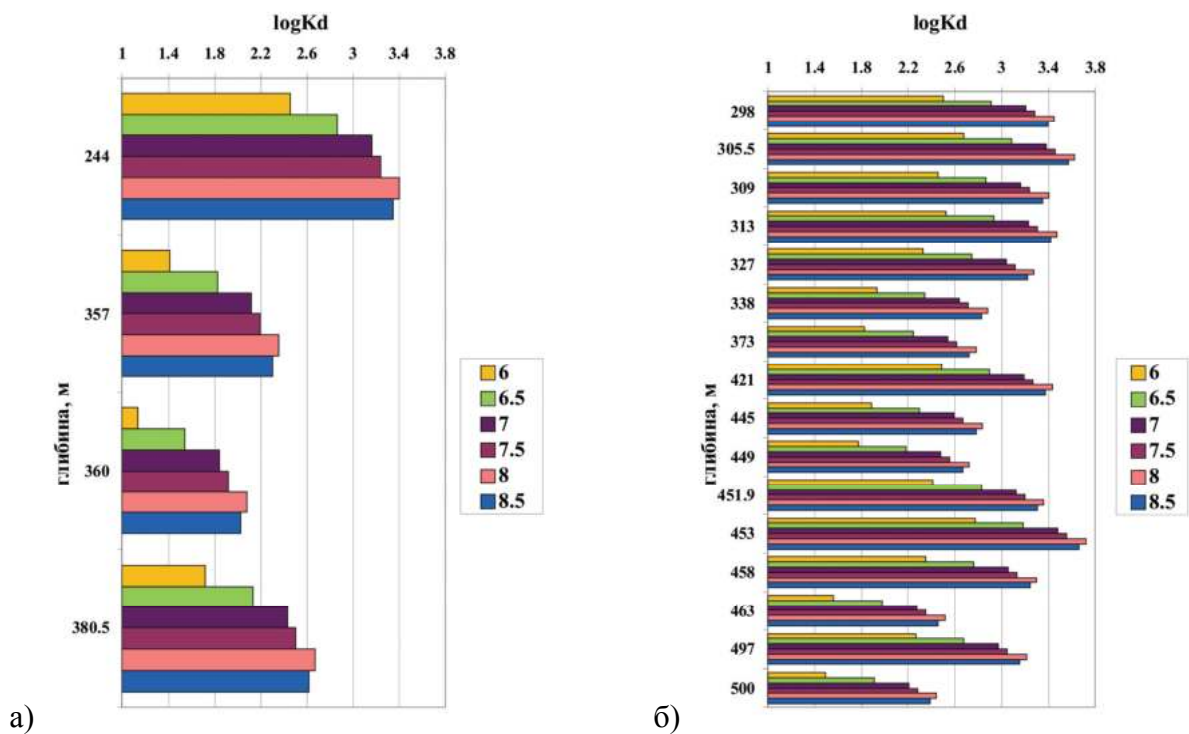
б)

Рис. 5. Вплив величини рН на коефіцієнти розподілу  $N_p$  в гранітах та гранітоїдах:  
а) – свердловина 50; б) – свердловина 35



**Рис. 6.** Вплив величини рН на коефіцієнти розподілу Am в гранітах та гранітоїдах: а) – свердловина 50; б) – свердловина 35

Величини Kd Cs в породах свердловин 35 та 50 збільшуються при збільшенні рН від 6 до 8 та зменшуються при рН > 8 (рис. 7).



**Рис. 7.** Вплив величини рН на коефіцієнти розподілу Cs в гранітах та гранітоїдах: а) – свердловина 50; б) – свердловина 35



## Висновки

Основними чинниками, які визначають величини коефіцієнтів розподілу U, Pu, Np, Am та Cs в гранітах та гранітоїдах, є величина рН та вміст темно кольорових мінералів.

Середні величини коефіцієнтів розподілу, обчислені на основі опублікованих експериментальних даних, отриманих за умов, наближених до потенційних умов майбутнього ГС в Україні, збільшуються в рядку Tc-oxi < Np(V) < U(VI) < Pu-oxi < Tc-red < Cs < U(IV) < Pu-red < Np(IV) < Am. Максимальна величина Kd отримана для Am ( $\log K_d = 4,5$ ), мінімальна – для Tc за умов окиснення ( $K_d=0$ ).

На всіх глибинах обчислені коефіцієнти розподілу U, Pu, Np, Am та Cs в породах свердловини 50 (ділянка Поліська Коростенського плутону) збільшуються в рядку Np(V) < Cs < U(VI) < Am < Pu(IV), а в породах свердловини 35 – в рядку Np(V) < U(VI) < Cs < Am < Pu(IV).

Якщо умовно прийняти [14], що радіонукліди з  $K_d = 0,00 \div 100$  л/кг відносяться до тих, що слабо поглинаються; з  $K_d = 100 \div 1000$  л/кг – до тих, що середньо поглинаються; радіонукліди з  $K_d > 1000$  л/кг – до тих, що сильно поглинаються, то в умовах гранітів та гранітоїдів, характерних для потенційної ділянки розміщення ГС в Україні, нептуній відноситься до радіонуклідів, що слабо та середньо поглинаються, уран та цезій – до радіонуклідів, що середньо та сильно поглинаються, а америцій та плутоній – до радіонуклідів, що сильно поглинаються.

Робота виконана за підтримки Цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Науково-технічний супровід розвитку ядерної енергетики та застосування радіаційних технологій в галузях економіки» (дог. К-6-46/2012).

1. Understanding Variation in Partition Coefficient, K<sub>d</sub>, Values. Volume I: The K<sub>d</sub> Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes / U.S. Environmental Protection Agency. – EPA 402-R-99-004A. – Washington (USA). – 2004. – 212 p.
2. Allard B. Sorption of actinides in granitic rock / Svensk Kärnbränsleförsörjning AB / Avdelning KBS. – KBS Technical Report TR-82-21. – Göteborg (Sweden). – 1982. – 70 p.
3. Звіт про науково-дослідну роботу за договором № К-11-312 “Геолого-геохімічне обґрунтування ізоляції радіоактивних відходів та відпрацьованого ядерного палива” / ІГНС НАН та МНС України. – Київ. – 2008. – С. 388. (№ держреєстрації 0107U005453)
4. Allard B., Kipatsi H., Torstenfelt B. Sorption av långlivade radionuklider i lera och berg Del 2 / Kärnbränsleförsörjning AB / Avdelning KBS. – KBS Teknisk Rapport 98. – Stockholm (Sweden). – 1978. – 67 p.
5. Andersson K., Torstenfelt B., Allard B. Sorption of radionuclides in geologic systems / Kärnbränsleförsörjning AB / Avdelning KBS. – SKBF KBS Technical report. – TR-83-63. – Göteborg (Sweden). – 1983. – 54 p.
6. Landström O., Tullborg Eva-Lena. The influence of fracture mineral/groundwater interaction on the mobility of U, Th, REE and other trace elements / Swedish Nuclear Fuel, Waste Management Co. – SKB Technical Report TR-90-37. – Stockholm (Sweden). – 80 p.
7. Huitti T., Hakanen M., Lindberg A. Sorption of cesium, radium, protactinium, uranium, neptunium and plutonium on rapakivi granite / POSIVA OY. – Posiva Report 96-23. – Helsinki (Finland). – 1996. – 80 p.
8. MacLean S. C., Coles D. U., Weed H. C. The measurement of sorption ratios for selected radionuclides on various geologic media / Lawrence Livermore Laboratory. – Lawrence Livermore Laboratory report UCID-17928. – Livermore (USA). – 1978. – 25 p.
9. Kulmala S., Hakanen M., Lindberg A. Sorption of plutonium on rocks in groundwaters from Posiva investigation sites / POSIVA OY. – Posiva Report 98-12. – Helsinki (Finland). – 1998. – 55 p.
10. Andersson K., Allard B. Sorption of radionuclides on geological media – A literature survey. I. Fission products / Kärnbränsleförsörjning AB / Avdelning KBS. – KBS Technical Report TR-83-07. – Göteborg (Sweden). – 1983. 128 p.
11. Byegård J., Johansson H., Skålberg M. The interaction of sorbing and non-sorbing tracers with different Äspö rock types. Sorption and diffusion experiments in the laboratory scale / Swedish Nuclear Fuel, Waste Management Co. – SKB Technical Report TR-98-18. – Stockholm (Sweden). – 1998. – p. 121.
12. Huitti T., Hakanen M., Lindberg A. Sorption and desorption of cesium on rapakivi granite and its minerals / POSIVA OY. – Posiva Report 2000-03. – Helsinki (Finland). – 2000. – 108 p.
13. Huitti T., Hakanen M., Lindberg A. Sorption of cesium on Olkiluoto mica gneiss, granodiorite and granite / POSIVA OY. – Posiva Report 98-11. – Helsinki (Finland). – 1998. – 62 p.

14. Заключний звіт про науково-дослідну роботу «Геолого-гідрологічна еволюція захисних властивостей гранітоїдних масивів (стосовно проблеми створення підземних радіаційно-небезпечних об'єктів)» / НЦ РПД. – Київ. – 2011. – С. 468. (№ держреєстрації 0107U004141)

**Колябина И.Л., Шабалин Б.Г., Перкатый К.Е. ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ U, Pu, Np, Am, Cs И Tc В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОДАХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ УЧАСТКОВ РАЗМЕЩЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ХРАНИЛИЩА В УКРАИНЕ**

*В работе приведены результаты оценки коэффициентов распределения U, Pu, Np, Am, Cs и Tc в кристаллических породах потенциальных участков размещения геологического хранилища в Украине. Установлено, что средние величины коэффициентов распределения, оцененные на основе опубликованных экспериментальных данных, полученных для условий, приближенных к потенциальным условиям будущего ГС в Украине, увеличиваются в ряду Tc-oxi <Np (V) <U (VI) <Pu-oxi <Tc-red <Cs <U (IV) <Pu-red <Np (IV) <Am. Показано, что в условиях гранитов и гранитоидов нептуний относится к слабо и средне, уран и цезий – к средне и сильно, а америций и плутоний - к сильно сорбирующимся радионуклидам.*

**Koliabina I.L., Shabalin B.G., Perkatuy K.E. ESTIMATION OF U, Pu, Np, Am, Cs AND Tc DISTRIBUTION COEFFICIENTS IN CRYSTALLINE ROCKS OF POTENTIAL AREAS FOR DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY IN UKRAINE**

*The results of estimation of U, Pu, Np, Am, Cs and Tc distribution coefficients in crystalline rocks of potential areas for deep geological repository in Ukraine are presented. Mean distribution coefficients calculated on the basis of published experimental data obtained under similar to potential conditions of future GR in Ukraine conditions increased in sequence Tc-oxi <Np (V) <U (VI) <Pu-oxi <Tc-red <Cs <U (IV) <Pu-red <Np (IV) <Am. In conditions typical for potential area placement of the GR in Ukraine, neptunium is weak and medium, uranium and cesium are medium and low, and americium and plutonium are strongly sorbing radionuclides.*

**Кононенко Л.В., Бондаренко М.Г., Маничев В.И., Власенко В.И.**

*Институт геохимии окружающей среды НАН Украины*

## **ЕСТЕСТВЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ В ПОЧВАХ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ БУРШТЫНСКОЙ ТЭС**

*Концентрации естественных радионуклидов (ЕРН) определены в почвах зоны влияния Буриштынской ТЭС и в образцах золы ТЭС. Установлено, что загрязнение почв ЕРН от выбросов Буриштынской ТЭС незначительно по сравнению с их содержанием в почве, что не позволяет установить усредненный тренд распределения техногенной составляющей ЕРН по площади. Отмечены отдельные точки в зоне влияния ТЭС, где наблюдается обогащение почв изотопами радия и  $^{40}\text{K}$ .*

### **Введение**

Известно, что в состав каменного угля в качестве элементов-примесей входят естественные радионуклиды (ЕРН), которые при сжигании угля поступают в атмосферу в составе дымовых уносов. В их числе уран, торий и продукты их распада, а также  $^{40}\text{K}$ .

При зольности угля 10% за год ТЭС мощностью 1 ГВт с коэффициентом очистки выбросов 0,975 выбрасывают в атмосферу, ГБк:  $^{40}\text{K}$  – 4,0,  $^{238}\text{U}$  и  $^{226}\text{Ra}$  – по 1,5,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  – по 5,0,  $^{232}\text{Th}$  – 1,5. Суточный выброс золы в атмосферу составляет 36 т, и при высоте трубы 150–200 м радиус загрязненной территории равен примерно 50 км [1].

По оценкам [2], тепловая электростанция мощностью 1 ГВт, сжигая 12 млн.т угля, выбрасывает в атмосферу около 1,5 ТБк (40 Ки) долгоживущих радионуклидов и создает мощность дозы в районе станции 45-80мкР/час.

Выбрасываемые в атмосферу частицы золы-уноса, содержащие ЕРН, оседают на поверхность почвы и накапливаются в почвенном покрове. В почвах, в свою очередь, содержится аналогичный набор ЕРН, унаследованный от материнских горных пород. В процессе почвообразования они привносились от разрушавшихся пород в виде дисперсного материала, накапливались в тонких фракциях почвы в результате поглощения (сорбции) их глинистым и коллоидным веществом.

### **Естественные радионуклиды в почвах**

$^{40}\text{K}$  является одним из наиболее распространенных ЕРН в почвах, водах, донных отложениях и в биологических объектах. В почве калий содержится преимущественно в составе почвообразующих минералов в неорганической фракции и в почвенном растворе в катионной форме. В биомассу на земной поверхности поступает преимущественно в растворимой форме через корневую систему и распределяется в живых организмах равномерно.

Одним из основных источников естественного радиационного фона является  $^{226}\text{Ra}$  – долгоживущий продукт распада  $^{238}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 1602$  года), по химическим свойствам подобный барию. В почвах кислого ряда, характерных для гумидной климатической зоны, концентрация  $^{226}\text{Ra}$ , как правило, превышает равновесную концентрацию с  $^{238}\text{U}$  [3]. Содержание радия в них коррелирует с содержанием глинистых минералов, гидроксидов Fe, Al, Mn, органического вещества, что указывает на сорбционный характер связи его с почвенным комплексом. В черноземах и почвах аридной зоны радий накапливается на карбонатных и сульфатных испарительных барьерах, соосаждаясь с карбонатами и сульфатами других щелочно-земельных металлов.

Продуктом распада  $^{226}\text{Ra}$  является газообразный  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2} = 3,825$  дн.). Основной путь поступления радона в организм – ингаляционный, а основное радиационное воздействие связано с его продуктами распада. Среди продуктов распада  $^{222}\text{Rn}$  – короткоживущие  $\gamma$ -

излучающие нуклиды  $^{214}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 27$  мин) и  $^{214}\text{Bi}$  ( $T_{1/2} = 19,7$  мин) и относительно долгоживущий  $\beta$ -излучающий  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 22$  года).

Родоначальник ториевого ряда –  $^{232}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1,41 \cdot 10^{10}$  лет). Среди продуктов его распада –  $^{228}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 5,8$  лет),  $^{228}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1,9$  года);  $\gamma$ -излучающий  $^{228}\text{Ac}$  ( $T_{1/2} = 6,1$  ч) и  $^{224}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 3,6$  сут). Продуктом распада  $^{224}\text{Ra}$  является короткоживущий изотоп радона  $^{220}\text{Rn}$  (торон,  $T_{1/2} = 54,5$  с), вследствие распада которого последовательно образуются несколько короткоживущих изотопов, среди которых  $\gamma$ -излучатели  $^{212}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 10,64$  ч) и  $^{212}\text{Bi}$  ( $T_{1/2} = 1$  ч).

Все члены радиоактивных рядов связаны друг с другом последовательными необратимыми взаимными превращениями. В закрытой системе, где не происходит поступления или выноса отдельных членов ряда, со временем устанавливается радиоактивное равновесие:

$$N_1 \cdot \lambda_1 = N_2 \cdot \lambda_2 = \dots N_i \cdot \lambda_i, \quad (1)$$

где  $N$  – число атомов изотопа,  $\lambda$  – постоянная его радиоактивного распада.

Нарушение радиоактивного равновесия возникает в результате перемещения одних членов ряда относительно других из системы, либо внутрь нее. Обычно подобные нарушения наблюдаются на границе раздела двух фаз.

Геохимические процессы, происходящие как в период почвообразования, так и при функционировании почвы, приводят к нарушению радиоактивного равновесия между  $^{226}\text{Ra}$  и материнским изотопом  $^{238}\text{U}$ . Изотопы газообразного радона, являющиеся членами U- и Th-рядов, могут из почвы поступать в атмосферу. Продукты распада радона приобретают электрический заряд и, соответственно, способность присоединяться в воздухе к аэрозольным частицам, перемещаться и осаждаться с ними. Газообразный радон перемещается в атмосферном воздухе на большие расстояния, а продукты его распада практически полностью и довольно быстро выпадают на земную поверхность с пылевыми частицами, аэрозолями и атмосферными осадками. Это приводит к нарушению равновесия между радоном и продуктами его распада.

Таким образом, почва является природным образованием, для которого характерно нарушение радиоактивного равновесия ЕРН, особенно в ряду  $^{238}\text{U}$ . Отмечается [2], что в ряду  $^{232}\text{Th}$  в большинстве случаев в природных условиях имеет место радиоактивное равновесие, что, очевидно, можно объяснить коротким временем жизни продуктов распада (в особенности это важно для газообразного  $^{220}\text{Rn}$ ) по сравнению с материнским изотопом.

### Объект исследования

Бурштынская ТЭС является одним из самых мощных энергогенерирующих предприятий Украины (2300 МВт) и наиболее масштабным энергетическим загрязнителем окружающей среды на западе Украины. Продолжительность ее эксплуатации составляет более 40 лет, при этом ежегодный объем выбросов в атмосферу составляет десятки тысяч тонн, из них более 30 тыс. тонн приходится на твердые частицы - золу.

В физико-географическом отношении зона влияния Бурштынской ТЭС относится к Приднестровской Подолии, в пределах которой выделяют Галицкое понижение и Бурштынское Ополье. Среднегодовое количество осадков составляет около 700 мм, преобладающее направление ветра – северо-западное и юго-восточное.

Бурштынское Ополье характеризуется наличием древнетеррасового холмистого, местами эрозионного, рельефов, а Галицкое понижение – террасным аккумулятивным, равнинным типом рельефа. Четвертичные отложения этих районов представлены элювиально-делювиальными и аллювиальными отложениями.

Древние террасы р.Днестр плейстоценового возраста имеют различные уровни высот. Первая терраса с отметкой 6—9 м, сложена галечниковыми отложениями, которые выше по стратиграфическому разрезу перекрыты песками. На песках залегают различной мощности

толщи лессовидных суглинков с желтоватым оттенком. Сходной геологической ситуацией характеризуется и вторая надпойменная терраса, относительная высота которой достигает 20м. [1]. В литолого-стратиграфическом разрезе маломощные толщи галечников перекрываются лессовидными суглинками. На этой террасе располагается Бурштынская ТЭС.

На равнинных участках территории развиты преимущественно черноземные почвы. В балках под грабово-дубовыми лесами наблюдаются оподзоленные черноземы и темно- или светло-серые подзолистые почвы. Значительное распространение имеют также луговые и лугово-болотные почвы.

Отбор почв был проведен на отдельных участках, расположенных на различном удалении от Бурштынской ТЭС с учетом особенностей рельефа, ландшафтных признаков, преобладающего направления ветра (рис. 1). Были отобраны также образцы шлака и золы ТЭС. Пробы почв отбирались по принятому в полевых эколого-геохимических исследованиях методом «конверта» с шагом стороны 1 м и специальным пробоотборником, объем которого составляет  $500 \text{ см}^3$ , при глубине отбора 5 см.

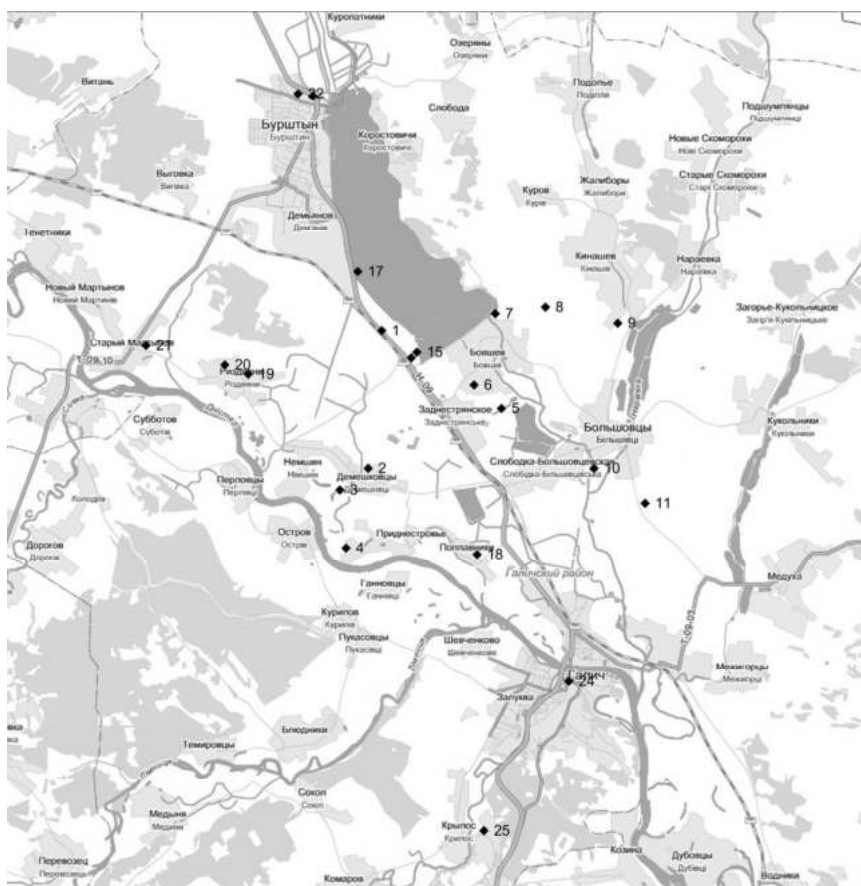


Рис. 1. Карта отбора проб почв в зоне влияния Бурштынской ТЭС.

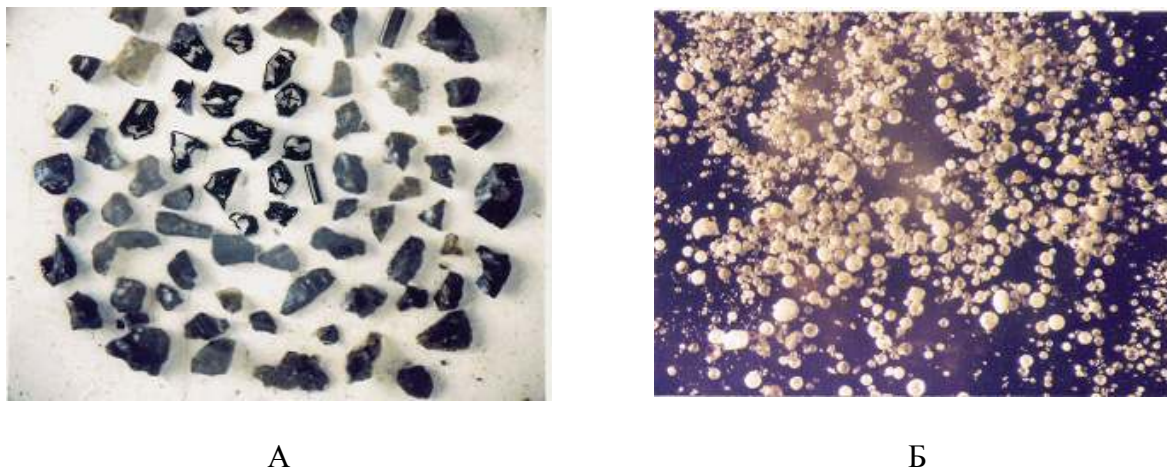
### Результаты исследований и их обсуждение

Вещественный состав изученных почв свидетельствует о преобладании в них двух основных компонентов – почвенных агрегатов и зерен минералов. Меньший объем почв занимают растительные остатки (стебли и корни растений различной степени разложения) и примесь материала техногенного генезиса – фрагментов твердых отходов.

Твердыми отходами основного производства Бурштынской ТЭС является топливный шлак и зола. Шлак образуется в процессе сгорания топлива в камерах сжигания котлов, а затем транспортируется на шлакоотвалы. Зола отделяется от дымовых газов котлов в

электрофильтрах и выводится в мокром и сухом виде. В золоотвалах накапливается зольная пульпа.

В почвенном покрове частицы золы представлены мелкими образованиями сферической формы. Фрагменты угольных шлаков имеют различную форму и размер (рис.2) и встречаются преимущественно в почвах, отобранных в западном направлении от Бурштынской ТЭС, в зоне влияния шлаковых отвалов.



А

Б

**Рис. 2.** Материал техногенного генезиса, выделенный из почвы (А – обломки шлака в составе почв. Ув.  $\times 10$ ; Б – сферической формы зольные образования. Ув.  $\times 10$ ).

Химический состав зольного вещества (в %):

SiO<sub>2</sub>-51.59, TiO<sub>2</sub>-1.43, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 20.84, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8.28, FeO-6.19, MnO-0.27, Mg-1.96, CaO-2.48, Na<sub>2</sub>O-0.70, K<sub>2</sub>O-2.40, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0.16, H<sub>2</sub>O-0.13, п.п.п.- 3.14; Z=99,57.

Зольное вещество может поступать на поверхность почвы двумя путями: с дымом электростанции и с золоохранилищ. Зольное вещество распыляется на десятки километров и обнаружено в почвах заповедных зон, расположенных на значительном удалении от электростанции (например, заповедник «Княжий Галич»). Именно этот материал является основным источником поступления в почву тяжелых металлов, в том числе ЕРН.

Отобранные образцы почв были проанализированы нами на содержание естественных радионуклидов гамма-спектрометрическим методом с помощью анализатора АИ-1024-95 с полупроводниковым Ge(Li) - детектором. Измерения проводились в геометрии Маринелли. Результаты определения гамма-активности радионуклидов представлены в таблице 1, где образцы почв сгруппированы в зависимости от расстояния их местоположения от ТЭС. Гамма-спектрометрическому анализу были подвергнуты также образцы золы и шлака (табл.2).

По данным гамма-спектрометрического анализа в исследованных почвах обнаружены радионуклиды ряда <sup>238</sup>U – <sup>234</sup>Th, <sup>226</sup>Ra, <sup>214</sup>Pb, <sup>214</sup>Bi, ряда <sup>232</sup>Th – <sup>228</sup>Ac, <sup>212</sup>Pb, <sup>212</sup>Bi, и ряда <sup>235</sup>U – <sup>223</sup>Ra. Во всех пробах также присутствует радионуклид <sup>40</sup>K, который накапливается в золе от сгорания угля, а также является наиболее распространенным среди естественных радионуклидов почвы.

Изотоп ториевого ряда <sup>228</sup>Ac (T<sub>1/2</sub> = 6,1 ч) является короткоживущим продуктом распада более долгоживущего <sup>228</sup>Ra (T<sub>1/2</sub> = 5,7 года). Для систем, состоящих из двух последовательно распадающихся изотопов, из которых материнский изотоп гораздо более долгоживущий, чем дочерний, т.е. T<sub>1</sub> >> T<sub>2</sub>, соотношение атомов дочернего и материнского изотопов определяется соотношением:

$$N_2 = N_1 \frac{T_2}{T_1 - T_2} \left( e^{-\frac{0,693}{T_1}t} - e^{-\frac{0,693}{T_2}t} \right) \quad (2)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  – число атомов материнского и дочернего изотопов, соответственно;  $T_1$  и  $T_2$  – периоды полураспада материнского и дочернего изотопов, соответственно.

По истечении некоторого времени устанавливается *вековое* равновесие между количествами материнского и дочернего изотопов:

$$\frac{N_1}{T_1} = \frac{N_2}{T_2} \quad , \quad (3)$$

что представляет собой математическое выражение, тождественное уравнению (1).

**Таблица 1.** Активность естественных радионуклидов в почвах зоны влияния Бурштынской ТЭС, Бк/кг

Образец	Тип почвы	Ряд $^{238}\text{U}$				Ряд $^{232}\text{Th}$		Ряд $^{235}\text{U}$	$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}/^{234}\text{Th}$
		$^{234}\text{Th}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{214}\text{Pb}$	$^{214}\text{Bi}$	$^{228}\text{Ac}$	$^{212}\text{Pb}$	$^{223}\text{Ra}$		
				До 1 км						
Б-1	Ч	68.8	72.3	142	208	74.8	64.9	132	501	1.05
Б-15	Ч		118	65.8	96.1		52		568	
Б-16	Ч		169	153	176		64.6		508	
				От 2 до 4 км						
Б-17	Л	76.7	73.4	88.5	78.7	52.46	32.2	116	434	0.96
Б-2	ДОП	81.8	154	133	163	49.6	36.6	186	430	1.88
Б-5	ДОП		84.3	101	126	36.1	45.3	98.4	505	
Б-6	Л	68.2	133	99.7	70.3	51.0	28.6	195	584	1.95
Б-7	ДОП	64.0	92.0	63.6	58.1	47.6	29.4	125	420	1.44
Б-8	ТС	18.3	130.0	145	162	81.5	65.2	301	804	7.10
				От 4 до 6 км						
Б-3	Л	75.1	98.0	90.7	118	66.4	36.6	258	458	1.30
Б-9	Ч		88.7	140	131	73.2	65.6	227	648	
Б-19	ДОП	36.1	96.8	140	180	60.1	43.9	207	471	2.68
Б-20	ДОП	68.1		108	123	50.4	35	236	531	
				От 6 до 7 км						
Б-4	Л		92.9	118	163	57.2	31.9	261	594	
Б-18	Л	63.8	157	165	177	56.8	62.2		910	2.46
Б-21	Л	75.7	167	145	135		50.9	168	496	2.21
Б-10	Ч		93.5	149	117	73.2	55.5	290	579	
Б-22	Ч	26.2	67.7	116	158		48.5		552	2.58
Б-23	Ч	30.3	115	114	115	50.5		105	619	3.80
Б-11	Ч	82.8		69.3	126.0	55.5		223	898	
				10 - 14 км						
Б-24	ДП	27.1	79.6	95.6	132	33.7	37.6	173	596	2.94
Б-25	ДП	25	114	79.5	69.2		37.8		532	4.56

ДП – дерново-подзолистая, ДОП – дерновая оподзоленная, Ч – чернозем, Л – луговая, ТС – темно-серая оподзоленная почва.

**Таблица 2.** Активность естественных радионуклидов в углях и золе Трипольской ТЭС, Бк/кг.

Образец		Ряд $^{238}\text{U}$				Ряд $^{232}\text{Th}$		Ряд $^{235}\text{U}$	$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}/^{234}\text{Th}$
		$^{234}\text{Th}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{214}\text{Pb}$	$^{214}\text{Bi}$	$^{228}\text{Ac}$	$^{212}\text{Pb}$	$^{223}\text{Ra}$		
Б-13	зола	151	370	431	611	147	121	538	850	2.45
Б-14	зола	150	478	740	1210	289	207	791	1720	3.19
Б-28	зола		368	282	238	110		330	750	
Среднее	зола	150.5	405	484	686	182	164	553	1107	2.82
Б-12	шлак	302	321	422	516	99.5	100	345	808	1.06
Б-26	шлак	136	281	479	542	137	107	383	855	2.07
Среднее	шлак	219	301	451	529	118	104	364	832	1.56

При вековом равновесии активности дочерних изотопов равны активности материнского изотопа, хотя количество их нуклидов отличается пропорционально периодам полураспада. То есть, в паре изотопов  $^{228}\text{Ra}$  -  $^{228}\text{Ac}$  по активности гамма-излучателя  $^{228}\text{Ac}$  можно судить об активности бета-излучающего  $^{228}\text{Ra}$ . В соответствии с уравнением (2) равновесие между этими двумя изотопами устанавливается на 99% через 48 часов, на 90% - через 20 часов.

Короткоживущие изотопы  $^{214}\text{Pb}$  и  $^{214}\text{Bi}$  являются по существу индикаторами их материнского изотопа радона  $^{222}\text{Rn}$ , образующегося, в свою очередь, вследствие распада  $^{226}\text{Ra}$ .

Сравнение концентраций ЕРН в почвах, в золе и в угле показывает, что зола ТЭС существенно обогащена изотопами радия, в частности  $^{226}\text{Ra}$ , а также  $^{40}\text{K}$ . В то же время, в золе можно отметить обеднение изотопом  $^{234}\text{Th}$ , он накапливается предпочтительно в шлаке (табл. 2). То есть, в золе ТЭС существенно нарушено равновесие между изотопами уранового ряда  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$ . Аналогичные данные были получены также по результатам исследования распределения ЕРН в золе и шлаках Трипольской ТЭС [4].

Очевидно можно сделать вывод, что обогащение почв такими радионуклидами, как  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  может быть следствием накопления этих радионуклидов, выпавших в составе золы-уноса из труб ТЭС. В качестве индикатора техногенного накопления радионуклидов в почве, по-видимому, можно принять также отношение радионуклидов  $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{Th}$ , которое в золе Бурштынской и Трипольской ТЭС колеблется от 2,5 до 6,8. В почвах зоны влияния Бурштынской ТЭС  $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{Th}$  составляет от 1,0 до 4,6 (табл. 1), в зоне влияния Трипольской ТЭС – от 0,12 до 4,8 [4].

Поступление аэрозольных загрязнителей из атмосферы на подстилающую поверхность происходит двумя основными путями – в результате сухого и мокрого осаждения [5]. Сухое осаждение, в случае газов и частиц диаметром менее 10 мкм, происходит вследствие турбулентной диффузии и броуновского движения, для более крупных частиц преобладающим фактором является гравитация. Поскольку сухое осаждение происходит из приземного слоя атмосферы, в случае высокого источника выбросов и ветра, даже несильного, оно начинается на значительном расстоянии от источника.

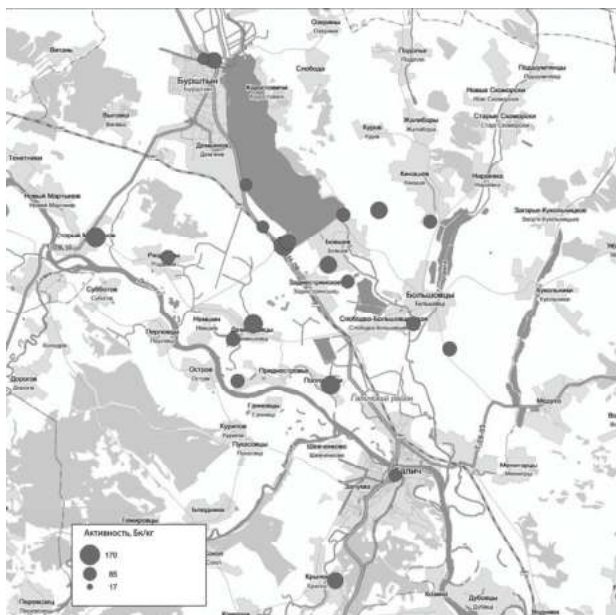
Влажное осаждение включает два механизма – вымывание из облаков, и захват каплями дождя или снегом ниже облаков. Таким образом, влажное осаждение вовлекает частицы загрязнителя на любой высоте, и начинается непосредственно от источника выбросов. Также отметим, что интенсивность влажного осаждения значительно выше, чем сухого.

Все эти процессы сопровождаются радиоактивным распадом исходных радионуклидов и накоплением дочерних продуктов распада. Поскольку величина загрязнения почвы, возникающего в результате многолетнего протекания описанных процессов, с увеличением расстояния от источника уменьшается постепенно, сложно выделить какой-либо «радиус загрязнения». Вероятно, более корректной будет формулировка «около 10% аэрозольных выбросов твердых частиц оседают в радиусе 50 км от источника».

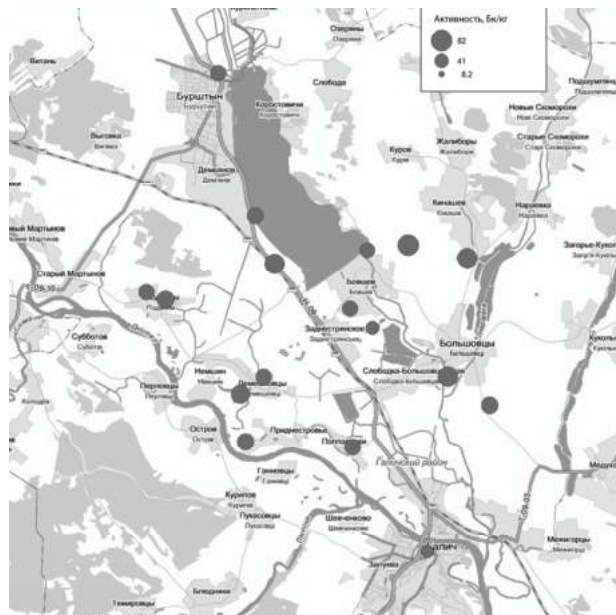


За счет влажного осаждения аэрозолей ТЭС можно было бы ожидать накопления ЕРН в непосредственной близости от источника загрязнения. Однако, карты распределения  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  в почвах зоны влияния Бурштынской ТЭС, приведенные на рис. 4 и 5, демонстрируют отсутствие явной закономерности распределения этих радионуклидов в зависимости от расстояния от ТЭС.

Интервалы концентраций ЕРН и их средние значения сгруппированы для дерново-подзолистых и черноземных почв в зависимости от удаленности точек отбора от источника загрязнения в таблице 3. Для сравнения приведены также интервалы концентраций радионуклидов в золе Бурштынской ТЭС.



**Рис. 3.**  $^{226}\text{Ra}$  в почвах зоны влияния Бурштынской ТЭС.



**Рис. 4.**  $^{228}\text{Ra}$  в почвах зоны влияния Бурштынской ТЭС.

**Таблица 3.** Интервалы концентраций радионуклидов и их средние значения в почвах из зоны влияния Бурштынской ТЭС, Бк/кг

Расстояние от ТЭС	$^{234}\text{Th}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{228}\text{Ra}$	$^{223}\text{Ra}$	$^{40}\text{K}$
<b>Дерновые и луговые почвы</b>					
От 2 до 4 км	<u>72,7 (4)</u> 64,0-81,8	<u>111 (6)</u> 63,4-154	<u>53 (6)</u> 36,1-81,5	<u>170 (6)</u> 98-301	<u>530 (4)</u> 420-804
От 4 до 6 км	<u>59,8 (3)</u> 36,1-75,1	<u>97,4 (2)</u> 96,8-98,0	<u>59,0 (3)</u> 50,4-66,4	<u>234 (3)</u> 207-258	<u>487 (3)</u> 458-531
От 6 до 7 км	<u>70,0 (2)</u> 63,8-75,7	<u>139 (3)</u> 93-167	<u>57 (2)</u> 56,8-57,2	<u>215 (2)</u> 168-261	<u>667 (3)</u> 496-910
От 10 до 14 км	<u>26,1 (2)</u> 25,0-27,1	<u>96,8 (2)</u> 79,6-114	33,7 (1)	173 (1)	<u>564 (2)</u> 532-596
<b>Черноземные почвы</b>					
До 1 км	68,8 (1)	<u>120 (3)</u> 72,3 - 169	74,8 (1)	132 (1)	<u>526 (3)</u> 501-568
От 4 до 6 км	-	88,7 (1)	73,2 (1)	227 (1)	648 (1)
От 6 до 7 км	46,4 (3) 26,2-82,8	<u>92,1 (3)</u> 80-132	<u>59,7 (3)</u> 50,5-73,2	<u>206 (3)</u> 105-290	<u>662 (4)</u> 552-898
Зола ТЭС	<u>150,5 (2)</u> 150-151	<u>405 (3)</u> 368-478	<u>182 (3)</u> 110-289	<u>553 (3)</u> 330-791	<u>1107 (3)</u> 750-1720

В числителе приведены средние значения активности (в скобках – число образцов), в знаменателе – пределы значений.

Интервалы концентраций ЕРН в почвах каждой из зон отбора проб весьма широки, интервалы значений активности отдельных радионуклидов для образцов различной удаленности отбора часто перекрываются между собой. Средние значения концентраций  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  очень незначительно различаются внутри групп дерновых и луговых почв и черноземов различной удаленности отбора (табл. 3).

По-видимому, в большинстве случаев незначительные вариации концентраций ЕРН в почвах в районе Бурштынской ТЭС, отраженные в таблице 3, являются скорее особенностью этих почв, чем следствием техногенного привноса радионуклидов. Почвы имеют достаточно значимый естественный радиоактивный фон и характеризуются настолько индивидуальными соотношениями ЕРН, что незначительная добавка техногенной составляющей не позволяет установить усредненный тренд распределения радионуклидов по площади.

Как и в зоне влияния Трипольской ТЭС [4], в районе Бурштынской ТЭС также можно отметить отдельные точки, где почвы обогащены изотопом  $^{226}\text{Ra}$ . Так, в южном и юго-восточном направлениях повышенное содержание  $^{226}\text{Ra}$  обнаружено в черноземной почве Б-16, отобранной примерно в 800 м от Бурштынской ТЭС, в дерново-оподзоленной почве Б-2 (3,9 км от ТЭС) и в луговых почвах Б-6 (2,5 км) и Б-18 (6,4 км). Причем в точках Б-2 и Б-6 отмечено также повышенное содержание нуклида  $^{223}\text{Ra}$ . Такое комплексное обогащение этих почв изотопами радия, которыми богата зола ТЭС, может свидетельствовать о накоплении в них техногенной составляющей ЕРН. Луговая почва Б-18, помимо повышенного содержания  $^{226}\text{Ra}$ , отличается также высоким содержанием  $^{40}\text{K}$ , которым обогащена зола ТЭС.

В западном направлении от Бурштынской ТЭС в луговой почве Б-21 (6,9 км от ТЭС) отмечено максимальное для луговых почв содержание  $^{226}\text{Ra}$  (167 Бк/кг). Отобранная, примерно на том же расстоянии (6,7 км) на северо-запад от ТЭС, черноземная почва Б-23 характеризуется не только высоким для этого типа почв содержанием  $^{226}\text{Ra}$  (115 Бк/кг), но и повышенным значением отношения  $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{Th}$ , равного 3,8. Эта почва также обогащена изотопом  $^{40}\text{K}$  (619 Бк/кг). В комплексе полученные данные позволяют предположить загрязненность почвы Б-23 техногенными ЕРН.

### **Выводы.**

1. При сгорании угля с дымовыми выбросами в атмосферу поступают частицы золы-уноса, содержащие ЕРН, которые выпадают на поверхность почвы в течение работы ТЭС. Зола Бурштынской ТЭС обогащена изотопами  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$ .
2. Почвы содержат ЕРН, унаследованные от материнских горных пород, и характеризуются нарушениями радиоактивного равновесия между изотопами в рядах распада  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ , которые являются следствием как геохимических процессов формирования и функционирования почв, так и образования газообразных продуктов распада.
3. Обогащение почв изотопами радия, в частности  $^{226}\text{Ra}$ , а также повышение отношения изотопов  $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{Th}$  можно считать показателями техногенного привноса продуктов сгорания угля.
4. Добавка техногенной составляющей ЕРН от выбросов Бурштынской ТЭС является недостаточно масштабной по сравнению с содержанием тех же радионуклидов в почве для установления усредненного тренда распределения радионуклидов по площади.
5. В зоне влияния Бурштынской ТЭС в южном и юго-западном, а также в западном и северо-западном направлениях на расстоянии до 7 км от ТЭС отмечены отдельные точки, где наблюдается обогащение почв изотопами радия и  $^{40}\text{K}$ .

1. Пивоваров Ю.П. Радиационная экология: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Ю.П. Пивоваров. – М.: Издательский центр Академия/ - 2004. – 240с.
2. Давыдов М.Г. Радиоэкология. //– М. – Наука. – 2002. 154 с.

3. Бабаев Н.С., Демин В.Ф., Ильин Л.А. и др. Ядерная энергетика, человек и окружающая среда.// – М. – Энергоиздат. - 1984. - 312 с.
4. Кононенко Л.В., Бондаренко М.Г., Маничев В.И., Власенко В.И. Естественные радионуклиды в почвах зоны влияния Трипольской ТЭС // Техногенно-экологічна безпека та цивільний захист. – 2011. - Випуск 3. - Київ-Кременчук. - Видавництво «Християнська Зоря». – С. 129-141.
5. R.L.Buckley Modeling atmospheric deposition using a stochastic transport model. WSRC-TR-99-00409. 1999.

### **Кононенко Л.В., Бондаренко М.Г., Маничев В.И., Власенко В.И. ПРИРОДНІ РАДІОНУКЛІДИ В ҐРУНТАХ ЗОНИ ВПЛИВУ БУРШТИНСЬКОЇ ТЕС.**

*Концентрації природних радіонуклідів (ПРН) визначені в ґрунтах зони впливу Бурштинської ТЕС і в зразках золи ТЕС. Встановлено, що забруднення ґрунтів ПРН від викидів Бурштинської ТЕС є незначним порівняно з їх вмістом у ґрунті, що не дозволяє встановити усереднений тренд розподілу техногенної складової ПРН по площі. Відзначені окремі точки у зоні впливу ТЕС, де спостерігається збагачення ґрунтів ізотопами радію та <sup>40</sup>К.*

### **Kononenko L.V., Bondarenko M.G., Manichev V.I., Vlasenko V.I. NATURAL RADIONUCLIDES IN THE SOILS OF THE BURSHTYN TPP ZONE OF INFLUENCE.**

*Concentration of natural radionuclides are determined in the soils of the zone of influence Burshtyn TPP and in the samples of TPP ashes. Found that soil contamination by natural radionuclides from Burshtyn TPP emission is negligible compared with their content in the soil. It does not allow to establish an averaged trend of distribution of anthropogenic component of natural radionuclides on the square. The slight enrichment of soil by radium isotopes and <sup>40</sup>K was noted in the individual points in the influence zone of Burshtyn TPP.*

**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.

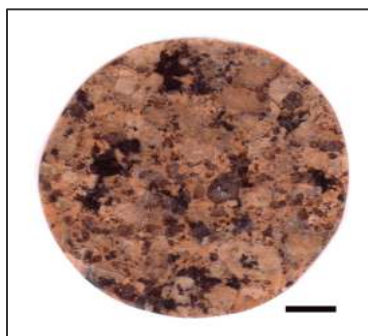
Гранит розовый средне- и крупнозернистый, порфировидный рапакивиподобный. Текстура массивная, изредка наблюдаются микротрещины, залеченные минеральными образованиями, в частности, кварцем. Структура неравномерно-зернистая, с многочисленными порфировидными вкраплениями полевого шпата преимущественно небольших 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.



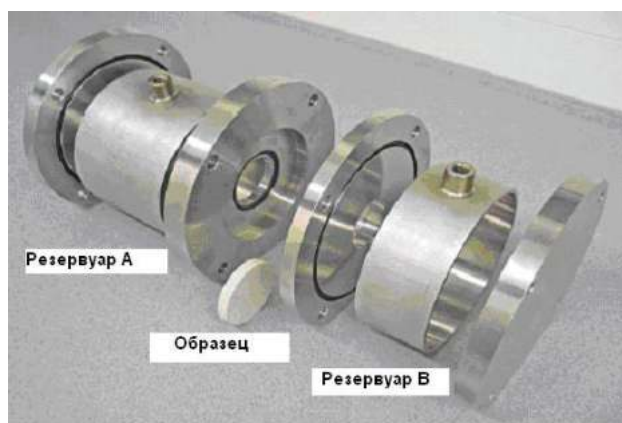
Шкала 1 см

**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.

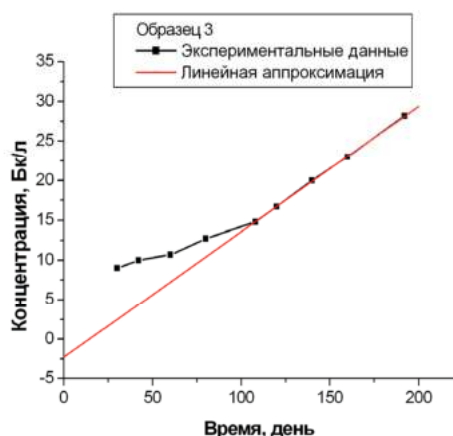
**Таблица 1.** Значения коэффициента эффективной диффузии трития  $D_e$  и фактор емкости  $\alpha$  образцов гранита из Емельяновского карьера

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	

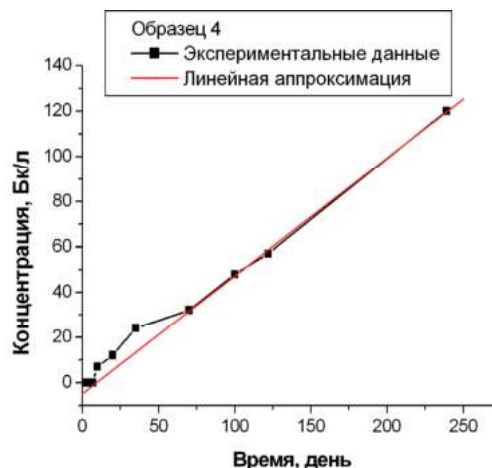
*Примечание:*  $A$  – площадь гранитного диска,  $V$  – объем раствора в резервуаре В,  $l$  – толщина диска

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.

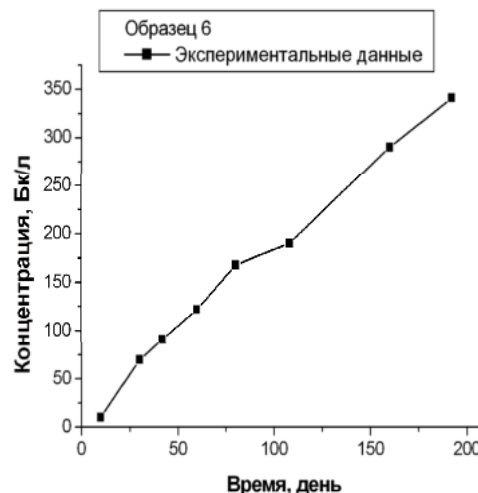
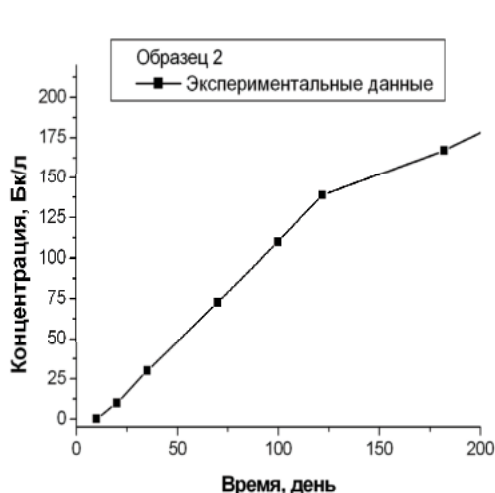


**Рис. 3.** Экспериментальная кривая диффузии трития через диск гранита (образец 3).  
Линейная аппроксимация описывается уравнением  $Y = 0.159xt - 2.429$ .



**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.*

**Ярошенко К.К., Бондаренко Г.М.**

*Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України*

## **ОПТИМАЛЬНІ УМОВИ ОКИСНЕННЯ ОЗОНОМ ОРГАНІЧНИХ КОМПОНЕНТІВ РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ**

*В статті наведено результати дослідження оптимальних умов окиснення озоном органічних компонентів рідких радіоактивних відходів (РРВ) на прикладі модельного розчину, а також на прикладі розчинів ЕДТА та щавлевої кислоти. Встановлено, що в процесі обробки органічних складових РРВ озоном відбувається зниження величини рН, що знижує ефективність деструкції. Утримання величини рН на рівні вихідних значень (11-12 одиниць) здатне значно підвищити ефективність деструкції органічних компонентів РРВ. ЕДТА краще піддається деструкції озоном, ніж щавлева кислота. Деструкція органічних компонентів РРВ відбувається в два етапи: перший, більш швидкий, та другий, більш повільний.*

### **Вступ**

Найбільш поширеними способами переробки рідких радіоактивних відходів (РРВ) є дистиляція (випарювання) та іонообмінна сорбція. Випарювання дає можливість отримати чисту воду – дистилат, проте побічним продуктом є сольовий плав зі значною радіоактивністю, який накопичується у великих об'ємах, а кінцеві продукти переробки (кубовий залишок, відпрацьовані сорбенти і шлами, сольовий плав) не відповідають критеріям їх приймання на довгострокове зберігання і захоронення. Іонообмінна сорбція дає змогу сконцентрувати радіоактивні забруднення у невеликому об'ємі регенераційного розчину або у твердій фазі (сорбенті), що спрощує їх захоронення. Проте використання іонообмінних смол утруднено високою іонною силою та наявністю зависей в розчинах, що потребують очистки.

У кубових залишках радіонукліди кобальту і марганцю перебувають у формі комплексів із сполуками, які широко використовуються для дезактивації обладнання, тому вилучення цих радіонуклідів із розчину значно утруднено. Такими сполуками є органічні комплексоутворювачі: етилендіамінтетраацетат (ЕДТА) і щавлева кислота. Для вирішення проблеми вилучення цих радіонуклідів із розчинів постає необхідність руйнування вищевказаних комплексів.

Розчини не упарених РРВ у більшості випадків мають лужну реакцію середовища (рН = 8-13). За таких умов для руйнування комплексних сполук радіонуклідів найбільш придатними способами є перманганатне, електрохімічне окиснення та озонування. Недоліками перманганатного окислення є утворення великої кількості осаду та недостатня ефективність очищення розчинів від кобальту; електрохімічного окислення - неминуче виділення водню, недостатній ресурс електродів та необхідність їх очищення від відкладень. Для всіх перерахованих вище окиснювачів характерний високий окислювальний потенціал у лужному середовищі [1].

Використання озонування для деструкції комплексоутворювачів має такі переваги в порівнянні з вищевказаними методами [2]:

- при озонуванні із достатньою швидкістю руйнуються органічні сполуки (в тому числі і комплексоутворювачі);
- озонування може використовуватись практично на будь якій стадії очищення РРВ без зменшення ефективності деструкції;
- озон – один з небагатьох окиснювачів, який бере участь у природних хімічних та біохімічних процесах, що зумовлює його сумісність (до певних концентрацій) з навколишнім природним середовищем;

- токсичність продуктів окиснення озоном комплексоутворювачів значно нижчий від вихідних сполук;
- в процесі обробки озоном не утворюються вторинні забруднювачі розчинів РРВ, оскільки озон синтезується із кисню повітря і продуктом його розпаду також є кисень;
- отримання озону безпосередньо в процесі обробки розчинів усуває необхідність в зберіганні великих кількостей реагентів для обробки розчинів РРВ, що очищуються, а також забезпечує швидке усунення аварійної ситуації пов'язаної із потраплянням озону в зовнішнє середовище, шляхом відключення генератора озону;
- радикали, зокрема •ОН – радикал, що утворюються при саморозкладі озону і його взаємодії з водою, мають більший окиснювальний потенціал – це зумовлює високу ефективність використання озону в технологічних процесах.

Озонування широко використовують в процесах водопідготовки та обробки стічних вод, на сьогодні промислово налагоджено випуск обладнання для озонування продуктивністю від 1 г до 15 кг озону на годину.

Випробування проведені авторами [3] 2002—2003 рр пілотної установки іонселективної очистки на АЕС в м. Обнінськ показали, що при озонуванні кубових залишків АЕС відбувається практично повна деструкція органічних речовин (окиснюваність після озонування не перевищувала 50 мгО/дм<sup>3</sup>), та утворюється осад гідроксидів перехідних металів на якому практично повністю осаджуються радіонукліди <sup>60</sup>Со та <sup>54</sup>Мп.

В процесі озонування не упарених РРВ паралельно відбувається кілька фізико-хімічних процесів [2]: руйнування комплексоутворювачів та інших органічних речовин; утворення твердої фази гідроксидів та оксидів перехідних металів (Fe, Ni, Cr та інші), що були присутніми у вихідному кубовому залишку. В результаті руйнування комплексоутворювачів радіонукліди <sup>60</sup>Со та <sup>54</sup>Мп переходять в іонну форму і в подальшому можуть бути вилучені з розчину сорбентами. В той же час, на поверхні утворених осадів відбувається фіксація радіонуклідів кобальту та марганцю за рахунок процесів співосадження та адсорбції. Ступінь вилучення радіонуклідів <sup>60</sup>Со та <sup>54</sup>Мп значною мірою визначається повнотою окиснення комплексоутворювачів. Кількість осаду, що утворюється при озонуванні не перевищує 5% від загальної маси РРВ.

**Метою даної роботи** було експериментальне дослідження оптимальних умов окиснення озоном органічних компонентів РРВ.

### **Методика експериментальних досліджень**

Основними органічними комплексоутворювачами в складі РРВ, які ускладнюють вилучення радіонуклідів є ЕДТА та щавлева кислота. В даній роботі було експериментально досліджено ступінь деструкції кожної з зазначених речовин при озонуванні, а також їх деструкцію в складі модельного розчину не упарених РРВ.

При дослідженні деструкції окремих органічних складових РРВ використовували 0,01N розчини ЕДТА та щавлевої кислоти.

Склад модельного розчину не упарених РРВ (табл.1) було розраховано виходячи з даних по складу не упарених РРВ чотирьох АЕС України з реакторами типу ВВЕР [1]: розчинні солі – близько 5 - 6 г/дм<sup>3</sup>; ЕДТА – 0,104 г/дм<sup>3</sup>; щавлева кислота – 0,04 г/дм<sup>3</sup>; стабільний Sr<sup>2+</sup> – 0,8 мг/дм<sup>3</sup>; стабільний Cs<sup>+</sup> – 0,2 мг/дм<sup>3</sup> [3]. Також до розчину було внесено фосфати та синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) в складі миючого засобу. Ці речовини містяться в РРВ у великих кількостях. Нафтопродукти до модельного розчину не вносилися.

Експеримент з дослідження окиснення органічних компонентів РРВ проводився з використанням методу озонування за наступною схемою (рис.1): озон отримували в генераторі озону «Крозон 2001» OZP-6Y з продуктивністю роботи 2,5 г О<sub>3</sub>/год та

подавали озono-повітряну суміш з витратою 1,2 м<sup>3</sup>/год в колонку діаметром 3,5 см та висотою 31 см знизу через диспергатор. В колонку заливали 100 мл аналізованої проби та пропускали озон певну кількість часу. Після проведення озонування досліджувані розчини переносились у конічні колби об'ємом 250 мл, де вони самочинно охолоджувалися до кімнатної температури. Після цього проводилось визначення кінцевого значення рН за допомогою рН-метра рН-160МИ та хімічного споживання кисню (ХСК) за методом визначення біхроматної окиснюваності. Оскільки досліджуваний процес гетерогенний, досліди проводили з використанням інертної зернистої загрузки, що дозволяє збільшити ефективність деструкції органічних компонентів РРВ шляхом збільшення площі поверхні контакту фаз аналізованої рідини та озono-повітряної суміші, а також для покращення перемішування в системі. Для кожної тривалості озонування проводили окремий дослід зі всіма вище вказаними діями.

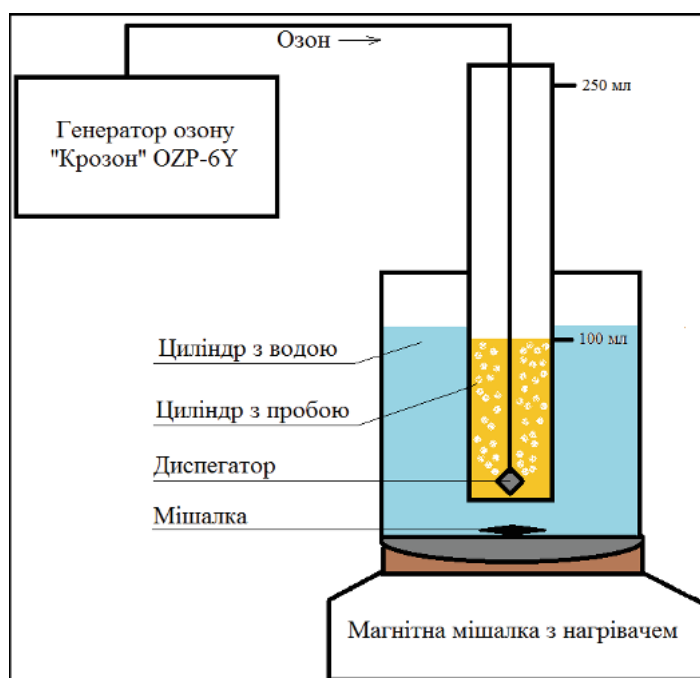
**Таблиця 1.** Склад модельного розчину не упарених РРВ

Іон	Вміст, г/дм <sup>3</sup>	Вміст, моль/дм <sup>3</sup>
Na <sup>+</sup> (загальний)	1,056	0,046
Na <sup>+</sup> (без врахування NaOH)	0,85	0,037
Cl <sup>-</sup>	0,066	0,0018
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,055	0,0009
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,65	0,0167
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	2,67	0,035
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,04	0,0004
Si <sup>2+</sup>	8×10 <sup>-5</sup>	9,14×10 <sup>-7</sup>
Cs <sup>+</sup>	1,8×10 <sup>-5</sup>	1,35×10 <sup>-7</sup>
P	0,12	0,004
EDTA	0,104	0,00026
СПАР	0,334	-

За опублікованими даними Б.Г. Єршова та П.А. Морозова [2,4], збільшення температури сприяє дисоціації ряду речовин (зокрема, органічних кислот різного складу), для депротонованих форм яких характерна більша швидкість окиснення озonom. Оптимальна температура для деструктивної очистки води становить близько 60°C, а оптимальні величини рН знаходяться в межах 11-12 одиниць.

Корекція рН в сторону підвищення дозволяє оптимізувати процес озонолітичної деструкції за рахунок спрямованого перетворення O<sub>3</sub> → •ОН і ефективного залучення радикалів у процес окиснення. Підвищення рН призводить, по-перше, до помітного прискорення процесу і, по-друге, до підвищення ефективності використання озону, тому провели паралельні досліди з тривалістю озонування 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 та 120 хв. В кожному проводили контроль рН: вимикали установку та вимірювали рН. Потім доводили величину рН проби до початкової величини додаючи NaOH. Потім пробу нагрівали до 60°C і продовжували озонувати. [4].

При дослідженні озонолітичної деструкції EDTA значення рН вихідного розчину становило 12,09, а ХСК = 728 мгО/дм<sup>3</sup>, у випадку з щавлевою кислотою рН = 11,40, а ХСК = 94 мгО/дм<sup>3</sup>. У випадку модельного розчину не упарених РРВ рН = 10,89, а ХСК = 77 мгО/дм<sup>3</sup>. Для останнього характерний вміст великої кількості солей, отже важливою характеристикою цього розчину є іонна сила, що становить 0,282 моль/дм<sup>3</sup>.



**Рис. 1.** Схема дослідної установки для проведення озонування

### Результати дослідження та їх обговорення

Дослідження ефективності деструкції органічних речовин озonom без підлогування показало, що в процесі обробки відбувається значне зниження величини рН: за дві години обробки 0,01N розчину ЕДТА величина рН знизилась з початкового значення 12,09 до кінцевого 4,67; при обробці 0,01N розчину щавлевої кислоти – від 11,40 до 8,18; модельного розчину не упарених РРВ – від 10,89 до 6,34.

Оскільки при деструкції органічних речовин озonom відбувається зниження величини рН розчину, що в результаті знижує ефективність деструкції, було вирішено провести паралельні досліди з утриманням величини рН на вихідному рівні (11—12 одиниць) двома способами - періодичним та постійним підлогуванням.

При періодичному підлогуванні кожні 20 хв ефективність деструкції збільшується в 1,5 – 2 рази. Максимальна ефективність деструкції досягнута при постійному підлогуванні з утриманням значення рН на рівні 11—12 одиниць (рис. 2-4). За дві години обробки озonom з постійним підлогуванням ефективність деструкції ЕДТА склала 86%, при періодичному підлогуванні – 73%, без підлогування – 58%.

Ефективність деструкції щавлевої кислоти при постійному підлогуванні склала 51%, при періодичному підлогуванні – 39%, без підлогування – 21%. Таким чином можна зробити висновок, що деструкція озonom ЕДТА, як з підлогуванням, так і без, відбувається набагато ефективніше, ніж деструкція щавлевої кислоти.

Деструкція ЕДТА, щавлевої кислоти та модельного розчину РРВ, як при підлогуванні, так і без, відбувається в два етапи (рис. 2-4): перший, більш швидкий, та другий, більш повільний. Перший етап закінчується, відповідно, для ЕДТА на 30 хвилину, для щавлевої кислоти – на 40 хвилину, для модельного розчину – на 20 хвилину озонування. Наявність двох етапів при деструкції озonom можна пояснити тим, що швидкість витрати •ОН - радикалів більша, ніж швидкість деструкції органічних речовин, тому зниження швидкості на другому етапі пояснюється необхідністю накопичення цих радикалів. З іншого боку наявність двох етапів може бути зв'язана з утворенням продуктів деструкції органічних речовин. На першому етапі протікає їх накопичення, тобто озон витрачається тільки на окиснення вихідних органічних речовин. На другому, коли продукти деструкції вже накопичені в суттєвій кількості, озон витрачається як на руйнування вихідних органічних речовин, так і на окиснення проміжних продуктів.



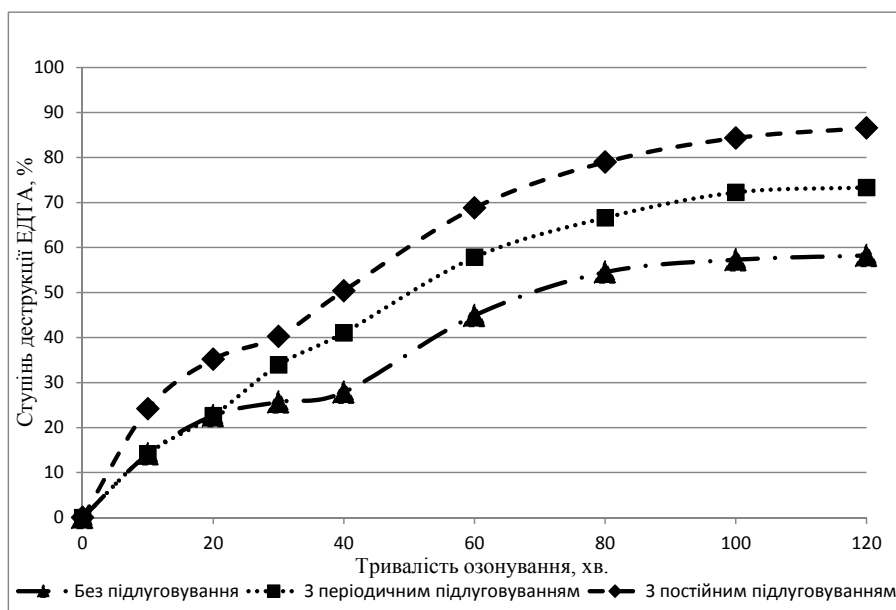


Рис. 2. Залежність ступеню деструкції ЕДТА від часу озонування

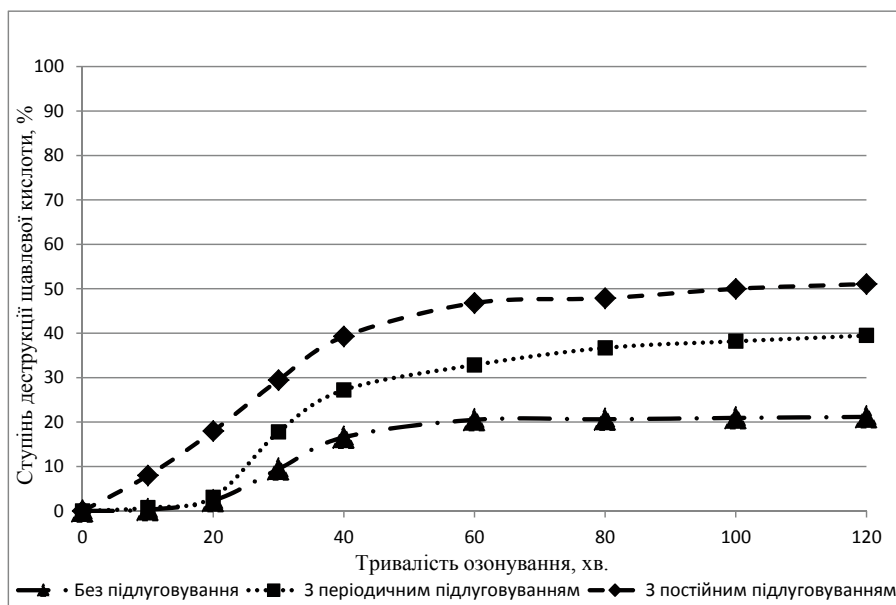
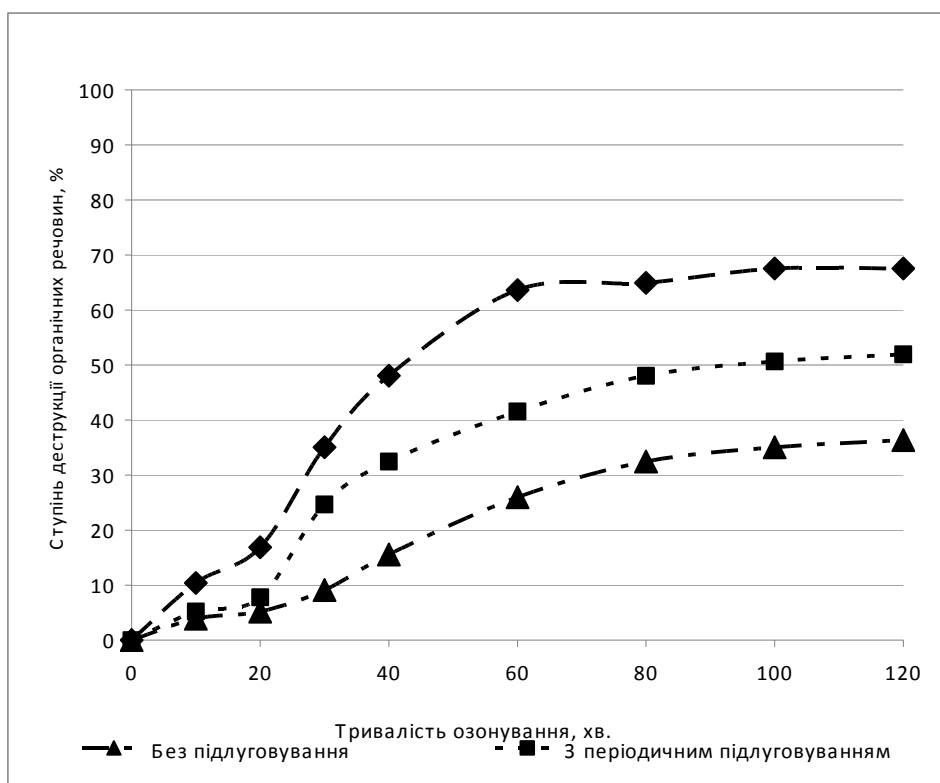


Рис. 3. Залежність ступеню деструкції щавлевої кислоти від часу озонування

Дослідження утворення проміжних продуктів деструкції та швидкості утворення вільних радикалів в даній роботі не проводилось, тому однозначно визначити роль кожного з процесів в загальній деструкції ЕДТА та щавлевої кислоти неможливо. Остаточну відповідь можна отримати лише після проведення більш детальних досліджень. Найменша тривалість першого етапу деструкції органічної складової для модельного розчину РРВ (рис.4) вірогідно є наслідком того, що в цьому розчині значний відсоток органічних речовин складають СПАР, які відносно легко піддаються деструкції озоном. Так вже через годину озонування в модельному розчині не упарених РРВ практично повністю припинялось піноутворення, що може свідчити про практично повну деструкцію СПАР що містились у вихідному розчині.

Для модельного розчину не упарених РРВ ефективність складала, відповідно, 67% – при постійному підлугуванні, 52% – при періодичному підлугуванні та 36% без підлугування (рис. 4).



**Рис. 4.** Залежність ступеню деструкції органічних компонентів модельного розчину не упарених РРВ від часу озонування

Дослідження показали, що вплив підлугування на ступінь деструкції практично не залежить від часу озонування, оскільки різниця між ступенем деструкції без підлугування та ступеню деструкції з підлугуванням практично однакова у всіх точках.

### Висновки

1. В процесі обробки органічних речовин озоном відбувається значне зниження величини рН, що призводить до зниження ефективності деструкції, утворюються осадки гідроксидів та оксидів перехідних металів на поверхні яких відбувається фіксація радіонуклідів за рахунок процесів співосадження та адсорбції;
2. Деструкція органічних компонентів РРВ відбувається в два етапи: перший, більш швидкий, та другий, більш повільний;
3. Встановлено оптимальні умови озонолітичної деструкції ЕДТА, щавлевої кислоти та органічної складової модельного розчину не упарених РРВ: температура 60°C, рН розчину 11-12 одиниць з постійним режимом підлугування та тривалістю озонування 2 години;
4. Ефективність деструкції щавлевої кислоти за оптимальних умов деструкції органічної складової модельного розчину не упарених РРВ склала 51%;
5. Піноутворення припиняється через годину озонування розчину, що свідчить про практично повну деструкцію СПАР що містились у вихідному розчині.

1. А.С.Никифоров, В.В.Куличенко, М.И.Жихарев. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.
2. Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Панич Н.М., Гордеев А.В., Морозов П.А., Лагунова Ю.О., Трифонова М.О., Басиев А.Г., Камруков А.С.: Комбинированные физико-химические методы окислительного разрушения органических соединений при переработке ЖРО. // Материалы 5-й международной научно-технической конференции: «Обращение с радиоактивными отходами». М: «ВНИИФЭС», 2006, стр. 30-31
3. режим доступу "Кольский научный центр РАН" - [www.kolasc.net.ru](http://www.kolasc.net.ru)

4. Ершов Б.Г., Морозов П.А.: Кинетика разложения озона в воде, влияние рН и температуры // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, №8. – С. 1457-1462.

### **Ярошенко К.К., Бондаренко Г.Н. ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ОКИСЛЕНИЯ ОЗОНОМ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

*В статье приведены результаты исследования оптимальных условий окисления озонном органических компонентов жидких радиоактивных отходов (ЖРО) на примере модельного раствора, а также на примере растворов ЭДТА и щавелевой кислоты. Установлено, что в процессе обработки органических составляющих ЖРО озонном происходит снижение величины рН, что снижает эффективность деструкции. Содержание величины рН на уровне исходных значений (11-12 единиц) способно значительно повысить эффективность деструкции органических компонентов ЖРО. ЭДТА лучше поддается деструкции озонном, чем щавелевая кислота. Деструкция органических компонентов ЖРО происходит в два этапа: первый, более быстрый, и второй, более медленный.*

### **Yaroshenko K.K., GN Bondarenko G.N. OPTIMAL CONDITIONS OZONE OXIDATION ORGANIC COMPONENTS OF LIQUID RADIOACTIVE WASTE**

*The paper presents the results of the study of optimal conditions ozone oxidation of organic components of liquid radioactive waste (LRW) for example the model solution, solutions EDTA and oxalic acid. There is established that the processing of organic components of LRW ozone is reducing the pH value, which reduces the efficiency of degradation. Keeping the pH value at the output values pH (11-12 units), can significantly improve the efficiency of degradation of organic components of LRW. EDTA is better exposed to ozone destruction than oxalic acid. Destruction of organic components of LRW occurs in two stages: first, faster, and the second, slower.*

**Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Борисова Н.Н.**  
*Институт геохимии окружающей среды НАН Украины*

## **МОНИТОРИНГ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ПРИРОДНЫХ ВОД БАССЕЙНА ДНЕПРА (КИЕВ)**

*Изучено изменение изотопного состава (за время годового цикла) вод, отобранных из различных природных источников: водотоков и скважин бассейна р. Днепр, сезонных осадков в виде дождя и снега. Общим для них является летне-осеннее утяжеление и зимне-весеннее облегчение H и O, но при этом каждый источник, несмотря на возможную их связь, имеет свою специфику. Полученные результаты можно использовать при определении степени закрытости водных систем.*

### **Введение**

Изотопное изучение природных вод на Украине, в основном, носит эпизодический характер. По сути, первые сведения по изотопному составу водорода и кислорода таких вод Украины приведены в обобщающей монографии В.Е. Ветштейна [1]. Более чем скудную информацию об изотопном составе водорода воды в Днепре также находим в работе Ферронского В.И. и др. [4]. Изотопный состав водорода и кислорода подземных вод Карпатского региона охарактеризован В.В. Колодием и И.М. Койновым [3]. В 1979 году Ю.Н. Демиховым (при участии Ф.И. Жукова) отобран и проанализирован на дейтерий огромный массив водных проб из различных источников (водотоки, родники, колодцы, скважины, всего 163 пробы) района урановых месторождений Кировоградского блока. Часть проб (14) были взяты в конце мая (26—27.05) в зоне Южного Полесья, но основное опробование проведено 18-24 июля, т.е. в наиболее жаркое и засушливое время года, в условиях лесостепной и степной ландшафтно-геохимических зон. Тогда же (1979—80 годы) им были получены единичные замеры значений  $\delta D$  воды в Днепре в районе Киева.

Обобщение и анализ полученных результатов [2] привели к пониманию необходимости систематических исследований такого рода. Но цель, которую мы ставили, планируя эти исследования, шире. Кроме системного подхода, предполагающего увеличение мониторинга до годового цикла с определением изотопного состава обеих составляющих природных вод, это также получение достоверных критериев для интерпретации более раннего массива данных по дейтерию. Учитывая ландшафтно-геохимическое положение Киева в северной лесостепной зоне и (в геотектоническом плане) в пределах северо-восточного склона Украинского щита, новые результаты не только могут быть сопоставлены с прежними, но и существенно дополняют их. Вместе с тем, большая разница во времени опробования (30 лет) позволяет оценить возможные изотопные изменения природных вод за этот период.

Нынешний годовой мониторинг проведен в период с 22.05.2009 по 23.05.2010. и включил определение изотопного состава водорода и кислорода воды из 4-х источников бассейна р. Днепр, а также периодический отбор и изотопное исследование воды атмосферных осадков – дождя и снега (всего 60 проб). Среди исследуемых источников: два открытых водотока (оба в Гидропарке) – Венецианская протока в районе пешеходного моста, правый берег и фарватер Днепра, левый берег в 100 м ниже моста метро, а также два бьюета – в Гидропарке и в районе метро «Святошино» (рис. 1). Отбор проб сопровождался фиксацией погодных условий и атмосферной температуры. Значения  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  (табл.1) определялись по принятой методике [6, 7] с точностью измерения относительно стандарта SMOW  $\pm 4 \text{ ‰}$  и  $\pm 0,5 \text{ ‰}$  соответственно. Что касается состава опробованных подземных вод, то мы располагаем лишь отрывочными сведениями о воде из бьюета в Гидропарке,

содержащей ( $\text{мг/дм}^3$ ) до 350 хлоридов, до 500 сульфатов и до 1000 сухого остатка, т.е. имеющей существенно сульфатно-хлоридный состав.

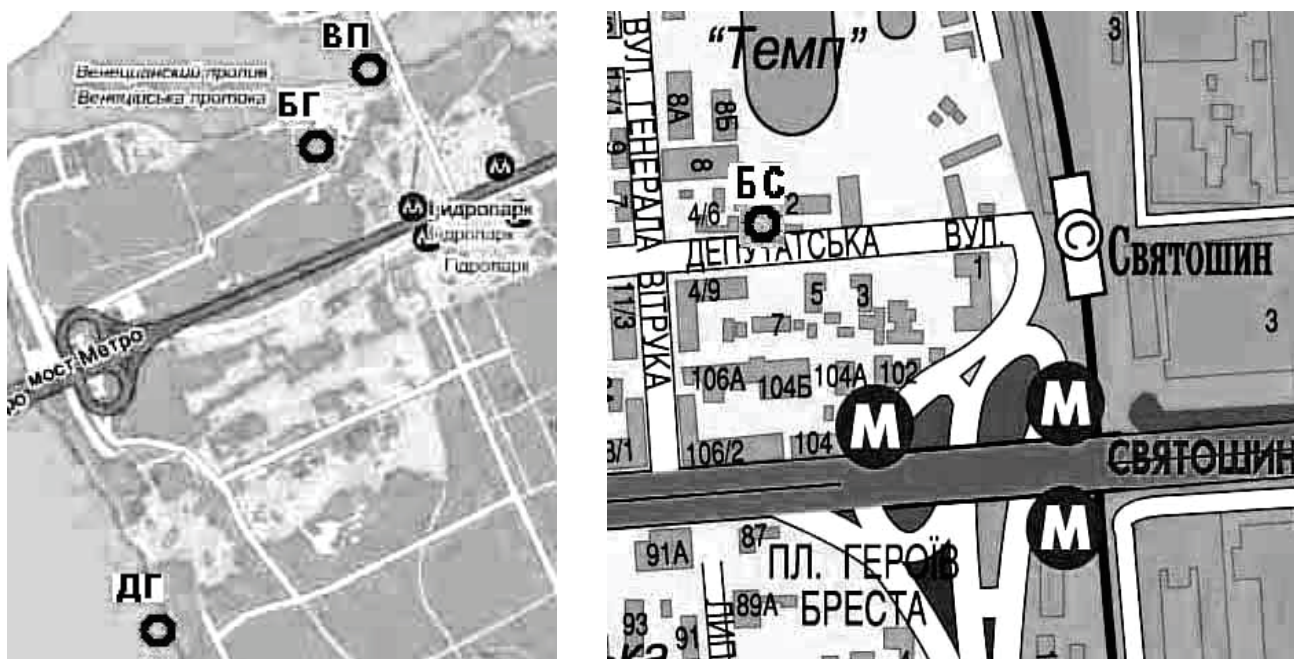
### Ландшафтно-геохимические и геологические условия района

В геотектоническом отношении, согласно новейшим построениям [8], район опробования относится к северо-восточному склону Украинского щита, являясь северным продолжением структур Росинско-Тикичского или Белоцерковского (архейского гранит-амфиболитового) блока вблизи границы с Днепроовско-Донецкой впадиной.

С точки зрения ландшафтного районирования Украинского щита [9, 10] он принадлежит северной лесостепной ландшафтно-геохимической зоне, завершая северную часть Приднепровского поднятия и переходя в пониженную равнину левобережного Приднепровья. Если отнести левобережье Днепра к Днепроовско-Донецкой впадине, то это будет крайняя восточная («террасовая» [9]) ее полоса.

В пределах района наблюдается фациальная смена (в рамках бучакской свиты эоцена) континентальных (аллювиальных) угленосных отложений, характерных для Приднепровского поднятия, более молодыми морскими песчано-глинистыми осадками (палеогеновая трансгрессия [8, 11]). Эоценовые осадки перекрываются олигоценными существенно глауконитовыми песчано-глинистыми (харьковского уровня) образованиями и неоген-четвертичными отложениями. В составе последних наиболее распространены неогеновые пески полтавской свиты и четвертичные лессовидные суглинки.

Из числа многочисленных водоносных горизонтов, обеспечивающих функционирование системы подземных вод в этом районе, особо следует выделить пески бучакского, харьковского и полтавского возраста [9]. Среди левых притоков Днепра отметим Десну, питающую Венецианскую протоку. Т.е. серии проб ВП (Венецианская протока) и ДГ (главный фарватер Днепра), по сути, представляют разную воду.



а

б

**Рис. 1.** Расположение источников опробования природных вод

**а** – Гидропарк: ВП – Венецианская Протока; ДГ – фарватер Днепра; БГ – бювет.

**б** – Район станции метро Святошино, ул. Депутатская: БС – бювет.

Судя по годовым наблюдениям, район мониторинга, как и лесостепная зона в целом [10], характеризуется переменной влажностью. Период с 20.05 по 30.09 проявился осадками в виде периодических грозовых ливней, которые способствовали преобладающему развитию поверхностных стоков, в меньшей степени инфильтрации и почти всегда сопровождались заметным снижением температуры воздуха. Фоном (между циклонами) была сухая и солнечная, теплая или жаркая погода. Аномальная жара ( $>30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) наблюдалась с 26.06 по 19.08, в это время испарение определенно преобладало над осадками; температурный максимум (до  $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) фиксировался 16.07—07.08.

В период с 01.10. по 13.12. в основном умеренно сухо, редко туманы, морось, дожди, но постепенно, начиная со второй половины ноября, влажность увеличивается – туманы, дожди, иногда со снегом, осадки явно преобладают над испарением. Также постепенно опускается температура: до  $+17 - +6\text{ }^{\circ}\text{C}$  в октябре-ноябре и до  $+10 - 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  в ноябре-декабре. С 13.12 по 25.02 погода умеренно морозная ( $-5...-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и снежная; облачно с прояснениями и оттепелями ( $-1...+2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Преобладают южные циклоны со снегом (в основном с 18.12 по 22.02). Температурный минимум приходится на январь ( $-15...-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Период с 25.02 по 31.03. характеризуется снеготаянием и ледоходом (конец февраля); погода преимущественно пасмурная с легкими туманами, в конце марта – чаще солнечная, сухая и теплая. Температура на уровне  $-1...0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , к концу марта постепенно доходит до  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Уровень воды в Днестре повышается, достигая максимального в начале апреля. С 01.04 по 23.05 преобладает солнечная сухая погода; в апреле – переменная облачность и кратковременные дожди, температура утром  $+10 - +12$ , днем  $+15 - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; в мае грозовые дожди, температура достигает  $+20 - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Повышенный уровень воды в Днестре сохраняется.

#### Изотопный состав водорода и кислорода природных вод

Полученные результаты, с учетом как источников (открытых водотоков и скважин), так и атмосферных осадков (табл. 1, 2), характеризуют годовой цикл круговорота воды.

**Таблица 1.** Изотопный состав Н и О метеорных вод бассейна р. Днестр, 2009-2010 гг.

№ п/п	№ пробы	T, °C	Погодные условия	D, ppm	$\delta D$ , ‰	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰
1	ВП-22.05.09.	20-23	В течение нескольких дней сохранялась устойчиво сухая, солнечная и теплая погода.	145,5	-66	-8,9
2	ДГ-22.05.09.	-		146,3	-61	-8,8
3	БГ-22.05.09.	-		144,5	-72	-8,4
4	БС-22.05.09.	-		144,5	-72	-8,0
5	Дж-03.06.09.	18	Циклон со Скандинавии – дожди.	147,1	-55	-1,8
6	Дж-07.06.09.	23	Циклон с Балкан – бури, грозы	151,1	-30	-3,5
7	ВП-08.06.09.	25-27	После дождя 07.06 установилась сухая и жаркая погода, солнечно.	147,0	-57	-7,7
8	ДГ-08.06.09.	-		145,9	-63	-8,8
9	БГ-08.06.09.	-		146,4	-60	-7,5
10	БС-09.06.09	-		145,5	-66	-9,2
11	Дж-26.06.09.	32	Дожди с похолоданием, затем жара.	151,3	-28	-5,5
12	ВП-16.07.09.	До 33	Сухо, солнечно, жарко. До этого в июле периодические дожди, грозы.	146,9	-58	-7,8
13	ДГ-16.07.09.	-		148,0	-50	-7,7
14	БГ-16.07.09.	-		145,3	-67	-8,7
15	БС-16.07.09.	-		146,4	-60	-7,3
16	Дж-08.08.09.	18-20	Гроза, резкое похолодание.	147,7	-52	-7,7
17	ВП-19.08.09.	20	18.08 вечером – гроза, дождь. 19.08 – солнечно, сухо, прохладно. До этого сухо, жарко, $>30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .	148,8	-45	-6,8
18	ДГ-19.08.09.	-		147,8	-51	-7,3
19	БГ-19.08.09.	-		145,8	-64	-8,2
20	БС-19.08.09.	-		143,9	-76	-9,1
21	ВП-14.09.09.	23-25	В основном сухо, тепло, солнечно, иногда переменная облачность.	146,9	-58	-6,8
22	ДГ-14.09.09.	-		147,1	-46	-8,3
23	БГ-14.09.09.	-		145,6	-65	-7,8
24	БС-14.09.09.	-		145,0	-69	-8,3

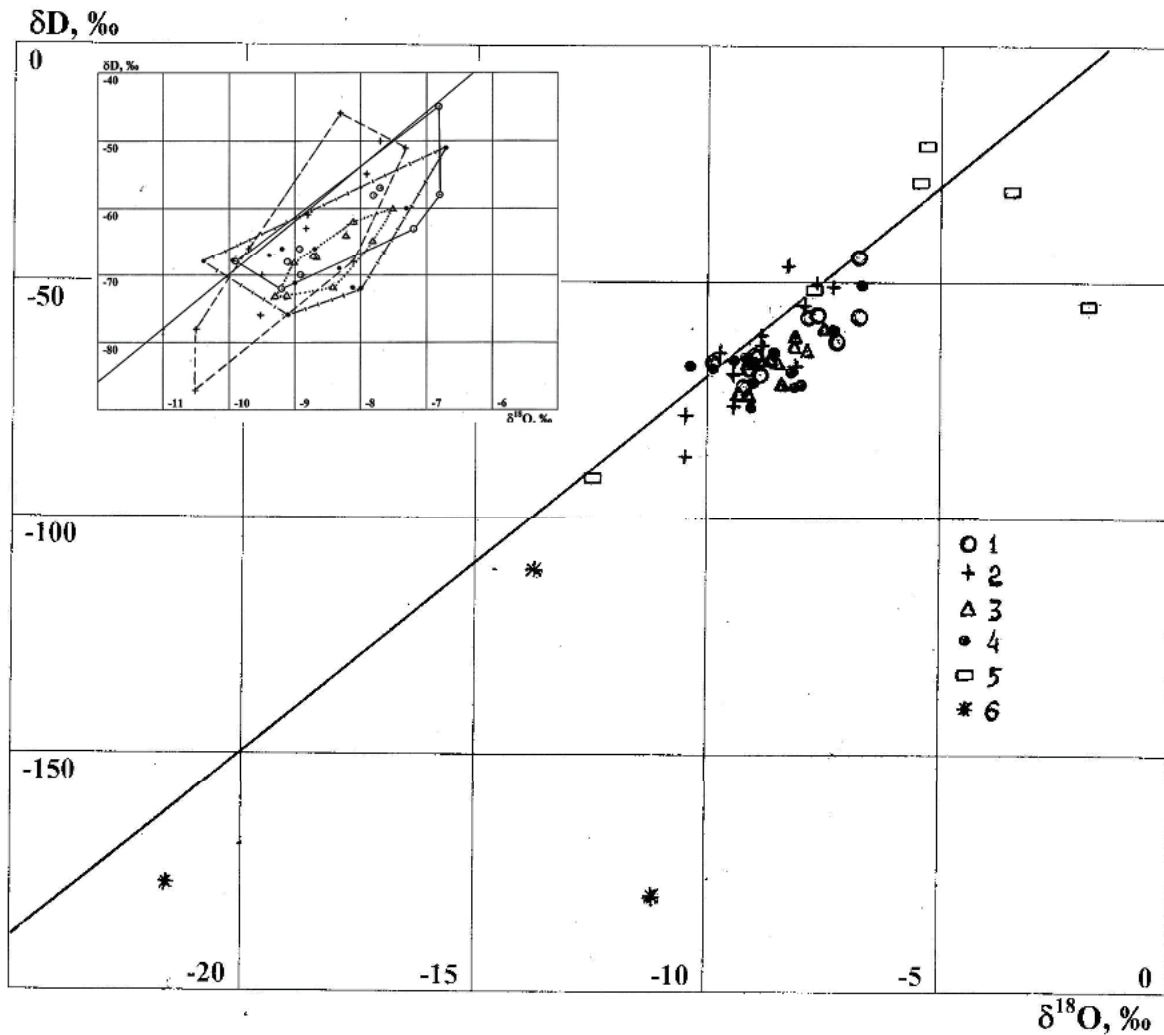
25	ВП-23.09.09.	22-24	Сухо, солнечно, переменная облачность. 15.09 – гроза с дождем.	-	-	-7,5
26	ДГ-23.09.09.	-		-	-	-4,5
27	БГ-23.09.09.	-		-	-	-8,5
28	БС-23.09.09.	-		-	-	-6,3
29	Дж-11.10.09.	17	Дождь северо-западный, краткий.	152,5	-21	-5,3
30	ВП-09.11.09.	6	Октябрь-ноябрь: умеренно сухо, редкие дожди. 09.11 – пасмурно, туман, морось.	145,9	-63	-7,2
31	ДГ-09.11.09.	-		147,1	-55	-7,9
32	БГ-09.11.09.	-		146,2	-62	-8,1
33	БС-09.11.09.	-		147,8	-51	-6,7
34	Дж-15.11.09.	11	Осенний затяжной дождь.	141,6	-91	-12,5
35	ВП-13.12.09.	-9...-7	Ноябрь-декабрь: влажно, пасмурно, туман, морось, дождь-снег. В декабре тепло, +10-0°C, 13 декабря – ясно, морозно.	146,2	-62	-
36	ДГ-13.12.09.	-		145,1	-68	-8,1
37	БГ-13.12.09.	-		144,3	-73	-9,1
38	БС-13.12.09.	-		144,5	-72	-8,1
39	Сн-18.12.09.	-10	Циклон с Балкан, снег.	128,1	-178	-21,6
40	ВП-21.01.10.	-10 -12	Январь снежный, умеренно холодный, -5...-15 (до -20°C), с оттепелями. 21 января – пасмурно, морозно, легкий снег.	144,9	-70	-8,9
41	ДГ-21.01.10.	-		144,9	-70	-9,5
42	БГ-21.01.10.	-		144,5	-72	-
43	БС-21.01.10.	-		145,5	-66	-8,7
44	Сн-19.02.10.	+2	Пасмурно, ветер с юго-востока, снег.	127,5	-181	-11,2
45	Сн-22.02.10.	0...-1	Циклон с юго-запада, метель.	138,5	-111	-13,7
46	ВП-01.03.10.	0...-1	Конец февраля – снеготаяние, Днепр очистился ото льда. 01.03. – пасмурно, легкий туман.	144,5	-72	-9,2
47	ДГ-01.03.10.	-		144,0	-76	-9,5
48	БГ-01.03.10.	-		144,3	-73	-9,3
49	БС-01.03.10.	-		145,5	-67	-9,4
50	ВП-01.04.10.	12	Последние дни марта – солнечно, тепло. 1 апреля: утром сухо, затем морось. Максимальный уровень воды в Днепре.	145,1	-68	-9,9
51	ДГ-01.04.10.	-		145,5	-66	-9,7
52	БГ-01.04.10.	-		145,3	-67	-8,7
53	БС-01.04.10.	-		145,1	-68	-9,9
54	ВП-18.04.10.	11-16	В апреле переменная облачность, краткие дожди. 18-19.04 – сухо, солнечно, утром +11, днем +16°C.	-	-	-11,0
55	ДГ-18.04.10.	-		142,2	-87	-10,5
56	БС-19.04.10.	-		144,6	-71	-9,0
57	ВП-23.05.10.	23	Май – грозовые дожди, паводок, уровень воды в Днепре повышенный. 22-23.05 – сухо, тепло.	145,1	-68	-9,1
58	ДГ-23.05.10.	-		145,1	-78	-10,5
59	БГ-23.05.10.	-		145,1	-68	-9,0
60	БС-23.05.10.	-		145,1	-68	-10,4

**Примечание:** ВП – Венецианская протока, ДГ – Днепр в Гидропарке, БГ – бювет в Гидропарке, БС – бювет в Святошино, Дж – дождевая вода, Сн – снег; цифровые обозначения – дата взятия пробы.

**Таблица 2.** Сравнение значений  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  воды источников и атмосферных осадков годового цикла, (‰).

Дата	T <sub>атм.</sub> °C	Венецианск. Протока		Днепр Гидропарк		Бювет Гидропарк		Бювет Святошино		Атмосферн. Осадки	
		$\delta D$	$\delta^{18}O$	$\delta D$	$\delta^{18}O$	$\delta D$	$\delta^{18}O$	$\delta D$	$\delta^{18}O$	$\delta D$	$\delta^{18}O$
22.05.09	20-23	-66	-8,9	-61	-8,8	-72	-8,4	-72	-8,0		
03.06.09	18									-55	-1,8
07.06.09	23									-30	-3,5
08.06.09	25-27	-57	-7,7	-63	-8,8	-60	-7,5	-66	-9,2		
26.06.09	32									-28	-5,5
16.07.09	32	-58	-7,8	-50	-7,7	-67	-8,7	-60	-7,3		
08.08.09	18-20									-52	-7,7
19.08.09	20	-45	-6,8	-51	-7,3	-64	-8,2	-76	-9,1		
14.09.09	23-25	-58	-6,8	-46	-8,3	-65	-7,8	-69	-8,3		
23.09.09	22-24	-	-7,5	-	-4,5	-	-8,5	-	-6,3		
11.10.09	17									-21	-5,3
09.11.09	6	-63	-7,2	-55	-7,9	-62	-8,1	-51	-6,7		
15.11.09	11									-91	-12,5
13.12.09	-9...-7	-62	-	-68	-8,1	-73	-9,1	-72	-8,1		

18.12.09	-10									-178	-21,6
21.01.10	-10...-12	-70	-8,9	-70	-9,5	-72	-	-66	-8,7		
19.02.10	+2									-181	-11,2
22.02.10	-1...0									-111	-13,7
01.03.10	-1...0	-72	-9,2	-76	-9,5	-73	-9,3	-67	-9,4		
01.04.10	+12	-68	-9,9	-66	-9,7	-67	-8,7	-68	-9,9		
18.04.10	11-16	-	-11,0	-87	-10,5	-	-	-71	-9,0		
23.05.10	23	-68	-9,1	-78	-10,5	-68	-9,0	-68	-10,4		
Среднее		-62,4	-8,4	-64,2	-8,5	-67,5	-8,5	-67,2	-8,5	-83,0	-9,2
n		11	12	12	13	11	11	12	13	9	9



**Рис. 2.** Зависимость между величинами  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  различных источников природных вод

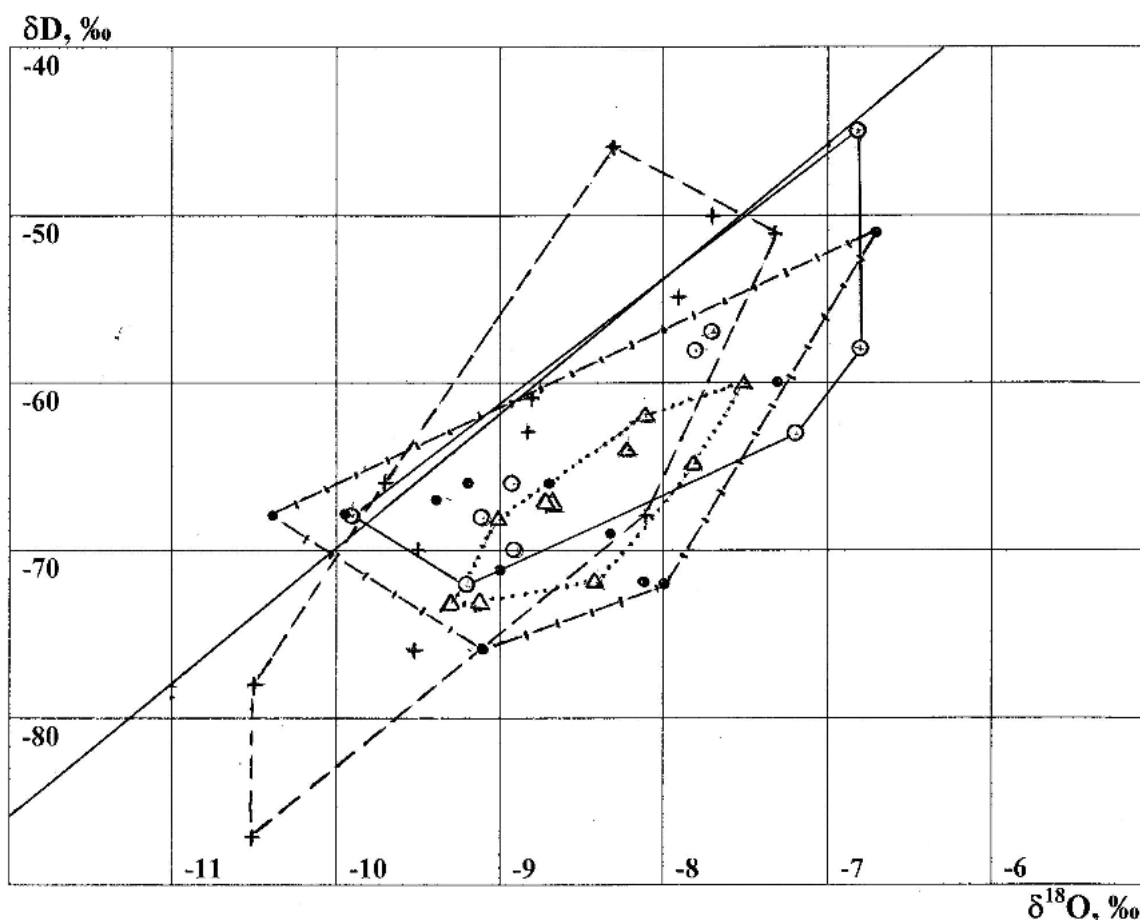
На вставке представлен фрагмент общего графика применительно к водам 4-х источников (рис. 4). Диагональная линия показывает изотопный состав метеорных вод согласно уравнению Крейга [13]:  $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$  (‰). Условные обозначения: 1 – Венецианская протока (ВП). 2 – Главное русло р. Днепр в Гидропарке (ДГ). 3 – Бювет Гидропарка (БГ). 4 – Бювет Святошино (БС). 5 – Дождевая вода (Дж). 6 – Снег (Сн).

Значения  $\delta D$  (‰) воды 4-х источников изменяются в пределах от -87 до -45, среднее по 46 пробам -65,3. По сравнению с водой 23-х источников северной лесостепной ландшафтно-геохимической зоны, опробованных в 1978 г., т.е. более 30 лет тому назад (от -96 до -54, среднее -82,3 [2]), нынешние пробы в среднем на 17 ‰ обогащены дейтерием при абсолютно идентичном разбросе в 42 ‰. Более корректное сравнение данных 1978 года с



летними пробами 2009 года (-76...-45, среднее -59,8) еще более усиливает эффект утяжеления воды по дейтерию.

Интерес представляет также сопоставление нынешних данных с опубликованными результатами прошлых лет по дейтерию вод бассейна Днепра, с учетом отбора проб именно в летний период (табл. 3). Время отбора 1964-1978 гг., место отбора – бассейн р. Днепр от Киева до района Кременчугского водохранилища, количество проб 14, включая непосредственно Днепр (2), приток Днепра (1), восходящий источник (1), колодцы (9), скважина (1). Вариации  $\delta D$  (‰) -96...-55; среднее -82,1, т.е. результаты почти полностью совпадают с таковыми для вод северной лесостепи. Немного изменит их и учет трех проб воды Днепра, взятых весной и зимой 1979-80 гг.: тот же диапазон, среднее -80,5. Таким образом, по дейтерию вода опробованных летом 2009 г. источников в среднем на 18,1 ‰ тяжелее воды бассейна Днепра, взятой в летний период 1964-1978 гг.



**Рис. 3.** Фрагмент графической зависимости между величинами  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  природных вод бассейна реки Днепр (детализация рис. 2)

Обозначения фигуративных точек аналогичны рис. 3. Контуры полей воды источников: ВП – сплошная линия (+0,82); ДГ – пунктир (+0,78); БГ – точечный контур (+0,99); БС – штрих-пунктир (+0,55). В скобках приведены коэффициенты корреляции ( $r$ ) между  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$ .

Что касается изотопного состава кислорода воды, то сопоставление нынешних результатов с данными ранних исследований практически исключается по причине недостатка последних. Так, в работе В. Е. Ветштейна [1] находим измерения  $\delta^{18}O$  (‰) только в двух местах, относящихся к нашему району (табл. 3), эти измерения кислорода воды в Десне и Днепре 1964-69 гг. (-10,9 и -9,0 соответственно) входят в диапазон значений  $\delta^{18}O$  2009-10 гг. (-11,0...-4,5; среднее по 49 пробам -8,5). Можно отметить близость этих

измерений соответственно минимальным изотопным соотношениям кислорода воды в мартовской пробе ВП (-11,0) и в среднем в воде ДГ (-8,5).

Полученные данные графически (рис. 2) вполне соответствуют изотопному составу метеорных вод согласно уравнению Крейга:  $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$  (‰) и также, как основной массив метеорных поверхностных вод в основополагающей работе Х.П. Тейлора [13], в среднем совпадают с идентичной прямой, отвечающей уравнению  $\delta D = 8\delta^{18}O + 5$  (‰). Что касается так называемых «погребенных» формационных вод, то изученные нами воды бассейна р. Днепр (в особенности воды бьюетов, т.е. подземные) близки к исходным (метеорным) составляющим вод бассейнов р. Иллинойс и оз. Мичиган США, расположенных на сходных с Украиной средних широтах.

Проведенные исследования, кроме того, подтверждают сделанный нами ранее вывод [2] об относительно утяжеленной (по дейтерию) воде открытых водотоков по сравнению с глубинными источниками. Судя по усредненным данным ( $\delta D$ ), приведенным в табл. 2, вода Венецианской протоки и Днепра систематически тяжелее воды обеих скважин, хотя различия не столь существенны, как обнаруженные в более южном регионе. Сказанное наглядно иллюстрируется и положением полей вод исследованных источников на увеличенном фрагменте диаграммы  $\delta D - \delta^{18}O$  (рис. 3). Особенно отчетливо это видно при сравнении воды Венецианской протоки (ВП) и расположенного рядом с ней бьюета (БГ). Т.е. эффект испарения в районе Киева проявлен слабее, чем в Кировоградском регионе, что может быть связано не только с климатическими различиями, но и с масштабом самих водотоков.

**Таблица 3.** Изменения сезонных значений  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  (‰) природных вод Украины.

Источник	Дата	Весна (-1...+23°)		Лето (+18-33°)		Осень (+6-25°)		Зима (-20...+2°)	
		$\delta D$	$\delta^{18}O$	$\delta D$	$\delta^{18}O$	$\delta D$	$\delta^{18}O$	$\delta D$	$\delta^{18}O$
Дн-К	1964			-61,0	-9,0				
Дс-Ч	1969			-77,0	-10,9				
Дн	1975			-81,4	-				
Дн-П1	1978			-96,0	-				
Дн-П2	То же			-88,0	-				
Дн-П3	То же			-85,4	-				
Дн-П4	То же			-55,0	-				
П1-1а	1978			-85,0	-				
П1-1б	То же			-54,5	-				
Дн-К*	1979-1980	-81,0	-					-69,0	-
ВП	2009-2010	-68,5	-9,6	-53,3	-7,4	-60,5	-7,2	-66,0	-8,9
ДГ	То же	-73,6	-9,8	-54,7	-7,9	-50,5	-6,9	-69,0	-8,8
БГ	То же	-70,0	-8,9	-63,7	-8,1	-63,5	-8,1	-72,5	-9,1
БС	То же	-69,2	-9,3	-67,3	-8,5	-60,0	-7,1	-69,0	-8,4
Дж, Сн	То же	-	-	-41,2	-4,6	-56,0	-8,9	-156,7	-15,5

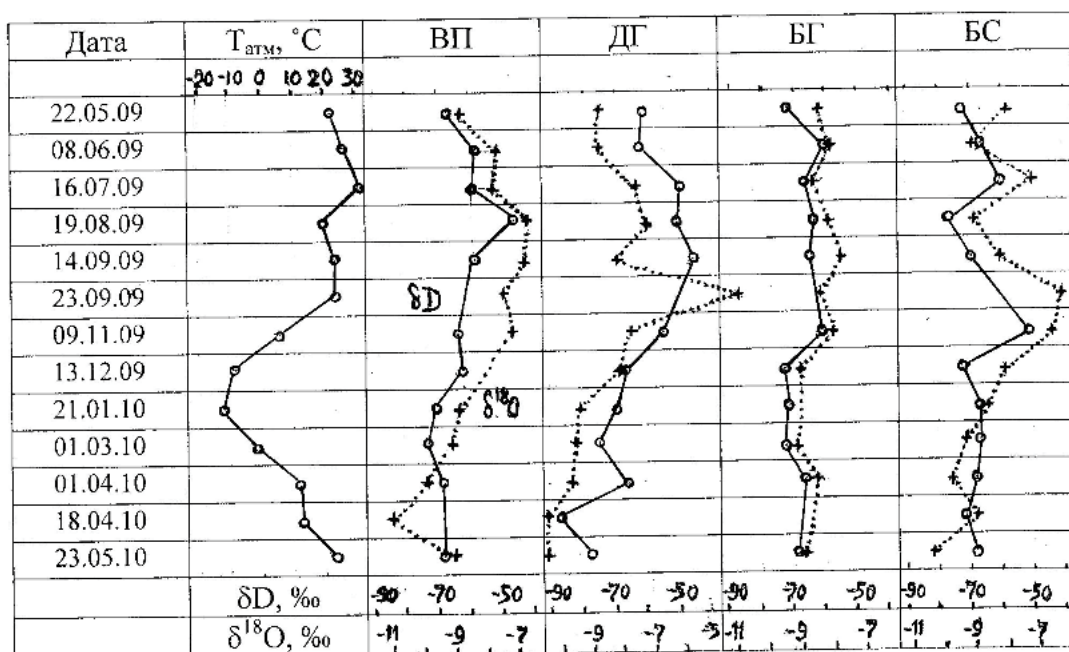
*Примечание.* В скобках указаны сезонные интервалы погодной температуры в период годового мониторинга 2009-2010 гг. Пробы: Дн-К – Днепр, Киев, Дс-Ч – Десна, Чернигов (В.Е. Ветштейн [1]). Дн – Днепр, место и время взятия пробы неизвестны (В.И. Ферронский и др. [6]). Дн-П1 – Днепр, правобережье в районе Кременчугского водохранилища, скважина; Дн-П2 – там же, родник; Дн-П3 – там же, колодцы (среднее по 9); Дн-П4 – там же, водоток р. Тясмин (Ю.Н. Демихов [2]). Дн-К\* – Днепр, Киев (Ю.Н. Демихов [2]). П1-1а – Северная лесостепная зона (колодцы, скважины, родники, 21 проба); П1-1б – то же (водотоки, 2 пробы) (Ю.Н. Демихов [2]). ВП, ДГ, БГ, БС, Дж, Сн – пробы годового мониторинга (табл. 1).

По этой же причине, возможно, вода Венецианской протоки систематически тяжелее (по дейтерию) воды Днепра, тем более что в районе Чернигова деснянская вода значительно легче (табл. 3). Значения  $\delta^{18}O$  во всех четырех источниках в среднем практически одинаковы, т.е. кислород с точки зрения изотопного критерия природных процессов, по-видимому, менее чувствителен, чем водород.

Годовой цикл изменения изотопного состава водорода и кислорода вод проявлен для всех изучаемых источников, хотя и несколько по-разному (табл. 2, рис. 4).

В открытых водотоках он проявился летне-осенним утяжелением Н и О вод и зимне-весенним их облегчением, также по обоим элементам. Некоторое расхождение экстремальных значений  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  во времени, вероятно, связано с разновременным воздействием на источники вод (Десну и Днепр) одних и тех же природных факторов, а именно сезонного изменения фазового состава вод и атмосферных осадков.

Так в Венецианской протоке в конце мая – начале июня 2009 г. вода заметно утяжеляется по обоим элементам, максимум значений  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  достигается к середине августа, в течение осени, начиная с середины сентября, и зимы она постепенно облегчается (также по обоим элементам). Минимум значений  $\delta D$  воды приходится на начало марта, а  $\delta^{18}O$  – на середину апреля 2010 г., в целом совпадая с весенним паводком. Отметим, что вода «экстремальных» проб (август и апрель) в точности соответствует линии метеорных вод (рис. 3), тогда как в переходных состояниях по соотношению  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  она смещается вправо от этой линии, т.е. равновесие параметров нарушается.



**Рис. 4.** Соотношение  $\delta D$  (сплошные линии) и  $\delta^{18}O$  (точечные линии) природных вод в исследуемых источниках бассейна реки Днепр (г. Киев), а также изотопных параметров с атмосферной температурой (°C) в этом районе.

В воде Днепра повышение содержания легких изотопов (против и  $^{16}O$ ) также происходит в зимние и весенние месяцы. Но минимум значений  $\delta D$  приходится на середину апреля 2010 г., смещаясь относительно минимума ВП более чем на месяц, существенно облегченной по дейтерию вода остается и в течение мая. Минимум  $\delta^{18}O$  воды фиксируется в апреле-мае 2010 г. Повышение в воде количества тяжелых изотопов (дейтерия и  $^{18}O$ ) совпадает с летними и осенними месяцами 2009 г., причем максимум по обоим элементам также смещен относительно ВП – на сентябрь (с «запаздыванием» по кислороду). Т.е. экстремальные точки воды в Днепре смещены относительно Десны.

Утяжеление воды открытых водотоков в наиболее жаркий и засушливый период года может быть связан с двумя основными причинами. Первая причина, а именно эффект испарения, была проанализирована нами ранее [2]. Подчеркнем только то, что уже отмечалось выше. В цитируемой работе исследовалась вода, района кировоградских

урановых месторождений, относящегося к значительно более южной области перехода лесостепного и степного ландшафтов с очевидным усилением континентальных аридных факторов климата. Район же нынешнего мониторинга принадлежит к северной лесостепной ландшафтно-геохимической зоне, притом к северной ее части с более влажным климатом, интенсивность испарения здесь существенно ниже.

Второй причиной, является смешение речной воды с атмосферными осадками, которые в этот период проявлены дождевыми циклонами. Как показало исследование дождевой воды в период с 03.06 2009 по 11.10.2009, последней присуще утяжеление как по водороду, так и (хотя и в меньшей степени) по кислороду. Значения  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  (‰) варьируют в пределах  $-55 \dots -21$  (среднее по 5 пробам  $-37,2$ ) и  $-7,7 \dots -1,8$  (среднее  $-4,8$ ) соответственно. Степень утяжеления, по-видимому, обусловлена долей в составе осадков испарений морской воды. Во всяком случае, дождевая вода циклонов с Балкан и Скандинавии в равной степени обогащена D и  $^{18}O$ ; соответственно:  $-30$ ;  $-3,5$  ‰ и (в среднем по 2 замерам)  $-38$ ;  $-3,6$  ‰. При этом деснянская вода (пробы серии ВП) в связи с меньшим общим объемом утяжеляется быстрее. Действенными, по всей вероятности, являются оба названных процесса.

Причинами облегчения воды этих же водотоков в весенний период являются как снижение степени испарения, так и максимальное проявление снеготаяния и, соответственно, добавление паводковых вод. Зимние осадки в период с 15.11.2009 по 22.02.2010 представлены ноябрьским дождем и зимними (южными) снежными циклонами. Вода тех и других обогащена протием и легким изотопом кислорода  $^{16}O$ , причем особенно легким по обоим элементам является снег. Так, если значения  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  (‰) ноябрьской дождевой воды составляют  $-91$  и  $-12,5$ , то соотношения этих изотопов снега снижаются до  $-156,7$  и  $-15,5$  соответственно (в среднем по трем пробам). Как и в случае летне-осеннего утяжеления воды открытых водотоков, ее весеннее облегчение в Венецианской протоке является опережающим.

В скважинах в рамках изотопного годового цикла также проявлено летне-осеннее утяжеление и зимне-весеннее облегчение воды по водороду и кислороду, но, если для воды бювета Святошино (БС) этот цикл мало отличается от открытых водотоков, то для бювета Гидропарка (БГ) он сильно сглажен (табл. 2, рис. 4).

Кривые  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  БС достаточно контрастны и синхронны, их синхронность нарушается только в весенний (март – апрель) период. В отличие от открытых водотоков для них характерен августовский минимум, который отчетливо проявляется на фоне летне-осеннего изотопного утяжеления (рис. 4). Этот бювет представляется нарушенной системой, открытой для поверхностных или близких к ним вод. Отмеченный минимум, вероятно, как раз и является следствием такого нарушения, тем более что отбору проб предшествовали сильные грозовые дожди и резкое похолодание – более чем на  $10^{\circ}C$ . Кроме того, изотопные параметры этой воды отличаются самой низкой коррелируемостью между собой ( $+0,55$ ).

Кривые  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  БГ синхронны, но не контрастны, значения изотопных параметров летне-осеннего и зимне-весеннего периодов выглядят на них платообразно. Эта скважина, несмотря на свое положение в непосредственной близости от Венецианской протоки, по-видимому, представляет собой относительно закрытую систему с замедленным водообменом с поверхностными водами. Об этом, в частности, свидетельствует наиболее высокий коэффициент корреляции между  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  ( $+0,99$ ). В целом же представляется, что подземные источники в достижении экстремальных значений обоих изотопных параметров запаздывают относительно открытых водотоков.

Судя по полученным результатам, исследованные источники, как артезианские бассейны, так и открытые водотоки, даже если они относительно связаны между собой, как, например, воды главного русла Днепра и Венецианской протоки или воды этой протоки и расположенной рядом скважины, имеют разные изотопные характеристики. Эти

характеристики могут иметь практическое применение и учитываться при определении степени закрытости или открытости (нарушенности) используемой водной системы.

**Таблица 4.** Изотопные характеристики природных вод исследуемых источников.

Источник	$\delta D$ (‰)			$\delta^{18}O$ (‰)			r $\delta D$ - $\delta^{18}O$
	n	пределы	среднее	n	пределы	среднее	
ВП	11	-72...-45	-62,4	12	-11,0...-6,8	-8,4	+0,82
ДГ	12	-87...-46	-64,2	13	-10,5...-4,5	-8,5	+0,99
БГ	11	-73...-60	-67,5	11	-9,3...-7,5	-8,5	+0,78
БС	12	-76...-51	-67,2	13	-10,4...-6,3	-8,5	+0,55
Дождь	6	-91...-21	-41,2	6	-12,5...-1,8	-6,1	-
Снег	3	-181...-111	-156,7	3	-21,6...-11,2	-12,2	-

В частности, приведенные в таблице 4 обобщающие изотопные характеристики, вполне могут рассматриваться как своего рода «паспортные» данные изученных (поверхностных и подземных) источников, хотя и только на ограниченный отрезок времени. В связи с таким ограничением считаем необходимым и полезным рекомендовать продолжение такого рода мониторинга, тем более с учетом его практической значимости.

### Выводы

1. Значения  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  воды изученных источников (Киев, северная лесостепная ландшафтно-геохимическая зона) составляют (‰): -87...-45, среднее по 46 пробам -65,3 и -11,0...-4,5, среднее по 49 пробам -8,5 соответственно. По сравнению с водой 23-х источников аналогичной зоны Кировоградского блока, опробованных в 1978 г., т.е. более 30 лет тому назад ( $\delta D$  -96...-54, среднее -83,5), нынешние пробы в среднем на 17 ‰ обогащены дейтерием. Более корректное сравнение данных 1978 года с летними пробам 2009 года (-76...-45, среднее -59,8) еще более усиливает эффект утяжеления воды. Мы не исключаем связи установленного факта с явлениями глобального потепления, что, безусловно, требует тщательной и длительной проверки.
2. Проведенные исследования подтверждают вывод об относительно утяжеленной (по дейтерию) воде открытых водотоков по сравнению с глубинными источниками. По усредненным значениям  $\delta D$  вода Венецианской протоки и Днепра систематически тяжелее воды обоих скважин, но различия менее существенны, чем в южном регионе. Эффект испарения в районе Киева, следовательно, проявлен слабее, чем в Кировоградском регионе. По кислороду различия не установлены.
3. Кроме испарения, на изотопный состав компонентов метеорных вод влияли (прямо и опосредованно) атмосферные осадки. Дождевой воде летне-осенних циклонов присуще утяжеление как по водороду ( $\delta D$  -55...-21; среднее по 5 пробам -37,2), так и, в меньшей степени, по кислороду ( $\delta^{18}O$  -7,7...-1,8; среднее -4,8). Степень утяжеления, по-видимому, обусловлена долей испарений морской воды в составе осадков. Вода ноябрьских дождей и зимних снежных циклонов, наоборот, обогащена протием и легким изотопом кислорода  $^{16}O$ , причем особенно легким по обоим элементам является снег. Значения  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  ноябрьской дождевой воды составляют -91 и -12,5, соотношения этих изотопов снега снижаются до -156,7 и -15,5 ‰ соответственно (в среднем по 3 пробам).
4. Годовой цикл изменения изотопного состава водорода и кислорода вод проявляется для всех изучаемых источников. В открытых водотоках он проявился летне-осенним утяжелением H и O вод и зимне-весенним их облегчением (по обоим элементам). Некоторое расхождение экстремальных значений  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  во времени, вероятно, связано с разновременным воздействием на источники вод сезонного изменения

- фазового состава вод и атмосферных осадков. В подземных источниках также проявлено летне-осеннее утяжеление и зимне-весеннее облегчение воды по водороду и кислороду, но, если для воды бьюета Святошино этот цикл мало отличается от открытых водотоков, то для бьюета Гидропарка он сильно сглажен.
5. Вода «экстремальных» проб (август и апрель), на примере Венецианской протоки, наиболее соответствует линии метеорных вод, тогда как в переходных состояниях по соотношению  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  она смещается вправо от этой линии, т.е. равновесие параметров в связи с фракционированием элементов нарушается. При этом подземные источники в достижении экстремальных значений обоих изотопных параметров запаздывают относительно открытых водотоков.
  6. Исследованные источники, относящиеся как к артезианским бассейнам, так и открытым водотокам, даже если они относительно связаны между собой, как, например, воды главного русла Днепра и Венецианской протоки или воды этой протоки и расположенной рядом скважины, имеют разные изотопные характеристики. Такие обобщающие изотопные характеристики, вполне могут рассматриваться как своего рода «паспортные» данные изученных (открытых и подземных) источников, хотя только на ограниченный отрезок времени.
  7. Опыт наших исследований показывает, что изотопные характеристики различных водных источников могут иметь сугубо практическое применение и учитываться при определении степени закрытости или открытости (нарушенности) используемой водной системы.

1. Ветштейн В. Е. Изотопы кислорода и водорода природных вод СССР. Ленинград: Недра, 1982. – 216 с.
2. Демихов Ю.Н., Фомин Ю.А. Дейтерий в природных водах центральной части Украинского щита. Геохімія та екологія. - Київ. – 2009. - Вип. 17. – С. 45-62.
3. Колодий В. В., Койнов И. М. Изотопный состав водорода и кислорода подземных вод Карпатского региона // Геохимия, 1984. - №5. – С. 721-733.
4. Ферронский В. И., Дубинчук В. Т., Поляков В. А. и др. Природные изотопы гидросферы. – Москва: Недра, 1975. – 280 с
5. Ферронский В. И., Поляков В. А. Изотопия гидросферы. Москва: Наука, 1983. – 280.
6. Коростышевский И. З., Демихов Ю. Н., Березовский Ф. И. Источники и оценка погрешностей масс-спектрометрического изотопного анализа водорода в природных водах. Isotopenpraxis, Bd. 18, N.1, p.10-15.
7. Коростышевский И.З., Березовский Ф.И., Демихов Ю.Н., Люта Н.Н. Взаимодействие гидрогалогенидов гуанидина с кислородсодержащими веществами – метод выделения кислорода для изотопного анализа // Журнал аналитической химии, т.40, №10, 1985.
8. Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Том 1. Металлические полезные ископаемые. Гурский А.Д., Есипчук К.Е., Калинин В.И. и др. – Киев – Львов: Центр Европы, 2005. – 785 с.
9. Міцкевич Б.Ф. Геохімічні методи розшуків та умови їх застосування на Україні і в Молдавії. – Київ: Наук. думка, 1965. – 128 с.
10. Міцкевич Б.Ф. Геохімічні ландшафти Українського щита. – Київ: Наук. думка, 1971. – 174 с.
11. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Отв. ред. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б.. Киев: Наук. Думка, 1995.-396с.
12. Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины. Отв. редактор Я.Н. Белевцев. Киев: 1968. – 763 с.
13. Тейлор Х.П. Применение изотопии кислорода и водорода к проблеме гидротермального изменения вмещающих пород и рудообразования. – В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. Москва: Мир, 1977, с.213-298.

## **Фомін Ю.О., Деміхов Ю.М., Борисова Н.М. МОНІТОРИНГ ІЗОТОПНОГО СКЛАДУ ВОДНЮ І КИСНЮ ПРИРОДНИХ ВОД БАСЕЙНУ ДНІПРА (КІЇВ).**

*Вивчено зміну ізотопного складу (за час річного циклу) вод, відібраних з різних природних джерел: водотоків і свердловин басейну р. Дніпро, сезонних опадів у вигляді дощу та і снігу. Спільним для них є літньо-осіннє обтяження і зимова-весняне полегшення Н і О, але при цьому кожне джерело, незважаючи на ймовірний*

*їхній зв'язок, має свою специфіку. Отримані результати можна використовувати при визначенні ступеня закритості водних систем.*

**Fomin Yu. A., Demikhov Yu. N., Borisova N. N. MONITORING OF HYDROGEN AND OXYGEN ISOTOPIC COMPOSITION IN THE WATER OF THE DNEIPER BASIN (KYIV).**

*The change in isotopic composition (during the annual cycle) of waters taken from various natural sources: streams and wells in the Dnieper basin, the seasonal rainfall and snowfall has been investigated. Their common feature is the summer-autumn increasing and winter-spring decreasing of H and O, but each source, in spite of their possible relationship has its own specifics. The results can be used in determining the degree of closure of water systems.*

Губіна В.Г.

*Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України*

## ДО ПИТАННЯ КОМПЛЕКСНОГО ВИКОРИСТАННЯ МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ КРИВОРІЗЬКОГО БАСЕЙНУ

*В роботі проаналізовано стан вивченості і можливостей видобутку і отримання відповідних концентратів та іншої промислової продукції з мінеральної сировини вмісних і розкривних порід залізорудних родовищ Кривбасу*

### Вступ

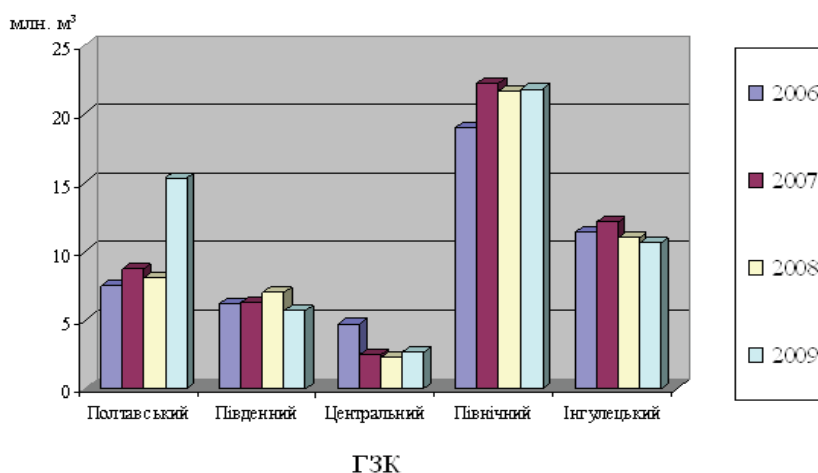
Видобуток мінеральної сировини відкритим способом супроводжується утворенням значної кількості відходів гірничого виробництва (розкривні та вмісні породи), які складаються на земній поверхні займаючи величезні території орних земель. Встановлено, що на 1 млн. т гірських порід при відкритій розробці вилучається з господарського обігу 100 га земель. Особливо це стосується Криворізького залізорудного басейну, де під відвалами зайнято понад 150 км<sup>2</sup> земель. Висота відвалів досягає 100-метрової відмітки. Проблема використання розкривних і вмісних порід, які продовжують складуватись у змішаних відвалах, тут залишається невирішеною.

**Метою** роботи є визначення можливостей отримання нетрадиційної товарної продукції з розкривних і вмісних порід залізорудних родовищ Кривбасу.

### Стан проблеми

Попередні роки увага дослідників приділялась, в основному, геологічній будові та генезису залізних руд Кривбасу, їхньому речовинному складу. Вмісні породи вивчались також з точки зору генезису і мінерального складу, але не розглядалися як джерело іншої нерудної сировини або окремих рідкісних, рідкісноземельних чи благородних металів. Більшість розкривних і вмісних порід потрапляють у вигляді відходів у відвали.

Згідно державної статистичної звітності у 2010 р. в Україні утворилось 150 млн. т відходів видобутку залізної руди, з яких майже 70 млн. т утилізовано, а решта заскладовано. Станом на 2010 р. цих відходів накопичено 3,9 млрд. т. Обсяги відходів гірничого виробництва, що утворюються на ГЗК Кривбасу наведено на рис. 1.



**Рис.1.** Обсяги утворення розкривних і вмісних порід ГЗК Кривбасу

За оцінками спеціалістів за 50 років роботи ГЗК відходів видобутку накопичено значно більше (до 10-13 млрд. т). В основному, вони використовуються комбінатами у



власних потребах в якості щебеню для будівництва доріг та дамб хвостосховищ. Деякі корисні копалини втрачають свої споживчі властивості у змішаних відвалах назавжди, інші – залишаються у надрах в бортах діючих кар'єрів, і за умови відпрацювання кар'єрних ємностей з подальшим складуванням в них розкритих порід або зневоднених відходів збагачення, також будуть втрачатися як матеріальні ресурси.

Починаючи з середини 80-х років минулого сторіччя, науково-дослідними установами проводились роботи щодо можливостей використання супутніх корисних копалин у промисловості. До них належать породи кристалічного фундаменту, а саме: різного складу сланці, граніти, мігматити, мінеральні пігменти, виробне та колекційне каміння та пухкі породи осадового чохла: глини, суглинки, мергелі, доломіти та інші.

Дослідження, проведені за останні роки, вказують на можливість видобутку нетрадиційної для залізорудних комбінатів сировини з подальшим отриманням товарної або нетоварної продукції (згідно Рамкової Класифікації ООН).

До того ж, не зважаючи на значні запаси залізних руд, розробка їх ускладнюється з глибиною. Видобуток на завеликих глибинах може стати недоцільним і тому назріла необхідність в розробці і реалізації нових напрямків освоєння мінерально-сировинної бази басейну - диверсифікації гірничодобувного і переробного виробництва (розширення асортименту продукції, що виробляється, і переорієнтація ринків збуту, освоєння нових виробництв з метою підвищення ефективності виробництва, отримання економічного прибутку). Використання розкритих і вмісних порід діючих залізорудних кар'єрів можливо тільки за умови переведення їх в супутні корисні копалини, а саме при затвердженні на них кондицій і підрахунку запасів з наступним прийняттям цих запасів на державний баланс.

Комплексність того чи іншого родовища характеризується наявністю у ньому багатокomпонентних за складом і генезисом руд та супутніх корисних копалин у розкритих та вмісних породах. Деяким корисним копалинам Криворізького басейну доцільно надати статус супутніх корисних копалин, а родовища вважати комплексними. За таких умов, буде передбачено роздільне складування різних за складом і генезисом порід, що дозволить зберегти їх споживчі властивості.

Законом України «Про відходи» передбачено відповідальність за належне зберігання та недопущення знищення і псування відходів, для утилізації яких в Україні існує відповідна технологія, що відповідає вимогам екологічної безпеки (ст. 17). Проте власники гірничо-переробних підприємств, що дістались їм у спадок від колишнього СРСР, продовжують складувати відходи гірничого виробництва у змішані відвали, що не сприяє збереженню надр, які як відомо, згідно Конституції України, належать народу.

### **Аналіз останніх досліджень і публікацій**

В роботі [1] авторами вперше узагальнено інформацію щодо альтернативної мінерально-сировинної бази Кривбасу.

На різних залізорудних родовищах розкриті та вмісні породи за якістю, кількістю та можливостями отримання відповідних концентратів, або іншої промислової продукції вивчено з різним ступенем детальності.

Однією з особливостей Криворізького залізорудного басейну є значний розвиток тальковмісних порід, що не характерно для інших залізорудних басейнів світу, наприклад, Хамерслі в Австралії, Минас-Жерайс у Бразилії, район озера Верхнього в США, КМА в Росії. Орієнтовні розрахунки засвідчують, що до глибини 1000 м прогностичні запаси тальковмісних порід оцінено не менше ніж, 12 млрд. т. Щорічно у відвалах розміщують близько 1 млн. т талькових сланців, де вони втрачають свої споживчі властивості. [2]

Більша частина тальку вміщується у талькових сланцях, які складають верхню частину розрізу скелеватської світи, що підстеляє, у межах всіх родовищ басейну, продуктивну залізорудну саксаганську.

**Тальк** – мінерал підкласу шаруватих силікатів від білого до світло-зеленого кольору, жирний на дотик, який використовується в багатьох галузях промисловості. До найбільш важливих властивостей тальку відносяться білизна, низька твердість (2776 – 2824 кг/м<sup>3</sup>), висока температура плавлення (1500°С), низька тепло- та електропровідність, хімічна інертність та висока абсорбційна здатність до фарб і смол. Щорічно в світі виробляється понад 6 млн. т тальку. Тальк використовується в гумовій, паперовій, лакофарбовій, парфюмерно–косметичній галузях промисловості в якості наповнювача, а в техніці як тверде мастило. Так, наприклад, в США 31,8% тальку використовується в будівельно-керамічній промисловості, 20,1% - в лакофарбовій, 16,5% - в целюлозно-паперовій, 8,4% - в будівельно-покрівельній, 5,2% - в хімічно-полімерній. Вартість тальку на світовому ринку складає від 90 до 200 \$ за тону.

Талькові сланці вивчали в різні роки Ю.І. Половінкін, Я.М. Белєвцев, Є.К. Лазаренко та інші дослідники. За їх даними до складу тальково-карбонатного горизонту входять сланці наступного складу: талькові, тальково-хлоритові і хлорито-талькові, хлорито-талькові з магнезитом, тальково-хлорито-амфіболові, кварцовмісні талькові, серпентино-амфіболові і серпентино-талькові.

Основними породотворюючими мінералами тальковмісних порід Кривбасу є тальк (25-60%), хлорит (18 – 28%), амфібол (0 – 50%), карбонат (4 -16%).

Потужність горизонту тальковмісних порід і вміст основних породотворюючих мінералів кар'єрів діючих ГЗК (за даними Максименко Н.І. ) наведено на рис. 2—3 [3].

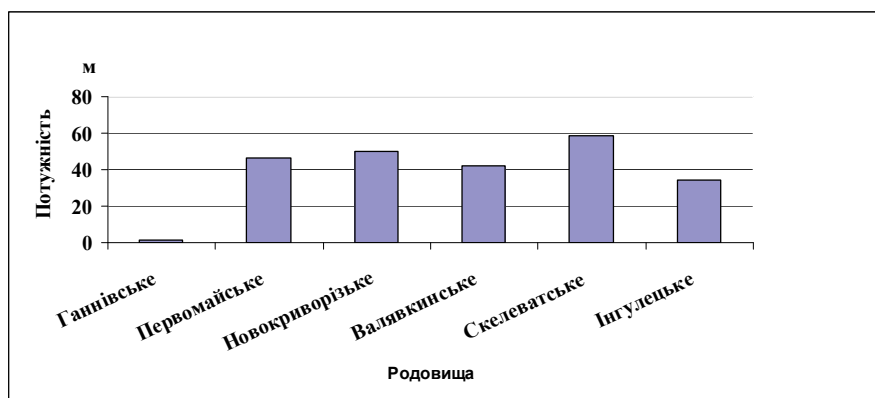


Рис. 2. Потужність тальковмісних порід родовищ Кривбасу

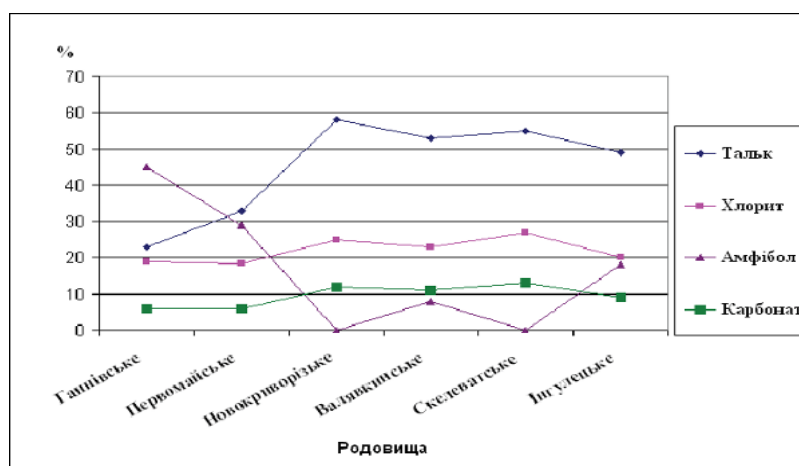


Рис. 3. Вміст основних породотворюючих мінералів в тальковмісних породах

Тальк в тальковмісних сланцях Кривбасу представлений лускатими і пластинчатими індивідами, розміром від 0,01-0,10 мм (в слабометаморфізованих сланцях) до 0,05-0,30 мм в їх високометаморфізованих різновидах у тісному зв'язку з хлоритом. Карбонати

представлені порфіробластами розміром від 0,1-0,3 до 3,0-5,0 мм, а у випадку їхнього високого вмісту утворюють самостійні прошарки і лінзи. З підвищенням ступеня метаморфізму карбонати, частково хлорит і тальк, заміщувалися амфіболами (актинолітом, тремолітом, частково купферитом), представленими голчастими та стовбчастими кристалами, складеними у радіально-променисті агрегати [4].

Горизонти талькових сланців простягаються більше, ніж на 100 км з півночі на південь, їхня глибина становить від 5-10 до 230-250 м. На сьогодні вони розкриті кар'єрами наступних ГЗК: Інгулецьким, АрселорМіттал Кривий Ріг, шахти «Гігант».

На Інгулецькому родовищі потужність талькового горизонту становить від 40—60 м на півночі до 100-160 м на півдні. Він розкритий кар'єром по простяганню на 1,5 км, при глибині розповсюдження більше за 400 м. В межах кар'єру горизонт представлений пластовим тілом з крутим падінням, ускладнений диз'юнктивними порушеннями [5].

У складі горизонту виділено три групи порід. Перша - перидотитові метакоматіїти (до 80% об'єму розрізу) складена суттєво тальком, хлоритом та карбонатом (по 15 об'ємн.%). Друга – піроксенові коматіїти (до 15% об'єму розрізу), - характеризується підвищеним вмістом хлориту (10—25 об'ємн.%), карбонатів ( від 0 до 20%). Третя – коматіїтові metabazalti ( не перевищує 5% розрізу) з вмістом до 75об'ємн.% хлориту. Тальк у їх складі є другорядним мінералом, і його вміст складає 10—20 об'єму породи [6].

Аналогічна будова та склад розрізу талькового горизонту характерні і для Валявкінського та Новокриворізького, Первомайського та Ганнівського родовищ залізистих кварцитів, що розробляються діючими ГЗК. Тальковмісні сланці Скелеватського родовища утворюють витриманий за потужністю горизонт зі згідними контактами з вмісними товщами середньої потужності 50-65 м, збільшуючись до 150 м в зонах Катерининського розлому і Скелеватського насуву [3].

В межах Валявкінського родовища, тальковий горизонт невитриманий за потужністю, в значній частині представлений лінзами, обмеженими площинами розриву Західно-Тарапаківського насуву з потужністю 5—10 м у приповерхневій частині, 5—10 м і 100—150 – на глибині.

На Первомайському та Ганнівському родовищах тальковий горизонт розміщений в лежачому боці продуктивних товщ. У межах Ганнівського родовища відмічено зрізання талькового горизонту розривним порушенням, що змінює потужність горизонту від 0 до 40-50 м. На окремих ділянках Ганнівського родовища вміст тальку в сланцях знижується до 3-5 об'ємних %, у зв'язку з чим тальковмісні сланці родовища, як сировина для одержання талькового концентрату не придатні.

На кафедрі мінералогії КТУ розроблена технологія збагачення тальковмісних порід, яка дозволяє отримати хлорит-тальковий концентрат з масовою часткою талька і хлориту 90-95 об'ємн.% і виходом концентрату від 50—55 до 80—90%, який можна застосовувати у лакофарбовій, гідроізоляційній, гумотехнічній, вогнетривкій та інших галузях промисловості. Крім того показана можливість отримання титан-хром-ванадій-нікелевого концентрату, який включає ільменіт, магнетит, титаномангнетит, хроміт і піротин [4].

В Інституті «Механобрчормет» (м. Кривий Ріг) досліджено магнітно-флотаційну технологію збагачення талькових сланців Інгулецького родовища діючих горизонтів кар'єру, яка дозволяє отримати два продукти: концентрат (пінний продукт), відповідний ГОСТ 21234 – 75 “Тальк молотый для керамической промышленности. Технические условия” і хвосты (магнітна фракція збагачення у слабкому і сильному полях), відповідний ГОСТ 21235 – 75 “Тальк и тальк-магнезит молотый. Технические условия”. Експериментально на малих пробах встановлено принципову можливість застосування пінного продукту у гумовій промисловості. Автори вважають, що необхідно проведення подальших дослідів у напівпромислових умовах з метою уточнення реагентного режиму флотації, складу оборотної води, технологічних показників збагачення, визначення можливих споживачів і розробки вимог до кінцевої продукції [7].

В зв'язку з тим, що шкідливою домішкою у криворізьких тальковмісних породах є залізо, в КТУ проведені дослідження щодо видалення зайвого заліза шляхом водної класифікації. Відмінність осаджування часток заліза і талькового сланцю у водному середовищі дозволяє зменшити кількість загального заліза в промисловому продукті в 1,05 – 1,1 рази і тим самим підвищити якість промислового продукту з талькових сланців кар'єру «Північний» шахти «Гігант» [8].

В роботі [9] проаналізовано перспективи промислового використання тальку Кривбасу, де зазначено, що тальк, який можна отримати із тальковмісних порід Кривбасу відповідає 6 держстандартам, а саме він придатний для застосування у покрівельному виробництві, при виробництві кераміки, електродів, у ливарному виробництві, при виготовленні асфальтобетонних сумішей.

Таким чином, найбільш повно якісні та кількісні особливості тальку, як корисної копалини, вивчені для Інгулецького родовища. Проте відносна витриманість складу та будови горизонту по простяганню Криворізької структури дозволяє, вважати інші прояви тальку перспективними для надання їм статусу супутніх корисних копалин.

**Гранат** – це породоутворюючий мінерал сланців, які перешаровуються з покладами залізистих кварцитів в межах Ганнівського, Первомайського, Інгулецького, Рахманівського, Петровського та інших родовищ. Середній вміст гранату у сланцях змінюється від 5—7 до 25—30 об'ємних % [1].

Гранат – це природно абразивний матеріал, який завдяки високій твердості здатний замінити у деяких випадках коштовні штучні, і саме його можна використовувати для шліфовки дерева, пластмас, шкіри, гуми, гірських порід, скла та інших матеріалів, а також для фільтрації води. Біля 70 % гранату в світі використовують в якості абразивів, водострумєневого матеріалу та для піскострумєневого різання. На російському ринку ціна гранату на початок 2012 р. складала 14 тис. руб за тунну.

Протягом останніх 15 років досліджено геологічну позицію гранатовмісних сланців, мінералогічну зональність їхніх пластів, морфологію тіл, мінеральних асоціацій гранату, вплив мінералогічних характеристик сланців на їхню збагачуваність, розроблено технологічні схеми отримання гранатового концентрату [10-13].

Найбільш поширені у сланцях родовищ Криворізького басейну гранати із вмістом FeO 10-15 мас. %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-1 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8-12 %, які мають гранат-кварц-біотитовий склад. Середній вміст гранату в них змінюється від 20 до 30 об'ємн. % [10].

Для сланців з більш низьким вмістом глинозему характерні суттєво кумінгтонітовий або біотито-кумінгтонітовий склад, відносно низький вміст гранату і тісні зростання його кристалів з іншими породоутворюючими мінералами.

Оптимальні термодинамічні умови для утворення високоякісної гранатової сировини відповідають умовам епідот-амфіболітової фації метаморфізму (Ганнівське родовище). За умов зеленосланцевої фації, гранат утворювався у незначній кількості (не більше 3—5 об'ємн.%). В сланцях, що формувались в умовах амфіболітової фації гранат та інші породоутворюючі мінерали мають недосконалі кристалографічні форми, що негативно впливає на технологічні властивості сировини.

В межах Ганнівського родовища гранатовмісні сланці складають товщі першого та третього-п'ятого сланцевих горизонтів, які залягають в лежачому боці продуктивної товщі і розділені малопотужними (5—15м) першим-другим залізистим горизонтом. Середня потужність першого – 31,6 м третього-п'ятого сланцевих горизонтів 49,8 м. Товща останнього горизонту залягає безпосередньо під п'ятим залізистим горизонтом продуктивної товщі родовища, і тому вона повністю розкрита у східному борту кар'єру [11].

На кафедрі мінералогії КТУ (Євтехов В.Д., Ламрані О., Ковальчук Л.М.) в межах третього-п'ятого сланцевих горизонтів Ганнівського родовища виділено 5 мінеральних різновидів сланців, які утворюють самостійні пласти. Мінеральні різновиди та їх потужності наведено в таблиці 1.

**Таблиця 1.** Середні потужності мінеральних різновидів гранатовмісних сланців третього-п'ятого сланцевих горизонтів Ганнівського родовища

№	Мінеральні різновиди сланців	Середня потужність, м		
		Висячий бік горизонту	Лежачий бік горизонту	Всього
1.	гранат-кварц-біотит-кунінгтонітові сланці	7,0	4,5	11,5
2.	кунінгтоніт-гранат-кварц-біотитові сланці	6,8	3,4	10,2
3.	гранат-кварц-біотитові сланці	7,1	4,6	11,7
4.	гранат-мусковіт-кварц-біотитові сланці	3,8	3,9	7,7
5.	ставроліт-біотит-кварц-мусковітові сланці з гранатом	-	-	4,1
6.	Середня потужність горизонту			49,8

В межах третього-п'ятого сланцевого горизонту Ганнівського родовища спостерігається аутигенна мінералогічна зональність: у напрямку від контакту з підстеляючим першим залізистим горизонтом до центральної частини третього-п'ятого сланцевого горизонту у складі осадків зменшується вміст заліза і збільшується вміст глинозему. В подальшому напрямку від його центру до контакту з перекриваючим п'ятим залізистим горизонтом підвищується вміст заліза і знижується вміст глинозему, що проявляється у відповідній зміні мінеральних парагенезисів мінералів.

З периферії до центральних частин горизонту змінюється хімічний склад гранату. При цьому, максимальний вміст альмандину (96-98 мол.%) характерний для центральних частин горизонту, які складені мусковітовмісними сланцями. У приконтаткових зонах гранат представлений альмандином на 87-91 мол. %.

Хімічний склад гранатів третього-п'ятого сланцевого горизонту Ганнівського родовища відповідає альмандину  $Fe_3Al_2[SiO_4]$  з невеликою домішкою ( до 5-7 мол.% піропу та андрадиту (2-3 мол.%), гросуляру, спесартину тощо.

Щільність гранату зменшується від мусковітовмісних сланців центральних частин горизонту, через біотитові сланці проміжних зон до кунінгтонітовмісних сланців периферійних частин.

Розмір кристалів гранату коливається від 0,1-0,2 до 30-35 мм, у середньому складає 2,2 мм, що є оптимальним для його ефективного розкриття і збагачення. Найбільш правильні кристали гранату характерні для центральних частин горизонту. З переходом до шарів кунінгтонітовмісних сланців, зі збільшенням розміру індивідів гранатів, їх форма погіршується: зростає кількість тісних зростків кристалів гранату з кристалами кварцу, біотиту та кунінгтоніту.

На підставі мінералогічних досліджень і технологічних випробувань Ковальчук Л.М. та Євтехов В.Д. виділили два мінералого-технологічних типи гранатовмісних сланців Ганнівського родовища:

- гранат-кварц-біотитові і гранат-мусковіт-кварц-біотитові сланці центральних частин 1 і 3-5 сланцевих горизонтів;
- вивітрені їх різновиди.

Для обох різновидів гранатовмісних сланців в лабораторних умовах розроблені технології отримання гранатового концентрату. Для першого типу сланців технологія збагачення включає двостадійне подрібнення, грохочення та двостадійну концентрацію матеріалу на столі. Вміст гранату в концентраті складає 98,0 – 99,4 % для різних класів крупності з виходом концентрату 0,7 – 9,4 % відповідно [12].

Для другого типу розроблена технологія отримання концентрату, яка полягає в грохоченні вихідного матеріалу, знешламлюванні, пневмосепарації та гідравлічній класифікації з подальшою концентрацією на столі та магнітною сепарацією в слабкому та сильному полях. Технологія дозволяє отримати концентрат з масовою часткою гранату 95,7 мас.% з виходом концентрату 16,1 % [13].

Гіпергеннонезмінені гранат–кварц–біотитові сланці залягають нижче гіпсометричного горизонту ведення гірничих робіт в Ганнівському кар'єрі родовища + 45 м. Вони утворюють пластові тіла потужністю 10—30 м в складі обох сланцевих горизонтів, яка підстеляє продуктивну товщу Ганнівського родовища, тому в процесі видобутку залізистих кварцитів гранатовмісні сланці поряд з іншими рудовмісними породами потрапляють до рудної маси, яка спрямовується на збагачувальні фабрики ГЗК.

Кушнірук Н.В. та Жавнерик В.С. (КТУ) для отримання гранатового концентрату з гранатовмісних сланців Ганнівського родовища запропонували в якості основної операції збагачення – суху магнітну сепарацію, що дозволило їм отримати концентрат з масовою часткою гранату 98,0—99,4 % [14].

На підставі технологічних випробувань гранатовмісних сланців, проведених в КТУ та Академії гірничих наук України (Бизов В.Ф., Губін Г.В., Гурін В.О.) складено техніко-економічний аналіз отримання гранатового концентрату із сланців Ганнівського родовища при переробці сировини в об'ємі 30,0 тис. т на рік при розміщенні установки на секції №27 РОФ-1 Північного ГЗК, який передбачав отримання гранатового концентрату 3 000 т на рік. Вартість 1 т концентрату складала 80 крб. (у цінах 1993 р.), рентабельність – 58,33 %, річна сума прибутку – 88 415,8 тис. крб. [11].

Запаси гранатовмісних сланців в межах контурів відпрацювання кар'єрів діючих родовищ Кривбасу оцінено в 1 – 1,5 млрд. т, при середньому вмісті гранату 15 — 20 % [1].

**Мусковіт** – біла калієва слюда, хімічний склад якої  $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ . В промисловості використовується листовий та дрібнолускатий мусковіт (серицит) та скрап (мелені відходи виробництва листової слюди). Листовий мусковіт застосовується в якості ізоляційного матеріалу. Скрап і дрібнолускату слюду використовують в якості вогнетривких мінеральних фарб, покрівельних матеріалів (толю), гумових виробів, в якості теплоізоляторів в парових котлах, для лошіння паперу, при бурінні нафтових свердловин тощо. Найбільшими виробниками листової слюди в світі є Індія та Росія, подрібненої слюди і скрапів – Росія, США та Корея. Всього в світі щорічно виробляється понад 5 млн. т листової слюди і близько 300 тис. т подрібненої слюди і скрапів (за даними USGS). В залежності від подальшого використання слюду мелють сухим або мокрим способами. Слюди сухого помелу використовують при виробництві в'язучих (шпаклівки, затирки) для фінішного оздоблення гіпсокартону, слюду мокрого помелу – в якості наповнювачів для виробництва «перламутрових» фарб в автомобільній промисловості.

Мусковітовмісними сланцями складені центральні частини сланцевих горизонтів в межах Ганнівського, Первомайського, Інгулецького та ін. родовищ, де мусковіт як породоутворюючий мінерал присутній у породах криворізької серії: мусковіт–кварц–біотитових сланцях *новокриворізької* світи, кварц–двуслюдяних сланцях центральних зон сланцевих горизонтів *саксаганської* світи, кварц–мусковітових сланцях і мусковітових кварцитах *скелеватської* світи, кварц–двуслюдяних сланцях *гданцевської* і *глеєватської* світ. Найбільші скупчення мусковіту, особливо дрібнолускатого, приурочені до нижньої (скелеватської) світи криворізької серії порід, яка підстеляє продуктивну саксаганську.

Мусковітовмісні породи скелеватської світи були досліджені В.В.Стеценко і Є.В.Євтеховим (КТУ). Вони встановили, що для центральної частини Криворізького басейну (Саксаганська залізородна смуга), в межах якої ступінь метаморфізму метакластолітів відповідає зеленосланцевій фації, основним породоутворюючим мінералом є серицит, а не мусковіт. Із просуванням від Саксаганської смуги на північ (Ганнівська залізородна смуга) і на південь (Лихманівська смуга), де ступінь метаморфізму відповідає епідот–амфіболітовій фації, кількість мусковіту в метакластолітах світи поступово зростає. Його максимальний вміст виявлено в породах північної частини Ганнівської смуги, метаморфізм яких відповідає термодинамічним умовам амфіболової фації [15, 16].

На більшості родовищ спостерігається поступове зростання вмісту мусковіту і серициту від подошви світи вгору по її розрізу, але на Ганнівському родовищі кварц–

мусковітові сланці утворюють декілька порівняно малопотужних (зазвичай до 10—12 м) пластів серед товщі мусковітовмісних чи практично мономінеральних кварцитів.

Товща скелеватської світи Ганнівського родовища, складена пластами кварцитів (кварцових метапісковиків), мусковітових кварцитів (метаалевролітів) і кварц-мусковітових сланців (метапелітів), які чергуються. Мінеральний склад мусковітовмісних порід розрізу Ганнівського родовища наведено в табл. 2 [15].

**Таблиця 2.** Мінеральний склад мусковітовмісних порід розрізу Ганнівського родовища

№ п/п	Мінерали	Середній вміст мінералів, об'ємн. %.		
		Кварцит	Кварцит мусковітовий	Сланець кварц-мусковітовий
1.	Кварц	95,4	73,6	48,4
2.	Мусковіт	4,4	25,8	50,6
3.	Магнетит	0,1	0,2	0,3
4.	Гематит	0,0	0,1	0,1
5.	Дисперсний гематит	0,0	0,0	0,1
6.	Каолініт	0,0	0,1	0,2
7.	Плагіоклаз	0,1	0,0	0,1
8.	Мікроклін	0,	0.1	0,0
9.	Інші мінерали	0,0	0,1	0,2

Мономінеральні кварцити Ганнівського родовища складені ксеноморфними кристалами кварцу величиною від 0,1 до 5—6 мм (у середньому до 2 мм), іноді зі слабо збереженими слідами обкату. Субпаралельно орієнтовані лускаті кристали мусковіту (величина за найбільшим виміром – від 0,01 до 1—1,5 мм), кількість яких не перевищує 5—7 об'ємн. %, утворюють рідке вкраплення в породі, а іноді складають нитковидні прошарки, по яких кварцит легко розколюється на пластини. Потужність шарів мономінеральних кварцитів змінюється від 1—2 до 12—15 м.

Мусковітові кварцити складають прошарки мономінерального кварцового і кварц-мусковітового складу. Потужність перших змінюється від 1—2 до 15-20 см, склад їх подібний до складу зазначених вище мономінеральних кварцитів (табл. 1). А потужність прошарків кварц-мусковітового складу змінюється від 1—2 мм до 3—5 см, їх мінеральний склад аналогічний до складу кварц-мусковітових сланців. Потужність шарів мусковітових кварцитів коливається від 0,5—1 до 7—10 м.

Кварц-мусковітові сланці є порівняно однорідна за складом порода сланцюватої текстури з рідкісними малопотужними (до 7—10мм) прошарками мономінерального кварцу. Величина луски мусковіту коливається від 0,1 до 1,5—2,0 мм. Максимальний ступінь кристалічності мусковіту властивий кварц-мусковітовим сланцям і мусковітовим кварцитам Ганнівського родовища.

Стеценко В.В. Євтехов Є.В. в лабораторних умовах розробили технологію подрібнення і збагачення кварц-мусковітових сланців і мусковітових кварцитів, яка включає операцію подрібнення і двостадійну класифікацію на повітряному класифікаторі з отриманням концентрату ( вміст мусковіту 95,3—96,1 мас. %, вихід концентрату -20,2—32,3 %), проміжних продуктів і відходів збагачення. Отриманий дрібнолускатий мусковіт відповідає вимогам світового ринку. Відходи збагачення є практично мономінеральним кварцом, який за своїми показниками відповідає вимогам до піску, що може використовуватися для виготовлення скла. Проміжні продукти відрізняються, головним чином, зростанням вмісту кварцу і мусковіту та можуть використовуватися в будівельній промисловості для виготовлення бетонних розчинів.

**Мінеральні пігменти** – це природні мінерали, які традиційно використовують в малярній справі для виробництва лакофарбової, азбестотехнічної продукції, будівельних

матеріалів у зарядних сумішах вогнегасників, парфумерії, сірниках, сургучі, в іконописі під час виробництва фресок тощо.

Для якості мінеральної фарби важливим є ступінь кристалічності вихідної сировини. За цією ознакою виділяють два типи мінеральних пігментів: кристалічні (кіновар, гематит, лазурит) та земляні (лимоніт, ярозит, глауконіт).

В родовищах Кривбасу виділяють понад 20 різновидів пігментної сировини всіх кольорів: білого, жовтого, червоного, коричневого, зеленого, синього, сірого та чорного. Тільки сурик та вохра добуваються в промислових обсягах деякими гірничодобувними підприємствами. На ЗАО «Криворізький суриковий завод» виробляють пігменти залізоокисні (сурик, мумію). Для виробничої необхідності заводу потрібні пігменти блакитного та зеленого кольору.

Дані щодо найбільш розповсюджених і вивчених фарбувальних мінералів Кривбасу наведено в роботі [17]. Авторами акцентовано увагу на мінералах, які можна використовувати зокрема в художніх промислах (вохру, сурик, мартит, гетит, хлорит, рибекіт та селадоніт).

Вохра – полімінеральний агрегат жовто-коричневого кольору, який утворюється в процесі вивітрювання силікатних, кварц-силікатних, карбонат-силікатних порід саксаганської, гданцевської, глеєватської світ криворізької серії порід. Глибина розповсюдження вохри змінюється від 20—30 до 120—150 м від поверхні контакту залізорудної товщі з породами осадового чохла. Поклади вохри приурочені до сланцевих горизонтів. Ресурси вохровмісних порід 150—200 млн. т, в т.ч. розкритих і підготовлених для розробки – близько 10 млн. т. Вохра розкрита забоями 7 кар'єрів 5 гірничозбагачувальних комбінатів Кривбасу.

Сурик – полімінеральний агрегат червоно-коричневого кольору, головними компонентами якого є дисперсний гематит та глинисті мінерали каолінітової групи, монтморилоніт, гідрослюди. Аналогічно вохрі, сурик приурочений до сланцевих горизонтів саксаганської світи, а також до приконтрактних частин залізистих горизонтів. Прогнозні ресурси суриків складають 400-500 млн. т [1].

Мартит – породоутворюючий мінерал гіпергеннозмінених залізно-слюдко-магнетитових, магнетитових силікат- і карбонат-магнетитових кварцитів темно-вишневого, вишневого кольору. Потужність покладів коливається від 3-5 до 50—70 м, протяжність досягає 1000 і більше метрів. Мартитові руди розкриті гірничими виробками 6 кар'єрів.

Гетит - найбільше розповсюджений у верхніх частинах кори вивітрювання сланцевих і залізистих горизонтів саксаганської світи. В художніх промислах і живопису він використовується як коричневий пігмент. Скупчення гетиту мають лінзовидну, жиллоподібну форму розміром від десятків сантиметрів до 5—7 м. Зустрічається у верхніх гіпсометричних горизонтах 8 кар'єрів Кривбасу.

Хлорит - породоутворюючий мінерал сланців саксаганської світи криворізької серії порід темно-зеленого кольору. Найбільше розповсюдження має на Скелеватському, Новокриворізькому та Глеєватському родовищах.

Селадоніт – мінерал групи шаруватих силікатів яскравого зеленого кольору, який може бути використаний в якості мінерального пігменту [18]. Автори виявили дві основні зони поширення селадоніту: на півночі басейну (Ганнівське та Первомайське родовище) та на півдні (Інгулецьке родовище). Селадоніт Інгулецького родовища характеризується особливою оригінальністю, стійкістю кольору, а також досить простою технологією одержання його концентрату.

Рибекіт – натрієвий силікат заліза з рідкісним за густиною та стійкістю синім кольором, який має значне розповсюдження в продуктивних залізорудних товщах Жовторіченського, Ганнівського, Первомайського, Глеєватського, Інгулецького та інших родовищ. Форма рибекітовмісних порід - жильна, лінзовидна, пластоподібна. Потужність від 1—2 до 30—40 м. На колір пігменту суттєво впливає хімічний склад мінералу. Для



отримання найякіснішого пігменту рекомендовано використовувати слабовивірені різновиди рибекітових порід [19].

Ахкозов Ю.Л. та ін. виділили 26 різновидів мінеральних пігментів Криворізького басейну, наведених в таблиці 3. Найякіснішою сировиною, для першочергового використання, як мінеральних пігментів, автори вважають вохру залізоокисну та мумію бокситову Інгулецького родовища, мумію глинисту та мумію залізоокисну Валявкінського родовища, глинистий жовтий пігмент Петровського родовища, вохру залізоокисну Артемівського родовища, вохру залізоокисну Первомайського родовища та Ганнівського родовищ [20].

**Таблиця 3.** Мінеральні пігменти Кривбасу

Колір пігментів	Назва	Склад
Білі	біла глина	біла глина, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - не більше 0,03%
	вапняк	вапняк, CaCO <sub>3</sub> - не менше 98%
Жовті	глинистий жовтий	глина, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - не більше 11%
	карбонатний жовтий	вапняк, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - не більше 11%
	вохра глиниста	глина, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 12-23%
	вохра залізоокисна	лімонітовмісні породи, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - не більше 23%
	сієна	глинисто-кремністо-лімонітові породи, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -не менше 46%
Червоні	глинистий червоний	глина, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - більше 20%
	мумія глиниста	гематито-глиниста порода, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -21-40%
	мумія залізоокисна	глинисто-гематитова порода, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 41-65%
	мумія бокситова	гематито-глиноземиста порода, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - не менше 20%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – не менше 20%
	сурик залізоокисний	гематитова руда, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - більше 65%
Коричневі	касельський жовтий	озаліжене буре вугілля, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – не менше 20%
	глинистий коричневий	глина, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – не менше 20%
Зелені	глауконітовий глинистий	глауконіт – не менше 10%
	глауконітовий	глауконіт – не менше 90%
	кремністийселадонітовий	селадоніт – не менше 5%
	селадонітовий	селадоніт - не менше 90%
Сині	глинистий голубий	хлоритовмісні породи, хлорит – не менше 10%
	глаукофановий голубий	глаукофан – не менше 90%
Сірі	сірий глинистий	осадові глини (монтморилонітові та ін.)
	сірий металевий	залізна слюдка, гематит – не менше 88%
Чорні	чорний глинистий	елювіальні глини
	чорний слюдяний	графіт-хлорито-біотитовий сланець
	марганцевий чорний	піролюзит – не менше 50%
	магнетитовий чорний	магнетит – не менше 88%, гематит – не більше 5%, SiO <sub>2</sub> – не більше 10%

Більшість мінеральних пігментів і фарбувальних мінералів розкрито у бортах діючих кар'єрів, частково вони містяться у розкривних породах, які спрямовуються у відвали ГЗК. Як показують вище наведені дані, на базі розкривних порід родовищ Кривбасу доцільно сформувати сировинну базу пігментної сировини для використання як у промисловості, так і в художніх промислах.

Геологам-любителям давно відомо, що за цікавим і гарним камінням треба йти на відвали діючих комбінатів. Останні роки в геологічній літературі з'явилась узагальнююча інформація щодо **виробного і колекційного каміння** Кривбасу [21, 22].

Перелік найцікавіших мінералів у родовищах наведені в таблиці 4.

Для деяких різновидів виробного, декоративного і колекційного каміння в межах окремих родовищ визначені закономірності локалізації їх проявів, просторова варіативність

їх кольору, фізичних та інших властивостей, важливих для оцінки їх як гемологічної сировини, а також виконані попередні розрахунки їх прогнозних ресурсів. Так наприклад, запаси візерунчатого халцедону на Інгулецькому родовищі становлять близько 15 т, гігантокристалічного гранату Петровського родовища – 10 т, халцедон-дисперсногематит-кварцових яшмоїдів кори вивітрювання Першотравневого і Ганнівського родовищ – 20 тис. т, люч-сапфіру Петровського родовища - 5 т [22].

**Таблиця 4.** Виробне, декоративне і колекційне каміння деяких родовищ діючих ГЗК Кривбасу

Родовище	Мінерали
Інгулецьке	гірський кришталь, димчастий кварц, моріон, аметист, цитрин тощо, яшмоїди
Відпрацьований кар'єр №2 Центрального ГЗК	тигрове, котяче, соколине око
Петровське	крупні кристали гранату альмандину (до 15 см), мономінеральні агрегати піротину, кордієрит
Артемівське	кристали альмандину (3-5 см)
Первомайське	гірський кришталь, димчастий кварц, моріон, аметист, цитрин тощо, яшмоїди
Ганнівське	гірський кришталь, димчастий кварц, моріон, аметист, цитрин, моріон, нефрит, яшмоїди

У Загальнодержавній програмі розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року зазначено, що природне кольорове каміння (дорогоцінне, напівдорогоцінне та виробне) у ринкових умовах може бути однією з найбільш вигідних бюджетонаповнюючих корисних копалин. Окремі види і родовища цього каміння можуть давати значний прибуток при відносно невеликих затратах часу і коштів на їх розвідку і освоєння. Програмою передбачено здійснення пошукової оцінки перспективних проявів каменесамоцвітної сировини. Доцільно було б проведення таких робіт в діючих і відпрацьованих кар'єрах ГЗК Кривбасу.

Крім наведеної вище сировини в родовищах Кривбасу нараховано ще близько 50 видів корисних копалин, деякі апробовані в лабораторних умовах на отримання з них відповідних концентратів (піроксеновмісні породи, амфіболіти, доломітові мармури тощо), або іншої продукції.

### **Висновки**

1. Збереження природних споживчих властивостей мінеральної сировини можливо лише за умов селективного видобутку і складування різних видів корисних копалин та проведення геолого-економічної оцінки комплексних залізородних родовищ з переведенням певних розкривних і вмісних порід до супутніх корисних копалин.
2. Дослідження, що проводились за останні роки науково-дослідними закладами Кривбасу вказують на те, що є принципова можливість отримання нетрадиційної для ГЗК продукції з вмісних порід, такої як гранатовий, тальковий, мусковітовий концентрати, що відповідають технічним вимогам товарної продукції світового ринку.
3. За рахунок розкривних порід родовищ Кривбасу доцільно розширити сировинну базу мінеральних пігментів для використання їх як у промисловості, так і в художніх промислах.
4. Необхідно провести геолого-економічну оцінку перспективних проявів каменесамоцвітної сировини в діючих і відпрацьованих кар'єрах Кривбасу.
5. Доцільне подальше вдосконалення, в напівпромислових і промислових умовах, технологічних рішень отримання концентратів або інших видів товарної продукції із

вмісних і розкритих порід Криворізького басейну, апробованих в лабораторних умовах.

6. Одним із засобів заохочення власників промислових підприємств у більш повному комплексному використанні мінеральних ресурсів вбачається впровадження, з боку держави, податкового або фіскального стимулювання.

1. Евтехов В.Д., Паранько И.С., Евтехов Е.В. Альтернативная минерально-сырьевая база Криворожского железорудного бассейна. – Кривой Рог: Изд-во КТУ. – 1999. – 68с.
2. Гладких Б.С., Гладких В.И. Геолого-генетические особенности тальковых пород Кривбасса // Проблемы горно-добывающей промышленности металлургического комплекса Украины. – 1994. – С. 196.
3. Максименко Н.І. Морфологічні особливості талькового горизонту Криворізького басейну // Геолого-мінералогічний вісник. – 2001. - №2. – С.88-92.
4. Меддахи Р. Минералогия тальк-содержащих сланцев Криворожского бассейна (на примере Ингулецкого месторождения): Дис. канд. геол. наук: 04.00.20 / Криворожский технический ун-т. — Кривой Рог, 1996. — 324 с.
5. Корчагин Н.В., Николашин Ю.М., Гайдукова Н.В. и др. Влияние геолого-структурных особенностей и прочностных свойств тальковых сланцев на выбор предельных параметров уступов и бортов карьера на предельных его контурах// ktu.edu.ua/Files/92\_2006/st\_05.pdf
6. Паранько И.С., Евтехов В.Д., Меддахи Р. К вопросу о формационной и стратиграфической принадлежности тальковых пород Криворожской структуры // Рукопись, депонированная в ГНТБ Украины, № 2077 - Ук 93 //Кривой Рог: Криворожский горнорудный институт. - 1993. - 16 с.
7. Дендюк Т.В., Юртаева А.Д., Шостак К.И., Тимошенко К.В., Литовка В.Г. Разработка и испытание в полупромышленных условиях технологии обогащения тальковых сланцев Ингулецкого ГОКа // Складирование и утилизация отходов переработки руд черных металлов. - М.: Недра. – 1991. - С. 84-88.
8. Капленко Ю.П., Фаустов Г.Т., Федько М.Б. и др. Оценка возможности повышения качества тальковых сланцев Криворожского бассейна способом водной классификации // Разработка рудных месторождений. – Кривой Рог. – 2000 - .Вып. 2. — С. 39 – 43.
9. Сыгтай В.А., Евтехов В.Д., Мамыс В.Б. Тальк Кривбасса: перспективы промышленного применения // Геолого-мінералогічний вісник. – 2004. - № 1. – С.185-191.
10. Евтехов В.Д., Ламрани О., Гурин В.А. Минералогия и обогатимость гранат-содержащих сланцев Анновского месторождения Кривбасса // Горный журнал. – 1994. - № 5. – С. 11-14.
11. Бызов В.Ф., Губин Г.В., Гурин В.А. Использование гранатовых сланцев Анновского и Первомайского месторождений СевГОКа //Разработка рудных месторождений. - Вып.59. - Кривой Рог. - 1996. - С.22-26.
12. Ковальчук Л.Н., Евтехов В.Д. Минералогические закономерности гравитационного обогащения гранат-кварц-биотитовых сланцев Северного района Кривбасса // Геолого-мінералогічний вісник. – 1999. - №1. – С. 36 - 40.
13. Ковальчук Л.М., Евтехов В.Д. Гранатвмісні сланці – перспективна мінерально-сировинна база Криворізького басейну // Матеріали 1 міської конференції інтелігенції Кривбасу. - Кривий Ріг: Мінерал. – 2001. - С.113 - 116.
14. Кушнірук Н.В., Жавнерик В.С. Отримання гранатового концентрату з розкритих руд Ганнівського родовища // Матеріали міжнар. наук.-техн. конференції «Гірничо-металургійний комплекс: досягнення, проблеми та перспективи розвитку». - Кривий Ріг. - 2009. – С.271-272.
15. Стеценко В.В., Евтехов Є.В. Мусковіт Криворізького басейну // Мінеральні ресурси України. – 2001. – С.6–8.
16. Стеценко В.В. Прикладна мінералогія мусковіт-вміщуючих порід скелеватської світи Криворізького басейну. - Автореф. дис. канд. геол. наук: 04.00.20 / Кривор. техн. унів. — Кривий Ріг, 2001. — 18 с.
17. Мумряк М.И., Евтехов В.Д. Минеральные пигменты Криворожского бассейна // Геолого-мінералогічний вісник. – 2000. - № 1-2. – С.185-191.
18. Мумряк М.І., Евтехова Г.В. Селадоніт – новий мінеральний пігмент Криворізького басейну // Геолого-мінералогічний вісник – 2004. - №2.– С.51 – 56.
19. Евтехов В.Д., Мумряк М.І., Харитонов В.М. та ін. Рибекіт – новий мінеральний пігмент залізо-кремнистої формації Кривбасу / Коштовне та декоративне каміння. – 2000. - № 2. – С.21 – 23.
20. Ахкозов Ю.Л., Гладких В.И., Ляженко Л.Л. и др. Проявления минерального пигментного сырья на месторождениях, разрабатываемых ГОКаами Кривбасса // Сборник научных трудов НИГРИ «Научно-технические аспекты стабилизации горно-добывающего производства. – 1996. – С.192 – 197.
21. Блоха В.Д. Недра Кривбасса – источник поделочного и коллекционного сырья // Геолого-мінералогічний вісник. - 2007. - №1(17). – С. 80 – 82.

22. Крапівка В.А., Євтухов В.Д. Гемологічна сировина Криворізького басейну // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Гірничо-металургійний комплекс: досягнення, проблеми та перспективи розвитку-2010». - Кривий Ріг. – 2010. – С. 61-62.

### **Губина В.Г. К ВОПРОСУ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КРИВОРОЖСКОГО БАСЕЙНА**

*В работе проанализировано состояние изученности и возможностей добычи и получения концентратов, другой промышленной продукции из минерального сырья вмещающих и вскрышных пород железорудных месторождений Кривбасса*

### **Gubina V.G. ON THE PROBLEM OF COMPLEX USE OF MINERAL RESOURCES FROM KRYVVI RIG BASIN**

*The paper presents analysis of the state of research and possibility of mining and production of concentrates and other industrial products from the mineral ore from enclosing and overburden rock of Kryvbas iron ore deposits.*

**Розко А.Н.<sup>1</sup>, Федоренко Ю.Г.<sup>1</sup>, Туренок О.Ч.<sup>2</sup>, Дяченко Е.В.<sup>3</sup>, Фомина Т. В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт геохимии окружающей среды НАН Украины

<sup>2</sup>Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского

<sup>3</sup>Медицинский институт Украинской ассоциации народной медицины.

## **ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ВЫМЫВАНИЕ (ВЫНОС) МОНОМЕРОВ ИЗ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

*Показано, что при свободном набухании в воде глинополимерных нанокompозитов на основе акриламида и акриловой кислоты, содержащих более 50% бентонита, происходит вымывание мономеров с двойной С=С связью. Наибольшее количество мономеров вымывается из образцов нанокompозитов, синтезированных методом термoполимеризации. Уменьшить вымывание мономеров можно прогревом образцов при температуре имидизации акриламида.*

### **Введение.**

Для создания инженерных барьеров в хранилищах опасных отходов используются глины и глинистые минералы, например, Na-бентонитовые глины, содержащие набухающий минерал монтмориллонит.

С целью экономической эффективности и повышения механических характеристик барьеров в их состав включают водостойкие балластные вещества – песок, щебень и др., которые не участвуют в физико-химических процессах, происходящих в барьерных материалах при их контакте с грунтовой влагой и грунтовыми водными потоками.

В последнее время в качестве перспективных барьерных материалов рассматриваются глинополимерные композиты и нанокompозиты, различающиеся тем, что в состав композитов входят глинистые частицы объединенные цепочками водорастворимых линейных полимеров. В нанокompозитах органические молекулы (мономеры) проникают внутрь частиц (кристаллитов). При полимеризации из мономеров формируется объемная полимерная, не растворимая в воде структура (сетка), в которой размещаются, связанные с ней, глинистые частицы (кристаллиты) [1, 2, 3].

Практическое применение находят глинополимерные композиты и нанокompозиты марок: «КАВЭЛАСТ», «Натлен-1», «Натлен-2», «САХАРА» (Россия), «Тризопласт» (Голландия) и др. Во многих странах идет поиск и изучение новых разновидностей глинополимерных нанокompозитов, часть из которых предполагается использовать в барьерных материалах.

В состав глинополимерных нанокompозитов, кроме глинистых частиц (минеральной компоненты), входят полимерные материалы (полимерная компонента). Чаще всего в качестве полимерной компоненты используют полиакриламид и вспомогательные вещества – персульфат аммония, N,N'-метиленбисакриламид, акриловую кислоту, тиосульфат натрия и др.

Процесс получения глинополимерных нанокompозитов состоит из замены межслоевых катионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в кристаллитах Са-монтмориллонита на катион Na<sup>+</sup>, затем межслоевые катионы натрия в кристаллитах замещаются молекулами акриламида. Одновременно молекулами акриламида и акриловой кислоты заполняется пространство между агрегатами (кристаллитами) бентонита. В полученную смесь вводятся вещества, инициирующие свободнорадикальную полимеризацию (персульфат аммония, тиосульфат натрия и др.) и вещества для сшивки молекул полиакриламида (N,N'-метиленбисакриламид). При необходимости в смесь могут добавляться наполнители, сорбенты, поверхностноактивные вещества и пр.

При соединении всех компонентов происходит свободнорадикальная полимеризация. Предположительно центрами начала полимеризации, а в некоторых случаях и сшивающими агентами [4,5], являются глинистые частицы или частицы высокодисперсного наполнителя. Однако, даже при тщательном перемешивании процесс полимеризации на микроуровне носит неравномерный характер. В гидрогелях возникает пространственная негомогенность, вызванная локальными концентрационными флуктуациями, возникновение которых зависит от многих факторов, в том числе и от соотношений между мономерами и сшивающим агентом [6]. В некоторых зонах глинополимерного нанокомпозита полимерные цепочки испытывают стереохимические затруднения и не сшиваются с объемной сеткой, часть мономеров акриламида, акриловой кислоты и других акрилатов не участвует в полимеризации и находятся в виде раствора, который может вымываться из полимерной сетки.

При контакте с водой или водными растворами глинополимерные составляющие барьерных материалов вступают в физико-химические реакции. Молекулы воды и растворенных веществ проникают в пространство между полимерными цепочками, при этом масса и объем частиц увеличиваются. Одновременно цепочки расправляются и раздвигаются, в результате повышается пористость и создаются условия для вымывания растворимых мономеров из глинополимера.

Несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных синтезу и изучению свойств глинополимерных нанокомпозитов [7—11], факторам, влияющим на количество остаточных мономеров, уделяется мало внимания. Эти вопросы практически не рассматривались для глинополимерных нанокомпозитов внедрения с высоким (более 50 %) содержанием в сухом виде бентонита, обладающего сорбирующими свойствами. Последнее определило цель данной работы.

#### **Объекты и методы исследования.**

Для синтеза нанокомпозитов использовался бентонит марки ПБА – 20 из Черкасского месторождения бентонитовых и палыгорскитовых глин Украины, акриламид и акриловая кислота (КНР). Состав синтезированных образцов представлен в таблице 1.

**Таблица 1.** Состав глинополимерного нанокомпозита внедрения.

<b>Вещество</b>	<b>Содержание, %</b>
бентонит	12,9
акриламид	6,9
акриловая кислота	4,1
N,N'-метиленабисакриламид	$1,3 \cdot 10^{-3}$
персульфат аммония	$5,4 \cdot 10^{-3}$
вода	75,5

Синтез нанокомпозитов проводился способами свободнорадикальной полимеризации при комнатной температуре и термополимеризации, при которой смесь подвергалась постепенному нагреву до завершения полимеризации. Как показали опыты, если скорость нагрева составляет около 2 град/мин то, при массе образца  $115 \pm 3$  г, полимеризация начинается при  $50 \pm 2$  °С. Наибольшая скорость полимеризации достигается при  $79 \pm 4$  °С и к  $100 \pm 2$  °С практически прекращается.

Из синтезированных нанокомпозитов вырезались образцы, которые помещались на сушку и на набухание. Масса образцов варьировала от 2 до 8 г. Набухание проводилось при температуре 14—18 °С в следующих режимах:

I - образцы заливали дистиллированной водой, спустя некоторое время (около суток) воду сливали и определяли содержание в ней мономеров. Образцы взвешивали, заливали новой порцией дистиллированной воды и процесс повторялся.

II – Образцы помещались в дистиллированную воду и пребывали в ней до прекращения набухания. Для проверки степени набухания образцы извлекали из воды, взвешивали и возвращали в ту же воду, из которой периодически проводился отбор пробы для определения содержания (концентрации) мономеров.

Степень набухания образцов определялась по формуле:

$$\eta = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где:  $m$  – масса образца после набухания;  $m_0$  – масса исходного образца;  $\eta$  – степень набухания, отн. ед.

Так как материал для барьера создается путем перемешивания с балластным материалом воздушно сухих частиц глинополимерного нанокompозита, то полученные результаты по набуханию образца после синтеза могут быть пересчитаны на воздушно сухой образец по формулам (2) и (3).

$$\alpha = \frac{\varphi + \eta}{1 - \varphi}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  – степень набухания воздушно-сухого нанокompозита;  $\eta$  – степень набухания синтезированного образца;  $\varphi$  – степень усушки синтезированного образца;

$$\varphi = \frac{m' - m'_0}{m'} \quad (3)$$

где  $m'$  – масса исходного синтезированного образца,  $m'_0$  – масса образца после сушки.

Экспериментально установлено, что при указанном выше компонентном составе  $\varphi \approx 0,6 \div 0,7$ . Таким образом, для приближенной оценки может быть принято выражение  $\alpha \approx 2,9 \eta$ . При необходимости оно может быть уточнено в каждом конкретном случае.

Концентрация мономеров акрилатов в растворе определялась бромид-броматным методом [12] который не позволяет отдельно устанавливать концентрацию акриламида, акриловой кислоты, а также акрилатов натрия, диакрилатов кальция и магния. Поэтому в работе употребляется термин мономеры, условно обозначающий сумму мономеров акриламида, акриловой кислоты и остальных акрилатов с двойной связью C=C.

Измерения показали, что после третьей промывки концентрация вымытых мономеров была на пределе чувствительности метода. Не вымытые после трех промывок мономеры составляли небольшую долю от всех вымытых и в дальнейшем практически не учитывались, из-за незначительного количества.

### Обсуждение результатов.

Данные, полученные при изучении вымывания мономеров из нанокompозитов, приведены в таблицах 2 – 4.

За три промывки из образца нанокompозита (табл. 2) вымылось немного больше 11% всех

**Таблица 2.** Вымывание мономеров в режиме I из образца, синтезированного методом свободнорадикальной полимеризации.

№ п/п	Масса, г				Степень набухания, г/г	Вынос мономеров из образца, мг	Доля вымытых мономеров, %
	образца	залитой воды	слитой воды	гидрогеля			
1	8,1	500	350	134,4	15,6	59,5	6,6
2	134,4	360	340	149,6	17,5	32,3	3,6
3	149,6,2	370	170	344,0	41,5	4,3	0,5

мономеров, содержащихся в образце до полимеризации. Степень набухания образца, отмытого от мономеров, составила  $\eta = 41,5$  г/г. Если при тех же начальных данных образец помещался в воду, но ее не меняли (режим II), то за это же время степень набухания  $\eta = 20$  г/г, что почти в 2 раза меньше, чем в режиме I.

Результаты, полученные при исследовании образцов нанокompозитов, синтезированных методом термoполимеризации, внесены в таблицу 3.

**Таблица 3.** Вымывание мономеров в режиме I из образца, синтезированного методом термoполимеризации.

№ п/п	Масса, г				Степень набухания, г/г	Вынос мономеров из образца, мг	Доля вымытых мономеров, %
	образца	залитой воды	слитой воды	Гидрогеля			
1	8,0	500	395	109,8	12,7	119	13,5
2	109,8	500	170	334,2	40,8	17	1,9
3	334,2	500	420	438,5	53,8	≈ 2	0,2
4	438,5	500	370	495,5	60,9	<1	<0,1

Наибольшее количество мономеров вымывалось из образцов на начальном этапе. Уже при степени набухания  $\eta = 12,7$  г/г и массе слитой воды в 3,6 раза больше массы гидрогеля, за первый цикл вымывалось 86% мономеров, находящихся в образце в растворенном виде. Суммарная масса вымытых мономеров при термoполимеризации составляла 138 мг, т.е. около 16 % от массы мономеров в исходном составе синтезированного нанокompозита.

Отметим также, что при первом вымывании мономеров из гидрогеля оставшаяся их часть находится в гидрогеле в растворе. Если допустить, что концентрация раствора в гидрогеле, примерно соответствует концентрации мономеров в сливе, то можно, учитывая степень набухания приближенно подсчитать количество растворимых мономеров в образце уже по первому сливу.

В результате несложных расчетов, согласно допущению, оказалось, что количество мобильных мономеров в синтезированном образце составляет 16,3 % от их массы до полимеризации, т.е. практически получены те же данные, что и при трехкратной промывке. Следует отметить, что равномерное распределение концентрации растворенных мономеров в воде, находящейся в гидрогеле и в сливе, наблюдается уже при небольшой степени набухания синтезированного образца ( $\eta = 12,7$  г/г). Это, по-видимому, свидетельствует о том, что в данном случае полимерные цепочки, расправляясь, образуют такую объемную сетку, что устанавливается концентрационное равновесие мономеров во внутреннем растворе ячеек гидрогеля и внешнем растворе.

При многократных промывках степень набухания постепенно увеличивается, что, по-видимому, связано с вымыванием низкомолекулярных полимерных цепочек.

Если образец нанокompозита после измерения массы возвращался в ту же воду (режим II), то во всех случаях наблюдалась более низкая степень набухания, которая спустя некоторое время прекращала увеличиваться и практически оставалась на одном уровне  $\eta = 32,4 \pm 0,1$  г/г (т.е. намного меньше, чем при набухании в режиме I). При этом из образца вымывалось около 7% мономеров, находящихся в исходном образце до полимеризации.

Известно, что при нагреве выше 100<sup>0</sup>С происходит образование имидных мостиков и дополнительное сшивание полиакриламидных цепочек [13]

В кислых средах имидизация медленно протекает при 75<sup>0</sup>С, ускоряется при 85<sup>0</sup>С и очень быстро проходит при 110<sup>0</sup>С [14]. С помощью имидных мостиков часть мономеров может быть присоединена к полимерным цепочкам. Последнее было опробовано для уменьшения вымывания мономеров из глинополимерных нанокompозитов. Для реализации этого процесса, образец, прошедший термoполимеризацию, дополнительно прогревали в



течение  $16 \pm 2$  минут при температуре около  $100 \pm 1$  °С. Данные по вымыванию представлены в табл.4.

Общее количество вымытых мономеров составляло около 5 % от их количества в исходном образце, что значительно меньше, чем во всех предыдущих опытах.

**Таблица 4.** Вымывание мономеров из образца в режиме I после частичной имидизации.

№ п/п	Масса, г				Степень набух., г/г	Вынос мономеров из образца, мг	Доля вымытых мономеров, %
	образца	залитой воды	слитой воды	Гидрогеля			
1	8,21	500	380	143,3	16,5	32,3	3,2
2	143,3	500	370	285,2	33,7	8,9	0,9
3	285,2	500	350	443,7	53	8,8	0,9

Низкие значения получены также при вымывании в режиме II. При степени набухания  $\eta = 23,2$  г/г доля вымытых мономеров из образца составила 3,3 % от всех мономеров, которые находились в исходном образце до полимеризации.

### **Выводы.**

Показано, что при контакте с водой из частиц нанокompозита, содержащего более 50% бентонита, вымываются мономеры с двойной связью. Наибольшее количество мономеров вымывается в первый момент контакта. Масса вымытых мономеров зависит от условий полимеризации и промывки образцов.

Концентрация мономеров в декантируемой воде близка к их концентрации в находившейся в гидрогеле воде, что позволяет по анализу слива, учитывая степень набухания, ориентировочно оценивать количество растворенных мономеров в синтезированных нанокompозитах.

Наименьшее количество мономеров вымывается из нанокompозитов, полученных методом термoполимеризации с последующим прогревом при температуре имидизации акриламида.

Промывка гидрогеля во всех случаях сопровождается увеличением его степени набухания.

1. Gao F. Clay/polimer composites: the story // *Materials today*. -2004. -7, №11. P. 50-55.
2. Junping Zhang, Aiqin Wang. Study on superabsorbent composites IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamides/ clay composites based on various clays. *Reactive and Functional Polymers*. №67. 2007. 737 – 745 p.
3. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. – Т. 44. - №5. – 2002. - С. 802-808.
4. Zhang Weian, Luo Wei, Fang Yue'e Synthesis and properties of novel hydrogel nanocomposites. *Materials letter* 59 (2005) 2876-2880
5. Kazunoshi Haragushi, Toru Takehisha, and Simon Fan Effects of clay content on the properties of nanocomposites hydrogels composed of poly(N-isopropylacrylamide) and clay// *Macromolecules* 2002, 35, 10162-10171.
6. Mine Yener Kizilay, Oguz Okay Effect of swelling on spatial in homogeneity in poly (acrylamide) gels at various monomer concentrations// *Polymer*, 2004, Volume 45, Pages 2567-2576.
7. Adam S. Zerda, Alan J. Lesser Intercalated clay nanocomposites: Morphology, mechanics, and fracture behavior. *Jurnal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Volume 39, Issue11,17 April 2001, P.1137-1146.
8. Jui-Ming Yeh, Shir-Joe Liou, Ya-Wen Chang Polyacrylamide-clay nanocomposites materials prepared by polymerization with acrylamide intercalating agent. *Jurnal of Applied Polymer Science*, Volume 91, Issue 6, 16 January 2004, P 3489-3496.

9. Jun Ping Zhang, An Li and Ai Qin Wang. Study on superabsorbent composites/ Synthesis, swelling behaviors and application of poly(acrylic acid-co acrylamide)/sodium humate/attapulgit superabsorbent composite. Polymer for Advanced Technologies. Volume 16, Issue 11-12, 14 November 2005, P 813-820.
10. Jui-Ming, Shir - Joe Liou, Ya - Wen Chang. Polyacrylamide – clay nanocomposite materials prepared by polymerization with acrylamide as an intercalating agent // Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91. Issue 6, 16 January 2004, pages 3489-3496.
11. С.Н. Чавун, Л.А. Новокошенова, А.П. Коробко, П.Н. Бревнов Полимер силикатные нанокompозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией in situ. Ж. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева, 2008, т. LII, №5 – С. 52-57.
12. А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. /Ленинград, Изд-во «Химия» 1972, с. 70
13. Полиакриламид. Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д., 1969, Техника 188стр.
14. Полиакриламид. Л.И. Абрамова, Т.А. Байбурдов, Э.П. Григорян и др. Под ред.. В.Ф. Куренкова – М.:Химия, 1992, -192с.

### **Розко А.М., Федоренко Ю.Г., Туренок О.Ч., Дяченко О.В., Фоміна Т.В. ВПЛИВ СПОСОБІВ ПОЛІМЕРІЗАЦІЇ НА ВИМИВАННЯ (ВИНОС) МОНОМЕРІВ З ГЛИНОПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ**

*При вільному набуханні у воді глинополімерних нанокompозитів на основі акриламиду та акрилової кислоти, що містять більш 50% бентоніту, відбувається вимивання мономерів з подвійним C=C зв'язком. Найбільша кількість мономерів вимивається з зразків нанокompозитів, що синтезовані при термopolімеризації. Зменшити вимивання мономерів можна прогрівом зразків при температурі імідизації акриламиду.*

### **Rozko A.M., Fedorenko Yu.G., Turonok O.Ch., Diachenko E.V., Fomina T.V. INFLUENCE OF POLIMERIZATION METHODS ON WASHING OUT OF MONOMERS FROM CLAY-POLIMER NANOCOMPOSITES.**

*Free swelling in water of clay-polymer nanocomposites based on acrylamide and acrylic acid which contain over 50% of bentonite is accompanied by washing out of double-bond C=C monomers. Most of monomers are washed out by multiple washing of nanocomposite samples synthesized during thermopolymerization, the least quantity – from samples synthesized during thermopolymerization followed by heating at acrylamide imidization temperature.*

**Федоренко Ю.Г., Задвернюк Г.П., Павлишин Г.П.**

*Институт геохимии окружающей среды НАН Украины*

## **МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

*В статье рассматривается способ ускоренного определения степени свободного набухания сухих глинополимерных нанокompозитов внедрения на основе бентонитовой глины и акриламида. Согласно предлагаемому способу из общей массы запolyмеризованного нанокompозита выделяются несколько образцов и измеряется их масса или объем. Часть из них высушивают, а другую часть помещают в воду для определения набухания. После завершения сушки и набухания процедуру измерения масс (объемов) повторяют и результаты рассчитывают по приведенным в работе формулам.*

### **Введение**

При выполнении экспериментальных работ связанных с получением новых рецептур глинополимерных нанокompозитов – перспективных составляющих барьерных материалов – необходим контроль одной из важнейших характеристик нанокompозитов – степени свободного набухания в воде или в водных растворах солей.

Известно, что синтез глинополимерных нанокompозитов проводится в водной среде, обеспечивающей необходимую подвижность молекулам реагирующих веществ [1, 2, 3]. Количество жидкой фазы при синтезе может превышать количество твердой в 3 ÷ 5 раз. При традиционном определении степени набухания по массе синтезированный образец измельчают и высушивают. Затем известную навеску сухого нанокompозита помещают, желательнее, в проточную воду или в водный раствор и выдерживают до прекращения водопоглощения (набухания). Степень набухания по массе определяют из следующего уравнения:

$$\alpha_m = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}}, \quad (1)$$

где:  $\alpha_m$  – степень набухания по массе;  $m_{\text{сух}}$  – масса сухого нанокompозита;  $m_{\text{наб}}$  – масса нанокompозита после набухания.

Если учесть, что сушка, а затем набухание продолжаются в зависимости от состава и размеров образцов от нескольких суток до нескольких недель, то поиск способов более быстрого определения степени набухания становится актуальным, что и определило цель настоящей работы.

### **Методы исследования**

Изучалось набухание барьерного гидроизолирующего материала (ГИП-42) на основе глинополимерного нанокompозита внедрения, состоящего из 4,2 % полимерной компоненты, 4,1 % бентонита, 60 % балластного материала (песка). Вспомогательные вещества:  $N,N'$  – метиленабисакриламид (0,15 %), персульфат аммония (0,3 %), вода (25,7 %) и др.

Обычно, после проведения полимеризации глинополимерный нанокompозит имеет резиноподобный вид. Реализация нового способа заключается в том, что из синтезированного нанокompозита вырезают для анализа два образца. Один из них помещают на сушку, другой – на набухание. В этом случае могут рассматриваться два варианта: образцы имеют одинаковую массу или их массы разные. В первом варианте после завершения сушки и набухания может быть вычислена степень набухания по формуле (1). Во втором варианте могут быть использованы следующие подходы: после завершения сушки и набухания исходная масса набухшего образца легко может быть пересчитана на исходную

массу высохшего. Далее используется формула (1). Следующий подход состоит в том, что для синтезированных образцов могут быть составлены следующие уравнения:

$$\frac{m_{1\text{сух}}}{m_{1\text{исх}}} = 1 - \varphi_m, \quad (2)$$

$$\frac{m_{2\text{наб}}}{m_{2\text{исх}}} = \eta_m + 1, \quad (3)$$

где:  $\varphi_m$  – степень усушки по массе;  $\eta_m$  – степень набухания по массе;  $m_{1\text{исх}}$ ,  $m_{2\text{исх}}$  – массы образцов после синтеза помещенных соответственно на сушку и на набухание;  $m_{1\text{сух}}$ ,  $m_{2\text{наб}}$  – массы образцов после сушки и набухания.

На массы исходных образцов никаких ограничений не накладываемся. В частности из свойств набухания нанокompозитов следует, что во сколько раз изменится масса исходного образца в выражении (3), во столько же раз изменится масса этого образца после набухания и, следовательно, справедливой будет запись:

$$\frac{m_{1\text{наб}}}{m_{1\text{исх}}} = \eta_m + 1. \quad (4)$$

Разделив уравнение (4) на уравнение (3) получим:

$$\frac{\eta + 1}{1 - \varphi} = \frac{m_{1\text{наб}}}{m_{1\text{сух}}} = \alpha_m + 1, \quad (5)$$

откуда окончательно получаем простую зависимость:

$$\alpha_m = \frac{\eta_m + \varphi_m}{1 - \varphi_m}. \quad (6)$$

Таким образом, после окончания синтеза необходимо из резиноподобного нанокompозита вырезать два образца. Один поместить на сушку, другой – на набухание. Определив по окончании набухания и сушки  $\eta_m$  и  $\varphi_m$ , можно рассчитать степень набухания сухого глинополимерного нанокompозита, т.е. узнать массу воды или раствора, которую может поглотить единица массы сухого нанокompозита после завершения процесса набухания. Так как полимеризация в объеме может быть неравномерной то желательно для сушки и набухания вырезать по несколько образцов и использовать для вычисления усредненные результаты.

Выражение (6) содержит показатели, характеризующие свойства анализируемых образцов и не зависящие от массы этих образцов, т.е. для вычисления  $\alpha_m$  и  $\varphi_m$  могут использоваться образцы любой массы. Кроме того, из уравнения (6) также следует, что чем больше степень набухания и степень усушки тем больше степень свободного набухания глинополимерного нанокompозита.

Другой важной характеристикой глинополимерных нанокompозитов, синтезируемых с целью их применения в барьерных материалах, является  $\alpha_v$  – степень набухания по объему, показывающая во сколько раз увеличится объем нанокompозита при его свободном набухании. Именно с увеличением объема частиц нанокompозита, находящихся в межчастичном пространстве балластного материала (песка, щебня и т.д.), связано уменьшение пористости и коэффициента фильтрации и повышение гидроизолирующих свойств инженерных барьеров. Учитывая вышесказанное можно получить следующее уравнение, в котором массы образцов заменяются объемами:

$$\alpha_v = \frac{\eta_v + \varphi_v}{1 - \varphi_v}, \quad (7)$$

где:  $\alpha_v$  – степень набухания по объему сухого образца нанокompозита;

$\varphi_v$  – степень усушки по объему свежесинтезированного образца нанокompозита;  $\eta_v$  – степень набухания по объему свежесинтезированного образца.

Из резиноподобного нанокompозита можно вырезать образцы, объем которых достаточно легко измеряется. Определить  $\varphi_v$  и  $\eta_v$  не сложно, поместив один образец на сушку, другой – на набухание и повторно установить их объемы после сушки и набухания. Далее  $\alpha_v$  рассчитывается по формуле (7). При равенстве объемов исходных образцов для сушки и набухания  $\alpha_v$  может быть получено после определения объема сухого и набухшего образцов по формуле (1), в которой массы заменены объемами.

### Результаты и обсуждение

Нанокompозит был синтезирован в виде пластины, которая была разделена на восемь образцов, характеристики их после сушки и набухания приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Усушка и набухание синтезированных образцов глинополимерного нанокompозита с балластным наполнителем.

Масса образцов, г		Степень усушки $\varphi_m$ , г/г	Масса образцов, г		Степень набухания, г/г	
исходных $m_{1исх}$	после сушки $m_{1сух}$		исходных $m_{2исх}$	после набухания $m_{2наб}$	синтезированного образца $\eta_m$	сухого образца $\alpha_m$
27,65	21,85	0,21	25,25	111,4	3,41	4,3
21,40	17,35	0,19	24,56	108,00	3,40	4,3
23,38	18,28	0,22	27,65	119,54	3,32	4,4
19,90	16,68	0,16	26,60	116,28	3,37	4,4
23,1*	18,54	0,195	26,0	113,8	3,38	4,36

\* – в этой строке таблицы приводятся средние значения;

$\eta_m$  – степень набухания синтезированного образца;

$\alpha_m$  – степень набухания сухого образца, рассчитана при использовании традиционного метода.

Воспользовавшись формулой (6) получили:

$$\alpha_m = \frac{3,38 + 0,195}{0,805} = 4,44 \text{ г/г.}$$

Так как 23,1 г высыхает до 18,54 г, то 26,0 г высохнет до 20,9 г, откуда:

$$\alpha_m = \frac{113,8 - 20,9}{20,9} = 4,44 \text{ г/г.}$$

Образцы после сушки были помещены в воду для определения экспериментально степени набухания (табл. 1). В результате было установлено среднее значение  $\alpha_m = 4,36$  г/г, что в пределах ошибки измерения удовлетворительно совпадает с рассчитанным по предложенному методу ( $\alpha_m = 4,44$  г/г).

Время полной сушки и набухания образцов, выделенных из объема нанокompозита, составило 4 суток. При традиционном способе определения (сушке, а затем набухании) потребовалось бы более 8 суток подготовительных работ. С использованием предложенного способа результаты были получены на 4 суток раньше.

Практика применения предлагаемого метода показала, что при некоторых соотношениях между полимерной и минеральной компонентами в (нано)композитах наблюдаются небольшие расхождения между вычисленными значениями степени набухания и полученными экспериментально. Они возникают вследствие образования дополнительных связей между полимерными цепочками и поверхностью глинистых частиц при сушке образцов, когда их геометрические размеры существенно уменьшаются и происходит сближение полимерных цепочек и глинистых частиц.

Для этих случаев формулу (6) следует записать в виде:

$$\alpha_m = C \cdot \frac{\eta_m + \varphi_m}{1 - \varphi_m}, \quad (8)$$

где:  $C$  – поправочный коэффициент, который устанавливается экспериментально и используется для всей серии изучаемых образцов. Аналогичным образом можно уточнить формулу (7).

В заключение следует остановиться более подробно на определении степени набухания долгонабухающих частиц синтезированных нанокомпозитов. Как показала практика, длительность набухания зависит от природы нанокомпозита, размеров частиц, количества жидкости для набухания и может продолжаться до нескольких недель в отличие от сушки, которая при комнатной температуре завершается за 3 – 4 суток.

В этом случае может быть приемлемым расчет степени набухания, основанный на том, что зависимость степени набухания от времени с высоким коэффициентом корреляции ( $R^2 > 0,98$ ) описывается уравнением:

$$\alpha = \frac{t}{a + bt}, \quad (9)$$

где:  $\alpha$  – степень набухания, г/г;  $t$  – время, мин;  $a, b$  – постоянные, которые определяют по начальному участку экспериментальной зависимости  $\alpha = f(t)$ .

Имея вычисленные константы  $a$  и  $b$  можно, выбрав компромиссный вариант, рассчитать время, в течение которого степень набухания достигнет значений, позволяющих производить последующие расчеты с контролируемой погрешностью. Так, например, если принята в качестве окончательной такая степень набухания, которая за 2 суток увеличивается не более чем на 0,5 %, то время, за которое набухание достигает этих значений, может быть найдено из зависимости:

$$t = \frac{[(0,005a + 14,4b)^2 + 57,6ab]^{1/2} - 0,005a - 14,4b}{0,01b} \quad (10)$$

Используя полученный результат можно вычислить интересующие значения степени набухания синтезированных частиц глинополимерных нанокомпозитов и использовать их для расчета степени набухания воздушно сухих нанокомпозитов.

## Выводы

Предложен способ оценки степени набухания сухих глинополимерных нанокомпозитов, позволяющий сократить время подготовительных работ за счет использования пары свежезаполимеризованных образцов, выделенных из общего объема нанокомпозита. Один образец после синтеза и определения массы и объема помещают на сушку, а другой – на свободное набухание. По завершении сушки и набухания процедуру измерения масс и объемов повторяют и результаты рассчитывают по приведенным в работе формулам.

1. Gao F. Clay/polymer composites: the story // Materials today. – 2004. – 7, No 11. – P. 50–55.
2. Zhang J., Wang A. Study on superabsorbent composites. IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays // Reactive & Functional Polymers. – 2007. – 67, No 8. – P. 737–745.
3. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.П. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2002. – 44, №5. – С.802–808.

## Федоренко Ю.Г., Задвернюк Г.П., Павлишин Г.П. МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ НАБУХАННЯ ГЛИНОПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПІЗИТІВ

*У статті розглядається спосіб прискореного визначення ступеня набухання сухих глинополімерних нанокомпозитів проникнення на основі бентонітової глини і акриламіді. У відповідності до запропонованого способу із загальної маси заполімеризованого нанокомпозиту відділяють декілька зразків і вимірюється їх маса або об'єм. Частина із них висушується, а другу частину поміщають у воду для визначення набухання. Після закінчення сушки і набухання процедуру вимірювання мас (об'ємів) повторюють і результати розраховують за наведеними у роботі формулами.*

**Fedorenko Yu. G., Zadvernyuk H.P., Pavlychyn G.P. ESTIMATION METHOD OF THE SWELLING DEGREE OF NANOCOMPOSITES CLAY-POLYMER**

*The method of shortcut estimation of the degree of free swelling of dry intercalated nanocomposites clay-polymer based on bentonite and acrylamide is considered in the paper. In concordance with a proposed method several samples are separated from total mass of polymerized nanocomposite and their weight or volume is measured. Some of them are dried and the other part is placed in water for determination of swelling. After completion of drying and swelling, the procedure of masses (volumes) evaluation is repeated and the results are calculated by the formula given in the paper.*

**Бойченко С.Г.**

*Институт геофизики имени С.И. Субботина НАН Украины  
Институт геохимии окружающей среды НАН Украины*

## **БЕРИЛЛИЙ-10 КАК ИНДИКАТОР ДОЛГОПЕРИОДНЫХ КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ И ПРИЗЕМНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПОСЛЕДНЕМ ТЫСЯЧЕЛЕТИИ**

*Выявлены квазипериодические колебания в вековом ходе  $^{10}\text{Be}$ , которые можно считать геофизическим индикатором квазипериодических колебаний приземной температуры с периодом  $\sim 60$  лет и которые свойственны, как для тысячелетнего периода, так и современного. Полученный результат важен и потому, что он вполне обоснованно позволяет закладывать в сценарии изменений температуры в 21 ст. колебания с периодом около 60 лет, которые явно носят природный характер и могут приводить в определенные периоды к еще большему усилению или, наоборот, некоторому нивелированию эффекта глобального потепления.*

### **Введение**

Космогенные радиоизотопы типа  $^{10}\text{Be}$  (период полураспада  $\tau \sim 1,5 \cdot 10^6$  лет),  $^{14}\text{C}$  ( $\tau \sim 5,7 \cdot 10^3$  лет),  $^{26}\text{Al}$  ( $\tau \sim 7,6 \cdot 10^5$  лет),  $^{36}\text{Cl}$  ( $\tau \sim 3,1 \cdot 10^5$  лет) владеют потенциальной информацией об интенсивности потоков космического излучения, о солнечных и геомагнитных модуляциях в прошлом. Данные, полученным на основании анализа льда, Центральной Антарктиды (на ст. DF2001 и PS1) и Гренландии (на ст. Dye-3 и GISP-2) позволили восстановить возможное содержание радиобериллия в атмосфере более чем за тысячелетний период. В связи с тем, что образование радионуклидов является индикатором ритмов солнечной активности (обратная связь), которые считают, были причиной (или также индикатором) долгопериодных колебаний приземной температуры в последнем тысячелетии, в статье была сделана попытка оценить их возможную связь.

Основная доля  $^{10}\text{Be}$  имеет **космогенное происхождение**. Он образуется непосредственно в атмосфере, в основном, при взаимодействии высокоэнергетических галактических лучей и в меньшей мере солнечных лучей с ядрами азота и кислорода при прохождении ядерной реакции «скалывания», т.е. реакции, при которой от ядра-мишени отрывается несколько нуклонов. Скорость образования  $^{10}\text{Be}$  в атмосфере в этом случае составляет около  $\sim 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ ат.}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$  [8]. Значительный период полураспада  $^{10}\text{Be}$  дает ему возможность накапливаться и депонироваться в различных природных архивах: в атмосферных осадках (снеге, льде), почве, в ледовых покровах и в донных морских отложениях, а также в костных системах организмов.

Незначительным источником  $^{10}\text{Be}$ , является также **захват из ближнего космоса**, где он образуется при облучении межпланетного вещества (межпланетная пыль, метеоры, кометы) потоками космических лучей. Возможно также его **литосферное происхождение** из-за ветровой эрозии пород и диссипации в атмосферу (со средней скоростью около  $4 \cdot 10^{-4} \text{ ат.}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$  [1]).

Сток  $^{10}\text{Be}$  из атмосферы происходит, в основном, в процессе влажного и, в меньшей мере, сухого осаждения путем сорбции атмосферными аэрозолями. Скорость осаждения различна в зависимости от физико-химических процессов, проходящих в атмосфере, синоптической ситуации и от высоты слоя атмосферы, из которого происходит осаждение:

- в верхней стратосфере (30—20 км) – преобладает гравитационное осаждение аэрозолей;
- в нижней стратосфере–тропопаузе–верхней тропосфере (20—10 км) – частицы переносятся атмосферной конвекцией (движениями воздушных масс);



- в средней и нижней тропосфере (ниже 10 км) происходит осаждение аэрозолей и осевших на них нуклидов путем вымывания атмосферными осадками. Аэрозоли в этом случае либо служат непосредственно ядрами конденсации, либо захватываются каплями в процессе седиментации. Максимальное и наиболее динамичное вымывание частиц происходит в области облаков на высотах 4—5 км.

Среднее время пребывания  $^{10}\text{Be}$  в атмосфере различно, так в стратосфере оно составляет около года, а в тропосфере около месяца. Максимальные концентрации  $^{10}\text{Be}$   $(1-250) \cdot 10^4 \text{ ат./м}^3$  в атмосфере приходятся на высоты 8-12 км на широтах  $50-60^\circ$ , что связывают с непосредственным максимумом его образования под действием космических лучей в атмосфере и с горизонтальным переносом с более низких широт в направлении полюсов [1,11].

В современной науке физико-химические свойства  $^{10}\text{Be}$  используют для решения следующих задач [1,8,16]:

- *абсолютного датирования.* Свойства депонирования и обменные процессы  $^{10}\text{Be}$  в разных средах позволяют использовать его с хронометрическими целями для образцов, как неорганического, так и органического происхождения. Радиуглеродный метод является непригодным для хронометрии временных промежутков более  $5 \cdot 10^4$  лет, а долгоживущие изотопы ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{82}\text{Rb}$ ,  $^{235}\text{U}$  и др.) работают с промежутками более  $10^7$ . Просвет в датировании образцов в промежутке  $10^5$ — $10^8$  лет достаточно хорошо заполняет  $^{10}\text{Be}$ ;
- *уточнения вариаций  $^{14}\text{C}$ .* Изотопный состав  $\text{CO}_2$  и других химических соединений углерода может изменяться при интенсивных обменных процессах в системе атмосфера-океан-биосфера и в результате колебаний климатических условий. Как известно, бериллий и его химические соединения ведут себя значительно инертнее в обменных процессах между различными средами. Поэтому хронометрические пробелы радиоуглеродных часов, полученные при анализе ископаемых органических образцов, обычно заполняют данными, восстановленными по  $^{10}\text{Be}$ . Например, концентрация изотопов  $^{14}\text{C}$  в кольцах деревьев очень хорошо совпадает с рядами  $^{10}\text{Be}$ , причем без сдвигов, растяжек и смещений;
- *восстановления ритмов солнечной активности и определения солнечного форсинга.* Восстановление долгопериодных ритмов солнечной активности за исторический период проводят, используя вариации содержания  $^{14}\text{C}$  и  $^{10}\text{Be}$ , которые обусловлены флуктуациями космического излучения, модуляциями магнитного поля и процессами на Солнце. Вариации этих радиоизотопов, в том числе, используют для определения солнечного форсинга, как компонента общего радиационного форсинга для последнего тысячелетия;
- *восстановления величины напряженности геомагнитного поля.* Реконструкцию величины напряженности геомагнитного поля в прошлом проводят и по содержанию в природных архивах космогенных радионуклидов. Изменение момента геомагнитного поля и дрейф полюсов модулируют долгопериодные вариации интенсивности галактических космических лучей и экранируют потоки солнечных частиц при прохождении их в атмосфере на данной широте. Магнитное поле Земли является фактором, искажающим энергетическое распределение и меняющим траектории движения частиц космических лучей при входе их в атмосферу. Дрейф полюсов и изменение момента геомагнитного поля и приводят к долговременным вариациям интенсивности галактических космических лучей на заданной геомагнитной широте. Солнечные частицы же еще больше испытывают экранирующее действие геомагнитного поля и это является причиной резкого падения их доли в атмосфере;
- *геохимический трассер  $^{10}\text{Be}$ , как доказательство захвата океанических осадков в процессе субдукции.* Установлено, что в зоне субдукции в области океанических желобов в лавах молодых островных дуг обнаружено содержание  $^{10}\text{Be}$  (выше фонового) в пределах  $3-8 \cdot 10^6 \text{ ат./г}$  (в Курильской дуге –  $(3,1-8,0) \cdot 10^6 \text{ ат./г}$ ,

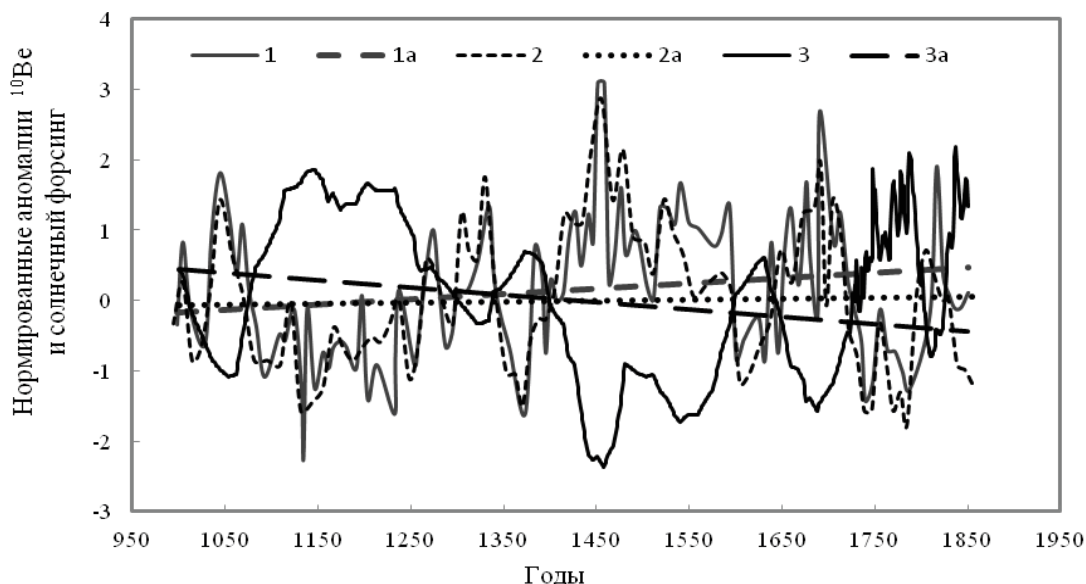
Алеутской –  $3,8 \times 10^6$  ат./г, на поверхности океанических осадков около  $5 \times 10^6$  ат./г, а в более древних дугах Японской, Марианской и Зондской – около  $1 \times 10^6$  ат./г). В то же время в выбросах вулканов рифтогенного или островного происхождения, удаленных от желобов,  $^{10}\text{Be}$  почти отсутствует. Таким образом, обнаруженный  $^{10}\text{Be}$  в изверженных породах и в океанических осадках в области желобов, есть доказательством того, что, погружаясь в желоб, океаническая плита вместе с донными осадками постоянно поставляет в мантию новое вещество;

- *хронометр вулканических извержений.* На основе анализа содержания  $^{10}\text{Be}$  в песчаниках и кварцитах вулканического происхождения определяют возраст вулканических событий. Например, анализ образцов с кратера вулкана Убехебе в «Долине Смерти» (Калифорния) на содержание  $^{10}\text{Be}$  в обломках песчаника и кварцита показал, что последнее его извержение произошло 800 лет тому назад, а не 6 тыс. лет, как считалось ранее.

**Особенности колебаний содержания бериллия-10 в атмосфере в последнем тысячелетии.** Вековой ход вариации  $^{10}\text{Be}$  в атмосфере для последних 1—2 тысяч лет был восстановлен несколькими известными научными группами на основании замеров во льдах Центральной Антарктиды и на куполе Южного полюса ст. Dome Fuji (DF2001) и PS1 и уточненные замерами на станциях Гренландии (Dye-3 и GISP-2). В данном исследовании были использованы следующие эмпирические ряды:

- ряд  $^{10}\text{Be}_1$  (Bard E.G. [9]), содержание восстановлено за период 843—1982 гг.;
- ряд  $^{10}\text{Be}_2$  (Delaugue G.E. [14]), содержание восстановлено за период 695-1882 гг.

В данном исследовании для анализа были использованы аномалии содержания  $^{10}\text{Be}$  для периода 1000-1850 гг., которые были стандартизированы: центрированы на линейный тренд и нормированы на общую дисперсию за рассмотренный периода. Солнечный форсинг для графического сопоставления представлен в условных единицах.



**Рис. 1.** Вековой ход нормированных аномалий радиоизотопа  $^{10}\text{Be}$  (1 – ряд  $^{10}\text{Be}_1$  [9], 2 – ряд  $^{10}\text{Be}_2$  [14], соответственно, 1a и 2a – линейный тренд для этих рядов) восстановленных на основании замеров во льдах Центральной Антарктиды и Гренландии и значений солнечного форсинга (3 – значения в у.е.[16]) и 3a – линейный тренд) за период 1000-1850 гг.

Как видно с рис.1, для обоих эмпирических рядов аномалий  $^{10}\text{Be}$  (приведенных к одной точке отсчета и нормированных на дисперсию) характерна практически линейная тенденция увеличения его содержания за период 1000—1850 гг. – с трендом 0,75 и 0,14 за

1000 лет, соответственно для рядов  $^{10}\text{Be}_1$  и  $^{10}\text{Be}_2$ . В то же время общее снижение значений солнечного форсинга составляет  $-1,3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}/10^3$  лет (для наглядности на рис.1 вековой ход значений солнечного форсинга представлен в условных единицах).

В соответствии с результатами спектрального анализа нормированных рядов максимальные значения амплитуды колебаний содержания  $^{10}\text{Be}$  в атмосфере последнего тысячелетия приходится на периоды  $60\pm 10$ ,  $100\pm 10$ ,  $175\pm 25$  лет (см.рис.2). Квазипериодические колебания с периодами около 50—70 лет, имеют, возможно, одну физическую природу, но в восстановленных рядах, видимо, произошло расщепление волны с периодом около 60 лет.

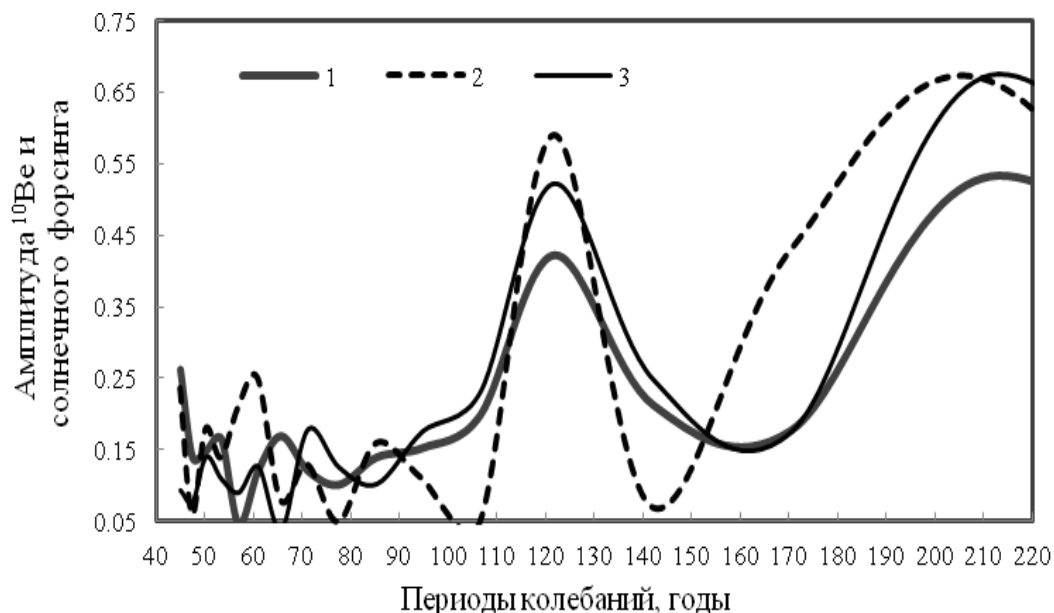


Рис. 2. Спектр Фурье аномалий содержания  $^{10}\text{Be}$  (1 – ряд  $^{10}\text{Be}_1$ , 2 – ряд  $^{10}\text{Be}_2$  и солнечного форсинга (3))

**Особенности вековых колебаний приземной температуры в последнем тысячелетии.** Восстановление векового хода приземной температуры для последнего тысячелетия проводят с помощью современных физико-химических методов, основанных на анализе изотопных соотношений водорода (H/D) и кислорода ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) в морских и континентальных отложениях, а также во льдах Антарктиды и Гренландии. Температурные реконструкции также калибруют и компилируют с помощью палеоданных, исторических рукописей и частично данных инструментальных наблюдений.

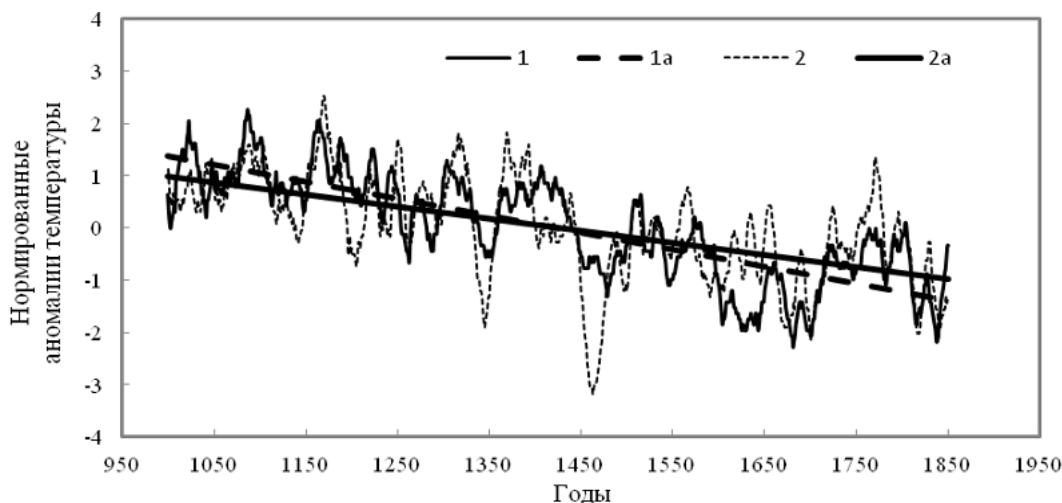
Для последнего тысячелетия вековой ход приземной температуры Северного полушария был восстановлен несколькими известными научными группами, однако, в данном исследовании использовались только следующие данные:

- ряд  $T_1$  (Crowley T.J. [13]) – аномалии температуры, базирующиеся на 15-и палеорядах разных регионов Северного полушария с разрешением от года до нескольких десятилетий. Реконструкции калибровались путем сопоставления с температурами Северного полушария для периода 1961-1990 гг.;
- ряд  $T_2$  (Mann M.E. [15]) – аномалии температуры, полученные по 12-и региональным палеорядам с годовым разрешением. Данные калибровались по инструментальным данным за период 1902-1980 гг.

В связи с тем, что аномалии температуры отсчитывались авторами этих рядов от различных периодов – эти ряды были стандартизированы, а для спектрального анализа ряды были еще и центрированы на линейный тренд.

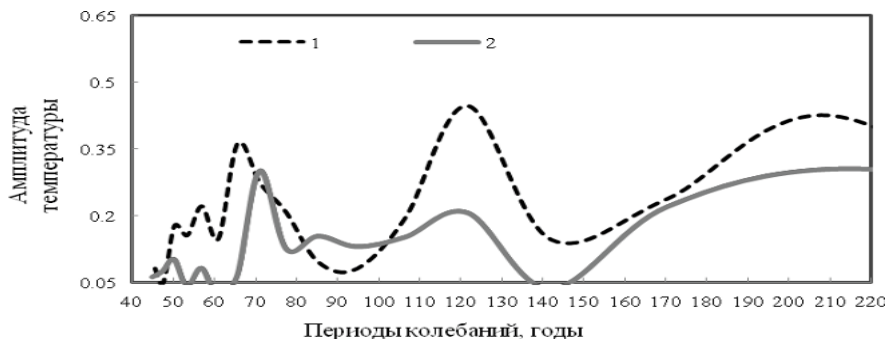
На основе анализа модифицированных рядов векового хода приземной температуры за период 1000-1850 гг. получены оценки, близкие к оценкам, полученным ранее в [2], а это позволяет сделать выводы, что для климата последнего тысячелетия характерно:

- крупномасштабное снижение глобальной температуры с темпом  $\sim -0,2-0,3$  °C/1000 лет, связанное вероятнее всего с уменьшением эксцентриситета земной орбиты [2,4]) (см. рис.3);
- долгопериодные квазипериодические колебания температуры с периодом около  $175 \pm 25$  лет, развивающиеся на фоне крупномасштабного снижения температуры: потепление в раннем средневековье (*малый климатический оптимум*) и похолодание в позднем средневековье (*малый ледниковый период*), а также квазипериодические колебания температуры с периодами около 50-70 лет, которые практически соответствуют и современным колебаниям температуры с периодом около 60 лет [2] (см.рис.4).



**Рис. 3.** Вековой ход нормированных аномалий приземной температуры в Северном полушарии за период 1000-1850 гг. (1 – ряд  $T_1$  [13], 2 – ряд  $T_2$  [15]), соответственно 1a и 2a – линейный тренд для этих рядов).

Следует отметить, что при анализе векового хода глобальной приземной температуры, полученной путем прямых инструментальных наблюдений за период 1856-2010 гг. (представленных в [12]), установлена практически линейная тенденция к потеплению с темпом  $0,5-0,7$  °C/100 лет, на фоне которого проявились квазипериодические колебания с периодом около 60 лет [2,3,5-7,12]. Однако, амплитуда колебаний температуры для современного периода примерно на порядок выше амплитуды колебаний температуры для периода 1000-1850 гг., что связано, скорее всего, со сглаживанием палеоданных при обработке. Также возможно с этим связано и «расщепление» периода колебаний температуры  $\sim 60$  лет на два  $\sim 50$  и  $\sim 70$  лет. Очень похоже, что эти колебания имеют одну и ту же физическую природу.



**Рис. 4.** Спектр Фурье аномалий приземной температуры в последнем тысячелетии (1 – ряд  $T_1$ , 2 – ряд  $T_2$ )

**О физической природе колебаний климата в последнем тысячелетии.** Колебания температурного режима планеты в последнем тысячелетии связывают с долгопериодными

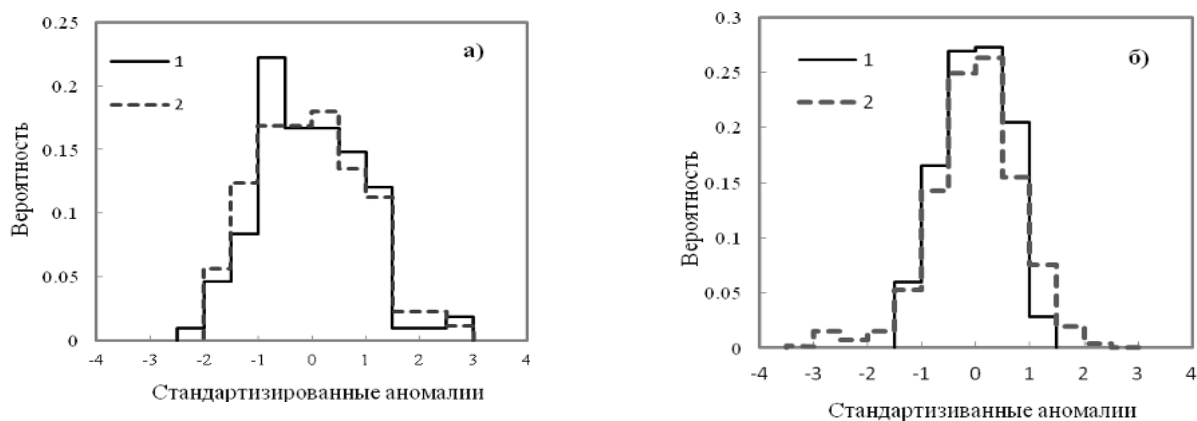
ритмами солнечной активности [7,8]. Установлено, что относительно теплый период раннего средневековья (малый климатический оптимум) совпадает со средневековым максимумом солнечной активности, а похолодание в позднем средневековье (малый ледниковый период) согласуется с минимумами солнечной активности (*минимум Шьорера и минимум Маундера*) (см.рис.1 и рис.3). Солнечные модуляции для последнего тысячелетия восстанавливают с помощью данных по содержанию  $^{14}\text{C}$  и  $^{10}\text{Be}$  и уточняют с помощью данных визуальных наблюдений солнечных пятен и интенсивности проявления полярных сияний, приведенных в исторических манускриптах [8-11,18].

Известно, что вариации  $^{14}\text{C}$  и  $^{10}\text{Be}$  в атмосфере имеют обратную связь с возмущениями магнитного поля Солнечной системы (*эффект де Врие*) [8]. В максимуме солнечной активности магнитное поле Солнца защищает Землю от проникновения высокоэнергетических космических протонов, что приводит к уменьшению образования радионуклидов в атмосфере и, наоборот, в минимуме солнечной активности магнитное поле ослабевает и больше пропускает галактических протонов в атмосферу, где и образуются радионуклиды. Доминирующий вклад в образование радиоизотопов типа  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$  и др. вносят именно высокоэнергетичные космические протоны галактического происхождения, а менее энергетичные солнечные протоны дают всего лишь 1-2 % от общего их содержания.

В современной климатологии введено понятие солнечного форсинга, как компонента общего радиационного форсинга (радиационное воздействие рассчитывается для условий восстановления стратосферных температур до радиационного баланса, но при фиксированных значениях всех тропосферных свойств) [12].

Значения солнечного форсинга для тысячелетнего периода определялись с учетом вариаций радиоизотопов  $^{14}\text{C}$  и  $^{10}\text{Be}$ , солнечных и геомагнитных модуляций [16,17]. Вековые значения солнечного форсинга для последнего тысячелетия были опубликованы в [16].

Как видно из рис.1, вариации аномалий радиоизотопа  $^{10}\text{Be}$  обратно пропорциональны значениям солнечного форсинга, вариации которого достаточно хорошо согласуются с колебаниями приземной температуры в Северном полушарии для периода 1000-1850 гг. Результаты спектрального анализа, представленные на рис.2, также указывают на совпадение периодов колебаний около 50-70 лет,  $100\pm 10$ ,  $175\pm 25$  лет, как для содержания  $^{10}\text{Be}$ , так и для приземной температуры и значений солнечного форсинга.



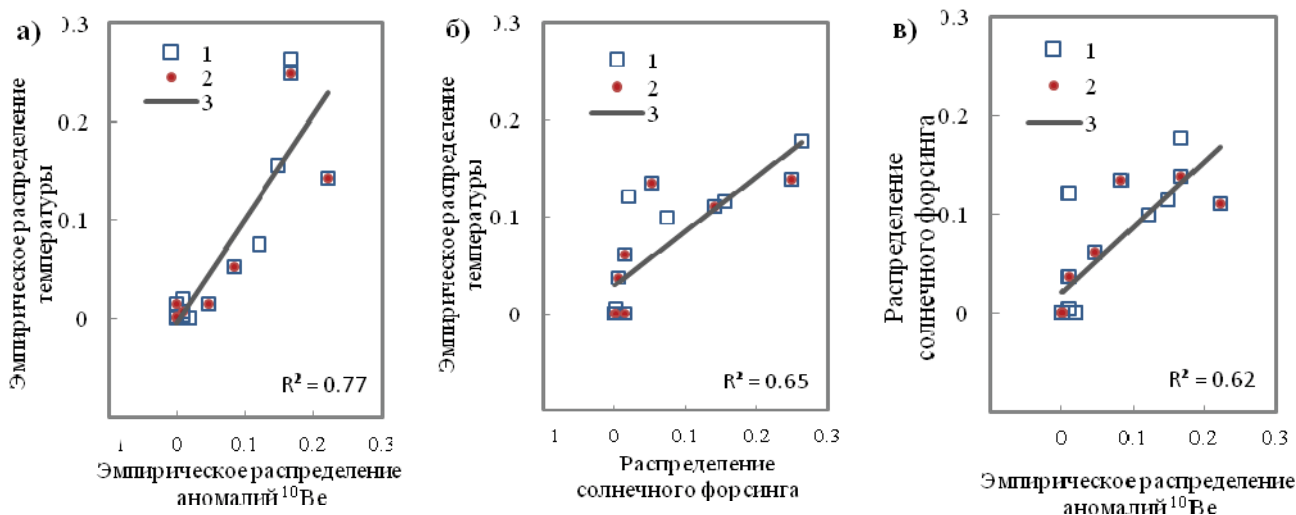
**Рис. 5.** Эмпирическое распределение аномалий  $^{10}\text{Be}$  (а: 1 – ряд  $^{10}\text{Be}_1$ , 2 – ряд  $^{10}\text{Be}_2$ ) и приземной температуры (б: 1 – ряд  $T_1$ , 2 – ряд  $T_2$ )

Все указывает на то, что долгопериодные ритмы солнечной активности могут действительно быть причиной определенных изменений климата. Однако, основным контраргументом этого предположения – незначительное изменение энергии солнечного электромагнитного излучения, связанного с солнечными ритмами. Поэтому, речь, скорее всего, может идти не о прямом влиянии солнечной активности на земную климатическую систему (причинно-следственной связи), а об индикаторной связи: синхронное влияние

неизвестного космического X-фактора или процесса, как на процессы на Солнце и Солнечной системе, так и на процессы на ее планетах [2].

**Эмпирическое распределение аномалий  $^{10}\text{Be}$  и приземной температуры Северного полушария в последнем тысячелетии.** Как видно с рис. 5. эмпирическое распределение вариаций  $^{10}\text{Be}$  и приземной температуры близко к нормальному, правда, с небольшой асимметрией для  $^{10}\text{Be}$  в правой части, а для температуры в левой части распределения (значения коэффициента асимметрии (А) и эксцесса (Е) для  $^{10}\text{Be}$ : А = -0,15 и -0,61; Е = -0,75 и 1,41 и для температуры: А = 0,42 и 0,41; Е = 0,30 и -0,26, соответственно для каждого из рядов).

Анализ эмпирических распределений аномалий  $^{10}\text{Be}$ , значений солнечного форсинга и приземной температуры для последнего тысячелетия показал существование довольно тесной их корреляционной связи (коэффициент корреляции около 79—88 %) (см. рис. 6).



**Рис. 6.** Корреляционная связь между эмпирическим распределением аномалий  $^{10}\text{Be}$ , приземной температуры и значений солнечного форсинга для последнего тысячелетия (1 – положительные аномалии, 2 – отрицательные аномалии, 3 – линейная регрессия).

Таким образом, анализ векового хода аномалий  $^{10}\text{Be}$ , приземной температуры и солнечным форсингом для последнего тысячелетия указывает на существование:

- прямой корреляционной связи температуры и солнечного форсинга, а именно установленная тенденция снижения температуры и значений солнечного форсинга с характерными колебаниями с периодами около  $60 \pm 10$  лет,  $100 \pm 10$  и  $175 \pm 25$  лет;
- обратной корреляционной связи долгопериодных вариациях  $^{10}\text{Be}$  и вариаций солнечного форсинга и приземной температуры, а именно тенденция повышения содержания  $^{10}\text{Be}$  для периода 1000—1850 гг., на фоне которой проявляются колебания с периодами  $60 \pm 10$  лет,  $100 \pm 10$  и  $175 \pm 25$  лет.

### Заключение

Особый интерес для нас представили выявленные идентичные колебания, с периодом  $\sim 50$ —70 лет, т.к. и в вековом ходе современной температуры выявлен период близкий к 60 годам. По-видимому, эти колебания имеют одну и ту же физическую природу. Согласно одной из гипотез, которая кажется наиболее вероятной, доминирующим фактором, формирующим колебания с периодом  $\sim 60$  лет является астрономический фактор – квазипериодические пространственные вариации центра инерции Солнечной системы [6,7]. Главный цикл пространственного смещения центра Солнечной системы (повторение конфигурации стояния Солнца, Юпитера и Сатурна) имеет период около 60 лет. Одни из последних астрономических исследований показали, что Солнце, описывая незамкнутый трилистник вокруг центра инерции, имеет довольно сложные, как квазипериодические движения с периодом около 175—200 лет, так и кажущие хаотические движения, а скорее



всего квазипериодические движения с меньшими периодами [7]. Этот процесс в Солнечной системе может приводить к солнечным и геомагнитным модуляциям, колебаниям потока электромагнитного солнечного излучения, возмущению гравитационных полей и формированию ритмов тектонической и вулканической деятельности на планетах Солнечной системы и, в том числе, на Земле.

Выявленные квазипериодические колебания в вековом ходе  $^{10}\text{Be}$  можно считать геофизическим индикатором квазипериодических колебаний приземной температуры с периодом  $\sim 60$  лет, которые свойственны, как для тысячелетнего периода, так и современного. Полученный результат важен еще и потому, что это вполне обоснованно позволяет закладывать в сценарии изменений температуры в 21 столетии колебания с периодом около 60 лет, которые явно носят природный характер и могут приводить в определенные периоды к еще большему усилению или, наоборот, некоторому нивелированию эффекта глобального потепления [2,3].

1. Блинов А.В. Долгоживущие космогенные радионуклиды, индикаторы физических процессов в окружающей среде // Научно-технические ведомости СПбГПУ, 2003.–№4. –С.108-138.
2. Бойченко С.Г. Напівемпіричні моделі та сценарії глобальних і регіональних коливань змін клімату. –К.: «Наукова думка», 2008. –310 с.
3. Бойченко С.Г., Волощук В.М. Основные закономерности современной динамики глобального температурного режима тропосферы // Доклады НАН Украины. –2006. –№5 –С.104–110.
4. Волощук В.М., Бойченко С.Г. Особенности реакции климатических условий Земли на «орбитальный сигнал» // Доклады НАНУ, 2005. –№10. –С.
5. Даценко Н.М., Монин А.С., Берестов А.А. и др. О колебаниях глобального климата за последние 150 лет // Доклады РАН, 2004. –Т.339. –№2. –С.253–256.
6. Монин А.М., Берестов А.А. Новое о климате // Вестник РАН, 2005. –Т.75. –№2. –С.126–138.
7. Монин А.С., Сонечкин Д.М. Колебания климата по данным наблюдения. Тройной солнечный и другие циклы. –С.П.: Из-во «Наука», 2005. 194 с.
8. Поток энергии Солнца и его изменения (под ред. О.Уайта). –М.: Мир, 1980. –558с.
9. Bard E.G., Raisbeck F.Y., and Jouzel J. Solar modulation of cosmogenic nuclide production over the last millennium: comparison between  $^{14}\text{C}$  and  $^{10}\text{Be}$  records // Earth and Planetary Science Letters, 1997.–V. 150, – P.453-462.
10. Beer J. Long-term indirect indices of solar variability. /Space Science Reviews, 2000. N.94. –P. 53–66.
11. Beer J., Blinov A.V., Bonani G. et. al. Use of Be-10 in polar ice to trace the 11-year cycle of solar activity// Nature, 1990. V. 347. P. 164–166.
12. Climate change 2007: The Scientific Basis – Contribution of Working Group I to the IPCC Fourth Assessment Report, UNEP/WMO, 2007. –250 p.
13. Crowley T. J. Causes of Climate Change Over the Past 1000 Years // Science, 2000. –V.289. –P.270-277.
14. Delaygue G. and Bard E.: An Antarctic view of Beryllium-10 and solar activity for the past millennium, Clim.Dynam., 2011.–V. 36. –P.2201–2218.
15. Mann M.E., Bradley R.S., Hughes M.K. Northern Hemisphere Temperatures During the Past Millennium: Inferences, Uncertainties and Limitations // Geophysical Research Letters, 1999. –V.26. –P.759–762.
16. Mann M., Cane M., Zebiak S., Clement A. Volcanic and Solar Forcing of the Tropical Pacific over the Past 1000 Years // Journal of Climate, 2005. –V.18.– P. 447–456.
17. Schmidt G., Jungclaus J., Ammann C., Bard E., Crowley T., Delaygue G. et.al. Climate forcing reconstructions for use in PMIP simulations of the Last Millennium (v1.1) // Geoscientific Model Development, 2012.–V.5. – P.185–191.
18. Usoskin I.G. Millennium-Scale Sunspot Number Reconstruction: Evidence for an Unusually Active Sun since the 1940s //Physical Review Letters, 2003.–V. 91. –N.21. P.201101-1–211101-4.

## **Бойченко С.Г. БЕРИЛІЙ-10 ЯК ІНДИКАТОР ДОВГОПЕРІОДНИХ КВАЗІПЕРІОДИЧНИХ КОЛИВАНЬ СОНЯЧНОЇ АКТИВНОСТІ І ПРИЗЕМНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ В ОСТАННЬОМУ ТИСЯЧОЛІТТІ**

*Встановлені квазіперіодичні коливання у віковому ході  $^{10}\text{Be}$ , які можна вважати геофізичним індикатором квазіперіодичних коливань приземної температури з періодом  $\sim 60$  років і які властиві, як для тисячолітнього періоду, так і сучасного. Отриманий результат важливий і тому, що він цілком обґрунтовано дозволяє закладати в сценарії змін температури в 21 ст. коливання з періодом близько 60 років, які явно*

носять природний характер і можуть приводити в певні періоди до ще більшого посилення або, навпаки, деякого нівелювання ефекту глобального потепління.

**Boychenko S.G. BERYLLIUM-10 AS AN INDICATOR OF LONG-TIME QUASI-PERIODIC FLUCTUATIONS OF SOLAR ACTIVITY AND GROUND TEMPERATURE OF THE NORTHERN HEMISPHERE IN THE LAST MILLENNIUM**

*The investigation reveals quasi-periodic fluctuations of  $^{10}\text{Be}$  which can be considered the geophysical indicator of quasi-periodic fluctuations of the ground temperature with the period of 60 years and which are characteristic both for the previous thousand-year period and for the present. The obtained result also allows quite reasonably to include the 60-year-period fluctuations, which obviously have natural character and can cause in certain periods even greater amplification or, on the contrary, some levelling of the global warming effect, into the temperature changes scenarios in the 21 century.*



**А.І. Самчук<sup>1</sup>, В.М. Загнітко<sup>2</sup>, Т.В. Огар<sup>1</sup>, Е.С. Попенко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка

## **МІКРОЕЛЕМЕНТИ У ВОДОРОСТЯХ АКВАТОРІЇ ЧОРНОГО МОРЯ**

*Проведено дослідження водоростей Чорного моря, як індикаторів забруднення чорноморського басейну важкими металами. Показано, що водорості роду *Cystoseira sp* перспективні для проведення еколого-геохімічного моніторингу акваторії.*

### **Вступ**

Басейн Чорного моря відіграє винятково важливу роль у становленні України як високорозвиненої європейської держави, є районом стратегічних інтересів України. Внутрішні і зовнішні транспортні зв'язки, колосальний рекреаційний потенціал узбережжя моря, обумовлений сприятливими і різноманітними кліматичними умовами, запаси морепродуктів, які мають промислове значення, сировини для хімічної промисловості, будматеріалів, корисних копалин і багато чого іншого [1].

У той же час водні ресурси моря піддаються істотному антропогенному навантаженню, що вносить помітний внесок у динаміку формування екологічного стану не тільки морських акваторій, але й приморських регіонів. Погіршення екосистем Чорного моря і виснаження його морських ресурсів протягом останніх десятиліть сприяє погіршенню якості навколишнього середовища у прибережних районах і, як наслідок, зниженню рівня їх рекреаційного потенціалу. Для збереження Чорного моря, країни Чорноморського басейну підписали Конвенцію про захист Чорного моря від забруднення (1992, Бухарест, Румунія).

В розвиток положень Конвенції 22 березня 2001 р. Верховною Радою України була прийнята державна „Програма охорони та відтворення довкілля Чорного моря”, яка є першою національною програмою, що має статус закону в країнах Чорноморського басейну. Для ефективної реалізації положень цієї програми, а також зобов'язань України по Конвенції, необхідно мати сучасну систему моніторингу внутрішніх морських вод, територіального моря та виключної (морської) економічної зони України на Чорному морі, а також чинників антропогенного впливу на них. Елементи такої системи функціонують в рамках „Порядку державного моніторингу вод”, згідно цього Порядку, первинною інформацією про екологічний стан морських вод, яку одержують суб'єкти державного моніторингу, є дані спостережень, оснований на періодичному відборі проб води на визначених ділянках моря з наступним лабораторним аналізом складу і кількості розчинених і зважених в них речовин [2]. Окрім дослідження води й донних відкладів перспективним для моніторингу забруднення акваторії є використання чорноморських водоростей.

### **Головні чинники забруднення акваторії Чорного моря**

До головних чинників забруднення українського сектору прибережної зони Чорного моря відносяться:

1. Річковий стік;
2. Скиди промислових, побутових та каналізаційних стічних вод;
3. Аварійні скиди нафтопродуктів при їх транспортуванні танкерним флотом або підводними трубопроводами, морські платформи пошуку і розробки родовищ вуглеводнів, підводні викиди нафти та газу;
4. Безпосереднє надходження забруднюючих речовин внаслідок господарської діяльності на шельфі;
5. Атмосферні опади.

Чинники 1, 2 впливають на рівень забруднення територіального моря постійно, а 3-5 - епізодично, в залежності від характеру не прогнозованого збігу обставин природного і техногенного походжень.

Проведені в останні роки комплексні дослідження стану водних екосистем Чорного моря свідчать про суттєвий вплив на них антропогенних чинників. Як наслідок, морська вода й донні відкладення містять у різних концентраціях забруднюючі речовини, які найчастіше перевищують граничнодопустимі й зустрічаються, найчастіше, в районах великих міст і, особливо, в гирлах великих річок (табл.1).

**Таблиця 1.** Результати статистичної обробки даних про вміст хімічних елементів в пляжових і донних відкладах (мкг/г) узбережжя Чорного моря [3]

	Hg	Pb	Zn	Fe	Mn	Cr	Co	As	Li	Ba	Sr	Cu
Кларк	0,033	16	51	36000	700	34	7,3	1,6	30	680	230	22
Вміст												
Максимальний	0,09	66,6	102	26,4	81,3	52,4	8,4	7,0	16,8	401	983	34,0
Мінімальний	0,017	7,5	7,0	1,3	34,5	2,5	3,3	2,0	1,9	14,0	41,0	2,0
Середній	0,05	11,6	21,0	4,4	300	9,4	5,2	3,6	4,2	184	449	8,0
Медіанний	0,05	7,5	18,0	2,7	302	5,3	5,0	4,0	2,8	167	398	5,0
Модальний	0,03	7,5	18	1,4	294	2,5	4,7	4,0	2,4	121	288	2,0
Коефіцієнт варіації, %	40,0	90,8	73,8	122	51,7	113	24,3	29,7	85,4	65,0	53,0	100
Частота зустрічі, %	99,9	98,0	99,9	99,9	99,9	92,0	99,9	99,9	99,9	98,0	98,0	82,0
Стандартне відхилення	0,02	10,5	15,4	5,4	155	10,6	1,3	1,1	3,6	120	238	8,0
Довірчий інтервал	0,01	3,0	4,0	1,5	43,0	3,0	0,4	0,3	1,0	33,0	66,6	2,0
Максимальний кларк концентрації	2,7	4,2	2,0	7,3	1,2	1,5	1,2	4,4	0,6	0,6	4,3	1,5

Серед забруднювачів акваторії Чорного моря метали (в першу чергу важкі) відносяться до найважливіших. Серед металів-токсикантів виділена пріоритетна група – кадмій, мідь, арсен, ртуть, свинець, цинк як найбільш небезпечні для здоров'я живих істот. Підвищені концентрації цих мікроелементів у воді і донних відкладах створюють загрозу аномального розвитку не тільки для окремих особин, але й для цілих популяцій. Небезпека накопичення важких металів у донних відкладах, особливо у верхньому шарі, обумовлюється виникненням стійких техногенних аномалій з відповідними ареалами екологічного ризику для бентосних угруповань і районами імовірного вторинного забруднення.

Крім антропогенних джерел надходження важких металів у акваторію Чорного моря важливе значення мають природні чинники.

Природна седиментаційна обстановка на шельфі Чорного моря за останні тисячоліття склалась під впливом цілого ряду незмінних факторів, головними з яких є:

1) Геологічна будова дна акваторії – зв'язок розподілу фракцій та накопичення абсолютних мас теригенного компоненту з морфологією дна, обумовленою неотектонічними рухами та загальними особливостями геологічної будови.

2) Геолого-географічні особливості водозбірних площ – нерівномірне розташування джерел надходження елементів та обумовлений геологічними факторами специфічний склад різних частин водозбору.

3) Специфіка міграції кожного елементу як в середовищах переносу, так і в водному шарі акваторії – наявність геохімічних бар'єрів, ступінь асиміляції біотою;

4) Гідродинамічні особливості акваторії.

Накладання активного антропогенного впливу на сталий природний геохімічний розподіл елементів за останні десятиліття внесло зміни різного ступеня в величини природного фону. В екосистему Чорного моря надходять такі метали, як Cu, Ni, Pb, Cr, V, As, Co, Zn, Cd, Hg. В цілому чорноморський шельф можна назвати умовно чистим (як воду, так і донні відклади), окрім деяких районів.

Вміст важких металів у чорноморській геосистемі залежить від гранулометричного і мінералогічного складу твердого компоненту, кількості у екосистемі органічної речовини, типу джерела надходження забруднювача, процесів діагенетичних перетворень і життєдіяльності бентосних організмів [4].

Метою роботи є визначення сучасного рівня забруднення акваторії Чорного моря важкими металами (а саме східної ділянки південного узбережжя). Ставилась задача за результатами роботи встановити селективність накопичення різних металів різними відділами водоростей, виявити певні закономірності динаміки вмісту важких металів у чорноморській екосистемі та порівняти ступінь забруднення різних ділянок акваторії.

### **Об'єкти та методи дослідження**

Для відбору проб закладалась сітка станцій м. Краб'ячий- м. Актинометричний – 208 причал (східна межа карадазького природного заповідника) – м. Кіік-Атлама. Станції вибирались за своєю наближеністю до антропогенних джерел забруднення. Мис Краб'ячий та мис Актинометричний знаходяться безпосередньо поряд з Курортним, 208 причал – біля містечка Коктебель, та мис Кіік-Атлама – біля поселення Орджонікідзе.

Проби відбирались при безхмарній погоді з помірним вітром, температура води становила 12-13 °С, глибина відбору 1,5 метри.

На обраній глибині закладалась пробна ділянка 1x1 м, на якій відбирались водорості різних таксонів (по кілька кущиків кожного виду-домінанту). В якості видів-моніторів забруднення було обрано наступні: *Cystoseira barbata*, *C. crinita*, *C. sp.* (Phaeophyta); *Coralina laurencia*, *C. rubrun*, *C. sp.* (Rhodophyta); Euglenophyta. У *C. barbata*, *C. crinita* для аналізу брали лише стебла, так як лише ця частина міцно прикріплена до субстрату (бічні гілки підчас шторму відриваються).

Підсушені та розібрані проби по видам досушувались в сушильній шафі, зважувались та озольовались в муфельній печі при температурі 400° С протягом 30 хвилин. Золу, що залишилась після спалювання, зважували на аналітичних терезах для визначення зольності.

Подальший аналіз вмісту важких металів у пробах проводився методом мас-спектрометрії на Element – 2 (визначення Se) та спектральним аналізом.

### **Результати і їх обговорення.**

Всього у пробах визначено 8 видів водоростей з чотирьох станцій відбору (рисунок), з них Rhodophyta – 3 види, Phaeophyta – 3 види, Euglenophyta – 1 вид. Слід відзначити, що *Cystoseira sp.* та вид відділу Euglenophyta зустрічались у всіх пробах де зустрічалась *Laurencia*. У пробах за кількістю переважали *C. barbata* та *C. crinita*, причому *C. crinita* було на порядок більше, ніж *C. barbata*, що власне, є закономірним для східної частини акваторії кримського півострова.

Також, варто наголосити, що на 208 причалі було надзвичайно багато Euglenophyta, та взагалі не було *Laurencia*. Це може опосередковано вказувати на органічне забруднення даної зони акваторії, що не виключає такої можливості забруднення важкими металами.

Проаналізувавши отримані дані по зольності, можна зробити висновок, що: найбільш зольними є водорості роду *Coralina sp.*, найменш зольними – представники виду *C. rubrun*. Найбільші концентрації у всіх пробах Mn та Ti найменші – Co та Sn. Концентрації інших досліджуваних катіонів мають приблизно однакове значення, і знаходяться в межах природного фону. У багатьох пробах Zn та Sn знаходились у концентрації нижче за межу визначення (табл. 2).

Таблиця 2. Концентрації мікроелементів у водоростях мкг/г

Вид	Місце відбору	Маса золи	Зольність %	Mn	Ni	Co	Ti	V	Cr	Mo	Cu	Pb	Zn	Sn	Se
C. barbata	м. Актинометричний	0,4755	23,78	800	10	2	1000	8	5	8	60	6	100		80
	м. Кіік-Атлама	0,6646	33,23	300	20	3	1000	20	6	40	30	5		3	4
	208 причал	0,2947	29,47	700	30	6	800	20	9	20	40	5	300	3	6
	м. Краб'ячий	0,143	28,60	400	50	8	500	10	6	10	30	4			6
C. crinita	м. Актинометричний	0,5387	26,94	1000	40	4	1000	8	5	5	40	2			10
	м. Кіік-Атлама	0,2937	29,37	500	30	4	600	8	8	6	40	10	80	5	6
	208 причал	0,2947	29,47	800	20	6	800	30	10	10	50	5	300	3	10
	м. Краб'ячий	0,127	25,40	50	10	1	100	6	4	6	10	3			4
Cladostephus sp.	м. Кіік-Атлама	0,6242	62,42	800	20	3	1000	80	10		30	8		4	6
	208 причал	0,6824	68,24	500	20	3	800	50	8	8	30	3		5	8
	м. Краб'ячий	0,292	58,40	600	40	5	2000	50	20	6	20	6			
	м. Кіік-Атлама	0,4982	83,03	80	2		80	3	3	3	8	2			2
Coralina sp.	208 причал	0,4147	82,94	200	5	1	600	20	5	10	8	3		5	3
	м. Краб'ячий	0,4134	82,68	80	100	6	80	6	2	20	5	2			1
	м. Актинометричний	0,9277	46,39	500	30	2	800	6	8	10	20	1			8
laurencia sp.	м. Кіік-Атлама	0,7783	38,92	100	6	1	300	8	4	8	30	3	40	3	1
	м. Краб'ячий	0,515	51,50	200	8		450	40	4	10	30	6		4	0,50
	м. Кіік-Атлама	1,0842	54,21	1000	20	3	1000	100	10	20	40	30		50	10
	208 причал	0,1226	6,13	300	20	3	800	40	10	8	35	400		10	12
C. rubrum	м. Краб'ячий	0,0548	27,40	200	100	5	200	10	10	8	10	10			6
	м. Актинометричний	0,0416	59,43	1000	250	4	3000	50	30	10	80	4000	40		1,8
	м. Кіік-Атлама	1,0916	54,58	300	3		100	5	6	5	20	3		10	2
E. linza	208 причал	0,498	49,80	350	6	1	800	30	8	8	20			5	4
	м. Краб'ячий	0,116	58,00	150	3		600	30	8	30	10	30		5	2

\*ppb на висушену масу

В середньому, представники одного відділу водоростей однаково накопичують різні метали, однак *C. crinita* та *C. barbata* більше, ніж *Cladostephus sp.* накопичують Zn. *C. rubrun*, порівняно з іншими досліджуваними представниками *Rhodophyta*, інтенсивніше накопичує Pb. Так як відділ *Euglenophyta* був представлений у пробах лише одним видом, неможливо встановити відмінності у накопиченні важких металів на видовому рівні.

Що ж до відмінностей на рівні відділу, то можна зазначити, що Ti, Co, Zn та Mn найбільше накопичують бурі водорості, Ni, V, Sn, Cu, Mo, Pb червоні, що відповідає опублікованим результатам інших дослідників [5].



**Рисунок** Схема розміщення станцій відбору проб:

1.– м. Кіік-Атлама; 2. – 208 причал; 3. – м. Актинометричний; 4. – м. Краб'ячий

Однозначно не можна сказати, яка з досліджуваних точок була найзабруднішою, але найвищі концентрації більшості важких металів спостерігались на мисі Актинометричному та на 208 причалі. Найчистішою точкою виявився мис Краб'ячий.

Розраховані коефіцієнти біологічного поглинання елементів (Cu, Zn, Pb, Co, Mn) у водоростях відповідно до концентрації в донних відкладах. Коефіцієнти біологічного поглинання більші за 1 вказують на сильне накопичення елементів водоростями (Перельман О.І., 1979). Для всіх водоростей коефіцієнти біологічного поглинання Cu, Zn, Mn переважно вищі за 1 (табл. 3), високі коефіцієнти біологічного поглинання можуть вказувати на антропогенне надходження цих елементів в акваторію Чорного моря.

**Таблиця 3.** Коефіцієнти біологічного поглинання мікроелементів водоростями Чорного моря

Вид	Cu	Zn	Pb	Co	Mn
м. Актинометричний					
<i>Cystoseira barbata</i>	7,5	4,8	0,5	0,38	2,7
<i>Cystoseira crinita</i>	5	-	0,2	0,76	3,3
<i>Cladostephus sp.</i>	-	-	-	0,58	-
<b>Вид</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>Co</b>	<b>Mn</b>
<i>Laurencia sp.</i>	2,5	-	0,08	0,38	1,6
<i>Euglenophyta</i>	10	1,9	34,8	0,77	3,3
м. Кіік-Атлама					
<i>Cystoseira barbata</i>	3,75	-	0,43	0,57	1
<i>Cystoseira crinita</i>	5	3,8	0,43	0,76	1,7
<i>Cladostephus sp.</i>	3,75	-	0,7	0,58	2,7
<i>Coralina sp.</i>	1	-	0,2	0,38	0,27
<i>Laurencia sp.</i>	3,75	1,9	0,25	1,15	0,34

<i>Coralina rubrun</i>	5	-	2,5	0,57	3,3
Euglenophyta	2,5	-	0,26	-	1
208 причал					
<i>Cystoseira barbata</i>	5	14,27	0,43	1,15	2,3
<i>Cystoseira crinita</i>	6,25	14,27	0,43	1,15	2,6
<i>Cladostephus</i> sp.	2,5	-	0,26	0,57	1,6
<i>Coralina</i> sp.	1	-	0,26	0,19	0,67
<i>Coralina rubrun</i>	4,38	-	34,5	0,58	1
Euglenophyta	2,5	-	-	-	1,16
м. Краб'ячий					
<i>Cystoseira barbata</i>	3,75	-	0,34	1,53	1,3
<i>Cystoseira crinita</i>	1,25	-	0,26	0,19	0,17
<i>Cladostephus</i> sp.	2,5	-	0,51	0,96	2
<i>Coralina</i> sp.	0,62	-	0,17	1,15	0,26
<i>Laurencia</i> sp.	5	-	0,5	-	0,67
<i>Coralina rubrun</i>	1,25	-	0,86	0,96	0,67

### Висновки.

Порівнявши здатність різних видів водоростей накопичувати мікроелементи, слід відзначити, що представники роду *Cystoseira* sp найкраще відображають концентрування більшості елементів в екосистемі і придатні для моніторингу забруднення акваторії важкими металами. У дослідженому районі виявлено аномальні концентрації титану та мангану, вірогідно, це пояснюється надходженням цих елементів у акваторію з ювенільними водами з місць видобутку. В цілому, шельф Чорного моря можна назвати чистим, окрім районів розміщення морських платформ, поглиблення дна, тралового промислу, та ділянок активного промислового забруднення.

1. Шнюков Е.Ф., Зиборов А.П. Минеральные богатства Черного моря. Киев, 2004. 280 с.
2. Стан довкілля Чорного моря. Національна доповідь України 1996-2000роки. Український науковий центр екології моря. – Одеса: «Астропринт», 2002, 84 с.
3. Чепіжко О.В. Вплив техногенного навантаження на узбережно-морські геосистеми Чорноморського регіону / О.В Чепіжко, Н.М. Баранова// Геолого-мінералогічний вісник.– 2001.– №2.- С. 21-27
4. Емельянов В.А. Геоэкология черноморского шельфа Украины /В.А. Емельянов, А.Ю. Митропольский. – Киев : «Академперіодика», 2004 – 293 с.
5. Güven K.C. Metal Uptake by Black Sea Algae / K. C. Güver, S. Topcuoğlu, D. Kut // Botanica Marina, Vol. 35, 1992, pp. 337-340

### Самчук А.И., Загнитко В.Н., Огарь Т.В., Попенко Э.С. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВОДОРОСЛЯХ АКВАТОРИИ ЧЕРНОГО МОРЯ

*Проведены исследования водорослей Черного моря, как индикаторов загрязнения черноморского бассейна тяжелыми металлами. Показано, что водоросли рода Cystoseira sp перспективны для проведения экологического геохимического мониторинга акватории.*

### Samchyk A.I., Zagnitko V.M., Ogar T.V., Popenko E.S. OLIGOELEMENTS ARE IN WATER-PLANTS OF AQUATORIUM OF BLACK SEA

*Researches of water-plants of the Black sea as indicators of contamination of the sea pool with heavy metals have shown that the water-plants of Cystoseira species are a promising material for the ecological-geochemical monitoring of the aquatorium.*

**Улицький О.А.**  
НАК «Надра України»

## **ОЦІНКА НЕГАТИВНОГО ВПЛИВУ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ВУГЛЕВИДОБУВНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ НА СТАН ДОВКІЛЛЯ**

*Проаналізовано параметри схематичної моделі поточного стану справ вугільного сектору України, охарактеризовано кількісний підхід до його визначення. Наведено діаграми зв'язків, де відображено поводження з побічними продуктами вуглевидобутку, що впливають на довкілля. Проведено оцінку небезпеки та аналізу ризику, принципи планування заходів щодо виправлення ситуації.*

### **Вступ**

Впродовж багатьох років в вугільній галузі накопичено і сформовано банк екологічних даних, але належного кількісного та якісного аналізу еколого-геологічних процесів при видобуванні вугілля немає. Враховуючи класифікацію об'єктів екологічного ризику [1] з урахуванням фактичних показників діяльності вугільних підприємств, можна більш детально розкрити зміст кожного із елементів діаграми зв'язків з побічними продуктами, які виникають при вуглевидобуванні.

Відмічено, що параметри поточного стану справ (далі – ПСС) характеризують кількісний підхід у вигляді елементів побічних продуктів, з яких складається поточна діяльність підприємства (шахти) [2, 3].

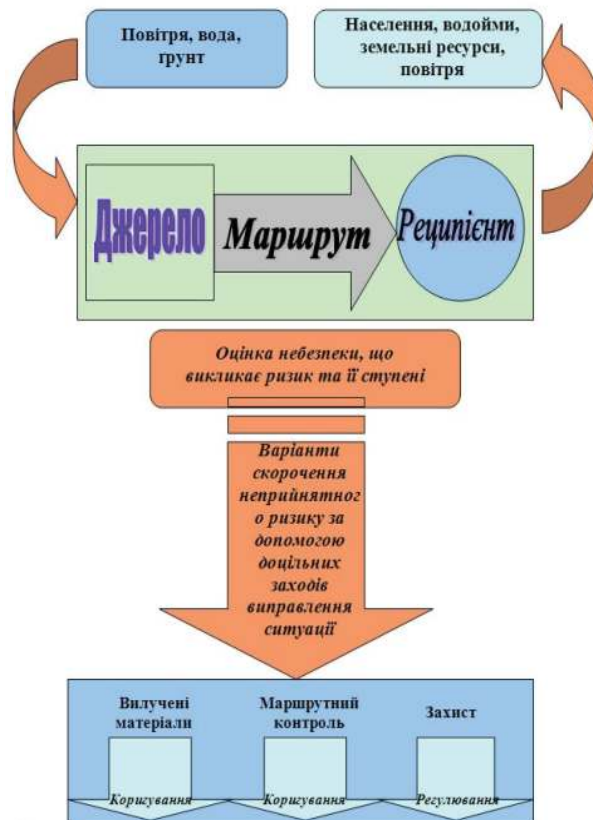
Реальні побічні продукти, поводження з якими потребує концентрації зусиль, є такі, що пов'язані з високими грошовими витратами (показано в таблиці 1) і вони розглядаються як витрати зовнішні (в рамках господарської діяльності). Оскільки немає кількісних показників негативного впливу на довкілля, то в рамках наявної інституційної бази відсутні важелі, за допомогою яких можна було б вимагати заходів для пом'якшення цих впливів. До основних побічних продуктів відносяться: скиди неочищеної шахтної води, шламонакопичувачі збагачувальних фабрик, покинута шахтна інфраструктура після завершення експлуатації шахт, неліквідовані шахтні стовбури, які сприяють викиданню шахтних газів в повітря, викиди газів в атмосферу від пожеж на териконах (займання гірської породи разом з вугіллям), деформація земної поверхні від впливу гірничих робіт та викиди метану у повітря із ліквідованих шахт.

Подолання наслідків, які виникають від впливу побічних продуктів на довкілля покладається на суспільство, і це має негативний вплив на соціально-економічний розвиток. Тому вирішення цієї проблеми потребує цілеспрямованих та скоординованих дій. Щодо зовнішніх витрат, то не обов'язково шахти будуть безпосередньо витрачати кошти, інколи це може бути прибутковою справою, як у випадку відокремлення метану та його застосування для генерації енергії, яке дозволяє скоротити національні потреби в енергії [4]. Додатковий ефект можна отримати від вдосконалення виробничих процесів, наприклад, за рахунок застосування такого обладнання для видобутку вугілля, розміри якого більш технологічно відповідають конкретним геологічним умовам, скорочення транспортних витрат, потреб у землевідведенні та подовження терміну експлуатації териконів.

Рівень та ступінь екологічної небезпеки, що спричинені побічними продуктами (відходами) видобутку вугілля можна визначити, врахувавши кожен із потоків відходів та проаналізувавши рівень їхньої інтенсивності.

### **Результати дослідження та їх обговорення**

В рамках схематичної моделі «джерело–маршрут–реципієнт» (далі – ДМР) (рис. 1) застосуємо ряд оцінок (в балах), що надасть можливість провести аналіз рівня небезпеки.



**Рис. 1.** Схематична модель «джерело–маршрут–реципієнт» (ДМР)

Після проведення аналізу отриманих балів можна провести ранжування у різних класах та одержати безрозмірний напівкількісний показник ризику, яким вже можна буде скористатись для визначення відносної пріоритетності заходів реабілітації.

До уразливих реципієнтів екологічного ризику відносяться місцеві мешканці, місцеве природне довкілля та глобальне довкілля. Класифікація двох перших реципієнтів вказує, що найслабкішими та найбільш уразливими частинами місцевого населення є зазвичай (малі) діти, особи похилого віку, хворі люди та вагітні жінки. Це привертає головну увагу до місць зосередження таких найбільш уразливих осіб (першої категорії): ясла, дитячі садки, школи, інтернати та будинки для осіб похилого віку. Друга категорія включає житлові масиви, що вважаються дуже уразливими до ризику, оскільки певна частина їх мешканців перебуває у цих масивах майже постійно. До третьої категорії належать комерційні та промислові підприємства, де частина місцевого населення перебуває протягом робочого часу. До четвертої категорії належать сільськогосподарські території із невеликою щільністю населення, але де відбувається накопичення небезпечних речовин у харчовому ланцюгу. До п'ятої категорії належать екологічні об'єкти високої цінності, такі як заповідні угіддя вищої категорії (національні або природні парки), важливі місця проживання видів, які знаходяться під загрозою знищення (занесених до Червоної книги IUCN/України), водні або наземні місця проживання корінних видів. А до шостої категорії належать інші природні ресурси, такі як лісові масиви загального користування і ландшафти загалом.

В моделі розглядаються чітко визначені маршрути, що з'єднують джерела небезпечних викидів та експозицію їх надходження за факторами екологічного ризику для уразливих груп населення або для особливо цінних природних ресурсів, які стають вихідними даними для розробки планів реабілітації.

При відсутності надійних даних, оцінку ризику можна проводити у якісному вигляді. Якщо є надійні вихідні дані, то можна застосувати кількісну оцінку екологічного ризику (як, наприклад, у випадку моделі заходів виправлення на основі ризику). Ризик для здоров'я



населення можна пов'язати з небезпечними речовинами, такими як дрібні та пилоподібні часточки, аерозолі, забруднені продукти харчування та питна вода. Кількісна чи якісна оцінка ризику може бути основою для пропозицій щодо комплексу заходів виправлення ситуації. Метою заходів виправлення буде скорочення екологічних ризиків, пов'язаних з відповідними об'єктами до прийнятного рівня, але це означає, що метою заходів виправлення не є відновлення первісного ландшафту.

*Попередня оцінка в рамках підходу до моделі «ДМР»*

Підхід ДМР є базою для оцінки імовірності впливу. Він дозволяє визначити інтенсивність ризиків та впливів вугільного сектору на навколишнє середовище, включаючи як соціальне, так і природне довкілля. Цей вибір обумовлений такими підставами:

а) Підхід до моделі ДМР для оцінки – це найбільш широко розповсюджена методологія, що широко застосовується у промисловому секторі для екологічної оцінки підприємств;

б) модель ДМР – це нескладний інструмент, який можна схематично презентувати у вигляді концептуальних моделей для об'єктів, та застосовувати як в якості загального інструмента (за наявності загальної інформації якісного характеру), так і в якості основи для кількісної методології, такої як методологія оцінки здоров'я населення (заходи виправлення на основі ризику).

В рамках моделі ДМР користуються показниками шахтних скидів, викидів та іншими робочими даними (кількості, концентрації, місця розміщення, тощо) – іншими словами, спочатку визначається потенційне джерело як фактор екологічної небезпеки, викиди якого створюють ризик. Після цього визначають чи існують реципієнти, які мають певну екологічну цінність і є чутливими до впливу ризиків, а далі встановлюють чи пов'язана така чутливість із ризиком та зрештою, визначають чи пов'язані вони між собою. Таким чином, маршрут не обов'язково є фізичним об'єктом, а вводиться як середовище впливу ризиків.

*Кількісний підхід до оцінки поточного стану справ (ПСС)*

Кількісна оцінка ПСС для управління природоохоронною діяльністю має шість аспектів, якими можна скористатись для її визначення. Нижче вони наводяться в вигляді діаграми зв'язків (рис. 2).



**Рис. 2.** Діаграма зв'язків з побічними продуктами вуглевидобутку, які впливають на довкілля

1. «Пуста порода» (терикон) – поточний видобуток пустої породи пов'язаний з технологією видобування вугілля. Хоча раніше, коли вугілля видобували вручну, вміст пустої породи був меншим, механізований видобуток може оптимізувати її кількість, або ж призвести до збільшення кількості пустої породи (рис. 3).

Перелічені елементи прямо залежать від обсягу видобутої пустої породи. Таким

чином, ПСС виражається у вигляді річного видобутку пустої породи, щоб допомогти у визначенні можливих заходів поліпшення ситуації. Кількісні показники вводяться до моделі ПСС. В результаті визначається поточна кількість пустої породи на тону виробленого вугілля. Поліпшення діяльності у цьому секторі можна було б виміряти скороченням обсягу пустої породи на тону вугілля. В якості безпосередніх позитивних ефектів такого поліпшення можна було б вказати скорочення транспортних витрат, частоти та інтенсивності пилового забруднення.



Рис. 3. Діаграма зв'язків на якій відображено поводження з пустою породою

2. «Відкачування води із гірничих виробок шахт» – осушення шахт призводить до скидання великої кількості шахтних вод до природних водойм (рис. 4).



Рис. 4. Елемент діаграми зв'язку, який відображає поводження з шахтною водою

Високий вміст розчинних мінеральних солей може викликати негативний вплив на довкілля, а неконтрольоване скидання води до гідрографічної мережі та штучних відстійників може призвести до підтоплення землі та житлових районів, якщо вони розташовані поблизу. Будь-які спроби регулювати гідродинамічний режим шахти або скоротити кількість шахтної води, яка відкачується можуть допомогти у скороченні цього впливу. Осушення шахт, яке вимірюється кількістю відкачуваної шахтної води на рік, може допомогти визначити можливі заходи поліпшення ситуації. Як і у випадку з пустою породою, при відкачуванні

шахтної води існують елементи, які безпосередньо пов'язані з регулюванням гідродинамічного режиму.

3. «Викиди шахтних газів» – поводження з леткими газами є важливим елементом ПСС. Недостатній контроль за викидами цих газів може призвести до негативних впливів як на довкілля місцевого, так і глобального рівнів, як це показано на сегменті діаграми зв'язків нижче (рис. 5). Хоча виміряти ці викиди досить складно, можна зробити деякі оцінки та пов'язати їх із загальним об'ємом газів, що виділяються з підземних галерей.



Рис. 5. Діаграма зв'язків щодо поводження з викидами шахтних газів.

4. «Шлами збагачення вугілля» – шлам утворюється у процесі підготовки вугілля до ринкового продажу і скидається на землю, останнім часом використовується для вторинної переробки. Ці операції можуть супроводжуватись декількома впливами на довкілля – див. схему (рис. 6) нижче. Поліпшення поводження з цим шламом та скорочення його кількості можна пов'язати із скороченням впливу; таким чином, кількість шламу також є одним із індикаторів для ПСС.



Рис. 6. Діаграма зв'язків на якій відображено поводження зі шламами.

5. «Дегазація шахт – створення енергоресурсів» – кількість газу, яка утилізується для генерації теплової/електричної енергії, пов'язана із безпосереднім позитивним ефектом для довкілля – цей об'єм по відношенню до об'єму дегазації є одним із індикаторів для ПСС (рис. 7). Подальшим поліпшенням утилізації газу можна скористатись як індикатором поліпшення ситуації.

6. «Побутові стоки шахтних підприємств» – зараз скидання побутових стоків шахтних підприємств розглядається як шахтне забруднення, якщо вони скидаються без

очищення до поверхневих водотоків. Але з точки зору видобування вугілля, скидання цих стоків можна розглядати як експлуатаційне питання, разом з іншими екологічними впливами, такими як викиди котелень та неефективних транспортних засобів. В той же час неочищені побутові стоки є серйозною статтею витрат у вигляді платежів та штрафів.



**Рис. 7.** Діаграма зв'язків на якій відображено процес дегазації гірничих виробок.

Таким чином, кількість побутових стоків, які скидаються без очищення до природних водних об'єктів є одним із індикаторів ПСС (рис. 8). Поліпшення цього індикатора (за допомогою стандартного або нетрадиційного очищення стоків) може вказувати на поліпшення ситуації у секторі.



**Рис. 8.** Діаграма зв'язків на якій відображено поведження з побутовими відходами.

Всі елементи моделі ПСС, регулюються поточним фінансуванням яке впливає на рівень виробництва кожної шахти. Цей рівень буде змінюватись в залежності від очікуваної діяльності, даючи на виході індикативні показники у вигляді позитивного чи негативного екологічного ефекту.

#### **Рейтингові оцінки стану забруднення вугільних шахт**

Об'єктивним способом класифікації шахт є проведення аналізу кожної шахти з усіх розглянутих вище точок зору, з оцінкою інтенсивності впливу на довкілля. Проведена класифікація дозволила отримати рейтингову оцінку стану забруднення шахт, але сумарний рейтинг для кожної із шахт каталогу (див. табл.1) просто вказує на загальну оцінку, яка і є засобом класифікації. Загальна рейтингова оцінка стану забруднення шахти – це зважена сума балів для териконів, для обсягу та якості води, що скидається шахтою та для проблем, пов'язаних зі скиданням санітарних стоків (стоки шахтних душових, пралень та їдалень).

**Таблиця 1.** Оцінка небезпеки та її інтенсивності впливу на довкілля (загальний рейтинг >200), проведена для шахт за станом роботи на 2009 р.

Вугільна шахта	Статус	Загальний показник	Терикони (разом)	Скидання шахтної води	Проммайданчик та пов'язані з шахтою об'єкти
"Челюскінців"	експлуатується	858	798	0	60
"Мельникова"	експлуатується	534	468	0	60
"Ізвестій"	експлуатується	476	384	12	80
"Алмазна"	експлуатується	466	400	6	60
"Краснокутська"	експлуатується	370	332	6	32
"Гловайська"	експлуатується	350	296	6	48
"Торецька"	експлуатується	348	276	12	60
"Княгінинська"	експлуатується	320	228	12	80
"1-3 Новгородівська"	експлуатується	316	280	6	30
"Комсомольська"	експлуатується	340	284	12	8
"Хрустальська"	експлуатується	302	210	12	80
"Трудівська"	експлуатується	286	220	6	60
"Свердлова"	експлуатується	280	264	6	10
4-21	експлуатується	268	228	0	40
"Курахівська"	експлуатується	236	204	12	20
"Червоний Партизан»"	експлуатується	235	200	6	20
"Краснолучська"	експлуатується	224	142	12	70
"Південна"	експлуатується	224	176	0	48
"Булавінська"	експлуатується	224	176	0	48
"Центроспілка"	експлуатується	224	168	6	50
"Румянцева"	експлуатується	220	140	0	80
"Новодружська"	експлуатується	220	140	0	80
"Ольховатська"	експлуатується	210	146	0	64
"Харківська"	експлуатується	203	188	6	0

Окремі компоненти сумарної оцінки вказують на джерело найбільшого впливу – іншими словами, якщо найвищий компонент сумарної оцінки пов'язаний із викидами таких газів як метан, то це вказує на необхідність негайного вирішення проблеми викидів метану, а іншими проблемами потрібно буде зайнятись пізніше, згідно з їх пріоритетністю для сектору.

#### **Кількісна оцінка інтенсивності впливу на довкілля.**

Аналіз небезпеки та оцінку ризику було проведено по 97 шахтах. В результаті отримали загальний показник (рейтинг), що вказує на відносну інтенсивність впливу на здоров'я населення та на навколишнє середовище. У таблиці 1 наводяться рейтингові оцінки для тих шахт, для яких ці показники перевищують 200.

Визначений показник вважається критичною точкою поділу між невеликим та більш суттєвим впливом підприємства (шахти) на довкілля. Також дається розбивка компонентів цього показника, яка свідчить, що у більшості випадків інтенсивність впливу пов'язана з пустою породою та поведженням з нею.

Високі рейтингові показники багатьох із цих шахт пов'язані із тим, що на їхній території розташовані терикони, що горять, і знаходяться вони неподалік від житлових масивів. Найвищий показник встановлений для шахти «Челюскінців», оскільки у даному випадку горять терикони на великій площі, а сама шахта розташована на околиці Донецька – міста з великим населенням, на яке ця шахта безпосередньо впливає.



*Визначення відносної пріоритетності ризиків, пов'язаних з реальними впливами на довкілля*

Здійснивши аналіз масштабів та інтенсивності впливів, необхідно визначити відносну пріоритетність неприйнятних ризиків, що викликаються високою імовірністю виникнення факторів небезпеки, які і обумовлюють ці ризики. Крім того, існує необхідність приділити особливу увагу витратам (особливо у випадку гострого дефіциту фінансових ресурсів), які пов'язані із виникненням ризику та із ліквідацією впливів, якщо вони дійсно відбуваються або можуть відбутись. Загалом, максимальна економія коштів і найбільший ефект від інвестицій спостерігаються у тих випадках, коли вони призводять до підвищення ефективності та, відповідно, роблять продукт більш конкурентоздатним.

Відповідно, в якості складової оцінки ризику та визначення відносної пріоритетності розглядалися саме ті елементи вартості, що відповідають всім аспектам утворення відходів. Інші заходи підвищення ефективності виробництва, пов'язані з шахтним обладнанням, більш ефективним використанням енергії, робочої сили та суміжними аспектами.

У даній роботі розглядаються лише ті аспекти, які пов'язані з відходами та побічними продуктами.

У випадку териконів ключові проблеми пов'язані з їхньою стабільністю та ризиком самозаймання. Виїзди на місця показали, що до проблем з териконами призводить проста послідовність подій. Погане облаштування верхньої поверхні терикону призводить до умов, які дозволяють дощовим опадам накопичуватись. Коли води на верхівці накопичується багато, вона стікає донизу, утворюючи промоїни та канали на боках терикону – діаметр деяких може досягати до 3 м. А коли починається сухе спекотне літо, ці промоїни створюють ідеальні умови для проникнення повітря до пустої породи. У комплексі з високою денною температурою це призводить до самозаймання, яке з часом перетворюється у постійне горіння. Застосування простого поверхневого дренажу щонайменше дозволило б локалізувати горіння на обмежених ділянках, не дозволяючи поширюватись.

### **Висновки**

При видобуванні вугілля утворення побічних продуктів, до яких належать відвали пустої породи (терикони), шахтні води, шлами, шахтні гази та побутові стоки, супроводжує поточну діяльність вугільних підприємств і викликає негативний вплив на навколишнє середовище. Тому, в процесі виробництва на шахтах необхідно ефективно використовувати вторинну переробку тих побічних продуктів, які дозволять скоротити експлуатаційні затрати, зменшити вплив на довкілля. Прикладом може бути використання для внутрішнього енергозабезпечення метану – продукту від дегазації шахтного газу, застосування шахтної води для технологічних потреб. Враховуючи те, що шахти є об'єктами підвищеної небезпеки, наведений в статті аналіз масштабів та інтенсивності негативного впливу визначає відносну пріоритетність неприйнятних ризиків, що викликаються високою імовірністю виникнення факторів небезпеки, які і обумовлюють ці ризики. Аналіз індикативних показників діяльності підприємства у вигляді позитивного чи негативного екологічного ефекту дає можливість визначити очікувані результати запланованої організації роботи у вугільному секторі.

1. Добровольський В.В. Екологічний ризик: причинно-наслідкові зв'язки в екосистемі / «Екологія» Наукові праці. Том 132. Випуск 119. – 2010. – С. 6-9.
2. Демиденко А.О. Оцінка факторів екологічного ризику вуглевидобування: організація діяльності при обмеженому фінансуванні / Демиденко А.О., Улицький О.А., Коломієць Н.В. // Матеріали 4-ї наукової конференції «Моніторинг навколишнього природного середовища: науково-методичне, технічне, програмне забезпечення» (22-26.09.2008, Коктебель). – К.: НПП «Екологія Наука Техніка», 2008. – С. 40-42.
3. Федоренко О.І., Бондарь О.І., Кудін А.В. Основи екології: Підручник. – К.: «Знання», 2006. – 280 с.
4. Улицький О.А. Методологічний підхід до монетизації впливів гірничовидобувних робіт на довкілля / Улицький О.А. // «Уголь України»– 2012. – №5 – С. 38-44.

**Улицкий О.А. ОЦЕНКА НЕГАТИВНОГО ВЛИЯНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ  
УГЛЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА СОСТОЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ  
СРЕДЫ**

*Проанализированы параметры схематической модели текущего состояния дел угольного сектора Украины, охарактеризован количественный подход к его определению. Приведены диаграммы связей, где отображено обращение с побочными продуктами угледобычи, которые влияют на окружающую среду. Проведена оценка опасности и анализа риска, принципы планирования мероприятий относительно исправления ситуации.*

**Ylytskyi O.A. ESTIMATION OF NEGATIVE INFLUENCE OF SIDE PRODUCTS FROM  
COAL MINING INDUSTRY ON THE STATE OF ENVIRONMENT**

*Parameters of the schematic model of the current state of the coal sector of Ukraine were analyzed. Quantitative approach to its definition was described. Relations of secondary products from coal mining which effect the environment were investigated. The results of risk assessment and risk analysis, and principles of planning of remedial actions were given.*

**Коніцула Т.Я.**

*Національний авіаційний університет, м. Київ*

## **ВПЛИВ ТЕХНОГЕННИХ І ГЕОЛАНДШАФТНИХ ЧИННИКІВ НА СТАН ДОВКІЛЛЯ ТЕРИТОРІЇ ОКРЕМОГО РАЙОНУ МЕГАПОЛІСА**

*За результатами проведених досліджень визначено особливості впливу техногенних, кліматичних, геоландшафтних та урболандшафтних чинників на стан навколишнього середовища території Шевченківського району м.Києва.*

### **Вступ**

При визначенні стану довкілля території району великого міста (Шевченківський район м. Києва) важливого значення набуває моделювання та оцінювання поширення впливу на нього пріоритетних геоecологічних факторів. З цією метою визначені різноманітні геоecологічні фактори, що характеризують стан довкілля території району великого міста. До них відносяться техногенні, геоландшафтні (кліматичні, геохімічні, ландшафтно-геоморфологічні та ін.), урболандшафтні та соціальні фактори.

До того ж, основна теза геохімії ландшафту визначає, що одне й те ж джерело забруднення навколишнього середовища (завод, автомагістраль і т.п.) на відповідних територіях, при тих чи інших мікрокліматичних та інших ландшафтних умовах по-різному себе проявляє [1]. Тому необхідно визначити можливі шляхи для зменшення негативних наслідків впливу міської агломерації на стан довкілля території району великого міста.

### **Результати дослідження та їх обговорення**

Одним із можливих шляхів регулятивного підходу органів місцевого самоврядування у сфері охорони навколишнього середовища є врахування геоландшафтних, та насамперед, кліматичних умов, які суттєво впливають на перенесення і розсіювання забруднюючих домішок в атмосфері. Найбільший вплив спричиняє режим вітру і температури (температурна стратифікація), опади, тумани, сонячна радіація. Вітер може по-різному впливати на процес розсіювання домішок залежно від типу джерела та характеристики викидів.

Тому передусім цікавить не екологічний стан навколишнього середовища взагалі, а екологічні умови життєдіяльності мешканця великого міста (екологія людини).

Рельєф району – один зі складників довкілля, який у межах суцільної забудови зумовлює неповторні обриси міста та його архітектуру. Рельєф та рельєфоутворюючі породи впливають на процеси, що зумовлюють розвиток довкілля, визначають екологічну ситуацію його території, стан ґрунтів, рослинності та мікрокліматичні показники атмосфери тощо [2,3].

Картографічне відображення висотних відміток рельєфу району визначено чотирма рівнями: понад 190 м над рівнем моря (житлові квартали історичної частини міста вулиці Ярославів Вал та Рейтарська); 190 — 170 м над рівнем моря (трохи нахилений у західному напрямку схил району «Лук'янівка» та Вовча гора – територія житлових кварталів біля вул. Черняхівського); 170 — 150 м над рівнем моря (понижена частина рельєфу – північно-західна частина району «Нивки» та яро-балочний ландшафт – північна частина житлових мікрорайонів «Сирця», «Татарки»); нижче 150 м над рівнем моря (Сирецька та Глибочицька балки, вул. Хрещатик).

За функціональним використанням територія району розділяється на такі зони: селітебну (міська і районна житлова забудова); промислову; рекреаційну (парки, сквери, зелені насадження загального користування, об'єкти природоохоронного фонду, водоймища).

У свою чергу, кожна із зон характеризується своїми особливостями, призначенням, впливом на навколишнє природне середовище та визначає екологічні умови життєдіяльності мешканця великого міста.



Район розміщується у зоні помірного кліматичного поясу з вологою зимою та не спекотним літом. Розчленований рельєф, сприятливий клімат, різноманітна рослинність, річки Либідь, Нивка, джерела, ставки, озера та інші ландшафтні характеристики району зумовлюють, поряд з іншими, переважно антропогенними чинниками, значну відмінність мікрокліматичних особливостей.

Під кліматом будь-якої місцевості (макрокліматом, кліматом ландшафту) розуміють середній стан атмосфери, сукупність погодних явищ і, в сучасній кліматології, нормальну, тобто типову для цього місця, динаміку погоди. Від клімату здебільшого залежить характер ґрунтоутворення, можливість оброблення землі, якість місць існування і навіть загальний ландшафтний баланс території. Але для детального планування місцевих заходів з догляду за ландшафтом знання однієї тільки макрокліматичної обстановки виявляється недостатнім.

У 1959 році Гейдер запровадив поняття «мікроклімат», розуміючи під ним клімат приземного шару повітря заввишки 2 м, з дуже невеликою ділянкою земної поверхні. Відмінності між мікрокліматом і макрокліматом полягають у близькості приземного шару до земної поверхні як нижньої межі атмосфери. Приплив енергії і випромінювання, нагрівання та охолодження атмосфери, випаровування, гальмування вітру, уповільнення турбулентного обміну в результаті тертя об ґрунт – все це відбувається поблизу самої поверхні землі. Тому не дивно, що приземний шар повітря виявляє особливі кліматичні властивості. У результаті на невеликій відстані, у районі, можуть виникати суттєві кліматичні, техногенні та ландшафтно-геохімічні контрасти. Наприклад, в районі Хрещатику йде дощ, тоді як на масиві «Нивки» його нема, світить сонце [4].

Район, як і місто, також можна вважати типовим перетвореним ландшафтом, створеним унаслідок забудови природних ділянок штучними спорудами різної висоти, з'єднаними вулицями та площами [5].

Більше того, на кліматичні умови істотно впливає саме місто, шляхом розсіювання тепла від теплотрас, будинків тощо. Завдяки цьому температура повітря у місті вища, ніж на його околицях, що приводить, у свою чергу, до переміщення повітря у напрямку від периферії до центру, а максимумами спрямовані до районів, зайнятих площами Перемоги, Бессарабською, Софійською, Михайлівською та ін.

Проте в окремих мікрорайонах, більш відкритих і підвищених («Лук'янівка», «Сирець»), вітровий режим може бути таким, як на околицях. Цей потік зумовлює винесення та швидке розсіювання, зміну місце розташування забруднюючих речовин і пояснюється хорошими умовами повітрообміну вдень та надходженням холодного повітря вночі.

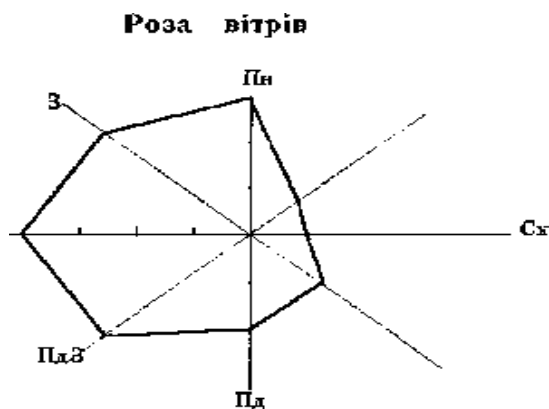
Річний добовий хід відносної вологості обернений до температури повітря. Більш низька температура повітря на околиці зумовлює збільшення відносної вологості у середньому на 2 – 5%, порівняно з центром. Найбільша вологість щороку наприкінці весни. Середньорічна кількість опадів становить 600··700 мм. Переважаючий напрямок вітру влітку – західний та досить частий – південно-східний. Узимку в центральній частині міста (району) переважають північно-західні вітри. Враховуючи розташування району, яке збігається з переважним напрямком провідного повітряного потоку (рисунок), створюються більш сприятливі умови для провітрювання території.

Середньорічні метеодані мережі моніторингу району: кількість днів з опадами – 187; кількість опадів – 630 мм; повторюваність туманів – 2 %; швидкість вітру (0··4 м/с) – 18; штилів – 6.

Велика швидкість вітру у будь-яку годину протягом доби відзначається на вільно забудованих примігстральних вулицях, магістралях, які простягаються з півночі до півдня (вулиці Чорновола, Глибочицька, Олени Теліги, Довженка та ін.). Це сприяє швидкому розсіюванню забруднюючих речовин.

Найменші швидкості вітру відзначаються на рівнинних частинах району із щільною, периметральною забудовою та на непрямолінійних вулицях, засаджених деревами (вулиці Артема, Богдана Хмельницького, Ярославів Вал та ін.).

Геоекологічний стан в сучасному місті переважно формується під впливом взаємодії елементів техногенезу, з одного боку, та біогеоценотичного покриву, з другого. Останній регулює або врівноважує вплив складових техногенезу на довкілля. Площа зелених насаджень району становить 578,94 га. З урахуванням чисельності населення району на одного мешканця припадає в середньому 20 м<sup>2</sup> зелених насаджень. Зелені насадження є природним фактором захисту та нейтралізації негативного техногенного впливу на здоров'я населення, вони впливають на мікроклімат, іонізують повітря, сприяють аерації, захищають від вітрів.



**Рисунок** Провідний повітряний потік в межах розташування району

Виробнича діяльність людини, у свою чергу, також впливає на клімат і особливо, мікроклімат території. Прямий вплив на забруднення повітря в місті чинить напрямок вітру, тому збільшення концентрації домішок спостерігається тоді, коли переважають вітри з боку промислових об'єктів.

Разом з техногенними чинниками на ґрунт (ґрунтоутворення) впливає клімат, рельєф і рослинність. Кліматичні умови, особливо вітер, температура та опади, прискорюють або уповільнюють перебіг фізичних і хімічних процесів щодо забруднення ґрунтів; сприяють інтенсивному хімічному вивітрюванню [4].

У районі значна територія, як вже зазначалося, має кам'яне або асфальтне покриття, що суттєво міняє термічний режим устилаючої поверхні. Основним фактором локалізації зважених у повітрі речовин пилу є рельєф району. З часом пил здувається з високих плоских гіпсометричних рівнів на схили, накопичується у пониженнях частинах або змивається з асфальтного покриття до зливоприймачів.

Останнім часом відмічена тенденція до збільшення кількості опадів. У цілому, за рік у центральних районах міста опадів випадає на 50 мм більше, ніж на околицях, аналогічно збільшилася і тривалість опадів [6]. Тому, при несвоєчасно проведеній підприємствами утилізації накопичених відходів, кліматичні умови будуть сприяти забрудненню підземних ґрунтових вод токсичними речовинами. Слід зауважити, що для правильного вибору виробничого напрямку підприємства необхідно враховувати місцеві екологічні умови.

### **Висновки**

1. За кліматичними умовами м. Києва визначено, що в центрі міста (в центральній частині району) середньорічна швидкість вітру становить 2,7 м/с, за містом – 4,2 м/с. Високий рівень шорсткості поверхні на урбанізованій території суттєво змінює структуру повітряних потоків та призводить до посилення або послаблення швидкості вітру. Тому в центральній частині району, яка включає старе місто зі щільною новою забудовою, не відбувається винесення та швидке розсіювання забруднюючих речовин, що тільки підсилює антропогенне навантаження на довкілля.

2. Наявність територій з різноманітними геоландшафтними, урболандшафтними умовами та різним техногенним забрудненням навколишнього середовища зумовлює утворення на території району екологічно несприятливих зон, і навпаки, зон відносно сприятливого (безпечного) проживання. З урахуванням взаємозв'язку окремих геоecологічних факторів, параметрів змін екологічного стану геологічного середовища та захворюваності населення виконано екологічне зонування району за рівнями екологічної безпеки.
  3. Порівняльна оцінка різних, з геоecологічного погляду, територій району (техногенне забруднення ґрунтів та приземного шару атмосфери, депонуюча здатність елементів рельєфу, мікрокліматичні умови тощо) дозволить стежити за динамікою змін у здоров'ї та стані довкілля і переглядати раціональне їх використання шляхом модельного обґрунтування та проведення природоохоронних заходів.
1. Барановський В.А. Екологічна географія і екологічна картографія. – К. : Фітосоціоцентр, 2001. – 252 с.
  2. Палієнко Е.Т. Рельєф як визначник і розподільник природно-антропогенних потоків речовини і енергії у геодинамічному тілі Києва / Е. Т. Палієнко, Ю. А. Сілецький, В. В. Стецюк // Київ як екологічна система : природа – людина – виробництво – екологія / В. В. Стецюк, С. П. Романчук, Ю. В. Щур [та ін.]. – К., 2003. – Розд. 5. – С. 108–109.
  3. Люта Н.Г. Про необхідність урахування мінливості геохімічних характеристик стану ландшафтів // Зб. наук. праць УкрДГРІ – 2008. – № 2. – С. 13–19.
  4. Давиденко В.А. Ландшафтна екологія. – К. : Лібра, 2007. – 254 с.
  5. Шищенко П.Г., Тищенко П.Г. Принципы и методы ландшафтного анализа в региональном проектировании. – К.: Фотосоціоцентр, 1999. – 284 с.
  6. Стецюк В.В., Романчук С.П., Щур Ю.В. [та ін.]. Клімат та мікроклімат Києва. Давні та сучасні нормальні та аномальні атмосферні і погодні явища // Київ як екологічна система: природа – людина – виробництво – екологія. – К., 2003. – Розд. 6. – С. 147–149.

**Коницула Т.Я. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ И ГЕОЛАНДШАФТНЫХ ФАКТОРОВ НА СОСТОЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ТЕРРИТОРИИ ОТДЕЛЬНОГО РАЙОНА МЕГАПОЛИСА**

На основе результатов проведенных исследований определены особенности влияния техногенных, климатических, геоландшафтных и урболандшафтных факторов на состояние окружающей среды территории Шевченковского района г. Киева.

**Konitsula T.Ya. INFLUENCE OF TECHNOGENIOUS AND GEOLANDSCAPE FACTORS ON ENVIRONMENT THE SEPARATE DISTRICT OF MEGAPOLIS**

On the basis of the conducted investigation, we determined the special features of influence of technogenous, climate, geolandscape and urban landscape factors on the environment of the Shevchenko's district the Kyiv.

## З М І С Т

ПЕРЕДМОВА.....	3
<b>Бондаренко Г.М., Марініч О.В., Колябіна І.Л., Левчук С.Є. ПОРУШЕННЯ РАДІОАКТИВНОЇ РІВНОВАГИ У РЯДІ РОЗПАДУ УРАНУ-238 У ХВОСТОСХОВИЩАХ уранового виробництва.....</b>	<b>4</b>
<b>Осокина Н.П. СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ НАСЕЛЕНИЯ УКРАИНЫ.....</b>	<b>10</b>
<b>Колябіна І.Л., Шабалін Б.Г., Перкатий К.Є. ОЦІНКА КОЕФІЦІЄНТІВ РОЗПОДІЛУ U, PU, NP, AM, CS ТА TC В КРИСТАЛІЧНИХ ПОРОДАХ ПОТЕНЦІЙНИХ ДІЛЯНОК РОЗМІЩЕННЯ ГЕОЛОГІЧНОГО СХОВИЩА В УКРАЇНІ.....</b>	<b>16</b>
<b>Кононенко Л.В., Бондаренко М.Г., Маничев В.И., Власенко В.И. ЕСТЕСТВЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ В ПОЧВАХ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ БУРШТЫНСКОЙ ТЭС.....</b>	<b>27</b>
<b>Бондарь Ю.В., Скворцов В.В., Олександрова Н.В., Кашевич Е.С. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА МАТРИЧНОЙ ДИФфуЗИИ ТРИТИЯ В ОБРАЗЦАХ РАПАКВИПОДОБНОГО ГРАНИТА.....</b>	<b>36</b>
<b>Ярошенко К.К., Бондаренко Г.М. ОПТИМАЛЬНІ УМОВИ ОКИСНЕННЯ ОЗОНОМ ОРГАНІЧНИХ КОМПОНЕНТІВ РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ.....</b>	<b>45</b>
<b>Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Борисова Н.Н. МОНИТОРИНГ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ПРИРОДНЫХ ВОД БАССЕЙНА РЕКИ ДНЕПР (КИЕВ).....</b>	<b>52</b>
<b>Губіна В.Г. ДО ПИТАННЯ КОМПЛЕКСНОГО ВИКОРИСТАННЯ МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ КРИВОРІЗЬКОГО БАСЕЙНУ.....</b>	<b>64</b>
<b>Розко А.Н., Федоренко Ю.Г., Туронок О.Ч., Дяченко Е.В., Фомина Т. В. ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ВЫМЫВАНИЕ (ВЫНОС) МОНОМЕРОВ ИЗ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ.....</b>	<b>77</b>
<b>Федоренко Ю.Г., Задвернюк Г.П., Павлишин Г.П. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ.....</b>	<b>83</b>
<b>Бойченко С.Г. БЕРИЛЛИЙ-10 КАК ИНДИКАТОР ДОЛГОПЕРИОДНЫХ КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ И ПРИЗЕМНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПОСЛЕДНЕМ ТЫСЯЧЕЛЕТИИ.....</b>	<b>88</b>
<b>Самчук А.І., Загнітко В.М., Огар Т.В., Попенко Е.С. МІКРОЕЛЕМЕНТИ У ВОДОРОСТЯХ АКВАТОРІЇ ЧОРНОГО МОРЯ.....</b>	<b>97</b>
<b>Улицький О.А. ОЦІНКА НЕГАТИВНОГО ВПЛИВУ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ВУГЛЕВИДОБУВНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ НА СТАН ДОВКІЛЛЯ.....</b>	<b>103</b>
<b>Коніцула Т.Я. ВПЛИВ ТЕХНОГЕННИХ І ГЕОЛАНДШАФТНИХ ЧИННИКІВ НА СТАН ДОВКІЛЛЯ ТЕРИТОРІЇ ОКРЕМОГО РАЙОНУ МЕГАПОЛІСА.....</b>	<b>112</b>

**Правила для авторів**  
**Збірника наукових праць ІГНС НАН України**

1. Редколегія Збірника приймає для публікації наукові статті, що містять оригінальну та актуальну інформацію за тематикою інституту і відповідають вимогам ВАК України щодо змісту викладення результатів наукових досліджень. Наукова стаття містить виклад проміжних або кінцевих результатів наукового дослідження, висвітлює конкретне окреме питання за темою наукової роботи, фіксує науковий пріоритет автора, робить її матеріал надбанням фахівців.
2. Подані для публікації статті повинні складатись з таких структурних елементів: вступ (визначення проблеми в загальному вигляді, короткий аналіз останніх досягнень в досліджуваній галузі, невирішені питання, мета роботи і постановка задачі); об'єкти і методи досліджень; результати та їх обговорення; висновки; список посилань
3. Матеріали, оптимальним обсягом 6...12 сторінок (0,5-0,7 друк. арк., ілюстрації в тому числі) надсилаються у надрукованому вигляді (1 примірник) та на електронному носії українською або російською мовами у вигляді документу Microsoft Word 98, набраному у кириличному шрифті Times New Roman без переносу слів. Розмір шрифту 12, вигляд звичайний, інтервал між рядками одинарний, вирівнювання по ширині, абзацний відступ 1,25 см на аркушах формату А4. Параметри сторінки: поля вгорі – 2см, внизу – 2,5см, ліворуч – 2,0см, праворуч – 2,0 см.
4. Вихідні дані статті подаються у такій послідовності: індекс УДК звичайним шрифтом, розміром 14, з вирівнюванням по лівому краю; прізвища авторів з ініціалами позаду – напівжирний шрифт 12; назва установи – 11 шрифт звичайний курсив; назва статті – напівжирний шрифт 12, всі букви прописні. Назва статті повинна стисло відбивати її головну ідею, думку і має бути якомога коротшою.
5. До статті додається реферат українською, російською та англійською мовами на окремому аркуші обсягом не більше 0,5 сторінки з перекладом прізвищ авторів і назви статті. Прізвища авторів з ініціалами позаду – напівжирний шрифт 12; назва статті – звичайний шрифт 12, всі букви прописні; текст реферату – шрифт звичайний курсив 11.
6. Вихідні дані відокремлюються одне від одного та від основного тексту вільними рядками. В кінці статті мусять бути підписи авторів, адреса та телефони для зв'язку, дата надходження до редакції.
7. Ілюстрації (графіки та схеми), що подаються в чорно-білому варіанті, повинні бути лаконічними та сприйнятливими для читача. Вони вставляються в текст статті приблизно в місці посилання на них, як об'єкти у графічному форматі, і відокремлюються від тексту вільними рядками. Підписи до рисунків не повинні бути включені в графічний об'єкт, вони подаються нижче у вигляді тексту звичайним шрифтом розміром 12.
8. Список літературних посилань подається після тексту статті за порядком посилань у тексті, які позначаються в ньому цифрами у квадратних дужках. Посилатися можна лише на опубліковані роботи.
9. Одиниці вимірювання повинні подаватися в системі СІ. Скорочення вживаються загально прийняті. Спеціальні скорочення розшифровуються при першому наведенні у статті.
10. До статті авторів з інших установ повинен додаватись акт експертизи даної установи щодо можливості відкритої публікації поданих матеріалів.
11. Матеріали у поданому надрукованому варіанті мають ілюструвати бажаний авторами вигляд статті, що буде враховуватись під час верстки збірника. Редколегія залишає за собою право вносити редакторські зміни у матеріал статей без узгодження з авторами за умови збереження змісту.

*Редколегія*

Збірник наукових праць  
Інституту геохімії навколишнього середовища  
випуск 21

Сборник научных трудов  
Института геохимии окружающей среды  
выпуск 21

Collected papers  
Institute of Environmental Geochemistry  
Issue 21

Комп'ютерна верстка макету та дизайн обложки Дікарев О.О.

Підписано до друку 30.11 2012 р. Формат 60x84 1/8.  
Ум. Друк аркушів 13,72. Тираж 300 пр. Замовлення № 0987

Друк ТОВ «ІНТЕРСЕРВІС»  
м. Київ, вул. Бориспільська, 9  
Свідотство серія ДК № 3534 від 24.07.2009 р.