

# Геохімія техногенезу Geochemistry of Technogenesis

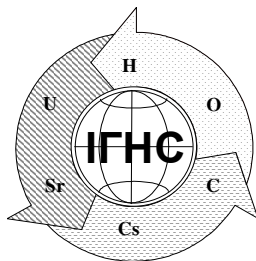


1 (29) 2019



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

---



**ГЕОХІМІЯ ТЕХНОГЕНЕЗУ**  
**випуск 1 (29)**

**ГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА**  
**выпуск 1 (29)**

**GEOCHEMISTRY OF TECHNOGENESIS**  
**Issue 1 (29)**

**Київ 2019**

## 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:**

WIŁKOMIRSKI B. A. 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

ВЕНГЕР Є. Ф. чл.-кор. НАНУ, д-р фіз.-мат. наук

КРУЧИНІН С. П. д-р фіз.-мат. наук

РОДІОНОВ В. Є. д-р техн. наук

САЄНКО С. Ю. д-р техн. наук

ЛИТВИНЕНКО В. В. 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. д-р. геол. наук

МИХАЛЬЧЕНКО І. І. д-р. 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 Міцюк Н. Б.

Комп'ютерна верстка Севрук І. М.

Дизайн обкладинки Шмидко І. М.

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

Свідцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації серія КВ №23941-13781 ПР від 26. 04. 2019 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. Wiłkomirski 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. Zabulonov. Cor. Member NASU, D.Sc. (Tech.)

Ye. Venher Cor. Member NASU, D.Sc. (Phys.-Mat.)

S. Kruchynin D.Sc. (Phys.-Mat.)

V. Rodionov D. Sc. (Tech.)

S. Saienko D. Sc. (Tech.)

V. Lytvynenko 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 D. Sc. (Geol.)

**Responsible secretary:**

Rudenko I. M.

**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. Mitsiuk

Computer make-up of I. Sevruk

Cover Design I. Shmydko

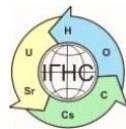
## З М І С Т

|   |    |
|---|----|
| <b>Долін В.В.</b>   | 6  |
| СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ГЕОХІМІЇ ТЕХНОГЕНЕЗУ(замість передмови)  |    |
| <b>Шабалін Б., Лавриненко О., Бугера С., Міцюк Н.</b>   | 13 |
| ПРОЦЕСИ ФАЗОУТВОРЕННЯ НА ПОВЕРХНІ РОЗДІЛУ СТАЛЬ – БЕНТОНІТ В УМОВАХ ЕВОЛЮЦІЇ ГЕОЛОГІЧНОГО СХОВИЩА РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ                      |    |
| <b>Ярошук М.А., Осьмачко Л.С.</b>   | 24 |
| МЕТАЛЛОГЕНІЯ УРАНА І ТОРІЯ МЕЖБЛОКОВИХ ШОВНИХ ЗОН УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА (НА ПРИМЕРІ БЕЛОЦЕРКОВСЬКО-ОДЕСЬКОЇ ЗОНИ)                                 |    |
| <b>Буглак О.В.</b>  | 32 |
| ТЕХНОГЕННЕ ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРИ ВНАСЛІДОК ФУНКЦІОНУВАННЯ І ЗАКРИТТЯ ВУГІЛЬНИХ ШАХТ ТА ЗАХОДИ ЩОДО ЙОГО ЗАПОБІГАННЯ (МІНІМІЗАЦІЇ)             |    |
| <b>Бондар Ю. В., Кузенко С. В., Сливінський В. М.</b>   | 41 |
| ВИКОРИСТАННЯ КОМПОЗИТНИХ ВОЛОКОН ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЛУЧЕННЯ <sup>137</sup> Cs З МОДЕЛЬНОГО МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОГО РОЗЧИНУ                        |    |
| <b>Долін В.В., Щербак О.В., Самчук А.І., Пампуха Г.Г.</b>   | 46 |
| МОРФОМЕТРИЧНО-МІНЕРАЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПИЛОВОГО ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРИ В ЗОНІ ВПЛИВУ ТРИПІЛЬСЬКОЇ ТЕС   |    |
| <b>Покалюк В.В., Верховцев В.Г., Михайличенко А.Н., Михальченко И.И., Жияк Е.Д.</b>   | 57 |
| ДИБРОВСЬКОЕ УРАН-ТОРИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЕ РУДОПРОЯВЛЕННЯ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА (ЛИТОЛОГО-СТРАТИГРАФІЧЕСЬКІ КРИТЕРІЇ ГЕНЕЗИСА І ЛОКАЛІЗАЦІЇ РУДНИХ ТІЛ) |    |
| <b>Магльована Т.В., Долін В.В.</b>  | 73 |
| МЕХАНІЗМ ВЗАЄМОДІЇ ПОХІДНИХ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДІНУ З ГОРЮЧИМИ БІОМАТЕРІАЛАМИ ЛІСОВИХ ЕКОСИСТЕМ   |    |
| <b>Губина В.Г., Равинская В.О., Губин Г.Г.</b>  | 82 |
| ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТІ МІНЕРАЛЬНИХ ЗЕРЕН ОТ ШЛАМИСТЫХ ЧАСТИЦ УЛЬТРАЗВУКОВИМИ І ЕЛЕКТРОХІМІЧЕСЬКИМИ СПОСОБАМИ                                     |    |
| ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ  | 88 |



## CONTENTS

|  |    |
|--|----|
| <b>Dolin, V.</b>   | 6  |
| MODERN ISSUES FOR GEOCHEMISTRY OF TECHNOGENESIS (in place of foreword)   |    |
| <b>Shabalin, B., Lavrynenko, O., Buhera, S., Mitsiuk, N.</b>   | 13 |
| PHASE FORMATION PROCESSES IN STEEL – BENTONITE INTERFACE IN THE CONDITIONS OF RADIOACTIVE WASTE GEOLOGICAL REPOSITORY EVOLUTION                          |    |
| <b>Yaroshchuk, M. , Osmachko, L.</b>   | 24 |
| METALOGENIC THE THORIUM AND URANIUM OF INTERBLOK ZONES OF THE UKRAINIAN SHIELD (BY EXAMPLE OF BILOTSEKIVSKO-ODESKA ZONES)                                |    |
| <b>Buglak, O.</b>  | 32 |
| TECHNOGENIC POLLUTION OF ATMOSPHERE AS A RESULT OF FUNCTIONING AND CLOSING OF COAL MINES AND MEASURES TO PREVENT IT (MINIMIZATION)                       |    |
| <b>Bondar, Yu, Kuzenko, S., Slyvinsky, V.</b>  | 41 |
| APPLICATION OF COMPOSITE FIBERS WITH THE FERROCYANIDE K-CU LAYER FOR SELECTIVE REMOVAL OF <sup>137</sup> CS FROM MULTICOMPONENT SOLUTION                 |    |
| <b>Dolin, V. Shcherbak, O. Samchuk, A. Pampukha, G.</b>  | 46 |
| MORPHOMETRIC-MINERALOGICAL PECULIARITIES OF AIR DUST POLLUTION IN THE IMPACT ZONE OF TRYPILSKA TPP.  |    |
| <b>Pokalyuk, V., Verkhovtsev, V., Mikhaylichenko, A., Mihalchenko, I., Zhyliak, E.</b>   | 57 |
| DIBROVSKOE URANIUM-TORIUM-RARE-EARTH ORE OCCURRENCE OF THE UKRAINIAN SHIELD (LITHO-STRATIGRAPHIC CRITERIA OF THE GENESIS AND LOCALIZATION OF ORE BODIES) |    |
| <b>Maglyovana, T., Dolin, V.</b>   | 73 |
| MECHANISM OF INTERACTION OF DERIVATIVE POLYHEXAMETHYLENUGANIDIN DERIVATIVES WITH BIOMATERIALS OF FOREST ECOSYSTEMS                                       |    |
| <b>Gubina, V., Ravinska, V., Gubin, G.</b>   | 82 |
| CLEANING OF THE SURFACE OF MINERAL GRAINS FROM SLUDGE PARTICLES WITH ULTRASONIC AND ELECTROCHEMICAL METHODS  |    |
| INFORMATION FOR AUTHORS  | 88 |



<https://doi.org/10.15407/geotech2019.29.006>  
УДК 550.4

**Долін В.В.**

Долін В.В., доктор геол. наук, проф., Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, [vdolin@ukr.net](mailto:vdolin@ukr.net), <https://orcid.org/0000-0001-6174-2962>.

## СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ГЕОХІМІЇ ТЕХНОГЕНЕЗУ

У вступній статті до оновленого Збірника наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища розглянуто історичні аспекти виникнення, розвитку та формування сучасних проблем наукового напрямку «Геохімія техногенезу». Цей напрям вивчає сукупність хімічних та технічних процесів, спричинених діяльністю людства, які ведуть до перерозподілу хімічних елементів на планеті. Він виник на основі сучасної геохімії В.І. Вернадського, що вивчає процеси формування хімічного складу земної кори, розвинутої в працях О.Є. Ферсмана. Розвиток науково-технічної революції, що призвів до формування нової геологічної сили – Людини, – зумовив істотний перерозподіл хімічних елементів у земній корі внаслідок антропогенної діяльності. Зона техногенезу сягає нижньої границі біосфери в земній корі. Техногенна емісія окремих хімічних елементів (Pb, Se) більш як у 100 разів перевищує їхню природну емісію. Обсяги речовини земної кори, залученої в процеси техногенезу, на порядок перевищують осадонакопичення у фанерозої, що веде до порушення термодинамічної квазірівноваги, сформованої протягом 4.5 млрд років. Особливої актуальності цей напрям набув у другій половині ХХ ст. унаслідок внесення у біосферу низки нових речовин, які не існують в природі. Сучасні проблеми геохімії техногенезу знаходяться в полі дослідження глобального антропогенного циклу «енергія – відходи». У широкому сенсі відходи – це все, що є результатом нашої діяльності з виробництва енергії та її використання. Їх надходження у біосферу втричі перевищує темпи осадонакопичення у фанерозої. Головні шляхи подолання антагонізму між техносферою та біосферою полягають в глобальному впровадженні замкнутого виробничого циклу та доведення вже накопичених відходів до стану, який вписується у природні біогеохімічні цикли. Базовим принципом поводження з відходами повинна стати перспективна придатність їх використання майбутніми поколіннями на відповідному етапі розвитку науково-технічної революції. Головним пріоритетом наукових досліджень повинна стати екологічна стабілізація біосфери.

**Ключові слова:** геохімія, техногенез, енергія, відходи, біосфера, науково-технічна революція

Пам'яті академіка НАН України Е.В.Соболевича

*Мы живем на повороте в удивительную эпоху истории человечества  
В.И. Вернадский (Очерки геохимии)*

**Геохімія**, як наука про розподіл хімічних елементів у земній корі, особливо інтенсивно розвивалася з середини ХІХ століття. Термін «геохімія» запропоновано швейцарським хіміком К.Ф. Шенбейном у 1838 р.

Проте на початку ХХ ст. геохімія ще не мала єдиної концепції. Її становлення відбувалося більш-менш незалежно у різних країнах. До 1908 р. американський учений Ф. Кларк узагальнив величезний матеріал щодо числових величин вмісту хімічних елементів у земній корі та гідросфері й звів його в книзі «*Date of geochemistry*», яка витримала п'ять прижиттєвих видань. Книга Кларка стала основою для

подальших узагальнень в геохімії, розраховані ним величини постійно уточнюються та доповнюються.

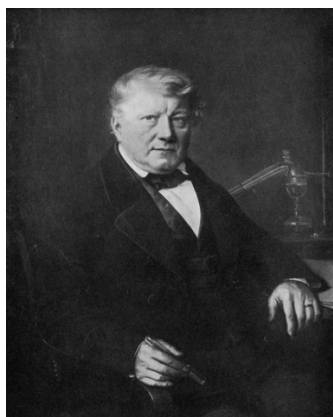
Розвиток геохімії пов'язано з іменем проф. В.М. Гольдшміда, котрий у 1930 р. створив найбільш потужний на той час центр геохімічних досліджень в університеті Геттингена в Німеччині. Саме він увів до геохімії поняття щодо поведінки хімічних елементів, зумовленої їхньою будовою, та закономірностей їхнього розподілу в земній корі.

На рубежі ХІХ-ХХ ст. було зроблено низку великих відкриттів у природничих науках. Уявлення про геохімію як науку **про історію земних атомів** – процеси формування хімічного складу земної кори –

виникло у В.І. Вернадського на фоні новітньої атомістики, хімії і фізики у тісному зв'язку з генетичною мінералогією. «Геохімія науково вивчає хімічні елементи, тобто атоми земної кори та наскільки можливо – всієї планети. Вона вивчає їхню історію, їхній розподіл і рух у просторі–часі, їхні генетичні на нашій планеті співвідношення» [1]. В.І. Вернадський не лише виявив закономірності концентрування та розсіювання хімічних елементів при формуванні Землі та її оболонок (створив концепцію геохімії), але й напов-

нив окремі розділи цієї науки конкретним науковим змістом, та дуже багато зробив для розвитку прикладних напрямів геохімії.

Геохімія В.І. Вернадського істотно відрізнялася від уявлень Ф.У. Кларка і В.М. Гольдшмідта. Тому перша публікація (французькою мовою в Парижі [2]) не викликала резонансу в Європі, а окремі відгуки на неї були швидше негативними, ілюструючи нерозуміння вперше викладеного комплексного підходу до опису природних явищ.



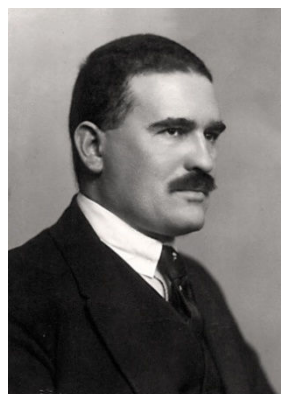
Кристіан Фрідріх Шенбейн

Christian Friedrich Schönbein  
(1799-1868)



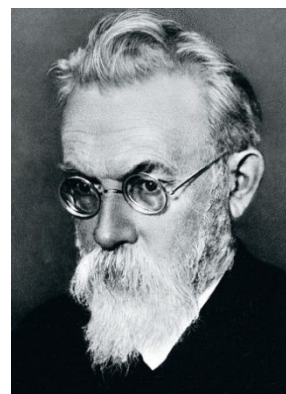
Франк Уиглсуорт Кларк

Frank Wigglesworth Clarke  
(1847-1931)



Віктор Моріц Гольдшмідт

Victor Moritz Goldschmidt  
(1888-1947)



Володимир Іванович  
Вернадський

Volodymyr Vernadsky  
(1863-1945)

Спираючись на природознавчі роботи Ф. Енгельса щодо форм руху матерії, В.І. Вернадський уявляє міграцію атомів хімічних елементів, як одну з цих форм, заклавши нову методологію геохімії – вивчення геологічних процесів на атомарному рівні. Вчений визначає одну з центральних проблем геохімії – характер та особливості хімічних реакцій в біосфері, її хімічну рівновагу. До головних засад геохімії, розроблених В.І. Вернадським, відносяться:

- теоретичне обґрунтування геохімічної класифікації хімічних елементів;
- вчення про форми знаходження хімічних елементів у земній корі та «наскільки це можливо» планеті в цілому;
- поняття геохімічного циклу;
- термодинамічний підхід до вивчення історії хімічних елементів земної кори – часових закономірностей зміни форм їх знаходження;
- виділення у земній корі термодинамічних областей, що характеризуються певними парагенезисами хімічних елементів.

Уперше в світі курс лекцій з геохімії прочитав блискучий учень і сподвижник В.І. Вернадського О.Є. Ферсман у 1912 р. в Московському міському народному університеті ім. А.Л. Шанявського. Саме він запропонував у 1934 р. термін «техногенез» для опису геохімічної діяльності

людства. І хоча В.І. Вернадський у своїх працях не застосовував цього терміну, він впритул підійшов до опису тих еволюційних процесів, які ми спостерігаємо сьогодні. «Рівновага в міграції елементів, котра встановилася протягом геологічних часів, порушується розумом та діяльністю людства. Ми знаходимося наразі в періоді зміни цим шляхом термодинамічної рівноваги всередині біосфери» [3]. До головних чинників біогенної міграції хімічних елементів, пов'язаних з речовиною живих організмів, учений відносив:

- генетичні властивості живого організму;
- інтенсивність біогенного току атомів;
- техніку життя живих організмів;
- а також зміни в положенні атомів унаслідок

внесення в біосферу нових сполук.

Останній за своїм ефектом є найбільш потужним чинником біогенної міграції, що згодом було покладено О.Є. Ферсманом в основу теорії біогенезу та техногенезу. Аналізуючи ці процеси зі загальних методологічних позицій геохімії, він встановив зв'язок між використанням хімічних елементів людиною та їх положенням у періодичній таблиці, розміром атомів, іонів, кларків: «Промислова діяльність людства в узгодженні з кривими кларків та геохімічними рисами Менделєєвської таблиці, використовує переважно три групи елементів: 1) метали металічного поля, 2) стій-

кі, термічно і механічно стійкі елементи звичайного поля та 3) рухливі непарні рідкісні елементи» [4].

У сучасному сенсі геохімія техногенезу вивчає сукупність хімічних та технічних процесів, спричинених діяльністю людства, які ведуть до перерозподілу хімічних елементів на планеті. Роль техногенезу дуже швидко зростає і в загальному еволюційному процесі веде до перетворення біосфери у техносферу. Зникають окремі родовища корисних копалин, їхня речовина

на перетворюється зовсім в інший стан. Горючі речовини «віддають» запаси своєї енергії, перетворюючи залізни та інші руди в метали – речовину, яка знаходиться на істотно іншому енергетичному рівні. Протягом 70 років використовуються ядерні джерела енергії. Усі ці чинники техногенезу перетворюють навколишній світ. Геохімічна роль людства за своїми масштабами зрівнюється з природною.



Олександр Свєгенович  
Ферсман

OleksandrFersman  
(1883–1945)



Олександр Павлович Ви-  
ноградов

OleksandrVynogradov  
(1895–1975)



Борис Борисович По-  
линов

BorysPolynov  
(1877–1952)



Олександр Ілліч Пере-  
льман

OleksandrPerelman  
(1916–1998)

Починаючи з другої половини ХХ століття техногенез набуває ролі головного геохімічного чинника на поверхні Землі. Об'єктами дослідження геохімії техногенезу стають техногенні процеси у містах, агроландшафтах, районах гірничо-збагачувальних комбінатів і рудників, річках, озерах та світовому океані. У цей період геохімія техногенезу органічно розвивається у тісному взаємозв'язку з екологічними аспектами геохімії, що відображено в роботах О.П. Виноградова, Б.Б. Полинова, О.І. Перельмана, В.В. Ковальського, В.В. Добровольського, Л.І. Овчинникова, В.К. Лукашова та К.І. Лукашова, В.В. Іванова, Ю.Ю. Саєта та ін. Одними з перших в Україні проблеми геохімії техногенезу почали вивчати Б.Ф. Міцкевич (біогеохімічний напрям), Е.Я. Жовинський (екологічна і пошукова геохімія), А.П. Травлєєв (геохімія ґрунтів).

Чорнобильська катастрофа спонукала вчених до вивчення екологічних наслідків забруднення навколишнього природного середовища штучними радіонуклідами та зумовила перегляд ставлення до ядерної енергетики і проблем енергетичного комплексу загалом. У 1991 р. під керівництвом академіка НАН України Е.В. Соботевича було створено Відділення радіогеохімії навколишнього середовища ІГФМ НАН України (від 1996 р. – Державний науковий центр радіогеохімії навколишнього середовища НАН та МНС України, від 2001 р. – Інститут геохімії навко-

лишнього середовища НАН України) та водночас побачила світ монографія «Геохімія техногенезу» [12].

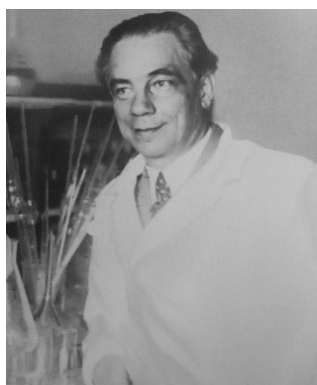
Зона техногенезу коротко характеризується наступним чином [5]. Її потужність досягає 7.5 км, що практично відповідає нижній границі біосфери в літосфері. Переміщення та перевідкладення відносно порожніх порід у верхній частині гідролітосфери у 8,1 разів перевищує інтенсивність осадо накопичення у фанерозої – 2,3 млрд т·рік<sup>-1</sup>. Надходження відходів промислового та сільськогосподарського виробництва, включаючи добрива та пестициди, перевищує за масою осадо накопичення у фанерозої у 3,2 рази [6]. Людина використовує понад 10 % загального річкового стоку та близько 11 % території суші [7]. У межах землекористування існують ділянки максимального скопичення населення (великі міста), до яких, за правило, прив'язані потужні промислові та енергетичні об'єкти.

Уся діяльність Людства пов'язана з концентруванням одних та розсіюванням інших хімічних елементів. Головні потоки техногенних речовин виникають унаслідок господарської діяльності людини. Відторгнення природних угідь веде до формування нових агробіогеоценозів, лик ландшафтів змінюється під впливом гірничої та металургійної промисловості. Розвиток промисловості призводить до зростання енергоспоживання та необхідності нарощування енер-



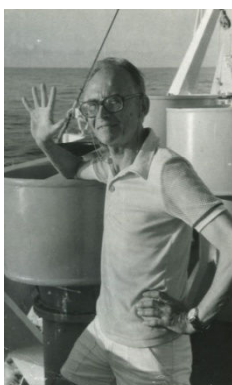
гетичних потужностей, вимагає нових, все більш потужних джерел енергії. Наразі глобальна техногенна

емісія окремих хімічних елементів (Pb, Se) більш як на два порядки перевищує природну (рис. 1).



Віктор Владиславович Ковальський

ViktorKovalskii  
(1899–1984)



Всеволод Всеволодович Добровольський

VsevolodDobrovolskii  
(1924–2010)



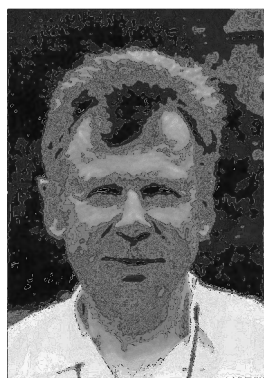
Лев Миколайович Овчинников

LevOvchynnykov  
(1913–2002)



Костянтин Ігнатович Лукашов

KostyantynLukashov  
(1907–1987)



Валентин Костянтинович Лукашов

ValentynLukashov  
(1938–1998)



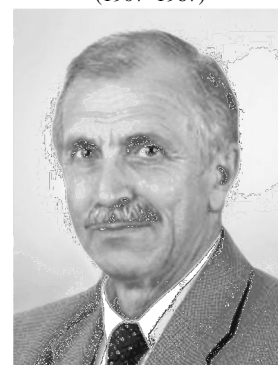
Володимир Васильович Іванов

VolodymyrIvanov  
(1928–2015)



Борис Феропонтович Міцкевич

BorysMitskevych  
(1925–2003)



Едуард Якович Жовинський,  
чл.-кор. НАН України

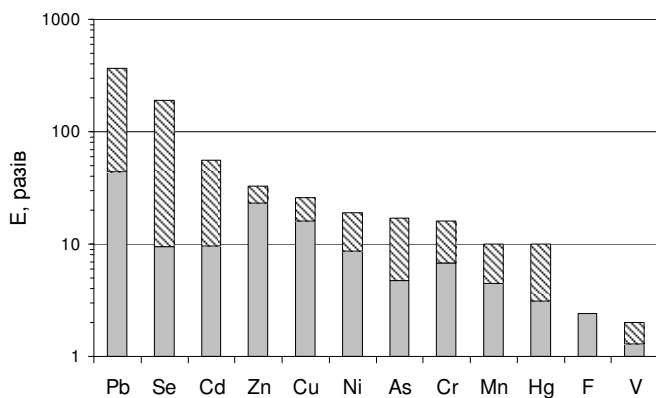
Prof. EduardZhovynskii

Головною рисою минулого століття є розвиток енергоємних технологій, що спричинило інтенсивний розвиток енергетичної галузі. Унаслідок антропогенезу було створено низку речовин (штучних ізотопів, органічних сполук тощо), які не існують в природі або не притаманні геологічному середовищу. Антропогенний чинник призвів до певних змін біосфери, як глобальних, наприклад кліматичних, так і локальних – появи нових або мутації існуючих біологічних видів. Досвід минулих досліджень показав, що поведінка хімічних елементів техногенного генезису в навколишньому середовищі істотно відрізняється від їх природних аналогів, що, зокрема, призвело до утворення техногенних аномалій [11].

На межі XX–XXI ст. темпи антропогенного перетворення біосфери зрівнялися, а подекуди – перевищують потужність природних геологічних процесів формування хімічного складу земної кори. У процесі

техногенезу сформувалася низка глобальних проблем [12]:

- отруєння повітря, води і ґрунту відходами промисловості та сільського господарства, звідси недостатність чистої прісної води, а, можливо, й кисню повітря, відсутність екологічно чистих територій на Землі;
- недостатність продуктів харчування унаслідок перенаселення планети, виснаження та ерозії ґрунтів;
- вичерпання мінеральних ресурсів та енергетичне голодування;
- порушення геологічної, геохімічної, біологічної та кліматичної рівноваги в природі;
- теплове забруднення планети.



**Рис. 1.** Техногенна емісія хімічних елементів:

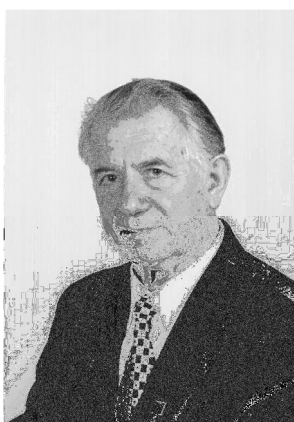
$$E = \frac{\text{техногенна емісія}}{\text{природна емісія}}$$

Заштрихована область – граничні величини оцінок з різних джерел [5, 8–10].

**Fig. 1.** Artificial emission of chemical elements:

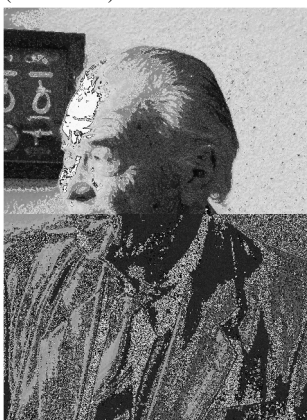
$$E = \frac{\text{artificial emission}}{\text{natural emission}}$$

Shaded area is corresponded to limits of assessment from different sources [5, 8–10].



Анатолій Павлович Травлєв

Anatolii Travliev  
(1929–2016)



Емлен Володимирович Соботович

Emlen Sobotovych  
(1927–2013)

Техногенез, рушійною силою котрого є антропогенний чинник, веде до трансформації біосфери в техносферу. У процесі цієї еволюції внаслідок антропогенної діяльності спостерігається порушення одного з найголовніших геохімічних принципів – про незмінність біосфери та геохімічних циклів хімічних елементів, що сформувалися протягом геологічного часу.

Людство не може існувати без невідомого вилучення з природи того, що дає йому енергію. Лозунг Мічуріна: «Ми не повинні чекати милостей від природи, взяти їх у неї – наша задача» сприймався надто буквально. Потрібна електроенергія – побудували Дніпрогес, а затим і цілий каскад ГЕС на Дніпрі. Вичерпали Ше-

белінку «до дна», - знищуємо чорноземи заради вугілля, руди тощо. Якщо розвиток техногенезу продовжуватиметься відповідно до цього лозунгу, сучасну цивілізацію чекає безславний кінець.

Наукова спільнота усвідомила загрозу існування людства близько 50 років тому: у 1970 р. Римський клуб видав книгу «Межі росту», яка доповнювалася та первідалася тричі (останнє видання російською у 2007 р.) Останнім часом не лише вчені, а й політики забили на сполох з цього приводу.

На часі найголовніші проблеми людства – це енергія і відходи. У широкому сенсі відходи – це все, що є результатом нашої діяльності з виробництва енергії та її використання. Навіть якби ми не мали енергетичних проблем та виробляли енергію в необмежених обсягах, то відходи утворювалися б у вигляді теплового забруднення планети.

Поклади газу й нафти буде повністю вичерпано у поточному столітті, вугілля – в наступному. При збереженні сучасної структури ядерної енергетики запасів урану стане на 100 років. Ресурси енергії великих річок практично вичерпано, альтернативні джерела енергії – сонячна і вітрова, – ніколи не зможуть скомпенсувати неминучі втрати сучасних енергетичних ресурсів. Альтернативні види палива, що виробляються з рапсу або інших олійних культур, також не зможуть стати заміною нафти й газу.

Наразі істотна частина населення Землі відчуває нестачу продуктів харчування, частина – голодує. Щорічні втрати ресурсів родючих ґрунтів у світі становить 16 млн. га.

Поводження з відходами – це друга глобальна проблема після енергетичної. На часі лише в Україні накопичено близько 2.5 млрд т відходів [13]. Зменшення обсягу відходів супроводжується збільшенням енергозатрат. Проте й зменшення обсягу відходів не може бути безкінечним, скільки б енергії ми на це не витрачали. Тож потрібно прагнути користуватися такими джерелами енергії, відходи котрих найменшою мірою впливають на стан біосфери.

З позицій сталого розвитку – це продукт антропогенної діяльності, який на сучасному етапі розвитку суспільства та в найближчому майбутньому не може бути використано у матеріально-технічному виробництві з метою підвищення добробуту людей з причин відсутності відповідних технологій або їх економічної та/або екологічної недоцільності.

При цьому базовою позицією поводження з відходами є перспективна придатність їх використання майбутніми поколіннями на відповідному етапі розвитку науково-технічної революції.

## Висновки

У другій половині XX століття особливої актуальності набувають екологічні аспекти геохімічних досліджень, зумовлені розвитком науково-технічної революції та набуттям людиною головної геологічної сили. Серед них чільне місце посідає геохімія техногенезу – наука, що вивчає сукупність хімічних та технічних процесів, спричинених діяльністю людства, які ведуть до перерозподілу хімічних елементів на планеті.

На часі перед цивілізацією стоїть дві глобальних проблеми – енергія і відходи. Зростання енергоємності виробництва веде до нарощування енергетичних потужностей, унаслідок чого зростають обсяги накопичення відходів. Живучи сьогоднішнім днем, людство свій добробут створює шляхом перетворення біосфери в неорганізоване звалище сміття. Науковий прогрес слугує задоволенню потреб сьогодення, і ми практично нічого не робимо для запобігання трагічній розв'язці. Альтернатива – у нашій дійсній, а не декларативній розумності, яка полягає у використанні оточуючого світу без руйнування цього світу. Головним пріоритетом наукових досліджень повинна стати екологічна стабілізація біосфери.

«Людина, як вона спостерігається у природі – як і всі живі організми, як будь-яка жива речовина, – є певна функція біосфери, у визначеному її просторі – часі» [14]. На сучасному етапі еволюції, створивши техносферу, людина протиставила себе біосфері.

Головні шляхи подолання антагонізму між техносферою та біосферою полягають в глобальному впровадженні замкнутого виробничого циклу та доведення вже накопичених відходів до стану, який впи-

сується у природні біогеохімічні цикли. Для цього необхідно створення безвідходних технологій отримання енергії. На часі найбільш прийнятною є ядерна, а в перспективі – термоядерна енергетика. Проте вони не безвідходні. Впровадження в Україні дворівневої ядерної енергетики, коли енергетичні реактори працюватимуть у сполученні з реакторами-трансмутаторами, що забезпечують випалювання небажаних ізотопів, може стати початковою фазою стабілізації розвитку.

В історії цивілізації неодноразово виявлялося, що відходи попередніх поколінь є цінною сировиною для наступних. Базовим принципом поводження з відходами повинна стати перспективна придатність їх використання майбутніми поколіннями на відповідному етапі розвитку науково-технічної революції.

У цій статті використано ідеї та розробки академіка НАН України Е.В. Соботівича, опубліковані у співавторстві [14–17].

## Література

1. Вернадский В.И. Очерки геохимии. 4-е (2-е рус.) изд. М.: Гос. науч.-техн. горно-геол.-нефт. изд-во, 1934. 380 с.
2. Vernadsky W. La Géochimie. Paris: F. Alcan, 1924. 404 p.
3. Вернадский В.И. Очерки геохимии // Вибрані наукові праці академіка В.І. Вернадського. Т. 7, кн. 1: Праці з геохімії та радіогеології / За ред. Е.В. Соботівича, В.В. Доліна, Г.М. Бондаренка, Р.Я. Белєвцева. Київ: НАН України, 2012. С. 235-624.
4. Ферсман А.Е. Избранные труды. Т.4: Геохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 588 с.
5. Ермаков В.В. Биогеохимическая эволюция таксонов биосферы в условиях техногенеза. Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы / Под ред. В.В. Ермакова. М.: Наука, 2003. С. 5-22.
6. Тютюнова Ф.И. Гидрогеохимия техногенеза. М.: Наука, 1987. 336 с.
7. Ковда В.А. Биогеохимические циклы в природе и их нарушение человеком. Биогеохимические циклы в биосфере. – М.: Наука, 1976. С. 19-85.
8. Hope V.K. A global biogeochemical budget for vanadium. Sci. Total Environment. – 1994. V. 141. P. 1-10.
9. Mukherjee A.B. Behavior of heavy metals and their remediation in metalloferrous soils. Metals Environment. Ed.: M.N.V. Prasad. N.-Y.-Basel: Marcel Dekker Inc., 2001. P. 433-471.
10. Расуна J.M. Contribution of elements to the atmosphere from natural sources // Chemical climatology geomical problems / Ed.: J. Lag. – Oslo: The Norweg. Ac. Sci. Let., 1992. P. 91-104.
11. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высшая школа, 1988. – 328 с.
12. Соботівич Е.В., Ольштынський С.П. Геохимия техногенеза / Под ред. Г.В. Войткевича. К.: Наук. думка, 1991. 228 с.
13. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2004 році. Київ: Мінприроди України, 2005. 227 с.
14. Вернадский В.И. Научная мысль как планетарное явление. Отв. ред. А.Л. Яншин. М.: Наука, 1991. 268 с.
15. Соботівич Е.В., Долін В.В. Эколого-геохимические проблемы техногенной эволюции биосферы // Научное наследие В.И. Вернадского и современность / под ред. Н.В. Багрова, Л.Г. Руденко, Е.А. Позаченюк и др. Симферополь, ИТ «Ариал», 2013. С. 29-58.
16. Соботівич Е.В., Долін В.В. Великий Кобзар природознавства // Вибрані наукові праці академіка В.І. Вернадського. Т. 7: Праці з геохімії та радіогеології, кн. 1 / За ред. Е.В. Соботівича, В.В. Доліна, Г.М. Бондаренка, Р.Я. Белєвцева. – К.: Фенікс, 2012. С. 20-32.

17. Соботович Э.В., Долін В.В. Современные проблемы экологической стабилизации биосферы // 36. наук. праць Ін-ту геохімії навколишнього середовища. Київ, 2013. Вип. 22. – С. 22—42.

## References

1. Vernadsky W. (1934), *Essays on geochemistry*, 4th (2nd Rus.) Ed. State. scientific and technical mining geological oil Publishing House, Moscow, RU, 380 p.
2. Vernadsky W. (1924), *La Géochimie*, Alcan, Paris, FR, 404 p.
3. Vernadsky W. (2012), *Essays on Geochemistry*, Selected Scientific Papers of Academician V.I. Vernadsky. Vol. 7, NAS of Ukraine, Kiev, UA, pp. 235-624.
4. Fersman A. (1958), *Selected Works*, T.4, *Geochemistry*, Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, Moscow, RU, 588 p.
5. Ermakov V.V. (2003), *Biogeochemical evolution of biosphere taxa under technogenesis*, Nauka, Moscow, RU, pp. 5-22.
6. Tyutyunova F.I. (1987), *Hydrogeochemistry of technogenesis*, Nauka, Moscow, RU, 336 p.
7. Kovda V.A. (1976), *Biogeochemical cycles in nature and their violation by man. Biogeochemical cycles in the biosphere*, Nauka, Moscow, RU, pp. 19-85.
8. Hope V.K. (1994), *A global biogeochemical budget for vanadium*, *Sci. Total Environment*, V. 141. pp. 1—10.
9. Mukherjee A.B. (2001), *Behavior of heavy metals and their remediation in metalloferrous soils*, *Metals Environment*, N.-Y.-Basel: Marcel Dekker Inc., USA, pp. 433—471.
10. Pacyna J.M. (1992), *Contribution of elements to the atmosphere from natural sources*, *Chemical climatology geomedical problems*, The Norweg. Ac. Sci. Let, pp. 91—104.
11. Glazovskaya M.A. (1988), *Geochemistry of natural and technogenic landscapes of the USSR*, Higher School, Moscow, RU, 328 p.
12. Sobotovych E.V., Olsztynsky S.P. (1991), *Geochemistry of technogenesis*, Naukova Dumka, Kyiv, UA, 228 p.
13. *National Report on the State of the Environment in Ukraine in 2004 (2005.)*, Ministry of Natural Resources of Ukraine, Kyiv, UA, 227 p.
14. Vernadsky W. (1991), *Scientific thought as a planetary phenomenon*, Nauka, Moscow, RU, 268 p.
15. Sobotovych E.V., Dolin V.V. (2013), *Ecological and geochemical problems of the technogenic evolution of the biosphere*, *Simferopol, IT "Arial"*, pp. 29—58.
16. Sobotovych E.V., Dolin V.V. (2012), *The Great Kobzar of Natural History*, Feniks, Kyiv, UA, pp. 20—32.
17. Sobotovych E.V., Dolin V.V. (2013), *Modern problems of ecological stabilization of the biosphere*, *Coll. Sciences. Proceedings of the Institute of Environmental Geochemistry*, 22, pp. 22—42.

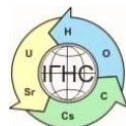
## MODERN ISSUES FOR GEOCHEMISTRY OF TECHNOGENESIS (IN PLACE OF FOREWORD)

Dolin V.V., *Hab. Dr. of Geol. Sci., Prof.*, Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine, <https://orcid.org/0000-0001-6174-2962>

The introductory paper for the updated *Collection of Scientific Papers of Institute of Environmental Geochemistry* is devoted to historical aspect of foundation, development and formation of modern issues of scientific direction titled *Geochemistry of Technogenesis*. This direction studies totality of the chemical and technical processes, caused by artificial activity that conduces to the redistribution of chemical elements on a planet. It aroused up on the basis of modern geochemistry of V.I. Vernadsky that studies the processes of evolution of chemical composition of the earth crust, which is developed in labours of O.Ye. Fersman. Technological revolution resulted in forming of new geological force, namely Man, is stipulated the substantial redistribution of chemical elements in the earth crust owing to anthropogenic activity. The zone of technogenesis arrives at the low bound of biosphere in the earth crust. Artificial emission of some chemical elements (Pb, Se) more than 100 times exceeds their natural emission. The volume of the earth crust matter attracted in the technogenesis an order of magnitude exceeds the sedimentation during Phanerozoj that conduces to violation of the thermodynamics quasi-equilibrium formed during 4.5 billion years. The special actuality this direction purchased in the second half of the twentieth century because of insertion in a biosphere a number of artificial substances that does not exist in the nature. Modern problems of geochemistry of technogenesis lie in the research field of global anthropogenic cycle namely "energy – wastes". Wastes generally are the result of our activity on production and use of energy. Accumulation of wastes in biosphere three times exceeds the rate of sedimentation in Phanerozoj. The main ways of overcoming the antagonism between a technosphere and biosphere consist in global introduction of the reserved productive cycle and the treatment of the already accumulated wastes to the state that is fit into natural biogeochemical cycles. The basic principle of wastes handling have become the perspective ability to waste usage by future generations on the corresponding stage of development of technological revolution. The ecological stabilization of biosphere must become the main priority of scientific researches.

**Keywords:** geochemistry, technogenesis, energy, wastes, biosphere, technosphere, technological revolution





<https://doi.org/10.15407/geotech2019.29.013>  
УДК 621.039 : 754.716 : 544.7

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

**Shabalin. B.** D. Sc. (Geol.-Min.), Senior Research Fellow, Head of department State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine, b\_shabalin@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-6425-5999>.

**Lavrynenko O.** D. Sc. (Chem.), Frantsevych Institute of Material Science Problems of NAS of Ukraine, alena-lavry@yandex.ru

**Buhera S.** Research Assistant, State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine, sergii.buhera@gmail.com

**Mitsiuk N.** Research Assistant, State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine, popov\_67@voliacable.com

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

*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 Chornobyl 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 follow-

ing 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 electro-

neutrality 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  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [46].

Green Rust- $(\text{CO}_3^{2-})$  formation can occur by several mechanisms: 1. by chemical interaction of aquahydroxy 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  $\square\text{-FeOOH}$  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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\square$ -FeOOH (pH value ~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  $\square$ -FeOOH is Fe(II) and  $\text{Cl}^-$  increased concentrations [36].

#### «Green Rust – lepidocrocite» system

The formation of lepidocrocite  $\square$ -FeOOH during slow oxidation of Green Rust (pH ~ 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  $\gamma$ -FeOOH needle-like particles precipitation. Transformation of natural foigherite into lepidocrocite 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 pH = 9 and the  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio 0.5 and 1, the for-

mation 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 pH decrease to 7 with  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  ratio = 0.5 - magnetite does not form. Decreasing 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  $\square$ -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 -  $\square$ -FeOOH ( $10^{-41}$ ) and  $\square$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $10^{-43}$ ), 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 ~4 and pH ~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

$T \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 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  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  is less than  $10^{-3}\text{ cm}$  per year [13] and in aggressive conditions of seawater contact ( $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) it is slightly higher -  $2 \times 10^{-3}\text{ cm/year}$  [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  $\mu\text{m/h}$  at the experiments beginning to 1-3  $\mu\text{m/h}$  after 4600 hours of interaction. In anaerobic conditions, the rate of corrosion becomes less than 5  $\mu\text{m/h}$  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  $\mu\text{m/h}$ , 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  $\mu\text{m/h}$  for Belgian HLV repository in Boom clay formation [35]. Its total corrosion in water equilibrated with cement is 0.03-0.5  $\mu\text{m/year}$  in aerobic medium and 0.001-0.01  $\mu\text{m/year}$  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  $\mu\text{m/h}$  (70  $\text{мкм/гр.}$ ) and then decreases to the first microns per year due to formation of protective layer consisting of steel corrosion products – oxides (magnetite, maghemite) 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 inter-change 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.

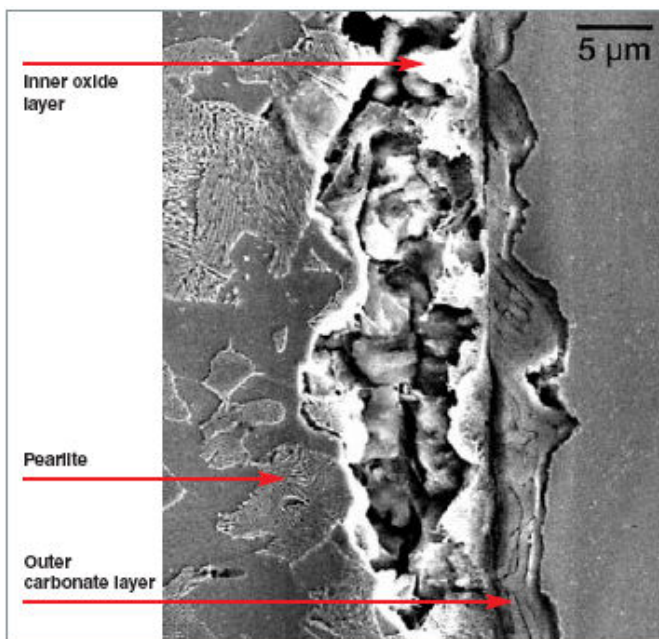
Thus, corrosion rate depends on the properties of the metal, various environmental factors (Eh-pH, temperature, composition and total mineralization of ground-water, etc.) and associated processes in the EBS, for example, formation of corrosion products films. In the aerobic stage (with oxygen presence) 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.

**Рис. 1.** Будова шару продуктів корозії на контакті низковуглецевої сталі і водонасиченої пасти з глини після 550 г при 90 °C 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]



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

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 beidellite 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  $T = 80$  °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 °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  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$  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  $H_2$ , which was probably released due to cast-iron cylinders corrosion, and  $CO_2$ , 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  $NaHCO_3$  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  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{K}^+$ ), 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  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  / 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 (greenrust) 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 (greenrust). 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) hydroxylchloride 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., Netreba 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 FeSO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 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 hydroxylchloride  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>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>nd</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., Shybetyskiy 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 Fe<sup>II</sup> 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 N°. 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. Proc.* 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.*, T. 70, №3, RU, pp. 1–8.

2. Chuhrov F.V., Ermilova L.P., Gorshkov A.I. et al. (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: smektityyi, 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.*, T.40 – №4, Kyiv, UA, pp. 65–78.

9. Bennett D.G., Gens R. (2008), *J. Nuclear Materials*, Vol. 379. pp. 1–8.

10. Burleson D. J., Penn R. L (2006), *Langmuir*, V. 22, pp. 402–409.

11. Abdelmoula M., Refait Ph., Drissi S. H. et al. (1996), *Corros. Sci.*, V. 38, N 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>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. (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.*, V. 65, N 11. – pp. 1715–1726.

16. Lair V., Antony H., Legrand L., Chausse A. (2006), *Corros. Sci.* V. 48, pp. 2050–2063.

17. Flynn C. M. (1984), *Chem. Rev.*, V. 84, – pp. 31–41.

18. Refait Ph., Benali O., Abdelmoula M., Genin J.-M. R. (2003) *Corr. Sci.*, V. 45, pp. 2435–2449.

19. Fukaya Y. Akashi M. (1999), *Mat. Res. Symp. Proc.*, Vol. 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. Wettingen: 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., Netreba S.V., Prokopenko V.A. (2010), *Khimiia, fizyka ta tekhnolohiia poverkhni*, T. 1, № 3, pp. 338–342.

31. Lewis D. G. (1997), *Adv. Geocol.*, V. 30, pp. 345–372.

32. Meunier A, Velde B., Griffault L. (1998), *Clay Miner.*, V.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. Wettingen: NAGRA, 2002. 472 p.

36. Refait Ph., Genin J.-M.R. (1997), *Corros. Sci.*, V. 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.*, V. 33, pp. 306–316.

39. Schwertmann U., Cornell R. M. (2000), *Compl. Rev. and Ext. Ed. Wiley-VCH*, Weinheim, – p. 185.

40. Schwertmann U. Fechter H. (1994), *Clay Minerals*, V. 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. Faybisenko, 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). 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. (2004), *MRS Symp. Proc.*, Vol. 807, pp. 441-446.

44. Genin J.-M. R., Abdelmoula M., Ruby Ch., Upadhyay Ch. (2006), *C.R. Geosci.*, V.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.*, V. 5, Is. 2, pp. 327-334.

47. Tamura H. (2008), *Corrosion Science*, V. 50, pp. 1872-1883.

48. Taniguchi N., Honda A., Ishikawa H. (1998), *MRS Symp. Proc.*, Vol. 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*, V. 8, pp. 313-319.

51. Tripathy S., Thomas H.R., Stratos P. (2017), *Geosciences*, V.7, N 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.*, V. 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*, V.32, N 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*, V. 70, pp. 323-336.

59. Xu Q.F., Wang W., Pang X.L. et al. (2014), *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Vol. 49, № 6, pp. 480-484.

60. Yoshikawa H., Gunji E., Tokuda M. (2008), *J. Nucl. Mater*, Vol. 379, pp. 112-117.

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

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

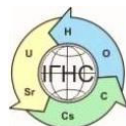
**Лавриненко О.**, доктор хімічних наук, п. н. с. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України” alena-lavryu@yandex.ru

**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.**, м.н.с., 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 (70-90 мас.%), і сталевих контейнерів в умовах геологічного сховища радіоактивних відходів. Розглянуто зміни фізико-хімічних умов, мінералогічних, геомеханічних і гідралічних 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 сталевих контейнерів. Показано, що формування на поверхні сталі зародкових структур Green Rust і ферігидриту 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 сталевих контейнерів.

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



<https://doi.org/10.15407/geotech2019.29.024>  
УДК 551.242.1:553.3/4 (477)

**Ярошук М.А., Осьмачко Л.С.**

**Ярошук М. А.** д. г.-м.н., в.н.с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины» marina\_yaroshchuk@meta.ua  
**Осьмачко Л.С.**, к. г. н, с. н. с., ДУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины» osml@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0003-1248-261X>

## МЕТАЛЛОГЕНИЯ УРАНА И ТОРИЯ МЕЖБЛОКОВЫХ ШОВНЫХ ЗОН УКРАИНСКОГО ЩИТА (НА ПРИМЕРЕ БЕЛОЦЕРКОВСКО-ОДЕССКОЙ ЗОНЫ)

*Рассмотрены особенности геологического строения и геодинамического развития Белоцерковско-Одесской межблоковой зоны Украинского щита (УЩ). Установлена возможная связь торий-уранового оруденения с конкретными дислокационными структурами и петрологическими процессами. Даны некоторые поисковые критерии торий-уранового оруденения.*

**Ключевые слова:** торий, уран, металлогения, дислокационные этапы, структурные позиции

### Введение

Металлогения докембрийских щитов характеризуется целым рядом особенностей, в частности, приуроченностью к ним месторождений гидротермально-метаморфогенного класса [1, 2].

В строении УЩ выделяются мегаблоки и разделяющие их межблоковые шовные зоны (МШЗ) первого порядка: Белоцерковско-Одесская, Ингулецко-Криворожская, Орехово-Павлоградская, а также Центрально-Приазовская – зона второго порядка, разделяющая Восточно-Приазовский и Западно-Приазовский блоки.

Межблоковые шовные зоны отличаются особенностями глубинного и геологического строения, геодинамикой развития, уровнем эрозионного среза. Указанные факторы, в свою очередь, определяют металлогению конкретных МШЗ, в частности, приуроченность к ним торий-уранового оруденения кремнекалиевой формации [3]. В этой формации торий и уран тесно связаны пространственно и генетически, поэтому металлогению этих элементов необходимо рассматривать комплексно.

### *Белоцерковско-Одесская межблоковая зона*

Белоцерковско-Одесская МШЗ является мегаструктурой УЩ, её протяженность ~ 1100 км при ширине до 120 км. Наиболее эродированной и изученной является юго-восточная часть Побужского района – Голованевская зона, фундамент которой сложен двумя ярусами докембрийских пород. Анализ особенностей геологического строения и этапов геодинамического

развития является необходимым условием решения вопросов металлогении, в частности, урана и тория.

В Побужском районе установлен целый ряд торий-урановых рудопроявлений: Калиновское, Добрянское, Бугское, Корабельное, Ново-Фастовское, Погребищенское, Корнинское. В Алексеевском рудном поле детально изучены Калиновское, Южное и Лозоватское торий-урановые месторождения [3]. В Сквирско-Тетиевском районе установлены целый ряд более мелких проявлений торий-урановой минерализации (Чепыженское, Безымянное, Соколовское, Берестовецкое, Молчановское, Сосновское, Пимичанское, Сквирское, Осичковское, Забужское, Березнянское) [4].

### *Геологическое строение докембрийского фундамента*

Характерной особенностью геологического строения Белоцерковско-Одесской МШЗ является наличие в ней пород сопредельных мегаблоков – Днестровско-Бугского и Ингульского, находящихся в сложных структурно-тектонических отношениях с породами собственно Белоцерковско-Одесской зоны.

Породы Днестровско-Бугского мегаблока представлены палеоархейской днестровско-бугской серией и эндрбит-чарнокитовым комплексом. Эти породы слагают фрагменты (ступени, выступы, глыбы), разделяющие неоархейские породы бугской серии и нижнеархейские ультраметаморфические обра-

зования, сосредоточенные в приразломных троговых структурах (рифтах?) северо-западного простирания.

В общем, фрагменты палеоархейского фундамента подчинены северо-западной неоархейской складчатости, отнесенной к глыбовому типу [5]. Порода палеоархейского фундамента метаморфизованы в гранулитовой фации, интенсивно диафторированы под влиянием процессов нижнепротерозойской гранитизации. В наиболее крупных выступах и ступенях палеоархейского фундамента, в их центральных частях, иногда устанавливается субширотная складчатость. В периферических частях таких выступов находятся очень сложные разломно-тектонические зоны сочленения, формирование которых обусловлено резким отличием физико-механических и геохимических свойств палеоархейских (относительно жестких) и неоархейских (более пластичных) пород.

Наиболее крупные фрагменты палеоархейского фундамента представлены Первомайским (16×20 км), Константиновским (10×20 км), Вознесенским (8×20 км), Братским (6×27 км) крупными валами, разделенными на более мелкие глыбы (Мигийская, Родимовская, Концепольская) [6]. Ольшанская, Концепольская, Константиновские глыбы образуют Первомайско-Константиновскую дугообразную гряду протяженностью около 80 км.

Мелкие фрагменты палеоархейского фундамента сильно диафторированы, представлены брахиантиклиналями (горст-антиклиналями) среди троговых структур северо-западного простирания, для которых характерна узкая линейная складчатость. Крупные северо-западные линейные структуры представлены антиклиналями (Арбузинская, Каменно-Костовская, Витязевская) и синклиналями (Ташлыкская, Братская, Анновская), сформировавшимися вдоль глубинных разломов северо-западного простирания (Бужский, Арбузинский, Братский, Центральный) в троговых структурах размерами 50×8; 70×10; 75×20; 40×10 км.

Синклинали выполнены гранулитовыми породами бугской серии: пироксен-плагноклазовыми кристаллосланцами, амфиболитами, гнейсами, кальцифирами, железисто-кремнистыми породами (кварцитами, кристаллосланцами), метаультрабазитами. Состав, мощность и сочетание этих пород зависят от размеров синклиналей и отражают характер седиментогенного профиля, более полного в крупных синклиналях, и менее развитого – в мелких.

Антиклинали сложены гранитизированными разностями этих пород, представлены мигматитами (серыми, розово-серыми), порфиоровидными, трахитоидными и теневыми гранитами побужского комплекса.

Складчато-глыбовая структура Белоцерковско-Одесской зоны осложнена конседиментационными северо-западными (Бужский, Арбузинский, Братский), глубинными субмеридиональными (Ю. Бужский, Мертвоводский, Тальновский) и оперяющими их северо-восточными разломами разных порядков. Основной субмеридиональной структурой является Одесская зона глубинного разлома, которая имеет протяженность около 1100 км; протяженность слагающих её конкретных субмеридиональных разломов составляет от нескольких десятков до первых сотен метров; протяженность северо-восточных разломов значительно меньше.

Северо-западные и субмеридиональные разломы эродированы на разных, довольно глубоких уровнях, что определяет разную рудоносность их конкретных участков (ступеней). Например, присутствие продуктов редкометальной (турмалин, шеелит, ильменит), колчеданной (пирит, пирротин, арсенипирит) и полиметаллической (висмутин, сфалерит, галенит, молибденит) стадий гидротермально-пневматолитового процесса.

#### *Эволюция структур и докембрийские этапы геодинамического развития.*

В формировании Белоцерковско-Одесской зоны на основании детального структурного анализа и геохронологических данных выделяются до восьми генераций дислокационных структур и соответственно этапов становления исследуемой части УЩ [6 – 9]. Общая продолжительность таких этапов составляет интервал от 3000 до 1 100 млн. лет. Геологическими процессами формирования докембрийских дислокационных структур обусловлена металлогения, в частности, возможность и степень концентрации тория и урана в определенных типах структур в конкретное геологическое время. Рассмотрим выделенные дислокационные структуры подробнее.

*Структуры генераций-1, 2* представлены реликтовыми фрагментами среди более поздних дислокационных образований. *Структуры генерации-1* – это складчатость/полосчатость пород эндербитового состава. Азимут падения (АзПад) осевых поверхностей складчатых форм варьирует в пределах 330 – 40° под крутыми углами, в этом же направлении погружаются шарниры под углом (<) ~ 30°. Мощности полос изменяются от нескольких мм до 10 см.

*Структуры генерации-2* зафиксированы как спаренные дайкоподобные тела, субширотного и субмеридионального простираний, субвертикального падения [7]. Их состав соответствует эндербитам и гранитам.

*Структуры генерации-3* на макроуровне представлены системой субпараллельных существенно



сдвиговых зон северо-западного простирания различной мощности. Их становление привело к фрагментированию палеоархейского фундамента с формированием реликтовых блоков (выступов) разнообразных размеров, конфигурация и пространственное размещения которых соподчинены образовавшимся сдвиговым зонам (рис. 1).

Сдвиговые зоны на мезо- и микроуровнях выражены структурами разлинзования и вторичного расслоения субстрата (полосчатостью), сланцеватостью, субвертикальной минеральной линейностью. Эти структуры фактически являются мономинеральными, сформированными агрегатами граната, пироксена, кварца, графита или же монопородными образованиями состава мафитов, эндербитов, чарнокит-эндербитов, пироксеновых гнейсов, кварцитов [7].

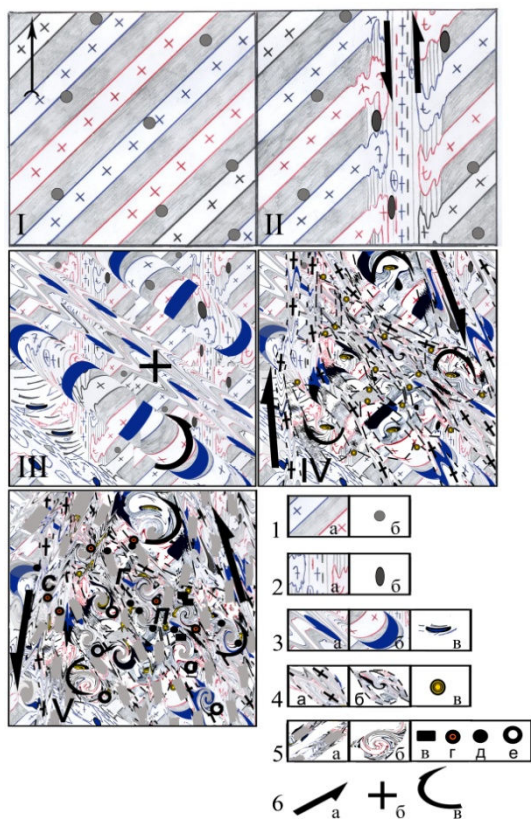
Закономерное пространственное размещение описываемых структур и корреляция с их вещественным наполнением свидетельствует о единоначалии формирования минеральных (породных) агрегатов и

их морфологии. А именно: тектоническом, провоцировавшего дифференциацию и структурирование первичного вещества, поскольку в случае метасоматоза или палингенеза приходится допускать присутствие способности таких процессов к всепроникающему упорядочиванию вещественных и структурных атрибутов изучаемых объектов.

Соответственно [6-11], сдвиговые зоны данной генерации сформированы ~ 2,8 млрд лет назад.

*Структуры генерации-4* на макроуровне – это вязкорозломные зоны (существенно сдвиговые) субмеридионального простирания, субвертикального падения.

На мезо- и микроуровнях они выражены структурами разлинзования, сингранитизационной полосчатостью. Они формировались в условиях амфиболитового диафтореза и ультраметаморфизма при становлении побужского гранитоидного комплекса [10, 11]. Возраст последнего [10] ~ 2, 45 млрд лет.



**Рис. 1.** Принципиальная поэтапная модель формирования структурного плана Белоцерковско-Одесской зоны: II – на время 3,2 млрд лет назад, III – 2,8, IV – 2,0, V – 1,8 млрд лет назад. 1 – 5 – немасштабное, обобщенное изображение структурно-вещественных новообразований (структур) на соответствующие этапы трансформаций кристаллического основания. 1 а – структуры и 1 б – рудные объекты этапа I; 2 а – структуры и 2 б рудные объекты этапа II; 3 а – существенно сдвиговые структуры, 3 б – сопряженные с ними структуры ротации, 3 в – рудные объекты этапа III; 4 а – существенно сдвиговые структуры, 4 б – сопряженные с ними структуры ротации, 4 в – рудные объекты этапа V; 5 а – существенно сдвиговые структуры, 5 б – сопряженные с ними структуры ротации, 5 в-е – рудные объекты этапа VI; где в – месторождения U, г – рудопроявления TR(U), д – TR(Th), е – прогнозные. 6 – направления главенствующих сдвиговых перемещений (в современных координатах): 6 а – субгоризонтальные, 6 б – субвертикальные, 6 в – по субкольцевым траекториям. II – Первомайск, С – Саврань, Г – Голованевск.

**Fig. 1.** Principal step-by-step model for the formation of the structural plan of the Bilotserkivsko-Odeskazone: II – 3.2 billion years ago, III – 2.8, IV – 2.4, V – 2.0 billion years ago. 1 – 5 – conventional, generalized image of structural-material new formations (structures) at the corresponding crystalline base transformation stages. 1 а – structures and 1 б – ore objects of stage I; 2 а – structures and 2 б – ore objects of stage II; 3 а – essential shear structures, 3 б – associated rotation structures, 3 в – ore objects of stage III; 4 а – essential shear structures, 4 б – associated rotation structures, 4 в – ore objects of stage V; 5 а – essential shear structures, 5 б – associated rotation structures, 5 в-е – ore objects of stage VI: в – U deposits, г – TR (U) occurrences, д – TR (Th), е – predicted. 6 – directions of the main shear movements (in modern coordinates): 6 а – subhorizontal, 6 б – subvertical, 6 в – along sub-ring paths. II – Pervomaisk, С – Savran, Г – Golovanivsk.

*Структуры генерации-5* на макроуровне – вязкорозломные зоны субмеридионального простирания, субвертикального падения. На мезо- и микроуровнях они выражены структурами разлинзования, порфиروبластической сланцеватостью, наклонной линейностью (рис. 1.IV). Порфиробласты существенно калишпатового состава. В целом же образования данной генерации вещественно соответствуют гранитоидам с возрастом ~ 2,0 млрд лет.

*Структуры генерации-6* – кливажные разломы, унаследуют пространственную ориентацию структур предыдущих генераций и являются диафторитами. На мезуровне, это кливаж, новообразованная полосчатость, которые сформированы минеральными парагенезисами зеленосланцевой фации метаморфизма и задействуют более древние образования (рис. 1.V). Формирование структур данной генерации при-

вязываем ко времени 1,8-1,6 млрд лет назад, согласно [8, 12, 13].

*Структуры генерации-7* представлены мало-мощными телами ультрамилонитов, которые имеют разнообразные элементы залегания.

*Структуры генерации-8*, это хрупкие разломы, в пределах которых деформационные преобразования пород происходили при низких температурах. Они развиты либо соответственно регматической сети, либо согласно накладываются на синметаморфические структуры, усиливая и подчеркивая сформированное ранее меланжевое строение исследуемой зоны [11].

#### Металлогения урана и тория

Основой металлогенического анализа урана и тория является определение возможных факторов разномасштабной концентрации этих металлов в связи с петрологическими процессами, проявленными в конкретных структурах в определенное геологическое время.

**Таблица.1.** Средние и предельные содержания свинца, урана и тория в монацитах различных пород района

**Table.1.** Average and maximum lead, uranium and thorium content in monazites of various rocks of the region

| Элементы<br>Породы   | Содержание в % |            |            | Th/U         | Кол-во проб |
|--|----------------|------------|------------|--------------|-------------|
|  | Pb             | U          | Th         |              |             |
| Чарнокиты теневые  | 0,615-0,88     | 0,057-0,77 | 5,7-8,12   | 8,4-55,14    | 4           |
|  | 0,72           | 0,26       | 6,6        | 20,64        |             |
| Грубополосчатые мигматиты внутренних частей зон сочленения | 0,78-1,15      | 0,06-0,403 | 6,02-10,34 | 13,16-15,13, | 6           |
|  | 0,94           | 0,15       | 6,63       | 86,16        |             |
| Серые и розово-серые порфировидные граниты                 | 0,35-1,50      | 0,23-1,23  | 2,46-10,75 | 6,57-33,10   | 8           |
|  | 0,97           | 0,63       | 7,76       | 12,70        |             |
| Грубополосчатые мигматиты внешних зон сочленения           | 0,38-1,15      | 0,35-1,10  | 3,48-11,93 | 5,35-33,13   | 8           |
|  | 0,85           | 0,53       | 7,72       | 16,77        |             |
| Розово-серые теневые граниты                               | 0,63-1,00      | 0,21-0,86  | 6,48-8,23  | 11,46-30,86  | 8           |
|  | 0,73           | 0,40       | 7,27       | 22,15        |             |
| Мясо-красные пегматоидные граниты                          | 0,42-1,10      | 0,09-0,62  | 3,48-9,94  | 15,32-108,1  | 4           |
|  | 0,87           | 0,35       | 8,16       | 39,98        |             |
| Красные трахитоидные граниты                               | –              | 0,21-0,44  | 5,60-8,61  | 15,7-35,9    | 12          |
|  |                | 0,30       | 7,13       | 23,70        |             |
| Гранитоиды северо-западных зон дробления                   | 0,85-1,10      | 0,38-1,0   | 7,11-8,5   | 8,5-21,26    | 4           |
|  | 0,95           | 0,72       | 7,76       | 12,22        |             |
| Гранитоиды северо-восточных зон дробления                  | 0,83-1,26      | 0,09-0,62  | 8,7-12,3   | 14,84-96,66  | 4           |
|  | 1,06           | 0,30       | 10,42      | 53,97        |             |
| Гранитоиды субмеридиональных зон дробления                 | 0,54-1,68      | 0,22-0,52  | 5,08-7,8   | 13,02-35,45  | 3           |
|  | 1,07           | 0,40       | 6,87       | 23,25        |             |

Примечание: анализы выполнены в лаборатории абсолютной геохронологии Г.Д. Елисеевой, А.И. Казанцевой, Н.Я. Шарай, Е.А. Злочевской.

**Основное накопление** урана, в меньшей мере – тория, обусловлено процессами регионального *ультраметаморфизма* с образованием мигматитов и розово-серых массивных порфировидных и трахитоидных гранитов с аксессуарным монацитом, для которо-

Наиболее раннее накопление тория, в меньшей мере – урана могло происходить при процессах седиментации базальных горизонтов пород бугской серии главным образом в виде кластогенного монацита, менее – сфена и апатита в мелководных терригенно-хемогенных осадках вблизи выступов палеоархейского фундамента. Источником кластогенных минералов, вероятно, были теневые чарнокиты, в монацитах которых торий преобладает над ураном (табл.1).

Концентрации монацита приурочены к грубополосчатым мигматитам, протолитами которых были терригенные мелководные осадки. В этих мигматитах торий значительно преобладает над ураном. В меньшей мере торий и уран могли быть сорбированы хемогенными осадками – протолитами гнейсов, содержащих сфен и апатит. Источником этих металлов, возможно, были углеводородные флюиды, на что указывает постоянное присутствие в гнейсах графита.

го характерно уменьшение торий-уранового отношения по сравнению с монацитами чарнокитов и грубополосчатых мигматитов (табл.).

Преобладание урана (0,336; 0,073; 0,017%) над торием (0,037; 0,044; 0,043%) характерно также для циркона и ксенотима (U=1,64; Th=0,92%). Протолитами этих мигматитов и гранитоидов, вероятно, были, в основном, парапороды, степень гранитизации

зависела от состава субстрата метаморфических пород: от метасоматического их замещения до образования реоморфических гранитов в участках плавления.

На заключительных этапах гранитообразования в гранитоидах зон разломов накопление тория в монацитах мясокрасных пегматоидных гранитов ( $\text{Th/U}=39,98$ ), красных трахитоидных гранитов ( $\text{Th/U}=23,7$ ) и гранитах субмеридиональных ( $\text{Th/U}=23,25$ ) и особенно северо-восточных разломов ( $\text{Th/U}=53,97$ ) преобладало над накоплением урана.

**Основное накопление** тория и урана с образованием их комплексных месторождений (Южное, Лозоватское, Калиновское) происходило при постгранитизационных процессах кремне-калиевого метасоматоза (биотитизации, микроклинизации, окварцевания) [3] в период 1950-2000 млн. лет. Возможно, определенную роль играли процессы флюидизации.

Обращает на себя внимание приуроченность этих месторождений к периферической части Первомайско-Константиновской гряды, являющейся крупной ступенью палеоархейского фундамента. Эта приуроченность, вероятно, отражает два фактора наиболее вероятного накопления тория и урана: наличие мелководных терригенно-хемогенных пород с кластогенным монацитом и разломной зоны, ограничивающей выступ палеоархей, по которой поступали глубинные углеводородные флюиды, привносившие уран и торий в виде металлоорганических соединений. Рудоносные флюиды также поступали по зонам субмеридиональных и северо-восточных разломов, секущих складчато-глыбовые структуры.

Торий-урановое оруденение осуществлялось в несколько стадий, в течение которых содержание урана и тория существенно менялось:

- ранняя щелочная торий-редкоземельная (предрудная), продукты которой представлены в основном торийсодержащими минералами – монацитом, ксенотимом, торианитом, ураноторитом, циртолитом, содержащими редкие земли цериевой группы. Акцессорные минералы образуют рассеянную вкрапленность. Концентрация тория преобладает над концентрацией урана. Сопутствующими минералами этой стадии являются сфен, шеелит, ильменит, шпинель;

- кислотная стадия основного рудогенного этапа, продукты которой наряду с торийсодержащими минералами представлены уранинитом, брёгеритом, настураном, ненадквитом, коффинитом, уранофаном. Редкие земли, изоморфно входящие в эти минералы, относятся к иттриевой группе. Сопутствующие минералы этой стадии представлены молибденитом, турмалином, самородным висмутом, сфалеритом, галенитом, сульфидами железа. На преобладание при-

вноса урана на основной рудной стадии указывает уменьшение  $\text{Th/U}$  отношения в монацитах (табл.). Продукты этой стадии (собственно руды) приурочены, главным образом, к микроклинитам, зонам биотитизации и окварцевания в диафоритах, пегматоидных гранитах и пегматитах в субмеридиональных зонах разломов;

- пострудная щелочная стадия, продукты которой представлены гидронастураном, коффинитом, сульфидами и в основном приурочены к зонам хлоритизации и карбонатизации среди различных тектонитов. В зависимости от уровня эрозионного среза в конкретных складчатых и разрывных структурах вскрываются продукты разных стадий рудогенерирующего процесса.

Исходя из рассмотренных особенностей металлогении урана и тория, можно наметить их структурные поисковые признаки в Белоцерковско-Одесской межблоковой зоне.

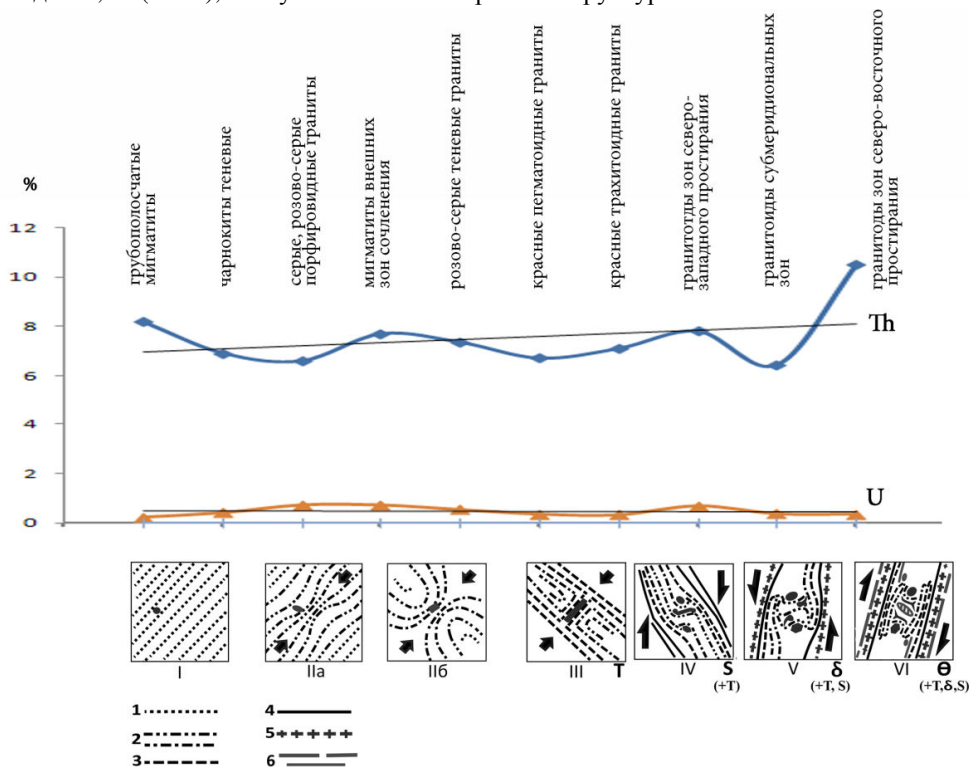
1. Периферия крупных глыбовых структур, где проявлены в основном продукты предрудной стадии с преобладанием тория над ураном. Такие структурные условия образуются при разобщении кристаллического основания на отдельные фрагменты (глыбы) благодаря неоднократным сдвиговым трансформациям. В приторцевых частях глыб создаются тени давлений – участки, наименее задействованные тектоническим процессом (рис. 1, 2). Р-Т параметры таких трансформаций соответствовали условиям перекристаллизационных явлений, так как описанные выше дислокационные структуры сформированы обособленными минеральными агрегатами. Поэтому сопутствующие метаморфитам и гранитоидам  $\text{Th}$ -,  $\text{U}$ -концентрации, в докембрийские этапы эволюции фундамента подвергались тем же трансформациям, что и вмещающие породы, а именно: складчатости, ультраметаморфизму, регрессивному метаморфизму, перераспределению вещества с перемещением к теням давлений. Как следствие таких преобразований происходит: а) увеличение содержания  $\text{Th}$  и  $\text{U}$  от наиболее древних к наиболее молодым породам (табл.), или же с каждым этапом дислокационных трансформаций и б) размещение обогащенных  $\text{Th}$  и  $\text{U}$  геологических тел всех иерархических уровней в закономерных структурных позициях – присдвиговых тенях давлений палеопротерозойского структурного рисунка ( $\delta$ -,  $T$ -структуры).

2. Субмеридиональные разломы и узлы их пересечения с северо-западными разломами, где фиксируются продукты основной рудогенной стадии с преобладанием урана над торием. Субмеридиональные зоны разломов – результат пятого этапа структурно-вещественных преобразований фундамента (рис. 1, 2). Соответственно, столько же раз, в пять

импульсов, произошло перераспределения вещества (как рудного, так и нерудного) кристаллического фундамента. Поэтому и содержание полезных компонентов, приуроченных к субмеридиональным зонам этапа-5, вдвое выше, чем во вмещающих породах.

3. Северо-восточные разломы, где в монацитах из зон дробления установлено увеличение Th/U отношения до 53,97 (табл.), что указывает на возраст-

тание доли привноса тория. Субмеридиональные с вергентностью на северо-восток разломные зоны сформировались на шестом этапе структурных и вещественных преобразований кристаллического основания. Соответственно, столько же раз (~ 6) перераспределялось вещество фундамента, отсюда – увеличение Th/U отношения, в сравнении с более древними структурами.



**Рис. 2.** Изменение содержания U, Th в монацитах гранитоидов Одесско-Белоцерковской зоны УЩ (по данным приведенным в табл.) в зависимости от их возраста и, соответственно, этапа структурно-вещественных преобразований. Последние и сопряженное с ними поэтапное становление (I – VI) рудоперспективных структур отображены в нижнем ряду. Этапы соответствуют таким же на рис.1. 1 – 6 – генерации плоскостных структур. Над графиками – названия генераций гранитоидов. T, S, и δ – типы дислокационных структур, формирование которых обусловлено многоэтапностью и изменением направлений приложения тектонических сил (черные стрелки). Серые овалы и многогранники маркируют присдвиговые тени давлений, к которым приурочены повышенные рудные концентрации.

**Fig. 2.** The change in U and Th content in monazites of the Bilotserkivsko-Odeska zone granitoids (according to data in the table), depending on their age and, accordingly, the phase of structural and material transformations. The latest and associated with these transformations gradual formation (I – VI) of the ore prospective structures is presented in the bottom row. The stages correspond to those given in fig.1. 1 – 6 – generation of planar structures. Above the graphs are the names of the granitoid generations. T, S, and δ are the types of dislocation structures, formation of which is determined by the multiphase nature and change in the tectonic force directions (black arrows). Gray ovals and polyhedrons mark pre-shift pressure shadows, which are associated with elevated ore concentrations.

## Заключение

1. Белоцерковско-Одесская межблоковая зона является гибридной дислокационной макрострукту-

рой, которая формировалась в несколько этапов структурно-вещественных преобразований кристаллического фундамента вследствие существенно сдвиговых трансформаций при изменении направлений тектонических напряжений на фоне снижения Р-Т параметров геологической среды. Окончательно зона оформилась в нижнем протерозое; более поздние тектонические преобразования существенно не изменили образовавшийся в палеопротерозое структурный план.

2. Th-, U- рудные объекты Белоцерковско-Одесской межблоковой зоны всех уровней организации являются закономерными составляющими структурных рисунков соответствующего ранга. Содержание U и Th увеличивается с каждой генерацией структурно-вещественных новообразований, тогда как во вмещающих породах – наоборот, уменьшается. Наиболее существенные U-Th концентрации приурочены к δ- и T-структурам палеопротерозойского структурного рисунка. То есть, U-, Th- рудоперспективные тела прошли ту же историю становления, что и вмещающие. А именно, рудное вещество извлекалось из пород кристаллического основания, перемещалось, приобретало новые вещественные и про-

странственные формы вместе с нерудными компонентами, приспособиваясь к соответствующим Р-Т и кинематическим условиям, спровоцированным несколькими тектоническими импульсами. Первые шесть из них реализовались в вязко-пластических условиях (до 1,7 млрд лет назад), последующие в – упруго-хрупких.

Все приведенные данные свидетельствуют, что генезис U-, Th-рудных скоплений, в пределах Белоцерковско-Одесской межблоковой зоны соответствует тектоно-метаморфическому типу.

3. Рудопроявления торий-урановой минерализации, обусловленной кремне-калиевым метасоматозом, наблюдались в других, менее изученных межблоковых шовных зонах УЩ.

В Криворожско-Ингулецкой зоне проявления торий-урановой кремне-калиевой формации установлены в основном в Правобережном районе на Ореховском, Артемовском, Зеленореченском и Петровском участках. К этой формации могут быть отнесены Компанеевское, Гуровское, Криничеватское, Чабанковское торий-урановые проявления. Проявления кремне-калиевой формации нередко образуют реликтовые участки в полях развития натрий-урановой формации (например, Степовское на Бобринецкой площади) [14].

В Орехово-Павлоградской зоне кремне-калиевая торий-урановая формация установлена на Павловском и Северо-Терсянском участках также получила развитие и достаточно хорошо изучена на Дибровском месторождении Волчанского выступа, вероятно, являющимся тектоническим фрагментом разветвленной Орехово-Павлоградской зоны.

Генетическая природа этого месторождения, в частности его структурного положения и источников урана и тория, является дискуссионной [14].

#### Литература

1. Белевцев Я.Н. Метаморфогенное рудообразование. М.: Недра, 1979. 275 с.
2. Буряк В.А. Метаморфизм и рудообразование. М.: Недра, 1982. 256 с.
3. Белевцев Я.Н., Коваль В.В., Бакаржиев А.Х., Анисимов В.А., Баташов В.Г. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. – Киев: Наук.думка, 1995. 396 с.
4. Белевцев Я.Н., Фоменко В.Ю., Горошников Б.И., Абдулина М.Я., Авдеева Л.И., Айзенберг Д.Е. Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины. Киев: АН УССР, МИНГЕО СССР, 1968. 763 с.
5. Белоусов В.В. Основные вопросы геотектоники. М.: Гос.геол.издат., 1962. 373 с.
6. Ярошук Э.А., Елисеєва Г.Д. Абсолютный возраст и история формирования докембрия Южного Буга // Вопросы датирования древнейших (катархейских) геологических образований. Киев: Наукова думка, 1967, с. 54-63.
7. Осьмачко Л.С. Голованівська шовна зона як гібридна дислокаційна структура // Мінеральні ресурси України. 2012. № 4. с. 23-32.

8. Горяйнов С.В., Денисенко Д.В., Дивицкий О.А. Метаморфические и метасоматические комплексы Среднего Побужья. Харьков: «Экограф», 2003. 167 с.

9. Лобач-Жученко С.В., Степанюк Л.М., Пономаренко А.Н., Балаганский В.В. Возраст цирконов из эндрбито-гнейсов Среднего Побужья (Днестровско-Бугский мегаблок Украинского щита) // Мин. журн. 2011. № 1. с. 3–14.

10. Клочков В.М., Білінська Я.П., Веклич Ю.М., Піяр Ю.К., Мараховська І.І., Шевченко О.М., Пилипчук О.М. Державна геологічна карта України. Масштаб 1:200 000, Центральноукраїнська серія М-36-XXXI (Первомайськ). Карти та пояснювальна записка. Київ: Державний комітет природних ресурсів України, УкрДГРІ, 2004.

11. Лукієнко О.І., Кравченко Д.В., Сухорада А.В. Дислокаційна тектоніка та тектонофації докембрію Українського щита. – Київ: ВПЦ Київський університет, 2008. 280 с.

12. Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М., Пономаренко А.Н. Геохронология раннего докембрия Украинского щита (протерозой). Киев: Наук.книга, 2008. 240 с.

13. Гаценко В.О., Литвиненко Ю.О. Льменіт-біотитові амфіболіти Чимерпільської структури Середнього Побужжя // Мин.журн. 2010. 32, №4. с.86 – 98.

14. Кулиш Е.А., Комов И.Л., Яценко В.Г., Крамар О.А. Стратегические и минеральные ресурсы Украины для ядерной энергетики. Киев: Логос, 2010. – 320 с.

#### References

1. Belevtsev, Y.N. (1979), *Metamorfogennoe rudoobrazovanie*, Nedra, M., RU, 275 p.
2. Buriak, V.A. (1982), *Metamorphism i rudoobrazovanie*, Nedra, M., RU, 256 p.
3. Belevtsev, Y.N., Koval, V.V., Bakarzhiev, A.K., Anisimov, V.A., Batashov, V.G. (1995), *Geneticheskiye tip yizakonomernosti razmesheniia uranovykh mestorozhdeniy Ukrainy*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 396 p.
4. Belevtsev, Y.N., Fomenko, V.Y., Goroshnikov, B.I., Abdulina, M.Y., Avdeeva, L.I., Aizenberg, D.E. (1968), *Zakonomernosti obrazovaniia i razmeshcheniia uranuvih mestorozhdenii Ukraini*, AN USSR, MINGEO SSSR, Kyiv, UA, 763 p.
5. Belousov, V.V. (1962), *Osnovnie voprosi geotektoniki*, Gos.geol.izdat, M., RU, 373 p.
6. Yaroshchuk, E.A. Eliseeva, G.D. (1967), *Voprosi datirovaniia drevneishih (katarheiskih) geologicheskikh obrazovaniy*, Naukova dumka, Kyiv, UA, pp. 54-63.
7. Osmachko, L.S. (2012), *Mineraln iresursi Ukraini*, № 4, Kyiv, UA, pp. 23-32.
8. Goryainov, S.V., Denisenko, D.V., Divitsky, O.A. (2003) *Metamorficheskie i metasomaticheskie komplekxy Srednego Pobuzhia*, "Ekograf", Kharkiv, UA, 167 p.
9. Lobach-Zhuchenko, S.V., Stepaniuk, L.M., Ponomarenko, A.N., Balagansky, V.V. (2011), *Min.jurn.*, № 1, Kyiv, UA, pp. 3 – 14.
10. Klochkov, V.M., Bilinska, Ya.P., Veklich, Yu.M., Piiar Yu.K., Marahovska I.I., Shevchenko O.M., Pilipchuk O.M. (2004), *Derzhavna geologichna karta Ukraini. Masshtab 1:200 000, Tsentralno ukrinskaseriia M-36-XXXI (Pervomaisk)*, Derzhavnii komitet prirodnih resursiv Ukraini, UkrDGRI, Kyiv, UA.
11. Lukienko, O.I., Kravchenko, D.V., Suhorada, A.V. (2008), *Dislokatiinatektonikata tektonofatsii dokembriiy Ukrainського shchita*, VPCKiivskyuniversitet, Kyiv, UA, 280 p.
12. Shcherbak, N.P., Artemenko, G.V., Lesnaya, I.M., Ponomarenko, A.N. (2008), *Geokhronologiya rannego dokembriya Ukrainkogoshchita (proterozoy)*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 240 p.
13. Gatsenko, V.O., Litvinenko, Y.O. (2010), *Min.jurn.*, Vyp. 32, № 4, Kyiv, UA, pp. 86 – 98.
14. Kulish, E.A., Komov, I.L., Iatsenko, V.G., Kramar, O.A. (2010), *Strategicheskiei mineralnie resursi Ukraini dlia yadernoi energetiki*, Logos, Kyiv, UA, 320 p.



## МЕТАЛОГЕНІЯ УРАНУ І ТОРІЮ МІЖБЛОКОВИХ ШОВНИХ ЗОН УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА (НА ПРИКЛАДІ БІЛОЦЕРКІВСЬКО-ОДЕСЬКОЇ ЗОНИ)

Ярошук М. А. д. г.-м.н., в.н.с. ГУ «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України» marina\_yaroshchuk@meta.ua.

Осьмачко Л.С., к. г. н. с. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України» osml@ukr.net.

*Розглянуто особливості геологічної будови і геодинамічного розвитку Білоцерківсько-Одеської міжблокової зони. Установлено можливий зв'язок торій-уранового зруденіння з конкретними дислокаційними структурами та петрологічними процесами. Надано деякі пошукові критерії торій-уранового зруденіння. Показано, що структурний малюнок Білоцерківсько-Одеської зони формувалася в декілька етапів структурно-речовинних перетворень кристалічної основи в здвигових умовах при змінах напрямків тектонічних тисків та Р-Т умов реалізації. Зокрема такі перетворення перших семи етапів (докембрійських) відбувалися в Р-Т умовах на рівні від гранулітової до зеленосланцевої фації метаморфізму. Пізніші трансформації кристалічної основи мали місце в холодних умовах. Остаточне становлення структурного малюнку Білоцерківсько-Одеської зони відбулося в палеопротерозої, більш пізні тектонічні порушення (що сформувалися в холодних умовах) суттєво не змінили сформованого на відзначену часову мітку структурного плану. U-, Th-рудні тіла Білоцерківсько-Одеської зони всіх ієрархічних рівнів є закономірними складовими приздвигових структурних рисунків, вміст U та Th у гранітоїдах збільшується з кожним етапом структурно-речовинних перетворень, у вмісних навпаки – зменшується. Найбільш суттєві U-Th концентрації приурочені до δ- та T-структур палеопротерозойського структурного малюнку даної зони, який є результатом щонайменше шести етапів структурно-речовинних трансформацій кристалічної основи. Все зазначене свідчить, що U-, Th-рудні та вмісні тіла пройшли однаково історію становлення – в декілька етапів структурних і речовинних перетворень кристалічної основи. Тобто рудна речовина вилучалася з порід кристалічної основи, перетворювалась (разом з нерудними компонентами), переміщувалась та набувала нових речовинних і просторових форм, пристосовуючись до відповідних Р-Т і кінематичних умов, провокованих тектонічними імпульсами, яких відомо не менше восьми. Тому рудоперспективні тіла займають певні структурні комірки в палеопротерозойському структурному рисунку Білоцерківсько-Одеської міжблокової зони – приздвигові тіні тиску. Таку приуроченість вважаємо за провідний пошуковий критерій.*

**Ключові слова:** торій, уран, металогенія, дислокаційні етапи, структурні позиції.

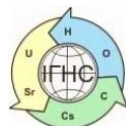
## METALOGENIC THETHORIUM AND URANIUM OF INTERBLOK ZONES OF THE UKRAINIAN SHIELD (BY EXAMPLE OF BILOTSEKIVSKO-ODESKA ZONES)

M. Yaroshchuk, D.Sc. (Geol.-Min.), Principal Researcher SI «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine» marina\_yaroshchuk@meta.ua

L. Osmachko, Ph.D. (Geol.), Senior Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», osml@ukr.net

*The peculiarities of the geological structure and geodynamic development of the Bilotserkivsko-Odeska interblock zone are considered. Possible connection of thorium-uranium mineralization with concrete dislocation structures and petrological processes is established. Some search criteria for thorium-uranium ores are given. The structural pattern of the Bilotserkivsko-Odeska zone is shown to be formed in several phases of structural-material transformation of the crystalline base under sheared conditions with changes in the tectonic pressure directions and P-T realisation conditions. In particular, such transformations of the first seven phases (Precambrian) took place under the R-T conditions, from granulite to green-schist facies of metamorphism. Later transformations of the crystalline base took place under cold conditions. The final formation of the structural pattern of the Bilotserkivsko-Odeska zone occurred in the Paleoproterozoic, and the later tectonic violations (formed in cold conditions) did not significantly change the structure pattern of the established timestamp. U-, Th-ore bodies of the Bilotserkivsko-Odeska zone of all hierarchical levels are regular components of the structural patterns of the shear. The U and Th content of the granitoids increases with each phase of the structural-material transformations, while in the host-rock it decreases. The most significant U-Th concentrations are confined to the δ- and T-structures of the Paleoproterozoic structural pattern of this zone, which is the result of at least six stages of structural-material transformations of the crystalline base. All this indicates that the U-, Th-ore and ore-bearing bodies have the same history of formation – several phases of structural and material transformations of the crystalline basis, i.e. the ore substance was removed from the crystalline base rock, transformed (together with the non-metallic components), moved, and acquired new material and spatial forms, adapting to the corresponding R-T and kinematic conditions provoked by tectonic impulses, the number of which was at least eight. Therefore, the ore-prospective bodies occupy certain structural cells in the Paleoproterozoic structural pattern of the Bilotserkivsko-Odeska interblock zone – the pre-shift pressure shadows. We consider this affinity to be the leading search criterion.*

**Keywords:** thorium, uranium, metalogeny, dislocation stages, structures positions.



<https://doi.org/10.15407/geotech2019.29.032>  
УДК 622.25: 502.36/55

**Буглак О.В.**

Буглак О.В., м.н.с., Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління, Київ, [aleksandra.verkhovtseva@gmail.com](mailto:aleksandra.verkhovtseva@gmail.com)

## ТЕХНОГЕННЕ ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРИ ВНАСЛІДОК ФУНКЦІОНУВАННЯ І ЗАКРИТТЯ ВУГІЛЬНИХ ШАХТ ТА ЗАХОДИ ЩОДО ЙОГО ЗАПОБІГАННЮ (МІНІМІЗАЦІЇ)

*Видобуток вугілля призводить до змін оточуючого ландшафту за рахунок нагромадження гірничих мас. Шахтні породи в териконах схильні до самозагоряння, що призводить до хімічного забруднення атмосфери продуктами горіння. Розглянуто види порушень навколишнього середовища, їх причини (зокрема, викиди отруйних речовин промисловими підприємствами регіону, викиди парникових газів та твердих часточок (сажа) із димарів, випаровування легких отруйних речовин із відстійників, пилове забруднення – здування отруйних речовин із золо-, шлако- і шламовідвалів, териконів, забруднення атмосферного повітря викидами від стаціонарних та пересувних джерел – золою від теплоелектростанцій, формальдегідами, діоксидом азоту та ін., транскордонне перенесення забруднювальних речовин повітрям у прикордонних областях, тощо) та наслідки, що зумовлюють забруднення атмосферного повітря. Встановлено основні проблеми охорони атмосферного повітря, до яких належать виявлення фактичних викидів шкідливих речовин в атмосферу за технологічними циклами об'єктами шахтного комплексу і вугільними підприємствами у цілому, проведення їх кількісної і якісної оцінки. Проаналізовано та графічно проілюстровано дані щодо забруднення атмосферного повітря вугільними підприємствами України за 2018 рік. У якості природоохоронних заходів щодо атмосферного повітря пропонується та передбачається: проведення робіт із гасіння породних відвалів, що горять; застосування екологічно чистих і безпечних технологій формування нових породних відвалів; виконання профілактичних робіт із запобігання самозаймання відвалів; оснащення організованих джерел викидів новими газоочисними установками, аспіраційними системами, золоуловлювачами, електрофільтрами; реконструкція котлоагрегатів котелень тощо..*

**Ключові слова:** вугільна шахта, довкілля, техногенне забруднення, атмосферне повітря, еколого-технічні показники, природоохоронні заходи, база даних

### Вступ

Вугільна промисловість України є базовою галуззю промисловості з досить складними технологічними процесами, що зумовлює значний вплив на навколишнє природне середовище.

Територіально вугледобувні та переробні підприємства галузі розміщені у восьми областях України. Характерною особливістю їх розміщення є нерівномірність, часто надмірна концентрація виробництва в окремих районах вугледобувних регіонів.

Виробнича діяльність вугледобувної промисловості супроводжується як залученням в розробку нових площ діючих родовищ, так і закриттям відпрацьованих або нерентабельних вугільних шахт. За своєю сукупністю перераховані вище особливості в поєднанні з високою концентрацією вугледобувних і переробних підприємств визначають довготривалий техногенний вплив на зміну стану і властивостей як геологічного, так і навколишнього природного середовища в цілому, і не тільки на локальних ділянках окремих родовищ, але і в регіональному плані.

Технологічні процеси вуглевидобутку, збагачення та використання, зокрема, спалювання вугілля, супроводжуються утворенням і виділенням значної кількості пилу і газів. Це призводить не тільки до локального забруднення атмосфери, але і до таких глобальних негативних процесів, як парниковий ефект, порушення озонового шару, окислення атмосферних опадів та ін. Підприємствами вугільної промисловості здійснюються викиди в атмосферне повітря, головним чином, пилу, парникових (окису CO і двоокису вуглецю CO<sub>2</sub>, метану CH<sub>4</sub> і частково NO<sub>2</sub>) і кислотних газів (двоокису сірки SO<sub>2</sub> і оксидів азоту NO<sub>x</sub>). Головними джерелами забруднення атмосфери зазначеними газами і пилом у вугільній промисловості є шахти, збагачувальні фабрики, котельні, ТЕЦ, палаючі породні відвали та ін. [1-12].

**Основні результати дослідження.** Сучасні проблеми екологічного стану навколишнього природного середовища навколо вугільних шахт України стосуються порушення екосистем та природно-ландшафтних територій, руйнування промислових та

екологічно небезпечних об'єктів, забруднення джерел питної води, земель, атмосферного повітря, порушення геологічного середовища.

Всі вугільні басейни знаходяться на тому етапі розвитку, коли обсяги видобутку вугілля зменшуються, значна кількість шахт припиняє розробку запасів вугілля, а згодом ці шахти ліквідуються. Зазначені обставини призвели до суттєвої зміни в межах басейнів більш-менш усталених природно-техногенних умов, які сформувались у результаті впливу на природні компоненти розробки вугільних родовищ [2, 3, 5-12]. Вимоги чинного законодавства України (закони України «Про охорону навколишнього природного середовища», «Про охорону атмосферного повітря», «Про відходи», «Водний кодекс України», «Кодекс України «Про надра», «Земельний кодекс України», а також нормативні документи Міністерства екології та природних ресурсів України) обумовлюють необхідність розробки нових, більш дієвих заходів та концептуальних підходів до вирішення питань охорони навколишнього середовища у вугільних регіонах [13-18].

Атмосферне повітря – це життєво важливий компонент навколишнього природного середовища, який являє собою природну суміш газів, що перебуває за межами житлових, виробничих та інших приміщень.

#### **Причини забруднення атмосфери:**

- викиди отруйних речовин промисловими підприємствами (міста Маріуполь і Горлівка Донецької області – своєрідні «рекордсмени» України за вмістом шкідливих речовин у повітрі: формальдегід, діоксид азоту, фенол, бенз(а)пірен, фтороводень, оксид вуглецю, завислі речовини);
- викиди парникових газів та викиди твердих часточок (сажа) із димарів;
- випаровування летких отруйних речовин із відстійників;
- пилове забруднення (здування отруйних речовин із золо-, шлако- і шламовідвалів, териконів);
- забруднення атмосферного повітря викидами від стаціонарних та пересувних джерел (золою від ТЕЦ, формальдегідами, діоксидом азоту та ін.) на тлі падіння обсягів промислового виробництва;
- катастрофічна ситуація із загазованістю міст, де технологічне обладнання не оновлювалося протягом тривалого періоду (кількість обладнання з терміном експлуатації 40 років і більше перевищує 70%);

- забруднення повітря внаслідок діяльності підприємств нафтогазового комплексу та під час спалювання газу у факелах;

- транскордонне перенесення забруднювальних речовин повітрям у прикордонних областях (практично неконтрольований процес через відсутність достатньої кількості мобільних і стаціонарних пунктів спостереження).

#### **Основні проблеми охорони атмосферного повітря:**

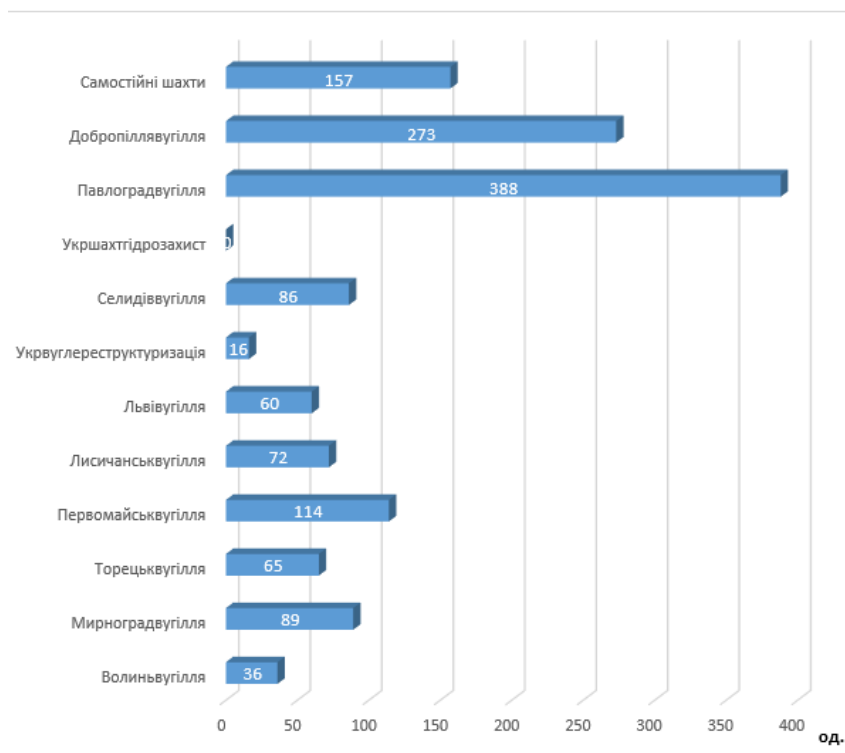
- виявлення фактичних викидів шкідливих речовин в атмосферу за технологічними циклами, об'єктами шахтного комплексу і підприємствами у цілому, проведення їх кількісної та якісної оцінки;
- визначення пріоритетних напрямів для проведення комплексних робіт зі зниження рівня шкідливих викидів;
- впровадження нових технологій використання шахтного газу дегазаційних і вентиляційних установок.
- інтенсифікація робіт з переформування і гасіння та рекультивації породних відвалів;
- створення системи моніторингу.

Аналіз отриманих у 2018 році від вугільних підприємств України даних щодо забруднення атмосферного повітря, здійснений при виконанні науково-дослідної роботи «Моніторинг виконання природоохоронних робіт та екологічного стану природного довкілля діючих та ліквідованих вугільних підприємств, розроблення пропозицій щодо його поліпшення» [1], показав наступне (зведена табл. 1 за I – IV кв. 2018 року).

Загальна кількість джерел викидів забруднюючих речовин складає 1356 одиниць (рис. 1), з них організованих – 518 одиниць, неорганізованих – 838 одиниці (рис. 2). Викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря вугільними підприємствами складають всього 274004.10 т/рік (рис. 3), а окремо за кожним державним підприємством показано на рис. 4.

Викиди в атмосферу парникових газів, у тому числі метану, показано на рис. 5.

Обсяг викидів парникових газів в атмосферу від стаціонарних установок протягом 2018 року представлено на рис. 6 та 7 (у %).



**Рис. 1.** Розподіл джерел викидів забруднюючих речовин за 2018 рік, всього (од.).

**Fig. 1.** Distribution of pollutant emission sources in 2018, total (unit).

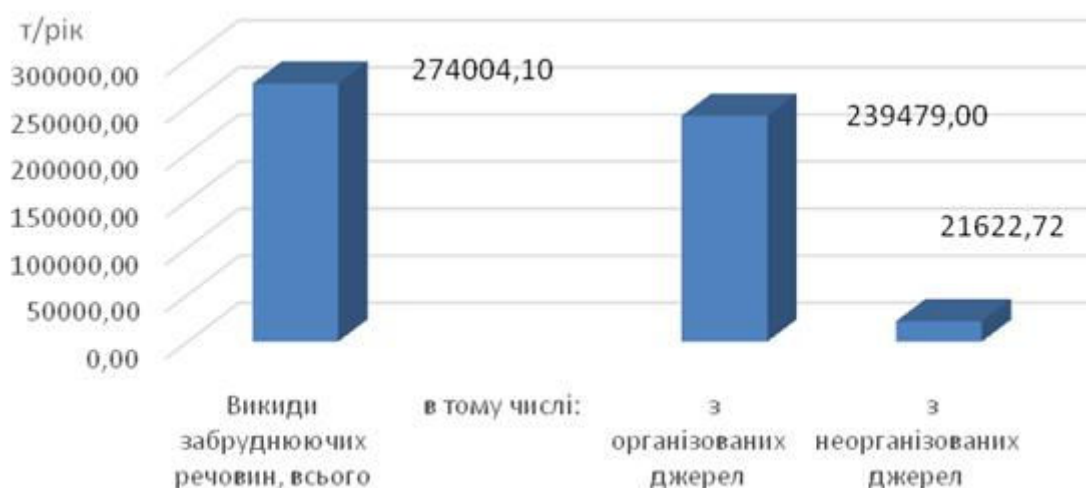


**Рис. 2.** Розподіл організованих і неорганізованих джерел викидів забруднюючих речовин за 2018 р. за підприємствами (од.).

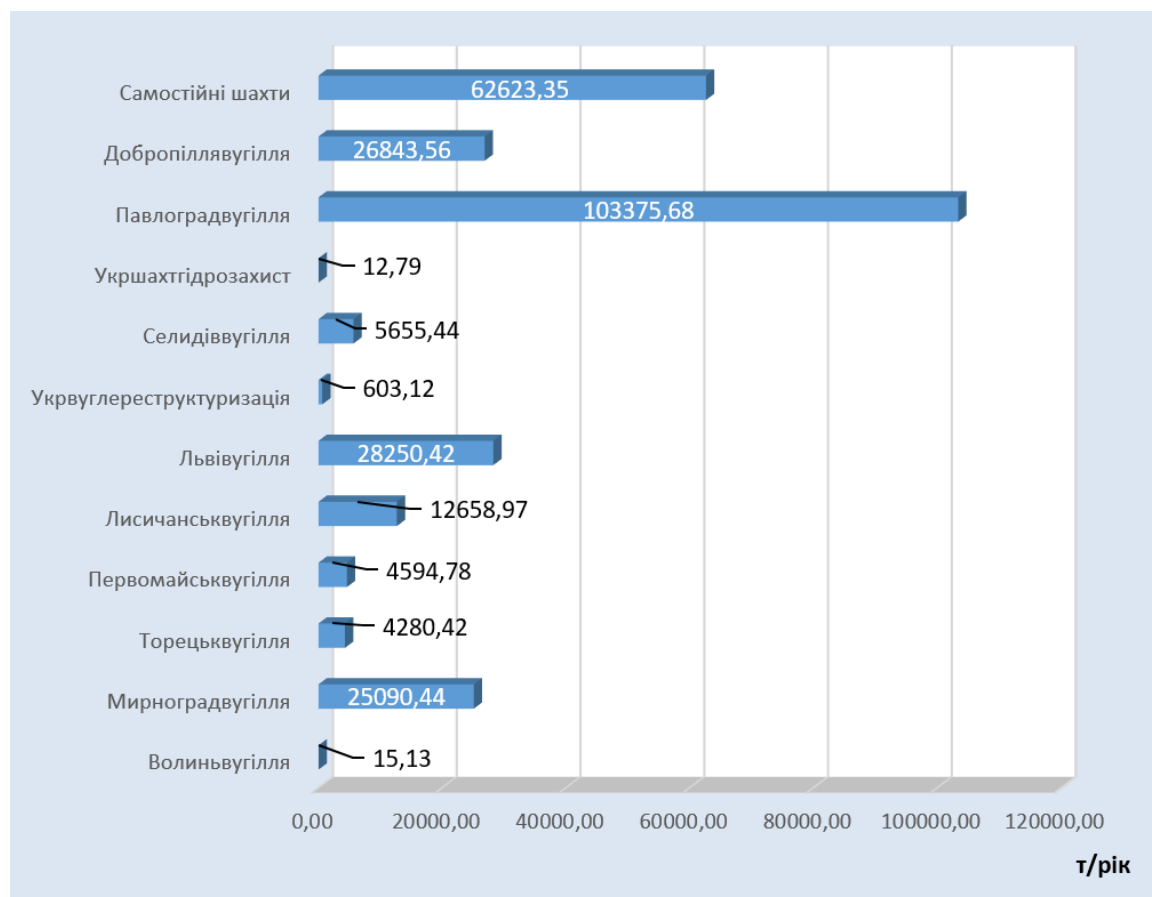
**Fig. 2.** Distribution of organized and unorganized sources of pollutant emissions in 2018 by enterprises (units).

- 1-Волиньвугілля (12; 24 од.)
- 2-Мирноградвугілля (24; 65 од.)
- 3-Торецьквугілля (21; 44 од.)
- 4-Первомайськвугілля (43; 71 од.)
- 5-Лисичанськвугілля (37; 35 од.)
- 6-Львіввугілля (33; 27 од.)

- 7-Укрвуглереструктуризація (1; 15 од.)
- 8-Селідіввугілля (38; 48 од.)
- 9-Укршахтгідрозахист (0 од.)
- 10-Павлоградвугілля (118; 270 од.)
- 11-Добропіллявугілля (96; 177 од.)
- 12-Самостійні шахти (95; 62 од.)



**Рис. 3.** Викиди забруднюючих речовин за 2018 рік, всього, (т/рік).  
**Fig. 3.** Emissions of pollutants for 2018, total, (t/year).



**Рис. 4.** Викиди забруднюючих речовин за підприємствами за 2018 рік, (т/рік).  
**Fig. 4.** Emissions of pollutants by enterprises in 2018, (t/year).





Рис. 5. Викиди в атмосферу парникових газів за 2018 рік, всього (т/рік).

Fig. 5. Emissions of greenhouse gases into the atmosphere in 2018, total (t/year)

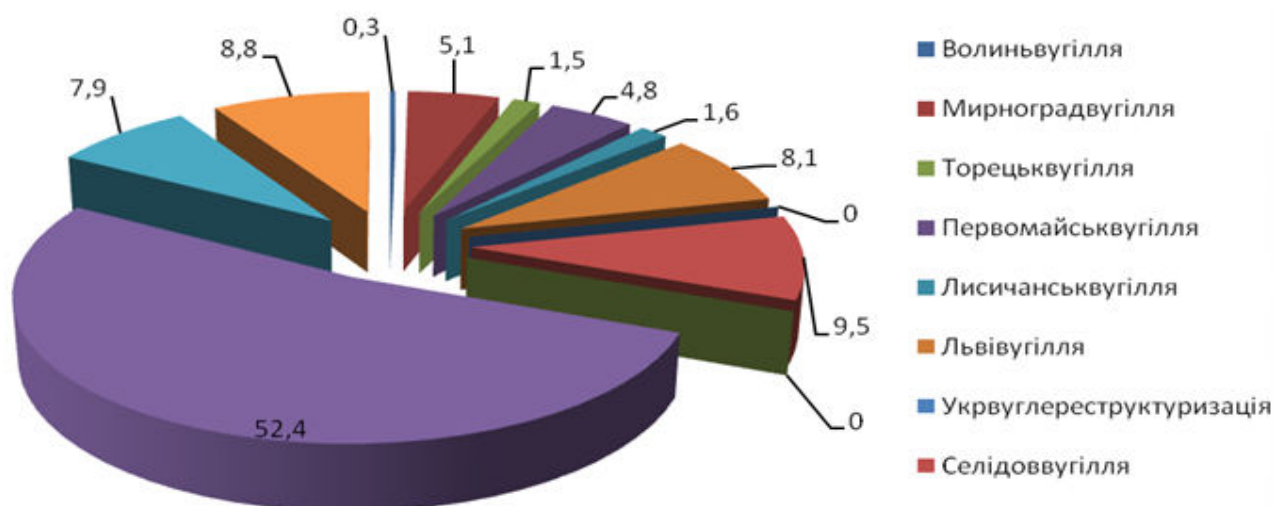


Рис. 6. Обсяг викидів парникових газів за 2018 рік, %.

Fig. 6. The amount of greenhouse gas emissions in 2018, %.

- 1-Волиньвугілля (1,8 %)
- 2-Мирноградвугілля (6,5 %)
- 3-Торецьквугілля (1,7 %)
- 4-Первомайськвугілля (4,1 %)
- 5-Лисичанськвугілля (6,3 %)
- 6-Львіввугілля (27,5 %)

- 7-Укрвуглереструктуризація (0 %)
- 8-Селідоввугілля (7,7 %)
- 9-Укршахтгідрозахист (0 %)
- 10-Павлоградвугілля (21,6 %)
- 11-Добропіллявугілля (5,8 %)
- 12-Самостійні шахти (16,8 %)



**Рис. 7.** Викиди важких металів в атмосферу від стаціонарних установок протягом 2018 року, %  
**Fig.7.** Emissions of heavy metals into the atmosphere from stationary installations during 2018, %

1-Волиньвугілля (0,3 %)  
 2-Мирноградвугілля (5,1 %)  
 3-Торецьквугілля (1,5 %)  
 4-Первомайськвугілля (4,8 %)  
 5-Лисичанськвугілля (1,6 %)  
 6-Львіввугілля (8,1 %)

7-Укрвуглереструктуризація (0 %)  
 8-Селідоввугілля (9,5 %)  
 9-Укршахтгідрозахист (0 %)  
 10-Павлоградвугілля (52,4 %)  
 11-Добропіллявугілля (7,9 %)  
 12-Самостійні шахти (8,8%)

До узагальнених показників впливу вугільних підприємств на атмосферне повітря можна віднести:

- загальну кількість джерел викидів забруднюючих речовин, всього – 1356 одиниць, як і в 2017 році;

- викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря, всього за 2018 рік – 274004,10 т/рік, що на 16117,70 т/рік менше за показники 2017 року.

**В якості природоохоронних заходів щодо атмосферного повітря пропонується та передбачається:**

- проведення робіт із гасіння породних відвалів, що горять;
- застосування екологічно чистих і безпечних технологій формування нових породних відвалів;
- виконання профілактичних робіт із запобігання самозаймання відвалів;
- оснащення організованих джерел викидів новими газоочисними установками, аспіраційними системами, золоуловлювачами, електрофільтрами;
- реконструкція котлоагрегатів котельень тощо.

## Висновки

Проведений Державною екологічною академією післядипломної освіти та управління аналіз еколого-технічних показників діяльності вугільних підприємств є основою при вирішенні Міністерством енергетики та вугільної промисловості України проблем екологічного характеру – поліпшення умов проживання населення в районах розташування вугільних підприємств, зменшення сольового і механічного забруднення поверхневих вод та водойм від скидів в них шахтних вод, зменшення викидів забруднюючих речовин в атмосферу, раціональне використання природних і земельних ресурсів, підвищення ефективності природоохоронних заходів, що проводяться вугільними підприємствами.

При виконанні роботи було оновлено базу даних еколого-технічних показників вугільних підприємств за такими напрямками: атмосферне повітря, водні ресурси, земельні ресурси та охорона навколишнього природного середовища.

**Таблиця 1.** Зведена таблиця отриманих даних від вугільних підприємств щодо забруднення атмосферного повітря за 2018 р.

**Table 1.** Summary table of the received data from coal enterprises on atmospheric air pollution in 2018

| №<br>п/п | Найменування показника   | Од.виміру | Мінвуглепром |               |          |              |             |           |                          |             |                   |               |            |                  | Усього    |
|----------|--|-----------|--------------|---------------|----------|--------------|-------------|-----------|--------------------------|-------------|-------------------|---------------|------------|------------------|-----------|
|          |  |           | Волинська    | Мирноградська | Торезька | Первомайська | Лисичанська | Львівська | Укрвуглереструктуризація | Селидівська | Укршахтідрозахист | Павлоградська | Добропілля | Самостійні шахти |           |
| 1        | Загальна кількість джерел викидів забруднюючих речовин, всього | од.       | 36           | 89            | 65       | 114          | 72          | 60        | 16                       | 86          | 0                 | 388           | 273        | 157              | 1356      |
| 2        | Кількість організованих джерел викидів                         | од.       | 12           | 24            | 21       | 43           | 37          | 33        | 1                        | 38          | 0                 | 118           | 96         | 95               | 518       |
| 3        | Кількість неорганізованих джерел викидів                       | од.       | 24           | 65            | 44       | 71           | 35          | 27        | 15                       | 48          | 0                 | 270           | 177        | 62               | 838       |
| 4        | Викиди забруднюючих речовин, всього                            | т/рік     | 15.13        | 25090.44      | 4280.42  | 4594.78      | 12658.97    | 28250.42  | 603.12                   | 5655.44     | 12.79             | 103375.68     | 26843.56   | 62623.35         | 274004.10 |
| 5        | в тому числі:  |           |              |               |          |              |             |           |                          |             |                   |               |            |                  |           |
| 6        | з організованих джерел   | т/рік     | 10.03        | 24892.84      | 3948.90  | 4434.59      | 2290.72     | 23739.70  | 11.13                    | 764.42      | 5.70              | 91350.16      | 25946.60   | 62084.21         | 239479.00 |
| 7        | з неорганізованих джерел                                       | т/рік     | 8.87         | 197.60        | 331.51   | 160.18       | 7205.08     | 3041.83   | 591.99                   | 5026.85     | 7.09              | 3615.61       | 896.96     | 539.14           | 21622.72  |
| 8        | твердих  | т/рік     | 0.66         | 328.34        | 444.70   | 573.90       | 619.12      | 292.84    | 41.29                    | 738.49      | 0.00              | 736.60        | 774.95     | 739.14           | 5290.02   |
| 9        | газоподібних та рідких, всього                                 | т/рік     | 3.82         | 669.16        | 3807.10  | 1012.87      | 9025.21     | 27353.67  | 549.05                   | 1426.55     | 0.00              | 102913.74     | 26060.65   | 61333.35         | 234155.17 |
| 10       | метан  | т/рік     | 0.00         | 13717.18      | 3643.94  | 0.11         | 1013.79     | 33915.32  | 0.00                     | 2740.75     | 0.00              | 101005.72     | 20567.85   | 38297.66         | 214902.32 |
| 11       | Використано метану, всього                                     | млн.куб.м | 0.00         | 0.00          | 0.00     | 0.00         | 0.00        | 0.00      | 0.00                     | 0.00        | 0.00              | 0.00          | 4882.93    | 14.39            | 4897.32   |
| 12       | в тому числі:  |           |              |               |          |              |             |           |                          |             |                   |               |            |                  |           |
| 13       | з викидів дегазаційних систем                                  | млн.куб.м | 0.00         | 0.00          | 0.00     | 0.00         | 0.00        | 0.00      | 0.00                     | 0.00        | 0.00              | 0.00          | 0.00       | 0.00             | 0.00      |
| 14       | з викидів вентиляційних установок                              | млн.куб.м | 0.00         | 0.00          | 0.00     | 0.00         | 0.00        | 0.00      | 0.00                     | 0.00        | 0.00              | 0.00          | 0.00       | 11.83            | 11.83     |
| 15       | Викиди важких металів в атмосферу від стацу                    | кг/рік    | 6.80         | 122.00        | 36.00    | 114.58       | 37.34       | 192.54    | 0.00                     | 225.36      | 0.00              | 1246.56       | 188.31     | 210.00           | 2379.49   |
| 16       | Обсяг викидів парникових газів, всього                         | т./рік    | 4761.25      | 16752.59      | 4294.15  | 10635.35     | 16331.24    | 70915.05  | 0.00                     | 19823.65    | 0.00              | 55662.57      | 15046.41   | 43251.06         | 257473.31 |

## Література

1. Улицький О.А., Єрмаков В.М., Бондар О.І. Звіт про НДР «Моніторинг виконання природоохоронних робіт та екологічного стану природного довкілля діючих та ліквідованих вугільних підприємств, розроблення пропозицій щодо його поліпшення» Э1341601000 (проміжний етап), Київ, 2018. – 51 с.
2. Кузін Ю.С. Охорона навколишнього природного середовища на підприємствах вугільної галузі. Щорічні показники природоохоронних робіт. / Ю.С. Кузін: фонди УкрНДІпроект, Київ, 2010. – 28 с.
3. Г.І. Рудько Екологічна безпека вугільних родовищ України / Г.І. Рудько, О.І. Бондар, Є.О. Яковлев, О.А. Машков, С.А. Плахотний, В.М. Єрмаков: монографія. – Київ – Чернівці: Букрек, 2016. – 608 с.
4. Моніторинг довкілля: підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / [Боголюбов В.М., Клименко М.О., Мокін В.Б., Сафранов Т.А. та ін.] – 2-е вид., перероб. і доп. – Вінниця: ВНТУ, 2010. – 232 с.
5. Улицький О.А. Экологическая безопасность угольных предприятий: индикаторы жизнеспособности системы / О.А. Улицький, М.В. Кротинова // Международный научный журнал «Наука и мир». – 2014. – № 9 (13). – С. 179-183.
6. Розвиток державної системи моніторингу довкілля в Донецькій області: збірка доповідей науково-практичної конференції. – Державне підприємство «Східноукраїнський екологічний інститут». – Слов'янськ, 2015.
7. 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.
8. 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.
9. Лисиченко Г.В., Хміль Г.А., Барбашев С.В. Методологія оцінювання екологічних ризиків. – Одеса: Астропринт, 2011. – 368 с.
10. Лисиченко Г.В., Хміль Г.А., Барбашев С.В. Забулонов Ю.Л., Тищенко Ю.Є. Екологічний ризик: методологія оцінювання та управління. Навч. посібник. – К.: Наук.думка, 2014. – 328 с.
11. Верховцев В.Г. Прикладные (поисковые и инженерно-геологические) аспекты изучения платформенных геоструктур Украины // Экология довкілля та безпека життєдіяльності. – 2005. – № 3. – С. 80-92.
12. Верховцев В.Г. Новейшие платформенные геоструктуры Украины и динамика их развития / Дис... д-ра геол. наук. – Киев, 2007. – 423 с.
13. Україна в цифрах: статистичний збірник. – К.: Державна служба статистики України, 2014. – 239 с.
14. Положення про Державну систему моніторингу довкілля. Постанова КМУ від 30.03.1998 р. № 391.
15. Закон України «Про охорону навколишнього природного середовища» Відомості Верховної Ради, 1991, № 41.
16. Муніципальна екологічна інформаційно-аналітична система м. Києва - [Електронний ресурс] - <https://www.arcgis.com/home/item.html?id=f0a36dff5621422594194894e2fc260b>
17. Система «ОМОС» - [Електронний ресурс] - <http://www.ecobank.org.ua/Pages/omos.aspx>
18. Нова Енергетична стратегія України до 2035 року: «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність» схвалена Кабінет Міністрів України своїм розпорядженням від 18 серпня 2017 р. № 605-р.

## References

1. Ulytsky O.A., Yermakov V.M., Bondar O.I. (2018), Zvit pro NDR «Monitoryng vykonannya pryrodokhoronnykh robot ta ekolohichnoho stanu pryrodnoho dovkillia diyuchykh ta likvidovanykh vugilnykh pidpryyemstv, rozroblennya propozyziy shchodo yoho polipshennya» E 1341601000 (promizhnyy etap), Kyiv, UA, 51 p.
2. Kuzin Y.S. (2010), Okhorona navkolyshnogo pryrodnoho seredovyscha na pidpryyemstvakh vugilnoyi haluzi. Shchorichni pokaznyky pryrodokhoronnykh robot, Fondy UkrNDIproekt, Kyiv, UA, 28 p.
3. Rudko G.I., Bondar O.I., Yakovlyev Y.O., Mashkov O.A.(2016), Ekolohichna bezpeka vuhilnykh rodovysch Ukrainy: monohrafiya, Chernivtsi: Bukrek, Kyiv, UA, 608 p.
4. Bogolyubov V.M., Klymenko M.O., Mokin V.B., Safranov T.A. (2010), Monitoryng dovkillia: pidruchnyk, Vinnytsya: VNTU, UA, 232 p.
5. Ulitskiy O.A. (2014), Ekologicheskaya bezopasnost ugolnykh predpriyatiy: indikatory zhiznesposobnosti sistemy, *Mezhdunarodnyy nauchnyy zhurnal «Nauka i mir»*, № 9 (13), RU, pp. 179-183.
6. Rozvytok derzhavnoyi systemy monitoryngu dovkillia v Donetskiy oblasti: zbirka dopovidey naukovopraktychnoyi konferentsiyi (2015), Derzhavne pidpryyemstvo «Skhidnoukrayinskyy ekolohichnyy instytut», Slovyans'k, UA.
7. Lysychenko G.V., Zabulonov YU.L., Khmil G.A. (2008), Pryrodnyy tekhnogennyy ta ekolohichnyy ryzyky: analiz, otsinka, upravlinnya: monohrafiya, Vyd-vo «ZAT firma «Vitol»., Kyiv, UA, 544 p.
8. Denisov N., Averin D., Yermakov V. (2017), Otsinka ekolohichnoyi shkody ta priorytety vidnovlennya dovkillia na skhodi Ukrainy, Orhanizatsiya z bezpeky ta spivrobitnytstva v Yevropi, Kyiv, UA, 88 p.
9. Lysychenko G.V., Khmil G.A., Barbashev S.V. (2011), Metodologiya otsynyuvannya ekolohichnykh ryzykiv, Odesa: Astroprynt, UA, 368 p.
10. Lysychenko G.V., Khmil G.A., Barbashev S.V. Zabulonov Y.L., Tyshchenko Y.E. (2014), Ekolohichnyy ryzyk: metodologiya otsynyuvannya ta upravlinnya. Navch. Posibnyk, K.: Nauk. dumka, UA, 328 p.
11. Verkhovtsev V.G. (2005), Prykladnye (poyskovyye y ynzhenerno-heolohycheskye) aspekty izuchenyya platformennykh geostruktur Ukrainy, *Ekologiya dovkillia ta bezpeka zhyttyediyalnosti* № 3, RU, pp. 80-92.
12. Verkhovtsev V.G. (2007), Noveyshiye platformennyye geostrukturny Ukrainy i dinamika ikh razvitiya, Dis.D. Sc. (Geol.), Kiev, RU, 423 p.
13. Ukraina v tsyfrakh: statystychnyy zbirnyk (2014), Derzhavna sluzhba statystyky Ukrainy, UA, 239 p.
14. Polozhennya pro Derzhavnu systemu monitorynhu dovkillia. Postanova KМУ vid 30.03.1998 № 391, UA.
15. Zakon Ukrainy «Pro okhoronu navkolyshnogo pryrodnoho seredovyscha» Vidomosti Verkhovnoyi Rady, 1991, № 41, UA.
16. Munitsypalna ekolohichna informatsiyno-analitychna systema m. Kyeva, available at: <https://www.arcgis.com/home/item.html?id=f0a36dff5621422594194894e2fc260b>
17. Systema «OMOS», available at: <http://www.ecobank.org.ua/Pages/omos.aspx>
18. Nova Enerhetychna strategiia Ukrayiny do 2035 roku: «Bezpeka, enerhoefektyvnist, konkurentospromozhnist» skhvalena Kabinetom Ministriv Ukrainy svoym rozporядzhenniam vid 18.08.2017, № 605-r, UA.

## ТЕХНОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРЫ В РЕЗУЛЬТАТЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ И ЗАКРЫТИЯ УГОЛЬНЫХ ШАХТ И МЕРЫ ПО ЕГО ПРЕДОТВРАЩЕНИЮ (МИНИМИЗАЦИИ)

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

*Добыча угля приводит к изменениям окружающего ландшафта за счет накопления горных масс. Шахтные породы в терриконах склонны к самовозгоранию, что приводит к химическому загрязнению атмосферы продуктами горения. Рассмотрены особенности нарушений окружающей среды и последствия, обуславливающие загрязнения атмосферного воздуха. Установлены основные проблемы охраны атмосферного воздуха, к которым относятся выявление фактических выбросов вредных веществ в атмосферу по технологическим циклам, объектами шахтного комплекса и угольными предприятиями в целом, проведение их количественной и качественной оценки.*

*Проанализированы и графически проиллюстрированы данные по загрязнению атмосферного воздуха угольными предприятиями Украины за 2018. В качестве природоохранных мероприятий по атмосферному воздуху предлагается и предусматривается: проведение работ по тушению породных отвалов; применение экологически чистых и безопасных технологий формирования новых породных отвалов; выполнение профилактических работ по предотвращению самовозгорания отвалов; оснащение организованных источников выбросов новыми газоочистными установками, аспирационными системами, золоуловителями, электрофильтрами; реконструкция котлоагрегатов котельных и тому подобное.*

**Ключевые слова:** угольная шахта, окружающая среда, техногенное загрязнение, атмосферный воздух, эколого-технические показатели, природоохранные мероприятия, база данных.

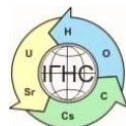
## TECHNOGENIC POLLUTION OF ATMOSPHERE AS A RESULT OF FUNCTIONING AND CLOSING OF COAL MINES AND MEASURES TO PREVENT IT (MINIMIZATION)

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

*Coal mining leads to changes in the surrounding landscape due to the accumulation of rock masses. Mine rocks in the heaps are prone to spontaneous combustion, which leads to chemical pollution of the atmosphere by combustion products. The features of environmental disturbances, their causes (in particular, emissions of poisonous substances by industrial enterprises of the region, emissions of greenhouse gases and solid particles (soot) from chimneys, evaporation of volatile toxic substances from settling tanks, dust pollution - blasting of poisonous substances from the ash, slag and slurry ditches, waste hens, atmospheric pollution air emissions from stationary and mobile sources - ash from thermal power plants, formaldehyde, nitrogen dioxide, etc., cross-border transfer of pollutants into the air in border areas, etc.) and the consequences of air pollution are considered. The main problems of atmospheric air protection are identified, which include the identification of actual emissions of harmful substances into the atmosphere through technological cycles, facilities of the mine complex and coal enterprises in general, their quantitative and qualitative assessment. The data on atmospheric air pollution by coal enterprises of Ukraine for 2018 are analyzed and graphically illustrated. As environmental measures for atmospheric air, it is proposed and foreseen: work to extinguish waste dumps; the use of environmentally friendly and safe technologies for the formation of new waste dumps; perform preventive work to prevent spontaneous ignition dumps; equipping organized emission sources with new gas treatment plants, aspiration systems, dust collectors, electrostatic precipitators; reconstruction of boilers etc.*

**Key words:** coal mine, environment, technogenic pollution, atmospheric air, ecological and technical indicators, environmental measures, database.





<https://doi.org/10.15407/geotech2019.29.041>  
УДК 502.65:621.039.75:628.3

**Бондар Ю. В., Кузенко С. В., Сливінський В. М.**

**Бондар Ю. В.**, к. геол.-мін. н., ст. н. сп., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», juliavad\_peremoga@ukr.net  
**Кузенко С. В.**, н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»  
**Сливінський В. М.**, головний програміст, ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

## ВИКОРИСТАННЯ КОМПОЗИТНИХ ВОЛОКОН ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЛУЧЕННЯ $^{137}\text{Cs}$ З МОДЕЛЬНОГО МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОГО РОЗЧИНУ

Розробка селективних сорбентів для зменшення об'ємів рідких радіоактивних відходів є актуальною проблемою. Для вилучення  $^{137}\text{Cs}$  із забруднених вод особливий інтерес становлять композитні сорбенти з активною фероціанідною фазою. Полімерні волокна – перспективна основа для синтезу композитних сорбентів, оскільки композитні волокна можуть бути отримані в одну стадію – шляхом формування фероціанідного шару на поверхні волокон у розчині (in situ). Був синтезований композитний сорбент на основі поліакрилонітрильних волокон з шаром фероціаніду калію-міді на поверхні волокон. В даній роботі представлено експериментальні результати використання синтезованого композитного сорбенту для вилучення  $^{137}\text{Cs}$  з модельних розчинів на основі дистильованої води і з високосольового розчину на основі ропи з лиману. Куяльник. Отримані результати показують, що синтезовані композитні волокна з шаром фероціаніду калію-міді ефективно вилучають  $^{137}\text{Cs}$ . Ступінь вилучення цезію з розчину на основі дистильованої води сягає ~ 93%, а коефіцієнт розподілу –  $4,1 \times 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ . Про високу селективність по відношенню до  $^{137}\text{Cs}$  свідчать отримані результати сорбції з високосольового розчину на основі ропи лиману Куяльник. При високому вмісті конкуруючих іонів натрію і калію в розчині ступінь вилучення і коефіцієнт розподілу мають значення 99% і  $1,9 \times 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$  відповідно. Представлені результати схожі на дані, що були отримані для композитних поліакрилонітрильних волокон з шаром фероціаніду калію-нікелю, проте композитні волокна з шаром фероціаніду калію-міді показують більш високі адсорбційні параметри. Синтезовані композитні волокна можуть бути рекомендовані для виділення радіоізотопів цезію з природних і промислових вод, а також для очищення низькоактивних рідких радіоактивних відходів з високим вмістом конкуруючих іонів калію і натрію.

**Ключові слова:** композитний сорбент, поліакрилонітрильні волокна, фероціанід калію-міді, селективність,  $^{137}\text{Cs}$ , рідкі радіоактивні відходи.

**Вступ.** Сучасний розвиток атомної енергетики значною мірою буде залежати від екологічно прийнятного вирішення проблеми поводження з рідкими радіоактивними відходами (РРВ). Відповідно до сучасних концепцій поводження з РРВ найбільш доцільним способом переробки низькоактивних відходів є сорбційне вилучення радіонуклідів до досягнення залишкової активності рівня зняття з регулюючого контролю.

Оскільки основними радіонуклідами, які зумовлюють понад 90% активності низькоактивних РРВ, є довгоживучі ізотопи  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$ , основна увага приділяється розвитку технологій сорбційного вилучення саме цих радіонуклідів. Водночас найбільший інтерес становлять неорганічні сорбційні матеріали, які характеризуються високою радіаційною, термічною і хімічною стійкістю, селективністю до радіонуклідів [1, 2].

У багатьох лабораторіях світу проводиться пошук селективних сорбентів для радіонуклідів цезію

[1 - 4]. Наприклад, систематичні дослідження, проведені в ІФХЕ РАН [4], дозволили визначити найбільш ефективні матеріали для вилучення  $^{137}\text{Cs}$  із забруднених вод – нерозчинні фероціаніди перехідних металів, силікотитанат натрію, а також резорцинформальдегідна смола.

Особливий інтерес становлять сорбенти на основі нерозчинних фероціанідів (ФЦ). Численні дослідження показали, що нерозчинні подвійні фероціаніди двовалентних перехідних металів (Ni, Cu, Fe, Co, Zn та ін.) із загальною формулою  $M_{2n}^I M_{2-n}^{II} [Fe(CN)_6]$  можуть селективно вилучати іони цезію в широкому діапазоні рН навіть з високосольових розчинів [5]. Однак, нерозчинні ФЦ синтезують зазвичай у вигляді ультрадисперсних частинок, які малопридатні для практичного використання у зв'язку з їх низькою механічною міцністю і пептизацією. Щоб подолати ці недоліки, було запропоновано синтез гранульованих фероціанідів (шляхом форму-

вання хімічно і механічно стійких гранул з попередньо синтезованих частинок фероціанідів), або композитних сорбентів (шляхом осадження (або внесення) ультрадисперсних частинок фероціанідів на/в тверді матриці-носії) [3, 6-14]. Властивості фероціанідних сорбентів і галузь їх застосування залежать від способу отримання та природи матриці-носія [3, 6].

Незважаючи на те, що в Україні існує велика потреба в сорбентах як для проведення експрес-визначення радіонуклідів цезію в природних і технологічних розчинах, так і для очищення РРВ, випуск вітчизняних селективних сорбентів не налагоджений, не зважаючи на те, що є цікаві експериментальні роботи в цьому напрямі [12, 13, 15, 16].

З точки зору можливості промислового випуску недорогих селективних сорбентів з фероціанідною фазою перспективними є композити на основі полімерних волокон. Такі композити об'єднують унікальні властивості фероціанідної фази (висока швидкість хімічних реакцій, селективність по відношенню до іонів цезію) і корисні технологічні властивості полімерних волокон (хімічна стійкість, висока питома поверхня і висока гідралічна проникність волокнистої структури).

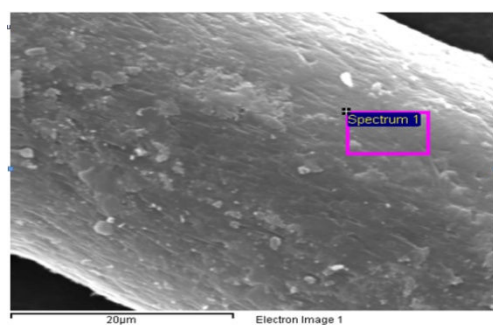
На відміну від більшості технологій отримання композитних сорбентів, які складаються з 2х стадій (синтез фероціанідної фази і внесення ФЦ частинок в/на тверду матрицю-носії), композитні волокна можуть бути отримані в одну стадію – шляхом формування ФЦ фази на поверхні волокна у розчині (in situ). Використовуючи одностадійну стратегію, ми отримали композитні сорбенти з фероціанідною фазою на основі поліпропіленових та поліакрилонітри-

льних волокон та протестували їх в якості селективних сорбентів для іонів цезію [12 - 14]. Результати експериментів з селективної сорбції  $^{137}\text{Cs}$  із модельних мультикомпонентних розчинів у присутності значного надлишку іонів натрію і калію на композитні поліакрилонітрильні (ПАН) волокна з шаром фероціаніду К-Ni продемонстрували високі значення коефіцієнта розподілу [13]. Для композитних ПАН волокон з шаром фероціаніду К- Cu таких даних нема.

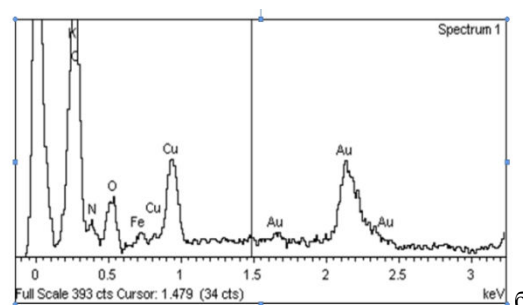
**Метою даного дослідження** є апробація композитного сорбенту на основі ПАН волокон з осадженим на поверхні волокон шаром фероціаніду К- Cu в процесі сорбції  $^{137}\text{Cs}$  із модельних розчинів і порівняння експериментальних результатів з результатами, які були отримані для композитних волокон з шаром фероціаніду К-Ni.

**Експериментальна частина.** Метод синтезу композитних волокон та основні аналітичні процедури детально описані в [12].

**Результати та обговорення.** Вихідними волокнами для синтезу композитних сорбентів з активною фазою фероціаніду калію-міді (ФЦ(К-Cu)) служили поліакрилонітрильні волокна з карбоксильними групами. Після осадження шару ФЦ(К-Cu) кремний колір вихідних ПАН волокон змінився на темно-коричневий. На СЕМ-зображенні композитного волокна видно, що фероціанідна фаза осаджується на поверхні волокна у вигляді щільного рівномірного шару (рис.1). Результати мікроаналізу в зазначеній області на поверхні волокна показали присутність елементів, що відповідають складу фероціаніду калію-міді – С, N, Fe, K, Cu.



а



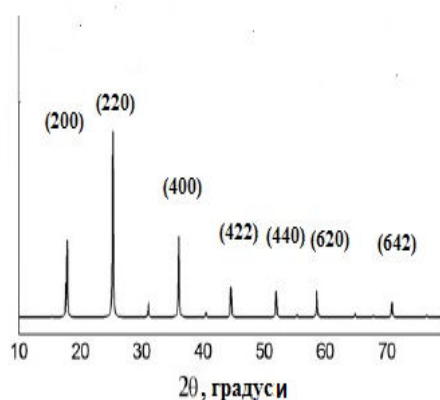
б

**Рис. 1.** Мікрофотографії поверхні композитного волокна з осадженим шаром ФЦ(К-Cu) (а) і результати мікроаналізу в зазначеній області на поверхні композитного волокна (б).

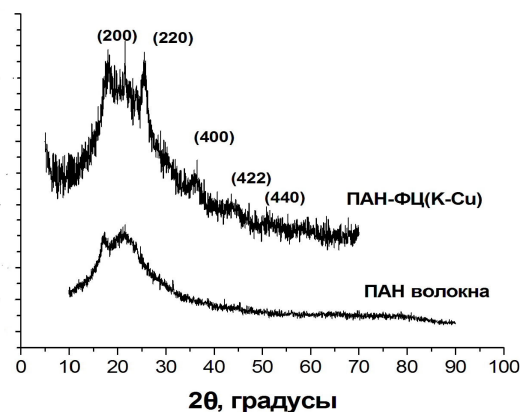
**Fig.1.** SEM image of the composite fibers' surface (a) and results of microanalysis of the fiber surface's selected area (b)

Формування шару ФЦ(К-Cu) на поверхні ПАН волокон також підтверджується даними рентгенофазового дослідження (рис.2). На рис.2а представ-

лена типова рентгенівська дифрактограма ФЦ(К-Ni) [17], а дифрактограми вихідних ПАН волокон і волокон з шаром ФЦ(К-Cu) показані на рис.



а



б

**Рис.2.** Типова рентгенівська дифрактограма ФЦ(К-Ні) (а); дифрактограми вихідних ПАН волокон та композитних волокон з шаром ФЦ(К-Сі) (б).

**Fig.2.** -ray diffractogram of the K-Ni ferrocyanide (a); X-ray diffractograms of the original PAN fibers and composite fibers with the layer of K-Cu ferrocyanide (b)

Можна бачити, що піки на дифрактограмі композитних волокон є накладенням піків дифракції вихідних ПАН волокон і фероціанідної фази. На дифрактограмі композитних волокон з'явилися нові піки при  $2\theta = 17,5^\circ$  і  $25,1^\circ$ ,  $30,6^\circ$ ,  $35,6^\circ$ ,  $40,4^\circ$ ,  $44,5^\circ$  та ін. (ідентичні пікам для фероціаніду К-Ні на рис. 2а), які вказують на появу нової кристалічної фази з гранецентрованою кубічною ґраткою.

Нерозчинні подвійні фероціаніди проявляють високу селективність по відношенню до іонів цезію. Ряд селективності має вигляд:  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ \approx \text{H}^+ > \text{Li}^+$  [5]. Це означає, що в мультикомпонентних розчинах, що містять поряд з цезієм іони лужних металів, фероціаніди повинні переважно вилучати іони цезію. Однак, присутність у розчині конкуруючих іонів  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  і  $\text{Na}^+$  може сильно знижувати адсорбційні параметри.

Щоб судити про здатність синтезованих композитних волокон селективно вилучати радіонукліди цезію з високосольового розчину були проведені дослідження з сорбції  $^{137}\text{Cs}$  з двох модельних розчинів ( $\text{pH} \sim 7$ ) – на основі дистильованої води (розчин 1) і з високосольового розчину на основі ропи з лиману Куяльник (розчин 2).

Ропи з лиману Куяльник (Одеса) має хлоридний натрієво-магнієвий склад [18]. Основними складовими є наступні компоненти, мг/л: аніони  $\text{Cl}^-$  – 60529 – 86550,  $\text{HCO}_3^-$  – 229 – 337,  $\text{SO}_4^{2-}$  – 3183 – 4410; катіони  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  – 22951 – 34644,  $\text{Mg}^{2+}$  – 4957 – 7470,  $\text{Ca}^{2+}$  – 1425 – 2012. У якості мікрокомпонентів у ропі виявлені Br, F, B, Pb, Cd, Cu, Zn, V, Cr, Hg, кремнієва кислота, феноли, гумінові кислоти, жирні кислоти, полісахариди. Сумарна мінералізація ропи 94 – 132 г/л,  $\text{pH} \sim 7,2$ . За даними проведених нами досліджень вміст стабільного цезію в ропі  $\sim 1,0$  мг/л, а співвідношення  $\text{K/Na} \sim 1/80$ .

До модельних розчинів додали задану кількість радіоактивного цезію ( $^{137}\text{CsNO}_3$ ) і залишали роз-

чини на добу для досягнення рівноваги між  $^{137}\text{Cs}$  та іншими компонентами. Потім в колби з підготовленими розчинами (15 мл) внесли композитні волокна (0,05 г) та після 24 годин сорбції виміряли активність фільтрату і розраховували ступінь вилучення іонів радіоцезію з розчину ( $\epsilon$ ) та коефіцієнт розподілу ( $K_d$ ) (табл. 1).

Отримані результати показують, що синтезовані композитні волокна з шаром фероціаніду К-Сі ефективно вилучають  $^{137}\text{Cs}$ . Ступінь вилучення цезію з розчину на основі дистильованої води сягає  $\sim 93\%$ , а  $K_d - 4,1 \times 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ . Про високу селективність по відношенню до  $^{137}\text{Cs}$  свідчать результати сорбції з високосольового розчину на основі ропи з лиману Куяльник. При високому вмісті конкуруючих іонів натрію і калію в розчині ступінь вилучення і коефіцієнт розподілу мають значення 99% і  $1,9 \times 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$  відповідно. Адсорбційні параметри композитних волокон у випадку сорбції з високосольового розчину виявляються вищими, ніж у випадку сорбції з розчину на основі дистильованої води (можливо, унаслідок присутності іонів стабільного цезію в ропі).

У статті [13] представлено результати експериментів для композитних ПАН волокон з шаром ФЦ(К-Ні) щодо дослідження сорбції  $^{137}\text{Cs}$  з розчинів, які за складом аналогічні розчинам 1 і 2 даної роботи. Результати для композитних волокон з шаром ФЦ(К-Ні) схожі на дані, що були отримані в даній роботі для композитних волокон з шаром ФЦ(К-Сі) в тому, що коефіцієнт розподілу в розчині на основі дистильованої води виявляється меншим, ніж у розчині на основі ропи з лиману Куяльник ( $4,9 \times 10^2$  та  $1,75 \times 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ , відповідно). Проте композитні волокна з шаром ФЦ(К-Сі) показують більш високі адсорбційні параметри.

**Таблиця 1.** Параметри адсорбції  $^{137}\text{Cs}$  на композитні ПАН-ФЦ(К-Сu) волокна з модельних розчинів на основі дистильованої води і ропи з лиману Куяльник

**Table 1.** Adsorption of  $^{137}\text{Cs}$  by the composite fibers with the K-Cu ferrocyanide layer from the solutions based on distilled water and brine from Liman Kuyalnik

| № | Розчин                                      | Характеристика розчину     |                    | Активність, Бк |          | $\epsilon$ , % | $K_d$ , $\text{см}^3/\text{г}$ |
|---|---|----------------------------|--------------------|----------------|----------|----------------|--------------------------------|
|   |   | $^{137}\text{Cs}$ : (K+Na) | Мінералізація, г/л | Розчин         | Фільтрат |                |                                |
| 1 | $^{137}\text{Cs}$ + дистил. вода            | $\sim 1 : 2 \times 10^2$   | $< 0,2$            | 2380           | 161      | 93             | $4,1 \times 10^3$              |
| 2 | $^{137}\text{Cs}$ + (розчин на основі ропи) | $\sim 1 : 1 \times 10^9$ * | $\sim 40$          | 2380           | 37       | 98             | $1,9 \times 10^4$              |

\* $\text{Cs}$  загальний : (K+Na)  $\sim 1 : 1,4 \times 10^5$  (з урахуванням стабільного цезію, який знаходиться в ропі)

**Висновки.** Композитний сорбент на основі поліакрилонітрильних волокон з шаром фероціаніду калію-міді був апробований в процесі сорбції  $^{137}\text{Cs}$  з модельних розчинів на основі дистильованої води і ропи з лиману Куяльник. Отримані результати показують, що композитні волокна з шаром ФЦ(К-Сu) ефективно вилучають  $^{137}\text{Cs}$ . Ступінь вилучення радіоцезію з розчину на основі дистильованої води сягає  $\sim 93\%$ , а  $K_d - 4,1 \times 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ . Аналогічні параметри при сорбції з високосольового розчину на основі ропи з лиману Куяльник мають значення  $99\%$  і  $1,9 \times 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$  відповідно. Представлені результати для композитних волокон з шаром ФЦ(К-Сu) схожі на дані, що були отримані для композитних ПАН волокон з шаром ФЦ(К-Ni), але перші показують більш високі адсорбційні параметри. Синтезовані композитні волокна можуть бути рекомендовані для виділення радіоізотопів цезію з природних і промислових вод, а також для очищення низькоактивних рідких радіоактивних відходів з високим вмістом іонів калію і натрію.

#### Література

1. Waste treatment and immobilization technologies involving inorganic sorbents: IAEA-TECDOC-947. Vienna : IAEA, 1997. 238 p.
2. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2006. L (5). с. 55—63.
3. Figueiredo B.R., Cardoso S.P., Portugal I., et al. Inorganic ion exchangers for cesium removal from radioactive wastewater // Separation & Purification Reviews. 2017. 46(2). p. 1—31.
4. Милотин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В. и др. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии // Сорбц. хромат. процессы. – 2016. – 16(3). с. 313—322.
5. Тананаев И.В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я. и др. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
6. Vincent T., Vincent C., Guibal E. Immobilization of Metal Hexacyanoferrate Ion-Exchangers for the Synthesis of Metal Ion Sorbents - A Mini-Review. Molecules. 2015. 20. p. 20582—20613.
7. Tusa E.H., Paavola A., Harjula R. et al. Industrial Scale Removal of Cesium with Hexacyanoferrate Exchanger - Process Realization and Test Run // Nucl. Technol. 1994. 107. p. 279—284.
8. Шарыгин Л.М., Муромский А.Ю. Неорганический сорбент для ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. 2004. 46(2). с. 171—175.

9. Šebesta F. Composite sorbents of inorganic ion-exchangers and polyacrylonitrile binding matrix I. Methods of modification of properties of inorganic ion-exchangers for application in column packed beds // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1997. 220(1). p. 77—88.

10. Ремез В.П., Зеленин В.И., Смирнов А.Л. и др. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе I. Перспективные сорбенты для радиохимического анализа // Сорбц. хромат. процессы. 2009. 9(5). с. 627—632.

11. Sinha P.K., Lal K.B., Jaleel A. Development of a novel composite by coating polyacrylic fibres with hexacyanoferrates for the removal of Cs from radioactive liquid waste. J. Radioanal. Nucl. Chem. 1998. 238(1—2). p. 51—59.

12. Bondar Yu., Kuzenko S., Han D.-H. Development of novel nanocomposite adsorbent based on potassium nickel hexacyanoferrate-loaded polypropylene fabric // Nanoscale Res. Lett. 2014. 9. p. 180.

13. Бондарь Ю. В., Кузенко С. В., Сливинский В.М. и др. Новые композитные волокна для очистки природных и сточных вод от радионуклидов цезия. Ядерная физика та енергетика. 2017. 18(1). с. 106—114.

14. Бондарь Ю.В. Синтез нового адсорбента на основе полиакрилонитрильных волокон с осажденным слоем ферроцианида калия-меди для селективного извлечения цезия из загрязненных вод // Доп. НАН України. 2015. 1. с. 166-172.

15. Galysh V.V., Kartel M.T., Milyutin V.V., et al. Composite cellulose-inorganic sorbents for  $^{137}\text{Cs}$  recovery. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. 301(2). p. 315 - 321.

16. Стрелко В. В., Милотин В. В., Гелис В. М. и др. Сорбция радионуклидов цезия на полукристаллических силикотитанатах щелочных металлов. Радиохимия. 2015. 57(1). с. 64—68.

17. Chang C.-Y., Chau L.-K., Hu W.-P., et al. Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for selective sorption and sensing of cesium // Micropor. Mesopor. Mat. 2008. 109 (1-3). p. 505—512

18. Эннан А.А., Шихалева Г.Н., Бабинцев С.К. и др. Особенности ионно-солевого состава воды Куяльничьего лимана. Вісник ОНУ. Хімія. 2006. 11(1 - 2). с. 67—74.

#### References

1. Waste treatment and immobilization technologies involving inorganic sorbents (1997), IAEA-TECDOC-947, Vienna , IAEA, 238 p.
2. Myasoedova, G. V., Nikashina, V. A. (2006), Ros. him. zh. (Zh. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva), L (5), pp. 55—63.
3. Figueiredo, B.R., Cardoso, S.P., Portugal, I., et al. (2017), Separation & Purification Reviews., 46(2), pp. 1—31.
4. Milyutin, V.V., Nekrasova, N.A., Haritonov, O.V., et al. (2016), Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy, 16(3), pp 313—322.

5. Tananaev, I.V., Saifer, G.B., Kharitonov, Yu.Ya. et al. (1971), Ferrocyanide chemistry, Moskva, Nauka, 1971. - 320 p.
6. Vincent, T., Vincent, C., Guibal, E. (2015), *Molecules*, 20, pp. 20582—20613.
7. Tusa, E.H., Paavola, A., Harjula, R. et al. (1994), *Nucl. Technol.*, 107, pp. 279—284.
8. Sharygin, L.M., Muromskij, A.Yu. (2004), 46(2), pp 171 - 175.
9. Šebesta, F. (1997), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 220(1), pp. 77—88.
10. Remez, V.P., Zelenin, V.I., Smirnov, A.L. et al. (2009), 9(5), pp. 627 - 632.
11. Sinha, P.K., Lal, K.B., Jaleel, A. (1998), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 238(1 - 2), pp. 51—59.
12. Bondar, Yu., Kuzenko, S., Han, D-H. (2014), *Nanoscale Res. Lett.*, 9, pp. 180.
13. Bondar, Yu.V., Kuzenko, S.V., Slivinskij, V.M., et al. (2017), *Yaderna Fizyka ta Energetyka*, 18(1), pp. 106—114.
14. Bondar, Yu. V. (2015), *Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr.*, 1, pp. 166-172.
15. Galysh, V.V., Kartel, M.T., Milyutin, V.V., et al. (2014), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 301(2), pp. 315 - 321.
16. Strelko, V.V., Milyutin, V.V., Gelis, V.M., et al. (2015), *Radiokhimiya*, 57(1), pp.64 – 68.
17. Chang, C-Y., Chau, L-K., Hu W-P., et al. (2008), *Micropor. Mesopor. Mat.*, 109 (1-3), pp. 505—512.
18. Ennan, A.A., Shykhaleeva, G.N., Babynets, S.K. et al. (2006), *Visnyk Odes'kogo natsional'nogo universytetu. Khimiya*, 11(1 - 2), pp. 67 - 74.

# APPLICATION OF COMPOSITE FIBERS WITH THE FERROCYANIDE K-Cu LAYER FOR SELECTIVE REMOVAL OF <sup>137</sup>Cs FROM MULTICOMPONENT SOLUTION

**Bondar Yu.**, PhD (Geol.-min.S.), senior scientist, SI "Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"

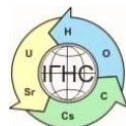
**Kuzenko S.**, Researcher, SI "Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"

**Slyvinsky V.**, general programmer, SI "Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"

*The development of selective adsorbents for liquid radioactive waste amount reduction is an actual problem. Composite adsorbents with the active ferrocyanide phase are of particular interest for <sup>137</sup>Cs removal from contaminated waters. Polymer fibers are a promising host solid support for the synthesis of composite adsorbents because composite fibers can be synthesized through a one-stage experiment by formation of ferrocyanide layer on the fibers' surface in a solution (in situ). Composite adsorbent based on polyacrylonitrile fibers was synthesized by in situ formation of the ferricyanide K-Cu layer on the fibers' surface. This paper presents the experimental data on <sup>137</sup>Cs removal from model solutions prepared from distilled water and high-saline solution from Liman Kuyalnik brine. It was found that the synthesized composite fibers with ferrocyanide K-Cu layer can effectively remove <sup>137</sup>Cs from both solutions. In the case of solution based on distilled water, the adsorption efficiency was 93% and the distribution coefficient – 4,1x10<sup>3</sup> cm<sup>3</sup>/g. High selectivity with regard to <sup>137</sup>Cs is confirmed by the data on adsorption from the high-saline solution prepared from Liman Kuyalnik brine. In the case of a high concentration of competing sodium and potassium ions in the solution, the adsorption efficiency and distribution coefficient were 99% and 1,9x10<sup>4</sup> cm<sup>3</sup>/g, respectively. The obtained results are similar to those for the composite polyacrylonitrile fibers with the ferricyanide K-Ni layer, while the composite fibers with the ferricyanide K-Cu layer demonstrate higher adsorption parameters. The synthesized composite fibers can be recommended for the removal of cesium radionuclides from natural and industrial waters, as well as for the decontamination of low-level liquid radioactive waste with a high content of competing potassium and sodium ions*

**Keywords:** composite adsorbent, polyacrylonitrile fibers, potassium-copper ferrocyanide, selectivity, <sup>137</sup>Cs, liquid radioactive waste.





<https://doi.org/10.15407/geotech2019.29.046>  
УДК 550:462:57.045

Долін В.В., Щербак О.В., Самчук А.І., Пампуха Г.Г.

Долін В.В. д.г.н., проф., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», vdolin@ukr.net  
Щербак О.В. к.г.н., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», scherbak\_olesia@ukr.net  
Самчук А.І. д.х.н., ст.н.с. Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,  
Пампуха Г.Г. Європейська арбітражна палата

## МОРФОМЕТРИЧНО-МІНЕРАЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПИЛОВОГО ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРИ В ЗОНІ ВПЛИВУ ТРИПІЛЬСЬКОЇ ТЕС

У статті наведено результати дослідження дисперсного, хімічного складу та морфометрично-мінералогічних особливостей пилу золи винесення Трипільської ТЕС. Проаналізовано аналітичні дані щодо вмісту суспендованих часточок в атмосферному повітрі в межах зони впливу ТЕС (10 км). Дослідним матеріалом слугував пил, відібраний з повітря та з поверхні листя рослин цириці (*Amaranthus*). У ході дослідження встановлено, що суспендовані часточки, недиференційовані за складом, являють собою переважно дрібнодисперсні (менше 10 мкм) фракції силікатів (алюмосилікатів), кристалів сірки (сульфідів, сульфатів), оксидів цирконію зі включеннями міді, натрію, калію, кальцію, магнію, сірки, хлору, поодинокими включеннями фосфору та фтору. Форма пилових часточок переважно конгломератоподібна з налипанням дрібних часточок різної форми – від ідеально сферичної до уламкової з гострими краями. Вміст діоксиду кремнію у хімічному складі пилу сягає 70–20 %. Наявність цирконію та «реактивного кремнезему» у складі досліджуваного пилу підтверджує його переважно техногенний генезис. Адже «реактивний кремнезем» ( $\equiv \text{Si}-$ ) може утворюватися лише внаслідок високотемпературної обробки кварцових часток. Кварцові аерозольні часточки, утворені під час згоряння вугілля, активно взаємодіють з газами, кислотами, важкими металами з утворенням «кварцових мікроконтейнерів», що переносять токсичні речовини. Потрапляючи в організм людини, часточки кварцу приносять на своїй поверхні сполуки, які є сильними токсинами, канцерогенами і мутагенами. А гострі уламки кристалів кварцу викликають механічні пошкодження тканин організму. Пил золи винесення Трипільської ТЕС являє істотну екологічну небезпеку для населення та рослинності 10-км зони. Інгаляція пилу людиною викликає розвиток захворювань дихальних шляхів, а саме: фіброзу, гранульому, сілікозу. Осадження пилу золи винесення на поверхні листя призводить до всихання рослини. Оскільки біологічно активний кремній у складі пилу веде до утворення у тканинах листя кальцій-силікатних мікросталагмітів, які перекривають прориди.

**Ключові слова:** забруднення повітря, пил, зола винесення, Трипільська ТЕС, силікати, оксиди цирконію, «реактивний кремнезем».

### Вступ

Виробництво електроенергії шляхом спалювання органічного палива – потужне джерело забруднення повітряного басейну. Під час спалювання рідкого та твердого палива в атмосферу надходять газоаерозольні викиди, які взаємодіють з атмосферою вологою та випадають на земну поверхню у вигляді кислотних дощів та пилових агломератів, що містять речовини в токсичних концентраціях. Особливо небезпечним є вплив твердих компонентів аерозольних викидів енергетичних об'єктів, а саме пилу (тверді часточки розміром від субмікронних до 75 мкм), що призводить до негативних екологічних та медико-біологічних ефектів (погіршення прозорості атмосфери, зростання загальної захворюваності, специфічних та летальних захворювань) [14]. Дослідженнями ризиків впливу господарської діяльності ТЕС на здоров'я населення встановлено, що серед усіх речовин у складі техно-

генних викидів в атмосферне повітря, концентрації яких є токсичними, пріоритетна роль належить твердим суспендованим часточкам, меншою мірою – діоксиду сірки, оксидам азоту, бенз(а)пірену та сполукам свинцю [20–23]. Інгаляція пилу вугільної золи з концентрацією в атмосферному повітрі 0,10–0,15 мг/м<sup>3</sup> може чинити негативний вплив на здоров'я людини [7, 19].

Характер біологічного впливу техногенного пилу, що надходить в атмосферу від ТЕС, зокрема фіброгенний, алергенний, подразнюючий та токсичний, визначається його фізико-хімічними характеристиками [17]. У роботах [4, 7, 9, 17, 20–23] підкреслюється важливе гігієнічне значення дисперсності пилових часточок. Особливо небезпечні часточки розміром менше 10 мкм (PM<sub>10</sub>), які потрапляють в організм людини. Часточки з розміром від 10 до 2,5 мкм за-тримуються слизовими оболонками носових ходів, а



менше 2,5 мкм потрапляють в легені при диханні (не відфільтровуються від повітря), а також не вимиваються з повітря дощами. Також розрізняють активні аерозолі, що здатні потрапляти в клітини організму, залучатися в процеси кровообігу та провокувати різні захворювання, передусім, серцево-судинні. Пасивні аерозолі, часточки яких акумулюються на стінках органів дихання, можуть викликати розвиток патології системи дихання.

Питання біологічного впливу хімічного складу та розчинності пилу є менш вивченим. Однак встановлено факт надходження хімічних елементів у токсичних концентраціях в організм людей, що проживають в зоні впливу ТЕС та розвитку у них захворювань [7, 12].

При спалюванні вугілля в атмосферу надходять особливо небезпечні для організмів кварцові аерозолі, утворені гострокутними часточками подрібненого кварцу мікронних та субмікронних розмірів.

При згорянні вугілля поверхня кварцових часточок може модифікуватися метанолом з утворенням зв'язку  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ . Подальша високотемпературна обробка супроводжується утворенням «реактивного кремнезему»  $\equiv\text{Si}-$ , який має високу хемосорбційну активність унаслідок розривання ненасичених зв'язків [13]. Активація поверхні часточок  $\text{SiO}_2$  з утворенням «реактивного кремнезему» веде до активної взаємодії з нею токсичних газів, парів, кислот, важких металів з утворенням «кварцових мікроконтейнерів», що переносять токсичні речовини [4, 15].

Однак головну небезпеку при утворенні кварцових аерозолів являють не домішки, які переносяться аерозольною часточкою, нехай навіть токсичні, а наявність в оболонці цієї часточки обірваних зв'язків (“dangling-bonds”) та інших поверхневих дефектів, які успадковують структуру матричного матеріалу [3, 10]. Вважається, що дефекти оболонки аерозольної часточки за певних умов беруть активну участь у формуванні вільних радикалів або безпосередньо, або як каталізатори відповідних реакцій. При цьому навіть хімічні реакції за участю нейтральних речовин на поверхні аерозолів можуть призводити до їх каталітичних перетворень на токсичні сполуки, які потрапляють в організм людини при вдиханні аерозолів.

Кварцові аерозольні часточки потрапляючи в організм людини приносять на своїй поверхні сполуки, які є сильними токсинами, канцерогенами і мутагенами. А безпосередньо сам кварц у легенях викликає послідовні клітинні і біохімічні зміни. Навіть невеликі його кількості можуть спричинити механічні пошкодження тканин організму (гострими уламками кристалів кварцу), що зрештою призводить до силікозу. Кварц важко виводиться з організму і внаслідок

цього може тривалий час продовжувати деструктивно впливати як на епітелій, так і на альвеолярні макрофаги.

Питома частка пилу у структурі атмосферних викидів твердопаливних теплоелектростанцій (ТЕС) може складати понад 30 %. [17]. Кількість пилу, що викидається, залежать від складу палива, типу і терміну експлуатації спалювальних та золоуловлювальних установок. Наявність вискодисперсних часток у продуктах згоряння палива – основна перешкода на шляху очищення димових газів. Сучасний інженерно-технічний рівень розвитку теплоенергетики не дозволяє повністю очистити викиди від пилу, але може істотно зменшити їх вміст. Зокрема застосування технології чистого спалювання вугілля (clean coal) та золоуловлювачів з мокрим типом очищення димових газів.

Вітчизняні енергоблоки працюють з котлами, виготовленими ще у 60-80-х роках минулого століття, розрахованими на спалювання якісного вугілля з низьким рівнем зольності (теплотою згоряння 6 600 ккал/кг, зольністю до 17 % і вмістом сірки не більше 1 % [18]). Якість енергетичного вугілля, яке наразі спалюють українські ТЕС, не досягає проектних значень і характеризується зниженою калорійністю та підвищеною зольністю. Так, калорійність вугілля, яке надійшло на ТЕС НАК “Енергетична компанія України” 2010 року, становила лише 5 277 ккал/кг за зольності 22 %.

Технології золоуловлювання мають недостатньо високий технічний рівень, оскільки їхня модернізація зазвичай неможлива через несумісність із застарілими паровими котлами. На низькому рівні залишаються технології транспортування, зберігання та використання золи та шлаку.

Наявність технологічних проблем зумовлює щорічне продукування в атмосферу енергоблоками однієї ТЕС від 36 до 77 тис. т твердих суспендованих часточок [7], що приблизно у 5-30 разів перевищує стандарти ЄС [8], а теплові електростанції лишаться основним валовим забруднювачем повітря в Україні.

Високий рівень пилового забруднення атмосфери в зоні впливу твердопаливних ТЕС являє істотну екологічну небезпеку для населення, передусім, у сенсі ризику захворювань дихальної системи та систем кровообігу. Біологічний вплив пилу визначається його фізико-хімічними властивостями, саме тому атмогеохімічні дослідження пилової фракції здебільшого є визначальними для гігієнічних оцінок впливу викидів ТЕС на здоров'я населення.

**Метою** даної роботи є вивчення морфометрично-мінералогічних особливостей пилу багатокомпонентного складу, що надходить у повітряний басейн від Трипільської ТЕС.

## Об'єкт і методи досліджень

*Склад палива Трипільської ТЕС та структура викидів.* Трипільська ТЕС (м. Українка, Обухівський район) із встановленою потужністю 1800 МВт є найбільшим енергогенеруючим об'єктом на території Київської області. У структурі паливного балансу переважає вугілля (донецький антрацитовий штиб – близько 80 %), на природний газ припадає до 20 %; мазут – 0,1 [6].

Масовий вміст золи ( $A^d$ ) у вугіллі може сягати 30 %, загальний вміст сірчистих сполук ( $S_t^d$ ) – 1,5 % [11]. За таких енергетичних характеристик виходного палива, ступінь переходу окремих елементів у повітря, при спалюванні на технологічному обладнанні Трипільської ТЕС, досягає 80–90 % від їх загального вмісту.

У складі викидів Трипільської ТЕС в атмосферу переважають оксиди сірки (52,2 %), речовини у вигляді суспендованих твердих часточок (37,2 %) та оксиди азоту (10,1 %) [5].

У складі пилу, що викидається в атмосферу, переважають часточки пилу розміром менше 10 мкм, вміст яких в атмосферному повітрі зони впливу теплових електростанцій становить 85-95 % [9, 12]. Серед них тонкодисперсний пил ( $<PM_{2,5}$ ) у викидах Трипільської ТЕС, складає 36 % (майже 27,6 тис. т/рік) [5]. У багаторічному розрізі (2001-2014 рр.) обсяги викидів дрібнодисперсних пилових часточок істотно не змінюються і в середньому становлять  $19,64 \pm 22$  % тис.т на рік. Таким чином, пилове навантаження від роботи електростанції може бути оцінено у 20–25 т/рік на  $1 \text{ км}^2$  10-км зони впливу Трипільської ТЕС (розмір зони впливу обґрунтовано в роботі [Ошибка! Источник ссылки не найден.6]).

У складі золи винесення домінують кремній, алюміній та залізо, вміст сполук решти металів має підпорядковане значення (табл. 1).

Основну масу зольного залишку утворюють теригенні мінерали вугілля – алюмосилікати та ін. У процесі горіння мінеральні компоненти зазнають термохімічних перетворень: розтріскування → плавлення → утворення сфероподібних крапель → вигорання органічної маси → утворення рідких крапель (мікросфер). Попередніми дослідженнями встановлено, що основними компонентами фазово-мінерального складу мікросфер є склофаза, муліт та кварц, які формуються в процесі швидкого плавлення алюмосилікатів в процесі горіння. При цьому вміст кремнезему прямо пропо-

рційний розміру мікросфер. Часточки золи винесення розміром менше 5 мкм являють собою уламки алюмосилікатних мікросфер та глинистих мінералів [11].

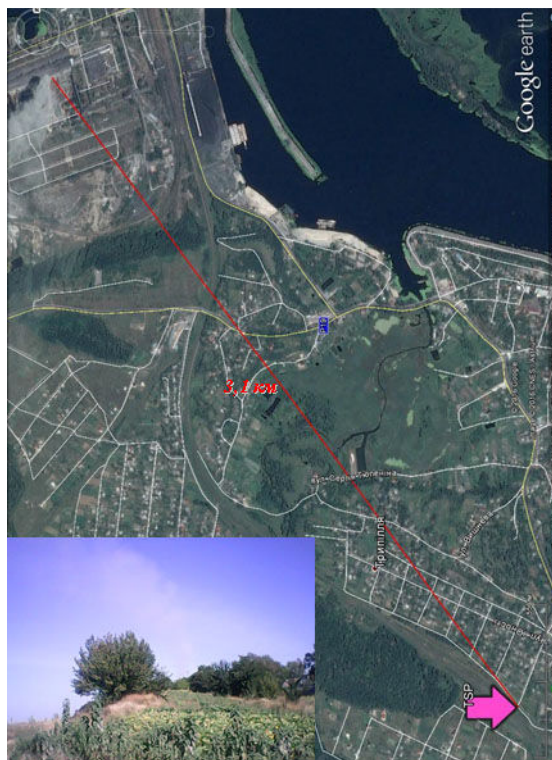
**Таблиця 1.** Речовинний склад золи винесення Трипільської ТЕС [11], %

**Table 1.** Material composition of fly ash from Trypilska TPP [11], %

| Найменування сполук            | %     |
|--------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 54,20 |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,12  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 22,42 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,32 |
| FeO                            | –     |
| CaO                            | 3,33  |
| MgO                            | 1,92  |
| MnO                            | 2,00  |
| K <sub>2</sub> O               | 2,90  |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,07  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,44  |
| SO <sub>3</sub>                | 0,29  |
| Втрати при про-калюванні       | 27,73 |

*Методи досліджень.* Хімічний склад та морфометрично-мінералогічні особливості тонкодисперсного пилу атмосферних викидів Трипільської ТЕС визначалися методами хімічного аналізу, мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP MS) та на сканувальному електронному мікроскопі JEOL JSM-6490LV.

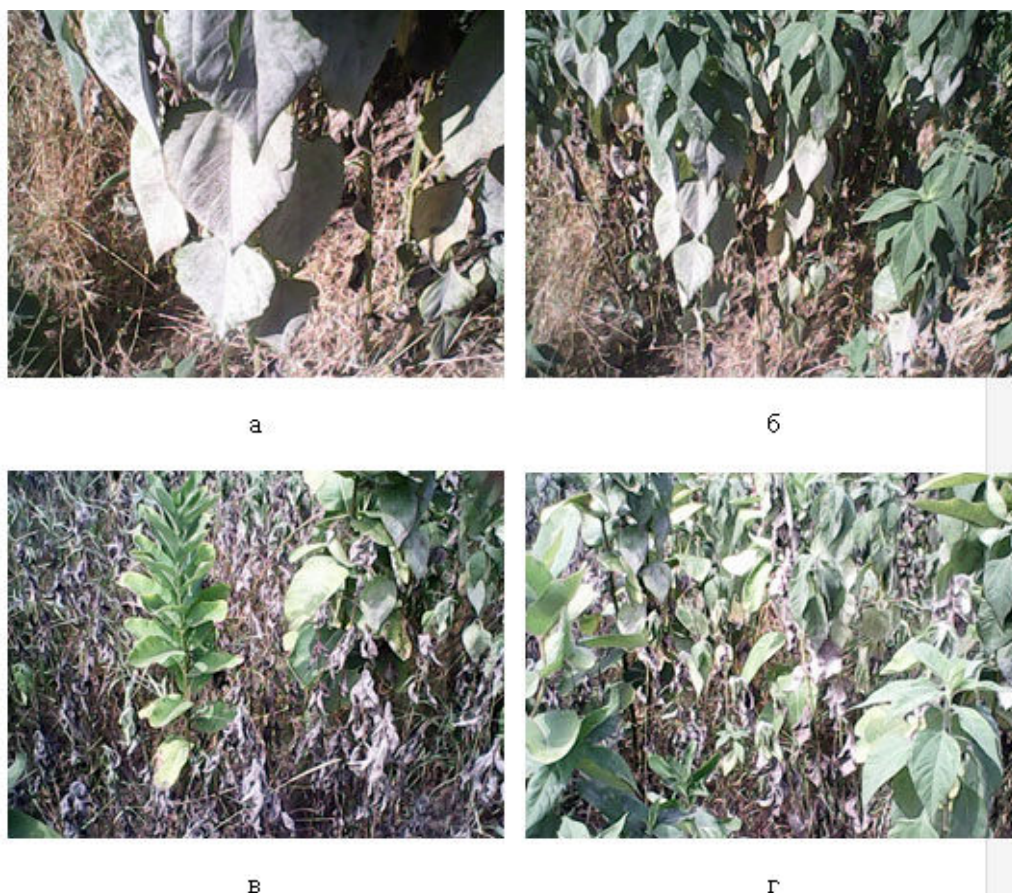
Пробовідбирання пилу на електронно-мікроскопічні дослідження проводилося 04.08.2016 р. в с. Трипіль за 3,1 км від джерела викиду, на межі I та II зони впливу ТЕС (рис. 3). Точка відбору з координатами 50°06'44,5'' пн.ш. 30°46'25,7'' с.д., розташована з підвітряного боку від джерела викиду. На фотографії (рис. 1) ідентифікується шлейф білого диму від Трипільської ТЕС. Напрямок вітру протягом пробовідбирання північний, північно-західний, швидкість вітру 1-3 м/с, температура повітря 24-28 °С, відносна вологість 35-50 %, атмосферний тиск 749 мм. На місці пробовідбирання рух автотранспорту відсутній, за швидкості вітру 1-3 м/с вторинне пилове вітрове піднімання з земної поверхні до висоти пробовідбирання (1,5 м) практично не відбувається.



**Рис. 1.** Місце пробовідбирання пилу (точка TSP, показано стрілкою). У центрі фотографії – білий шлейф диму від Трипільської ТЕС.

**Fig. 1.** Dust sampling point (TSP point, indicated by an arrow). In the center of the photo there is a white plume of smoke from Trypilska TPP

Матеріалом для дослідження був пил, відібраний безпосередньо з атмосферного повітря на відстані 3,1 км від джерела викиду; пил, змитий з поверхні зеленого листя щириці (*Amaranthus*) та зразки листя зі всохлих рослин. Пил із поверхні зеленого листя щириці змивали дистильованою водою, центрифугували, висушували в ексікаторі над безводним хлоридом кальцію, промивали етиловим спиртом, висушували та озолювали за температури  $350 \pm 50$  °C. Сухе листя озолювали за температури  $350 \pm 50$  °C. Мінеральну частину досліджували на вміст макро- та мікроелементів (натрію, калію, магнію, кальцію, заліза, алюмінію, кремнію загального та біологічно активного, ванадію, хрому, нікелю, міді, цинку, германію, цирконію, кадмію, свинцю, торію, урану) методами хімічного аналізу, мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою. Зразки пилу, а також листя всохлих рослин вивчали на сканувальному електронному мікроскопі.



**Рис. 2.** Листя щириці, вкрите дрібнодисперсним пилом (а, б), масове всихання рослин щириці (в, г).

**Fig. 2.** Amaranth leaves covered with fine dust (a, b), mass drying plants of amaranth (c, d)

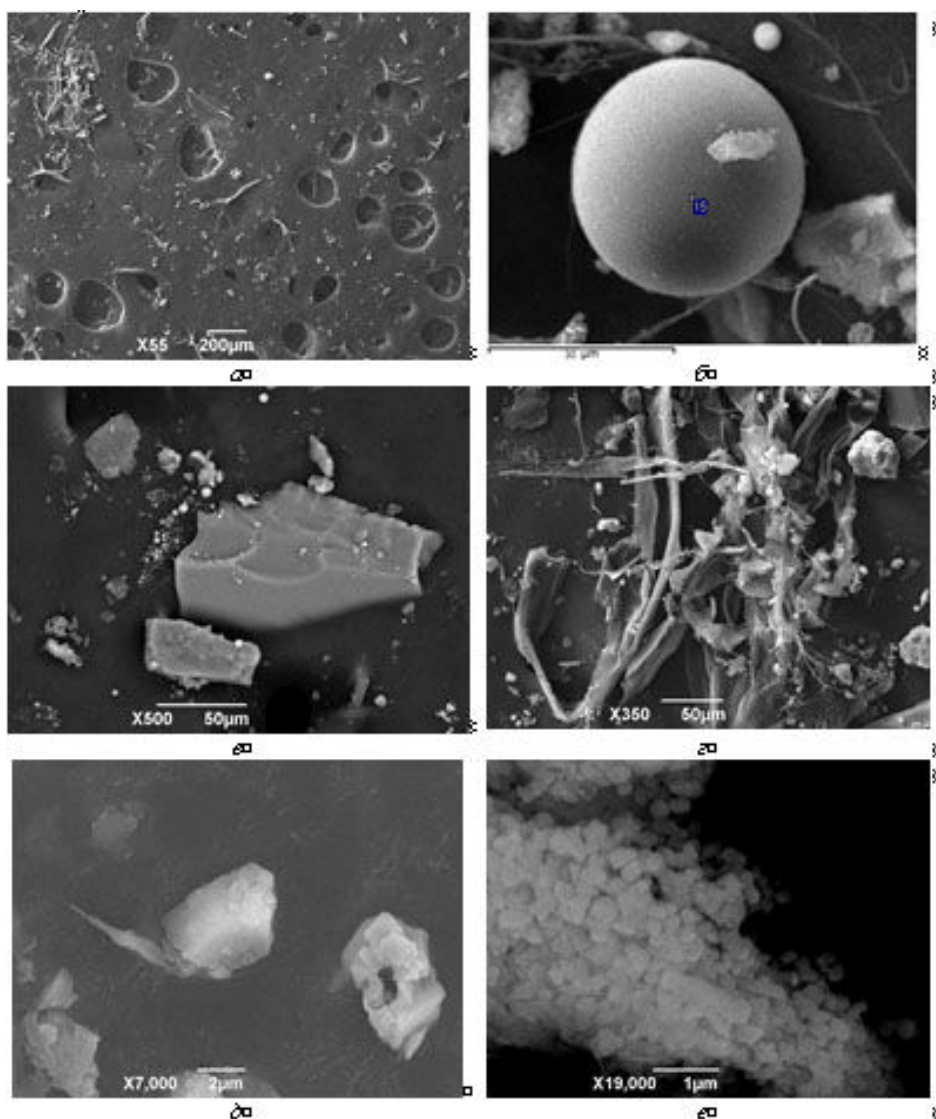


## Результати та їх обговорення

*Дисперсний склад та морфометричні особливості пилу.* Поблизу місця пробовідбирання на листі щириці (*Amaranthus*) ідентифікується суцільний білий наліт (рис. 2 а, б), ймовірно, – шар дрібнодисперсного пилу, часточки якого на дотик не відчуються, при легкому терті покриття стирається, листя набуває природного зеленого кольору. Периферія вкритих пилом листків вкрита чорними плямами. Спостерігалося масове всихання щириці (рис. 2 в, г).

Аналізуючи електронномікроскопічні знімки відібраних проб пилу при збільшенні в 55 разів (рис. 3 а), можна зробити висновок, що переважна більшість (70–90 %) індивідуальних пилових часточок є дрібнодисперсними з розмірами менше 10 мкм. Часточки

мають різну форму – від ідеально сферичної (рис. 3 б), уламкової з гострими краями (рис. 3 в), аморфної сплутано-нитчастої (рис. 3 г), голкоподібної (рис. 3 д) до конгломератів дрібних часточок розміром менше 1 мкм (рис. 3 е) та розміри (від  $n \times 10^2$  до  $n \times 10^{-1}$  мкм). Конгломеративна будова більшості часточок являє собою дрібнодисперсні фракції пилу, які злиплися між собою або налипили на більш крупні часточки. Не виключено, що конгломерація дрібнодисперсних часточок частково відбулася в процесі пробопідготовки при висушуванні проби (для запобігання злипання часточок у дистильовану воду, через яку прокачувалося повітря, додавали близько 30 % етилового спирту).



**Рис. 3.** Електронномікроскопічні знімки часточок: а) при збільшенні в 55 разів; б) ідеальної сферичної форми; в) крупноуламкових із гострими краями; г) аморфної сплутано-нитчастої форми; д) голкоподібної форми; е) конгломератоподібної будови дрібнодисперсних часточок розміром менше 1 мкм.

**Fig. 3.** Electron microscopic images of the particles: a) with an increase in 55 times; b) an ideal spherical shape; c) large-scale with sharp edges; d) amorphous confused-filamentous form; e) needle-shaped; e) conglomerate-like structure of finely divided particles of less than 1 µm.

*Хімічний та мінералогічний склад пилу.* Дослідження елементного складу часточок пилу свідчить про їх неоднорідний склад. Більшість часточок являє собою фрагменти силікатів із включеннями переважно оксидних сполук цирконію, міді, натрію, калію, магнію, кальцію, алюмінію, та сірки (рис. 4-7).

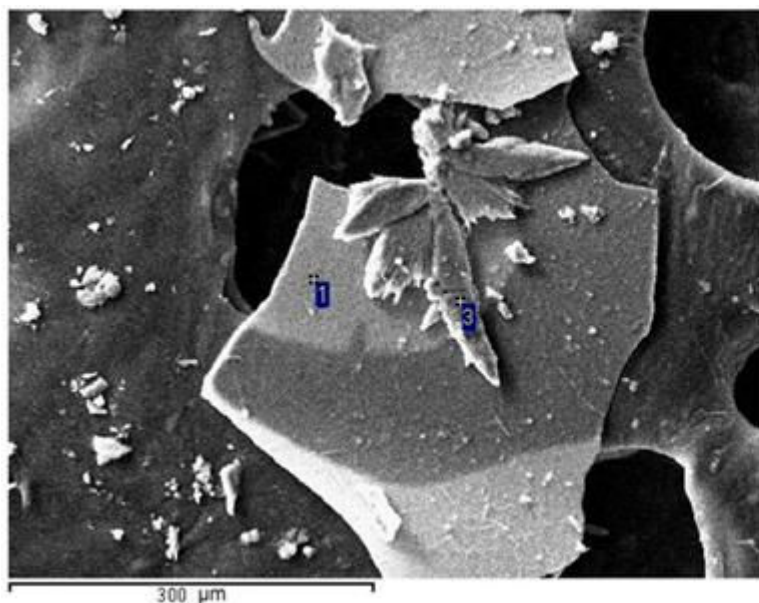
Практично всі силікатні часточки мають конгломеративну будову. На поверхні крупних уламків силікатів розміром 100-300 мкм налипають кристали сульфиду натрію, що утворюється при згоранні кам'яного вугілля при температурі 900 °С (рис. 4), дрібні силікатні (алюмосилікатні) часточки неправильної зіркоподібної форми з гострими кінцями (розмірами від десятих часток до десятків мікронів) (рис. 5), фосфату кальцію (рис. 6). Дрібні часточки (менше 10 мкм) силікатної (алюмосилікатної) природи мають неправильну форму з голкоподібними гострими краями (рис. 5). Також на знімках ідентифікуються спечені дрібнодисперсні конгломерати на основі хлоридів, сульфідів, оксидів міді, цирконію, магнію та силіцію.

Сферичні часточки правильної форми (рис. 3 в) розмірами від 0,5 до 30 мкм мають істотно алюмосилікатну структуру з ваговим вмістом  $\text{SiO}_2$  – 53,93 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 23,41 %.

На електронномікроскопічних знімках ідентифікується значна кількість голкоподібних оплавлен-

них часточок, які практично повністю складаються з оксидів цирконію (95–97 %) з невеликою домішкою оксиду міді (3–5 %) (рис. 7). Сплутано-нитковидні структури складаються з оксидів цирконію, алюмосилікатів та сірки. На них налипають дрібнодисперсні силікатні часточки, кристали фосфату кальцію тощо (рис. 6). Фаза цирконію ідентифікується практично в усіх проаналізованих часточках (крупних, дрібних, з гострими краями, зірочко- та голкоподібних, сплутано-нитчастих тощо) з вмістом (у перерахунку на чистий метал) 5-71 %.

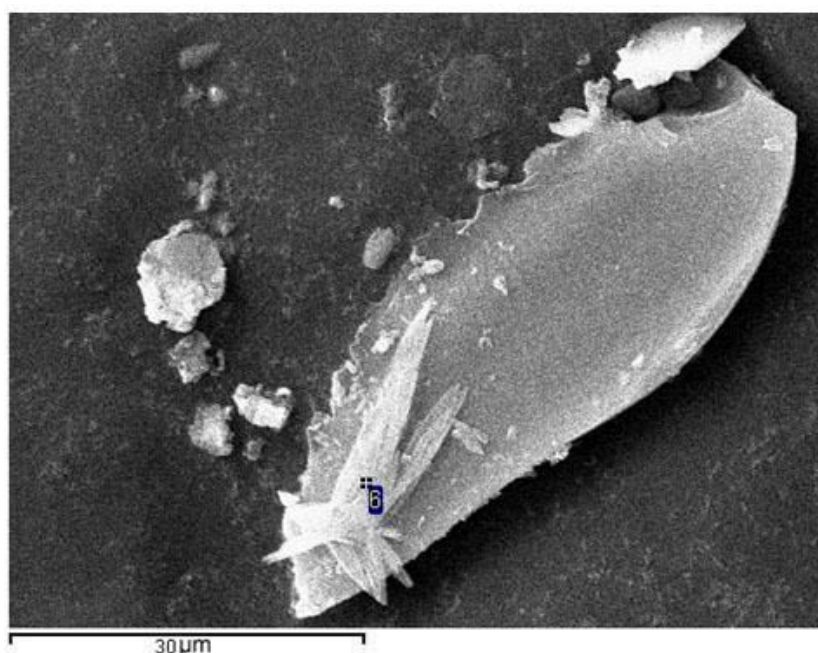
Саме цирконій є елементом-індикатором джерела утворення пилу на досліджуваній території. У золі вугілля Дніпровсько-Донецького басейну, який спалюється на ТЕС, ще в 60-ті роки минулого століття відзначали накопичення цирконію [2]. За сучасними дослідженнями, у відходах вуглевидобутку шахти «Трунівська» (м. Донецьк) вміст цирконію удвічі перевищує фонові показники (150-300 г/т) [1]. Отримані дані дозволяють впевнено ідентифікувати визначальний (понад 90 %) вплив експлуатації Трипільської ТЕС на пилове забруднення атмосфери району.



| Елемент | Ваговий вміст, % | Атомний вміст, % |
|---------|------------------|------------------|
| Точка 1 |                  |                  |
| Na      | 13,11            | 18,36            |
| Mg      | 1,99             | 2,63             |
| Al      | 1,98             | 2,36             |
| Si      | 50,97            | 58,42            |
| S       | 1,42             | 1,43             |
| Cl      | 1,58             | 1,44             |
| K       | 1,97             | 1,62             |
| Ca      | 9,38             | 7,54             |
| Zr      | 17,60            | 6,21             |
| Точка 3 |                  |                  |
| Na      | 30,88            | 41,20            |
| Si      | 0,00             | 0,00             |
| S       | 56,29            | 53,85            |
| K       | 1,42             | 1,12             |
| Zr      | 11,40            | 3,83             |

**Рис. 4.** Електронномікроскопічні знімки часточок та результати дослідження елементного складу фрагментів конгломеративної крупноуламкової силікатно-цирконієвої часточки (точка 1) та налиплого на неї кристалу сульфиду натрію (точка 3).

**Fig. 4** Electron microscopic images of the particles and the research results of elemental composition of fragments of conglomerate coarse-shale silicate-zirconium particle (point 1) and sodium sulfide crystal sticking to it (point 3).



| Елемент | Ваговий вміст, % | Атомний вміст, % |
|---------|------------------|------------------|
| Na      | 8,17             | 7,73             |
| Al      | 1,50             | 1,21             |
| Si      | 25,60            | 19,85            |
| S       | 5,74             | 3,89             |
| Cl      | 0,53             | 0,33             |
| K       | 2,65             | 1,48             |
| Ca      | 1,82             | 0,99             |
| Cu      | 0,35             | 0,12             |
| Zr      | 7,67             | 1,83             |
| O       | 45,98            | 62,57            |

| Сполука                        | Вміст, % |
|--------------------------------|----------|
| Na <sub>2</sub> O              | 11,01    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,84     |
| SiO <sub>2</sub>               | 54,77    |
| SO <sub>3</sub>                | 14,32    |
| K <sub>2</sub> O               | 3,20     |
| CaO                            | 2,55     |
| CuO                            | 0,43     |
| ZrO <sub>2</sub>               | 10,35    |

**Рис. 5.** Електронномікроскопічні знімки часточок та результати дослідження елементного складу силікатного фрагмента, конгломерованого на поверхні крупноуламкової часточки, в точці 6.

**Fig. 5.** Electron microscopic images of the particles and the research results of the elemental composition of silicate fragment conglomerated on the surface of coarse particle, at the point 6.

**Таблиця 2.** Вміст мікроелементів у мінеральній частині пилу, змитого з листя щириці (за даними дослідження на лазерному мас-спектрометрі з індуктивно зв'язаною плазмою)

**Table 2.** Content of microelements in the mineral part of the dust, washed away from the leaves of *Amaranthus* (according to the laser mass-spectrometer with an inductively coupled plasma data)

| Елемент (ізоотоп) | Вміст, мг/кг | Примітка   |
|-------------------|--------------|--|
| <sup>28</sup> Si  | 3,14         | У біологічно активній формі                                      |
| <sup>51</sup> V   | 38,9         |  |
| <sup>52</sup> Cr  | 31,5         |  |
| <sup>60</sup> Ni  | 13,7         |  |
| <sup>63</sup> Cu  | 172          |  |
| <sup>66</sup> Zn  | 95,6         |  |
| <sup>72</sup> Ge  | 2,71         |  |
| <sup>90</sup> Zr  | 70,5         |  |
| <sup>113</sup> Cd | 0,2          |  |
| <sup>208</sup> Pb | 13,4         |  |
| <sup>232</sup> Th | 2,28         | Радіоактивний T <sub>1/2</sub> = 1,405(6)×10 <sup>10</sup> років |
| <sup>238</sup> U  | 1,13         | Радіоактивний T <sub>1/2</sub> = 4,468(3)×10 <sup>9</sup> років  |

Хімічний склад макрокомпонентів пилового забруднення визначався після спалювання всохлого листя щириці та в перерахунку на мінеральну речовину становить (%): CaO – 49, SiO<sub>2</sub> – 25, K<sub>2</sub>O – 14, MgO – 8,9, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,5, FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,7, Na<sub>2</sub>O – 0,25. Пилова фракція золи виносення, що надходить в атмосферу з димової труби Трипільської ТЕС, збагачена сполуками міді (172 мг/кг), цинку (96), цирконію (71) та

інших важких металів I та II класів небезпеки (табл. 2). У хімічному складі пилової фракції переважають оксиди кальцію та силіцію; останній частково перебуває у біологічно активній формі «реактивного кремнезему», що становить небезпеку для живих організмів.

У складі живих організмів силіцій відноситься до ультрамікроелементів зі вмістом менше 0,001%, адже він практично не засвоюється.

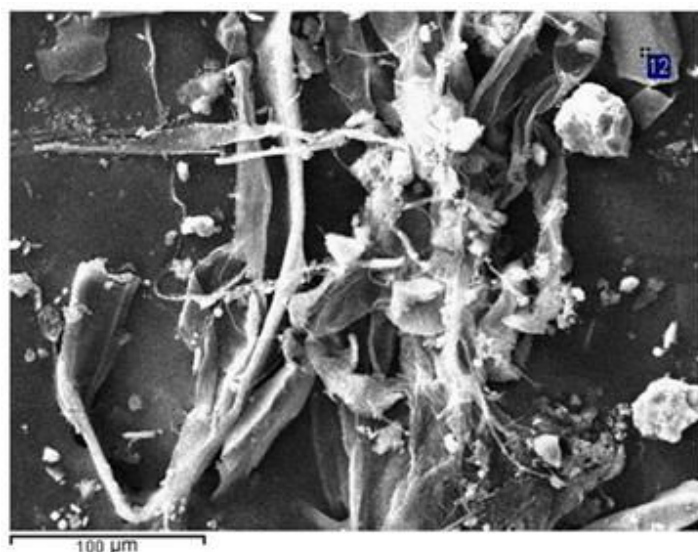


Його підвищений вміст у золі щиріці є наслідком пилового забруднення атмосфери двоокисом кремнію, що міститься у викидах Трипільської ТЕС.

Мінеральні утворення, ідентифіковані на поверхні сухого листа щиріці, мають конусоподібну форму та складені переважно нерозчинним силікатом кальцію (рис. 8). Кальцій-силікатні мікросталагіти ймовірно формуються унаслідок надходження на поверхню листа біологічно активного силіцію, що утворюється при спалюванні вугілля – «реактивного кремнезему». Часточки пилу на основі «реактивного кремнезему» інкорпорується у судинно-волоконисту структуру листа, вступають у хімічну взаємодію з будівельним матеріалом волокон (кальцієм), унаслідок

до чого на поверхні волокон і судин утворюються нерозчинні силікати кальцію і магнію, які перекривають продири сплутано-волоконистої багатошарової структури листа, порушуючи його транспіраційні функції, що веде до всихання рослин (див. рис. 2 в, г). Вміст силіцію у волокнах листа може сягати 17 % (36 % у перерахунку на двоокис силіцію).

Підсумовуючи вище сказане, можна констатувати, що підвищений вміст двоокису силіцію у золі щиріці є наслідком пилового забруднення атмосфери викидами Трипільської ТЕС та являє істотну екологічну небезпеку як для функціонування екосистем, так і для населення територій в зоні впливу ТЕС, передусім, у сенсі ризику захворювань дихальної системи.

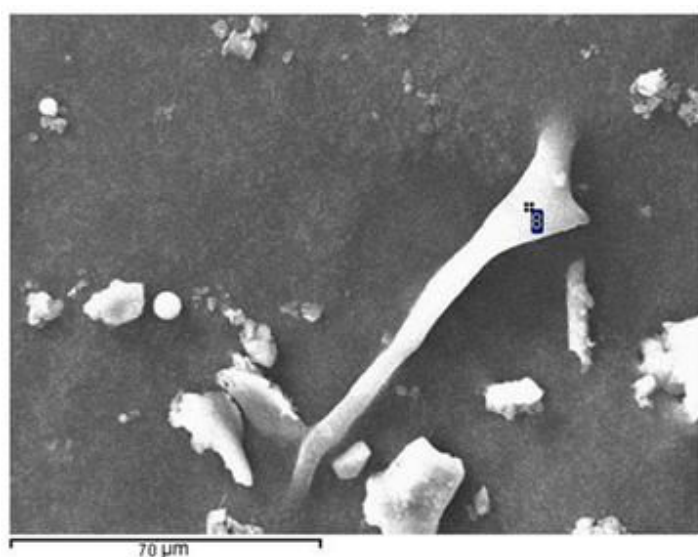


| Елемент | Ваговий вміст, % | Атомний вміст, % |
|---------|------------------|------------------|
| F       | 6,61             | 8,14             |
| P       | 19,83            | 14,98            |
| Ca      | 33,15            | 19,35            |
| Sr      | 1,32             | 0,35             |
| O       | 39,08            | 57,17            |

| Сполука                       | Вміст, % |
|-------------------------------|----------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 45,44    |
| CaO                           | 46,38    |
| SrO                           | 1,56     |

**Рис. 6.** Електронномікроскопічні знімки часточок та результати дослідження елементного складу фрагмента сплутано-шаруватого конгломерату на основі голкоподібних цирконієвих часточок в точці 12.

**Fig. 6.** Electron microscopic images of the particles and the research results of elemental composition of fragment of confluent-layered conglomerate based on needle-like zirconia particles at point 12.

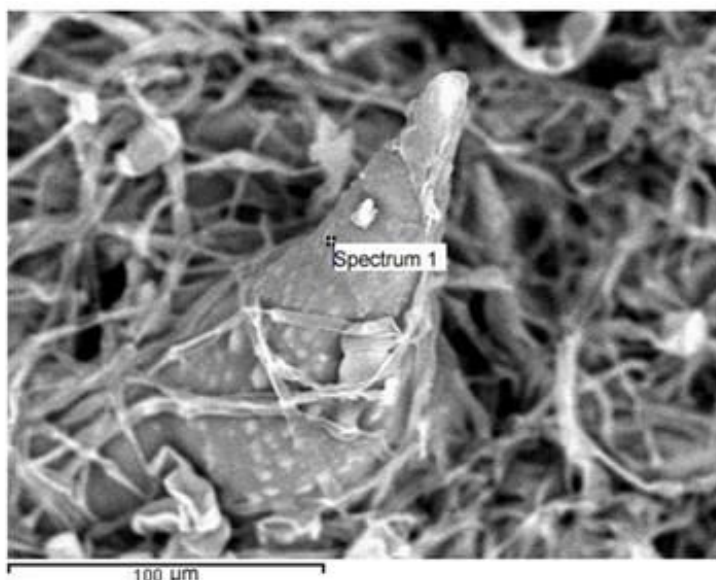


| Елемент | Ваговий вміст, % | Атомний вміст, % |
|---------|------------------|------------------|
| Cu      | 2,67             | 1,73             |
| Zr      | 71,55            | 32,18            |
| O       | 25,77            | 66,09            |

| Сполука          | Вміст, % |
|------------------|----------|
| CuO              | 3,35     |
| ZrO <sub>2</sub> | 96,65    |

**Рис. 7.** Електронномікроскопічні знімки часточок та результати дослідження елементного складу фрагмента голкоподібної цирконієвої часточки в точці 8.

**Fig. 7.** Electron microscopic images of the particles and the research results of elemental composition of fragment of needle-like zirconia particle at point 8



| Елемент | Ваговий вміст, % | Атомний вміст, % |
|---------|------------------|------------------|
| Mg      | 5,10             | 5,31             |
| Si      | 9,15             | 8,25             |
| Cl      | 1,02             | 0,73             |
| K       | 1,74             | 1,13             |
| Ca      | 49,21            | 31,10            |
| O       | 33,78            | 53,48            |

| Сполука          | Вміст, % |
|------------------|----------|
| MgO              | 8,46     |
| SiO <sub>2</sub> | 19,58    |
| K <sub>2</sub> O | 2,10     |
| CaO              | 68,85    |

**Рис. 8.** Електронномікроскопічні знімки часточок та результати дослідження хімічного складу конусоподібного мінерального утворення всохлого листя щирини в точці 1.

**Fig. 8.** Electron microscopic images of the particles and the research results of chemical composition of conical mineral formation on amaranths' dried leaves at point 1.

### Висновки

Розташована в Обухівському районі Трипільська ТЕС за кількістю викидів залишається основним забруднювачем повітряного басейну не лише району, а й області твердими та газоподібними речовинами у кількості до 77 тис. т/рік.

При спалюванні вугілля в атмосферу надходить дрібнодисперсний пил багатокomпонентного хімічного складу, збагачений оксидами важких металів I та II класу небезпеки, фракційний склад якого змінюється по мірі віддалення від джерела викидів унаслідок турбулентного перемішування аерозолів по вертикалі та вітрового перенесення.

Суспендовані часточки, недиференційовані за складом, являють собою переважно дрібнодисперсні (мікронних та субмікронних розмірів) фракції силікатів (алюмосилікатів), кристалів сірки (сульфідів, сульфатів), голкоподібних часточок оксиду цирконію зі включеннями міді, натрію, калію, кальцію, магнію, сірки, хлору, поодинокими включеннями фосфору та фтору. Переважна більшість часточок має неправильну форму з гострими краями, голко- та зіркоподібну, що визначає ризик травмування тканин при інгаляції та розвитку захворювань дихальних шляхів (фіброз, гранульома, силікоз).

Унаслідок надходження на поверхню листя біологічно активного кремнію золи винесення у тканинах утворюються кальцій-силікатні мікросталагміти, які перекривають продихи, що призводить до всихання рослин.

Основними геохімічними особливостями пилу золи винесення Трипільської ТЕС є:

- *форма*: конгломератоподібна з налипанням дрібних зірочко- та голкоподібних, сплутано-нитчастих часточок цирконієвої та алюмосилікатної природи; правильна сферична алюмосилікатної структури;
- *розміри* часточок менше 10 мкм;
- *хімічний склад*: вміст SiO<sub>2</sub> коливається в межах 70-20 %;
- наявність практично в усіх проаналізованих структурах *елемента-індикатора* – цирконію та *«реактивного кремнезему»* у складі нерозчинних утворень силікату кальцію, що підтверджує техногенний генезис пилу.

### Література

1. Власов П. А. Геохимические особенности распределения редких элементов в отходах углеобогащения ОФ "Трудовская" // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер. : Гірничо-геологічна. 2007. Вип. 6. С. 152-157.
2. Гинзбург А.И. Особенности петрографического состава палеогеновых бурх углей Европейской части СССР и распределение в них микроэлементов // Материалы по геологии и петрографии углей СССР. Ленинград. 1968. С. 264-279. (Тр. ВСЕГЕИ. Т. 132).
3. Диденко П.И. Структурные особенности природного кварца по данным масс-спектрометрии вторичных ионов // Поверхность. 2008. № 7. с. 83-86.
4. Диденко П.И. Забруднення повітря аерозолями і фізико-хімічний аспект їх патогенних властивостей // 36. наук. праць Ін-ту геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України. 2007. Вип. 15. С. 43-54.
5. Екологічний паспорт Київської області за 2016 р. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://menr.gov.ua/content/ekologichni-pasporti-regioniv.html>.
6. Энергетика: история, настоящее и будущее. Развитие теплоэнергетики и гидроэнергетики. 2012-2013. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://energetika.in.ua/ru/books/book-3>.

7. Жданов В.В. Гігієнічна оцінка впливу шкідливих викидів теплоелектростанцій на здоров'я населення й обґрунтування профілактичних заходів: Автореферат дис. канд. мед. наук [14.02.01 – гігієна та професійна патологія]. Донецьк: Донецький національний медичний університет ім. М. Горького МОЗ України, 2009. – 20 с.
8. Зменшення викидів у тепловій електроенергетиці України через виконання вимог Європейського енергетичного співтовариства: Зелена книга. Документ з аналізу політики підготовлено в рамках проекту “Стратегія інтеграції України в Європейське енергетичне співтовариство”. К.: Міжнародний центр перспективних досліджень, 2011. – 48 с.
9. Петров С.Б. Исследование биологического действия летучей золы в составе пылегазовой смеси / Петров С.Б., Петров Б.А., Цапок П.И., Шешунова Т.И. // Экология человека. 2009. № 12. – С. 13-16.
10. Комов И.Л., Фролов О.С., Диденко П.И. и др. Основные проблемы радоновой безопасности. Киев: «Логос», 2005. 352 с.
11. Компонентизол и шлаков ТЭС / Кизилыштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпитцглюз А.Л., Парада С.Г. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.
12. Куляс В.М., Єрмаченко О.Б., Жданов В.В., Пономарьова І.Б., Садеков Д.Р., Котов В.С., Дмитренко О.А. Оцінка впливу викидів теплоелектростанцій на вміст металів у волосі дітей // Медичні перспективи. 2009. Том XIV, № 4. С. 68-71.
13. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.
14. Ліщенко М. Лідарний екологічний контроль аерозольного забруднення атмосфери // Матеріали XL регіональної науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу, співробітників та студентів ВНТУ з участю працівників науково-дослідних організацій та інженерно-технічних працівників підприємств м. Вінниці та області. м. Вінниця. 2011. Режим доступу: [http://eco.com.ua/sites/eco.com.ua/files/lib1/konf/XL\\_VNTU/zb\\_m/XL\\_VNTU\\_Lishenko.pdf](http://eco.com.ua/sites/eco.com.ua/files/lib1/konf/XL_VNTU/zb_m/XL_VNTU_Lishenko.pdf).
15. Муратов О.Э., Тихонов М.Н. Канцерогенные риски тепловой и атомной энергетики. Экология промышленного производства. 2004. № 4. С. 13-19.
16. Наукова еколого-експертна оцінка ТЕО “Трипільська ТЕС енергоблок № 2. Реконструкція.” К.: ТОВ «Геотехнології», 2006. 17 с.
17. Петров С.Б. Медико-экологическое обоснование мониторинга здоровья населения на территориях размещения твердотопливных теплоэлектроцентралей: Диссертация на соискание ученой степени док. мед. наук – Оренбург: ГБОУ ВПО Кировская Государственная Медицинская Академия, Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2013. 290 с.
18. Рухлов А.В. Энергозабезпечення вугільних шахт у контексті проблем енергетики України. Гірн. електромеханіка та автоматика: Наук.-техн. зб. 2007. Вип. 77. С. 19–25.
19. Air Quality Guidelines for Europe: Second Edition. World Health Organization Regional Office for Europe. – Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series. – 2000. – No. 91. – 273 p.
20. Bell M.L. Environmental Inequality in Exposures to Airborne Particulate Matter Components in the United States. Environ Health Perspect. 2012. № 12. Vol. 120. P. 1699-1704. <https://doi.org/10.1289/ehp.1205201>.
21. Peters A. Air Quality and Cardiovascular Health: Smoke and Pollution Matter // Circulation. 2009. № 9. Vol. 120. P. 924-927. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.109.895524>.
22. Sorensen M. Personal PM2.5 exposure and markers of oxidative stress in blood // Environ. Health Perspect. 2003. № 2. Vol. 111. – P. 161-166. <https://doi.org/10.1289/ehp.111-1241344>.
23. Zeger S. Mortality in the Medicare Population and Chronic Exposure to Fine Particulate Air Pollution in Urban Centers (2000–2005) // Environ. Health Perspect. 2008. № 12. Vol. 116. P. 1614-1619. <https://doi.org/10.1289/ehp.11449>.

## References

1. Vlasov, P.A. (2007), *Naukovi pratsi Donetskoho natsionalnoho tekhnichnogo universytetu. Seriya: Hirnycho-heolohichna*, Issue 6, Donetsk, UA, pp.152-157.
2. Ginzburg, A. I. (1968), *Osobennosti petrograficheskogo sostava paleogenovykh burykh ugley Evropeyskoy chasti SSSR i raspredelenie v nih mikroelementov*, Materials on geology and petrography of coals of the USSR, Vol. 132, Proceedings of VSEGEI, Leningrad, RU, pp. 264-279.
3. Didenko, P. I. (2008), *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, No. 7, Moscow, RU, pp. 83–86.
4. Didenko, P. I. (2007), *Collected scientific papers Institute of Environmental Geochemistry*, Issue 15, Kyiv, UA, pp. 43-54.
5. *Ekolohichniy pasport Kyivskoi oblasti za 2016 rik*, available at: <https://menr.gov.ua/content/ekologichni-pasporti-regioniv.html> (accessed August 27, 2018), UA.
6. *Energetika: istoriya, nastoyashee i budushee. Razvitie teploenergetiki i gidroenergetiki*, (2012-2013), available at: <http://energetika.in.ua/ru/books/book-3> (accessed August 27, 2018), UA.
7. Zhdanov, V.V. (2009), *Higienichna otsinka vplyvu shkidlyvykh vykydiv teploelektrostantsii na zdorovia naselennia y obgruntuvannia profilaktychnykh zakhodiv*, a manuscript of dissertation for the candidate of medical sciences degree, M. Gorky Donetsk National Medical University of Ministry of Public Health, Donetsk, UA, 20 p.
8. *Zmenshennia vykydiv u teplovii elektroenerhetytsi Ukrainy cherez vykonannia vymoh Yevropeiskoho enerhetychnoho spivtovarystva: Zelena knyha. Dokument z analizu polityky pidhotovleno v ramkakh proektu “Stratehiia intehratsii Ukrainy v Yevropeiske enerhetychne spivtovarystvo”*, (2011), International Center for Policy Studies, Kyiv, UA, 48 p.
9. Petrov, S.B. (2009), *Human Ecology*, Arkhangelsk, RU, No. 12, pp. 13-16.
10. Komov, I.L., Frolov, O.S., Didenko, P.I. et al. (2005), *Osobnyye problemy radonovoy bezopasnosti*, Logos, Kyiv, UA, 352 p.
11. Kizilshetyn, L.Ya., Dubov, I.V., Shpitsgluz, A.L., Parada, S.G. (1995), *Komponenty zol i shlakov TES*, Energoatomizdat, Moscow, RU, 176 p.
12. Kulyas, V. M. (2009), *Medicini perspektivi*, Vol. XIV, No. 4, Dnipro, UA pp. 68-71.
13. Lisichkin, G.V., Fadeev, A.Yu., Serdan, A.A. et al. (2003), *Himiya privitykh poverhnostnykh soedineniy*, FIZMATLIT, Moscow, RU, 592 p.
14. Lishchenko, M. (2011), *Lidarniy ekolohichniy kontrol aerezolnoho zabrudnennia atmosfery*, Materialy XL rehionalnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii profesorsko-vykladatskoho skladu, spivrobitnykiv ta studentiv VNTU z uchastiu pratsivnykiv naukovo-doslidnykh orhanizatsii ta inzhenerno-tekhnichnykh pratsivnykiv pidpriemstv m. Vinnytsi ta oblasti, Vinnytsia, UA, available at: [http://eco.com.ua/sites/eco.com.ua/files/lib1/konf/XL\\_VNTU/zb\\_m/XL\\_VNTU\\_Lishenko.pdf](http://eco.com.ua/sites/eco.com.ua/files/lib1/konf/XL_VNTU/zb_m/XL_VNTU_Lishenko.pdf) (accessed August 27, 2018), UA.
15. Muratov, O.E., Tikhonov, M.N. (2004), *Industrial ecology*, No. 4, Moscow, RU, pp. 13-19.
16. *Naukova ekoloho-ekspertna otsinka TEО “Trypilska TES enerhoblok № 2. Rekonstruktsiia.”*, (2006), LTD «Heotekhnolohii», Kyiv, UA, 17 p.
17. Petrov, S.B. (2013) *Mediko-ekologicheskoe obosnovanie monitoringa zdorovya naseleniya na territoriyah razmescheniya tverdoplivnykh teploelektrotsentralei*, dissertation for the doctor of medical sciences degree, GBOU VPO Kirov State Medical Academy, Ministry of Health of the Russian Federation, Orenburg, RU, 290 p.
18. Rukhlov, A.V. (2007), *Mining Electromechanics and Automatics: Scientific and technical collection*, Vol. 77, Dnipro, UA, pp. 19-25.
19. *Air Quality Guidelines for Europe: Second Edition. World Health Organization Regional Office for Europe* (2000), WHO Regional Publications, European Series, Copenhagen, EU, No. 91, 273 p.

20. Bell, M.L. (2012), *Environmental Health Perspectives*, No. 12, Vol. 120, Durham, UK, pp. 1699-1704. <https://doi.org/10.1289/ehp.1205201>.

21. Peters, A. (2009), *Circulation*, No. 9, Vol. 120, Waltham, USA, pp. 924-927. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.109.895524>.

22. Sorensen, M. (2003), *Environmental Health Perspectives*, No. 2, Vol. 111, Durham, UK, pp. 161-166. <https://doi.org/10.1289/ehp.111-1241344>.

23. Zeger, S. (2008), *Environmental Health Perspectives*, No. 12, Vol. 116, Durham, UK, pp. 1614-1619. <https://doi.org/10.1289/ehp.11449>.

#### MORPHOMETRIC-MINERALOGICAL PECULIARITIES OF AIR DUST POLLUTION IN THE IMPACT ZONE OF TRYPILSKA TPP.

**Dolin V. D.** Sc. (Geol.), Professor, Deputy Director for Science, SI "Institute of Environmental Geochemistry, of the NAS of Ukraine", [vdoлин@ukr.net](mailto:vdoлин@ukr.net)

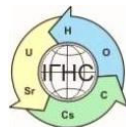
**Shcherbak O.** PhD (Geology), Researcher, SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine", [scherbak\\_olesia@ukr.net](mailto:scherbak_olesia@ukr.net)

**Samchuk A. D.** Sc. (Chem.), Senior Researcher Officer, Chief Scientist, M.P. Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation of the National Academy of sciences of Ukraine

**Pampukha G.** President, European Arbitration Chamber

*Disperse and chemical composition and morphometric-mineralogical peculiarities of dust from Trypilska thermal power plant (TPP) fly ash were investigated. Analytical data are analyzed regarding the content of suspended particles from the air within the influence zone of TPP (10 km). As a research material we used dust picked up from the air and leaves of Amaranthus. According to the study results, it was found that suspended particles undifferentiated by composition are mainly finely divided (less than 10 µm) fractions of silicates (aluminosilicates), sulfur crystals (sulphides, sulfates), zirconium oxides with copper, sodium, potassium, calcium, magnesium, sulfur, chlorine, single phosphorus inclusions and fluoride. The shape of the dust particles is predominantly conglomerate-like with the adherence of fine particles of different shapes from a perfectly spherical to a fragile with sharp edges. The content of silicon dioxide in the chemical composition of the dust reaches 70-20%. The presence of zirconium and "reactive silica" in the content of the researched dust confirms its mainly man-made genesis. After all, "reactive silica" (≡Si-) can only be formed as a result of high-temperature processing of quartz particles. Quartz aerosol particles formed during combustion of coal, actively interact with gases, acids, heavy metals with the formation of "quartz microcontainers", carrying toxic substances. Getting into the human body, particles of quartz bring on its surface compounds that are strong toxins, carcinogens and mutagens. Acute fragments of quartz crystals cause mechanical damage to the tissues of the body. The dust fly ash from Trypillya TPP represents a significant environmental hazard for the population and vegetation of the 10-km zone. Inhalation of the dust by a person causes the development of respiratory diseases, namely: fibrosis, granulomas, silicosis. Deposition of the ash dust on the surface of the leaves leads to the drying of the plant because the biologically active silicon in the dust leads to the formation of calcium silicate microstalagmites in the tissues of leaves that overlap the stomata.*

**Keywords:** air pollution, dust, fly ash, Trypilska TPP, silicates, zirconium oxides, «reactive silica».



<https://doi.org/10.15407/geotech2019.29.057>  
УДК 553.495:553.493.68: 553.493.65(477.63)

**Покалюк В.В., Верховцев В.Г., Михайличенко А.Н., Михальченко И.И.**

**Покалюк В.В.**, докт. геол. н., вед. н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», pvskan@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-9282-0246>

**Верховцев В.Г.**, докт. геол. н., зав. отдела ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Verkhovtsev@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-1015-6725>

**Михайличенко А.Н.**, главный геолог КП «Кировгеология»

**Михальченко И.И.**, докт. геол. н., ст. н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», <https://orcid.org/0000-0002-0946-1458>

**Жилиак Е.Д.**, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

## **ДИБРОВСКОЕ УРАН-ТОРИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЕ РУДОПРОЯВЛЕНИЕ УКРАИНСКОГО ЩИТА (ЛИТОЛОГО-СТРАТИГРАФИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ГЕНЕЗИСА И ЛОКАЛИЗАЦИИ РУДНЫХ ТЕЛ)**

*В работе проведено сопоставление Дибровского уран-торий-редкоземельного рудопроявления Украинского щита (северное Приазовье) по ряду критериев (структурно-тектонических, формационных, стратиграфических, геохронологических, литологических, минералого-петрографических, геохимических) с известными похожими объектами Украинского щита (Николо-Козельское месторождение, Северо-Терсянское рудопроявление и др.); сделан вывод об их принципиальном генетическом сходстве. Указанные месторождения и рудопроявления локализованы в породах формации метаморфизованных конгломератов, гравелитов и песчаников и принадлежат к единому стратиграфическому уровню – основанию палеопротерозойского протоплатформенного чехла. Получены новые минералого-геохимические данные, подтверждающие исходно осадочный (россыпной) генезис торий-редкоземельных концентраций Дибровского рудопроявления. Генезис урановых концентраций в рудах остаётся дискуссионным – он связан с влиянием как осадочных син-диагенетических, так и наложенных эпигенетических, метаморфических, ультраметаморфических, метасоматических процессов, проявленных на месторождении, роль которых в рудообразовании ещё предстоит оценить. Конкретизированы основные поисковые критерии комплексного уран-торий-редкоземельного оруденения дибровского (николо-козельского) типа: первостепенными в числе локальных поисковых критериев являются замковые части синклиналей и участки с повышенной мощностью кластогенных преджелезородных свит нижнескелеватского стратиграфического уровня. Благоприятным фактором является близкое расположение массивов микроклиновых монацитонитовых гранитов архейского возраста, служивших областью выветривания и источником кластогенного материала. Намечен перечень перспективных структур в пределах восточной части Украинского щита.*

**Ключевые слова:** уран, торий, металлогения, ранний докембрий, Дибровское рудопроявление, Украинский щит

### **Введение**

Президентом НАН Украины Б.Е. Патеном в числе приоритетных направлений развития геологической отрасли подчеркнуто, что «... визначення торієвого потенціалу геологічних структур України може стати основою для розвитку в нашій державі перспективної галузі – торієвої енергетики, важливої як з екологічної точки зору, так і з точки зору нерозповсюдження ядерної зброї» («Голос України» від 20.01.2016 р.). В этом отношении актуальна разработка критериев поиска различных типов ториевого оруденения на Украинском щите (УЩ).

### **Цель, задачи и объект исследований**

Целью исследований является усовершенствование методов поисков комплексного уран-торий-редкоземельного (U-Th-REE) оруденения так называемого дибровского типа на УЩ, прежде всего на основе литолого-формационных, стратиграфических критериев и установления закономерностей генезиса оруденения. В числе основных задач – сравнительная характеристика Дибровского рудопроявления с другими известными рудопроявлениями и месторождениями, сходными по генезису, геолого-структурному положению и особенностям локализации рудных тел.



## Исторические предпосылки и основная проблематика

Дибровское комплексное уран-торий-редкоземельное рудопоявление открыто в 1984 г. Новомосковской геологоразведочной экспедицией (ГРЭ) объединения «Южукргеология» при проведении глубинного геологического картирования (начальник отряда В.М. Кичурчак) в пределах зоны сочленения Приазовского мегаблока с Днепровско-Донецкой впадиной (ДДВ). Рудопоявление приурочено к северному замыканию Дибровской синклинальной структуры, которая расположена в восточной части Волчанского блока между селами Диброва и Гавриловка Покровского района Днепропетровской обл. Изучение Дибровской синклинали начато в 1976 г. (И.М. Вовчук, Ореховская партия), когда были выполнены магнитная и гравиметрическая съемки масштаба 1:10 000 на Дибровской магнитной аномалии с целью подготовки геофизической основы под поисковое бурение на железистые кварциты. В 1980-1982 гг. (В.Н. Грищенко, Белозерская ГРЭ) на Дибровском участке были проведены поисковые работы с подсчетом запасов и перспективных ресурсов железных руд. Дальнейшее изучение Дибровской структуры и собственно рудопоявления проводилось при глубинном геологическом картировании масштаба 1:50 000 под руководством В.М. Кичурчака в 1984-1988 гг. Профилями наклонных скважин был получен перекрытый разрез через рудовмещающую толщу, установлена геолого-структурная позиция и изучен вещественный состав оруденения. В 2006-2014 гг. предприятием «Кировгеология» выполнена оценка масштабов Дибровского рудопоявления бурением наклонных скважин по сети 200-100 × 100 м, оконтурены рудные залежи, подсчитаны запасы и перспективные ресурсы урана, тория и суммы редкоземельных элементов [22].

Дибровская синклинальная структура представляет собой вытянутую в субмеридиональном направлении, брахиформную овалондную в плане синклинальную складку размером 4×1,5 км с субвертикальным (до обратного) падением крыльев. По данным плотностного моделирования, замыкание складки предполагается на глубине 1100-1500 м. Структура сложена супракрустальными породами, метаморфизованными преимущественно в амфиболитовой фации, фрагментарно встречаются участки гранулитовых и эпидот-амфиболитовых парагенезисов [16]. Северное обрамление структуры состоит из архейских плагиомигматитов и плагиогранито-гнейсов с субсогласными линзовидными включениями амфиболитов, на которых породы дибровской свиты залегают со стратиграфическим несогласием. В.М. Кичурчак с коллегами [13] относят эти гранитоиды к шевченковскому комплексу. В статье [30] приведены 4 значения

возраста этих гранитоидов по скв. 80 (гл. 163-165 м), полученные уран-свинцовым методом по цирконам: все значения находятся в интервале 3100-3300 млн лет. В юго-восточном обрамлении структуры закартирован небольшой (2×1,5 км) массив биотитовых, мусковит-биотитовых двуполевошпатовых гранитов приазовского (анадольского) комплекса. Весь стратиграфический разрез супракрустальных образований Дибровской структуры объединен под наименованием дибровской свиты, которая зафиксирована в Стратиграфической схеме раннего докембрия УЩ [14] как отдельный стратон палеопротерозойского возраста (без отнесения к какой-либо серии) на корреляционном уровне нижней части разреза криворожской серии. Ранее метаморфическая толща Дибровской структуры относилась к сачкинской свите центральноприазовской серии [13], по другим источникам – к темрюкской свите; встречается также отнесение ее к каинкулакской толще/свите западноприазовской серии [30]. Такие разночтения стратиграфического и возрастного положения дибровской свиты отражают общую несогласованность и несовершенство ныне существующей стратиграфической схемы раннедокембрийских образований Приазовья.

В.М. Кичурчак с коллегами [13] разделили разрез Дибровской структуры на три толщи: нижнюю груботерригенную, сложенную метапсефопсаммитовыми кварцитами (90-320 м), среднюю железорудную, представленную железистыми кварцитами (150-210 м) и верхнюю гнейсово-сланцевую (150-500 м). К метатерригенным микроклин-мусковит-силлиманитовым кварцитам в основании дибровской свиты приурочено U-Th-REE оруденение. Было подчеркнуто принципиальное сходство геологической позиции оруденения с широко известными месторождениями Витватерсранд (Южная Африка) и Жакобина (Бразилия). К структурам, подобным Дибровской, представляющим поисковый интерес на комплексное оруденение, отнесены Ульяновская, Куйбышевская, Зеленогайская, Волчанская, Петриковская, Зачатьевская на северном склоне УЩ и Кунсунгурская, Ново-Украинская и др. – на южном [12].

Представления первооткрывателей рудопоявления о седиментогенно-метаморфогенной природе оруденения были несколько модифицированы на основании новых структурно-петрологических и минералогических исследований [3, 17-20]. Не отрицая первично экзогенного (син-диагенетического) характера накопления первичной уран-ториевой минерализации в терригенных породах нижней подсвиты дибровской свиты, обращено внимание на определяющую роль в формировании и локализации рудных промышленно значимых концентраций крупной суб-



широтной Девладовской разломной зоны, в пределах которой происходили сложные динамо-метаморфические и метасоматические процессы с перераспределением исходных U-Th-REE концентраций. Было подчеркнуто принципиальное сходство геолого-стратиграфической, структурно-тектонической позиций и минералого-петрогенетических особенностей Дибровского рудопоявления с такими известными рудными объектами Криворожской зоны УЩ как Николо-Козельское месторождение и ряд рудопоявлений (Ингулецкое, Рахмановское), для которых характерны четкий стратиграфический контроль (локализация в груботерригенных породах скелеватской свиты криворожской серии), стратиформный характер рудных залежей и отсутствие видимой связи с гранитоидным магматизмом.

В 2009 г. на основании детальных геохимических и изотопных исследований пород, руд и минералов была высказана альтернативная точка зрения на генезис Дибровского рудопоявления [29, 30] и предпринята попытка обосновать новый генетический тип комплексного U-Th-REE оруденения на УЩ. Согласно этим исследователям, оруденение связывается с постмагматическими процессами грейзенизации аплит-пегматитовых жил в экзоконтактовой зоне небольшого штока калиевых гранитов с формированием линзовидных тел вторичных кварцитов, несущих комплексное U-Th-REE оруденение. При этом отрицается исходно терригенный генезис пород дибровской свиты, вмещающих оруденение, и утверждается метасоматическая природа рудоносных кварцитов.

На основании теоретических обобщений в 2012 г. была высказана еще одна синтетическая концепция [11], согласно которой, Дибровское комплексное U-Th-R рудопоявление по условиям формирования является многоэтапным и полихронным при решающей роли в формировании данного объекта глубинных (мантийных) флюидов или флюидизатов. Собственно ториевое оруденение обусловлено глубинными флюидизатно-эксплозивными процессами, происходившими на раннем высокотемпературном этапе образования комплексного оруденения, а большая часть метасоматических образований связана с этапом более позднего уранового оруденения. Процесс комплексного U-Th-REE рудообразования дибровского типа, по мнению А.А. Калашник, генетически связан с деятельностью подкорковых (мантийных) очагов в зонах глубинных разломов.

Л.С. Осьмачко [26] отстаивает в ряде последних публикаций тектонометаморфический генезис как самих рудных скоплений, так и рудовмещающих породных ассоциаций УЩ, в том числе на примере Дибровского U-Th-REE рудопоявления. По данным этого исследователя, приуроченность рудных тел к

присдвиговым теньям давлений в протерозойском структурном рисунке Приазовья является ведущим поисковым критерием.

Таким образом, за достаточно короткий период времени изучения Дибровского рудопоявления высказаны, по крайней мере, 5 вариантов представлений, в том числе альтернативных, о генезисе U-Th-REE руд: 1 – осадочно-метаморфизованное оруденение [12, 13]; 2 – осадочно-метаморфизованное оруденение, регенерированное в зоне глубинного разлома [4, 17-20, 22]; 3 – постмагматическое, метасоматическое, пневматолито-гидротермальное оруденение, связанное с калиевыми гранитами [29, 30]; 4 – глубинно-флюидизатное оруденение – полигенное, полихронное оруденение с участием транскоровых мантийных флюидов (флюидизатов) [11]; 5 – тектонометаморфично-регенерированное оруденение, сформированное в процессе полистадийного тектонометаморфического преобразования архей-палеопротерозойского кристаллического субстрата в условиях сдвиговой дислокационной системы и локализованное в ячейках пониженных давлений – «теньях давлений» [26].

Существование таких разных точек зрения на природу первичных концентраций рудного вещества и историю его последующих преобразований свидетельствует о сложности рассматриваемой проблемы, о многообразии геологических процессов, часто конвергентных, приведших в конечном итоге к формированию месторождения. Решение этих генетических вопросов будет определять эффективный прогноз поисков оруденения данного типа на УЩ.

#### **Особенности геологического строения региона исследований**

*Среднеприднепровский мегаблок УЩ* отличается наиболее древней (архейской) консолидацией и относительной тектоно-динамической пассивностью в протерозое. Пликативный план мегаблока определяется сочетанием простых крупных брахиантиклинальных гранито-гнейсовых плагиогранитоидных куполов и зажатых между ними амбобовидных узких грабен-синклиналей (зеленокаменных структур), сложенных архейскими метавулканитами конкской серии преимущественно базитового состава и палеопротерозойскими метаосадочными комплексами криворожской и белозерской серий. Руководящими формациями грабен-синклиналей являются ультрамафит-базальтоидная, железисто-кремнистая, кварцевых метапесчаников, глиноземистых и углистых сланцев, мраморизованных доломитов; геологические формации метаморфизованы, как правило, в условиях низкотемпературных фаций – зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой. Увеличение степени метаморфизма до амфиболитовой фации происходит в направлении смежных с ними гранит-гнейсовых куполов. Внут-

ренная структура Среднеприднепровского мегаблока в целом антиклинорная. Среди крупных складчатых форм фундамента доминируют гранит-гнейсовые купола, валы и межкупольные синформы. Важнейшими разломами архейского заложения являются субмеридиональный Криворожско-Кременчугский глубинный шов, широтные Девладовский и Конкский глубинные разломы. С востока мегаблок отделяется от соседнего Приазовского Орехово-Павлоградской шовной зоной, для которой характерна в целом субмеридиональная линейная складчатость мигматито-гнейсовых толщ.

*Приазовский мегаблок УЩ* в отличие от Среднеприднепровского претерпел мощную тектономагматическую активизацию в протерозое, завершившуюся становлением в восточной его части массивов субщелочных и щелочных пород (граносиенитов, сиенитов, габбро-сиенитов, щелочных и нефелиновых сиенитов). Мегаблок рассматривается многими исследователями как фрагмент архейской гранит-зеленокаменной области/кратона, вовлеченной в коллизионный палеопротерозойский метаморфизм. В его строении значительную часть занимают мезоархейские гранито-гнейсовые купола и окаймляющие их синформы и моноклинали, подобные таковым Среднеприднепровского мегаблока, но отличающиеся напряженным динамическим структурным рисунком и повышенным метаморфизмом. В межкупольных пространствах наблюдаются сильно деформированные высокометаморфизированные супракрустальные комплексы пород. Согласно традиционным представлениям [8, 32], среди них выделяется западноприазовская серия архейского возраста, представленная преимущественно метабазами, метаультрабазами, основными кристаллосланцами, плагиогнейсами, и центрально-приазовская серия палеопротерозойского возраста, сложенная биотитовыми, графитовыми, высокоглиноземистыми гнейсами и сланцами, кварцито-песчаниками, железистыми кварцитами, мраморами. Отличительная черта Приазовского мегаблока – значительная интенсивность и неравномерность метаморфизма от эпидот-амфиболитовой до гранулитовой фации, широкое развитие массивов щелочных магматитов. Зоны разломов древнейшего (AR-PR) заложения – субмеридиональные Орехово-Павлоградская, Западно-Приазовская, Центрально-Приазовская, субширотные Конкская, Южно-Донбасская, Девладовская.

### Результаты исследований и их обсуждение

Следует сразу сказать, что авторы статьи придерживаются точки зрения первооткрывателей об осадочно-метаморфизованном и регенерированном генезисе Дибровского рудопроявления. Не останавливаясь подробно на критическом разборе других представлений, мы здесь на основе уже известных опубликованных материалов и

новых полученных результатов акцентируем внимание исследователей на тех, с точки зрения авторов, вполне очевидных фактах, подтверждающих концепцию исходно осадочного (россыпного и син-диагенетического) происхождения первичных рудных концентраций Дибровского рудопроявления и которые позволяют уточнить и конкретизировать первостепенные критерии для поисков.

Необходимо отметить, что еще задолго до открытия Дибровского рудопроявления в Среднем Приднепровье был выявлен в начале 1960-х годов целый ряд аналогичных по комплексу критериев (структурных, формационных, стратиграфических, вещественных) рудопроявлений и месторождений: в пределах Криворожско-Кременчугской зоны – Николо-Козельское месторождение, рудопроявления Ингулецкое, Рахмановское, Югоокское [9]; в пределах Орехово-Павлоградской зоны – рудопроявление Северо-Терсянское [9], и был сделан прогноз на открытие оруденения такого же типа в других районах центральной и восточной частей УЩ. Для этих объектов Николо-Козельское месторождение может выступать своеобразным эталоном, поскольку оно наиболее изучено и рудовмещающие породы имеют низкую степень метаморфизма (зеленосланцевую и эпидот-амфиболитовую). Дибровское рудопроявление, таким образом, не является каким-то новым типом U-Th-REE оруденения на УЩ. Оно имеет лишь некоторые отличительные особенности, связанные с высокой степенью динамометаморфических и катакlastических изменений. Одна из задач настоящей статьи – показать принципиальное сходство Дибровского рудопроявления с вышеуказанными проявлениями и месторождениями. Предваряя сопоставление этих объектов по ряду критериев, вначале уместно привести краткое описание Николо-Козельского месторождения и Северо-Терсянского рудопроявления, почерпнутое из опубликованных источников [5, 9].

*Николо-Козельское месторождение.* Склеватская свита на участке замыкания Лихмановской синклинали (в районе рудника Ингулец) изучена Н.П. Гречишниковым [9]. Она разделяется снизу вверх на две части (подсвиты): метаконгломерато-песчанико-кварцитовую и филлитовую общей мощностью до 300 м в наиболее полных пересечениях. Почти повсеместно вдоль восточного крыла синклинали в контакте терригенных пород склеватской свиты и подстилающих амфиболитов новокриворожской свиты конкской серии устанавливается горизонт биотитовых, кварц-биотитовых сланцев мощностью до 15 м, представляющий собою древний метаэлювий по исходным вулканитам основного состава.

Метаконгломерато-песчанико-кварцитовая подсвита наиболее полно представлена в пределах восточного крыла Лихмановской синклинали (рис. 1). Здесь в ее составе выделяются до 6 метапсефо-псаммитовых горизонтов (кварциты, кварцито-песчаники, метатравелиты и редкие прослои метаконгломератов), которые чередуются

с более тонкообломочными горизонтами, сложенными сланцами и метаалевролитами. Мощность отдельных горизонтов метапсефо-псаммитов от 3-5 м до 50 м. Суммарная мощность метаконгломерато-песчанико-кварцевитовой подсвиты 200 м. Нижняя половина её разреза сложена преимущественно метапсаммитовыми породами с редкими маломощными прослоями метаконгломератов, верхняя – метапсаммитовыми и метаалевролитовыми горизонтами, развитыми примерно в равных соотношениях. Вышезалегающая филлитовая подсвита сложена монотонной толщей филлитовидных углисто-кварц-серицитовых сланцев мощностью до 100 м.

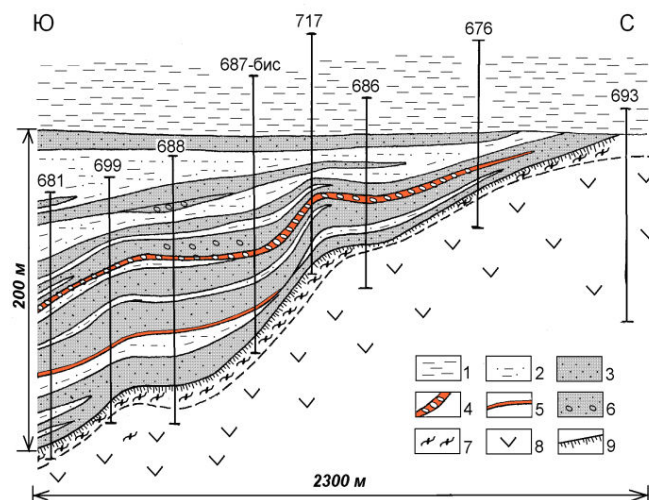
Мощность нижней метаконгломерато-песчанико-кварцевитовой подсвиты изменяются как по простиранию, так и по падению складчатой структуры (рис. 1). Вдоль восточного крыла синклинали мощности всех горизонтов, составляющих метаконгломерато-песчанико-кварцевитовую подсвиту постепенно уменьшаются с юга, начиная от замка синклинали, на север до почти полного выклинивания на расстоянии 2,3 км.

Урановое оруденение приурочено к пласту метаконгломератов, залегающему в основании 4-го метаконгломерато-песчанико-кварцевитового горизонта и к метапесчаникам и метаалевролитам в основании 2-го кварцевитового горизонта. Основным рудным телом является пласт метаконгломератов, залегающий строго согласно с вмещающими породами. Мощность пласта рудоносных метаконгломератов от 0,3 м до 3,5 м. Содержание урана в немот 0,03 % до 0,12 % (в отдельных пробах до 0,35 %).

Метаконгломераты образуют 2-3 пласта мощностью 0,3-3,5 м среди метапесчаников. Наиболее протяженный пласт прослеживается на 4,5 км согласно замыканию синклинальной складки. Гальки представлены серым жильным кварцем и мелкозернистым кварцитом. По размеру галек и степени их уплощенности метаконгломераты отсортированы слабо. Наибольшим распространением пользуются слабоуплощенные гальки размером 1,5-3,0×0,5-1 см. Т.е. метаконгломераты являются мелкогалечными. По степени окатанности среди галек встречаются в основном слабо и умеренно окатанные разности. Большая часть метаконгломератов относится к классу «недонасыщенных». В них большинство обломков не соприкасается между собой и отстоит друг от друга на расстоянии, меньшем, чем половина среднего размера обломков. Объем галек по отношению к объему всей породы составляет в среднем 45-55%.

Гальки в метаконгломератах сцементированы метапсаммитом. Обломочная часть метапесчаника (заполняющее вещество) состоит в основном из окатанных зерен кварцита и жильного кварца, реже полевого шпата (*микроклина*), монацита, циркона. Основными составными частями цементирующей массы метапесчаника являются серицит и пирит. В подчиненном количестве наблюдаются хлорит, биотит, пирротин, марказит, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит и урановые минералы.

Цемент метапесчаника базальный, реже поровый; структура в основном бластопсаммитовая.



**Рис. 1.** Продольный разрез нижней метаконгломерат-песчанико-кварцевитовой подсвиты скелеватской свиты вдоль восточного крыла Лихмановской синклинали на участке Николо-Козельского месторождения (по материалам Н.П. Гречишников [5, 9], с упрощениями).

**Fig. 1.** Longitudinal section of the lower metaconglomerate-sandstone-quartzite sub-suite of the Skelevatskaya suite along the eastern wing of the Likhman syncline in the area of the Nikolo-Kozelsky deposit (based on N. Grechishnikov's materials [5, 9], with simplifications).

1 – филлитовидные углисто-кварц-серицитовые сланцы; 2 – метаалевролиты, сланцы кварц-серицитовые и др.; 3 – кварциты, метапесчаники кварцевые; 4 – метаконгломераты кварцевые, ураноносные; 5 – урановое оруденение; 6 – кварцевые рассеянные гальки среди метапесчаников; 7 – сланцы роговообманково-плагноклаз-кварц-биотитовые, кварц-плагноклаз-биотитовые и др. (метаэлювий амфиболитов); 8 – амфиболиты; 9 – поверхность стратиграфического несогласия.

Довольно часто в метаконгломератах наблюдается горизонтальная слоистость, обусловленная чередованием прослоев метаконгломератов с прослоями метагравелитов, метапесчаников и сланцев мощностью от 1-2 см до 5-7 см. Сланцеватость метаконгломератов, выраженная в ориентировке и разлинзовании галек, часто не совпадает с первичной слоистостью, образуя с ней углы до 30-40°.

**Северо-Терсянское рудопроявление.** Согласно данным Г.И. Каляева, Л.Р. Казакова, Б.А. Горлицкого [9], аномально обогащенные ураном и торием кварциты Северо-Терсянского участка имеют метатерригенный генезис и сопоставляются с кварцито-песчаниками «аркозового» горизонта нижней свиты криворожской серии, где средние концентрации урана равны  $20 \times 10^{-4} \%$ . Северо-Терсянское осадочно-метаморфизованное проявление урана приурочено к метатерригенным кварцитам нижней свиты, переслаивающимся с разнообразными сланцами биотит-кварцевыми, мусковит-кварцевыми, хлорит-кварцевыми, карбонат-хлорит-кварцевыми. Мощность нижней метатерригенной подсвиты до 180 м. Кварциты состоят из кварца – 40-50 %, серицита или фуксита – 20-25 %, рудных – 15-20 % и акцессорных – 5-10 % минералов. Присутствие фуксита подчеркивает сходство с кварцито-песчаниками нижней свиты криворожской серии, в

которых этот хромсодержащий слюдистый минерал является очень характерной примесью; в последних, кроме того, присутствуют и редкие обломочные зерна хромита. В отдельных интервалах урансодержащих кварцитов Северо-Терсянского участка отмечается резко повышенное содержание аксессуарных минералов, присущих россыпям: рутила – до 15-20 %, циркона – до 8-18 %, апатита – до 5 %, турмалина – до 3 %; в небольших количествах присутствуют гранат, сфен, ортит, монацит. В значительном количестве наблюдаются пирит и халькопирит – до 10 %, а также молибденит, висмутин, хромит и др. Кварциты глубоко метаморфизованы и перекристаллизованы, а также катаклазированы. Кварц в виде крупных зерен (0,5-0,7 мм) составляет значительную часть породы. Между скоплениями крупнозернистого кварца наблюдается мелкозернистый, размером 0,03-0,5 мм. Вместе с серицитом и рудными минералами он как бы облекает крупнозернистый кварц (реликтовая бластопсаммитовая структура). Рудная минерализация представлена урановыми окислами, а также урансодержащими минералами – цирконом, монацитом, апатитом, в которых уран находится в виде изоморфной примеси. Содержание урана в рудных кварцитах от 0,02% до 0,063 %, содержание тория до 0,076 %. Наиболее богатые рудные интервалы вскрыты в скв. 2275 на гл. от 164,6 м до 165,85 м и от 184,7 м до 185,6 м. Всего вскрыто 3 рудных пласта мощностью от 0,5 м до 1,5 м. Протяженность рудной зоны участка 550 м, по падению она прослежена на 100 м. Вмещающие кварциты, кварцитовидные сланцы и метаалевролиты кроме урановых минералов содержат значительное количество циркона, рутила, монацита, апатита, хромита, висмутина. С кварцитами участка связана также минерализация никеля, кобальта, циркония, титана, гафния, иттрия.

Показательно сравнение Николо-Козельского месторождения, Дибровского и Северо-Терсянского рудопроявлений по ряду критериев: структурных, формационных, стратиграфических, геохронологических, литолого-петрографических, петрогеохимических.

**Структурно-тектонические критерии.** Все вышеуказанные проявления и месторождения локализованы в небольших складчатых структурах докембрийского кристаллического фундамента, преимущественно синформах («межкупольных синклиналях» по Г.И. Каляеву), реже в их дислоцированных и разорванных фрагментах – изогнутых моноклиналях или «останцах» неправильной формы, которые сложены супракрустальными метаморфитами архей-протерозойского возраста и заключены в раме плагиигранитов и плагииомигматитов более древнего структурного этажа (рис. 2), нередко реоморфически измененных протерозойской мигматизацией. За пределами синформ в плагиигранитоидной раме месторождений и рудопроявлений этого типа не выявлено. Наблюдаемый пликвативный рисунок докембрийской основы является результатом совместного преобразования палеопротерозойского

протоплатформенного чехла и архейского плагиигранито-гнейсового фундамента в процессе многоактного реоморфизма, «глубинной складчатости», метаморфизма с частичной гранитизацией и палингенезом, завершенных на рубеже ~2000 млн лет.

**Формационные критерии.** Исходно осадочная и вулканогенная природа пород, слагающих синформы, подтверждена огромным количеством опубликованных материалов исследователей Среднего Приднепровья и Приазовья (Н.И. Свистальский, И.С. Усенко, Ю.И. Половинкина, Н.П. Семененко, Я.Н. Белевцев, Г.И. Каляев, М.Н. Доброхотов, И.Н. Бордунов и др.) и не нуждается в дополнительной аргументации. Попытки некоторых исследователей представить вещество синформ исключительно тектонометаморфитами или метасоматитами может быть оправдано лишь для пород высоких фаций метаморфизма, однако и в этих случаях нередко можно проследить переходы к слабо измененным породам и установить их реликтовую первичную осадочную или вулканогенную природу. Как показали палеофациальные исследования Криворожского синклинория [5, 9, 28], рудные тела приурочены к слабо метаморфизованным наземно-терригенным и мелководно-бассейново-терригенным кластогенным формациям, палеогеографическая обстановка накопления которых соответствует аллювиальным и прибрежным мелководно-бассейновым условиям.

**Возрастные критерии.** Рудовмещающие метатерригенные комплексы дибровской и скелеватской свит в возрастном отношении приурочены к специфическому этапу докембрийской истории УЩ, переходному между археем и протерозоем, конкретнее – к началу палеопротерозоя. На всех докембрийских щитах мира этот этап характеризуется накоплением парагенетически связанного комплекса формаций мономиктовых кварцевых и олигомиктовых псаммитолитов (включая кварцевые конгломераты), высокоглиноземистых, часто углистых алевропелитов, хемогенных доломитов и железистых кварцитов. Данный парагенезис является стратотипическим для этого этапа, поскольку проявился с наибольшей интенсивностью именно в палеопротерозое и в дальнейшей истории УЩ не повторялся.

Имеющиеся датировки абсолютного возраста цирконов и монацитов из рудоносных кварцитов Дибровской структуры ~2900 млн лет [30] и метапесчаников скелеватской свиты Кривбасса – 2800-3200 млн лет [35] достаточно близки; они отражают возраст размываемых архейских гранитоидов.

**Стратиграфические и структурно-морфологические критерии.** Все рассматриваемые рудные объекты стратиграфически приурочены к одному и тому же регионально проявленному базальному метатерригенному комплексу палеопротерозойского протоплатформенного чехла, несогласно перекрывающему архейс-

кий плагиогранит-зеленокаменный фундамент на огромной территории древней Сарматии – в пределах центральной и восточной частей УЩ, а также на территории Воронежского кристаллического массива (ВКМ). Везде этот комплекс предвещает накопление протерозойских осадочных толщ железистых кварцитов криворожского типа (или Супериор) и в этом отношении, тесно с ними связан. По признаку базальности он может быть отнесен к докембрийским комплексам «структур несогласия», перспективным на многие виды полезных ископаемых: золото, уран, торий, редкие земли, платину и др. Горизонты железистых кварцитов, прекрасно картируемые по геомагнитным данным, выступают в данном случае в качестве необходимых стратиграфических и структурных маркеров, которые фиксируют участки распространения палеопротерозойских формаций и, в частности, U-Th-REE-носных метатерригенных преджелезорудных свит. В Криворожской структуре этот базальный уровень соответствует отложениям скелеватской свиты, в Белозерской – михайловской свиты, в Приазовье – нижним подсвитам гуляйпольской и дибровской свит, в пределах ВКМ – стойленской свите. Принадлежность всех этих стратонтов к единому стратиграфическому уровню доказывается полной коррелятивностью разрезов структур, характерными отличительными особенностями вещественного состава пород и породных парагенезисов.

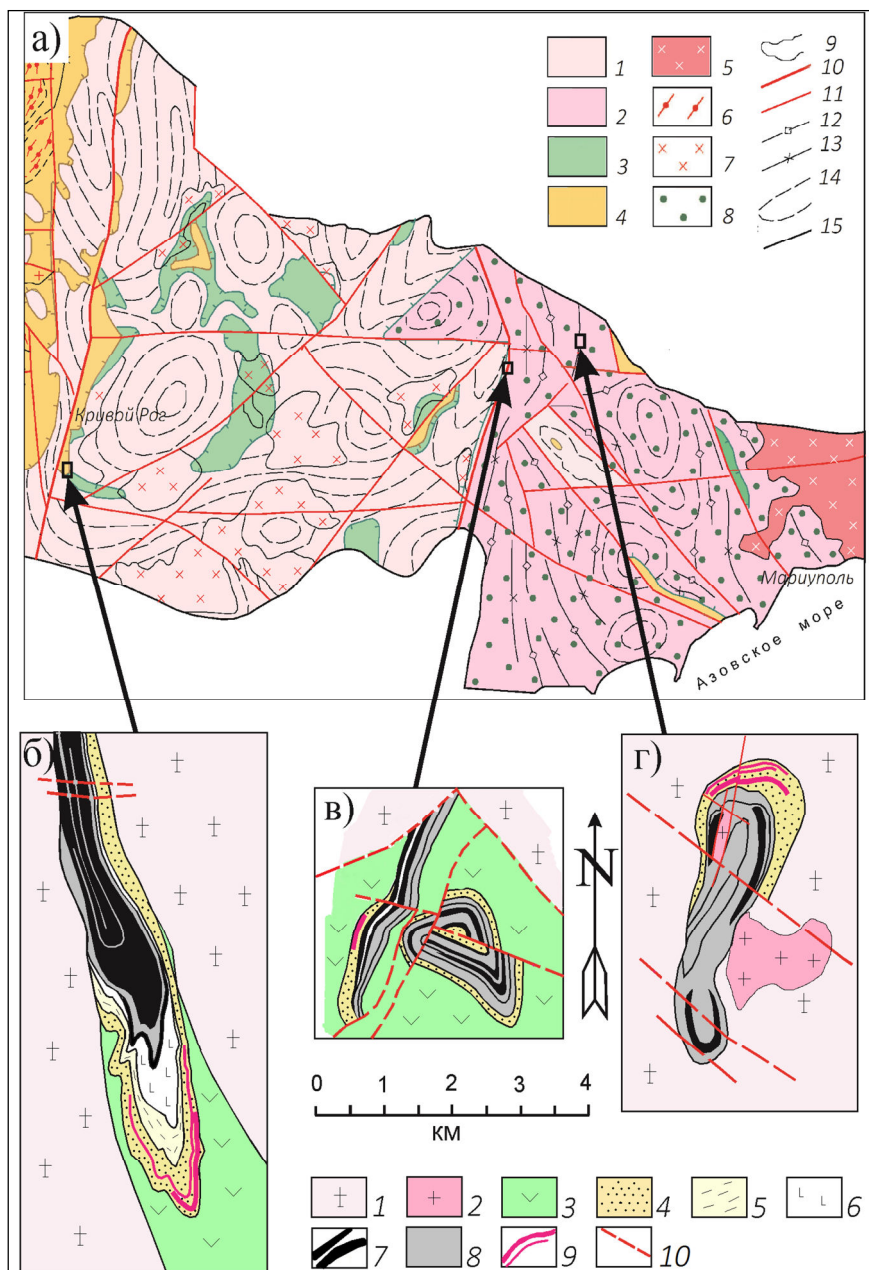
Важнейшей морфологической особенностью рудных тел является их стратиформный характер для всех рассматриваемых объектов. Обычно выделяются несколько (2-3) рудных пластов мощностью до 3,5 м, залегающих согласно с вмещающими отложениями и распространяющимися по простиранию на расстоянии первых км (рис. 2). Рудные слои часто приурочены к основанию седиментационных ритмов, сложенных в нижней части более грубообломочными отложениями – метаконгломератами или метапесчаниками; верхняя часть ритмов представлена метаалевро-пелитами и метапесчаниками, обогащенными слюдыстым высокоглиноземистым материалом. Намечается слабая тенденция локализации рудовмещающих слоев к замковым частям складок с повышенной мощностью отложений. Это можно объяснить приуроченностью рудных тел к небольшим палеодепрессиям, впоследствии изменившим форму при метаморфизме и складчатости, частично наследуя своими периклинальными синформными замками участки исходно повышенной мощности отложений. Характерно отсутствие штоковоподобных форм и пневматолито-гидротермальной

зональности рудных тел, обычно наблюдаемых в других генетических типах U-Th оруденения на УЩ, связанных с глубинными магматическими источниками.

**Литологические и минералогическо-петрографические критерии.** Рудные интервалы приурочены преимущественно к грубообломочным метатерригенным породам – мелкогалечным метаконгломератам, метагравелитам и метапсаммитам. Минеральный состав метакластитов характеризуется высокой зрелостью обломочного материала – состав обломков монокварцевый и олигомиктовый калишпатсодержащий при отсутствии обломочного плагиоклаза размываемых гранитоидов; в цементирующей матрике значительную часть составляют высокоглиноземистые новообразованные при метаморфизме минералы: серицит, мусковит, силлиманит, андалузит, ставролит, что свидетельствует о глиноземистом (гидрослюдисто-каолининовом) составе исходно глинистой компоненты осадков. Такой парагенезис монокварцевых или олигомиктовых кластолитов с глиноземистыми пелитами типичен для гумидных континентальных платформенных отложений фанерозоя [34] и широко проявлен в раннедокембрийских (преимущественно палеопротерозойских) метаосадочных комплексах щитов [4, 24, 31]. Показательным является прямая связь рудных залежей с горизонтами, обогащенными ассоциацией типично россыпных акцессорных минералов – монацита, циркона, рутила, апатита.

В ряде публикаций [29, 30] отрицается исходно кластогенная природа дибровских U-Th-REE-носных кварцитов. Высказывается мнение, что оруденение приурочено к жильным телам метасоматически измененных пород пегматоидного и гранитного состава (апогранитным тектонитам и метасоматитам). При этом в качестве одного из аргументов первично магматической гранитной природы рудных тел приводится минеральный состав рудоносных кварцитов, содержащих значительное количество (обычно 10-20 %, иногда до 40 %) решетчатого микроклина. Полностью не исключая вероятности существования апогранитоидных метасоматитов в толще дибровской свиты, мы хотим обратить внимание исследователей на аналогичную дискуссию, которая имела место в 1950-х годах в Криворожье, которая как две капли воды повторяет все эти проблемы, и, по мнению авторов, может помочь в согласовании различных точек зрения на генезис рудоносных кварцитов Дибровского рудопроявления.





**Рис. 2.** Принципиальное подобие структурно-стратиграфической позиции стратиформного U-Th-REE оруденения дибровского (николо-козельского) типа в палеопротерозойских супракрустальных складчатых структурах Украинского щита

**Fig. 2.** Fundamental similarity of the structural-stratigraphic position of the stratiform U-Th-REE mineralization of the Dibrovsky (Nicholas-Kozelsky) type in the Paleoproterozoic supracrustal folded structures of the Ukrainian shield

а) схема тектонического строения восточной части УЩ (по В.П. Кирилюку, 2005 [21], с изменениями) с расположением участков U-Th-REE оруденения дибровского (николо-козельского) типа.

1 – архейские плагиигранито-гнейсовые плутоно-метаморфические комплексы, 2 – архейские гранулит-плагиигранито-гнейсовые плутоно-метаморфические комплексы, 3 – мезо-неоархейский зеленокаменный метавулканогенный комплекс, 4 – палеопротерозойский метасадочный комплекс, 5 – сиенит-граносиенитовая интрузивная формация заключительных стадий кратонизации, 6 – порфиробластовая гнейсо-гранитная плутоно-метаморфическая формация палеопротерозойского возраста (кировоградский комплекс), 7 – неоархейские интрузии: сурский, мокромосковский, токовский комплексы, 8 – зоны амфиболитового метаморфизма и сопутствующего гранитообразования, 9 – интрузивные контакты, 10 – межмегаблоковые разломы, 11 – другие разломы, 12 – оси антиклиналей, 13 – оси синклиналей, 14 – условные структурные линии (на участках нелинейной складчатости), 15 – ограничения Украинского щита.

б) участок Николо-Козельского месторождения (на основе материалов [5, 9] в) участок Северо-Герсянского рудопроявления (на основе материалов [7, 9]), г) участок Дибровского рудопроявления (на основе материалов [13, 17, 19]).

1 – архейские плагиигранито-гнейсы, плагииомгматиты, 2 – граниты двуполевошпатовые мусковит-биотитовые, 3 – архейские амфиболиты, амфиболовые сланцы (метабазиты с прослоями метаультрабазитов), 4 – толща монокварцевых и калишпатсодержащих метапесчаников, метагравелитов, кварцитов, с прослоями метаконгломератов и высокоглиноземистых сланцев, включающая стратиформное U-Th-REE оруденение, 5 – сланцы глиноземистые, высокоглиноземистые, 6 – пластовые тела метаультрабазитов, 7 – горизонты хомогенных железистых кварцитов, 8 – сланцы и кристаллосланцы алюмосиликатные и железистые (биотитовые, амфибол-биотитовые, магнетит-куммингтонитовые и др.), 9 – стратиформное U-Th-REE оруденение, 10 – разрывные нарушения.



В Центральном районе Кривбасса у ст. Карнаватка среди филлитов нижнего отдела криворожской толщи (ныне скелеватской свиты, стратиграфического аналога дибровской свиты) в обнажениях по берегам р. Саксагань давно известны выходы фельзитовидных пород калишпат-кварцевого состава, упоминаемых в литературе как карнаватская порода. Эти образования слагают пластоподобные тела мощностью 20–30 см внутри метатерригенной толщи скелеватской свиты, согласные с общим залеганием вмещающих пород и имеющие с ними постепенные переходы. Подобные породы встречаются также в районе рудника им. К. Либкнехта, а также в южной части Кривого Рога по б. Тимашевой и в районе Красногвардейского рудника, а также в керне буровых скважин на руднике им. Артема. То есть они в Кривбассе имеют довольно широкое распространение. Макроскопически карнаватская порода представляет собой розоватую мелкозернистую фельзитовидную, обычно несколько рассланцованную, нередко массивную, обогащенную слюдой (мусковитом) разновидность. Порода состоит из кварца, решетчатого микроклина, небольшого количества несдвоенного полевого шпата, мусковита, биотита, апатита, турмалина, циркона и рудного минерала. Обильное развитие в породе микроклина (до 60 %) послужило поводом А.П. Никольскому в 1948 г. впервые высказать мысль о принадлежности ее к микрогранитам [27]. Эту же точку зрения отстаивал В.Н. Котляр [15]. Позднее А.П. Никольский [25], видимо, отказался от своего первоначального мнения, говоря об этой породе как о «гранитизированном песчанике... измененном... вследствие привноса щелочей в породы, очень близкие к аплитам». Детальные петрографические исследования этих пород были проведены Ю.И. Половинкиной [27], которая показала, что их структура не имеет ничего общего с гипидиоморфнозернистой или панидиоморфнозернистой структурой аплитов и микрогранитов, а является, несмотря на свой своеобразный характер, все же несомненно бластопсаммитовой структурой, образованной в процессе микроклинизации или калиевого метасоматоза песчаников и песчаных филлитов. Ею показан процесс последовательного бластического обрастания и разрастания исходных обломочных зерен микроклина путем замещения ими мусковитового цемента пород вплоть до образования крупных микроклиновых индивидов неправильной формы. Ею также на основании химического состава пород рассчитан баланс вещества при таких преобразованиях и показан привнос калия с одновременным увеличением степени окисленности железа, что достаточно характерно для процесса гранитизации. Было подчеркнуто, что песчаные филлиты и калишпатсодержащие песчаники являются очень благоприятным субстратом для развития такого процесса ввиду их химической близости к гранитоидам. Таким образом, воп-

рос был решен в пользу первично кластогенной природы карнаватской породы, впоследствии претерпевшей метасоматические изменения вследствие процесса гранитизации.

Учитывая высокую степень динамометаморфических преобразований пород дибровской свиты, широкое развитие в них процессов перекристаллизации и бластеза, для слоев и линз пегматитового состава внутри толщи дибровских кварцитов мы предполагаем ультраметаморфический генезис при гранитизации песчано-алевритовых прослоев с примесью глиноземистого пелитового материала, в которых исходные соотношения кремния, алюминия, щелочных и щелочно-земельных элементов наиболее близки к эвтектическим.

Все исследователи, проводившие первичное описание керна скважин U-Th-REE-носных кварцитов дибровской свиты [13, 22] отмечали в них наличие реликтовых псефо-псаммитовых структур и текстур, в ряде случаев отчетливо проявленных. Однако не было опубликовано представительных фотографий, что послужило впоследствии причиной другим авторам оспаривать выводы этих исследователей. В данной статье мы приводим некоторые фото образцов и шлифовок большого формата дибровских кварцитов с реликтовыми признаками осадочных кластогенных пород (рис. 3).

В дополнение мы хотим остановиться на некоторых индикаторных особенностях минерального состава пород дибровской и скелеватской свит, показывающие их полное сходство и стратиграфическую коррелятивность. Необходимо подчеркнуть, что присутствие в метапсефо-псаммитах скелеватской свиты значительных количеств обломочного калиевого шпата (преимущественно микроклина, реже ортоклаза) является одной из наиболее важных индикаторных особенностей минерального состава пород, которая имеет значение руководящего признака при стратиграфических межрегиональных корреляциях. Дело в том, что калишпатсодержащие метакластиты в многокилометровом разрезе Криворожской синклинойной структуры, охватывающем интервал мезоархей-палеопротерозой, занимают строго определенное стратиграфическое положение – в нижней части скелеватской свиты. В других же частях криворожского разреза они не встречаются: метакластиты доконского уровня – латовские метагравелиты (мезо-неоархей) – вообще не содержат обломочных полевых шпатов (это монокварцевые породы); в метапесчаниках гданцевской и глееватской свит обломочный микроклин отмечается редко и не образует значительной примеси. Все это связано с общей эволюцией процессов докембрийского литогенеза (степени гидролиза на водосборах), тектонического режима и вовлечением в разрыв массивов калишпатсодержащих гранитов на определенном этапе развития территории.

Следует отметить, что повышенное количество обломочного калишпата в метакластитах Криворожья,

как правило, согласуется с повышенными количествами в них монацита. Безмикроклиновые латовские метапесчаники содержат в качестве главных акцессорных минералов обычно циркон и рутил. Исходя из палеогеографических и палеофациальных реконструкций [28], мы предполагаем, что основным источником для поставок калишпатсодержащих кластитов в период накопления скелеватской свиты служили архейские двуполевошпатовые гранитоиды демуринского комплекса, несущие циркон-монацитовую акцессорную минерализацию. Подобные калишпатсодержащие монацитоносные гранитоидные массивы мезо-неоархейского возраста широко представлены в Западном Приазовье (граниты январской ассоциации [6, 10]), в том числе известны вблизи Дибровской структуры; они могли служить непосредственным источником при формировании древних палеопротерозойских

рутил-циркон-монацитовых россыпей.

Таким образом, значительная примесь обломочного калишпата в метаосадках может выступать в качестве одного из важных руководящих критериев при проведении межрегиональных стратиграфических корреляций в пределах центральной и восточной частей УЩ. Это особенно актуально для супракрустальных образований Приазовского мегаблока, стратиграфическое и геохронологическое разделение которых нуждаются в существенном уточнении и частичном пересмотре. В рудоносных кварцитах нижней подсвиты дибровской свиты обломочный микроклин присутствует практически по всему ее разрезу в значительных количествах [12], что является важным дополнительным критерием отнесения их к нижнескелеватскому уровню палеопротерозоя.



**Рис. 3.** Реликтовые метаобломочные (метапсефо-псаммитовые) структуры и текстуры дибровских кварцитов.

**Fig. 3.** Relic metaclastic (metapsepho-psammitic) structures and textures of Dibrovo quartzites.

а) бластокатаклазированный метаконгломерат, скв. 70, гл.135,3–135,6 м (разлинзованные, будинированные и разорванные кварцевые гальки заключены в крупнозернистом бластированном мусковит-микроклин-кварцевом матриксе); б) отдельные слабо разлинзованные мелкие гальки и гравийные зерна кварца заключены в плотном крупнозернистом существенно кварцевом матриксе (скв. 73, гл. 253,2 м); в) крупнозернистая бластопсаммитовая структура основной ткани дибровских кварцитов (скв.70, гл. 57,7 м).

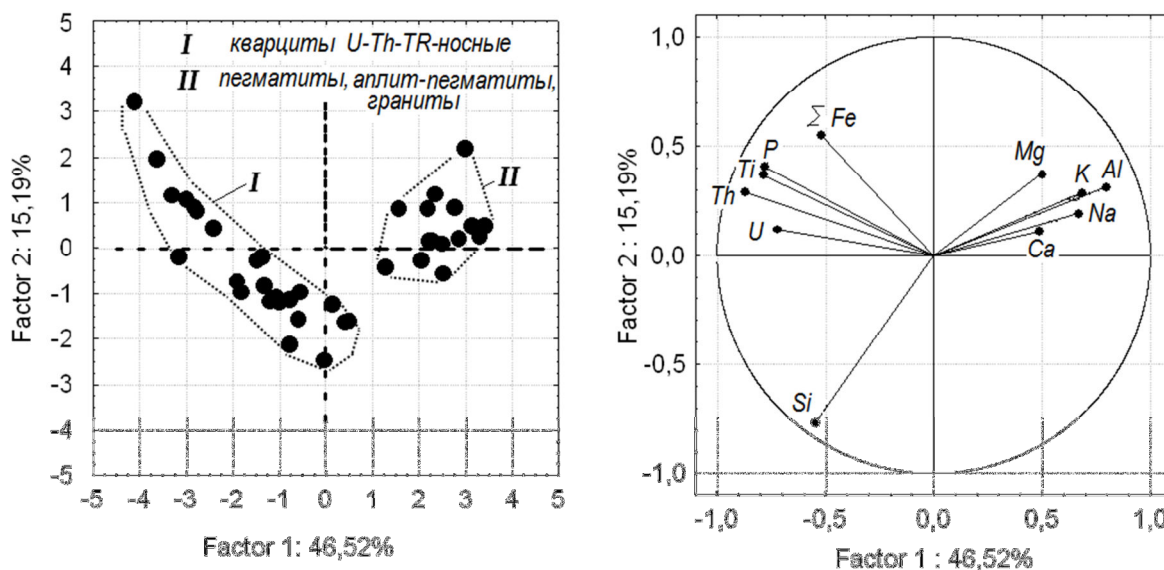
**Петрохимические и геохимические критерии.** В работе [30] приведено большое количество химических анализов пород Дибровского рудопоявления, в том числе 24 анализа U-Th-REE-носных кварцитов, 4 анализа гранитоидов северного обрамления структуры, 9 анализов пегматитов, аплит-пегматитов внутри кварцитовой толщи, а также средние содержания пород по многим малым элементам. Используя эту выборку мы провели сопоставление указанных петротипов на основании факторного анализа и различных петро-геохимических диаграмм. При самом общем рассмотрении всей выборки на факторной диаграмме отчетливо видно разделение ее на два отдельных независимых сообщества фигуративных точек – кварцитов и гранитоидов, которые характеризуются

разнонаправленными трендами дифференциации и не имеют переходов (поля их состава не пересекаются и имеют между собой некоторый разрыв) (рис. 4). Уже на этом основании можно заключить, что кварциты не могли сформироваться за счет метасоматического замещения гранитоидов, поскольку в таком случае имели бы место между ними переходные разновидности.

По основным петрохимическим и геохимическим характеристикам, тенденциям изменений химического состава и взаимосвязям компонентов дибровские кварциты сохраняют черты исходно осадочных пород – соответствуют высокозрелым континентальным псаммитам гумидных и умеренно-гумидных зон фанерозоя, хорошо вписываются в петрохимический тренд метакластогенных

осадков скелеватской свиты криворожской серии (рис. 5). Они характеризуются коротким спектром дифференциации по кремнезему (~76-86 %) и алюмо-кремниевому модулю (0,05-0,14), соответствуя умеренно-кремнистым псаммитам. Петрохимическим индикатором осадочной природы дибровских кварцитов является, в первую очередь, характер распределения в них титана. Как известно, титан в силу своих геохимических свойств является одним из наиболее инертных компонентов при различных метасоматических процессах (в том числе при экзогенном выветривании). На этом его свойстве основан, в частности, метод расчета подвижности компонентов и баланса вещества в ходе метасоматических процессов. Энергичные миграции титана происходят либо в очень кислых средах (ореольные воды сульфидных месторождений, термальные вулканические воды), либо в очень щелочных (рассолы эвапоритов). В магматических продуктах титан накапливается в дериватах базитовых и щелочных магм; гранитоиды обычно не титаноносны, так же как и породы ультраосновного состава – перидотиты и дуниты. В дибровских кварцитах содержание титана в несколько раз

более высокое (среднее – 0,74 %, максимум – 1,71 %) по сравнению с гранитоидами рамы, апогранитными тектонитами и аплит-пегматитами внутри толщи кварцитов (среднее – 0,13 %, максимум – 0,47 %). Для кварцитов характерна высокая положительная корреляция титана с торием, железом, фосфором, в меньшей степени с ураном, при негативной связи с кремнием и калием и отсутствием значимой связи с натрием (рис. 6). Все эти признаки свидетельствуют о доминанции шлиховой акцессорной природы концентраций титана (и тория) и не могут быть объяснены с позиций метасоматоза. Характер распределения концентраций титана соответствует известной «закономерности Мигдисова» – повышению титанового модуля вследствие процесса природного шлихования с отмывкой из осадка глиноземистой глинистой примеси и накопления в нем тяжелых титаносодержащих акцессориев [36, 37]. Указанный процесс сопровождается накоплением кроме титана парагенетически связанных с ним элементов россыпей – тория, REE, циркония, фосфора, частично урана.



**Рис. 4.** Проекция фигуративных точек составов пород Дибровской структуры (слева) и проекция переменных компонентов (справа) на фактор-плане F1–F2.

**Fig. 4.** Projections of figurative points of rock compositions of the Dibrovskaya structure (left) and projections of variable components (right) on the F1-F2 factor plan.

Для выяснения особенностей рудогенеза показательно сопоставление спектров редкоземельных элементов между рудными U-Th-REE кварцитами Дибровского рудопоявления (рис. 7-а) и торий-ураноносными объектами УЩ, для которых доказан пневматолито-гидротермальный генезис рудных концентраций – альбититами Новоалексеевского рудопоявления Партизанского рудного поля Центральноукраинского урановорудного района Ингульского мегаблока УЩ (рис. 7-б) [38]. Как видно из рисунка, эти спектры существенно различаются. В альбититах Новоалексеевского рудопоявления с ростом содержаний тория и урана наблюдается увеличение количества тяжелых лантаноидов  $REE_{Sm-Lu}$  при отсутствии признаков изменения легких  $REE_{La-Nd}$ . Похожая зависимость отмечалась в спектре REE уран-торий-редкоземельно-фосфорных руд Желтореченского месторождения [33], где преобладают элементы иттриевой и скандиевой подгрупп лантаноидов.

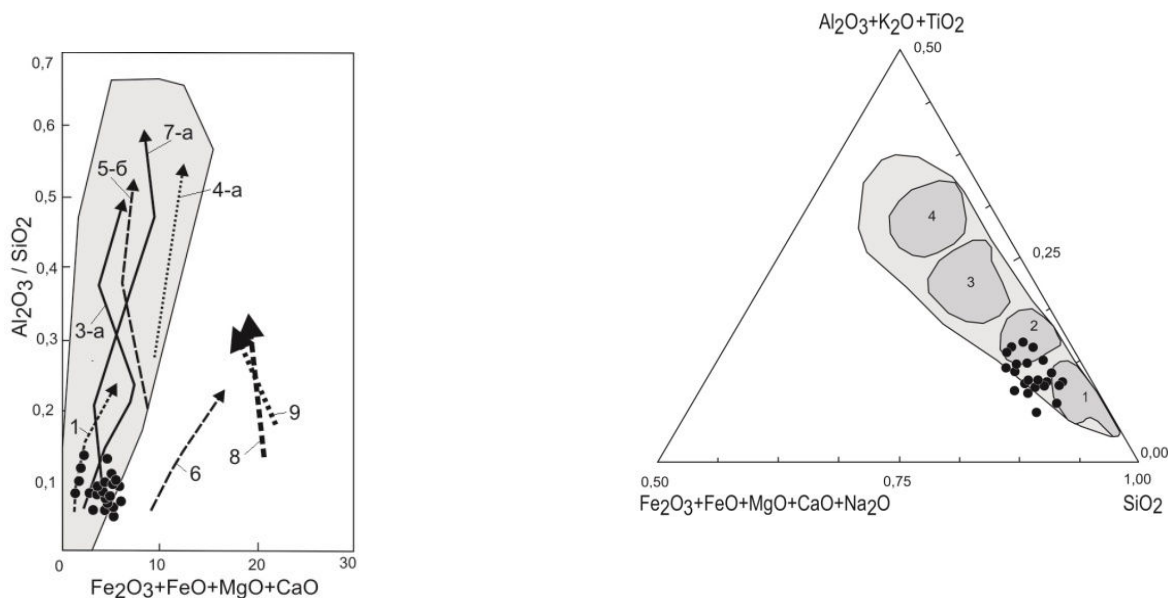
В отличие от руд в натриевых метасоматитах разные по общему содержанию полезных компонентов руды Дибровского рудопоявления характеризуются изменениями уровня концентраций элементов всего

явления с ростом содержаний тория и урана наблюдается увеличение количества тяжелых лантаноидов  $REE_{Sm-Lu}$  при отсутствии признаков изменения легких  $REE_{La-Nd}$ . Похожая зависимость отмечалась в спектре REE уран-торий-редкоземельно-фосфорных руд Желтореченского месторождения [33], где преобладают элементы иттриевой и скандиевой подгрупп лантаноидов.

В отличие от руд в натриевых метасоматитах разные по общему содержанию полезных компонентов руды Дибровского рудопоявления характеризуются изменениями уровня концентраций элементов всего

спектра REE при стабильных соотношениях между собой отдельных элементов лантаноидов. Такая зависимость, очевидно, связана с доминанцией монацита как главного минерала-концентратора тория и REE. Уровни концентрации этого минерала в разных участках рудной толщи и определяют характер спектра и степень обогащения REE. При этом минералогические признаки пневматолито-гидротемальных изменений кристаллов монацитов [30], значительные вариации значений массовой доли  $\text{ThO}_2$  (1,56 % – 10,64 %) в отдельных кристаллах

монацитов при довольно стабильном спектре REEв химическом составе этих монацитов [30] подтверждают вероятность эпигенетических изменений кварцитов месторождения. В свете изложенного, одним из дальнейших направлений исследований является продолжение изучения характера распределения REEв породах и минералах как Дибровского рудопроявления, так и других сходных рудных объектов УЩ.



**Рис. 5.** Расположение точек составов дибровских кварцитов (черные кружки) на петрохимических диаграммах для терригенных серий пород.

**Fig. 5.** The location of the points of the compositions of Dibrovo quartzites (black circles) on the petrochemical diagrams for terrigenous series of rocks.

а) в координатах  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  –  $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}+\text{MgO}+\text{CaO})$ . Тренды дифференциации (с использованием данных [28]). Палеопротерозойские метатерригенные породы Криворожской синклинирной структуры (1, 3-а, 4-а, 5-б, 6): 1 – латовская толща (свита), высокозрелые метапсефо-псаммиты; 3-а – скелеватская свита, высокозрелые метапсефо-псаммо-пелиты; 4-а – саксаганская свита, высокозрелые метаалевро-пелиты; 5-б – гданцевская свита, высокозрелые высокоглиноземистые метаалевро-пелиты; 6 – глееватская свита, незрелые полимиктовые метапсефо-псаммо-алевриты. Фанерозойские терригенные серии (7-а, 8, 9): 7-а – гумидные псаммо-алевро-пелиты мела Восточного Казахстана; 8 – аридные псаммо-алевро-пелиты неогена Ферганы; 9 – олистостромовые (микститовые) псаммо-пелитовые отложения мела Малого Кавказа. Серое поле – континентальный высокозрелый (кремнезем-высокоглиноземистый) псефо-псаммо-пелитовый шлейф осадков, свойственный гумидному литогенезу.

б) в координатах  $\text{SiO}_2$  –  $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$  –  $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ . Серое поле – шлейф метатерригенных осадков скелеватской свиты (с использованием данных [28]). 1-4 – области згущения плотности фигуративных точек проб скелеватской свиты: 1 – высококремнистых метапсефо-псаммитов; 2 – умереннокремнистых метапсаммитов; 3 – смешанных метапсаммо-алевритовых пород; 4 – глиноземистых метапелитов.

В рудах Дибровского рудопроявления основными минералами концентраторами U являются браннерит и настуран [30]. Характерной особенностью химического состава этих минералов является примесь Th [30], что свидетельствует о миграции урана в минералообразующем флюиде в степени окисления  $\text{U}^{4+}$  (критерии и примеры таких реконструкций приведены в работах [1, 2, 23]. При этом низкие оценки отношений Th/U в уранинитах и браннеритах в рудных кварцитах не дают оснований для предположения, что концентрации U в породах возникли

только за счёт выщелачивания (растворения) Th и U монацитов (в этом случае должны были бы образовываться торугиты и торинаниты). Следует обратить внимание, что в настоящее время в районе исследования не известны «додибровские» магматические и метаморфические породы, в минеральном составе которых есть уранинит (бреггерит) и браннерит. Исходя из последнего, нужно признать, что генезис концентраций урана в рудоносных кварцитах остаётся дискуссионным



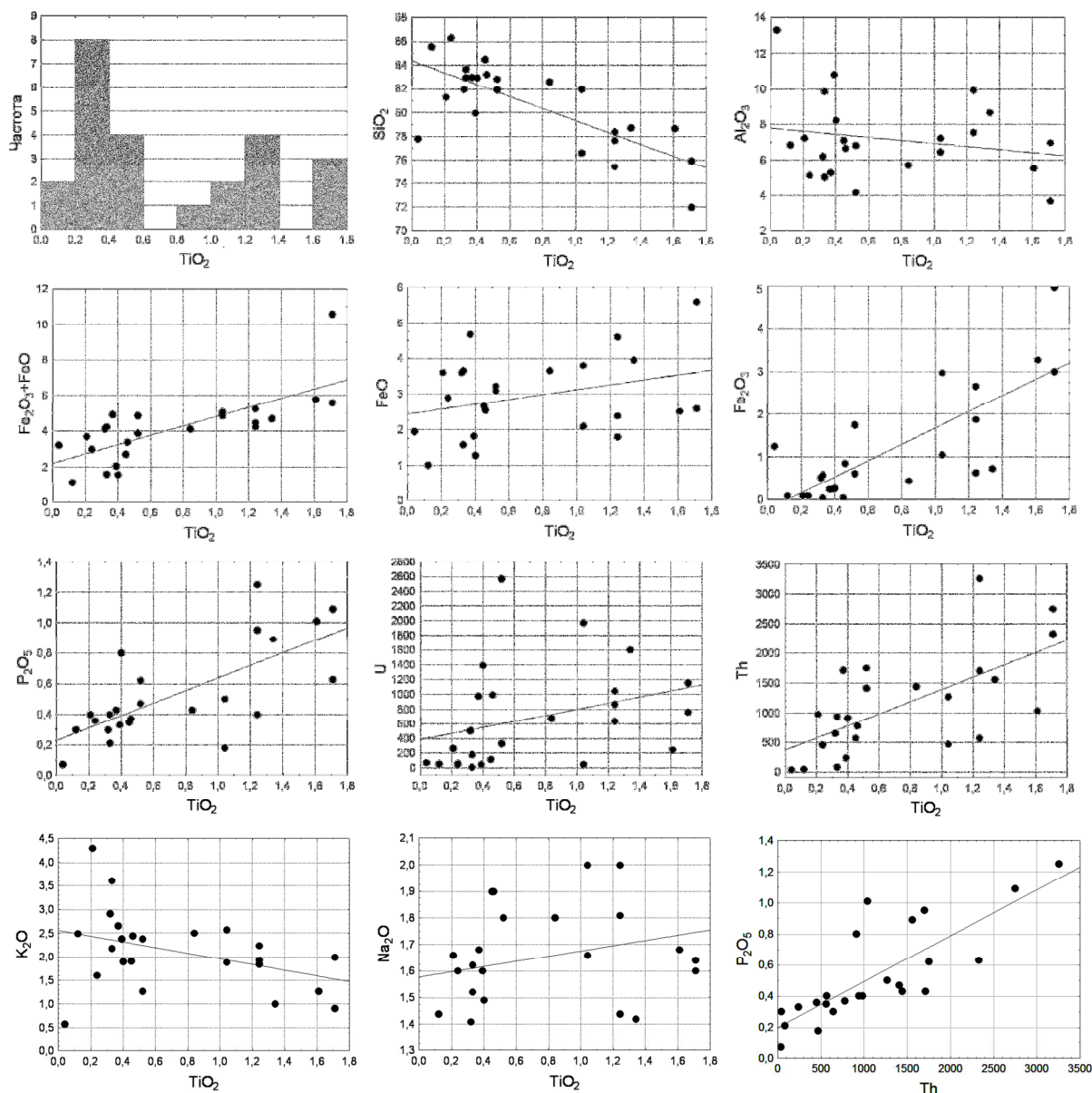


Рис. 6. Закономерности распределения титана и других компонентов в дибровских кварцитах на серии бинарных диаграмм.  
Fig. 6. Patterns of distribution of titanium and other components in Dibrovo quartzites on a series of binary diagrams.

## Выводы

1. Проведенное сопоставление Дибровского U-Th-REE рудопоявления (северное Приазовье) по ряду признаков (структурно-тектонических, формационных, стратиграфических, геохронологических, литологических, минералого-петрографических, геохимических) с похожими известными объектами на УЩ (Николо-Козельское месторождение, Северо-Терсянское рудопоявление и др.) позволяет сделать вывод об их принципиальном генетическом сходстве (осадочное происхождение первичных рудных концентраций, впоследствии претерпевших динамо-метаморфические и эпигенетические изменения). Указанные месторождения и проявления локализованы в породах формации древних метаморфизованных конгломератов, гравелитов и песчаников и принадлежат к единому стратиграфическому уро-

вно – основанию палеопротерозойского протоплатформенного чехла.

2. Реликтовые метапсефо-псаммитовые структуры кварцитов дибровской свиты однозначно доказывают их первично осадочный генезис.

3. Наличие в толще кварцитов кластогенных микроклина и монацита дает основание рассматривать массивы архейских калий-натриевых монацитоносных гранитов в качестве одного из источников рудных компонентов при формировании месторождения.

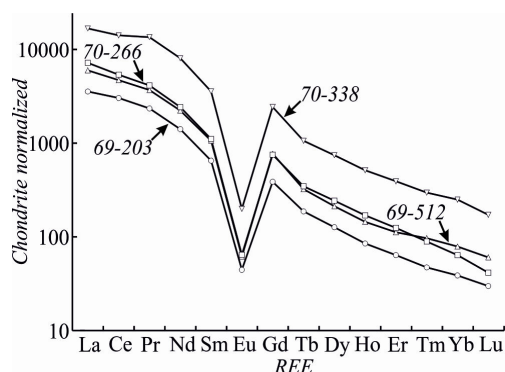
4. Закономерности распределения титана, редкоземельных элементов, фосфора, тория в U-Th-REE-носных кварцитах Дибровского рудопоявления, во многом, свидетельствуют о первично осадочной шлиховой природе повышенных содержаний этих элементов и их минералов-концентраторов. Генезис урановых кон-

центраций в рудах месторождения остаётся дискуссионным – он связан с влиянием как осадочных синдиagenетических, так и наложенных эпигенетических, метаморфических, ультраметаморфических, метасоматических процессов, проявленных на рудопроявлении, роль которых в рудообразовании ещё предстоит оценить.

5. Литолого-стратиграфические и геолого-структурные методы исследований позволяют расширить перечень структур, благоприятных на обнаружение U-Th-REE оруденения дибровского (николо-козельского) типа в пределах восточной части УЩ, а также конкретизировать первоочередные критерии поисков. В перечень перспективных структур, кроме тех,

что уже выделялись [12, 13], можно добавить Кобелякскую, Верховцевскую, Белозерскую, Васиновскую, Троицко-Павлоградскую, Гуляйпольскую, Мариупольскую, Сорокинскую, Осипенковскую. Первостепенными в числе локальных поисковых критериев являются замковые части синклиналей и участки с повышенной мощностью кластогенных преджелезородных свит нижнескелетатского стратиграфического уровня. Благоприятным фактором является близкое расположение массивов микроклиновых монацитонесных гранитов архейского возраста, служивших областью выветривания и источником кластогенного материала.

а)



б)

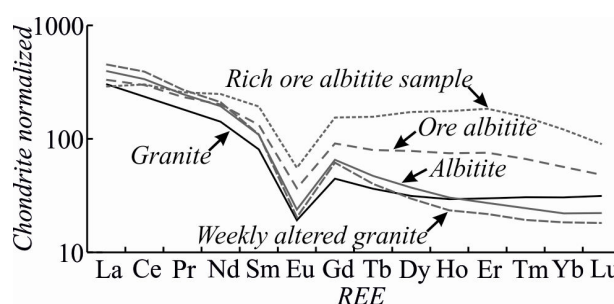


Рис. 7. Спайдердиаграммы химических элементов группы REE:

Fig. 7. Spider diagrams of chemical elements of the REE group:

а – для рудных U-Th-REE кварцитов Дибровского рудопроявления (номера проб и расчеты по данным [29]); б – для торий-ураноносных альбититов Новоалексеевского рудопроявления Партизанского рудного поля Центрально-Украинского урановорудного района (granite – гранит гранат-биотитовый Новоукраинского массива, weekly altered granite – «диафторированный» гранит гранат-биотитовый, albitite – альбитит апогранитный «нерудный», ore albitite – альбитит апогранитный «рудный», rich ore albitite sample – проба альбитита «рудного» с высоким содержанием урана [23]. Нормирование – на значения измерений массовых частей элементов в хондрите (Sun S.S., McDonough W.F., 1989).

#### Литература

1. Бетехтин А.Г. О поведении радиоактивных элементов при процессах образования эндогенных месторождений // Геология рудных месторождений. 1959. № 1. С. 5-24.
2. Вернадский В.И. Очерки геохимии. 4-е (2-е рус.) изд. Москва-Ленинград-Грозный-Новосибирск: Государственное научнотехническое горно-геологическое издательство, 1934. 380 с.
3. Возняк Д.К., Крамар О.О., Бельский В.М. Нові визначальні ознаки генезису уран-торій-рідкісноземельного зрудення на Приазовському мегаблоці Українського щита // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. К.: ІГНС, 2012. Вип. 20. С. 125-129.
4. Головенко В.К. Высокоглиноземистые формации докембрия. Л., 1977. 268 с.
5. Грецишников Н.П. Уранопроявления в древних конгломератах / Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины / Отв. ред. Я.Н. Белевцев, В.Б. Коваль. Киев: Наук. думка, 1995. С. 151-157.
6. Державна геологічна карта України масштабу 1:200 000, аркуші L-36-VI (Запоріжжя), L-37-I (Пологи). Центральноукраїнська серія. Пояснювальна записка / А.А. Петренко, В.О. Шпильчак, А.І. Некряч. – К.: Державний комітет природних ресурсів України, КП «Південукргеологія», 2004.
7. Железисто-кремнистые формации Украинского щита. Т. 1 / Отв. ред. Н.П. Семененко. Киев: Наук. думка, 1978. 328 с.
8. Жуков Г.В. Геология железисто-кремнистых формаций За-

падноприазовского района // Геология железисто-кремнистых формаций Украины. Киев АН УССР, 1959. С. 557-662.

9. Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины / Отв. ред. Я.Н. Белевцев – Типография МВД УССР: Киев, 1968. 763 с.

10. Исаков Л.В., Бобров А.Б., Паранько И.С., Сукач В.В., Шпильчак В. А., Кичурчак В.М., Кандаля Ю.С. О необходимости выделения январского гранитного комплекса в пределах Западноприазовского геоблока // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Стратиграфия, геохронология и корреляция нижнедокембрийских породных комплексов фундамента Восточно-Европейской платформы». Киев, УкрГГРИ, 2010. С. 85 - 87.

11. Калашник А.А., Кузьмин А.В. Геолого-структурные особенности Дибровского REE-U-Th рудопроявления Украинского щита // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. № 10. 2012. С.173-185.

12. Кичурчак В.М., Некряч А.И., Рузина М.В. Докембрийские структуры несогласия Приазовья: строение, металлогения, перспективы // Регіональні геологічні дослідження в Україні і питання створення держгеолкарти-200. Київ, 2000. С. 161-163.

13. Кичурчак В.М., Бойко А.З., Берзенин Б.З. О разрезе сачкинской свиты центральноприазовской серии в северном обрамлении Дибровской структуры (Западное Приазовье) // Геол. журн. 1991. № 4. С. 101-107.

14. Кореляційна хронологічна схема раннього докембрію Українського щита (схема та пояснювальна записка) // УкрДГРІ. Київ, 2004.



15. Котляр В.Н.О карнаватской породе из Кривого Рога // Доклады АН СССР. 1952. Т. LXXXIII, № 2. С. 281-282.
16. Кравченко Г.Л. Эвлизиты Дибровской магнитной аномалии (Северо-Западное Приазовье) // Минералогический журнал. 2000. Т. 22. № 4. С. 93-102.
17. Крамар О.О., Кулибаба В.М. Дибровське родовище урану на Приазовському мегаблоці. Особливості будови, структурно-петрологічні умови локалізації та генезис // Збірник наукових праць ІГНС НАН України. 2008. вип.16. С. 37-50.
18. Крамар О.А. Геодинамическая обстановка, структурно-петрологические условия формирования и локализации Дибровского уран-ториевого рудопоявления // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Особенности развития минерально-сырьевой базы урана Украины, его добыча и обогащение». Киев, 2009. С.70-75.
19. Крамар О.А. Новые генетические типы уранового и уран-ториевого оруднения на Ингульском и Приазовском мегаблоках Украинского щита / Стратегические минеральные ресурсы Украины для ядерной энергетики / Под ред. Е.А.Кулиша. Киев, 2010. С. 232-267.
20. Крамар О.О., Возняк Д.К., Ножненко О.В. Особливості формування і локалізації Дибровського рідкоземельно-уран-торієвого родовища / Перспективи розвитку уранової сировинної бази ядерної енергетики України / Відп. ред. Г.В. Лисиченко, В.Г. Верховцев – Київ: Наук. думка, 2014. С. 126-148.
21. Круглов С.С., Арсирій Ю.О., Бобров О.Б., Веклич Ю.М., Великанов В.Я. та ін. Тектонічна карта України. Масштаб 1:1 000 000. Головні ред. С.С. Круглов, Д.С. Гурский. Держ. геол. служба України, 2007.
22. Лысенко А.Ю., Зыков Е.А., Фалькович А.Л. и др. Дибровское редкоземельно-торий-урановое месторождение на Украинском щите // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Особенности развития минерально-сырьевой базы урана Украины, его добыча и обогащение». Киев, 2009. С. 83-86.
23. Михальченко І.І. Геологія рудних полів і родовищ Центральноукраїнського урановорудного району: автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора геологічних наук: спеціальність 04.00.11 – геологія металевих і неметалевих корисних копалин / Михальченко Іван Іванович. Київ, 2018. 45 с.
24. Негруца В.З. Докембрийская формация кварцевых конгломератов Балтийского щита. Апатиты, 1990. 149 с.
25. Николайков А.П. Литогенез в раннем докембрии Кривого Рога / Труды лаборатории геологии докембрия, вып.2. 1953.
26. Осмачко Л.С. Тектонічні умови формування рудовмісних структур Приазовського мегаблока Українського щита (на прикладі Дибровської) // Геофізический журнал. № 4. Т. 38. 2016. С. 113-122.
27. Половинкина, Ю.И.О так называемой карнаватской породе Криворожского бассейна // Геология и горное дело. Сборник научных трудов НИГРИ, № 2. – М; Металлургиздат, 1959. С. 24-34.
28. Покалюк В.В. Литогенез в раннем докембрии Криворожского железорудного бассейна. – LAP LAMBERT Academic Publishing: 2017. 461 p.(ISBN 978-3-330-32486-6).
29. Семка В.А., Пономаренко А.Н., Бондаренко С.Н. Новый генетический тип редкоземельно-уран-ториевого оруднения в Украинском щите // Тезисы докладов конференции «Особенности развития минерально-сырьевой базы урана Украины, его добыча и обогащение», 15-17.09.2009, Киев, 2009. С. 76-78.
30. Семка В.А., Пономаренко А.Н., Бондаренко С.Н., Донской Н.А., Шумлянський Л.В., Мельникова Е.Е., Семка Л.В. Дибровское редкоземельно-уран-ториевое месторождение в Приазовском мегаблоке Украинского щита // Геохімія та рудоутворення. № 28. 2010. С. 48-76.
31. Сочава А.В. Красноцветные формации докембрия и фанерозоя: Ленинград, 1979. 207 с.
32. Стратиграфические разрезы докембрия Украинского щита / Щербак Н.П., Есипчук К.Е., Берзенин Б.З. и др. – Киев: Наукова думка, 1985. 168 с.
33. Тарханов А.В., Петрин А.В., Козырьков В.Д., Орлова Л.А., Игнатов В.Б., Преображенский А.Н. Уран-редкоземельно-фосфатные руды Жёлтореченского месторождения // Специальные вопросы Атомной науки и техники. Серия: Геология и горное дело Научно-технический сборник. 1990. Вып. 2. С. 3-11.
34. Цейслер В.М. Формационный анализ. Москва: РУДН, 2002. 186 с.
35. Щербак Н.П., Половко Н.И., Левковская Н.Ю.Изотопный возраст акцессорных минералов нижней свиты криворожской серии // Геол. журн. 1969. 29, № 3. С. 23-32.
36. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В.Геохимия титана. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2018. 432 с.
37. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.
38. Mihalchenko I.I., Shumlyansky L.V., Soesoo A. Rare earth elements in Th-U-bearing albitites of the Novooleksivka occurrence, the Ukrainian Shield // Проблеми теоретичної і прикладної мінералогії, геології, металогенії гірничовидобувних регіонів: матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції, 24-26.10.2016, КНУ, Кривий Ріг. Кривий Ріг: Видавничий центр КНУ, 2016. С. 34-38.

## References

1. Betekhtin, A. G. (1959), *Geology of ore deposits*, № 1. pp. 5-24.
2. Vernadsky, V.I. (1934), *Essays on geochemistry. 4th (2nd Russian)*, Moscow-Leningrad-Grozny-Novosibirsk: State Scientific and Technical Mining, Geological and Petroleum Publishing, 380 p.
3. Wozniak, D.K., Kramar, O.O., Belsky, V.M. (2012), *Zbirnik naukovih prats, Institute of environmental geochemistry*, Issue 20, IGNS, Kiev, UA, pp. 125-129.
4. Golovenok, V.K. (1977), *High-alumina formations Precambrian*, Leningrad, 268 p.
5. Grechishnikov, N.P. (1995), *Uranium occurrences in ancient conglomerates / Genetic types and patterns of distribution of uranium deposits in Ukraine*, Naukova dumka, Kiev, pp. 151-157.
6. Petrenko, A.A., Shpilchak, V.O., Nekryach, A.I. (2004), *State geological map of Ukraine scale 1: 200 000, sheet L-36-VI (Zaporizhzhya), L-37-I (Pologi). Central Ukrainian series. Explanatory note*, State Committee of Natural Resources of Ukraine, "Yuzhukrgeologiya", Kiev, UA.
7. Semenenko, N.P. (1978), *Iron-siliceous formations of the Ukrainian shield*, Vol. 1, Naukova dumka, Kiev, 328 p.
8. Zhukov, G.V. (1959), *Geology of ferrous-siliceous formations of Ukraine*, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kiev, pp. 557-662.
9. Belevtsev, Ya.N. (1968), *Patterns of formation and distribution of uranium deposits in Ukraine*, Printing house of the Ministry of Internal Affairs of the Ukrainian SSR, Kiev, 763 p.
10. Isakov, L.V., Bobrov, A.B., Paranko, I.S., Sukach, V.V., Shpylchak, V.A., Kichurchak, V.M., Kandala, Yu.S. (2010), *Stratigraphy, geochronology and correlation of the Lower Precambrian rock foundation complexes of the East European Platform*, UkrSGGI, Kiev, UA, pp. 85-87.
11. Kalashnik, A.A., Kuzmin, A.V. (2012), *Scientific papers of UkrNDMI of the National Academy of Sciences of Ukraine*, No. 10, Kiev, UA, pp. 173-185.
12. Kichurchak, V.M., Nekryach, A.I., Ruzina, M.V. (2000), *Regional Geological Surveys in Ukraine and the Issues of the State Geological Facility-200*, Kiev, UA, pp. 161-163.
13. Kichurchak, V.M., Boyko, A.Z., Berzenin, B.Z. (1991), *Geol. journal*. No. 4, Kiev, UA, pp. 101-107.
14. *Correlation Chronological Scheme of the Early Precambrian of the Ukrainian Shield (Scheme and Explanatory Note)*, (2004), UkrDGRI, Kyiv, UA, 30 p.
15. Kotlyar, V.N. (1952), *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*, - Vol. LXXXIII, No. 2, pp. 281-282.
16. Kravchenko, G.L. (2000), *Mineralogical Journal*, Vol. 22, No. 4, Kiev, UA, pp. 93-102.
17. Kramar, O.A., Kulibaba, V.N. (2008), *Geochemistry and ecology*, Issue.16, Kiev, UA, pp. 37-50.
18. Kramar, O.A. (2009), *Abstracts of the International Scientific and Practical Conference "Features of the development of the uranium mineral base of Ukraine, its mining and enrichment"*, Kiev, UA, pp.70-75.
19. Kramar, O.A. (2010), *Strategic Mineral Resources of Ukraine for nuclear energy*, Kiev, UA, pp. 232-267.
20. Kramar, O.O., Voznyak, D.K., Nozhenko, O.V. (2014), *Prospects for the development of the uranium raw material base of nuclear energy of Ukraine*, Naukova dumka, Kiev, pp. 121-148.
21. Kruglov, S.S., Arsiri, Yu.O., Bobrov, O.B., Veklich, Yu.M., Velikanov, V.Ya. (2007), *Tectonic map of Ukraine. Scale 1: 1 000 000*, State Geol. Service of Ukraine, Kiev, UA.
22. Lysenko, A.Yu., Zykov, E.A., Falkovich, A.L. (2009), *Features of the development of uranium mineral resources of Ukraine, its mining and enrichment*, Kiev, UA, pp.83-86.
23. Mihalchenko, I.I. (2018), *Geology of ore fields and deposits of the Central Ukrainian uranium-bearing region: dissertation abstract for the degree of Doctor of Geological Sciences*, - Kyiv, UA, 45 p.
24. Negrutsa, V.Z. (1990), *Precambrian formation of quartz conglomerates of the Baltic Shield*, Academy of Sciences USSR, Apatity, 149 p.
25. Nikolsky, A.P. (1953), *New data on Precambrian Krivoy Rog / Works of the Laboratory of Precambrian Geology*, Issue 2.
26. Osmachko, L.S. (2016), *Geophysical Journal*, Vol. 38, No. 4,

Kiev, UA, pp. 113-122.

27. Polovinkina, Yu.I. (1959), *Geology and mining. Collection of scientific papers NGRI*, N°2, Metallurgizdat, Moscow, pp. 24-34.

28. Pokalyuk, V.V. (2017), *Lithogenesis in the early Precambrian of the Krivoy Rog iron ore basin*. LAP LAMBERT Academic Publishing, 461 p.

29. Semka, V.A., Ponomarenko, A.N., Bondarenko, S.N. (2009), *Features of the development of uranium's mineral resource base of Ukraine, its mining and enrichment*, Kiev, UA, pp. 76-78.

30. Semka, V.A., Ponomarenko, A.N., Bondarenko, S.N., Donskoy, N.A., Shumlyansky, L.V., Melnikova, E.E., Semka, L.V. (2010), *Geochemistry and ore formation*, No. 28, Kiev, UA, pp. 48-76.

31. Sochava, A.V. (1979), *Red colored Precambrian and Phanerozoic formations*. Leningrad, USSR, 207 p.

32. Shcherbak, N.P., Yesipchuk, K.E., Berzenin, B.Z. (1985), *Stratigraphic sections of the Precambrian Ukrainian Shield*, Naukova dumka, Kyiv, 168 p.

33. Tarkhanov, A.V., Petrin, A.V., Kozyrkov, V.D., Orlova, L.A.,

Ignatov, V.B., Preobrazhensky, A.N. (1990), *Special Issues of Atomic Science and Technology. Series: Geology and Mining Scientific and Technical Collection*. Issue 2, pp. 3-11.

34. Zeisler, V.M. (2002), *Formational analysis*. RUDN, Moscow, Russia, 186 p.

35. Scherbak, N.P., Polovko, N.I., Levkovskaya, N.Yu. (1969), *Geol. Journal*, Vol. 29, No. 3, Kiev, Ukrainian SSR, pp. 23-32.

36. Yudovich, Ya. E., Ketris, M.P., Rybina, N. V. (2018), *Geochemistry of titanium*. IG Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 432 p.

37. Yudovich, Ya.E., Ketris, M.P. (2000), *Basics of lithochemistry*. Nauka, S.Petersburg, Russia, 479 p.

38. Mihalchenko, I.I., Shumlyansky, L.V., Soesoo, A. (2016), *Problems of Theoretical and Applied Mineralogy, Geology, and Metallogeny of Mining Regions: Materials of the Xth International Scientific-practical conference*, Publishing Center of Kryvyi Rih University, Kryvyi Rih, UA, pp. 34-38.

## ДІБРОВСЬКИЙ УРАН-ТОРІЙ-РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИЙ РУДОПРОЯВ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА (ЛІТОЛОГО-СТРАТИГРАФІЧНІ КРИТЕРІЇ ГЕНЕЗИСА І ЛОКАЛІЗАЦІЇ РУДНИХ ТІЛ)

**Покалюк В.В.**, докт. геол. н., пров. н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», pvskan@ukr.net

**Верховцев В.Г.**, докт. геол. н., зав. відділу ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», Verkhovtsev@ukr.net

**Михайличенко О.М.**, головний геолог КП «Кіровогеологія»

**Михальченко І.І.**, докт. геол. н., ст. н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

**Жилиак О.Д.**, м.н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

В роботі проведено зіставлення Дібровського уран-торій-рідкісноземельного рудопрояву Українського щита (північне Приазов'я) за рядом критеріїв (структурно-тектонічних, формаційних, стратиграфічних, геохронологічних, літологічних, мінералого-петрографічних, геохімічних) зі схожими відомими об'єктами Українського щита (Ніколо-Козельське родовище, Північно-Терсянський рудопрояв і ін.); зроблено висновок про їхню принципову генетичну подібність. Зазначені родовища і рудопрояви локалізовані в породах формації метаморфізованих конгломератів, гравелітів і пісковиків і належать до єдиного стратиграфічного рівня – базальної частини палеопротерозойського протоплатформного чохла. Отримано нові мінералого-геохімічні дані, що підтверджують початково осадовий (розсипний) генезис торій-рідкісноземельних концентрацій Дібровського рудопрояву. Генезис уранових концентрацій в рудах залишається дискусійним – він пов'язаний із впливом як осадових син-діагенетичних, так і накладених епігенетичних, метаморфічних, ультраметаморфічних, метасоматичних процесів, які проявлені на рудопрояві і роль яких в рудоутворенні ще належить оцінити. Конкретизовано основні пошукові критерії комплексного уран-торій-рідкісноземельного зруденіння Дібровського (Ніколо-Козельського) типу: першорядними в числі локальних пошукових критеріїв є замкові частини синкліналей і ділянки з підвищеною потужністю кластогенних передзалізрудних світ нижньоскелеватського стратиграфічного рівня. Сприятливим фактором є близьке розташування масивів мікроклінових монацитиносних гранітів архейського віку, які були областю виїрвання і джерелом кластогенного матеріалу. Намічено перелік перспективних структур в межах східної частини Українського щита.

**Ключові слова:** уран, торій, металогенія, ранній докембрій, Дібровський рудопрояв, Український щит.

## DIBROVSKOE URANIUM-TORIUM-RARE-EARTH ORE OCCURRENCE OF THE UKRAINIAN SHIELD (LITHO-STRATIGRAPHIC CRITERIA OF THE GENESIS AND LOCALIZATION OF ORE BODIES)

**V. Pokalyuk** D. Sc. (Geol.), SI "Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine", pvskan@ukr.net

**V. Verkhovtsev**, D. Sc. (Geol.), head of department of the State Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Verkhovtsev@ukr.net

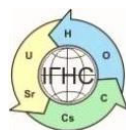
**A. Mikhaylichenko**, Chief Geologist, SE «Kirovgeologiya».

**I. Mihalchenko** D. Sc. (Geol.), SI "Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine"

**O. Zhyliak**, Research Assistant, SI "Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine"

The paper compares the Dibrovskoe uranium-thorium-rare-earth ore occurrence of the Ukrainian shield (northern Azov region) by a number of criteria (structural-tectonic, formational, stratigraphic, geochronological, lithological, mineral-petrographic, geochemical) with similar well-known objects of the Ukrainian shield (Nikolo-Kozelskoye deposit, Severo-Tersyan ore occurrence, etc.). The objects are concluded to be genetically similar. These deposits and ore manifestations are localized in the formation rocks of ancient metamorphosed conglomerates, gravelites and sandstones and belong to a single stratigraphic level – the base of the paleoproterozoic protoplatform cover. New mineralogical and geochemical data have been obtained confirming the initially sedimentary (alluvial) genesis of thorium-rare-earth concentrations of the Dibrovskoe ore occurrence. The genesis of uranium concentrations in the ores remains disputed – it is associated with the influence of both sedimentary syn-diagenetic and superimposed epigenetic, metamorphic, ultrametamorphic, metasomatic processes manifested in the ore occurrence, whose role in ore formation remains to be assessed. The main search criteria for the complex uranium-thorium-rare-earth mineralization of the Dibrovsky (Nikolo-Kozelsky) type were specified: the main local search criteria are the castle parts of the synclines and areas with an increased capacity of clastogenic pre-iron strains of the lower skelevatsky stratigraphic level. A favorable factor is the proximity of archaean microcline monazite-containing granite massifs, which served as the area of weathering and the source of clastogenic material. A list of promising structures within the eastern part of the Ukrainian Shield has been outlined.

**Key words:** uranium, thorium, metallogeny, early Precambrian, Dibrovskoe ore occurrence, Ukrainian shield.



<https://doi.org/10.15407/geotech2019.29.073>

УДК 614.841.3

Магльована Т.В., Долін В.В.

Магльована Т.В., к.х.н., доц., Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля НУЦЗ України  
Долін В.В., докт. геол. н., проф., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України

## МЕХАНІЗМ ВЗАЄМОДІЇ ПОХІДНИХ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ З ГОРЮЧИМИ БІОМАТЕРІАЛАМИ ЛІСОВИХ ЕКОСИСТЕМ

Обґрунтовано науковий підхід до створення превентивних засобів пожежогашіння лісових горючих матеріалів шляхом іммобілізації на поверхні нітрогенфосфоровмісної катіонної полімерної поверхнево-активної речовини полігексаметиленгуаніду, що одночасно має властивості четвертинної амонійної солі та поліелектроліту і відноситься до малотоксичних речовин IV класу небезпеки. Показано, що фіксація солей полігексаметиленгуанідину на поверхні лісових горючих матеріалів можлива за рахунок хімічної взаємодії (разом з фізичною) між речовиною і деревиною. Встановлено, що взаємодія похідних полігексаметиленгуанідину з горючими компонентами лісових екосистем, зокрема деревиною та органами дерев, відбувається за рахунок утворення багатоцентрових водневих зв'язків між гідроксильними групами (переважно целюлози) поверхні та аміногрупами полімеру, внаслідок чого солі полігексаметиленгуанідину достатньо міцно адсорбуються на поверхні лісових горючих матеріалів, що є підставою для отримання стійкого вогнезахисного покриття. Унаслідок іммобілізації на поверхні лісових горючих матеріалів утворюється полімерний інгібуючий шар, що підтверджено методами термічного аналізу та ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням. Розроблено вогнегасні композиції, на основі солей полігексаметиленгуанідину, які після висихання на поверхні целюлозовмісних матеріалів утворюють водостійкі полімерні плівки з високими характеристиками міцності і пролонгованим біоцидним ефектом, що обумовлено наявністю гуанідинових груп, які об'єднані в загальний полімерний ланцюг. Випробування вогнезахисної ефективності запропонованих композицій зменшують лінійну швидкість поширення полум'я майже у 3-4 рази в порівнянні з необробленими зразками лісових горючих матеріалів. Вперше запропоновано використання розроблених вогнезахисних композицій, на основі солей полігексаметиленгуанідину, для прокладання профілактичних загороджувальних смуг в найбільш пожежонебезпечних напрямках (періодах) і опорних смуг під час локалізації лісових пожеж та для проведення профілактичних заходів з метою захисту лісових насаджень від шкідників.

**Ключові слова:** лісові горючі матеріали, полігексаметиленгуанідин, превентивний захист, пожежогашіння.

### Вступ.

Згідно даних, отриманих за допомогою супутникової системи MODIS, щорічно в Україні виникає приблизно 25412 лісових пожеж. Середня площа пошкоджених пожежами лісових екосистем в період з 2001 по 2017 роки складає 1 981 333 га за рік, що становить 3,3% від загальної площі території, це майже в 10 разів більше ніж в США, де даний показник складає 0,35%. Крім значних економічних збитків лісові пожежі мають негативні екологічні наслідки, оскільки супроводжуються виділенням в атмосферу продуктів повного та неповного згорання, що містять в своєму складі оксиди Карбону, Нітрогену, Сульфуру, аерозолі твердих і рідких частинок у вигляді пилу та диму. Шкідливий екологічний вплив лісових пожеж обумовлений кожним компонентом окремо, а в деяких випадках може проявлятися і ефект синергізму. Під час лісових пожеж може утворюватися складна суміш продуктів повного і неповного згорання, що залежить від умов пожежі, хімічного складу горючого ма-

теріалу та від того, на якій стадії ліквідовано пожежу [1-3].

Додаткове екологічне навантаження становлять лісові пожежі на радіоактивно забруднених територіях, які в залежності від масштабу, можуть істотно змінювати загальну картину забруднення, оскільки значна частина радіонуклідів виноситься з продуктами горіння як у газовій, так і в твердій фазі, створюючи загрози додаткового опромінення особового складу пожежних підрозділів з формуванням зон вторинного радіоактивного забруднення [1].

Аналізуючи зарубіжний досвід вдалого лісокористування, можна зазначити, що ключовим фактором у збереженні цілісності лісових екосистем є превентивні (профілактичні) заходи, що включають в себе прокладання мінералізованих та загороджувальних смуг, загороджувальних смуг безпосередньо перед кромкою пожежі та опорних смуг на лісових масивах [2-6]. Відомі способи гашіння лісових пожеж шляхом прокладання загороджувальних смуг із вико-

ристанням водних розчинів амоній фосфату, амоній сульфату, карбаміду, хлоридів, сульфатів лужних (лужноземельних) металів або алюмінію. Основними недоліками відомих композицій на основі неорганічних солей є їхня низька змочувальна здатність, незадовільні адгезійні властивості та висока корозійна активність. Для підвищення змочувальної здатності водних розчинів до них додають поверхнево-активні речовини та високомолекулярні сполуки [7-8].

Із вогнезахисних засобів, що використовуються для прокладання загороджувальних смуг, найбільш поширеними є ОСБ-1, ОС-А1, ОС-А2, ОС-5, ОС-5У, що виробляються в РФ (водорозчинні сумішкарбонатів, фосфатів, хлоридів натрію, амонію, кальцію, магнію), а також пастоподібні вогнезахисні засоби «Метафосил» для деревини і «Тафосил» для торфу, що виробляються в Білорусі. Відомі композиції з антипіренними властивостями: FR CROS 134T (Франція), Амідофосфат КМ і Фукам (Росія). Вони виготовляються на основі синергічних сумішей неорганічних солей I, II, III груп Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва, а також термостійких мінеральних в'язучих компонентів типу бентоніту. Робочі концентрації цих вогнезахисних композицій знаходяться в широких межах: від 8 % для ОС-5У до 100 % для Фукам [3-4].

Найбільш ефективними речовинами для створення загороджувальних смуг є солі на основі ортофосфатної і поліфосфатної кислот або нітрогенфосфоровмісні сполуки, що здатні утворювати на поверхні горючого матеріалу непроникні для кисню плівки поліфосфатів та під дією температури розкладаються на фосфоровмісні йони, внаслідок чого підвищується ефективність інгібування ланцюгових реакцій горіння органічних речовин. Окрім того, компоненти таких композицій, маючи властивості антипіренів, одночасно проявляють властивості мінеральних добрив. Проте закріплення їх на поверхні лісових горючих матеріалів окреслює низку проблемних питань, до яких належить здатність адсорбуватися на поверхні целюлозовмісних матеріалів та стійкість утворених комплексів [9-10]. Ці проблеми визначаються неможливістю за реальних умов змінити вогнестійкість лісових горючих матеріалів шляхом просочення їх в автоклаві або в центрифугі з подальшою термофіксацією. Тому актуальною є розробка ефективних вогнезахисних композицій з можливістю закріплення на поверхні лісових горючих матеріалів шляхом фізичної адсорбції.

Слід зазначити, що нітрогенфосфоровмісні сполуки, які найчастіше використовуються для розробки вогнезахисних композицій довготривалої дії, є антагоністами до поверхнево-активних речовин (ПАР), що містяться в змочувачах і піноутворювачах

[4]. Тому додавання змочувачів до вогнезахисних композицій довготривалої дії не дає бажаного результату, оскільки його змочуючі властивості не збільшуються пропорційно кількості введеної ПАР.

Для підвищення ефективності організації гасіння лісових пожеж та з метою удосконалення спеціалізованих засобів пожежогасіння розглянуто доцільність використання у якості вогнезахисних засобів нітрогенфосфоровмісних солей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ), що одночасно проявляють властивості ПАР, серійно виготовляються в Україні, є екологічно безпечними речовинами та належать до IV класу токсичності [11], що дозволяє вирішити екологічну задачу і відмовитися від шкідливих речовин, які застосовувалися раніше.

**Метою даного дослідження** є дослідження механізму взаємодії солей полігексаметиленгуанідину для розроблення засобів превентивного захисту лісових насаджень та запобігання лісових пожеж.

### Матеріали і методи.

Сорбційні властивості солей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) вивчали в статичному режимі. Для цього в конічні колби об'ємом 50 см<sup>3</sup> з притертими пробками вносили 0,3-0,5 г лісових горючих матеріалів у вигляді подрібненої стружки і додавали 25 см<sup>3</sup> розчину, який містив полігексаметиленгуанідин гідрофосфат (ПГМГ-ГФ). Колби закривали пробками і перемішували за кімнатної температури протягом часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги, що складає не більше 3-5 хв. Стружку відділяли фільтруванням.

Рівноважні концентрації ПГМГ-ГФ визначали спектрофотометрично з еозином-Н за рН=9,8, використовуючи кювети l=1см при λ =540нм. Для цього в мірні колби на 25 см<sup>3</sup> вносили 2 см<sup>3</sup> розчину еозину, додавали 5 см<sup>3</sup> буферного розчину, вносили аліквоту ПГМГ-ГФ і доводили до мітки буферним розчином [11].

Концентрацію ПГМГ-ГФ у фазі целюлозовмісного матеріалу розраховували за різницею між вихідною і рівноважною концентрацією у водній фазі. Ступінь адсорбції ПГМГ-ГФ розраховували за формулою:

$$R = (m_{\text{ads}}/m_0) \cdot 100\% = (m_0 - [m]/m_0) \cdot 100\%,$$

де  $m_0$  - маса ПГМГ-ГФ у вихідному розчині,  $m_{\text{ads}}$  - маса адсорбованого ПГМГ-ГФ,  $[m]$  - маса ПГМГ-ГФ у рівноважному розчині після адсорбції [14].

Дослідження спектрів поглинання здійснювали на інфрачервоному спектрометрі фірми Bruker Vertex 70 (Німеччина) з приставкою Platinum ATR з елементом порушеного повного внутрішнього відбиття (алмазне вікно). Програмне забезпечення OPUS 65 дозволяє реєструвати і обробляти FTIR спектри у

діапазоні довжин хвиль  $400-4500\text{ см}^{-1}$  з точністю вимірювання  $0,5\text{ см}^{-1}$ .

Вогнезахисну ефективність оброблених лісових горючих матеріалів визначали за двома параметрами: втрата маси вогнезахисного зразка лісового горючого матеріалу; лінійна швидкість поширення полум'я (це швидкість поширення полум'я по поверхні горючого матеріалу, тобто, відстань, яку проходить фронт горіння за одиницю часу (м/хв) [9].

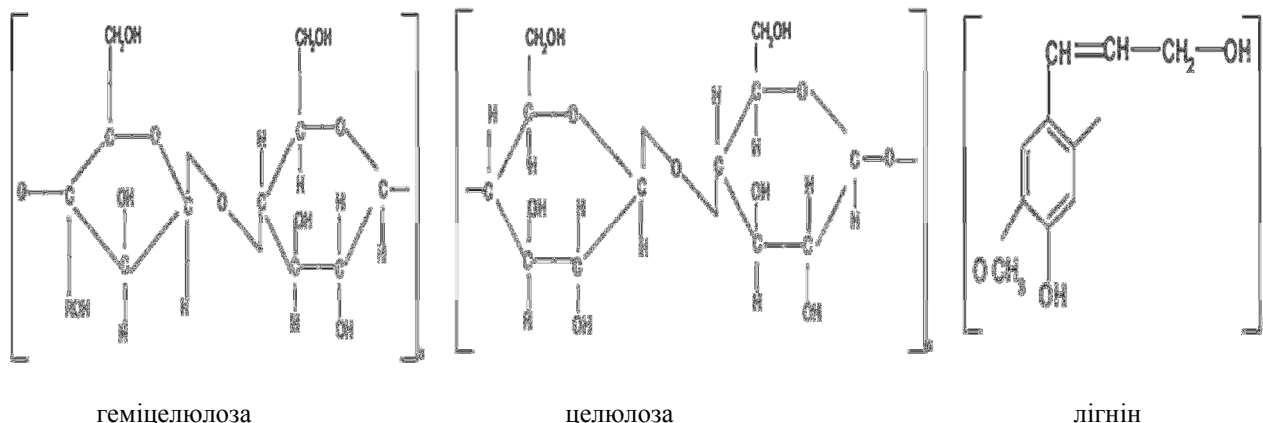
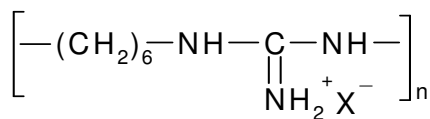


Рис. 1. Структурна формула основних компонентів лісових горючих матеріалів  
Fig. 1. Structural formula of the main components of forest fuels

Високу адгезію до аніоноактивно заряджених матеріалів, а саме до лісових горючих матеріалів, мають катіонні поверхнево-активні речовини гуанідинового ряду - (ПГМГ) полігексаметиленгуанідину у вигляді його сольових форм[11]:



(де  $\text{X} = \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$   $n=30-90$ ) полігексаметиленгуанідин гідрофосфату (ПГМГ-ГФ), полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду (ПГМГ-ФК), що серійно виготовляються в Україні під торговими назвами «Гембар» та ФСГ-1 відповідно.

Солі ПГМГ є високомолекулярними похідними специфічної нітрогеновмісної сполуки – гуанідину, що відноситься до класу сильних поліоснов, є поліелектролітом, який містить іоногенні гуанідинові та гексаметиленові групи, що обумовлюють здатність до адсорбції на границі розділу фаз [11,13]. Ізотерми адсорбції в координатах «величина адсорбції ( $\Gamma$ )» та «рівноважна концентрація  $[\text{C}_R]$ » з високою достовірністю ( $R^2$  0,98–0,99) описуються кривою вигляду:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} (1 - e^{-kC_R}), \quad (1)$$

де  $\Gamma_{\max}$  – максимальна величина адсорбції ( $\Gamma \cdot 10^{-2}\text{ г/г}$ ) ПГМГ-ГФ залежно від видового складу деревини,  $k$  –

## Результати дослідження та їх обговорення

Виходячи з теорії будови твердого тіла, лісові горючі матеріали є полімерами рослинного походження, що складаються із суміші природних полімерів: целюлози, лігніну, геміцелюлози та мають негативний заряд поверхні за рахунок наявності гідроксильних груп [12] (рис. 1).

коефіцієнт адсорбції, який визначає форму («крутизну») кривої адсорбції,  $\text{C}_R$  – рівноважна концентрація ПГМГ-ГФ у розчині при обробленні лісових горючих матеріалів (г/г).

Аналізуючи вигляд кривих ізотерм адсорбції (рис.2) можна зазначити, що адсорбція проходить за моделлю Ленгмюра, оскільки криві мають опуклу форму з насиченням, що круто піднімаються вгору, це дозволяє припустити про наявність хімічної взаємодії (разом із фізичною) між речовиною і деревиною.

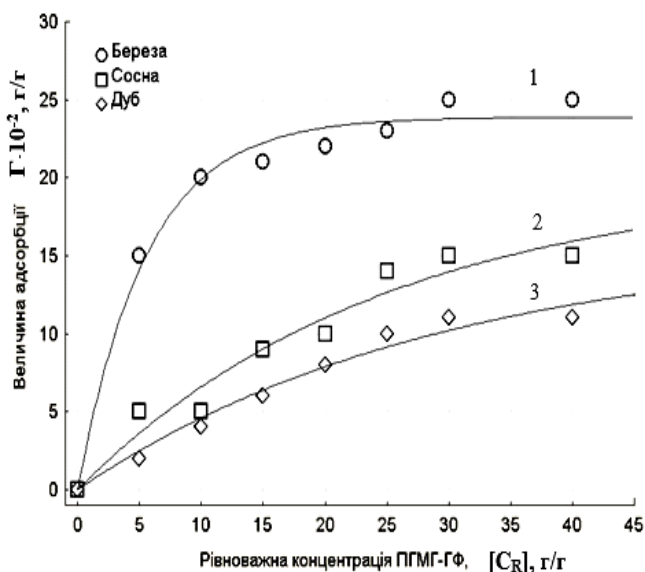


Рис. 2. Ізотерми адсорбції полігексаметиленгуанідин гідрофосфату: 1- береза, 2- сосна, 3- дуб

Fig. 2. Isotherms of adsorption of polyhexamethylene guanidine hydrophosphate: 1- birch, 2- pine, 3- oak

На початковій ділянці ізотерми вігнуті відносно осі концентрації, для березових зразків процес досягає насичення, що відображено у вигляді плато. У випадку сосни та дубу вигляд ізотерм близький до лінійного, що може свідчити про можливість монофункціонального характеру адсорбції, особливо на початковій стадії [14].

Максимальна сорбційна ємність ПГМГ-ГФ на зразках деревини визначається з рівняння (1) та становить від 0,16 до 0,24 г/г залежно від видового складу деревини (табл. 1).

**Таблиця 1.** Параметри адсорбції ПГМГ-ГФ залежно від видового складу деревини

**Table 1.** Absorption parameters of PGMG-GF for different wood species

| Вид деревини | $\Gamma \cdot 10^{-2}$ , г/г | k      |
|--------------|------------------------------|--------|
| Береза       | 23,9                         | 0,179  |
| Сосна        | 19,9                         | 0,0403 |
| Дуб          | 15,9                         | 0,0342 |

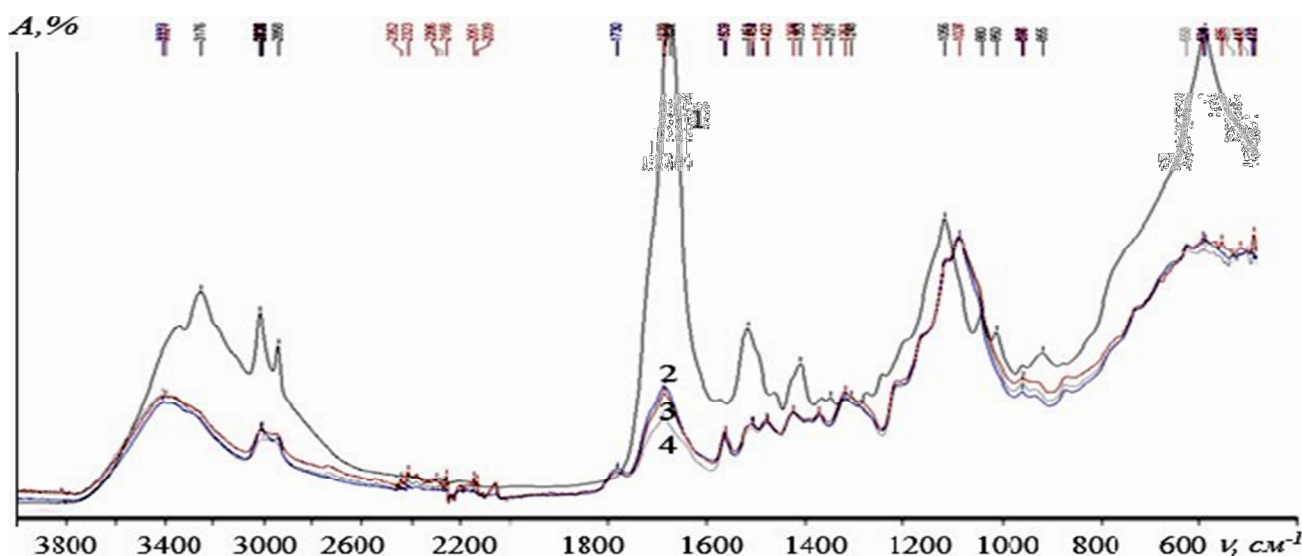
За цих умов величина рівноважної концентрації ПГМГ-ГФ, необхідна для формування напівнасиченого захисного шару становить (г/г): для березових порід – 3,87; для соснових – 17,2; для дубових – 20,3.

Результати експериментального дослідження адсорбції ПГМГ-ГФ на зразках тирси лісових горючих матеріалів аналізували у відповідності з кінетичними моделями псевдопершого і псевдодругого порядку [14]. За моделлю псевдодругого порядку швидкість процесу визначається швидкістю стадії взаємодії між сорбатом та сорбентом, проте в області високих концентрацій, хоча кінетичні криві і лінеризуються найкраще в координатах рівняння псевдодругого по-

рядку, коефіцієнти кореляції за рівнянням псевдопершого порядку є близькими до 1. Така особливість може свідчити про те, що в області низьких концентрацій лімітуючою стадією є взаємодія між ПГМГ-ГФ та гідроксильними групами поверхні. Тоді як в області високих концентрацій свій внесок робить ще й внутрішня дифузія [14].

Загальний процес адсорбції ПГМГ на поверхні целюлозовмісного матеріалу може лімітуватися однією або кількома стадіями: координацією ПГМГ за рахунок гідроксильних груп целюлози, геміцелюлози, лігніну або комплексоутворенням за рахунок координаційних зв'язків з атомами Нітрогену чи Фосфору. Тому подальші дослідження були присвячені встановленню можливої структури утворених на поверхні комплексів. Достатньо інформативним сучасним методом дослідження природної сировини (лісових горючих матеріалів) є інфрачервона спектроскопія (ІЧ) з Фур'є перетворенням, що включає в себе не просто суму смуг поглинання окремих компонентів лісових горючих матеріалів, а включає смуги, що характеризують зв'язки між молекулами целюлози, геміцелюлози та лігніну [15].

Для рослинних матеріалів, до складу яких входить целюлоза, характерні наступні смуги:  $3600-3000\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$  і  $-\text{NH}_2$ ),  $3000$  і  $2800\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}-$  і  $-\text{CH}_2-$ ),  $1660$  і  $1600\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{NH}_2$  і  $-\text{C}=\text{O}$ ),  $1430$  і  $1320\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ),  $1380\text{ cm}^{-1}$  (кутове коливання  $-\text{CH}-$  в  $-\text{CHOH}-$ ),  $1160\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ),  $1080\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}-\text{O}-$ ) [15]. Під час адсорбції ПГМГ-ГФ на поверхні лісових горючих матеріалів (соснових зразків) спостерігається зменшення інтенсивності смуги лігніну  $1509\text{ cm}^{-1}$  (рис.3) по відношенню до стандартизованої смуги целюлози  $1028\text{ cm}^{-1}$ .



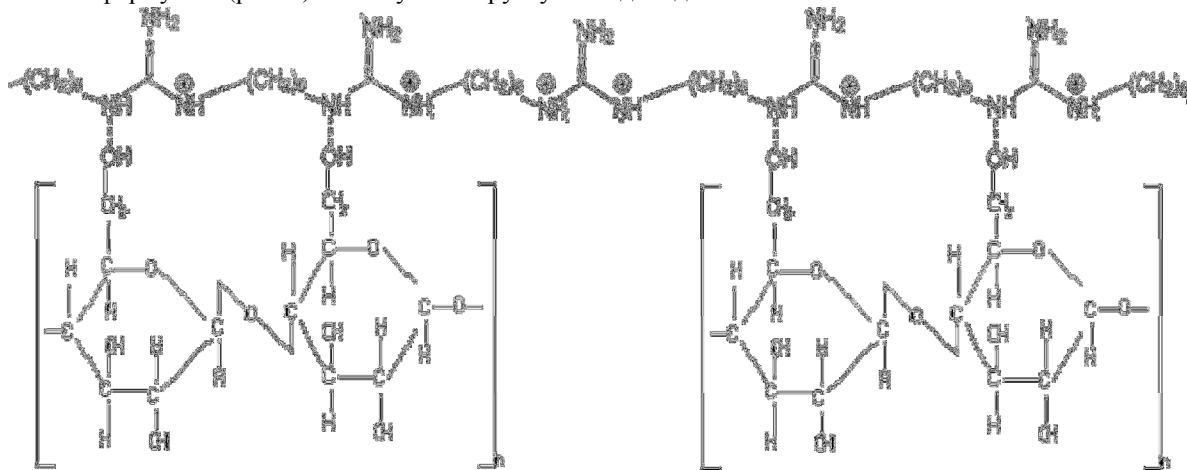
**Рис. 3.** Спектри ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням ПГМГ-ГФ: 1 – розчин ПГМГ-ГФ 24%, 2 – соснові зразки модифіковані 12% розчином ПГМГ-ГФ; 3– соснові зразки модифіковані 6% розчином ПГМГ-ГФ; 4– соснові зразки модифіковані 3% розчином ПГМГ-ГФ

**Fig. 3.** Spectra of Fourier Infrared Spectroscopy by the conversion of PGMG-GF: 1 - solution of PGMG-GF 24%, 2 - pine specimens modified with 12% PGMG-GF solution; 3- pine specimens modified with 6% PGMG-GF solution; 4- pine specimens modified with 3% PGMG-GF solution.



За концентрацій полімеру 3-12% зміщення смуги лігніну  $1509\text{ cm}^{-1}$  не спостерігається, що вказує на переважно фізичний механізм адсорбції через гідроксильні групи целюлози, яка складає майже 70% маси лісових горючих матеріалів. Структурна формула утвореного на поверхні комплексу може бути представлена формулою (рис.4.) Аналізуючи структу-

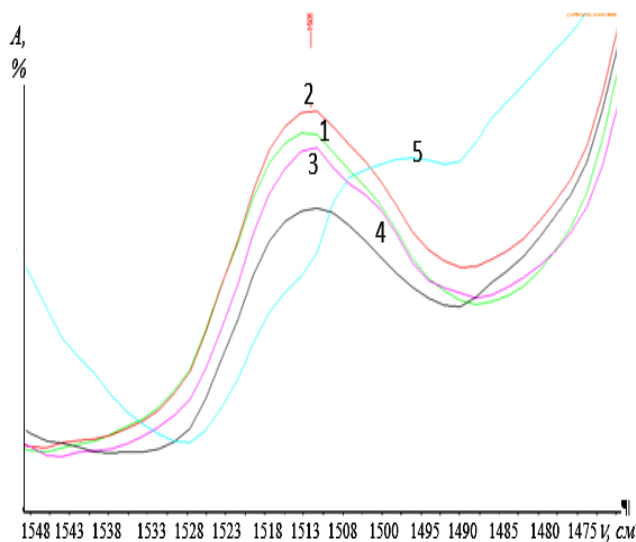
ру утвореного на поверхні комплексу (рис.4), слід зазначити, що у хімічній взаємодії бере участь лише частина гуанідинових груп, а вільні групи здатні надавати речовині біоцидних властивостей, що може бути використано для проведення профілактичних заходів з метою захисту лісових насаджень відшкідників.



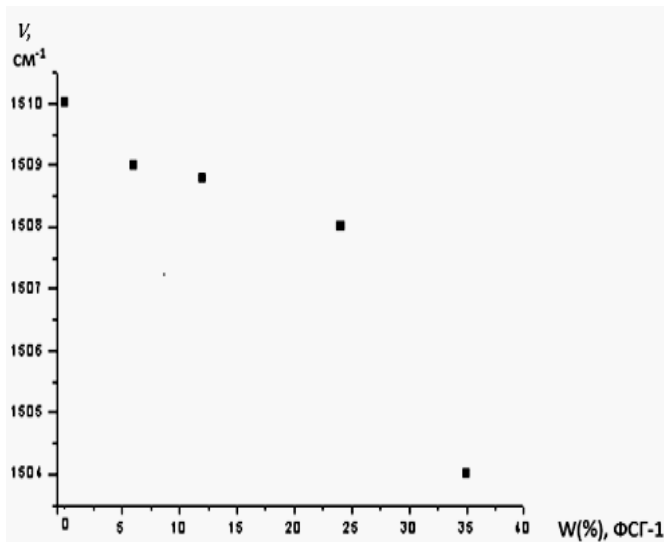
**Рис. 4.** Структурна формула можливого комплексу ПГМГ-ГФ, утвореного з целюлозою на поверхні лісових горючих матеріалів  
**Fig. 4.** Structural formula of a possible complex of PGMG-GF formed with cellulose on the surface of forest combustible materials

В ІЧ-спектрах соснових зразків лісових горючих матеріалів, оброблених ФСГ-1, спостерігається зміщення смуги поглинання лігніну в короткохвилову область від  $1509\text{ cm}^{-1}$  до  $1504\text{ cm}^{-1}$  із збільшенням концентрації ФСГ-1 (рис.5-а та 5-б), що обумовлено адсорбцією ФСГ-1 на поверхні лісових

горючих матеріалів, у тому числі і за рахунок гідроксильних груп лігніну. Також в ІЧ-спектрах соснових зразків деревини, оброблених ФСГ-1, спостерігається зменшення інтенсивності смуги поглинання лігніну  $1505\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$  по відношенню до смуги геміцелюлози в області  $1222\text{ cm}^{-1}$ .



а



б

**Рис. 5.** Залежність смуг поглинання лігніну від концентрації ФСГ-1: а – фрагмент ІЧ-спектру: 1–соснові зразки не модифіковані, соснові зразки модифіковані 6%(2), 12%(3), 24%(4), 35%(5) розчином ФСГ-1; б – графік зміщення смуги поглинання залежно від концентрації ФСГ-1

**Fig. 5.** The dependence of lignin absorption bands on the concentration of FSH-1: a - fragment of the infrared spectrum: 1-pine specimens not modified, pine specimens modified 6% (2), 12% (3), 24% (4), 35% (5) FSH-1 solution; b - graph of the displacement of the absorption band depending on the dose of FSH-1.

Виходячи із результатів дослідження, можна констатувати, що шляхом фізичної адсорбції (іммобілізації) на поверхні лісових горючих матеріалів є можливим закріплення нітрогенфосфоровмісного полімеру, що одночасно проявляє властивості ПАР.

Закріплення на поверхні лісових горючих матеріалів солей ПГМГ відбувається за рахунок утворення багатоцентрових водневих зв'язків між гідроксильними групами поверхні та аміногрупами ПГМГ. За рахунок утворення багатоцентрових зв'язків солі

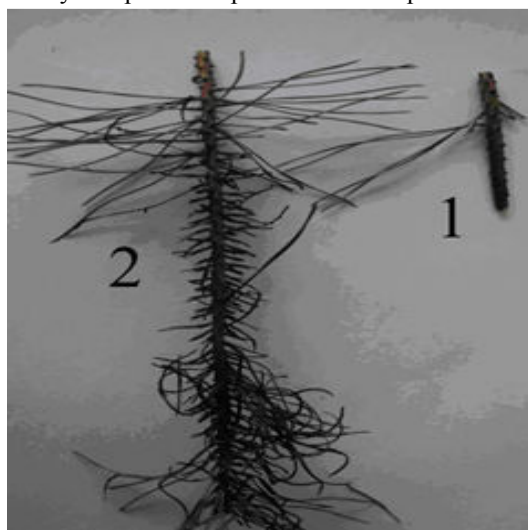
ПГМГ достатньо міцно адсорбуються на поверхні лісових горючих матеріалів, що є підставою для отримання стійкого вогнезахисного покриття. У табл. 2 наведено результати експериментального дослідження вогнезахисної ефективності оброблених зразків за кількістю втрати маси зразків лісових горючих матеріалів (гравіметричним методом) та лінійної швидкості поширення полум'я. Виходячи з цих результатів, можна констатувати, що найменшу втрату маси до 7,7% мають зразки деревини, оброблені обприскуванням 35% розчином ФСГ-1 за умови витрат 350 г/м<sup>2</sup>.

**Таблиця 2.** Вогнезахисна ефективність водних розчинів похідних гуанідину по відношенню до лісових горючих матеріалів  
**Table 2.** Fire resistance of aqueous solutions of guanidine derivatives in relation to forest flammable materials

| Хімічний склад вогнезахисної композиції | Втрата маси, % | Лінійна швидкість поширення полум'я, м/хв | Вогнезахисна ефективність на поверхні лісових горючих матеріалів, г/м <sup>2</sup> |
|---|----------------|---|--|
| ПГМГ-ГФ 15%                             | 8,9            | 0,334                                     | 350  |
| ФСГ -1 35%                              | 7,7            | 0,230                                     | 350  |
| ФСГ-1 24%                               | 8,4            | 0,242                                     | 350  |
| ФСГ -1 12%                              | 8,8            | 0,278                                     | 350  |
| Необроблений зразок                     | 80             | 0,925                                     | –  |

При визначенні лінійної швидкості поширення полум'я оброблених ФСГ-1 лісових горючих матеріалів (соснові зразки) встановлено її зменшення приблизно у 3-4 рази в порівнянні з необробленими зраз-

ками, а візуальні спостереження вказують на помітне затухання оброблених (обприскуванням) ФСГ-1 зразків лісових горючих матеріалів (рис. 6).



**Рис.6.** Соснові зразки лісових горючих матеріалів, необроблених (1) і оброблених (2) експериментальними рецептурами (ФСГ-1) після вогневих випробувань.

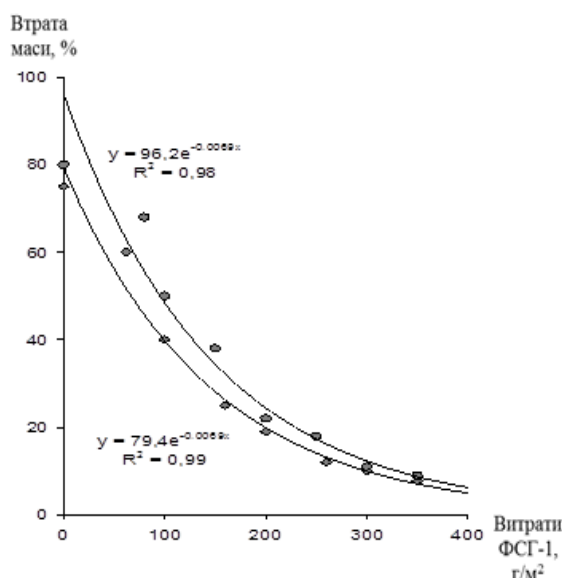
**Fig.6.** Pine forest fossil material samples of raw (1) and processed (2) experimental formulations (FSH-1) after fire tests.

Ступінь вигорання біомаси після оброблення ФСГ-1 зменшується за експоненціальним законом (рис. 7).

За параметрами експоненціального тренду розраховано дозу ФСГ-1, яка призводить до двократного зменшення ступеня вигорання, та становить близько 100 г/м<sup>2</sup>.

В інтервалі температур 25-350<sup>0</sup>С ПГМГ є термостійким полімером [13], що уповільнює швид-

кість горіння на початковій стадії, а вище 350<sup>0</sup>С спостерігається розкладання солей ПГМГ на горючий поверхні з утворенням великої кількості нітрогенвмісних йонів (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>+</sup>), які вступаючи в реакції радикального механізму горіння інгібують активні центри полум'я, а наявність йонів H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sup>+</sup>, P<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> підвищує ефективність як до гомогенного, так і до гетерогенного інгібування ланцюгових реакцій горіння [13,16].

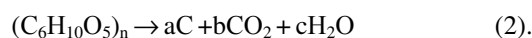


**Рис. 7.** Вигорання лісових горючих матеріалів при обробленні полігексаметиленгуанідин фосфат карбамідом (ФСГ-1): 1- сосна червона смолиста, 2 – сосна чорна.

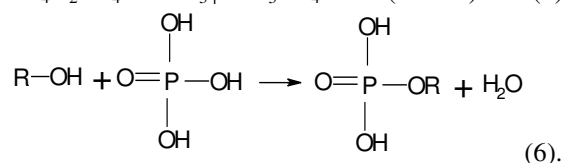
**Fig. 7.** Burning of forest combustible materials in the treatment of polyhexamethylene guanidine phosphate carbamide (FSG-1): 1- Pinusresinosa, 2- Pinus nigra.

Під час термодеструкції на поверхні целюлозовмісного матеріалу утворюються кислі солі (гідрофосфати, дигідрофосфати) та ортофосфатна кислота, що володіє водовіднімаючими властивостями. За цих умов основна дія  $H_3PO_4$  зводиться до каталізу реакції дегідратації. Наявність  $H_3PO_4$  змінює співвідношення  $CO/CO_2$  у напрямку інгібування прямого окиснення карбону в  $CO_2$  (зменшуючи утворення горючого газу  $CO$ ), за цих умов значною мірою знижується екзотермічний ефект процесу [10].

Прискорювальна дія  $H_3PO_4$  на процес обуглювання пояснюється гідролітичним розщепленням целюлозовмісного матеріалу до сахарози у присутності кислот із послідовною дегідратацією до вугілля:



Крім того,  $H_3PO_4$  може вступати в реакцію етерифікації з частиною гідроксильних груп з утворенням кислих ефірів. Зазначені процеси можна описати наступними реакціями:



Фосфорилування целюлози призводить до включення в структуру целюлозовмісного матеріалу фосфатних груп з утворенням газоподібних продуктів розкладу  $(NH_4)_3PO_4$  [10].

Отже, завдяки своєму хімічному складу солі полігексаметиленгуанідину можуть одночасно реалізовувати декілька параметрів припинення горіння (ізолювання, інгібування, флегматизацію, охолодження) і також можуть бути ефективно закріплені на поверхні целюлозовмісних матеріалів за рахунок багаточисленних водневих зв'язків.

Крім того, досліджені полімери не містять компонентів, які за ступенем дії на організм відносяться до небезпечних або надзвичайно небезпечних. Оскільки саме продукти піролізу лігніну беруть участь в утворенні метилового спирту, оцтової кислоти, газів, зокрема метану та смолистих речовин, то координація полімеру через гідроксильні групи лігніну може призвести до зміни продуктів піролізу деревини у бік зменшення їхньої токсичності, що в рамках даного дослідження породжує потенційно цікавий напрям подальших досліджень. Вони, зокрема, можуть бути орієнтовані на аналіз продуктів термічної деструкції модифікованих солями полігексаметиленгуанідину лісових горючих матеріалів.

## Висновки

1. Встановлено, що взаємодія похідних полігексаметиленгуанідину з горючими компонентами лісових екосистем, зокрема деревиною та органами дерев, відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків між гідроксильними групами (переважно целюлози) поверхні та аміногрупами полімеру.

2. Показано, що іммобілізація солей полігексаметиленгуанідину збільшує термостійкість целюлозовмісного матеріалу. Утворена на поверхні органів дерев полімерна плівка в умовах лісової пожежі є термостійкою за температури до  $350^\circ C$ . За вищих температур полімерна плівка розкладається з утворенням нітроген- та фосфорвмісних йонів, які, вступаючи в реакції радикального механізму горіння інгібують активні центри полум'я.

3. Розроблено вогнегасні композиції, які після висихання на поверхні целюлозовмісних матеріалів утворюють водостійкі полімерні плівки з високими характеристиками міцності і пролонгованим біоцидним ефектом, що обумовлено наявністю в складі полігексаметиленгуанідину гуанідинових груп, які об'єднані в загальний полімерний ланцюг.

4. Визначено, що запропоновані композиції, на основі солей ПГМГ, зменшують лінійну швидкість поширення полум'я майже у 3-4 рази в порівнянні з необробленими зразками лісових горючих матеріалів.

5. Вперше запропоновано використання розроблених вогнезахисних композицій, на основі солей полігексаметиленгуанідину, для прокладання профілактичних загороджувальних смуг в найбільш пожежонебезпечних напрямках (періодах) і опорних смуг під час локалізації лісових пожеж та для проведення профілактичних заходів з метою захисту лісових насаджень відшкідників.

#### Література

1. Основи лісової радіоекології / [Патлай І.М., Давидов М.М., Ландін В.П. та ін.] Київ: Ярмарок, 1999. 251с.
2. Смирнов А.П. Лесная пирология: Учебное пособие / А. П. Смирнов, Е. С.Мельников// СПб: СПбГЛТА.2006. 60с .
3. Иванов В.А. Справочник по тушению природных пожаров/ В.А. Иванов, Г.А. Иванова, С.А. Москальченко // - 2-е изд., перераб. и доп. Красноярск, 2011. 130 с.
4. Гуцев Н.Д. Результаты изучения свойств современных огнетушащих составов для борьбы с лесными пожарами /Н.Д. Гуцев, Н.В. Михайлова// Тезисы докладов V Международной научно-практической конференции, 31 мая – 2 июня 2016 г., Санкт-Петербург, ФБУ «СПбНИИЛХ». СПб: СПбНИИЛХ, 2016. 161 с.
5. Арцыбашев Е.С. и др. Разработка огнетушащего состава на основе фосфорноаммонийных солей. / Е.С. Арцыбашев и др. //Лесные пожары и борьба с ними: Сб. ЛенНИИЛХ / Под ред. Е.С. Арцыбашева. Л.: ЛенНИИЛХ, 1989. С.61-69.
6. Арцыбашев Е. С. Разработка огнетушащих составов на основе природного сырья и технологических отходов минеральных удобрений / Арцыбашев Е. С., Гурьев С. М., Пирогова Т. Г. // Борьба с лесными пожарами: труды С-ПбНИИЛХ / Под ред. Е. С. Арцыбашева. С-Пб., 1998. С.60-68.
7. Антонов А.В. Вогнегасні речовини /А.В. Антонов, В.О. Боровиков, В.П. Орел, В.М. Жартовський, В.В. Ковалишин. Київ: Пожінформтехніка, 2004. 176 с.
8. Ковалишин В.В. Пінне гасіння. В.В. Ковалишин, О.К. Васильева., И.М.Козар// -Львів, СПОЛОМ. 2007. 168 с.
9. Демидов П.Г. Горение и свойства горючих веществ: учеб. пособие— 2-е изд., перераб. П.Г. Демидов, В.А. Шандыба, П.П. Щеглов. М. 1981.272 с.
10. Корольченко А. Я. Процессы горения и взрыва /А. Я. Корольченко/ М.: Пожнаука, 2007. 266 с.
11. Гембицкий П. О. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. П. О. Гембицкий, И. И. Воинцева. Запорожье “Полиграф”, 1998. 44с.
12. Базарнова Н. Г. Химическое модифицирование древесины / Н. Г. Базарнова, И.Б. Катраков, В. И. Маркин. Рос. хим. ж. 2004. № 1 (38). С. 108–115.
13. Магльована Т.В. Екологічні аспекти використання гуанідинових полімерів в умовах надзвичайних ситуацій: [Монографія] Видання друге/ Т. В. Магльована, Т. Ю. Нижник, С. В. Жартовський. Черкаси: видавець ФОП Гордієнко Є.І.,

2017–210 с.

14. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений /Г.В. Лисичкин, А. Ю. Фадеев, А. А. Сердан и др. Под ред. Лисичкина Г. В. М.: Физматлит, 2003.592с.

15. Купцов А.Х. Фурье-спектры комбинационного рассеивания и инфракрасного поглощения полимеров. А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. М.: Физматлит, 2001.656с.

16. Каганюк Д.С. Полуэмпирический метод расчета ряда физико-химических параметров. Д.С. Каганюк, В.М. Жартовский. Монография. К.: ИПЦ «Киевский университет», 2006. 273с.

#### References

1. Patlay, I.M., Davydov, M.M., Landin, V.P. (1999), *Fundamentals of forest radioecology*, Kyiv, 251p.
2. Smirnov, A.P. (2006), *Forest pyrology*, SPBGLTA, 60 p.
3. Ivanov, V.A. (2011), *Handbook for quenching natural fires*, Krasnoyarsk, 130p.
4. Gutsev, N.D. (2016), *Abstracts of the reports of the 5th International Scientific and Practical Conference*, Petersburg, pp.161.
5. Artsybashev, E.S. (1989) *Forest fires and the fight against them*, pp.61-69.
6. Artsybashev, Ye.S., Gurylev, S.M., Pirogova T.G. (1998), *Fighting forest fires* p.60-68.
7. Antonov, A.V., Borovikov, V.O., Orel, V.P., Zhartovskyy, V.M., Kovalyshyn, V.V. (2004), *Extinguishing agents*, Kyiv: Pozhshintekhnika, 176p.
8. Kovalishin, V.V., Vasiliev, O.E., Kozyar, N.M. (2007), *Foam extinguishing*, Lviv, Spolom, 168p.
9. Demidov, V.A., Shandyba, P.P., Shcheglov, P.G. (1981) *Combustion and properties of combustible substances*, Moscow, 272p.
10. Korolchenko, A. Ya. *Combustion and explosion processes*, Moscow, Pozhnauka, 266p.
11. Hembitsky, P.A. (1998), *Polymer biocidal drug polyhexamethyleneguanidine*, Zaporozhe, 44p.
12. Bazarnova, N. G., Katrakov, I. B., Markin, V.I. (2004), *Ros. Chemical Journal*, - № 1 (38). - pp. 108–115.
13. Maglyovana, T.V., Nyzhnyk, Y.U., Zhartovsiy S. V. (2017), *Environmental aspects of the use of guanidine polymers in emergency situations*, Monograph, Cherkassy, 210pp.
14. Lisichkin, G.V., Fadeev, A. Yu, Serdan, A.A. (2003), *Chemistry of Surface Grafted Compounds*, Fyzmatlit, Moscow, 592p.
15. Kuptsov, A.Kh., Zhizhin, G.N. (2001), *Fourier spectra of Raman scattering and infrared absorption of polymers*, Moscow, Fizmatlit, 656 p.
16. Kaganyuk, D.S., Zhartovsky, V.M. (2006), *Semi-empirical method for calculating a number of physicochemical parameters*, Monograph, -«Kiev University», 273p.

#### МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА С ГОРЮЧИМИ БИОМАТЕРИАЛАМИ ЛЕСНЫХ ЭКОСИСТЕМ

**Маглеваная Т.В.**, к.х.н., доц., Черкасский институт пожарной безопасности имени Героев Чернобыля НУГЗ Украины  
**Долін В.В.**, докт. геол. н., проф., ГУ «Институт геохимии окружающей среды» НАН Украины

Обоснованно научный подход к созданию превентивных средств пожаротушения лесных горючих материалов путем иммобилизации на поверхности азотфосфоросодержащего катионного полимерного поверхностно-активного вещества полигексаметиленгуанидина, что обладает свойствами четвертичной аммонийной соли и полиэлектролита и относится к малотоксичным веществам IV класса опасности. Показано, что фиксация солей полигексаметиленгуанидина на поверхности лесных горючих материалов возможна за счет химического взаимодействия (наряду с физическим) между веществом и древесиной. Установлено, что взаимодействие производных полигексаметиленгуанидина с горючими компонентами лесных экосистем, в частности древесиной и органами деревьев, происходит за счет образования многоцентровых водородных связей между гидроксильными группами (преимущественно целлюлозы) поверхности и аминогруппами полимера, в результате чего соли полигексаметиленгуанидина достаточно прочно адсорбируются на поверхности лесных горючих материалов, что является основанием для получения устойчивого огнезащитного покрытия. В результате иммобилизации на поверхности лесных горючих материалов солей полигексаметиленгуанидина образуется полимерный ингибирующий слой, что подтверждено методами

термического анализа и ИК спектроскопии с Фурье преобразованием. Разработаны огнегасящие композиции на основе солей полигексаметиленгуанидина, которые после высыхания на поверхности целлюлозосодержащих материалов образуют водостойкие полимерные пленки с высокими прочностными характеристиками и пролонгированным биоцидным эффектом, что обусловлено наличием гуанидиновых групп в общей полимерной цепи. Испытания огнезащитной эффективности предложенных композиций указывают на уменьшение линейной скорости распространения пламени почти в 3-4 раза по сравнению с необработанными образцами лесных горючих материалов. Впервые предложено использование разработанных огнезащитных композиций на основе солей полигексаметиленгуанидина, для формирования профилактических заградительных полос в наиболее пожароопасных направлениях (периодах) и проведения профилактических мероприятий с целью защиты лесных насаждений от вредителей.

**Ключевые слова:** лесные горючие материалы, полигексаметиленгуанидин, превентивная защита, пожаротушение.

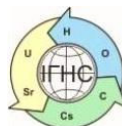
## MECHANISM OF INTERACTION OF DERIVATIVE POLYHEXAMETHYLENUGANIDIN DERIVATIVES WITH BIOMATERIALS OF FOREST ECOSYSTEMS

**Maglyovana T.V.**, Ph.D., Associate Professor, Cherkasy Fire Safety Institute named after Heroes of Chernobyl, National University of Civil Protection of Ukraine, maglovana\_t@ukr.net

**Dolin V. V.** D. Sc. (Geol.), SI "Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine"

*The scientific approach to creation of preventive means of fire fighting of forest combustible materials is substantiated by immobilization on the surface of a cationic polymeric surfactant of polyhexamethylene guanide, which simultaneously possesses the properties of quaternary ammonium salt and polyelectrolyte and relates to low-toxic substances of the IV class of danger. It is shown that the fixation of polyhexamethyleneguanidine salts on the surface of forest combustible materials is possible due to the chemical interaction (together with the physical) between the substance and the wood. It is shown that immobilization of salts of polyhexamethylene guanidine increases the thermal stability of cellulosic material. As a result of immobilization on the surface of forest combustible materials, a polymeric inhibitory layer is formed, which is confirmed by methods of thermal analysis and Fourier transformation infrared spectroscopy. The polymer film formed on the surface of the organs of wood in the conditions of a forest fire is heat-resistant at temperatures up to 350°C. At higher temperatures, the polymer film decomposes with the formation of nitrogen and phosphorus-containing compounds, which, entering into the reaction of the radical combustion mechanism, inhibit the active centers of the flame. Tests of fire protection efficiency of aqueous solutions of polyhexamethylene guanidine showed a decrease in the linear burning rate by almost 3-4 times compared with untreated samples of forest combustible materials. Fire extinguishing compositions have been developed which, after drying, on the surface of cellulosic materials form waterproof polymer films with high strength characteristics and prolonged biocidal effect due to the presence of guanidinium polyhexamethylene guanidine in the composition of the general polymer chain. For the first time, the use of developed fire protection compositions for laying prophylactic barriers in the most fire hazardous areas (periods) during localization of forest fires and for carrying out preventive measures for the protection of forest plantations from pests is proposed.*

**Key words:** forest combustible materials, polyhexamethylene guanidine, preventive protection, fire extinguishing.



<https://doi.org/10.15407/geotech2019.29.082>

УДК 622.7 : 621.7

Губина В.Г., Равинская В.О., Губин Г.Г.

Губина В.Г., канд. геол.-мин. н. с. н. с., вед. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», gvg131619@gmail.com

Равинская В.О., ЧАО «Полтавский ГОК», начальник Испытательного центра, vita.ravinskaya@mine.ferrexpo.com

Губин Г.Г., канд. техн. наук, доцент, Криворожский национальный университет, gennadiy.gubin@gmail.com

## ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ ЗЕРЕН ОТ ШЛАМИСТЫХ ЧАСТИЦ УЛЬТРАЗВУКОВЫМИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ СПОСОБАМИ

*Целью работы является установление влияния электрохимической обработки пульпы и высокоэнергетического ультразвука в кавитационном режиме на дезинтеграцию техногенных агрегатов и флоккул при магнитно-флотационном обогащении магнетитовых кварцитов. В отличие от имеющихся положений об образовании техногенных агрегатов в операциях тонкого измельчения руд, установлено, что применение вертикальных мельниц приводит к обратному явлению – частичному оттиранию поверхности минералов от посторонних наслоений вследствие замены в этих мельницах ударных нагрузок истирающими тангенциальными силами разрушения, что позволяет разработать технологию переработки ценных продуктов, получаемых в процессе флотационной доводки магнетитовых концентратов.*

*Впервые для дезинтеграции рудных флоккулообразований и техногенных агрегатов перед флотационным обогащением разработан метод предварительной обработки железорудной пульпы, основанный на возникновении кавитационных процессов в воздушном пузырьке с помощью динамических эффектов высокоэнергетического ультразвука, что позволяет увеличить эффективность очистки от шламовых частиц поверхностей минералов питания флотации и концентратов магнитной сепарации в 1,8 раза. Исследование процессов образования техногенных агрегатов и обработка их высокоэнергетичным ультразвуком позволяет улучшить технико-экономические показатели флотационной доводки магнетитовых концентратов при обогащении весьма тонковкрапленных железистых кварцитов, а также снизить  $K_2O$  и  $Na_2O$  в готовом продукте. Последнее очень важно, т.к. калий и натрий снижают прочность окатышей при низкотемпературном восстановлении их в доменных печах, что приводит к увеличению расхода кокса и снижению производительности печей. Установлено, что электрохимическая и ультразвуковая обработка пульпы при обогащении магнетитовых кварцитов приводит к повышению качественно-количественных технологических показателей процесса и получения более высококачественного концентрата.*

**Ключевые слова:** железистые кварциты, электрохимическая и ультразвуковая обработка, техногенные агрегаты, очистка поверхности минеральных частиц.

### Вступление

К качеству железорудных концентратов предъявляются все более высокие требования, т.к. от этого зависят технико-экономические показатели работы металлургических агрегатов и возможность успешной реализации сырья на мировом рынке. Поэтому повышение качества концентрата и окискованного продукта, направляемого в металлургический передел, является одной из основных задач обогащения железных руд.

Исследования промпродуктов и конечных концентратов горно-обогатительных комбинатов (ГОКов) показало, что после измельчения в барабанных шаровых мельницах и разделения частиц в магнитных сепараторах не удаётся получать чистые зёрна железосодержащих и нерудных минералов. Основными причинами считалось наличие тонкой вкрапленности в минералах, механический захват кварцевых и силикатных частиц в

магнитные флоккулы, снижение эффективности обогащения с увеличением тонины помола. Однако даже при измельчении крупнозернистых руд не выделяются свободные зёрна рудных минералов. Одной из причин этого является загрязнение поверхности раскрываемых минералов шламистыми частицами, т.е. образование техногенных агрегатов и флоккул [1,2,3,4].

### Анализ исследований и публикаций

В ряде научных исследований показано, что поверхность крупных зёрен магнетита покрыта частицами нерудных минералов размером 0,1-8 мкм, которые образуются в процессе измельчения в магнитных полях сепараторов, в гидродинамических потоках классифицирующих и обогатительных аппаратов. Микроскопический анализ продуктов измельчения показывает, что поверхность крупных зёрен покрыта частицами в основ-



ном, 0,2-0,4 мкм. Продукты разделения пульпы в гидrocиклонах содержат техногенные агрегаты размером 5-8 мкм. Концентраты магнитного обогащения содержат агрегаты частиц крупностью 2-5 мкм. Массовая доля этих частиц на поверхности крупных зёрен достаточна, чтобы существенно снизить качество продуктов разделения и изменить их технологические свойства [5,6].

Процесс образования техногенных агрегатов в процессе обогащения сырья связан с возникновением в измельчительных, обогатительных и классифицирующих аппаратах комбинации различных силовых полей, создающих условия для интенсивного взаимодействия поверхностей минералов, при котором образуются «плёночные» покрытия. Механизм образования «плёнок» связан в основном с наличием на поверхности частиц ионно-электростатических и молекулярных силовых полей. Необходимость учёта физико-химических свойств минералов и жидкой фазы пульпы при анализе этого явления отмечается в работах [7, 8].

**Постановка задачи.** Одним из параметров, определяющих характер и степень взаимодействия дисперсных частиц в жидкостях, в данном случае пульпе обогатительных фабрик, является величина и знак заряда поверхности минералов – дзета-потенциал ( $\zeta$ ) [9]. Этот параметр зависит от электрохимической характеристики пульпы, наличия и концентрации в ней ионов, физико-химического состояния и текстуры поверхности минералов, характера разрушения мономинеральных фракций в процессе измельчения и др. Одним из способов воздействия на пульпу, с целью изменения поверхностных свойств минералов, является электрохимическая обработка (ЭХО).

Изучением и применением электрохимической обработки при обогащении руд занимались многие исследователи, опубликовано значительное количество работ. Фундаментальные работы в этом направлении связаны с именем акад. В.А. Чантурия и его коллег [10, 11, 12].

Один из механизмов интенсификации процесса магнитной сепарации при использовании ЭХО описан в работе [13]. Он обусловлен растворением гидрооксидной плёнки на поверхности минералов, а также восстановлением трёхвалентного железа до двухвалентного и появления микроскопического поверхностного слоя с повышенными магнитными свойствами.

Вторым немаловажным следствием действия электрического тока в процессе ЭХО является изменение параметров молекулярно-электростатического взаимодействия частиц минералов различной крупности в пульпе обогатительных и измельчительных аппаратов. Имеются данные о положительном влиянии ЭХО перед измельчением. Предварительная катодная обработка пульпы перед измельчением в барабанной мельнице

положительно влияет на показатели последующей магнитной сепарации [14].

Согласно физической теории взаимодействия частиц в жидких фазах, общая энергия взаимодействия двух частиц  $W_t$  представляет собой сумму энергий взаимодействия двойных электрических слоёв  $W_R$  и молекулярных сил сцепления  $W_A$ . Величина  $W_R$  зависит от знака и величины дзета-потенциала поверхности частиц и расстояния между ними. Вторая составляющая общей энергии взаимодействия частиц  $W_A$  обратно пропорциональна расстоянию между взаимодействующими поверхностями.

**Целью работы** является установление влияния электрохимической обработки (ЭХО) пульпы и высокоэнергетического ультразвука в кавитационном режиме на дезинтеграцию техногенных агрегатов и флокул при магнитно-флотационном обогащении магнетитовых кварцитов.

**Методы исследования.** Использован комплекс методов, включающий рентгенофазовый и минеральный анализы продуктов обогащения кварцитов, измерение электрокинетического потенциала поверхности минералов; гранулометрический анализ, лабораторные исследования влияния действия электрохимической и ультразвуковой обработки на продукты обогащения магнетитовых кварцитов.

**Изложение материала и результатов.** Проведённые нами измерения показали, что дзета-потенциал основных минеральных частиц (магнетита, гематита и кварца) при обогащении магнетитовых кварцитов колеблется от 18,1 до 22,0 мВ и зависит от концентрации солей жёсткости в жидкой фазе пульпы, снижаясь с повышением жёсткости оборотной технической воды (таблица 1).

Установлено, что снижение дзета-потенциала частиц до менее 12-15 мВ приводит к интенсивной их коагуляции в гравитационном силовом поле.

Катодная обработка повышает значение дзета-потенциала до 40-80 мВ. Воздействие ЭХО на пульпу сохраняется в течение сравнительно продолжительного времени, снижаясь через 20 минут на 70-80%, а в течение первых 1-5 секунд – на 15-20%. Длительность сохранения действия ЭХО после контакта с электродом достаточна для обеспечения величин энергетического барьера между частицами в измельчительных и обогатительных аппаратах.

**Таблица 1.** Электрокинетический потенциал поверхности минералов в воде различной жесткости, мВ

**Table 1.** Electrokinetic potential of the surface of minerals in water of various hardness, mV

| Минерал  | Дистиллированная вода | Водопроводная вода | Техническая вода |
|----------|-----------------------|--------------------|------------------|
| Магнетит | -38,2                 | -29,1              | -20,5            |
| Кварц    | -53,4                 | -36,2              | -25,0            |

Исследования по воздействию ЭХО на процесс налипания тонкодисперсных частиц на поверхность сравнительно крупных зёрен проводились с использованием шаровой лабораторной мельницы. Крупными зёрнами считали класс  $-0,1+0,04$  мм, а шламистыми частицами класс  $-0,02$  мм. Чистота мономинеральных фракций составляла: кварца -  $98,2\pm 0,04\%$ , та -  $98,1\pm 0,03\%$ .

Экспериментальные исследования показали, что поверхность зерен загрязняется оксидами железа при совместном измельчении. Массовая доля  $Fe_{общ}$  в кварцевом продукте повышается с  $0,13\%$  до  $0,67\%$  после измельчения с магнетитом и до  $0,9\%$  после измельчения с гематитом. В таблице 2 приведены результаты воздействия на пульпу УЗВ и ЭХО с целью очистки поверхности зерен.

Катодная обработка в мельнице уменьшает степень загрязнения кварца на  $31,1-37,3\%$ , а также снижает загрязнение магнетитовых и гематитовых частиц кварцем.

Ультразвуковая обработка продуктов измельчения позволяет получить более чистые зёрна кварца, измельченные в мельнице с ЭХО. Массовая доля  $Fe_{общ}$  на кварце снижалась при этом до  $0,22-0,52$  абс. %.

Аналогичные результаты получены при измельчении зёрен магнетита и гематита с кварцем. Массовая доля  $SiO_2$  в магнетитовом и гематитовом продуктах возрастает после совместного измельчения с кварцем с  $0,54\%$  и  $0,72\%$  до  $8,64\%$  и  $13,44\%$  соответственно. Загрязнение зёрен железосодержащих минералов шламистыми кварцевыми частицами при измельчении происходит значительно интенсивнее, чем кварцевых частиц оксидами железа. Кроме того, степень загрязнения гематита выше, чем магнетита. Электровоздействия значительно снижают степень налипания кварцевых шламистых частиц на поверхности крупных зёрен магнетита и гематита. Массовая доля  $SiO_2$  на поверхности магнетитовых и гематитовых частиц снижается в  $2,64$  и  $1,74$  раза соответственно. Прочность закрепления кварца после измельчения в мельнице с электровоздействиями ниже, чем после измельчения в обычной мельнице.

Различие в силе закрепления дисперсных частиц магнетита и гематита на кварце и их количество с использованием ЭХО объясняется следующим образом. Значения молекулярных сил притяжения при соприкосновении кристаллических решёток кварца и гематита выше вследствие подобия геометрий и периодов их кристаллических решёток и образования при измельчении ряда плоскостей с одномерным и двумерным геометрическим подобием [15]. Магнетит по геометрии и параметрам кристаллической решётки менее подобен кварцу. Поэтому в этом случае электростатические силы

отталкивания при взаимодействии частиц проявляются более существенно и прочность закрепления ниже.

**Таблица 2.** Массовая доля  $SiO_2$  и  $Fe_{общ}$  на крупных зернах до и после совместного измельчения, %

**Table 2.** Mass fraction of  $SiO_2$  and  $Fe_{gen.}$  on the large grains before and after co-grinding, %

| Минерал  | До обработки УЗВ* | После обработки УЗВ |
|--|-------------------|---------------------|
| Кварц $-0,1+0,04$ мм массовая доля $Fe_{общ}$  | $0,11\pm 0,03$    |                     |
| Магнетит $-0,1+0,04$ мм массовая доля $SiO_2$  | $0,52\pm 0,1$     |                     |
| Гематит $-0,1+0,04$ мм массовая доля $SiO_2$   | $0,75\pm 0,1$     |                     |
| Измельчение в мельнице без электровоздействий  |                   |                     |
| Измельчение кварца с магнетитом ( $Fe_{общ}$ ) | $0,67\pm 0,04$    | $0,41\pm 0,03$      |
| Измельчение кварца с гематитом ( $Fe_{общ}$ )  | $0,90\pm 0,05$    | $0,67\pm 0,06$      |
| Измельчение магнетита с кварцем ( $SiO_2$ )    | $8,64\pm 0,4$     | $0,43\pm 0,35$      |
| Измельчение гематита с кварцем ( $SiO_2$ )     | $13,44\pm 0,5$    | $10,68\pm 0,1$      |
| Измельчение в мельнице с электровоздействием   |                   |                     |
| Измельчение кварца с магнетитом ( $Fe_{общ}$ ) | $0,42\pm 0,08$    | $0,22\pm 0,05$      |
| Измельчение кварца с гематитом ( $Fe_{общ}$ )  | $0,62\pm 0,07$    | $0,52\pm 0,05$      |
| Измельчение магнетита с кварцем ( $SiO_2$ )    | $3,28\pm 0,4$     | $\pm 0,35$          |
| Измельчение гематита с кварцем ( $SiO_2$ )     | $7,73\pm 0,1$     | $4,72\pm 0,1$       |

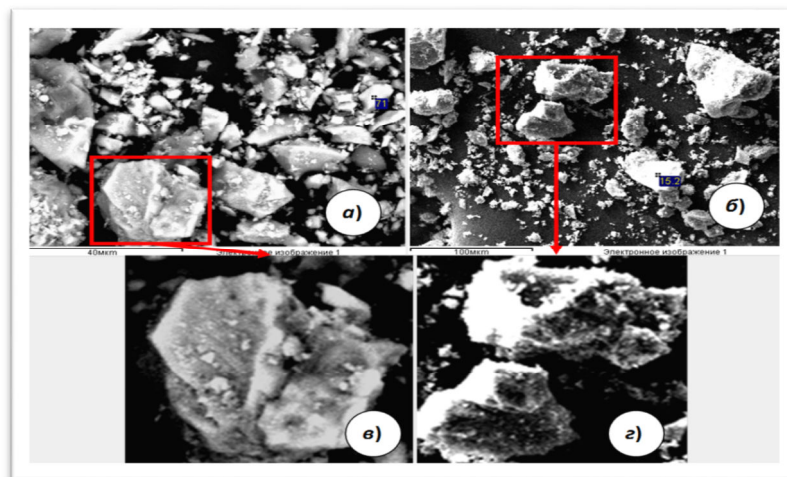
\*УЗВ – ультразвуковое воздействие

В современных барабанных шаровых мельницах образование техногенных агрегатов происходит в результате преобладания ударных нагрузок над другими видами силовых воздействий. Измельчение руд является наиболее энергозатратным в процессе обогащения сырья. Так, в США для этой цели тратится  $2\%$  от всей производимой энергии в стране. А энергоэффективность её использования для образования новой поверхности составляет не более  $1\%$ . В настоящее время для измельчения руды всё большее распространение получают вертикальные мельницы, где в основном преобладает истирающая нагрузка. В этих мельницах происходит оттирка, частичная дефлокуляция механическим воздействием. Высокая эффективность оттирки показана П.И. Пиловым [7].

Однако даже после оттирки в вертикальной мельнице, в последующих за измельчением операциях тонкоизмельчённый продукт подвергается воздействию гидромеханических и магнитных полей, что приводит к взаимному налипанию минеральных частиц и повторному образованию техногенных агрегатов. Разрушение последних требует дополнительных физико-химических воздействий, например, таких как ультразвук и электрохимическая обработка. В США ещё в 80-х годах про-

шлого столетия лабораторией «BATTELLColumbus» компании «BATTELLdevelopmentcorporation» были проведены исследования по комбинированной технологии разрушения руды, включающей электродробление и ультразвуковую дезинтеграцию. Такая технология позволяет производить селективное разрушение руды, т.е. по границам срастания минеральных частиц, что обеспечивает уменьшение шламообразования, а значит и снижение возможности возникновения техногенных агрегатов.

Нами для разрушения техногенных агрегатов и очистки поверхности зёрен применялись как обработка электрическим током, так и ультразвуковое воздействие на железорудную пульпу, а также комбинация этих способов. На рисунке приведены электронно-микроскопические снимки материала проб питания флотации Полтавского ГОКа до и после обработки ультразвуком.



**Рис. 1.** Электронные фотографии проб продукта питания флотации без УЗВ (а) и после УЗВ (б), в, з – частица кварца в материале до и после УЗО  
**Fig.1** Electronic photos of feed flotation samples before (a) and after the ultra sonic treatment (б), в, з -quartz particle in the material before and after ultra sonic treatment

Показано, что сравнительно крупные частицы кварца покрыты тонкодисперсными частичками магнетита. Применение ультразвуковой обработки диспергирует продукт и эффективно очищает поверхность частиц минералов питания флотации и концентратов магнитной сепарации в 1,8 раза, а также позволяет снизить  $K_2O$  и  $Na_2O$  в готовом продукте. Последнее очень важно, т.к. калий и натрий снижают прочность окатышей при низкотемпературном восстановлении их в доменных печах, что приводит к увеличению расхода кокса и снижению производительности печей.

Обработанное ультразвуковыми воздействиями питание флотации улучшает условия флотации и эффективность разделения.

### Выводы.

Проведенные экспериментальные исследования позволили сделать следующие выводы:

1. Дзета-потенциал основных минеральных частиц при обогащении магнетитовых кварцитов снижается с повышением жесткости технической воды.
2. Снижение дзета-потенциала частиц до менее 12-15 мВ приводит к интенсивной их коагуляции в гравитационном силовом поле.
3. Электрохимическая обработка пульпы повышает значение дзета-потенциала до 40-80 мВ, что спо-

собствует значительному снижению степени налипания кварцевых шламистых частиц на поверхности крупных зёрен магнетита и гематита

4. Применение ультразвуковой обработки диспергирует продукт и эффективно очищает поверхность частиц минералов питания флотации и концентратов магнитной сепарации, а также позволяет снизить  $K_2O$  и  $Na_2O$  в готовом продукте, что существенно влияет на прочность окатышей при последующем окомковании концентрата.

Таким образом, ультразвуковое и электрохимическое воздействия на продукты обогащения позволяют улучшить технологические показатели переработки железистых кварцитов и получение более высококачественного концентрата.

### Литература

1. Губин Г.В., Ткач В.В., Орел Т.В., Плотников В.В. Особенности загрязнения поверхности минералов в процессе измельчения. Вісник Криворізького технічного університету, 2005. Вып. 7. С. 77-82.
2. Влияние минерального состава нерудной среды железистых кварцитов и степени минерализации воды на качество концентратов. Х.У.Ковальчук, М.В.Педан, А.Я.Гоц, Л.В.Свердлова. Обогащение руд черных металлов. М.: Недра, 1981. Вып. 10. С.55-66.
3. Грицай Ю.Л., Педан М.В., Герасимова З.Ф., Безверхняя И.П. Исследование по закреплению дисперсных рудных минералов на поверхности кварца при измельчении железистых кварци-

тов.Обогащение руд черных металлов. М.: «Недра», 1980. Вып. 9. С.3-9.

4. Богданова И.П., Грицай Ю.Л., Удовенко Р.Г. Применение ультразвуковой обработки пульпы для интенсификации процесса магнитной сепарации окисленных кварцитов. Минчермет СССР. Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований чёрной металлургии. Экспресс-информация. Серия 2. 1977. Вып. №4.С.18-22.

5. Ревнивцев В.И., Дмитриев Ю.Г. Ультразвуковое обогащение минералов, покрытых поверхностными загрязняющими примесями. Применение ультразвука в машиностроении: Сб. докл. на 4-й ежегодной научно-технической конференции. М.. 1963. С 74-82.

6. Келлер О.К., Картыш Г.С., Лубяницкий Г.Д. Ультразвуковая очистка. Л.: Машиностроение, 1977. 184 с.

7. Пилов П.И. Повышение качества магнетитовых концентратов путем механической обработки. Горный журнал, 1999. №6. С.30-32.

8. Дмитриев Ю.Г. Изучение некоторых закономерностей процесса ультразвуковой очистки минералов: Автореферат дисс. Свердловск, 1967.

9. Классен В.П., Недогоров В.И., Дебердеев И.Х. Шламы во флотационном процессе. М.: «Недра», 1969.–245 с.

10. Чантурия В.А., Назарова Г.И. Электрохимическая технология в обогащении гидрометаллургических процессах. – М.: Наука, 1977. 160 с.

11. Чантурия В.А., Дмитриев Г.М., Трофимова Э.А. Интенсификация обогащения руд сложного вещественного состава. М.: Наука, 1988.185с.

12. Чантурия В.А. Электрохимическая технология в процессах первичной переработки минерального сырья. Новые процессы в комбинированных схемах обогащения полезных ископаемых. М.: Наука. Тр. ИПКОН, 1989. С. 119-127.

13. Гзгоян Т.Н. К вопросу применения физических полей для руд Михайловского ГОКа. Развитие идей И.Н. Плаксина в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии: Тезисы докл. юбил. Плаксинские чтения. М., 2000.

14. Гзгоян Т.Н. Опыт применения энергетических воздействий при рудоподготовке и обогащении железистых кварцитов. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 2002. №2. С.98-113.

15. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М.: Недра, 1984. 161 с.

## Reference

1. GubinG.V., TkachV.V., OrelT.V., PlotnikovV.V. (2005), *VIsnikKrivorizkogotekhnichnogouniversitetu.*, – Vyp. 7, KriviyRig, UA, pp. 77 - 82.

2. H.U.Kovalchuk, M.V.Pedan, A.Ya.Gots, L.V.Sverdlova, (1981), *Obogaschenierudchernyihmetallov*, Vyp. 10, Moscow, Ru, pp. 55 – 56.

3. GritsayYu.L., PedanM.V., GerasimovaZ.F., BezverhnyayaI.P. (1980), *Obogaschenierudchernyihmetallov*, Vyp. 10, Moscow, Ru, p. 9.

4. Bogdanova I.P., Gritsay Yu.L., Udoenko R.G. (1977), *Minchermet SSSR. Tsentralniy nauchno-issledovatel'skiy institut informatsii i tehniko-ekonomicheskikh issledovaniy chYornoy metallurgii. Ekspress-informatsiya, Seriya 2 – Vyp. 4*, Moscow, Ru, pp. 18-22.

5. Revnitssev V.I., Dmitriev Yu.G. (1963), *Sb. dokl. na 4-y ezhegodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii*, Moscow, Ru, pp. 74 - 82.

6. Keller O.K., Kartyish G.S., Lubyanskiy G.D.( 1977), *Ultrazvukovaya ochistka*. Leningrad, RU, 184 p.

7. Pilov P.I. (1999), *Gorniy zhurnal*,No 6, Leningrad, RU,pp. 30 - 32.

8. Dmitriev Yu.G. ( 1967), *Avtoreferat diss.Izuchenie nekotoryih zakonornostey protsessa ultrazvukovoy ochistki mineralov*, Sverdlovsk, RU, 35 p.

9. Klassen V.P., Nedogorov V.I., Deberdeev I.H. (1969), *Shlami vo flotatsionnom protsesse*, Moscow, Ru, 245 p.

10. Chanturiya V.A., Nazarova G.I. (1977), *Elektrohimicheskaya tehnologiya v obogatitelno-gidrometallurgicheskikh protsessah*, Moscow, Ru, 160p.

11. Chanturiya V.A., Dmitriev G.M., Trofimova E.A. (1988), *Intensifikatsiya obogascheniya rud slozhnogo veschestvennogo sostava*, Moscow, Ru, 185 p.

12. Chanturiya V.A. (1989), *Tr. IPKON Novyye protsessyi v kombinirovannyih shemah obogascheniya poleznyih iskopaemyih*, Moscow, Ru, pp. 119-127.

13. Gzgoyan T.N. (2000), *Razvitie idey I.N. Plaksina v oblasti obogascheniya poleznyih iskopaemyih i gidrometallurgii: Tezisy dokl. yubil. Plakinskie chteniya*, Moscow, Ru, p. 25.

14. Gzgoyan T.N. (2002), *Fiziko-tehnicheskie problemy razrabotki poleznyih iskopaemyih.*, – No 2, Moscow, Ru, pp. – 98 – 113.

15. Meyer K. (1984), *Fiziko-himicheskaya kristallografiya*, Moscow, Ru, 161p.

## ОЧИЩЕННЯ ПОВЕРХНІ МІНЕРАЛЬНИХ ЗЕРЕН ВІД ШЛАМІСТИХ ЧАСТОК УЛЬТРАЗВУКОВИМИ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ СПОСОБАМИ

Губіна В.Г., канд. геол.-мін. н , ст. н. с., пр. наук. сп., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», gvg131619@gmail.com

Равінська В.О., ПрАТ «Полтавський ГЗК», начальник випробувального центру , vita.ravinskaya@mine.ferrexpo.com

Губін Г.Г., канд. техн. наук, доцент, Криворізький національний університет, gennadiy.gubin@gmail.com

Метою роботи є встановлення впливу електрохімічної обробки пульпи і високоенергетичного ультразвуку у кавітаційному режимі на дезінтеграцію техногенних агрегатів і флокул при магнітно-флотаційному збагаченні магнетитових кварцитів.

На відміну від наявних положень про утворення техногенних агрегатів в операціях тонкого подрібнення руд, встановлено, що застосування вертикальних млинів призводить до зворотного явища – часткового відтирання поверхні мінералів від сторонніх нашарувань внаслідок заміни в цих млинах ударних навантажень стираючими тангенціальними силами руйнування, що дозволяє розробити технологію переробки пінних продуктів, які отримуються в процесі флотаційного доведення магнетитових концентратів.

Уперше для дезінтеграції рудних флокулоутворень та техногенних зростків перед флотаційним збагаченням розроблено метод попереднього оброблення залізрудної пульпи, який засновано на виникненні кавітаційних процесів у повітряній бульбашці за допомогою динамічних ефектів високоенергетичного ультразвуку, що дозволяє збільшити ефективність очищення від шламових частинок поверхонь мінералів живлення флотації концентратів магнітної сепарації у 1,8 рази. Дослідження процесів утворення техногенних агрегатів та їх обробка високоенергетичним ультразвуком дозволяє поліпшити техніко-економічні показники флотаційного доведення магнетитових концентратів при збагаченні досить тонковкраплених залізистих кварцитів, а також знизити  $K_2O$  і  $Na_2O$  у готовому продукті. Останнє дуже важливо, тому що калій і натрій знижують міцність окатишів при низькотемпературному відновленні їх у доменних печах, що призводить до збільшення витрат коксу і зниження продуктивності печей. Встановлено, що електрохімічна і ультразвукова обробка пульпи при

збагаченні магнетитових кварцитів призводить до підвищення якісно-кількісних технологічних показників процесу і отримання більш високоякісного концентрату.

**Ключові слова:** залізисті кварцити, електрохімічна і ультразвукова обробка пульпи, техногенні агрегати, очищення поверхні мінеральних часток.

## CLEANING OF THE SURFACE OF MINERAL GRAINS FROM SLUDGE PARTICLES WITH ULTRASONIC AND ELECTROCHEMICAL METHODS

**V. Gubina** Ph. D. (Geol.-Min.), Senior Research Fellow, Leading Researcher State Institution "Institute of Environment Geochemistry of the NAS of Ukraine", gvg131619@gmail.com

**V. Ravinska** Head of Test Centre, FERREXPO Poltava Mining, vita.ravinskaya@mine.ferrexpo.com

**G. Gubin** Ph. D. (Techn.), docent, Krivoy Rog National University, gennadiy.gubin@gmail.com

*The aim of the work is to establish the effect of the electrochemical processing of pulp and high-energy ultrasound in the cavitation mode on the disintegration of man-made aggregates and flocs during the magnetic-flotation enrichment of magnetite quartzites.*

*In contrast to the existing provisions on the formation of technogenic joints in the application of fine grinding of ores, it was found that the use of vertical mills leads to an opposite phenomenon - partial scrubbing of the surface of minerals from foreign layers due to the replacement of shock loads in these mills erasing tangential forces of destruction, that allows us to develop a technology for the processing of froth products obtained in the process of flotation finishing of magnetite concentrates.*

*Before the flotation enrichment, a method for treating iron ore pulps was developed for disintegrating ore flocculation and technogenic joints. This is based on the occurrence of cavitation processes with air bubbles using the dynamic effects of high-energy ultrasound. This improves the cleaning efficiency of sludge particles in the composition of minerals in flotation and magnetic emissions by a factor 1.8.*

*The study of the technogenic joints formation processes and the treatment of them with high-energy ultrasound can improve the technical and economic indicators of the flotation finishing of magnetite concentrates with the enrichment of very fine disseminated ferruginous quartzites, while also reducing  $K_2O$  and  $Na_2O$  in the finished product. The latter is very important, because potassium and sodium reduce the strength of the pellets at low-temperature recovery in blast furnaces, which leads to an increase in coke consumption and reduced productivity of the furnaces.*

*It is found that electrochemical and ultrasonic treatment of pulps with the enrichment of magnetite quartzites leads to an increase in the qualitative and quantitative indicators of the process and receiving of a high-quality concentrate.*

**Key words:** ferruginous quartzites, electrochemical and ultrasound pulp processing, technogenic joints, cleaning the surface of mineral particles

## 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, ПБ, посади, наукові звання, ORCID 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'язковіта мають містити кожна не менше 1800 знаків.**

*Таблиці* повинні мати назви. Набирати шрифтом *TimesNewRoman* (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 мовистатті, повинні бутианглійською.**

*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 у списку літератури розміщують в порядку цитування в тексті.

**Список літератури**. Список використаної літератури оформлюється відповідно до вимог ДСТУ 8302:2015 «Бібліографічне посилання. Загальні положення та правила складання».



**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 приставному списку.

**Посилання на неопубліковані матеріали не дозволяються.**

**Наприклад:**

**Література**

1. Тарасевич Ю.И. Стрoение 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 sloistykh 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.*

ГЕОХІМІЯ ТЕХНОГЕНЕЗУ  
ГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА  
GEOCHEMISTRY OF TECHNOGENESIS

випуск 1 (29)

Підписано до друку: серпень 2019р.