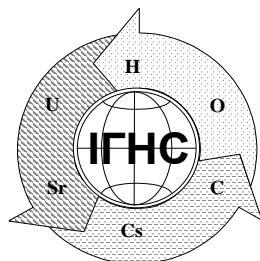


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНА УСТАНОВА  
«ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА НАН УКРАЇНИ»

---



**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ  
ІНСТИТУТУ ГЕОХІМІЇ НАВКОЛИШНЬОГО  
СЕРЕДОВИЩА**

**випуск 28**

**СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ  
ИНСТИТУТА ГЕОХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**выпуск 28**

**COLLECTED SCIENTIFIC PAPERS  
INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY**

**Issue 28**

**Київ 2018**

УДК [550.42:621.039](066)

© Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. – Київ, 2018. – вип. 28 – 129с.

ISSN (Print) 2616-7735

ISSN (Online) 2616-888X

## Редакційна колегія

**Головний редактор** БЕЛЄВЦЕВ Р. Я. чл.-кор. НАНУ  
**Заступники головного редактора:**  
БОНДАРЕНКО Г. М. д-р геол.-мін. наук  
ВЕРХОВЦЕВ В. Г. д-р геол. наук

### Члени редколегії:

WILKOMIRSKI В. А. Prof. full science (Poland)  
ДОЛІН В. В. д-р геол. наук  
ШАБАЛІН Б. Г. д-р геол.-мін. наук  
ШЕВЧЕНКО О.Л. д-р геол. наук  
ПОКАЛЮК В.В. д-р геол. наук  
ЗАБУЛОНОВ Ю. Л. чл.-кор. НАНУ, д-р техн. наук  
ЧУМАЧЕНКО С. М. д-р техн. наук  
ЯЦИШИН А. В. д-р техн. наук  
ПОПОВ О. О. д-р техн. наук  
ОЛЬХОВИК Ю. О. канд. геол.-мін. наук  
МИХАЛЬЧЕНКО І.І. канд. геол. Наук

### Відповідальний секретар:

Руденко І.М

**Наукові редактори:** Белєвцев Р. Я., Бондаренко Г. М.

### Адреса редакції

Україна, МСП 03680, м. Київ-142, пр. Палладіна 34-А  
(38-044) 423-81-35;  
e-mail: [IGNS\\_Rudenko@nas.gov.ua](mailto:IGNS_Rudenko@nas.gov.ua)

[znp.igns.gov.ua](http://znp.igns.gov.ua)

Редакційна підготовка до друку *Сорокотяга О.І.*  
Технічний секретар редакційної колегії *Руденко І.М.*  
Редактор-перекладач англійського тексту *Мицюк Н.Б.*  
Комп'ютерна верстка *Руденко І.М.*  
Дизайн обкладинки *Шмидко І.М.*

Збірник заснований у вересні 2000 року. Виходить 1-2 рази на рік.

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації серія КВ № 19790-9090 ПР від 27. 07. 2012 р  
Збірник представлений в розділі наукової періодики на сайті Національної бібліотеки ім. В.І. Вернадського, як фахове видання в галузі геологічних і технічних наук

Друкується за постановою Вченої Ради ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

## Editorial Board

**Editor-in-Chief** R. BELEVTSSEV Cor. Member NASU  
**Deputies Editor-in-Chief:**  
G. BONDARENKO D. Sc. (Geol.-Min.)  
V. VERHOVTSEV D. Sc. (Geol.)

### Members of editorial board:

B. Wilkomirski Prof. full science (Poland)  
V. Dolin D. Sc. (Geol.)  
B. Shabalin D. Sc. (Geol.-Min.)  
O. Shevchenko D. Sc. (Geol.)  
V. Pokaliuk D. Sc. (Geol.)  
Yu. Zabolonov. Cor. Member NASU, D.Sc. (Tech.)  
S. Chumachenko D. Sc. (Tech.)  
A. Iatsyshyn D. Sc. (Tech.)  
O. Popov D. Sc. (Tech.)  
Yu. Ol'hovik Ph. D. (Geol.-Min.)  
I. Mykhalchenko Ph. D. (Geol.)

### Responsible secretary:

I. Rudenko

**Scientific editors:** R. Belevtsev, G. Bondarenko

### Editorship Addresses

Ukraine, MCP 03680, Kyiv-142, Palladin av. 34-A  
(38-044) 423-81-35;  
e-mail: [IGNS\\_Rudenko@nas.gov.ua](mailto:IGNS_Rudenko@nas.gov.ua)

Editorial preparation is to printing of *O. Sorokotiaha*  
Technical secretary of editorial college *I.Rudenko*  
Editor-translator of English text *N. Mitsuik*  
Computer make-up of *I.Rudenko*  
Cover Design *I. Shmydko*



*До 100-річчя  
Української академії наук  
(1918–2018)*

*К 100-летию  
Украинской академии наук  
(1918–2018)*

*Dedicated to the 100th anniversary of the  
Ukrainian Academy of Sciences  
(1918–2018)*

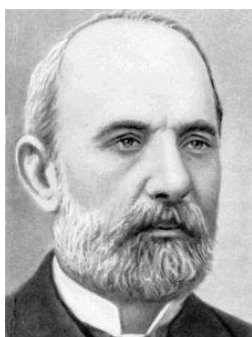
## *Президенти Національної академії наук України з 1918р. дотепер.*



В. І. Вернадський (1918-1921рр.)



М. П. Василенко (1921-1922 рр.)



О. І. Левицький (1922 р.)



В. І. Липський (1922-1928 рр.)



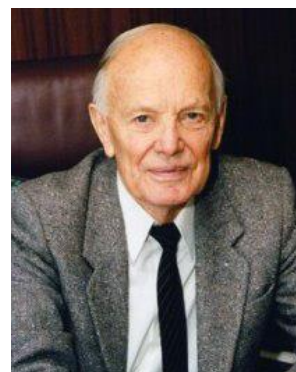
Д. К. Заболотний (1928-1929рр.)



О. О. Богомолець (1930-1946 рр.)



О. В. Палладін (1946-1962 рр.)



З 1962 року на чолі Академії - Б. Є. Патон

## З М І С Т

<b>Забулонов Ю.Л., Архипенко О.Н., Рыжов В.И.</b>	
К ОЦЕНКЕ ВЛИЯНИЯ ГЛУБИНЫ ПОГРУЖЕНИЯ ВЫХЛОПНОЙ ТРУБЫ В КОРПУС ЦИКЛОНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ УЛАВЛИВАНИЯ ПЫЛИ И ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ.....	7
<b>Верховцев В.Г., Семенюк М.П., Вайло О.В., Ганевич А.Є., Студзінська А.О.</b>	
ГОЛОВНІ ЧИННИКИ ЗАБРУДНЕННЯ УРАНОМ ПОВЕРХНЕВИХ ТА КОЛОДЯЗНИХ ВОД ПРИ РОЗРОБЦІ УРАНОВИХ РОДОВИЩ НОВОКОСТЯНТИНІВСЬКОГО РУДНОГО ПОЛЯ	22
<b>Шабалін Б., Лавриненко О., Бугера С., Міцюк Н.Б.</b>	
ПРОЦЕСИ ФАЗОУТВОРЕННЯ НА ПОВЕРХНІ РОЗДІЛУ СТАЛЬ – БЕНТОНІТ В УМОВАХ ЕВОЛЮЦІЇ ГЕОЛОГІЧНОГО СХОВИЩА РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ.....	33
<b>Бондаренко Г.Н., Кононенко Л.В., Высотенко О.А., Маничев В.И., Кузенко С.В.</b>	
МИГРАЦИЯ СВИНЦА И ЦИНКА В ЧЕРНОЗЕМНОЙ ПОЧВЕ В УСЛОВИЯХ ЖЕСТКОГО ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ.....	53
<b>Сущук К.Г., Верховцев В.Г.</b>	
ПІДЗЕМНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ УРАНУ: ПЕРЕВАГИ ТА РИЗИКИ ДЛЯ ДОВКІЛЛЯ.....	67
<b>Буглак О.В., Улицький О.А.</b>	
РИЗИКИ ВИНИКНЕННЯ ТЕХНОГЕННО-ЕКОЛОГІЧНИХ КАТАСТРОФ НА ТЕПЛОЕЛЕКТРОСТАНЦІЯХ ДОНЕЦЬКОЇ ТА ЛУГАНСЬКОЇ ОБЛАСТЕЙ.....	77
<b>Белєвцев Р.Я, Блажко В.І., Дерман В.А., Жолуденко О.О., Кузенко С.В., Терещенко С.І.</b>	
ТЕРМОДИНАМІКА ВИКИДІВ ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН АВТОМОБІЛЯМИ В ПОВІТРЯ МІСТ ТА ОЧИЩЕННЯ ЙОГО РОСЛИНАМИ.....	86
<b>Удалов І.В., Кононенко А.В.</b>	
ЕКОЛОГО-ГІДРОГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПІДЗЕМНИХ ВОД МЕРГЕЛЬНО-КРЕЙДЯНОГО ВОДОНОСНОГО ГОРИЗОНТУ ТА ПРОГНОЗ ЇХ ЯКОСТІ (НА ПРИКЛАДІ ЖИТЛІВСЬКОГО ВОДОЗАБОРУ В ЛУГАНСЬКІЙ ОБЛАСТІ).....	94
<b>Руденко І.М, Пушкарьов О.В., Зубко О.В., Долін В.Вік., Кошлякова Т.О.</b>	
ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ АДСОРБЦІЇ ТРИТІЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ КЛІНОПТИЛОЛІТОМ.....	106
<b>ПАМ'ЯТІ ЛИСИЧЕНКА ГЕОРГІЯ ВІТАЛІЙОВИЧА.....</b>	120
<b>ПАМ'ЯТІ КОЛЕГИ ТА ДРУГА.....</b>	124
<b>ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.....</b>	127

## CONTENTS

<b>Yu. Zabulonov, O. Arkhipenko, V. Ryzhov</b>	
ON ASSESSMENT OF INFLUENCE OF THE DEPTH OF IMMERSION OF THE EXHAUST PIPE INTO THE CYCLONE BODY ON THE EFFICIENCY OF ASH COLLECTION AND HYDRAULIC RESISTANCE .....	7
<b>V. Verkhovtsev, N. Semenyuk, A. Vaylo, A. Ganevich, A. Studzinska</b>	
MAIN FACTORS OF URANIUM CONTAMINATION OF SURFACE AND WELL WATERS AT DEVELOPMENT OF URANIUM DEPOSITS OF NOVOKONSTANTINIVSKE ORE FIELD.....	22
<b>Shabalin B., Lavrynenko O., Buhera S., Mitsiuk N.</b>	
PHASE FORMATION PROCESSES IN STEEL – BENTONITE INTERFACE IN THE CONDITIONS OF RADIOACTIVE WASTE GEOLOGICAL REPOSITORY EVOLUTION.....	33
<b>G. Bondarenko, L. Kononenko, O.Vysotenko, V. Manichev, S. Kuzenko</b>	
MIGRATION OF LEAD AND ZINK IN CHERNOZEM SOIL IN CONDITIONS OF HARD TECHNOGENOUS POLLUTION.....	53
<b>K. Suschuk, V. Verkhovsev</b>	
UNDERGROUND LEACHING OF URANIUM – BENEFITS AND RISKS FOR THE ENVIRONMENT.....	67
<b>O. Buglak, O. Ulytsky</b>	
RISK OF MAN-MADE AND ECOLOGICAL DISASTERS ON THE THERMOELECTRIC POWER STATIONS IN THE DONETSK AND LUHANSK REGIONS.....	77
<b>R. Belevtsev, V. Blazhko, O. Vysotenko, V. Derman, O. Zholudenko, S. Kuzenko, E. Lazarenko, S. Tereshchenko</b>	
THERMODYNAMICS OF TOXIC AUTOMOTIVE EMISSIONS IN CITY AIR AND AIR PURIFICATION BY PLANTS.....	86
<b>I. Udalov, A. Kononenko</b>	
ECOLOGICAL AND HYDROGEOCHEMICAL FEATURES OF MARL-CHALK AQUIFER GROUNDWATER FORMATION AND FORECAST OF ITS QUALITY (ON THE EXAMPLE OF ZHYTLIVSKYI WATER INTAKE IN LUHANS'K REGION).....	94
<b>Rudenko I. M., Pushkar'ov O. V., Zubko O.V., Dolin V. V. (young) , Koshliakova T.O.</b>	
GEOCHEMICAL FEATURES OF ADSORPTION OF TRITIUM FROM WATER SOLUTIONS BY CLINOPTILOLITE.....	106
<b>MEMORY OF LYSYCHENKO HEORHII VITALIIOVYCH .....</b>	120
<b>MEMORY OF A FRIEND.....</b>	124
<b>INFORMATION FOR AUTHORS.....</b>	127

УДК 618.3.621.395

## К ОЦЕНКЕ ВЛИЯНИЯ ГЛУБИНЫ ПОГРУЖЕНИЯ ВЫХЛОПНОЙ ТРУБЫ В КОРПУС ЦИКЛОНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ УЛАВЛИВАНИЯ ПЫЛИ И ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

**Забулонов Ю.Л., Архипенко О.Н., Рыжов В.И.**

**Забулонов Ю.Л.**, д.т.н., чл.-корр. НАН Украины, проф., зав. отд., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Zabulonov@nas.gov.ua

**Архипенко О.Н.**, м.н.ст., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Archipenko@nas.gov.ua

**Рыжов В.И.**, аспирант Университета «Украина».

*В статье приведены данные экспериментальных исследований, проведенных для обоснования возможности использования нового комплексного параметра золоулавливания, включающего глубину погружения выхлопной трубы в корпус циклона, и создание более точных методов расчета общей эффективности золоулавливания в различных по конструктивному исполнению циклонных аппаратах. Для оценки вида функции пофракционной степени очистки циклонных пыле-золоуловителей « $d_{\eta=50}$ » подтверждена возможность использования предложенного комплексного параметра золоулавливания, включающего глубину погружения выхлопной трубы в корпус циклона « $l_{\text{вых}}$ », коэффициент крутки потока в ядре течения и величину максимального значения тангенциальной скорости потока в кольцевом канале между корпусом и выхлопной трубой циклона. При использовании многочисленных достоверных результатов экспериментальных исследований, аналитических и компьютерных расчетов, разработан более точный метод расчета общей эффективности золоулавливания в различных по конструктивному исполнению циклонных аппаратах. Разработан новый параметр золоулавливания, включающий глубину погружения выхлопной трубы в корпус циклона, коэффициент крутки потока в ядре течения, максимальную тангенциальную скорость в кольцевом канале циклона. Были проведены исследования, целью которых являлось установление количественных зависимостей влияния величины « $l_{\text{вых}}$ » на эффективность золоулавливания и гидравлическое сопротивление циклона. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что, с одной стороны, имеется значительная зависимость эффективности очистки пыли от величины « $l_{\text{вых}}$ » (особенно для мелких фракций пыли – примерно, до 5 мкм), а, с другой стороны то, что оптимальной величиной для « $l_{\text{вых}}$ » можно принять значение, примерно, равное  $(l_{\text{вых}})_{\text{опт}} = 2,5 \dots 3$ , поскольку дальнейшее ее увеличение не приводит к заметному росту эффективности золоулавливания.*

**Ключевые слова:** *закрученные потоки, циклонные пыле-золоуловители, длина выхлопной трубы, эффективность очистки.*

### **Постановка проблемы.**

Циклонные пыле-золоуловители относятся к наиболее распространенным типам инерционного пылеулавливающего оборудования [1, 2] благодаря сравнительно высокой степени очистки от фракций пыли диаметром более 10 мкм, простоте конструкции и высокой

производительности. Поэтому разработка все более точных аналитических методов расчета параметров фракционных степеней очистки циклонных аппаратов является весьма актуальной задачей.

**Объектом наших теоретических и экспериментальных исследований** является обоснование возможности повышения точности аналитических методов расчета параметров фракционных степеней очистки циклонных аппаратов за счет использования величин глубины погружения выхлопной трубы в корпус циклона, коэффициента крутки потока в ядре течения и величины максимального значения тангенциальных скоростей воздуха в кольцевом канале между корпусом и выхлопной трубой циклона.

**Предмет исследований** – циклонное пыле-золоулавливающее оборудование и разработка, для выполнения аналитических расчетов, эффективности очистки нового комплексного параметра золоулавливания на основе использования величин длины выхлопной трубы, коэффициента крутки потока в ядре течения и величины максимального значения тангенциальных скоростей воздуха в кольцевом канале между корпусом и выхлопной трубой циклона.

**Цель работы:**

– обоснование возможности использования нового комплексного параметра золоулавливания, включающего глубину погружения выхлопной трубы в корпус циклона, коэффициент крутки потока в ядре течения и величину максимального значения тангенциальной скорости потока в кольцевом канале между корпусом и выхлопной трубой циклона при оценке параметров функции пофракционной степени очистки циклонных пыле-золоуловителей « $d_{\eta=50}$ »;

– создание более точных методов расчета общей эффективности золоулавливания в различных по конструктивному исполнению циклонных аппаратах с использованием наиболее достоверных экспериментальных данных очистки воздуха от пыли в различных конструкциях циклонов.

**Теоретические исследования**

На аэродинамическую структуру циклонного потока и его сепарационные свойства оказывает значительное влияние геометрический параметр, характеризующий выходные условия – глубину погружения выхлопной трубы в корпус циклона « $l_{\text{вых}}$ » [1, 2]. Существующие методы аэродинамических и пылевых расчетов циклонов не учитывают влияние « $l_{\text{вых}}$ », хотя оно может быть значительным – по результатам исследований аэродинамики [3] и пылеулавливания [1]. Так, например, недоучет относительной длины



выходного канала в схемах аэродинамического расчета циклонных устройств приводит к ошибкам в определении « $\xi_{\text{вх}}$ » и максимального значения тангенциальной скорости – до 40% и более [3].

Аналогичной количественной оценки влияния величины « $l_{\text{вых}}$ » на эффективность пылеулавливания не имеется, поэтому в настоящей работе выполнены исследования по учету влияния глубины погружения выхлопной трубы в корпус циклона на параметры эффективности золоулавливания. Опыты проведены на модели циклонной камеры, описанной в работе [4], с  $D_{\text{ц}} = 0,2$  м;  $d_{\text{вых}} = 0,1$  м;  $H_{\text{об}} = 4,6$ ;  $a = 0,26$ ;  $v = 0,7$ ;  $H_{\text{ц}} = 2,0$ .

Параметр « $l_{\text{вых}}$ » изменялся от 0 до 3,0. Параметры экспериментальной золы, набранной из бункера электрофилтра Трипольской ТЭС, составляли  $d_{50} = 14$  мкм;  $\sigma = 2,1$   $\rho = 2200$  кг/м<sup>3</sup> и приведены в табл. 1; температура воздуха составляла 15 – 20°C.

**Таблица 1.** Дисперсный состав экспериментальной золы.

**Table 1.** Disperse composition of experimental ash.

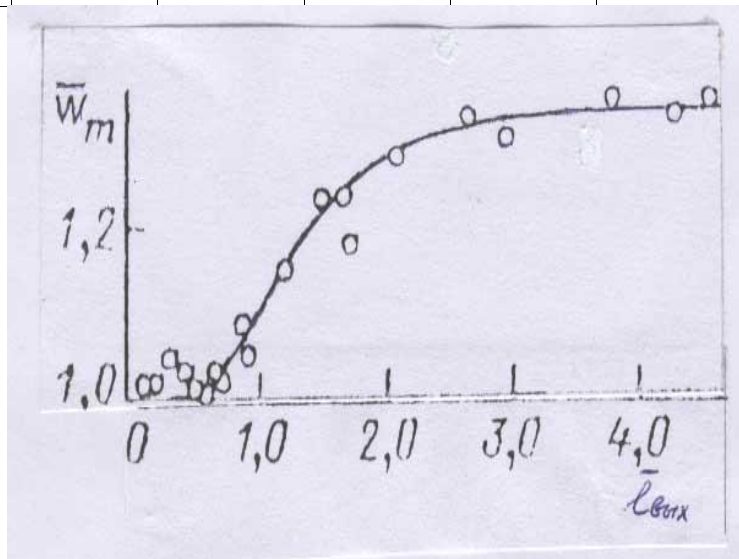
Диаметр частиц, мкм	0–5	5–10	10–20	20–30	30–40	≥ 40
Весовое содержание частиц, %	8,0	25,0	37,0	16,0	6,0	8,0

Результаты измерения полей максимальных значений тангенциальных скоростей (усредненных по нескольким опытам) циклонного потока в кольцевом канале между корпусом циклона и выхлопным патрубком приведены в табл. 2 и на рис. 1.

**Таблица 2.** Значения максимальных значений тангенциальных скоростей воздуха в кольцевом канале циклона.

**Table 2.** The values of the maximum values of the tangential air velocities in the circular channel of the cyclone.

$l_{\text{вых}}$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
« $W_m$ »	1,0	1,05	1,14	1,28	1,35	1,379	1,394	1,398



**Рисунок 1.** Зависимость максимальных значений тангенциальных скоростей « $W_m$ » от величины « $l_{\text{вых}}$ ».

**Figure 1.** Dependence of the maximum values of tangential velocities " $W_m$ " from the value of " $l_{\text{out}}$ ".

Анализ данных, приведенных в табл. 2 и на рис. 1, показал, что величина « $W_m$ » в кольцевой цилиндрической части циклона может быть рассчитана по зависимости для описания одной из основных аэродинамических характеристик циклонного потока – коэффициента крутки в ядре течения « $\varepsilon_r$ » от параметра « $l_{\text{вых}}$ » [3]:

$$\varepsilon_r = 1 + 0,4 \exp[-8 \exp(-2l_{\text{вых}})], \quad (1)$$

Учитывая прямую пропорциональность величины « $W_m$ » от величины « $\varepsilon_r$ » [3], можно обобщить приведенные в табл. 2 и на рис. 1 данные уравнением:

$$W_m = 1 + 0,4 \exp[-8 \exp(-2l_{\text{вых}})], \quad (2)$$

Из анализа полученных данных видно, что с увеличением глубины погружения выхлопной трубы в корпус циклона до « $l_{\text{вых}}$ » = 3, величина « $W_m$ » возрастает, что должно способствовать и увеличению степени золоулавливания в циклоне. Дальнейшее удлинение выходного патрубка практически не приводит к изменению величины « $W_m$ », то есть, течение в ядре потока в циклонном аппарате становится автомодельным по отношению к глубине погружения выхлопной трубы в корпус циклона « $l_{\text{вых}}$ ».

Кроме этого положительного, с точки зрения увеличения сепарационной способности циклона, факта роста в кольцевой зоне максимальной тангенциальной скорости потока, радиальная скорость пылинки, возникающая в результате воздействия центробежных сил, является ее полной радиальной скоростью [1]. Это также должно способствовать росту степени очистки.

Исследование полей скоростей и концентрации пыли в корпусе циклона позволили нам установить, что, примерно, до 80% пылеуноса составляет вынос пыли именно из кольцевой зоны циклона и только 20% – из конической. Это свидетельствует о том, что повышение степени очистки тесно связано с распределением тангенциальной скорости потока именно в кольцевой зоне между корпусом циклона и выхлопной трубой.

### **Экспериментальные исследования**

Были проведены исследования, целью которых являлось установление количественных зависимостей влияния величины « $l_{\text{вых}}$ » на эффективность золоулавливания и гидравлическое сопротивление циклона. Относительная глубина погружения выхлопной

трубы « $l_{\text{вых}}$ » в опытах составляла: 0; 0,1; 0,2; 0,3; скорость воздуха в горизонтальном сечении циклона составляла: 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 м/сек.

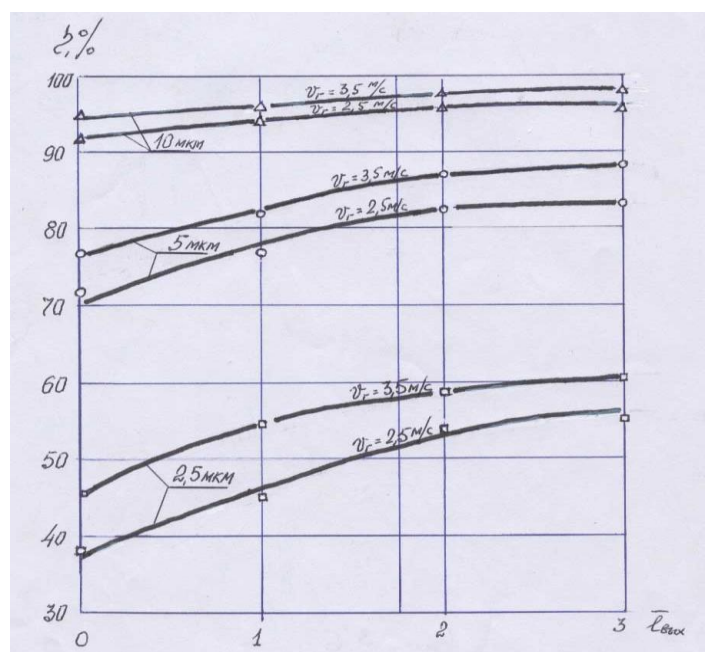
В табл. 3 приведены некоторые пофракционные и общие степени очистки, полученные по результатам исследований о влиянии величины « $l_{\text{вых}}$ » на эффективность очистки.

**Таблица 3.** Значения пофракционных и общих степеней очистки базового циклона в зависимости от величин « $l_{\text{вых}}$ » и « $V_{\text{ср}}$ ».

**Table 3.** The values of the fractional and general degrees of purification of the base cyclone as a function of the values of " $l_{\text{out}}$ " and " $V_{\text{av}}$ ".

$l_{\text{вых}}$	$V_{\text{ср}}, \text{ м/с}$	5	10	15	$\eta_{\text{общ}}, \%$
0	1,5	58	85	94	86,6
0	2	66	89	96	89,2
0	3,5	77	94,5	98,5	96,3
2	1,5	74	92,7	98	92,4
2	2	78	94,3	98,2	94,1
2	3,5	88	97,8	99,4	96,5

Для примера на рис. 2 приведена зависимость пофракционной степени очистки в циклоне частиц диаметром 2,5; 5 и 10 мкм от величины « $l_{\text{вых}}$ » при скорости воздуха 2,5 и 3,5 м/с.



**Рисунок 2.** Зависимость пофракционной степени очистки от « $l_{\text{вых}}$ » и « $V_g$ ».

**Figure 2.** Dependence of the diffraction degree of purification on " $l_{\text{out}}$ " and " $V_g$ ".

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что, с одной стороны, имеется значительная зависимость эффективности очистки пыли от величины « $l_{\text{вых}}$ » (особенно для мелких фракций пыли – примерно, до 5 мкм), а, с другой стороны то, что оптимальной величиной для « $l_{\text{вых}}$ » можно принять значение примерно равное  $(l_{\text{вых}})_{\text{опт}} = 2,5 \dots 3$ , поскольку дальнейшее ее увеличение не приводит к заметному росту эффективности золоулавливания.

В результате математической обработки приведенных выше экспериментальных данных, нами получена следующая зависимость:

$$d_{\eta=50} = 1000 \left[ \Phi_{\text{ex}} \left( \frac{\bar{H}_{\text{об}}}{\bar{D}_e} \frac{w_m}{1.38} \right)^{2/3} \right]^{-1,8} \sqrt{\frac{D_{\text{ц}}^*}{0,6} \cdot \frac{1930}{\rho_n^*} \cdot \frac{\mu_{\text{ц}}^*}{22 \cdot 10^{-6}} \cdot \frac{3,5}{v_{\text{ц}}^*}}, \quad (3)$$

где 1,38 – значение величины « $W_m$ » для « $l_{\text{вых}})_{\text{опт}} = 2,5$ .

Действительное значение интегрального параметра закрутки на входе в кольцевой канал « $\Phi_{\text{вх}}$ » определено в работе [3] как среднее по периметру канала во входном сечении и в результате обобщения опытных данных по теплообмену получено в виде:

$$\Phi_{\text{ex}} = 2,83 \left[ \Phi_{\text{жвх}}^2 (1 + \bar{D}_e) \right]^{0,38}, \quad (4)$$

$$\left( \Phi_{\text{жвх}}^2 \right)_m = \frac{\pi}{4} \left( \frac{1 - \bar{a}}{\bar{a}\bar{b}} \right) - \text{для циклонов с тангенциальным входом [3]}, \quad (5)$$

$$\left( \Phi_{\text{жвх}}^2 \right)_{\text{ту}} = \frac{\pi}{4} \left( \frac{1 + \bar{a}}{\bar{a}\bar{b}} \right) - \text{для циклонов с тангенциально-улиточным входом [3]}, \quad (6)$$

Для проверки возможности описания зависимостью (3) и других циклонов нами были выполнены расчеты по приведенным в разных источниках наиболее известным циклонным аппаратам. Результаты таких оценок представлены в табл. 4.

**Таблица 4.** Сравнение рассчитанных по зависимостям (3) и (4) степеней очистки с экспериментальными данными.**Table 4.** Comparison of the purification rates calculated from dependences (3) and (4) with experimental data.

Тип циклона	$D_{ц,м}$	$a$	$b$	$\langle l_{\text{вых}} \rangle$	$d_{50, \text{мкм}}$	$\sigma_{\text{п}}$	$\eta^3, \%$	$\eta^{p^*}$	$\eta^{p^{**}}$	Источ ник
ЦН-15	0,45	0,26	0,66	2,44	8	3,5	71,7	71,65	72	[5]
ЦН-15	0,4	0,26	0,66	2,44	8	4	73,5	72,8	73	[6]
ЦН-15	0,4	0,26	0,66	2,44	8	4	75,6	77,6	77,4	[6]
ЦН-11	0,5	0,26	0,48	2,136	8	3,5	73,1	72,3	72,6	[5]
ЦН-24	0,45	0,26	1,11	2,9	8	3,5	66	64	64,9	[5]
ВЦНИИОТ-М	0,6	0,26	0,7	2,2	14	1,85	94,9	95,7	94,9	[7]
МИОТ	0,6	0,26	0,8	1,64	35	4,6	93,7	94,1	93,6	[8]
РИСИ	0,2	0,25	0,5	1,4	14	3,5	88,2	90,9	89,5	[9]
ЛИОТ	0,59	0,27	0,36	2,63	8	3,5	67,7	66,7	66,8	[5]
ВЦНИИОТ	0,37	0,26	1,0	2,2	8	3,5	71,9	72,4	72	[5]
НИИОГАЗ	1,6	0,2	0,4	2,14	13	4,67	81,8	82,2	82	[10]
НИИОГАЗ	0,3	0,2	0,4	2,14	20	2	98,2	98,5	98,4	[6]
Старманда	1,215	0,2	0,5	1	25	5,43	84,2	85,9	83	[11]

\*) ,\*\*) – соответственно расчет по зависимостям (4) и (3) .

Как видно из данных табл. 4, расчет по зависимости (3), учитывающей влияние величины глубины погружения выхлопной трубы в корпус циклона, значительно более точен.

Так, средние значения отношений разности проскоков пыли расчетных и экспериментальных к проскоку экспериментальному, рассчитанному по (4), составило **8%**, а по зависимости (3) – соответственно **5%**, то есть точность расчетов проскока пыли повысилась в 1,6 раза по всем рассмотренным в табл. 4 циклонам.

$$d_{\eta=50} = 1000 \left[ \Phi_{\text{вх}} \left( \frac{\bar{H}_{\text{об}}}{D_e} \right)^{2/3} \right]^{-1,8} \sqrt{\frac{D_y^*)}{0,6} \cdot \frac{1930}{\rho_n^*)} \cdot \frac{\mu_z^*)}{22 \cdot 10^{-6}} \cdot \frac{3,5}{v_y^*)}}, \quad (4)$$

Это свидетельствует о целесообразности учета величины  $\langle l_{\text{вых}} \rangle$  в расчетах эффективности золоулавливания циклонных аппаратов.

Влияние величины « $l_{\text{вых}}$ » на изменение гидравлического сопротивления циклона исследовалось при разных скоростях воздуха в горизонтальном сечении циклона. Результаты приведены в табл. 5.

**Таблица 5.** Гидравлическое сопротивление циклона (Па) при разных значениях « $l_{\text{вых}}$ » и « $V_{\text{ср}}$ ».

**Table 5.** Hydraulic resistance of the cyclone (Pa) for different values of " $l_{\text{out}}$ " and " $V_{\text{av}}$ ".

$V_{\text{ср}}$ , м/с	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$l_{\text{вых}} = 0$	105	236	420	656	950	1286	1680
$l_{\text{вых}} = 2,5$	110	248	442	689	998	1350	1750

Как видно из данных табл. 5, влияние на сопротивление циклона величины « $l_{\text{вых}}$ » незначительно и составляет, по нашим данным, **не более 5%** от величины суммарного сопротивления циклона. Следует отметить, что эти результаты удовлетворительно коррелируют с данными работы [2], где приведены примерно аналогичные количественные показатели. Более сильное влияние величины « $l_{\text{вых}}$ » на значение гидравлического сопротивления циклона СИОТ (до 30%) в работе А.М. Гервасьева [1] можно объяснить тем, что в циклоне СИОТ выхлопная труба вводилась в коническую часть, поскольку конический циклон СИОТ не имел цилиндрической части.

Использование расчетных экспериментов, наряду с натурными, стало возможным, главным образом, благодаря быстрому развитию методов расчетной гидродинамики и росту возможностей компьютерной техники.

Так, в последние годы успешно развиваются так называемые CFD (Computation Fluid Dynamics) – методы расчетной гидродинамики, основанные на компьютерных технологиях, использовании достаточно точных и эффективных численных алгоритмов, новых математических моделей процессов переноса субстанции.

Ниже рассмотрены результаты применения современных CFD методов расчетной гидродинамики для исследования сложных вероятностных процессов улавливания аэрозолей в циклонах аппаратов.

При этом исследовались закономерности аэродинамики движения запыленного газа в системе «циклон – бункер» типового циклона «ЦН-15» и процесса улавливания частиц пыли при моделировании с помощью лицензионного прикладного пакета программ для численного моделирования турбулентных потоков «Solid Works Flow Simulation 2010» [12]

в Национальном техническом университете Украины «Киевский Политехнический институт».

По данным компьютерного моделирования эффективность улавливания частиц диаметром 4,5 мкм в типовом циклоне «ЦН-15» составила  $\eta = 50\%$ , то есть величина  $d_{\eta=50} = 4,5$  мкм. Такой результат совпал с экспериментальными данными [1].

Ниже приведены результаты компьютерных расчетов степени очистки от пыли в типовом циклоне «ЦН-15» при увеличении высоты выхлопного патрубка.

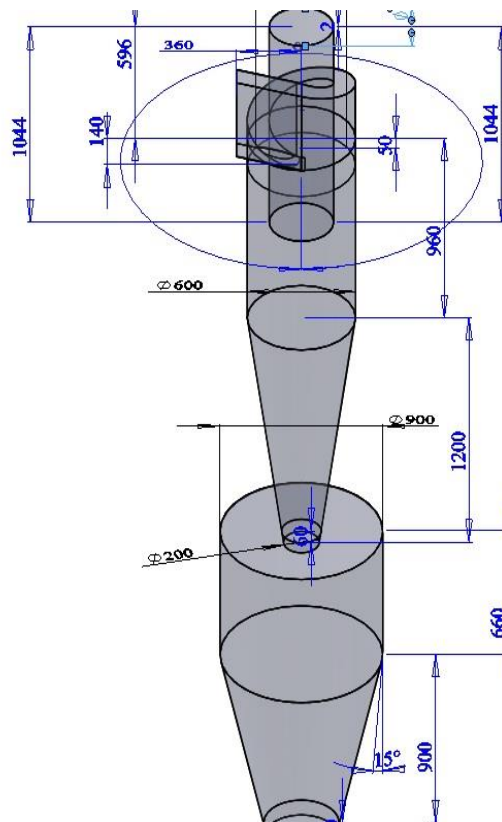
При этом использовались:

– параметры, характеризующие турбулентное течение газового потока (интенсивность турбулентности, внутренний колмогоровский микромасштаб турбулентности, динамическая скорость потока и др.);

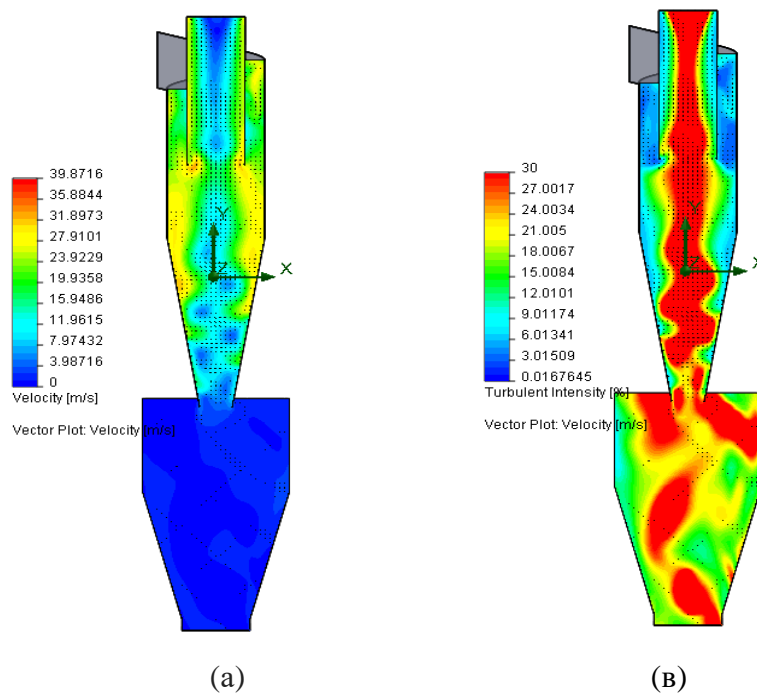
– наиболее надежные экспериментальные данные изменений эффективности очистки пыли в типовых циклонах при различных изменениях их конструктивных параметров.

На рис. 3 приведены размеры принятого при компьютерном моделировании типового циклона «ЦН-15» (диаметром 0,6 м) с бункером.

На рис. 4 приведены распределения скорости и интенсивности турбулентности газового потока типового циклона «ЦН-15» с бункером.



**Рисунок 3.** Размеры типowego циклона «ЦН-15» с бункером, принятые при компьютерном моделировании.  
**Figure 3.** Dimensions of a typical cyclone "CN-15" with a bunker, adopted in computer modeling.



**Рисунок 4.** Распределение скорости (а) и интенсивности турбулентности (в) газового потока типowego циклона «ЦН-15» с бункером (эффеkтивность очистки от частиц диаметром 4,5 мкм –  $\eta = 50\%$ ).

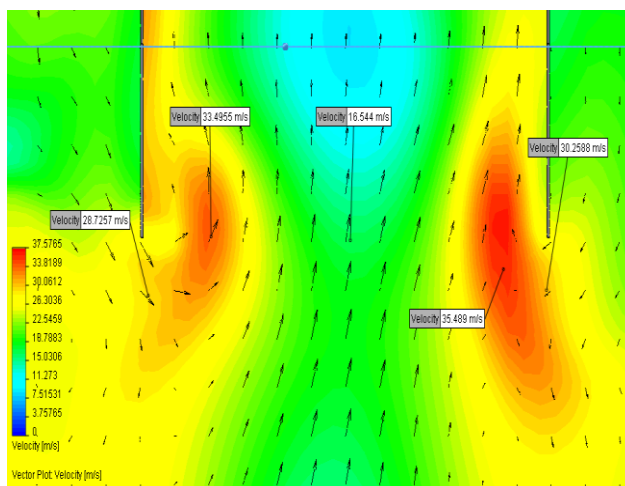
**Figure 4.** Distribution of velocity (a) and intensity of turbulence (in) gas flow of a typical cyclone "CN-15" with a hopper (the efficiency of cleaning from particles with a diameter of 4.5  $\mu\text{m}$  –  $\eta = 50\%$ ).

На рис. 5 приведены результаты компьютерного моделирования распределения скоростей потока газа в циклоне «ЦН-15» с удлиненным на 0,12 м выхлопным патрубком, то есть с величиной углубленного в корпус циклона выхлопной трубой, равной  $(l_{\text{вых}})_{\text{угл}} = (l_{\text{вых}})_{\text{тип}} \cdot D_{\text{ц}} + 0,12 = 1,44 \cdot 0,6 + 0,12 = 0,98$  м или

$$\left[ \frac{0,984}{0,6} \right] = 1,64 D_{\text{ц}} \text{ или } \left[ \frac{1,64}{0,59} \right] = 2,78 d_{\text{вых}}.$$

Величина  $(l_{\text{вых}})_{\text{угл}} = 1,64 D_{\text{ц}}$  соответствует данным работы [13], в которой рекомендуется оптимальная величина  $(l_{\text{вых}})_{\text{угл}} = (1,6 \dots 1,7) D_{\text{ц}}$ . или, что соответствует, например, для циклона «ЦН-15» оптимальной величине  $(l_{\text{вых}})_{\text{угл}} = (2,6 \dots 2,88) d_{\text{вых}}$ .





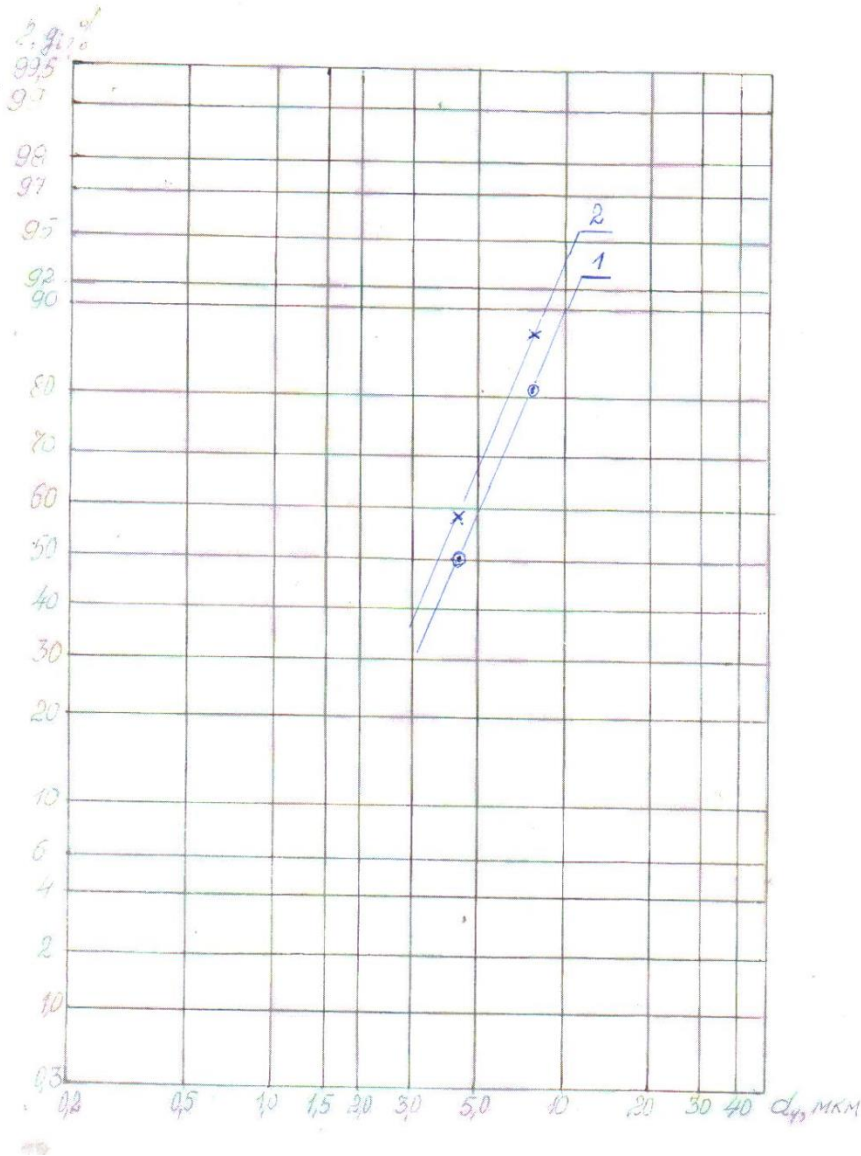
**Рисунок 5.** Распределение скоростей газа в циклоне «ЦН-15» с удлиненной на 120 мм частью выхлопного патрубка – ниже синей линии (эффективность очистки от частиц диаметром 4,5 мкм –  $\eta = 58,1$  %).

**Figure 5.** Distribution of gas velocities in the cyclone "CN-15" with an elongated 120 mm part of the exhaust pipe – below the blue line (cleaning efficiency of particles with a diameter of 4.5 mkm –  $\eta = 58.1\%$ ).

На рис. 6 в логарифмической вероятностной координатной сетке приведены пофракционные степени очистки по результатам компьютерного моделирования:

№ 1 – типового циклона (степень очистки от частиц диаметром 4,5 мкм –  $\eta = 50$  %);

№ 2 – типового циклона с удлиненной на 120 мм выхлопной трубой (степень очистки от частиц диаметром 4,5 мкм –  $\eta = 58,1$  %).



**Рисунок 6.** Пофракционные степени очистки: № 1 – типового циклона (степень очистки от частиц диаметром 4,5 мкм –  $\eta = 50\%$ ); № 2 – типового циклона с удлиненной на 120 мм выхлопной трубой (степень очистки от частиц диаметром 4,5 мкм –  $\eta = 58,1\%$ ).

**Figure 6.** The refractory purification rates: No. 1 – a typical cyclone (the degree of purification from particles with a diameter of 4.5 mkm –  $\eta = 50\%$ ); No. 2 – a typical cyclone with an exhaust pipe elongated by 120 mm (the degree of purification from particles with a diameter of 4.5 mkm –  $\eta = 58.1\%$ ).

### Выводы.

Для оценки вида функции пофракционной степени очистки циклонных пыле-золоуловителей « $d_{\eta=50}$ », обоснована возможность использования предложенного комплексного параметра золоулавливания, включающего глубину погружения выхлопной трубы в корпус циклона « $l_{\text{вых}}$ », коэффициент крутки потока в ядре течения и величину максимального значения тангенциальной скорости потока в кольцевом канале между

корпусом и выхлопной трубой циклона. С использованием наиболее достоверных экспериментальных данных, аналитических и компьютерных расчетов разработан более точный метод расчета общей эффективности золоулавливания в различных по конструктивному исполнению циклонных аппаратах.

### **Условные обозначения.**

$\bar{a}, \bar{b}$  – высота и ширина входного канала (по отношению к диаметру циклона);

$D_{\text{ц}}$  – диаметр циклона;

$d_{\text{вых}}$  – диаметр выхлопной трубы;

$d_{50}$  – медианный диаметр пыли, мкм;

$d_{\eta=50}$  – диаметр частиц пыли, улавливаемых с эффективностью 50%, мкм;

$\mu$  – динамический коэффициент вязкости;

$\sigma_{\eta}$  – дисперсия распределения фракционных степеней очистки;

$\Phi_{\text{вх}}$  – действительное значение интегрального параметра закрутки на входе в кольцевой канал;

$\bar{H}_{\text{об}}$  – общая высота циклона (по отношению к диаметру циклона);

$\xi_0$  – коэффициент гидравлического сопротивления циклона;

$\Delta P$  – сопротивление циклона, Па;

$\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;

$V_{\text{ср}}$  – средняя скорость потока в горизонтальном сечении циклона, м/с;

$W_{\text{м}}$  – максимальные значения тангенциальных скоростей воздуха в кольцевом канале циклона, м/с;

$\sigma_{\eta}$  – дисперсия распределения фракционных степеней очистки;

$\sigma_{\text{п}}$  – дисперсия распределения частиц пыли по размерам;

$l_{\text{вых}}$  – глубина погружения выхлопной трубы в корпус циклона, м;

$l_{\text{вых}} = \frac{l_{\text{вых}}}{d_{\text{вых}}}$  – относительная глубина погружения выхлопной трубы в корпус циклона;

$\xi_{\text{вх}}$  – коэффициент гидравлического сопротивления;

$\sigma$  – стандартное отклонение размеров частиц пыли;

$\varepsilon_{\text{г}}$  – коэффициента крутки потока в ядре течения.

### **Индексы.**

г – газ; об – общий; п – пыль; ц – циклон; экс – эксперимент; р – расчет.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Гервасьев А.М. Пылеуловители СИОТ – М., 1954. – 95 с.
2. Разумов И.М. Сычова А.М. Циклонные сепараторы, конструкции и методы их расчета. – М., 1961. – 71 с.
3. Сабуров Э.Н., Карпов С.В., Остаев С.И. Теплообмен и аэродинамика закрученного потока в циклонных устройствах: Под ред. Э.Н. Сабурова. – Л. Изд-во ленингр. университета, 1989. – 276 с.
4. Приемов С.И. Новый метод расчета эффективности пыле- и золоулавливания и гидравлического сопротивления циклонных аппаратов // Экология и ресурсосбережение – 2000. – № 3. – С. 76 – 78.
5. Коузов П.А. Сравнительная оценка эффективности циклонов различных типов // Научн. работы институтов охраны труда ВЦСПС – М.: Профиздат, 1969. – вып. 60. – С. 3 – 13.
6. Вальдберг А.Ю., Кирсанова Н.С. Практическая реализация вероятностно-энергетического метода расчета центробежных пылеуловителей // Хим. и нефт. машиностроение – 1994. – № 9. – С. 26 – 28.

7. Приемов С.И. К расчету эффективности золоулавливания и гидравлического сопротивления циклонных аппаратов // Промышленная теплотехника. – 2004. – Т. 26. – № 4. – С. 47 – 52.
8. Самсонов В.Т. Универсальный циклон МИОТ // Водоснабжение и санитарная техника – 1992. – № 4. – С. 17 – 19.
9. Приемов С.И. Сравнительный анализ методов интенсификации улавливания золы в циклонных аппаратах // Экотехнологии и ресурсосбережение – 2001. – № 2. – С. 73 – 76.
10. Дубинская Ф.Е., Пантюхов Н.А., Вальдберг А.Ю. и др. Очистка газов чугунолитейных вагранок // Промышленная энергетика. – 1982. – № 10 – С. 45 – 46
11. Stairmand C.I. The design and performance of modern Gas-cleaning equipment // I. of the institute of fuel – 1956. – p. 58 – 81.
12. SolidWorks 2007/2008. Компьютерное моделирование в инженерной практике, bhv, Санкт-Петербург. – 2000. – 1038 с.
13. Прокофичев Н.Н. Стендовые испытания различных конструктивных элементов малогабаритного циклона ЦП-2. // Труды ЦКТИ. – 1973. – № 124. – С. 99 – 104.

## REFERENCES

1. Gervasjev A. (1954), *Pileulovately CIOT*, Moscow, RU, 95 p.
2. Razumov I., Sychova A. (1961), *Cyklonnie separatory, konstrukcii i metody ih rascheta*, Moscow, RU, 71 p.
3. Saburov E., Karpov S., Ostashev S. (1989), *Teploobmen I aerodynamyka zakruchennogo potoka v cyklonnyh ustroystvah*, Publishing house of the Leningrad University, Leningrad, RU, 276 p.
4. Priemov S. (2000), *Novij metod rascheta effektivnosti pile- i zoloulavlivania i gidravlichesкого soprotivleniya ciklonnyh apparatov*, Ecotechnology and resource saving, № 3, UA, pp. 76 – 78.
5. Kouzov P. (1969), *Sravnitel'naya ocenka effektivnosti ciklonov razlychnih tyfov*, Scientific work of labor protection institutes All-Union Central Council of Trade Unions, Profizdat, vip. 60, Moscow, RU, pp. 3 – 13.
6. Valdberg A., Kyrsanova N. (1994), *Prakticheskaya realizaciya veroyatnostno-energeticheskogo metoda rascheta centrobejnih pileuloviteley*, Chem. and petroleum mechanical engineering, N 9, Moscow, RU, pp. 26 – 28
7. Priemov S. (2004), *K raschetu effektivnosti zoloulavlivania i gidravlichesкого soprotivleniya ciklonnyh apparatov*, Industrial heating engineering, T 26, N 4, Kyiv, UA, pp. 47 – 52.
8. Samsonov V. (1992), *Universalnij ciklon MIOT*, Water Supply and Sanitary Equipment, N4, Moscow, RU, pp. 17-19.
9. Priemov S. (2001), *Sravnitel'nyj analiz metodov intensivifikacii ulavlivania zoly v ciklonnyh apparatah*, Ekotechnologii i resursosberezenie, N 2, Kyiv, UA, pp. 73 – 76.
10. Dubinskaya F., Pantjuhov N., Valdberg A. (1982), *Ochistka gazov chugunolytejnih vagranok*, Industrial power engineering, N 10, RU, pp. 45 – 46.
11. Stairmand C.I. (1956), *The design and performance of modern Gas-cleaning equipment*, I. of the institute of fuel, pp. 58 – 81.
12. SolidWorks 2007/2008 (2000), *Kompyuternoe modelirovanie v ingenernoj practice*, bhv, St. Petersburg, RU, 1038 p.
13. Prokofichev N. (1973), *Stendovie ispitania razlichnyh konstruktivnyh elementov malogabarytnogo ciklona CP-2*, Proceedings of CKTI, N 124, Moscow, RU, pp. 99 – 104.

## ЩОДО ОЦІНКИ ВПЛИВУ ГЛИБИНИ ЗАНУРЕННЯ ВИХЛОПНОЇ ТРУБИ В КОРПУС ЦИКЛОНА НА ЕФЕКТИВНІСТЬ УЛОВЛЮВАННЯ ПИЛУ І ГИДРАВЛІЧНИЙ ОПІР

Забулонов Ю.Л., Архипенко О.М., Рыжов В.І.

Забулонов Ю.Л., д.т.н., чл.-кор. НАН України, проф., Зав. від., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», Zabolonov@nas.gov.ua

Архипенко О.М., м.н.сп., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», Archipenko@nas.gov.ua

Рыжов В.І., аспірант Університету «Україна».

У статті наведені дані експериментальних досліджень, проведених для обґрунтування можливості використання нового комплексного параметра золоулавлювання, що включає глибину занурення вихлопної труби в корпус циклону, і створення більш точних методів розрахунку загальної ефективності золоулавлювання в різних по конструктивному виконанню циклонних апаратах.

Для оцінки виду функції пофракційного ступеня очищення циклонних пило-золоуловителів « $dh = 50$ » підтверджена можливість використання запропонованого комплексного параметра золоулавлювання, що включає глибину занурення вихлопної труби в корпус циклону « $l_{вх}$ », коефіцієнт крутки потоку в ядрі течії і величину максимального значення тангенціальної швидкості потоку в кільцевому каналі між корпусом і вихлопною трубою циклону. При використанні численних достовірних результатів експериментальних досліджень, аналітичних та комп'ютерних розрахунків, розроблений більш точний метод розрахунку загальної ефективності золоулавлювання в різних по конструктивному виконанню циклонних апаратах.

*Розроблено новий параметр золоулавлювання, що включає глибину занурення вихлопної труби в корпус циклону, коефіцієнт крутки потоку в ядрі течії, максимальну тангенціальну швидкість в кільцевому каналі циклону. Були проведені дослідження, метою яких було встановлення кількісних залежностей впливу величини « $l_{вих}$ » на ефективність золоулавлювання і гідравлічний опір циклону. Аналіз отриманих експериментальних даних показує, що, з одного боку, є значна залежність ефективності очищення пилу від величини « $l_{вих}$ » (особливо для дрібних фракцій пилу - приблизно, до 5 мкм), а, з іншого боку те, що оптимальним розміром для « $l_{вих}$ » можна прийняти значення, приблизно, дорівнює  $(l_{вих})_{opt} = 2,5 \dots 3$ , оскільки подальше її збільшення не призводить до помітного зростання ефективності золоулавлювання.*

**Ключові слова:** *закручені потоки, циклонні пило-золоуловачі, довжина вихлопної труби, ефективність очищення.*

## **ON ASSESSMENT OF INFLUENCE OF THE DEPTH OF IMMERSION OF THE EXHAUST PIPE INTO THE CYCLONE BODY ON THE EFFICIENCY OF ASH COLLECTION AND HYDRAULIC RESISTANCE**

**Yu. Zabulonov, O. Arkhipenko, V. Ryzhov**

**Yu. Zabulonov**, Doctor of Technical Sciences, Corresponding Member National Academy of Sciences of Ukraine, prof., Head. Dep., State Institution "Institute of Environmental Geochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine", Zabulonov@nas.gov.ua

**O. Arkhipenko**, mn.st., State Institution "Institute of Environmental Geochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine", Archipenko@nas.gov.ua

**V. Ryzhov**, postgraduate student of the University of Ukraine.

*The article presents data from experimental studies conducted to substantiate the possibility of using a new complex ash collection parameter, including the depth of the exhaust pipe in the cyclone body, and the creation of more accurate methods for calculating the total efficiency of ash collection in cyclone units of various designs.*

*To assess the type of function of the fractional degree of purification of cyclone dust collectors " $dh = 50$ ", the possibility of using the proposed complex ash collection parameter, including the immersion depth of the exhaust pipe into the cyclone body " $l_{out}$ ", the coefficient of flow twist in the flow core and the maximum value of the tangential flow rate in the annular channel between the casing and the cyclone exhaust pipe. With the use of numerous reliable results of experimental studies, analytical and computer calculations, a more accurate method has been developed for calculating the total efficiency of ash collection in various cyclone apparatuses of design.*

*A new ash trapping parameter was developed, including the depth of immersion of the exhaust pipe into the cyclone body, the twist coefficient of flow in the flow core, the maximum tangential velocity in the cyclone circular channel. Investigations were carried out whose purpose was to establish quantitative dependences of the influence of the magnitude of " $l_{out}$ " on the ash collection efficiency and the hydraulic resistance of the cyclone. Analysis of the experimental data obtained shows that, on the one hand, there is a significant dependence of the efficiency of dust cleaning on the value of " $l_{out}$ " (especially for fine dust fractions - up to about 5 microns), and on the other hand, that the optimal value for " $l_{out}$ " It is possible to take a value approximately equal to  $(l_{out})_{opt} = 2,5 \dots 3$ , since its further increase does not lead to a noticeable increase in the efficiency of ash collecting.*

**Key words:** *swirling flows, cyclone dust-ash collectors, length of the exhaust pipe, purification efficiency.*

УДК 553. 495 (504.55.054:622)

## ГОЛОВНІ ЧИННИКИ ЗАБРУДНЕННЯ УРАНОМ ПОВЕРХНЕВИХ ТА КОЛОДЯЗНИХ ВОД ПРИ РОЗРОБЦІ УРАНОВИХ РОДОВИЩ НОВОКОСТЯНТИНІВСЬКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

**Верховцев В.Г., Семенюк М.П., Вайло О.В., Ганевич А.Є., Студзінська А.О.**

**Верховцев В.Г.** докт. геол. н., зав. від. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», verkhovtsev@ukr.net  
**Семенюк М.П.** к.геол.-мін.н., пров.н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», semenuk205@gmail.com  
**Вайло О.В.** к. геол.-мін. н., ст.н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», alexv54@ukr.net>  
**Ганевич А.Є.** н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», ganevich19@gmail.com  
**Студзінська А.О.** м.н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», anna.studz88@ukr.net

*За результатами започаткованого нами у 2009 році моніторингу забруднення водних об'єктів при розробці уранових родовищ Новокостянтинівського рудного поля встановлено природні та суто техногенні фактори забруднення ураном. До його складу входять власне Новокостянтинівське родовище натрій-уранової формації та аналогічні за генезисом й часом формування Лісове, Літнє, Докучаєвське родовища й декілька рудопроявів, які за результатами подальших розвідувальних робіт можуть бути переведені у ранг родовищ. При вивченні вмісту урану у поверхневих (ставки, струмки) та колодязних водах Новокостянтинівського урановорудного поля та прилеглих територій встановлені аномалії з підвищеним відносно фонового вмістом цього елемента. Отримані дані свідчать про безпосередній вплив видобутку уранової руди гірничо-видобувним підприємством «Новокостянтинівська шахта» на це явище стосовно поверхневих вод. Аномалії з підвищеним вмістом урану у колодязних водах інтерпретуються як такі, що зумовлені його вилуговуванням на родовищах та рудопроявах тріщинними водами. Перспективна промислова експлуатація сусідніх родовищ (Лісового, Літнього та Докучаєвського) з використанням магістрального штреку та підняттям гірничої маси на поверхню технологічного майданчика гірничо-видобувним підприємством «Новокостянтинівська шахта» суттєво збільшить надходження урану у поверхневі води та перший від поверхні горизонт підземних вод інфільтраційним шляхом. Моніторинг забруднення ураном поверхневих і підземних вод на зазначеній території дозволить виробити рекомендації щодо прийняття низки превентивних заходів для мінімізації впливу цього техногенного явища і забезпечення допустимого радіаційного навантаження на мешканців населених пунктів, які використовують ці води у технічній, господарчій та рекреаційній діяльності.*

**Ключові слова:** *вміст урану, поверхневі та колодязні води, проба води, шахтні води, вододіл, річковий басейн, напрям стоку, аномалія, інфільтрація, урановорудне поле, радіаційне навантаження.*

### **Вступ**

Новокостянтинівське рудне поле розташоване у Маловисківському адміністративному районі Кіровоградської області. До його складу входять власне Новокостянтинівське родовище натрій-уранової формації ранньопротерозойського віку та аналогічні за генезисом й часом формування Лісове, Літнє, Докучаєвське родовища й

декілька рудопроявів, які за результатами подальших розвідувальних робіт можуть бути переведені у ранг родовищ. За розвіданими на сьогодні запасами урану зазначені вище родовища здатні забезпечити сировиною для ядерного палива енергоблоків українських АЕС на рівні існуючих нині потужностей протягом багатьох десятиліть. Компактне розташування цих родовищ на площі  $\sim 15 \text{ км}^2$  сприяє їх ефективній експлуатації як за економічними критеріями, так і за мінімальними ризиками негативного впливу на геологічне та навколишнє середовища.

Як зазначається [1], у разі промислової експлуатації уранових родовищ, вміст урану у шахтних водах, які скидаються на поверхню, може перевищувати  $1 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$  при тому, що сумарний обсяг таких вод за добу може сягати кількох тисяч кубічних метрів.

Насиченість території Маловисківського району родовищами та рудопроявами урану потребує специфічних радіоекологічних досліджень її екосистем. Варто зазначити, що використання місцевих матеріалів при будівництві автомобільних доріг в Кіровоградській області суттєво вплинули на їх радіаційний стан. Особливо це стосується дороги Т 240 (Новомиргород – Мала Виска – Новоукраїнка), яка використовується технологічним транспортом в процесі розвідувально-експлуатаційних робіт у межах Новокостянтинівського рудного поля. Тут зафіксовані перевищення потужності дози гамма-випромінювання над фоновим значенням у декілька разів вище похибки вимірювань [2]. У цьому контексті дослідження впливу промислового видобутку уранової руди на компоненти навколишнього середовища рудного поля і суміжних територій набувають пріоритетного значення у низці заходів по забезпеченню нормальних умов для життєдіяльності місцевого населення.

### **Мета і завдання досліджень**

За наявними проектами розробка родовищ Новокостянтинівського рудного поля відбуватиметься шляхом транспортування рудної і вміщуючої гірничої маси магістральним штреком до головного та допоміжних стовбурів Новокостянтинівської шахти з підняттям гірничої маси на поверхню. Це суттєво збільшить радіаційне навантаження на технологічну ділянку Новокостянтинівської шахти і, відповідно, на ступінь забрудненості ураном поверхневих та колодязних вод суміжної території завдяки суттєвому збільшенню площ складування вміщуючої руди гірничої маси, у якій вміст урану сягає  $0,3 \text{ кг/т}$ . Чималий внесок у цьому контексті належатиме також і тимчасовому зберіганню на проммайданчику (до відвантаження на ДП «СхідГЗК») власне уранової руди. Отже, найбільш вразливим компонентом екосистеми рудного поля будуть поверхневі та колодязні води прилеглої до Новокостянтинівської шахти території. За таких обставин актуалізується проблема оптимально можливого радіаційно безпечного для стану колодязних і поверхневих вод

функціонування гірничо-видобувного підприємства (ГВП) Новокостянтинівська шахта ДП «СхідГЗК».

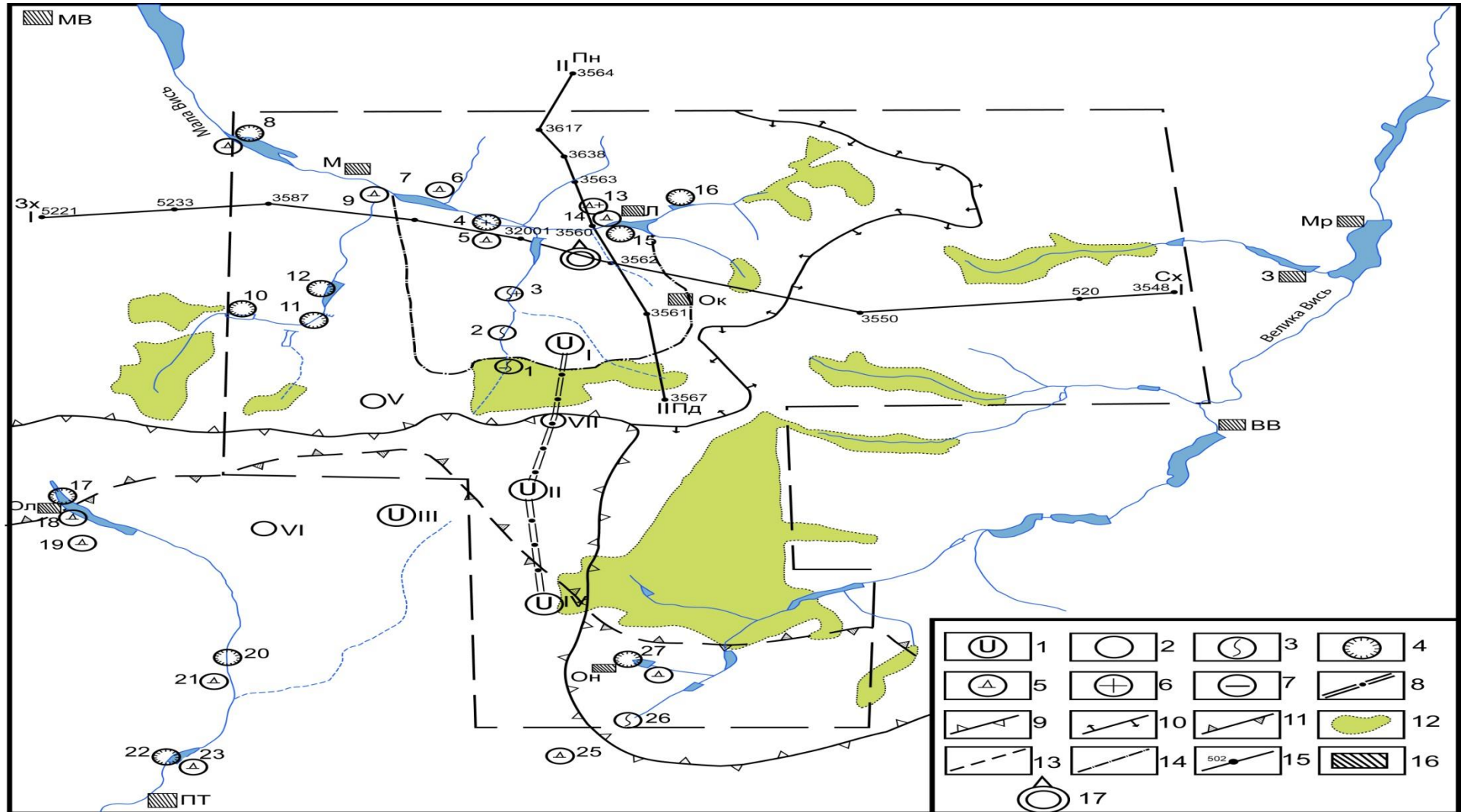
З метою створення бази для визначення нагальних заходів щодо вирішення цієї проблеми, нами розпочато у 2009 році моніторинг забруднення ураном колодязних і поверхневих вод Новокостянтинівського рудного поля та прилеглих територій (рис. 1).

**Рис.1.** Карта забруднення ураном поверхневих та колодязних вод у зоні впливу Новокостянтинівського рудного поля та прилеглих територій. (На 03.12.2009 р) Масштаб 1 :50 000. Умовні позначення. 1 – уранові родовища: (назви – римськими цифрами) I – Новокостянтинівське; II – Лісове; III – Літне; IV – Докучаєвське. 2 – рудопрояви урану: V – Мануйлівський, VI – Декабрський. Місця відбору проб води: 3 – із струмків; 4 – з водойм; 5 – з колодязів; 6 – з перевищенням вмісту урану над фоновими показниками; 7 – з мінімальними показниками вмісту урану. 8 – магістральний штрет. Вододіли: 9 – Великовисківсько–Чорноташлицький; 10 – Маловисківсько–Великовисківський; 11 – регіональний у палеорельєфі між долинами північного та південного напрямів стоку. Контури: 12 – лісових масивів. Межі: 13 – площ із рекомендованим щорічним відбором проб води; 14 – площ із рекомендованим двосезонним відбором проб води (квітень – вересень місяці); 15 – лінії геологічних розрізів осадового покрову; 16 – центральні частини населених пунктів (назви – літерами): МВ – Мала Вись; М – Мануйлівка; Л – Лутківка; Ок – Олексіївка; ВВ – Велика Вись; Ол – Олександрівка; Он – Оникієве; ПТ – Плетений Ташлик; Мр – Мар'янівка; З – Заріччя. 17 – вентиляційний стовбур Новокостянтинівської шахти.

Fig. 1. The map of uranium pollution of surface and well water in the zone of influence Novokostyantynivske ore field and adjacent territories. Scale 1: 50 000.

1 - uranium deposits: (names are Roman numerals) I - Novokostyantynivske; II - Lisove; III - Litne; IV - Dokuchaevske. 2 - ore occurrence of uranium: V - Manuilsky, VI - Dekabrsky. Places for sampling water: 3 - from streams; 4 - with reservoirs; 5 - from the wells; 6 - with excess uranium content over background indicators; 7 - with minimum uranium content. 8 - main thrust. Divisions: 9 - Velikovikovsky-Chornotashlitsky; 10 - Maloviskivsky-Velikovikovsky; 11 - regional in the paleo-relief between valleys of northern and southern runways. Contours: 12 - forest arrays. Borders: 13 - areas with recommended annual sampling of water; 14 - areas with recommended two-seasons selection of water samples (April - September months); 15 - lines of geological sections of the sedimentary cover; 16 - central parts of settlements (names - letters): MV - Mala Vys'; M - Manuilovka; L - Lutkivka; Ok - Alekseevka; VV - Velyka Vys'; Ol - Oleksandrivka; ON - Onikieeve; PT - Pleteny Tashlyk; MR - Marianivka; Z - Zarichchia. 17 - ventilating barrel of Novokostyantynivska mine.





## Матеріали і методи досліджень

Вибору пунктів відбору проб поверхневих і колодязних вод передував аналіз топографії території, прилеглої до технологічної площадки ГВП «Новокостянтинівська шахта». Фактично уся ця територія знаходиться в басейні р. Мала Вись. Загальний нахил стоку поверхневих вод у північному, північно-східному напрямках. На правій стороні басейну р. Мала Вись нахил стоку південний. Усі тріщинні води розвантажуються у протилежному – північному напрямі. Декілька пунктів відбору проб розташовані у басейні р. Чорний Ташлик. Показники вмісту урану в них можна сприймати як фонові для цієї території, оскільки вони знаходяться за межами розвідувально-експлуатаційних робіт ГВП «Новокостянтинівська шахта». Хімічний аналіз проб води на вміст урану виконувався у Центральній комплексній лабораторії Казенного підприємства «Кіровгеологія».

За результатами наших моніторингових досліджень вмісту урану у поверхневих та колодязних водах встановлено, що мінімальний вміст урану в воді становить  $7,6 \cdot 10^{-7}$  г/л, максимальний же сягає  $7,5 \cdot 10^{-5}$  г/л, що суттєво перевищує регіональні фонові показники (таблиця). За даними регіональних досліджень вмісту урану у різних водних середовищах встановлені такі показники [3]: а) в річкових водах України  $2 \cdot 10^{-8}$  –  $4 \cdot 10^{-5}$  г/л; у водах осадових порід  $0,2$  –  $8 \cdot 10^{-6}$  г/л; у водах уранових родовищ  $5 \cdot 10^{-6}$  г/л –  $9 \cdot 10^{-2}$  г/л.; у питних водах  $1 \cdot 10^{-8}$  г/л.

У межах технологічного майданчика ГВП та суміжної території фонові показники вмісту урану у поверхневих і колодязних водах, за виключенням Волошиного яру (ліва притока р. Мала Вись), по якому зафіксовані стічні води з технологічного майданчика, варіюють у діапазоні  $1,9$  –  $9,1 \cdot 10^{-6}$  г/л.

**Таблиця.** Результати хімічного аналізу на вміст U в природній воді

**Table.** Results of chemical analysis of U content in natural water

№ п/п	№ проб	Вміст U г/л	№ п/п	№ проб	Вміст U г/л
1	1-нк	$7,6 \cdot 10^{-7}$	15	14-нк	$7,2 \cdot 10^{-6}$
2	2-нк	$2,7 \cdot 10^{-5}$	16	15-нк	$1,8 \cdot 10^{-6}$
3	3-нк	$7,5 \cdot 10^{-5}$	17	16-нк	$1,8 \cdot 10^{-6}$
4	4-нк	$6,5 \cdot 10^{-5}$	18	17-нк	$9,1 \cdot 10^{-6}$
5	5-нк	$1,9 \cdot 10^{-5}$	19	18-нк	$1,6 \cdot 10^{-5}$
6	6-нк	$7,8 \cdot 10^{-6}$	20	19-нк	$1,3 \cdot 10^{-5}$
7	7-нк	$2,4 \cdot 10^{-5}$	21	20-нк	$2,3 \cdot 10^{-6}$
8	8-нк	$1,2 \cdot 10^{-5}$	22	21-нк	$7,8 \cdot 10^{-6}$
9	8 <sup>a</sup> -нк	$1,5 \cdot 10^{-5}$	23	22-нк	$5,1 \cdot 10^{-6}$
10	9-нк	$2,9 \cdot 10^{-6}$	24	23-нк	$2,9 \cdot 10^{-5}$
11	10-нк	$1,9 \cdot 10^{-6}$	25	25-нк	$7,3 \cdot 10^{-6}$
12	11-нк	$4,0 \cdot 10^{-6}$	26	27-нк	$1,2 \cdot 10^{-5}$
13	12-нк	$3,4 \cdot 10^{-6}$	27	27 <sup>b</sup> -нк	$1,5 \cdot 10^{-5}$
14	13-нк	$7,3 \cdot 10^{-5}$			

*Примітка:* Номер проби в таблиці відповідає місцю її відбору на карті (рис. 1). Проби № 27-нк (ставок) і № 27<sup>b</sup>-нк (колодязь) розташовані поруч.

Зазначені вище мінімальний та максимальний показники вмісту урану у відповідно поверхневій та колодязній воді мають своє пояснення. Точка відбору проби №1-нк ( $7,6 \times 10^{-7}$  г/л урану) розташована у байрачному лісі, у витoku Волошиного яру поза межами технологічного майданчика ГВП і вище по рельєфу водозбору техногенних вод. Ще вище по течії цього яру зафіксовано витік джерельних вод, майже не забруднених ураном більше фонових показників. Проба колодязної води у точці №13-нк (правосторонній схил р. Мала Вись у с. Лутківка) відібрана з водоносного горизонту, приуроченого до жорствяної кори вивітрювання кристалічних порід. Просторово ця точка знаходиться у смузі субмеридіонального Новокостянтинівського рудоконтролюючого та рудовміщуючого розлому. У цьому аспекті не виключається максимальний для досліджуваної території вміст урану ( $7,3 \times 10^{-5}$  г/л), зумовленим наявністю **радіоактивної аномалії уранової природи у кристалічних породах протерозою.**

Дещо відмінним чином можна пояснити аномальність вмісту урану у пробах №27-нк (ставок) та № 27<sup>b</sup>-нк (колодязь). Розташовані ці точки у безпосередній близькості до Докучаєвського родовища зі стоком тріщинних вод у південному напрямі, де і відбувається водообмін з поверхневими водами.

Участь природного фактору у збільшенні вмісту урану в поверхневих і колодязних водах унеможливує прийняття ефективних заходів щодо мінімізації цього явища. З іншого боку, як зазначалось вище, скидання шахтних вод на денну поверхню сприяє зростанню забруднення ураном різноманітних водних об'єктів суміжної з ГВП території.

У сучасному рельєфі територія, безпосередньо прилегла до ГВП, являє собою пологий схил лівої південно-західної частини басейну р. Мала Вись (басейн р. Південний Буг). У межах цієї ділянки абсолютні відмітки сучасного рельєфу коливаються у межах 170 – 225 м.

Схил еродований відносно густою мережею ярочно-балкових форм рельєфу й експонований у бік р. Мала Вись. У цьому напрямку відбувається також весь поверхневий стік атмосферних і приповерхневих ґрунтово-підземних вод. Вріз ерозійних форм у сучасну поверхню сягає 10-50 м. Як на р. Мала Вись, так і на більшості її лівосторонніх приток, що еродують зазначений вище схил, функціонує каскад водойм для забезпечення господарських і рекреаційних потреб місцевого населення (с. Лутківка, с. Мануйлівка та смт. Мала Виска).

У геологічному розрізі осадових порід (рис. 2,3) переважно представлені водопроникні піщані і піскуваті відклади палеогену та неогену, що сприяє інфільтрації забруднених ураном вод, як у нижні горизонти підземних вод, та і у тріщинні води кристалічного фундаменту, які є найбільш цінним джерелом питного водопостачання місцевого населення.

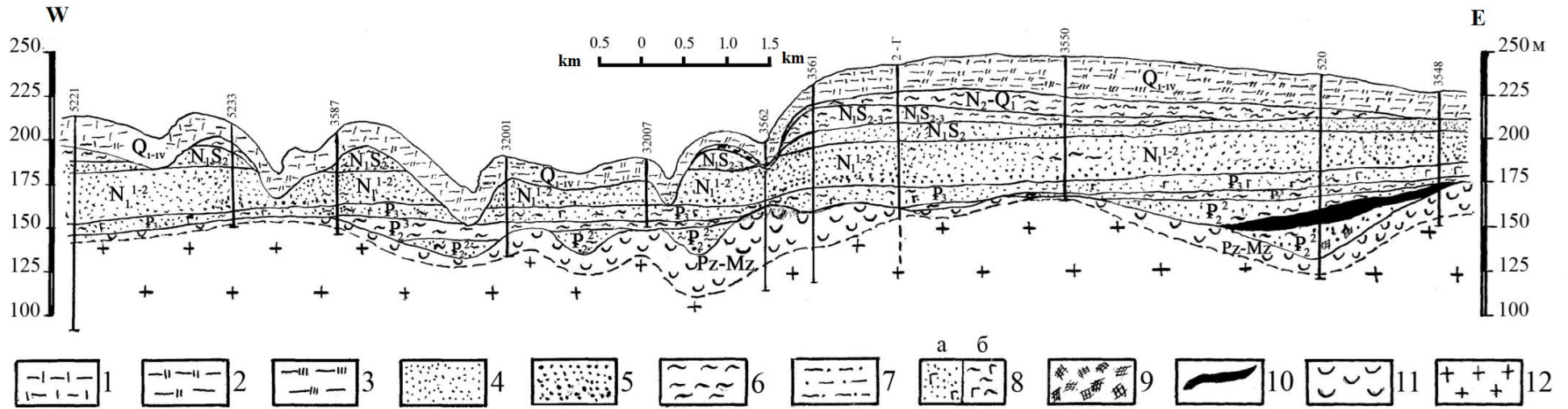
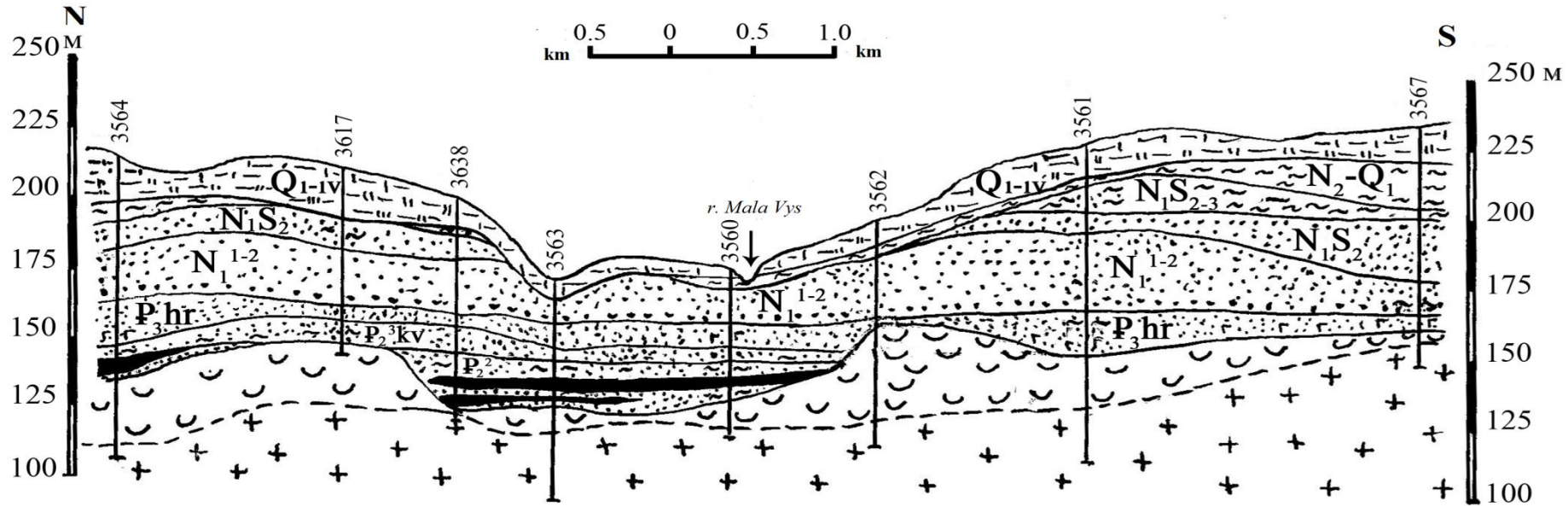


Рис. 2. Геологічний розріз осадового покриву Новокосянтинівського рудного поля та прилеглих територій по лінії I-I.

Fig. 2. Geological section of the sedimentary cover of the Novokostiantynivske ore field and adjacent territories on the line I-I.



**Рис.3.** Геологічний розріз осадового покриву Новокостянтинівського рудного поля та прилеглих територій по лінії II-II.

Умовні позначки до рис.2,3. Суглинки: 1 – легкі (грунтовий покрив не враховано); 2 – середні; 3 – важкі. Піски: 4 – дрібно- та різнозерністі; 5 – крупнозерністі. Глини: 6 – слабколітфіковані, 7 – піскуваті, 8-а – піски глауконітові, 8-б – глини глауконітові, 9 – рослинно-дендритові залишки, 10 – буре вугілля, 11 – первинна кора вивітрювання (переважно каолінізована), 12 – кристалічні породи протерозою.

**Fig. 3.** Geological section of the sedimentary cover of Novokostiantynivske ore field and adjoining territories along the II-II.

Symbols for fig. 2, 3. Loams: 1 - light (the soil cover is not taken into account); 2 - medium; 3 - heavy. Sands: 4 - fine and multicolored; 5 - coarse grains. Clay: 6 - weakly configurable, 7 - sandy, 8-a - glauconite sands, 8-b - clay glauconite, 9 - plant-dendrite remains, 10 - brown coal, 11 - primary weathering crust (mostly kaolinized), 12 - crystalline rocks Proterozoic

## Висновки

За результатами розпочатого моніторингу вмісту урану у поверхневих і колодязних водах проммайданчика ГВП «Новокостянтинівська шахта» та суміжних територій встановлено природні і суто техногенні фактори забруднення ураном водних об'єктів у межах Новокостянтинівського рудного поля.

Природний фактор, як то насиченість цієї території урановорудними покладами, знаходиться поза межами його мінімізації за умов розробки уранових родовищ.

Протягом детальної розвідки Новокостянтинівського родовища впродовж 1978-1998 рр. відбувалось тривале зберігання на промисловому майданчику ГВП значних мас як уранової руди із середнім вмістом урану 1,3- 1,4 кг/т, так і вміщуючих ці руди механічно дезінтегрованих порід із підвищеним вмістом урану відносно кларкових показників, на загал не перевищуючим 0,3 кг/т. Перебування цих продуктів видобування під впливом атмосферних опадів (почасти тією чи іншою мірою кислотних) уможливило поступове вилуговування урану і надходження його з поверхневим стоком по дренам яружно-балкової мережі та інфільтрації у навколишні водойми, колодязі тощо.

Для розробки низки заходів щодо мінімізації впливу видобутку урану ГВП «Новокостянтинівська шахта» на вміст урану у поверхневих та колодязних водах, прилеглих до проммайданчика ГВП територій, з метою зменшення радіаційного навантаження на мешканців населених пунктів вважаємо за необхідне:

- 1) дослідити вміст урану у водоростях і деревині на берегах водойм;
- 2) визначити насиченість радоном колодязних вод і підвальних приміщень у будівлях населених пунктів;
- 3) оконтурити і закріпити на картографічній основі ділянки, де складується відвальна гірнична маса і тимчасово зберігається до відвантаження на ДП «СхідГЗК» уранова руда;
- 4) забезпечити двосезонний моніторинг вмісту урану у водних об'єктах лівосторонньої частини басейну р. Мала Виска і односезонний – прилеглої території;
- 5) установити тренд забруднення ураном водних об'єктів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Корнілович Б.Ю., Павленко В.М., Кошек Ю.Й., Вайерман М.І. Еколого-хімічні проблеми уранової промисловості та шляхи їх вирішення // «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення»: Мат-ли VI Міжнар. науково-практич. конф. – Харків, 2010. –Том 1.– С. 171-176.
2. Витько В.М., Гончарова Л.І., Карташов В.В., Коваленко Г.Д. Радиационный фон дорог в Кировоградской области // «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення»: Мат-ли VI Міжнар. науково-практич. конф. – Харків, 2010. – Том 1. – С. 106-111.
3. Горев Л.М., Пелешенко В.І., Хільчевський В.К. Радиоактивность природных вод: монографія / Київ: Вища школа, 1993. – 174 с.

## REFERENCES

1. Kornilovych, B.Yu. and Pavlenko, V.M. and Koshek, YU.Y. and Vayerman, M.I. (2010), *Ekolohichna bezpeka: problemy i shlyakhy vyrishennya*, Mat-ly VI Mizhnar. naukovopraktych. Konf, Tom 1, Kharkiv, UA, pp. 171-176.
2. Vitko, V.M. and Goncharova, L.I. and Kartashov, V.V. and Kovalenko G.D. (2010), *Ekolohichna bezpeka: problemy i shlyakhy vyrishennya*, Mat-ly VI Mizhnar. naukovopraktych. Konf, Tom 1, Kharkiv, UA, pp. 106-111.
3. Goryev, L.M. and Peleshenko, V.I. and Khilchevsky, V.K. (1993), *Radioaktyvnist pryrodnykh vod*, monohrafiya, Vyshcha shkola, Kiev, UA, 174 p.

## ГЛАВНЫЕ ФАКТОРЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ УРАНОМ ПОВЕРХНОСТНЫХ И КОЛОДЕЗНЫХ ВОД ПРИ РОЗРАБОТКЕ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НОВОКОНСТАНТИНОВСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

**Верховцев В.Г., Семенюк Н.П., Вайло А.В., Ганевич А.Е., Студзинская А.О.**

**Верховцев В.Г.** докт. геол. н., зав. отд. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», verkhovtsev@ukr.net  
**Семенюк Н.П.** к. геол.-мин. н., вед.н.с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», semenuk205@gmail.com  
**Вайло А.В.** к. геол.-мин. н., ст.н.с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», alexv54@ukr.net  
**Ганевич А.Е.** н.с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», 19ganevich@gmail.com  
**Студзинская А.О.** м.н.с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», anna.studz88@ukr.net

*По результатам начатого нами мониторинга содержания урана в поверхностных и колодезных водах Новоконстантиновского урановорудного поля и сопредельных территорий установлены аномалии с повышенным относительно фоновых значений его содержания. Полученные данные свидетельствуют о непосредственном влиянии добычи урановой руды горнодобывающим предприятием (ГДП) «Новоконстантиновская шахта» на это явление относительно поверхностных вод. Аномалии с повышенным содержанием урана в колодезных водах интерпретируются как обусловленные его выщелачиванием на месторождениях и рудопроявлениях трещинными водами. Перспективная промышленная эксплуатация соседних месторождений (Лесного, Летнего и Докучаевского) с использованием магистрального штрека и поднятием горной массы на поверхность технологической площадки ГДП «Новоконстантиновская шахта» существенно увеличит поступления урана в поверхностные воды и первый от поверхности горизонт подземных вод инфильтрационным путем. Мониторинг загрязнения ураном поверхностных и подземных вод на указанной территории позволит выработать рекомендации по принятию превентивных мер для минимизации этого техногенного явления и обеспечения допустимой радиационной нагрузки на местное население, которое использует эти воды в хозяйственной и рекреационной деятельности.*

**Ключевые слова:** содержание урана, поверхностные и колодезные воды, проба воды, шахтные воды, водораздел, речной бассейн, направление стока, аномалия, инфильтрация, урановорудное поле, радиационная нагрузка.

## MAIN FACTORS OF URANIUM CONTAMINATION OF SURFACE AND WELL WATERS AT DEVELOPMENT OF URANIUM DEPOSITS OF NOVOKONSTANTINIVSKE ORE FIELD

**V. Verkhovtsev, N. Semenyuk, A. Vaylo, A. Ganevich, A. Studzinska**

**V. Verkhovtsev** Doctor of Geology, Senior Research Fellow, Head of department State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», verkhovtsev@ukr.net.  
**N. Semenyuk** Candidate of Geological and Mineral Sciences., leading researcher State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», semenuk205@gmail.com  
**A. Vaylo** Candidate of Geological Sciences, Senior Researcher State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», alexv54@ukr.net  
**A. Ganevich** Researcher State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», 19ganevich@gmail.com  
**A. Studzinska** Junior Research Fellow State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», anna.studz88@ukr.net

*Based on the results of monitoring of water contaminated by uranium ore excavation at Novokostiantynivske ore field, which started in 2009, natural and purely technogenic factors of uranium contamination have been determined. Novokostiantynivske ore field comprises Novokostiantynivske sodium-uranium formation itself*

*and similar by genesis and time of formation Lisove, Litnie, Dokuchaievske deposits and some mineral occurrences which after further investigation can get the status of deposits. When testing the uranium content in the surface and well waters of the Novokostiantynivske uranium ore field and adjacent territories, anomalies with an elevated background value were established. The obtained data testify to the direct impact of uranium ore mining by the mining enterprise (GTP) Novokostiantynivske Mine on this phenomenon in relation to surface waters. Anomalies with a high uranium content in well waters are interpreted as due to its leaching in the deposits and ore occurrences by fractured waters. The promising industrial exploitation of neighboring deposits (Lisove, Litnie and Dokuchaievske) using the main gangway and raising the rock mass to the surface of the technological platform of the GTP Novokostiantynivske Mine will substantially increase the uranium supply to the surface waters and the first horizon of groundwater infiltration. Monitoring of uranium contamination of surface and groundwater in the specified territory will make it possible to develop recommendations for taking preventive measures to minimize this man-made phenomenon and to ensure an allowable radiation load on the local population that uses these waters in economic and recreational activities.*

**Keywords:** *uranium content, surface and well waters, water sample, mine waters, watershed, river basin, flow direction, anomaly, infiltration, uranium ore field, radiation load.*



УДК 621.039 : 754.716 : 544.7

## PHASE FORMATION PROCESSES IN STEEL – BENTONITE INTERFACE IN THE CONDITIONS OF RADIOACTIVE WASTE GEOLOGICAL REPOSITORY EVOLUTION

**Shabalin B., Lavrynenko O., Buhera S., Mitsiuk N.**

**Shabalin. B.** Doctor of Geology, Senior Research Fellow, Head of department State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine, b\_shabalin@ukr.net;

**Lavrynenko O.** Doctor of Chemistry, Frantsevych Institute of Material Science Problems of NAS of Ukraine, alena-lavry@yandex.ru

**Buhera S.** junior scientific researcher, department «Scientific center for analytical investigations of environmental parameters state», State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine, sergii.buhera@gmail.com

**Mitsiuk N.** lead engineer, department «Scientific center for analytical investigations of environmental parameters state», State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine, popov\_67@voliacable.com

*The review work presents the analysis of up to date publications, including original ones, devoted to studying of nano-sized mineral phase formation processes on the interface surface of a bentonite buffer, mineral composition of which contains montmorillonite (70-90 mass%), and a steel container in the conditions of radioactive waste geological repository. Probable changes of mineralogical, geomechanical and hydraulic properties of bentonite during evolution of geological disposal have been considered. It is expected that ferric saponite, berthierine or chlorite may be formed as a result of phase transformations of the buffer material. It has been demonstrated that saponitization of the buffer will not significantly decrease its isolation properties due to ability of saponite to swell and similarity of its physicochemical properties to montmorillonite, while montmorillonite illitization may cause buffer insulating properties loss. Characterization of the germinal structures of Green Rust and Fe-ferrihydrite which can be formed on the surface of a steel container under geological disposal conditions, and contribute to radionuclides fixation on the steel-bentonite interface is presented. It is emphasized that it is necessary to carry out complex experimental researches, which will allow prediction of bentonite buffer long-term stability in geological repository conditions, taking into account mineralogical-geochemical processes caused by corrosion of steel containers. A change of physicochemical conditions, mineralogical, geomechanical and hydraulic properties of the bentonite during geological disposal facilities operation and closure which can lead to decrease of buffer insulating properties is considered. Particular attention need to be paid for the analysis of the processes, taking place on the bentonite buffer – steel container interface. It has been shown that formation on the surface of old germinal structures of Green Rust and ferrihydrite and their phase transformations into sorption-active phases of ferrum oxyhydroxides and oxides can become an additional mechanism for fixation of mobile forms of radionuclides and transfer them to a less mobile and toxic state by means of reduction. During contact of the ground-water saturated bentonite buffer with the steel surface, mineralogical changes of the bentonite are directed to processes of saponitization and beidelitization. While saponitization is not critical to buffer isolating properties because of the ability of saponite to swell, partial or complete formation of beidelite substantially worsens them. One of the main processes that can become critical for the bentonite isolation properties is illitization of montmorillonite, the rate of which depends on temperature, chemical composition of the aqueous medium (pH and alkaline cation concentration, especially K<sup>+</sup>), degree of bentonite saturation with water, and the ratio between dispersion phase and dispersion medium. While a predictive estimate shows impossibility of buffer illitization due to low temperature,*

*the use of external building materials, in particular, cements may shift the balance and lead to transformation of the bentonite to illite. The article emphasizes the necessity of carrying out complex experimental researches that will allow to predict the long-term stability of the bentonite buffer in the conditions of geological repository existence, taking into account mineralogical-geochemical processes caused by corrosion of steel containers.*

**Key words:** bentonite, steel corrosion, steel-bentonite interface, phase bentonite changes, illitization, Green Rust, ferrihydrite

## **Introduction**

Today, the optimal prototypes for geological storage facilities (GS) that are planned to be located in crystalline rocks of Chernobyl exclusion zone or adjacent regions of Ukraine [34] are geological repositories (GR) of high level waste (HLW) and spent nuclear fuel (SNF) that are situated in Precambrian crystalline rocks (granites) of Sweden and Finland [34]. The GR safety concept is based on the use of multiple barriers in the disposal systems that perform protective functions over different time periods. Standard design of storage facilities foresees the following barriers: matrix with HLW, metal canister for the matrix, clay buffer between the canister and the containing rock, filler for main tunnels and other underground workings (the backfill) - engineering barriers system (EBS), containing rock and geological environment as a whole that separate EBS from the biosphere. The canister is one of the EBS most important elements, which is usually made of iron alloys (carbon steel, cast iron, stainless steel) [37].

The main function of the clay buffer is to isolate the waste container from the environment due to its high ability to retain radionuclides in the engineering barriers system (EBS) and to prevent access of groundwater [9].

In the conceptual decisions of many GR, clay buffer material is considered to be natural bentonite (montmorillonite clay) of the MX-80 grade produced in states of Wyoming and North Dakota (USA), as well as pure sodium or calcium forms of montmorillonite. It contains up to of 75% Na-montmorillonite, 15% quartz, 5-8% feldspar, 1% carbonate, 0.3% pyrite, 0.4% C org. There are numerous deposits of bentonite clays on the territory of Ukraine in Cherkaska, Vinnytska, Zakarpatska, Chernivetska and other oblasts. Chemical and mineral composition, crystallochemical features and ion-exchange properties are studied for samples of some repositories [8].

Steel packaging provides isolation of radionuclides from groundwater flow for one thousand years, bentonite buffer may increase this period, at least by one order of magnitude [20]. At the same time the isolating properties of the bentonite buffer in multibarrier disposal system can change over time and negatively affect the safety of the GR [49]. It is distinguished three stages in evolution of the GR: 1. early aerobic (with presence of oxygen) phase (100-200 years, stage of

waste placing in the disposal and some period after its closure); 2. transition from aerobic to anaerobic phase (up to 1000 years) and 3. long-term anaerobic phase (more than 10,000 years) [26]. Saturation of the repository with water may occur in both transitional and long-term anaerobic phase and depends on groundwater filtration rate.

**The aim of the review work** is to analyze the phase transformations of bentonite on steel - bentonite interface in the system of radioactive waste geological repository and to evaluate the impact of newly formed mineral phases of corrosion and geochemical origin on the isolating properties of bentonite buffer and the long-term safety of the GR.

### *1. Characterization of primary nanoscale structures of corrosive origin*

The primary mineral phases formed on steels surface during the corrosion process are Fe(II)-Fe(III) layered double hydroxides (Green Rust) and ferrihydrite (Fh). The main factors that determine the chemical composition and structure of germinal phase are the anionic component of dispersion medium, presence of Fe (II) or Fe (III) aqua hydroxyl forms and the reduction-oxidation conditions of particles formation.

*1.1. Fe(II)-Fe(III) layered double hydroxides (LDH) structure, their formation mechanism and phase transformations.*

Fe(II)-Fe(III) LDH structure consists of hydroxide layers formed by  $\text{Fe}^{\text{II-III}}(\text{OH})_6$  octahedra. In the interlayer space there are located water molecules and anions, which are coordinated with the hydroxide layers, which provide compensation of  $\text{Fe}^{3+}$  charge and gives electroneutrality to entire structure of the mineral. Depending on the coordination of the anions in the interlayer, Fe(II)-Fe (III), layered double hydroxides (LDH) are referred to the first or second type, which is reflected in their crystallochemical properties: the ability to gradually change  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  cations ratio in the Green Rust- I structure and permanency of this ratio in Green Rust-II structure [44]. Thus, the typical representative of Fe(II)-Fe(III) LDH of the first type, which can be formed by steel surface contacting with groundwater, is the hydroxycarbonate Green Rust-( $\text{CO}_3^{2-}$ ) with crystallochemical formula  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and of the second type - hydroxysulphate Green Rust-( $\text{SO}_4^{2-}$ ), crystallochemical formula of which is  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot \sim 8\text{H}_2\text{O}$  [46].

Green Rust-( $\text{CO}_3^{2-}$ ) formation can occur by several mechanisms: 1. by chemical interaction of aqua-hydroxy forms of ferrum (II) and oxygen-containing carbon compounds under oxidative conditions [47], 2. by their reaction with pre-deposited  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  or 3. by solid phase reaction between  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  and  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in presence of oxygen-containing carbon compounds. At the same time, the formation of structures Fe(II)-Fe(III) LDH can occur with participation of so-called "green complexes", formation of which is associated with hydrolysis and polymerization of aqua hydroxy forms of Fe (II) and Fe (III) and their flow into reaction zone [1]. Formation of Green Rust phases

occurs topotactically without destroying the mineral structure during oxidation of natural amakinite  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in the presence of  $\text{Fe}^{2+}$  and of  $\text{SO}_4^{2-}$  or  $\text{CO}_3^{2-}$  anions [2].

Investigation of Fe(II)-Fe(III) LDH formation kinetics on the steel surface of showed [30] that the relative quantity of Green Rust phase does not remain constant and, depending on chemical composition of the dispersion medium and reducing-oxidation conditions on steel-dispersive medium interface, may increase or decrease due to the phase transformation of GR into other ferric oxygen-containing mineral phases - ferrihydrite, ferric oxyhydroxides or magnetite. The main criteria that determine the course of Green Rust phase transformations are the reduction-oxidation potential (ROP) of the system, dispersion medium chemical composition and pH, temperature, presence of microorganisms.

*«Green Rust – ferrihydrite» system (Green Rust – Fh)*

Studying of ferrihydrite formation process during  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  water suspension oxidation in presence of  $\text{HCO}_3^-$  anions (pH 7,5–9,0), shows that Fh is a transitional product between Green Rust- $(\text{CO}_3^{2-})$  and goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$  phases [15]. Green Rust- $(\text{Cl}^-)$  transformation to ferrihydrite can be a result of Fe(II) hydrated cations and Green Rust itself rapid oxidation [18].

At the same time, restoration of ferrihydrite and mixed forms of oxidized Green Rust-Fe(III) to  $\text{Fe}^{2+}$  cations is possible in natural systems [16].

*«Green Rust – goethite» system*

Formation of  $\alpha\text{-FeOOH}$  goethite during oxidation of Fe(II)-Fe(III) DLH with dissolved oxygen was investigated for the mineral phases Green Rust- $(\text{SO}_4^{2-})$ , Green Rust- $(\text{Cl}^-)$  [18], Green Rust- $(\text{CO}_3^{2-})$  [55]. The mechanism of such a transformation goes through stages of Green Rust dissolution and subsequent deposition of well-ordered iron (III) oxyhydroxides structures [7]. At the same time, it was shown in [11] that Green Rust- $(\text{CO}_3^{2-})$  of corrosive origin turns into  $\alpha\text{-FeOOH}$  goethite in 0.1 M solution of  $\text{NaHCO}_3$  without intermediate formation of the iron (III) hydroxide.

Growth of redox potential from  $(-0,45)$  to  $(-0,3)$  V [55] is observed in the solution during phase transformation of Fe(II)-Fe(III) DLH to goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$  (pH value  $\sim 9.5$ ). Formation of goethite particles is accompanied by a decrease in the pH of the dispersion medium.

*«Green Rust – akaganeite» system*

The main condition of Green Rust transformation to akaganeite  $\beta\text{-FeOOH}$  is Fe(II) and  $\text{Cl}^-$  increased concentrations [36].

*«Green Rust – lepidocrocite» system*

The formation of lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  during slow oxidation of Green Rust (pH  $\sim 7.0$ ) occurs in two stages [40]. The first stage is connected to partial oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  in DLH structure,

hydrolysis and redeposition of  $\text{Fe}^{3+}$  cations in poorly crystallized hydrated ferrihydrite phase. Here, Fh can quickly react with  $\text{Fe}^{2+}$  cations and turn into Green Rust again. Secondary formation of Green Rust reaction order is limited by the deposition of Fh and concentration of  $\text{Fe}^{2+}$ . Redeposition of lepidocrocite particles occurs at the second stage.

During Green Rust oxidation, a magnetite as an intermediate phase may be formed, which then that forms a part of Green Rust structure or replaces its structural elements. Further oxidation of the system goes with both mineral phases destruction and  $\gamma\text{-FeOOH}$  needle-like particles precipitation. Transformation of natural foigherite into lepidocroquite during its contact with dispersion medium, containing high quantities of carbonates, aluminum aqua form and silicates, is illustrated in [52].

#### *«Green Rust – feroxyhyte» system*

A mixture of weakly crystallized ferrihydrite and feroxyhyte (ferric green rust) structures was obtained during phase transformation of Green Rust- $(\text{CO}_3^{2-})$  of corrosive origin under oxidation conditions of the system [11].

#### *«Green Rust – magnetite» system*

Formation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetite in aqueous suspension of Green Rust is also associated with dissolution and redeposition of Fe(II)-Fe(III) LDH unstable structures [21]. At  $\text{pH} = 9$  and the  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio 0.5 and 1, the formation of hexagonal particles of  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  lasts ~ 6 minutes, then they turn into magnetite. At the same time, Green Rust- $(\text{SO}_4^{2-})$  phase remains stable when  $\text{pH}$  decrease to 7 with  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  ratio = 0.5 - magnetite does not form. Decreasing  $\text{pH} < 7$  leads to dissolution of Green Rust structure and dispersion medium saturation with  $\text{Fe}^{2+}$  cations, which are gradually oxidized with iron oxyhydroxides phase deposition [31].

The main results of modern studies of laboratory synthesis methods, structure, Fe(II)-Fe(III) LDH properties, their formation in the natural environment and interaction with components of various nature are covered in the review papers [5, 6]. Formation of Green Rust on steel and iron surfaces, which is characterized by strong reduction properties, chemical activity to a series of chemical elements and compounds, and the ability for phase transformation with involvement of different cations, may be an important additional contribution to radionuclides fixation in case of steel vessels usage in GR of radioactive waste.

### *2.2 Phase transformation of ferrihydrite*

Another primary phase that can originate on the steel surface during the corrosion process is ferrihydrite (Fh), which belongs to the Fe(III) oxy-hydroxy salts group and is closely related to the iron oxides [39]. Synonyms of ferrihydrite are "hydrated oxide of trivalent iron" ( $\text{HFeO}$ ), "amorphous hydroxide of trivalent iron", "colloidal hydroxide of trivalent iron" and " $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ".

Ferrihydrite belongs to ferrous-hydroxide metastable phases and is easily converted into more stable minerals, in particular, goethite and hematite [12]. The main factors influencing the mechanisms and products of ferrihydrite phase transformations are chemical composition and pH of the dispersion medium, temperature, redox conditions [10]. Because of that the transformation of ferrihydrite to goethite is a typical process in natural systems, it is extensively covered in the literature. The main mechanism for such a transformation is dissolution/redeposition, which is catalyzed by presence of  $\text{Fe}^{2+}$  cations in aqueous medium [50]. Under standard conditions, Fh to  $\alpha$ -FeOOH transformation in the presence of  $\text{Fe}^{2+}$  ends over 24 h. with complete dissolution of the ferrihydrite, while in the absence of  $\text{Fe}^{2+}$  cations, ferrihydrite remains stable for a long time. Considering that solubility of Fh ( $10^{-39}$ ) is higher than solubility of its transformation products -  $\alpha$ -FeOOH ( $10^{-41}$ ) and  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $10^{-43}$ ), this mechanism is quite probable. Formation of all types of Fh occurs at hydrolysis of  $\text{Fe}^{3+}$  by polymerization of  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{4+}$ , while the most favorable conditions for Fh transformation are at pH  $\sim 4$  and pH  $\sim 12$  due to formation of  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  complexes and, respectively,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ . According to other data, the optimal conditions for ferrihydrite transformation to goethite correspond to pH = 9 and  $T \sim 40$  °C, where polymerization of Fe (III) hydroxocomplexes occurs [17].

## 2. *Steel containers corrosion investigation*

In most countries, canisters for vitrified HLW are made of steel containing <0.3% wt. carbon, Mn, Si, Cu, Cr, Ni, Mo, W, V, Zr may also be present. The guaranteed lifetime of such a canister is about 1,000 years, and corrosion is the main destructive process [27]. Main factors, affecting steel corrosion are its composition, temperature, oxidation potential, alkalinity and mineralization of groundwater, as well as presence of bentonite buffer and other structural materials, in particular cement, in repository system [9].

Oxidizing conditions in the RW repository will be kept several hundred years at the stage of waste deposition and some period after repository closure. After that, the repository will be characterized by anaerobic reduction regime, set as a result of reactions in EBS. Generally speaking, aerobic corrosion has very limited significance for analyzing of multilayer container behavior, because it is present during relatively short operational stage of the repository and some period after its closure. During this time, only the outer packaging can be damaged. After all oxygen has been used in the ESB reduction-oxidation reactions, anaerobic corrosion of the container in a water-saturated environment starts to play the main role. These conditions are corresponded by two types of steel container corrosion that change its properties, which can cause deterioration of metal functions and the whole barrier system. Corrosion can be divided into general

and local, and the latter - on hole corrosion and crevice corrosion. General corrosion occurs throughout the surface and at constant speed. In aqueous media, this is an electrochemical process having at least one oxidation reaction:  $(M^{X+}, xe^-) \rightarrow (M^{X+}) + x(e^-)$  and cathode reduction:  $Ox^{q+} + x(e^-) \rightarrow Red^{(q-x)+}$ , where Ox and Red are oxidized and restored element forms. In aerobic conditions, cathode reaction occurs according to the scheme:  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ , and in anaerobic conditions - with hydrogen formation:  $H_2O + e^- \rightarrow 0.5H_2 + OH^-$ . Thickness of metal wall decreases with time, if corrosion products are soluble in water, or corrosion products layer is formed, remaining the overall thickness – if not. First case is active corrosion with charge and matter transfer, and second case is passive corrosion with protective film formation from newly formed compounds. Films formation is an important aspect of steel corrosion process in solutions with close to neutral pH.

Surface films can affect SNF container steel corrosion process in different way:

- Limiting matter reagents transfer to corroding surface and corrosion products from corroding surface;
- Surface blocking from further dissolution (if the film is not conducting);
- Changing anode and cathode surfaces and their ratio (if the film is conductive enough to maintain electrochemical reactions).

Surface blocking and matter transport limiting to and from the surface are the most important possible effects among listed above. Both of these effects lead to corrosion decrease over time, which is proved by experimental work, including in underground research laboratories.

Numerous works are devoted to the study of carbon steel behavior in conditions of GR. Long experiments (6000 h) in conditions simulating HLW disposal facility of in clays showed that the rate of steel destruction in water at 90 °C is less than  $10^{-3}$  cm per year [13] and in aggressive conditions of seawater contact (80 °C) it is slightly higher -  $2 \times 10^{-3}$  cm/year [48].

First decades after the repository closure and its filling with water in aerobic stage it will dominate the process of local container corrosion with microfractures formation under the influence of current. In the ongoing, anaerobic stage, the main degradation reasons will be general container corrosion and its destruction due to appearance and action of hydrogen [37].

Carbon steel has high corrosion rate (0.06 mm/yr) during aerobic stage in water with a 2.5 g/l mineralization (main cations are  $Na^+$  and  $Ca^{2+}$ , anions -  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  sulfate and carbonic acid), which increases by 30-50 percent with temperature increase from 30 to 50 Celsius degrees [59]. The rate of corrosion of low carbon steel in 1 M NaCl solution at pH range 8.4-11 is independent of pH and decreases from 30  $\mu m/h$  at the experiments beginning to 1-3  $\mu m/h$  after 4600 hours of

interaction. In anaerobic conditions, the rate of corrosion becomes less than 5  $\mu\text{m}/\text{h}$  after 300-600 hours of steel contact with water that equilibrated with bentonite [43].

According to other data [37] at moderate temperatures in anaerobic conditions, carbon steel corrosion occurs at a rate of the first microns per year. Radiation does not significantly affect the rate of corrosion and can lead to its slight increase or even decrease, but under large radiation loads negative accelerating effect on the destruction becomes more evident.

Stainless steel is more stable than carbon steel. Its average corrosion rate under hypothetical RW repository conditions is estimated at 0.01  $\mu\text{m}/\text{h}$ , expected corrosion is 31.8 mm per 1,000 years, realistic values of the corrosion rate are 2-20 mm in 10,000 years [60].

Stainless steel corrosion rates are in the range from 0.003 to 0.15  $\mu\text{m}/\text{h}$  for Belgian HLW repository in Boom clay formation [35]. Its total corrosion in water equilibrated with cement is 0.03-0.5  $\mu\text{m}/\text{year}$  in aerobic medium and 0.001-0.01  $\mu\text{m}/\text{year}$  in anaerobic conditions. Corrosion of steel slows down with time and pH of water increase, but increases with temperature growth, increase of oxidizing potential and increase of water mineralization.

In the works [25. 54] it has been shown that steel anaerobic corrosion rate during first tens of hours reaches 70  $\mu\text{m}/\text{h}$  (70  $\text{MKM}/\text{гг}$ .) and then decreases to the first microns per year due to formation of protective layer consisting of steel corrosion products – oxides (magnetite, maggemite) and carbonates (siderite,  $\text{FeCO}_3$ ) of iron (Fig. 1). With pH of water increasing, the rate of steel corrosion and hydrogen generation are reduced by two orders of magnitude - from several dozens to one tens of liters per square meter per year, but irradiation leads to its increase [45]. Temperature accelerates formation of protective layer on the steel surface, which in reducing conditions (Eh -300 mV) at 90 °C and pH 8 starts to form during one hour of steel and 0.1 M ( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ) solution contact [19].

A similar structure of the corrosion layer was reported in an eight-month experiment on steel and argillites interaction at 90 °C under anaerobic conditions [13]. There can be highlighted external dense layer of iron carbonate ( $\text{FeCO}_3$ ) corrosion products and an internal interchange layer of iron oxides and silicates. In the presence of bentonite, it is reported a drop in of steel corrosion rate in water over time, reaching stationary regime of 1-3 microns/year, already after hundreds of hours in experiments with bentonite suspension or with water in equilibrium with bentonite or after one thousand hours in contact with compacted bentonite. Solution pH increase suppresses steel corrosion as a result of poorly soluble  $\text{Fe}^{2+}$  hydroxides the container surface.



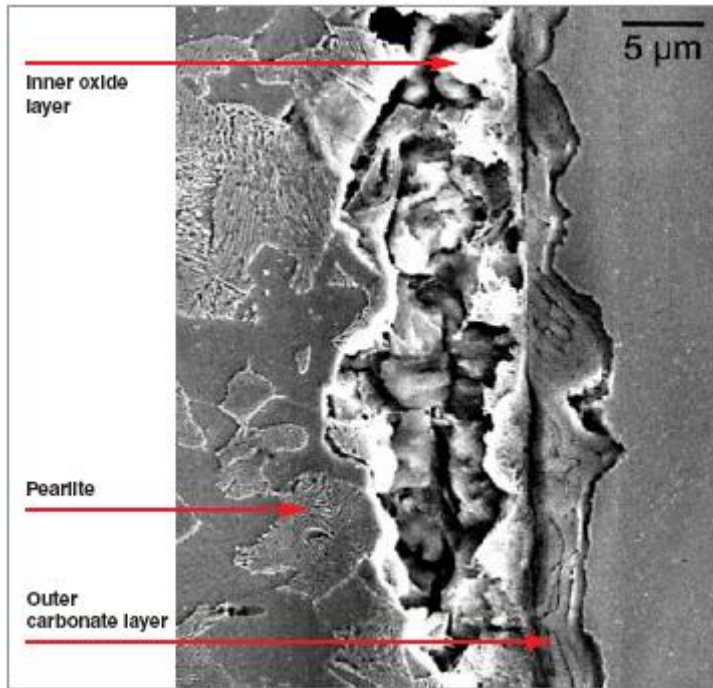


Рис. 1. Будова шару продуктів корозії на контакті низковуглецевої сталі і водонасиченої пасту з глини після 550 г при 90 °С у анаеробних умовах [13]

Fig. 1. SEM cross-sectional view of a low-alloy steel corroded in a clay paste at 90 °C after 550 h under anaerobic conditions [13]

Thus, corrosion rate depends on the properties of the metal, various environmental factors (Eh-pH, temperature, composition and total mineralization of groundwater, etc.) and associated processes in the EBS, for example, formation of corrosion products films. In the aerobic stage (with oxygen presence) after waste placing into storage facilities, corrosion of steel slows down over time and with pH increase, but accelerates with temperature growth, increasing of oxidation potential and water mineralization. In this stage, formation of a protective film plays main role in reducing of corrosion rate, especially at high pH values in contact with bentonite and temperature growth.

At the beginning of the anaerobic period, a previously formed film consisting of a porous layer of Fe (II) corrosion products (and possibly  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) may be present. This previously formed film will have the same effect on the corrosion process as a porous film formed in anaerobic corrosion. If the main function of this film is to block the surface, then the formation of primary corrosion products film under anaerobic conditions, ignoring the effect of the previously existing film will not matter. However, if the corrosion products film main effect is to limit the matter transfer in the direction to and from the surface, then ignoring the previously existing film will lead to underestimation of the overall thickness of the film and, thus, the rate of corrosion.

### ***3. Bentonite clays transformation processes in steel container – bentonite system in geological repository conditons***

Bentonite is a montmorillonite clay, which has high sorption capacity, plasticity and swelling when saturated with water. The specificity of montmorillonite structure is the presence of a three-layer package of the tetrahedron-octahedron-tetrahedron. The bonding between all the packages is weak and water can penetrate into this space, which causes strong swelling of the mineral. Its cation exchange capacity reaches 80-120 mg-eq per 100 g. Montmorillonite content reaches 55-95% in bentonite, other minerals are represented by hydromica, chlorite, kaolinite, and quartz. The largest deposits of bentonite are formed during decomposition of volcanic ash and tuffs in underwater conditions [4.23].

Bentonite buffer transformations at the initial stage GR evolution depend on the degree of its saturation with water: first – dehydration, which is caused by bentonite heating with the heat of radioactive waste, and then – rehydration, due to the penetration of groundwater in the GR. When bentonite is saturated with groundwater, it swells and fills empty spaces between the buffer and waste canister and rocks cracks near to the buffer.

Mineral composition and bentonite isolating properties can change under the influence of high temperature, chemical composition of groundwater, products of waste dissolution and package material corrosion, which is made of steel or other material, as well as related microbiological processes. Combined effect of these factors and the possible synergistic effect are difficult to predict. Chemical and physico-chemical evolution of the buffer are regulated by thermodynamic conditions in GR system, which contribute to formation and transformation of new nanosized minerals, and is closely related to the quantitative ratios of the disperse phase and the dispersion medium (solution) [29]. Thermal, hydrodynamic and mechanical processes can last from several hundred to 1000 years, and mineralogeochemical reactions caused by corrosion of canisters or products of destruction of structural and associated materials will occur during all time of GR evolution.

*Temperature* is one of the key factors that affect the rate and degree of smectite (montmorillonite) phase transformation. At the same time, it is known that at the evolution beginning, the temperature in GR will be relatively low (<150 °C), with steady decrease trend. According to the prognosis [33], the maximum expected temperature in GR will be 45.5 °C in 1000 years, and after 10,000 years - 20.5 °C. Consequently, it is likely that chemical composition of the water environment will control bentonite buffer evolution with respect to phase transformations of the mineral phases [51].

It can be assumed that the *porous water chemical composition* in bentonite buffer should be influenced by diffusion of iron water hydroxy forms, formed during canister corrosion, as well as other compounds introduced from containing rock. At the same time, bentonite is characterized by high acid-alkaline buffer capacity, which is provided by surface hydroxyl groups protonation-deprotonation, as a result of which the chemical composition of bentonite porous water will remain stable for very long time [14] and is almost the same as the composition of groundwater in contacting it [38]. Moreover, when contacting bentonite with groundwater of granites where GR is located in, the buffer sorption capacity and clay's ability to cation exchange are practically do not decrease, which will promote sorption retardation of individual forms of radionuclides.

It is possible that, Na-form of montmorillonite will be changed by its calcium form during the geological repository evolution, but to date there has been no experimental evaluation of the actual speed and extend of these changes. It can be predicted that the bentonites transformation into its Ca-dominating composition will contribute to long-term stability of the buffer, since calcium-containing smectite is characterized by high water-holding (isolating) properties, high sorption capacity and resistance to dissolution when it is in contact with strongly alkaline ground waters. Natural bentonites (MX-80, Cherkaskii) contain not only  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  cations, but also cations  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{K}^+$ , which has low effect on cation exchange process, therefore, it is almost impossible to achieve mono-cation composition of bentonite buffer in the GR conditions.

Important questions concerning the phase transformation of bentonite and, consequently, changes in its physical and chemical properties, are processes of *buffer interaction with corrosion products* of steel container. When contacting groundwater saturated with bentonite buffer with steel surface, mineralogical changes of bentonite can occur in two ways: saponitization and/or beidellitization according to the scheme: low-charged montmorillonite  $\rightarrow$  high-charged baidellite + saponite + quartz [32, 56] and/or ilitization [53]. While saponitization is not critical to the isolating properties of the buffer due to the fact that saponite, like bentonite, is swelling - capable and can be used as a buffer material itself, the formation of beidelite critically affects the isolating properties of the buffer.

Thermodynamic calculations suggest processes of montmorillonite dissolution and iron enriched minerals precipitation in the conditions of the GR. The most probable products of montmorillonite transformation are iron smectites (for example, Fe-saponite), berthierine or chlorite, which has been confirmed experimentally [58]. At the same time, the transformation of montmorillonite in contact with iron at temperatures  $> 50$  °C remains controversial, and the results obtained are contradictory. Most of them were obtained from the French Radioactive Waste

Management Program [32]. Thus, at  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , in some experiments, the newly formed iron-oxide phases were not detected; in others, only corrosion products - magnetite, hematite, goethite were found, in the third – it was reported the presence of berthierine, nootronite, saponite. At temperatures of 250-300  $^{\circ}\text{C}$ , it is reported the formation of chlorite and saponite, that is, smectite with high Fe content. But general conclusion regarding the processes of bentonite transformation in GR conditions in contact with the steel surface is that under the isothermal conditions the ratio of disperse phase/dispersion medium are in the inverse-correlation dependence to mineralogical buffer changes.

In particular, according to [24], the reduction of the ability of bentonite to swell due to its interaction with the container metal (iron) remains limited in space to several centimeters over a long period of time. The main source of the ferrum is newly formed siderite particles and  $\text{Fe}^{2+}$  cations in porous water of unchanged buffer. According to the results of the long-lasting (8.2-10 years) experimental modeling of MX-80 bentonite transformations in contact with iron (cast iron) placed in a copper container, it is shown [28] that the diffusion front of iron into bentonite is 7-8 mm from iron surface. Saturation of the initial solution (0.5 M NaCl) with  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions resulted in solution alkalinity increase to 8 and formation of mineral phases of gypsum, quartz, aragonite and hematite on the surface of the bentonite. At the same time, bentonite in contact with cast iron was cemented to a certain extent due to illite fraction content increase. Converted montmorillonite have been characterized by decrease in the ability to swell and swelling pressure, but its hydraulic conductivity practically did not change. In general, it was found that ferrum was incorporated into the structure of montmorillonite, and silicon oxide - released from it. The increase in amount of exchange iron in the bentonite occurred in the direction to cast iron. After 8,6 years, the redox conditions in external solution and porous water were strongly reducing. The gas phase contained  $\text{H}_2$ , which was probably released due to cast-iron cylinders corrosion, and  $\text{CO}_2$ , the source of which could be the calcite dissolution.

At the same time, with iron/clay ratio increase and pH value increase, the transformation of bentonite occurs more intensively, which have been shown in serial IAEA tests. In samples that were kept in 0.3-0.6 M NaCl solutions and, partly, in 0.1 M  $\text{NaHCO}_3$  solution montmorillonite have lost its swelling ability and turned into another clay containing phases of serpentine and berthierine in the contact zone with steel. Silica oxide was released as a result of montmorillonite transformation. In samples that were kept in distilled water and in 0.05 M solution of sulfate in distilled water solution, a montmorillonite fraction was isolated that contained magnetite and pyrite admixtures. In general, the montmorillonite component of bentonite MX-80 after 8-10 years of contact with iron practically did not change. There was also no evidence of complete

montmorillonite transformation into non swelling mineral. But such a transformation can be accelerated by increasing ionized iron content on the bentonite container interface and increasing of aqueous medium pH.

Taking into account the presence in the granite groundwater of  $K^+$  cations (mainly because of feldspars presence in granites) that have the largest, compared with other cations, energy of absorption by montmorillonite [3], the illitization of bentonite buffer can become a real threat to the safety of the storage facility. The gradual transformation of montmorillonite into illite happens because substitution of interlayer cations  $Na^+$  or  $Ca^{2+}$  on  $K^+$ . As a result of illitization, mixed layers of illite/montmorillonite are formed. In this case, pure illite does not have the ability to swell, and for the mixed later illite-montmorillonite, this ability is limited. Additionally, a gradual change in the mineralogical characteristics and physical-chemical properties of the buffer, such as the specific surface, cation exchange properties, hydraulic conductivity, etc., are observed.

At the same time, kinetics simulations montmorillonite to illite transformation, performed for KBS-3 type repository conditions [42], has proved practical impossibility illitization process because of low temperature in the repository. At temperatures below 100 °C, the rate of bentonite transformation will be insignificant and will not lead to buffer isolation properties loss during the period when the buffer should perform safety functions. However, taking into account that montmorillonite to illite transformation process is also influenced by a number of other factors, such as the degree of bentonite saturation with water or disperse phase/solution ratio, pH value, concentration of alkaline cations (in particular,  $K^+$ ), evaluation of illitization process probability should be carried out separately for each GR site.

Detailed studies of temperature of bentonite to illite transformation were performed for samples of different nature in wide range of physical and chemical conditions. Thus, the results of study of illitization in natural conditions have proved [22] that montmorillonite exists in stable state for more than 1 million years at temperatures below 100 °C. The authors of the work [22] have concluded that noticeable illitization at temperatures of 100-130 °C will not occur even for ten years. In a review paper [57], which is devoted to the study of bentonite stability at temperatures <100 °C, it is assumed that the transformation of smectite into illite depends on temperature, time and concentration of  $K^+$  in porous water. At the same time, it was reported that in wet conditions at  $T = 120$  °C no significant changes in hydraulic and mechanical properties were detected in bentonite, and noticeable effects of cementation and possible illitization were observed only at temperatures > 150 °C. In dry conditions, montmorillonite (bentonite) remains stable to temperature up to 300 °C.

Prognosis estimates of the state of Olkiluoto geological repository (Finland) [29] testify that illitization and cementation (by silicon dioxide or iron oxides) of bentonite buffer are unlikely due to the current and expected natural conditions (composition and localization of groundwater and possible temperature changes). However, the use of external materials and repository structures, such as cement-based fillings, can lead to the release of  $K^+$  and  $SiO^{2-}$  and increase  $pH > 13$ , which can accelerate of cementation/illitization processes, and also contribute to other transformations such as saponitization and/or beidelitisation. In particular, it is believed that zeolite formation occurs even at a pH of  $< 11$ . It is expected that initial leaching products in the repository will have  $pH \sim 10.5-11.5$ , but further redistribution of the substance under such conditions is not determined.

Thus, in spite of the prognostic estimation, according to which significant harmful influence of the container shell on the physical and chemical properties of the buffer is not expected for 105 years, the processes of phase transformations on bentonite - steel interface should be taken into account when calculating the isolating characteristics of the buffer material. An important issue that should also be considered during GR creation is the potential impact of  $Fe^{2+}$  on the sorption centers of bentonite. But preliminary experimental results indicate that front of the ferrum transfer from the container surface will not penetrate deeply into buffer for a long time. On the contrary, the zone of corrosion process and formation of highly dispersed and sorption-active particles with iron-hydroxide and iron-oxide composition can play the role of effective sorbents and reducing agents (in the case of formation of Fe (II)-Fe(III) DLH and magnetite) for redox conditions sensitive aqua (hydroxo) forms of uranium (VI), plutonium, technetium and selenium.

## Conclusions

1. Bentonite clay, which is used as a buffer material in design of geological repository of radioactive waste, over repository evolution conditions under the influence of a number of factors, can change its mineralogical-geochemical, geomechanical and hydraulic properties, which can lead to decrease in buffer insulating properties. Particular attention needs to be paid to the analysis of processes that take place at the interface between bentonite buffer and the steel container. According to thermodynamic calculations, the most probable reaction products in the disposal facility will be ferrous smectite (Fe-saponite), berthierine or chlorite.

2. During the contact of groundwater saturated bentonite buffer with steel surface, mineralogical changes of bentonite can be directed by saponitization, beidelitization or illitization. While saponitization is not critical for buffer isolating properties because of the ability of saponite to swell, formation of beidelite essentially worsens the buffer insulation properties.

3. One of the main processes that can become critical for bentonite isolation properties is the illitization of montmorillonite, the rate of which depends on temperature, chemical composition of the aqueous medium (pH and alkaline cation concentration, especially  $K^+$ ), degree of bentonite saturation with water, and the ratio between dispersion phase and dispersion medium. While a predictive estimate shows impossibility of buffer illitization due to low temperature, the use of external building materials, in particular, cements may shift the balance and lead to transformation of bentonite to illite.

4. Previous studies have shown that the diffusion of ferrum-containing components into bentonite is limited to a few centimeters in space for a long time. Formation of Green Rust embryonic structures and ferrihydrite on the steel surface and their phase transformations into the sorption-active oxyhydroxides and ferrous oxides phases can become an additional mechanism for radionuclides mobile forms fixation and transferring them to less mobile and toxic state by reduction.

5. In order to predict the long-term stability of the bentonite buffer and assess the safety of the storage facility, taking into account mineralogical-geochemical processes caused by corrosion of the container, and the possible transformation of bentonite buffer in the conditions of the geological repository, integral experimental research should be introduced into the future concept and program of creating a geological repository in Ukraine. One of the points of such a study should be to analyze the processes of phase formation on steel - bentonite interface and to determine the effect of newly formed nanosized phases on their isolating properties radionuclide migration.

### References

1. Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Лебовка Н.И., Мамуня С.В. Влияние температуры на развитие наноразмерных зародышевых железо-кислородных структур в системе  $Fe^0-H_2O-O_2$  / Е.Н.Лавриненко, В.А. Прокопенко, Н.И. Лебовка, С.В. Мамуня // Коллоидн. Журн. – 2008. – Т. 70., №3. – С. 1–8.
2. Чухров Ф.В., Ермилова Л.П., Горшков А.И. и др. Гипергенные окислы железа в геологических процессах. – М.: Наука, 1975.– 207 с.
3. Гольдберг В.М. Скворцов Н.П. Проницаемость и фильтрация в глинах. – М.: Недра. – 1986.– 160 с.
4. Дриц В.А. Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования: Монография. – М.: Наука. – 1990. – 214 с.
5. Лавриненко Е. Н. Fe(II)-Fe(III)-слоевые двойные гидроксиды (green rust) Ч. I. Химический и электрохимический синтез, роль микроорганизмов в процессах синтеза, структура // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 3. – С. 15–40.
6. Лавриненко Е. Н. Fe(II)-Fe(III)-слоевые двойные гидроксиды (green rust). Ч. II. Формирование в природных условиях, фазовые трансформации и взаимодействие с компонентами окружающей среды // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 4. – С. 16–53.
7. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. – СПб. : Наука, 2005. – 581 с.
8. Шабалин Б.Г., Лавриненко О.М., Косоруков П.О., Бугера С.П. Перспективи використання природних бентонітових глин України для створення геологічного сховища радіоактивних відходів // Мінерал. журнал. – 2018. – Т.40 – №.4 – С. 65-78.

9. *Bennett D.G., Gens R.* Overview of European concepts for high-level waste and spent fuel disposal with special reference waste container corrosion. Longterm prediction of corrosion damage in nuclear waste systems // *J. Nuclear Materials*. 2008. Vol. 379. P. 1-8.
10. *Burleson D. J., Penn R. L.* Two-Step Growth of Goethite from Ferrihydrite // *Langmuir*. – 2006. – V. 22. – P. 402–409.
11. *Abdelmoula M., Refait Ph., Drissi S. H. et al.* Conversion electron Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of the formation of carbonate-containing green rust one by corrosion of metallic iron in  $\text{NaHCO}_3$  and  $(\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl})$  solutions // *Corros. Sci.* – 1996. – V. 38. – N 4. – P. 623–633.
12. *Cornell R. M., Schwertmann U.* The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses 2<sup>nd</sup> ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003. – 703 p.
13. Corrosion and alteration of nuclear materials. Paris: CEA, 2010. 160 p.
14. *Curti E., Wersin P.* Assessment of Porewater Chemistry in the Bentonite Backfill for the Swiss SF // HLW Repository. Nagra. Technical report 02-09. 78 p.
15. *Benali O., Abdelmoula M., Refait Ph., Genin J.-M.R.* Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate: the transformation of green rust to ferrihydrite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2001. – V. 65. – N 11. – P. 1715–1726.
16. *Lair V., Antony H., Legrand L., Chausse A.* Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron / V. Lair, // *Corros. Sci.* – 2006. – V. 48. – P. 2050–2063.
17. *Flynn C. M.* Hydrolysis of inorganic iron(III) salts // *Chem. Rev.* – 1984. – V. 84. – P. 31–41.
18. *Refait Ph., Benali O., Abdelmoula M., Genin J.-M. R.* Formation of «ferric green rust» and/or ferrihydrite by fast oxidation of iron(II–III) hydroxychloride green rust // *Corr. Sci.* – 2003. – V. 45. – P. 2435–2449.
19. *Fukaya Y. Akashi M.* Passivation behavior of mild steel used for nuclear waste disposal // *Mat. Res. Symp. Proc.* Vol. 556.- 1999. - P. 871-878.
20. Geological disposal. A review of the development of bentonite barriers in the KBS-3V disposal concept. NDA Technical Note no. 21665941. – 2014. – 84 p.
21. *Sumoondur A., Shaw S., Ahmed I., Benning L.G.* Green rust as a precursor for magnetite: an in situ synchrotron based study // *Mineral. Magazine.* – 2008. – V. 72, N 1. – P. 201–204.
22. *Ishikawa H., Shibata M., Fujita T.* Simulation of the Thermal Transformation of Smectite to Illite as the Buffer Material for Waste Disposal // *Journal of the Clay Science Society of Japan*. 1994. – V.34. – P. 149–156.
23. *Kamei G., Yusa Y., Sasaki N.* Natural Analogue Study on the Long- Term Durability of Bentonite. – Time-Temperature Condition and Water Chemistry on Illitization at the Murakami Deposit, Japan // *Materials Research Society Symposium Proceedings.* – 1992. – V.257. – P. 505–512.
24. *Karnland O., Olsson S., Nilsson U.* Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay minerals // SKB Technical Report TR-06-30. – 2006.
25. *King F.* Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay. Technical Report 08-12. Wettingen: Nagra, 2008. 44 p.
26. *King F. Kolar M.* Theory Manual for the Steel Corrosion Model Version 1.0 / F. King, M. Kolar // Report No.: NWMO TR-2009-07.
27. *King F., Shoesmith D.W.* Nuclear waste canister materials, corrosion behavior and long-term performance in geological repository systems // In “Geological repository systems for safe disposal of spent nuclear fuels and radioactive waste”. J. Ahn, M.J. Apted (Eds). Cornwall, UK: Woodhead Publishing Ltd, 2010. P. 379–420.
28. *Kumpulainen S., Kiviranta L., Carlsson T., Muurinen A., Svensson D., Sasamoto H., Yui M., Wersin P., Rosch D.* Long-Term Alteration of Bentonite in the Presence of Metallic Iron. // POSIVA .Working Report 2010-71. – 98 p.
29. *Laine H., Karttunen P.* Long-Term Stability of Bentonite: A Literature Review (Working Report 2010-53),. – Olkiluoto, Finland: Posiva OY, 2010. – 132 p.
30. *Lavrynenko O.M., Korol Ya.D., Netroba S.V., Prokopenko V.A.* Kinetic regularity of the formation of Fe (II)–Fe (III) LDH structures (Green Rust) on the steel surface in presence of the  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  water solutions // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2010. – Т. 1. – № 3. – С. 338–342.
31. *Lewis D. G.* Factors influencing the stability and properties of Green Rusts // *Adv. Geocol.* – 1997. – V. 30. – P. 345–372.
32. *Meunier A, Velde B., Griffault L.* The reactivity of bentonites: a review. An application to clay barrier stability for nuclear waste storage // *Clay Miner.* 33. – 1998. – P. 187 – 196.
33. NUMO. Proceedings of the International Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environments 14-16 April 2004, Tokyo, Japan. NUMO Technical Report No. NUMO-TR-04-05.
34. *Pettersson S., Lönnerberg B.* Final repository for spent nuclear fuel in granite – the KBS-3V concept in Sweden and Finland // International Conference Underground Disposal Unit Design & Emplacement Processes for a Deep Geological Repository. 6-18 June 2008, Prague, P. (20)1-12.
35. Project Opalinus Clay Safety Report. Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste. Technical report 02-05. Wettingen: NAGRA, 2002. 472 p.



36. *Refait Ph., Genin J.-M.R.* The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  in aqueous solution: the formation of akaganeite vs goethite // *Corros. Sci.* – 1997. – V. 39. – P. 539–553.
37. *Rodriguez M.A.* Anticipated degradation modes of metallic engineered barriers for high-level nuclear waste repositories // *JOM*. 2014. Vol. 66. № 3. P. 503–525.
38. *Samper J., Lu C., Montenegro L.* Coupled hydrogeochemical calculations of the interactions of corrosion products and bentonite // *Phys.Chem.Earth.* – 2008. – V. 33. – P. 306–316.
39. *Schwertmann U., Cornell R. M.* Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization // 2<sup>th</sup>, Compl. Rev. and Ext. Ed.. Wiley-VCH: Weinheim, 2000 – P. 185.
40. *Schwertmann U. Fechter H.* The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite // *Clay Minerals.* – 1994. – V. 29. – P. 87–92.
41. *Shestopalov V.M., Shybetskyi Iu.A., Proskura M.I., Zinkevich L.I., Temny R.G.* Geological Disposal of Radioactive Waste in Ukraine: Background, Status, and Future Steps // In: International Approaches for Nuclear Waste Disposal in Geological Formations: Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation—Fifth Worldwide Review”, Editors: B. Faybishenko, J. Birkholzer, D. Sassani, and P. Swift, LBNL-1006984, 2016. DOI 10.2172/1353043.
42. SKB. Long-Term Safety for KBS-3 Repositories at Forsmark and Laxemar – a First Evaluation (Main Report of the SR-Can Project). SKB Technical Report TR-06-09. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden. – 2006.
43. *Smart N.R., Blackwood D.J., Werme L.O.* The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters. SKB Technical Report TR-01-22. 2001., *Smart R.N., Rance A.P., Werme L.O.* Anaerobic corrosion of steel in bentonite // *MRS Symp. Proc.* Vol. 807. 2004. P. 441–446.
44. *Genin J.-M. R., Abdelmoula M., Ruby Ch., Upadhyay Ch.* Speciation of iron; characterization and structure of green rusts and  $\text{Fe}^{\text{II-III}}$  oxyhydrocarbonate fougérite // *C.R.Geosci.* – 2006. – V.338. – P. 402–419.
45. *Stammoze D., Vokal A.* Preliminary interpretation of experimental results on gas generation. FORGE Report D2.3-R. 2012. 34 p.
46. *Simon L., François M., Refait Ph., Renaudin G. et al.* Structure of the Fe(II-III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis // *Sol. St. Sci.* – 2003. – V. 5, Is. 2. – P. 327–334.
47. *Tamura H.* The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel // *Corrosion Science.* – 2008. – V. 50. – P. 1872–1883.
48. *Taniguchi N., Honda A., Ishikawa H.* Experimental investigation of passivation behavior and corrosion rate of carbon steel in compacted bentonite // *MRS Symp. Proc.* Vol. 506. 1998. P. 495–501.
49. The management system for the disposal of radioactive waste, June 2008, IAEA Safety Standards Series No. GS-G-3.4, Vienna.
50. *Tronc E., Belleville P., Jolivet J. P., Livage J.* Transformation of ferric hydroxide into spinel by Fe(II) adsorption // *Langmuir.* – 1992. – V. 8. – P. 313–319.
51. *Tripathy S., Thomas H.R., Stratos P.* Response of Compacted Bentonites to Thermal and Thermo-Hydraulic Loadings at High Temperatures // *Geosciences.* 2017. V.7. N 3. P.53–57.
52. *Trolard F.* Fougérite: From field experiment to the homologation of the mineral // *C. R. Geosci.* – 2006. – V. 338. – P. 1158–1166.
53. *Tsutomu S., Takashi, M., Hiroshi I., Toshihiko O.* Effect of crystallochemistry of starting materials on the rate of smectite to illite reaction // *Mater. Res. Soc. Symp. roc.* 353. – 1995. – P. 239–246.
54. *Turnbull A.* A review of the possible effects of hydrogen on lifetime of carbon steel nuclear waste canisters. Technical Report 09-04. Wettingen: Nagra, 2009. 51 p.
55. *Pozas R., Ocana M., Morales M. P., Serna C. J.* Uniform Nanosized Goethite Particles Obtained by Aerial Oxidation in the  $\text{FeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$  System // *J. Coll. Interf. Sci.* – 2002. – V. 54. – P. 87–94.
56. *Wersin P., Birgersson M., Olsson S, Karnland O., Snellman M.* Impact of Corrosion-Derived Iron on the Bentonite Buffer Within the KBS-3H Disposal Concept – the Olkiluoto Site as Case Study. POSIVA. Working Report 2007-11. – 78 p.
57. *Wersin P., Johnson L.H., McKinley I. G.* Performance of the bentonite buffer at temperatures beyond 100 °C: A Critical Review // *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C.* – 2006. – V.32. – N 8-14. – P. 780–788.
58. *Wilson J., Cressey G., Cressey B., Cuadros J., Vala Ragnarsdottir K., Savage D., Shibata M.* The effect of iron on montmorillonite stability: (II) Experimental investigation // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2006. – V. 70. – P. 323–336.
59. *Xu Q.F., Wang W., Pang X.L. et al.* Investigation of corrosion behaviours of high level waste container materials in simulated groundwater in China // *Corrosion Engineering, Science and Technology.* 2014. Vol. 49. № 6. P. 480–484.
60. *Yoshikawa H., Gunji E., Tokuda M.* Long term stability of iron for more than 1500 years indicated by archaeological samples from the Yamato 6th tumulus // *J. Nucl. Mater.* 2008. Vol. 379. P. 112–117.

## References

1. Lavrynenko, O.M., Prokopenko, V.A., Lebovka, N.I., Mamunia, S.V. (2008), *Colloid. Journ.*, 70(3), RU, pp. 1–8.
2. Chuhrov, F.V., Ermilova, L.P., Gorshkov, A.I. (1975) *Gipergennyie okislyi zheleza v geologicheskikh protsessah*, Nauka, Moscow, RU, 207 p.
3. Holdberg, V.M., Skvortsov, N.P. (1986) *Pronitsaemost i filtratsiya v glinah*, Nedra, Moscow, RU, 160 p.
4. Drits, V.A. Kossovskaya, A.G. (1990) *Glinistyie mineraly: smektityi, smeshanosloynnye obrazovaniya: Monografiya*, Nauka, Moscow, RU, 214 p.
5. Lavrynenko, O. M. (2009), *Nanostrukturnoe materialovedenie*, 3, RU, pp. 15–40.
6. Lavrynenko, O. M. (2009), *Nanostrukturnoe materialovedenie*, 4, RU, pp. 16–53.
7. *Nanomineralogiya. Ultra- i mikrodispersnoe sostoyanie mineralnogo veschestva* (2005), Nauka, St.Petersburg, RU, 581 p.
8. Shabalin, B.H., Lavrynenko, O.M., Kosorukov, P.O., Buhera, S.P. (2018), *Mineral. Journ.*, 40(4), Kyiv, UA, pp. 65-78.
9. Bennett, D.G., Gens, R. (2008), *J. Nuclear Materials*, 379, pp. 1-8.
10. Burleson, D. J., Penn, R. L (2006), *Langmuir*, 22, pp. 402–409.
11. Abdelmoula, M., Refait, Ph., Drissi, S. H. et al.(1996), *Corros. Sci.*, 38(4), pp. 623–633.
12. Cornell, R. M., Schwertmann, U. (2003), *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses / R. M. Cornell, U. Schwertmann 2<sup>th</sup> ed*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 703 p.
13. *Corrosion and alteration of nuclear materials* (2010), Paris, CEA, 160 p.
14. Curti E., Wersin P. (2009), *Assessment of Porewater Chemistry in the Bentonite Backfill for the Swiss SF //HLW Repository*. Nagra. Technical report 02-09, 78 p.
15. Benali O., Abdelmoula M., Refait Ph., Genin J.-M.R.(2001), *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 65, 11, pp. 1715–1726.
16. Lair V., Antony H., Legrand L., Chausse A. (2006), *Corros. Sci.*, 48, pp. 2050–2063.
17. Flynn, C. M. (1984), *Chem. Rev.*, 84, pp. 31–41.
18. Refait, Ph., Benali O., Abdelmoula, M., Genin, J.-M. R. (2003) *Corr. Sci.*, 45, pp. 2435–2449.
19. Fukaya, Y. Akashi M. (1999), *Mat. Res. Symp. Proc.*, 556, pp. 871-878.
20. *Geological disposal. A review of the development of bentonite barriers in the KBS-3V disposal concept*. (2014), NDA Technical Note no. 21665941, 84 p.
21. Sumoondur, A., Shaw, S., Ahmed, I., Benning, L.G.(2008), *Mineral. Magazine.*, V. 72, N 1, pp. 201–204.
22. Ishikawa, H., Shibata, M., Fujita, T.(1994), *Journal of the Clay Science Society of Japan*, V.34, pp. 149–156.
23. Kamei, G., Yusa, Y., Sasaki, N. (1992), *Materials Research Society Symposium Proceedings*, V.257, pp. 505–512.
24. Karnland, O., Olsson, S., Nilsson, U. (2006), *Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay minerals*, SKB Technical Report TR-06-30.
25. King, F.(2008), *Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay*. Technical Report 08-12, Wetingen, Nagra, 44 p.
26. King, F. Kolar, M. (2009), *Theory Manual for the Steel Corrosion Model Version 1.0* Report No, NWMO TR-2009-07.
27. King, F., Shoesmith, D.W. (2010), In “*Geological repository systems for safe disposal of spent nuclear fuels and radioactive waste*”. J. Ahn, M.J. Apted (Eds). Cornwall, UK: Woodhead Publishing Ltd., pp. 379–420.
28. Kumpulainen, S., Kiviranta, L., Carlsson, T., Muurinen, A., Svensson, D., Sasamoto, H., Yui, M., Wersin, P., Rosch, D. (2010), *Long-Term Alteration of Bentonite in the Presence of Metallic Iron*. // POSIVA .Working Report 2010-71. – 98 p.
29. Laine, H., Karttunen, P. (2010), *Long-Term Stability of Bentonite: A Literature Review* (Working Report 2010-53), Olkiluoto, Posiva OY, Finland, 132 p.
30. Lavrynenko, O.M., Korol, Ya.D., Netroba, S.V., Prokopenko, V.A.(2010), *Khimiia, fizyka ta tekhnolohiia poverkhni*, 1(3), pp. 338–342.
31. Lewis, D. G. (1997), *Adv. Geoecol.*, 30, pp. 345–372.
32. Meunier, A, Velde, B., Griffault, L. (1998), *Clay Miner.*, 33, pp. 187 – 196.
33. NUMO. Proceedings of the International Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environments 14-16 April 2004, Tokyo, Japan. NUMO Technical Report No. NUMO-TR-04-05.
34. Pettersson S., Lönnerberg B. (2008), *International Conference Underground Disposal Unit Design & Emplacement Processes for a Deep Geological Repository. 6-18 June 2008*, Prague, pp. (20)1-12.
35. Project Opalinus Clay Safety Report. Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste. Technical report 02-05. Wetingen: NAGRA, 2002. 472 p.
36. Refait, Ph., Genin, J.-M.R. (1997), *Corros. Sci.*, 39, pp. 539–553.
37. Rodriguez, M.A.(2014), *JOM.*, Vol. 66, № 3, pp. 503-525.

38. Samper J., Lu C., Montenegro L.(2008), *Phys.Chem.Earth.*, 33, pp. 306–316.
39. Schwertmann, U., Cornell, R. M. (2000), *Compl. Rev. and Ext. Ed. Wiley-VCH, Wienheim*, p. 185.
40. Schwertmann, U. Fechter, H. (1994), *Clay Minerals*, 29, pp. 87–92.
41. Shestopalov, V.M., Shybetyskiy Iu.A., Proskura M.I., Zinkevich L.I., Temny R.G. (2016), *In: International Approaches for Nuclear Waste Disposal in Geological Formations: Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation—Fifth Worldwide Review*”, Editors: B. Faybishenko, J. Birkholzer, D. Sassani, and P. Swift, LBNL-1006984, DOI 10.2172/1353043.
42. SKB. Long-Term Safety for KBS-3 Repositories at Forsmark and Laxemar – a First Evaluation (Main Report of the SR-Can Project) (2006), SKB Technical Report TR-06-09. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
43. Smart, N.R., Blackwood, D.J., Werme, L.O. *The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters*. SKB Technical Report TR-01-22. 2001., Smart R.N., Rance A.P., Werme L.O. (2004), *MRS Symp. Proc.*, 807, pp. 441-446.
44. Genin J.-M. R., Abdelmoula M., Ruby Ch., Upadhyay Ch. (2006), *C.R.Geosci.*, 338, pp. 402–419.
45. Stammoze D., Vokal A.(2012) *Preliminary interpretation of experimental results on gas generation*. FORGE Report D2.3-R, 34 p.
46. Simon, L., François, M., Refait Ph., Renaudin, G. at all. (2003), *Sol. St. Sci.*, 5, (2), pp. 327–334.
47. Tamura, H. (2008), *Corrosion Science*, 50, pp. 1872–1883.
48. Taniguch, N., Honda, A., Ishikawa, H. (1998), *MRS Symp. Proc.*, 506, pp. 495-501.
49. The management system for the disposal of radioactive waste, June 2008, IAEA Safety Standards Series N°. GS-G-3.4, Vienna.
50. Tronc, E., Belleville, P., Jolivet, J. P., Livage, J. (1992), *Langmuir.*, 8, pp. 313–319.
51. Tripathy, S., Thomas, H.R., Stratos, P. (2017), *Geosciences*, 7(3), pp.53–57.
52. Trolard, F. (2006), *C.R. Geosci.*, V. 338, pp. 1158–1166.
53. Tsutomu, S., Takashi, M., Hiroshi, I., Toshihiko, O. (1995), *Mater. Res. Soc. Symp. roc.*, 353, pp. 239–246.
54. Turnbull, A. (2009) *A review of the possible effects of hydrogen on lifetime of carbon steel nuclear waste canisters*. Technical Report 09-04, Nagra, Wettingen, 51 p.
55. Pozas, R., Ocana, M., Morales, M. P., Serna, C. J. (2002), *J. Coll. Interf. Sci.*, 54, pp. 87–94.
56. Wersin, P., Birgersson, M., Olsson, S, Karnland, O., Snellman, M. (2007) *Impact of Corrosion-Derived Iron on the Bentonite Buffer Within the KBS-3H Disposal Concept – the Olkiluoto Site as Case Study*, POSIVA. Working Report 2007-11, 78 p.
57. Wersin, P., Johnson, L.H., McKinley, I. G. (2006), *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32, 8-14, pp. 780–788.
58. Wilson, J., Cressey, G., Cressey, B., Cuadros, J., Vala Ragnarsdottir, K., Savage, D., Shibata, M. (2006), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, pp. 323–336.
59. Xu, Q.F., Wang, W., Pang, X.L. et al. (2014), *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49, 6, pp. 480-484.
60. Yoshikawa, H., Gunji, E., Tokuda, M. (2008), *J. Nucl. Mater*, 379, pp. 112-117.

## ПРОЦЕСИ ФАЗОУТВОРЕННЯ НА ПОВЕРХНІ РОЗДІЛУ СТАЛЬ – БЕНТОНІТ В УМОВАХ ЕВОЛЮЦІЇ ГЕОЛОГІЧНОГО СХОВИЩА РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

**Шабалін Б., Лавриненко О., Бугера С., Міцюк Н.**

**Шабалін Б.**, доктор геологічних наук, завідувач відділу Державної установи „Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України”, b\_shabalin@ukr.net

**Лавриненко О.**, доктор хімічних наук, п. н. с. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України” alena-lavru@yandex.ru

**Бугера С.**, м.н.с. відділ «Науковий центр аналітичних випробувань стану параметрів довкілля» Державної установи „Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України”, sergii.bugera@gmail.com

**Міцюк Н.**, провідний інженер, відділ «Науковий центр аналітичних випробувань стану параметрів довкілля» Державної установи „Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України”, porov\_67@voliacable.com

*В оглядовій роботі проведено аналіз сучасних публікацій, у т.ч. авторських, присвячених дослідженню процесів формування нанорозмірних мінеральних фаз на поверхні розділу бентонітового буферу, мінеральний склад якого містить переважно монтморилоніт (70-90мас.%), і сталевому контейнеру в умовах геологічного сховища радіоактивних відходів. Розглянуто зміни фізико-хімічних умов, мінералогічних, геомеханічних і гідравлічних властивостей бентоніту під час експлуатації і закриття геологічного сховища, що можуть призвести до зниження ізолюючих властивостей буфера. Особливої*

уваги потребує аналіз процесів, які відбуватимуться на границі розділу бентонітового буферу та сталевго контейнера. Показано, що формування на поверхні сталі зародкових структур Green Rust і феригідриту та їх фазові перетворення на сорбційно-активні фази оксигідроксидів та оксидів феруму може стати додатковим механізмом фіксації мобільних форм радіонуклідів та переведення їх в менш мобільний та токсичний стан шляхом відновлення. При контакті насиченого ґрунтовими водами бентонітового буферу з поверхнею сталі мінералогічні зміни бентоніту спрямовані на процеси сапонітизації і бейделітизації. В той час, як сапонітизація не є критичною для ізолюючих властивостей буферу внаслідок здатності сапоніту до набухання, а часткове або повне утворення бейделіту суттєво погіршує ізоляційні властивості буферу. Одним із головних процесів, який може стати критичним для ізоляційних властивостей бентоніту, є ілітизація монтморилоніту, швидкість якої залежить від температури, хімічного складу водного середовища (значення рН та концентрації лужних катіонів, особливо,  $K^+$ ), ступеня насиченості бентоніту водою та співвідношення дисперсної фази та дисперсійного середовища. В той час, як прогнозна оцінка свідчить про неможливість ілітизації буфера внаслідок недостатньої температури на поверхні бентоніту, використання сторонніх будівельних матеріалів, зокрема, цементів, може зсунути рівновагу та призвести до перетворення бентоніту на іліт. В статті підкреслено необхідність проведення комплексних експериментальних досліджень, які дадуть змогу спрогнозувати довгострокову стабільність бентонітового буфера в умовах існування геологічного сховища з урахуванням мінералого-геохімічних процесів, викликаних корозією сталевго контейнера.

**Ключові слова:** бентоніт, корозія сталі, поверхня розділу сталь-бентоніт, фазові перетворення бентоніту, ілітизація, Green Rust, феригідрит

УДК 550.42

## МИГРАЦИЯ СВИНЦА И ЦИНКА В ЧЕРНОЗЕМНОЙ ПОЧВЕ В УСЛОВИЯХ ЖЕСТКОГО ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Бондаренко Г.Н., Кононенко Л.В., Высотенко О.А., Маничев В.И., Кузенко С.В.

Бондаренко Г.Н. д. геол.-мин. н., гл. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», bogernic34@gmail.com  
Кононенко Л.В. к. геол.-мин. н., вед. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», lkononenko@gmail.com  
Высотенко О.А. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», vysotenkooksana@gmail.com  
Кузенко С.В. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

*Проведены экспериментальные исследования форм нахождения техногенных цинка и свинца в черноземной почве в зоне влияния комбината «Укрцинк», которые подтвердили корректность реконструкции динамики трансформации техногенного свинца, предсказавшей, что при высокой степени загрязнения (>1000 мг/кг) накопление мобильных форм свинца происходит столь интенсивно, что способность почвы к иммобилизации загрязнителя исчерпывается, и тем самым почва утрачивает естественную способность к самовосстановлению. Исследование форм нахождения техногенных цинка и свинца в черноземной почве в условиях очень интенсивного, жесткого загрязнения (более 2000 мг/кг) показало, что иммобилизация цинка черноземной почвой практически не происходит, иммобилизация свинца – очень ограничена. Показано, что при высокой степени загрязнения черноземной почвы тяжелыми металлами происходит интенсивная вертикальная миграция техногенных загрязнителей – на глубине 20-30 см отмечаются концентрации Zn на уровне 2-4 г/кг, и Pb – 250-375 мг/кг. Результаты исследований показали, что загрязнение травяной растительности Zn подчиняется линейной зависимости от содержания мобильного Zn в почве. Загрязнение растительности Pb отклоняется от линейной зависимости от содержания мобильного Pb, поглощение его растениями несколько менее интенсивно, чем в случае Zn. Такое отличие может объясняться разными ролями этих металлов в жизнедеятельности растений. Наиболее загрязненной тяжелыми металлами оказывается растительность на участках, характеризующихся высоким содержанием их мобильных форм на глубине более 10 см, что может свидетельствовать о том, что существенным источником загрязнения травяной растительности тяжелыми металлами являются почвенные растворы из глубоких слоев почвы, обогащенных мобильными формами этих металлов.*

**Ключевые слова:** *тяжелые металлы, мобильные формы, динамика, вертикальная миграция, иммобилизация*

### Введение

Техногенные загрязнители, в том числе тяжелые металлы (ТМ), поступающие в атмосферу в течение длительного времени функционирования источника загрязнения, накапливаются в почвенном покрове. ТМ техногенного происхождения поступают на поверхность почвы в форме, существенно отличающейся от природных соединений этих

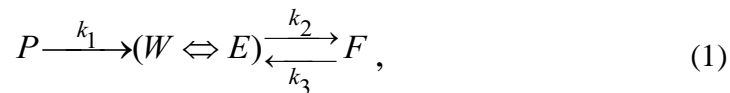
металлов. Таким образом, они оказываются в термодинамически неравновесном состоянии, что инициирует процессы взаимодействия техногенных продуктов с почвенным поглощающим комплексом, с минералами почвы.

Твердая фаза почвы благодаря развитой поверхности, наличию функциональных групп, является полифункциональным сорбентом, способным к одновременному поглощению катионов, анионов и нейтральных молекул. В результате взаимодействия с почвой техногенные ТМ переходят в физико-химические формы, которые с различной степенью прочности связаны с почвенным поглощающим комплексом.

В процессах водной миграции участвуют формы элемента, в наименьшей степени связанные с почвой. Помимо водорастворимой, такой формой элемента является ионообменная. Эти две формы составляют мобильную форму нахождения ТМ в почве, которая определяет их способность к вертикальной абиогенной миграции и к усвоению растительностью, т.е., к биогенной миграции. Прочно фиксированные формы ТМ надолго исключаются из процессов абиогенной и биогенной миграции.

Объективную оценку уровня экологической опасности относительно техногенного загрязнения почвы тяжелыми металлами дает исследование их мобильных форм. Именно мобильные формы обеспечивают поступление элементов-загрязнителей в первичное звено трофических цепей. Характерной особенностью техногенно загрязненных почв есть высокая доля мобильных форм ТМ.

При поступлении загрязнителя в окружающую среду в водорастворимой форме сорбционные процессы на почве происходят непосредственно вслед за его выпадением на земную поверхность. При поступлении загрязнителя в составе твердофазных выпадений процесс его трансформации представляет собой совокупность процессов мобилизации, иммобилизации и ремобилизации, последовательность которых может быть представлена в виде схемы:



где: P, W, E, F – твердофазная, водорастворимая, обменная, консервативная (фиксированная) форма элемента, соответственно;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  – константы скорости мобилизации, иммобилизации и ремобилизации.

### Кинетические закономерности трансформации ТМ

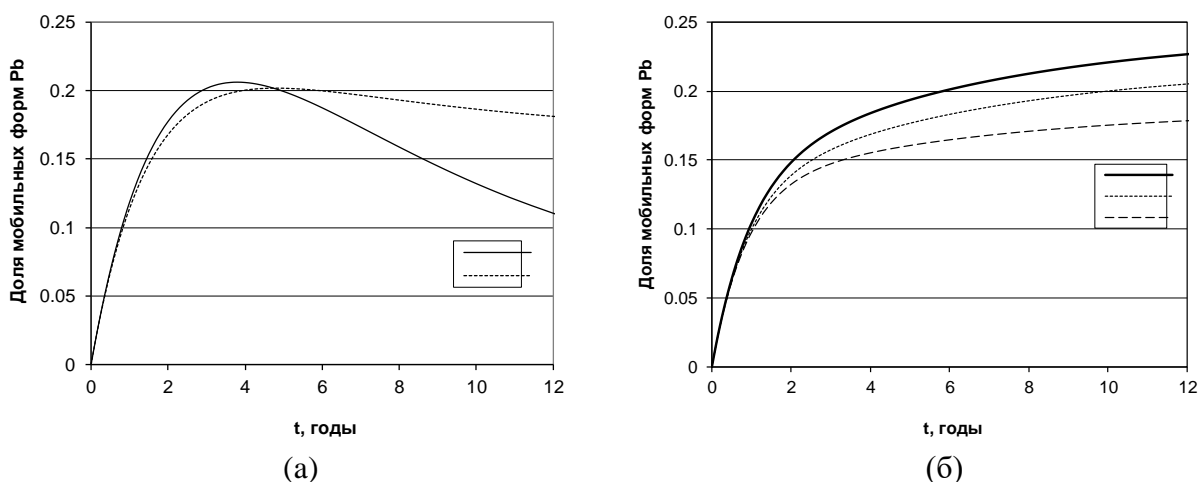
Соотношение форм нахождения загрязнителей в почве, складывающееся вследствие их трансформации, меняется со временем в зависимости от скорости процессов

© Бондаренко Г.Н., Кононенко Л.В., Высотенко О.А., Маничев В.И., Кузнецов С.В. МИГРАЦИЯ СВИНЦА И ЦИНКА В ЧЕРНОЗЕМНОЙ ПОЧВЕ В УСЛОВИЯХ ЖЕСТКОГО ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

трансформации и определяет их миграционную способность, усвоение растительностью, то есть, в конечном итоге, воздействие загрязнителей на экосистему.

Ранее нами была установлена зависимость скорости процессов иммобилизации и ремобилизации от концентрации внесенного в почву свинца. При концентрациях свинца 1000-3000 мг/кг величины константы скорости иммобилизации ( $k_2$ ) свинца в дерново-подзолистой почве оказались почти вдвое выше аналогичных величин при загрязнении свинцом на уровне 250-500 мг/кг. Величины константы скорости ремобилизации ( $k_3$ ) возрастают с увеличением концентрации свинца в еще большей степени.

Реконструкция динамики трансформации свинца, выпавшего на почвенный покров в составе твердой фазы (рис. 1), показала, что при загрязнении почвы свинцом, не превышающем 500 мг/кг, содержание его мобильных форм достигает максимума через 3-5 лет после выпадения, далее постепенно снижается благодаря образованию фиксированных форм [1]. Так как самопроизвольное уменьшение доли мобильных форм токсичного элемента в почве влечет соответствующее уменьшение его миграционной способности, уменьшение поступления в наземную растительность, то отношение мобильной формы к фиксированной может служить мерой самовосстановления почвы.



**Рис. 1.** Динамика мобильных форм техногенного свинца при концентрации  $\leq 500$  мг/кг (а) и  $\geq 1000$  мг/кг (б): 1 –  $k_1 = 0.16$ ,  $k_2 = 0.45$ ,  $k_3 = 0.023$ ; 2 –  $k_1 = 0.16$ ,  $k_2 = 0.55$ ,  $k_3 = 0.11$ ; 3 –  $k_1 = 0.16$ ,  $k_2 = 0.8$ ,  $k_3 = 0.26$ ; 4 –  $k_1 = 0.16$ ,  $k_2 = 0.9$ ,  $k_3 = 0.25$ ; 5 –  $k_1 = 0.16$ ,  $k_2 = 0.95$ ,  $k_3 = 0.22$ .

**Fig. 1.** Dynamics of technogenic lead mobile species at concentrations of  $\leq 500$  mg/kg (a) and  $\geq 1000$  mg/kg (b): 1 –  $k_1 = 0.16$ ,  $k_2 = 0.45$ ,  $k_3 = 0.023$ ; 2 –  $k_1 = 0.16$ ,  $k_2 = 0.55$ ,  $k_3 = 0.11$ ; 3 –  $k_1 = 0.16$ ,  $k_2 = 0.8$ ,  $k_3 = 0.26$ ; 4 –  $k_1 = 0.16$ ,  $k_2 = 0.9$ ,  $k_3 = 0.25$ ; 5 –  $k_1 = 0.16$ ,  $k_2 = 0.95$ ,  $k_3 = 0.22$ .

При высокой степени загрязнения ( $>1000$  мг/кг) в течение первых 2-3 лет происходит быстрое накопление мобильных форм свинца, затем их накопление замедляется, приближаясь к некоему равновесному значению. Чем выше загрязненность почвы

техногенним свинцом, тем більше это значение превышает равновесную концентрацию мобильных форм природного свинца. и при высоком уровне загрязненности ( $>1000$  мг/кг) дерново-подзолистая почва утрачивает естественную способность к самовосстановлению.

### **Загрязнение почвы свинцом и цинком в зоне влияния завода «Укрцинк» (г. Константиновка)**

Основной вклад в загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами вносят предприятия цветной металлургии. На территории Украины более 70 лет проработал завод «Укрцинк» (г. Константиновка, Донецкой обл.), который стал мощным источником загрязнения окружающей среды ТМ – прежде всего цинком и свинцом, а также медью, кадмием, и др. Сырьем для получения цинка и свинца были полиметаллические руды. ТМ поступали в окружающую среду в большом количестве в виде аэрозольных и крупнопылеватых частиц. В годы максимальной активности производства объем выбросов в атмосферу достигал 10 тыс. тонн в год.

Административно это предприятие относится к Донецкой области и расположено в восточной зоне степной биоклиматической провинции. В почвенном покрове зоны преобладают черноземы обычные, малогумусные, развитые на элювии глинистых сланцев. Встречаются также легкосуглинистые и лугово-черноземные почвы. Черноземные почвы в зоне влияния комбината в значительной мере можно отнести к урбанизированным, они имеют мощность от 50 до 90 см, залегают на суглинках, содержание гумуса около 4%.

### **Отбор проб почв, их характеристика, выделение мобильных форм Pb и Zn**

Для изучения особенностей накопления и вертикального распределения свинца и цинка, а также их мобильных форм в почвах был выбран участок поблизости Константиновского завода «Укрцинк».

Образцы почв отбирали на различном удалении от источника загрязнения (основная труба завода) и с различных глубин от поверхности. Почвенные профили в ряде шурфов показали, что мощность собственно черноземной части в среднем составляет 70-80 см, ниже которого она переходит в суглинистую толщу.

На территории, прилегающей к этому предприятию, в нескольких точках были отобраны вертикальные почвенные колонки. Точки 1-3 расположены на территории завода «Укрцинк», точка 9 – возле заводоуправления (газон), точки 4-6 в – парке, расположенном вблизи завода. Точки 7 и 8 более удалены от завода и находятся на пустыре в северном направлении. Точки 10 и 11 находятся в жилой зоне г. Константиновка, за рекой. В



последних образцах почвы (0-5 см, 5-10 см, 10-20 см и 20-30 см), выделенных из колонок, были определены валовые концентрации ТМ и содержание их мобильных форм, представляющих собой сумму водорастворимой и обменной формы соответствующего металла.

Среди отобранных образцов почв абсолютно преобладали черноземы малогумусные. Исключение составили только легкосуглинистая почва в точке 7 и луговая почва в точке 10. Черноземная почва имеет темно-серую окраску, рыхлая в верхней части профиля и постепенно уплотняется в нижней. Вещественный (минеральный) состав почвы по всему профилю однороден. На поверхности почвы имеется травянистый покров.

В верхнем слое (0-10 см) черноземной почвы преобладает алевро-песчаная часть (50-55 %), глинистая составляет 20-25 %, растительные остатки – не более 8-12 % от общего объема почвы. Содержание механических частиц техногенной составляющей колеблется от 8 до 15 %. В минеральном составе алевро-песчаной фракции черноземной почвы преобладают зерна кварца, в меньшей степени присутствуют также зерна полевого шпата и единичные обломки песчаной размерности карбонатных и песчаных пород. В глинистой фракции по данным рентгеноструктурного анализа отмечается наличие кварца с примесью каолина, кальцита, гидрослюд и полевого шпата.

Среди частиц техногенного происхождения выделяются песчано-алевритовой размерности обломки шлака, сферические образования и листочки металла. Шлак присутствует в виде обломков угловатой и полу-угловатой форм, смолисто-черной окраски, со стекловатым изломом. Металлические пластинки размером 0,1-0,2 мм имеют бронзовую или серо-стальную окраску.

Анализ содержаний тяжелых металлов в собственно шлаковом материале показал наличие в них (мг/кг) Ni – до 1500, Co – 60, Cr – 600, Mo – 400, Cu – 800-1000, Pb >10000, Ag – 20, Zn > 10000, Sb > 500. Подобный материал загрязнения присутствует практически во всех типах почв, включая как территорию завода, так и за ее пределами (пустыри, сквер, газоны). Количественное содержание техногенных частиц по периферии завода заметно меняется, что связано в первую очередь с местной розой ветров.

Выделение мобильных форм Pb и Zn из почвы проводили 1N раствором ацетата аммония при соотношении массы твердой фазы и объема раствора (Т:Ж) = 1:5. Часть металла, не экстрагируемая этим раствором, рассматривается как необменно сорбированная (фиксированная) форма. Содержание Pb и Zn в образцах почвы и растительности определяли

с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра модели AA-8500 («Nippon Jarrell-Ash», Япония).

### Результаты анализа и их обсуждение

Результаты определения содержания цинка и свинца в послонных пробах почв в зоне влияния завода «Укрцинк» приведены в таблице 1. В большинстве опробованных точек в верхнем слое (0-5 см) почвы содержание свинца значительно превышает 1000 мг/кг, а концентрация цинка выше 10000 мг/кг, то есть составляет более 1 % массы почвы. При этом в мобильной форме в этом слое почв находится 26-32 % цинка и от 28 до 38 % свинца техногенного происхождения. Эти показатели существенно выше наблюдаемых нами относительных долей мобильных ТМ, искусственно внесенных в черноземную почву [2]. При искусственном загрязнении чернозема водными растворами азотнокислых солей ТМ из расчета не более 500 мг металла на кг почвы через четыре года в мобильной форме содержалось 13-16 % Zn и 11-15 % Pb.

В большинстве вертикальных почвенных разрезов наблюдается плавное снижение содержания валового Zn с глубиной, при этом очень высокие содержания Zn отмечаются вплоть до глубины 20-30 см. Относительная доля мобильных форм цинка (%) в послонных пробах вертикальных разрезов отличается незначительно (колеблется в ограниченных пределах). Очень высокие содержания техногенного Pb отмечены преимущественно в слое 0-10 см (Т. 4, 5, 9) или даже 0-5 см (Т.8), в более глубоких слоях почвы содержание Pb резко снижается, иногда на порядок. Только почвенные разрезы 6 и 7 характеризуются относительно плавным и постепенным снижением содержания Pb с глубиной слоя, аналогичным распределению Zn.

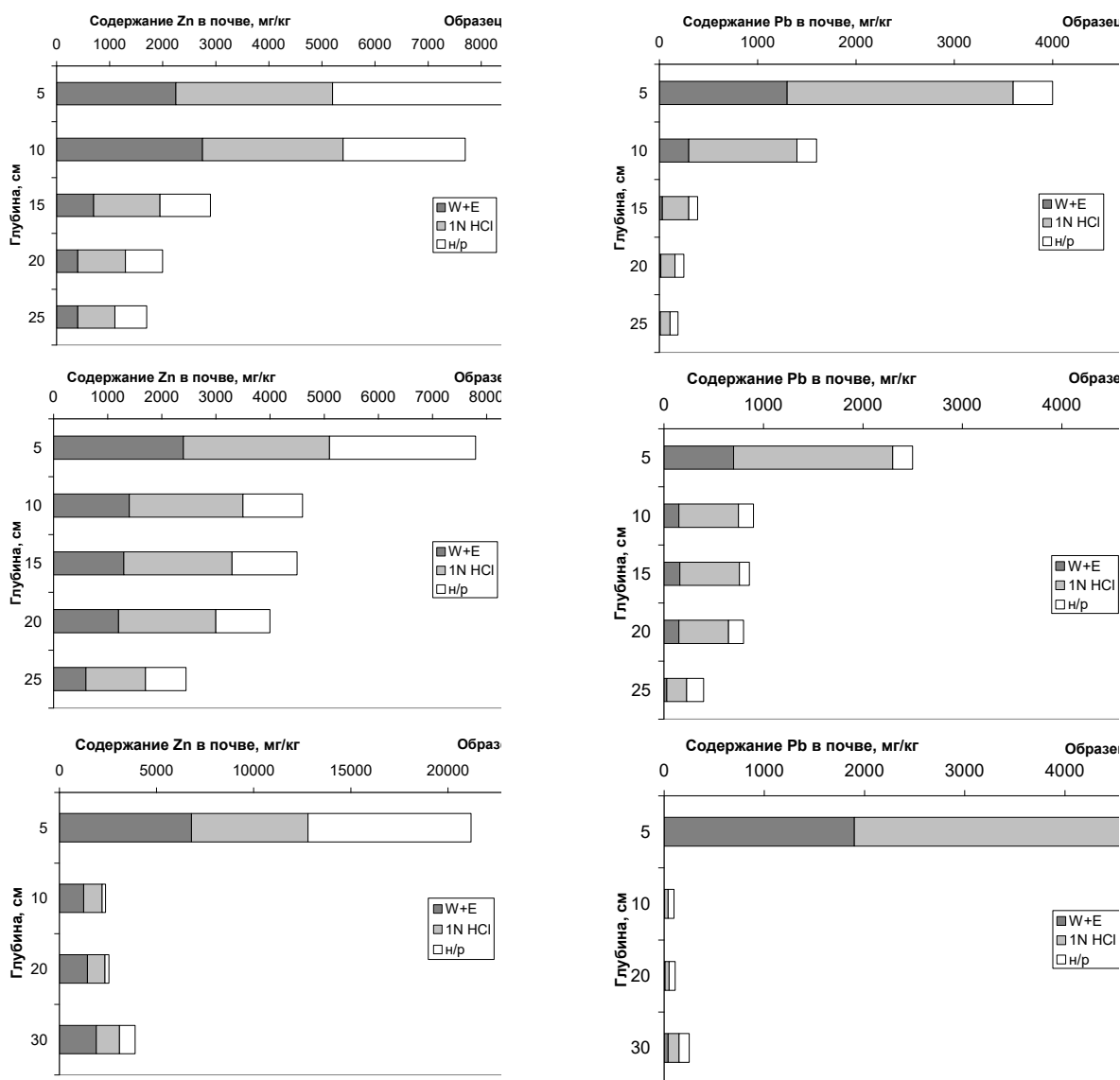
На рис. 2 представлены примеры распределения цинка и свинца по вертикальным почвенным разрезам черноземной почвы (Т. 5, 6 и 8) наряду с распределением этих металлов между мобильной, кислоторастворимой и остаточной формами. Для распределения техногенного Zn по глубине характерно наличие высоких содержаний мобильной формы металла во всех исследованных слоях почвы вплоть до слоя 20-30 см. Такая особенность сохраняется, в том числе в Т.8, где наблюдается резкое снижение содержания Zn, начиная с глубины 5-10 см, в отличие от профилей Т.5 и Т.6 с плавным снижением содержания Zn с глубиной.

**Таблица 1.** Содержание цинка и свинца (мг/кг) и доли их мобильных форм (% от валового содержания) в почвах зоны влияния завода «Укрцинк»

**Table 1.** The zinc and lead contents (mg/kg) and their mobile species parts (% of the total content) in the soils of the zone of influence of the «Ukrtsink» plant

Точка отбора	Глубина, см	Zn		Pb	
		Вал, мг/кг	Моб.форма %	Вал, мг/кг	Моб.ф., %
T. 1	0-5	10100	28	10000	40
T. 2	0-5	860	20	1500	20
	5-10	1380	22,5	1250	19
T. 3	0-5	1350	31	2200	27
	5-10	1400	29	1980	23
T. 4	0-5	15600	30,5	7200	17,5
	5-10	7000	50	2600	17
	10-15	3000	33	290	10
	15-20	1950	42	100	10
T. 5	0-5	8700	26	4000	32,5
	5-10	7700	36	1600	19
	10-15	2900	24	390	8
	15-20	2000	20	250	6
	20-25	1700	23,5	190	5
T. 6	0-5	7800	31	2500	28
	5-10	4600	30	900	17
	10-15	4500	29	860	19
	15-20	4000	30	800	19
	20-25	2450	24	400	7,5
T. 7	0-5	10800	28	3200	37,5
Легкосуглин.	5-10	8900	34	1550	29
	10-20	9400	30	1000	25
	20-30	23000	29,5	1400	25
T. 8	0-5	21200	32	5000	38
	5-10	2380	52,5	100	5
	10-20	2550	57	110	9
	20-30	3900	49	250	16
T. 9	0-5	37000	44,6	14000	21
	5-10	18500	33	1800	22
	10-20	3930	38	400	12,5
	20-30	2700	22	360	8
T. 10 луговая	0-5	320	31	195	15
T. 11	0-5	850	27	375	9

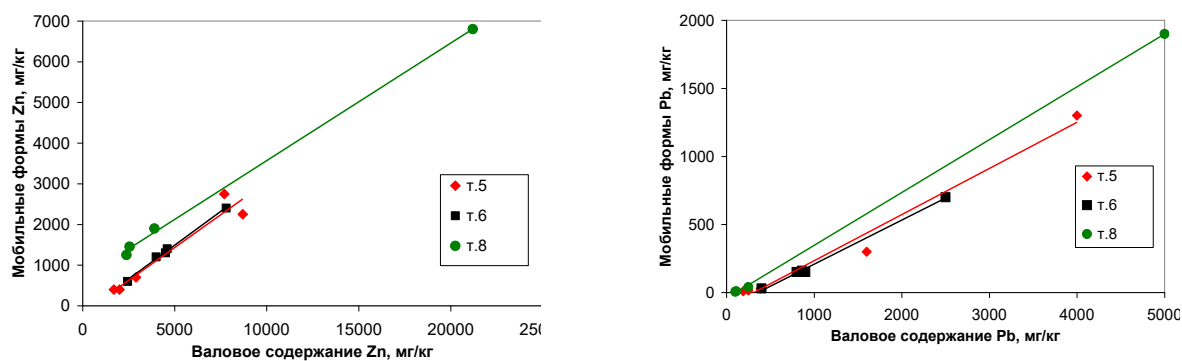
Для распределения техногенного Pb по глубине, напротив, характерно резкое снижение содержания мобильной формы, начиная с глубины 5-10 см, исключение составляет профиль Т.6, характеризующийся также плавным снижением содержания валового Pb с глубиной.



**Рис. 2.** Распределения цинка и свинца, и их форм нахождения по вертикальным почвенным разрезам черноземной почвы (Т. 5, 6 и 8)

**Fig. 2.** Distribution of zinc and lead, and their species in the vertical soil sections of the chernozem soil (T. 5, 6 and 8)

На рис. 3 показана зависимость содержания мобильных форм Zn и Pb от валовых содержаний тех же металлов в почвенных профилях Т.5, Т.6 и Т.8. Во всех случаях экспериментальные данные почти идеально соответствуют линейной зависимости содержания мобильной формы от валового содержания техногенного загрязнителя, что, по-видимому, свидетельствует о достижении равновесия в распределении Zn и Pb между мобильными и фиксированными формами нахождения.



**Рис. 3.** Зависимость содержания мобильных форм Zn и Pb от валовых содержаний в почвенных профилях (Т.5, Т.6 и Т.8.)

**Fig. 3.** Dependence of the mobile Zn and Pb content on their total content in soil profiles (T.5, T.6 and T.8.)

Как известно, органическое вещество, общее содержание которого в верхнем слое чернозема составляет 4,8 %, способно к образованию с тяжелыми металлами сложных комплексных соединений, которые закрепляются и аккумулируются в почве. Высокая адсорбционная способность гумусного горизонта чернозема по отношению к ТМ должна приводить к достаточно прочному связыванию их почвой. Кроме гумуса в фиксации тяжелых металлов почвами черноземного типа принимают участие также глинистые минералы.

Как показали наши исследования форм нахождения техногенных Zn и Pb в черноземной почве в зоне влияния комбината «Укрцинк», в условиях очень интенсивного, жесткого загрязнения (более 2000 мг/кг) иммобилизация цинка черноземной почвой практически не происходит, иммобилизация свинца – очень ограничена. Вследствие этого происходит интенсивное заглубление техногенных загрязнителей – на глубине 20-30 см отмечаются концентрации Zn на уровне 2-4 г/кг, и Pb – 250-375 мг/кг.

### Загрязнение травяной растительности цинком и свинцом

Высокое содержание мобильных форм Zn и Pb в исследованных почвах привело также к значительному загрязнению травяной растительности (табл. 3). Сопоставление данных таблиц 1 и 2 указывает на важность мобильных форм Pb и Zn в поглощении этих металлов растительностью. Наиболее загрязненной ТМ оказывается растительность на участках, характеризующихся высоким содержанием их мобильных форм на глубине 5-10 см и более. Сопоставление данных табл. 3 по загрязнению растительности Zn и содержанию его мобильных форм в послонных пробах почвы Т. 5 и Т. 6 показывает, что более высокое содержание Zn в растительности в точке 6 (122 мг/кг) соответствует более высокому

содержанию мобильного Zn в слоях почвы точки 6 – 10-15 см и 15-20 см, которое почти в два раза превышает его соответствующие концентрации в слоях почвы точки 5. При этом содержания как валового, так и мобильного Zn в верхних слоях почв Т. 5 и Т. 6 очень близки. Загрязнение растительности Pb также выше в Т. 6 (83 мг/кг), что соответствует более высокому содержанию мобильного Pb в слоях 10-15 и 15-20 см этой почвы по сравнению с почвой Т.5.

**Таблица 2.** Содержание свинца и цинка в растительности с исследованных площадок, мг/кг

**Table 2.** Lead and zinc content in vegetation from the studied sites, mg/kg

Площадка	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг	Площадка	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг
Т.1	870	184	Т. 7	147	225
Т.2	306	100	Т. 8	162	920
Т.3	535	135	Т. 9	124	560
Т. 4	250	270	Т. 10	14	45
Т. 5	63	90	Т. 11	26	115
Т. 6	83	122			

**Таблица 3.** Мобильные формы свинца и цинка в почвенных профилях в районе свинцово-цинкового комбината и загрязнение растительности

**Table 3.** Mobile lead and zinc in soil profiles in the area of the lead-zinc plant and pollution of vegetation

Площадка	Глубина, см	Zn			Pb		
		Вал, мг/кг	Моб.ф., мг/кг	Растительность, мг/кг	Вал, мг/кг	Моб.ф., мг/кг	Растительность, мг/кг
Т. 5	0-5	8700	2250	90	4000	1300	63
	5-10	7700	2750		1600	300	
	10-15	2900	700		390	30	
	20-25	1700	400		190	10	
Т. 6	0-5	7800	2400	122	2500	700	83
	5-10	4600	1400		900	150	
	10-15	4500	1300		860	160	
	15-20	4000	1200		800	150	
Т. 7	0-5	10800	3000	225	3200	1200	147
	15-20	9400	2800		1000	250	
	25-30	23000	6800		1400	350	
Т. 8	0-5	21200	6800	920	5000	1300	162
	5-10	2380	1250		100	5	
	10-20	2550	1450		110	10	
	20-30	3900	1900		250	40	
Т.10	0-5	320	100	45	195	30	14
Т.11	0-5	850	230	115	375	35	26

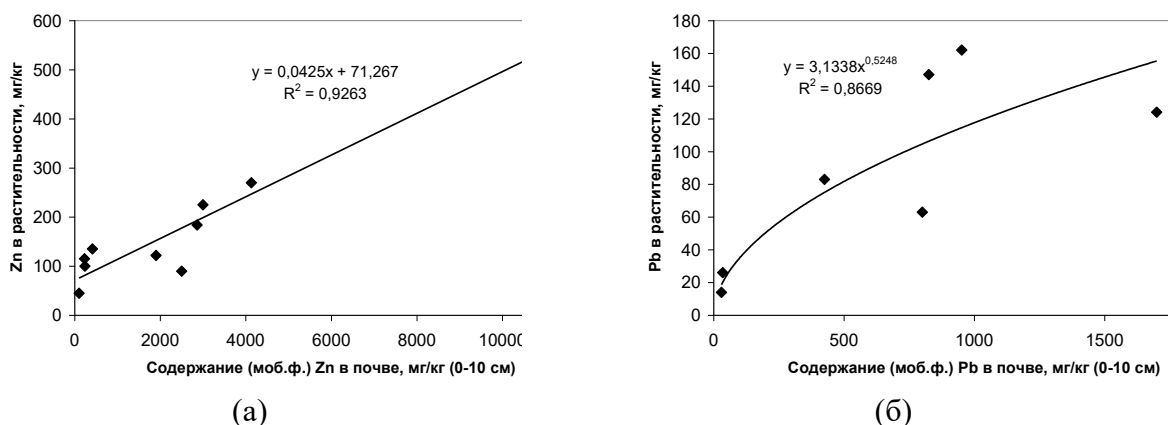
Очень высокие показатели загрязненности растительности Zn на площадках Т. 7 и Т. 8 также соответствуют очень высоким содержаниям мобильного Zn в нижних слоях соответствующих почвенных профилей. Такая закономерность может свидетельствовать о том, что существенным источником загрязнения травяной растительности ТМ являются

почвенные растворы из глубоких слоев почвы, обогащенных мобильными формами этих металлов.

Исключением из этой закономерности является высокое загрязнение Рb растительности с площадки Т. 8, профиль которой характеризуется невысокими показателями как валового, так и мобильного Рb в слоях почвы ниже 5 см. В этом случае загрязнение растительности, по-видимому, обязано чрезвычайно высоким содержанием как валового, так и мобильного свинца в верхнем слое почвы 0-5 см.

Влияние содержания мобильных форм Zn и Рb в почве на загрязнение этими металлами травяной растительности показано на рис. 4. Содержание Zn в растениях подчиняется линейной зависимости от содержания мобильного Zn в почве (рис. 4а). Поглощение растительностью Рb несколько менее интенсивно, чем в случае Zn, соответствие линейной зависимости от содержания мобильного Рb можно считать удовлетворительным до концентрации 1000 мг/кг, при более высоких концентрациях усвоение Рb растениями затрудняется (рис. 4б).

Такое отличие в поглощении может объясняться разными ролями этих металлов в жизнедеятельности растений. Цинк относится к элементам, необходимым для жизнедеятельности растений, он входит в состав ферментов, принимает участие в формировании рибонуклеиновых кислот, необходим для синтеза хлорофилла. Ферменты, которые содержат Zn, принимают участие в углеводном и фосфатном обмене [3]. Особая физиологическая роль Zn в жизнедеятельности растений обеспечивает его специфическое поглощение растениями из почвы. Свинец не имеет особого физиологического значения, он захватывается растениями из почвы вместе с другими микроэлементами, которые находятся в почве.



**Рис. 4.** Зависимость загрязнения травяной растительности Zn (а) и Рb (б) от содержания их мобильных форм в почве

**Fig. 4.** Dependence of grass vegetation pollution by Zn (a) and Pb (b) on the content of their mobile species in the soil

Вследствие этого Zn и Pb существенно отличаются по интенсивности их включения в биомиграцию, т.е. поглощения растительностью. Глобальные значения коэффициента биологического поглощения  $K_b$ , который является количественной оценкой включения микроэлементов в биомиграцию и, по определению Б.Б.Полынова, равен отношению содержания элемента в золе растительности к содержанию его в горной породе, для цинка и свинца равны, соответственно, 11,8 и 1,5 [3].

### **Выводы**

1. Экспериментальные исследования форм нахождения техногенных Zn и Pb в черноземной почве в зоне влияния комбината «Укрцинк» подтвердили корректность реконструкции динамики трансформации техногенного свинца, предсказавшей, что при высокой степени загрязнения ( $>1000$  мг/кг) накопление мобильных форм свинца происходит столь интенсивно, что способность почвы к иммобилизации загрязнителя исчерпывается, и тем самым почва утрачивает естественную способность к самовосстановлению.

2. Исследования форм нахождения техногенных Zn и Pb в черноземной почве в зоне влияния комбината «Укрцинк», в условиях очень интенсивного, жесткого загрязнения (более 2000 мг/кг) показали, что иммобилизация цинка черноземной почвой практически не происходит, иммобилизация свинца – очень ограничена.

3. При высокой степени загрязнения черноземной почвы ТМ происходит интенсивная вертикальная миграция техногенных загрязнителей – на глубине 20-30 см отмечаются концентрации Zn на уровне 2-4 г/кг и Pb – 250-375 мг/кг.

4. Загрязнение травяной растительности Zn подчиняется линейной зависимости от содержания мобильного Zn в почве (рис. 4а). Загрязнение растительности Pb отклоняется от линейной зависимости от содержания мобильного Pb, поглощение его растениями несколько менее интенсивно, чем в случае Zn. Такое отличие может объясняться разными ролями этих металлов в жизнедеятельности растений.

5. Наиболее загрязненной ТМ оказывается растительность на участках, характеризующихся высоким содержанием их мобильных форм на глубине более 10 см, что может свидетельствовать о том, что существенным источником загрязнения травяной растительности ТМ являются почвенные растворы из глубоких слоев почвы, обогащенных мобильными формами этих металлов.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Бондаренко Г.Н., Кононенко Л.В., Высотенко О.А. Динамика трансформации оксидов тяжелых металлов техногенного происхождения в дерново-подзолистой почве // Доповіді НАН України. – 2005. – № 2. – С.169-173.
2. Высотенко О.А., Кононенко Л.В., Кузенко С.В. Формообразование свинца и цинка в черноземной почве и переход их в растительность // Зб. наук. праць Ін-ту геохімії навколишнього середовища. – 2009. – вип. № 17 – с. 20-26.
3. Добровольский В. В. Основы биогеохимии. – М.: Высшая школа, 1998. – 413 с.

## REFERENCES

1. Bondarenko, G., Kononenko, L., Vysotenko, O. (2005), *Dinamika transformatsii oksidov tzhzhelyh metallov tehnogennoho proishozhdeniya v dernovo-podzolistoj pochve*, Dopovidi NAN Ukrainy, 2, pp. 169 - 173.
2. Vysotenko, O., Kononenko, L., Kuzenko, S. (2009), *Formoobrazovanie svintsya i tsinka v chernozemnoj pochve i perehod ih v rastitel'nost'*, Zbirnyk naukovykh prats IGNS, 17, pp.20-26.
3. Dobrovolskij, V.V. (1998), *Osnovy biogeohimii*, Vysshaja shkola, Moscow, RU, 413p.

## МИГРАЦИЯ СВИНЦА ТА ЦИНКУ У ЧОРНОЗЕМНОМУ ҐРУНТІ В УМОВАХ ЖОРСТКОГО ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ

Бондаренко Г.М., Кононенко Л.В., Высотенко О.О., **Маничев В.И.**, Кузенко С.В.

**Бондаренко Г.Н.** д. геол.-мін. н., гол. н. с., ДУ«Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», bogernic34@gmail.com

**Кононенко Л.В.** к. геол.-мін. н., пров. н. с., ДУ«Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», lkononenko@gmail.com.

**Высотенко О. О.** н. с., ДУ«Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», vysotenkooksana@gmail.com

**Кузенко С.В.** н. с., ДУ«Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

*Проведено експериментальні дослідження форм знаходження техногенних цинку та свинцю у чорноземному ґрунті в зоні впливу комбінату «Укрцинк», які підтвердили коректність реконструкції динаміки трансформації техногенного свинцю, яка передбачає, що при високому ступені забруднення (> 1000 мг/кг) накопичення мобільних форм свинцю відбувається настільки інтенсивно, що здатність ґрунту до іммобілізації забруднювача вичерпується, і тим самим ґрунт втрачає природну здатність до самовідновлення. Дослідження форм знаходження техногенних цинку та свинцю у чорноземному ґрунті в умовах дуже інтенсивного, жорсткого забруднення (понад 2000 мг/кг) показало, що іммобілізація цинку чорноземним ґрунтом практично не відбувається, іммобілізація свинцю – дуже обмежена. Показано, що при високому ступені забруднення чорноземного ґрунту ВМ відбувається інтенсивна вертикальна міграція техногенних забруднювачів – на глибині 20-30 см відзначаються концентрації Zn на рівні 2-4 г/кг, і Pb – 250-375 мг/кг. Результати досліджень показали, що забруднення трав'яної рослинності Zn підпорядковується лінійній залежності від вмісту мобільного Zn у ґрунті. Забруднення рослинності Pb відхиляється від лінійної залежності від вмісту мобільного Pb, поглинання його рослинами менш інтенсивне, ніж у випадку Zn. Така відмінність може пояснюватися різною участю цих металів у життєдіяльності рослин. Найбільш забрудненою ВМ виявляється рослинність на ділянках, що характеризуються високим вмістом їх мобільних форм на глибині понад 10 см, що може свідчити про те, що істотним джерелом забруднення трав'яної рослинності ВМ є ґрунтові розчини з глибоких шарів ґрунту, збагачених мобільними формами цих металів.*

**Ключові слова:** важкі метали, мобільні форми, динаміка, вертикальна міграція, іммобілізація

## MIGRATION OF LEAD AND ZINC IN CHERNOZEM SOIL IN CONDITIONS OF HARD TECHNOGENEOUS POLLUTION

G. Bondarenko, L. Kononenko, O. Vysotenko, **V. Manichev**, S. Kuzenko

**G. Bondarenko** D.Sc. (Geol.-Min.), Principal Research, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», bogernic34@gmail.com.

**L. Kononenko** Ph.D. (Geol.-Min.), Principal Research, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», lkononenko@gmail.com.

**O. Vysotenko** Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», [vysotenkooksana@gmail.com](mailto:vysotenkooksana@gmail.com).

**S. Kuzenko** Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine»

*Experimental study of technogenic zinc and lead species in chernozem soil in the zone of influence of the 'Ukrtsink' plant has been carried out. The earlier reconstruction of technogenic lead transformation dynamics was confirmed to be correct by the results of the study. This reconstruction has predicted that accumulation of the mobile lead species at high degree of contamination (> 1000 mg/kg) occurs so intensely that the soil's ability to immobilize the pollutant is exhausted, and thus the soil loses its natural ability to heal itself. The study of technogenic zinc and lead species in chernozem soil under very intensive, severe pollution (more than 2000 mg/kg) showed that there is practically no immobilization of zinc in chernozem, immobilization of lead is very limited. An intense vertical migration of technogenic pollutants has been shown to take place in the chernozem soil with a high degree of HM contamination – at a depth of 20-30 cm, Zn concentrations was noted at the level of 2-4 g/kg, and Pb – 250-375 mg/kg. The research results showed a linear dependence of the grass vegetation pollution by technogenic Zn on the content of mobile Zn in the soil. The technogenic Pb pollution of vegetation deviates from the linear dependence on the content of mobile Pb, its absorption by plants is somewhat less intense than in the case of Zn. This difference can be explained by the different roles of these metals in the vital activity of plants. The vegetation in areas characterized by a high content of HM mobile species at a depth of more than 10 cm, was found to be the most polluted by Zn and Pb. This may indicate that soil solutions from deep soil layers enriched with mobile species of these metals are a significant source of contamination of the herbaceous vegetation of HM.*

**Key words:** heavy metals, mobile species, dynamics, vertical migration, immobilization.

УДК 553/495: 553.061.6 (477)

## ПІДЗЕМНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ УРАНУ: ПЕРЕВАГИ ТА РИЗИКИ ДЛЯ ДОВКІЛЛЯ

**Сущук К.Г., Верховцев В.Г.**

**Сущук К.Г.**, канд. геол.-мін. н., пров. н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», matas@i.ua.  
**Верховцев В.Г.**, докт. геол. н., зав. відділу ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», Verkhovtsev@ukr.net

*Підземне свердловинне вилуговування застосовується для видобутку урану з осадових порід. Такий спосіб видобутку має вагомі переваги у порівнянні з іншими засобами як завдяки меншій вартості робіт, так і завдяки меншому забрудненню навколишнього середовища. Рекультивація землі при цьому засобі мінімальна, оскільки витягання обсадних труб і цементування стовбура свердловин проводиться до рівня глибини оранки, а також немає скидання твердих і рідких відходів, газів, аерозолів у повітря. Немає необхідності у будівництві та експлуатації хвостосховищ. Можливе збереження у непорушеному стані денної поверхні: після відпрацювання родовища або окремої його частини земельні угіддя можуть бути використані у сільському господарстві без будь-яких обмежень.*

*Але відбувається забруднення підземних вод, яке може супроводжуватись забрудненням річок внаслідок просування ореолів забруднення в області розвантаження підземних вод в річкових долинах. Видобуток урану відбувається шляхом закачування в свердловини технологічного розчину, який містить у собі сірчану та азотну кислоти, аміачну селітру, аміачну воду, інші реактиви. Після вилуговування урану у водоносних горизонтах відбуваються активні хімічні процеси як техногенного, так і геологічного характеру завдяки накопиченню в продуктивних горизонтах залишкових розчинів, які взаємодіють із підземними водами як тріщинними з кристалічного фундаменту, так і поровими з продуктивного піщаного водоносного горизонту міоцену через гідрогеологічні «вікна» в бортах палеодолин. Ці підземні води витискають залишкові розчини з порового простору порід, змушуючи просуватися їх в напрямку області розвантаження.*

*Першочерговим завданням забезпечення радіаційно-екологічної безпеки водних ресурсів районів видобутку урану методом підземного свердловинного вилуговування є розробка наукових основ вдосконалення існуючих методів безпеки.*

**Ключові слова:** уран, Український щит, підземне вилуговування, осадовий чохол, екзогенні родовища, охорона довкілля.

### Вступ

Підземне вилуговування корисних копалин – метод видобутку їх виборчим розчиненням корисного компонента хімічними реагентами в рудному тілі на місці залягання, з подальшим транспортуванням на поверхню робочими розчинами. В Україні методом підземного свердловинного вилуговування розробляються уранові гідрогенні епігенетичні ґрунтово-інфільтраційні родовища неоген-четвертинної епохи уранового рудоутворення в осадовому чохлі Українського щита. Ці родовища невеликі за запасами (1-3 тис. т) та вмістом урану, але вельми рентабельні для видобутку методом підземного свердловинного вилуговування

завдяки гірничо-технологічним особливостям, а також комплексності. Супутниками урану в рудах є стратегічно важливі рідкісні елементи (Sc, Re та інші), видобуток яких може здійснюватись одночасно з ураном тим же методом підземного свердловинного вилуговування. Грунтово-інфільтраційні родовища приурочені до вуглисто-піщаних відкладів палеогенового віку (бучацький ярус) й розміщуються в палеодолинах на поверхні кристалічного фундаменту – Троїцько-Сафонівській (Сафонівське родовище, Покровська, Троїцька перспективні ділянки), Ново-Володимирівській (Володимирівська перспективна ділянка), Терновсько-Девладівській (Девладівське родовище) та інших. Всього розвідано та попередньо оцінено більш 10 родовищ (крім названих – Садове, Братське, Ташлицьке, Новогуріївське, Христофорівське, Хуторське, Сурське, Червоноярське та ряд рудопроявів) (рисунок). Ресурси урану у вуглистій формації палеогену зосереджені в межах субширотної смуги північно-східного простягання у вододільній частині Українського щита шириною від 30 (південний захід) до 80 км (північний схід). Розвідані запаси та ресурси родовищ цього типу оцінюються на рівні 70 тис. т. В межах цієї металогенічної області можуть існувати ще не виявлені відгалуження відомих палеодолін й нові невеликі палеодепресії, що містять промислове уранове зруденіння.

Підземне свердловинне вилуговування як метод видобутку урану з осадових порід застосовується в Україні з 1957 року. Тоді (вперше в Радянському Союзі) було розпочато видобуток урану цим методом на Девладівському екзогенному інфільтраційному родовищі, що розміщувалось у вуглистих пісках бучацького ярусу еоцену в мезо-кайнозойському осадовому чохла Українського кристалічного щита. Основний видобуток урану на Девладово відбувався з 1962 по 1983 рік і продовжувався до 1990 року на площі 918 000 м<sup>2</sup>. Свердловини мали глибину від 35 до 100 м, були розташовані рядами на відстані 40-60 м (між свердловинами 15-25 м). Після закінчення видобувних робіт державним підприємством «СхідГЗК» була створена мережа водопунктів (свердловин, колодязів і гідрогеологічних створів) на чотири різні горизонти ґрунтових вод з метою спостережень за наслідками підземного вилуговування урану для навколишнього середовища. Це такі горизонти: перший від поверхні горизонт у четвертинних суглинках і супісках; горизонт у пісках неогену (надрудний); продуктивний горизонт; горизонт тріщинних вод докембрійських гранітоїдів і кори вивітрювання.

Крім Девладівського родовища методом підземного свердловинного вилуговування відпрацьовані Братське і один з чотирьох покладів Сафонівського родовища в тих же відкладах осадового чохла Українського щита в межах Придніпровської металогенічної урановорудної області. На основі проведених спостережень були зроблені висновки відносно

рентабельності методу підземного свердловинного вилуговування, а також відносно ризиків його застосування для довкілля.

**Рис. 1.** Розміщення родовищ урану в осадовому чохлі Українського щита. Складено М.П. Семенюком за матеріалами КП «Кіровгеологія».

Мегаблоки: 1 – Інгульський, 2 – Середньопридніпровський; 3 – глибинні розломи: 1 – Бузько-Миронівський, 2 – Криворізько-Кременчуцький, 3 – Девладівський; 4 – структурно-формаційні комплекси (СФК): переважно гранітоїдного складу (арабські цифри у прямокутнику) – масиви: 1 – Новоукраїнський, 2 – Воскресенський, 3 – Долинський, 4 – Боков'янський; 5 – Пятихатський вал; куполи: 6 – Демурицький, 7 – Криничківський, 8 – Саксаганський, 9 – Камишуватський; 5 – зеленокам'яні СФК: 1 – Верховцевський, 2 – Сурський, 3 – Чортомлинський; 6 – породи криворізької серії; 7 – контакти СФК: а – слабо контактні, б – тектонічні; 8 – палеодолини, виповнені відкладами бучацької світи (арабські цифри) 1 – Садово-Ташлицька, 2 – Ново-Оленівська, 3 – Кудрявсько-Весело-Роздольська, 4 – Миколаївсько-Сафонівська, 5 – Західно-Криворізька, 6 – Східно-Криворізька; 7 – Саксагансько-Домотканська, 8 – Базавлуцько-Саматканська, 9 – Криничківсько-Романківська, 10 – Сурська, 11 – Тернівсько-Дерезуватська; 9 – прибережно-морські відклади бучацької світи; 10 – екзогенні родовища урану: 1 – Садове, 2 – Ташлицьке, 3 – Братське (три поклади), 4 – Сафонівське, 5 – Христофорівське, 6 – Девладівське, 7 – Новогуріївське, 8 – Хутірське, 9 – Криничківське, 10 – Оленівське, 11 – Грушівське (Сурське), 12 – Червоноярське, 13 – Петромихайлівське, 14 – Первозванівське; населені пункти: С – Смоліне, Л – Липняжка, НУ – Новоукраїнка, Сд – Садове, Аб – Арбузинка, ЮУ – Южно-Українськ, Бр – Братське, Бб – Бобринець, К – Кропивницький, У – Устинівка, НБ – Новий Буг, Нг – Новгородка, Дл – Долинська, Кз – Казанка, М – Миколаївка, О – Олександрія, Пг – Петрове, КР – Кривий Ріг, Ш – Широке, ЖВ – Жовті Води, Пх – Пятихатки, В – Верховцеве. ВД – Верхньодніпровськ, Ал – Аули, К – Кам'янське, СМ – Сурсько-Михайлівка. Д – Дніпро, НП – Новопокрівка, Сф – Софіївка, Т – Томаківка, І – Іларіонове, З – Запоріжжя.

**Fig. 1.** Location of exogenic uranium deposits of Ukrainian shield.

Composed by M.P. Semeniuk from org. «Kirovgeologia» data Megablocks: 1 – Inhulskyi, 2 – Serednioprydniprovskyi; 3 – abyssal fracture: 1 – Buz'ko-Myronivskyi, 2 – Kryvoriz'ko-Kremenchutskyi, 3 – Devladiivskyi; 4 – structural-formational complexes: predominantly of granitoid composition (figures in Arabic in the rectangle) – massifs: 1 – Novoukrainskyi, 2 – Voskresenskyi, 3 – Dolynskyi, 4 – Bokovianskyi; 5 – Piatykhatskyi swell; domes: 6 – Demurynskyi, 7 – Krynychkivskyi, 8 – Saksahanskyi, 9 – Kamyshuvatskyi; 5 – greenstone structural-formational complexes: 1 – Verkhovtsevskyi, 2 – Surskyi, 3 – Chortomlynskyi; 6 – Kryvorizka series rocks; 7 – contacts of structural-formational complexes: a – weak contacts, б – tectonic; 8 – paleo-valleys, composed of Buchatska suite deposits (figures in Arabic) 1 – Sadovo-Tashlytska, 2 – Novo-Olenivska, 3 – Kudriavsko-Veselo-Rozdolska, 4 – Mykolaiivsko-Safonivska, 5 – Zakhidno-Kryvoriz'ka, 6 – Skhidno-Kryvoriz'ka; 7 – Saksahansko-Domotkanska, 8 – Bazavlutsko-Samatkanska, 9 – Krynychkivsko-Romankivska, 10 – Surska, 11 – Temivsko-Derezuvatska; 9 – Buchatska suite coastal sea deposits; 10 – exogenic uranium deposits: 1 – Sadove, 2 – Tashlytske, 3 – Bratske (three deposits), 4 – Safronivske, 5 – Khrystoforivske, 6 – Devladiivske, 7 – Novohuriivske, 8 – Khutirskе, 9 – Krynychkivske, 10 – Olenivske, 11 – Hrushivske (Surske), 12 – Chervonoiarске, 13 – Petromykhailivske, 14 – Pervozvaniivske; settlements: С – Smoline, Л – Lypniashka, НУ – Novoukrainka, Сд – Sadove, Аб – Arbuzynka, ЮУ – Yuzhno-Ukrainsk, Бр – Bratske, Бб – Bobrynets, К – Kropyvnytskyi, У – Ustynivka, НБ – Novyi Buh, Нг – Novohorodka, Дл – Dolynska, Кз – Kazanka, М – Mykolaivka, О – Oleksandria, Пг – Petrove, КР – Kryvyi Rih, Ш – Shyroke, ЖВ – Zhovti Vody, Пх – Piatykhatskyi, В – Verkhovtseve, ВД – Verkhniodniprovsk, Ал – Auly, К – Kamianske, СМ – Sursko-Mykhailivka, Д – Dnipro, НП – Novopokrivka, Сф – Sofiiivka, Т – Tomakivka, І – Ilarionove, З – Zaporizhzhia



### Результати спостережень за довкіллям з 1990 по 2006 рік.

Видобуток урану на Девладівському родовищі відбувався шляхом закачування в свердловини технологічного розчину, який містив у собі сірчану та азотну кислоти, аміачну селітру та аміачну воду. Для вилуговування урану за період з 1962 по 1983 рр. в продуктивний горизонт у складі технологічного розчину було закачано 207250 т сірчаної кислоти, 6300 т азотної кислоти, 23800 т аміачної селітри та 2000 т аміачної води. Після вилуговування урану ореол забруднення охопив всю площу уранових покладів і простягнувся вздовж палеодолини на відстань 4,5 км шириною 0,4-0,6 км. У продуктивному горизонті, тобто у водоносному горизонті бучацької світи середнього еоцену, залишкові розчини склали близько 6 млн. м<sup>3</sup>.

За період моніторингових спостережень підприємством «СхідГЗК» з 1983 по 2006 рік отримано важливу інформацію щодо коливань рівнів підземних вод та зміни їх хімічного складу і концентрації радіонуклідів. Аналіз набутих фактичних даних показав наступне.

У продуктивному горизонті Девладівського уранового родовища відбуваються сучасні процеси як техногенного, так і геологічного характеру. Сучасні геологічні процеси в межах горизонту відбуваються завдяки надходженню до нього тріщинних підземних вод з кристалічного фундаменту та порових підземних вод з піщаного водоносного горизонту міоцену [1, 2] через гідрогеологічні «вікна» в бортах палеодолин. Ці підземні води розбавляють залишкові розчини, взаємодіють з ними хімічно й витискають їх з порового простору порід, змушуючи просуватися в напрямку області розвантаження, тобто р. Саксагань. За період з 1997 по 2005 рік залишкові розчини, судячи з визначених ореолів забруднення, просунулись на 700-800 м.

Хімічна взаємодія залишкових розчинів з породами водоносного горизонту призводить до нейтралізації сірчаної кислоти, збагачення розчинів солями металів та осадження нерозчинних хімічних сполук (оксидів заліза і алюмінію, гіпсу, тощо) у порах пісків. Вміст у підземних водах горизонту більшості сполук, у тому числі радіоактивних елементів, перевищує гранично допустимі концентрації (ГДК) компонентів, які нормуються, і являє загрозу забруднення як суміжних водоносних горизонтів, так і ближніх річок.

Особливістю Девладівського уранового родовища є низький вміст карбонатів в породах і рудах (менш, ніж 0,5 %). У зв'язку з цим нейтралізація надлишкової сірчаної кислоти залишкових розчинів на площі родовища відбувається за рахунок гідрокарбонатів, розчинених в природних інфільтраційних водах (середній вміст  $\text{HCO}_3^-$  у різних горизонтах від 108 до 179 мг/дм<sup>3</sup>) Таким чином, повна нейтралізація сірчаної кислоти у розчинах і

очищення їх від радіонуклідів може відбутися тільки під час просування залишкових розчинів (в подальшому – ЗР) разом з потоком природних вод на захід, в область їх розвантаження в долині р. Саксагань. Відсутність достатньої кількості карбонатів у породах бучацького горизонту пояснює також збереження середніх значень рН (–4) на протязі 1991-2005 рр. та тривалість процесу вилуговування. Природна демінералізація ЗР почалася лише між 1997 і 2005 роками, а до цього кількість сульфатів у розчинах і загальна мінералізація збільшувались. Згідно з картами розподілу компонентів ЗР, більшість ореолів просувалося на захід на 90-100 м на рік, у тому числі найбільш важливий показник забруднення – сульфат-іон утворив ореол з гранично допустимою концентрацією  $\geq 1$ , який за 19 років спостережень перемістився на 1,5 км.

Стан забруднення підземного середовища продуктивного горизонту після закінчення видобутку урану зазначеним методом підземного вилуговування на 2006 рік, за даними СхідГЗК [3, 4], був наступний:

- вміст сульфатів в центрі ореолу перевищує 30 гранично допустимих норм (ГДК);
- концентрація валового заліза – 10000, а алюмінію – 3000 ГДК (хоча ділянки їх проявлення обмежені);
- вміст урану в ореолах забруднення на більшій частині родовища перевищує 10 ГДК, місцями досягає 210-345 ГДК.

Ореол радію менше ореолу урану і співпадає з рудними покладами. Концентрація радію досягає 24,4 ГДК. Ореол  $^{232}\text{Th}$  з межею 1 ГДК майже співпадає з ореолом урану по межі 5 ГДК. Максимальні концентрації торію дещо перевищують 20 ГДК. Ореоли забруднення  $^{210}\text{Po}$  і  $^{210}\text{Pb}$  практично співпадають з концентраціями цих елементів у рудних покладах.

За період спостережень з 1983 року, коли існувала найбільша забрудненість підземних вод компонентами технологічного розчину, і до 2006 року відбувалися такі процеси, зафіксовані завдяки порівнянню карт вмісту основних компонентів залишкових розчинів з картами ореолів цих же компонентів для родовища в цілому:

1. Зменшився вміст сульфат-іону в залишкових розчинах на території забруднення, зник «язик» забруднення, який намічався в Південну депресію, але просунулися «язики» в західному напрямку на 700-800 м.

2. Зменшився загальний вміст солей в ЗР у цілому, але продовжує просуватись на захід.

3. Контури площі розчинів ыз водневим показником (рН) менше 7,0 практично збереглися. Розширилось поле з рН <3 на південному заході, але зникло поле з рН <2, що



указує на зменшення інтенсивності процесу кислотного вилуговування в центральній частині родовища.

4. Вміст урану в залишкових розчинах у 2005 році помітно менший, ніж раніше. Зникло поле з вмістом урану  $>20$  мг/дм<sup>3</sup> в центрі родовища, залишився ореол  $>10$  мг/дм<sup>3</sup>. Очистився район в Південній депресії, припинилось забруднення ураном в південно-західному напрямку, але триває подальше просування ЗР в західному напрямку, який поступово стає головним.

Таким чином, проведений моніторинг дозволив зробити такі висновки:

- в бучацькому горизонті тривали процеси вилуговування і перерозподілу залишкових розчинів;
- відбувалось слабе розрідження залишкових розчинів природними підземними водами по периметру контуру ореолу;
- відбувалась мікробіологічна денітрифікація ЗР, виведення з них радію та радіогенного свинцю, тоді як вміст торію підвищувався, а вміст полонію залишався незмінним; підвищення вмісту торію свідчить про зниження рН та підвищення Eh залишкових розчинів.

Причину того, що навіть через 6-7 років після 1983 р. процес вилуговування не тільки не припинився, а навпаки, підсилюється, ряд дослідників бачить в наступному [3-5]:

1) Залишкові розчини із низьким рН поширились на нові площі (північний схід ділянки), де почали вилуговуватись низькі (некондиційні) концентрації урану (менше 0,01%).

2) Відбувся перерозподіл ЗР на всій площі покладу, коли припинилось відкачування робочого розчину. Таким чином, почали вилуговуватись залишкові концентрації урану в межах Східного-1 покладу.

3) На Девладівському родовищі близько 89% запасів із вмістом урану  $>0,01\%$  локалізовано в пісках. Цей уран був об'єктом вилуговування до 1984 року. Але  $\sim 20\%$  запасів локалізовано у менш проникних породах – глинистих пісковиках, які в умовах майже статичного середовища (після припинення відкачування робочих розчинів) почали вилуговуватися дифузійним шляхом. У цьому випадку в розчин надходять більш концентровані розчини, динамічні запаси яких дуже малі, тобто вони не придатні для видобування, але забруднюють водоносний горизонт.

Проведені моніторингові дослідження на території Девладівського родовища показали необхідність розширення спостережень, особливо в західному напрямку – до басейну р. Саксагань, куди переміщуються ореоли забруднення. Також, на думку дослідників, необхідна певна оптимізація мережі моніторингових свердловин і режиму

опробування підземних вод для усіх чотирьох горизонтів ґрунтових вод [2, 3].

### **Висновки**

Девладівське родовище вперше в СРСР було повністю відпрацьоване способом підземного вилуговування. При цьому видобутий уран перевищив кількість підрахованих та затверджених ТКЗ запасів. Цей факт підтвердив рентабельність застосування методу підземного вилуговування урану.

Було доведено на практиці, що метод підземного свердловинного вилуговування характеризується меншим ступенем забруднення навколишнього середовища в порівнянні зі звичайними методами розробки. Рекультивація землі при цьому мінімальна, оскільки витягання обсадних труб і цементування стовбура свердловин проводиться до рівня глибини оранки, а також немає скидання твердих і рідких відходів, газів, аерозолів в повітря. Немає необхідності у будівництві та експлуатації хвостосховищ. Можливе збереження у непорушеному стані денної поверхні: після відпрацювання родовища або окремої його частини земельні угіддя можуть бути використані у сільському господарстві без будь-яких обмежень.

Але відбувається забруднення підземних вод, яке може супроводжуватись забрудненням річок внаслідок просування ореолів забруднення в області розвантаження підземних вод в річкових долинах. При цьому у водоносних горизонтах відбуваються активні хімічні процеси як техногенного, так і геологічного характеру. Тому першочерговим завданням забезпечення радіаційно-екологічної безпеки водних ресурсів районів видобутку урану методом підземного свердловинного вилуговування є розробка наукових основ вдосконалення існуючих методів безпеки, а саме:

1. використання менш шкідливих речовин для вилуговування урану;
2. застосування геохімічних бар'єрів для очищення залишкових розчинів;
3. постійний контроль за якістю підземних вод в районах видобутку урану.

На сьогодні найбільш підготовленим до експлуатації є Сафонівське родовище у Казанківському районі Миколаївської області, де проведено детальні розвідувальні роботи, натурні дослідження на полігонах і підготовлено проект проммайданчику. На базі Сафонівського родовища планується апробація методу киснево-содового збагачення уранової сировини, як менш шкідливого (за програмою розвитку мінерально-сировинної бази України до 2030 року).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Перспективи розвитку уранової сировинної бази ядерної енергетики України / за ред. Лисиченка Г.В., Верховцева В.Г. – Київ: НВП «Видавництво «Наукова думка» НАН України», 2014. – 355 с.
2. Суцук К.Г., Верховцев В.Г. Металогенія урановорудних районів в осадовому чохлі Українського щита // Зб. наук. праць ІГНС НАН України. – К. – 2017. – Вип. 27. – С. 50-74.
3. Моніторинг природного середовища після добування урану способом підземного вилуговування / В. Шумлянський, М. Макаренко В. Синчук та ін. – Київ: ЛОГОС, 2007. – 212 с.
4. Макаренко М.М., Шумлянський В.О., Суботін А.Г. Геологічні умови видобування урану способом підземного вилуговування та природне очищення забруднених підземних вод після його закінчення на Девладівському родовищі // Наук. праці Інституту фундаментальних досліджень. – Вип. 9 – Київ: Логос, 2005. – С. 172-181.
5. Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. Том 1. Уран. – Москва: Издательский дом «Руда и металлы», 2005. – 408 с.

## REFERENCES

1. Lysychenko G.V., Verkhovtsev V.G. (2014). *Prospects for development of uranium raw material base of nuclear energy of Ukraine*, Kyiv, UA, 355 p.
2. Sushchuk E., Verhovcev V. (2017), *Metaloheniia uranovorudnykh raioniv v osadovomu chokhli Ukrainskoho shchitya*, Zb. nauk. pr. IGNS, 27, pp. 50-74.
3. V. Shumlyans'kij, M. Makarenko V. Sinchuk (2007), *Monitoring prirodno seredovishcha pislya dobuvannya uranu sposobom pidzemnogo vilugovuvannya* Kyiv, UA, 212 p.
4. Makarenko, M., Shumlyans'kij, V., Subotin, A. (2005), *Heolohichni umovy vydobuvannya uranu sposobom pidzemnogo vyluhovuvannya ta pryrodne ochyshchennia zabrudnennykh pidzemnykh vod pislia yoho zakinchennia na Devladivskomu rodovyshchi*, Naukovi prac'i Institutu fundamentalnyh doslidgen, 9, pp. 172-181.
5. *Podzemnoe i kuchnoe vyshchelachivanie urana, zolota i drugih metallov* (2005), Tom 1. Uran, Moscow, RU, 408 p.

## ПОДЗЕМНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ УРАНА – ПРЕИМУЩЕСТВА И РИСКИ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Суцук Е.Г., Верховцев В.Г.

Суцук Е.Г., канд. геол.-мин. н., вед. н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», [masas@i.ua](mailto:masas@i.ua).

Верховцев В.Г., докт. геол. н., зав. отдела ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», [Verkhovtsev@ukr.net](mailto:Verkhovtsev@ukr.net)

*Подземное скважинное выщелачивание применяется для добычи урана из осадочных пород. Такой способ добычи имеет весомые преимущества по сравнению со всеми другими, как благодаря меньшей стоимости работ, так и в связи с меньшим загрязнением окружающей среды. Рекультивация земель при этом способе минимальна, поскольку извлечение обсадных труб и цементация ствола скважин проводится до уровня глубины бурения, а также не происходит сброса твердых и жидких отходов, газов, аэрозолей в воздух. Нет необходимости в строительстве и эксплуатации хвостохранилищ. Возможно сохранение в ненарушенном состоянии дневной поверхности: после отработки месторождения или отдельной его части земельные угодья могут быть использованы в сельском хозяйстве без каких-либо ограничений. Однако происходит загрязнение подземных вод, которое может сопровождаться загрязнением рек как следствие продвижения ореолов загрязнения в области разгрузки подземных вод в речных долинах. В водоносных горизонтах происходят активные химические процессы как техногенного, так и геологического характера. Первоочередной задачей обеспечения радиационно-экологической безопасности водных ресурсов районов добычи урана методом подземного скважинного выщелачивания является разработка научных основ усовершенствования существующих методов безопасности.*

**Ключевые слова:** уран, Украинский щит, подземное выщелачивание, осадочный чехол, экзогенные месторождения, охрана окружающей среды.

## UNDERGROUND LEACHING OF URANIUM – BENEFITS AND RISKS FOR THE ENVIRONMENT

**K. Suschuk, V. Verkhovsev**

**K. Suschuk** Candidate of geological-mineralogical sciences, Senior Research Fellow, Leading Researcher State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», Mamas @ i. ua.

**V. Verkhovsev** Doctor of Geology, Senior Research Fellow, Head of department State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», Verkhovtsev@ukr.net.

*Underground borehole leaching is used for extraction of uranium from sedimentary rocks. This method of extraction has significant advantages over other means, both because of lower cost of work and due to less pollution of the environment. Land reclamation in this case is minimal, since extraction of casing pipes and cementation of the wellbore is carried out to the plowing depth level, and also there is no discharge of solid and liquid waste, gases, aerosols into the air. There is no need for the construction and operation of the tailing dumps. It is possible to preserve in an undamaged state the day surface: after development of a deposit or a part of it, land may be used in agriculture without any restrictions.*

*But groundwater pollution occurs, which may be accompanied by pollution of the rivers due to the migration of pollution halos to the groundwater discharge area in river valleys. Uranium is extracted by injection into a well of a technological solution which contains sulfuric and nitric acids, ammonium nitrate, ammonia water, and other reagents. After leaching of uranium, active chemical processes, both technogenic and geological, take place in aquifers due to accumulation of residual solutions in the productive horizons which interact with the underground waters, both interstitial from the crystalline basement and porous from the productive sandy Miocene aquifer, through the hydro-geological "windows" in the paleo-valley sides. This groundwater squeezes the residual solutions from the pore space of rocks, forcing them to move towards the area of unloading.*

*The primary task of ensuring radiation and ecological safety of the water resources of uranium mining areas by underground well mining is to develop scientific bases for improving the existing safety methods.*

**Keywords:** uranium, Ukrainian shield, underground leaching, sedimentary cover, exogenous deposits, environmental protection.

УДК 622.25: 502.36/55

## РИЗИКИ ВИНИКНЕННЯ ТЕХНОГЕННО-ЕКОЛОГІЧНИХ КАТАСТРОФ НА ТЕПЛОЕЛЕКТРОСТАНЦІЯХ ДОНЕЦЬКОЇ ТА ЛУГАНСЬКОЇ ОБЛАСТЕЙ

**Буглак О.В., Улицький О.А.**

**Буглак О.В.**, м .н. с., Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління, Київ, aleksandra.verkhovtseva@gmail.com.

**Улицький О.А.** докт. геол. н., доцент, директор науково-навчального інституту екологічної безпеки та управління Державної екологічної академії післядипломної освіти та управління, olegulytsky@gmail.com.

*У статті, що пропонується, розглянуто теплоелектростанції Донецької та Луганської областей України як одні із об'єктів критичної інфраструктури і підвищеної небезпеки, визначено наявні екологічні загрози (скид технологічної води без попереднього очищення та відстоювання в очисних спорудах, що призводить до підтоплення прилеглих територій і забруднення ґрунтів шкідливими речовинами; акустичний, електромагнітний та електростатичний вплив роботи станції на біорізноманіття і навколишнє природне середовище; забруднення атмосферного повітря в процесі горіння різних видів палива; руйнування теплоелектростанцій внаслідок можливих обстрілів) та надано рекомендації щодо мінімізації ризиків виникнення техногенно-екологічних катастроф (розробка планів локалізації і ліквідації наслідків аварій, де вони відсутні; заходи щодо попередження виникнення вибухонебезпечних ситуацій та пожеж на території станцій; створення єдиної системи водопостачання-водовідведення, при якій скидні (оборотні води) одного типу можуть бути в подальшому використані для інших потреб станції – створення системи «рециклювання»; заходи щодо очистки та знезараження технічної води, яка використовувалась в технологічному процесі перед скидом; оцінка та аналіз технічного стану очисних споруд (відстійників) з подальшою модернізацією; встановлення додаткового уловлюючого обладнання з метою зменшення викидів в атмосферне повітря; постійний екологічний моніторинг стану параметрів довкілля – забруднення ґрунтів, поверхневих та підземних вод, атмосферного повітря, тощо). У зв'язку із розташуванням Луганської та Вуглегірської ТЕС в безпосередній близькості до місць проведення активних бойових дій, необхідно створити «зони безпеки» навколо цих теплоелектростанцій радіусом 5 км з метою попередження їх руйнування внаслідок можливих обстрілів.*

**Ключові слова:** об'єкт критичної інфраструктури та підвищеної небезпеки, ризики виникнення техногенно-екологічних катастроф, теплоелектростанція, Донецька та Луганська області України.

### Вступ

Сучасні екологічні проблеми довкілля регіону досліджень стосуються порушення екосистем та природних територій, руйнування промислових екологічно небезпечних об'єктів, забруднення джерел питної води, земель, атмосферного повітря, порушення геологічного середовища.

© Буглак О.В., Улицький О.А. РИЗИКИ ВИНИКНЕННЯ ТЕХНОГЕННО-ЕКОЛОГІЧНИХ КАТАСТРОФ НА ТЕПЛОЕЛЕКТРОСТАНЦІЯХ ДОНЕЦЬКОЇ ТА ЛУГАНСЬКОЇ ОБЛАСТЕЙ

Основна частина виробництва на сході України припадає на вуглевидобувну, коксохімічну та хімічну промисловість, металургію та інші екологічно небезпечні галузі промисловості.

Відповідно, до найбільш екологічно небезпечних виробництв відносяться коксохімічні та металургійні заводи, електростанції, підприємства хімічної галузі. Екологічну небезпеку становлять також розташовані на територіях підприємств хвостосховища, золо- та шламонакопичувачі, відстійники рідких промислових відходів, місця зберігання промислових відходів: шлакові відвали та терикони, склади сировини тощо.

Теплоелектростанції Донецької та Луганської областей України є одними із об'єктів критичної інфраструктури та підвищеної небезпеки. Вони розташовані як на контрольованій, так і на тимчасово окупованій території [1].

Слід зазначити, що на контрольованій території центральні органи виконавчої влади та органи місцевого самоврядування, до сфери управління яких належать об'єкти критичної інфраструктури та об'єкти підвищеної небезпеки, мають можливість здійснювати моніторинг стану небезпечних об'єктів, контролювати розвиток подій, пов'язаних із функціонуванням об'єкту, що, в свою чергу, дає змогу вживати заходів щодо попередження виникнення аварійно-небезпечних ситуацій, а у разі виникнення таких ситуацій оперативно локалізувати та ліквідувати їх.

При цьому, на сьогодні центральним органам виконавчої влади та органам місцевого самоврядування не відомий стан об'єктів, що розташовані на тимчасово окупованих територіях Донецької та Луганської областей, у зв'язку із чим, ситуація щодо їх подальшого безпечного функціонування не є прогнозованою.

Особливу увагу потрібно звернути на об'єкти критичної інфраструктури та об'єкти підвищеної небезпеки, що розташовані на лінії зіткнення або в безпосередній близькості до неї. Через проведення бойових дій загроза пошкодження таких об'єктів є досить великою. Враховуючи розташування об'єктів, у разі виникнення аварій локалізація та ліквідація наслідків аварійної ситуації може бути ускладнена через неможливість отримання доступу до місць пошкоджень [2].

### **Основні результати дослідження**

На території Донецької та Луганської області функціонують 7 теплоелектростанцій (ТЕС), які здійснюють виробництво електричної енергії шляхом перетворення теплової енергії на електричну. Під час технологічного процесу виробництва електричної енергії в котлоагрегатах відбувається спалювання вугілля, газу чи мазуту, що, в свою чергу,

призводить до великих обсягів викидів продуктів згорання та шкідливих речовин в атмосферу.

Від функціонування Курахівської, Миронівської, Вуглегірської, Слов'янської та Луганської теплоелектростанцій залежить надійне електропостачання населення та промислових підприємств гірничовидобувної, металургійної, хімічної, переробної галузей виробництва на території Донецької та Луганської областей.

При цьому, слід зазначити, що Луганська ТЕС на сьогодні є єдиним джерелом електропостачання всіх категорій споживачів північної частини Луганської області у зв'язку із тим, що енергетична система Луганської області не синхронізована із Об'єднаною енергетичною системою України (ОЕС України) та працює в режимі «енергоострову» [3].

### **Курахівська ТЕС ТОВ «Східенерго»**



Курахівська ТЕС – теплова електростанція, розташована поблизу м. Курахове Мар'їнського району Донецької області.

Після виведення з роботи застарілого обладнання першої черги потужність електростанції становить 1 460 МВт.

Кількість енергоблоків на електростанції: 1×200 МВт; 6×210 МВт.

З 2007 року корпорація ДТЕК проводить реконструкцію існуючих енергоблоків із метою збільшення потужності та підвищення надійності устаткування. Модернізація ТЕС забезпечила збільшення потужності енергоблоку № 7 з 210 до 222 МВт, розширення діапазону маневрування з 80 до 120 МВт, підвищення економічності роботи енергоблоку на 12 %, істотно поліпшила екологічні показники. Основний вид палива – вугілля марки Г.



### **Миронівська ТЕС ПАТ «ДТЕК Донецькобленерго»**

Миронівська ТЕС – теплова електростанція у Донецькій області. Розташована поблизу населеного пункту Миронівське Бахмутського району Донецької області. Основним видом діяльності є виробництво електричної енергії.

Введена в експлуатацію в 1953 році, потужність – 100 МВт. На сьогодні на станції в експлуатації знаходяться дві турбіни: 1×100 МВт; 1×60 МВт (перебуває на консервації). У 2004 році після реконструкції в експлуатацію були введені котел № 9 та турбогенератор № 5, електричною потужністю 115 МВт. Основний вид палива – вугілля марки А.



### **Вуглегірська ТЕС «ПАТ «Центрнерго»**

Вуглегірська ТЕС – теплова електростанція, розташована в м. Світлодарськ Донецької області, є першим за величиною енергогенеруючим об'єктом на території Донецької області. Встановлена потужність – 3600 МВт. Кількість енергоблоків – 7: 4×300 МВт; 3×800 МВт. Для енергоблоків потужністю 300 МВт використовується вугілля марки Г (ГСШ) з калорійністю 5000 Ккал/кг, для енергоблоків потужністю 800 МВт – газ. Зараз енергоблоки 800 МВт через дефіцит газомазутного палива знаходяться в стані довготривалого резерву з елементами консервації. Консервація поверхонь нагрівання котлів проводиться теплим повітрям. Система технічного водопостачання – оборотна на базі водосховища, що створене в долині р. Лугань. Ставок-охолоджувач має площу дзеркала води 15 км<sup>2</sup> та максимальну глибину 27 м. Основний вид палива – вугілля марки Г.

### **Слов'янська ТЕС ПАТ «Донбасенерго»**



Слов'янська ТЕС знаходиться на території Слов'янського району Донецької області на правому березі р. Сіверський Донець у 15 км від м. Слов'янськ та 1,5 км від с. Миколаївка. Введена в експлуатацію у 1951-1971 роках. Кількість енергоблоків на електростанції: 2×80 МВт; 1×720 МВт. Встановлена електрична потужність – 880 МВт (2100 МВт – проектна). Встановлена теплова потужність – 269 Гкал/год. Основний вид палива – вугілля марки А (АШ) та Т. У липні 2014 року була відключена через



сильні руйнування у результаті бойових дій на сході України. Після проведення аварійно-відновлювальних робіт 16 жовтня 2014 року відбувся пуск неблочної частини станції.

### Відокремлений підрозділ «ДТЕК Луганська ТЕС» ТОВ «ДТЕК Східенерго»



Луганська ТЕС – теплова електростанція, розташована у м. Щастя поблизу Луганська. Станція має у своєму активі шість діючих та два законсервовані енергоблоки, що вичерпали свої проектні ресурси. Введена в експлуатацію у 1952-1969 рр. Кількість енергоблоків на електростанції: 5x200 МВт; 2x175 МВт; 1x100 МВт. Встановлена електрична потужність – 1450 МВт. Основний вид палива – вугілля марки А (АШ). 17 вересня

2014 року, через обстріли ТЕС зі сторони представників незаконних збройних формувань, розпочалася пожежа, внаслідок чого електростанція автоматично відключилася, що призвело до знеструмлення населених пунктів на півночі Луганської області. Через пошкодження магістральних електромереж, внаслідок ведення активних бойових дій на сході України, на сьогодні Луганська область знаходиться на енергетичному острові. Об'єднати «енергоострів» з ОЕС України можливо лише шляхом відновлення існуючих мереж або будівництвом нової електромережі.

### Старобешівська ТЕС



Старобешівська ТЕС розташована поблизу селищ Старобешевого і Нового Світу Донецької області, знаходиться на тимчасово окупованій території. Встановлена електрична потужність – 2010 МВт. Кількість енергоблоків на електростанції: 3x100 МВт (№ 1-3), 1x215 МВт (№ 4), 1x200 МВт (№ 6), 8x195 МВт (№ 5, 7-13). Основний вид палива – вугілля марки А (АШ) та Т.

## Зуївська ТЕС



Зуївська ТЕС розташована у м. Зугрес-2 Донецької області, знаходиться на тимчасово окупованій території. Введена в експлуатацію у 1982 році. Встановлена електрична потужність – 1 270 МВт. Кількість енергоблоків на електростанції: 2×325МВт (вугілля), 1×320МВт (вугілля), 1×300МВт (вугілля). Основний вид палива – вугілля марки Г.

### Екологічні загрози

Під час виробництва електричної енергії вода, яка використовується в технологічному процесі для охолодження обладнання, насичується залишками шкідливих речовин (вода має залишки шламу, солей, кислот, лугів, моторних, трансформаторних мастил та мазуту). Скид технологічної води (зворотні води ТЕС) без попереднього очищення та відстоювання в очисних спорудах призводить до забруднення ґрунтових вод [5]. Часто скид зворотних вод ТЕС відбувається на прилеглих до електростанції територіях, що призводить до підтоплення прилеглих ділянок та забруднення ґрунтів шкідливими речовинами [4-6].

Також, через особливості технологічного процесу роботи теплоелектростанцій, до екологічних загроз відносяться акустичний (шум), електромагнітний та електростатичний вплив роботи станції на біорізноманіття та навколишнє природне середовище.

Так як основними видами палива для теплоелектростанції є вугілля, мазут, газ, то серед основних екологічних загроз необхідно відмітити забруднення атмосферного повітря. В процесі горіння вказаних видів палива в атмосферне повітря відбувається викид золи, залишків палива, що не згоріли, сірчаного ангідриду, оксиду азоту, ванадію, солей натрію, сажі, миш'яку, діоксину кальцію, діоксину кремнію та інших. Слід зазначити, що Вуглегірська ТЕС входить до 10 найбільших підприємств-забруднювачів атмосферного повітря України [7].

У разі припинення роботи теплоелектростанцій можливі перебої із стабільним електропостачанням населених пунктів, соціально-важливих об'єктів, промислових підприємств, що може створити передумови до виникнення техногенних аварій на екологічно небезпечних підприємствах хімічної, металургійної, енергетичної галузей, які

через особливості технологічного процесу не мають змоги раптово зупинити виробництво і провести консервацію потенційно небезпечних об'єктів відповідно до вимог та порядку чинних нормативно-правових актів.

### **Рекомендації щодо мінімізації екологічних ризиків**

З метою мінімізації екологічних наслідків та ризиків виникнення техногенно-екологічних аварій, пов'язаних із функціонуванням теплоелектростанцій на території Донецької та Луганської областей, необхідно:

- розробити плани локалізації і ліквідації наслідків аварій на об'єктах підвищеної небезпеки, де вони відсутні;
- вжити заходів щодо попередження та виникнення вибухонебезпечних ситуацій та пожеж на території станцій;
- створити єдину систему водопостачання-водовідведення, при якій скидні (оборотні води) одного типу можуть бути в подальшому використані для інших потреб станції (створення системи «рециклювання»);
- вжити заходів щодо очистки та знезараження технічної води, яка використовувалась в технологічному процесі перед скидом;
- провести оцінку та аналіз технічного стану очисних споруд (відстійників) з подальшою модернізацією;
- встановити додаткове уловлююче обладнання з метою зменшення викидів в атмосферне повітря;
- виконувати постійний екологічний моніторинг стану параметрів довкілля (забруднення ґрунтів, поверхневих та підземних вод, атмосферного повітря);
- у зв'язку із розташуванням Луганської та Вуглегірської ТЕС у безпосередній близькості до місць проведення активних бойових дій, необхідно створити «зони безпеки» навколо теплоелектростанцій радіусом 5 км з метою попередження руйнування ТЕС внаслідок можливих обстрілів.

### **Висновки**

Через збройний конфлікт на сході України значно погіршилася ситуація із безпечним функціонуванням об'єктів критичної інфраструктури та об'єктів підвищеної небезпеки, які розташовані в безпосередній близькості до місць проведення активних бойових дій, що створює передумови до виникнення екологічних і техногенних аварій.

З метою недопущення виникнення еколого-техногенних аварій та катастроф необхідно здійснювати постійний моніторинг і аналіз функціонування об'єктів критичної інфраструктури та об'єктів підвищеної небезпеки, які розташовані як на підконтрольній, так і на тимчасово окупованій території Донецької та Луганської області.

Також необхідно провести детальні дослідження природних та штучних процесів, що мають негативний вплив на екологічну ситуацію в межах Донецької і Луганської областей, особливо на тимчасово окупованих територіях, через наявність взаємопов'язаних процесів між потенційно небезпечними об'єктами, що розташовані на підконтрольній та тимчасово окупованій територіях.

Підсумовуючи викладене, необхідно зауважити, що проблеми антропогенного впливу та збройного конфлікту на сході України на довкілля вимагають посилення уваги до вирішення природоохоронних проблем на всіх рівнях організації суспільства, пошуку новітніх підходів їх розв'язання.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Бондар О.І., Улицький О.А., Єрмаков В.М. Звіт про надання послуги «Проведення оцінки та вивчення еколого-техногенного стану Донецької та Луганської областей з метою розробки рекомендацій щодо природно-ресурсного відновлення на екологічних засадах» м. Київ, 2017. – 177 с.
2. Рудько Г.І., Бондар О.І. Екологічна безпека вугільних родовищ України / Г.І. Рудько, О.І. Бондар, Є.А. Яковлев, О.А. Машков, С.А. Плахотній, В.М. Єрмаков // монографія: Вид-во «ВВД Бук Рекм». – Чернівці, 2016. – 608 с.
3. Семерак О. (2018) Повноцінна реінтеграція окупованих територій неможлива без екологічної складової [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://menr.gov.ua/news/32116.html>.
4. Білявський Г.О., Фурдуй Р.С., Костіков І.О. Основи екології // підручник: Вид-во «Либідь», Київ, 2006. – 408 с.
5. Лисиченко Г.В., Забулонов Ю.Л., Хміль Г.А. Природний техногенний та екологічний ризики: аналіз, оцінка, управління // монографія: Вид-во «ЗАТ фірма «Вітол». – Київ, 2008. – 544 с.
6. Верховцев В.Г. Новейшие платформенные геоструктуры Украины и динамика их развития / Дис... д-ра геол. наук. – Киев, 2007. – 423 с.
7. Денісов Н., Аверін Д., Єрмаков В. Оцінка екологічної шкоди та пріоритети відновлення довкілля на сході України / Н. Денісов, Д. Аверін, А. Ющук, О. Улицький, П. Бистров, С. Зібцев, С. Чумаченко, Ю. Набиванець // Організація з безпеки та співробітництва в Європі. – Київ, 2017. – 88 с.

#### REFERENCES

1. Bondar, O. Ulytsky, O., Yermakov, V. (2017), *Provedennya otsinky ta vyvchennya tekhnogennoho stanu Donetskoi ta Luganskoï oblasti z metoyu rozrobky rekomendatsii shchodo pryrodno-resursnogo vidnovlennya na ekologichnykh zasadakh*, Zvit pro nadannya posludy, Kyiv, UA, 177 p.
2. Rudko, G. Bondar, O. (2016), *Ekologichna bezpeka vugilnykh rodovyshch monography*, VVDBuk Rekm, Chernivtsi, UA, 608 p.
3. Semerak, O. (2018) *Povnotsinna reintegratsiya okupovanykh terytorii nemozhlyva bez ekologichnoi skladovoi*, available at: <https://menr.gov.ua/news/32116.html>.
4. Bilyavsky, G., Furduy, R., Kostikov, I. (2006), *Osnovy ekologii*, Kyiv, UA, 408 p.
5. Lysychenko, G., Zabolonov, Y., Khmil, G. (2008), *Pryrodnyi tekhnogennyi ta ekologichniy ryzyky: analiz, otsinka, upravlinnya*, Kyiv, UA, 544 p.
6. Verkhovtsev, V. *Noveyshiye platformennyye geostrukтуры Ukrainy i dinamika ikh razvitiya*. Kyiv, RU, 423 p.
7. Denisov, N., D.Averin, A.Yushchuk, O.Ulytsky, P.Bystrov, S.Zibtsev, S.Chumachenko, Y.Nabyvanets (2017) *Otsinka ekologichnoi shkody ta priorytety vidnovlennya dovkillya na skhodi Ukrainy*, Organization for Security and Co-operation in Europe, Kyiv, UA, 88 p.

## РИСКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТЕХНОГЕННО-ЭКОЛОГИЧЕСКИХ КАТАСТРОФ НА ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ ДОНЕЦКОЙ И ЛУГАНСКОЙ ОБЛАСТЕЙ

Буглак А.В., Улицкий О. А.

**Буглак А.В.**, м. н. с. Государственной экологической академии последипломного образования и управления, [aleksandra.verkhovtseva@gmail.com](mailto:aleksandra.verkhovtseva@gmail.com).

**Улицкий О.А.**, докт. геол. н., доцент, директор научно-учебного института экологической безопасности и управления Государственной экологической академии последипломного образования и управления, [olegulytsky@gmail.com](mailto:olegulytsky@gmail.com).

*Рассмотрены теплоэлектростанции Донецкой и Луганской областей Украины как одни из объектов критической инфраструктуры и повышенной опасности, определены имеющиеся экологические угрозы и даны рекомендации по минимизации рисков возникновения техногенно-экологических катастроф.*

**Ключевые слова:** объект критической инфраструктуры и повышенной опасности, риски возникновения техногенно-экологических катастроф, теплоэлектростанция, Донецкая и Луганская области Украины.

## RISK OF MAN-MADE AND ECOLOGICAL DISASTERS ON THE THERMOELECTRIC POWER STATIONS IN THE DONETSK AND LUHANSK REGIONS

**O. Buglak, O. Ulytsky**

**O. Buglak**, research assistant of State Ecology Academy of postgraduate education and management, [aleksandra.verkhovtseva@gmail.com](mailto:aleksandra.verkhovtseva@gmail.com)

**O. Ulytsky**, Doctor of Science, Director of Educational and Research Institute of Environmental Safety and Management of State Ecology Academy of postgraduate education and management, [olegulytsky@gmail.com](mailto:olegulytsky@gmail.com)

*In the proposed article, the thermoelectric power stations of Donetsk and Luhansk regions of Ukraine are considered as one of the objects of critical infrastructure and increased danger, the existing ecological threats (discharges of process water without preliminary clearing and settling in the treatment facilities, which leads to flooding of adjacent territories and soil pollution with harmful substances; acoustic, electromagnetic and electrostatic effects of the plant's work on biodiversity and the environment; atmospheric pollution by wind in the process of combustion of various types of fuels, destruction of thermoelectric power stations as a result of possible hostilities) and recommendations for minimizing the risks of technogenic and environmental disasters (development of plans for localization and liquidation of the consequences of accidents where they are absent, measures to prevent the occurrence of explosive situations and fires in the stations; creation of a unified system of water supply-drainage, in which the waste (reversible water) of one type can be further used for other needs of the station - the creation of the system of "recycling"; measures for the purification and disinfection of the technical water used in the process before discharging; assessment and analysis of the technical state of the treatment facilities (settling tanks) with further modernization; installation of additional catching equipment for the purpose of reduction of emissions into atmospheric air; constant ecological monitoring of the state of environmental parameters - soil contamination, surface and groundwater, atmospheric air, etc.). Due to the location of Luhansk and Vuglegirska thermoelectric power stations in the immediate vicinity of the sites of active military operations, it is necessary to create "security zones" around these thermal power stations with a radius of 5 km in order to prevent their destruction due to possible hostilities.*

**Keywords:** thermoelectric power stations, critical infrastructure objects, ecological safety, threats and risks, ecological disaster.

УДК 504.3.054, 543.271.3; 544.3

## ТЕРМОДИНАМІКА ВИКИДІВ ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН АВТОМОБІЛЯМИ В ПОВІТРЯ МІСТ ТА ОЧИЩЕННЯ ЙОГО РОСЛИНАМИ

**Белєвцев Р.Я., Блажко В.І., Дерман В.А., Жолуденко О.А.,  
Кузенко С.В., Терещенко С.І.**

**Белєвцев Р.Я.** докт. геол.-мин. н., зав. відділу, чл.-кор НАН України. ДУ «Інститут навколишнього середовища НАН України», [igns\\_bielievtsev@nas.gov.ua](mailto:igns_bielievtsev@nas.gov.ua)

**Блажко В.І.** н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

**Дерман В.А.** н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

**Жолуденко О.А.** н. с. ДУ «Інститут навколишнього середовища НАН України»,

**Кузенко С.В.** н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

**Терещенко С.І.** канд. геол.-мин. н., ст.н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

*Розглянута така важлива еколого-геохімічна проблема як забруднення повітря міст токсичними газовими викидами автомобільного транспорту по конкретним замірам складу повітря на прикладі Академмістечка м. Києва. Проведений термодинамічний аналіз хімічних реакцій за участю таких токсичних газів як оксид вуглецю (СО) та оксиди азоту, які викидають автомобілі. Ці токсичні гази переважно виділяються при зменшенні швидкості автомобілів, коли у їх двигунах знижуються температура та газовий тиск, а тому кількість кисню для повних реакцій окислення становиться недостатньою. Тобто при низьких швидкостях автомобілів в їх двигунах йдуть інші реакції з утворенням оксидів вуглецю та азоту, які є отруйними речовинами для людини. Найбільше забруднення виявлено на автомобільних шляхах та на близьких до них тротуарах, а особливо на перехрестях. Ці токсичні гази накопичуються на автомобільних шляхах, а потім мігрують від них в повітря кварталів міст в процесі дифузії. На всіх вулицях Києва гранично допустима концентрація (ГДК) перевищена по СО та оксидам азоту у 2-3 рази, а на значних магістралях - по вулицям Володимирській, Шевченко та Хмельницького - це перевищення токсичних газів доходить до 10 разів. Зроблений також важливий висновок про значну роль дерев та інших рослин для очищення повітря міст від цих забруднюючих речовин. Навпроти, дерева на вулицях міст ростуть краще ніж у лісі, завдяки використанню цих шкідливих для людей оксидів вуглецю та азоту і навіть краще виглядають. Щодо рішучих заходів для одержування чистого повітря на вулицях міст, то окрім їх максимального озеленення, це - перехід на електричні двигуни в автомобілях, аналогічно тролейбусам та трамваям. А це вже пов'язано з розвитком ядерної енергетики. З більш загальних філософських позицій діалектичного аналізу можна також розглядати геохімічні процеси в повітрі міст при газових викидів автомобілями як боротьбу протилежностей: з одного боку це забруднення повітря, що шкідливе для людини, а, з другого боку, цей процес корисний для рослин. Такий діалектичний аналіз процесів забруднення повітря міст дозволяє максимально висаджувати в містах рослини, особливо великі дерева, тому що не тільки автомобілі забруднюють повітря міст, а також і деякі підприємства.*

**Ключові слова:** автомобілі, оксиди вуглецю та азоту у повітрі, термодинаміка реакцій забруднення повітря, дифузія, вплив рослин на очищення повітря в містах.

### Вступ

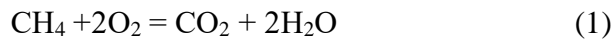
Зараз людство переживає багато екологічних проблем, пов'язаних із зростанням кількості населення на Землі, а також з економічним прогресом. Кількість населення на

планеті протягом останнього століття збільшилась у сім разів і, відповідно, економіка та особливо використання вуглеводневого палива, більш як в десять разів [1-3]. Це призводить до значного забруднення навколишнього середовища, в тому числі атмосфери населених пунктів. Особливо це стосується великих міст, які значно забруднюються викидами автомобільного транспорту [4-8].

**Рівень забруднення викидами автомобілів повітря міст.** Значний вклад в забруднення атмосфери населених пунктів вносить автомобільний транспорт (автомобілів у світі зараз більше 600 млн.), особливо в великих містах (75-90% рівня забруднення). Основні токсичні речовини – це оксид вуглецю (CO), який вони виділяють: до 10% бензинові мотори та 0,2% – дизелі, а також оксиди азоту (0,5% – бензинові і 0,25% – дизельні).

Температура двигунів автотранспорту досягає на трасах 1000-2000°K, але на малих швидкостях та на зупинках при холостому ході значно знижується, що супроводжується меншим використанням кисню та виділенням оксидів вуглецю та азоту.

Тому при значних температурах 1000-2000°K в двигунах за участю, наприклад, метану, відбувається реакція (1):



Вільна енергія ( $\Delta G_T$ ) цієї реакції від'ємна та близька до - 800 кДж/моль. Газовий тиск в двигунах при робочих температурах 1000-2000°K порядку 100-500 бар при виконанні співвідношення  $\Delta G_T = -RT \ln P$ , та  $RT = PV$ . Тому при значних швидкостях автомобілів в їх двигунах проходить реакція (1).

Однак, при зменшенні швидкості автомобілів у їх двигунах знижуються температура та газовий тиск, і тому кількість кисню для реакції (1) становиться недостатньою. Наприклад, при температурі нижче 1000°K тиск знижується до 50 бар, а при холостих обертах двигунів цей показник значно менший.

Тобто, за цих умов при низьких швидкостях автомобілів в їх двигунах за участю метану проходить інша реакція (2) з утворенням оксидів вуглецю та азоту, які є забруднюючими речовинами в атмосфері:



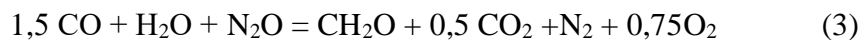
Вільна енергія цієї реакції  $\Delta G_T = -430$  кДж, що значно менше ніж за реакцією (1).

Відомо, що зони з перевищенням ГДК (гранично-допустима концентрація) за оксидами азоту та вуглецю перевищують 90 % територій міст. Автомобіль є найбільш активним споживачем кисню повітря – це в десятки разів більше, ніж споживає населення міст. На поживлених автотрасах міст концентрація кисню в повітрі знижується до 15%, а при концентрації кисню нижче 17% у людей виникають симптоми нездужання. Тому

токсичними у повітрі є СО та оксиди азоту. А особливо токсичним є СО, який формується при низьких швидкостях автомобілів та особливо при холостій роботі двигуна автомобіля на зупинках та перед перехрестям, як правило, при очікуванні зеленого світла світлофору. Наприклад, на всіх вулицях Києва гранично допустима концентрація (ГДК) перевищує допустиму по СО та по оксидам азоту в 2-3 рази, а на значних магістралях – вулицях Володимирській, Хмельницького та бульварі Шевченко – це перевищення сягає десятка разів. В цілому, ГДК по забрудненню газами для міст України дорівнює в повітрі: для оксидів азоту максимальне  $0,6 \text{ мг/м}^3$ , а середнє денне –  $0,1 \text{ мг/м}^3$ , а для оксиду вуглецю максимальне –  $5 \text{ мг/м}^3$ , а середнє денне дорівнює  $3 \text{ мг/м}^3$ , за даними геофізичних лабораторій міст.

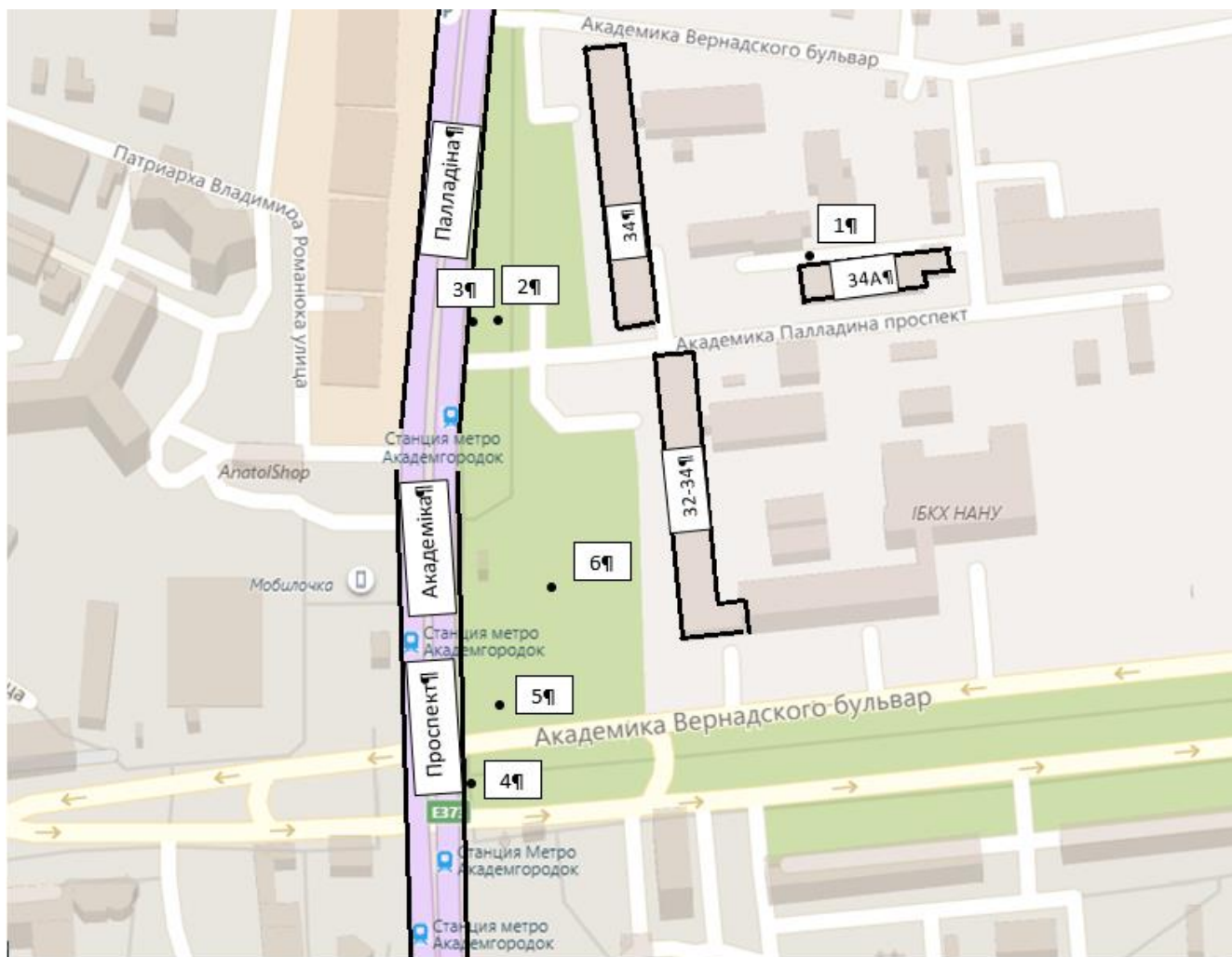
Наші нещодавні заміри у липні 2018 року забруднення повітря автомобілями на проспекті Палладіна в Академмістечку міста Києва показали, що в зелених зонах навіть поблизу доріг забруднення цими газами значно нижче ГДК. Але на самих автотрасах і особливо на перехрестях, а також на тротуарах, близьких до них, вже концентрація цих газів є високою і досягає ГДК (рис.1). Наприклад, на перехресті проспекту Палладіна і бульвару Вернадського в Академмістечку вміст СО перевищує  $2,0 \text{ мг/м}^3$ , а вміст оксидів азоту перевищує  $1,0 \text{ мг/м}^3$  (рис. 1). Заміри вмісту цих газів в повітрі виконувались газоаналізатором ОКСВ-5М.

Заміри, які показано на рис. 1, є попередніми. Доцільним є додаткові дослідження. Середній вміст СО у 2017 р. у місті Києві по оксиду вуглецю дорівнював  $2,6 \text{ мг/м}^3$ , а по оксиду азоту -  $0,12 \text{ мг/м}^3$ . А максимальна разова концентрація для СО -  $14,0 \text{ мг/м}^3$ , а для оксиду азоту -  $0,36 \text{ мг/м}^3$ . СО та оксиди азоту дуже шкідливі для людини та тварин, які дихають киснем. Але для рослин оксиди азоту та СО можуть дати вуглеводи ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), наприклад, за реакцією (3):



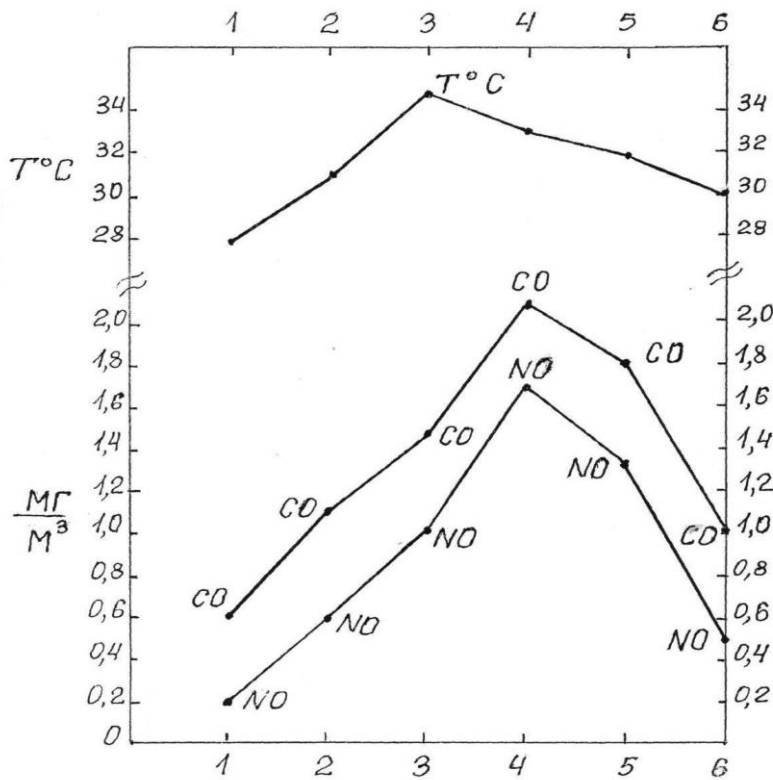
Ця реакція йде вправо, оскільки вільна енергія її від'ємна:  $\Delta G_T = -15 \text{ кДж/моль}$ . Вона проходить з утворенням рослинних вуглеводів ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) і навіть з виділенням вільного кисню, тобто забруднення повітря автомобілями є токсичним для людей, але корисним для рослин. Та це і добре видно вдовж автомобільних доріг по розвинених деревах (рис. 3). Тобто, в атмосфері буває і так: що погано для людей, то добре для рослин.





**Рис 1.** Розміщення вимірів (1-6) забруднення повітря оксидами вуглецю та азоту на території Академмістечка (результати р. 2): вимір 1 – у дворі ІГНС НАНУ (адреса проспект Академіка Палладіна, 32А); виміри 2 та 3 – поблизу автомобільної траси по просп. Акад. Палладіна, навпроти інституту ІГМР НАНУ, 34; вимір 4 – на перехресті просп.. Акад. Палладіна та бульвару Акад. Вернадського; вимір 5 – в 10 м від бульвару Акад. Вернадського в бік Інституту загальної та неорганічної хімії НАНУ (ІЗНХ), 32-34; Вимір 6 – в 40 м від виміру 5 в бік ІЗНХ НАНУ під деревами. Відстань між вимірами 1 та 2 близько 150 м, тобто масштаб території 1:25.

**Fig 1.** Location of measurement sites (1-6) of air pollution with carbon and nitrogen oxides in Academmistechko area (results in Fig.2): site 1 – in the yard of SI “IEG NASU” (address: Palladin Avenue, 32A); sites 2 and 3 – near the road of Palladin Avenue opposite IGMOF NASU (address: Palladin Avenue, 34); site 4 – at the crossroad of Palladin Avenue and Vernadskyi boulevard; site 5 – 10 meters from Vernadskyi boulevard towards Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine (IGIC) (address: Palladin Avenue, 32-34); site 6 – 40 meters from site 5 towards – IGIC NASU under the trees. The distance between the sites 1 and 2 is about 150 m, i.e. the area scale is 1:25.



**Рис. 2.** Результати вимірів забруднення повітря оксидами вуглецю та азоту (в  $\text{мг}/\text{м}^3$ ) на проспекті Палладіна в Академмістечку в різних пунктах: **1** – у дворі ІГНС серед дерев; **2** – в 5 м від початку асфальтової автомобільної траси по проспекту Палладіна поблизу тротуару; **3** – на початку самої автомобільної траси; **4** – на перехресті проспекту Палладіна та бул. Вернадського; **5** – в 10 м від автомобільної траси в напрямку до Інституту загальної та неорганічної хімії НАН України; **6** – в 20 м від пункту 5 до Інституту загальної та неорганічної хімії НАН України вже під деревами.

**Fig. 2.** Results of measurement of air pollution with carbon and nitrogen oxides ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) in Palladin Avenue in Academmistechco area at different sites: **1** – in the yard of SI “IEG NASU” among the trees; **2** – 5 meters from the beginning of the road in Palladin Avenue near the sidewalk; **3** – at the beginning of the road itself; **4** – at the crossroad of Palladin Avenue and Vernadskyi boulevard; **5** – 10 meters from the road towards Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine; **6** – 20 meters from site 5 towards Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine behind the trees.



**Рис. 3.** Великі розвинуті дерева на бульварі Вернадського поблизу з перехрестям з проспектом Академіка Палладіна.

**Fig. 3.** Big mature tree in Vernadskyi boulevard near the crossroad with Palladin Avenue.

### Про процеси дифузії забруднюючих газів в повітрі

Розглянемо також міграцію забруднюючих газів автомобілями (оксид вуглецю та оксиди азоту) в повітрі. Ці гази виділяються та накопичуються на автомобільних трасах та шляхах, а потім можуть мігрувати від них в повітря кварталів міста в процесі дифузії. Міграція молекул відмічених забруднюючих газів ( $\text{CO}$  та  $\text{NO}_x$ ) в повітрі здійснюється в процесі дифузії за формулою [10]:  $r^2 = 6Dt$ , де  $r$  – відстань,  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $t$  – час. Коефіцієнт дифузії забруднюючих газів близький до основних газів повітря і приблизно дорівнює:  $D = 0,17 \text{ см}^2/\text{сек}$ . Тому шлях дифузійної міграції цих газів дорівнює близько 300 см за добу. І тому концентрація забруднюючих газів у бік від автомобільних шляхів, де вони виділяються і накопичуються, повинна бути майже постійною, лише з поступовим зменшенням. У той же час, за нашими спостереженнями, від шляхів концентрація забруднюючих газів досить різко зменшується вже на відстані в декілька метрів (рис. 2): особливо від пункту 3 до пункту 2, а також від пункту 4 до пункту 5 і далі до пункту 6. Ці різкі зменшення концентрації забруднюючих речовин можна пояснити дією процесів очищення повітря від його забруднення. До цих процесів очищення повітря можна віднести перш за все дію рослин, переважно дерев, які досить буйно ростуть біля автомобільних трас (рис. 3). Дані є попередніми, для більш досконалих висновків доцільним є продовження досліджень з більшою кількістю матеріалів.

### Висновки

Викиди автомобільного транспорту в мегаполісах несуть загрозу не лише для екології в цілому, а і безпосередньо здоров'ю населення. Головними забруднюючими токсичними речовинами є оксид вуглецю та оксиди азоту. Перераховані аерозолі, перш за все, затримуються в атмосферному повітрі міст. Вони перевищують ГДК в декілька разів (до десяти), особливо на автомобільних трасах. Гази з автомобільних трас та шляхів в процесі дифузії мігрують в повітря кварталів міста. Дерев та інші рослини уздовж цих вулиць є поглиначами названих вище забруднюючих речовин. Тому треба обов'язково вздовж автомобільних трас і особливо вздовж вулиць міст садити більше дерев та інших рослин. Тобто, дерева та інші рослини в місті – найкращий захисник від отруєння людей викидами автомобілів та інших техногенних джерел.

Щодо заходів, спрямованих на покращення стану атмосферного повітря, то серед них треба відмітити заміну у двигунах автомобілів бензину на дизель та газ. Але це тільки в незначній мірі поліпшить стан повітря в мегаполісах. Стосовно рішучих заходів для досягнення чистого повітря на вулицях міст, то це – перехід на електричні двигуни в

автомобілях, аналогічно тролейбусам та трамваям. А це вже пов'язано, перш за все, з розвитком ядерної енергетики.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Белевцев Р.Я.* Влияние современной энергетике на окружающую среду // “Енергетика Землі, її геолого-екологічні прояви, науково-практичне використання”. Зб.наук. праць, КНУ, Київ, 2006. – с. 166-168.
2. *Белевцев Р.Я., Бойченко С.Г., Спивак С.Д. та інші.* Термодинамика газового обмена в окружающей среде. Под редакцией члена-корреспондента НАН Украины Р.Я.Белевцева, “Наукова думка”, Київ, 2007.- 248 с.
3. *Белевцев Р.Я.* Происхождение и эволюция внешних геосфер: газовой атмосферы, кислого океана, свободного атмосферного кислорода и возникновение жизни // Доповіді НАН України, 12, 2011. – с. 83 – 90.
4. *Вітрищак В.Я., Вітрищак С.В., Качур Н.В.* Оцінка реальної небезпеки забруднення атмосферного повітря викидами автотранспорту. // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення, Зб. Наукових праць, т. 2, м.Алушта, 2010, с. 160-162.
5. *Синенко Е.В.* Охрана окружающей среды при эксплуатации автомобильного транспорта. К., Техника, 1985, 48 с.
6. *Баскова І.П., Порев А.А., Приміський В.П.* Екологічний моніторинг викидів автомобілів // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення, Зб. Наукових праць, т. 2, м. Алушта, 2006, с. 229-232.
7. *Рижков В.Г. Кожмякін Г.Б., Гаген С.В.* Автомобільний транспорт як джерело забруднення атмосферного повітря м. Запоріжжя // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення, Зб. наукових праць, т. II, м. Алушта, 2009, с. 248-252.
8. Бекмуханов М. Автомобильный транспорт Казахстана. АЛМАТЫ, 2005.
9. Денисов В.И. Рогалев В.А. Проблемы экологизации автомобильного транспорта. СПб, МАПЭБ, 2005, с. 312.
10. Эберт Г. Краткий справочник по физике. Гос. Издательство физ-мат. литературы, Москва, 1963, 552 с.

#### REFERENCES

1. Belevtsev, R. (2006), *Vlyianyie sovremennoi enerhetyky na okruzhaiushchuiu sredu*, Proceedings of KNU, Kiev, pp. 166-168.
2. Belevtsev, R., Boichenko, S., Spivak, S. etc. (2007), *Termodinamika gazovogo obmena v okruzhayushchey srede: monografiya*, Naukova Dumka, Kyiv, UA, 247p.
3. Belevtsev, R. (2011), *Proiskhozhdeniye i evolutsia vneshnikh geosfer: gazovodnoy atmosfery, kislogo okeana, svobodnogo atmosfernogo kisloroda i vzniknoveniya zhizni*, Report. NAN of Ukraine, 12, pp. 83-90.
4. Virishchak, V., Vitriushchak, S., Kachur, N. (2010), *Ekolohichna bezpeka: problemy i shlyakhy vyrishennya*, Zbirnyk naukovykh prats, Alushta, 2, pp.160-162.
5. Sinenko, E. (1985), *Okhrana okruzhayshchey sredy pry ekspluatatsiy avtomobil'noho transportu*, Tekhnika, Kyiv, UA, 48p.
6. Baskova, I., Porev, A., Prymis'kyu, V., (2006), *Ekolohichna bezpeka: problemy i shlyakhy vyrishennya*, Zbirnyk naukovykh prats, Alushta, 2, pp.229-232.
7. Ryzhkov, V., Kozhemyakin, G., Gagen, S. (2009), *Avtomobilnyi transport yak dzhherelo zabrudnhennia atmosfernoho povitria m. Zaporizhzhia*, Zbirnyk naukovykh prats, Alushta, 2, pp. 248-252.
8. Bekmuhanov, M. (2005), *Avtomobil'niy transport Kazakhstana*, Almata, KZ.
9. Denisov, V., Rogalev V. (2005), *Problemy ekologizatsii avtomobil'noho transporta*, SPb, МАРЕВ, 312p.
10. Ebert, G. (1963), *Kratkiy spravochnik po fizike*, Moscow, Gos. Iz-vo physical and mathematical literature, 552p.

#### ТЕРМОДИНАМІКА ВИБРОСОВ ТОКСИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ АВТОМОБИЛЯМИ В ВОЗДУХ ГОРОДОВ И ОЧИСТКА ЕГО РАСТЕНИЯМИ

**Белевцев Р.Я., Блажко В.И., Дерман В.А., Жолуденко О.А., Кузенко С.В., Терещенко С.И.**

**Белевцев Р.Я.** д. г.-м. н., зав. отд., профессор, чл.-кор. НАН Украины, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, igns\_bielievitsev@nas.gov.ua.

**Блажко В.И.** н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

**Высотенко О.О.** н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

**Дерман В.А.** н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

**Жолуденко О.А.** н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

**Кузенко С.В.** н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

**Лазаренко Е.Е.** ст. н. с., к. г. н., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

**Терещенко С.И.** ст. н. с., к. г. н., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины».

*Рассмотрена такая важная эколого-геохимическая проблема, как загрязнение воздуха городов токсическими газовыми выбросами автомобильного транспорта по конкретным замерам состава воздуха в Академгородке г. Киева. Проведенный термодинамический анализ химических реакций с участием таких токсических газов, как оксид углерода и оксид азота. Наибольшее загрязнение обнаружено на самих автомобильных путях и близ прилегающих к ним тротуарах вдоль дорог и на перекрестках. Эти газы выделяются и накапливаются на автомобильных трассах и путях и впоследствии могут мигрировать от них в воздух кварталов города в процессе диффузии. Сделан также вывод о важной роли деревьев и других растений для очистки воздуха от загрязняющих веществ. Относительно решительных действий для достижения чистого воздуха на улицах городов, то это – переход на электрические двигатели в автомобилях, аналогично троллейбусам и трамваям, а это уже связано с развитием атомной энергетики.*

**Ключевые слова:** *автомобили, оксид углерода и азота в воздухе, термодинамика реакций загрязнений воздуха, диффузия, влияния растений на очистку воздуха в городах.*

## **THERMODYNAMICS OF TOXIC AUTOMOTIVE EMISSIONS IN CITY AIR AND AIR PURIFICATION BY PLANTS**

**R. Belevtsev, V. Blazhko, O. Vysotenko, V. Derman, O. Zholudenko, S. Kuzenko, E. Lazarenko, S. Tereshchenko**

**R. Belevtsev** – D.Sc. (Geol.-Min.), Head of Department, Professor, Cor. Member NASU, SI “Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine”, igs\_bielievstev@nas.gov.ua.

**V. Blazhko** - Researcher, SI “Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine”

**V. Derman** - Researcher, SI “Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine”

**O. Zholudenko** - Researcher, SI “Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine”

**S. Kuzenko** - Researcher, SI “Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine”

**S. Tereshchenko** – Senior Researcher, D.Sc. (Geol.-Min.), SI “Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine”

*Such an important ecological and geochemical problem as urban air pollution by toxic gas emissions from road transport was assessed by specific measurements of the air composition in Academmistechco of the city of Kyiv. Thermodynamic analysis of the chemical reactions involving such toxic gases as carbon monoxide and nitrogen oxides emitted from transportation has been carried out. These toxic gases are preferentially released when the speed of automobiles decreases and the temperature and gas pressure in the engine decreases, and consequently the amount of oxygen for complete reaction becomes insufficient. That is, under these conditions, at low speeds of cars, other reactions take place in their engines with the formation of carbon oxides and nitrogen which are toxic substances for people. The highest pollution was found on the motorways and the adjacent sidewalks along them, and at the cross roads. These toxic gases are released and accumulated on the highways and paths, and can later migrate from them into the air of the city blocks in the process of diffusion. On all Kyiv streets, the maximum permissible concentration (MPC) of CO and nitrogen oxides is exceeded by 2-3 times, and on major highways such as Volodymyrska, Shevchenko and Khmelnytskyi streets this exceeding reaches 10 times. It was also concluded that trees and other plants play a significant role in air purification from the pollutants. Moreover, the trees seem to grow better than in the forest consuming toxic for people carbon and nitrogen oxides and even look better. Regarding the decisive actions to achieve clean air on the streets, besides greening electric engines should be used in cars more extensively like in trolleybuses and trams. This is closely connected with the development of nuclear energy production. From more general philosophic approach, the geochemical processes in the urban air polluted by automotive gaseous emissions can be viewed as dialectic between unity and diversity: on the one hand, the air pollution is harmful for people, on the other hand, it is valuable for vegetation. Such dialectic analysis of the urban air pollution processes favours extensive greening in cities, especially planting big trees, because besides transport, enterprises and factories also contaminate the environment.*

**Keywords:** *Cars, carbon and nitrogen oxide in the air, thermodynamics of air pollution reactions, diffusion, the impact of plants on air in cities.*

УДК 556.314:556.388](477.61)

## **ЕКОЛОГО-ГІДРОГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПІДЗЕМНИХ ВОД МЕРГЕЛЬНО-КРЕЙДЯНОГО ВОДОНОСНОГО ГОРИЗОНТУ ТА ПРОГНОЗ ЇХ ЯКОСТІ (НА ПРИКЛАДІ ЖИТЛІВСЬКОГО ВОДОЗАБОРУ В ЛУГАНСЬКІЙ ОБЛАСТІ)**

**Удалов І.В., Кононенко А.В.**

**Удалов І.В.** д. г. н., доцент, зав. кафедри гідрогеології Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, e-mail: igorudalov8@gmail.com

**Кононенко А.В.** аспірант кафедри гідрогеології Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, e-mail: kononenko\_alina01@ukr.net

*В статті проаналізовано основні еколого-гідрогеохімічні фактори формування підземних вод мергельно-крейдового водоносного горизонту на прикладі Житлівського водозабору. Встановлено вплив інфільтрації забруднених атмосферних опадів і ґрунтових вод на якісний склад підземних вод мергельно-крейдового водоносного горизонту. Доведено відсутність зв'язку між експлуатацією Краснопівського підземного сховища газу і якістю підземних вод Житлівського водозабору. З'ясовано роль Північнодонецького насуву в процесі формування якості підземних вод водозабору. Встановлено залежність зміни мінералізації підземних вод від величини водовідбору в зоні впливу Північнодонецького насуву на основі кореляційного аналізу. Здійснено прогноз зміни якості підземних вод за регресійним рівнянням та розраховано величину притоку високомінералізованих вод тріасу в мергельно-крейдовий водоносний горизонт. Запропоновано рекомендації по зменшенню негативного впливу досліджуваних еколого-гідрогеохімічних факторів на якість підземних вод мергельно-крейдового водоносного горизонту.*

**Ключові слова:** мергельно-крейдовий водоносний горизонт, водозабір, якість підземних вод, еколого-гідрогеохімічні фактори, інфільтрація.

### **Вступ**

Проблема забезпечення якісною питною водою як для районів Донбасу, так і взагалі для всієї України є однією із найважливіших. Територія Донбасу є одним із найбільш вододефіцитних районів в Україні (160,0–500,0 м<sup>3</sup>/рік на одного жителя) [1]. Крім того, територія Донбасу характеризується високим ступенем техногенного навантаження. В такій ситуації пріоритетне значення в забезпеченні питною водою відводиться підземним водам. Тому ми продовжуємо комплекс публікацій, присвячених крейдовим водозаборам східної України, які є одним із основних джерел господарсько-питного водопостачання на даній території.

**Мета дослідження.** Проаналізувати основні еколого-гідрогеохімічні фактори, що впливають на формування хімічного складу підземних вод мергельно-крейдового водоносного горизонту (МКВГ) і дати прогноз зміни їх якості на найближчу перспективу.

### **Матеріал і методи досліджень**

© Удалов І.В., Кононенко А.В. ЕКОЛОГО-ГІДРОГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПІДЗЕМНИХ ВОД МЕРГЕЛЬНО-КРЕЙДЯНОГО ВОДОНОСНОГО ГОРИЗОНТУ ТА ПРОГНОЗ ЇХ ЯКОСТІ (НА ПРИКЛАДІ ЖИТЛІВСЬКОГО ВОДОЗАБОРУ В ЛУГАНСЬКІЙ ОБЛАСТІ)

Обробка та аналіз даних багаторічних спостережень за рівнями, динамікою відбору та хімічним складом підземних вод на Житлівському водозаборі проведені з використанням первинних даних, отриманих ЗАТ «ВО Східдонбасгеологія».

Житлівський водозабір знаходиться на відстані 1,0–1,5 км від Краснопопівського підземного сховища газу (ПСГ). Для з'ясування впливу експлуатації ПСГ на законтурну область пласта-колектора та необхідністю контролю за можливими пластовими перетоками високомінералізованих вод тріасу у водоносний горизонт Житлівського водозабору проводилися гідрогеохімічні випробування з частотою 2 рази на рік. З цією метою із п'езометричних та контрольних свердловин ПСГ, з експлуатаційних свердловин Житлівського водозабору та колодязів, розташованих у межах досліджуваної території, відбиралися проби води на хімічний аналіз. Гідрогеохімічне випробування проводилося на різних глибинах за допомогою гідрогеологічного пробовідбірника з метою реєстрації змін хімічного складу підземних вод водоносного горизонту по вертикалі.

Одночасно з дослідженням хімічного складу підземних вод Житлівського водозабору вивчалася їх газонасиченість. Проби газу зі свердловин відбиралися наприкінці сезону закачування газу в ПСГ способом термодезагазації.

### **Результати та їх обговорення**

Житлівський водозабір має стратегічне значення для забезпечення господарсько-питного водопостачання міст Рубіжано-Лисичанського промрайону: Лисичанська, Кременної, Рубіжного та прилеглих населених пунктів. Максимальний водовідбір за період інтенсивної роботи водозабору склав 45,4 тис. м<sup>3</sup>/добу [2]. Останнім часом для водозаборів такого типу спостерігається тенденція погіршення якості підземних вод, що проявляється у підвищенні їх мінералізації, жорсткості, вмісті сульфатів, хлоридів, нітратів, появі важких металів та ін. [1]. Під водозаборами такого типу маємо на увазі берегові водозабори з інфільтраційними умовами живлення, що мають достатнє поширення як на території Донбасу в долинах великих рік, так і взагалі на території всієї східної України.

Житлівський водозабір функціонує в умовах комплексного впливу факторів природного і техногенного походження. МКВГ, що експлуатується водозабором, не захищений від поверхневого забруднення, а площа його живлення в долині р. Красної має вплив джерел техногенного забруднення [3]. У зв'язку з цим нами проаналізовані основні еколого-гідрогеохімічні фактори формування підземних вод МКВГ на водозаборі [4]: по-перше, інфільтрацію забруднювачів і несприятливу екологічну ситуацію на поверхні; по-друге, вплив Краснопопівського ПСГ «знизу» в результаті перетоків високомінералізованих

вод тріасу; і третій фактор – вплив Північнодонецького насуву у вигляді перетоків високомінералізованих вод тріасу і карбону по розломах і оперяючих його зонах дроблення при збільшенні об'ємів водовідбору.

Аналізуючи перший фактор зазначимо, що зміна хімічного складу підземних вод МКВГ відображається у зростанні мінералізації, вмісту макрокомпонентів, появі нітратів і пояснюється, перш за все, забрудненням ґрунтових вод в алювіальних відкладах, які є джерелом живлення МКВГ. За таких умов логічно припустити, що комплексно діючий техногенний фактор позначається на якості підземних вод МКВГ, враховуючи інфільтраційний режим живлення водозабору, розташування вище по ґрунтовому потоку техногенних об'єктів: Краснопопівського ПСГ, об'єктів сільського господарства, не каналізованих с.с. Житлівка, Червонопопівка, х. Піщане, житлових споруд м. Кременної, Кременської групи шахт, автомагістралі Харків-Лисичанськ та ін. Аналіз еколого-гідрогеохімічних даних, що були отримані з початку експлуатації Житлівського водозабору, показав зростання мінералізації та вмісту макрокомпонентів підземних вод за рахунок  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  та у дещо меншій мірі  $\text{Na}^+$  [2]. Зростання вмісту хлоридів якщо і відбувається, то відстає від інших аніонів, за винятком південної частини водозабору, розташованої поблизу Північнодонецького насуву.

Стосовно хімічного складу атмосферних опадів на території Донбасу зазначимо, що він віддзеркалює загальну екологічну ситуацію та значний вплив джерел техногенного навантаження. За таких умов сухий залишок атмосферних опадів змінюється у широких межах – від 42,0 до 2000 мг/дм<sup>3</sup>, вміст  $\text{Cl}^-$  – від 0,8 до 340,0 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{SO}_4^{3-}$  – від 12,3 до 260,0 мг/дм<sup>3</sup>. Як правило, атмосферні опади на території Донбасу мають високу кислотність. За даними [1], кількість  $\text{SO}_2$  та  $\text{CO}_2$  у складі атмосферного повітря на прилягаючій до водозабору території іноді у десятки разів перевищує гранично допустиму норму. Внаслідок інфільтрації кислих опадів, незважаючи на достатньо потужні буферні властивості карбонатної товщі, можливе поступове зниження рН підземних вод МКВГ [5]. Цей процес прискорюється за рахунок скорочення часу інфільтрації, викликаного відбором води.

На процес інфільтрації забруднених атмосферних опадів та ґрунтових вод в МКВГ впливає будова алювіальної тераси, в межах якої функціонує водозабір. Тераса представлена піщаними добре проникними ґрунтами і специфічним бугристим, бугристо-грядовим рельєфом з безстічними западинами. Така будова тераси сприяє більш інтенсивному проникненню забруднених атмосферних опадів та поверхневих вод у



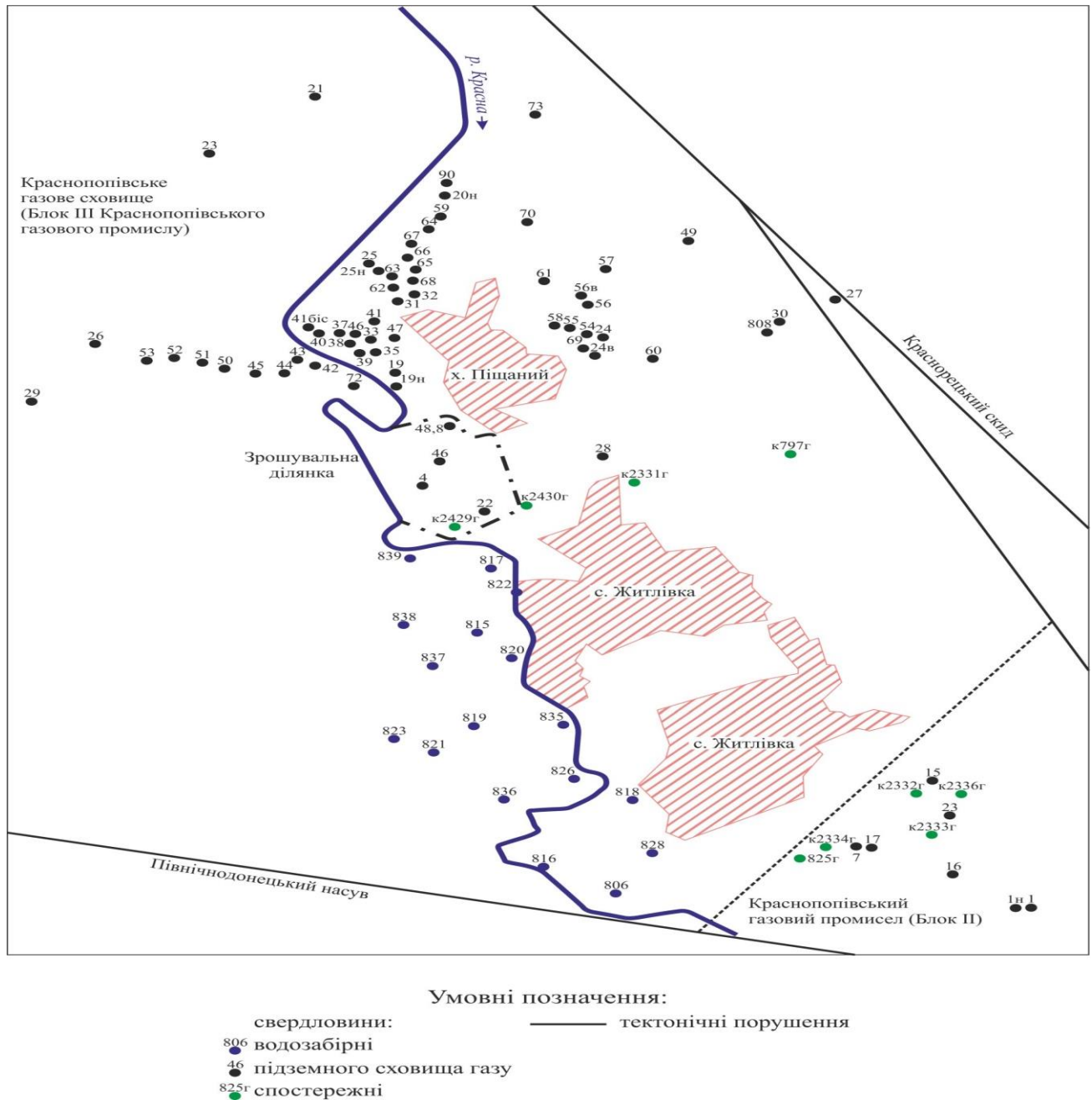
неглибокі водоносні горизонти, в тому числі і МКВГ в порівнянні з ділянками, що мають інші літологічні умови та особливості рельєфу [6].

Стосовно другого фактора формування якості підземних вод водозабору існує думка, що підвищення мінералізації та вмісту основних компонентів хімічного складу може бути наслідком експлуатації ПСГ та перетоку високомінералізованих вод тріасу у МКВГ. Зокрема, цієї думки дотримуються Є.П. Котелевець [7], Л.М. Сенчонок [2], Л.Г. Некрут [8] та ін.

Територія Житлівського водозабору розташована південніше ПСГ так, що північна межа водозабору (свердловина 839) розташована безпосередньо біля поля експлуатаційно-нагнітальних свердловин ПСГ, тому, на перший погляд, вплив ПСГ очевидний (рис. 1). Проте розглянемо факти, що підтверджують або спростовують цей вплив. Для цього проаналізуємо особливості хімічного складу підземних вод у свердловинах, які пробурені на контрольні водоносні горизонти в межах ПСГ. Контрольними горизонтами на Краснопопівському ПСГ є верхньотріасовий і МКВГ зі свердловинами 41-б, 47, 49 та 19, 48, 820 відповідно.

В контрольних верхньотріасових свердловинах 41-б і 47 спостерігаються самовиливи води. Надлишкові тиски в гирлі свердловин за час досліджень становили 0,402–0,430 та 0,068–0,073 МПа. В гирлі свердловини 49 фіксується постійний рівень води, пластовий тиск становить 3,31 МПа. Мінералізація пластових вод у свердловині 41-б у порівнянні з пробами води зі свердловини 47 майже у два рази вища, але води за хімічним складом однакові – хлоридно-натрієві, містять мікрокомпоненти – I і Вг у концентраціях 0,4 і 29,4 мг/дм<sup>3</sup>. Підвищення мінералізації пов'язане зі зміною фонових показників при аварійному фонтануванні свердловини 41-б під час розбурювання ПСГ. Відмітимо, що ці зміни мають локальне поширення навколо свердловини, що підтверджується результатами досліджень інших свердловин.

Серед свердловин, пробурених на МКВГ, вирізняється свердловина 19, яка розкрила горизонт на глибині 241,0–248,0 м. Мінералізація пластових вод стабільна і складає 7,0–8,0 г/дм<sup>3</sup>. За хімічним складом води хлоридні натрієві. Свердловини 48 і 820 розкрили МКВГ в інтервалах 30,0–80,0 м. Проте за хімічним складом води дещо різні. Так, у свердловині 48 води хлоридні натрієві з мінералізацією до 4,0 г/дм<sup>3</sup>, а у свердловині 820 – хлоридно-гідрокарбонатні кальцієві з мінералізацією нижче 1,0 г/дм<sup>3</sup>.



**Рис. 1.** Схема розташування Краснопіпівського ПСГ і Житлівського водозабору [9].

**Fig. 1.** Scheme of the location of the Krasnopivsky UGS and Zhitlovsky water intake [9].

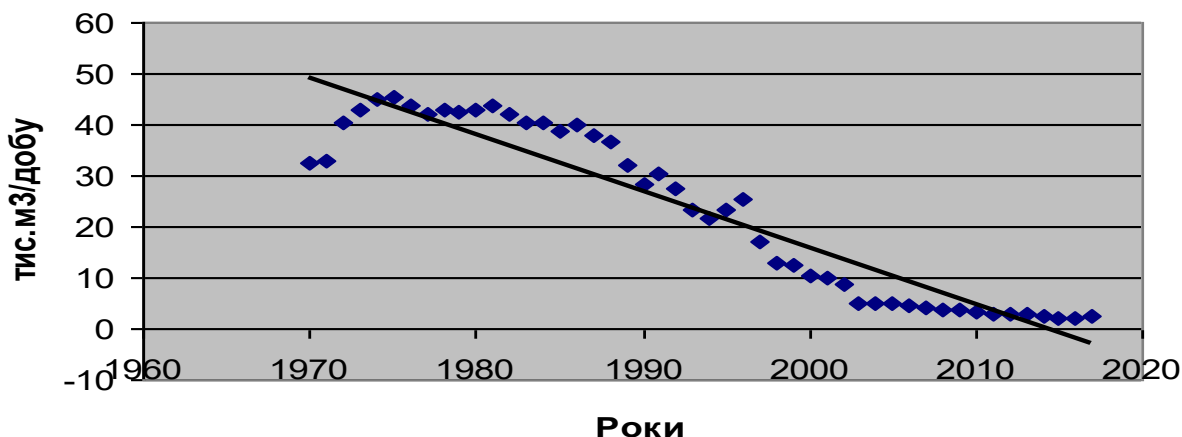
Що стосується надлишкових тисків: у свердловинах 48 і 820 їх не зафіксовано, рівні води стабільні – 3,0–5,0 м від гирла. За даних обставин вирізняється свердловина 19. У ній постійно фіксується надлишковий тиск на рівні 0,26–0,36 МПа. Це пояснюємо тим, що свердловина раніше була експлуатаційною, а потім через аварійний стан її перевели в спостережну на сеноманський ярус верхньої крейди.

Одночасно з дослідженням хімічного складу підземних вод Житлівського водозабору вивчалася і їх газонасиченість. Аналізи водорозчинених газів з контрольних горизонтів

показують, що з часом вони не змінюються і залишаються майже стабільними. У складі водорозчинених газів виявлений  $N_2$ , який складає 67,6–81,65 % об., вміст  $O_2$  – 9,8–19,4 % об,  $CO_2$  – 1,2–19,05 % об. [9]. Вуглеводні не зафіксовані. Як бачимо, у складі переважають компоненти атмосферного генезису, які характерні для водоносних горизонтів з інфільтраційним режимом живлення.

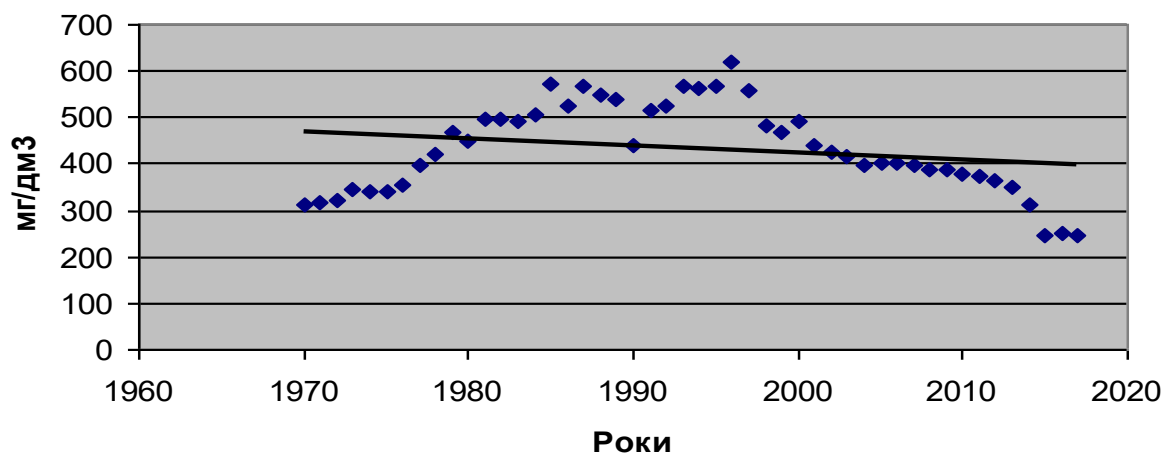
Таким чином, із проаналізованих вище даних можна зробити висновок: різниця гідрогеохімічних показників і водорозчинених газів у продуктивному і МКВГ дає можливість стверджувати, що міжпластові перетоки між контрольними горизонтами відсутні. Спільна експлуатація ПСГ і Житлівського водозабору не викликає погіршення якості підземних вод.

Розглянемо останній фактор, що впливає на формування якості підземних вод на Житлівському водозаборі. Територія досліджень знаходиться в зоні зчленування складчастого Донбасу з моноклінально залягаючими відкладами Воронежського кристалічного масиву. Зона характеризується високим ступенем тектонічної порушеності. На цій території повсюдно фіксуються осередки розвантаження високомінералізованих підземних вод карбону і тріасу. Пластові тиски в цих водоносних горизонтах значно вищі, ніж в МКВГ. Такий перерозподіл тисків забезпечує умови для висхідних перетоків підземних вод. Найбільш активно ці перетоки здійснюються в прирозломних ділянках і, зокрема, поблизу Північнодонецького насуву. Вважаємо, що перетоки високомінералізованих вод по розлому спровоковані активізацією водовідбору. Співставивши значення мінералізації і об'єми водовідбору підземних вод МКВГ у свердловинах Житлівського водозабору, розміщених на межі з Північнодонецьким насувом за період часу з 1970–2017 рр., нами виявлено певні закономірності. Із аналізу рис. 2 та 3 стає зрозуміло, що із ростом водовідбору зростає величина мінералізації підземних вод і навпаки. Відмітимо, що відбір води на Житлівському водозаборі за весь період експлуатації змінювався від року до року і в залежності від сезону року – від максимального 45,4 тис.  $m^3$ /добу до мінімального 2,1 тис.  $m^3$ /добу і не перевищував затверджених експлуатаційних запасів (77,5 тис.  $m^3$ /добу) [2]. Основною причиною зменшення об'ємів відібраної води є скорочення кількості працюючих свердловин внаслідок їх замулювання та зменшення загальної потреби у воді.



**Рис. 2.** Водовідбір (тис. м<sup>3</sup>/добу) підземних вод із МКВГ на Житлівському водозаборі.

**Fig. 2.** Water extraction (th. m<sup>3</sup>/day) from marl-chalk aquifer on the Zhytlivsky water intake.



**Рис. 3.** Середньорічні значення мінералізації (мг/дм<sup>3</sup>) підземних вод МКВГ на Житлівському водозаборі.

**Fig. 3.** Average annual values of mineralization (mg/dm<sup>3</sup>) groundwater of the marl-chalk aquifer on the Zhytlivsky water intake.

Для виявлення взаємозв'язку між водовідбором та змінами мінералізації нами використано методіку кореляційного аналізу. Мірою взаємозв'язку між двома рядами даних є коефіцієнт кореляції, який розраховується за формулою:

$$r_{x,y} = \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{\sqrt{N \sum (x_i^2 - (\sum x_i)^2)} \times \sqrt{N \sum (y_i^2 - (\sum y_i)^2)}}$$

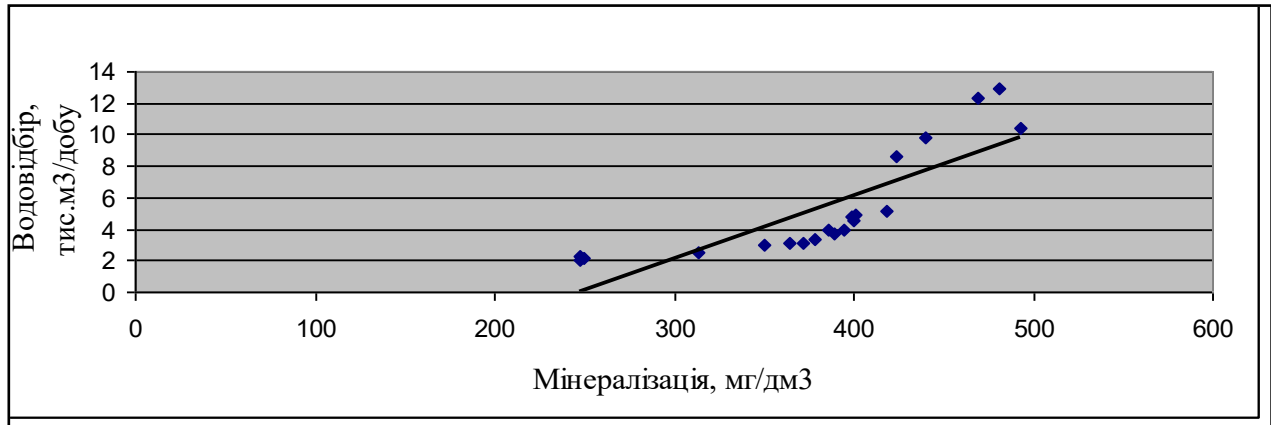
де  $x$ ,  $y$ ,  $N$  відповідно аргумент, функція та довжина рядів, що співставляються.

Кожний з членів кореляційної матриці становить коефіцієнт кореляції між відповідними чинниками, ідентифікованими у рядках та стовбцях. Кореляційна матриця повністю підтверджує залежність зміни мінералізації від величини водовідбору та

характеризується високим ступенем прямого взаємозв'язку  $R=0,821538$  (рис. 4). Встановлена залежність з урахуванням довжини похідного ряду має прогнозний характер. Можна впевнено стверджувати, що збільшення об'ємів водовідбору призведе до збільшення мінералізації підземних вод МКВГ в зоні впливу Північнодонецького насуву. Рівняння зв'язку між параметрами виглядає таким чином:

$$y = 1,89x + 389,4,$$

де  $y$  – мінералізація підземних вод, мг/дм<sup>3</sup>;  $x$  – величина водовідбору, тис. м<sup>3</sup>/добу.



**Рис. 4.** Кореляційний зв'язок між мінералізацією та водовідбором на Житлівському водозаборі.

**Fig. 4.** Correlation between mineralization and water extraction at Zhytlivsky water intake.

Для з'ясування впливу високомінералізованих вод тріасу на якісний склад підземних вод МКВГ виконано спрощений балансовий розрахунок притоку солоних вод із товщі тріасу в МКВГ, що побудований на принципі збереження маси. Для розрахунку притоку солоних вод із товщі тріасу в зоні впливу Північнодонецького насуву нами використано середні значення мінералізації МКВГ (165,0 мг/дм<sup>3</sup>), середню мінералізацію змішаних вод (255,0 мг/дм<sup>3</sup>) та середні значення дебіту свердловин (48,44 дм<sup>3</sup>/с). Отримано результати, які показують, що в процентному співвідношенні приток солоних вод із тріасового водоносного горизонту в МКВГ складає 35,29 % або 17,09 дм<sup>3</sup>/с.

Для розуміння процесів формування складу підземних вод МКВГ Житлівського водозабору нами проаналізовано ретроспективу їх гідрогеохімічного складу [10, 11]. У ряді експлуатаційних і спостережних свердловин Житлівського водозабору та поблизу нього вже до 1973 р. були виявлені ознаки засолення МКВГ (свердл. №№ 806, 821, 823, 836, 838 – рис. 1). Підвищена мінералізація МКВГ була зафіксована у свердловинах на території Кременського лісорозсадника та поблизу контори Краснопопівської газовидобувної ділянки,

а ці свердловини, зазначимо, знаходяться на межі Північнодонецького насуву та Краснорецького скиду.

В процесі досліджень із свердл. №№ 816, 821, 823 були відібрані газогідрогеохімічні проби, результати яких підтвердили низьку газонасиченість підземних вод МКВГ і відсутність у їх складі вуглеводнів. Це, в свою чергу, підтверджує відсутність впливу ПСГ від самого початку експлуатації водозабору. Водночас підвищену мінералізацію в цих свердловинах можна пояснити тільки впливом тектонічного фактора при активізації водовідбору.

Зазначимо, що про зв'язок зон розвантажування вод глибоких горизонтів з Північнодонецьким насувом ще у 1938 р. згадував Й.Ю. Лапкін [12], який спостерігав виходи солоних вод в долині р. Жеребець. О.В. Суярко пов'язувала гідрогеохімічні і геотермічні аномалії з зонами глибинних розломів і з місцями їх перетину. За її даними [13], уздовж насувів північної зони дрібної складчастості (Північнодонецького, Мар'ївського, Південного та ін.) простежуються гідрогеохімічні аномалії з мінералізацією до 25,0 г/дм<sup>3</sup>, вміст В становить 15,0–162,0 мг/дм<sup>3</sup>, І – 102,0 мг/дм<sup>3</sup>, СО<sub>2</sub> – 120,0 мг/дм<sup>3</sup>; до глибини 300,0 м температура підвищується до 25,0<sup>0</sup>С. Таким чином, виходячи із наведених вище доказів вплив третього фактора вважаємо доведеним.

Цілком ймовірно, що збереження всіх тенденцій формування якості підземних вод МКВГ, що розглядалися в даній роботі, в найближчій перспективі призведе до перевищення ГДК за такими показниками: мінералізації, загальної жорсткості та за вмістом нітратів. Вважаємо, що тенденція до збільшення мінералізації в майбутньому можлива за умови активізації водовідбору в зоні впливу Північнодонецького насуву. Відмітимо, що розвиток негативних процесів в підземних водах МКВГ багато у чому буде залежати не тільки від впливу техногенних факторів, а й від зміни кліматичних умов, прогноз яких представляє окрему непросту задачу і в даній роботі не розглядався.

### **Висновки**

Проаналізовано геолого-гідрогеологічну будову та умови експлуатації Житлівського водозабору як достатньо типового для Донбасу. Ця типовість за методом аналогії допомогла виявити основні еколого-гідрогеохімічні фактори формування підземних вод МКВГ та здійснити їх аналіз. А вже на основі аналізу цих даних спрогнозувати зміни якості підземних вод МКВГ на найближчу перспективу.

Резюмуючи вищенаведене нами зроблені наступні висновки:

1. Комплексно діючий техногенний фактор має істотний вплив на якісні характеристики підземних вод МКВГ за рахунок інфільтрації забруднених атмосферних опадів і ґрунтових вод в алювіальних відкладах;

2. Вплив експлуатації ПСГ на мінеральну складову хімічного складу МКВГ не виявлений. Різниця гідрогеохімічних показників і водорозчинених газів у продуктивному і МКВГ підтверджує, що міжпластові перетоки між контрольними горизонтами відсутні;

3. Встановлено залежність зміни мінералізації підземних вод від величини водовідбору в зоні впливу Північнодонецького насуву на основі кореляційного аналізу та здійснено прогноз цих змін за допомогою регресійного аналізу.

На жаль, оперативного усунути негативну дію перелічених вище факторів на підземні води МКВГ неможливо. Але послабити їх вплив цілком ймовірно шляхом здійснення оперативного дійового контролю. Для цього необхідно:

- організувати систему спостережень за хімічним складом атмосферних опадів і поверхневих вод р. Красна;
- уникати в подальшому різких збільшень об'ємів водовідбору на водозаборі;
- суворо дотримуватись зон санітарної охорони в заплаві р. Красної;
- своєчасно та якісно тампонувати на території водозабору спостережні та експлуатаційні свердловини, які вийшли з ладу;
- сприяти продовженню проведення комплексу регулярних режимних спостережень за станом навколишнього природного середовища, що виконуються відповідними організаціями та відомствами в межах досліджуваної території.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Луганській області в 2016 році [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://menr.gov.ua/news/31778.html>
2. *Сенченко Л.Н.* Гидрогеологическое заключение о результатах опробования подземных вод Житловского водозабора для оценки хлоридного загрязнения со стороны Краснопоповского подземного хранилища газа // *Луганскгеология*. – Луганск: Луганская КГРЭ, 1997. – 22 с.
3. *Дворовенко В.П., Решетов И.К., Фаловский А.А.* Влияние техногенных факторов на гидрохимический режим подземных вод Придонцовья // *Вестник Харьковского университета*. – 1994. – № 380. – С. 63–69.
4. *Кононенко А.В.* Основні фактори зниження якісного складу підземних вод (на прикладі Житлівського водозабору) // VII Всеукраїнська молодіжна наукова конференція-школа «Сучасні проблеми наук про Землю». – К.: ЦОП «Глобус», 2017. – С. 23–24.
5. *Посохов Е.В.* Общая гидрогеохимия. – Л.: Недра, 1975. – 208с.
6. *Яковлев В.В.* Подземные воды борových террас как источник питьевого водоснабжения // *Вісник Харківського національного університету. Сер. Геологія – Географія – Екологія*. – 2008. – Вип. 29. – № 824. – С. 43–48.
7. *Котелевец Е.П.* Отчет о результатах гидрогеологических изысканий источников водоснабжения на участке Житловском // *Трест «Луганскгеология»*. – Луганск. – 1961. – т. 1 (150 с.). – т. 2 (433 с.).

8. Некрут Л.Г. Отчет по изучению влияния изменяющихся факторов внешней среды на формирование подземных вод на площади Рубежанско-Лисичанского узла водозаборов // ПГО Ворошиловградгеология. – Ворошиловград: Ворошиловградская ГРЭ, 1987. – 236 с.
9. Педан В.В. Вивчення можливого впливу експлуатації Краснопопівського ПСГ на Житлівський водозабор: звіт в 2-х книгах // НВП «Укргеоекологія». – Харків, 1997. – 90 с.
10. Лурье А.И. Заключение о гидрогеологических условиях Житловского водозабора в связи с разработкой Краснопоповского газового месторождения // Харьков: УкрНИИГаз, 1973. – 10 с.
11. Белих Е.Д., Спирidonичева Н.С., Давидова Л.М. Оцінка можливого впливу експлуатації Краснопопівського підземного сховища газу на питні води Житлівського водозабору // Питання розв. газової пром-сті України: зб. наук. пр. УкрНДІГаз. – Х., 2001. – Вип. XXIX. – С. 60–62.4.
12. Лапкин И.Ю. О выходах солёных вод в долине р. Жеребца на северной окраине Донбасса // Проблемы советской геологии. – 1938 – № 3. – С. 17–22.
13. Суярко О.В. Про зв'язок зон розвантажування вод глибоких горизонтів палеозою з глибинною тектонікою Донбасу // Доп. АН УРСР, 1970. – Сер. Б (№ 5). – С. 403–406.

## REFERENCES

1. Rehionalna dopovid pro stan navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha v Luhanskii oblasti v 2016 rotsi, available at: <https://menr.gov.ua/news/31778.html> (accessed August 27, 2018), UA.
2. Senchenok, L.N. (1997), *Gidrogeologicheskoe zaklyuchenie o rezultatah oprobovaniya podzemnyih vod Zhitlovskogo vodozabora dlya otsenki hloridnogo zagryazneniya so storonyi Krasnopopovskogo podzemnogo hranilisha gaza*, Luganskgeology, Lugansk, UA, 22 p.
3. Dvorovenko, V.P., Reshetov, I.K. and Falovski, A.A. (1994), *Vestnik Harkovskogo universiteta*, Vyp. 380, Kharkiv, UA, pp. 63–69.
4. Kononenko, A.V. (2017), *VII VseukraYinska molodIzhna naukova konferentsIya-shkola «Suchasni problemi nauk pro Zemlyu»*, Globus, Kiev, UA, pp. 23–24.
5. Posohov, E.V. (1975), *Obschaya gidrogeohimiya*, Nedra, Leningrad, RU, 208 p.
6. Yakovlev, V.V. (2008), *Visnik Harkovskogo natsionalnogo unIversitetu. Ser. Geologiya – GeografIya – EkologIya*, 29, Kharkiv, UA, pp. 43–48.
7. Kotelevets, E.P. (1961), *Otchet o rezultatah gidrogeologicheskikh izyiskaniy istochnikov vodosnabzheniya na uchastke Zhitlovskom*, Luganskgeologia, Lugansk, RU, T. 1, 150 p., T. 2, 433 p.
8. Nekrut, L.G. (1987), *Otchet po izucheniyu vliyaniya izmenyayuschihsy faktorov vneshney sredyi na formirovaniye podzemnyih vod na Rubezhansko-Lisichanskogo uzla vodozaborov*, Voroshilovgradgeologiya, Voroshilovgrad, RU, 236 p.
9. Pedan, V.V. (1997), *Vyvchennia mozhlivoho vplyvu ekspluatatsii Krasnopopivskoho PSH na Zhytlivskiy vodozabor: zvit v 2-kh knyzhakh*, Ukrgeoeologiya, Kharkiv, UA, 90 p.
10. Lure, A.I. (1973), *Zaklyuchenie o gidrogeologicheskikh usloviyah Zhitlovskogo vodozabora v svyazi s razrabotkoy Krasnopopovskogo gazovogo mestorozhdeniya*, UkrNIIGaz, Kharkov, RU, 10 p.
11. Bielykh, Ye.D., Spiridonicheva, N.S. and Davydova, L.M. (2001), *Pitannya rozvitku gazovoyi promislovosti Ukraini: zbirnik naukovih prats*, UkrNDIGaz, Vyp. XXIX, Kharkiv, UA, pp. 60–62.
12. Lapkin, I.J (1938), *Problemyi sovetskoj geologii*, 3, Moscow, RU pp. 17–22.
13. Suiarko, O.V. (1970), *Dopovid akademiyi nauk USSR*, , Ser. B, 5, Kyiv, UA pp. 403–406.

## ЭКОЛОГО-ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД МЕРГЕЛЬНО-МЕЛОВОГО ВОДОНОСНОГО ГОРИЗОНТА И ПРОГНОЗ ИХ КАЧЕСТВА (НА ПРИМЕРЕ ЖИТЛОВСКОГО ВОДОЗАБОРА В ЛУГАНСКОЙ ОБЛАСТИ)

**Удалов И.В., Кононенко А.В.**

**Удалов И.В.** д. г. н., доцент, зав. кафедры гидрогеологии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина, e-mail: igorudalov8@gmail.com

**Кононенко А.В.** аспирант кафедры гидрогеологии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина, e-mail: kononenko\_alina01@ukr.net

*В статье проанализированы основные эколого-гидрогеохимические факторы формирования химического состава подземных вод мергельно-мелового водоносного горизонта на примере Житловского водозабора. Установлено влияние инфильтрации загрязненных атмосферных осадков и грунтовых вод на качественный состав подземных вод мергельно-мелового водоносного горизонта. Доказано отсутствие связи между эксплуатацией Краснопоповского подземного хранилища газа и качеством подземных вод Житловского водозабора. Выяснена роль Северодонецкого надвига в*



*процессе формирования качества подземных вод водозабора. На основании результатов корреляционного анализа установлена зависимость изменения минерализации подземных вод от величины водоотбора в зоне влияния Северодонецкого надвига. Осуществлен прогноз изменения качества подземных вод с использованием регрессионного уравнения и рассчитана величина притока высокоминерализованных вод триаса в мергельно-меловой водоносный горизонт. Предложены рекомендации по уменьшению негативного влияния исследуемых эколого-гидрогеохимических факторов на качество подземных вод мергельно-мелового водоносного горизонта.*

**Ключевые слова:** мергельно-меловой водоносный горизонт, водозабор, качество подземных вод, эколого-гидрогеохимические факторы, инфильтрация.

## **ECOLOGICAL AND HYDROGEOCHEMICAL FEATURES OF MARL-CHALK AQUIFER GROUNDWATER FORMATION AND FORECAST OF ITS QUALITY (ON THE EXAMPLE OF ZHYTLIVSKYI WATER INTAKE IN LUHANS'K REGION)**

**I. Udalov, A. Kononenko**

**I. Udalov**, PhD (Geology), associate professor, head of the department of hydrogeology of V.N. Karazin Kharkiv National University, igorudalov8@gmail.com

**A. Kononenko**, post-graduate student of the department of hydrogeology of V.N. Karazin Kharkiv National University, kononenko\_alina01@ukr.net

*The article is devoted to the peculiarities of formation and change in the quality of marl-chalk aquifer underground waters which are the main drinking water source in the territory of eastern Ukraine. The article presents an analysis of the main ecological and geochemical factors of marl-chalk aquifer underground water formation using the case of Zhytlivskiy water intake. The influence of polluted atmospheric precipitation and groundwater infiltration on the qualitative composition of the groundwater from the aquifer is established. The impact of the man-made factor on formation of contaminated precipitation and groundwater is determined. The chemical composition of atmospheric precipitation and groundwater is studied, and the role of the geological structure of the alluvial terrace in formation of the qualitative composition of the groundwater is determined. Features of the chemical composition, gas saturation and reservoir pressures of the groundwater in wells that were drilled to control horizons within the underground gas storage are analyzed. No connection is proved to exist between the Krasnopopivske underground gas storage operation and the quality of the groundwater from the Zhytlivskiy water intake. The direct role of tectonic disturbances and the North-Donetsk fault zone in formation of the qualitative composition of the underground waters from the water intake is determined. A correlation between the increase of the groundwater mineralization in the near-fault areas with the extension of water intake is found. Based on the data analyzed, a forecast is made and recommendations are given to reduce the negative impact of the studied ecological and hydrogeochemical factors on the quality of the groundwater in the marl and chalk aquifer in the researched area.*

**Key words:** marl-chalk aquifer, water intake, groundwater quality, ecological-hydrogeochemical factors, infiltration.

УДК 549.67:54-116:54.027

**GEOCHEMICAL FEATURES OF ADSORPTION OF TRITIUM FROM WATER SOLUTIONS BY CLINOPTILOLITE****Rudenko I. M., Pushkar'ov O. V., Zubko O.V., Dolin V. V. (young) , Koshliakova T.O.****Rudenko I. M.**, Researcher, SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine", igns219@gmail.com,**Pushkar'ov O. V.**, Candidate of Geologo-Mineralogical Science, Senior Research Officer., SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine", pushkarevigns@gmail.com,**Zubko O.V.**, Researcher, SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine", Zhubko@rambler.ru**Dolin V. V. (jun.)**, engineer, SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine", dolinvitaliy@gmail.com**Koshliakova T.O.** Senior Researcher Officer, SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine", geol@bigmir.net

*To study the mechanism of tritium extraction from aqueous solutions of the zeolite, two similar in composition closed stationary experimental systems based on clinoptilolite from the Sokirnytsky deposit (Ukraine) were created. In the first experiment, unchanged natural clinoptilolite was used; in the second, the mineral was thermally treated at 110 °C. The duration of the experiments was about 10 months. Measurements of the specific activity of tritium in the aqueous residue and in the mineral medium made it possible to determine the redistribution of tritium between the solid and liquid phases, as well as between the various structural positions in clinoptilolite. The adsorbed moisture present in the mineral during the interaction of the mineral and aqueous phases initially leads to a partial decrease in the concentration of the tritium indicator in the "HTO". In the future, this moisture provides the possibility of transit penetration of HTO molecules into clinoptilolite channels due to diffuse molecular exchange of  $\text{HTO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$  between the water and mineral phases. Heat treatment reduces the possibility of partial dilution of tritiated water, which interacts with the mineral. Thermal activation of adsorption centers in the mineral mass provides more efficient removal of tritium from the aqueous phase. After heat treatment, the pore space and the surface of the mineral particles are freed from the adsorbed water present in the mineral, and their surface is thermally activated. This leads to a relatively more intensive surface adsorption, where up to 68.5% of tritium absorbed by the mineral accumulates. The interaction of tritiated water with thermally activated surface of mineral particles was accompanied by dynamic adsorption-desorption processes, electrokinetic phenomena in the surface electric layer, which caused the fractionation of hydrogen isotopes with a coefficient  $\alpha = 1.17$ . The presence in a heat-treated clinoptilolite of the partial filling of the coordination spheres of alkaline cations, which is similar to the original mineral, made it possible to fractionate hydrogen isotopes in the mineral channels with a coefficient  $\alpha = 1.16$ . The heat treatment of clinoptilolite changed the ratio of hydrogen isotopes to hydroxyl groups, where the fractionation coefficient  $\alpha$  increased accordingly to 1.06.*

**Keywords:** *clinoptilolite, mineral adsorbent, tritium, tritiated water, thermal processing, fractionation of hydrogen isotopes.*

**1. Introduction**

One of the aspects of nuclear power engineering is the production of techno-geneal tritium, a radioactive isotope of hydrogen. By its chemical properties, tritium is identical to the main isotope of hydrogen - protium. Its main part (about 90%) is in the form of HTO molecules in connection with which, all the processes of migration of tritium are determined, first of all, by its aqueous form. It is partially absorbed by the geological environment of the aeration zone, but mainly enters surface

water bodies and underground aquifers. Partially, the aqueous form of tritium is present in the gaseous state in an atmosphere where it is transformed into an organic substance.

The development of nuclear energy prompts the European community to pay more attention to the radioactive isotope of hydrogen. While discharges of most radio nuclides from nuclear facilities are reduced as a result of the application of new techniques for inoculating sewage, tritium discharges are increased through the use of new regimes for the use of nuclear fuel. In addition, there are problems associated with the lack of acceptable methods of detritization of industrial wastewater. The adoption at the level of the European Commission of a special research program "Cross-cutting support to improved knowledge on tritium management in fission and fusion facilities" indicates the extreme need for research to prevent the entry of tritium into the biosphere [10].

Previously, we carried out research on the feasibility of using mineral adsorbents to extract tritium from aqueous solutions [14; 13; 7.]. It was shown that the interaction with clay minerals in tritiated water decreases the concentration of tritium. Among mineral adsorbents an important place is occupied also by zeolites belonging to the group of framework silicates. A unique feature of these minerals is the presence of ion-exchange properties. Zeolites are very widely used in the purification of various industrial effluents. At the same time, there are no studies concerning the possibility of using zeolites to extract tritium from aqueous solutions, and the contribution of zeolites to the mechanisms of tritium extraction from aqueous solutions has not previously been studied. To solve this problem, a series of experiments was performed, the results of which are set forth in the following article.

## **2. Materials and methods.**

### **2.1 Materials.**

Zeolite used in the experiments presented by clinoptilolite (Sokyrnytsky deposit, Ukraine). Mineral refers to the class of microporous framework sodium potassium aluminosilicate. Clinoptilolite crystal lattice consists of rings stacked tetrahedras  $\text{SiO}_4$  and  $\text{AlO}_4$  (Fig. 1).

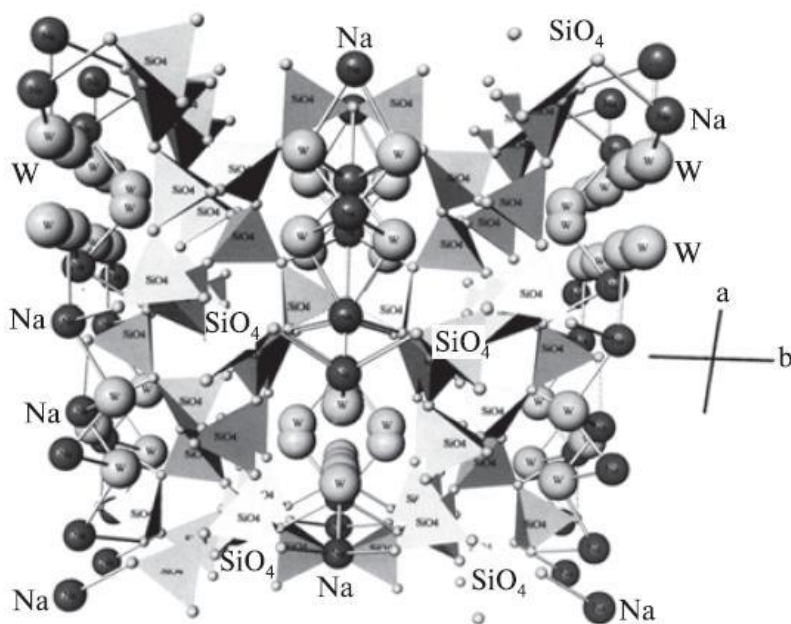
Mineral belongs to the class of microporous framework silicates. The rings form a main crystal structure of silicon and aluminum ratio greater than 4: 1. The dominant exchangeable cations in the clinoptilolite are  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  [1;2; 15]. In the structure of clinoptilolite there are three types of channels that form a two-dimensional system. Channels of the first type with a window size of 4.0-5.6 nm are located parallel to the *a* axis in 8-membered rings. Channels of the second type with a window size of 4.4-7.2 nm run parallel to the *c* axis in 10-membered rings. Channels of the third type with a window size of 4.1-4.7 nm are oriented at an angle of 50 ° to the axis *a* in 8-membered

rings. On the walls of the channels are placed exchangeable cations with which coordinated water molecules that are in the clinoptilolite's channels. Sorption capacity of the mineral can be up to 10-15% of its weight. Crystal-chemical mineral properties are shown in Table 1.

Table 1. Crystal-chemical properties of clinoptilolite <sup>1</sup>  
Табл. 1. Кристалохімічні властивості кліноптилоліту.

Empirical formula	(NaK) <sub>4</sub> CaAl <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> ×24H <sub>2</sub> O
Cell dimensions	<i>a</i> = 1,769 nm, <i>b</i> = 1,798 nm, <i>c</i> = 0,742 nm
The size of the windows (holes) channels in the crystal lattice	0,4 nm
Ion-exchange capacity	1,5 mg-eq×g <sup>-1</sup>
Sponginess	44%
Density	2,37 kg/m <sup>3</sup>
Specific surface	50 – 65 m <sup>2</sup> /g

Ion exchange and adsorption properties of the clinoptilolite depend on the composition of the exchange complex and the Si / Al-ratio. Number of exchange cations in the clinoptilolite (Sokyrnytsky field, Ukraine), which can be coordinated with water molecules are the number of aluminum atoms that are in tetrahedron frame. The residual charge value of unit frame formula [10], which makes possible interfacial proton exchange, is from -0.03 to -0.38. [1; 2].



**Fig. 1** Projection of the clinoptilolite structure on the *ab* plane. Dark blue circles show the position of Na cations in the channels of the structure, surrounded by water molecules W.

**Рис.1** Проекція структури кліноптилоліту на площину *ab*. Показано положення катіонів Na в каналах структури, в оточенні молекул води W.

The parameters of the unit cell of clinoptilolite depend directly on its chemical composition. Due to the inherent Si/Al ratio mineral, the configuration of the channels is somewhat distorted-

<sup>1</sup> "О природных цеолитах Закарпатья Сокирницкого месторождения и возможностях их использования" //ГП "Сокирницкий цеолитовый завод" МЧС Украины.— Препр.— 8 с.

© Rudenko I. M., Pushkar'ov O. V., Zubko O.V., Dolin V. V. (young), Koshliakova T.O.

GEOCHEMICAL FEATURES OF ADSORPTION OF TRITIUM FROM WATER SOLUTIONS BY CLINOPTILOLITE

stretched in the direction of the *a* axis and compressed in the direction of the *b* axis, that is, the channels have an elliptical shape in the cut (Figure 1).

To create experimental systems clinoptilolite was crushed to fine-grained condition, with a particle size of less than 0.25 mm and a dry density of 1.197 g/cm<sup>3</sup>.

## 2.2. Methods

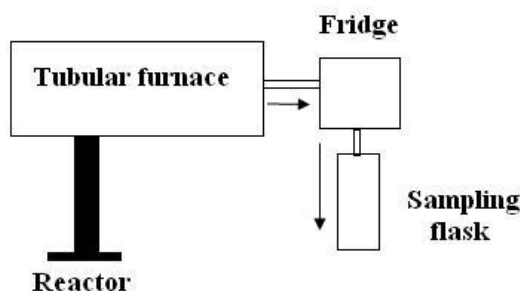
The balance estimate reallocation tritium between aqueous and ceolite adsorbent was determined in a closed water-mineral system. For this, the mineral mass placed in glass containers was filled with tritiated water and tightly closed.

It should be noted, that mineral in air-dry condition is located the surface-adsorbed moisture, therefore in the early stages of tritium water interaction with zeolite there is a partial dilution. To determine the effect of surface-adsorbed water on the adsorption quality of the zeolite was created two identical types of experimental systems: using the original minerals and thermally treated at 110°C. The duration of the experiments was: to not dried mineral 311 days and 237 days for pre-dried clinoptilolite. For the experiment in closed systems established regime tritium - protium equilibrium interphase exchange.

Getting the balance estimates distribution of tritium between mineral and liquid phases ensured secrecy and stationary experimental systems. Under these conditions, all tritium was closed in the experimental system. The dimensions of specific activity of tritium in the water residue and mineral medium made possible to determine interfacial reallocation of tritium.

Additionally, distribution of tritium between different structural positions zeolite was researched. For this, after the experiment executed the allocation of mineral water phase fractions fixed temperature ranges (110°C, 250-300°C and 700-800°C) according to the data of reference [3].

The essence of this method is the use of sealed metal containers and heating device with a controlled heating mode fixed mineral masses before and after the experiment (Fig. 2). With this device, it was determined the moisture content in different structural positions of the mineral before and after contact with tritiated water.



**Figure 2.** The flowchart thermographic equipment for removing moisture from mineral batches.

**Рис. 2.** Блок-схема устаткування для термогравиметричного видалення вологи з мінеральних наважок.

Samples of residual tritiated water and isolated aqueous fractions after purification of organic impurities (oxidation added to the solution of  $K_2Cr_2O_7$ ) and distillation were mixed with scintillator HiSife 3 Wallac in the ratio 8:12. The content of tritium in this way prepared emulsions was determined in a liquid scintillation  $\beta$  - spectrometer Quantulus 1220 (LKW Wallac) with an accuracy of measuring not more than 5%.

### 3. The experimental results and discussion

#### 3.1. Interphase reallocation of tritium.

Surface adsorbed water in the zeolite is weakly bound, kept its molecules on the surface of mineral particles due to the forces of intermolecular interaction with surface atoms of the mineral particles. This energy weakly bound water is removed from the mineral, according to differential thermal analysis (DTA) at a temperature of 110°C (Table 2).

**Table 2.** The content of surface-adsorbed water in the air-dry zeolite.

**Табл 2.** Вміст поверхнево-адсорбованої води у повітряно-сухому цеоліті.

Mineral	Temperature heating, °C	Weight before heat treatment, g	Weight after heating, g	Weight reduction, %
Clinoptilolite	110	100	93,1	6,9

Surface adsorbed moisture which contents in the zeolite is 6,9% (Table 2) provides transit HTO molecules in the channel space and further molecular  $HTO \rightarrow H_2O$  exchange. However, the presence of adsorbed surface moisture making adjustments to the process of protium - tritium exchange. At the initial stage of the process starting surface adsorbed water reduces the specific activity of tritium in tritiated water due to its dilution in accordance to the expression (1).

$$D = W_0 / (W_s + W_0), \quad (1)$$

where: D - dilution coefficient,  $W_0$  - initial volume of tritiated water in the closed water - mineral system, ml,  $W_s$  - amount of surface adsorbed water in the mineral mass, ml.

According to the above expression values of the indicator degree of dilution tritiated water (D) in the original zeolite is 0.977, which reflects the degree of influence of pore and surface adsorbed water on the processes of isotope-hydrogen exchange.

Reducing the specific activity of tritium in the "HTO" during its interaction with the mineral phase results the accumulation of tritium in the adsorbent. For quantitative assessment effectiveness of this process it is advisable to use such parameter as the specific stock of tritium per unit of mineral mass. In the closed experimental systems, this value is calculated as the difference between

the stock of tritium in tritiated water before and after its interaction with clinoptilolite, divided by the mass of adsorbent (2):

$$Q_m = (Q_w - Q_f) / m \quad (2)$$

where:  $Q_m$  - specific stock of tritium in weight clinoptilolite,  $Bq \times g^{-1}$ ;  $Q_w$  and  $Q_f$  - stock of tritium in the "HTO" before and after the experiment,  $Bq$ ,  $m$  - mass of adsorbent,  $g$ .

The indicator of the tritium specific stock allows calculating the adsorption capacity for various masses of mineral adsorbent in case it is used as a reacting substance for the purification of industrial discharges contaminated with tritium. At the same time, in such calculations there arises the need to take into account also the fact that the specific activity of tritium in "HTO" and its volumes that will be purified by clinoptilolitic adsorbent may be different. Therefore, in order to obtain an estimate of the relative efficiency of tritium extraction from a solution of "HTO" independent of these parameters, used of a tritium accumulation factor in the  $K_{ac}$  adsorbent, calculated in accordance with expression (3):

$$K_{ac} = Q_m * Q_w^{-1} * 100\% \quad (3)$$

where:  $Q_m$  - stock of tritium in a mineral adsorbent,  $Bq$ ,  $Q_w$  - stock of tritium in the volume of filtered «HTO»,  $Bq$ .

**Table 3.** Indicators value for experimental systems C-1 and C-2.

**Табл 3.** Значення показників для експериментальних систем C-1 та C-2.

System	Specific stock of tritium in weight clinoptilolite, $Bq \times g^{-1}$	Coefficient of accumulation of tritium in adsorbent, $K_{ac}$ , %
C-1	4.03	43
C-2	6.9	30

Experimental data suggest the following. The adsorbed moisture in the clinoptilolite performs two functions. At the beginning of the interaction of «HTO» mineral mass with adsorbed in the clinoptilolite protium water ( $H_2O$ ) reduced specific activity of tritium in the water phase by dilution with a coefficient of 0.977 (Tabl. 3, system C-1). At the same time, due to molecular diffusion  $HTO \leftrightarrow H_2O$  exchange between water and mineral phases, there was a transit penetration of molecules HTO in clinoptilolite channels, resulting to a somewhat greater accumulation of tritium in the adsorbent (Tabl. 3,  $K_{ac} = 43\%$ ). Removal of surface adsorbed water from the mineral by heat treatment made transit HTO molecules in the channels of the clinoptilolite more difficult and therefore less accumulation of tritium in the adsorbent ( $K_{ac} = 30\%$ ).

### 3.2. The distribution of tritium in the structure of the zeolite.

#### 3.2.1 Initial clinoptilolite.

HTO molecules that are included in the clinoptilolite feeds interact with components of the mineral structure. Thus, in the different structural mineral positions formed different energy ties, to break which energy impact is required in the respective temperature ranges. Such structural positions correspond to certain moisture fractions that are removed from the mineral in a fixed temperature interval using special equipment, the principal scheme of which is shown in Figure 3. Distribution of tritium that was in the mineral feeds between different structural positions of the mineral was accompanied by isotopic - hydrogen fractionation. The extent of this process assessed using fractionation factor [5] according to the expression (4).

$$\alpha = \frac{T_m / H_m}{T_w / H_w} \quad (4)$$

where:  $\alpha$  - hydrogen isotope fractionation factor,  $T_m, H_m$  - concentration of tritium and protium atoms in the mineral mass, atom\*ml<sup>-1</sup>;  $T_w, H_w$  - the concentration of tritium and protium atoms in the "HTO", atom\*ml<sup>-1</sup> after reaching equilibrium in the "mineral adsorbent – tritiated water."

An application of classic formula for the calculation of the hydrogen isotope fractionation demands some corrections. This is due to the fact that the concentration of protium and tritium in water of different experimental phases 14 orders. Therefore, the interaction of «HTO» and mineral adsorbent protium concentration varies on a very small amount, so the value  $H_m$  and  $H_w$  remain at  $6.69 * 10^{22}$  atoms H\*ml<sup>-1</sup>. Given the above expression (4) was transformed into the expression (5):

$$\alpha = T_m * T_w^{-1} \quad (5)$$

The specific activity of adsorbed moisture of the initial clinoptilolite does not exceed background values 5 Bg\*dm<sup>-3</sup> and for the beginning of the experiment all tritium in model systems was in the tritiated water. Redistribution of tritium in the system as a whole and in particular ceolite structure occurred in the process of interaction "HTO" and clinoptilolite adsorbent. To calculate the hydrogen isotope fractionation factor in the structure of the clinoptilolite during its interaction with tritiated water enough to take into account only the concentration of tritium in the mineral and "HTO" after establishing equilibrium between the water and the mineral phases, after the experiment (Table 4).

According to the given data, some clinoptilolite of tritium (18%) adsorbed on the surfaces of mineral particles (fraction 1, Table 4), but the largest amount delayed its channel space (fraction 2). This form of tritium is 73% of its total stock in the mineral. The entry of tritiated water in the



channel space provides the opportunity to further cooperation HTO molecules with the structure of the clinoptilolite and create the most tightly bound to form OH groups, which may remove at 700°C (fraction 3).

**Table 4.** Distribution of T in the residual "HTO" and moisture fractions removed from the initial clinoptilolite after the completion of the experiment.

**Табл. 4.** Розподіл Т в залишковій «HTO» та фракціях вологи, видалених із вихідного кліноптилоліту після завершення експерименту.

The parameter	Residue «HTO»	Fractions removed from the zeolite			In general
		1	2	3	
Share of the tritium in the fraction (%)	-	18	73	9	100%
The specific number of atoms per unit of tritium volume in water	$8,8 \times 10^8$	$8,47 \times 10^8$	$9,24 \times 10^8$	$7,69 \times 10^8$	$8,93 \times 10^8$
Fractionation factor, $\alpha$ .	-	0,96	1,05	0,87	1,01

The results of the experiment revealed the real effect of the hydrogen isotopic fractionation, in a closed system "clinoptilolite – tritiated water" with the overall coefficient  $\alpha = 1,07$ . Getting heavier hydrogen isotope is fixed at the stage of adsorption of HTO molecules on the surface of mineral particles, where the rate of protium - tritium fractionation  $\alpha = 1,01$  (Table 4).

The peculiarity of adsorption processes is their dynamic nature. Each adsorbed water molecule has a different strength bonds with the surface, which is determined by its delay adsorption surface, adsorption time  $\tau$  [11] For physical adsorption, due to weak components of the surface energy, that time is very short and up to  $10^{-13}$  seconds. Therefore, the value of adsorption, delayed particle surface, is kinetic factor which determines the ratio of adsorbed and desorbed molecules. The dynamic nature of adsorption - desorptiv processes create the conditions for the possibility of fractionating molecules with different molecular weight (HTO and H<sub>2</sub>O) and priority detention on adsorption surface of mineral particles more inertial HTO molecules.

More meaningful was the fractionation of hydrogen isotopes in clinoptilolite channel structures ( $\alpha = 1, 1$ ). Tritiated water molecules which penetrate into the channels of the mineral can linger for a while in them as a result of ellipsoid pores distortion. The possibility of this effect follows from the theory of the water existence not only as individual molecules, but also in water associates - clusters [15]. Under the proposed model to associate water molecules, hydrogen bonds in water continuously formed and broken. This process can lead to the formation in distorted ellipsoidal pores temporarily mineral molecules linked groups as defined by the authors as twinkle clusters. Prolonged time of water clusters in the channels of the mineral provides the ability to immobilize molecules HTO and ionic  $T^+ \leftrightarrow H^+$  exchange between clinoptilolite and water molecules of tritium solution.

According to existing ideas in chemistry aqua complexes [4] full coordination sphere hydrated complexes of sodium and potassium in channels of clinoptilolite is respectively 6 and 7

coordination numbers. In air-dry in zeolites, as we identified (Table 2), are no more than 7% water. This leads to the formation of the state of instauration coordination areas of the alkali metals are immobilized on the walls of the zeolite channels (Fig. 7). Tritiated water inflow in the channels led to filling HTO molecules free bonds in the unsaturated coordination areas of the alkali metals and, consequently, prolonged immobilization tritium (Table 6).

On the surface of the zeolite channels as a result of substitutions  $Al^{3+} / Si^{4+}$  exists polyanionic skeleton [9]. Water moving through channels in the form of clusters, faced with uncompensated electric double layer surface tetrahedrons of clinoptilolite, accompanied by dissociation of the molecules of HTO and the formation of covalent bonds such as H-O-Si. In addition, the negative charge of alumino-silicate surface conditioned equilibrium dissociation process in aqueous solutions of surface OH groups of the scheme «OH  $\leftrightarrow$  O<sup>-</sup>---H<sup>+</sup>». This led to compensation for defects and surface electrostatic charge crystalline framework by positive ions - protons and tritons (H<sup>+</sup>, T<sup>+</sup>). Then there was a stepwise isotope exchange between protium and tritium at the interfacial boundary surface OH - groups of zeolite and molecular water clusters (Fig. 8). This process led to the formation of a strong energy ties and consolidates tritium ions in the surface hydroxyl groups.

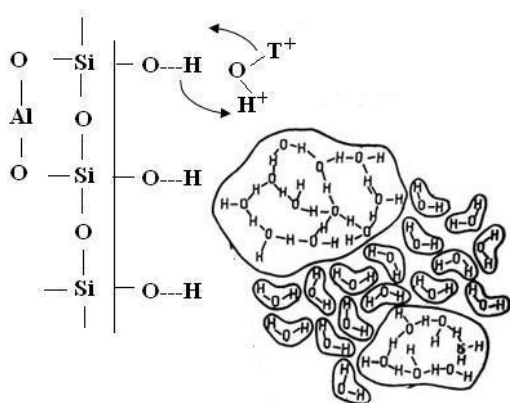


Fig. 8. Scheme ion  $T^+ \leftrightarrow H^+$  exchange between clusters of molecules "HTO" and clinoptilolite channel surface.

Рис.8 Схема іонного  $T^+ \leftrightarrow H^+$  обміну між кластерами молекул «HTO» та поверхню каналу кліноптилоліту.

Thus, the presence in the original (unprocessed) clinoptilolite interstitial and adsorbed moisture on the initial stage of interaction the mineral adsorbent with tritiated water indication of partial dilution. Further molecular HTO began exchange with H<sub>2</sub>O during the adsorption $\leftrightarrow$ desorption processes on the surface of mineral particles. But the main contribution to the removal of tritium from water solution was provided processes taking place directly in the channels of the clinoptilolite. Molecules of HTO filled uncompensated focal areas of alkali metal cations, associated with structural walls of the channels in the clinoptilolite. Some tritium extracted from tritiated water is reinforced in the channels of the mineral by the ion triton  $\rightarrow$  proton substitution. As a result, extracted from the «HTO» tritium was assigned largely in tightly bound forms.

### 3.2.1 Heat-treated clinoptilolite

The thermal treatment of the zeolite results in the removal of the pore and mineral mass surfactant adsorbed water. The surface of the mineral particles is activated and basal portions structures lose the associated polar water molecules but retain at this uncompensated charges on the surface. At the same time the mineral thermal treatment leads to increasing in the number of high-energy adsorption centers [8].

The process of molecular adsorption on interphase border "water - mineral particle" is accompanied by the formation of a boundary layer adsorption [6]. It usually develops within the electric double layer (EDL), which has the character of an electrical capacitor. Violations of electrical absorbent surfaces lead to the development in the EDL electrokinetic phenomena, the polarization and the attraction, close to the mineral particles of water molecules.

The interaction of tritium water with activated mineral particles was accompanied by dynamic adsorption↔desorption processes, as a result of electrokinetic phenomena in EDL, the manifestation of the effect of fractionation of hydrogen isotopes.

The quantitative characterization of the tritium distribution in the form of finding a different binding energy with the structure of clinoptilolite allocated from the mineral mass in the respective temperature ranges (fractions) given in Table 5.

**Table 5.** Distribution of T in the residual "HTO" and fractions removed from the heat-treated clinoptilolite after the completion of the experiment.

**Табл. 5.** Розподіл Т в залишковій «HTO» та фракціях, видалених із термічно-обробленого кліноптилоліту після завершення експерименту.

Parameter	Balance "HTO"	Fractions removed from the ceolite			Generally
		1	2	3	
Share of the tritium in the fraction (%)	-	68,5	24,8	6,7	100%
The specific number of atoms per unit volume of tritium in water ( $T_w$ , $T_m$ ), atom*ml <sup>-1</sup> .	2,36×10 <sup>9</sup>	2,76×10 <sup>9</sup>	2,74×10 <sup>9</sup>	2,49×10 <sup>9</sup>	2,74×10 <sup>9</sup>
Fractionation factor, $\alpha$ .	-	1,17	1,16	1,06	1,16

According to the given data in thermally processed clinoptilolite specific number of tritium atoms accumulated in its structure in order more than raw mineral (Tables 4, 5). The release of mineral mass of water molecules and the surface activated mineral particles led to more intense attraction and retention of HTO molecules due to adsorption↔desorption implementation processes dewatered substrate. Thus, in thermally processed clinoptilolite in interstitial and adsorbed form is up to 69% of tritium. At the same time electrokinetic phenomena in EDL caused fractionation of hydrogen isotopes with a coefficient  $\alpha = 1,17$  (Fraction 1, Table 5).

Relatively smaller amount of tritium delayed in channel space (fraction 2, Table 5). This form of tritium is relatively lower, ie up to 25% of its total stock in the mineral, but in absolute terms is higher than the untreated clinoptilolite (Tables 4, 5). Heating the mineral mass to 110°C does not lead to the removal of H<sub>2</sub>O molecules from the coordination sphere of alkali cations in the clinoptilolite channels. Consequently, there was no increase in the absorptive capacity of the mineral structural position. However, the presence of a similar source with clinoptilolite incomplete occupancy coordination spheres alkali cations provided by the possibility of such hydrogen isotopes fractionation intensity by a factor  $\alpha = 1,16$  (Fraction 2, Table 5).

Heat treatment of clinoptilolite does not changed ratio of hydrogen isotopes to hydroxyl groups where the fractionation factor  $\alpha = 1,06$  (fraction 3, Table 5). Energy impact on the mineral mass during its heating to 110°C does not lead to the rupture of relations in the structural form of tritium finding.

### Conclusions

The clinoptilolite of the Sokirnitsky deposit has the necessary properties for its use as an adsorbent of tritium from aqueous solutions and protection of the environment from tritium contamination. The complex of useful properties of clinoptilolite makes it possible to use it also for cleaning multicomponent industrial discharges containing tritium. Output thermally unprocessed clinoptilolite mainly delays absorbed from aqueous solutions of tritium in the channel structure of the mineral, that is, in a more energetically bound state than the surface adsorbed form. At the same time, capture of NTO molecules by coordination spheres of alkaline cations in the channel structures of clinoptilolite is accompanied by fractionation of hydrogen isotopes.

Thermal treatment of clinoptilolite at a temperature of 110 ° C led to the activation of the surface of mineral particles due to the conservation of uncompensated charges on such surfaces and an increase in the number of high-energy adsorption centers on these surfaces. When the thermally treated clinoptilolite interacts with tritiated water, the most intense is the capture of tritium from the aqueous solution in the adsorbed form as a result of dynamic adsorption-desorption processes. Simultaneously, the electrokinetic phenomena in the DEL on the surface of the mineral particles cause the fractionation of the hydrogen isotopes in this structural position of the mineral. The interests of tritium in the coordination spheres of alkaline cations in clinoptilolite canals occur according to a mechanism analogous to that inherent in a thermally untreated mineral. In general, thermal treatment of clinoptilolite leads to an increase in the specific number of tritium atoms in all structural positions of the mineral at close values of the fractionation factor of hydrogen isotopes.

## REFERENCES

1. Гречановская Е. Е. Метрика элементарной ячейки и Si/Al-отношение в цеолитах ряда гейландит-клиноптилолит Сокирницкого месторождения (Закарпатье, Украина) // *Мінералогічний журнал*. – 2010. – Т. 32, № 4. – с. 12-22.
2. Гречановская Е. Е. Микрогетерогенность гейландита-клиноптилолита и её проявление при дегидратации / Гречановская Е. Е., Мельников В. С. // *Минералогические музеи*. – СПбГУ. – Россия. – Санкт-Петербург. – 2005. – с. 243-244.
3. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусманн Дж. Породообразующие минералы. – М.: Мир, 1966. т.3. – 317 с.
4. Кукушкин Ю. Н. Лиганды координационных соединений, 1981. Л., 74 с.
5. Несмеянов А. Н. Радиохимия. – М.: Химия, 1972.-591 с.
6. Пospelов Г. Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. «Наука». Новосибирск, 1973. – 355 с.
7. Пушкарьов О.В., Приймаченко В.М. Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами. //Збірник наукових праць/ Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2010. – вип.18. с.–149-156.
8. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах. / Ю.И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. К.:Наук. думка, 1975. – 348 с.
9. Breck D.W. Zeolite, molecular sieves. Structure,chemistry, and use. 1974, N.Y., London, Sydney, Toronto. 781 p.
10. Brindley G.W. Discussions and recommendatios concerning the nomenclature of clay minerals and related phillosilicates. // *Clay and clay minerals: Proc. 14<sup>th</sup> Nat. Conf.* – Oxford etc. Pergamon press, 1966. – p. 27-34.
11. Cross-cutting support to improved knowledge on tritium management in fission and fusion facilities. Horizon 2020. Euratom Research and Training Programme 2014-2018 [Электронный ресурс] :<http://ec.europa.eu/research/participants/portal/desktop/en/opportunities/h2020/calls/nfrp-2016-2017.html#c.topics=callIdentifier/t/NFRP-2016-2017/1/1/1/default-group&callStatus/t/Forthcoming/1/1/0/default-group&callStatus/t/Open/1/1/0/default-group&callStatus/t/Closed/1/1/0/default-group&+identifier/desc.Call : NFRP-2016-2017>
12. De Bur J.H. The Dynamical character of adsorption. Oxford, Clarendon Press, 1953, 291 p.
13. Lopez-Galindo A. Tritium redistribution between water and clay minerals/ Lopez-Galindo A. Fenoll Hach-Ali P., Pushkarev A.V., Lytovchenko A.S., Baker J.H., Pushkarova R.A. // *Applied Clay Science*, 2008, v.39, p. 151–159.
14. Lytovchenko A.S. Assessment of the potential ability of phyllosilicates to accumulate and retain tritium in structural OH-groups. /Lytovchenko A.S., Pushkarev A.V., Samodurov V.P., Baker J.H., Fenoll Hach-Ali P. , Lopez-Galindo A.//*Mineralogical Journal*. – 2005. N 2. – p. 59-65.
15. Melnikov V. S., Grechanovs'ka O. Si/Al-ratіon in heulandite-clinoptilolite series and genesis of Transcarpatian zeolite deposites / Carpatian – Balkan Geological Association, XVI Congress August 30<sup>th</sup>- September 2<sup>nd</sup>. – Austria, Vienna. – 1998. - Abstracts.– p.378.
16. Némethy G., Scheraga H. A., 1962. Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. I. A Model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water. *J. Chem. Phys.* 36, 3382.

## References

1. Grechanovskaya, E.E. (2010), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 32, no 4, Kyiv, UA, pp. 12-22.
2. Grechanovskaya, E.E. and Mel'nikov, V.S. (2005). *Mineralogicheskіe muzei*, St.Petersburg Gos. univ. Publ. house, St.Petersburg, RU, pp. 243-244.
3. Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1966), *Porodoobrazuyushchie mineraly*, in 5 vol., Vol. 3, Mir, Moscow, RU, 317 p.
4. Kukushkin, Yu.N. (1981), *Ligandy koordinacionnyh soedineniy*, Izd-vo leningrad. Tehnol. In-ta im. lensoveta, Leningrad, RU, 74 p.
5. Nesmeyanov, An.N. (1972), *Radiohimiya*, Himiya, Moscow, RU, 591 p.
6. Pospelov, G.I. (1973), *Paradoksy, geologo-fizicheskaya sushchnost' i mehanizmy metasomatoza*, Nauka, Novosibirsk, RU, 355 p.
7. Pushkar'ov, O.V. and Priymachenko, V.M. (2010), *Zb. nauk. pr. Inst. Geohimii Navkolyshn'ogo Seredovyscha*, Vyp. 18, Kyiv, UA, pp. 149-161.
8. Tarasevich Yu. I. Adsorbtsiya na glinistyih mineralah (1975) / Yu.I. Tarasevich, F. D. Ovcha-renko. Kyiv, UA, 348 p.
9. Breck D.W. (1974), *Zeolite, molecular sieves*, Structure,chemistry, and use., N.Y., London, Sydney, Toronto, 781 p.
10. Brindley, G.W. (1966), *Clay and clay minerals, Proc. 14th Nat. conf.*, Oxford etc. Pergamon Press, Oxford, pp. 27-34.
11. *Horizon 2020*. Euratom Research and Training Programme 2014-2018.

© Rudenko I. M., Pushkar'ov O. V., Zubko O.V., Dolin V. V. (young), Koshliakova T.O.

GEOCHEMICAL FEATURES OF ADSORPTION OF TRITIUM FROM WATER SOLUTIONS BY CLINOPTILOLITE

12. De Bur J.H. (1953), *Clarendon Press*, Oxford, 291 p.
13. Lopez-Galindo A. (2008), *Applied Clay Science*, Вып.39, pp. 151–159.
14. Lytovchenko A.S., Pushkarev A.V., Samodurov V.P., Baker J.H., Fenoll Hach-Ali P., Lopez-Galindo A. (2005) *Mineralogical Journal*, 2, pp. 59-65.
15. Melnikov, V.S. and Grechanovskaya, E.E. (1998), *Carpathian-Balkan geol. assoc., XVI Congr. Aug. 30th-Sept. 2nd*, abstracts, Vienna, Austria, 378 p.
16. Nemethy, G. and Scheraga, H.A. (1962), *J. Chem. Phys.*, Vol. 36, 3382 p.

## ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ АДСОРБЦІЇ ТРИТІУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ КЛІНОПТИЛОЛІТОМ

**Руденко І.М., Пушкар'ов О.В., Зубко О.В., Долін В.Вік., Кошлякова Т.О.**

Руденко І.М., н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», igns219@gmail.com,  
Пушкар'ов О.В., к.г.-м.н, с.н.с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», pushkarevigns@gmail.com,  
Зубко О.В., н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», Zhubko@rambler.ru,  
Долін В.Вік. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», dolinvitaliy@gmail.com  
Кошлякова Т.О., с.н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», geol@bigmir.net

*Для вивчення механізму екстракції тритію з водних розчинів цеолітом були створені дві аналогічні за складом закриті стаціонарні експериментальні системи на основі кліноптилоліту Сокирницького родовища (Україна). У першому експерименті використовували незмінений природний кліноптилоліт, у другому - мінерал термічно оброблений при 110 °С. Тривалість експериментів становила близько 10 місяців. Виміри питомої активності тритію у водному залишку і у мінеральному середовищі дозволили визначити нерозподіл тритію між твердою і рідкою фазами, а також між різними структурними позиціями в кліноптилоліті. Наявна у кліноптилоліті адсорбована волога при взаємодії мінеральної і водної фаз на початку призводить до часткового зменшення концентрації тритієвого індикатора в «НТО». Надалі ця волога забезпечує можливість транзитного проникнення молекул НТО в канали кліноптилоліту внаслідок дифузійного молекулярного обміну НТО ↔ H<sub>2</sub>O між водною та мінеральною фазами. Термічна обробка знижує можливість часткового розбавлення тритійованої води, що взаємодіє з мінералом. Термічна активація адсорбційних центрів в мінеральній масі забезпечує більш ефективно вилучення тритієвого індикатора з водної фази. Після термічної обробки поровий простір і поверхня мінеральних частинок звільнюються від наявної в мінералі адсорбованої води, а їх поверхня термічно активується. Це призводить до відносно більш інтенсивної поверхневої адсорбції, де накопичується до 68,5% поглинутого мінералом тритієвого індикатора. Взаємодія тритійованої води з термічно активованою поверхнею мінеральних частинок супроводжувалася динамічними адсорбційно-десорбційними процесами, електрокінетичними явищами в поверхневому електричному шарі, які обумовили фракціонування ізотопів водню з коефіцієнтом  $\alpha = 1,17$ . Наявність у термічно обробленому кліноптилоліті аналогічної з вихідним мінералом часткової заповненості координаційних сфер лужних катіонів забезпечило можливість фракціонування ізотопів водню в каналах мінералу з коефіцієнтом  $\alpha = 1,16$ . Термічна обробка кліноптилоліту змінила співвідношення ізотопів водню і в гідроксильних групах, де відповідно збільшився коефіцієнт фракціонування  $\alpha$  до 1,06.*

**Ключові слова:** тритій, кліноптилоліт, мінеральний адсорбент, тритійована вода, термічна обробка, фракціонування, ізотопи водню.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ТРИТИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ

**Руденко И.М., Пушкар'ов А.В., Зубко А.В., Долин В.Вик.**

Руденко И.М., н.с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», igns219@gmail.com,  
Пушкар'ов А.В., к.г.-м.н, с.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», pushkarevigns@gmail.com,  
Зубко А.В., н.с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Zhubko@rambler.ru,  
Долин В.Вик. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», dolinvitaliy@gmail.com  
Кошлякова Т.А. с.н.с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», geol@bigmir.net

*Для изучения механизма экстракции трития из водных растворов цеолитом были созданы две аналогичные по составу закрытые стационарные экспериментальные системы на основе клиноптилолита Сокирницкого месторождения (Украина). В первом эксперименте использовали*

неизменный природный клиноптилолит, во втором - минерал термически обработанный при 110 °С. Продолжительность экспериментов составляла около 10 месяцев. Измерения удельной активности трития в водном остатке и в минеральной среде позволили определить перераспределение трития между твердой и жидкой фазами, а также между различными структурными позициями в клиноптилолите. Имеющаяся в минерале адсорбированная влага при взаимодействии минеральной и водной фаз вначале приводит к частичному уменьшению концентрации тритиевого индикатора в «НТО». В дальнейшем эта влага обеспечивает возможность транзитного проникновения молекул НТО в каналы клиноптилолита вследствие диффузного молекулярного обмена НТО ↔ Н<sub>2</sub>О между водной и минеральной фазами. Термическая обработка снижает возможность частичного разбавления тритированной воды, которая взаимодействует с минералом. Термическая активация адсорбционных центров в минеральной массе обеспечивает более эффективное изъятие трития с водной фазы. После термической обработки поровое пространство и поверхность минеральных частиц освобождаются от имеющейся в минерале адсорбированной воды, а их поверхность термически активизируется. Это приводит к относительно более интенсивной поверхностной адсорбции, где накапливается до 68,5% поглощенного минералом трития. Взаимодействие тритированной воды с термически активированной поверхностью минеральных частиц сопровождалась динамичными адсорбционно-десорбционными процессами, электрокинетическими явлениями в поверхностном электрическом слое, которые обусловили фракционирование изотопов водорода с коэффициентом  $\alpha=1,17$ . Наличие в термически обработанном клиноптилолите аналогичной с исходным минералом частичной заполненности координационных сфер щелочных катионов обеспечило возможность фракционирования изотопов водорода в каналах минерала с коэффициентом  $\alpha=1,16$ . Термическая обработка клиноптилолита изменила соотношение изотопов водорода и в гидроксильных группах, где соответственно увеличился коэффициент фракционирования  $\alpha$  до 1,06.

**Ключевые слова:** тритий, клиноптилолит, минеральный адсорбент, тритированная вода, термическая обработка, фракционирования, изотопы водорода.

## ПАМ'ЯТІ ЛИСИЧЕНКА ГЕОРГІЯ ВІТАЛІЙОВИЧА

20 березня 2018 року пішов з життя директор Державної установи «Інститут геохімії



навколишнього середовища НАН України», член-кореспондент Національної академії наук України Георгій Віталійович Лисиченко – відомий учений у галузі математичного моделювання й аналізу ризиків природно-техногенних процесів, гідрогеології, інженерної геології, радіоекології та ядерної енергетики. Народився Георгій Віталійович у 1947 році в м. Києві в родині службовців. У 1970 р. закінчив геологічний факультет Київського державного університету ім. Т. Шевченка, одержавши диплом

геолога-гідрогеолога. За роки своєї трудової діяльності він став кандидатом геолого-мінералогічних наук (1980), доктором технічних наук (2003), членом-кореспондентом НАН України за спеціальністю «ядерна енергетика» (2006).

Основна наукова діяльність Георгія Віталійовича була пов'язана з вирішенням комплексних проблем безпеки АЕС та інших об'єктів інфраструктури ядерного паливного циклу, що охоплюють питання ядерної, радіаційної, техногенно-екологічної та інженерно-геологічної безпеки, у тому числі при аварійних ситуаціях їх функціонування.

Наукову діяльність в НАН України він розпочав в Інституті геологічних наук, де у відділі гідрогеологічних проблем починає досліджувати питання ізотопної гідрогеології та математичного моделювання гідрогеологічних процесів. Після захисту у 1980 році кандидатської дисертації за спеціальністю «гідрогеологія» наукові інтереси Георгія Віталійовича почали зміщуватися у напрямі дослідження проблем інженерно-геологічної та радіаційної безпеки об'єктів ядерної енергетики. Працюючи з 1981 року науковим співробітником-консультантом, а з 1983 року – ученим секретарем Відділення наук про Землю Президії АН УРСР, Г.В. Лисиченко як відповідальний виконавець проводить дослідження за спецтемою ДКНТ СРСР з проблем ядерної енергетики та виконує договірні НДР з вивчення майданчиків для будівництва Рівненської та Хмельницької АЕС, бере участь у наукових розробках техніко-економічного обґрунтування проектів будівництва Одеської та Київської АТЕЦ, Чигиринської, Південно-Української, Донецької та Молдовської АЕС.



Започатковані та розроблені ним науково-методологічні підходи, методи і результати модельних досліджень забезпечують підвищення рівня радіаційної та екологічної безпеки при експлуатації потенційно-небезпечних об'єктів, впровадження комплексних заходів захисту населення і території при виникненні надзвичайних ситуацій на АЕС та інших об'єктах ядерного паливного циклу, сприяють вдосконаленню систем комплексного екологічного моніторингу об'єктів довкілля.

Так склалося, що значна частина науково-практичної діяльності Георгія Віталійовича була пов'язана з дослідженнями, що проводились у зв'язку з аварійними екологічними ситуаціями природного та техногенного походження і крупними екологічними катастрофами. У його активі напрацьований значний досвід із цих питань, зокрема:

- дослідження аварійних об'єктів, руйнування яких було викликано активізацією карстових процесів, а саме: геологічні вишукування потенційно нестійких зон, пов'язаних із геодинамічними процесами в межах території Рівненської АЕС та м. Кузнецовська (1980–1982 рр.); дослідження з розвитку карсту в межах ділянки залізниці Львів–Стрий 1520–1522 км (1983 р.); дослідження розвитку карстових процесів у м. Білогірськ (1984 р.);
- експертно-аналітичні дослідження (у складі групи експертів Прокуратури УРСР) причин аварії греблі хвостосховища Стебніківського калійного комбінату, що призвела до катастрофічного забруднення р. Дністер (Львівська область, 1983–1985 рр.);
- участь у ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи (перший керівник штабу АН УРСР у м. Чорнобилі (червень-вересень 1986 р.) та начальник відділу водогосподарсько-радіологічних досліджень у Чорнобильській зоні відчуження (1987–1990 рр.);
- дослідження чинників екологічної катастрофи Аральського моря та розробка системи екологічного моніторингу цього регіону (Казахстан, 1991–1992 рр.);
- експертні дослідження з оцінки екологічної ситуації в зоні аварії з білим фосфором, що виникла 16.07.2007 р. на залізничному перегоні «Ожидів–Красне» Львівської залізниці (2007–2008 рр.);
- оцінка екологічних ризиків від впливу хвостосховищ уранового виробництва колишнього Виробничого об'єднання Придніпровський хімічний завод» (2009–2011 рр.);
- науковий супровід робіт з безпечного видалення відходів гексахлорбензолу, що перебували на полігоні у зоні консервації Домбровського кар'єру в Калуському районі Івано-Франківської області (2012 р.).

Одразу після катастрофи на Чорнобильській АЕС Г.В. Лисиченка було призначено першим керівником штабу Академії наук України в м. Чорнобилі (червень-вересень 1986 р.), де він забезпечував науково-практичну реалізацію пропозицій учених Академії наук УРСР з ліквідації наслідків аварії та мінімізації її негативного впливу на навколишнє середовище та населення. У зоні аварії ЧАЕС, як фахівець, він безпосередньо займався системами сейсмічної діагностики стану зруйнованого реактора, оцінками радіоекологічного стану забруднених територій, питаннями захисту водних ресурсів від забруднення та поводження з радіоактивними відходами. Значним науковим внеском у розвиток систем ядерної та радіаційної безпеки є розробки Г.В. Лисиченка зі створення сучасних технічних систем радіоекологічного моніторингу та фізичного захисту енергетичних об'єктів, де він виступає у якості наукового керівника або відповідального виконавця робіт. У науковому доробку Г.В. Лисиченка опубліковано більше 300 робіт, у тому числі 15 монографій та 10 винаходів (близько 90 робіт присвячено безпосередньо різним питанням ядерної енергетики). Основні результати досліджень Г.В. Лисиченка висвітлено у таких колективних монографіях: «Формирование эксплуатационных ресурсов подземных вод платформенных структур Украины» (1979); «Введение в моделирование гидрогеологических процессов» (1980); «Лечебные минеральные воды типа “Нафтуся”» (1986); «Особенности взаимодействия геологической среды и объектов атомных станций» (1987); «Формирование режима подземных вод в районах развития активных геодинамических процессов» (1988); «Водообмен в гидрогеологических структурах Украины. Методы изучения водообмена» (1988); «Проблеми охорони геологічної спадщини України» (1999); «Ядерная энергетика, обращение с отработанным ядерным топливом и радиоактивными отходами» (2006); «Природный, техногенный та екологічний ризику: аналіз, оцінка, управління» (2008); «Моніторинг і методи вимірювання параметрів навколишнього середовища» (2009); «Комплексний геоекологічний моніторинг зони впливу Ташлицької ГАЕС та Олександрівського водосховища: 1998-2008 рр.» (2010); «Уранові руди України: геологія, використання, поводження з відходами виробництва» (2010); «Методологія оцінювання екологічних ризиків» (2011), «Перспективи розвитку уранової сировинної бази ядерної енергетики України» (2014).

Трудові заслуги Георгія Віталійовича були достойно оцінені керівництвом країни. Георгій Віталійович – кавалер орденів «За заслуги» III ступеня (2006) та «За заслуги» II ступеня (2011), лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки (2012), дійсний член Петровської академії наук і мистецтв (2005), почесний працівник атомної енергетики (2006), нагороджений численними відзнаками та грамотами центральних органів виконавчої влади України.

Г.В. Лисиченко, крім наукової діяльності, за своє життя виконав величезний обсяг науково-організаційної роботи. У різні роки займав посади: учений секретар Відділення наук про Землю Президії АН УРСР (1983–1987 рр.), завідувач відділом водогосподарсько-радіологічних досліджень Українського філіалу Центрального НДІ комплексного використання водних ресурсів Мінводгоспу СРСР (1987–1990 рр.), завідувач кафедри та декан факультету охорони навколишнього середовища Академії праці і соціальних відносин Федерації профспілок України (1994–1996 рр.), заступник директора Державного наукового центру радіогеохімії навколишнього середовища НАН України та МНС України (1996–2000 рр.), директор Київського геологорозвідувального технікуму (2000–2001 рр.), завідувач кафедри захисту населення і територій Інституту державного управління у сфері цивільного захисту МНС України (2001–2002 рр.), заступник директора з наукової роботи Державної установи «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», а з 2013 до 2018 р. – директор названої установи.

Плідну наукову та науково-організаційну діяльність Георгій Віталійович завжди поєднував з громадською роботою. Він був заступником академіка-секретаря Відділення ядерної фізики та енергетики НАН України, головою Комітету комплексного аналізу безпеки гірничо-видобувної та переробної промисловості, поводження з радіоактивними відходами та їх впливу на населення та навколишнє природне середовище Національної комісії з радіаційного захисту населення України (від 2010 р.), співголовою Міжвідомчої науково-координаційної експертної ради МНС України та НАН України з питань техногенно-екологічної безпеки та методології оцінювання ризиків надзвичайних ситуацій (від 2010 р.), членом багатьох учених та експертних рад, членом експертної ради ВАКу з технічних наук (від 2010 р.), головним редактор наукового збірника «Техногенно-екологічна безпека та цивільний захист».

Георгій Віталійович Лисиченко був організатором багатьох наукових конференцій та симпозіумів, у тому числі міжнародних. Брав участь у міжнародних проектах, міжнародних конгресах з питань вирішення проблем техногенно-екологічної безпеки та методології аналізу ризиків. Був обраний координатором від України у міжнародній організації з оцінювання ризиків при вирішенні різних задач техногенно-екологічної безпеки, його праця отримала міжнародне визнання.

Колектив інституту щиро сумує з приводу передчасної смерті Георгія Віталійовича і має надію на продовження його досліджень послідовниками.

*Суцук К.Г.*

## ПАМ'ЯТІ КОЛЕГИ ТА ДРУГА

Скоро мине рік, як з нами немає Георгія Віталійовича. Але писати про нього в минулому часі ще довго буде не просто. Мимоволі доводиться співвідносити своє ставлення до різних речей з його баченням – за тридцять років спільної праці це вже увійшло у свідомість. Скільки разів за останні місяці, обговорюючи з колегами ті чи інші серйозні й не дуже проблеми, ми говорили один одному: «От, якби був живий Віталійович – він би швидко розібрався... Віталійович би домовився..., пояснив..., допоміг...». Він, іноді здається, все ще сидить допізна в своєму кабінеті, п'є чарку-другу за обідом з гостями, співає свою улюблену пісню про «очі волошкові», коли веселий і у доброму гуморі... Його номер усе ще в моєму телефоні, а у вайбері він досі сидить на білій у чорну смужку лавці й записана дата останньої розмови...



Віталійович був сильною людиною, боровся до останнього: вийшовши з першої коми не думав ні про що, крім роботи і поточних, як завжди таких важливих і невідкладних справ та найближчих планів, далекосяжних задумів... А ще, вперто намагався знову почати самостійно ходити, хоча б просто пересуватися без сторонньої допомоги. Для нього нерухомість, статика, вочевидь, мало чим відрізнялися від небуття. Стати напівживим відірваним від активного життя пенсіонером, який тихо доживає віку, він ніяк не міг. Хотів лише життя на повну. І здавалося, він вже переміг свою кляту хворобу... майже переміг, але вона зайшла з іншого боку... Що ж, весь час перемагати неможливо. Таке життя. На жаль...

Я думаю, що всі, хто хоч трохи знали Георгія Віталійовича, як би вони до нього не ставилися (а він бував дуже різний у своїх проявах), якщо довелось би їм дати йому характеристику, напевне, застосують такі епітети: наполегливий, невтомний, прекрасний організатор, відкрита людина, схильна говорити те що думає, а головне – «робота у нього

на першому місці, на другому і на третьому»... ну і, звичайно ж, – «ідеї, що доходять до рівня фантазій; проекти, іноді з ознаками майже авантюри; плани, спроможні якщо не врятувати людство, то, принаймні, покращити всім настрої – точно». Думаю, йому було трохи тіснувато у нашому Інституті, навіть у директорському кріслі... Хтозна, до яких висот він сам захотів би піднятися, дай йому доля ще років 15-20 життя (я особисто був переконаний, що Віталійович має надпотужний запас міцності – мабуть це так лише виглядало зі сторони – він ніколи не дозволяв собі виглядати слабким).

Завжди вражало його намагання, з одного боку, занурюватись у всілякі дрібниці, найчастіше – непотрібні, а з іншого – вміння швидко і точно вловити суть питання, відділити головне від другорядного, комплексне бачення («комплексний» – улюблене слово Георгія Віталійовича) чи не будь-якої проблеми, нерідко – вміння підійти до рішення з неочікуваної сторони. Він міг бути дуже ефективним, але і помилятися (що завжди визнавав, але ніколи не залишав спроб виправити ситуацію); прекрасно вмів організовувати команди однодумців, але і надавав аванси людям, які вочевидь на це заслуговували (що здавалось очевидним для всіх, окрім нього); міг займатися десятками проектів одночасно, але за мить усе відкласти і почати правити нікому не потрібний текст якогось аспіранта...

Я прекрасно пам'ятаю свою першу з ним зустріч 30 років тому: Чорнобиль, ЧУЕВС, вахта, аналізатор імпульсів багатоканальний амплітудний, моніторинг донних відкладів, вечір, нудно... Заходять двоє із мішком баночок «дента» і кажуть, що їх треба «поміряти», а на запитання: «А ви хто?» - один із них починає розповідати про свій надцікавий експеримент, який вони ставлять на сьомій дамбі. (Про оплату, звісно, не йшлося...). Я ті 40 чи 50 проб поміряв за пару годин, бо вони були такі активні, що вистачало мінімального часу експозиції, а кілька доводилось на метр піднімати над детектором (це про самовідданість ученого – вони на тій дамбі проводили весь час, скільки «набрали» один бог знає...). А через пару років я уже працював з Георгієм Віталійовичем. І хоча він завжди був моїм керівником, я працював не «у нього», а «з ним». Бо він був такою людиною – з дуже короткою дистанцією у спілкуванні...

Остання зустріч була у лікарняній палаті. Він давав розпорядження, поради, вказівки, що і як швидко, переважно – негайно, потрібно зробити, написати, передзвонити, проконтролювати... Не міг самостійно піднятися, чіплявся за «ходунок», але продовжував працювати з паперами і ноутбуком увесь час, навіть коли приймав їжу... Вже хворі лягали спати, персонал нас з В.Г. Верховцевим почав виганяти, а Георгій Віталійович усе нас не відпускав – його найбільше хвилювало чи все він встиг

сказати... Про хворобу, лікування не було ним сказано ні слова... Ми тоді були певні, що побачимося ще багато разів...

Ну а між цими двома зустрічами тридцять років часу, тридцять років життя, праці, успіхів і невдач, надій і розчарувань... Всього було... Ці роки пролетіли дуже швидко, але є що і згадати – це безперечно. І дуже багато що – завдяки Віталійовичу, бо чи не найкраще з усього, що він умів робити – це залишати слід у пам'яті людей, яким судилося бути з ним поряд у цьому житті.

Спи спокійно, Георгій Віталійович, – ти з нами, ми тебе пам'ятаємо...

*Юрій Тищенко.*

*Фото: Житомирська обл., Олевський р-н., джерело на березі р.Уборть. Роботи з виконання пілотного проекту з реабілітації лісових угідь, порушених внаслідок незаконного видобування буритину.*

## ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

Збірника наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища

До опублікування у Збірнику приймаються наукові праці, які ніколи не друкувалися раніше. Стаття має бути написана на актуальну тему, містити результати глибокого наукового дослідження, новизну та обґрунтування наукових висновків відповідно до мети статті (поставленого завдання). Кожен автор може подати не більше двох статей в одному випуску.

Рукописи приймаються обсягом 6-15 сторінок (разом з літературою, розширеними анотаціями) формату А-4, через **1,5 інтервали для основного тексту, та 1 інтервал для анотацій та літератури. Поля: всі – по 2 см, абзац – виступ на 1,25 см. Шрифт основного тексту: Times New Roman, розмір – 12; шрифт анотацій та літератури – 10pt.**, виконані на комп'ютері у редакторі Word for Windows (\*.doc). Для набору формул, графіків і таблиць використовують спеціальні програми, вмонтовані у Word for Windows. **У статті не повинно бути переносів слів.** Номери сторінок не проставляти.

Статті подаються українською, російською чи англійською мовами у друкованому вигляді та в електронному варіанті (електронною поштою чи на електронному носії).

Питання, пов'язані з публікацією наукових оглядів (не більше 9000 слів і 10 рисунків), вирішуються редколегією на підставі заздалегідь наданої авторами розширеної анотації роботи та транслітерованого списку літератури.

Кожна стаття повинна мати код «УДК» (вгорі ліворуч). Нижче зліва – назва статті великими літерами (шрифт напівжирний Times New Roman, розмір – 12), вирівнювання по лівому краю. Нижче – прізвище та ініціали авторів, (звичайними літерами, шрифт напівжирний, прямий, розмір – 12). З нового рядка : прізвище та ініціали кожного з авторів із зазначенням наукового звання, посади, установи, де працює автор, електронна адреса (розмір – 8). **Назва, ПІБ, посади, наукові звання та адреси дублюються англійською та російськими мовами перед відповідними анотаціями.**

### План статті:

1. вступ – постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок з важливими практичними завданнями;
2. останні дослідження та публікації, на які спирається автор, виділення невирішених частин загальної проблеми, котрим присвячується дана стаття;
3. мета статті (постановка завдання);
4. виклад власне матеріалу дослідження;
5. висновки та перспективи подальших досліджень у цьому напрямку.

### Обов'язкові вимоги до анотацій, які повинні бути:

- інформативними (без загальних слів);
- структурованими (відображати послідовну логіку опису результатів у статті);
- змістовними (відображати основний зміст статті; описувати основні цілі дослідження; висвітлювати найбільш значущі результати);
- містити конкретизацію авторського внеску (що розроблено, що запропоновано, що виявлено і т.д.);
- не містити посилань та аббревіатури.

**Анотація українською та англійською мовами обов'язкові та мають містити кожна не менше 1800 знаків.**

*Таблиці* повинні мати назви. Набирати шрифтом *Times New Roman* (розмір 10 pt).

*Ілюстрації* надавати в електронному вигляді у форматі *COREL, TIF, JPG* з роздільною здатністю 300 dpi для напівтонових рисунків, 600 dpi — для штрихових. **Текстові написи на рисунках, незалежно від мови статті, повинні бути англійською.**

*Бібліографія.* Посилання на джерела використаних матеріалів, фактичних та статистичних даних є обов'язковими і подаються у тексті у хронологічному порядку цифрою у квадратних дужках, Назви праць (**не більше як 15**) у списку літератури розміщують в порядку цитування в тексті.

**Список літератури.** Відповідно до порядку формування Переліку наукових фахових видань, затвердженого наказом МОН-молодьспорт України від 17.10.2012 № 1111 — згідно з ДСТУ ГОСТ 7.1:2006. Бібліографічні дані по винні містити прізвища та ініціали всіх авторів, назву книги або статті, далі: *для книги* — місто, видавництво, рік видання і повну кількість сторінок; *для статті* — назву журналу чи збірника, рік, том (підкреслити) і номер випуску, сторінки початку і кінця статті, її цифровий ідентифікатор — DOI (за наявності); *для електронного видання* додатково – адресу відповідної веб-сторінки і дату звернення.

**References.** Відповідно до вимог міжнародних наукометричних баз – згідно зі стандартом *Harvard* ([www.emeraldinsight.com/authors/guides/write/harvard.htm?part=2](http://www.emeraldinsight.com/authors/guides/write/harvard.htm?part=2)). Бібліографічні дані повинні містити (транслітеровані латиницею) прізвища та ініціали всіх авторів статті/книги, рік публікації (в круглих дужках), назву журналу/книги, том і номер випуску журналу, (для книг – видавництво і місце видання), сторінковий інтервал статті, DOI (за наявності). Посилання в тексті на опубліковані літературні джерела слід наводити **цифрами у квадратних дужках**, що відповідають порядковому номеру джерела у пристатейному списку.

**Посилання на неопубліковані матеріали не дозволяються.**

**Наприклад:**

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. — Киев : Наук. Думка, 1988. — 248 с.
2. *Пушкар'ов О.В., Приймаченко В.М.* взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами // Зб. наук. пр. Ін-ту геохімії навколиш. середовища. — 2010. — вип. 18. — с. 149—161.
3. *Ali A.A., El-Bishtawi R.* Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff // J. Chem. Technol. and Biotechnol. —1997. — **69**. — p. 27—34.

#### REFERENCES

1. Tarasevich, Yu.I. (1988), *Stroenie i himiya poverhnosti sloistyh silikatov*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 248 p.
2. Pushkar'ov, O.V. and Priymachenko, V.M. (2010), *Zb. nauk. pr. Inst. Geohimii Navkolyshn'ogo Seredovyshcha*, Vyp. 18, Kyiv, UA, pp. 149—161.
3. Ali, A.A. and El-Bishtawi, R. (1997), *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, Vol. 69, pp. 27—34.

Матеріали, що публікуються в журналі, підлягають внутрішньому і зовнішньому рецензуванню, яке здійснюють члени редколегії журналу, фахівці відповідної галузі. Рецензування проводиться конфіденційно. **У разі негативної рецензії чи наявності суттєвих зауважень, стаття може бути відхилена або повернута авторові (авторам) на доопрацювання.**

Стаття, подана без дотримання зазначених вимог, опублікуванню не підлягає. **Відповідальність за достовірність інформації, фактів та інших відомостей, посилань на нормативні акти, цитати, власні імена, а також правильність перекладу несуть автори публікації.**

**До статті авторів з інших установ повинен додаватись акт експертизи даної установи щодо можливості відкритої публікації поданих матеріалів.**

Редакція залишає за собою право вносити орфографічні, лексичні та синтаксичні зміни у матеріал статей без узгодження з авторами за умови збереження змісту.

До тексту статті обов'язково додається авторська довідка про всіх співавторів

*Редколегія Збірника звертається до авторів з проханням дотримуватись належних вимог щодо оформлення поданих статей.*



**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ  
ІНСТИТУТУ ГЕОХІМІЇ НАВКОЛИШНЬОГО  
СЕРЕДОВИЩА  
випуск 28**

Віддруковано в ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища»  
Свідоцтво про внесення до єдиного державного реєстру України  
Серія АА № 027774 від 23.04.2013 р.  
Україна, МСП 03680, м. Київ-142, пр. Палладіна 34-А