

ISSN (print) 2664 - 3936
ISSN (online) 2664 - 3944

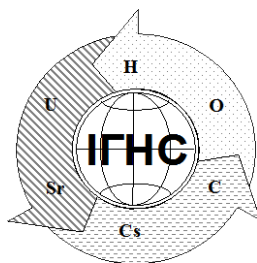
ГЕОХІМІЯ ТЕХНОГЕНЕЗУ GEOCHEMISTRY OF TECHNOGENESIS



4 (32) 2020



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



ГЕОХІМІЯ ТЕХНОГЕНЕЗУ
випуск 4 (32)

ГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА
выпуск 4 (32)

GEOCHEMISTRY OF TECHNOGENESIS
Issue 4 (32)

Київ 2020

Редакційна колегія**Головний редактор** ДОЛІН В.В. *д-р геол. наук***Заступники головного редактора:***Михальченко І. І. д-р геол. наук**Ольховик Ю. О. д-р техн. наук***Члени редколегії:***Дж. Т. Морріс заслужений професор, д-р філос. (біол. н.) (США)**Вілкомірські Б.А. д-р біол. наук (Польща)**Забулонов Ю. Л. чл.-кор. НАНУ, д-р техн. наук**Венгер Є.Ф. чл.-кор. НАНУ, д-р фіз.-мат. наук**Верховцев В. Г. д-р геол. наук**Шабалін Б. Г. д-р геол. наук**Шевченко О. Л. д-р геол. наук**Покалюк В.В. д-р геол. наук**Пушкарєв О.В. д-р геол. 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**Кручинін С.П. д-р фіз.-мат. наук**Бондар Ю. В. к.геол.-мін. н**Севрук І.М. к.геол.н***Відповідальний редактор:***Севрук І.М***Наукові редактори:** *Долін В. В., Забулонов Ю. Л.***Адреса редакції**Україна, МСП 03680, м. Київ-142, пр. Палладіна 34-А
(38-044) 423-81-35

e-mail: IGNS_Rudenko@nas.gov.ua

znp.igns.gov.uaРедакційна підготовка до друку *Сорокотяга О.І.*Редактор-перекладач англійського тексту *Міцюк Н.Б.*Комп'ютерна верстка *Севрук І.М.*Дизайн обкладинки *Чарна М.***EditorialBoard****Editor-in-Chief** *V. DOLIN D. Sc. (Geol.)***Deputies Editor-in-Chief:***Yu. Ol'hovik D. Sc. (Tech.)**I. Mykhalchenko D. Sc. (Geol.)***Members of editorial board:***James T. Morris Distinguished Research Professor
Ph. D. (Biol), USA**B. B. Wilkomirski Prof. full science, Poland**Yu. Zabulonov. Cor. Member NASU, D. Sc. (Tech.)**Ye. Venher Cor. Member NASU, D. Sc. (Phys.-Mat.)**V. Verhovtsev D. Sc. (Geol.)**B. Shabalin D. Sc. (Geol.)**O. Shevchenko D. Sc. (Geol.)**V. Pokaliuk D. Sc. (Geol.)**O. Pushkarev D. Sc. (Geol.)**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.)**S. Kruchynin D. Sc. (Phys.-Mat.)**Yu. Bondar Ph. D. (Geol.-Min.)**I. Sevruck Ph. D. (Geol)***Responsible editor:***Sevruck I.M.***Scientific editors:** *V. Dolin, Yu. Zabulonov***Editorship Addresses**Ukraine, MCP 03680, Kyiv-142, Palladin av. 34-A
(38-044) 423-81-35

e-mail: IGNS_Rudenko@nas.gov.ua

Збірник засновано 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 «ІГНС НАН України»

З М І С Т

ГЕОЛОГІЧНІ НАУКИ

Чарний Д.В., Шевченко О.Л., Забулонов Ю.Л., Долін В.В.	5
ВИЧЕРПАННЯ ЗАПАСІВ ПИТНИХ ПІДЗЕМНИХ ВОД В УМОВАХ ГЛОБАЛЬНИХ ЗМІН КЛІМАТУ, – ЯК ЧИННИК РОЗВИТКУ ІННОВАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВОДО-ПІДГОТОВКИ	
Ольховик Ю.О.	15
ГЕОЛОГІЧНЕ СХОВИЩЕ ВИСОКОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ В УКРАЇНІ: ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ	
Покалюк В.В.	23
ЛІТОХІМІЯ І УМОВИ СЕДИМЕНТАЦІЇ ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСЬКОЇ ЗАЛІЗИСТО-КРЕМЕНИСТО-СЛАНЦЕВОЇ ФОРМАЦІЇ КРИВОРІЗЬКОГО БАСЕЙНУ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)	
Шевченко О.Л., Безродний Д.А.	40
ШТУЧНЕ ЗАСОЛЕННЯ ВОДОНОСНОГО ГОРИЗОНТУ У ВІДКЛАДАХ ПОЛТАВСЬКОЇ СЕРІЇ В СЕЛІ ТАРАСІВКА КИЇВСЬКОЇ ОБЛАСТІ	
Долін В.В., Бобков В.М.	50
ОСОБЛИВОСТІ ТРАНСПІРАЦІЙНОГО ПОТОКУ ТРИТІЙОВАНОЇ ВОДИ В ПРОЦЕСІ ВЕГЕТАЦІЇ ВЕРБИ	
Губіна В.Г., Курочкін Г.М., Губін Г.Г., Короленко М.К.	58
МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СЛАБОМАГНІТНИХ МІНЕРАЛІВ ЗАЛІЗИСТИХ КВАРЦИТІВ КРИВБАСУ	

ТЕХНІЧНІ НАУКИ

Божко І.В., Кондратенко І.П., Забулонов Ю.Л., Чарний Д.В., Онанко Ю.А., Маринін А.І., Красноголовець В. В	65
ДОСЛІДЖЕННЯ ОБРОБКИ ВОД З ПІДВИЩЕНИМИ КОНЦЕНТРАЦІЯМИ ХСК ПЛАЗМОЮ ІМПУЛЬСНОГО БАР'ЄРНОГО РОЗРЯДУ НА ПОВЕРХНЮ РІДИНИ	
Левицький С.М.	71
ДЕТЕКТОРИ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКІВ Cd(Zn)Te ДЛЯ РЕЄСТРАЦІЇ РЕНТГЕНІВСЬКОГО І ГАММА-ВИПРОМІНЮВАННЯ	
Забулонов Ю.Л., Кадошніков В.М., Мельниченко Т.І., Задвернюк Г.П., Кузенко С.В., Пугач О.В.	77
БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНІ НАНОКОМПОЗИТИ ЯК ВИСОКОЕФЕКТИВНІ СОРБЕНТИ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОГЕННО ЗАБРУДНЕНИХ ВОД	
Попов О.О., Артемчук В.О., Яцишин А.В., Ковач В.О., Яцишин Анна.В., Туревич А.О., Куценко В.О.	86
ВИРІШЕННЯ ОПТИМІЗАЦІЙНОЇ ЗАДАЧІ РОЗМІЩЕННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПОСТІВ СПОСТЕРЕЖЕННЯ ЗА ЗАБРУДНЕННЯМ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ НА ТЕХНОГЕННО-НАВАНТАЖЕНИХ ТЕРИТОРІЯХ УКРАЇНИ	
Розко А.М., Федоренко Ю.Г., Ольховик Ю.О., Павлишин Г.П.	96
МЕЖА МІЦНОСТІ НА СТИСК КОМПАУНДІВ, ОТРИМАНИХ ПРИ ЦЕМЕНТУВАННІ ВИСОКОСОЛЬОВИХ БОРВМІЩУЮЧИХ РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ ГЕОПОЛІМЕРНИМИ ЗВ'ЯЗУЮЧИМИ	

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

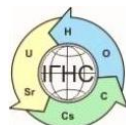
CONTENTS

GEOLOGICAL SCIENCES

Charnyi D., Shevchenko O., Zabulonov Yu., Dolin V.	5
DEPLETION OF DRINKING GROUNDWATER RESOURCES UNDER GLOBAL CLIMATE CHANGE CONDITIONS – AS AN INNOVATIVE WATER TREATMENT TECHNOLOGY DEVELOPMENT FACTOR	
Olkhovik Yu.	15
GEOLOGICAL STORAGE OF HIGHLY ACTIVE WASTE IN UKRAINE: PROBLEMS AND PROSPECTS OF CREATION	
Pokalyuk V.	23
LITHOCHEMISTRY AND CONDITIONS OF SEDIMENTATION OF THE PALEOPROTEROZOIC IRON-SILICEOUS FORMATION OF THE KRIVROY ROG BASIN (UKRAINIAN SHIELD)	
Shevchenko O., Bezrodnyi D.	40
ARTIFICIAL SALINIZATION OF THE AQUIFER IN POLTAVA SEQUENCE DEPOSITS IN THE VILLAGE OF TARASIVKA, KYIV REGION	
Dolin V., Bobkov V.	50
PECULARITIES OF THE TRITATED WATER TRANSPIRATION FLUX DURING WILLOW VEGETATION	
Hubina V., Kurochkin G., Hubin G., Korolenko M.	58
MAGNETIC PROPERTIES OF WEAK-MAGNETIC MINERALS OF KRYVBASS IRON QUARTZITES	

TECHNICAL SCIENCES

Boshko I., Kondratenko I., Zabulonov Yu., Charnyi D., Onanko Yu., Marynin A., Krasnoholovets V.	65
THE STUDY OF TREATMENT OF WATER WITH A HIGH CONCENTRATION OF COD BY PULSE DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE ON THE SURFACE OF THE LIQUID	
Levytskyi S.	71
DETECTORS BASED ON Cd(Zn)Te SEMICONDUCTORS FOR X-RAY AND GAMMA RADIATION REGISTRATION	
Zabulonov Yu., Kadoshnikov V., Melnychenko T., Zadvernyuk H., Kuzenko S., Puhach O.	77
MULTIFUNCTIONAL NANOCOMPOSITES AS HIGHLY EFFICIENT SORBENTS FOR PURIFICATION OF TECHNOGENICALLY POLLUTED WATERS	
Popov O., Artemchuk V., Iatsyshyn A., Kovach V., Iatsyshyn An., Turevych A., Kutsenko V.	86
OPTIMIZATIONAL TASK SOLUTION OF STATIONARY POINTS PLACEMENT FOR OBSERVATION OF ATMOSPHERIC POLLUTION AT TECHNOGENICALLY LOADED TERRITORIES OF UKRAINE	
Rozko A., Fedorenko Yu., Olkhovik Yu., Pavlishin H.	96
COMPRESSING STRENGTH LIMIT OF COMPOUNDS PRODUCED BY CEMENTATION ON HIGH SALINE BORON-CONTAINING LRW WITH GEOPOLYMER BINDERS	
INFORMATION FOR AUTHORS	102



<https://doi.org/10.15407/geotech2020.32.005>

УДК 556.047+556.332.52

Чарний Д.В., Шевченко О.Л., Забулонов Ю.Л., Долін В.В.

Чарний Д.В., д.т.н., с.н.с., ДУ «ІГНС НАН України», dmitriych10@gmail.com, ORCID:0000-0001-6150-6433

Шевченко О.Л., д.г.н., ст. н. сп., ННІ «Інститут геології» Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, shevch62@gmail.com, ORCID:0000-0002-5791-5354

Забулонов Ю.Л., д.т.н., чл.-кор. НАН України, проф., ДУ «ІГНС НАНУ», Zabulonov@nas.gov.ua, ORCID:0000-0002-4517-9927

Долін В.В., д.г.н., проф., ДУ «ІГНС НАН України», vdolin@ukr.net, ORCID:0000-0001-6174-2962

ВИЧЕРПАННЯ ЗАПАСІВ ПИТНИХ ПІДЗЕМНИХ ВОД В УМОВАХ ГЛОБАЛЬНИХ ЗМІН КЛІМАТУ, – ЯК ЧИННИК РОЗВИТКУ ІННОВАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВОДОПІДГОТОВКИ

Сталий розвиток будь-якої держави можливий лише за умови забезпечення її населення і виробничо-промислового комплексу питною водою у відповідній до їх потреб кількості. Це питання є вкрай актуальним для України як маловодної держави, але попри це її водогосподарський комплекс перманентно перебуває у цілому в умовах кризи, обумовленої як соціально-економічними, так і природними чинниками, зокрема глобальними кліматичними змінами. Наприклад, для поверхневих вод Дніпровського басейну склад води змінюється з півдня на північ з гідрокарбонатного кальцієвого на хлоридний натрієвий. Ще 10 - 15 років тому ці зміни відчувалися лише у нижній течії р. Дніпро, зараз вони досягли Київщини; разом з цим відбувається істотне підвищення загальної мінералізації води. Всі ознаки вказують і на поступове вичерпання запасів та зменшення природних ресурсів підземних вод. Такі ж саме чинники формують сучасний незадовільний стан систем водопостачання-водовідведення. Поєднання цих факторів із хронічним недофінансуванням систем водопостачання - водовідведення поступово призвело до того, що фактично всі водопроводи працюють у позарегламентному режимі, постійно знаходяться у передаварійному або аварійному стані. Найбільш яскравим прикладом такого стану речей є незворотні втрати води – вони можуть сягати 50 і більше відсотків від забраної з джерела водопостачання. Відсутність достатніх коштів робить застосування стандартних для розвинених країн підходів недоцільним. Відповідно, стають актуальними нетрадиційні підходи до підготовки води, які базуються на інших засадах. Вони мають забезпечити відповідну якість води за рахунок максимального використання наявних ресурсів і виявлених резервів уже діючих очисних споруд за межами типової технології водопідготовки. Перспективним у цьому напрямку є, на наш погляд, відтворення інтенсифікованих біогеохімічних процесів самоочищення води, які відбуваються під час її кругообігу на Землі. Зокрема, пропонується створення на базі відстійників водопровідних очисних споруд споруди нового типу, що поєднує властивості повільних та намівних фільтрів і працює з використанням механізмів геохімічного бар'єру.

Ключові слова: водні ресурси, питна вода, клімат, опади, інфільтрація, хімічні показники, водопідготовка, підземні води, технології, очисні споруди, геохімічний бар'єр.

Вступ. Україна належить до малозабезпечених водними ресурсами країн. Фактор кліматичних змін, перманентна соціально-економічна криза призвели до фактичного вичерпання можливості задовільного функціонування інфраструктури, пов'язаної з забезпеченням як населення, так і промислово-господарського комплексу питною водою. Якщо не буде вжито термінових заходів із покращення надійності роботи водопровідних систем, ми потрапимо в зону сталих техногенних аварійних ситуацій, пов'язаних із водогосподарським комплексом. Перш за все це буде неможливість забезпечення подачі населенню води нормативної якості і поступове зниження її кількості вже безвідносно до її якості. Діючі технологічні рішення з водопідготовки базуються на радянських (Мосводоканалпроект) типових проектах 1950 - 1960-тих років, які, у свою чергу, є у кращому разі реінженірингом американських

розробок початку ХХ сторіччя. Стан джерел водопостачання призводить до постійного ускладнення як забору, так і підготовки вихідної води; масове впровадження стандартних сучасних рішень, розроблених розвиненими країнами, є маловірогідним з огляду на фінансові труднощі країни і низьку платоспроможність населення. Отже, нам необхідно орієнтуватись на заощадливе водокористування та нові технології водопідготовки, принципи яких запропоновано нижче.

Метою даного аналізу є встановлення найбільш визначних природних факторів, що впливають на характеристики джерел водопостачання, визначення граничних умов як соціально-економічного, так і природного генезу, а також додаткове встановлення можливих місцевих чинників, які можуть бути задіяні у системах водопідготовки та формування на їх основі нових засад водопідготовки, що дозволять

подолати скрутний стан систем водокористування з одночасною мінімізацією залучення фінансових ресурсів і підвищенням бар'єрної спроможності очисних споруд.

Висвітлення основного матеріалу

Сучасний стан діючих в Україні систем водопостачання-водовідведення можна лаконічно охарактеризувати трьома головними ознаками:

1. Зношеність застарілої інфраструктури і відсутністю істотної бюджетної підтримки, слабкою пла-

тоспроможністю споживачів, головним з яких стало населення, а промисловість у більшості випадків відійшла на друге або третє місце.

2. Зменшенням об'ємів споживання води приблизно у межах 50 і більше відсотків від проектної продуктивності (рис. 1). Відповідно змінилося (зменшилося) навантаження на технологічні споруди, тобто вивільнилися об'єми ємнісних споруд (відстійники, фільтри тощо).

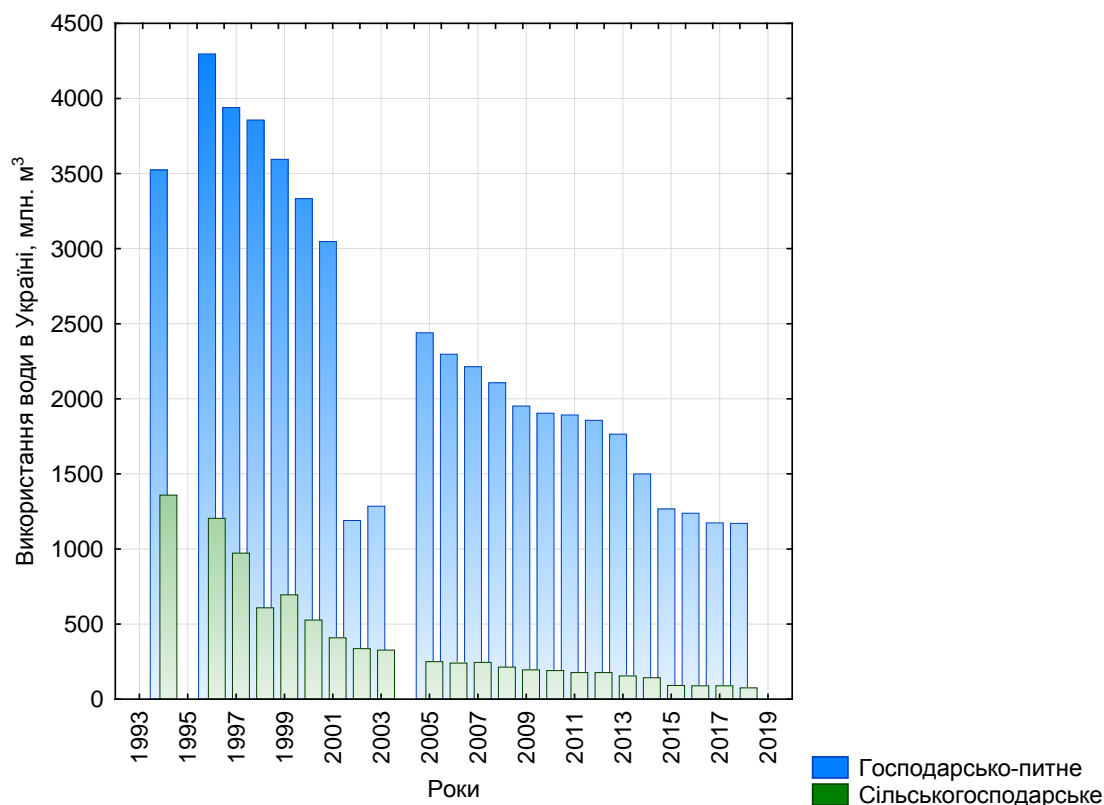


Рис. 1. Динаміка використання води в Україні на питні та санітарно-гігієнічні потреби і на сільськогосподарське водопостачання за період з 1994 по 2018 рр. за даними державного обліку водокористування за формою 2ТП - водгосп (річна)

Fig. 1. Dynamics of water use for municipal and agricultural needs for the period from 1994 to 2018 according to the state water use accounting data

3. Поступовим скороченням об'ємів та погіршенням якості водних ресурсів під впливом кліматичних змін. Глобальне потепління стало визначальним чинником формування характеристик джерел водопостачання. На території України потепління відбувається істотно інтенсивнішими темпами, ніж загалом по Європі (рис. 2, 3). Ми вже перейшли в 2019 році умовний бар'єр у 2°C, хоча Європа загалом все ще не досягла цього рубежу. Приблизно

після 2010 року в Україні простежується стійка тенденція до перевищення випаровування над кількістю опадів (рис. 4). Все це призвело до багаторічної ґрунтової посухи, спровокувало істотне зниження рівнів ґрунтових вод, а також вплинуло і на пониження рівнів підземних напірних вод та обумовило відчутну зміну водності джерел водопостачання у бік її суттєвого зниження.

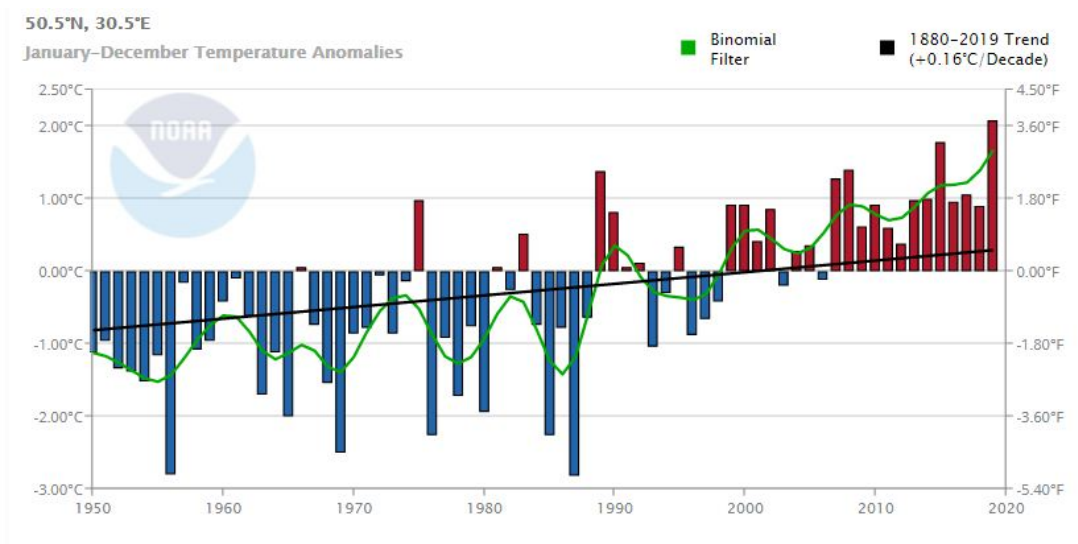


Рис. 2. Тренди температурних аномалій в районі м. Києва за період 1950 по 2020 рр.

Fig. 2. Trends in temperature anomalies in the area of Kyiv for the period from 1950 to 2020.

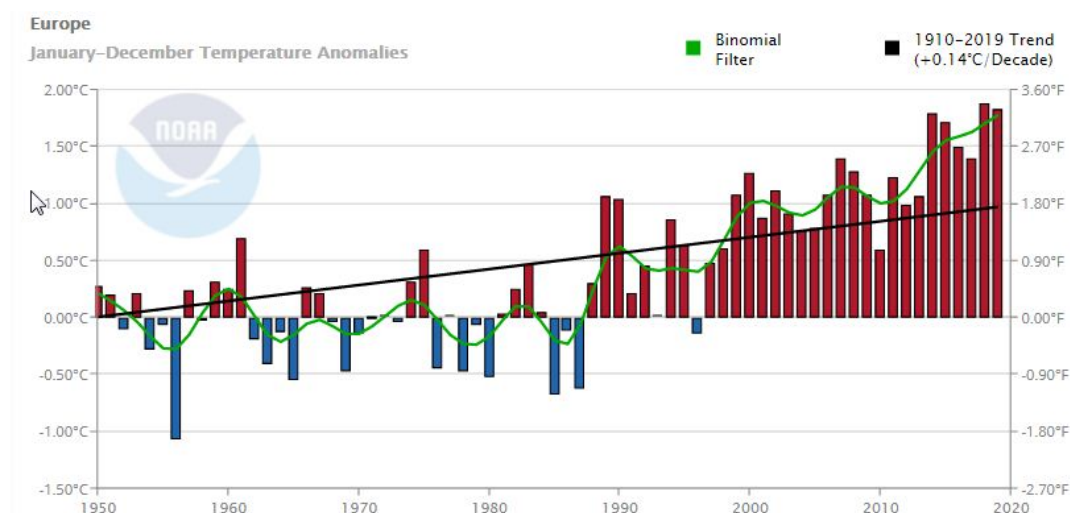


Рис. 3. Загально Європейський тренди температурних аномалій за період з 1950 по 2020 рр.

Fig. 3. General European trends in temperature anomalies for the period from 1950 to 2020.

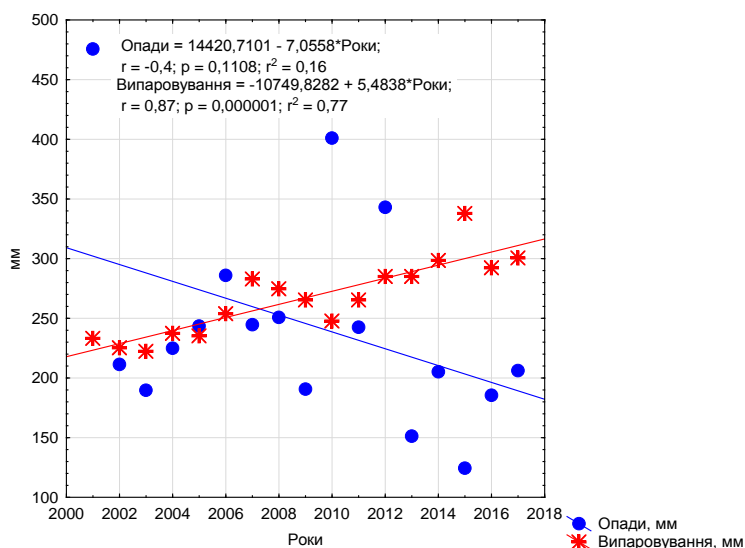


Рис. 4. Шар опадів і випаровування на метеостанції Броди за літній період протягом 2001–2017 рр.

Fig. 4. Layer of precipitation and evaporation at the Brody meteorological station during the summer period in 2001–2017.

Зміна клімату, зменшення атмосферних опадів на водозборах малих і середніх річок у межах території України суттєво вплинуло на формування річкового стоку. На півночі України стік малих та середніх річок зменшився на кілька відсотків, на півдні зменшення сягає половини природного стоку, в середньому стік малих та середніх річок зменшився на 10-20%. Водність Дніпра у створі Каховської ГЕС зменшилася на $11,2 \text{ км}^3$ на рік (20% від середнього по водності року стоку Дніпра або майже 150% корисного об'єму Каховського водосховища) (рис. 5).

Українським гідрометеорологічним інститутом ДСНС України розроблено модель варіанту змін водного режиму річок України (рис. 6). Паралельно зі зменшенням доступних для обробки, за діючими у нас технологіями, запасів води, у джерелах водопо-

стачання відбуваються дуже суттєві зміни якісного складу цих вод: для поверхневих вод басейну р. Дніпро характерним став подовжений період вибухоподібного цвітіння фітопланктону, обумовленого як антропогенними, так і кліматичними чинниками.

Для поверхневих вод цього басейну вже наочною стала зміна складу води у напрямку з півдня на північ. Склад води змінюється з гідрокарбонатного кальцієвого на хлоридний натрієвий, ще 10 – 15 років назад ці зміни були відчутні лише у нижній течії р. Дніпро, зараз вони досягли Київщини, паралельно з цим відбувається істотне підвищення загальної мінералізації води (рис. 7-9). Яскравий приклад цих змін – поява в районі нижнього б'єфу Каховської ГЕС скупчень чорноморських медуз.

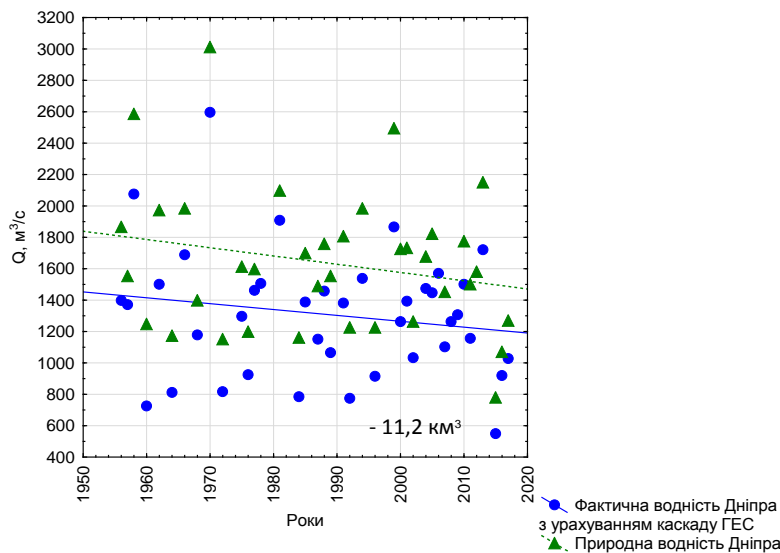


Рис. 5. Природна та фактична (з урахуванням каскаду ГЕС) водність Дніпра у створі Каховської ГЕС

Fig. 5. Natural and actual (taking into account the cascade of HPPs) water discharge of the Dnieper in the Kakhovka HPP reservoir

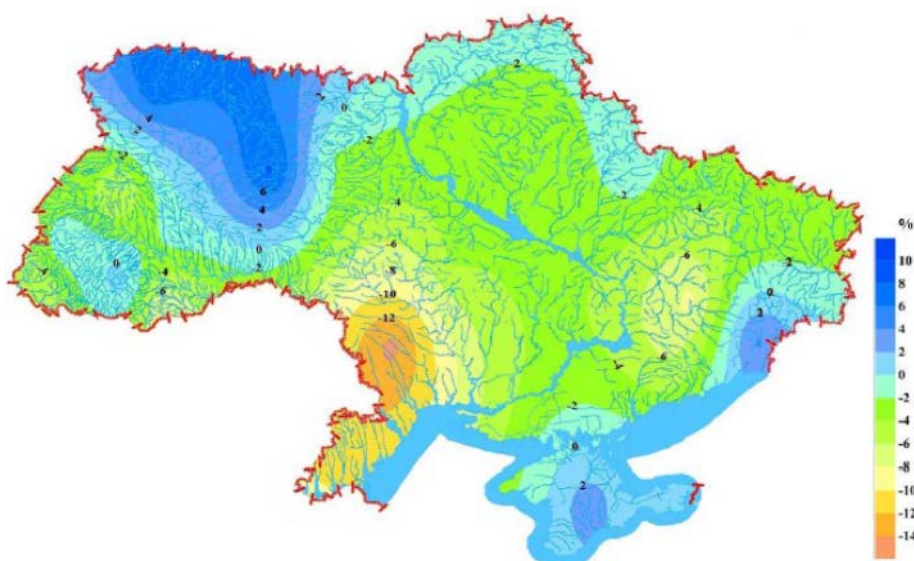


Рис. 6. Прогнозна модель зміни середньорічного стоку води (%) річок України на період 2031-2050 рр. за даними Українського гідрометеорологічного інституту ДСНС України.

Fig. 6. Forecast model of changes in the average annual water runoff (%) of rivers of Ukraine for the period 2031-2050 according to the Ukrainian Hydrometeorological Institute of the SES of Ukraine.

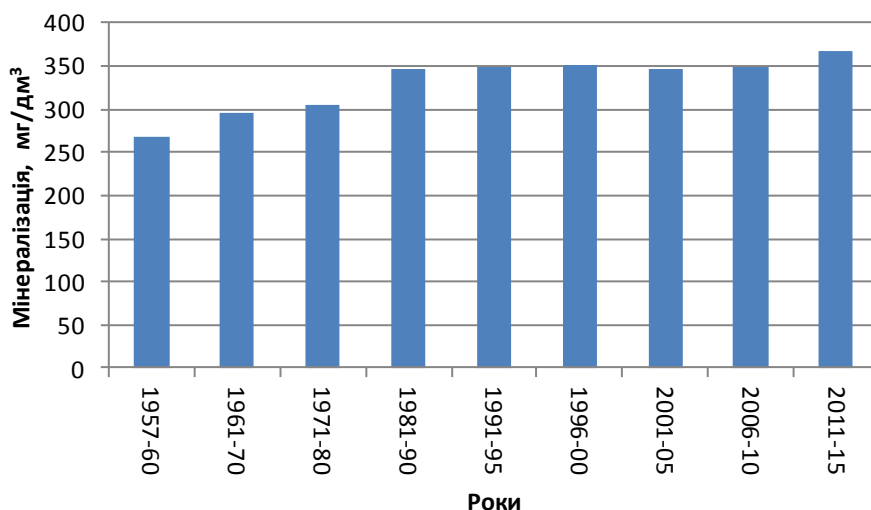


Рис. 7. Динаміка зміни середньоарифметичних показників мінералізації води в р. Дніпро -м. Нова Каховка за період з 1957 по 2015 рр.

Fig. 7. The dynamics of changes of the arithmetic mean values of the Dnieper water mineralization – the city of Nova Kakhovka for the period from 1957 to 2015.

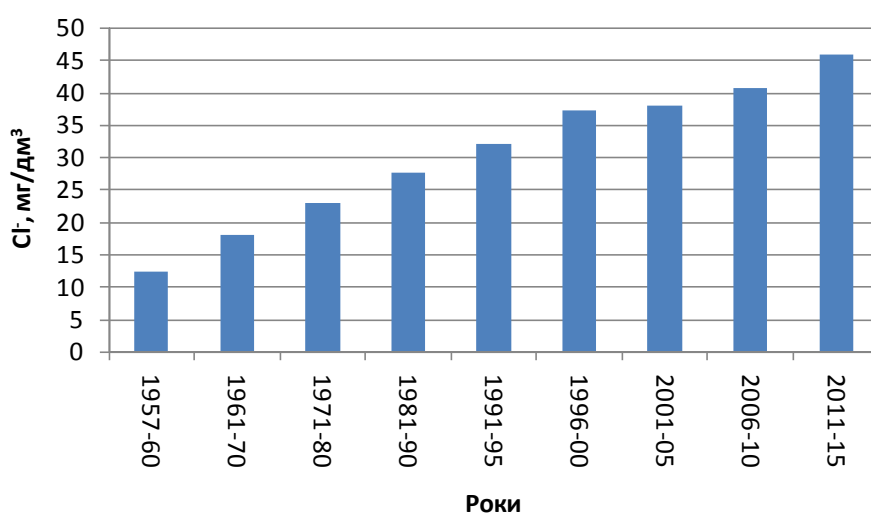


Рис. 8. Динаміка зміни середньоарифметичного вмісту Cl⁻ у водах р. Дніпро (м. Нова Каховка) за період з 1957 по 2015 рр.

Fig. 8. The dynamics of changes of the arithmetic mean Cl⁻ content in the Dnieper water – the city of Nova Kakhovka for the period from 1957 to 2015.

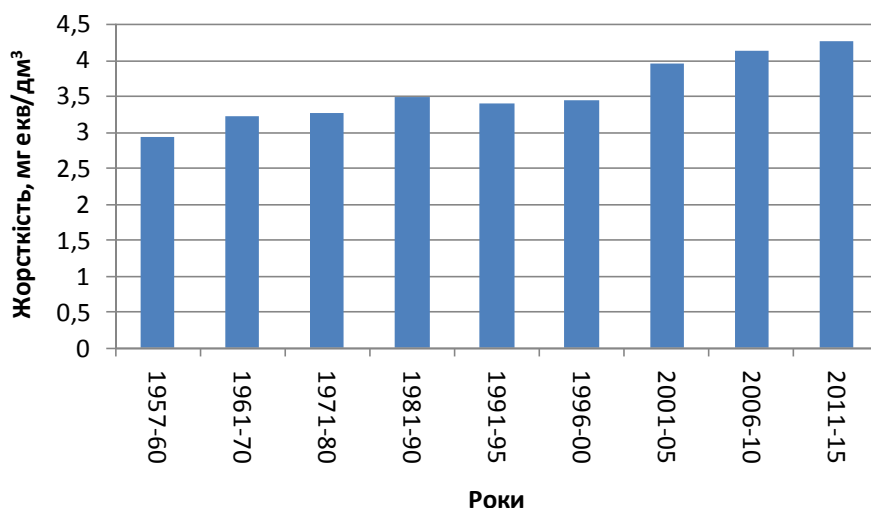


Рис. 9. Динаміка зміни середньоарифметичних значень жорсткості води в р. Дніпро, м. Нова Каховка за період з 1957 по 2015 рр.

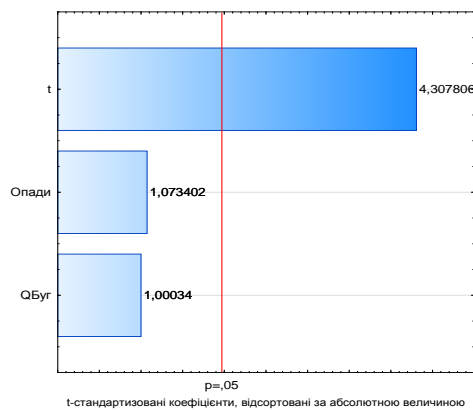
Fig. 9. The dynamics of changes of the arithmetic mean values of the Dnieper water hardness – the city of Nova Kakhovka for the period from 1957 to 2015.

Також слід постійно враховувати нерозривний балансовий зв'язок ґрунтових і підземних вод із поверхневими водами.

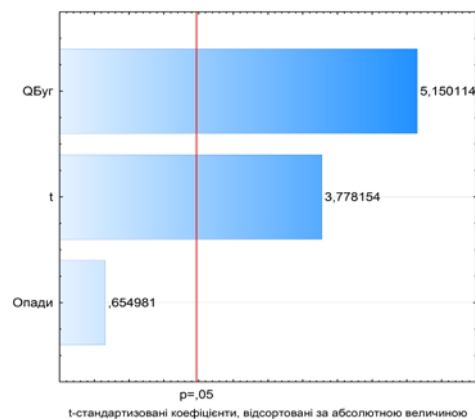
Цілком припустимо вважати, що в багаторічному плані, за незначних втрат підземних вод на випаровування в природних умовах, величина підземного стоку (розвантаження) в річки наближається до загального живлення водоносних горизонтів водообмінної системи. Тоді різниця між живленням підземних вод і їхнім стоком до річок буде обумовлена втратами цих вод на перетікання у глибокі горизонти, які не дренуються річками, за умов, якщо немає перетікання в суміжні структури та вище розташовані горизонти, або ж ці величини врівноважені аналогічними прибутковими статтями балансу. Глибокий вріз Дніпра та великі розміри Дніпровського басейну, згідно висновків І.С. Пашковського [1], дають підстави до міркувань про майже повне дренавання водоносних комплексів зони вільного водообміну усією системою малих та великих річок. Звідси випливає, що *для водозборів малих річок частка ґрунтового стоку (безнапірних вод) відіграє визначальну роль* серед джерел підземного живлення річки, а частка природних ресурсів глибоких артезіанських вод, *не пов'язаних з річками*, – збільшується. Тобто, із збільшенням рангу річки та базису ерозії зростає частка глибинного живлення у загальному підземному водозабезпеченні стоку річки. Отже, вирішальним чинником того, що в меженний період (бездощове літо) *мала річка* лишається без стоку, є падіння рівня *ґрунтових* вод нижче базису ерозії. Водночас причиною аномально низьких меженних витрат *великої* річки є зниження рівнів *напірних* вод глибоких горизонтів. Отже, для річок найвищого порядку, таких як Дніпро, цілком коректно враховувати величину стоку ґрунтових вод до річки з величин їх інфільтраційного живлення, а відновлювану частину прогнозних ресурсів підземних вод ототожнювати із динамічними ресурсами. В умовах «кліматично спричинених» змін забезпеченості живленням прісноводних джерел водопостачання особливого значення набуває проблема якості води. Вона полягає в механізмі формування динамічних ресурсів. Цілком очевидно, що після відбору чистих прісних вод з глибин від 30 до 200 м водоносні горизонти відновлюються за рахунок перетікання антропогенних вод (з комунальних мереж, гідровідвалів, водосховищ), а також інфільтраційних – через забруднені радіонуклідами, агрохімікатами, нафтопродуктами та іншими поллютантами ґрунти водозборів. Причому відновлення запасів підземних прісних вод навіть антропогенними водами на значних глибинах (більше 150 м) за об'ємом та пружним тиском (не за достатньо швидким відновленням рівня, який пов'язаний із пружним станом води в над-

рах) відбувається у 1000 і більше разів повільніше, ніж їх вилучення, в той час як відчутне забруднення, через технічну недосконалість свердловин або недбалість, може відбутись протягом кількох діб. У зв'язку із цим з'явився термін «доіндустріальні води» [2], тобто по суті реліктові води, які не мають слідів техногенного забруднення і які поступово зникають.

Що ж відбувається з водними ресурсами останні 25 років? З переходом до маловодного циклу, після багатоводних 1997-1999 рр., поверхневий стік помітно збільшився саме в періоди його підземного живлення – під час зимових та літніх межень. Натомість повеневі витрати річок зменшились [3]. За спостереженнями та розрахунками по басейну р. Півд. Буг, починаючи з 1999 р., ваговий коефіцієнт впливу температури помітно зріс, а зв'язок між підземним і поверхневим стоком впав за значущі межі (рис. 10). Період 2005-2011 рр. можна визнати періодом середньої та підвищеної водності, що сприяло відновленню або стриманню вичерпання запасів ґрунтових вод. В останні два десятиріччя вплив температури на стік посилюється, але виражається він як у періодичному сприянні живленню ґрунтових вод, так і у їх виснаженні за рахунок випаровування, яке азонально зростає. Залежність підземного стоку від кількості опадів за цей (другий) період зменшилась, що створює негативні передумови для компенсації витратних складових балансу ґрунтових вод [4]. Очевидно, ці причини призвели до зменшення інфільтраційного живлення ґрунтових вод і загальний тренд підземного стоку почав знижуватись. Різко нерівномірний характер підземного стоку за два останні десятиріччя відобразився на нерівномірності поверхневого стоку. При цьому роль температури як чинника впливу на стік продовжує зростати (рис. 10). Вочевидь, не скомпенсовані достатнім інфільтраційним живленням значні витрати ґрунтових вод повинні призвести до зменшення їх ємнісних запасів. За 37-річний період спостережень (1980-2017) інтервали настання мінімумів стоку з часом стають коротшими: після максимуму 1997 р. – 6 років, 2005 р. – 3 і 5 років, 2014 р. – через рік. Тривалість періодів мінімального стоку з часом буде подовжуватись, а *періодичність настання мінімумів – зменшуватись* [4]. Оскільки зростання середньорічної температури має поки що незворотний характер, такі зміни можуть виявитися проявом поступового вичерпання запасів, зменшення природних ресурсів підземних вод, а також зональних кліматичних перетворень. Останніми роками ці висновки підтверджуються стійким зниженням рівнів напірних міжпластових вод у Миколаївській, Одеській, Херсонській, Вінницькій, Хмельницькій [5], Київській, Волинській та інших областях.



a



б

Рис. 10. Діаграми значень стандартизованих коефіцієнтів змінних, що демонструють залежність підземного стоку (а) та рівня ґрунтових вод (б) від опадів, температури і витрат р. П.Буг на період 1999-2016 рр. для прирічкового типу режиму ґрунтових вод (район м. Хмільник Вінницької області). Червона лінія відображає межу значимості чинника.

Fig. 10. Diagrams of values of standardized coefficients of variables showing the dependence of the groundwater runoff (a) and groundwater level (b) on precipitation, temperature and flow of the river Bug for the period 1999-2016 (area of the city of Khmilnyk, Vinnytsia region). The red line shows the factor significance limit

За результатами множинного кореляційного аналізу, зв'язок між режимом поверхневого та підземного стоку виявився невисоким, особливо під час другої фази (рис. 10), навіть для ділянок з прибережним типом режиму ґрунтових вод. Окрім уповільненої реакції підземного стоку на опади, причина полягає також у різній реакції підземного та річкового стоку на підвищення температури: *поверхневий стік*, зокрема р. Південний Буг, при підвищенні температури *зменшується*, водночас стік ґрунтових вод зростає [4]. Очевидно, що поверхневий стік більше залежить від опадів, ніж підземний, – незначне зменшення кількості опадів (після 2014 р.) призвело до більш різкого падіння поверхневого стоку. Відносно 1999 р. середньорічні витрати поверхневого стоку до 2017 р. зменшилися більш ніж у 5 разів.

За природних умов при зниженні РГВ на вододільній (міжрічковій), тобто водозбірній частині, недоотримують живлення також і напірні води, що залягають під першими водотривами. Їх п'єзометричні рівні починають повільно знижуватися [6]. Водночас висхідне перетікання напірних вод в річки та ґрунтові води в заплавах якийсь час зростатиме внаслідок збільшення вертикального градієнту за падіння рівнів ґрунтових та поверхневих вод. Стік ґрунтових вод в річки навіть у маловодні періоди може зростати, що спричинюється збільшенням градієнту латерального потоку за аномального падіння рівня води в річках. Отже інтенсивність вичерпання пружних запасів підземних вод посилюється, і це стримувало досі різке обміління річок та підтримувало мінімальні меженні витрати.

За низьких рівнів напірних і ґрунтових вод відбувається більш інтенсивне розвантаження з водосховищ у підземні водоносні горизонти. Особливо відчутним подібний ефект може стати для водосховищ, побудованих на річках першого і другого порядку, за низького фільтраційного опору русла та наявності добре проникних порід або тектонічних розломів. Подібний процес наразі відбувається на водосховищі «Відсічне» на р. Тетерів. При цьому, у випадку розвантаження водосховища в підземні горизонти, навіть за порівняно низьких температур (без значного випаровування), буде спостерігатися зниження рівня води, а дощові опади навряд чи зможуть кардинально змінити цю ситуацію, особливо якщо за їх рахунок не відбудеться суттєвого підвищення РГВ, за якого відновиться природний напрям стоку ґрунтових вод.

Відповідно для ґрунтових і підземних вод стало характерним зниження рівнів та зміна їх якісного складу. Зниження ґрунтових вод обумовило масове пересихання колодязів, а у сільській місцевості це все ще головне джерело питної води. Так само масово змінюється її склад, все більшого поширення у підземних водах набуває підвищення понад нормативи вмісту азотних сполук, також підвищується її загальна мінералізація. Продовжується проникнення вод з підвищеним вмістом заліза і мангану у водоносні горизонти, які вважалися захищеними від подібного впливу.

Окремо слід розглянути особливості вітчизняного виробничо-енергетичного комплексу та природних ресурсів і можливість залучення до процесів водопідготовки фахового персоналу.

1. В Україні є значний запас енергогенеруючих потужностей різноманітного генезу, в тому числі й атомні, що вводилися як джерело енергії для сталих цілодобових споживачів, яких зараз стає все менше.

2. Незважаючи на порівняно розвинутий науково-виробничий цикл, пов'язаний із хімічним виробництвом, хіміко-технологічні інновації в царині вітчизняної водопідготовки практично зупинено внаслідок внесення цілого спектру загальнозживаних у світовій практиці хімічних речовин і їх сполук до так званого переліку «прекурсорів», що робить їх введення у виробничий цикл занадто складним і вартісним.

3. На теренах України понад 70% водозабірних свердловин мають вміст загального заліза у воді в межах від 1 до 3,5 мг/дм³. З них приблизно 15% подають воду, в якій окрім заліза істотно перевищено концентрацію мангану (від 0,5 до 1 мг/дм³).

Необхідно звернути увагу на те, що діючі очисні споруди в переважній своїй більшості – понад 90%, вже відпрацювали свій проектний експлуатаційний термін, а технологія очищення води¹, яка була закладена у них розробниками, передбачає використання в якості вихідної води воду I і II категорії якості. Наразі ж переважна більшість джерел водопостачання має воду III категорії, а у деяких випадках і IV категорії, що відповідає сильно розведеним стічним водам.

Також слід враховувати загальне та істотне зменшення кількості доступного до залучення до технологічних процесів кваліфікованого персоналу усіх ланок – від робітників до інженерно-технічних персоналу і так званих топ-менеджерів. Відповідно, діючі виробництва з перманентними технологічними змінами, які обумовлені змінною якістю вихідної сировини і мають багатоетапний технологічний процес, зазвичай зупиняються, особливо у разі неможливості їх автоматизації, а нові аналогічні ви-

робництва вже не впроваджуються. Якщо ці фактори для промислово-побутових товарних груп ще можуть бути компенсовані за рахунок імпорту, то господарсько-питну воду у відповідних обсягах із закордону ніхто постачати не буде.

Відповідно, усі ці фактори стають ключовими для визначення перспективних напрямів досліджень, які здатні створити нові засади актуальних для України технологій водопідготовки природних і стічних вод та напрямів їх використання.

З аналізу наведених ознак стає очевидним, що традиційні вітчизняні технології підійшли до межі свого використання. Впровадження технологічних рішень за аналогією з розвинутими країнами стримується економічними чинниками. Для визначення нових засад, на яких мають бути розроблені технології, перш за все слід окреслити ключові граничні умови:

1. Необхідні маловитратні рішення з мінімальним використанням, а краще і взагалі без залучення речовин з «прекурсорного» переліку.

2. Недопустиме автоматичне і точкове перенесення окремо взятих порівняно сучасних імпортованих технологічних ланок у вигляді сильних окисників чи компактних бар'єрних споруд та іншого подібного обладнання без підлаштування під них усього технологічного циклу. В наших умовах це призводить до неочікуваних результатів, кращими з яких будуть перевитрати реагентів у порівнянні з тим, що обіцяли дилери, та невиправдане збільшення собівартості води порівняно з її якістю.

3. Необхідно максимально використовувати природні процеси з якнайбільшою мінімізацією людського фактору.

4. Розроблені підходи повинні мати достатню гнучкість, яка дозволить з мінімальними змінами пристосовувати технологічний процес до подальших кількісних і якісних змін води в джерелах водопостачання.

5. Слід змінити підхід до стічних вод і припинити розглядати їх як відходи, а почати ставитись до них як до джерела цінної сировини, як мінімум – джерела для поповнення ресурсів води, а як максимум – джерела зворотного водопостачання, можливо енергетичного джерела.

Накладання таких граничних умов відкриває декілька можливих напрямів водопідготовки:

1. Відповідно, це можуть бути процеси різноманітної енергетичної обробки води в поєднанні з нанотехнологіями, але застосування класичних систем мембранного поділу на базі імпортованого обладнання в зв'язку з економічними чинниками навряд чи можливе, а застосування електродіалітичних процесів на базі керамічних, гіпотетично вітчизняних, мембран виглядають доволі перспективними, і можливо вони

¹ Традиційна технологія очищення води базується на коагуляційних процесах. В якості коагулянтів використовують солі алюмінію, найчастіше сірчаноокислий алюміній, рідше – солі заліза. Типовий технологічний ланцюг складається наступним чином: вода насосною станцією першого підйому забирається з джерела водопостачання, первинно хлорується, для недопущення біобростання трубопроводів, надходить до комплексу очисних споруд, де змішується з коагулянтном у так званому змішувачі, звідки самопливом потрапляє до камери утворення пластівців, далі – до відстійників, з яких первинно освітлена вода надходить на кінцеву фільтрацію на фільтрах із зернистим фільтруючим завантаженням, найчастіше кварцовим піском, можливі варіанти завантажень: цеолітовий дрібняк, антрацит, гранули пінополістиролу, кварцит тощо. Після фільтрації вода знову хлорується і самопливом надходить до резервуарів чистої води. З цих резервуарів очищена вода забирається насосною станцією другого підйому і подається водопровідною мережею до споживачів.

і стануть тим рішенням, яке дозволить ефективно і порівняно дешево знижувати загальну мінералізацію води.

2. Так само перспективним, на наш погляд, є створення нових фільтруючих матеріалів із сорбційними властивостями, які можуть бути синтезовані буквально на місці споживання. Це може бути синтез неорганічних композиційних матеріалів на базі гідроксидів заліза та глинистих порід, подібних до монтморилоніту чи гідрослюд, а можливо і каолінових глин, за допомогою термічного розкладу частинок гідроксиду заліза (III) у міжшаровому просторі глин, можливо з додаванням ТРГ (терморозщепленого графіту). Подібні сорбенти відомі і виробляються шляхом інтеркаляції поліядерних комплексів металів (Ti, Zr, Fe тощо). В Україні можна використовувати для цього процесу повсюдно поширені запаси глин, а також підземних вод із підвищеним вмістом закисного Fe з переведенням його у гідроксид. Також можливе і додаткове залучення марганцю з цих вод, наприклад, у вигляді діоксидів. Все це дозволить створювати нові доволі ефективні мезопористі сорбційні матеріали шляхом інтеркаляції в міжпакетний простір набагато більших за розміром наночастинок оксидів металів. Тобто ми отримаємо з розповсюджених і загально доступних матеріалів комплекс продуктів – новий сорбент та знезалізнену питну воду, – і все за при порівняно незначних енергетичних витрат (температура термічної обробки глин приблизно 250 – 350°C, а отримання $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з води не потребує температурної корекції і відповідає її природному фону, тобто 8 – 12°C).

3. Створення інфільтраційних систем очищення природних і доочищення стічних вод за рахунок напівпроникних геохімічних бар'єрів на базі шарів глинистих мінералів, з включенням сорбентів природного генезису та біологічних чинників дозволить, як мінімум, поповнювати запаси підземних вод за допомогою інфільтраційних басейнів, а як максимум – реконструювати на подібних засадах очисні водопровідні та каналізаційні споруди.

4. Створення на базі відстійників водопровідних очисних споруд нового типу споруди, яка поєднає властивості повільних та наливних фільтрів і працює з використанням властивостей геохімічного бар'єру. Цей бар'єр формується з шару колоїдної зависі у висхідному потоці води і наливної мембрани. Наливний шар і колоїдна завіса формуються з суміші, поєднаної за допомогою кавітаційної обробки суспензії глин, ТРГ і гідроксиду заліза. Сформована на цих геохімічних засадах споруда за своїми бар'єрними властивостями займе проміжну позицію між мікро- і ультрафільтраційними установками, а введення певних присадок у перспективі дозволить

отримати таку наливну мембрану, яка буде селективна, наприклад, до іонів натрію або кальцію, що дозволить вести мову про зниження загальної мінералізації. Так само цей бар'єр буде досить ефективним при затриманні органічних сполук, у тому числі пестицидів і гербіцидів, мікропластику тощо. Його продуктивність сягатиме сотень кубометрів на годину за експлуатаційних витрат, що не перевищують витрати на функціонування традиційної технології, а будівельні витрати фактично відповідатимуть витратам на реконструкцію відстійника з відновленням його водонепроникності і покращенням дренажної функції.

5. Створення на базі електродіалізних керамічних мембран локальних установок для отримання дезінфікуючих розчинів аноліту як для власних потреб водопроводів з метою виключення з технологічного процесу первинного хлорування, так і для зовнішніх потреб лікарень, птахофабрик тощо.

6. Розробка ефективних конструкцій інфільтраційних водозабірно-очисних споруд на базі систем перехвату (каптажу, дренажу тощо) потоків інфільтраційних вод [7] поблизу водосховищ як комбінованого джерела водопостачання з функцією очищення води.

Цей перелік можна довго продовжувати, проте навіть розробка простого кавітаційного активатора глинистих розчинів, спроможного ще й покращувати розчинення кускового сірчанокислого алюмінію (типовий коагулянт), вже дозволить говорити про масову технологічну інновацію, яка необхідна для усіх водопроводів, що працюють на поверхневій воді.

Висновки

На загальну думку світової наукової спільноти, зростання середньорічної температури щонайменше найближчі три - чотири десятиріччя має сталий і незворотній характер. Тривалість періодів мінімального стоку з часом буде подовжуватись, а періодичність настання мінімумів – зменшуватись. Загалом такі зміни свідчать про початок нового етапу поступового вичерпання запасів та зменшення природних ресурсів, доступних у традиційному розумінні підземних та поверхневих вод, що передусім вимагає їх заощадливого використання. Водночас автори вбачають перспективним застосування інноваційних технологій водопідготування. Найбільш відповідним до сучасних вимог підготовки питної якості є відтворення і оптимізація процесів самоочищення води, які відбуваються в її біогеохімічному циклі під час колообігу на Землі. Поєднання природних технологій самоочищення з фізико-хімічними та біологічними процесами дозволить істотно підвищити ефективність водопідготування.

Література

1. Пашковский И.С. Подземный сток в многоплатформенных системах // Ресурсы подземных вод. Современные проблемы изучения и использования: Мат-лы междунар. науч. конф. (13-14.05.2010, Москва), М.: МГУ им. Ломоносова, изд-во МАКС Пресс, 2010. – С.221-227.
2. Яковлев В.В. Перспективні джерела природних вод для питного водопостачання України, їх охорона і раціональне використання. Автореф. дис. на здоб. наук. ступ. доктора геол. наук за спец. «екологічна безпека». Київ, 2017. – 35 с.
3. Осадчий В.І. Ресурси та якість поверхневих вод України в умовах антропогенного навантаження та кліматичних змін // За матеріалами наукової доповіді на засіданні Президії НАН України 31 травня 2017 р.: Вісник НАН України, 2017, №8. С. 29-45.
4. Шевченко А.Л., Осадчий В.І., Чарний Д.В. Изменения режима, баланса и ресурсов подземных вод Полесья и лесостепи Украины под влиянием глобального потепления // Вучоний записки Брестскага університэта. 2019. - Вып. 15, Ч. 2. - С. 117-128.
5. Шевченко О.Л., Чарний Д.В., Шум І.П., Осадчий В.І. Загрози для ресурсів підземних вод, викликані глобальним потеплінням клімату // Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування: мат-ли міжнар. наук.-пр. конф. (7-11.11.2019, Трускавець). – К.:ДКЗ, 2019. - Т.2. – С. 286-290.
6. Шевченко А.Л., Осадчий В.І., Бабушкіна Р.А., Чарний Д.В. Актуализация проблемы учета ресурсов подземных вод в условиях глобального потепления // Роль наук про Землю в народному господарстві. Стан та перспективи: мат-ли міжнар. наук.-пр. конф. (20.03. 2019, Херсон). 2019, Херсон: ХДАУ. – С. 317-323.

пективи: мат-ли міжнар. наук.-пр. конф. (20.03. 2019, Херсон). 2019, Херсон: ХДАУ. – С. 317-323.

7. Яковлев В.В. Спосіб опріснення колодязної води / Патент на корисну модель №104259. – Держ. Реєстр патентів України на корисні моделі. 2016. – Бюл. №2 – 8 с.

References.

1. Pashkovsky I.S. (2010) Moscow: MSU. Lomonosova, MAKS Press Publishing House., P.221-227.
2. Yakovlev V.V. (2017), Author's ref. dis. on zdob. Science. stup. Dr. Geol. science for special. "ecological safety". Kyiv, 35 p.
3. Osadchy V.I. (2017), According to the scientific report at the meeting of the Presidium of the NAS of Ukraine on May 31, 2017: Bulletin of the NAS of Ukraine, №8. Pp. 29-45.
4. Shevchenko A.L., Osadchiy V.I., Charny D.V. (2019), Scientific notes of Brest University. Issue. 15, Ch. 2. pp. 117-128.
5. Shevchenko O.L., Charny D.V., Shum I.P., Osadchy V.I. (2019), Investment prospects: Materials of intern. science conf. (7-11.11.2019, Truskavets'), V.2. pp. 286-290.
6. Shevchenko A.L., Osadchiy V.I., Babushkina R.A., Charny D.V. (2019), The role of Earth sciences in the national economy. Status and prospects: Materials of intern. scienc.-pract. conf. (20.03,2019, Kherson), Kherson: KhSAU. pp. 317-323.
7. Yakovlev V.V. (2016), Patent for utility model №104259. - State. Register of Ukrainian patents for utility models. Bull. №2 – 8 p.

DEPLETION OF DRINKING GROUNDWATER RESOURCES UNDER GLOBAL CLIMATE CHANGE CONDITIONS – AS AN INNOVATIVE WATER TREATMENT TECHNOLOGY DEVELOPMENT FACTOR

Charnyi D. D.Sc. (Tech.), Senior Researcher, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», ORCID:0000-0001-6150-6433, dmitriych10@gmail.com

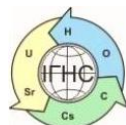
Shevchenko O. D.Sc. (Geol.), Institute of Geology, Taras Shevchenko Kyiv National University, ORCID:0000-0002-5791-5354, shevch62@gmail.com

Zabulonov Yu. D.Sc. (Tech.), Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, Professor, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine» ORCID:0000-0002-4517-9927

Dolin V. D. Sc. (Geol.), State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», ORCID:0000-0001 -6174-2962, vdolin@ukr.net

Sustainable development of any country is possible only if it provides a stable supply of its population and the industrial complex with drinking water in accordance with their needs. This problem is a real challenge for Ukraine as a low-water state. Besides, the water supply complex in Ukraine is in permanent crisis caused by both social-economic and natural factors, mainly global climate change. For example, for the surface waters of the Dnieper basin, the water composition changes from south to north from calcium bicarbonate to sodium chloride. Ten to 15 years ago, these changes were felt only in the lower reaches of the Dnieper River, now they have reached Kyiv region; at the same time there is a significant increase in the total mineralization of water. All signs indicate a gradual depletion of reserves and reduction of natural groundwater resources. The combination of these factors forms the current unsatisfactory state of water supply and sewerage systems. Together with permanent underfunding of the water supply and sewerage systems it has gradually led to the fact that virtually all pipelines do not operate in the regular mode, in fact, they are constantly in a preaccidental and accidental state. The most striking example of this state of affairs is the loss of water taken from the water source. It can reach up to 50 percent or even more. The lack of sufficient funding makes the application of the standard for the developed countries approaches unrealistic. Consequently, non-traditional water treatment technologies that are based on other principles are required. They must ensure adequate water quality through the maximum sustainable use of the available resources and the reserves of the existing treatment plants outside the typical water treatment technology. In our opinion, the reproduction of intensified biogeochemical processes of water self-purification, which are constantly taking place in the process of its circulation on the Earth, is promising from this viewpoint. In particular, it is proposed to create on the basis of the latest hydrogen treatment plants a new type of structure that supports the own forces of known and other filters and works with the power of the geochemical barrier.

Key words: water resources, drinking water, climate, precipitation, infiltration, chemical indicators, water treatment, groundwater, technologies, treatment facilities, geochemical barrier.



<https://doi.org/10.15407/geotech2020.32.015>
УДК 621.039.7

Ольховик Ю.О.

Ольховик Ю.О., д.т.н., завідувач відділу, ДУ «ІГНС НАН України», ORCID:0000-0001-5653-2370, yolkhovyk@ukr.net

ГЕОЛОГІЧНЕ СХОВИЩЕ ВИСОКОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ В УКРАЇНІ: ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ

З огляду на сучасні тенденції розвитку науково-технічних рішень щодо забезпечення довгострокової безпеки при геологічному захороненні високоактивних радіоактивних відходів включно із відпрацьованим ядерним паливом, розглянуто наявні в Україні проблеми, які необхідно враховувати при створенні геологічного сховища. Відзначено необхідність інтенсифікації розробки і реалізації програм і стратегій поводження з відпрацьованим ядерним паливом і високоактивними радіоактивними відходами з періодом планування до 100 -150 років. Основою програм створення геологічного сховища мають стати результати опрацювання реєстру ВАВ (високоактивних радіоактивних відходів) та концептуальні рішення з геологічного захоронення, а самі програми і стратегії повинні відповідати вимогам відкритості і публічного обговорення науковою спільнотою. Наразі настає час законодавчого визначення – який саме ядерний паливний цикл: відкритий (без переробки відпрацьованого ядерного палива) чи закритий більше відповідатиме економічним, екологічним цілям та можливостям України. З огляду на зміни в законодавстві підкреслено необхідність визначитися з очікуваними обсягами РАВ (радіоактивних відходів), що можуть бути захоронені в геологічному сховищі, і для яких саме відходів необхідно створювати національне геологічне сховище. Значна невизначеність щодо об'ємів і строків надходження на захоронення притаманна відходам від переробки відпрацьованого ядерного палива реакторів ВВЕР-1000 на КраснояРСькому гірничо-хімічному комбінаті. Оцінка обсягів відпрацьованого ядерного палива нових енергоблоків АЕС та термінів, протягом якого вони будуть утворюватися, має враховувати різні варіанти стратегії розвитку енергетичного комплексу України. Зазначено, що виключення з Концепції нової Засальнодержавної програми поводження з РАВ питань щодо майбутнього захоронення відпрацьованого ядерного палива не відповідає міжнародно-правовим зобов'язанням України у сфері європейської інтеграції з питань, що стосуються сфери безпеки використання ядерної енергії.

Ключові слова: геологічне сховище, відпрацьоване ядерне паливо, високоактивні відходи, законодавство України

Актуальність теми визначається сучасними тенденціями розвитку науково-технічних рішень щодо забезпечення довгострокової безпеки при геологічному захороненні високоактивних радіоактивних відходів (ВАВ) включно із відпрацьованим ядерним паливом (ВЯП), які необхідно враховувати при створенні в Україні геологічного сховища.

Концепція глибинного геологічного захоронення ВАВ досліджувалася протягом кількох десятиріч і має високий рівень довіри серед експертів науково-технічного співтовариства. Існує впевненість, що цей підхід здатний надійно ізолювати відходи від біосфери до того часу, доки вони створюють значні ризики – на період до одного мільйона років.

Сховище для ізоляції ВАВ має бути розміщено в такому геологічному середовищі, яке зберігає свої ізолюючі властивості протягом періоду, необхідного для досягнення безпечного рівня активності, і ефективно перешкоджає міграції радіонуклідів до біосфери. При цьому надійність ізоляції ВАВ забезпечується шляхом створення багатобар'єрної системи природних та інженерних бар'єрів, де природні

бар'єри з часом набувають вирішального значення. Активний адміністративний контроль (підтримка цілісності бар'єрів сховища, моніторинг, нагляд) має здійснюватися лише на стадії експлуатації сховища.

Але також можливий гнучкий підхід до процесу прийняття рішень щодо захоронення ВЯП, що дозволило б майбутнім поколінням самостійно визначити стратегію довготривалого поводження з цими видами ВАВ. Такий підхід реалізує розроблена у Франції концепція оборотного захоронення ВЯП у глибинних геологічних формаціях, яка закріплена на законодавчому рівні і містить вимогу щодо забезпечення можливості для вилучення захоронених відходів протягом щонайменше 100 років.

Після закриття сховища безпека системи захоронення визначається реалізованими проектними рішеннями, бар'єрними властивостями геологічного середовища і деякий час пасивним адміністративним контролем, який являє собою обмеження певних видів діяльності людини в районі розташування сховища.

Метою використання декількох бар'єрів є ефективне запобігання виносу радіонуклідів протягом необхідного періоду ізоляції, впродовж якого окремі складові системи мають бути взаємопов'язані і доповнювати одне одну щодо їх ефективності.

Це відноситься до двох основних груп – природних (геологічних) та штучних (технічних) бар'єрів. Ефективність штучних бар'єрів залежить від часу, і в основному обумовлюється геологічними умовами, а застосування технічних бар'єрів, навпаки, підсилює ізолюючі властивості геологічних умов. Прикладом цього є захоронення ВАР у кристалічних формаціях. Тут дорогі технічні бар'єри, наприклад, контейнери з міді та бентонітовий тампонаж, компенсують недоліки скальних порід, які є проникні для води. З іншого боку, функціональні характеристики і ефективність цих технічних бар'єрів вимагають геологічного оточення зі стабільними гідрогеохімічними умовами в зонах дуже уповільненого (застійного) водообміну.

Геологічне захоронення технічно можливе і не представляє особливих проблем з інженерної точки зору [1]. Ця впевненість базується на:

- розумінні процесів та подій, які пов'язані з міграцією радіонуклідів зі сховища до біосфери;
- математичних моделях, які, використовуючи інформацію про конкретні геохімічні умови майданчика розміщення сховища та особливості технологій, що застосовані в проекті, забезпечують отримання надійних, довготермінових прогнозів впливу захоронених радіоактивних відходів на навколишнє середовище;

- вивченні природних аналогів вміщуючих порід сховища, які надають докази того, що ключові процеси при моделюванні геологічних систем протягом тривалого періоду враховано, включаючи режим сучасних геологічних рухів земної кори.

Наявність та доступність вищезазначених даних будуть сприяти зміцненню довіри суспільства щодо можливості забезпечити захист нинішнього і майбутніх поколінь, що є фундаментальною етичною вимогою. Цей захист має найвищий пріоритет, тому що при неможливості забезпечити достатній рівень безпеки, усі інші аспекти (фінансові, політичні) стають вкрай незначними.

Національною академією наук США проголошено: «Тільки геологічне захоронення залишається науково і технічно надійним довгостроковим рішенням, що задовольняє необхідному рівню безпеки і не залежить від активного управління. Добре спроектоване сховище після закриття являє собою пасивну систему, що містить надійну систему бар'єрів безпеки. Ми здатні проектувати, будувати і використовувати технологічні об'єкти з набагато більшою складністю і вищим потенціалом безпеки» [2].

Більшість країн, які мають ядерні енергетичні програми, визначили пріоритетним технічним підходом остаточне захоронення високоактивних ВАР у геологічних сховищах (ГС) шахтного типу на глибинах у сотні метрів. В ядерних країнах на державному рівні ведеться розробка і реалізація програм і стратегій поводження з ВЯП і ВАР із періодом планування до 150 років (рис.1) [3].

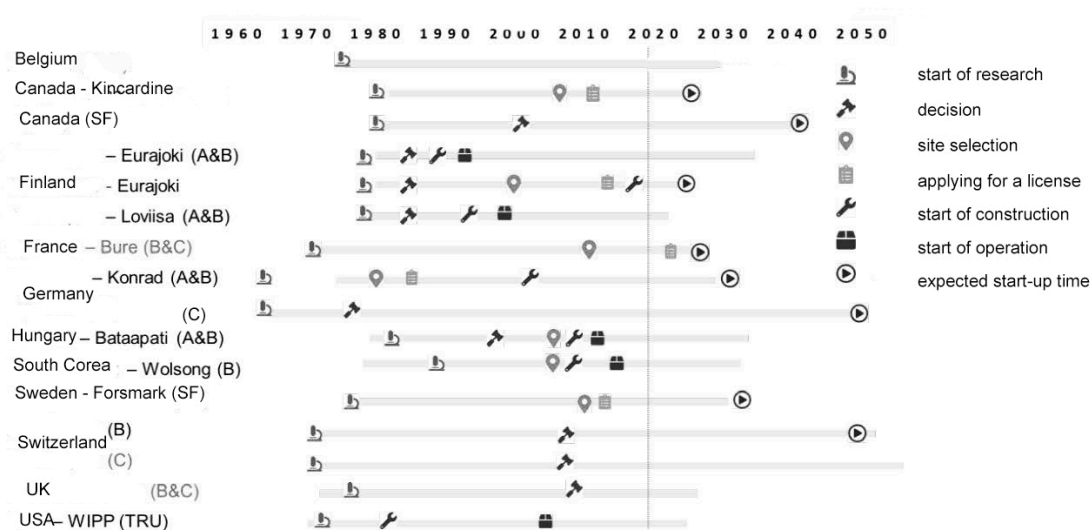


Рис.1 Тривалість основних етапів створення геологічного сховища відповідно до існуючої практики за кордоном
Fig.1 The main stages of a geological repository construction in accordance with the existing practices abroad

Програми базуються на детальному опрацюванні реєстру ВАВ, концептуальних рішень з геологічного захоронення, послідовності дій по спорудженню та експлуатації об'єктів захоронення. Повсюдно програми і стратегії створення ГС характеризуються високим рівнем відкритості та публічної дискусії. Проте у багатьох країнах громадськість і політики, з різних причин, заперечують створення сховища для ядерних відходів. Прикладом останнього є ситуація у США, де створення геологічного сховища Якка-Маунтін паралізовано через політичні мотиви. У деяких країнах відбувається уповільнення або навіть припинення ліцензування нових атомних електростанцій через відсутність очевидного прогресу відносно захоронення відходів.

Хоча геологічне захоронення проголошено технічною стратегією у багатьох країнах, є істотні відмінності у тому, як вони планують її реалізовувати. Метою досліджень є аналіз підходів та концепцій, які мають бути враховані при розробці концепції проекту геологічного сховища, що має розглядатися як перший крок до розробки загальнодержавної цільової екологічної програми створення геологічного сховища в Україні.

Законодавче забезпечення

Створення геологічного сховища для захоронення радіоактивних відходів (РАВ) передбачено Законом України «Про поводження з радіоактивними відходами» [4] із змінами відповідно до Закону України від 17.10.2019 року №208 «Про внесення змін до деяких законів України щодо вдосконалення законодавства у сфері поводження з радіоактивними відходами» [5] таким чином: «Зберігання та захоронення радіоактивних відходів дозволяється виключно у спеціально призначених для цього сховищах відповідного типу, а саме: поверхневому сховищі, приповерхневому сховищі, сховищі для захоронення радіоактивних відходів на середніх глибинах, геологічному сховищі. Тип сховища для захоронення радіоактивних відходів визначається відповідно до класу радіоактивних відходів» (ст.17). Цією ж статтею було вперше законодавчо визначено статус відпрацьованого ядерного палива – це не відходи, а цінна сировина, яка підлягає безстроковому зберіганню. Після ратифікації «Об'єднаної конвенції про безпеку поводження з ядерним паливом та безпеку поводження з радіоактивними відходами» [6] Україна набула право самостійно визнавати ВЯП радіоактивними відходами і, відповідно, направляти таке ВЯП або деякі його партії на захоронення (ст.10).

В Законі України «Про порядок прийняття рішень про розміщення, проектування, будівництво ядерних установок і об'єктів, призначених для поводження з радіоактивними відходами, які мають загальнодержавне значення» [7] визначено, що до ядерних установок і об'єктів, призначених для поводження з РАВ, які мають загальнодержавне значення, належать, у т.ч. геологічні сховища, призначені для захоронення ВЯП або РАВ (ст.1).

Рішення про розміщення, проектування, будівництво геологічного сховища, яке, безумовно, матиме загальнодержавне значення, приймаються Верховною Радою України шляхом прийняття відповідного закону (ст.2).

Рішення про погодження розміщення на своїй території геологічного сховища місцеві органи виконавчої влади і органи місцевого самоврядування приймають після проведення місцевого дорадчого опитування громадян України (консультативного референдуму) з цього питання (ст.3).

Існуючою на сьогодні Загальнодержавною цільовою екологічною програмою поводження з РАВ [8] передбачено виконання комплексу пошукових, оціночних, науково-методичних, дослідницьких і проектних робіт з вибору майданчиків для розміщення геологічного сховища для захоронення довгоіснуючих та високоактивних РАВ із відповідним фінансуванням. Проте дія цієї Програми не поширюється на поводження з відпрацьованим ядерним паливом, яке може, відповідно до вимог законів [5] та [6], бути призначене для безпосереднього захоронення.

Прийняття законодавчого акту [5] дозволило ліквідувати колізії щодо статусу ВЯП, що підлягає безпосередньому захороненню у геологічному сховищі, відповідно до вимог Об'єднаної конвенції із попередньою редакцією Закону України «Про поводження з радіоактивними відходами».

Цим же законодавчим актом прийнято класифікацію РАВ, яка відповідає узгодженим на міжнародному рівні стандартам безпеки, і базується, перш за все, на міркуваннях щодо довгострокової безпеки захоронення.

Роботи зі створення геологічного сховища потриватимуть на перших етапах:

1. Затвердження програми створення геологічного сховища після розробки нової загальнодержавної програми поводження з РАВ і ВЯП у частині створення ГС для безпосереднього захоронення РАВ, у тому числі у вигляді ВЯП.

2. Затвердження майданчика розміщення ГС по завершенню пошукових, дослідницьких робіт та робіт із розробки техніко-економічного обґрунтування проекту та наявності позитивних результатів після погодження та підтримки проекту місцевою громадою, у відповідності до вимог законодавства України, в районі розміщення сховища.

3. Затвердження проекту геологічного сховища та ін.

Навіть якщо ВЯП призначені для безпосереднього захоронення, вони все одно будуть зберігатися у поверхневих сховищах протягом багатьох років через високу активність (10^{17} - 10^{18} Бк/т ВЯП), а також внаслідок довготривалості процесу створення геологічного сховища. Через 30 років витримки після вивезення ВЯП з приреакторних басейнів, тепло від розпаду продуктів поділу (в основному цезію-137 та стронцію-90), які будуть основними джерелами тепла в цей період, зменшиться приблизно у два рази, а через 100 років внесок від цих ізотопів у енерговиділення знизиться більше ніж на 90%. При цьому випромінювання від продуктів поділу слугує значною перешкодою, яка ускладнює спроби потенційних шукачів ядерної зброї з виділення плутонію з ВЯП, що є бажаним з позиції нерозповсюдження. Цей факт є ще одним з аргументів на користь тривалого зберігання ВЯП у централізованому сховищі як в Україні, так і в інших країнах, де експлуатуються АЕС

На сьогодні існує два варіанти вирішення проблем поводження з ВЯП:

- пряме захоронення ВЯП (у якості відходів) після тимчасового зберігання, достатнього для розпаду короткоіснуючих радіонуклідів;
- захоронення кондиціонованих ВАВ від переробки ВЯП після вилучення урану та плутонію, а також інших радіонуклідів.

При прийнятті рішення про переробку ВЯП необхідно враховувати такі економічні витрати, як вплив на безпеку і навколишнє природне середовище та ризики розповсюдження ядерних матеріалів. Крім того, ця діяльність буде джерелом додаткових ризиків для персоналу та населення, а також утворення значних обсягів РАВ, що містять довгоіснуючі трансуранові радіонукліди. Тому значна частина цих відходів, в кінцевому рахунку, мають бути захоронені у геологічному сховищі. Вартість усієї схеми виділення деяких радіонуклідів у ВЯП значно перевищить вартість відкритого паливного циклу (пряме захоронення ВЯП).

Різні радіонукліди в різні періоди стають домінуючими вкладниками до загальної радіоактивності та енерговиділення ВЯП внаслідок радіоактивного розпаду.

Виділення (екстракція) радіонуклідів – продуктів поділу, що відповідають за інтенсивне тепловиділення (так звана цезій-стронцієва фракція) з ВЯП та окреме кондиціонування і зберігання, дозволить розмістити їх у більш компактному об'ємі в геологічному сховищі. Разом із тим слід зазначити, що подібний результат може бути досягнутий і без переробки ВЯП – за рахунок зберігання ВЯП протягом декількох де-

сятиліть, до розпаду продуктів поділу.

США, Канада та Фінляндія відносяться до країн, які планують безпосередньо захороняти ВЯП. Друга група країн – Великобританія та Франція, планують здійснювати переробку ВЯП і проводити захоронення осклованих ВАВ. Третя група країн, у тому числі і Україна, передбачають тривале зберігання ВЯП, що визначено у Концепції Державної економічної програми поводження з відпрацьованим ядерним паливом вітчизняних атомних електростанцій на період до 2024 року [9]. У 2020 році очікується введення в експлуатацію Централізованого сховища відпрацьованого ядерного палива, призначеного для зберігання ВЯП з трьох українських АЕС. Деякі країни, зокрема Японія та РФ, оголосили про заборону прямого захоронення ВЯП.

Принципові питання, які мають бути вирішені до початку розробки програми створення геологічного сховища. Як зазначено раніше, чинна Загальнодержавна цільова екологічна програми поводження з РАВ, затверджена Законом України від 17 вересня 2008 року №516-VI [8], передбачає виконання комплексу робіт з вибору майданчиків для розміщення геологічного сховища.

Проект Концепції нової Загальнодержавної цільової екологічної програми поводження з радіоактивними відходами на період 2020 – 2030 рр. не розглядає будь-яких питань захоронення ВЯП і наголошує, що заходи щодо поводження з ним не входять в обсяг Програми, що, на погляд автора, є неправомірним з огляду на невідповідність вимогам Директиви Ради 2011/70/Євратом від 19 липня 2011 року [10]. Ст.11 Директива «Національні програми» наголошує, що кожна держава забезпечує імплементацію своєї національної програми управління відпрацьованим паливом та радіоактивними відходами («національна програма»), що охоплює всі типи відпрацьованого палива та радіоактивних відходів у межах її юрисдикції та всі етапи управління відпрацьованим паливом та радіоактивними відходами – від утворення до захоронення. Застосований у Концепції нової Програми підхід може суттєво загальмувати розробку концептуальних вимог і програми створення ГС.

У різних країнах це питання вирішується по-різному. Наприклад, у Німеччині Федеральним міністерством охорони довкілля, збереження природи та ядерної безпеки було визначено основні фундаментальні вимоги до геологічного сховища, а саме:

- всі РАВ мають бути захоронені у глибоких геологічних формаціях у Німеччині.

- усі обсяги РАВ будь-яких категорій мають бути розміщені в одному сховищі, яке має бути введено в експлуатацію у 2030 році [11].

Отже, до розробки Програми створення геологічного сховища необхідно визначитися з очікуваними обсягами РАВ, що можуть бути захоронені в ньому, і для яких саме відходів необхідно створювати національне геологічне сховище.

Розробка проекту програми створення геологічного сховища. У разі прийняття рішення щодо розробки окремої Програми створення ГС, її проект має розроблятися у відповідності до вимог закону України «Про державні цільові програми» [12] та «Порядку розроблення та виконання державних цільових програм», затвердженого постановою КМУ в 2007 р. [13].

Основними стадіями розроблення державної цільової програми є:

- розроблення та громадське обговорення концепції програми;
- схвалення концепції програми та прийняття рішення щодо розроблення проекту програми, визначення державного замовника та строків її розроблення;
- розроблення проекту програми – визначення заходів і завдань, що пропонуються для включення до неї, а також обсягів і джерел фінансування;
- державна експертиза проекту програми;
- погодження та затвердження програми;
- проведення конкурсного відбору виконавців заходів і завдань програми;
- організація виконання заходів і завдань програми, здійснення контролю за їх виконанням;
- підготовка та оцінка щорічних звітів про результати виконання програми, а в разі потреби – проміжних звітів;
- підготовка та опублікування в офіційних друкованих виданнях заключного звіту про результати виконання програми.

Проект концепції Програми має містити, у т.ч. такі розділи:

- визначення проблеми, на розв'язання якої спрямована програма;
- аналіз причин виникнення проблеми та обґрунтування необхідності її розв'язання програмним методом;
- мета програми;

- визначення оптимального варіанта розв'язання проблеми на основі порівняльного аналізу можливих варіантів;

- шляхи і способи розв'язання проблеми, строк виконання програми;

- очікувані результати виконання програми, визначення її ефективності;

- оцінка фінансових, матеріально-технічних, трудових ресурсів, необхідних для виконання програми.

Проект програми розробляється державним замовником (або визначеним ним розробником) на основі схваленої концепції. Розробці зазначених документів сприятиме імплементація результатів виконання в Україні Проекту INSC – U4.01/14B «Розробка національного плану геологічного захоронення радіоактивних відходів в Україні та графіка його реалізації», основними цілями якого є:

- Визначення процесу, який дозволить вибрати технічно придатний та соціально прийнятний майданчик для розміщення сховища РАВ;
- Розробка детального плану та кошторису витрат для глибокого геологічного захоронення в Україні;
- Навчання фахівців з оцінки безпеки, обґрунтування безпеки, управління програмами тощо, стосовно до розробки глибокого геологічного сховища.
- Підтримка у формуванні позитивного ставлення громадськості до процесу вибору майданчика для розміщення геологічного сховища РАВ в Україні, з урахуванням міжнародної практики створення подібних об'єктів.

Розробка концепції проекту геологічного сховища. Розробити проект та концепцію Програми створення геологічного сховища можна, на думку автора, лише за умови наявності узгодженої із зацікавленими науковими і проектними організаціями та зацікавленими міністерствами та відомствами Концепції геологічного сховища.

Основні положення концепції ГС зрозумілі і мають бути запропоновані та вирішені на основі результатів детальних досліджень, вишукувань та науково-технічних обґрунтувань, це в першу чергу:

- вибір відповідної геологічної формації (кристалічні, осадові (глини, солі) або комбінація різних формацій з різними фізико-хімічними характеристиками;
- вибір та обґрунтування конструкції ГС – шахтного чи свердловинного типу;
- основні проектні рішення щодо вибору та обґрунтування кількості та складу основних інже-

нерних бар'єрів, транспортно-технологічних рішень щодо переміщення упаковок, схем розміщення упаковок тощо.

Проте ряд питань потребує детального розгляду та підготовки проектів рішень на державному, у т.ч. законодавчому рівні, перш за все обсяги та категорії ВАВ, для захоронення яких має бути споруджено геологічного сховище у глибоких геологічних формаціях. Серед них головними є:

- ВЯП реакторів РБМК (енергоблоки 1-3 ЧАЕС, обсяги відомі). Переробка зазначеного виду ВЯП в СРСР не планувалася.

- Відходи від переробки ВЯП реакторів ВВЕР-1000, що планувалися до повернення в Україну після переробки на радіохімічному підприємстві РТ-2 на Красноярському горно-хімічному комбінаті (ЗАЕС, РАЕС, ХАЕС, ЮУАЕС всього 13 блоків, обсяги прогнозовані) – цей об'єкт планують ввести в експлуатацію у 2025 році, але з огляду на складності доопрацювання нових технологій переробки ВЯП до промислового рівня, зазначений строк не є остаточним, що накладає велику невизначеність щодо виду і часу повернення в Україну відповідних відходів

- Оскловані відходи від переробки ВЯП реакторів ВВЕР-440 РАЕС на РТ-1 (об'єми визначені і складають 260 м³, проект «Будівництво сховища для проміжного зберігання високоактивних відходів, які повертаються з РФ після переробки відпрацьованого ядерного палива українських АЕС» на стадії узгодження).

- ВЯП, що зберігається у сухих сховищах на майданчиках Запорізької АЕС і в зоні відчуження (обсяги прогнозовані).

- ВЯП нових енергоблоків АЕС (обсяги та терміни утворення важко прогнозовані). При цьому оцінка обсягів ВЯП та термінів, протягом якого вони будуть утворюватися, має враховувати різні варіанти стратегії розвитку енергетичного комплексу України

- Високоактивні відходи внаслідок проведення робіт із ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС, перетворення нового безпечного конфайнменту, із залишками зруйнованого енергоблоку, на екологічно безпечну систему (обсяги відходів та терміни їх утворення можуть бути прогнозовані).

- ВЯП дослідницьких реакторів та відпрацьовані джерела іонізуючого випромінювання.

Орієнтовно кількість некондиційованих ВАВ для захоронення у геологічному сховищі може перевищити 60000 м³ [14].

Внаслідок прийняття Верховною Радою України закону України від 17.10.2019 року №208 «Про вне-

сення змін до деяких законів України щодо вдосконалення законодавства у сфері поводження з радіоактивними відходами» виникає дилема: чи буде достатнім для усіх РАВ України одного геологічного сховища у глибоких формаціях, чи потрібно створювати ще одне геологічне сховище для захоронення середньоактивних довгоіснуючих відходів на глибинах у декілька сотень метрів. Такими довгоіснуючими відходами може стати опромінений реакторний графіт, що складає активну зону реакторів РБМК енергоблоків 1-3 Чорнобильської АЕС, які знімаються з експлуатації. Радіологічна небезпека опроміненого графіту пов'язана із притаманною йому значною активністю довгоіснуючих радіонуклідів ¹⁴C і ³⁶Cl, які мають великі періоди напіврозпаду – 5730 та 301 000 років відповідно і у природних умовах мають високу міграційну здатність. Загальний об'єм графітової кладки, який становить 3700 м³, можна порівнювати із загальним об'ємом ВЯП, що можуть бути розміщені у глибоких геологічних формаціях.

Висновки

1. Проект Програми створення геологічного сховища РАВ у глибоких геологічних формаціях має базуватися на Концепції геологічного сховища, яка має бути прийнята науково-технічним співтовариством України та відповідним чином затверджена.

2. При розробці Концепції ГС необхідно періодично проводити техніко-економічний аналіз варіантів загальнодержавної системи поводження з високоактивними і середньоактивними довгоіснуючими відходами з точки зору забезпечення їх гарантовано безпечного захоронення, і застосовувати планування створення об'єктів захоронення, що орієнтовані на конкретні РАВ.

3. Діяльність національного оператора з поводження з РАВ щодо розробки програми і стратегії створення ГС має відповідати вимогам відкритості та публічного обговорення з науково-технічною громадськістю України.

4. Беручи до уваги довгостроковість етапів створення ГС і обмежені строки функціонування Централізованого сховища ВЯП і сухого сховища ВЯП на Запорізькій АЕС, виключення з Концепції нової Загальнодержавної програми поводження з РАВ питань щодо майбутнього захоронення ВЯП є необґрунтованим і не відповідає міжнародно-правовим зобов'язанням України у сфері європейської інтеграції з питань, що стосуються сфери безпеки використання ядерної енергії.

Література

1. International Atomic Energy Agency. "Scientific and Technical Basis for the Geologic Disposal of Radioactive Wastes", Technical Report No.413. IAEA, Vienna, 2003.
2. National Academy of Sciences, Board on Radioactive Wastes Management, Disposition of High level Waste and Spent Nuclear Fuel. The Continuing Societal and Technical Challenges, National Academy Press, Washington, D.C., 2001.
3. Strategic Briefing on the Progress on High-level Waste Disposal in NEA Member Countries, 18 April 2019
4. Закон України «Про поводження з радіоактивними відходами» від 30.06.1995 р. №255/95-ВР. [Електронний ресурс] URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/255/95-%D0%B2%D1%80>
5. Закон України «Про внесення змін до деяких законів України щодо вдосконалення законодавства у сфері поводження з радіоактивними відходами» від 17.10.2019 року №208 [Електронний ресурс] URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/208-20>
6. Закон України «Про ратифікацію Об'єднаної конвенції про безпеку поводження з ядерним паливом та безпеку поводження з радіоактивними відходами» від 20.04.2000 р. №1688. [Електронний ресурс] URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1688-14>
7. Закон України «Про порядок прийняття рішень про розміщення, проектування, будівництво ядерних установок і об'єктів, призначених для поводження з радіоактивними відходами, які мають загальнодержавне значення» від 08.09.2005 р. №2861. [Електронний ресурс] URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2861-15>
8. Закон України «Про затвердження Загальнодержавної цільової екологічної програми поводження з радіоактивними відходами» від 17.09.2008р №516. [Електронний ресурс] URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/516-17>
9. Розпорядження Кабінету Міністрів України від 5 червня 2019 р. № 385-р «Про схвалення Концепції Державної економічної програми поводження з відпрацьованим ядерним паливом вітчизняних атомних електростанцій на період до 2024 року» [Електронний ресурс] URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/385-2019-%D1%80>
10. Директива Ради 2011/70/ЄВРАТОМ від 19 липня 2011 року про запровадження рамок Співтовариства для відповідального та безпечного управління відпрацьованим паливом та радіоактивними відходами. - [Електронний ресурс] URL: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/984_004-11
11. Site Selection procedure for Repository Sites. Recommendations of the AkEnd – Committee on a Site Selection procedure for Repository Sites. Koln, 248 p., 2002.
12. Закон України «Про державні цільові програми» від 18.03.2004 №1621-IV. [Електронний ресурс] URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1621-15>
13. «Порядок розроблення та виконання державних цільових програм» затверджено постановою КМУ від 31.01.2007 р №106. [Електронний ресурс] URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/106-2007-%D0%BF>

14. В. М. Шестопапов, Ю. О. Шибєцький Геологічне захоронення радіоактивних відходів в Україні: історія, сучасний стан, перспективи. *Ядерна та радіаційна безпека*. 2017. № 2(74). с. 38 - 45.

References

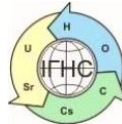
1. International Atomic Energy Agency., Technical Report No.413 (2003) IAEA, Vienna.
2. National Academy of Sciences, Board on Radioactive Wastes Management, Disposition of High level Waste and Spent Nuclear Fuel. The Continuing Societal and Technical Challenges, (2001) National Academy Press, Washington, D.C.
- 3 Strategic Briefing on the Progress on High-level Waste Disposal in NEA Member Countries, 18 April 2019
4. Law of Ukraine "On Radioactive Waste Management" №255.
5. Law of Ukraine "On Amendments to Certain Laws of Ukraine on Improving Legislation in the Sphere of Radioactive Waste Management" №208 Available at: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/208-20>
6. Law of Ukraine "On Ratification of the Joint Convention on the Safety of Nuclear Fuel Management and the Safety of Radioactive Waste Management". Available at: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1688-14>
7. Law of Ukraine "On the Procedure for Making Decisions on the Location, Design, Construction of Nuclear Installations and Facilities Intended for the Management of Radioactive Waste of National Importance" №2861. Available at: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2861-15>
8. Law of Ukraine "On Approval of the National Targeted Environmental Program for Radioactive Waste Management" №516. Available at: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/516-17>
9. Order of the Cabinet of Ministers of Ukraine of June 5, 2019 № 385-r "On approval of the Concept of the State Economic Program for the management of spent nuclear fuel of domestic nuclear power plants for the period up to 2024" Available at: <https://zakon.rada.gov.ua / laws / show / 385-2019-% D1% 80>
10. Council Directive 2011/70 / EURATOM of 19 July 2011 establishing a Community framework for the responsible and safe management of spent fuel and radioactive waste. Available at: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/984_004-11
11. Site Selection procedure for Repository Sites. Recommendations of the AkEnd (2002). Committee on a Site Selection procedure for Repository Sites. Koln, 248 p.
12. Law of Ukraine "On State Target Programs" №1621. Available at: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1621-15>
13. "The order of development and implementation of state target programs" was approved by the resolution of the Cabinet of Ministers of 31.01.2007 №106. Available at: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/106-2007-%D0%BF>
14. V.M. Shestopalov, Y.O. Shibetsky (2017). *Yaderna ta radiatsiyna bezpeka..* V 2(74). pp. 38 - 45.

GEOLOGICAL STORAGE OF HIGHLY ACTIVE WASTE IN UKRAINE: PROBLEMS AND PROSPECTS OF CONSTRUCTION

Yu. Olkhovyk, D. Sc. (Tech.), Head of Department, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID:0000-0001-5653-2370, yolkhovyk@ukr.net

Based on the current trends in the scientific and technical solution development that ensures the long-term safety of geological disposal of high-level radioactive waste, including spent nuclear fuel, the article presents the existing in Ukraine problems that need to be considered when constructing a geological repository. The development and implementation of the programs and strategies for the spent fuel and HLW management with a planning period up to 100 – 150 years should be intensified. The geological repository construction programs must be based on the results of the HLW register development and conceptual solutions for the geological disposal. The programs and strategies must meet the requirements for openness and public discussion in the scientific community. The time came to determine by law which nuclear fuel cycle is consistent with the economic and environmental goals, and capabilities of Ukraine: the open (without spent nuclear fuel reprocessing) or the closed. Considering the changes in the legislation, it is necessary to determine the expected radwaste amounts and the type of waste to be disposed in the geological repository. For example, the volume of waste from the processing of the spent fuel from VVER-1000 reactors at the Krasnoyarsk Mining and Chemical Plant (Russian Federation) and the time-schedule of its arrival for disposal are virtually undetermined. The assessment of the spent nuclear fuel volumes from new NPPs and the time period during which they will be formed should consider different strategies of the energy complex development in Ukraine. It is noted that the exclusion of the issues related to spent fuel disposal from the Concept of the new National Program of Radwaste Management does not comply with the international legal obligations of Ukraine in the field of the European integration on nuclear safety issues.

Keywords: geological repository, spent nuclear fuel, high-level waste, legislation of Ukraine



<https://doi.org/10.15407/geotech2020.32.023>

УДК 551.72 : 553.31 (477.63)

Покалюк В.В.

Покалюк В.В., докт. геол. наук, пров. н. с. ДУ «ІГНС НАНУ», <https://orcid.org/0000-0002-9282-0246>, pvskan@ukr.net

ЛІТОХІМІЯ І УМОВИ СЕДИМЕНТАЦІЇ ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСЬКОЇ ЗАЛІЗИСТО-КРЕМЕНИСТО-СЛАНЦЕВОЇ ФОРМАЦІЇ КРИВОРІЗЬКОГО БАСЕЙНУ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)

У роботі на основі сучасних методів статистичної обробки масивів літохімічних даних уточнено особливості хімічного складу палеопротерозойської залізородної (залізиисто-кременисто-сланцевої) формації саксаганської світи Криворізького басейну Українського щита у зв'язку із завданнями вдосконалення літохімічної систематики залізиисто-кременисто-сланцевих формацій докембрію і з'ясування загальних палеогеографічних (кліматичних, фаціальних) умов їх кластогенно-хемогенної седиментації. На серії бінарних діаграм проілюстровано взаємозв'язки між залізиисто-кременистими і сланцевими породами формації. Методом кластер-аналізу проведено літохімічну типізацію сланцевих порід залізиисто-кременисто-сланцевої формації: виділено 12 елементарних кластерів, розділених між двома літохімічними групами і чотирма підгрупами, індивідуалізованими за мінеральним складом. Позначено відповідності між літохімічними і мінеральними типами сланцевих порід. Сукупності літохімічних типів складають закономірну послідовність, яка відповідає вихідній аутигенно-мінеральній і аутигенно-літофаціальній зональності відкладів і дозволяє в загальних рисах позначити фаціальний ізоморфний ряд метаосадів від метакластогенних до метахемогенних. Запропоновано емпіричну класифікаційну діаграму порід у координатах Al_2O_3 і $(Fe_2O_3 + FeO)$ за їхнім поділом на області кластогенної, кластогенно-хемогенної і хемогенної седиментації. Найбільш багаті залізом породи – неокислені червонополосчасті джеспіліти – характеризуються найвищим співвідношенням Fe_2O_3 / FeO , що вказує на їхню седиментацію в мілководних добре аерованих умовах. Літохімічні ознаки порід у комплексі з особливостями їх залягання, стратифікації і поширення підтверджують в цілому протогумідний тип літогенезу в умовах рівнинних мілководних басейнів із субплатформним тектонічним режимом.

Ключові слова: палеопротерозой, залізиисто-кременисто-сланцева формація докембрію, Український щит, Криворізький залізородний басейн, літохімія

Вступ. Походження залізиисто-кременисто-сланцевих формацій докембрію (ЗКФД), незважаючи на величезну кількість наукових праць на цю тему, залишається незмінно актуальною і остаточно не вирішеною фундаментальною проблемою геології докембрійських щитів. У рамках осадової концепції генезису, якої дотримується більшість фахівців, існує безліч варіантів, що по-різному оцінюють джерела речовини, фізико-хімічні механізми, тектонічні і фаціальні умови седиментації. Безперечні успіхи літохімії у останні роки [40] показують важливість кількісних методів петрохімічної (літохімічної) систематики у вирішенні цих питань. Актуальність досліджень диктовано необхідністю вдосконалення літохімічної систематики залізиисто-кременисто-сланцевих формацій докембрію і з'ясуванням загальних закономірностей їх кластогенно-хемогенної седиментації.

Об'єкт дослідження – палеопротерозойська залізородна (залізиисто-кременисто-сланцева) формація саксаганської світи Криворізького басейну (потуж-

ність 1,5 км), що включає сім залізиистих і сім сланцевих горизонтів (пачок).

Мета дослідження – на основі сучасних методів статистичної обробки масивів літохімічних даних уточнити хімічний склад основних різновидів порід палеопротерозойської залізородної (залізиисто-кременисто-сланцевої) формації саксаганської світи Криворізького басейну і отримати додаткові відомості про первинні палеогеографічні (кліматичні, фаціальні) умови седиментації осадів.

Завдання – систематизувати масив літохімічних даних із виділенням літохімічних типів порід, вивчити характер взаємозв'язків між ними.

Короткі відомості про геологічну будову Криворізького басейну і залізородної формації саксаганської світи

Криворізький залізородний басейн являє собою складчасту докембрійську синкліорну структуру субмеридіонального простягання протяжністю близь-

ко 60 км при максимальній ширині складчастої зони до 7 км і максимальній глибині найбільш занурених частин близько 7 км. Стратиграфічний розріз Криворізького синклінорію є найважливішим стратотипом раннього докембрію Українського щита (УЩ). У ві-

ковому відношенні він охоплює інтервал мезоархей-палеопротерозой і за своїм представництвом та збереженістю не має собі рівних серед подібних розрізів інших регіонів і структур УЩ (рис. 1).

Erathema	Formations (suites)	Stratigraphic column	Main petrotypes
Paleoproterozoic	Gleyuvatska (2000 m)		<ul style="list-style-type: none"> Shales and microgneisses metaaleuro-pelitic PI-Q-Bi Polymictic metaconglomerates Metasandstones Interlayers of marbled dolomites
	Gdantsivska (1000 m)		<ul style="list-style-type: none"> Shales metaaleuro-pelitic Q-Bi Shales metaaleuro-pelitic high-alumina Shales carbonaceous Interlayers of ferruginous quartzites and jaspilites Marbled dolomites Metasandstones quartzous Metaconglomerates and basal sedimental breccias
	Saksaganska (1500 m)		<ul style="list-style-type: none"> Ferruginous quartzites and jaspilites Shales ferrous-silicate, metapelite-colloidal Shales aluminosilicate metaaleuro-pelitic
	Skelevatska (500 m)		<ul style="list-style-type: none"> Shales metaaleuro-pelitic high-alumina Metasandstones and metagavelites quartzous and oligomictic Metaconglomerates polymictic and oligomictic
Meso-Neoproterozoic	Interruption, metaeluvium		
	Novokryvorizka (1500 m)		<ul style="list-style-type: none"> Metadiabase amphibolites Metabasalts and metaandesite-basalts Interlayers of metatuffites Interlayers of metasandstones and metatuffites
	Latyska (50 m)		<ul style="list-style-type: none"> Metasandstones and metagavelites monoquartzous Quartzites-sandstones Interlayers of shales high-alumina Q-Ser
Interruption, metaeluvium			
			<ul style="list-style-type: none"> Plagiogranites of basement

Рис. 1. Стратиграфічна колонка Криворізької синкліноної структури

Fig. 1. Stratigraphic column of the Kryvyi Rig synclinor structure

Стратиграфічний розріз синклінорію складають комплекси метаосадових та метавулканогенних порід, що залягають на архейському плагіогранітоїдному фундаменті (від низу до верху): 1 – латівська метатеригенна світа – метагравеліти, метапісковики, кварцити (потужність 10-60, зрідка до 200 м); 2 – новокриворізька метавулканогенна світа – метавулканіти основного і перехідного до середнього складів (потужність до 1500 м); 3 – скелюватська метатеригенна світа – метаконгломерати, метагравеліти, метапісковики, метаалевропеліти; у верхах прошарки ультраосновних метавулканітів (потужність до 500 м); 4 – саксаганська метатеригенно-хемогенна (продуктивна залізородна) світа – залізисті кварцити, сланці (потужність до 1500 м); 5 – гданцівська метакхемогенно-теригенна світа – метапісковики, вуглисті сланці, доломіти, залізисті кварцити (потужність до 1100 м); 6 – глєєватська метакхемогенно-теригенна світа – метапісковики, метаконгломерати, сланці, доломіти (потужність до 2000 м).

Найважливішою особливістю Криворізького синклінорію є поєднання в його супракрустальному розрізі двох структурно-стратиграфічних поверхів/комплексів, розділених великою перервою та неузгодженістю: істотно вулканогенного мезо-неоархейського («зеленокам'яного») і суттєво осадового палеопротерозойського. До нижнього структурного поверху відносяться латівська і новокриворізька світи, до верхнього – скелюватська, саксаганська, гданцівська і глєєватська світи.

Я.М. Белевцевим [1] розроблено основу сучасної стратиграфії залізородної саксаганської світи Кривбасу у вигляді семи сланцевих і семи залізистих горизонтів (товщ), що перешаровуються. Горизонти від першого сланцевого до другого залізистого включно складають нижню залізородну підсвіту (потужність до 300 м). Середня (сланцева) підсвіта (потужність до 180 м) складається з третього і четвертого сланцевих горизонтів і розташованого між ними третього залізистого, який, проте, дуже часто випадає з розрізу. Верхню залізородну підсвіту складають горизонти від четвертого до сьомого залізистих включно (потужність до 800 м). Склад і будова горизонтів відносно своєрідні, на підставі чого їх досить впевнено корелюють на роз'єднаних і віддалених одна від одної ділянках. Хемогенна природа залізистих кварцитів саксаганської світи і теригенна алєвро-пелітова природа сланців, що з ними асоціюють, визнається більшістю дослідників, проте існують також альтернативні гіпотези, у тому числі космогенна і ендегенна.

Внутрішня будова світи, характер чергування/перешарування різних петротипів характеризуються аутигенно-мінералогічною зональністю, що є невід'ємною рисою усіх палеопротерозойських залізисто-кременистих формацій світу. Ця зональність вира-

жається у послідовному зменшенні кількості силікатів (і, відповідно, збільшенні оксидів заліза) від середини сланцевих горизонтів до середини залізистих, що відображає загальну схему зміни кластогенних осадів через кластогенно-хемогенні до хемогенних. Детальні дослідження залізородної формації Кривого Рогу дали матеріал для виділення всередині залізистих і сланцевих горизонтів підлеглих ритмів – підгоризонтів і вивчення аутигенно-мінералогічної зональності [24, 25, 37]. У 1970-х роках Ю.Г. Гершойг, Р.Л. Грицай, М.В. Педан, В.О. Шапошніков, О.С. Журавльов, М.І. Черновський, Е.В. Дмитрієв та інші дослідники провели стратиграфічне розчленовування всіх залізистих горизонтів саксаганської світи, виявили закономірності мінливості потужностей, мінерального і хімічного складу горизонтів за простяганням і у вертикальному розрізі [8, 10, 11, 16].

Основи літохімічної систематики залізисто-кременистих (залізисто-кременисто-сланцевих) формацій докембрію (ЗКФД). Стан питання та шляхи подальшого розвитку

Загальний хімічний склад порід ЗКФД різко відрізняється від складу інших метаосадових або ендегенних порід. Основною їх рисою є різке переважання заліза та кремнію над іншими петрогенними компонентами (сума оксидів заліза і кремнію становить 80-100%). Складність і різноманіття літолого-мінералогічних та літолого-хімічних типів порід, що зустрічаються в складі ЗКФД саксаганської світи Кривбасу, визначилися накладенням і взаємовпливом двох процесів – кластогенного і хемогенного накопичення осадів, що визначили широкий спектр перехідних і змішаних порід.

Найбільш повне зібрання хімічних аналізів і відомостей з літохімічної систематики порід саксаганської світи міститься у колективних монографіях [7, 16, 33].

У літохімічній систематиці залізисто-кременистих порід України найчастіше використовується систематика, запропонована М.П. Семененком [31, 32], за якої ці породи поділяються на рудні, малорудні і нерудні по співвідношенням коефіцієнтів А (глиноземистості), F (залізистості), М (магнезійності), С (вапнистості) і О (коефіцієнту окислення). Сума перших чотирьох компонентів, розрахованих у молекулярних кількостях, приймається за 100%.

$$F = ((\text{FeO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 100) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + (\text{FeO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3));$$

$$A = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 100 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + (\text{FeO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3));$$

$$M = \text{MgO} \cdot 100 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + (\text{FeO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3));$$

$$C = \text{CaO} \cdot 100 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + (\text{FeO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3)).$$

Оскільки коефіцієнт залізистості не відображає мінералогічної форми закисного заліза, яке може зв'язуватися у великій кількості в карбонатах, силіка-

тах і т.д., вводиться додатковий коефіцієнт окислення $O = Fe_2O_3/FeO$. Якщо порода складається з гематиту, магнетиту і кварцу, то коефіцієнт окислення її буде вищий за одиницю. За наявності у породі тільки кварцу і магнетиту коефіцієнт окислення дорівнює одиниці, а у присутності залізистих силікатів він буде менший за одиницю. Коефіцієнт окислення є одним із найважливіших у систематиці залізо-кременистих порід. Залежно від цього коефіцієнту і загального вмісту заліза виділяють наступні групи вторинно неокислених порід: 1) закисно-окисні рудні (магнетит-гематитові), 2) окисно-закисні рудні (магнетитові), 3) окисно-закисні малорудні (магнетит-силікат-карбонатні), 4) закисні бідні (магнетит-силікат-карбонатні), 5) закисні нерудні (карбонатні і силікатні) [16]. Зазначеним групам приблизно відповідають найменування порід, що часто використовуються в геологічній практиці, однак не строго визначені у літолого-мінералогічному та термінологічному відношеннях: 1) залізисті червонополосчасті кварцити або джеспіліти, 2) залізисті сірополосчасті кварцити, 3) залізисті сірополосчасті джеспери/роговики, 4) залізисті сланці, 5) алюмосилікатні сланці.

Хімічний склад порід ЗКФД саксаганської світи закономірно змінюється в розрізі пластів і горизонтів (аутигенно-літохімічна зональність, тісно пов'язана з аутигенно-мінералогічною зональністю): у напрямку від сланцевих горизонтів до залізо-кремнієвих збільшується вміст загального і тривалентного заліза; зменшується кількість SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , TiO_2 , рідкісних і розсіяних елементів. Докладний аналіз загальних закономірностей аутигенно-літохімічної зональності при переході від сланцевих порід до залізистих наведено Р.Л. Грицаєм в роботі [16] на прикладі третього-четвертого сланцевих і четвертого залізистого горизонтів Новокриворізького родовища. Було розглянуто також статистичні параметри розподілу та кореляційні зв'язки основних петрохімічних компонентів і елементів-домішок. Досить детально досліджено закономірності розподілу петрогенних і малих елементів у залізо-кременисто-сланцевій формації Курської магнітної аномалії (КМА) [26; 27].

Завдання подальшого розвитку літохімічної систематики порід ЗКФД ми бачимо у деталізації петрохімічних груп М.П. Семененка методами багатовимірної статистики (кластерний аналіз), позначенні відповідностей між літохімічними та мінералогічними типами порід, виявленні часткових закономірностей аутигенно-літохімічної зональності.

Фактичний матеріал і методика

Методологічною і теоретичною основою нашого вивчення стали уявлення про відносну ізохімічність регіонального метаморфізму низьких і помірних ступенів для більшості петрогенних і малих елементів

(В.К. Головенко, 1973; М.Л. Добрецов та ін., 1970; О.О. Маракушев та ін., 1986; О.О. Преодовський, 1970, 1980; О.М. Нейолов, 1980; та ін.). Для літохімічного вивчення порід саксаганської світи було використано вибірку 211 повних хімічних аналізів, зібрану з опублікованих та фондових джерел [3, 7, 12, 13, 16, 17, 19, 23, 33, 34]. До вибірки увійшли основні різновиди порід саксаганської світи під найменуваннями, які використані у першоджерелах; поряд з аналізами одиничних проб використано також групові проби і середні дані по горизонтам та підгоризонтам. Найбільш детально у вибірці вивчено склад сланцевих порід, що несуть ознаки кластогенної седиментації. На жаль, відсутні дані з хімізму метапісковиків, що зрідка зустрічаються всередині розрізу саксаганської світи в Кременчуцькій структурі. Літохімічна систематизація та типізація проведені на основі кластер-аналізу і за допомогою серії додаткових бінарних діаграм.

Результати

Загальні особливості і взаємозв'язки хімічного складу залізо-кременистих і сланцевих порід саксаганської світи добре ілюструються серією бінарних петрохімічних діаграм (рис. 2). Всю сукупність порід світи на цих діаграмах показано нами у складі чотирьох найбільш загальних літолого-мінералогічних груп: 1 – нерудні сланці алюмосилікатні, переважно серицитові (\pm Бі, Хл, Грф, Ствр, Гр²); 2 – малорудні і нерудні сланці залізо-силікатні, переважно біотитові, хлоритові та амфіболові, здебільшого змішаного (Бі, Хл, Амф) складу (\pm Гр, Карб, Грф); 3 – роговики, кварцити, джеспери, яшмо-сланці (кварцито-сланці) – рудні і малорудні, силікатно-магнетитові, магнетит-силікатні (\pm Карб); 4 – рудні залізисті кварцити і джеспіліти (магнетитові, гематит-магнетитові, \pm Кумм). Перша і друга групи домінують у складі сланцевих горизонтів, третя і четверта – у складі залізистих горизонтів. У загальному наближенні, 1-2 і 3-4 групи характеризують, відповідно, склад сланцевих і залізистих горизонтів.

Бінарні діаграми (рис. 2) добре ілюструють зміни вмісту основних хімічних компонентів при переході від сланцевих порід (горизонтів) до залізистих у послідовному ряді: алюмосилікатні сланці \rightarrow залізо-силікатні сланці \rightarrow малорудні і рудні сіроколірні джеспери силікатно-магнетитові, магнетит-силікатні (\pm карб) \rightarrow рудні магнетитові, гематит-магнетитові кварцити, джеспіліти.

²Скорочення найменувань мінералів: Кв – кварц, Сц – серицит, Бі – біотит, Хл – хлорит, Грф – тонкодисперсний графіт, Ствр – ставроліт, Гр – гранат, Карб – карбонат, Амф – амфібол, Кумм – куммінгтоніт

У зазначеному ряді послідовно зменшується вміст Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , TiO_2 . Вміст Na_2O також зазнає загального зменшення, однак воно виражене менш чітко і має відхилення, пов'язані з наявністю серед рудних-малорудних джесперів і залізистих сланців окремих проб із відносно підвищеним вмістом Na_2O (~ 1%). Значення Fe_2O_3 , FeO , MgO , MnO , CaO , P_2O_5 , CO_2 в цілому нерівномірно зростають, відхиляючись від прямої залежності. Відхилення ці пов'язані з тим, що вміст FeO , MgO , MnO в багатих магнетитових кварцитах, рудних і мало рудних джесперах є близьким; вміст CaO має відносний максимум в мало рудних джесперах; вміст CO_2 різко падає в багатих магнетитових кварцитах при максимумі в рудних і мало рудних джесперах; у окремих різновидах залізисто-силікатних сланців вміст FeO і MgO є вищим, ніж в рудних і мало рудних джесперах; вміст Fe_2O_3 різко зростає в рудних силікатно-магнетитових джесперах, у багатих магнетитових і, особливо, в гематит-магнетитових кварцитах. Вміст сірки в цілому є низьким (до 0,5%), іноді підвищуючись до 1-3% в сіркольорових джесперах і залізисто-силікатних сланцях. Фундаментальною особливістю хімізму порід, успадкованою від вихідних осадів, є різке збільшення коефіцієнту окислення $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ у незмінених гіпергенезом багатих залізистих кварцитах і, особливо, в найбільш багатих гематитвмісних кварцитах у порівнянні з малорудними і безрудними джесперами і сланцями. Ця особливість цілком виразно вказує на окисно-окисні умови седиментації для перших (більше мілководні) і закисні – для других.

За даними Р.Л. Гриця [16], максимальний вміст карбонатів (магнезіально-залізистих) встановлено в пачках магнетит-хлорит-карбонатних джесперів (25%), перехідних між сланцевими і залізистими горизонтами; він закономірно зменшується до 3-5% до середини сланцевих і залізистих горизонтів. Цим ми пояснюємо підвищений вміст оксидів, зв'язаних у карбонатах (FeO , MgO , MnO , CaO , P_2O_5 , CO_2) у групі перехідних кластогенно-хемогенних фацій залізистих порід. До цієї ж перехідної групи приурочений відносно підвищений вміст вуглецю і сірки.

Характерно, що чисті хемогенні осади, особливо багаті залізорудні фації, що представлені магнетитовими і гематит-магнетитовими кварцитами, практично позбавлені вільного вуглецю [21], сліди якого з'являються тільки при додаванні теригенної складової. Цей факт входить у деяке протиріччя з біохіміч-

ної гіпотезою осадження заліза, коли періодичні «сплески» цвітіння фітопланктону мали б приводити до окислення Fe^{2+} до Fe^{3+} безпосередньо у товщі води і подальшого осадження нерозчинного гідроксиду заліза. Зазначена особливість хімізму свідчить про просторове і/або часове розділення фацій залізонакопичення і фацій, збагачених тонкодисперсною органікою.

Найбільш показовими у вищевказаному літолого-петрохімічному ряді є зміни за Al_2O_3 і $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$ – компонентами, що зазнають максимальної диференціації (крім SiO_2). На бінарній діаграмі цих компонентів фігуративні точки порід вишикуються у вигляді чіткого тренду, близького до прямої залежності з послідовною зміною одного літолого-петрохімічного типу (члена фаціально-геохімічного ряду) іншим. Це дозволяє нам використовувати дану діаграму для класифікаційних цілей (розмежування основних літолого-петрохімічних типів або груп порід). У якості границі між сланцевими і залізо-кременистими породами, з певною долею умовності, враховуючи в цілому поступовість переходу і перекриття полів, може бути прийнято лінію розділу $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) = 0,6$. Сланцеві породи, що потрапляють в сектор III зі значеннями $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) = 0,3-0,6$, мають перехідний склад до малорудних магнетит-силікатних джесперів. З границею 0,6 також пов'язана поява істотно амфіболових (куммінгтонітових) різновидів сланців, типових у складі силікат-магнетитових джесперів, магнетитових кварцитів. Ця границя може бути прийнята також у якості переходу від істотно кластогенної седиментації алюмосилікатних і залізисто-силікатних метapelітів, основними мінералами яких є серицит, біотит, рідше хлорит, до змішаної кластогенно-хемогенної седиментації джесперів. Ця ж границя добре виражена на діаграмі $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) - \text{SiO}_2$, відповідаючи лінії розділу $\text{SiO}_2 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) \approx 2,5$ (рис. 3).

Границя $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) = 0,3$ відображає перехід від змішаної кластогенно-хемогенної седиментації до істотно хемогенної. Вона ж чітко проявлена на діаграмі $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3$, відповідаючи приблизно 2% суми лугів. Отже, сектору I – II на рис. 3 відповідають області переважно кластогенної седиментації, сектор III – області змішаної кластогенно-хемогенної седиментації, сектори IV–V – області переважно хемогенної седиментації.

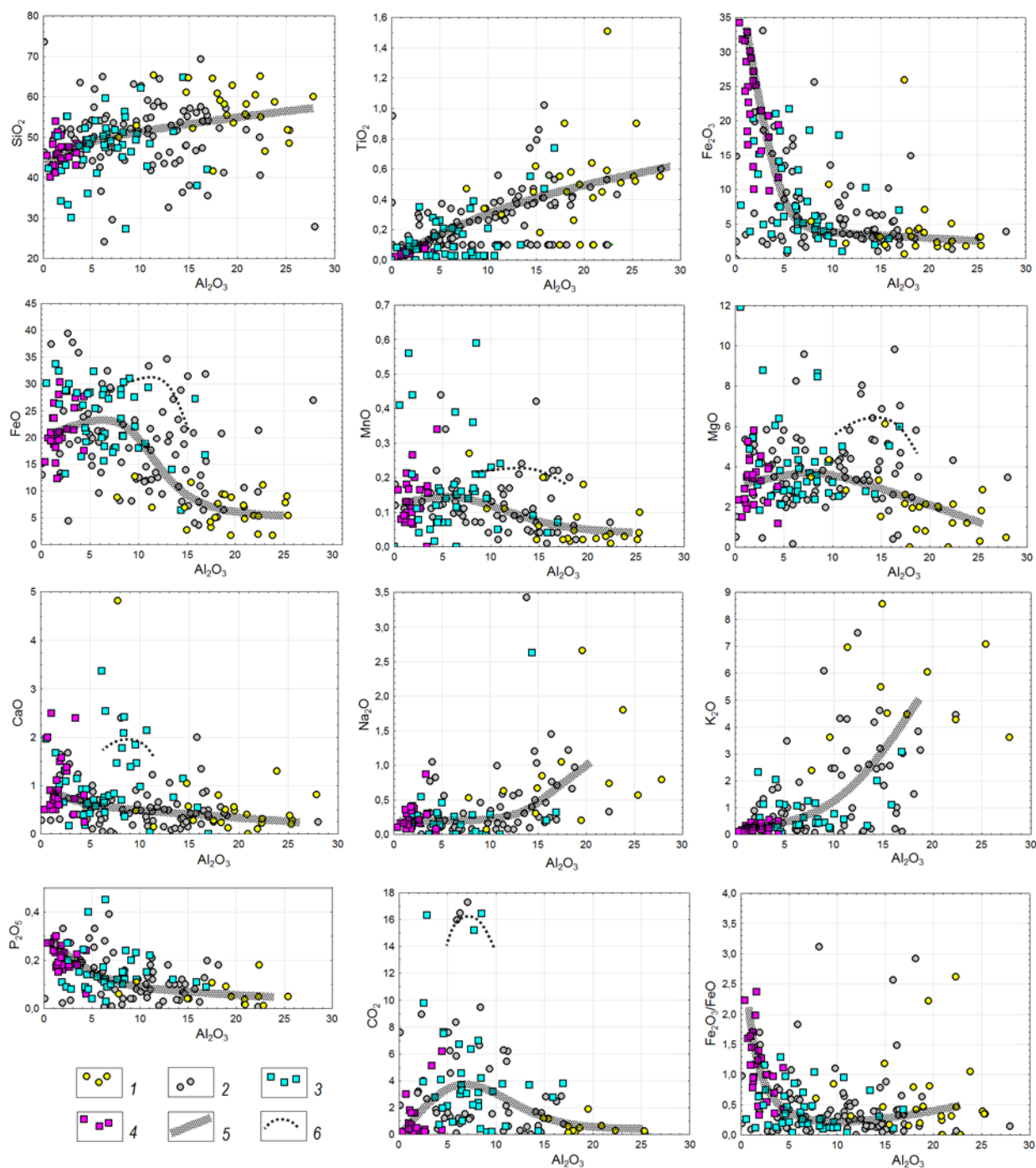


Рис. 2. Основні тенденції змін хімічного складу порід залізисто-кременисто-сланцевої формації саксаганської світи Кривбасу на серії бінарних петрохімічних діаграм у послідовному літохімічному ряді метасадів 1↔2↔3↔4.

1 – нерудні сланці алюмосилікатні, істотно серицитові (\pm Бі, Хл, Грф, Ствр, Гр); 2 – малорудні і нерудні сланці залізисто-силікатні – біотитові, хлоритові, амфіболові (\pm Грн, Карб, Грф); 3 – малорудні і рудні роговики, кварцити, джеспери, яшмо-сланці, кварцито-сланці (силікатно-магнетитові, магнетит-силікатні, магнетит-силікат-карбонатні, силікат-карбонат-магнетитові); 4 – рудні залізисті кварцити і джеспіліти (магнетитові, гематит-магнетитові, \pm Кумм); 5 – основні тенденції; 6 – другорядні тенденції.

Fig. 2. The main tendencies of the changes in the chemical composition of the rocks of the Saksagan iron-siliceous-shale Formation of the Kryvyi Rig basin on a series of binary diagrams in the sequential lithochemical series 1↔2↔3↔4.

1 – non-iron shales – aluminosilicate, substantially sericitic (\pm Bt, Chl, Gr, St, Grt); 2 – slightly iron and non-iron schists – iron-silicate, biotite, chlorite, amphibole (\pm Grt, Cb, Gr); 3 – slightly iron and iron hornfelses, quartzites, jaspers, jasper schists, quartzite schists (silicate-magnetite, magnetite-silicate, magnetite-silicate-carbonate, silicate-carbonate-magnetite); 4 – rich-iron quartzites and jespilites (magnetite, hematite-magnetite, \pm Cum); 5 – main trends; 6 – minor trends.

Note: 1 – essentially sericite schists (Ser, Chl-Ser, Ser-Bt), 2 – essentially biotite schists (Bt, Chl-Bt), 3 – essentially chlorite schists (Chl, Cb-Chl, Bt-Chl), 4 – essentially amphibole schists (Cum, Grt-Cum, Bt-Cum, Chl-Amph). In parentheses is the number of analyzes.

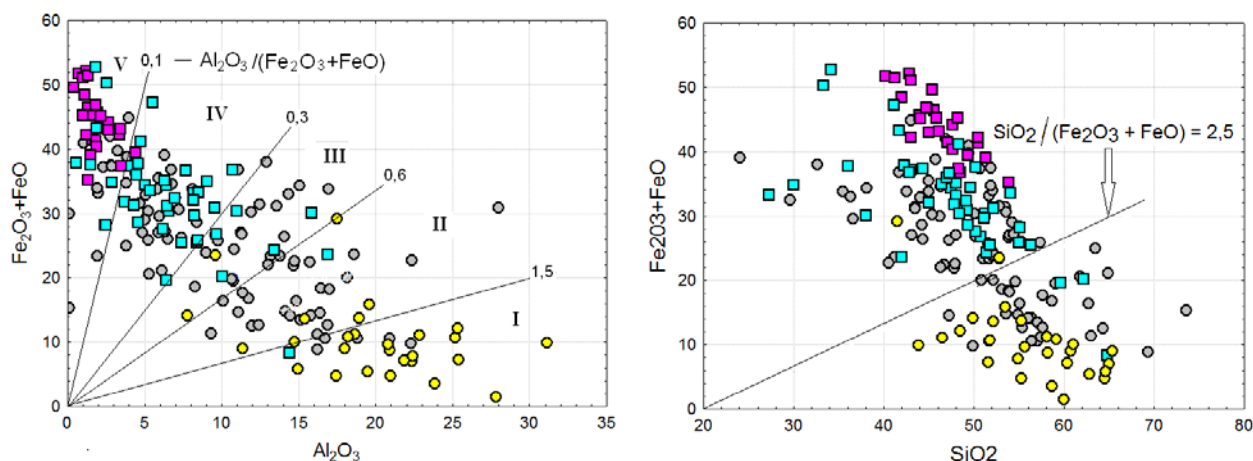


Рис. 3. Розмежування основних генетичних і літолого-петрохімічних типів залізисто-кременисто-сланцевих порід саксаганської світи на фаціально-геохімічних трендах у координатах: ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) і Al_2O_3 (зліва); ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) і SiO_2 (праворуч). Сектори: I – II – переважно кластогенної седиментації, III – змішаної кластогенно-хемогенної седиментації, IV-V – переважно хемогенної седиментації. Умовні позначення див. на рис. 2.

Fig. 3. Differentiation of the main genetic and lithological-petrochemical types of rocks of the Saksagan iron-siliceous Formation on the facies-geochemical trends in the coordinates: ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) and Al_2O_3 (left); ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) and SiO_2 (right).

Sectors: I – II – predominantly clastogenic sedimentation, III – mixed clastogenic-chemogenic sedimentation, IV – V – predominantly chemogenic sedimentation. Legend see fig. 2.

Таблиця 1. Середній склад мінералогічних типів сланців саксаганської світи (вибірki сформовано за формально-мінералогічним принципом)

Table 1. The average composition of the mineralogical types of shale rocks of the Saksagan Formation

	1	2	3	4
	(26)	(17)	(11)	(27)
SiO_2	56,25	52,37	53,91	48,60
TiO_2	0,49	0,29	0,27	0,29
Al_2O_3	20,19	13,88	12,15	9,17
Fe_2O_3	3,93	3,97	5,99	5,24
FeO	6,19	15,33	13,57	25,37
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	10,11	19,30	19,56	30,61
MnO	0,06	0,13	0,13	0,14
MgO	2,18	4,56	4,20	4,52
CaO	0,45	0,47	0,59	0,58
Na_2O	0,60	0,43	0,55	0,40
K_2O	4,37	1,75	2,22	1,20
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	4,97	2,18	2,77	1,60
P_2O_5	0,07	0,14	0,08	0,15
S сульф	0,38	0,29	0,12	0,38
SO_3 загальн	0,19	0,14		0,51
CO_2	0,60	1,52	2,30	1,15
C вільн.	0,69			
В.п.п.	4,35	4,51	5,86	3,56
Σ	100,97	99,78	101,93	101,27

Примітка: 1 – сланці суттєво серицитові (Сц, Хл-Сц, Сц-Бі), 2 – сланці суттєво біотитові (Бі, Хл-Бі), 3 – сланці суттєво хлоритові (Хл, Карб-Хл, Бі-Хл), 4 – сланці суттєво амфіболові (Кумм, Гр-Кумм, Бі-Кумм, Хл-Амф). У дужках – кількість аналізів.

Петрохімічна типізація метакластогенних сланцевих порід саксаганської світи

Основний інтерес для палеофаціальних та інших реконструкцій на етапі саксаганської світи представляють нерудні і малорудні сланці, основна маса яких відображає кластогенну складову на етапі седиментації залізородної саксаганської світи. Теригенно-кластичне джерело основної маси сланцевих шарів

підтверджується наявністю у їх хімічному складі прямої кореляції між Al, Ti, K. Між тим, допускається, що деяка частина сланцевих прошарків, збагачених натрієм (прошарки, що містять альбіт, стільпно-мелан), утворилися за участю вулканокластичного попільового матеріалу [19, 41]. Крім того, припускається, що глинозем у сланцях і залізистих кварцитах може мати, хоча б частково, і хемогенне осадження.

Прошарки сланців більш-менш однорідного мінералогічного складу зустрічаються в усіх горизонтах саксаганської світи (як сланцевих, так і залізистих). Певний виняток становить тільки п'ятий залізистий горизонт, представлений джеспілітами, в якому прошарки сланців практично відсутні. Цей горизонт характеризується також найбільш високим вмістом заліза (середній вміст $Fe_{\text{заг.}} = 39\%$).

Згідно Я.М. Белевцева, з петрохімічної точки зору сланці саксаганської світи може бути розділено на два типи: *алюмосилікатні та залізисто-силікатні*. У хімічному складі перших з них вміст SiO_2 становить у середньому 60%; Al_2O_3 – 25-30%; заліза (у формі обох оксидів) міститься до 5%. Залізисто-силікатні сланці мають 30-50% SiO_2 , загального заліза – 30-45%, Al_2O_3 – близько 15%. Крім цих двох типів П.П. Назаров [7] виділяє ще перехідний тип від алюмосилікатних сланців до залізисто-силікатних.

До числа *алюмосилікатних сланців* відносяться (за П.П. Назаровим [7]) такі мінералогічні типи: кварцево-серицитові і кварц-біотит-серицитові (із переважанням серициту над біотитом). В них часто присутні тонкорозсіяний графіт, акцесорний турмалін, лейкоксен, пірит. Іноді в змінних кількостях в них розвинений карбонат (сидерит-сидероплезит) і блідо-зелений хлорит.

Для *залізисто-силікатних сланців* характерна відсутність калієво-алюмінієвої слюди (мусковіту, серициту). Породоутворюючими мінералами в них зазвичай є біотит, залізистий хлорит (афросидерит), нерідко амфібол типу куммінгтоніту-грюнериту та порфіробластичний магнетит; у невеликих кількостях зустрічаються кварц, графітотівий пил; може бути присутнім залізистий карбонат. Акцесорні мінерали дуже рідкісні, з них зустрічаються: циркон, турмалін, лейкоксен, апатит (все у вигляді дуже дрібних зерен), пірит. За мінералогічним складом серед залізисто-силікатних сланців можна виділити такі різновиди: Кв-Бі, Кв-Хл, Кв-Хл-Бі, Кв-Бі-Хл, Бі-Грф-Хл. У кожній з цих різностей можуть бути присутні магнетит і куммінгтоніт (у вигляді порфіробластів, незалежно один від одного), а також сидерит. Прошарки залізисто-силікатних сланців зустрічаються в усіх горизонтах залізородної формації.

На серії бінарних діаграм (рис. 4) є можливість детальніше, ніж це відображено на рис. 1, зупинитися на взаємовідносинах хімічного складу різних мінералогічних типів сланцевих порід саксаганської світи. В цілому підтверджується поділ усієї сукупності сланцевих порід на дві групи: алюмосилікатну і залізисто-силікатну. Перехід між ними дещо різкий; наявність проміжної групи, порівнянної за кількістю проб із вищеназваними, не підтверджується, хоча, безумовно, ряд проб має перехідний склад. Дуже яскраво відмін-

ності між групами проявлені насамперед за вмістом Al_2O_3 , MgO , FeO , TiO_2 , K_2O (рис. 4).

До групи алюмосилікатних сланців входять сланці істотно серицитові (Кв-Сц, Кв-Хл-Сц, Кв-Бі-Сц, Кв-Сц-Бі). В них встановлюється чітка негативна кореляція між Al_2O_3 і SiO_2 , що свідчить про значну домішку алевритових кварцових частинок. Діапазон значень Al_2O_3 в них дещо широкий і варіює для більшості проб від 15 до 30%. З огляду на цей діапазон, серед них можна виділити дві-три підмножини із середніми значеннями $Al_2O_3 \sim 15, 20$ (домінують) і 25%.

Для залізисто-силікатної групи сланців характерною є значна диференціація складу. Вмісти Al_2O_3 знаходяться у межах 4-15%, FeO – 10-40%, MgO – 2,5-7%. В істотно біотитових сланцях ще помітний негативний зв'язок між Al_2O_3 і SiO_2 , тоді як в істотно хлоритових і куммінгтонітових він вже не простежується. Це говорить про домішки алевритового кварцу в перших і відсутності його у других (тонко пелітовому вихідному складі). За вмістом FeO залізисто-силікатні сланці поділяються на дві підгрупи: 1) $FeO = 10-25\%$; 2) $FeO = 25-40\%$. Перша підгрупа домінує. До неї входять як істотно хлоритові, так і істотно біотитові, а також частина куммінгтонітових сланців; друга ж, більш залізиста група, представлена майже виключно куммінгтонітовими сланцями, які асоціюють з рудними силікатно-магнетитовими кварцитами. Крім FeO зазначені підгрупи розрізняються за SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CO_2 , В.п.п. (вміст усіх цих компонентів в куммінгтонітових сланцях нижче); вміст Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , P_2O_5 зазнає незначних коливань. Істотно біотитові і істотно хлоритові сланці за хімічним складом у цілому досить близькі і майже не розрізняються; хлоритові сланці більш карбонатисті, що виражається підвищенням вмістом в них CO_2 .

За даними Р.Л. Гриця [16], поява амфіболів (куммінгтоніту) у складі залізистих горизонтів пояснюється локальними підвищеннями на окремих ділянках навіть у межах одного родовища ступеня метаморфізму порід. При цьому біотит-хлоритові парагенезиси змінюються біотит-куммінгтонітовими. Не заперечуючи цих висновків, ми вважаємо, що поряд із підвищенням метаморфізму порід на появу куммінгтоніту істотно впливає вихідний більш залізистий хімічний склад осадів, що відкладалися.

Хімічний і мінеральний склад сланцевих шарів тісно парагенетично пов'язаний із хімізмом асоціюючих хемогенних залізисто-кременистих шарів. Чим вище вміст FeO в залізистих кварцитах, тим вище залізистість силікатних сланцевих шарів, що з ними асоціюють.

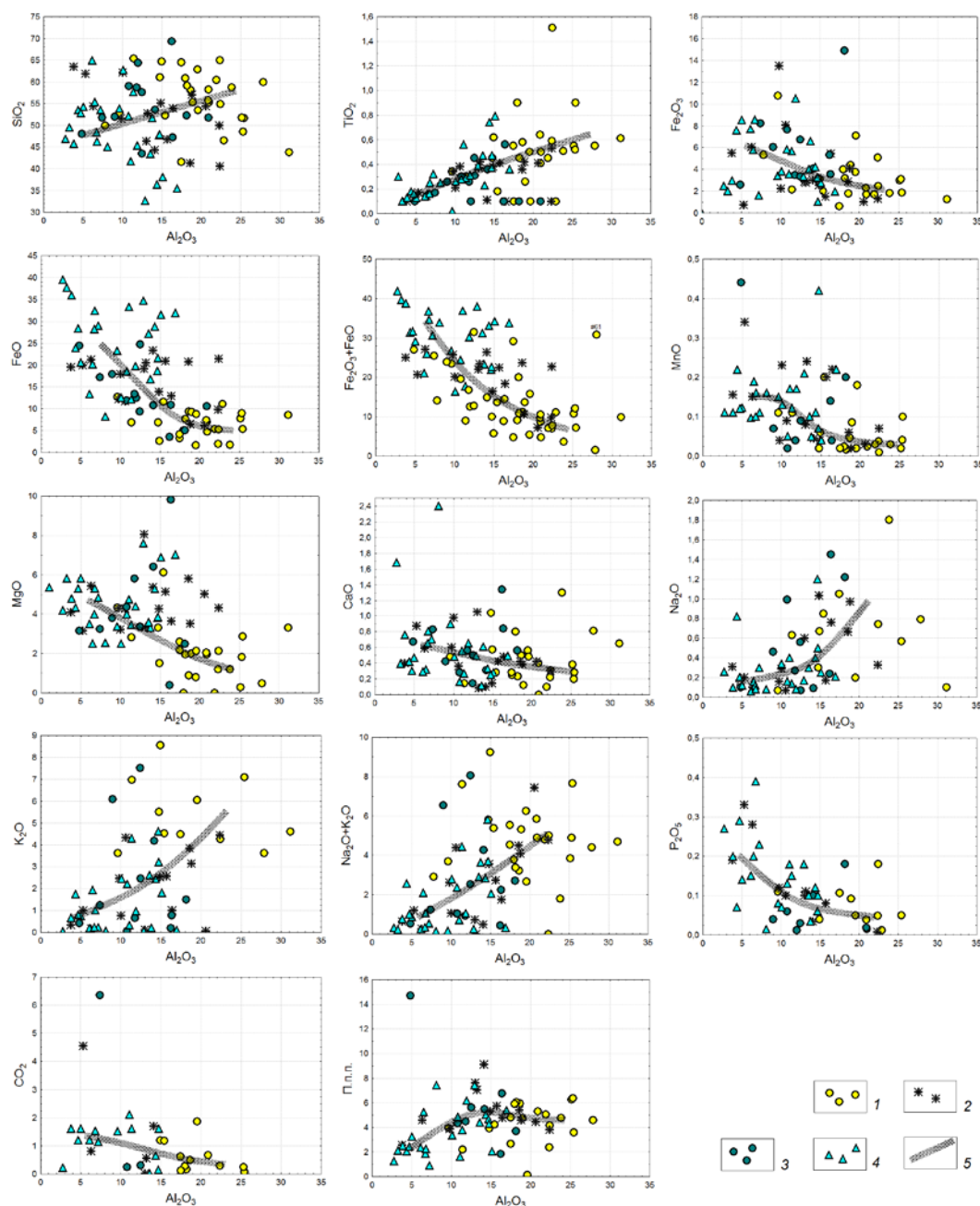


Рис. 4. Основні тенденції змін хімічного та мінерального складу сланцевих порід ЗКФД саксаганської світи Кривбасу на серії бінарних петрохімічних діаграм.

1 – сланці істотно серицитові (Кв-Сц, Кв-Хл-Сц, Кв-Бі-Сц, Кв-Сц-Бі); 2 – сланці істотно біотитові (Бі, Кв-Бі, Хл-Бі); 3 – сланці істотно хлоритові (Хл, Бі-Хл, Карб-Хл); 4 – сланці істотно амфіболові (Кумм, Гр-Кумм, Гр-Бі-Кумм, Бі-Кумм, Хл-Кумм); 5 – тренд зміни складу.

Fig. 4. The main tendencies of changes in the chemical and mineral composition of shale rocks of the Saksagan iron-siliceous-shale Formation in the Kryvyi Rig basin on a series of binary diagrams.

1 – essentially sericite schists (Qz-Ser, Qz-Chl-Ser, Qz-Bt-Ser, Qz-Ser-Bt); 2 – essentially biotite schists (Bt, Qz-Bt, Chl-Bt); 3 – essentially chlorite schists (Chl, Bt-Chl, Cb-Chl); 4 – essentially amphibole schists (Cum, Grt-Cum, Grt-Bt-Cum, Bt-Cum, Chl-Cum); 5 – the trend of composition changes.

Наявність такого зв'язку говорить про те, що найменш для найбільш залізистих і найменш глиноземистих сланців (куммінгтонітових), що тісно асоціюють із хомогенними залізисто-кременистими шарами, може мати місце первинно хомогенне осадження з колоїдів. На можливість хоча б частково хомогенного осадження глинозему в залізистих кварцитах вказує

А.А. Дроздовська [15]. Про це ж пише Б.О. Горлицький [20], судячи з крайньої збідності залізисто-силікатних сланців елементами-домішками (за винятком Ge і Mn).

До первинно кластогенних у чистому вигляді осадів (метаалевропелітів) можна віднести алюмосилікатні і, можливо, деяку частину залізисто-силікатних

сланців. Основна ж маса залізисто-силікатних сланців саксаганської світи накопичувалася в результаті змішаної кластогенно-хемогенної седиментації (тонкі метapelіти та метаколюїди).

Факторний і кластерний аналізи, проведені за шістьма компонентами (SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$, MgO , CaO , $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), дозволяють розділити всю сукупність сланців саксаганської світи на дві найбільш загальні петрохімічні групи (алюмосилікатні і залізисто-силікатні сланці), кожна з яких поділяється, у свою чергу, на дві підгрупи: Al-1, Al-2, F-1, F-2 (рис. 5, таблиця 2).

Залізисто-силікатна група становить 56% усіх сланців. Підгрупа F-1 (24,2%) у порівнянні з підгрупою F-2 характеризується підвищеною залізистістю ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 35\%$) і зниженими величинами SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CO_2 , H_2O^+ . Мінеральний склад рядових проб істотно амфіболовий (Кумм, Грн-Кумм, Грн-Бі-Кумм). До цієї підгрупи потрапляє велика частина середніх і валових аналізів по сланцевим горизонтам і підгоризонтам; очевидно, що вони відображають змішаний склад як кластогенних, так і хемогенних прошарків. На загальних бінарних діаграмах з іншими типами залізистих порід саксаганської світи проби цієї підгрупи розташовуються разом із рудними і малорудними силікатно-магнетитовими джесперами, яшмо-сланцями, тобто знаходяться в полі початкового домінування хемогенної седиментації.

Підгрупа F-2 (31,5%). У її складі домінують помірно залізисті сланці із загальним вмістом оксидів заліза 20-28%. Мінералогічно вони представлені істотно біотитовими, істотно хлоритовими і істотно куммінгтонітовими різновидами. Як правило, їм властивий

змішаний склад із розвитком усіх зазначених мінералів у різних співвідношеннях. Другорядні мінерали – гранат, магнетит, магнезіально-залізистий карбонат. Хлоритові сланці збагачені карбонатом частіше. Мінералогічні різновиди в межах підгрупи F-2 між собою строго не розрізняються так, щоб їм відповідали окремі кластери меншого рангу, зважаючи на неможливість строгого кількісного урахування мінерального складу сланців. Тому зазначені вище в таблиці 1 середні значення різних мінералогічних типів сланців не цілком відповідають реальним літолого-петрохімічним спільнотам. Вірогідно, біотитові, хлоритові і куммінгтонітові різновиди сланців підгрупи F-2 необхідно розглядати спільно, з огляду на близькість їх хімічного складу.

Алюмосилікатна група (44%) також поділяється на дві підгрупи (Al-1, Al-2), однак менш контрастно, ніж це властиво залізисто-силікатній групі. Краще проявлена найменш фемічна і найбільш сіалічна підгрупа Al-1 (13,7%), складена сланцями переважно кварц-серіцитового складу з підлеглою роллю біотиту, хлориту і домішкою дрібнозернистої графітової речовини. Друга підгрупа Al-2 (27,3%) несе ознаки переходу від алюмосилікатних глиноземистих сланців Al-1 до залізисто-силікатних F-2, залишаючись у цілому в межах алюмосилікатної групи. У її складі поряд з істотно серіцитовими сланцями, що переважають, з'являються істотно біотитові і хлоритові, в яких серіцит підпорядкований кількісно. У вигляді домішки відзначається тонкодисперсна графітова речовина. У більш метаморфізованих різновидях присутні гранат, ставроліт, мусковіт.

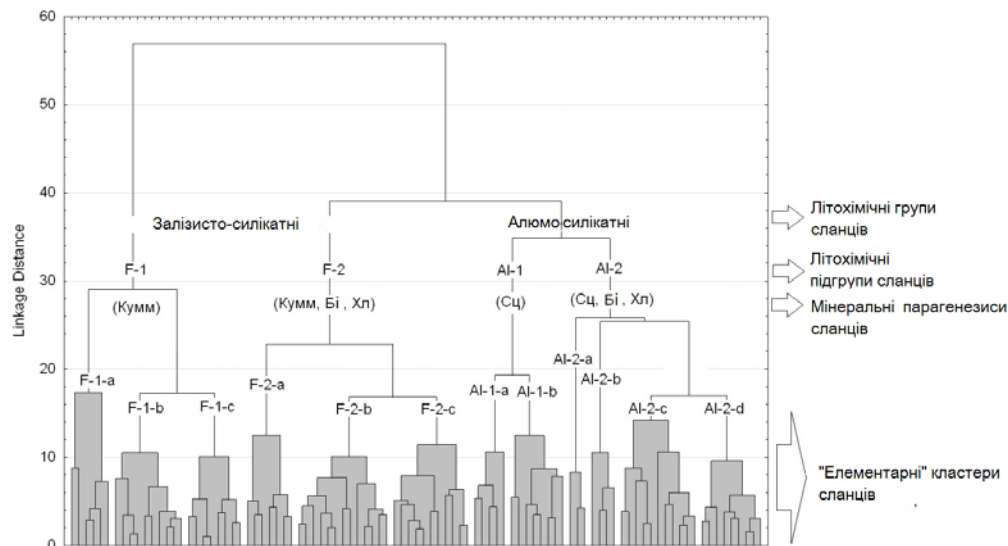


Рис. 5. Дендрограма сланцевих порід саксаганської світи (метод повних зв'язків за шістьма компонентами – SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$, MgO , CaO , $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$). Позначення мінералів: Кумм – куммінгтоніт, Бі – біотит, Хл – хлорит, Сц – серіцит. Позначення кластерів відповідають таким само у таблиці 2.

Fig. 5. Dendrogram of shale rocks of the Saksagan Formation (the method of full bonds in six components – SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$, MgO , CaO , $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$). Abbreviations for minerals: Cum – cummingtonite, Bt – biotite, Chl – chlorite, Ser – sericite. The cluster symbols correspond to those in table 2.

Таблиця 2. Хімічний склад (ваг. %) порід залізисто-кременисто-сланцевої формації саксаганської світи Кривбасу
Table 2. The chemical composition (wt.%) of rocks of the Saksagan iron-siliceous-shale Formation of the Kryvyi Rig Basin

№ п/п	Породні клас-тери	Кільк. ан.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	SO ₃	CO ₂	С-віл.	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	Сума
1	Див. примітку	23	39,73	0,04	0,77	34,84	18,19	0,13	2,18	1,29	0,21	0,16	0,18		0,10	2,30		0,20	0,80	101,14
2	"	31	43,86	0,07	2,23	23,70	21,08	0,12	3,27	1,19	0,26	0,20	0,17		0,26	2,75		0,19	1,32	100,67
3	"	57	47,93	0,12	3,36	15,47	21,51	0,16	3,55	1,07	0,20	0,50	0,17		0,29	4,07		0,18	1,66	100,24
4	Група сланців- (F)	53	47,36	0,26	8,76	8,15	22,21	0,14	4,42	0,62	0,33	1,35	0,15	0,27	0,24	3,24	0,41	0,19	3,10	101,20
5	<i>Підгрупа F-1</i>	23	43,18	0,28	7,61	9,20	26,15	0,13	4,76	0,73	0,19	0,81	0,15		0,29	4,75		0,12	2,08	100,44
6	Кластер F-1/a	6	32,72	0,45	12,12	4,06	31,01	0,13	7,44	0,28	0,20	0,78	0,08		0,07	8,63		0,12	2,6	100,69
7	Кластер F-1/b	10	44,53	0,33	8,76	10,36	23,35	0,14	3,53	0,73	0,14	0,98	0,16		0,51	3,68		0,24	3,01	100,43
8	Кластер F-1/c	8	49,73	0,22	2,70	10,73	26,80	0,11	4,36	1,08	0,20	0,68	0,23		0,19	2,10		0,07	1,75	100,95
9	<i>Підгрупа F-2</i>	30	54,06	0,23	8,69	6,58	18,08	0,15	4,02	0,55	0,39	1,45	0,14	0,29	0,40	1,97	0,52	0,19	3,18	100,87
10	Кластер F-2/a	7	61,84	0,21	8,28	4,44	15,49	0,14	3,81	0,55	0,35	0,78	0,16	0,16	0,88	2,00	0,4	0,16	1,87	101,51
11	Кластер F-2/b	13	53,37	0,17	5,64	8,60	19,39	0,19	3,65	0,59	0,23	1,04	0,19	0,46	0,25	2,56	0,41	0,17	2,81	99,72
12	Кластер F-2/c	11	49,86	0,33	12,28	5,73	18,29	0,13	4,56	0,49	0,61	2,41	0,09	0,21	0,18	0,89		0,26	4,55	100,86
13	Група сланців (Al)	42	57,54	0,45	17,55	3,91	8,31	0,07	3,00	0,52	0,99	3,36	0,10	0,33	0,47	0,70	0,68	0,17	2,70	100,85
14	<i>Підгрупа Al-1</i>	13	62,73	0,50	18,73	2,71	4,15	0,05	1,68	0,69	0,81	4,12	0,04		0,13	0,73	0,91	0,12	0,96	99,07
15	Кластер Al-1/a	5	65,03	0,48	14,35	3,14	5,27	0,08	2,14	0,85	0,89	4,64	0,04			0,72	1,06	0,13	0,58	99,39
16	Кластер Al-1/b	8	61,30	0,56	21,48	2,42	3,47	0,03	1,30	0,58	0,63	4,32	0,05		0,13	0,74	0,84	0,11	1,74	99,68
17	<i>Підгрупа Al-2</i>	26	52,91	0,45	18,64	4,94	9,35	0,08	3,43	0,42	1,11	3,42	0,12	0,36	0,33	0,58	0,37	0,21	4,02	100,74
18	Кластер Al-2/a	3	41,13	0,45	19,48	2,47	22,68	0,07	4,24	0,32	0,50	4,11	0,11	0,08	0,04	0,12		0,21	4,01	100,00
19	Кластер Al-2/b	4	48,95	0,65	26,77	2,30	7,69	0,05	2,07	0,38	0,21	5,07	0,05	0,28	0,08	0,17	0,18	0,21	5,35	100,43
20	Кластер Al-2/c	11	53,78	0,37	15,13	5,40	11,15	0,13	4,60	0,38	0,81	3,11	0,13	0,14	0,35	1,18		0,31	4,08	101,05
21	Кластер Al-2/d	9	56,46	0,60	18,83	3,95	7,36	0,03	2,29	0,54	0,88	3,73	0,14	0,48	0,60	0,34	0,55	0,17	3,64	100,59

Примітка: 1–3 – істотно хомогенні та кластогенно-хемогенні залізисто-кременисті породи; 1 – багаті за рівнем залізистості джеспери і джеспіліти: силікатно-магнетитові, магнетитові, гематит-магнетитові (Fe₂O₃ + FeO ~ 50-60%); 2 – багаті і середні за рівнем залізистості джеспери і джеспіліти: силікатно-магнетитові, магнетитові (Fe₂O₃ + FeO ~ 40-50%); 3 – малорудні і середні за рівнем залізистості джеспери і яшмо-сланці магнетит-силікатні, карбонат-магнетит-силікатні (Fe₂O₃ + FeO ~ 30-40%); 4–21 – істотно кластогенні і хемогенно-кластогенні (переважно сланцеві) породи; 4–12 – залізисто-силікатна група сланців (F); 4 – середній склад групи F; 5 – середній склад підгрупи F-1: високо Fe-сланці, істотно амфіболові (Кумм, Грн-Кумм, Грн-Бі-Кумм); 6–8 – окремі кластери підгрупи F-1; 9 – середній склад підгрупи F-2: помірно Fe-сланці, зі змінним співвідношенням біотиту, хлориту, амфіболів (± Грн, Магн, Карб); 10–12 – окремі кластери підгрупи F-2; 13–21 – алюмосилікатна група сланців (Al); 13 – середній склад групи Al; 14 – середній склад підгрупи Al-1: сланці переважно кварц-серіцитові (± Бі, Хл, Грф); 15–16 – окремі кластери підгрупи Al-1; 17 – середній склад підгрупи Al-2: сланці зі змінними співвідношеннями серіциту, біотиту і хлориту (± Грн, Ствр, Грф); 18–21 – окремі кластери підгрупи Al-2.

Note: 1–3 – mainly chemogenic and clastogenic-chemogenic iron-siliceous rocks; 1 – iron-rich jasper and jespilite: silicate-magnetite, magnetite, hematite-magnetite (Fe₂O₃ + FeO ~ 50–60%); 2 – jasper and jespilites with high and medium iron content: silicate-magnetite, magnetite (Fe₂O₃ + FeO ~ 40–50%); 3 – magnetite-silicate, carbonate-magnetite-silicate jasper schist and jasper-schist shales with a low and medium iron content (Fe₂O₃ + FeO ~ 30–40%); 4–21 – mainly clastogenic and chemogenic-clastogenic (predominantly the shale) rocks; 4–12 – iron-silicate group of schists (F); 4 – average composition of the F group; 5 – average composition of the subgroup F-1: Fe-rich schists, predominantly amphibole (Cum, Grt-Cum, Grt-Bt-Cum); 6–8 – individual clusters of the subgroup F-1; 9 – average composition of the subgroup F-2: moderately Fe schists, with a variable ratio of biotite, chlorite, and amphiboles (± Grt, Mgh, Cb); 10–12 – individual clusters of the subgroup F-2; 13–21 – aluminosilicate group of schists (Al); 13 – average composition of the Al group; 14 – average composition of the Al-1 subgroup: shales are predominantly quartz-sericite (± Bt, Chl, Gr); 15–16 – individual clusters of the Al-1 subgroup; 17 – average composition of the Al-2 subgroup: shales with variable sericite, biotite and chlorite ratios (± Grt, St, Gr); 18–21 – individual clusters of the Al-2 subgroup

Зазначені підгрупи поділяються кожна, у свою чергу, ще на 2-4 менших кластери в форматі «елементарних» кластерів (усього 12), які, однак, мінералогічно строго не індивідуалізовані і формують окремі згущення фігуративних точок у складі петрохімічних груп і підгруп, утворюючи таким чином їх внутрішню структуру або «хмари розсіювання». Середній склад петрохімічних груп, підгруп і «елементарних» кластерів наведено в таблиці 2.

У складі залізисто-силікатної підгрупи F-1 дещо відокремлене положення займає кластер F-1-a, якому властивий підвищений вміст магнезіально-залізистих карбонатів (середні величини CO_2 , FeO , MgO підвищені, відповідно: 11,5; 31; 7,5%) при загальній високій залізистості, підвищеній глиноземистості і мінімальних величинах SiO_2 . Серед алюмосилікатних сланців слід особливо відзначити нечисленний високоглиноземистий кластер Al-2-b, для якого характерним є найбільш високий вміст глинозему (25-31%), а також максимальні величини TiO_2 і K_2O . Цей кластер аналогічний за своїм складом філітовидним кварц-серіцитовим сланцям верхньої підсвіти скелюватської світи, що підстеляє залізородну саксаганського світу. Такі сланці сформовані при розмиванні і ближньому перевідкладенні високозрілої континентальної кори хімічного вивітрювання і є прямим індикатором мілководних умов седиментації. Присутність їх усередині залізородної формації практично у складі всіх сланцевих горизонтів вказує, по-перше, на парагенетичний зв'язок залізонакопичення з протогумідною континентальною корою вивітрювання, по-друге, на незмінно компенсований і, в цілому, мілководний характер седиментації.

Фаціальні умови накопичення залізисто-кременисто-сланцевої формації саксаганської світи

В літературі з залізисто-кременисто-сланцевих формацій криворізького типу відомо кілька варіантів фаціальні-генетичної інтерпретації аутигенно-мінералогічної і аутигенно-геохімічної зональності цих комплексів.

Згідно Г. Джеймса [42], у залізородній формації оз. Верхнього у Північній Америці, що є близьким аналогом формацій криворізького типу, виділяються чотири основні залізисті фації (від берега вглиб басейну): 1 – окисна (гематитова і магнетитова), 2 – силікатна, 3 – карбонатна, 4 – сульфідна. Відмінною рисою гематитової фації оз. Верхнього від криворізьких порід є присутність оолітових структур. За Г. Джеймсом, гематитова окисна фація є найбільш мілководною, що відкладалася на мілинах в добре аерованих водах; навпаки, породи сульфідної фації

займають найбільш глибоководне положення на профілі дна басейну.

Близькі до цих поглядів уявлення І.М. Бордунова [4, 16] щодо накопичення саксаганської світи Кременчуцького району: червоноколірні (окисні) фації накопичувалися в умовах мілководдя; глибоководнішим умовам відповідали сіроколірні фації; при цьому найбільш глибоководними були колчеданові відклади, що формуються у відновлювальних умовах і асоціюють з сіроколірними магнетит-силікатними джесперами і хлоритовими сланцями; на відміну від Г. Джеймса, максимальні глибини, за І.М. Бордуновим, відповідали океанським (до 2-4 км).

Інше трактування фаціальних умов у М.О. Плаксенка [26] для формації залізистих кварцитів курської серії КМА: найбільш багаті залізом тонкополосчаті червоноколірні (гематитовмісні) гематит-магнетитові і магнетит-гематитові кварцити накопичувалися в найбільш віддалених від берегової лінії і найбільш глибоководних умовах; при цьому загальна глибина басейну була незначною (не більше 200-300 м) при дуже пологому рельєфі дна і рівнинному рельєфі прилеглих континентальних областей.

Як доказ більш глибоководних умов седиментації гематитових кварцитів у порівнянні з магнетитовими кварцитами і безрудними фаціями М.О. Плаксенко використовує аналіз потужностей. Ним встановлено закономірний зв'язок між мінеральними видами залізистих кварцитів і потужностями товщ, які вони складають: зі збільшенням загальної потужності товщі залізистих кварцитів у її складі збільшується питома вага гематитовмісних кварцитів і, навпаки, зменшується – магнетитових кварцитів. Окрім того, ним встановлено негативну корелятивну залежність між потужностями товщі залізистих кварцитів і сумарними потужностями пластів і прошарків сланців, що знаходяться в ній. Однак такі прямі кореляції між глибиною седиментації і потужностями осадов, на наш погляд, не зовсім коректні, як, наприклад, не є доказом глибоководних умов великі потужності континентальних грубоуламкових молас.

Іншою ознакою, що свідчить, на думку М.О. Плаксенка, про більш глибоководні умови багатих залізистих кварцитів і, особливо, гематитовмісних різновидів, є характер розподілу глинозему в залізистих кварцитах, вміст якого закономірно знижується від середини сланцевих до середини залізистих горизонтів, досягаючи мінімальних значень у найбільш багатих гематитових джеспілітах: «величина содержания глинозема в железистых кварцитах указывает на степень засоренности их первичных

осадков пелитовими образованиями, т.е. на относительную удаленность участка седиментации от береговой линии или, иначе, на их относительную глубоководность» [26, с.117]. Однак, віддаленість від берегової лінії не завжди означає більш глибоководні умови. У великих мілководних внутрішньоконтинентальних басейнах, у їх центральних віддалених від берега зонах, куди обмежений приплив кластогенного матеріалу, можуть знаходитися широкі мілини, пов'язані з підняттям дна басейну седиментації.

Літохімічні і геологічні характеристики порід залізисто-кременисто-сланцевої формації саксаганської світи Кривбасу дають підстави судити про ці породи як про фації великого мілководного басейну з досить пологим рельєфом дна басейну седиментації і навколишніх областей.

У залізистих червоноколірних породах Кременчука у складі дванадцятій пачки першої кременчуцької світи [16] спостерігається тонке перешарування залізистих джесперів із пісковиками і світлими серицитовими сланцями – явище унікальне для всієї Криворізько-Кременчуцької структурно-формаційної зони (КСФЗ). Воно доводить можливість близької за часом седиментації і перешарування високозрілих у хімічному відношенні теригенних псаміт-алевро-пелітів і хемогенних гематитвмісних залізистих джесперів. Оскільки перші є критерієм мілководності і близькості берегової лінії, то такі ж умови могли існувати і при седиментації залізистих джесперів.

Виявлені в Кременчуцькій структурі колчеданні пласти всередині криворізької серії також є рідкісними утвореннями для всієї КСФЗ [16]. Пласти і шари колчеданів потужністю до 0,6 м знаходяться в перешаруванні з хлорит-карбонатними джесперами і біотит-серицитовими сланцями. За вмістом $Fe_{\text{заг}}$ (у середньому 31,6%) колчедани близькі до сіроколірних карбонатних джесперів. За І.М. Бордуновим [16], крайнє положення колчеданів у трансгресивному ряді залізистих геохімічних фацій (червоноколірної, сіроколірної, колчеданної) вказує на їх утворення в умовах максимальних глибин накопичення осадов, які оцінено І.М. Бордуновим в 2-4 тис. м (тобто океанічні глибини), виходячи лише з припущення про некомпенсоване прогинання під час седиментації саксаганської світи. Однак численні літолого-фаціальні ознаки порід саксаганської світи з очевидністю свідчать про протилежне – незмінно компенсоване осадо накопичення. До числа таких ознак можна віднести присутність у складі практично всіх стратиграфічних рівнів саксаганської світи порід, які є індикаторами мілководної седиментації – високозрілих метапелітів кварц-серицитового складу, а в Кременчуцькій структурі ще і зрілих ка-

лішпат-кварцових метапісковиків та метаалевролітів. Про це ж свідчать і внутрішньоформаційні перерви, пов'язані з локальним осушенням і виводом басейну із зони седиментації з наступним відкладенням базальних псаммоалевритових шарів і прошарків внутрішньоформаційних літитових апопелітових конгломератобрекчій. На півдні Кременчуцької структури дев'ята пачка першої кременчуцької світи, у складі якої встановлено невеликі пласти і лінзи колчеданів, виклинується, зрізуючись стратиграфічним внутрішньоформаційним неузгодженням; в основі пачки, що лежить вище, розвинені малопотужні конгломерати з уламками колчеданів, залізистих джесперів і сланців. Це підтверджує в цілому мілководну седиментацію, в тому числі і самих колчеданів. Найбільші глибини басейну, ймовірно, не перевищували 100 м.

Фундаментальною особливістю хімізму залізисто-кременистих порід КСФЗ, успадкованою від вихідних осадов, є характер розподілу в них значень ступеня окислення заліза Fe_2O_3/FeO . Найбільш залізисті і водночас найменш глиноземисті (збіднені на кластогенний пелітовий матеріал) різновиди порід ЗКФД – тонкополосчаті магнетитові і гематит-магнетитові джеспіліти – мають підвищені значення цього коефіцієнта – Fe_2O_3/FeO в них значно вищий, ніж в малорудних магнетит-силікатних джесперах і залізисто-силікатних сланцях. Дана фундаментальна петрохімічна ознака разом із текстурно-структурними характеристиками (характером шаруватості) порід вказує на цілком певні фаціальні особливості накопичення багатих залізородних фацій: в першу чергу, на більш окислювальний характер середовища седиментації по відношенню до джесперів і залізисто-силікатних сланців; по-друге, на дуже спокійні умови седиментації, (ймовірно, нижче хвильового базису), а також на відсутність або дуже незначний притік теригенних осадов, що можливо при рівнинному рельєфі суміжних континентальних областей зносу або за наявності обмежувального бар'єру у вигляді підводних бар'єрів і мілин (або того і іншого). Такі умови могли реалізуватися в умовах стабільного мілководного шельфу, широких напівзамкнутих лагун або озер з обмеженим припливом теригенних суспензій (на значній відстані від берегової лінії в межах мілководних банок, або поблизу берега за дуже незначним привносом теригенних осадов).

Гумідний (теплий і вологий) клімат у період формування залізородної формації саксаганської світи доводиться синхронністю процесів сіалітного вивітрювання на суші і седиментації залізисто-силікатно-кременистих осадов. Це встановлено за відомими фактами залягання залишкового сіалітного металею на плагіогранітах фундаменту безпосередньо

під осадами першого сланцевого горизонту саксаганської світи і філітами та метапісковиками скелюватської світи в межах рудника ім. Дзержинського [9, 30, 36], а також неподалік – на території рудника ім. Кірова [2, 9, 14, 36] і рудника ім. Ілліча [2]. Гумідні (в цілому) умови на етапі седиментації ЗКФД підтверджуються і рядом інших ознак: приналежністю порід ЗКФД до гумідного серіального петрохімічного типу [28, 29], присутністю у складі всіх сланцевих горизонтів саксаганської світи прошарків високоглиноземистих (високозрілих) метапелітів. Поряд з уявленнями про гумідний тип літогенезу існують також припущення щодо існування періодів, близьких до евапоритової седиментації, котрі засновані на присутності рибекіт- і егіринвімісних прошарків у шостому і сьомому залізистих горизонтах саксаганської світи Криворіжжя, а також у верхах залізорудних світ Кременчуцького басейну і Михайлівського району КМА. Розподіл лужних амфіболів при цьому підпорядковується загальній мікоритмічності залізисто-кременистих порід. В.І. Скаржинський у 1958 р [35] висловив цілком обгрунтоване припущення про те, що деякі різновиди кварцитів шостого і сьомого залізистих горизонтів містять лужний амфібол, що має аутигенну природу і утворився не в результаті процесів метасоматозу, а при метаморфізмі шарів, початково збагачених натрієм.

Про походження метаосадових стільпномелан- та рибекітвімісних залізисто-кременистих порід у докембрійських комплексах світу відомі уявлення, засновані як на впливі вулканогенних процесів (перевідкладення попільового матеріалу, фумарольно-сольфатарні процеси) [22], так і на впливі евапоритових умов басейну седиментації [6, 43]. У залізорудних формаціях докембрію Південної Африки, зокрема формації Курумун (трансваальська система), встановлено стратиграфічний контроль концентрацій натрію (рибекітових шарів) всередині залізистих порід, що свідчить про те, що натрій концентрувався в певні моменти часу седиментації в умовах мілководдя. Такий же зв'язок концентрацій натрію в залізистих породах встановлюється і в інших регіонах – формації Грікватаун-Джаспер (Пд. Африка) та ін. [5].

За даними М.О. Ярошук, В.Л. Онопрієнка [40], підвищена лужність осадів шостого і сьомого залізистих горизонтів пояснюється участю туфогенного попільового матеріалу, хоча не виключається і існування евапоритових умов із підвищенням солоності басейну. Літохімічні дані, наведені нами в наявній статті, свідчать на користь туфогенної версії, оскільки в залізистих осадах не відзначається загальної тенденції збільшення вмісту натрію, що неминуче мало б місце з наростанням евапоритових умов. Пі-

двищений вміст натрію в залізистих кварцитах має епізодично-випадковий характер.

Обстановка седиментації залізисто-кременисто-сланцевої формації саксаганської світи найближче нагадує мілководні платформні морські (стабільний шельф) або великі внутрішньократонні мульдоподібні мілководні озерні басейни. За даними Ю.П. Мельника, [21], глибина басейну не могла бути більше перших сотень метрів, оскільки в іншому випадку гідроксиди та карбонати Fe, що випали в верхніх шарах води, розчинялися б, не доходячи дна. Мінімальна ж глибина для ритмічно-шаруватих ЗКФД (Кривий Ріг, КМА, Хамерслі) навряд чи була меншою хвильового базису (20-30 м). Детальне вивчення шаруватих текстур ЗКФД Кривбасу Л.Я. Ходюш [38], Д.О. Куликом [18, 19] дійшло висновку про виключно спокійні мілководні умови седиментації і активні процеси діагенетичного перетворення залізисто-кременистих осадів. Глибини накопичення осадів були в цілому невеликими, однак більше за хвильовий базис (50-70 м).

Сучасна витягнута складноскладчаста геологічна будова басейну не зберігає його первісної форми і розмірів. Басейн характеризувався досить рівним рельєфом дна і прилеглих територій, а седиментація мала компенсований характер. Водночас окремі ділянки, розмежовані конседиментаційними розломами, зазнавали прогинання різної інтенсивності, що призвело до поділу басейну на локальні мульдоподібні депресії.

Незаперечним фактом широкої площинної седиментації ЗКФД палеопротерозою є басейн Хамерслі в Західній Австралії. Породи залягають субгоризонтально на величезній площі, до того ж окремі шари простежуються без істотних змін на відстані багатьох десятків км.

На думку М.О. Плаксенка [26], характер літогенезу осадів курської серії свідчить про пасивність тектонічних процесів, досить пологий і рівнинний рельєф дна басейну седиментації і найбільш відповідає областям з субплатформним режимом.

Згідно з реконструкцією І.М. Щеголева [39], масштаб загального субплатформного Курсько-Криворізького басейну седиментації залізисто-кременистих утворень за розмірами не поступався ранньопротерозойській водоймі Хамерслі. Ширина припустимого басейну становила 350-400 км, а довжина в північно-західному напрямку – приблизно 600-700 км. Для порівняння, ширина Каспійського моря – 300 км, довжина – 1200 км.

Субплатформний режим і широкий площинний характер накопичення залізисто-кременистих осадів палеопротерозою відкриває можливості для міжрегіональних міжмегаблокових стратиграфічних кореляцій в докембрії УЩ.

Висновки

1. На основі проведеної літохімічної типізації виділено 12 «елементарних» кластерів для сланцевих порід залізисто-кременисто-сланцевої формації, розділених між двома літохімічними групами і чотирма підгрупами, індивідуалізованими за мінеральним складом. Позначено відповідності між літохімічними і мінеральними типами сланцевих порід формації.

2. Якісні оцінки кореляцій породоутворюючих компонентів підтверджують первинно осадовий теригенно-хемогенний генезис порід залізисто-кременисто-сланцевої формації Кривбасу.

3. Сукупності літохімічних типів порід утворюють закономірну послідовність, яка відповідає аутигенно-мінеральній і вихідній аутигенно-літофаціальній зональності відкладів, тобто представляє собою послідовний ізоморфний фаціальний ряд/профіль осадів від чисто кластогенних до чисто хемогенних: алюмосилікатні, в тому числі високоглиноземисті метапеліти → залізисто-силікатні метапеліти, часто карбонатисті → малорудні і середні за рівнем залізистості джеспери і яшмо-сланці, здебільшого сірополосчаті, часто карбонатисті → багаті за рівнем залізистості джеспери і джеспіліти, в тому числі червонополосчаті. Запропоновано емпіричну класифікаційну діаграму вказаної послідовності порід залізисто-кременисто-сланцевої формації в координатах Al_2O_3 і $(Fe_2O_3 + FeO)$ за розділенням на області кластогенної, кластогенно-хемогенної і хемогенної седиментації. Найбільш багаті залізом породи – вторинно неокислені червонополосчаті джеспіліти – характеризуються найвищим співвідношенням Fe_2O_3/FeO , що вказує на їх утворення в мілководних добре аерованих умовах.

4. Літохімічні ознаки порід у комплексі з особливостями їх залягання, стратифікації і поширення підтверджують в цілому протогумідний тип літогенезу залізисто-кременисто-сланцевої формації палеопротерозою Кривбасу в умовах рівнинних мілководних басейнів. Останнє передбачає субплатформний тектонічний режим седиментації.

Література

- Белевцев Я.Н. Стратиграфия и тектоника Криворожского бассейна // Сов.геология. 1946. Вып. 11. С. 3-24.
- Бондаренко П.М., Горошников Б.И., Кулишов П.М., Кучер В.Н. О взаимоотношении Криворожской метаморфической серии и саксаганских плагиоклазовых гранитов // Геология и горное дело. Сб. науч. тр. н.-и горнорудн. ин-та. Сер.геол. № 2. М: Металлургиздат, 1959. С. 132-142.
- Бордунов И.Н. Геология Кременчугского железорудного района. К.: Наук.думка, 1964. 217 с.
- Бордунов И.Н. Колчеданы Кременчугского района // Геохимия и рудообразование. 1976. Вып. 5. С. 69-73.
- Бьюкс Н. Дж. Докембрийские железорудные формации Африки / Докембрийские железорудные формации Мира. М.: «Мир», 1975. С. 70-128.
- Геер Дж. Железорудные месторождения штата Мичиган / Геология и генезис докембрийских железисто-кремнистых и марганцевых формаций мира (Труды Международного симпозиума). Киев: Наукова думка, 1972. С. 370-375.
- Геология криворожских железорудных месторождений / Ред. кол: Я.Н. Белевцев, Г.В. Тохтуев, А.И. Стрыгин и др. Киев: Изд.-во АН УССР, 1962. Т. 1. 484 с.; Т. 2. 566 с.
- Гершойг Ю.Г., Грицай Ю.Л., Педан М.В., Шапошников В.А. Стратиграфическое расчленение и особенности руд четвертого железистого горизонта в Кривбассе // Геол. рудн. месторождений. 1972. № 5. С. 98-107.
- Гершойг Ю.Г., Каплун Е.Я. Древняя метаморфизованная кора выветривания магматогенных пород Криворожского бассейна // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 4. С. 915-918.
- Грицай Ю.Л., Педан М.В., Дмитриев Э.В., Шапошников В.А. Цикличность в породах железистых горизонтов средней свиты Кривбасса / Перспективы развития железных руд Криворожского бассейна на глубину. К.: Наук.думка, 1975. С. 19-26.
- Дмитриев Э.В., Черновский М.И., Шапошников В.А. О цикличности и слоистости в толще железистых кварцитов Склеватского магнетитового месторождения в Криворожском бассейне // Литол. и полезн. ископ. 1974. № 3. С. 100-107.
- Доброхотов М.Н. Геология и железные руды Кременчугского района. М.: Недра, 1964. 221 с.
- Доброхотов М.Н. Геология железисто-кремнистых формаций Кременчугского района / Геология железисто-кремнистых формаций Украины. К: Изд. АН УССР, 1959. С. 213-263.
- Додатко А.Д., Кухарева Н.И., Семергеева Е.А. Новые данные о древней метаморфизованной коре выветривания магматических пород Саксаганского района Кривбасса // Изв. АН СССР. Сер.геол. 1972. № 5. С. 126-137.
- Дроздовская А.А. Некоторые геологические приложения физико-химической модели глобального железнакопления в раннем протерозое // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. №2. С. 418-422.
- Железисто-кремнистые формации Украинского щита / Под ред. Н.П. Семененко. Киев: Наук.думка, 1978. Т. 1. 326 с. Т. 2. 367 с.
- Железисто-кремнистые формации докембрия. Железнакопление в докембрии. Киев: Наукова думка, 1992. 228 с.
- Кулик Д.А. Условия образования полосчатых тектур железистых кварцитов саксаганской свиты Криворожского бассейна. Киев: Препринт ИГФМ АН УССР, 1986. 65 с.
- Кулик Д.А. Рудообразующие факторы литогенеза железисто-кремнистых формаций / Железисто-кремнистые формации докембрия. Железнакопление в докембрии. Киев: Наукова думка, 1992. С. 75-104.
- Кулиш Е.А., Горлицкий Б.А. Петрохимия докембрийских комплексов Украинского и Алданского щитов. Киев: Наук.думка, 1989. 192 с.
- Мельник Ю.П. Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов. Киев: Наук.думка, 1973. 285 с.
- Мори Г.Б. Железорудные районы Мисаби, Ган-флинт и Куяна в Миннесоте / Геология и генезис докембрийских железисто-кремнистых и марганцевых формаций мира (Труды Международного симпозиума). Киев: Наук. Думка, 1972. С. 204-221.

23. Петрография железисто-кремнистых формаций УССР / Н.П. Семененко, Г.В. Жуков, Н.И. Половко и др. К.: Изд-во АН УССР, 1956. 536 с.
24. Пирогов Б.И. Геолого-минералогические факторы, определяющие обогатимость железистых кварцитов. Москва: Недра, 1969. 240 с.
25. Пирогов Б.И. Железисто-кремнистые формации докембрия европейской части СССР. Минералогия Киев: Наукова думка, 1989. 168 с.
26. Плассенко Н.А. Главнейшие закономерности железорудного осадконакопления в докембрии: На примере Курской магнитной аномалии. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1966. 264 с.
27. Плассенко Н.А., Коваль И.К. Элементы-примеси в железисто-кремнистых породах докембрия КМА. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1981. 216 с.
28. Покалюк В.В. Вулканізм і седиментогенез ранньодкембрійських етапів розвитку Криворізько-Кременчуцької структурно-формаційної зони Українського щита / автореф. дис. д-ра геол. наук: 04.00.01. Київ, 2016. 40с.
29. Покалюк В.В. Литогенез в раннем докембрии Криворожского железорудного бассейна. – LAPLAMBERT Academic Publishing: 2017. – 461 p.
30. Пономарев М.С. Новые данные о соотношении Криворожской метаморфической толщи с саксаганскими плагиоклазовыми гранитами // Докл. АН СССР. 1960. Т.133. № 4. С. 917–920.
31. Семененко Н.П. Парагенетический анализ и систематика метаморфических пород / Труды Ин-та геол. наук АН УССР. Серия петр., минер. и геохим. Вып. 2. 1954.
32. Семененко Н.П., Половко Н.И., Жуков Г.В., Ладиева В.Д., Макухина А.А. Петрография железисто-кремнистых формаций Украинской ССР. Киев: Изд-во АН УССР, 1956. 535 с.
33. Семененко Н.П., Половко Н.И., Грицков Я.М. и др. Геология железисто-кремнистых формаций Украины. Киев: Изд. АН УССР. 1959. 688 с.
34. Скаржинская Т.А. Железисто-кремнистая метаконгломерат-песчаниковая (кластогенная) формация. Железисто-кремнистая доломит-метапесчаниково-сланцевая формация / Железисто-кремнистые формации докембрия. Типы формаций. Киев: Наук. думка, 1988. С.110-117.
35. Скаржинский В.И. О некоторых особенностях условий образования щелочных амфиболов в центральной части Криворожского бассейна // Зап. Всесоюзного минер. об-ва. 1958. Ч.87. Вып.2. С. 87-92.
36. Титлянов А.А., Китаев О.В. О возрастном взаимоотношении саксаганских плагиогранитов с породами тальково-карбонатного горизонта // Вопросы подземной и открытой разработки железных руд в Криворожском бассейне. Труды н.и. горнорудн. ин-та. 1967. Сб. 12. С. 204–211.
37. Федорченко В.С. Минеральный состав и текстурно-структурные особенности докембрийских железистых пород низкой ступени метаморфизма (фашии зеленых сланцев) / Проблемы образования железистых пород докембрия. К., 1969. С. 168-177.
38. Ходюш Л.Я., Кулик Д.А. Ритмическая слоистость докембрийских железорудных образований и модели ее происхождения / Препринт ИГФМ АН УССР. Киев, 1983. 64 с.
39. Щеголев И.Н. Раннепротерозойский Курско-Криворожский бассейн седиментации железисто-кремнистых образований // Геол. журнал. 1984. № 6. С. 122-126.
40. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. – Санкт-Петербург: Наука, 2000. – 479 с.
41. Ярошук М.А., Оноприенко В.Л. Новые данные о минералогии и условиях седиментации железисто-кремнистых пород шестого и седьмого горизонтов Центрального Криворожья // Геохимия и рудообразование. 1973. Вып. 2. С. 31–38.
42. James H.L. Sedimentary facies of iron formation // Econ. Geol. V. 49. №3. 1954.
43. Trendall A.F., Blockley J.G. The iron formations of the Hamersley Group, Western Australia, with special reference to the associated crocidolite // West. Australia Geol. Surv. Bull. 1970. V. 119. 353 pp.

References

1. Belevtsev Ya.N. (1946), *Soviet Geology*, Iss. 11, Moscow, USSR, pp. 3–24.
2. Bondarenko P.M., Goroshnikov B.I., Kulishov P.M., Kucher V.N. (1959), *Geology and Mining*, Ser. Geol. No. 2, Metallurgizdat, Moscow, USSR, pp. 132–142.
3. Bordunov I.N. (1964), *Geology of the Kremenchug iron ore district*, Nauk.dumka, Kiev, USSR, 217 p.
4. Bordunov I.N. (1976), *Geochemistry and ore formation*, Iss.5, Nauk.dumka, Kiev, USSR, pp. 69–73.
5. B'yuks N. Dzh. (1975), *Precambrian iron ore formations of the World*, Mir, Moscow, USSR, pp. 70–128.
6. Geyer Dzh. (1972), *Geology and Genesis of Precambrian Iron-Siliceous and Manganese Formations of the World*, Naukova dumka, Kiev, USSR, pp. 370–375.
7. Belevtsev Ya.N. (1962), *Geology of Krivoy Rog iron ore deposits*, Ac. of Sc. USSR, Kiev, USSR, V. 1, 484 p, V. 2, 566 p.
8. Gershoyg Yu.G., Gritsay Yu.L., Pedan M.V., Shaposhnikov V.A. (1972), *Geol. ore deposits*, Leningrad, USSR, No. 5. pp. 98–107.
9. Gershoyg Yu.G. Kaplun E.Ya. (1970), *Proceedings of the Academy of Sciences of USSR*, V. 195, No. 4, Moscow, USSR, pp. 915–918.
10. Gritsay Yu.L., Pedan M.V., Dmitriev E.V., Shaposhnikov V.A. (1975), *Prospects for the development of iron ores in the Krivoy Rog basin to a depth*. Nauk.dumka, Kiev, USSR, pp. 19–26.
11. Dmitriev E.V., Chernovsky M.I., Shaposhnikov V.A. (1974), *Lithology and Mineral Resources*, No. 3, Moscow, USSR, pp. 100–107.
12. Dobrokhotoy M.N. (1964), *Geology and iron ore of the Kremenchug region*. Nedra, Moscow, USSR, 221 p.
13. Dobrokhotoy M.N. (1959), *Geology of iron-siliceous formations of Ukraine*. Ac. of Sc. USSR, Kiev, USSR, pp. 213–263.
14. Dodatko A.D., Kukhareva N.I., Semergeeva E.A. (1972), *News of the USSR Academy of Sciences*, Ser. Geol., No. 5, pp. 126–137.
15. Drozdovskaya A.A. (1986), *Proceedings of the Academy of Sciences of USSR*, V. 287, No. 2, Moscow, USSR, pp. 418–422.
16. Semenenko N.P. (1978), *Iron-siliceous formations of the Ukrainian shield*, Nauk. Dumka, .Kiev, USSR, V. 1, 326 p, V. 2, 367 p.
17. Belevtsev Ya.N. (1992), *Iron-siliceous Precambrian formations. Iron accumulation in Precambrian*, Naukova Dumka, Kiev, UA, 228 p.
18. Kulik D.A. (1986), *Conditions for the formation of banded textures of iron quartzites of the Saksaganskaya Formation of the Krivoy Rog basin*, Kiev, USSR, 65 p.
19. Kulik D.A. (1992), *Iron-siliceous formations of Precambrian. Iron accumulation in Precambrian*, Naukova Dumka, Kiev, UA, pp. 75–104.
20. Kulish EA, Gorlitsky B.A. (1989), *Petrochemistry of Precambrian complexes of the Ukrainian and Aldan shields*, Naukova Dumka, Kiev, USSR, 192 p.
21. Melnik Yu.P. (1973), *Physicochemical conditions for the formation of Precambrian ferruginous quartzites*, Naukova Dumka, Kiev, USSR, 285 p.

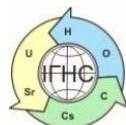
22. Mori G.B. (1972), *Geology and Genesis of Precambrian Iron-Siliceous and Manganese Formations of the World* (Proceedings of the International Symposium), Naukova Dumka, Kiev, USSR, pp. 204–221.
23. Semenenko N.P. et al. (1956), *Petrography of iron-siliceous formations of the Ukrainian SSR*, Publishing House of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kiev, UA, 536 p.
24. Pirogov B.I. (1969), *Geological and mineralogical factors determining the enrichment of ferruginous quartzites*. Nedra, Moscow, USSR, 240 p.
25. Pirogov B.I. (1989), *Iron-siliceous Precambrian formations of the European part of the USSR. Mineralogy*. Naukova Dumka, Kiev, USSR, 168 p.
26. Plaksenko N.A. (1966), *The main laws of iron ore sedimentation in Precambrian: On the example of the Kursk magnetic anomaly*. Publishing house of Voronezh University, Voronezh, USSR, 264 p.
27. Plaksenko N.A., Koval I.K. (1981), *Impurity elements in iron-siliceous rocks of Precambrian of the Kursk magnetic anomaly*. Publishing House of the Voronezh State University, Voronezh, USSR, 216 p.
28. Pokalyuk V.V. (2016), *Volcanism and sedimentogenesis of early Precambrian stages in the development of the Kryvyi Rig-Kremenchug structural-formational zone of the Ukrainian Shield*, Kiev, UA, 40 p.
29. Pokalyuk V.V. (2017), *Lithogenesis of the early Precambrian of the Krivoy Rog iron ore basin*. LAPLAM-BERT Academic Publishing, 461 p.
30. Ponomarev M.S. (1960), *Proceedings of the Academy of Sciences of USSR*, V. 133, No. 4, Moscow, USSR, pp. 917–920.
31. Semenenko N.P. (1954), *Proceedings of the Institute of Geol. Sciences of the Ukrainian SSR. Series petr., miner. and geochem*, Vol. 2.
32. Semenenko N.P. Polovko N.I., Zhukov G.V., Ladieva V.D., Makukhina A.A. (1956), *Petrography of iron-siliceous formations of the Ukrainian SSR*, Publishing House of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kiev, USSR, 535 p.
33. Semenenko N.P., Polovko N.I., Gritskov Y.M. (1959), *Geology of iron-siliceous formations of Ukraine*, Publishing House of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kiev, USSR, 688 p.
34. Skarzhinskaya T.A. (1988), *Iron-siliceous Precambrian formations. Types of formations*, Naukova Dumka, Kiev, USSR, pp. 110–117.
35. Skarzhinsky V.I. (1958), *Proceedings of the All-Union Mineralogical Society*, Part 87, Issue 2, Leningrad, USSR, pp. 87–92.
36. Titlyanov A.A., Kitaev O.V. (1967), *Issues of underground and open-cast mining of iron ores in the Krivoy Rog basin*. Mining Institute Proceedings, No. 12, USSR, pp. 204–211.
37. Fedorchenko V.S. (1969), *Problems of formation of iron rocks of Precambrian*. Kiev, USSR, pp. 168–177.
38. Khodyush L.Ya., Kulik D.A. (1983), *The rhythmic layering of Precambrian iron ore formations and models of its origin*, Preprint IGFM Ac.Sc. Ukrainian SSR, Kiev, USSR, 64 p.
39. Schegolev I.N. (1984), *Geol. Journal*. No. 6, Kiev, USSR, pp. 122–126.
40. Yudovich Y.E., Ketris M.P. (2000), *Fundamentals of lithochemistry*. Nauka, St. Petersburg, 479 p.
41. Yaroshchuk M.A., Onoprienko V.L. (1973), *Geochemistry and ore formation*, Issue 2, Nauk. dumka, Kiev, USSR, pp. 31–38.
42. James H.L. (1954), *Sedimentary facies of iron formation*, *Econ. Geol.*, V. 49, No. 3.
43. Trendall A.F., Blockley J.G. (1970), *West Australia Geol. Surv. Bull.*, V. 119, 353 p.

LITHOCHEMISTRY AND CONDITIONS OF SEDIMENTATION OF THE PALEOPROTEROZOIC IRON-SILICEOUS FORMATION OF THE KRIVOY ROG BASIN (UKRAINIAN SHIELD)

Pokalyuk V., D. Sc. (Geol), Leading Researcher, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», ORCID:0000-0002-9282-0246, pvskan@ukr.net

Based on modern lithochemical dataset statistical processing methods, the chemical composition features of the Paleoproterozoic iron ore (iron-siliceous) formation of the Saksagan Formation of the Kryvyi Rig basin of the Ukrainian Shield have been clarified with a view to improve the lithochemical systematics of the Precambrian iron-siliceous formations and to elucidate the general paleogeographic (climatic, facies) conditions of their clastogenic-chemogenic sedimentation. A series of binary diagrams illustrates the relationship between iron-siliceous and shale layers. Using the cluster analysis method, lithochemical typification of shale rocks of the iron-siliceous formation was carried out: 12 "elementary" clusters were distinguished between two lithochemical groups and four subgroups separated by the mineral composition. The correspondence between lithochemical and mineral types of shale rocks has been indicated. The lithochemical types are arranged in a regular sequence, which corresponds to the initial authigenic-mineralogical and authigenic-lithofacial zonality of the sediments and allows, in general, denoting the facies isomorphic series of meta-sediments from metaclastogenic to metachemogenic ones. An empirical classification diagram of rocks in the coordinates Al_2O_3 and $(Fe_2O_3 + FeO)$ is proposed for dividing them into areas of chemogenic, chemogenic-clastogenic, and clastogenic sedimentation. The most iron-rich rocks – secondarily unoxidized red-banded jaspilites – are characterized by the highest Fe_2O_3 / FeO ratio, which indicates their formation under shallow, well aerated conditions. The lithochemical features of the rocks in combination with the peculiarities of their occurrence, stratification and distribution confirm, on the whole, the protohumid type of lithogenesis in the conditions of low-lying shallow basins with a subplatform tectonic regime.

Keywords: Paleoproterozoic, Precambrian iron-siliceous formations, Ukrainian shield, Kryvyi Rig iron ore basin, lithochemistry



<https://doi.org/10.15407/geotech2020.32.040>

УДК 556.388 /:556.314

Шевченко О.Л., Безродний Д.А.

Шевченко О.Л., д. геол. н., ст. н. сп., професор ННІ «Інститут геології» Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, shevch62@gmail.com, ORCID:0000-0002-5791 -5354

Безродний Д.А., канд. геол. н., доцент, ННІ «Інститут геології» Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, e-mail: manific2@ukr.net, ORCID:0000-0001-7463-7133

ІШТУЧНЕ ЗАСОЛЕННЯ ВОДОНОСНОГО ГОРИЗОНТУ У ВІДКЛАДАХ ПОЛТАВСЬКОЇ СЕРІЇ В СЕЛІ ТАРАСІВКА КИЇВСЬКОЇ ОБЛАСТІ

У статті розглянуто безпрецедентний випадок навмисного штучного забруднення експлуатаційного водонасного горизонту місцевого значення в с. Тарасівка Києво-Святошинського району Київської області скидами відпрацьованого розсолу. Джерело забруднення питних підземних вод у відкладах новопетрівської світи полтавської серії міоцену встановлено за результатами застосування експрес-методики та логічно-априорного аналізу. Базуючись на гідрохімічних випробуваннях, аналізі результатів відкачувань води із свердловин та розрахунках швидкості міграції солі доведено, що джерелом забруднення може бути лише підприємство з фасування червоної ікри, на якому, згідно нормативної технології промивання сировини, утворюються значні об'єми стоків розсолу. На початку досліджень розглядалось кілька можливих варіантів підвищення мінералізації води, проте всі ознаки вказують лише на одне джерело. Зокрема: 1) джерело забруднення, тобто вище згадуване підприємство, розміщене вище за потоком підземних вод, – в області їх живлення; 2) надлишковим у воді є лише вміст іонів кальцію, натрію та хлору, загальної жорсткості та мінералізації, що відкидає варіант забруднення горизонту внаслідок поширення від місця колишнього складування агрохімікатів за радянських часів (знаходиться також в області живлення, але далі, на вододільній частині, в 650-700 м від дослідної свердловини); 3) мінералізація води (за рахунок вмісту NaCl) у приватній водозабірній свердловині, що розміщена в 440 м нижче за потоком від джерела забруднення, збільшується при збільшенні дебіту та тривалості відкачування і зменшується після дощів та інфільтрації талих вод, що нагадує інтрузію морських вод до прибережних водозаборів; 4) мінералізація зростає водонасною товщею зверху до низу, відповідно питомої ваги та в'язкості розчину; 5) підвищена мінералізація підземних вод даного водонасного горизонту на даній місцині явище не поодиноке, солоні води виявлено у свердловинах та колодязях лише вниз за потоком від вищезначеного підприємства, до того ж вони з'являлись послідовно, спочатку в ближньому колодязі (365 м) – приблизно через 5 років, згодом у свердловині (440 м) – через 6 років, що відповідає розрахованій швидкості конвективного перенесення солі в піщаних відкладах за відповідних градієнтів потоку.

Ключові слова: водонасний горизонт, розсіл, хлорид натрію, міграція, штучне засолення, концентрація, водомісткість породи, мінералізація.

Вступ. Білі кварцові піски новопетрівської світи-міоцену (N_{1np}), сформовані в умовах мілководного моря на площі Дніпровського артезіанського басейну, остаточно звільнились від солоних вод наприкінці нижнього пліоцену. Впродовж більш ніж 3 млн. років вони промивались і наповнювались прісними інфільтраційними водами, які протягом кількох останніх сторіч широко використовувались нашими предками та використовуються й понині. Проте, як відомо, людина, що є чи не єдиною істотою, яка позбавлена колективного відчуття самозбереження, здатна не лише вбивати собі подібних, а й прирікати на хвороби та вимирання власних нащадків. Особливо швидко позбавляє людину емоцій та всіляких забобів жага збагачення. Попри здоровий глузд, свідомо і систематично забруднюється та виводиться із експлуатації єдиний доступний водонасний горизонт з питною водою в с. Тарасівка, що під Києвом.

Восени 2019 р. до нас звернувся житель с. Тарасівка, що проживає на вул. Південній, для надання роз'яснень з приводу погіршення якості води у свердловині. Спочатку поступово збільшилась мінералізація підземних питних вод у водозабірній свердловині глибиною 27 м (св. №1). Ця свердловина була пробурена в 2011 р. і весь час давала питну воду доброї якості. Проте, у березні 2017 р., після того як почали відчуватись зміни якості води на смак, у відібраній пробі було зафіксовано мінералізацію на рівні **0,7 г/дм³** (при звичайній 0,4-0,5), переважно за рахунок іонів хлору – 0,3 г/дм³ та кальцію 0,14 г/дм³; при загальній жорсткості 8,9 мг-екв/дм³. Не припускаючи можливості суцільного забруднення водонасного горизонту, водокористувач пробував ще одну свердловину (№2) на той самий горизонт, але дещо глибше – до 30 м. Проте, змін на краще не сталося: в червні 2018 р. мінералізація води у новій свердловині складала вже

3,38 г/дм³ (хлоридів 1,74 г/дм³, натрію та калію близько 1,0 г/дм³). Наступне випробування, проведене водокористувачем 26.07.2018 р., дало такі результати (за аналітичними дослідженнями в акредитованій випробувальній лабораторії «Компанії Субос»): мінералізація води у св. №1, так само як і у св. №2 - **2,7** г/дм³, вміст Cl⁻ – 1,36 - **1,375** г/дм³; Na+K – **0,72** (св.№1) та 0,47 г/дм³ (св.№2); Ca²⁺ – 0,28-0,3 г/дм³, загальна жорсткість зросла до **17,15** (св.№2) і **18,6** мг-екв/дм³ (св.№1).

Отже, метою даних досліджень постало визначення джерела та динаміки розвитку забруднення хлоридом натрію питних підземних вод водоносного горизонту у відкладах полтавської серії олігоцен-міоцену в с. Тарасівка.

На початку досліджень ми припускали кілька можливих варіантів забруднення підземних вод: 1) надходження з першого від поверхні незахищеного водоносного горизонту або від власних очисних споруд (септик в ґрунті); 2) забруднення від місця складування хімікатів сільськогосподарського призначення; 3) перетікання знизу через водотрив із водоносного горизонту, який може мати більший напір та, теоретично, більшу мінералізацію; 4) надходження від підприємства, що займається фасуванням червоної ікри. Оскільки істотного соляового забруднення вод на сусідній ділянці (свердловина №3) на той час не було зафіксовано, якщо не врахувати дещо підвищений вміст іонів хлору, то варіант просування забруднення зверху – із слабо-напірного водоносного горизонту в озерно-флювіогляціальних відкладах вважався цілком припустимим, але лише за умови, якщо затрубний простір свердловини №3 затампонований краще, ніж свердловин №№ 1 і 2.

Об'єкт досліджень. Водоносний горизонт у відкладах межигірської, берекської та новопетрівської світ олігоцен-міоцену ($P_{3mz} + br + N_{1np}$) поширений на підвищених ділянках вододілів та на їх схилах у правобережній частині Київської області. Відсутній він лише в долинах річок та в глибоко врізаних балках. Глибина залягання горизонту на найвищих ділянках вододілів сягає 50 м, а потужність товщі водомістких порід – від кількох метрів на схилах долин до 30-35 м на вододілах [1].

Водомісткі породи представлені переважно дрібнозернистими білими пісками (новопетрівська світа) та пісками дрібно- і тонкозернистими кварцовими зеленуватими з глауконітом (берекська світа). Перекритий горизонт на вододільних ділянках товщею строкатих і червоно-бурих глин неогену і підсти-

ляється глинами, мергелями, алевролитами київської та обухівської світ еоцену [1,2] (рис. 1).

Водоносний горизонт має напір до 20 м і втрачає його поблизу районів розвантаження, на схилах долин. Водомісткі породи характеризуються слабкою водовіддачею. Дебіти свердловин у більшості випадків не перевищують 1-2 дм³/с при питомих дебітах 0,1-0,8 дм³/с.

Живлення відбувається у місцях розмиву товщі строкатих і бурих глин за рахунок інфільтрації атмосферних опадів; дренується горизонт долинами річок і балок. Режим горизонту характеризується порівняно сталим рівнем. Річна амплітуда його коливань не перевищує 0,5 м і обумовлюється кількістю опадів.

За хімічним складом води гідрокарбонатні кальцієві і рідше – гідрокарбонатно-сульфатні кальцієві з мінералізацією 0,3-0,5 г/дм³. У м. Києві при неглибокому заляганні водоносного горизонту спостерігається забруднення його вод і строкатість їх хімічного складу.

Горизонт експлуатується дрібними водоспоживачами за допомогою поодиноких свердловин і колодязів.

У нашому випадку свердловини знаходяться на схилі річкової долини, поблизу балки, де суглинки у верхній частині розмиті, тому розріз починається з неоплейстоценових яружних дрібнозернистих жовтих пісків (за аналогією з рис. 1 – це лівий борт річки, вказано стрілкою), а глибина залягання покрівлі водоносного горизонту у відкладах полтавської серії порівняно невелика – 22 м.

Розкрита новою (2017 р.) та більш глибокою (30 м) дослідно-експлуатаційною свердловиною потужність водомістких піщаних відкладів полтавської серії складає 8 м. Повна потужність водоносного горизонту на даній ділянці може доходити до 15 м, проте нижня частина горизонту виповнена тонкозернистими глинистими пісками з меншою водовіддачею та коефіцієнтом фільтрації, тобто ефективна потужність близька до 8,0 м. На південно-західній околиці с. Тарасівка, при абсолютних відмітках 175 м БС, підшова горизонту залягає на глибині саме 30,0 м, тобто 145,0 м БС, але горизонт має загальну потужність близько 24 м. Діаметр робочої колони основної (нової) свердловини 160 мм, діаметр буріння 191 мм. Дебіт свердловини складає 3 м³/годину, питомий дебіт – 0,375 м²/годину (0,1 л/с).

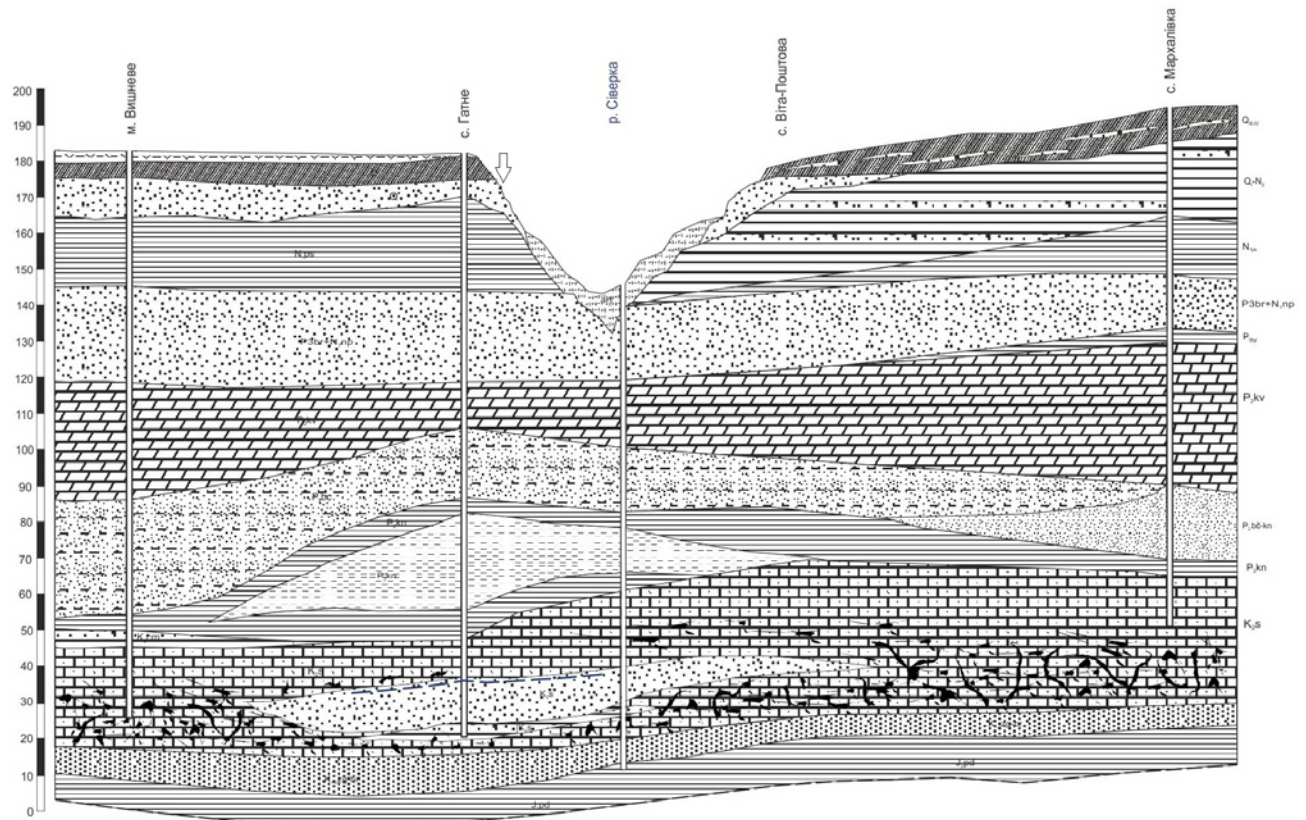


Рис. 1. Геологічний розріз по лінії I-I [3], характерний для с. Тарасівка (див. рис. 2).

Fig. 1. Geological section along the line I-I [3], which is typical for Tarasivka village (see Fig. 2).



Рис. 2. Мапа району досліджень з лінією геологічного розрізу I-I.

Fig. 2. Map of the research area with the line of geological section I-I.

Методика робіт. Для подібних випадків алгоритм дій відповідає спрощеній схемі екологічного аудиту і полягає у підборі методичних засобів та індикаторів, які однозначно виявляють лише один із чинників на основі наших знань щодо його особливостей. Таким чином, ми послідовно тестуємо об'єкт за ознаками, які можуть належати лише одному із джерел (чинників), і якщо такі ознаки відсутні, поступово відбраковуємо вірогідні варіанти, щоб залишився лише один.

В першу чергу, нам треба визначити ступінь захищеності водоносного горизонту від поверхневого забруднення; далі встановити фоновий (природний) склад води горизонту, основні хімічні складові забруднюючих стоків від найбільш вірогідних джерел; гідродинамічну обстановку, яка значною мірою може визначатись рельєфом та орогідрографією. Для цього вивчається характер живлення підземних вод, встановлюється область розвантаження, визначаються градієнт і напрямок підземного потоку, швидкість фільтрації. Також слід вивчити поведінку забруднювача, а саме: реакцію його концентрації (або мінералізації) на водовідбір та поповнення горизонту в періоди випадіння значної кількості атмосферних опадів. Корисними можуть бути також відомості про характер розподілу поллютанта товщею водоносного горизонту. Для цього треба мати свердловину із різною глибиною водоприймальної частини (фільтру).

Отже, під час досліджень були використані наступні методичні прийоми: аналітичні дослідження хімічного складу води; обстеження території з визначенням природних ухилів, областей живлення та розвантаження підземних вод, відстаней до вірогідних джерел забруднення; пробні відкачування із свердловин та спостереження за змінами хімічних показників; розрахунки фільтраційних та міграційних параметрів; логічно-априорний аналіз.

Лабораторні дослідження (за кошти водокористувача) проводились в акредитованій випробувальній лабораторії ТОВ «Компанія Субос» на каліброваних приладах: спектрофотометрах V-1100D, ULAB 108 UV, йонімірі Hanna, аналізаторі вольтамперометричному ТА-4 та ін.

Викладення основного матеріалу. Для визначення можливості надходження соляного розчину з поверхні необхідно розглянути геологічний розріз свердловини. Розріз повинен надаватись буровою організацією разом із паспортом свердловини. Зауважимо, що після здачі свердловини в експлуатацію копія паспорта свердловини із вказаним дебітом, що відповідає середньодобовій водопотребі користувача, повинна передаватись до регіональної гідрогеологічної служби, якою в Київській області є Київська гідрогеологічна експедиція ДП «Українсь-

ка геологічна компанія». Якщо документи на свердловину не будуть оформлені належним чином, то досягти успіху в судових справах, у разі стороннього забруднення водоносного горизонту, буде проблематично.

1. За умовами геологічної захищеності водоносний горизонт у відкладах полтавської серії можна вважати добре захищеним від проникнення забруднення з поверхні. У верхній частині розрізу хоча і лежать піски потужністю 7,0 м, перекриті шаром органогенного ґрунту на супіщано-суглинистій основі, проте нижче знаходиться шар жовтої верхньочетвертинної глини товщиною 3,0 м, за ним – також триметровий водонасичений шар озерно-флювіогляціальних пісків середнього неоплейстоцену, а вже під ним – щільні строкаті глини міоцену потужністю близько 9,0 м, чого цілком достатньо для унеможливлення швидкого проникнення забруднюючих речовин з першого від поверхні незахищеного горизонту ґрунтових вод. Наближено час проникнення забруднення (t_o) до основного водоносного горизонту, при перетіканні з першого від поверхні горизонту, можна визначити за формулою [4]:

$$t_o = \frac{m_o^2 \cdot n_o}{K_o \cdot \Delta H} \quad (1)$$

де m_o – потужність водотривких порід в покрівлі експлуатаційного горизонту – 9 м; n_o – активна пористість глин в покрівлі – 0,07; k_o – коефіцієнт фільтрації глинистих відкладів 9×10^{-5} м/добу (розрахунковий коефіцієнт проникності $1,0 \times 10^{-5}$ 1/добу вкладається у визначені межі [1]); ΔH – різниця сталих рівнів води експлуатаційного (12 м) та вище залягаючого, першого від поверхні, водоносного горизонту у четвертинних відкладах (8,0 м). Тоді:

$$t_o = \frac{9^2 \cdot 0,07}{9 \cdot 10^{-5} \cdot 4} = 15750 \text{ діб або близько 43 років}$$

Навіть якщо приймати емпірично визначену (методом тритієвих вимірювань) В.А. Поляковим та В.Т. Дубінчуком швидкість інфільтрації крізь глини рівною 0,6 мм/добу, то через товщу потужністю 9,0 м розчин пройде через 15000 діб (41 рік). Отже, отримуємо доволі значний термін, що свідчить про добрі умови захищеності експлуатаційного горизонту.

Проте, на жаль, свердловини №№ 1 і 2 були пробурені з технічними порушеннями, – однією колоною, без ізоляції верхніх водоносних шарів шляхом встановлення додаткової обсадної колони більшого

діаметру з її позатрубним цементуванням. У зв'язку із цим, за наявності джерела забруднення на поверхні або при забрудненні першого, незахищеного з поверхні водоносного горизонту, при поганому змиканні глин навколо робочої колони, забруднення затрубним простором (1,5 см між колоною та стінкою свердловини) може досить швидко надійти в експлуатаційний водоносний горизонт [5]. У цьому випадку повинне спостерігатись зменшення концентрації солі водоносною товщею експлуатаційного горизонту зверху вниз. В нашому ж випадку все відбувається навпаки: більш солоні води зосереджені в нижній частині водоносного горизонту та надходить до захватної частини свердловини за тривалий час відкачування. Це означає: або розсіл подається безпосередньо у нижню частину горизонту, або проходить тривалий час, за який відбувається диференціація розчинів за питомою вагою. В останньому випадку джерело забруднення має знахо-

дитись на значній відстані вище за потоком, щоб за час надходження відбулось опускання більш важкого розсолу в нижню частину та витіснення солоної води з верхньої частини прісними водами, що перетікають з верхнього горизонту. Суперечить сценарію поверхневого забруднення також той факт, що після тривалих дощів відбувається помітне зменшення мінералізації води в експлуатаційному горизонті, що лише підтверджує висновок про технічну недосконалість свердловини.

Отже, *першу версію* щодо *поверхневого забруднення*, в тому числі надходження від власної очисної споруди (відстійника та септика), можна відкинути.

2. Проаналізуємо хімічний склад підземних вод та його зміни в часі і на площі (табл. 1).

У таблиці наведено результати хімічних аналізів по двох свердловинах, які розміщені на відстані 9,5 м одна від одної (свердловина №3 нижче за потоком, у сусіднього водокористувача).

Таблиця 1. Вибіркові показники хімічного складу води із свердловин № 2 і № 3 від 13.09.2019р., мг/дм³
Table 1. Sample indicators of the chemical composition of water from wells #2 and #3 of 13.09.2019, mg/dm³

№	Найменування показника	Гранично допустимі норми ДСан Пін 2.2.4-171-10	Методика визначення	Результат дослідження		
				Св. №2 (30 м) до відкачки – з верхньої частини	Св. №2 (30 м) після 12 годин відкачки	Св. №3 (глибина 24,5 м)
1	Амоній, NH ₄ ⁺	≤ 0,5	ГОСТ 4192	0,1	< 0,05	0,14
2	Нітрити, NO ₂ ⁻	≤ 0,5	ГОСТ 4192	<0,003	< 0,003	0,042
3	Нітрати, NO ₃ ⁻	≤ 50,0	ГОСТ 18826	<0,44	2,8	< 0,44
4	Жорсткість загальна, мг-екв/дм ³	≤ 7,0	ГОСТ 4151	3,8	12,8	5,0
5	Хлориди, Cl ⁻	≤ 250,0	ГОСТ 4245	47,0	1480,0	155,0
6	Сульфати, SO ₄ ²⁻	≤ 250,0	ГОСТ 4389	4,94	10,24	4,6
8	Сухий залишок	≤ 1000,0	ГОСТ 18164	273,0	2951,0	436,0
7	Залізо заг.	≤ 0,2	ГОСТ 4011	0,23	0,084	0,534
9	Кальцій, Ca ²⁺	≤ 130,0	ДСТУ 6058	56,11	200,4	76,15
10	Магній, Mg ²⁺	≤ 80,0	ГОСТ 23268.5	12,16	34,05	14,6
11	Калій+натрій, K ⁺ +Na ⁺	≤ 200,0	ГОСТ 23268.6-7	33,75	94,86	74,6

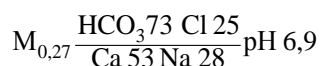
Спочатку було відібрано пробу без запуску насосу із верхнього шару води у свердловині № 2, яка до цього не експлуатувалась близько двох тижнів. У цій пробі не виявлено перевищення концентрацій за всіма компонентами (якщо не зважати на незначне перевищення за вмістом загального заліза) і вода була низькомінералізованою. Це також свідчить на користь того, що вода у верхньому (четвертинному) горизонті прісна і не забруднена. Друга проба відібрана після 12-годинної відкачки з тієї ж свердловини. Як бачимо, склад води істотно змінився за всіма показниками, окрім нітритів. Отже, оскільки фільтр встановлено на всю розкриту потужність горизонту (згідно паспорту свердловини), вода має

зможу надходити і з нижньої частини. Третю пробу відібрано із свердловини на сусідній ділянці після її тривалої роботи для забезпечення поливу зелених насаджень. Порівнюючи склад води у двох різних свердловинах на один і той самий горизонт після відкачувань (проби 2 і 3), слід відзначити істотну різницю за всіма показниками. Більше схожості між першою і третьою пробами, що відібрані з верхньої частини водоносної товщі, незалежно від динаміки водокористування. Тобто першочергову роль, очевидно, відіграє глибина відбору проб води. Більший вміст амонію у воді свердловини №3 може свідчити про кращу ізоляцію позатрубного простору і меншу залежність від кисневмісних інфільтраційних вод.

Вміст заліза обумовлюється його вилуговуванням із червоно-бурих та строкатих глин міоцену, які знаходяться в покрівлі горизонту. Це добре підтверджується результатами аналізів: концентрація заліза більша у воді свердловини №3, яка розкриває лише два верхніх метри водомістких порід, тобто відкачує воду з верхньої частини полтавського горизонту за вірогідної відсутності надходження кисневмісних вод. У воді, яка довго не оновлювалась у стволі свердловини (перша проба із свердловини №2), залізо переходить із закисної форми в окисну, тобто на вищий ступінь окиснення, і значна його частка випадає з розчину у вигляді гідроксиду.

Виникають питання щодо співвідношення концентрацій іонів натрію та кальцію у засоленій воді св. №2, оскільки технологічний розчин для промивки ікри та риби повинен утворюватись переважно на основі кам'яної солі. Проте, по-перше, як відомо, розчинність хлориду кальцію істотно більша, ніж хлориду натрію (межа насиченості CaCl_2 – 731,9 г/дм³ а NaCl – 358,6 г/дм³ за температури 10-12 °C), тобто по мірі міграції від джерела забруднення співвідношення цих солей змінюється на користь CaCl_2 , у тому числі й завдяки переважанню Ca у природному складі води; а по-друге, із співставлення сум концентрацій катіонів і аніонів, виражених у мг-екв/дм³, випливає, що сума аніонів майже на 29 мг-екв/дм³ більша за суму катіонів (лише у цій, другій пробі). Нестача катіонів скоріш за все компенсується іонами натрію, визначення яких титруванням (результат представляється у вигляді суми $\text{Na} + \text{K}$) не забезпечує необхідної точності та має певні методичні обмеження. Про це свідчать і результати попередніх аналізів за 2018 р., за якими значна розбіжність у пробах, відібраних із свердловин №№1 і 2, спостерігалась лише за натрієм і калієм.

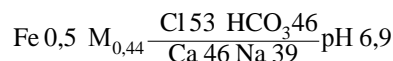
Для інших двох проб концентрація гідрокарбонат іонів, розрахована за балансом сум катіонів і аніонів, складає 234 (св. №2, перша проба) та 231 (св. №3) мг/дм³, що характерно для складу вод даного горизонту. Отже, цей аніон не бере участі у метаморфізації води і його концентрація при засоленні змінюється несуттєво. Виходячи з цих передумов, опробувані води можна охарактеризувати формулою Курлова (концентрації представлені в мг-екв %/дм³) та визначити їх гідрохімічний тип. Тип води за першою пробію, що характеризує вплив процесів окиснення на фоновий склад, постає в такому вигляді:



Таким чином, вода із свердловини №2 у стані спокою є гідрокарбонатно-хлоридною кальцієво-

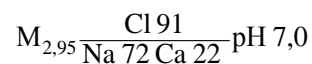
натрієвою (переважаючи іони на першому місці), що свідчить про дещо більший, ніж за природного стану, вміст хлору та натрію. Відомо, що при забрудненні солями хлору в першу чергу збільшується вміст у воді іонів хлору, як найбільш консервативного мігранту, що не сорбується.

Третя проба (св. №3) описується наступною формулою:



Як бачимо, тип води змінився на хлоридно-гідрокарбонатний кальцієво-натрієвий, що характеризує процес підтягування розсолів знизу і змішування їх під час відкачування із прісними водами верхньої частини горизонту. Такий процес іноді називають «турбулентною дифузією», хоча, на наш погляд, це некоректно, оскільки дифузія найкраще проявляється в нерухомих водних системах. Отже, для свердловини №3 прогноз на майбутнє теж невтішний: за умов зменшення інфільтраційного живлення горизонту, при зменшенні кількості опадів, метаморфізація складу води буде посилюватись. Окрім цього, за одночасної роботи із свердловиною №2 відібрати з неї необхідні об'єми води буде складно.

Якщо виправити дисбаланс катіонів та аніонів по другій пробі св. №2 в бік збільшення вмісту натрію, то формула Курлова для мінералізованої води виглядатиме наступним чином:



Отже, вода в результаті забруднення розчином кухонної солі стає (більш гіпотетично) хлоридною натрієво-кальцієвою, що цілком логічно.

Азотвміщуючі сполуки є показовим індикатором органічного та агрохімічного забруднення. У нашому випадку (табл. 1) їх вміст не перевищує фонового. Зважаючи на те, що у верхній частині водоносного горизонту надлишків забруднюючих речовин немає, а вміст нітратів збільшується за рахунок підтягування води знизу при тривалій роботі насоса, можна дійти висновку, що проникнення забруднюючих речовин згори не відбувається і *версію про можливість забруднення від колишніх складів агрохімікатів (знаходились в 650-700 м вище за поточком від св. №2) можна відкинути*.

3. Теоретичне припущення про надходження мінералізованих вод знизу, через водотрив, – з водоносного горизонту у відкладах бучацької та канівської серій палеогену також безпідставне (цей варіант може діяти в південній частині Причорно-

морського артезіанського басейну, Миколаївська область [2]), оскільки мінералізація цих вод не перевищує 0,6 г/дм³, а головною їх ознакою є підвищений (значно вище ГДК) вміст іонів заліза.

4. Отже, відкинувши три менш вірогідні версії забруднення, зупинимось на обґрунтуванні варіанту засолення води від підприємства, що консервує червону ікру. Перший аргумент на користь цього джерела забруднення – його розташування вище за потоком підземних вод на «доступній» відстані у 440 м. Враховуючи це, найбільш вагомими аргументами можна отримати вираховувавши швидкість просування фронту розсолу і порівнявши її із відомими фактичними даними для близьких умов.

Під час рекогносцирувальних обстежень місцевості виявлено, що вище за потоком солонна вода є також у приватному колодязі на тій самій вулиці. Цей колодязь має глибину близько 23 м і в ньому солонувата вода з'явилась на рік раніше. Враховуючи, що відстань до колодязя складає близько 63 м, можна попередньо вирахувати швидкість просування фронту солоних вод. Вона складатиме близько 65 м/рік, що цілком можливо.

Якщо аналізувати за часовими інтервалами, то слід відштовхуватись від терміну початку роботи підприємства – 2011 р. Вперше на ознаки засолення води звернули увагу в березні 2017 р., тобто пройшло 6 років. Враховуючи, що відстань вгору за потоком від свердловини №2 до вірогідного місця розміщення нагнітаючої свердловини на підприємстві складає 430-470 м, можна вирахувати, що швидкість конвективного перенесення солей складе близько 70 м/рік, що узгоджується із попереднім визначенням.

Більш точний результат можна отримати, вираховувавши фільтраційні параметри водовмісних порід та параметри міграції солей. Солі, як відомо, мігрують за механізмами дифузії та конвективного перенесення. Маючи значення швидкості дифузії та конвективного перенесення, визначають безрозмірне число Пекле, яке дає уяву про те, який механізм міграції переважає. Для визначення швидкості конвективного перенесення спочатку визначають швидкість фільтрації. Коефіцієнт фільтрації піщаних відкладів приймаємо за фондовими матеріалами та результатами дослідно-фільтраційних робіт на даний водоносний горизонт: він може складати близько 3,0-4,0 м/добу [1,6]. Тоді водопровідність дорівнюватиме близько 30 м²/добу, що відповідає мінімальним значенням, характерним для цього горизонту [1] (слід враховувати, що свердловина можливо розкриває не повну його потужність). Пружну водовіддачу можна прийняти на рівні 0,005 [6], тоді коефіцієнт п'єзопровідності дорівнюватиме $6,4 \times 10^3$ м²/добу.

Абсолютна відмітка поверхні землі в точці розташування свердловини №2 – 149,80 м БС. Відмітка поверхні в місці розташування колодязя вище за потоком – 151,19 м. Приймаючи значення сталого рівня у дослідній свердловині, згідно останніх замірів, 12,6 м від поверхні, що відповідає абсолютній відмітці 137,2 м (H_2), та в колодязі (при рівні 13,42 м) – 137,77 м (H_1), розрахуємо градієнт фільтраційного потоку:

$$I = \frac{H_1 - H_2}{L} = \frac{137,77 - 137,2}{63} = 0,009 \quad (2)$$

Подібні градієнти потоків характерні для схилів річкових долин. Звідси швидкість фільтрації складе близько 0,034 м/добу або 12,55 м/рік. Реальна або, як її називають, дійсна швидкість перенесення (U) консервативного мігранту, до якого відносяться іони хлору, пов'язана із швидкістю фільтрації v наступним співвідношенням [7]:

$$U = \frac{v}{n_a} \quad (3)$$

де n_a – активна пористість, що визначає частку пор, які сполучаються між собою. Для пісків полтавської серії вона може складати близько 0,2. Поправкою на сорбцію, що враховується через ефективну пористість, для консервативних мігрантів можна знехтувати. Тоді швидкість конвективного перенесення іонів хлору латеральним потоком за формулою (3) складатиме близько 63 м/рік, що цілком вірогідно і добре узгоджується з розрахунками, що наведені вище. Останнє значення не враховує прискорення масоперенесення внаслідок тимчасової роботи приватних водозабірних свердловин, тому справжня швидкість повинна бути більшою.

При визначенні солеперенесення у водоносних горизонтах, де воно поширюється на великі відстані, можна знехтувати молекулярною дифузією («розмазуванням» фронту) і розглядати схему поршневого витіснення, за якої забруднена і чиста вода умовно не змішуються в процесі витіснення чистої води. За цією схемою, вірогідно, і відбувається витіснення прісної води з нижньої частини водоносного горизонту. Згідно цієї схеми, всі частинки розчину переміщуються в потоці підземних вод, тобто в усіх порах породи, з однаковою швидкістю, яка визначається залежністю (3).

Для того, щоб визначити просторове положення концентраційного фронту поршневого витіснення на момент часу t достатньо побудувати гідродинамічну

сітку потоку і, розрахувавши швидкість фільтрації v вздовж характерних ліній току, знайти довжини пробігу консервативного мігранта (в даному випадку Cl^-) згідно виразу [8]:

$$l_o = \left(\frac{1}{n_a} \right) \int_0^t v dt \quad (4)$$

Використовуючи вже розраховану швидкість фільтрації v вздовж лінії току до свердловини № 2 та рівняння (3) можна визначити час (t_x), за який фронт забруднення досягне певної відстані (x_t), або визначити відстань, на яку пошириться потік розсолу від джерела забруднення за певний час:

$$t_x = \frac{x_t \cdot n_a}{v} \quad (5)$$

$$x_t = \frac{v \cdot t_x}{n_a} \quad (6)$$

Якщо, як ми вже з'ясували, експлуатаційний водоносний горизонт може забруднюватись лише штучно, причому лише шляхом прямого закачування розсолу в пласт (можливо з використанням гідророзриву під тиском 18-20 атм, що забезпечується потужним насосом), то визначена нами швидкість описує квазіусталений вісесиметричний (радіальний) рух мігранта у фільтраційному потоці за умовно постійних витрат розсолу (Q), що нагнітається у свердловину. Дебіт такої свердловини легко визначити з рівняння:

$$Q = v \cdot 2\pi \cdot m r_x, \quad (7)$$

де m – потужність водоносного горизонту, r_x – радіальна координата (відстань від нагнітаючої свердловини). Підставивши фактичні та розраховані нами значення параметрів ($v = 0,034$ м/добу) отримуємо дебіт близько 750 м³/добу, що цілком можливо.

Визначення початкової мінералізації розсолу в даному випадку не уявляється можливим взнаки нерівномірного радіального поширення потоку, відсутності точних даних про повну потужність водоносного горизонту, ступінь його однорідності, тобто про об'ємні характеристики фільтраційного потоку хоча б вздовж однієї стрічки току, а також про значення показників хімічного складу підземних вод експлуатаційного горизонту до початку його забруднення.

Згідно технології приготування товарної продукції, ікру, яка надходить на підприємство у замороженому вигляді (її солоність має складати 1,5 – 5 %) [9], промивають у розсолі, а потім консервують. При цьому солоність ікри першого та другого сорту, відповідно, має складати 4 – 6 % та 4 – 7 % [10, 11]. Це вимагає застосування проточної солоної води з мінералізацією 15-50 г/дм³.

Ще більших об'ємів розсолу вимагає засолення риби. Остання потребує триразового промивання, тому на 1 кг риби витрачається приблизно 20 – 30 л розсолу, або на 1 т риби – до 30 тон розсолу. При цьому в залежності від ступеня посолу (малосольна, слабосольна, середньосольна, сильносольна) концентрація солі в рибі згідно ГОСТ [12, 13] змінюється від 4 до 13 %. Для досягнення таких концентрацій необхідна проточна солоня вода з мінералізацією приблизно 85 – 100 г/дм³. Відпрацьовані високомінералізовані стоки можуть бути скинуті у каналізаційну мережу або відкриті водотоки лише після повної попередньої демінералізації, на що треба витратити значні кошти, або після часткової демінералізації (до 4-10 г/дм³) – напряму в каналізацію, але за значно вищим тарифом, ніж при скиді прісних вод. У даному випадку мотив виявленого екологічного злочину цілком очевидний: для попереднього знесолення або демінералізації стоків необхідно побудувати складні установки зворотного осмосу, у зв'язку із чим собівартість товарної продукції зросте і остання може стати неконкурентоспроможною. Звичайно простіше та, головне, дешевше закачувати розсіл в існуючу свердловину (свердловини).

Звісно, що випадки закачування солоних вод у підземні водоносні горизонти непоодинокі. По-перше, скидання можна виконувати лише в горизонти, які містять воду ще більшої мінералізації. Існують також і відповідні технології, проте вони застосовуються лише після всебічного наукового обґрунтування та експертизи, проходять цілий ряд дозволів, у т.ч. від Держгірпромнагляду, та затвердження в Державній комісії по запасах корисних копалин України та Державній службі геології та надр України. Наприклад, після отриманих протягом 4 років (!) відповідних дозволів, на заводі соків «Сандора» в Миколаївській області до 2015 р. таким чином закачували солону воду у відклади палеогену на глибині 250 м. Проте, в нашому випадку, – в межах західного крила Дніпровського артезіанського басейну, на правобережній його частині, такий спосіб утилізації відпрацьованого розсолу неможливий, оскільки навіть у підосві осадового чохла, на глибинах 140-270 м, та у верхній частині кристалічного фундаменту поширені прісні або слабосолонуваті води.

Червону ікру, згідно з інформацією на баночках, фасують ще в кількох селах на Київщині: Пінчуках, Салівонках, Калинівці [14]. Також у наших супермаркетах зустрічаються баночки ікри з Харкова або Куп'янська Харківської області. Є вірогідно й інші підприємства харчової галузі, що використовують розсоли в технологічному процесі. Виходячи з виявлених нами порушень екологічного законодавства та Водного кодексу в с. Тарасівці, вимагають невідкладного і ретельного екологічного аудиту та ОВД (оцінки впливу на довкілля) й інші подібні об'єкти. На фоні поступового зменшення ресурсів природних питних вод в умовах глобального потепління [15] виведення з користування доступних місцевих джерел питного водозабезпечення є неприпустимим.

Висновки

Встановлено, що природна геологічна та гідродинамічна захищеність експлуатаційного водоносного горизонту у відкладах полтавської серії міоценолігоцену (глибина від 22 до 32 м) в с. Тарасівка достатньо висока (час міграції забруднювача через водотрив у покрівлі не менше 40 років). Отже, збільшення до 3,0 г/дм³ (на 2018-2019 рр.) мінералізації раніше прісних підземних вод у свердловинах водокористувачів по вул. Південній і виведення цих вод з категорії питних відбувається в результаті прямого скиду розсолу у водоносний горизонт. На даній території водоносний горизонт дре-

нується річкою Сіверка, що забезпечує значні градієнти та швидкість фільтрації підземного потоку. Крім того, швидкість міграції солей зростає внаслідок експлуатації горизонту. Розсіл, по мірі розповсюдження вниз за потоком, маючи більшу питому вагу, опускається в нижню частину горизонту (або ж відразу закачується в нижню частину). Про штучне забруднення питних вод даного горизонту підприємством, що займається консервуванням червоної ікри (а, можливо, й засоленням риби) свідчить ряд ознак: 1) джерело забруднення розміщене вище за потоком підземних вод – в області їх живлення; 2) мінералізація підземних вод зростає по мірі збільшення водовідбору та зменшення інфільтраційного живлення за відсутності атмосферних опадів; 3) підвищення мінералізації відбувається переважно за рахунок хлоридів кальцію та натрію, характерних для технологічних розсолів підприємств подібної спеціалізації; 4) час надходження фронту розсолу до експлуатаційних свердловин та колодязів нижче за потоком добре кореспондується із часом початку роботи підприємства та швидкістю фільтрації і конвективного перенесення солей. Навіть у свердловині, забій якої розміщений на 6 м вище від нижньої кромки фільтра свердловини, де відбулось стрімке збільшення мінералізації, тривала експлуатація призводить до метаморфізації води за вмістом іонів хлору та натрію, тобто відбувається підтягування розсолу знизу, що веде до переходу води в категорію умовно питної.

Література

1. Створення комплексу різномасштабних гідрогеологічних моделей Дніпровського артезіанського басейну. Звіт про НДР // наук. кер-к В.М. Шестопапов. – К.: ННЦ РПД НАНУ, 2007.
2. Камзіст Ж.С., Шевченко О.Л. Гідрогеологія України, К.: Фірма «ІНКОС», 2009. – 614 с.
3. Робочий проект водозабору підземних вод для нецентралізованого господарсько-питного та технічного водопостачання Гатнянської загальноосвітньої школи І-ІІІ ступенів Києво-Святошинського району Київської області. ТОВ «Дніпрбурсервіс», 2016. – 84 с.
4. Гольдберг В.М., Газда С.И. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. – М.: Недра, 1984. – 262 с.
5. Шевченко О.Л., Корнєєнко С.В., Заверталюк Т.Ю., Корбутяк О.М. Загроза захищеності артезіанських вод Київської області у зв'язку із зростаючим несанкціонованим і неконтрольованим водовідбором. // Водне господарство України, №4, 2011. – С. 16-20.
6. Робочий проект водозабору з однієї артезіанської свердловини для господарсько-питного водопостачання ТОВ «Український Сад» в районі с. Юрівка Макарівського району Київської області. ГП Шевченко О.Л. ТОВ «Дніпрбурсервіс», 2011. – 82 с.
7. Лукнер Л., Шестаков В.М. Моделирование миграции подземных вод. М.: Недра, 1986. – 208 с.
8. Мироненко В.А., Мольский Е.В., Румынин В.Г. Изучение загрязнения подземных вод в горнодобывающих районах. – Лен.-д: Недра, 1988. – 279 с.
9. ГОСТ 31793-2012. Икра лососевая зернистая замороженная. Технические условия
10. ГОСТ 18173-72 Икра лососевая зернистая баночная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3)
11. ГОСТ 18173-2004. Икра лососевая зернистая баночная. Технические условия (с Изменением N 1)
12. ГОСТ 7448-2006. Рыба соленая. Технические условия
13. ГОСТ 7449-96 Рыбы лососевые соленые. Технические условия
14. <https://te.20minut.ua/Groshi/ukrayinsku-ikru-fasuyut-perevazhno-u-selah-na-kiyivschini-10476093.html>
15. Shevchenko, O., Osadchiy, V., Charnyi, D., Onanko, Y., Grebin, V. Influence of global warming on the groundwater resources of the Southern Bug River basin (2019) 18th International Conference «Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects», Geoinformatics 2019, art.no. 15890. Conference Paper CiteScore, Kyiv, Ukraine (13.05.2019).

References

1. Stvorenniya kompleksu riznomasshtabnih gidrogeologichnih modelej Dniprovskogo artzianskogo basejnu. Zvit pro NDR nauk. ker-k V.M. Shestopalov. K.: NIC RPD NANU, 2007.
2. Kamzist Zh.S., Shevchenko O.L. (2009) Hidrogeologiya Ukraini, K.: Firma «INKOS», 614.
3. Robochij proekt vodozaboru pidzemnih vod dlya necentralizovanogo gospodarsko-pitnogo ta tehnicnogo vodopostachannya Gatnyanskoyi zagalnoosvitnoyi shkoli I-III stupeniv Kiyev-Svyatoshinskogo rajonu Kiyivskoyi oblasti. TOV «Dniprburservis», 2016. 84 p.
4. Goldberg V.M., Gazda S.I. (1984) Hidrogeologicheskie osnovy ohrany podzemnyh vod ot zagryazneniya. M.: Nedra, 262.
5. Shevchenko O.L., Korniyenko S.V., Zavertalyuk T.Yu., Korbutyak O.M. (2011). Vodne gospodarstvo Ukraini, №4. 16-20.
6. Robochij proekt vodozaboru z odniyei artzianskoyi sverdlolini dlya gospodarsko-pitnogo vodopostachannya TOB «Ukrayinskij Sad» v rajoni s. Yurivka Makarivskogo rajonu Kiyivskoyi oblasti. GIP Shevchenko O.L. TOV «Dniprburservis», 2011. 82.
7. Lukner L., Shestakov V.M. (1986) Modelirovanie migracii podzemnyh vod. M.: Nedra. 208
8. Mironenko V.A., Molskij E.V., Rumynin V.G. (1988) Izuchenie zagryazneniya podzemnyh vod v gornodobyvayushih rajonah. – Len.-d: Nedra. 279.
9. GOST 31793-2012. Ikra lososevaya zernistaya zamorozhennaya. Tehnicheskie usloviya.
10. GOST 18173-72 Ikra lososevaya zernistaya banochnaya. Tehnicheskie usloviya (s Izmeneniyami N 1, 2, 3).
11. GOST 18173-2004. Ikra lososevaya zernistaya banochnaya. Tehnicheskie usloviya (s Izmeneniyami N 1).
12. GOST 7448-2006. Ryba solenaya. Tehnicheskie usloviya.
13. GOST 7449-96 Ryby lososevye solenye. Tehnicheskie usloviya.
14. <https://te.20minut.ua/Groshi/ukrayinsku-ikru-fasuyut-perevazhno-u-selah-na-kiyivschini-10476093.html>.
15. Shevchenko, O., Osadchiy, V., Charnyi, D., Onanko, Y., Grebin, V. (2019) 18th International Conference «Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects», Geoinformatics 2019, art.no. 15890. Conference Paper CiteScore, Kyiv, Ukraine (13.05.2019).

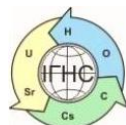
ARTIFICIAL SALINIZATION OF THE AQUIFER IN POLTAVA SEQUENCE DEPOSITS IN THE VILLAGE OF TARASIVKA, KYIV REGION

Shevchenko O.L. D.Sc. (Geol.), Institute of Geology, Taras Shevchenko Kyiv National University, ORCID:0000-0002-5791 -5354, shevch62@gmail.com

Bezrodnyi D.A. PH.D.Sc. (Geol.), Institute of Geology, Taras Shevchenko Kyiv National University, ORCID:0000-0001-7463-7133, manific2@ukr.net

The article considers an unprecedented case of intentional artificial pollution of the operational aquifer of local significance in the village of Tarasivka, located in Kyiv-Sviatoshynskyi district, Kyiv region by discharges of spent brine. The source of drinking groundwater pollution in the deposits of the Novopetrivska deposits of the Poltava Miocene sequence was established based on the results of express methods application and logical-apriori analysis. Based on hydrochemical tests, analysis of the results of water pumping from wells and calculations of salt migration rate, it has been proved that the source of contamination could only be a red caviar packing plant, which, according to the regulatory raw material washing technology, produces significant volumes of brine effluents. At the beginning of the study, several possible options for increasing water mineralization were considered, but all signs point to only one source. Firstly, the content of calcium, sodium and chlorine ions in the water is excessive, which rejects the possibility of its contamination from the chemical storage site, which is also located in the area of possible impact; 2) the source of pollution is located higher above the groundwater flow, i.e. in the area of its supply; 3) mineralization (due to the presence of NaCl) in the water of the well, located 440 m downstream from the source of pollution, increases with increasing flow rate and duration of pumping and decreases after rains and infiltration of meltwater, which resembles seawater intrusion into coastal intakes, 4) mineralization increases along the aquifer from top to bottom, in accordance with the density and viscosity of the solution; 5) increased mineralization of this groundwater aquifer in this area is not an isolated phenomenon, salt water was found in wells only downstream from the above mentioned enterprise, in addition, it appeared sequentially, first in a nearby well (365 m) – in about 5 years, then in another well (440 m) – in 6 years, which corresponds to the convective salt transfer rate in sand deposits at the appropriate flow gradients.

Keywords: aquifer, brine, sodium chloride, migration, artificial salinization, concentration, water-bearing rocks, mineralization.



<https://doi.org/10.15407/geotech2020.32.050>
УДК 550.47:550.424

Долін В.В., Бобков В.М.

Долін В.В., д.г.н., проф., ДУ «ІГНС НАН України», ORCID:0000-0001-6174-2962, vdolin@ukr.net
Бобков В.М., к.х.н., ст.н.сп., ДУ «ІГНС НАН України», ORCID:0000-0002-3857-5075, IGNS_Bobkov@nas.gov.ua

ОСОБЛИВОСТІ ТРАНСPIPAЦIЙНОГО ПОТОКУ ТРИТІЙОВАНОЇ ВОДИ В ПРОЦЕСІ ВЕГЕТАЦІЇ ВЕРБИ

У модельному експерименті у часовій динаміці вивчено особливості транспіраційного руху тритієвої води з водної фази середовища живлення до органів верби білої (*Salix alba* L.). Результати експерименту проаналізовано з позицій хімічної кінетики. З експериментальних даних розраховано константи швидкості процесів винесення тритію біогенним потоком з водного середовища живлення, надходження його до внутрішньоклітинного соку деревини та листя, трансформації в органічно зв'язану форму. До 70 % тритію, що поглинається рослинами з водного середовища живлення, бере участь у транспіраційно-асиміляційному циклі через водопровідні тканини рослин, близько 30% – випаровується через листя в атмосферу. Вода середовища живлення з великою швидкістю ($1,6 \pm 28\% \text{ мг} \times \text{с}^{-1}$) підіймається по ксилемі рослиною угору транспіраційним потоком. Протягом двох тижнів концентрація тритію у рослинному соку різних частин стовбуру практично вирівнюється. У листі в процесі фотосинтезу відбувається основний процес фракціонування ізотопів водню. Рівень тритію в листі унаслідок транспірації в атмосферу через продихи та кутикули істотно нижчий (на 29%), ніж у стовбурі. Отримані дані свідчать про «пороговий» механізм асиміляції тритію в органічній фазі рослин та циклічність процесів міграції у водній фазі живої речовини. Концентрація органічно зв'язаного тритію досягає максимального значення (7% від активності води середовища живлення) протягом першого тижня, у подальшому – знижується і вирівнюється у всіх частинах стовбура. За допомогою радіоактивного маркера – тритійованої води – встановлено питому швидкість висхідного ксилемного потоку води в саджанцях верби білої, яка становить $(9,5 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ г} \times \text{с}^{-1}$.

Ключові слова: тритієва вода, верба біла, транспірація, внутрішньоклітинний сік, органічно зв'язаний тритій, випари з листя, концентрація, константа швидкості.

Вступ.

У попередніх дослідженнях [1, 2] нами було проведено серію модельних (greenhouse) експериментів стосовно вивчення процесів ізотопного обміну тритію протягом вегетації рослинності в середовищі тритійованої води, які дозволили в контрольованих умовах оцінити швидкість накопичення та перерозподілу цього ізотопу в деревині. На прикладі верби білої було визначено особливості цих процесів за різних концентрацій тритію у водному середовищі живлення. У ході експериментів виявлено дозозалежні ефекти щодо розподілу ^3H у живій речовині. Об'єктом попередніх досліджень був весь саджанець із усередненим рівнем тритію по всіх органах рослини. У реальних умовах лише його нижня третина знаходилась під водою, і саме через коріння та кору цієї частини тритієва вода потрапляла всередину всієї рослини. У зв'язку з цим являє інтерес більш детальне вивчення всього транспіраційного процесу проходження тритієвої води в системі «водне середовище живлення –

корені – різні частини стовбуру – листя – атмосфера» через водопровідні тканини верби.

Як відомо [3-5], провідні тканини транспортують поживні речовини у двох напрямках. Висхідний (транспіраційний) потік рідини (водні розчини та солі) відбувається трахеїдами та судинами ксилеми від коренів по стеблу до листя. Низхідний (асиміляційний) потік розчину органічних речовин відбувається від листя до стовбуру та підземних органів рослини по ситовидних трубках флоєми. Провідна тканина рослини нагадує кровоносну систему людини, оскільки має осову та радіальну сильно розвинуту мережу, через яку поживні речовини потрапляють в кожен клітинний живий організм рослини. У кожному органі рослини ксилема та флоєма розташовані поряд і представлені у вигляді тяжів – провідних жгутів [5]. Провідні тканини об'єднують всі органи рослини в єдину систему. Розрізняють два типи провідних тканин: ксилему та флоему (грец. *xylon* – дерево, *phloios* – кора, лико). Вони мають, як структурні (рис. 1), так і функціональні відмінності.

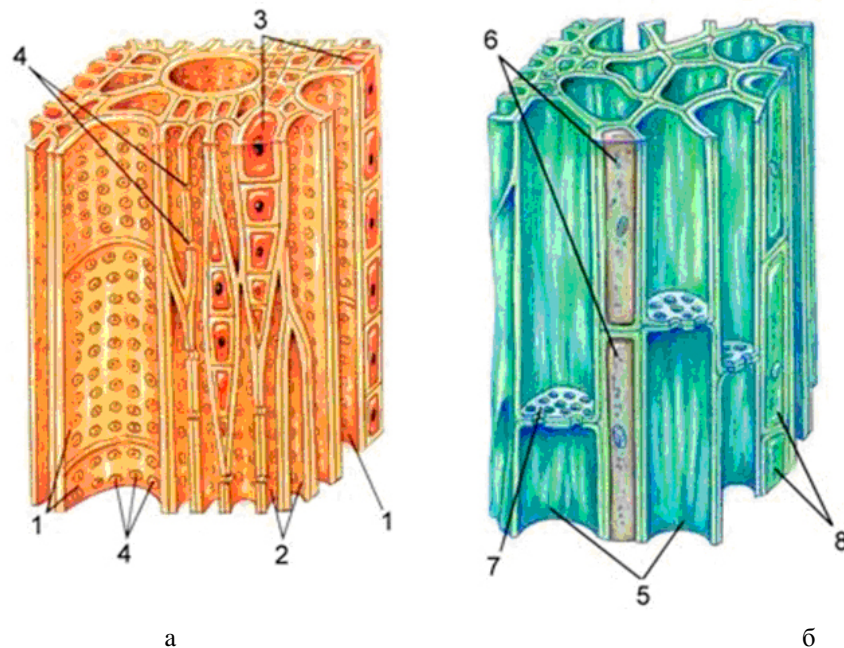


Рис. 1. Провідні тканини: а – ксилема, б – флоема: 1 – судини ксилеми, 2 – трахеїди, 3 – клітини деревинної паренхіми, 4 – пори, 5 – ситовидні трубки, 6 – клітини-супутниці, 7 – ситовидні поля, 8 – клітини луб'яної паренхіми [4, 5].

Fig. 1. Conductive tissues: a - xylem, b - phloem: 1- xylem vessels, 2 - tracheids, 3 - wood parenchyma cells, 4 - pores, 5 - sieve tubes, 6 - satellite cells, 7 - sieve cells, 8 - lobe cells parenchyma [4, 5].

Провідні елементи ксилеми утворені загиблими клітинами. Через них відбувається дальній транспорт води та розчинених у ній солей від коренів до листя (транспіраційний). Провідні елементи флоєми зберігають живий протопласт. Через них відбувається транспорт соку від фотосинтезуючого листя до кореню (асиміляційний).

Розвиток ксилеми у вищих рослин пов'язаний із забезпеченням водного обміну. Оскільки через епідерму постійно виводиться вода, така ж кількість вологи повинна поглинатись рослиною і надходити до органів, які здійснюють транспірацію. Наявність живого протопласту у водопровідних клітинах істотно гальмує транспорт води, тож мертві клітини тут виявляються більш функціональними.

Швидкість пересування розчинів ситовидними елементами становить до 150 см на годину. Це в тисячу разів перевищує швидкість вільної дифузії. Ймовірно, має місце активний транспорт, а багаточисленні мітохондрії ситовидних елементів та клітин-супутниць постачають для цього необхідну АТФ.

Метою даної роботи була оцінка швидкості всмоктування та подальшої вертикальної міграції тритію через стовбур до листя. Висхідний ксилемний потік є основним процесом, який відбувається за рахунок випаровування великої кількості води через продихи листя (транспірація). У порівнянні з висхідним ксилемним потоком, потужність низхідного флоємного потоку є незначною і становить приблизно 0,2% від першого

[6, 7]. Третій, який потрапляє у внутрішньоклітинний сік, частково заміщує протій у деревині рослини та її компонентах, що також впливає на особливості його вертикального розподілу.

Об'єкти та методи досліджень

Об'єктами дослідження були тритієва вода, початковою вихідною активністю $A_{init.} \approx 6663$ Бк×дм⁻³ та 11 пророщених саджанців верби білої (*Salix alba* L.) Верба є зручним об'єктом, оскільки вона невибаглива, швидко дає корені і росте у воді. При штучному освітленні верба добре почувається в умовах модельного експерименту тривалий час. Невеликі (вагою 242 – 821 г та довжиною 63-109 см) розвинуті саджанці верби (з корінням та листям) тривалий час добре ростуть у воді, а відносно велика маса дає змогу отримати лічильну форму після спалення сухого залишку, достатню для вимірювання кількості органічно зв'язаного тритію, що істотно збільшує точність експерименту. Використання серії приблизно однакових саджанців, які контактують з тритієвою водою в однакових умовах, дає змогу досліджувати часові параметри процесів біологічного накопичення та розподілу тритію шляхом періодичного відбору проб.

В експериментальних умовах було забезпечено значний надлишок тритієвої води порівняно з кількістю, необхідною для живлення рослин. Тому по відношенню до концентрації тритію у цій «зовнішній» воді (середовищі живлення) визначали

розподіл та кількість тритію, що увійшла до складу біомаси верби білої.

Методика експерименту

Придатні живці було нарізано із здорових гілок верби білої у період вегетації. Живці витримувались у водному розчині гетероауксину протягом 2 – 3 тижнів до появи коренів та розкриття бруньок. Далі, для кращого росту, живці було висаджено в ґрунт на вулиці. Ще за два-три тижні живці активно розвили

пагони (20-30 см), щільно вкриті листям. Готові до експерименту рослини обережно викопували та переносили у пластикову прямокутну ємність об'ємом 77 л. (рис. 2). У ємність було уміщено 11 саджанців. Далі в неї залили 68,5 л відстояної водопровідної води з фоновим вмістом тритію $7 \text{ Бк} \times \text{дм}^{-3}$ та витримали рослини ще один тиждень для акліматизації. Через воду протягом всього експерименту пропускали невеликий потік повітря для запобігання гнилісних процесів.



Рис.2. Постановка експерименту

Fig. 2. Experimental set up.

Ємність накривали дошками та поліпропіленовими пластинами для зменшення випаровування води, а над рослинами на відстані 0,5 м було розташовано дві люмінесцентні лампи потужністю по 40 Вт, які світили цілодобово. Температуру води підтримували на рівні 12-15°C.

Через тиждень в ємність було додано невелику кількість концентрованої тритієвої води таким чином, щоб після її розбавлення початкова активність водного середовища живлення становила приблизно $A_{\text{вих}} = 6663 \text{ Бк} \times \text{дм}^{-3}$. З цього моменту починався відлік часу модельного експерименту. Для збирання транспіраційної води, яка випаровується з листя, у пластикові чашки Петрі діаметром 100 мм з низькими краями (для кращого поглинання оточуючої вологи) насипали по 30 г зневодненого хлористого кальцію. Чашки з хлористим кальцієм акуратно підвішували на тонких нитках у гущі зеленого листя.

Один раз на тиждень з ємності відбирали пробу зовнішньої води, поглинач з хлористим кальцієм із середини листя та по одному саджанцю. Насичений водою хлорид кальцію з чашки Петрі переносили до

колби Вюрца і за допомогою газового пальника відганяли всмоктану воду.

Корінці рослин видаляли, а стовбур протирали фільтрувальним папером до сухого стану. Після зважування саджанець з молодими гілками та листям розділяли на чотири частини. Окремо збирали листя. Стовбур очищали від молодих гілок і розділяли на три частини. Перша – та, що знаходилась під водою (низ). Надводну частину розрізали приблизно порівну надвоє (середина та верх). Кожну отриману частину рослини розрізали на невеликі шматки (5-6 см) і переносили в 1 л скляну ємність, куди приміщували відкриту скляну посудину (хімічний стакан) з 50 г зневодненого хлористого кальцію. Ємність закривали скляною чашкою Петрі та витримували у сушильній шафі за температури 100°C протягом 24 годин. Потому насичений водою хлорид кальцію переносили до колби Вюрца і за допомогою газового пальника відганяли всмоктану воду.

Напівсуху рослинність досушували ще одну добу у відкритій склянці за температури 100°C до сталої ваги. Сухий залишок зважували. Стовбури

переносили у кварцеву трубку та обережно спалювали у струмені кисню. Пари води на виході з трубки конденсували за допомогою зворотного холодильника. Отриману воду, забруднену продуктами горіння, кілька разів переганяли з додаванням неорганічного безводного окиснювача до повного окиснення органічних домішок.

Пробу водного середовища живлення з ємності також переганяли з додаванням окиснювача. На основі очищених зразків води готували лічильну

форму: у спеціальну поліетиленову віалу ємністю 20 мл наливали 8 г переганеної досліджуваної води. До пробі додавали 12 г сцинтиляційної рідини OPTIPHASE HiSafe 3 виробництва фірми "Perkin Elmer". Суміш ретельно перемішували і проводили вимірювання за допомогою ультранизкофонового рідинно-сцинтиляційного α - β -спектрометра Quantulus 1220-003 виробництва Фінляндії.

Результати досліджень та їх обговорення

Результати експерименту згруповано та наведено на рис. 3.

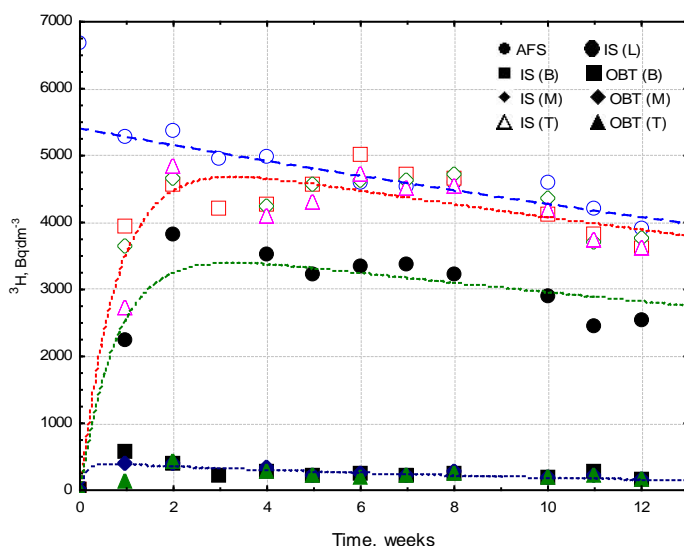


Рис. 3. Розподіл тритію між компонентами верби протягом експерименту: AFS – водне середовище живлення, IS – внутрішньоклітинний сік, OBT – органічно зв'язаний тритій; частини дерева: B - нижня, M – середня, T – верхня, L – листя.

Fig. 3. Tritium distribution between willow tissues during the experiment: AFS – aqueous feeding solution, IS – intercellular sap, OBT – organically bounded Tritium; Tree Tissues: B - bottom part, M – middle, T – top, L - leaves

Протягом експерименту спостерігалася надзвичайно висока швидкість транспіраційного потоку, що вело до вирівнювання концентрацій тритію. Істотна різниця концентрацій надважкого ізоотопу водню у водній фазі живої речовини та середовища живлення спостерігається лише протягом першого тижня. Якщо активність тритію у зовнішній воді через один тиждень після початку експерименту (AFS₁) прийняти за 100%, то відносна активність внутрішньоклітинного соку в нижній частині саджанця (IS (B)) становить 75%, у середній (IS (M)) – 69 %, у верхній (IS (T)) – 51 %, у листі (IS (L)) – 43 %. Проте протягом другого тижня концентрація ^3H у всіх компонентах майже вирівнюється – 85, 86, 90 та 71% відповідно. Тритій потрапляє до рослини, передусім, через кореневу систему. Тому висхідний (транспіраційний) потік соку послідовно наповнює цим ізоотопом спершу нижні компоненти рослини, а потім і верхні, що призводить до різних його концентрацій у перший тиждень. Цікаво відмітити, що хоча швидкість всмоктування тритієвої води через клітинні мембрани коренів є досить високою, але вирівнювання концентрації ^3H у зовнішній воді та в соковій відбувається поступово протягом 5 тижнів.

Дещо інша динаміка надходження тритію до листя. Максимум накопичення ^3H у листі припадає на другий тиждень, що становить приблизно 71% від відповідної активності водного середовища живлення і потім, до кінця експерименту, це співвідношення майже не змінюється. Зауважимо, що загальний транспіраційний рух соку рослин спрямований саме до листя, з якого відбувається транспіраційне випаровування води в атмосферу. Ймовірно, що саме в листі відбувається основний процес фракціонування ізоотопів водню. Фактично це відомий процес фотосинтезу, коли під дією світла хлорофіл перетворює воду та вуглекислий газ на вуглеводи, з яких у подальшому формуються целюлоза, лігнін та інші компоненти деревини.

Як зазначалося вище, протягом п'яти тижнів активність тритію у внутрішньоклітинному соку деревини та водному середовищі живлення практично вирівнюється. Проте у внутрішньоклітинному соку листя концентрація тритію не перевищує 70% від неї. Постає питання: куди розподіляється решта його 30%? Припускаємо, що ця різниця випаровується в атмосферу. В даному експерименті кількість тритію у випарах не досліджувалась, але в аналогічному попередньому досліді [2] такі вимірювання проводились. Було

показано, що рівень ^3H у випарах транспіраційної води з листя істотно залежить від його початкової концентрації у водному середовищі живлення. Так, за початкової концентрації $1389 \text{ Бк} \times \text{дм}^{-3}$, цей рівень становить близько 40 – 50% від неї, а за $11986 \text{ Бк} \times \text{дм}^{-3}$ – 20-30%. В експерименті, який описано в цій роботі, початкова питома концентрація тритію у водному середовищі живлення становила $6663 \text{ Бк} \times \text{дм}^{-3}$, тобто була проміжною між концентраціями, дослідженими раніше. Отже, очікувана частка питомої концентрації тритію у транспіраційній воді, що випаровується з листя, – близько 30–40%. Ці розрахунки підтверджують припущення, що тритій у складі клітинного соку підіймається до листя і далі розділюється на дві частини – перша, основна (70%) залишається у листі і далі, асиміляційним потоком, спрямовується донизу, друга – менша (30%) – випаровується в атмосферу в процесі транспірації. Слід зазначити, що транспіраційна волога, яка випаровується з листя, змішується з атмосферною вологою, що істотно зменшує точність експерименту.

Органічна фаза рослин, яка утворює деревину, виступає акумулятором органічно зв'язаного тритію (Organically Bounded Tritium або OBT). Вона складається із заміщених полісахаридів загальною формулою $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. На основі цієї структури можна розрахувати приблизну кількість водню в деревині, що становить $\approx 6\%$

Проведені дослідження показали, що швидкість накопичення тритію в органічній речовині різних компонентів верби є відносно високою. Лише протягом першого тижня спостерігається чітка диференціація питомої активності OBT в її різних частинах: найбільша – у нижній частині ($555 \text{ Бк} \times \text{дм}^{-3}$), менша – в середній ($382 \text{ Бк} \times \text{дм}^{-3}$) та найнижча – у верхній частині ($131 \text{ Бк} \times \text{дм}^{-3}$). Питома активність тут наводиться в перерахунку на 1 дм^3 води, виділеної при спалюванні деревини. У подальшому активність ^3H у всіх компонентах практично вирівнюється і повільно та поступово спадає зі зменшенням його концентрації у зовнішній воді. Невелика частка органічного зв'язаного тритію по відношенню до його кількості в оточуючій воді (4–7 %) (рис. 3) відповідає відносному вмісту водню у деревині та свідчить про «біогеохімічний поріг» на шляху міграції ^3H з водного середовища живлення до органічної речовини рослин.

Для кількісної оцінки швидкості процесів, що спостерігаються (рис. 3), з позицій хімічної кінетики та термодинаміки, було застосовано придатні математичні моделі, які достовірно їх описують. Як відомо, кінетичні процеси найчастіше протікають за експоненційними законами. Тому саме такі моделі було обрано нами для обробки отриманих

результатів. Одностадійний процес зменшення концентрації тритію у водному середовищі живлення (AFS) описується експоненційним рівнянням вигляду:

$$[^3\text{H}]_{\text{AFS}} = A_i e^{-k_1 t} \quad (1),$$

де $[^3\text{H}]_{\text{AFS}}$ – поточна питома концентрація тритію у водному середовищі живлення, $\text{Бк} \times \text{дм}^{-3}$;

A_i – початкова концентрація тритію у водному середовищі живлення, $\text{Бк} \times \text{дм}^{-3}$;

k_1 – константа швидкості виведення тритію з системи біогенним потоком, с^{-1} .

Двостадійні процеси поглинання тритію через кореневу систему та пори кори, вирівнювання його концентрації у внутрішньоклітинному соку внаслідок транспіраційно-асиміляційного потоку води через водопровідні тканини рослин, асиміляцію в органічно зв'язану форму, вилучення внаслідок випаровування в атмосферу через продихи листя описуються біекспоненційним рівнянням вигляду:

$$[^3\text{H}]_{\text{IS, OBT}} = A_{\text{IS, OBT}} e^{-k_1 t} (1 - e^{-k_{2,3,4} t}), \quad (2),$$

де $[^3\text{H}]_{\text{IS, OBT}}$ – поточна питома концентрація тритію у внутрішньоклітинних соках (IS) та органічно зв'язаній формі (OBT) у перерахунку на 1 дм^3 води, що утворилася при спалюванні деревини, $\text{Бк} \times \text{дм}^{-3}$;

$A_{\text{IS, OBT}}$ – максимальна питома концентрація тритію у відповідній біологічній формі, $\text{Бк} \times \text{дм}^{-3}$;

k_1 – константа швидкості процесу вилучення тритію з системи або відповідної біологічної форми, с^{-1} ;

k_2 – константа швидкості процесу акумуляції тритію у відповідній біологічній формі, с^{-1} .

Розраховані за допомогою програми STATISTICA методом ітерації параметри цих процесів зведено в табл. 1.

Очевидно, що швидкість та обсяги міграції тритію з водного середовища живлення у внутрішньоклітинний сік рослин та, відповідно, в органічно зв'язану форму, зменшуються від нижньої до верхньої частини саджанця. Це пояснюється впливом гравітаційного чинника, оскільки у воду занурена лише нижня частина рослини. Цікаво відзначити, що константа швидкості надходження водної форми тритію в листя в межах 3% співпадає з розрахованою для різних частин саджанця верби константою швидкості його надходження до внутрішньоклітинного соку деревини (табл. 1).

Тритій є зручним і надзвичайно точним маркером, який дозволяє кількісно відстежувати динаміку водного потоку в рослинах. На підставі

отриманих результатів можна розрахувати швидкість та обсяги внутрішньоклітинного соку, що рухається всередині рослини (табл. 3).

Таблиця 1. Параметри процесів біогеохімічної міграції тритію

Table 1. Parametrization of Tritium biogeochemical migration

Процес	Форма	Параметри		
		A, Бк×дм ⁻³	k ₁ , с ⁻¹	k ₂ , с ⁻¹
Вичерпання (винесення біогенним потоком) у водному середовищі живлення (рівняння 1)	AFS	5405	3,87×10 ⁻⁸	–
Надходження до внутрішньоклітинного соку деревини (рівняння 2)	IS(B)	5137	3,87×10 ⁻⁸	2,36×10 ⁻⁶
	IS(M)	5196	3,87×10 ⁻⁸	2,08×10 ⁻⁶
	IS(T)	5125	3,87×10 ⁻⁸	1,59×10 ⁻⁶
Надходження до внутрішньоклітинного соку листя (рівняння 2)	IS(L)	3739	3,87×10 ⁻⁸	2,02×10 ⁻⁶
Акумуляція в органічно зв'язаній формі (рівняння 2)	OBT(B)	471	1,69×10 ⁻⁷	2,71×10 ⁻⁵
	OBT(M)	418	1,32×10 ⁻⁷	8,05×10 ⁻⁶
	OBT(T)	367	1,18×10 ⁻⁷	1,70×10 ⁻⁶

Примітка: AFS – aqueous feeding solution (водне середовище живлення), IS – intercellular sup (внутрішньоклітинний сік), OBT – organically bounded Tritium (органічно зв'язаний тритій); частини саджанця: B – bottom (нижня), M – middle (середня), T – top (верхня), L – leaves (листя).

До початку експерименту в кожному саджанці була тільки протієва вода (7 Бк×дм⁻³), яка входила до складу його соку. Після початку дослідів тритійована вода з водного середовища живлення через кореневу систему та кору нижньої (зануреної) частини рослини почала надходити до внутрішньоклітинного соку (IS), змішуватись із протієвою водою і далі транспіраційним потоком підійматися вгору. Частку води, що надійшла з середовища живлення (M_{AFS}), в цій суміші можна розрахувати за формулою (3), у відсотках:

$$M_{AFS} = 100\% \cdot \frac{A_{IS}}{A_{AFS}}, \quad (3),$$

де A_{IS}, (Бк×дм⁻³) – експериментально знайдена активність води у внутрішньоклітинному соку, будь-якої частини рослини;

A_{AFS}, (Бк×дм⁻³) – активність водного середовища живлення на час відбору біомаси (5262 Бк×дм⁻³ через один тиждень після початку експерименту).

Просторові розміри та масові характеристики досліджених компонентів, використані для розрахунків, наведено в табл. 2.

Швидкість переміщення фронту тритію по стовбуру висхідним потоком, розрахована з цих даних, становить близько 12 см на добу (1,4×10⁻⁶ м×с⁻¹). Крім того, через молоді гілки тритій проник також і до листя, яке знаходяться в середньому на відстані 23 см від стовбура. В такому випадку швидкість підйому внутрішньоклітинного соку до листя становитиме 15.1 см/добу (1,75×10⁻⁶ м×с⁻¹).

Кількість води, котра з середовища живлення через кореневу систему та кору поглинається рослиною, становить близько 270 г протягом тижня (4,5 мг×с⁻¹). Процес всмоктування води з середовища живлення через корені та пори кори відбувається внаслідок випаровування води в процесі транспірації через листя. Тому обидва процеси повинні характеризуватися приблизно однаковими показниками. У даному експерименті зменшення кількості води в ємності унаслідок транспірації за перший тиждень становило 205 г за тиждень, тобто 3,4 мг×с⁻¹. Відносна похибка оцінки двома різними методами у 28 % – досить точне співпадіння, враховуючи технічні складності вимірювання точної кількості води в 77-літровій ємності разом із живцями. Очевидно, що визначення швидкості транспірації води за допомогою тритієвого маркера є більш точним.

Потужність всього транспіраційного потоку (ТС – Transpiration Capacity) в рослині можна також розрахувати двома шляхами. Перший – на основі найденної величини швидкості переміщення фронту тритію, яка становить 15.1 см×доба⁻¹. Якщо взяти середню частину живця (27 см, в якій знаходився 101 г води (табл. 2)), то за добу стовпчик соку в ньому підніметься на 15,1 см і його маса буде становити (15.1×101)/27 = 56.4 г. Таким чином, ТС становить 56.4 г×доба⁻¹ (9,3×10⁻⁵ г×с⁻¹). Другий шлях ґрунтується на тому факті, що за перший тиждень частка тритієвої води встигла піднятися по всій рослині від коренів до листя. Очевидно, що разом з нею підіймалась і протієва вода, яка вже була в рослині. Тому, можна вважати, що загальна

кількість внутрішньоклітинного соку рослини (як сума маси соку в кожному компоненті саджанця) за перший тиждень і є потужністю всього транспіраційного струму $TC = 176 + 101 + 100 + 39 = 416$ г на тиждень $= 59.4 \text{ г} \times \text{доба}^{-1}$ ($9.8 \times 10^{-5} \text{ г} \times \text{с}^{-1}$). Відносна похибка цих двох оцінок становить 5,2%,

що визначає високу достовірність отриманих результатів. Низхідний асиміляційний потік, згідно з літературними даними [6,7], становить лише 0,2% від транспіраційного і тому в розрахунках не ураховувався.

Таблиця 2. Просторові розміри та вага компонентів верби

Table 2. Spatial dimensions and weight of willow tissues

Параметри	Компоненти саджанця верби			
	Низ	Середина	Верх	Листя
Довжина компонента, см	27.5	27	28	23
Відстань від верхівки до низу компонента, см	27.5	54.5	82.5	105.5
Відстань від середини компонента до низу, см	13.75	41	68.5	94.0
Кількість IS, г	176	101	100	39
A_{IS} , Бк \times дм $^{-3}$	3939	3635	2708	2237
M_{AFS} , %	74.9	69.1	51.5	42.5
M_{AFS} , г	131.7	69.8	51.5	16.6

Висновки

До 70% тритію, що поглинається рослинами з водного середовища живлення, бере участь у транспіраційно-асиміляційному циклі через водопровідні тканини рослин, близько 30% випаровується через листя в атмосферу.

Вода середовища живлення з великою швидкістю ($1.6 \pm 28\% \text{ м} \times \text{с}^{-1}$) підіймається транспіраційним потоком угору по рослині. Протягом двох тижнів концентрація тритію у рослинному соку різних частин стовбура практично вирівнюється.

Саме в листі в процесі фотосинтезу відбувається основний процес фракціонування ізотопів водню. Рівень тритію в листі унаслідок транспірації в атмосферу через продихи та кутикули істотно нижчий (на 29%), ніж у стовбурі.

Отримані дані свідчать про «пороговий» механізм асиміляції тритію в органічній фазі рослин та циклічність процесів міграції у водній фазі живої речовини. Концентрація органічно зв'язаного тритію досягає максимального значення (7% від активності води середовища живлення) протягом першого тижня, у подальшому знижується і вирівнюється у всіх частинах стовбура.

За допомогою радіоактивного маркера – тритійованої води встановлено питому швидкість висхідного ксилемного потоку води в саджанцях верби білої, яка становить $(9.5 \pm 0.3) \times 10^{-5} \text{ г} \times \text{с}^{-1}$.

Література

1. Бобков В. М., Долін В. В. Ізотопний обмін тритію в процесі вегетації верби. Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища НАН України: Серія "Геохімія та екологія". Київ, 2016. Вип.25. С.49- 55.
2. Dolin V. V., Bobkov V. M., Pushkarev O. V., Koshliakova T. O. Isotopic Effects of Tritium during the Growth of White Willow // *Universal Journal of Geoscience*. – 2018. V. 6(6). P. 175-183.
3. Рэй Ф. Эверт *Анатомия растений Эзау. Меристемы, клетки и ткани растений: строение, функции и развитие*, пер. с англ. под ред. канд. биол. наук А.В. Степановой.- М.: Лаборатория знаний, 2015, 600 с.
4. Строение проводящих тканей: <http://biofile.ru/bio/21756.html>
5. Проводящие ткани. ботаника.html <http://botanika-olgacheva.odn.org.ua/B5703Part15-48.html>
6. Полевой В.В. Физиология растений: Учеб. для биол. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1989. 464 с.
7. Эржапова Р.С., Эржапова Р.С. Физиология растений. Водный режим растений. Учебное пособие. Грозный: Издательство ЧГУ, 2015. 128 с.

References

1. Bobkov V. M., Dolin V. V. (2016). *Zbirnyk naukovykh prats' Instytutu heokhimiyi navkolyshn'oho seredovyscha NAN Ukrayiny*, **25**, pp.49- 55.
2. Dolin V. V., Bobkov V. M., Pushkarev O. V., Koshliakova T. O. (2018), *Universal Journal of Geoscience*. **6(6)**, pp. 175-183.
3. Réy F. Évert (2015), Moscow: Laboratorya znanyy, 600 p.
4. Stroenye provodyashchyyh tkaney. Available at: <http://biofile.ru/bio/21756.html>
5. Provodyashchye tkany: botanyka. Available at: <http://botanika-olgacheva.odn.org.ua/B5703Part15-48.html>
6. Polevoy V.V. (1989). Moscow: Vyssh. shk., 464 p.
7. Érzhapova R.S., Érzhapova R.S. (2015), Hroznyy: Yzdatel'stvo CHHU. 128 p.

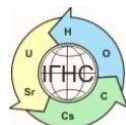
PECULARITIES OF THE TRITIATED WATER TRANSPIRATION FLUX DURING WILLOW VEGETATION

Dolin V.V., Hab. Dr. Geol., Prof., State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID:0000-0001-6174-2962, vdolin@ukr.net

Bobkov V.M., Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID:0000-0002-3857-5075, IGNS_Bobkov@nas.gov.ua

*In the greenhouse experiment in time dynamics the peculiarities of tritiated water transpiration flux from an aqueous feeding solution to the white willow (*Salix alba* L.) tissues were studied. The experimental results are analyzed from the standpoint of chemical kinetics. From the experimental data, the rate constants of the processes of tritium removal by the biogenic flow from the aquatic food environment, its entry into the intracellular sap of wood and leaves, and transformation into an organically bound form were calculated. Up to 70% of tritium absorbed by plants from the aqueous feeding solution takes part in the transpiration-assimilation cycle through the aquatic tissues of the plants; about 30% evaporates through the leaves into the atmosphere. The water of the nutrient medium rises up through the plant by the transpiration flux at high speed ($1.6 \pm 28\% \text{ mg} \times \text{s}^{-1}$) rises along the xylem by the plant. Within two weeks, the concentration of tritium in the intercellular sap of different parts of the trunk is almost equalized. In the leaf during photosynthesis, the main process of fractionation of hydrogen isotopes occurs. The tritium concentration in the leaves is significantly lower (29%) than in the trunk due to transpiration into the atmosphere through the stomata and cuticle. The obtained data testify to the "threshold" mechanism of tritium assimilation in the organic phase of the plants and the cyclicity of the migration processes in the aqueous phase of the living matter. The organically bound tritium concentration reaches a maximum value (7% of the activity of water in the aqueous feeding solution) during the first week, then decreases and equalizes in all parts of the trunk. Using a radioactive marker (tritiated water) the specific velocity of the ascending xylem flux of water in the white willow seedlings is assessed to $(9.5 \pm 0.3) \times 10^{-5} \text{ g} \times \text{s}^{-1}$*

Keywords: tritiated water, white willow, transpiration, intercellular sap, organically bounded tritium, vapors from leaves, concentration, rate constant.



<https://doi.org/10.15407/geotech2020.32.058>
УДК 622.7:621.7

Губіна В.Г., Курочкін Г.М., Губін Г.Г., Короленко М.К.

Губіна В.Г., канд. геол. - мін. н., ст. н. сп., пр. н. сп. ДУ «ІГНС НАН України», ORCID:0000-0001-7486-5451, gvg131619@gmail.com
Курочкін Г.М., ст. викладач, Криворізький Національний університет
Губін Г.Г., к.т.н., доцент, Криворізький Національний університет, gennadiy.gubin@gmail.com
Короленко М.К., голова правління-генеральний директор ЗАТ «ЗЖРК»

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СЛАБОМАГНІТНИХ МІНЕРАЛІВ ЗАЛІЗИСТИХ КВАРЦИТІВ КРИВБАСУ

З метою зменшення втрат металу після подрібнення в процесі збагачення проведено вивчення магнітних властивостей мінералів і визначено здатність до флокуляції мономінеральних фракцій слабомагнітних породоутворюючих мінералів окислених кварцитів Кривбасу. Досліджено мономінеральні фракції гематиту, мартиту, гетиту, сидериту і кварцу, які не є абсолютно чистими, а містять включення інших мінералів, включаючи тонковкраплений магнетит, який не розкривається навіть у класі -5 мкм. Так, кварц може містити від 0,03 до 0,7% магнетиту. Залишкова намагніченість і коерцитивна сила тонких частинок кварцу розміром 5 мкм у два рази більші за ті ж показники у частинок гетиту. Це є однією з причин засмічення магнітних продуктів. Проведені експериментальні дослідження підтвердили наявність процесу флокулоутворення в процесі збагачення. У продуктах із підвищеною масовою часткою магнетиту в полях напруженості до 800 кА/м утворюються флокули з частинок магнетиту. Тягіння слабомагнітних частинок до них незначне. При збільшенні індукції поля флокули притягуються між собою, на них поступово налипають частинки слабомагнітних мінералів, особливо при напруженості понад 400 кА/м, а при 800 кА/м це вже більш об'ємні агрегати-флокули, побудовані паралельними ланцюжками в напрямку поля. Зі зменшенням розмірів частинок гематиту, мартиту і гетиту тяжіння у флокули відбувається при менших відстанях між ними. Спільне намагнічування великих і дрібних частинок полегшує флокулоутворення, особливо в полі 800 кА/м. Результати досліджень пояснюють порівняно низькі показники магнітного збагачення окислених кварцитів, а дані з флокуляції слабомагнітних мінеральних часток допомагають полішити показники збагачення.

Ключові слова: окислені кварцити, намагніченість, магнітна сила, коерцитивна сила, флокулоутворення

Вступ. У теперішній час в Україні основною сировиною для виробництва залізорудних концентратів є магнетитові кварцити. Але поглиблення кар'єрів і погіршення якості сировини веде до зростання собівартості видобутку і збагачення не тільки руди, а й агломерату, окатишів, чавуну та сталі.

Як відомо, верхня частина розрізів п'ятого, шостого та сьомого залізистих горизонтів продуктивної саксаганської світи в родовищах Криворізького басейну є зоною інтенсивних гіпергенних змін. Утворена вона так званими окисленими кварцитами – мартитовими, залізнослюдко-мартитовими, мартит-залізнослюдковими, дисперсногематит-мартитовими. На початку роботи гірничо-збагачувальних комбінатів (ГЗК) Кривбасу запаси на окислені кварцити були підраховані лише на Південному, АрселорМіттал Кривий Ріг (колишній Ново-Криворізький ГЗК) та Центральному ГЗК. На перших двох комбінатах вони складувались в окремі відвали, а на Центральному ГЗК збагачувались за випал-магнітною схемою. Але з огляду на екологічні і економічні чинники це збагачення було зупинено. Тому крім затверджених запасів окислених ква-

рцитів у надрах на балансі підприємств числяться запаси окислених кварцитів, що закладовані в відвалах. Опубліковано дані, з яких випливає, що в Криворізькому басейні зосереджено понад 50 млрд т цього типу руд [1].

З огляду на сказане буде доцільним приступити до розвідки і більш детального вивчення окислених кварцитів, давати їм техніко-економічну оцінку й переходити до проектування і експлуатації цих руд. Технічні можливості для збагачення окислених кварцитів є на чотирьох із п'яти ГЗК за рахунок наявності двох збагачувальних фабрик, одну з яких можна переобладнати під такі цілі.

Збагачення окислених крупно- й тонковкраплених залізних руд здійснюється в Бразилії, США та Австралії із 70-х років минулого століття.

Чисельні дослідження збагачення тонковкраплених окислених кварцитів у сильному магнітному полі вказують на труднощі, що не дозволяють отримати високосортні концентрати [1-8].

Авторами даної публікації виконано роботу щодо додаткового вивчення магнітних властивостей

мінералів у полях високої напруженості й досліджено їх флокуляційні властивості.

Аналіз дослідження і публікації. Для крупно-вкраплених руд застосовується здебільшого мокра магнітна сепарація в сильному магнітному полі, для тонко- і вельми тонковкраплених - флотація.

В Австралії для магнітного збагачення використовують сепаратори продуктивністю 250 т/год. Такі високоградієнтні сепаратори з «киплячим шаром», що розроблені в Польщі, можуть виготовлятися з продуктивністю 400, 800 і 1400 т/год. Всі вони мають головну особливість, а саме, на переробку спрямовується грубозернистий знешламлений багатий матеріал. З іншого боку, відомий досвід роботи підприємства Тілден у штаті Мінесота (США), де є значні запаси окислених таконітів, для яких досліджували різні методи збагачення, у тому числі поліградієнтну магнітну сепарацію, флотацію і випал-магнітний метод, але всі вони не дали позитивних результатів. І лише технологія Гірничого бюро США, котра полягає у застосуванні селективної флокуляції в поєднанні із зворотною катіонною флотацією, привела до успіху. В цьому процесі використовують такі реагенти як аміни і крохмаль.

Складність збагачення руди Тілдена полягає в тому, що задля розкриття мінеральних частинок руди необхідне подрібнення до 75-80 % класу крупності < 20 мкм, тобто перетворення її на високошламмовий матеріал. Прецедентів у збагаченні руд такої крупності механічними способами до цього не було.

Гематито-мартитові руди Кривбасу – слабомагнітні породи, які містять до 40 - 42 % заліза. За розмірами рудної вкрапленості вони відносяться до тонковкраплених та досить тонковкраплених залізистих порід.

У результаті досліджень мокрої поліградієнтної магнітної сепарації інститутом «Механообрчормет» (м. Кривий Ріг) розроблено технологію збагачення гематитових кварцитів. За цією схемою передбачалось одержання концентрату з масовою часткою заліза 62-62,5 % і витягу металу 70 %.

Результати промислового випробування на Центральному ГЗК показали, що масова частка заліза в концентраті склала лише 61% при витягу 70 %.

Міжциклове виділення концентрату при магнітному і флотаційному збагаченні приводить до підвищення якості до 64,1 %, при витягу заліза 70,5 %.

Мета статті - дослідження намагніченості тонких класів крупності та процесу селективної флокуляції окислених залізних руд Кривбасу для поліпшення показників їх магнітного збагачення в сильному магнітному полі.

Матеріали та методи дослідження

Робота виконувалась у лабораторних умовах. Мономінеральні фракції виділялись за допомогою вібраційного подрібнювача (КИД-60); гравітаційного аналізатора з біжучим полем; гравітаційного і седиментаційного аналізів. Магнітні властивості мономінеральних фракцій вивчалися за допомогою вібромагнітометру MicroMag 3900. Процес флокуляції і сталості флокул досліджувався на установці, що включає електромагніт (ФЛ-1) і дозволяє отримати магнітне поле з напруженістю до 1600 кА/м, та мікроскопом із вбудованим фотоапаратом.

Викладення матеріалу та результати. Труднощі збагачення слабомагнітних залізних руд пов'язані з їх посиленням шламуванням. Аналіз продуктів збагачення показав, що основні втрати заліза припадають на класи крупності менше 10-20 мкм.

На рис. 1 приведено залежність утворення класу -10 мкм від крупності подрібнення.

З підвищенням ступеню подрібнення, збільшенням масової долі класу -45 мкм підвищується масова доля класу -10 мкм, що призводить до збільшення ступеню зашламування, що ускладнює процес збагачення будь-яким механічним способом.

На рис. 2 показано залежність магнітної сили F_m від крупності часток мартиту і гідрооксидів.

Магнітна сила слабомагнітних мінералів підвищується із збільшенням розміру частинок мінералів у даному діапазоні крупності. Причому магнітна сила тяжіння у мартиту вища, ніж у гідрооксидів заліза. Дрібні частинки при їх утворенні в процесі подрібнення закріплюються на більш крупних, що призводить до зменшення магнітних властивостей і зниження селективності розділення мінералів (рис. 1).

В даній роботі наведено результати досліджень слабомагнітних мономінеральних фракцій гематиту, мартиту, гетиту, сидериту і кварцу. При цьому необхідно враховувати, що як природні мінерали, так і підготовлені мономінеральні фракції не є чистими. Вихідний кварц вміщує значну кількість елементів-домішок, серед яких домінує залізо. Присутній тонковкраплений магнетит, який не розкривається навіть у класі -5+0 мкм, вносить свою частку в магнітні властивості мінералів. Наприклад, у природному кварці містяться включення магнетиту в кількості від 0,03 до 0,7 % [9]. Саме цим, на нашу думку, пояснюється те, що намагніченість насичення тонких класів (< 10 мкм) кварцу більша за такий самий показник мартиту й гетиту. Залишкова намагніченість і коерцитивна сила тонких класів кварцу порівняна з тими ж показниками гетиту і сидериту. Причому залишкова намагніченість частинок кварцу розмі-

ром -5 мкм у два рази більша за цей же параметр частинок гетиту такого ж розміру. Це може бути однією з причин засмічення магнітних продуктів тонкоподрібненим кварцом при магнітному збагаченні руди.

Наші досліді вказують на неоднозначність залежності властивостей досліджених мінералів від їх крупності (табл. 1).

Дані таблиці засвідчують, що залишкова питома намагніченість для мартиту, гематиту, гетиту і сиде-

риту має найбільші значення в класах крупності - 45+20 мкм та -20+10 мкм, а для кварцу - в класах крупності -45+20 мкм і найдрібнішій фракції -5+0 мкм.

Найбільш яскраво ця залежність проявляється для гематиту (рис. 3).

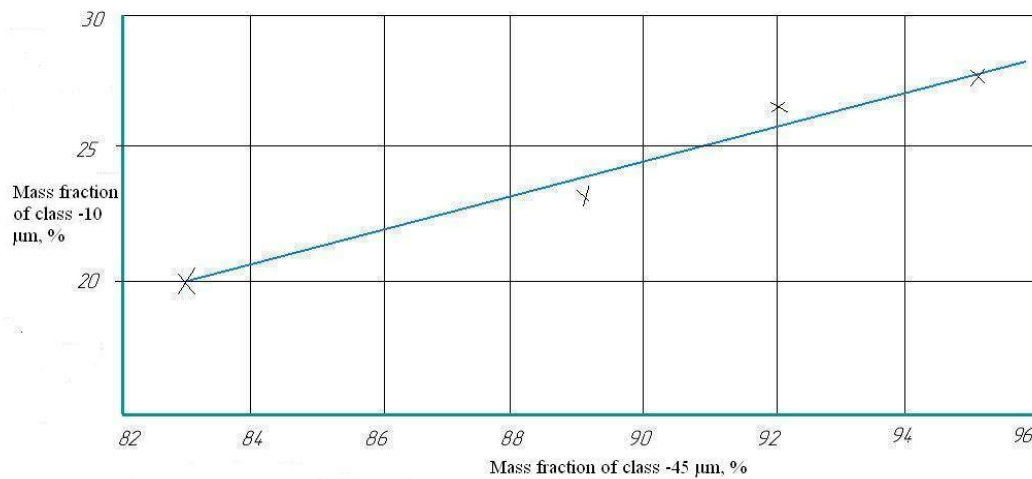


Рис.1. Утворення класу -10 мкм у подрібнених окислених кварцитах, у залежності від крупності подрібнення
Fig. 1. Obtaining 10 μm class fraction in crushed oxidized quartzites, depending on the size of grinding

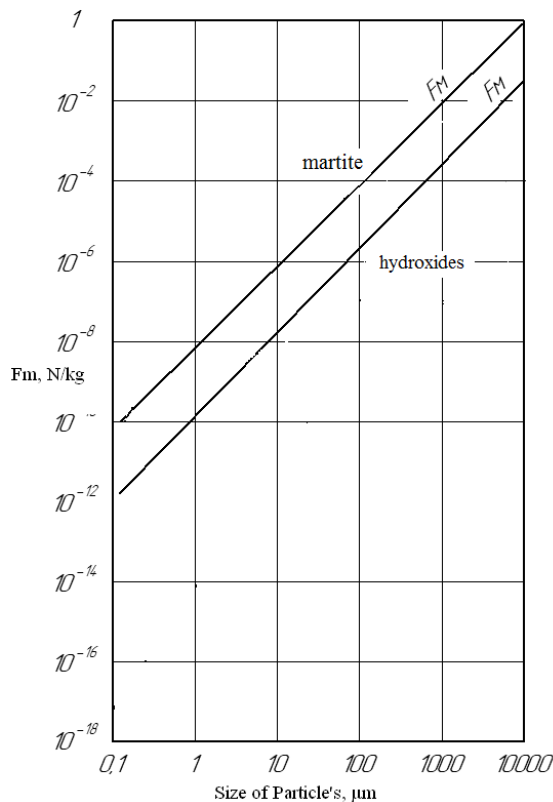


Рис.2. Залежність магнітної сили (Fm) від крупності часток мартиту і гідрооксидів
Fig. 2. Dependence of magnetic force (Fm) on the particle size of martite and hydroxides

Таблиця 1. Залишкова питома намагніченість та коерцитивна сила мінералів криворізьких окислених кварцитів
Table 1. Residual specific magnetization and coercive force of minerals of Kryvyi Rig oxidized quartzites

Класи крупності, мкм	Мінерали				
	Мартит	Гематит	Гетит	Сидерит	Кварц
Залишкова питома намагніченість, Ам/кг					
-250+160	0,089	0,136	0,013	0,022	0,006
-160+100	0,104	0,101	0,003	0,018	0,004
-100+74	0,106	0,093	0,007	0,006	0,005
-74+45	0,164	0,108	0,01	0,007	0,006
-45+20	0,237	0,152	0,017	0,038	0,088
-20+10	0,223	0,173	0,026	0,064	0,033
-10+5	0,190	0,27	0,015	0,051	0,043
-5+0	0,145	0,3	0,03	0,00	0,069
Коерцитивна сила, кА/м					
-250+160	1,9	20,6	6,2	1,2	15,90
-160+100	2,8	3,15	3,8	1,4	5,6
-100+74	4,2	3,0	3,0	1,1	5,6
-74+45	7,45	8,7	2,9	1,0	3,2
-45+20	27,5	5,5	3,6	2,8	5,2
-20+10	43,5	10,3	4,2	3,7	4,2
-10+5	55,0	7,8	4,5	6,0	4,1
-5+0	64,0	16,8	4,9	...	4,2

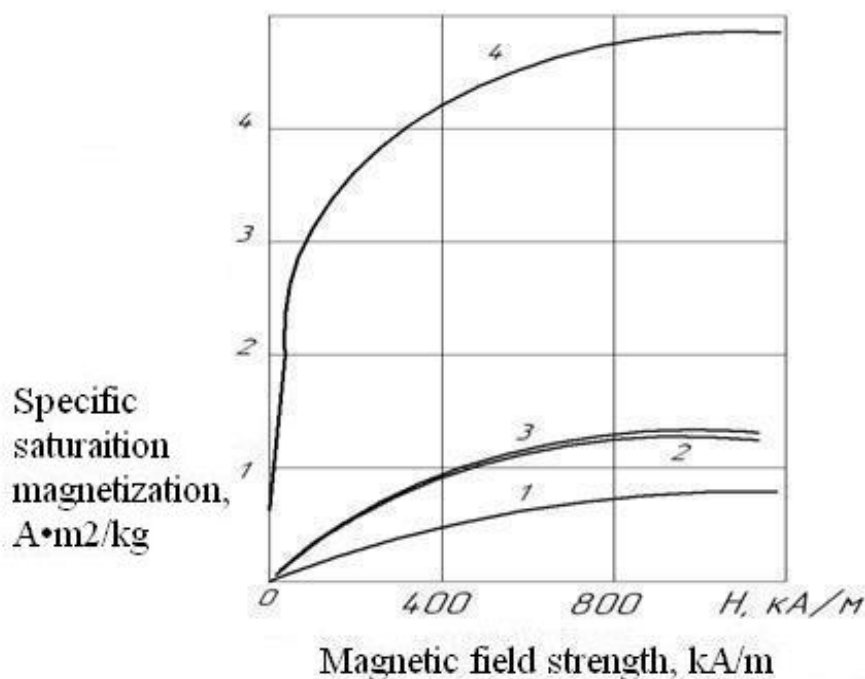


Рис.3. Залежність питомої намагніченості насичення гематиту від напруженості магнітного поля для різної крупності гематиту: 1.- 160+45 мкм; 2.- 45+20мкм; 3.- 20+10мкм; 4.- 10+0мкм.

Fig. 3. Dependence of the specific magnetization of hematite saturation on the magnetic field strength for different hematite fractions: 1.- 160 + 45 μm ; 2.- 45 + 20 μm ; 3.- 20 + 10 μm ; 4.- 10 + 0 μm .

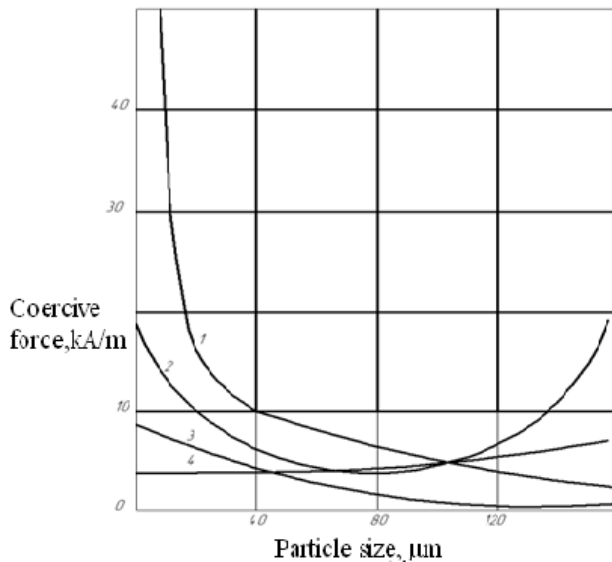


Рис.4. Залежність коерцитивної сили мінералів окислених кварцитів від крупності:

1. Мартит. 2. Гематит. 3. Сидерит. 4. Гетит

Fig. 4. Dependence of coercive force of oxidized quartzite minerals on size:

1. Martite. 2. Hematite. 3. Siderite. 4. Goethe

Гематит різної крупності починає насичуватися після 1000-1200 кА/м. Магнітні властивості гематиту мають свій пік у класі $-10+5$ мкм. При подальшому зменшенні крупності частинок магнітні властивості гематиту, крім коерцитивної сили, зменшуються.

Це свідчить про те, що розміри однодоменої структури гематиту знаходяться в межах 10 мкм. У всіх класах крупності, крім $-5+0$ мкм, наростання магнітних властивостей пов'язане зі збільшенням масової частки магнетиту в гематиті. І тільки в класі $-5-0$ мкм відбувається різке зниження магнітних властивостей, що пов'язано з руйнуванням однодоменої структури часток мінералу при подрібненні.

Дослідження залежності коерцитивної сили від крупності показали, що тільки у мартиті вона яскраво виражена. Зі зменшенням розміру частинок цей параметр досягає найбільшого для всіх мінералів значень (рис. 4).

Така залежність характерна для феромагнетиків, наприклад, для магнетиту. У гематиті такої залежності немає, а у сидериті зі зменшенням крупності, починаючи з 40 мкм, коерцитивна сила збільшується.

З метою поліпшення показників магнітного збагачення окислених кварцитів у сильному полі авторами цієї статті вивчався процес флокуляції мономінеральних фракцій породоутворюючих слабomagнітних мінералів. Процес флокулоутворення досліджувався під мікроскопом в однорідному магнітному полі напруженістю до 800 кА/м на частинках тонких класів крупності.

У продуктах із підвищеною масовою часткою магнетиту (в основному сидерит і гематит крупністю 0,01 мм) утворюються флокули з частинок магнетиту. Тяжіння до них слабomagнітних частинок незначне. При збільшенні індукції поля ці флокули притягуються між собою, а на них поступово нали-

пають частинки основних слабomagнітних мінералів, особливо при напруженості вище 400 кА/м, а при напруженості 800 кА/м – це вже об'ємні агрегати – флокули з магнетитових частинок, оточені частинками основних мінералів, збудовані паралельними ланцюжками в напрямку поля. Чим менша масова частка магнетиту, тим менше цих флокул і агрегатів і тим менша їх довжина.

Флокулоутворення частинок слабomagнітних мінералів вивчено на окремих частинках і їх сукупності при відстані між центрами частинок, що дорівнює 1,3-2,2 діаметра частинок і відповідає 0-20 % твердої фази в пульпі. При напруженості 40-80 кА/м відбувається розгорнення частинок легкої вісі намагнічування вздовж напрямку поля. Причому частки гематиту і гетиту встановлюються переважно за довжиною осі перпендикулярно напрямку поля, що говорить про існуючий напрямок легкої осі намагнічування. Для частинок гематиту розміром 10 мкм у полі напруженістю 400 кА/м тяжіння починається при відстані близько 1,5 діаметри частинки. В полі напруженістю 640-800 кА/м тяжіння у флокули починається з відстані близько 2 діаметри частинки. Частинки гетиту розміром 100 мкм притягуються приблизно з тих же відстаней, незважаючи на більш низьку намагніченість, що обумовлено кращим зважуванням у важкій рідині і меншими силами тертя об дно кювети. Частинки мартиту притягуються з відстаней, приблизно на 30 % більших. Зі зменшенням розмірів частинок гематиту, мартиту і гетиту тяжіння у флокули відбувається при менших відстанях між ними. Так, для частинок крупністю 50 мкм відносна відстань тяжіння приблизно на 40 % менша, ніж для частинок розміром 100 мкм. Для мартиту і гетиту крупністю більше 25 мкм відносна відстань тяжіння приблизно в два рази менша, ніж для крупності 200 мкм. Для частинок гематиту розміром 25 мкм відносна відстань тяжіння тільки на 10 % менша,

ніж для крупності 100 мкм, що обумовлено зростанням намагніченості дрібних частинок.

Слід зауважити, що деякі частинки не притягуються під флокули в полі 800 кА/м навіть з відстані 1/3 діаметра частинки. Вважаємо, що це зумовлено поверхневим магнетизмом.

Спільне намагнічування крупних частинок з дрібними трохи полегшує флокулоутворення для дрібних частинок, за рахунок утворення їх флокул з крупними, особливо у полі 800 кА/м.

Наведені результати досліджень свідчать про реальність флокулоутворення і були використані для створення флокулятора і знаходження оптимальних умов магнітного збагачення на поліградієнтних сепараторах із використанням попередньої флокуляції.

Висновки.

Проведені дослідження дозволили зробити наступні висновки:

1. Залишкова намагніченість і коерцитивна сила тонких частинок кварцу розміром 5 мкм у два рази більша, ніж той же показник у частинок гетиту за рахунок домішок магнетиту у кварці та монофракціях у подрібненому продукті. Намагніченість насичення тонких класів (менше 10 мкм) кварцу більша

за той самий показник у мартиті й гетиті, що є однією з причин засмічення магнітних продуктів.

2. З підвищенням ступеню подрібнення підвищується масова доля класу -10 мкм, що призводить до збільшення ступеню зашламування, а це ускладнює процес збагачення будь-яким механічним способом.

3. Магнітна сила слабomagнітних мінералів підвищується в діапазоні 0,1 -10000 мкм. Магнітна сила тяжіння у мартиту вища, ніж у гідроксидів заліза.

4. Залежність коерцитивної сили від крупності подрібнення мінералів показала, що тільки у мартиту вона яскраво виражена. Зі зменшенням розміру частинок цей параметр досягає найбільшого значення для всіх мінералів.

5. Зі зменшенням розмірів частинок гематиту, мартиту і гетиту тяжіння у флокули відбувається при менших відстанях між ними. Спільне намагнічування великих часток з дрібними трохи полегшує флокулоутворення, особливо у полі 800 кА/м.

6. Магнітні властивості залежать як від магнітних властивостей основних мінералів, так і від присутності в них магнетиту. Отримано неоднозначну залежність магнітних характеристик від крупності частинок. Визначено відстані, починаючи з яких відбувається тяжіння частинок у флокули.

Література

1. Николенько Е.М. О стратегии развития геолого-разведочных работ в Криворожском железорудном бассейне // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2013. - №7. – С.115-117.

2. Грицай Ю.Л., Герасимова З.Ф., Богданова И.П. Исследование изменения магнитных свойств минералов окисленных железных руд после намагничивания. Обогащение руд черных металлов. М. «Недра». – 1976. – С. 73-81.

3. Применение высокоинтенсивных магнитных сепараторов для доизвлечения слабомагнитных окислов железа из хвостов обогащения// *Экспресс-информация УНИИТЭН ЧМ. Серия Обогащение руд*. Вып.11 – М., 1982. – С.1-5.

4. Селективная флокуляция шламов окисленных железистых кварцитов Михайловского месторождения с применением активной кремнекислоты//Л.А. Барский, Э.А. Шрадер, С.А. Степанов и др.// *Комплексное освоение месторождение бассейна КМА. Сб. науч. Тр. Ин-та проблем компл. освоения недр АН СССР*. – М., 1990. – С.129-138.

5. Бартник Е.А., Висмут Г.Д. Обогащение мартитизированной железной руды с применением высокоинтенсивных сепараторов Джонс, работающих в мокром режиме.// *Erzmetall*, 1985. – №5. – С.243-249.

6. Ширяев А.А., Величко Ю.В., Ботвинников В.В. Особенности технологии подготовки и обогащения окисленных железистых кварцитов со стадийным выделением концентрата / *Металлургическая и горнорудная промышленность*, 2005. - №4. - С. 86-88.

7. Соколова В.П., Зима С.Н., Воробьев Н.К. Исследование раскрытия минеральных фаз окисленных железных руд в связи с выбором рациональной технологии обогащения / *Сб. тр. КТУ. Разработка рудных месторождений*, №83. - 2003. – С.105-109.

8. Соколова В.П., Габура А.В. К вопросу обогащения окисленных железных руд Ингулецкого месторождения / *Сб. тр. КТУ. Разработка рудных месторождений*. - 2003. - №84. – С.153-158.

9. Минералогия Криворожского бассейна. Под ред. Е.К. Лазаренко. – К.: Наукова думка. – 1977. – 541с.

Reference

1. Nikolaenko E.M. (2013), *Metallurgical and Mining Industry*. - Vyp. 7, Dnipro UA, pp. 115-117.

2. Gritsay U.L., Gerasimova Z.F., Bogdanova I.P. (1976), *Investigation of changes in the magnetic properties of minerals of oxidized iron ores after magnetization. Enrichment of Ferrous Ores*. Moscow, RU, pp. 73-81.

3. The use of high-intensity magnetic separators for the extraction of weakly magnetic iron oxides from tailings (1982), *Express information UNIITEN World Cup. Series Ore beneficiation*. Moscow, RU, pp. 1-5.

4. L.A. Barskiy, E.A.Shraeder, S.A.Stepanov (1990), *Collection of scientific papers of the Institute for Integrated Subsoil Development of the Academy of Sciences of the USSR*, pp. 129-138.

5. Bartnik E.A., Vismut G.D. (1985), *Erzmetall*.- Vyp. 5. Germany, pp. 243-249.

6. Shiryayev A.A., Velichko U.V. (2005), Metallurgical and Mining Industry. - Vyp. 4, Dnipro UA, pp. 86-88.
7. Sokolova V.P., Zima S.N., Vorob'yov N.K. (2003), Ore Mining. - Vyp. 83, Kriviy Rig, UA, pp. 105-109.
8. Sokolova V.P., Gabura A.V. (2003), Ore Mining. - Vyp. 83, Kriviy Rig, UA, pp. 153-158.
9. Mineralogy of the Kryvyi Rih basin (1977), 541p.

MAGNETIC PROPERTIES OF WEAK-MAGNETIC MINERALS OF KRYVBASS IRON QUARTZITES

Hubina V., Ph. D. (Geol.-Min.), Senior Research Fellow, Leading Researcher, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID:0000-0001-7486-5451, gvg131619@gmail.com

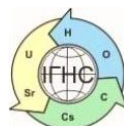
Kurochkin G., Senior Lecturer, Kryvyi Rig National University, gvg131619@i. mail.ua

Hubin G., Ph. D. (Techn.), Associate Professor, Kryvyi Rig National University, gennadiy.gubin@gmail.com

Korolenko M., Head of the Board and General Director of ZAT "ZHRK", info@zgrk.com.ua.

To reduce the metal loss after grinding in the ore-dressing process, the authors studied the magnetic properties of minerals in Kryvyi Rig oxidized quartzites and determined the possibility of their flocculation. Monomineral fractions of hematite, martite, goethite, siderite, and quartz were studied. These minerals have a weak magnetism. It should be borne in mind that the monomineral fractions are not absolutely pure, some of them contain finely disseminated magnetite, which does not unfold even in the 5 micron class. For example, quartz contains from 0.03 to 0.7% of magnetite. The residual magnetization and coercive force of fine quartz particles with a size of 5 microns is twice as large as that of goethite particles. This is one of the causes of clogging of magnetic products. The experimental studies have confirmed the presence of the process of flocculation. In products with an increased mass fraction of magnetite in fields of strength up to 800 kA / m, floccules are formed from magnetite particles. The attraction of weakly magnetic particles to them is insignificant. With an increase in the field induction, floccules are attracted to each other, particles of the main weakly magnetic minerals gradually flocculate on them, especially at strength above 400 kA / m, while at 800 kA / m floccules form more voluminous aggregates arranged in parallel chains in the direction of the field. With a decrease in the particle size of hematite, martite, and goethite, attraction to floccules occurs at smaller distances between them. The joint magnetization of large particles with small ones somewhat facilitates flocculation, especially in a field of 800 kA / m. The research results presented in the article explain the relatively low indicators of the magnetic enrichment of the oxidized quartzites, and the data on the flocculation of the weakly magnetic mineral particles help to improve the indicators of enrichment.

Key words: oxidized quartzite, magnetization, magnetic force, coercive force, flocculation



<https://doi.org/10.15407/geotech2020.32.065>

УДК 537.523.9

Boshko I., Kondratenko I., Zabulonov Yu., Charnyi D., Onanko Yu., Marynin A., Krasnolohovets V.

Boshko I., Ph. D. (Tech.), Institute of Electrodynamics, National Academy of Science of Ukraine, ORCID: 0000-0002-7955-246X, ws77@ukr.net

Kondratenko I., D.Sc. (Tech.), Cor. Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, Institute of Electrodynamics, National Academy of Science of Ukraine, 56 Peremohy St., UA-03057 Kyiv, Ukraine, e-mail: dep7ied@ukr.net, ORCID:0000-0003-1914-1383

Zabulonov Yu., D.Sc. (Tech.), Cor. Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, Professor, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine» ORCID:0000-0002-4517-9927

Charnyi D., D.Sc. (Tech.), Senior Researcher, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», ORCID:0000-0001-6150-6433, dmitriych10@gmail.com

Onanko Yu., Faculty of Physics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, 4 Hlushkova Av., UA-03127 Kyiv, Ukraine, e-mail: onanko@univ.kiev.ua, ORCID ID : ORCID:0000-0002-7231-1188

Marynin A., D.Sc. (Tech.), National University of Food Technologies, 68 Volodymyrska St. , UA-01033 Kyiv, Ukraine, e-mail: andrii_marynin@ukr.net, ORCID ID : ORCID:0000-0001-6692-7472

Krasnolohovets V., Ph. D. (Ph.-Math.), Institute of Physics, National Academy of Science of Ukraine; e-mail: krasnoloh@iop.kiev.ua

THE STUDY OF TREATMENT OF WATER WITH A HIGH CONCENTRATION OF COD BY PULSE DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE ON THE SURFACE OF THE LIQUID

Progressive water pollution due to anthropogenic impact on the environment is one of the current problems. One of the main types of wastewater pollutants is organic matter. A relatively simple and cheap method of purifying water from them is its biological treatment with aerobic bacteria. However, there are many highly toxic organic impurities, for the decomposition of which this method is in any case in its aerobic guise is unsuitable, and anaerobic processes require too much time and temperature control of processing processes and also become questionable given the required energy costs. Such complex substances, from the point of view of their biological treatment, include organic dyes, which according to world statistics make up 15% of all harmful substances that must be neutralized before entering the aquatic ecosystem. For such waters, their pre-treatment becomes relevant, which will reduce the load on biological treatment plants by oxidation of toxic substances and a general reduction of the organic component, ie reduction of dichromate chemical oxygen demand (HSC). Water treatment with such contaminants can be carried out using technologies that use advanced oxidation processes (AOP). In our work we studied the efficiency of plasma oxidation of wastewater barrier discharge of dye manufacturers, the main component of which is technical 2,4-dinitrotoluene, as well as models of the organic component of NPP wastewater, the main component of which is a phosphate-based detergent containing South Africa - 26.8%. Water films with a thickness of ~ 0.1 mm were treated at a rate of growth of discharge voltage pulses $\approx 3 \cdot 10^{11} \text{ V/s}$. The energy efficiency of the pulsed barrier discharge at different modes of water treatment with different impurities of organic substances has been studied. To obtain high energy efficiency, water treatment should be carried out at such parameters of the pulse barrier discharge (energy and pulse repetition frequency) and air velocity, so that the specific energy input to the air passing through the chamber does not exceed ~ 100 J/l. The highest energy yield of the pulsed barrier discharge, for wastewater samples, at specific energy inputs does not exceed $\approx 10 \text{ J/ml}$.

Keywords: plasma, dielectric barrier discharge, water, ozone, hydroxyl radical, dinitrotoluene, meth-ylene, surfactants, energy efficiency

1. Preliminary

One of the main types of wastewater pollutants is organic matter. In the case of a large number of highly toxic organic impurities, the method of anaerobic water treatment does not work and, in addition, anaerobic processes require considerable time and temperature regulation of treatment processes, which also requires significant energy costs.

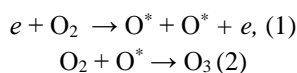
Organic dyes are undoubtedly persistent biological pollutants, which according to world statistics [1] account for 15% of all harmful substances that must be

neutralized before entering the aquatic ecosystem. For such waters, their pre-treatment becomes relevant, which will reduce the load on biological treatment plants by oxidation of toxic substances and a general reduction of the organic component, i.e. reduction of dichromate chemical oxygen demand (COD).

Water treatment with such contaminants can be carried out using technologies that employ advanced oxidation processes (AOP) [1, 2]. AOP is an innovative tool that allows the researchers to enter energy directly into the area where the decomposition of pollutants is re-

quired. Plasma is obtained by pulsed dielectric barrier discharge (PDBD) on the water surface. Due to this discharge, a low-temperature plasma is generated at the gas-liquid interface, which is one of the types of AOR, in which highly active particles with oxidizing potentials ϕ higher than oxygen O_2 (1.2 V) are formed: hydrogen peroxide H_2O_2 (1.8 V), ozone O_3 (2.1 V), hydroxyl radical OH^* (2.7 V) (symbol $*$ means that the particle is in a high-energy excited state). The presence of these substances and their concentration are determining factors for the oxidation of pollutants in water [1, 2]. Since these substances interact with water mainly at the gas-liquid interface, water treatment must be performed at a large ratio of the surface area of the water sample to its volume ($\sim 10 \text{ m}^2/\text{l}$). This can be achieved when the water is in the film (film thickness $\approx 0.1\text{--}0.15 \text{ mm}$) [3] or drip state (the droplet diameter $\sim 1 \text{ mm}$) [6]. In recent decades, a study of water treatment by PDBD [1–7] has been performed, which had both scientific and applied orientation.

The main oxidants, which decompose organic impurities in water are O_3 , OH^* and H_2O_2 [1, 2]. Such molecules appear under the action of plasma due to a chain of plasma-chemical reactions in gas and water. These reactions and their intensity are determined by the parameters of the discharge in the gas part of the interelectrode gap. For example, reactions



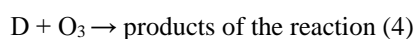
resulting in the formation of ozone in a gas containing oxygen are possible only when the energy of the electron e , which it receives in an electric field, is somewhere higher than the threshold energy for O , which is 5.14 eV and is required for the dissociation of oxygen in reaction (1).

The equation

$$d[O^*]/dt = k[n_e][O_2], (3)$$

determines the rate of generation of O^* where $[O^*]$, $[O_2]$ and $[n_e]$ are concentration of O^* , O_2 and electrons e , respectively; k is the rate constant of the reaction that has an exponential dependence on the electric field strength E in the gas [6].

The contribution of reaction particles O_3 , OH^* and H_2O_2 to the decomposition of impurities in water depends not only on their potential ϕ , but also on their concentrations. For example, in the oxidation reaction of an impurity D by ozone



according to the basic equation of chemical kinetics, the rate of decrease of the impurity concentration $[D]$ will be equal to

$$d[D]/dt = -k_p[D][O_3], (5)$$

where k_p is the rate constant of the reaction (5), which depends on the oxidative potential of ozone and the type of impurity, $[O_3]$ is the concentration of ozone, t is time. Thus, it follows from equations (3)–(5) that the electric field strength E is one of the main parameters that determines the rate of degradation of impurities under the action of PDBD.

The energy efficiency Y is a criterion for the practical use of technologies with AOR in water treatment. The parameter Y determines the mass of decomposed pollutant at 1 kWh of energy consumed for this purpose; it is called the energy output [1, 2]. The value of Y depends on many factors [1–8]: parameters of PDBD (voltage, growth rate, pulse repetition frequency), type and geometry of the discharge chamber in which the water is treated, the method of introduction of liquid and gas and their types, concentration and the type of impurity, the presence of a catalyst and other conditions.

The purpose of this work is to achieve the most energy-efficient treatment of the film of an aqueous solution of organic matter under the action of PDBD plasma.

2. Experimental set-up

The equipment includes: pulse generator (PG), discharge chamber (DC), ozone generator (OG), facility for diagnostics of parameters of discharge pulses and measurement of impurity concentrations in water and ozone in gas, as well as devices for pumping water and gas through the DC and measuring their costs.

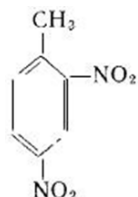
The PG provided unipolar voltage pulses with amplitude up to 30 kV with their growth rate about $3 \cdot 10^{11} \text{ V/s}$ and repetition frequency f up to 1 kHz. The pulse energy was regulated by changing the voltage U_0 of the DC source that supplied the PG. The DC was coaxial type with an inner electrode in the form of a stainless steel tube, which had an outer diameter $d_1 = 32.6 \text{ mm}$. The role of the dielectric barrier was performed by a tube made of electrical glass with inner and outer diameters $d_1 = 37.4 \text{ mm}$ and $d_2 = 39 \text{ mm}$, respectively. A layer of aluminium foil was tightly applied on top of the DC, which served as the second (high-voltage) electrode. The length of the electrodes was $L = 250 \text{ mm}$. After entering the vertically installed DC, water flowed down the inner electrode as a uniform film ($\sim 0.1 \text{ mm}$). More detailed information on PG and DC is presented in [8]. Oscillograms of voltage and current through the

DC were recorded using an oscilloscope TDS 1012 and voltage sensors P6015 and current P6021.

Samples of wastewater typical for harmful plants were processed by PDBD plasma. The wastewater was:

1. Models of the organic component of cooling waters of nuclear power plants based on a solution of phosphate salts, which in terms of P_2O_5 was 16.2% and surfactants 26.8%. The initial concentration of COD was 462 mg O_2/dm^3 .

2. Real wastewater from plants that produce dyes, the main component of which is technical 2,4-dinitrotoluene $CH_3C_6H_3(NO_2)_2$ (DNT); its structural formula is



The first sample of DNT solution had an initial COD equal to 1978 mg O_2/dm^3 , dark gray colour and the inclusion of solid particles with the diameter of 0.1-0.4 mm, and a persistent odour. The second sample of DNT solution had an initial COD equal to 503 mg O_2/dm^3 , almost yellow colour and had no visible solid fractions and persistent odours.

The effectiveness of processing of the samples was assessed by changing the COD. The study was performed at room temperature and atmospheric pressure in the DC. The initial volume of the untreated water was 150 ml. This volume was passed through the DC several times. The number n of such cycles varied from 1 to 25. The thickness of the water layer δ and the time τ_o of processing PDBD were found from equations [4]:

$$\delta = \left(\frac{3 \nu_k Q_g}{\pi g d_1} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad \tau_o = \frac{\pi L d_1 \delta n}{Q_g} \quad (6)$$

where ν_k , Q_g are the kinematic viscosity of water and the water consumption, respectively; g is the acceleration of gravity.

The results of calculations according to the expressions (6) show that with increasing water consumption within the limits at which the study was conducted ($Q_w = 15-75$ ml/min), the value of δ increased in the range of 0.1-0.15 mm, and its processing time for one cycle decreased from 8.8 to 3 s.

3. Results

Discharge parameters. The type of oscillograms of current $i(t)$ and voltage $u(t)$ characteristic of PDBD is shown in Fig.1. They were obtained under the following conditions $U_0 = 240$ V, $f = 48$ Hz, water and air con-

sumption, respectively, are $Q_w = 0.03$ l/min and $Q_a = 0.8$ l/min.

Curve $i(t)$ shows that the current pulse consists of two parts: the direct current with amplitude $I_{m1} = 190$ A with duration $\tau_1 \approx 120$ ns and the reverse current $I_{m2} = 70$ A and $\tau_2 \approx 150$ ns. The rate of voltage increase during a direct current pulse is $\approx 3 \cdot 10^{11}$ V/s and its amplitude is $U_{m1} = 9.4$ kV. The energy released in this interval per one discharge pulse, $W_p = 88$ mJ. This value was obtained on the basis of the method described in [9]. Within the variation of parameters $f = 10-250$ Hz, $Q_w = 0.015-0.07$ l/min, $Q_a = 0.1-2$ l/min and types of gases for which the research was conducted, the values of W_p changed insignificantly ($< 5\%$).

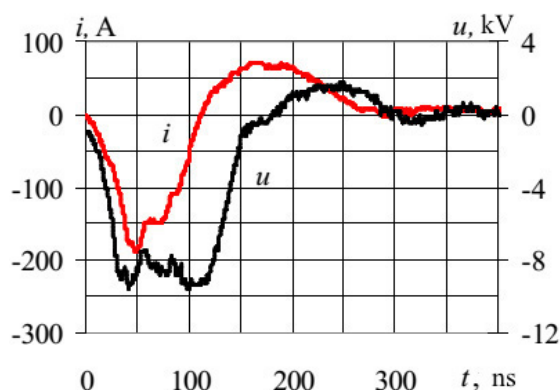


Fig. 1. Picture from the oscilloscope: Waveforms of current $i(t)$ and voltage $u(t)$, which are typical for the pulsed barrier discharge

Рис.1 Характерный для ИБР вид осциллограм струмы $i(t)$ та напруги $u(t)$.

Under these conditions, each time the water sample passes through the DC, its treatment time according to (6) was 4.1 s. The effect of reducing the concentration of impurities in water after the end of the action of PDBD is explained [3, 4] by the presence in water of a stable oxidizing substance (hydrogen peroxide H_2O_2) compared to OH^* and O_3 , which was formed during PDBD.

For the convenience of further consideration and analysis of the obtained results, it is advisable to use the parameter η , which describes the relative degree of water treatment and is calculated by the expression $\eta = (\Delta K_n / K_0) \cdot 100\%$, in which $\Delta K_n = K_0 - K_n$ is the reducing the impurity concentration after n treatment cycles.

We have already noted that the generally accepted indicator of energy efficiency of water treatment is the energy yield $Y = \Delta K_1 Q_w f^{-1} W_a^{-1}$, which was determined by the expression in which ΔK_1 is the decrease in concentration per one treatment cycle. This value is 20-60% higher than that obtained in similar conditions of PDBD treatment of water with methylene blue admix-

ture in [3–5]. As the number of cycles increases, the value of Y_t decreases sharply, which can be explained by a decrease of almost three times after the first cycle of concentration, as a result of which the rate of oxidation of the impurity according to (5) must fall as many times.

PDBD in a gas containing nitrogen generates oxides of NO, NO₂, which initiates the formation of nitrates (ions NO₃⁻) in water [1]. The dependence of their concentration K_n on the specific energy $W_n = n f W_a Q_w^{-1}$ that was spent on the treatment of distilled water, has a linear nature, Fig. 2

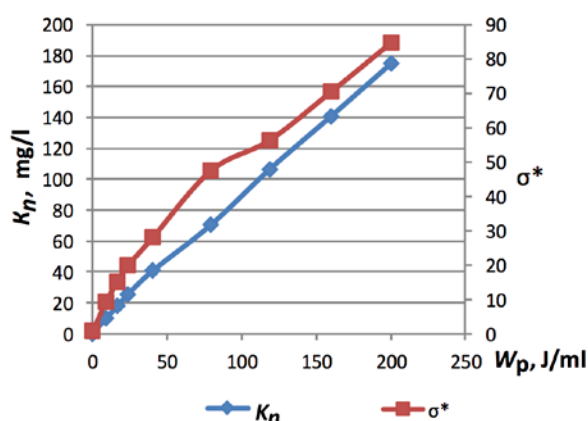


Fig. 2. Dependence of the concentration K_n of ions NO₃⁻ vs. specific energy spent on distilled water treatment.

Рис.2. Залежність концентрації іонів від питомої енергії, що була витрачена на обробку дистильованої води

The presence of nitrates in water is undesirable because they interact with oxidants that enter the water under the action of PDBD. This reduces their concentration and hence reduces the rate of decomposition of the impurity [1]. In addition, in accordance with the requirements for drinking water existing in the EU, the content of nitrates in it should not exceed $K_{nd} = 45$ mg/l. For the conditions of this work for each treatment cycle at $U_0 = 240$ V, $f = 48$ Hz, $Q_w = 0.03$ l/min, $Q_a = 0.8$ l/min ($W_p = 8$ J/ml), the value of K_n increases by 7.2 mg/l. It turns out that at $n = 6$, when $W_p = 48$ J/ml, the concentration of nitrates becomes greater than the allowable value K_{nc} . This should be borne in mind when treating PDBD with drinking water. In the case of wastewater, the permissible nitrate content can be much higher.

The increase in the number of ions NO₃⁻ in water under the action of PDBD is evidenced by a 40-fold increase in the relative value of the specific conductivity $\sigma^* = \sigma/\sigma_0$ (where σ_0 and σ are specific conductivity of the untreated and treated methylene blue solution, respectively) when changing W_p in the range 0 – 200 J/ml as well as its acidity [1], which is characterized by the

pH value. This parameter has a significant effect on the course of oxidative reactions in water [1, 2]. Estimates based on the results [1] showed that when W_p increases to 200 J/ml, the pH value decreased from 6.3 to 3.5.

Treatment of the solutions. The solutions were treated at a flow rate of 0.03 l/min of water and flow rate of 0.2 l/min and flow rate of air by passing them several times through the discharge chamber at a repetition frequency of PDBD of 95 Hz and their energy of 88 mJ. The change in COD depending on the specific energy W_p for solutions 1–3 is shown in Fig. 3 (respectively, curves 1–3, which demonstrates that the COD decreases with increasing W_p).

Fig. 3 exhibits a particularly rapid drop in COD at relatively small values of W_p . This can be explained by the fact that in solutions at high W_p the concentration of nitrates increases, which not only neutralize the oxidants generated by PDBD, but also by the fact that they lead to an increase in COD. This explains why at low concentrations of DNT (Solution 3, curve 3), when the reaction rate decreases according to expression (5), the effect of PDBD on the solution becomes smaller.

In the process of wastewater treatment of plants producing dyes containing dinitrotoluene, i.e. molecules of DNT1 and DNT2, a persistent odour disappeared and the liquid from the dark brown opaque became much lighter and more transparent.

4. Conclusion

The energy efficiency of the pulsed dielectric barrier discharge at different modes of water treatment with different impurities of organic substances has been studied. To obtain a high energy efficiency of water treatment, the specific energy consumption has to be about 100 J/l at which the parameters of energy and pulse repetition of PDBD, and rates of water and air movement passing through the chamber are self-consistent.

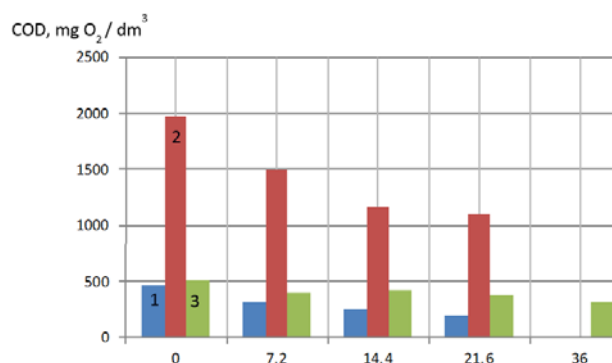


Fig. 3. The change in COD depending on the specific energy W_p : 1 – solution of NPP detergent; 2 – DNT 1; 3 – DNT 2

Рис.3. Зміна ХСК в залежності від питомої енергії W_p : 1- розчин миючого засобу АЕС; 2- ДНТ 1; 3- ДНТ 2.

References

1. Fangmin Huang, et al.. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 16, p. 250–256.
2. Bo Jiang, et al.. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2014. No. 236, p. 348–363.
3. Biljana P. Dojchinovich, et al. Manojlovich. Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. No. 192, p. 763 – 771.
4. Vesna V Kovačević, et al. Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in direct contact with water in different atmospheres. *Journal Physics. D: Applied Physics*. 2017. Vol. 50, p. 155205-1–155205-19
5. Monica Magureanu, et al.. Decomposition of methylene blue in water using a dielectric barrier discharge: Optimization of the operating parameters. *Journal of Applied Physics*. 2008. No. 104, p. 103306-1–103306-7.
6. Muhammad Arif Malik, Abdul Ghaffar, Salman Akbar Malik. Water purification by electrical discharges. *Plasma Sources Science and Technology*. 2001. No. 10, p. 82–91.
7. Shen Zhao, et al. Effect of Electrical Parameters on Energy Yield of Organic Pollutant Degradation in a Dielectric Barrier Discharge Reactor. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2017. Vol. 45, No. 6, p. 1043–1050.
8. Божко І.В., та ін. Розробка комплексу для обробки води імпульсним бар'єрним розрядом. *Технічна електродинаміка*. 2017. No. 6, С. 80–86.
9. Bozhko I.V., Serdyuk Y.V. Determination of Energy of a Pulsed Dielectric Barrier Discharge and Method for Increasing Its Efficiency. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2017. Vol. 45, No. 12, P. 3064–3069.
10. C. Hibert, I., et al.. [OH(X)] measurements by resonant absorption spectroscopy in a pulsed dielectric barrier discharge. *Journal of applied physics*. 1999. Vol. 85, No. 10, P. 7070–7075.

11. W. H. Glaze. Drinking-water treatment with ozone. *Environment science technology*. 1987. Vol. 21, No. 3, p. 224–230.

12. Zhang T., et al. Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2001. Vol. 140, p. 163–172.

References

1. Fangmin Huang, Li Chen, Honglin Wang, Zongcheng Yan. (2010) *Chemical Engineering Journal*. Vol. 162. pp. 250–256.
2. Bo Jiang, et al. (2014). *Chemical Engineering Journal*. №236. Pp. 348–363.
3. Biljana P., et al (2011) *Journal of Hazardous Materials*. №192. pp. 763 – 771.
4. Vesna V Kovačević, et al. (2017), *Journal Physics. D: Applied Physics*. Vol. 50. pp. 155205-1–155205-19
5. Monica Magureanu, Daniela Piroi, Nicolae Bogdan Mandache, Vasile Parvulescu. (2008) *Journal of Applied Physics*. №104. pp. 103306-1 – 103306-7.
6. Muhammad Arif Malik, Abdul Ghaffar, Salman Akbar Malik. (2001). *Plasma Sources Science and Technology*. №10. pp. 82–91.
7. Shen Zhao et al. (2017). *IEEE Transactions on Plasma Science*. Vol. 45. Issue 6. pp. 1043 – 1050.
8. Bozhko I.V., Karlov O.M., Kondratenko I.P., Charnyi D.V. (2017), *Technical electrodynamics*. №6. pp. 80 – 86.
9. Bozhko I.V., Serdyuk Y.V. (2017), *IEEE Transactions on Plasma Science*. Vol. 45. Issue 12. pp. 3064 – 3069.
10. C. Hibert, I. Gaurand, O. Motret, J. M. Pouvesle. (1999). *Journal of applied physics*. Vol. 85. №10 pp. 7070 – 7075.
11. W.H. Glaze. (1987) *Drinking-water treatment with ozone. Environment science technology*. Vol. 21. №3. pp. 224 – 230.
12. Zhang T., et al. (2001). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 140. pp. 163–172.

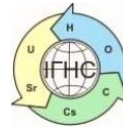
ДОСЛІДЖЕННЯ ОБРОБКИ ВОД З ПІДВИЩЕНИМИ КОНЦЕНТРАЦІЯМИ ХСК ПЛАЗМОЮ ІМПУЛЬСНОГО БАР'ЄРНОГО РОЗРЯДУ НА ПОВЕРХНЮ РІДИНИ

Божко І.В. канд.техн.наук, Інститут електродинаміки НАНУ, ORCID: 0000-0003-1914-1383, dep7ied@ukr.net
Кондратенко І.П. член-кор. НАН України, д.т.н., проф., Інститут електродинаміки, ORCID: 0000-0001-8239-8654, 1952zyl@gmail.com
Забулонов Ю.Л., д.т.н., чл.-кор. НАН України, проф., ДУ «ІГНС НАНУ», ORCID:0000-0002-4517-9927, Zabulonov@nas.gov.ua
Чарний Д.В., д.т.н., с.н.с., ДУ «ІГНС НАН України», ORCID:0000-0002-4632-0558, dmitriych10@gmail.com
Онанко Ю.А. Інститут водних проблем та меліорації, ORCID: 0000-0002-7231-1188, onanko@univ.kiev.ua
Маринин А.І. канд.техн.наук, Національний університет харчових технологій, ORCID:0000-0001-6692-7472, andrii_marynin@ukr.net
Красноноговець В. В., канд.фіз.-мат.наук, Інститут фізики НАНУ, krasnoh@iop.kiev.ua

Прогресуюче забруднення води через антропогенний вплив на навколишнє середовище відноситься до актуальних проблем сучасності. Одним з головних видів забруднювачів стічної води є органічні речовини. Відносно простим і дешевим методом очищення води від них є її біологічна обробка за допомогою аеробних бактерій. Проте існує багато високотоксичних органічних домішок, для розкладання яких цей метод у всякому разі при його аеробній іпостасі є непридатним, а анаеробні процеси вимагають занадто значного часу і температурної регуляції процесів обробки і також стають сумнівними з огляду на необхідні енергетичні витрати. До подібних складних речовин, з точки зору їх біологічної очистки, належать органічні барвники, котрі згідно світової статистики, складають 15% від всіх шкідливих речовин, які треба знешкодити перед їх надходженням у водні екосистеми. Для подібних вод стає актуальним їх попередня обробка яка дозволить знизити навантаження на біологічні очисні споруди шляхом окиснення токсичних речовин і загальним зниженням органічної складової, тобто зменшенням біохроматного хімічного споживання кисню (ХСК). Обробку води з такими забруд-

неннями можна проводити за допомогою технологій, що використовують передові окисні процеси (advanced oxidation processes – AOP). В нашій роботі вивчалась ефективність окиснення плазмою бар'єрного розряду стічних вод підприємств виробників барвників головним компонентом яких є технічний 2,4-динітролуол, а також моделі органічної складової стічних (трапних) вод АЕС головною складовою яких є миючі засіб з на фосфатній основі з вмістом ПАВ – 26,8%. Оброблялась плівки води товщиною ~0,1мм при швидкості наростання імпульсів розрядної напруги $\approx 3 \cdot 10^{11}$ В/с. Досліджено енергоефективність імпульсного бар'єрного розряду при різних режимах обробки води з різними домішками органічних речовин. Для отримання високих показників енергоефективності обробки води треба проводити при таких параметрах імпульсного бар'єрного розряду (енергія та частота повторення імпульсів) та швидкості руху повітря, щоб питомий енерговнесок у повітря, що проходить через камеру, не перевищував ~ 100 Дж/л. Найвищий енергетичний вихід імпульсного бар'єрного розряду, для зразків стічної води, при питомих енерговкладах не перевищують ≈ 10 Дж/мл.

Ключові слова: плазма, імпульс, бар'єрний, розряд, вода, озон, гідроксильний радикал, динітролуол, ПАВ, енергоефективність.



<https://doi.org/10.15407/geotech2020.32.071>

УДК 539.2 : 621.315.548.0 : 612.029.62, 621.315.592

Левицький С.М.

Левицький С.М., к.т.н., с.н.с., Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, ORCID:0000-0002-3909-0993, levyskyi@ua.fm

ДЕТЕКТОРИ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКІВ Cd(Zn)Te ДЛЯ РЕЄСТРАЦІЇ РЕНТГЕНІВСЬКОГО І ГАММА-ВИПРОМІНЮВАННЯ

У даній роботі наведено результати з розробки методики лазерного легування і створення діодних структур на базі напівпровідників Cd(Zn)Te, що зумовлено його привабливими фізичними характеристиками. Елементи цієї сполуки мають порівняно великі атомні числа, значний поперечний переріз для фотоелектричного поглинання, достатню ширину забороненої зони і, відповідно, можуть мати досить високий електричний опір. Все це є тими перевагами, які роблять Cd(Zn)Te основним і перспективним матеріалом для ядерних детекторів, що можуть функціонувати за кімнатної температури (без охолодження) і, як свідчать численні дослідження в усьому світі, проводиться інтенсивна робота з конструювання на базі Cd(Zn)Te інструментів для детектування та вимірювання рентгенівського і гамма-випромінювання та формування зображень. Необхідність такого приладу зумовлена багатьма важливими чинниками. Одними з глобальних проблем сучасності є попередження техногенних катастроф, ліквідація їх наслідків і запобігання терористичним актам. В Україні вирішення цих проблем набуває особливого значення, оскільки наша держава є однією з країн із дуже деградованим навколишнім середовищем, зокрема через радіоактивне забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи, неефективної утилізації боєприпасів, технічних проблем у промисловості і т.п. З іншого боку, вирішення зазначених проблем спричиняє інтенсивні дослідження в усьому світі для того, щоб розробити портативні інтелектуальні системи, за допомогою яких можна ефективно виявляти та розрізняти небезпечні предмети і радіонукліди, а також робити об'єктивний експрес-аналіз навколишнього середовища і матеріалів на предмет радіоактивності. Окрім необхідних функціональних параметрів, зокрема, високої енергетичної роздільної здатності, ці системи повинні мати малі розміри, бути не енергоємними, щоб забезпечувати вимірювання тривалий час і не потребувати складного та особливого обслуговування.

Ключові слова: CdTe, CdZnTe, лазерне опромінення, легування, бар'єрна структура, p-n перехід, діод, детектор.

Вступ. Одними із найважливіших глобальних проблем у сучасному світі є попередження техногенних катастроф, ліквідація їх наслідків і запобігання терористичним актам. В Україні вирішення цих проблем набуває особливого значення, оскільки вона відома як країна Чорнобилю та є однією з країн з найбільш деградованим навколишнім середовищем. Найважливішою екологічною проблемою України є радіоактивне забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи, включаючи забруднення землі, води і повітря. Оскільки в Україні є багато діючих технічно складних ядерних об'єктів, то їх перевірка і контроль набувають особливого значення. Тому пошуку шляхів і засобів для моніторингу навколишнього середовища і ядерних об'єктів приділяється надзвичайна увага.

Необхідність вирішення зазначеної проблеми викликає інтенсивні дослідження в усьому світі для того, щоб розробити портативні інтелектуальні системи, за допомогою яких можна ефективно виявляти та розрізняти небезпечні предмети і радіонукліди, а також робити об'єктивний експрес-аналіз навколишнього середовища і матеріалів на предмет радіоак-

тивності. Окрім необхідних функціональних параметрів, зокрема, високої енергетичної роздільної здатності, ці системи повинні мати малі розміри як детекторів, так і самого приладу, бути не енергоємними, щоб забезпечувати вимірювання тривалий час, і не потребувати складного та особливого обслуговування.

Мета і завдання досліджень. Як впливає із зазначених вище обставин, метою даних досліджень є фундаментальний аналіз фізичних процесів, розробка методів і технологічних процедур для створення неохолоджуваних детекторів на основі напівпровідників Cd(Zn)Te для реєстрації рентгенівських і гамма-квантів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Основою таких детектуючих систем є напівпровідникові сенсори, чутливі до рентгенівського і гамма-випромінювання. Саме від їх фізичних характеристик залежать основні функціональні параметри приладу, його ефективність, надійність, довговічність. У цьому аспекті особлива увага приділяється напів-

провіднику CdTe, а також сполучі на його основі [1-4], що зумовлено його привабливими фізичними характеристиками - елементи цієї сполуки мають порівняно великі атомні числа, значний поперечний переріз для фотоелектричного поглинання, достатню ширину забороненої зони і, відповідно, можуть мати досить високий електричний опір. Ці параметри роблять CdTe основним і перспективним матеріалом для ядерних детекторів, що можуть функціонувати за кімнатної температури (без охолодження), що є досить суттєвим для портативних систем. Як свідчать численні дослідження в усьому світі, проводиться інтенсивна робота з конструювання на базі CdTe інструментів для детектування та вимірювання рентгенівського і гамма-випромінювання.

Однією з важливих характеристик детектора є струм протікання (струм при прикладенні напруги зворотнього зміщення без оптичного збудження). Чим менший цей параметр, тим вища енергетична роздільна здатність детектора і стабільніші його електричні та спектральні характеристики. Проте опір промислових кристалів CdTe не є настільки високим, щоб забезпечити достатньо низький струм протікання, і тому детектори на основі CdTe розробляють останнім часом як діодні структури. Для цього на поверхні створюють контакт Шотткі або формують електричний перехід (*p-n* або *p-i*) у поверхневій області кристалу різними методами, зокрема, і лазерно-індукованими [2-12]. Використання діодних структур дає змогу підвищити електричне поле поданого зміщення без збільшення струму протікання і відповідного дробового шуму. Окрім того, підвищене електричне поле збільшить ефективність збирання заряду.

Як було зазначено вище, застосування лазерного опромінення для модифікації характеристик кристалів CdTe, а саме вивчення і розвиток методу легування напівпровідника, відкриває нові можливості для розробки і створення діодів з низьким струмом протікання, які були б чутливими до рентгенівського і гамма-випромінювання. На основі отриманих результатів визначення порогових значень наносекундних лазерних імпульсів та встановлення основних факторів і особливостей дії таких імпульсів на структуру і властивості напівпровідника CdTe проводилися подальші дослідження для пошуку ефективних режимів та умов лазерної обробки кристалів з метою легування і створення мілких електричних переходів у поверхневому шарі.

Об'єкт і методи досліджень. Для експериментів використовувалися монокристалічні компенсовані хлором пластини CdTe орієнтації (111) *p*-подібного типу провідності з питомим опором $\rho_e = (2-5) \times 10^9$

Ом·см за кімнатної температури. Лінійні розміри зразків були $5 \times 5 \times 0,5$ мм³.

Електричні контакти (In та Au) наносили методом термічного напилення у вакуумі на попередньо підготовлені поверхні (хімічна очистка та поліруюче травлення (або лазерно-стимульоване травлення) зразків). Індієвий електрод опромінювали наносекундними імпульсами неодимового Nd:YAG лазера ($\lambda = 532$ нм, $\tau = 7$ нс), що призводило до легування тонкого поверхневого шару напівпровідника [7, 9]. Виготовлені таким чином структури In/CdTe/Au мали різкі випрямляючі властивості (рис. 1).

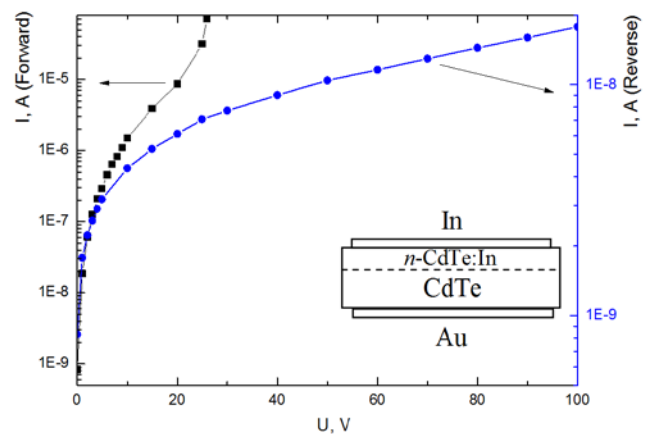


Рис. 1. Вольт-амперні характеристики сформованої структури In/CdTe/Au.

Fig. 1. The I-V characteristics of the formed structure In/CdTe/Au.

У даній роботі наведено результати досліджень впливу лазерного опромінення на властивості CdTe і характеристики контактів. Перед процедурами лазерно-індукованого легування і нанесення електродів поверхня кристалів CdTe попередньо очищувалися у ацетоні, метанолі, хімічно полірувалися у 3% розчині бром у метанолі. Потім зразки промивалися в метанолі і їх поверхня висушувалася потоком аргону або на повітрі. Для легування на грань 5×5 мм² кристалу у вакуумі напилялася тонка плівка In, а потім зразки опромінювалися з боку індію одиночним імпульсом лазера, і тим самим відбувалося легування тонкого поверхневого шару CdTe. Процес напилення плівки легуючого елементу (In), а також електродів проводився за кімнатної температури.

Лазерне опромінення CdTe у певному діапазоні густини енергії може призводити до модифікації дефектної структури приповерхневого шару без суттєвої зміни об'єму напівпровідника [13-15]. Такі ефекти було виявлено при обробці поверхні кристалів CdTe імпульсами ексімерного KrF лазера з густиною енергії вище порогу плавлення, і проводилися дослідження з метою формування оптимальних

контактів та формування бар'єрних структур, зокрема, p - n переходів [8-10].

Було виявлено суттєву різницю при дії імпульсів рубінового чи ексімерного KrF лазера на електричні властивості напівпровідників CdTe. При опроміненні CdTe імпульсами рубінового лазера із зростаючою густиною енергії спостерігалось зростання провідності. Контакти наносилися на поверхню зразків, і вся область між ними піддавалася лазерній обробці. Збільшення провідності на кілька порядків було зумовлено формуванням тонкої плівки Te [15, 16].

Інша ситуація виникала при опроміненні кристалів CdTe імпульсами ексімерного KrF лазера. Така обробка не викликала суттєвих змін у провідності зразків. Відмінність у результатах впливу випромінювання рубінового ($\lambda = 694$ nm) і ексімерного KrF ($\lambda = 248$ nm) лазерів пов'язана із значною різницею (більше ніж на порядок) коефіцієнтів поглинання [17]. У випадку ексімерного KrF лазера поглинання відбувається у дуже тонкому (< 10 nm) шарі напівпровідника, тоді як при опроміненні рубіновим лазером збуджується шар товщиною > 170 nm.

Додатковим свідченням формування сильно легованого поверхневого шару у кристалах CdTe, опромінених з боку плівки In, є результати досліджень спектрів фотопровідності (ФП) (рис. 2). Для виготовлення p - n діодної структури на леговану грань кристалу CdTe наносився індієвий електрод, а на протилежну – золотий, і для прямого зміщення індієвий електрод під'єднувався до негативного потенціалу. Виявлено, що зонна смуга спектру діодної структури In/CdTe/Au (криві 2 і 3) розташована у більш довгохвильовій області, ніж аналогічна смуга у спектрі оригінальних нелегованих кристалів CdTe (крива 1).

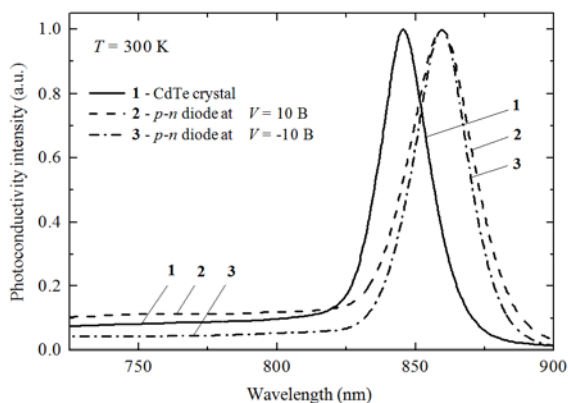


Рис. 2. Спектри фотопровідності нелегованого кристалу CdTe (крива 1) і p - n діоду In/CdTe/Au при прямому (крива 2) та зворотньому (крива 3) зміщеннях при $T = 300$ K.

Fig. 2. The photoconductivity spectra of unalloyed CdTe crystal (curve 1) and p - n diode In/CdTe/Au at forward (curve 2) and reverse (curve 3) offsets at $T = 300$ K.

Такий довгохвильовий зсув максимуму і «червоної» границі спектру ФП кристалів після лазерно-індукованого легування може пояснюватися формуванням шару сильно легованого домішкою (у нашому випадку In), яка створює мілкий донорний рівень у забороненій зоні напівпровідника, що призводить до звуження останньої [1, 18]. Короткохвильове крило у спектрах ФП діодів при прикладанні прямого (рис. 1, крива 1) або зворотнього (рис. 1, крива 3) зміщення лежить, відповідно, вище або нижче крила ФП оригінального кристалу, що свідчить про наявність сильного вбудованого електричного поля у поверхневій області кристалу внаслідок формування різкого p - n переходу і вплив цього поля на поверхневу рекомбінацію носіїв заряду [7, 12].

Відомо, що контакт метал-напівпровідник, зазвичай, має бар'єрні властивості (бар'єр Шотткі), тому особливу увагу було приділено встановленню факту, що основну роль у створених структурах відіграє саме сформований лазерно-індукованим легуванням p - n перехід.

Для виявлення легованого (інверсного) шару було знято (хімічними методами) електричні контакти In та Au, а на зразок з обох сторін нанесено нові контакти з In. Досліджувалися вольт-амперні характеристики (ВАХ) (рис. 3 а) і спектри фотопровідності (ФП) (рис. 4.) структур In/CdTe/In із легуванням шаром.

Для контролю «омічності» індієвих контактів вимірювалися ВАХ при прикладанні напруги до контактів, що розміщувалися на одній стороні зразка. При зміні полярності прикладеного зміщення ВАХ дещо відрізняються (у 1,5-2 рази), проте, загалом, мають відносно симетричний вигляд. Позитивні значення струму зображено при поданні на контакти 2, 3 додатної напруги.

Інша ситуація спостерігалася у ВАХ при прикладанні зміщення до контактів на протилежних сторонах зразка (рис. 3 б). ВАХ були різко несиметричні, що свідчило про випрямляючі властивості структури In/CdTe/In. Такі ВАХ характерні для діодних структур. У нашому випадку це свідчить, що у поверхневій області CdTe, яка була під електродом In опроміненим лазером, сформувався p - n перехід внаслідок легування поверхневого шару напівпровідника індієм.

Таким чином, можна зробити висновок, що випрямляючі властивості діодних структур In/CdTe/Au, виготовлених за допомогою опромінення індієвого електроду наносекундними імпульсами лазера, визначаються різким p - n переходом, який формується на межі тонкого легованого індієм низькоомного поверхневого шару n -типу та об'ємної високоомної області кристалу p -CdTe [19].

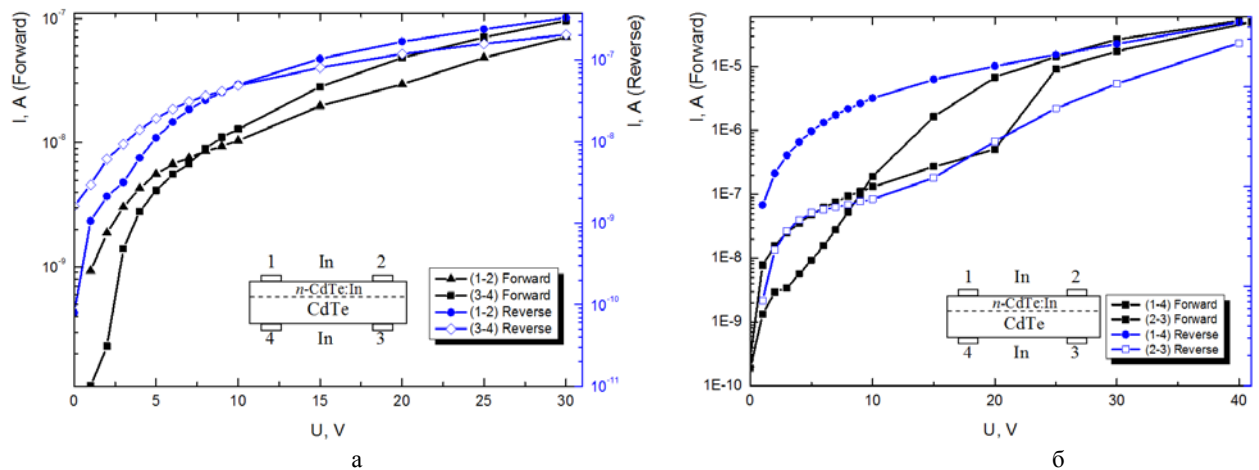


Рис. 3. Вольт-амперні характеристики структури In/CdTe/In.

Fig. 3. The I-V characteristics of the In/CdTe/In structure.

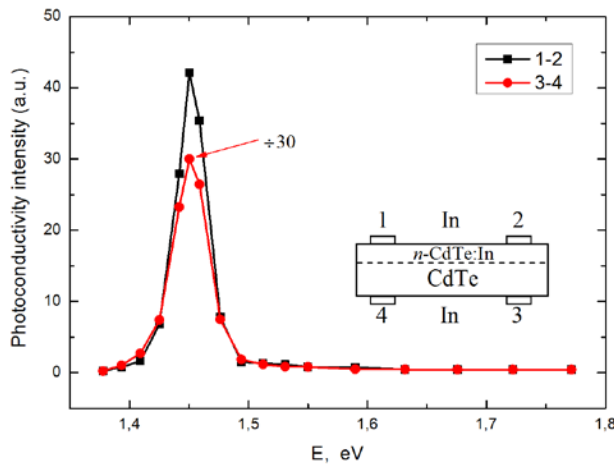


Рис. 4. Фотопровідність структури In/CdTe/In.

Fig. 4. The photoconductivity spectra of the In/CdTe/In structure.

Підтвердженням такого висновку є той факт, що інтенсивність ФП (рис. 4), виміряної на стороні кристалу (контакти 1-2), легуваній індієм, більш ніж на порядок величини вища, порівняно зі стороною, яка не була опромінена (контакти 3-4). Подібний ефект у спектрах ФП спостерігався у випадку формування низькоомної плівки Те на поверхні CdTe після опромінення наносекундними імпульсами рубінового лазера [20].

Усі виготовлені діоди In/CdTe/Au виявляли високі випрямляючі властивості при $T = 300$ К з низьким струмом протікання (кілька наноампер або менше).

Збільшення густини енергії лазерних імпульсів призводить до збагачення поверхневого шару точковими дефектами, переважно акцепторного типу, і

формуванню бар'єрної структури. Опромінення зразків із попередньо нанесеною плівкою легуючого елементу In призводить до виникнення $p-n$ переходу в поверхневому шарі CdTe. Встановлено механізм лазерного легування, який пов'язується з дією лазерно-індукованої ударної хвилі на точково-дефектну структуру кристалу. Визначено умови нанесення електродів на кристали CdTe для отримання $p-n$ переходу і формування бар'єрних структур, придатних для подальшого конструювання детекторів рентгівського і гамма-випромінювання.

Для дослідження електричних і спектральних характеристик досліджувані зразки розрізалися на пікселі, розміщувалися на платі, під'єднувалися за допомогою тоненьких провідників до відповідних електричних схем і далі підключалися до вимірювальних приладів для знімання спектральних характеристик. Встановлено, що для детектування рентгівського випромінювання були придатні зразки зі значенням густини зворотнього струму за кімнатної температури не більше $I = 50$ нм/см² при прикладенні напруги зворотнього зміщення $V = 100$ В, але для об'єктивного аналізу спектрів випромінювання радіоізотопів добувалися якомога меншого темного струму протікання у детекторах.

Проведено тестування отриманих структур на предмет їх чутливості до випромінювання радіоізотопів. На рис. 5. наведено спектр радіоізотопу ²⁴¹Am, зареєстрований діодною структурою In/CdTe/Au із $p-n$ переходом. Показано, що ефективним методом формування детекторних структур із низьким струмом протікання, високою спектральною роздільною здатністю є лазерно-індуковане легування поверхневого шару CdTe.

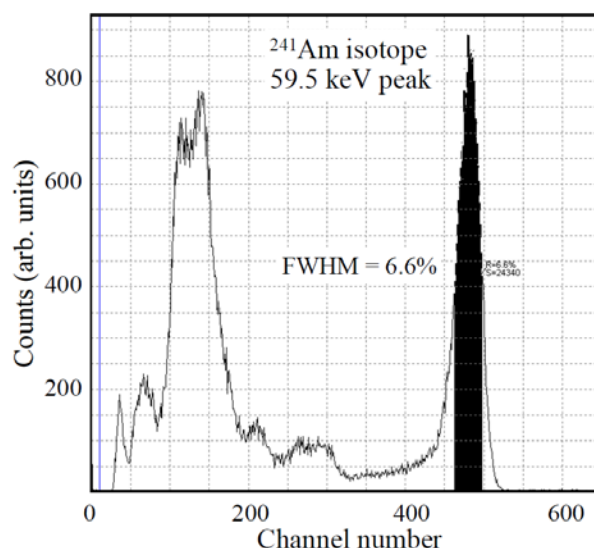


Рис. 5. Спектр радіоізоотопу ^{241}Am , зареєстрований діодною структурою In/CdTe/Au [21].

Fig. 5. The spectrum of the ^{241}Am radioisotope is registered by the diode structure In/CdTe/Au [21].

Висновки та рекомендації

Показано, що при лазерному опроміненні високоомних кристалів CdTe *p*-подібного типу з попередньо нанесеною плівкою легуючого елементу In може формуватися інверсний поверхневий шар *n*-типу. Виявлено довгохвильовий зсув максимуму і «червоної» границі спектру ФП кристалів після лазерного легування, що підтверджує про формування шару сильно легованого домішкою, яка створює мілкий донорний рівень у забороненій зоні напівпровідника. Досліджено електричні та фотоелектричні властивості отриманих діодів із *p-n* переходом і проаналізовано механізм лазерного легування, який пов'язується з лазерно-стимульованою модифікацією точково-дефектної структури CdTe.

Отримано діодні структури In/CdTe/Au, чутливі до рентгенівського і гамма-випромінювання, досліджено їх електричні характеристики та проведено тестові вимірювання спектру енергії радіоізоотопу Am-241. Характеристики виготовлених лабораторних зразків детекторів свідчать про ефективність і перспективність лазерного методу легування.

Література

1. Zanio K. Cadmium telluride, Semiconductors and Semimetals. Vol. 13. New York: Academic Press, 1978. 235 p.
2. Sellin P.J. Recent advances in compound semiconductor radiation detectors. *Nucl. Instrum. Methods A*. 2003. Vol. 513. P. 332-339.
3. Owens A., Peacock A. Compound semiconductor radiation detectors. *Nucl. Instrum. Methods A*. 2004. Vol. 531. P. 18-37.
4. Yadav J.S., Savitri S., Malkar J.P. Near room

temperature X-ray and γ -ray spectroscopic detectors for future space experiments. *Nucl. Instrum. Methods A*. 2005. Vol. 552. P. 399-408.

5. Takahashi T., et al.. High-resolution Schottky CdTe diode for hard X-ray and gamma-ray astronomy. *Nucl. Instrum. Methods A*. 1999. Vol. 436, issues 1-2. P. 111-119.

6. Kosyachenko L.A., et al.. Electrical characteristics of Schottky diodes based on semi-insulating CdTe single crystals. *J. App. Phys.* 2007. Vol. 101, No 1. P. 013704-1-013704-6.

7. Kosyachenko L.A., et al.. Surface-barrier *p*-CdTe-based photodiodes. *Semicond. Sci. Technol.* 1999. Vol. 14. P. 373-377.

8. Hatanaka Y., Niraula M., Nakamura A., Aoki T. Excimer laser doping for II-VI semiconductors. *Appl. Surf. Sci.* 2001. Vol. 175-176. P. 462-467.

9. Gnatyuk V.A., Aoki T., Hatanaka Y., Vlasenko O.I. Metal-semiconductor interfaces in CdTe crystals and modification of their properties by laser pulses. *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 244, No 1-4. P. 528-532.

10. Aoki T., et al.. Study of a CdTe high-energy radiation imaging device fabrication by excimer laser processing. *Phys. Stat. Sol. (c)*. 2004. Vol. 1, No 4. P. 1050-1053.

11. Gnatyuk V.A., et al.. Defect formation in CdTe in the act of laser-induced doping and application to the manufacturing nuclear radiation detectors. *Phys. Stat. Sol. (c)*. 2006. Vol. 3, No 4. P. 1221-1224.

12. Gnatyuk V.A., Vlasenko O.I., Levytskyi S.N., Aoki T. Electrical and photoelectric properties of M-p-n CdTe diodes. *Proceed. of The 6th International Conference on Global Research and Education: Inter-Academia 2007 and The 2nd Inter-Academia for Young Researchers Workshop*. 2007. Vol. I. P. 446-455.

13. Gnatyuk V.A., Aoki T., Gorodnychenko O.S., Hatanaka Y. Solid-liquid phase transitions in CdTe crystals under pulsed laser irradiation. *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83, No 18. P. 3704-3706.

14. Gnatyuk V.A., Aoki T., Nakanishi Y., Hatanaka Y. Surface state of CdTe crystals irradiated by KrF excimer laser pulses near the melting threshold. *Surf. Sci.* 2003. Vol. 542. P. 142-149.

15. Байдуллаева А., Буллах М.Б., Власенко А.И., Ломовцев А.В., Мозоль П.Е. Динамика развития поверхностных структур в кристаллах *p*-CdTe при облучении импульсным лазерным излучением. *ФТП*. 2004. Т. 38, вып. 1. С. 26-29.

16. Байдуллаева А., Власенко А.И., Ломовцев А.В., Мозоль П.Е. Создание переключающих элементов с памятью лазерной обработкой кристаллов CdTe. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2001. № 3. С. 36-37.

17. Golovan L.A., et al.. Evaporation effect on laser induced solid-liquid phase transitions in CdTe and HgCdTe. *Solid State Commun.* 1998. Vol. 108, No 10. P. 707-712.

18. Wei Su-Huai, Zhang, S.B. First-principles study of doping limits of CdTe. *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2002. Vol. 229. P. 305-310.

19. Gnatyuk V.A., et al.. Modification of the surface state and doping of CdTe and CdZnTe crystals by pulsed laser irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 2009. Vol. 255. P. 9813-9816.

20. Байдуллаева А., Даулетмуратов Б.К., Власенко

А.И., Гнатюк В.А., Мозоль П.Е. Фотоэлектрические свойства пленок теллурида кадмия, подвергнутых лазерному облучению. *ФТИ*. 1993. Т. 27. С. 56-59.

21. C.P. Lambropoulos, et al.. The COCAE detector: an instrument for localization - identification of radioactive sources. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Vol. 58, Issue 5, Part 2 (2011) 2363-2370.

References

1. Zanio K. (1978) *Cadmium telluride, Semiconductors and Semimetals*. New York: Academic Press, 13, 235 p.
2. Sellin P.J. (2003), *Nucl. Instrum. Methods A*. Vol. 513. P. 332-339.
3. Owens A., Peacock A. (2004), *Nucl. Instrum. Methods A*. Vol. 531. P. 18-37.
4. Yadav J.S., Savitri S., Malkar J.P. (2005), *Nucl. Instrum. Methods A*. Vol. 552. P. 399-408.
5. Takahashi T., Biswajit Paul, Hirose K., Matsumoto Ch., Ohno R., Ozaki T., Mori K., Tomita Y. (1999), *Nucl. Instrum. Methods A*. Vol. 436, issues 1-2. P. 111-119.
6. Kosyachenko L.A., et al. (2007), *J. App. Phys.* Vol. 101, No 1. P. 013704-1-013704-6.
7. Kosyachenko L.A., et al. (1999), *Semicond. Sci. Technol.* Vol. 14. P. 373-377.
8. Hatanaka Y., et al. (2001), *Appl. Surf. Sci.* Vol. 175-176. P. 462-467.
9. Gnatyuk V.A., Aoki T., Hatanaka Y., Vlasenko O.I. (2005), *Appl. Surf. Sci.* Vol. 244, No 1-4. P. 528-532.

10. Aoki T., et al. (2004), *Phys. Stat. Sol. (c)*. Vol. 1, No 4. P. 1050-1053.

11. Gnatyuk V.A., et al. (2006), *Phys. Stat. Sol. (c)*. Vol. 3, No 4. P. 1221-1224.

12. Gnatyuk V.A., et al. (2006), *Proceed. of The 6th International Conference on Global Research and Education: Inter-Academia 2007 and The 2nd Inter-Academia for Young Researchers Workshop*. Vol. I. P. 446-455.

13. Gnatyuk V.A., et al. (2003), *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83, No 18. P. 3704-3706.

14. Gnatyuk V.A., et al. (2003), *Surf. Sci.* Vol. 542. P. 142-149.

15. Baidullaeva A., et al. (2004), *FTP*. Vol. 38, N1, RUS, p. 26-29.

16. Baidullaeva A., et al. (2001), *Technology and design in electronic equipment*. N.3. RUS, P.36-37.

17. Golovan L.A., et al.. (1998), *Solid State Commun.* Vol. 108, No 10. P. 707-712.

18. Wei Su-Huai, Zhang, S.B. (2002), *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2002. Vol. 229. P. 305-310.

19. Gnatyuk V.A., et al. (2009), *Appl. Surf. Sci.* Vol. 255. P. 9813-9816.

20. Baidullaeva A., et al. (1993), *FTP*. V. 27.S. 56-59.

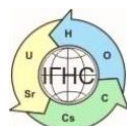
21. C.P. Lambropoulos, et al. (2011), *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Vol. 58, Issue 5, Part 2. 2363-2370.

DETECTORS BASED ON Cd(Zn)Te SEMICONDUCTORS FOR X-RAY AND GAMMA RADIATION REGISTRATION

Levytskyi S.M., Ph.D. (Technical Sciences), Senior Scientist, V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, ORCID:0000-0002-3909-0993, levytskyi@ua.fm

This work presents the guidance on the results of the development of a laser doping technique and the creation of diode structures based on Cd(Zn)Te semiconductors, due to its attractive physical characteristics. The elements of this compound have relatively large atomic numbers, a significant cross section for photoelectric absorption, a sufficient band gap and, accordingly, can have a sufficiently high electrical resistance. All these are the advantages that make Cd(Zn)Te the main and promising material for nuclear detectors, which can operate at room temperature (without cooling) and, as numerous studies around the world show, intensive work is carried out on the design based on Cd(Zn)Te instruments for detecting and measuring x-ray and gamma radiation and imaging. The need for such a device is based on many important factors. One of the global problems of our time is the prevention of technological disasters, the elimination of their consequences and the prevention of terrorist acts. In Ukraine, solving these problems is of particular importance, since our state is one of the countries with a very degraded environment, in particular, due to radioactive contamination as a result of the Chernobyl disaster, ammunition disposal, technical problems in industry, etc. On the other hand, the solution of these problems causes intensive research all over the world in order to develop portable intelligent systems with the help of which it is possible to efficiently identify and distinguish dangerous objects and radionuclides, as well as to make an objective express analysis of the environment and materials for radioactivity. In addition to the necessary functional parameters, in particular, high energy resolution, these systems should be small in size, not energy-intensive in order to provide measurements for a long time and not require complex and special maintenance.

Keywords: CdTe, CdZnTe, laser irradiation, doping, barrier structure, p-n junction, diode, detector.



<https://doi.org/10.15407/geotech2020.32.077>

УДК 70.25.09 : 621.039.75

Zabulonov Yu., Kadoshnikov V., Melnychenko T., Zadvernyuk H., Kuzenko S., Puhach O.

Zabulonov Yu., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, D. Sc. (Tech.), Professor, Director, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", Zabulonov@igns.gov.ua, ORCID:0000-0001-8239-8654
Kadoshnikov V., Research Scientist State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", IGNS_Kadoshnikov@igns.gov.ua ORCID:0000-0001-8707-873X

Melnychenko T., Ph.D. in Biology, Senior Research Scientist, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", tim--@ukr.net, ORCID:0000-0003-2349-5395

Zadvernyuk H., Ph.D. in Geology, Senior Research Scientist, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", IGNS_Zadvernyuk@igns.gov.ua, ORCID:0000-0001-6425-9845

Kuzenko S., Research Scientist, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", IGNS_Kuzenko@nas.gov.ua, ORCID:0000-0003-2641-6699

Puhach O., Junior Research Scientist, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", IGNS_Puhach@nas.gov.ua, ORCID:0000-0002-1378-3820

MULTIFUNCTIONAL NANOCOMPOSITES AS HIGHLY EFFICIENT SORBENTS FOR PURIFICATION OF TECHNOGENICALLY POLLUTED WATERS

The article is devoted to the development of nanosized sorbents for the removal of cesium and strontium, as well as heavy metal ions simultaneously present in a multicomponent two-phase solution containing complexing agents and surfactants. Magnetically sensitive nanosorbents are currently considered promising since the influence of external fields can improve the performance of the developed sorbents. To create magnetically sensitive nanoparticles and composites based on them, we used carbon-coated nanoparticles of metals in a composition with montmorillonite. The scanning electron microscopy revealed that the use of electric hydraulic discharge to increase the efficiency of sorbents had not led to a positive result because the high voltage electric pulse passage through the aqueous dispersion causes the carbon shell disintegration, while the metal nanoparticles form aggregates as a result of the partial melting. The use of the pulsed magnetic field in the synthesis of a nanosized composite based on montmorillonite and magnetite is explained by the influence of the magnetic field on the particle size. It has been ascertained that the size of the nanoparticles changes depending on the duration of the magnetic field interaction with the aqueous dispersion. At the beginning the particle size slightly decreases, and then it increases. The obtained nanosized composite allows to remove cesium – 80%, strontium – 90%, iron – 99%, cobalt – 97%, and manganese – 98% from a multicomponent two-phase solution containing simultaneously cesium, strontium, cobalt, manganese, iron and organic substances, including surfactants and complexing agents. The results of the research allow us to recommend using nanosized magnetically sensitive composite based on magnetite and montmorillonite for the purification of multicomponent technogenically polluted waters.

Keywords: nanocomposite, magnetically sensitive sorbent, sorption, montmorillonite, technogenically polluted waters, radionuclides, heavy metals.

Introduction. In recent years as a result of development of new materials, improvement of research methods and progress in technology, nanomaterials have attracted considerable attention from researchers [1, 2]. Creation of nanocomposite materials allowing solving the problem of stabilization of nanoparticles and having good performance and chemical-analytical characteristics seems promising from the scientific viewpoint.

Nanometer size and the transition from a massive solid body with a zonal structure to individual electronic levels cause the emergence of new physical properties: optical, electronic, magnetic, mechanical, and thermal [1, 3]. Nanoparticles show the so-called dimensional effects in the reactions involving them, if the parameters of their structural elements are proportionate to the correlation radius of a chemical or physical phenomenon in one direction at least [4]. Nanoparticles have excess

energy compared to homogeneous materials because a significant number of atoms is on the surface [5]. The development of nanoparticle-based composite materials contribute not only to the increase of chemical activity but also to the emergence of multifunctionality in comparison with their components.

Nanocomposites are used to increase the properties of nanoparticles. The nature of the nanoparticle influence on the properties of composite nanomaterials and their use depends significantly on the medium where the nanoparticles disperse (the type of matrix).

Irrespective of their origin the composite materials are the result of a three-dimensional combination of heterogeneous components. One of the components forms a matrix (binder), the other (filler) has high strength and/or certain functional properties. At the

same time, the composite materials have properties that are not inherent for the individual components.

The best results were achieved in obtaining nanocomposites by using sol-gel technology [6]. This technology is based on the reaction of hydrolysis of molecular chemical precursor materials, forming nanosized particles dispersed in the dispersion medium ("sol"). Polycondensation of the sol particles results in formation of nanoparticle clusters that generate a three-dimensional matrix which is called a "gel" and contains dispersion medium molecules in its pores. Further evaporation of the solvent allows obtaining a light solid with a developed inner surface, the so-called "aerogel" or "xerogel". Sol-gel synthesis is carried out at relatively low temperatures and allows obtaining materials that are homogeneous in structure and properties, and also makes it possible to include composition particles of different nature. To increase the efficiency of the extraction of heavy metals and radionuclides in the presence of organic and inorganic compounds, various methods of natural and synthetic material modification are used. Earlier we proposed a method for the synthesis of a nanocomposite sorbent for the removal of heavy metals and radionuclides from technogenically contaminated water [7, 8]. Natural highly dispersed layered aluminosilicates (smectites and hydromicas), frame aluminosilicates, natural and synthetic zeolites are widely used to develop such composite sorbents.

The principal mechanism of the sorption of radionuclides and heavy metals from aqueous solutions by clay minerals is the ion exchange between the dispersion medium and the surface of the sorbents [9, 10].

The composites based on humic substances and clay minerals are proposed to increase the adsorption capacity of clay mineral nanoparticles [11, 12]. The disadvantage of these composites is a high sensitivity to the composition and acidity of the treated water. So, they are not effective enough as sorbents for purification of technogenically contaminated water.

Nowadays the development of nanosorbents based on magnetically sensitive materials is a challenging problem [13]. The properties and fields of application of metal-containing nanocomposites which include metal-carbon sorbents and sorbents based on metal oxides are widely studied in many countries [14, 15]. This interest in nanostructured materials, which include nanoparticles of ferromagnetic metals and alloys, is caused by their specific magnetic properties.

The effect of metal-carbon nanocomposites on different media and composite materials is determined by the properties of the metal-carbon nanocomposite. The main properties of nanocomposites depend on the following parameters [14]:

1) the chemical composition and structure of nanocomposite;

2) the size and shape of the particles;

3) the presence and number of electrons in the metal-containing phase and the carbon shell.

In a metal-carbon nanocomposite, the metal particle interacts with the carbon component, while the metal-containing clusters do not interact chemically with carbon and do not form valence bonds. As a result of the association of the metallic and carbon components, the charges are redistributed in the nanostructure [14].

In addition to iron and its alloys, magnetite-based sorbents have become widespread as a magnetic matrix [15]. The use of magnetites is determined by the relative simplicity of their synthesis, the ability to control the size of nanoparticles by varying the physicochemical conditions of the synthesis, and the influence of different fields [16].

The aim of the study

The aim of the work was the development of a highly efficient multifunctional montmorillonite-based nanocomposite for heavy metal and radionuclide extraction from aqueous solutions.

Materials and methods

In our experiments, we used montmorillonite isolated by the standard sedimentation method from the bentonite clay of the Cherkasy deposit of bentonite and palygorskite clays (Ukraine). The chemical composition of montmorillonite (according to the results of classical chemical silicate analysis) is the following (in percent): SiO_2 – 59.92; Al_2O_3 – 14.78; TiO_2 – 0.75, Fe_2O_3 – 6.95, FeO – 0.07, MnO – 0.08, MgO – 2.26, CaO – 1.73; Na_2O – 0.35, K_2O – 0.23; SO_3 – 0.15, P_2O_5 – 0.05, losses during calcination – 8.42, total – 100, adsorption water – 10.67. The monominerality of the sample was confirmed by X-ray diffractometry and IR spectroscopy [17].

A laser sedimentgraph Mastersizer 2000 with a liquid dispersion module HydroS (Malvern Instruments, UK) was used for a detailed analysis of the particle size distribution of the montmorillonite samples.

We also used a metal-carbon nanosorbent (manufactured in Zaporizhzhia). Studies of the metal-carbon nanosorbent were performed by thermography and scanning electron microscopy (SEM) – by a JEOL JSM-6490LV scanning electron microscope (JEOL Ltd., Japan).

In our studies, we used an aqueous dispersion of magnetite nanoparticles obtained by the Massart method [18]. Fe_3O_4 was precipitated in an aqueous medium by adding ammonia to the solution of ferrous and ferric chloride mixture in a ratio of 1: 2.

To study the sorption capacity of sorbents, the following model solutions were prepared: P-1 – aqueous solution of salts containing cesium, strontium, cobalt,

copper, manganese cations (the concentration of each cation – 10 mg/dm³) and P-2 containing cesium – 10 mg/dm³, strontium – 10 mg/dm³, cobalt – 5 mg/dm³, copper, manganese, and iron – 2.5 mg/dm³, the organic substances (including complexing agents and surfactants (nonionic and anionic) amounted to 0.64 g/dm³ and inorganic substances – 2.89 g/dm³.

The sorption was performed according to standard methods. A calculated amount of purified liquid was poured in a container equipped with a stirrer, and a temperature and pH control system (pH 8.5 – 9.5), then a sorbent was added under rapid agitation. After sorption being completed, the solid and liquid phases were separated. The content of pollutants was determined in the liquid phase.

The cesium, strontium, cobalt, copper, manganese, iron cation content was determination by the atomic absorption spectrophotometer, model AA-8500 (Nippon Jarrell-Ash Co., Ltd., Kyoto, Japan).

Plasma-chemical equipment was used to increase the activity of sorbents [19]. During the operation of the equipment, a high-voltage discharge (10–70 kV) is formed. It generates a discharge wave in water, causing an electro hydraulic effect (electric hydraulic discharge) characterized by 10⁴–10⁵ kg/cm² and medium elastic oscillations (~ 100 Hz).

We used the setup to generate a pulsed magnetic field (PMF) scheme, the parameters of which are given in [20].

To study the PMF effect on the particle size, we used ferric hydroxide colloid obtained by hydrolysis of ferric (III) chloride in hot water.

Results and discussion

The study of the physicochemical properties of the metal-carbon nanosorbent showed the presence of a magnetic core consisting of an alloy of metals and metal oxides covered with a carbon layer. According to the results of thermographic studies, the carbon content in the initial nanosorbent sample was 70 – 75%, that of iron 9 – 20%, and oxides 5 – 21%.

The results of metal-carbon nanosorbent study by scanning electron microscopy are presented in Fig. 1 (a – d).

It was found that the magnetically sensitive core of the nanosorbent consists of metallic iron doped with manganese, cobalt, nickel (less than 2% in total), and iron oxide. Analysis of the SEM data suggests that the size of individual particles (non-aggregated) is 1.5 μm for the metal phase and 1.4 μm for the oxide form.

To activate the sorbent, we used electric hydraulic discharge in an aqueous medium [19]. The studies have shown that after electric hydraulic discharge there was a phenomenon of aggregation due to the melting of individual nanoparticles as a result of electric hydraulic pulse: for the metal phase, the particle size increases to 3.3 μm, and for the oxidized form — up to 2.6 μm, however, there is the partial disintegration of carbon shell and carbon release in a separate phase (Fig. 2 (a – b)).

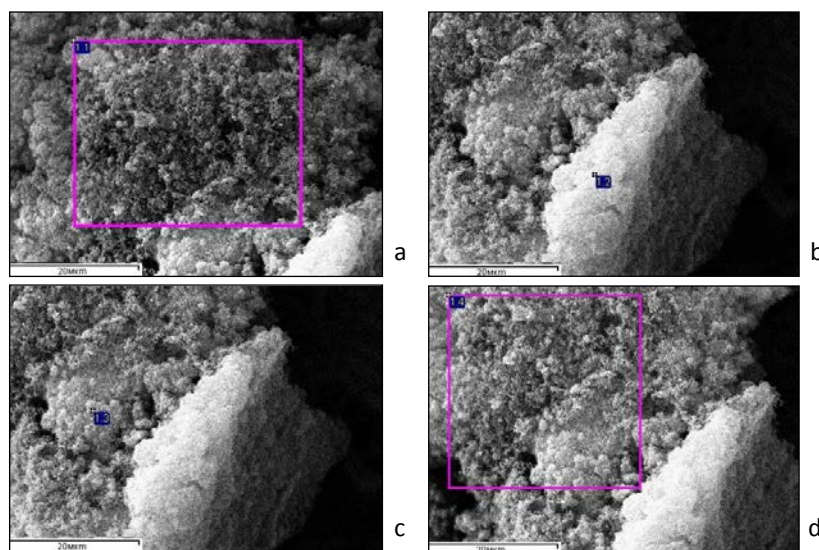


Fig. 1. Electron microscopic images of the surface of the initial sample of metal-carbon nanosorbent (a – d)

Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення поверхні вихідного зразку метало-вуглецевого наносорбенту (a – d)

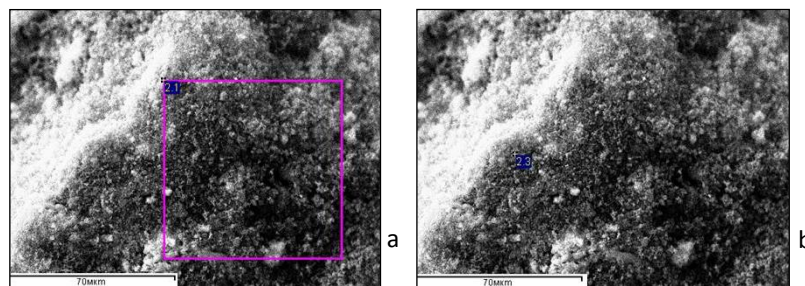


Fig. 2. Electron microscopic images of the surface of the sample of metal-carbon nanosorbent after electric hydraulic discharge (a – b)

Рис. 2. Електронно-мікроскопічні зображення поверхні зразку метало-вуглецевого наносорбенту після електрогідророзрядної обробки (a – b)

Plasma chemical treatment of the aqueous dispersion of the sorbent is accompanied by a change in the chemical composition of the metal phase, a decrease in the amount of metallic iron, and an increase in the amount of oxides. The passage of the electric pulse through a layer of water is accompanied by electric hydraulic discharge and increase in local temperature that led to the redox process, resulting in the formation of free radicals $\text{OH}\cdot$ and $\text{H}\cdot$, as well as molecules of oxygen and ozone.

To study the sorption of cesium, strontium, copper, cobalt and manganese simultaneously present in the solution P-1, the initial metal-carbon nanosorbent was added to the model solution, stirred for one hour and kept for 24 hours at a temperature of 20 ± 2 °C. The effect of electric hydraulic discharge on the sorption process in the mixture of model solution (P-1) and nanosorbent was studied. The results are shown in Fig. 3.

The analysis of the obtained data shows that electric hydraulic discharge has almost no effect on the sorption of copper, improves slightly the sorption of cesium, reduces the sorption of cobalt by half, while manganese and strontium are almost not sorbed under these condi-

tions. We believe that the decrease in the sorption activity of the sorbent is due to the inactivation of its surface as a result of electro-discharge treatment. It is associated with the disintegration of the carbon component and the melting of individual microparticles into aggregates.

We investigated the effect of electric hydraulic discharge on the physicochemical and sorption properties of montmorillonite.

The particle size distribution of the samples is presented in the Table 1.

The above data suggest that the share of highly dispersed fraction increases due to the disintegration of aggregates (size 0.1 mm or more) under the electric hydraulic discharge effect. Long-term influence of the electric hydraulic discharge (more than 60 min) decreases the proportion of highly dispersed nanoparticles (fraction less than 0.001 mm) due to their aggregation.

Fig. 4 shows the changes in the distribution of particles by volume depending on the duration of electric hydraulic discharge.

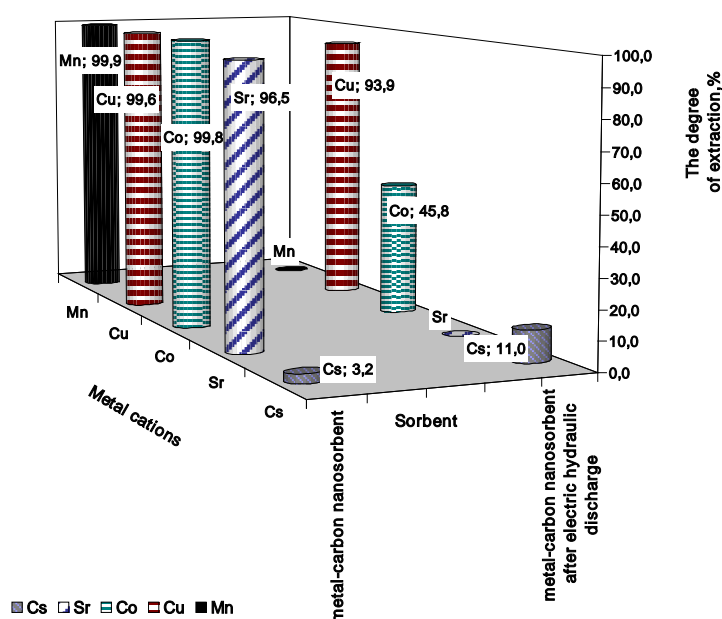
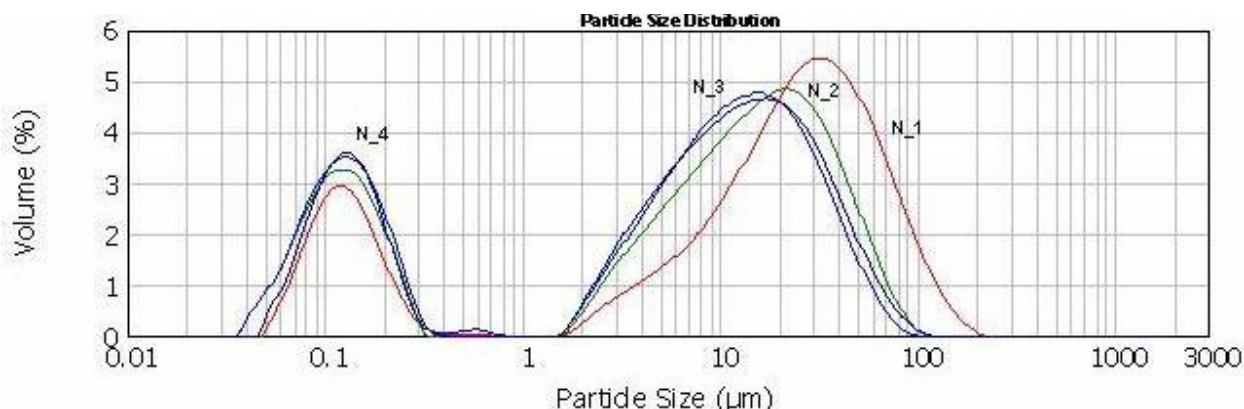


Fig. 3. The results of the sorption of metal ions by metal-carbon nanosorbent after electric hydraulic discharge in comparison with the initial sample

Рис. 3. Результати сорбції іонів металів метало-вуглецевим наносорбентом після електрогідророзрядної обробки у порівнянні з вихідним зразком

Table 1. The particle size distribution of montmorillonite samples before and after electric hydraulic discharge**Табл. 1.** Гранулометричний склад зразків монтморилоніту до і після електрогідророзрядної обробки

№	Sample	Fractions, mm			
		< 0.001	0.001 – 0.01	0.01 – 0.1	> 0.1
1.	N_1 (initial sample)	20.26	13.46	62.70	3.58
2.	N_2 (30 minute treatment)	26.71	23.44	49.80	0.05
3.	N_3 (60 minute treatment)	28.90	27.74	43.36	0.00
4.	N_4 (90 minute treatment)	26.18	28.21	45.55	0.06

**Fig. 4.** Differential curves of particle distribution

N_1 (initial sample); N_2 (30 minute treatment); N_3 (60 minute treatment); N_4 (90 minute treatment)

Рис. 4. Диференційні криві розподілу частинок

N_1 (вихідний зразок); N_2 (обробка 30 хв.); N_3 (обробка 60 хв.); N_4 (обробка 90 хв.)

The analysis of the obtained data showed that the increase in the sample dispersion was due to the disintegration of the aggregates within 30 – 60 minutes.

The sorption of cesium, strontium, cobalt, copper and manganese cations from the P-1 solution by activated and nonactivated montmorillonite was performed according to the above method. The results are presented in Fig. 5. The analysis of the given data indicates that the application of electric hydraulic discharge practically does not improve the sorption properties of montmorillonite.

Considering the positive and negative properties of metal-carbon nanosorbent and montmorillonite, it is reasonable to recommend the montmorillonite-based sorbent with the metal-carbon nanosorbent additive (5:1) to purify contaminated water.

Our experiments showed that this sorbent removes cesium – 77.9%, strontium – 95.2, cobalt, manganese, copper – more than 99% from the solution P-1 (Fig. 6).

The presence of metal-carbon nanosorbent in the mixture with montmorillonite is seen to increase significantly the sorption of cations of strontium (almost twice), manganese (one third) and cobalt (17%) by montmorillonite. However, we failed to increase the

degree of cesium removal, which remained at the same level (about 80%).

The treated water is usually multicomponent and, as a rule, two-phase. In such cases, the use of the proposed sorbent is not effective enough because the colloidal phase is present. The precipitation of the colloidal phase in such multicomponent systems should be carried out by heterocoagulation that is achieved by adding nanoparticles with a charge opposite to the charge of the colloid in the technogenically contaminated water to the system.

The presence of surfactants and complexing agents in the nuclear power plants' drains causes the formation of complex colloidal particles with a negative zeta potential. For their precipitation, we recommend to use the process of heterocoagulation by positively charged nanoparticles [8].

Aqueous dispersions containing iron oxides and hydroxides or their complexes (nanocomposites) with dispersed clay mineral particles (montmorillonite, hydromica) can be recommended as the precipitators [8].

To increase the degree of the extraction of toxic pollutants, the synthesis of such nanocomposites should be carried out in a pulsed magnetic field.

A magnetic field was found to enhance the particle aggregation processes in the aqueous dispersion. The particles lose kinetic stability and precipitate [21]. Our studies of the PMF effect on iron hydroxide colloid showed that under the PMF influence the particle size (Table 2) and the kinetic stability of the colloidal solution change.

The size of the colloidal particles increases slightly under the PMF influence during 1 min. An increase in the duration of the PMF effect on the solution up to 2-3 minutes leads to a decrease in the colloidal particle

size. This is associated with the self-organization processes in a diffuse ionic atmosphere. The colloid treatment with PMF for 5 minutes and more leads to an increase in the size of colloidal particles due to an increase in field energy and, accordingly, the diffuse ionic atmosphere loosening. Additionally, PMF promotes the dispersion of clay particle aggregates to smaller particles and increase in their hydrophilicity [20].

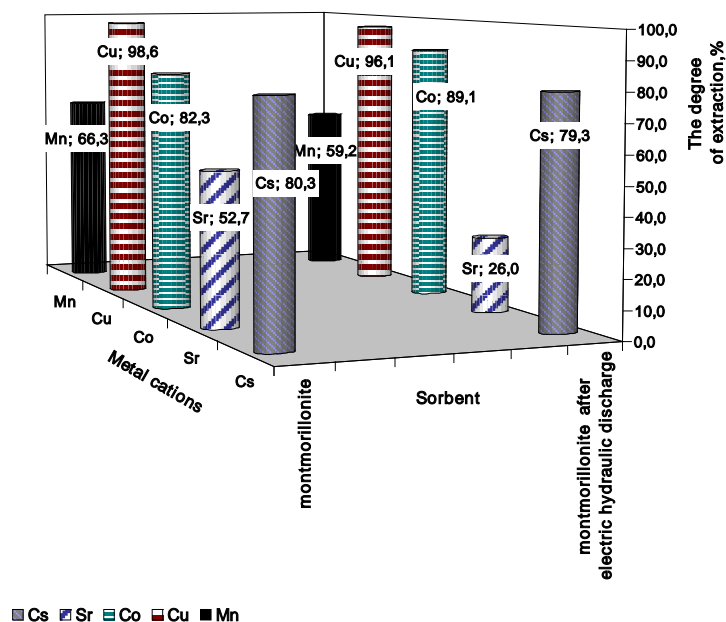


Fig. 5. The results of the sorption of metal ions by montmorillonite after electric hydraulic discharge compared to the initial sample

Рис. 5. Результати сорбції іонів металів монтморилонітом після електрогідорозрядної обробки у порівнянні з вихідним зразком

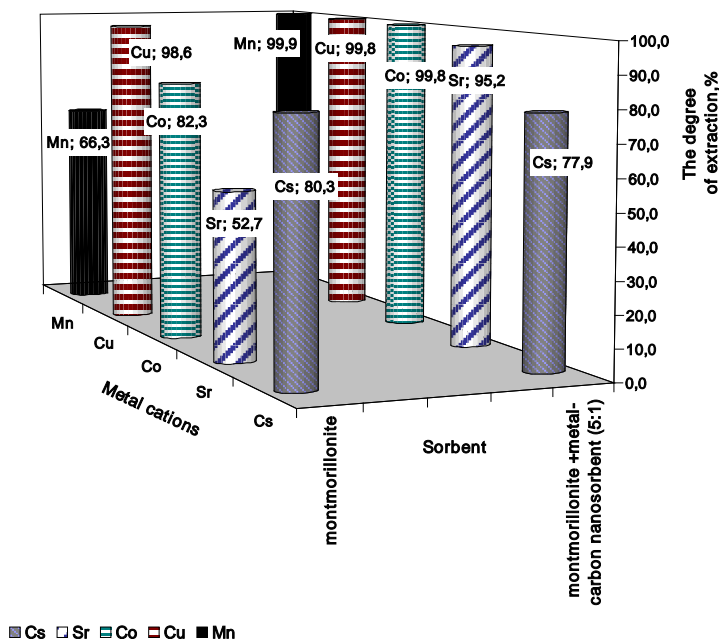


Fig. 6. The results of the sorption of metal ions by the mixture of montmorillonite with metal-carbon nanosorbent (5: 1) in comparison with montmorillonite

Рис. 6. Результати сорбції іонів металів сумішшю монтморилоніту з метало-вуглецевим наносорбентом (5:1) у порівнянні з монтморилонітом

Table 2. Dependence of the particle radius of the dispersed phase of iron hydroxide colloid on the duration of the pulsed magnetic field effect

Табл. 2. Залежність радіуса частинки дисперсної фази колоїду гідроксиду заліза від тривалості впливу імпульсного магнітного поля

Duration of PMF effect, min.	Initial colloid Fe(OH) ₃ (0 min.)	Minutes			
		1	2	3	5
Radius, nm	11.55±0.06	11.96±0.07	11.85±0.04	11.58±0.04	11.94±0.05

The dispersion of clay microaggregates on a nanocrystal promotes the opening of new hydrophilic adsorption centers, and, as a consequence, increases the affinity of such nanocrystals to positively charged particles. To obtain a magnetosensitive biminerall nanocomposite, the magnetite nanocolloid with zero or positive surface charge can be used, which is synthesized in a clay dispersion medium from the solution of ferrous and ferric salts at a ratio of 2:3 and at pH ~ 9. Ammonium hydroxide solution is used to adjust the pH. The obtained magnetite nanoparticles interact with negatively charged nanocrystals of clay minerals resulting in a silicate-magnetite nanocomposite formation.

The study of the sorption properties of the obtained nanocomposite showed that cesium, strontium, iron, cobalt, manganese ions are removed from aqueous solutions effectively.

We suggest the following method of the nanocomposite synthesis and the extraction of pollutants from technogenically contaminated solutions:

The P-2 solution and montmorillonite are introduced into the working area (volume V = 1000 ml) of a specially designed reactor equipped with a thermostat, stirrer, glass, silver chloride electrodes and a set of induction coils. After being mixed for 30 minutes the mixture is left to swell for 5 - 10 hours, after that the mixture is stirred and subjected to PMF for 5 minutes. Then the pH of the solution is adjusted to ~ 9 with ammonium hydroxide solution. The calculated amount of 10% solution of the ferrous and ferric salt mixture in a ratio of 2:3 is added slowly to obtain a stable biminerall nanocomposite. In the precipitation process, additional activation is performed to reduce the size of magnetite particles that precipitate on the surface of nanocrystals of silicates.

The analysis of the purified solution after the separation of the solid phase showed that cesium – 80%, strontium – 90%, iron – 99%, cobalt – 97%, manganese (II) – 98% were removed from the P-2 solution.

The method can also be used for the treatment of domestic wastewater containing, in addition to heavy metals, a large amount of organic matter, both in the colloidal and aqueous phases.

The use of the above method for cleaning the Kyiv landfill filtrates showed that the treatment of the filtrate with biminerall nanocomposite allowed to reduce the chemical oxygen demand (COD) from 2500 – 2700 mgO/dm³ to below 500 mgO/dm³.

Conclusions

1. The method for obtaining a complex nanosized composite based on montmorillonite and magnetically sensitive sorbents is proposed, which allows us to remove cesium, strontium, and heavy metals (iron, nickel, cobalt, manganese, copper, etc.) from a multi-component two-phase aqueous solution in the presence of surface substances and complexing agents.

2. The activation of metal-carbon sorbents and montmorillonite by electric hydraulic discharge does not improve their sorption properties. It is shown that under the influence of electric hydraulic discharge the carbon shell is disintegrated and metal nanoparticles form aggregates due to partial melting.

3. The use of a pulsed magnetic field in the synthesis of an iron-montmorillonite composite, due to the influence of a pulsed magnetic field on both montmorillonite aggregates and the size of colloidal particles, allows obtaining a nanocomposite with improved sorption properties.

Taking into consideration that the main dose-forming radionuclides are radiostrontium and radiocesium, it is reasonable to conduct further research to develop sorbents with improved sorption characteristics for cesium and strontium.

References

1. Суздаев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
2. Capek I. Nanocomposite structures and dispersions. Amsterdam: Elsevier, 2006. 301 p.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
5. Спивак Л. В., Щепина Н. Е. Физико-химические ос-

новы процессов микро- и нанотехнологии: учеб. пособие: в 2 ч. Пермь Перм. гос. нац. исслед. ун-т, 2018. Ч. 1. 202 с.

6. Максимов А.И., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шилова О. А. Основы золь-гель-технологии нанокмпозитов: монография. СПб :ЛЭТИ, 2007. 156 с.

7. Спосіб очищення вод, забруднених важкими металами, радіонуклідами, у присутності органічних речовин різної природи пат. 77123 Україна: МПК C02F 1/48 (2006.01), C02F 1/28 (2006.01). № у 2012 09790; заявл. 14.08.2012; опубл. 25.01.2013, Бюл. № 2.

8. Забулонов Ю.Л., Литвиненко Ю.В., Кадошников В.М., Кузенко С.В. Нанокмпозиционные системы как сорбенты техногенно загрязненных вод. *Техногенно-екологічна безпека та цивільний захист*. 2011. Вип. 3. С. 77-85.

9. Missana T., García-Gutiérrez M., Benedicto A., Ayora C. Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Applied Geochemistry*. 2014. Vol. 49. P. 95-102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.06.011>.

10. Brix K., Hein C., Haben A., Kautenburger R. Adsorption of caesium on raw Ca-bentonite in high saline solutions: Influence of concentration, mineral composition, other radionuclides and modelling. *Appl. Clay Sci.* 2019. Vol. 182. Article 105275. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105275>.

11. Федорова В.М., Кобец С.А., Пшинко Г.Н., Демченко В.Я., Гончарук В.В. Десорбция цезия из поверхности модельных систем монтмориллонит-гуминовые кислоты и монтмориллонит-гидроксид железа. *Химия и технология воды*. 2015. Т. 37, № 3. С. 240-247.

12. Розко А. М., Коромисличенко Т. І. Сорбційні властивості глинистих мінералів і органічних кислот відносно основних дозоутворюючих радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr . *Пошуків та екологічна геохімія*. 2004. №4. С. 51-53.

13. Estelrich J, Escibano E, Queralt J, Busquets MA. Ferric Oxide Nanoparticles for Magnetically-Guided and Magnetically-Responsive Drug Delivery. *International Journal of Molecular Sciences*. 2015. Vol. 16. P. 8070-8101. <https://doi.org/10.3390/ijms16048070>.

14. Тринеева В.В., Бахрушина М.А., Булатов Д.Л., Кодолов В.И. Получение металл/углеродных нанокмпозигов и исследование их структурных особенностей. *Нанотехника*. 2012. № 4 (32). С. 18-20.

15. Fu Ch., Ravindra NM. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and applications. *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*. 2012. Vol. 1, Issue BBN4, P. 229-244. <http://dx.doi.org/10.1680/bbn.12.00014>.

16. Regtmeier A., Wittbracht F., Rempel T, Mill N., Peter M., Weddemann A., Mattay J., Hütten A. Uniform growth of clusters of magnetic nanoparticles in a rotating magnetic field. *Journal of Nanoparticle Research*. 2012. Vol. 14 (8). Article 1061. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1061-8>.

17. Кадошников В.М., Шехунова С.Б., Задвернюк Г.П., Маничев В.И. Аутигенные минералы бентонитовой глины Черкасского месторождения. *Мінералогічний журнал*. 2013. Т. 35, №3. С. 54-60.

18. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetic*. 1981. V. 17, Issue 2. P. 1247-1248. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188>.

19. Забулонов Ю.Л., Буртняк В.М., Одукалец Л.А., Алексеева О.В., Петров С.В. Плазмохімічна установка очищення трапних вод АЕС. *Наука та Інновації*. 2018. Т. 14 (6), С. 93-101. <https://doi.org/10.15407/scin14.06.093>.

20. Кадошников В.М., Забулонов Ю.Л., Литвиненко Ю.В., Макаров А.С., Савицкий Д.П. Свойства водных суспензий глинистых минералов, активированных переменным электромагнитным полем. *Мінералогічний журнал*. 2010. Т. 32, № 4. С. 41-50.

21. Medvedeva I., Uimin M., Yermakov A., Mysik A., Byzov I., Nabokova T., Gaviko V., Shchegoleva N., Zhakov S., Tsurin V., Linnikov O., Rodina I., Platonov V., Osipov V. Sedimentation of Fe_3O_4 nanosized magnetic particles in water solution enhanced in a gradient magnetic field. *Journal of Nanoparticle Research*. 2012. Vol. 14 (3), Article 740. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0740-9>.

References

1. Suzdalev, I.P. (2006), *Nanotekhnologiya: Fiziko-khimiya nanoklastero, nanostuktur i nanomaterialov*, KomKniga, M., RU, 592 p.

2. Capek I. *Nanocomposite structures and dispersions*. Amsterdam: Elsevier, 2006. 301 p.

3. Gusev, A.I. (2007), *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii*, Fizmatlit, M., RU, 416 p.

4. Pomogaylo, A.D., Rozenberg, A.S. and Uflyand, I.Ye. (2000), *Nanochastitsy metallov v polimerakh*, Khimiya, M., RU, 672 p.

5. Spivak, L. V. and Shchepina, N. Ye. (2018), *Fiziko-khimicheskiye osnovy protsessov mikro- i nanotekhnologii: ucheb. posobiye: v 2 ch.*, Perm. gos. nats. issled. un-t, Perm', RU, Ch. 1, 202 p.

6. Maksimov, A.I., Moshnikov, V. A., Tairov, Yu. M. and Shilova, O. A. (2007), *Osnovy zol'-gel'-tehnologii nanokmpozitov: monografiya*, LETI, SPb, RU, 156 p.

7. *Sposib ochyshchennya vod, zabrudnennykh vazhkymy metalamy, radionuklidamy, u prysutnosti orhanichmykh rehovyn riznoyi pryrody* (2013): Pat. 77123 UA: MPK C02F 1/48 (2006.01), C02F 1/28 (2006.01). № у 2012 09790; заявл. 14.08.2012; opubl. 25.01.2013, Byul. № 2

8. Zabulonov, Yu.L., Lytvynenko, Yu.V., Kadoshnykovm V.M. and Kuzenko S.V. (2011), *Zb. nauk. pr. Tekhnogenno-ekolohichna bezpeka ta tsyvil'nyy zakhyst*, Kyiv, UA Vyp. 3: 77-85.

9. Missana, T., García-Gutiérrez, M., Benedicto, A. and Ayora, C. (2014), *Applied Geochemistry*, 49: 95-102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.06.011>.

10. Brix, K., Hein, C., Haben, A. and Kautenburger, R. (2019), *Applied Clay Science*, 182: 105275. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105275>.

11. Fedorova, V.N., et al. (2015), *Khimiya i tekhnologiya vody*, 37 (3): 240-247.

12. Rozko, A. M. and Koromyslichenko, T. I. (2004), *Zb. nauk. pr. Poshukova ta ekolohichna heokhimiya*, Kyiv, UA, Vyp. 4: 51-53.

13. Estelrich, J, Escibano, E, Queralt, J. and Busquets, MA. (2015), *International Journal of Molecular Sciences*, 16: 8070-8101. <https://doi.org/10.3390/ijms16048070>.

14. Trineyeva, V.V., Bakhrushina, M.A., Bulatov, D.L. and Kodolova V.I. (2012), *Nanotekhnika*, 4 (32): 18-20.

15. Fu, Ch. and Ravindra, NM. (2012), *Bioinspired, Bio-*

- mimetic and Nanobiomaterials*, 1 (BBN4): 229-244. <http://dx.doi.org/10.1680/bbn.12.00014>.
16. Regtmeier, A., et al. (2012), *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (8): 1061. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1061-8>.
17. Kadoshnykov, V.M., et al. (2013), *Mineralohichnyy zhurnal*, 35 (3): 54-60.
18. Massart R. (1981), *IEEE Transactions on Magnetic*, 17 (2): 1247-1248. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188>.
19. Zabulonov, Yu.L., et al. (2018), *Nauka ta Innovatsiyyi*, 14 (6): 93-101. <https://doi.org/10.15407/scin14.06.093>.
20. Kadoshnykov, V.M., et al. (2010), *Mineralohichnyy zhurnal*, 32 (4): 41-50.
21. Medvedeva, I., et al. (2012), *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (3): 740. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0740-9>.

БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНІ НАНОКОМПОЗИТИ ЯК ВИСОКОЕФЕКТИВНІ СОРБЕНТИ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОГЕННО ЗАБРУДНЕНИХ ВОД

Забулонов Ю.Л., чл.-кор. НАН України, д-р техн. наук, професор, директор, ДУ «ІГНС НАНУ», Zabulonov@igns.gov.ua, ORCID:0000-0001-8239-8654

Кадошніков В.М., н.с., ДУ «ІГНС НАНУ», ORCID:0000-0001-8707-873X, IGNS_Kadoshnikov@igns.gov.ua

Мельниченко Т.І., канд. біол. наук, с.н.с., ДУ «ІГНС НАНУ», ORCID:0000-0003-2349-5395, tim--@ukr.net

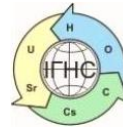
Задвернюк Г.П., канд. геол. наук, с.н.с., ДУ «ІГНС НАНУ», ORCID:0000-0001-6425-9845, IGNS_Zadverniuk@igns.gov.ua

Кузенко С.В., н.с., ДУ «ІГНС НАНУ», ORCID:0000-0003-2641-6699, IGNS_Kuzenko@nas.gov.ua

Пугач О.В., м.н.с., ДУ «ІГНС НАНУ», ORCID:0000-0002-1378-3820, IGNS_Puhach@nas.gov.ua

Стаття присвячена розробці нанорозмірних сорбентів для видалення цезію і стронцію, а також іонів важких металів при їх одночасній присутності в багатокомпонентному двофазному розчині, що містить комплексоутворювачі і поверхнево-активні речовини. Перспективними в даний час є магніточутливі наносорбенти, зважаючи на те, що вплив зовнішніх полів може поліпшити експлуатаційні властивості розроблюваних сорбентів. Для створення магніточутливих наночастинок і композитів на їх основі нами використано наночастинок металів, поверхня яких вкрита вуглецевою оболонкою, в композиції з монтморилонітом. За даними скануючої електронної мікроскопії встановлено, що застосування електрогідродару для підвищення ефективності сорбентів не привело до позитивного результату, оскільки при проходженні електричного імпульсу високої напруги через водну дисперсію відбувається руйнування вуглецевої оболонки, а наночастинок металу внаслідок часткового оплавлення утворюють агрегати. Використання імпульсного магнітного поля в процесі синтезу нанорозмірного композиту на основі монтморилоніту і магнетиту обумовлено впливом магнітного поля на розмір частинок. Встановлено, що розмір наночастинок змінюється в залежності від тривалості взаємодії магнітного поля з водною дисперсією. Спочатку розмір частинок децю зменшується, а потім збільшується. Отриманий нанорозмірний композит дозволяє з багатокомпонентного двофазного розчину, що містить одночасно цезій, стронцій, кобальт, марганець, залізо в присутності органічних речовин, в тому числі поверхнево-активних речовин і комплексоутворювачів, вилучити цезій – 80 %, стронцій – 90 %, заліза – 99 %, кобальту – 97 %, марганцю – 98 %. Результати досліджень дозволяють рекомендувати використання нанорозмірного магніточутливого композиту на основі монтморилоніту і магнетиту для очищення багатокомпонентних техногенно забруднених вод.

Ключові слова: наноккомпозит, магніточутливий сорбент, сорбція, монтморилоніт, техногенно забруднені води, радіонукліди, важкі метали.



<https://doi.org/10.15407/geotech2020.32.086>

УДК 519.6 : 504.064

Попов О.О., Артемчук В.О., Яцишин А.В., Ковач В.О., Яцишин Анна В., Туревич А.О., Куценко В.О.

Попов О.О., д.т.н., с.н.с., ДУ «ІГНС НАН України», ORCID:0000-0002-5065-3822, sasha.popov1982@gmail.com

Артемчук В.О., к.т.н., с.н.с., Інститут проблем моделювання в енергетиці ім. Г.Є. Пухова НАН України, ORCID:0000-0001-8819-4564, ak24avo@gmail.com

Яцишин А.В., д.т.н., с.н.с., ДУ «ІГНС НАН України», ORCID:0000-0001-5508-7017, iatsyshyn.andriy@gmail.com

Ковач В.О., к.т.н., Національний авіаційний університет, ORCID:0000-0002-1014-8979, valeriiakovach@gmail.com

Яцишин Анна В., к.пед.н., с.н.с., ДУ «ІГНС НАН України», ORCID:0000-0001-8011-5956, anna13.00.10@gmail.com

Туревич А.О., інж. 1-ої кат., ДУ «ІГНС НАН України», ORCID:0000-0002-8435-3166, ognetyr@gmail.com

Куценко В.О., інж. 2-ої кат., ДУ «ІГНС НАН України», ORCID:0000-0002-0577-2056, kuts.vo@gmail.com

ВИРІШЕННЯ ОПТИМІЗАЦІЙНОЇ ЗАДАЧІ РОЗМІЩЕННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПОСТІВ СПОСТЕРЕЖЕННЯ ЗА ЗАБРУДНЕННЯМ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ НА ТЕХНОГЕННО-НАВАНТАЖЕНИХ ТЕРИТОРІЯХ УКРАЇНИ

Мережу постів спостереження за забрудненням атмосферного повітря України було побудовано ще в 1970-х роках відповідно до стандартів колишнього СРСР і з того часу її конфігурація не переглядалась. Але за цей період відбулось багато змін в економіці, транспортній інфраструктурі, кліматичних умовах, які спричинили кардинальний перерозподіл техногенного навантаження на атмосферне повітря території України. Тому існуюча мережа постів на сьогоднішній день вже не є оптимальною, що не дає можливості бачити реальну картину забруднення. Це, в свою чергу, не дає можливості приймати ефективні рішення щодо управління станом атмосферного повітря та ризиком для здоров'я населення на урбанізованих територіях. Такий стан не відповідає загальноєвропейським вимогам, які Україна зобов'язалась виконувати згідно Угоди про партнерство і співпрацю між Євросоюзом, державами-членами і Україною. В прийнятих нормативно-правових актах України зазначається, що однією з пріоритетних задач розвитку існуючої системи моніторингу атмосферного повітря є теоретичне обґрунтування та підготовка пропозицій щодо оптимізованих схем побудови і функціонування мереж спостережень згідно європейських вимог та стандартів. Тому розробка математичних засобів для вирішення оптимізаційної задачі розміщення стаціонарних постів спостереження за забрудненням атмосферного повітря на техногенно-навантажених територіях є актуальною науковою проблемою. Виконано порівняльний аналіз різних підходів щодо визначення просторової конфігурації мережі моніторингу стану атмосферного повітря, визначено їхні основні недоліки, які практично унеможливають їх застосування в сьогоденній Україні. Здійснено математичну формалізацію оптимізаційної задачі розміщення стаціонарних постів спостереження за станом атмосферного повітря. З точки зору теорії оптимізації отримана задача є динамічною, нелінійною, детермінованою та дискретною на неопуклій області. Через значну складність задачі її розв'язання (знаходження оптимального розв'язку) можливе лише методом повного перебору. Проте для великих зон та агломерацій застосування даного методу є ускладненим через дуже велику кількість обчислювальних операцій, тому виникає необхідність використання нових оптимізаційних алгоритмів. Розроблено два алгоритми вирішення задачі оптимізації, які базуються на комбінації жадібного алгоритму та методу повного перебору. Тестування цих алгоритмів (на прикладі даних м. Києва) показало, що вони дозволяють отримати розв'язок задачі (близький до оптимального) значно швидше, ніж методом повного перебору.

Ключові слова: атмосферне повітря, мережа моніторингу, стаціонарні пости спостереження, оптимізація розміщення, обчислювальні методи.

Вступ. Забруднення повітря є важливою проблемою України. Так, за даними [1] щороку в Україні фіксується рівень смертності від забрудненості атмосферного повітря (АП) понад 200 чоловік на 100 000 населення. Однак система моніторингу АП України, яка була створена для спостереження за станом АП і підтримки прийняття управлінських рішень щодо забезпечення екологічної безпеки та мінімально можливого ризику для здоров'я населення урбанізованих територій, на жаль, на сьогоднішній день за структурою, рівнем організації, можливостями ви-

мірювання якісних та кількісних параметрів стану навколишнього середовища, способом передачі та агрегації даних не відповідає завданням, що поставлені перед нею, і сучасним вимогам. Так, мережу постів спостереження за забрудненням було побудовано ще в 1970-х роках відповідно до стандартів колишнього СРСР. Схеми розміщення станцій (постів) моніторингу та їх кількість, методи пробовідбору та аналізу реалізовано згідно із застарілим положенням [2], яке було прийняте в колишньому СРСР, і яким керуються донині. З того часу роботи з пере-

гляду ефективності даної мережі не виконувались. Але за цей період відбулось багато змін в економіці, промисловості, транспортній інфраструктурі, кліматичних умовах, які спричинили кардинальний перерозподіл техногенного навантаження на АП на території України. Тому існуюча мережа постів спостереження за забрудненням АП України на сьогоднішній день вже не є оптимальною, що не дає можливості бачити реальну картину забруднення, а це, в свою чергу, не дає можливості приймати ефективні рішення щодо управління станом АП та ризиком для здоров'я населення на урбанізованих територіях. Такий стан не відповідає загальноєвропейським вимогам, які Україна зобов'язалась виконувати згідно Угоди про партнерство і співпрацю між Євросоюзом, державами-членами і Україною. Шляхи вирішення даної проблеми відзначено у прийнятих нормативно правових актах [3, 4], де зазначається, що однією з пріоритетних задач розвитку Державної системи моніторингу довкілля є теоретичне обґрунтування та підготовка пропозицій щодо оптимізованих схем побудови і функціонування мереж спостережень згідно європейських вимог та стандартів. Тому розробка математичних засобів вирішення задачі раціонального розміщення постів спостереження за забрудненням АП техногенно-навантажених територій є актуальною, важливою та своєчасною для підвищення екологічної безпеки держави.

Огляд останніх досліджень

На сьогоднішній день існують різні підходи до проектування нових та оптимізації існуючих мереж моніторингу стану атмосферного повітря (ММСАП), кожен з яких має свої переваги і недоліки.

Нормативні документи, наприклад [2], носять звичай рекомендаційний характер щодо питань вибору кількості контрольно-вимірювальних станцій та місць їх розташування, але критерії для визначення раціонального розташування станцій при цьому не наводяться.

Економічний підхід є найбільш адекватним, але точне визначення збитку за відсутності або наявності поста спостереження є досить важкою задачею через велике число факторів впливу [5].

Використання «метеорологічного» підходу при оптимізації мережі постів спостереження істотно обмежується неоднорідністю і анізотропією полів концентрацій забруднюючих речовин (ЗР). Він також є дорогим, оскільки потребує досить великого об'єму задалегідь накопиченої інструментальними методами початкової інформації [6].

Найперспективнішими, принаймні на даний час, представляються методики, що використовують

різні показники, які характеризують збиток (можливий або запобіжний від відсутності точності інформації про стан АП, у т.ч. похибки прогнозів) як критерій оптимізації. З урахуванням задач, що поставили перед мережею моніторингу, соціально-економічні показники, зокрема, збиток, виражений або в явній, або у відносній формі, є найбільш інформативними величинами, які необхідно використовувати при розробці і оптимізації мережі [7].

Існуючі підходи до оптимізації мережі постів моніторингу забруднення атмосфери, визначаючи одну єдину оптимальну конфігурацію, не передбачають можливості для оцінки ефективності цієї мережі при зміні різних факторів, що впливають на вибір такої конфігурації. Мінливість же цих чинників, особливо метеорологічних, накладає істотну невизначеність на ухвалюване рішення щодо розміщення постів мережі. Тому можливість порівняльної оцінки ефективності мережі при зміні чинників, що впливають на її конфігурацію, має велике значення і повинна бути реалізована при розробці методики оптимального розміщення ММСАП.

Представлені підходи не піднімають питань побудови мереж моніторингу з використанням маршрутних спостережень, оптимізації розміщення точок зупинки маршрутних постів і створення мереж гнучкої конфігурації, що також має велике практичне значення.

Варто зазначити, що більшість з представлених підходів при вирішенні задачі розміщення постів використовують різні методи визначення полів концентрацій ЗР. Всі підходи, у тому числі і «метеорологічний», використовуючи інструментальні методи визначення концентрацій ЗР, жодним чином не можуть врахувати перспективу розвитку тих регіонів, в яких вони використовуються.

Найменш витратними можна визнати підходи, що використовують розрахункові методи для визначення полів концентрацій ЗР. Вони також дозволяють враховувати перспективу розвитку регіонів і достатньо широко використовуються при вирішенні задачі розміщення ММСАП.

Один із найбільш цікавих підходів до оптимізації розміщення постів мережі представлений в роботах В.А. Верлана [8]. Він базується на припущеннях з теорії ігор, де стратегіями гравця є різні варіанти розстановки постів мережі моніторингу, які характеризуються як конфігурацією, так і кількістю постів. У грі приймає участь «природа», яка визначає синоптичні і метеорологічні параметри навколишнього середовища [9].

Аналіз різних підходів для визначення просторової конфігурації ММСАП дозволив визначити їх основні недоліки (табл. 1), що практично унеможливають їх застосування в сьогоденній Україні.

Отже, актуальним та важливим напрямком дослідження є математична постановка задачі оптимального розміщення пунктів спостережень ММСАП,

розробка, дослідження та реалізація нових математичних засобів для її вирішення, на що і спрямовано дану публікацію.

Табл. 1. Характеристики підходів до формування мережі моніторингу стану АП

Table 1. Approaches characteristics to formation of atmospheric air monitoring network

Підхід Характеристика	Ймовірно-статистичний («метеоро-логічний») підхід	Економічний підхід	Ряд інших підходів	Підхід В.А. Верлана
Врахування метеопараметрів	+	++	++	++
Можливість задання пріоритетів	—	—	—	—
Врахування багатьох ЗР	++	+	+	+
Врахування пріоритетності та населеності територій	—	+	+	+
Врахування типу постів спостереження за забрудненням	—	—	—	++
Врахування структури розташування джерел забруднення	—	+	+	+
Можливість використання різних моделей забруднення	++	+	++	+
Комп'ютерна реалізація	—*	—*	—*	—

* – в доступних літературних джерелах та мережі Internet інформація відсутня

** – частково

Результати дослідження

Загальна постановка та класифікація задач оптимізації ММСАП

У загальному випадку вирішення задачі оптимізації ММСАП повинно відповісти на запитання: де і скільки вузлів сенсорів необхідно встановити, щоб отримана ММСАП відповідала висунутим до неї вимогам. Таким чином пропонується наступна загальна постановка задачі оптимізації ММСАП: на заданій території B , що розбита на квадрати фіксованого розміру, та заданій множині рухомих об'єктів M (трамваїв, тролейбусів тощо, на яких можливо встановлення вузлів сенсорів) з їх маршрутами територією B розмістити деяку кількість вузлів сенсорів (N_B та N_M відповідно) із урахуванням різного роду обмежень так, щоб утворена таким чином ММСАП відповідала одному (F) чи декільком (F_1, F_2, \dots) критеріям оптимальності. Найчастіше при цьому робляться наступні припущення: всі точки квадратів території B та рухомих об'єктів M є рівноцінними щодо розміщення вузлів сенсорів; їх центри використовуються в якості розрахункових точок; вузли сенсорів однієї ММСАП вважаються ідентичними [7].

Територія, яку повинна охопити ММСАП, може істотно змінюватись у розмірах. Оскільки екологічний моніторинг може здійснюватися на різних рівнях, тому задачі оптимізації ММСАП можна розділити теж за відповідними рівнями. Разом з тим, область оптимізації може бути опуклою або неопук-

лою (крім того, у випадку оптимізації ММСАП для декількох міст одночасно, навіть незв'язною).

Опишемо територію B за допомогою прямокутної матриці $\{b_{ij}\}$, де:

$$b_{ij} = \begin{cases} 1, \text{ якщо квадрат } (i, j) \\ \text{належить території } B; \\ 0, \text{ в інших випадках,} \end{cases} \quad (1)$$

де $i = \overline{1, n}$, $j = \overline{1, m}$, $m \times n$ – розмірність матриці $\{b_{ij}\}$ після розбиття досліджуваної території на $m \times n$ квадратів.

Після цього вирішення задачі оптимізації ММСАП можна привести до знаходження матриць X^B та X^M , таких що:

$$x_{ij}^B = \begin{cases} 1, \text{ якщо в квадрат } (i, j) \\ \text{встановлюється сенсорний вузол;} \\ 0, \text{ в інших випадках,} \end{cases} \quad (2)$$

та

$$x_i^M = \begin{cases} 1, \text{ якщо на } i\text{-тий рухомий об'єкт} \\ \text{встановлюється сенсорний вузол;} \\ 0, \text{ в інших випадках.} \end{cases} \quad (3)$$

Таким чином отримаємо, що загальна кількість (N_Z) встановлених вузлів сенсорів рівна:

$$N_Z = N_B + N_M = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_{ij}^B + \sum_{i=1}^{|M|} x_i^M, \quad (4)$$

де $|M|$ – потужність (кількість елементів) множини M .

Таким чином, класифікація задач оптимізації ММСАП за характеристиками відповідної території здійснюється за масштабами, опуклістю та зв'язністю області оптимізації.

Критерії оптимальності ММСАП можуть бути найрізноманітнішими, проте найчастіше використовуються: статистичні (вимога мінімуму середньої квадратичної помилки відновлення значення концептрації ЗР у певній точці простору і в певний момент часу); економічні (мінімальна сума збитків від неточності отриманої інформації, мінімальна вартість мережі тощо); комплексні (інформаційна корисність, інформативність тощо) [9].

Крім того, задача оптимізації ММСАП може бути одно- та багатокритеріальною. Таким чином, класифікація задач оптимізації ММСАП за критеріями оптимальності здійснюється за їх кількістю і виглядом.

Кількість вузлів сенсорів (N_Z) ММСАП може бути:

- 1) бути менше-рівне заданого числа: $N_Z \leq N$;
- 2) бути більше-рівне заданого числа: $N_Z \geq N$;
- 3) точно задана наперед: $N_Z = N$;
- 4) лежати в певному інтервалі (поєднання випадків 2 і 3);
- 5) невідомою;

де: N – наперед задане число вузлів сенсорів.

У перших чотирьох випадках у математичну постановку задачі просто додаються відповідні обмеження. Щодо п'ятого випадку, коли N є невідомим, то можливі наступні випадки [6]:

1) N визначається під час вирішення задачі оптимізації ММСАП за наявності відповідного критерію (наприклад, подальше збільшення N або/майже не призводить до підвищення ефективності мережі тощо);

2) N визначається під час вирішення задачі оптимізації ММСАП за наявності економічних обмежень щодо вартості побудови та/або функціонування мережі;

3) N визначається до початку вирішення задачі: $N = f(g_1^B, g_2^B, \dots, g_p^B)$, де: g_i^B – деякий параметр (характеристика) території B (наприклад, населення, площа, параметри існуючої мережі, рівень забруднення, метеорологічні параметри тощо); p – кількість таких параметрів; f – деяка функція, що описує залежність між необхідною кількістю (N) вузлів се-

нсорів та параметрами території B ;

4) N визначається після вирішення задачі оптимізації ММСАП, коли виконуються висунуті критерії оптимальності ММСАП.

Крім того, можуть висуватися вимоги щодо кількості вузлів сенсорів, що розміщуються стаціонарно та на рухомих об'єктах (N_B та N_M відповідно).

Таким чином, класифікація задач оптимізації ММСАП за заданістю кількості вузлів сенсорів здійснюється за наявністю чи відсутністю таких даних та видом знаходження N у даному випадку.

Тип ММСАП, що проектується (оптимізується), визначається наявністю (відсутністю) вузлів сенсорів, що розміщуються стаціонарно та на рухомих об'єктах відповідно:

- 1) пересувна ММСАП:
$$\begin{cases} N_Z = N_M; \\ N_B = 0. \end{cases}$$
- 2) стаціонарна ММСАП:
$$\begin{cases} N_Z = N_B; \\ N_M = 0. \end{cases}$$
- 3) змішана (гібридна) ММСАП:
$$\begin{cases} N_Z = N_B + N_M; \\ N_M > 0; \\ N_B > 0. \end{cases}$$

Крім того, при розширенні діючої ММСАП необхідно враховувати її параметри, можливість перенесення її вузлів тощо.

Тому класифікація задач оптимізації ММСАП також здійснюється за типом мережі, наявністю існуючої мережі та її параметрами.

Обмеження в задачі оптимізації ММСАП можуть бути відсутніми (тоді маємо задачу безумовної оптимізації) або можуть бути в наявності (тоді маємо задачу умовної оптимізації) наступні обмеження: 1) щодо вартості побудови та/або функціонування мережі; 2) щодо кількості вузлів сенсорів (про що описано вище); 3) щодо точності даних моніторингу та моделювання на їх основі; 4) щодо мінімально (або максимально) можливої відстані між вузлами тощо. Таким чином, задачі оптимізації ММСАП за наявністю (відсутністю) обмежень поділяються на задачі умовної та безумовної оптимізації.

Вигляд шуканих величин задач оптимізації ММСАП також впливає на їх класифікацію. В даній роботі матриці X^B та X^M (і, як наслідок, N_Z) пропонується в якості невідомих змінних: тому така задача є детермінованою бінарною. Проте можливі випадки необхідності приведення задач оптимізації ММСАП до задач неперервної оптимізації. Таким чином, задачі оптимізації ММСАП за виглядом шуканих ве-

личин поділяються на задачі детерміновані, неперервної оптимізації тощо.

Функція мети, що описує відповідний критерій оптимальності (або їх набір), та обмеження в задачі можуть бути лінійними чи нелінійними, опуклими чи неопуклими тощо. Таким чином, задачі оптимізації ММСАП поділяються на лінійні та нелінійні тощо [9].

Найбільш складним для вирішення є випадок, коли задача оптимізації ММСАП є багатокритеріальною; область оптимізації неопукла або незв'язна; кількість вузлів сенсорів (N_z) ММСАП апіорі невідома; оптимізується змішана ММСАП за наявності існуючої мережі, частину якої можна перенести, а частину – ні; в задачі присутні декілька обмежень, тобто вона є задачею умовної оптимізації; обмеження або критерії є нелінійними, неопуклими і т.д., тобто вона є задачею нелінійного неопуклого програмування тощо.

Математична постановка задачі оптимального розміщення пунктів спостережень ММСАП

Функція цілі F , що максимізує загальну інформаційну корисність ММСАП, має вигляд [0]:

$$F = F(A) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n a_{ij} \cdot b_{ij} \cdot g_{ij}(A) \rightarrow \max, \quad (5)$$

де m, n – розмірність матриць після розбиття досліджуваної території (найчастіше міста) на m, n квадратів; A – матриця керованих змінних (частинний випадок формул (2) та (3)):

$$a_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{якщо в квадрат } (i, j) \\ & \text{буде встановлено ПСЗ;} \\ 0, & \text{в інших випадках.} \end{cases} \quad (6)$$

B – матриця опису досліджуваної території (міста):

$$b_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{якщо квадрат } (i, j) \\ & \text{належить території міста;} \\ 0, & \text{в інших випадках,} \end{cases} \quad (7)$$

$g_{ij}(A)$ – інформаційна корисність проведення спостережень на даній території (i, j), що задається формулою

$$g_{ij}(A) = \sum_{(p,q) \in (s_{ij} \cdot s_{ij \text{ вст}})} k_{pq}(A) \cdot \frac{R_{ij} - d_{spq}}{R_{ij}} + \sum_{(p,q) \in s_{ij \text{ вст}}} k_{pq}(A) \cdot \frac{R_{ij} - d_{spq}}{R_{ij}} \cdot \frac{d_{pq}(A)}{R_{pq}}, \quad (8)$$

де s_{ij} – площа території, що «представляється» постом (i, j); R_{ij} – радіус «представництва» посту; $s_{вст}$ – площа, що визначається перетином площ встановлених постів спостереження за забрудненням (ПСЗ) і передбачуваного посту, d_{spq} – відстань від центру даної території до точки (p, q); $d_{ij}(A)$ – відстань між даною точкою (i, j) та найближчим ПСЗ:

$$d_{ij}(A) = \min \left(\sqrt{(x_k - x_{ij})^2 + (y_k - y_{ij})^2} \right), \quad k = \overline{1, N''}, \quad (9)$$

де N'' – кількість зафіксованих ПСЗ на даний момент; C – вектор координат (x_k, y_k) існуючої (з N' ПСЗ) та зафіксованої мережі з N'' ПСЗ; (x_{ij}, y_{ij}) – координати центру квадрата (i, j); $k_{ij}(A)$ – доцільність проведення моніторингу стану АП для території квадрата (i, j), що визначається за формулою:

$$k_{ij}(A) = z_{ij} \left(\alpha_{ij} + \beta_{ij} \frac{e_{ij}}{e_{\max}} + \gamma_{ij} \frac{d_{ij}(A)}{d_{\max}(A)} \right), \quad (10)$$

де $\alpha_{ij}, \beta_{ij}, \gamma_{ij}$ – пріоритетності врахування рівня забруднення, показника соціально-економічної цінності ділянки території та відстані від точки з координатами (x_{ij}, y_{ij}) до найближчого ПСЗ відповідно ($\alpha_{ij} + \beta_{ij} + \gamma_{ij} = \text{const}$); e_{ij} – показник соціально-економічної цінності ділянки території, що враховує густину населення; e_{\max} – максимальний показник соціально-економічної цінності ділянки території:

$$e_{\max} = \max_{b_{ij}=1} (e_{ij}), \quad i = \overline{1, m}, \quad j = \overline{1, n}, \quad (11)$$

$d_{\max}(A)$ – максимальна відстань між будь-якою точкою в межах досліджуваної території (наприклад, міста) та найближчим ПСЗ:

$$d_{\max}(A) = \max_{b_{ij}=1} (d_{ij}(A)), \quad i = \overline{1, m}, \quad j = \overline{1, n}, \quad (12)$$

z_{ij} – коефіцієнт забрудненості (індекс забруднення атмосфери):

$$z_{ij} = \sum_{p=1}^t \left(\frac{q_{ijp}}{ГДК_{сд p}} \right)^{C_p}, \quad (13)$$

де: q_{ijp} – концентрація p -ої ЗР у квадраті (i, j); $ГДК_{сд p}$ – $ГДК_{сд}$ p -ої ЗР; C_p – безрозмірний коефіцієнт, що приводить рівень забруднення p -ю ЗР до рівня забруднення речовини третього класу небезпеки; t – загальне число домішок, що беруть участь у розрахунку.

При цьому накладаються обмеження на кількість постів і мінімальну відстань між ними:

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n a_{ij} \leq N, \quad (14)$$

$$d_{ij}(A) \geq d_{\min ij} \quad \forall (i, j) \quad a_{ij} = 1, \quad (15)$$

де N – кількість нових ПСЗ, що може бути встановлена; $d_{\min ij}$ – мінімальна відстань між ПСЗ території квадрата (i, j) та будь-яким іншим ПСЗ.

Крім того, на значення $d_{ij}(A)$ впливає параметр V :

$$V = \begin{cases} 0, & \text{якщо в місті нема мережі,} \\ & \text{або нею можна знехтувати,} \\ 1, & \text{в інших випадках.} \end{cases} \quad (16)$$

Таким чином, якщо $V=0$, то до визначення координат першого ПСЗ матимемо:

$$d_{ij}(A) \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{d_{ij}(A)}{d_{\max}(A)} = 1. \quad (17)$$

Дослідження даної задачі показали, що поставлена задача (5)–(17) є детермінованою бінарною нелінійною задачею динамічного програмування умовної оптимізації на неопуклій або незв'язній області.

Аналіз методів оптимізації для вирішення поставленої задачі

У зв'язку з математичними особливостями задачі її оптимальне рішення можна знайти лише методом повного перебору (надалі *Mem1*), застосування якого буде розглянуто нижче. Проте в даному випадку *Mem1* через його велику обчислювальну складність можна застосовувати лише для невеликих територій (міст), тому виникає необхідність використання евристичних оптимізаційних алгоритмів. Було розглянуто наступні методи та алгоритми [10–14]: методи еволюційного пошуку (зокрема генетичні алгоритми), жадібні алгоритми, мурашині алгоритми, алгоритм GRIA (Global-Regional Interchange Approach, підхід глобально-регіонального обміну), алгоритм Маранзана (Maranzana algorithm), алгоритм Тейза-Барта (Teitz-Bart algorithm або Bump-and-Shift algorithm), алгоритм «падіння» (Drop algorithm) [7].

Для подальших досліджень обрано методи еволюційного пошуку та жадібні алгоритми. Але у загальному випадку для вирішення поставленої задачі (5)–(17) запропоновано використовувати жадібний алгоритм (надалі *Mem2*), що, в порівнянні з метода-

ми еволюційного пошуку, забезпечує більш швидке знаходження близького до оптимального або оптимального розв'язку.

Метод повного перебору

Суть *Mem1* для даної задачі полягає у послідовному переборі всіх можливих розміщень від одного до N ПСЗ з обчисленням для кожного варіанту значення F . Оптимальним є розміщення з максимальним значенням інформаційної корисності F .

Проте *Mem1* є дуже затратним з точки зору використання часу, необхідного для проведення досліджень. Наприклад, для встановлення 15 ПСЗ на території, що розбита на 150 квадратів, потрібно перебрати як мінімум $3,36 \cdot 10^{20}$ варіантів розміщень. Тому на практиці *Mem1* може бути застосований при розміщенні лише декількох пунктів спостережень та/або для невеликих територій.

Використання жадібного алгоритму

Жадібний алгоритм – оптимізаційний евристичний алгоритм, що, базуючись на відомих на поточному кроці даних, обирає найкраще (найбільш «жадібне») рішення, не враховуючи можливі наслідки та сподіваючись в кінці отримати оптимальне рішення. Як правило, цей алгоритм не важкий для програмної реалізації і частіше дуже ефективний за часом обчислень [10].

Класичний жадібний алгоритм базується на таких п'яти наступних пунктах:

1. Набір можливих варіантів, з яких проводитиметься вибір.
2. Функція придатності, що залишає чи відкидає даний варіант.
3. Функція «жадібного» вибору, що знаходить найкращий варіант.
4. Функція цілі (як правило не виражена явно).
5. Функція розв'язку, що визначає, чи знайдене кінцеве рішення.

На відміну від методів динамічного програмування, що вирішують задачу знизу вверх, жадібний алгоритм робить це з точністю до навпаки, роблячи один за іншим жадібний вибір. Тому поставлену задачу пропонується вирішувати шляхом застосування *Mem2*.

Алгоритми, засновані на комбінації жадібного алгоритму та методу повного перебору

Розроблено два алгоритми вирішення поставленої задачі (*Mem3* та *Mem4*), що базуються на різних способах поєднання жадібного алгоритму з методом повного перебору. Це дозволило підвищити точність розв'язків, отриманих за допомогою класичного жадібного алгоритму.

Для пояснення *Mem3* введемо поняття «околу k -го посту». Під оком k -го посту будемо розуміти

територію, обмежену колом з центром в точці (x_k, y_k) та радіусом d_{min} .

Суть *Mem3* полягає в тому, що після встановлення k -го ($k \geq 2$) посту (п. 15), замість k -го та $(k-1)$ -го ПСЗ в околі k -го посту намагаємося встановити два ПСЗ (k^* -й та (k^*-1) -й), сумарна інформаційна корисність яких перевищує сумарну інформаційну корисність k -го та $(k-1)$ -го ПСЗ. Якщо такі точки для встановлення k^* -го та (k^*-1) -го посту знаходяться, то відбувається заміна k -го та $(k-1)$ -го ПСЗ на k^* -й та (k^*-1) -й, після чого виконується перехід до п. 16. Таким чином отримуємо *Mem3*.

Mem4 полягає в наступному: знаходимо розмі-

щення ММСАП використовуючи *Mem2* або *Mem3*, після чого для кожної пари $(i$ та j , $i = \overline{1, N''}$, $j = \overline{1, N''}$, $i < j$) встановлених постів *Mem1* намагаємося знайти пару $(i^*$ та j^* , $i^* = \overline{1, N''}$, $j^* = \overline{1, N''}$, $i^* \neq j^*$) нових постів, що не співпадають з уже встановленими так, щоб сумарна їх інформаційна корисність перевищувала сумарну інформаційну корисність постів i та j . Якщо така пара $(i^*$ та $j^*)$ знаходиться, то пара $(i$ та $j)$ постів замінюється на пару постів $(i^*$ та $j^*)$. Таким чином отримуємо *Mem4* [7].

Табл. 2. Характеристики реалізованих методів (алгоритмів) при $V=1$ (наявність та врахування існуючої ММСАП)

Table. 2. Characteristics of implemented methods (algorithms) at $V = 1$ (availability and consideration of existing network of atmospheric air monitoring)

N	Кількість клітин	Значення функції цілі F				Час обчислення T , мс			
		Met1	Met2	Met3	Met4	Met1	Met2	Met3	Met4
1	60160	-	190,99	190,99	190,99	-	1248,46	1265,38	1250,00
1	25	132,87	132,87	132,87	132,87	3736,67	1226,15	1213,85	1226,15
2	4891	-	432,08	432,08	432,08	-	1153,85	1166,15	1166,15
2	30	235,92	235,69	235,69	235,69	-	1310,00	1298,46	1286,15
2	25	268,38	268,38	268,38	268,38	3997,50	1310,00	1310,00	1297,69
2	20	231,85	231,85	231,85	231,85	1484,17	1310,77	1310,00	1321,54
2	16	143,64	143,64	143,64	143,64	1406,67	1237,69	1310,00	1442,31
5	156	-	776,14	776,14	776,14	-	1213,85	1202,31	13797,69
5	30	557,45	548,93	548,93	557,45	-	1213,85	1190,00	1298,46
10	100	-	1504,73	1504,73	1504,73	-	1178,46	1177,69	19723,08
10	16	486,52	486,52	486,52	486,52	2057,50	1189,23	1190,00	1262,31
15	60160	-	2885,27	2885,27	2885,27	-	1105,38	1142,31	-
20	36	-	1178,91	1178,91	1233,98	-	1285,38	1298,46	7043,08
25	49	-	1703,62	1703,62	1725,81	-	1177,69	1190,00	23124,62
30	60160	-	5796,56	5796,56	5796,56	-	1826,92	1863,08	-
30	49	-	2095,38	2095,38	2132,75	-	1177,69	1178,46	40673,08
35	60160	-	6712,18	6712,18	6712,18	-	2127,69	2163,08	-
40	60160	-	7635,33	7635,33	7635,33	-	2452,31	2500,00	-
45	60160	-	8557,23	8557,23	8557,23	-	2824,62	2872,31	-
50	60160	-	9451,75	9451,75	9451,75	-	3209,23	3269,23	-

Примітка: в табл. 2 у колонці значення функції цілі для *Mem1* (методу повного перебору) та у колонках часу обчислень для *Mem1* та *Mem4* стоїть «-», якщо даний метод не закінчив розрахунки за відведений час (90000 мс).

Експериментальне дослідження запропонованих методів

Авторами було здійснено тестування алгоритмів вирішення задачі (на прикладі м. Києва) в залежності від кількості встановлюваних ПСЗ та розмірності матриці керованих змінних (на комп'ютері Inter® Core™ 2 Duo CPU E7300 @ 2,66GHz 1,57ГГц 4 ГБ RAM), що дало змогу побудувати таблицю значень часу обчислень T , необхідних для вирішення задачі оптимального розміщення пунктів спостережень ММСАП та отриманих значень функції цілі F для запропонованих методів. Деякі характерні значення

експериментів наведені в табл. 2.

Проведено 600 експериментів вирішення задачі оптимального розміщення від 1 до 50 пунктів спостережень ММСАП з розміром сітки розбиття від 0,2 км до 10 км (кількість змінних від 16 до 60160) з обмеженням на час обчислень у 90000 мс.

В 103 випадках отримано оптимальне рішення задачі розміщення пунктів спостережень мережі МСАП *Mem1*. При цьому середнє відхилення рішень, отриманих *Mem2*, *Mem3* та *Mem4*, від оптимального розміщення становило 1,38%, 1,37% та 0,48% відповідно. При цьому для *Mem4* найбільше

відхилення становило лише 6,81%. Таким чином, *Мет4* забезпечує найбільш точний розв'язок задачі розміщення пунктів спостережень ММСАП. *Мет3* та *Мет4* покращують розв'язки, знайдені *Мет2*, в середньому на 0,02% та 0,37% відповідно.

Висновки

Існуюча мережа постів спостереження за забрудненням атмосферного повітря України на сьогоднішній день вже не є оптимальною, що не дає можливості бачити реальну картину забруднення, а це, в свою чергу, не дає можливості приймати ефективні рішення щодо управління станом атмосферного повітря та ризиком для здоров'я населення на урбанізованих територіях. Такий стан не відповідає загальноєвропейським вимогам, які Україна зобов'язалась виконувати згідно Угоди про партнерство і співпрацю між Євросоюзом, державами-членами і Україною.

Перспективи розвитку системи моніторингу стану атмосферного повітря України відображено у прийнятих Законах України та постановах Кабінету Міністрів України, де зазначається, що однією з пріоритетних задач є теоретичне обґрунтування та підготовка пропозицій щодо оптимізованих схем побудови і функціонування мереж спостережень згідно європейських вимог та стандартів. Тому розробка математичних засобів вирішення оптимізаційної задачі розміщення стаціонарних постів спостереження за забрудненням атмосферного повітря на техногенно-навантажених територіях України є актуальною науковою проблемою. Її вирішення дозволить значно підвищити ефективність існуючої мережі моніторингу стану атмосферного повітря України згідно європейських вимог та стандартів. Це, в свою чергу, забезпечить високу ефективність прийняття управлінських рішень щодо вирішення актуальних проблем у галузі охорони атмосферного повітря на контрольованих територіях.

Виконаний порівняльний аналіз різних підходів (економічного, ймовірно-статистичного, В.А. Верлана та ін.) щодо визначення просторової конфігурації ММСАП дозволив визначити їхні основні недоліки, які практично унеможливають їх застосування в сьогоденній Україні.

Математична формалізація оптимізаційної задачі розміщення стаціонарних постів спостереження за станом атмосферного повітря дозволила визначити її особливості, а саме те, що вона є нелінійною, детермінованою, динамічною, цілочисельною задачею умовної оптимізації на незв'язній області. Враховуючи складність отриманої задачі, знаходження її оптимального розв'язку можливе лише шляхом застосування методу повного перебору, який є ефективним лише для зон та агломерацій невеликої пло-

щі. Використання методу повного перебору для великих територій (наприклад, м. Києва) є дуже проблематичним через значну обчислювальну складність.

Авторами розроблено ряд алгоритмів, що є комбінаціями жадібного алгоритму та методу повного перебору, використання яких забезпечує отримання оптимального (або близького до оптимального, похибка в межах 5%) розв'язку за значно швидший час в порівнянні з методом повного перебору. В подальшому отримані алгоритми будуть реалізовані у спеціалізованому автономному програмному комплексі вирішення актуальних задач екологічної безпеки техногенно-навантажених територій.

Література

1. Air pollution causes 800,000 extra deaths a year in Europe and 8.8 million worldwide. https://www.eurekalert.org/pub_releases/2019-03/esoc-apc030819.php
2. РД 52.04.186–89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы. <http://docs.cntd.ru/document/1200036406>
3. Закон України від 28.02.2019 № 2697-VIII «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2030 року». <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2697-19#Text>
4. Постанова Кабінету Міністрів України від 5 грудня 2007 р. № 1376 «Про затвердження Державної цільової екологічної програми проведення моніторингу навколишнього природного середовища». <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1376-2007-%D0%BF#Text>
5. Артемчук В.О. Математичні та комп'ютерні засоби для вирішення задачі розміщення пунктів спостережень мережі моніторингу стану атмосферного повітря : автореф. дис. канд. техн. наук. Київ. 2011. 20 с.
6. Каменева І.П., Яцишин А.В., Артемчук В.О., Попов О.О. Математичні моделі для визначення раціонального розміщення мережі ПСЗ атмосфери міста. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2011. Вип. 3/4 (51). с. 7-11.
7. Яцишин А.В., Артемчук В.О. Математична постановка задачі оптимального розміщення пунктів спостережень мережі моніторингу стану атмосферного повітря. *Збірник наукових праць Інституту проблем моделювання в енергетиці ім. Г.Є. Пухова*. 2012. № 62. с. 12-18.
8. Верлан В.А. Оптимизация размещения сети постов мониторинга за загрязнением атмосферы в промышленном городе: дис. канд. геогр. наук. Одесса. 1999. 167 с.
9. Артемчук В.О. та ін. Теоретичні та прикладні основи економічного, екологічного та технологічного функціонування об'єктів енергетики. Київ: ТОВ «Наш формат», 2017. 312 с.
10. Gokalp O. (2020). An iterated greedy algorithm for the obnoxious p-median problem. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, Vol. 92. <https://doi.org/10.1016/j.engappai.2020.103674>
11. Lu, Y., Hao, J. K. and Wu, Q. (2019). Hybrid

evolutionary search for the traveling repairman problem with profits. *Information Sciences*, Vol. 502, pp. 91–108. <https://doi.org/10.1016/j.ins.2019.05.075>

12. Yi, N., Xu, J., Yan, L. and Huang, L. (2020). Task optimization and scheduling of distributed cyber-physical system based on improved ant colony algorithm. *Future Generation Computer Systems*, Vol. 109, pp. 134–148. <https://doi.org/10.1016/j.future.2020.03.051>

13. Lim, G. J., Reese, J. and Holder, A. (2009). Fast and robust techniques for the euclidean p-median problem with uniform weights. *Computers and Industrial Engineering*, Vol. 57(3), pp. 896–905. <https://doi.org/10.1016/j.cie.2009.03.016>

14. Sharma, N., Batra, U. and Zafar, S. (2020). Remit Accretion in IOT Networks Encircling Ingenious Firefly Algorithm Correlating Water Drop Algorithm. *Procedia Computer Science*, Vol. 167, pp. 551–561. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2020.03.316>

References

1. Air pollution causes 800,000 extra deaths a year in Europe and 8.8 million worldwide. https://www.eurekalert.org/pub_releases/2019-03/esoc-apc030819.php

2. RD 52.04.186–89 Rukovodstvo po kontrolyu zagryazneniya atmosfery. <http://docs.cntd.ru/document/1200036406>

3. Zakon Ukrainy vid 28.02.2019 № 2697-VIII «Pro Osnovni zasady (stratehiyu) derzhavnoyi ekolohichnoyi polityky Ukrainy na period do 2030 roku». <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2697-19#Text>

4. Postanova Kabinetu Ministriv Ukrainy vid 5 hrudnya 2007 y. № 1376 «Pro zatverdzhennya Derzhavnoyi tsil'ovoyi ekolohichnoyi prohramy provedennya monitorynhu navkoly-

shn'oho pryrodnoho seredovyscha». <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1376-2007-%D0%BF#Text>

5. Artemchuk, V.O. (2011). The thesis of dissertation for a Candidate's degree in Technical Sciences, Kyiv, UA, 20 p.

6. Kameneva, I.P., Iatsyshyn, A.V., Artemchuk, V.O. and Popov, O.O. (2011). *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. Vol. 3/4(51), Kyiv, UA, pp. 7–11.

7. Iatsyshyn, A.V. and Artemchuk, V.O. (2012). *Zbirnyk naukovykh prats' Instytutu problem modelyuvannya v enerhetytsi im. H.Ye. Pukhova*. Vol. 62, Kyiv, UA, pp. 12–18.

8. Verlan, V.A. (1999). Optimizatsiya razmeshcheniya seti postov monitoringa za zagryazneniyem atmosfery v promyshlennom gorode: dis. ... kand. geogr. nauk. Odessa, UA, 167 p.

9. Artemchuk, V.O. et al. (2017). Theoretical and applied bases of economic, ecological and technological functioning of energy objects. TOV «Nash format», Kyiv, UA, 312 p.

10. Gokalp, O. (2020). *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, Vol. 92. <https://doi.org/10.1016/j.engappai.2020.103674>

11. Lu, Y., Hao, J. K. and Wu, Q. (2019). *Information Sciences*, Vol. 502, pp. 91–108. <https://doi.org/10.1016/j.ins.2019.05.075>

12. Yi, N., Xu, J., Yan, L. and Huang, L. (2020). *Future Generation Computer Systems*, Vol. 109, pp. 134–148. <https://doi.org/10.1016/j.future.2020.03.051>

13. Lim, G. J., Reese, J. and Holder, A. (2009). *Computers and Industrial Engineering*, Vol. 57(3), pp. 896–905. <https://doi.org/10.1016/j.cie.2009.03.016>

14. Sharma, N., Batra, U. and Zafar, S. (2020). *Procedia Computer Science*, Vol. 167, pp. 551–561. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2020.03.316>

OPTIMIZATIONAL TASK SOLUTION OF STATIONARY POINTS PLACEMENT FOR OBSERVATION OF ATMOSPHERIC POLLUTION AT TECHNOGENICALLY LOADED TERRITORIES OF UKRAINE

Popov O., D.Sc.(Tech.), senior research fellow, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID:0000-0002-5065-3822, sasha.popov1982@gmail.com

Artemchuk V., Ph.D., senior research fellow, G.E. Pukhov Institute for Modelling in Energy Engineering of NAS of Ukraine, ORCID:0000-0001-8819-4564, ak24avo@gmail.com

Iatsyshyn A., D.Sc.(Tech.), senior research fellow, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID:0000-0001-5508-7017, iatsyshyn.andriy@gmail.com

Kovach V., Ph.D., National Aviation University, ORCID:0000-0002-1014-8979, valeriiakovach@gmail.com

Iatsyshyn Anna, Ph.D., senior research fellow, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID:0000-0001-8011-5956, anna13.00.10@gmail.com

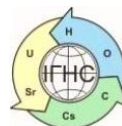
Turevych A., engineer of the 1-st cat., State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID:0000-0002-8435-3166, ognetyr@gmail.com

Kutsenko V., engineer of the 2-nd cat., State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID:0000-0002-0577-2056, kuts.vo@gmail.com

Network of air pollution monitoring stations in Ukraine was built in the 1970s in accordance with the standards of the former USSR. Their configuration was not revised. During this period there were many changes in economy, industry, transport infrastructure, climatic conditions. It led to radical redistribution of technogenic load on air of Ukraine. Therefore, the existing network of posts today is no longer optimal. It does not allow to see real picture of pollution. This, in turn, does not make possible to make effective decisions on air quality management and public health risk in urban areas. This situation does not meet the pan-European requirements that Ukraine should comply with the Partnership and Cooperation Agreement between the European Union, the Member States and Ukraine. The adopted normative legal acts of Ukraine that one of the prior tasks of the existing air monitoring system development is theoretical substantiation and proposals preparation of optimized schemes for construction and operation of observation networks according to European requirements and standards. Therefore, development of mathe-

mathematical tools for optimization problem solution of stationary points placement for observation of atmospheric pollution at technogenically loaded territories is an urgent scientific problem. Comparative analysis of different approaches to determining spatial configuration of the air monitoring network was identified. Their main shortcomings are identified. It makes almost impossible to use them in today's Ukraine. Mathematical formalization of optimization problem solution of stationary points placement for observation of atmospheric pollution at technogenically loaded territories is carried out. From the point of view of optimization theory, the obtained problem is dynamic, nonlinear, deterministic and discrete on a nonconvex domain. Due to considerable complexity of the problem, its solution (finding the optimal solution) is possible only by the method of complete search. However, application of this method is complicated due to the very large number of computational operations for large zones and agglomerations. So, there is a need to use new optimization algorithms. Two algorithms for optimization problem solving were developed. They are based on combination of greedy algorithm and complete search method. Testing of these algorithms (on the example of data from Kyiv) showed that they allow to obtain problem solution (close to optimal) much faster than the method of complete search.

Key words: atmospheric air, monitoring network, stationary observation points, placement optimization, computational.



<https://doi.org/10.15407/geotech2020.32.096>

УДК 621.039

Розко А.М., Федоренко Ю.Г., Ольховик Ю.О., Павлишин Г.П.

Розко А.М. канд. геол. н., ст. н. с. Інститут геохімії мінералогії та рудоутворення ім. Семененка М.П. НАН України ORCID:0000-0002-4614-5569, al.rozko@gmail.com

Федоренко Ю.Г. н. с., - ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

Ольховик Ю.О. д. т. н., зав. відд., - ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

Павлишин Г.П. гол.матем. - ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

МЕЖА МІЦНОСТІ НА СТИСК КОМПАУНДІВ, ОТРИМАНИХ ПРИ ЦЕМЕНТУВАННІ ВИСОКОСОЛЬОВИХ БОРВМІЩУЮЧИХ РРВ ГЕОПОЛІМЕРНИМИ ЗВ'ЯЗУЮЧИМИ

В роботі розглядається перспективність цементування борвміщуючих рідких радіоактивних відходів (РРВ) геополімерними зв'язуючими. Відомо, що геополімерні компаунди можуть бути створені на основі відходів виробництва – мелених шлаків металургійних комбінатів, зол виносу ТЕС і т.п. До геополімерів можуть залучатися луги, які входять до складу РРВ. Міцність геополімерів з часом може збільшуватись у 1,5 – 2 рази, при синтезі геополімерів повітря не забруднюється CO₂. Враховані властивості імітату РРВ, який за температури понад 600 С є концентрованим розчином солей. При охолодженні імітату спостерігаються явища переохолодження і спонтанної кристалізації метаборату натрію. Якщо до імітату додається дисперсний цеоліт фр. < 140 мкм у кількості 10 % від маси імітату, а також рідке скло та суміш шлаку із золою у співвідношенні 1:1, то переохолодження не спостерігається, а метаборат натрію кристалізується у вигляді дрібніших кристалів. Експериментально підтверджено, що кількості лугів, які присутні в імітаті РРВ для утворення міцних геополімерних компаундів не вистачає. Це пояснюється тим, що при перетворенні тетраборату натрію на метаборат з розчину частково виділяється вода та гідрооксид натрію. Для підвищення лужності імітату у цьому випадку необхідно додаткове внесення лугів у експериментально підібраній кількості. Для вивчення межі міцності на стиск було експериментально підібрано співвідношення між компонентами і створено базовий зразок, який мав склад: імітат РРВ, рідке скло, суміш золи із шлаком, КОН, цеоліт. Відносно базового складу проводилося варіювання маси компонентів у зразках. Маса збільшувалася (зменшувалася), на 17 % за постійної маси імітату та цеоліту. Зразки компаундів виготовлялися у однакових умовах при співвідношенні між компонентами, яке не повторювалося. Після витримки і сушки було виміряно межу міцності на стиск, яка для всіх зразків мала середнє значення 9,6±1.5 МПа, окремі зразки мали різну межу міцності, що залежала від складу компаундів. Розрахунки дозволили отримати рівняння, з якого випливає, що в інтервалі варіювання рідке скло та луги (КОН) зменшують межу міцності, у той час як суміш золи із шлаком межу міцності на стиск збільшує. Це може бути враховано при подальших дослідях по залученню геополімерів для цементування РРВ.

Ключові слова: цементування борвміщуючих рідких радіоактивних відходів, геополімери, компаунд, межа міцності на стиск.

Вступ. Межа міцності при одновісному стиску – одна з важливих характеристик компаундів, яка для цементованих рідких радіоактивних відходів (РРВ), згідно документу [1], повинна складати не менше 4,9 МПа. До вимірювання межі міцності звертаються для оцінки радіаційної стійкості компаундів, їх морозостійкості, а також стійкості до тривалого перебування у воді. Вивчення цієї характеристики компаундів особливо важливе при застосуванні нових матеріалів – геополімерних зв'язуючих (геополімерів).

Геополімери – це матеріали з цеолітоподібною структурою, що мають в'язучі властивості і утворюються при обробці алюмосилікатів природного та техногенного походження лугами.

Зазвичай синтез геополімерів відбувається після розчинення оксидів кремнію та алюмінію, розщеп-

лення природних структур на мономери та перетворення мономерів на мінерал-полімерні матеріали.

Вивченню механізму синтезу геополімерів присвячені роботи Дж. Давидовця [2,3,4], В.Д. Глуховського [5] та інших дослідників [6-9].

Останнім часом інтерес до геополімерів значно зріс завдяки новим напрямкам їх застосування, наприклад, при будівництві покриття для летовища в Австралії, виробництві каналізаційних труб фірмою «Рокла», для створення кераміки з регульованою поруватістю [10]. Вважається, що пошук нових геополімерних зв'язуючих обумовлений, головним чином, економічними та екологічними чинниками.

Інтерес до геополімерів як зв'язуючих компаундів посилюється завдяки тому, що на даний час на АЕС України накопичено 18,6 тис м³ РРВ [11], для кондиціонування яких потрібні не лише ефективні

методи, а й дешеві і доступні матеріали, якими є в геополімерах відходи виробництва (шлак, зола, шлам і т.д.).

Перспективність застосування геополімерів для цементування РРВ базується на наступних положеннях:

- геополімерні матеріали дозволяють створити зразки з межею міцності більше 50 МПа;
- у геополімерних матеріалах радіоактивні катіони можуть вбудовуватись у кристалічну цеолітоподібну структуру, фіксуватися в ній і таким чином значно знижувати швидкість вилугування;
- завдяки зниженій кількості зв'язаної води стає можливим підвищення радіаційної стійкості та морозостійкості геополімерних компаундів;
- луги (NaOH, KOH), що входять до складу РРВ, можуть бути залучені при активації геоматеріалів із метою надання їм в'язучих властивостей;
- матеріали для синтезу геополімерів широко розповсюджені, мають інфраструктуру отримання і переробки (глини, цеоліт, і т.д.), окрім того, в геополімерах можуть використовуватися дисперсні матеріали техногенного походження (золи, шлаки, тощо);
- експериментом встановлено, що з часом міцність геополімерів збільшується у 1,5 – 2 рази;
- при виготовленні геополімерів не утворюється, як при виробництві портландцементу, великої кількості CO₂, що в умовах глобального потепління важливо враховувати;
- опанування методами цементування РРВ геополімерами з одночасним вивченням механізмів геополімеризації може зробити цей метод не лише екологічно, але й економічно доцільним.

До складу РРВ входять речовини (солі) у високих концентраціях (до 750 г/дм³), які суттєво впливають на властивості компаундів (знижують межу міцності, підвищують швидкість вилугування тощо).

Метою роботи було дослідження можливості цементування високосольових борвміщуючих РРВ геополімерними зв'язуючими і як перший крок - вивчення меж міцності на стиск різних за складом геополімерних компаундів.

Матеріали та методи

Цементування РРВ геополімерами може виконуватися за наступною схемою (рис.1).

Схема показує, які матеріали і в якій послідовності можуть входити до складу шлаколузних геополімерних (надалі геополімерних) компаундів.

У якості геоматеріалів у роботі випробовувалися: шлак Маріупольського металургійного комбі-

нату, зола виносу Дарницької ТЕС, цеоліт Сокирницького родовища України. Хімічні складові та фізичні характеристики геоматеріалів наведено в таблицях 1-4.

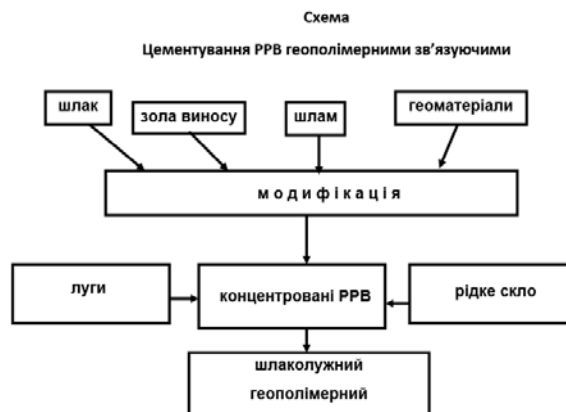


Рис. 1 Схема цементування РРВ.

Fig. 1 LRW cementing scheme

Шлак мав наступні властивості: *Якісні показники:*

Масова доля води – 0,1 %;

Залишок на ситі 0,08 – 1,25%; Питома поверхня – 288м²/кг.

Таблиця 1. Хімічний склад шлаку, %:

Table 1. Chemical composition of slag, %:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂
36,53	7,92	0,24	0,1	0,47
CaO	MgO	S	K ₂ O+Na ₂ O	
42,94	9,47	0,54	1,29	

Цеоліт.

Таблиця 2. Хімічний склад цеоліту, % (сертифікат Сокирницького цеолітового комбінату)

Table 2. Chemical composition of zeolite, % (Sokyrnytsia zeolite plant's certificate)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NiO ₂	CaO
71,5	13,1	0,9	0,2	2,1
MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O+Na ₂ O	F	Cu
1,07	0,03	5,03	0,02	0,02

Таблиця 3. Фізичні характеристики цеоліту (сертифікат Сокирницького цеолітового комбінату)

Table 3. Physical characteristics of zeolite (Sokyrnytsia zeolite plant's certificate)

Густина, кг/дм ³	Питома поверхня, м ² /кг	Пористість, %
2,37	50-65	44
Іонно-обмінна ємність, мг.екв./г	Термостійкість, °C	Вміст основної речовини, %
1,5	700	70

Таблиця 4. Хімічний склад золошлаків Дарницької ТЕЦ, %

Table 4. Chemical composition of ash slag from Darnytsia HPC, %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
43,2÷68,4	17,8÷30,8	4,8÷20,4
K_2O	CaO	SO_3
43,2÷68,4	2,0÷3,0	1,0÷1,3

З таблиці видно, що у залежності від місця відбору проб та фракцій зразків масова доля компонентів змінюється у широких межах, тому при подальшому розвитку робіт цю ситуацію необхідно враховувати.

Вивчення кристалічної складової золошлаків виявило присутність у них муліту ($3Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$), кварцу (SiO_2) та оксиду заліза (Fe_3O_4).

Рідке скло, згідно сертифікату, мало наступні властивості:

- щільність не нижче 1,42 г/см³;
- масова доля оксиду кремнію не більше 27,32%;
- масова доля оксиду кальцію не більше 10,4%;
- силікатний модуль 2,8÷3,0.

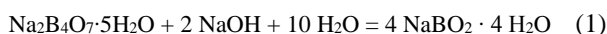
Імітат РРВ та його властивості

Імітат кубового залишку наближався до складу РРВ Запорізької АЕС. Додатково у імітат вносилися поверхнево активна речовина (ПАР) – «ЩИТ», а також додавався нітрат стабільного цезію та хлорид стронцію (табл. 5).

Для отримання базового імітату солі змішували з водою у співвідношенні 1 : 1.

Вивчення поведінки імітату показало, що після змішування всіх компонентів (солей) із водою температура суміші піднімається до (55÷60)°C. За такої температури солі, що входять до складу імітату, перебувають у розчиненому стані.

Поступове зниження температури суміші відбувається приблизно до 27°C, після чого спостерігається підвищення її до 38°C. У суміші починають утворюватись кристали метаборату натрію, згідно з рівнянням 1:



У випадку, коли до імітату за температурою близько 60°C додали рідке скло у кількості 33% від маси імітату, температура суміші знижується приблизно до 46°C і надалі поступово спадає протягом наступних 130 хвилин. Переохолодження суміші не спостерігається. Дрібні кристали метаборату посту-

пово збільшуються, і суміш повністю закристалізовується. Внесення у суміш цеоліту у кількості 10% від маси імітату змінює процес охолодження (рис. 2)

Таблиця 5. Сольовий склад імітату кубового залишку

Table 5. Salt composition of the basic imitation of VAT residue

Компоненти	Вміст, % мас.
$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	60,1
$NaNO_3$	13,1
$NaCl$	0,5
KOH	3,4
$NaOH$	21,7
Fe_2O_3	0,5
NH_4OH	0,2
$CsNO_3$	0,1
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	0,1
ПАР	0,4

Спочатку температура суміші на декілька градусів підвищується, суміш перебуває у рідкому стані, надалі у суміші починають випадати кристали метаборату натрію і температура спадає з 36°C до 16°C.

Кристали осідають на дно, а зверху утворюється тонкий шар рідини з $pH \geq 10$. Вмішування у суміш імітату рідкого скла з цеолітом – золи та шлаку – невілює таке різке охолодження, температура компаунду змінюється повільно і з меншим інтервалом; спочатку вона спадає, потім підвищується на декілька градусів, а надалі починає поступово знижуватися. У цей час відбувається цементування РРВ, голка приладу Віка входить у суміш на 1 - 3 мм.

Вибір цеоліту для внесення у суміш обумовлений тим, що у поєднанні зі шлаком цеоліт дає геополімерний матеріал, який перевершує за міцністю геополімери з каолінітом, бентонітом і т.і. [13].

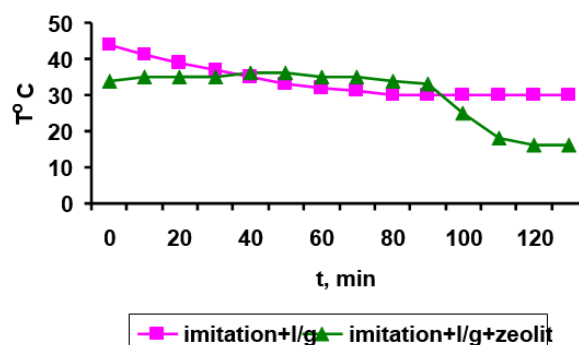


Рис. 2. Хід температури при охолодженні імітату в присутності рідкого скла (l/g) та цеоліту.

Fig. 2. Temperature curve during cooling of the imitation in the presence of liquid glass (l/g) and zeolite

Не зважаючи на високі значення межі міцності на стиск компаундів, цементування імітату шлаком, цеолітом і тільки лугами, що присутні в імітаті, не дозволило отримати межі міцності компаунду на стиск >4,9 МПа. Використання лугів імітату показало, що їх кількість потребує збільшення. Подальші

дослідження виявили необхідність внесення до складу компаундів золи виносу, рідкого скла та КОН. Методом проб та помилок був отриманий компаунд ГЦ-48, який мав наступний склад: імітат – 34 %, суміш золи із шлаком – 49,5 %, рідке скло – 15,3 %, КОН – 0,6 %. Межа міцності на стиск була > 4,9 МПа.

Вибір та оптимізація складу геополімерних компаундів

Для вивчення впливу кожної компоненти, що входять до складу компаундів, було проведено експеримент [14] за участю трьох чинників: рідкого скла, суміші золи із шлаком у співвідношенні 1 : 1 та лугів – КОН.

Експеримент проводили при незмінній кількості імітату РРВ і постійному режимі створення геополі-

мерних компаундів. За базовий склад було обрано зразок з шифром ГЦ – 48, масу компонентів якого збільшували чи зменшували на 17%. Якщо обрати чинник 1 (X1) – рідке скло, чинник 2 (X2) – суміш золи із шлаком, а чинник 3 (X3) – луги КОН, то при варіюванні було отримано комбінації чинників, наведені у таблиці 7.

Таблиця 6. Чинники та їх маси

Table 6. Factors and their masses

№ чинника	X1(+)	X1(-)	X2 (+)
Кількість, г	175	125	468
№ чинника	X2 (-)	X3 (+)	X3 (-)
Кількість, г	332	8,78	6,23

Номери зразків та співвідношення між чинниками надаються у наступній таблиці 7.

Таблиця 7. Схема експерименту

Table 7. Experiment design

N зразків N чиннику	ГЦ-59	ГЦ-60	ГЦ-61	ГЦ-62	ГЦ-63	ГЦ-64	ГЦ-65	ГЦ-66
X1	+	+	+	+	-	-	-	-
X2	+	+	-	-	+	+	-	-
X3	+	-	+	-	+	-	+	-

«+» – означає збільшення компоненти на 17 %;

«-» – зменшення компоненти на 17%.

Зразки виготовлялися у такій кількості, щоб у першому наближенні охопити дослідження всіх нормованих показників (Рис. 3).

Після виготовлення компаундів вони до 7 діб витримувалися при підвищеній вологості, а надалі підсихали близько 10 діб у нормальних умовах.



Рис. 3 Зразки цементних компаундів для експериментів.

Fig. 3 Samples for the experiment

Результати вимірювання межі міцності на стиск [15] наведено у таблиці 8.

Таблиця 8. Межа міцності на стиск, МПа

Table 8. Compressive strength, MPa

N зразків	ГЦ-59	ГЦ-60	ГЦ-61	ГЦ-62
Межа міцності	10,4	9,0	6,6	9,7
N зразків	ГЦ-63	ГЦ-64	ГЦ-65	ГЦ-66
Межа міцності	11,2	10,2	8,0	11,4

Наведені результати дозволили отримати наступне рівняння регресії:

$$W = 12,6 - 0,025 m_{p/c} + 0,009 m_{z/sh} - 0,39 m_{KON} \quad (2)$$

Коефіцієнт кореляції $R = 0,68$

W – межа міцності на стиск, МПа

$m_{p/c}$ – маса рідкого скла у компаунді, г

$m_{z/sh}$ – маса суміші золи із шлаком, г

m_{KON} – маса гідроксиду калію, г

Рівняння показує, що у виготовленому компаунді при незмінній кількості імітату РРВ міцність компаунду залежить від наступних чинників:

рідке скло – знижує межу міцності;

суміш золи із шлаком – підвищують межу міцності;

КОН – зменшує межу міцності.

Слід зазначити, що такий вплив чинники проявляють у межах інтервалів варіювання. Якщо вико-

ристати результати у %, то отримаємо наступне рівняння (3):

$$W = 16,6 - 0,028 m_{p/c} + 0,013 m_{з/ш} - 3,34 m_{кон} \\ R = 0,68 \quad (3),$$

де позначення такі, як у попередньому рівнянні, але у %.

Вплив чинників на межу міцності має той же характер при $R = 0,68$.

Таким чином, для підвищення межі міцності на стиск необхідно зменшити кількість рідкого скла і лугів та збільшити кількість золи зі шлаком. Але останнє буде підвищувати співвідношення золи зі шлаком до кількості імітату у компаунді, тому кожна зміна повинна узгоджуватися з наступними дослідженнями.

Висновки

1. Встановлено, що застосування геополімерних зв'язуючих, до складу яких входять у різних співвідношеннях зола, шлак, луи (КОН), рідке скло та цеоліт, при цементуванні імітату борвміщуючих РРВ з концентрацією солей до 750 г/дм^3 , дозволяє отримати компаунди, які мають середню межу міцності на стиск $9.6 \pm 1.5 \text{ МПа}$, що задовольняє вимогам нормативного документу,

2. Визнано, що кількість лугів, які входять до складу імітату РРВ, недостатня для самостійного формування геополімерних компаундів необхідної міцності на стиск. Підвищити цей показник вдалося шляхом додавання до компаундів рідкого скла та лугів – КОН.

Досліджено складні взаємні зв'язки між компонентами (чинниками) у зв'язуючих та їх вплив на межу міцності компаундів.

3. Рідке скло в інтервалі від 13,4% до 20,7% зменшує міцність зразків, але збільшує тривалість періоду тузавлення;

– суміш золи із шлаком у співвідношенні 1 : 1 у межах від 39,3% до 50,4% збільшує межу міцності на стиск, але одночасно збільшує відношення об'єму компаунду до об'єму імітату, яке у дослідках складало 2.9 ± 0.22 ;

– кількість додаткових лугів (КОН) може бути зменшена або замінена на NaOH.

4. Усі характеристики компаундів пов'язані між собою складом та способом виготовлення. Зміна складу для поліпшення певної характеристики одночасно змінює інші, тому важливим є вивчення кожної характеристики геополімерних компаундів і її залежності від їх складу.

Література

1. ГОСТ Р 51883-2002 Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. Госстандарт России. – М. ИПК Издательство стандартов, 2002. – 7с.
2. Davidovits Josef The Piramides: An Enigma Solved. New York: Dorset Press, – 1988
3. Davidovits J. Soft Mineralurgu and Geopolimers. In proceeding of Geopolimer 88 International Conference, The Universite de Technologie. Compiagne. Franse, – 1988. – pp. 49-56.
4. Davidovits J. Chemistry of Geopolimeric Systems Terminology// Proc/ Int/. Conf. "Geopolimer"/ France, 1999
5. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты, их свойства, технология изготовления и область применения: Автореферат дис. д.т.н. – Киев, 1965.
6. Чекмарев А.С., Получение глинополимерных материалов с применением природных компонентов. / Чекмарев А.С., Сео Д.К., Скорина В.С., Чекмарева Г.Д. Вестник Казанского технологического университета, 2010, № 8, С.272–276.
7. Кривенко П.В. Цементи та бетони на основі паливних зол і шлаків: / Кривенко П.В., Пушкарёва К.К., Гоц В.І., Ковальчук Г.Ю. Монографія – Київ: ТОВ «ІПК Експрес-Поліграф», 2012. 258 с.
8. P.Duxson Geopolimer technology: the current state of the art // P.Duxson, A. Fernandez – Jimenez, J.L. Provis/ J. Mater. Sci, 2007.V.42, P. 2917-2933.
9. Khaled, Chagudhary. Mechanism of geopolimerization and factors influencinyits development // P. 729 – 746
10. Kumar S, Kumar R Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolimer, Ce-ramics international, Vol. 37, 2011, pp 533-541.

11. Сви́дeрский В.А. Технологии отверждения жидких радиоактивных отходов / Сви́дeрский В.А., Глуховский В.В., Глуховский И. В. Дашкова Т.С. // Ядерна та радіаційна безпека 2019, 1(18), С. 68-74.

12. Асканский бентонит [Электронный ресурс], <https://lityo.com.ua/askanskij-bentonit-vozvrashhaetsya>

13. A. Rozko, Yu. Fedorenko, H. Zadvernyuk Zeolite as a component of binding materials for liquid radioactive waste conditioning Пошукова та екологічна геохімія, гол. редактор Жовінський Е.Я. № 1(20), 2019, – С.29- 31

14. Новик Ф.С. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования эксперимента. / Новик Ф.С., Арсов Я.Б. : Машиностроение; 1980, – 304 С.

15. ДСТУ БВ. 2.7 – 187. 2009. Будівельне матеріалознавство. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск / За ред. П.В.Кривенко.. - К.: Ліра-К, 2012. - 624 с

References

1. HOST R 51883-2002 Radioactive cemented wastes. General specifications. Gosstandart of Russia. Moscow: IPK Publishing House of Standards, 2002. 7 p. RD 306.4.008 - 2004.
2. Davidovits Josef (1988): Dorset Press, pp. 72 – 78
3. Davidovits J. (1988), International Conference, The Universite de Technologie. Compiagne. Franse., pp. 49-56.
4. Davidovits J. (1999), Proc. Int.. Conf. "Geopolimer". France,
5. V.D. Glukhovsky (1965), Hruntosylykaty, ykh svoystva, tekhnolohyya yzhotovlenyya y oblasti prymerenyya: dissertation abstract D.techn.n. Kiev.
6. A.S. Chekmarev, et. al. (2010), Visnik Kazanskoho Universitetu Technologiy, 8, RU pp. 272-276.

7. Kryvenko PV, et. al.. (2012), LLC IPK Express-Polygraph : Kiev, UA. 258 p.
8. P.Duxson, et. al.. (2007), Mater. Sci, **42**, P. 2917-2933.
9. Khaled, Chagudhary. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development pp. 729 – 746
10. Kumar S, Kumar R (2011) Ce-ramics international, Vol. 37, p. 533-541.
11. Svidersky V.A. et.al. (2019) Yadernaya ta Radiationa bezpeka, 1 (18), pp. 68–74.
12. Askan Bentonite Returns (2019), available at: <https://lityo.com.ua/askanskij-bentonit-vozhvrahaetsya>
13. A. Rozko, Yu. Fedorenko, H. Zadvernyuk (2019), Search and environmental geochemistry, ch. editor E. Zhovinsky. No. 1 (20), pp. 29–31
14. Novik F.S, Arsov Ya.B. (1980). Mechynostroenie, RU. 304 p.
15. DSTU BV. 2.7 - 187: Tsementy. Metody vyznachennya mitsnosti na z-hyn i stysk. Building materials science. Ed. P.V. Kryvenko. K.: Lyra-K, 2012. 624 p.

COMPRESSING STRENGTH LIMIT OF COMPOUNDS PRODUCED BY CEMENTATION ON HIGH SALINE BORON-CONTAINING LRW WITH GEOPOLYMER BINDERS

Rozko A., Ph.D.(Geol), Senior Researcher, the M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine, ORCID:0000-0002-4614-5569, al.rozko@gmail.com

Fedorenko Yu., Researcher, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine»

Olkhovik Yu., Dr.Sc. (Tech), State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine»

Pavlishin H., Chief Specialist, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine»

The prospects of boron-containing liquid radioactive waste (LRW) solidification using cement with geopolymer binders have been considered. It is known that geopolymer compounds can be produced on the basis of industrial wastes – ground slag from metallurgical plants, TPPs' ash-slag, etc. Geopolymers may comprise alkalis that are part of LRW. The strength of geopolymers may increase by 1.5 – 2 times over time. The synthesis of geopolymers does not pollute the air with CO₂. The properties of a LRW simulator, which was a concentrated salt solution at the temperature above 60 °C, were taken into account. During the cooling of the simulator, the phenomena of hypothermia and spontaneous crystallization of sodium metaborate have been observed. If <140 µm fraction of dispersed zeolite was added in the amount of 10 mass% to the simulator together with liquid glass and 1 : 1 mixture of slag and ash, the hypothermia was not observed, while sodium metaborate crystallized in the form of smaller crystals. It has been experimentally validated that the amount of alkalis present in the LRW simulator was not sufficient for formation of strong geopolymer compounds. It is attributed to the fact that in the process of sodium tetraborate conversion to metaborate, water and sodium hydroxide were partially removed from the solution. To increase the alkalinity of the simulator, experimentally determined amounts of alkali were added. To study the compressive strength limit, the ratio of the components has been experimentally determined and a basic sample containing the LRW simulator, liquid glass, ash and slag mixture, alkalis (KOH) and zeolite was produced. As to the basic composition, the mass of the components (factor experiment) in the samples varied. The mass increased by 17%, while the mass of simulator and zeolite was constant. Compound samples were made under the same conditions with different ratios of the components. The compressive strength was measured after exposure and drying. The average value for all samples was 9.6 ± 1.5 MPa. Some samples had different compressive strength limits depending on the composition of the compounds. The calculations allowed generating an equation according to which liquid glass and alkali (KOH) reduce the compressive strength limit in the variation interval, while the ash and slag mixture increases it. This should be taken into account in further experiments on application of geopolymers for LRW cementation.

Key words: prospects of solidification of boron-containing liquid radioactive waste, geopolymer, compound, the compressive strength limit

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

збірника «Геохімія техногенезу»

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 – відступ 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, електронної адреси (розмір – 8). **Назва, ПІБ, посада, місце роботи, наукове звання, ORCID та електронна адреса дублюються англійською мовою перед відповідною анотацією.**

План статті:

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

Обов'язкові вимоги до анотацій, які повинні бути:

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

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

Таблиці повинні мати назви. Шрифт *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 мови статті, повинні бути англійською.**

Бібліографія. Посилання на джерела використаних матеріалів, фактичних та статистичних даних є обов'язковими і подаються у тексті у хронологічному порядку цифрою у квадратних дужках, Назви праць 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). Бібліографічні дані повинні містити (транслітеровані латиницею) прізвища та ініціали всіх авторів статті/книги, рік публікації (в круглих дужках), назву журналу/книги, том і номер випуску журналу, (для книг – видавництво і місце видання), сторінковий інтервал статті, DOI (за наявності). Посилання в тексті на опубліковані літературні джерела слід наводити **цифрами у квадратних дужках**, що відповідають порядковому номеру джерела у пристатейному списку.

Посилання на неопубліковані матеріали не дозволяються.

Наприклад:

Література

1. Тарасевич Ю.И. 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 на околиці середовища*. 2010. Вип. 18. с. 149—161.

3. Ali A.A., El-Bishtawi R. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* 1997. 69. p. 27—34.

References

1. Tarasevich, Yu.I. (1988), *Stroenie i himiya poverhnosti sloistyh silikatov*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 248 p.

2. Pushkar'ov, O.V. and Priymachenko, V.M. (2010), *Zb. nauk. pr. Inst. Geohimii Navkolyshn'ogo Sredovyshcha*, Kyiv, UA, Vyp. 18: 149—161.

3. Ali, A.A. and El-Bishtawi, R. (1997), *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, **69**: 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. В цілому відповідальність за текст статті лежить на авторах.

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 4 (32)

Підписано до друку: липень 2020 р.

Формат 60х84/8 Друк офсетний.

Гарнітура TimesNewRoman.

Умов.друк.арк.:17.7 Наклад прим.:300.

Замовлення №.200

Виготовлювач: ТОВ «НВП «Інтерсервіс»,

Київ, вул. Бориспільська, 9,

Свідоцтво: серія ДК №3534 від 24.07.2009 р.

