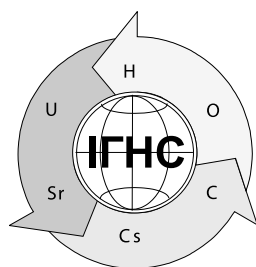


Національна академія наук України

**Міністерство України з питань надзвичайних ситуацій
та у справах захисту населення від наслідків
Чорнобильської катастрофи**



**Збірник наукових праць
Інституту геохімії навколишнього середовища
випуск 19**

**Сборник научных трудов
Института геохимии окружающей среды
выпуск 19**

**Collected papers
Institute of Environmental Geochemistry
Issue 19**

Київ-2011

УДК [550.42:621.039](066)

Збірник наукових праць / Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2011. – вип.19. – 170 с.

Збірник присвячений 25-річчю з дня Чорнобильської катастрофи. Крім статей, що стосуються проблем зони впливу ЧАЕС, в ньому представлені роботи з досліджень техногенного впливу на об'єкти навколишнього середовища, поводження з радіоактивними відходами, динаміки виносу природних радіонуклідів з хвостосховищ відходів переробки уранової руди, фракціонування тріади ізотопів водню, застосування нових біотехнологій для відновлення лісів. Визначено та обґрунтовано методологічні підходи розробки програми комплексних досліджень для можливості створення безпечного геологічного сховища радіоактивних відходів.

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

Сборник посвящен 25-летию со дня Чернобыльской катастрофы. Кроме статей, касающихся проблем зоны влияния ЧАЭС, в нем представлены работы по исследованиям техногенного влияния на объекты окружающей среды, обращения с радиоактивными отходами, динамики выноса природных радионуклидов из хвостохранилищ отходов переработки урановой руды, фракционирования триады изотопов водорода, применения новых биотехнологий для восстановления лесов. Определены и обоснованы методологические подходы разработки программы комплексных исследований для возможности создания безопасного геологического хранилища радиоактивных отходов.

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

The collection of papers is dedicated to the 25th anniversary of the Chornobyl accident. Besides the articles on the problems connected with the Exclusion Zone, it contains papers dealing with studies of technogenic influence on the environmental objects, radioactive waste management, dynamics of natural radionuclides transfer from uranium ore processing tailing dumps, fractionation of the hydrogen isotopes triad, application of new biotechnologies for forest recultivation. A methodological approach for development of the comprehensive site investigation program for safety case development at the geological disposal of radioactive waste was defined and justified.

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)

В.Б. Коваль, доктор геолого-мінералогічних наук

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Белєвцев Р.Я., член-кор. НАН України, доктор геол.-мін. наук; **Куліш Є.О.**, академік НАН України та член-кор. РАН, доктор геол.-мін. наук; **Горлицький Б.О.**, доктор геол.-мін. наук; **Семененко В.П.**, доктор геол.-мін. наук; **Ярошук М.О.**, доктор геол.-мін. наук; **Долін В.В.**, доктор геол. наук; **Лисиченко Г.В.**, член-кор. НАН України, доктор техн. наук; **Забулонов Ю.Л.**, доктор техн. наук; **Чумаченко С.М.**, доктор техн. наук; **Пампуро В.І.**, доктор техн. наук; **Демченко Л.В.**, кандидат фіз.-мат. наук (відповідальний секретар);

Друкується за постановою Вченої ради ІГНС
Свідоцтво про державну реєстрацію: КВ № 6104 від 24. 04. 2004 р.
© Інститут геохімії навколишнього середовища

ПЕРЕДМОВА

З наближенням дати 26 квітня в пам'яті кожного із нас висвітлюються спогади про весну 1986 року, коли весь світ здригнувся від звістки, що на Чорнобильській АЕС вибухнув ядерний реактор. Минає вже 25 років від тієї зловісної події. Вже стали дорослими діти, які народилися в ту годину, вже стали пенсіонерами ті ліквідатори, які залишилися живими. Але відлуння того часу ще до сих пір шматує серця людей, що безпосередньо приймали участь у ліквідації наслідків аварії і ніколи не забудуть імена тих, хто був поруч з ними, але не дожив до сьогоднішнього дня.

Але на сьогодні виписалась ще одна чорна сторінка в історії ядерних катастроф. 11 березня 2011 року, напередодні 25-річчя від дня чорнобильського вибуху, сталася нова техногенна аварія, яку назвали Японським Чорнобилем. Стихійне лихо у вигляді потужного землетрусу і 10 м цунамі обрушилось на острів Хонсю, що вивело з ладу систему охолодження ядерних реакторів Фукусіма-1, розташованих на узбережжі, та спричинило викиди і розповсюдження летючих радіоактивних речовин. В силу різної будови реакторів Фукусіми і Чорнобиля спостерігається різний характер радіаційного забруднення навколишнього середовища. Японський уряд і спеціалісти з атомної енергетики докладають всіх зусиль щоб уникнути масового опромінення населення і співробітників АЕС. З деякою упевненістю можна вважати, що чорнобильський досвід з ліквідації наслідків радіаційної аварії може бути корисним при прийнятті урядових рішень в Японії. Слід віддати пошану пожежникам і пілотам вертольотів, які ціною власного здоров'я і життя рятували своїх співвітчизників в Японії, так само як українські гасили вогонь у 4 енергоблоці ЧАЕС в умовах смертельної небезпеки. Причина аварії як на ЧАЕС, так і на Фукусімі є одна – людський фактор. В Японії, із-за непередуманих до кінця рішень щодо захищеності від цунамі, АЕС споруджена на ризикованій території, що може піддаватись руйнівній силі. На 4-тому енергоблоці ЧАЕС аварія сталася внаслідок помилки персоналу при проведенні експерименту.

При всій економічній вигідності атомної енергетики, АЕС є потенційно небезпечними об'єктами і завжди існує ризик як від антропогенного, так і природного чинників, що змушує фахівців і надалі удосконалювати систему безпеки АЕС, а людство замислитись в пошуках альтернативних і одночасно економічно ефективних джерел енергозабезпечення.

Від 26 квітня 1986 року Чорнобильська катастрофа віддалилась на 25 років. Залишилися далеко позаду перші післяаварійні тижні й місяці, коли в умовах жорсткого цейтноту і небезпеки для життя здійснювались контрзаходи як натурні експерименти, матеріалом яких часто були люди, а ефективність цих заходів (або неефективність) вже поспіль констатувалась науковими дослідженнями. Звичайно зараз, з висоти чверті століття, можна сказати, що багато масштабних заходів по ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи були непотрібними і навіть шкідливими. Такі, наприклад, як будівництво більше сотні гребель і дамб на малих річках Зони відчуження, що призвело до заболочення і загибелі лісів вже у 1988 році. Так що подальша ліквідація цих споруд не змогла виправити стану загубленої природи. А кліноптилоліт, доставлений літаками з Кавказу, залишається вічним нагадуванням про те, що квапливість і непередуманість приносять великі збитки. Таких прикладів можна навести безліч. Проведення дезактивації силами військ хімзахисту коштувало 500 млн. крб., а будівництво м. Славутич обійшлося в 490 млн. крб. Але найбільш за все шкода не грошей, а втрат людського життя. Чорнобиль штампував ліквідаторів, їх чисельність становила понад 600 тисяч, з яких може добра половина залишилась живими. Ближче до осені 1986 р. до робіт по дезактивації в Зоні відчуження стали залучати всіх бажаних, так званих «партизанів», спокуючи високими заробітками. Люди йшли за власним бажанням не тільки за гроші, хоча таких вистачало, а й керуючись почуттям професійної відповідальності за свою справу, яка може бути корисною в умовах загрозованої небезпеки.

Невідкладні дезактиваційні роботи на ЧАЕС проводились для того, щоб створити безпечні умови для персоналу, який обслуговував три перших діючі енергоблоки. І тим більше невиправданим виглядало політичне рішення про дострокове зупинення діючих реакторів, які за своїми експлуатаційними характеристиками могли б успішно

продовжувати свою роботу багато років. Держава замість здобутої електроенергії одержала затратну проблему виведення ЧАЕС з експлуатації.

Безпосередня участь українських вчених, в тому числі наших співробітників, в дослідженнях по мінімізації наслідків від радіаційного забруднення територій, моніторингу міграції радіонуклідів в об'єктах наземних екосистем після Чорнобильської аварії дозволила спрогнозувати зміни радіаційного стану і його вплив на навколишнє середовище, тим самим на здоров'я людей.

В основу прогнозування радіоекологічного стану екосистем та еколого-геохімічного картування забруднених територій покладено геохімічну концепцію формоутворення техногенних радіонуклідів, відповідно до якої процеси водної міграції токсикантів протікають синхронно з їх трансформацією в ґрунтах. Це наукове досягнення — результат багаторічної, кропіткої праці — дослідження тисяч проб ґрунту, води і рослинності.

Результати еколого-геохімічних досліджень у Чорнобильській зоні відчуження дозволяють зробити висновок, що еволюційний стан природно-техногенних систем спрямований на самоочищення, на досягнення динамічної рівноваги, що обумовлюється стабільністю біогеохімічних потоків і незначною кількістю техногенного речовини, залученої до біогеохімічних циклів. Одночасне забруднення наземних і водних екосистем на великій території внаслідок Чорнобильської катастрофи створило граничні умови для розробки фундаментальних положень геохімії техногенезу, які викладено в передовій статті цього збірника.

Без антропогенного втручання природа Зони відчуження відновлюється і розвивається за еволюційними законами релаксації після техногенного навантаження і навіть згодом може перетворитися в туристичну зону.

В науковому аспекті Чорнобильська Зона відчуження стала не тільки унікальним полігоном для експериментальних досліджень, але і епіцентром радіаційної небезпеки, де зосереджено безліч відходів, а основну загрозу несе об'єкт «Укриття». Бетонна споруда над зруйнованим реактором під назвою «Саркофаг» у той час стала захисним інженерним бар'єром на шляху розповсюдження радіоактивності. Нажаль гарантійний термін об'єкту «Укриття» складає 30 років і це створює серйозну екологічну небезпеку.

Відповідно до затвердженої Стратегії перетворення об'єкту «Укриття» на екологічно безпечну систему паливовмісні матеріали (ПВМ) та інші довгоіснуючі РАВ мають бути вилучені з нього та видалені до геологічного сховища. Державне політичне рішення щодо термінів і місця спорудження геологічного сховища на сьогодні ще не прийнято. Згідно Стратегії поводження з радіоактивними відходами в Україні, схваленої Кабінетом Міністрів України у 2009 році, геологічне сховище передбачається спорудити до 2047 року. До того часу об'єкт «Укриття», за визначеним йому статусом, виконуватиме функцію тимчасового сховища неорганізованих РАВ.

За Планом здійснення заходів на об'єкті «Укриття» (ОУ) у даний час виконуються роботи першого етапу перетворення ОУ на екологічно безпечну систему — зі стабілізації конструкцій ОУ; другого етапу — зі спорудження нового безпечного конфайнменту (НБК) та підготовки до вилучення ПВМ. У процесі проведення цих робіт на території ОУ значні обсяги РАВ, що локалізовані або розосереджені у техногенному шарі ґрунту, мають бути оброблені та переміщені до сховищ різних типів.

Напрошується необхідність заострити увагу на тому, що із завершенням будівництва НБК постануть нові проблеми поводження з РАВ. У процесі експлуатації НБК конструкції останнього, у зв'язку з їхнім постійним забрудненням, потребуватимуть регулярної дезактивації, що призведе до виникнення великих об'ємів рідких РАВ. Значні обсяги РАВ виникатимуть внаслідок штатних ремонтних робіт. Особливо гострою буде проблема поводження з РАВ, яка виникне при радіаційній аварії внаслідок вірогідного руйнування конструкцій ОУ, що власне є основною мотивацією спорудження НБК. Ліквідація можливої аварії, в тому числі виконання робіт з дезактивації та поводження з РАВ, у замкненому просторі виглядає складною проблемою — як у технологічному плані, так і в плані радіологічної безпеки персоналу.

Не менш серйозними проблемами поводження з РАВ у процесі перетворення ОУ в безпечну систему будуть ті, що безпосередньо стосуються вилучення ПВМ та інших РАВ із

ОУ. Проектом НБК не передбачено ані достатнього простору, ані достатнього запасу міцності його конструкцій для розміщення технологічного обладнання. Очевидно, що НБК виконуватиме функцію захисту ОУ від зовнішнього впливу, як і функцію захисту довкілля від радіаційного впливу, лише на першому і другому етапах перетворення ОУ. Наявність НБК буде практично непереборною перешкодою здійсненню третього етапу за прийнятої стратегії перетворення ОУ, що передбачає вилучення з нього ПВМ та інших довго існуючих РАВ.

Таким чином назріла необхідність не лише більш глибокої розробки питань на всіх етапах робіт на ОУ, а й вдосконалення самої стратегії перетворення ОУ, з передбачуваною можливістю використання альтернативних варіантів перетворення ОУ на основі всебічного техніко-економічного аналізу запропонованих проектів. Зокрема заслуговують уваги варіанти перетворення ОУ на поверхневе довготермінове сховище довгоіснуючих РАВ (проект «Моноліт»), або на екологічно безпечне геологічне сховище шляхом контрольованого переміщення його у глибокі геологічні утворення та інші.

Тому на даний час основною проблемою для України є поводження з радіоактивними відходами різного ступеня небезпеки (не тільки чорнобильського походження) та їх захоронення у глибокі геологічні формації. Над цією проблемою також успішно працюють наші вчені.

Цей збірник наукових праць присвячується 25-річчю дати Чорнобильської катастрофи. В ньому представлено і спогади про події минулих років, і наукові досягнення фундаментального характеру на основі робіт чорнобильської тематики, і роботи молодих вчених, які тільки починають свій творчий шлях в науці, спрямовуючи свої зусилля на дослідження щодо екологічної безпеки.

Е.В. СОБОТОВИЧ

ЧОРНОБИЛЬ, ЯКИМ МИ ЙОГО ПАМ'ЯТАЄМО

Колегам і друзям,
чий життя поглинув
ядерний смерч Чорнобиля,
присвячується

За матеріалами спогадів і наукових праць Е.В. Собоновича, Г.В. Лисиченка, Г.М. Бондаренка, І.В. Садолька та інших співробітників Інституту геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України, а також власних.

Минає двадцять п'ять років з тієї страшної ночі з 25 на 26 квітня 1986 р., яка розділила наше життя на до і після. Глобальна за своїми масштабами та наслідками Чорнобильська катастрофа стала суворим попередженням людству та показала необхідність виключно відповідального поводження з будь-якими потенційно небезпечними технологіями, що використовують ядерну енергію. Ця катастрофа, що не має аналогів у світовій практиці, призвела до забруднення техногенними радіонуклідами більш як 1 млн. км² території Земної кулі, в тому числі близько 42 тис км² в Україні та створила унікальну можливість для дослідження поведінки радіонуклідів практично в усіх типах наземних екосистем.

На початок 1986 року Інститут геохімії та фізики мінералів АН УРСР (зараз це два інститути — Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України та Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України) був однією з вельми дієвих складових частин Української Академії наук, провідним центром геохімічної науки України. За станом на травень 1986 р. в Інституті працювало 855 співробітників: у тому числі у відділенні металогенії — 181, дослідному підприємстві — 232. В Інституті було 16 наукових відділів та одна структурна лабораторія, у Відділенні металогенії — 9 наукових відділів, де працювали 20 док-торів наук та 91 кандидат наук.

Напередодні

Довгий час програми розвитку атомної енергетики були з грифом «таємно». У зв'язку з цим вони широко не обговорювались серед науковців, а їх доцільність та обґрунтованість не завжди відповідали завданням екологічної і радіаційної безпеки тих територій, де планувалося розмістити відповідні атомні об'єкти. Часто вибір місць (майданчиків) для розміщення АЕС диктувався з «Центру» без врахування особливостей природних умов та екологічних можливостей регіону, а проектувальникам ставилося завдання обґрунтувати можливість їх будівництва і експлуатації, пристосовавши саме до цих несприятливих природних умов.

Роботи щодо впливу ядерної енергетики на навколишнє середовище було розпочато фахівцями Інституту задовго до Чорнобильської катастрофи. З 1976 р. виконувався договір з Технічним управлінням Міністерства енергетики УРСР (№ 27 від 08.12.1975 року) за темою «Розробка ізотопних методів визначення ступеню ізольованості підземних водоносних горизонтів, що проектуються для захоронення промстоків у районі Чорнобильської АЕС» (керівник розробки — Е.В. Собонович, відповідальні виконавці — Г.М. Бондаренко та С.П. Ольштинський, виконавці — співробітники ІГФМ та ДП ІГФМ АН УРСР — І.С. Гудзенко, В.М. Єременко, М.М. Ковалюх, [М.Г. Костюченко], Л.В. Петренко та ін.). Цією роботою нами започатковано вивчення деяких методів визначення вмісту органічної речовини та ряду ізотопів, зокрема, гелію, радону, ⁹⁰Sr, ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs, радіовуглецю та його стабільних ізотопів, у підземних водах.

За рік експлуатації ЧАЕС збиралося на переробку понад 200 тис. м³ рідких радіоактивних відходів. Було підраховано, що за 4 – 6 років роботи атомної станції проектні ємності сховищ будуть заповнені. Отож головною нашою задачею поставало вирішення проблеми можливого захоронення промислових радіоактивних відходів у підземні

водоносні горизонти. Сприятливі умови для цього проекту мали б великий економічний ефект.

Роботи з відбирання проб поверхневих та підземних вод проводились не тільки в санітарній зоні ЧАЕС, але й за її межами, аналітичні роботи виконувались в лабораторіях ІГФМ АН УРСР. Для реалізації програми досліджень була сконструйована та виготовлена спеціальна апаратура та пристрої як для відбирання проб і їх первинної обробки в експедиційних умовах так і для проведення аналітичних робіт в стаціонарних лабораторних умовах.

Подальше розроблення цієї теми привело, по-перше, до вдосконалення методики використання ізотопно-геохімічних методів у вивченні взаємозв'язку поверхневих та підземних вод, підземних водоносних горизонтів між собою, генезису підземних вод, їх масо-перенесення, а по-друге — допомагало вирішувати проблеми можливостей захоронення рідких радіоактивних відходів у підземні водоносні пласти-колектори. Окрім того стало зрозумілим, що при узагальненні результатів, підготовці висновків та прогнозів за такими дослідними роботами обов'язково потрібно враховувати стан гідрогеологічної структури району обстеження, наявність тектонічних розломів та можливість виникнення неотектонічних процесів, достеменне знання розташування зон розвантаження підземних вод того чи іншого горизонту, час транзиту цих вод, а пізніше і низку соціальних питань.

Остаточне рішення щодо використання підземних водоносних горизонтів в районі Чорнобильської АЕС з такою метою (захоронення рідких радіоактивних відходів) було негативним.

Розроблений у ті роки співробітниками інституту ізотопно-геохімічний метод оцінки ступеню ізольованості підземних водоносних горизонтів у подальшому дав можливість провести необхідні дослідження в районах спорудження та експлуатації об'єктів атомної енергетики колишнього СРСР (Ігналінська, Ленінградська, Новомосковська, Рівненська, Хмельницька атомні станції, Красноярський край). Отримані результати мали неабиякий вплив на прийняття управлінських рішень.

У 1982 — 83 роках ми знову отримали можливість попрацювати з матеріалом, що мав безпосереднє відношення щодо роботи Чорнобильської АЕС. За гарантійними листами (був такий вид виконання договірних робіт) від експедиції «Кіровгеологія» ми визначали вміст ^{90}Sr та ^{137}Cs у пробах об'єктів навколишнього середовища. Безпосередньо ці роботи виконувались на базі Лабораторії ядерно-фізичного аналізу ДП ІГФМ АН УРСР (відповідальний виконавець І.В. Садолько, виконавці — О.Р. Хоменко, І.О. Прима, В.С. Морозов, Ю.О. Желдаков, В.Я. Гоженко).

Наші співробітники не брали участі у пробовідбиранні. Замовник надавав проби снігу, води, інколи ґрунту. Їхня індексація мала цифрові позначки і тільки де-не-де могли промайнути назви населених пунктів — Беньовка, Страхолісся, Залісся... Отже ми могли тільки здогадуватись, що наша робота має якийсь стосунок до проблем роботи ЧАЕС.

Більшість з отриманих результатів були на рівні фонових, але в деяких пробах концентрація радіонуклідів перевищувала фонову у 5 — 20 разів. Інтерпретація даних досліджень та доповідь з виконання робіт були проведені замовником без участі фахівців нашого інституту. Значно пізніше ми дізнались, що виконували аналітичні роботи з пробами, які відбирались після так званих «нештатних викидів» Чорнобильської АЕС.

У 1984 — 1987 рр. за постановою ДКНТ РМ СРСР та розпорядженням Президії АН УРСР під керівництвом доктора геол.-мін. наук Е.В. Соботовича виконувалась робота за темою «Розроблення методів комплексної оцінки геологічних критеріїв та природоохоронних показників для оптимального розміщення та експлуатації об'єктів атомної енергетики: природоохоронні заходи». Особлива увага у цій розробці приділялася дослідженню розподілу техногенних ізотопів ^{90}Sr та ^{137}Cs , на основі якого встановлено рівні регіонального фону та ідентифіковано джерела забруднення.

Чорнобильська катастрофа не була несподіванкою для українських вчених. Е.В. Соботович разом з В.М. Шестопаповим, Є.О. Яковлевим, Г.В. Лисиченком та ін. в березні 1986 р. робив доповідь на засіданні Відділення наук про Землю АН УРСР за темою «Оцінка вірогідності катастрофи на Українських АЕС», де йшлося про можливість крупномасштабної аварії на першому блоці ЧАЕС. Тоді присутні члени Відділення агресивно

сприйняли цю доповідь і заборонили публікувати її висновки. На жаль, доповідачі помилилися лише блоком... А на початку травня академік-секретар відділення наук про Землю А.В. Чекунов просив пробачення за свої різкі слова.

Ядерний смерч.

Чорнобильська епоха для інституту та багатьох його фахівців почалась вже з перших відомостей «ворожих голосів» про аварію на ЧАЕС. З перших днів після катастрофи фахівці відділу ядерної геохімії та космохімії Інституту геохімії та фізики мінералів АН УРСР під керівництвом проф. Е.В. Соботовича брали участь у ліквідації її наслідків. На базі цього відділу в 1991 р. створено Відділення радіогеохімії навколишнього середовища, яке в 1996 р. перетворено в Державний науковий центр, а в 2001 — в Інститут геохімії навколишнього середовища, очолюваний академіком НАН України Е.В. Соботовичем.

Вже 28 квітня в Інституті під керівництвом завідувача лабораторії ядерно-фізичного аналізу І.В. Садолька було організовано службу моніторингу радіоактивного фону на території інституту та вздовж проспекту Палладіна. На той час у секторі металогенії нашого інституту було близько 40 сучасних (на той час) геологічних радіометрів СРП, у більшості з яких була максимальна шкала вимірювання 3 мР/год. По проспекту Палладіна безперервним потоком рухався транспорт із радіоактивно забруднених місць. Там, а також в окремих міс-цях на дахах і балконах будинків радіоактивний фон сягав 5 — 10 мР/год. Відділ ядерної геохімії і космохімії був обладнаний відповідною радіоізотопною технікою, ізотопний блок працював за 2-м класом.

Пізніше до території моніторингу ввійшли ставки та лісові угіддя, що межують з житловими масивами Святошин та Ново-Біличі, а також майданчики шкіл та дитсадків Академ-містечка. Спостереження велися цілодобово. Дані вимірювань приладами СРП та ДП-5В через кожні три години повідомлялися черговому Київського міськвиконкому. У перші дні після аварії радіаційний фон тримався близько 3 мР/год. (3000 мкР/год.), а на початку травня, коли подув північний вітер, сягав 10 мР/год. Очевидно, що результати вимірювань не дозволялося розголошувати. Майже щодня ізотопний блок відвідували люди з «червоними книжечками». Саме тоді прозвучала крилата фраза Ігоря Садолька «Фон упав до нуля і продовжує падати...»

Згодом, десь наприкінці травня, всі чутливі радіометри Інститут передав міській владі для організації радіологічного контролю на базарах, молокозаводах, вокзалі тощо. Цивільна оборона, незважаючи на солідний офіс, масу генералів, широку інфраструктуру від радіометристів до рятувальників, практично не мала подібних пристроїв, а кілька армійських ДП-5 були занадто грубими і призначались для вимірювання високих радіаційних полів на випадок атомної війни. Місто і забруднені області забезпечили радіометричними пристроями, в основному три відомства: Міністерство геології України, Мінсередмаш СРСР та АН УРСР (Інститут ядерних досліджень та Інститут геохімії і фізики мінералів).

Для проф. Е.В. Соботовича Чорнобильська катастрофа почалася у межиріччі Дніпра і Прип'яті, де він відпочивав із сім'єю на дачі у Нижніх Жарах, близько 12 км від Чорнобиля. Емлен Володимирович згадує: «28-го квітня по селу поповзли чутки, що на ЧАЕС сталася пожежа. Офіційне радіо передало, що пожежу локалізовано, радіаційна обстановка є безпечною для жителів м. Прип'ять (і це вже після евакуації!). 29-го від «ворожого голосу» ми дізнались про масштаби катастрофи і 30-го виїхали до Києва. Очікували паром через р. Прип'ять години три, спостерігали дим над ЧАЕС. На березі сидів молодий солдат з дозиметром. Чорна піна, що прибилась до берега, «світила» до 5 Р/год. Поряд у кушах, за свідомством цього дозиметриста, була «дурниця» — всього 50 — 70 мР/год. На мою пропозицію відійти від краю води дисциплінований солдат сказав, що йому наказали сидіти тут 2 год. і робити заміри. Ніяких записів він, однак, не робив. Я терміново загнав своє сімейство у машину. У Чорнобилі повним ходом йшла підготовка до першотравневих святкувань. В Іванкові мене зупинив міліціонер, ввічливо попросив помити машину на пункті дезактивації і показав де він знаходиться. Там із шлангу помили машину зверху і побажали щасливої дороги.

Приїхавши до Києва, я перевдягнувся і, не гаючись, поїхав на роботу. Виявилось, що я сам (у чистому одязі) «свічусь» у 20 мР/год., незалежно від частини тіла, а машина «світить» від 20 до 40 мР/год.».

У ці дні Президія академії наук, як і весь уряд працювали цілодобово. Вже 3 травня 1986 р. під керівництвом академіків НАН України В.І. Трефілова, В.Г. Бар'яхтара і В.П. Кухаря було створено Постійно діючу комісію НАН України з питань ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи. У кабінеті Щербицького проводилися безкінечні консультації, наради. Головним лишалось питання: чи евакуювати Київ? Беззмінний голова Держкомгідромету СРСР академік Ю.А. Израель у своїй доповіді на конференції «Радіоактивність при ядерних вибухах та аваріях» у грудні 2005 р. «розсекретив» документ, підписаний ним та академіком Л.А. Ільїним у кінці квітня. За його словами цей папір було надруковано в єдиному примірнику, який зберігався в особистому сейфі Щербицького. У ньому вельмиповажні російські академіки заборонили евакуацію населення Києва, у тому числі й дітей. А 1 травня, коли вітер з Чорнобиля подув на Київ, люди вийшли на демонстрацію, а по тому в перших числах травня у Києві було проведено міжнародну велогонку...



Рис. 1. Співробітники Інституту у складі експедиції на т/х «Каштан-11»: нач. експ. І.В. Садолько (крайній зліва), М.Г. Костюченко (третій справа) і М.М. Ковалюх (крайній справа). 9 травня 1986 р.

Найбільш актуальною екологічною проблемою в перші дні після Чорнобильської катастрофи став захист водних ресурсів України від радіоактивного забруднення. Близько 30 млн. жителів України, Росії та Білорусі споживають воду басейна Дніпра для питного та технічного водопостачання. Саме тому з перших днів після Чорнобильської катастрофи особлива увага приділяється проблемам забруднення річок Дніпровського басейну радіонуклідами.

Міжвідомча комісія з проблем водопостачання і захисту водних ресурсів при Відділенні наук про Землю, очолювана В.М. Шестопаловим і Е.В. Соботовичем, вже з середини травня — початку червня 1986 р. почала вживати заходів щодо зниження первинного та попередження вторинного радіоактивного забруднення водних мас рр. Прип'ять і Дніпро. Ще на початку травня Е.В. Соботович на чолі оперативної групи АН УРСР виїхав у Чорнобиль. Через декілька днів була сформована перша експедиція Інституту геохімії та фізики мінералів АН УРСР в Зону відчуження на теплоході Київського річкового порту «Каштан-11» (нині «Наталія Ужвій»). Безпосереднє керівництво нею здійснювали І.В. Садолько та Г.М. Бондаренко. Протягом травня-червня 1986 р. на теплоході працювали В.В. Долін, А.А. Шпигун, М.Г. Костюченко, С.І. Місюра, В.В. Маркар'янц, В.О. Миронов, М.М. Ковалюх (фото). Команду теплохода очолював С.І. Ромодан, який донині є капітаном «Наталі Ужвій».

До наукового аналізу того, що сталось, оцінки наслідків та розробки заходів щодо ліквідації цих наслідків в Україні найбільш підготовленими виявились організації АН України: Інститут ядерних досліджень та відділ ядерної геохімії та космохімії ІГФМ. Саме його працівники практично реалізовували багато завдань Комісії АН УРСР з ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС щодо організації штабу АН УРСР в м. Чорнобилі, першим науковим керівником якого з червня 1986 р. був Е.В. Собонович.

Емлен Володимирович згадує: «7 травня оперативна комісія Президії доручила мені попрацювати над прогнозом радіоактивного зараження Київського водосховища. 14 травня я виїхав до Чорнобиля — там панував цілковитий безлад. Місто було евакуйоване 9 — 10 травня. Працювали лише хімічні війська та засідали провідні співробітники ЧАЕС разом з москвичами, які прибули на місце аварії. Представників уряду УРСР ще не було. Незважаючи на те, що зруйнований реактор вже не димів, річка Прип'ять виносила велику кількість радіоактивних речовин у Київське море. Вважалось, що радіонукліди у воді знаходяться в іонній формі.

Наукові співробітники Мінсередмашу і Курчатовського інституту (осіб 20), розмістившись в одній кімнаті, здійснювали своєрідний «мозковий штурм». Обговорювались проблеми пуску 1, 2 і 3-го блоків ЧАЕС, дезактивації проммайданчика, будівництво плити під зруйнованим блоком і т.д. Переночувати було ніде. І я цього ж дня повернувся назад. Допоміг В.І. Трефілову і В.Г. Бар'яхтару про роботи, що проводяться в зоні (р. Прип'ять частково вже була обвалована по правому берегу).

17 травня я запропонував провести великомасштабний експеримент зі створення на р. Прип'ять геохімічного бар'єра, щоб запобігти потраплянню радіоактивних речовин у Київське море. 20 травня приїхав у Чорнобиль разом зі своїми співробітниками і переданим до моєї групи співробітником НДІСК О.Й. Мельниковим із завданням:

1. погодити з представниками Москви великомасштабний експеримент зі створення геохімічного бар'єра на р. Прип'ять;
2. знайти приміщення для штабу АН УРСР;
3. спробувати отримати дані про радіаційну обстановку в 30-кілометровій зоні (ці відомості були секретними і отримати їх АН УРСР ніяк не вдавалось).

О.Й. Мельникову в кінці травня вдалось добути цю карту в І-му відділі в Чорнобилі, привезти її в Київ, де з неї зняли кальку, і в той же день відвезти карту назад у Чорнобиль. Ця карта радіаційної обстановки в Зоні була на той час єдиним документом без якого робота вчених ставала майже неможливою.

21 — 22 травня ми з О.Й. Мельниковим у приміщенні Чорнобильського виконкому дезактивували одну з кімнат, в якій фактично розмістився штаб АН УРСР у складі двох осіб. У кімнаті стіни, стеля, підлога «світили» в межах 15 — 20 мР/год. Ми його понизили до рівня 1 — 2 мР/год, а менше не вдалося навіть протягом червня — липня місяців. Наш штаб, розширившись згодом до 5 кімнат, функціонував як офіційне місце з координації робіт наукових співробітників Академії в 30-кілометровій зоні до 1996 р. Розпорядженням бюро Президії АН УРСР першим начальником штабу був призначений Г.В. Лисиченко, потім десь у жовтні за наказом Б.Є. Патона його змінив С.В. Бойчук».

Щоб упоратись з поставленим завданням, треба було організувати збір величезної кількості необхідних даних, розробити модель процесів міграції (розповзання) радіонуклідів, співставити ці процеси з даними про місця, де вони відбуваються, — руслами річок, дном водосховищ, реальними ландшафтами, розташуванням підґрунтових водоносних горизонтів, підготувати необхідне обладнання — потужну ЕОМ зі спеціальними засобами вводу — виводу даних з геологічних карт та інших носіїв інформації, що відображають радіаційну обстановку, скласти і налагодити програми роботи ЕОМ і багато-багато іншого.

Вже 5 травня 1986 року фахівцями Академії наук УРСР було отримано застережені дані про радіаційний стан водопровідної води в м. Києві та прилеглих районах. Було встановлено наявність у водопровідній воді в різних районах міста реакторних радіоактивних ізотопів чорнобильського викиду, які раніше не фіксувались. Так, наприклад, за сумарною β -активністю (станом на 05.05.86) у воді Печерського району міста було зафіксовано $2,3 \times 10^{-9}$ Кі/л (85 Бк/л); на Оболоні — $1,68 \times 10^{-9}$ Кі/л (62 Бк/л); у Залізничному

районі — $4,36 \times 10^{-9}$ Кі/л (160 Бк/л), що свідчило про перевищення встановлених за НРБ-76 граничних меж річного надходження крізь органи травлення суміші радіонуклідів. Помітні варіації активності радіонуклідів відзначалися залежно від частки кожного з джерел водопостачання м. Києва (водозабори Дніпровський, Деснянський та водонасосні станції з артезіанських свердловин). Найбільшу загрозу щодо погіршення якості питної води, в зв'язку з аварією на ЧАЕС, викликала експлуатація Дніпровського водозабору м. Києва. Подібна небезпечна ситуація склалася на усіх водозаборах поверхневих вод, розташованих в межах водосховищ Дніпровського каскаду. Це вимагало негайно розвернути мережу моніторингових спостережень за якісними показниками водних ресурсів та поліпшити систему очистки вод, які використовуються для водопостачання населення.

Великомасштабний експеримент зі створення геохімічного бар'єра було проведено 3 — 5 червня 1986 р. До цього часу забруднення води р. Прип'ять знизилось до $n \times 10^{-8}$ Кі/л (500 — 700 Бк/л). Вантаж адсорбентів, складених на 95 % із попелу Трипільської ГЕС з додаванням 5 % цеоліту та вапняку загальною масою 7400 т, який прибув на 5 баржах, за допомогою армійських окопокопачів і підйомних кранів протягом 3 діб висипали у Прип'ять трохи нижче ЧАЕС. По руслу Прип'яті і Київського моря було організовано 7 пунктів спостереження на кораблях та один на причалі м. Чорнобиль, організований ГЕОХІ АН СРСР під керівництвом Л.М. Хітрова. На цих пунктах цілодобово працювали близько 20 фахівців. Командували цим "парадом" співробітники інституту Г.М. Бондаренко, І.В. Садолько, Ю.О. Ольховик, головний дозиметрист М.Г. Костюченко та головний інженер Ю.О. Слупицький, обидва останні чорнобильські інваліди (М.Г. Костюченка вже дев'ять років немає з нами). Коли ми через кілька днів підвели баланс радіоактивності на «вході — виході» експерименту, то з'ясувалось, що 7400 т адсорбенту затримали всього 40 Кі радіоактивності від тих тисяч, що потрапили до акваторії Київського моря за ці 3 дні.

Цей експеримент ясно показав, що радіонукліди перебувають не в іонній формі. Про це ж свідчив і факт проходження радіонуклідів через водоочисні споруди на насосних станціях (вода з кранів киян у той час містила до 5×10^{-9} Кі/л (200 Бк/л) радіоактивності).

На водоочисних станціях іони повинні були затримуватись. Пройти очисні споруди могли лише нейтральні молекули або незаряджені колоїдні частинки розміром до 100 Å. Такий науковий висновок означав, що прогноз наслідків Чорнобиля виключає повторення тут Челябінської катастрофи (Киштим, 1957 р.), на чому наполягали московські, ленінградські і уральські вчені. Таким чином, наш експеримент показав, що проводити аналогію з Челябінською катастрофою, не можна. Тим більше не можна механічно переносити досвід ліквідації Челябінської катастрофи на Чорнобильську, на чому наполягала і чому слідувала більшість вчених Мінсередмашу та інших відомств СРСР.

Відбір та аналіз проб ґрунту з територій, прилеглих до Чорнобильської зони, аналіз води Дніпра, Прип'яті та Київського водосховища — головні завдання, що вирішувалися у травні — червні 1986 р. На борту теплохода «Каштан-11» проводився експрес-аналіз проб води та донних осадів. Далі були «Стінка в ґрунті», «Рудий ліс», програми «Укриття», «Газон», «Паводок», «Вода», «Ґрунт», «Прогноз», роботи з дезактивації та багато іншого. Протягом виконання цих робіт співробітники Інституту тісно співпрацювали з фахівцями багатьох організацій України і Росії. Працівники Інституту брали активну участь у створенні карт радіаційного забруднення республіки, перша з яких була готова вже до липня 1986 р. Зі спогадів Е.В. Соботовича: «Наприкінці травня мене запросили подивитись на підземні роботи під 4-м блоком, де працювали шахтарі. Враження незабутнє, особливо під час пробіжки від автобуса до входу в шахту (50 м в радіаційному полі приблизно 10 Р/год.). У самому підземеллі активності практично не було. Проте стояла пилюка і страшенна задуха. А шахтарям так хотілося під час відпочинку вийти подихати «свіжим» повітрям!

Доводилося також разом з моїм аспірантом О. Нефедовим тягати активну землю, привезену з Рудого лісу, та обкладати нею колодязь в с. Копачі (там був налагоджений ліземет-ричний пробовідбір), щоб у подальшому визначити сорбційну здатність ґрунтів і швидкість потрапляння активності в ґрунтові води.

Звичайно, мене ніхто не примушував цього робити. Проте я не міг наражати на ризик своїх співробітників і залишатись осторонь. Адже з усієї групи геохіміків тільки я і

Г.М. Бондаренко (мабуть більше за всіх) знали не з чуток, що таке радіація і як треба себе поводити за таких умов. Ми працювали у тісному контакті з фізиками, і хоча у В.І. Шаховцова (вічна йому пам'ять) і В.І. Гаврилюка були інші завдання, ніж у нас, спілкування взаємно збагачувало і сприяло появі продуктивних ідей. Жили ми влітку 1986 р. спочатку в Іванкові, а вже з червня—липня кожен інститут мав власні апартаменти-лабораторії в Чорнобилі, де жили і працювали. Зокрема, ІГФМ мав три будинки і велике експедиційне господарство, включаючи 5 легкових автомобілів для полігонних досліджень».

Чи думали ми тоді про небезпеку, героїзм, про те, що дехто поплатиться здоров'ям і навіть накладе життям? Ні, ми просто виконували свою роботу: вивчали і продовжуємо дослідження наслідків Чорнобильської катастрофи для навколишнього середовища. Тисячі проб ґрунту, води, рослинності було відібрано на забруднених територіях і оброблено в лабораторіях лише нашого Інституту. Сотні тисяч аналізів було необхідно для розуміння механізмів міграції радіонуклідів, надходження їх у трофічні ланцюги аж до вищої ланки цих ланцюгів — людини. Ці проблеми активно вивчаються в десятках академічних і відомчих інститутів України, країн СНГ та за кордоном. За 25 років в Україні та за кордоном опубліковано тисячі наукових праць, щорічно проводяться численні конференції і симпозиуми, присвячені впливу радіонуклідів на людину і навколишнє середовище, шляхам їх міграції.

Навіть досвідчені фахівці нашого Інституту повністю не усвідомлювали масштаби небезпеки. Згадує В.В. Долін: «На початку червня, перед початком крупно масштабного експерименту щодо створення геохімічного бар'єра на р. Прип'ять, експедиція на теплоході «Каштан-11» отримала розпорядження організувати пост спостереження нижче м. Чорнобиль, в районі Паришевської протоки. У ці дні стояла несамовіта спека. Коли почало смеркатися повіяло прохолодою і ми причалили до однієї з барж, що стояла на причолі біля лівого берега Прип'яті. І.В. Садолько розпорядився провести дозиметричну розвідку, проте дозиметристи не квапилися. Зовсім стемніло і без належного освітлення стало просто небезпечно сходити за межі теплоходу на наскрізь проіржавілу баржу. Зранку дозиметричну розвідку таки провели: на баржі виявилось від 0,2 до 2 Р/год. Виявляється, ці баржі через декілька днів після аварії просто відбуксировали зі затону, де вони стояли в зоні прямого викиду реакторного графіту з пошкодженого блоку...

Люди були змучені, бо працювати доводилося майже цілодобово протягом кількох тижнів. Пам'ятаю, коли ми вже поверталися до Києва я заснув на дерев'яній лаві на верхній палубі теплохода. Розбудити мене змогли лише поливаючи заборотною водою з помпи.

Згадуються і кумедні пригоди. Десять на півдорозі між Дитятками і Чорнобилем знаходиться населений пункт Черевач. До аварії там було величезне племінне господарство. У центрі біля дороги, якою щодня їздили високі урядовці України та Радянського Союзу, стояв бронзовий постамент бика в повну величину з усіма анатомічними подробицями. І кожної ночі протягом літа 1986 р. на причинне місце цього бика хтось надягав червону каску. Не допомогли ні погрози, ні чергування міліції. Каска з'являлася кожного ранку. На жаль, зараз цей пам'ятник демонтовано. Певне, в країні дефіцит кольорових металів...

Запам'ятався лозунг на одній з прип'ятських багатоповерхівок: «Хай мирний атом буде робітником, а не солдатом». Хтось, хто на власній шкірі відчув, що творить у Чорнобилі «мирний атом», у слові «ХАЙ» надломив одну ніжку в літері А і перевернув її — ось такі були «розваги».

Ізотопно-геохімічні методи дослідження речовини допомогли розвіяти деякі «чорно-бильські» міфи, наприклад, про походження свинцевих плям. Наші мисливці запаслись у Чорнобилі свинцевим дробом на все подальше життя (свинець закидали в 4-й блок з вертольотів, і його було неміряно). І ось цей дріб згодився нам, коли потрібно було вирішити питання про походження свинцевих плям на ґрунті, виявлених у багатьох місцях Київської, Житомирської і навіть Волинської областей. Газети кричали, що вони чорнобильського походження (сублімувався свинець, закинутий в палаючий реактор). Проведений нами ізотопний аналіз свинцю деяких з цих плям і того самого дроби, яким запаслись мисливці, показав, що свинцеві плями жодного відношення до Чорнобиля не мають. Швидше за все, це недбайливі водії зливали етилований бензин де прийдеться. То

не таємниця, що в ті часи продуктивність праці водіїв часто оцінювалась за кількістю використаного ними бензину.

Основним досягненням геохімічних досліджень Інституту у 1986 р. було встановлення форми знаходження радіонуклідів у ґрунтах і водоймах, розмаху і напрямку їх міграції. На основі цих висновків ми не рекомендували створювати каньйони в руслі Київського моря (як показав досвід наступних років, вони виявились неефективними бар'єрами); ми також були проти будівництва гребель на 136 малих річках. Ці греблі згодом зруйнували, тому що в результаті заболочення загинув ліс, знизився рН води, збільшився перехід радіонуклідів у розчинну форму. Ми не вітали ні глибоку оранку, ні гідрозавісу на ставку-охолоджувачі, ні стіну у ґрунті навколо майданчика. І дійсно, все це виявилось зайвим. Автореабілітаційні сили природи набагато потужніші за наше техногенне втручання. Їй потрібно вчасно і дозовано допомагати. Те, що потрібно було зробити на проммайданчику ЧАЕС (стояло завдання запустити в роботу три непошкоджених блоки), необхідне і виправдане. Однак при цьому не слід було згрібати у ставок-охолоджувач радіоактивний бруд. Е.В. Собонович згадує: «Десь у липні — серпні під'їжджаю я до ставу-охолоджувача і йду з радіометром до купи сміття (ґрунт, шматки бетону, залізо якесь стирчить та ін.) — 5 Р/год. Втікаю. Наступного дня веду В.І. Пашевича (в той час керівник робіт з дезактивації, заст. директора ВНДІАЕС НПО «Енергія») на це місце — немає купи. Починаємо цікавитися у солдатів. Кажуть: «А ми її вчора скинули в ставок-охолоджувач».

Нині ставок-охолоджувач ЧАЕС являє собою несанкціоноване звалище радіоактивних відходів. Проммайданчик навколо блоків дезактивували головним чином шляхом укладання 240 000 м² бетонних плит на забруднену поверхню. Водночас ґрунтові води (у тому числі на проммайданчику ЧАЕС) не були забруднені радіоактивністю і жителі забруднених сіл могли користуватися своїми криницями. Підземні водоносні горизонти також були чисті. До кінця літа 1986 р. радіоактивність в р. Прип'ять потрапляла переважно за рахунок твердого стоку.

Накопичені нами результати дали змогу разом із СКБ Інституту кібернетики (керівники роботи Е.В. Собонович та А.О. Морозов) приступити до прогнозу забруднення Дніпра під час осінніх 1986 р. і особливо весняних 1987 р. повеней, коли мало виникнути питання про можливу евакуацію Києва. Побудований Деснянський водозабір не рятував, оскільки у верхів'ях Десни пройшли дощі, і вода в ній за вмістом нуклідів зрівнялась з тим, що було в Київському морі. В жовтні було показано, що протягом осінньої повені радіоактивне забруднення питної води нам не загрожує.

Звіт щодо весняного прогнозу був виданий у лютому 1987 р. і представлений як доповідь Урядовій комісії РМ СРСР одночасно з прогнозом москвичів. Для оцінки винесення радіонуклідів у річкову систему Дніпра нами враховувалось латеральне поширення мобільних форм радіонуклідів, як частина загального забруднення водозбірних площ. Значна частина зразків ґрунту з української та білоруської територій відбиралася військовиками та доставлялася у наші лабораторії.

Київський та московський прогнози радіоактивності води лежали в межах одного порядку. Наш був навіть оптимістичнішим. І це зрозуміло, оскільки ми заклали меншу межу розчинних форм радіонуклідів. Це дозволило зберегти фінансові, матеріальні та трудові ре-сурси, що були підготовлені для масштабних технічних та інших заходів, щодо захисту біля 30 млн. людей, які постачаються водою з Дніпра.

Як відомо, повінь 1987 р. ніяк не позначилася на водопостачанні Києва. А вода була навіть якіснішою за прогнозовану, оскільки було модернізовано всі водоочисні споруди.

Мертве місто.

До аварії населення Прип'яті налічувало близько 55 тис. жителів. Це було сучасне красиве зелене місто з широкими проспектами та численними багатоповерхівками. Чорнобильська біда зіграла людей з обжитих місць та розпорошила їх по всій Україні. Більша частина прип'ятчан отримала житло у Києві.

Згадує В.В. Долін: «Вперше я побачив Прип'ять влітку 1986 р. За штабом АН УРСР в м. Чорнобилі було закріплено 2 бронетранспортера БРДМ-2, на яких ми їздили на

станцію, у Прип'ять, рудий ліс. Ми зупинилися на центральному проспекті, вийшли з машини. По тому, як водій заглушив мотор, було враження, неначе ми оглухли. Жодної людини, жодної тварини, жодного звуку, крім невеликих подихів вітру. Зразу на думку спали слова: «Тут пташки не поють, дерева не ростуть...» Проте природа буяла всіма фарбами середини літа. Піднімаю догори голову і бачу, як вітер легенько розвіває на балконі пелюшки. А внизу біля під'їзду — покинутий дитячий візочок, у пісочниці на дитячому майданчику сиротливо лежить лопатка, перевернуте відерце і дві пасочки... Це, мабуть, досі лишається найсильнішим враженням за всі 20 років, які пов'язують мене з Чорнобилем.

Десь до осені 1986 р. Прип'ять дещо ожила. Спільно з фахівцями Інституту хімії поверхні за Урядовою програмою ми працювали тоді над впровадженням зйомних газонів у місті та на прилеглих територіях. Пізніше тут базувалися численні організації (ДСП «Комплекс», НТЦ НВО «Прип'ять» та інші), працював тепличний комплекс, басейн, більш-менш налагоджена інфраструктура. У середині 90-х всі організації було виведено з Прип'яті і місто знову опустіло, мабуть, вже назавжди.

У 2004 р. мені знову довелося побувати у Прип'яті. Я не впізнав міста. Невеличкі аку-ратні кушки, що росли по центру проспектів та узбіччям доріг нині перетворилися на більш як 20-метрові дерева, бігові доріжки стадіону заросли величезними тополями (фото на обкладинці), з каналізаційного люку виросло дерево (фото на обкладинці), а посеред кімнати на другому поверсі готелю росте акація (фото на обкладинці)... Пішки піднімаємося на кривлю шістнадцятиповерхівки — і подих переймає від краси навколишнього краєвиду (фото на обкладинці). А вдалині на обрії видніються обриси саркофагу.

Лише тут починаєш розуміти які могутні автореабілітаційні сили природи, що зуміла вижити після ядерного смерчу, за 20 років поновити тваринний і рослинний світ та майже повністю знищити понад півстолітні потуги людини щодо перетворення навколишнього середовища».

Проблеми подолання наслідків Чорнобильської катастрофи

Подолання наслідків Чорнобильської катастрофи є однією з головних проблем України, української нації. На жаль, слова Україна і Чорнобиль стали синонімами екологічного лиха, поширилася і постійно підтримується думка про неможливість подолання чорнобильських проблем. Виник феномен, який немає аналогів у світовій історії: швидке подолання наслідків катастрофи не стало національною ідеєю і ціла нація втратила віру у власні сили. Проживання частини населення в умовах радіоактивного забруднення стало узаконеною нормою, а процеси «мінімізації» наслідків катастрофи і «захисту» населення повністю зняли з порядку денного завдання ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи. Ліквідувати наслідки Чорнобильської катастрофи прийшли діти ліквідаторів аварії на ЧАЕС, тобто покоління, яке народилося і стало дорослим вже після 1986 року. Бо згідно закону, вісімнадцятирічні мають право працювати в особливо шкідливих умовах праці.

Разом з тим, власне ліквідація аварії на Чорнобильській АЕС була завершена ще у 1987 році, коли знову запрацювали у звичайному режимі всі, крім зруйнованого, енергоблоки станції. Післяаварійний пуск першого енергоблоку відбувся 1 жовтня 1986 р., другий блок запущено 5 листопада 1986 р., а 3 грудня 1987 р. почав працювати 3-й енергоблок. Це стало можливим завдяки будівництву об'єкту «Укриття» і безпрецедентним за своїми масштабами роботам з дезактивації промислового майданчику АЕС і прилеглих територій в зоні відчуження. Починаючи з 1988 року все частіше почали вживати термін «Чорнобильська катастрофа», все більше уваги приділялось гуманітарним питанням і все менше технологічним. Проблеми очистки радіоактивно забруднених територій та ізоляції радіоактивних продуктів дезактивації не вирішувались через відсутність в Україні сучасних надійних сховищ радіоактивних відходів. Передбачені ще у 1988 р. сховища радіоактивних відходів у зоні відчуження (комплекс «Вектор») почали будувати лише у 1998 році, але жодне сховище не введено в експлуатацію і по цей день.

Проблема радіоактивних відходів (РАВ), утворених внаслідок Чорнобильської катастрофи, залишається для України однією з найбільш важливих. Протягом дезактивації Зони відчуження і зони безумовного (обов'язкового) відселення радіоактивні відходи (грун-

ти, деревина, конструкційні матеріали, машини, механізми тощо) було зосереджено у пунктах тимчасової локалізації радіоактивних відходів, кількість яких наразі за різними оцінками становить від 800 до 1200; лише близько 60 % з них інвентаризовано. За даними інвентаризації обсяг захоронених і локалізованих РАВ (без урахування РАВ на території ЧАЕС) вагою 2,3 млн. т, активністю $3,2 \times 10^{15}$ Бк, становить 20 млн. м³. Облаштування багатьох сховищ у край недосконале, наприклад, траншеї сховища «Нафтобаза» постійно підтоплюються ґрунтовими водами. Наразі Інститут геохімії навколишнього середовища є провідною організацією щодо наукового супроводу проблеми радіоактивних відходів в Україні, зокрема визначення перспектив, місця та технологічних рішень створення глибинного сховища РАВ у геологічних формаціях.

Не менш важливою для нашого і майбутніх поколінь є доля саркофагу. За різними оцінками всередині об'єкту «Укриття» та проммайданчику ЧАЕС зберігається від 0,5 до 1,7 млн. м³ РАВ сумарною активністю $4,1 \times 10^{17}$ Бк. Сучасний вплив об'єкту «Укриття» на стан аквасфери та літобіосфери незначний. Проте значення водного чинника зростає унаслідок збільшення міграційної здатності радіоактивних речовин, що викликано деструкцією паливовмісних мас, а також збільшення умовно розчинених форм радіонуклідів у частково затоп-лених приміщеннях. Спорудження конфайнменту передбачає демонтаж нестабільних будівельних конструкцій об'єкту «Укриття». Після цього єдиним бар'єром, що перешкоджатиме поширенню відкрито лежачих ядерно небезпечних матеріалів, що діляться, стане аркова конструкція конфайнменту.

Серед ризиків поширення радіоактивності за межі відчужених територій наразі провідна роль належить винесенню радіонуклідів водним шляхом через головну водну артерію України — Дніпро. За нашими оцінками щорічне водне винесення радіонуклідів з Української і Білоруської територій сягає 6×10^{11} Бк ¹³⁷Cs та 7×10^{12} Бк ⁹⁰Sr лише в умовно розчиненому стані. Дослідження еволюції форм знаходження радіонуклідів у поверхневих водних системах лягли в основу оцінки загального винесення їх до Чорного моря за 20 років: 2×10^{13} Бк ¹³⁷Cs та 2×10^{14} Бк ⁹⁰Sr. Водночас ¹³⁷Cs міцно утримується твердою фазою донних відкладів, а ⁹⁰Sr вже практично повністю винесений з донних осадів річковою системою Дніпра.

Припинення антропогенної діяльності на відчужених територіях привело до розвитку автореабілітаційних процесів, які полягають у відновленні притаманних Українському Поліссю болотних ландшафтів, тваринного і рослинного світу. Процеси відновлення відбуваються значно швидше і глибше, ніж техногенне перетворення цих земель у минулому. У Зоні відчуження і зоні безумовного (обов'язкового) відселення знайдено понад 100 Червонокнижних видів, близько 40 з яких — вперше визначено тут після катастрофи. Двадцять з них вперше визначено співробітником відділу біогеохімії О.О. Орловим. Проте природні процеси заболочування, які доповнилися вжитими ще у 1986 — 1987 рр. недостатньо обґрунтованими заходами щодо акумуляції стоку, призвели до перезволоження водозборів, порушення їхніх бар'єрних функцій, та, як наслідок, змиву радіонуклідів з раніше суходільних ділянок у повеневі періоди.

Двадцятип'ятирічний досвід радіобіогеохімічних досліджень покладено в основу концептуального нового підходу до проблеми самоочищення техногенно забруднених екосистем. Фахівцями Інституту доведено, що темпи природного самоочищення радіаційно забруднених екосистем майже в 10 разів перевищують швидкість фізичного розпаду дозотвірних радіонуклідів, що відповідає динаміці дозових навантажень на сільське населення України.

Ці та інші чорнобильські проблеми визначають основні напрями сучасних досліджень Інституту геохімії навколишнього середовища. Над їх вирішенням працює п'ять з дев'яти наукових відділів Інституту: ядерної геохімії та космохімії (завідувач академік НАН України Е.В. Соботович), радіогеохімії екосистем (доктор геол.-мін. наук Г.М. Бондаренко), біогеохімії (доктор геол. наук В.В. Долін), проблем екологічної безпеки (член-кор. НАН України Г.В. Лисиченко), ядерно-фізичних технологій (доктор тех. наук Ю.Л. Забулонов).

Наукові досягнення здобуто страшною ціною. Ядерний смерч Чорнобиля забрав життя Володимира Миронова, Станіслава Рибалка, Миколи Ткаченка, Івана Сінчука,

Юрія Кононкова, Володимира Морозова, Анатолія Шпигуна, Валентина Самсонова, Миколи Костюченка, Бориса Міцкевича, Костянтина Когута, Віктора Вариводи, Євгена Скоробогатька, Володимира Бухарева, Володимира Осадчого, Віталія Марченка, Євгена Корзуна, Костянтина Єсипчука, Євгена Куліша, вимагає все нових і нових жертв. Юрій Слупицький, Олег Панов, Володимир Ніколаєнко, Галина Галій, Віктор Долін, Святослав Галій зазнали шкоди здоров'ю та стали інвалідами внаслідок Чорнобильської катастрофи. Серед нині працюючих в Інституті геохімії навколишнього середовища — Герман Бондаренко, Володимир Власенко, Борис Злобенко, Микола Кирилук, Микола Ковалюх, Георгій Лисиченко, Ігор Садолько, Емлен Соботович, Юрій Федоренко, Іван Шраменко, Віктор Яценко, в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення — Борис Батієвський, Олег Єгоров, Володимир Овсієнко, Анатолій Самчук, Микола Щербак — мають статус учасників ліквідації аварії на ЧАЕС 2-ї категорії. Вийшли на пенсію або звільнилися наші працівники, які мають статус «ліквідаторів» наслідків аварії на ЧАЕС: Віктор Верхогляд, Світлана Волосовська, Євген Гаврилов, Олексій Горький, Наталія Єфимович, Юрій Желдаков, Євген Іванов, Ольга Коваленко, Едуард Крамаренко, Валерій Маркар'янц, Сергій Місюра, Сергій Міцкевич, Микола Мовчан, Олег Нефедов, Леонід Нурмамедов, Аркадій Овруцький, Юрій Ольховик, Костянтин Проскурко, Сергій Слензак, Олександр Суленко, Юрій Сущик, Микола Теренін, Валерій Шевчук, Тетяна Шостак. У 1986–1987 рр. працювали з чорнобильськими пробами в лабораторіях Інституту та не мають статусу або мають статус потерпілих від Чорнобильської катастрофи 3 і 4 категорій: Людмила Бережна, Юлія Бондар (Воробей), Катерина Дренькало, Тетяна Кокот, Людмила Кононенко, Таїсія Коромисліченко, Алла Котько, Сергій Кулешів, Діана Курганська, Олена Морозова, Станіслав Ольштинський, Іраїда Писарська, Вадим Скрипкін, Лідія Степашко, Тетяна Тепікіна, Ольга Хоменко, Ніна Ушульна, Ірина Шаповал.

На цьому фоні блюзнірством звучать висновки Чорнобильського Форуму (2005 р.): «з понад 700 тисяч аварійних працівників та 5 мільйонів жителів забруднених регіонів Білорусі, Росії та України більшість отримала невеликі рівні опромінення, порівнянні з природним фоном, без видимих наслідків для здоров'я». Основним наслідком Чорнобильської катастрофи МАГАТЕ вважає «важку соціально-економічну депресію потерпілих районів Білорусі, Росії та України, а також суттєві психологічні проблеми їх населення та аварійних працівників». Слід зазначити, що висновки Чорнобильського Форуму суперечать медико-статистичним даним, поданим Україною до МАГАТЕ та опублікованим у Національній доповіді України до 20 річниці Чорнобильської катастрофи.

Основна причина низьких темпів подолання наслідків Чорнобильської катастрофи полягає в неефективності державного управління. Посилання на відсутність чи брак коштів є невинуватим, бо за роки незалежності на подолання наслідків катастрофи було спрямовано з державного бюджету України щонайменше 24 мільярди гривень. Тому намагання впродовж останніх років знайти «об'єктивні» причини у незадовільному стані економіки держави є по-суті прикриттям прорахунків різних гілок влади. Про відсутність системного підходу свідчать наступні факти (з аналітичної записки, поданої до Верховної Ради України, яку підготували академіки НАН України Д.М. Гродзинський, Е.В. Соботович, В.М. Шестоपालов, І.Р. Юхновський, проф. В.В. Токаревський):

1. В деяких колах, насамперед в іноземних, має місце підміна поняття ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи поняттям ліквідації аварії на ЧАЕС. Відбулося ототожнення джерела катастрофи і наслідків цієї катастрофи. Тому закриття і зняття з експлуатації ЧАЕС сприймається помилково як елемент ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи.

2. Не встановлено критерії, за якими ліквідацію наслідків Чорнобильської катастрофи можна вважати завершеною. Не визначено місце потенційної небезпеки об'єкту «Укриття» і темпів перетворення його на екологічно безпечну систему для завершення ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи.

3. Чорнобильська АЕС із винуватця і причини Чорнобильської катастрофи перетворилася чи в не найбільшу її жертву. Надмірна увага з боку уряду і міжнародної спільноти саме до припинення експлуатації ЧАЕС і перетворення об'єкта «Укриття» на екологічно безпечну систему створили враження, що саме вирішення цих проблем має найважливіше

значення для ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи. На жаль, інженерно-технологічні питання зменшення рівня радіоактивного забруднення за межами промислового майданчика ЧАЕС, які визначають тривалість вирішення гуманітарних, соціальних та екологічних проблем, відсунули на другий план. Навіть реабілітація зони відчуження, зони безумовного (обов'язкового) відселення і зони гарантованого добровільного відселення перестала бути пріоритетом держави.

4. Вирішення соціальних проблем було зведено до надання грошових компенсацій, які були розпорочені на 3 млн. населення і тому не сприяли проведенню ефективної профілактики захворювань та реабілітації потерпілих від аварії. Не встановлено конкретні науково обґрунтовані критерії надання компенсацій та розмірів грошових виплат.

5. Незадовільно використовувалися наукові доробки щодо реабілітації радіаційно забруднених територій і повернення їх до повноцінного господарського використання. Недооцінювалась здатність радіаційно забрудненого природного середовища до самовідновлення. Не проведено районування забруднених територій за шляхами і термінами переведення їх в екологічно безпечний стан. Не були створені екологічні заповідники, населення не мало економічних стимулів і не було зацікавлене в прискоренні повернення радіаційно забруднених земель в необмежене користування.

6. Недооцінювались технічні рішення, що передбачали завершення ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи, особливо в радіаційно уражених регіонах, впродовж одного-двох поколінь. Не можна ліквідувати наслідки Чорнобильської катастрофи в пам'яті людей, але цілком можливо ліквідувати вплив наслідків катастрофи на майбутні покоління. Наразі за роки незалежності України не було створено жодного сховища чорнобильських радіоактивних відходів, не була введена в експлуатацію жодна установка для їх переробки, а натомість з'явилися довгобуди з невизначеним терміном завершення будівництва.

7. Не планувалося досягнення практичних результатів, які б свідчили про поступову, крок за кроком, ліквідацію наслідків Чорнобильської катастрофи. Внаслідок цього у населення і владних структурах створився стереотип неможливості подолання наслідків катастрофи. Більше того, набув поширення хибний термін «мінімізації» наслідків, який знайшов своє підтвердження в урядових і політичних документах.

8. В Україні не створено наукового центру, який би об'єднав зусилля українських та іноземних вчених навколо проблем подолання наслідків Чорнобильської катастрофи. Не були виконані міжнародні угоди щодо утворення міжнародного науково-дослідного центру під егідою МАГАТЕ. Натомість, Чорнобильський центр з проблем ядерної безпеки, радіоактивних відходів та радіоекології, який був створений у 1996 р. не отримав належного міжнародного статусу, підтримки з боку Національної академії наук та інших провідних наукових установ України і світу і не виправдав покладених на нього надій.

«Мінімізація» наслідків Чорнобильської катастрофи впродовж останніх 25 років полягала передусім у мінімізації фінансування наукового супроводу, що призвело до впровадження низки науково необґрунтованих інженерно-технічних проектів та заходів, які значною мірою виявилися неефективними, а деякі нанесли шкоди навколишньому середовищу. Стратегія подолання наслідків Чорнобильської катастрофи повинна носити комплексний характер і бути спрямованою на паралельне вирішення гуманітарних, екологічних, технологічних, міжнародних і політичних питань.

За 25 років фахівцями Інституту опубліковано майже 1000 наукових праць з чорнобильської тематики. Серед них найвизначніші монографії:

1. Геохимия техногенеза / Соботович Э.В., Ольштынский С.П. — К.: Наук. думка, 1991. — 228 с.
2. Радиогеохимия в зоне влияния Чернобыльской АЭС (російською та німецькою мовами) / Соботович Э.В., Бондаренко Г.Н., Ольховик Ю.А. и др. / Под ред. Э.В. Соботовича и Г.Н. Бондаренко. — К.: Наук. думка, 1992. — 145 с.
3. Чернобыльская катастрофа (українською, російською та англійською мовами) / Гол. редактор В.Г. Бар'яхтар. — К.: Наук. думка, 1995. — 560 с.
4. Автореабілітаційні процеси в екосистемах Чорнобильської Зони відчуження / За ред. Ю.О. Іванова, В.В.Доліна. — К., 2001. — 250 с.
5. 15 років Чорнобильської катастрофи. Досвід подолання. Національна доповідь України (українською, російською та англійською мовами) / За ред. В.В. Дурдинця. — К.: Чорнобильінтерінформ, 2001. — 144 с.

6. Методическое руководство по обращению с третьими отходами / Комов И.Л., Шраменко И.Ф., Диденко П.И. и др. — К., 2001. — 140 с.
7. Геохимия техногенных радионуклидов / Под ред. Э.В.Соботовича. — К.: Наук. думка, 2002. — 332 с.
8. Радиоактивные отходы в Украине: состояние, проблемы, решения / Под ред. Э.В. Соботовича. — К., 2003. — 400 с.
9. Самоочищення навколишнього середовища після Чорнобильської катастрофи / Долін В.В., Бондаренко Г.М., Орлов О.О. / За ред. Е.В. Соботовича. — К.: Наук. думка, 2004. — 221 с.
10. 20 років Чорнобильської катастрофи. Погляд у майбутнє: Національна доповідь України (українською, російською та англійською мовами) / За ред. В.І. Балого. — К.: Атіка, 2006. — 224 с.
11. Чорнобиль 1986 — 1987 рр. Документи і спогади. Роль НАН України у подоланні наслідків Чорнобильської катастрофи. — К.: Академперіодика, 2004. — 564 с.
12. Чорнобиль 1986 — 1987 рр. Участь установ НАН України у подоланні наслідків Чорнобильської катастрофи. — К.: Академперіодика, 2005. — 492 с.
13. Чорнобильська катастрофа — 20 років: участь Інституту геохімії навколишнього середовища в подоланні наслідків / За ред. Е.В. Соботовича, Г.М. Бондаренка, Г.В. Лисиченка. — К.: Салютіс, 2006. — 408 с.
14. Біогеохімія цезію-137 у лісоболотних екосистемах Українського Полісся / Орлов О.О., Долін В.В. / За ред. Е.В. Соботовича. — К.: Наук. думка, 2010. — 198 с.

Долін В.В., Шраменко И.Ф. ЧЕРНОБЫЛЬ, КАКИМ МЫ ЕГО ПОМНИМ

По материалам воспоминаний и научных трудов Э.В. Соботовича, Г.В. Лисиченко, Г.Н. Бондаренко, И.В. Садолько и других сотрудников Института геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины, а также собственных.

Dolin V.V., Shramenko I.F. CHERNOBYL, AS WE REMEMBER IT

The article is based on reminiscences and scientific works by E.V. Sobotovich, G.V. Lysychenko, G.N. Bondarenko, I.V. Sadolko, V.V. Dolin, I.F. Shramenko and other scientists of Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine and ME of Ukraine.

Соботович Э.В., Бондаренко Г.Н., Долин В.В.

Институт геохимии окружающей среды

РАЗВИТИЕ ГЕОХИМИИ ТЕХНОГЕНЕЗА ПОСЛЕ ЧЕРНОБЫЛЬСКОЙ КАТАСТРОФЫ

Одновременное загрязнение наземных и водных экосистем на обширной территории вследствие Чернобыльской катастрофы инициировало интенсивное развитие кинетических представлений в изучении геохимических и биогеохимических процессов, что обогатило геохимию техногенеза рядом новых концептуальных разработок, касающихся самоочищения окружающей среды. В основу прогнозирования радиоэкологического состояния экосистем и эколого-геохимического картирования загрязненных территорий положена геохимическая концепция формирования радионуклидов, в соответствии с которой процессы водной миграции токсикантов протекают синхронно с их трансформацией в почвах.

Техносфера — современное эволюционное состояние биосферы

Биосфера — единственная область земной коры, занятая жизнью. Только в ней, в тонком наружном слое нашей планеты, сосредоточена жизнь; в ней находятся все организмы, всегда резкой, непроходимой гранью отделенные от окружающей их косной материи [1]. В.И. Вернадский выделил основные формы биогенной миграции, связанные с веществом живого организма, определяющиеся четырьмя факторами:

- генетическими свойствами живого организма,
- интенсивностью биогенного тока атомов,
- техникой жизни живых организмов,
- а также изменениями в положении атомов вследствие внесения в биосферу новых соединений.

Последний по своему эффекту является наиболее мощным фактором биогенной миграции, который впоследствии был положен А.Е. Ферсманом в основу теории техногенеза [2].

Биосфера, эволюционное развитие которой происходило в течение нескольких миллиардов лет, только за последние столетия подверглась наиболее активному воздействию техногенной нагрузки. Антропогенное преобразование окружающей среды происходило вследствие создания материальных условий (благ) для развития цивилизации. Переход человека к скотоводству и земледелию вызвал изменение состава растительного покрова, а последующее развитие промышленности и, соответственно, энергетики — к образованию мощных техногенных потоков химических элементов в литосфере, гидросфере и атмосфере. Вся история человечества сопровождается концентрированием одних и рассеиванием других химических элементов в окружающей среде.

Основные потоки техногенных веществ возникают в результате хозяйственной деятельности человека. Отторжение естественных угодий ведет к формированию новых агробиогеоценозов, облик ландшафтов изменяется под влиянием горной и металлургической промышленности. Развитие промышленности приводит к возрастанию энергопотребления и необходимости наращивания энергетических мощностей, требует новых, все более мощных, источников энергии.

В результате антропогенеза был создан ряд веществ (искусственных изотопов и органических соединений), не существующих в природе либо не присущих геохимической среде. Антропогенный фактор привел к определенным изменениям биосферы, как глобальным, например климатическим, так и локальным — появлению новых либо мутации существующих биологических видов. Опыт минувших исследований показал, что поведение химических элементов техногенного происхождения в окружающей среде коренным образом отличается от их естественных аналогов, что привело к образованию техногенных аномалий [3].

Развивая учение Э. Леруа и П. Шардена о ноосфере, еще в начале прошлого столетия В.И. Вернадский отмечал, что биосфера переходит в новое эволюционное состояние, когда умственная деятельность человека становится решающим фактором ее

развития. Характерной чертой этой эволюции является то, что главной геологической силой становится человек [1]. К концу прошлого — началу нынешнего столетия прогнозы В.И. Вернадского оправдались: антропогенное преобразование биосферы по своей интенсивности сравнялось, а в некоторых случаях превышает мощность естественных геологических процессов. Ученый не успел раскрыть до конца понятие ноосферы как сферы разума, но, вероятно, он полагал, что ноосфера — это не только область проникновения в суть природы через ее познание, и не только область деятельности человека во взаимодействии с природой, но и направленная также на ее сохранение. Он был уверен, что человечеству хватит разума бережно относиться к дому, в котором оно живет. Мы же сегодня пожираем несущие конструкции своего дома ради необходимой нам жизненной энергии, и, в конечном итоге, продуцируем отходы.

Техногенез, движущей силой которого является антропогенный фактор, ведет к трансформации биосферы в техносферу. В процессе эволюции биосферы вследствие антропогенной деятельности наблюдается нарушение одного из основных геохимических принципов — о неизменности биосферы и геохимических циклов химических элементов, сформировавшихся в течение геологического времени. Таким образом, современный период антропогенной эволюции биосферы определяется интенсивным развитием техносферы, которая является промежуточной стадией между биосферой и ноосферой:

Биосфера $\xrightarrow{\text{техногенез}}$ *Техносфера* $\xrightarrow{\text{ноогенез}}$ *Ноосфера*

Научная общественность ясно осознала угрозу существования человечества около 40 лет тому назад: в 1970 г. Римский клуб выпустил книгу «Пределы роста». В последние годы уже не только ученые, но и политики забили тревогу по этому поводу.

Главной чертой минувшего столетия является развитие энергоемких технологий, что обусловило необходимость наращивания энергетических мощностей и, соответственно, истощение ресурсов ископаемого топлива.

Газ и нефть будут полностью исчерпаны в текущем столетии, уголь — в следующем. При сохранении современной структуры ядерной энергетики запасов урана хватит на 100 лет. Ресурсы энергии больших рек практически исчерпаны, альтернативные источники энергии — солнечная и ветровая, — никогда не смогут скомпенсировать неизбежные потери современных энергетических ресурсов. Альтернативные виды топлива, производимого из рапса или других масличных культур, также не смогут стать заменой нефти и газа.

Обращение с отходами — это вторая мировая проблема после поиска экологически безопасных энергетических источников. В настоящее время только в Украине накоплено около 2,5 млрд. т отходов [4]. Уменьшение объемов отходов сопровождается увеличением затрат энергии. Однако уменьшение объемов отходов не может быть беспредельным, сколько бы энергии мы на это не затрачивали. Стало быть, нужно стремиться пользоваться такими источниками энергии, отходы которых в наименьшей степени влияют на состояние биосферы.

Таким образом, переход от техногенеза к ноогенезу прежде всего определяется глобальным внедрением замкнутого безотходного производственного цикла, а также приведением уже накопленных отходов в состояние, которое вписывается в природные биогеохимические циклы.

Совершенно очевидно, что необходимо расширять подходы к биогеохимическим исследованиям, которые уже сегодня выходят далеко за пределы изучения влияния живого вещества на формирование химического состава земной коры [5]. Развитие нового направления научных исследований — *биогеохимии ноосферы*, изучающей взаимное влияние живого и неживого вещества на формирование химического и ценотического состава биосферы, становится актуальным в условиях становления человека как главной геологической силы планеты.

Стратегическими задачами в этом направлении является определение критериев перехода количественных характеристик в качественные — отражение изменений химического состава зоны аэрации и присущих ей организмов, вызванных развитием

техногенеза, — в ценотическом составе биогеоценоза. Глобальная задача современности — это определение пределов емкости биосферы к побочным продуктам техногенной деятельности, ее способности к самоочищению с учетом синергетических эффектов. В будущем — именно это будет определять жизнь Человечества на Земле.

Чернобыльская катастрофа, как отражение проблем техногенеза

Наиболее негативными проявлениями техногенной нагрузки на окружающую среду являются последствия аварий и катастроф на потенциально опасных объектах промышленного производства. 26 апреля 2011 г. исполняется четверть века со дня крупнейшей техногенной катастрофы на четвертом энергоблоке Чернобыльской АЭС. Эта глобальная трагедия привела к загрязнению искусственными радионуклидами около 1,5 млн. км² земного шара, практически полностью охватив Европу; радиоактивные выпадения достигли Великой Британии, Японии, Арктики и Средиземноморья. В результате аварии из реактора было выброшено свыше 3×10^{18} Бк радионуклидов, половина из которых приходится на благородные газы, до 4×10^{17} — ^{131}I , 7×10^{16} — ^{137}Cs , 7×10^{15} — ^{90}Sr [6].

Согласно официальным данным, за время «холодной войны» на пяти ядерных полигонах — Невада (США), Новая Земля (Россия), Семипалатинск (Казахстан), атолл Муруроа (Франция), Лобнор (Китай) — была произведена большая часть из 2059 ядерных взрывов, в результате которых в окружающую среду поступило $9,5 \times 10^{17}$ Бк ^{137}Cs , $5,8 \times 10^{17}$ — ^{90}Sr , $5,6 \times 10^{18}$ — ^{131}I [7, 8].

Следует отметить, что оценки выброса радиоактивности как вследствие Чернобыльской катастрофы, так и глобальных выпадений весьма различаются (до 10 раз). Исходя из приведенных данных, можно сделать вывод, что выброс радионуклидов вследствие Чернобыльской катастрофы составляет приблизительно десятую часть глобальных выпадений вследствие ядерных испытаний почти за 40 лет в течение 1945–1981 гг. (Последнее ядерное испытание было проведено КНДР в мае 2009 г.)

Вследствие Чернобыльской катастрофы образовалась локальная зона, объединившая в себе наиболее характерные черты техносферы, в том числе обострение главной проблемы современного периода — емкости биосферы к побочным продуктам человеческой деятельности, ее буферных, защитных свойств в условиях техногенеза. Авария привела к загрязнению более 145 тысяч квадратных километров территории Украины, Республики Беларусь и Российской Федерации, с плотностью загрязнения ^{137}Cs превышающей $37 \text{ кБк} \times \text{м}^{-2}$. В результате Чернобыльской катастрофы пострадало около 5 миллионов человек, загрязнению радиоактивными нуклидами подверглись около 5 тысяч населенных пунктов Республики Беларусь, Украины и Российской Федерации. Из них в Украине — 2218 поселков и городов с населением около 2,4 млн. человек. Чернобыльская авария привела к беспрецедентному облучению населения вышеназванных стран. По уникальности структуры: пространственной, временной, профессионально-возрастной, а также по сочетанию внешнего и внутреннего облучения, она не имеет аналогов во всей истории техногенных катастроф.

С другой стороны в выводах Чернобыльского форума было указано, что «из более чем 700 тысяч аварийных работников и 5 миллионов жителей загрязненных регионов Беларуси, России и Украины большинство получило небольшие уровни облучения, сравнимые с природным фоном, без видимых последствий для здоровья». Основным последствием Чернобыльской катастрофы МАГАТЭ считает «тяжелую социально-экономическую депрессию пострадавших районов Беларуси, России и Украины и серьезные психологические проблемы их населения и аварийных работников» [9]. Эти выводы противоречат медико-статистическим данным, представленным Украиной в МАГАТЭ и опубликованным в Национальном докладе Украины. Данные, представленные Институтом эндокринологии и обмена веществ АМН Украины им. акад. В.П. Комисаренко, свидетельствуют о ежегодном росте количества зафиксированных случаев рака щитовидной железы у детей [10]. Анализ этих результатов ведет к выводу о том, что число заболевших, которым на момент аварии не исполнилось 18 лет, увеличивается ежегодно,

в среднем, на 19 человек, 14 из них — пострадавшие, которым на момент аварии не исполнилось 14 лет [11].

В результате аварии на ЧАЭС в зоне отчуждения и безусловного (обязательного) отселения сосредоточены значительные количества радиоактивных материалов, в том числе и радиоактивных отходов (РАО).

По состоянию на 2003 г. общее количество РАО в Зоне отчуждения (без объекта «Укрытие» (ОУ)) составляло около 2,8 млн. м³. Из них в ПЗРО и ПВЛРО находится свыше 2,0 млн. м³ РАО общей активностью около $7,4 \times 10^{15}$ Бк. Общая активность радиоактивных веществ в природных объектах Зоны отчуждения (в поверхностном слое грунта, донных отложениях водоемов, растительности и др.) составляет свыше $8,5 \times 10^{15}$ Бк. Общий объем радиоактивно-загрязненных материалов, сосредоточенных в Зоне отчуждения, достигает 11 млн. м³.

Большинство чернобыльских РАО хранятся в условиях, не отвечающих требованиям современных норм радиационной безопасности. Для большинства хранилищ РАО Зоны отчуждения (за исключением ПЗРО «Буряковка» и «Подлесный») наблюдается интенсивная миграция радионуклидов за пределы хранилищ. Это является следствием отсутствия адекватной системы инженерных барьеров, периодического подтопления части ПВЛРО и биогенного выноса радионуклидов.

Возможности и подходы в отношении захоронения РАО чернобыльского происхождения следует рассматривать в контексте всей проблемы обращения с РАО в Украине. В соответствии с требованиями украинского законодательства краткосуществующие РАО могут захораниваться в поверхностных хранилищах, а долгосуществующие — подлежат захоронению «только в твердом состоянии, в стабильных геологических формациях, с обязательным переводением их во взрыво-, пожаро-, ядернобезопасную форму, которая гарантирует локализацию отходов в пределах горного отвода недр» [12].

Всего в Украине подлежат захоронению от 3,3 до 4,6 млн. м³ РАО. Из них от 2,9 до 4,2 млн. м³ имеют чернобыльское происхождение и находятся в Зоне отчуждения. Их доля составляет приблизительно 90% по объему и приблизительно 10–15% по активности от общих объема и активности РАО в Украине. Большая часть отходов (до 97–98%) могут быть захороненными в поверхностных хранилищах и только приблизительно 75 000 м³ РАО относятся к типу долгосуществующих и, следовательно, должны захораниваться в геологическом хранилище [10].

В ОУ и на его промплощадке сосредоточено от 400 000 до 1 740 000 м³ РАО общей активностью приблизительно $4,1 \times 10^{17}$ Бк. Более чем 10% от общего объема РАО ОУ являются высокоактивными отходами (ВАО). В процессе эксплуатации ОУ, в том числе и при осуществлении мероприятий по преобразованию ОУ в экологически безопасную систему образуются значительные объемы твердых РАО, которые в настоящее время захораниваются на ПЗРО «Буряковка».

В ОУ происходит постоянное накопление воды атмосферного, грунтового, конденсационного и технологического происхождения. В результате взаимодействия воды с радиоактивными материалами образуются жидкие РАО (ЖРО). Из доступных помещений ОУ ежегодно откачивается до 900 м³ ЖРО, которые транспортируются в систему переработки и хранения жидких РАО на ЧАЭС.

Не менее важной представляется дальнейшая судьба саркофага. До окончательного решения проблемы преобразования объекта «Укрытие» в экологически безопасную систему последствия Чернобыльской катастрофы нельзя считать ликвидированными. В Украине и на международном уровне были приложены беспрецедентные усилия по выработке комплексного подхода относительно решения проблемы преобразования ОУ в экологически безопасную систему. Эти усилия воплощены в ряде нормативных документов, концептуальных проектов, тендерных мероприятий и т.п. К сожалению за 25 лет, прошедших после катастрофы, не выработано однозначного научно и технически обоснованного решения относительно того, какие мероприятия по преобразованию объекта необходимо реализовать, по крайней мере, в ближайшие 30 лет. Более того, отсутствие в настоящее время

технологий и технических средств по обращению с топливосодержащими материалами и высокоактивными отходами, равно как и отсутствие в Украине хранилища для захоронения долгосуществующих отходов в стабильных геологических формациях, дает основание для опасений, что в ближайшие 50 лет проблема решена не будет.

Сооружение конфайнмента предусматривает демонтаж нестабильных строительных конструкций объекта «Укрытие». После этого единственным барьером, который будет препятствовать распространению открыто лежащих ядерноопасных делящихся материалов, станет арочная конструкция конфайнмента. Частичное решение этой проблемы заключается в необходимости разработки технологий контейнеризации топливосодержащих материалов, а также создания инфраструктуры и хранилища для промежуточного контролируемого их хранения, вплоть до захоронения в стабильных геологических формациях [13].

Таким образом, ключевой проблемой после Чернобыльской катастрофы стала безопасность ядерного энергетического комплекса. Авария на 4 энергоблоке Чернобыльской АЭС привела к образованию в центральной части Европы локальной Зоны отчуждения, в которой основные проблемы техносферы — энергия и отходы — сочетаются с опасностью для существования человека.

Концепция самоочищения экосистем от радиоактивного загрязнения

Рацион сельского населения, проживающего на радиоактивно загрязненных территориях, в значительной степени состоит из продуктов питания местного производства (картофель, молоко). В формировании современных доз облучения пероральное поступление радионуклидов играет ведущую роль. Доля, приходящаяся на облучение, обусловленное пероральным поступлением, уже в 1988 г. возросла до 80 % (рис. 1).

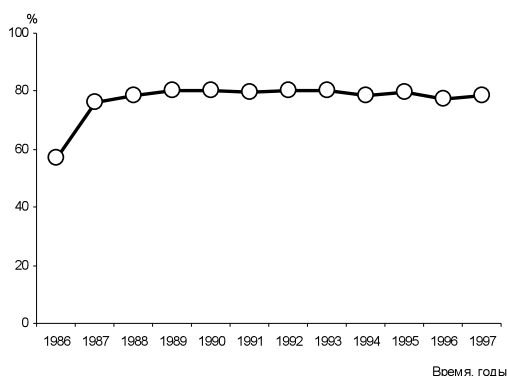


Рис. 1. Доля перорального поступления радионуклидов в формировании суммарной дозы облучения сельского населения Украины: рассчитано по данным [17].

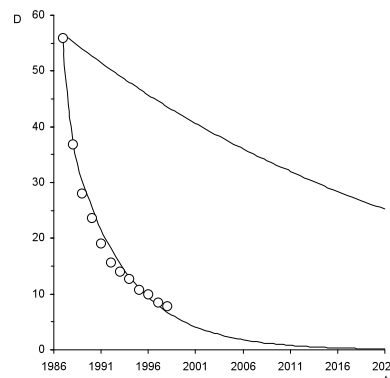


Рис. 2. Темпы снижения дозовых нагрузок на сельское население Украины: D — суммарная (от различных источников) нормированная на $1 \text{ кБк} \times \text{м}^{-2}$ годовая доза облучения, $\text{мкЗв} \times \text{год}^{-1}$; точками обозначены экспериментально-расчетные данные [17]; верхняя кривая отражает динамику распада дозообразующих радионуклидов.

Это определяет исключительную роль трофического звена «почва — растение» в формировании дозовых нагрузок и дает основания для концептуального пересмотра понятия *самоочищения экосистемы*. Таким образом, с точки зрения экологической безопасности самоочищение экосистемы должно включать все природные процессы, которые приводят к выведению загрязнителя за пределы трофической цепи.

В классической отечественной теории геохимии ландшафтов самоочищение рассматривается как вынос техногенных веществ за его пределы [14], либо естественное разрушение загрязнителя в среде в результате природных физических, химических и биологических процессов. Аналогичный подход принят Международной организацией по стандартизации с введением терминов «естественное истощение» (*natural attenuation*) и

«естественная биоремедиация» (*intrinsic bioremediation*), объединяющих все естественные процессы, включая химические, физические и биологические, ведущие к уменьшению концентрации загрязнителя в почвах или грунтовых водах [16].

Исследования процессов загрязнения экосистем, проведенные после аварии на ЧАЭС, показали, что в отличие от представлений, сложившихся в геохимии, ведущую роль в самоочищении трофических цепей играют процессы пролонгированной фиксации загрязнителя в почвах, не обязательно сопровождающиеся разрушением либо выведением радионуклидов за пределы ландшафта [17].

Следовательно, изучение процессов биогенной миграции радионуклидов в экосистемах загрязненных территорий должно быть связано с динамикой процессов иммобилизации радионуклидов в почвах и их выносом из почв. Наиболее опасными в медико-биологическом отношении дозообразующими радионуклидами являются ^{137}Cs и ^{90}Sr . Единственным процессом, приводящим к полному выведению радионуклида из экосистемы, является радиоактивный распад. Поэтому естественно использовать скорость физического распада этих радионуклидов в качестве основного критерия оценки процессов самоочищения. Многолетняя динамика дозовых нагрузок на сельское население Украины свидетельствует о значительном (на порядок) превышении темпов снижения дозовых нагрузок [18] по сравнению со скоростью физического распада дозообразующих радионуклидов (рис. 2).

Латеральное перемещение радионуклидов чернобыльских выпадений на равнине заметно не проявилось. Оно отмечено лишь на склоновых участках сопряженных ландшафтов. Если в первые годы после аварии в речную систему с поверхностным стоком поступало не более 1 – 1,5% от запасов ^{90}Sr и ^{137}Cs на водосборах, то в дальнейшем, по мере вертикального погружения радионуклидов и стабилизации радиационной обстановки оно снижалось до 0,01 – 0,001%.

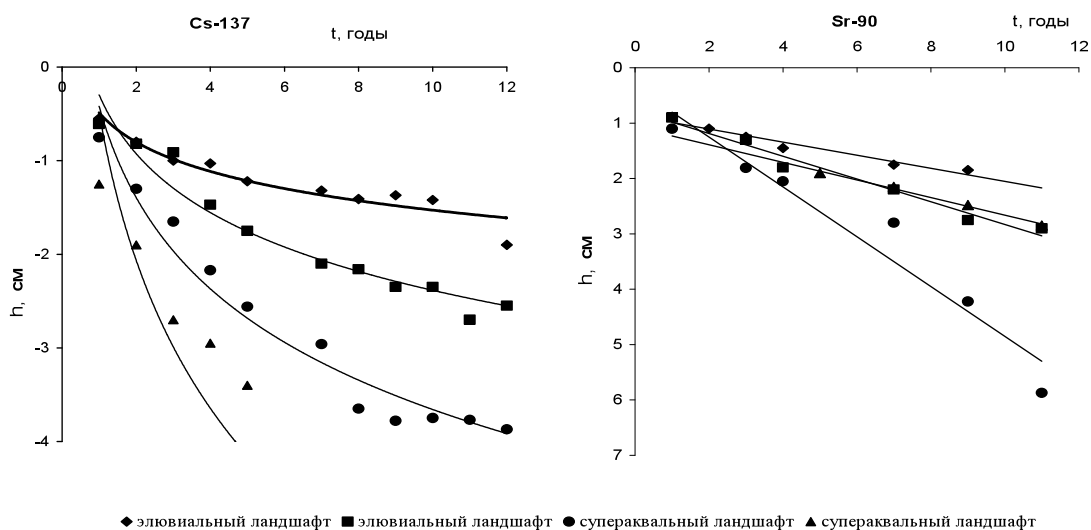


Рис. 3. Интерполяция зависимости положения глубины полумиграции ^{137}Cs и ^{90}Sr от времени в почвах Зоны отчуждения [18].

Центр запаса ^{137}Cs погружается пропорционально логарифмической зависимости от времени (рис. 3). Период полувыведения ^{137}Cs из условного 10-см слоя почвы варьирует от сотен до тысяч лет, т.е. этот радионуклид остается в слое ризосферы на время, превышающее период полураспада.

Более заметную роль в понижении гамма-излучения играют процессы радиальной миграции ^{137}Cs за счет поглощения в почве части его излучения, обращенного к земной поверхности. Радиальная миграция ^{137}Cs ведет к образованию защитного экрана самой почвы и к уменьшению внешнего облучения. Показано, что мерой защитного слоя почвы, отражающего все разнообразие профильного распределения ^{137}Cs , является расстояние от поверхности до глубины центра запаса.

Динамика вертикальной миграции ^{90}Sr соответствует линейной зависимости глубины полумиграции от времени (рис. 3). Скорость вертикальной миграции ^{90}Sr в большинстве типов почв можно оценить в среднем в $0,3 \text{ см} \times \text{год}^{-1}$, а период его полувыведения из 10-см слоя почвы — примерно в 30 лет, то есть он сопоставим с периодом полураспада радионуклида.

Следствием вертикальной миграции радионуклидов является также выведение их из корнеобитаемого слоя почвы.

Формообразование техногенных радионуклидов в почвах

После выпадения на земную поверхность радионуклиды включаются в процессы абиогенной трансформации, ведущие к образованию наиболее доступных для растительности мобильных (водорастворимых и обменных) форм (рис. 4).

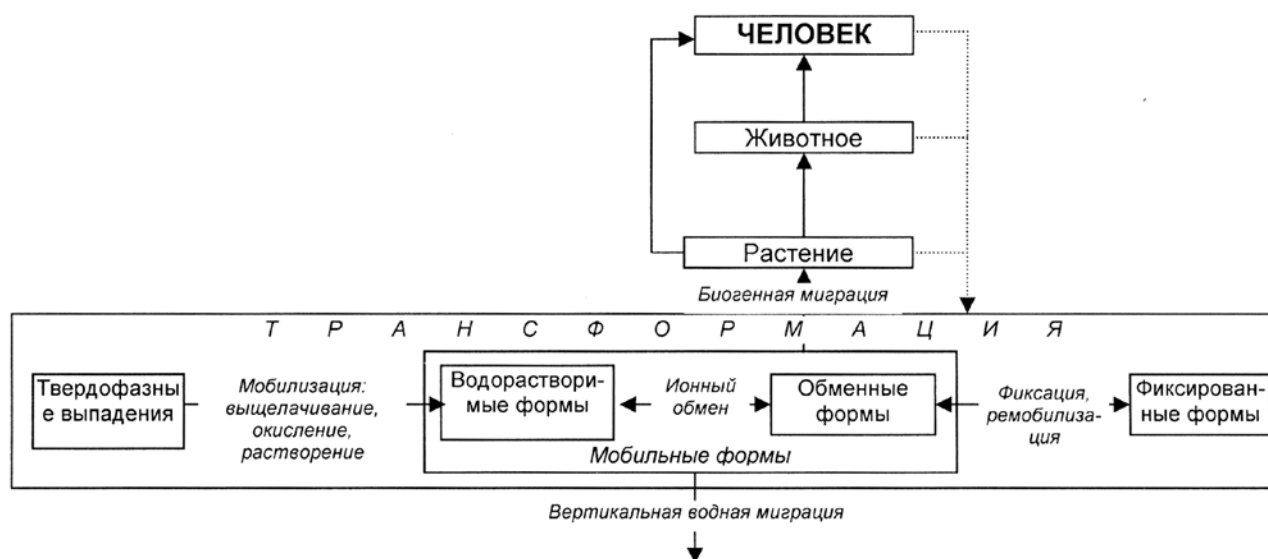


Рис. 4. Биогенные и абиогенные процессы формообразования и миграции радионуклидов

В процессе корневого питания в области ризосферы (около 1 мм вокруг корня растения) создается кислая среда (по некоторым данным рН достигает 3 и даже 1). При таких значениях рН большинство тяжелых металлов вместе с питательными веществами достаточно быстро аккумулируются растением.

Среди процессов абиогенной трансформации вещества в почвах выделяют следующие:

- физико-химическое разложение вещества природного или техногенного происхождения, поступающего в почву извне;
- сорбционные процессы, приводящие к перераспределению вещества в ионной и молекулярной форме между твердой, жидкой и газообразной фазами почвы.

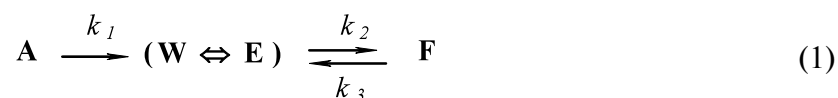
Водорастворимые формы радионуклидов (W) в почвах находятся в равновесии с ионообменными (E) формами и в сумме составляют мобильную форму, способную к водной миграции и усвоению растительностью [17]. Фиксированные формы (F) надолго выводят радионуклиды из обменных и миграционных процессов. К фиксированным формам принадлежат радионуклиды, включенные в кристаллическую решетку минералов, необменно связанные с нерастворимым в воде органическим веществом почвы. Радионуклиды, входящие в состав топливных частиц, сохранившихся в почве, также представляют собой консервативную форму. Радиоцезий, плутоний и америций, характеризующиеся способностью образовывать фиксированные формы в почве, потенциально могут стать объектом природного самоочищения наземных экосистем через изъятие преобладающей части их активности из процессов водной миграции и транслокации в растительность.

Содержание мобильных форм радионуклидов в почвах в начальный послеаварийный период было значительно ниже равновесного. Со временем, по мере высвобождения

радионуклидов из твердофазных частиц происходит приближение соотношения мобильных и фиксированных форм радионуклидов к равновесному, которое должно установиться после полного разрушения частиц. В период, когда равновесие между мобильными и фиксированными формами радионуклидов не достигнуто, более информативными являются кинетические параметры формообразования радионуклидов в почвах.

Кинетика формообразования техногенных радионуклидов в почвах

Формообразование техногенных радионуклидов в почвах рассматривается как совокупность последовательных процессов мобилизации, иммобилизации и ремобилизации [17]:



где: **A**, **W**, **E**, **F** — исходная твердофазная, водорастворимая, обменная и фиксированная форма соответственно; k_1 , k_2 , k_3 — константы скорости мобилизации, иммобилизации и ремобилизации.

Если доля активности радионуклида в твердой фазе составляет α , то аналитическое решение для мобильной формы радионуклида **M** имеет вид:

$$M = A_0 \left[\frac{\alpha(k_1 - k_3)}{-k_1 + k_2 + k_3} (e^{-k_1 t} - e^{-(k_2 + k_3)t}) + \frac{k_3}{k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_2 + k_3)t}) + (1 - \alpha)e^{-(k_2 + k_3)t} \right] \quad (2)$$

где: A_0 — начальная активность радионуклида; t — время после аварии, годы; k_1 , k_2 , k_3 — константы скорости мобилизации, иммобилизации и ремобилизации соответственно, год⁻¹, α — доля твердой фазы в общей активности радионуклида в радиоактивных выпадениях.

Для параметризации уравнения (2) Чернобыльская авария создала идеальные условия. Сравнительно короткий во времени «импульсный» выброс обеспечил фиксированную дату начальной точки отсчета чисто техногенного загрязнения разнообразных ландшафтов Украинского Полесья и благодаря высокой чувствительности радиометрических методов анализа послужил созданию обширного полигона для исследования кинетики радиогеохимических процессов.

Константа скорости мобилизации (k_1) является универсальной величиной для конкретной загрязненной почвы и типа радиоактивного выпадения, поскольку она определяется химическими процессами взаимодействия матрицы твердофазных носителей активности с почвенным раствором. Константы скорости иммобилизации (k_2) зависят от физико-химических свойств почвы. В дерново-подзолистых почвах Зоны отчуждения, Народичского района и Беларуси k_2 ¹³⁷Cs примерно одинаковы (табл. 1).

Активность мобильной формы ⁹⁰Sr в поставарийный период постоянно возрастала, а доля мобильной формы ¹³⁷Cs достигла максимума в течение первых 1-2 лет и затем снижалась вследствие преобладания скорости иммобилизации над мобилизацией (рис. 5 и рис. 6). Прогноз миграционной способности ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs, построенный на основе кинетической модели трансформации, давал надежный ориентир в планировании контрмер в зоне влияния аварии на ЧАЭС, а достоверность прогнозирования радиоэкологической обстановки на основе концепции формообразования ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs была подтверждена независимыми данными радиоэкологического мониторинга.

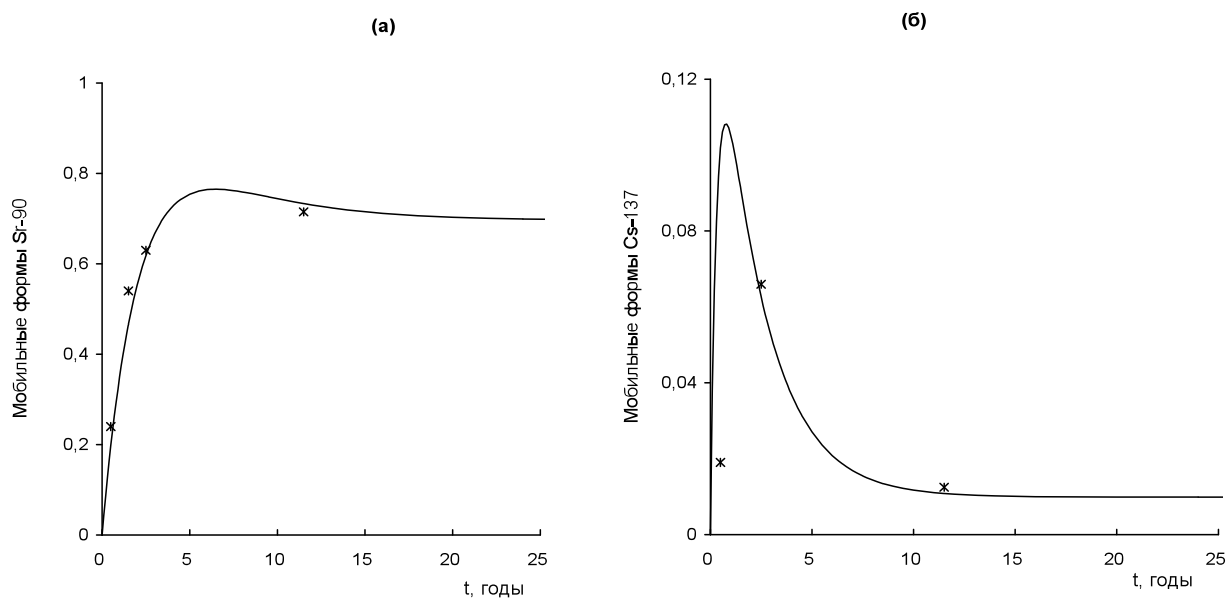


Рис. 5. Динамика мобильных форм ^{90}Sr (а) и ^{137}Cs (б) в дерново-подзолистой почве площадки «Чистоголовка». Константы скорости мобилизации k_1 , иммобилизации k_2 и ремобилизации k_3 : для ^{90}Sr $k_1=0,1$, $k_2=0,05$, $k_3=0,125$; для ^{137}Cs $k_1=0,1$; $k_2=1,4$, $k_3=0,011$

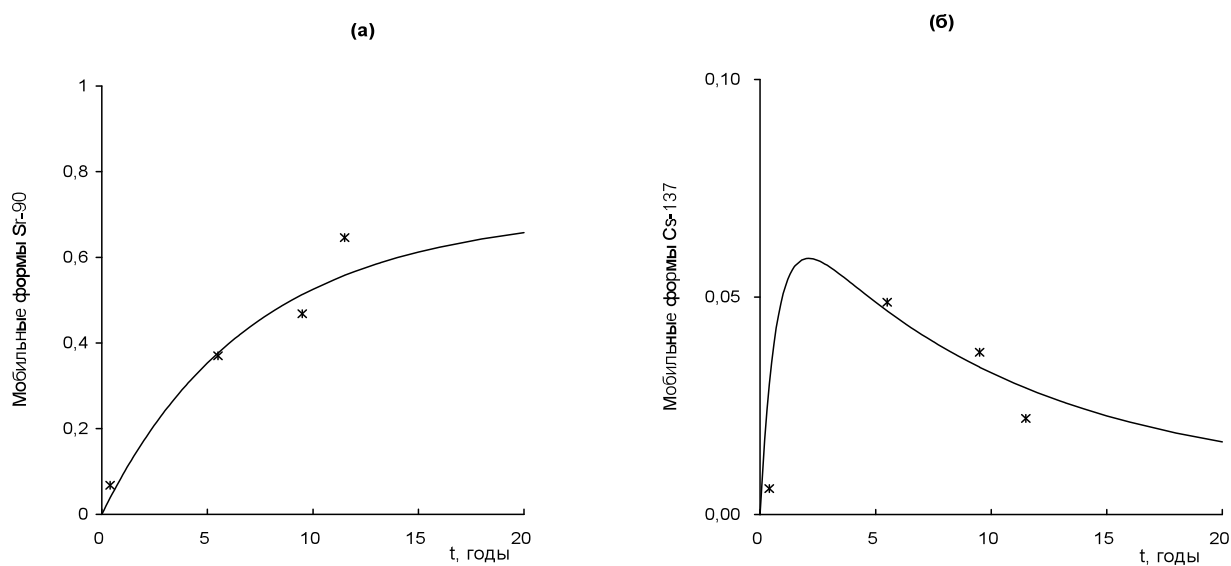


Рис. 6. Динамика мобильных форм ^{90}Sr (а) и ^{137}Cs (б) в дерново-подзолистой почве площадки «Беневка»: для ^{90}Sr $k_1=0,45$, $k_2=0,07$, $k_3=0,16$; для ^{137}Cs $k_1=0,45$; $k_2=3$, $k_3=0,03$.

Кинетические параметры трансформации плутония и америция в дерново-подзолистых почвах оказались близкими к ^{137}Cs (табл. 1), несмотря на различия химического состава их иммобилизованных (фиксированных) форм.

Таблица 1. Константы скорости мобилизации (k_1), иммобилизации (k_2) и ремобилизации (k_3) радионуклидов в почвах Зоны влияния аварии на ЧАЭС, год⁻¹

Тип почвы	α	k_1	^{90}Sr		^{137}Cs		Pu (сумма изотопов)			^{241}Am	
			k_2	k_3	k_2	k_3	k_2	k_3	k_2	k_3	
Зона отчуждения (5-25 км от ЧАЭС)											
Дерново-подзолистые почвы	1	0,2 (0,1-0,33)	0,04 (0,01-0,08)	0,09-0,99	1,6 (0,42-2,5)	0,01-0,16	0,97 (0,5-1,6)	0,043 (0,0135-0,05)	0,97 (0,21-1,8)	0,0655 (0,0225-0,099)	
Дерновые почвы	1	0,2 (0,14-0,45)	0,05 (0,02-0,08)	0,1-1,8	4 (3-5)	0,3 (0,02-1,1)	1,5	0,07	1,2	0,07	
Торфяные почвы	1	0,3 (0,2-0,4)	0,35 (0,04-0,6)	0,12-2,4	3,4 (2,7-7,0)	0,14 (0,03-0,95)	3	0,012	2,3	0,036	
Народичский полигон (80 км от ЧАЭС)											
Дерново-подзолистые почвы	0,8	0,3 (0,23-0,4)	0,035 (0,01-0,06)	0,54-0,99	1,85 (1,7-2,0)	0,029 (0,017-0,041)	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	
Дерновая почва	0,8	0,2	0,02	0,98	3	0,045	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	
Торфяная почва	0,8	0,45	0,1	1,5	3,5	0,088	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	
Республика Беларусь (> 200 км от ЧАЭС)											
Дерново-подзолистые почвы	0,4	0,7 (0,4-0,9)	0,03 (0,02-0,05)	0,57-2,4	1,65 (1,2-2,2)	0,027 (0,019-0,036)	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	

Примечание: в скобках указаны предельные значения; Н.о. — не определялось

Сопряженность трансформационных и миграционных процессов в почвах

Выползание кривых зависимости глубины полумиграции (рис. 3) и мобильных форм ^{137}Cs от времени ко второму десятилетию (рис. 5, 6) свидетельствует о торможении нисходящих потоков ^{137}Cs в почвах вследствие уменьшения доли его мобильных форм, выравнивания нисходящих и восходящих потоков. Таким образом, почву можно рассматривать как своеобразный сорбционный геохимический барьер на путях миграции ^{137}Cs .

Практически постоянная скорость вертикальной миграции ^{90}Sr в послеаварийные годы для большинства типов почв (рис. 3) согласуется с преобладанием мобильной формы ^{90}Sr и минимальной иммобилизацией радионуклида. Постепенному выносу ^{90}Sr из ризосферы, снижающему его поступление в растения, благоприятствует промывной режим, кислая или нейтральная реакция почв, маломощность гумусового слоя, характерные для почв Полесья.

Биогенная миграция радионуклидов в почвах связана с жизнедеятельностью животных и растительных организмов. Почвенная мезофауна и микроорганизмы способствуют ускорению трансформационных процессов, а деятельность мезофауны способствует выравниванию вертикального распределения радионуклидов наряду с диффузией в пористой среде. Растения, поглощая радионуклиды через корневую систему, включают их в восходящий поток системы почва — растение. При отмирании растений происходит возврат радионуклидов в почву путем минерализации растительных остатков. Восходящие и нисходящие потоки радионуклидов обеспечивают их биогеохимический круговорот.

Мобильная форма является промежуточным продуктом в рассмотренной выше схеме трансформации радионуклидов в почвах (1). С другой стороны, мобильная форма является материальным носителем радиоактивности в процессах биогенной и абиогенной миграции. Как показали многолетние наблюдения в луговых ландшафтах Киевского и Житомирского Полесья, динамика биогенной и абиогенной водной миграции радионуклидов, потока радионуклидов из почвы в растительность, выраженная коэффициентом перехода, синхронна динамике содержания их мобильных форм в почве, т.е. динамике трансформации.

Важным следствием сопряженности и синхронности процессов трансформации и водной миграции согласно концепции формообразования является возможность реконструкции и прогноза загрязненности потока корневого питания (и трофических цепей), которая определяется параметрами кинетической модели трансформации радионуклида в почве [20].

Барьерная модель деконтаминации потока корневого питания (и трофических цепей)

Комплекс представлений, включающий приоритет мобильных форм радионуклидов в корневом питании и абиогенной водной миграции, пропорциональность содержания радионуклидов миграционных потоков содержанию мобильных форм, сопряженность миграционных и трансформационных процессов, получил наименование концепции формообразования [20].

Концепцию самоочищения природной среды на базе формообразования можно сформулировать в следующем виде [21]:

- движущей силой трансформации является термодинамическая неравновесность первоначальной техногенной формы нахождения элементов в наружной оболочке Земли
- трансформация техногенных форм нахождения элементов сопровождается образованием промежуточного продукта — мобильной формы, содержание которой синхронно определяет интенсивность биогенной и абиогенной водной миграции,
- содержание мобильной формы как функции времени, прошедшего от момента поступления техногенной формы элемента на земную поверхность, определяется кинетической моделью трансформации,
- синхронность миграционных и трансформационных процессов позволяет судить о динамике миграции, строить прогноз самоочищения природной среды по параметрам кинетической модели трансформации загрязнителя.

Теоретическое обоснование деконтаминации трофических цепей за счет процесса иммобилизации токсиканта в почве, вывода его из биологического круговорота благодаря иммобилизации составило новую главу в геохимии техногенеза — самоочищение природной среды. Поскольку ^{137}Cs находится в почве преимущественно в необменно сорбированном состоянии, почву можно рассматривать как сорбционный геохимический барьер, а комплекс геохимических закономерностей, позволяющий проводить прогнозирование или реконструирование поступления ^{137}Cs в трофические цепи — как модель деконтаминации растительности.

Синхронность динамики биогенной миграции радионуклидов и динамики мобильных форм при поправке на динамику выноса радионуклидов позволяют рассматривать параметры трансформации радионуклидов в почвах согласно кинетической модели как геохимический хронометр при реконструкции и прогнозе загрязнения начального звена трофических цепей.

Выведение ^{137}Cs из биологического круговорота вследствие иммобилизации на геохимическом барьере не исключает его вклада в дозу внешнего облучения, которое обеспечивает этот радионуклид, оставаясь в почве.

Соотношение мобильных и фиксированных форм элемента (радионуклида) определяет вклад каждого из геохимических процессов (водной миграции и иммобилизации) в самоочищение экосистем. ^{90}Sr и ^{137}Cs , как оказалось, являются крайними членами ряда элементов в проявлении указанных процессов самоочищения. ^{137}Cs характеризуется минимальными способностями к водной миграции и эффект самоочищения осуществляется за счет иммобилизации радионуклида. Большая часть активности ^{90}Sr , напротив, находится в мобильной форме и эффект самоочищения осуществляется за счет миграции радионуклида, возможности иммобилизации в минеральных почвах минимальны. Логично предположить, что загрязнители, имеющие иные геохимические свойства, располагаются между этими двумя крайностями, т.е. в самоочищении природной среды от них сочетаются оба механизма — миграция и иммобилизация.

Биогеохимические потоки радионуклидов в луговых экосистемах

Для оценки интенсивности биогеохимического потока радионуклидов в системе «почва-растение» удобно использовать геохимический коэффициент перехода ГКП, представляющий собой отношение содержания загрязнителя в растительности, собранной с 1 м^2 почвы (Ψ_p) к плотности загрязнения этой площади:

$$ГКП = \frac{\Psi_p [Бк \times \text{м}^{-2}]}{\Psi_n [Бк \times \text{м}^{-2}]} \quad (3)$$

Характеризуя балансовое распределение загрязнителя, эта величина автоматически учитывает продуктивность биомассы. Абсолютные значения $ГКП$ ($n \times 10^{-2}$ – $n \times 10^{-5}$) отражают реальную долю радионуклидов, включаемую в биогеохимические циклы.

Анализ результатов многолетнего мониторинга состояния радиоактивно загрязненных экосистем Киевского и Житомирского Полесья свидетельствует о выраженной ландшафтной дифференциации $ГКП$. Значения $ГКП$ ^{137}Cs возрастают с приростом биомассы и ухудшения условий дренирования почв. $ГКП$ ^{90}Sr возрастает в противоположном ряду.

Скорость самоочищения начального звена трофической цепи в сухих лугах на дерново-подзолистых почвах в 14 раз превышает скорость физического распада ^{137}Cs , а доля мобильной формы радионуклида, включающейся в миграционные процессы, составляет 25 %. На переувлажненных лугово-болотных почвах мобильные формы радиоцезия в полном объеме включаются в процессы биогенной миграции

Для ^{90}Sr характерны противоположные тенденции. Скорость самоочищения несколько уменьшается в ряду от переувлажненных до сухих лугов. В этом же ряду значительно возрастает доля мобильной формы радионуклида, включающаяся в миграционные процессы: от 4 до 62 %.

Балансовый подход применим для оценки интенсивности потока ^{137}Cs из почвы в молоко коров, рассчитанного для пастбищ Народичского района Житомирской обл. Константы скорости биогеохимических потоков в системах «почва-молоко коров» и «почва-луговая растительность» практически совпадают в одинаковых ландшафтно-геохимических условиях. При этом доля мобильных форм ^{137}Cs , переходящая из почвы в молоко в 20 раз меньше, чем для системы «почва-растительность» и составляет 1 – 6 %. В процессы биогенной миграции в высшие звенья трофической цепи включается 5 – 10 % радионуклида из потока в растительность [22].

Мерой влияния отдельных геохимических процессов на исключение радионуклидов из потока корневого питания растений как начального звена трофической цепи могут служить параметры скорости этих процессов (табл. 2). Сравнение констант скорости геохимических процессов, способствующих естественной деконтаминации ежегодной продукции растительности наземных экосистем показывает, что в поставарийный период ведущая роль принадлежит процессу иммобилизации радиоцезия, скорость которой, в среднем, на порядок превышает скорость радиоактивного распада.

Таблица 2. Период полуочищения наземных экосистем и их компонентов

Процесс	^{137}Cs			^{90}Sr		
	$T_{1/2}$, лет	k , год $^{-1}$	k/λ	$T_{1/2}$, лет	k , год $^{-1}$	k/λ
Физический распад	30	0,0231	1	29	0,0239	1
Латеральная миграция	> 1000	0,0005	0,02	> 300	0,0015	0,06
Иммобилизация	0,1-1,5	0,45–7,0	19,5-300	1,15-69	0,01-0,6	0,42-25
Нисходящая миграция	70–>300	0,001-0,01	0,043-0,43	25–45	0,015-0,028	0,65-1
Биогеохимическая миграция в луговую траву	2–10	0,07-0,32	3,0-13,9	~ 2	0,29-0,38	12,5-16,5
Биогеохимическая миграция в молоко коров	2–10	0,07-0,32	3,0-13,9	Не опр.	Не опр.	Не опр.

Примечание: Не опр. – не определялось

В деконтаминации трофических цепей относительно радиостронция трансформационные процессы иммобилизации в минеральных почвах не играют существенной роли. В первые годы после аварии на территориях с преимущественным выпадением распыленного топлива благодаря процессам мобилизации происходило увеличение активности ^{90}Sr в ежегодной продукции биомассы наземных экосистем. В дальнейшем деконтаминация ежегодной продукции наземных экосистем определялась высокой миграционной способностью радиостронция в почвах Полесья; период полувыведения радионуклида из ризосферы, сопоставим с периодом его полураспада.

Полученные результаты позволяют оценить периоды полувыведения радионуклидов из экосистемы и трофической цепи вследствие процессов абиогенной трансформации, абиогенной и биогенной миграции. Приведенные в табл. 2 данные явно демонстрируют различие между самоочищением ландшафта, как выведением радионуклида за пределы трофической цепи, и природным истощением (*natural attenuation*), как очищением

абиогенной компоненты ландшафта. Последнее происходит благодаря трем основным процессам: радиоактивный распад, латеральная и вертикальная миграция радионуклидов и определяется для ^{137}Cs физическим распадом, а для ^{90}Sr — происходит вдвое быстрее, чем распад. Самоочищение луговых экосистем от радионуклидов происходит в 3–10 раз быстрее распада, что обусловлено процессами абиогенной трансформации, в частности фиксации ^{137}Cs в почвенном поглощающем комплексе, и ионного обмена при биологическом поглощении ^{90}Sr .

Балансовое распределение радионуклидов в лесных экосистемах

Биогеохимические потоки радионуклидов в лесных биогеоценозах характеризуются значительно более сложными закономерностями, что связано с многоярусным строением экосистемы, различными временными периодами, биологическими особенностями жизненных циклов растительности и т.п. Основная часть ^{137}Cs (82–97%) в лесоболотных экосистемах Украинского Полесья содержится в минеральных слоях почвы и лесной подстилке, 0,3–16% — в моховом, менее 0,002% — в лишайниковом, 0,05–0,5 — в травяном и кустарниковом ярусах, 0,01–0,05% — в ярусе микромицетов, 0,3–5% — в древесном ярусе [23]. По усредненным для различных эдафотопов значениям балансового распределения ^{137}Cs в экосистемах сосны обыкновенной в ближней зоне ЧАЭС (Янов, Новошепеличи, Толстый Лес, Копачи) около 13,5% включено в процессы биогеохимической миграции (современный опад и древесное покрытие), более 85 % иммобилизовано в почве и разложившихся слоях лесной подстилки. В современные биогеохимические циклы в экосистеме сосны включено менее 3% ^{241}Am (рис. 7).

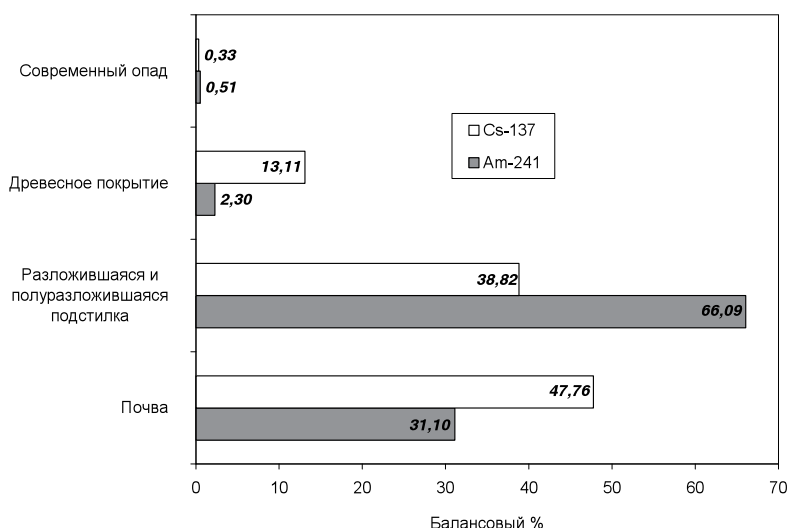


Рис. 7. Усредненные показатели балансового распределения ^{137}Cs и ^{241}Am в экосистеме сосны (*Pinus silvestris L.*) ближней зоны ЧАЭС

Начиная с 1990 — 1991 г. загрязнение сосны определяется корневым путем поступления радионуклидов. Геохимический коэффициент перехода ^{137}Cs в древесину сосны экспоненциально возрастает по отношению к динамике мобильной формы. Загрязнение сосны и скорость вовлечения ^{137}Cs в процессы биогеохимической миграции в пределах геохимически сопряженных ландшафтов при одинаковой плотности загрязнения почвы возрастают соответственно приросту биомассы в зависимости от ландшафтно-геохимических условий. Скорость самоочищения лесных экосистем возрастает в противоположном ряду и для большинства экотопов определяется скоростью радиоактивного распада. Период биологического полуочистения сосны ($T_{1/2(\text{биол.})}$) в зависимости от ландшафтно-геохимических условий составляет 15-250 лет [22].

В процессе горения графитовой кладки аварийного энергоблока в составе аэрозолей горячих частиц и в виде газовой эмиссии было выброшено около $1,12 \times 10^{14}$ Бк

радиоуглерода. В биотических ярусах сосновой экосистемы (включая разложившиеся слои подстилки) содержится около 95% углерода, в том числе 75% — в древесном ярусе. Балансовое распределение радиоуглерода аварийного выброса и глобальных выпадений существенно отличается. Биотические компоненты биогеоценоза обеднены радиоуглеродом глобальных выпадений. В древесном ярусе содержится менее 55% глобального ^{14}C . Радиоуглерод аварийного выброса ЧАЭС значительно менее биодоступен: менее 30% его содержится в древесном ярусе и до 30% — в минеральных слоях почвы в виде горячих частиц (рис. 8).

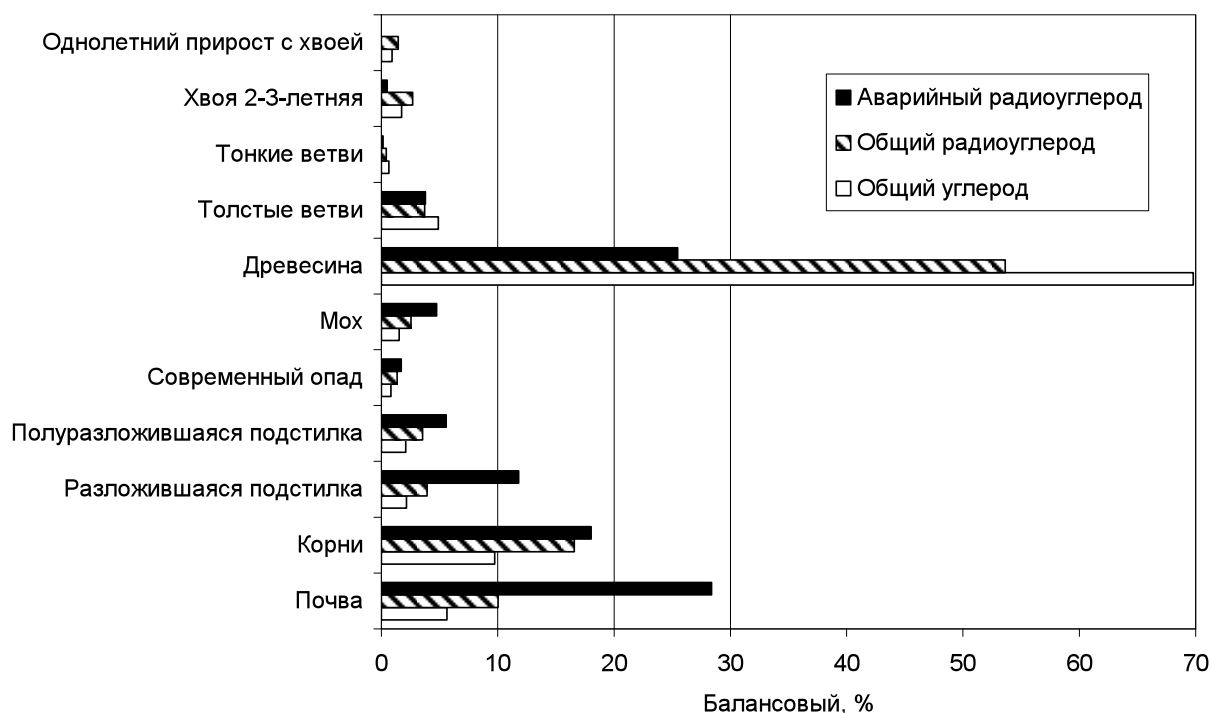


Рис. 8. Баланс изотопов углерода в экосистеме сосны ближней зоны ЧАЭС

В подстилке различной степени разложения ^{14}C аварийных выпадений представлен преимущественно твердофазными выпадениями, разлагающимися в окислительных условиях при температуре свыше 900°C . Цикличность современной эмиссии $^{14}\text{CO}_2$ в экосистеме сосны ближней зоны ЧАЭС ограничена нижними ярусами лесного биогеоценоза (почва — подстилка — мох). Современное поступление ^{14}C в биотические ярусы определяется процессами корневого питания [24].

Изучение ассимиляции изотопов углерода микромицетами (*Acremonium*, *Arthrinium*, *Aurebasidium*, *Cladosporium*, *Paecilomyces*, *Phialophora*, *Scopulariopsis*), выделенными из загрязненных почв Зоны отчуждения ЧАЭС, показало, что при добавлении реакторного графита, как единственного источника углерода, в среде Чапека происходит активный рост мицелия: в течение 60 суток биомасса мицелия возрастает в 30 раз. При этом содержание ^{14}C в субстрате и биомассе уравнивается (табл. 3) [25].

Коэффициент накопления ^{14}C в биомассе мицелия достигал 110 в контрольном эксперименте, что объясняется высокой биодоступностью углерода из источника, использованного в субстрате. Кн ^{14}C мицелием из смеси инертного и облученного графита не превышал 2; интенсивность накопления несколько снижается при использовании в субстрате только облученного графита. Последнее может быть связано со снижением биологической активности мицелия под влиянием высоких радиационных полей: в составе облученного графита активность ^{137}Cs достигала $1,4 \times 10^7$ Бк \times г $^{-1}$.

Таблица 3. Накопление ^{14}C *Cladosporium Cladosporiodes* (Fres.) de Vries: по данным [25]

Источник углерода	^{14}C , Бк \times г $^{-1}$		K_H
	Субстрат	Сухая биомасса мицелия	
Сахароза 20 г \times дм $^{-3}$ (контроль)	0.22	24.1	110
Смесь облученного и инертного графита	2 100	3 700	1.76
Облученный графит	32 000	36 000	1.13

Динамика форм нахождения радионуклидов в поверхностных водных системах

Наряду с рисками распространения радиоактивности за пределы отчужденных терри-торий вследствие частичного разрушения объекта «Укрытие» либо из пунктов локализации РАО, вынос радионуклидов водным путем через речную систему Днепра занимает ведущее место [26]. При этом наблюдается стойкая тенденция к уменьшению ежегодного выноса радионуклидов в каскад Днепровских водохранилищ.

Рассмотрение среднегодовой динамики концентраций ^{137}Cs и ^{90}Sr в воде р. Припять позволяет выделить два периода самоочищения водных масс (рис. 9):

- в период активной стадии аварии процессы самоочищения определялись преимущественно твердофазной формой выпадения радионуклидов, поэтому скорость самоочищения водных масс была почти на порядок выше, чем в последующие годы;
- начиная с 1989 г. процессы выноса радионуклидов через гидросеть Чернобыльской зоны отчуждения определяются скоростью их мобилизации в почвах водосборов. Скорость самоочищения водных масс в современный период почти в 5 раз превышает скорость распада соответствующих изотопов. Вынос ^{137}Cs преимущественно определяется гидрологическим режимом рек. Вынос ^{90}Sr в значительной степени зависит от водного режима грунтов и, в меньшей степени, от водности года.

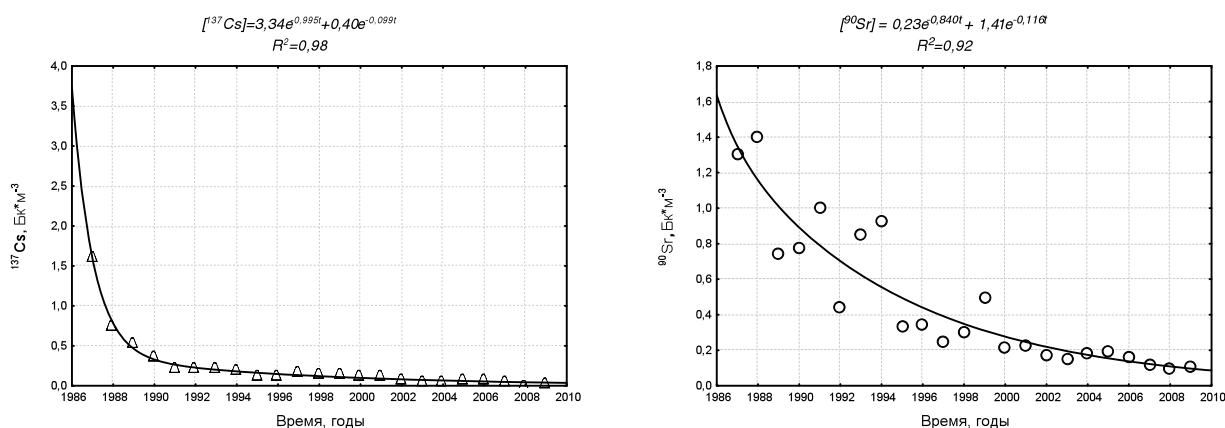


Рис. 9. Многолетняя динамика концентрации радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в воде р. Припять (по данным ГСНПП «Экоцентр»)

Наряду со снижением загрязнения водных масс наблюдается трансформация радионуклидов в сторону увеличения доли условно растворенных и уменьшения взвешенных форм. Скорость этой трансформации по величине соответствует скорости мобилизации радионуклидов в почвах (см. табл. 1), что свидетельствует о едином геохимическом механизме водной миграции радионуклидов в окружающей среде.

По нашим оценкам ежегодный вынос с Украинской и Белорусской территории в Ки-евское водохранилище составляет соответственно 6×10^{11} ^{137}Cs и 7×10^{12} ^{90}Sr Бк в

условно растворенной форме. Изучение эволюции форм нахождения радионуклидов в поверхностных водных системах позволяет оценить общий вынос в Черное море в 20 ТБк ^{137}Cs и 200 ТБк ^{90}Sr . При этом ^{137}Cs прочно удерживается твердой фазой донных отложений, а ^{90}Sr практически полностью вынесен из донных осадков речной системой Днепра [22].

На фоне увеличения водности реки Припять отмечается тенденция к уменьшению местного стока с территории Зоны отчуждения. Природные процессы восстановления болот дополняются техногенной аккумуляцией стока, что выражается в уменьшении водоотдачи с водосбора по сравнению с доаварийным периодом. Болота, как биогеохимические барьеры, должны удерживать значительную долю радиоактивных выпадений. Однако по мере увлажнения территории Зоны отчуждения интенсивные дождевые осадки стали почти без потерь стекать в реку. Естественные процессы заболачивания, усиленные мероприятиями по аккумулярованию стока, привели к чрезмерному увлажнению водосборов, нарушению их удерживающих функций в многоводные периоды и вымыванию ^{90}Sr из ранее суходольных участков. В периоды паводков наблюдаются залповые сбросы поверхностных вод, обогащенных радионуклидами и органическими веществами, что в свою очередь ухудшает общее экологическое состояние поверхностного стока. [19]. Естественное восстановление присущих этой территории болотных биогеоценозов происходит значительно быстрее, чем активное антропогенное преобразование ландшафтов в течение последнего столетия.

Развитие ядерной энергетики после Чернобыльской катастрофы

По данным Всемирной ядерной ассоциации [27] в настоящее время в мире функционирует 441 ядерных энергоблоков общей мощностью 371 ГВт(эл.) \times год $^{-1}$, что составляет около 17% мирового производства электроэнергии. Ведущее место по использованию ядерной энергии занимают Франция (75%), Украина (48%), Швеция (47%), Южная Корея (43%).

Анализ развития ядерной энергетики в мире свидетельствует об истощении возможностей современных технологий для удовлетворения мировых потребностей в энергии (рис. 10). С одной стороны наращивание мощностей за счет количества ядерных реакторов лимитируется социально-экологическими и экономическими факторами. С другой — как самый первый реактор в Обнинске в 1954 г., так наиболее современные строящиеся, которые планируется ввести в эксплуатацию до 2019 г. основываются на одном и том же процессе деления ядер тяжелых элементов.

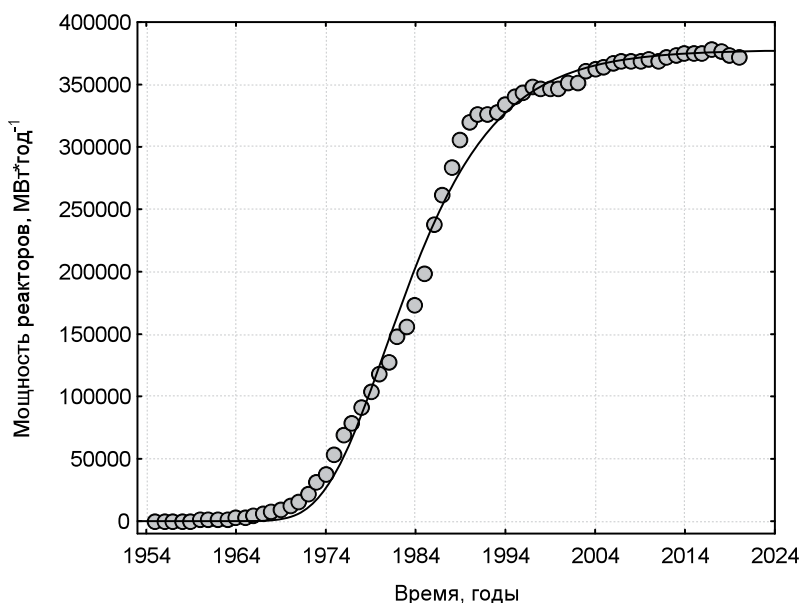


Рис. 10. Тенденция развития ядерной энергетики мира

Экспоненциальное развитие, сдерживаемое возможностями технологии, факторами социального, экономического и экологического характера, описывается кривой вида:

$$P = e^{k_1(1-e^{-k_2t})}, \quad (4)$$

где P — общая мощность реакторов АЭС с учетом выведенных из эксплуатации, МВт (эл.)×год⁻¹, k_1 и k_2 — константы скорости развития ядерной энергетики, отражающие объективные и субъективные факторы эволюции (возрастание мировых потребностей в энергии, демографию, рост благосостояния, технологические ограничения, экономическую целесообразность, общественное мнение и т. п.), год⁻¹. При этом достоверность аппроксимации составляет 99 %. Форма кривой вполне соответствует законам диалектики, современным представлениям о развитии общества и фактически представляет собой линейную развертку витка спирали развития [28].

Выполаживание кривой развития ядерной энергетики в начале третьего тысячелетия ведет к выводу, что дальнейшее развитие ядерной отрасли в паритете с возрастающей потребностью в энергии возможно лишь при условии «технологического скачка».

Возможно, такой «скачок» будет сделан с введением в эксплуатацию реакторов IV поколения. Но в этом случае изменяются, главным образом, конструкционные особенности, а процесс, даже основанный на ториевом топливе, остается тот же. Вполне вероятно, что таким скачком может стать реализация проекта ИТЕР — международного экспериментального термоядерного реактора, который планируется запустить в 2019 г.

Интересно отметить, что крупнейшие ядерные аварии в Три-Майл Айленд (1979) и Чернобыле (1986) с разрушением активной зоны не привели к изменению темпов развития ядерной энергетики. Это дает основания полагать, что и катастрофа в Фукусиме (2011) существенно не изменит положение дел. Все эти аварии развивались по одному сценарию: перегрев активной зоны — образование и взрыв водорода — неконтролируемая ядерная реакция — мелтдаун. И лишь конструкционные особенности аварийных реакторов определяли экологические последствия аварий.

Тем не менее, Чернобыльская катастрофа кардинальным образом изменила отношение к ядерной энергетике в целом. Под давлением общественности, а также в связи с конструкционными недостатками, в мире законсервировано строительство 55 блоков общей мощностью около 50 ГВт, в том числе в США — 19, Украине — 10 (сюда относятся также 5 и 6 блоки ЧАЭС), России — 8. Австрия, Беларусь, Куба, Италия, Северная Корея, Польша, Филиппины отказались от размещения объектов ядерной энергетики на своей территории и законсервировали начатое строительство АЭС.

Если системно рассмотреть влияние на биосферу всех ныне известных источников энергии (имеются в виду те, которые обеспечивают получение необходимого количества энергии), то, как ни парадоксально это звучит после Чернобыля, наиболее приемлема — ядерная энергетика.

Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу предприятиями ядерного топливного цикла сравнительно малы, и, главным образом, связаны с добычей и переработкой минерального сырья. На много порядков больше объемы выбросов химических загрязнителей в процессе штатной эксплуатации тепловых электростанций: оксидов углерода, азота, серы и других веществ, многие из которых являются канцерогенами. С этим связаны экологические проблемы как региональные — ухудшение здоровья населения урбанизированных территорий, так и глобальные — изменение климата в результате парникового эффекта.

Атомная отрасль, занимающая второе место по потреблению воды, по объему загрязнения гидросферы сбросами сточных вод — занимает одно из последних мест.

Масштабы техногенного нарушения земель в атомной отрасли в результате разработки месторождений и переработки урановых руд — на порядок меньше, чем в любой другой топливно-энергетической отрасли.

Воздействие предприятий ядерного топливного цикла на окружающую среду, как правило, отождествляют с радиационным воздействием, противопоставляя ядерную энергетику другим топливно-энергетическим отраслям. Однако, радиационное

воздействие вообще свойственно многим сферам деятельности, а угольная энергетика, в частности, оказывает несравненно большее радиационное воздействие на окружающую среду, чем ядерная. Рассчитанный нами по данным [29] суммарный выброс нормируемых радионуклидов АЭС Украины составляет $(1,45-10,3) \times 10^{10}$, ТЭС — $(1,5-8,0) \times 10^{11}$ Бк \times год⁻¹. Причем в выбросах ТЭС преобладают долгоживущие изотопы U-Th ряда.

Деятельность предприятий ядерной энергетики как в Украине, так и в мире несравненно более строго регламентируется и контролируется, чем деятельность во всех других сферах (вероятно, только военная отрасль в этом отношении может сравниться с ядерно-энергетической).

История атомной энергетики в Украине начинается со строительства первого блока Чернобыльской АЭС с ядерным реактором РБМК-1000, который был сдан в эксплуатацию в сентябре 1977 г. В настоящее время на четырех действующих АЭС Украины эксплуатируется 15 блоков общей мощностью 13,8 ГВт (эл.) \times год⁻¹.

Энергетической стратегией Украины на период до 2030 г. [30] предусмотрено доведение мощности АЭС до 29,5 ГВт в результате строительства 10 новых и заменой 9 эксплуатируемых в настоящее время энергоблоков. При этом планируется строить ВВЭР того же (возможно несколько улучшенного) типа, что и ныне работающие. Предполагается создание собственного уранового топливного цикла и увеличение добычи урана. В Украине запасов ²³⁵U достаточно для внутреннего использования в течение не менее 100 лет. При использовании быстрых реакторов четвертого поколения запасов ²³⁸U может хватить на тысячелетия. При условии освоения уран-ториевого цикла запасов тория в Украине (в несколько раз больше, чем урана) может хватить на многие тысячелетия. Ориентация на использование бесперспективных реакторов уходящего поколения не сулит привлекательного будущего ни ядерной энергетике, ни экономике Украины [31]. Динамика развития ядерной энергетики мира (рис. 10), представленной в преобладающем большинстве водяными реакторами различных типов, свидетельствует, что такой путь развития ядерно-энергетической отрасли Украины является тупиковым.

При оценке возможных альтернатив ядерной энергетике во главу угла обычно ставят радиационное воздействие на живую природу и человека. При этом практически нет каких-либо аргументов, подтверждающих негативные последствия радиационного воздействия объектов ядерной энергетики на живое вещество, кроме последствий крупных аварий, таких, как авария на ЧАЭС 1986 года. Нисколько не умаляя трагических масштабов Чернобыльской катастрофы, проведем следующее сравнение. Вследствие облучения полностью погибло около 100 га лесонасаждений, тогда как на порядок больше ежегодно гибнет вследствие лесных пожаров. Более того, вышеизложенные результаты эколого-геохимических и биогеохимических исследований свидетельствуют о полном восстановлении за 20 – 25 лет экосистем Чернобыльской зоны отчуждения, подвергнутых летальными и сублетальными уровнями облучения. Ежегодно вследствие воздействия техногенных и неблагоприятных естественных факторов гибнет около 10 тыс. га лесных насаждений [4]. Только в Житомирской области около 15 тыс. га заповедных дубрав в настоящее время находится в стадии усыхания вследствие химического загрязнения.

Наиболее деликатный вопрос — о человеческих жертвах и рисках, как аргументах за и против ядерной энергетики. Преклоняясь пред памятью погибших при ликвидации Чернобыльской катастрофы и умерших от радиоактивного облучения в последующие годы, вспомним о неумолимой статистике жертв угольной отрасли...

Ядерная энергетика становится приоритетным сектором экономики Украины. Следует предусмотреть диверсификацию ядерных технологий, отдавая предпочтение тем, которые допускают эволюционный переход к технологиям четвертого поколения. Это даст возможность до 2030 г. заложить основы развития в нашей стране двухуровневой ядерной энергетики, когда энергетические реакторы работают в сопряжении с реакторами-трансмутаторами, обеспечивающими выжигание нежелательных изотопов [31], и, вероятно, может стать начальной фазой ноогенеза в энергетической отрасли.

Заключение

Созданный вследствие Чернобыльской катастрофы уникальный техногенный маркер инициировал интенсивное развитие геохимии и биогеохимии техногенеза, что нашло отражение в новых концептуальных разработках в области самоочищения окружающей среды.

В основу прогнозирования радиоэкологического состояния экосистем и экологогеохимического картирования загрязненных территорий положена геохимическая концепция формообразования техногенных радионуклидов, в соответствии с которой процессы водной миграции токсиканта протекают синхронно с его трансформацией в почвах. Константы скорости формообразования радионуклидов в почвах являются критериями биогенной и абиогенной водной миграции, самоочищения наземных и поверхностных водных систем от радиоактивного загрязнения. Изменение форм нахождения радионуклидов в речной воде происходит синхронно с их формообразованием в почвах водосборов. Совпадение динамики трансформации радионуклидов в суходольных и поверхностных водных системах свидетельствует о едином геохимическом механизме водной миграции загрязнителя в окружающей среде. Темпы снижения нормированных дозовых нагрузок на сельское население Украины на порядок превышают скорость радиоактивного распада дозообразующих радионуклидов, что главным образом обусловлено геохимическими процессами самоочищения наземных экосистем.

Результаты 25-летних эколого-геохимических исследований в Чернобыльской зоне отчуждения позволяют сделать вывод о сравнительной устойчивости современного эволюционного состояния биосферы, которая характеризуется стабильностью биогеохимических потоков и незначительным количеством техногенного вещества, вовлекаемого в биогеохимические циклы.

На современном этапе биогеохимические исследования выходят далеко за пределы изучения влияния живого вещества на формирование химического состава земной коры. Развивается новое направление в биогеохимии, изучающее взаимное влияние живого и неживого вещества на формирование химического и ценотического состава биосферы в условиях становления человека как внушительной геологической силы.

Как минимум дважды в истории нашей планеты биосфера была практически уничтожена, что привело к вымиранию доминирующих видов. Вследствие бомбардировки астероидами в юрском периоде вымерли динозавры, в период глобального похолодания — мамонты. Оправдывая прогнозы В.И. Вернадского, человек сегодня стал главной геологической силой. Однако, пользоваться этой силой человек научился не в полном объеме, что определяет угрозу деградации и возможного уничтожения цивилизации вследствие техногенной деятельности. Но, даже если человечество уничтожит себя, биосфера впоследствии восстановится до стабильного состояния.

Человечество в целом всегда жило и до сих пор живет сегодняшним днем. Даже тот самый «золотой миллиард сытых», к которому вроде бы относится Украина, свое благосостояние создает путем преобразования биосферы в неорганизованную свалку мусора. Если темпы производства и накопления отходов будут сохраняться, то будущее нашей техногенной цивилизации измеряется одним-двумя столетиями. Альтернатива такому бездарному концу — в нашей действительной, а не декларативной разумности. Наша беда в том, что научный прогресс служит удовлетворению потребностей сегодняшнего дня, и мы практически ничего не

предпринимаем для предотвращения трагической развязки. Главным приоритетом научных исследований должна стать экологическая стабилизация биосферы.

Основные пути преодоления противоречий между техносферой и ноосферой заключаются в глобальном внедрении замкнутого производственного цикла и доведения уже накопленных отходов до состояния, которое вписывается в природные биогеохимические циклы. Нам необходимо выиграть время до тех пор, когда мы сумеем создать безотходные технологии получения энергии. Пока что наиболее приемлемое, что у нас есть — ядерная, а в будущем — термоядерная энергетика. Они, увы, не безотходны. Развитие в Украине двухуровневой ядерной энергетике может стать начальной фазой ноогенеза в энергетической отрасли.

1. Вернадский В.И. Избранные труды. Т. 5: Работы по биогеохимии. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 422 с.
2. Ферсман А.Е. Избранные труды. Т.4: Геохимия. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — 588 с.
3. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. — М.: Высшая школа, 1988. — 328 с.
4. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2004 році. — К.: Мінприроди України, 2005. — 227 с.
5. Орлов А.С., Безуглова О.С. Биогеохимия. — Ростов н/Д: Феникс, 2000. — 320 с.
6. Чернобыльская катастрофа / В.Г. Барьяхтар (гл.ред.) — К.: Наук. думка, 1995. — 559 с.
7. Информ. бюл. ЦОИ: Спецвыпуск. — М., 1993. — № 9. — 98 с.
8. Булатов В.И. Россия радиоактивна. — Новосибирск: ЦЭРИС, 1996. — 272 с.
9. Балон М.И. Чернобыльский Форум: основные выводы и рекомендации // Тр. Междунар. конф. Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий. — С-Пб.: Гидрометеиздат, 2006. — Т.1. — С. 69-70.
10. 20 лет Чернобыльской катастрофы. Взгляд в будущее: Национальный доклад Украины. — К.: Атика, 2006. — 232 с.
11. Собонович Э.В., Долин В.В. Геоэкологические проблемы преодоления последствий Чернобыльской катастрофы в Украине // Радиация и Чернобыль: ближайшие и отдаленные последствия / под ред. Е.Ф. Конопли. — Гомель: РНИУП «Институт радиобиологии», 2007. — с. 53-60.
12. Закон України «Про поводження з радіоактивними відходами».
13. Объект «Укрытие»: 1986 — 2006 / Ключников А.А., Краснов В.А., Рудько В.М., Щербин В.М. — Чернобыль, 2006. — 168 с.
14. Л.Л. Малишева. Геохімія ландшафтів. — К.: Либідь, 2000. — 472 с.
15. Реймерс Н.Ф. Охрана природы и окружающей человека среды: Словарь-справочник. — М.: Просвещение, 1992. — 320 с.
16. ISO 11074-4. Soil quality — Vocabulary — Part 4: Terms and definitions related to the rehabilitation of soils and sites. — Geneva, 1999. — 22 p.
17. Бондаренко Г.Н., Кононенко Л.В. Роль процессов иммобилизации радионуклидов в естественной реабилитации загрязненных экосистем — Минералогический журнал. — 1996. — Т.18, №4. — С.63-72.
18. Ретроспективно-прогнозні дози опромінення населення та загальнодозиметрична паспортизація 1997 р. населених пунктів України, що зазнали радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської аварії. Узагальнені дані за 1986-1997 рр. Збірка 7 / Под ред. И.А.Лихтарева. — К.: МЧС Украины, 1998. — 155 с.
19. Геохимия техногенных радионуклидов / Под ред. Э.В.Собоновича, Г.Н.Бондаренко. — К. — Наукова думка. — 2002. — 332 с.
20. Бондаренко Г.Н. Сопряженность трансформационных и миграционных процессов в почвах — Минералогический журнал. — 2004. — т.26. — № 2. — С. 39—46.
21. Бондаренко Г.Н., Кононенко Л.В. Эколого-геохимическая модель деконтаминации окружающей среды — Збірник наукових праць ІГНС, 2006, випуск №13, С.15—27.
22. Долин В.В., Бондаренко Г.М., Орлов О.О. Самоочищення природного середовища після Чорнобильської катастрофи / За ред. Е.В. Собоновича. — К.: Наукова думка, 2004. — 221 с.
23. Орлов О.О., Долин В.В. Биогеохимия цезия —137 у лісоболотних екосистемах Українського Полісся / За ред. Е.В. Собоновича. — К.: Наукова думка, 2010. — 198 с.
24. Distribution of Carbon isotopes in forest ecosystems within the Chernobyl Exclusion Zone / J.T. Morris, V.V. Dolin, M.M. Kovalyukh et al. // Final Project Report: CRDF Award # UB1-2500-KV-03. — Kyiv, 2006. — 25 p.
25. Собонович Э.В., Скрипкин В.В., Жданова Н.Н. и др. Трансформация реакторного графита чернобыльского аварийного выброса в биогеохимических системах / Доп. НАН України. -1996. - № 11. — С. 173-176.
26. Холоша В.І., Проскура М.І., Іванов Ю.О. та ін. Радіаційна і екологічна вагомість природних та техногенних об'єктів Зони відчуження // Бюл. екологічного стану Зони відчуження та Зони безумовного (обов'язкового) відселення. — 1999. — № 13. — С. 3—8.
27. World Nuclear Association: Nuclear Database: <http://www.world-nuclear.org/NuclearDatabase/Default.aspx?id=27232> / Accessed 28.07.2010
28. Абдеев Р.Ф. Философия информационной цивилизации. - М.: ВЛАДОС, 1994. - 336 с.
29. Коваленко Г.Д., Рудя К.Г. Радиоэкология Украины. — К.: Издательско-полиграфический центр «Київський університет», 2001. — 167 с.
30. Энергетична стратегія України на період до 2030 року. Схвалено розпорядженням Кабінету Міністрів України від 15 березня 2006 р. N 145-р. — К., 2006. — 129 с.

31. Патон Б.Є., Бакай О.С., Бар'яхтар В.Г., Неклюдов І.М. Про стратегію розвитку ядерної енергетики в Україні. – К.: НАН України, 2008. – 61 с.

Соботович Е.В., Бондаренко Г.М., Долін В.В. РОЗВИТОК ГЕОХІМІЇ ТЕХНОГЕНЕЗА ПІСЛЯ ЧОРНОБИЛЬСЬКОЇ КАТАСТРОФИ

Однчасне забруднення наземних і водних екосистем на великій території внаслідок Чорнобильської катастрофи ініціювало інтенсивне вивчення кінетики геохімічних і біогеохімічних процесів, що збагатило геохімію техногенезу низкою нових концептуальних розробок стосовно самоочищення навколишнього середовища. В основу прогнозування радіоекологічного стану екосистем та еколого-геохімічного картування забруднених територій покладено геохімічну концепцію формоутворення радіонуклідів, згідно якої процеси водної міграції токсикантів протікають синхронно з їх трансформацією в ґрунтах.

Sobotovich E.V., Bondarenko G.N., Dolin V.V. DEVELOPMENT OF THE GEOCHEMISTRY ON TECHNOGENESIS AFTER CHORNOBYL CATASTROPHE

Simultaneous contamination of vast areas of terrestrial and aquatic ecosystems in consequence of the Chernobyl catastrophe initiated an intensive development of kinetic concepts in geochemistry and biogeochemistry of artificial pollution. The geochemistry of technogenesis has been enriched with a number of new conceptual ideas regarding to the environmental self-recovery. The prediction of radioecological evolution of ecosystems and the environmental-geochemical mapping of contaminated areas is based on the concept of geochemical speciation of radionuclides. According to this concept the aquatic migration of toxicants occurs synchronously to their transformation in soils.

Шабалін Б.Г.¹, Тітов Ю.О.², Чумак В.В.³, Вишневський О.А.⁴, Богачова Д.О.¹

¹ Інститут геохімії навколишнього середовища

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка

³ Житомирський державний університет імені Івана Франка

⁴ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення

ІММОБІЛІЗАЦІЯ ЦЕЗІЮ І СТРОНЦІЮ В ГОЛАНДИТОВІ МАТРИЦІ: СИНТЕЗ, ФАЗОУТВОРЕННЯ, ІЗОМОРФНА ЄМНІСТЬ

Показана можливість ізоморфного заміщення іонів Ba^{2+} в структурі залізного голандиту $BaFe_2Ti_6O_{16}$ на іони Sr^{2+} і Cs^+ — потенційні складові радіоактивних відходів. Визначено області термостабільності структури голандиту і межі ізоморфного змішування під час заміщення барію на цезій і стронцій. Досліджено кінетику процесу утворення твердих розчинів на основі голандиту з шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Встановлено, що кристалізація голандитових фаз не супроводжується кристалізацією проміжних сполук і відбувається за значно менших температур і часу витримки ніж з шихти вихідних оксидів.

Вступ

Технологічна можливість виділення цезію або (Cs, Sr)-вмісної фракції під час переробки відпрацьованого ядерного палива стимулює проведення досліджень по розробці принципово нових типів матриць замість скляних (боросилікатних або алюмофосфатних), що нині використовуються для іммобілізації нерозділених ВАР. Радіоізотопи Cs вважаються небезпечними завдяки високій активності ^{134}Cs і ^{137}Cs , наявності довгоіснуючого ^{135}Cs ($T_{1/2} = 2,3 \times 10^6$ років), летючості за високих температур під час затвердіння рідких відходів. Їх розпад супроводжується емісією β -частинок, γ -променів і трансмутацією ізоотопів Cs до стабільного Ba. Тому Cs-вмісні матриці повинні бути стійкими до (β , γ) — опромінення і враховувати перетворення (зміну валентності, іонних радіусів), якими супроводжується процес розпаду ізоотопів Cs. Серед матриць на основі штучних мінералів титанатні голандити ($Ba(Al,Fe)_2Ti_6O_{16}$) можуть бути одними з найбільш перспективних для іммобілізації Cs [1]. Їх вибір обумовлений високою ізоморфною ємністю природного голандиту до лужних металів і геохімічною стійкістю мінералу [2]. Крім того, тверді розчини на основі титанатних голандитів мають високу хімічну (до температур 300–800 °C і тисків 30–50 МПа [3]) і радіаційну (γ , β -опромінення до $\sim 2.0 \times 10^{10}$ Gy [4, 5]) стійкості і зберігають електронейтральність голандитової структури під час трансмутації (ядерного перетворення) ізоотопів Cs^+ до стабільного Ba^{2+} . Існують припущення, що заміщення Al на Fe, який має більший іонний радіус, сприяє входженню Cs в структуру голандиту [6].

Мета статті — викладення результатів дослідження умов синтезу, фазоутворення та ізоморфної ємності до Cs і Sr голандитових керамік рядів $Ba_xB_{1-x}M_2Ti_6O_{16}$ ($0 < x \leq 1$; B = Sr; M = Fe) і $Ba_{1-x/2}Cs_xFe_2Ti_6O_{16}$ ($0,4 \leq x \leq 2$; A = Cs; M = Fe).

Імітаторами радіоізоотопів під час синтезу було обрано: для одновалентного цезію ^{137}Cs , ^{135}Cs і $^{134}Cs - Cs^+$, для двохвалентного $^{90}Sr - Sr^{2+}$.

Синтез матриць на основі голандиту

На сьогодні синтез голандитових керамік здійснюється методом холодного пресування і спікання (ХПС, найбільш поширений), гарячого пресування і плавленням механічно подрібненої суміші (шихта) оксидів (карбонатів) на повітрі або у вакуумі [7, 18, 19(картки # 00-051-1900 і # 00-077-2441), 10]. Метод ХПС потребує досить високих температур (1300 °C, під час плавлення — 1450–1550 °C) і тривалої ізотермічної витримки (15–92 год.), що може призводити до втрати Cs завдяки його високій летючості. Крім того, під час синтезу на повітрі алюмотитанатних Cs-вмісних голандитів утворюються, поряд з Cs-вмісним голандитом, інші фази — Al_2O_3 , TiO_2 , $Ba_2Ti_9O_{20}$, а також Cs-вмісні — Cs_2O і $CsAlTiO_4$ [6, 11]. Присутність останніх фаз значно зменшує стійкість до вилуговування

отриманої кераміки. Метод гарячого пресування (направленого або ізостатичного) потребує складного технологічного супроводження.

У даній роботі застосовано метод ХПС, заснований на використанні термообробленої шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГ), отриманої в «мокрих» умовах. Синтез голандитових матриць і керамічних матеріалів на їх основі проводився за, наведеною на рис. 1, схемою. Зразки Sr-вмісних голандитів отримано методом термообробки сумісноосаджених гідроксикарбонатів з розчинів солей нітратів Ва, Fe, Sr і $TiCl_4$, а Cs-вмісні — сумісним осадженням Ва, Fe і Ti з додаванням до осаду («прекурсор») розчину нітрату Cs і упарюванням отриманих сумішей за інтенсивного перемішування. Повітряно-суху суміш піддавали термообробці за температури $900^\circ C$ протягом 6 год., а Cs-вмісні осадки — з поступовим (ступінчастим) виходом на цю температуру (витримка за температури $400, 600^\circ C$ по одній год.). Для отримання керамічних зразків порошки пресували у таблетки діаметром 12 мм і товщиною 3–4 мм під тиском 200–400 МПа, піддавали термообробці на повітрі за температури $900\text{--}950^\circ C$ впродовж 2 – 3 год. і довільно охолоджували до кімнатної температури. Швидкість нагрівання й охолодження становила $10^\circ/\text{хв}$.

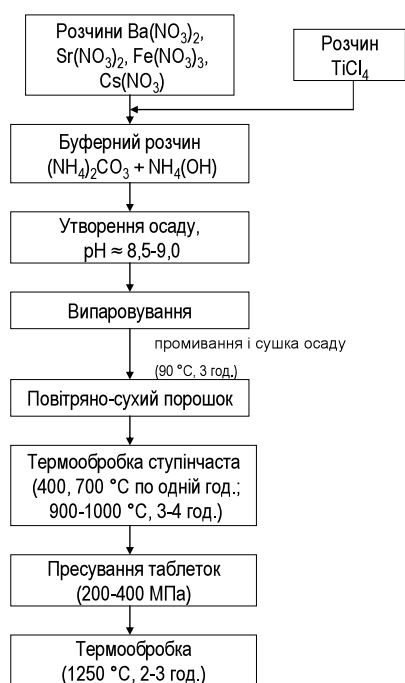


Рис. 1. Схема основних етапів синтезу голандитових матриць та керамічних матеріалів на їх основі

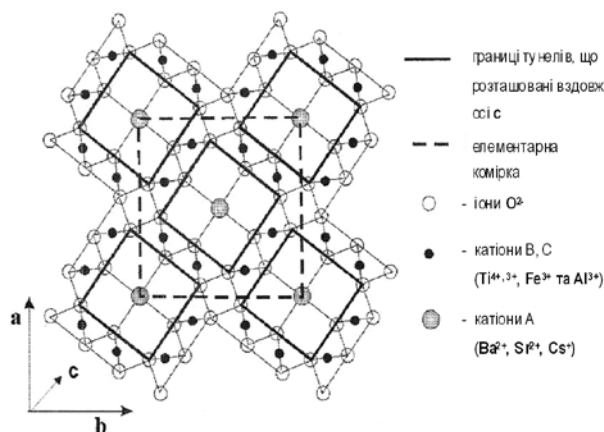


Рис. 2. Структура голандиту $A \times (B, C)_8 O_{16}$, проекція (001), просторова група $I4/m$, тетрагональна сингонія, іони O^{2-} (світлі кружки); катіони В, С ($Ti^{4+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$) (темні кружки); катіони А (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Cs^{+}) (затемнені кружки)

Методи аналізу

Дослідження проводили з використанням рентгенівського порошкового методу (РФА) (установка ДРОН-3,0 з випромінюванням $Cu\ K\alpha$ і Ni фільтром, швидкість зйомки складала $4^\circ/\text{хв}$., напруга 30 кV, струм 30 мА, діапазон зйомки $2\theta=20 - 70^\circ$, внутрішній стандарт — Si); комплексного термічного аналізу (ДТА) (дериватограф Q-1500D системи "F. Paulik, J. Paulik and L. Erdei", швидкість нагріву $5^\circ/\text{хв}$., охолодження довільне, еталон Al_2O_3); ІЧ-спектроскопії (спектрометр UR-20 у діапазоні $400 - 4000\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr, швидкість реєстрації спектрів $25\text{ см}^{-1}/\text{хв}$.) та електронної мікроскопії з енергодисперсійною системою (СЕМ/ЕДС) (растровий електронний мікроскоп JSM-6700F з системою для мікроаналізу JED-2300). Отримання РЕМ-зображень та визначення хімічного складу

фаз виконувалось за прискорювальної напруги 15 кV та діаметру зонда 1-2 мкм. Розрахунок концентрацій елементів здійснювався методом ZAF-корекції. Для ідентифікації фаз використовували базу даних рентгенівських характеристик [9].

Валентний стан заліза у голандитах подібного складу раніше був визначений нами методом мессбауерівської спектроскопії [4]. Отримані дані свідчать про тривалентний стан заліза.

Результати та їх обговорення.

Група кріптомелану (загальна формула $[A \times B_8(O,OH)_{16}]$) хімічно підрозділяється на дві підгрупи: манганатну і титанатну. Манганатна підгрупа $[AMn_8(O,OH)_{16}]$ включає кілька мінеральних видів у залежності від природи катіону в додекаедричній А-позиції (К, Na, Sr, Ba або Pb). До цієї підгрупи відноситься і мінерал голандит $[BaMn_8(O,OH)_{16}]$. Барій у голандиті заміщується на Rb, K, Na, Sr або Pb, а атоми Mn, що знаходяться у 2, 3 і 4 валентному стані, – на Ti^{4+} , Ti^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al, Mg, V^{3+} , Cr^{3+} , Co, Cu та інші елементи.

Титанатна підгрупа включає мінерал прайдеріт $[K_2(Al, Fe, Mg, Ti)_8(O,OH)_{16}]$ і чотири барієві різновиди, у яких V^{3+} або Cr^{3+} заміщують Ti в октаедричній В-позиції [12]. Голандит утворює обмежений ізоморфний ряд з прайдерітом. Відомі природні Ba–Fe титанати (головні структурні елементи) з голандитовою структурою і широким інтервалом відношень K/Ba і Fe/Ti (наприклад, $[(K_{1.2}Ba_{0.4})(Fe_{1.1}Mg_{0.2}Ti_{6.7})O_{16}]$ і $[(Ba_{0.7}K_{0.1})(Fe_{1.1}Ti_{6.9})O_{16}]$ [13], переважна більшість яких кристалізується у структурному типі голандиту ($[\alpha\text{-}MnO_2$ або TiO_2 (високотемпературна)] з тетрагональною симетрією ($I4/m$, $Z = 1$) [14].

Особливістю складних оксидів зі структурою голандиту є наявність каналів вздовж однієї з кристалографічних вісей кристалу, у яких розміщуються великі катіони лужних і лужноземельних елементів [15]. Для титанатних оксидів з загальною формулою $A_{2-x}B_{8-y}O_{16}$ голандитову структуру досить детально описано у роботі [16]. Малі за розмірами катіони (Ti^{4+} , Ti^{3+} , Al^{3+}) знаходяться у вершинах октаедрів (позиції «В») (рис. 2).

Пари октаедрів, що з'єднані ребрами, утворюють подвійні ланцюги, які паралельні вісі „с”. Подвійні ланцюги октаедрів, з'єднуючись вершинами, в свою чергу утворюють тримірну ґратку з каналами двох типів (позиції «А»), паралельними вісі „с”. У одному розташовуються один ряд катіонів Ba, інший — вільний. Саме тому у структурі голандиту спостерігаються широкі межі ізоморфних заміщень. У позиції «А» можуть знаходитись одно- і двовалентні катіони — Ba, Cs, Rb, K, Sr, а у «В» — тривалентні Al, Cr, Fe, Ga, Sc, Ti або комбінація чотири- і двохвалентних — Ti^{4+} і M^{2+} (M = Mg, Co, Fe, Ni, Mn, Zn). Структура голандиту може бути моноклинною ($C2m$) або тетрагональною ($I4/m$) і в залежності від співвідношення іонних радіусів катіонів у позиціях «А» і «В» може змінювати свою симетрію [17]. Таким чином, аналіз складу природних голандитів і голандитової структури вказує на можливість ізоморфного входження у структуру ряду катіонів — складових PAB, зокрема Cs і Sr, а також Mn, Co, Fe.

Умови і механізм утворення голандитової фази вивчався на прикладі сумісноосадженої шихти гідроксикарбонатів складу $BaFe^{3+}_2Ti^{6+}O^{16}$. Дериватограма шихти містить два термічних ефекта: перший — ендоефект розкладу з втратою летких компонентів (H_2O_m , CO_2), другий — екзоефект кристалізації (рис. 3) Максимум першого знаходиться за температури 150 °C, а втрата маси складає 44,3 %. Максимум другого — 880 °C без втрати маси. Кінетична крива втрати маси (ТГ) добре описуються залежністю $k\tau = 1/3[1-(1-\alpha)^{1.3}]$, α — ступінь перетворення τ — час і згідно робіт [18, 19] характеризує процеси миттєвого зародкоутворення, коли реагуючі частинки змінюються гомотетично (тобто подібно самих собі) у тримірному просторі.

Вигляд термограми дає підстави вважати, що шихта являє собою не суміш окремих гідрооксидів та карбонатів (або гідрокарбонатів), а є продуктом хімічної взаємодії компонентів в процесі їх осадження. При цьому ІЧ-спектри шихти свідчать, що утворюється певна кількість місткових карбоксильних і гідроксильних зв'язків. У спектрі повітряно-сухої шихти є смуги поглинання, які відповідають внутрішнім коливанням CO_3^{2-} іонів [20]: дві вузькі смуги при 730 см^{-1} і 810 см^{-1} , а також широка смуга в області $1300 - 1750\text{ см}^{-1}$ (рис. 4 а). В області валентних коливань OH^- -груп ($2800 - 3600\text{ см}^{-1}$) знаходиться

широка інтенсивна смуга. Деформаційні коливання молекул води знаходяться близько 1460 см^{-1} . Під час термообробки шихти поступово зменшується інтенсивність валентних коливань води і CO_3^{2-} -груп. Зразки, що термооброблені за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$ і вище, мають суттєву відміну ІЧ-спектрів, особливо в області $800 - 400\text{ см}^{-1}$ (рис. 4б).

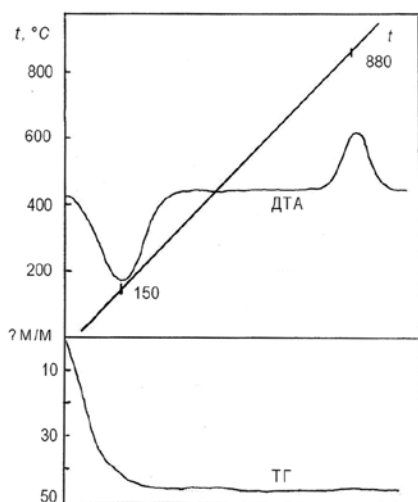


Рис. 3. Дериватограма сумісно-садженої шихти гідроксикарбонатів складу $\text{BaFe}^{3+}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$

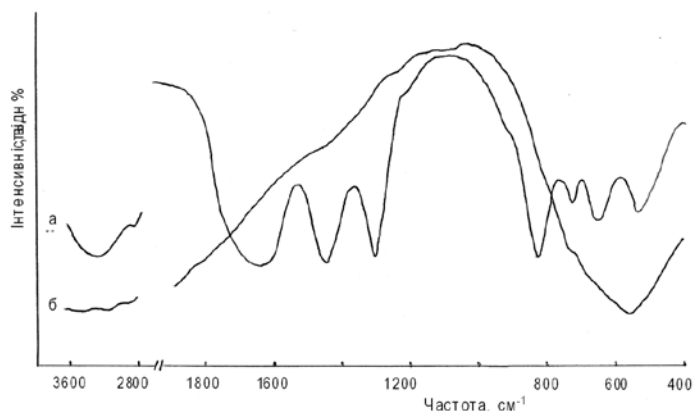


Рис. 4. ІЧ-спектри сумісносадженої шихти гідроксикарбонатів складу $\text{BaFe}^{3+}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$. а — повітряно-суха; б — термооброблена за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$.

СЕМ-дослідження продуктів термообробки шихти СОГ показали, що висушена шихта являє собою сильно агломеровані зерна невизначеного габітусу розміром до 15 нм (рис. 5 а). При підвищенні температури термообробки до $700\text{ }^\circ\text{C}$ збільшується розмір зерен до $40-50\text{ нм}$. Термообробка шихти за температур $900-1100\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до формування кінцевих продуктів синтезу з різким ростом розміру зерен від $3,0$ до $6,5\text{ мкм}$ (рис. 5 в).

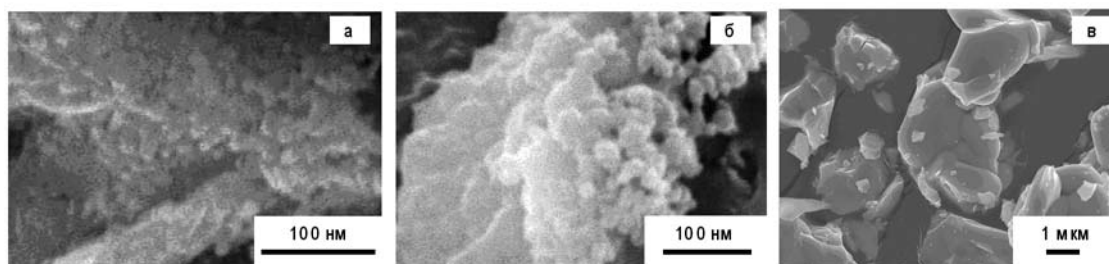


Рис. 5. СЕМ-зображення повітряно-сухої (а) та термообробленої (б — за температури $700\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 год., в — $1100\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 3 год.) шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів складу $\text{BaFe}^{3+}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$

Кінетичні криві утворення голандиту $\text{BaFe}^{3+}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ за даними РФА показують, що термообробка сумісноосадженої шихти за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$ з витримкою впродовж 6 год. призводить до формування практично однофазного продукту (рис. 6).

Набір основних відбитків на дифрактограмі зразка індичіюється у тетрагональній сингонії (пр. гр. $I4/m$, $Z = 1$). Величини параметрів елементарної комірки (п. е. к.) голандитової фази на початковому етапі після термообробки за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 1 год. складають $a = 1,0104$ (3) нм, $c = 0,2971$ (2). Збільшення часу витримки (6 год.) за цієї температури не змінює фазовий склад зразка, поліпшує його кристалічність і призводить до зменшення п. е. к. голандитової фази ($a = 1,0085$ (2) нм; $c = 0,2966$ (1)). Отримані

величини п. е. к. перевищують аналогічні величини для (Ba, Al)—голандиту кераміки synroc ($a = 0,9982$ нм, $c = 0,2933$) [9] (# 01-084-0509), що пов'язано з більшим іонним радіусом Fe порівняно з Al [20]. За даними ЕДС аналізу хімічний склад голандитової фази практично не відрізняється від цільового (заданого) і перераховується на формулу $(\text{Ba}_{1,02})(\text{Fe}_{2,04})\text{Ti}_{5,96}\text{O}_{16}$. Підвищення температури до 1100°C призводить до зниження швидкості утворення голандиту, що вірогідно пов'язано зі зменшенням реакуючої поверхні за рахунок росту зерен. Наявність двох додаткових (до голандиту) відбитків незначної інтенсивності (0,3240 і 0,2183 нм), як показало індиціювання у моноклінній сингонії і наступні експерименти по заміщенню Ba, не викликані моноклінним викривленням голандиту, а обумовлені присутністю домішкової фази, однозначне визначення якої виявилось неможливим. Отримати однофазні зразки за температур 1100°C і витримки до 5 год. не вдалося.

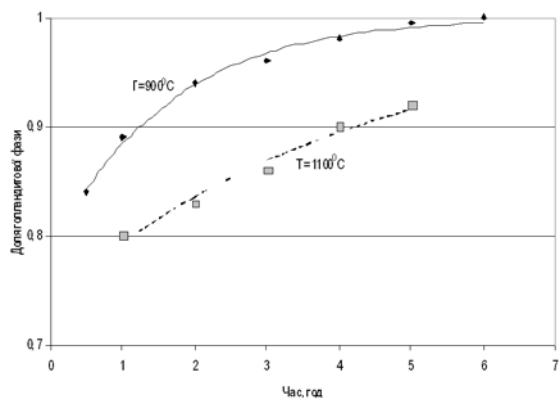


Рис. 6. Кінетика утворення голандиту $\text{BaFe}^{3+}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ з термообробленої сумісно-осадженої шихти за температур 900 і 1100°C (за даними РФА)

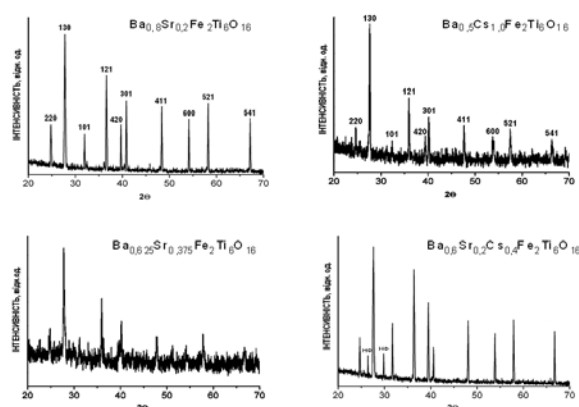


Рис. 7. Дифрактограми зразків Sr і Cs-вмісних голандитових матриць. НФ — невизначена фаза

Таким чином, результати комплексного дослідження вказують, що сумісно осаджену шихту гідроксикарбонатів можна розглядати як складнополімерне утворення, в якому певну поєднуючу роль відіграють водневі зв'язки. Термічний розклад шихти відбувається за механізмом миттєвого зародкоутворення, під час якого відбувається перерозподіл зв'язків і відсутні дифузійні процеси з утворенням проміжних фаз не голандитового складу. Утворення голандитової фази починається вже в процесі осадження шихти гідроксикарбонатів і завершується за температур $880 - 900^\circ\text{C}$, що на $300 - 400^\circ\text{C}$ нижче ніж за методом ХПС шихти оксидів. Узагальнення результатів комплексних досліджень (Ba, Fe)—титанатного голандиту показало, що оптимальний режим його синтезу з шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів в умовах атмосферного тиску на повітрі відповідає температурі 900°C з витримкою не менше 6 год.

Ізоморфне заміщення Ba на Sr проведено на зразках ряду $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ ($0 < x \leq 1$) (табл. 1) з вмістом SrO від 2,65 до 11,2 мас. %. Для зразків Г-Sr1 ($x = 0,20$; 2,65 мас. % SrO) і Г-Sr2 ($x = 0,375$; 5,0 % SrO) РФА показав наявність однієї фази зі структурою голандиту (рис. 7). Експериментальні і розраховані дані дифрактограм зразків досить добре узгоджуються: їх різниця складає $\pm 0,002$ нм. П. е. к. голандитової фази зменшуються порівняно з чистим (Ba-Fe)-голандитом (зр. Г-1Ba, табл. 1) через менший іонний радіус ізоморфнозаміщуючого Sr ($^{VIII}\text{R}_{\text{Ba}^{2+}} = 0,142$ нм, $^{VIII}\text{R}_{\text{Sr}^{2+}} = 0,125$ нм [21]).

Збільшення вмісту Sr ($x = 0,64$; 0,73; 0,8; зр. Г-Sr3÷5, табл. 1) призводить до появи, поряд з голандитовою, перовськітової фази, вміст якої зростає зі збільшенням вмісту Sr. Для всіх Sr-вмісних зразків п. е. к. голандитових фаз практично не змінюються (з урахуванням помилки визначення), в той час як п. е. к. перовськіту зменшуються і

наближаються до таких для SrTiO₃ (a = 0,3907, # 01-089-4934 [9]) завдяки меншому іонному радіусу заміщуючого катіону (рис. 8).

Таблиця 1. Фазовий склад зразків і схеми ізоморфізму у структурі голандитових матриць

№ зр.	Формула цільової сполуки	Схема ізоморфізму	Фазовий склад
Ba _{1-x} Sr _x Fe ₂ Ti ₆ O ₁₆		VIII{Ba ²⁺ }↔VIII{Sr ²⁺ }	Г
Г-1Ba	x = 0		
Г-Sr1	x = 0,20		
Г-Sr2	x = 0,375		
Г-Sr3	x = 0,64		
Г-Sr4	x = 0,73		
Г-Sr5	x = 0,8	Г >>> Ap*	
Ba _{1-x/2} Cs _x Fe ₂ Ti ₆ O ₁₆		VIII{Ba ²⁺ }↔VIII{Cs ⁺ }	Г >>> Ap* + P*
Г-Cs9	x = 0,40		
Г-Cs10	x = 1,00		
Г-Cs11	x = 1,60		
Г-Cs12	x = 2,0		
Г-9a	Ba _{0,8} Sr _{0,2} Cs _{0,4} Fe ₂ Ti ₆ O ₁₆	VIII{2Ba ²⁺ }↔VIII{2Cs ⁺ +Sr ²⁺ }	Г >>> Ap* + P*

Примітка. Г — голандит; ПС — перовськіт; Ap — арізоніт (2Fe₂O₃ × 3TiO₂); P — рутил;
* — ідентифіковано за допомогою методу рентгеноспектрального аналізу.

Таблиця 2. Хімічний склад та формули Sr-вмісної голандитової фази зразка Г1Sr (зр. Г1Sr, табл.1)

Оксиди/іони	Г1Sr	
	Хімічний склад (мас. %)	
	G 18	G21
SrO	2,74	3,06
BaO	17,35	17,81
Fe ₂ O ₃	20,01	20,11
TiO ₂	59,90	59,02
Формули, розраховані на 16 атомів кисню		
Sr ²⁺	0,20	0,23
Ba ²⁺	0,89	0,93
Fe ³⁺	1,98	2,00
Ti ⁴⁺	5,96	5,92

Це вказує на те, що ізоморфне заміщення Ba на Sr у структурі (Ba, Fe) — голандиту має місце у випадку коли вміст Sr O не перевищує ~ 5 мас. %. Тобто Sr-вмісні тверді розчини на основі (Ba, Fe) — голандитової фази утворюються тільки за незначної концентрації SrO (~ до 4.1 моль. %). Отримані результати узгоджуються з даними щодо ізоморфної ємності голандитових фаз кераміки sunpos [2] і (Ba, Al) — голандиту [22] до Sr. Вміст SrO у цих фазах не перевищує ~ 3 – 5 мас. %.

На дифрактограмі (Sr, Cs) — вмісного зразка (зр. Г-9а, табл. 1) додатково до голандитової фази з'являються два відбитка, однозначно ідентифікувати які методом РФА не вдалося (рис. 7). Параметр „a” і об'єм елементарної комірки голандитової фази зразка збільшуються порівняно з чистим (Ba, Fe) — голандитом (зр. Г-1Ba, табл. 1) через більший іонний радіус ізоморфнозаміщуючого Cs⁺ порівняно з Ba²⁺ (VIII R_{Ba²⁺} = 0,142 нм, VIII R_{Cs⁺} = 0,17 нм), при цьому параметр „с” елементарної комірки практично не змінюється.

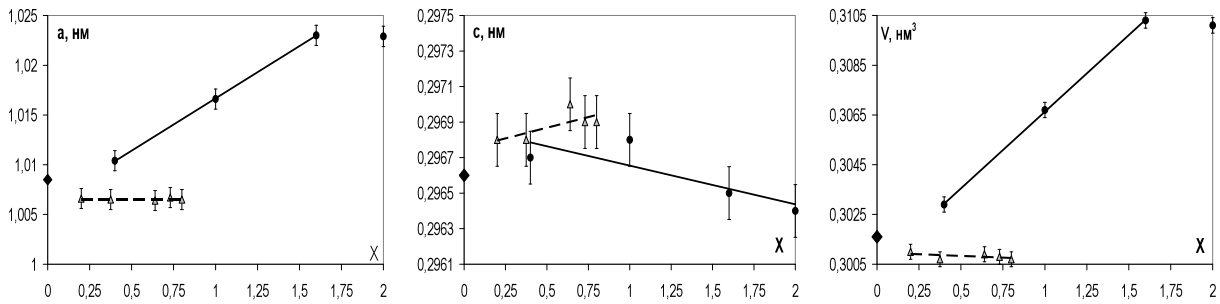


Рис. 8. Залежність параметрів елементарної комірки (Ba, Fe) — голандитів рядів $Ba_{1-x/2}Cs_xFe_2Ti_6O_{16}$ (безперервна лінія) і $Ba_{1-x}Sr_xFe_2Ti_6O_{16}$ (штрих-пунктирна лінія) від мольної доли цезію і стронцію. \blacklozenge — $BaFe_2Ti_6O_{16}$

Дані РФА загалом підтверджуються СЕМ/ЕДС дослідженням. Разом з тим, на СЕМ-зображеннях зразків, термооброблених за температури 1100 °С, простежується присутність домішкових фаз (10–12 відн. %) — арізонітової (назва арізоніт суперечлива, за складом вважається сумішшю переважно гематиту і рутилу (анатазу) зі співвідношенням 2 : 3 і загальною формулою $2Fe_2O_3 \times 3TiO_2 = Fe_4Ti_3O_{12}$ [9]) і рутилової (рис. 9).

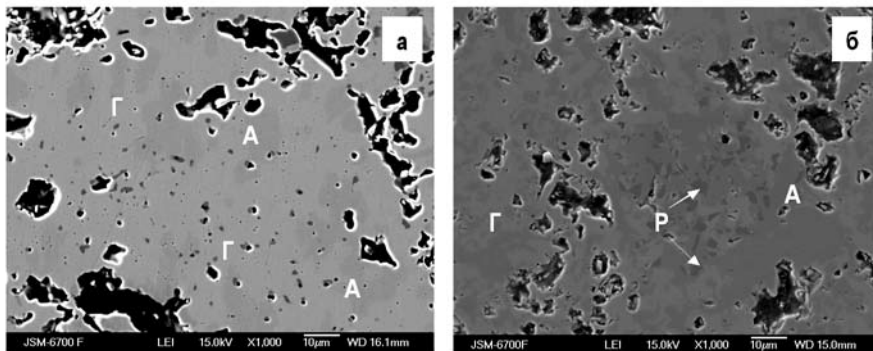


Рис. 9. СЕМ-зображення Sr- і Cs-вмісної голандитової кераміки. (а) — складу $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Fe_2Ti_6O_{16}$ (зр. Г-Sr1, табл. 1), (б) — $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Cs_{0,4}Fe_2Ti_6O_{16}$ (зр. Г-9а) (1100 °С)

Для зразків Г-Sr1 і Г-Sr2 фаз зі структурою перовськіту не виявлено. Склад голандитових фаз цих зразків практично відповідає цільовому складу (табл. 2). Арізонітові фази не містять Ba і Sr (< 1 мас. %) і близькі за складом до залізного титанату, що відповідає розрахованій формулі $Fe_{4,06}Ti_{2,96}O_{12}$ (табл. 3).

Таблиця 3. Хімічний склад та формули арізонітової фази Sr-вмісної голандитової кераміки (зр. Г-Sr1, табл. 1)

Оксиди/іони	Г-Sr1	
	Хімічний склад (мас. %)	
	G19	G20
SrO	< 1	< 1
BaO	< 1	< 1
Fe ₂ O ₃	57,88	57,97
TiO ₂	41,91	42,03
Формули, розраховані на 12 атомів кисню		
Sr ²⁺	-	-
Ba ²⁺	-	-
Fe ³⁺	4,06	4,06
Ti ⁴⁺	2,96	2,96

Таблиця 4. Хімічний склад та формули Cs-вмісної голандитової фази (зр. ГCs-9, табл. 1)

Оксиди/іони	Г-Sr1	
	Хімічний склад (мас. %)	
	G19	G20
SrO	< 1	< 1
BaO	< 1	< 1
Fe ₂ O ₃	57,88	57,97
TiO ₂	41,91	42,03
Формули, розраховані на 12 атомів кисню		
Sr ²⁺	-	-
Ba ²⁺	-	-
Fe ³⁺	4,06	4,06
Ti ⁴⁺	2,96	2,96

Примітка. Похибки хімічного складу складають (відн. %): для Cs – 0,5, Ba, Fe – 0,6, Ti – 0,3.

Наявність у зразках незначної кількості інших, окрім голандиту, фаз пов'язано, вірогідно, з тим, що склад вихідної шихти не в повній мірі відповідає найбільш стійкому хімічному складу голандитової фази, а із-за перекриття відбитків рефлексів дифрактограм голландитової і домішкових фаз останні не вдалося ідентифікувати методом РФА.

При заміщенні Ва на Cs зберігається структурний тип основної фази — голандиту (зр. ГСs-9÷12, табл. 1). На дифрактограмах Cs — вмісних зразків з'являється кілька додаткових до голандиту відбитків, що належать фазам іншого структурного типу. Під час збільшення вмісту Cs від 6 – 7 до 25 – 26 мас. % (по Cs₂O) об'єм елементарної комірки голандитової фази збільшується (у першу чергу за рахунок зростання параметру „а” елементарної комірки від 0,3029 до 0,3103 нм³ (рис. 8). П. е. к. „с” незначно зменшується, що, найбільш вірогідно, викликано упорядкуванням великих катіонів (Cs, Ва) в каналних позиціях. Для (Cs, Fe) — зразка (зр. ГСs-12 з 30.60 мас. % по Cs₂O) об'єм елементарної комірки голандитової фази дорівнює 0,3101 нм³, що вказує на можливість ефективного зв'язування Cs (Ва,Fe) — голандитом до ~ 25 – 26 мас. % по Cs₂O (рис. 8).

За даними СЕМ/ЕДС дослідження Cs — вмісні зразки, поряд з основною Cs — вмісною голандитовою фазою, характеризуються наявністю незначної кількості арізонітової і рутилової фаз (рис. 10). Хімічний склад голандитових фаз у зразках близький до цільових. Для зр. ГСs-9 (табл.1) склад голандитової фази перераховується на формули (Ва_{0,82}Cs_{0,38})(Fe_{1,98})Ti_{6,11}O₁₆ і (Ва_{0,82}Cs_{0,39})(Fe_{1,99})Ti_{6,09}O₁₆ (табл. 4).

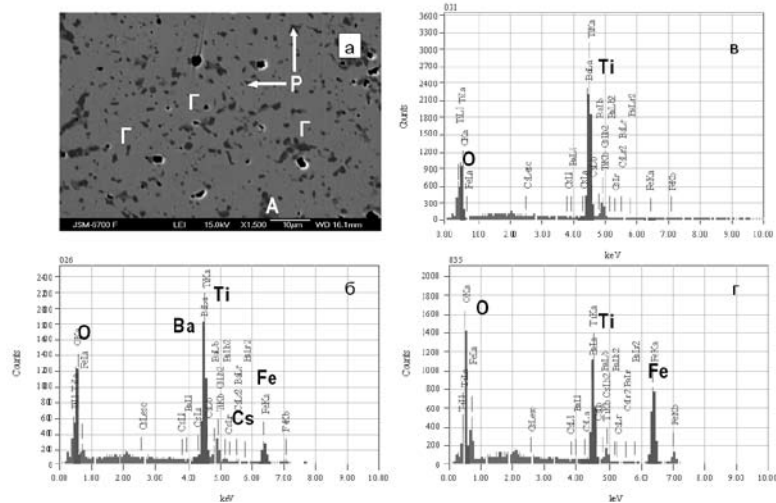


Рис. 10. СЕМ — зображення голандитової кераміки (а) (Г — голандитова фаза, А — арізонітова, Р — рутилова) та ЕДС — спектри голандитової (б), рутилової (в) та арізонітової фаз (г) (зр. ГСs-9, табл. 1)

Таблиця 5. Хімічний склад та формули арізонітової фази Cs-вмісної голандитової кераміки (зр. ГСs-9, табл. 1)

Оксиди/іони	ГСs-9	
	Хімічний склад (мас. %)	
	G021	G034
Cs ₂ O	< 1	< 1
BaO	1,34	1,68
Fe ₂ O ₃	55,46	55,26
TiO ₂	42,59	42,45
Формули, розраховані на 12 атомів кисню		
Cs ⁺	-	-
Ba ²⁺	0,05	0,06
Fe ³⁺	3,92	3,92
Ti ⁴⁺	3,03	3,03

Таблиця 6. Хімічний склад та формули рутилової фази Cs-вмісної голандитової кераміки (зр. ГСs-9, табл. 1)

Оксиди/іони	ГСs-9	
	Хімічний склад (мас. %)	
	G023	G024
Cs ₂ O	< 1	< 1
BaO	< 1	< 1
Fe ₂ O ₃	1,20	1,05
TiO ₂	98,29	98,10
Формули, розраховані на 2 атоми кисню		
Cs ⁺	-	-
Ba ²⁺	-	-
Fe ³⁺	0,01	0,01
Ti ⁴⁺	0,99	0,98

У арізонітовій фазі вміст Cs_2O і BaO складають близько 1 мас. %, а $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$ (табл. 5). Рутилова фаза містить близько 98 % TiO_2 з домішками Fe (1,1-1,20 % Fe_2O_3), що досить характерно для природного рутилу [23] (табл. 6).

Таким чином, цезій у Cs-вмісних голандитових зразках знаходиться у голандитовій фазі. У арізоніті і рутилі його вміст відповідає похибці визначення.

Висновки

1. (Ba, Fe)-титанатний голандит ($\text{BaFe}^{3+}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$) і (Cs, Sr) — вмісні тверді розчини на його основі, що отримані термообробкою шихти сумісноосаджених компонентів (гідроксикарбонатів), кристалізуються у тетрагональній сингонії (пр. гр. $I4/m$).

2. Кристалізація голандитових фаз з нанорозмірних аморфних систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів не супроводжується кристалізацією проміжних сполук і відбувається за значно менших температур (на 200 – 300 °) і часу термообробки (на порядок), ніж з шихти вихідних оксидів. При цьому під час синтезу Cs-вмісних голандитів виключаються або суттєво знижуються втрати Cs.

3. (Ba, Fe) — титанатний голандит утворює обмежений ряд твердих розчинів з Cs і Sr. Граничне значення (у мас. % по оксиду) для Cs досягає ~ 25 – 26, а Sr — ~ 5. Отриманий поріг розчинності Cs є достатнім для ефективного зв'язування Cs у складі (Ba, Fe)—титанатного голландиту.

1. Carter M.L. Hollandite-rich ceramic melts for the immobilisation of Cs / Carter M.L., Vance E.R., Li H. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 2003. — V. 807. — P. 249–254.
2. Ringwood A.E. Disposal of high level nuclear wastes: a geological perspective / Ringwood A.E. // Mineralogical magazine. — 1985. — V. 49. — P. 159–176.
3. Ringwood A.E. Immobilization of high level reactor wastes in SYNROK / Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G. [et. al.] // Nature. — 1979. — N 278. — P. 219–223.
4. Шабалин Б.Г. Синтез голландитов і изоморфизм в них / Шабалин Б.Г., Польшин Е.В. // Минерал. Журнал. — 2001. — Т. 23. — № 1. — С. 63–68.
5. Abdelouas A., Utsunomiya S., Suzuki T., Grambow B., Advocat T., Bart F., Ewing R. Effects of ionizing radiation on the hollandite structure-type: $\text{Ba}_{0.85}\text{Cs}_{0.26}\text{Al}_{1.35}\text{Fe}_{0.77}\text{Ti}_{5.90}\text{O}_{16}$ / Abdelouas A., Utsunomiya S., Suzuki T. [et. al.] // American Mineralogist. 2008. — V. 93. — N 1. — P. 241–247.
6. Aubin V. Synthesis, characterization and study of the radiation effects on hollandite ceramics developed for cesium immobilization / Aubin V., Caurant D., Gourier D. [et.al.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 2003. — V. 807. — P. 315–320.
7. Carter M.L. Fabrication, Characterisation, and Leach Testing of Hollandite (Ba,Cs)(Al,Ti)2Ti6O16 / Carter M.L., Vance E.R., Mitchell D.R.G. [et.al.] // J. Mater. Res. — 2002. — V. 17. — N 10. — P. 2578–2589.
8. Kesson S.E. The immobilization of Cesium in Synroc Hollandite / Kesson S.E. // Radioact. Waste Manag. Nucl. Fuel Cycle. — 1983. — V. 2. — P. 53–71.
9. Powder diffraction file 2003. PDF-2, Database. Sef.1-89.
10. Whittle K.R. Structural studies of hollandite-based radioactive waste form / Whittle K.R., Ashbrook S.E., Redfern A.T. [et.al.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 2003. — V. 807. — P. 339–344.
11. Guha J.P., Kolar D., Volavsek B. Preparation and characterization of new ternary compounds the system $\text{BaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Journal solid state chemistry. — 1984. — V. 55. — N 2. — P. 125–132.
12. Дмитриева М.Т. Кристаллохимия природных Ва-(Ti,V,Cr,Fe,Mg,Al)-голландитов / Дмитриева М.Т., Рассветаева Р.К., Болотина Н.В., Новгородова М.Н. // Докл. Акад. Наук СССР, серия наук о Земле. — 1992. — Т. 326. — С. 158–162.
13. Gaspar J.C. Composition of priderite in phlogopitites from the Catal o I carbonatite complex. Brazil / Gaspar J.C., Conceicao E. S., De Araujo D.P. // Mineral. Mag. — 1994. — V. 58. — P. 409–415.
14. Mitchel R.H. Rare earth element-bearing tausonite and potassium barium titanates from the Little Murun potassic alkaline complex, Yakutia, Russia / Mitchel, R.H. Vladykin, N.V. // Mineral. Mag. — 1993. — V. 57. — P. 651–664.
15. Miura H. The crystal structure of hollandite / Miura, H. // Mineralogical Journal of Japan. — 1986. — V.13. — N 3. — P. 119–129.
16. Sinclair W. The structure and chemistry of a barium titanate hollandite-type phase / Sinclair W., Laughlin G.M., Ringwood A.E. // Ibid. — 1980. — B 36. — P. 2913–2918.
17. Zhang J. Hollandite-type phases: geometric consideration of unit-cell size and symmetry / Zhang. J., Burnham C.W. // Am. Mineral. — 1994. — V. 79. — P. 168–174.
18. Шестак Я. Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Шестак Я. — М.: Мир. 1987. — 456 с.
19. Уэдпандт У. Термические методы анализа / Уэдпандт У. — М: Мир. 1978. — 526 с.
20. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов / Плюснина И.И. — М.: МГУ. 1967. — 188 с.
21. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / Shannon R.D. // Acta Cryst. — 1976. — A 32. — P. 151–167.
22. Петров С.А. Синтез и исследование пределов изоморфной смешимости в фазах туннельной структуры типа голландита, кристаллизующихся в системах $\text{Cs}_2\text{O (MeO)-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Me = Ba, Sr) / Петров С.А.,

Григорьева Л.Ф., Синельщикова О.Ю. [и др.]. // Физика и химия стекла. – 2003. – Т.29. – №3. – С. 442–449.

23. Povarennykh A.S. Crystal chemical classification of minerals / Povarennykh A.S. – New-York. London: Plenum Press. 1972. – V. 1–2. – 776 p.

Шабалин Б.Г., Титов Ю.А., Чумак В.В., Вишнеvский А.А., Богачова Д.О. ИММОБИЛИЗАЦИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ В ГОЛЛАНДИТОВЫЕ МАТРИЦЫ: СИНТЕЗ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, ИЗОМОРФНАЯ ЕМКОСТЬ

Показана возможность изоморфного замещения ионов Ba^{2+} в структуре железистого голландита $BaFe_2Ti_6O_{16}$ на ионы Sr^{2+} и Cs^+ — потенциальные составляющие радиоактивных отходов. Определены области термостабильности структуры голландита и границы изоморфного смешивания при замене бария на цезий и стронций. Исследована кинетика процесса образования твердых растворов на основе голландита из шихты совместноосажденных гидроксокарбонатов. Установлено, что кристаллизация голландитовых фаз не сопровождается кристаллизацией промежуточных соединений и происходит при значительно меньших температурах и времени выдержки, чем из шихты исходных оксидов.

Shabalin B.G., Titov Yu.A., Chumak V.V., Vishnevskiy A.A., Bogachova D.O. CESIUM AND STRONTIUM IMMOBILIZATION INTO THE HOLLANDITE MATRICES: SYNTHESIS, PHASE FORMATION, ISOMORPHIC CAPACITY

The possibility for isomorphic replacement of the Ba^{2+} ions in the $BaFe_2Ti_6O_{16}$ ferruginous hollandite structure with Sr^{2+} and Cs^+ ions — radioactive waste potential components has been demonstrated. Thermal stability areas of hollandite structure and boundaries of isomorphous mixing as strontium and cesium in place of barium are determined. Kinetics of solid solution making process based on hollandite from the mixture of coprecipitated hydroxocarbonates is investigated. It is established that crystallization of hollandite phases is not followed by crystallization of intermediate compounds and takes place at significantly lower temperatures and time of standing than from the mixture of initial oxides.

Соботович Е.В., Скворцов В.В., Злобенко Б.П., Спасова Л.В.

Інститут геохімії навколишнього середовища

ПРОБЛЕМИ ПОВОДЖЕННЯ ТА ЗАХОРОНЕННЯ РЕАКТОРНОГО ГРАФІТУ

Поводження та захоронення реакторного графіту є актуальною для України проблемою. Нині у зупинених енергоблоках ЧАЕС знаходиться більше як п'ять тисяч тонн опроміненого графіту. Кондиціонування реакторного графіту та його зберігання/захоронення вимагає пошуку реальних технологічних рішень. Досі невирішеним є питання про місце опроміненого графіту у класифікації РАВ за критеріями допустимості (недопустимості) його захоронення у сховищах різних типів.

Вступ

Поводження з реакторним графітом є окремою і досить складною проблемою при виведенні з експлуатації ядерних реакторів, зокрема реакторів типу РБМК. З огляду на те, що в кожному реакторному блоці міститься біля двох тисяч тонн графіту, він становить більшу частину накопичених твердих РАВ, тому пошук способів його утилізації є доволі актуальним завданням.

Графітова кладка реактора виконує роль сповільнювача й відбивача нейтронів. Під дією нейтронного, гамма-випромінювання та температури в процесі експлуатації відбувається старіння графіту, як матеріалу. Воно виражається в зміні геометричних характеристик блоків, а також механічних і теплофізичних властивостей самого графіту. Встановлено, що графіт марки ГР-280 відноситься до класу середньозернистих графітів із щільністю 1,7–1,8 г/см³. Оскільки напівфабрикати графітують при температурі вище за 2500 °С, такі графіти мають хорошу кристалічність (параметр кристалічної ґратки «с» знаходиться в інтервалі значень 0,6716 – 0,6754 нм, ступінь графітації $g = 0,8–0,9$ відн. од.).

Варіації вихідних властивостей графіту при опроміненні призводять до варіацій рівня деградації властивостей графіту і швидкостей деформації елементів графітової кладки.

Виділяють такі основні джерела і шляхи забруднення графіту реактора:

- внаслідок активації домішок нейтронами;
- шляхом адсорбції газів;
- через надходження радіонуклідів при технологічних інцидентах під час експлуатації реактора.

Забруднення відпрацьованого реакторного графіту має особливості, обумовлені рядом причин:

- графітові компоненти реакторів функціонують у захисній атмосфері азоту, що є одним з основних джерел утворення довгоіснуючого ¹⁴C ($T_{1/2}=5730$ років). Адсорбція газів реакторним графітом у процесі експлуатації може значною мірою визначати його активність, основний внесок у накопичення ¹⁴C вносить реакція на азоті $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$;
- при експлуатації реакторів іноді відбувалися інциденти, що вели до потрапляння часток палива (природного урану) у графітову кладку. Подальший вплив нейтронного опромінення на ці частки приводив до забруднення графітових блоків і втулок продуктами поділу й актиноїдами. Оскільки теплоносієм у цих реакторах служить вода, могло відбуватись zalивання графітових кладок водою; утворювана при цьому пароводяна суміш сприяла міграції радіонуклідів в об'єм кладки [1].

Необхідність кондиціонування реакторного графіту та його зберігання/захоронення після виведення з експлуатації уран-графітових реакторів вимагає пошуку реальних технологічних рішень, чому не сприяє загальна непроробленість концепції безпечного поводження з опроміненим графітом.

Світовий досвід щодо поводження і захоронення відпрацьованого реакторного графіту

У Франції та Японії наявність сховищ для захоронення реакторного графіту є вирішальним фактором у визначенні терміну демонтажу ядерних реакторів, а у Великій Британії — однією з підстав відкладення на 100 років демонтажу ядерного реактора. У Литві (Ігналінська АЕС) прийнято концепцію демонтажу реактора без очікування, після вивантаження палива в сухе сховище. Графітову кладку планують запакувати (оформити на місці) як сховище РАВ, що знов-таки пов'язано з відсутністю технології переробки опроміненого графіту. Такий же підхід прийнято для 1 та 2-го блоків Білоярської АЕС (уран-графітові реактори АМБ). У Російській Федерації, у зв'язку з поширенням уран-графітових реакторів типу РБМК, як базовий варіант прийнято концепцію довготермінового зберігання з відкладеним (на 100 років) демонтажем реакторних конструкцій [2].

У результаті багаторічних радіаційних випробувань графітів у дослідницьких і промислових реакторах і вивчення кернів із кладок діючих реакторів, встановлено закономірності поведінки графіту при опроміненні та виявлено залежність змін від технічних характеристик графіту, у тому числі від структури й властивостей вихідної сировини.

Ці чинники впливають на форму (внаслідок нерівномірної усадки), механічні характеристики та деформаційний стан складових графітової кладки, а також на зміну макровластивостей самого графіту. Це пов'язано, передусім, з унікальною кристалічною структурою і пористістю графіту, які визначають його фізичні властивості і поведінку при опроміненні. Зміна фізичних властивостей графіту відбувається внаслідок його опромінення. В атомних реакторах швидко нейтрони заміщають атоми кристалічної решітки, внаслідок чого накопичується запас енергії (енергія Вігнера). Таке накопичення змінює кристалічну гратка і загальні параметри сповільнювача.

Вибираючи способи поводження з відпрацьованим графітом, найчастіше розглядають два варіанти — спалювання та ізоляція з наступним захороненням.

На тепер пропонуються різні способи спалювання графіту: традиційне; у киплячому шарі; за допомогою газового лазера, а також газифікація графіту за допомогою перегрітої водяної пари (піроліз). За оцінкою фахівців, спалювання відпрацьованого графіту дасть в результаті РАВ, готові для захоронення, об'ємом 1...2 % від початкового об'єму графіту. Всі названі способи мають один істотний недолік: при спалюванні графіту утворюється газоподібний радіоактивний продукт — $^{14}\text{CO}_2$. Можна зв'язати цей продукт, перетворивши його на тверді хімічно інертні сполуки, для чого пропонується використати, наприклад, карбонат кальцію й магнію. Головним недоліком такого способу утилізації є збільшення об'єму відходів [5].

Французькі дослідження й розробки [6] показали, що з погляду на радіаційну безпеку рішення про спалювання відпрацьованого графіту є прийнятним. Було розроблено й випробувано пілотну установку для спалювання в киплячому шарі розмеленого порошку графіту продуктивністю 30...50 кг/год. ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{55}Fe й інші радіонукліди, що містяться в графіті, можуть надійно вловлюватися за допомогою фільтрів, а ^{14}C и ^3H надходять в атмосферу. При спалюванні в киплячому шарі 1000 т розмеленого порошку графіту на рік в атмосферу надійде в 4 рази більше ^{14}C , чим при роботі одного реактора ВВЕР-440 й в 2 рази менше, ніж виділить завод з переробки палива. Тобто величина викиду радіоуглецю буде на рівнях, допустимих для об'єктів атомної промисловості. Таку технологію спалювання в киплячому шарі розроблено фірмою «Framatome» (Франція), вона забезпечує надійну ізоляцію від навколишнього середовища практично всіх радіонуклідів, що містяться в графіті, крім ^{14}C . Завдяки атмосферним процесам ^{14}C переноситься на великі відстані й, окислюючись до $^{14}\text{CO}_2$, разом зі звичайною вуглекислою втягується в природний вуглецевий цикл.

Проблеми поводження та захоронення реакторного графіту в Україні

Проблеми поводження та захоронення реакторного графіту є особливо актуальними для України, оскільки у межах Чорнобильської зони відчуження нині знаходиться більше як п'ять тисяч тон опроміненого графіту із зупинених енергоблоків ЧАЕС (маса графітової

кладки реактора РБМК складає 1700 тон [3]), а в об'єкті „Укриття”, за оцінкою експертів, – приблизно 800 тонн аварійного графіту з 4 блоку ЧАЕС

За час експлуатації в графітовій кладці реактора РБМК-1000 накопичується довгоіснуючий ізотоп ^{14}C сумарною активністю $10^{14} - 10^{15}$ Бк, який входить в біологічні ланцюжки, внаслідок чого становить серйозну небезпеку для людини. Графітова кладка реактора РБМК-1000 являє собою вертикально розташований циліндр висотою 7 м і діаметром 11,8 м, зібраний з 2488 графітових колон. Графітові блоки виконано у вигляді прямокутних призм квадратного перерізу $250\text{мм} \times 250\text{мм}$ і висотою 200, 300, 500 й 600 мм. У середині блоків є отвори діаметром 114 мм, що утворюють в 2044 колонах тракти для розміщення технологічних і спеціальних каналів. Отвори в 444 колонах бічного відбивача заповнені суцільними графітовими стрижнями. Для кладки реактора використовуються блоки із графіту марки ГР – 280 із щільністю $1,6\text{ г/см}^3$, а для втулок – графіт марки ГРП-2-125 з ефективною щільністю $1,85\text{ г/см}^3$ [3].

Радіоактивна забрудненість деталей графітової кладки реактора визначається передусім вмістом ^{14}C , а також радіонуклідів домішкового і технологічного походження (^3H , ^{36}Cl , ^{55}Fe , ^{59}Ni , ^{60}Co тощо) і продуктів поділу палива (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am , ^{239}Pu , ^{241}Pu тощо) внаслідок потрапляння фрагментів палива у графітну кладку реактора. Так, наприклад, графітну кладку реактора 1 енергоблоку ЧАЕС було забруднено продуктами поділу та трансурановими елементами внаслідок аварії 1982 року, пов'язаної з розривом технологічного каналу. Відповідно до нормативних вимог, для виведення АЕС з експлуатації має бути досліджений склад і активність радіонуклідів, накопичених протягом часу експлуатації реактора в графітовій кладці та інших графітових елементах. За розрахунковими оцінками, частка графітової кладки і графітових елементів каналів у загальному об'ємі РАВ реактора може складати 80%, але це, значною мірою, буде залежати від вмісту домішок у графіті. Українськими дослідниками проведено експериментальне визначення вмісту ряду ізотопів у кільцях графіту ГРП-2-125 з 2 реактора Чорнобильської АЕС, а також дослідження пористості графіту і десорбції із нього радіонуклідів [4].

В Україні розроблено технологію знешкодження високоактивних графітмістких матеріалів у режимі безполум'яного горіння, перевагою якої є повне відділення радіонуклідів від графіту, їхнє концентрування у вигляді золи, очистка газів за допомогою керамічного фільтру і методів сублімації і десублімації вуглекислоти, зв'язування вуглекислоти з будівельним матеріалом без викиду радіовуглецю в атмосферу [7].

У Російській Федерації для реакторів Сибірського хімічного комбінату прийнято варіант концепції виведення з експлуатації — захоронення на місці, який полягає в наступному: після повного видалення палива, охолодження реактора і проведення комплексного інженерного і радіаційного обстеження реакторна установка (графітова кладка в тому числі) приводиться в стан тривалої стабільності. Спільними роботами науковців Сибірського хімічного комбінату й Інституту геології Сибірського Відділення РАН розглянуто практичну можливість кольматажу в сховищі твердих відходів за допомогою текучих глинистих розчинів. У результаті утворення цим способом глиняної цементуючої маси виключається можливий вихід радіонуклідів за межі бетонних конструкцій, як газоподібних, так й в іонорозчинних формах. Науково-дослідним і конструкторським інститутом монтажної технології (НДКІМТ) для проведення дослідно-промислових випробувань розроблено технологію заповнення сховищ глинистим розчином. Консервація РАВ в геологічному середовищі запропонованим способом є не тільки екологічно безпечною, але й найбільш економічно прийнятною. Результати досліджень властивостей рекомендованих глинистих композицій дозволяють припустити, що отриманий глиняний моноліт буде мати високі протиміграційні й протифільтраційні характеристики [5].

В Україні, крім зазначених вище загальних для країн-виробників атомної енергії проблем поводження з відпрацьованим графітом, досі не вирішеними є питання визначення місця останнього у класифікації РАВ за критеріями допустимості (недопустимості) його захоронення у сховищах різних типів і, відповідно, вибору типу такого сховища. Відповідно до НРБУ-97/Д-2000 графіт реактора РБМК при виведенні його з експлуатації

представляє собою РАВ, що належать до третьої групи джерел потенційного опромінення, оскільки активність графіту на 95 % зумовлена довгоіснуючим ^{14}C [8].

Графіт реакторів, що виводяться з експлуатації, часто відносять до довгоіснуючих низькоактивних РАВ, проте це не відповідає прийнятому в Україні нормативному визначенню довгоіснуючих відходів. Реакторний графіт як такий априорі не може бути віднесений до того або іншого типу РАВ, оскільки визначення реакторного графіту як довгоіснуючих РАВ, які підлягають захороненню у стабільних геологічних утвореннях (або навпаки, як короткоіснуючих РАВ, які можуть бути захоронені у приповерхневих сховищах), має бути результатом конкретної класифікації.

Ідентифікація реакторного графіту в класифікації РАВ за умовами захоронення, згідно вимог НРБУ, потребує обов'язкового врахування усього комплексу характеристик графіту як для проектування технологій поводження з графітом, так і для обґрунтування вимог до сховища. Належність РАВ, у тому числі опроміненого графіту, до певного типу „... визначається шляхом порівняння доз поточного та потенційного опромінення з відповідними регламентами, встановленими ...” НРБУ-97/Д-2000. Отже, поки що, за браком необхідної інформації щодо властивостей графіту реакторів 1, 2, 3 енергоблоків ЧАЕС, за відсутності промислових технологій його обробки та кондиціонування, а тому — і за невизначеності конкретних вимог до сховища реакторного графіту, немає достатніх підстав для однозначної ідентифікації його в класифікації РАВ за умовами захоронення.

Планування і організація робіт зі зняття з експлуатації Чорнобильської АЕС здійснюються відповідно до «Загальнодержавної програми зняття з експлуатації Чорнобильської АЕС і перетворення об'єкту «Укриття» в екологічно безпечну систему» (далі — Загальнодержавна програма), затвердженої Законом України [9]. В результаті виконання Загальнодержавної програми в період до 2013 року має бути отриманий дозвіл на реалізацію етапу «остаточне закриття і консервація» (що відповідає за класифікацією МАГАТЕ етапу «зберігання під наглядом») та створено ефективну систему поводження з РАВ Чорнобильської АЕС. Варіант тривалого зберігання (включаючи графіт кладки в шахті реактора, а також РАВ на території майданчика АЕС) добре узгоджується з принципом поетапної ліквідації реактора, і при необхідності (неможливості забезпечення умов безпечного тривалого зберігання) повинна бути передбачена можливість ліквідації об'єкту і реабілітації майданчика з витяганням графіту кладки реактора, кондиціонуванням і видаленням РАВ за межі майданчика АЕС.

Висновки

Загальнодержавною програмою передбачається „... створення інтегрованої системи поводження з радіоактивними відходами, які утворюватимуться під час виконання робіт із зняття з експлуатації енергоблоків та перетворення об'єкту „Укриття” на екологічно безпечну систему ...”. Для цього, на наш погляд, необхідно визначити ключові питання, пов'язані з утилізацією відходів опроміненого графіту, вирішення яких впливає на стратегію та терміни виконання Загальнодержавної програми, та визначити і затвердити в законодавчому порядку нормативні вимоги, що встановлюють місце графіту у класифікації РАВ, критерії приймання, зберігання/захоронення відходів опроміненого графіту.

1. Носовський А.В., Алексеева З.М., Борозенець Г.П. та ін. Поводження з радіоактивними відходами / За ред. А.В.Носовського. — К.: Техніка, 2007. — 368 с.
2. Доильнищина В.В., Сорокин А.И., Калякин В.А. и др. Технические решения при выводе из эксплуатации уран-графитовых реакторов // Материалы II Межд. ядерного форума 2–5 окт. 2007 г. — СПб., ФГОУ «ГРОЦ», с. 158–161
3. Отчет о НИР „Программа (проект) снятия с эксплуатации Чернобыльской АЭС. Этап 2. Обосновывающие материалы. Техничко-экономическая оценка раннего извлечения ТК. 30-603.202.001.НР.02.03. Киевский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт Энергопроект. — Киев. — 2007. 59 с.
4. Бондарьков М.Д., Бондарьков Д.М., Максименко А.М. и др. Исследование содержания радиодобного графита Чернобыльской АЭС и т.д. Изв. РАН. Сер. Физическая, 2009, том 73, №2, с. 274-278
5. Цыганов А.А., Хвостов В.И., Комаров Е.А., Котляревский С.Г., Павлюк А.О., Шаманин И.В., Нестеров В.Н. Проблемы утилизации реакторного графита остановленных промышленных уран-графитовых реакторов. Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 310. № 2. — С. 94–98.
6. Dubourg M. Solution to Level 3 Dismantling of Gas_Cooled Reactors: the Graphite Incineration // Nuclear Eng. and Design. — 1995. — V. 154. — № 2. — P. 47–54.

7. Гринько А.М., Токаревский В.В. Технологические основы переработки радиоактивных графитовых материалов.
8. Норми радіаційної безпеки України, доповнення: Радіаційний захист від джерел потенційного опромінення (НРБУ-97/Д-2000), затверджені Постановою Головного державного санітарного лікаря України 12 липня 2000 р. № 116.
9. Закон України Про Загальнодержавну програму зняття з експлуатації Чорнобильської АЕС та перетворення об'єкта "Укриття" на екологічно безпечну систему // Відомості Верховної Ради України, 2009. – N24.

Соботович Э.В., Скворцов В.В., Злобенко Б.П., Спасова Л.В. ПРОБЛЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ С РЕАКТОРНЫМ ГРАФИТОМ И ЕГО ЗАХОРОНЕНИЯ

Обращение и захоронение реакторного графита является актуальной для Украины проблемой. Ныне в остановленных блоках Чернобыльской АЭС находится более пяти тысяч тонн облученного графита. Кондиционирование реакторного графита и его хранение/захоронение требует поиска реальных технологических решений. До сих пор нерешенным остается вопрос о месте облученного графита в классификации РАО по критериям допустимости (недопустимости) его захоронения в хранилищах разных типов.

Sobotovich E.V., Skvortsov V.V., Zlobenko B.P. Spasova L.V. PROBLEM MANAGEMENT AND DISPOSAL OF REACTOR GRAPHITE

In Ukraine, reactor graphite management and disposal is an urgent problem. Currently, in the out-of-run reactors of Chernobyl NPP, there are over five thousand tons of irradiated graphite. Reactor graphite conditioning and storage/disposal requires searching for real technological solutions. So far the problem of the irradiated graphite's place in the radioactive waste classification according to the admissibility (non-admissibility) criteria for its disposal in different types of repositories remains unsolved.

Шибецький Ю.О.

Науково-інженерний центр радіогідроекологічних полігонних досліджень НАН України

МЕТОДОЛОГІЯ РОЗРОБКИ ПРОГРАМИ ДОСЛІДЖЕНЬ МАЙДАНЧИКА ДЛЯ ОБҐРУНТУВАННЯ БЕЗПЕКИ ГЕОЛОГІЧНОГО ЗАХОРОНЕННЯ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

Визначено і обґрунтовано методологічні засади розробки програми комплексних досліджень для можливості створення геологічного сховища радіоактивних відходів. Вони базуються на: 1) граничних умовах (законодавчі і нормативні вимоги; стан вирішення проблеми в Україні; зв'язок дослідження майданчиків із діяльністю щодо проектування і обґрунтування безпеки сховища), 2) низці припущень щодо концепції сховища та вміщуючої формації); 3) методології визначення переліку характеристик майданчика, які необхідно дослідити для обґрунтування безпеки геологічного сховища.

Вступ

Проблема безпечної ізоляції радіоактивних відходів є вкрай актуальною для України, що пов'язано як з наслідками Чорнобильської катастрофи, так із подальшим розвитком ядерної енергетики. А це означає, що обсяги небезпечних відходів будуть зростати і виникає нагальна потреба у їх захороненні з найменшим ступенем небезпеки для навколишнього середовища.

В цій статті визначаються і обґрунтовуються загальні методологічні засади розробки програми комплексних досліджень для обґрунтування можливості створення геологічного сховища радіоактивних відходів (далі — Програми). Вони базуються на попередньому визначенні граничних умов, важливих для такої розробки, до яких відносяться: технічне завдання на виконання цієї роботи; ряд законодавчих і нормативних вимог; стан вирішення проблеми геологічного захоронення радіоактивних відходів (РАВ) в Україні; зв'язок досліджень потенційно придатних майданчиків із діяльністю щодо проектування і обґрунтування безпеки сховища. Крім того слід враховувати ряд припущень, які компенсують недостатність необхідних вихідних даних тощо. До загальної методології необхідно включити перелік характеристик майданчика, на основі яких обґрунтовується і оцінюється безпека геологічного сховища РАВ.

За умовами технічного завдання на виконання цієї роботи передбачалося, що Програма має розроблюватися для майданчика, складеного кристалічними породами, а також може бути спрямованою на отримання інформації, необхідної для обґрунтування придатності даного майданчика для будівництва геологічного сховища (далі — ГС) для захоронення РАВ. У свою чергу, це означає необхідність вивчення тих характеристик геологічного середовища, які дозволять провести аналіз безпеки геологічного сховища. Бо саме, результати виконання аналізу безпеки геологічного сховища РАВ стануть основою для прийняття рішень щодо вибору майданчика для його розміщення і початку проектування сховища.

Передбачалося також, що результати виконання НДР будуть використовуватися для організації робіт в рамках виконання заходів розділу 11 Загальнодержавної цільової екологічної програми поводження з радіоактивними відходами [1], в частині:

- проведення комплексу пошукових робіт на перспективних територіях, який включає, зокрема, наземні дистанційні, геологічні, геофізичні та індикаторні дослідження, буріння картувальних свердловин і свердловин для проведення комплексних досліджень;
- проведення розвідувальних робіт на трьох майданчиках, у тому числі наземних детальних, геологічних, геофізичних і індикаторних досліджень, буріння глибоких свердловин із застосуванням комплексу каротажних методів і комплексу методів дослідження керну.

Загалом, положення ряду законодавчих і нормативних документів України, що визначають загальні вимоги щодо виконання комплексу досліджень на стадії «характеризування майданчика», яка є складовою етапу життєвого циклу геологічного сховища — «вибір майданчика», відповідають вимогам та рекомендаціям МАГАТЕ, і забезпечують достатню нормативну базу для розробки Проекту програми.

Методологічні засади та їх обговорення

Граничні умови розробки Програми

З урахуванням [1], Програма має охоплювати «пошукову» і «розвідувальну» стадії вибору майданчика. За своїм змістом ці стадії відповідають стадіям «регіонального обстеження» і «характеризування» майданчика, як це визначено в [2].

Відповідно до [3], роботи із комплексних досліджень майданчиків для розміщення сховища виконуються з урахуванням результатів розробки його концепції. Розробка ж концепції ГС виконується на основі аналізу наявних даних і передбачає:

- виконання оцінки типів, категорій та проектних обсягів РАВ, які передбачено захоронити у сховищі;
- розробку загальної концепції проекту сховища: визначають тип сховища, систему інженерних бар'єрів, функції безпеки бар'єрів (природних та інженерних) та їх відносний внесок у забезпечення безпеки, а також попередні критерії приймання відходів;
- визначення потенційного типу геологічних формацій, а також — територій потенційно придатних для розміщення ГС.

Відсутність в Україні затвердженої концепції ГС, особливо в частині вибору типу формації для розміщення сховища, обумовлює великий ступінь невизначеності для коректної розробки Програми в плані вибору адекватних методів дослідження майданчика.

Відзначимо також, що нормативні вимоги щодо проектування ГС і підготовки звітів з аналізу його безпеки розроблені не настільки детально як вимоги до процесу вибору майданчика. Зокрема, це стосується чіткого визначення послідовності виконання та інформаційних зв'язків зазначених видів діяльності.

Вимоги до орієнтовної формальної структури Програми і формального змісту її розділів визначаються законами України [1, 4].

Відповідно до [5], в Україні НДР з проблеми захоронення високоактивних і довгоіснуючих РАВ (ВАВ і ДРВ) у геологічному сховищі проводяться з 1993 р. З 1996 р. НДР виконувались в рамках затвердженої Кабінетом Міністрів України Державної програми поводження з радіоактивними відходами, а згодом — Комплексної програми поводження з радіоактивними відходами. Нині ці роботи виконуються відповідно до Загальнодержавної цільової екологічної програми поводження з радіоактивними відходами [1].

З 1996 по 2003 рр. проводився скринінг території України з метою оцінки геологічних формацій, що є потенційно придатними для розміщення ГС; виконано попереднє структурне геодинамічне та гідрогеологічне вивчення території Зони відчуження та Коростенського плутону з метою виявлення перспективних ділянок. Протягом 2000–2006 років виконувалися роботи з комплексного геофізичного, геологічного, гідрогеологічного, геодинамічного вивчення перспективних ділянок (Вереснянської і Товстолісової).

Розпочато і продовжуються передпроектні дослідження з розробки концепції конструкції ГС і технологій ізоляції РАВ.

Результати виконання цього комплексу робіт показали високі перспективи придатності кристалічних порід ЗВ і ЗБ(О)В і прилеглих до неї територій для будівництва ГС. Більш детальна інформація наводиться в [5].

Роботи із дослідження майданчика для розміщення ГС, його проектування і оцінка безпеки тісно пов'язані. Далі наводиться описання інформаційних зв'язків між зазначеними видами діяльності відповідно до [6].

Виконання робіт із *дослідження майданчика* планується таким чином, щоб забезпечити постійне поповнення знань щодо характеристик глибинної будови майданчика. Основним результатом дослідження має стати створення низки геологічних моделей

майданчика. Результати дослідження мають забезпечити можливість проводити порівняння характеристик потенційних майданчиків.

В процесі *проектування сховища* використовуються геологічні моделі майданчика для того, щоб пристосувати концептуальний проект сховища до місцевих умов майданчика, а також для оцінки впливу сховища на довкілля при його спорудженні.

Оцінки довготривалої безпеки сховища базуються на геологічних моделях майданчика і особливостях конструкції сховища. Обсяг інформації щодо характеристик майданчика і проекту сховища поступово зростає від стадії до стадії досліджень, тому і оцінки безпеки мають повторюватися з урахуванням нових даних. Результати оцінок безпеки використовуються для планування робіт з подальшого вивчення майданчика і уточнення проекту сховища. Таким чином, перераховані вище види діяльності (дослідження майданчика, розробка проекту сховища і аналіз його безпеки) взаємопов'язані інформаційними потоками і мають проводитися в постійній координації.

Основним продуктом дослідження майданчика є його *описання*. В документах, що містять описання майданчика, наводяться зібрані дані і результати їх інтерпретації, які мають важливе значення для загального наукового обґрунтування вибору майданчика, а також для аналізу і оцінки безпеки проекту сховища, адаптованого до місцевих умов. Аналіз і оцінки безпеки геологічного сховища націлені на доказ довготривалої надійності бар'єрів сховища і його загальної радіологічної безпеки. Інформація про параметри майданчика накопичується в базах даних. Описання майданчика має бути інтегрованим, тобто містити відомості про його геологічну будову, характеристики поверхневих екосистем і регіональне оточення. В описанні майданчика фіксуються поточний стан геологічного середовища і біосфери, а також прояви природних процесів, які в протікають зараз, або є вірогідними для періоду часу доки зберігається потенційна небезпека від захоронених відходів.

Головним продуктом процесу проектування сховища є *описання його проекту (будови)*. Описання проекту сховища включає схеми його наземної і підземної частин, опис вибраних технологій спорудження сховища і технологій розміщення відходів. В описанні наводяться оцінки технічних ризиків, що пов'язані із впливом невизначеностей на результати оцінки впливу сховища на довкілля під час його спорудження.

Основним продуктом оцінок безпеки геологічного сховища є *звіт з аналізу безпеки*, де наведено результати аналізу того, чи забезпечується довготривала радіологічна безпека сховища для конкретних досліджених умов майданчика і запропонованого проекту сховища. Оцінки безпеки включають: аналіз механічних, гідравлічних, теплових і геохімічних процесів, що відбуваються в ближній і дальній зонах системи захоронення, а також результати розрахунків транспорту радіонуклідів з урахуванням особливостей перебігу зазначених процесів. Детальність і надійність результатів оцінок безпеки зростають залежно від рівня детальності вивчення майданчика, а також глибини розробки проекту сховища. Отже, аналіз безпеки сховища проводиться ітераційно на кожній із стадій дослідження майданчика. Важливим результатом аналізу безпеки сховища (зворотнім зв'язком з іншими видами діяльності) є вимоги щодо поглибленого вивчення тих, чи інших параметрів майданчика, та/або щодо модифікації проекту сховища.

Прямі і зворотні інформаційні зв'язки між пов'язаними видами діяльності наведено на рис. 1.



Рис. 1. Прямі (суцільні) і зворотні (пунктирні лінії) інформаційні зв'язки між роботами з дослідження майданчика, проектування і аналізу безпеки геологічного сховища [6].

Основними припущеннями, що визначають характеристики майданчика, які впливають на безпеку ГС, а отже – і методи їх дослідження, є такі:

- вміщуючою формацією для геологічного сховища будуть кристалічні породи східного схилу Українського щита;
- майданчик розташовуватиметься в межах ЗВ і ЗБ(О)В або на прилеглих до неї територіях;
- в геологічному сховищі розміщуватимуться тепловиділяючі відходи (відпрацьоване ядерне паливо і оскловані високоактивні відходи);
- темпи розвитку ядерної енергетики в Україні відповідатимуть «Енергетичній стратегії України на період до 2030 р.» [7].

Загальна методологія визначення переліку характеристик майданчика, які необхідно дослідити

У загальному випадку, оптимальний перелік параметрів майданчика, що характеризують його геологічне середовище, поверхневі екосистеми і мають бути вивченими для обґрунтування безпеки геологічного сховища (системи геологічного захоронення РАВ), можуть бути визначені на основі аналізу існуючих баз даних по властивостям, процесам і подіям (ВПП), які відбуваються в компонентах системи геологічного захоронення відходів і впливають на його безпеку.

Ряд списків ВПП, що розроблювалися різні роки в рамках національних програм зі створення геологічних сховищ, узагальнено в роботі [8]. На основі узагальнення – створено міжнародну базу даних по ВПП. Загалом, ця база даних є універсальною, оскільки вона може застосовуватися для ідентифікації ВПП, що характеризують різні вміщуючі геологічні формації (кристалічні, глинисті, соленосні), різні типи конструкції сховищ, що призначені для захоронення різних (за активністю і радіонуклідним складом) типів РАВ. Структура організації міжнародної бази даних показана на рис. 2. База даних включає 3 групи ВПП. Ієрархічна структура кожної з груп деталізована до третього-четвертого рівня (на рис.2 показано лише перший рівень деталізації).

Важливим аспектом цієї бази даних є те, що вона включає нульову групу ВПП – «Контекст оцінки», де міститься перелік можливих кінцевих цілей виконання аналізу безпеки (оцінка доз; оцінка ризиків; оцінка концентрації радіонуклідів в біосфері, тощо). Саме попередньо вибрана кінцева мета і є визначальною для складу ВПП, що можуть сприяти її досягненню.



Рис. 2. Організаційна структура міжнародної бази даних властивостей, подій і процесів, що дозволяють оцінити безпеку систем геологічної ізоляції РАВ [8].

Недоліком міжнародної бази даних по ВПП є саме її універсальність. Універсальність створює певні труднощі у виборі адекватного списку ВПП для конкретної концепції конструкції сховища і конкретного майданчика з його характерними властивостями. Передбачається експертний (тобто суб'єктивний) метод вирішення цієї проблеми. Особливі труднощі виникають, коли вибір ВПП здійснюється вперше в умовах високої невизначеності вихідних даних (наприклад, як в Україні).

Принагідно підкреслимо, що залежно від вибору концепції конструкції ГС, типу формації і району його розташування, зміниться і перелік ВПП важливих для оцінки безпеки, а отже — і перелік характеристик майданчика, які необхідно дослідити.

На наш погляд, оптимальним варіантом для України є використання розробок шведських дослідників, що стосуються підходу до розробки програми досліджень майданчиків в докембрійських кристалічних формаціях для розміщення геологічного сховища РАВ [6, 9]. Зазначений підхід передбачає встановлення переліку ВПП, який базуються на узгодженій системі визначень ключових термінів (табл. 1), що використовуються для описання методології вибору майданчика [10], і методології виконання аналізу безпеки [11]. На рис. 3 показана послідовність виконання аналізу безпеки. Тут чітко визначено: вихідні дані, на основі яких визначається список ВПП; місце дослідження ВПП в загальній схемі аналізу безпеки; яким чином коригується список ВПП і чому процес обґрунтування безпеки має бути ітеративним.

Попередньо різні аспекти застосування вище означених підходів для умов України розглядалися в [5, 12, 13]. Ці підходи знайшли застосування в кількох нормативно-правових актах [2, 3].

Впевненість у всебічності аналізу безпеки, а також і оптимізація витрат на дослідження майданчика, забезпечуються встановленням відповідних показників придатності (геологічної придатності) на основі визначення функцій безпеки інженерних і природних компонентів системи захоронення. Так, у загальному випадку, функціями безпеки багатобар'єрної системи геологічного захоронення РАВ є: 1) повна герметизація радіонуклідів в контейнері протягом визначеного періоду часу; 2) захист РАВ від зовнішніх впливів за рахунок їх фізичного відділення від біосфери; 3) обмеження виходу радіонуклідів за межі інженерних бар'єрів сховища, після втрати контейнером герметичності. Відповідно, показник придатності (геологічної придатності) — це характеристика компонента багатобар'єрної системи, яка впливає на виконання функції безпеки бар'єрів системи захоронення.

Таблиця 1. Визначення основних термінів, на яких ґрунтується методологія визначення переліку характеристик майданчика, які необхідно дослідити на певній стадії його вибору ([6, 10] — зі змінами).

Термін	Визначення
Потенційно-придатний район	Територія (площею до кількох сотень км ²), яка після завершення стадії регіонального обстеження визначена придатною для подальшого вивчення на стадії характеризування майданчика
Майданчик	Частина потенційно-придатного району, яка вивчена більш детально на стадії характеризування майданчика і є достатньо великою (площею 5-10 км ²) для розміщення наземної і підземної інфраструктури геологічного сховища разом із його санітарно-захисною зоною
Дослідження майданчика	Комплексні дослідження майданчика за допомогою аеро-, наземних і підземних методів (буріння свердловин на глибини, що в 1.5-2 рази перевищують глибину розташування сховища), а також аналіз, інтерпретація і оцінка отриманих даних
Дослідження	Поверхневі і бурові дослідження, необхідні для описання умов майданчика і його регіонального оточення

Проектування	Узагальнюючий термін для діяльності, яка спрямована на збір і аналіз технічної інформації, що трансформується згодом в технічні специфікації сховища і системи його інженерних бар'єрів, плани, компоновочні схеми, будівельну документацію
Оцінка безпеки	Оцінка довготривалої радіаційної безпеки
Оцінка майданчика	Усестороння оцінка придатності майданчика для розміщення геологічного сховища.
Функція безпеки	Конкретна мета, з якою створюється система бар'єрів для забезпечення цілей безпеки при захороненні РАВ
Параметр (характеристика)	Фізична або хімічна чисельна величина, що визначає властивість, умову або стан порід
Вимога (стосовно гірничого масиву)	Умова, виконання якої є необхідним, незалежно від стадії вибору майданчика. Усі вимоги мають бути виконаними
Перевага (стосовно гірничого масиву)	Умова, виконання якої є бажаним, незалежно від стадії вибору майданчика. Виконання усіх переваг не є обов'язковим
Показник геологічної придатності	Параметр (характеристика) гірничого масиву майданчика або вміщуючого геологічного середовища, який може бути вимірним безпосередньо або обчисленим і, на поточній стадії вибору майданчика, може застосовуватися для доказу того, що вимога або перевага виконуються
Критерій оцінки майданчика	Значення показника геологічної придатності, яке на поточній стадії вибору майданчика свідчить про виконання попередньо встановленої вимоги або переваги

Отже, показником придатності має бути така характеристика, яку можна виміряти або обчислити (наприклад: температура і петрофізичні характеристики вміщуючих порід, Eh і рН підземних вод, порід, тощо). Слід наголосити, що визначення як функцій безпеки інженерних і природних компонентів системи захоронення, так і показників придатності суттєвим чином залежатимуть від вибору типу формації для розміщення сховища і концепції його конструкції.

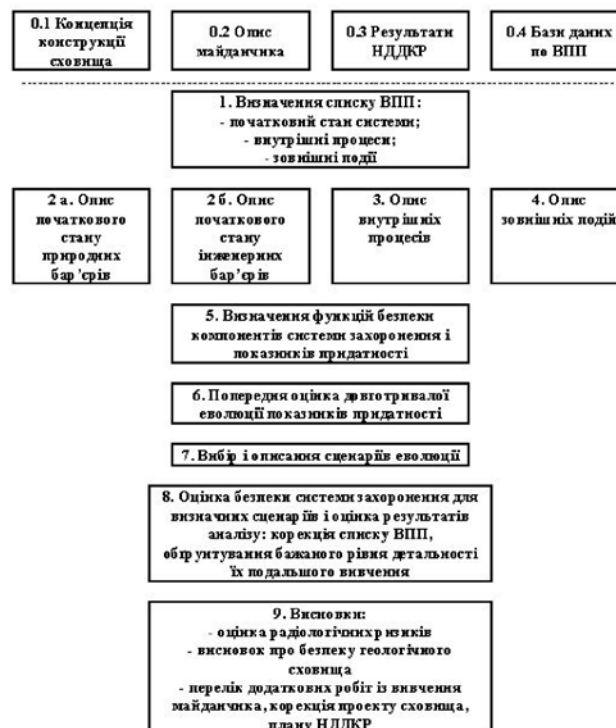


Рис. 3. Схема ітеративного виконання аналізу безпеки системи геологічного захоронення РАВ (за даними [11]). НДДКР — комплекс науково-дослідних і дослідно-конструкторських робіт.

Таким чином, аналіз наведеної інформації дозволяє сказати наступне.

Програма дослідження геологічного середовища і поверхневих екосистем майданчика для розміщення системи геологічного захоронення РАВ має бути спрямованою на вивчення показників придатності (геологічної придатності). Такий підхід дозволить досягти кінцевої мети дослідження майданчика (обґрунтування безпеки геологічного сховища) з оптимальними витратами. Основою для встановлення показників придатності є визначення, вивчення і описання властивостей (умов), процесів і подій, що всебічно характеризують багатобар'єрну систему геологічного захоронення РАВ і можуть впливати на її безпеку.

Визначення списку ВПП має спиратися на певні вихідні дані: контекст (кінцеву мету) майбутнього аналізу безпеки, концепцію конструкції сховища, характеристики можливого майданчика для розміщення сховища і бази даних по ВПП. Вивчення ВПП геологічного середовища має ґрунтуватися на відповідному комплексі польових, аналітичних і експериментальних досліджень, зміст яких визначається відповідно до визначеного списку ВПП. Процес дослідження ВПП має бути ітеративним — вимоги до корекції списку, поглибленого вивчення або проведення додаткових досліджень ВПП визначаються за результатами аналізу безпеки геологічного сховища. Відповідні корективи мають відобразитися в програмі досліджень майданчиків для наступної стадії процесу вибору майданчика.

Структура і зміст Програми

З урахуванням вимог [4], до Програми включено наступні розділи: 1) паспорт програми; 2) мета програми; 3) обґрунтування шляхів і засобів розв'язання проблеми; 4) напрямки і методи досліджень; 5) очікувані результати.

Додатково, Програма містить розділ присвячений забезпеченню якості запланованих видів діяльності.

В *паспорті програми* подано стислий виклад основних даних, що характеризують програму, а саме: назва, рішення про розроблення, відомості про державного замовника та відповідальних виконавців програми, строк виконання, обсяги та джерела фінансування.

Розділ *мета програми* містить визначення мети діяльності за програмою, посилання на відповідні законодавчі і нормативні документи, стадійність робіт, мету кожної зі стадій.

В розділі *обґрунтування шляхів і засобів розв'язання проблеми* наводяться зазначені обґрунтування з посиланнями на світовий і національний досвід, а також посилання на законодавчі і нормативні документи, де визначено необхідність фінансування діяльності за рахунок коштів Державного бюджету України.

В розділі *напрямки і методи досліджень* визначено напрямки і методи досліджень з визначенням виконавців, строків виконання (в цілому і поетапно), обсягів фінансування (з розбивкою за роками) за кожним з напрямків і методів досліджень. Зокрема, «Програма комплексних досліджень щодо обґрунтування можливості створення геологічного сховища РАВ» охоплює і деталізує напрямки досліджень за дисциплінами (з розбивкою на стадії):

- поверхневі екосистеми;
- геологія;
- гідрогеологія і гідрогеохімія;
- гірнична механіка;
- термічні властивості гірничого масиву;
- транспортні властивості порід.

З означеного вище переліку напрямків дослідження домінуючу роль в польових роботах займають роботи за першими п'яти напрямками. Основні термічні параметри масиву визначаються під час проведення польових досліджень за напрямком «геологія». Параметри, що описують транспортні властивості порід, визначаються, головним чином, при виконанні польових досліджень за напрямками «гідрогеологія» і «гідрогеохімія». Геофізичні польові дослідження не є окремою дисципліною, однак надають дуже важливу

інформацію для інших дисциплін. Тому програма геофізичних досліджень включено до програми робіт за дисципліною «геологія».

Висновки

Результатом робіт стала розробка Програми дослідження геологічного середовища і поверхневих екосистем майданчика для розміщення системи геологічного захоронення РАВ.

Згідно із застосованою методологією розробки, програма орієнтована на вивчення показників придатності (геологічної придатності) майданчика. Цей підхід дозволяє досягти кінцевої мети дослідження майданчика (обґрунтування безпеки геологічного сховища) з оптимальними витратами.

Основою для встановлення показників придатності є визначення, вивчення і описання властивостей (умов), процесів і подій, що всебічно характеризують багатобар'єрну систему геологічного захоронення РАВ і можуть впливати на її безпеку.

Процес дослідження властивостей, процесів і подій є ітеративним — вимоги до корекції списку, поглибленого вивчення або проведення додаткових досліджень визначаються за результатами аналізу безпеки геологічного сховища. Відповідні корективи будуть відображатися в програмі досліджень майданчика для наступної стадії процесу його вибору.

Роботу виконано в рамках договору на виконання науково-дослідної роботи (НДР) між Міністерством України з надзвичайних ситуацій та у справах захисту населення від наслідків Чорнобильської катастрофи і Науково-інженерним центром радіогідроекологічних полігонних досліджень НАН України (ДР 0108U009092, 2008 рік).

1. Закон України «Про Загальнодержавну цільову екологічну програму поводження з радіоактивними відходами» № 516-VI від 17.09.2008.
2. Загальні положення забезпечення безпеки захоронення радіоактивних відходів у геологічних сховищах, Наказ Державного комітету ядерного регулювання України № 81 від 29.05.2007.
3. Алексеева З.М., Бурзак Н.А., Василенко Т.М., та ін. Вимоги до вибору майданчика для розміщення сховища для захоронення радіоактивних відходів // Київ, Державний комітет ядерного регулювання України, 2008, — 32 С.
4. Закон України «Про державні цільові програми», №1621-IV від 18.03.2004
5. Изоляция радиоактивных отходов в недрах Украины / Монография под ред. В.М.Шестопалова. — Киев: НАН Украины, НИЦ РПИ, 2006. — 398 с
6. SKB Technical Report TR-00-20: Geoscientific programme for investigation and evaluation of sites for the deep repository. — Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, Stockholm, Sweden, 2000.
7. «Енергетична стратегія України на період до 2030 року», розпорядження КМУ №145 від 15.03.2006.
8. Features, Events and Processes (FEPs) for Geologic Disposal of Radioactive Waste.— NEA/OECD, Paris, 2000.
9. SKB Technical Report TR 01-29: Site investigations. Investigation methods and general execution programme - Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, Stockholm, Sweden, 2001.
10. SKB Technical Report TR 00-12: J. Andersson et al. What requirements does the KBS-3 repository make on the host rock? Geoscientific suitability indicators and criteria for siting and site evaluation. — Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, Stockholm, Sweden, 2000.
11. SKB Technical Report TR 04-11: Interim main Report for the Safety Assessment SR-Can. - Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, Stockholm, Sweden, 2004.
12. Шестопалов В.М., Шибецкий Ю.А. Требования к площадке и критерии выбора площадки для размещения геологического хранилища радиоактивных отходов // Международная конференция «Двадцать лет Чернобыльской катастрофы. Взгляд в будущее», Киев, Украина, 24-26 апр. 2006 г.: Сб.докл.-К.: «ХОЛ-ТЕХ», 2006. — с.518 - 523
13. В.М.Шестопалов, Ю.О.Шибецкий. Методологія дослідження ізолюючих властивостей гранітоїдів Українського щита при захороненні радіоактивних відходів // Міжнародна конференція «Еволюція докембрійських гранітоїдів і пов'язаних з ними корисних копалин у зв'язку з енергетикою землі і етапами її тектономагматичної активізації», Київ, 4-6 березня 2008: Зб.наук.праць. — К.:УкрДГРІ, 2008. — с.201-207.

Шибецкий Ю.А. МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ ПРОГРАМЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЛОЩАДКИ ДЛЯ ОБОСНОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Определены и обоснованы методологические подходы разработки программы комплексных исследований для возможности создания геологического хранилища радиоактивных отходов. Они базируются на: 1) граничных условиях (законодательные и нормативные требования; состояние решения проблемы в Украине; связи исследований площадки с работами по проектированию и обоснованию безопасности хранилища), 2) ряде допущений о концепции

хранилища и вмещающей формации; 3) методологии определения перечня характеристик площадки, которые необходимо исследовать для обоснования безопасности геологического хранилища.

Shybetskyi Iurii. METHODOLOGY OF THE SITE INVESTIGATION PROGRAM FOR SAFETY CASE DEVELOPMENT AT GEOLOGICAL DISPOSAL OF RADIOACTIVE WASTE

A methodological approach for development of the comprehensive site investigation program for safety case development at the geological disposal of radioactive waste was defined and justified. They are founded on: 1) boundary conditions (legislative and normative requirements, analysis of state of the art with geological disposal in Ukraine; interconnection of siting, designing and safety assessments); 2) several assumptions about concept of repository and type of host rock; 3) methodology of the definition of site characteristics, which are important for safety case development.

Бондаренко Г.Н., Маринич О.В., Колябина И.Л.

Институт геохимии окружающей среды

ОЦЕНКА ДИНАМИКИ ВЫНОСА ПРИРОДНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ХВОСТОХРАНИЛИЩ ПРОИЗВОДСТВА УРАНА

Показано, что дефицит ^{210}Pb в хвостохранилище «Днепровское», г. Днепропетровск, эквивалентный его нерадиоактивным потерям около $1 \cdot 10^{12}$ Бк/год, отражает динамику выноса продуктов радиоактивного распада ^{226}Ra .

Введение

При выщелачивании урана из руды основная его часть переходит в раствор, а твердый остаток, так называемая «песчаная фракция», после промывки поступает на хвостохранилище вместе с остатком урана и природными радионуклидами уран-ториевого ряда, которые не были изъяты в урановый концентрат.

В Днепропетровске расположен ряд хвостохранилищ, в которых накоплено в общей сложности 42 млн. т подобных отходов производства урана. С точки зрения соблюдения радиационной безопасности, хвостохранилища не были достаточно обеспечены инженерными средствами изоляции от окружающей среды. Кроме выделения газообразного радона и распыления шлама, определенную опасность представляет вынос радионуклидов из хвостохранилищ в водную среду и их дальнейшая миграция с природными водами.

Физико-химические формы радионуклидов в материалах хвостохранилищ

При длительном хранении твердого остатка производства урана происходят процессы ядерных превращений радионуклидов, процессы химического выветривания и трансформации физико-химических форм радионуклидов, их вынос за пределы хвостохранилища. Таким образом, содержание природных радионуклидов в хвостохранилище может определяться следующими факторами:

- исходным содержанием радионуклидов ряда урана в «песчаной фракции»;
- процессами радиоактивного распада материнских и образования дочерних нуклидов;
- процессами трансформации физико-химических форм радионуклидов;
- выносом радионуклидов за пределы хвостохранилища.

В 2009 году нами были определены содержания физико-химических форм радионуклидов семейства урана по вертикальным профилям хвостохранилищ «Днепровское» и «Сухачевское» [1]. Выделение отдельных форм радионуклидов проводилось методом последовательного выщелачивания в соответствии с методикой, которая использовалась ранее для определения соотношений форм нахождения техногенных радионуклидов в объектах окружающей среды [2]. При выщелачивании дистиллированной водой из твердой фазы в раствор переходят водорастворимые соли неорганических кислот и органические соединения. 1N раствором ацетата аммония выщелачиваются ионообменные формы. Эти две физико-химические формы связаны между собой обменным коэффициентом распределения и в сумме составляют мобильную форму, подверженную водной миграции. Раствором HCl 1N выщелачиваются радионуклиды, связанные с карбонатами, оксидами железа, алюминия, глинистыми минералами, а также их свежесажженные гидроксиды.

Содержание мобильных форм урана по вертикальному разрезу хвостохранилища «Днепровское» практически не изменяется и составляет 13 – 15 %, а содержание кислоторастворимых форм увеличивается от 5,5 в верхних горизонтах до 20 – 25% — в нижних. Эти данные свидетельствуют о том, что в результате процессов химического выветривания из твердой фазы в поровую воду переходит ионная форма недоизвлеченного урана, которая включается в процессы миграции и трансформации.

Содержание мобильного ^{230}Th , напротив, уменьшается с увеличением глубины отбора проб (от ~15% в верхнем слое до ~1% в нижнем), что может свидетельствовать о накоплении и фиксации тория в глубинных слоях. Переход подвижных форм тория в фиксированные обусловлен образованием твердых растворов с оксидами-гидроксидами железа [3].

Содержание мобильных форм ^{226}Ra в образцах материалов хвостохранилища «Днепровское» составляет менее 1%, и оно уменьшается с увеличением рН. Эти результаты указывают на то, что в условиях хвостохранилища «Днепровское» ^{226}Ra является практически неподвижным.

Содержание мобильных форм ^{210}Pb в образцах материалов хвостохранилища «Днепровское» может достигать 10%. Наблюдается уменьшение содержания ^{210}Pb в вытяжках при увеличении содержания стабильного свинца в породах, что свидетельствует об их идентичной тенденции к миграции.

В целом на момент проведения исследований (2009 г.) содержание мобильных форм в хвостохранилище «Днепровское» уменьшается в таком порядке: $^{238}\text{U} > ^{230}\text{Th} \geq ^{210}\text{Pb} > ^{226}\text{Ra}$. То есть в условиях хвостохранилища наиболее подвижным является $^{235,238}\text{U}$, а наименее подвижным — ^{226}Ra .

Оценка скорости выноса продуктов распада ^{226}Ra

Влияние хвостохранилищ Приднепровского химического завода на окружающую среду изучалось многими авторами по выделению радона в атмосферу, радиоактивной пыли, содержанию естественных радионуклидов в почвах, подземных и поверхностных водах примыкающей территории. В отличие от оценок выноса радионуклидов по их содержанию за пределами хранилища нами [4] предложена методика, позволяющая оценить скорость выноса продуктов распада ^{226}Ra — ^{222}Rn и ^{210}Pb по отклонению от равновесия отношений дочерних радионуклидов к материнским, находящимся в самом хвостохранилище.

Изменения отношений активности дочерних изотопов к материнским в ряду ^{238}U — ^{230}Th — ^{226}Ra — ^{222}Rn — ^{210}Pb — ^{210}Po обусловлены, с одной стороны, нарушением векового радиоактивного равновесия, свойственного закрытым системам при селективном химическом выделении урана из руд. С другой стороны — процессами радиоактивного распада и геохимическими процессами, протекавшими за время экспозиции твердого материала в хвостохранилище.

Таблица 1. Соотношение активностей изотопов ряда ^{238}U — ^{230}Th — ^{226}Ra — ^{210}Pb в хвостохранилище «Днепровское» по состоянию на 2009 год.

Горизонт, м	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$	$^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$
7 — 7,5	5,17	0,4	1,31
8 — 8,5	16,7	0,48	1,05
10,5 — 11	41,6	0,2	0,59
11 — 11,5	150		0,58

Нарушенное равновесие между ^{238}U ($T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ лет), ^{234}U ($T_{1/2} = 2,48 \cdot 10^5$ лет) и ^{230}Th ($T_{1/2} = 75$ тыс. лет) в хвостохранилище может восстановиться лишь через сотни тысяч лет, т.е. потеряно практически навсегда. Поэтому на изменение отношения активностей ^{230}Th и ^{238}U в хвостохранилище за время его существования ядерные процессы влиять не могут, а наблюдаемое перераспределение по профилю может происходить лишь вследствие геохимических процессов. Так, отношение $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ в профиле хвостохранилища «Днепровское» увеличивается от ~5 в верхней части до ~150 — в нижней (табл. 1), что соответствует представлениям о различии миграционной способности этих нуклидов.

Изменение отношений активностей по профилю хранилища для пар $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ и $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ менее контрастно. Равновесие между ^{230}Th ($T_{1/2} = 75$ тыс. лет) и ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1602$ года) может установиться лишь за тысячи лет, что на два порядка превышает время

существования хвостохранилищ. Учитывая ограниченную подвижность этих радионуклидов в условиях хвостохранилища, наблюдаемые их современные отношения вероятно близки к первоначальным в «песчаной фракции». Таким образом, в ряду радиоактивного семейства ^{238}U изменению активности радионуклидов вследствие ядерных превращений за время существования хвостохранилища подвержены лишь продукты распада ^{226}Ra .

Для оценки скорости выноса продуктов распада ^{226}Ra используем уравнение переходного радиоактивного равновесия между материнским и дочерним радионуклидами. Для ^{226}Ra и ^{210}Pb оно может быть представлено в виде:

$$A_{\text{Pb}} = A_{\text{Pb}(0)} \exp(-\lambda_{\text{Pb}} \cdot t) + A_{\text{Ra}} [1 - \exp(-\lambda_{\text{Pb}} \cdot t)], \quad (1)$$

где A_{Pb} , A_{Ra} — активность радионуклидов ^{210}Pb и ^{226}Ra в момент времени t , Бк/г; $A_{\text{Pb}(0)}$ — начальная активность ^{210}Pb в хвостохранилище, Бк/г; λ_{Pb} — постоянная распада ^{210}Pb , с^{-1} ; t — период протекания ядерных превращений, с.

Первое слагаемое уравнения (1) представляет распад ^{210}Pb , второе — его накопление в результате распада ^{226}Ra .

Равновесие ^{226}Ra — ^{210}Pb (через ряд промежуточных короткоживущих радионуклидов) устанавливается за 150 – 200 лет при условии отсутствия выноса и привноса радионуклидов, т.е. в закрытой системе. Иначе говоря, при распаде ^{226}Ra до ^{210}Pb время, необходимое для приближения к равновесию, сопоставимо со временем существования хвостохранилища, которое заполнялось твердыми отходами с 1954 по 1968 годы. Из дочерних, промежуточных продуктов распада ^{226}Ra , наибольшее влияние на изменение отношения $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ может оказывать ^{222}Rn , который подвергается воздушному и водному выносу из хранилища.

Для экспертной оценки выноса ^{222}Rn и ^{210}Pb по отношению $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ примем следующие допущения:

- усредненные данные активности по натурным измерениям 2009 г., в четырех горизонтах хвостохранилища «Днепровское» отражают радиоактивность твердой массы той части хранилища, которая представлена пробами вертикального разреза;
- среднее время радиоактивных превращений в обследованной части хранилища к моменту опробования в 2009 году составляет 50 лет;
- скорость выноса ^{222}Rn и ^{210}Pb в период существования хранилища была постоянной.

В табл. 2 представлены результаты сопоставления рассчитанного по уравнению (1) гипотетического содержания ^{210}Pb с экспериментальными данными по вертикальному профилю хвостохранилища «Днепровское». Для расчетов накопления ^{210}Pb принимается современное содержание в хвостохранилище ^{226}Ra на том основании, что за 50 лет распадается лишь 2,2% ^{226}Ra , а его миграционная способность в хвостохранилище, как показано выше, характеризуется как низкая.

Из результатов расчетов равновесия между ^{226}Ra и ^{210}Pb (табл. 2) следует, что к 2009 году, т.е. за 50 лет распалось около 80% начального (неизвестного) количества $^{210}\text{Pb}(0)$. В то же время, за этот период в среднем по профилю должно образоваться около 18,8 Бк/г ^{210}Pb , при современной активности ^{210}Pb около 18,2 Бк/г (по усредненным анализам 2009 года).

Приведенные данные позволяют экспертно оценить динамику выноса из хвостохранилища продуктов распада радия в виде ^{222}Rn , ^{210}Pb . Для этого оценим активность ^{210}Pb , вынесенного из хвостохранилища за 50 лет, которую можно определить из равенства:

$$A_{\text{Pb вынес.}} = [A_{\text{Ra}} (1 - \exp(-\lambda_{\text{Pb}} t) + 0,2 A_{\text{Pb}(0)})] - A_{\text{Pb}(2009)}, \quad (2)$$

где $A_{\text{Pb}(2009)}$ — активность ^{210}Pb по усредненным анализам 2009 г, Бк/г, остальные индексы аналогичны уравнению (1).

Таблица 2. Переходное радиоактивное равновесие между ^{226}Ra и ^{210}Pb за 50 гипотетических лет существования хвостохранилища «Днепровское».

Глубина отбора проб, м	Результаты натуральных измерений 2009 г., Бк/г		Результаты расчетов активности ^{210}Pb		Сопоставление значений расчетной и измеренной активности ^{210}Pb
	^{226}Ra	^{210}Pb	Остаток ^{210}Pb от $\text{Pb}(0)$, %	Накопление ^{210}Pb , Бк/г	Накопление/ фактическое содержание
7–7,5	12,1	15,9	20	9,44	0,6
8–8,5	27,5	22,0	20	21,4	0,97
10,5–11	26,2	16,7	20	20,4	1,22
11–11,5	31,0	18,2	20	24,2	1,33
Среднее	24,2	18,2	20	18,8	1,03

В соответствии с уравнением (2), за 50 лет вынос ^{210}Pb за пределы обследованного профиля хвостохранилища должен составить примерно 20% первоначальной активности $^{210}\text{Pb}_0$ в «песчаной фракции». Если допустить, что современный вынос продуктов распада ^{226}Ra остается на уровне предыдущего периода, то в дальнейшем можно ожидать годовую нерадиоактивную убыль активности ^{210}Pb в хранилище, составляющую около 0,07 Бк/г·год. Если допустить, что обследованный профиль хранилища «Днепровское» может представлять все 12 млн. тонн отходов, тогда годовой вынос активности мог бы составить около $1 \cdot 10^{12}$ Бк.

Следует подчеркнуть, что полученная величина убыли активности ^{210}Pb , рассчитанная по отношению ^{210}Pb к ^{226}Ra , является результатом выноса из хранилища ^{210}Pb и промежуточных продуктов распада ^{226}Ra , прежде всего ^{222}Rn , миграция которого происходит как в газообразном, так и в растворенном состоянии.

Среди продуктов распада ^{226}Ra радиоэкологический интерес представляет также ^{210}Po . Уравнение переходного радиоактивного равновесия для ^{210}Po и ^{210}Pb имеет вид:

$$A_{\text{Po}} = A_{\text{Po}(0)} \exp(-\lambda_{\text{Po}} \cdot t) + A_{\text{Pb}} [1 - \exp(-\lambda_{\text{Po}} \cdot t)], \quad (3)$$

где A_{Po} , A_{Pb} — активность радионуклидов ^{210}Po и ^{210}Pb в момент времени t , Бк/г; $A_{\text{Po}(0)}$ — начальная активность ^{210}Po в хвостохранилище, Бк/г; λ_{Po} — постоянная распада ^{210}Po , t — период протекания ядерных превращений.

Если при $t = 0$ начальная активность $^{210}\text{Po}(0) = 0$, то по мере накопления ^{210}Po отношение активностей $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ в закрытой системе возрастает от 0 до 0,5 за 0,38 года, равновесие материнского ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22$ года) и дочернего ^{210}Po ($T_{1/2} = 0,38$ года) на 99,9% устанавливается за 3,8 года.

Отношения активности ^{210}Po и ^{210}Pb в хвостохранилище «Сухачевское», приведенные в табл. 3, позволяют оценить меру достижения радиоактивного равновесия дочернего ^{210}Po и материнского ^{210}Pb для физико-химических форм этих радионуклидов. По вертикальному разрезу хвостохранилища «Сухачевское» они находятся в пределах от 0,014 до 0,4 и уменьшаются в ряду:

исходная матрица > кислотнорастворимая форма > мобильная форма

Равновесие дочернего ^{210}Po с материнским ^{210}Pb не достигается во всех случаях, что можно объяснить открытостью системы хвостохранилища, где одновременно происходят разновекторные процессы накопления, распада и выноса полония.

Поскольку результирующее отношение $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ отражает соотношение скоростей этих процессов, можно заключить, что скорость выноса полония опережает скорость его накопления во всех физико-химических формах, причем в наибольшей степени вынос наблюдается в мобильной форме. Высокая подвижность ^{210}Po обусловлена, по-видимому, возможностью образования коллоидных форм.

Таблица 3. Формы нахождения ^{210}Po , ^{210}Pb по профилю хвостохранилища «Сухачевское».

Глубина	Форма нахождения	^{210}Pb		^{210}Po		$^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$
		Бк/г	%	Бк/г	%	
2 — 3 м	Исходный образец	7,29	100	2,81	100	0,36
	Ацетатная вытяжка	0,053	0,73	1,84E-03	6,53E-02	0,035
	Кислотная вытяжка	2,153	29,54	4,61E-01	16,4	0,214
12 — 12,5 м	Исходный образец	26,68	100	10,63	100	0,398
	Ацетатная вытяжка	0,029	0,1	1,77E-03	1,66E-02	0,061
	Кислотная вытяжка	6,226	23,3	1,01E-01	9,54	0,016
19 — 20 м	Исходный образец	43,9	100	8,01	100	0,182
	Ацетатная вытяжка	0,066	0,15	9,01E-04	1,13E-02	0,0136
	Кислотная вытяжка	6,18	14,08	6,49E-01	8,1	0,105

Выводы

Дефицит ^{210}Pb в хвостохранилище «Днепровское», г. Днепродзержинск, эквивалентный его нерадиоактивным потерям около $1 \cdot 10^{12}$ Бк/год, отражает динамику выноса продуктов радиоактивного распада ^{226}Ra .

Интенсивный вынос ^{210}Po из хранилища «Сухачевское» препятствует установлению его равновесия с материнским ^{210}Pb для всех форм нахождения ^{210}Po .

1. Маринич О.В., Бондаренко Г.М., Колябина И.Л., Гудзенко В.В. Миграционная способность радионуклидов уранового ряда в хвостохранилище «Днепровское» // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. — Київ. — 2009. — № 17.
2. Радиогеохимия в зоне влияния Чернобыльской АЭС под ред Э.В. Собоновича — К. — Наукова думка — 1982, 146 с.
3. Шумлянський В.О., Колябіна І.Л., Кулік Д.О., Безугла М.В. Математичні моделі відкладення радію і торію з підземних вод нафтових родовищ Дніпровсько-Донецької западини / Наукові праці інституту фундаментальних досліджень. Київ, «Знання України», 2002. с.40–57.
4. Бондаренко Г.Н. Радиогеохимические исследования хранилищ твердых отходов производства урана // VI Международ. науч.- практич. конф «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення», 2010, г. Алушта, АР Крым, т. 1, с. 92-97.
5. Н.А. Титаева Ядерная геохимия — Изд-во МГУ, 2000, 336 с.

Бондаренко Г.М., Маринич О.В., Колябіна І.Л. ОЦІНКА ДИНАМІКИ ВІНОСУ ПРИРОДНИХ РАДІОНУКЛІДІВ З ХВОСТОСХОВИЩ ВИРОБНИЦТВА УРАНУ

Дефіцит ^{210}Pb у хвостосховищі «Дніпровське», м. Дніпродзержинськ, еквівалентний його нерадіоактивним втратам близько $1 \cdot 10^{12}$ Бк/рік, відображає динаміку виносу продуктів радіоактивного розпаду ^{226}Ra .

Bondarenko G.N., Marinich O.V., Kolyabina I.L. EVALUATION OF REMOVAL DYNAMICS OF NATURAL OCCURRING RADIONUCLIDES FROM URANIUM MILL TAILINGS DAMS

The lack of ^{210}Pb in the “Dniprovske” tailing dam, Dneprodzerzhinsk, equivalent to its non-radioactive losses of about $1 \cdot 10^{12}$ Bq/year, reflects the dynamics of ^{226}Ra decay products removal.

Діденко П.І.¹, Макаренко М.М.², Бузинний М.Г.³, Романченко М.О.³

¹Інститут геохімії навколишнього середовища

²Казенне підприємство «Кіровгеологія»

³Інститут гігієни і медичної екології АМН України

ВАРІАЦІЇ ОБ'ЄМНОЇ АКТИВНОСТІ РАДОНУ В ҐРУНТІ НА ПЕЧЕРСЬКОМУ ПОЛІГОНІ М. КИЄВА

Наведено результати досліджень варіацій об'ємної активності радону в ґрунті на території Печерського полігону, яка вимірювалась з допомогою сучасних приладів рідинно-сцинтиляційного лічення (стаціонарний спектрометр Quantulus 1220™ і портативний спектрометр Triather). Варіації об'ємної активності радону залежать від геологічної будови полігону і метеорологічних умов.

Вступ

В літературі багато статей і монографій, присвячених проблемі радону [1 – 5]. За даними Наукового комітету по дії атомної радіації при Організації об'єднаних націй радон створює близько половини дози опромінювання населення від природних джерел іонізуючого випромінювання [6, 7]. Аналіз, проведений Комітетом по оцінці ризику здоров'ю при опромінюванні радоном Національної Академії наук США (BEIR VI), показав, що від 10 до 14 % випадків раку легенів обумовлено опромінюванням населення радоном [3].

Серйозна ситуація, пов'язана з опромінюванням населення радоном, не могла не привернути уваги з боку фахівців радіаційної безпеки. З цією метою було проведено масові обстеження будівель для визначення рівнів опромінювання радоном населення і епідеміологічні дослідження для виявлення кількісного зв'язку опромінювання радоном з виникнення раку легенів.

Варіації об'ємної активності радону в будівлях залежать від об'ємної активності радону в ґрунті і визначаються відношенням конвективного і дифузійного механізмів радону [8].

Методика радіоекологічних досліджень

Методи і апаратура вимірювання об'ємної активності радону діляться на миттєві і інтегруючі. Вибіркові моніторингові обстеження проводять за допомогою пасивних вугільно-адсорбційних і трекових камер. Поєднанню експресності вимірювань та їх усе-реднення задовольняє вугільно-адсорбційний метод [9].

Вимірювання об'ємної активності радону в ґрунті проводили на приладах рідинно-сцинтиляційного лічення (стаціонарний спектрометр Quantulus 1220™ і портативний спектрометр Triather), які обладнані схемою роздільної реєстрації α - і β -випромінювання [9, 10].

Альфа-випромінювання радону в приладах реєструється за допомогою рідинно-сцинтиляційного детектора. Енергія випромінювання радону витрачається на іонізацію молекул толуолу, з яких 10 % виникають в результаті переходів π -електронів в збуджені π -стани, а 90 % — в результаті переходів σ -електронів в збуджені σ -стани. Ефективність реєстрації α -частинок радону для тефлонових пляшечок, покритих термопластичним сцинтилятором Meltilex™, становить 178 %. Для сцинтиляційних камер Лукаса ефективність реєстрації α -частинок радону така, як і для тефлонових пляшечок.

Для відбору проб повітря з ґрунту вибрана процедура з можливістю відбору проб від 15 до декількох десятків. Відбір проб здійснюється декількома засобами, які передбачають різну методику вимірювання α -активності: 1) на місці відбору; 2) в лабораторії. Повітря з ґрунту відбирається за допомогою тонкої сталеві трубки (діаметр — 22 мм) і кульки з гострим наконечником. Кульку забивають в ґрунт, а потім виштовхують з трубки, утворюючи порожнину, з якої викачують повітря за допомогою шприца. Внутрішня площа поверхні порожнини — 940 мм² (висота — 30 мм, діаметр — 10 мм). При відборі перша порція повітря не використовується. Ґрунтове повітря закачується в спеціальну

сцинтиляційну пляшечку, стінки якої і дно всередині покриті термопластичним сцинтиляційним матеріалом Meltilex™. Альфа-активність радону вимірюється після того як порція повітря з ґрунту продувається через пляшечку і зрівноважується. Об'єм пляшечки складає – 22 мл³. Пляшечки виглядають як камери Лукаса; вони проходять чергові тестування на пряме вимірювання α -активності радону.

Інший підхід альфа-вимірювання в 10 разів більш чутливий. Пасткою для радону служить скляний барботер, заповнений 20 мл коктейлю на основі толуолу. Коктейль після відбору проби переноситься до пластикової пляшечки. Порція ґрунтового повітря, яка заповнює шприц об'ємом 150 мл³, продувається через пляшечку або через барботер-пастку. Співвідношення об'ємів складають 150:22 і 150:100. Необхідний для продування час складає 1–2 секунди для пляшечки і 3–5 секунд для барботера. Для підвищення надійності результатів в барботері проводять продування послідовно трьох об'ємів повітря шприца. Поглинання радону в толуоловій пастці залежить від об'єму і геометрії барботера, від часу контакту повітря з коктейлем, а також від параметрів ґрунту: температура, тиск, вологість та ін. Цей метод потребує калібрування проб, які готують засобом барботера (15 і більше), додають 1–3 проби, які вимірюють в камері Лукаса, покритій всередині сцинтилятором Meltilex™ у відповідності до прямого вимірювання радону. Проби ґрунтового повітря для калібрування відбирають у парі – камера Лукаса і барботер з толуоловою пасткою з однієї трубки послідовно одна за однією.

Беручи до уваги ефективність реєстрації і виходячи з мінімальної кількості ґрунтового повітря для відбору проб, можна отримати швидкість реєстрації 2,4 імп./хв. (срм) – для прямого вимірювання в пляшечці, покритій сцинтилятором Meltilex™; 24 імп./хв. (срм) – для радонової проби, відібраної в барботері з толуолом, а потім вимірюваної в пластиковій пляшечці.

Миттєві вимірювання об'ємної активності радону в ґрунті проводились з використанням радіометра альфа-активних газів РГА-01 «Гліцинія» [5].

На рис. 1 представлено профіль об'ємної активності радону, отриманий з допомогою миттєвого і експозиційного методів. Об'ємна активність радону в ґрунті вимірювалася на Печерському полігоні – профіль (пункти 188 – 204 на рис. 2).

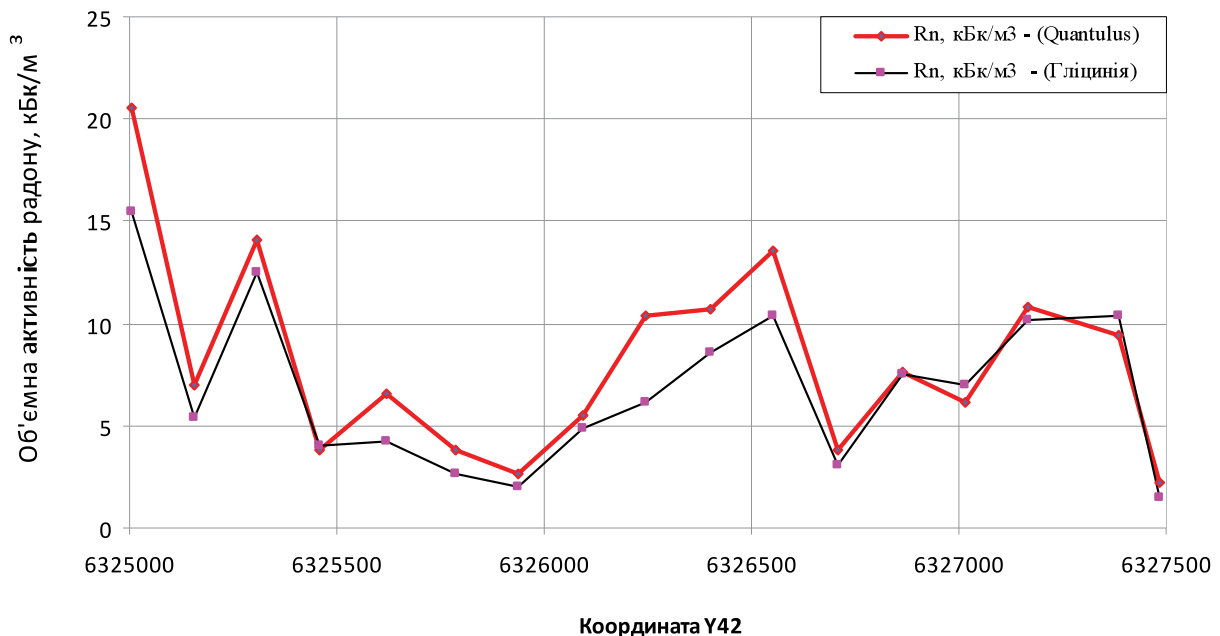


Рис. 1. Профілі об'ємної активності радону в ґрунті, отримані за допомогою миттєвого і експозиційного методів.

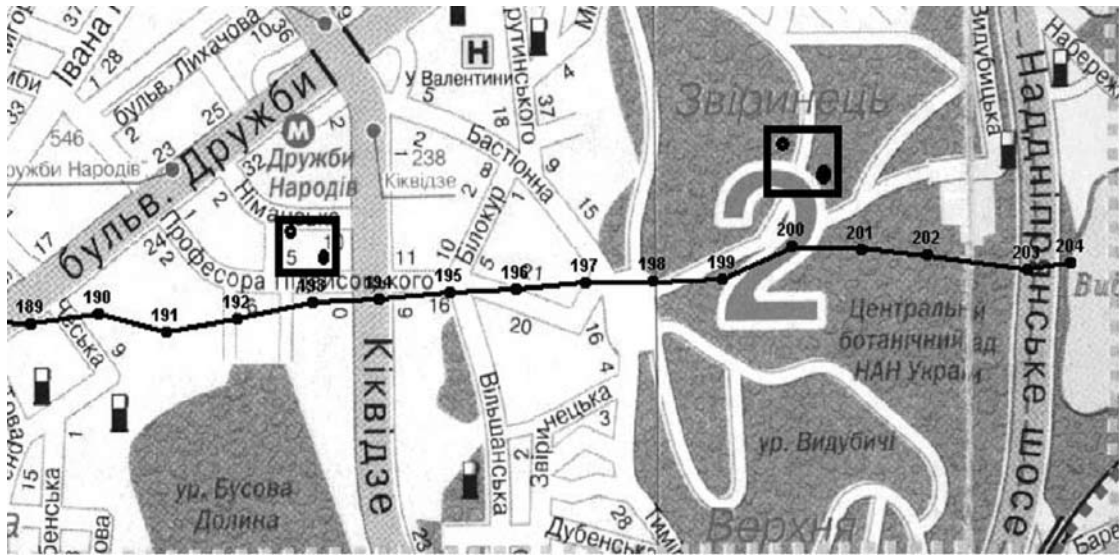


Рис. 2. Фрагмент придніпровської частини Печерського району м. Києва (188 – 204 пункти спостереження на Печерському полігоні).

Як видно з рис. 1, порівняння показань двох приладів, що відрізняються між собою засобами реєстрації, дає змогу уточнювати об'ємну активність радону в ґрунті. Для реєстрації альфа-випромінювання можна використовувати обидва засоби, але експозиційний з них більш чутливий.

Результати радіоекологічного дослідження на Печерському полігоні і їх обговорення

На основі результатів еманційної зйомки на Печерському полігоні (вул. Саперно-Слобідська — р. Дніпро і на захід від нього) пройдено профіль об'ємної активності радону, де виявлено варіації об'ємної активності радону в діапазоні: 2 000 – 32 000 Бк/м³ (рис. 3–5).

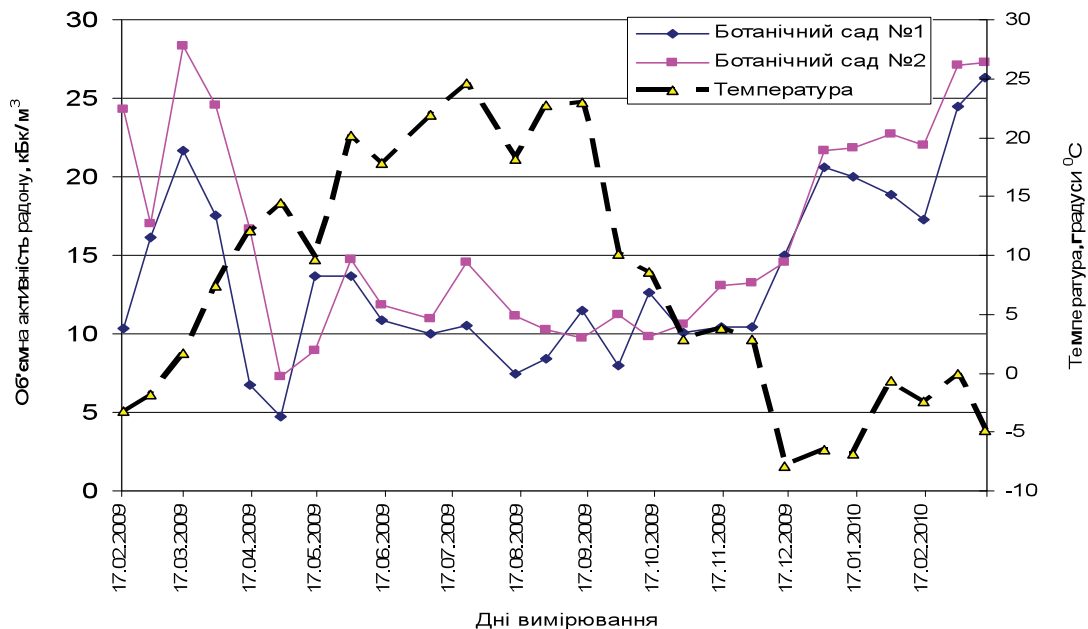


Рис. 3. Варіації об'ємної активності радону в ґрунті на Печерському полігоні (Ботанічний сад) в залежності від температури атмосфери.

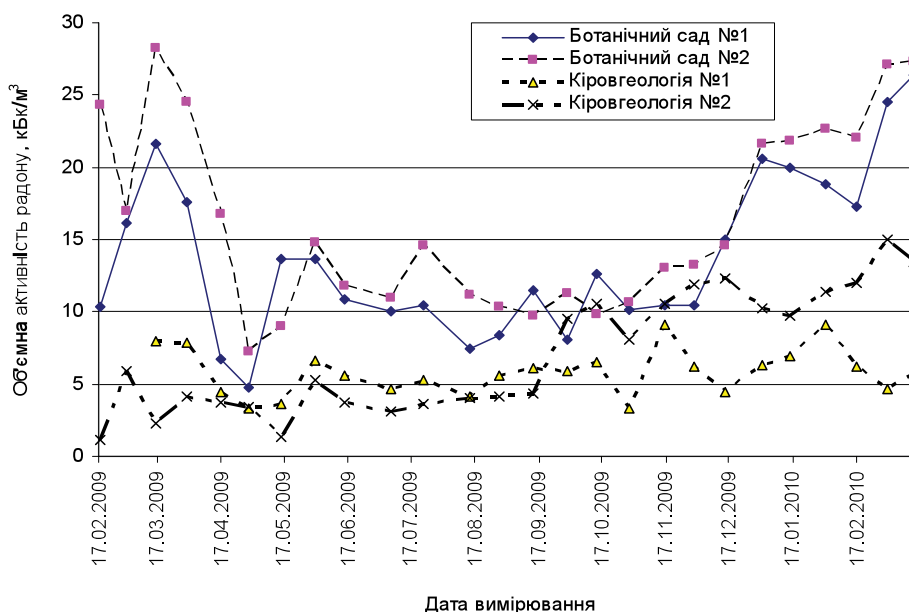


Рис. 4. Варіації об'ємної активності радону в ґрунті на Печерському полігоні.

Територія полігону поділена на дві частини:

- східна — від Наддніпрянського шосе і 500 м у західному напрямку — характеризується високою об'ємною активністю радону;
- центрально-західна частина території полігону — між вулицями Кіквідзе, Німанською і Підвисоцького — відрізняється підвищеною об'ємною активністю радону. Ця територія перетинається зоною північно-західного простягання.

В табл. 1 і на рис. 4 наведено співставлення результатів вимірювань об'ємної активності радону в ґрунті на полігоні (кореляційний зв'язок між об'ємною активністю радону в ґрунті і метеорологічними умовами наведено в табл. 2).

Таблиця 1. Результати досліджень об'ємної активності радону в ґрунті.

Дата відбору проб	Ботанічний сад		Кіровгеологія		Швидкість вітру, м/с	Температура, °С	Вологість, %	Тиск, мм рт.ст.
	№1	№2	№1	№2				
	Активність радону, кБк/м ³							
17.02.2009	10,37	24,31		1,14	4,8	-3,2	82	758
02.03.2009	16,13	17,00		5,94	5,0	-1,9	73	762
16.03.2009	21,66	28,29	7,99	2,31	1,9	1,7	85	768
31.03.2009	17,58	24,55	7,85	4,11	3,1	7,5	88	765
16.04.2009	6,75	16,71	4,41	3,76	3,9	12,1	43	760
30.04.2009	4,71	7,24	3,3	3,39	2,3	14,5	51	757
15.05.2009	13,65	8,97	3,66	1,33	4,3	9,6	64	759
01.06.2009	13,65	14,75	6,61	5,25	2,6	20,2	60	766
15.06.2009	10,84	11,8	5,54	3,71	2,1	17,8	59	765
07.07.2009	3,62	7,04	4,62	3,08	7,7	21,9	55	758
23.07.2009	10,49	14,59	5,23	3,64	2,3	24,6	64	760
14.08.2009	7,42	11,17	4,09	4,07	4,6	18,2	63	760
28.08.2009	8,38	10,30	5,57	4,18	3,1	22,8	64	761
14.09.2009	11,53	9,74	6,14	4,30	3,0	23,0	48	765
30.09.2009	8,02	11,26	5,91	9,52	3,4	10,1	66	758

Дата відбору проб	Ботанічний сад		Кіровгеологія		Швидкість вітру, м/с	Температура, °С	Вологість, %	Тиск, мм рт.ст.
	№1	№2	№1	№2				
	Активність радону, кБк/м ³							
14.10.2009	12,59	9,86	6,49	10,57	4,2	8,6	73	750
30.10.2009	10,11	10,63	3,26	8,07	4,4	2,8	80	767
16.11.2009	10,4	13,07	9,13	10,57	1,7	3,8	94	764
30.11.2009	10,45	13,26	6,21	11,91	2,9	2,9	97	764
15.12.2009	15,00	14,57	4,5	12,31	3,0	-8,0	78	766
02.01.2010	20,63	21,63	6,31	10,27	6,0	-6,5	90	748
15.01.2010	20,01	21,86	6,9	9,70	4,5	-6,9	91	768
01.02.2010	18,85	22,7	9,10	11,4	4,3	-0,6	90	751
16.02.2010	17,27	22,05	6,19	2,01	2,4	-2,4	100	755
03.03.2010	24,51	27,07	4,68	14,96	2,7	-0,1	75	762
16.03.2010	26,34	27,27	5,74	13,46	3,3	-4,9	80	758
03.04.2010	19,30	19,50	7,30	12,00	3,5	1,2	75	755
15.04.2010	21,60	19,30	8,30	3,30	5,0	7,0	85	759
01.05.2010	16,10	12,90	6,00	1,30	4,1	14,8	80	761

Таблиця 2. Параметри кореляційного зв'язку між об'ємною активністю радону і метеорологічним умовами.

Місце спостереження	Середньодобова температура, °С			Середньодобовий тиск атмосферного повітря, мм рт. ст.		
	A	B	R ²	A	B	R ²
Ботанічний сад №1	-0,344	16,227	0,4045	0,6984	522,26	0,4317
Ботанічний сад №2	-0,3938	19,214	0,4003	0,2596	186,06	0,1677
Кіровгеологія №1	-0,0404	6,1344	0,068	0,3394	253,04	0,6918
Кіровгеологія №2	-0,2404	8,8489	0,3617	0,1341	98,217	0,5389

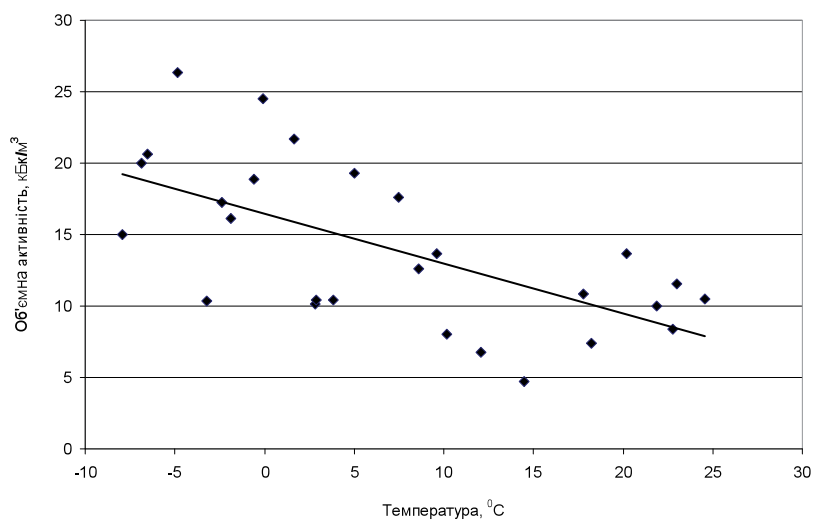


Рис. 5. Сезонні зміни об'ємної активності радону в ґрунті на Печерському полігоні (Ботанічний сад) в залежності від температури атмосфери.

Розломні зони на полігоні впливають на об'ємну активність радону (рис. 4). За 500 м на південь від Печерського мосту проходить розломна зона субмеридіонального північно-західного простягання і знаходиться в межах радоннебезпечної зони. Її осьова лінія проходить за 300 м на схід від ст. Київ-Московський поблизу Печерського мосту і ще далі залягає у північно-східному напрямку на урочище Спаський Яр. Розміри цієї розломної зони — від 100×300 до 300×600 м.

Газопроникність ґрунту впливає на варіації об'ємної активності радону. За перенос радону в ґрунті на полігоні (Кіровгеологія) відповідає дифузія радону. Інтенсивне виділення радону в ґрунті відбувається на полігоні (Ботанічний сад) (рис. 3, 5).

Нагрівання ґрунту сприяє інтенсифікації еманції радону, тоді як підвищення вологості ґрунту або його промерзання перешкоджає виходу радону. Весною відбувається зниження об'ємної активності радону. Наявність на поверхні ґрунту снігу призводить до його водонасичення, схлопування макропор і, відповідно, збільшенню кількості каналів більших розмірів, по яких відбувається перенесення радону з ґрунту до поверхні, що сприяє накопиченню радону [11].

Ґрунт можна розглядати як неоднорідну гетерогенно-блокову структурну систему. Для ґрунту характерний широкий розвиток макропор, крупних вторинних порожнеч і каналів розміром більше 1 мм. Розмір макропор перевищує розміри первинних міжчасткових і міжагрегатних пор, які в піщаних ґрунтах складають долі міліметра, а в глинистих — від 0,25 до 15 мкм. Макропори, порожнечі і канали розміром більше 1 мм широко поширені в поверхневому шарі ґрунту до глибини 30 — 35 см. Розміри макропор з глибиною зменшуються, проте їх загальна кількість залишається незмінною.

Висновки

1. Вимірювання об'ємної активності радону в ґрунті на території Печерського полігону проводились з допомогою нових приладів рідинно-сцинтиляційного лічення (стаціонарний спектрометр Quantulus 1220™ і портативний спектрометр Triather).

2. Вимірювання радону на Печерському полігоні дозволило отримати інформацію про варіації об'ємної активності радону в ґрунті, їх зв'язок з геологічною будовою полігону і метеорологічними умовами.

1. Крисюк Э.М. Радиационный фон помещений. М.: Энергоатомиздат, 1989. 120 с.
2. Лось И.П. Гигиеническая оценка дозообразующих источников ионизирующих излучений природного и техногенного происхождения и доз облучения населения Украины. // Дис. д-ра биол. наук. — К., 1993. — 402 с.
3. Health effects of exposure to radon. Committee on health risks of exposure to radon (BEIR VI). National Academy Press. Washington, 1999.
4. Жуковский М.В., Ярмошенко И.В. Радон: измерение, дозы, оценка риска. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 231 с.
5. Комов И.Л., Диденко П.И., Макаренко Н.Н. и др. Основные проблемы радоновой безопасности. — Киев: Логос, 2005, 352 с.
6. Источники, эффекты и опасность ионизирующей радиации. Доклад НКДАР ООН за 1988 г. М.: Мир, 1992. Т. 1.
7. Sources and effects of ionizing radiation, UNSCEAR 1993. Report to the General assembly with scientific annexes. UN, N.Y., 1993.
8. Robinson A.L. Radon entry into buildings: effects of atmosphere pressure fluctuations and building structural factors. // Ph. D. Thesis. Lawrence Berkeley National Laboratory, 1996. LBNL-34843.
9. Buzinny M. LSC Based Approach for Radon in Soil Gas Measurement // M. Buzinny, V. Sakhno, M. Romanchenko // LSC 2008: Proc. of the Int. Conf. on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, Davos, Switzerland, May 25-30, 2008. [Eds. J. Eikenberg, M. Jagi, and H. Beer]. 2009. — Tucson: Radiocarbon. — P. 7–11.
10. Бузинний М.Г. Метод вимірювання радону в ґрунті на основі РСЛ // Бузинний М.Г., Солодовнікова Л.М. // Метрологія та вимірювальна техніка (Метрологія-2008): VI Міжнародна науково-технічна конференція. 14–16 жовтня 2008 р.: Наукові праці. Харків, 2008. Том 2. — С. 250–253.
11. Микляев П.С., Петрова Т.Б. Основные факторы, определяющие поступление радона с поверхности почвы в атмосферу. // АНРИ, 2009, № 4. С. 32–45.

Диденко П.И., Макаренко Н.Н., Бузинный, М.Г. Романченко М.А. ВАРИАЦИИ ОБЪЕМНОЙ АКТИВНОСТИ РАДОНА В ГРУНТЕ НА ПЕЧЕРСКОМ ПОЛИГОНЕ г. КИЕВА

Приведены результаты исследований вариаций объемной активности радона в грунте на территории Печерского полигона, измеренной с применением современных приборов жидко-сцинтилляционного счета (стационарный спектрометр Quantulus 1220™ и портативный спектрометр Triather). Вариации объемной активности радона зависят от геологического строения полигона и метеорологических условий.

Didenko P.I., Makarenko N.N., Buzinnyi M.G., Romanchenko M.A. VARIATIONS OF VOLUMETRIC ACTIVITY OF RADON IN SOIL ON PECHERSK TESTING GROUND OF KYIV

The article presents the results of study of variations of volumetric activity of radon in soil on territory of the Pechersk testing ground, measured by modern equipments for liquid scintillation counting (stationary spectrometer Quantulus 1220™ and portable spectrometer Triather). The variations of volumetric activity of radon depend on geological structure of the testing ground and meteorological conditions.

Скульский Н.А., Демихов Ю.Н., Лысенко О.Б., Собонович Э.В.
Институт геохимии окружающей среды

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ТРИАДЫ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ, ПЕРСПЕКТИВЫ

В статье приведены основные положения фракционирования изотопов и рассмотрены природные изотопные эффекты как зависящие от массы, так и независимые. Выявлены особенности поведения изотопов водорода в экосистемах. Сопоставление особенностей поведения протия, дейтерия и трития в некоторых природных системах позволило установить факт отклонения от линейного масс-зависящего изотопного эффекта в правиле плейд. Обнаружены различия фракционирования стабильных и радиоактивных изотопов различной четности по сравнению с изотопами, имеющими ядра одной четности.

Введение

Особенности в поведении стабильных и радиоактивных изотопов водорода весьма интересны ввиду актуальности проблем, связанных с ежегодно увеличивающимся количеством тритиевых выбросов в окружающую среду, главным образом, за счет антропогенных факторов (АЭС, заводы по переработки ядерного топлива и т.д.).

Авторами статьи длительное время проводятся исследования по изучению вариаций изотопного состава стабильных изотопов Н и С в биосистемах (растительность, млекопитающие, в том числе человек) [1-3]. Исходя из правила плейд, согласно которому увеличение массы изотопа должно было бы привести к двойному увеличению вариаций изотопного состава [4] и надеясь обнаружить увеличение изотопных эффектов для пар «легкий—тяжелый изотоп» триады, по сравнению с изотопным эффектом для пар «легкий—средний изотоп», нами были проведены исследования триад изотопов водорода и углерода, включая радиоактивные компоненты, соответственно трития (Т) и ^{14}C . Однако при систематизации полученных результатов выявились противоречивые особенности поведения стабильных и радиоактивных компонентов этих триад. Получение счетных форм из изучаемых объектов для определения в них изотопного состава водорода и углерода проводилось по ранее разработанным нами методикам [3,5]. Литературных данных об обнаружении различного поведения изотопов Н и С в их триадах при исследовании биосистем нами не было найдено. Большинство исследований ограничиваются изучением либо стабильных, либо радиоактивных составляющих без сопоставления особенностей их поведения. Поэтому, возникла необходимость детально разобраться во фракционировании плейд изотопов. Для того чтобы получить научное объяснение обнаруженным эффектам мы сочли целесообразным проанализировать основные изотопные эффекты, индуцирующие фракционирование изотопов в биологических системах. Цель данной работы состояла в том, чтобы выяснить можно ли при помощи этих эффектов объяснить особенности поведения протия, дейтерия и трития в биосистемах.

Основные положения фракционирования изотопов водорода. Водород имеет три изотопа: протий, дейтерий, тритий с массовыми числами 1,2,3. Протий и дейтерий — стабильные изотопы, тритий — радиоактивный (период полураспада 12,26 лет). В природных соединениях дейтерий и протий содержатся в отношениях 1/6400 (по числу атомов). Тритий находится в природе в ничтожно малых количествах $1,3 \cdot 10^{18}$ Бк.

Из табл. 1 видно, что магнитный момент дейтерия 0,86 мв, а протия — 2,79 мв. Спин протия равен 1/2 а дейтерия — 1 и поэтому энергия сверхтонкого электрон-ядерного взаимодействия с протоном протия в 6,5 раз больше, чем с протоном дейтерия. Из этого вытекает, что спиновая конверсия радикальных протонсодержащих пар значительно превосходит скорость конверсии дейтерированных пар от $6,5^2$ раз для короткоживущих пар, до $6^{1/2}$ раз для долгоживущих пар [7].

Таблица 1. Физические характеристики изотопов водорода [6]

Нуклид	Атомная масса	Распространенность в природе, %	Ядерный спин, I	Магнитный момент, $\mu\text{В}$
Протий (1H)	1,008142	от 99,9849 до 99,9861	1/2	+2,79284
Дейтерий (D)	2,014735	от 0,0139 до 0,0151	1	+0,85743
Тритий (T)	3,016997	10^{-18}	1/2	+2,97896

Такие различия в свойствах ядер могут стать причиной особенностей поведения тех или иных изотопов в химических и биохимических реакциях.

Правило плейд. На сегодня постулируется, что однозначным критерием масс-зависящих изотопных эффектов является соотношение изотопов в их плейдах. Правило плейд согласно [4], заключается в том, что в случае небольших изотопных эффектов, т.е. $\frac{\alpha-1}{\alpha} \ll 1$, при наличии плейды изотопов, когда число изотопов данного элемента $n > 2$, величины их изотопных сдвигов удовлетворяют соотношению:

$$\Delta m_i m_0 / \Delta m_j m_0 \approx m_i - m_0 / m_j - m_0, \quad (1)$$

где $\Delta m_i m_0$ ~ изотопный сдвиг i -го изотопа относительно некоторого реперного, обычно наиболее распространенного (индекса 0); m_i — масса i -го изотопа; α — коэффициент разделения изотопов.

Так, в случае трех изотопов кислорода ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O в качестве репера был выбран ^{16}O . В этом случае $\Delta_{17,16} / \Delta_{18,16} \approx 0,5$.

Значения Δ представляют собой разницу величин δ , для которых $\frac{\alpha-1}{\alpha} \ll 1$, приблизительно выполняются следующие соотношения [8]:

$$\delta_{\text{обр.}} - \delta_{\text{ст.}} \approx \Delta_{\text{обр.-ст.}} \approx 10^3 \ln \alpha_{\text{обр.-ст.}}$$

Как известно, аналитическая функция $f(x)$ может быть представлена в виде степенного ряда по аргументу x . Результат такого разложения величины изотопного сдвига, являющейся функцией $\delta m_i / m_0$, служат теоретическим обоснованием правила плейд:

$$\Delta m_i m_0 \approx a_0 + a_1 \delta m_i / m_0 + a_2 (\delta m_i / m_0)^2 + \dots + a_n (\delta m_i / m_0)^n + \dots, \quad (2)$$

где $a_n \approx (1/n!) (\partial^n \Delta m_i m_0 / \partial (\delta m_i / m_0)^n)$

Очевидно, что для выполнения правила плейд необходимо, чтобы все члены в (2) были малы по сравнению с $a_1 \cdot (\delta m_i / m_0)$. Это возможно только для достаточно тяжелых элементов, когда $\delta m_i \ll m_0$. На практике это условие для таких элементов, как углерод и кислород, можно считать выполненным. Когда квадратичными и (или) членами более высокого порядка пренебречь нельзя, то зависимость изотопного сдвига от $\delta m_i / m_0$ становится нелинейной и такие эффекты называют нелинейными.

К несколько иным результатам приводит присутствие в разложении члена a_0 . Если предположить, что все другие члены в (2) равны нулю, то имеет место масс-независимое фракционирование, обусловленное различиями в других свойствах изотопов. В настоящее время обнаружен ряд таких изотопных эффектов в химических процессах, когда разделение изотопов вызвано различием в спинах ядер, изменением симметрии, при изотопном замещении и т.п. Изотопные эффекты, определяемые присутствием в (2) члена a_0 , называют масс-независимыми изотопными эффектами.

Нелинейная зависимость от величины $\delta m_i/m_0$ может возникать в сложных процессах при больших значениях изотопного сдвига $(\alpha-1) \sim 1$ вследствие нелинейной зависимости суммарного изотопного эффекта от изотопного эффекта на каждой элементарной стадии. При этом каждый одностадийный изотопный эффект подчиняется правилу плейд. К таким процессам относятся рэлеевская дистилляция, разделение изотопов в различного рода колонках — перегонных, диффузионных и т.д. [4].

Природные изотопные эффекты. При определении изотопного состава всегда важно иметь представление о свойствах и различиях не только отдельных изотопов, но и о соединениях одинакового химического состава, но разного изотопного состава. Это крайне необходимо для анализа химических реакций, особенно при изучении сложных биологических процессов. «Вследствие различия в физико-химических свойствах изотопных молекул их химические и физические превращения обычно сопровождаются фракционированием изотопов, т.е. распределением их между двумя фракциями вещества с разными изотопными отношениями» [9]. Или другими словами, фракционирование изотопов состоит в том, что относительное содержание одного из изотопов в данном соединении увеличивается за счет снижения его содержания в другом, т.е. фракционирование изотопов является следствием их физико-химической неравноценности, которое может сказываться на скоростях процессов, на энергетическом состоянии и на ядерном магнетизме системы [7, 9].

Процессы фракционирования изотопов, то есть их разделение между двумя фракциями неживого вещества, до настоящего времени, можно считать достаточно хорошо изученными. Приведем классификацию процессов, ответственных за разделение изотопов (табл. 2), где показано проявление изотопных эффектов в природных системах, в т.ч. и биосистемах.

Как видно из таблицы 2, из изотопных эффектов I рода (или масс-зависящих эффектов) согласно правила плейд в биосистемах проявляют свое влияние фазовый и химический (кинетический и термодинамический) изотопные эффекты.

Изотопные эффекты II рода или масс-независимые эффекты, согласно правила плейд, были обнаружены в радикальных и ион-радикальных химических реакциях. Поскольку некоторые биохимические процессы в живых организмах протекают также по ион-радикальному механизму, то здесь можно ожидать проявление изотопных эффектов II рода.

Фазовый изотопный эффект. Основной вклад в формирование изотопного состава атмосферных осадков, а следовательно и поверхностных вод континентов, вносит фракционирование изотопов при конденсации водяного пара, фракционирование при испарении вносит меньший вклад [11]. Следует отметить, что для атмосферных осадков и поверхностных вод континентов обычно наблюдается корреляционная зависимость между δD и $\delta^{18}O$: $\delta D = a\delta^{18}O + b \text{ ‰}$, при $a = 8$, $b = 10$ зависимость называется прямой Крейга.

При замерзании воды также происходит разделение изотопов водорода и кислорода. Процесс протекает в условиях близких к равновесным и приводит к обогащению льда D и ^{18}O в воде поверхностного слоя, примерно на 20 ‰ и 2 ‰, соответственно [11].

В живых организмы можно было бы ожидать наличие фазового эффекта в системе «выдыхаемый воздух — кровь» на границе «пар — жидкость» в легких. Такой прогноз был нами подтвержден в результате проведения серии экспериментов по исследованию изотопного состава водорода: выдыхаемой человеком влаги, атмосферной влаги, биологических жидкостей, тканей и продуктов метаболизма человека [3, 12].

Таблица 2. Систематика изотопных эффектов при изотопном разделении в природных системах

Физические свойства, различие в которых обуславливает изотопный эффект (И.э.)	Изотопный эффект		
	Тип	Разновидность	Проявление в биосистемах
Масса, И. э. I рода, по классификации [10]	Инерциальный (корпускулярный)	Гравитационный	Не обнаружен
		Диффузионный	Обнаружен у фотосинтезирующих растений.
		Электромагнитный (разделение изотопных ионов в электрическом и магнитном поле)	Наличие эффекта требует дальнейших исследований
	Корпускулярно-химический	Фазовый	Установлен авторами в системе «выдыхаемый воздух-кровь»
		Адсорбционный	Пока нет сведений.
	Химический	Термодинамический	Обнаружен внутри-молекулярный изотопный эффект. Наличие межмолекулярного изотопного эффекта является предметом дискуссии.
		Кинетический	Хорошо изучен для фотосинтезирующих растений.
		Фотохимический	Нет сведений.
		Туннельный	Нет сведений.
	Спин, магнитный момент И.э. II рода, по классификации [10].	Ядерно-химический	Ядерно-спиновый

Электромагнитный изотопный эффект. Дипольные моменты молекул H_2O , НТО и НДО могут отличаться, поэтому при диффузии ионов через клеточные мембраны, при участии электростатических сил можно ожидать фракционирования этих молекул, наличие которого и его величина требуют изучения.

Химический изотопный эффект (состоит из термодинамического и кинетического). **Термодинамический изотопный эффект** основан на стремлении системы изотопных молекул к минимуму энергии. Действительно, квантово-статистические расчеты термодинамических состояний системы, из двух атомных, показывают, что энергия такой системы изменяется при перераспределении изотопов в ней и срамытся к минимуму.

Для расчета константы равновесия требуются экспериментальные данные о частотах колебательных спектров, массах и числах симметрии молекул, участвующих в изотопно-обменной реакции [13]. Для плеед изотопов с ростом массы изотопа наблюдается и увеличение частот колебаний, и, следовательно, увеличение энергии связи в молекуле, т.е. к накоплению тяжелых изотопов в молекулах с большей энергией связи. Основные частоты колебаний: $H_2 - 4405,3 \text{ см}^{-1}$, $D_2 - 3118,8 \text{ см}^{-1}$, $T_2 - 2546,5 \text{ см}^{-1}$ [14].

Таким образом, для изотопов водорода не следует ожидать изменения направления изотопных эффектов на обратное при переходе от дейтерия к тритию.

Кинетический изотопный эффект основан на различии абсолютных скоростей реакций изотопных молекул. В ряде физико-химических процессов, протекающих в неравновесных условиях, разделение изотопов может происходить за счет кинетических

факторов. В соответствии с теорией абсолютных скоростей химических реакций, в реакциях участвуют не все молекулы, а только те из них, которые достигли энергии активации. При распределении молекул по скоростям согласно закону Максвелла (рисунок) количество молекул dN имеющих скорость в диапазоне от V до $V + \Delta V$ определяется выражением [15]:

$$dN \sim (m/2KT)^{2/3} \cdot e^{-mV^2/2KT},$$

где: dN — число молекул, скорости которых лежат в интервале скоростей ΔV ; V — нижняя граница интервала скоростей ΔV ; m — масса молекулы; K — газовая, постоянная; T — температура.

Из рисунка видно, что доля тяжелых молекул со скоростью V меньше доли легких молекул, поэтому, большая часть легких молекул примет участие в реакции. Таким образом, химический кинетический эффект не может привести к нарушению закономерности фракционирования в триадах изотопов.

Для легких изотопов (третия, дейтерия и протия) различие в скоростях протекания реакций, в которых участвуют изотопические молекулы, обусловлено как разницей масс молекул, так и изменением энергии активации. Если же обе молекулы тяжелые, то изотопия мало влияет на их массы. В этом случае различие в кинетике практически целиком будет связано изменением энергии активации образования активированного комплекса. Но учет скорости протекания реакций, обусловленный разницей масс молекул принципиально результата не изменит.

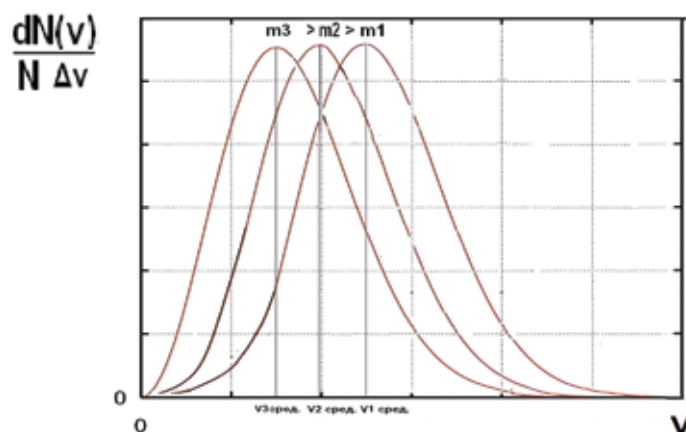


Рисунок Максвелловское распределение молекул по скоростям

Следовательно, при химических изотопных эффектах изотопы водорода должны вести себя синхронно и проявлением химических изотопных эффектов нельзя объяснить принципиальное различие в поведении протия, дейтерия и третия в биосистемах.

Диффузионный изотопный эффект. В случае фотосинтезирующей фиксации углерода высшими растениями, морскими водорослями и автотрофными бактериями, одним из процессов, ответственным за фракционирование углерода является диффузия CO_2 в и из тканей растений. Фракционирование углерода на этом этапе у высших растений характеризуется величиной порядка -4% [16], что вносит существенный вклад в суммарное фракционирование изотопов углерода в растениях C4 (среднее значение $\delta^{13}C$ около -13% , относительно стандарта PDB), в то время как эта стадия оказывает малый вклад на пути фиксации углерода растениями C3 (среднее значение $\delta^{13}C$ около $-28 \pm 30\%$, относительно стандарта PDB). Медленная диффузия CO_2 в воде, вносит существенный вклад в процесс формирования $\delta^{13}C$ морских и пресноводных водорослей [16].

По аналогии с фотосинтезирующей фиксацией углерода, можно ожидать влияния диффузии на изотопный состав легких элементов и в меж- и внутриклеточных процессах,

в том числе и у гетеротрофных организмов. Этот эффект носит кинетический характер и не должен изменить направленность процессов для дейтерия и трития.

Одинаковое содержание дейтерия в воде различных физиологических жидкостей человека указывает на отсутствие заметного фракционирования дейтерия при прохождении через клеточные мембраны [3,12], что отображено в табл.3. Относительно трития данных нет.

Таблица 3. Изотопный состав водорода биологических жидкостей и тканей человека

Объекты исследования	Изотопный состав водорода относительно SMOW, в ‰
Вода Киевского водопровода	-74
Влага выдоха человека	-83
Слюна человека (вода)	-49
Кровь человека (вода)	-48
Пот человека (вода)	-45
Моча человека (среднее значение)	-44
Волосы человека	-78
Ногти человека	-82
Мясо свиньи	-79
Ушная сера человека	-161

Ядерно-спиновый (магнитный) изотопный эффект. Некоторые химические реакции, прежде всего радикальные и ион-радикальные, связаны с изменением суммарного электронного спина реагирующей системы или, как говорят, изменением спиновой мультиплетности, например переходом ее из триплетного состояния в синглетное. Энергия, характеризующая этот переход, зависит от взаимодействия спинов электронов и ядер. Вследствие этого вероятность химических реакций оказывается зависящей от наличия ядерного спина и величины его взаимодействия с электронным спином – так называемого сверхтонкого взаимодействия. Поскольку в общем случае изотопы одного элемента могут различаться величиной ядерного спина, скорость реакции для изотопных соединений может оказаться неодинаковой, что и предполагает наличие изотопного эффекта.

Этот механизм может реализоваться в химических радикальных реакциях. Как известно, в молекулах электроны спаренные и спины электронов скомпенсированы, т.е. суммарный электронный спин равен нулю. Такое состояние называется синглетным (S). При распаде молекулы на радикалы происходит распаривание электронов, последующая рекомбинация радикалов может быть затруднена необходимостью компенсации спинов. Поэтому ядерно-спиновый (магнитный) изотопный эффект и изотопное фракционирование сильно зависят от магнитной, электрон-ядерной энергии, от величины внешнего магнитного поля, от вращательной и трансляционной диффузии партнеров, от вязкости и замкнутости объема, от времени жизни радикалов.

Для пары H/D могут сосуществовать и масс-зависящий и ядерно-спиновый (магнитный) изотопный эффекты, причем они даже соизмеримы. Однако для более тяжелых ядер, начиная с углерода, ядерно-спиновый изотопный эффект на порядок превышает масс-зависящий изотопный эффект [7].

Фракционирование изотопов водорода в неживой природе. В настоящее время процессы фракционирования дейтерия в неживой природе изучены достаточно подробно. Однако изучение природных вариаций D/H, могут представлять для нас интерес в плане исследования отношений T/H. Как отмечается некоторыми исследователями [17], формирование изотопного состава водорода (D,H) глинистых минералов происходит на стадии их образования. Последующий изотопный обмен

с водой практически отсутствует. Изотопный состав водорода (D,H) глинистых минералов находится в равновесии с окружающей средой, но при этом значения D/H минерала всегда меньше по сравнению с окружающей средой. Литературные данные, касающиеся изотопного обмена водорода (H/T) в системе «минерал-вода» показывают противоположную тенденцию. Авторами работ [18] утверждается, что связывание T глинистыми породами обусловлено именно обменными процессами, главным образом в гидроксильных группах минералов. Интересно, что содержание T в гидроксильных группах имеет большие значения по сравнению с поровой водой.

Содержание T в природных минералах значительно ниже, чем в загрязненной тритием воде. Поэтому, эти содержания будут выравниваться, стремясь к равновесию. При этом, концентрация T в минерале будет расти, а в воде падать, (т.е. техногенная вода при движении через глинистые породы будет обедняться T, за счет увеличения его содержания в глинистых минералах при условии, что для T справедливы зависимости установленные для D).

Проведенный авторами анализ и систематизация имеющихся результатов по поведению дейтерия и трития в системе «минерал вода», показал, что увеличение содержания T в минерале, по сравнению с поровой водой, может быть вызвано: ядерно-спиновым эффектом, несоответствием составов поровой воды и воды, равновесной с минералом.

Химический механизм, лежащий в основе ядерно-спиновых изотопных эффектов, реализуется преимущественно в жидкофазных реакциях или реакциях, протекающих на поверхности твердой фазы [7], т.е. в условиях, характерных для системы «минерал-вода». Магнитный момент ядра в 2000 раз меньше, чем у электрона, поэтому изменение энергии электронного возбуждения за счет ядерно-спинового взаимодействия очень мало. Селективного изменения энергии, характерного для биологических систем или фотохимических реакций, в случае взаимодействия воды с горными породами, ожидать трудно.

Несоответствие составов поровой воды и воды, равновесной с минералом может возникнуть за счет различия скоростей реакций при различных условиях. Следует различать равновесные условия и условия, сильно отличающиеся от равновесия, учитывая изменения изотопного состава воды, обусловленные сезонными колебаниями ее поступления. Например, такой механизм легче реализуется в случае связывания T во вновь образованном каолините, развивающемся по неизменным алюмосиликатам (полевому шпату), а не за счет обменных реакций в системе вода-глина. Действительно, концентрация T во вновь образованном каолините будет стремиться к максимальной концентрации. А при поступлении разбавленных вод, учитывая низкую скорость изотопного обмена при низких температурах, не будет заметно уменьшаться. Поровая же вода будет характеризоваться средними концентрациями T. Поскольку скорость реакции зависит от концентрации, то скорость обменных реакций вначале (резко неравновесные условия) будет значительно больше, чем при приближении к равновесию. Поэтому, несоответствие составов поровой и равновесной воды может быть принципиально реализовано и в случае обменных реакций.

Особенности поведения изотопов водорода в живых организмах. Изотопы водорода входят в состав различных природных соединений в форме OH⁻, (CH), (SH) и (NH). Относительная разница масс изотопов водорода максимальна, что предопределило большой интерес к изучению изотопных эффектов водорода в живых организмах, в т.ч. и в человеке

Известно, что изотопы водорода поступают в человеческий организм с питьевой водой, пищей, ингаляцией и сорбцией через кожный покров. Попадая в организм, вода и пища становятся участниками разнообразных биохимических процессов, в результате чего их атомы могут становиться структурными единицами различных соединений, синтезируемых организмом.

Ранее было показано [3], что δD тканей, биологических жидкостей и продуктов метаболизма человека близок к равновесию с внешней средой и отсутствует концентрирование D в трофических цепочках. Существует баланс распределения изотопов водорода в

организме, утяжеление воды биологических жидкостей компенсируется облегчением липидов. Исследования поведения трития (Т) обнаруживают противоположную тенденцию к его накоплению в трофических цепях, более того отмечается наибольшее накопление Т в липидной фракции растений [19].

Для выявления различий в поведении триады изотопов Н–D–Т нами были проведены исследования по измерению их содержания в водопроводной воде, моче и влаге выдыхаемого воздуха человека (возраст 23 года), результаты которых приведены в табл. 4.

Дальнейшие исследования позволили показать, что выдыхаемая влага находится в изотопном равновесии с водой крови [12]. Из данных таблицы 4 видно, что δD влаги выдоха человека облегчен более чем на 40‰ по сравнению с влагой вдыхаемого воздуха и потребляемой воды. Такое облегчение влаги выдоха компенсируется утяжелением мочи человека. Активность потребляемой воды и влаги вдыхаемого воздуха существенно выше, нежели активность продуктов метаболизма человека, что свидетельствует о накоплении трития в трофических цепочках и о различном поведении D и Т в организме человека. Погрешность измерения изотопного сдвига составляет: $\delta D - \pm 4\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C} - \pm 0,5\text{‰}$; погрешность измерения активности: Т – 5%, $^{14}\text{C} - 0,6\%$. По-видимому, тритий, в отличие от дейтерия, концентрируется в молекулярных структурах организма, что и приводит к его накоплению в трофических цепях.

Таблица 4. Содержание изотопов водорода в изучаемых объектах

Проба	$\delta D, \text{‰}$	Активность Т, Бк/л
Вода водопроводная, г. Киев	-74	14,5
Влага вдыхаемого воздуха	-79	12,7
Влага выдоха человека	-121	8,5
Моча человека	-58	10,8

В биосистемах для триады водорода установлены различия в поведении как дейтерия, так и трития. Противоположное поведение компонентов плеяды изотопов водорода в биологических системах, может быть связано, по нашему мнению, как с различием дипольных моментов молекул H_2O , HDO и HTO , так и с различными магнитными свойствами ядер изотопов водорода.

Выводы. Наши исследования, прежде всего, касаются естественных концентраций изотопов в биологических системах, результаты которых могут учитываться при медицинской диагностике. В практике медицинских и биологических исследований широко применяется метод изотопных индикаторов (меченых атомов), в котором используются как стабильные, так и радиоактивные изотопы. Данный метод позволяет проследить механизмы последовательных биохимических процессов в организме путем наблюдения за поведением меченого изотопа в продуктах метаболизма, биологических жидкостях и тканях. Однако введение меченых атомов, без четкого понимания особенностей их поведения в биологических системах, может привести к неправильной интерпретации получаемых результатов.

При изучении триады изотопов водорода в биологических объектах, нами были найдены несоответствия в их поведении. Обнаружено отклонение от линейного масс-зависящего изотопного эффекта, суть которого заключается в пропорциональном изменении поведения всех изотопов одного и того же химического элемента в соответствии с изменением масс изотопов. Такие особенности стабильных и радиоактивных изотопов водорода весьма интересны виду актуальности проблем, связанных с ежегодно увеличивающимся количеством тритиевых выбросов в окружающую среду, главным образом за счет антропогенных факторов (АЭС, заводы по переработки ядерного топлива и т.д.).

Несмотря на довольно большое количество работ, касающихся радиобиологического воздействия трития на живые организмы, остаются во многом неясными причины (механизмы) внутримолекулярного фракционирования изотопов. О недостаточной

изученности этого вопроса свидетельствует разброс предельно допустимых концентраций трития [19].

Установленные различия в поведении стабильных и радиоактивных изотопов, предположительно связанные с четностью их ядер, обуславливают необходимость более строгого подхода к моделированию процессов фракционирования изотопов различной четности одного и того же химического элемента — данные, полученные для изотопов одной четности, могут оказаться не репрезентативны для изотопов другой четности.

Применяя правило плейд в радиоуглеродном методе датирования следует учитывать, что поведение изотопов углерода (^{13}C и ^{14}C) также может различаться из-за разнотетности ядер. Введение поправок на нечетный изотоп (^{13}C) в таком случае может привести к неправильной интерпретации получаемых результатов. Однако этот вопрос требует дальнейших комплексных исследований.

1. Коркушко О.В., Лисенко О.Б., Скульський Н.А., Соботович Э.В., Шатило В.Б. Естественное внутри-молекулярное фракционирование стабильных изотопов биогенных элементов в организме человека // Журн. АМН України", 2009. — т. 15. — № 4. — С. 1–22.
2. Sobotovich E.V., Florinsky I.V., Lysenko O.B., Grodzinsky D.M. Role of isotopes in the biosphere // Florinsky I.V. (Ed.), Man and the Geosphere. New York: Nova Science Publishers, 2010. — P. 33–68.
3. Демихов Ю. Н. Распределение изотопов водорода в организме человека // Доп. НАН України.— 2005.— №11.— С.165–169.
4. Поляков В.Б., Устинов В.И. Правило плейд в изотопных исследованиях природных объектов. Геохимия. 1993, N 4, с.515-523.
5. Скульский Н.А., Лысенко О.Б., Демихов Ю.Н., Соботович Э.В. Особенности поведения стабильных и радиоактивных изотопов водорода и углерода в биологических системах // Сб. трудов первой международной научно-практической конференции «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине», Т.4., 23 – 26 ноября 2010, Санкт-Петербург, Россия / Под ред. А.П. Кудинова, Б.В. Крылова СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. С. 154 – 161
6. Эмсли Дж. Элементы. — М.: Мир, 1993. — 256 с.
7. Бучаченко А.Л. Новая изотопия в химии и биохимии. — М.: Наука, 2007. — 189 с.
8. Хёфс Й. Геохимия стабильных изотопов. — М.: "Мир", 1983. — 198 с.
9. Рогинский С.З., Шноль С.Э. Изотопы в биохимии. — М.: Изд-во АН СССР, 1963. — 379 с.
10. Большая Советская энциклопедия — М.: Советская энциклопедия, 1972. — т.10. — 3 изд
11. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы — М.: "Наука", 1983. — 278 с.
12. Скульский Н.А., Лысенко О.Б., Демихов Ю.Н., Соботович Э.В. Различия в поведении стабильных и радиоактивных изотопов водорода и углерода в биосистемах // Тез. докл. XIX симпозиум по геохимии изотопов им. акад. Виноградова, 16–18 ноября 2010 Москва — М: Акварель, 2010. — С. 359–360.
13. Бродский А.И. Избранные труды в двух томах. — К.: "Наукова думка", 1974. — т. 2. — 520 с.
14. Химическая энциклопедия. Т. 2., Изотопные эффекты. — М.: Советская энциклопедия, 1990.
15. Кухлинг Х. Справочник по физике. Москва, Мир. 1985, 520 с.
16. Schidlowski M., Matsigkeit U., Krumbein W.E. Superheavy organic carbon from hypersaline microbial mats. — Naturwissenschaften, 1984. — v. 71. — P.303–308.
17. Suzuoki T., Epstein S. Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water.- Geochim. Et cosmochim. acta.-1976.- 40.-P. 1229-1240.
18. Пушкарева Р.А. Сорбция трития лессовидными породами Среднего Приднепровья // Экотехнологии и ресурсосбережения. — 1997.-№6.-С.32-35
19. Долін В.В., Яковлев Є.О., Дікарев О.О., Ковалюх М.М., Скрипкін В.В., Глеватська О.В. Проблема тритієвих нормативів в Україні // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища, Київ, 2007, Вип. 15, С.17-26.

Скульський М.О., Деміхов Ю.М., Лисенко О.Б., Соботович Е.В. ФРАКЦІОНУВАННЯ ТРІАДИ ІЗОТОПІВ ВОДНЮ: ТЕОРІЯ, ЕКСПЕРИМЕНТ, ПЕРСПЕКТИВИ

У статті наведено основні положення фракціонування ізотопів і розглянуто природні ізотопні ефекти як залежні від маси, так і незалежні. Виявлено особливості поведінки ізотопів водню в екосистемах. Зіставлення особливостей поведінки протію, дейтерію і тритію у деяких природних системах дозволило встановити факт відхилення від лінійного мас-залежного ізотопного ефекту в правилі плейд. Виявлено відмінності фракціонування стабільних та радіоактивних ізотопів різної парності в порівнянні з ізотопами, що мають ядра однієї парності.

Skulskyi M.O., Demikhov Yu.M., Lysenko O.B., Sobotovich E.V. FRACTIONATION OF HYDROGEN ISOTOPES TRIAD: THEORY, EXPERIMENT, PROSPECTS

The article deals with the main principles of isotope fractionation and natural isotope effects both depending and non-depending on the mass. Specific features of hydrogen isotopes behaviour in ecosystems have been studied. Comparison of protium, deuterium and tritium behaviour in some natural ecosystems allowed determining the fact of deviation from linear mass-dependant isotope effect in typically galaxies. Variations of fractionation of stable and radioactive isotopes of different twoness as compared with those having nuclei of the same twoness have been detected.

Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Злобенко Б.П., Павлишин Г.П.
Институт геохимии окружающей среды

СВОБОДНОЕ НАБУХАНИЕ ЧАСТИЦ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ.

Приведены результаты экспериментального исследования свободного набухания частиц глинополимерных композитов массой 15–100 мг в воде. Установлено, что в композитах на основе катионных полиакриламидов происходит неограниченное набухание образцов. Частицы композитов с анионными полиакриламидами имеют более высокую степень ограниченного набухания, зависящую от концентрации полимера, степени его гидролиза и молекулярной массы. Показана возможность создания композитов на основе щелочноземельных бентонитов.

Введение

Основными компонентами глинополимерных композитов (ГПК) являются щелочные бентонитовые глины и полимерные материалы: полиакриламид, Na — карбоксиметилцеллюлоза и другие [1]. Образцы ГПК при содержании полимера до 1% обладают способностью сорбировать химические вещества, в том числе и радионуклиды, а в набухом состоянии имеют более высокое, по сравнению с бентонитовыми глинами, статическое напряжение сдвига [2, 3]. Композиты, модифицированные катионными ПАВ, проявляют способность эффективно сорбировать углеводороды [4].

В отличие от щелочной бентонитовой глины, микрочастицы которой, переходя в гель при набухании, теряют свою компактность, постепенно размываются и, соединяясь друг с другом, образуют единую гелеподобную массу, частицы ГПК, благодаря армирующему действию макромолекул полимера при набухании, длительное время находятся раздельно одна от другой.

Набухание ГПК обусловлено особенностью их структуры (рис.1).



Рис. 1. Схематическое изображение структуры ГПК

Композит состоит из микрочастиц (агрегатов) бентонита, среди которых находятся скопления макромолекул ПАА (флокул) [5]. Размер флокул и агрегатов, их компактность, разветвленность и т.д. зависят от длины, формы и степени гидролиза молекул полимеров, концентрации макромолекул полимеров в композитах и т.д., а также от условий получения ГПК — интенсивности и длительности механического перемешивания, характера взаимодействия молекул полимеров с поверхностью глинистых частиц и др.

При получении композита мономеры входят в макромолекулы, а затем полимеризуются между кристаллитами бентонита (правая верхняя часть рисунка) [4].

Композит состоит из микрочастиц (агрегатов) бентонита, среди которых находятся скопления макромолекул ПАА (флокул) [5]. Размер флокул и агрегатов, их компактность, разветвленность и т.д. зависят от длины, формы и степени гидролиза молекул полимеров, концентрации макромолекул полимеров в композитах и т.д., а также от условий получения ГПК — интенсивности и длительности механического перемешивания, характера взаимодействия молекул полимеров с поверхностью глинистых частиц и др.

При получении композита мономеры входят в макромолекулы, а затем полимеризуются между кристаллитами бентонита (правая верхняя часть рисунка) [4].

При контакте с жидкостью в образцах ГПК происходят процессы, приводящие к увеличению их массы и объема за счет набухания, с одной стороны глинистых кристаллитов, а с другой — полимерных флокул. Природа этих процессов разная. Набухание полимеров происходит вследствие проникновения молекул воды во флокулы гибких молекул полимера, заполнения свободного пространства между макромолекулами полимера, раздвигания звеньев его цепей, ослабления межмолекулярного взаимодействия и разрыхления полимера. Расстояние между молекулами во флокулах полимера становится большим, увеличивается объем флокул, а, следовательно, объем всего образца [5].

Набухание бентонита определяется способностью к набуханию в воде его основного компонента — Na-формы монтмориллонита, количество которого в бентоните колеблется в пределах 60 — 95 %. В рамках химической модели набухания определяющая его максимальная межслоевая пористость пропорциональна количеству слоев в кристаллите и удельной поверхности максимально набухших кристаллитов [6]. В случае свободного набухания изменение объема образца эквивалентно изменению межслоевой пористости. Отсюда следует, что набухание бентонита пропорционально толщине исходных кристаллитов монтмориллонита и их размерам в набухом состоянии, т.к. размеры кристаллитов определяют удельную поверхность образцов.

Важную роль в набухании ГПК играют поверхностные явления на границах раздела фаз: глина — вода и глина — полимер. Природа этих явлений требует отдельного рассмотрения, так как катионные ПАА при контакте с поверхностью глинистых частиц образуют сильную связь за счет взаимодействия между отрицательно заряженными центрами на поверхности глинистых частиц и положительными участками полимерных молекул. В этом случае можно предполагать, что образуются микроагрегаты (микрофлокулы), сформированные из микрочастиц бентонита и макромолекул катионных ПАА. Микроагрегаты слабо связаны друг с другом, проникновение молекул воды внутрь этих микроагрегатов затрудняется. Поэтому следует ожидать, что образцы таких композитов будут набухать меньше, чем образцы исходного бентонита и легко разрушаться при попадании молекул воды между микроагрегатами.

Молекулы анионных ПАА взаимодействуют с агрегатами бентонита за счет водородных связей с ОН-группами на их поверхности и в композите объединяют друг с другом относительно большое количество агрегатов. При вхождении молекул воды в композит будет увеличиваться его объем за счет проникновения молекул в межслоевое пространство глинистых кристаллитов. Так как часть молекул полимера (или их фрагменты) будут присутствовать в образцах в виде флокул, то набухание таких композитов может превосходить показатели набухания глины. Следовательно, свойство ГПК набухать в воде или растворах имеет сложную природу, что следует учитывать при создании композитов.

При практическом применении ГПК в составе барьерных материалов (вместе с песком и щебнем), а также в смесях, повышающих влагоемкость почв и уменьшающих коэффициент фильтрации, предполагается их использование в виде частиц массой от 0,5 мг до 50 — 80 мг. Для этого необходимо изучить их поведение при контакте с водой и, в первую очередь, при свободном набухании, зависимость кинетических характеристик набухания от размеров частиц, влияние на набухание особенностей строения полимеров, входящих в состав ГПК и др.

Подготовка образцов и методика эксперимента

Образцы ГПК готовились путем смешивания водной дисперсии щелочного бентонита с раствором линейных ПАА соответствующей концентрации. Щелочной бентонит

получен из щелочноземельного черкасского бентонита путем добавления в смесь раствора углекислого натрия. Соотношение Т:Ж составляло $1:5,35 \pm 0,10$. Из образовавшегося композита вода удалялась при температуре около $30\text{ }^\circ\text{C}$.

Для изучения набухания частиц ГПК опробовались методы, с помощью которых исследуются набухающие глины [7, 8]. Часть этих методов характеризует так называемое «гелевое» число, при определении которого навеску образца в виде дисперсного порошка перемешивают с водой в течение некоторого времени и отстаивают до образования четкой границы раздела вода — гель. В частности, для определения индекса набухаемости бентонита 2 г высушенного дисперсного образца помещают в стеклянный цилиндр объемом 100 мл, в него вливается вода, после чего образец перемешивают не менее 10 минут. После 16 – 24 часов отстаивания измеряется высота столбика геля [9]. Этим методом оценивают набухание бентонита (монтмориллонита), частицы которого при контакте с водой, набухая, соединяются друг с другом и образуют визуально однородный гель. В этом случае практически невозможно определить какая доля жидкости вошла внутрь микрочастиц, а какая заполняет пространство между микрочастицами.

Методики, предполагающие размещение изучаемых образцов в цилиндрах с сетчатым дном [10,11], оказываются малопригодными для изучения набухания ГПК, поскольку после контакта с первыми порциями воды, прошедшими через сетку, мелкие частицы ГПК набухают и перекрывают пути поступления воды к другим частицам. Процесс свободного набухания частиц нарушается и переходит в стадию, когда набухание лимитируется диффузией молекул воды через гидрогель композита.

Применение методики изучения набухания глин [12] также не приводит к удовлетворительным результатам. Поэтому практически единственным методом изучения набухания композитов является проведение опытов с отдельными частицами малых размеров.

Было изучено набухание в воде частиц ГПК массой 15 – 100 мг. В состав ГПК входили анионные или катионные ПАА с характеристиками, приведенными в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика линейно сшитых ПАА, использованных для создания ГПК

Марка ПАА	Тип ПАА	Степень гидролиза, %	*Молекулярная масса $\times 10^6$, у.е.
A60712	Анионный	7	12
A61414	—”—	14	14
A62414	—”—	24	14
A62424	—”—	24	24
A64026	—”—	40	26
K83912	Катионный	39	12
K84812	—”—	48	12
K85610	—”—	56	10

* Примечание: у.е. — углеродные единицы

Набухание частиц оценивалось по увеличению их объема или массы. Степень набухания по массе (водоудержание) определялось из выражения [5]:

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

где: α — степень набухания по массе, отн. ед.; m — масса частицы после набухания; m_0 — масса исходной частицы. В общем случае степень набухания по массе показывает, сколько воды может поглотить один грамм образца.

Вычислялась также степень набухания по объему:

$$\eta = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (2)$$

где: η – степень набухания по объему, отн. ед.; V_0 – начальный объем частицы; V – конечный объем частицы.

Для приближенной оценки кинетических характеристик набухания частиц ГПК, которые спустя некоторое время начинают разрушаться, был выбран следующий подход.

При проведении опытов по изучению кинетики набухания было замечено, что степень набухания и время связаны следующей зависимостью:

$$\alpha = \frac{t}{a + bt}, \quad (3)$$

где: α – степень набухания, по массе, отн.ед.; t – время от начала проведения эксперимента, a, b – постоянные, зависящие от условий проведения экспериментов.

Практика показала, что коэффициент корреляции между экспериментальными и вычисленными по этой зависимости значениями степени набухания по массе составляет $0,95 \div 0,99$. Это позволило использовать данную зависимость для вычисления максимальных значений степени набухания, необходимых для определения кинетических параметров процесса набухания.

Набухание в воде частиц ГПК массой 15 – 100 мг продолжается длительное время, в течение которого наблюдаются: проявление неоднородного распределения ПАА в микрообъемах, влияние неравномерной плотности набухающих частиц, вызванное условиями сушки, проникновение воды между микроагрегатами, растворение полимера, входящего в композит, образование микротрещин и т.д. На конечной стадии свободного набухания, когда в частицы войдет достаточное количество воды, постепенно снижается их механическая прочность, могут увеличиваться микротрещины, происходит отделение от образца мелких фрагментов и др. Но это не означает, что процесс набухания остановился. Он продолжается, но усложняется доступность его оценки, поскольку взвесить такие образцы сложно, так же, как и учесть потери, возникающие при извлечении образца из жидкости, где происходило его набухание. В этом случае не всегда удастся оценить максимальную степень набухания особенно ГПК, содержащие катионные ПАА.

Если воспользоваться уравнением (3) и условно принять за максимальное набухание такую величину, при которой в течение последующего часа масса частицы увеличивается не более чем на 1%, то этот подход позволит сравнивать максимальное набухание различных по составу и массе частиц ГПК на основании одной и той же методики.

Практически задача сводится к получению постоянных a и b из (3) в интервале времени при визуальной ненарушенной форме набухающих частиц и вычислению времени набухания, удовлетворяющего поставленному условию, по уравнению:

$$t_{\max} = \frac{((0,01a + 36b)^2 + 144a \cdot b)^{1/2} - 0,01a - 36b}{0,02b} \quad (4)$$

Затем рассчитывается максимальная степень набухания:

$$\alpha_{\max} = \frac{t_{\max}}{a + b \cdot t_{\max}} \quad (5)$$

Полученное значение максимальной степени набухания использовалось для вычисления константы скорости набухания частиц по уравнению формальной кинетики для необратимых процессов:

$$\alpha(t) = \alpha_{\max}(1 - e^{-kt}), \quad (6)$$

где: α_{\max} — максимальное значение степени набухания частиц по массе, отн. ед.;
 t — время набухания, с;
 k — константа скорости набухания, с⁻¹.

Несмотря на некоторую условность применения этого уравнения для изучения процесса набухания частиц композитов, оно позволяет, используя данные для частиц разной массы, экстраполировать их в область малых размеров частиц и приближенно оценивать скорость их набухания при близких значениях степени набухания. Оценка набухания малых частиц имеет практическое значение в том случае, если композиты использовать как сорбенты, частицы которых при внесении в загрязненные воды, должны набухать в течение короткого интервала времени. При этом их плотность будет существенно уменьшаться и они могут, набухая в жидкости, более длительное время находиться во взвешенном состоянии, а не оседать сразу на дно как многие природные сорбенты (глины, цеолиты и т.д.), имеющие плотность частиц около 2,6 г/см³.

Измерения выполнялись следующим образом. Образцы композита (частицы) изометричной формы (плоские и продолговатые не использовались) (табл. 2, 3) помещались в чашки Петри с дистиллированной водой. Спустя некоторое время набухающий образец извлекался сетчатой лопаткой, обсушивался снизу через отверстия в лопатке на фильтровальной бумаге. Часть влаги сверху также удалялась фильтровальной бумагой. После взвешивания образца вычислялась степень набухания по массе. Далее процесс повторялся, но уже с другой частицей, имеющую такую же исходную массу.

Для измерения степени набухания по объему необходимо было предварительно провести опыты по определению плотности частиц в жидкости, не вызывающей набухания образца, в качестве которой был выбран керосин, имеющий для большинства веществ малый краевой угол смачивания, заполняющий поры в образце, но не входящий в межслоевое пространство кристаллитов монтмориллонита. Образцы известной массы насыщались керосином, определялся объем частиц, и рассчитывалась их плотность. Другие образцы того же состава и массы набухали в воде практически до завершения процесса, после чего определялись их масса и объем после набухания. Первоначальный объем этих частиц рассчитывался с использованием найденной плотности.

Погрешности при измерении возникали вследствие неполного удаления влаги, особенно, если при набухании в частицах возникали трещины, из которых вода удалялась не полностью. В этом случае происходило некоторое завышение массы набухших образцов. С другой стороны, отдельные образцы частично разрушались; от набухающих частиц отделялись небольшие фрагменты, которые к тому же могли быстрее набухать и частично распадаться. Все это приводило к занижению измеряемой массы. При изучении кинетики набухания отмечалось, что если в образце возникала трещина, но образец до конца не разрушался, то скорость набухания двух составляющих частей образца, имеющих меньшую массу, увеличивалась и приближалась к скорости набухания таких образцов с первоначально малой массой.

Результаты и обсуждение

При сравнении набухания в воде частиц ГПК на основе катионных и анионных ПАА нами установлено, что их поведение существенно различается. Композиты на основе катионных ПАА демонстрируют неограниченное набухание — процесс не останавливается, а медленно продолжается, происходит дальнейшее поглощение жидкости, частицы постепенно распадаются, а вокруг набухающих частиц ПАА образуется гелевидный ореол из отделившихся микрочастиц (микроагрегатов).

Частицы композитов на основе анионных ПАА, особенно с содержанием полимера более 0,2 %, проявляют ограниченное набухание, т.е. набухание, не переходящее в растворение (разрушение), а заканчивающееся образованием эластичного гидрогеля, длительное время сохраняющего четкую границу поверхности раздела: гидрогель — вода. В этом случае между глинистыми агрегатами за счет макромолекул анионных ПАА устанавливается такая связь, которая связывает агрегаты глины в частицы композита [13, 14].

Это дает возможность изучать набухание отдельных частиц ГПК от начала и до завершения процесса.

Данные, полученные при изучении кинетики набухания разных по массе образцов ГПК, содержащих одно и то же количество катионного ПАА (0,13 %) с разной степенью гидролиза (39 — 56 %) и близкими молекулярными массами ($1,0 \cdot 10^6$ — $1,2 \cdot 10^6$) приведены в таблице 2.

Сопоставление степени набухания по массе и степени набухания по объему образцов ГПК, содержащих разное количество катионных ПАА, существенно отличающихся степенью гидролиза, приведены в таблице 3.

Анализ кинетики набухания ГПК на основе катионных ПАА (табл. 2) показал, что с уменьшением массы частиц скорость набухания возрастает и можно предполагать, что при массе частиц 0,5 — 5,0 мг она будет составлять около $(1,0 - 2,5) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. При увеличении степени гидролиза катионных ПАА при молекулярной массе ($1,0 \cdot 10^6$ — $1,2 \cdot 10^6$) скорость набухания частиц массой 16÷25 мг уменьшается, в то время как набухание частиц массой 90÷100 мг имеет тенденцию к небольшому возрастанию.

Таблица 2. Скорость набухания частиц ГПК

Концентрация ПАА в композите, %	Марки ПАА, входящих в состав композитов					
	K83912		K84812		K85610	
	$m_1, \text{ мг}$	$K_1 \cdot 10^{-4}, \text{ с}^{-1}$	$m_2, \text{ мг}$	$K_2 \cdot 10^{-4}, \text{ с}^{-1}$	$m_3, \text{ мг}$	$K_3 \cdot 10^{-4}, \text{ с}^{-1}$
0,13	$16,0 \pm 0,5$	$8,04 \pm 3,20$	$15,0 \pm 0,6$	$4,76 \pm 2,71$	$25,0 \pm 0,5$	$3,53 \pm 1,49$
—"	$38,0 \pm 0,5$	$2,00 \pm 0,58$	$38,0 \pm 0,5$	$3,21 \pm 1,05$	$49,5 \pm 0,9$	$1,70 \pm 0,53$
—"	$90,0 \pm 0,5$	$1,43 \pm 0,28$	$90,0 \pm 0,5$	$1,50 \pm 0,51$	$99,7 \pm 0,9$	$1,87 \pm 0,57$

Примечание: m_{1-3} — средняя масса частиц до набухания; K_{1-3} — константы скорости набухания частиц по массе.

Аналогичная зависимость константы скорости от массы частиц наблюдается и при набухании частиц ГПК на основе анионных ПАА. Ограниченное набухание этих частиц позволило проанализировать зависимость степени набухания от времени реакции. Первоначально до относительной степени набухания $\alpha/\alpha_{\text{max}} = 0,08 \pm 0,01$ скорость набухания наиболее высокая и, скорее всего, отражает проникновение в частицы воды по микропорам. Для изучаемых размеров частиц этот процесс продолжается ($6 \cdot 10^2 - 1,2 \cdot 10^3$) с. Затем до $\alpha/\alpha_{\text{max}} = 0,6 \pm 0,01$ процесс идет с постоянной скоростью. При дальнейшем увеличении $\alpha/\alpha_{\text{max}}$ константа скорости постепенно снижается и после $\alpha/\alpha_{\text{max}} > 0,8 \pm 0,1$ замедляется в несколько раз. Эта тенденция наблюдается для всех размеров изучаемых частиц.

Между степенью набухания по массе и степенью набухания по объему частиц, сохранивших в набухом виде свою компактность, на основании данных, приведенных в таблице 3, получено следующее соотношение:

$$\eta = (1,73 \pm 0,13) \cdot \alpha, \quad R = 0,80 \quad (7)$$

где η — степень набухания по объему; α — степень набухания по массе.

Результаты изучения набухания частиц ГПК массой 95 — 103 мг, содержащих анионные ПАА, приведены в таблице 4. По сравнению с композитами на основе катионных ПАА отмечается значительно большее значение степени набухания по массе и объему. Во всех случаях увеличение количества ПАА в композите приводит к увеличению степени набухания. Используя результаты таблицы 4, было получено выражение:

$$\eta = \frac{C}{1,5 \cdot 10^{-3} + 4,4 \cdot 10^{-2} \cdot C}, \quad R = 0,96, \quad (8)$$

где: η — степень набухания частиц по объему, отн. ед; C — концентрация ПАА в композите, %.

Таблица 3. Набухание глинисто-полимерных комплексов на основе катионных ПАА

Марка ПАА в ГПК	Концентрация ПАА в ГПК, %	Жидкость для насыщения							
		керосин			вода				
		Начальная масса частиц, мг	Масса частиц после насыщения, мг	Объем исходных частиц, см ³	Начальная масса частиц, мг	Масса набухших частиц, мг	Объем набухших частиц, см ³	Степень набухания по массе, отн. ед.	Степень набухания по объему, отн. ед.
К 84812	0,07	100	102	0,05	100	370	0,30	2,70	5,0
	0,13	100	103	0,05	96	450	0,38	3,70	6,9
	0,28	98	99	0,05	100	533	0,42	4,30	7,2
К 83912	0,07	99	101	0,05	99	510	0,36	4,15	6,2
	0,13	101	102	0,05	99	503	0,40	4,03	7,2
	0,28	102	103	0,05	100	495	0,43	3,95	7,8
К 85610	0,07	96	104	0,05	102	585	0,45	4,74	7,5
	0,13	98	106	0,05	100	590	0,50	4,90	8,8
	0,28	100	106	0,06	104	490	0,42	3,71	5,7

Это уравнение показывает, что увеличение концентрации анионного ПАА в композите при его создании имеет смысл только до определенных значений, выше которых оно себя не оправдывает. Так, например, при концентрации ПАА в композите 0,5% степень набухания частиц ГПК по объему составляет 21,3, а при увеличении количества ПАА до 1% степень набухания дополнительно возрастает всего на 3%. Из таблицы 4 получено, что степень набухания по объему частиц композитов в $2,38 \pm 0,08$ раза больше степени набухания по массе. Таким образом, при одинаковой степени набухания по массе частицы композитов с анионными ПАА имеют объем в 1,3 раза превышающий объем таких же частиц с катионными ПАА.

Анализ данных таблицы 4, показывает, что степень набухания частиц по объему зависит как от концентрации анионного ПАА в композите, так и от степени гидролиза и молекулярной массы полимера. Степень набухания частиц массой 95 — 103 мг может быть вычислена по следующему уравнению:

$$\eta = 19,2 + 26,5 \cdot C - 0,14\chi - 0,07M, \quad R = 0,81, \quad (9)$$

где: η — степень набухания ГПК по объему, отн.ед.; C — концентрация полимера в ГПК, %; χ — степень гидролиза, %; M — молекулярная масса в млн.отн.ед.

Отсюда следует, что повысить степень набухания можно при использовании в составе композитов анионных ПАА с низкой степенью гидролиза и небольшой молекулярной массой.

Таблица 4. Набухание ГПК в воде в зависимости от концентрации ПАА

Концентрация ПАА в ГПК, %	Марки ПАА в составе ГПК									
	A60712		A61414		A62414		A62424		A64026	
	α_1	η_1	α_2	η_2	α_3	η_3	α_4	η_4	α_5	η_5
0,07	5,9	15,3	7,2	16,3	6,3	14,8	6,7	14,9	5,1	12,5
0,09	6,3	15,7	8,0	19,0	6,8	16,4	8,4	18,2	5,5	13,3
0,10	7,0	15,8	7,9	18,1	7,7	18,5	8,7	17,9	5,1	12,5
0,13	8,5	21,2	8,5	18,3	8,5	19,4	8,0	19,3	5,6	12,5
0,17	9,1	21,0	8,3	19,3	8,3	19,4	8,6	20,4	5,6	14,4
0,21	8,3	20,7	8,5	18,6	9,0	21,5	7,7	18,7	6,2	14,1

Примечание: α_{1-5} — степень набухания по массе; η_{1-5} — степень набухания по объему.

Следует подчеркнуть, что все анализируемые в статье композиты, созданы на основе щелочноземельного бентонита Черкасского месторождения бентонитовых и палыгорскитовых глин Украины. Для перевода этого бентонита в щелочной необходимо было заменить межслоевые катионы Ca^{++} и Mg^{++} в бентоните катионами Na^+ . Это можно сделать несколькими способами: предварительно ввести катионы Na^+ в бентонит, а затем бентонитовый гель смешивать с раствором ПАА или ввести катионы Na^+ , предварительно смешав порошок бентонита с раствором ПАА. Второй путь оказался более предпочтительным, поэтому все ГПК, о которых идет речь в данной статье, готовились именно таким способом, в одних и тех же условиях. Полученные результаты являются сопоставимыми и справедливыми для данных условий получения ГПК.

Выводы

Установлено, что свободное набухание ГПК может быть детально исследовано путем проведения экспериментов на частицах массой 15 – 100 мг при их контакте с водой. Скорость набухания композитов с уменьшением массы частиц увеличивается, а при массе частиц 0,5 – 5,0 мг может составлять $(1,0 - 2,5) \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$.

Показано, что степень набухания частиц ГПК по массе зависит от концентрации, степени гидролиза, а также от молекулярной массы линейно сшитых анионных ПАА

В результате изучения набухания частиц ГПК отмечается, что по показателям набухания ГПК, в состав которых входят анионные линейные ПАА, превосходят таковые с катионными ПАА. Следовательно, первые являются перспективными для разработки новых разновидностей композитов и создания сорбирующих, активно фильтрующих техногенных барьеров на основе щелочноземельных бентонитов. Однако набухание частиц таких композитов невелико, т.к. при содержании ПАА до 0,3% этот процесс в значительной степени определяется набуханием глинистой компоненты

Авторы выражают благодарность ООО «Биохимсервис» (г.Полтава) за предоставленные образцы полимеров для проведения данной работы.

1. Григорян С.С., Гулакян К.А., Шахназаров А.А. Способ получения полимер-минерального композита. А.С. СССР №1707052 А1. Бюл. №3. 23. 01.92.
2. Бородин Л.П., Коваленко В.Н., Дехта А.А. К вопросу создания противотрибоэрозийных барьеров на основе кавеласта // Проблемы Чернобыльской зоны отчуждения. Вып. 2. — 1995. — С. 70-74.
3. Федоренко Ю.Г., Задвернюк Г.П., Злобенко Б.П. Створення композитних екранних матеріалів для пунктів тимчасової локалізації РАВ у зоні відчуження. Міжнар. конфер. Двадцять років Чорнобильської катастрофи. Погляд у майбутнє. 24-26.04.2006 р. Киев. Збірка тез. Т3 С. 48.
4. Евсикова О.В., Стародубуев 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.
5. Писаренко О.В., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. М.: Высшая школа. — 1964. - 247 с.
6. Xie M, Wang W, De Jonge J, Kolditz O. A new mechanistic approach to simulating swelling processes in bentonite materials ROCKFLOW. Center of Applied Geosciences. University of Tübingen, Germany. — 2003. — 10 p.
7. Norrich K. The swelling of montmorillonite. — Discussions of the Faraday society. — Coagulations and Flocculation. — N18. —1954. P. 120 — 133.
8. Городнов В.Д., Жигач К.Ф. К вопросу изучения набухания глинистых пород. — В кн.: Сборник материалов НТС по глубокому бурению. М., Вып 3, 1964. — С. 48—68.
9. Bentonite Swell Index. ASTM D 5890, USP NF XVII, GRI GCL.
10. Кистер Э. Г. О набухании глин. — Нефтяное хозяйство. — №12. — 1947. — С. 23—27.
11. Круглицкий Н.Н., Агабальянц Э.Г. Методы физико-химического анализа промысловых жидкостей. М.: Техника. — 1972. — 160 с.
12. Жигач К.Ф., Яров А.Н. Об оценке набухаемости глин. Изв. ВУЗов. — №10. — 1959. - С. 13-18.
13. Слипенюк Т.С. Влияние полимеров на образование флокуляционных структур в суспензиях бентонитовой глины. Коллоидн. Журн. Т. 60. - №1. — 1998. - С. 70-72.
14. Heller H., Keren R. Anionic Polyacrylamide Polymers Effect on Rheological Behavior of Sodium-Montmorillonite Suspensions — Soil Science Society of America Journal. — 66. — 2002. — P. 19-25.

Федоренко Ю.Г., Розко А.М., Злобенко Б.П., Павлишин Г.П. ВІЛЬНЕ НАБУХАННЯ ЧАСТИНОК ГЛИНОПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТИВ.

Наведено результати експериментального дослідження вільного набухання глинополімерних композитів у воді на частинках масою 15 — 100 мг. Встановлено, що у композитах на основі катіонних поліакриламідів відбувається необмежене набухання частинок. Частинки композитів з аніонними поліакриламидами мають більш високий ступінь обмеженого

набухання, що залежить від концентрації полімеру, ступеня його гідролізу та молекулярної маси. Показано можливість створення композитів на основі лужноземельних бентонітів.

Fedorenko Yu.G., Rozko A.M., Zlobenko B.P., Pavlishin G.P. FREE SWELLING OF CLAY-POLYMER COMPOSITES

The results of experimental studies of free swelling of clay-polymer composites in water on particles at weight 15 — 100 mg were presented. It was found out, that unlimited swelling samples takes place when using cationic polyacrylamides in composites. Particles of composites with anionic polyacrylamides have higher degree of limited swelling which depends on concentration of the polymer, degrees of its hydrolysis and molecular weight. The possibility of creating composites based on alkaline earth bentonites is shown.

Ярошенко К.К.¹, Шабанов М.В.²

¹ Інститут геохімії навколишнього середовища

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ЕФЕКТИВНІСТЬ КОАГУЛЯЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ СТОКІВ КЕРАМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

В статті наведено результати дослідження коагуляційної здатності чотирьох видів коагулянтів щодо очищення стоків керамічного виробництва. Стічні води містять значну кількість завислих часток глини та пігментів, представлених оксидами металів, що використовуються для декорування керамічних виробів. Встановлено оптимальну дозу кожного коагулянту та оцінено при цьому ступінь очищення води. Це дало змогу визначити найбільш оптимальний коагулянт для очищення даних стоків.

Вступ

В промисловому виробництві керамічних виробів утворюються два основних та один побічний потоки стічних вод. Перший потік утворюється на стадії приготування шлікеру для лиття керамічних виробів, їх оправки, заливки та приклеювання деталей і містить в собі, в основному, велику кількість завислих часток глини, а також гліцерин і СПАР. Другий потік утворюється при приготуванні керамічних фарб для розпису виробів і містить пігменти, які виготовляються з оксидів різних металів шляхом їх сумісного розмолу. Третій (побічний) потік являє собою господарчо-фекальні води [1]. Оскільки всі три потоки мають різний характер і потребують різних способів очищення доцільно не змішувати потоки, а створювати очисні споруди окремо для кожного з них [2]. Господарчо-фекальні води можна відправляти в каналізацію на міські очисні споруди, що стосується потоку з завислими частками глини доцільно використовувати коагуляцію і сорбцію [3,4], а очищену воду і відокремлену глину повертати назад у виробництво [1]. Для потоку, що містить суміш пігментів слід застосовувати коагуляцію. Оскільки ця відокремлена суміш не використовується в керамічному виробництві, її можна додавати у формовочну глинисту масу при виробництві цегли [2,5].

Коагуляцію використовують для очищення природних та промислових стічних вод в основному від забруднюючих речовин, які знаходяться в колоїдному завислому стані. Суть її полягає в тому, що у воду додають речовини – коагулянти. Найчастіше – це солі алюмінію й заліза, а також їх суміші, але можна використовувати й солі інших багатовалентних катіонів – магнію, титану. Оскільки коагулянти є солями сильних кислот та слабких лугів, вони гідролізують з утворенням золів гідроксидів, які мають розвинену поверхню й добре сорбують різні домішки. При цьому частинки коагулюють разом з колоїдними й завислими речовинами [6]. Сьогодні у світі найчастіше використовують алюмінієві, залізні і змішані алюмозалізні коагулянти, які є сумішами солей алюмінію та заліза.

Із сполук алюмінію, які використовують як коагулянти, можна виділити: сульфат алюмінію, гідроксосульфат алюмінію, хлорид алюмінію, гідроксохлориди алюмінію, алюмінат натрію.

В Україні, найчастіше використовують сульфат алюмінію, тобто $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Даний реагент містить всього 15% Al_2O_3 , тобто вміст активного компонента невисокий. Перевагою цього реагенту є його доступність і невисока вартість. До недоліків відносять низьку ефективність, особливо при низьких температурах води, можливість підкислення води із низькою лужністю внаслідок гідролізу коагулянту [7].

Аморфний свіжо осаджений гідроксид алюмінію легко взаємодіє з кислотами, на відміну від кристалічного, який взаємодіє з кислотами лише при високих температурах і не утворює з ними основних солей. Перевагами використання даного коагулянту є те, що він: легше гідролізується, містить більше активного компонента, менше підкислює воду при гідролізі, має вищу ефективність, в порівнянні із сульфатом алюмінію [8,9].

До другої групи алюмінієвих коагулянтів, які широко використовуються в світі, але не поширені в Україні, відносяться гідроксохлориди алюмінію (ГОХА). Перевагами ГОХА є те, що вони легко гідролізують у воді і містять основний компонент у високій концентрації. Це дозволяє досягти високої ефективності очищення при значно меншій концентрації коагулянту (необхідна мала доза). Крім того, при застосуванні ГОХА рН незначно знижується навіть у воді з низькою лужністю. До цієї групи речовин можна віднести: 1/3, 2/3 та 5/6 гідроксохлориди (ГОХА) [10]. В таблиці 1 наведено вміст Al_2O_3 в різних гідроксохлоридних коагулянтах в порівнянні з хлоридом алюмінію.

Таблиця 1. Вміст Al_2O_3 в хлориді алюмінію та ГОХА.

Формула	Назва коагулянту	Вміст Al_2O_3 , %
$AlCl_3$	хлорид алюмінію	38
$Al(OH)Cl_2$	ГОХА 1/3	44
$Al(OH)_2Cl$	ГОХА 2/3	54
$Al_2(OH)_5Cl$	ГОХА 5/6	59

Поряд із хлоридами і сульфатами алюмінію для очищення води використовується алюмінат натрію. Особливістю цього коагулянту є те, що при гідролізі у воді він утворює негативно заряджені золі і тому він є ефективним для видалення позитивно заряджених домішок, що обмежує його використання [11,12].

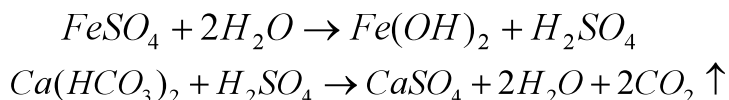
Із залізних коагулянтів найбільш широко застосовуються:

Хлорид заліза (III) — $FeCl_3 \cdot 6H_2O$; Сульфат заліза (III) — $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$; Залізний купорос — $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Якщо солі заліза (III), при коагулюванні, гідролізують при $pH = 4...6$, то солі заліза (II) — при $pH \approx 9$ [18].

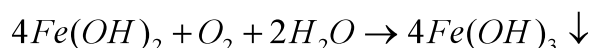
Частіше за все, при використанні $FeSO_4$, процес коагуляції проходить в дві стадії:

I) Гідроліз сульфату заліза (II):



При невеликих дозах коагулянту підкислення води не відбувається, оскільки сірчана кислота, що виділяється при гідролізі коагулянту, зв'язується солями жорсткості [13,4].

II) Окислення гідроксиду заліза (II):



Розчинність гідроксиду заліза (III) є значно нижчою, ніж гідроксиду заліза (II). Для гідроксидів заліза характерна зміна електрокінетичного ζ — потенціалу в залежності від значень рН.

Інколи в процесах очищення води використовують алюмосалізні коагулянти ($FeCl_3 \cdot Al_2(SO_4)_3$ у співвідношенні 1:1), які можна отримати при механічному змішуванні розчинів відповідних солей [14;15]. Перевагами таких коагулянтів є те, що при їх використанні можна досягти оптимального співвідношення протиіонів, які сприяють підвищенню ефективності процесу коагуляції, а включення в комплексні гідроксиди заліза сприяє збільшенню густини розчину і прискорює відстоювання [16].

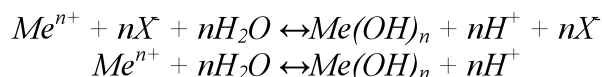
Порівнюючи сульфат алюмінію й хлорид заліза як коагулянти, слід зазначити, що при низьких температурах перший практично не коагулює, тоді як здатність до коагуляції хлориду заліза практично не залежить від температури води. Недоліком хлориду заліза є здатність катіонів заліза утворювати кольорові комплекси з деякими органічними лігандами, наявними у воді. [17] При цьому кольоровість води збільшується. Використання змішаних коагулянтів дозволяє позбутися недоліків, які мають окремі сполуки, і набути ряд цінних якостей. Оптимальне співвідношення $FeCl_3: Al_2(SO_4)_3 = 1:1$ [18].

Рідше використовують солі заліза (II), недоліком яких є те, що разом з ними необхідно вводити у воду окиснювачі, найчастіше хлор, який переводить залізо (II) в залізо (III) [19,20].

Як правило, коагулянти використовуються в концентраціях значно нижчих за концентрацію колоїдних домішок. Тому процес взаємної коагуляції реалізується дуже рідко [21].

При агрегації площа поверхні часток гідроксиду металу значно більша, ніж при орієнтації, оскільки при агрегації утворюються аморфні речовини, а при орієнтації утворюється кристалічна структура, яка має більшу густину і меншу площу поверхні на одиницю маси гідроксиду [22,4].

Швидкість процесу гідролізу металів залежить від концентрації металу:



Тоді швидкість процесу гідролізу:

$$\begin{aligned} v &= k [\text{Me}^{n+}] [\text{H}_2\text{O}]_n \\ v &= k' [\text{Me}^{n+}] \end{aligned}$$

Константа рівноваги буде описуватись рівнянням:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^n [\text{Me}(\text{OH})_n]}{[\text{Me}^{n+}]}$$

Метою даної роботи було визначення та порівняння ефективності чотирьох коагулянтів ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; ЗАК; ГОХА 5/6; ГОХА М), що найчастіше використовуються при очищенні води, за їх коагуляційною здатністю по відношенню до завислих речовин у стічних водах керамічного виробництва.

Методика експериментальних досліджень

Процес коагуляції та очищення води залежить від таких чинників: природа та доза коагулянту, іонний склад та рН води, температура. При оптимальній дозі коагулянту досягається максимальне видалення з води забруднюючих речовин і мінімальні залишкові концентрації алюмінію й заліза у воді. Є кілька визначень оптимальної дози коагулянту. За ГОСТ 2874-54 оптимальною дозою Д, називається мінімальна доза, яка забезпечує прозорість очищеної води 30 см "за шрифтом" [22,3].

Хід визначення оптимальної дози коагулянтів.

1. Приготування робочого 2% розчину коагулянту:

При проведенні коагуляції рекомендовано використовувати 2% робочі розчини коагулянтів. Для приготування робочого 2% розчину будь якого коагулянту з 15% основного розчину необхідно взяти 13,3 см³ основного розчину і у мірній колбі на 100 см³ довести дистильованою водою до мітки.

2. Визначення оптимальної дози коагулянту:

У чотири циліндри наливають по 1000 см³ води з відомою каламутністю. Потім у циліндри додають мірною піпеткою коагулянт (у дозах 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80 мг/дм³), інтенсивно перемішуючи протягом 3 хв. закриті циліндри. Через 20 хв. з кожного циліндра відбирають з допомогою водоструминної помпи 100 см³ проясненої води для аналізу, визначають залишкову каламутність.

Відстоюючи воду в циліндрах, фіксують час початку утворення пластівців, початок та закінчення осадження, об'єм осаду, його структуру. Експериментальні дані заносять у таблицю.

На основі отриманих даних будують графіки: залишкова каламутність — доза коагулянту, визначають оптимальну дозу коагулянту для очищення води з відомою вихідною каламутністю.

3. Порівняння ефективності коагулянтів при оптимальній дозі:

У чотири циліндри наливають по 1000 см³ води з відомою каламутністю. Потім у кожний циліндр додають мірною піпеткою оптимальну дозу коагулянту (розчин сульфату алюмінію, ЗАК, ГОХА 5/6, ГОХА М), інтенсивно перемішуючи протягом 3 хв. закриті циліндри. Через 20 хв. з кожного циліндра відбирають з допомогою водоструминної помпи 100 см³ проясненої води для аналізу, визначають залишкову каламутність.

Відстоюючи воду в циліндрах, фіксують час початку утворення пластівців, початок та закінчення осадження. Експериментальні дані заносять у таблицю.

На основі отриманих даних будують графіки: залишкова каламутність — коагулянт.

4. Визначення каламутності

Каламутність визначали фотоколориметричним методом, при цьому відбирається проба об'ємом приблизно 25 см³, заливається в кювету з товщиною шару 5 см, кювету поміщають в ФЕК та фотоколориметрують при довжині хвилі 670 нм.

Калібрувальний графік будували наступним чином: готували проби з каламутністю 1; 2; 4; 8; 12; 15; 20; 30 мг/дм³ та для кожної проби визначали оптичну густину на ФЕК у кюветі з товщиною шару 5 см та при довжині хвилі 670 нм.

5. Методика експерименту по очищенню водних потоків

Для проведення експерименту по черзі до модельної води додавали 500 мг/дм³ кожного з шести пігментів (коричневого залізного, червоного селенового, жовтого кадмієвого, жовтого олов'яного, зеленого хромового та синього кобальтового) та глину жовту. В десять циліндрів на 1 дм³ було поміщено модельну воду з концентрацією пігменту (глини жовтої) 500,0 мг/дм³. В кожному циліндрі рН модельної води доведено до оптимального значення 7,5 за допомогою NaOH. В циліндри з модельною водою додавали різні дози коагулянту (сульфату алюмінію [Al₂(SO₄)₃], залізо-алюмінієвого коагулянту [ЗАК], гідроксохлориду алюмінію 5/6 [ГОХА 5/6], гідроксохлориду алюмінію модифікованого фосфат-іонами [ГОХА М]): 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80 мг/дм³ та інтенсивно перемішували суміш. У всіх пробах під час коагуляції вимірювались час початку утворення, час початку осадження та час повного осадження пластівців. Після коагуляції виміряні залишкова концентрація пігменту і кінцеве значення рН та вирахована ступінь очищення стічної води від пігменту.

Результати дослідження та їх обговорення

В процесі дослідження кожного коагулянту експериментальним шляхом були отримані данні по динаміці процесу коагуляції, кінцевій концентрації забруднювача, та вирахована ступінь очищення води. В якості коагулянтів використовували: Al₂(SO₄)₃ — доступний та дешевий, що широко використовується на пострадянському просторі; ЗАК — змішаний залізо-алюмінієвий, цікавий та перспективний, отриманий шляхом розчинення в рівних долях заліза та алюмінію в соляній кислоті; ГОХА 5/6 — ефективний та визнаний в світі, використовується в деяких країнах Євросоюзу та в Сполучених Штатах; ГОХА М — новий модифікований коагулянт, отриманий на основі ГОХА 5/6 шляхом введення в структуру фосфат іонів. В якості забруднювачів взяли глину жовту (використовується для формування виробу) а також суміш з шести пігментів (використовуються для декорування виробів).

На рис. 1 наведені результати проведених дослідів по визначенню оптимальної дози коагулянту для суміші з шести пігментів (коричневого залізного, червоного селенового, жовтого кадмієвого, жовтого олов'яного, синього кобальтового та зеленого хромового).

З рисунку 1 видно, що оптимальна доза ГОХА 5/6 і ГОХА М є 60–65 мг/дм³, ЗАК — 55 мг/дм³, а Al₂(SO₄)₃ — 50 мг/дм³. За ефективністю очищення стічної води від суміші пігментів коагулянти можна розташувати у ряд: сульфат алюмінію (81 – 86%) < ЗАК (89– 96%) < ГОХА 5/6 (95% – 99%) < ГОХА М (99%). Була досліджена можливість інтенсифікації процесу коагуляції суміші пігментів шляхом додавання флокулянту — 1мл 0,05% розчину поліакриламід. Ці дослідження показали, що ступінь очищення води в усіх випадках використання поліакриламід зростала на 1 – 5%, окрім коагулянту ГОХА М для якого приріст ефективності очищення виявився незначним, оскільки даний коагулянт і без флокулянту забезпечує дуже високу ступінь очищення.

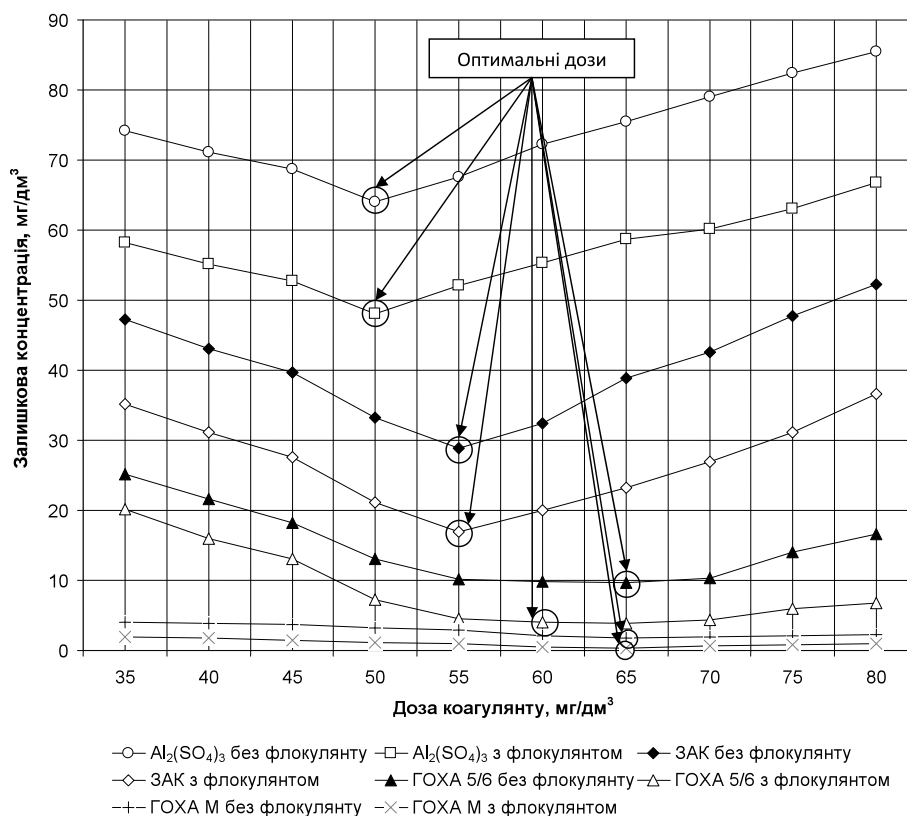


Рис. 1. Залежність залишкової концентрації суміші пігментів від доз різних коагулянтів.

Результати дослідів по визначенню оптимальної дози коагулянту для глини жовтої наведені на рис.2, вони свідчать про те, що оптимальна доза подібно до встановленої для суміші пігментів складала для ГОХА 5/6 і ГОХА М є 60 – 65 мг/дм³, для ЗАК – 55 мг/дм³, а для Al₂(SO₄)₃ – 50 мг/дм³.

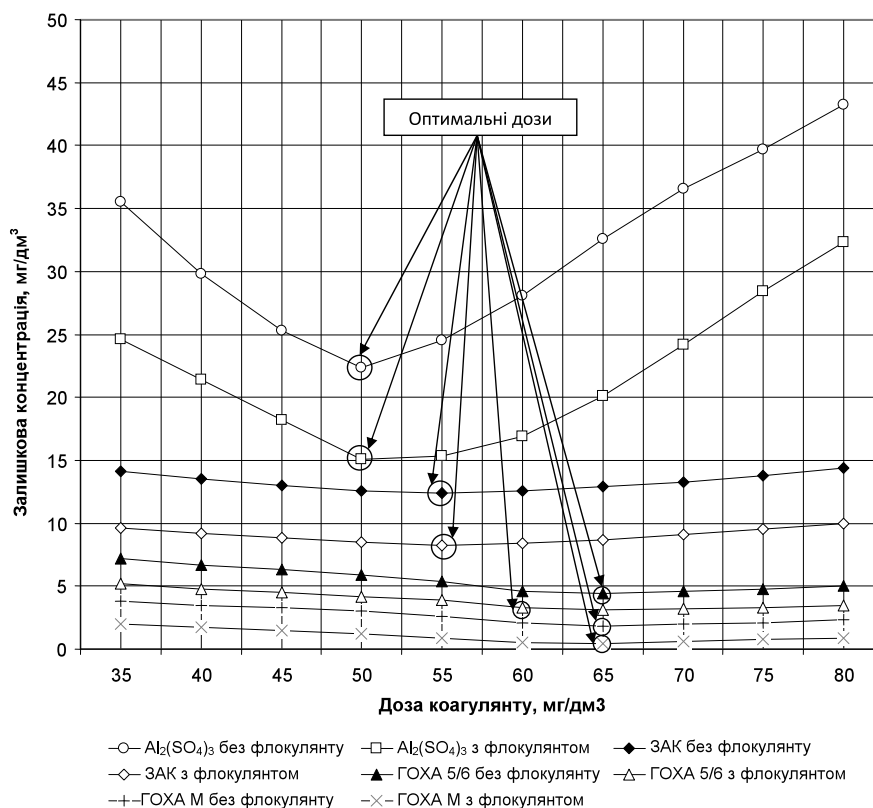


Рис. 2. Залежність залишкової концентрації глини жовтої від доз різних коагулянтів.

За ефективністю очищення стічної води від глини жовтої коагулянти можна розташувати у ряд: сульфат алюмінію (91 — 96%) < ЗАК (97 — 98%) < ГОХА 5/6 (98% — 99%) < ГОХА М (>99%). Аналогічно до дослідів з пігментами була досліджена можливість інтенсифікації процесу коагуляції глини жовтої шляхом додавання флокулянту — 1мл 0,05% розчину поліакриламід. Так само ступінь очищення води в усіх випадках використання поліакриламід зростала на 0,3 — 3%.

При порівнянні ефективності очищення стічної води від різних забруднювачів одними і тими же коагулянтами видно, що при очищенні від глини жовтої ефективність всіх коагулянтів вища, ніж при очищенні води від суміші пігментів, окрім ГОХА М, який має надзвичайно високі показники в усіх випадках.

Висновки

1. Серед чотирьох досліджених коагулянтів найкращі результати були отримані при використанні ГОХА М. Цей коагулянт склав гідну конкуренцію широко відомому та популярному в світі коагулянту ГОХА 5/6. Проте більша вартість його виробництва і невеликий приріст ефективності очищення води порівняно з ГОХА 5/6 (за даних умов для представлених забруднювачів) потребує додаткових економічних розрахунків для визначення доцільності його використання.

2. Використання залізо-алюмінієвого коагулянту для очищення стоків видається недоцільним, оскільки порівняно з гідроксохлоридами навіть при додаванні флокулянту поліакриламід ступінь очищення набагато менша, а вартість виробництва вище.

3. Використання класичного коагулянту сульфату алюмінію виправдано у випадках, коли не потрібний дуже високий ступінь очищення стоків. Хоча цей недорогий реагент виявився найменш ефективним серед аналізованих зразків, проте його ефективність можна дещо підвищити додаванням поліакриламід.

1. Акунова Л. Ф., Крапивин В. А. Технология производства и декорирование художественных керамических изделий. — М.: Высшая школа, 1984. — 207 с.
2. Миклашевский А. И. Технология художественной керамики — Л.: 1971
3. Запольский А. К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. — Л.: Химия, 1987. — 203 с.
4. Очистка воды основными хлоридами алюминия / А. П. Шутько, В. Ф. Сороченко, Я. Б. Козликоский и др. — К.: Техника, 1984 — 136 с.
5. Алюминия сульфат технический очищенный. ГОСТ 12966-85 — М.: Издательство стандартов, 1985 — 13 с.
6. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. — Л.: Химия, 1982. — 168 с.
7. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. — К.: Наукова думка, 1983. — 240 с.
8. Кинле Х., Бадер Е. Активированные угли и их промышленное применение. — Л.: Химия, 1984. — 216 с.
9. Августинник А. И. Керамика — Л., 1975.
10. Визир В. А., Мартынов М. А. Керамические краски — Киев, 1964.
11. Миклашевский А. И. Технология художественной керамики — Л.: 1971
12. Хохлова Е. Н. Производство художественной керамики — М., 1978
13. Когановский А. М., Девченко Т. М. Адсорбционная технология очистки сточных вод. — К.: Техника, 1981. — 176 с.
14. Ткачев К. В., Запольский А. К., Кисиль Ю. К. Технология коагулянтов. — Л.: Химия, 1987 — 184 с.
15. Коморникова А. Г., Меркулов В. А. Фелелова Г. Ф. Положение в капиталистических странах с неорганическими коагулянтами, применяемыми для очистки воды и стоков. — Свердловск: УНИХИМ, 1980 — 613 с.
16. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества / Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях — М.: Химия, 1974 — 408 с.
17. Захаров В. М., Николаев И. В., Луценко Г. И. Алюможелезные коагулянты из отходов металлургического производства // Химия и технология воды, 1985 — Т.7 — № 5 — С. 65 — 66.
18. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы — М.: Химия, 1988 — 464 с.
19. Техника защиты окружающей среды / Н. С. Торочешников, А. И. Родионов, Н. В. Кельцев, В. Н. Клушин — М.: Химия, 1981 — 368 с.
20. Будыкина Т. А., Яковлев С. В., Ханин А.Б. Коагулянты для очистки сточных вод // Водоснабжение и сантехника, 2001 — №10 — С. 30 — 33.
21. Химическая энциклопедия — М.: Советская энциклопедия, 1988 — Т.1 — 623 с.
22. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды — К.: Наукова думка, 1983 — 528 с.

Ярошенко К.К., Шабанов М.В. ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОАГУЛЯЦИОННОГО ОЧИЩЕНИЯ ВОДНЫХ СТОКОВ КЕРАМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В статье приведены результаты исследования коагуляционной способности четырех видов коагулянтов относительно очистки стоков керамического производства. Сточные воды содержат значительное количество взвешенных частиц глины и большое количество взвешенных и растворимых частиц пигментов, представленных оксидами разных металлов, которые используются для декорирования керамических изделий. Установлена оптимальная доза каждого коагулянта и оценено при этом степень очищения воды. Это дало возможность определить наилучший коагулянт для очищения данных стоков.

Yaroshenko K.K., Shabanov M.V. THE EFFICIENCY OF COAGULATIVE TREATMENT OF CERAMICS SEWAGE

The results of investigation of four coagulants coagulation value for ceramic plant sewage purifying were presented. These sewage contain significant amount of suspended particles of clays and suspended and soluble particles of pigments consisted of different metals oxides which are used for ceramics decoration. The optimal dose of each coagulant was estimated and purification degree for optimal dose was compared. This enables to determine the best coagulant for those sewage purifying.

Yaroshenko K.K., Shabanov, M.V. COAGULATION EFFICIENCY OF PURIFICATION WATER RUNOFF CERAMIC PRODUCTION

The authors present results of the study of coagulation ability of four types of coagulants used for sewage treatment of ceramic production. Water effluents contain a significant amount of suspended particles of clay and a large amount of suspended particles and soluble pigments, containing oxides of various metals used for pottery decorating. The optimal dose of each coagulant and the degree of water purification were estimated. It is allowed to determine the best coagulant for wastewater treatment.

Шкапенко В.В., Кадошников В.М., Горлицкий Б.А., Писанская И.Р.
Институт геохимии окружающей среды

ТРАНСФОРМАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОСАДКАХ

Данная работа является обзором литературных данных по исследованию процессов трансформации нефтяных углеводородов на поверхности моря и в донных осадках. Помимо литературных данных, в статье используются экспериментальные данные, полученные авторами.

Введение

Борьба с загрязнением Мирового океана — одна из важнейших проблем, стоящих перед человечеством. Особое опасение в настоящее время вызывает возрастающее загрязнение морей и океанов углеводородами, и, в первую очередь, нефтью и нефтепродуктами. Во многих районах нанесен непоправимый ущерб морской флоре и фауне.

Высокие уровни добычи нефти, интенсивность её транспортировки морским путем непрерывно увеличивают риск загрязнения. Кроме этого, происходит перераспределение интенсивности загрязнения, связанное с открытием новых путей транспортировки нефти или изменением старых.

Существующие методы минимизации последствий нефтяных загрязнений дают возможность добиться только некоторого равновесия сил, когда возрастающее потребление нефти не вызывает пропорционального увеличения загрязнения.

Одним из основных источников загрязнения Мирового океана нефтью являются морские суда. На их долю и приходится основное количество нефтяных разливов в результате аварий. Кроме этого, в шельфовой зоне источником загрязнения являются все возрастающая добыча нефти и реки несущие загрязненные воды. Естественные нефтяные выходы также влияют на процесс загрязнения донных осадков. В последнее время наиболее опасными источниками загрязнения окружающей среды являются разливы нефти вследствие аварий на нефтедобывающих платформах, находящихся в открытом море. Ликвидация последствий таких аварий требует значительных материальных и интеллектуальных затрат.

Нефтяное загрязнение приводит к целенаправленному внесению в морскую среду других химических веществ, которые применяются для борьбы с нефтяными разливами. Первые диспергенты оказались очень токсичными и наносили ущерб морским организмам больший, чем сама нефть. Со временем удалось значительно снизить токсичность диспергентов, однако, с точки зрения биологов, их применение вызывает большие опасения.

Применяемые методы борьбы с разливами не могут обеспечить безопасное функционирование морских экосистем. Недавние катастрофические разливы нефти требуют совершенно нового подхода к решению проблемы охраны окружающей среды.

В настоящее время проблеме нефтяного загрязнения морской среды посвящено большое количество работ [1, 10, 18, 19, 20]. Объем информации продолжает увеличиваться, что заставляет исследователей искать подходы к обобщению накопленных данных. При этом возникают определенные трудности в выборе конечной цели, так как охватить не только всю проблему в целом, но и ее отдельные аспекты с достаточной полнотой практически невозможно.

Целью данной работы является анализ литературных данных о процессах трансформации нефтепродуктов на поверхности воды и в донных отложениях.

Роль морской биоты в трансформации нефти и нефтепродуктов

Несмотря на большое значение углеводородов в жизни морской биоты, их изучение в экологобиохимическом плане еще не получило должного развития и многие аспекты данной проблемы практически не освещены в литературе. Это приводит к трудностям оценки взаимодействия морской биоты с углеводородными веществами. Нефть, как природное соединение, по-видимому, может включаться в метаболические процессы морских

экосистем, отражая участие морских организмов в процессе биогенного переноса и самоочищения моря. Исследование роли морской биоты в трансформации нефти и нефтепродуктов даст возможность прогнозировать эволюцию нефтяных углеводородов в море.

Попавшая на поверхность моря нефть со временем проникает в толщу воды, накапливается в донных осадках и таким образом отрицательно влияет на жизнедеятельность всех групп морских организмов, обитающих как на поверхности, так и в толще морской воды и на дне. Лабораторными экспериментами [16] установлена высокая токсичность нефти и нефтепродуктов для морской флоры и фауны. Даже низкие концентрации нефтяных углеводородов представляют большую потенциальную опасность, поскольку их длительное воздействие может привести к поражению последующих поколений морских организмов, которое в настоящее время трудно предугадать.

В некоторых монографиях [16,8] посвященных биологическим аспектам загрязнения моря, в той или иной степени рассматриваются влияние нефти на морские организмы, её биодegradация, даются сведения и рекомендации по борьбе с нефтяным загрязнением. Основной упор делается либо на действие нефти на организмы моря, либо на самоочищение. Однако эти два процесса неразрывно связаны между собой и составляют единый процесс взаимодействия морских организмов и их сообществ с нефтяными углеводородами.

Морские донные осадки неразрывно связаны с теми процессами, которые происходят в водной среде. В открытом море они изменяются под действием глобальных процессов: геологических, геохимических, биохимических. В лагунах, бухтах, гаванях донные осадки испытывают воздействие терригенных, техногенных и антропогенных агентов. Как следствие, изменяется первоначальная морфология морского донного осадка, его физико-, био- и геохимические свойства.

Особенно этот процесс проявляется в результате влияния на донные осадки битумоида. Концентрация битумоида в донном осадке связана с накоплением нефтяных углеводородов и степенью их преобразования в водорастворимые углеводороды или нерастворимые гуминоподобные полимеры.

Окислительные условия среды способствуют процессам преобразования битумоида в большей степени, чем в восстановительные. В результате этого крупнозернистые донные осадки с положительным окислительно-восстановительным потенциалом содержат значительно меньше углеводородов, чем высокодисперсные [8]. В случае накопления битумоида увеличивается не только битумизированность, но и гумифицированность органического вещества, поскольку битумоид тесно связан, со специфической для донных осадков частью органического вещества — гуминовыми кислотами [4]. Лабильная составляющая органического вещества также связана с битумоидом и отражает интенсивность преобразования органического вещества [4].

Геохимические данные [11], полученные за длительный период наблюдений, свидетельствуют о том, что крупнозернистые донные осадки (пески, ракушечники, галечники) бухт и открытого побережья менее загрязнены нефтепродуктами. В них по сравнению с тонкозернистыми илами процессы преобразования аллохтонных веществ происходят более активно. В отличие от крупнодисперсных донных осадков, в илах минеральный состав которых представлен высокодисперсными глинистыми минералами, наблюдается повышенное количество органических веществ. Полученные данные можно интерпретировать двояко — либо дисперсные минералы тормозят разложение нефтепродуктов, либо способствуют их концентрации. В настоящее время трудно однозначно ответить на этот вопрос, который требует дальнейших исследований.

Характерные особенности донных осадков Черноморского побережья

В Крымском районе преобладают илистые донные осадки, которые в значительной степени аккумулируют как природное органическое вещество, так и другие органические соединения аллохтонного происхождения, в результате чего создается неблагоприятный окислительно-восстановительный потенциал [12]

В компонентном составе преобладают водорастворимые органические соединения, что указывает на большую потенциальную способность органического вещества к преобразованию. Гумифицированность органического вещества присуща лишь тем илам, которые характеризуются также высокой битумизированностью и загрязненностью нефтепродуктами (в акватории портов).

Ракушечники с примесью ила имеют схожие с пелитовыми илами биогеохимические показатели. Однако по содержанию суммы хлороформного битумоида, липидов, белка, углеводов в составе органического вещества они находятся ближе к крупнозернистым донным осадкам, а не к пелитовым илам. Суммарное количество органических соединений в ракушечниках составляет в среднем 51,5; в крупнозернистых осадках — 54,9; в алевритовых илах — 50,6; в пелитовых илах — 35,2 %. На фоне всех осадков исключением являются алевритовые илы портовой акватории, в которых на долю этих соединений приходится 99,7%. По мнению некоторых авторов органическое вещество в донных осадках почти целиком представлено мало преобразованными органическими соединениями [12]. Процентное содержание сложных полифункциональных гуминовых соединений в донных осадках составляет лишь 0,3%. В пелитовых илах доля гуминовых веществ составляет 65,7, а в алевритовых илах — 49,7, в илистом песке — 52,7, в крупнозернистом песке — 14,6%, в ракушечниках — 48,9 %. В илистых осадках, особенно пелитовых, органическое вещество концентрируется в большей степени, чем в крупнозернистых.

Однако, при слабой преобразованности органического вещества, как указывает Е.А. Романкевич [13], в его составе содержится больше гуминовых кислот и меньше гуминов. Следует также учесть, что в анаэробных условиях гуминовые вещества могут служить источником энергии для сульфатного дыхания бактерий. Следовательно, илы, в том числе загрязненные, обладают потенциально реакционноспособным органическим веществом. По нашему мнению, в анаэробных условиях, илы, содержащие гуминовые вещества, могут быть активными деструкторами углеводов.

Таким образом, различные биогеохимические показатели отражают степень преобразованности органического вещества в донных осадках. Наиболее полному и глубокому преобразованию подвергается органическое вещество в окислительной обстановке крупнозернистых осадков Черноморского побережья АР Крыма. Здесь мало даже таких новообразованных соединений, как гуминовые вещества (6,8 %).

В тесной связи с гранулометрическим составом находится натуральная влажность, меняющаяся от 57,27 % в илах до 33,33 % в песках. Эта закономерность неоднократно отмечалась исследователями [1,6]. Содержание хлороформных битумоидов в песках (до 0,08 г/100 г) ниже, чем в илистых донных осадках (0,61 — 1,52 г/100 г)

В составе донных илов кроме высокодисперсных кальцитов, основное количество занимают глинистые минералы.

Таким образом, особую ценность для изучения поведения нефти в морских экосистемах представляет информация о взаимодействии нефти со слоистыми силикатами. Как не удивительно, в ряду глинистых минералов монтмориллонит обладает наименьшей степенью поглощения нефти [21], хотя его влагоемкость и способность сорбировать многие поллютанты значительно выше, чем у других глинистых минералов. Ранее нами показано [3], что способность слоистых дисперсных минералов поглощать углеводороды с поверхности воды, во многом, определяется размером кристаллитов глинистых минералов. Подобные результаты были получены Мейерсом и Квином. В их работе [21] показано, что каолинит и иллит сорбируют нефть в 4 — 8 раз интенсивнее монтмориллонита. Авторы считают, что преобладание частиц размером 0,005 — 0,5мм способствует накоплению углеводородов аллохтонной природы.

Исследования, выполненные в нашем институте [14] в 2008 — 2010 гг. показали, что при поглощении углеводородов находящихся на поверхности воды слоистыми силикатами важнейшую роль играет степень их дисперсности. Особенность поглощения неполярных углеводородов глинистыми минералами в присутствии воды определяется специфической структурой глинистых агрегатов [3].

Согласно физико-химической модели [6] глинистые агрегаты состоят из микроагрегатов, которые образуются вследствие наложения кристаллитов базальными гранями друг на друга. В результате такой самоорганизации в глинистых агрегатах образуется сложная система макро- и микропор доступных как для молекул воды, так и для углеводородов. Результаты исследований, приведенные в работе [3] показали, что каналы, по которым происходит поглощение воды глиной, практически не доступны для углеводородов. Это объясняется тем, что основное количество гидрофильных центров глинистых минералов находится на ребрах, углах, сколах и они представлены, в основном, силанольными и алюмоильными центрами. Поглощение углеводородов глинами осуществляется за счет диффузии неполярных углеводородов в микроагрегаты. Учитывая отсутствие возможности проникновения неполярных углеводородов в межслоевое пространство глинистых кристаллитов, о чем неоднократно упоминается в работе [15], лишь пористое пространство, образованное в результате наложения базальными гранями отдельных кристаллитов, можно считать доступным для углеводородов.

Предложенная нами модель поглощения неполярных углеводородов глинами в присутствии воды [3] легко объясняет повышенную сорбционную емкость каолинитов и гидрослюд к нефтепродуктам по сравнению с монтмориллонит содержащими глинами, хотя влагоемкость последних значительно выше. Исследования также показали, что присутствие воды в глинах увеличивает количество поглощенных неполярных углеводородов (таблица).

Таблица Влияние влажности глины на поглощение трансформаторного масла с поверхности воды [3]

Вид сорбента	Поглощение масла глинами с водомасляной пленки толщиной 500 мкм, мг/г	
	Сухой образец	Влажный образец
Бентонит	300±30	350±30
Каолинит Глуховецкий	930±40	940±40

В зависимости от природы органического вещества, находящегося в глине, существенно изменяется способность глин к поглощению неполярных углеводородов. Немаловажную роль в присоединении углеводородных соединений играет органическое вещество донных осадков. Как указывает Ф.А. Мейерс и Дж. Квинн [21], органическое вещество в донных осадках препятствует проникновению в него сырой нефти, так как скрепляет минеральные частицы, уменьшая эффективную поверхность адсорбции.

Становится очевидным, почему при минимальных количествах органического вещества, с увеличением зернистости донных осадков, уменьшается концентрация углеводородов аллохтонной природы. Это объясняет, почему крупнозернистые донные осадки содержат минимальное количество органического вещества.

Таким образом, становится понятным, что концентрация карбонизированного ненасыщенного битумоида, отражающего наличие аллохтонных углеводородов в черноморских донных осадках береговой зоны, связана с гранулометрическим составом донных осадков и зависит от наличия крупнопелитовой (0,005 — 0,01мм) и мелкоалевритовой (0,01 — 0,05 мм) фракции определенного минералогического и вещественного состава [13].

Самоочищение морской среды представляет собой сложный процесс, составляющий часть общеприродного процесса трансформации вещества и передачи энергии в океане. Самоочищение протекает при комплексном воздействии биологических, химических и физических факторов. В процессе самоочищения моря от нефти ведущая роль принадлежит биологическому фактору, и в первую очередь деятельности нефтеокисляющих бактерий. В естественных условиях нефть и нефтепродукты никогда не могут равномерно распределиться в море и образуют локальные скопления, которые могут привести к уменьшению содержания кислорода в морской воде и, тем самым, замедлить процессы

биodeградации нефти. Локальные скопления углеводородов нарушают количественное соотношение между биогенными элементами, в частности азота и фосфора. Нефть воздействует на все группы морских организмов, обитающих как в поверхностном водном слое, так и в толще воды, и донных осадках, что приводит к замедлению процессов естественного самоочищения и накоплению нефтепродуктов [10].

Нефтеокисляющая микрофлора донных осадков

Из донных осадков [11] было выделено 105 штаммов нефтеокисляющих микроорганизмов, относящихся к родам *Pseudomonas*, *Bacterium*, *Pseudobacterium*, *Bacillus*, *Vibrio*. Наибольшее число видов, также как и наиболее высокая численность нефтеокисляющих бактерий наблюдалось в акваториях портов, что подтверждает полученные ранее данные об этой группе микроорганизмов как об индикаторе нефтяного загрязнения. По данным [13] количество нефтеокисляющих микроорганизмов в донных осадках Севастопольской бухты находилось в пределах от 25 до 9500 кл/г (клеток в грамме) сырого грунта. Обильным бактериобентосом характеризовались осадки вершины бухт Карантинная, Камышовая, Казачья, Севастопольская, а также в районе бухт Учкеевки. Нефтеокисляющих бактерий было на 1 – 2 порядка больше (2500 – 9500 кл/г) в ракушечниках и песках б. Камышовая и акватории Учкеевки, чем в других донных осадках (25 – 950 кл/г). Благоприятный газовый режим крупнозернистых донных осадков, по мнению Миронова О.Г. [13] способствует развитию бактериобентоса трансформирующего органические соединения, в том числе нефтепродукты. Как правило, загрязнение в таких донных осадках отсутствует. Исключением являются илистые донные осадки, сочетающие, как ни один другой осадок, обильный бактериобентос со значительным загрязнением нефтяными углеводородами. Наиболее населенным микроорганизмами является окисленный поверхностный слой донных осадков, толщина которого около 1 см. С углублением в толщу осадков на 5 см. число микроорганизмов, использующих углеводороды, уменьшается в 10 – 100 раз [13].

Биологическое окисление нефти и нефтепродуктов — довольно сложный процесс, который зависит от различных факторов окружающей среды. Лимитирующими факторами являются: температура, наличие кислорода, биогенных элементов (в первую очередь азота и фосфора), а также нефтеокисляющих микроорганизмов и т. д.

Изучению влияния указанных выше факторов особенно на процессы деструкции нефти посвящено довольно большое число работ [4,5,7,8,10,11]. Однако в каждой из них отдельный фактор изучался без взаимосвязи с другими, что не всегда дает возможность оценивать их роль и значимость в общем процессе разрушения нефти.

Вопросы анаэробного окисления нефти вообще, и в водной среде в частности, изучены недостаточно, что в значительной степени обусловлено методическими трудностями. Сульфатредукторы в процессе жизнедеятельности могут использовать только продукты метаболизма углеводородокисляющих бактерий, а не углеводороды нефти [8]. Сопутствующей микрофлорой при анаэробном разложении нефти является группа денитфицирующих микроорганизмов. Наблюдения за деградацией нефти [16] показали, что не более 5 % насыщенных и ароматических углеводородов окисляются анаэробно.

Катастрофические разливы нефти и постоянное хроническое загрязнение нефтью морских акваторий приводят к нарушению равновесия в бентосных сообществах. Эти нарушения, естественно, сказываются и на организмах пелагиали, что влечет за собой изменение в морской биоте поражаемой акватории, а возможно и за ее границами.

Поскольку большинство углеводородокисляющих бактерий могут легко утилизировать нормальные парафины, то их количество в нефти может определять время разложения иных углеводородов — изопарафинов, циклопарафинов и даже ароматических веществ. Естественно, что среди нормальных парафинов в первую очередь окислению подвергаются парафины с небольшой молекулярной массой.

Попадающие в морскую среду загрязнения вступают в сложные взаимодействия с морской биотой. С одной стороны, загрязняющие вещества влияют на морские экосистемы, а с другой — экосистемы участвуют в трансформации этих веществ и спо-

собствуют их включению в общий поток вещества и энергии в океане. В зависимости от уровня загрязнения, его качественной характеристики и длительности воздействия естественно сложившиеся морские сообщества претерпевают те или иные изменения. При этом происходит подавление развития и гибель одних видов и, наоборот, расцвет других. Иногда перестройка продолжается спустя длительное время после прекращения действия вредного агента.

Разработка методов борьбы с нефтяным загрязнением должна производиться с учетом знаний о природе токсиканта и его взаимодействием, как с биотическими, так и с абиотическими факторами морской среды. Важная роль принадлежит изучению естественных механизмов самоочищения.

Выводы

Для решения проблемы по уменьшению углеводородного загрязнения морской акватории необходим комплексный подход с учетом всех природных механизмов и факторов, способствующих деструкции нефтяных углеводородов, использование методов, не вызывающих дополнительной нагрузки на окружающую среду.

Из анализа литературных данных следует, что разрушение нефтепродуктов в донных осадках происходит при участии микроорганизмов, активность жизнедеятельности которых зависит от условий внешней среды.

Степень углеводородного загрязнения донных осадков, во многом, определяется их гранулометрическим составом. Крупнодисперсные донные осадки, как правило, содержат незначительное количество органических веществ.

Нефтепродукты, в силу специфических взаимодействий с высокодисперсными минералами, концентрируются в иловых осадках. Механизм этого взаимодействия в настоящее время не установлен, что требует продолжения исследований в этом направлении.

Процессы анаэробного окисления нефтепродуктов изучены недостаточно и остаются нерешенными вопросы о природе разрушения углеводородов на глубине, недоступной для аэробных организмов.

1. Горлицкий Б.А., Лебедев С.Ю., Некоторые аспекты экологической безопасности портовых акваторий и пресноводных бассейнов Украины /Сб научных трудов ИГОС — 2007 — вып.14. — С150 — 155.
2. Горшкова Т.И., Натуральная влажность, карбонаты и органическое вещество осадков как индикаторы условий осадкообразования/Тр. Ин-та океанологии. — 1956 — Т.17. — С. 56 — 60.
3. Кадошников В.М., Задвернюк В.П., Злобенко Б.П., Спасова Л.В., Писанская И.Р., Природні дисперсні силікати — матеріал для руйнування плівок нафтопродуктів на поверхні води \ Т.2 VMіжнародна науково-практична конференція. Екологічна безпека: Проблеми і шляхи її вирішення. М. Алушта, А.Р. Крим, Україна, 7 — 11 вересня 2009 р, Т. 1, С.255 — 258.
4. Кирюхина Л.Н. Гуминовое вещество донных осадков// Экология моря. — 1992. — №41.
5. Кирюхина Л.Н., Губасарян Л.А, Гусева Е.В Преобразование органического вещества в поверхностном слое загрязненного нефтепродуктами донного осадка (экспериментальные данные) // Экология моря.— 2001. — Вып 56.
6. Кульчицкий Л.И., Усъяров О.Г., Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. — М.: Недра, 1981. — .178 с.
7. Миловидова Н.Ю., Кирюхина Л.Н., Распределение макрозообентоса в связи с гранулометрическим составом донных осадков в районе Карадага (Черное море) / Экология моря (Киев). — 1981. — Вып. 7 — С 34 — 39.
8. Миронов О.Г. Нефтеокисляющие организмы в море.-Киев: Наукова думка, 1973.
9. Миронов О.Г., Авдеева С.У.Развитие боценоза простейших на нефти в морской воде.— Биологические науки, 1978, №5 с 19 — 21.
10. Миронов О.Г., Авдеева С.У., Влияние нефтяного загрязнения и развитие некоторых черноморских инфузорий. — Биологические науки, 1973, №10 с 48 — 50.
11. Миронов О.Г., Кирюхина Л.Н., Алемов С.В., Санитано-биологические аспекты экологии Севастопольской бухты в XX веке. Севастополь 2003.
12. Миронов О.Г., Кирюхина Л.Н., Кучеренко М.И., Тархова Э.П., Самоочищение в прибрежной акватории Черного моря — Киев: Науковадумка, 1975 .
13. Миронов О.Г., Кирюхина Л.Н., Дивавин И.А., Санитарно-биологические исследования в Черном море / 1992 ИНБЮМ Севастополь.
14. Собонович Э.В., Задвернюк В.П, Кадошников В.М., Злобенко Б.П., Писанская И.Р., Федоренко Ю.Г. Природа взаимодействия бентониту з полярними и неполярними органічними речовинами\Мин. Журнал Т.30, №4 2008, с. 32 — 41
15. Тарасевич Ю.И., Адсорбция на глинах и минералах под ред. Акад Овчаренко ФД. — К.: Наукова думка, 1975. — 354 с.

16. Цыбань А.В., Федоров В.Д. Взаимодействие морских организмов с нефтяными углеводородами Гидрометеиздат, 1985.
17. Ward D.M. et al. Microbial degradation and chemical evaluation of oil from the AMOKO spill. — AMBIO 1980? vol. 9 N6, p. 227 — 283.
18. Connel D. W., Millier G. J. Petroleum hydrocarbons in aquatic ecosystems. — Critical Rev. Environ. Control, 1981, vol. 11, N 1, 2, p. 37 — 162.
19. GESAMP. Impact of Oil on the Marine Environment. IMCO/FAO/ WMO/WHO/IAEA/UN Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution (Working Group on Oil). — WHO, Geneva, 1977, Rep. N 6. — 250 p
20. Nelson-Smith A. Oil pollution and marine Ecology. — Oxford: Elec.Sci Books, 1972. — 260 p.
21. Meyers P.A., Quinn J.G., Association of hydrocarbons and minerals particles in saline solution / Nature. — 1973. — Vol. 244, № 5410ю — P. 87 — 94. p.

Шкапенко В.В., Кадошніков В.М., Горлицький Б.А., ПИСАНСЬКА І.Р. ТРАНСФОРМАЦІЯ ВУГЛЕВОДНІВ У ВОДІ І ДОННИХ ВІДКЛАДІВ

Дана робота є оглядом літературних даних по дослідженню процесів трансформації нафтових вуглеводнів на поверхні моря і в донних відкладах. Крім літературних даних, в статті використовуються експериментальні дані, отримані авторами

Shkapenko V.V., Kadoshnikov V.M., Gorlitskiy B.A., Pisanskaya I.R. TRANSFORMATION OF HYDROCARBONS IN WATER AND SEDIMENTS

This paper is a review of the published data of the researches on petroleum hydrocarbons transformation processes on the sea surface and in bottom sediments. In addition to the published information, this article presents experimental data obtained by the authors.

Задвернюк Г.П.

Інститут геохімії навколишнього середовища

ПОГЛИНАННЯ НАФТИ І НАФТОПРОДУКТІВ ГЛИНАМИ ЧЕРКАСЬКОГО РОДОВИЩА

У статті висвітлено питання поглинання нафти і дизельного палива глинами Черкаського родовища. Показано, що кількість поглинених вуглеводнів залежить від товщини їх плівки і природи сорбенту. Встановлено, що палигорськітові глини мають більшу сорбційну ємність по відношенню до нафти і нафтопродуктів, ніж бентонітові і гідрослюдисті. Визначено, що глини поглинають більшу кількість нафти, ніж дизельного палива.

Вступ

Нафта та нафтопродукти являються одними із найбільш поширених і небезпечних забруднювачів навколишнього середовища. За різними оцінками у води Світового океану щорічно потрапляє від 2 до 10 млн. тон нафти. Значному забрудненню нафтою і нафтопродуктами піддається і українська частина шельфу Чорного моря, в першу чергу, його північно-західний район [1].

Найбільш негативного впливу внаслідок забруднення акваторій зазнає флора і фауна прибережних вод, в яких нафта та нафтопродукти накопичуються в результаті приливів. Їх акумуляція приводить до зменшення розчиненого кисню і викликає смертність багатьох видів морських організмів. Найбільш чутливими до забруднення вод нафтою є птахи. Дизельне паливо може призводити до масової загибелі риби. Деякі нафтопродукти містять канцерогени, і їх накопичення у харчовому ланцюгу може бути небезпечним для людини. Особливо токсичними компонентами нафти та нафтопродуктів є нафталін, метилнафталін, фенатрен і триметилбензол [2]. Значна кількість нафталіну потрапляє в морську воду у складі дизельного палива та інших нафтопродуктів.

Дотепер існує кілька методів ліквідації розливів нафти і нафтопродуктів: механічний, фізико-хімічний і біологічний [3].

Механічний метод ліквідації розливів нафти і нафтопродуктів отримав найбільше поширення. Він є ефективним у перші години після розливу і у випадку значної товщини плівки.

Для ліквідації тонких плівок застосовують фізико-хімічний і біологічний методи. В основу цих методів покладені процеси руйнування плівок нафти і нафтопродуктів за допомогою диспергентів або нафтоокисляючих мікроорганізмів та поглинання вуглеводнів природними і синтетичними сорбентами.

Кожен із методів має свої переваги і недоліки. Більшість диспергентів є токсичними і їх застосування має ряд обмежень. Для поглинання нафти і нафтопродуктів застосовуються як природні сорбенти на рослинній і мінеральній основі (бавовна, торф, торф'яний мох, тирса, солома, глина, перліт та ін.), так і штучні матеріали на основі віскози, гідратцелюлози, синтетичних волокон, термопластичних матеріалів, пінополіуретану та ін. [4]. Для підвищення сорбційної ємності матеріалів по відношенню до вуглеводнів проводять гідрофобізацію їх поверхні [5, 6]. Для цього використовують парафін, силіконове масло, моноалкілові ефіри поліетиленгліколю, високомолекулярні сполуки та ін. [5]. Проте, гідрофобізація призводить до збільшення вартості сорбційних матеріалів. Тому, для очищення води від нафти і нафтопродуктів ефективними (з точки зору сорбційної здатності до вуглеводнів і вартості) є дисперсні сорбенти — глинисті мінерали [7, 8, 9]. Ще однією перевагою цих сорбентів є їх екологічність, оскільки вони (бентоніт, каолін, гідрослюдиста глина та ін.) є природними компонентами донних осадів. Застосування глин для природоохоронних цілей не викликає додаткового забруднення середовища, тоді як використання штучних сорбентів не завжди є доцільним. Відомо [10], що в анаеробних умовах на дні водоймищ мікроорганізми руйнують нафтопродукти до

розчинних малотоксичних речовин. Цьому процесу сприяють глинисті мінерали, які можуть знаходитися у донних осадах.

Метою роботи було дослідити поглинання нафти і нафтопродуктів (дизельного палива) глинами різного мінерального складу із поверхні води.

Матеріали та методика дослідження

Для очищення води від нафти і дизельного палива використано глини 1 — 5 горизонтів Дашуківської ділянки Черкаського родовища. Мінеральний склад продуктивної товщі глин Черкаського родовища наступний: перший горизонт являє собою полімінеральну глину, яка містить 40 % монтморилоніту, 20 % палигорськіту, 20 % гідрослюди, домішки кальциту та деяких акцесорних мінералів;

другий горизонт представлений, в основному, монтморилонітом (70 – 95%) та домішками високодисперсних кальциту та кварцу;

третьої горизонт утворений палигорськітом (85 – 97%) та домішками кальциту, кварцу, гідроксидів марганцю;

четвертий горизонт являє собою полімінеральну глину, утворену монтморилонітом і палигорськітом у співвідношенні 1:1 (загальна кількість — 80 – 85 %) та домішками кальциту, кварцу;

п'ятий горизонт представлений полімінеральною глиною, яка складається з гідрослюди (35 – 40 %), монтморилоніту (20 %), палигорськіту (20 %) та домішками кальциту і кварцу.

Хімічний склад використаних в дослідженнях глин Черкаського родовища наведено у таблиці 1.

Таблиця 1. Усереднений хімічний склад глин Дашуківського кар'єру (у мас. %) [11]

Компоненти	1 горизонт	2 горизонт	3 горизонт	4 горизонт	5 горизонт
SiO ₂	48,6	59,92	55,2	58,89	56,05
Al ₂ O ₃	13,73	14,78	11,74	11,05	13,30
TiO ₂	0,72	0,75	0,34	0,55	0,62
Fe ₂ O ₃	5,98	6,95	6,95	6,24	7,46
FeO	0,49	0,07	0,2	0,2	0,42
MnO	0,05	0,08	0,34	0,18	0,04
MgO	2,71	2,26	5,08	1,31	3,49
CaO	8,84	1,73	1,25	4,47	1,18
Na ₂ O	1,53	0,35	0,26	0,44	0,09
K ₂ O	1,16	0,23	1,12	1,14	3,21
SO ₃	0,23	0,15	0,1	0,15	0,24
P ₂ O ₅	0,07	0,05	0,055	0,06	0,06
В. п.п.	12,89	8,42	11,76	11,35	6,32
Сума	97	100	98,85	98,7	101,3
H ₂ O + адсорбція	8,3	10,67	9,97	10,17	8,83
Сорг.	0,55	0,08	0,08	0,1	0,2

Для експериментів застосовували сиру нафту Надвірнянського нафтопереробного заводу та дизельне паливо.

Для визначення поглинання нафти і дизельного палива глинами на поверхню морської води, відібраної з акваторії Чорного моря (солоність — 18 проміль), наносили шар нафти певної товщини, на який насипали 1 г сорбенту. Суміш залишали на 24 год. Експерименти показали, що цього часу достатньо для встановлення рівноваги. Після повного осадження сорбенту, його відділяли від рідини і висушували за температури 105 — 120 ° С.

Отриманий зразок подрібнювали до фракції менше 100 мкм і за допомогою метода Тюріна [12] визначали в ньому вміст поглиненої нафти.

Товщину плівки нафти на поверхні води визначали розрахунковим способом із виразу:

$$t = 4m / \rho \pi d^2,$$

де: t — товщина плівки, см; m — маса нафти, г; ρ — густина нафти, г/см³; d — діаметр посудини, см.

Результати та їх обговорення

Результати досліджень показали, що поглинання нафти глинами Черкаського родовища залежить від природи сорбенту і товщини плівки нафти. З рис. 1 видно, що в умовах проведення експерименту, зі збільшенням товщини плівки кількість поглиненої нафти зростає. Це можна пояснити тим, що зі збільшенням товщини плівки сорбент повільніше осідає на дно і тому, зростає час контакту між частинками глини і нафтою, а отже зростає кількість поглиненої нафти.

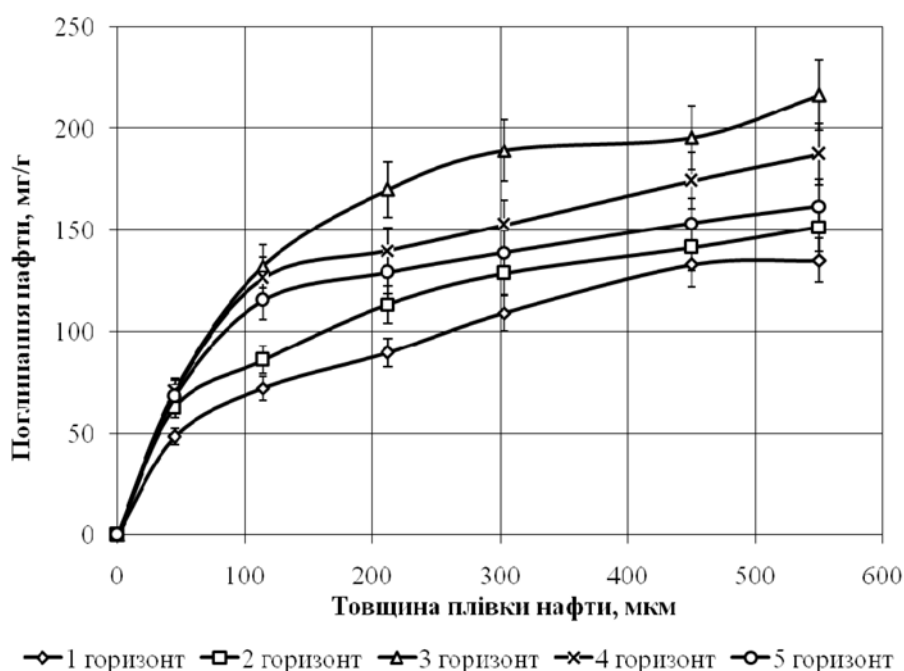


Рис. 1. Залежність поглинання нафти глинами Черкаського родовища від товщини плівки.

Згідно із отриманими даними, найбільшу кількість нафти поглинають глини третього та четвертого горизонтів Черкаського родовища, основною складовою яких є палигорськіт, а найменшу — полімінеральна глина першого горизонту. Так, за товщини плівки нафти 550 мкм, глина третього горизонту поглинає 217 мг нафти на один грам сорбенту, четвертого — 188 мг/г, п'ятого — 162 мг/г, другого — 152 мг/г і першого — 135 мг/г.

Підвищене поглинання нафти сорбентами, які містять палигорськіт обумовлено їх текстурою. Кристали палигорськіту мають яскраво виражену голкоподібну форму (рис. 2). Відповідно, коагуляційна структура цих глин має сітчасту текстуру з великою кількістю макро- та мікропор. Отримані результати узгоджуються з даними наведеними в роботі [14].

Автор встановив, що із глин Черкаського родовища найбільшу адсорбційну здатність по відношенню до парів вуглеводнів (н-гексану, н-гептану, циклогексану, бензолу) має палигорськіт і гідрослюда.

Поглинання глинами Черкаського родовища дизельного палива аналогічне до нафти. Найбільшу кількість дизельного палива поглинають глини третього та четвертого горизонтів, основною складовою яких є палигорськіт.

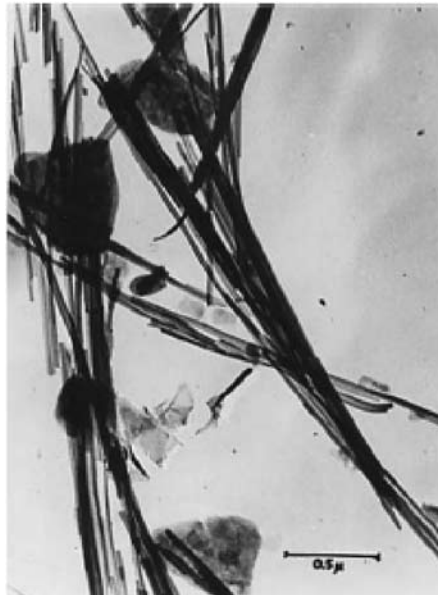


Рис. 2. Електронно-мікроскопічний знімок кристалів палигорськіту [13].

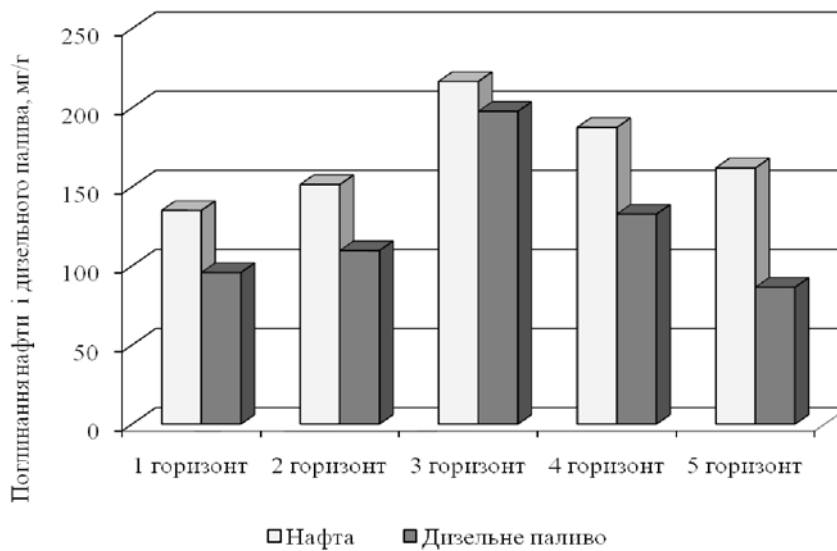


Рис. 3. Поглинання нафти та дизельного палива глинами Черкаського родовища за товщини плівки 550 мкм.

Як видно з рисунка 3, глини поглинають нафти дещо більше, ніж дизельного палива. Ймовірно, це пов'язано зі складом нафти і нафтопродуктів. Дизельне паливо є сумішшю парафінових (алканів), нафтових (циклоалканів) і ароматичних вуглеводнів (аренів), які виділяються з нафтової ропи шляхом дистиляції з додаванням (не більше 20 %) компонентів каталітичного крекінгу. До складу нафти, окрім перерахованих вище вуглеводнів входять смоли, асфальтени та інші компоненти. Смоли і асфальтени відносять до високомолекулярних неуглеводневих компонентів. Структурний каркас смол і асфальтенів складають високомолекулярні поліциклічні ароматичні структури, які сполучені між собою гетероатомними структурами, що містять сірку, кисень, азот. У складі нафти вони відіграють важливу роль, визначаючи, багато в чому, її фізичні властивості і хімічну активність. Малосмолисті нафти містять від 1 до 10 % смол і асфальтенів, а високосмолисті нафти — 17 — 40 % [15].

Смолисто-асфальтенові компоненти є гідрофобними і можуть сорбуватись на гідрофільних центрах глинистих мінералів.

Про сорбцію породами і ґрунтами речовин, що входять до складу нафти із водних розчинів немає єдиної думки. Переважно, відбувається сорбція полярних компонентів (нафтенів кислоти, смоли, асфальтени). Здатність вуглеводнів поглинатись породами знижується у такій послідовності: олефіни → ароматичні вуглеводні → циклопарафіни → парафіни [15].

На важливу роль асфальтенів вказують автори [16]. Досліджуючи сорбцію нафти вони встановили, що ґрунти з високим вмістом глини поглинають більше сирої нафти, ніж суму її фракцій (аліфатичних, ароматичних і полярних вуглеводнів). Це пов'язано із присутністю у сирій нафті асфальтенів, які мають сильнішу сорбційну здатність.

Висновки

1. Поглинання глинами нафти та дизельного палива залежить від товщини їх плівки на поверхні води, природи сорбенту і вуглеводнів. Зі збільшенням товщини плівки від 45 до 550 мкм кількість поглинутих вуглеводнів зростає.

2. Глини поглинають більшу кількість нафти, ніж дизельного палива. Це пов'язано із наявністю у нафті смол і асфальтенів, які є гідрофобними і можуть сорбуватись на гідрофільних центрах глинистих мінералів.

3. Серед глин Черкаського родовища найбільшу сорбційну здатність по відношенню до вуглеводнів (нафти і дизельного палива) мають палигорськітвмісні глини. Це можна пояснити тим, що кристали палигорськіту утворюють рихлу текстуру з великою кількістю мікро- і макропор.

1. Доценко С.А., Рясинцева Н.И., Савин Н.И., Саркисова С.А. Специфические черты гидрологического и гидрохимического режимов и уровня загрязнения прибрежной зоны моря в районе Одессы // Исследование шельфовой зоны Азово-Черноморского бассейна. Сб. науч. тр. МГИ НАН Украины. 1995. С. 31 – 34.
2. Герлах С.А. Загрязнение морей. Диагноз и терапия. — Л.: Гидрометеиздат, 1985. — 264 с.
3. Алехин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. Л.: Гидрометиздат, 1984. — 343 с.
4. Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2005. — №13. — С. 359 — 377.
5. Мальований М.С., Кріп І.М., Кириченко О.В. Очищення природних водойм від нафтопродуктів гідрофобізованими сорбентами // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. — 2008. — №6. — С. 33 — 34.
6. Тарасевич Ю.І., Бондаренко С.В., Назаренко О.В., Патюк Л.К., Забела К.О. Спосіб одержання гідрофобного адсорбенту для видалення нафтопродуктів із водних середовищ. Патент 4919467/SU. Бюл. № 2. 25.07.1994.
7. Мальований М.С., Кріп І.М., Кириченко О.В. Очищення води від нафтопродуктів природними та модифікованими глинистими сорбентами // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. — 2007. — №4. — С. 61 — 65.
8. Задвернюк Г.П., Кадошніков В.М., Злобенко Б.П., Писанська І.Р., Федоренко Ю.Г. Глини Черкаського родовища як сорбенти нафтопродуктів // 36. ст. IV Міжнар. наук.-практ. конф. «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення», Алушта, 8 – 12 вересня 2008 р. — Т.1. — С. 319 – 323.
9. Тарасова Г.И., Деревянкина Л.В., Деревянкин Н.С., Затула А.И. Очистка сточных вод от нефтепродуктов с помощью термолитной Веселовской глины // 36. ст. III Міжнар. наук.-практ. конф. «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення», Алушта, 10 – 14 вересня 2007 р. — Т.1. — С. 424 – 426.
10. Емельянов В.А., Митропольский А.Ю., Наседкин Е.И., Пасынков А.А., Степаняк Ю.Д., Шнюкова Е.Е. Геоэкология Черноморского шельфа Украины. — К.: Академперіодика, 2004. — 295 с.
11. Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н.Г., Островская А.Б., Довгий М.Г. Черкасское месторождение бентонитовых и палигорскитовых глин. — К.: Наукова думка, 1996. — 124 с.
12. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Справочник. — М.: Протектор, 2001 — 304 с.
13. Handbook of Clay Science. Edited by F.Bergaya, V.K.G. Theng and G.Lagaly. — Elsevier Ltd., 2006. — V.1. — 1224 p.
14. Белик Ф.А. Исследование адсорбции углеводородов глинистыми минералами: Автореферат дис. канд. хим. наук, К.: ИКХХВ АН УССР, 1969. — 31 с.
15. Гольдберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И., Казенков С.М., Ковалевский Ю.В. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. — М.: Наука, 2001. — 125 с.
16. Rosa S.M., Nudelman N.S. Multilayer sorption model for the interactions between crude oil and clay in Patagonian soils // Journal of Dispersion Science and Technology. — 2005. — V. 26, №1, P. 19 – 25.

Задвернюк Г.П. ПОГЛОЩЕНИЕ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ГЛИНАМИ ЧЕРКАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В статье освещены вопросы поглощения нефти и дизельного топлива глинами Черкасского месторождения. Показано, что количество поглощенных углеводородов зависит от толщины их пленки и природы сорбента. Установлено, что палигорскитовые глины имеют

большую сорбционную емкость по отношению к нефти и нефтепродуктам, чем бентонитовые и гидрослюдистые. Определено, что глины поглощают большее количество нефти, чем дизельного топлива.

Zadvernyuk H.P. ABSORPTION OF OIL AND PETROLEUM PRODUCTS BY CLAYS OF CHERKASSY DEPOSIT

The article deals with questions absorption of oil and diesel oil by clays of Cherkassy deposit. It is shown that amount of absorbed hydrocarbons depends on the thickness of the film and the nature of the sorbent. It is found that the palygorskite clays have the higher sorption capacity for oil and oil products than bentonite and hydromica. It is detected that the clays absorb more oil than diesel oil.

Смирнова С.М., Долин В.В.
Институт геохимии окружающей среды

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ Г. НИКОЛАЕВА

Изучены формы нахождения Zn, Ni, Cu, Mn, Fe в снежном покрове г. Николаева. Рассмотрены санитарно-гигиенические и эколого-геохимические показатели загрязнения. Концентрация элементов 1 и 2 классов опасности в 2-5 раз превышает фоновые значения. По суммарному показателю нагрузки территория города относится к низкому уровню загрязнения.

Введение

Николаевская агломерация расположена в юго-степной зоне Украины. В пределах города Николаева, где проживает более половины населения области, расположено значительное количество предприятий. Выбросы промышленных предприятий различного профиля, наличие мощной портовой инфраструктуры и судостроительного комплекса, а также интенсивное автомобильное движение в пределах городской черты существенно изменяют природный геохимический фон городской территории.

Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу формируются за счет передвижных и стационарных источников. Основной вклад в загрязнение атмосферы города вносит автотранспорт. Выбросы от передвижных источников составляют 70 – 90% от общего объема выбросов (рис. 1).

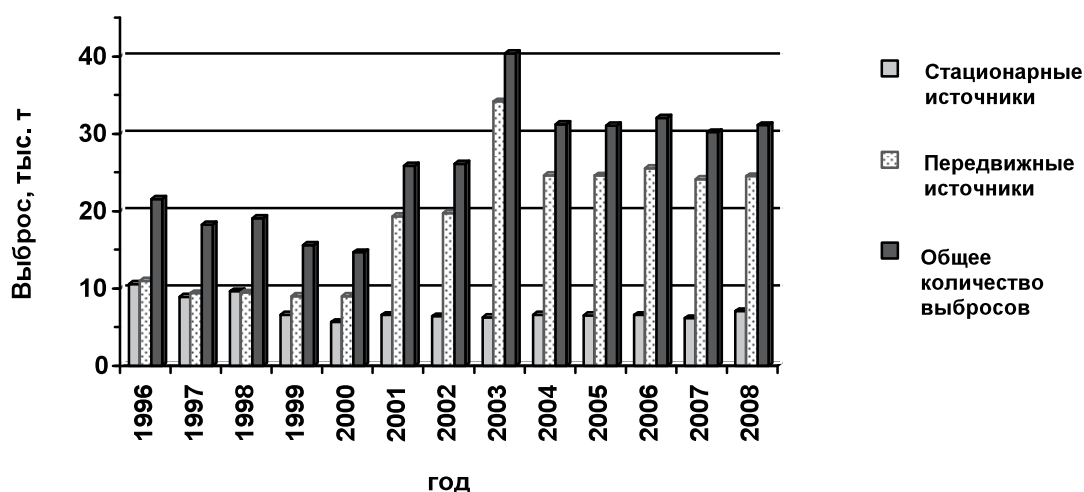


Рис. 1. Динамика выбросов загрязняющих веществ в атмосферу города (по данным Государственного управления экологии и природных ресурсов в Николаевской области)

Уровень загрязнения атмосферного воздуха наглядно характеризует расчетный показатель выбросов загрязнителей, нормированный на единицу площади (рис. 2). Данный показатель свидетельствует о возрастании техногенного воздействия на состояние воздушного бассейна.

Выбросы в атмосферу загрязняющих веществ различаются по агрегатному состоянию, фазовому и химическому составу, размеру частиц и др. признакам. Загрязняющие вещества выбрасываются в атмосферу в виде смеси пыли, дыма, тумана, пара и газообразных веществ.

По отношению к процессам переноса и накопления загрязняющих веществ атмосфера относится к преимущественно транспортирующей среде. Поэтому в мониторинге загрязнения атмосферного воздуха используются, так называемые, природные планшеты, к которым относится снежный покров в качестве депонирующей среды техногенных загрязнений [5,6]. Исследование снежного покрова на наличие и концентрацию в нём

загрязняющих веществ является важнейшей составной частью при проведении эколого-геохимического обследования территории. По результатам наблюдения [9], концентрация загрязняющих веществ в снегу оказывается на 2 – 3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе. Снежный покров, который, подобно почвенному покрову, обладает способностью активно накапливать химические элементы и их соединения, является хорошим индикатором для выявления процессов загрязнения территорий в течение зимнего периода [1].

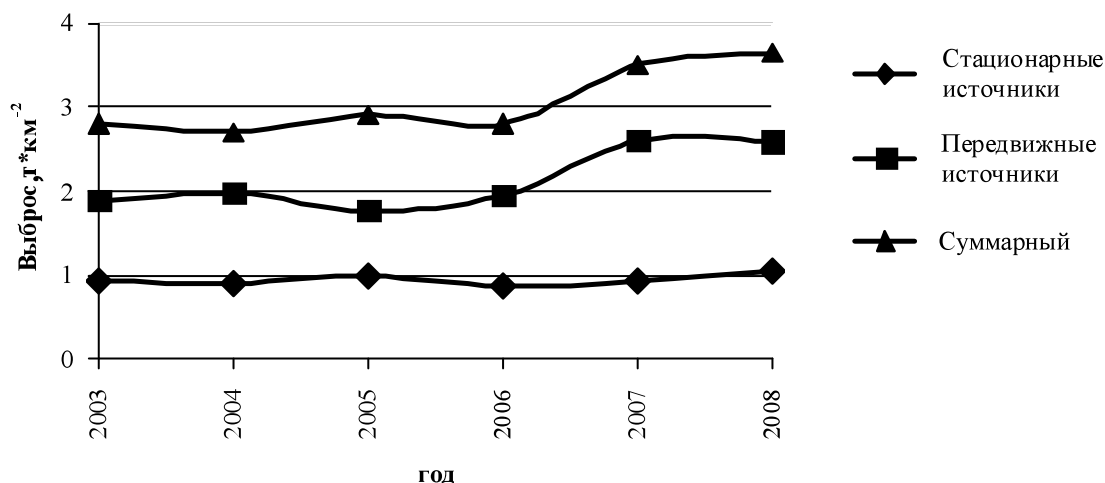


Рис. 2. Динамика выбросов загрязняющих веществ в атмосферу города в расчете на 1 кв. км (по данным Государственного управления экологии и природных ресурсов в Николаевской области).

Химический состав покровных отложений формируется под влиянием многих факторов: первоначального поступления веществ вместе с твердыми атмосферными осадками, поглощения аэрозолей и газов из атмосферы, потери веществ снежным покровом при испарении, взаимодействия снежного покрова с почвенно-растительным комплексом, адвекции атмосферного воздуха, воздействия микроорганизмов, животных и хозяйственной деятельности человека [5].

Химический состав фильтра талого снега формируется в результате поступления с осадками различных химических элементов, поглощения снежным покровом газов, водорастворимых аэрозолей и взаимодействия со снежным покровом твердых частиц, оседающих из атмосферы. При этом, если количество выпадающего со снегом твердого осадка характеризует запыленность территории, то фильтрат талого снега отражает степень загрязнения воздушного бассейна растворимыми формами элементов [12]. Это определяет важность и необходимость проведения эколого-геохимической оценки загрязнения снежного покрова как естественного накопителя химических элементов за зимний период.

С гигиенической позиций загрязнение снежного покрова отражает уровень отрицательного влияния загрязненного приземного слоя атмосферы при непосредственном контакте с организмом человека. Длительное возрастающее негативное воздействие выбросов тяжелых металлов в атмосферный бассейн в составе аэрозольных примесей, пылевых частиц могут привести к существенным изменениям показателей здоровья населения и повышению риска экологической опасности [3].

Методы исследований

Пробоотбор. Обследование снежного покрова проводилось в третьей декаде декабря 2009 года в начале периода снеготаяния. По метеорологическим данным стабильный снежный покров установился 14.12.09. В этот период среднесуточная температура была определена в интервале (-3...-8) °С. Пробоотбор проводился 21.12.09 по нерегулярной сети отбора по стандартной методике [7, 8] при температуре (0...+1) °С; снежный покров сохранялся целостным, таяние снега только начиналось. Было отобрано 48 образцов снежного покрова из всех функциональных зон города: промышленной, транспортной, жилой, рекреационной (зеленой). Пространственное размещение точек пробоотбора обеспечивало выявление источников загрязнения и ареалов их воздействия, а также

особенности перемещения загрязняющих веществ. Для отбора «фоновой» пробы был выбран участок, расположенный на расстоянии 35,5 км от городской черты. Репрезентативность выборки данного участка обусловлена соответствием содержания тяжелых металлов в почвенном образце с аналитическими данными обследования почв биосферного заповедника «Аскания-Нова» [10].

В течение зимы активная уборка снега с городских территорий не производилась (за исключением транспортных магистралей). В связи с этим естественный, неизменный снежный покров сохранился практически повсеместно. В дворовых пространствах, скверах, парках мощность снежных наносов составляла порядка 25 – 30 см. Проезжие части магистралей и основных проездов свободны от снега; газоны, примыкающие к проезжей части, имели небольшую плотную обледеневшую корку мощностью 5 – 15 см.

Керны снега отбирались с площади 25×25 см на всю толщу снежного покрова без тонкого (2 – 3 см) приземного слоя, чтобы исключить попадание в пробу частиц почвы. Выделенный снеговой блок переносили совком в подготовленный полиэтиленовый пакет, плотно закрывали для транспортировки в лабораторию. На пакете обозначали маркировку места отбора пробы. Высота снежного покрова измерялись при отборе с помощью линейки (в среднем, около 20 см), масса — весовым прибором ПВм-3/6 с диапазоном рабочих температур от -10 до + 40 ° С [13].

Методика исследования снежного покрова (отбор проб, определение химического состава веществ) достаточно хорошо разработана [4]. Снежный покров относится к депонирующим средам, при его исследовании проводится двухфазовый анализ — определяется концентрация микроэлементов в твёрдой и жидкой составляющей снега, что позволяет дать оценку их содержания в водорастворимой твердофазной пылевой формах [11]. Представительная проба по всей толще снежного покрова показывает распределение загрязнений в период от образования устойчивого снежного покрова до момента отбора пробы [9].

В лаборатории пробы снега растапливали (без искусственного подогрева). Растаявший снег фильтровали через бумажный фильтр «синяя» лента. По результатам взвешивания высушенного при температуре 95 ± 5 ° С фильтра определяли массу твёрдого осадка и вычисляли концентрацию взвеси в отобранном объеме снега. Отфильтрованную воду (250 мл) подкисляли 1 мл 1 М азотной кислоты, упаривали на плитке в фарфоровых чашках до объёма 25 мл, добавляли 25 мл дистиллированной воды. Отфильтрованные осадки (твёрдая составляющая) озоляли в муфельной печи при постепенном подъёме температуры до 450 ± 50 ° С. Зола экстрагировали концентрированной азотной кислотой. В полученных растворах определяли содержание Zn, Ni, Fe, Mn, Cu методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии на ААС – 115М1.

Эколого-геохимические критерии оценки состояния атмосферного воздуха. Ориентировочная оценка загрязнения воздушного бассейна проводилась по результатам исследования снежного покрова. Геохимическими исследованиями установлены количественные связи между содержанием металлов в атмосферном воздухе и выпадением их на территории городов, что фиксируется в виде аномалий в снежном покрове.

Согласно методическим рекомендациям [7, 8] оценка опасности загрязнения снежного покрова металлами проводилась с использованием ряда геохимических и санитарно-гигиенических показателей: пылевой нагрузки (Pn), общей нагрузки загрязнения (Робщ), коэффициента относительного увеличения общей нагрузки элемента (Кр), суммарного показателя нагрузки (Zp), коэффициента опасности (Ко), коэффициента концентрации Кс, суммарного показателя загрязнения снежного покрова (Zс), интегрального показателя опасности ($\sum K_0(1+2)$).

Количественная характеристика газопылевых природных и техногенных выбросов, осаждаемых на снежном покрове, определяется с помощью показателя пылевой нагрузки загрязнения на единицу площади за определенный срок:

где: P_0 — масса пыли в пробе, кг; S — площадь шурфа, км²; t — время от начала снегопада до отбора пробы, сут.

$$Pn = P_0 / (S * t), \quad (1)$$

Общая нагрузка загрязнения по *i*-тому микроэлементу определяется как произведение концентрации *i*-того элемента на пылевую нагрузку:

$$P_{\text{общ}} = C_i * P_n, \quad (2)$$

Фоновая нагрузка по *i*-тому микроэлементу определяется как произведение фоновой концентрации *i*-того элемента на пылевую фоновую нагрузку:

$$P_{\phi} = C_{\phi} * P_{n\phi}, \quad (3)$$

$P_{\text{общ}}$ для условно растворенных форм тяжелых металлов в снегу рассчитывали исходя из общего содержания металла в объеме талого снега, собранного с единицы площади:

$$P_{\text{общ}} = \frac{C \times V}{S \times t}, \quad (4)$$

где C — концентрация металла в фильтрате талой воды, $\text{мг} \times \text{дм}^{-3}$, V — объем растаившего снега дм^3 , собранного с площади S , м^2 , t — время экспозиции снежного покрова, начиная с начала снегопада, сут. K_3 рассчитывается по уравнению (4).

При расчете нагрузки загрязнения определяется коэффициент относительного увеличения общей нагрузки элемента как отношение общей нагрузки загрязнения к фоновой:

$$Kp = P_{\text{общ}} / P_{\phi} \quad (5)$$

Суммарный показатель нагрузки (Zp) представляет собой сумму превышений коэффициентов относительного увеличения общей нагрузки элементов и рассчитывается по формуле [7]:

$$Zp = \sum_{i=1}^n Kp - (n - 1), \quad (6)$$

где n — число учитываемых элементов.

Коэффициент опасности исследуемых веществ (K_0) определяется отношением фактического уровня содержания контролируемых веществ в покровных отложениях (C) к предельно допустимой концентрации (ПДК):

Коэффициент концентрации химического элемента Kc , рассчитывается по отношению реального (аномального) содержания загрязнителя в природном объекте (C) к его фоновому уровню (C_{ϕ}) в аналогичном объекте:

$$Kc = C / C_{\phi} \quad (7)$$

Суммарный показатель загрязнения равен сумме коэффициентов концентраций химических элементов, содержание которых превышает фоновые значения, и выражен следующей формулой:

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_{c(i)} - (n - 1), \quad (8)$$

где n — число учитываемых аномальных элементов.

Оценка опасности загрязнения снега тяжелыми металлами по соответствующим показателям, отражающим дифференциацию загрязнения воздушного бассейна города Николаева, проводилась по оценочным шкалам (табл. 1).

Таблица 1. Уровни загрязнения почв и снежного покрова [7]

Уровень	Суммарный показатель загрязнения почв (Z_c)	Суммарный показатель загрязнения снежного покрова (Z_c)	Выпадение пыли (P_n), $\text{кг} \times \text{км}^{-2} \times \text{сут.}^{-1}$	Суммарный показатель нагрузки (Zp)
Низкий	8 – 16	32 – 64	< 1000	100 – 250
Средний	16 – 32	64 – 128	1000 – 5000	250 – 450
Высокий	32 – 128	128 – 256	5000 – 10000	450 – 850
Очень высокий	> 128	> 256	> 10000	> 850

Таблица 2 Фоновые концентрации тяжелых металлов в снежном покрове

Элемент	Фоновый участок		Класс опасности [16]
	Фильтрат талой воды мг × дм ⁻³	Пылевая фракция снега мг × кг ⁻¹	
Zn	0,0077	24,03	1
Ni	—	3,8	2
Cu	0,021	7,81	2
Mn	0,035	19,43	3
Fe	0,0095	29,9	3

Результаты и обсуждение

Среди тяжелых металлов наиболее экологически значимыми загрязнителями для николаевской городской агломерации являются Zn, Cu, Ni, Fe, Mn. Выбор этих элементов обусловлен как фактором их влияния на организм человека [2, 3], так и результатами проведенных авторами в 2009 г. исследований по загрязнению почвенного покрова города.

Тяжелые металлы в пылевой фракции (взвеси талой воды).

С экологической точки зрения наибольший интерес представляет анализ содержания загрязняющих веществ в твердой фазе снега, в которой, как правило, содержится большая часть тяжелых металлов техногенного происхождения, выбрасываемых в слаборастворимой форме [17].

Содержание тяжелых металлов в составе пылевых частиц на территории города значительно превышает их концентрации в фоновой пробе. Так, среднее превышение содержания (К_С) соединений Zn составляет 5,3 раза, Ni — 4,7, Cu — 2,4 (табл. 3). По средним значениям коэффициента концентрации тяжелых металлов в твердофазных выпадениях снежного покрова в пределах города выделена техногенная ассоциация: Zn (5,3), Ni (4,7), Cu (2,4). Величина интегрального показателя опасности загрязнения пыли элементами 1 и 2 класса опасности достигает 30. Суммарный показатель загрязнения варьирует в пределах 3,5 — 145,5 при среднем значении 18,1, что соответствует низкому уровню загрязнения (см. табл. 1). Аномальные превышения К_р элементов 1 и 2 класса опасности над «фоновыми» значениями характерны для транспортной зоны, где коэффициент относительного увеличения общей нагрузки достигает для Zn 104, Ni — 86,8 Cu — 31,8, что относится к низкому уровню загрязнения (см. табл. 1). По средним значениям К_р можно построить ряд:

Таблица 3. Загрязнение пылевой фракции снежного покрова г. Николаева

Металлы	Содержание, мг×кг ⁻¹	К _С	К _р	P _{общ} кг×км ⁻² ×сут ⁻¹
Zn	$\frac{43,3 - 1083}{128}$	$\frac{1,8 - 45,1}{5,3}$	$\frac{5,1 - 104,3}{22,4}$	$\frac{0,08 - 1,66}{0,36}$
Ni	$\frac{3,0 - 113}{17,9}$	$\frac{0,8 - 29,9}{4,7}$	$\frac{2,3 - 86,8}{21,2}$	$\frac{0,006 - 0,22}{0,05}$
Cu	$\frac{4,3 - 142}{18,8}$	$\frac{0,6 - 18,2}{2,4}$	$\frac{2,3 - 31,8}{10,1}$	$\frac{0,01 - 0,17}{0,05}$
Mn	$\frac{18,4 - 514}{84,4}$	$\frac{0,9 - 26,4}{4,3}$	$\frac{3,8 - 41,7}{18,8}$	$\frac{0,05 - 0,53}{0,24}$
Fe	$\frac{31,6 - 864}{128,7}$	$\frac{1,1 - 28,9}{4,3}$	$\frac{0,1 - 2,3}{0,7}$	$\frac{0,06 - 1,08}{0,35}$

Zn (22,4) > Ni (21,2) > Mn (18,8) > Cu (10,1) > Fe (0,7). Показатель общей нагрузки за-грязнения P_{общ} в пределах города варьирует в широких пределах, по средним значениям убывает в ряду: Zn, Fe > Mn > Ni, Cu.

Принцип зонального деления городской среды широко используется при исследовании техногенной нагрузки на урболандшафты [11, 15]. Сравнительный анализ средних показателей содержания тяжелых металлов в пылевой фазе снежного покрова с «фоновыми» значениями позволяет описать зональные техногенные аномалии г. Николаева (в скобках указано значение K_C):

Таблица 4. Зональные показатели загрязнения пылевой фракции снежного покрова г. Николаева

Элемент	Ед. изм.	Зона города			
		Промышленная 11 точек	Транспортная 13 точек	Жилая 14 точек	Зеленая 10 точек
Zn	$мг \times кг^{-1}$	$\frac{43,3 - 1083}{215}$	$\frac{67,5 - 498,9}{156,6}$	$\frac{47,3 - 118}{72,1}$	$\frac{56,7 - 98,4}{72,3}$
Ni	$мг \times кг^{-1}$	$\frac{7,5 - 113}{28,2}$	$\frac{8,6 - 54,5}{26,3}$	$\frac{3,0 - 14,8}{7,7}$	$\frac{4,1 - 17,3}{9,8}$
Cu	$мг \times кг^{-1}$	$\frac{7,9 - 142}{30,6}$	$\frac{9,3 - 73,3}{21,8}$	$\frac{7,1 - 18,1}{11,7}$	$\frac{4,3 - 16,7}{11,9}$
Mn	$мг \times кг^{-1}$	$\frac{45,7 - 514}{131}$	$\frac{43,7 - 252,7}{91,8}$	$\frac{29,8 - 92,3}{58,3}$	$\frac{18,4 - 90,1}{60,5}$
Fe	$мг \times кг^{-1}$	$\frac{52,8 - 864}{203}$	$\frac{56,7 - 667,2}{165,1}$	$\frac{31,6 - 104}{74,8}$	$\frac{40,6 - 106}{75,6}$
Z_C		$\frac{4,89 - 145}{29,8}$	$\frac{6,42 - 75,8}{22,5}$	$\frac{2,41 - 13,1}{8,04}$	$\frac{4,02 - 13,2}{8,76}$
Z_p		$\frac{59,8 - 132}{88,9}$	$\frac{36,2 - 245}{113}$	$\frac{12,5 - 79,2}{33,7}$	$\frac{20,8 - 80,1}{42,6}$
P_n	$\frac{кг}{км^2 \times сут}$	$\frac{409 - 9360}{3615}$	$\frac{738 - 7617}{4318}$	$\frac{1080 - 3863}{2429}$	$\frac{1918 - 3947}{2857}$

- промышленная зона Zn (8,9), Ni (7,4), Fe (6,8), Mn (6,7), Cu (3,9);
- транспортная зона Zn (6,5), Ni (6,9), Fe (5,5), Mn (4,7), Cu (2,8);
- жилая зона Zn (3,0), Mn (3,0), Fe (2,5), Ni (2,0), Cu (1,5);
- рекреационная зона Zn (3,0), Mn (3,1), Ni (2,6), Fe (2,5), Cu (1,5).

Приоритетным загрязнителем во всех зонах является цинк, что обусловлено развитием гальванического производства на многих промышленных предприятиях города.

По величине суммарного показателя загрязнения ($4,89 < Z_C < 145$) промышленную зону следует отнести к низкому уровню загрязнения с усредненным показателем 29,8. Локальное загрязнение до высокого уровня обнаружено в зоне влияния морского торгового порта (г. 42). По усредненным значениям Z_C транспортная, жилая, зеленая зоны характеризуются низким уровнем загрязнения.

Средний по городу суммарный показатель нагрузки ($Z_p=69,7$) соответствует низкому уровню загрязнения. Существенный прессинг техногенного воздействия испытывают территории, прилегающие к крупным магистралям, где значения Z_p достигают 245. Однако такое повышение нагрузки локальное, все зоны города по этому показателю преимущественно относятся к низкому уровню загрязнения (табл. 4). В порядке убывания средние значения суммарного показателя нагрузки с учетом зональной дифференциации территории города располагаются в ряду: транспортная (113), промышленная (88,9), зеленая (42,6), жилая (33,7).

Максимальный показатель выпадения пыли ($P_n =$ свыше $9 \text{ т} \times \text{км}^{-2} \times \text{сут.}$, что соответствует высокому уровню загрязнения) зафиксирован вблизи промышленного предприятия ГП НПКГ «Заря-Машпроект». Среднезональная плотность выпадения пыли убывает в ряду ($\text{т} \times \text{км}^{-2} \times \text{сут.}$): транспортная (4,3), промышленная (3,6), зеленая (2,9), жилая (2,4).

Повышенные значения Z_p и P_n в рекреационной (зеленой) зоне по сравнению с жилой, вероятно, связаны с интенсивностью автомобильного движения по периметру зеленых зон (скверы, парки и т.п.), расположенных вблизи интенсивных транспортных путей.

Значения показателей Z_p и P_n в рекреационной (зеленой) зоне и жилой зоне характеризуются сходным порядком значений и составляют $Z_p=42,6; 33,7$, $P_n=2857; 2429$ кг × км⁻² × сут⁻¹ соответственно. Жилые районы характеризуются низким уровнем обустройства территории (часто не асфальтированные улицы с низкой пропускной способностью автомашин и относительно невысоким уровнем движения транспорта) и значительным количеством фруктовых насаждений. По показателю Z_p жилая и зеленая зоны относятся к низкому, P_n – среднему уровню загрязнения.

Содержание условно растворенных форм тяжелых металлов в снежном покрове.

Растворимые формы тяжелых металлов значительно более опасны, чем твердофазные выпадения, поскольку практически мгновенно включаются в обменные процессы живых организмов.

Таблица 5. Загрязнение фильтрата снежного покрова г. Николаева тяжелыми металлами

Металлы	Содержание, мг×дм ⁻³	K_C	Кр	$P_{общ}$ кг×км ⁻² ×сут ⁻¹
Zn	<u>0,01-0,1</u> 0,03	<u>0,1-1,35</u> 0,37	<u>0,884-11,4</u> 3,5	<u>0,043-0,56</u> 0,169
Cu	<u>0,02-0,06</u> 0,03	<u>0,76-2,76</u> 1,56	<u>0,628-2,82</u> 1,41	<u>0,084-0,378</u> 0,189
Mn	<u>0,03-0,15</u> 0,09	<u>0,89-4,39</u> 2,46	<u>0,735-3,64</u> 2,21	<u>0,165-0,816</u> 0,498
Fe	<u>0,01-0,13</u> 0,03	<u>0,1-1,32</u> 0,30	<u>0,863-11,0</u> 2,69	<u>0,053-0,671</u> 0,164

По средним значениям K_C наибольшую опасность представляет загрязнение снега условно растворимыми формами Mn (2,46) и Cu (1,56). Значения суммарного показателя нагрузки находятся в пределах 1,5 – 22,8, что соответствует низкому уровню загрязнения (табл. 5).

Содержание тяжелых металлов в фильтрате талого снега в пределах города изменяется незначительно. Содержание условно растворенных форм цинка в промышленной зоне 3 – 4 раза превышает его концентрацию в других зонах. Наиболее высокие концентрации железа характерны для транспортной зоны, условно растворенных форм марганца – для жилой и рекреационной зон (табл. 6). Суммарный показатель загрязнения составляет 2,5 – 3,4 с тенденцией к увеличению в жилой и зеленой зонах (за счет увеличения содержания условно растворенных форм марганца). Суммарный показатель нагрузки в промышленной и транспортной зонах (8,25 – 8,75) почти в два раза выше, чем в жилой и зеленой (4,58 – 5,51). По интегральным показателям загрязнения снежного покрова условно растворенными формами тяжелых металлов территория города относится к низкому уровню загрязнения.

Таблица 6. Зональные показатели загрязнения фильтрата талого снега тяжелыми металлами

Элемент	Ед. изм.	Зона города			
		Промышленная 11 точек	Транспортная 13 точек	Жилая 14 точек	Зеленая 10 точек
Zn	мг×дм ⁻³	<u>0,016 – 0,071</u> 0,044	<u>0,008 – 0,104</u> 0,029	<u>0,014 – 0,044</u> 0,027	<u>0,009 – 0,017</u> 0,013
Cu	мг×дм ⁻³	<u>0,024 – 0,049</u> 0,033	<u>0,018 – 0,042</u> 0,03	<u>0,021 – 0,047</u> 0,031	<u>0,016 – 0,058</u> 0,039
Mn	мг×дм ⁻³	<u>0,061 – 0,118</u> 0,082	<u>0,051 – 0,083</u> 0,075	<u>0,053 – 0,149</u> 0,096	<u>0,031 – 0,154</u> 0,092

Элемент	Ед. изм.	Зона города			
		Промышленная 11 точек	Транспортная 13 точек	Жилая 14 точек	Зеленая 10 точек
Fe	мг×дм ⁻³	$\frac{0,015 - 0,028}{0,02}$	$\frac{0,021 - 0,125}{0,043}$	$\frac{0,01 - 0,034}{0,021}$	$\frac{0,016 - 0,042}{0,028}$
Z _c		$\frac{1,89 - 4,01}{2,9}$	$\frac{1,65 - 3,68}{2,63}$	$\frac{<1 - 5,39}{3,4}$	$\frac{1,56 - 5,45}{3,24}$
Z _p		$\frac{4,11 - 16,66}{8,75}$	$\frac{2,96 - 22,8}{8,25}$	$\frac{1,58 - 8,19}{4,58}$	$\frac{2,63 - 7,79}{5,51}$

Доля условно растворенных форм тяжелых металлов составляет около 30 % (в среднем, 11,3 %) суммарной нагрузки загрязнения снежного покрова и возрастает в ряду: транспортная (8,0 %), промышленная (9,0 %), зеленая (10,0 %), жилая (17,1 %) зоны (табл. 7). Весьма высокое количество тяжелых металлов, выпадающих в условно растворимой форме, определяет повышенную опасность проживания в жилых районах.

Таблица 7. Относительное распределение суммарной нагрузки загрязнения снежного покрова тяжелыми металлами в пылевой и условно растворенной формах в разных зонах.

Показатель нагрузки	Промышленная 11 точек	Транспортная 13 точек	Жилая 14 точек	Зеленая 10 точек	г. Николаев 47 точек
Z _p (пыль)	$\frac{59,8 - 132}{88,9}$	$\frac{36,2 - 245}{113}$	$\frac{12,5 - 79,2}{33,7}$	$\frac{20,8 - 80,1}{42,6}$	$\frac{12,5 - 245}{69,7}$
Z _p (фильтрат)	$\frac{4,11 - 16,66}{8,75}$	$\frac{2,96 - 22,8}{8,25}$	$\frac{1,58 - 8,19}{4,58}$	$\frac{2,63 - 7,79}{5,51}$	$\frac{1,58 - 22,8}{6,80}$
Z _p (фильтрат), %	$\frac{4,11 - 13,6}{9,01}$	$\frac{3,26 - 23,9}{8,0}$	$\frac{4,54 - 16,54}{10,0}$	$\frac{6,78 - 29,1}{17,1}$	$\frac{3,26 - 29,1}{11,3}$

Цинк. Биологическая роль цинка объясняется участием в синтезе разных анаболических гормонов в организме, включая инсулин, тестостерон и гормон роста. Суточная потребность организма в цинке составляет 10 – 15 мг. Избыточное поступление в организм цинковых соединений способствует дестабилизации многих функциональных процессов в организме [18].

Цинковые загрязнения выступают приоритетными загрязнителями в пределах городской агломерации. Распределение металла в жидкой и твердой фазе снежного покрова имеет четко выраженную дифференциацию по зонам городской среды с максимальными показателями в промышленной зоне. В среднем по городу диапазон концентраций цинка в пылевой фракции снежного покрова составляет 43,3 – 1083 мг × кг⁻¹ при среднем значении 128 мг × кг⁻¹ (табл. 4), загрязнение фильтрата талого снега — 0,01–0,1 мг × дм⁻³ при среднем значении 0,03 мг × дм⁻³ (табл. 5). Усредненные значения и K_c для цинковых загрязнений составляют: в твердофазных выпадениях 5,3 (табл. 3), в условно растворенных формах — 0,37 (табл. 5). Высокие уровни варьирования загрязнителя связаны с широким использованием процессов цинкования металлических изделий на многих промышленных предприятиях города.

Никель. Биологическая роль никеля в качестве микроэлемента для живых организмов очень высока. Известно, что никель принимает участие в ферментативных реакциях у животных и растений [18]. ПДК соединений никеля в воздухе составляет от 0,0002 до 0,001 мг×м⁻³ (для различных соединений) [2].

В городской черте соединения никеля содержатся преимущественно в пылевой фракции снежного покрова. Превышение над фоновыми показателями составляет 4,7 раз. Высокие содержания микроэлемента характерны для промышленной и транспортной зон с максимальными концентрациями 28,2 и 26,3 мг×кг⁻¹ соответственно (табл. 5).

В пределах жилой и зеленой зоны средние значения составляют 7,7 и 9,8 мг × кг⁻¹ соответственно.

Медь — один из важнейших микроэлементов. Физиологическая активность меди связана с включением ее в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов. Она участвует в процессе фотосинтеза и усвоении растениями азота, способствует синтезу сахара, белков, крахмала, витаминов [18].

Медь — металл сравнительно малоактивный. В сухом воздухе и кислороде при нормальных условиях медь не окисляется. В атмосфере, содержащей СО₂, пары Н₂О и др., медь покрывается патиной — зеленоватой пленкой основного карбоната, который ядовит [6]. Промышленное применение — производство электрических проводов. Из меди изготавливают теплообменники, трубопроводы. Более 30 % меди используется в сплавах.

Значительная часть медных загрязнений снега представлена условно растворенной формой. Концентрация металла в пылевых выпадениях изменяется в весьма широких пределах: от 4,3 — в жилой и рекреационной зонах до 142 мг×кг⁻¹ — в индустриальных районах (табл. 4). Общая нагрузка загрязнителя по средним значениям составляет: в пылевой фракции 0,05, в фильтрате — 0,189 кг×км⁻² × сут⁻¹.

Марганец. Наличие марганца в воздухе обусловлено производственными выбросами. Присутствие марганца в атмосфере сверх нормы (среднесуточная ПКД марганца в атмосфере — воздухе населённых мест — составляет 0,01 мг×дм⁻³) вредно влияет на организм человека, что выражается в прогрессирующем разрушении центральной нервной системы [18].

Содержание Mn в пылевой фракции снега уменьшается в ряду: промышленная (131 мг×кг⁻¹), транспортная (91,8), зеленая (60,5), жилая (58,3) (табл. 5). Наибольшее содержание условно растворенных форм марганца в снежном покрове отмечается в жилой и зеленой зоне и составляет 0,149 и 0,154 мг×дм⁻³ при средних значениях 0,096 и 0,092 мг×дм⁻³ соответственно (табл. 6). В целом содержание марганца в городской среде по показателю КС для пылевой фракции превышает фоновые значения в среднем в 4 раза, для фильтрата в 2,5 раза.

Железо. Нормирование данного металла на высоких допустимых уровнях в компонентах окружающей среды связано с высоким биологическим потенциалом использования. Ионы железа Fe²⁺ выполняют транспортные функции кислорода в составе молекулы гемоглобина [17].

Около 98 % выпадений соединений железа обусловлено твердофазными водонерастворимыми соединениями. Его содержание в пылевой фракции снежного покрова изменяется в широком диапазоне концентраций 31,6–864 мг × кг⁻¹ при среднем значении 129 мг × кг⁻¹ (табл. 3). Для условно растворимых соединений железа характерно доминирование в транспортной зоне города с максимальным показателем 0,125 мг×дм⁻³ (табл. 6). Коэффициент относительного увеличения общей нагрузки железа в ряду исследуемых элементов наименьший: в диапазоне 0,1 — 2,3 при среднем значении 0,7 (табл. 3).

Выводы

Кумулятивный эффект аэротехногенного поступления металлов в снежном покрове выражен контрастно в зональной дифференциации городских площадей. Содержание тяжелых металлов в снежном покрове на территории города значительно превышает фоновые значения. По средним значениям коэффициента концентрации тяжелых металлов в твердофазных включениях снежного покрова в пределах города сформировалась техногенная ассоциация: Zn (5,3), Ni (4,7), Cu (2,4).

Показатель общей нагрузки загрязнения снежного покрова уменьшается в ряду: Ni (10,1), Fe, Zn (6,8), Mn (4,7), Cu (1,0). Коэффициент относительного увеличения общей нагрузки значительно возрастает в транспортной зоне с максимальными показателями: Zn (186, 6), Ni (174,2), Cu (64,5). По суммарному показателю нагрузки ($Z_p < 1000$) территории города следует отнести к низкому уровню загрязнения.

Существенная часть загрязнения поступает в атмосферу г. Николаева в условно растворенной форме и содержится в фильтрате талого снега (8 — 17%) с тенденцией к увеличению доли водорастворимых форм тяжелых металлов в жилой и зеленой (до 30 %) зонах.

Такое распределение загрязнения представляет опасность ингаляционного поступления биологически доступных форм тяжелых металлов в организм жителей города.

1. Meshcheryakov P.V., Prokopovich E.V., Korkina I.N. Transformation of ecological conditions of soil and humus substance formation in the urban environment // Russian Journal of Ecology. — 2005. — V.36. — pp. 8 – 15.
2. Безуглая Э.Ю. Мониторинг состояния загрязнения атмосферы в городах. — Л.: Гидрометеоздат, 1986. — 200 с.
3. Безуглая Э.Ю. Чем дышит промышленный город / Э.Ю. Безуглая, Г.Л. Расторгуева, И. В. Смирнов. — Л., 1991. — 255 с.
4. Саэт Ю.И., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. М.: Наука, 1990. 335 с.
5. Бояркина А.П. Аэрозоли в природных планшетах Сибири / А.П. Бояркина, В. В. Бойковский, Н.В. Васильева и др. — Томск, 1993. — 157 с.
6. Атмосфера: справочник / [под. Ред. Ю.С. Седунова]. — Л., 1991. — 510 с.
7. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. 5174 – 90.М.: ИМГРЭ, 1990. — 9 с.
8. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории городов химическими элементами / Сост. Б.А. Ревич, Ю.Е. Саэт, Р.С. Смирнова, Е.П. Сорокина — М. : ИМГРЭ, 1982. — 112 с.
9. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеоздат, 1985. — 180 с.
10. Жовинский Э.Я., Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины / Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева — К.: Наукова думка, 2002. — 213 с.
11. Андросова Н.К. Геолого-экологические исследования и картографирование (Геоэкологическое картирование): Учебное пособие. — М.: Изд-во РУДН, 2000. — 98 с.
12. Ажаев Г. С. Оценка экологического состояния г. Павлодара по данным геохимического изучения жидких и пылевых атмосферных выпадений : диссертация... кандидата геолого-минералогических наук : 25.00.36. — Павлодар, 2007. — 111 с.
13. Дікарев О.О., Ішук О.О., Долін В.В. та ін. Третій у сніговому покриві зони впливу сховища радіоактивних відходів // Збірник наукових праць ІГНА НАН та МНС України. — Київ, 2007. Вип. 14. — С. 87 – 93.
14. Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. — М., 1990. от 14 августа 1995 г. № 12-04-11/454.
15. Строкина, Н.О. Эколого-геохимические особенности городской среды // Наука. Творчество: материалы молодежной научной конференции Самарского муниципального университета. — Самара, 2005. — 220 с.
16. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: справочник / М.Т. Дмитриев, Н.И. Казнина, И.О. Пинигина. — М. : Химия, 1989. — 368 с.
17. Коркина С.В., Акименко Я.В., Рущкий В.М. и др. Исследование выбросов подвижного состава железнодорожного транспорта по интенсивности загрязнения снежного покрова // Вестник СамГУ — Естественнонаучная серия. — Самара, 2003. Спец. Вип. 2 — С. 127 – 134.
18. Химия биогенных элементов: Учеб. Пособие / В.Г. Хухрянский, А.Я. Цыганенко, Н.В. Павленко. — 2-е изд., перераб. и доп. — К.: Выща шк., 1990. — 207 с.
19. ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством». М.: Издательство стандартов, 1985. — 12 с.

Смирнова С.М., Долін В.В. ВАЖКІ МЕТАЛИ В СНІГОВОМУ ПОКРИВІ М. МИКОЛАЄВА

Вивчено форми знаходження Zn, Ni, Cu, Mn, Fe у сніговому покриві м. Миколаєва. Розглянуто санітарно-гігієнічні та еколого-геохімічні показники забруднення. Концентрація елементів 1 та 2 класів небезпеки у 2-5 разів перевищує фонові показники. За сумарним показником навантаження територія міста відноситься до низького рівня забруднення.

Smirnova S.M., Dolin V.V. HEAVY METALS IN SNOW COVER OF MYKOLAYIV CITY

The species of Zn, Ni, Cu, Mn, Fe in snow cover of Mykolayiv city have been studied. Sanitary-hygienic and ecological-geochemical factors of contamination are discussed. The concentration of elements of 1 and 2 order of danger is between 2 and 5 times higher than background values. According to calculated integral factor of loading city area is refer to low contamination level.

Мусич О.Г.¹, Дульнєв П.Г.², Лисиченко Г.В.¹, Тищенко Ю.Є.¹, Гамалій Т.М.³

¹Інститут геохімії навколишнього середовища

²Інститут біоорганічної та нафтохімії НАН України

³Інститут землевпорядкування та інформаційних технологій при НАУ

НОВІ ТЕХНОЛОГІЇ ДЛЯ ЛІСОВІДНОВЛЕННЯ ТА ЛІСОРозВЕДЕННЯ

Українська модель екологічної політики держави пролягає через відродження земель, забруднених радіонуклідами, що постраждали внаслідок Чорнобильської катастрофи. В статті розглядаються нові технологічні прийоми по використанню біостимуляторів з іншими біогенними елементами, засоби захисту від фітозахворювань, біопрепарати азотофіксуючих та фосфатомобілізуючих мікроорганізмів, які лягли в основу нової технології одержання якісного конкурентноздатного посадкового матеріалу лісових культур. Практична реалізація цієї політики здійснюється шляхом розв'язку і запровадження сучасних заходів із лісової рекультивації.

Вступ

Інтенсивний розвиток промисловості та транспорту і пов'язаний з цим процес урбанізації посилив антропогенний тиск на довкілля, зокрема на ліси. Несприятливі фактори (техногенне забруднення, рекреація, пожежі) спричиняють трансформацію лісових екосистем, деградацію лісових угідь та погіршення їх захисних функцій. Економічно і екологічно обґрунтованим заходом із зменшення негативного впливу порушених техногенних земель на довкілля стає лісова рекультивація.

Лісові ресурси України порівняно незначні. Сьогодні Україна займає передостаннє місце в Європі по залісненню. При оптимальній лісистості в 19%, фактична лісистість території України становить менше 15,6%. Для досягнення оптимальної лісистості слід збільшити площу лісів щонайменше на 2,0 – 2,5 млн. га [1,2]. В зв'язку з цим, основним завданням є забезпечення розширеного відтворення лісів, створення нових лісонасаджень.

Головні фактори впливу на стан лісових екосистем України за походженням умовно можна поділити на дві групи: антропогенний вплив на ліси та несприятливі природні фактори.

Проведені в різних природних зонах України комплексні дослідження стану лісових екосистем за різних типів аеротегногенного забруднення засвідчили, що, незважаючи на значне зменшення викидів, суттєвого покращання стану досліджуваних лісів не спостерігається. У районах джерел промислового забруднення утворилися техногенні геохімічні провінції з вираженим пошкодженням або негативною зміною рослинності, забрудненням ґрунтів і вод.

Серед факторів, що негативно впливають на ліси, суттєве місце займає рекреаційне використання. Під впливом рекреаційного навантаження в лісах зеленої зони відбуваються значні зміни фізико-механічних та агрохімічних властивостей ґрунтів: збільшуються значення твердості, щільності та зменшуються загальна пористість верхнього шару ґрунтів, зменшується повна вологоємність, польова вологість, продуктивна волога, а також частка продуктивної вологи від її загальних запасів. Так само зменшуються загальні та продуктивні запаси вологи, вміст у ґрунтах гумусу та легкогідролізованого азоту, рівень кислотності.

Найактуальніша проблема використання лісів нині в Україні це — врегулювання антропогенного навантаження на ліси зеленої зони навколо населених пунктів і промислових підприємств, які були створені як буферні та рекреаційні середовища, та зазнають дії всього комплексу несприятливих антропогенних факторів.

Проблема рекультивації земель, забруднених радіонуклідами, порушених промисловістю гірничо-видобувного комплексу, транспортом в даний час найменш вирішена. Спеціалісти вважають, що Україні можна повернути понад 100 тис. га таких земель, які доцільно засадити лісом або технічними культурами. Лісові насадження найкраще очищують ґрунти від забруднень, сприяють запобіганню міграції радіонуклідів в ґрунті як із пилом, так і з ґрунтовими водами, а також є додатковим джерелом кисню [3].

Вирішення цих задач потребує розробки і впровадження ефективних екологічно чистих технологій для інтенсивного вирощування високоякісного посадкового матеріалу лісових деревних культур. Однією з головних умов для одержання якісних сіянців і саджанців є розробка засобів, що сприяють формуванню у них могутньої кореневої системи, яка забезпечить високу приживлюваність і поліпшення мінерального живлення рослин, їх життєстійкість. Провідні з промислового виробництва деревини країни вирішують цю проблему шляхом оптимізації мінерального живлення молодих рослин, використання комплексних добрив, природних та синтетичних регуляторів росту рослин (РРР) з цитокініноюю та ауксиноюю активністю, застосування найновіших засобів захисту рослин, препаратів азотфіксуючих та фосфатмобілізуючих мікроорганізмів, тощо [4].

Результати та їх обговорення

В процесі багатьох наукових досліджень, проведених в ІГНС НАН та МНС України разом із фахівцями ІБОНХ НАН України показана позитивна дія амонійної форми азотних добрив на розвиток кореневої системи. Проведені дослідження на протязі 25 років по підсиленню процесів коренеутворення і росту лісових культур свідчать про високу ефективність вуглеамонійних солей (ВАС) як при автономному їх використанні, так і в комплексі з природними РРР. Відзначено, що при застосуванні природних РРР нового покоління, на ранніх фазах розвитку рослин (сіянці) з подальшим використанням ВАС для підживлення, ріст кореневої системи і надземної частини рослин був значно інтенсивнішим, ніж у контролі, де використовували аміачну селітру та інші традиційні азотні добрива. Неабияку роль при цьому відіграє той факт, що при розкладі ВАС, крім аміаку, утворюється вуглекислий газ, який поліпшує вуглецеве живлення як самих рослин, так і ґрунтових, в тому числі, аграрно корисних мікроорганізмів ризосфери. Крім того, амонійно-карбонатні сполуки при розкладі поліпшують фосфорне живлення рослин.

Нами розроблені, апробовані та застосовуються на землях Полісся та в лісорозсадниках Хотівського, Процівського та Київівського лісництв Київської області технологічні прийоми по використанню комплексу біостимуляторів з цитокініноюю чи фуксиноюю активністю з іншими біогенними елементами (комплексні добрива — макро + мікроеlementи), засоби захисту від фітозахворювань і бур'янів, біопрепарати азотфіксуючих та фосфатмобілізуючих мікроорганізмів, тощо, які лягли в основу нової технології одержання якісного конкурентоздатного посадкового матеріалу лісових культур [5].

Нова технологія враховує найбільш суттєві сторони розвитку лісових культур від насіння до дорослої рослини:

- підвищення схожості насіння;
- використання репелентів;
- протруювач проти інфекційної хвороби Шютте;
- стимуляція вегетативного росту;
- використання плівкоутворювача для захисту кореневої системи від зсушення.

Основним завданням штучного лісорозведення та лісовідновлення в Українському Поліссі є створення високопродуктивних біологічно стійких насаджень. Створення нових технологій у цій галузі спрямоване на поліпшення життєздатності посадкового матеріалу, зменшення витрат праці, підвищення рівня радіаційної безпеки.

Існуючі технології заліснення земель передбачають використання заздалегідь підготовлених саджанців, що підвищує витрати за рахунок затрат праці та транспорту. Крім того, низький агрофон ґрунтів, на яких проводяться роботи по залісенню, призводить до зменшення успішно приживлених саджанців, наслідком чого стають їх перевитрати. Значні резерви у цьому аспекті знаходяться в сфері використання нових перспективних біотехнологій, спрямованих на стимуляцію процесів утворення корневих систем.

Вивчення режимів укорінення дає можливість виявити нові технологічні параметри стимуляції процесів коренеутворення навіть в екологічно несприятливих умовах. У сучасних біотехнологіях використовуються різні підходи, а саме ті, котрі сприяють утворенню кореневої системи (фізіологічно активні речовини) та враховують абіотичні фактори — температурний режим, вологість, мінеральне живлення, широкого застосування

Перші захисно-декоративні лісостани у Київській області, створені за розробленою технологією, досягли 10-річного віку і, як показали дослідження, відзначаються біологічною стійкістю, високою екологічною ефективністю і продуктивністю (рис.1 та рис.2).



Рис. 1. Дослідні зразки однорічних сіянців сосни звичайної з лісорозсадника УНДІ лісового господарства і агломерації (с.м.т.Лютіж), 2005 рік

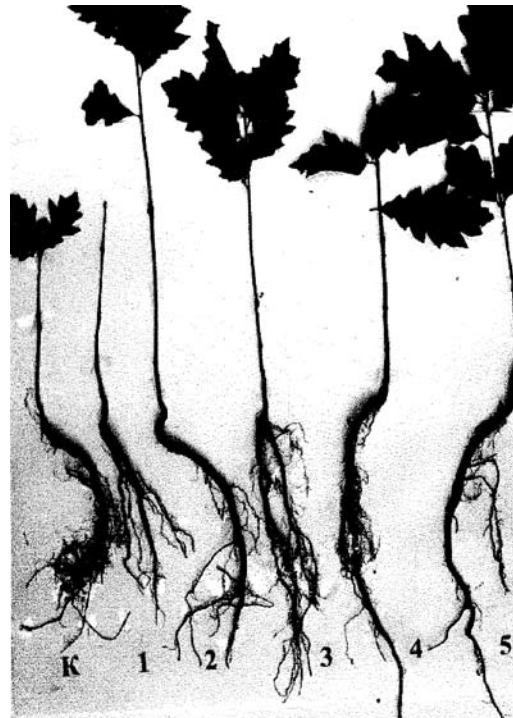


Рис. 2. Дослідні зразки однорічних сіянців дуба червоного з лісорозсадника Хотівського лісництва, 2005 рік.
К і 1 контрольні. Кореневе живлення: 2-аміачна селітра, 3-карбамід, 4-вуглеамонійні солі, 5- вуглеамонійні солі з біостимулятором

Дія РРР полягає в створенні необхідного балансу між фітогормонами стимуляторного типу (ауксини, гібереліни, цитокиніни) та гормонами інгібіторного типу (етиленом та абсцизовою кислотою) і залежить від чинників довкілля: якості ґрунтів, забезпеченості рослин мінеральними та органічними речовинами, мікроелементами [6,7].

Як свідчать результати багаторічних науково-дослідних робіт і виробничих випробувань біостимуляторів на сільськогосподарських і деревних культурах, ці препарати забезпечують інтенсифікацію росту і розвитку рослин, підвищення на 15 – 20% їх продуктивності, життєстійкості. Агрохімікати і препарати на їх основі у комплексі з РРР проявляють позитивний синергізм дії, посилити який можливо за рахунок додаткового використання необхідних для кожної конкретної культури мікроелементів і засобів захисту від фітозахворювань [8,9].

Таким чином, робота проведена ІГНС НАН та МНС України разом із фахівцями інших установ являє собою оригінальний напрямок, що не має аналогів, базується на використанні вітчизняних екологічно безпечних, енерго- і ресурсозберігаючих біостимуляторів та агрохімікатів, які добре зарекомендували себе в сільськогосподарському виробництві.

Висновки

Результати роботи мають значну перспективу для реалізації в лісорозведенні в умовах радіаційно забруднених територій. Багаторічні польові дослідження довели, що

- передпосівна обробка насіння сосни звичайної, дуба червоного і черешкового, берези бородавчастої та липи дрібнолистої біостимулятором певної концентрації

ції підвищує на 8 – 50% схожість та енергію проростання насіння, значно прискорює формування у сіянця добре розвинутої кореневої системи;

- найкращими протруювачами для насіння деревних лісових порід визнано препарати бенлат і вітавакс у дозі 5 г на 1 кг насіння;
- при використанні комплексних препаратів (плівкоутворювач + біостимулятор + засіб захисту + мікроелементи) для передпосівної обробки насіння деревних культур найефективнішим серед плівкоутворювачів була натрієва сіль карбоксиметилцелюлози;
- експериментально визначені регламенти застосування комплексних препаратів забезпечили одержання якісного конкурентноздатного посадкового матеріалу, що перевищує контроль за показниками висоти і маси надземної частини — на 20 – 50% (для сосни), 35 – 50% (дуб червоний), 18 – 28% (дуб черешковий), 25 – 50% (береза бородавчаста і липа дрібнолиста); за товщиною кореневої шийки — на 10 – 35%, за масою кореневої системи — на 20 – 80%;
- особливого значення набувають результати, одержані з інтенсифікації розвитку кореневої системи і, зокрема, активізації наростання бічних корінців; дослідні рослини за цим показником перевищують контроль на 80 – 180%, а могутня коренева система сіянця є основою для поліпшення його мінерального живлення і приживлюваності при подальшому пересаджуванні на постійне місце вирощування.

1. Тихомиров Ф.А., Щеглов А.И., Сидоров В.П. // Лес и лесное хозяйство в условиях радиоактивного загрязнения. — "Лесное хозяйство", 1994, № 2, с. 26 – 29.
2. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2001 році. Мінекології та природних ресурсів України. Київ, 2003, ст. 90–101.
3. Смирнов Н.А. Выращивание посадочного материала хвойных пород с применением прогрессивных технологий. // Лесоведение и лесоводство. №12, 1998, с.152 – 170.
4. Клименко Л.П. Техноэкология, Одеса, Таврія, 2000, 542 с.
5. Мусич О.Г., Дульнев П.Г. та ін. Нові технології вирощування лісових культур для реабілітації забруднених територій. //Зб.наук.праць ІГНС, в.10,2004, с.120-130.
6. Рекомендації з ведення лісового господарства в умовах радіоактивного забруднення. // Краснов В.П., Орлов О.О., Ландін В.П. та ін., Київ, 2008, 82 с.
7. Рекомендації по застосуванню технологічних прийомів та матеріалів для обробки насіння з метою створення високопродуктивної біологічно стійких насаджень лісових культур. // Мусич О.Г., Дульнев П.Г., Лисиченко Г.В. та ін., Київ, 2001, 32 с.
8. Мусич О.Г., Дульнев П.Г. та ін. Агрохімікати як ефективний засіб лісовідновлення на територіях, забруднених радіонуклідами. //Зб.наук.праць ІГНС, в.13, 2006, с.84 – 88.
9. Мусич О.Г., Лисиченко Г.В. та ін. До питання про заліснення териконів. //Зб.наук.праць ІГНС, в.15, 2007, с.103-108.

Мусич Е.Г., Дульнев П.Г., Лисиченко Г.В., Тищенко Ю.Е., Гамалий Т.М. НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЛЕСОВОССТАНОВЛЕНИЯ И ЛЕСОРАЗВЕДЕНИЯ

Украинская модель экологической политики государства лежит через возрождение земель, загрязненных радионуклидами, которые пострадали вследствие Чернобыльской катастрофы. В статье рассматриваются новые технологические приемы по использованию биостимуляторов с другими биогенными элементами, средства защиты от фитозаболеваний, биопрепараты азотфиксирующих и фосфатмобилизующих микроорганизмов, которые легли в основу новой технологии получения качественного конкурентноспособного посадочного материала лесных культур. Практическая реализация этой политики осуществляется путем развития и внедрения современных методов по лесной рекультивации.

Musich H.G., Dulnev P.G., L'isichenko G.V., Tischenko U.E., Gamaliy T.M. NEW TECHNOLOGY FOR RECONSTRUCTION AND CULTIVATION OF FOREST

The Ukrainian model of ecological policy of the state lies through the revival of earths, muddy radionuklidami which suffered because of the Chernobyl'skoy catastrophe. New technological receptions are inculcated on the use of biostimulyatorov with other biogenic elements, facilities of protecting from fitozabolevaniy, biologics of nitrogen-fixings and fosfatmobilizuyuschikh microorganisms which lyagli in basis of new technology of receipt of high-quality konkurentnosposobnogo planting-stock of forest cultures. Practical realization of this policy is carried out by development of modern methods on forest rekul'tivacii.

Тютюнник С.Ю., Ребенков С.О., Бобков В.М., Долін В.В.
Інститут геохімії навколишнього середовища

ОРГАНІЧНІ ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ АЛЮМІНІЮ У ҐРУНТАХ ЛІСОВИХ ЕКОСИСТЕМ

Наведено результати досліджень розподілу органічних форм алюмінію у ґрунтах грабового та дубового лісу. Показано, що інтенсивність процесів гуміфікації та опідзолювання в лісових ґрунтах обумовлює відмінності розподілу фульватів і гуматів алюмінію по вертикальному профілю.

Вступ

У число ґрунтових сполук алюмінію входять оксиди та гідроксиди, мінерали, солі, які містять Al, прості та комплексні сполуки алюмінію з природними органічними речовинами та алюмосилікати.

Алюміній у ґрунтах представлений сполуками з різною розчинністю. Для ґрунтів гумідних зон (підзолисті, дерново-підзолисті, болотні, червоноземні) характерна присутність іонообмінних форм алюмінію, зазвичай, у кількості від десятих часток до 3 – 10 мг-екв на 100 г ґрунту.

Переважає частина алюмінію у більшості ґрунтів представлена силікатами, які є найбільш стійкими сполуками. У крупнодисперсних гранулометричних фракціях ґрунту алюміній представлений різними орто- та полісилікатами, передусім, мусковітом, епідотом, мікрокліном, ортоклазом. Основна частина алюмінію у ґрунтах міститься у складі тонкодисперсних фракцій, переважно шарових силікатів — глинистих мінералів. Це, в основному, мінерали групи гідролідів — $K_x(Al, Mg, Fe)_{2-3}[Si_{4-x}Al_xO_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$, каолініту — $Al_4(OH)_8 \cdot [Si_4O_{10}]$ та монтморилоніту — $Al_2(OH)_2 \cdot [Si_4O_{10}]$ [3]. Також до силікатів, що зустрічаються у ґрунтах, відносяться безводні силікати алюмінію — силіманіт та дистен. Їхній склад виражають загальною формулою Al_2SiO_5 . Ці мінерали більш характерні для метаморфічних порід.

Різноманітність форм сполук алюмінію у ґрунтах визначає складність визначення всіх тих індивідуальних речовин, які присутні в конкретному ґрунті та містять алюміній. Значно зручніше та ефективніше проводити визначення окремих груп сполук, розуміючи під групою сукупність речовин, які входять до складу ґрунту та мають одну або декілька схожих властивостей. У ґрунтознавстві застосовують визначення групового складу гумусу, групового складу фосфатів, сполук заліза та ін.

Аналіз групового складу дозволяє виявити зональні та генетичні властивості ґрунтів і їх горизонтів більш чітко, ніж вивчення індивідуальних речовин. Це пояснюється тим, що схожі за властивостями речовини беруть участь в одних і тих же хімічних процесах, а їх склад та кількість відображають специфіку ґрунтоутворення.

Найважливішу роль у ґрунтово-хімічних процесах, а також при формуванні родючості ґрунтів відіграють сполуки алюмінію, які знаходяться в ґрунтовому розчині. Концентрація та форми таких сполук значною мірою визначається показником кислотності ґрунтової вологи [4,5].

Особливості поведінки алюмінію у ґрунті

Міграційна здатність елементів I групи практично не залежить від значень рН ґрунту. Лужноземельні хімічні елементи більш чутливі до рН (а також Eh) ґрунту. Їхні гідроксиди за певних умов можуть переходити у тверду фазу. Вплив рН та Eh ґрунту на формування та міграцію алюмінію дуже сильний, а для елементів IV – VIII груп лужно-кислотні та окислювально-відновлювальні параметри ґрунту виступають головними чинниками хімічних перетворень.

Гідроксид алюмінію проявляє типові амфотерні властивості. У достатньо кислому середовищі він розчиняється з утворенням солі, яка містить катіон алюмінію Al^{3+} :



У лужному середовищі утворюються алюмінати. При реакції гідроксиду алюмінію з надлишком луку утворюються гідроксоалюмінати:



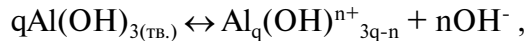
У звичайному для ґрунтів Українського Полісся інтервалі рН (4,5 – 7,0) у розчині присутні різні форми алюмінію: Al^{3+} (або $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$), AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Їх співвідношення залежить від величини рН.

Різні автори вказують на існування, в залежності від рН та іонної сили розчину, таких іонів, як $\text{Al}_2(\text{OH})_{24}^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_{33}^{3+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_{63}^{3+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{153}^{3+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_{42}^{2+}$, $\text{Al}_4(\text{OH})_{102}^{2+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_{8+}$. Вплив цих іонів на кількісні закономірності ґрунтово-хімічних реакцій досі вивчено недостатньо [3 – 5].

При підвищенні рН зростає здатність алюмінію до полімеризації [8].

Формування полімерних частинок пов'язано з тим, що сполуки трьохвалентного алюмінію типу AlCl_3 електронодифіцитні; в таких молекулах на зовнішньому енергетичному рівні алюмінію знаходиться тільки 6 електронів. Тому такі сполуки легко утворюють димери і навіть полімери, в яких атом алюмінію відіграє роль акцептора електронної пари.

Реакція розчинності гідроксиду алюмінію в загальному вигляді може бути представлена рівнянням:



де q виражає ступінь полімеризації відповідних іонів, а n – їх заряд. Відповідну константу реакції K можна записати у вигляді

$$K = \frac{[\text{Al}_q(\text{OH})_{3q-n}^{n+}][\text{OH}^-]^n}{[\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{тв.})}]}$$

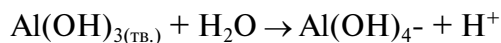
де квадратні дужки означають активності компонентів.

У дещо спрощеній формі зв'язок між концентрацією мономерних форм Al та величиною рН в даному випадку можна записати таким чином:

$$p\text{Al} - n\text{pH} = pK - n\text{p}K_{\text{в}} - p\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_{3q-n}^{n+}} ,$$

де $K_{\text{в}}$ – іонний добуток води; γ – коефіцієнт активності іонів алюмінію.

Для реакцій утворення гідроксоалюмінатів



та ж залежність записується у вигляді

$$p\text{Al} - \text{pH} = pK' - p\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} ,$$

де K' – константа реакції утворення гідроксоалюмінатів.

Концентрація алюмінію у ґрунтовому розчині обумовлена розчинністю його сполук, які знаходяться у твердій фазі. Найбільшу розчинність має свіжоосаджений гідроксид алюмінію – $\text{Al}(\text{OH})_3$.

При розчиненні будь яких алюмінійвмісних мінералів (гіббситу, беміту тощо) іони алюмінію, які переходять в розчин, утворюють осад $\text{Al}(\text{OH})_3$. У цьому разі концентрація алюмінію в розчині буде відповідати розчинності свіжоосадженого $\text{Al}(\text{OH})_3$. Оскільки у водному середовищі завжди містяться гідроксильні іони, а значення рН у ґрунтових розчинах нижче 4 зустрічається рідко, то для алюмінію компонентом, що регулює концентрацію, є $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Здатність алюмінію до хімічних перетворень залежить від складу та заряду сполук. Іон алюмінію Al^{3+} бере участь у реакціях обміну катіонів. При взаємодії частинки $\text{Al}(\text{OH})_3$ з ґрунтовим поглинаючим комплексом (ГПК) відбувається адсорбція гідроксиду на частинках ґрунту. Одно- та двопозитивно заряджені іони мають проміжні властивості, а для негативно зарядженого іону $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ найбільш характерною може бути реакція по типу обміну аніонів або лігандний обмін.

Концентрація іонів Al^{3+} при розчиненні $\text{Al}(\text{OH})_3$ залежно від рН визначається з величини добутку розчинності гідроксиду алюмінію – $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 5 \cdot 10^{-33}$. З підвищенням рН концентрація Al^{3+} швидко зменшується і при значенні рН = 4,5 досягає значень менше $10^{-2} \text{ г} \times \text{дм}^{-3}$ ($10^{-4} \text{ М} \times \text{дм}^{-3}$) [3]. (рис. 1).

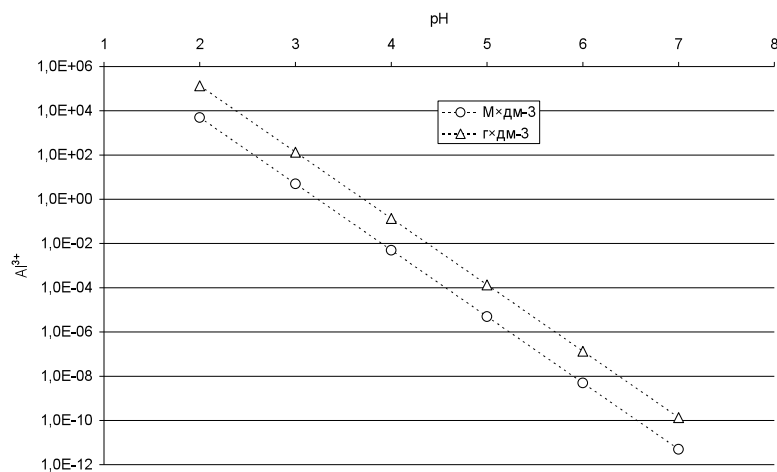


Рис. 1. Концентрація катіонів Al^{3+} при розчиненні $\text{Al}(\text{OH})_3$ залежно від рН.

Значення рН нижче 4 – 4,5, за яких концентрація алюмінію достатньо висока, зустрічається у ґрунтах не часто. У сильно опідзолених, деяких болотних ґрунтах рН водної витяжки може бути нижче 4,5 – 5, як це спостерігалось в торф'яних ґрунтах Білоозерського лісництва Рівненського природного заповідника [6], але у верхніх горизонтах дерново-підзолистих та сірих лісових ґрунтах реакція менш кисла, а у степових ґрунтах водні витяжки характеризуються величинами рН = 6 – 8.

Для прикладу міграції алюмінію у вигляді простого іону Al^{3+} по ґрунтовому профілю зробимо простий розрахунок. Прийmemo кількість опадів рівною $500 \text{ мм} \times \text{рік}^{-1}$ та припустимо, що вся волога просочується до дзеркала ґрунтових вод. В перерахунку на 1 м^2 поверхні ця кількість опадів відповідає 500 л. У такому об'ємі води при рН = 5 може міститися 70 мг Al^{3+} , відповідно, така кількість алюмінію і може бути витіснена з ґрунтової товщі чи перенесена з одного горизонту в інший. Якщо вважати, що Al переноситься із шару 0 – 20 см в горизонти, які знаходяться нижче, то при масі ґрунтового шару 0 – 20 см – 300 кг – загальне винесення алюмінію за рік не перевищить $2 \cdot 10^{-5} \%$ від маси ґрунту (або близько $3 \cdot 10^{-4} \%$ від запасів Al). Потрібно не менше 50 – 60 тисяч років, щоб при такому промиванні створити між двома горизонтами різницю в абсолютному вмісті алюмінію величиною в 1,5 – 2 % (що характерно для підзолистих ґрунтів). А оскільки у промиванні ґрунтів бере участь реально далеко не весь об'єм атмосферних опадів, і величини рН, особливо на початкових стадіях підзолоутворення, ближчі до 6, ніж до 5, то очікуваний термін складе вже сотні тисяч років. Отже при рН = 4,5 – 7 міграція алюмінію у формі Al^{3+} практично не впливає на його розподіл по профілю.

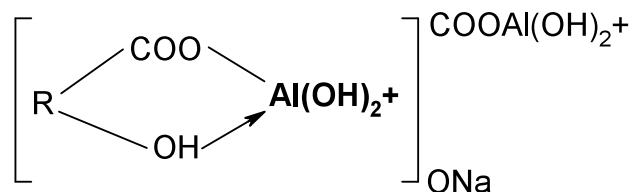
Можна припустити, що в області значень рН = 4,5 – 5,5 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ще може мігрувати у помітних кількостях. В інтервалі значень рН = 6 – 9 міграція алюмінію у формах простих іонів та гідрокомплексів практично не можлива. І лише в області значень рН > 10 можуть мігрувати по ґрунтовому профілю в реальних обсягах іони $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ та $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$.

Диференціація вмісту Al у ґрунтовому профілі, яка спостерігається при слабо кислій та майже нейтральній реакції ґрунтового розчину, веде до припущення, що його переміщення відбувається у вигляді більш розчинних комплексних сполук з органічними лігандами [2].

Відомо, що Al^{3+} утворює комплекси з оксалат-іоном $(\text{COO})_2^{2-}$, саліцилат-іоном $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})\text{O}]^{2-}$, сульфосаліцилатом $[\text{C}_6\text{H}_3\text{O}(\text{COO})(\text{SO}_3)]^{3-}$, етилендіамінтетраацетатом $[(\text{OOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{4-}$, купфероном, оксигіноліном та сполуками інших класів. Аналогічні реакції можливі й у середовищі ґрунту [3].

Здатність органічних кислот утворювати стійкі розчинні комплекси з Al є дуже важливим фактором міграції алюмінію в ґрунтовому профілі та ландшафті [7].

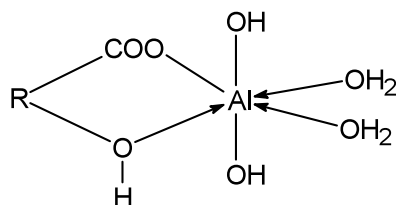
Алюміній утворює комплексні солі з гумусовими кислотами, входячи при цьому в аніонну частину молекули. Частина алюмінію, який входить в склад алюмогумінових сполук, не здатна до обмінних реакцій, а частина витісняється катіоном нейтральної солі. Це свідчить про двоякість природи алюмінію в алюмогумінових сполуках. Одна його частка входить до внутрішньої сфери молекули та не здатна до реакції обміну катіонів, інша – заміщує водень функціональних груп, і цей Al вступає в реакцію обміну з катіонами:



Природні органічні речовини (гумусові речовини, які представлені фульвовими та гуміновими кислотами (що розрізняються за розчинністю у кислотах і лугах) відіграють важливу роль у процесах ґрунтового живлення рослинності.

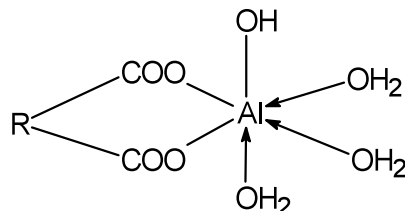
Експериментальні дані [3] показують, що при взаємодії Al з гумусовими кислотами, як і Fe, можливі реакції трьох типів:

1) участь в реакції однієї карбоксильної групи COOH та однієї фенольної групи OH:

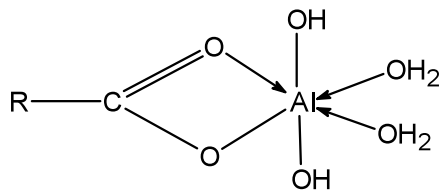


де R – радикал гумінової кислоти;

2) участь в реакції двох гідроксильних груп:



3) участь тільки однієї карбоксильної групи, здатної займати два координаційних місця:



Атоми алюмінію, які входять у внутрішню сферу таких молекул, практично ізольовані від звичайних ґрунтово-хімічних реакцій, а рівень їх вмісту у ґрунтового розчині (і, відповідно, міграційна здатність) залежить тільки від розчинності утворених комплексів, рухомість яких, може і не бути пов'язана з кислотно-основними властивостями середовища [1].

Об'єкти і методи дослідження

Для аналізу було взято профілі сірого лісового ґрунту під грабовим лісом на південно-східній околиці м. Києва та опідзолені чорноземи під дібровою у Пилиповецькому

лісництві (Новоград-Волинський район Житомирської обл.) Пробна площа екосистеми грабового лісу розміром 40 × 50 м (0,2 га), розташована на північному схилі горба крутизною 30°. Відбори ґрунту проведено з площі 500 см², ґрунт відбирався пошарово через кожні 2 см до глибини 30 см. Пробна площа діброви — 1 га, відбирання проб ґрунту проведено з ділянки 500 см², шари ґрунту відбиралися пошарово через кожні 5 см до глибини 1 м.

До наважки ґрунту (10 — 30 г залежно від типу ґрунту) додавали 50 см³ 0,1 М розбавленого розчину гідроксиду натрію, суміш ретельно перемішували скляною паличкою і залишали при кімнатній температурі на 24 години. Розчин відділяли від осаду фільтруванням через паперовий фільтр «синя стрічка». Оброблення повторювали до знебарвлення екстракту.

До фільтрату по краплям додавали концентровану азотну кислоту, перемішуючи скляною паличкою, доки рН розчину не досягне 3 (за лакмусовим папером) і залишали при кімнатній температурі на 24 години. Осад гумінових кислот фільтрували через паперовий фільтр (синя стрічка), промивали дистильованою водою і висушували до повітряно сухого стану.

Наважку висушеного осаду гумінової кислоти озолювали у скляному термостійкому стакані об'ємом 50 см³ при температурі 400 °С протягом 3 годин. Після охолодження до кімнатної температури, до залишку додавали 15 см³ 0,1 М розчину азотної кислоти перемішували і нагрівали до кипіння. В охолоджений до 50 — 60 °С розчин по краплям додавали 5 см³ 30 % розчину перекису водню (для розчинення двоокису марганцю), суміш ретельно перемішували скляною і залишали при кімнатній температурі на 24 години.

Отриманий таким чином розчин фільтрували через паперовий фільтр (синя стрічка), осад на фільтрі двічі промивали дистильованою водою. Вміст алюмінію в розчині визначали фотоколориметричним методом за ГОСТ 26485 — 85.

Розчин фульвокислот випарювали досуха у сушильній шафі при температурі 80 — 90 °С. Сухий залишок озолювали при температурі 450 °С протягом 4 годин. Після охолодження до кімнатної температури до залишку додавали 15 см³ 0,1 М розчину азотної кислоти та 3 см³ 30 % розчину перекису водню для розчинення двоокису марганцю. Суміш кип'ятили 15 хв і залишили на 24 години.

Отриманий, таким чином, розчин фільтрували через паперовий фільтр (синя стрічка); осад на фільтрі двічі промивали дистильованою водою. Вміст алюмінію в розчині визначали фотоколориметричним методом за ГОСТ 26485 — 85.

Результати та їх обговорення

Досліджені ґрунти Полісся і Лісостепу збіднені на гумусові речовини — їх вміст у верхніх шарах ґрунту становить близько 2 г × кг⁻¹ і різко знижується з глибиною. Частка алюмінію, пов'язаного в гумінові комплекси становить 2—4 % та 11 — 18 % — міститься у фракції, до якої входять фульвокислоти (таблиця). Слід зазначити, що до останньої фракції також включені неорганічні форми Al, що виділяються з ґрунту при обробленні розбавленим розчином луґу з утворенням тетрагідроксоалюмінату натрію:



При підкисленні лужного розчину соляною кислотою комплексні сполуки алюмінію з гуміновими кислотами випадають в осад, у розчині лишаються комплексні сполуки з фульвовими кислотами (водорозчинні) та нітрат алюмінію.

Концентрація Al у складі гуматів у ґрунтах екосистеми грабового лісу становить 0,2—4,6 мг × кг⁻¹ при середньому значенні близько 2 мг × кг⁻¹ (таблиця). У складі фульватів та неорганічних сполук, що вилуговуються 0,1 М NaOH, міститься 17 — 49 мг × кг⁻¹ Al при середньому значенні близько 32 мг × кг⁻¹.

У складі гуматів ґрунтів під дібровою Житомирського Полісся міститься 3,2 × 10⁻⁵ — 134 мг × кг⁻¹ ґрунту Al, середній вміст становить близько 17 мг × кг⁻¹ (таблиця). Концентрація гуматів Al у розрахунку на масу гумінової кислоти становить у верхньому 25-см шарі ґрунту 1,8 — 14,8 г × кг⁻¹, у нижніх шарах — значно зменшується — до 0,053 мг × кг⁻¹. На глибині нижче 75 см гумінові кислоти практично відсутні.

Таблиця Вміст Al у пошарово виділених фракціях гумінових і фульвокислот

Шар, см	Загальний вміст алюмінію в ґрунтовому профілі	Частка Al у фульвокислотах	Частка Al у гумінових комплексах
	мг кг-1	%	%
Світло-сірий лісовий ґрунт під грабовим лісом			
0-2	382	4,58	0,288
2-4	121	17,56	0,771
4-6	130	16,31	2,275
6-8	354	6,83	1,011
8-10	471	8,39	0,982
10-12	538	6,10	0,316
12-14	480	7,57	0,364
14-16	546	8,99	0,427
16-18	628	6,08	0,059
18-20	682	6,03	0,272
20-22	551	6,86	0,049
22-24	584	3,89	0,031
24-26	397	6,49	0,461
26-28	373	10,03	0,080
28-30	443	8,36	0,156
Опідзолений чорнозем під дубовим лісом			
0-5	2918	4,77	2,411
5-10	3231	5,57	4,136
10-15	3906	6,19	0,737
15-20	3075	8,47	0,301
20-25	2864	6,55	0,310
25-30	2017	8,63	0,007
30-35	4057	4,18	0,004
35-40	5893	2,65	0,002
40-45	7153	2,15	0,002
45-50	4862	2,61	0,001
50-55	6235	2,92	0,001
55-60	4104	4,20	0,002
60-65	5103	3,42	0,002
65-70	3751	4,70	0,002
70-75	3421	4,67	0,001
75-80	3628	4,39	Не визн.
80-85	8972	1,66	Не визн.
85-90	3367	4,38	Не визн.
90-95	2232	5,75	Не визн.
95-100	1163	11,31	Не визн.

Примітка: Не визн. — не визначалося у зв'язку з низьким вмістом органічних речовин у нижніх шарах ґрунту

У складі фульвокомплексів та неорганічних сполук, що вилуговуються розбавленим лугом зі ґрунту, міститься $127 - 260 \text{ мг} \times \text{кг}^{-1} \text{ Al}$. Це в середньому, близько $170 \text{ мг} \times \text{кг}^{-1}$, що майже в 6 разів більше, ніж у відповідній фракції ґрунтів екосистеми грабового лісу.

Поведінка гуматів і фульватів, що містять алюміній, у сірих лісових ґрунтах і чорноземах опідзолених суттєво різна. Гумати і фульвати є індикаторами різних процесів ґрунтоутворення і функціонування ґрунту. Гумати тісно пов'язані із дерновим процесом і процесом гумусонакопичення, а фульвати — з підзолистим процесом (з процесом гумусоутворення фульвати теж пов'язані, але в умовах грабових і дубових лісів значно меншою мірою, аніж гумати). Оскільки інтенсивність прояву процесу гумусонакопичення і підзолистого процесу у сірих лісових ґрунтах і чорноземах опідзолених є різною (це ґрунти різних типів), то й міграція алюмінію, асоційованого з гуматами і фульватами, по профілю ґрунту, має відрізнитися.

У сірих лісових ґрунтах спочатку найбільш інтенсивно проявляється підзолистий процес (максимальний вміст фульвокомплексів Al (Ф-Ал) спостерігається на глибині близько 4 см), у нижчих шарах — інтенсифікується процес гумусонакопичення (максимальний вміст гумінових комплексів Al (Г-Ал) на глибині 5,5 см), нижче по профілю ґрунту вміст усіх органічних форм алюмінію швидко зменшується з глибиною. На глибині нижче 9 см концентрації Ф-Ал та Г-Ал змінюються синхронно (рис. 2).

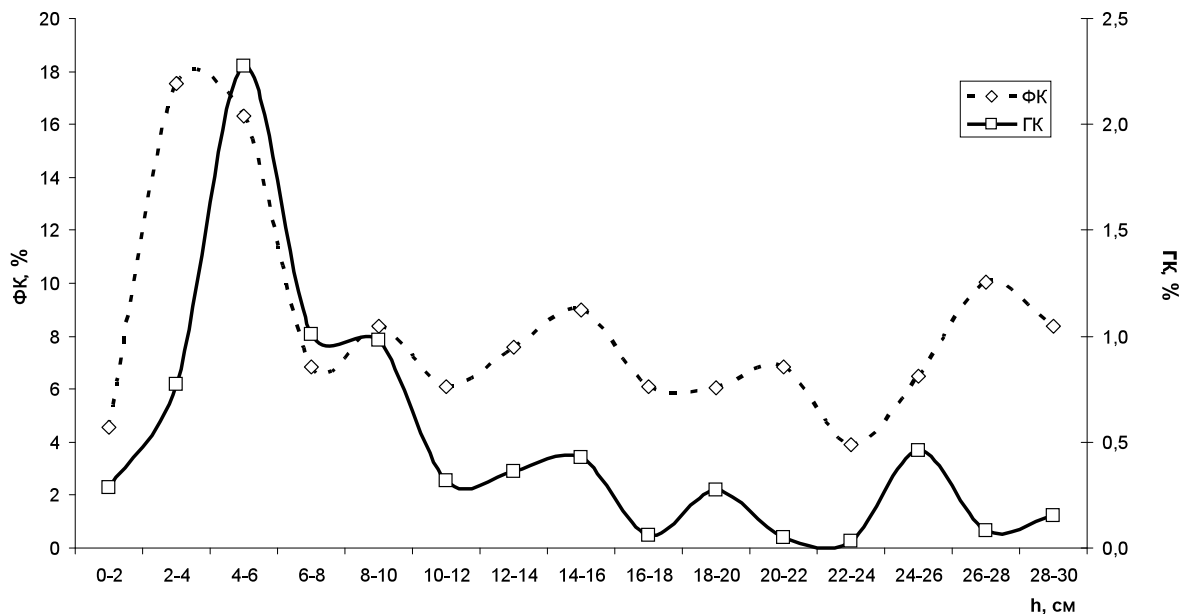


Рис. 2. Розподіл фульватних (ФК) і гуматних (ГК) форм алюмінію по профілю світло-сірого лісового ґрунту грабового лісу (околиці Києва)

В опідзолених чорноземах підзолистий процес сповна дається взнаки лише на глибинах 15 – 20 см (максимум вмісту Ф-Ал), вище переважає процес гумусонакопичення, який максимально розвинутий на глибині 6 – 8 см (максимум вмісту Г-Ал) (рис. 3). Такий розподіл фульватних і гуматних форм Al по профілю є цілком природним, оскільки відбиває співвідношення процесів опідзолювання і гумусонакопичення у ґрунтах цих двох типів. Нижче по профілю процеси гумусонакопичення і в сірих лісових, і в чорноземних опідзолених ґрунтах затухають, що видно з мінімуму вмісту гуматних форм на глибинах 24 – 30 см. Водночас процес міграції вниз по профілю фульватних форм алюмінію не затухає зовсім, фульвати значно рухоміші, хімічно агресивніші і тому ідентифікуються в нижче лежачих горизонтах. В опідзоленому чорноземі на глибинах 90 – 100 см спостерігається різке збільшення фульватних форм алюмінію (рис. 3). Вірогідно, це пов'язано із розвитком на цих глибинах ілювіального процесу із відповідною затримкою на сорбційному бар'єрі фульватного алюмінію, що мігрував з горішніх ґрунтових шарів. З іншого боку, можливо накопичення в цих шарах гідроокису алюмінію, який розчиняється при вилуговуванні NaOH.

У світло-сірих лісових ґрунтах спостерігається когерентність процесів опідзолювання та гуміфікації (коефіцієнт кореляції $K_{\text{кор.}} = 0,65$), в опідзолених чорноземах до глибини 30 см кореляція не спостерігається взагалі ($K_{\text{кор.}} = 0,02$).

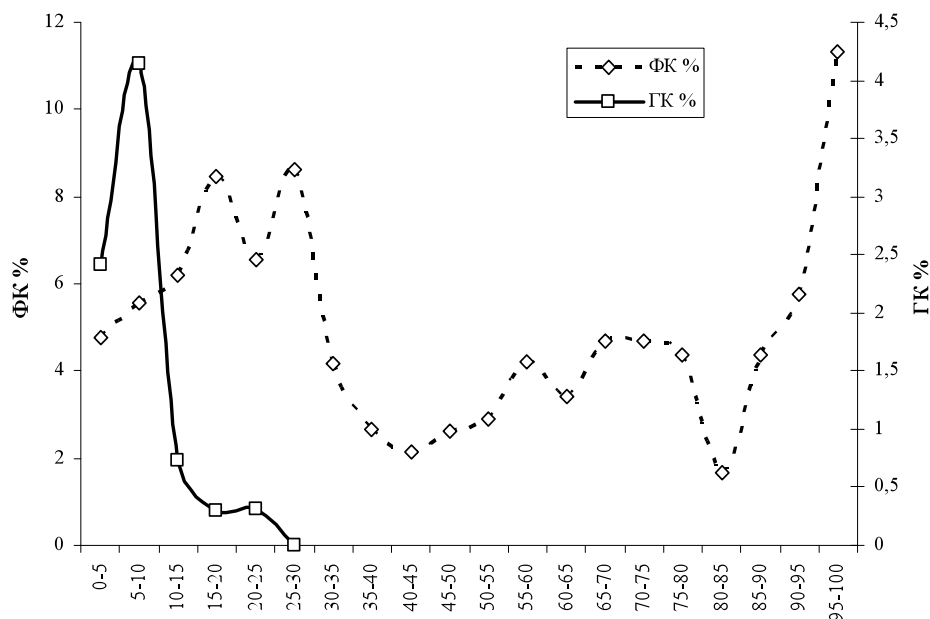


Рис. 3. Розподіл фульватних (ФК) і гуматних (ГК) форм алюмінію по профілю чорноземного ґрунту опідзоленого дубового ліса (Новоград-Волинський р-н Житомирської обл.)

Цей факт можна пояснити тим, що конкуренція між процесами гумусонакопичення і опідзолювання в опідзоленому чорноземі значно вища, ніж у сірому лісовому ґрунті. Для чорнозему опідзолення не є характерним, зустрічається лише у специфічних умовах відносного перезволоження. Для сірого лісового ґрунту — навпаки, опідзолювання є природним процесом, який збалансовано з гумусонакопиченням.

Висновки

1. Переважна кількість алюмінію міститься у складі ґрунтових мінералів. Найбільше значення в геохімічних процесах відіграють сполуки алюмінію, що містяться в ґрунтовому розчині. Це передусім йони Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Їх співвідношення залежить від величини рН.

2. Одним з найважливіших факторів міграції алюмінію у ґрунтовому профілі та ландшафті в цілому є здатність утворювати стійкі розчинні комплекси з природними органічними кислотами. Утворення гумінових та фульвокомплексів алюмінію в ґрунті значною мірою визначається розподілом природних органічних речовин у ґрунтовому профілі.

3. Питомий вміст алюмінію у складі гуматів сягає 15 г на кг гумінової кислоти та підлягає значним флуктуаціям при зміні фізико-хімічних умов середовища у зоні впливу природних геохімічних бар'єрів.

4. Характер розподілу фульватів та гуматів алюмінію по профілю світло-сірих лісових ґрунтів (грабовий ліс) і опідзолених чорноземів (діврова) суттєво відрізняються. В ґрунтах грабового лісу фульватний алюміній з'являється в максимальних кількостях в більш високих шарах, ніж гуматний, у ґрунтах діврови — навпаки. Це пов'язано з інтенсивністю процесів гуміфікації і опідзолювання в ґрунтах цих двох типів.

1. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. — Л., 1980 г.
2. Еглингтона Дж., Мерфи М. Т. Дж. Органическая геохимия — Л.: Изд-во Недр, Ленинградское отд., 1974. С. 389 — 410.
3. Орлов Д. С. Химия почв. — М.: Изд-во МГУ, 1992. — С. 121— 149.
4. Пухальская Н.В. Проблемные вопросы алюминиевой токсичности//Агрохимия. 2005. №8. С 70 — 81.

5. Тянтова Е.Н., Бурухин С.Б., Сынзыныс Б.И., Козьмин Г.В. Химия алюминия в окружающей среде // Агрохимия. 2005. №2. С 87 — 91.
6. Тютюнник С.Ю., Ребенков С.О., Орлов О.О., Долін В.В. Форми знаходження алюмінію на фонових ділянках лісоболотних екосистем // Збірник наук. праць Ін-ту геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України. — К., 2007. — Вип. 15. — С. 115 — 126.
7. Толпешта И. И. Соколова Т.А. Соединения алюминия в почвенных растворах и его миграция в подзолистых почвах на двучленных отложениях. // Химия почв. 2009. № 1. с. 29 — 41.
8. Толпешта И. И. Соколова Т.А. Соединения алюминия в вытяжках хлорида кальция из подзолистой почвы и их возможные источники. // Почвоведение. 2008. № 6. с. 679 — 692.

Тютюнник С.Ю., Ребенков С.А., Бобков В.Н., Долін В.В. ОРГАНИЧЕСКИЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ГРУНТАХ ЛЕСНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Приведены результаты исследований распределения органических форм алюминия в почвах грабового и дубового леса. Показано, что интенсивность процессов гумификации и оподзоливания в лесных почвах обуславливает различия в распределении фульватов и гуматов алюминия по вертикальному профилю.

Tyutyunnik S.Yu., Rebenkov S.O., Bobkov V.N., Dolin V.V. ORGANIC FORMS OF ALUMINIUM IN SOILS OF FOREST ECOSYSTEMS

The article presents results of investigations of aluminum organic forms distribution in the hornbeam and oak forest soils. It is shown that the intensity of the humification and podzolization processes in forest soils causes differences in the distribution of fulvates and humates of aluminum in the vertical profile.

Мусич О.Г.¹, Дядюша Л.М.²

¹Інститут геохімії навколишнього середовища

²Національний аграрний університет

ОЦІНКА ІМУНОМОДУЛЮЮЧОЇ ДІЇ ПРЕПАРАТУ «НЕОФІТ»

Доказано високу біологічну активність препарату «Неофіт» на посівах вивчених овочевих культур, як при допосівній обробці насіння, так і в умовах вегетації.

Вступ

Величина і якість урожаю сільськогосподарських культур є інтегральним результатом надзвичайно складних фізіолого-біологічних процесів, які відбуваються в рослинному організмі в онтогенезі і обумовлюють життєдіяльність рослин в цілому.

Інтенсивність і направленість цих процесів визначається, з одного боку, генетичними параметрами виду і сорту, а з іншого, надзвичайно мінливими умовами зовнішнього середовища, які в значній мірі детермінують реалізацію її генетичного потенціалу. Тому особливо актуальною є проблема отримання стабільно високих урожаїв сільськогосподарських культур і отримання продовольчої продукції високої якості.

Вирішують цю проблему застосуванням агрохімікатів та регуляторів росту рослин. Важливою стороною дії останніх є їхня антистресова і імуномодулююча здатність, завдяки чому їх застосування дає можливість ослабити негативну дію несприятливих умов довкілля, посилити морозо-, холодостійкість та в значній мірі нівелювати дію супероптимальних температур, зменшити пестицидне навантаження на природне середовище, що має велике екологічне і економічне значення.

Українськими вченими внесено певний вклад у вирішення цієї проблеми — створено і знайдено для застосування в сільському господарстві чимало регуляторів росту [1].

В Україні все ж триває екстенсивний розвиток переважної більшості галузей промисловості та всього сільського господарства, що вказує на факт виснаження природних ресурсів і деградації навколишнього природного середовища. Хімічне забруднення навколишнього природного середовища на території України є найпоширенішим антропогенним стресом. Згідно з екологічними дослідженнями, площа відносно чистих територій становить не більше 7% всієї території держави [2]. Ось чому все більш перспективним стає використання стимуляторів, агропрепаратів, добрив природного походження.

Результати та їх обговорення

Вивчення біологічної ефективності вітчизняного препарату «Неофіт» було проведено на посівах овочевих культур і картоплі в умовах польового дослідження.

«Неофіт» — високоефективний, екологічно безпечний стимулятор росту рослин природного походження з імуномодулюючими властивостями, що не має токсичного впливу на біогенне середовище довкілля [3].

Дослідження проводили в 2006 — 2008 роках на полях Київського науково-дослідного центру Інституту овочівництва і баштанництва УААН (Київська обл., Фастівський р-н, с.м.т.Борова), що знаходяться в зоні помірно-континентального клімату лісостепу України в порівняно сприятливих, для вирощування овочів, кліматичних умовах. Середньорічна температура повітря + 7,2 °С, без морозний період складає 162 дні.

При задовільному вологому забезпеченні термічний режим в період вегетації був порівняно близьким до оптимального, що позитивно відбилось як на інтенсивному рості і розвитку рослин, так і на реалізації врожаю овочевих культур при обробці «Неофітом».

Фенологічні спостереження, біометричні виміри рослин при різних варіантах дослідів показали, що допосівна обробка насіння та дозоване обприскування рослин різних овочевих культур у період вегетації біостимулятором «Неофіт» позитивно впливають як на інтенсивність наростання надземної маси, так і на стійкість рослин до фітозахворювань,

а в кінцевому результаті, істотно підвищують урожай і покращують якість товарної продукції. При цьому ефективність застосування препарату в значній мірі визначалась біологічними особливостями овочевої культури і сорту.

Гарні результати отримали при вивченні ефективності допосівної обробки насіння цибулі (сорт Сквирська) та баклажанів (сорт Алмаз) дозою 5 мл «Неофіту» на 1 л води. Схожість насіння цибулі після обробки підвищувалась на 14% (з 78 до 92%), а насіння баклажанів — на 12% (з 84 на контролі до 96% на дослідному варіанті). Але найкращі результати дала допосівна обробка насіння кабачків, посівна схожість яких при застосуванні «Неофіту» в дозі 5 мл/л досягнула 100% (проти 95% в насінні обробленого водою), тобто збільшилася на 5%, що наведено в табл. 1.

Це дає підставу вважати, що «Неофіт» покращує посівні якості насіння овочевих культур і що позитивна дія допосівної обробки насіння Неофітом на схожість насіння залежить не тільки від біологічних особливостей овочевої культури та дози регулятора росту, але, в ще більшій мірі, від посівних якостей насіння — чим воно має нижчу схожість, тим більший ефект дає застосування «Неофіту».

При цьому значно посилювався початковий ріст проростків, зростала висота рослин і вага надземної маси і, в кінцевому результаті, підвищувався врожай товарної продукції — цибулі на 14-21 ц/га, баклажанів — на 24-30 ц/га, перцю — на 30-33 ц/га, огірків — на 33-40 ц/га, кабачків — на 34-49 ц/га, капусти — на 76-85 ц/га (табл. 1).

Таблиця 1. Вплив допосівної обробки насіння регулятором росту рослин «Неофіт» на посівні якості насіння овочевих культур

Культура, сорт	Обробка насіння	Схожість, %	Висота рослин через 7 днів після сходів,	Маса 20 рослин на 10 день після сходів, г	Урожай, ц/га
Томат, «Легідний»	Контроль (б/о)	92	7,8	18,4	654
	Контроль (обробка водою)	94	8,0	18,8	652
	Емістим С (еталон) 5 мл в 10 л води на 1 т насіння	98	8,2	22,6	678
	Неофіт 1 мл на 1 л води	98	9,1	26,0	695
	Неофіт 5 мл на 1 л води	99	9,4	26,7	705
					НІР ₀₅
Огірок, «Джерело»	Контроль (б/о)	90	11,4	38,9	274
	Контроль (обробка водою)	92	11,7	40,3	276
	Емістим С (еталон) 5 мл в 10 л води на 1 т насіння	96	12,4	47,5	294
	Неофіт 1 мл на 1 л води	97	13,2	52,4	309
	Неофіт 5 мл на 1 л води	98	13,6	53,0	316
					НІР ₀₅

Баклажан, «Алмаз»	Контроль (б/о)	84	7,0	16,7	245
	Контроль (обробка водою)	86	7,1	16,9	246
	Емістим С (еталон) 5 мл в 10 л води на 1 т насіння	93	7,8	19,2	258
	Неофіт 1 мл на 1 л води	92	8,1	20,0	269
	Неофіт 5 мл на 1 л води	96	8,6	20,7	276
					НІР ₀₅
Перець, «Ласточка»	Контроль (б/о)	86	7,3	17,0	158
	Контроль (обробка водою)	88	7,5	17,4	158
	Емістим С (еталон) 5 мл в 10 л води на 1 т насіння	92	8,1	20,1	170
	Неофіт 1 мл на 1 л води	91	8,7	21,0	188
	Неофіт 5 мл на 1 л води	94	9,0	22,3	183
					НІР ₀₅
Цибуля, «Сквирська»	Контроль (б/о)	78	8,4	15,4	245
	Контроль (обробка водою)	80	8,8	15,7	245
	Емістим С (еталон) 5 мл в 10 л води на 1 т насіння	90	10,0	16,7	256
	Неофіт 1 мл на 1 л води	89	9,8	16,7	269
	Неофіт 5 мл на 1 л води	92	10,3	17,4	276
					НІР ₀₅
Капуста, «Білосніжка»	Контроль (б/о)	80	4,8	10,0	812
	Контроль (обробка водою)	82	4,9	10,1	812
	Емістим С (еталон) 5 мл в 10 л води на 1 т насіння	91	5,6	10,6	853
	Неофіт 1 мл на 1 л води	90	6,0	10,9	878
	Неофіт 5 мл на 1 л води	93	6,4	11,6	897
					НІР ₀₅
Кабачок, «Грибівський»	Контроль (б/о)	93	12,2	42,4	498
	Контроль (обробка водою)	95	12,5	42,8	499
	Емістим С (еталон) 5 мл в 10 л води на 1 т насіння	99	13,4	45,7	511
	Неофіт 1 мл на 1 л води	99	14,0	47,0	533
	Неофіт 5 мл на 1 л води	100	14,3	47,7	548
					НІР ₀₅

Обробка регулятором росту рослин «Неофіт» бульб картоплі перед посадкою не лише збільшувала кількість проростків, отриманих з однієї бульби (з 3,3 на контролі до 4,2– 4,3 на дослідних ділянках), посилювала їх початковий ріст і збільшувала масу надземної частини на 10-й день після появи сходів, але й значно посилювала їх імунітет. Ураженість стебел картоплі різоктоніозом, яка вирощена з бульб, оброблених перед посадкою «Неофітом», зменшувалася більш як на половину (на 58,6%). Внаслідок цього урожай товарної продукції картоплі за рахунок застосування до посадкової обробки бульб водним розчином «Неофіту» в дозі 5 – 20 мл/т зростав на 15 – 31 ц/га (5,8 – 12,0%) (табл. 2).

Таблиця 2. Вплив до посадкової обробки картоплі сорту «Луговська» на ріст рослин і врожай товарної продукції

Спосіб обробки	Схожість бульб, %	Кількість проростків з однієї бульби, шт.	Середня висота рослин на 10-й день після сходів, см	Кількість стебел, що мали симптоми ураження різоктоніозом, %	Середня маса стебел, що дали сходи з 1 бульби на 10-й день після сходів, г	Урожай бульб, ц/га
Контроль (б/о)	100	3,2	12,4	3,0	178	258
Контроль (обробка водою)	100	3,3	12,5	2,9	180	258
Неофіт 5 мл в 20 л води на 1 т бульб	100	4,2	17,8	1,2	254	273
Неофіт 10 мл в 2 л води на 1 т бульб	100	4,3	18,0	1,2	256	286
Неофіт 20 мл в 20 л води на 1 т бульб	100	4,3	18,2	1,2	265	289
Емістим С (еталон) 5 мл в 20 л води на 1 т бульб	100	4,3	18,0	1,2	255	276
НІР ₀₅						5,2

Позитивні результати отримали і при застосуванні «Неофіту» шляхом обробки рослин овочевих культур і картоплі в період вегетації. Так, наприклад, обприскування надземної маси огірків цим препаратом в дозах 25–75 мл/га підвищило врожай товарної продукції на 30 – 44 ц/га (10,6 – 15,5%) в порівнянні з контролем і на 12 – 26 ц/га (4,2 – 9,2%) в порівнянні з еталоном. При цьому вміст сухої речовини не знижувався, тобто ми отримали повноцінну продукцію за рахунок активації біосинтезу сухої речовини, а не за рахунок посилення насичення тканин водою.

Подібні результати отримали і при застосуванні «Неофіту» на посівах інших овочевих культур. З наведених в табл. 3 даних видно, що обприскування рослин перцю «Ласточка» регулятором росту «Неофіт» в дозі 25 – 75 мл/га в період вегетації підвищувало врожай товарної продукції на 25 – 37 ц/га (15,8 – 23,4%), баклажанів сорту «Алмаз» на 40– 56 ц/га (16,3 – 22,8%), цибулі «Сквирська» на 20 – 40 ц/га (8,2 – 16,3%). При цьому найбільш істотний приріст урожаю забезпечило застосування регулятора росту рослин «Неофіт» в дозах 50 – 75 мл/га.

Обприскування водним розчином «Неофіту» рослин кабачків сорту «Грибівський», в період вегетації, підвищило врожай товарної продукції на 80 – 92 ц/га (16,1 – 18,5%), капусти «Білосніжка» — на 68 – 114 ц/га (8,4 – 13,3%) в порівнянні з контрольним, необробленим варіантом і забезпечило вищий приріст урожаю, ніж дала обробка рослин еталоном. Позитивні результати отримали і при обробці «Неофітом» рослин картоплі в період вегетації на початку бутонізації рослин. Приріст урожаю товарних бульб при цьому становив 30 – 44 ц/га (11,6 – 17,1%) і значно переважав врожай, одержаний після обробки рослин картоплі еталоном препаратом (табл. 3).

Таблиця 3. Обробка овочевих культур регулятором росту «Неофіт» в період вегетації та її вплив на врожай і якість продукції

Культура, сорт	Варіанти досліду	Товарна урожайність, ц/га	Вміст сухих речовин, %
Томат «Легідний»	Без обробки	680	4,6
	Емістим С 5 мл/га	710	4,8
	Неофіт, 25 мл/га	754	4,7
	Неофіт, 50 мл/га	782	4,8
	Неофіт, 75 мл/га	778	4,9
НІР ₀₅		6,2	
Огірок «Джерело»	Без обробки	284	2,5
	Емістим С 5 мл/га	302	2,6
	Неофіт, 25 мл/га	314	2,6
	Неофіт, 50 мл/га	325	2,6
	Неофіт, 75 мл/га	328	2,7
НІР ₀₅		10,4	
Баклажан «Алмаз»	Без обробки	245	6,8
	Емістим С 5 мл/га	259	7,0
	Неофіт, 25 мл/га	285	7,0
	Неофіт, 50 мл/га	297	7,0
	Неофіт, 75 мл/га	301	7,1
НІР ₀₅		7,8	
Перець «Ласточка»	Без обробки	158	6,2
	Емістим С 5 мл/га	174	6,4
	Неофіт, 25 мл/га	183	6,3
	Неофіт, 50 мл/га	194	6,4
	Неофіт, 75 мл/га	195	6,5
НІР ₀₅		9,3	
Цибуля «Сквирська»	Без обробки	245	4,9
	Емістим С 5 мл/га	258	5,1
	Неофіт, 25 мл/га	265	5,2
	Неофіт, 50 мл/га	277	5,2
	Неофіт, 75 мл/га	285	5,2
НІР ₀₅		7,4	
Капуста «Білосніжка»	Без обробки	812	10,5
	Емістим С 5 мл/га	854	10,8
	Неофіт, 25 мл/га	880	10,7
	Неофіт, 50 мл/га	933	10,8
	Неофіт, 75 мл/га	936	10,9
НІР ₀₅		12,3	
Кабачок «Грибівський»	Без обробки	498	7,2
	Емістим С 5 мл/га	536	7,4
	Неофіт, 25 мл/га	578	7,3
	Неофіт, 50 мл/га	590	7,4
	Неофіт, 75 мл/га	589	7,5
НІР ₀₅		8,7	
Картопля «Луговська»	Без обробки	258	26,4
	Емістим С 5 мл/га	271	26,7
	Неофіт, 25 мл/га	288	26,5
	Неофіт, 50 мл/га	300	26,7
	Неофіт, 75 мл/га	302	26,8
НІР ₀₅		6,7	

Висновки

Таким чином, в умовах польових досліджень переконливо доказано високу біологічну ефективність препарату «Неофіт» для обробки овочевих культур. Препарат природного походження є конкурентоздатним, з економічної точки зору, та екологічно безпечним для теплокровних організмів в навколишньому середовищі.

1. Регулятори росту в рослинництві. Рекомендації по застосуванню. Міжвідомчий науково-технічний центр «Агробіотех» НАН України, Київ, 2007, 28 с.
2. Дегодюк Е.Г., Дегодюк С.Е. Еколого-техногенна безпека України, Київ, ЕКМО, 2006, 303 с.
3. Патент України № 77128 від 16.10.2006 р.

Мусич Е.Г., Дядюша Л.Н. ОЦЕНКА ИММУНОМОДУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПРЕПАРАТА «НЕОФИТ»

Доказано высокую биологическую активность препарата «Неофит» на посевах изученных овощных культур, как при допосевной обработке семян, так и в условиях вегетации.

Musich E.G., Diadiuscha L.N. THE ESTIMATION OF IMUNOMODULATION'S ACTION OF PREPARATION «NEOPHYTE»

It was proved the high biological activity of the preparation «Neophyte» on the crops of learning vegetables as by the premise sowing of seeds and by the conditions of the vegetation.

Старостенко В.І., Кендзера О.В., Лісовий Ю.В., Семенова Ю.В.,
Інститут геофізики ім. С.І. Субботіна НАН України

РОЗВИТОК СЕЙСМОЛОГІЧНОЇ МЕРЕЖІ НА ТЕРИТОРІЇ УКРАЇНИ ДЛЯ ЦІЛЕЙ СЕЙСМІЧНОГО ЗАХИСТУ

Головними задачами, які вирішуються на основі сейсмологічних спостережень, здійснюваних мережами сейсмічних станцій, є захист населення, житла і виробничих фондів від землетрусів (сейсмічний захист) та вивчення глибинної будови і геодинаміки Землі для цілеспрямованого пошуку корисних копалин. Обидві ці задачі можна успішно розв'язувати лише при наявності достатньо густої сейсмологічної мережі, що визначає актуальність її подальшого розвитку на території України.

Вступ

Аналіз тенденцій розвитку природних катастроф та їх прогноз на перспективу свідчать, що на території України є високий ступінь ризику виникнення землетрусів і пов'язаних з ними техногенних загроз, що робить актуальною проблему захисту від цих явищ.

Останніми роками Центральні органи виконавчої влади і органи місцевого самоврядування, зокрема, Міністерство з питань надзвичайних ситуацій та у справах захисту населення від наслідків Чорнобильської катастрофи, Міністерство регіонального розвитку і будівництва, Міністерство економіки, Міністерство фінансів, Міністерство палива та енергетики України і Національна академія наук України багато уваги приділяють питанням захисту населення і економіки країни від землетрусів і супутніх загрозливих явищ.

Сейсмічна небезпека і сейсмічний ризик на території України

Сейсмічний ризик, який описує потенційні втрати при майбутньому прогнозованому землетрусі, залежить від рівня сейсмічної небезпеки майданчика розміщення об'єкту та його сейсмічної вразливості і вимірюється у відсотках або у грошових обсягах економічних втрат.

Парадокс полягає у тому, що в районах з відносно низьким рівнем природної сейсмічної небезпеки, до яких відноситься значна частина території України, більшість споруд проектують не сейсмостійкими, внаслідок чого вони є не захищеними від рідких, але потенційно можливих, сейсмічних впливів (сейсмічно уразливими). З іншого боку, через низьку повторюваність землетрусів і відсутність достатньо густої сейсмологічної мережі на таких територіях, як правило, не існує реальних даних про можливі місцеві землетруси. В результаті, сейсмічний ризик слабо-сейсмічних територій і розміщених на них техногенно- і екологічно-небезпечних об'єктів є достатньо високим.

Сейсмічний ризик на території України є досить високим також через недостатню вивченість локальної сейсмічності і заниження оцінок реальної сейсмічної небезпеки нормативним документом БНіП-П-7-81 «Строительство в сейсмических районах» [1], який був чинним в Україні до 2007 року. Встановлення реальних параметрів сейсмічної небезпеки вимагає наявності даних інструментальних сейсмологічних спостережень за локальною сейсмічною активністю і проявами потужних віддалених сейсмічних подій.

Західна, південно-західна і південна частини території країни знаходиться в межах потужного сейсмоактивного поясу планети, який утворився внаслідок зіткнення Євразійської і Африканської материкових плит і простягається від Азорських островів через Середземне море — Чорне море — Кавказ і далі на Гіндукуш. Цей пояс також включає Карпатську дугу з сильними підкоровими землетрусами в зоні Вранча, які в минулому столітті 5 разів струшували не лише територію України, але навіть Москву і Санкт-Петербург. Землетруси на території України були в минулому, є тепер (фіксуються сейсмічними станціями і відчуваються людьми) і, на жаль, будуть в майбутньому.

На даний час місцеві землетруси проявилися на території АР Крим, у Передкарпатті, Закарпатті, Чернівецькій, Одеській, Вінницькій, Кіровоградській, Тернопільській,

Хмельницькій, Луганській областях та на півночі Львівської області. Сильні підкорові землетруси з вогнищевої зони Вранча (Румунія) відчуються людьми практично на усій території країни.

Згідно історичних відомостей, наведених в роботі [2], а також на карті ізосейст і гіпоцентрів землетрусів Східноєвропейської платформи (СЄП) [3], локальні сейсмічні події, що проявилися з інтенсивністю струшувань 5 – 7 балів, відбувалися на границі між Кіровоградською і Черкаською областями — 7 балів (у 1873 р.); у Донецькій області (район Константинівки) — 6 ± 1 бал (у 1937 р.); Харківській — 5 – 6 балів (1858 і 1913 роки); Чернігівській — 5 ± 1 балів (у 1905 р.); Тернопільській — 6 балів (у 2002 р.) і у ряді інших місць.

Магнітуди сейсмічних подій, відмічених у Львівській, Тернопільській, Чернівецькій, Хмельницькій, Кіровоградській, Одеській, Донецькій, Харківській, Черкаській і Чернігівській областях, при яких на поверхні ґрунту спостерігалися струшування інтенсивністю 5 – 7 балів за шкалою MSK – 64, відповідала $M = 4,2 – 5,3$ [2, 4].

В умовах значної зношеності основних фондів суттєво збільшилися ризики, пов'язані із небезпечними впливами землетрусів, що, у свою чергу, підвищує рівень техногенної небезпеки в різних галузях народного господарства. Супроводжувані зсувами, обвалами, селями, цунамі та іншими небезпечними явищами, навіть невеликі землетруси можуть спричинити тяжкі матеріальні і соціальні наслідки.

Імовірнісні карти загального сейсмічного районування території України ЗСР– 2004 (А, В і С) увійшли складовою частиною, як Додаток “Б”, до Державних будівельних норм ДБН В.1.1 – 12:2006 «Будівництво в сейсмічних районах України» [5]. Зони сейсмічної бальності на картах А, В і С відповідають 90%, 95% і 99% імовірності не перевищення прогнозованої інтенсивності сейсмічних струшувань за найближчі 50 років.

Порівнюючи карти ЗСР – 2004 з картою загального сейсмічного районування СР – 78 [1, 3], яка була чинною на території України з 1978 до 2007 року, легко бачити, що для ряду районів України стара карта занижувала реально існуючу небезпеку на 1 – 2 бали. Зауважимо, що для ряду інших територій СРСР ця карта, як впливає з досвіду землетрусів у Спітаку (Вірменія), Рачеджаві (Грузія), Газлі (Казахстан) і Північно-Сахалінську (Росія), також занижувала реальну сейсмічну небезпеку на 1–2 бали, що призвело до загибелі людей і значних матеріальних втрат. Слід відзначити, що катастрофічний землетрус 12.05.2008 р. в Китаї також призвів до загибелі понад 70 тис. чоловік і величезних втрат в економіці через занижену на 2 бали оцінку прогнозованої (нормативної) сейсмічної небезпеки, у порівнянні з зафіксованою в епіцентральної зоні. При правильному визначенні рівня сейсмічної небезпеки і його врахуванні при проектуванні і будівництві житла, промислових споруд і соціальної інфраструктури можна було б уникнути жертв, а матеріальні втрати були б мінімальними.

Відомо, що збиток від землетрусів можна істотно зменшити при належній технічній та організаційній підготовці до них. Знання реальної сейсмічної небезпеки, нарівні з надійними даними про сейсмічну уразливість споруд, необхідні для сейсмостійкого проектування і вироблення антисейсмічних заходів.

З огляду на зазначене, актуальним і життєво необхідним є вивчення сейсмостійкості існуючих будівель і споруд в районах, де сейсмічна небезпека за новою картою ЗСР – 2004 виявилася вищою від зазначеної на старій нормативній карті СР – 78. При цьому входними даними повинні служити матеріали інструментальних спостережень за місцевими і телесеїсмічними землетрусами на сейсмічних станціях, максимально наближених до досліджуваних споруд.

Існуючі в світі сучасні науково обґрунтовані ефективні концепції сейсмічного захисту включають: встановлення кількісних значень параметрів реальної сейсмічної небезпеки; зниження уразливості будівель і споруд шляхом підвищення сейсмостійкості вже існуючих і сейсмостійкого проектування нових; розробку і впровадження в дію норм сейсмостійкого будівництва, які відповідають реально існуючій сейсмічній небезпеці і враховують останні досягнення в галузі сейсмостійкого будівництва; запровадження державного і громадського контролю за сейсмостійким проектуванням і будівництвом та реальною сейсмостійкістю існуючих будівель і споруд; підвищення обізнаності населення

в питаннях захисту від землетрусів шляхом освіти і тренінгів; оперативне сповіщення про факт виникнення сильного землетрусу і швидке реагування на нього; надання допомоги постраждалому населенню; страхування від наслідків стихійних лих, у тому числі від землетрусів.

Досвід діяльності в галузі сейсмічного захисту таких розвинених країн, як Японія, США, Канада, Франція, Італія та ін., показує, що основною концепцією сейсмічного захисту в Україні повинно стати впровадження сейсмостійкого проектування і будівництва житла та промислових об'єктів на базі об'єктивних знань про кількісні параметри реально існуючої сейсмічної небезпеки в районах їх розміщення і на конкретних будівельних майданчиках. Знання реальної сейсмічної небезпеки, нарівні з надійними даними про сейсмічну уразливість споруд, є необхідними для сейсмостійкого проектування нових об'єктів і вироблення заходів щодо зниження сейсмічного ризику уже існуючих. Об'єктивні дані для діяльності в галузі захисту від землетрусів постачають мережі сейсмічних спостережень.

Проблема прогнозування часу виникнення землетрусу

На побутовому рівні широко розповсюджена думка, що необхідно організувати сейсмічну службу подібну до метеорологічної і перед сильним землетрусом попереджувати владу і населення про час його виникнення і можливі наслідки. На жаль, такі уявлення не враховують усієї складності процесу підготовки і виникнення вогнищ землетрусів в неоднорідному геологічному середовищі. Ефективність одночасного прогнозування часу, місця і сили майбутнього землетрусу суттєво обмежується також відсутністю «розумних» сценаріїв реагування властей на такі прогнози. Переважна більшість прогнозів землетрусів на даний час носить так званий ретро-характер, коли після землетрусу дослідники переконують, що на основі ряду передвісників вони його прогнозували.

На жаль, передвісники землетрусів є лише необхідними, але не достатніми умовами для розв'язання задачі прогнозування часу виникнення землетрусів [6]. Для того, щоб відповісти на питання: "Чи приведе зміна напруженого стану середовища до порушення його суцільності, тобто до землетрусу?" — необхідно мати досить детальну модель середовища і процесів підготовки землетрусу, які в ньому відбуваються. Зауважимо, що детальне вивчення глибинної будови геологічного середовища, в якому готується вогнище землетрусу, може бути здійснене лише на основі розв'язку ряду обернених, некоректних у математичному відношенні, задач геофізики, що не дозволяє контролювати точність наближення моделлю реального середовища. Крім того, на час виникнення землетрусу можуть суттєво вплинути «тригерні ефекти» пов'язані з додатковими навантаженнями на геологічне середовище, або на зменшення його границі міцності.

На сьогоднішній день надійної методики прогнозування часу виникнення землетрусів нема, а найбільш ефективним шляхом пониження сейсмічного ризику для людей і майна є забезпечення правильного сейсмостійкого проектування житла і важливих промислових об'єктів в сейсмічних районах країни.

Сейсмостійке будівництво як метод захисту від землетрусів

Як влучно зауважили відомі американські сейсмологи Дж.Гір і Х.Шах: «Вбивають людей не землетруси, а погано побудовані будинки і споруди ...» [7]. З огляду на це, сейсмічний захист, у першу чергу, полягає у будівництві сейсмостійких будівель і споруд, які б витримували, без катастрофічних руйнувань, максимальні землетруси потенційно можливі на майданчиках їх розташування.

Забезпечення захисту населення в Україні, об'єктів економіки і національного надбання держави від негативних наслідків надзвичайних ситуацій розглядається як невід'ємна частина державної політики, національної безпеки і державного будівництва, як одна з важливих функцій центральних та місцевих органів виконавчої влади.

Забезпечувати реалізацію сейсмічного захисту споруд, об'єктів і територій від майбутніх землетрусів повинні в межах своєї компетенції всі суб'єкти державної влади і господарювання на території України. Держава, представлена центральними органами влади, через сейсмологічну службу Національної академії наук України (НАН України) повинна

забезпечити достовірну і уніфіковану інформацію про те, від чого потрібно захищатися. До такої інформації належать дані про кількісні параметри сейсмічної небезпеки (у формі карт загального сейсмічного районування території країни і у формі баз цифрових записів коливань ґрунту, які спостерігаються при місцевих і віддалених землетрусах в різних її регіонах), а також сформувані законодавство, яке буде стимулювати впровадження (власниками і розпорядниками об'єктів) інженерних заходів з пониження сейсмічного ризику.

Остання вимога на даний час частково реалізована. З 2007 року на території країни діють нові державні будівельні норми ДБН В.1.1 – 12:2006 «Будівництво в сейсмічних районах України» [5], в яких у формі карт загального сейсмічного районування вказано прогнозований рівень сейсмічної небезпеки, сформульовані вимоги і пропонуються заходи щодо забезпечення сейсмостійкості будинків і споруд в конкретних сейсмічних умовах.

Слід зазначити, що карти загального сейсмічного районування (ЗСР) показують рівень сейсмічної небезпеки в балах макросейсмічної шкали MSK – 64 для ґрунтів 2-ї категорії за сейсмічними властивостями, а кожен із потенційних будівельних майданчиків може характеризуватися своїми ґрунтовими, морфологічними і тектонічними властивостями. Крім того, між сейсмічною бальністю майданчика і такими фізичними параметрами прогнозованих сейсмічних коливань, як: прискорення, швидкість, зміщення, розподіл часів приходу сейсмічних хвиль різних типів, тривалість коливань в максимальній фазі, спектральна густина, співвідношення компонент вектора коливань тощо, не існує прямих зв'язків. Як правило, такі зв'язки характеризуються складною статистичною визначеністю. Наприклад на рис. 1 показано статистичний зв'язок між сейсмічною бальністю і максимальним прискоренням спостережених коливань.

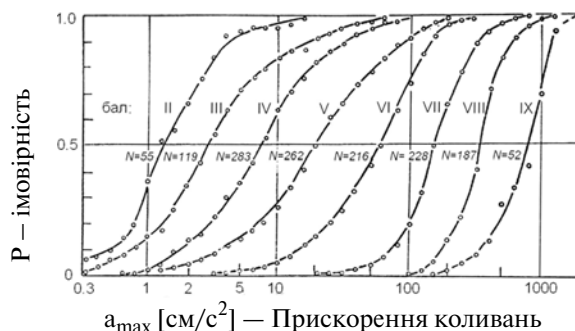


Рис. 1. Імовірнісний зв'язок між сейсмічною інтенсивністю в балах шкали MSK – 64 і максимальними прискореннями в коливаннях ґрунту. N — кількість використаних сейсмограм

Через постійну зміну геодинамічної ситуації та завдяки одержанню нових геолого-геофізичних даних і появи нових удосконалених методик визначення рівня сейсмічної небезпеки, існує необхідність регулярно поновлювати карти ЗСР території країни. Карты ЗСР території Радянського Союзу раніше готувалися АН СРСР на держзамовлення і поновлювалися приблизно раз у 10 років (1937, 1950, 1957, 1968, 1978 роки).

Основну інформацію для об'єктивної оцінки прогнозованої сейсмічної небезпеки (не лише в балах, але і в кількісних значеннях фізичних параметрів прогнозованих сейсмічних впливів) повинні забезпечити режимні сейсмологічні станції. Важливим завданням режимних сейсмологічних та інженерно-сейсмологічних спостережень є одержання об'єктивних даних для уточнення положень майбутніх редакцій Державних будівельних норм, а також для створення нових методик сейсмостійкого проектування важливих споруд, які повинні постійно удосконалюватися з урахуванням нових сейсмологічних знань, будівельних технологій та матеріалів.

Природні зміни геодинамічної ситуації призводять до відповідних змін напружено-деформованого стану геологічного середовища в основі будівель і споруд. З огляду на це, вивчення сейсмічної ситуації і визначення розрахункових сейсмічних впливів на важливі, нетипові (експериментальні) і багатоповерхові споруди, яке, як правило, поки що проводиться лише у перед проектний період, повинні доповнюватися постійним

контролем стабільності властивостей ґрунтів на будівельному майданчику та сейсмостійкості об'єктів в процесі їх експлуатації. Метою таких досліджень є одержання об'єктивних даних про стан об'єкту, а, при необхідності, оперативна розробка інженерно-технічних заходів щодо зміцнення ослаблених конструкцій і зниження сейсмічного ризику. При виконанні цих робіт використовуються дані режимних сейсмічних спостережень.

Сейсмологія володіє потужним арсеналом теоретичних методів, однак надійне прогнозування кількісних значень фізичних параметрів сейсмічних коливань при майбутніх землетрусах може бути здійснене лише на основі безпосередніх інструментальних сейсмологічних спостережень за землетрусами, вибухами і мікросейсмічними коливаннями. Сильні землетруси із небезпечних для будівельного майданчика вогнищевих зон відбуваються рідко. За відносно короткий час, відведений для проектування, як правило, такі землетруси зареєструвати не вдається. В якійсь мірі їх моделі можна одержати шляхом перерахунку на будівельний майданчик сейсмічних коливань, зареєстрованих на стаціонарних, постійно діючих (режимних) сейсмічних станціях.

Необхідність подальшого розвитку мережі режимних сейсмічних станцій

Чим ближче до будівельного майданчику розташована режимна постійно діюча сейсмічна станція, тим надійнішим буде визначення прогнозованих для нього кількісних значень фізичних параметрів сейсмічних коливань при майбутніх землетрусах. З огляду на це, мережа режимних сейсмічних станцій повинна бути достатньо густою.

Історично склалося так, що питаннями визначення сейсмічної небезпеки території країни, в цілому, територій населених пунктів і окремих будівельних та експлуатаційних майданчиків в Україні займалися підрозділи Національної академії наук України. Зокрема, в НАН України зосереджена мережа сейсмічних станцій, яка забезпечує необхідними даними інструментальних спостережень роботи з визначення кількісних параметрів реальної сейсмічної небезпеки та розвитку науково-методичної бази для усієї діяльності в сфері сейсмічного захисту населення і економіки країни.

Відомо, що кількість землетрусів, що відбуваються у світі, збільшується в експоненціальній прогресії при зменшенні їх величини. Суттєво збільшивши кількість сейсмічних станцій на території України можна підвищити чутливість сейсмологічної мережі до рівня невеликих землетрусів, які фіксуються лише інструментально. Це дозволить, емпірично вивчити (підтвердити, або відкинути) реальну геодинамічну активність різних тектонічних структур, на яких можуть виникати землетруси, і за спостереженими сейсмостатичними даними визначати сеймотектонічний потенціал таких структур.

На рис. 2 показана зміна кількості сейсмічних станцій НАН України по роках, починаючи з 1991 року.

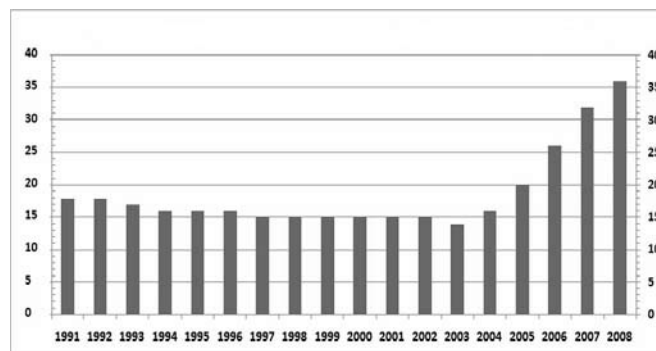


Рис. 2. Зміна кількості сейсмічних станцій НАН України по роках.

Видно, що до 2004 року сейсмічні спостереження НАН України постійно скорочувалися. В цей період технічний стан сейсмологічної мережі прийшов у повний занепад. Причиною зазначених труднощів було нелогічне фінансування сейсмічних спостережень через Мінприроди і Національне космічне агентство України. Починаючи з 2004 року відновилося бюджетне фінансування «Сейсмічних та геофізичних спостережень»

безпосередньо через НАН України, в результаті чого почалося відновлення мережі інструментальних сейсмологічних та пов'язаних з ними геофізичних спостережень.

Важливою ланкою системи сейсмологічного моніторингу є створений в ІГФ НАН України Національний центр сейсмологічних даних (НЦСД). НЦСД здійснює збір і накопичення сейсмологічної інформації, виконує оперативну оцінку сейсмологічної обстановки у всіх регіонах України, дозволяє забезпечити сейсмологічними даними геофізичні дослідження внутрішньої будови Землі та роботи з сейсмічного захисту.



Рис. 3. Мережа сейсмічних і геофізичних станцій НАН України станом на січень 2009 р

Як видно з рис. 3, густина розташування сейсмічних станцій є відносно високою в західних областях України (Закарпаття і Передкарпаття), в Криму та поблизу Києва. Ще 2 сейсмічні і 1 геофізична станції розташовані в Одеській області і 1 сейсмічна станція - в Полтаві. Решта території країни фактично не забезпечена даними сейсмологічних спостережень, що не дозволяє надійно визначати рівень і кількісні характеристики її сейсмічної небезпеки. Подальший розвиток сейсмологічної мережі є вкрай необхідним для забезпечення оптимального сейсмостійкого проектування і будівництва важливих і екологічно небезпечних об'єктів, житлових будинків і громадських споруд.

Висновки

Для реалізації ефективної державної політики в галузі захисту населення і економіки країни від землетрусів необхідно, у першу чергу, розвивати спостережні сейсмологічні та інженерно-сейсмологічні мережі, дані яких є основою для контролю за напружено-деформованим станом геологічного середовища, для встановлення кількісних параметрів сейсмічної небезпеки а також для подальшого розвитку науково-методичної і нормативної бази. Захищатися від землетрусів повинні власники і розпорядники об'єктів за власні кошти, а для розширення мережі сейсмічних станцій країни і вдосконалення її апаратурного забезпечення необхідне державне цільове фінансове забезпечення.

1. Строительные нормы и правила. СНиП II-7-81*. Строительство в сейсмических районах. — М.: Госстрой СССР, 1991. — 50 с.
2. Ананьин И.В. Сейсмоактивные зоны Восточно-Европейской платформы и Урала // Комплексная оценка сейсмической опасности. Вып. 32. — М.: Наука, 1991. С. 106 — 121.
3. Сейсмическое районирование территории СССР. Методические основы и региональное описание карты 1978 г. // Отв. ред. В.И.Бунэ, Г.П.Горшков — М.: Наука, 1980. — 308 с.
4. Новый каталог сильных землетрясений на территории СССР с древнейших времен до 1975 г. / Отв. ред. Н.В.Кондорская, Н.В.Шебалин. — М.: Наука, 1977. — 535 с.

5. Державні будівельні норми ДБН В.1.1 — 12:2006 «Будівництво в сейсмічних районах України». — Київ: Міністерство будівництва, архітектури і житлово-комунального господарства України, 2006. — 84 с.
6. Болт Б. Землетрясения. — М.: Изд-во Мир, 1981. — 256 с.
7. Гир Дж., Шах Х. Зыбкая твердь. — М.: Мир, 1988. — 220 с.

Старостенко В.И., Кендзера А.В., Лесной Ю.В., Семенова Ю.В. РАЗВИТИЕ СЕЙСМОЛОГИЧЕСКОЙ СЕТИ НА ТЕРРИТОРИИ УКРАИНЫ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ СЕЙСМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Главными задачами, которые решаются на основе сейсмологических наблюдений, осуществляемых сетями сейсмических станций, является защита населения, жилья и производственных фондов от землетрясений (сейсмическая защита) и изучения глубинного строения и геодинамики Земли для целенаправленного поиска полезных ископаемых. Обе эти задачи можно успешно решать только при наличии достаточно густой сейсмологической сети, что и определяет актуальность дальнейшего ее развития на территории Украины.

Starostenko V.I., Kendzera O.V., Lisovyi Yu.V., Semenova Yu.V. DEVELOPMENT OF SEISMIC MONITORING NETWORK ON THE TERRITORY OF UKRAINE WITH REGARD FOR SEISMIC PROTECTION

The major tasks solved on basis of the seismic monitoring provided by seismic stations are the protection of population, housing and other buildings from earthquakes (seismic protection) and examination of deep structures and Earth's geodynamics for purposeful search for minerals. Both tasks can be successfully solved provided that there is a thick seismic monitoring network available. It determines necessity of its further development in Ukraine.

Огняник М.С., Пармонова Н.К., Загородній Ю.В.

Інститут геологічних наук НАН України

ОЦІНОЧНИЙ МОНІТОРИНГ В ДОСЛІДЖЕННЯХ ГЕОЛОГІЧНОГО СЕРЕДОВИЩА, ЗАБРУДНЕНОГО ЛЕГКИМИ НАФТОПРОДУКТАМИ

В статті висвітлено оціночний моніторинг як частину досліджень геологічного середовища. Оцінюється динаміка забруднення з урахуванням природних біодеградаційних реакцій. Запропоновано метод визначення ризику від забруднення, а також встановлення асимілятивної здатності геологічного середовища, швидкості біодеградації та на їх основі вирішується питання про застосування процесів природної деконтамінації для видалення забрудненої плями.

Постановка проблеми. На всіх рівнях (національному, регіональному, локальному) державний моніторинг має контролюючий, попереджувальний та рекомендуєчий характер. Тобто він виявляє забруднення, вказує на його потенційну екологічну загрозу і рекомендує постановку спеціальних досліджень для визначення масштабу забруднення, ризику для об'єктів в зоні його впливу, розробки проектів ліквідації або локалізації, або контролю за його розповсюдженням.

Більшість робіт пов'язана з моніторингом забруднених легким нафтопродуктом (ЛНП) територій на стадії контролю [9] або реанімації [2, 7 та ін.] без ув'язки його з різними стадіями дослідження. Стадійність в дослідженнях геологічного середовища, забрудненого ЛНП, практично не розглядалася.

Мета статті — показати роль моніторингу на стадії оціночних досліджень, які є основою для вирішення подальших дій щодо осередку забруднення. Оціночні дослідження повинні визначити розподіл, обсяг і динаміку забруднення, наявність і швидкість деградаційних процесів, ризик по відношенню до об'єктів в зоні його впливу і, як результат, дати логічне вирішення санаційних підходів і пов'язаних з ними досліджень та моніторингу.

Викладення матеріалу досліджень. Основна задача оціночного моніторингу — зафіксувати сталість або змінність (збільшення або зменшення) маси забруднювача. Через те, що зменшення маси забруднювача може відбуватися через процеси, що не руйнують вуглеводні (випаровування, сорбція, гідродинамічна дисперсія і розбавлення), то для підтвердження біологічної деструкції необхідний збір геохімічних даних. Коли біодеградація має місце, то концентрація акцепторів електронів (кисень, нітрати, сульфати, вуглекислий газ і т. п.) знижується в межах забруднених плям, а метаболічні побічні продукти (двохвалентне залізо, метан тощо) збільшують свою концентрацію. Сильна кореляція між акцептором електронів, донором електронів і побічним продуктом свідчить, що зменшення маси забруднювача відбувається за рахунок біодеградації.

Якщо є об'єкти в зоні його впливу забруднення, які на час дослідження ще не знають забруднення, то необхідна постановка довгострокового моніторингу. Моніторинг протягом одного року рекомендується на сталих плямах, а також на плямах з обмеженим міграційним потенціалом. В роботі [8] вказується на максимально можливий термін моніторингу в 3 роки, щоб показати сталість чи скорочення плями. Достатньою є поквартальна частота вимірів для відображення впливу сезонного коливання рівня ґрунтових вод (РГВ), атмосферних опадів і т. п. Моніторинг проводиться в усіх середовищах (підземне повітря, зона аерації, підземні і поверхневі води), де було розкрито забруднення в процесі характеристики забрудненої ділянки.

Для документації динаміки маси забруднювача моніторинг підземного повітря виконується за допомогою періодичної газової зйомки; зони аерації з залишковим ЛНП — періодичним опробуванням ґрунтів; в межах лінзи з мобільним ЛНП і в межах розчинних вуглеводнів в підземних водах — за допомогою спостережних кушів свердловин. Одна точка спостереження (ТС) складається із декількох свердловин, обладнаних на різні глибини (рис. 1).

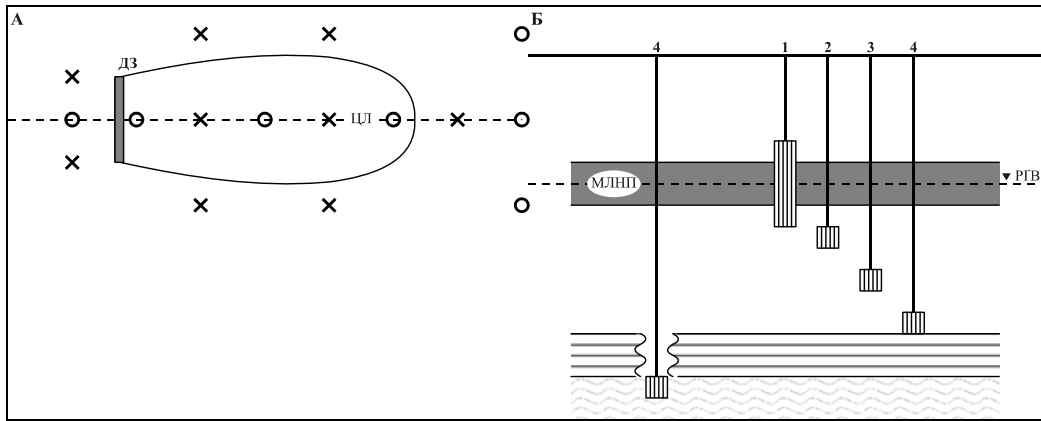


Рис. 1. Розташування точок спостереження:

А — в межах існуючого або можливого забруднення; *Б* — свердловин в спостережній точці, — ТС для моніторингу забрудненої плями; — ТС для моніторингу природної деконтамінації забруднення

МЛНП — мобільний легкий нафтопродукт, — фільтр

При наявності мобільних ЛНП перша свердловина встановлюється в межах лінзи з фільтром, охоплює потужність лінзи і максимальний діапазон коливання РГВ. Дві інші свердловини з фільтром 0.5 м розміщуються в ґрунтовому водоносному горизонті (ГВГ): одна — на межі забруднення розчиненими вуглеводнями, інша — через 1–2 м. Якщо нижче ГВГ залягає водоносний горизонт, що використовується для водопостачання, то третя свердловина встановлюється біля підшви ГВГ, а при слабкому або нестійкому водотриві — нижче покрівлі водоносного горизонту. Третя свердловина виконує також функцію контролюючої.

На ділянках з чітким напрямком потоку підземних вод спостережні точки розташовуються вздовж потоку по центральній лінії забрудненої лінзи: одна — в верх по потоку від джерела забруднення в чистій зоні, дві-три — в межах забрудненої зони. Три ТС розташовуються перпендикулярно центральній лінії на відстані одно або дворічного переміщення підземних вод. На ділянках зі змінними напрямками потоку можуть знадобитися ТС і по іншим напрямкам. Там, де є розчинені вуглеводні (в зоні аерації і підземних водах), може відбуватись їх біодеградація, для кількісної оцінки якої необхідне проведення моніторингу за природною деконтамінацією забруднення. Перед створенням моніторингової мережі за даними, що одержані в процесі характеристики ділянки, визначається асимілятивна здатність геологічного середовища. Вона встановлюється після доказу наявності донора електронів ЛНП, відповідних мікроорганізмів і акцепторів електронів

Утилізація ЛНП відбувається в наступній послідовності приєднання електронів акцепторами: кисень, нітрати, марганець, залізо, сульфати, вуглекислий газ та органічний вуглець. Тому ці речовини повинні визначатись в процесі моніторингу в усіх свердловинах. Із перерахованих акцепторів кисень має найбільшу утилізацію донорів електронів. Асимілятивна здатність ГС має місце, коли виконується умова:

$$\sum_{i=1}^n \frac{M_{Ai}}{m_{Ai}} \geq M_{BB}, \quad (1)$$

де M_{Ai} — маса i -го акцептора; m_{Ai} — маса витраченого i -го акцептора для деградації 1 г ВВ; M_{BB} — маса ВВ; $I = 1 \dots n$ — кількість акцепторів, що беруть участь в реакції. Маса витраченого акцептора визначається за стехіометричними коефіцієнтами в рівнянні реакції.

Після встановлення асимілятивної здатності геологічного середовища створюється мережа моніторингу для визначення швидкості біодеградації. Інтерпретацію динаміки джерела забруднення (ДЗ) і забрудненої плями можна виконати за зміною маси забруднювача, акцепторів електронів та побічних продуктів (табл. 1).

Таблиця 1. Інтерпретація динаміки джерела забруднення і забрудненої плями за зміною маси забруднювача, акцепторів електронів та побічних продуктів

Маса забруднювача	Маса акцепторів електронів	Маса побічних продуктів	Інтерпретація
Постійна	Зменшується	Зростає	ДЗ діє; надходження забруднювача компенсується біодеградацією
Постійна	Постійна	Постійна	ДЗ не діє; біодеградація відсутня
Збільшується	Постійна	Постійна	ДЗ діє; біодеградація відсутня
Збільшується	Зменшується	Зростає	ДЗ діє; асимілятивна здатність недостатня
Зменшується	Зменшується	Зростає	ДЗ не діє, або перевищує надходження забруднювача

Для простих умов швидкість деградації забруднювача (k) і термін (T) існування забрудненої плями (ПІЗЗ) розраховується за даними по скороченню у часі (Δt) маси забруднювача (M), або за даними по зменшенню його концентрації (C) вздовж центральної лінії. Для реакції нульового порядку:

$$k_0 = \frac{M_0 - M_t}{\Delta t} \text{ і } k_0 = \frac{C_0 - C_t}{\Delta t}; T = \frac{M_0 - M_d}{k_0} \text{ і } T = \frac{C_0 - C_d}{k_0}. \quad (2)$$

Для реакцій першого порядку:

$$k_1 = \frac{\ln M_0 - \ln M_t}{\Delta t} \text{ і } k_1 = \frac{\ln C_0 - \ln C_t}{\Delta t}; T = \frac{\ln M_0 - \ln M_d}{k_1} \text{ і } T = \frac{\ln C_0 - \ln C_d}{k_1}, \quad (3)$$

де M_0 і C_0 , M_t і C_t , M_d і C_d — початкові, кінцеві і допустимі маса та концентрація забруднювача.

Коли джерело забруднення діє і моніторинг не показує зменшення маси забруднювача, але зміна концентрації акцепторів електронів та побічних продуктів вказує на наявність біодеградації, то для встановлення k і T застосовується математичне моделювання, що враховує конвекцію, дисперсію, сорбцію та деградацію розчинених компонентів ЛНП.

Нами запропоновано метод визначення ризику від забруднення на основі прогнозних розрахунків крайніх термінів забруднення об'єктів в зоні впливу.

Ризик визначається для об'єктів, що можуть зазнати негативного впливу від забруднення, в межах якого існує можливість загрози здоров'ю людей, фауни та флори через надходження шкідливих речовин із забруднених ґрунтів, повітря, підземних і поверхневих вод, накопичення вибухонебезпечних випаровувань. Об'єкт вважається забрудненим, якщо концентрація шкідливих речовин перевищує ГДК, що призводить до вищеперерахованих загроз.

У більшості випадків під ризиком розуміють імовірність виникнення тієї або іншої негативної події, явища, що визначено Законом України № 2245-III від 18.01.2001 р. «Про об'єкти підвищеної небезпеки». Це стосується стохастичних явищ, які можуть виникнути при збігу певних явищ і обставин. Нафтопродуктове забруднення просувається в геологічному середовищі завдяки процесам, що мають аналітичний опис. Тому прогнозні розрахунки впливу на об'єкт є точними, або наближеними до них. Імовірність результату створюють похибки в розрахункових параметрах, які одержують в процесі оціночних досліджень.

Використання стохастичного методу Монте-Карло для прогнозу пересування забруднювача й впливу на об'єкт є недоцільним, тому що буде визначено час, коли буде досягнуто вірогідне значення концентрації забруднювача в межах об'єкта. Тобто в частині випадків, в залежності від розподілу результатів обчислення, об'єкт може стати забрудненим, а в іншій частині — ні, тобто ризик забруднення відсутній. Конкретизувати випадки

забруднення та його відсутність неможливо. Краще застосувати метод крайніх станів, при якому визначається максимально та мінімально можливий термін t забруднення об'єкта, використовуючи в межах максимально можливих похибок параметри, що характеризують прискорення і уповільнення процесу пересування забруднювача.

В результаті прогнозних розрахунків одержують t_{\min} і t_{\max} . Одержані граничні значення терміну забруднення можна прийняти [3] як розмах його можливих значень $R = t_{\max} - t_{\min}$, а оцінку середньоквадратичного відхилення (σ) та імовірне значення (Δt_p) похибки розрахувати за формулами:

$$\sigma = R/\alpha_n, \Delta t_p = 0.6745\sigma. \quad (3)$$

Для оцінки ризику забруднення використовується середньоарифметичне значення терміну забруднення \bar{t} . Тоді величина Δt_p визначає достовірність прогнозу. Вона повинна бути меншою за деякий вибраний критерій $I = T/2$, де T являє собою термін, пов'язаний із ступенем ризику. Якщо $\Delta t_p \leq T/2$, то значення розрахункових параметрів достовірні. Якщо $\Delta t_p > T/2$, то розрахункові параметри недостовірні, потрібні додаткові польові дослідження, щоб зменшити розмах похибок у параметрах.

Ризик від забруднення може змінюватись від кризової ситуації, коли концентрація на об'єкті під час оціночних робіт вже перевищує ГДК, до відсутності ризику, коли при максимально можливих похибках в параметрах концентрація забруднювача буде меншою за ГДК.

Кризова ситуація вимагає негайного проведення робіт, пов'язаних з ліквідацією або локалізацією забруднення. Наприклад, кризова ситуація створилася в зоні авіаційних баз біля міст Узин та Луцьк, де про забруднення дізналися після появи авіаційного гасу в питних колодязях. В кризовій ситуації оцінюються збитки від забруднення об'єкта, проводяться дослідні роботи для оцінки об'єму забруднювача та одержання необхідних параметрів для проектування санаційних робіт.

Коли об'єкт незабруднений та існує недалеко розташоване постійне джерело забруднення, то для визначення ризику забруднення об'єкта виконуються прогнозні розрахунки можливих станів процесу забруднення. Для цього, насамперед, необхідно знати розташування об'єкта та джерела забруднення, потужність, напрямок і градієнт потоку флюїду (вода, повітря, рідкий ЛНП), що може переносити забруднювач, його тип і концентрацію, наявність деградаційних процесів, акцепторів електронів. Якщо забруднювач — рідина, то її фізико-хімічні властивості можна взяти з літератури, як і фільтраційні та фізичні властивості міграційного середовища.

За результатами прогнозних розрахунків визначається ризик від забруднення за схемою, наведеною на рис. 2.

Коли в прогнозних розрахунках при максимально можливих похибках в параметрах P_1^{\max} і P_1^{\min} об'єкт є незабрудненим (концентрація забруднювача менша за ГДК), то ризик забруднення об'єкта відсутній і подальші дослідження не потрібні. Якщо при P_1^{\max} об'єкт забруднюється, а при P_1^{\min} — ні, тоді потрібні дослідження, щоб зменшити розмах в значеннях параметрів P_2^{\max} і P_2^{\min} так, щоб при P_2^{\max} і P_2^{\min} об'єкт ставав незабрудненим або забрудненим. В першому випадку підтверджується відсутність ризику, а в другому — розраховуються $\bar{t} = (t^{\min} + t^{\max})/2$, значення σ і Δt_p за формулою (4) і встановлюється ризик.

Критичний ризик характеризується тим, що потенційна загроза можлива за час, менший за період проведення робіт, пов'язаних з ліквідацією або локалізацією забруднення. Тоді для розрахунку критерію достовірності вибирається мінімальний термін (T), необхідний для ліквідації або локалізації забруднення. В літературі [5, 10 та ін.] цей термін приймається за 2 — 3 роки, коли треба знати, що забруднення відбудеться. При роки критерій достовірності прогнозу буде $I = T/2 = (1-1,5)$ роки: $\Delta t_p \leq 1.5$ — прогноз достовірний, $\Delta t_p > 1.5$ — необхідні додаткові дослідження, щоб зменшити розмах похибок у параметрах.

За уточненими параметрами адаптується модель і повторюються прогнозні розрахунки. Якщо за уточненими прогнозними розрахунками термін забруднення $t \leq 2$ — 3 роки, то існує критичний ризик. Якщо $t > 3$ років, то існує високий ризик.

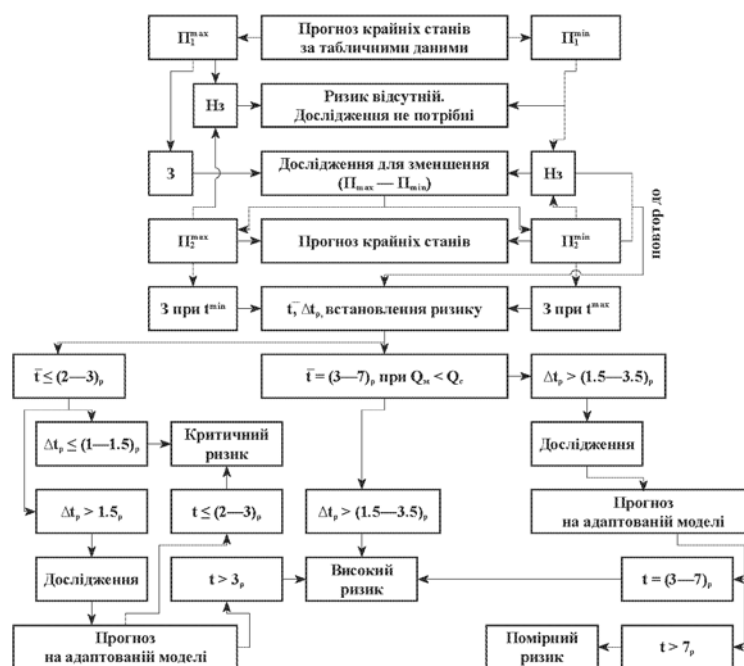


Рис. 2. Схема визначення ризику нафтопродуктового забруднення з постійним джерелом P_1^{\max} — початкові параметри, що прискорюють пересування НП; P_1^{\min} — початкові параметри, що уповільнюють пересування НП; P_2^{\max} , P_2^{\min} — уточнені параметри; $3 > \text{ГДК}$ — забруднення; $\text{Нз} < \text{ГДК}$ — відсутність забруднення; t — термін забруднення; t^{\max} , t^{\min} — максимальний, мінімальний терміни забруднення; \bar{t} — середньоарифметичний термін забруднення; Δt_p — вірогідна похибка терміну забруднення; Q_m , Q_c — вартість моніторингу та санаційних робіт.

Високий ризик характеризується тим, що потенційна загроза настане за час, більший за термін проведення санаційних робіт. В цей період проводиться контролюючий моніторинг пересування забруднювача в напрямку до об'єкта. Тривалість періоду визначається так, щоб вартість моніторингу (Q_m) була меншою за вартість санаційних робіт (Q_c). Вона може становити 3—7 років. При цьому похибка Δt_p не повинна перевищувати 1.5—3 роки. Якщо $\Delta t_p > 3$ років, то теж необхідні додаткові дослідження і прогноз на адаптованій моделі. При підтвердженні уточненим прогнозом $t > 7$ років ризик вважається помірним.

Помірний ризик відрізняється тим, що термін потенційного забруднення набагато перевищує термін санаційних робіт, або носить випадковий, несистематичний характер. Забруднення можливе за умови виникнення або збігу певних обставин, наприклад, прориву продуктоводів, інтенсивної інфільтрації і т. п. В цих випадках ризик визначається імовірністю виникнення цих обставин, що достатньо розроблено [1, 4 та ін.].

Виконана оцінка ризику від забруднення підземних вод нафтопродуктами із застосуванням математичного моделювання: використано програмне забезпечення VIOPLUME III [6].

У водоносному горизонті, що складений піщаними породами, імітувалось переміщення розчиненого толуолу від джерела забруднення до об'єкта, які моделювались граничними умовами I роду. Об'єкт вважався забрудненим, коли концентрація забруднювача в ньому досягала $\text{ГДК} = 0.1$ мг/л. Параметри водоносного горизонту: коефіцієнт фільтрації — 5 м/добу, пористість — 0.2, градієнт потоку — 0.03. Концентрація толуолу в джерелі забруднення прийнята рівною його розчинності — 530 мг/л. Міграційні параметри за табличними даними були: коефіцієнт поздовжньої дисперсії — 10 м²/добу, коефіцієнт розподілу (k_d) — 0.093. Розраховувався термін t_{\max} і t_{\min} , за який забруднювач дійде до об'єкта, що розташований на змінній відстані від джерела забруднення, в умовах існування природної біодеградації та без неї. Реакції біодеградації відбувались при наявності акцепторів електронів — розчинених у підземних водах кисню (8 мг/л) та сульфатів (80 мг/л). Розмах можливих значень параметрів прийнято рівним $\pm(20—50\%)$.

За даними розрахунків визначено ступінь ризику від джерела забруднення по відношенню до ОВЗ, що приведено в табл. 2.

Таблиця 2. Оцінка ризику забруднення об'єкта

Відстань від ДЗ до об'єкта, м	Термін забруднення об'єкта, роки			Вірогідна похибка, Δt_p , роки	Критерій достовірності, роки	Ступінь ризику
	t_{max}	t_{min}	\bar{t}			
В умовах наявності природної біодеградації						
100	2.0	0.5	1.25	0.84	1—1.5	критичний
150	5.5	1.5	3.5	1.3	1.5—3.5	високий
200	10.0	3.0	6.5	1.75	1.5—3.5	високий
250	14.5	4.5	9.5	2.2	> 3.5	помірний
300	19.0	6.0	12.5	2.63	> 3.5	помірний
В умовах відсутності природної біодеградації						
100	1.4	0.4	0.9	1.0	1 — 1.5	критичний
150	3.0	1.0	2.0	1.4	1 — 1.5	критичний
200	6.0	2.0	4.0	1.9	1.5 — 3.5	високий
250	10.0	2.5	6.25	2.5	1.5 — 3.5	високий
300	14.5	3.5	9.0	3.0	> 3.5	помірний

Як видно з табл. 2, в умовах відсутності природної біодеградації об'єкти, що знаходяться на відстані 100 — 150 м, мають критичний, на відстані 200 — 250 м — високий, а на відстані 300 м — помірний ризик забруднення. Наявність природної біодеградації зменшує ризик забруднення. Критичний ризик буде мати тільки об'єкт на відстані 100 м від джерела забруднення, високий — на відстані 150 — 200 м і помірний — на відстані 250 — 300 м. Вірогідна похибка розрахунків менша або знаходиться в межах критерію достовірності, тому додаткові дослідження для визначення ризику не потрібні.

Результатом вищевикладеного є логічне вирішення застосування природної деконтамінації забруднення у виборі санаційних підходів, що наведено на рис. 3.

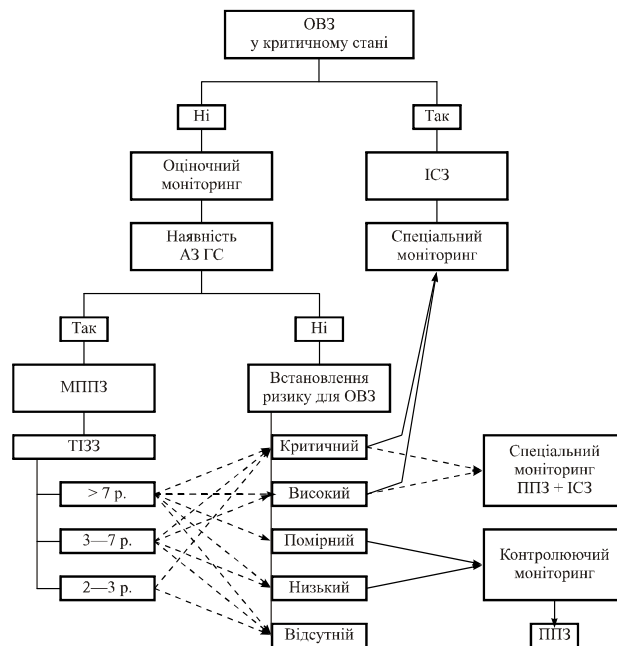


Рис. 3. Блок-схема логічного вирішення застосування природної деконтамінації забруднення у виборі санаційних підходів

ОВЗ — об'єкти, що можуть зазнати впливу забруднення; ІСЗ — інженерні санаційні заходи; АЗ — асимілятивна здатність; ГС — геологічне середовище; МПЗ — моніторинг природного послаблення забруднення; ТІЗЗ — термін існування загрозливого забруднення; ППЗ — природне послаблення забруднення

Висновки

Представлений у статті моніторинг забрудненого легкими нафтопродуктами геологічного середовища (підземного повітря, зони аерації, підземних і поверхневих вод) на першочерговій стадії досліджень разом із запропонованим методом визначення ступеня ризику для об'єктів зони впливу від джерела забруднення дав змогу логічно вирішити напрямки подальших дій щодо осередку забруднення (див. рис. 3):

1) ставити спеціальний моніторинг і дослідження для обґрунтування інженерно-санаційних заходів з урахуванням, або без урахування природної деконтамінації (природного послаблення) забруднення;

2) проводити контролюючий моніторинг за динамікою забрудненої плями, процеси природного послаблення забруднення.

3) процес розрахунку прогнозу за критерієм достовірності дає змогу встановити допустимому похибці у визначенні розрахункових параметрів, а саме — необхідний ступінь їх розвідки.

Подальші дослідження повинні бути направлені на оцінку і вдосконалення існуючих методів моніторингу, особливо пов'язаних з визначенням акцепторів електронів та побічних продуктів процесу біодеградації.

1. Грановский Э.А. Анализ риска и принятие решений и достаточной безопасности структурно сложных технологических систем с использованием программного комплекса «РИЗЭКС 2» // Матеріали наук.— практ. конф. «Проблеми прогнозування та попередження надзвичайних ситуацій природно-техногенного походження». 2 — 6 червня 2008 р., м. Одеса. — С. 50 — 52.(45).
2. Дем'янін Г.А. Моніторинг вод у системі їх охорони від забруднення (в умовах техногенного впливу підприємств нафтопереробної промисловості): Автореферат дис. канд. географічних наук: 11.00.11 — Харків, 2001. — 19 с.(3).
3. Справочник по инженерной геологии / Под ред. Чуринова. — М., Недра, 1981. — 325 с.(47).
4. Хміль Г.А., Лисиченко О.Г. Визначення ризиків надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру // Матеріали наук.-практ. конф. «Проблеми прогнозування та попередження надзвичайних ситуацій природно-техногенного походження». 2—6 червня 2008 р., м. Одеса. — С. 42—44.(46).
5. API. Methods for Determining Inputs to Environmental Petroleum Hydrocarbon Mobility and Recovery Models // API Publication, № 4711. July 2001.(43).
6. BIOPLUME III Natural Attenuation Decision Support System // EPA/600/ R 98/ 010, January 1998. — www.epa.gov/ada/csmos/models/bioplume3.html.(48).
7. Dupont R.R., Sorensen D.L., Kembrowski M., et. al. Monitoring and assessment of in-situ biocontainment of petroleum contaminated ground-water plumes / EPA/600/SR-98/020. — 1998.(13).
8. 8. Klopp R.A., Peterson A.M., Torstensson B.A. In-situ penetration testing for delineation of ground water contaminant plumes // Presented at the NWWA Second Annual Outdoor Action Conference, Las Vegas, Nevada, May 1988.(36).
9. Meyer P.D., Valocchi A.J., Eheart J.W. Monitoring network design to provide initial detection of groundwater contamination // Water Resources Research, vol. 30, № 9. — 1994. — pp. 2647—2659.(16).
10. Seminar Publication. Site Characterization for Subsurface Remediation // US EPA. Cincinnati, OH 45268.(42)

Огняник М.С., Парамонова Н.К., Загородний Ю.В. ОЦЕНОЧНОЙ МОНИТОРИНГ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СРЕДЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ ЛЕГКИМИ НЕФТЕПРОДУКТАМИ

В статье отражен оценочный мониторинг как часть исследований геологической среды. Оценивается динамика загрязнения с учетом природных биодegradационных реакций. Предложен метод определения риска от загрязнения, установления ассимилятивной способности геологической среды, скорости биодegradации и на их основе решается вопрос о применении природной деконтаминации для удаления загрязненного пятна.

Ognianyk M.S., Paramonova N.K., Zagorodnii Yu.V. EVALUATION MONITORING IN EXAMINATION OF GEOLOGICAL ENVIRONMENT CONTAMINATED WITH LIGHT OIL PRODUCTS

The article presents the evaluation monitoring as a part of geological environment examination. The dynamics of contamination was assessed with regard for natural biodegradation reactions. A method of contamination hazard determining and estimation of assimilative ability of the geological environment and biodegradation rates has been proposed. Basing on the received data, a question of natural decontamination for removal of the contamination can be solved.

Гаврилюк Р. Б., Загородний Ю. В.
Інститут геологічних наук НАН України

УМОВИ ЗАБРУДНЕННЯ ГЕОЛОГІЧНОГО СЕРЕДОВИЩА АВІАЦІЙНИМ ГАСОМ В РАЙОНІ КОЛИШНЬОГО ВІЙСЬКОВОГО АЕРОДРОМУ М. УМАНЬ

*На зону техногенного лиха перетворилася околиця Умані через гасове джерело, що вибивається з-під землі разом зі звичайним струмком і продовжує забруднювати уманську землю та водойми.
Громадсько-політичне видання "Прес-Центр", 4 березня 2008 р.*

Розглянуто умови забруднення геологічного середовища авіаційним гасом поблизу урочища Сухий Яр у м. Умань, що відбулося в результаті діяльності колишнього військового аеродрому. За результатами проведених еколого-геологічних досліджень встановлено особливості знаходження та переміщення авіаційного гасу в суглинистих відкладах.

Постановка проблеми. Урочище Сухий Яр, що знаходиться на околиці м. Умань відоме як пам'ятне місце часів Великої Вітчизняної війни. Поблизу урочища знаходиться територія колишнього військового аеродрому, негативні наслідки діяльності якого активно проявляються у даний час.

Військові аеродроми (авіабази), здебільшого колишні, розташовані на території України, майже без виключення, становлять суттєву екологічну небезпеку. Їх активна експлуатація, що, присуті, припинилася з розпадом Радянського Союзу, спричинила значне техногенне навантаження на довкілля, зокрема на геологічне середовище. З поміж широкого спектру забруднення, що завдавали дані об'єкти, за своїми масштабами та небезпекою виділяється нафтохімічне. Значні обсяги використання авіаційного гасу та його жваві оберти на складах зберігання, призводили до різного виду втрат та виливів. Систематичне надходження нафтопродуктів до геологічного середовища призвели до формування осередків забруднення площею до десятків гектар. Серцевиною забруднення, як правило, виступають техногенні лінзи нафтопродуктів, що формуються на рівні ґрунтових вод (РГВ), і являють собою основну загрозу навколишньому середовищу.

Планування природо відновлювальних заходів на ділянках розповсюдження нафтохімічного забруднення потребує досконального вивчення умов його знаходження у геологічному середовищі в кожному конкретному випадку. Проведення еколого-геологічних досліджень забруднених територій повинно вирішувати комплекс задач пов'язаних з міграцією забруднюючих речовин у підземних водах та у відкладах зони аерації. Незважаючи на актуальність проблеми забруднення геологічного середовища нафтопродуктами, залишається недостатньо вивченим вплив гідрогеологічних умов забруднених територій, зокрема рівневого режиму ґрунтових вод, на процеси формування шару мобільних нафтопродуктів, їх знаходження у геологічному середовищі та подальше переміщення.

Мета статті. Метою роботи є аналіз розвитку нафтохімічного забруднення геологічного середовища поблизу урочища Сухий Яр, що сформувалося внаслідок діяльності колишнього військового аеродрому. За отриманими результатами еколого-геологічного обстеження [1], зроблена спроба встановлення умов проходження процесів формування та розвитку забруднення, виявлені основні фактори, що їх визначають.

Викладення матеріалу досліджень. Прояви забруднення урочища Сухий Яр авіаційним гасом вперше спостерігалися у 80-х роках минулого сторіччя. На протязі 1988 р. у верхів'ї урочища фіксувався витік нафтопродуктів на поверхню струмка. Силами військової частини проводились роботи по вилученню нафтопродуктів з, обладнаних у верхів'ї урочища, траншей. Джерелом забруднення являвся склад паливно-мастильних матеріалів військового аеродрому, який з того моменту був виведений з експлуатації. Після

описаних подій відбулася стабілізація екологічного стану урочища, скарг на який не надходило до останнього часу.

Восени 2007 р. у верхів'ї урочища, біля джерел ґрунтових вод, знову почали діяти техногенні «джерела» авіаційного гасу. На поверхні струмка сформувалася плівка нафтопродуктів, якими наситились поверхневий шар ґрунтів вздовж струмка та особливо у районі «джерел». У зв'язку з надзвичайною екологічною ситуацією, у липні 2008 р. було проведено еколого-геологічне обстеження території колишнього військового аеродрому [1]. Роботи проводилися відповідно до «Методики обстеження еколого-геологічного стану військових об'єктів» [2]. В процесі обстеження вирішувався комплекс задач основними серед яких були визначення джерел забруднення геологічного середовища нафтопродуктами, встановлення та оконтурення основних осередків забруднення геологічного середовища, визначення шляхів надходження авіаційного гасу до урочища Сухий Яр, облаштування сітки моніторингових свердловин на забрудненій території. В процесі робіт була обстежена територія верхів'я урочища Сухий Яр та прилягаюча територія військових об'єктів, що зазнала забруднення (рис. 1).

Верхня частина геологічного розрізу території, де відбувається розповсюдження забруднення, складена четвертинними відкладами, що представлені шаруватою суглинистою товщею (рис. 2). Її потужність збільшується від річкових долин до водорозділів. На території складу паливно-мастильних матеріалів потужність четвертинних відкладів перевищує 12 м. В напрямку урочища Сухий Яр вона зменшується до 6.6 — 7.8 м. Підстилаються четвертинні відклади товщею неоген-четвертинних глин. Схематично розріз четвертинних відкладів виглядає наступним чином (вниз за розрізом):

- сучасні ґрунти (eIV);
- середні еолово-делювіальні лесовидні суглинки причорноморського горизонту (vdIII pс);
- легкі еолово-делювіальні лесовидні суглинки бузького горизонту (vdIII bg);
- середні елювіальні, еолово-делювіальні лесовидні суглинки кайдацького горизонту (e, vdIII kd);
- середні еолово-делювіальні лесовидні суглинки дніпровського горизонту (vdIII dn);
- легкі еолово-делювіальні лесовидні суглинки дніпровського горизонту (vdIII dn).

В товщі четвертинних суглинків сформований перший від поверхні ґрунтовий водонесний горизонт. Живлення ґрунтових вод відбувається за рахунок інфільтрації атмосферних опадів. Нижнім водотривом служить товща неоген-четвертинних глин, що підстилає четвертинні відклади. Переважаючим напрямком руху ґрунтових вод є південно-східний, в бік основної дрени території р. Уманки, що співпадає з напрямком нахилу поверхні території. Глибини залягання ґрунтових вод на території складу ПММ становлять біля 8 м. В напрямку урочища Сухий Яр вони зменшуються до відміток 2.25 м. У верхів'ї урочища ґрунтові води виходять на поверхню у вигляді джерел, що дають початок струмку.

Авіаційний склад паливно-мастильних матеріалів, експлуатація якого призвела до формування нафтопродуктового забруднення геологічного середовища, функціонував з післявоєнних років до описаних подій 80-х років. Він розташований на відстані близько 700 м у північно-західному напрямку від місця просочування нафтопродуктів. Для зберігання нафтопродуктів використовувались металеві резервуари об'ємом від 25 до 60 м³. Загальна ємність складу становила біля 3 тис. м³. На початку 80-тих років проведено розширення складу. Були споруджені три стаціонарних резервуари ємністю 1 тис. м³ кожен. За загальною ємністю складу (біля 6 тис. м³) та обігом нафтопродуктів він відносився до досить крупних об'єктів. Втрати авіаційного гасу на складі, що оцінювалася військовою частиною в зв'язку з подіями 1988 р., становили 480 тонн. За даними дефектоскопії резервуарів джерелом втрат був один з резервуарів місткістю 1 тис. м³. Але, як показує практика досліджень, подібна офіційна інформація про кількість втрачених нафтопродуктів в більшості випадків значно занижена. Вірогідно, що виливи нафтопродуктів відбувалися на протязі всього терміну експлуатації складу паливно-мастильних матеріалів по всій його площі.

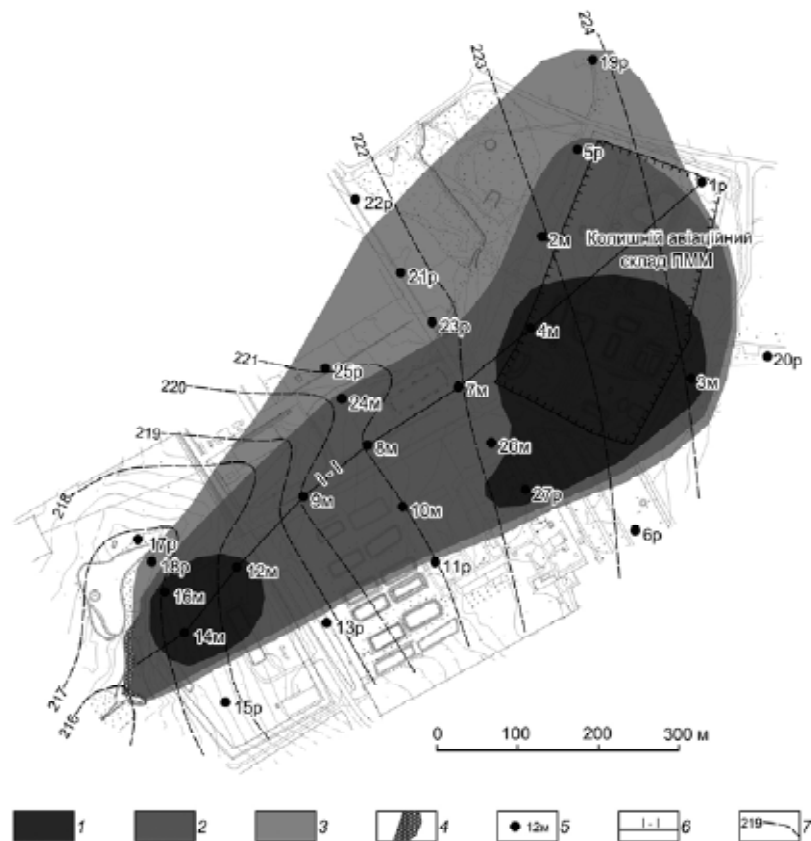


Рис. 1 Схема розповсюдження забруднення нафтопродуктами геологічного середовища: *Потужність шару мобільних нафтопродуктів: 1 — >1 м; 2 — 1 — 0 м; 3 — зона забруднених ґрунтів; 4 — місце просочування нафтопродуктів у верхів'ї ур. Сухий Яр; 5 — моніторингово-ві та розвідувальні свердловини; 6 — лінія геолого-гідрогеологічного розрізу; 7 — п'єзоізогіпси ґрунтового водоносного горизонту станом на липень 2008 р.*

Можна припускати, що формування забруднення розпочалося невдовзі після введення в експлуатацію складу паливно-мастильних матеріалів і продовжувалося протягом всього терміну експлуатації. Надходження нафтопродуктів до геологічного середовища відбувалося в результаті проливів на поверхню землі та у виїмках глибиною до 3 м, де розміщувались резервуари зберігання нафтопродуктів. Ймовірно, втрати нафтопродуктів носили як систематичний, так і аварійний характер. В цілому склади паливно-мастильних матеріалів, що підпорядковувалися військовій авіації, за часів Радянського Союзу характеризувалися значними обертами нафтопродуктів, що призводило до слабкого контролю за їх об'ємами та спричиняло значні надходження нафтопродуктів до геологічного середовища на ділянках розміщення складів.

Сучасний стан геологічного середовища на ділянці складу паливно-мастильних матеріалів підтверджує, що саме тут розташовувались джерела витоку авіаційного гасу. Забруднення ґрунтів нафтопродуктами спостерігається по всій товщі зони аерації, що представлена сучасними ґрунтами, середніми та легкими суглинками причорноморського та бузького горизонтів. Забруднення ґрунтів проявляється наявністю різкого запаху нафтопродуктів, зміною кольору суглинків на сизо-чорний.

В результаті потрапляння нафтопродуктів у геологічне середовище відбувалася їх міграція через відклади зони аерації, як рідин, що не змішуються з водою. При цьому вони зазнають впливу фізико-хімічних процесів (випаровування, розчинення та емульгування, сорбції та деструкції), проходження яких визначається як властивостями нафтопродуктів, так і геолого-гідрогеологічними умовами території забруднення. Після досягнення рідкими нафтопродуктами рівня ґрунтових вод, який являється бар'єром для їх подальшого

просування [3], відбувалося їх накопичення цьому рівні, що супроводжувалося формуванням шару мобільних нафтопродуктів.

На момент проведення еколого-геологічного обстеження (липень 2008 р.) потужність шару авіаційного гасу на ділянці складу паливно-мастильних матеріалів в моніторингових свердловинах складала 0.63 — 1.07 м, при глибинах залягання 6.4 — 7.4 м (див. рис. 2). Вміщуються мобільні нафтопродукти в легких суглинках бузького горизонту та у середніх суглинках кайдацького горизонту. Забруднення порід нафтопродуктами спостерігається і нижче зафіксованого рівня ґрунтових вод, на глибину до 3 м. Забрудненими є суглинки кайдацького горизонту та середні суглинки дніпровського горизонту. При цьому, інтенсивне забруднення відкладів, що супроводжується зміною їх кольору, фіксується на глибині 0.4 — 0.5 м, від зафіксованого рівня ґрунтових вод у моніторингових свердловинах. Це свідчить про присутність на даних глибинах шару мобільних нафтопродуктів в певний період часу, що може бути обумовлено, як його більшою потужністю, в певний період формування забруднення, чи зниженням рівня ґрунтових вод в результаті сезонних та багаторічних коливань.

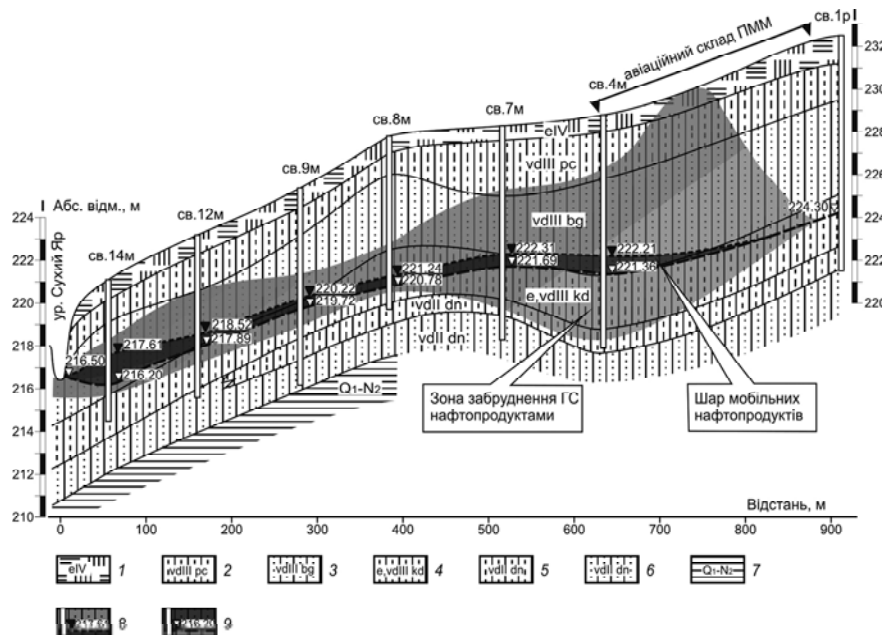


Рис. 2. Геолого-гідрогеологічний розріз по лінії I — I

1 — ґрунтово-рослинний шар; 2 — лесовидні середні суглинки причорноморського горизонту; 3 — лесовидні легкі суглинки бузького горизонту; 4 — лесовидні середні суглинки кайдацького горизонту; 5 — лесовидні середні суглинки дніпровського горизонту; 6 — лесовидні легкі суглинки причорноморського горизонту; 7 — неоген-четвертинні глини; 8 — абсолютна відмітка границі розділу «повітря — нафтопродукти» в свердловині; 9 — абсолютна відмітка границі розділу «нафтопродукти — вода» в свердловині.

Походження лінзи нафтопродуктів від одного джерела забруднення підтверджується дослідженнями зразків мобільних нафтопродуктів відібраних у верхній та нижній частинах лінзи (на ділянці складу паливно-мастильних матеріалів та у верхів'ї урочища Сухий Яр). Результати фракційного та структурно-групового складу нафтопродуктів, отримані ДП УНДІНПП «МАСМА», показують їх практичну ідентичність між собою та відповідність авіаційному гасу ГС-1, з незначною присутністю продуктів окислення вуглеводнів у пробі, що відібрана в нижній частині лінзи. Отримані дані свідчать, що джерелом надходження забруднення до геологічного середовища є склад авіаційний склад паливно-мастильних матеріалів, від території якого відбулося подальше розповсюдження мобільних нафтопродуктів.

Розповсюдження шару мобільних нафтопродуктів, від ділянки його формування (складу паливно-мастильних матеріалів), відбувалося відповідно до гідродинамічних умов ґрунтового водоносного горизонту. Лінза мобільних нафтопродуктів поширена в

південно-східному напрямку, що відповідає зниженню поверхні ґрунтових вод. Шар мобільних нафтопродуктів зміщувався вниз за потоком ґрунтовим вод смугою, ширина якої звужується від 300 м до 150 м. Дана конфігурація зумовлена характером зміни рівня поверхні ґрунтових вод, який в значній мірі визначається впливом балки, що просліджується практично від складу паливно-мастильних матеріалів і переходить у урочище Сухий Яр.

В результаті горизонтальної фільтрації мобільні нафтопродукти поширились від джерела забруднення на відстань більше 700 м та досягли верхів'я урочища Сухий Яр. Станом на 2008 р. мобільні нафтопродукти просліджувалися суцільним потоком від складу паливно-мастильних матеріалів до верхів'я урочища. Як видно із розрізу через лінзу (див. рис. 2), потужність шару мобільних нафтопродуктів на шляху його фільтрації досить витримана, та складає 0.5 — 0.6 м, збільшуючись у верхній та нижній частинах лінзи (на складі паливно-мастильних матеріалів та перед ділянкою дренажування) до значень 1.15 — 1.4 м.

За результатами картування площа поширення лінзи мобільного авіаційного гасу складає біля 19.5 га (див. рис. 1). Площа лінзи з потужністю шару мобільних нафтопродуктів більше 1.0 м (за даними моніторингових свердловин) становить більше 6.5 га. Площа забруднених ґрунтів становить біля 30 га.

Вміст авіаційного гасу на площі лінзи з різною потужністю розрахований за допомогою програми LNAST [4] показаний у таблиці Згідно наведених оцінок загальна кількість нафтопродуктів у лінзі перевищує 5 тис. м³. Дані розрахунки є досить орієнтовними і не включають багатьох факторів знаходження мобільних нафтопродуктів у геологічному середовищі та базується на визначенні потужності їх шару по даним моніторингових свердловин.

Таблиця Розподіл авіаційного гасу на площі лінзи з різною потужністю мобільних нафтопродуктів

Формування лінзи авіаційного гасу	В легких суглинках (vdIII bg)		В середніх суглинках (e, vdIII kd)		Всього
	>1.0	<1.0	>1.0	<1.0	
Потужність лінзи, м	>1.0	<1.0	>1.0	<1.0	
Площа лінзи, м ²	26 405	43 993	39 320	83 721	193 439
Об'єм гасу у ґрунтах, м ³	1 452	393	2 200	1 151	5 196

Можна стверджувати, що вперше мобільні нафтопродукти досягли верхів'я урочища Сухий Яр у 1988 р., що призвело до їх дренажування. Виходячи з цього, термін за який мобільні нафтопродукти подолали відстань 700 м не перевищує 30 — 40 років.

Припинення дренажування авіаційного гасу ні в якій мірі не свідчило про очищення геологічного середовища. В даному випадку, слід говорити що забруднення геологічного середовища перейшло у стадію «прихованого», що, пов'язано з особливостями гідрогеологічних умов території, зокрема, положенням рівня ґрунтових вод на площі забруднення. Можна припустити, що припинення дренажування гасу в урочищі було обумовлено підняттям рівня ґрунтових вод, внаслідок дії природних чи техногенних факторів. Необхідно зазначити, що в таких випадках ґрунтові води, що дренажуються у вигляді джерел, залишаються забрудненими розчиненими та, можливо, емульгованими нафтопродуктами. Причиною відновлення надходження авіаційного гасу до урочища восени 2007 р., вірогідно, виступає зниження рівня ґрунтових вод внаслідок зміни дії формуючих його факторів.

Подібне явище спостерігалось в процесі наших досліджень на території військового аеродрому м. Луцьк, де в 1996 — 1997 роках був зафіксований шар легких нафтопродуктів потужністю 1 — 2 м (по даним спостережних свердловин). В результаті різкого підйому рівня ґрунтових вод, що стався у 1998—1999 роках, у свердловинах фіксувалася плівка нафтопродуктів. Пізніше шар нафтопродукту в свердловинах з'явився знову, що корелювалося процесом зниження рівня ґрунтових вод. Також нами проведена серія лабораторних експериментів [3, с. 51] за результатами яких підтверджена можливість захоплення шару мобільних нафтопродуктів внаслідок коливання рівня ґрунтових вод. В лабораторних умовах були вивчені зміни потужності мобільної фази нафтопродуктів. Встановлено, що при

підйомі рівня ґрунтових вод, після накопичення на ньому шару мобільних нафтопродуктів, вони захоплюються та утримуються ґрунтом. Кількість утримуваних нафтопродуктів залежить від швидкості підйому. При зниженні рівня ґрунтових вод відбувається віддача (вивільнення) нафтопродуктів та їх повторна акумуляція на рівні ґрунтових вод. Очевидно, що процеси коливання рівня ґрунтових вод впливають на визначення положення шару мобільних нафтопродуктів у геологічному середовищі. Тому при дослідженнях осередків нафтопродуктового забруднення особливу роль відіграє моніторинг за станом рівня ґрунтових вод, положення якого суттєво впливає на оцінку об'ємів та стану забруднення.

Висновки

Підсумовуючи отримані результати можна зробити висновок, що, ймовірно, процес повторного вивільнення нафтопродукту призвів до сучасного забруднення урочища Сухий Яр. Дренування авіаційного гасу у верхів'ї урочища Сухий Яр може продовжуватись, періодично припиняючись та відновлюючись, поки не буде ліквідовано чи локалізовано шар мобільних нафтопродуктів у геологічному середовищі.

Актуальним залишається дослідження режиму ґрунтових вод в районі виявленого забруднення поблизу урочища Сухий Яр. Проведення моніторингових спостережень за рівнями ґрунтових вод та мобільних нафтопродуктів повинно дати відповідь на питання впливу режиму ґрунтових вод на знаходження та переміщення мобільного авіаційного гасу в геологічному середовищі.

1. Звіт про результати еколого-геологічного обстеження району розташування колишнього військового аеродрому м. Умань — ІГН НАН України. Керівник М.С. Огняник. — Київ, 2008 р.
2. Методика обстеження еколого-геологічного стану територій військових об'єктів. Програма реабілітації територій, забруднених внаслідок військової діяльності на 2002—2015 рр. — Київ, ІГН НАНУ, ДПМОУ «ЦПП», 2003 р.
3. Огняник Н.С., Парамонова Н.К., Брикс А.Л. и др. Основы изучения загрязнения геологической среды легкими нефтепродуктами. — Киев: [А.П.Н.], 2006. — 278 с. 4. Програма LNAST. Evaluating Hydrocarbon removal from source zones and its effect on dissolved plume longevity and magnitude. //api, publication number 4715, september 2002.

Гаврилюк Р.Б., Загородный Ю.В. УСЛОВИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ АВИАЦИОННЫМ КЕРОСИНОМ В РАЙОНЕ БЫВШЕГО ВОЕННОГО АЭРОДРОМА Г. УМАНЬ

Рассмотрены условия загрязнения авиационным керосином вблизи урочища Сухой Яр в г. Умань, что произошло в результате деятельности бывшего военного аэродрома. По результатам проведенных эколого-геологических исследований установлены особенности нахождения и перемещения авиационного керосина в суглинистых

Gavryliuk R.B, Zagorodnyi Yu.V. CONTAMINATION OF GEOLOGICAL MEDIA WITH AVIATION GASOLINE OF THE FORMER MILITARY AIRFIELD NEAR THE CITY OF UMAN'

In this article we consider conditions of contamination of the geological environment with aviation gasoline near Sukhyi Yar ravine in the city of Uman' resulted from former military airfield activity. Basing on the results of ecological-geological investigations, specific features of aviation gasoline occurrence and transfer in loam deposits have been determined.

Радчук В.В.

Институт телекоммуникаций и глобального информационного пространства НАН Украины

ОСОБЕННОСТИ РЕТРОСПЕКТИВНОЙ ДОЗИМЕТРИИ ЭМАЛИ ЗУБОВ И КВАРЦА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

В статье рассматриваются научные основы новых методик реконструкции дозовых нагрузок, особенности процесса накопления радиационных центров в материале дозиметра, а также вопросы, связанные с радиационным выходом ионизирующего излучения, что в комплексе с другими методиками позволяет расширить возможности ретроспективной ЭПР дозиметрии и повысить достоверность результатов, связанных с реконструкцией доз.

Введение

Для реконструкции дозовых нагрузок, которые человек получил в прошлом, используются различные методы и подходы [1]. Один из наиболее эффективных подходов в инструментальной ретроспективной дозиметрии связан с электронным парамагнитным резонансом (ЭПР), с помощью которого определяют количество радиационных дефектов в эмали зубов, костях, кварце, сахаре и в других материалах [2, 3]. Несмотря на большое количество исследований, посвященных ретроспективной ЭПР дозиметрии, многие важные вопросы в этой области знаний остаются не выясненными, что затрудняет решение различных прикладных задач, в том числе задач, связанных с изучением радиоэкологических последствий аварии на Чернобыльской атомной станции.

Актуальность исследований, связанных с ретроспективной дозиметрией, кроме изучения последствий аварии на ЧАЭС, обусловлена также тем, что в настоящее время увеличивается вероятность различных ситуаций, при которых население может быть подвержено радиоактивному облучению и значительные территории могут быть загрязнены радионуклидами. Увеличение вероятности указанных ситуаций обусловлено возрастающей ролью атомных электростанций в энергетике, все более широким применением радиоактивных элементов для решения научных и технических задач, а также возрастающей вероятностью несанкционированного использования радиоактивных элементов, в том числе террористических актов с использованием радиоактивных изотопов.

Основные идеи и принципы ретроспективной ЭПР дозиметрии были разработаны в связи с решением проблем, обусловленных атомными бомбардировками Хиросимы и Нагасаки [2], а также аварией на ЧАЭС [1-3]. К настоящему времени выполнено много международных программ, связанных с ретроспективной ЭПР дозиметрией, проведено несколько специализированных международных конференций, посвященных ретроспективной ЭПР дозиметрии, а также выполнен проект МАГАТЭ, связанный с методикой реконструкции доз с помощью ЭПР эмали зубов. Хотя в области ретроспективной ЭПР дозиметрии получено большое количество экспериментальной и теоретической информации, для многих ситуаций вопросы о достоверности получаемой информации требуют дальнейших обоснований. Кроме того, в ряде случаев необходимо повышение чувствительности экспериментальных методов, а также расширение круга ситуаций, для которых оказывается возможной реконструкция доз. Следует отметить, что традиционные методы и подходы в ретроспективной ЭПР дозиметрии в значительной степени исчерпали свои возможности, поэтому для дальнейшего прогресса в этой области требуется разработка новых подходов, основанных на новых идеях и принципах.

Объекты и методы исследования

Для повышения достоверности ретроспективной дозиметрии, основанной на ЭПР эмали зубов, необходима детальная информация о структуре и свойствах этого биоминерала, информация о местах локализации и механизмах формирования радиационно-стимулированных парамагнитных центров, о стабильности радиационных центров,

а также о влиянии процессов метаболизма и заболеваний зубов на эту стабильность [4-7]. Известно [7], что эмаль зубов представляет собой минерально-органическую нано-ассоциированную (МОА) систему, в которой нанокристаллы гидроксилатапата погружены в органическую матрицу. Иерархия внутреннего строения эмали зубов, кроме нанокристаллов и наноразмерных органических прослоек, разделяющих эти нанокристаллы, включает эмалевые призмы, в которых нанокристаллы имеют фиксированную ориентацию в пространстве, а также ассоциации эмалевых призм [7]. Информацию об иерархии внутреннего строения эмали необходимо учитывать при интерпретации данных, полученных методом электронного парамагнитного резонанса.

Результаты и их обсуждение

Радиационно-стимулированные парамагнитные центры, с помощью которых производят реконструкцию дозовых нагрузок, могут быть локализованы как в минеральной, так и в органической компоненте эмали зубов, а также на поверхности, разделяющей эти компоненты. При реконструкции дозовых нагрузок с помощью эмали зубов наиболее существенную роль играют так называемые нативные радикалы и радикалы CO_2^- . Сигналы ЭПР этих двух типов радикалов представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Цифрами 1 и 2 на этих рисунках обозначены линии эталонного образца ($\text{MgO} : \text{Mn}^{2+}$).

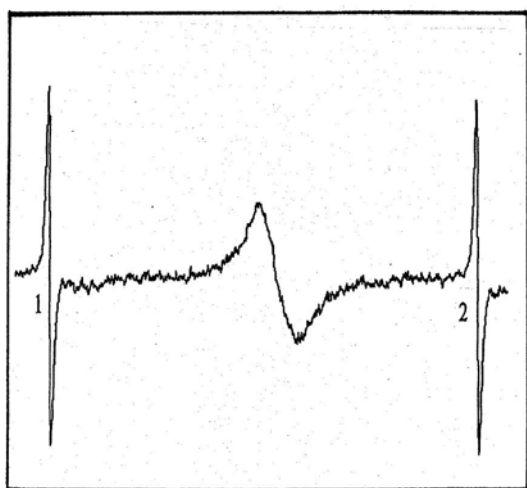


Рис 1. Спектр ЭПР нативных радикалов

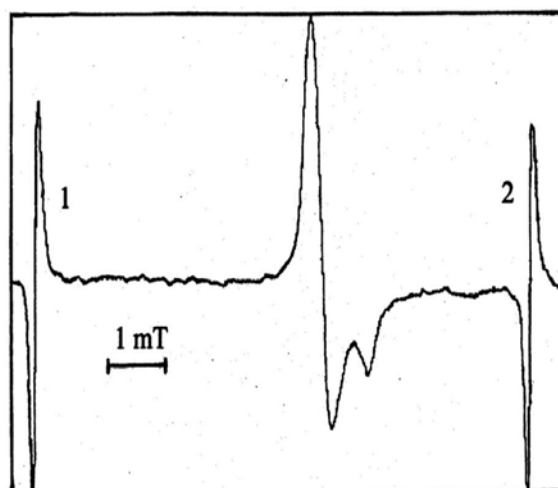


Рис 2. Спектр ЭПР радикалов CO_2^-

Природа нативных радикалов, изображенных на рис. 1, связана с оборванными химическими связями в органической матрице эмали, а количество этих радикалов существенно увеличивается при заболеваниях зубов. Фактор спектроскопического расщепления для нативных радикалов (g – фактор) равен $2,0045 \pm 0,005$. Вопрос о зависимости количества нативных радикалов от облучения эмали (гамма лучи, ультрафиолет) остается дискуссионным. Однако во всех случаях сигналы ЭПР, обусловленные нативными радикалами, вычитают из суммарного сигнала с помощью компьютерного моделирования. Поскольку нативные радикалы препятствуют снижению порога чувствительности ЭПР дозиметрии, то необходимо разрабатывать способы подавления интенсивности сигналов ЭПР, обусловленных этими радикалами. Наиболее перспективные способы подавления нативных радикалов в эмали зубов связаны с химической обработкой, которая переводит нативные радикалы в непарамагнитное состояние, а также способы удаления органического вещества из исследуемых проб. Важно подчеркнуть, что для корректной реконструкции доз указанные технологические процедуры не должны влиять на количество парамагнитных CO радикалов, с помощью которых производится реконструкция дозовых нагрузок.

В работах [6, 7] показано, что существует несколько типов CO_2^- радикалов, которые локализованы в различных подсистемах эмали зубов. Свойства радикалов, в том числе стабильность CO_2^- , локализованных в различных подсистемах эмали зубов, существенно различаются. Влияние метаболизма и заболеваний зубов на разные типы CO_2^- радикалов

также различается. Важно отметить, что CO_2^- радикалы могут быть продуцированы в эмали зубов не только рентгеновскими и гамма лучами, но и ультрафиолетовым излучением. Перечисленные выше факторы существенно влияют на результаты ретроспективной дозиметрии. Для повышения достоверности результатов ретроспективной дозиметрии необходима детальная информация о свойствах и местах локализации разных групп CO_2^- радикалов в эмали зубов.

На основании данных, полученных методами электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса и двойного электронно-ядерного резонанса нами описаны свойства различных групп CO_2^- радикалов, локализованных в различных подсистемах эмали зубов. В работе [7] описаны эффекты анизотропии эмали зубов, которые проявляются в изменении сигналов ЭПР при вращении пластинки эмали зубов в магнитном поле ЭПР спектрометра. Полученная нами информация о свойствах CO_2^- радикалов в эмали зубов позволяет разрабатывать новые подходы, которые существенно увеличивают достоверность результатов ретроспективной ЭПР дозиметрии, а также расширяют круг ситуаций, для которых возможна реконструкция доз [6, 7]. Эти подходы основаны на разделении вкладов в суммарный сигнал от разных групп CO_2^- радикалов. Разделение вклада в суммарный сигнал ЭПР от радикалов разного типа можно достичь за счет различия анизотропии сигналов, обусловленных CO_2^- радикалами разного типа, а также за счет разной температурной стабильности этих радикалов.

Влияние заболеваний зубов на количество CO_2^- радикалов и, соответственно, на результаты, связанные с реконструкцией доз, продемонстрировано в работе [6]. В этой работе показано, что при заболеваниях зубов интенсивность сигналов ЭПР и доза облучения, которую человек получил в прошлом, не являются пропорциональными величинами. Вместе с тем, использование эффектов анизотропии, а также различной температурной стабильности парамагнитных центров, локализованных в разных подсистемах эмали, существенно увеличивает надежность процедуры реконструкции доз. Разделение вклада CO_2^- радикалов, созданных ультрафиолетом и гамма лучами, также может быть произведено с учетом разной анизотропии этих центров. Вопросы, связанные с учетом метаболизма на стабильность парамагнитных CO_2^- радикалов, в настоящее время разработаны недостаточно. Наиболее перспективными в этом направлении являются опыты с животными, а затем проведение экстраполяции результатов, полученных с помощью животных, на человека. При этом должны быть подвергнуты ионизирующему облучению как живые животные, так и зубы, извлеченные из организма животных. Кроме того, должны быть исследованы изменения во времени количества CO_2^- радикалов в зубах живых животных и в зубах, извлеченных из организма животных до процедуры облучения. Предварительные результаты подобного рода исследований опубликованы в нашей работе [6].

Для расширения возможностей ретроспективной ЭПР дозиметрии представляет также интерес развитие так называемых кинетических подходов при реконструкции доз. Эти подходы основаны на информации о процессах распада радиационно-индуцированных парамагнитных центров в материале дозиметра. Данные о времени полураспада парамагнитных центров в материале дозиметра позволяет использовать для реконструкции доз не только стабильные радиационные центры, но и центры, время жизни которых соизмеримо со временем, прошедшим после облучения материала дозиметра. Кинетические подходы позволяют существенно расширить круг материалов, которые могут быть использованы для реконструкции доз (текстиль, волос, пластмасса, дерево и другие материалы). Развитие кинетических подходов в ретроспективной ЭПР дозиметрии может оказаться наиболее существенным для минимизации негативных последствий после совершения террористических актов с использованием так называемых «грязных бомб» и различных устройств с радиоактивными изотопами.

При решении задач ретроспективной дозиметрии очень важной является информация об особенностях процесса накопления радиационных центров в материале дозиметра, а также вопросы, связанные с радиационным выходом ионизирующего излучения. Радиационный выход материала дозиметра существенно влияет на величину пороговой дозы, т.е. минимальной дозы, которая может быть реконструирована с помощью

ретроспективной дозиметрии. Среди биоминералов и минералов наиболее высоким радиационным выходом обладают эмаль зубов и кварц соответственно [4, 5]. Исследование причин, обуславливающих уникально высокую радиационную чувствительность указанных двух объектов, является важным для разработки новых подходов к реконструкции дозовых нагрузок с помощью этих материалов.

Нами проведены экспериментальные исследования радиационного выхода разных образцов эмали зубов, а также разных образцов кварца. Радиационный выход эмали зубов определялся по CO_2^- радикалам, а радиационный выход кварца по $\text{Al} - \text{O}^-$ центрам. Нами установлено, что для указанных двух групп материалов существует интервал доз, в пределах которого интенсивности соответствующих сигналов ЭПР не изменяются от образца к образцу для каждой из указанных двух групп образцов. Таким образом, при определенных условиях, как кварц, так и эмаль зубов можно рассматривать в качестве универсальных дозиметров, радиационный отклик которых не зависит от количества предцентров (примесей или других локальных особенностей структуры, которые при облучении переходят в парамагнитное состояние), а определяется только дозой внешнего облучения.

В рамках зонной модели твердых тел нами теоретически изучены условия, при которых радиационный отклик материала дозиметра зависит только от дозы внешнего излучения и не зависит от количества предцентров содержащихся в этом материале. С помощью кинетических уравнений, описывающих процессы появления и распада парамагнитных центров, найдены критерии, определяющие необходимые и достаточные условия, при которых исследуемые материалы могут быть рассмотрены как универсальные дозиметры.

Выводы

Таким образом, полученные нами экспериментальные и теоретические данные о свойствах радиационно-индуцированных парамагнитных центров в различных материалах позволяют разрабатывать новые подходы в ретроспективной ЭПР дозиметрии и, соответственно, повышать эффективность радиоэкологических исследований, в том числе исследований, связанных с изучением последствий Чернобыльской аварии.

1. Ильичев С.В., Кочетков О.А., Крючков В.П. Ретроспективная дозиметрия. — Киев: Сета Стил, 1996. — 234 с.
2. Ikeya M. New Application of Electron Spin Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy. — Singapore: World Scientific, 1993. — 500 с.
3. Брик А.Б., Радчук В.В. Ретроспективная инструментальная дозиметрия // Природа, — 1994, — № 2, — с. 3 — 11.
4. Brik A.B., Radchuk V.V., Scherbina O.I. Metamorphic modifications and EPR dosimetry in tooth enamel // Applied Radiation and Isotopes. — 1996, — v.47, No 11/12, p. 1317 — 1319.
5. Brik A.B., Degoda V.Ya., Marazuev Yu.A., Radchuk V.V. Dose reconstruction of quartz from Chernobyl area // Journal of Applied Spectroscopy. — 1996, — v.63, No 1, p. 158 — 160.
6. Brik A., Baraboy V., Shevchenko Yu. Metabolism in tooth enamel and reliability of retrospective dosimetry // Applied Radiation and Isotopes. — 2000, — v.52, No 11/12, p. 1305 — 1310.
7. Brik A., Haskell E., Brik V., Sherbina O. Anisotropy effects of EPR signals and mechanisms of mass transfer in tooth enamel and bones // Applied Radiation and Isotopes. — 2000, — v.52, No 11/12, p. 1077 — 1083.

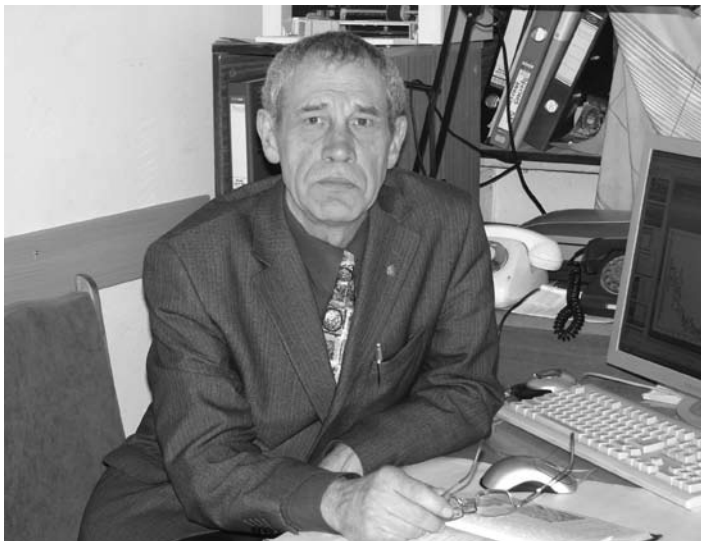
Радчук В.В. ОСОБЛИВОСТІ РЕТРОСПЕКТИВНОЇ ДОЗИМЕТРІЇ ЕМАЛІ ЗУБІВ І КВАРЦУ НА ОСНОВІ ЕЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

У статті розглядаються наукові основи нових методик, особливості процесу накопичення радіаційних центрів у матеріалі дозиметра, а також питання, пов'язані з радіаційним виходом іонізуючого випромінювання, що в комплексі з іншими методиками дозволяє розширити можливості ретроспективної ЕПР дозиметрії та підвищити достовірність результатів, пов'язаних з реконструкцією доз.

Radchuk V.V. FEATURES RETROSPECTIVE DOSIMETRY OF TOOTH ENAMEL AND QUARTZ BASED ON ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE

The article deals with the scientific basis for new methodologies, features of accumulation of radiation centers in the dosimeter's material as well as issues associated with the radiation output of ionizing radiation. Together with other techniques it allows to widen abilities of the retrospective EPR dosimetry and to increase reliability of dose reconstruction results.

ПАМ'ЯТІ ВОЛОДИМИРА ОЛЕКСІЙОВИЧА СТЕПАНОВА



Першого квітня 2011 р., напередодні Дня геолога, пішов з життя кандидат геолого-мінералогічних наук, старший науковий співробітник відділу ядерної геохімії і космохімії Степанов Володимир Олексійович.

Колектив Інституту і редколегія нашого журналу висловлює глибоке співчуття близьким, колегам, друзям з приводу передчасної кончини Володимира Олексійовича, і цими словами вшановує пам'ять про нього.

Володимир Степанов народився 17 грудня 1947 р. у місті Ковров (Володимирська область, Російська Федерація). Закінчивши у 1973 р. геологічний факультет Московського Державного університету ім. М.В. Ломоносова за фахом «динамічна геологія», одержав направлення на роботу в Архангельський геологорозвідувальний трест, але за сімейними обставинами (одруження) переїхав до Києва, де спочатку працював (1974 – 1975 рр.) у НДС Київського держуніверситету, а з грудня 1975 р. — у Відділенні Металогенії ІГФМ АН УРСР, спочатку у відділі складчастого обрамлення УЩ (завідувач — д.г.-м.н. В.І. Скаржинський), з січня 1976 р. — у відділі вулканогенного рудоутворення (завідувач — д.г.-м.н. В.В. Науменко).

У складі науковців відділу Володимир Олексійович приймав участь у дослідженнях з визначення перспектив рудоносності вулканогенно-осадочних товщ Південного і Середнього Уралу (за темою ДКНТ СРСР). Ним проведено літолого-фаціальний аналіз вулканогенних товщ і побудовані карти-схеми Тагільського та Магнітогорського залізорудних районів Уралу.

У подальшому приймав участь у вивченні закономірностей еволюції вулканогенно-тектонічних структур Закарпаття, є співавтором карти тектоно-магматичних структур Вигорлат-Гутинської вулканічної гряди. Досліджував вулканізм і рудоносність Синякської вулканогенно-тектонічної структури, проводив палеовулканічні реконструкції Берегівського рудного району.

У 1982 р. закінчив заочну аспірантуру при Відділенні металогенії, а у квітні 1990 р. захистив дисертацію «Еволюція та рудоносність пліоценового тектоно-магматичного центру Синяк (Закарпаття)» на здобуття наукового ступеня кандидата геолого-мінералогічних наук.

З 1991 р. приймав участь у роботі «Вивчення розвитку і генетичних аспектів металогенії неогенових вулканогенно-плутонічних систем Карпат». Ним були проаналізовані і узагальнені матеріали по геохімії радіогенних ізотопів магматичних утворень Карпатського регіону, охарактеризовані різні етапи еволюції його структури. Спираючись на результати чисельного моделювання поведінки ізотопних систем (K–Ar і U–Th–Pb) В.О. Степанов узагальнив дані для трьох основних резервуарів планети — мантії, земної кори і атмосфери для розробки методів інтерпретації ізотопно-геохімічних даних і створення загальної схеми еволюції Землі. Результати цього дослідження були оприлюднені на двох Міжнародних конференціях (1991 — ГЕОХІ, Москва, 1992 — Ін-т геологічних наук, Київ).

Після Чорнобильської аварії у числі інших співробітників відділу екологічної геології (завідувач — д.г.-м.н. В.П. Бухарев) В.О. Степанов приймав участь у дослідженнях проблем, пов'язаних з ліквідацією наслідків аварії на ЧАЕС.

Він дуже захопився вивченням впливу космічних чинників на Землю та їхнім взаємозв'язком з геодинамічними процесами. Протягом останнього десятиліття Володимир Олексійович виконував наукові дослідження з реконструкції ранніх етапів еволюції земної речовини за даними геохімії радіогенних ізотопів і космогеохімії інертних газів з використанням чисельного моделювання геохронометричних ізотопних систем. Другим

напрямок його досліджень стала оцінка впливу космофізичних чинників на циклічність процесів тектогенезу і еволюцію земної речовини.

Володимир Олексійович успішно працював з багатьма вченими, які займалися подібними питаннями в інших наукових установах.

У результаті виконання робіт у творчій співдружності з чл.-кор. НАН України К.І. Чурюмовим було уточнено природу комет і на нових засадах розроблено їхню генетичну класифікацію. Обґрунтовано, що ізотопний склад вуглецю речовини комет є ідентичним для супутникового сімейства кожної планети, але може помітно відрізнятися за складом речовини у різних планет (особливо планет-гігантів). Це дозволило з високою точністю в 1997 р. зробити прогноз ізотопного складу вуглецю (відношення $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) речовини комети Хейла-Боппа.

Він доводив, що прогрес у розробці теорії походження й еволюції Сонячної системи можливий лише за умови врахування найбільш значимої космогонічної інформації про будову Сонячної системи, склад її тіл й їхню еволюцію з обов'язковим використанням чисельного моделювання геохронометричних ізотопних систем та урахуванням існування планетарних ядерних реакторів. Це може використовуватись як новий тест для перевірки теорії нуклеосинтезу хімічних елементів.

При виконанні досліджень за темою «Циклічність процесів у тектоносфері та навколишньому середовищі як наслідок впливу космічних чинників» В.С. Степанов провів опробування методу прогнозу сонячної активності (розроблений ним у 1997 р.) на основі положення про обумовленість циклічності процесів на Сонці динамікою його планетного оточення. Прогноз змін сонячної активності, даний на 1997 – 2007 рр. (23 цикл), виправдався з високою точністю. Підтвердилися не тільки основні характеристики циклу (час епохи максимуму, висота циклу), але й «аритмія» його ходу, тобто особливості його тонкої структури. Серед останніх — двовершинний характер кривої у фазі максимуму, а також широкий мінімум на гілці спаду сонячної активності. Зроблено прогноз сонячної активності в 24 циклі (на 2008 – 2019 рр.).

Також ним було оцінено вплив космічного оточення Землі на циклічність прояву природних катастрофічних явищ (землетрусів, вивержень вулканів тощо) та кліматичних змін. Вперше достовірно обґрунтовано, що тригером виникнення найсильніших землетрусів є спільний вплив Місяця, Сонця та планет на геодинамічний стан зовнішніх оболонок Землі (разом з к.ф-м.н. В.В. Клещонком). Надійно встановлено декілька конкретних факторів (конфігураційні резонанси та ін.), дія яких у визначений час зумовлює різну вірогідність прояву катастрофічних землетрусів.

В останній час В.С. Степанов був відповідальним виконавцем з підготовки до видання 6-го тому «Праці з геохімії, біогеохімії та радіогеології» матеріалів наукової спадщини В.І. Вернадського.

Творчий доробок Степанова В.О. свідчить про багатогранність його наукових інтересів і фундаментальність досліджуваних проблем.

З моменту заснування нашого Збірника наукових праць він був членом редколегії, виконував обов'язки відповідального секретаря.

Володимир Олексійович мав відкрите і шире серце, був доброю та чуйною людиною, завжди був готовий прийти на допомогу. Таким ми його і запам'ятаємо.

ЗМІСТ

Передмова	3
Долін В.В., Шраменко І.Ф. ЧОРНОБИЛЬ, ЯКИМ МИ ЙОГО ПАМ'ЯТАЄМО	6
Соботович Э.В., Бондаренко Г.Н., Долин В.В. РАЗВИТИЕ ГЕОХИМИИ ТЕХНОГНЕЗА ПОСЛЕ ЧЕРНОБЫЛЬСКОЙ КАТАСТРОФЫ	19
Шабалін Б.Г., Тітов Ю.О., Чумак В.В., Вишневський О.А., Богачова Д.О. ІММОБІЛІЗАЦІЯ ЦЕЗІЮ І СТРОНЦІЮ В ГОЛЛАНДИТОВІ МАТРИЦІ: СИНТЕЗ, ФАЗОУТВОРЕННЯ, ІЗОМОРФНА ЄМНІСТЬ	41
Соботович Е.В., Скворцов В.В., Злобенко Б.П., Спасова Л.В. ПРОБЛЕМИ ПОВОДЖЕННЯ ТА ЗАХОРОНЕННЯ РЕАКТОРНОГО ГРАФІТУ	51
Шибецький Ю.О. МЕТОДОЛОГІЯ РОЗРОБКИ ПРОГРАМИ ДОСЛІДЖЕНЬ МАЙДАНЧИКА ДЛЯ ОБГРУНТУВАННЯ БЕЗПЕКИ ГЕОЛОГІЧНОГО ЗАХОРОНЕННЯ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ	56
Бондаренко Г.Н., Маринич О.В., Колябина И.Л. ОЦЕНКА ДИНАМИКИ ВЫНОСА ПРИРОДНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ХВОСТОХРАНИЛИЩ ПРОИЗВОДСТВА УРАНА	65
Діденко П.І., Макаренко М.М., Бузинний М.Г., Романченко М.О. ВАРІАЦІЇ АКТИВНОСТІ РАДОНУ В ҐРУНТОВОМУ ПОВІТРІ НА ПЕЧЕРСЬКОМУ ПОЛІГОНІ м. КИЄВА	70
Скульський Н.А., Демихов Ю.Н., Лысенко О.Б., Соботович Э.В. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ТРИАДЫ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ, ПЕРСПЕКТИВЫ	77
Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Злобенко Б.П., Павлишин Г.П. СВОБОДНОЕ НАБУХАНИЕ ЧАСТИЦ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ	87
Ярошенко К.К., Шабанов М.В. ЕФЕКТИВНІСТЬ КОАГУЛЯЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ СТОКІВ КЕРАМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА	96
Шкапенко В.В., Кадошников В.М., Горлицкий Б.А., Писанская И.Р. ТРАНСФОРМАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОСАДКАХ	103

Задвернюк Г.П. ПОГЛИНАННЯ НАФТИ І НАФТОПРОДУКТІВ ГЛИНАМИ ЧЕРКАСЬКОГО РОДОВИЩА.....	110
Смирнова С.М., Долин В.В. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ Г. НИКОЛАЕВА.....	116
Мусич О.Г., Дульнев П.Г., Лисиченко Г.В., Тищенко Ю.Є., Гамалій Т.М. НОВІ ТЕХНОЛОГІЇ ДЛЯ ЛІСОВІДНОВЛЕННЯ ТА ЛІСОРозВЕДЕННЯ.....	126
Тютюнник С.Ю., Ребенков С.О., Бобков В.М., Долін В.В. ОРГАНІЧНІ ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ АЛЮМІНІЮ У ГРУНТАХ ЛІСОВИХ ЕКОСИСТЕМ	130
Мусич О.Г., Дядюша Л.М. ОЦІНКА ІМУНОМОДУЛЮЮЧОЇ ДІЇ ПРЕПАРАТУ «НЕОФІТ».....	139
Старостенко В.І., Кендзера О.В., Лісовий Ю.В., Семенова Ю.В., РОЗВИТОК СЕЙСМОЛОГІЧНОЇ МЕРЕЖІ НА ТЕРИТОРІЇ УКРАЇНИ ДЛЯ ЦІЛЕЙ СЕЙСМІЧНОГО ЗАХИСТУ.....	145
Огняник М.С., Парамонова Н.К., Загородній Ю.В. ОЦІНОЧНИЙ МОНИТОРИНГ В ДОСЛІДЖЕННЯХ ГЕОЛОГІЧНОГО СЕРЕДОВИЩА, ЗАБРУДНЕНОГО ЛЕГКИМИ НАФТОПРОДУКТАМИ.....	152
Гаврилюк Р.Б., Загородній Ю.В. УМОВИ ЗАБРУДНЕННЯ ГЕОЛОГІЧНОГО СЕРЕДОВИЩА АВІАЦІЙНИМ ГАСОМ В РАЙОНІ КОЛИШНЬОГО ВІЙСЬКОВОГО АЕРОДРОМУ М. УМАНЬ.....	160
Радчук В.В. ОСОБЕННОСТИ РЕТРОСПЕКТИВНОЙ ДОЗИМЕТРИИ ЭМАЛИ ЗУБОВ И КВАРЦА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА.....	166
Пам'яті Степанова Володимира Олексійовича.....	170