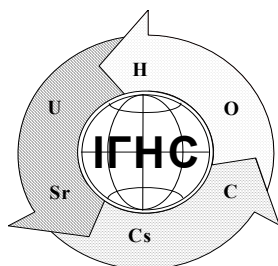


**Національна академія наук України**  
**Державна установа**  
**«Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»**



**Збірник наукових праць**  
**Інституту геохімії навколишнього середовища**  
**випуск 23**

**Сборник научных трудов**  
**Института геохимии окружающей среды**  
**выпуск 23**

**Collected papers**  
**Institute of Environmental Geochemistry**  
**Issue 23**

**Київ-2014**

УДК [550.42:621.039](066)

**Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. – Київ, 2014. – вип. 23 – 210с.**

Цей випуск збірника присвячено пам'яті Емлена Володимировича Соботовича, головного редактора видання, академіка НАН України, засновника і директора нашого інституту. Крім статей, де автори пригадують життєві епізоди при спілкуванні з ним як при виконанні наукових робіт, так і в дружніх стосунках, в ньому представлені роботи з різних напрямків наукових досліджень.

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

Этот выпуск сборника посвящен памяти Эмлена Владимировича Соботовича, главного редактора издания, академика НАН Украины, основателя и директора нашего института. Кроме статей, где авторы вспоминают жизненные эпизоды общения с ним как при выполнении научных работ, так и в дружеских отношениях, в нем представлены работы из разных направлений научных исследований.

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

The present issue is devoted to commemoration of Emlen Vladimirovych Sobotovych, editor-in-chief of the collected papers, member of Academy of Sciences of Ukraine, founder and director of our Institute. The collected papers contain reminiscences about E. V. Sobotovych and articles which deal with the scientific problems he worked on.

For scientific workers and specialists in the field of ore formation, metallogeny, isotope geochemistry, ecology.

#### **ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР**

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

#### **ЗАСТУПНИКИ ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА :**

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

**В. Г. Верховцев**, доктор геологічних наук;

#### **РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:**

**Г. В. Лисиченко**, чл.-кор. НАН України, доктор техн. наук; **Б. О. Горлицький**, доктор геол.-мін. наук; **В. П. Семененко**, доктор геол.-мін. наук; **М. О. Ярошук**, доктор геол.-мін. наук; **В. В. Долін**, доктор геол. наук; **Ю. Л. Забулонов**, доктор техн. наук; **С. М. Чумаченко**, доктор техн. наук; **О. Ю. Афанасьєва**, доктор фіз.-мат. наук; **Б. Г. Шабалін**, доктор геол.-мін. наук; **І. Ф. Шраменко**, кандидат геол.-мін. наук., **Ю. О. Ольховик**, кандидат геол.-мін. наук.

#### **ВІДПОВІДАЛЬНІ СЕКРЕТАРІ:**

**Л. В. Демченко** канд. фіз.-мат. наук, **К. Г. Сушук**, канд. геол.-мін. наук.

#### **ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР Фесай О.П.**

Дизайн та комп'ютерна верстка макету **Демченко Л.В.**

Друкується за постановою Вченої ради ДУ «ІГНС НАН України»  
Свідоцтво про державну реєстрацію: КВ № 19790-9090 ПР від 27. 07. 2012 р.

© ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

## ПЕРЕДМОВА

Цей випуск Збірника присвячено пам'яті Емлена Володимировича Соботовича, головного редактора видання, академіка НАН України, засновника і директора нашого інституту, який пішов з життя 10 березня 2013 р. Минув лише один рік від того, як його не стало, і тому багато хто з нас, відчуючи його відсутність, звертається до спогадів тих часів, коли під його керівництвом відбувались створення і організація Інституту геохімії навколишнього середовища, чітко викреслювались напрями наукової діяльності, формувался колектив співробітників.

На перших сторінках збірника наведено статті, у яких автори згадують особисте спілкування з Емленом Володимировичем як у повсякденному житті, так і при обговоренні гострих питань при виконанні науково-дослідних робіт. Особливо після Чорнобильської катастрофи.

Також вперше побачили світ матеріали рукопису І.Є. Старика, відомого російського вченого-радіохіміка Радієвого Інституту, під керівництвом якого починав свою наукову діяльність Е.В. Соботович. Сподіваємось, що спогади безпосередніх учасників і свідків тих подій в житті Емлена Володимировича викличуть велику зацікавленість.

З перших днів аварії на Чорнобильській АЕС Е.В. Соботович брав активну участь у ліквідації її наслідків. Безпосередньо керував в зоні ЧАЕС науковими роботами з досліджень механізму винесення радіоактивних речовин в р. Прип'ять і далі – у р. Дніпро, вивчення подальшої міграції радіонуклідів в об'єкти наземних екосистем.

Величезний науковий і практичний досвід у різних галузях знань, видатні організаторські здібності дозволили йому зайняти гідне місце у ряду вчених України, які, виконуючи роботи безпосередньо в зоні впливу ЧАЕС, збагатили науку як фундаментальними працями з охорони навколишнього середовища, так і розробкою рекомендацій щодо мінімізації наслідків чорнобильської аварії.

Під керівництвом Е.В. Соботовича в Інституті розроблялись проекти законів України, урядових рішень, державних програм, концепцій та регулюючих документів у сферах ядерної енергетики, поводження з радіоактивними відходами і захисту навколишнього середовища. Особливу увагу він приділяв проблемі створення геологічного сховища для ізоляції довгоіснуючих РАВ і був чи не найпершим, хто наполягав на тому, що спорудженню геологічного сховища саме в межах зони відчуження альтернативи немає.

У другій частині збірника опубліковано концептуальні погляди Е.В.Соботовича з машинописного рукопису «Общая концепция зоны радиоактивного загрязнения Чернобыльской АЭС», де були висвітлені найважливіші аспекти нової дійсності – виникнення на значній частині території, тоді ще Української РСР, реальної радіаційної небезпеки, що потребувало радикальних контрзаходів.

Далі розміщено низку наукових робіт різних напрямків досліджень: проаналізовано шляхи підвищення безпеки при тривалому зберіганні та захороненні високоактивних відходів, відпрацьованого ядерного палива, з точки зору підвищення довіри суспільства та нерозповсюдження ядерної зброї; результати вивчення буферних властивостей сепіоліт-цеолітових композитів для створення мембран при фільтрації крізь них тритієвої та протієвої води; закономірності міграції і концентрації торію в зоні гіпергенезу на території Українського щита; проблеми переробки відвалів гірничо-збагачувальних і металургійних виробництв методами біогеометалургії; актуальні питання з геології урану і торію тощо.

Наукова спадщина Е.В. Соботовича багата новими ідеями та задумами, тому його учні вважають своїм обов'язком продовжувати дослідження у вибраних напрямках та втілювати в життя результати наукових розробок.

*Редколегія*

**Бондаренко Г. Н.**

*ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»*

## **ПАМ'ЯТИ ЕМЛЕНА ВЛАДИМИРОВИЧА СОБОТОВИЧА**



**Соботович Эмлен Владимирович** – выдающийся ученый, основоположник исследований в области ядерной геохимии, космохимии, изотопной геохронологии, радиоэкологии в Украине, академик НАН Украины, академик Международной академии наук Евразии, доктор геолого-минералогических наук, профессор, заслуженный деятель науки Украины, лауреат Государственной премии в области науки и техники Украины,

**Эмлен Владимирович** родился 25 ноября 1927 г. в Ленинграде в семье офицера-пограничника Владимира Николаевича Соботовича. Детские годы прошли на заставах пограничных зон Советского Союза. За время учебы в мореходном училище в Ростове-на-Дону и работы в Эстонском государственном пароходстве Э.В. Соботович побывал во многих портах Европы, Африки и Северной Америки,

В 1954 г. Э.В. Соботович успешно закончил химический факультет Ленинградского государственного университета с присвоением ему квалификации «химика-исследователя». Во время учебы в университете Эмлен Владимирович принимал участие в работе геологических экспедиций, проводимых ВСЕГЕИ Министерства геологии и охраны недр СССР на Алтае в качестве геофизика-наблюдателя, инженера-геофизика (1951-1953 годы).

После окончания университета Э.В. Соботович получил направление на работу в знаменитый Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, основанный еще академиком В.И. Вернадским в 1921 г. Здесь молодой специалист вливается в команду выдающегося ученого-радиохимика И.Е. Старика, который стал его непосредственным руководителем и наставником.

Научная школа, созданная И.Е. Стариком, воспитала немало ученых-радиохимиков, профессионализм которых был особо востребован в послевоенное время, отмеченное созданием ядерного оружия. Благодаря тесному общению с И.Е. Стариком и совместной работе с ним, расширился и сформировался научный кругозор Э.В. Соботовича, что и определило в дальнейшем его становление как ученого. С 1954 г. по 1957 г. – учеба в аспирантуре; с 1957 г. – работа в должности младшего научного сотрудника. Основное направление исследований молодого ученого в этот период посвящено изучению особенностей распределения радиоактивных элементов в минералах, горных породах и метеоритах. Наиболее весомые результаты были получены в области геохимии изотопов свинца.

В 1958 г. Э.В. Соботович защищает кандидатскую диссертацию на тему «Формы нахождения свинца в природных образованиях» по специальности «радиохимия». После защиты диссертации Эмлен Владимирович продолжает работать в Радиевом институте и по совместительству — в изотопной лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института разведочной геофизики Министерства геологии и охраны недр СССР (1959-1960 г), Э.В. Соботович руководит специальными исследованиями по изучению естественной и искусственной радиоактивности, совершенствованию методов нейтронно-активационного анализа, а также по изучению радиационных эффектов при воздействии радиационных полей на химические соединения и минеральное вещество.

На основе изучения геохимического, изотопного и минерального состава древнейших горных пород нашей планеты и доступных космических объектов (метеориты, тектиты, космическая пыль) в 1961 году молодой ученый разработал метод свинцово-изохронного датирования, позволивший наиболее точно определять возраст древних горных пород, минералов и космических объектов. Сегодня во всем мире эта разработка признана базовым методом ядерной геохронологии. Результаты научных исследований по этим проблемам были опубликованы на страницах примерно 70 научных работ, принесших ему мировую известность

В 1967 г. он защищает докторскую диссертацию по специальности «геохимия» на тему «Космохимия и геохимия изотопов свинца» с присуждением ему ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Мировая наука получила новые данные по геохронологической шкале в абсолютном летоисчислении; по датированию тектономагматических циклов, процессов рудообразования; о космогеологических аспектах ранней истории земного и космического вещества, о гетерогенности земного вещества и возрасте Земли. Это отражено в монографии «Изотопы свинца в геохимии и космохимии» (1970).

В конце 60-х Э.В. Собонович как один из лидеров новых научных направлений – космогеохронологии и изотопной геохимии – был приглашен академиком Н. П. Семененко на работу в Институт геохимии и физики минералов (ИГФМ) АН УССР. В Киеве в полной мере раскрылся многогранный талант Э.В. Собоновича – ученого, педагога и организатора науки, который впоследствии внес неоценимый вклад в развитие украинской науки.

Ученый проводит комплекс региональных исследований по изучению содержания и распределения изотопов свинца, углерода, аргона, урана, водорода, кислорода, магния и других нуклидов космической, земной и техногенной природы. В этот период получили дальнейшее развитие не только свинцово-изотопный метод датирования возраста древнейших пород, но и радиоуглеродный, стронциевый и аргоновый методы ядерной геохронологии. Изучение особенностей древнейших пород Земли позволило Э.В. Собоновичу связать планетарную «догеологическую» историю с ее собственно геологической историей. При этом результаты, полученные ученым, в процессе последующих изотопно-геологических исследований Мирового океана и осадочного чехла Земли, убедительно подтвердили правильность его гипотезы о ведущей роли космического фактора в поздней и современной истории развития планеты Земля.

Начиная с 70-х годов, отдел Э.В. Собоновича проводит большой цикл исследований по изучению особенностей взаимосвязи поверхностных и подземных вод методами изотопной гидрогеологии. Эти данные были сопряжены с установлением генезиса вод и направлены на решение ряда фундаментальных вопросов гидрогеологии и на обоснование природоохранных мероприятий. Основные результаты этих исследований Э.В. Собоновича совместно с его коллегами приведены в монографии «Изотопно-геохимические методы оценки степени взаимосвязи подземных и поверхностных вод» (1977).

В 50 лет Э.В. Собонович – авторитетный ученый, известный в международных научных кругах, один из признанных лидеров в таких областях геологических знаний, как геохимия и радиохимия, космохимия и метеоритика, геохронология и региональная геология докембрия. Он приступает к осуществлению давно назревшей мечты – созданию общей планетарной модели Земли. Ко времени написания монографии «Ранняя история Земли» (1973) благодаря исследованиям в области космохимии и метеоритики были получены данные о возрасте метеорных тел и Земли, описана ранняя история земного и космического вещества, выделены космогеологические аспекты формирования Земли, разделены радиогенные и космогенные изотопы в метеоритах, выявлена гетерогенность протопланетного вещества. В Украине в начале 60-х годов впервые были найдены гранитоиды возраста 3 млрд. лет, а для некоторых геологических образований (Алдан, Антарктида) были получены данные, указывающие на возраст более 4 млрд. лет.

О потенциальном существовании сверхтяжелых трансурановых элементов в природе ученые лишь догадываются.

Выдающимся физиком Г.И. Флеровым предпринимались шаги, в частности, по их поиску в земных и космических объектах. В ряду этих элементов, как предполагал Г. Сиборг, наибольшим периодом полураспада ( $10^{16}$  лет) должен был обладать изотоп экосвинца ( $Z = 114$ ) с массой 298.

Поиски этих элементов вызвали определенный интерес к проблеме и у Э.В. Собоновича, что привело к написанию им статьи под названием «К вопросу о возможном существовании сверхтяжелых элементов в природе» (1969), опубликованной в соавторстве с В.Н. Вдовенко. В этой работе, исходя из геохимических и космохимических положений, авторами обосновывалась возможность нахождения следов сверхтяжелых трансурановых элементов в земных образованиях сидерофильных элементов и платиноидах, а также показана высокая вероятность нахождения этих элементов в халькофильных образованиях. По их мнению, подобные трансурановые элементы поступают из космоса, адсорбируясь еще в атмосфере на аэрозольных частицах космической, терригенной и техногенной пыли, где их и следует искать.

Поступление космической пыли на поверхность Земли во все времена ее истории явилось важным элементом формирования геохимического состава литосферы и ее осадочного чехла. В работах Э.В. Собоновича изучены особенности накопления космической пыли в атмосферных осадках различных регионов мира, в твердых взвешках ледников Приэльбрусья и Антарктиды, в породах вечной мерзлоты и, особенно, в донных осадках морей и океанов.

Для практического поиска сверхтяжелых элементов Э.В. Собоновичем проведена серия полевых работ на высокогорных ледниках Кавказа, которые рассматривались как потенциальные накопители космической пыли. Здесь параллельно развивались методы датирования ледников по радиоуглероду и свинцу-210.

В качестве объектов морских исследований служили донные отложения в западной экваториальной части Тихого океана, космическое вещество в океанических осадках северной части Индийского океана, геологические образования экваториальной Атлантики. Были получены новые данные о геохронологии донных отложений Черного моря, изучены химические, физические, биологические и другие процессы основных районов Мирового океана и разработаны современные технические средства эффективного исследования и освоения его ресурсов. В частности, установлено, что в глубоководных океанических красных глинах содержание космических частиц достигает 3%, а в других образованиях 0,01–1,0%.

В ряде монографий: «Изотопная космохимия» (1974), «Космическое вещество в земной коре» (1976), «Космическое вещество в океанических осадках и ледниковых покровах» (1978), «Вещество метеоритов» (1984), «Происхождение метеоритов» (1985), «Метеориты Украины» (1987), – обобщены результаты всестороннего изучения изотопного, химического и минерального состава и структурных особенностей космической пыли, метеоритов, лунного «грунта». Из литературного обзора научных работ Э.В. Собоновича, в эпоху Советского Союза, вырисовывается личность ученого планетарного масштаба. Достаточно обозначить точки на карте земного шара, где проводились научно-исследовательские экспедиции с его участием или руководством и применялись новые, разработанные им, радиоизотопные методы исследования, имеющие большое теоретическое и практическое значение для решения региональных проблем геологии.

С первых дней аварии на Чернобыльской АЭС Э.В. Собонович принимал активное участие в ликвидации ее последствий, непосредственно руководил научными работами в зоне отчуждения ЧАЭС. Чернобыльская катастрофа высветила новые грани личности ученого, способность к неординарным подходам в решении практических задач. Востребованными оказались его фундаментальные радиохимические знания, позволившие во главу угла поставить вопрос об изучении форм нахождения техногенных радионуклидов во внешней среде, результаты которых оказались ключевыми в решении практических вопросов минимизации выноса радиоактивных веществ в Днепр.

Главной задачей было изучение путей распространения радионуклидов за пределы ближней зоны ЧАЭС.

Для успешного решения этих задач в отделе Соботовича сконцентрировалась группа ученых, специалистов в области физики, химии, радиохимии, геологии, геохимии, биохимии, которые непосредственно отбирали пробы воды, грунта, растительности, закладывали в Зоне отчуждения полигоны для мониторинга

Развитие представлений о формах нахождения радионуклидов породило новое направление в геохимии – формообразование радионуклидов после их выпадения на земную поверхность путем трансформации в почвах и илах до образования обменных и необменных форм, приводящие к самоочищению экосистем. Все это позволило коллективу Э.В. Соботовича сделать долгосрочный геохимический прогноз радиоэкологической обстановки в Украине, а Э.В. Соботовичу занять достойное место в ряду видных ученых Украины, которые занимались проблемами минимизации последствий аварии, обогатили науку фундаментальными трудами по охране окружающей среды. Участие в международных проектах по исследованию миграции радионуклидов чернобыльского выброса в объектах окружающей среды дало новый толчок развитию творческих контактов с зарубежными учеными.

Проведенные работы по минимизации последствий аварии на ЧАЭС были отмечены правительством и в конце 1986 г. Э.В. Соботовичу присваивается звание заслуженного деятеля науки СССР. В 1987 г. Э.В. Соботовича избирают членом-корреспондентом АН СССР. Отдел ядерной геохимии и космохимии настолько расширился, что в 1991 г. создается Отделение радиогеохимии окружающей среды, состоящее из 3 отделов, а Эмлен Владимирович становится его заведующим и заместителем директора ИГФМ АН СССР по научной работе.

В 1992 г. Э.В. Соботовича избирают академиком Национальной академии наук Украины. В 1996г. в связи с реформированием структурных подразделений НАН Украины два отделения ИГМР, радиогеохимии окружающей среды и металлогении, объединились и образовали новое научное учреждение – Государственный научный центр радиогеохимии окружающей среды НАН и Министерства Украины по вопросам чрезвычайных ситуаций и делам защиты населения от последствий Чернобыльской катастрофы, который возглавил Эмлен Владимирович. Центр вошел в состав Отделения наук о Земле НАНУ, приобрел статус ведущей в Украине научно-исследовательской организации по проблемам радиогеохимии и геохимии окружающей среды, геохимии техногенеза, в том числе, по проблемам радиоэкологии Чернобыльской зоны, захоронения радиоактивных отходов, по проблемам металлогении, генезиса рудных и нерудных полезных ископаемых, комплексного использования минерального сырья, оценке природных и техногенных ресурсов.

Учитывая актуальность фундаментальных исследований, которые проводились в Центре, достаточное кадровое обеспечение, по инициативе Президента НАН Украины Б.Е. Патона в 2001 г. Центр был реорганизован в Институт геохимии окружающей среды (ИГОС). Деятельность ученого и директора Института становится чрезвычайно многогранной и насыщенной. Расширяется тематика исследований, появляются и развиваются новые направления, укрепляются международные связи. Э.В. Соботович является руководителем и членом различных научных и экспертных советов, комиссий, комитетов, организатором и руководителем научных форумов, симпозиумов и конференций.

В 2004 году в НАН Украины создано новое Отделение ядерной физики и энергетики, в состав которого вошел ИГОС. Основанием для этого послужили, успешно развиваемые в Институте работы в направлениях:

- геохимия техногенеза;
- реабилитация радиоактивно загрязненных территорий;
- проблема обращения с радиоактивными и токсичными отходами;
- геология минеральных ресурсов Украины, в том числе сырья для атомной

енергетики;

- усовершенствование методов поиска и разработки урановых и комплексных месторождений в Украине;
- научное сопровождение геологических и радиохимических работ ядерного топливного цикла;
- комплексного экологического мониторинга;
- приборостроения в области радиационной и экологической безопасности.

В Институте проводятся фундаментальные и прикладные исследования в области геохимии, радиохимии и космохимии, рудообразования и минерогенеза, техногенно-экологической безопасности. В области геоэкологии получили дальнейшее развитие теоретические вопросы формирования радионуклидов и тяжелых металлов. Бесспорной оказалась концепция самоочищения природных экосистем, разработанная на базе исследований в области радиогеохимии чернобыльских выпадений. Большое научное и практическое значение для специалистов в области охраны окружающей среды имеют изданные книги. К ним относятся как научно-популярная брошюра «Ядерная энергетика и окружающая среда» (1988), так и сугубо академические издания: «Геохимия техногенеза», «Радиогеохимия в зоне влияния Чернобыльской АЭС» (1992), «Чернобыльская катастрофа» (1995), «Геохимия техногенных радионуклидов» (2002), «Чернобыльська катастрофа – 20 років: участь Інституту геохімії навколишнього середовища в подоланні наслідків» (2006), где освещено многообразие исследований влияния чернобыльских выбросов на экологическое состояние окружающей среды. Наиболее полная характеристика современного состояния проблемы обращения с РАО вошла в обобщающее издание: «Радиоактивные отходы Украины: состояние, проблемы, решения» (2003), вышедшее под общей редакцией академика НАН Украины Э.В. Соболевича.

Под руководством Соболевича с 2000 г. начало развиваться новое направление исследований в области ядерной химии биологических систем — изучение биохимических циклов биогенных изотопов. В результате ряда экспериментов зафиксировано наличие изотопного сдвига углерода в сторону обогащения его тяжелым изотопом в биологических тканях больных с патологическими изменениями разной этиологии. Появилось предположение о том, что техногенная нагрузка может вызывать изменения в живых организмах на уровне изотопного метаболизма стабильных изотопов углерода.

Научное наследие Э.В. Соболевича представлено списком его трудов, насчитывающим около 650 работ, включая 40 монографий. В своей работе Эмлен Владимирович опирался на научный потенциал коллектива, которым руководил много лет. Для Эмлена Владимировича характерна редкая способность мыслить ясно и просто, что свидетельствовало о глубине понимания сути излагаемой проблемы, способность своевременно реагировать на новые тенденции развития научной мысли, постоянно находиться в «нужном месте в нужное время». Возможно, поэтому его научно-прикладные идеи и предложения отличались высокой результативностью при их реализации.

Острота ума Эмлена Владимировича и неподдельный интерес к новым идеям явились неиссякаемыми источниками его творческого вдохновения и нашли отражение в подходе к подготовке научных кадров высокой квалификации. Под его руководством подготовлено 6 докторов и более 25 кандидатов наук. Научные достижения его сотрудников отмечены многочисленными государственными и ведомственными наградами. Отдельными авторскими коллективами Института получено 4 Государственные премии Украины в области науки и техники. Яркая индивидуальность Эмлена Владимировича, всегда открытого к восприятию новых научных идей и их обсуждению, способствовала тому, что, несмотря на экономический кризис и скудное финансирование академической науки, творческая молодежь стремится в науку, поступает в аспирантуру Института, защищает диссертационные работы.

Светлая память об Эмлене Владимировиче, обаятельном человеке, выдающемся ученом живет в трудах и деятельности его многочисленных учеников и последователей.



**Лисиченко Г. В.**

*ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»*

## **ПРО ДІЯЛЬНІСТЬ СОБОТОВИЧА ЕМЛЕНА ВОЛОДИМИРОВИЧА У ВИРІШЕННІ ПРОБЛЕМ БЕЗПЕКИ АТОМНИХ СТАНЦІЙ**

Свої спогади про плідну співпрацю з академіком Емленом Володимировичем Соботовичем хочу розпочати з декількох важливих для мене епізодів, що запам'ятались на все життя, тому що з ними безпосередньо пов'язана історія розвитку атомної енергетики України.

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

На початку 70-х років 43-річний доктор геолого-мінералогічних наук Е. В. Соботович з сім'єю за запрошенням віце-президента АН УРСР академіка М. П. Семененка переїздить з Ленінграда на роботу до Києва в Інститут геохімії і фізики мінералів (ІГФМ) АН УРСР. Тут Емлен Володимирович організовує та очолює відділ ядерної геохімії та космохімії (1970). Пізніше (1991-1993) в ІГФМ АН УРСР під керівництвом Соботовича створюється Відділення радіогеохімії навколишнього середовища, до складу якого спочатку увійшли відділи ядерної геохімії та космохімії, мінералогії і геохімії гіпергенезу, а потім приєдналися новостворені – відділ геохімії трансуранових елементів і відділ космоекології та космічної мінералогії.

Колектив, яким керував Е. В. Соботович, у ці роки був залучений до виконання геолого-геохімічних та радіоізотопних досліджень на замовлення Міненерго УРСР, яким ставились завдання прогнозування впливу на навколишнє середовище атомних станцій, що планувались до будівництва. Заради справедливості необхідно зазначити, що в 70-х та на початку 80-х років Емлен Володимирович Соботович, як спеціаліст-радіохімік, після закінчення хімфаку Ленінградського державного університету та тривалого періоду роботи в Радієвому інституті ім. В. Г. Хлопіна, був одним з небагатьох вчених в Україні, що розумілися на проблемах ядерної енергетики. Свої знання та практичний досвід вченого він спрямував на вирішення питань підвищення рівня безпеки об'єктів ядерної енергетики та захист навколишнього природного середовища, що стали одними з найважливіших напрямів його наукових інтересів.

Роботи з вивчення впливу Чорнобильської АЕС на природне середовище довікля колектив, що очолював Е. В. Соботович, розпочав ще у 1976 році, під час виконання договору з Технічним управлінням Міненерго УРСР (№ 27 від 08.12.1975 року) за темою «Розробка ізотопних методів визначення ступеня ізольованості підземних водоносних горизонтів, що проектується задля захоронення промстоків у районі Чорнобильської АЕС» (керівник розробки – Е. В. Соботович, відповідальні виконавці – Г. М. Бондаренко та С. П. Ольштинський, виконавці – співробітники ІГФМ та Дослідне підприємство ІГФМ АН УРСР – І. С. Гудзенко, В. М. Єременко, М. М. Ковалюх, М. Г. Костюченко, Л. В. Петренко та ін.). Цією роботою було започатковано вивчення деяких методів визначення вмісту органічної речовини та ряду ізотопів у підземних водах, зокрема  $^4\text{He}$ ,  $^{226}\text{Rn}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , стабільних та радіоактивного ізотопів вуглецю. Подальша розробка цієї теми призвела, по-перше, до вдосконалення методики використання ізотопно-геохімічних методів у вивченні взаємозв'язку поверхневих та підземних

вод, водообміну між горизонтами, генезису підземних вод, їх масоперенесення, а по-друге – допомагала вирішувати проблемні питання захоронення радіоактивних відходів у геологічні формації з урахуванням впливу підземних вод. Окрім того, стало зрозумілим, що при виборі майданчиків АЕС та пунктів захоронення радіоактивних відходів, обов'язково потрібно враховувати: стан гідрогеологічної структури району обстеження – наявність тектонічних розломів, сучасну геодинаміку з оцінками прояву ендегенних і екзогенних процесів, чинники можливої зміни гідрогеологічних умов від антропогенних впливів, гідрогеологічні особливості розміщення зон розвантаження підземних вод того чи іншого горизонту, час транзиту цих вод.

Спираючись на великий практичний досвід геолога-радіохіміка, Емлен Володимирович досить часто висловлював певні заперечення з питань необґрунтованого вибору місць будівництва АЕС, у тому числі до таких об'єктів відносилась і Чорнобильська АЕС. У якості довідки зазначу, що з метою пошуку придатного майданчика для розміщення атомної електростанції в період 1965–1966 рр. Київським відділенням проектного інституту «Теплоэлектропроект» було обстежено 16 пунктів у Київській, Вінницькій і Житомирській областях. Майданчик був обраний за 4 км від села Копачі Чорнобильського району, на правому березі річки Прип'ять за 15 км від міста Чорнобиль, поблизу станції Янів залізничної лінії Чернігів-Овруч. За підсумками обстеження земель, на яких вона розташовувалася, вони були визнані малопродуктивними. Встановлено було також відповідність вимогам щодо санітарно-захисної зони, водозабезпечення, транспорту. Цей майданчик був рекомендований Державною комісією та узгоджений з Київським обкомом КПУ, Київським облвиконкомом, Міністерством енергетики і електрифікації УРСР та іншими зацікавленими організаціями. Проте цей майданчик все ж таки мав ряд негативних показників. Він був розміщений в зоні Прип'ятського розлому, підлягав частим затопленням під час повеней, мав низькі захисні властивості прошарків водонепроникних порід, та ін. Зауваження, що висловлювались українськими науковцями, у тому числі зроблені колективом Е. В. Соботовича, досить часто замовників не задовольняли і вони для отримання потрібних результатів залучали інших експертів та наймали інші наукові установи. Для багатьох відомчих структур, що займалися питаннями ядерної енергетики, Соботович Е. В. сприймався важким і не завжди бажаним опонентом-експертом, який своїми мотивованими пропозиціями не допускав прийняття необґрунтованих рішень.

Так сталося, що після захисту кандидатської дисертації (1980) мені, гідрогеологу та інженеру-геологу за фахом, також довелося предметно займатися дослідженнями геоекологічних проблем, пов'язаних з проектуванням і будівництвом атомних станцій в Україні. Саме при вирішенні цих проблем ми близько познайомились з Емленом Володимировичем та почали з ним співпрацювати. Разом з ним ми часто приймали участь у проведенні низки державних експертиз з вибору майданчиків для будівництва блоків Південноукраїнської, Рівненської, Хмельницької, Чорнобильської, Чигиринської та Київської АЕС, Одеської АТЕЦ, часто зустрічались на різних засіданнях та робочих нарадах. Тоді мене вражали деякі факти безвідповідального ставлення керівництва енергетичної галузі СРСР до питань обґрунтування вибору майданчиків розміщення атомних станцій.

Так, у березні 1983 р. мені довелося захищати на науково-технічній раді Київського відділення інституту «Атомтеплоэлектропроект» результати досліджень, виконаних фахівцями відділу гідрогеологічних проблем Інституту геологічних наук (ІГН) АН УРСР за госпдоговором на тему «Великомасштабне картування потенційно-нестійких зон тектонічних порушень і ділянок сучасної активізації геодинамічних процесів у межах території Рівненської АЕС і смт. Кузнецовська». В цьому звіті нашим колективом було детально обґрунтовано і показано на фактичному геологічному матеріалі, що підґрунтя споруд Рівненської АЕС і частина будинків в місті енергетиків – Кузнецовську розміщені на нестійких ґрунтах, які знаходяться в межах зони техногенної активізації крейдового карсту, викликані процесами підтоплення промайданчика

АЕС після вводу в експлуатацію перших двох блоків станції. На підставі результатів проведених досліджень був зроблений висновок щодо заборони будівництва водоймища-охолоджувача, яке проектувалося на той час для потреб станції. Його будівництво могло б призвести до ще більшої активізації карстових процесів, а це мало б катастрофічні наслідки для станції. Проте, замість конструктивного розгляду небезпечного становища, авторів звіту почали звинуватити у тому, що вони зривають виконання державного завдання... Тоді, на НТР Київського АТЕП, за нас заступився і підтримав нашу пропозицію лише Е. В. Соботович. Та, як кажуть, «не було б щастя, як би нещастя не допомогло». Через декілька тижнів після описаного захисту звіту на ділянці будівництва фундаменту третього енергоблоку Рівненської АЕС у карстову порожнину провалився автомобільний кран. Ця надзвичайна ситуація подіяла – розгорівся скандал. Питання розглядалось аж у ЦК КПРС. У результаті були виконані стабілізаційні роботи із закріплення фундаментів першого і другого енергоблоків Рівненської АЕС та кардинально змінено конструкції фундаментів третього і четвертого блоків. Також відмовились від будівництва водоймища-охолоджувача. Треба зазначити, що карстові процеси в зоні Рівненської АЕС та смт. Кузнецовська продовжуються ще й зараз.

Другий епізод був пов'язаний з будівництвом Одеської АТЕЦ. У вересні 1983 року в Одесі спільно з вченими АН УРСР проходила виїзна сесія Наукової Ради АН СРСР з проблеми «гідрогеологія та інженерна геологія» під головуванням академіка Є. М. Сергєєва. Одним з питань, які розглядались, було обговорення проекту будівництва Одеської АТЕЦ. На той час на станції вже велися будівельні роботи зі спорудження її фундаментів, хоча проект не був затвердженим. Багато фахівців та представників наукової громадськості України, в тому числі і Е. В. Соботович, обґрунтовано доказували хибність проектних рішень та недопустимість будівництва Одеської АТЕЦ на вибраному майданчику. Неприятливих чинників потенційної небезпеки на вибраному майданчику було багато, а саме – більш ніж 20-метрова товща нестійких лесових ґрунтів другого типу, що мають властивість просідати; закарстовані вапняки, що залягали під лесами; підвищена сейсмічність регіону; відсутність резервних джерел водопостачання; тощо. Зваживши на це, члени Наукової Ради АН СРСР визнали недопустимим продовження цього будівництва. У рішенні Ради щодо будівництва Одеської АТЕЦ академік Є. М. Сергєєв записав: «Розміщення Одеської АТЕЦ на одинадцятій площадці ставить під загрозу життєдіяльність м. Одеса». Незважаючи на це, Одеська АТЕЦ продовжувала будуватись без затвердженого проекту аж до 1986 року і тільки після Чорнобильської катастрофи її будівництво було припинене остаточно.

Подібні проблеми і негативні факти порушення норм проектування і екологічної безпеки також мали місце при будівництві Кримської АЕС (яка після завершення будівництва першого енергоблоку під тиском наукової громадськості України була повністю закрыта наприкінці 1987 року), при проектуванні Чигиринської та Новоазовської АЕС і четвертого енергоблоку Південноукраїнської АЕС.

Обговорюючи питання атомної енергетики України, неможливо обійти і той факт, що у середині 1980-х років була прийнята Енергетична програма СРСР, за якою в Україні планувалося розмістити 43 атомних реактори російського виробництва. Фактично ця програма ставила енергетику України в повну залежність від Росії, а народ України робила прямими заручниками «мирного атому», що ми згодом усі відчували на гіркому досвіді Чорнобиля.

За ініціативи Е. В. Соботовича, В. М. Шестопалова та автора цих спогадів, який займав тоді посаду ученого секретаря Відділення наук про Землю, за постановою Державного комітету Ради Міністрів СРСР з науки і техніки (ДКНТ СРСР) від 13.03.84 р. №114 та розпорядженням Президії АН УРСР від 13.06.84 р. №1084 для ІГФМ АН УРСР та ІГН АН УРСР були виділені цільові кошти на виконання в 1984-1987 рр. досліджень за темою «Розробка методів комплексної оцінки геологічних критеріїв та природоохоронних показників для оптимального розміщення та експлуатації об'єктів атомної енергетики»,

Ці дослідження в ІГФМ АН УРСР були сконцентровані переважно на ізотопно-геохімічних проблемах та розробці природоохоронних заходів, а в ІГН АН УРСР вони були спрямовані на інженерно-геологічних, гідрогеологічних та структурно-геодинамічних питаннях вирішення поставленої проблеми. Ці спільні дослідження зблизили обидва колективи у науковому пошуку та в подальшому сприяли їхній тісній творчій співпраці і дружнім стосункам.

У цей період провідні вчені АН УРСР – Б. Є. Патон, В. І. Трефілов, В. Г. Бар'яхтар, В. П. Кухар, А. В. Чекунов, Е. В. Соботович, В. М. Шестопалов та інші обґрунтовано доводили про нереальність запропонованої Енергетичної програми СРСР в частині, що стосувалася атомної енергетики України. Так, вченими АН УРСР спільно з фахівцями Мінводгоспу та Мінгео УРСР було досконало вивчено екологічні можливості України щодо розміщення АЕС. За цими прогнозними оцінками, з урахуванням ресурсного потенціалу для безпечної експлуатації АЕС було визначено, що на території республіки можна розмістити не більше 23 реакторів типу ВВЕР-1000. Найбільш вагомим чинником, що обмежує розвиток АЕС в Україні при існуючій технології видобутку електроенергії, визнано водні ресурси. Українські вчені довели, що при кількості атомних реакторів більше ніж 23, якісні показники водних ресурсів суттєво деградуватимуть, що призведе до катастрофічних наслідків.

Незабутнє враження на учасників Загальних зборів Відділення наук про Землю в березні 1986 р. викликала наукова доповідь Е. В. Соботовича «Про екологічні проблеми атомної енергетики України» (в співавторстві з В. М. Шестопаловим та Г. В. Лисиченком), в якій на основі аналізу статистичної інформації щодо відмов у роботі блоків АЕС та наявних чинників техногенно-екологічної небезпеки, було висловлено думку про можливість виникнення найближчим часом крупної аварії на одній з АЕС України. Тоді ми за комплексом негативних показників прогнозували, що це буде Рівненська АЕС, але життя розпорядилося по своєму – через місяць відбулась найбільша в світі аварія на Чорнобильській АЕС.

Чорнобильська катастрофа висвітлила нові грані особистості Емлена Володимировича Соботовича, оскільки стала суворою перевіркою на мужність, стійкість духу, патріотизм, вірність служінню науці і звичайно проявила широту наукової ерудиції та неординарні підходи до вирішення багатьох проблем.

Повертаючись до подій того часу, завжди згадую тривогу і занепокоєність, які охопили все населення України. На подолання негативних наслідків від радіоактивного впливу на природне середовище і здоров'я людей були закликані всі наукові спеціалісти.

Пам'ять висвітлює незабутні моменти з життя Е. В. Соботовича, пов'язані з Чорнобильською катастрофою. Пригадую, як з ранку 3 травня 1986 р. керівництвом Президії АН УРСР було отримане термінове доручення голови Ради міністрів УРСР О. П. Ляшка «Про оцінку ситуації у зв'язку з аварією на ЧАЕС», що мало гриф «таємно». За цим дорученням перед керівництвом АН УРСР було поставлене завдання: залучити спеціалістів Держагропрому, Мінздраву, Держкомгідромету, а у разі потреби й інших відомств, у найкоротші строки виконати прогнозну оцінку ситуації за варіантом «мінімум-максимум». Прогнозні оцінки були необхідні для визначення комплексу першочергових заходів з мінімізації наслідків аварії на Чорнобильській АЕС. Вже того ж 3-го травня (о 16-00) в Президії АН УРСР віце-президентом академіком В. І. Трефіловим було зібрано групу науковців-експертів з різних інститутів, що мали відношення до атомної енергетики. Ніхто з нас ще не знав подробиць щодо характеру та масштабів аварії і тому цей день запам'ятався мені двома цікавими епізодами. Перед засіданням, на яке нас викликали, Е. В. Соботович нам розповів, що повертаючись надвечір у неділю 27 квітня з своєї дачі в с. Жари біля Чорнобиля, він по дорозі зустрічав багато військової та пожежної техніки, що рухалась вбік Чорнобиля або Прип'яті. Раптом біля мосту він побачив солдата з радіометром і зупинився. Йому було цікаво дізнатися про рівні радіації і він підійшов до солдата, радіометр якого інтенсивно «тріщав». У відповідь на питання «...де тріщить найбільше?», солдат відповів, що найбільші рівні спостерігаються там, де в річці біля берега

скупчилась прибережна піна. Тоді Е. В. Соботович вперше сповістив нам, що він, оцінивши показники приладу, чітко зрозумів – «...відбулася крупна аварія з викидом радіоактивних речовин». На засіданні припущення Е.В. Соботовича повністю підтвердилось...

Десь біля 18<sup>45</sup> академік В. І. Трефілов призупинив засідання науковців-експертів, що були тільки-но включені до створеної Оперативної комісії (ОК) Президії АН УРСР з питань ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС (далі ОК АН УРСР) і запропонував усім присутнім підійти до телевізора і о 19 годині послухати перше офіційне повідомлення уряду України про Чорнобильську аварію. Проте, замість урядового повідомлення, в ефір вийшла передача про організацію травневих святкувань у парках м. Києва. Цей епізод яскраво свідчив про складність ситуації і нерішучість уряду у її розв'язанні, залежність його від керівництва з Москви, а також про те, що був втрачений час для надання своєчасної допомоги населенню країни – йодною профілактики, що є обов'язковим запобіжним заходом у випадках виникнення радіаційних аварій.

Офіційного повідомлення про масштаби Чорнобильської катастрофи ще не було (вона була оприлюднена лише 6 травня 1986 р.), також ще були невідомі дані про її можливі наслідки для здоров'я населення та економічного розвитку країни.

Проте, та неповна інформація щодо рівнів радіаційного забруднення, якою керувалося керівництво АН УРСР, свідчила, що гаяти часу не можна і ситуація є критичною. Це було обумовлено тим, що р. Дніпро забезпечує водою 2/3 території України, зокрема більш ніж 30 млн. населення країни, 50 великих міст і промислових центрів, до 10 тисяч підприємств, 2,2 тисячі сільських і понад 1 тисячу комунальних господарств, 50 великих зрошувальних систем та чотири АЕС. Проблема постачання населення України чистою водою при можливому забрудненні головного джерела питної води – р. Дніпро стала однією з найбільш складних і невідкладних, у низці численних проблем, пов'язаних з Чорнобильською катастрофою. Найголовнішими питаннями, що вирішувались з перших днів були:

- організація водопостачання населення країни в умовах радіоактивного забруднення;
- захист водозаборів поверхневих вод;
- захист від площинного змиву радіонуклідів у річкові системи Прип'яті та Дніпра в найбільш забрудненій зоні;
- захист каскаду Дніпровських водосховищ від міграції радіонуклідів.

Тому негайно, вже на цьому засіданні, була сформована міжвідомча комісія фахівців-експертів з проблем водопостачання і захисту водних ресурсів, яку очолили д.г.-м.н. В. М. Шестопалов та д.г.-м.н. Е. В. Соботович. Документального оформлення ця комісія набула 8 травня 1986 р. Проте, вже 6 травня комісія подала свій перший документ – проект доповідної записки: «Першочергові заходи щодо організації водопостачання на території, що зазнала радіоактивного забруднення внаслідок аварії на Чорнобильській АЕС». Ця доповідна в той час отримала гриф «для службового користування». Керівником підготовки цього першого оперативного документу, який мав стратегічне значення щодо забезпечення життєдіяльності населення України в умовах катастрофічного радіоактивного забруднення, був Е. В. Соботович. Далі під його керівництвом були розроблені: «Пропозиції щодо проведення експерименту з дезактивації води р. Прип'ять шляхом адсорбції та коагуляції радіонуклідів на природних сорбентах, що завантажувались у річкову воду» (протокол від 10.05.1986 р.); «Пропозиції зі створення штучних геохімічних бар'єрів на шляхах міграції радіонуклідів та дезактивації Київського водосховища» (протокол від 11.05.1986 р.) та багато інших.

Слід зазначити, що перші відрядження співробітників ІГФМ АН УРСР до Зони відчуження ЧАЕС відбулися у першу декаду травня 1986 р. саме за ініціативи Е. В. Соботовича. Їх метою була оцінка масштабів забруднення території радіоактивними речовинами та визначення радіаційного стану водних систем. На той час працівники відділу Е. В. Соботовича за розпорядженням Президії АН УРСР № 0519-0521 від 11.03.1986 р. працювали над темою:

«Проаналізувати в окремих регіонах республіки запаси підземних вод, що не підпадають під забруднення, та швидкість самоочищення поверхневих вод в умовах масового застосування сучасних забруднювачів» (шифр теми – «Балаклава», термін виконання: 1 кв. 1986 р. – III кв. 1988 р.). Програму робіт за цією темою було в оперативному порядку скориговано з урахуванням радіоекологічних та радіогеохімічних проблем, поставлених Чорнобильською катастрофою.

Головні завдання програми, що вирішувалися у травні – червні 1986 р. співробітниками відділу ядерної геохімії та космохімії ІГФМ, містили у собі відбір і аналіз проб ґрунту з територій, прилеглих до Чорнобильської зони, та аналіз води і донних відкладів Дніпра, Прип'яті та Київського водосховища. Експедиційні дослідження здійснювались на орендованому у Київського пароплавства теплоході «Каштан-11», на борту якого було розгорнуто лабораторію експрес-аналізу. За результатами цих досліджень створювалися перші схеми радіаційного забруднення об'єктів довкілля та моделі для прогнозу вторинного радіоактивного забруднення вод Дніпровського басейну.

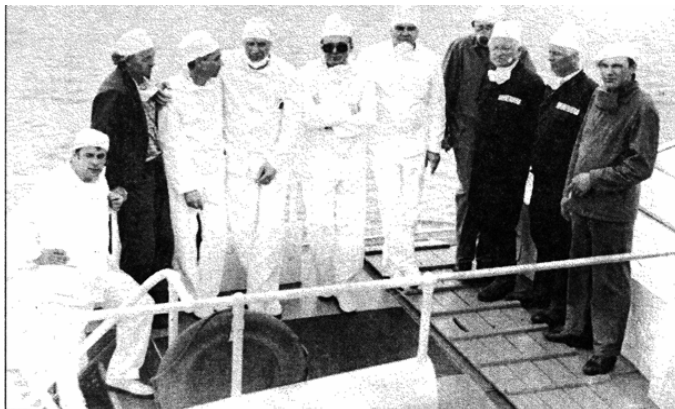
За розпорядженням Президії АН УРСР № 1327 від 26.06.1986 р. колективу відділу Е.В. Соботівича доручили виконання робіт за темою «Вивчити міграцію радіонуклідів у гідросфері районів, що підпали під забруднення під час аварії на Чорнобильській АЕС та розробити рекомендації щодо господарчо-питного водопостачання» (шифр теми: «Букет», термін виконання: III кв. 1986–1987 р.р.).

Першим великомасштабним натурним експериментом, проведеним на початку червня 1986 р. в рамках виконання зазначеної теми, були дослідження з дезактивації води р. Прип'ять шляхом адсорбції та коагуляції радіонуклідів на штучних сорбентах (попелові відходи Трипільської ТЕС), що завантажувалися у річкову воду.



**Учасники експерименту із захисту р. Прип'ять від забруднення радіонуклідами (1986 р.).**

Зліва направо: перший ряд – Г. М. Бондаренко, А. Н. Зенюк, Е. В. Соботівич; другий ряд – А. В. Голіков, Г. В. Лисиченко.



**Річковий порт м. Чорнобиля, червень 1986 року.**

Е. В. Соботівич (другий зліва) з членами урядової комісії обговорюють програму робіт із захисту р. Прип'ять та каскаду дніпровських водосховищ від радіоактивного забруднення.

Проте результати проведеного експерименту виявились незадовільними. Вони показали неефективність застосування адсорбційних методів для очищення поверхневих вод, що обумовлювалось знаходженням радіонуклідів переважно в складі завислих у воді «гарячих» часток. Незважаючи на те, що не підтвердились очікувані результати, проведений експеримент дозволив вченим отримати нові дані для визначення механізмів міграції радіонуклідів в природному середовищі та надати уточнені пропозиції щодо оптимізації методів очищення наземних вод від радіоактивного забруднення.

Далі було проведено ще багато унікальних робіт та експериментів поблизу зруйнованого реактора 4-го блока та в 30-ти кілометровій зоні ЧАЕС, що отримали умовні назви «Стінка в ґрунті», «Рудий ліс», «Програма Укриття», «Газон», «Паводок», «Вода», «Ґрунт», «Прогноз», «Роботи з Дезактивації» та інші. Їх результати мали важливе значення для мінімізації негативних наслідків при розробці стратегії ліквідації аварії та реабілітації забруднених від Чорнобиля територій.

З червня до жовтня 1986 року мене було призначено начальником штабу АН УРСР у зоні відчуження Чорнобильської АЕС. А наукове керівництво оперативних робіт у зоні відчуження в перші місяці після аварії добровільно взяв на себе Е. В. Соботович. Він зі своїми помічниками Ю. А. Слупицьким та І. В. Садолько знайшли приміщення для штабу АН УРСР ще 20 травня і ми разом звільняли його від зайвих паперів та відмивали. Приміщення складалося з двох кімнат на другому поверсі і належало відділу сільського господарства Чорнобильського райвиконкому по вул. Богдана Хмельницького 26 в м. Чорнобилі. На першому поверсі цього будинку розмістився Прип'ятьський міськком КПРС, що був щойно евакуйований з м. Прип'ять.

Штаб займався організацією прийому, розміщенням і харчуванням фахівців, що прибували з наукових установ АН УРСР та АН СРСР для вирішення питань ліквідації наслідків аварії. Він надавав посильну допомогу в організації робіт науковців, займався координаційними питаннями постачання необхідного обладнання та матеріалів, забезпечував транспортне обслуговування. Він мав постійний зв'язок з Урядовою комісією СРСР та іншими оперативними групами міністерств і відомств, які розміщувались в Чорнобилі.

Хочеться зазначити, що переважна більшість фахівців АН УРСР, що в той період потрапили до зони, були молоді науковці, які хотіли реалізувати себе та впровадити свої наукові здобутки у складній, неординарній обстановці. Їхня подальша наукова діяльність здебільшого була фактично пов'язана з чорнобильськими проблемами. Е.В. Соботович, як один з обізнаніших на той період фахівців АН УРСР з радіохімії та радіоекології, став для багатьох з них старшим наставником, науковим керівником та товаришем. Багатьох з тих, хто приймав участь у роботах того періоду, зараз вже нема в живих, серед них: В. І. Шаховцов – представник АН УРСР в зоні ЧАЕС у травні 1986 року, В. М. Черноусенко та А. Гурєєв – перші чергові Чорнобильського штабу АН УРСР, що залишились працювати в зоні; С. В. Бойчук – другий начальник штабу (жовтень-листопад 1986 р.), а також багато інших. Наша пам'ять і шана тим, хто ризикуючи своїм життям і здоров'ям, став на боротьбу з радіаційним монстром.

Досвід і фундаментальність знань з радіохімії дозволили Е. В. Соботовичу зайняти гідне місце в когорті видатних вчених України, які займалися проблемами безпеки АЕС та роботами безпосередньо в зоні аварії на ЧАЕС. Його дослідження збагачили науку фундаментальними працями з охорони навколишнього середовища та реабілітації забруднених після Чорнобильської катастрофи територій. Крім того у полі зору Е. В. Соботовича постійно перебували питання наукового супроводу ядерного паливного циклу в Україні, проблеми ядерної та екологічної безпеки АЕС та інших радіаційно небезпечних об'єктів.

За вагомий особистий науковий внесок у розв'язанні проблем Чорнобиля Е. В. Соботовичу наприкінці 1986 р. було присвоєне почесне звання – «Заслужений діяч науки України».

Узагальнення результатів наведених вище комплексних досліджень, в яких активну участь приймав і автор цих спогадів, увійшли до спільної пленарної доповіді на Першому всесоюзному з'їзді інженерів-геологів, гідрогеологів і геокріологів, що проходив у м. Києві (1988). Вони також були опубліковані в колективній праці Е. А. Яковлева, Б. В. Графского, Г. В. Лисиченка, Е. В. Соботовича «Итоги и задачи изучения изменений геологической среды в районах возведения атомных станций» в книзі «Проблемы рационального использования геологической среды», М.: Наука, 1988. с 203 – 224.

Наукові досягнення Е. В. Соботівича саме у вирішенні питань Чорнобильських проблем були високо оцінені урядом та науковою громадськістю в Україні та світі. В 1998 р. Е. В. Соботівича обирають членом кореспондентом АН УРСР, академіком НАН України (1992 р.), академіком Міжнародної академії наук Євразії (1997 р.); академіком Міжнародної академії технологічних наук (2002), дійсним членом Петровської академії наук і мистецтв (2005), іноземним членом Російської академії природничих наук (2005).

Високий професіоналізм і організаторський талант авторитетного вченого згуртували біля нього багато фахівців суміжних наук, розширювалась тематика досліджень, зростало число однодумців та колег і поступово, з часом, Відділення переросло в державний науковий Центр, а згодом в Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України. В процесі свого становлення Інститут отримав статус провідної в Україні науково-дослідницької організації з проблем радіогеохімії навколишнього середовища, в тому числі: з проблем радіоекології Чорнобильської зони; захоронення радіоактивних відходів; геохімії техногенезу і геохімії навколишнього середовища. Поряд з цим в ньому проводилися дослідження з проблем металогенії; генезису рудних і нерудних корисних копалин, зокрема урану і супутніх елементів; комплексного використання мінеральної сировини; оцінки природних і техногенних ресурсів. З 2004 року Інститут входить до складу Відділення ядерної фізики та енергетики НАН України. У 2011 році він вийшов з-під егіди МНС України і носить назву Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України». Весь цей час Емлен Володимирович був і залишався до останнього дня свого життя незмінним керівником цього наукового колективу.

Найбільш яскраво розкрився талант Е. В. Соботівича як вченого, педагога та організатора науки, в останні роки його життя, коли Інститут увійшов до складу Відділення ядерної фізики та енергетики. У цей період під керівництвом Е. В. Соботівича виконується ряд проектів Державної програми фундаментальних і прикладних досліджень з проблем використання ядерних матеріалів та ядерних і радіаційних технологій у сфері розвитку галузей економіки на 2004 – 2013 роки. Інститут також має тісні міжнародні наукові контакти, які здійснюються через виконання низки проектів TACIS, INTAS, КЕС, УНТЦ, МАГАТЕ. Особисті міжнародні зв'язки Е. В. Соботівича зі вченими світу дозволили фахівцям інституту виконувати спільні роботи і проекти, здійснювати закордонні наукові відрядження, приймати іноземні делегації та вчених. Географія його наукових контактів дуже велика – серед них: США, Канада, Австрія, Франція, Німеччина, Росія, Білорусь та інші країни.

Якщо повністю простежити науковий шлях Е. В. Соботівича то виявиться, що Чорнобиль пролягає глибокою межею між двома світами – до і після. До першої частини слід віднести становлення та розвиток низки базових наукових напрямів у галузі наук про Землю і Космос. Він був ініціатором і незмінним керівником досліджень з ядерної геохімії, космохімії, метеоритики, космогонії, космохронології, ранньої історії Землі, ізотопної гідрогеології. Після Чорнобиля творча спадщина Соботівича налічує багато фундаментальних робіт, які мають наукове і практичне значення для фахівців в області охорони навколишнього середовища та ядерної енергетики. Це книги – «Ядерна енергетика і навколишнє середовище» (1988), «Геохімія техногенезу», «Радіогеохімія в зоні впливу Чорнобильської АЕС» (1992), «Чорнобильська катастрофа» (1995), «Геохімія техногенних радіонуклідів» (2002), «Радіоактивні відходи України: стан, проблеми, рішення» (2003), «Чорнобильська катастрофа – 20 років: участь Інституту геохімії навколишнього середовища в подоланні наслідків» (2006.).

Підсумовуючи викладене, ще раз підкреслю визначну роль Е. В. Соботівича у становленні ядерної енергетики України, який з перших кроків її розвитку активно підключився до вирішення проблемних питань будівництва АЕС, займаючи принципову позицію щодо дотримання умов їх безпечного розміщення та функціонування, а з перших днів Чорнобильської катастрофи був безпосереднім учасником і організатором робіт з мінімізації наслідків Чорнобильської катастрофи. Він став засновником ряду наукових шкіл в Україні з ізотопної



геохімії, радіоекології, радіаційної та екологічної безпеки, ядерної хімії біологічних систем. Під його керівництвом підготовлено 6 докторів і понад 25 кандидатів наук. Результати досліджень ученого знайшли своє відображення в численних публікаціях – більш як у 600 наукових працях, зокрема 40 монографіях. За свої видатні заслуги Емлен Володимирович отримав низку нагород і почесних звань, а саме: ордени «За заслуги» III ступеня (1998) та «За заслуги» II ступеня (2008), орден «Хрест за мужність» Спілки інвалідів Чорнобиля (2007); нагороджений нагрудними знаками: Міністерства палива та енергетики України «За вагомий внесок у розвиток атомної енергетики України» (2007), НАН України «За наукові досягнення» (2007), Державної корпорації з атомної енергії «Росатом» «За участь у ліквідації аварії» та «Академік Курчатов» I ступеня (2011).

Доля розпорядилося так, що в останні 17 років життя Е. В. Соботовича, мені разом з Германом Миколайовичем Бондаренком довелося стати його безпосередніми помічниками і заступниками з наукової роботи. Наша співпраця, незважаючи на складні часи економічної кризи для українського суспільства та закладів науки, проходила в атмосфері доброзичливості, довіри та взаєморозуміння, завжди приносила позитив і задоволення від спілкування при вирішенні різних проблем діяльності інституту. Ми назавжди залишимо світлу пам'ять про цього видатного вченого, яскраву особистість, людину високої внутрішньої культури, яка завжди була відкрита до спілкування, до сприйняття нових наукових ідей, їх обговорення та практичної реалізації.

УДК 621.039.7

**Шабалін Б. Г., Злобенко Б. П., Спасова Л. В.**

*ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»*

## **ВНЕСОК АКАДЕМІКА Е.В. СОБОТОВИЧА У ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ ЗАХОРОНЕННЯ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ У ГЕОЛОГІЧНІ СХОВИЩА**

*У статті розглянуто внесок академіка НАН України Е.В. Соботовича у розвиток наукових засад вирішення проблеми захоронення довгоіснуючих радіоактивних відходів у стабільні геологічні утворення. Показано перспективи подальших досліджень у цьому напрямку, якими є: розвиток наукових основ і методик з оцінки безпеки підземних сховищ РАВ; проведення експериментального і математичного моделювання процесів міграції радіоізотопів в кристалічних породах; розробка наукових основ і технологічних принципів створення бар'єрних матеріалів для забезпечення безпеки сховищ РАВ.*

Проблема захоронення радіоактивних відходів (РАВ) гостро постала в Україні з набуттям державної незалежності. У нових умовах ця проблема набула особливого значення, насамперед, через наявність величезних об'ємів РАВ, що утворились внаслідок Чорнобильської катастрофи, і стала однією з реальних загроз для екологічної безпеки держави. По суті, проблема виявилася всеохоплюючою і системною.

Колектив Відділення радіогеохімії навколишнього середовища Інституту геохімії і фізики мінералів АН України (ВРНС) на чолі з Е.В. Соботовичем ще усередині 80-х років виконував фундаментальні ізотопно-геохімічні дослідження впливу на геологічне середовище атомних електростанцій (АЕС), а також теоретичні і експериментальні роботи щодо прогнозу геохімічної міграції радіонуклідів у підземних водах і зоні аерації. Особливістю досліджень було поєднання у системній єдності двох нерозривних складових – природного середовища і техногенної радіоактивної компоненти. Саме ці роботи започаткували формування у ВРНС такого винятково важливого напрямку наукової діяльності держави як поводження з РАВ, у тому числі, і захоронення довгоіснуючих РАВ (ДРВ) у стабільні геологічні утворення – геологічні сховища (ГС).

На замовлення Держкомітету з використання атомної енергії, під науковим керівництвом Е.В. Соботовича, у 1991 р. було створено Концепцію поводження з радіоактивними відходами в Україні [1], у якій проголошено основні принципи поводження з РАВ, відпрацьованим ядерним паливом (ВЯП) та визнано необхідність спорудження в Україні ГС для захоронення ДРВ. Саме положення цієї Концепції було покладено в основу Державної програми поводження з радіоактивними відходами, розробленої у 1996 р. (у редакціях 1999 і 2002 рр. – Комплексна програма поводження з радіоактивними відходами), якою визначено головні напрями і заходи поводження з РАВ чорнобильського походження, а також тими, що утворились у ядерно-енергетичному комплексі та на підприємствах інших галузей народного господарства. Треба зазначити, що дана концепція у багатьох аспектах залишається актуальною і сьогодні.

Завдяки авторитету Е.В. Соботовича, його широкому науковому кругозору, визначним лідерським якостям на базі ВРНС був створений Державний науковий центр радіогеохімії навколишнього середовища (нині – ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», далі – Інститут), який став визнаним центром досліджень з проблем поводження з РАВ. На його базі організовано Міжвідомчу наукову раду при Президії НАН України з проблем поводження з РАВ, насамперед, захоронення РАВ у геологічних формаціях і координації досліджень у цій галузі, до складу якої увійшли провідні науковці та фахівці як з Інституту, так і з інших організацій.

У 1991-1995 рр. в рамках програми невідкладних заходів з ліквідації наслідків аварії на Чорнобильській АЕС було виконано роботу „Аналіз принципів і критеріїв вибору та

оцінки придатності ділянок локалізації радіоактивних відходів», за результатами якої зроблено висновок про необхідність проведення комплексних досліджень щодо захоронення у ГС високоактивних відходів (ВAB) і довго існуючих радіоактивних відходів (ДРВ) ядерної енергетики України.

Геологічні формації є виключно складними системами з великою різноманітністю можливих технічних рішень при захороненні РАВ, що треба враховувати при спорудженні ГС. Дослідження в галузі розробки наукових основ безпеки ГС представляє комплекс проблем науково-технічного характеру, таких як вибір майданчика для його спорудження, розробка і створення технологій багатобар'єрної ізоляції, детальні дослідження у підземній лабораторії і аж до етапів проектування і будівництва.

У середині 90-х років провідні фахівці з проблем захоронення РАВ дійшли висновку, що за реальних соціально-політичних, нормативно-правових, економічних та екологічних передумов пошуки місця для геологічного сховища має бути зосереджено, насамперед, на території Чорнобильської зони відчуження і зони безумовного (обов'язкового) відселення (далі – ЗВ). Пізніше, на завдання Міністерства з надзвичайних ситуацій України, виконано ряд досліджень щодо вибору районів для створення ГС у ЗВ та прилеглих до неї територіях. Найбільш прийнятними для спорудження геологічного сховища у межах ЗВ вважаються породи докембрійського фундаменту. Глибина залягання поверхні фундаменту в межах ЗВ змінюється від 150 м на південному заході до 3000 м і глибше на сході території, таким чином, тектонічна структура фундаменту доступна для досліджень практично лише непрямыми геофізичними та аерокосмогеологічними методами. Між запропонованими в різні роки тектонічними схемами докембрійського фундаменту цієї території існують істотні розбіжності внаслідок застосування різних методичних засобів обробки даних і суб'єктивних підходів до інтерпретації результатів. Під час виконання цих досліджень були використані як традиційні (геофізичні, тектонічні, петрологічні, літологічні тощо) методи, так і застосовувались нові підходи. У результаті узагальнення й аналізу всієї наявної інформації був побудований комплект карт, що відображав будову осадового покриву досліджуваних територій. Результатом геодинамічного і гідрогеологічного моделювання стало створення багатофакторних картографічних моделей.

У зв'язку з пошуком тектонічно стабільної ділянки для захоронення ДРВ у докембрійських утвореннях досліджено закономірності будови київського ярусу (середній еоцен) на території ЗВ. Різноманітність умов формування київського ярусу охарактеризовано п'ятьма основними типами розрізів. Суттєво різні тенденції зміни літофаціальних умов протягом київського віку в різних частинах території встановлено шляхом аналізу мінливості просторового розподілу літотипів у послідовності латеральних зрізів товщі, які відповідають різним моментам геологічного часу. За особливостями будови київського ярусу, що зумовлені геотектонічними чинниками, територія поділяється на три райони – північно-західний, північно-східний та південний. Тектонічно найбільш стабільним уявляється будова південного району; на ньому мають бути зосереджені першочергові роботи з пошуку ділянки для захоронення ДРВ [2, 3].

В межах ЗВ було визначено ряд районів із сприятливими геологічними умовами, потенційно придатних для захоронення РАВ. Це, насамперед формація гранітів-рапаківі північно-східної частини Коростенського плутону, що залягає на малих глибинах, і геологічна будова якої найбільш досліджена. За результатами аналізу визначено дві перспективні для подальшого вивчення ділянки: перша – Вереснянська, розташована поза межами ЗВ, поблизу південно-західної її границі; друга – Товстий Ліс, яка знаходиться в межах ЗВ, на відстані 15–25 км західніше Чорнобильської АЕС.

Завдяки великому практичному досвіду Емлена Володимировича та численним науковим розробкам з питань захоронення РАВ, Європейська комісія у 1997 р. запросила його очолити наукове керівництво проектами для України.

Вже при виконанні робіт в рамках міжнародного проекту TACIS «Схема безпечного поводження з радіоактивними відходами», розділ «Допомога у виборі майданчика для

остаточного захоронення» за пропозицією українських експертів як варіант розміщення сховища РАВ стала розглядатися територія ЗВ, оскільки саме у зоні були зосереджені основні обсяги РАВ, що підлягали видаленню в ГС. Перспективність геологічної будови ЗВ для розміщення ГС обґрунтовано як показниками геологічної придатності, так і сучасними економічними й соціально-демографічними умовами, а також відсутністю потенційних труднощів, пов'язаних з одержанням дозволу від місцевих органів влади на розміщення радіаційно небезпечних об'єктів та близькості основних постачальників ВАР і ДРВ [4, 5].

У іншому міжнародному проекті [6], який виконувався за завданням директорату наукових досліджень Єврокомісії з проблеми геологічного захоронення нетепловиділяючих ДРВ, наукове керівництво яким також здійснював Е.В. Соботович, брали участь експерти компаній GRS mbH (ФРН), AEA Technology (Велика Британія) та українські фахівці. Досліджувалась можливість створення сховища нетепловиділяючих низько- та середньоактивних ДРВ у відпрацьованих гірничовидобувних шахтах. За результатами експертного висновку було вибрано залізорудну шахту Саксагань (Криворізький басейн) як таку, що найбільш відповідає критеріям безпеки захоронення РАВ подібного типу. Оцінка безпеки виконувалась за допомогою запропонованих західною стороною регіональної й локальної гідрогеологічних моделей (за програмою MASCOT). Кінцевий результат досліджень представлено інтегральними детермінованими та імовірнісними оцінками потенційного радіологічного ризику від захоронення РАВ у шахті Саксагань. Згідно з попередніми висновками потенційний ризик захоронення нетепловиділяючих низько- та середньоактивних ДРВ у шахті Саксагань нижчий, ніж встановлено міжнародними нормами.

Україна, ратифікувавши Об'єднану Конвенцію про безпеку поводження з відпрацьованим паливом та про безпеку поводження з радіоактивними відходами, взяла на себе зобов'язання виконувати принцип непокладання надмірного тягаря на майбутні покоління. Тому Інститут, в особі директора, академіка НАН України Соботовича Е.В., підтримав наукову програму проекту Єврокомісії «Європейська технологічна платформа – реалізація геологічного захоронення радіоактивних відходів», якою передбачено, що перші геологічні сховища для захоронення відпрацьованого палива та високоактивних довгоіснуючих РАВ будуть побудовані в Європі до 2025 р., і став її учасником [7].

Емлен Володимирович приділяв багато уваги науково-організаційній співпраці з питань геологічного захоронення з МАГАТЕ. Починаючи з 2004 р. Інститут приймає участь у програмі за проектом «Технології захоронення РАВ у підземних науково-дослідних лабораторіях» [8], у рамках якого вже шість наукових співробітників Інституту пройшли курси МАГАТЕ за програмою фундаментальних засад геологічного захоронення – від розробки концепції до оцінки безпеки, а також з сучасних концептуального та чисельного методів моделювання процесів у системі сховища РАВ. Цей факт є особливо важливим для України, оскільки діяльність зі створення геологічного сховища РАВ знаходиться на початкових стадіях, а підготовка відповідних вітчизняних фахівців дозволить заощадити час та кошти.

Низка робіт присвячена питанням розробки комплексних геохімічних критеріїв прийнятності кристалічних порід для створення ГС. На основі аналізу факторів впливу ВАР на кристалічні породи (мінерали) визначено, що геохімічними критеріями прийнятності, як складової частини загальних геологічних критеріїв, є термічна і радіаційна стійкість, сорбційна і ізоморфна ємність, геохімічна подібність радіонуклідному складу РАВ, вміст флюїдних включень та газоутворення. Рекомендовано методи для визначення кількісних показників геохімічних критеріїв прийнятності [9]. Експериментально досліджено міжфазовий розподіл Th і U у водній системі та запропоновано модель, за якою розраховано середні величини коефіцієнтів розподілу (Kd) U, Pu, Np, Am Cs та Tc у гранітах для використання при проведенні аналізу безпеки [10,11].

Для багатобар'єрної концепції геологічного захоронення необхідним є проведення оцінки стійкості бар'єрів. Складність цієї оцінки полягає у необхідності врахування фактора часу, а це – сотні тисяч років. Тому було вивчено можливість використання результатів

короткочасних лабораторних спостережень у методології оцінки надійності геологічного захоронення. Обговорено механізми, що викликають руйнування системи бар'єрів, включаючи дію кондиційованих відходів, мобілізацію радіонуклідів усередині ближньої зони та їхній перенос через буфер/матеріал засипки, далі – в оточуючу гірську породу. У рамках контракту з МАГАТЕ виконано дослідження стійкості мінералів з порід, які можуть вміщувати ДРВ. Проведено екстраполяцію результатів короткострокових спостережень на тривалі періоди часу (в геологічному масштабі) [12].

Дослідження довгострокової стабільності матеріалів, що застосовуються при захороненні РАВ, мають характер прогнозу. Із часом властивості захисних бар'єрів змінюються за рахунок фізико-хімічних процесів, що відбуваються усередині ГС. Тому при проведенні оцінки стійкості матеріалів, використовуваних для упаковки РАВ, можуть бути враховані результати досліджень відповідних археологічних артефактів як матеріальних аналогів інженерних бар'єрів (метал, скло, кераміка). За контрактом МАГАТЕ було виконано дослідження «Вивчення стійкості матеріалів з археологічних пам'яток України», у ході якого визначено параметри й дано оцінку швидкості корозії виробів із бронзи й міді з археологічних розкопів в античному місті Ольвія (Північне Причорномор'я). Отримані результати опубліковані в Технічному документі МАГАТЕ [13] і використовуються в інформаційно-просвітницьких заходах при обговоренні з населенням питань відносно вибору місць для створення ГС.

Під науковим керівництвом Соботовича Е.В. проведено роботи з вивчення системи інженерних бар'єрів у ближній зоні ГС, які призначені для утримування радіонуклідів протягом визначеного проектом проміжку часу, стримування їхньої мобілізації і виходу у навколишнє геологічне середовище. Співробітники відділу у рамках контракту з МАГАТЕ дослідили властивості бентоніту Черкаського родовища. Узагальнюючий аналіз експериментів з визначення параметрів набухаючих глин дозволив рекомендувати їх для використання як бар'єрного матеріалу у ГС [14].

Імобілізація ВАВ та середньоактивних РАВ (САВ) у тверді стійкі матеріали – консервуючі матриці – є на сьогодні загальноприйнятою у світі практикою запобігання надходження забруднювачів у навколишнє середовище, а вибір консервуючих матриць – це один із ключових моментів, досить актуальний для всіх ядерних держав, при вирішенні питань, пов'язаних із створенням сховищ РАВ. Необхідність підвищення екологічної безпеки ГС вимагає захоронення ВАВ у твердому стані, що пов'язано зі створенням нових матричних матеріалів для надійної і довготермінової фіксації довгоіснуючих радіонуклідів в умовах тривалої дії опромінення. Тому у відділі виконуються дослідження методів синтезу мінералоподібних матриць з ізоморфно фіксованими елементами-імітаторами відходів та комплексне дослідження фазового складу, структурних особливостей, фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей зразків мінералоподібних матриць. При виконанні цих робіт відділ плідно співпрацює з Інститутом фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій ННЦ ХФТІ НАН України та Київським національним університетом ім. Т.Шевченка в рамках завдань і заходів, передбачених «Державною програмою фундаментальних і прикладних досліджень з проблем використання ядерних матеріалів та ядерних і радіаційних технологій у сфері розвитку галузей економіки».

Під науковим керівництвом академіка Е.В. Соботовича у відділі було підготовлено і захищено Б.Г. Шабалінім докторську дисертацію, у якій на основі мінералого-геохімічних даних показано перспективність і переваги використання мінералоподібних матриць зі структурами типу флюориту (цирконоліт, пірохлор), гранату, монациту (брабантит) і голандиту для імобілізації відходів, які б могли містити техногенні актиноїди, рідкісноземельні і деякі інші довгоіснуючі радіонукліди [15, 16]. Уперше визначено оптимальні умови синтезу матриць методом прожарювання сумісно осаджених компонентів з одночасним введенням у високореакційну шихту елементів-імітаторів довгоіснуючих радіонуклідів. Проведено комплекс досліджень щодо експериментального визначення розчинності і радіаційної стійкості отриманих матеріалів і встановлено можливість

застосування нових енергозберігаючих методик їх отримання. Наукові результати були високо оцінені міжнародними експертами, і з Інститутом було укладено угоду на участь в координаційному проекті МАГАТЕ.

У 2008 р. в Інституті, за участі Е.В. Соботовича, у рамках проекту МАГАТЕ «Комплексна оцінка безпеки радіоактивних відходів в Україні», організовано та проведено два семінари, метою яких було ознайомлення українських спеціалістів з методологією МАГАТЕ з оцінки безпеки об'єктів для захоронення РАВ і впровадження її в Україні.

По мірі розвитку державної системи поводження з РАВ у діяльності Інституту поступово формувалися нові відгалуження, зокрема, створення нормативно-технічної бази у сфері захоронення РАВ, розробка технологічних принципів довгострокової ізоляції ВАВ тощо. Комплексною програмою поводження з РАВ передбачений, у тому числі, і першочерговий розвиток вітчизняної нормативно-правової бази. Під науковим керівництвом і за безпосередньої участі Е.В. Соботовича розроблено нормативно-правовий акт (НПА) “Загальні положення забезпечення безпеки захоронення радіоактивних відходів у геологічних сховищах” [17]. Актуальність створення цього документу викликана необхідністю вирішення проблеми ізоляції ВАВ та ДРВ для України, що визначається низкою факторів:

- значними обсягами ВАВ та ДРВ, накопиченими при ліквідації наслідків аварії на Чорнобильській АЕС, експлуатації ядерних установок, використанні джерел іонізуючого випромінювання;

- необхідністю вирішення проблеми ізоляції ВАВ від переробки в Російській Федерації ВЯП з українських АЕС (реактори типу ВВЕР);

- зняття енергоблоків АЕС та дослідних реакторів з експлуатації.

Результатом розробки цього НПА є встановлення регулюючих вимог до загальних положень забезпечення ядерної та радіаційної безпеки при захороненні РАВ, які підлягають розміщенню в ГС, на всіх етапах життєвого циклу сховищ для захоронення РАВ (вибір майданчика, проектуванні, спорудженні, експлуатації та закритті), що сприятиме удосконаленню існуючої практики поводження з РАВ.

За ініціативи, наукового керівництва та безпосередньої активної участі Е.В. Соботовича було здійснено кілька крупних проектів з розробки стратегії поводження з РАВ в Україні. У цьому зв'язку не можна не згадати, з якою енергійністю, принциповістю і переконливістю наполягав Е.В. Соботович на невідкладності проведення робіт з пошуку місця для остаточного видалення ДРВ у стабільні геологічні утворення, що є однією з найважливіших умов забезпечення екологічної безпеки держави і сталого її розвитку.

Необхідність подальших комплексних геохімічних досліджень поведінки системи бар'єрів ближньої зони сховища РАВ (матриця – контейнер – глинистий бар'єр) дозволить одержати додаткові дані для проведення моделювання на вибраних ділянках для спорудження ГС РАВ в Україні. Адже створення ГС у найближчі 30-35 років є необхідною умовою сталого розвитку як України, так і її ядерної галузі.

1. Концепция обращения с радиоактивными отходами Украины / Соботович Э.В. (научный руководитель) и др. – Академия наук Украины, 1993. – 132 с.
2. Бухарев В.П., Скворцов В.В., Семенюк М.П., Степанов В.О., Скворцов Д.В., Олександрова Н.В. Районування території зони відчуження та безумовного (обов'язкового) відселення за потенційною придатністю геологічних структур для спорудження централізованого геологічного сховища РАВ / Матеріали семінару: “Дослідження території України для визначення розташування сховищ РАВ глибинного типу”. Київ, 25 грудня 1998 рік. – С. 23-30.
3. Скворцов В.В., Олександрова Н.В. Дослідження будови київського ярусу в зоні відчуження з метою пошуку ділянки докембрійського фундаменту для захоронення радіоактивних відходів / Зб. наук. праць ІГНС НАН України. – 2010. – №. 18. – С. 129-139.
4. Site Selection for Radwaste Disposal in Ukraine. Final report / TACIS project No U4.02/93. / Cassiopee. Contract No 95-118-WW 93/06/02 02/B006. December 1996. – 96 p.

5. Деконінк Ж.М., Соботович Е.В., Шестопалов В.М., Скворцов В.В. Дослідження можливості захоронення радіоактивних відходів у глибоких геологічних формаціях. Проект “Кассіопея”. Бюл. екологічного стану зони відчуження та зони безумовного (обов’язкового) відселення. – № 13, березень 1999. – С. 64–66.
6. Feasibility Study for an Underground Repository for Long-lived Non-heat-generating Radioactive Waste in Ukraine / P. Bogorinski et al. / EUR 17631, Contract № B7-6340/95/001028/MAR/C3/ – Luxembourg. – 1999. – 96 p.
7. <http://www.igdtp.eu/>
8. <http://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/WTS-Networks/URF/overview.html>
9. Шабалін Б.Г. Методологія мінералого-геохімічних досліджень на пошуковому етапі створення глибинного сховища радіоактивних відходів та розробка комплексних геохімічних критеріїв для оцінки його безпеки / Шабалін Б.Г. // Мінеральні ресурси України. – 2008. – № 1. – С. 43–46.
10. Шабалін Б.Г. Особливості міграції техногенних актиноідів в геологічному середовищі при захороненні відпрацьованого ядерного палива / Шабалін Б.Г., Бухарев В.П. // Геол. журн. – 2005. – № 4. – С. 71–79.
11. Колябіна І.Л., Шабалін Б.Г., Перкатий К.Є. Оцінка коефіцієнтів розподілу U, Pu, Np, Am, Cs та Tc в кристалічних породах потенційних ділянок розміщення геологічного сховища в Україні // 36. наук. праць ДУ „ІГНС НАН України”. – 2012. – №. 21 – С. 16-26.
12. IAEA-TECDOC-1177, Extrapolation of short term observations to time periods relevant to the isolation of long lived radioactive waste, IAEA, Vienna, 2000.
13. IAEA-TECDOC-1481. Anthropogenic Analogues for Geological Disposal of High Level and Long Lived Waste, IAEA, Vienna. – 2005. – 73 p.
14. IAEA-TECDOC-1718, Characterization of swelling clays as components of the engineered barriers system for geological repositories, IAEA, Vienna, 2013.p.
15. Шабалін Б.Г. Синтез керамічних матриць на основі штучних сполук зі структурами цирконоліту, пірохлору і гранату / Шабалін Б.Г., Тітов Ю.О. // Мінерал. журнал. – 2009. – Т.31. – №4. – С.49–59.
16. Shabalin B. Ferric titanous hollandite analogues – matrices for immobilization of Cs-containing radioactive waste: synthesis and properties / Shabalin B., Titov Y., Zlobenko B. [et. al.]. // Mineral. Journal. – 2013. – V.35 – N4. – P.12–18.
17. НП 306.4.133-2007 Загальні положення забезпечення безпеки захоронення радіоактивних відходів у геологічних сховищах // К.: – ДКЯР. – 2007.

**Шабалин Б.Г., Злобенко Б.П., Спасова Л.В. ВКЛАД АКАДЕМИКА Э.В. СОБОТОВИЧА В РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХРАНИЛИЩА**

*В статье отражен вклад академика НАН Украины Э.В. Соботовича в развитие научных основ решения проблемы захоронения долгосуществующих радиоактивных отходов в стабильные геологические образования. Показаны перспективы дальнейших исследований в этом направлении, какими являются: развитие научных основ и методик по оценке безопасности подземного хранилища РАО; проведение экспериментального и математического моделирования процессов миграции радиоизотопов в кристаллических породах; разработка научных основ и технологических принципов создания барьерных материалов для обеспечения безопасности хранилищ РАО.*

**Shabalin B.G., Zlobenko B.P., Spasova L.V. CONTRIBUTION OF ACADEMICIAN EMLIN V. SOBOTOVICH IN SOLUTION OF THE PROBLEM OF RADIOACTIVE WASTE DISPOSAL IN GEOLOGICAL REPOSITORIES.**

*The paper presents the contribution of Prof. Emlin V. Sobotovich, member of National Academy of Sciences of Ukraine, into development of the scientific basis for long-lived radioactive waste disposal in stable geological formations. It is considered that the prospects of further researches are the following: development of the scientific basis and methods for radioactive waste underground repository safety assessment; experimental and mathematical simulation of radioisotope migration processes in crystalline rock; development of the scientific basis and technological concepts for creation of barrier materials for ensuring safety of radioactive waste repositories.*

**Соботович Э. В.**

*ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»*

## **ЧЕРНОБЫЛЬСКИЕ СЮЖЕТЫ (1986 – 1987)**

*Эти страницы воспоминаний были найдены в архиве Соботовича Э.В. после его смерти. В этих воспоминаниях каждое слово, каждый описанный эпизод окунают нас в атмосферу первых тревожных дней и месяцев после беспрецедентной чернобыльской катастрофы, когда необходимо было безотлагательно решать нестандартные задачи, принимать ответственные решения. При чтении текста возникает ощущение живого голоса рассказчика – настолько непосредственно и искренне переданы впечатления Эмлена Владимировича от прошедших событий.*

В пятницу 25-го апреля 1986 г. поздно вечером я со своей женой приехал на свою дачу в с. Нижние Жары (Белоруссия, 12 км от Чернобыля). В субботу со своей двухлетней внучкой сажал на огороде картошку. В воскресенье 27 апреля поехал с женой по магазинам в белорусские п.г.т. Комарин, Брагин, Хойники. Мы обратили внимание на некоторую сумрачность атмосферы в солнечный день. 28-го по селу поползли слухи, что на ЧАЭС возник пожар. По официальному радио передали, что пожар локализован, а радиационная обстановка не представляет опасности для жителей г. Припять (и это уже после того, как жители г. Припяти были эвакуированы!). 29-го по «вражьему голосу» мы узнали о масштабах катастрофы и 30-го выехали в Киев. Ожидали паром через р. Припять часа три, наблюдали столб черного дыма над ЧАЭС. На берегу сидел мальчик-солдат с дозиметром. Черная пена, прибывшая к берегу, «светила» до 5 Р/час. Рядом в кустах, по свидетельству этого дозиметриста, была «чепуха», всего 50-70 мР/час. На мое предложение отойти от кромки воды дисциплинированный солдат сказал, что ему приказали сидеть здесь 2 часа. Никаких записей он не делал. Я немедленно загнал свое семейство в машину. В Чернобыле вовсю шла подготовка к Первомайским празднествам. По приезду в Киев я переоделся и немедленно поехал на работу в ИГФМ. Выяснилось, что я сам (в новой одежде) «свечу» в 20 мР/час независимо от части тела, машина «светит» от 20 до 40 мР/час. Следует отметить, что мой отдел ядерной геохимии и космохимии был оборудован соответствующей радиоизмерительной техникой, изотопный блок работал по 2-му классу. Я «дезактивировался» в санпропускнике и приказал провести радиометрическую съемку на территории академгородка в Святошино. Благо в секторе металлогении нашего института имелось около 40 современных (на то время) геологических радиометров, большинство из которых имело предельную шкалу измерения 3 мР/час (СРП). Последние зашкаливали. Скажем, это наблюдалось на проспекте Палладина, где нескончаемым потоком шел транспорт из мест, зараженных радиоактивностью, в отдельных местах на крышах домов и т. п. Впоследствии, где-то в конце мая, все эти чувствительные радиометры были переданы городским властям для организации радиологического контроля на рынках, молочных заводах, вокзале и т. д. Следует отметить, что Гражданская оборона, несмотря на солидный офис, массу генералов, обширную инфраструктуру (от пожарников до спасателей), практически не имела подобных приборов, а имевшиеся несколько армейских ДП-5 были слишком грубыми и предназначенными для измерения высоких радиационных полей на случай атомной войны.

По моим сведениям, город и загрязненные области обеспечили радиометрическими приборами, в основном, три ведомства: Министерство геологии Украины, Кировская экспедиция Минсредмаша СССР, АН УССР (Институт ядерных исследований и Институт геохимии и физики минералов).

Вернемся к хронологии событий: 3-го мая состоялось первое заседание у Б.Е. Патона о создании оперативной комиссии АН УССР по ЛПА на ЧАЭС; 4 мая Комиссия под



председательством В.И. Трефилова (заместители В.Т. Барьяхтар и В.П. Кухарь) приступила к работе.

7-го мая Комиссия поручила мне поработать над прогнозом радиоактивного заражения Киевского водохранилища. 14 мая я выехал в Чернобыль – там царила полная неразбериха. Город был эвакуирован 9-10 мая. Работали только химические войска да заседали ведущие сотрудники ЧАЭС вместе с прибывшими москвичами. Представителей правительства УССР еще не было. Несмотря на то, что IV реактор уже не дымил, р. Припять выносила огромное количество радиоактивности в Киевское море. Предполагалось, что радионуклиды в воде находятся в ионной форме.

Переночевать было негде (на дачу проехать не удалось) и я в этот же день вернулся обратно. Доложил Трефилову и Барьяхтару о проводимых в зоне работах (р. Припять уже была частично обвалована по правому берегу). Научные сотрудники Минсредмаша и Курчатовского института (человек 20) сидели в одной комнате и проводили своеобразный «штурм мозгов». Обсуждались проблемы пуска 1-го, 2-го и 3-го блоков ЧАЭС, дезактивации промплощадки, строительство плиты под разрушенным блоком и т.д.

17 мая я предложил провести крупномасштабный эксперимент по созданию на р. Припять геохимического барьера с целью предотвращения попадания радиоактивности в Киевское море. 20-го я приехал на автомашине автобазы АН УССР вместе со своими сотрудниками и, переданным в мою группу, сотрудником НИИСК Мельниковым А. И. Задание заключалось в следующем:

1. Обсудить с москвичами предложение о создании геохимического барьера на р. Припять;
2. Присмотреть помещение для штаба АН УССР;
3. Попытаться получить данные о радиационной обстановке в 30-километровой зоне (заметим, эти сведения являлись секретными и АН УССР их никак получить не удавалось).

Шофер автобазы из машины не вылезал нигде. И даже тогда, когда мы с Мельниковым решили обследовать радиационную обстановку на левобережной пойме реки Припять и застряли в песке сразу же после переезда через понтонный мост, шофер не вылез из машины. Мы с Мельниковым откопали машину, затем Мельников сбегал за БТР-ом на правый берег и нас благополучно стащили с этого места. Радиоактивность на этом песке показывала всего 50 мР/час. Не так уж и много, учитывая близость ЧАЭС. Шофер в этот же день уехал домой и больше мы этой машины не видели.

Надо сказать, что радиационная обстановка в районе все время Киева и в р. Припять ~~была~~ <sup>была</sup> ~~не имела~~ <sup>имела</sup> ~~раньше~~ <sup>раньше</sup> ~~с радиоактивностью~~ <sup>с радиоактивностью</sup>. Поэтому ~~сначала~~ <sup>сначала</sup>, что в штаб АН УССР кроме ~~моего~~ <sup>моего</sup> ~~и еще некоторых~~ <sup>и еще некоторых</sup> ~~сотрудников сектора~~ <sup>сотрудников сектора</sup> ~~многолетним~~ <sup>многолетним</sup> (всего 30 человек из 850) ~~вместо~~ <sup>вместо</sup> ~~дальнейшего~~ <sup>дальнейшего</sup> ~~работы~~ <sup>работы</sup> ~~в 1986 г.~~ <sup>в 1986 г.</sup> в 30 км. зоне ЧАЭС.

Надо сказать, что радиофобией страдали практически все жители Киева, в том числе многие научные сотрудники Академии наук, не имевшие ранее дела с радиоактивностью. Достаточно сказать, что от ИГФМ АН УССР летом 1986 года регулярно работали в 30-км зоне ЧАЭС всего 30 человек из 650 – мужчины моего отдела и некоторые сотрудники Сектора металлогении. К концу 1986 года и в последующие годы добровольцев-ликвидаторов стало значительно больше. Может быть и потому, что где-то с октября 1986 года ликвидаторам-ученым стали хорошо оплачивать их пребывание в Зоне отчуждения. До этого времени мы довольствовались грамотами (правительственными благодарностями), изредка премиями, за которыми мы ездили в п.г.т. Полесское, где в то время радиационный фон составлял 40 мР/час.

21-22 мая мы с А. Мельниковым в помещении исполкома Чернобыля дезактивировали одну из комнат (самую большую рядом с кабинетом председателя исполкома), в которой фактически разместился штаб АН УССР в нашем лице. В комнате стены, потолок и пол светили в пределах 15-20 мР/час. Мы снизили фон до уровня 1-2 мР/час и меньше не получалось в течение июня-июля месяцев. Наш штаб, расширившись на 5 комнат, впоследствии функционировал в 30-км зоне в качестве места для координации работ научных сотрудников Академии вплоть до 1996 года.

Крупномасштабний експеримент по  
созданию геохимического барьера в  
Припяти в период 3-5 июня 1986 г.,  
т.е. тогда, когда загрязнение воды  
р. Припять снизилось до  $10^{-8}$  Ки/л.

Крупномасштабный эксперимент по созданию геохимического барьера был проведен в период 3-5 июня 1986 г., то есть тогда, когда загрязнение воды реки Припять снизилось до  $10^{-8}$  Ки/л. С пяти барж, груженных адсорбентами (на 95% состоящих из золы Трипольской ГЭС с добавлением 5% цеолита и известняка, общим весом 7400 т) при помощи армейских окопкопателей и подъемных кранов в течение 3-х суток высыпали эти сорбенты в р. Припять, чуть ниже ЧАЭС. На эксперименте присутствовал председатель СМ УССР А. П. Ляшко, В.П. Кухарь, масса других начальников.

По руслу р. Припять и в Киевском море было организовано 8 пунктов наблюдения (на кораблях). Командовали всем этим парадом мой «оруженосец» Ю.И. Слупицкий и главный дозиметрист ИГФМ Н.Г. Костюченко (оба они впоследствии стали чернобыльскими инвалидами, а еще через некоторое время Н.Г. Костюченко ушел из жизни). Когда мы через несколько дней подвели баланс радиоактивности на входе – выходе эксперимента, то выяснилось, что 7400 т адсорбента задержали всего 40 Ки радиоактивности от тех тысяч, которые поступили в акваторию Киевского моря за эти 3 дня.

Этот эксперимент ясно показал, что радионуклиды не находятся в ионной форме. Об этом же говорил и факт прохождения радионуклидов через водоочистные сооружения на насосных станциях (вода из кранов киевлян в то время содержала до  $5 \cdot 10^{-9}$  Ки/л радиоактивности).

Методика Гидромета СССР предусматривала измерения радиоактивности воды после фильтрования ее через фильтр синяя лента (диаметр пор 20 мк). Предполагалось, что все, что проходит через этот фильтр, находится в ионной форме. Но в таком случае на станциях водоочистки ионы должны были задерживаться. Пройти ее могли только нейтральные молекулы или незаряженные коллоидные частицы размером порядка 100 Å.

Таким образом, наш эксперимент ясно показал, что проводить аналогию с Челябинской катастрофой 1958 г. нельзя. Тем более нельзя механически переносить опыт ликвидации последствий Челябинской аварии на Чернобыльскую, на чем настаивали и чему следовало большинство ученых Минсредмаша и других ведомств СССР.

Первый месяц после аварии запомнился довольно четко, но перерывая свои заметки за период 1986-1988 гг. кроме фактических данных я не нашел никаких дневниковых записей, а тем более фамилий и описаний среди тех или иных мероприятий. Все они выполнялись в условиях строжайшей секретности. И не дай Бог если бы мои записи, а тем более впечатления, попали бы в руки какому-нибудь osobistu. Кстати, I-й отдел в 1987-1988 гг. функционировал в одном помещении, что и штаб АН УССР. Фотографировать было нельзя и не только из-за режима секретности, а и потому, что через несколько дней пребывания в зоне пленка «засвечивалась» радиацией и снимки получались весьма некачественными.

Однако при очень большой необходимости удавалось преодолеть барьер секретности. Так А. Мельников в конце мая, взяв у одного генерала карту радиационной обстановки для работы на день, ухитрился привезти ее в Киев В.И. Трефилову, где быстро сняли кальку (в то время не существовало ксероксов). Эта карта была основой для размышлений отряда ученых АН УССР на протяжении 2-3 месяцев, пока не удалось получить ее официально.

Вспоминаю как этот знаменитый А.И. Мельников (сейчас гражданин США) где-то в конце мая поволок меня посмотреть на подземные работы под четвертым блоком, где он несколько дней работал шахтером. Впечатление незабываемое, особенно при пробежке от автобуса до входа в шахту (приблизительно 50 м в радиационном поле порядка 40 Р/час). В самом подземелье активности практически не было.

В памяти всплывают и другие эпизоды в процессе инспектирования работ сотрудников АН УССР (моих и из других институтов). Например, выезд на берег пруда-охладителя в середине или конце июня с целью проведения натурного эксперимента по сорбции радионуклидов на природных адсорбентах. Ящик с цеолитом опускали в пруд, заходя в воду по колено на определенное время. На прибойной полосе шириной примерно 5 м активность составляет приблизительно 5 Р/час. И вот я и мой ученик Ю.А. Ольховик устанавливаем этот ящик (весом килограмм 30-40). Вместе с моим аспирантом, О. Нефедовым (сейчас он житель Австралии) таскаем активную землю, обкладываем ею колодец в с. Копачи, чтобы в дальнейшем определить скорость попадания активности в грунтовые воды. Конечно, меня никто не заставлял все это делать. Но я не мог подвергать риску своих сотрудников и оставаться в стороне. Ведь из всей группы геохимиков только я и доктор Г.Н. Бондаренко знали не понаслышке что такое радиация и как с нею надо себя вести.

Мы работали в плотном контакте с физиками. И хотя, скажем, у В. Шеховцова (вечная ему память) и В.И. Гаврилюка были другие задачи, чем у нас, общение взаимно обогащало и способствовало возникновению продуктивных идей. Жили мы летом 1986 г. вначале в Иванкове, а уже с июня-июля каждый институт имел собственные апартаменты-лаборатории, где жили и работали. В частности, ИГФМ освоил для этой цели три дома и обширное экспедиционное хозяйство, включая 5 легковых автомашин для разъездов по зоне.

Незабываемое впечатление оставил лозунг на одной из Припятских многоэтажек: «ХАЙ МИРНИЙ АТОМ БУДЕ РОБИТНИКОМ, А НЕ СОЛДАТОМ!». Кто-то в слове «хай» надломил одну ножку в букве А и перевернул ее. Вот такие были развлечения.

Наши охотники запаслись в Чернобыле свинцовой дробью на всю оставшуюся жизнь (свинец забрасывали в IV блок с вертолетов, и его было несметное количество). И вот эта дробь пригодилась нам, чтобы решить вопрос о происхождении свинцовых пятен на почве, обнаруженных во многих местах Киевской, Житомирской и даже Волынской областей. Газеты кричали, что они Чернобыльского происхождения (возгонялся свинец, забрасываемый в горящий реактор). Проведенный нами изотопный анализ свинца некоторых из этих пятен и той самой дроби, которой запаслись охотники, показал, что свинцовое пятно никакого отношения к Чернобылю не имеет. Скорее всего, это военные или нерадивые

шофера сливали этилированный бензин, где придется. Не секрет, что в те времена производительность шоферов часто оценивалась по количеству израсходованного ими бензина.

Подведем итоги 1986 г. Основным достижением в геохимическом плане я считаю то, что мы установили форму нахождения радионуклидов в почвах и водоемах, размах и направление их миграции. На основании этих исследований мы выступили против таких мероприятий как создание каньонов в русле Киевского моря (и действительно они оказались неэффективными барьерами). А также против строительства плотин с клиноптилолитом на 136 малых речках. В 1988 г. мы показали, что цеолит этих плотин (заложено 35000 тонн) взял на себя всего 5 Ки радиоактивности из тех сотен тысяч Ки, которые находились на водосборах. Эти плотины впоследствии разрушили, ибо в результате заболачивания погиб лес, снизился рН воды, увеличился переход радионуклидов в растворимую форму.

Мы никак не приветствовали ни глубокую вспашку, ни гидрозавесу на пруде-охладителе, ни стену в грунте возле промплощадки. И действительно, все это оказалось лишним. Автореабилитационные силы природы гораздо выше нашего техногенного вмешательства. Ей надо вовремя и дозированно помогать.

То, что было сделано на промплощадке ЧАЭС, было необходимым и оправданным, поскольку стояла задача запустить три оставшиеся блока в работу. Но при этом не стоило сгребать в пруд-охладитель радиоактивную грязь. Где-то в июле-августе приезжаю я на пруд-охладитель со стороны 5-й очереди ЧАЭС, иду с радиометром к куче мусора (почва, железо какое-то торчит и пр.), а он показывает 5 Р/час. Убегаю. Через несколько дней веду В. Пашевича (в то время руководителя работ по дезактивации) на это место – нет кучи. Начинаем интересоваться у солдат. Говорят – а мы ее вчера сбросили в пруд-охладитель. Заметим, что сейчас пруд-охладитель ЧАЭС представляет собой несанкционированное хранилище радиоактивных отходов. Да и промплощадка около энергоблоков дезактивировалась, в основном, путем укладывания 240 000 м<sup>2</sup> бетонных плит на загрязненную поверхность.

В то же время мы показали, что грунтовые воды (исключая промплощадку ЧАЭС) не загрязнены радиоактивностью и что жители не выселенных сел могут спокойно пользоваться своими колодцами (после их очистки). Подземные водоносные горизонты также чистые. К концу лета радиоактивность в р. Припять попадала в основном за счет твердого стока. В то время матрица горячих частиц (в которых сидел <sup>90</sup>Sr) еще не была разрушена. Поэтому <sup>90</sup>Sr, наиболее миграционно способный элемент, находился в гораздо менее растворимой форме, чем <sup>137</sup>Cs, который является в принципе весьма слабо-миграционным радионуклидом за счет своих колоссальных адсорбционных способностей на глинистых минералах и гумусе. Сейчас картина совсем иная. До 60-80 % <sup>90</sup>Sr в почвах находится в миграционно способной форме, а <sup>137</sup>Cs – всего 3-5 %. Практически все природные адсорбенты держат Cs и не реагируют со Sr.

Накопленные нами результаты позволили приступить к прогнозу загрязнения Днепра во время осеннего 1986 г. и, особенно, весеннего, 1987 г. паводков. Стоял вопрос о возможной эвакуации г. Киева. Заметим, что построенный Деснянский водозабор не спасал положения, поскольку в верховьях Десны прошли дожди и вода в ней, по содержанию радионуклидов, сравнялась с той, что была в Киевском море.

ПДК АН УССР ЛПА на ЧАЭС поручило мне совместно с А.А. Морозовым (Институт кибернетики) поработать над прогнозом. Параллельно такая же работа начата была Гидрометом СССР. В базу данных необходимо было свести все имеющиеся сведения от формы нахождения, миграционных параметров радионуклидов, до возможных объемов воды (от 5% до 100% паводка) и скоростей ее пропускания по каскаду, учесть и движение илов, и сроки паводка и т.д.

Прогноз осеннего паводка нам хлопот не доставил. Он был благоприятным. Да его (паводка) практически и не было. Над прогнозом весеннего паводка работали большие группы ученых как от ИГФМ, так и от ММС ИК. Ответственными исполнителями от ИГФМ был Г.Н. Бондаренко, от ММСИХ – М.М. Железняк. Отчет о прогнозе был выдан в феврале

1987 г. Он был утвержден ПДК АН УССР по ЛПА, доложен правительственной комиссии одновременно с прогнозом москвичей. Прогнозы радиоактивности воды лежали в пределах одного порядка. Наш прогноз был даже чуть-чуть более оптимистичным. И это понятно, поскольку мы заложили меньший предел растворимых форм радионуклидов.

Как известно, паводок 1987 г. никак не отразился на водоснабжении г. Киева. А вода стала даже более качественной, поскольку были модернизированы все водоочистные сооружения.

В 1987 г. я написал докладную записку на имя Б.Е. Патона (секретную, конечно) о том, что нами обнаружена в почвах ближней зоны ЧАЭС (Рыжий лес, ст. Янов и т.д.) форма урана со смещенным изотопным составом. Из некоторых проб удавалось извлечь уран с обогащением по  $^{235}\text{U}$  в десятки % (против 2% уранового топлива). Мы приписали эту гетерогенность нарушениям технологии приготовления топливных элементов. По этому поводу в 1989 г. меня даже вызывали в Москву на Комиссию ВС СССР по Чернобылю, где мне пришлось доказывать истинность этих результатов (благо к тому времени было накоплено уже несколько десятков масс-спектрометрических анализов и не только в нашей лаборатории). Однако этот феномен до сих пор остается загадкой. Это, так сказать, задачка для физиков-ядерщиков.

Еще об одном аспекте хотелось бы упомянуть. В нашем отделе функционирует единственная в Украине, пользующаяся мировым признанием и авторитетом, радиоуглеродная лаборатория. Она вела непрерывный мониторинг радиоуглерода чернобыльского происхождения. Помимо интересных научных результатов вычленился и практический выход для ретроспективной оценки дозовых нагрузок на щитовидную железу за счет  $^{131}\text{I}$ .

Радиоуглерод, образовавшийся в графите за счет нейтронного облучения, вылетал вместе с  $^{131}\text{I}$ . Поэтому в тех местах, где растительность была обогащена радиоуглеродом, вероятно, было и соответствующее количество  $^{131}\text{I}$ . Жители таких районов могли получить значительные дозы в первые 2-4 недели после аварии. В то время ведь никто не измерял содержание йода в воздухе, воде, продуктах питания на территориях вне 30 км зоны. Сейчас этот способ с успехом используется для восстановления дозовых нагрузок на население в Институте радиационной медицины (УНУРМ) Минздрава Украины.

### **Соботович Е.В. ЧОРНОБИЛЬСЬКІ СЮЖЕТИ (1986 – 1987)**

*Ці сторінки спогадів були знайдені в архіві Соботовича Е.В. після його смерті. У цих спогадах кожне слово, кожен описаний епізод занурюють нас в атмосферу перших тривожних днів і місяців після безпрецедентної чорнобильської катастрофи, коли необхідно було невідкладно вирішувати нестандартні завдання, приймати відповідальні рішення. При читанні тексту виникає відчуття живого голосу оповідача – настільки безпосередньо і щиро передані враження Емлена Володимировича від минулих подій.*

### **Sobotovich E.V. CHORNOBYL STORIES (1986 – 1987)**

*These pages of memoirs were found in E.V. Sobotovich's archive after his death. Every word, every episode immerse us in the atmosphere of the first alarming days and months after the unprecedented Chornobyl catastrophe, when it was necessary to solve urgent non-standard tasks, take crucial decisions. Reading the text, these pages evoke the sound of live voice of Emlen Sobotovich – so directly and sincerely his impressions on those events are conveyed.*

**Барьяхтар В. Г.**

*Інститут магнетизма НАН України*

## **МОЙ ДРУГ ЭМЛЕН ВЛАДИМИРОВИЧ СОБОТОВИЧ**

*Очерк воспоминаний о научной деятельности и жизненной позиции Соботовича Э.В., знакомство автора с которым состоялось еще во время учебы в Ленинградском университете. Тесное сотрудничество по вопросам эксплуатации ЧАЭС до и после аварии на ней продолжилось в Киеве и в итоге переросло в настоящую мужскую дружбу между двумя академиками и директорами соседних институтов.*

Первая моя встреча с Эмленом Владимировичем состоялась в 1950 году, когда я поселился в общежитии Ленинградского университета на Васильевском острове. Эмлен Владимирович в то время был председателем студкома. Тогда мы просто остались знакомыми, но все же отмечу, что у Соботовича в общежитии был хороший порядок: работал и в хорошем состоянии был читальный зал, по субботам работал танцевальный зал, работала санкомиссия студкома и в комнатах общежития было чисто.

Следующая встреча состоялась уже в Киеве. Борис Евгеньевич Патон поручил мне рассмотреть проблему строительства второй очереди Чернобыльской АЭС. По плану Правительства СССР ЧАЭС должна была превратиться в станцию с 12 блоками. Напомню, что на то время (1985 год) на ЧАЭС уже было построено 4 блока, 2 блока строились и должны были быть запущены в ближайшие пару лет. Собирались выстроить еще 6 блоков. Для выработки решения была создана межправительственная комиссия. От геологов в нее вошли Соботович Э.В. и Шестопалов В.М.. В то время оба они были докторами наук. И стали одними из наиболее активных членов комиссии. Практически все члены комиссии, начиная от начальника штаба гражданской обороны и заканчивая биологами, понимали, что 12 ядерных блоков в одном месте чрезвычайно опасная ситуация. Нами формулировались возражения типа:

1. Вероятность ядерной аварии вырастает в 10 раз и при аварии выводятся из работы сразу 12 блоков.
2. Авария может вызвать загрязнение вод Днепра радиоактивными отходами и создать опасность потребления грязной воды по всему Днепровскому каскаду, включая воду канала Днепр-Донбасс, Днепр-Крым.
3. Загрязнение больших площадей земли радиоактивными осадками.
4. Опасность для жителей Полесья.

Наша комиссия сотрудничала с представителями Министерства среднего машиностроения. Все наши возражения одно за другим отвергались с помощью аргументов: решение Союзного правительства поддержал главный санитарный врач СССР, решение правительства СССР поддержал научный руководитель атомных реакторов РБМК Институт атомной энергии им. Курчатова и т.д.

Соботович и Шестопалов совместно рассмотрели вопрос об изменении температуры подземных вод в результате работы 12 ядерных блоков. Напомним, что 2/3 энергии, вырабатываемой энергоблоком, идет в тепло. Их расчеты показали, что в результате огромного выделения тепла температура подземных вод увеличится на несколько десятых градуса локально в окрестности атомной станции. В результате этого изменения температуры начнут разрушаться известняки в окрестностях станции и станция может разрушиться. Этот аргумент был принят ответственными исполнителями Министерства среднего машиностроения (1985 г), но в скорее грянул Чернобыль.

За время работы в этой комиссии я с Эмленом Владимировичем сдружился, мы вспомнили Ленинград, Васильевский остров и наше общежитие. Наши беседы, конечно, в основном касались науки. Меня поразили объем знаний Эмлена Владимировича и их глубина. Казалось, не было такого вопроса, на который у Эмлена Владимировича не было бы достаточно глубокого ответа.



Перескакиваю на полгода вперед. Второй раз наши взаимные работы начались сразу после Чернобыльской катастрофы. Чернобыльскую катастрофу Эмлен Владимирович встретил на своей даче. 26 апреля и 27 апреля вместе с семьей он был в непосредственной близости к Чернобылю. Объем катастрофы и ее возможные последствия Эмлен Владимирович достаточно четко понял уже с первых дней. Из всех участников работ по ликвидации последствий катастрофы на ЧАЭС Эмлен Владимирович был одним из наиболее грамотных и инициативных. Об этом формально свидетельствует 5 правительственных благодарностей и звание Заслуженного деятеля науки и техники, которыми был удостоен Эмлен Владимирович.

**Гражданская позиция.** В 1993 году мы с Соботовичем и другими членами нашей Академии были на конференции в Италии на острове Сицилия в августе месяце. Такие конференции проводил профессор Зикики ежегодно, и они были посвящены рассмотрению глобальных катастроф в окружающей среде. Известия об августовском путче в СССР живо обсуждались всеми участниками этой международной конференции. Естественно, все иностранные ученые осуждали августовский путч и выражали надежду, что этот путч провалится. В нашей группе наиболее четкую позицию по отношению к путчистам занял Эмлен Владимирович. Он решительно осуждал путч и призывал нас сделать официальное заявление от имени украинских ученых. Я был не столь решительный, как Соботович, и предложил наше мнение высказывать в беседах с иностранцами. После провала путча в честь нашей делегации был устроен прием, на котором все нас поздравляли, в том числе профессор Зикики и доктор Теллер. Я привел этот пример для того, чтобы еще раз подчеркнуть замечательные качества Эмлена Владимировича Соботовича как человека с принципиальной гражданской позицией и человека большой смелости.

Вернемся снова к научной деятельности Эмлена Владимировича. После окончания Ленинградского университета Эмлен Владимирович был направлен на работу в Радиевый институт в Ленинграде. Этот институту знаменит своим крупным вкладом в советский атомный проект и развитие ядерной науки во всех областях. Научным руководителем Эмлена Владимировича был член-корреспондент АН СССР Иосиф Евсеевич Старик. Он воспитал немало ученых-радиохимиков, профессионализм которых был особо востребован в послевоенное время после создания ядерного оружия. Именно благодаря тесному общению с И.Е. Стариком и совместной работе с ним, которые затем переросли в дружеские отношения, расширился и сформировался научный кругозор Э.В. Соботовича, что и определило его выбор и становление дальнейшего жизненного пути. Через 4 года он успешно защитил кандидатскую диссертацию. Достаточно быстро Соботович стал одним из ведущих научных сотрудников РИ АН СССР. Ему поручают большую работу, которую он в течение нескольких лет выполнял на ядерном реакторе в Минске. Научные достижения Соботовича были настолько весомыми, что руководство Радиевого института решило создать специальный научный Центр в Минске для Эмлена Владимировича. Для его семьи уже была выделена 4-х комнатная квартира в Минске, кафедра в университете и все ждали его переезда.

Эмлен Владимирович не очень хотел переезжать в Минск и в это самое время он получил предложение от Вице-президента АН УССР Н.П. Семененка перейти к нему в институт. Эмлен Владимирович принял это предложение и переехал в Киев. Вскоре в Киеве он создал свою научную школу и, как я уже упоминал, стал одним из наиболее активных экспертов в области геофизики и радиационной физики.

В работы по ликвидации последствий катастрофы на ЧАЭС Соботович внес существенный вклад. Упомяну его работы по определению растворимости цезия и стронция в водах Днепра. По инициативе Соботовича был проведен крупномасштабный эксперимент по определению коэффициента сорбции радионуклидов в сорбентах. В качестве сорбентов были выбраны отходы Трипольской ТЭС. Опыт показал, что эффективность сорбции достаточно мал и дал ответ об ионном состоянии цезия.

Я любил бывать в гостях у Эмлена Владимировича как в его институте, так и у него дома. Эмлен Владимирович был очень гостеприимный человек, а я очень любил его домашнее вино. Но изюминкой наших встреч были душевные беседы. Эмлен Владимирович рассказывал мне и о своих плаваниях по странам Европы и Америки, и о своем участии в многочисленных геологических экспедициях. Но, конечно же, мы очень много раз говорили о проблемах геофизики, строении нашей Земли, определении возраста разных пород и т.д. В этих вопросах я, конечно, был заинтересованным слушателем и очень многое чего понял благодаря рассказам Эмлена Владимировича. Еще раз подчеркну, что я преклонялся перед объемом знаний Эмлена Владимировича, его личным обаянием и его научной интуицией. В его лице сочетались черты ученого-романтика и ученого-труженика.

**Бар'яхтар В. Г. МІЙ ДРУГ ЕМЛЕН ВОЛОДИМИРОВИЧ СОБОТОВИЧ**

*Нарис спогадів про наукову діяльність і життєву позицію Соботовича Е. В., знайомство автора з яким відбулося ще під час навчання в Ленінградському університеті. Тісна співпраця з питань експлуатації ЧАЕС до і після аварії на ній продовжилася в Києві і у результаті переросла в справжню чоловічу дружбу між двома академіками і директорами сусідніх інститутів.*

**Baryakhtar V. G. MY FRIEND EMLLEN VLADIMIROVICH SOBOTOVICH**

*Essay of reminiscences about scientific activity and vital position of Sobotovitch E. V. The acquaintance of the author with him took place during studies in the Leningrad<sup>ss</sup> University. A close collaboration on questions of exploitation of CHAES before and after the accident proceeded in Kyiv and outgrew in the real masculine friendship between two academicians and directors of nearby institutes.*



**Мельников А. И.**

*Участник ЛПА на ЧАЭС I категории, руководитель строительных работ по сооружению бетонного экрана под разрушенным реактором*

## **МЫ ВМЕСТЕ ХОДИЛИ В РАЗВЕДКУ**

*Воспоминания о совместной работе с Э.В. Собоновичем непосредственно в самом центре событий после взрыва черновыльскаго реактора, буквально с первых дней организации работ по ликвидации последствий аварии, считая его побратимом по Чернобыльскай атомной войне.*

Это была крепкая мужская дружба. Пишу о человеке, дружбой с которым горжусь, об ученом и патриоте Украины.

Фактически нас познакомил ... Б.Е. Патон, когда 2 мая 1986 г. он собрал в Президиуме АН УССР экстренное совещание (секретное) горняков. Лично Борис Евгеньевич не знакомил, но свел нас в одну команду. А дело было так.

Первого мая мне позвонил коллега и сказал, что в Президиуме АН УССР срочно собирают горняков-шахтеров на какое-то секретное совещание, и директор приказал мне там быть. На следующий день с больной головой поплелся на Владимирскую.

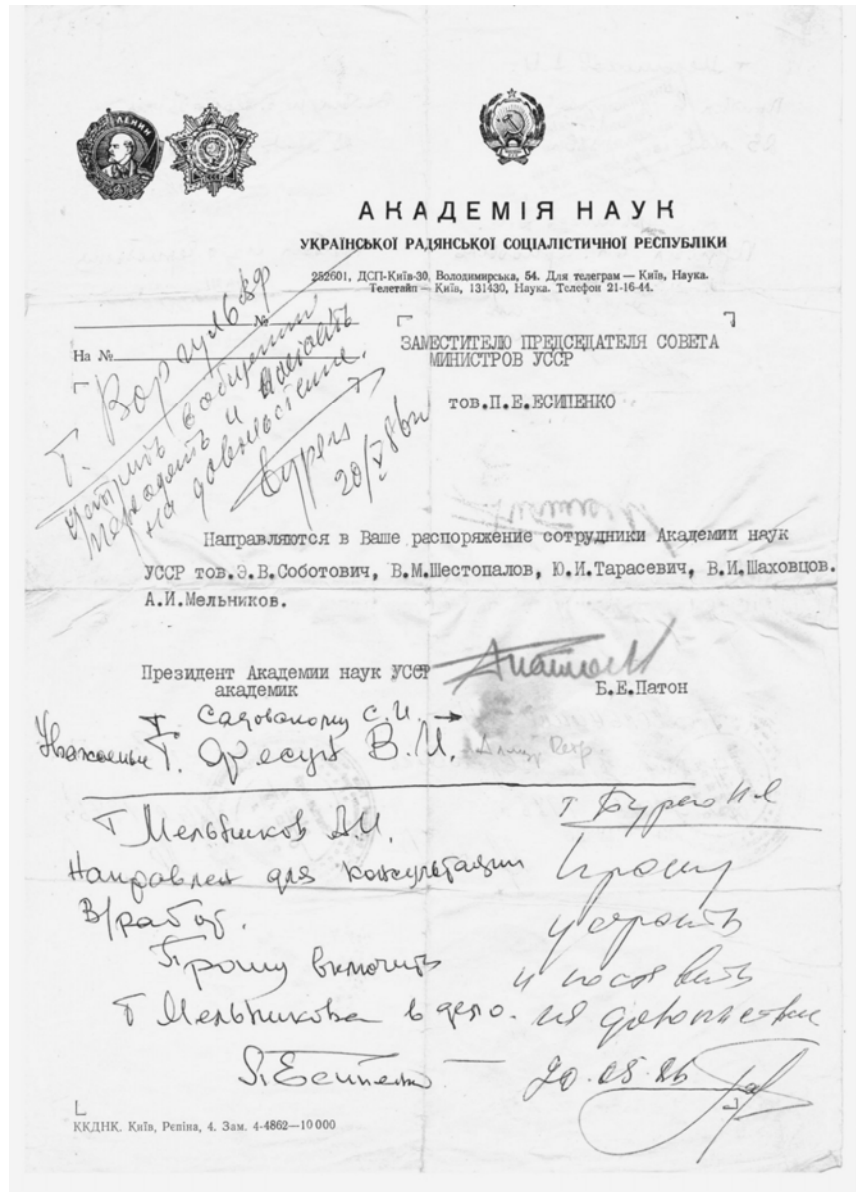
Собрались мы у вице-президента академика АН УССР В.И. Трефилова. Он попросил дать предложения по строительству бетонной термоизоляционной плиты под землей в максимально короткий срок. Развели нас по разным комнатам, чтобы думали самостоятельно, ну вроде как мозговой штурм, дали час времени. Какой тут штурм, когда голова болит. Выпив кофе (академдевушки угощали), выкурив пару сигарет, я убедился, что ученый из меня никудышний, ничего придумать не могу. Проявив эрудицию, я глубокомысленно попросил данные по грунтам (коэффициент сцепления, гранулометрический состав, пористость, обводненность, УГВ (уровень грунтовых вод), надеясь как-то выиграть время. Но академические геохимики парни ушлые, и через 15 минут профессор Эмлен Собонович, принес данные, познакомился, предложил выпить, т.е. полечиться, попросил не стесняться и ушел. Эмленом его окрестили родители в честь Энгельса, Маркса и Ленина.

Пришлось думать. Краткосрочность работ и радиационная обстановка вокруг 4-го блока (МЭД 400-1000 р/час) не позволяли экспериментировать, поэтому я нарисовал примитивную, давно известную шахтерам схему обратной выемки. За третьим блоком (там всего – 30 Р/ч) копаем яму, глубиной 8 метров, и ведем тоннель (штрек) под 3-м и 4-м блоками до границы фундамента, разворачиваем влево и вправо на 90° и проходим штреком по 15 метров. Имеем букву «Т». Двигаясь лавой обратным ходом, выбираем грунт из-под крылышек буквы «Т» и бетонируем. Если понадобится охлаждение, закладываем трубы для циркуляции воды или жидкого азота. Пришел Эмлен, я ему рассказал, он хмыкнул, сказал, вроде реально.

Когда вернулись к В.И. Трефилову, он расспросил каждого, поблагодарил и отпустил всех, а меня и Эмлена повел к Б.Е. Патону. Борис Евгеньевич выслушал, спросил какая нужна техника для выполнения такой работы. Я ответил, что нужны: угольный шнековый комбайн 1К-52 ш и проходческий щит с выдвижной крепью, такой есть в Метрострое. Б.Е. Патон попросил Трефилова проконсультироваться в НИИшахтопроекте (он располагался на ул. Ленина возле универмага).

Поехали туда вице-президент АН УССР В.Г. Барьяхтар, Эмлен и меня зачем-то взяли. На совещании шахтостроевцы-проектанты (фамилии запомнил, но не назову) после обсуждения дружно зарубили мой проект. На перекуре Эмлен спросил, почему они категорически против, ведь «выемка обратным ходом» отработана, кровлей служит бетонная фундаментная плита, обрушение исключено. Ответ был ясен, но изложен в вопросительной форме: «Вы хотите, чтобы нас послали в Чернобыль проектировать? Я не поеду».

По дороге назад В.Г. Барьяхтар назвал меня фантазером, а Эмлен заступился: «Виктор Григорьевич, они просто не хотят туда ехать». На следующий день я был на работе. Меня вызвали к директорскому телефону. Говорил Э.В. Соболевич. Он сообщил, что консультировался с академиком И.К. Походней. Тот звонил в Донгипрошахт, там предложение одобрено, Б.Е. Патон его утвердил и просит выехать в Чернобыль для работы при Правительственной комиссии (см. письмо).



Подались мы с Эмленом на Полынную землю. Запаслись дозиметрами из лаборатории Эмлена и дезактивирующими растворами. Эмлен сказал, что «Столичная» очень хороша для дезактивации ЖКТ от стронция. Ехали в машине с закрытыми окнами. Жара, встречная полоса от Киева до Иванкова забита машинами с эвакуированными. А после Иванкова абсолютная пустота – только посты ГАИ. Всю дорогу профессор читал лекцию, приводя интереснейшие примеры. Для меня это была новая наука и новая страница в моей жизни.

Он ознакомил меня с конструкцией реактора, рассказал, что, первый вариант заявки академика Александрова на изобретение РБМК отклонили по причине «отсутствия полезности».

РБМК имеет допотопный, почти паровозный, КПД 30%. Нарботка плутония в заявке не указывалась – это секрет. В дальнейшем заявку на «национальный советский реактор» протолкнули.

Профессор был энциклопедией. В США тоже хотели продвинуть промышленный реактор в энергетику, но Эдвард Теллер («отец» американской водородной бомбы), будучи председателем КАЭ, не подписал документ принципиально (военная техника не может внедряться в гражданскую), чем спас Америку от своего Чернобыля, но лишился должности.

Из оконных щелок торчат датчики КРАБ'ов (радиометр альфа-, бета). Тогда я плохо понимал разницу между рентгеном и бэром. Вся поездка была для меня лекцией профессора.

В Правительственной Комиссии вижу – Эмлен обнимается с каким-то мужиком, позвал меня.

– Знакомся, это Павел Иванович Федотов из Радиевого Института, очень помог мне с докторской диссертацией.

Павел Иванович рассказал, как летал на вертолете фотографировать реактор, но пленка засветилась. Когда П.И. Федотов ушел, я предложил Соботовичу

– Можно сделать свинцовую камеру-обскуру с миллиметровым отверстием (то, что нам нужно!), а внутрь вставить фотоаппарат.

– Ты можешь это сделать?

– Могу, если дадут литейную мастерскую и 3 слесаря.

– Езжай в ОП Института физики, я позвоню В.Г. Барьяхтару.

За двое суток сделали. Спали в мастерской. В Чернобыле камеру установили в вертолет, полетели И.Ф. Федотов и я – «конструктор». Слышим командира: «Подходим к блоку, высота 200, фон 75 Р/ч». Я хотел сесть на камеру, все-таки свинцовая, но П.И. Федотов меня опередил. В общем, зависли, сфотографировали, получили свою дозу, вернулись. Размышляю – болят ли «критические органы», тихонько жалуясь Эмлену.

– Успокойся, так сразу не бывает.

Меня мучит вопрос, если «там» 75 Р/ч, то какая же радиоактивность в реакторе. Обращаюсь опять к Эмлену.

– Данные секретные, но тебе скажу,  $10^9$  Кюри.

– Миллиард «кюрей»? Представляешь, что было бы, если б и 3-й блок рванул?

– Существенно ничего бы не изменилось. Стало бы  $2 \times 10^9$ , порядок тот же.

Теперь до меня начали доходить размеры катастрофы, больше уже не надо.

Пару дней Эмлен не пускал меня на блок, я отсиживался в Чернобыле, мыл полы. Заезжает Юра Ольховик с очередной хохмой: «Вы же ничего не знаете, от Копачей до станции весь асфальт засыпали сеном».

– Зачем? – покупаюсь я.

– Ну, если у кого «критические органы» отвалятся, чтобы не разбились.

Эмлен бросил:

– Замолчи, у Саши свои проблемы.

Вечером и весь следующий день мы с Эмленом готовили «плацдарм» для «высадки» в район бедствия ученых нашей Академии. Поскольку еще никого не было, то мы выполняли работу вовсе не научную: Эмлен вместе со мной мыл полы, стены, окна и потолки в двухэтажном здании, чтобы дезактивировать.

Впоследствии Э.В. Соботович вспоминал: «Довелось побывать и в шахте под реактором. Со мной был А. Мельников, который тоже с тряпкой по полу лазил – будущий «штаб Академии мыл». А тут не успел я на один день отлучиться, как он уже пошел трудиться в шахту под энергоблоком». Ведь тогда боялись, что топливо расплавит фундамент станции. Поэтому предлагали построить под энергоблоком тоннель, запустить туда жидкий азот и остужать реактор. Ну, мне интересно стало и я поехал. Водитель остановился метров за 50 от входа в

шахту и предупредил: «Тут 5 Рентген! Расстояние надо пробежать за 20 секунд». Я промчался, наверное, быстрее. В шахте радиационный фон был допустимый. И я провел там целых 4 часа, а люди тогда землю на обычных тележках вывозили [1].

Короче, за 2 месяца мы этот бетонный экран сварганили, да еще начинили трубами.

После окончания строительства Эмлен предложил мне работать в ОМГРРО (оперативная межведомственная группа разведки радиационной обстановки).

В ОМГРРО руководителем был Женя Стукин (Госкомгидромет СССР), а замами – Коля Смирнов (МАЭ СССР), Сережа Урывин, подполковник (Научный центр Минобороны) и я (АН УССР). Моя задача штабная – подача заявок генералу Антошкину на вертолеты и бронетехнику БРДМ (боевая разведочно-дозорная машина), нанесение результатов измерений на карту 30-км зоны.

Уже 2-й час ночи. В помещении ОМГРРО (детсад в Чернобыле) жара. Выпито все, что можно выпить (весь спирт для дезактивации пробоотборников), от кофе в голове дурно. Эмлен у нас в гостях. Готовим на утро отчет за сутки. Я составляю заявку генералу Антошкину.

– Ребята, а за зоной на западе должно быть грязно, туда дул ветер в мае, – вслух рассуждает Эмлен.

– Нас это не касается, наша зона 30-км циркульная, – резюмирует Стукин.

Вдруг Сергей мечтательно говорит:

– А в Овруче пиво хорошее.

– Вот туда завтра и слетайте, – советует Эмлен.

– Так это же за зоной, Антошкин заявку не подпишет, – урезониваю я.

– А ты карту не показывай, только таблицу с точками отбора проб, – гнет далее Эмлен.

Стукин ухмыльнулся, видно понравилось.

Утром я у генерала. Он посмотрел заявку:

– Вы бы подальше от блока летали, у меня и так все машины грязные.

– Понял, будем летать дальше, – искренне согласился я.

В Овруч полетели Сергей (там его НЦ МО), дозиметристы и я. Штурман докладывает:

– Вижу бочку с пивом и очередь на площади.

– Вот, около бочки и сажай.

Выходим, все в белом, с клюшками КРАБ'ов, с «намордниками» на шее и с тремя канистрами. Очередь нам уступают, ребята клюшками помахивают, меряют. Желающих провериться много. Дозиметристы переглядываются, но молчат. Ко мне подходит один и тихонько:

– Тут грязно, как в Копачах.

Наполняем три канистры, третью оставляем мужикам, благодарим, обещаем на днях заглянуть. Пока Сергей сходил в НЦ, обсуждаем ситуацию в вертолете – в Овруче грязно. Решили взять пробы грунта, потому что надо докладывать в Правительственную комиссию. Вернулись, Эмлена и его ребят пригласили на пиво.

Так был обнаружен западный шлейф, зона перестала быть циркульной, превратилась в «женский сапожок»: голенище – на север в Белоруссию, носок – на Житомирщину, каблук – на Дитятки.

Отрываем ото сна время и с Эмленом мчимся в Президиум Академии. 23.00. В малом зале – академики Б.Е. Патон, В.И. Трефилов, В.Г. Барьяхтар, В.П. Кухарь. Эмлен докладывает обстановку по зоне, а я заикаюсь о существовании карты радиационной обстановки в Министерстве обороны (МО СССР) с суточными замерами.

– Эх, нам бы на эту карту взглянуть, – мечтает В.Г. Барьяхтар.

Эмлен переглянулся со мной, замолкли. Я положил этот взгляд на ум. Разряжает обстановку Борис Евгеньевич:

– Ну, а які там анекдоти у зоні?

Вспоминаю тогда свежий: «Какие производные у рентгена? Первая – бэр, вторая – Каберне (нас тогда поили вином – стакан в обед), третья – Берковцы». Смеемся, потом Б.Е. Патон говорит

– Ні, перша похідна це – Бер'яхтар, а вже потім друга.

Так с легкой руки Бориса Евгеньевича стал Виктор Григорьевич для всей нашей черновыльской команды Бэром.

Но слова Бэра про карту не пропали для нас даром. Уже в общежитии, закуривая, Эмлен, как бы, между прочим, спросил: «А что, Саша, трудно сделать копию?» Мы думали об одном и том же.

– Копию трудно.

Карта почти 2 х 2 м, в кабинете генерал-полковника Пикалова за шторой, охраняется круглосуточно прапорами. Фотографировать нечем. Надо думать. Считаю операция «Мизер» принята к разработке. Давай спать.

Решил сделать копию. Карта висела в штабе ОГ МО, круглосуточно в кабинете дежурил прапорщик. Я имел к ней доступ (имелся допуск к секретным документам) и наносил радиационную обстановку. Вечером присмотрелся к карте и подумал, что перерисовать на новые планшеты (можно взять в секретном отделе) будет нереально, слишком долго, не один вечер, да и прапор рядом. Сфотографировать? Аппаратуры нет, чтобы такую площадь охватить, да и фотограф из меня... Короче, решение такое – беру топооснову, «дома» рисую по памяти, как бог на душу положит и меняю карту. За шторой первое время это будет незаметно, а прапор все равно ни хрена не понимает – шторы чуть раздвинуты – висит же карта. Только прапора надо как-то выпроводить минут на 10-15.

Иду к Эмлену:

– Ночью буду «играть Мизер». Нужна машина с полным баком в час ночи

– Ты через Бэра сдай свой «Мизер» в первый отдел Президиума. Когда КГБ начнет искать – он там, – проинструктировал меня Эмлен и этим спас от трибунала.

Жора Лисиченко и водитель Олег ждали за штабом (не маячьте на глазах!) В столовой договорился с Лидочкой (старшая ночной смены) взять на талоны шоколад, потому что нам всю ночь работать, и я пришлю прапорщика.

Пришел в штаб, лжекарта за пазухой под бушлатом (мол, прохладно ночью), кнопки в кармане. Стою у карты, наношу обстановку, через полчаса говорю прапору, мы с ним давно знакомы:

– Слушай, там в столовой шоколад дают на талоны, у тебя их нет, а у меня до хрена лишних, мотнись, а? Только мигом.

Второй раз просить не пришлось. Карту я заменил и сидел что-то писал, когда прапорщик вернулся. Сквозь шторы проглядывала «карта» и сомнений не вызывала. Шоколад мы поделили, у меня «разболелась» голова и я ушел...

Ночью с Жорой Лисиченко, занимавшимся организацией штаба Академии наук Украины в Чернобыле, выехали в Киев. В полшестого утра звоним Бэру домой (живет в академическом доме напротив Оперного театра) и докладываем

– Виктор Григорьевич, мы на проходной Президиума, привезли карты, но через пару часов их могут забрать, надо сдать в первый отдел.

– Эмлен уже звонил, ждите на проходной, Приедет начальник первого отдела, передайте лично в руки, распишитесь в журнале. Ждите руководство Академии.

Первым, к 10 часам, с картой ознакомился вице-президент АН Украины В.И. Трефилов, который сразу повел нас к Борису Евгеньевичу Патону, где состоялось оперативное обсуждение полученной информации. Эти секретные данные по радиационной обстановке тогда были очень нужны для определения масштабов катастрофы и формирования первоочередных задач для защиты населения.

За разглашение государственной тайны через несколько дней меня исключили из партии. После бюро райкома поехал в Президиум. Прямо на лестнице встретил Бэра с Эмленом.

– Как дела? – спросил Бэр.

– Исключили.

– А ты от этого чужим для нас не стал, – резюмировал Эмлен.

Вскоре Эмлен и я докладывали радиационную обстановку в зоне по карте на закрытом заседании Президиума АН УССР.

Из архивных материалов МО СССР следует, что на тот период это были наиболее достоверные материалы о масштабах аварии. *«Выявление и оценка масштабов катастрофы осуществлялись методом определения уровня радиоактивного заражения и его динамики. Работа велась при продолжающихся выбросах разрушенного реактора непосредственно на АЭС и прилегающих к ней районах (в пределах 60-ти км зоны), за ее пределами на "пятнах", всего на площади более 10 тыс. км<sup>2</sup>. Разведка велась силами и средствами химических войск с привлечением инженерных войск, ВВС и сил Гражданской обороны. Ежедневно на эти работы выделялось от 80 до 180 химических разведывательных дозоров на бронетранспортерах с защитой, обеспечивающей ослабление радиационного воздействия в три-четыре раза, а в отдельных зонах - на автомобилях. Для получения оперативной информации ежедневно задействовались 2-3 вертолета радиационной разведки. Непосредственно у 4-го блока ЭБ уровень заражения определялся с помощью измерительных приборов, устанавливаемых на инженерных машинах разграждения - ИМР-2, оборудованных системой защиты с кратностью ослабления до 40 раз, ИМР-2В "сотник" - до 80-120 раз, ИМР-2Е "двухсотник" до 250 раз, ИМР-2Д "тысячник" - до 2000 раз. Для радиационной разведки с чрезвычайно опасными уровнями радиации использовались и роботизированные средства отечественного и зарубежного производства. Для радиационной разведки на обширной территории европейской части СССР была развернута сеть наблюдений и лабораторного контроля ГО, включавшая около 20 тыс. дозиметрических постов. Кроме того, с помощью вертолетов производились замеры уровней радиации и брались замеры проб непосредственно над реактором, а также в радиоактивных облаках. Изменение интенсивности выбросов и постоянно меняющееся направление ветра усложняли оценку степени радиоактивности окружающей среды.*

Очень важным для диагностики процессов внутри реактора было проведение внутренних замеров путем внедрения приборов в элементы конструкции взорвавшегося блока. Они проводились с участием инженерных войск с использованием взрывов направленного действия для проделывания проходов, непосредственной расчистки завалов и других методов. Для оперативной оценки обстановки на обширной территории использовалась самолетная бортовая аппаратура радиационного контроля. Более детальная оценка загрязнения окружающей среды почвы и растительности производилась методом лабораторного анализа проб с определением радионуклидного состава и дисперсии частиц. Значительная доля таких работ была выполнена на Семипалатинском полигоне.

По мере стабилизации обстановки радиационная разведка все больше велась с акцентом на проведение исследований количественно-качественного изотопного состава загрязнений с целью определения тактики принципов, приемов и методов действий в борьбе с последствиями катастрофы. Разведка организовывалась комплексно, с привлечением не только химических войск, но и медицинской, и ветеринарной служб, и инженерных войск» [2].

Через пару дней мы уехали в Чернобыль. Из ОМГРРО меня вытурили по указанию свыше. Тепло прощались в группе. Был и Эмлен со своими ребятами. Весь спирт употребили для дезактивации ЖКТ. Тогда Эмлен сказал пророческие слова: «Ничего, Саша, райком тебя отделил от партии, но неизвестно кому повезет больше». А Сережка Урывин взял гитару. Здорово Серый пел!

Мы у Господа Бога прощенья не просим,  
Только пыль под колеса, да стронций вдогон,  
И Чернобыль рентгеном кресты выжигает  
По истертому золоту наших погон.

В штаб ОГ МО мне был вход запрещен и пошел я на блок в УС-605 МСМ. На мой вопрос, чем вообще занимается Минсредмаш, Эмлен дал исчерпывающий ответ: «Они занимаются всем, кроме среднего машиностроения». В чем я скоро и убедился. Это была империя со своими закрытыми номерными городами, наукой, армией и зеками.

Дружба с Соботовичем продолжалась до его смерти, и я горжусь, что был его товарищем. Такой это был человек – простой и мужественный. Из всех украинских ученых он единственный, кто постоянно с начала аварии работал непосредственно в Чернобыльской зоне. Эмлен Владимирович в числе первых заслуживает звания Героя Украины за мужество и профессионализм, проявленные при ЛПА на ЧАЭС, теперь уже посмертно. За работы в Чернобыле в 1986 году Соботовичу Э.В. было присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники», впоследствии он был избран членом-корреспондентом НАН Украины (1988) и академиком НАН Украины (1992), получил звание Лауреата государственной премии в области науки и техники (2000), был награжден двумя орденами «За заслуги» III (1997) и II степени (2009).

1. Малиновський Б.М. Академік Патон – праця на все життя. – К.: Наук. думка, 2002. – С. 255.
2. Роль и основные направления деятельности оперативных группировок силовых министерств в ликвидации последствий катастрофы. Электронный ресурс: <http://www.iss-atom.ru/book-7/glav-4-1.htm>

#### **Мельников О.И. МИ РАЗОМ ХОДИЛИ У РОЗВІДКУ**

*Спогади про спільну роботу з Е.В. Соботовичем безпосередньо в самому центрі подій після вибуху чорнобильського реактора, буквально з перших днів організації робіт з ліквідації наслідків аварії, вважаючи його побратимом в Чорнобильській атомній війні.*

#### **Melnikov A.I. WE TOGETHER GO OUT ON RECONNAISSANCE**

*The memoirs are about collaboration with E. V. Sobotovich directly in the center of events after the explosion of the Chornobyl reactor from the first days of organization of works for liquidation of consequences of the accident, considering him a blood brother in the Chornobyl atomic war.*

**Лысенко О. Б.**

*ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»*

## **ЕЩЕ РАЗ О СУДЬБЕ И ЛЮБВИ К НАУКЕ**

*Очерк воспоминаний о жизни и научной деятельности академика НАН Украины  
Соботовича Э.В.*

Когда мы теряем близких родных, друзей или коллег по работе, с которыми очень тесно соприкасались по жизни, то поневоле в памяти всплывают дни и события, связанные с ними. Мне хотелось бы донести к читателю, может быть известные факты из жизни директора нашего института, но через призму его восприятия тех или иных событий, которые яркими словесными вспышками освещались в неформальных беседах с Эмленом Владимировичем. Его интервью корреспондентам СМИ всегда отличались смелостью мысли неординарной трактовкой событий и фактов. Он был очень интересным собеседником, неординарно мыслил и всегда был готов обсуждать любые, даже щепетильные вопросы. В своей 85-летней жизни ему довелось пройти много испытаний, побывать во многих уголках земного шара, осуществить свои творческие мечты и занять достойное место в научном мире.

Можно много рассуждать о том, как часто интересно и непредсказуемо складывается судьба человека. Казалось бы, что может быть общего между выпускником мореходного училища (специальность – техник-судомеханик) и ведущим радиохимиком Украины, академиком НАН Украины. Почему молодой человек, страстно любивший море, мечтавший посвятить ему всю жизнь и успевший за какие-то полтора года побывать во многих портах мира (и это в конце 40-х годов XX века – время-то не сильно выездное), вдруг задумался: «а мое ли это?». Молодой человек, имевший льготные права на поступление в высшее мореходное училище г. Ленинграда, вдруг засомневался? Где и откуда появился химфак Ленинградского госуниверситета, никоим образом не пересекающийся ни с мечтами, ни с планами, ни с трудной, насыщенной впечатлениями и неприятностями, работой второго судомеханика? Но ведь это произошло! И в этом проявляется непредсказуемость судьбы человека! И за этой кажущейся непредсказуемостью кроется предопределенность выбора жизненного пути – жажда знаний в процессе познания мира!

В конце 40-х годов XX века после взрывов атомных бомб в Хиросиме и Нагасаки советская атомная наука экстренными темпами нагоняла упущенное первенство, а для этого нужны силы, особенно молодых людей, которые не думали бы об опасности, работали бы без выходных и без способов защиты, потому что знали – бомбу нужно сделать. К тому же всей этой работе придавался еще и ореол романтики. И в очень многие институты и военные училища Москвы, Ленинграда и других городов бывшего Советского Союза приходили научные «полпреды» из специнституты и спецфакультетов. Они агитировали, многое обещали и убеждали молодых ребят поступать к ним учиться – так готовились будущие кадры ядерщиков. Диапазон специальностей, который при этом охватывался, был очень велик. Автору очерка, закончившему тот же химфак в 1960 году, это известно не понаслышке, так как с 1955 по 1960 годы с химического факультета ЛГУ каждый год отбирались лучшие ребята на таинственную в то время специальность – радиохимию. И занимались они отдельно (кроме общих лекций), и налет таинственности присутствовал на мальчишечьих физиономиях, и преподаватели были отдельные, и ходили особые свои секреты и шутки.

Освоение специальности радиохимия – вот что для Эмлена Владимировича Соботовича, будущего академика, стало основной целью. А он привык делать все скрупулезно и последовательно, поэтому эта наука превалировала во всех его исследованиях и он, достигнув определенных высот и достижений, остался преданным ей на всю оставшуюся жизнь. Но это потом... А пока химия была абсолютной незнакомкой.



В с. Хава Воронежской области, куда Эмлен Владимирович был эвакуирован с матерью, в школе-восемилетке химии не было вообще. А на судомеханическом факультете мореходного училища – тем более. Но мысли о том, как жить дальше, вносили сомнения в повседневный распорядок дня. Желание сменить специальность и получить высшее образование росло с каждым днем. И в 1949 году целая группа ребят, собирающаяся поступать в Высшее мореходное училище г. Ленинграда, вдруг забирает документы и поступает на химический факультет ЛГУ. Это были Э. Соботович, Е. Петряев, В. Александрук, К. Лазарев и Б. Михайлов. Логично? Да нет, вероятно, так и должно было случиться. Дружба и взаимопомощь этих ребят сохранилась на долгие годы, несмотря на то, что каждый из них выбрал свой путь в науке. Студенческая жизнь будущих химиков складывалась непросто – приходилось начинать с азав и буквально вгрызаться в гранит науки. Даже песенку о себе напевали друзья: «вира-майна, вира-майна — на химфак попал случайно». Но сильнее всего их объединяли – любознательность, целеустремленность, желание познать неизвестное, настойчивость и уверенность в своих силах.

С 1951 по 1953 г., будучи студентом химфака, Э.В. Соботович отработал три полевых сезона в качестве геофизика-наблюдателя, инженера-геофизика в геологических экспедициях ВСЕГЕИ Мингеологии и охраны недр СССР на Алтае. В это же время в районе Семипалатинска была взорвана первая отечественная водородная бомба. Десять геофизиков-наблюдателей в отрядах экспедиции ВСЕГЕИ явились невольными регистраторами степени радиоактивного загрязнения окружающей среды, зафиксировав период полураспада радионуклидов продолжительностью в 3,6 дня. Отчеты об этом явлении были сданы в 1-й отдел ВСЕГЕИ, а о сути происходящего они сами узнали только после победной реляции в газете «Правда». Тогда же выяснилось, что отряды геофизиков-наблюдателей были целенаправленно разбросаны по дуге 100 км на расстоянии 200 км от эпицентра взрыва для контроля радиоактивного состояния, но студенты не были об этом осведомлены.

И снова месяцы учебы, и всеобъемлющее любопытство, которое неумоимо требовало удовлетворения ежечасно. И, конечно, подарок судьбы – преподавательская школа. Особую роль, в процессе постижения новых знаний, да и в жизни Эмлена Владимировича, сыграл И.Е. Старик – выдающийся ученый в области радиохимии, радиогеохимии и геохронологии (кстати, он киевлянин).

После окончания университета в 1954 г. все ребята, пришедшие вместе с Соботовичем на химфак из мореходки, были распределены в Радиевый институт АН СССР им.В.Г. Хлопина (РИАН), основанный еще В.И. Вернадским в 1921 году. Но, кроме Академии наук, у этого института (что особенно не афишировалось) был еще один «хозяин» – Министерство среднего машиностроения (Минсредмаш). А подчинение Минсредмашу считалось очень серьезным и закрытым делом.

Министерство среднего машиностроения курировало работы по использованию атома в мирных и военных целях, ракетостроению, оснащению ракет, химии топлива и многое, многое другое. Деньги на «средмашевскую» науку отводились большие, но и задачи ставились архисерьезные и архисложные. Ну, а об ответственности и говорить не приходится.

Среди всех своих учеников в Радиевом институте Старик И.Е. как-то особенно тепло, внимательно и ненавязчиво опекал именно эту пятерку из мореходки и ребята отзывались любовью и признательностью. Всегда при воспоминаниях о Иосифе Евсеевиче лицо Эмлена Владимировича озарялось светлой улыбкой. Настоящая, глубокая благодарность срока давности не имеет.

В Радиевом институте научный уровень и служебное положение Э.В. Соботовича закономерно растут:

- 1954 г. – ст. лаборант, затем аспирант РИАН;
- 1955г. – опубликована первая статья в соавторстве со Стариком И.Е. и Меликовой О.С. «Распределение радиоэлементов в различных частях уранинита»;
- 1957-1960 г.г. – младший научный сотрудник РИАН;
- 1958 г. – защита диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

наук по спеціальності радіохімія на тему «Форми нахождения свинца в природных образованиях»;

- 1959-1960 г.г. – ст. научный сотрудник (по совместительству) изотопной лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института разведочной геофизики Министерства геологии и охраны недр СССР;
- 1959-1963 г.г. – начальник экспедиции № 4 РИ АН СССР и Министерства среднего машиностроения (на время полевых работ);
- 1960-1964 г.г. – старший научный сотрудник РИАН;
- 1964-1966 г.г. – исполняющий обязанности заведующего лабораторией РИАН;
- 1967 г. – защита диссертации «Космохимия и геохимия изотопов свинца» с присуждением ученой степени доктора геол.-мин. наук (в ГЕОХИ АН СССР).

Как видно, начиная со студенческих лет, научные проблемы химии и геологии в равной степени составляли круг его интересов. И все дальнейшие научные интересы, планы и исследования были связаны с комплексом наук о Земле.

Но не все в жизни гладко и безоблачно. Заболевает старшая дочь – страшный кашель. Врачи советуют переменить климат. Э.В. Собонович проходит по конкурсу в Институт геологии и геофизики Сибирского отделения АН СССР в г. Новосибирск. Однако, съездив в Новосибирск, он возвращается в Радиевый институт. Друзья встречают его шутливой песенкой: «Всю-то я Вселенную проехал – нигде счастья не нашел, я к РИАНУ возвратился – оказалось хорошо!».

Руководство идет навстречу и решает, что изменить климат проживания можно, назначив Э.В. Собоновича руководителем филиала Радиевого института в Минске. Это назначение возникло не на пустом месте. Оно было связано с решением некоторых топливных проблем, а именно с гидразином. Вместе с Собоновичем в этот филиал направлялись еще трое сотрудников Радиевого института: Е. Петряев, Ю. Давыдов и К. Лазарев. Приказы директора Радиевого института, как и любые военные приказы, не обсуждаются. И молодой доктор наук стал готовиться к переезду в Минск, где для его семьи уже была выделена 4-х комнатная квартира. Все как будто было хорошо – и повышение по службе, и полная самостоятельность в работе, и перемена климата в лучшую сторону, но уж больно не хотелось...

А начиналась несостоявшаяся белорусская эпопея с «простой», по понятиям РИАН, консультации с В. Гольданским, член-корреспондентом АН СССР из московского Института химической физики АН СССР, о возможности очищения гидразина от примесей.

Гидразин (диамид) в то время использовался в качестве основного компонента ракетного топлива, несмотря на то, что гидразин является очень взрывоопасным реагентом. При контакте гидразина с оксидами некоторых металлов (медь, железо, молибден, хром, свинец, ртуть) или с веществами с развитой поверхностью (уголь, асбест и др.) может произойти его воспламенение. Поэтому задача, поставленная перед сотрудниками лаборатории Э.В. Собоновича, заключалась в получении чистого гидразина с помощью изотопно-химического метода.

Э. Собонович и Е. Петряев создали, так называемый, хемоядерный элемент. При помещении его в атомный реактор полезно используется 50% энергии деления ядер урана. Себестоимость получаемого безводного гидразина оказалась в 100 раз дешевле, чем при применении химического метода. Эта технология была признана передовой, что явилось основанием для создания филиала РИАН в Институте ядерных исследований БССР на базе экспериментального атомного реактора.

А ехать в Минск по-прежнему не хотелось. Хотя в Минске была организована кафедра радиационной химии на химическом факультете Белорусского госуниверситета, которую он должен был возглавить. Но в Минск он все равно не хотел. Ореол романтики давно исчез, тяжелые будни Минсредмаша надоели до смерти, когда непременно ставились временные рамки и обязательное выполнение заказов. Творческой натуре было тесно в этой системе координат. Больше всего его привлекали науки о Земле и Космосе. К этому времени Э. Собонович был автором более 70 печатных работ.

Усиленные поиски альтернативного выхода из сложившейся ситуации в 1969 г. привели к выстраиванию простой цепочки. Собонович оформляет очередной профсоюзный отпуск с разрешения В.М. Вдовенко. Во время отпуска Собоновичу из Киева последовало предложение от вице-президента АН УССР, академика АН УССР Н.П. Семененко, директора Института геохимии и физики минералов (ИГФМ) организовать и возглавить в этом институте отдел ядерной геохимии и космохимии. А ведь это то, о чем мечталось! Он летит в Киев и Семененко Н.П. зачисляет его на работу в ИГФМ. После этого, с не очень спокойной душой, Э. Собонович возвращается в РИАН и приносит В.М. Вдовенко заявление об уходе. Сказать, что это вызвало удивление – ничего не сказать! Уже подписано назначение в Минск, там уже находятся Петряев и Давыдов, ожидается поступление лабораторного оборудования. Поэтому директор РИАН сначала ничего не понял, потом удивился, сказал «ну, ты даешь!» и отпустил... И это оказалось очередным поворотом фортуны в нужном направлении.

В ИГФМ Собонович возглавил отдел ядерной геохимии и космохимии, который насчитывал аж 7 человек, включая и метеоритную группу. Семененко Н.П. предложил ему «выдумать» какую-нибудь «авантюрную» тему для представления в Государственный комитет по науке и технике СССР с целью получения штатных единиц для расширения численности отдела. И такая тема появилась – «Поиски сверхтяжелых элементов в природе». Благодаря этому осуществилась мечта исследователя. Последовала серия экспедиций на горные ледники, исследовались глубоководные океанические отложения, метеориты на предмет содержания космической пыли, в составе которой эти элементы могли заноситься на Землю. Он становится заместителем председателя Комитета по метеоритам АН УССР.

Поступление космической пыли на поверхность Земли во все времена ее существования, как теперь стало очевидным, в том числе и благодаря работам Э.В. Собоновича, является важным элементом формирования геохимического состава литосферы и ее осадочного чехла. В работах ученого на эту тему отражено все многообразие его научного поиска и широта научных интересов.

В 1971 году выходит в свет первая монография «Изотопы свинца в геохимии и космохимии» и Собоновичу Э.В. присуждается ученое звание профессора по специальности «геохимия». С этого времени начинается новый этап активной и разноплановой научной и организационно-научной деятельности.

Необычайная широта интересов, глубина эрудиции и интеллекта, основательное владение теорией и практическими методами современной геохимии и космохимии (прежде всего в отношении стабильных и радиоактивных изотопов) обусловили в деятельности Э.В. Собоновича многообразие научных направлений исследований, изучение множества объектов природных экосистем, глубокий анализ и оценку явлений и проблем. Результаты его исследований, бесспорно, обогатили отечественную и мировую науку о Земле и Космосе многогранными и фундаментальными достижениями первостепенного научного знания.

Но всегда наиболее интересные подробности выясняются не в опубликованных научных работах, а при личном общении с непосредственным участником экспедиций, в чем автору этой статьи, несомненно, повезло.

Первый выезд экспедиции по траектории полета Тунгусского метеоритного тела состоялся в 1984 году с целью проверки идеи о том, что основная масса метеорита упала дальше места локализации Тунгусской катастрофы. А что можно было подумать? «Взрыв» Тунгусского тела предполагался на высоте около 1 км от поверхности Земли. А сама-то поверхность «ровнюсенькая» (как может быть ровной поверхность земли в тайге?) и в радиусе 10-15 км по окружности лежат деревья, располагаясь верхушками от центра. Прямо «идеальный лесной кратер». Что можно предположить? Само тело упало где-то дальше, вниз по Енисею. И метеоритчики, воодушевленные этой идеей, во главе с Эмленом Владимировичем, зафрахтовали самолет и полетели вниз по течению Енисея, чуть ли не до г. Игарки, в поисках настоящего кратера, что могло бы подтвердить место падения. И нашли... Только не кратер, а море кратеров. Если смотреть с высоты полета самолета – вся земля была усеяна этими непонятными кратерами разных размеров. Сначала удивились,

потом подумали и объяснили: таким оригинальным и непонятным образом оконтуривались места оттаивания вечной мерзлоты. Более тщательное изучение этого явления не входило в задачу экспедиции, поэтому оно досталось криологам. Правда, вместо искомого кратера увидели обломки неизвестного самолета 30-х годов. Совершить посадку среди «мерзлотных» кратеров экспедиционный самолет не мог, поэтому просто об этом было проинформировано выше.

Мысль о нерешенных проблемах Тунгусского феномена будоражило душу и в 1987 году, уже в разгар Чернобыльской трагедии, Соботович принимал участие во второй экспедиции, теперь совместно с французскими учеными, которые приехали, оснащенные новой аппаратурой. Самый большой интерес вызвали оригинальные трубки для отбора проб. Всем они были хороши, но не было учтено одного – в этих местах на глубине 10-20см начинается мерзлота! Попробуй, отбери-ка грунт! В результате были отсняты два фильма: французский цветной и наш черно-белый (Киевская студия научно-популярных фильмов). Разница конечно огромная. Самое обидное, вспоминает Э.В., что естественное гостеприимство наших ученых во французском фильме выглядело в искаженном свете – наши ученые исполняли роль шерпов.

В 50 лет Э.В. Соботович – уже широко известный ученый в международных научных кругах, один из признанных лидеров в таких областях геологических знаний, как геохимия и радиогеохимия, космохимия и метеоритика, геохронология и региональная геология докембрия. А на пороге 60-летия Э.В. Соботович приступает к осуществлению давно назревшей мечты – создание общей планетарной модели Земли. Однако дальнейший путь ученого был предопределен Чернобыльской катастрофой.

Первые дни после взрыва Чернобыльского реактора каждый житель Украинского Полесья запомнил на всю жизнь, а столичные ученые тем более. Э.В. Соботович 25-27 апреля 1986 г. сам вместе с семьей оказался в зоне влияния последствий взрыва.

В Украине к научному анализу масштабов Чернобыльской катастрофы, оценке уровней радиационного загрязнения окружающей среды и выработке мероприятий по ликвидации последствий наиболее подготовленными оказались организации АН Украины: Институт ядерных исследований и отдел ядерной геохимии и космохимии ИГФМ под руководством Э.В. Соботовича. Именно он практически реализовывал выполнение задач Комиссии АН УССР по ликвидации последствий аварии на ЧАЭС, по организации штаба АН УССР в г. Чернобыль и был первым его руководителем с июня 1986 года. За активное непосредственное участие минимизации последствий Чернобыльской катастрофы и выполнение специальных заданий он был награжден пятью грамотами Правительственной комиссии СССР.

В результате напряженной работы было выяснено, что чернобыльские радиационные выбросы радикально отличаются от радиационного загрязнения в результате Челябинской катастрофы (Кыштым, 1957 г.). Поставленный в 1986 г. крупномасштабный эксперимент по созданию геохимического барьера на р. Припять явился доказательством того, что проблему минимизации распространения радиоактивного загрязнения необходимо решать с применением научного подхода. В качестве одного из примеров можно привести оперативно выполненный отделом Э.В. Соботовича, совместно с Институтом кибернетики АН УССР, прогноз последствий весеннего паводка на Днепре 1987г., согласно которому скорость миграции радионуклидов была незначительна вследствие практического отсутствия ионных форм радионуклидов и преобладания фиксированных форм нахождения.

Практически удалось доказать отличие форм нахождения техногенных чернобыльских радионуклидов во внешней среде от челябинских, поэтому нельзя было проводить аналогию с Кыштымской аварией и переносить тот опыт ликвидации последствий, на чем настаивали московские коллеги. Полученные результаты оказались ключевыми в решении практических вопросов минимизации выноса радиоактивных веществ в Днепр, распространения радионуклидов за пределы ближней зоны ЧАЭС. Это позволило сохранить финансовые, материальные и трудовые ресурсы, выделенные на проведение

масштабных технических мероприятий, направленных на безопасное обеспечение водой 30-млн. населения, снабжающегося днепровской водой.

Личные впечатления о том горячем времени 1986-1987 г.г. изложены в авторской статье воспоминаний Э.В. Собоновича, которая приведена в данном выпуске сборника.

А время шло... И вот наступило третье тысячелетие, и скоро 75, но мысли, планы, желания не иссякают. Недаром любимым выражением Эмлена Владимировича было: «Наука – это удовлетворение собственного любопытства за государственный счет». А изотопы по-прежнему остаются самыми любимыми и самыми таинственными...

И вот, в конце 90-х, появляется идея об определяющей роли фракционирования изотопов в биосистемах. Начинается кропотливая работа: собирание информации, проведение собственных экспериментальных работ, создание научно-исследовательских коллективов и т. д. Основной упор был сделан на возможности использования естественных, внутримолекулярных изотопных соотношений органогенных элементов (Н, С, N, О) для диагностики патологий разной этиологии. Все клинические исследования проводил Институт геронтологии НАМН Украины.

Заключительная рецензия, где отмечались положительные перспективы развития этого направления исследований, была дана академиком НАМН Украины В.В. Фролькисом. И затем, уходя от него, я спросила: «Владимир Вениаминович! А Ваше личное мнение не для бумаг?» На что он загадочно улыбнулся, обнял меня за плечи и с хитринкой в глазах сказал: «Если Бог создал изотопы, – значит, они кому-то нужны». К сожалению, вскоре В.В. Фролькис ушел из жизни. А мы с Эмленом Владимировичем очень долго хотели эти его слова вставить эпиграфом к какой-нибудь статье, но почему-то так и не решились.

В 2000 г. в журнале «Вісник НАН України» была опубликована первая наша (совместно с геронтологами) статья на эту тему: «Індикатор біологічної активності організму». Это было началом наших фундаментальных работ по выяснению роли естественных внутримолекулярных изотопных соотношений различных химических элементов в метаболических процессах живых организмов (как в норме, так и при патологиях).

Это вызвало большой интерес на конференциях и обсуждение в научных кругах. Вскоре под руководством Э.В. Собоновича в Институте начинает развиваться новое направление – ядерная химия.

Ядерная химия – пограничный раздел между ядерной физикой и физической химией, – в сферу которой также входит изучение влияния фундаментальных свойств ядер на направление и скорость химических реакций, энергетическое состояние и магнетизм системы.

Оказалось что в поведении четных и нечетных изотопов большинства химических элементов (особенно органогенных – Н, С, N, и О) при исследовании живых организмов были зафиксированы существенные отклонения от правила плеяд (триад), суть которого заключается в закономерном изменении поведения изотопов химических элементов пропорционально изменению их массы.

Наши исследования, прежде всего, касаются вариаций концентраций естественных внутримолекулярных изотопов в биологических жидкостях, тканях, которые могут служить потенциально мощным ресурсам изотопной информации о состоянии метаболических процессов в организме человека. Установленные нами различия в поведении стабильных и радиоактивных изотопов углерода и водорода обуславливают необходимость более строгого подхода к моделированию процессов фракционирования изотопов разной четности одного и того же химического элемента. То есть данные, полученные для изотопов одной четности, могут оказаться не репрезентативными для изотопов другой четности. Эмлен Владимирович очень серьезно относился к этому выводу и считал, что в будущем это может принести большую практическую пользу.

Еще более серьезно он относился ко второму нашему выводу – в своем большинстве, радиоактивные изотопы одной четности ведут себя аналогично стабильным изотопам этой

же четности. Причем он постоянно настаивал на том, что радиоактивность на эту закономерность не оказывает никакого влияния.

Эмлен Владимирович был очень увлечен новыми перспективами и новыми идеями в изучении биологического фракционирования изотопов Mg, Fe, Zn и др. химических элементов. Он всячески поддерживал собственные экспериментальные исследования, проводимые нашей группой (Лысенко О.Б., Скульский Н.А.) и группой Демихова Ю.Н.. Не вдаваясь в подробности научных достижений, невольно поражаешься огромному кругозору Эмлена Владимировича, его эрудиции, интеллектуальному мышлению.

Получается, что изучение изотопных соотношений химических элементов веществ Земли, Океана, Космоса, Биосферы оказалось делом всей его жизни. И он всегда оказывался на острие всех новых начинаний в науке. Понимание биохимических циклов в поведении стабильных биогенных изотопов давало в руки инструмент для изучения живого вещества.

Но мысль о фракционировании изотопов урана не оставляла ум и сердце, время от времени то появляясь, то отодвигаясь на задний план.

И вот где-то в 2008 г. я была в командировке в Москве, созвонилась с академиком РАН Анатолием Леонидовичем Бучаченко. Причем у меня не было никаких рекомендаций, никаких звонков или писем. Я просто спросила, по телефону можно ли приехать и получила его согласие.

Так началась совместная работа с Институтом химической физики им.Н.Н. Семенова РАН и с ведущим ученым, прекрасным человеком, А.Л. Бучаченко по изучению новых методов фракционирования изотопов урана. Было много сомнений, споров, отрицаний, надежд, но изучение фракционирования урана масс-независимым методом по-прежнему манил своей новизной, простотой и большими перспективами, как когда-то при создании хемоядерного элемента.

И не судьба это ли? Возвращение урана, возвращение Института химической физики и море любопытства, которые можно удовлетворить за государственный счет при изучении фракционирования изотопов урана в радикальных и ион-радикальных реакциях. Этими вопросами мы занимались более 5 лет, хотя Эмлен Владимирович решил пока не придавать их широкой огласке. Разрешались одни спорные вопросы и возникали другие. О многих Эмлен Владимирович даже мне не говорил. Он мог часами сидеть возле масс-спектрометра у Юрия Николаевича Демихова, ожидая первых измерений, которые давали надежду на практические перспективы.

И только после его смерти я узнала о том, что Эмлен Владимирович собирался полностью реформировать и реструктуризировать часть отделов на выполнение ядерной программы Украины, чтобы в Институте разрабатывались темы, соответствующие задачам и перспективам Отделения ВЯФЭ НАН Украины: «Технологічні основи виготовлення ядерного палива з матеріалів, які видобуваються на території України». В начале 2013 г. даже был подан запрос на выполнение хоздоговорных работ, в котором уже все было написано открытым текстом, хотя я возражала против этого.

Сейчас, когда Эмлена Владимировича нет с нами, мы считаем своим обязательством продолжить эти работы, чтобы осуществились все его замыслы. Ведь он так мечтал увидеть практическую реализацию этих идей!

**Ольховик Ю. А.**

*ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»*

## **НЕКОТОРЫЕ ЗЕМНЫЕ АСПЕКТЫ ПОДГОТОВКИ К ПУБЛИКАЦИИ МОНОГРАФИИ «РАННЯЯ ИСТОРИЯ ЗЕМЛИ»**

*Воспоминания непосредственного свидетеля и участника процесса подготовки к публикации монографии Собоновичем Э.В. и Рудником В.А. в неформальной обстановке.*

Преобразуя известное изречение Д.И. Менделеева применительно к научному творчеству Э.В. Собоновича, можно сказать: «Широко раскинула руки свои изотопная геохимия на дела человеческие», а можно и продолжить – «и не только человеческие», ибо выполненные им работы по изотопии свинца в метеоритах позволили получить уникальные данные относительно вещественного и изотопного состава метеоритов различных классов и обосновать изначальную негомогенность протопланетного вещества. Наблюдавшиеся вариации в изотопном составе свинца исследованных метеоритов невозможно было объяснить ни какими-либо ядерными превращениями или процессами изотопного фракционирования. Возможно только одно объяснение – метеориты включают в себя фрагменты, имеющие различный генезис и состав. В дальнейшем идея об изначальной неоднородности космического вещества логично воплотилась в разработанную Э.В. Собоновичем модель полихронно-гетерогенной аккреции Земли.

Одновременно под руководством Э.В. Собоновича в отделе ядерной геохимии и космохимии Института геохимии и физики минералов АН Украины проводились масштабные работы по геохронологии древнейших горных пород Земли прежде всего с использованием свинцово-изохронного метода. Был определен возраст пород Алданского, Украинского и Балтийского щитов, Тайгоносского и Омолонского массивов. Особый интерес вызвала первая датировка гнейсов нейпирского комплекса Земли Эндерби, (Антарктида) в 4 млрд. лет, которую начали оспаривать ряд лабораторий как в Советском Союзе, так и за рубежом, однако в дальнейшем эти данные получили подтверждение с использованием разнообразных современных методов изотопного датирования.

Эти работы выполнялись в тесном сотрудничестве с коллективом геологов и геохимиков ВСЕГЕИ (г. Ленинград) во главе с В.А. Рудником. Творческий коллектив помимо научных задач был скреплен и организационно – ряд ленинградских сотрудников были зачислены в «ленинградскую» группу Опытного предприятия ИГФМ. Это позволило совместить и сконцентрировать изотопно-геохронологические, петрохимические и геохимические исследования для одних и тех же древнейших горных пород. Более того, практикой стала организация совместных экспедиций с участием сотрудников ВСЕГЕИ и ИГФМ для полевых исследований и пробоотбора докембрийских образований Алданского щита, в которых принимал участие и автор этих строк.

Накопленные в 70-80 годах результаты послужили Э.В. Собоновичу и В.А. Руднику фундаментом для реконструкции особенностей геологического развития земной коры в первоначальные моменты ее образования и развития на основе полихронно-гетерогенной модели формирования Земли. Результаты обобщения глобальных космохимических процессов и общей геохимической эволюции Земли изложены в известной монографии «Ранняя история Земли», непосредственным свидетелем подготовки которой мне посчастливилось быть.

Известно, что Э.В. Собонович был заядлым автолюбителем в отличие от своего коллеги и друга В.А. Рудника, который все же под влиянием Эмлена Владимировича решился в 50 лет сесть за руль автомобиля. Вячеслав Александрович купил автомобиль славной марки «Запорожец» (как учебное пособие для приобретения практических навыков

управления) и совершил на нем путешествие из Ленинграда в Киев для совместной с Э.В. Собоновичем подготовки упомянутой монографии.

Далее авторы на своих автомобилях переехали на легендарную дачу Эмлена Владимировича в селе Нижние Жары в Белоруссии. Называю ее легендарной не без оснований – в этом деревенском доме, расположенном в 33 км от ЧАЭС, в 1986 году Э.В. Собонович с семьей подвергся воздействию первых аварийных выбросов. Этот дом также послужил базой для кратковременного отдыха Э.В. Собоновича и членов его команды в горячие дни мая-июня 1986 года во время работ в Чернобыльской зоне. Вначале мы этот дом дезактивировали как смогли, очистили колодец и время от времени использовали как ночной профилакторий, где можно было в спокойной обстановке поужинать, отдохнуть, обсудить текущую ситуацию и спланировать работу. Частыми гостями на даче в этот период были коллеги из российского ВНИИАЭС, участвовавшие в работах по ликвидации последствий аварии в Зоне отчуждения. Как многие оставленные в зоне дома, дача впоследствии была разграблена и разрушена временем и местными жителями...

Но все эти события происходили позже, во время «войны» – так ликвидаторы называли между собой период острой фазы аварии.

Возвращаясь мысленно в довоенное время, подчеркну, что расположение дачи в тихом, живописном и уединенном месте создавало идеальные условия полного погружения авторов в процесс создания монографии. Естественно, были привлечены многочисленные заготовки из выполненных ранее отчетных материалов, подготовлены литературные обзоры, но процесс написания книги происходил непосредственно в Нижних Жарах. И о некоторых бытовых моментах этого процесса мне хотелось бы вспомнить и рассказать.

Для обеспечения жизнедеятельности и технической поддержки творческого тандема были привлечены моя жена Н.Кузнецова (обеспечение продовольствием и питанием), я (в качестве расчетчика многочисленных таблиц с геохимическими данными) и наш сын Дима 11 лет, увлекающийся шашками (к тому времени ребенок выполнил норматив кандидата в мастера спорта).

Распорядок работы был простой – завтрак проходил, как правило, без участия В.А. Рудника, поскольку он предпочитал работать по ночам и просыпался поздно. Далее Эмлен Владимирович работал над своими разделами книги. В обед все собирались за столом и происходило обсуждение предстоящих к написанию разделов книги, включая рассмотрение выполненных мной расчетов и ставились новые задачи. Нужно отметить, что в те годы для этих громоздких расчетов использовался самый совершенный, из доступных в то время, вычислительный калькулятор БЗ-34, в котором было целых 14(!) регистров памяти и возможность проводить простейшее программирование. Естественно, что расчеты содержания 12-14 элементов для разных протогеосфер при различных допущениях о составе компонентов занимали у меня практически весь день.

Ближе к вечеру В.А. Рудник уединялся в отдельно стоящий сарайчик под кодовым названием «ранчо» и работал там до утра. Стены «ранчо» были сложены из жердей и проникающие через многочисленные щели лучи света создавали ночью просто фантастическую картину. У остальных членов команды наступало свободное время...

Об одном из моментов свободного времени хочу рассказать подробнее. Как-то раз Эмлен Владимирович обратил внимание на то, что Дима сосредоточенно рассматривает шашечный этюд. Не зная уровня игры ребенка, Собонович спросил: – «А ты умеешь играть в шашки?» – и предложил сыграть пару партий. Я с интересом стал наблюдать за развитием событий...

Первую партию Э.В. проиграл очень быстро, но посчитал это случайностью. Затем, несмотря на мобилизацию внимания, последовал проигрыш второй, третьей, четвертой... Пришлось сказать, что у Димы разряд по шашкам и силы неравны. Но к этому моменту Эмлен Владимирович вошел в азарт – ну как может взрослый человек, доктор наук проиграть пацану! Игра продолжалась. Дима проводил одну комбинацию за другой и, в результате, дюжина партий закончилась полным проигрышем Эмлена Владимировича. Глядя на раскрасневшегося от азарта и эмоций шефа, пришлось попросить сына сделать неверный



ход, чтобы дать шанс Э.В. отыграться, и когда это получилось, на лице Соботовича вновь появилась улыбка...

Такое же хорошее настроение было у Э.В. Соботовича и у В.А. Рудника, когда вчерне книга была закончена, и все разъехались – кто в Ленинград, кто в Киев. В монографии авторам удалось гармонично увязать все аспекты (временные, пространственные и вещественные) формирования земных протогеосфер и геологической истории раннего докембрия. Конечно же, они понимали, что книга содержит много дискуссионных и нерешенных вопросов, но на то время выполненное обобщение позволило объяснить многие явления эволюции земной коры и особенности состава ранних геосфер планеты.

Безусловно, спустя 30 лет после выхода книги получены новые знания, уточнены возрастные границы и термодинамические параметры формирования докембрийских образований. Благодаря развитию аналитических методов накоплены новые данные о геохимических особенностях древних пород. Однако все это никоим образом не противоречит выводам и не умаляет значения основных положений монографии Э.В. Соботовича и В.А. Рудника «Ранняя история Земли».

Благодарен судьбе, что мне удалось соприкоснуться с гостеприимной и неформальной атмосферой творчества в период подготовки книги, когда все были молоды и все были живы...

**Ольховик Ю. О. ДЕЯКІ ЗЕМНІ АСПЕКТИ ПІДГОТОВКИ ДО ПУБЛІКАЦІЇ МОНОГРАФІЇ «РАННЯ ІСТОРІЯ ЗЕМЛІ»**

*Спогади безпосереднього свідка і учасника процесу підготовки до публікації монографії Соботовичем Е.В. і Рудником В.А. у неформальній обстановці*

**Olhovik Yu. A. SOME EARTHLY ASPECTS OF PREPARATION TO PUBLICATION OF MONOGRAPH "EARLY HISTORY OF EARTH"**

*Reminiscences of direct witness and participant of process of preparation to the publication of monograph by Sobotovitch E. V. and Rudnik V. A. in an informal situation*

**Старик И. Е.**

*Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, Ленинград*

## **ЧТО ТАКОЕ РАДИОХИМИЯ**

*Материалы рукописи этого доклада И. Е. Старика, известного ученого-радиохимика Радиевого института, создавшего свою школу учеников, ставшей альма-матер для многих советских ученых, очень хотел опубликовать Э. В. Собонович, но не успел этого сделать при своей жизни. Рукопись хранит дух того времени, когда зарождалась эта наука – пожелтевшие листы бумаги с машинописным текстом. Мы хотели, чтобы страницы увидели свет такими, какими они сохранились в архиве Эмлена Владимировича. Он очень дорожил всем, что касалось его учителя, наставника и друга, и всегда оставался верным помощником в его делах. Радиохимия стала для Э. В. Собоновича основной наукой в его жизни.*

Темой сегодняшнего доклада является вопрос: «Что такое радиохимия?». Определить любую науку очень трудно и в ряде случаев мы обходимся без строгих определений и заменяем их простым пояснением на каком либо наглядном примере. Действительно, неудивительно, что существует старинный анекдот об определении, что такое электричество. Может быть, таково же положение и с радиохимией. Вообще нужно ли и можно ли определить, что такое радиохимия? Несколько лет тому назад мне пришлось мимоходом спросить М. Гайсинского, как он понимает радиохимию. Тогда он ответил, что не считает нужным давать такое определение, так как всякий радиохимик знает, чем он занимается – он занимается радиохимией. Вместе с тем в 1960 г. во Французском химическом обществе он выступил с обстоятельным докладом о радиохимии.

По-видимому, определение радиохимии необходимо, чтобы подчеркнуть основной круг вопросов, которыми она должна заниматься, определение науки указывает на пути ее развития. В определении весьма трудно точно ограничить смежные дисциплины, но, безусловно, можно выделить вопросы, являющиеся основой данной дисциплины.

Образование каждой дисциплины происходит во времени и поэтому целесообразно рассмотреть историю радиохимии.

Можно считать, что радиохимия начала существовать с 1898 г. от момента получения полония и радия. В то время обычно говорилось не о радиохимии, как науке, а об радиоактивности, которая включала в себя всю совокупность вопросов, связанных с открытием явления радиоактивности. Сюда можно отнести:

- ✓ открытие новых радиоактивных элементов;
- ✓ изучение законов поведения микроколичеств вещества;
- ✓ действие излучения на вещество;
- ✓ применение естественных радиоэлементов как индикаторов;
- ✓ изучение радиоактивных свойств радиоэлементов;
- ✓ распространенность радиоэлементов;
- ✓ развитие методов определения радиоактивности.

Длительное время все химические и физические, а также прикладные вопросы объединялись в одной дисциплине – радиоактивности. Так знаменитая книга М. Кюри носит название «Радиоактивность». Если в это время существовали отдельные пометки выделить радиохимию как отдельную дисциплину, то они не имели успеха, так как практически не было необходимости в специальной дисциплине – радиохимии, наоборот, плодотворно было вопросы химические и физические рассматривать совместно. С открытием искусственной радиоактивности и нейтрона (1934 г.) начинает бурно развиваться физика ядра и становится возможным широко применять радиоактивные индикаторы. Особенно бурное развитие изучения ядерных процессов происходит после открытия в 1939 г. немецкими учеными,

О. Ханом и Ф. Штрассманом, деления ядра урана. В это время начинают обособляться отдельные части общего учения о радиоактивности.

Прежде всего, закономерно выделяется в самостоятельную дисциплину ядерная физика. Приобретает особое значение химия урана и трансурановых элементов, индикаторы начинают применять во всех областях знания и поэтому стало невозможным требовать от радиохимиков таких универсальных знаний, которые позволили бы плодотворно применять метод меченых атомов. Поэтому приложение метода меченых атомов не может в настоящее время рассматриваться в радиохимии, но должны рассматриваться в радиохимии лишь теоретические основы этого метода. Вся радиохимия является основой для правильного применения метода меченых атомов.

Действие излучения стало предметом специальной дисциплины – радиационной химии, которая занимается действием любого излучения, так как в основе всех такого рода процессов лежит один и тот же механизм. Нужно заметить, что для изучения этих процессов разработана специальная методика.

Одновременно с обособлением указанных специальных дисциплин резко увеличивается объем чисто радиохимических задач, резко возрастает число элементов, имеющих радиоактивные изотопы, и тем самым резко усложняются работы по выделению и отделению различных изотопов. Если до открытия искусственной радиоактивности были известны около 40 изотопов восьми элементов, то в настоящее время речь идет о всех элементах периодической системы, а число изотопов достигло очень большой величины и неизменно растет.

Это и привело к выделению самостоятельной дисциплины – радиохимии. Причем, использование в исследованиях радиоактивных методов не являются характерным для радиохимии, так как они в настоящее время применяются во всех областях науки.

Чтобы дать современное представление о радиохимии, помимо химии радиоактивных изотопов, следует рассмотреть ее особенности, которые и определяют содержание этой дисциплины.

Существенную роль в понимании задач радиохимии играет то обстоятельство, что в обычной химии изучаются химические свойства элементов, а в радиохимии – отдельных радиоактивных изотопов, которые при радиохимических исследованиях обладают свойствами, отличающимися друг от друга. Рассмотрение химического поведения изотопов в радиохимии имеет очень существенное значение для разработки методов их получения. При полной идентичности химических свойств изотопов различие в их поведении определяется их происхождением и радиоактивными свойствами. В качестве примера можно привести изотопы радия.

Обычно радиоактивные изотопы находятся в ничтожно малых концентрациях. Вскоре после открытия радиоактивности создалось впечатление, что поведение ничтожно малых количеств вещества определяется поведением макроколичеств вещества в растворе.

Казалось, что радиоактивные изотопы способны приобретать свойства макрокомпонента, но уже в 1911 г. английский радиохимик Ф. Содди писал: «Смутное предположение, что бесконечно малые количества радиоактивного вещества, подобно хамелеону, проявляют не собственные, а скорее свойства тех веществ, с которыми они смешаны, не нашло подтверждения». Это положение явилось основным для обособления специальной дисциплины «радиохимия», так как только при сохранении химически индивидуальных свойств элемента при сколь угодно больших концентрациях возможно изучение законов их поведения. Следует отметить, что, несмотря на очевидность этого положения, в сборнике «Радиохимия», изданном под редакцией В.И. Спицына, в статье В.И. Баранова было написано следующее. «...на следующем этапе развития идей о поведении ультрамалых количеств радиоактивных изотопов уже принималось основное положение о сохранении индивидуальных химических свойств при бесконечном разбавлении, но при этом возникали сомнения о применимости обычных физико-химических законов к поведению ультрамалых количеств вещества».

В качестве примера можно привести всем хорошо известный вопрос о возможности существования в растворах ультрамалых количеств полония в виде истинных коллоидов. При решении этой сложной задачи некоторые исследователи исходили из того, что при таких малых концентрациях вещества неприменимы наши обычные представления об образовании коллоидов по достижении произведения растворимости и искали ответа в особом воздействии на вещество радиоактивного распада. Таких примеров, когда неясна была приложимость к поведению радиоактивных изотопов обычных физико-химических законов, можно привести много, но детальное изучение этого вопроса позволяет, мне кажется, с большой достоверностью считать полную приложимость физико-химических законов к поведению радиоактивных изотопов. Это должно явиться вторым основным положением радиохимии. Вместе с тем мы наблюдаем резкие отличия в поведении микро- и макроколичеств вещества. Например, хорошо известно, что микроколичества радиоактивных изотопов в некоторых условиях способны нацело адсорбироваться, в то время как адсорбция макрокомпонента того же соединения на той же поверхности не играет заметной роли. В приведенном примере, разумеется, действует один и тот же закон адсорбции, но результаты получаются различные согласно этого же закона. В отношении адсорбции такая постановка вопроса представляется ясной и очевидной и, возможно, это следует распространить и на другие явления, где это не кажется столь очевидным.

В этом отношении представляет интерес, проведенное в нашей лаборатории Ю.А. Барбанелем, исследование специфики химического взаимодействия при микроконцентрациях. Полученные результаты позволили сформулировать общую закономерность химического взаимодействия при микроконцентрациях, а именно – **при уменьшении концентрации одного из компонентов химическое равновесие в пределе нацело смещается в сторону реакции, идущей с увеличением числа молей микрокомпонента.** Найденная закономерность находится в соответствии с общим принципом смещения равновесий Ле Шателье. Полученные результаты приводят к заключению, что свойства, проявляемые веществом в одних и тех же химических реакциях, могут коренным образом отличаться в случае макро- и микроколичеств, причем это различие не только не исключает, но, предполагает, в качестве своей основы, сохранение во всем интервале концентраций единой зависимости – закона действующих масс.

Таким образом, можно резюмировать, что в ряде процессов наблюдается отличие в поведении микро- и макроколичеств вещества, но оно полностью подчиняется и определяется известными физико-химическими законами.

Теперь перейдем к рассмотрению возможных особенностей поведения радиоактивных изотопов, связанных с происходящим радиоактивным распадом. Прежде всего, здесь необходимо рассмотреть изменения свойств атомов в момент образования так называемых «горячих атомов». Отличие в поведении «горячих» и нормальных атомов безусловно существует, но и при работе с радиоактивными изотопами мы обычно имеем дело с нормальным состоянием атомов, так как переход «горячих атомов» в нормальные происходит очень быстро. Здесь, вероятно, уместно провести аналогию между «горячими» атомами и «нововыделенными» атомами, как назвал их Д.И. Менделеев.

Мы знаем, что атомы проявляют некоторые особые свойства, но обычно мы рассматриваем нормальные химические свойства элементов. Точно также «горячие» атомы в радиохимии должны рассматриваться в специальной главе, но обычно особенности «горячих» атомов не сказываются на поведении радиоактивных изотопов. Что касается излучения, то оно, как указывалось выше, рассматривается в специальной дисциплине – радиационной химии. В радиохимии влияние излучения может сильно сказаться при наличии больших концентраций радиоактивных изотопов, так как в этом случае обычно протекают дополнительные реакции, изменяющие окислительно-восстановительный потенциал.

Таким образом, **радиохимию можно определить как область химии, в которой изучаются химические и физико-химические свойства радиоактивных изотопов.**

Характерной особенностью радиохимии является то, что она изучает состояние и законы поведения ультрамалых количеств вещества и имеет собственные методы исследования.

Такое определение отличается от некоторых других тем, что в радиохимии не рассматриваются, по ранее разобраным причинам, такие вопросы **как изучение приложения меченых атомов, вопросы ядерной геологии и др.**

Предлагаемое определение радиохимии некоторые считают очень узким и устаревшим, полагая, что более современное понимание радиохимии должно шире охватывать химические вопросы, связанные с радиоактивным распадом. Поэтому, прежде всего, хотелось бы отметить, что в данных вопросах играет роль, главным образом, **не широта проблематики, а глубина или научный уровень ее рассмотрения.**

Хорошо известно, что еще в древности греческие философы рассуждали об атомах, но вряд ли можно считать несовременным изучение атома на совершенно другом научном уровне с применением оригинальных методов исследования. Как известно, такое ошибочное суждение в отношении атомов имело место и оно принадлежит крупнейшему физхимику Вильгельму Оствальду. При рассмотрении радиохимии также следует не впасть в аналогичную ошибку. Современность представления об этой науке должна определяться не широтой поставленных задач, а их глубиной. Значит, прежде всего, когда мы рассматриваем вопрос о правильности определения радиохимии необходимо оценить, как рассматривались эти вопросы ранее и теперь.

Неоднократно приходится слышать мнение, что изучение сокристаллизации, адсорбции уже устарело, так как теперь имеются более актуальные задачи.

Посмотрим, в каком объеме рассматривались ранее вопросы, которые я отношу к содержанию радиохимии, и насколько он возрос в настоящее время.

Прежде всего, в настоящее время количество полученных радиоактивных изотопов чрезвычайно велико и изучение их радиохимических свойств само по себе могло бы явиться содержанием науки.

Теперь рассмотрим вопросы, связанные с поведением ультрамалых количеств радиоактивных изотопов. Основными вопросами, связанными с этой областью, являлись:

- соосаждение (сокристаллизация и адсорбция);
- эманирование;
- распределение радона между жидкой и газообразной фазами.

По сокристаллизации были проведены классические исследования на простейших системах Ва–Рb учениками школ В.Г. Хлопина и О. Хана и установлен основной закон распределения микрокомпонента между твердой и жидкой фазами. Изучение систем с элементами большей валентности не представлялось ранее возможным. Аномальные смешанные кристаллы рассматривались обычно, как исключение, а в настоящее время нужно считать, что наиболее распространенными являются аномальные смешанные кристаллы. Работы Гребенщиковой, Иоффе, Меркуловой, Горштейна, Киргинцева и их сотрудников, проведенные в последние годы, показали насколько широка и важна эта область исследования. Изучение распределения изотопов между твердой фазой и расплавом, приобретает в настоящее время не только теоретическое, но и большое практическое значение. Актуальность этих задач заставляет множить исследования в этой области и только по этому вопросу нужно ждать в скором времени появления специальной монографии.

Вопрос о распределении радиоактивных изотопов между двумя жидкими фазами практически появился только в самые последние годы и в настоящее время литература по экстракции также достаточна для составления специальной монографии.

Меньше изучено распределение изотопов в системах Ж – Г и Т– Г, но актуальность этих работ несомненна и нужно ждать, что в ближайшее время мы явемся свидетелями развития этих исследований.

Изучение адсорбции ранее проводилось, главным образом, на полярных кристаллах и отчасти на стекле, причем количество радиоактивных изотопов, изучение адсорбции которых

производилось, было очень ограничено. В настоящее время практика активно требует охватить исследованиями большинство элементов и изучить их адсорбцию на самых различных поверхностях – стекле, кварце, синтетических смолах, угле, бумаге, металлах, полимерах, коллоидах и аморфных осадках. Необходимо отметить, что до последнего времени адсорбция радиоактивных изотопов на стекле рассматривалась, почти исключительно, как функция концентрации, с проверкой приложимости формулы Лангмюра или Фрейндлиха, что было механически перенесено из области адсорбции газов.

В настоящее время мне кажется, очевидным, что при изучении адсорбции из растворов особое значение приобретает изучение адсорбции как функции состояния. Поэтому, в настоящее время необходимо изучить эту зависимость, которая имеет очень большое практическое значение.

Теперь я перейду к рассмотрению вопроса состояния ультрамалых количеств вещества, которое до последнего времени почти не изучалось, хотя приходится иногда слышать, что этот вопрос давным-давно известен. Общее понятие, конечно, давно известно. Но в данном случае недостаточно знать, что такое состояние, надо найти методы, позволяющие определять различные его формы.

Что ранее можно было понимать под термином состояние в растворе, поскольку исходили из того, что при ничтожно малых концентрациях в растворе вещество находится в виде ионов? Все же с 1914 г. встал вопрос о возможности существования истинных коллоидов. Длительная дискуссия привела к представлению, что коллоидное состояние при таких разведениях возможно. При решении этого вопроса пришлось столкнуться с наличием в растворах наряду с истинными коллоидами, псевдоколлоидов, т.е. радиоактивных изотопов, адсорбированных на существующих всегда в растворах загрязнениях. До последнего времени мы знали не все состояния вещества, т. к. были ограничены в методах их изучения. Кроме того, вопрос о коллоидном состоянии полония, висмута и свинца изучался с принципиальной точки зрения – возможно ли образование истинных коллоидов при таких разведениях, но при этом не рассматривался основной вопрос радиохимии – роль состояния радиоактивных изотопов в их поведении.

Относительно недавно удалось доказать существование в растворах молекулярных соединений. Теперь ионные соединения удастся расчленить на простые и комплексные. Поэтому в настоящее время, когда мы говорим о состоянии вещества, то в это понятие мы можем вложить совершенно определенный конкретный смысл, основанный на экспериментальных данных, полученных различными методами.

Для определения состояния существует ряд методов. В большинстве случаев для решения этих вопросов используются одновременно разные методы. Число методов все возрастает. Например, для отличия ионного и коллоидного состояния могут быть применены метод адсорбции и методы, применяемые в коллоидной химии. В настоящее время мы научились устанавливать молекулярное состояние, главным образом, методами адсорбции и экстракции.

Таким образом, действительно мы сейчас употребляем старый термин, но получивший совершенно иное содержание. Существенной особенностью рассмотрения состояния является то, что стало возможным постулировать следующее положение: **поведение ультрамалых количеств вещества в растворах является функцией, главным образом, его состояния в растворе.** Действительно, если мы рассмотрим наиболее распространенное, при изучении радиоактивных изотопов в растворах, явление адсорбции, то справедливость высказанного положения отчетливо подтвердится. Изучение состояния необходимо для понимания и других методов соосаждения – сокристаллизации, экстракции и всех форм распределения радиоактивных изотопов.

Изучение состояния приобретает все большее и большее значение. В настоящее время можно с уверенностью сказать, что в основе любого технологического процесса получения какого-либо радиоэлемента должно быть изучение его состояния в соответствующих условиях.

Большое значение приобретает определение состояния микроколичеств вещества в биологии и уже теперь можно найти ссылки в биологической литературе на работы по изучению состояния вещества. Представляет большой интерес изучение состояния вещества не только в растворе, но и в твердых телах (чем занимается Ю.М. Толмачев с сотрудниками), а также в газовой фазе.

Мы являемся свидетелями того, как и этот «устарелый» вопрос приобретает все большее и большее значение, увеличивается число исследований, а при этом возрастает и число вопросов, требующих разрешения. Иногда приходится слышать, что изучение состояния – это и есть химия этих элементов, но здесь необходимо отметить, что, конечно, это химия, но не обычная, а химия ультрамалых количеств вещества. При этом необходимо обратить внимание на особые свойства и на то, что изучаются они специальными методами.

Таким образом, мы видим, что имеется большая самостоятельная область исследований, имеющая свои методы, являющаяся основой для решения крупнейших практических вопросов, включая сюда получение отдельных изотопов и применение метода меченых атомов. Для плодотворного развития этой области следует рассмотреть ее как самостоятельную науку. Рассмотрение области ее применения неизменно приводит к тому, что вследствие большого объема утрачиваются специфические проблемы радиохимии и изучение протекает на несовременном уровне. В качестве такого примера можно привести книгу М. Гайсинского, хотя она называется не радиохимией, а ядерной химией, в которой на основные вопросы радиохимии уделено всего 27 страниц, и почти такое же количество страниц – применению меченых атомов в медицине и биологии. Поэтому основная опасность расширения объема радиохимии состоит в том, что при этом утрачивается проблематика и специфика радиохимии. Между прочим, подтверждением сказанного может служить доклад А.П. Виноградова на Менделеевском съезде «Проблемы радиохимии», в котором нет ни единой проблемы собственно радиохимии, но указаны проблемы радиационной химии, космохимии, геохимии и т.п. Вместе с тем следует сказать, что сила радиохимической школы, созданной В.Г. Хлопиным, была именно в том, что все практические вопросы решались на основе «устаревшей радиохимии». И можно твердо сказать, что мы не добились бы таких успехов в практике, если бы не имели необходимых теоретических основ. Поэтому невольно вызывает некоторое волнение, что школа В.Г. Хлопина утрачивает свою силу, ибо таким путем мы подрубаем сук, на котором мы сидим. Конечно, никто не может возражать, чтобы в курс радиохимии включался, например, обмен ионов, но, важно, чтобы это происходило не за счет основ радиохимии, а в порядке развития этих идей.

В заключение хочу в двух словах отметить существующие определения радиохимии. Я не буду останавливаться на определениях Камерона и Содди, относящихся к 1910-1911 г.г., а коснусь лишь появившихся в последнее время.

Приводимое мною определение я впервые дал в моих лекциях по радиохимии в 1945 г. Затем имеется определение А.П. Ратнера в Советской Энциклопедии. По существу оно полностью совпадает с формулировкой, предложенной мною: радиохимия – отрасль химии, изучающая физико-химические свойства радиоэлементов, методы их выделения и концентрации. Последняя часть в этом определении мне кажется излишней, так как вытекает из первой части. Такого же взгляда придерживается Брода.

М. Гайсинский в 1960 г. предложил такое определение: радиохимия изучает химические явления, связанные с процессами ядерных излучений и изменениями структуры ядра. Радиохимию он подразделял на пять глав:

- 1) Химия невесомого вещества;
- 2) Ядерная химия;
- 3) Химия горючих атомов;
- 4) Химия излучения;
- 5) Изотопия и приложение радиоактивных индикаторов.

Между прочим, М. Гайсинский указывает, что применение радиоактивных изотопов, как индикаторов, нашло столь большое применение, что радиохимик не в состоянии охватить все эти вопросы.

Из предложенного определения не вытекают указанные пять глав и что все части радиохимии находятся, очевидно, в тесном отношении с ядерной физикой, химической физикой, фотохимией, общей и аналитической химией; вместе с тем объект ее изучается радиохимическими методами. Одним словом, в основу определения М. Гайсинского положена идея Паннета том, что радиохимию отличают от других дисциплин методы исследования.

*Рукопись подготовила к печати О.Б. Лысенко*

## **Старік І. Є. ЩО ТАКЕ РАДІОХІМІЯ**

*Матеріали рукопису цієї доповіді І.Є. Старика, відомого ученого-радіохіміка Радієвого інституту, що створив свою школу учнів, що стала альма-матер для багатьох радянських учених, дуже хотів опублікувати Е.В. Соботович, але не встиг цього зробити за свого життя. Рукопис зберігає дух того часу, коли зароджувалася ця наука – пожовклі листи паперу з машинописним текстом. Ми хотіли, щоб сторінки побачили світ такими, якими вони збереглися в архіві Емлена Володимировича. Він дуже дорожив усім, що стосувалося його учителя, наставника і друга, і завжди залишався вірним помічником в його справах. Радіохімія стала для Е.В. Соботовича основною наукою в його житті.*

## **Starik I. E WHAT IS RADIOCHEMISTRY**

*To publish the materials of this lecture by I.E.Starik, famous scientist radiochemist from Radium Institute (RF) who established his research school which became the alma-mater for many soviet scientists, were in plans of E.V.Sobotovitch but he did not manage to do it before his death. The manuscript preserves the spirit of those times when this field of science was just dawning – yellowed sheets of paper with typewritten letters. We wanted these pages to be given to public in the form in which they had been stored in the archives of Emlen Vladimirovich Sobotovitch who always valued everything related to his teacher and friend. Radiochemistry became for E.V.Sobotovitch the main research field of his life.*



УДК 332.02:504.06:504.054:614.7:620.267

**Скворцов В. В.**

*ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»*

## **ЧОРНОБИЛЬСЬКА ЗОНА В КОНЦЕПТУАЛЬНИХ ПОГЛЯДАХ АКАДЕМІКА Е.В.СОБОТОВИЧА**

*Ідеї, висловлені Е.В.Соботівичем у неопублікованій праці «Общая концепция зоны радиоактивного загрязнения Чернобыльской АЭС», були втілені й розвинуті ним, його учнями і колегами у наукових роботах і нормативно-законодавчих актах, якими визначена діюча стратегія мінімізації наслідків Чорнобильської катастрофи.*

Чорнобильська катастрофа мала своїм наслідком кардинальне порушення стану екосистем на величезній території, що за розмірами може бути зіставленою з деякими європейськими країнами. Ця багаторазово повторювана констатація сьогодні може сприйматися майже як тривіальність, проте розуміння дійсних масштабів змін стану екосистем, що в певних аспектах набули незворотного характеру, у вирі невідкладних рішень і першочергових заходів з ліквідації наслідків катастрофи прийшло далеко не одразу. Емлен Володимирович Соботівич, в особі якого були органічно поєднані радіохімік і геолог, раніше за багатьох усвідомив справжні масштаби катастрофи в контексті майбутньої долі постраждалої території. На початок 1990-го року членом-кореспондентом АН УРСР Е.В.Соботівичем була написана «Общая концепция зоны радиоактивного загрязнения Чернобыльской АЭС» (далі «Загальна концепція...»), в якій були висвітлені найважливіші аспекти нової дійсності – виникнення на значній частині території, тоді ще Української РСР, реальної радіаційної небезпеки, що потребувало радикальних контрзаходів («Общая концепция зоны радиоактивного загрязнения Чернобыльской АЭС» - 18 стор. машинопису, копія з власноручними корективами та підписом члена-кореспондента АН УРСР Е.В. Соботівича (з архіву автора).

Слід зазначити, що створення «Загальної концепції...» у певній мірі було затребуване як необхідність світоглядного екологічного підґрунтя законодавчо-нормативному забезпеченню радіаційної безпеки населення України від наслідків катастрофи. В цей час вже знаходилися на початку розробки два життєво важливих проекти – перетворення об'єкта Укриття на екологічно безпечну систему та створення комплексу виробництв з переробки і захоронення радіоактивних відходів «Вектор», які потребували глибоких і всебічних екологічних обґрунтувань.

В якості фундаменту стратегії кардинального поліпшення радіоекологічної обстановки в зоні радіоактивного забруднення Чорнобильської АЕС сформульовано такі основні положення\*.

1. Зона є частиною мегасистеми, що охоплює величезну територію з багатомільйонним населенням.

2. Зону слід розглядати як джерело постійної високої радіаційної небезпеки з непередбачуваними на даний момент екологічними наслідками для населення прилеглих районів.

---

\* У даній статті термін «зона» вживається у різних поняттях, як це історично склалося в офіційних документах, котрі стосуються територій, забруднених внаслідок Чорнобильської катастрофи. У «Загальній концепції...» Е.В.Соботівича під зоною радіоактивного забруднення Чорнобильської АЕС мається на увазі вся сукупність територій УРСР, у тій чи іншій мірі забруднених радіонуклідами. Як частини цієї зони розглядаються формально встановлені одразу після аварії концентричні 30- км, 10-км та 5-км зони, які з прийняттям Закону «Про правовий режим території...» втратили значення (втім, неофіційно ці назви навіть досі інколи вживаються). Положення «Загальної концепції...» цитуються за вище зазначеним рукописом Е.В.Соботівича (курсив, у перекладі з російської).

3. Зона підлягає максимально можливій ізоляції. Ступінь ізоляції і дезактивації визначається як оптимізаційна задача з граничними умовами: з одного боку - мінімізація колективних дозовитрат, а з іншого - мінімізація матеріальних засобів.

У радіогеохімічному відношенні зона являє собою відкриту систему, в якій визначальний вплив на переміщення речовини мають процеси, що відбуваються в області контакту літо-, педо-, гідро-, атмо- та біосфер. Тут здійснюються активні обмінні реакції між різними фазами системи при складній взаємодії природних факторів, створюючи умови для накопичення або переходу в рухомий стан компонентів радіоактивного забруднення.

На час представлення «Загальної концепції...» ще не було на законодавчому рівні визначено статус територій, що зазнали радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи. У «Загальній концепції...» було запропоновано поділ усіх забруднених територій на такі три зони:

- зона радіоекологічної катастрофи;
- зона радіоекологічної біди;
- зона особливої радіоекологічної ситуації.

Зона радіоекологічної катастрофи включає території, що зазнали забруднення радіонуклідами, на яких є неможливим постійне проживання населення. Вона охоплює 30-км зону ЧАЕС, а також окремі території Київської, Житомирської та ін. областей України, звідки на підставі відповідних постанов уряду СРСР та УРСР було проведено відселення жителів. Зона радіоекологічної катастрофи поділяється на зону відчуження (зону суцільного техногенезу) та зону відселення.

Зона радіоекологічної біди – території УРСР, на яких проживання населення є можливим лише за умови дотримання спеціальних вимог та обмежень щодо сільськогосподарської діяльності.

Зона особливої радіоекологічної небезпеки – прилеглі до зони радіоекологічної біди території Київської, Житомирської, Чернігівської, Рівненської, Черкаської областей, а також окремі забруднені території УРСР, на яких діє постійний контроль стану здоров'я населення та якості сільськогосподарської продукції, а також регулярно здійснюються санітарно-профілактичні заходи.

«Загальною концепцією...» передбачається невідкладне проведення детальних досліджень потенційних міграційних властивостей радіонуклідів з метою прогнозування їхнього розповсюдження у природному середовищі та надходження до трофічних ланцюгів. Результати таких досліджень мають бути підставою для визначення пріоритетних контрзаходів. Наголошується на необхідності розробки методів і заходів дезактивації та локалізації радіоактивного забруднення, в тому числі – засобів придушення пилу та хіміко-біологічного закріплення ґрунтів, технологій фітодезактивації пасінні та заліснення ділянок, схильних до ерозії.

У «Загальній концепції...» стисло, але вичерпно охарактеризовані встановлені на той час закономірності просторового розподілу радіоактивних випадіння та визначені усі суттєві чинники поширення радіонуклідів у природному середовищі. Рекомендації, що з цього випливають, викладені як послідовна характеристика радіаційно небезпечних об'єктів, встановлених тенденцій та пов'язаних з ними проблем. Все це сприймається в цілому як загальна програма наукових досліджень наслідків чорнобильської катастрофи. Підкреслюється, що першою необхідною умовою є з'ясування поширеності концентрацій радіонуклідів <...> у різних типах і частинах ландшафтів і структурно-геоморфологічних зонах. При цьому постійно має враховуватися існування двох форм радіонуклідних випадіння – паливної й конденсаційної, вміст і співвідношення яких має плямисто-нерівномірне поширення у просторі.

Концептуальні уявлення щодо стану ландшафтно-геологічного середовища та природних і техногенних чинників перерозподілу радіонуклідів подано у послідовному розгляді основних потенційно небезпечних об'єктів – частин зони як єдиної системи. Підкреслюється, що

особливу небезпеку являють штучно утворені високі концентрації радіонуклідів - радіоактивні відходи, локалізовані у ПТЛРВ (особливо «Рудий Ліс») і ПЗРВ.

Найбільш складним уявляється стан геологічного середовища в районі розташування ЧАЕС. Зокрема, *відмічається підвищення рівнів ґрунтових вод внаслідок підпору става-охолоджувача, зменшення обсягів водозабору, впливу «стіни у ґрунті», витоків із промканалізації і т.п.* Крім того, вказується на зростання температури ґрунтових вод, а також збільшення напруги породного масиву під впливом навантажень об'єкта «Укриття» та інших споруд.

Значну частину всього тексту концепції займає виклад узагальнених даних, отриманих на той час, про стан основних радіаційно небезпечних об'єктів, рівні їхнього забруднення основними радіонуклідами та характеристики радіоактивних матеріалів і речовин у кожному з них. У низці найнебезпечніших об'єктів розглянуто: проммайданчик ЧАЕС, 5-км зона, об'єкт «Укриття», став-охолоджувач та заплава р. Прип'ять. При цьому акцентується на вірогідності катастрофічних змін їхнього стану – можливого обрушення конструкцій «Укриття», різкого зниження рівня става-охолоджувача з припиненням його підкачки, екстремально високої повені р. Прип'ять. Стосовно кожної з них припускаються песимістичні сценарії, що призводитимуть до інтенсивного переносу радіонуклідного забруднення повітряним і водним шляхами й відповідного підвищення дозових навантажень на персонал зони та населення навколишніх територій.

*Результатом зведення всіх отриманих даних має бути формування єдиної всеосяжної моделі стану зони, котра дозволить створювати прогностичні оцінки її розвитку, виділяти окремі, найбільш небезпечні ділянки зони для вибору першочергових напрямків дезактиваційних робіт, розроблювати рекомендації з подальшої ізоляції зони та організації моніторингу радіоекологічної обстановки в зоні і прилеглих районах.* (виділено автором).

Разом із тим, аналізуючи стан природно-техногенного середовища об'єктів зони, Е.В. Соботович приходить до важливих рекомендацій, котрі в цілому можна визначити як такі, що спрямовані на підвищення стійкості певних частин екосистеми зони до небажаних змін. Зокрема, найефективнішим засобом зменшення надходження радіостронцію до Київського водосховища із заплави р. Прип'ять є сприяння інтенсивному заростанню заплави. *Цей природний процес у необхідних випадках може бути пришвидшено шляхом механізованих підсівів трав і садінням чагарникової та деревної рослинності з обов'язковим застосуванням захищеної техніки.*

У заключній частині «Загальної концепції...» йдеться про розробку стратегії дій у зоні. При розробці стратегії дій слід враховувати, що ефективність будь-яких заходів з дезактивації зони має оцінюватися, головним чином, з позиції зменшення колективних доз (беровитрат) населення прилеглих територій і персоналу <...>. Аналогічний підхід має бути і до інших територій України, в тому числі прилеглих до Чорного моря, яке є природним інтегратором стоку радіонуклідів. Стратегія дій має включати, як необхідний елемент, врахування всіх беровитрат на персонал і населення в різних ситуаціях і при різних заходах. Вихідною базою оцінки ефективності будь-яких заходів має слугувати варіант, коли нічого не здійснюється у жодному з елементів екосистеми. Зниження колективних доз, досягнуте в кінцевому підсумку пропонованого заходу, має бути більшим, або, в крайньому випадку порівняним з беровитратами, пов'язаними з реалізацією даного заходу.

Окрім заходів, спрямованих на управління джерелами радіонуклідного забруднення (заплава р. Прип'ять, «Укриття» та ін), можна розглядати також заходи зі зниження очікуваних колективних доз, спрямовані безпосередньо на населення. Це, насамперед, система спеціального медичного контролю, спрямованого на ранню діагностику і профілактику захворювань, здійснення заходів зі створення умов збільшення тривалості життя. При цьому зазначається, що виконаний в АН СРСР прогноз <...> вказує на відсутність реальних передумов

*досягнення ДКб радіостронцію у воді Дніпровського каскаду. Проте питання щодо мінімізації дозового навантаження населення республіки, яке проживає у басейні р. Дніпро, залишається актуальним за наявності жорстких нормативів якості вод, що використовується для зрошення.*

«Загальна концепція...» завершується формулюванням основних завдань екологічного обґрунтування ТЕО «Укриття-2», які впливають із базових положень концепції і мають бути вирішені у кожному з варіантів спорудження об'єкту.

\* \* \*

Положення «Загальної концепції...» було втілено вже у 1990-му році при розробці екологічного обґрунтування проекту спорудження об'єкту «Укриття-2». Цю роботу, під загальним науковим керівництвом Е.В. Соботовича із залученням провідних фахівців інститутів АН УРСР та Всесоюзного науково-дослідницького і проектного інституту енергетичних технологій «ВНИПИЭТ» Мінатоменергопрому СРСР, було виконано у короткі терміни (Отчет по теме «Экология проблемы ТЭО «Укрытие-2». Главный инженер проекта А.А. Бицкий. Научный руководитель чл.-корр. АН УССР Э.В. Соботович. //АН УССР Институт геохимии и физики минералов. НПИЦ «Протон»//. Киев, 1990).

У 1991-му році були прийняті Закон «Про правовий режим території, що зазнала радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи» [1], Закон «Про статус і соціальний захист громадян, які постраждали внаслідок Чорнобильської катастрофи» [2] та «Концепція проживання населення на територіях Української РСР з підвищеними рівнями радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи» [3]. У процесі розробки цих нормативно-законодавчих актів Е.В.Соботович брав участь як один із провідних експертів. Принцип поділу забрудненої території України в залежності від ступеню забруднення та екологічних умов життєдіяльності населення був втілений встановленням чотирьох зон – відчуження, безумовного (обов'язкового) відселення, гарантованого добровільного відселення та посиленого радіоекологічного контролю. Принципові положення «Загальної концепції...» отримали розвиток і конкретизацію в цих документах, а також у пізніше прийнятій «Загальнодержавній програмі подолання наслідків Чорнобильської катастрофи на 2006 – 2010 роки» [4], та інших нормативно-законодавчих актах.

У повній мірі концептуальне бачення найбільш забрудненої території – зони відчуження (ЗВ), знайшло втілення в «Концепції Чорнобильської зони відчуження на території України» (далі «Концепція ЗВ») [5]. Її розробку здійснено в 1995 році колективом науковців НАН України та фахівців зацікавлених міністерств і відомств під науковим керівництвом акад. НАН України Е.В.Соботовича. «Концепція ЗВ» затверджена як відомчий нормативний документ, що визначає систему пріоритетів виробничої і науково-технічної діяльності у ЗВ з метою мінімізації екологічних та соціально-економічних наслідків Чорнобильської катастрофи. Даною концепцією було накреслено основні шляхи довгострокового утримання ЗВ і пріоритетні напрями діяльності, що забезпечують зниження рівнів екологічного ризику та мінімізацію впливу ЗВ на радіоекологічну обстановку в Україні. Зміст «Концепції ЗВ» досить повно висвітлено у публікаціях [6], тому наведемо лише її основні принципи:

- діяльність у ЗВ має бути спрямована на мінімізацію екологічної небезпеки ЗВ для населення України у тій мірі, в якій це можливо й економічно виправдано, з урахуванням екстремальних природних ситуацій, імовірних в умовах регіону;
- у ЗВ допустиме виконання тільки тих робіт, які не погіршують екологічної обстановки в ЗВ і не перешкоджають раціональному використанню території ЗВ у майбутньому для України;
- діяльність у ЗВ має здійснюватися з мінімальним впливом на природне середовище і максимальним використанням природних чинників для обмеження міграції радіонуклідів і зниження ступеня їхнього впливу на людину;

- обсяги робіт, які проводяться у ЗВ, і чисельність персоналу мають бути мінімально необхідними; заходи з радіаційного захисту мають бути розраховані тільки на персонал ЗВ (статут ЗВ виключає проживання у ній населення); мінімізація доз зовнішнього і внутрішнього опромінення має забезпечуватися режимом жорстких обмежень і адміністративного контролю;

- природні ресурси ЗВ й об'єкти нерухомості, що знаходяться в ній, є власністю держави.

Режим утримання ЗВ має бути диференційованим залежно від природних умов і радіоекологічного стану, з одного боку, та необхідності діяльності в ній – з другого. Має бути встановлено такі 4 функціональні зони з різним режимом.

Промислова зона включає найбільш забруднені райони, де проводяться основні роботи з виводу ЧАЕС із експлуатації, перетворення об'єкту «Укриття», переробки і зберігання РАВ, захисту заплави р. Прип'ять, а також райони, в яких зосереджені елементи інфраструктури.

Охоронна (буферна) Зона включає території, які мають перспективу повернення у народногосподарське користування, і виконує функцію обмеження діяльності у ЗВ відповідно до основних принципів Концепції ЗВ; у цій зоні передбачаються проведення лісовідновлюваних робіт і санітарних заходів, а також організація науково-дослідних та інших полігонів.

Заповідна зона створюється як система заповідних територій для збереження корінних ландшафтів без втручання людини з проведенням довготривалого моніторингу екосистем в умовах їхнього самоочищення від радіонуклідного забруднення.

Зона загального режиму включає в себе усі інші території ЗВ; статут цієї зони визначається як заказник, у якому дозволено проведення лісовідновлюваних робіт і санітарних заходів, наукових досліджень, а також робіт, спрямованих на охорону ЗВ і збереження культурних цінностей.

Межі ЗВ можуть бути змінені в бік зменшення її площі тільки після встановлення на державному рівні критеріїв проживання населення в екологічно небезпечних районах.

Із затвердженням Концепції ЗВ було визначено обов'язковість створення карти функціонального районування ЗВ, і цю роботу було виконано у 2005 році. За сукупністю таких критеріїв як ступінь радіоактивного забруднення місцевості, радіоекологічні характеристики та оцінки потенційної придатності територій до народногосподарського використання, було виділено 4 окремі території – промислова, заповідна, першочергової реабілітації та загального режиму [7].

Концепція ЗВ проіснувала чинною без змін до 2012 року, коли розпорядженням Кабінету Міністрів України було схвалено документ більш високого рівня - «Концепцію реалізації державної політики у сфері розвитку діяльності в окремих зонах радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильної катастрофи».

Проблеми використання території ЗВ у народногосподарських цілях постійно турбували Е.В.Соботовича. У першій редакції «Державної (Комплексної) програми поводження з радіоактивними відходами» [8], яка розроблювалася під науковим керівництвом Е.В.Соботовича, було поставлено завдання створення у ЗВ єдиного Центру переробки та захоронення низько- і середньоактивних РАВ, а також спорудження центрального підприємства переробки РАВ АЕС. Сьогодні, з прийняттям і реалізацією низки урядових рішень, до яких Е.В.Соботович був безпосередньо причетний, у ЗВ вже утворюється єдина інфраструктура поводження з РАВ і відпрацьованим ядерним паливом.

Особливу увагу Е.В.Соботович приділяв проблемі створення геологічного сховища для видалення довгоіснуючих РАВ. Він був чи не найпершим, хто наполягав на тому, що спорудженню геологічного сховища саме в межах ЗВ альтернативи немає. Наприкінці 90-х років вирішення цієї проблеми загальмувалось за економічних причин.

У 1997 році до Е.В.Соботовича як вченого з неординарним і широким мисленням звернулися фахівці Криворізького інституту «Кривбаспроект» із проханням наукової підтримки

сміливої стратегії перетворення об'єкту «Укриття» на екологічно безпечну систему шляхом контрольованого занурення його на великі глибини разом із радіоактивними масами, що містяться в ньому, і створення таким чином геологічного сховища з виконанням усіх вимог безпеки, передбачених законодавством [9]. Ця стратегія мала великий резонанс у наукових колах, втім зустріла опір з боку прибічників реалізації проектних рішень, що готувалися в рамках міжнародних проектів, і практично не розглядалася нарівні з іншими пропонованими стратегіями перетворення об'єкта «Укриття».

У пошуку інших можливостей народногосподарського використання ЗВ, не пов'язаних із мінімізацією наслідків катастрофи та поводженням з РАВ, Е.В.Соботович завжди мав на увазі старовинний принцип лікаря – «не нашкодь», що повністю вбирає в себе принципи «Концепції ЗВ». У 2005 р. начебто з'явилася нагода використання території ЗВ шляхом залучення її ділянки до автомобільної дороги Одеса – Київ – Мінськ, за пропозицією Київської облдержадміністрації, про що йшлося у листі Кабінету Міністрів України до НАН України. Однак відповідь, підготовлена в ІГНС НАНУ, була негативною з посиланням на відсутність достатніх об'єктивних підстав для перегляду меж зон радіоактивного забруднення (згідно Закону «Про правовий режим території, що зазнала радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи»). А насправді, спостерігаючи узбіччя сьогоднішніх українських доріг та прилеглих лісосмуг, можна уявити, якого санітарно-екологічного стану дійде відповідна ділянка ЗВ та яких дозовитрат потребуватиме її підтримка в належному стані за реалізації пропонованого проекту!

Концептуальним поглядом Е.В.Соботовича на майбутнє Зони відчуження і зони безумовного (обов'язкового) відселення практично відповідає сьогоднішня стратегія діяльності в Зоні, орієнтована на дотримання статусу спеціального заказника, що передбачає здійснення необхідних заходів з перетворення потенційно небезпечних об'єктів Зони на екологічно безпечні системи, з мінімальним втручанням у природні процеси самовідновлення екосистем [10]. Це сприятиме переведенню Зони як цілісної природно-техногенної системи до стійкого стану з виконанням нею ролі природного бар'єру стосовно впливу на суміжні території України.

- 1 Закон Української РСР «Про правовий режим території, що зазнала радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи» ВВР, 1991, № 16, ст. 198
- 2 Закон Української РСР «Про статус і соціальний захист громадян, які постраждали внаслідок Чорнобильської катастрофи» ВВР, 1991, № 16, ст. 200
- 3 Постанова Верховної Ради Української РСР «Про Концепцію проживання населення на територіях Української РСР з підвищеними рівнями радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи» ВВР, 1991, № 16, ст. 197
- 4 Закон України «Про загальнодержавну програму подолання наслідків Чорнобильської катастрофи на 2006 – 2010 роки» ВВР, 2006, № 34, ст. 290
- 5 Концепція Чорнобильської зони відчуження на території України. Затверджувана частина // Міністерство України у справах захисту населення від наслідків Чорнобильської катастрофи. Київ, 1995. – 23 с
- 6 Соботович Е.В., Холоша В.І., Скворцов В.В., Концептуальні основи довготривалого утримання Чорнобильської зони. / Чорнобильська катастрофа. // Головний редактор В.Г.Бар'яхтар.- Київ: Наукова думка, 1996. – 575 с.; с. 393 – 404.
- 7 Скворцов В.В., Нагорський В.О., Архипов А.М., Олександрова Н.В., Проскура М.І., Скворцов Д.В. Принципи функціонального районування Чорнобильської зони. Збірник наукових праць ІГНС «Геохімія та екологія», вип. 10. – 2005. – с. 4 - 13
- 8 Державна програма поводження з радіоактивними відходами. / Затверджено Постановою Кабінету Міністрів України від 29.04.1996 р. № 480. Київ: МНС України, 1996. – 20 с.
- 9 Соботович Е.В., Дробин Г.Ф., Рымарчук Б.И., Скворцов В.В., Снисаренко В.В., Прилипенко В.Д., Кунец Т.О. О создании национального могильника радиоактивных отходов. Межведомственный научно-технический сборник «Строительное производство». Выпуск 37/1997. Киев: АП НИИСП, 1997. - С. 16 – 29
- 10 Розпорядження Кабінету Міністрів України від 18.07.2012 № 535-р Про схвалення Концепції реалізації державної політики у сфері розвитку діяльності в окремих зонах радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи.

**Скворцов В. В. ЧЕРНОБЫЛЬСКАЯ ЗОНА В КОНЦЕПТУАЛЬНЫХ ВОЗЗРЕНИЯХ АКАДЕМИКА Э.В. СОБОТОВИЧА**

*Идеи, изложенные в неопубликованной работе Э.В. Собоновича «Общая концепция зоны радиоактивного загрязнения Чернобыльской АЭС» были осуществлены и развиты ним, его учениками и коллегами в научных трудах и нормативно-законодательных актах, которыми определена действующая стратегия минимизации последствий Чернобыльской катастрофы.*

**Skvortsov V V. CHORNOBYL ZONE ACCORDING TO THE CONCEPTS PROPOUNDED BY ACADEMICIAN E.V. SOBOTOVICH**

*The basic ideas outlined by E.V. Sobotovich in his unpublished work «The general conception of Chornobyl NPP radioactive contamination zone» has been embodied and developed by the author himself, his disciples and colleagues in their scientific works and normative-legislative acts, by which the acting strategy on minimization of Chornobyl catastrophe consequences was determined.*

УДК 621.039.74

**Корчагін П.О.<sup>1</sup>, Шабалін Б.Г.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ПАО «Київський науково-дослідний та проектно-конструкторський інститут «Енергопроект»,

<sup>2</sup>ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

## **ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ДОВІРИ СУСПІЛЬСТВА ДО БЕЗПЕКИ ГЕОЛОГІЧНОГО ЗАХОРОНЕННЯ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ**

«Остаточне вирішення проблем поводження з відпрацьованим ядерним паливом і радіоактивними відходами в Україні спроможне вирішити тільки геологічне сховище»

*Академік Емлен Соботович*

*«Урядовий кур'єр» 09. 04. 2006, Відвертий діалог*

### **Вступ**

Вітаючи розширення використання відновлюваних джерел енергії, сподіваючись на підвищення ефективності використання енергії та прогрес в енергозбереженні важко уявити, що можна забезпечити зростання виробництва електроенергії та зменшення викидів CO<sub>2</sub> без збереження провідної ролі ядерної енергетики.

Очікується, що світове споживання електроенергії істотно зросте в найближчі десятиріччя, особливо в країнах, що розвиваються, супроводжуючи економічне зростання та соціальний прогрес [1]. Проте перспективи розвитку ядерної енергетики обмежуються через наявність цілого ряду невирішених проблем:

- забезпечення безпеки, захисту довкілля та впливу на здоров'я населення, з урахуванням подій на АЕС Три Майл Айленд, Чорнобильській АЕС, АЕС Фукусіма-1 та аварійних ситуацій на заводах ядерно-паливного циклу в США, Росії<sup>2</sup> та Японії. Існує також зростаюче занепокоєння з приводу безпеки при транспортуванні ядерних матеріалів та фізичного захисту ядерних об'єктів від терористичних атак;

- ядерна енергетика тягне за собою потенційну загрозу безпеці, зокрема, неправомірне використання енергетичних або інших ядерних об'єктів, операції з придбанням технологій або матеріалів з метою володіння ядерною зброєю. Ядерно-паливний цикл, який пов'язаний з технологіями розділення та збагачення плутонію і урану при переробці відпрацьованого палива (ВЯП) викликає особливу стурбованість;

- забезпечення безпеки при тривалому зберіганні та захороненні радіоактивних відходів (РАВ).

Захоронення РАВ ядерно-паливного циклу в даний час є однією з найскладніших проблем атомної енергетики. Сьогодні, після більш ніж сімдесяти років введення в експлуатацію першого ядерного реактора (уран-графітовий реактор на теплових нейтронах був створений в 1942 р. в США під керівництвом Е.Фермі) жодній країні ще не вдалося успішно захоронювати довгоіснуючі та високоактивні відходи, що утворюються в ядерній промисловості.

Концепція глибинного геологічного захоронення РАВ досліджувалася протягом декількох десятиліть і має високий рівень довіри серед експертів науково-технічного співтовариства. Існує впевненість, що цей підхід здатний безпечно ізолювати відходи від

---

<sup>2</sup> На підприємствах ядерно-паливного циклу РФ лише з 1953 по 2000 роки відбулося 13 ядерних аварій, в т.ч. з виникненням самопідтримуючої ланцюгової ядерної реакції (інколи тривалістю 10 та більше годин).



біосфери до тих пір, поки вони створюють значні ризики. Глибоке геологічне захоронення технічно можливе і не представляє особливих проблем з інженерної точки зору [2]. Ця впевненість базується на:

- розумінні процесів та подій, які пов'язані з міграцією радіонуклідів зі сховища до біосфери;
- математичних моделях, які при поєднанні з існуючою інформацією щодо конкретного майданчика та проекту сховища, дозволяють кількісно оцінити довгостроковий вплив сховища на навколишнє природне середовище;
- вивченні природних аналогів вмісних порід сховища, які надають докази того, що ключові процеси при моделюванні геологічних систем протягом тривалого періоду часу враховані та будуть сприяти зміцненню довіри.

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 послідовні надійні бар'єри безпеки. Ми здатні проектувати, будувати і використовувати технологічні об'єкти з набагато більшою складністю і вищим потенціалом небезпеки» [3].

Більшість країн, що мають ядерні енергетичні програми, визначили пріоритетним технічним підходом остаточне захоронення високоактивних відходів в шахтних спорудах («геологічних сховищах») на глибинах понад сотні метрів. Проте, у багатьох країнах громадськість і політики заперечують проти створення сховищ для ядерних відходів і інтенсивного транспортування їх автомобільним або залізничним транспортом. Багато людей вважають, що нові ядерні електростанції не повинні будуватися до вирішення проблем з відходами. В деяких країнах були прийняті закони, спрямовані на уповільнення або навіть припинення ліцензування нових АЕС через відсутність очевидного прогресу відносно захоронення відходів.

Хоча геологічне захоронення проголошено технічною стратегією практично в кожній країні, є істотні відмінності у тому, як країни планують її реалізовувати.

США, Канада та Фінляндія відносяться до країн, які планують безпосередньо захоронювати ВЯП. Друга група країн – Великобританія та Франція, планують здійснювати переробку ВЯП і проводити захоронення осклованих ВАВ після переробки ВЯП. Третя група країн, в тому числі й Україна, передбачають тимчасове зберігання ВЯП у центральних поверхневих (приповерхневих) сховищах, а також є прихильниками відкладення рішення про його переробку на більш пізній термін. Деякі країни, зокрема, Японія і Росія – оголосили про заборону прямого захоронення ВЯП.

В Україні високоактивні та довгоіснуючі РАВ дозволяється захоронювати лише (виключно) у глибоких геологічних формаціях [4]. З прийняттям Закону України «Про поводження з радіоактивними відходами» ВЯП законодавчо було визнано не відходами, а цінною сировиною, яка підлягає зберіганню (ст.17). Після ратифікації Об'єднаної конвенції про безпеку поводження з ядерним паливом та безпеку поводження з радіоактивними відходами [5] Україна набула право самостійно визнавати ВЯП відходами і, відповідно, направляти таке паливо або деякі його партії на захоронення, як радіоактивні відходи (ст.10).

Метою захоронення у геологічних формаціях є безпечна ізоляція РАВ від біосфери протягом такого часу, доки зберігається потенційна небезпека від них. У більшості країн довготривала безпека розраховується на період не менше 100 тисяч років. По можливості, ізолюючі властивості бар'єрів захоронення мають бути передбачені на термін ізоляції до одного мільйона років.

Захист нинішнього і майбутніх поколінь є фундаментальною етичною вимогою. Цей захист має найвищий пріоритет, тому що при неможливості забезпечити достатній рівень безпеки усі інші аспекти стають вкрай незначними.

Сховище для ізоляції РАВ необхідно розмістити в такому геологічному оточенні, яке зберігає свої ізолюючі властивості протягом необхідного періоду часу і ефективно перешкоджає міграції радіонуклідів в біосферу. Іншими словами, надійність ізоляції РАВ

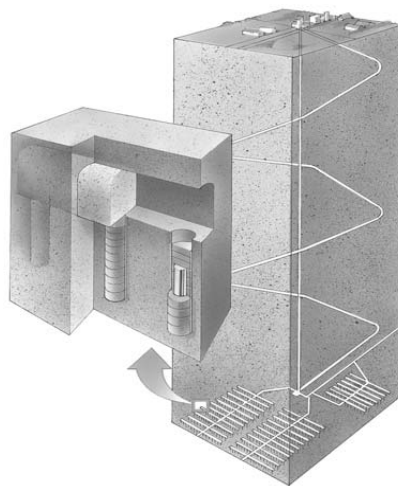
забезпечується шляхом створення багатобар'єрної системи природних та інженерних бар'єрів, де природні бар'єри з часом набувають вирішального значення. Активний адміністративний контроль (підтримка цілісності бар'єрів сховища, моніторинг, нагляд) має здійснюватися лише на стадії експлуатації сховища. Після закриття сховища безпека системи захоронення визначається реалізованими проектними рішеннями, бар'єрними властивостями геологічного середовища і пасивним адміністративним контролем (обмеженням певних видів людської діяльності в районі розташування сховища).

Багатобар'єрний принцип застосовується в усьому світі для гарантування довгострокової безпеки захоронення РАВ. Метою використання декількох бар'єрів є ефективне перешкоджання виносу забруднення протягом необхідного періоду ізоляції, при якому характеристики бар'єрів базуються на їх ефективності як цілої системи. При цьому, окремі складові частини системи мають бути взаємопов'язані і доповнювати один одного щодо їхньої ефективності.

Це відноситься до двох основних груп – геологічних і штучних технічних бар'єрів. Ефективність технічних бар'єрів, яка залежить від часу, в основному обумовлюється геологічними умовами, і навпаки, застосування технічних бар'єрів підсилює кондиції геологічних умов. Прикладом цього є захоронення ВЯП в кристалічних формаціях. Тут дуже дорогі технічні бар'єри, наприклад, контейнери з міді та бентонітовий заповнювач, компенсують недоліки скальних порід, які частково пропускають воду. З іншого боку, функціональні характеристики і ефективність цих технічних бар'єрів вимагають геологічного оточення зі стабільними гідрогеохімічними умовами.

### ***Геологічні сховища Фінляндії та США***

Вибрана конструкція для фінського сховища, що розміщено в гранітному масиві Олкілуото підкреслює цей системний підхід. Фінський дизайн [6] базується на концепції KBS-3 і призначений для прямого захоронення відпрацьованих тепловиділяючих збірок в мідно-чавунних контейнерах, розміщених у вертикальних каналах в кристалічних породах, оточених високо ущільненою бентонітовою глиною, на глибині близько 500 метрів (рис. 1).

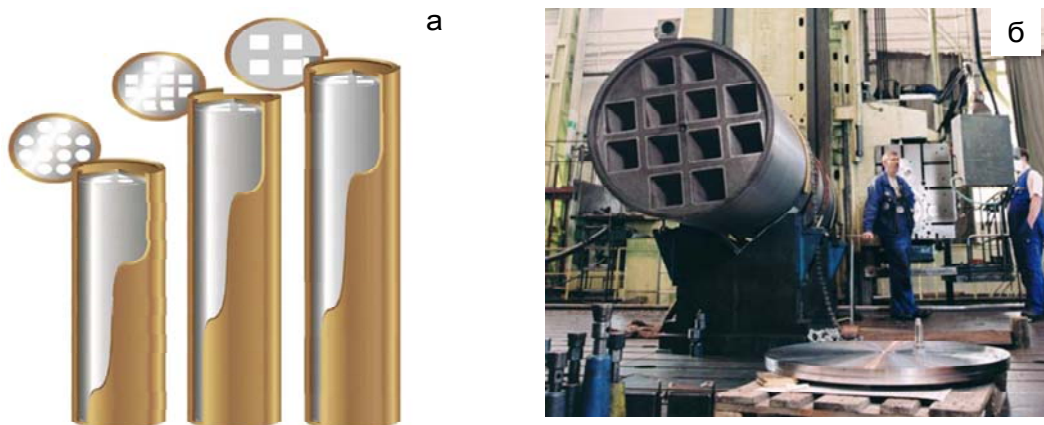


**Рис. 1.** Концепція сховища KBS-3, Фінляндія

Контейнер для захоронення ВАВ (ВЯП) представляє собою масивний мідний контейнер, у якому розміщується залізна каністра (рис. 2). Товщина міді складає 5 см. Мідний контейнер вважається основним бар'єром.. Кількість відходів у кожному контейнері підібрана так, що температура на поверхні контейнера не перевищуватиме 100°C. (Максимальна температура досягається через 10-20 років після закриття сховища).

Очікується що, в умовах середовища вмісних порід Олкілуото, корозія міді буде відбуватися вкрай повільно, затримуючи вивільнення радіонуклідів з контейнерів на сотні тисяч років. Тампонаж з ущільненого бентоніту забезпечує низьку проникність, а сильно сорбуючий буферний шар – перешкоджає подальшому вивільненню більшості радіонуклідів у вмісні породи. Розміри бентонітових пор достатньо малі і ефективно блокують міграцію будь-яких колоїдів, що можуть утворюватися. Мінеральний склад бентонітового тампонажу підібраний з урахуванням швидкого встановлення відновлювальних умов в безпосередній близькості від контейнерів після їх розміщення у сховищі. Залізна каністра буде сприяти підтриманню відновлювального середовища всередині контейнера навіть тоді, коли ґрунтові води проникнуть скрізь шар міді. Вільний кисень може потрапити в ближню зону вмісних порід під час операцій з розміщення контейнерів у сховищі. Окиснення піриту, який додають до бентонітового тампонажу, допомагає поновити відновлювальне середовище навколо контейнера протягом декількох сотень років. За присутності кисню глибина корозії міді очікується не більш ніж на 3 мм за  $10^3 - 10^4$  років, що забезпечує утримання радіонуклідів впродовж  $10^5$  і навіть більше років. Швидкість корозії міді у відновлювальних умовах набагато повільніша, ніж за окисних умов [7].

Основною функцією вмісних гранітних порід у такій конструкції сховища є забезпечення стабільності фізико-хімічних умов і підвищення тим самим ролі міді та бентоніту у якості інженерних бар'єрів.



**Рис. 2.** Мідні каністри для захоронення відпрацьованого ядерного палива (Фінляндія). (а) – три типи каністр для трьох різних типів палива, (б) – типова залізна вставка з залізною кришкою

Усі процеси, які можуть призвести до вивільнення радіонуклідів з ближньої до дальньої зони сховища (корозія міді, розчинення форми відходів, проникнення радіонуклідів крізь бентоніт і т. ін.) добре зрозумілі для очікуваних умов сховища і це розуміння підкріплюється дослідженнями природних аналогів. Це, в свою чергу, дозволяє розробити надійні прогностичні моделі, які описують здатність системи інженерних бар'єрів до безпечної ізоляції РАВ.

Сховище шахтного типу в Юкка-Маунтін у Неваді [8] розраховане на розміщення для захоронення ВЯП та інших високоактивних РАВ загальною кількістю 75000 т. На відміну від інших сучасних концепцій сховище знаходиться вище рівня ґрунтових вод в ненасиченій зоні – тобто, пори і тріщини в кристалічних породах лише частково заповнені водою. Наявність бульбашок повітря в порах і тріщинах порід і проходження повітря через розломи системи буде

підтримувати окиснене середовище навколо упаковок з відходами. Основа конструкції сховища Юкка-Маунтін, покладалася на застосування більшої кількості інженерно-технічних бар'єрів для загального утримання радіонуклідів. Проектом

передбачено, що упаковки з відходами (рис. 3), у вигляді циліндричних каністр із нержавіючої сталі 5 метрів у довжину, кожна з яких містить 20-40 збірок ВЯП, будуть розміщені в оболонці товщиною 2 см з корозійностійкого сплаву на основі нікелю і захищені «крапельним щитом» товщиною 1,5 см з корозійностійкого титану.

Воду необхідно не допускати до контейнерів через те, що температура на поверхні контейнерів буде перевищувати 100 °С протягом перших 1000 років. Інші інженерні бар'єри системи захоронення спрямовані на створення зон з ненасиченими умовами шляхом відведення потоку підземних вод від відходів, або на контролюванні хімічного складу води в безпосередній близькості до відходів.

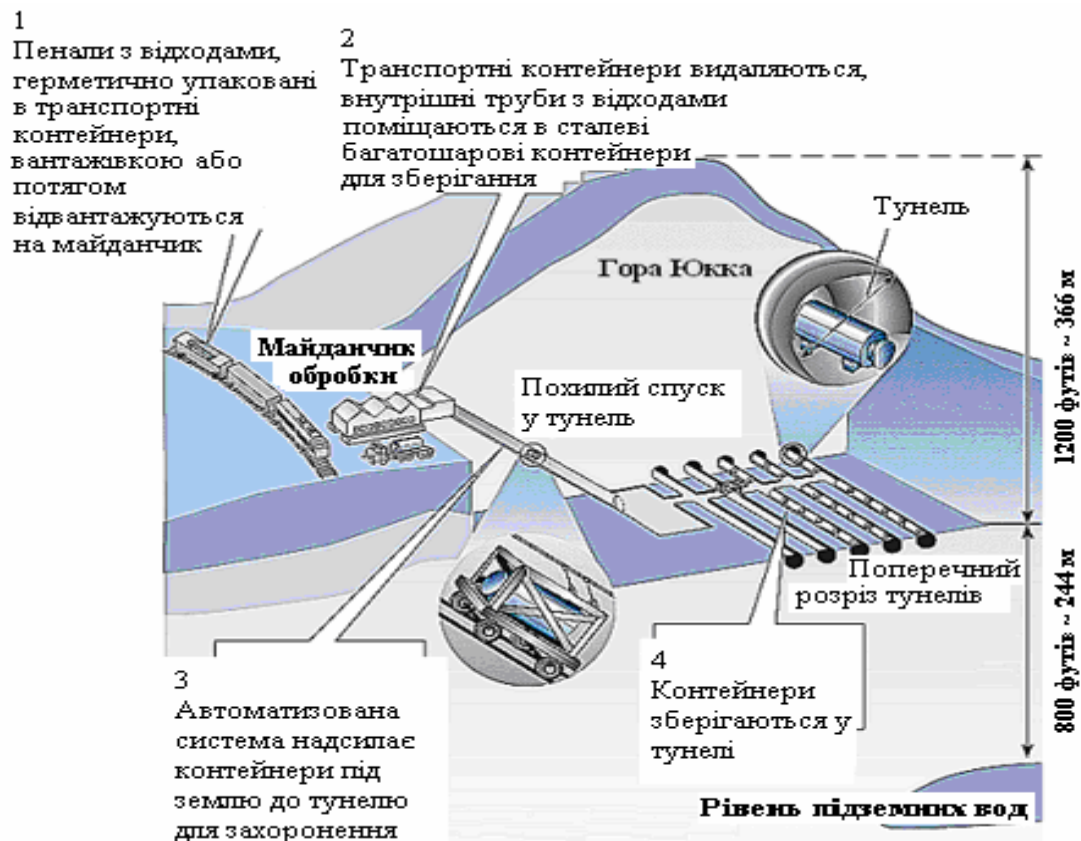


Рис. 3. Схема геологічного сховища Юкка Маунтін, США

Можна очікувати, що досвід роботи з повномасштабними сховищами Юкка-Маунтін і Олкілуото значно вплине на ставлення громадськості до можливості захоронення високоактивних РАВ та ВЯП. Досвід введення в експлуатацію та експлуатація цих сховищ або, що менш бажано, серія незапланованих подій буде мати важливе значення не тільки для самих об'єктів, але й впливати на громадську думку щодо майбутніх зусиль по захороненню РАВ в інших місцях.

### ***Проблеми щодо розповсюдження ядерних матеріалів, ядерних технологій та ядерної зброї***

Значний розвиток ядерної енергетики в світі може призвести до втрати або зниження ефективності контролю за нерозповсюдженням ядерних матеріалів, ядерних технологій та

ядерної зброї. Ядерна енергетика не повинна розширюватися, поки ризик розповсюдження ядерних матеріалів та ядерних технологій з підприємств ядерно-паливного

циклу не буде контрольованим та прийнятно низьким. Існують, принаймні, три проблеми, що викликають особливу занепокоєність:

- накопичені на даний час запаси плутонію, які безпосередньо можуть використовуватися для створення зброї масового знищення;
- ядерні об'єкти з неадекватним контролем і умовами зберігання, наприклад у РФ<sup>3</sup>;
- передавання технологій, особливо що стосуються збагачення і радіохімічної переробки, які дають можливість деяким країнам використати їх для розробки ядерної зброї.

Існує ймовірність того, що країни які бажають придбати або розвивати ядерну зброю будуть використовувати можливості АЕС для володіння повним ядерно-паливним циклом, включаючи збагачення, виготовлення та переробку ядерного палива. Ключовим кроком для створення ядерного зброї є можливість придбання достатньої кількості подільних матеріалів: високозбагаченого урану чи плутонію. Відпрацьоване ядерне паливо з реакторів по всьому світі містить понад 1000 т плутонію, а в результаті переробки ВЯП на підприємствах ядерно-паливного циклу у Великобританії, Франції, Росії та Японії накопичено близько 200 т плутонію [1]. Відповідні ризики підвищеної тривоги у зв'язку з подіями 9 вересня 2001 р. продемонстрували можливості міжнародного тероризму.

Розрізняють два типи плутонію: військовий (кондиційний), що напрацьовується в реакторах-розмножувачах та «цивільний» (сильно забруднений), який вилучають з ВЯП енергетичних реакторів. Після демонтажу боєголовок буде вивільнено сотні тонн високозбагаченого урану та десятки тонн плутонію. Станом на 2000 р. кількість високозбагаченого урану в РФ оцінювалася в 900 т, кондиційного плутонію – 140-160 т, а енергетичного плутонію – 30 т. Сюди не включено плутоній, який може бути виділений з ВЯП реакторів АЕС, транспортних ядерних установок, а також промислових реакторів [9].

Свого часу в СРСР було створено масштабне промислове виробництво збройового урану і плутонію. Було побудовано 13 військово-промислових реакторів з графітовим уповільнювачем нейтронів і водним охолодженням. У теперішній час, згідно з міжурядовою угодою між США та РФ (2002 р), припинено експлуатацію майже усіх російських та усіх американських реакторів для напрацювання збройового плутонію. Працюють лише три уран-графітові реактори типу РБМК: АДЕ-4, АДЕ-5 (м. Северськ, Томська обл.) та АДЕ-2 (м. Железногорськ, Красноярський край). Це обумовлене тим, що окрім плутонію (1200 кг кондиційного плутонію в рік), вони виробляють ще і тепло- та електроенергію для населення цих міст (приблизно 215 тис. осіб) [9].

### ***Збільшення часу тимчасового зберігання ВЯП***

Навіть якщо ВЯП призначене для безпосереднього захоронення, воно все одно буде зберігатися у поверхневих (приповерхневих) сховищах протягом багатьох років через високу активність ( $10^{17}$ - $10^{18}$  Бк/т ВЯП), а також довготривалості процесу створення геологічного сховища. У зв'язку з високим енерговиділенням, ВЯП має зберігатися протягом не менше п'яти років у басейнах витримки АЕС перш ніж воно може бути відправлене на тривале зберігання або захоронення. Ще через 30 років тепло від розпаду продуктів поділу (в основному цезію-137 та стронцію-90), що будуть основними джерелами тепла за 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.

---

<sup>3</sup> В рамках Міжнародної технічної допомоги Росії згідно програми Глобального партнерства було проведено значні роботи з покращення умов зберігання ВЯП і активних зон реакторів атомних криголамів та атомних підводних човнів.

### ***Рівень вигорання ядерного палива в енергетичних реакторах***

Вигорання ядерного палива це кількість енергії, яка була отримана з одиниці палива за час його знаходження в реакторі. Не так давно величина вигорання палива легководних реакторів в середньому складала близько 33 МВт·дб/кгU. Збільшення її до 100 МВт·дб/кгU і більше є технічно можливим.

Зупинки енергоблоків на ремонт, перевантаження палива, через диспетчерські обмеження та з інших причин призводять до зниження коефіцієнту використання встановленої потужності (КВВП) енергоблоків та погіршення економічної ефективності атомних станцій.

КВВП АЕС України за перші дев'ять місяців 2008 р. склав 74,1 %. Для порівняння КВВП російських АЕС досягає 81 %, а АЕС Фінляндії в 2008 р. – 95-96 %.

Збільшення вигорання палива до 100 МВт·дб/кгU призведе до триразового зменшення обсягу ВЯП при зберіганні, кондиціонуванні, транспортуванні та захороненні на одиницю виробленої електроенергії. Кількість плутонію та інших актинідів, які забезпечують домінуючий внесок в радіотоксичність ВЯП після перших ста років, буде також трохи менша на одиницю виробленої електроенергії. Ще одна перевага збільшення глибини вигорання полягає в тому, що ізотопний склад для вилучення плутонію зробить його менш придатним при використанні в ядерних вибухових пристроях. При зростанні вигорання доля Pu-239 знижується, а Pu-238 – збільшується. Наприклад, збільшення глибини вигорання палива PWR з 33 МВт·дб/кгU до 100 МВт·дб/кгU призведе до зниження вмісту Pu-239 з 65 % до 53 %, в той час як вміст Pu-238 збільшиться з 1 % до 7 % [10]. Наявність ізотопів Pu-238 особливо небажана в ядерних вибухових пристроях через відносно високу інтенсивність випромінювання нейтронів при спонтанному діленні і теплоту розпаду. Вміст Pu-238 більше 6 % робить плутоній непридатним для виготовлення зброї.

В останні роки середнє вигорання палива легководних реакторів (LWR) зросло з 33 МВт·дб/кгU до 45–50 МВт·дб/кгU. Оператори АЕС США пішли на цей крок з економічних причин, які значною мірою пов'язані з вартістю захоронення ВЯП. Впровадження на АЕС циклу з високим вигоранням ядерного палива дозволяє експлуатувати реактори протягом триваліших періодів між завантаженнями, збільшуючи тим самим КВВП.

### ***Альтернативні технології захоронення РАВ у глибоких свердловинах***

Альтернативним підходом до створення геологічного сховища шахтного типу є розміщення контейнерів з РАВ в свердловинах, пробурених в стабільних кристалічних формаціях на декілька кілометрів в глибину. Контейнери, що містять ВЯП або високоактивні відходи будуть спущені в нижню частину свердловини, а верхня частина – кілька сотень метрів – буде заповнена герметизуючим матеріалом, таким як глина, асфальт або бетон. На глибинах у декілька кілометрів, великі розміри кристалічних масивів, як відомо, дуже стабільні, хоча підпадали під вплив тектонічних, вулканічних та сейсмічних процесів протягом мільярдів років.

Основні переваги концепції сховища у глибоких свердловинах по відношенню до шахтних включають наступне:

- набагато довші шляхи міграції від розміщених відходів до біосфери,
- низький вміст води, низька пористість та низька проникність кристалічних порід багатокілометрової глибини,
- як правило, дуже висока мінералізація підземних вод (через більш високу питому вагу, солоната вода не може конвективно піднятися до верхніх шарів прісної води, навіть якщо буде нагріватися)
- наявність потенційно придатних майданчиків.

Багато країн, які використовують або бажають використовувати ядерну енергію, мають сприятливі геологічні умови, що підходять для захоронення відходів у глибоких свердловинах. Можливе близьке розміщення майданчиків для свердловин до АЕС. Придатні породи для захоронення РАВ також є під морським дном. З цієї причини така концепція

може бути особливо цікавою для щільно населених країн, таких як Японія, Корея і Тайвань. Оскільки більша частина енергетичних реакторів в цих країнах (та й у більшості інших) знаходиться на або близько до берега, виникає можливість побудови штучних морських островів, які були б ідеальним місцем для буріння під морське дно і придатними для тимчасового зберігання ВЯП, при цьому виключається необхідність в наземному транспортуванні відходів до централізованих сховищ для тривалого зберігання.

Реалізація схеми глибокої свердловини буде вимагати розробки нового набору стандартів, норм та правил і, відповідно, часу та коштів. Головне питання полягає у можливості вилучення відходів із свердловин (хоча більша складність вилучення відходів з свердловини також може бути перевагою свердловинної схеми). Існуючі у США нормативні вимоги до шахтних сховищ вимагають періоду в декілька десятиліть, протягом якого високоактивні відходи можуть бути вилучені зі сховища. Для глибоких свердловин це буде важко і дорого, а, ймовірно, і практично неможливо. Крім того, на великих глибинах одержання інформації про умови *in situ* (наприклад, геохімічні дані, розподіл напружень, тріщинуватість, корозійні властивості підземних вод відносно різних матеріалів сховища і т.п.) ніколи не буде настільки всеосяжне, як у більш доступному для досліджень шахтних сховищ [12]. Відновлення при можливих аваріях, що можуть трапитись під час розміщення відходів (наприклад, застрягли контейнери або пошкоджено стінки свердловини) буде більш складним, ніж подібна подія у шахтному сховищі. Нарешті, незважаючи на збільшення майже на порядок глибини розміщення відходів, важко прогнозувати вплив на громадську думку стратегії розміщення в одному великому центральному сховищі чи в багатьох розкиданих свердловинах.

Разом з тим, підхід до захоронення у глибоких свердловинах є перспективним у розширенні практичних можливостей геологічного захоронення з більшою гнучкістю щодо розміщення і потенціалом для зниження і без того дуже низького ризику довгострокового опромінення, без істотних додаткових витрат.

Глибокі свердловини можна створювати на майданчиках або поблизу АЕС, тим самим зменшуючи необхідність транспортування ВЯП на великі відстані. Крім того, свердловини можуть бути об'єднані в одному місці. Наприклад, територія площею 4 км<sup>2</sup>, на якій розміщені свердловини, що приблизно дорівнює території сховища Юкка-Маунтін, здатне вмістити більше ВЯП, ніж передбачено проектом цього сховища.

### ***Захоронення рідких радіоактивних відходів***

Не зважаючи на те, що переважна кількість країн, в т.ч. Україна, практикує захоронення РАВ лише у твердому стані, в Росії продовжується практика закачування рідких радіоактивних відходів (в т.ч. високоактивних) під землю. Це відбувається на виробничих майданчиках Красноярська-26 (м. Железнодорожск), Томська-7 (м. Северськ) та в районі м. Мелекес (Димитровград) на полігоні Науково-дослідного інституту атомних реакторів.

Згідно існуючої практики та відповідних дозволів РРВ, що містять також подільні ядерні матеріали, розміщують під землею у підкритичних концентраціях. На деяких полігонах закачування РРВ супроводжується відкачуванням пластових вод. Вважається, що таке захоронення не створює небезпеки для середовища проживання в майбутньому (приблизно 1000 років). Проте, підкритичний подільний матеріал при розміщенні під землею, внаслідок природних процесів, може досягнути критичності і сформувати автокаталітичні критичні конфігурації. За оцінками російських вчених при виникненні самопідтримуючої ланцюгової ядерної реакції (СЛЯР) енерговиділення може сягати декількох сотень ГДж (десятки і сотні тон тритилового еквіваленту) в одній події. При цьому нагадаємо, що критична маса плутонія-239 у вигляді розчинених у воді солей складає 0,5 кг, а деяких трансуранових елементів, що присутні у РАВ, вона суттєво нижча. За відсутності води необхідно 50-100 кг подільного матеріалу для досягнення автокаталітичної критичності, а за її наявності автокаталітична критичність може настати при кількостях близько 2 кг [9].



В більшості свердловин після закачування відходів спостерігається значне підвищення температури (до 160°C). Проблеми полігонів підземного захоронення РРВ пов'язані з протіканнями внаслідок корозійного або механічного пошкодження трубопроводів для перекачування радіоактивних розчинів на полігони, з розвитком СЛЯР, з аваріями у свердловинах та пластах (розрив труб, викид рідини зі свердловин), з газоутворенням і підвищенням тиску в пласті та свердловинах внаслідок життєдіяльності анаеробних бактерій та з викиду рідини зі свердловини внаслідок радіаційно-хімічного газовиділення у пласті, з перегрівом пласта внаслідок надмірного радіаційного навантаження, а також з непередбачуваним рухом радіоактивної рідини в пласті по розломам з наступним виносом до горизонтів, що сполучаються з поверхнею.

### ***Переробка відпрацьованого ядерного палива та виділення деяких радіонуклідів***

Відпрацьоване ядерне паливо, що вилучене з ядерного реактора буде залишатися високоактивним багато тисяч років. Основною технічною проблемою для довготривалої ізоляції ВЯП і ВАВ після переробки є дуже довготривала їхня токсичність. Проте і короткострокові ризики від поводження з ними також мають розглядатися. До остаточного розміщення відходів у сховищах для захоронення, вони будуть проходити ряд проміжних етапів і операцій, у тому числі кондиціонування, транспортування та тимчасове зберігання.

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 і 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 [14]. Крім того, ця діяльність буде джерелом додаткових ризиків для персоналу та населення, а також утворення значних обсягів РАВ, що містять довго існуючі трансуранові радіонукліди. Тому значна частина цих відходів, в кінцевому рахунку, мають бути захоронені у геологічному сховищі. Вартість усієї схеми виділення деяких радіонуклідів в 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.

Два продукти поділу – стронцій-90 та цезій-137, кожний з періодом напіврозпаду близько 30 років, дають основний внесок у загальну радіоактивність та залишкове тепловиділення ВЯП після вивантаження палива з реактору і наступні кілька сотень років. Після цього, домінуючими відносно тепловиділення та радіоактивності стають актиніди, окремі з них в різний період часу дають різний внесок активності.

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

Оцінки майданчиків для сховищ Юкка-Маунтін та Олкілуото показують, що довгоіснуючі продукти поділу, такі як технецій-99 та йод-129, є найбільш важливими щодо ризику довгострокового опромінення, ніж більшість актинідів. В окислювальних умовах, характерних для сховища Юкка-Маунтін, домінуючий внесок до ризику довготривалого опромінення дають непуній-237 та технецій-99. Протягом перших 70 000 років, провідний внесок складатиме технецій-99, а в період між 100 000 років та 1 млн. років – домінуючим є ізоотоп непуній-237. Пік дози в 150 мбер/рік (приблизно половина фонові дози) буде досягнутий через 400 000 років [15].



З іншого боку, за проведеними оцінками для сховища Олкїлуото, показано, що актинїди будуть дуже мало впливати на довгострокові дози опромінення, а домінуючий вклад буде забезпечувати декілька довгоіснуючих продуктів поділу. Прогнозований пік дози буде на три порядки нижче, ніж для сховища Юкка-Маунтїн [6].

Інколи висловлюється думка, що переробка ВЯП і виділення радіонуклідів з метою зменшення радіотоксичності відходів, може змінити ставлення громадськості до можливості і прийнятності захоронення ядерних відходів. Проте нам невідомо жодного з доказів, які підтримують цю точку зору. Точка зору супротивників сховища для захоронення чи шляхів транспортування відходів суттєво не зміниться, навіть якщо період радіотоксичності зменшиться з сотень тисяч років до сотень років.

### **Висновки**

Ядерна енергетика є і залишається важливим джерелом енергозабезпечення в Україні на далеку перспективу.

Для зміцнення суспільної довіри в нашій країні до подальшого розвитку ядерної енергетики необхідно всебічно зменшувати ризик розповсюдження ядерної зброї, неконтрольованого використання ядерних матеріалів та ядерних технологій при транспортуванні, зберіганні та захороненні ВАВ та ВЯП.

Створення геологічного сховища РАВ в Україні дозволить забезпечити: сталий розвиток ядерної енергетики за рахунок зменшення експлуатаційних витрат на зберігання РАВ і ВЯП. Дозволить підвищити рівень національної безпеки – зменшення ризику терористичних актів, військових дій, зменшення соціальної-психологічної напруги в суспільстві, пов'язаних з поводженням з ВАВ. Завдяки геологічному сховищу буде гарантована ізоляція відходів від людини і біосфери на весь період потенційної небезпеки відходів; зменшення кількості місць тривалого зберігання РАВ, підвищення безпеки при експлуатації та знятті з експлуатації ядерних установок; прискорення робіт з перетворення об'єкта "Укриття" в екологічно-безпечну систему; завершення одного з основних напрямків ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС.

Настав час приступити до реалізації законодавчо визначених умов захоронення довгоіснуючих та високоактивних РАВ в геологічному сховищі. Необхідно розпочинати роботи з дослідження перспективних майданчиків для розміщення геологічного сховища, досліджень геологічних умов та проектування і тестування інженерних бар'єрів.

1. U.S.Department of Energy, Energy Information Administration (EIS) International Energy Outlook 2002.
2. International Atomic Energy Agency, "Scientific and Technical Basis for the Geologic Disposal of Radioactive Wastes", Technical Report No. 413, IAEA, Vienna, 2003.).
3. National Academy of Sciences, Board on Radioactive Waste Management, Disposition of High Level Waste and Spent Nuclear Fuel: The Continuing Societal and Technical Challenges, National Academy Press, Washington, D.C., 2001.
4. Закон України «Про поводження з радіоактивними відходами», №255/95-ВР від 30.06.95.
5. Об'єднана конвенція про безпеку поводження з ядерним паливом та безпеку поводження з радіоактивними відходами, ратифікована Законом України в 2000 р.
6. *Vieno and Nordman*, "Safety Assessment of Spent Fuel Disposal in Hastholmen, Kivetty, Olkiluoto and Romuvaara - TILA-99," POSIVA 99-07, March 1999, ISBN 951-652-062-6).
7. Natural Analogues in Performance Assessment for the Disposal of long lived Radioactive Waste, Technical Reports Series N304, AEAE, 1989.
8. U.S. Department of Energy, "Yucca Mountain Science and Engineering Report, Rev. 1", DOE/RW-0539-1, February 2002.
9. *Крышев И.И., Рязанцев Е.П.* Экологическая безопасность ядерно-энергетического комплекса России. М.: ИздАТ, 2000, 384 с.
10. *Zhiwen Xu*, Ph.D. Dissertation, Department of Nuclear Engineering, M.I.T., 2003.
11. *Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Ожигов Л.С., Шиляев Б.А., Хижняк Н.А., Мушников В.Н., Кузьменко В.А., Пасечник С.Г., Клюкович В.А.* Радиационная дезактивация долгоживущих радиоактивных отходов с помощью протонов средних энергий. Радиационное материаловедение. Труды Международной конференции по радиационному материаловедению, ХФТИ, 1990, Том 5, с.121-128.

12. *Tim Harrison*: "Very Deep Borehole: Deutag's Opinion on Boring, Canister Emplacement and Retrievalability", Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., R- 00- 35, May 2000.
13. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС: учебное пособие для вузов / М.А. Скачек. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007. – 448 с.: ил.
14. *B. Brogli and R. A. Krakowski*, Paul Scherrer Institut Nuclear Energy and Safety Research Department, PSI Bericht No. 02-14, August 2002.
15. Final Environmental Impact Statement for Yucca Mountain Repository, February 2002.

**Корчагин П. А., Шабалин Б. Г. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ УРОВНЯ ДОВЕРИЯ ОБЩЕСТВА К БЕЗОПАСНОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

*Проанализированы пути повышения безопасности при длительном хранении и захоронении высокоактивных отходов, в том числе отработанного ядерного топлива, с точки зрения повышения доверия общества к дальнейшему использованию ядерной энергии и недопущению несанкционированного использования ядерных материалов и ядерных технологий.*

**Korchagin P. A., Shabalin B. G. WAYS TO INCREASE THE SOCIETY'S CONFIDENCE IN SAFETY OF A GEOLOGICAL RADIOACTIVE WASTE DEPOSITORY**

*The authors have analysed the ways of improving safety of long-term storage and disposal of high level waste including spent nuclear fuel from the viewpoint of increasing confidence of the society in further use of nuclear energy and preventing illegal use of nuclear materials and technologies.*

УДК 550.424

**Пушкаръов О. В., Руденко І. М., Долін В. В. (мол.), Приймаченко В. М.**

*ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»*

## **СЕПОЛІТ-ЦЕОЛІТОВІ КОМПОЗИТИ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ВОДОПРОНИКНІ РЕАКЦІЙНІ БАР'ЄРИ**

*Для вивчення буферних властивостей сепіоліт-цеолітових композитів створені модельні системи з різними співвідношеннями цеоліту (кліноптилоліту) Сокирницького родовища (Україна) та сепіоліту з родовища Вікалваро (Іспанія). Внаслідок довготривалих експериментів оцінені фільтраційні властивості мінеральних сумішей. Визначено кінетичні параметри адсорбції і десорбції тритію при фільтрації тритієвої (НТО) та протієвої (Н<sub>2</sub>О) води крізь композитні мембрани. Дана оцінка ємнісних характеристик модельних мінеральних сумішей відносно накопичення тритію. Показано, що запас тритію в композиті в більший мірі знаходиться в матричній, аніж в адсорбційній формах.*

### **Вступ**

Принципова ідея водопроникних реакційних бар'єрів (ВПРБ) полягає в тому, що в забруднених підземних водах після їх протікання крізь тіло наповнення ВПРБ забруднювальні речовини деградують або їх концентрація змінюється до безпечного рівня [1]. Такі проекти розробляються в лабораторіях Міністерства охорони навколишнього природного середовища США (US EPA) з 1994 року та у вигляді штучних інженерних ВПРБ-систем типу «довготривала реакційна стіна» чи «лійково-затвірна система» успішно імплементуються для практичного використання [1].

Для успішного застосування подібних інженерних споруд в місцях формування тритієвого забруднення підземних вод (приповерхневі сховища тритійвміщуючих радіоактивних відходів, ставки-охолоджувачі АЕС тощо) необхідно мати різнопланову вихідну інформацію. Частина такої інформації стосовно геологічної будови середовища, де формуються геофільтраційні потоки забруднених підземних вод, та їх гідрогеологічного режиму можна отримати в процесі геолого-гідрогеологічних досліджень. Для визначення фільтраційних та реакційно-адсорбційних характеристик реакційної субстанції ВПРБ потрібні експериментальні лабораторні дослідження.

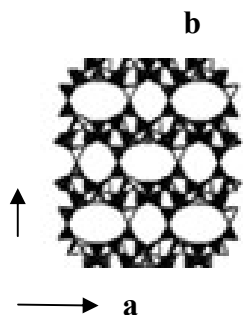
Раніше нами було встановлено, що шаруваті силікати, для яких характерними є структурні мотиви типу 2:1 (монтморилоніт), а також такі, що мають стрічково-канальні структури (палигорськіт), здатні вилучати з водних розчинів тритій [2, 3]. Слід відзначити, що внаслідок дуже низьких значень гідравлічної проникності та коефіцієнтів дифузії суцільні (мономінеральні) глини не відповідають вимогам, що висувуються до реакційної речовини ВПРБ [4]. Вивчення фільтраційних і адсорбційних властивостей монтморилоніт-цеолітових сумішей, а також їх здатності до ізотопно-обмінних протій-третієвих реакцій показали перспективність такого напрямку досліджень [5]. Разом з тим, було встановлено, що властиве монтморилоніту інтенсивне розбухання при його контакті з водним розчином призводить до закупорювання фільтраційних каналів в композиті і, відповідно, до зменшення швидкості фільтрації.

Для пошуку більш ефективного складу композиту в сенсі реакційної субстанції ВПРБ виконані експериментальні дослідження сумішей, утворених на базі цеоліту та сепіоліту.

### **Вихідні матеріали і методи досліджень**

Для експериментального визначення фільтраційних характеристик сепіоліт-цеолітових композитів (СЦК), кінетики адсорбції та десорбції тритію композиційними матеріалами з водних розчинів і констант швидкості цих процесів створено модельні системи на базі цеоліту (кліноптилоліту) Сокирницького родовища та сепіоліту родовища Вікалваро (Іспанія).

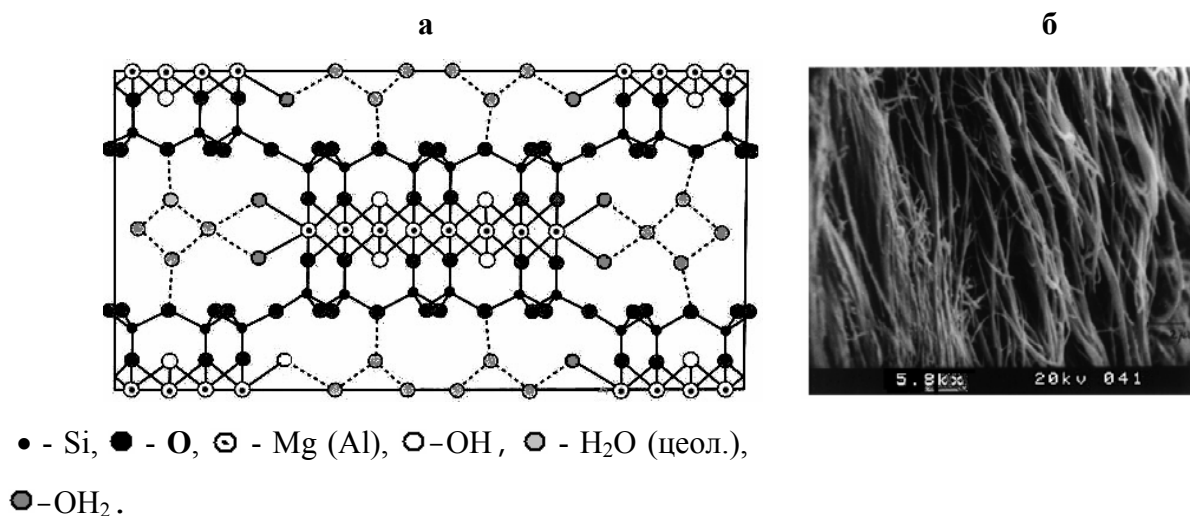
Використаний кліноптилоліт відноситься до класу мікропористих каркасних натрієво-калієвих алюмосилікатів з кристалохімічною формулою  $(\text{Mn}_{0,01-0,03}\text{Mg}_{0,03-0,44}\text{Ca}_{0,52-1,73}\text{Na}_{2,19-3,98}\text{K}_{1,07-1,78})[(\text{Si}_{28,52-28,97}\text{Al}_{6,67-6,95}\text{Ti}_{0,03-0,07}\text{Fe}^{3+}_{0,27-0,47})\text{O}_{72}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ . Згідно Гречановській [6], величини параметрів елементарної комірки сокирницького кліноптилоліту складають по осях:  $a = 1,765 - 1,769$  нм,  $b = 1,795 - 1,798$  нм,  $c = 0,741 - 0,742$  нм, іонообмінна ємність  $1,5$  мг.екв. $\times$ г $^{-1}$ , та мають розмір вхідних вікон каналів у кристалічній ґратці біля  $0,4$  нм (рис. 1).



**Рис. 1.** Проекція структури кліноптилоліту в площині (001) [6].

Як молекулярне сито цей мінерал здатен до поглинання катіонів:  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  тощо та деяких газів (Ar, He, Kr, Xe, фреон, формальдегід тощо), проявляє стійкість до динамічних навантажень, впливу високих температур, агресивного середовища та іонізуючого випромінювання.

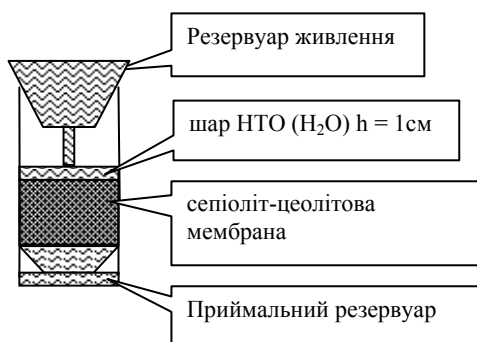
Сепіоліт родовища Вікалваро відноситься до групи магнезійних триоктаедричних силікатів зі структурною формулою  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8$  і є типовим представником мінералів зі стрічково-канальною структурою [7]. Мінерал має величину елементарної комірки  $13,37 \times 26,95$  Å, в якій розмір каналів дорівнює  $3,7 \times 10,6$  Å [8], характерний голчастий габітус кристалів довжиною до  $4-5$  мкм, що у суцільних масах утворюють сплутано-волокнисту мікротекстуру (рис. 2). Обмінна катіонна ємність мінералу коливається в межах  $4 - 40$  мг-екв/100 г.



**Рис. 2.** Кристалічна структура (а) та мікротекстура (б) сепіоліту [7].

Із сепіоліту і цеоліту, подрібнених до порошку з сухою щільністю відповідно  $0,577$  г/см $^3$  і  $1,197$  г/см $^3$ , були створені модельні експериментальні системи із співвідношенням «сепіоліт/ цеоліт» 50/50 (С-1), 60/40 (С-2) і 70/30 (С-3). Мінеральну речовину, ретельно перемішану в міксері, поміщали у фільтраційну колонку з отвором  $44$  см $^2$ .

Крізь утворену мембрану товщиною  $80$  мм на першій стадії експерименту для визначення кінетичних параметрів фільтрації, адсорбції та ізотопно-водневого обміну між мінеральною та рідкою фазами профільтовували тритієву воду (НТО). На другій стадії експериментів для визначення параметрів процесу вилуговування тритію з мінерального сорбенту профільтовували крізь цю ж мембрану дистильовану воду. Схема експерименту та фільтраційної колонки наведена на рис. 3.



**Рис. 3.** Схема експерименту з фільтрації НТО (H<sub>2</sub>O) крізь композитну мембрану.

Швидкість фільтрації оцінена згідно закону Дарсі :

$$V_k = Q/S = K I; \quad |I = 1, V_k = K|, \quad (1)$$

де  $V_k$  - швидкість фільтрації,  $Q$  - витрата води (см<sup>3</sup>×добу<sup>-1</sup>),  $S$  - площа поперечного перерізу циліндру, де розміщувалась мембрана (см<sup>2</sup>),  $I$  - напірний градієнт.

Оскільки в умовах наших експериментів  $I = 1$  то, відповідно,  $V_k$  обчислювалось як відношення витрати води  $Q$  (см<sup>3</sup>×добу<sup>-1</sup>) до площі поперечного перерізу циліндру, де розміщувалась мембрана  $S$  (см<sup>2</sup>).

Проби фільтрату після очищення від органічних домішок (окиснення додаванням до розчину K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) та дистиляції змішували із сцинтилятором Hi Sife 3 Wallac у співвідношенні 8:12. Вміст тритію в підготовлених таким чином коктейлях визначався за допомогою лабораторного зразку рідинного сцинтиляційного β-спектрометра Triumf, розробленого в Інституті геохімії навколишнього середовища НАН України [5] з вибірковими контрольними вимірами вмісту тритію на рідинному сцинтиляційному β-спектрометрі Quantulus 1220 (LKW Wallac).

Оцінка результатів співставлення вимірів на обох приладах [5] підтвердила можливість використання розробленого в Інституті геохімії навколишнього середовища β-спектрометру Triumf для цілей виконаного експериментального дослідження без втрати необхідної аналітичної точності.

### Результати та їх обговорення.

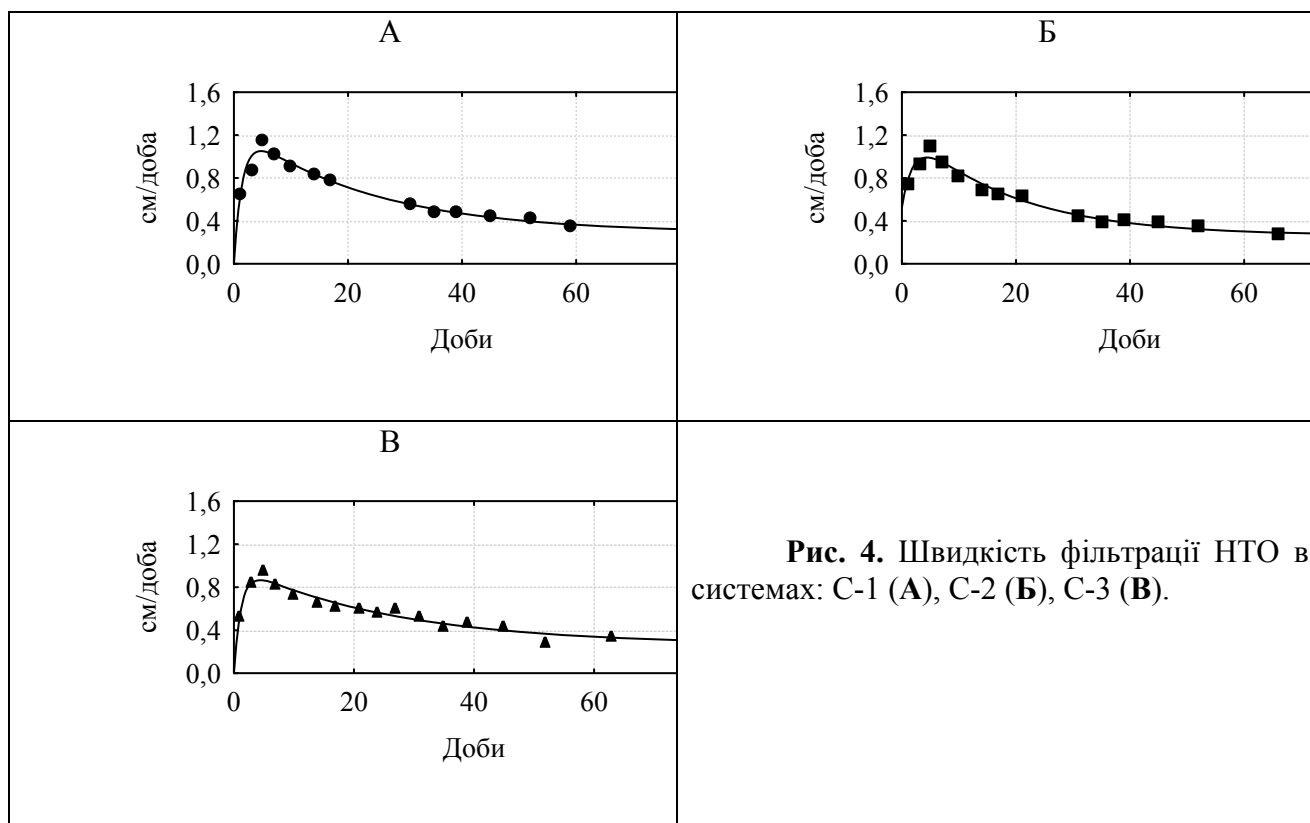
Можливість використання сепіоліт-цеолітових мембран в якості реагенту для зниження концентрації тритію в НТО, що фільтрується крізь водопроникний реакційний бар'єр, визначається головним чином тими характеристиками, які можуть забезпечити достатню для конкретних технологічних задач швидкість фільтрації і прийнятну ефективність екстракції тритію з фільтрату.

Як показали результати експериментів, зміна пропорційного складу композиту в системах С-1, С-2, С-3 (відповідно від 50 до 70% сепіоліту) незначною мірою впливає на фільтраційні характеристики сепіоліт-цеолітових мембран (рис. 4).

Більш значуще і складніше цей процес змінюється в часі. Так, за перші 5 діб спостерігається прискорення фільтрації до 1,15 (система С-1), 1,2 (С-2) та 0,94 (С-3) см на добу, але згодом швидкість процесу зменшується і стабілізується на 70 - 90 доби на рівні 0,27 - 0,29 см на добу. Кінетика процесу може бути описана біекспоненціальними функціями виду (2):

$$V = a(1 - e^{-k_1 t}) + b(1 - e^{-k_2 t}); \quad (2)$$

де  $V$  – швидкість фільтрації (см/доба);  $a, b$  - параметри, що характеризують першу та другу стадії процесу фільтрації,  $k_1, k_2$  - швидкість цих процесів, доба<sup>-1</sup>,  $t$  – час (доба).



**Рис. 4.** Швидкість фільтрації НТО в системах: С-1 (А), С-2 (Б), С-3 (В).

Параметри біекспоненціальних рівнянь для експериментальних систем С-1, С-2, С-3 наведено в таблиці 1.

**Таблиця 1.** Кінетичні параметри швидкості фільтрації НТО крізь сепіоліт-цеолітові мембрани

Система	$a$ , см/доба	$k_1$ , доба <sup>-1</sup>	$b$ , см/доба	$k_2$ , доба <sup>-1</sup>	$R^2$
С-1	1,287	0,677	0,999	0,043	0,98
С-2	1,047	0,055	0,784	0,486	0,98
С-3	1,008	0,821	0,745	0,038	0,97

При фільтрації тритієвої води крізь композитні сепіоліт-цеолітові мембрани спостерігається зменшення питомої активності тритію у фільтраті. Для оцінки ступеня очистки НТО від тритію використано показник  $P_i$ , що обчислюється як відношення питомої активності тритію у фільтраті до його питомої активності у вихідній тритієвій воді (3):

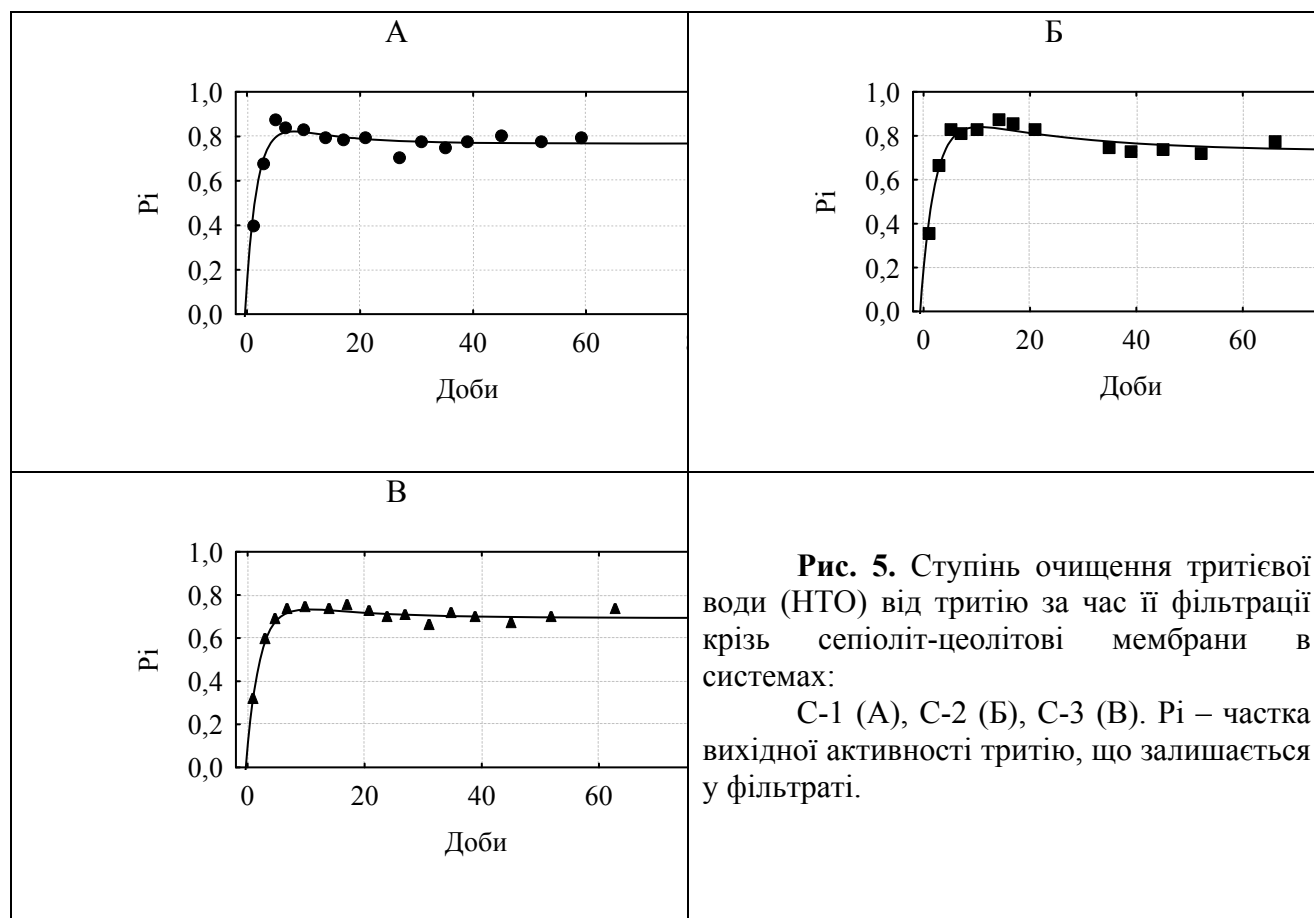
$$P_i = A_i / A_0 \quad (3)$$

де:  $P_i$  – частка питомої активності тритію, що залишається у фільтраті,  $A_i$  – питома активність тритію у фільтраті, Бк/см<sup>3</sup>,  $A_0$  – питома активність тритію у вихідній НТО, Бк/см<sup>3</sup>.

За перші 5–7 діб цей процес обумовлюється розбавленням концентрації тритію у вихідній НТО за рахунок протієвої води (H<sub>2</sub>O), що міститься у мінеральній субстанції (рис. 5).

В подальшому розпочинається процес ізотопно-водневого обміну між рідкою і мінеральною фазами, коли молекули НТО заміщають молекули цеолітної H<sub>2</sub>O в каналних порожнинах сепіоліту (рис. 2), і далі відбувається заміщення структурних ОН-груп на ОТ-групи. При цьому ступінь очищення НТО від тритію стабілізується, але залежить від вмісту сепіоліту в композиті. Так, зі збільшенням кількості глинистого мінералу від 50% (система С-1) до 70% (система С-3), частка тритію, що залишається у фільтраті ( $P_i$ ), зменшується і

складає в системах С-1, С-2, С-3 відповідно 0,79, 0,72 і 0,70 від питомої активності тритію у вихідній НТО (рис. 5).



В цілому, взаємодія тритієвої води з мінеральною субстанцією при її фільтрації крізь мембрани в системах С-1, С-2 та С-3 може бути апроксимована кінетичними рівняннями другого порядку виду (4):

$$Pi_l = ae^{-k_1 t} + b(1 - e^{-k_2 t}), \quad (4)$$

де  $Pi_l$  – частка вихідної активності тритію, що залишається у фільтраті НТО;  $a$ ,  $b$  – параметри, що характеризують першу та другу стадії процесу ізотопно-водневого обміну між рідкою і мінеральною фазами,  $k_1$ ,  $k_2$  – швидкість цих процесів,  $\text{доба}^{-1}$ ,  $t$  – час (доба).

Параметри кінетичних рівнянь для експериментальних систем С-1, С-2, С-3 наведено в таблиці 2.

**Таблиця 2.** Кінетичні параметри очищення тритієвої води (НТО) від тритію при її фільтрації крізь сепіоліт-цеолітові мембрани

Система	$a$	$k_1, \text{доба}^{-1}$	$b$	$K_2, \text{доба}^{-1}$	$R^2$
С-1	0,148	0,096	0,768	0,493	0,95
С-2	0,196	0,043	0,730	0,373	0,96
С-3	0,097	0,070	0,694	0,434	0,98

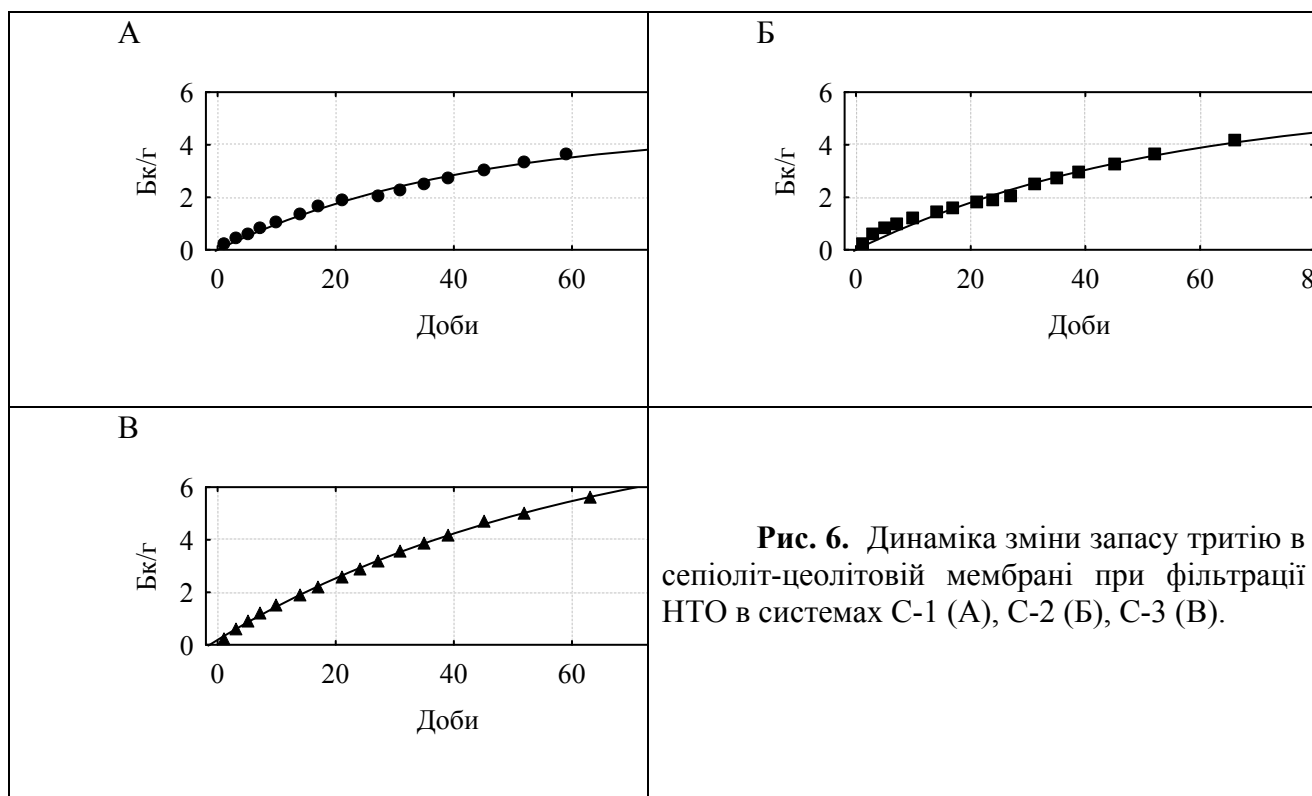
Зменшення питомої активності тритію у фільтраті, обумовлене вилученням його з НТО, призвело до накопичення важкого ізотопу водню у мінеральній мембрані. Для кількісної характеристики цього процесу використано показник, що обчислюється як різниця

запасу тритію у вихідному об'ємі НТО, який профільтрували крізь мінеральне середовище, та його запасу у фільтраті після пропускання крізь глинисто-цеолітову мембрану (5):

$$Q_m = Q_w - Q_f, \quad (5)$$

де  $Q_m$  – запас тритію в мінеральному середовищі, Бк;  $Q_w$  – запас тритію у вихідній НТО, Бк;  $Q_f$  запас тритію у фільтраті, Бк.

Оскільки маси мембран в експериментах дещо відрізнялися між собою, для співставної характеристики динаміки накопичення в них тритію використано питому характеристику запасу – Бк в одному грамі мінеральної маси (Бк/г). За час експериментів, що дорівнював близько 60 діб, відбувалось близьке до адитивного накопичення тритію в мінеральній мембрані (рис. 6).



**Рис. 6.** Динаміка зміни запасу тритію в сепіоліт-цеолітовій мембрані при фільтрації НТО в системах С-1 (А), С-2 (Б), С-3 (В).

Процес вилучення тритію сепіоліт-цеолітовими мембранами з НТО, що фільтрується, має часову залежність згідно кінетичним рівнянням виду (6):

$$Q_m = a - be^{-kt} \quad (6)$$

Параметри кінетичних рівнянь для експериментальних систем С-1, С-2 та С-3 наведено в табл. 3.

**Таблиця 3.** Кінетичні параметри накопичення тритію в сепіоліт-цеолітових мембранах при фільтрації НТО

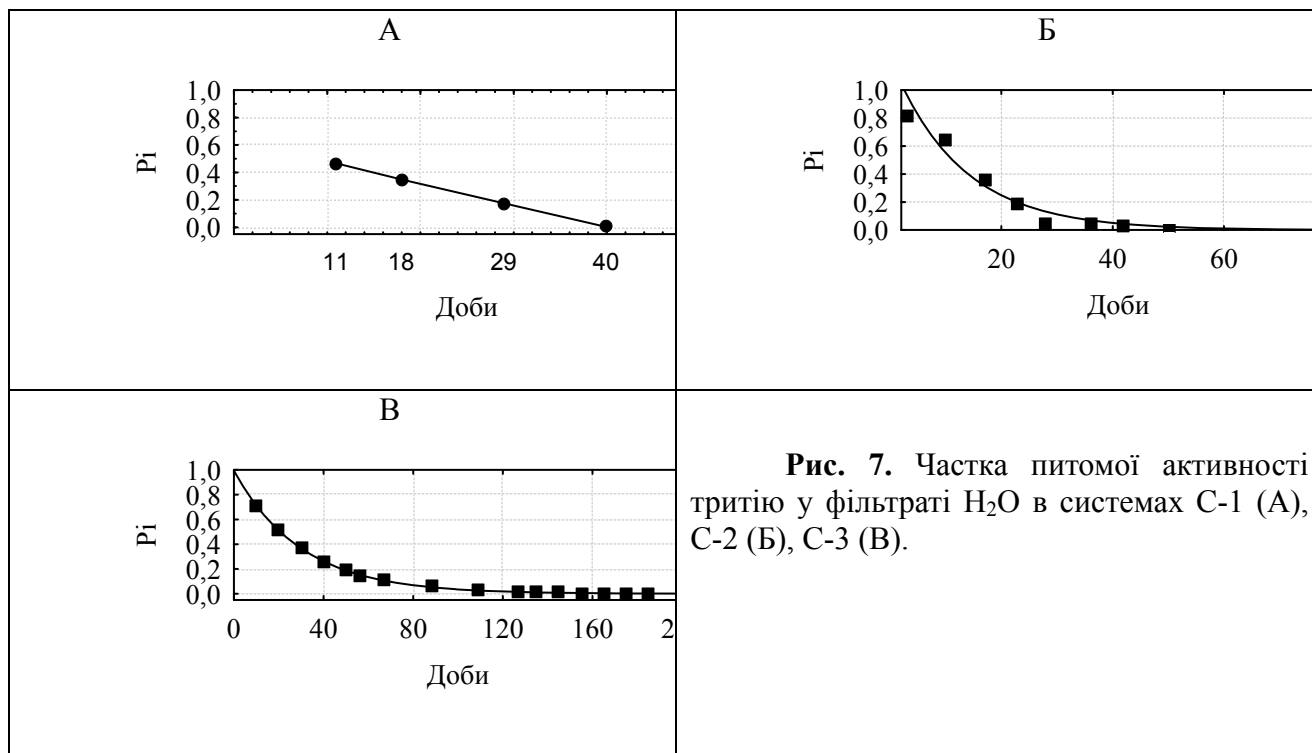
Система	$a$	$b$	$k, \text{доба}^{-1}$	$R^2$
С-1	5,66	5,46	0,016	0,99
С-2	8,679	8,33	0,0095	0,99
С-3	8,736	8,544	0,016	0,99

Згідно виконаним нами раніше дослідженням, тритій може заміщати протій в різних структурних позиціях глинистих мінералів [3]. Для визначення співвідношення вмісту



тритію в адсорбованій та структурних формах після закінчення фільтрації крізь мінеральну мембрану НТО виконано промивання мінеральної суміші дистильованою водою.

Оскільки адсорбована форма знаходження тритію найменш міцно зв'язана з мінеральною матрицею, вважається, що саме ця форма, перш за все, обумовлює наявність тритію у фільтраті води. Характеристикою ступеня зв'язаності тритію з мінеральною матрицею є динаміка зменшення частки питомої активності тритію у фільтраті (рис. 7).



І якщо накопичення тритію у мінеральній мембрані прямо корелює із вмістом сепіоліту в суміші (тобто, чим більше сепіоліту, тим більше накопичується тритію в мембрані), то темп вилучення НТО з таких мембран відповідно зменшується. При цьому за наявності в суміші сепіоліту в кількості 50% повне вилучення адсорбованої форми НТО з мембрани відбувається за лінійним законом на протязі 40 діб (рис. 7А). При збільшенні вмісту сепіоліту в суміші цей процес стає дещо складнішим і більш тривалим (рис. 7Б, 7В), а для його апроксимації необхідно використання кінетичних рівнянь виду (7) для системи С-2 та виду (8) для системи С-3.

$$Pi_2' = ae^{-k_1 t} + be^{-k_2 t} \quad (7)$$

$$Pi_2'' = ae^{-k_1 t} \quad (8)$$

де  $Pi_2'$ ,  $Pi_2''$  – частки вихідної активності тритію, що залишаються у фільтраті Н<sub>2</sub>О;  $a$ ,  $b$  - параметри, що характеризують першу та другу стадії процесу ізотопно-водневого обміну між рідкою і мінеральною фазами,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  - швидкості цих процесів,  $\text{доба}^{-1}$ ,  $t$  – час (доба).

На початковій стадії в системах С-2 і С-3 вилуговування тритію відбувається більш прискорено, коли у фільтрат переходять поверхнево адсорбовані молекули НТО. В подальшому вилучення тритію відбувається з матричних форм знаходження, тому процес уповільнюється, і він тим повільніший, чим більше вміст у суміші сепіоліту.

Співвідношення запасу тритію у поверхнево адсорбованій формі знаходження та такої, що більш міцно зв'язується з мінеральною матрицею, в експериментальних системах С-1, С-2 та С-3 наведено на рис. 8.

**Таблиця 4.** Параметри вилучення тритію із сепіоліт-цеолітових мембран при фільтрації  $H_2O$ 

Система	$a$	$k_1, \text{доба}^{-1}$	$b$	$k_2, \text{доба}^{-1}$	$k_3, \text{доба}^{-1}$	$R^2$
C-1	45,74		1830,6			0,99
C-2	0,43	0,09	0,8	0,075		0,97
C-3	0,997				0,0333	0,99

Для оцінки ефективності сепіоліт-цеолітових композитів відносно вилучення тритію з розчинів НТО та його утримування при адсорбційно-десорбційних процесах та ізотопно-водневому обміні використані опосередковані показники – коефіцієнти накопичення  $K_n$  та утримання  $K_u$  (вирази 9 та 11):

$$K_n = Q_m \times Q_w^{-1} \times 100 \%, \quad (9)$$

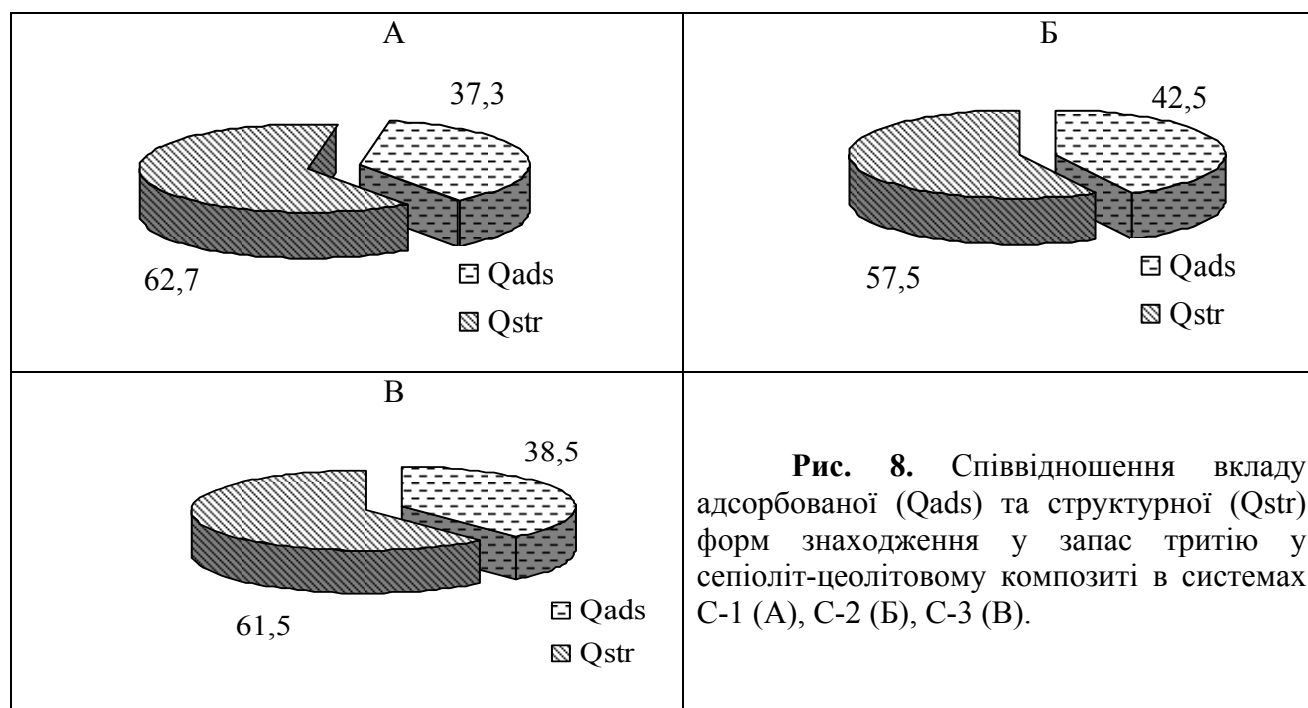
$$Q_m = Q_w - Q_f, \quad (10)$$

де  $Q_w$  – запас тритію у вихідній НТО, яку профільтрували крізь мінеральне середовище, Бк;  $Q_m$  – запас тритію в мінеральному середовищі, який обчислюється як різниця запасів тритію в НТО на вході в мінеральне середовище та його запасу у фільтраті  $Q_f$  після пропускання крізь піщано-глинисту суміш, Бк.

$$K_u = Q_M \times (Q_m)^{-1} \times 100 \%, \quad (11)$$

$$Q_M = Q_m - Q_F, \quad (12)$$

де  $Q_M$  – запас тритію (Бк) в елементарному об'ємі мінерального середовища після фільтрації  $H_2O$ , який обчислюється як різниця запасу тритію, що залишився в ньому після профільтрування НТО, та запасу тритію у фільтраті  $H_2O$  після проходження середовища міграції  $Q_F$ .



**Рис. 8.** Співвідношення вкладу адсорбованої (Qads) та структурної (Qstr) форм знаходження у запас тритію у сепіоліт-цеолітовому композиті в системах C-1 (А), C-2 (Б), C-3 (В).

Узагальнюючою оцінкою можливості використання сепіоліт-цеолітових композитів в якості екстрагуючої речовини у проникних реакційних бар'єрах на шляху гідрогеофільтраційних потоків забруднених тритієм вод пропонується показник ефективної бар'єрності мінерального середовища  $K_{br}$ . Цей показник відображає буферний ресурс мінерального композиту утримувати тритій, вилучений з НТО, навіть при фільтрації крізь мінеральну мембрану безтритієвої води ( $H_2O$ ) і розраховується як відсоток вилученої з НТО

кількості тритію, що залишається у композитній мембрані при фільтрації крізь неї протієвої води (вираз 13):

$$K_{br} = K_n \times 0,01 K_u, \quad (13)$$

де  $K_n$  – коефіцієнт накопичення тритію;  $K_u$  – коефіцієнт утримання тритію.

Отримані внаслідок експериментальних досліджень кількісні значення показників  $K_n$ ,  $K_u$  та  $K_{br}$  для систем С-1, С-2 та С-3 наведені в таблиці 5.

Таким чином, можна констатувати, що сепіоліт, глинистий мінерал зі стрічково-канальною структурою має певні позитивні властивості, які дозволяють його використання в якості реагенту при створенні проникних реакційних бар'єрів на шляху розповсюдження забруднених тритієм гідрогеофільтраційних потоків. Отримані експериментальні дані свідчать, що сепіоліт має значний ресурс до вилучення і накопичення тритію з водного розчину і досить надійно фіксує його у своїй структурі (біля 60%).

**Таблиця 5.** Значення коефіцієнтів накопичення, утримання тритію та ефективної бар'єрності мінерального середовища

Система	$K_n$	$K_u$	$K_{br}$
С-1	31	92	28,5
С-2	35,7	82,1	29,3
С-3	41,3	97	39,1

## Висновки

Фільтраційні характеристики мембран із сепіоліт-цеолітових композитів з часом дещо змінюються. Швидкість фільтрації у всіх типах композитів (системи С-1, С-2 та С-3) сягає максимуму на 5 добу експериментів та згодом поступово зменшується і виходить на стабільний режим через 70–90 діб на рівні 0,27–0,29 см на добу.

За перші 5–10 діб відбувається розбавлення фільтрату НТО за рахунок вільної води, що знаходиться в мінеральній суміші навіть у повітряно-сухому стані. В подальшому включаються механізми молекулярного ( $H_2O \leftrightarrow НТО$ ) та матричного ізотопно-водневого обміну, що призводить до вилучення тритію з водного розчину, який профільтровується крізь сепіоліт-цеолітову мембрану, а відтак до зменшення питомої активності тритію у фільтраті. За цією ознакою може бути оцінений ступінь очищення фільтрату НТО внаслідок одноразової процедури профільтровування НТО крізь мінеральну мембрану.

Вилучення тритію сепіоліт-цеолітовою мембраною при довготривалому профільтровуванні НТО призводить до майже адитивного накопичення тритію в композиті з деяким зменшенням ємнісного ресурсу згідно кінетичному рівнянню першого порядку виду  $Q_m = a - be^{-kt}$ .

Запас тритію в композиті при профільтровуванні крізь нього НТО розподіляється таким чином, що більша його частина (біля 60%) закріплюється в матричній структурі сепіоліту. Інша частина тритію знаходиться в композиті в молекулярній (НТО) адсорбованій формі.

Збільшення вмісту сепіоліту в складі мінеральної суміші призводить до малосуттєвого зменшення швидкості фільтрації НТО, збільшення питомої ємності композиту для накопичення тритію, збільшення значень показників накопичення і утримання тритію та в цілому буферної здатності композитної мембрани.

1. Puls R.W., Powell R.M., Blowes D.W. et al. Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. — Washington DC: US Environmental Protection Agency, 1998. — 102 p.
2. Пушкар'єв О.В., Приймаченко В.М. Оцінка кінетики ізотопно-обмінних реакцій в глинистих мінералах. //Збірник наукових праць/ Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2010. – вип.18. –С. 140-148.
3. Пушкар'єв О.В., Приймаченко В.М. Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами. //Збірник наукових праць/ Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2010. – вип.18. С.–149-156.

4. Пушкарєв А.В., Долин В.В., Приймаченко В.М., Бобков В.Н., Пушкарева Р.А. Кинетика изотопно-водородного обмена в бентонито-песчаной смеси. //Збірник наукових праць/ Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2007. – вип.15. –С. 27-36.
5. Пушкарєв О.В., Приймаченко В.М., Золкін І.О. Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води. //Збірник наукових праць/ Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2012. – вип. 20. С.–98 -108.
6. Гречановська О.Е. Мінералогія та умови утворення родовищ породоутворюючих цеолітів Закарпаття. Дисертація. Київ. – 2011. – 227 с.
7. Aznar A.J., Casal B., Ruiz E. et. all Adsorption on methylene blue on sepiolite gels: spectroscopic and rheological studies. //Clay Minerals. – 1992, № 27, P. 101 – 108.
8. Galan E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. //Clay Minerals. -1996. – 31. – P. 443-453.

**Пушкарєв А.В., Руденко І.М., Долин В.В. (мл.), Приймаченко В.М. СЕПИЛИТ-ЦЕОЛИТОВЫЕ КОМПОЗИТЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОДОПРОНИЦАЕМЫЕ РЕАКЦИОННЫЕ БАРЬЕРЫ**

*Для изучения буферных свойств сепиолит-цеолитовых композитов созданы модельные системы с различным соотношением цеолита (клиноптилолита) Сокирницького месторождения (Украина) и сепиолита из месторождения Викалваро (Испания). В результате долговременных экспериментов оценены фильтрационные свойства минеральных смесей. Определены кинетические параметры адсорбции и десорбции трития при фильтрации тритиевой (НТО) и протиевой (H<sub>2</sub>O) воды через композитные мембраны. Дана оценка емкостных характеристик модельных минеральных смесей относительно накопления трития. Показано, что запас трития в композите в большей степени находится в матричной, чем в адсорбционной формах нахождения.*

**Pushkarev A.V., Rudenko I.M., Dolin V.V. (Jr.), Prymachenko V.M. SEPIOLITE-ZEOLITE COMPOSITES AS A POTENTIAL REACTIVITY WATERPROOF BARRIERS**

*For studying the buffer properties of sepiolite-zeolite composites have been created model systems with different ratios of zeolite (klinoptylolitu) deposit of Sokyrynysia (Ukraine) and sepiolite deposit of Vikalvaro (Spain). As a result of long-term experiments have been evaluated filtration properties of mineral mixtures. The kinetic parameters of adsorption and desorption of tritium in filtering tritium (NTO) and protium (H<sub>2</sub>O) water through composite membranes. The estimation of capacitance characteristics of model mineral mixtures relative accumulation of tritium is given. It was shown that the supply of tritium in the composite are more found in the matrix than in the adsorption forms.*

УДК 504:621.039.735

**Бондарь Ю. В., Кузенко С. В.**

*ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»*

## **СИНТЕЗ ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИТНОГО АДсорбЕНТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД**

*Синтезирован новый композитный адсорбент путем in situ осаждения слоя K-Ni гексацианоферрата на поверхность модифицированных полиакрилонитрильных волокон. Данные электронно-микроскопического, инфракрасного и рентгенофазового исследований подтвердили образование гексацианоферратного слоя на поверхности волокон. Синтезированные композитные волокна были опробованы для адсорбции ионов цезия из щелочных растворов. Адсорбент показал высокую скорость сорбции и селективность по отношению к ионам цезия в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия.*

### **Введение**

Селективное удаление ионов  $^{137}\text{Cs}$  из жидких радиоактивных отходов и количественное определение радионуклида в объектах окружающей среды приобретает в последние годы большое значение. Было найдено, что нерастворимые гексацианоферраты (II) двухвалентных переходных металлов могут селективно связывать ионы цезия даже из высокосолевых растворов в широком диапазоне pH [1]. Однако, нерастворимые гексацианоферраты (ГЦФ) синтезируют обычно в виде ультрадисперсных частиц, которые малопригодны для практического использования в связи с их низкой механической стойкостью и пептизацией в водных растворах. Чтобы преодолеть эти недостатки был предложен синтез композитных адсорбентов путем осаждения /или внедрения ультрачастиц ГЦФ на/в твердые матрицы.

Полимерные волокна с ионообменными группами являются перспективными твердыми матрицами для синтеза композитных адсорбентов с ультрадисперсными частицами ГЦФ. Как полагают, такие композиты будут объединять уникальные свойства ультрадисперсных частиц ГЦФ (высокая скорость химических реакций, селективность к ионами цезия) и полезные технологические свойства полимерных волокон (химическая стойкость, высокая удельная поверхность волокнистой структуры, высокая гидравлическая проницаемость).

Особый интерес представляют полиакрилонитрильные (ПАН) волокна. Известно, что полиакрилонитрил обладает химической стойкостью в разбавленных растворах кислот и щелочей, в широком перечне органических растворителей, в окислительных и восстановительных условиях. Было показано, что ПАН растворяется в концентрированных минеральных кислотах (8M  $\text{HNO}_3$ , 5M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и устойчив в щелочных растворах до pH 13. При pH > 13 полимерная матрица ПАН подвержена гидролизу, который усиливается с увеличением pH и температуры [2]. Большим преимуществом ПАН является возможность его модификации с получением разнообразных ионообменных групп. Дополнительным неоспоримым преимуществом является невысокая стоимость ПАН волокон.

Известны работы по синтезу гранулированных композитных адсорбентов путем внедрения уже готовых ГЦФ частиц в ПАН матрицу на стадии формирования полимерных гранул для адсорбции ионов цезия из загрязненных вод [2-5]. Целью данного исследования был синтез композитного адсорбента на основе модифицированных полиакрилонитрильных волокон путем in situ осаждения слоя K-Ni гексацианоферрата на поверхность волокон, исследование процесса сорбции цезия на синтезированный адсорбент из щелочных растворов, а также изучение эффективности сорбции ионов цезия в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия.

## Материалы и методы исследования

*Синтез композитного адсорбента.* В качестве подложки для синтеза композитного адсорбента были использованы модифицированные ПАН волокна ФИБАН Х1 (ИФОХ НАНБ, Минск) [6]. Синтез композитного адсорбента осуществляли согласно разработанной нами методике [7].

Исследование морфологии волокон до и после синтеза проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки JEOL JSM-6490LV. Инфракрасные спектры детектировали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum 100 (PerkinElmer) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучении. Съемка велась при комнатной температуре в интервале углов  $2\theta$  от 10 до 90 градусов в режиме пошагового сканирования.

*Адсорбция ионов цезия.* Изучение процесса сорбции ионов цезия на синтезированный нами композитный адсорбент проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз 1:150. Растворы с начальными концентрациями цезия 41-780 мг/л готовили с использованием соли хлорида цезия. В серию пробирок помещали навески адсорбента (0.1 г), заливали их раствором в объеме 15 мл с начальной концентрацией  $C_0$  и выдерживали требуемое время. Раствор отделяли от сорбента фильтрованием через стеклянный фильтр и определяли в нем текущую концентрацию  $C_s$  с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (модель АА-8500, Nippon Jarrell Ash Co Ltd., Япония).

Количество адсорбированного  $C_s$ ,  $A_{Cs}$  (мг/г), в момент отбора пробы было рассчитано по формуле:

$$A_{Cs} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{W}, \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C_t$  – начальная и конечная концентрации цезия в исследуемом растворе (мг/л),  $V$  – объем раствора (л) и  $W$  – вес адсорбента (г).

*Эффективность (или степень) извлечения цезия из раствора* в условиях равновесия,  $E$  (%), определяли как:

$$E = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $C_p$  – равновесная концентрация цезия в растворе.

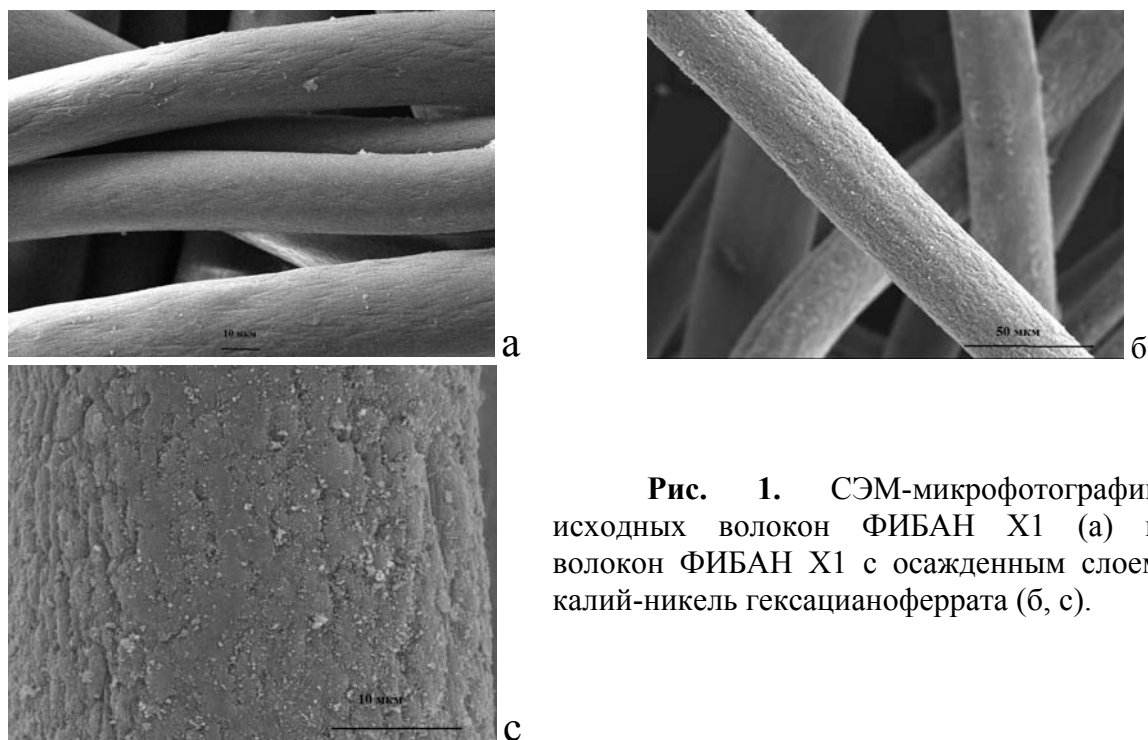
Все используемые реагенты были марки ХЧ или ОСЧ. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду.

Сорбционные эксперименты проводили в щелочном растворе при pH 9,2 (боратный буфер), который готовили путем растворения соли тетрабората натрия в воде (концентрация 0.05 М).

## Результаты и их обсуждение

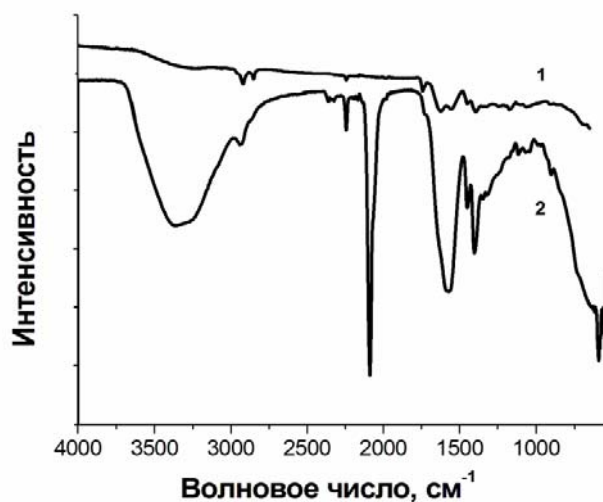
В результате синтеза были получены композитные волокна с осажденным слоем калий-никель гексацианоферрата (К-Ni ГЦФ). Кремевый цвет исходных волокон изменился на зеленовато-оливковый.

Центрами зарождения неорганической фазы служат ионообменные группы исходных волокон. Через них также осуществляется физико-химическая связь между волокнами и частицами ГЦФ, что придает К-Ni ГЦФ слою хорошую механическую и коллоидную устойчивость [7]. На электронно-микроскопических снимках исходных волокон ФИБАН Х1 (рис.1а) можно видеть, что они имеют округлую форму и гладкую текстуру (рис.1а). После осаждения слоя К-Ni ГЦФ на поверхность волокон проявляется микрокристаллическая структура осажденного слоя (рис. 1б,с).



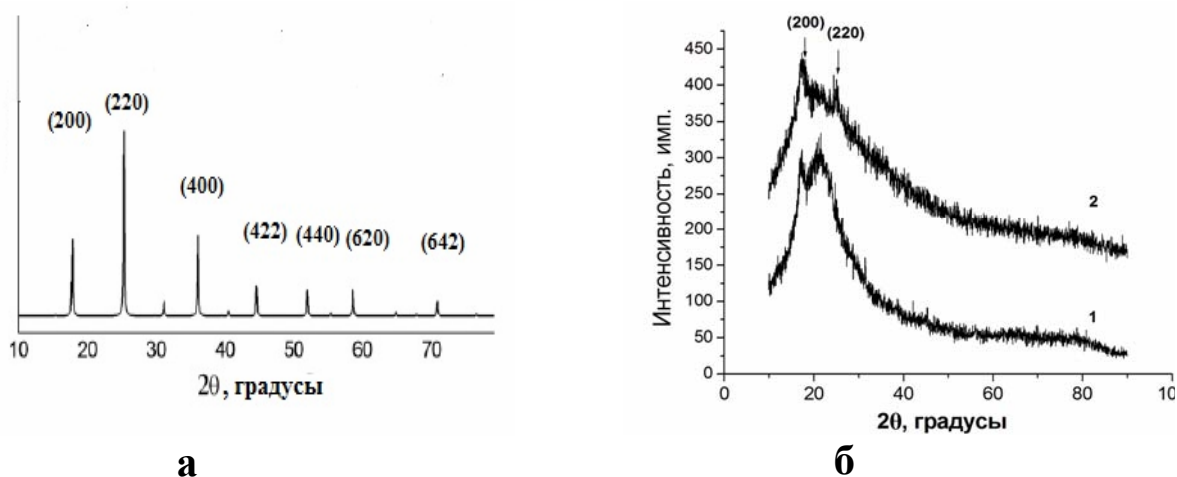
**Рис. 1.** СЭМ-микрофотографии исходных волокон ФИБАН Х1 (а) и волокон ФИБАН Х1 с осажденным слоем калий-никель гексацианоферрата (б, с).

В ИК спектре волокон с осажденным слоем К-Ni ГЦФ (рис. 2) присутствует интенсивная полоса поглощения при  $2090\text{ см}^{-1}$ , соответствующая области валентных колебаний C-N цианогруппы, координированной с металлом (в данном случае с железом), которая указывает на наличие комплексного иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и подтверждает образование гексацианоферратного слоя на поверхности исходных волокон.



**Рис. 2.** ИК спектры исходных ФИБАН Х1 волокон (1) и волокон с осажденным слоем К-Ni ГЦФ (2).

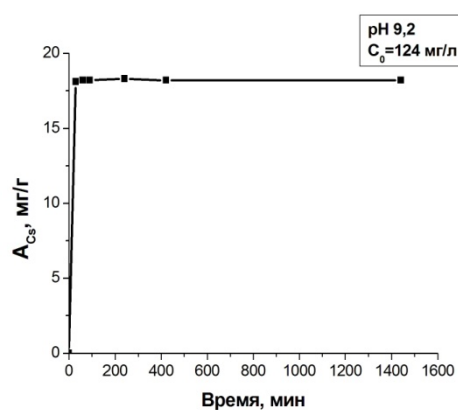
Образование К-Ni ГЦФ слоя на поверхности волокон ФИБАН Х1 также подтверждается данными рентгенофазового исследования (рис. 3). На рисунке 3а представлена типичная рентгеновская дифрактограмма К-Ni гексацианоферрата [9], а полученные нами дифрактограммы ФИБАН Х1 волокон и волокон с осажденным слоем К-Ni ГЦФ показаны на рисунке 3 б.



**Рис. 3.** Типичная рентгеновская дифрактограмма К-Ni гексацианоферрата (а); дифрактограммы волокон ФИБАН Х1 (б 1) и волокон с осажденным слоем К-Ni ГЦФ (б 2).

Согласно представленным результатам (рис. 3б), пики дифракции композитных волокон (массовая доля К-Ni ГЦФ фазы не превышает 7%) представляют собой наложение пиков дифракции исходных волокон и К-Ni ГЦФ фазы. Можно видеть, что на дифрактограмме композитных волокон появилось два новых пика при  $2\theta = 17.5^\circ$  и  $25.1^\circ$ , которые указывают на образование новой кристаллической фазы К-Ni ГЦФ на поверхности волокон ФИБАН Х1.

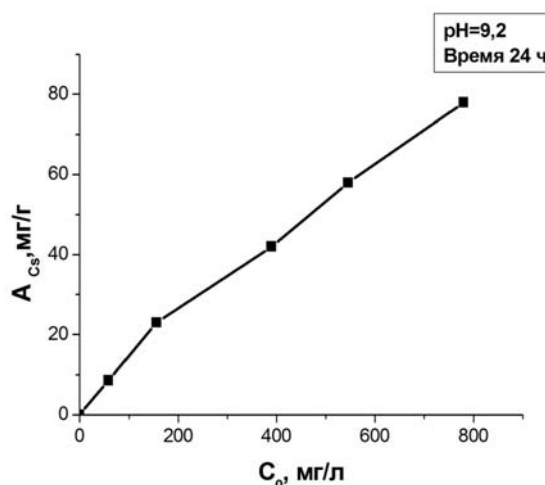
Были изучены важнейшие характеристики синтезированного адсорбента – время достижения равновесия и величины адсорбции. При адсорбции ионов цезия из щелочного раствора равновесие в системе установилось в течение первых 30 минут (рис. 4), что указывает на высокую скорость сорбции.



**Рис. 4.** Зависимость адсорбции ионов цезия на синтезированный композитный адсорбент от времени.  
 $C_0 = 124$  мг/л, pH = 9.2,  $23^\circ\text{C}$ , при периодическом встряхивании раствора.

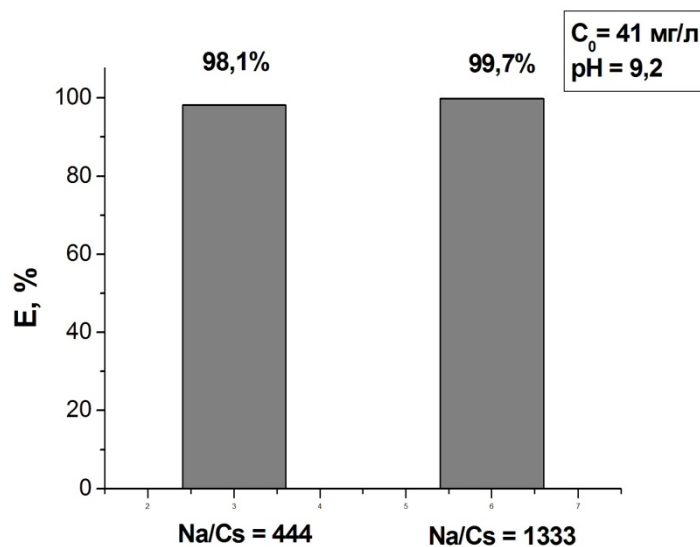
Было найдено, что в условиях равновесия количество адсорбированного цезия зависит от начальной концентрации цезия в растворе (рис. 5). В широком диапазоне  $C_0$  – от 46 до 780 мг/л – эта зависимость линейная. С увеличением  $C_0$  происходит увеличение адсорбции. Максимальное значение, 78 мг/г, было получено при  $C_0 = 780$  мг/л. Расчеты показали, что эффективность извлечения Cs также зависит от  $C_0$ . Однако, с увеличением  $C_0$  эффективность извлечения уменьшается. Так, при  $C_0 = 46$  мг/л E составляет 98,0 %, при  $C_0 = 59$  мг/л – 97,6.%, а при  $C_0 = 780$  мг/л, E уменьшается до 66,0 %.





**Рис. 5.** Залежність адсорбції від початкової концентрації цезію в розчині. Время сорбції – 24 ч, pH – 9.2, 23 °C, при періодическом встряхивании раствора.

Чтобы судить о способности синтезированного нами адсорбента селективно извлекать цезий из мультикомпонентных растворов были проведены исследования по сорбции Cs из растворов, содержащих высокие концентрации конкурирующих ионов Na. Натрийсодержащие растворы готовили путем добавления нескольких капель концентрированного раствора  $\text{NaNO}_3$  в раствор боратного буфера. Результаты, представленные на рисунке 6, свидетельствуют о высокой селективности синтезированного адсорбента к ионам цезия. Можно видеть, что при соотношении ионов в растворе  $\text{Na/Cs}=1333$  адсорбент поглотил более 99% цезия.



**Рис. 6.** Ефективність вилучення іонів цезію з розчинів, що містять надлишок іонів натрію.

Время сорбции – 24 ч, pH – 9.2, 23 °C, при периодическом встряхивании раствора.

### Выводы

Синтезирован композитный адсорбент путем *in situ* осаждения слоя K-Ni гексацианоферрата на поверхность модифицированных полиакрилонитрильных волокон. Формирование слоя K-Ni гексацианоферрата на поверхности волокон подтверждено

результатами електронно-мікроскопічного, інфрачервоного і рентгенофазового досліджень.

Синтезований адсорбент характеризується високою швидкістю адсорбції: зв'язування іонів цезію відбувається в процесі перших 30 хвилин сорбції. Кількість адсорбованого цезію лінійно зростає з збільшенням початкової концентрації цезію в розчині, а ступінь вилучення цезію зменшується. Синтезований адсорбент високоселективний по відношенню до іонів цезію в присутності великого надлишку конкуруючих іонів натрію.

1. Тананаєв І.В., Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов, В.Г. Кузнецов, А.П. Корольков. Хімія ферроціанідів. – М.: Наука. 1971. – 320 с.
2. Nilchi A., Atashi H., Javid A.H., Saber R. Preparations of PAN-based adsorbents for separation of cesium and cobalt from radioactive wastes // Appl. Radiat. Isotopes. – 2007. – **65**, № 5. – P. 482–487
3. Šebesta F. Composite sorbents of inorganic ion-exchangers and polyacrylonitrile binding matrix I. Methods of modification of properties of inorganic ion-exchangers for application in column packed beds // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1997. – **220**, № 1. – P. 77–88.
4. Moon J-K., Kim K-W., Jung C-H., et al. Preparation of organic-inorganic composite adsorbent beads for removal of radionuclides and heavy metal ions // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2000. – **246**, № 2. – P. 299-307
5. Nilchi A., Saberi R., Moradi M., et al. Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate–PAN composite ion exchanger from aqueous solution // Chem. Eng. J. – 2011. – **172**, № 1. – P. 572– 580
6. Грачек В.И., Лысенко Г.Н., Акулич З.И., Исакович О.И., Шункевич А.А. Исследование строения хелатных волокнистых ионитов методом ИК спектроскопии // ЖОХ. – 2009. – **79**, № 3. – С.360-365.
7. Bondar Y., Kuzenko S., Han D-H., Cho H-K. Development of novel nanocomposite adsorbent based on potassium nickel hexacyanoferrate-loaded polypropylene fabric // Nanoscale Res. Lett. - 2014, **9**:180
8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений М.: Мир. 1991. - 536 с.
9. Chang C-Y., Chau L-K., Hu W-P., et al. Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for selective sorption and sensing of cesium // Micropor. Mesopor. Mat. – 2008. – **109**, № 1-3. – P. 505–512

#### **Бондар Ю.В., Кузенко С.В. СИНТЕЗ ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИТНОГО АДСОРБЕНТУ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВИДАЛЕННЯ ЦЕЗІЮ З ЗАБРУДНЕНИХ ВОД**

Синтезовано новий композитний адсорбент шляхом *in situ* осадження шару K-Ni гексаціаноферату на поверхню модифікованих поліакрилонітрильних волокон. Дані електронно-мікроскопічного, інфрачервоного та рентгенофазового досліджень підтвердили утворення гексаціанофератного шару на поверхні волокон. Синтезовані композитні волокна були випробувані для адсорбції іонів цезію з лужних розчинів. Адсорбент показав високу швидкість сорбції і селективність по відношенню до іонів цезію у присутності великого надлишку конкуруючих іонів натрію.

#### **Bondar Yu., Kuzenko S. SYNTHESIS OF FIBROUS COMPOSITE ADSORBENT FOR SELECTIVE REMOVAL OF CAESIUM FROM CONTAMINATED WATERS**

New composite adsorbent based on potassium nickel hexacyanoferrate *in situ* deposited on the modified polyacrylonitrile fibers' surface is synthesized. Data of scanning electron microscope, infrared and X-ray diffraction investigations confirmed the formation of the hexacyanoferrate layer. The synthesized composite fibers were tested for adsorption of caesium ions from alkaline solutions. The composite adsorbent has demonstrated a rapid adsorption process and selectivity in Cs ion removal from model solutions with high concentration of competitive sodium ions.

УДК: 629.1.055.1: 678.019.25: 624.131.414.3

**Федоренко Ю. Г., Розко А. Н., Павлишин Г. П.**

*ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України».*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДАВЛЕНИЯ, СОЗДАВАЕМОГО ГЛИНОПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИТАМИ ПРИ НАБУХАНИИ В ОГРАНИЧЕННОМ ОБЪЕМЕ**

*Поглощение воды или водных растворов глинополимерными композициями, находящимися в ограниченном объеме приводит к возникновению давления вследствие набухания, величину которого необходимо учитывать при выполнении работ по гидроизоляции швов и трещин, создании экранов и т.п. Экспериментально установлено, что максимальное одноосное давление, возникающее при набухании композитов в первоначально ограниченном, по вертикали и по периметру, объеме, имеет значения от 45 кПа до 56 кПа. Добавка наполнителя (песка) в глинополимерный композит снижает величину давления набухания.*

### **Введение**

Глинополимерные материалы, применяемые для закачки в грунт [1], заполнения трещин между бетонными панелями в метрополитене [2] и т.д. имели пастообразную консистенцию. Спустя некоторое время после заполнения пустот или закачивания в грунт происходила полимеризация, статическое напряжение сдвига увеличивалось в сотни раз и материалы становились водостойкими и резиноподобными.

Рецептуры и способы получения глинополимерных материалов предполагают большое разнообразие в выборе химических веществ, глинистых минералов, вспомогательных реактивов, наполнителей и т.д.

В глинополимерных материалах минеральные частицы могут встраиваться в объемную сетку полимера (композиты) или полимерные цепочки могут входить в межслоевое пространство кристаллитов глинистых минералов со структурой 2:1 (нанокompозиты внедрения). В ряде случаев образцы представляют сочетание композитов и нанокompозитов – (нано)композиты.

Синтез глинополимерных материалов может проводиться так, что глинистые частицы расслаиваются на отдельные слои, которые распределяются в полимерной сетке (нанокompозиты расслоения).

Во многих публикациях указывается, что в качестве основного вещества для синтеза композитов и нанокompозитов авторы использовали акриламид или его смесь с акриловой кислотой [3, 4, 5].

В то же время неоднократно подчеркивалась [6, 7] токсичность этого вещества, что стимулировало поиски других менее токсичных компонентов для синтеза глинополимерных материалов. Одним из таких веществ была выбрана акриловая кислота, ПДК которой на два порядка выше, чем акриламида. На ее основе могут быть получены полиакрилаты щелочных металлов [1], составляющие основу полимерной компоненты композитов.

Свойства глинополимерных композитов на основе полиакрилата натрия изучены недостаточно. Это относится к гидроизолирующим и реологическим характеристикам и прежде всего к определению давления, развиваемого композитами при их набухании. Получение экспериментальных данных является актуальным, поскольку введенные в ограниченное пространство (трещины, швы между бетонными панелями и т.д.) композиты при контакте с водой набухают, происходит гидроизоляция этого пространства, однако при этом одновременно повышается давление, под действием которого могут увеличиваться трещины, раздвигаются швы и т.д.

Определение значений величины давления набухания, создаваемого композитами, в том числе и с наполнителями, составило цель данной работы.

**Объекты и методы исследований.**

При введении в полость пастообразный композит заполняет весь ее объем. В составе пастообразных композитов содержится до 35% воды, которая при контакте композитов со стенками полости может входить в их поровое пространство или частично испаряться с поверхности. Это приводит к уменьшению объема композита и образованию зазоров между ним и стенками полости. Если в полость проникает вода то, прежде всего, она попадает в этот зазор, композит начинает набухать и герметизирует полость. Так как коэффициент фильтрации через композит имеет значение порядка  $10^{-10}$  м/с, то именно поведение поверхностного слоя композита толщиной 3-4 мм должно быть изучено в первую очередь. Этим объясняется толщина образцов, использованных в экспериментах по набуханию композитов под давлением.

Для проведения экспериментов были синтезированы опытные образцы №, № 1, 2, 3, 4 следующего состава (табл. 1):

**Таблица 1.** Состав образцов, используемых для определения одноосного давления при набухании.

Компоненты	Состав образцов, %			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Бентонит	42,7	29,75	17,69	42,3
Песок	-	30,99	55,29	-
Акрилат натрия	17,42	12,14	7,22	18,0
Сода кальцинированная	6,63	4,62	2,75	5,12
Персульфат аммония	0,27	0,19	0,11	0,37
N,N'-метиленабисакриламид	0,18	0,12	0,07	0,28
Вода	32,8	22,18	16,87	33,93

В образцах кристаллиты монтмориллонита, составляющие основу бентонита, являются наполнителями трехмерной полимерной сетки, однако благодаря активным центрам на их поверхности часть кристаллитов выполняет функции сшивателей полимерных цепочек. Это подтверждается при синтезе композитов без традиционного сшивателя – N,N'-метиленабисакриламида. Поэтому в данном случае композит рассматривался как одно вещество (обр. 1, 4), в которое вводился наполнитель песок (обр. 2, 3).

В отличие от глинополимерных композитов, содержащих восстановители – тиосульфат натрия, аскорбиновую кислоту и т.д. в синтезированные образцы восстановитель не вводился. Окислительно-восстановительные условия для полимеризации создавались при щелочной активации бентонита повышенным количеством щелочи. Индукционный период полимеризации составлял около 2 часов.

Следующее отличие от традиционных глинополимерных композитов [3, 4] заключалось в том, что из глинополимерного композита был полностью исключен акриламид, как высокотоксичное вещество, и заменен акрилатом натрия.

Изучаемые образцы имели форму диска, диаметром 3,5 см и толщиной 0,3 см.

Для проведения опытов образцы помещались в устройство, подробно описанное в работе [8]. На площадку помещали грузы разной массы, в кювету с образцом наливалась вода и по показаниям на индикаторе (мессуры) считывались значения, показывающие подъем пятки, лежащей на образце, при одноосном его набухании. При контакте с водой толщина образца увеличивалась в вертикальном направлении. В горизонтальной плоскости образец не имел ограничения, т.е. в горизонтальной плоскости происходило свободное набухание.

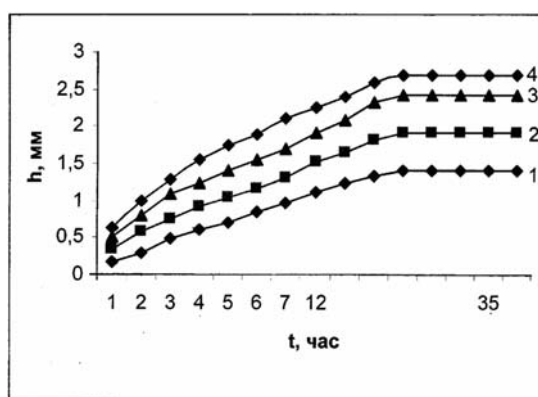
С целью определения одноосного давления, которое создает набухающий глинополимерный композит при ограничении набухания по двум другим осям, образец помещали в металлическую плоскодонную чашку. В дне и стенках чашки прорезывались

отверстия. На дно чашки укладывалась металлическая сетка с размером ячеек 0,75 мм. На сетке размещался образец, диаметр которого соответствовал внутреннему диаметру чашки. Сверху на образец снова укладывалась сетка, на которую устанавливалась пятка подвижного штока с площадкой для установки груза. С пяткой соединялась мессура. Вся сборка помещалась в чашку Петри, которая заполнялась водой так, чтобы образец был погружен в воду полностью. Набухая в воде, образец мог увеличивать свои размеры только в одном (вертикальном) направлении, так как набуханию в других направлениях препятствовали стенки металлической чашки.

Результаты зависимости высоты подъема пятки от времени показаны на рис.1, 2, 3.

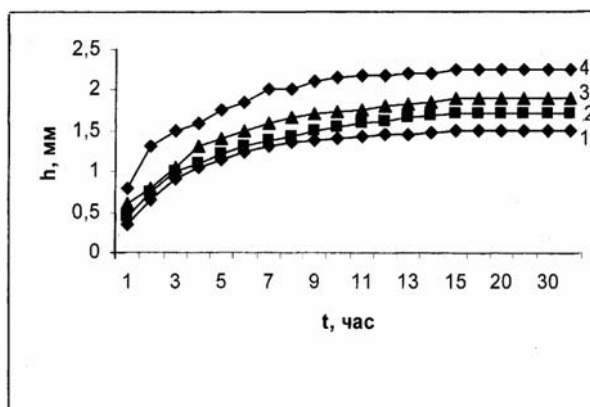
### Обсуждение результатов.

Съемка кинетических кривых набухания показывает, что спустя некоторое время процесс набухания образцов прекращается т.к. подъем груза уже не происходит и устанавливается равновесие между давлением образца и давлением груза на образец.

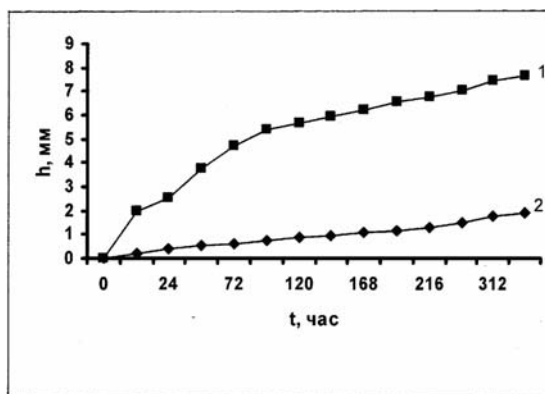


**Рис. 1.** Временная зависимость прироста толщины образца № 1 при давлении:  
(1 – 22,7 кПа; 2 – 12,0; 3 – 7,5; 4 – 2,8 кПа)

Кривые набухания образца № 3 были похожи на кривые набухания образца № 2 рис. 2



**Рис 2.** Временная зависимость прироста толщины образца № 2 при давлении:  
1 – 22,7 кПа; 2 – 12,0; 3 – 7,5; 4 – 2,8 кПа



**Рис. 3.** Временная зависимость прироста толщины образца 4 при давлении:

1 – 27,4 кПа; 2 – 44,1 кПа

Опыты с несколькими грузами разной массы, позволили получить данные о максимальном приросте толщины в зависимости от давления на образец (табл. 2).

Зависимость прироста толщины от давления может быть представлена прямой линией, экстраполяция ее до нулевых значений прироста позволяет оценить давление грузов, которое уравнивается давлением от набухания образцов. Максимальное давление изучаемых образцов составило 55,9 кПа; введение песка в качестве наполнителя уменьшает количество глинополимерного материала в образце и, как следствие, максимальное давление набухания уменьшается до 44,7 кПа, а с увеличением количества песка до 55,3 % давление снижается до 43,3 кПа;

**Таблица 2.** Относительный максимальный прирост толщины, в зависимости от давления на образец

Давление на образец, кПа	Относительный прирост толщины образцов, %		
	№ 1	№ 2	№ 3
2,8	90	98	93
7,5	81	85	62
12,0	77	61	50
22,7	55	50	48
Максимальное давление набухания, кПа			
	55,9	44,7	43,3

Кривые, описывающие прирост толщины при набухании в закрытом объеме, такие же, как и в предыдущем случае, однако время выхода на постоянные значения увеличивается (рис. 3). В этом случае можно рассчитать максимальную толщину образца.

Зависимость прироста толщины от времени удовлетворительно описывается выражением:  $H = t/(A+Bt)$ , где  $H$  – прирост толщины,  $t$  – время эксперимента,  $A$ ,  $B$  – коэффициенты (табл. 3).

Конечное значение толщины можно получить при условии, что время подъема не ограничено, т.е.  $\rightarrow \infty$ . В этом случае выражение представляет неопределенность вида  $\frac{\infty}{\infty}$ . Раскрыв ее по правилу Лопиталя [9] получим, что при неограниченном времени прирост толщины будет:  $H = \frac{1}{B}$ .

В конкретном примере при давлении 27,4 кПа  $H = 8,3$  мм.

**Таблиця 3.** Зависимость увеличения толщины от времени эксперимента при набухании образца № 4, мм

Время, часы	$H_{\text{эксп.}}$	$H_{\text{выч.}}$
8	1,75	1,29
16	2,12	2,24
32	2,92	3,52
56	4,20	4,68
72	4,90	5,18
80	5,18	5,38
100	5,50	5,79
168	6,20	6,59
240	7,03	7,02
360	7,65	7,40

Подобные расчеты были проведены с грузами разной массы. В итоге было получено, что в закрытом объеме при давлении грузов на образец в 47 кПа, его толщина не увеличивается, т.е. эта величина определяет его максимальное давление. Близкие результаты были получены при определении массы образцов, набухающих под давлением в ограниченном объеме. Было установлено, что давление набухания составляет 52 кПа, что на 11% выше, чем определено по уменьшению толщины образцов при увеличении нагрузки. Проверка показала, что за время около 420 часов отклонение вычисленных результатов от экспериментальных не превысило 4 %.

### Выводы.

Изучение набухания глинополимерных композитов проводилось в условиях их практического применения. Для опытов брались образцы сразу же после полимеризации, имеющие в своем составе от 17 % до 34 % воды, что дает возможность прогнозировать последствия выполненных, с использованием композитов, работ по гидроизоляции трещин, полостей, швов и т. д.

В результате экспериментальных работ установлено, что максимальное одноосное давление, развиваемое образцами глинополимерных композитов при набухании в воде как в открытом, так и в закрытом объемах, для приведенных составов образцов, составляет 45 - 56 кПа. Добавка наполнителя (песка) в глинополимерный композит снижает давление набухания.

1. Ржаницын Б.А. Химическое закрепление грунтов в строительстве. М.: Стройиздат, 1986. – 264 с.
2. Шамановская Н.В. «Грушевка» - «Михайлово»: решение найдено!, Минск: «РОБТ», №7, 2012 – С. 3-6.
3. Jun Ping Zhang, Aiqin Wang. Study on superabsorbent composites IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamides/clay composites based on various clays. *Reactive and Functional Polymers*. – 2007. – 67, Is. 8. – P. 737 – 745.
4. Григорян С.С., Гулакян К.А., Шахназаров А.А. Способ получения полимерминерального композита. А.С. СССР №1707052 А1. Бюл. №3. 23. 01.92.
5. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. – Т. 44. - №5. – 2002. - С. 802-808.
6. Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д. Полиакриламид, 1969, Техника, 188с.
7. Л.И. Абрамова, Т.А. Байбурдов, Э.П. Григорян и др. Под ред.. В.Ф. Куренкова Полиакриламид. – М.:Химия, 1992, -192с.
8. Федоренко Ю.Г., Задвернюк Г.П., Павлышин Г.П. Набухание глинополимерных нанокомпозитов под давлением// *Техногенно – екологічна безпека та цивільний захист*. Київ – Кременчук. – 2012, Випуск 4. – С. 142-147.
9. Выгодский М.Я. Справочник по высшей математике / Физматиздат, 1958, 783 с.

**Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Павлішин Г. П. ВИЗНАЧЕННЯ ВЕЛИЧИНИ ТИСКУ, СТВОРЮВАНОГО ГЛІНОПОЛІМЕРНИМИ КОМПОЗИТАМИ ПРИ НАБУХАННІ В ОБМЕЖЕНОМУ ОБ'ЄМІ**

*Поглинання води або водних розчинів глинополімерними композитами, що знаходяться в обмеженому просторі створює тиск набухання, величину якого необхідно враховувати при виконанні робіт по гідроізоляції швів та тріщин, створенні екранів тощо.*

*Експериментально встановлено, що максимальний одноосний тиск, що виникає при набуханні композитів в попередньо обмеженому по вертикалі і по периметру об'ємі, має величину від 45 кПа до 56 кПа. Додавання наповнювача (піску) в глинополімерний композит знижує величину тиску.*

**Fedorenko Yu.G., Rozko A.M., Pavlyshyn G.P. DETERMINATION OF PRESSURE, CREATED BY SWELLING POLYACRYLAMIDE-CLAY COMPOSITES IN LIMIT VOLUME**

*Absorption of water or water solutions by polyacrylamide-clay composites localized in the restricted volume results in developing of swelling pressure, which should be taken into consideration for flashing of joints and cracks, making screens, etc.*

*It has been found experimentally that the maximum uniaxial pressure arising at swelling of composites in the restricted volume is from 45 kPa to 56 kPa. Adding filler (sand) into the polyacrylamide-clay composites decreases the pressure.*



УДК 54.027:550.424

**Бобков В. М., Долін В. В.**

ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

**ОСОБЛИВОСТІ ТРИТІЙ-ПРОТІЄВОГО ФРАКЦІОНУВАННЯ ПРИ УТВОРЕННІ КРИСТАЛОГІДРАТІВ**

Досліджено фракціонування ізоотопів водню при утворенні кристалогідратів неорганічних солей. Показано, що ступінь фракціонування тритію з водних розчинів різних кристалогідратів значно вищий, ніж із дистильованої води. Виявлено, що ступінь фракціонування істотно залежить від температури випаровування і при низькій температурі він значно більший.

**Вступ**

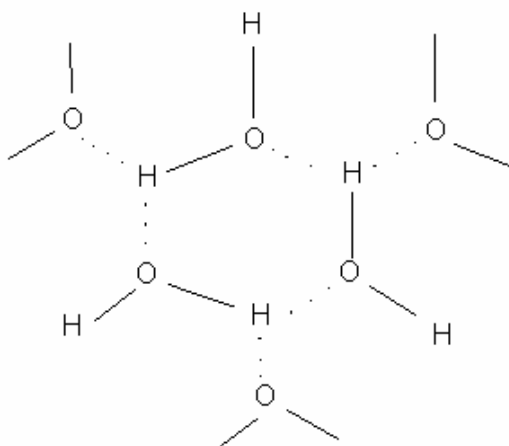
Явище фракціонування ізоотопів водню при випаровуванні протій-дейтерієвої або протій-третієвої води відомо давно. Пов'язано це з тим, що в ряду ізоотопів водню  $H < D < T$ , з ростом їх атомної маси, спостерігається збільшення міцності їх ковалентного зв'язку з будь-яким елементом (табл. 1).

**Таблиця 1.** Енергія розриву зв'язків за участю ізоотопів водню

	Енергія розриву зв'язку, $\Delta H_{298}$ [1]		Константа рівноваги, $\Delta_r H^\circ(0)$ [2]
Зв'язок	Кдж/моль	Зв'язки	Кдж/моль
H-H	432.1	$H_2=H+H$	432.068
D-D	439.6	$D_2=D+D$	439.614
T-T	442.9	$T_2=T+T$	442.958
H-D	-	$HD=H+D$	435.510
H-T	-	$HT=H+T$	436.780
D-T	-	$DT=D+T$	441.097
$\cdot O-H$	427.8	$\cdot OH=O+H$	423.72
$\cdot O-D$	434.7	$\cdot OD=O+D$	429.75
$\cdot O-T$	-	$\cdot OT=O+T$	432.32
HO-H	498.7	$H_2O=O+2H$	917.764
DO-D	506.7	$D_2O=O+2D$	932.647
TO-T	-	$T_2O=O+2T$	939.11
HO-OH	214.2	$HDO=O+H+D$	924.96
DO-OD	215.9	$HTO=O+H+T$	928.05
TO-OT	-	$DTO=O+D+T$	935.77
$H_3C-CH_3$	369	$HF=H+F$	566.56
$D_3C-CD_3$	384	$DF=D+F$	573.25
C-H	339	$TF=T+F$	576.15
C-D	344		
HC-H	430		
DC-D	442		
$H_2C-H$	458		
$D_2C-D$	459		
$H_3C-H$	435		
$D_3C-D$	449		

Крім того, в цьому ж ряду відбувається збільшення міцності міжмолекулярних зв'язків за участю зазначених ізотопів. У процесі фракціонування суміші тритієвої та протієвої води міжмолекулярні зв'язки відіграють головну роль, оскільки розриву ковалентних зв'язків за участю атома водню не відбувається. Енергія розриву більшості міжмолекулярних зв'язків, зазвичай, невелика і лише у випадку водневих зв'язків ця енергія значно зростає ( $10-40 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ ). Саме внаслідок того, що різні ізотопи водню утворюють різні за міцністю водневі зв'язки, стійкість яких зростає в ряду  $\text{H} < \text{D} < \text{T}$ , спостерігаються такі ефекти, як збільшення температури кипіння відповідної води  $\text{H}_2\text{O} < \text{D}_2\text{O} < \text{T}_2\text{O}$  або фракціонування її складу в процесі випаровування їх ізотопної суміші.

Відомо, що водневі зв'язки можуть утворювати всього три елементи, міцність яких зростає в ряду  $\text{N} < \text{O} < \text{F}$  (енергія зв'язку у фтористоводневій кислоті  $(\text{F}-\text{H}-\text{F})^-$  сягає  $155 \text{ кДж/моль}$ ). Щодо чистої води, то в утворенні водневих зв'язків, крім, природно, ізотопів водню, приймають участь тільки атоми кисню (енергія розриву двох молекул легкої води становить  $21,5 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ ). Три пласкі молекули води, за рахунок утворення водневих зв'язків, формують первинні комірки – 6-членні цикли, які потім конденсуються між собою, знову ж таки внаслідок утворення нових водневих зв'язків, у високополімерну сотову структуру. Кількість молекул води, які беруть участь в утворенні такого асоціату, може перевищувати 100:

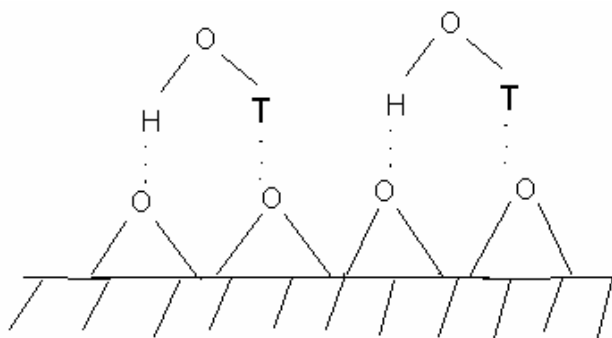


Невелика різниця в енергіях утворення відповідних водневих зв'язків  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ ,  $\text{O}-\text{D} \cdots \text{O}$  та  $\text{O}-\text{T} \cdots \text{O}$  обумовлює явище фракціонування при випаровуванні суміші цих вод.

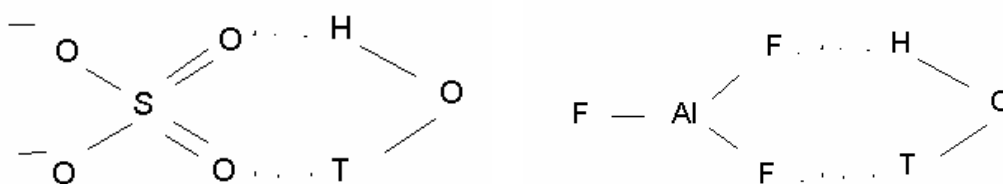
Очевидно, що додавання різноманітних речовин до ізотопної суміші води, особливо тих, що містять у своєму складі атоми азоту, кисню або фтору, має, в тій чи іншій мірі, впливати на ступінь такого фракціонування. Саме вивчення такого впливу було поставлено за мету даної роботи.

### Об'єкти та методи досліджень

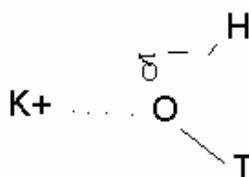
Найбільш перспективними речовинами являються неорганічні солі та оксиди, які є об'єктами даного дослідження. В оксидах активними елементами є атоми кисню і тому, чим більш вільним є доступ атомів водню до них, тим активнішим буде цей матеріал. Цеоліт, як відомо, ефективно зв'язує велику кількість води за рахунок своєї розвинутої зовнішньої та внутрішньої (міжшарової) поверхні. Тому він є одним з найбільш перспективних об'єктів для вивчення:



Неорганічні солі взаємодіють з молекулами води за двома напрямками. По-перше, за рахунок атомів кисню та фтору в аніоні вони утворюють водневі зв'язки з ізотопами водню молекули води:



У цьому випадку фракціонування має бути найбільш вираженим, оскільки ізотопи водню беруть пряму участь у взаємодії. По-друге, катіони солей притягують нуклеофільні атоми кисню води і разом з ним ізотопи водню:



Хоча ця взаємодія є такою ж сильною, як і утворення водневих зв'язків, проте ізотопи водню беруть участь у ній опосередковано, через атоми кисню, що, природно, знижує ізотопний ефект.

Кількісно оцінити вплив неорганічних солей та оксидів можна на прикладі відомих ефективних водопоглинаючих агентів, таких як:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AlF}_3$ , цеоліт, де можна розділити катіонні та аніонні ефекти.

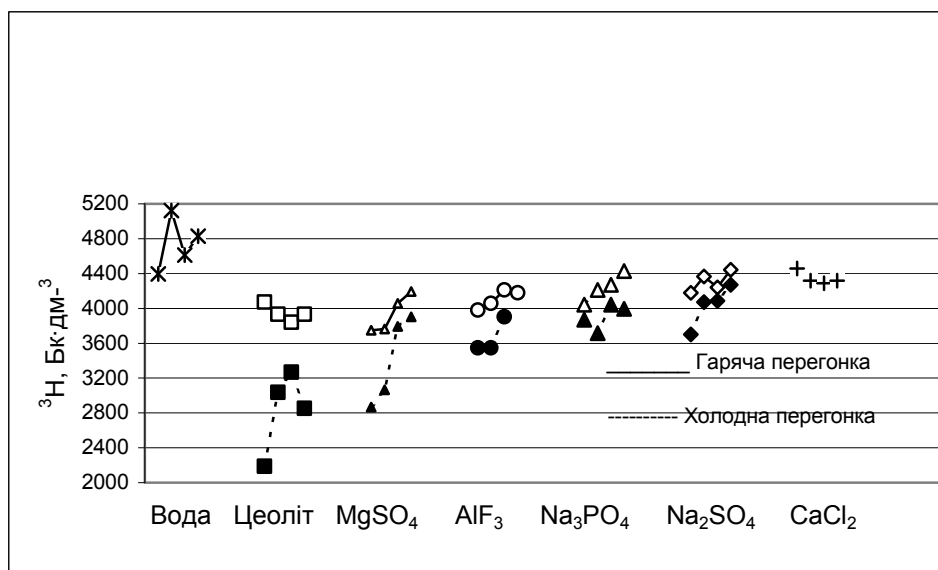
**Методика експерименту** полягала в наступному. Відповідні солі та цеоліт (синтетичний, гранульований CaA), просували до безводного стану за допомогою газового пальника. Окремо готували розчин тритієвої води, вихідною активністю  $5000 \text{ Бк} \times \text{дм}^{-3}$ . До наважки відповідної сухої солі (100-150 г) додавали розраховану кількість розчину тритієвої води до утворення стехіометричної кількості кристалогідрату. Суміш нагрівали до кипіння і охолоджували до кімнатної температури. Отриманий таким чином кристалогідрат розділяли на дві частини. Першу частину переносили в пристрій для перегонки і, нагріваючи її до кипіння, послідовно відбирали чотири (рівні за кількістю) фракції води, в яких вимірювали активність тритію (гаряча перегонка). Другу частину кристалогідрату (для холодного випаровування) переносили в скляну ємність 1 л, всередині якої розміщували склянку з 50 г прожареного хлористого кальцію. Літрову ємність щільно закривали чашкою Петрі і витримували в термостаті при  $40\text{--}80^\circ\text{C}$  (в залежності від речовини, яка вивчалася, та послідовності відбирання фракцій). Шляхом зважування визначали момент, коли хлористий кальцій поглинув приблизно четверту частину від теоретичної кількості води

в кристалогідраті. Тоді його замінювали новою сухою порцією, а з вологого хлористого кальцію відганяли воду за допомогою перегонки на газовому пальнику. Таким чином, послідовно збирали також чотири фракції тритієвої води.

Приготування лічильної форми для визначення кількості тритію проводили наступним чином. У спеціальну поліетиленову віалу, ємністю 20 мл, примішували 8 г проби досліджуваної води та додавали 12 г сцинтиляційної рідини OPTIPHASE HiSafe 3 виробництва фірми “Perkin-Elmer”. Суміш ретельно перемішували і проводили вимірювання за допомогою ультранизькофонового рідинно-сцинтиляційного  $\alpha$ - $\beta$ -спектрометра Quantulus 1220-003 виробництва Фінляндії.

## Результати та їх обговорення

Результати проведених досліджень наведено на рис. 1 та в табл. 2.



**Рис. 1.** Активність фракцій води в залежності від типу сорбенту та способу випаровування.

По осі абсцис позначено типи використаних сорбентів, крім першої колонки (вода, до якої не вносили сорбент). Чотири маркери, зліва направо, позначають чотири фракції відібраної води (з першої по четверту). Верхня лінія з 4 маркерів відповідає способу гарячої перегонки, а нижня – відповідно холодному випаровуванню.

Як видно з графіків на рисунку 1, введення сорбенту істотно знижує активність тритієвої води при її фракціонуванні. Особливо сильно це проявляється для цеоліту та сульфату магнію. При цьому процес фракціонування часто відбувається нелінійно, чи навіть у зворотному напрямі (цеоліт та хлористий кальцій), коли активність четвертої фракції нижча за активність першої.

Вихідною величиною у цих дослідженнях є концентрація тритію у вихідній воді ( $C_v$ ), з якої готували всі кристалогідрати. Вміст тритію в ній є максимальним і становить  $C_v = 4906$  Бк·дм<sup>-3</sup>. Як відомо, при звичайній перегонці тритієвої води, спочатку (1 фракція) переважно випаровується легка вода, яка має нижчу температуру кипіння (100,00°C), в кінці (4 фракція) – збагачена тритієм (101,55°C для T<sub>2</sub>O) [3]. У нашому експерименті, навіть без застосування дефлегматора, видно, що дійсно активність 1 фракції явно нижча за вихідну і становить 4396 Бк·дм<sup>-3</sup>, проте активність останньої 4 фракції істотно зростає (4829 Бк·дм<sup>-3</sup>) майже до вихідної (табл. 2).

**Таблиця 2.** Розподіл концентрації тритію по фракціях води, в залежності від типу сорбенту та умов випаровування.

Фракція	Концентрація тритію у фракції води, Бк×дм <sup>-3</sup>						
	Сорбент						
	Чиста вода без сорбенту	Цеоліт	CaCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	AlF <sub>3</sub>
Гаряча перегонка							
До фракціонування	4906	4087					
C <sub>1</sub>	4396	4072	4458	3747	4179	4041	3979
C <sub>2</sub>	5122	3933	4319	3763	4365	4211	4056
C <sub>3</sub>	4612	3840	4288	4056	4242	4272	4211
C <sub>4</sub>	4829	3933	4319	4195	4442	4427	4180
<b>В середньому (C<sub>сер.</sub>)</b>	<b>4740</b>	<b>3945</b>	<b>4346</b>	<b>3940</b>	<b>4307</b>	<b>4238</b>	<b>4107</b>
Ступінь фракціонування (СФ), %	9.8	-3.41	-3.12	11.96	6.29	9.55	5.05
Середній ступінь (СС), %	3.4	19.6	11.4	19.7	12.2	13.6	16.3
Найвищий ступінь (НС), %	10.4	21.7	12.6	23.6	14.8	17.6	18.9
Холодне випаровування							
C <sub>1</sub>		2186		2866	3701	3871	3546
C <sub>2</sub>		3036		3067	4072	3717	3546
C <sub>3</sub>		3268		3793	4087	4041	3902
C <sub>4</sub>		2851		3902	4272	3994	
<b>В середньому (C<sub>сер.</sub>)</b>		<b>2835</b>		<b>3407</b>	<b>4033</b>	<b>3906</b>	<b>3665</b>
Ступінь фракціонування (СФ), %		30.42		36.15	15.43	3.18	10.04
Середній ступінь (СС), %		42.2		30.6	17.8	20.4	25.3
Найвищий ступінь (НС), %		55.4		41.6	24.6	24.2	27.7

Для порівняння всіх результатів пропонується три критерії.

Перший – ступінь фракціонування (СФ) характеризується як відношення різниці концентрацій тритію між 4-ою (C<sub>4</sub>) та 1-ою (C<sub>1</sub>) фракціями до концентрації тритію у 1-ій фракції (C<sub>1</sub>), виражене у відсотках:  $CF = \frac{C_4 - C_1}{C_1} \times 100$ .

Другий – середній ступінь фракціонування (СС) характеризується як відсоткове відношення різниці концентрацій тритію між вихідною водою (C<sub>в</sub>) та середньою концентрацією тритію для всіх чотирьох фракцій (C<sub>сер.</sub>) до концентрації тритію у вихідній воді (C<sub>в</sub>):  $CS = \frac{C_v - C_{сер.}}{C_v} \times 100$ .

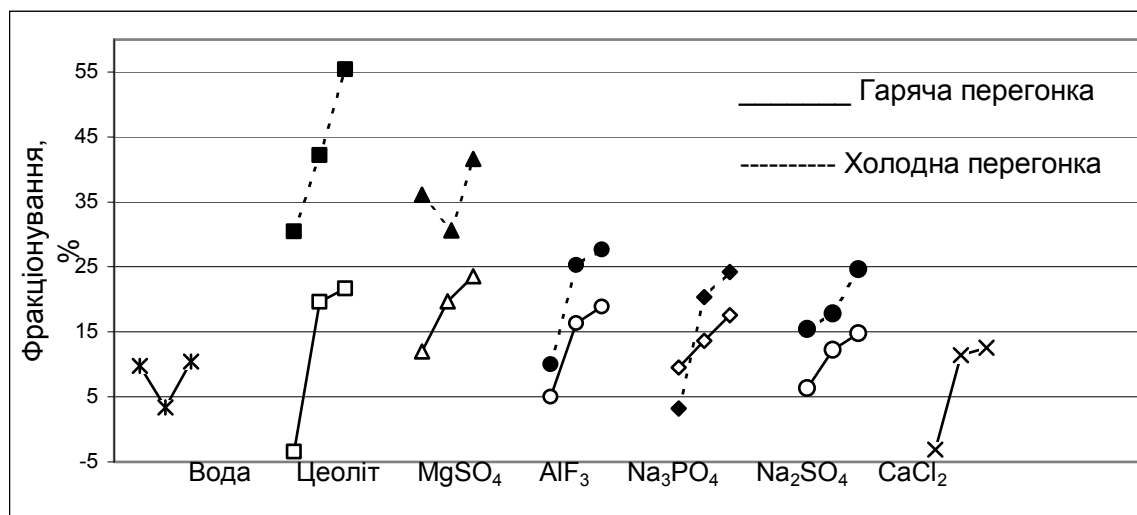
Третій – найвищий ступінь фракціонування (НС) характеризується як відсоткове відношення різниці концентрацій тритію між вихідною водою (C<sub>в</sub>) та найнижчою

концентрацією тритію серед всіх 4 фракцій ( $C_n$ ) до концентрації тритію у вихідній воді ( $C_v$ ):

$$HC = \frac{C_v - C_n}{C_v} \times 100$$

В силу різних обставин, кращий результат (тобто фракція, яка містить найнижчу концентрацію тритію), може відрізнятись від теоретично очікуваного для 1 фракції і тому він винесений окремо, як максимальне пікове досягнення в конкретному досліді.

Порівнюючи між собою отримані результати, видно, що холодне випаровування за всіма показниками майже у 1,5 – 2 рази виявилось більш ефективним, ніж гаряча перегонка (рис. 2).



**Рис. 2.** Порівняння ефективності фракціонування за трьома критеріями.

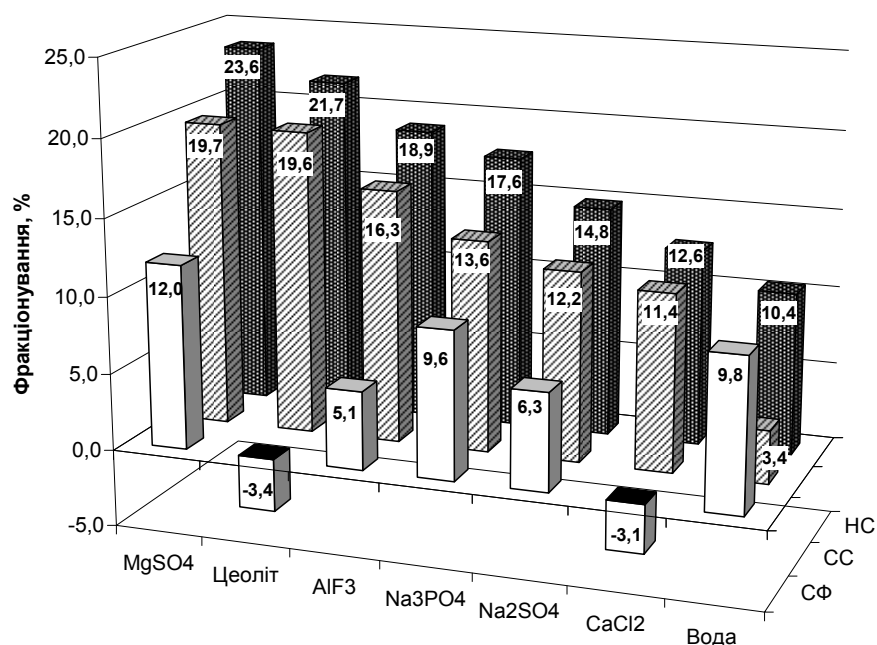
По осі абсцис позначено типи використаних сорбентів, крім першої колонки «вода», де сорбент не вводився. Три маркери, зліва направо, позначають три відповідних критерії фракціонування (СФ, СС та НС). Верхня лінія з 3 маркерів відповідає способу холодного випаровування, а нижня – відповідно способу гарячої перегонки.

Як видно з графіків (рис. 2), відносні величини фракціонування для холодного випаровування виявилися істотно більшими за такі для гарячої перегонки. Єдиним винятком з цього ряду є фосфат натрію, де ступінь фракціонування (СФ) при гарячій перегонці вищий за такий при холодному випаровуванні.

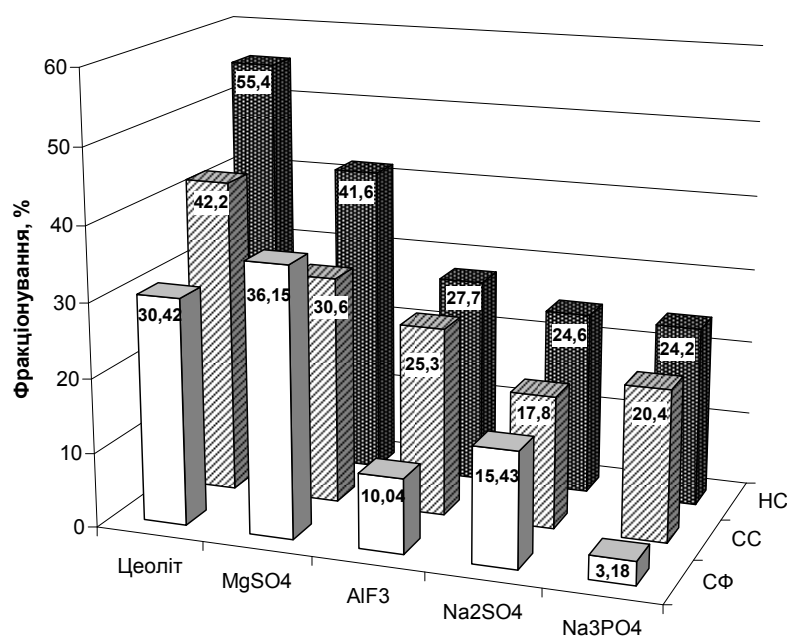
Очевидно, що при більш низькій температурі різниця в летючості молекул легкої та надважкої води проявляється краще, що зумовлює їх кращий розподіл. Ймовірно також, що з подальшим зниженням температури випаровування і надалі буде зростати ефективність фракціонування, хоча цей процес буде розтягуватись у часі. Для практичних промислових цілей це має велику перевагу. На атомних електростанціях, які виробляють велику кількість помірного тепла, можливо шляхом циклічного холодного фракціонування відділяти основну кількість легкої води з промислових тритієвих відходів і, таким чином, істотно спростити їхню подальшу переробку.

У дослідях з гарячою перегонкою найбільш ефективним сорбентом виявився сульфат магнію. Його СС становить 19,7 %, а НС – відповідно 23,6 %. Дещо нижчі результати показав цеоліт (рис. 3).

Цікаво зазначити, що цеоліт та хлористий кальцій мають від'ємні значення ступеню фракціонування (СФ). Це відбувається за рахунок аномального розподілу тритію по фракціях. Для зазначених сорбентів концентрація тритію в першій фракції є максимальною і, таким чином, вона перевищує концентрацію тритію в четвертій фракції.



**Рис. 3.** Ступінь фракціонування тритію при «гарячому» випаровуванні: побудовано за даними табл. 2.



**Рис. 4.** Ступінь фракціонування тритію при холодному випаровуванні: побудовано за даними табл. 2.

За умов холодного випаровування найкращі результати виявилися для цеоліту, який здатен зв'язувати більше половини тритію, що містився у вихідному розчині (рис. 4). Сульфат магнію також показує добрі результати, але нижчі за цеоліт. Цікаво зазначити, що на третій позиції у вищенаведених рядах часто стоїть фторид алюмінію. Ця сполука, на відміну від інших досліджених солей, малорозчинна у воді (0,5 г на 100 г води при 25°C) і утворює лише моногідрат [4]. Досить висока здатність цього сорбенту до фракціонування ізотопів водню ймовірно пов'язана з властивостями фтору, який утворює найбільш міцні водневі зв'язки. Вірогідно, що інші водорозчинні фториди лужних та лужноземельних катіонів можуть показати набагато кращі результати.

З отриманих даних видно, що природа катіону металу відіграє більш важливу роль, ніж природа аніону. Так, сульфат та фосфат натрію показали середні та близькі результати, в той час, як сульфат магнію виявився набагато ефективнішим.

### **Висновки**

- У процесі утворення кристалогідратів на основі безводних неорганічних солей відбувається істотне фракціонування ізотопів водню. Ступінь тритій-протиєвого фракціонування з розчину надважкої води сягає 50 %.
- Зниження температури процесу, тобто перехід від перегонки до низькотемпературного випаровування, значно посилює ефект фракціонування ізотопів водню.
- Солі двовалентних катіонів ефективніше впливають на ступінь розділення тритію і протию при утворенні кристалогідратів, ніж солі одновалентних катіонів.

1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: 2-е изд. / Под ред. В.А. Рабиновича. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т. /Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. – 3-е изд., перераб. и расширен. – Т. I. Кн. 1. – М.: Наука, 1978. – 496 с.
3. Долін В.В., Пушкар'юв О.В., Шраменко І.Ф. та ін. Тритій у біосфері / За ред. Е.В. Соботівча, В.В. Доліна. – К.: Наук. думка, 2012. – 224 с.
4. Справочник химика. Том 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / Под ред. Б.Н. Никольского. – Л.: Химия 1964. – 1167 с.

### **Бобков В.Н., Долін В.В. ОСОБЕННОСТИ ТРИТИЙ-ПРОТИЕВОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ**

*Исследовано фракционирование изотопов водорода при образовании кристаллогидратов неорганических солей. Показано, что степень фракционирования трития из водных растворов различных кристаллогидратов значительно выше, чем из дистиллированной воды. Выявлено, что степень фракционирования существенно зависит от температуры испарения и при низкой температуре она значительно выше.*

### **Bobkov V.M., Dolin V.V. PECULIARITIES OF TRITIUM-PROTIUM FRACTIONATING UNDER FORMATION OF CRYSTALLINE HYDRATE**

*The fractionating of Hydrogen isotopes in the process of inorganic crystalline hydrate formation has been studied. The degree of Tritium fractionating from water solution of different crystalline hydrates is considerably higher than from distilled water. The temperature of evaporation is substantially influencing on fractionating degree, which increase under low temperature.*



УДК 631.4:669.184.16

**Кураева И. В.**

*Институт геохимии, минералогии и рудобразования им. М.П. Семененка НАН Украины*

## **ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПРЕДПРИЯТИЙ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ (НА ПРИМЕРЕ г. АЛЧЕВСКА)**

*Изучены закономерности распределения тяжелых металлов в почвах расположенных вблизи предприятий черной металлургии. Определены формы нахождения металлов в основных фракциях техногенно загрязненных почв.*

### **Введение**

В биокосных системах, таких как почва, в биогеохимических процессах участвуют преимущественно подвижные формы химических элементов, которые и необходимо исследовать в первую очередь. Формы нахождения тяжелых металлов, в том числе подвижные формы, во многом определяют, в жизненно важных для человека средах, дальнейшие пути их миграции и опасность, которую они могут представлять для окружающей среды.

При геохимическом исследовании почв актуальной проблемой является определение в них форм нахождения тяжелых металлов, которая решается с помощью современных физико-химических методов. Определение форм химических элементов – это трудоемкая и аналитически сложная задача. По данным опытно-методических и научно-исследовательских работ [1, 2], установлены основные почвенные фракции, являющиеся концентраторами микроэлементов. Качественный и количественный состав основных почвенных фракций может меняться в зависимости от конкретных ландшафтно-геохимических условий территории, соответственно изменяются и закономерности распределения элементов в них.

В почвах, расположенных в непосредственной близости от источников загрязнения, статистически значимые связи между содержанием тяжелых металлов и компонентами почвы располагаются в следующей последовательности: а) органическое вещество и  $\text{Cr} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Pb}$ ; б) глинистые минералы и  $\text{Zn} < \text{Pb} < \text{Cd} < \text{Cu} < \text{Cr} < \text{Co} < \text{Ni}$ ; в) оксиды железа и  $\text{Zn} < \text{Pb} < \text{Cd} < \text{Cu} < \text{Cr} < \text{Co} < \text{Ni}$  [3].

А.И. Самчук, Г.Н. Бондаренко и В.В. Долин [4] считают, что в почвах взаимодействие микроэлементов с органическим веществом и минеральными коллоидными частицами, а также их трансформацию можно описать реакциями ионного обмена, адсорбцией на поверхности, хелатообразованием, коагуляцией и гидролизом. Авторами была предложена молекулярно-коллоидная модель образования мобильных форм микроэлементов в почвах.

Целью настоящего исследования является изучение закономерности распределения тяжелых металлов в основных почвенных фракциях в зонах влияния предприятий черной металлургии на примере г. Алчевска (Луганская область).

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

Объектами исследования послужили почвы г. Алчевска, который относится к наиболее загрязненным городам Украины. Основными источниками загрязнения г. Алчевска являются пылевые выбросы аглофабрик, которые содержат в своем составе: цинк, хром, свинец, медь, кобальт, никель. С учетом розы ветров исследовались площадки, расположенные в непосредственной близости от «Алчевского металлургического комбината», а также на расстоянии 500 м, 2-5 км от него. Пробы отбирались на площадках методом конверта [5].

Для исследования было отобрано 62 пробы почвенных отложений по генетическим горизонтам от 0 до 0,5 м. Отбор проб производился с помощью легкой двухсторонней лопаты саперного типа. Обработку почвенных проб, подготовку их к исследованию для определения физико-химических свойств проводили по стандартным методикам [6]. Представленный в работе аналитический материал получен при помощи физических и химических методов анализа. Определение валовых и подвижных форм металлов, проводили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре КАС-115, отдельные определения подвижных форм микроэлементов получали на приборе М-3030 (фирма «Перкин-Эльмер», США) и М-1800 (фирма «Хитачи», Япония). Адекватность методов анализа подтверждалась многочисленными контрольными определениями элементов из одной навески пробы.

### **Результаты и их обсуждение**

Полученные ранее данные [7] при полевых (морфологическое описание) и камеральных (микроморфологический, минералогический анализ) исследованиях позволили выделить следующие горизонты:

Н/к (0,0 – 0,10 м), Нрк (0,1 – 0,3 м), Ph (0,3 – 0,4 м), Р (0,4 – 0,5 м).

Н/к – темно-серый, рыхлый, рассыпчатый, пронизан корнями растений, мелкозернистый, пылеватый легкий суглинок.

Нрк – темно-серый с коричневым оттенком, более светлый горизонт, мелкозернистый легкий суглинок. Горизонт пронизан корнями трав.

Ph – переходный к алевролиту (подстилающая порода) горизонт, по цвету неоднородный (серый со светло-желтыми прослойками), пронизан корнями трав.

Р – алевролит, светло-желтого цвета, плиточный, с сизыми прослойками.

Исследуемые почвы характеризуются такими морфологическими свойствами: темно-серый цвет профиля, комковатая структура, постепенный переход между генетическими горизонтами. Эти свойства дают основания отнести исследуемые почвы к черноземам маломощным (0,5 м), залегающим на элювии алевролитовых сланцев палеогена. Вследствие загрязнения почв выбросами металлургического комбината, в почвах отсутствуют или слабо проявляются морфо- и микроморфологические свойства, которые характерны для черноземов фоновых территорий [8].

Почвы гумусового горизонта (Н/к) характеризуются наличием техногенного материала от 15 до 35%, который представлен стекловидными образованиями сферической формы, кусочками шлаков и металла правильной формы на фоне органо-глинистой плазмы.

В горизонте (Нрк) техногенный материал, представлен стекловидными образованиями и металлическими чешуйками. Между зернами терригенного кварца встречаются включения черного цвета (металлические образования). В нижнем, переходном горизонте, Ph(K) также встречаются включения техногенного материала.

Некоторые образцы загрязненных почв верхнего гумусового горизонта, представляют собой смесь природного и техногенного материала. Включения техногенного материала (осколки шлаков, угля и др. – до 30-40% площади шлифа) свидетельствуют о техногенном воздействии на структуру почвенных горизонтов.

Почвы исследуемых площадок (горизонт Н/к) характеризуются слабощелочной реакцией (рН 7,2–7,8), содержание карбонатов в них составляет 0,2–0,7%. Содержание гумуса в них изменяется от 5,2–4,2 %. Они отличаются низким уровнем емкости катионного обмена, составляющим в среднем 10 ммоль/100г. Минеральный состав фракции 0,25–0,01 мм изучали с помощью эмиссионного кристалло-оптического анализа с предварительным разделением на тяжелую и легкую фракции. Содержание глинистой фракции изменяется от 25 до 30%. Минеральный состав глинистой фракции определяли с помощью рентгенофазового анализа, используя дифрактометр ДРОН-2. Результаты минерального анализа фракции 0,25-0,01 мм показали, что легкая фракция состоит, в основном, из кварца, полевых шпатов, в меньшем количестве из мусковита и гидрослюда. Тяжелая фракция составляет всего 0,1-1%, хотя является более разнообразной по составу. Главные минералы тяжелой фракции – рудные: гидроксиды железа, лейкоксен, циркон, гранат, рутил,

ставролит; встречается хромит, турмалин, сфен, эпидот, пироксен, апатит, биотит, хлорит. В глинистой фракции содержатся органическое вещество, монтмориллонит и гидрослюда.

На основе валового содержания тяжелых металлов в почвах и пылевых выбросах (табл. 1) были рассчитаны значения коэффициентов концентрации относительно фонового содержания: Cu – 57,1; Ni – 18,3; Zn – 10,9; Co – 10; Pb – 8,5; Cr – 2,5. Перечисленные элементы относятся к первому и ко второму классу опасности. Также по методике Ю.Н. Водяницкого была рассчитана техногенность металлов [9]. Наиболее техногенными металлами являются Zn (86%), Pb и Cu (72% и 79.1%), Cr (75,5%).

**Таблица 1.** Валовое содержание металлов в пылевых выбросах и почвах в зоне влияния металлургического комбината, мг/кг

Горизонт	Глубина, см	Mn	Ni	Co	V	Cr	Mo	Cu	Pb	Zn
		Фоновые значения для почв								
		322	23	8	90	80	2	21	13	55
		Пылевые выбросы								
		4000	50	7	100	200	4	70	100	600
		Техногенная почва								
Н/к	0-5	4000	420	80	150	200	4	1200	110	800
	5-10	4000	80	40	200	100	3	120	60	500
Нрк	10-20	1500	40	10	150	60	5	40	20	200
	20-30	1000	60	6	150	80	10	50	30	200
Ph	30-40	1500	40	5	100	50	20	30	20	200
P	40-50	2000	50	5	100	50	8	30	20	200

Результаты исследований позволили установить, что содержание тяжелых металлов в почвах, расположенных вблизи предприятий металлургической промышленности превышает фоновые в 10 и 100 раз. С удалением от источника загрязнения содержание тяжелых металлов в почвах уменьшается в несколько раз (табл. 2).

**Таблица 2.** Валовое содержание тяжелых металлов в почвах (горизонт Н/к), мг/кг

Элемент	Фоновое содержание	Территория предприятия или в непосредственной близости от него (n=20)	Территории на расстоянии 500 м от предприятия (n=18)	Жилой массив на расстоянии 1-2 км от предприятия (n=22)	Садово-огородные участки на расстоянии 2-5 км (n=90)
Zn	55	$\frac{120-1200}{800}$	$\frac{80-1200}{500}$	$\frac{90-1000}{450}$	$\frac{120-320}{200}$
Cu	21	$\frac{100-2500}{1200}$	$\frac{60-1200}{240}$	$\frac{50-500}{320}$	$\frac{50-200}{120}$
Co	6	$\frac{120-120}{80}$	$\frac{60-120}{75}$	$\frac{50-500}{42}$	$\frac{25-63}{50}$
Ni	23	$\frac{40-820}{420}$	$\frac{40-500}{75}$	$\frac{20-300}{100}$	$\frac{20-250}{32}$
Pb	13	$\frac{80-900}{110}$	$\frac{60-750}{90}$	$\frac{45-500}{80}$	$\frac{35-480}{75}$
Cr	50	$\frac{70-320}{220}$	$\frac{40-250}{180}$	$\frac{40-120}{80}$	$\frac{40-100}{50}$

**Примечание:** числитель – интервал концентраций валового содержания; знаменатель – среднее значение.

Для исследования форм нахождения тяжелых металлов была использована методика последовательных экстракций [4, 10]. После обработки почвы определенным экстрагентом, содержание тяжелых металлов в каждой вытяжке соответствовало таким формам нахождения металлов – водорастворимая; ионообменная; легкорастворимая (1 М  $MgCl_2$ , pH=7); связанная с карбонатами и растворимая в слабокислой среде соединениями (1 М  $NaOAc$  + 1 М  $HNO_3$ , pH=3,5); связанная с органическим веществом и некоторыми сульфидами (30%  $H_2O_2$ ); связанная с гидроксидами железа и марганца (0,04 М  $NH_4OH$  +  $HCl$  в 25%  $HNO_3$ ); фиксированная остаточная, когда металлы входят в кристаллическую решетку первичных и вторичных минералов почвы и могут извлекаться только путем полного разложения почвы.

Формы нахождения Cu, Zn, Co, Ni выделяли последовательно из одной навески почвы массой 10 г, измельченной до размера частиц < 1 мм. Время взаимодействия с каждым экстрагентом – 24 ч. После определения содержания элементов в вытяжках количество тяжелых металлов, перешедших в раствор, суммировали. Для минимизации ошибок проводили контрольные анализы. Результаты исследования представлены в таблице 3.

**Таблица 3.** Распределение форм нахождения тяжелых металлов в техногенно загрязненной почве.

Элемент	Валовое содержание, мг/кг	Формы (доля от валового содержания, %)					
		I	II	III	IV	V	VI
Zn	1200	10,2	42,6	7,2	8,9	3,2	28,5
	55	1,5	10,6	7,9	12,3	2,3	66,2
Cu	1800	5,2	53,9	3,2	8,3	7,8	23,9
	21	0,2	17,6	2,3	32,3	4,2	43,2
Co	143	2,3	20,3	4,2	17,2	14,5	41,5
	8	0,3	7,6	3,6	32,3	12,3	44,9
Ni	120	0,8	2,3	3	41,5	28,2	24,4
	23	–	1,2	2,2	34,7	26,5	36,3
Pb	750	3,5	27,2	8,2	32,3	7,2	21,6
	13	0,3	10,9	3,0	40,9	15,2	30,6

**Примечание:** формы: I – водорастворимая, II – обменная и легкорастворимая, III – связанная с карбонатами и растворимых в слабокислой среде соединений, IV – связанная с органическим веществом и некоторыми сульфидами, V – связанная с гидроксидами железа и марганца, VI – фиксированная. В числителе – содержание элемента в техногенно загрязненной почве; в знаменателе – в фоновой почве. Тире – элемент не определялся.

За подвижные формы элементов мы принимали водорастворимую, обменную и легкорастворимую. Как видно из таблицы 3, содержание подвижных форм в техногенно загрязненной почве увеличивается по отношению к фоновой почве.

Для понимания специфики миграции и оценки загрязнения почв большое значение имеет изучение их потенциальной буферной способности (ПБС) к загрязнению тяжелыми металлами. Показатели ПБС для Zn и Cu определяли по конкретной методике [11], графическим и расчетным методом – по изотермам сорбции. Результаты расчетов показали, что ПБС исследуемых почв по отношению к загрязнению медью составляет 4,2 (для фоновой почвы – 21), для цинка ПБС – 1,9 (фоновая почва – 13,5). Таким образом, в почвах территорий под влиянием предприятий черной металлургии наблюдается уменьшение их потенциальной буферной способности к загрязнению.

### **Заключение**

В техногенно загрязненных почвах зон влияния предприятий черной металлургии содержание тяжелых металлов превышает природный геохимический фон в десятки и сотни раз. В таких почвах повышается содержание металлов находящихся в водной, обменной и легкорастворимой формах. Значительно увеличивается их подвижность по сравнению с фоновой почвой. Также понижается и их потенциальная буферная способность.

1. Зырин Н.Г. Содержание и формы микроэлементов в почвах. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1979. – 387 с.
2. Минкина Т.М., Мотузова Г.Б. комбинированный прием фракционирования соединений металлов в почвах // Почвоведение. – 2008. - №11. – ст.1324 – 1333.
3. Petruzzelli G., Guidi G., Lubrano L. Influence of organic matter on lead adsorption by soil // Pflanzenernaehr. Dueng. Bodenk. – 1981., - 144. – P. 74-77.
4. Самчук А.И., Бондаренко Г.Н., Долин В.В. Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных металлов в почвах / Минерал. Журн. – 1998. – 20, № 2. – ст. 48 – 59.
5. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1989. – 325 с.
6. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв // – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1970. – 487 с.
7. Карамзин С.П., Манічев В.Й. Вплив викидів підприємств чорної металургії на особливості мікро- і макроморфологічної будови ґрунтів // Біологічні системи. – 2012. – Т.4, - Вип. 2. – ст. 167-170.
8. Добровольский Г.В. Микроморфология антропогенно-измененных почв // Сборник научных трудов АН СССР. – М.: Наука, 1988. – 215 с.
9. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах //– М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 2009. – 95 с.
10. Кузнецов В.А., Шимко Г.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. – Минск: Наука и техника, 1990. – 65 с.
11. Жовинский Э.Я., Кураева И.В., Шурпан Н.А. Влияние буферной способности почв на подвижность цинка // Минерал. журн. – 1996. – 18, № 1-3. – ст. 31-38.

### **Кураева И.В. ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ТЕХНОГЕННО-ЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТАХ В ЗОНАХ ВПЛИВУ ПІДПРИЄМСТВ ЧОРНОЇ МЕТАЛУРГІЇ (НА ПРИКЛАДІ М. АЛЧЕВСЬК)**

*Вивчено закономірності розповсюдження важких металів у ґрунтах, розташованих безпосередньо біля підприємств чорної металургії. Визначено форми знаходження металів в основних фракціях техногенно-забруднених ґрунтів.*

### **Kurayeva I.V. FORMS OF OCCURRENCE OF HEAVY METALS IN TECHNOGENICALLY CONTAMINATED SOILS IN ZONES OF INFLUENCE OF FERROUS METALLURGY ENTERPRISES (FOR EXAMPLE, ALCHEVSK)**

*The patterns of distribution of heavy metals in soils which are located in the vicinity of ferrous metallurgy enterprises. Forms of occurrence of metals in the main fraction of technologically contaminated soils were identified.*

УДК 553.3/4:573.6

**Мусич Е. Г., Демихов Ю. Н.**

*ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»*

## **БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КАК ПРАКТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ЭКСТРАКЦИИ МЕТАЛЛОВ**

*Приведен обзор прогрессивных технологий биологического выщелачивания некоторых цветных металлов и урана для создания экологически чистых технологий обогащения минерального сырья.*

Минерально-сырьевая база Украины обеспечивается главным образом за счет разработки руд центральной части Украинского Щита (УЩ). Руды этой формации относятся к рядовым и бедным, трудно поддаются обогащению, что определяет их высокую стоимость и низкую конкуренцию на мировом рынке. Применение новых технологий дает возможность вовлечь в переработку огромные запасы забалансовых руд, а также отходы обогатительных фабрик и сложные по составу сульфидные концентраты.

Целью данной статьи является обзор прогрессивных технологий биологического выщелачивания некоторых цветных металлов и урана как очень важного элемента для народного хозяйства, для создания экологически чистых технологий обогащения минерального сырья. В предыдущей публикации [1] отмечено, что данный метод экономичен и чист в экологическом плане. К сожалению, трудности в биогидрометаллургии связаны, прежде всего, с необходимостью поддержания активности культуры в заданных условиях и взаимосвязи процессов выщелачивания со скоростью роста ее.

Известно, что по условиям образования среди урановых руд различают: эндогенные руды, отложившиеся при повышенных температурах и давлениях из пегматитовых расплавов и водных (предположительно постмагматических) растворов [2], экзогенные руды, сформировавшиеся в приповерхностных условиях и на поверхности Земли в процессе осадконакопления (сингенетические руды) или в результате циркуляции грунтовых вод (эпигенетические руды); метаморфогенные руды, возникшие путем перераспределения первично рассеянного урана в процессе метаморфизма осадочных толщ. Как пример, можно назвать месторождения Южнобужского рудного района (бучакские отложения) с содержанием U в породе от 0,07 до 0,2%, в среднем, составляя около 0,1% [3]. Есть перспективы выявления более богатых руд с содержанием U 0,2-0,7% и даже до 4-6% (рудопроявления «Червоний шахтар» и «Північна Берізка») [4].

Если в осаждении сульфидов главная роль принадлежит сульфатредуцирующим бактериям, то в окислении сульфидных руд принимают участие тионовые бактерии, среди которых основную роль играет *Th. ferrooxidans*.

Жизнедеятельность *Th. ferrooxidans* в геологической среде различных месторождений зависит от ряда условий, прежде всего от состава руд. Хотя эти бактерии окисляют практически все сульфиды, их развитию способствует наличие пирита в месторождении, так как пирит является дисульфидом, и при его окислении образуется большое количество серной кислоты. В связи с тем, что для развития бактерий нужна кислая среда, большое значение имеет состав вмещающих пород. Если они состоят из карбонатов, которые реагируют с кислотой и создают щелочную среду, то *Th. ferrooxidans* обычно распространяется не очень широко. Массивные руды предпочтительнее для развития бактерий, чем мелковкрапленные. Но важно, чтобы руды были трещиноватыми, так как в этом случае они обладают большей поверхностью и более доступны для бактерий. Отсутствие кислорода в подземных водах часто является фактором, лимитирующим бактериальное окисление. Поэтому при промышленной разработке месторождения, когда увеличивается приток кислорода, окислительная деятельность бактерий усиливается [5].

В месторождениях U находится в 4-х валентной форме – в виде самостоятельных минералов (оксидов и силикатов). Однако, определенное количество U всегда окислено, причем даже в пределах одного месторождения соотношение  $U^{4+}/U^{6+}$  не является постоянным. В области pH <3,0 U находится в равновесии с минералами  $UO_2$  и  $USiO_4$  (в природе это застойные болота) [6,7]. Для перехода  $U^{4+}$  в  $U^{6+}$  необходимы два момента: гидратация (наличие воды) и окисление (доступ свободного кислорода или растворимые окислители).

Имеет значение и климатическая зона, в которой расположено месторождение. При высоких температурах в теплом климате окисление протекает быстрее, чем в условиях полярного климата. Хотя возможно, что среди *Th. ferrooxidans* встречаются психрофильные расы, все же процесс окисления у них протекает медленнее, чем у обычных рас при более высокой температуре [5].

Степень окисления урановых минералов сказывается на технологии их переработки и поведении в гидрометаллургическом переделе. Способность бактерий легко окислять различные сульфиды не всегда соответствует легкости их химического окисления. Так, сфалерит, который относится к легкоокисляемым сульфидам, более устойчив к микробному воздействию, чем галенит, трудно разлагаемый сульфид [8].

По химическому составу нерудной составляющей среди урановых руд различают: силикатные (в основном из силикатных минералов); карбонатные (более 10-15% карбонатных минералов); железоокисные, представляющие собой железо-урановые руды; сульфидные, содержащие более 8-10% сульфидных минералов; каустобиолитовые, состоящие, в основном, из органического вещества.

Установлено, что при окислении пирита резко повышается кислотность окружающей среды, что часто приводит к нежелательным последствиям.

Так, при сооружении Киевского метрополитена (глубина 104 м) строители проходили пласт бучакских песков, содержащий пирит, кессонным методом. На этой глубине находятся так называемые палеогеновые отложения, представленные глауконитовыми песками. Сравнительно легко разлагаясь, глауконит при благоприятных условиях может вызвать изменение свойств породы. Характерный зеленоватый цвет глауконитовой породы при попадании воздуха изменяется. Она покрывается ржавыми пятнами. Вот почему использование сжатого воздуха при кессонных работах привело к быстрому окислению пирита, количество *Th. ferrooxidans* при этом возросло, повысилась кислотность воды и началась коррозия железобетонного туннеля метро. Окислительный процесс удалось приостановить через несколько месяцев после прекращения подачи воздуха [9].

По сути, механизм бактериального окисления сульфидов сводится к следующему:

- окисление сульфидных минералов с помощью бактерий происходит по законам электродных (коррозионных) процессов, в которых сульфид-донор занимает по отношению к бактериальным клеткам анодное положение;
- бактериальное окисление сульфидов ощутимо интенсифицируется, когда минералы образуют смеси друг с другом. В смесях (полиминеральных рудах) минерал, обладающий более высоким электродным потенциалом, наряду с бактериальными клетками является дополнительным катодом, усиливающим процесс окисления низкопотенциального минерала;
- в практике бактериального выщелачивания сульфидных руд учитывают минеральный тип руды, наличие в ее составе высокопотенциальных минералов и характер сочетаний их друг с другом.

Известно, что по ресурсам и запасам U Украина входит в первую десятку стран мира и занимает ведущее место в Европе. В настоящее время открыто и разведано более 20-ти месторождений.

Добычей U в Украине занимается, единственный в Украине и крупнейший в Европе, ВостГОК, активы которого расположены в Днепропетровской и Кировоградской областях. В 2010г. ГП «ВостГОК» начало опытно-промышленную добычу урана на Новоконстантиновской шахте в Кировоградской области. Содержание U в руде

Новокозантиновського месторождения составляет 0,14%. Этой сырьевой базы хватит, как минимум, на 50 лет добычи [10]. В 2015 г. планируется добыть 1336 т концентрата U, что даст возможность с учетом Смолинской и Ингульской шахт полностью обеспечить потребности отечественной атомной энергетики (табл.1, 2) и, согласно словам А.Сорокина, генерального директора ГП «ВостГОК», тогда можно будет смело заявить, что наша атомная энергетика использует U собственного производства.

Основная продукция ВостГОКа – оксидный концентрат природного U. В состав комбината, кроме строящейся Новокозантиновской шахты, входят действующие Ингульская и Смолинская шахты (Кировоградская обл.), гидрометаллургический завод для переработки урановой руды (г.Желтые Воды, Днепропетровская обл.), ремонтно-механический завод, сернокислотный завод, ряд лабораторий и др. Проводятся работы по мониторингу окружающей природной среды на отработанном Братском месторождении в Николаевской обл. Готовится к разработке Сафоновское месторождение. В северной части рудного района Криворожья содержание сульфидов в породе составляет 1-2% (пирит, галенит, сфалерит), в южной части – есть участки с высоким содержанием U (до 0,1-0,5%) и участки бедных руд (0,03-0,05%). Тип руд – вкрапленный (калькопирит, пирит и сфалерит).

**Таблица 1.** Планируемые объемы добычи концентрата урана из руд Новокозантиновского месторождения, т

Год	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Объем добычи, т	99	184	184	234	1336	1723	2865	3710	2518	2517

**Таблица 2.** Сырьевая база производственных мощностей ГП «ВостГОК», по состоянию на 2012 г.

Месторождения в ураноносной области	Балансовые запасы руды, млн т	Состояние промышленного освоения
Ватутинское/ Украинский Щит (УЩ)	5,9	эксплуатируется
Мичуринское/ УЩ	10,3	эксплуатируется
Центральное (восточная зона)/ УЩ	9,9	эксплуатируется
Центральное (западная зона)/ УЩ	50,4	планируется к эксплуатации
Северинское/Центральная часть УЩ	57,6	планируется к эксплуатации
Сафоновское/ Центральная часть УЩ	17,0	планируется к эксплуатации
Новокозантиновское/УЩ	93,6	строится

На территории Украины находятся крупнейшие в Европе хвостохранилища отходов, образовавшиеся от добычи и переработки урановой руды. К примеру, Днепродзержинское и Сухачевское хвостохранилища занимают общую площадь 600 га и содержат порядка 42 млн. т «хвостов». Для сравнения: по различным оценкам, масса радиоактивных отходов, находящихся внутри саркофага Чернобыльской АЭС, составляет примерно 2,5 млн. т (объем до 1,74 млн. куб. м). При этом общая активность радионуклидов в Чернобыльской зоне составляет менее двух третей активности зоны только Днепродзержинского хвостохранилища.

В настоящий момент заскладированные хвостохранилища представляют собой серьезную экологическую проблему в Украине, так как требуют значительных затрат по их содержанию и рекультивации традиционным способом, к тому же не позволяющим в полной мере осуществить обеззараживание от радиационного излучения.

Вот почему актуальны новые технологии в горнодобывающей промышленности, которые используют в качестве сырья, кроме руды, еще и отходы (отвалы породы и хвосты) при ее добыче.



Одной из таких технологий, применяемой группой компаний ТЕХНОЕВРОЛЮКС, является биовыщелачивание – альтернатива традиционным физическим и химическим методам обогащения руд [17].

Группа компаний ТЕХНОЕВРОЛЮКС предлагает эффективное решение по утилизации и рекультивации территории под урановыми отвалами по технологии БИОЛЮКС ПРО:

- возможность извлечения урана из пород, имеющих малое содержание (ниже 0,1%) урана в своем составе. Увеличение объема производства урана при малых затратах;
- возможность извлечения других металлов из отвальных урановых пород.

Таковыми металлами являются редкие и редкоземельные металлы. Проведение рекультивации территории, на которой находятся отходы уранодобывающих и ураноперерабатывающих предприятий с помощью жидких органических отходов по технологии БИОЛЮКС ПРО.

Известно также, что некоторые бактерии помогают человеку добывать полезные ископаемые. При этом отпадает необходимость строить дорогостоящие рудники, шахты, при добыче используется меньше рабочей силы. Такие «бактериальные заводы» уже работают на благо человека, а в Дакаре (Сенегал) с помощью бактерий намного ускоряется выщелачивание, например золота [11].

А как обстоят дела на Украине? Пока Украина находилась в составе Советского Союза, перспективы золотоносности ее территории не представляли государственный интерес и должным образом не оценивались. Ситуация резко изменилась в начале 90-х годов после получения Украиной независимости. В настоящее время установлено, что Украина имеет мощный золоторудный потенциал и способна занять одно из ведущих мест в Европе по запасам и добыче золота. Украинский золотодобывающий комплекс расположен в с. Мужиево Береговского района Закарпатской обл. Мужиевское месторождение подготовлено к эксплуатации еще в 1990 г. и теперь его руда добывается Мужиевским рудником ЗАО «Полиметаллы Украины». В границах Раховского рудного района открыто и частично эксплуатируется золоторудное месторождение Сауляк [4]. К металлогеническим провинциям относятся месторождения Балка Широкая и Сергеевское, расположенные в Криворожско-Кременчугском и Чертомлыцком рудных районах УЩ.

В Мужиевском золото-полиметаллическом месторождении представлены:

- золото-серебро-свинцово-цинковые руды;
- золото-серебро-малосульфидные и золото-серебро-свинцовые окисленные руды.

Запасы золота в месторождении оцениваются в 25-30 тонн. Структура месторождения содержит сульфидные и кварц-сульфидные руды.

В границах Раховского рудного района открыто и частично эксплуатируется золоторудное месторождение Сауляк. Рудная минерализация представлена свободным и высокопробным золотом и сульфидами. Среднее содержание золота в рудных телах 5-10 г/т, серебра – до 30 г/т; содержание сульфидов не превышает 1-2% [4, с.459].

Пожалуй наиболее изученным объектом металлогенической провинции Украинского Щита (УЩ) (Криворожско-Кременчугский район) является Сергеевское месторождение. Рудные тела характеризуются бедной сульфидной минерализацией колчеданного типа (пирит, пирротин, реже халькопирит) и имеют форму жил с содержанием до 20% сульфидов [4, с.469].

Определенный интерес вызывает месторождение Балка Широкая (Чертомлыцкий рудный район УЩ) с разведанными 3-мя основными типами минеральной руды: золото-кварцевый; золото-сульфидно-кварцевый и золото-полиметаллический, с содержанием сульфидов от 3 до 15%, иногда до 90% (второй тип). Главными рудными минералами являются магнетит, пирит, пирротин и самородное золото [4, с.473-474].

Украина, как видим, является уникальной металлической провинцией. Здесь выявлены рудопроявления многих цветных металлов и урана, но через экономические трудности и специфику сульфидных руд добыча традиционным способом невозможна. С

другой стороны, именно биогетехнология и ее развитие на Украине позволит целенаправленно использовать микроорганизмы для пополнения сырьевой базы, перерабатывая бедные и некондиционные руды.

В настоящее время разрабатываются и находят все большее применение процессы биосорбции металлов из растворов, намечены подходы и начинают применяться биологические методы в процессах обогащения руд и концентратов.

Отечественные ученые-технологи разработали и внедрили в практику БВ медь, цинк и золото из бедных медно-цинковых и мышьяково-золотых руд, при этом бактерии могут перерабатывать до 250 тыс. т руды в год, превращая ее из сернистых соединений в хорошо растворимые. В КОУкрГГРИ предложена комплексная биотехнология переработки различных типов золотосодержащих руд, продуктов их обогащения и техногенных отходов. Технология включает новые способы переработки минерального сырья: биовыщелачивание золота экологически чистым биореагентом – заменителем цианидов; биогравитационное обогащение и биофлотацию мелкого и тонкого золота; биоокисление высокомышьяковистых сульфидных руд и концентратов [14].

Разработан биореагент ЮГ-2, который можно использовать как экологически чистый заменитель цианидов. В промышленных условиях были получены и успешно испытаны опытные партии биореагента ЮГ-2, изготовленные в виде сухого порошка и 50%-го раствора, которые можно разбавлять до необходимой концентрации. Время биовыщелачивания 48-72 ч, рабочая концентрация реагента 0,2-1,0%. По предварительным расчетам, цена реагента составит 550 дол. США/т, что ниже стоимости цианидов. Возможность регенерации выщелачивающих растворов в значительной степени удешевит процесс биовыщелачивания.

Биореагент переводит в раствор от 68 до 96% золота, меди, цинка, кобальта. Испытания опытной партии показали, что его можно успешно использовать для извлечения металлов из хвостов гравитационного обогащения и флотации, лежалых хвостов и шламов хвостохранилищ, создавая тем самым, предпосылки для переработки техногенных отходов. Стоимость биореагента ЮГ-2 в 1,5 раза ниже, чем цианидов. [13].

В ряде зарубежных стран, таких как ЮАР, Бразилия, Австралия, США, успешно используется технология BIOX компании Gencor для биоокисления сульфидных минералов [17].

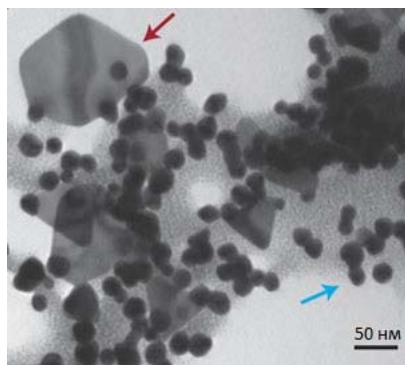
Так, казахстанскими учеными был выделен уникальный штамм бактерий, способных к жизнедеятельности в агрессивных выщелачивающих растворах. С использованием этих бактерий в АО «ЦНЗМО» была разработана технология биохимического извлечения золота из упорных руд месторождений Акбакай, Васильковское и Бестюбе. Это способствовало повышению на 15-20% извлечения этого металла по сравнению с классической цианидной технологией. Также была разработана технология обогащения лежалых хвостов месторождений Прибалхашской и Акбакайской обогатительных фабрик, позволяющая получать кондиционные золотосодержащие концентраты с содержанием благородного металла 25-30 г/т при его извлечении до 70% [15].

Микроорганизмы приспособились к существованию в практически любых условиях, встречающихся на нашей планете. При этом многие из них не просто «терпят» неблагоприятную среду, а «подстраивают» ее под себя. Механизм извлечения золота детально раскрыт в работах канадских ученых [16, 17]. Бактерии *Delftia acidovorans* выделяют вещество, способствующее биоминерализации золота.

Группа канадских ученых обнаружила новый механизм нейтрализации бактериями токсичных для них ионов золота. Оказалось, что бактерии *Delftia acidovorans*, обитающие на поверхности золотых самородков, выделяют специальное вещество, переводящее ионы золота из раствора в частицы металлического золота. Это вещество — пептид дельфтибактин — избирательно связывается с ионами золота даже если в среде обитания бактерий много ионов других металлов. В отличие от своих собратьев по среде обитания — бактерий *Cupriavidus metallidurans*, которые нейтрализуют ионы золота, накапливая его

внутри клетки, бактерии *Delftia acidovorans* выделяют дельфтибактин во внешнюю среду, в результате чего золото образуется вне клетки.

Авторы открыли соединение – метаболит бактерии *Delftia acidovorans* – дельфтибактин. Иными словами, чтобы защитить себя, бактерии «разработали» собственную систему детоксикации среды – ионы золота они переводят в безопасные для себя наночастицы золота (рис. 1). Интересно, что наночастицы золота из-за малого размера выглядят совсем не так, как большие частицы. В частности, вода, насыщенная ими, совсем не выглядит как золотой поток – ее цвет ярко-фиолетовый.



**Рис. 1.** Электронная микрофотография комплекса дельфтибактина с золотом.

Дельфтибактин добавили к раствору солей золота за 10 минут до того, как была сделана микрофотография. На микрофотографии видны коллоидные частицы золота и октаэдрические частицы золота, образовавшиеся под действием дельфтибактина.

В работе австралийского ученого из Центра Кооперативных Исследований Ландшафтной Окружающей среды и Рудных Месторождений (Cooperative Research Centre for Landscape Environments and Mineral Exploration) Фрэнка Рейза (Frank Reith) речь идет о золоте – сильнейшем антисептике, антимикробном агенте, который, как оказалось, не действует по крайней мере на один вид бактерии, *Ralstonia metallidurans*. Автор изучал крупницы золота в месторождениях Нового Южного Уэльса и на севере штата Квинсленд (Австралия), расположенных на расстоянии 3400 километров друг от друга, и пришел к выводу, что специфический микроб, обнаруженный на этих крупницах, обеспечивает осаждение или выпадение золота из раствора при образовании так называемого вторичного или самородного золота. Микроорганизм обитает только на поверхности самородков и выживает в растворе токсичного хлорида золота; и в этих условиях он еще и очищает золото. Более того, используя методы молекулярной биологии, автор обнаружил на поверхности золотых самородков живую биопленку. Генетический анализ выделенной из нее ДНК позволил обнаружить около 30 видов бактерий, характерных только для этих золотых крупниц и не имеющих отношения к окружающему грунту (то есть не обитают в почве).

На следующем этапе исследований доктор Рейз поместил культуру этой бактерии в раствор, содержащий золото (как правило, высокотоксичное для микробов), и наблюдал активный процесс выпадения металла (рис.2). «Бактерия, способная осаждать золото из раствора, свидетельствует о возможности создания нового метода биологической обработки, обогащения золотоносных рудников», – так считает исследователь.



**Рис. 2.** Чашка Петри с бактериальной культурой *Ralstonia metallidurans* CH34.

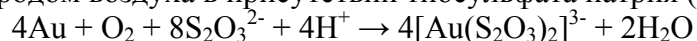
Многие золотопромышленники уже планируют использовать “золотоносных” бактерий для поиска новых залежей золота. А некоторые учёные предлагают эксплуатировать природную “уловку” бактерий.

Технология переработки комплексных золото- и урансодержащих руд интересна прежде всего тем, что представляет собой яркий пример проникновения одной подотрасли в другую (урановой в золотодобывающую и наоборот), обеспечивая при этом большой технологический и экономический эффект.

Золото и уран в рудах, как правило, не образуют совместных минеральных ассоциаций, т.е. генетически не связаны между собой. В комплексных золотоурановых рудах основная масса урана представлена обычно уранинитом ( $\text{UO}_2$ ), а золото, преимущественно, ассоциировано с пиритом, массовая доля которого в рудах колеблется в пределах 3-5%. При этом очень часто золото в пирите образует тонкую и эмульсионную вкрапленность, что придает золотоурановым рудам «упорный» характер. Поэтому, современная технология их переработки базируется на 4-х основных технологических процессах: сернокислотном выщелачивании урана, цианировании, флотации и окислительном обжиге, которые могут применяться в различной последовательности и в различных сочетаниях, удачно дополняя друг друга. Это позволяет организовывать производство золота и урана из комплексных руд в рамках одного и того же предприятия, работающего по схеме с полностью законченным циклом обработки руды.

Промежуточным продуктом окисления сульфидов тионовыми бактериями, в частности, минеральных рудных сульфидов, является тиосульфат. Этот процесс используют в горнорудной промышленности для извлечения серебра и золота.

Процесс тиосульфатного выщелачивания основан на окислении золота и серебра кислородом воздуха в присутствии тиосульфата натрия (тиосульфатное выщелачивание):

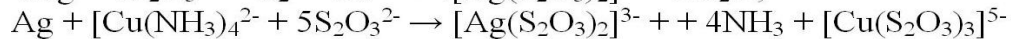
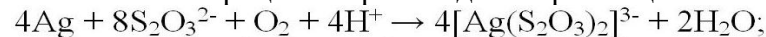


в кислой среде или двухвалентной медью:



в щелочной среде (тиосульфатно-аммиачное выщелачивание).

Аналогичные процессы происходят и при выщелачивании серебра:



БВ различно для сульфидов различных металлов. Существует два пути:

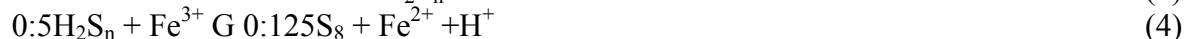
- тиосульфатный механизм для окисления кислото-нерастворимого сульфида металла (пирит –  $\text{FeS}_2$  и молибденит –  $\text{MoS}_2$ );

- полисульфидный механизм для кислото-растворимых сульфидов (сфалерит –  $\text{ZnS}$ , халькопирит –  $\text{CuFeS}_2$  и гален –  $\text{PbS}$ ).

В первом случае, ион Fe атакует кислото-нерастворимый сульфид металла с образованием тиосульфата и сульфатов как основных конечных продуктов реакции:



Во втором случае, солибилизация кислоторастворимого сульфида металла происходит благодаря комбинированной атаке иона железа и протонов, причем основным промежуточным продуктом является элементарная сера:

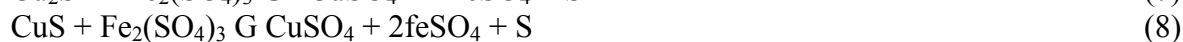


Это объясняет роль и специфику сероокисляющих бактерий *Acidithiobacillus thiooxidans* и *A. caldus* в выщелачивании определенных металлов из сульфидных руд. Образуемый ион Fe при растворении металла повторно окисляется бактерией до иона  $\text{Fe}^{3+}$ :



Таким образом, роль микроорганизмов в солюбилизации сульфидов заключается в выработке серной кислоты [5], активизации протона для перевода иона  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  и дальнейшем освобождении металла из руды.

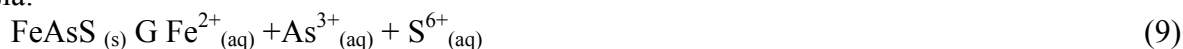
Аналогично осуществляется БВ меди из водонерастворимых медных сульфидов ( $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{CuS}$ ) в водо-растворимые сульфаты меди, причем ион Fe, образуемый бактериями, играет важную роль в образовании последних:



И более практично. Обработка кварцсодержащей сульфидной руды силикатными и тионовыми бактериями обеспечивает 82% извлечения Cu из бедных труднообогатимых руд [24].

Биовыщелачивание золота осуществляется в несколько этапов.

На первой стадии бактерии с помощью окислительно-восстановительных ферментов клеточной мембраны катализируют разрушение арсенопирита  $\text{FeAsS}$  окислением серы и металла:



На второй стадии, бактерии окисляют  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ , уменьшая содержание молекул  $\text{O}_2$  ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ), затем окисляют металл, переводя его в высокую окисленную форму ( $\text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{5+}$ ) и завершают цикл. Подобно меди, уран из нерастворимых урановых окислов переходит в растворимые сульфаты благодаря действию иона Fe и серной кислоты, образуемой микроорганизмами [17]:



С другой стороны, альтернативным сульфату конечным продуктом окисления сульфидов тионовыми бактериями являются полиитионаты. Результаты по выщелачиванию никеля при различных температурах и величинах pH показали, что полученные накопительные культуры были активными в биовыщелачивании [19]. Самые активные процессы шли при биовыщелачивании руды С при pH 2 и 45°C: выход никеля составил приблизительно 75% от расчетного, внесенного в эксперимент с рудой (табл. 3). Однако, активное окисление минеральных сульфидов, сопровождаемое выходом металлов, происходило и при pH=4. Поскольку промышленное химическое получение полиитионатов из тиосульфата дорого, используют ацидофильные бактерии, которые при окислении сульфидов преимущественно образуют сульфаты.

Исследование геохимической активности природной микрофлоры в отвалах сульфидной никелевой руды показало возможность активного биовыщелачивания при pH 4 с помощью умеренно ацидофильных или даже нейтрофильных (pH 5-7) бактерий, окисляющих сульфидные минералы. Авторы провели работу с образцами сульфидной руды при засевах а) самой рудой, то есть без внешнего засева, б) отвалами руды, в) культурой нейтрофильных (умеренно ацидофильных) тионовых бактерий *Halothiobacillus halophylus*; показателем выщелачивания служил выход в раствор никеля (табл. 4).

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения умеренно ацидофильных тионовых бактерий для выщелачивания пород. Это означает, что вскрытие пород может происходить не только за счет высококислотного окисления сульфидных минералов, но и с помощью метаболитов живых культур микроорганизмов.

Тиосульфат не извлекал в раствор никель из камчатской сульфидной руды ни при использовании синтетических микробиологических питательных сред, где его концентрация достигала 5 г/л, ни в специальном отдельном опыте, где использовали раствор тиосульфата в дистиллированной воде (табл. 5). Установлено, что полиитионаты действительно способствуют переходу никеля в раствор. Тиосульфат, входящий в состав сред культивирования тионовых бактерий, такого эффекта не давал. Таким образом, бактериальное окисление рудных сульфидов до сульфатов и полиитионатов ведет к увеличению перехода никеля из минерального сырья в раствор. Полученный вывод

позволяет вести отбор перспективных для промышленности штаммов бактерий по способности образовывать полиитионаты.

Проба	t, °С	pH	Источник микробов	Конечная концентрация никеля, мг/л
Руда В	28 °	2	Отвалы В	24±1
	45 °			32±2
	28 °	4		16,4±0,6
	45 °			0,0
Руда С	28 °	2	Руда С	28±2
	28 °		Отвалы С	50±1
	45 °	75±5		
	28 °	4		52±1
	45 °			31,4±0,3

**Таблица 3.** Выход никеля в раствор после выщелачивания руд природной микробиотой

Руда	Микроорганизмы: засев	Исходная величина pH	Концентрация никеля, мг/л	
			Время, сутки	
			4	54
В	рудой		0,09	2
	отвалом		0,25	11
	<i>H. halophylus</i>	7	0,19	114
С	рудой		1,68	28
	отвалом		1,43	28
	<i>H. halophylus</i>	7	0,36	131

**Таблица 4.** Сравнительное выщелачивание никеля из образцов руд и отвалов, засеянных микроорганизмами

**Таблица 5.** Выщелачивание никеля из камчатской сульфидной руды В (табл. 3.)

Условия химического выщелачивания	Концентрация Ni, мг/л		
	Время, сутки:		
	2	6	8
Тиосульфат, 5 г/л	0	0	0
Тетратионат, 5 г/л	12,5±0,1	22,2±0,1	36,0±0,3
Без добавок (контроль)	0	0	0

Также известен способ получения золота из сульфидных золотосодержащих измельченных руд после их вскрытия, который включает выщелачивание раствором смеси гидросульфита и тиосульфата натрия и аммония, сорбцию комплекса тиосульфат-золота с применением 0,2-10% р-ра полиитионатов органических и неорганических оснований [20].

В данное время в ЮАР работают ряд предприятий «Vaal Reefs», «Buffelsfontein Gold» и «ERGO» с учетом особенностей вещественного состава комплексных руд, содержащих уран и золото [21].

В состав «Vaal Reefs» входит несколько урановых и золотоизвлекательных фабрик с общей производительностью порядка 6 млн. т и годовой добычей золота более 35 т.

Классическая технология переработки руды, добываемой подземным способом, первоначально состояла из следующих основных операций: тонкое измельчение, выщелачивание золота цианистыми растворами с последующей адсорбцией металла из нефильтрованных пульп гранулированным активированным углем (процесс CIP), выщелачивание урана (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), нейтрализация и складирование хвостов. В последующие годы для данного объекта разработана концепция FUG («флотация-уран-золото»), согласно которой руду перерабатывают по схеме: грубое измельчение; коллективная флотация золота и урана; сернокислотное выщелачивание урана из концентрата; нейтрализация и цианирование остатков кислотной обработки; доизмельчение и цианирование хвостов флотации, CIP.

Известно, что многие пириты и пиритные концентраты содержат инкапсулированное золото, извлечение которого цианированием возможно только после предварительного его

вскрытия химическим или термохимическим способом. Одним из таких способов является автоклавное окисление, широко применяемое в золотодобывающей промышленности. Извлечение U в растворы из пиритсодержащего U-Au концентрата усиливается благодаря генерации серной кислоты при окислении пирита, а также разрушению некоторых упорных минералов урана (brannerite). Одновременно с этим происходит освобождение из пирита ассоциированного с ним упорного золота, которое становится доступным для последующего цианирования.

На Vaal Reefs была построена опытно-промышленная установка бактериального окисления сульфидов — BIOX (15 т/сут.), предназначенная для проведения испытаний технологии извлечения урана и золота. В ходе испытаний был установлен целый ряд интересных зависимостей между степенью окисления пирита, коэффициентом извлечения урана в сернокислые растворы и степенью вскрытия золота при BIOX. Выявлено влияние флотореагентов, ионов CN<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup> на эффективность деятельности микроорганизмов. Данные результаты представляются весьма важными и для других предприятий, осуществляющих переработку упорных золотосодержащих руд по технологии «флотация-BIOX-цианирование».

На «Buffelsfontein Gold» переработку руды производят по схеме, включающей кислотное выщелачивание урана, цианирование золота, флотацию пирита из хвостов цианирования, обжиг пиритного концентрата (с получением H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и цианирование огарка.

Горнодобывающий комплекс «ERGO» является крупнейшим предприятием мира, осуществляющим переработку лежалых хвостов обогащения золото- и урансодержащих руд. Сырьевую базу предприятия составляют хвосты цианирования 18-и старых хвостохранилищ района East Rand с общими запасами (по состоянию на начало 2005 г.) 370 млн т, средним содержанием Au 0,47 г/т, U — 34 г/т и массовой долей пиритной серы — 0,63%. Годовая производительность комплекса составляет 20 млн т руды, 7,2 т золота, 160 т U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и 475 тыс. т серной кислоты. В составе предприятия функционирует самая крупная в мире фабрика, работающая по угольно-сорбционной технологии извлечения золота (90 тыс. т руды в сутки).

Важным примером «сотрудничества» урановой и золотой технологии является использование золотосодержащих пиритов. Республика Узбекистан обладает значительными запасами золотосодержащих сульфидных руд [21], но их переработка затруднена ввиду их технологической «упорности» (тесная ассоциация золота с сульфидами — пирит, арсенопирит). В последнее время наряду с динамично развивающейся технологией в золотодобывающей промышленности стало окисление сульфидных минералов с применением микроорганизмов. Примером может служить технология биовыщелачивания для бедных сульфидных руд, применяемая фирмой Ньюмонт на месторождении Кармен, США [19]. Для опытов использовалась ассоциация микроорганизмов K-1, с преимущественным содержанием *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Исследованиями по биоокислению сульфидной руды было извлечено до 50% золота, против 25,7% при прямом цианировании. В дальнейшем, процесс интенсифицировали за счет изменения состава материала (концентрации железа и серы сульфидной), что увеличило окислительную активность бактерий.

С другой стороны, каково соотношение золота и пустой породы? Оказывается, золото добывают из руды, которая содержит 0,02 унции золота на тонну руды (унция = 28,35 грамм). Следовательно, чтобы найти крупинку из тонны, используют «посредника» — это процесс цианирования.

Золотоносную руду обрабатывают цианидами и получают комплексы, состоящие из ионов золота и ионов цианида: Au<sup>3+</sup><sub>2</sub>CN<sup>-</sup><sub>6</sub>, Au<sup>2+</sup>CN<sup>-</sup><sub>2</sub>, (Au<sup>+</sup>CN<sup>-</sup>)<sub>2</sub>. Потом из комплекса «ион золота — ион цианида» выделяют чистое золото. При этом токсичность цианидов для окружающей среды аннулируется с помощью «биологического эффекта».

Схематически процесс можно представить так:

- некоторые микроорганизмы (водоросли, бактерии) продуцируют ионы цианида (реакция «цианогенез»): NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH → HCN + CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>,



где:  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  – глицин (аминоуксусная кислота) – одна из наиболее распространенных аминокислот, входящих в состав белков,

$\text{HCN}$  – синильная кислота.

- культуру микроорганизмов вводят в контакт с золотоносной рудой, получая комплекс "ион золота - ион цианида". Например:  $\text{Au}^{3+}_2\text{CN}^-_6$ ,  $\text{Au}^{2+}\text{CN}^-_2$ ,  $(\text{Au}^+\text{CN}^-)_2$ .

- биосорбция, то есть внутриклеточная аккумуляция золота микроорганизмами. Затем ион золота восстанавливается до уровня металлического золота.

- бактериально-рудную пульпу оставляют на час, чтобы дать руде осесть. Затем бактерии отделяют центрифугированием. Собранные бактерии высушивают, прокаливают и так выделяют из них чистое золото.

Таким образом, цианид накапливается внутри микроорганизмов и не вредит окружающей среде, а остаточные цианиды разлагаются одним из микроорганизмов по реакции:



где  $\text{DNA}$  – ДНК – (деоксирибонуклеиновая кислота).

Микробиологическое выщелачивание металлов из сульфидных руд продемонстрировали с чистой культурой *Thiobacillus ferrooxidans* и с тремя штаммами культур ацидофилов [23]. Органический углерод (глюкоза) необходим в среде для процесса БВ. Усилить процесс БВ возможно, изменяя концентрации дрожжевого экстракта (от 0,002 до 0,012%) в питательной среде, добавляя TWEEN 80 (10, 50, 100 и 1000 мг/л), Triton X100 (10, 50, 100, 1000 мл/т) и комплекс минеральных элементов. В лабораторных опытах авторам удалось выделить из пульпы до 81-85% Zn, 80% Ni, 69-73% Co, 50-60% Au, 32-34% Cu.

Однако авторы отметили, что процессы окисления рудных компонентов ведут к саморазогреву среды выщелачивания, что приводит к гибели выщелачивающих микроорганизмов или требует установки системы водного охлаждения. Отсюда следует, что перспективный поиск новых выщелачивающих микроорганизмов для развития новых технологий должен включать термофильные формы.

## Выводы

Таким образом, новые разработки в области БВ сведены к таким направлениям:

- Предподготовка минерального сырья (обжиг сульфидной руды: разделение общей технологической схемы выщелачивания на несколько стадий).
- Инновации в БВ металлов (изменение условий обработки – температуры, кислотности, аэрации, внесение дополнительных реагентов или субстратов).
- Селекция новых выщелачивающих микроорганизмов (адаптация микроорганизмов как за счет переноса плазмид с геном, повышающим устойчивость, так и перенос плазмид с геном устойчивости к тяжелым металлам от природной микрофлоры рудных отвалов к псевдомонадам как промежуточным хозяевам – переносчикам гена, а также путем искусственных микромутаций).

Биовыщелачивание – это многообещающая технология переработки сульфидных руд. Затраты на данную технологию ниже, чем на обычные пирометаллургические и гидрометаллургические операции. Обработывающие установки могут быть построены в непосредственной близости к рудным залежам, что сократит транспортные расходы.

Роль микроорганизмов в процессах биовыщелачивания заключается в окислении  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  (мощного окислителя сульфидов металлов), окислении элементной серы и восстановленных соединений серы, образовании серной кислоты, поддержании кислой реакции среды. Окисление соединений серы микроорганизмами высвобождает протоны водорода, которые также способствуют выделению металлов из кислото-растворимых сульфидов.

Микроорганизмы – уникальные существа, так как «разработали» собственную систему детоксикации среды: ионы металла переводят в безопасные для себя наночастицы,



например золота. Ученым удалось подтвердить важность этого механизма для защиты бактерий с помощью генной инженерии. При отсутствии гена, кодирующего образование дельфтибактина, бактерии погибали в среде хлорида золота а добавление белка извне – спасало ситуацию.

1. Мусич Е.Г., Демихов Ю.Н. Биовыщелачивание металлов из горных пород и отвалов: проблемы и перспективы. Зб.наук.праць, ДУ «ІГНС НАНУ», 2012, в.20, с.120-124.
2. Шаров В.И. О новой трехслойной сейсмической модели континентальной коры. Геотектоника, М. «Наука», 1987, с.19-30.
3. Калашиник А.А. Геолого-структурные особенности экзогенно-инфильтрационных месторождений урана в Южно-Бугском рудном районе Украинского щита. Зб.наук.праць УкрДГРІ, № 3, 2012, с.35-47.
4. Металічні і неметалічні корисні копалини України. Т.1 Металічні корисні копалини. Під ред. М.П. Щербака та О.Б. Боброва, Київ-Львів, «Центр Європи», 2006, с.564-586.
5. Андреев Б.Н., Куча П.М. Особенности освоения месторождений урановых руд с использованием горно-химических технологий. Зб.наук.праць ДонНТУ, сер. «Гірничо-геологічна», в.10, 2009, с. 125-128.
6. Кузнецов И.В., Кольцов В.Ю. Электрохимическая обработка растворов кучного и подземного выщелачивания урана. Вестник МИТХТ, 2011, т.6, №6, с. 88-92.
7. R.Venter, M.Boylett. The evolution of various oxidants used in acid leaching of uranium. Hydrometallurgy Conference 2009. The South African Inst. of Mining and Metallurgy, 2009, p.445-455.
8. Фонд им. Акад. В.И. Смирнова. Смирновский сборник. Лаб. Эконом. Геологии, ГЗ МГУ, Ц-01, 1994.
9. В.Д. Ильичев «Биологические повреждения». Газета «Биология», № 19, 2003.
10. Ливень О. Урановый клондайк. Агентство атомных новостей, 2011, 20.07
11. Коробушкина Е., Королева Г. Микроорганизмы областей активного вулканизма и новообразования золота. Докл. АН СССР, т.303, № 1г, 1989.
12. Мельник А. Золотая лихорадка по-украински. Бюллетень. Золотодобыча. Обзор, 2012, 47 с.
13. Сидякина Г.Г., Носальская Т.В., Смирнова О.М. и др. Экологически чистая биотехнология обогащения золотосодержащих руд техногенных отходов. Мат. Крым. отд. Укр. госуд. Геологоразведоч. ин-та, Украина, Симферополь, 2010, с. 18-42.
14. Сидякина Г.Г. Новые экологически чистые технологии в обогащении сульфидных руд.//Строительство и техногенная безопасность. 2005. В.10, с. 169-173.
15. Биотехнология и бионеорганическая химия благородных металлов: состояние и перспективы. Матер. науч.-практ. конф. «Химия и хим. технология на рубеже тысячелетий», Томск, 2000, т.1, с.169-172.
16. Chad W.Yohnson, Morgan A. Wyatt, Xiang Zi et al. Yield biomineralization by a metallophore from a gold-associated microbe.// Nature Chem. Biology, 2012, №10, p.1038-1079.
17. Бюллетень. Золото: химия, поиск, добыча. Обзор, 2009, 10.10.
18. Mond. Haris Siddigni, Ashish Kumar et al. Biomining – a useful approach Toward Metal Extraction.- Amer.-Eur.J.of Agronomy, 2009,2, №2, p. 84-88.
19. Трухин Ю.П., Степанов В.А., Сидоров М.Д. Камчатская никеленосная провинция.// докл. АН, 2008, т.418. № 6, с. 802-805.
20. Y.Puhakka, Ollim.Tuovinen. Effect of organic compounds on the microbiological leaching of a complex sulphide ore material. Mircen Yournal, 1997, 3, p.429-436.
21. Лодейщиков В.В. Комплексное использование золотоурановых руд. Золотодобыча, № 135, 2010.
22. Веклов В.А., Митраков О.Е., Зайнетдинова Л.И. и др. Лабораторные исследования по биоокислению сульфидной руды.
23. Y.A.Brierley, D.Z. Hill. Biooxidation process for recovery of metal values from sulfur-containing ore materials. Patent (USA) №5,834,294,NOV.10,1998.
24. St.Yrondev, R.Schutte. Two-stage microbial leaching of copper and precions metals from a snephide ore. St. Ivan Rilski, 2002, v.44-45, pp. 171-173.

**Мусич О. Г., Деміхов Ю. М.** БІОВИЛУГОВУВАННЯ ЯК ПРАКТИЧНИЙ ПІДХІД ДО ЕКСТРАКЦІЇ МЕТАЛІВ

*Наведено огляд прогресивних технологій біологічного вилугування деяких кольорових металів та урану для створення екологічно чистих технологій збагачення мінеральної сировини.*

**Musych O. G., Demihov Yu. M.** BIOLOGICAL LEACHING AS A PRACTICAL APPROACH TO THE EXTRACTION OF METALS

*A review of advanced technologies of bioleaching of some non-ferrous metals and uranium for the development of environmentally friendly technology for enriching of mineral raw material.*

УДК 550.46:556.314

**Долін В. В., Бобков В. М.**

*ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»*

## **КІНЕТИКА НИЗХІДНОГО ПОТОКУ ВОДИ У НАСИЧЕНИЙ РОЗСІЛ ГАЛІТУ**

*За допомогою органічного барвника – метилового оранжевого, визначено швидкість дифузії прісної води у насичений розчин кам'яної солі. Співвідношення коефіцієнтів молекулярної дифузії барвника та хлоридів натрію і калію відповідає відношенню їх молекулярних мас. Оцінено кількість прісної води, здатної продифундувати протягом року у нижні шари розсолів Домбровського кар'єру та розчиняти солевмісні породи у його бортах та підошві.*

### **Вступ**

Єдиний у світі кар'єр відкритого видобутку калійних солей у м. Калуш Івано-Франківської області (Домбровський ) експлуатується з 1967 р. На кар'єрі роботи велись за транспортною системою розробки з транспортуванням автосамоскидами розкривних порід на зовнішні і внутрішні відвали, руди – до дробарного цеху. Розпушення руди і скельних розкривних порід проводилось буро-вибуховим способом.

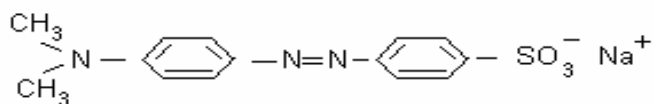
Механізм утворення соляних розсолів у Домбровському кар'єрі – це результат взаємодії атмосферних опадів та підземних вод з соленосними породами. Об'єм утворюваних розсолів залежить від кількості опадів, обсягів розвантаження ґрунтового водоносного горизонту, площі водозбору та тривалості контакту рідкої (водної) і твердої (сольової) фаз. Наразі площа водозбору в межах дренажної траншеї кар'єру становить 180 га. При середній нормі атмосферних опадів 700 мм/рік і коефіцієнті водовіддачі 0,9, об'єм утворюваних розсолів, лише внаслідок інфільтрації атмосферних опадів, становить понад 1 млн. м<sup>3</sup> на рік.

За весь період експлуатації з Домбровського кар'єру видобуто 35,4 млн. м<sup>3</sup> розкривних порід і 14,7 млн. м<sup>3</sup> калійної руди, разом 50,1 млн. м<sup>3</sup> гірничої маси [1]. Хімічний склад розсолів формується внаслідок процесів розчинення рудного тіла та вмісних порід, дифузії, конвекції, механічного (хвильового) перемішування поверхневого шару під дією вітру. За даними ДП НДІ «Галургія» , в 2010 р. на поверхні розсолу мінералізація становила 124,47 г/л, вміст води – 945,53 г/л, а на глибині 75 м – відповідно 387,67 та 876,33 г/л. В 2013 р. на поверхні мінералізація зменшилась до 73,07 г/л, а вміст води відповідно збільшився до 973,93 г/л, в той час, як на глибині 35 м – концентрація солей та води майже не змінилась (392,3 та 873,7 г/л відповідно). Зважаючи на значну різницю концентрацій води на поверхні та у нижніх шарах тіла наповнення кар'єру, очевидно, що відбувається низхідна дифузія води у напрямку подолання різниці концентрацій. Кінетика зазначеного процесу досі не досліджена.

Метою даної роботи було встановлення швидкості низхідного дифузійного потоку води в товщу розсолу.

### **Об'єкти та методи досліджень**

Візуальна ідентифікація процесу дифузії безбарвної води у водний розсіл досить складна. Для спрощення вивчення зазначеного процесу нами був використаний органічний барвник – метиловий оранжевий (МО). Цей індикатор є доступним, дешевим, стійким у водному середовищі і має достатню розчинність у воді (0,2 г/100 мл при 50°C) [3]. За хімічною будовою МО є натрієва сіль азоарилсульфокислоти , яка у водному середовищі, подібно хлористому натрію, розчиняється з утворенням двох гідратованих йонів.



Фактично, замість води, ми міряємо дифузію МО, який слугує зручним маркером для визначення дифузії самої води. Барвник має сильне поглинання у видимому діапазоні, і тому його концентрацію легко визначати на фоні безбарвного розсолу.

Треба зазначити, що в цьому експерименті водночас відбуваються три незалежні процеси дифузії, які за рахунок теплового броунівського руху призводять до переміщення речовини із зони з більшою концентрацією в зону з меншою концентрацією до тих пір, доки всі концентрації не вирівнюються. Перший – це дифузія МО з верхнього водного шару до нижнього розсолу, де МО немає. Другий процес – це дифузія води також з верхнього водного шару розсолу до нижнього. Він обумовлений різною концентрацією води у верхньому та нижньому шарах. У верхньому шарі знаходиться 99,8 % води та 0,2 % МО, а у нижньому – приблизно 73,5 % води та 26,5 % галіту (розчинність якого у воді становить 35,7 г (10°C) та 39,2 г (100°C) на 100 г води) [6]. Третій процес відбувається у зворотному напрямку – це висхідна дифузія йонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$  з нижніх шарів розсолу.

**Методика експерименту.** Для приготування розсолу галіту подрібнену наважку 247 г кристалічного галіту заливали 500 мл дистильованої води. Суміш нагрівали до 80 °C і витримували при кімнатній температурі 3 доби. Отриманий таким чином розсіл фільтрували через паперовий фільтр «синя стрічка» від надлишків солі.

**Таблиця 1.** Залежність оптичної щільності розчину МО від світлофільтра

Поглинання світлофільтру, $\lambda$ , нм	колір	Оптична щільність, $D_\lambda$
490	Синьо-зелений	0.15
540	Зелений	0.26
590	Жовтий	0.44
670	Червоний	0.2
750	Ясно-червоний	1.1

Для приготування розчину метилового оранжевого наважку 91 мг сухого барвника розчиняли в 500 мл дистильованої води. Суміш нагрівали до 50°C і витримували при кімнатній температурі 1 добу. Отриманий розчин, концентрацією 0,182 мг×мл<sup>-1</sup>, фільтрували через паперовий фільтр «синя стрічка».

Визначення екстинкції отриманого розчину проводили за

допомогою фотоколориметра КФК-2. У кварцову кювету, товщиною 1,04 мм, наливали отриманий розчин МО і, послідовно змінюючи світлофільтри, визначали його оптичну щільність ( $D_\lambda$ ) (табл. 1).

Як видно з табл. 1, максимальне поглинання МО відбувається у жовтому діапазоні світла із світлофільтром 590 нм.

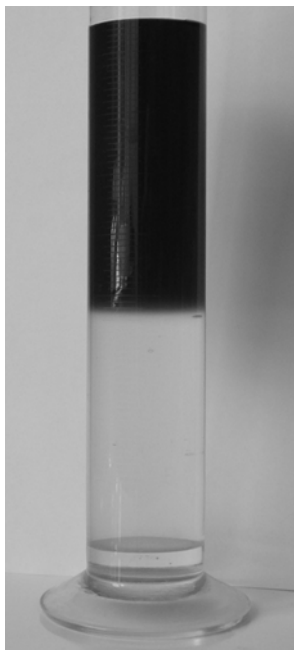
У мірний циліндр, місткістю 500 мл, наливали 250 мл розсолу, а потім дуже обережно, по краплях, щоб запобігти перемішуванню, додавали 250 мл розчину МО. Отримана таким чином межа між двома розчинами є вузькою, чіткою і проходить на рівні 250 мл мірного циліндру (рис. 1).

Далі, на певних висотах мірного циліндру (0, 125, 240, 260, 375 та 500 мл), тонкою піпеткою акуратно відбирали по 0,5 мл розчину, який заливали у кювету і вимірювали його оптичну щільність через світлофільтр 590 нм.

Перші 6 проб відбирали у день приготування, а потім періодично протягом 161 доби.

### Результати досліджень та їх обговорення

Найбільш показово процес дифузії спостерігається трохи нижче межі розділу фаз, тобто на рівні 240 мл (рис. 2). Вже за першу добу відбувається проникнення барвника на цей рівень. Подальша швидкість дифузії добре описується логарифмічною залежністю між оптичною щільністю  $D_\lambda$  та часом експерименту ( $t$ ) (табл. 2).



**Рис. 1.** Постановка експерименту.

На рівень 125 мл барвник починає проникати лише після 30-ої доби, а на дно циліндру, тобто на рівень 0 мл, – після 70-ої доби. Зростання оптичної щільності у цих випадках також може бути описане логарифмічними залежностями (рис. 2, табл. 2).

Вище межі розділу фаз (водна фаза МО) можна було б очікувати поступового зниження оптичної щільності барвника, ймовірно також за логарифмічною залежністю. Але експеримент показав, що у верхніх шарах цього розчину оптична щільність майже не змінюється, а у нижньому (260 мл), який є трохи вищий за межу розділу фаз, оптична щільність зменшується дуже повільно з великим розкидом значень (рис. 2, табл. 2).

Хоча логарифмічна залежність краще описує експериментальні значення, ніж інші залежності, чіткої картини у даному випадку не простежується. Ймовірно, це явище обумовлене різними процесами, що відбуваються у кожній з фаз. У нижню безколірну фазу – розсіл – з верхньої, переходить вода і барвник. Тому цей процес добре

простежується і оцінюється. У верхню фазу – водний розчин МО – переходить, в основному, безбарвна сіль, яка «висолує» барвник із води, що, в свою чергу, призводить до коливань оптичної щільності на цьому рівні. Тому процес дифузії оцінювали лише за переходом води і барвника з верхньої фази у розсіл.

**Таблиця 2.** Параметри логарифмічної залежності  $D_{590} = a + b \times \lg(t)$  зміни оптичної густини розчину від часу експерименту на різних відмітках

Відмітка циліндру, мл	$a$	$b$	$R^2$
500	0.382	0.0629	0.43
375	0.442	0.0350	0.60
260	0.449	—0.0205	0.13
240	0.126	0.129	0.94
125	0.071	0.0817	0.66
0	0.034	0.0331	0.28

Як відомо [2-4], швидкість дифузії розраховується за першим законом

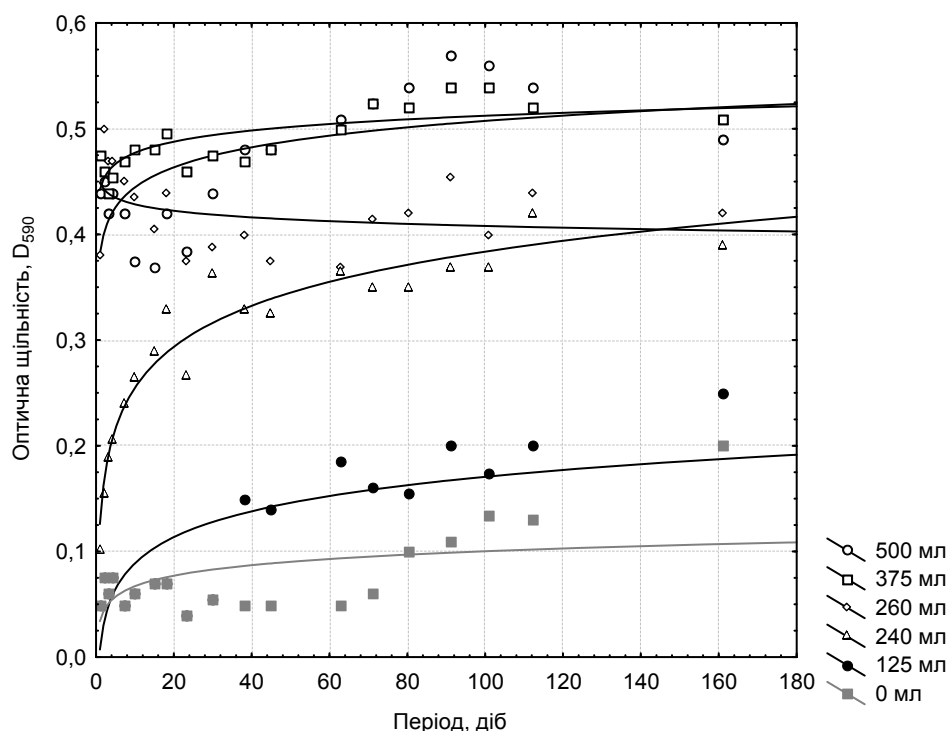
$$\text{Фіка: } q = \frac{m}{St} = -D \frac{dC}{dx}, \quad (1)$$

де  $q$  – швидкість дифузії,  $m$  – маса речовини, яка проходить через поверхню  $S$  за час  $t$ ,  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $dC$  – градієнт концентрації,  $dx$  – градієнт товщини шару

В описаному експерименті  $S$  – це площа поперечного розрізу мірного циліндра (внутрішній діаметр 48 мм), яка становить 18.1 см<sup>2</sup>,  $t$  – це час від початку експерименту до відбору проби (кількість діб). Масу барвника  $m$ , що переходила у розсіл, визначали за

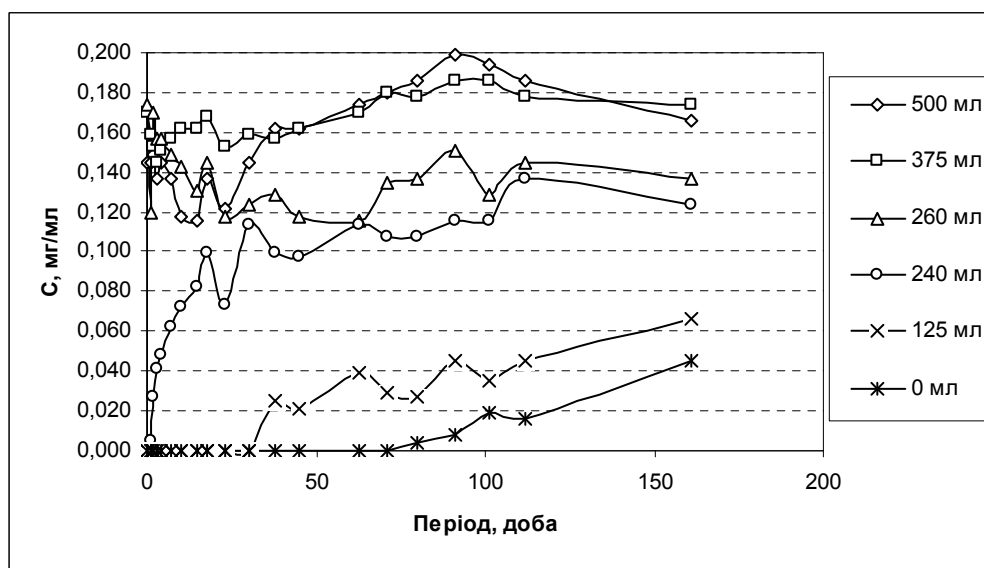
допомогою оптичної щільності  $D_{590}$  та екстинкції  $\epsilon$ .

Шар розсолу, через який відбувається дифузія, зверху обмежений рівнем 250 мл (початковою границею розділу фаз), а знизу – рівнем 240 мл (місце, де вимірювались концентрації барвника, коли він продифундував крізь зазначений шар розсолу). Виходячи з того, що висота циліндру від 0 до 500 мл становить 25,9 см, то товщина шару ( $x$ ) між рівнями 250 та 240 мл становить 0,518 см.



**Рис. 2.** Розподіл оптичної щільності  $D_{590}$  розчину МО по висоті циліндру в залежності від часу дифузії.

Екстинкція барвника  $\varepsilon$  розраховується згідно закону Буга-Ламберта-Бера:  $D_{\lambda} = \varepsilon CL$ , де  $D_{\lambda}$  – оптична щільність розчину,  $\varepsilon$  – екстинкція барвника,  $C$  – концентрація барвника у розчині,  $L$  – товщина кювети.



**Рис. 3.** Розподіл концентрації МО у різних шарах розсолу залежно від часу дифузії.

Концентрація вихідного розчину ( $C_0$ ) (після розчинення 91 мг МО в 500 мл води) становить  $C_0 = 0,182 \text{ мг} \times \text{мл}^{-1}$ . Його оптична щільність ( $D_{590}$ ) на світлофільтрі 590 нм становить 0,44 при товщині кювети  $L = 1,04 \text{ мм}$ . Таким чином, екстинкція барвника становить  $\varepsilon = 2.325 \text{ мл} \times \text{мг}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ .

Далі розраховували концентрації МО в кожній відібраній пробі за формулою:

$$C = \frac{D_{\lambda}}{\varepsilon L}. \quad (2)$$

Оскільки розчини розсолу без барвника також мають невелику фонову оптичну щільність ( $D_{\lambda\phi}$ ), в середньому на рівні  $D_{\lambda\phi} = 0.09$ , то для більш точних розрахунків концентрації використовувались скориговані значення оптичної щільності ( $D_{\lambda\kappa}$ ), які отримуються шляхом віднімання від експериментального значення ( $D_{\lambda\kappa\epsilon}$ ) величини оптичної щільності фону  $D_{\lambda\phi}$ :

$$D_{\lambda\kappa} = D_{\lambda\kappa\epsilon} - D_{\lambda\phi}. \quad (3)$$

Динаміку концентрацій МО у пробах з різних шарів проілюстровано на рис. 3.

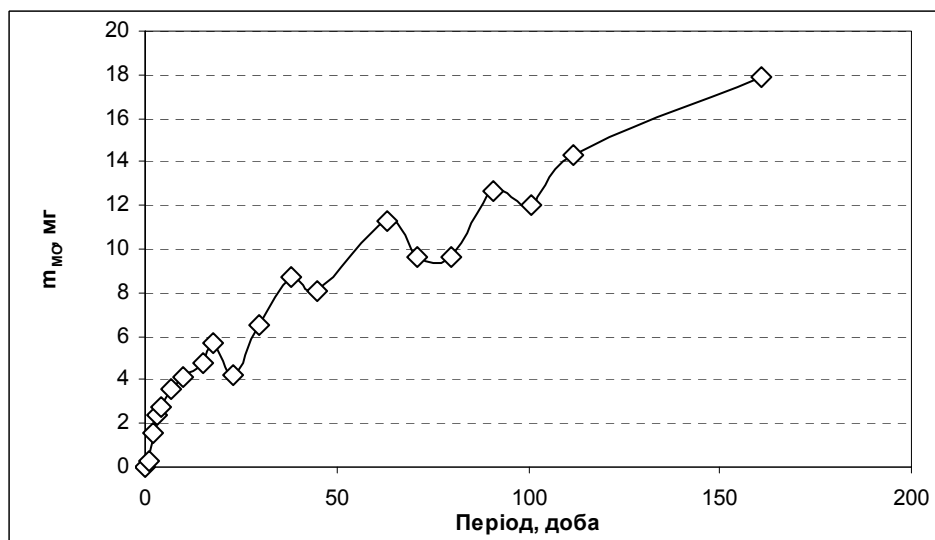
Далі розраховували кількість МО, яка за певний проміжок часу перейшла у відповідний шар розсолу. У даному експерименті таких шарів три: перший  $V_1$  обмежується рівнями 250 – 240 мл, і його об'єм складає 10 мл. Саме перший шар виконує роль мембрани, через яку дифундує МО, і тому кількість МО у ньому значення не має. Для розрахунків коефіцієнта дифузії ( $D$ ) важливою є маса МО ( $m_{\text{МО}}$ ), що пройшла крізь перший шар і потрапила до другого. Ця маса складається з двох складових – перша ( $m_{240-125}$ ), що знаходиться у другому шарі  $V_2$ , який обмежується рівнями 240 – 125 мл та має об'єм 115 мл, і друга ( $m_{125-0}$ ), що знаходиться у третьому шарі  $V_3$ , який обмежується рівнями 125 – 0 мл і має об'єм 125 мл.

Зважаючи на те, що концентрація МО на верхній ( $C_v$ ) та на нижній ( $C_n$ ) межах кожного шару розсолу є різною, для розрахунку загальної кількості барвника в шарі використовували середню концентрацію, яку помножали на об'єм відповідного шару.

$$m = V \frac{(C_v + C_n)}{2}$$

$$m_{\text{МО}} = m_{240-125} + m_{125-0}$$

Розраховані кількості МО ( $m_{\text{МО}}$ ), що пройшли через перший шар розсолу в залежності від часу дифузії, наведено на рис. 4.



**Рис. 4.** Розподіл маси МО, що пройшла через перший шар розсолу в залежності від часу дифузії.

Знаючи масу барвника  $m$ , який за проміжок часу  $t$  пройшов через площу  $S$  за рівнянням Фіка (1), розраховуємо швидкість дифузії  $q$  у відповідний проміжок часу. По мірі вирівнювання концентрацій барвника зверху і знизу, швидкість дифузії поступово зменшується (рис. 5).

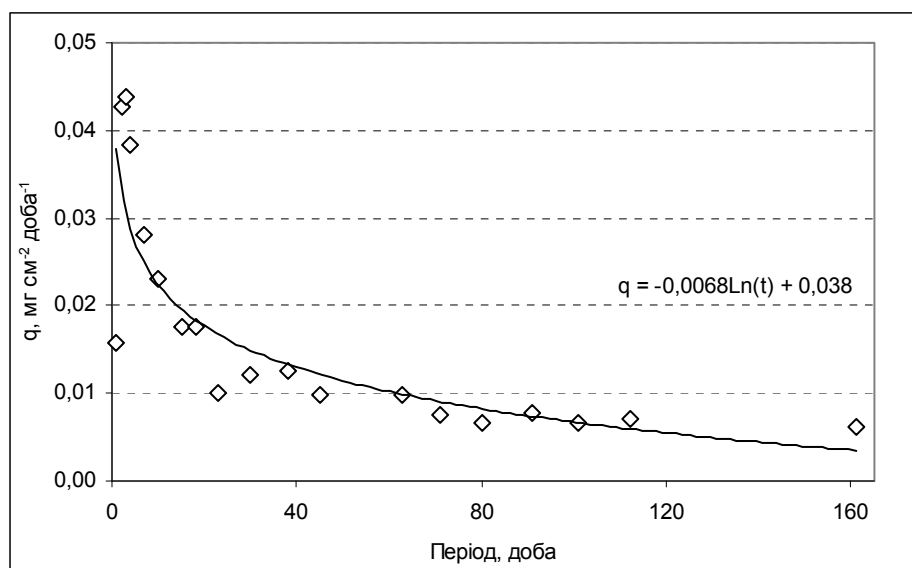
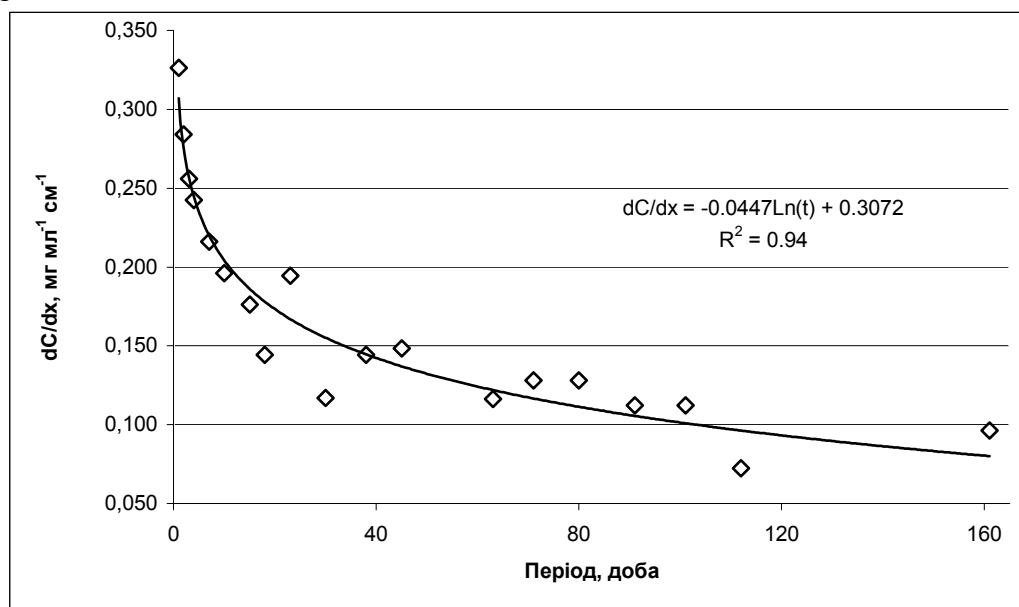


Рис. 5. Залежність швидкості дифузії МО від часу

Для розрахунку коефіцієнта дифузії ( $D$ ) слід використати другу частину рівняння Фіка (1). Градієнт концентрації  $dC$  визначається як різниця концентрацій МО на верхній (250 мл) та нижній (240 мл) межах досліджуваного шару. Для рівня 240 мл брали експериментальні дані ( $C_{240}$ ), а для рівня 250 мл, де немає експериментальних даних, використовували визначені експериментально концентрації близького з ним рівня 260 мл ( $C_{260}$ ). Таким чином,  $dC = C_{260} - C_{240}$ . Як видно з рис. 2, концентрація МО на рівні 260 мл є практично сталою і тому для розрахунків ми використали її незмінне значення  $C_{260} = 0,174 \text{ мг} \times \text{мл}^{-1}$ , яке було на початок експерименту. Градієнт  $dx$  – це товщина шару (250 – 240 мл), яка, як розраховано вище, становить 0,518 см. Залежність швидкості дифузії МО ( $dC/dx$ ) від часу експерименту наведена на рис. 6.

Рис. 6. Залежність швидкості дифузії МО за градієнтом концентрації ( $dC/dx$ ) від часу експеримента.

Виявлена залежність добре описується логарифмічною моделлю, де швидкість дифузії зменшується з часом. Для того щоб визначити коефіцієнт дифузії  $D$ , необхідно побудувати залежність швидкості дифузії, визначену через масу та площу  $\frac{m}{St}$ , від градієнта концентрації



$\frac{dC}{dx}$ . Така залежність має бути лінійною, а тангенс кута нахилу дорівнюватиме коефіцієнту дифузії  $D$  (рис. 7).

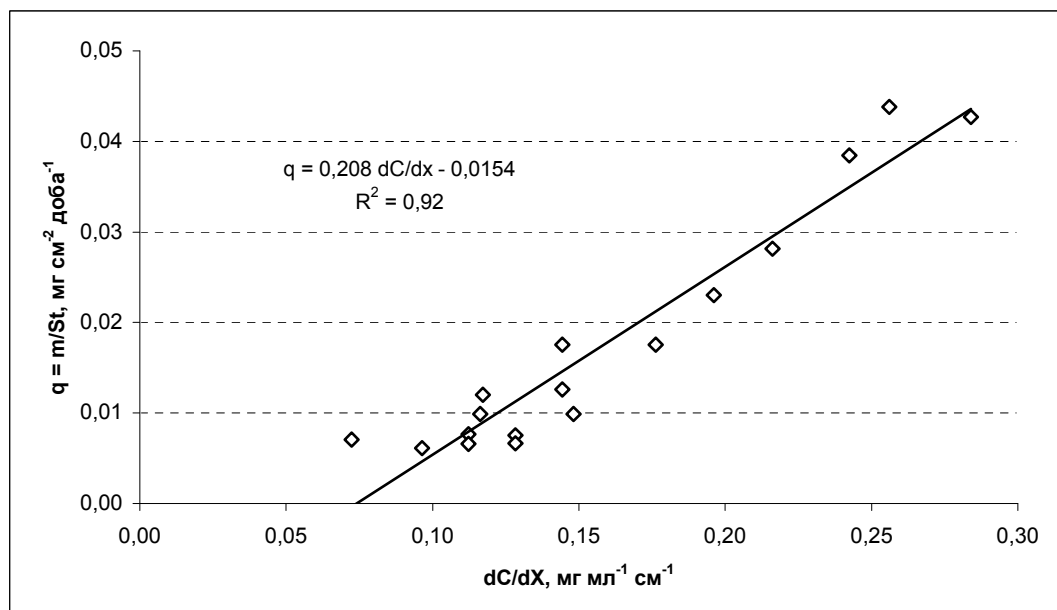


Рис. 7. Залежність швидкості дифузії МО ( $\frac{m}{St}$ ) від градієнта концентрації ( $\frac{dC}{dx}$ ).

Згідно експериментальним даним, коефіцієнт дифузії  $D$  гідратованого барвника МО в насичений розсіл галіту становить  $2,4 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Для порівняння,  $D_{NaCl}$  у воді становить  $1,17 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , а  $D_{KCl}$  –  $1,46 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . Коефіцієнт дифузії МО у розсіл у 5—6 разів нижчий. Це може бути обумовлено тим, що проникнення речовини у чисту воду є набагато швидшим, ніж проникнення у концентрований розсіл солі.

З іншого боку, істотно відрізняються розміри молекул. Молярна маса МО ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ )  $327 \text{ г} \times \text{моль}^{-1}$ , що у 4—6 разів перевищує молярну масу хлоридів калію і натрію та у 18 разів – води. Тобто коефіцієнт дифузії води можна оцінити у  $4,3 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Як відомо, площа Домбровського кар'єру становить 180 га [1], а сумарна концентрація солей на його поверхні, за даними ДП НДІ «Галургія», у жовтні 2013 р. становила 72—77 г/л. Швидкість дифузії води на глибину 10 см розсолу буде становити:

$$q = D \frac{dC}{dx} = 3.23 \times 10^{-4} \frac{\text{см} \times \text{г}}{\text{дм}^3 \times \text{с}}.$$

Маса води, яка за 1 рік продифундує на глибину 10 см через усю площу кар'єра (180 га), буде становити

$$m = qSt = 183924 \text{ т}.$$

Такий об'єм прісної води здатен розчинити близько 80 тис. т солевмісних порід, які складають борти та підшву кар'єру, що слід враховувати при оцінюванні ерозійних та суфозійних процесів.

### Висновки

- Експериментально визначено коефіцієнт дифузії метилового оранжевого в насичений розсіл галіту, який становить  $2,4 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ . Співвідношення визначеної величини  $D$  та

коефіцієнтів дифузії KCl і NaCl у воді відповідає співвідношенню молекулярних мас речовин, що дифундують.

- Отримані дані є підставою для оцінки кількості прісної води, яка надходить через поверхню у нижні шари розсолів Домбровського кар'єру. Кількість прісної води, яка може продифундувати протягом 1 року у нижні шари розсолів, становить понад 180 тис. т. з мінералізацією менше 1 г/л, що може розчинити близько 80 тис. т солевмісних порід, які складають борти та підшву кар'єру, що слід враховувати при оцінюванні ерозійно-суфозійних процесів.

1. Долін В.В., Яковлев Є.О., Кузьменко Е.Д., Бараненко Б.Т. Прогнозування екогідрогеохімічної ситуації при затопленні Домбровського кар'єру калійних руд // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. – 2010. - № 1. – с. 74-87
2. Рудобашиа С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1993. – 208 с.
3. Бретишайдер С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета: пер. с польск. // Под ред. П.Г. Романкова. – М.-Л.: Химия, 1966. – 535 с.
4. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е изд., перераб., доп. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
5. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача: пер. с англ. / Под ред. В.А. Малюсовой. – М.: Химия, 1982. – 695 с.
6. Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений. Под ред. Б.Н. Никольского, Второе издание. Том 2. Ленинград: Химия 1964.- 1167 с.

## **Долін В.В., Бобков В.Н. КИНЕТИКА НИСХОДЯЩЕГО ПОТОКА ВОДЫ В НАСЫЩЕННЫЙ РАССОЛ ГАЛИТА**

*С помощью органического красителя – метилового оранжевого, определена скорость диффузии пресной воды в насыщенный рассол каменной соли. Соотношение коэффициентов молекулярной диффузии красителя и хлоридов натрия и калия отвечает соотношению их молекулярных масс. Оценено количество пресной воды, способной продиффундировать в течение года в нижние слои рассолов Домбровского карьера, растворять соледержащие породы в его бортах и подошве.*

## **Dolin V.V., Bobkov V.M. THE KINETIC OF WATER DESCENDING STREAM INTO HALITE SATURATED BRINE**

*The rate of fresh water diffusion into saturated brine of rock-salt was determined utilizing organic colorant methyl orange. The ratio between coefficients of molecular diffusion of colorant and sodium, and potassium chlorides is corresponded to the ratio of molecular weights. The volume of fresh water able to diffuse during a year into lower layers of brines in Dombrovsky pit, and to dissolve saliferous rocks in walls and bottom of the pit, has been assessed.*

УДК 66.087.97:66.081.6

Зубко О. В., Пушкар'єв О. В., Долін В. В.(мол.), Розко А. М.

ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

**ЕЛЕКТРОДІАЛІТИЧНЕ ФРАКЦІОНУВАННЯ ТРИТІЮ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІМЕРНИХ І КОМПОЗИТНИХ МЕМБРАН**

У двокамерній електродіалітичній установці з використанням гомогенних полімерних катіонообмінних та комбінованих мінерально-целюлозних мембран досліджено фракціонування  $^3\text{H}/\text{H}$  у водному розчині. Встановлено, що на ефективність розділення ізоотопів впливає не лише тип мембран, але й кислотно-лужний режим електролізу в камерах електродіалізатора.

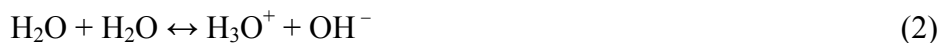
**Вступ**

Завдяки своїм унікальним хімічним та радіологічним характеристикам тритій привертає до себе увагу багатьох вчених і дослідників. Тритій є радіоактивним ізоотопом водню, частка якого в навколишньому середовищі становить  $1 \cdot 10^{-15} \%$ . Біля 99% цього ізоотопу знаходиться у формі НТО [1, 2]. Утворення та накопичення тритію в природі обумовлено як природними, так і техногенними процесами.

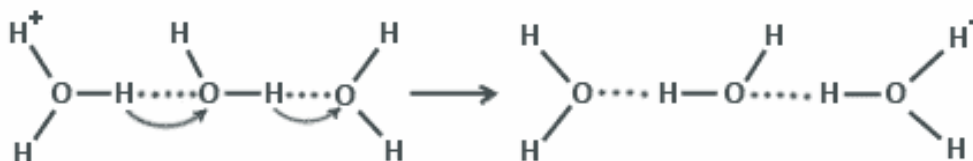
Відомо, що важкі ізоотопи водню утворюють міцніший ковалентний зв'язок з киснем в порівнянні з протієм [3, 4]. Тому ймовірний процес дисоціації молекул води, які містять змішані ізоотопи водню, йде переважно за схемами:



При дисоціації води протон, «втрачений» молекулою води, приєднується до іншої молекули, утворюючи іон гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  тобто реакція дисоціації води відбувається наступним чином:



Іон гідроксонію у свою чергу може об'єднуватися з іншими молекулами води, утворюючи гідратовані (малорухливі) іони типу  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ ,  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ , ... Відповідно до теорії прототропної «аномальної» провідності [5], іони  $\text{H}_3\text{O}^+$  і  $\text{OH}^-$  значно рухливіші від інших однозарядних іонів завдяки здатності протону «перескакувати» з однієї молекули на іншу (рис. 1, 2). Аномальна рухливість іонів  $\text{H}_3\text{O}^+$  і  $\text{OH}^-$  у рідкій фазі води є також наслідком наявності водневих зв'язків між молекулами. Ці зв'язки сприяють швидкому перенесенню протонів. При цьому один з протонів іона  $\text{H}_3\text{O}^+$  може переміщатися уздовж водневого зв'язку стрибками в той час, як рухливість іона  $\text{H}_3\text{O}^+$  у воді значно менша, тому що система водневих зв'язків у рідкій фазі недосконала [6] (рис. 1).



**Рис. 1.** Переміщення протона уздовж водневого зв'язку для іона  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Схожим чином протон може рухатися уздовж водневого зв'язку між молекулами води, взаємодіючи з іоном  $\text{OH}^-$  (рис. 2).



Рис. 2. Переміщення протону уздовж водневого зв'язку для іона  $\text{OH}^-$ .

Обидва процеси викликають міграцію електричного заряду, а за наявності прикладеного поля приводять до появи електричного струму.

При заміні протію на дейтерій в сполуках з  $\text{OH}^-$ -групою енергія розриву водневих зв'язків збільшується приблизно на 100 кал/моль [3]. У випадку з тритієм завдяки ізотопному ефекту слід очікувати ще більш міцного ковалентного полярного зв'язку  $\text{O}-\text{T}$ . Проте наразі існує вкрай мало літературних даних, що описують поведінку ізотопів водню у водних розчинах електролітів.

Дослідження ізотопних ефектів у процесах перенесення протону, виконані Р. Беллом [4], свідчать, що  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  і  $\text{T}_2\text{O}$  мають співставні іонні добутки, а параметри фракціонування ізотопів водню при  $25^\circ\text{C}$  становлять відповідно:  $K^{\text{H}}/K^{\text{D}}=7,47$  і  $K^{\text{H}}/K^{\text{T}}=16,4$  (мольних одиниць). Це дозволяє розглядати процеси, що сприяють іонній дисоціації води, як найбільш перспективні для фракціонування і концентрування ізотопів водню.

Для розділення зазначених ізотопів найпоширенішими технологічними методами є екстракція, іонний обмін і електрохімічне фракціонування (електроліз, електродіаліз) [2, 7]. При цьому важливе значення має тип мембрани, яка розділяє анодний і катодний простір електрохімічної комірки, заряд поверхні і розмір пор, що обумовлюють іонну проникність, та селективність мембрани. Під впливом прикладеного електричного поля утворені іони  $\text{H}^+$  і  $\text{HO}^-$  переміщуються до відповідних електродів з наступним їх концентруванням в анодному і катодному просторі електродіалізатора [8–10]. Очікується, що в процесі електродіалізу може здійснюватися фракціонування ізотопів водню за рахунок прикладеного електричного поля.

Умови, за яких може відбуватися міграція і фракціонування ізотопів водню, досліджено в модельних експериментах, що дозволяють оцінити ефективність іонного обміну та протон-провідних мембранних методів розділення.

### Об'єкти і методи досліджень

З метою встановлення найбільш селективних щодо тритію катіонних мембран проведено експерименти з використанням циліндричної фторопластової двокамерної електродіалізної комірки діаметром 53 мм та об'ємом  $22\text{ см}^3$  (рис. 3). При проведенні досліджень використані полімерні сульфонові ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) мембрани з діаметром пор 50 нм, а також целюлозні мембрани, імпрегновані каолінітом, монтморилонітом (бентонітом) та палигорськітом (таблиця). Використання диспергованої целюлози дозволило отримати композитні матеріали з високим вмістом глинистих мінералів і такою структурою, яка дозволяла уникнути звичайного для монтморилоніту розбухання, що забезпечувало необхідну і достатню для умов експерименту фільтраційну здатність мембран.

Для створення композитних мембран подрібнені волокнисті матеріали змішували з мінеральними компонентами в співвідношеннях 80 : 20 (D-20, D-22) та 50 : 50 (D-21, D-23). Суміш після ретельного перемішування диспергували в розрахованій кількості води та каландували на паперовій машині. Одержаний матеріал висушували до повітряно-сухого стану у вигляді тонких однорідних листків товщиною 0,1 – 0,2 мм. Таким чином отримували композитні мембрани з рівномірно розподіленим мінеральним компонентом між целюлозними волокнами.

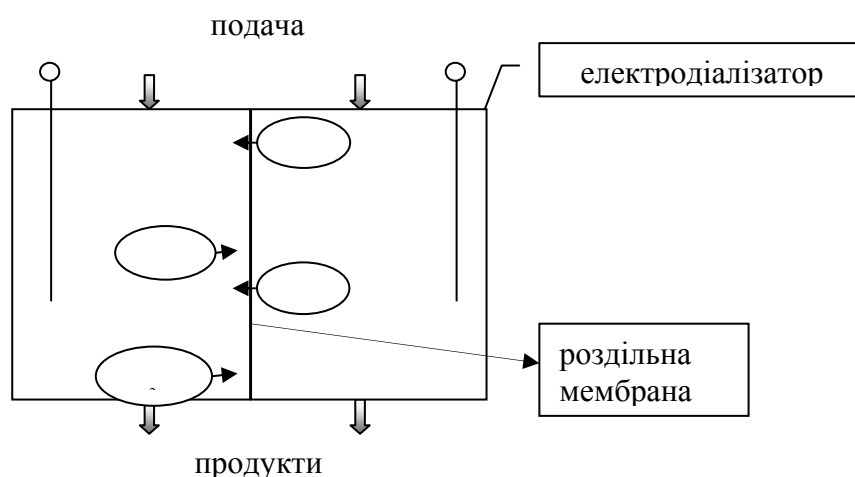
Для створення необхідної електропровідності електроліту до вихідної тритієвої води додавали безводні солі піросульфату, сульфату та карбонату натрію, які при взаємодії з водою надають розчину кислу, нейтральну та лужну реакцію. Загальна концентрація мінеральних солей електроліту становила 0,5 %. Електродіаліз проводили протягом 60

хвилин, при цьому між електродами підтримували напругу – 3,5 В і струм – 0,015 А. Під час проведення електрохімічного фракціонування використовували платинові електроди-дротинки, відстань між якими складала 2 см.

**Таблиця.** Розподіл тритію між католітом і анолітом в експериментальних системах

Система	Тип мембрани	Електроліт-буфер*	Активність Бк/л		Різниця $\Delta$ Бк
			Католіт	Аноліт	
D-9	Полістирол (-SO <sub>3</sub> H)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Н)	3392	3453	61
D-10	Полівініліденфторид(-SO <sub>3</sub> H)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Н)	3392	3763	371
D-11	Полісульфон (-SO <sub>3</sub> H)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Н)	3423	3685	262
D-13	Полівініліденфторид(-SO <sub>3</sub> H)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (К)	3283	3268	-15
D-14	Полістирол (-SO <sub>3</sub> H)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (К)	3160	3268	108
D-16	Полістирол (-SO <sub>3</sub> H)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Л)	3160	3345	185
D-17	Полісульфон (-SO <sub>3</sub> H)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Л)	3314	3268	-46
D-18	Поліамідна	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Н)	2650	3407	757
D-19	Целюлоза (без наповнювача)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Н)	3222	3144	-78
D-20	Целюлоза, імпрегнована бентонітом (Б-80%)**	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Н)	3283	3299	16
D-21	Целюлоза, імпрегнована бентонітом (Б-50%)**	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Н)	3083	3361	278
D-22	Целюлоза імпрегнована каолінітом (К-80%)**	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Н)	3392	3546	154
D-23	Целюлоза, імпрегнована палигорськітом (П-50%)**	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Н)	3453	3531	78

**Примітка:** \* – кислотно-лужний стан електроліту: (Н) – нейтральний, (К) – кислотний, (Л) – лужний; \*\* – відсоток глинистого мінералу в композитній мембрані.



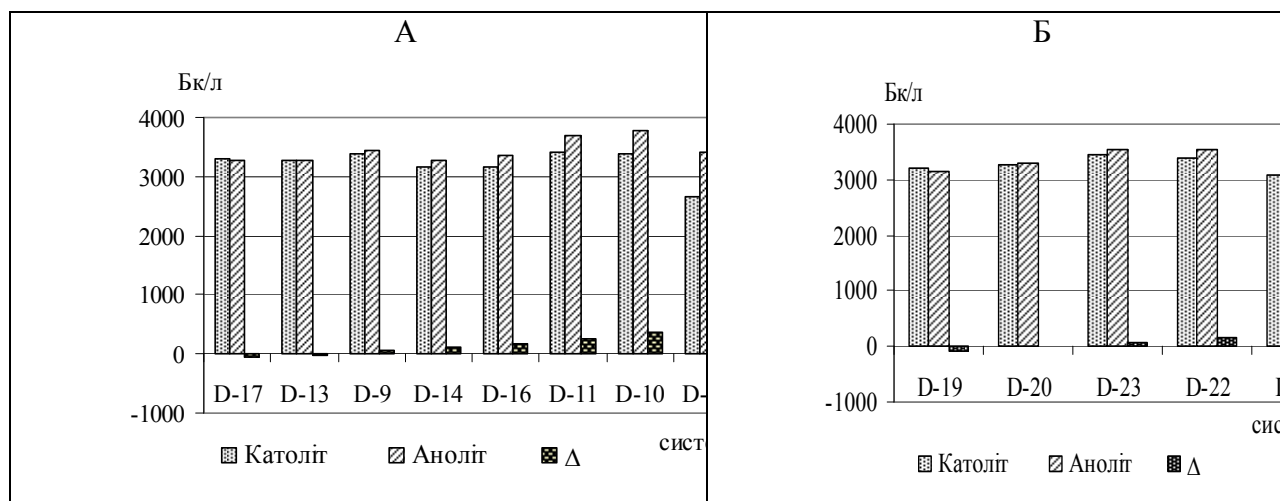
**Рис. 3.** Схема двокамерного електродіалізатора з однією мембраною.

Після проведення електродіалізу проби аноліту і католіту профільтровували та після очищення від органічних домішок (окиснення внесенням до розчину K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) і дистиляції змішували зі сцинтилятором Hi Sife 3 Wallac у співвідношенні 8:12. Вміст тритію в підготовлених таким чином емульсіях визначався за допомогою лабораторного рідинного сцинтиляційного  $\beta$ -спектрометра Triumph, розробленого в Інституті геохімії навколишнього

середовища НАН України [11], з вибірковими контрольними вимірами вмісту тритію на рідинному сцинтиляційному  $\beta$ -спектрометрі Quantulus 1220 (LKW Wallac).

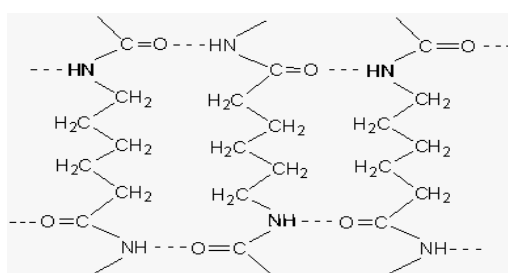
### Отримані результати та їх обговорення

В результаті виконаних експериментів було встановлено, що фракціонування ізотопів водню залежить від комбінованого впливу двох досліджених факторів – від типу мембрани та типу електроліту, але з переважним накопиченням тритію в анолітній фракції (рис. 4).



**Рис. 4.** Розподіл тритію між фракціями електродіалізату в системах з полімерними катіонообмінними (А) та комбінованими мінерально-целюлозними (Б) мембранами.

Максимального фракціонування  $^3\text{H}/^1\text{H}$  досягнуто в системі з поліамідною мембраною D-18, де відносна різниця концентрацій тритію між анолітною і католітною фракціями становить 25 %. Згідно вище викладеним теоретичним уявленням, це може бути обумовлено більш швидким перенесенням протонів, тобто протію, та порівняно повільнішим перенесенням тритонів за схемами, наведеними на рис. 1 і 2. Можливим механізмом, який обумовлює такий ізотопний ефект, є те, що поліаміди мають значну кількість протон-обмінних  $[-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-]_n$  груп та водневих зв'язків (рис. 5).



**Рис. 5.** Структурна будова поліамідної мембрани.

Значний рівень ізотопного розділення також спостерігався в експериментах з використанням нейтрального електроліту  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та полісульфонової і полівініліденфторидної катіонообмінних мембран (системи D-10 і D-11), що містять поверхневі  $-\text{SO}_3\text{H}$  групи (рис. 4).

Вплив типу кислотно-лужного режиму в електроліті на процес фракціонування ізотопів водню визначено на серії систем з полістирольно-сульфонатними мембранами (системи D-9, D-14 і D-16), де рівень рН становив відповідно 7—8, 2—3 та 10—11. Більш ефективно ізотопне фракціонування на такому типі мембран, за отриманими даними,

відбувається в лужному середовищі, дещо менше – у кислому і найслабкіше – у нейтральному (таблиця, рис. 4).

В системах з полісульфоною мембраною важливим фактором також виявився кислотно-лужний режим електроліту. Так, за наявності в електродіалізаторі розчину сульфату натрію, тобто при нейтральних значеннях рН (система D-11), зафіксовано типове для використаних експериментальних систем збагачення тритієм аноліту, в той час як у системі D-17 з карбонатом натрію (лужний режим) спостерігалось деяке збагачення тритієм католіту (таблиця, рис. 4).

Серію експериментів з комбінованими целюлозно-глинистими мембранами виконано в однотипному нейтральному кислотно-лужному режимі з використанням в якості електроліту розчину сульфату натрію. Передусім була перевірена здатність суто целюлозної мембрани до фракціонування ізоотопів водню при електродіалізі (система D-19). Було отримано незначне збагачення тритієм католіту, тобто перенесення тритію, вочевидь, в даному випадку відбувалося переважно у вигляді молекул НТО (табл., рис. 4). Ймовірно, целюлоза вносить електроосмотичний ефект завдяки своїй пористості та гідрофільності, що обумовлено присутністю великої кількості –ОН груп в макромолекулах вуглеводів (рис. 6).

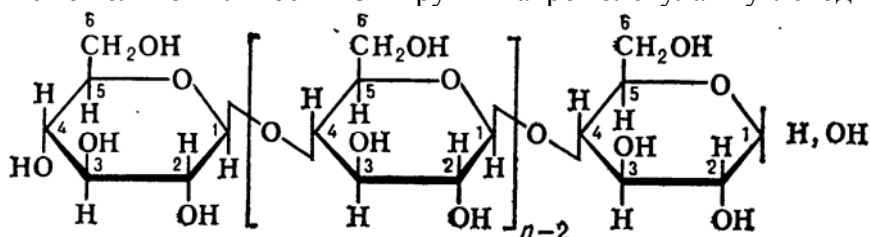
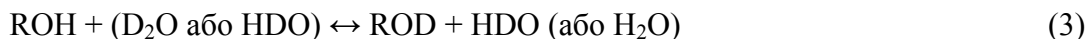


Рис. 6. Структурна будова макромолекули целюлози.

Як зазначають попередні дослідники [12], реакції обміну ізоотопів водню між ОН-групами целюлози, що знаходяться у положенні 2, 3, 4 (рис. 6), і молекулами води відбуваються за схемою:



Досить вірогідно, що реакція обміну між НТО і целюлозою за принципом обміну між тритієм рідкої фази і протієм у структурі целюлози відбувається за такою ж схемою [2, 4].

В системах, де целюлоза була імпрегнована бентонітом (системи D-20, D-21), більш ефективне фракціонування зафіксовано в композитній мембрані з меншим вмістом глинистого мінералу (система D-21 із 50 % бентоніту). Це може бути пов'язано з тим, що монтморилоніт, головна складова бентоніту, має високу здатність до розбухання при контакті з водним розчином. Внаслідок цього частинки монтморилоніту при розбуханні запечатували пори та канали у волокнистій целюлозі, і тим більше, чим більшим був вміст глинистого мінералу в композитній мембрані.

В системах, де целюлоза була імпрегнована іншими глинистими мінералами, дещо ефективніше ізоотопне розділення спостерігається при використанні целюлозно-каоолінового композиту (D-22), порівняно з целюлозно-палигорськитовою мембраною (D-23) (табл., рис. 4).

Одержані результати свідчать про перспективність використання електродіалітичних методів фракціонування тритію для розбавлених водних електролітів в нейтральному, кислому, а також у лужному середовищі.

## Висновки

При використанні гомогенних полімерних катіонообмінних та комбінованих мінерально-целюлозних мембран в процесі електродіалізу розчинів тритієвої води спостерігається істотне розділення ізоотопів водню (до 25 %) з накопиченням тритію в аноліті. Для розділення ізоотопів цим методом найбільш ефективною виявилася поліамідна

мембрана. Встановлено перспективність сполучення процесів електродіалізу й адсорбції на комбінованих мінеральних та синтетичних носіях.

Лужно-кислотні властивості середовища здійснюють істотний вплив на фракціонування ізотопів водню в процесі електродіалізу. При використанні полістирольно-сульфонатних мембран найбільш ефективно розділення ізотопів спостерігається у лужному середовищі.

Одержані експериментальні дані можуть бути використані в дослідженні іонної та молекулярної рівноваги сполук водних розчинів.

1. Долін В.В., Пушкар'єв О.В., Шраменко І.Ф. та ін. Тритій у біосфері / За ред. Е.В. Соболевича, В.В. Доліна. – К.: Наук. думка, 2012. – 224 с.
2. Ленский Л.А. Физика и химия трития. – М.: Энергоиздат, 1981. – 110 с.
3. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства гидкостей. – М.: Наука, 1968. – 308 с.
4. Белл Р. Протон в химии. – М.: Мир, 1977. – 384с.
5. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976. – 597 с.
6. Митчелл Дж., Смит Д. Акватметрия: пер. с англ., 2 изд. – М.: Химия, 1980. – 600 с.
7. Шемля М., Перье Ж. Разделение изотопов: пер. с фр. – М.: Атомиздат, 1980. – 168с.
8. Гребенюк В.Д. Электродиализ. – К.: Техніка, 1976. – 160с.
9. Laktionov E.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Zabolotsky V.I. A method of testing electrodialysis stacks with regulation of the feed solution concentration // Desalination. – 2002. – V. 152. – P. 101—116.
10. Гребенюк В.Д., Пономарев М.И. Электромембранное разделение смесей. – К.: Наук. думка, 1992. – 183с.
11. Пушкар'єв О.В., Приймаченко В.М., Золкін І.О. Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води // Зб. наук. праць Ін-ту геохімії навколишнього середовища. – К., 2012. – Вип. 20. – С. 98—108.
12. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Байклза Н., Сегала Л.; пер. с англ. под ред. Роговина З.А. – М.: Мир, 1974. – Т.1. – 249 с.

**Зубко А. В., Пушкар'єв А. В., Долін В. В.(мл.), Розко А. Н. ЭЛЕКТРОДИАЛИТИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ТРИТИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН**

*В двухкамерной электродиализной установке с использованием гомогенных полимерных катионообменных и комбинированных минерально-целлюлозных мембран исследовано фракционирование  $^3\text{H}/^1\text{H}$  в водном растворе. Установлено, что на эффективность разделения изотопов влияет не только тип мембран, но и кислотно-щелочной режим электролита в камерах электродиализатора.*

**Zubko A. V., Pushkarev A. V., Dolin V. V. (Jr), Rozko A. N. ELECTRODIALYTIC FRACTIONATION OF TRITIUM IN WATER SOLUTION ASSISTED WITH POLYMERIC AND COMPOSITE MEMBRANES**

*The fractionation  $^3\text{H}/^1\text{H}$  in water solution has been studied in two-chamber electrodialysis apparatus arranged with homogeneous polymeric cationic-exchanged and combined mineral-cellulose membranes. The efficacy of isotope separation is under influence both by the type of membranes and acid-base conditions of electrolyte in the chambers of electrodialysis apparatus.*



УДК 549.51:543.5:539.122

**Пономаренко О. М.<sup>1</sup>, Іваницький В. П.<sup>1</sup>, Брик О. Б.<sup>1</sup>, Дудченко Н. О.<sup>1</sup>,  
Польшин Е. В.<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup> Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

## **ЗАЛЕЖНІСТЬ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ДЕЯКИХ ЗАЛІЗИСТИХ КВАРЦИТІВ КРИВОРІЗЬКОГО ВІД РОЗМІРІВ ЧАСТИНОК ЇХ МАГНІТНИХ І НЕМАГНІТНИХ ФРАКЦІЙ ЗА ДАНИМИ МЕСБАУЕРІВСЬКОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ**

*З використанням методів РФА, магнітних вимірів та месбауерівської спектроскопії вивчено вплив подрібнення та магнітної сепарації на фазовий склад і намагніченість насичення ( $M_S$ ) зразків залізистих кварцитів Криворізького. Показано, що кожний із зразків характеризується індивідуальним набором фаз і усередненими значеннями  $M_S$ . Найбільші значення  $M_S$  зафіксовані для зразків збагачених феримагнітним мінералом – магнетитами. Отримана залежність  $M_S$  від відносних площ головного феримагнітного мінералу – магнетиту в сумарних месбауерівських спектрах зразків, яка дозволяє оцінювати значення  $M_S$  по вмісту магнетиту в породі і навпаки. Гістограми взаємовідносин залізовмісних фаз в вивчених зразках, побудовані за даними месбауерівської спектроскопії, дозволяють контролювати збагачування рудного концентрату феримагнітними складовими.*

*Результати корисні для вдосконалення технологій переробки та збагачення залізних руд, які забезпечують найбільш повну і комплексну переробку мінеральної сировини та мінімізацію її відходів.*

### **Вступ**

Інтерес до вивчення залізистих кварцитів пов'язаний з їх зростаючим значенням як промислових руд та з їх особливим положенням, яке вони займають в геологічній історії Землі. Докембрійські залізисто-кременисті кварцити, найважливішою складовою частиною яких є смугасті залізисті кварцити, поширені на всіх континентах. Найкрупнішими районами розвитку залізисто-кременистих формацій на УКЩ є Криворізький, Кременчуцький та Белозерський. Породи, що складають ці формації, – різноманітні по літологічному складу і походженню: від типових вулканітів до виключно осадових. Розробка та впровадження прогресивних технологій для переробки та збагачення залізних руд, які забезпечують найбільш повну і комплексну переробку мінеральної сировини, максимальну утилізацію відходів та зменшення їх шкідливого впливу на оточуюче середовище, потребують всебічного вивчення мінеральних складових руд з притягненням новітніх наукових засобів. Одним із засобів підвищення ефективності технологій збагачення руд є магнітна сепарація подрібненої рудної сировини, яка при деяких розмірах частинок забезпечує максимальне очищення руди від нерудних домішок та збагачення її магнітними мінералами. Структура та магнітні характеристики залізовмісних мінералів, що входять до складу рудного концентрату, під впливом зовнішніх факторів (термічні, радіаційні, ультразвукові та магнітні поля, тиск, окисно-відновне середовище, мікроорганізми і т. д.) зазнають корінних перетворень [2, 10, 11, 13, 16, 18 та ін.]. При цьому процеси трансформації структури та магнітних характеристик суттєво залежать від розміру, хімічного складу та особливостей кристалічної ґратки вихідних мінералів. Магнітні мінерали при переході до нанорозмірів демонструють наявність неординарних властивостей. Дослідження впливу зовнішніх факторів на біогенні нанодисперсні залізовмісні мінерали показало можливість їх трансформації з отриманням матеріалів з унікальними фізичними властивостями [23].

Мета даної роботи – дослідження впливу розмірів та магнітної сепарації зразків залізистого кварциту із Криворізького залізорудного басейну на їхній фазовий склад і стан заліза в них.

**Об'єкти та методи дослідження**

Дві масивні глиби криворізьких кварцитів різного генезису, що відрізнялись чорно-червоно-сірою смугастістю (зразок 1) – осадового генезису і більш однорідним чорним кольором (зразок 2) – вулканогенного походження, після подрібнення були розділені за розмірами. Розміри зразків становили 0,4-0,63, 0,2-0,4 та <0,1 (для зразку 1), <0,2 (для зразку 2) мм. З застосуванням магнітної сепарації з кожного із них були виділені магнітна (м) та немагнітна + електромагнітна (нм+ем) фракції.

Для вивчення зразків використані методи: 1) рентгенівського фазового аналізу (РФА) – діагностика фаз, що складають зразки; 2) магнітних вимірів – визначення намагніченості насичення ( $M_s$ ); 3) ефект Мессбауера (ядерний гама-резонанс) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  – визначення залізовмісних фаз та вивчення валентного, координаційного і магнітного стану катіонів заліза в структурах співіснуючих фаз.

Діагностика фаз з використанням РФА проведена в відповідності з [20] за міжплощинними відстанями, визначеними за базальними рефlekсами дифрактограм.

Визначення намагніченості насичення проведено на магнітометрі (ІППФБ НАНУ, Київ) з сенсором Хола, що призначений для вимірювання параметрів петлі гістерезису. Калібрування приладу для вимірів намагніченості проводилась за еталонним зразком з відомим значенням намагніченості насичення. Як еталон використовувався зразок чистого нікелю, намагніченість насичення якого при кімнатній температурі становила  $54,4 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ .

Мессбауерівські спектри (МС) отримані на установці постійних прискорень з використанням джерела  $^{57}\text{Co}$  в матриці хрому при кімнатній температурі експозиції зразків. Обробка МС виконана по програмі Univem2, що реалізує метод найменших квадратів. Інтенсивності ліній поглинання в секстетах магнітного розщеплення попарно 1-6, 2-5 і 3-4, а півширини всіх шести ліній прирівнювались. В дублетах квадрупольного розщеплення прирівнювались як інтенсивності так і півширини обох ліній поглинання. Ізомерні зсуви наведені відносно  $\alpha$ -Fe.

**Експериментальні результати і їх обговорення**

*Результати рентгенівського фазового аналізу та магнітних вимірів.* Деякі фізико-хімічні характеристики зразків за даними РФА та значення вимірів намагніченості насичення наведено в табл. 1.

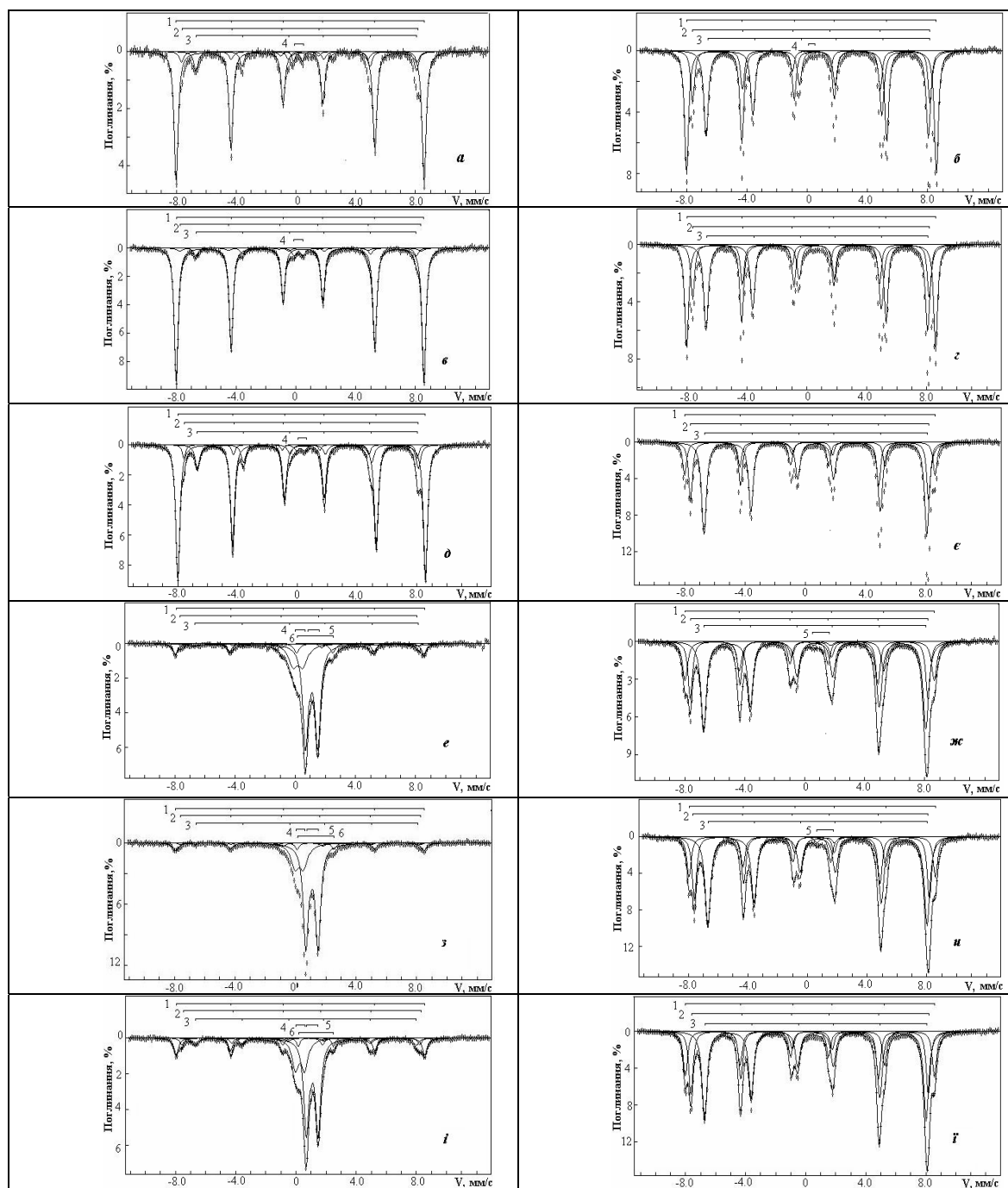
**Таблиця 1.** Деякі фізико-хімічні властивості зразків.

№ зразка	Розмір зерен, мм	Фракція	Мінеральні фази за даними РФА	$M_s$ , $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$
1 a	0,4÷0,63	нм+ем	Кварц, гематит, маггеміт	0
1 b	0,4÷0,63	м	Маггеміт, кварц, гематит	24
1 c	0,2÷0,4	нм+ем	Кварц, гематит	0
1 d	0,2÷0,4	м	Маггеміт, магнетит, гематит, лепідомелан	30
1 e	<0,1	нм+ем	Кварц, гематит	7
1 f	<0,1	м	Маггеміт, кварц	56
2 g	0,4÷0,63	нм+ем	Не визначалось	0
2 h	0,4÷0,63	м	- „ -	53
2 i	0,2÷0,4	нм+ем	- „ -	0
2 j	0,2÷0,4	м	- „ -	60
2 k	<0,2	нм+ем	Лепідомелан, ільменіт, каолініт	0
2 l	<0,2	м	Магнетит	60

Видно, що кожний із них характеризується індивідуальними набором фаз і усередненими значеннями намагніченостей насичення. Для магнітної фракції зразка 1 значення  $M_s$  зростає від 24 до  $56 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  зі зменшенням розмірів подрібнення від 0,4-0,63 до <0,1 мм. Менш значима зміна  $M_s$  зі зменшенням розмірів подрібнення зафіксована для

зразка 2. Найбільші значення  $M_s$  зразків пов'язані з присутністю в них феримагнітних мінералів – магнетиту і маггеміту.

Месбауерівська спектроскопія. МС вивчених зразків показані на рис. 1, а їх параметри і фазова належність наведені в табл. 2.



**Рис. 1.** Месбауерівські спектри немагнітної (а, в, д, е, з, і) та магнітної (б, г, є, ж, и, ї) фракцій зразків 1 (а, б, в, г, д, е) і 2 (е, ж, з, и, і, ї). Розмір зерен: 0,4 – 0,63 (а, б, є, ж); 0,2 – 0,4 (в, г, з, и); <0,1 (д, е); <0,2 (і, ї). Штрихами зверху спектрів позначено положення ліній поглинання: 1 –  $\text{Fe}^{3+}$  в структурі гематиту; 2 – сума  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраедричних (А) позиціях структури магнетиту і  $\text{Fe}^{3+}$ , які виключені із електронного обміну в його октаедричних (В) позиціях; 3)  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Fe}^{2+}$ , які охоплені електронним обміном в октаедричних (В) позиціях магнетиту; 4,6 –  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Fe}^{2+}$  в структурах фаз із залізом в парамагнітному стані відповідно; 5 –  $\text{Fe}^{2+}$  в структурі ільменіту.

Як бачимо, МС обох зразків представлені сумою трьох секстетів магнітного розщеплення та від одного до трьох парамагнітних дублетів різної природи.

Таблиця 2. Параметри МС зразків з частинками різних розмірів немагнітної та магнітної фракцій залізо-кремнієвих порід із Криворіжжя.

№ зразку	Розмір зерен, мм	Фракція	Фаза	$H_{\text{вн}}$ , кЕ	$I\text{З}$ , мм/с	$K\text{P}$ , мм/с	$\Gamma$ , мм/с	$S$ , %	$S_A/S_B$
1a	0,4÷0,63	Нм+ем	Гематит	514	0,37	0,19	0,32	78,2	0,563
			Магнетит А	489	0,23	0,00	0,36	7,1	
			В	457	0,68	-0,01	0,34	12,6	
			ПМФ( $\text{Fe}^{3+}$ )	0	0,15	0,59	0,24	2,1	
1б	0,4÷0,63	М	Гематит	513	0,37	0,19	0,31	45,1	0,514
			Магнетит А	487	0,27	0,01	0,30	18,5	
			В	456	0,67	0,01	0,35	36,0	
			ПМФ( $\text{Fe}^{3+}$ )	0	0,21	0,45	0,26	0,4	
1в	0,2÷0,4	Нм+ем	Гематит	513	0,37	0,20	0,30	87,9	0,516
			Магнетит А	499	0,23	-0,13	0,51	3,2	
			В	456	0,69	0,04	0,35	6,2	
			ПМФ( $\text{Fe}^{3+}$ )	0	0,19	0,61	0,38	2,7	
1г	0,2÷0,4	М	Гематит	514	0,37	0,18	0,30	40,7	0,519
			Магнетит А	488	0,27	0,00	0,29	20,3	
			В	457	0,67	0,01	0,35	39,1	
			ПМФ( $\text{Fe}^{3+}$ )	0	0,23	0,53	0,41	1,7	
1д	<0,1	Нм+ем	Гематит	513	0,37	0,19	0,32	77,2	0,416
			Магнетит А	486	0,26	-0,01	0,25	6,2	
			В	456	0,67	0,01	0,35	14,9	
			ПМФ( $\text{Fe}^{3+}$ )	0	0,23	0,53	0,41	1,7	
1е	<0,1	М	Гематит	513	0,37	0,17	0,31	16,4	0,514
			Магнетит А	487	0,27	0,00	0,30	28,4	
			В	457	0,66	0,01	0,37	55,2	
			ПМФ( $\text{Fe}^{3+}$ )	0	0,23	0,53	0,41	1,7	
2е	0,4÷0,6	Нм+ем	Гематит	510	0,35	0,14	0,47	14,3	0,500
			Магнетит А	490	0,35	0,00	0,36	2,1	
			В	463	0,62	0,00	0,77	4,2	
			ПМФ( $\text{Fe}^{3+}$ )	0	0,20	0,66	0,72	18,6	
			Ільменіт ( $\text{Fe}^{2+}$ )	0	1,08	0,77	0,44	55,4	
			Силікат ( $\text{Fe}^{2+}$ )	0	1,29	2,37	0,45	5,4	
2ж	0,4÷0,6	М	Гематит	514	0,38	0,13	0,41	21,5	0,511
			Магнетит А	491	0,28	-0,01	0,34	26,2	
			В	458	0,66	0,00	0,44	51,3	
			Ільменіт ( $\text{Fe}^{2+}$ )	0	1,08	0,77	0,44	1,0	
2з	0,2÷0,4	Нм+ем	Гематит	509	0,37	0,19	0,43	9,2	0,659
			Магнетит А	491	0,34	0,00	0,25	2,7	
			В	453	0,70	0,00	0,43	4,1	
			ПМФ( $\text{Fe}^{3+}$ )	0	0,28	0,57	0,60	20,3	
			Ільменіт ( $\text{Fe}^{2+}$ )	0	1,07	0,76	0,41	60,5	
			Силікат ( $\text{Fe}^{2+}$ )	0	1,32	2,37	0,35	3,2	
2и	0,2÷0,4	М	Гематит	512	0,38	0,15	0,35	18,8	0,563
			Магнетит А	488	0,28	0,00	0,34	28,7	
			В	455	0,66	0,01	0,44	51,0	
			Ільменіт ( $\text{Fe}^{2+}$ )	0	1,08	0,78	0,5	1,5	
2і	<0,2	Нм+ем	Гематит	511	0,36	0,15	0,37	16,4	0,667
			Магнетит А	489	0,31	0,00	0,33	6,0	
			В	454	0,65	-0,02	0,47	9,0	
			ПМФ( $\text{Fe}^{3+}$ )	0	0,28	0,62	0,53	19,0	
			Ільменіт ( $\text{Fe}^{2+}$ )	0	1,08	0,74	0,41	46,7	
			Силікат ( $\text{Fe}^{2+}$ )	0	1,31	2,29	0,26	2,9	
2ї	<0,2	М	Гематит	514	0,37	0,16	0,34	21,8	0,596
			Магнетит А	490	0,27	0,00	0,32	29,2	
			В	457	0,66	0,01	0,40	49,0	

**Примітка:**  $H_{\text{вн}}$  – внутрішнє магнітне поле на ядрі заліза;  $I\text{З}$  – ізомерний зсув відносно  $\alpha$ -заліза;  $K\text{P}$  – квадрупольне розщеплення;  $\Gamma$  – ширина ліній поглинання на половині висоти,  $S$  – відносна площа компоненти. Похибка вимірів  $H_{\text{вн}}$  –  $\pm 5$  кЕ,  $I\text{З}$ ,  $K\text{P}$ ,  $\Gamma$  –  $\pm 0,03$  мм/с,  $S$  –  $\pm 5$  %.

Секстети 1 з максимальними значеннями внутрішніх магнітних полів ( $H_{\text{вн}}=509\div 514$  кЕ) та квадрупольних розщеплень ( $KP=0,13\div 0,20$  мм/с) на порівняльній основі з літературними даними [22, 29] віднесені нами до резонансного поглинанням гамма-квантів на ядрах  $\text{Fe}^{3+}$  в структурі гематиту ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Для виділених секстетів гематиту спостерігається деяке систематичне (але в межах експериментальних похибок) зменшення значень  $H_{\text{вн}}$  порівняно зі стандартними значеннями для масивного природного мінералу.

Ефект може бути пов'язаний із впливом катіонного ізоморфізму  $\text{Fe} \rightarrow \text{Me}$  (метал) в структурі гематиту [19, 28], дисперсністю зразків [30] чи входженням ОН в структуру [17]. Останні два чинники не характерні для досліджуваних нами природних гематитів.

Антиферомагнітний гематит в складі немагнітної фракції всіх розмірів зразків 1 представлений як домінуюча фаза, вміст якої змінюється від 77,2 до 87,9 %. Його внесок в складі магнітної фракції дещо зменшується і для зразків з розмірами зерен  $0,4 \div 0,63$ ,  $0,2 \div 0,4$  і  $<0,1$  мм складає 45,1, 40,6 і 16,4 % відповідно. В складі немагнітної фракції зазначених розмірів зразків 2 домінуючий внесок складають парамагнітні фази (ПМФ), а вміст гематиту різко зменшується від 16,4 до 9,2 %. Різниця в представництві фаз обох зразків пов'язана з умовами утворення і еволюції вихідних порід. В складі магнітної фракції зразків 2 всіх трьох розмірів гематит зосереджується рівномірно. Його внесок в площі сумарних МС по мірі зменшення розмірів зерен складає 21,5, 18,8 і 21,8 %.

Слабко розділені секстети 2 і 3 по значенню параметрів згідно [22, 26] віднесені нами до резонансного поглинання гамма-квантів ядрами іонів  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраедричних (А) та іонів  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  в октаедричних (В) позиціях структури магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Питання електронного обміну між різновалентними катіонами в октаедричних позиціях, впливу ступеню стехіометрії складу магнетиту на співвідношенням площ ліній поглинання катіонів в обох структурних позиціях, впливу процесів ізоморфізму в структурі та окиснення іонів  $\text{Fe}^{2+}$  на формування МС досконало освітлювалось в наших більш ранніх роботах [8-11, 13, 16, 24, 32]. Всякі відхилення відношень  $S_A/S_B$  від значення 0,5, властивого для стехіометричного магнетиту, вказують на наявність впливу процесів окиснення  $\text{Fe}^{2+}$  та ізоморфних катіонних заміщень в структурних позиціях чи існування домішкових фаз з нерозділеним внеском в сумарний спектр.

Видно (табл. 2), що внески площ секстетів поглинання магнетитів в сумарні спектри магнітної фракції зразків 1 зі зменшенням фіксованих розмірів подрібнення збільшуються і складають для них 54,5, 59,4 і 83,6 %. Для магнітної фракції зразків 2 значення цих внесків, в межах похибок експерименту майже незмінні (як і для гематитів) і складають: 77,5, 79,7 і 78,2 %. Незмінність внесків магнітних і немагнітних фракцій може бути пояснено існуванням в породі, з якої підготовлені зразки 2, твердого розчину гематит-магнетит.

Внесок резонансного поглинання катіонів заліза в структурі магнетиту, що входить до складу немагнітних фракцій зразків, в порівнянні зі зразками магнітних фракцій, зменшується і в порядку падіння розмірів зерен становить 19,7, 9,4 та 21,1 % (зразки 1) і 6,3, 6,8 та 15 % (зразки 2).

В відповідності з експериментально встановленою залежністю ізомерного зсуву та квадрупольного розщеплення для різновалентних та різнокоординованих іонів заліза в структурах силікатів [3, 15] дублет квадрупольного розщеплення 4, який присутній в МС в слідових (зразки 1) та суттєвих значеннях відносних площ (зразки 2), характеризується значеннями ізомерних зсувів від 0,15 до 0,28 мм/с, припустимо приписаний нами іонам  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраедричній координації неоднорідних по складу алюмосилікатів, в структурі яких залізо знаходиться в парамагнітній формі. Зменшення ізомерного зсуву в МС тетраедричного  $\text{Fe}^{3+}$ , порівняно з октаедричним, обумовлено збільшенням ковалентності його зв'язку з лігандами при зменшенні координаційного числа. Конкретизувати назву алюмосилікату не представляється можливим. За даними РФА в складі зразків діагностовано три силікати – кварц, лепідомелан, каолінит, в складі кожного з яких залізо може локалізуватись в тетраедричних позиціях.

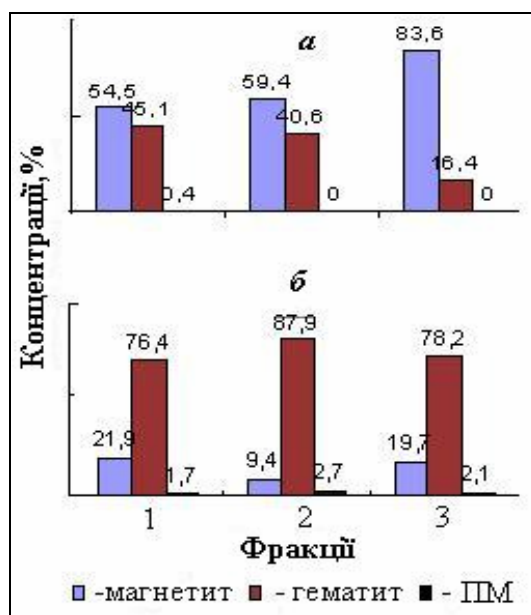
Спираючись на вищезгадану залежність, дублет 6 в МС немагнітної фракції зразків 2 з параметрами високоспінових іонів  $\text{Fe}^{2+}$  в октаедричній координації логічно пов'язати з

поглинанням закисного заліза в структурі домішкової ПМФ– алюмосиліката. Таким в складі зразків 2 за даними РФА діагностовано лепідомелан – залізистий різновид біотиту шаруватої будови, який зустрічається в збагачених Fe і збіднених Mg породах. Логічно, зазначений дублет пов'язати з сумарним поглинанням закисного заліза в цис- і транс-позиціях структури лепідомелану. Цей висновок базується на досвіді вивчення нами біотитів різного складу за допомогою месбауерівської спектроскопії [12, 15]. Внесок дублету  $\text{Fe}^{2+}$  в МС немагнітних фаз зразків 2 в порядку падіння розмірів частинок знижувався і становив 5,4, 3,2 і 2,9 %.

Квадрупольні дублети з  $I = 3 = 1,07 \div 1,08$  мм/с та  $K = 0,74 \div 0,78$  мм/с в сумарних МС зразків 2 в відповідності з літературними даними [14, 21, 31, 34, 35] пов'язані нами з резонансним поглинанням  $\text{Fe}^{2+}$  в структурі ільменіту ( $\text{FeTiO}_3$ ). Дублети 4 в МС зразків 2, на відміну від дублетів 4 зразків 1, можуть бути пов'язані з резонансним поглинанням  $\text{Fe}^{3+}$  в структурі продукту окиснення ільменіту – аризоніту. Месбауерівські параметри дублетів відповідають літературним даним для окисленої форми ільменіту – проаризоніту, який має в якості основи рутилову структуру [4]. Рутил ( $\text{TiO}_2$ ), імпантований іонами заліза ( $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ), також описується МС з близькими параметрами [7]. На зв'язок дублетів 4 з ільменітом може вказувати також мала і близька до сталого значення зміна співвідношень площ дублетів 5 і 4 в нм-ем фракціях зразків 2 з частинками всіх розмірів (0,34 – 0,41).

Присутність ільменіту в великих кількостях серед складових фаз зразків 2 свідчить про збагачення середовища мінералоутворення титаном та можливість його входження в структуру інших співіснуючих мінералів, зокрема магнетиту і гематиту. Зростання співвідношень  $S_A/S_B$  в МС магнетиту зразків 2 може свідчити про входженням Ті в його структуру. За даними рентгеноструктурного аналізу  $\text{Ti}^{4+}$  в структурах шпінелевого типу „заселяє” октаедри, чим саме впливає на симетрію оточення катіонів заліза [27]. Показником наявності локальних змін симетрії оточення октаедричних катіонів магнетиту зразків 2 (вірогідно, під впливом ізоморфних домішок Ті) може слугувати розширення ліній секстету В в МС, порівняно зі зразками 1. На наявність ізоморфних заміщень в структурі ж гематиту вказують і дещо менші значення  $H_{\text{вн}}$ , порівняно зі стандартними значеннями для стехіометричного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Зведена гістограма взаємовідносин залізовмісних фаз в вивчених зразках 1 за даним месбауерівської спектроскопії показана на рис. 2.



**Рис. 2.** Гістограми вмісту співіснуючих фаз магнітної (а) та немагнітної (б) фракцій зразків 1 з різними розмірами зерен 1 (0,4-0,63 мм), 2 (0,2-0,4 мм), 3 (< 0,001 мм).

Гістограма побудована, використовуючи значення відносних площ резонансних компонент окремих фаз в сумарних МС зразків та допускаючи рівність ймовірностей для безфонових процесів ( $f$ ) в складових фазах. Відомо [5], що саме інтенсивність поглинання (площа під кривою поглинання) використовується для практичних концентраційних оцінок, оскільки вона пропорційна  $f$  та густині зразка – кількості ядер на одиницю його площі ( $N$ ). Разом з тим існують відомості про нерівність значень відносних ефектів месбауерівського поглинання для деяких із мінералів, ідентифікованих нами в якості складових вивчених зразків. Так для магнетиту, гематиту та ільменіту вони визначені: 3,8, 3,0 і 10,1 % відповідно [6].

Із рис. 2б видно, що немагнітна фракція зразку 1 з різними розмірами частинок представлена набором із трьох мінеральних фаз: магнітних – феримагнітного магнетиту та антиферомагнітного гематиту, а також мінерально неіндефікованої ПМФ із залізом в трьохвалентному стані. Внесок гематитової компоненти в сумарному МС є домінуючим. Залишковий внесок в МС частинок всіх фіксованих розмірів належить в основному магнетиту. Для частинок з мінімальними розмірами він дещо зростає. В складі магнітної фракції зразків 1 зі зменшенням розмірів їх частинок спостерігається збільшення внеску феримагнітного магнетиту і його зменшення для антиферомагнітного гематиту. Внесок ПМФ падає до нуля для частинок  $<0,4 \pm 0,63$  мм.

Немагнітна фракція в різнорозмірних частинках зразків 2 збагачена до 84 % ПМФ, головною складовою в яких є ільменіт. Максимальний внесок магнітно впорядкованих фаз – магнетиту і гематиту в сумарному МС зразку з розмірами частинок  $<0,2$  мм складає 15 і 16,4 % відповідно. В МС магнітної фракції зразку 2 з розмірами частинок  $<0,2$  мм низькоінтенсивний внесок ПМФ падає до нуля. Внески магнетиту і гематиту в зразках з усіма розмірами частинок близькі до постійних і тримаються на рівні  $\sim 80$  і  $\sim 20$  % відповідно.

Із аналізу експериментальних результатів випливає, що для отримання рудного концентрату максимально збагаченого магнетитом шляхом магнітної сепарації подрібненої маси залізистих кварцитів рекомендується їх подрібнення до розмірів  $\sim 0,1$  мм. Це забезпечує максимальне звільнення концентрату від ПМФ, зменшення в ньому внеску гематиту та збагачення концентрату магнетитом до  $\sim 80$  %.

Отримані результати можуть бути використані для вдосконалення технологій переробки та збагачення залізних руд, які забезпечують найбільш повну і комплексну переробку мінеральної сировини з максимальною утилізацією відходів і виключенням їх шкідливого впливу на навколишнє середовище.

### **Намагніченість насичення, як функція вмісту магнетиту в складі зразків**

Серед мінералів, що визначають магнітні властивості залізистих кварцитів, головним є магнетит. Відомо [33], що нижче температури Кюрі магнетит є феромагнетиком з магнітним моментом ( $\mu$ ) рівним чотирьом магнетонам Бора  $4\mu_B$  на одну ізольовану молекулу, що відповідає чотирьом полярним електронним спінам, асоційованим з октаедричними  $Fe^{2+}$ . Магнітні моменти в речовині відрізняються по величині від  $\mu$  відповідних ізольованих атомів (іонів). Їх значення в феромагнітних кристалах Fe – середньоспінові і дорівнюють  $2,218 \mu_B$ . Різниця обумовлена істотною зміною руху електронів (носіїв магнітних моментів) в кристалі, порівняно з їх станом в ізольованих атомах. В металевих кристалах при перекритті  $d$ -електронних шарів сусідніх іонів відбувається колективізація їх електронів. При цьому спонтанна намагніченість не є адитивною сумою  $\mu$  окремих іонів, а визначається із умови мінімальної суми енергії обмінної взаємодії.

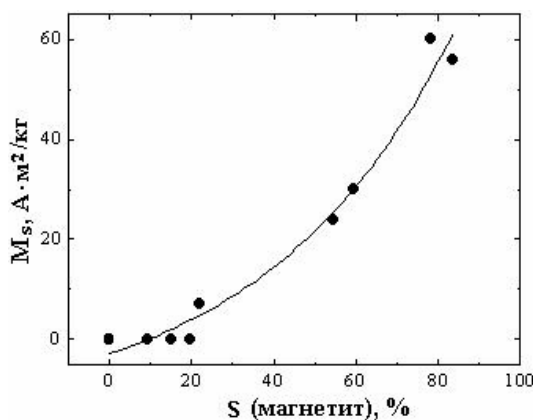
В структурі магнетитів спіни октаедричних іонів  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  орієнтовані назустріч спінам тетраедричних  $Fe^{3+}$ , так що магнітні моменти  $Fe^{3+}$  компенсуються, залишаючи спонтанну намагніченість рівну одному магнітному моменту  $Fe^{2+}$  на формульну одиницю. Тобто сумарну намагніченість ґратки магнетиту обумовлює незбалансованість магнітних моментів підґраток його структури.

Залежність намагніченості насичення (табл. 2) від відносної площі компоненту магнетиту в сумарних МС зразків (табл. 1) показана на рис. 3. Залежність описується

експоненціальним рівнянням, яке може бути використано для оцінки намагніченості насичення рудних концентратів (і навпаки):

$$M_S = a \cdot \exp(S/b) + c,$$

де постійні визначаються  $a = 13, 226$ ;  $b = 46,642$ ;  $c = -16,571 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$  при значенні R-фактора 0,9839.



**Рис. 3.** Залежність намагніченості насичення від відносної площі магнетиту в сумарних МС зразків.

Великий розкид експериментальних точок відносно усередненої кривої, на наш погляд, може бути пояснено точністю вимірів, стехіометрією складу магнетитів та можливим впливом співіснуючих антиферомагнітних фаз – гетиту та гематиту, які при деяких умовах можуть проявляти слабкий феромагнетизм [1]. Наведення слабого феромагнетизму пов'язується зі структурними неоднорідностями, що приводять до порушень колінеарності спінів  $\text{Fe}^{3+}$ . Відхилення спінів від строго антипаралельного напрямку чи від повної компенсації внеску спінів з протилежним напрямком пояснюється наявністю дефектів в кристалічній ґратці, як то неоднорідностей, які вносяться додатковою водою, магнітних домішок (наприклад, продуктів дегідратації), текстурних особливостей. Слабкий феромагнетизм крупнокристалічних гематитів при температурах вище температури переходу Моріна (260 К), по А. Дзялошинському [25], обумовлений відхиленням спінів  $\text{Fe}^{3+}$  від осі антиферомагнетизму на невеликий кут в базисній площині (111). При температурах переходу Моріна (948 К) і нижче має місце перехід до чисто антиферомагнітного стану з переорієнтацією спінів в напрямку [111]. При температурах Кюрі і вище, коли відбувається перехід гематиту в парамагнітний стан, слабкий феромагнетизм також зникає.

### Висновки

Два види порід залізистих кварцитів Криворіжжя осадового та вулканогенного походження подрібнено до розмірів частинок  $0,4 \div 0,63$ ,  $0,2 \div 0,4$ ,  $< 0,2$  і  $< 0,1$  мм і розділено шляхом магнітної сепарації на магнітну та немагнітну + електромагнітну фракції. З використанням методів РФА, магнітних вимірів та месбауерівської спектроскопії вивчено вплив подрібнення та магнітної сепарації зразків на їх фазовий склад і намагніченість насичення  $M_S$ . Показано, що кожний із зразків характеризується індивідуальним набором фаз і усередненими значеннями намагніченостей насичення. Найбільші значення  $M_S$  зафіксовані для зразків збагачених феромагнітними мінералами – магнетитами. Отримана залежність  $M_S$  від відносних площ головного феромагнітного мінералу – магнетиту в сумарних МС зразків, яка дозволяє оцінити значення  $M_S$  по вмісту магнетиту в породі та навпаки. Розкид експериментальних точок відносно усередненої залежності пояснено точністю вимірів, стехіометрією складу магнетитів та можливим впливом співіснуючих антиферомагнітних фаз – гетиту та гематиту, які при деяких умовах можуть проявляти слабкий феромагнетизм.



Гістограми взаємовідносин залізовмісних фаз в вивчених зразках, які побудовані за даними месбауерівської спектроскопії, дозволяють контролювати збагачування рудного концентрату феримагнітними складовими. Гістограми зразків 1 показують, що обидві фракції зразків з різними розмірами частинок представлені набором із трьох мінеральних фаз: домінуючих – магнетиту та гематиту, в яких залізо знаходиться в магнітовпорядкованому стані, та підпорядкованої, достеменно не ідентифікованої мінеральної фази, в якій  $\text{Fe}^{3+}$  знаходиться в парамагнітному стані. Зі зменшенням розмірів частинок магнітної фракції спостерігається збагачення концентрату вмістом феримагнітного магнетиту і його зменшення вмістом антиферромагнітного гематиту. Внесок ПМФ падає до нуля для частинок з розмірами  $<0,4 \pm 0,63$  мм.

Немагнітна фракція в різнорозмірних частинках зразків 2 збагачена до 84 % ПМФ, головною складовою в яких є ільменіт. В магнітній фракції зразку 2 з розмірами частинок  $<0,2$  мм вміст ПМФ падає до нуля. Внески магнетиту і гематиту в зразках з усіма фіксованими розмірами частинок близькі до постійних і тримаються на рівні  $\sim 80$  і  $\sim 20$  % відповідно.

Із аналізу експериментальних результатів випливає, що для отримання рудного концентрату максимально збагаченого магнетитом шляхом магнітної сепарації подрібненої маси залізистих кварцитів рекомендується їх подрібнення до розмірів  $\sim 0,1$  мм. Це забезпечує повне звільнення концентрату від ПМФ, зменшення в ньому внеску гематиту та його збагачення магнетитом до  $\sim 80$  %.

Результати корисні для вдосконалення технологій переробки та збагачення залізних руд, які забезпечують найбільш повну і комплексну переробку мінеральної сировини та мінімізацію впливу відходів на навколишнє середовище.

1. Багин В.И. Температурные превращения минералов гидрогетит-сидеритового рядов в магнетизме осадочных пород. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. доктора физ.-мат. наук. М.: 1979, 40 с.
2. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Елианский В.А., Иваницкий В.П. Влияние условий осаждения гидроксидов железа (III, II) на фазовый состав, морфологию частиц и свойства осадков // Неорг. материалы. – 2000. – **36**, № 4. – С. 431 – 439.
3. Бенкрофт Г., Меддок А., Барнс Р. Применение эффекта Мессбауэра к минералогии силикатов: I. Силикаты железа с известной структурой. В сб.: Физика минералов. М.: Мир, 1971. – С. 179 – 204.
4. Быков А.Д., Овсянников Е.А. Ядерный гамма-резонанс применительно к ильмениту и продуктам его гипергенного изменения в рассыпных месторождениях // Журнал физ. химии. – 1983. – **57**, № 4. – С. 1028 – 1030.
5. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. Принципы и применения. М.: Мир, 1966. – 172 с.
6. Гольданский В.И., Доленко А.В., Егiazаров Б.Г. и др. Гамма-резонансные методы и приборы для фазового анализа минерального сырья. М.: Атомиздат, 1974. – 144 с.
7. Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г., Хрипунов Д.М. и др. Мессбауэровские исследования магнитного фазового состава монокристаллического рутила ( $\text{TiO}_3$ ), имплантированного ионами железа // Письма в ЖТФ. – 2009. – **35**, вып. 11. – С. 1 – 9.
8. Иваницкий В.П., Брик А.Б., Дудченко Н.А. и др. Мессбауэровская спектроскопия искусственных магнитоупорядоченных частиц // Минерал. журн. – 2012. – **34**, № 1. – С. 35 – 47.
9. Иваницкий В.П., Брик О.Б., Дудченко Н.О. та ін. Особливості кристалохімічного стану катіонів заліза в синтетичних магнітовпорядкованих наночастинках оксидів і гідроксидів заліза за даними месбауерівської спектроскопії // Минерал. журн. – 2011. – **33**, № 3. – С. 5 – 12.
10. Иваницкий В.П., Иванов Б.Н., Ракович Ф.И. Магнетит-гематитовые реакции на контакте с урановыми минералами в натриевых метасоматитах-альбититах // Минерал. журнал. – 1992. – **14**, № 3. – С. 40 – 48.
11. Иваницкий В.П., Матяш И.В., Коваль В.Б., Вознюк П.О. Влияние облучения на превращения гематита в гидротермальных растворах // Минерал. журнал. – 1984. – **6**, № 4. – С. 32 – 36.
12. Калиниченко А.М., Литовченко А.С., Матяш И.В. и др. Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии. К.: Наук. думка, 1973. – 106 с.
13. Коваль В.Б., Иваницкий В.П., Матяш И.В., Вознюк П.О. Экспериментальное изучение взаимодействия гематита с карбонатными растворами // Геол. журн. – 1984. – **44**, № 3. – С. 110 – 114.
14. Мальшева Т.В. Эффект Мессбауэра в геохимии и космохимии. М.: Наука, 1975. – 166 с.
15. Матяш И.В., Калиниченко А.М., Литовченко А.С. и др. Радиоспектроскопия слюд и амфиболов. Киев: Наук. думка, 1980. – 188 с.

16. Мухамедгалиева А.Ф., Иваницкий В.П., Экономова Л.Н. Изменение валентного состояния железа и намагнитченности железистого кварцита, облученного светом лазера на  $\text{CO}_2$  // Химия высоких энергий. – 1994. – **28**, № 4. – С. 373 – 375.
17. Николаева Э.П., Спирина И.С., Коровушкин В.В. и др. Минералы железа в комплексных окисленных рудах // ЗВМО. – 1986. – ч. **115**, вып. 4. – Р. 478 – 489.
18. Пашкова Е.В., Иваницкий В.П., Белоус А.Г. и др. Влияние условий получения гидроксидов железа (II) на фазовый состав осадков и форму их микрочастиц // Укр. хим. журн. – 1995. – **61**, № 5. – С. 7 – 10.
19. Ткачева Т.В., Умнова Е.Г. Об особенностях синтетических и природных алюмосодержащих гетитов и гематитов // Новые данные о минералах. Вып. 30. М.: Наука, 1982. – С. 200 – 205.
20. ASTM. Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. Philadelphia, 1946-1969.
21. Barry N. Warner, Peter N. Shive, Jaines L. Allen, Colin Terry. A Study of the Hematite-Ilmenite Series by the Mossbauer Effect // J. Geomag. Geoelectr. – 1972. – **24**. – Р. 353 – 367.
22. Bauminger R., Cohen S.G., Marinov A., Ofer S. Study of the internal fields acting on iron nuclei in iron garnet, using the recoil-free absorption in  $\text{Fe}^{57}$  of the 14,4 keV gamma radiation from  $\text{Fe}^{57\text{m}}$  // Phys. Rev. – 1961. – **122**, № 3. – Р. 743 – 748.
23. Brik A.B. Anomalous signals registered by EPR spectrometer in nanoscale particles of organic and mineral components of biominerals // Mineralogical Journal. – 2002. – **24**, № 5/6. – Р. 29 – 39.
24. Dudchenko N.O., Ivanitsky V.P., Brik A.B. Saturation magnetization and phase composition of synthesized magnetic nanoparticles // 1 – th international conference. Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2011). Proceedings. V. 2, part 1. Alushta, Crimea, Ukraine. Sept. 27 – 30, 2011. Sumy, Sumy State University, 2011. – Р. 176 – 180.
25. Dzyaloshinsky A.A. thermodynamic theory of „weak” ferromagnetism of antiferromagnetics // J. Phys. Chem. Solids. – 1958. – **4**, № 4. – Р. 241 – 255.
26. Evans B.J., Haffner S.S.  $\text{Fe}^{57}$  Hyperfine Fields in magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) // J. Appl. Phys. – 1969. – **40**, № 3. – Р. 1411 – 1413.
27. Fujino Kijoshi. Cation distribution and local variation of site symmetry in solid solution series,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeTiO}_4$  // Miner. J. – 1974. – **7**, № 5 – Р. 472– 488.
28. Janot C., Gibert H. Les constituants du fer dans certaines bauxites naturelles etudies par effect Mossbauer // Bull. Soc. Er. Miner., Cristallog. – 1970. – **93**, № 2. – Р. 213 – 223.
29. Kistner O.C., Sunyar A.W. Evidence for quadrupole interaction of  $\text{Fe}^{57\text{m}}$  and influence of chemical binding on nuclear gamma-ray energy // Phys. Rev. Lett. – 1960. – **4**, № 8. – Р. 412 – 415.
30. Kundig W., Bommel H., Constabaris G., Lindquist R.H. Some properties of supported small  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles determined with the Mossbauer effect // Phys. Rev. – 1966. – **142**, № 4. – Р. 327 – 333.
31. Ruby S.L., Shirane G. Magnetic Anomaly in  $\text{Fe TiO}_3\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Sistem by Mossbauer Effect // Phys. Rev. – 1961. – **123**, № 4. – Р. 1239 – 1240.
32. Shpak A.P., Brik A.B., Dudchenko N.O. et al. Properties of nanoscale magnetically ordered particles of iron oxides and hydroxides, synthesized by different technologies // Mineral. Journ. – 2010. – **32**, № 1. – Р. 5 – 13.
33. Smith J., Wijn H.P.J. Ferrites. New York: Wiley, 1959. – 369 p.
34. Быков А.Д., Овсянников Е.А. Ядерный гамма-резонанс применительно к ильмениту и продуктам его гипергенного изменения в рассыпных месторождениях // Журнал физ. химии. – 1983. – **57**, № 4. – С. 1028 – 1030.
35. Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г., Хрипунов Д.М. и др. Мессбауэровские исследования магнитного фазового состава монокристаллического рутила ( $\text{TiO}_3$ ), имплантированного ионами железа // Письма в ЖТФ. – 2009. – **35**, вып. 11. – С. 1 – 9.

**Пономаренко А. Н., Иваницкий В. П., Брик А. Б., Дудченко Н. А., Польшин Э. В.**  
**ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ**  
**КРИВОРОЖЬЯ ОТ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ИХ МАГНИТНЫХ И НЕМАГНИТНЫХ ФРАКЦИЙ ЗА**  
**ДАНЫМИ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

С использованием методов РФА, магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии изучено влияние дробления и магнитной сепарации на фазовый состав и намагнитченность насыщения ( $M_s$ ) образцов железистых кварцитов Криворожья. Показано, что каждый из образцов характеризуется индивидуальным набором фаз и усредненным значением  $M_s$ . Наибольшие значения  $M_s$  зафиксированы для образцов обогащенных ферримангнитными минералами – магнетитами. Получена зависимость  $M_s$  от относительных площадей главного ферримангнитного минерала – магнетита в суммарных МС образцов, которая позволяет оценить значения  $M_s$  по содержанию магнетита в породе и наоборот. Результаты полезны для усовершенствования технологий переработки и обогащения железных руд, которые обеспечивают наиболее полную и комплексную переработку минерального сырья.

**Ponomarenko O. M., Ivanitskiy V. P., Brik A. B., Dudchenko N. O., Polshin E. V.**  
DEPENDENCE OF THE PHASE COMPOSITION EFFECT OF SOME FERRUGINOUS QUARTZITES  
OF KRYVORIZHZHYA ON THE PARTICLE SIZE OF THEIR MAGNETIC AND NON-MAGNETIC  
FRACTIONS BY MOSSBAUER SPECTROSCOPY DATA

*Effect of mechanical fragmentation and magnetic separation on the phase composition and saturation magnetisation ( $M_s$ ) of the samples of ferruginous quartzite from Kryvorizhzhya was studied by X-Ray diffraction, magnetometry and Mossbauer spectroscopy. It was shown, that each sample characterised by individual phase composition and averaged  $M_s$  value. Samples, enriched with ferrimagnetic material – magnetite – have the greatest  $M_s$  values. Dependence of saturation magnetisation from relative areas of mean ferrimagnetic material – magnetite – in integral spectra of the samples allows to estimate values of saturation magnetisation by magnetite content in the rock. Correlation hystograms of iron-containing phases in studied samples, built by Mossbauer spectroscopy data, allow to control enrichment of rock concentrate by ferrimagnetic components.*

*Obtained results are useful for improvement of iron ore processing and enrichment technologies, that ensure most full and complex processing of mineral feedstock.*

УДК [553.493 : 546.841 + 551.311] (477)

Сушук К. Г.

ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

## ЗАКОНОМІРНОСТІ МІГРАЦІЇ І КОНЦЕНТРАЦІЇ ТОРІЮ В ЗОНІ ГІПЕРГЕНЕЗУ НА ТЕРИТОРІЇ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

*Міграція торію в зоні гіпергенезу на території Українського щита відбувається у формі стійких до вивітрювання мінералів, що містять торій, та в іонній формі із помірно лужними та кислими водами. Концентрація торію у мінеральній формі відбувається переважно в корах вивітрювання кристалічних порід з утворенням вторинних акумуляцій та у розсипах різного типу та віку. Рухомим торієм збагачуються глинисті мінерали каолінової групи кір вивітрювання, гідроксиди алюмінію бокситів та гідроксиди заліза й марганцю в гідрогенних уранових родовищах.*

### Вступ

Сучасна ядерна енергетика з метою застосування більш безпечних реакторів, ніж існуючі, передбачає використання в якості палива торію. МАГАТЕ вже з 1991 року підтримує програми із застосуванням в АЕС ядерного палива на основі торію, як більш безпечного, ніж уран. Відпрацьоване торієве ядерне паливо вимагає значно менше різного роду витрат для його переробки і зберігання, ніж уранове. У зв'язку з цим в останні десятиліття інтерес до торію істотно зріс, зокрема до наявності сировинної бази, яка могла б задовольнити потреби промисловості.

Враховуючи той факт, що основний промисловий потенціал торію в світі становлять розсипні його родовища, які формувалися у гіпергенних умовах в різні геологічні епохи, виявлення закономірностей його міграції і концентрації в зоні гіпергенезу на території Українського щита становить певний науковий та практичний інтерес. В основу проведених досліджень покладено аналіз відомих геологічних матеріалів – результатів пошукових робіт, публікацій, тощо, – а також особисті спостереження автора під час вивчення закономірностей міграції та концентрації в зоні гіпергенезу іншого радіоактивного елементу – урану.

Основні значущі концентрації торію в осадовому чохлаї УЩ відомі у корі вивітрювання кристалічних порід, делювіальних та елювіальних розсипах ближнього зносу, як правило, генетично пов'язаних з концентраціями торію у корах вивітрювання, та в гідрогенних (екзогенних та полігенних) родовищах урану. Дослідження сучасних делювіальних та елювіальних розсипів необхідні для розуміння закономірностей формування древніх метаморфізованих розсипів докембрійського віку.

**Торій у корі вивітрювання кристалічних порід.** У корі вивітрювання торій представлений стійкими до вивітрювання, переважно торійвмісними мінералами: твердими ( $H > 5$ ) безводними малорозчинними у воді, слабких кислотах та лугах фосфатами (монацит, ксенотим), оксидами (лопаріт) та силкатами (ортит, циркон). Всі ці мінерали, крім торію, містять інші метали (Ta, Nb, Be, P, U, Zr), які вилучаються з комплексних руд одночасно.

В екзогенних умовах торій мігрує переважно в іонній формі, хоча певна роль належить колоїдним розчинам. При цьому торій свою валентність не міняє, на відміну від урану, який переходить у шестивалентну форму. Лабораторні дослідження по вилугуванню торію з порід свідчать про його можливу міграцію у гіпергенному процесі із помірно лужними та кислими водами [12].

В зоні гіпергенезу торій, як правило, не формує власних мінералів. Вилучений з ендегенних утворень в розчиненому стані, він або розсіюється, або адсорбується на гідроксидах Fe, Mn, Al. Як виняток, можна навести факт встановлення ураноториту та ферриториту в зоні окислення на Миколаївському торій-урановому родовищі [2]. Зазвичай в каолінах, бокситах та глинах вміст торію, мінералогічні форми знаходження й

співвідношення з іншими елементами (гідролізаторами) наслідуються з кори вивітрювання, що залягає нижче (а в підсумку залежать від вмісту в корінних породах).

Проведеними дослідженнями на території СНД у різні роки встановлено, що боксити багатьох рудних районів характеризуються підвищеною радіоактивністю. Зокрема, ряд бокситових покладів на території Сибірської платформи відрізняються аномальними, а то й високими концентраціями торію ( $25 - 50 \cdot 10^{-4} \%$ , а іноді до  $200 - 764 \cdot 10^{-4} \%$ ) безпосередньо в бокситах. Експериментальними роботами встановлено, що вміст торію в бокситах залежить від концентрації глинозему [7, 12].

Численними дослідженнями доведено, що вміст торію в корах вивітрювання прямо залежить від вмісту його в кристалічних породах, а також від розподілу його під впливом гіпергенних процесів. Зокрема, геохімічні дослідження на території УЩ [3] показали, що не всі породи у складі фундаменту можуть розглядатися у якості джерел надходження мінералів торію в кори вивітрювання. Так, до монацитоносних комплексів відносяться гранітоїди бердичівського, житомирського, уманського, кіровоградського, новоукраїнського, анадольського комплексів, а також чарнокіти побузького та ендербіти гайворонського комплексів. Плагіогранітоїдні комплекси (звенигородський, інгулецький, дніпропетровський та інші), гранітоїди гайсинського комплексу та формації рапаківі, а також більшість метаморфічних утворень не можуть розглядатись у такій якості.

На підставі проведених досліджень, в тому числі співставлення вмісту радіоактивних елементів в породах (торію, урану, калію) з тепловими потоками в земній корі, автори допускають, що зменшення вмісту радіоактивних елементів в земній корі з глибиною слід шукати у перерозподілі їх під впливом гіпергенних процесів. В ході вивітрювання кристалічних порід торій (разом з ураном) вилугується з верхнього шару порід, де відбувається каолінізація. Разом з водами, що містять кисень, він переміщується у більш глибокі шари й накопичується на відносно відновлювальному бар'єрі в нижній частині кори вивітрювання та безпосередньо під нею у незмінених породах.

Як приклад можна навести дослідження Ю.Г. Герасимова та ін. [4], проведені для Подільського блоку УЩ, де потужність кори вивітрювання зазвичай складає 20-40 м, а в зонах розломів збільшується до 100-120 м. Авторами встановлено, що для верхніх зон кори вивітрювання (каолінової) характерні окислювальні умови з  $pH = 6,0-6,5$ . Для нижніх, починаючи з нижньої частини гідрослюдисто-каолінової зони, нерідко співпадаючої із дзеркалом тріщинних вод, характерні більш відновлювальні умови з  $pH = 7,5-8,0$ . На цьому відновлювальному бар'єрі й починається накопичування ряду елементів, в тому числі радіоактивних, що виносяться із верхніх зон. Торій, що знаходиться переважно у стійких мінералах, має тенденцію до меншого виносу з верхніх зон і накопиченню в проміжних.

Вивчення кір вивітрювання різного типу в минулі роки на території колишнього СРСР дозволило встановити ряд закономірностей поведінки в них торію. Так, в корі вивітрювання каолінітового типу гранітів та в елювії гідрослюдистої стадії лужних трахітів ряду районів [15] вміст торію збільшується у 2-3 рази у порівнянні з незміненими породами. Тобто, відбувається відносне накопичення торію у корі вивітрювання в результаті його виносу на стадіях проміжного й кінцевого вилугування з корінних порід. Вивітрювання ефузивів до стадій проміжного вилугування також супроводжується виносом торію, і кількість його в елювії зон кінцевого вилугування різко збільшується. При цьому розподіл торію в елювії зон вилугування усіх профілей в загальних рисах співпадає з розподілом деяких рідкісних елементів, а, крім того, в профілях вивітрювання ефузивів – з розподілом оксиду алюмінію. Встановлено також, що глинисті мінерали каолінітової групи із зон вилугування гранітів іноді значно збагачені рухомим торієм. Вміст рухомого торію знаходиться у прямій залежності від обводнення глинистих мінералів [15].

Таким чином, короутворення на кристалічних породах супроводжується міграцією торію з утворенням вторинних акумуляцій, а в разі вивітрювання збагачених торієм порід ці вторинні акумуляції можуть досягати промислових концентрацій. З цієї точки зору особливої уваги заслуговують діючі каолінові комбіати. Таким об'єктом на території Українського

щита є Глухівецько-Турбівський рудний вузол – один з найбільших за площею, запасами та ресурсами каолінів, рідкісноземельних металів, торію та цирконію. У субстраті кори вивітрювання Глухівецько-Турбівського рудного вузла переважають граніти бердичівського комплексу з досить високим вмістом монациту та циркону. На площі розвитку бердичівських гранітів в корах вивітрювання вміст монациту подекуди сягає  $5 \text{ кг/м}^3$  при середньому вмісті  $100 \text{ г/м}^3$ . Додатковим джерелом концентрації цих мінералів у корі вивітрювання є кварц-польовошпатові метасоматити зон розривних порушень з циркон-рідкісноземельною мінералізацією; середній вміст циркону і монациту в них сягає кількох кілограмів на метр кубічний.

Особливої уваги заслуговує промислове освоєння відходів збагачення діючих каолінових комбінатів і вилучення з них рідкісних земель та торію. У відвалах Глухівецького комбінату середній вміст монациту складає  $219 \text{ г/м}^3$ , а в пісках відвалів – в середньому  $650 \text{ г/м}^3$ . Монацитовий концентрат тут містить 30-36 %  $\text{TR}_2\text{O}_3$ . На Турбівському комбінаті в концентраті з піщаних фракцій відходів вміст монациту сягає  $34 \text{ кг/м}^3$  при вмісті суми лантанодів переважно церій-лантанової групи 25,5 %. Вміст оксиду торію в монациті кір вивітрювання і корінних порід не перевищує 4,3 % [9]. Слід зазначити, що залишився не виясненим вихід піщаних фракцій з первинних каолінів і концентрату з цих фракцій. На Великогадоминецькому родовищі помітним є надлишок суми TR у пробах порівняно з концентраціями монациту до 60-84%. Згідно з [9] це наводить на думку, що там наявна концентрація рідкісних земель у немінеральній, а вірогідніше – у іонно-адсорбційній формі по типу рідкісноземельних іонних руд у корах вивітрювання Китаю. Мінерагенічний потенціал монациту та циркону в запасах і ресурсах каоліну дуже великий.

Аналіз рудоносності кори вивітрювання УЩ, проведений [8], дозволив провести металогенічне районування і виділити рудні райони, розшифрувати деталі їх будови, визначити закономірності розподілу рудних формацій та прогнозні площі різного ступеню перспективності. Встановлено, що торій найбільш характерний для Подільського та Приазовського рудних районів. Але разом з тим він присутній і в інших рудних районах у корах вивітрювання гранітоїдів з високим вмістом монациту. В басейнах річок Інгул, Інгулець, Мертвовод кора вивітрювання гранітоїдів кіровоградського та новоукраїнського комплексів і, особливо, пегматитів в окремих пробах містить до  $12 \text{ кг/м}^3$  монациту, але розміри цих ділянок незначні і помітні алювіальні чи делювіальні розсипи з ними не пов'язані.

Високі концентрації монациту були встановлені аеропошуковими роботами [10] у корі вивітрювання різних комплексів докембрійських порід на значній території в басейнах річок Березівка, Бокова і Боковенька. Максимальний вміст монациту у корінних породах –  $1500 \text{ г/т}$ . В процесі руйнування вказаних порід в делювії сформувались скупчення монациту лінзовидної форми значно більші за розмірами та вмістом мінералу, ніж в корінних породах. Площа „рудних” тіл – 40-45 м на 40-70 м, потужність – 0,2-2,0 м, концентрація монациту становить 1800 – 3000 г/т. В асоціації з монацитом простежується підвищений вміст циркону (до 100-150 г/т) та ксенотиму (до 35 г/т). Мінералогічний аналіз показав, що монацити з корінних порід, кори вивітрювання та делювію в загальних рисах однотипні, але дещо різняться за окрасою: від солом'яно-жовтої, прозорої до червоно-бурої, непрозорої. Темніша окраса пояснюється підвищеним вмістом торію. Зустрічаються кристали монациту молочно-білі за рахунок домішки барію (десяті долі відсотку) та включень бариту. Всі різновиди монациту містять цілі відсотки церію, лантану, ітрію, соті долі титану, хрому, марганцю, тисячні долі галію, скандію, ітербію, сліди срібла та берилію. В деяких фракціях монациту містяться цілі відсотки свинцю. Радіоактивні супутники монациту – циркон та ксенотим, метаміктно змінені, містять уран.

**Торій у гідрогенних (екзогенних та полігенних) уранових родовищах.** Торій постійно присутній у гідрогенних (екзогенних та полігенних) родовищах урану у тій або іншій кількості. Це пояснюється, перш за все, спільними джерелами надходження металів у підземні води, яким належить провідна роль у рудоутворенні.

На інфільтраційних родовищах неогенової епохи уранового рудоутворення на території УЩ незмінні породи бучацької світи містять торій у кількості два – чотири кларків концентрації. В уранових рудах вміст торію дещо зростає, але рудних концентрацій не досягає. Торій міститься у глинистій та вуглистій речовині та у важкій фракції в монацитах і цирконах.

У континентальних відкладах нижньої крейди (неоком -апт) на південному схилі УЩ, Новоодеський, Вісунський і Молочанський рудопрояви урану, і ряд аномальних точок мають підвищений вміст торію. Вони розташовані у давніх долинах на поверхні кристалічного щита, породи якого на даній території характеризуються приблизно однаковим вмістом урану (близько  $4 \cdot 10^{-4}$  %), але різним вмістом торію. Торієм збагачені кристалічні породи в західній частині схилу (близько  $40 \cdot 10^{-4}$  % в порівнянні з  $10\text{--}12 \cdot 10^{-4}$  % у середній і східній частинах).

Кора вивітрювання характеризується більш різноманітним вмістом урану і торію. Спостерігається збагачення ураном майже вдвічі автохтонної (в середньому  $9,5 \cdot 10^{-4}$  %) і ще більшою мірою алохтонної (в середньому  $16,7 \cdot 10^{-4}$  %) кори в західній частині схилу і різке зростання вмісту торію в алохтонній корі ( $48,7 \cdot 10^{-4}$  %) у середній частині схилу [11].

Взагалі увесь комплекс неоком-апту на південному схилі УЩ тісно пов'язаний з доранньокрейдовою каоліновою корою вивітрювання й складений продуктами її перевідкладення. Спостерігається також спадковість вмісту урану, торію та інших елементів у ряду перетворень: породи фундаменту – автохтонна кора вивітрювання – алохтонна кора вивітрювання – осадові породи нижньої пачки рудовмісної товщі.

У відкладах нижньої крейди в цілому середній вміст торію зменшується з заходу на схід на протязі 500 км від Новоодеської грабен-западини до Молочанської і складає

$37,7 \cdot 10^{-4}$  % у нижній (базальній) пачці відкладів неоком-апту і  $12,8 \cdot 10^{-4}$  % у верхній. Ця тенденція зберігається як для нижньої і верхньої пачок крейди в цілому, так і для окремих літологічних і фаціальних різновидів порід.

У нижній пачці найбільш збагачені торієм каолінові глини, приблизно в 2-2,5 рази в порівнянні з древніми ґрунтами, і в 3 рази в порівнянні з пролювіальними пісковиками. Ця тенденція, при різних середніх вмістах торію в каолінових глинах, простежується на всьому протязі південного схилу УЩ. Мабуть, поряд з присутністю торійвмісних мінералів, торій знаходиться в сорбованій формі в каолініті.

Серед порід верхньої пачки піски і пісковики пролювіальні та прибережно-морського генезису (конуси виносу в море) найбільш збагачені торієм –  $25,0 \cdot 10^{-4}$  % Th. Трохи нижче вміст торію у озерних та лиманних чорних глинах і помітно нижчими середніми вмістами торію відрізняються лиманні чорні і білі кварцові піски –  $7,0\text{--}5,5 \cdot 10^{-4}$  %. У морських відкладах крейди, що перекривають товщу апта, відзначається зменшення вмісту торію від теригенних порід альбу до крем'янистих пород сеноману і далі – до карбонатних порід турону – від  $10,6$  до  $2,8 \cdot 10^{-4}$  % [11].

Відносно високі концентрації торію приурочені до підніжжя давніх піднятих фундаменту і до верхів'їв палеодолин, зменшуючись у напрямку осьових частин останніх. Осадконакопичення відбувалося в зоні слабо розчленованого прибережжя. Близька область знесення продуктів каолінової кори вивітрювання і перенесення кластичного матеріалу водними потоками зумовили накопичення стійких до вивітрювання мінералів і серед них уран-торійвмісних – циркону, ортиту, цоїзиту. Крім того, міграція торію з областей зносу здійснювалася, ймовірно, в розчинах й суспензіях, зокрема, в сорбованому вигляді на каолініті, про що свідчить підвищений вміст в ньому торію.

Найбільш значні концентрації торію простежуються у полігенних родовищах урану, де крім екзогенних процесів мають місце глибинні фактори, що призводять до рудоутворення. Найбільш яскравий приклад (і поки що єдиний на території УЩ) становить Миколаївське торій-уранове родовище в зоні зчленування щита з Донецькою складчастою спорудою, де в базальних пісковиках девону, що залягають на кристалічному фундаменті, відомий цілий ряд уранових рудопоявів, характерною особливістю яких є асоціація

уранової мінералізації з торієм [2].

Торій-уранове зруденіння Миколаївського родовища приурочене до базального астероксилонного горизонту ейфельського ярусу середнього девону, що залягає на метаморфічних породах докембрійського фундаменту і слабо метаморфізованій корі вивітрювання і перекритий (незгідно) відкладами живетського, франського і фаменського ярусів середнього і верхнього девону. Зруденіння утворює в плані переривисту смугу північно-західного простягання, що має пересічне положення по відношенню до контакту палеозою з докембрієм. У південно-східній частині родовища зруденіння розкрито на контакті докембрію з палеозоєм під чохлам четвертинних відкладів, а в північно-західній частині воно віддалене від контакту на 1,5-2 км. і встановлене на глибині 200-250 м. В межах описуваної смуги, що має протяжність 10 км, ширину від декількох сотень метрів до 1 км і потужність зрудених порід від 1 до 6 м, зруденіння розподілене нерівномірно, з частим чергуванням багатших і бідніших ділянок. Найбільш збагачені ураном і торієм (а також барієм, стронцієм, свинцем) грубозернисті алювіальні пісковики і підгірно-віялові конгломерати, в меншій мірі – заплавні і віяло-відстійні глинисті породи (зеленувато-сірі аргіліти), а також верхня частина гідрослюдистої зони кори вивітрювання і зона дезінтеграції порід фундаменту. Пластоподібні поклади торій-уранових руд в плані перетинають фаціальні межі, переходять з одного літологічного типу порід в інший, захоплюючи і кору вивітрювання. Глибина залягання рудних тіл – 100-150 м (до 450 м). Вміст урану в рудах – від 0,02 до 1,2 % (в середньому – соті частки відсотка), вміст торію звичайно 0,015-0,03 %, рідко досягає 3,5%. Концентрація торію в рудних покладах зменшується із заходу на схід, а також вниз по падінню відкладів приблизно в 4 рази, тоді як вміст урану залишається більш менш постійним. Торієва мінералізація по відношенню до уранової займає вище гіпсометричне положення в рудному пласті, тобто основна кількість торію знаходиться ближче до виходу голів пластів. В межах рудного поля відомі уранові прояви, в яких відсутній підвищений вміст торію.

Склад рудоносних псефіто-псамітових порід – кварцовий, польовошпато-кварцовий і кварц-польовошпатовий, цемент гідрослюдистий (у складі гідрослюд переважає ілліт), гідроксидно-гідрослюдистий (гідроgetит, гематит, псиломелан, ілліт). Зустрічається монтморилоніт, рідко – каолініт. Рудні пісковики переважно середньозернисті, погано відсортовані. У них зустрічаються залишки псилофітової флори, що обвуглилися, у вигляді детриту, розташованого по шаруватості порід, і бітумами, що заповнюють пори. За даними бітумінологічного аналізу, пісковики містять бітуму А – 0,051 %, бітуму С – 0,083 %, гумінових кислот – 0,05 %. Вторинні процеси – це озалізнєння, окварцювання, в меншій мірі – серицитизація, каолінізація, карбонатизація, пелітизація і баритизація.

Основна кількість урану і торію не утворює видимої мінеральної форми і знаходиться, швидше за все, в сорбованому стані в цементі псефіто-псамітових порід в оксидах і гідроксидах заліза, марганцю, в гідрослюдах, монтморилоніті і вуглистій речовині. Встановлено, що в гідроксидах заліза міститься близько 70 % загальної кількості урану і більше 90% торію, в глинисто-гідрослюдистій речовині – 3-4 % урану і 2-3 % торію, у вуглистій речовині – 4-5 % урану. Частина урану і торію знаходиться в мінеральній формі. Мінеральні форми урану представлені настураном (менше 1% загальної кількості урану) і урановою черню (близько 20 %), торію – ураноторитом і фериторитом (2-3 % загальної кількості торію). Близько 1 % урану міститься в лейкоксені і ураноториті, 3-5 % загальної кількості торію входить до складу циркону і монациту.

Відмічена пряма залежність вмісту торію і заліза. Спостереження рудного пласта в розвідувальній шахті показало, що підвищені торієві концентрації розташовуються в ділянках найбільш інтенсивного озалізнєння. Мінеральні форми торію (ураноторит і фериторит) встановлені за допомогою електродіалізу, рентгенографічного і мінералогічного аналізів. Ураноторит присутній тільки в цементі пісковиків в асоціації з тонкодисперсними гідроксидами заліза, дрібнозернистим апатитом і гідроксидами марганцю типу псиломеланваду і ніколи не спостерігається у складі кластогенних зерен. В ураноториті міститься 0,7-1,8% урану і 1,2-2,98 % рідкісноземельних елементів.



На думку З.О. Некрасової [2], яка вивчала торієву мінералізацію на Миколаївському родовищі, ураноторит належить до гіпергенних утворень. Про це свідчить: 1) наявність торію в ореолах свердловин, що розкривають водоносний горизонт в пісковиках ейфельського ярусу і самовиливаються на денну поверхню; 2) присутність ураноториту тільки в цементі кластогенних порід; 3) тісний зв'язок ураноториту з гідроксидами заліза гіпергенного походження. Це в певній мірі пояснює більш високе положення торію в пласті по відношенню до урану. Очевидно, торій відкладався раніше за більш рухомий уран при нижчих значеннях рН і при позитивних, але близьких до нульових значень Eh.

Під час розвідки Миколаївського родовища були проведені детальні експериментальні дослідження умов міграції Th у водах зони гіпергенезу [2]. Вилуговування торію здійснювалось з пісковику із вмістом ThO<sub>2</sub> 0,058 % та з концентрату із 2,65 % ThO<sub>2</sub> розчинами, близькими за складом до природних вод зони гіпергенезу, в різних температурних та газових режимах. В результаті експериментів встановлено, що цими розчинами вилуговується 0,04 – 8,0 % Th. Присутність у водах різних газів призводить до підвищення інтенсивності вилуговування. Найбільша кількість Th вилуговується кислими та карбонатними розчинами. В той же час вплив аніонного складу розчинів на вилуговування однаковий при кімнатній температурі та при 100°C.

Можна припустити, що фіксація урану і торію в цементі пісвиків, збагаченому залізом і марганцем, відбулася на ранніх стадіях літогенезу. Подальші процеси метагенезу і гідротермальних перетворень призвели до виникнення в осадових породах кварцового цементу регенерації і перерозподілу урану і торію. Ізометричні зерна новоутвореного кварцу включають напівокатані уламки кластогенного кварцу, оточені облямівкою реліктів гідрослюдисто-залізного цементу, який містить уран і торій. Одночасно з регенерацією кварцу внаслідок руйнування цементу відбувалося вивільнення урану і перевідкладення в міжзерновому просторі у вигляді настурану.

Визначення віку уран-торієвого зруденіння ізотопно-спектральним і свинцево-урановим методом дає розкид від 139 до 572 млн. років [2], в середньому 320 ±60 млн. років. Отже, процес рудоутворення у відкладах ейфельського ярусу відбувався на ранніх стадіях літогенезу протягом середнього і пізнього девону, з подальшими перетвореннями при метагенезі і можливій участі гідротермальних процесів. Про полігенне походження зруденіння за участю як екзогенних, так і глибинних процесів свідчать такі факти, як:

- широкий площинний розвиток уран-торієвого зруденіння в базальних відкладах девону різної фаціальної приналежності;
- концентрація руд поблизу нижньої межі зони гіпергенезу з утворенням ролів, мішкоподібних покладів і дрібної вкрапленості;
- часте розташування мінералізації на межі окислених і відновлених порід;
- наявність торію в ореолах свердловин, що само виливаються, і постійна асоціація його з гідроксидами марганцю;
- і в той же час приуроченість уранової мінералізації (оксидів) в основному до тріщин при асоціації з дрібнозернистими агрегатами сульфідів заліза і апатиту, рідше – з баритом, флюоритом, хлоритом і гематитом.

На завершення слід зазначити, що наявність торію у гідрогенних та полігенних родовищах урану має, скоріше за все, науковий інтерес з точки зору розшифровки закономірностей рудоутворення. Супутнє з ураном видобування торію потребує розробки спеціальних технологій.

**Торій у розсипах.** Розсипні родовища торію, які формувалися у гіпергенних умовах в різні геологічні епохи, становлять основний промисловий потенціал цього металу в світі. Вони репрезентовані елювіальними, алювіальними, алювіально-делювіальними та прибережно-морськими розсипами. Елювіальні пов'язані з мезо-кайнозойськими кораами вивітрювання мігматитів, карбонатитів, пегматитів, гранітів та сієнітів, збагачених монацитом, пірохлором, торитом та іншими торійвмісними мінералами. Ці розсипи не мають

значних масштабів і відпрацьовуються попутно при розробці корінних рідкіснометалевих родовищ. Алювіальні розсипи формуються за рахунок елювіальних та елювіально-делювіальних продуктів вивітрювання головним чином монацитонесних порід і займають помітне місце у видобутку монациту в ряді країн. Основним промисловим типом світових родовищ торію є прибережно-морські берегові монацитовмісні розсипи четвертинного (головним чином сучасного) віку, що зазвичай супроводжуються еоловими дюнними розсипами. Значно менш вивчені поховані розсипи цього типу третинного та мезозойського віку. Помітне місце у видобутку торію та рідкісноземельних елементів займають давні метаморфізовані розсипи [6].

В Україні рідкісноземельні, в т.ч. і торієві, розсипи інтенсивно вивчалися в 40-50-і роки минулого сторіччя, коли створювалася вітчизняна сировинна база атомної промисловості. У ці роки в різних регіонах країни було виявлено певне число розсипів з торійвмісними мінералами. Відкрито і оцінено ряд монацитонесних розсипів, що розміщуються в межах районів, розташованих переважно в західній і східній (Приазовській) частинах Українського щита.

На підставі існуючих даних про вік рудопроявів торію та історію геологічного розвитку території УЩ рядом дослідників [1] виділені 7 періодів концентрації торію в докембрійських породах УЩ та його схилів. В тому числі, перший з них, ранньопротерозойський період (2400-2600 млн. років) пов'язаний з утворенням грубозернистих осадків у базальних горизонтах вулканогенно-осадових товщ, що залягають на архейському цоколі. Торій в них накопичувався механічним шляхом в результаті розмиву архейських гранітоїдів, які були збагачені торійвмісними мінералами. Пізніше ці древні розсипи були метаморфізовані разом із породами, що їх вміщують. Прикладом подібних утворень, що містять торій, є криворізька серія, дібровська світа.

Другий період формування древніх розсипів (з числа виділених семи періодів накопичення торію в докембрії) – це пізньопротерозойський період (600-900 млн. років) – час формування грубозернистих відкладів венду у прирозломних западинах, врізаних в поверхню кристалічного архей-протерозойського фундаменту на західному та північно-західному схилах УЩ, а можливо, і в Білокорівчеській западині. Одночасно з цими осадками внаслідок розмиву порід фундаменту відбувалася концентрація стійких в екзогенних умовах торійвмісних мінералів.

Відповідно до розміщення монацитовмісних комплексів докембрійського фундаменту УЩ в його межах виділені 6 районів розвитку монацитових розсипів: Казатинський, Придністровський, Побузький, Інгуло-Інгулецький, Вовчанський, Приазовський [14]. Майже всі розсипи різних типів в породах різного віку розташовані в межах цих районів або тяжіють до них. Безпосереднім джерелом при формуванні розсипів були кори вивітрювання. Наприклад, на Тетеріво-Бузькому вододілі невеликі розсипи елювіально-делювіального і алювіального типів четвертинного віку безпосередньо пов'язані з дрібними покладами монациту в корах вивітрювання. На північному схилі УЩ відомі невеликі алювіальні розсипи з вмістом монациту до  $232 \text{ г/м}^3$ . Розвідані невеликі елювіальні розсипи в районі с. Васильківки з вмістом монациту  $273 \text{ г/м}^3$ . В Центральному та Східному Приазов'ї монацитонесний елювій розвинений у верхів'ях р. Мокрі Яли та на ділянці Катеринівського масиву гранітів, а також в басейнах річок Кальчик та Берда. Тут навіть підраховані невеликі запаси монациту в зоні дезінтеграції пегматитів, де вміст монациту іноді досягає  $5,4 \text{ кг/м}^3$ , але розміри цих ділянок малі.

На південно-західному схилі УЩ відомі поховані континентальні розсипи венду. Середній вміст торію в них сягає 0,069 % на потужність 0,97 м (Новоушицький вузол), а максимальні параметри зруденіння на одному з рудопроявів складають 0,075% на потужність 4,3 м. Серед палеозойських утворень треба відмітити відклади силуру в Придністров'ї, де місцями вміст монациту в похованих розсипах складає  $250 \text{ г/м}^3$ , а також пізнього девону в зоні зчленування Донбасу з Приазовським мегаблоком УЩ [2].

Мезозойські утворення околиць УЩ також в цілому слабо збагачені монацитом. В окремих місцях південного борту ДДЗ в утвореннях середнього та раннього карбону вміст торію досягає 0,03%, що пов'язане з наявністю монациту та ортиту. Монацит відмічений в тріасових відкладах південного борту ДДЗ і в так званих «шарах Вержиківського» пізньої крейди в районі міста Канева, де вміст його досягає 500 г/м<sup>3</sup>. В кайнозойських відкладах монацит зустрінутий в породах полтавської світи в басейні річки Синюхи (до 378 г/м<sup>3</sup>), на Вовчанському виступі (до 500 г/м<sup>3</sup>), в північній частині Конксько-Ялинської западини (в окремих пробах до 1 кг/м<sup>3</sup>), в басейні р. Гайчур (до 460 г/м<sup>3</sup>). В басейні р. Конки в окремих пробах вміст монациту досягає 0,8-1,6 кг/м<sup>3</sup>, а в басейні р. Молочної – 1,4 кг/м<sup>3</sup>. В неогені монацитом збагачені відклади сарматського ярусу в басейнах річок Бугу і Дністра (до 200 г/м<sup>3</sup>), особливо багато дрібних, збагачених монацитом, ділянок в Нижньому Побужжі (район м. Первомайськ), де в окремих пробах вміст його досягає 4 кг/м<sup>3</sup>. В межах Вовчанського виступу, північно-західного та південного схилів приазовської частини УЩ у відкладах неогену місцями також відмічений вміст монациту до 450-500 г/м<sup>3</sup>. Сучасні прибережно-морські розсипи монациту відомі на узбережжях Азовського та Чорного морів, але вони характеризуються складною морфологією, малими потужностями, частим перемивом у хвилюприбійній зоні і в цілому низьким вмістом цього мінералу.

Як видно з викладеного, найбільш насичені монацитом третинні відклади та кори вивітрювання порід фундаменту УЩ, а найбільш високим вмістом монациту відрізняються різновікові та різнотипові розсипи Приазов'я. Проте все це дрібні об'єкти в цілому з низьким вмістом корисного компоненту, що не мають промислового значення, особливо якщо врахувати, що за бортове значення вмісту монациту в поверхневих розсипах приймається 1500 г/м<sup>3</sup> [5]. Слід відмітити, що за даними цього ж дослідника при урахуванні торію в комплексних титан-цирконієвих та інших розсипах нижньою межею слід рахувати вміст монациту на рівні 0,5 кг/м<sup>3</sup>. За даними [13, 14] сумарні ресурси монациту в третинних розсипах УЩ оцінюються в 4900 т. Що стосується прибережно-морських розсипів у межах ДДЗ, то за тими ж даними їх ресурси оцінюються в 24 800 т монациту. Загальні ресурси монациту в третинних розсипах УЩ та прилягаючої території ДДЗ складають 29 700 т. Якщо врахувати, що вміст торію в монацитах гранітоїдів бердичівського комплексу коливається в межах від 3,8 до 12,4 %, кіровоградського складає 6-7 %, новоукраїнського 7 %, мокромосковського і анадольського 8-10 %, то ресурси торію в згаданих розсипах можна оцінити дуже скромною величиною, що не перевищує 3000 т.

Разом з тим слід відмітити, що незважаючи на негативну оцінку виявлених розсипів в межах УЩ, Україна в цілому, враховуючи інші регіони та інші генетичні типи рудопроявів торію, володіє певними ресурсами, реалізація яких, ймовірно, здатна повністю задовольнити її внутрішні потреби в торії і створити належну мінерально-сировинну базу.

## **Висновки**

Виявлення закономірностей міграції і концентрації торію в зоні гіпергенезу на території Українського щита має певний науковий та практичний інтерес у зв'язку з тим, що основний промисловий потенціал торію в світі становлять розсипні його родовища, які формувалися у гіпергенних умовах в різні геологічні епохи, в тому числі і в докембрії.

Основні значущі концентрації торію в осадовому чохла УЩ відомі у корі вивітрювання кристалічних порід та делювіальних і елювіальних розсипах ближнього зносу, як правило, генетично пов'язаних з концентраціями торію у корах вивітрювання, де торій представлений стійкими до вивітрювання, переважно торійвмісними мінералами: твердими (Н > 5) безводними малорозчинними у воді, слабких кислотах та лугах фосфатами (монацит, ксенотим), оксидами (лопаріт) та силікатами (ортит, циркон).

Лабораторні дослідження по вилуговуванню торію з порід свідчать про його можливу міграцію у гіпергенному процесі із помірно лужними та кислими водами. В екзогенних умовах торій мігрує переважно в іонній формі, хоча певна роль належить колоїдним розчинам. При цьому торій свою валентність не міняє, на відміну від урану.

В зоні гіпергенезу торій, як правило, не формує власних мінералів. Вилучений з ендегенних утворень в розчиненому стані, він або розсіюється, або адсорбується на гідроксидах Fe, Mn, Al. Як виняток, можна навести факт встановлення ураноториту та ферриториту в зоні окислення на Миколаївському торій-урановому родовищі. Зазвичай в каолінах, бокситах та глинах вміст торію, мінералогічні форми знаходження й співвідношення з іншими елементами (гідролізаторами) наслідуються з кори вивітрювання, що залягає нижче. Експериментальними роботами встановлено, що вміст торію в бокситах залежить від концентрації глинозему, а глинисті мінерали каолінітової групи із зон вилугування гранітів іноді значно збагачені рухомим торієм. Вміст рухомого торію знаходиться у прямій залежності від обводнення глинистих мінералів.

Вміст торію в корах вивітрювання напряму залежить від вмісту його в кристалічних породах, а також від розподілу його під впливом гіпергенних процесів. При цьому відбувається відносно накопичення торію у корі вивітрювання в результаті його виносу на стадіях проміжного й кінцевого вилугування з корінних порід. На території УЩ до монацитонесних комплексів відносяться гранітоїди бердичівського, житомирського, уманського, кіровоградського, новоукраїнського, анадольського комплексів, а також чарнокіти побузького та ендербіти гайворонського комплексів. Найбільш характерний торій для Подільського та Приазовського рудних районів.

Короутворення супроводжується формуванням вторинних акумуляцій торію, які можуть досягати промислових концентрацій. З цієї точки зору особливої уваги заслуговують діючі каолінові комбінати (Глухівецько-Турбівський рудний вузол та інші), де у відвалах середній вміст монациту складає 219 г/м<sup>3</sup>, а в пісках відвалів – в середньому 650 г/м<sup>3</sup>. Монацитовий концентрат тут містить 30-36 % TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Торій постійно присутній у гідрогенних (екзогенних та полігенних) родовищах урану у тій або іншій кількості. Це пояснюється, перш за все, спільними джерелами надходження металів у підземні води, яким належить провідна роль у рудоутворенні.

Основний промисловий потенціал торію в світі становлять розсіпні (елювіальні, алювіальні, алювіально-делювіальні та прибережно-морські) родовища, які формувалися у гіпергенних умовах в різні геологічні епохи. На території УЩ найбільш насичені монацитом третинні відклади, а найбільш високим вмістом монациту відрізняються різновікові та різнотипові розсипи Приазов'я.

Взагалі слід відзначити, що Україна в цілому, враховуючи інші регіони та інші генетичні типи рудопроявів торію, володіє певними ресурсами, реалізація яких, ймовірно, здатна повністю задовольнити її внутрішні потреби в торії і створити належну мінерально-сировинну базу.

1. *Анисимов В.А., Кузьмин А.В.* Ториеносность докембрийских пород Украинского щита и его склонов / Геол...журн. – 2007. -№3. - С. 51-58)
2. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины / Отв. ред. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б. – К.: Наук. думка, 1995. – 395 с.
3. *Герасимов Ю.Г., Кутас Р.И.* Вертикальное распределение радиоэлементов в земной коре Украинского щита. Препринт ИГФМ – 81. Киев, 1981, 34 с.
4. *Герасимов Ю.Г., Сонкин Л.С., Завьялова Н.Н.* Распределение радиоактивных и малых элементов в коре выветривания Чудново-Бердичевских гранитов Украинского щита // Радиоактивные элементы в горных породах ч.1, Новосибирск – 1972. - С.49-50.
5. *Котова В.М.* Минерально-сырьевая база тория и перспективы ее использования в ядерной энергетике России в XXI веке. Фонд КП «Кировгеология». 2000.
6. *Куліш Є.О.* та ін. Наукове обґрунтування шляхів розширення і вдосконалення мінерально-сировинної бази урану і перспективи території України на виявлення родовищ торію. Ч.2 Перспективи території України на виявлення родовищ торію. -Звіт за проектом 2007-2008. Фонди ІГНС НАНУ. – 2008. - 125 с.
7. *Лаубенбах А.И. и др.* Уран, торий и калий в бокситах и возможности их использования для оценки перспектив бокситоносности. // Радиоактивные элементы в горных породах ч.1, Новосибирск – 1972 - . С.65-66.

8. *Лепігов Г.Д., Войновський А.С., Василенко А.П.* Металогенічне районування кори вивітрювання Українського щита. // Геологія і генезис рудних родовищ України. Матеріали наук.-техн. наради 27-29.04.2004 р., Київ.- С.23-25.
9. *Лепігов Г.Д., Василенко А.П.* Глуховецько–Турбівський рудний вузол (Геологічна будова, проблеми вивчення) / Мінеральні ресурси України. - 2005.- № 2. - С.13–15.
10. *Суцук Е.Г.* Перспективи поисків россыпей редкоземельных и радиоактивных минералов в осадочном чехле Украинского щита.//Збірник наук. праць ІГНС. – 2006 - №12. – С. 85-87.
11. *Суцук Е.Г.* Закономерности ураноаккумуляции в ходе литогенеза базальных отложений раннего мела на южном склоне Украинского щита.//Збірник наук. праць ІГНС. – 2010. - № 18. – С. 73-79.
12. *Цибульчик В.М.* Поведение тория в коре выветривания основных пород и продуктах её переотложения (глинах и бокситах). //Радиоактивные элементы в горных породах ч.1, Новосибирск – 1972. - С. 64-65.
13. *Чирков И.В.* Ториеносные рудные формации СССР //Материалы по геологии урановых месторождений. Вып. 40 – Москва. – 1975.
14. *Чирков И.В.* Минерально-сырьевые ресурсы тория // Торий. Его сырьевые ресурсы, химия и технология. – Атомиздат.- Москва. – 1960. - С. 9-58.
15. *Шалмина Г.Г., Малясова З.В., Кривоуцкая Л.М., Корнева Т.А., Ковалева Л.Т.* Некоторые особенности поведения урана, радия, тория и калия в корях выветивания каолинового типа. //Радиоактивные элементы в горных породах ч.1, Новосибирск – 1972. - С.51-52.

**Суцук Е.Г. ЗАКОНОМЕРНОСТ МИГРАЦІЇ І КОНЦЕНТРАЦІЇ ТОРІЯ В ЗОНЕ ГІПЕРГЕНЕЗУ НА ТЕРИТОРІЇ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА.**

*Міграція торія в зоні гіпергенезу на території Українського щита проходить в формі стійких к вивітрюванню мінералів, що містять торій, і в іонній формі з помірно щелочними і кислотними водами. Концентрація торія в мінеральній формі відбувається переважно в корях вивітрювання кристалічних порід з утворенням вторинних акумуляцій і в россыпях різного типу і віку. Підвижним торієм багаті глинисті мінерали каолинової групи кор вивітрювання, гідроокисли алюмінію бокситів і гідроокисли заліза і марганцю в гідрогенних уранових родовищах.*

**Sushchuk K.G. MIGRATION PATTERNS AND THORIUM CONCENTRATION IN THE HYPERGENESIS ZONE ON THE TERRITORY OF UKRAINIAN SHIELD.**

*Migration of thorium in the hypergenesis zone on the territory of Ukrainian shield occurs in form of resistant-to-weathering minerals which contain thorium, and in ionic form with medium alkaline and acidic waters. Thorium concentration in mineral form occurs mainly in the residual soil of crystalline rocks with formation of secondary accumulations in the placers of various types and ages. Movable thorium enriches clay minerals of kaolin group of residual soil, aluminum hydroxides of bauxites and hydroxides of iron and manganese in hydrogenic uranium deposits.*

УДК 553.411:549.75: 550.42

**Фомин Ю. А.**

*ДУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»*

## **ТОРИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В АРХЕЙСКИХ Au-Fe РУДАХ БАЛКИ ШИРОКОЙ (ЧЕРТОМЛЫКСКАЯ ЗЕЛЕНОКАМЕННАЯ СТРУКТУРА, ДНЕПРОВСКИЙ БЛОК)**

*Исследованы фторсодержащий монацит и редкоземельный апатит в ассоциации с альбитом, хлоритом, карбонатом в золотоносных брекчиях железистых кварцитов в пределах березитовой зоны. На основании изучения взаимоотношений минералов, вариаций их состава, а так же зонального строения и морфологии кристаллов сделаны генетические выводы. Первоначально кластогенный монацит затем был вовлечен в метасоматический процесс, причём в минералообразующей системе торий-редкоземельная ассоциация непосредственно предшествовала золоторудной.*

### **Введение**

Сведения о присутствии и поведении редких и редкоземельных элементов в гидротермальных золоторудных зонах, связанных с архейскими зеленокаменными поясами, весьма противоречивы. Судя по некоторым публикациям [1-3], процессы изменения пород сопровождаются несущественными вариациями содержаний этих элементов и не могут приводить к их концентрации или истощению. В работе [4], наоборот, доказывается значительная подвижность многих рассеянных элементов в ореолах метасоматического изменения с привносом редких земель (легких, средних и тяжелых), а также Ti, P, Zr, Y, Hf, U, Th и выносом Rb, Sr, Sc, Al.

Нами в составе гидротермальных золото-железистых руд зеленокаменной структуры архея Украинского щита, известных в мире как тип Вубачикве [5], выявлена, диагностирована и описана торий-редкоземельная минерализация [6]. Полученная информация, вероятно, в определённой мере может способствовать решению обозначенного спорного вопроса, но, кроме того, эта находка, несомненно, является свидетельством участия в архейских рудных процессах тория.

### **Краткая характеристика объекта**

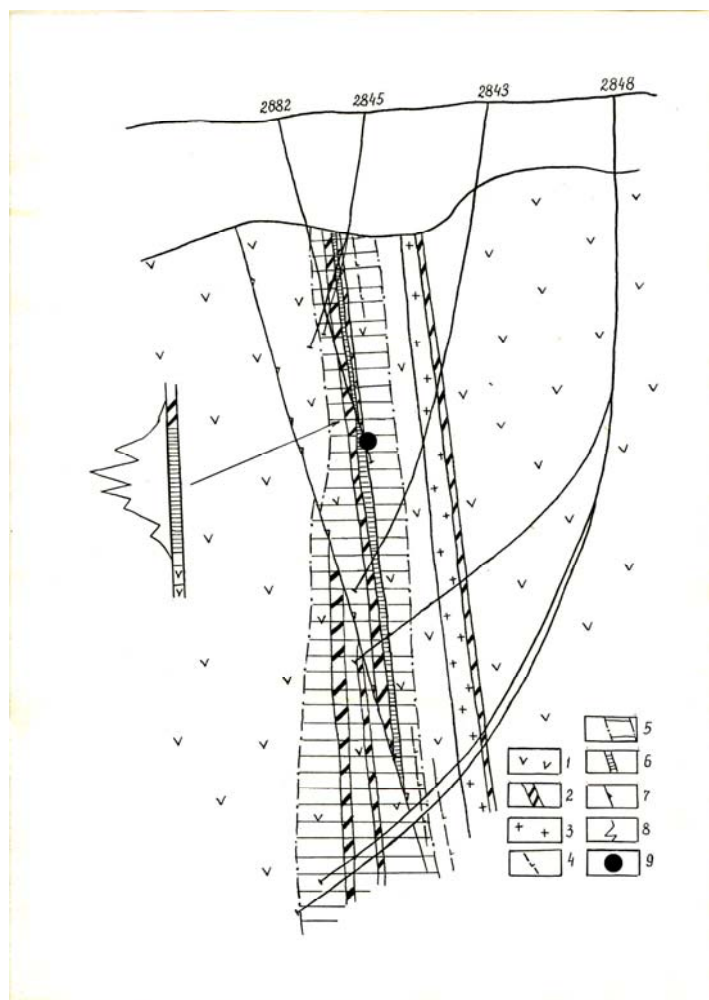
Приведенный в данной разработке материал территориально относится к восточной окраине Чертомлыкской зеленокаменной структуры, расположенной в центральной и относительно более эродированной части Среднеприднепровской гранит-зеленокаменной области. Рудное поле сложено породами metabasite-кварцито-сланцевой пачки нижней части конкской серии архейского возраста, обрамляющей с востока разрозненные тела субвулканических плагиогранит-порфиров [7] (Чкаловский массив, 3200-3160 млн лет [8]) Породы пачки регионально метаморфизованы в условиях фаций от зеленосланцевой до эпидот-амфиболитовой при температуре не ниже 550-500 °C.

Значительная фациально-литологическая неоднородность разреза исходных пород привела к интенсивному проявлению хрупких деформаций и гидротермально-метасоматических процессов. Последние представлены широко (регионально) развитыми продуктами сольфатарно-фумарольной деятельности формации пропицитов-вторичных кварцитов палеовулкана (Чкаловского) и более поздними (наложенными) тектоногенными околорудными (для золотого оруденения) метасоматитами формации лиственито-березитов.

Изученная золоторудная зона (опорный разрез по наиболее продуктивному профилю скважин 2882, 2845, 2843, 2848, рис. 1) по своей природе является именно тектоно-метасоматической и связана с катаклазированным и брекчированным контактом между metabasite и горизонтом магнетит-хлоритовых с карбонатами железистых кварцитов. Кроме указанных пород, в составе крутозалегающей пачки здесь установлены парасланцы кварц-хлорит-мусковитовые с эпидотом, грюнеритом, магнетитом и кремнисто-карбонатные

с хлоритом. Вблизи железистых кварцитов мусковит местами вытесняется железистым биотитом. Обнаружены в разрезе также субсогласные дайки кварцевых кератофилов и диабазовых порфиритов, что подтверждает бимодальный характер исходно вулканогенно-осадочной серии пород.

Рудная залежь представляет собой субсогласное линейное тело (или серию кулисообразных тел) с кварц-золото-сульфидной минерализацией. Околорудные березиты слагают выдержанный по простиранию и падению ореол мощностью до 20-80 м (в зависимости от интенсивности хрупких деформаций) и протяженностью (по данным В.Н. Петько [7]) до нескольких км. При этом метасоматиты, более выразительно проявленные по метабазитам, включают в себя кварц, карбонаты, хлорит, светлые слюды, биотит, пирит и другие сульфиды. От метабазитов березиты практически всегда отделены хлоритовой оторочкой, которую можно рассматривать как внешнюю зону ореола. Железистые кварциты в зоне повсеместно содержат кварцевые жилы и прожилковые серии с железистыми карбонатами и сульфидами. Местами они превращены в брекчии на кварц-карбонат-сульфидном цементе (количество кварца составляет 40-90, сульфидов 3-15 %). Эти образования формируют внутреннюю (собственно рудную) зону ореола с содержанием золота до 20-40 г/т [11].



**Рис. 1.** Схематический геологический разрез тектоно-метасоматической зоны золото-железистых руд месторождения Балка Широкая (геолого-структурная основа составлена по данным ГПП «Кировгеология», В.Н. Петько, А.И. Корниенко и др.).

1. Переслаивание метабазитов и парасланцев кварц-хлорит-мусковитового, кремнисто-карбонатно-хлоритового состава. 2. Горизонты железистых кварцитов. 3. Прослой (или дайка) дацитовых порфиритов. 4. Дайки диабазовых порфиритов. 5. Ореол березитизированных пород и березитов кварц-слюдисто-карбонатного состава. 6. Золоторудная зона (зона рудных брекчий). 7. Пострудные тектонические нарушения. 8. Кривая, отражающая характер распределения в зоне золота. 9. Местонахождение монацит-апатитовой минерализации.

В составе руд, кроме кварца, карбонатов (сидероплезита, сидерита, железистого доломита) и хлорита, установлены магнетит, пирит, в том

числе золотоносный (4-2100 г/т), пирротин, халькопирит, сфалерит, ферротетраэдрит и самородное золото. Последовательность минералообразования в рудной зоне, по нашим данным [9, 11], определяется последовательным рядом парагенетических минеральных ассоциаций: (1) кварц-магнетит, (2) кварц-пирит-марказит-арсенопирит, (3) пирротин-халькопирит-сфалерит, (4) карбонаты Ca, Fe, Mg-сульфосоли As, Sb-самородное Au (возможно Ag, Bi). Самородное золото образует включения (0,002-0,25 мм) в минералах всех

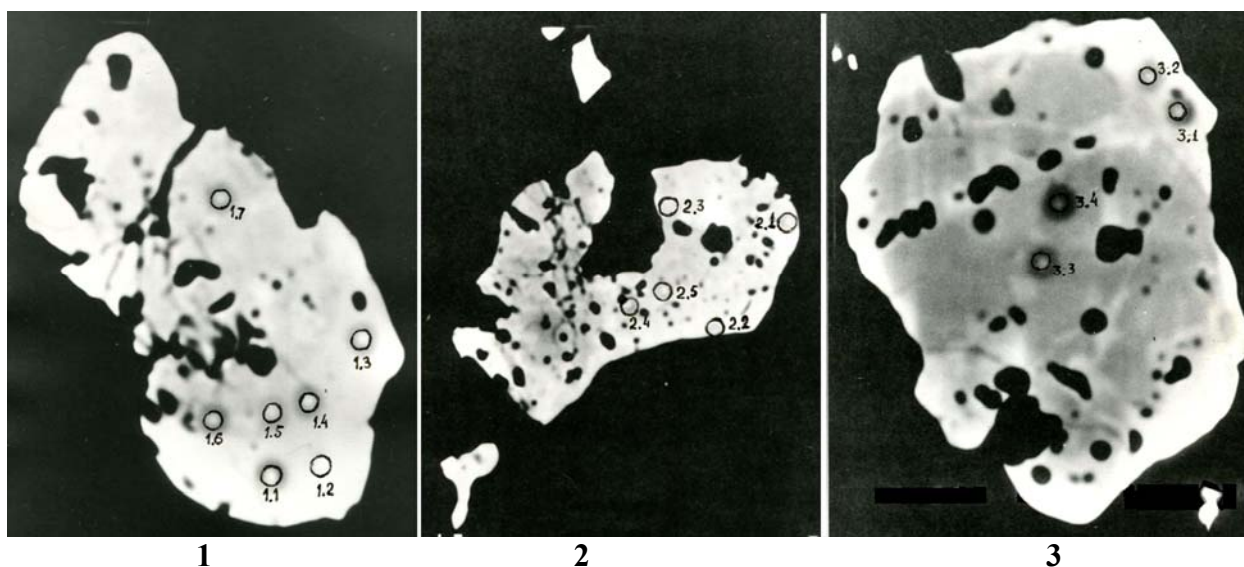


ассоциаций: кварце, крупноблоковом пирите, магнетите (в участках их дробления), пирротине и, что важно, сидероплезите, а также в межзерновом пространстве.

Состав золота определяется составом окружающей среды. Наиболее высокопробным является золото в трещинках и нерудных минералах: Au 90,83-93,12; Ag 2,72-5,87; Fe 0,01-0,48 %. Включения в сульфидах характеризуются повышенным количеством Ag (4,87-6,04 %) и Fe (0,44-0,64 %) при содержании Au 91,36-91,83 %. Наиболее низкопробным является золото в магнетите: Au 85,62-87,99 % при максимальном содержании Ag (6,72-7,02 %) и Fe (1,14-3,32 %). Из других примесей в самородном золоте установлены Ni, Cu, Sb, Pb, Te, As, Bi, т.е. элементы, типичные для гидротермальных золотопроявлений, количество их крайне низко (0,01-0,08 %).

Вообще, комплекс проведенных геологических, минералого-геохимических, изотопных и термо-барогеохимических исследований [9] однозначно свидетельствует об эпигенетическом гидротермальном характере рудообразующей системы, регрессирующей в температурном интервале от 380-320 °C (кварц-магнетитовый парагенезис) до 280-200 °C (кварц-пирит-арсенопиритовый парагенезис) и далее до 260-180 °C (золото-карбонатный парагенезис). Нижний предел давления в зоне в период формирования кварц-золото-сульфидной минерализации оценивается как  $(8,1-8,6) \cdot 10^7$  Па.

**Торий-редкоземельная минерализация.** Эта минерализация, представленная фторсодержащим монацитом с тончайшими включениями фтор-апатита, установлена в наиболее богатых золотом (рудных) брекчиях железистых кварцитов на кварц-карбонат-сульфидном цементе из центральной зоны рудного ореола (скважина 2882, глубина 269,7 м). Монацит образует редкие субизометричные или неправильной формы зерна размером 0,5-0,6 мм как в сульфидной (крупноблочный пирит ассоциации 2), так и в лейкократовой (кварц-карбонаты ассоциаций 2, 4) составляющих.



**Рис. 2.** Выделения архейских монацитов золото-железистых руд Балки Широкой (см. [6]).

Нумерация кристаллов соответствует таблицам 1 и 2. Фотографии сделаны на электронном микроанализаторе ICXA-733 фирмы «JEOL» в режиме COMPO высокой контрастности. Увеличение кристалла 1 – 900, кристалла 2 – 550, кристалла 3 – 1100. Кружками обозначены места определения состава.

Три кристалла монацита были изучены на электронном микроанализаторе ICXA-733 фирмы «JEOL» в Центре по использованию импортного оборудования НАН Украины (А.С. Иванов). Прежде всего, сравнительное исследование этих фрагментов в режиме COMPO низкой и высокой контрастности при больших увеличениях позволило установить отчётливые признаки механической транспортировки кристаллов – их окатанность и дробленность, а также следы коррозии этих кристаллов с участием газовой-водной флюида



(рис. 2). Если первые свидетельствуют об изначальном отложении монацитов в виде механических осадков в составе исходных древних (архейских) отложений, то вторые указывают на воздействие на монациты более поздних (тоже архейских) метасоматических растворов.

Кроме того, такое исследование дает достаточно ясное представление о временном соотношении монацитов с минералами золоторудных образований. Наконец, были проведены точечные определения химического состава монацитов с учетом отчётливо видной зональности кристаллов. Выполнены такие определения и для некоторых других сопутствующих минералов. Рассмотрим взаимоотношения минералов в изученных фрагментах.

1. В первом фрагменте (рис. 2, слева) кристалл монацита с единичными тонкими включениями апатита расположен на границе крупноблокового пирита и хлоритового агрегата.

О взаимоотношениях монацита с хлоритом судить трудно, хотя последний, наряду с крупным (самостоятельным) полем, образует мелкие включения непосредственно в монаците, т.е. хотя бы частично он формировался (рециклировался) после монацита. Представлен хлорит рипидолитом следующего состава (%):  $\text{SiO}_2$  22,42 – 23,44;  $\text{TiO}_2$  0,02–0,10;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19,29–29,81;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,02–0,08;  $\Sigma \text{FeO}$  30,66–32,44;  $\text{MnO}$  0,01–0,07;  $\text{MgO}$  10,89–11,20;  $\text{K}_2\text{O}$  0,02–0,03;  $\text{H}_2\text{O}$  11,02–11,10.

Судя по взаимоотношениям монацита (+ апатит) и пирита, последний является более поздним. Во всяком случае, кроме крупных блоков, пирит проявляется в виде мелких включений и прожилков в монаците, а также в виде каёмки на границе монацита с агрегативным рипидолитом. Пирит непосредственно в этом интервале золотоносен. Кроме Au (до 0,07 %), он концентрирует Co (до 0,12 %), Ni (0,01–0,06 %), As (до 0,03 %), Ag (до 0,18 %), реже Pb (до 0,18 %), Sb (до 0,02 %). Т.е. это типичный пирит кварц-пирит-арсенопиритового парагенезиса золоторудной системы.

2. Второй фрагмент (рис. 2, средний кристалл) почти аналогичен первому. Здесь наиболее чётко проявлены дробленность и корродированность (кластогенность) кристалла с механическим отделением нескольких частей кристалла. В самом монаците увеличивается количество включений апатита, некоторые достаточно крупны. Наряду с крупноблоковым (золотоносным) пиритом и рипидолитом, определен карбонат, который непосредственно с монацитом не соприкасается, но который, явно, образовался после пирита. Карбонат имеет состав сидероплезита (%):  $\text{FeO}$  52,39–53,39;  $\text{CaO}$  0,65–2,10;  $\text{MgO}$  1,16–1,86;  $\text{MnO}$  0,48–0,73. Интересно, что кроме обычной катионной части минерал содержит примеси (%), с одной стороны, халькофильных  $\text{CoO}$  (0,03–0,07) и  $\text{ZnO}$  (до 0,03), а с другой – редкоземельных элементов –  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (до 0,04). Сидероплезит, несомненно, принадлежит золото-карбонатному парагенезису.

3. Третий фрагмент (рис. 2, справа) отличается от первых двух. Здесь корродированный кристалл монацита (+ апатит) как бы погружён в тонкозернистый кварц-карбонат-хлоритовый материал, образующий своеобразную кайму шириной 0,01–0,02 мм. По соседству присутствует еще несколько зерен монацита (возможно, обломков кристалла) с соответствующими кварц-карбонат-хлоритовыми каёмками или без них. Общим вместилищем для таких образований является альбит в виде более крупных выделений. Состав альбита (%):  $\text{SiO}_2$  66,28;  $\text{TiO}_2$  0,02;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19,21;  $\Sigma \text{FeO}$  0,26;  $\text{MnO}$  0,02;  $\text{CaO}$  0,10;  $\text{Na}_2\text{O}$  11,66;  $\text{K}_2\text{O}$  0,02 обычен для этой разновидности полевого шпата и практически не отличается от метасоматического альбита раннепротерозойских урановорудных альбититов.

Сидероплезит с составом (%):  $\text{FeO}$  53,32;  $\text{CaO}$  2,79;  $\text{MgO}$  1,46;  $\text{MnO}$  0,42 отмечается в виде прожилка переменной мощности (максимум 0,01 мм), секущего альбит и кварц-хлоритовый агрегат, т.е. образовался после них. Важно подчеркнуть, что сидероплезит вблизи этого фрагмента содержит многочисленные включения самородного золота, т.е. как и в предыдущем случае относится к золото-карбонатному парагенезису.

Здесь же определен состав фтор-апатита (%): CaO 52,3; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 42,1; Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,61; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,23; Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,46; F 3,8; Cl 1,1, подтверждающий принадлежность апатита к единой с монацитом ассоциации.

Химический состав монацита (16 замеров в трёх кристаллах, таблица 1, рис. 2) определен, как отмечалось выше, с учетом зональности кристаллов, которая наблюдалась визуально в режиме СОМРО высокой контрастности: внешние каёмки зерен выглядят ярче по сравнению с центральными их ядрами, причём такая тенденция выдерживается достаточно неравномерно и проявляется в том числе вблизи включений в монаците апатита и хлорита. Учитывая методику анализа, можно предположить, что внешние (светлые) участки зерен характеризуются утяжеленностью элементарного состава.

**Таблица 1.** Состав монацита в Au-Fe рудах архея Балки Широкой (Чертомлык) [6].

Элемент	1.1 (4)	1.2 (3)	2.1 (2)	2.2 (3)	3.1 (2)	3.2 (2)
CaO	0,48	0,18	0,42	0,24	0,76	0,48
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,72	30,04	28,85	29,98	29,38	29,70
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,46	32,60	31,60	31,42	29,86	33,00
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,43	14,68	17,82	16,11	15,50	9,81
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,52	6,75	5,52	6,14	6,00	7,56
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,56	8,16	6,52	7,09	6,99	10,00
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,72	2,62	2,47	2,61	2,54	2,19
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27	0,21	0,35	0,30	0,28	0,66
ThO <sub>2</sub>	3,54	0,64	2,27	0,99	5,42	0,92
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,06	-	0,07	-	0,12	0,50
SiO <sub>2</sub>	0,20	0,10	0,24	0,22	0,45	-
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	-	0,01	-	0,02	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83	2,00	1,00	1,80	0,11	0,08
F	0,66	0,32	0,35	0,23	0,34	0,32
Сумма	96,46	98,30	97,49	97,13	97,77	95,22

**Примечание.** 1.1 и 1.2 – внешняя и внутренняя зоны кристалла монацита, расположенного на границе пирита и хлорита. 2.1 и 2.2 – то же, но кристалл монацита находится в пирите, хлорит-карбонатный агрегат не граничит с кристаллом. 3.1 и 3.2 – то же, кристалл монацита включен в альбит, по краям сопровождается тонким кварц-карбонат-хлоритовым агрегатом. Во всех кристаллах присутствуют включения апатита. В скобках указано количество определений. Анализы сделаны на микроанализаторе фирмы «JEOL» JCSA-733.

Зональное строение зерен монацита полностью подтверждается аналитически, а именно соотношением в составе минерала трёх его фаз: монацитовой (Мо), чералитовой (Ch) и хаттонитовой (Hu) [10], а также рассчитанным составом самих мишалов (таблица 2). В фундаментальном справочнике породообразующих минералов [12] хаттонит отнесен к самостоятельному минеральному виду, изоструктурному с монацитом. При этом предполагается существование непрерывного изоморфного ряда монацит – хаттонит с парным (взаимным) замещением  $\text{Th}^{+4}\text{Si}^{+4} \leftrightarrow \text{Ca}^{+3}\text{P}^{+5}$ . В том же справочнике к чералиту отнесен «обогащенный кальцием торийсодержащий член группы монацита».

Как видно из таблицы 2, соотношение фаз (или мишалов) ряда монацит – чералит – хаттонит в краевых частях кристаллов и их ядрах различно. Прежде всего, внешние зоны отличаются от внутренних ядер устойчиво повышенным количеством тория (и урана) и, соответственно, большей долей ториевых мишалов – чералита и хаттонита. Причём, что касается силиката тория хаттонита, то он в центральных ядрах изученных кристаллов вообще химически не проявлен, т.е. по всей вероятности отсутствует. Судя по точечным замерам, содержание ThO<sub>2</sub> в общем варьирует в пределах 0,46-5,85 вес. %, при этом концентрация его в краевых зонах (в среднем) в 2,3-5,9 раз выше по сравнению с внутренними зонами.

Таблиця 2. Соотношение фаз во внешних и внутренних зонах кристаллов монацита.

Зерно	Зона	Фаза	Формула фазы монацита	Соотношение фаз
1	1.1	Mo	$(\text{Ce}_{0,44}\text{La}_{0,09}\text{Nd}_{0,22}\text{Pr}_{0,07}\text{Gd}_{0,04}\text{Y}_{0,01}\text{Fe}^{3+}_{0,03}\dots)_{0,90}[\text{P}_{0,99}\text{O}_{3,96}]$	$\text{Mo}_{95}\text{Hu}_1\text{Ch}_4$
		Ch	$\text{Ca}_{0,02}(\text{Th},\text{U})_{0,02}[\text{P}_{0,04}\text{O}_{0,16}]$	
		Hu	$(\text{Th},\text{U})_{0,01}[\text{Si}_{0,01}\text{O}_{0,04}]$	
	1.2	Mo	$(\text{Ce}_{0,49}\text{La}_{0,11}\text{Nd}_{0,19}\text{Pr}_{0,09}\text{Gd}_{0,03}\text{Y}_{0,01}\text{Fe}^{3+}_{0,06}\dots)_{0,98}[\text{P}_{1,00}\text{O}_{4,00}]$	$\text{Mo}_{98}\text{Ch}_2$
		Ch	$\text{Ca}_{0,01}\text{Th}_{0,01}[\text{P}_{0,02}\text{O}_{0,08}]$	
2	2.1	Mo	$(\text{Ce}_{0,48}\text{La}_{0,06}\text{Nd}_{0,24}\text{Pr}_{0,08}\text{Gd}_{0,03}\text{Y}_{0,01}\text{Fe}^{3+}_{0,03}\dots)_{0,93}[\text{P}_{0,98}\text{O}_{3,92}]$	$\text{Mo}_{95}\text{Hu}_1\text{Ch}_4$
		Ch	$\text{Ca}_{0,02}(\text{Th},\text{U})_{0,02}[\text{P}_{0,04}\text{O}_{0,16}]$	
		Hu	$(\text{Th},\text{U})_{0,01}[\text{Si}_{0,01}\text{O}_{0,04}]$	
	2.2	Mo	$(\text{Ce}_{0,48}\text{La}_{0,10}\text{Nd}_{0,22}\text{Pr}_{0,08}\text{Gd}_{0,03}\text{Y}_{0,01}\text{Fe}^{3+}_{0,05}\dots)_{0,97}[\text{P}_{1,03}\text{O}_{4,12}]$	$\text{Mo}_{98}\text{Ch}_2$
		Ch	$\text{Ca}_{0,01}\text{Th}_{0,01}[\text{P}_{0,02}\text{O}_{0,08}]$	
3	3.1	Mo	$(\text{Ce}_{0,45}\text{La}_{0,10}\text{Nd}_{0,20}\text{Pr}_{0,08}\text{Gd}_{0,03}\text{Y}_{0,01}\dots)_{0,87}[\text{P}_{0,95}\text{O}_{3,80}]$	$\text{Mo}_{92}\text{Ch}_6\text{Hu}_2$
		Ch	$\text{Ca}_{0,03}(\text{Th},\text{U})_{0,03}[\text{P}_{0,06}\text{O}_{0,24}]$	
		Hu	$(\text{Th},\text{U})_{0,02}[\text{Si}_{0,02}\text{O}_{0,08}]$	
	3.2	Mo	$(\text{Ce}_{0,50}\text{La}_{0,14}\text{Nd}_{0,13}\text{Pr}_{0,10}\text{Gd}_{0,03}\text{Y}_{0,01}\dots)_{0,91}[\text{P}_{1,00}\text{O}_{4,00}]$	$\text{Mo}_{96}\text{Ch}_4$
		Ch	$\text{Ca}_{0,02}(\text{Th},\text{U})_{0,02}[\text{P}_{0,04}\text{O}_{0,16}]$	

**Примечание.** Нумерация кристаллов монацита, а также внешней и внутренней их зон соответствует таблице 1 и тексту. Формулы фаз (миналов) рассчитывались исходя из их классических формул [10]: монацит (Mo) –  $\text{TR} [\text{PO}_4]$ ; хаттонит (Hu) –  $(\text{Th},\text{U}) [\text{SiO}_4]$ ; чералит (Ch) –  $(\text{Th},\text{U})_{0,5}\text{Ca}_{0,5}[\text{PO}_4]$ . Коэффициенты посчитаны на основе атомных количеств с приведением их суммы к 6.

Отличаются эти зоны также и спектром редких земель: краевые участки вмещают больше неодима, более тяжелого из лантаноидов, и в среднем меньше лантана, церия и празеодима (легких лантаноидов). Тем самым подтверждается относительная утяжеленность более светлых внешних каёмов.

Следует также подчеркнуть различия в составе монацитов в зависимости от окружающих минералов. Так, монациты в пирите характеризуются повышенной концентрацией железа в собственно монацитовом минале, причём в отличие от лантаноидов содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в центральных ядрах кристаллов выше по сравнению с краевыми зонами: 1,8-2,0 и 0,83-1,0 %, соответственно. Количество окиси железа в монаците, связанном с альбитом, существенно ниже – 0,08-0,11 %.

С другой стороны, монацит в альбите отличается повышенной долей кальциевого (чералитового) и силикатного (хаттонитового), т.е. торий-урановых миналов. О более высокой ториеносности краевых частей кристаллов уже говорили. Теперь отметим существенно (до 2-х кратной) повышенную ториеносность ( $\text{ThO}_2$  0,92-5,42 %), а также и ураноносность ( $\text{U}_3\text{O}_8$  0,50-0,12 %) монацита альбитовой ассоциации по сравнению с монацитами пиритовой ассоциации ( $\text{ThO}_2$  0,64-3,54 %) и ( $\text{U}_3\text{O}_8$  до 0,06-0,07 %). Подчеркнём также противоположную ториевой тенденции урана в монаците альбитовой ассоциации к особеному обогащению им (ураном) центрального ядра кристалла.

Из приведенных по взаимоотношениям минералов, вариациям их состава и характеру зональности данным, на наш взгляд, следует несколько важных особенностей.

1. Исходно изученные зерна монацита (с включениями апатита) представляют собой кластогенный материал, что уверенно подтверждается их окатанностью, признаками

растворимости и дробленностью, иногда с пространственным отделением осколков кристалла. Вмещающие их породы можно отнести к ритмично полосчатым кремнисто-хлоритово-карбонатным (с полевошпатовым материалом) железистым кварцитам и парасланцам оксидной, силикатной, может быть и сульфидной (пиритовой) фаций ВІІ. Изначально это терригенно-хемогенные отложения. При этом, монацит и апатит, судя по определенным составам минералов, относятся к единой минеральной ассоциации.

Особо подчеркнем приведенные В.И. Орсой [13] аналогичные признаки транспортировки и переотложения монацитов в архейских гранитоидах Среднего Приднестровья. Так, монацит плагиогранитов и мокромосковских гранитов часто представлен неправильными зернами и обломками кристаллов с «прилипшими» вторичными продуктами. В аплитно-пегматоидных гранитах монацит установлен лишь в отдельных телах, правда, в большем количестве (до 100 г/т и выше). Жильные сегрегации, вообще, относительно обогащены монацитом, причем этот монацит имеет уплощенную форму, с как бы растворенными гранями, т.е. несет признаки переотложения. Интерес в этом плане представляет также его свидетельство, что среди палингенных плагиогранитов архея монацитоносными выявились только те, которые залегают среди биотитовых гнейсов и мигматитов (например, запорожские плагиограниты с количеством монацита до 20 г/т). Отмечено также весьма неравномерное содержание монацита в гранитоидных массивах при однородном строении самих гранитов (Мокромосковский массив).

Таким образом, наша находка отнюдь не является эксклюзивной. Источником же таких монацитов были еще более древние монацит содержащие породы. Например, находки аксессуарного монацита зафиксированы в раннеархейских гранито-гнейсах Днепропетровского комплекса, ассоциирующих с вольнянской существенно гнейсовой толщей (формация тоналитовых гранито-гнейсов и мигматитов) [14].

2. По своему составу описанным архейским монацитами [6, 13, 15] присущи черты как сходства, так и различия. Общей химической особенностью монацитов архея является преобладающий цериевый состав редких земель при незначительном количестве иттрия. Так, отношение  $\text{Ce:Y}$  в монацитах гранитоидов Среднего Приднестровья (табл. 4) составляет 41,7-89,5 с относительным снижением в минералах пегматоидных гранитов (41,9-55,9). Лишь в 1 образце из 7, также в пегматите, монацит содержит существенную долю иттрия ( $\text{Ce:Y} = 8,5$ ) и (в значимых количествах) более широкий спектр редких земель. Еще более высокое отношение  $\text{Ce:Y}$  характерно по нашим данным для монацитов Au-Fe руд Балки Широкой (табл. 1): 71,8-249,8 в 15 замерах и только в одном измерении оно снижается до 38,4. Наибольшее количество иттрия здесь установлено в монаците, ассоциирующем с альбитом – аналогия с монацитами пегматитов.

**Таблица 3.** Состав монацита из архейских гранитоидов Среднего Приднестровья [13, 15].

Окислы (вес. %)	1	2	3
$\text{ThO}_2$	6,76 (6,61-7,19)	6,61 (5,36-6,88)	9,30 (8,25-9,30)
$\text{U}_3\text{O}_8$	0,28 (0,248-0,40)	0,088 (0,076-0,134)	0,09 (0,09-0,095)
$\text{ThO}_2:\text{U}_3\text{O}_8$	(21,3)	(74,7)	(102,3)
$\text{TR}_2\text{O}_3$	56,30	56,76	55,13
$\text{P}_2\text{O}_5$	25,66	28,24	25,53

**Примечание.** Образцы монацита: 1 – серого гранита Мокромосковского массива; 2 – плагиогранита г. Запорожье; 3 – розового пегматоидного гранита балки Сухенька. В скобках приведены вариации Th, U и среднее их отношение в монацитах соответственно гранитов и пегматитов Мокромосковского массива по 3 пробам; плагиогранитов района г. Запорожье по 4 пробам; розовых аплитно-пегматоидных гранитов по 3 пробам. Анализы выполнены в лаборатории ИГН АН УРСР.

Различаются монациты архея по соотношению наиболее распространенных лантаноидов (Ce, La, Nd). Если в монацитах плагиогранитов и мокромосковских гранитов

количественное соотношение этих редких земель соответствует:  $Ce > La > Nd$ , то в монацитах аплит-пегматоидных гранитов оно несколько иное:  $Ce > Nd > La$ . Монациты Балки Широкой, наоборот, в основном обеднены лантаном ( $Ce > Nd > La$ ) и относительно обогащены празеодимом, но в отдельных замерах (2 из 16) в монаците альбитовой ассоциации это соотношение нарушается при близких содержаниях лантана и неодима. Интересно отметить присутствие всех трех редкоземельных элементов и в составе фтор-апатита, как уже сказано выше, связанного с монацитом в едином парагенезисе.

**Таблица 4.** Редкоземельные элементы в составе монацита из архейских гранитоидов Среднего Приднестровья [13].

№	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd + Eu	Tb	Y	Dy	Ho	Er
1	13,8	44,3	4,8	19,5	6,0	4,3	0,3	5,2	1,5	0,1	0,2
2	22,1	53,3	4,0	16,6	2,0	1,3	-	0,7	-	-	-
3	20,0	53,7	5,2	17,5	2,3	0,7	-	0,6	-	-	-
4	21,0	54,0	5,5	16,2	1,5	1,1	-	0,7	-	-	-
5	23,0	54,0	4,8	14,1	2,0	1,2	-	0,9	-	-	-
6	16,8	55,9	5,2	17,9	1,9	1,3	-	1,0	-	-	-
7	15,8	54,2	5,9	17,6	3,1	2,1	-	1,3	-	-	-

**Примечание.** Породы, из которых выделен монацит: 1 – гранат-мусковитовый пегматит, р. Мокрая Московка; 2 – Серый гранит, там же; 3 – плагиомигматит, г. Запорожье; 4 – плагиогранит, там же; 5 – плагиомигматит, о-в Хортица; 6 – розовый пегматоидный гранит, балка Сухенька; 7 – то же, балка Аврамова. Определение состава редких земель выполнено хроматографическим методом. Сумма редких земель приведена к 100 %.  $Tu$ ,  $Yb$ ,  $Lu$  не обнаружены ни в одной пробе.

Значительной вариабельностью в составе архейских монацитов обладают радиоактивные элементы. Из гранитоидных образцов повышенная торийность и соответствующее отношение  $ThO_2:U_3O_8$  установлены в аплит-пегматоидных гранитах. В зональных кристаллах монацита Балки Широкой концентрация тория существенно (в 2,3-5,9 раз) выше во внешних каёмках по сравнению с внутренними ядрами кристаллов. Торий-урановое отношение внешних зон (32,4-59,0) в среднем является промежуточным между таковым для плагиогранитов и мокромосковских гранитов. О внутренних зонах судить трудно: для монацита-3 (альбитовой ассоциации) оно понижено (1,8).

Отсюда вполне целесообразным представляется подход В.И. Орсы [14] к делению некоторых разновидностей гранитов архея Украинского щита (в частности, аплит-пегматоидных) на основании распределения в них редких земель на три типа: монацитовый, ксенотимовый и ортит-цирконовый с селективным цериевым (+ лантан), иттриевым и комплексным составом редкоземельных элементов (соответственно). В настоящей разработке мы касаемся только монацит-содержащих пород. Указанные же вариации состава монацитов могут быть связаны не только с различными источниками минералов, но и с их регенерацией в условиях палингенно-метасоматических процессов.

3. Несмотря на признаки кластогенности монацитовой (с апатитом) минерализации, на наш взгляд, было бы ошибочно рассматривать ее исключительно как реликтовую. Эти минералы, как и альбит, хлорит, кварц, карбонаты, магнетит, сульфиды и золото несут следы участия метасоматических процессов. Это может быть метасоматическое рециклирование материала с индивидуализацией минералов, либо (частично) их непосредственно гидротермально-метасоматическое формирование (например, жильных фаций) в ходе становления рудной зоны.

Тем самым подтверждается вывод, сделанный в работе [4] о подвижности редких земель, во всяком случае, лёгких, а также  $P$ ,  $Th$ ,  $U$ ,  $Y$  в зонах изменения пород, связанных с архейскими золоторудными залежами. По мнению авторов этой работы выщелачивание редкоземельных элементов из вмещающих пород происходило уже в процессах пропиловитового и начального серицитового (березитового Ю.Ф.), тем более в участках

«видимого их изменения при разрушении фемических минералов воздействующими на них золотоносными флюидами с последующими переотложениями в жильных зонах».

Эти выводы также вполне подтверждаются нашими определениями состава прожилково-вкрапленных карбонатов (сидероплезита), которые, с одной стороны, насыщены включениями самородного золота и содержат примесь типичных для золоторудных ассоциаций Co и Zn, а с другой, - характеризуются присутствием типичных для монацита (и апатита) Ce и Nd.

4. Торий-редкоземельная (Ca, Si, P, TR, Y, Th, U, F) и золоторудная (Au, Ag, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, As, Sb, Bi, S) ассоциации, как следует из взаимоотношений минералов в изученных фрагментах, несколько разобщены во времени, скорее всего в рамках единого процесса. Первая предшествует второй. Минералогически она включает в себя, кроме монацита и апатита, альбит и рипидолит (разновидность хлорита), которые свидетельствуют, по крайней мере о субщелочном характере системы (в это время) и по-видимому составляют единый минеральный парагенезис, предшествующий описанной выше совокупности минеральных парагенетических ассоциаций золото-железистого оруденения.

### Выводы

Обнаруженная на месторождении золота Балка Широкая торий-редкоземельная минерализация, представленная монацитом и апатитом, судя по опубликованным материалам, в достаточной мере распространена в архейских породах Среднего Приднестровья. Сформировавшись первоначально как литокластический материал в осадочных (либо вулканогенно-осадочных) отложениях за счет ещё более древних пород, эта минерализация затем вовлекалась в более поздние палингенно-метасоматические процессы. В нашем случае это гидротермально-метасоматический золоторудный процесс. Едва ли эта минерализация может иметь промышленное значение. Однако она вполне может быть (и была) источником материала для раннепротерозойских россыпей, в частности, связанных с металлоносным флишем.

1. *Kerrich R., Fryer B.I.* Archean precious-metal hydrothermal system, Dome mine, Abitibi greenstone belt. II, REE and oxygen isotope relations // *Canad. J. Earth Sci.* – 1979. – 16. – P. 449-458.
2. *Kerrich R., Fyfe W.S.* The gold-carbonate association: Sours of CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> fixation reaction in Archean lode deposits // *Chem. Geology.* – 1981. – 33. – P. 265-294.
3. *Kerrich R., Hodder R.W.* Archean lode gold and base metal deposits: Evidence for metal separation into independent hydrothermal system // *Canad. Inst. Mining metallurgy.* – 1982. – Spec. – 24. – P. 144-160.
4. *Ludden J.N., Daigneault R., Robert F., Taylor R.P.* Trace element mobility in alteration zones associated with Archean Au lode deposits // *Econ. Geol.* – 1984. – 79. – P. 1131-1141.
5. *Phillips G.N., Groves D.I., Martin J.E.* An epigenetic origin for Archean banded iron-formation nated gold deposits // *Econ. Geol.* – 1984. – 79. – P. 162-171.
6. *Фомин Ю.А., Иванов А.С.* Торий-редкоземельная минерализация в архейских золото-железистых рудах балки Широкой (Средне Приднестровская гранит-зеленокаменная область) // *Доп. НАН України.* – 1995. – №10. – С. 101-105.
7. *Петько В.Н., Корниенко А.И., Кирьянов Н.Н. и др.* Новые данные о геологическом строении и рудоносности Чертомлыкской зеленокаменной структуры Среднего Приднестровья // *Геол. журн.* – 1994. – № 3. – С. 76-84.
8. *Щербак Н.П., Артёменко Г.В., Бартницкий Е.Н. и др.* Геохронологическая шкала докембрия Украинского щита. – Киев: Наук. думка, 1989. – 144 с.
9. *Фомин Ю.А., Савченко Л.Т., Демихов Ю.Н. и др.* Золото-джеспилитовое оруденение балки Широкая (Среднее Приднестровье) // *Геол. журн.* – 1994. – № 3. – С. 84-95.
10. *Годовиков А.А.* Минералогия. – Москва: Недра, 1975. – 520 с.
11. *Коваль В.Б., Коптюх Ю.М., Яроцук М.А., Фомин Ю.А., Лапуста В.Ф.* Золоторудные месторождения Украинского щита (Украина) // *Геол. рудн. мест.* – 1997. – Т. 39. – № 3. – С. 229-246.
12. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Пороодообразующие минералы. Т. 5. – Москва: Мир, 1966. – 408 с.
13. *Орса В.И.* Про акцесорні монацити з гранітоїдів Середнього Наддніпров'я // *Доп. АН УРСР, Сер. Б.* – 1969. – №8. – С. 694-699.
14. *Орса В.И.* Гранитообразование в докембрии Среднеприднестровской гранит-зеленокаменной области. – Киев: Наук. думка, 1988. – 204 с.
15. *Орса В.И.* Особенности распределения урана и тория в акцессорных минералах некоторых гранитоидов Среднего Приднестровья. Радиоактивные элементы в горных породах. Часть I. Новосибирск, 1972. – С. 107.

**Фомін Ю. О.** ТОРІЙ-РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНА МІНЕРАЛІЗАЦІЯ У АРХЕЙСЬКИХ AU-FE РУДАХ БАЛКИ ШИРОКОЇ (ЧЕРТОМЛИЦЬКА ЗЕЛЕНОКАМ'ЯНА СТРУКТУРА, ДНІПРОВСЬКИЙ БЛОК).

*Досліджено фторовмісний монацит і рідкісноземельний апатит в асоціації з альбітом, хлоритом, карбонатом у золотоносних брекчіях залізистих кварцитів в межах березитової зони. На основі вивчення взаємовідносин мінералів, варіацій їх складу, а також зональної будови і морфології кристалів зроблено генетичні висновки. Первинно кластогенний монацит потім був залучений у метасоматичний процес, причому в мінералоутворюючій системі торій-рідкісноземельна асоціація безпосередньо передувала золоторудній.*

**Fomin Yu. A.** TORIUM-RARE-EARTH MINERALIZATION IN ARCHEAN Au-Fe ORE DEPOSITS OF BALKA SHYROKA (CHORTOMLYKSKA GREENSTONE STRUCTURE, DNIPROVSKYI BLOCK).

*Fluor-containing monazite and rare-earth apatite in association with albite, chlorite and carbonate are established in the gold-bearing breccias of BIF (at the berezite zone). On the base of studying of mineral interaction, mineral composition varieties and crystalloid zonality and morphology, genetic conclusions were drawn. First clastic monazite then was included in the hydrothermal process. In the common mineralogical system, thorium-rare-earth and gold-bearing associations were separated in time: the gold-bearing association was formed later.*

УДК 550.846+622.271.4+628.544

**Мусич Е. Г., Демихов Ю. Н.**

*ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»*

## **УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ УРАНО- И ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МЕТОДАМИ БИОГЕОМЕТАЛЛУРГИИ**

*Рассмотрена проблема переработки «хвостов» и отвалов горно-обогатительных и металлургических производств методами биогеохимии. Обоснована возможность управления отходами и извлечения редких и редкоземельных металлов из отвалов.*

### **Введение**

Для Украины, производящей значительную долю минеральной продукции мира и обладающей мощным горнопромышленным потенциалом, проблема утилизации промышленных отходов имеет первостепенное значение, поскольку это:

- снижение себестоимости товарной продукции из отходов;
- сокращение расходов на поиски и разведку месторождений;
- рекультивация земель занимаемых отходами;
- ликвидация источников загрязнения окружающей среды, улучшение экологической обстановки вокруг действующих предприятий.

В предыдущих работах [1,2] проанализировано значение биотехнологических методов переработки минерального сырья (дешевизна, экономичность, селективность извлечения полезных компонентов, рациональное использование природных ресурсов), которые позволяют решать промышленные задачи одновременно с экологическими.

Целью данного сообщения является обоснование возможности применения принципов микробиологической гидрометаллургии для переработки хвостов и отвалов горно-обогатительных и металлургических производств и извлечения цветных, редких, благородных металлов из руд сложного состава, а также «бедных» руд.

### **Характеристика отходов различных отраслей промышленности**

Отходы производства – это неиспользуемые продукты добычи и переработки минерального сырья, выделяемые из массы добытого полезного ископаемого (горные массы) в процессах разработки месторождения, обогащения и химико-металлургической переработки. Они имеются в угольной, черной и цветной металлургии, горной химии (промышленности минеральных удобрений), в промышленности строительных материалов, ядерной энергетике. Так, ядерная индустрия образует отходы на урановых шахтах и карьерах, обогатительных заводах и аффинажных производствах (в отвалы идет уран природного изотопного состава) [3].

Отвалы отработанной породы и хвостохранилища являются источниками поступления радионуклидов в природные воды; загрязнения подземных и поверхностных вод ядовитыми нерадиоактивными веществами, такими как тяжелые металлы и реагенты, используемые при переработке руды, вследствие эрозии систем хвостохранилищ и рассеяния токсинов ветром и водой. В настоящее время проблема отвалов актуальна как для Европы, так и Украины, где скопились мощные отвалы урановых руд [4].

Уран содержится не только в отвалах урановых шахт, отвалы тепловых электростанций на угле также содержат уран в перспективных количествах при повторном использовании. В хвостах китайских угольных станций находится 0,28 кг урана в одной тонне угольных отвалов, так что переработка 5 млн. тонн отвалов может дать полторы тысячи тонн урана, и этот уран может обеспечить, в принципе, всю атомную энергетику Китая [5].



Если переработка урановой руды на обогатительной фабрике нерентабельна, то уран из «бедной» руды извлекают методом кучного выщелачивания и возникает опасность стока урансодержащих растворов и утечка серной кислоты. К сожалению, после завершения работ экологическая опасность сохраняется из-за естественных процессов выщелачивания, имеющих место благодаря присутствию в породе минерала пирита ( $\text{FeS}_2$ ). Осадки, вместе с притоком воздуха вызывают в слое непрерывную генерацию серной кислоты, что приводит к постоянному выщелачиванию урана и других загрязнителей, отравляя грунтовые воды в течение многих столетий. Сульфиды металлов в контакте с водой и воздухом в теплом климате имеют тенденцию вступать в реакцию, особенно в присутствии некоторых бактерий. Получающиеся при этом серная кислота и токсические тяжелые металлы могут попадать через грунтовые воды в водоемы. В случае скважинного выщелачивания (in Situ Leaching) урановая руда не удаляется из месторождения, но по одним скважинам подается выщелачивающая жидкость, а обогащенная ураном жидкость извлекается через другие скважины – в данном случае отсутствуют отвалы пустой породы [6].

Однако, обе эти технологии имеют определенные недостатки:

- риск распространения выщелачивающей жидкости за пределы рудного тела, с последующим загрязнением грунтовых вод;
- непредсказуемое воздействие экстрагента на породы, окружающие рудное тело;
- возникновение шлаков и сточных вод в процессе извлечения урана из растворов;
- невозможность восстановления грунтовых вод после завершения добычи.

Все эти скопления отходов представляют опасность для окрестных жителей, так как и после закрытия рудников в них продолжается генерация радона (постоянно поступает в воздух из почвы, просачиваясь из минералов, содержащих уран). Кроме того, ряд токсинов (не обязательно – радиоактивных) вымываются из отвалов и терриконов и загрязняют грунтовые воды.

Отвалы урановой руды могут быть источником ценного сырья, приносящим доход. По данным ГП «Укргеология» содержание редкоземельных элементов в 1 т породы следующее: галлий – 100 г, германий – 55 г, скандий – 20 г. Общее же количество редкоземельных элементов в отвалах – 230-260 г на 1 т [7].

### **Оценка влияния технологических процессов переработки сырья на окружающую среду**

Руды Украинского Щита бедные: при низком содержании урана в породах – 99,9% руды идет в отходы. Кроме U, хвосты содержат все элементы уранового ряда, т.е. 85% радиоактивности, бывшей в руде, ибо долгоживущие продукты распада урана: торий-230 и радий-226 при переработке не удаляются. Поскольку уран не может быть в ходе перемалывания руды полностью отделен от пустой породы, 5 - 10% его отправляется в отвалы. Процесс уменьшения активности «хвостов» и отвалов может длиться миллион лет. Если, например, 90% урана удалось извлечь из руды с 0,1% содержанием урана, радиоактивность отвалов через 1 миллион лет стабилизируется на уровне в 33 раза превышающем естественный фон. Поскольку период полураспада  $^{238}\text{U}$  составляет 4,5 миллиарда лет, радиоактивность фактически перестаёт уменьшаться. Кроме радиоактивных элементов, хвосты содержат ряд токсичных веществ, которые ранее присутствовали в руде. Например, мышьяк, а также химикалии, использовавшиеся при добыче руды. Все эти вредные вещества подвижны и могут нарушить геохимическое равновесие, вызвать процессы, опасные для окружающей среды, т.е. препятствуют дегидратации шламов и уменьшению утечки токсинов. Если руда содержит пирит ( $\text{FeS}_2$ ), то в залежах отходов при проникновении осадков и кислорода возникают кислоты, стимулирующие выщелачивание загрязнителей, ухудшается качество подстилающего изолирующего слоя и тем самым увеличивается выход токсинов в грунтовую воду [8].

Существенно, что при теплом, дождливом климате из отвалов происходит сток значительных количеств кислотных отходов, известных как «кислотный горный дренаж» [9].

Сухие «хвосты», в виде мелкозернистых песков, часто неправомерно использовались для строительства домов или для засыпки бытовых отходов. В домах, построенных из таких материалов, имеют место высокие уровни  $\gamma$ -радиации и радона. Утечка из хвостохранилища загрязняет почву и грунтовые воды. Смыв и просачивание радионуклидов из хвостохранилищ, шахт и других загрязненных участков повышает их концентрацию в местных реках и питьевой воде. Главную роль в миграции радионуклидов играет водная эрозия отходов под воздействием осадков [10].

Считается, что самое простое решение проблемы отходов – возврат их туда, откуда их взяли – в подземные горные выработки, карьеры и т.п. Однако, это - не лучшее решение. Возвращение отходов в подземную шахту часто неприемлемый выбор: после остановки насосов, материал окажется в прямом контакте с грунтовой водой. К тому же, только часть старых штолен доступна. Тоже можно сказать и об идее возвращения отходов в карьеры. Захоронение в горных выработках возможно, если из-за наличия естественных или искусственных гидроизолирующих слоёв, контакт отходов и грунтовой воды полностью исключен. Предварительная переработка отходов перед захоронением методами гидрометаллургии снизит негативное влияние на окружающую среду.

### **Применение передовых биотехнологий по утилизации отходов уранодобывающей промышленности**

В настоящее время возможно управление отходами. С этой целью проводится детальное гидрогеологическое исследование участка под отходами и в окрестностях хвостохранилища.

Породы в зависимости от условий добычи (разные горизонты имеют различные по вещественному составу вмещающие породы), формы отсыпки (конусная, овальная), степени переработки характеризуются различными показателями физико-механических свойств. Так, изучение показателей свойств (изменение количества пирита, содержание мелкозема, потери при обогащении) смесей пород позволяет определить область применения материала в различных отраслях горнодобывающей и перерабатывающей промышленности [4,9].

Группа компаний ТЕХНОЕВРОЛЮКС предлагает эффективное решение по утилизации урановых отвалов и рекультивации территории под урановыми отвалами по технологии БИОЛЮКС ПРО в два этапа: I-й этап: Биовыщелачивание урана из отвалов и сорбция урана на ионообменной смоле. II-й этап: Рекультивация территории с помощью органических удобрений, получаемых на основе собственных биотехнологий [11]. Достоинства технологии «БИОЛЮКС ПРО» следующие:

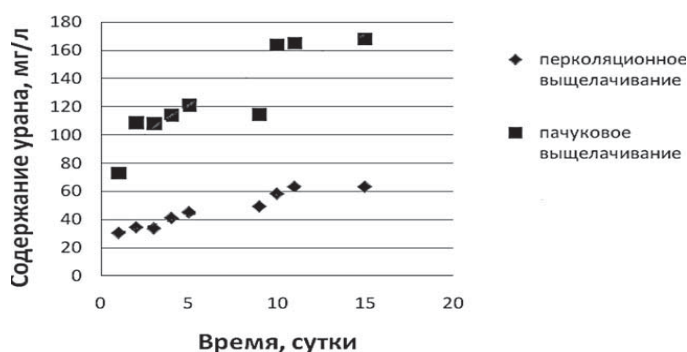
1. Возможность извлечения урана из пород, имеющих малое содержание урана в своем составе. Увеличение объема производства урана при малых затратах.
2. Возможность извлечения других металлов, в том числе редких и редкоземельных из отвалов пород.
3. Проведение рекультивации территории, на которой находятся отходы уранодобывающих и ураноперерабатывающих предприятий.
4. Обеспечение экологической безопасности ураноперерабатывающих предприятий.
5. После микробиологической обработки возможность использования горной породы в качестве строительного материала.
6. Снижение затрат электроэнергии по сравнению с традиционными способами извлечения урана.
7. Уменьшение расхода кислоты в 3-4 раза по сравнению с традиционными способами извлечения урана.

Микробиологическое выделение урана в раствор проводят по стандартной технологии ураноперерабатывающих предприятий (сорбция-десорбция).

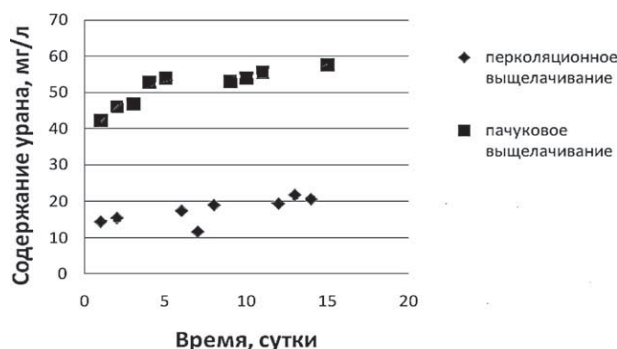
В процессе биопереработки получается экологически чистый биогумус, из которого производится жидкое органическое удобрение комплексного действия для рекультивации земель сельскохозяйственного назначения, создавая плодородный слой почвы на песчаных, пустынных и скалистых грунтах.

Применение микробиологического выщелачивания для переработки хвостохранилищ в перспективе может решить множество экологических проблем и получить ряд ценных материалов из отвалов. Так, для переработки хвостохранилищ было предложено апробировать различные технологические схемы микробиологического выщелачивания урана из руд и отвальных пород на основе ассоциации микроорганизмов, применявшейся для микробиологической деструкции боеприпасов, содержащих тротил и (или) гексоген [12]. Проверка данного метода осуществлялась на ГП «ВостГОК» применительно к пачуковому и перколяционному методам выщелачивания. В качестве исходных использовались пробы руд Ингульской шахты фракцией от 0,5 до 1,0 мм с исходным содержанием урана от  $0,33 \cdot 10^{-3}$  до  $86,5 \cdot 10^{-3} \%$ , что соответствовало содержанию урана в блочных рудах текущей переработки и в забалансовых рудах.

В работе [12] установлено (рис.1, 2), что процессы перколяционного и пачукового выщелачивания урановых руд в опробованных условиях характеризуются высокой степенью извлечения урана (94–98 %). Для блочной руды за 15 сут обработки извлечено 97,7 % в пачуковом режиме и 95,1 % — в перколяционном. Для забалансовой руды за 15 сут обработки извлечение урана соответственно составило 94 и 88 %. При этом использование ассоциации микроорганизмов рода *Tiobacillus* и ацидофильных бактерий не требовало подкисления, что, в свою очередь, приводило к снижению расходования  $H_2SO_4$  до 80 и 55 кг/т для блочной и забалансовой руд, соответственно.



**Рис. 1.** Изменение извлечения урана при выщелачивании блочной руды в пачуковом и перколяционных режимах.



**Рис. 2.** Изменение извлечения урана при выщелачивании забалансовой руды в пачуковом и перколяционных режимах.

### Технологии биовыщелачивания применительно к рудам и отходам производства

Именно благодаря биовыщелачиванию появляется возможность избирательно извлекать из руд и отходов производства ценные компоненты (медь, уран и др.) или вредные

примеси (например, мышьяк в рудах чёрных и цветных металлов). В России и Канаде разрабатываются технологии бактериального выщелачивания мышьяка и вскрытия тонковкрапленного золота из упорных золотосодержащих концентратов перед их цианированием. Это позволяет исключить дорогостоящий процесс обжига, загрязняющий атмосферу ядовитыми соединениями мышьяка [13].

Проводится поиск новых видов микроорганизмов, которые способны функционировать не только в кислой, но и в нейтральной и щелочной средах. Путем адаптации с использованием различных мутагенных факторов можно получить культуру со свойствами, необходимыми для ее промышленного применения. Бактериальные методы извлечения золота из руд базируются на результатах изучения микрофлоры крупных золоторудных месторождений, позволивших выделить культуры доминирующих видов бактерий родов *Bacillus*, *Bacterium*, *Chromobacterium*, а также полученные на основе индуцированного мутагенеза *Bac. mesentericus niger*, штаммы 12 и 129 и грибов *Aspergillus niger* и *A. oryzae*. Одной из наиболее активных по отношению к золоту группой бактерий, по мнению авторов [13], является разновидность, отобранная на золотоносных месторождениях и относящаяся к виду *Aeromonas*. Растворение Au осуществляется в несколько этапов (скрытая фаза, фаза нарастания интенсивности выщелачивания и стабильная фаза). Примерно через 12 месяцев интенсивность выщелачивания резко снижается; бактерии, активно действующие на золото, разрушаются обычными микроорганизмами, живущими в воздухе; на растворение золота в числе других факторов большое влияние оказывает состав питательной среды.

В Иркутском государственном институте редких металлов проводились эксперименты по бактериальному выщелачиванию золота из руд различных месторождений с помощью микроорганизмов: *Bacillus*, *Bacterium*, *Chromobacterium*, *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Sarcina*, *Thiobacillus*. Показано, что в присутствии продуктов метаболизма бактерий выщелачивание протекает быстрее (в 2-4 раза). Еще большая растворимость золота может быть достигнута путем разрушения клеточных оболочек различными реагентами (до 10-18 мг/л) [14].

В России, в Туве легко добывается россыпное золото гравитационными методами, но из года в год эти месторождения истощаются. Поэтому драгметаллы добывают из глубоко залегающих и сложносоставных рудных тел биовыщелачиванием (БВ). В результате переработки кобальтовых мышьякосодержащих руд на комбинате «Тувакобальт» образуются шламовые продукты с высоким содержанием мышьяка (2,2-5,2%), который находится, преимущественно, в виде малорастворимых соединений –  $Mg(NH_4)_2AsO_4 \cdot nH_2O$  и  $Mg_3(AsO_4) \cdot nH_2O$ . Авторы отметили, что метод БВ в отличие от кучного и подземного выщелачивания является полностью контролируемым и управляемым, не требует применения сложного оборудования и может осуществляться, например, в кислотостойких чанах или пачуках различной конструкции. И, главное, этот метод низкотемпературный, без выбросов в атмосферу вредных отходов, с возможностью создания замкнутого водооборота, т.е. экологически безопасный [15].

Эксперимент по микробиологическому выщелачиванию железа, меди и цинка из пиритных огарков и гальванического шлама с использованием суспензии бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* провели Костюкова и соавт. [16]. Опыт длился 14 суток. Каждые 2 дня определяли выход металлов в раствор. Максимальный выход железа при выщелачивании из пиритных огарков составлял 78%, меди – 77,3%, цинка – 91,5%. Максимальный выход железа при выщелачивании из гальванического шлама – 51,5%, меди – 83,4%, цинка – 95%. Эффективность выщелачивания цинка из пиритных огарков и гальванического шлама максимальна  $\approx 90\%$ . Использование при микробиологическом выщелачивании бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thioautotrophicus* и *Thiobacillus thiooxidans* позволило сократить время эксперимента до 7 дней и увеличить эффективность выщелачивания металлов на несколько процентов. Для изучения токсичности пиритных огарков и гальванического шлама, а также шлама, оставшегося после процесса микробиологического выщелачивания

авторы провели биотестирование на пшенице: как на семенах, так и на зеленых растениях. Техногенные отходы до процесса выщелачивания являются токсичными, процент всхожести чрезвычайно низкий. Шлам, оставшийся после процесса микробиологического выщелачивания из техногенных отходов, не оказал влияния на всхожесть семян пшеницы.

Как известно, добыча угля – это не только один из наиболее разрушительных видов человеческой деятельности, но и основной источник промышленных отходов. Вот почему наиболее остро стоит вопрос утилизации неуклонно накапливающихся отходов горнодобывающей промышленности. На некоторых шахтах Донбасса добыча 1 тыс. т угля сопровождается выдачей на-гора более 800 т породы. На поверхности при участии кислорода воздуха и некоторых видов бактерий содержащиеся в породе сульфиды окисляются, что является одной из причин самовозгорания терриконов, образования кислотных поверхностных водотоков.

Повышенная миграционная способность многих химических элементов вызывает загрязнение подземных вод, а высокие коэффициенты биологического поглощения тяжелых металлов приводят к загрязнению растительного покрова прилегающих территорий. Затем загрязнение через цепи питания поступает в организм животных и человека, приводя к тяжелым заболеваниям.

### **Возможности использования промышленных отходов в народном хозяйстве**

Принципиально возможно использование промышленных отходов в следующих основных направлениях:

1. Рекультивация ландшафтов с использованием скальных пород, галечника, гравия, песка, доменных шлаков и других видов твердых промышленных отходов.
2. Использование отходов в качестве сырья при производстве строительных материалов.
3. Вторичное использование отходов в качестве исходного сырья.
4. Использование отходов в сельском хозяйстве в качестве удобрения или средства мелиорации.

В данном случае биовыщелачивание позволяет резко снизить себестоимость получения ценных полезных ископаемых и значительно увеличить сырьевые ресурсы за счёт использования бедных, забалансовых и потерянных руд в месторождениях, отвалов из отходов обогащения, пыли, шлаков и др. В перспективе бактериальное выщелачивание открывает возможности создания полностью автоматизированных предприятий по получению металлов из забалансовых и потерянных руд непосредственно из недр Земли, минуя сложные горнообогатительные комплексы.

Группой авторов из Горного института КНЦРАН [15], разработана и экологически обоснована своеобразная технология создания биогеобарьера при комплексной переработке техногенного минерального сырья с максимальным извлечением полезных компонентов.

Технология обеспечивает прекращение ветровой и водной эрозии, снижение интенсивности процессов химического выветривания, повышение устойчивости гидротехнических сооружений (рис. 3).

Сущность технологии заключается в формировании биогенно-гумусо-аккумулятивного слоя при биологической организации минерального субстрата в результате создания сеяного фитоценоза без нанесения плодородного слоя, в соответствии с концепцией естественного почвообразования, созданием полимерного покрытия, которое образуется в результате нанесения водных полимерных эмульсий после посева трав (рис. 4).



**Рис. 3.** Создание биогеобарьера на хвостохранилище ОАО «Ковдорский ГОК».



**Рис. 4.** Характеристика полимерного покрытия.

## **Бактериально-химические методы переработки полезных ископаемых на примере Грузии**

Грузия – горная страна и ее минеральные ресурсы отличаются большим разнообразием. Хорошо известное Чиатура-Сачхерское марганцевое месторождение интенсивно эксплуатировалось в течение всего XX столетия. Естественно, что за столь длительный срок эксплуатации месторождения на его территории скопилось большое количество отвалов. Церцвадзе с соавт. [17] впервые в качестве источника микроорганизмов использовали природную органическую массу растительного происхождения – торф с микробиологическим составом, включающим множество различных аэробных и анаэробных форм. В экспериментах на различных образцах авторы представили общую картину эффективности БВ целого ряда ценных элементов из горных пород, руд и отходов (табл. 1, рис. 5).

Золото в трех образцах горных пород обогащается в остатках, причем эффект для проб 314 и 319 очень значителен. Наблюдается обогащение золота почти во всех образцах марганцевой и медной промышленности. Вынос золота замечен в образцах 305, 318 и 312 (75 %).

Скандий обогащается во всех образцах пород, руд и отходов. Процент обогащения от 120 до 263.

Цирконій обогащається в трьох образцях порід і марганцево-рудних образцях. В медних рудах його присутствия не спостерігається. Вивід відбувається в двох випадках: образці 305 і 318.

Гафній добре виводиться з всіх порід, максимум виводу 77,2 % характерен для зразка 314 - вторинного кварциту. Образці марганцево-рудного виробництва обогащаються з максимумом 303 % (306).

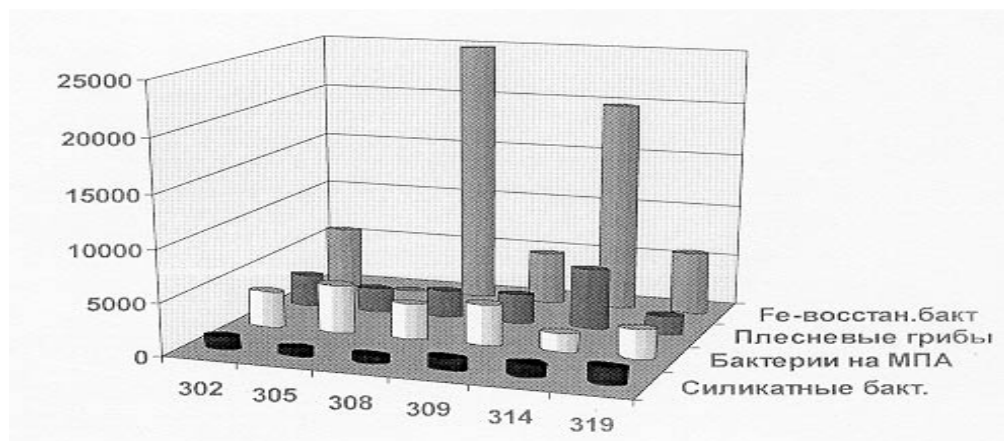
Тантал добре обогащається майже в усіх образцях порід і руд з максимумом 434 % в зразку хвостів обогащення марганцевих руд (317). Особливо слід розглянути поведінку радіоактивних металів – урана і торію.

Уран виводиться з всіх зразків руд і відходів. З порід він також виводиться і тільки для № 319 дає досить високе обогащення.

**Таблиця 1.** Експериментальні образці з різних районів Грузії

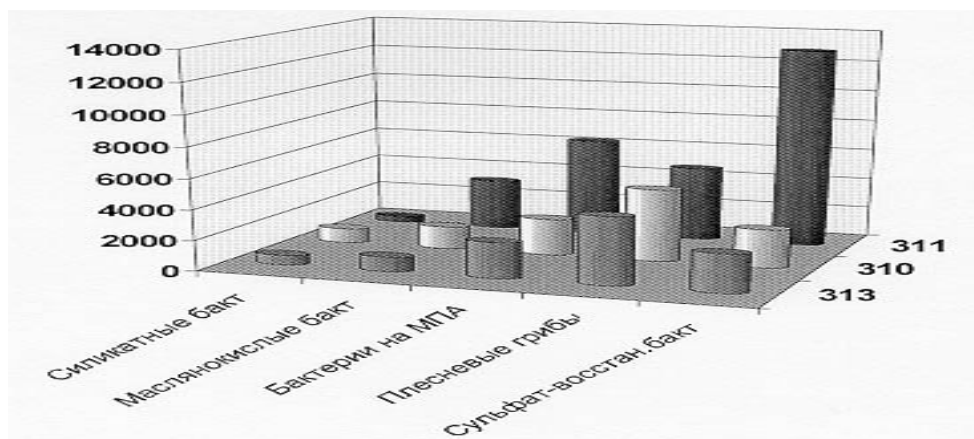
	Назва зразка	Номер зразка
ПОРОДИ	Граніт	304
	Хлорит-ортитовий кварцевий сієніт-діорит	305
	Спонгіловий пісчаник	302
	Анальцимовий пісчаник	308
	Пісчаний спонгіліт	309
	Бурій вугілля	315
	Туф	318
	Кварц-порфір	319
	Вторинні кварцити	314
РУДИ	Карбонатна марганцева	303
	Окисна марганцева	307
	Медно-колчеданна	312
	Концентрат медної руди	311
ОТХОДИ	Хвости і відходи обогащення марганцевих руд	306
		316
		317
	Хвости з хвостохранилищ барит-поліметалічних і медно-колчеданних руд	310
		313

Торій обогащається майже в усіх зразках як порід, так і промислових руд і відходів з максимумом 288 %. Тільки в одному випадку помітний незначительний вивід (319) (рис. 5).



**Рис.5.** Основні мікроорганізми, що беруть участь в вищелачиванні марганцевих руд і відходів (по осі ординат тис. м.о. на 1 мл розчину, по осі абсцис номер зразка з табл. 1 )





**Рис. 6.** Основные микроорганизмы, участвующие в выщелачивании медных руд и отходов (тыс. на 1 мл).

Состав и концентрации микроорганизмов в растворах, полученных при выщелачивании образцов медного оруднения, во многом отличаются от характеристик марганцево-рудных растворов. Здесь доминируют плесневые грибы, масляно-кислые бактерии и бактерии, редуцирующие серу и железо (рис. 6).

Фактически, из 106 элементов Периодической системы Д.И. Менделеева 60 могут концентрироваться или рассеиваться микроорганизмами. К ним относятся практически все элементы, из которых состоят минералы цветных и редких металлов. Таким образом, основными механизмами бактериального выделения металлов являются: биоокисление, биовосстановление, ацидолиз, биоаккумуляция, биосорбция и комплексообразование. Каждому из этих процессов соответствует своя группа микроорганизмов, способных к определенному типу взаимодействия с теми или иными видами минералов. Эффективность взаимодействия зависит от ряда факторов:

1) физико-химические факторы: рН среды, окислительно-восстановительный потенциал, температура, степень аэрации, концентрация кислорода, углекислого газа и т.д.;

2) биологические факторы: взаимодействие различных типов микроорганизмов между собой и их концентрации, возраст культур, состав питательной среды, адаптация бактерий и т.д.;

3) технологические факторы: минеральный состав перерабатываемой массы, соотношение в ней твердой и жидкой фаз, крупность частиц, гранулометрический состав, способ перемешивания и аэрации и т.д.

При одновременном воздействии различных микроорганизмов на минеральную среду эффект выщелачивания полезных компонентов может меняться в зависимости от перечисленных факторов.

### **Улучшение экологического состояния горнодобывающих районов Украины**

В рамках программы улучшения экологического состояния горнодобывающих регионов Украины ООО «Антрацит» в 2004 году ввело в эксплуатацию обоганительную установку «Снежнянская №1» (г. Снежное Донецкой обл.). К ноябрю 2008-го эта установка переработала 3 млн т горной массы — три породных отвала. Породой из переработанных терриконов заполнили карьер, а территориальная громада получила 18 га новой земли для строительства. В производственном процессе использовалась экологически чистая технология обогащения с помощью ассоциации микроорганизмов, без применения вредных химических веществ. Важно, что специально для этого экологического проекта совместно с нидерландской фирмой Global Carbon B.V. разработана уникальная методика оценки объемов сокращений выбросов парниковых газов применительно к утилизации терриконов Донбасса, впоследствии одобренная международным Комитетом по надзору за проектами СО при Рамочной конвенции ООН по изменению климата. А в октябре 2013 г. компания



ввела в експлуатацію вторую установку, названную «ОУ им. прпп. Антония и Феодосия Киево-Печерских», для утилизации еще трех породных отвалов общим объемом около 6 млн м<sup>3</sup>. Это позволит реабилитировать порядка 25 га земли. Ориентировочная стоимость проекта — 35 млн грн. [11].

Существует и альтернативный способ использования терриконов — разобрать их до основания, применив в промышленности все, без исключения, составляющие породного отвала, т.е. на базе закрывающихся шахт строить мини-заводы по комплексной стопроцентной переработке накопленной породной массы [18]. Проект предусматривает извлечение из терриконов стратегически важных для страны алюминия, германия, скандия, галлия, иттрия и даже циркония. Разделять сырье на фракции планируется методами биометаллургии, а для измельчения горной массы предлагается так называемый электровзрыв. Стоимость сырья, полученного из одного террикона среднего объема, — около \$100 млн. К тому же после ликвидации очередного террикона появляется возможность выгодно реализовать квоты на выбросы парниковых газов (в соответствии с Киотским протоколом). Несмотря на все преимущества метода, проект до сих пор остается лишь на бумаге.

В 2005 году компания Coal Energy в Снежном запустила обоганительную установку «Снежнянская № 1», использующую экологически безопасную технологию. С момента введения в эксплуатацию на установке было переработано четыре отвала объемом 2,9 млн кубических метров углесодержащих пород. Породой из этих терриконов был заполнен отработанный ранее керамзитовый карьер, в результате чего Снежное получило 5,22 га земель, пригодных для строительства, а также дополнительные территории на месте бывших терриконов общей площадью 18,4 га. [5].

Другим перспективным направлением утилизации породных отвалов является применение породы в строительстве. Именно в подстилающее основание будущих автобанов могут быть уложены миллионы тонн этих промотходов в виде так называемого «золо-шлако-породного гравия».

В Украине данное направление утилизации породных отвалов в настоящее время не имеет широкого распространения, несмотря на наличие значительного объема сырья. Одним из наиболее удачных примеров применения, в качестве грунта при возведении земляного полотна, отвальных пород шахтных терриконов со стабилизацией их цементом стала дорога от проспекта Мира до улицы Байдукова в г. Донецке. Генеральным подрядчиком при строительстве дороги стало ООО «Дорожное строительство «Альтком» [18, 19].

### **Заключение**

Проанализирован мировой опыт применения отходов угледобычи и углеобогащения, которые нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. В Украине разработки утилизации породных отвалов находятся на начальном этапе внедрения.

Многолетняя интенсивная отработка большинства эксплуатируемых месторождений привела к истощению сырьевой базы горнообогатительных предприятий. Объем добычи существенно превышает прирост запасов. При этом только 2-8% из добываемого сырья превращается в полезную продукцию, остальное складывается в виде отходов горнодобывающего и обоганительного производств, шламов. Сложившаяся ситуация определяет актуальность поиска экологически целесообразных технологических решений вовлечения отходов в производство и извлечения полезных компонентов из минерального сырья как месторождений, так и отвалов горных пород.

1. Мусич Е.Г., Демихов Ю.Н. Биовыщелачивание металлов из горных пород и отвалов: проблемы и перспективы. //Зб.наук.праць, 2012, в.20, с. 120-124.
2. Волкова Т.П., Демина Е.Ю. Влияние отвалов редкометальных месторождений на окружающую среду.//Зб.наук.праць Донецького Націон. Техн. Ун-ту, 2007, с. 43-53.
3. Костюкова О.В., Рохас Родригес Сара. Исследование процесса микробиологического выщелачивания металлов из техногенных отходов.//Сб. науч. тр. студ. России, в.10.№ 10.2006.

4. First power at china's Zing Ao, Nuclear Engineering international, 16.07.2010.
5. Чайников Б.В., Крючкова Л.А. Практика использования техногенных ресурсов черной и цветной металлургии в России и за рубежом.//Москва, 2004, 30 с.
6. Мала гірнича енциклопедія. В 3-х т. (Под ред.. В.С. Белецкого) – Донецк, 2004.
7. Бюллетень МАГАТЭ, Вена, 2000. т. 42, № 3, 68 с.
8. Волкова Т.П., Демина Е.Ю. Влияние отвалов редкометальных месторождений на окружающую среду.//Зб.наук.праць Донецького Націон. Техн. Ун-ту, 2007, с. 43-53.
9. Стась Г.В., Титов Д.Ю. Выделение радона из шахтных подземных вод.// Горный журнал, 2005, №2, с. 31-32.
10. Сайт Technoeurolux group. ООО «Биолукс ПРО». Рекультивация хвостов добычи урановой руды.
11. Веклов В.А., Митраков О.Е., Зайниудинова Л.И. и др. Лабораторные исследования по биоокислению сульфидной руды перколяционным способом в шихте с флотоконцентратом.//Геотехнология, 2006, № 3, с. 50-52.
12. Каминский Ю.Д. Создание технологий и оборудования высокоэффективной экологически безопасной переработки минерального сырья и техногенных отходов.//Кызыл:ТувИКОПР СО РАН, 2006
13. Монгуш Г.Р. Применение биотехнологии для переработки месторождений полезных ископаемых Тувы.//НИТ (Новые исследования Тувы), «1, 2010.
14. Салихов В.А. Перспективы извлечения ценных цветных и редких металлов из золошлаковых отвалов энергетических предприятий Кемеровской области.//Экономика, 2009, с. 163-168.
15. Костюкова О.В., Рохас Родригес Сара. Исследование процесса микробиологического выщелачивания металлов из техногенных отходов.//Сб. науч. тр. студ. России, 10.10.2006.
16. Церцвадзе Л.А., Дзадзалия Т.Д., Петриашвили Ш.Т. и др. Разработка методики бактериального выщелачивания металлов из «бедных» руд, пород и промышленных отходов с использованием нейтронного активационного анализа.//г. Дубна Моск. обл., Ин-т ядер.исслед., 2001, 20 с.
17. Лазаренко Л. Вторая жизнь терриконов.//Укр. технич. газета, от 26.11.12.
18. Фомина О. Возобновляемые источники. Разумный подход.//Ж-л «Энергетика Украины», № 11, 2010, с.18-38

**Мусич О.Г., Деміхов Ю.М. УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ УРАНО- ТА ГІРНИЧОДОБУВНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ МЕТОДАМИ БІОГЕОМЕТАЛЛУРГІЇ**

*Розглянута проблема переробки «хвостів» і відвалів гірничо-збагачувальних і металургійних виробництв методами біогеометалургії. Обґрунтована можливість управління відходами та вилучення рідких і рідкоземельних металів з відвальних уранових порід.*

**Musych O.G., Demihov Yu.M. UTILIZATION OF URANIUM AND MINERAL RESOURCE INDUSTRY WASTE BY THE METHODS OF BIOGEOMETALLURGY**

*The problem of processing of «tails» and dumps of the ore-dressing and metallurgical productions is considered by the methods of biogeometallurgy. Possibility of management and extraction of rare and rare-earth metals wastes from the dumps is grounded.*

УДК 553.078

**Ярошук М. А., Вайло А. В.**

*ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»*

## **РОЛЬ ПРОЦЕССОВ ГРАНИТИЗАЦИИ В ОБРАЗОВАНИИ ТОРИЙ-УРАНОВОГО ОРУДЕНЕНИЯ МЕЖБЛОКОВЫХ ШОВНЫХ ЗОН УКРАИНСКОГО ЩИТА.**

*Рассмотрены геологическое строение, минеральные ассоциации, этапы и стадии формирования Лозоватского, Южного и Калиновского торий-урановых месторождений Алексеевского рудного поля Голованевской шовной зоны. Доказывается, что особенности геодинамической обстановки межблоковых шовных зон определили своеобразие их металлогении, в частности, образование изученных торий-урановых месторождений. Представляется возможной временная и генетическая связь дорудной, рудной и пострудной стадий с процессами ультраметаморфизма с образованием разных продуктов гранитизации. Описаны процессы концентрации тория в торийсодержащих минералах. Дан прогноз наиболее вероятного развития и локализации кремне-калиевых метасоматитов, вмещающих торий-урановое оруденение в МШЗ Украинского щита.*

### **Введение**

Межблоковые шовные зоны Украинского щита (Белоцерковско-Одесская, Криворожско-Ингулецкая, Орехово-Павлоградская) являются мегаструктурами, отличающимися от сопредельных мегаблоков подкоровым и коровым строением и геодинамикой развития. Особенности геодинамической обстановки обусловлены своеобразием вулканогенно-осадочной седиментации и магматизма, высокотемпературным прогрессивным метаморфизмом, многоэтапной гранитизацией, широким проявлением процессов диафтореза и тектоно-магматической активизации.

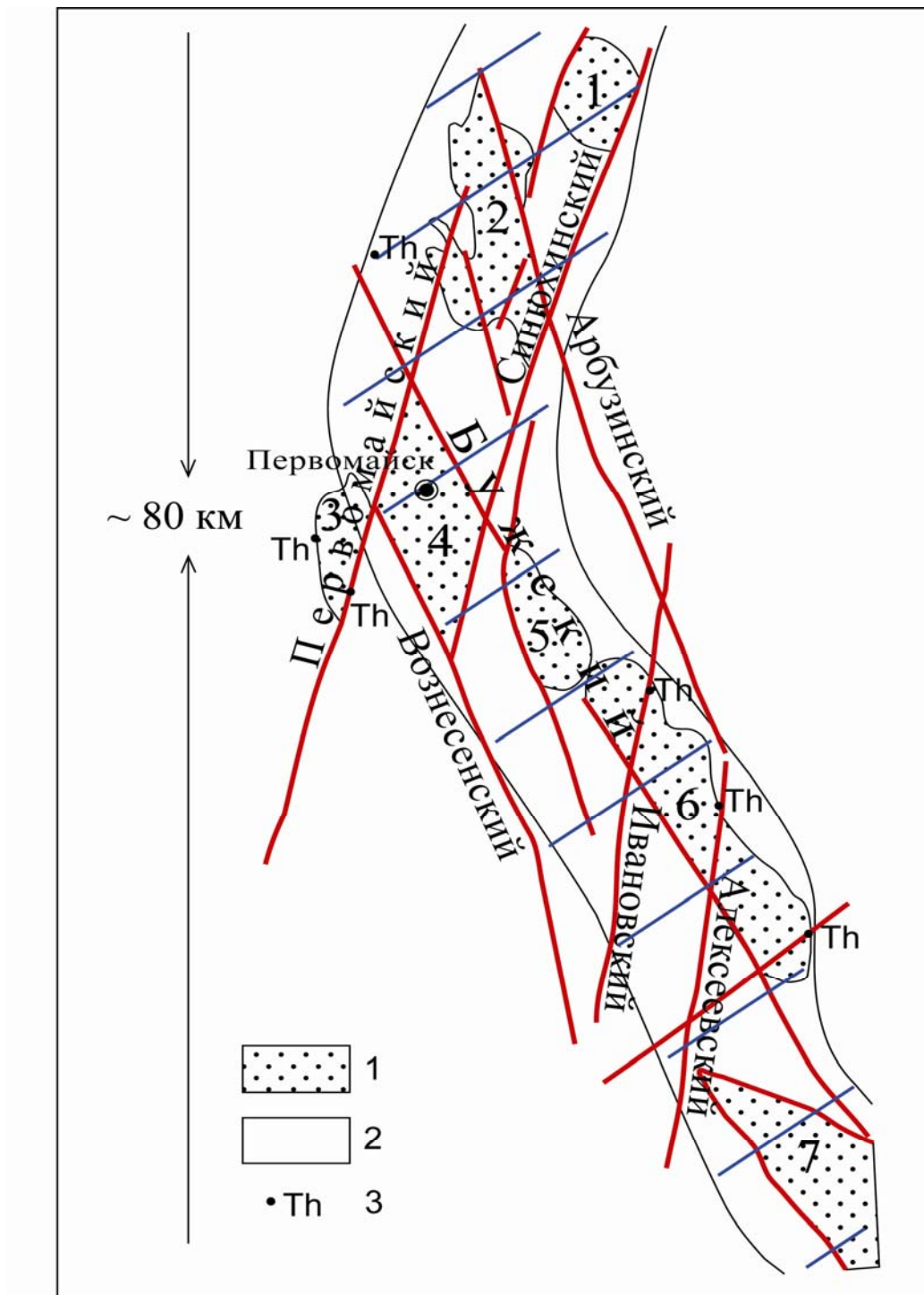
Межблоковые шовные зоны (МШЗ) субмеридионального простирания ограничены долгоживущими глубинными разломами. Внутреннее геологическое строение МШЗ определяется типом глыбовой складчатости [1, 2], представленной разновеликими фрагментами (глыбами, ступенями) раздробленного палеоархейского фундамента, ограниченными разломами и разделенными синклинальными структурами, выполненными метаморфическими и ультраметаформическими неоархей-нижнепротерозойскими породами. Породы палеоархейского фундамента лучше всего сохранились в центре крупных глыб и ступеней (в несколько десятков км). В периферической части, в зонах несогласия (сочленения) их с породами верхнего структурного яруса, породы нижнего структурного яруса существенно переработаны, диафторированы, повторно гранитизированы.

Особенности геодинамического развития МШЗ определяют своеобразие их металлогении. В шовных зонах установлены хром-никелевые руды, связанные с процессами раннего основного – ультраосновного магматизма, графитовые руды, обусловленные процессами литогенеза и метаморфизма, торий-урановое оруденение, связанное с процессами гранитизации, а также многочисленные проявления полиметаллов в зонах тектоно-магматической активизации.

**Торий-урановое оруденение** установлено в Алексеевском рудном поле на Южном, Калиновском и Лозоватском месторождениях в юго-восточной части Белоцерковско-Одесской зоны. К этому типу оруденения относится Дибровское месторождение в северо-восточной части Орехово-Павлоградской зоны.

*Алексеевское рудное поле* приурочено к зоне несогласия (сочленения) крупной дугообразной палеоархейской Первомайско-Константиновской гряды протяженностью до 80 км, состоящей из Ольшанской, Концепольской, Константиновской глыб, с Ташлыкской синклиналью (рисунок). В рудном поле породы представлены графит-биотит-гранатовыми гнейсами с кордиеритом бугской серии, инъекционными грубополосчатыми мигматитами,

агматитами, аплито-пегматоидными гранитами, пегматитами, диафторированными породами днестровско-бугской серии, чарнокитизированными эндербитами, разнообразными тектонитами (катаклазитами, бластомилонитами, зонами будинажа).



**Рисунок.** Ольшанско -Первотмайско -Константиновская гряда.

- 1 – породы выступов палеоархейского фундамента; 2 – породы неоархейского структурного яруса. Выступы палеоархейского фундамента: 1–Добрянский; 2–Ольшанский; 3 – Конецпольский; 4 – Первотмайский; 5 – Мигийский; 6 – Константиновский; 7 – Вознесенский. 3 - ториепроявления

Рудные тела залегают в околорудных кремне-калиевых метасоматитах – микроклинитах, вторичных кварцитах.

Торий-урановое оруденение является комплексным и представлено такими минеральными ассоциациями, сформировавшимися в пять стадий трёх этапов [3] (табл. 1):

- ранняя редкоземельная и урано-торианит редкоземельная дорудной и предрудной стадий рудоподготовительного этапа;
- уранинит-циртолит-молибденитовая первой стадии основного рудогенного этапа;
- брёггерит-уранинитовая и торогуммит-полисульфидная второй стадии основного рудогенного этапа;
- гидронастуран-сульфидная, ураносиликатная, пирит-коффинитовая пострудного этапа.

В околорудных и рудных зонах повышены содержания редкоземельных элементов (Ce, La), Mo, Pb, Bi, As, Zr, Cu, Ni, Co. Концентраторами тория и редких земель в рудах являются ксенотим, цералит ( $\text{ThO}_2$  до 1,0%), ортит ( $\text{ThO}_2$  до 1,0%), главным образом, монацит ( $\text{ThO}_2$  = 6-10%), торийсодержащие урановые минералы – торогуммит ( $\text{ThO}_2$  = 8,9%), брёггерит ( $\text{ThO}_2$  = 11,0%); урановые минералы – уранинит, гидронастуран, коффинит.

Этапы и стадии формирования комплексного редкоземельно-торий-уранового оруденения (ранняя щелочная, кислотная, поздняя щелочная) отражают связь его с процессами гранитизации (ультраметаморфизма) в зонах сочленения (несогласия) складчатоглыбовых структур и гранитообразования в зонах разломов [2, 4] (табл. 2).

Первый этап (2300-1900 млн. лет) связан с чарнокитизацией и диафторезом эндербитов (2300-2250 млн. лет), образованием грубополосчатых мигматитов, порфиоровидных, трахитоидных и теневого гранитов (2250-1900 млн. лет). Второй этап связан с образованием кремне-калиевых метасоматитов, аплитов-пегматоидных гранитов и пегматитов (1900-1640 млн. лет.). Третий этап обусловлен процессами тектоно-магматической активизации субмеридиональных и северо-восточных разломов (1610-1570 млн. лет).

Связь торий-уранового оруденения с разными этапами гранитизации прослеживается также по изменению торий-уранового отношения в монацитах разных продуктов гранитизации.

Накопление тория происходило на дорудной стадии при процессах диафтореза, чарнокитизации и мигматизации палеоархейских пород. Торий-урановое отношение в монацитах чарнокитов и грубополосчатых мигматитов соответственно составляет 18, 32 и 60, 64 (табл. 3).

На рудогенном этапе накопление тория сменилось накоплением урана в собственно урановых минералах при процессах региональной гранитизации неоархейских пород бугской серии с образованием порфиоровидных ( $\text{Th}/\text{U}=11, 33$ , трахитоидных ( $\text{Th}/\text{U}=10, 19$ ) и теневого ( $\text{Th}/\text{U}=11, 57$ ) гранитов. На пострудном этапе в субмеридиональных и северо-восточных разломных зонах в катаклазированных пегматоидных гранитах ( $\text{Th}/\text{U}=17,4$ ) и пегматитах ( $\text{Th}/\text{U}=30, 26$ ) продолжалось накопление как урана, так и тория, входивших в состав монацита, торогуммита и брёггерита. Источники рудного вещества были, вероятно, гетерогенными, главным образом, глубинными. Часть рудных элементов, возможно, имела коровую природу, могла извлекаться из рудовмещающих пород, повергшихся метаморфизму и гранитизации. Так, например, источником части тория могли быть графитсодержащие гранат-биотитовые гнейсы с кордиеритом, протолитами которых были аркозо-пелиты мелководных фаций, обогащенные углеродом, кластогенными уран- и торийсодержащими минералами и сорбционными формами этих элементов. Образование торий-уранового оруденения является характерным для межблоковых шовных зон и отражает наиболее ранний этап накопления тория и урана в литосфере.

Кроме известных месторождений торий-урановых руд Алексеевского рудного поля, в Белоцерковско-Одесской и других межблоковых зонах Украинского щита установлены,

Таблица 1. Урановорудные ассоциации Южного месторождения Украинского щита.

Урановорудные ассоциации	Минеральный состав и формы распределения минералов (элементы-примеси)	Рудовмещающие породы	Этапы	Стадии метосоматоза и оруденения	Время околорудных процессов метосоматоза и рудообразования (млн. лет)
Ранняя редкоземельная	Редкая сингенетичная вкрапленность монацита, циркона, ортита, уранинита	Чарнокиты, грубополосчатые мигматиты, трахитоидные и теневые граниты	Рудоподготовительный	Дорудная	2300 – 1900
Ураноторианит редкоземельная (иногда с апатитом)	Гнездовая вкрапленность уран- и торийсодержащих циртолита, монацита, ксенотима, цералита, ортита (P, Pb, Ce, La, Y)	Биотитизированные и микроклинизированные пегматоидные граниты		Предрудная	1900 – 1800
Уранинит-циртолит - молибденитовая	Гнездовые и прожилковые выделения циртолита, реже уранинита, молибденита (Pb, Zr, Y, Bi, Sn)	Микроклиниты, пегматоидные граниты, кремне-калиевые и магниевые метасоматиты с пироксеном	Рудогенный	Первая рудогенная	1800 – 1640
Брёггерит-уранинит-кварцевая	Псевдоморфозы уранинита по редкоземельным минералам; вкрапленность брёггерита, редкоземельных минералов (Zn, As, пирит, пирротин)	Вторичные кварциты зон окварцевания апопегматитовых тектонитов (катаклазитов, бластомилонитов , тектонобрекчий);		Вторая рудогенная	
Торогуммит-полисульфидная с самородным висмутом	Псевдоморфозы торогумита по ураниниту; иногда – ортиту, цералиту, циртолиту. Пржилки в тектонитах (Pb, Bi, As, Mo, Th, Ce, La, Y, Sb, самородный висмут, халькопирит)				
Гидронастуран сульфидная	Псевдоморфная и прожилковая форма выделения гидроксида урана в уранините (Zn, Pb, Ni, Co, Cu)	Зоны катаклаза и трещиноватости в рудовмещающих породах и рудах	Пострудный	Пострудная	1610 – 1570

Таблиця 2. Етапи розвитку Побужского района Белоцерковско-Одесской шовной зоны.

Етапы	Структуры	Процессы	Возраст, млн. лет	
			min	max
Палеоархей	Глыбы древнего основания	Процессы прогрессивного метаморфизма пород палеоархея (днестровско-бугской серии)	-	3300
Неоархей	Северо-западные разломы; разломы, ограничивающие древние глыбы	Процессы магматизма начальных этапов развития геосинклинали	2400	2600
	Северо-западные синклинальные структуры	Прогрессивный метаморфизм пород неоархея (бугской серии: метабазитов, гнейсов)	1900	2620
Палеопротерозой	Северо-западные антиклинальные структуры; внешние зоны глыб	Региональная гранитизация пород бугской серии, образование грубополосчатых мигматитов, теневых гранитов	1900	2250
	Внутренние части зон сочленения глыб	Диафторез (амфиболизация, биотитизация) пород палеоархея	1950	2160
	Внутренние части зон сочленения глыб	Гранитизация пород палеоархея (теневые чарнокиты, грубополосчатые мигматиты)	2250	2300
Средний протерозой	Северо-западные и северо-восточные разломы	Окварцевание, биотитизация, амфиболизация; внедрение мясокрасных гранитов	1800	1900
	Субмеридиональные разломы	Амфиболизация, биотитизация, окварцевание, приразломная гранитизация	1640	1770
Верхний протерозой	Субмеридиональные разломы	Внедрение жильных амфиболитов и плагиогранитов начального этапа развития, диафторез	1570	1610
	Субмеридиональные разломы	Диафторез; внедрение жильных амфиболитов заключительного этапа развития	1100	1320

в разной степени, изученные площади, на которых находятся проявления различных стадий кремне-калиевого метасоматоза и некоторых рудных ассоциаций, характерных для торий-уранового оруденения, что расширяет его перспективы и служит поисковыми критериями. В Белоцерковско-Одесской зоне – это Завальевская, Сквирско-Тетиевская, Звенигородская, Богуславская, Гайворонская площади. В Криворожско-Ингулецкой зоне – Казанковско-Желтореченская, Лозоватская, Каменская площади, Степовское рудопроявление Бобринецко-Розановской площади, ранняя торий-урановая минерализация Михайловского месторождения. В Орехово-Павлоградской зоне – Васиновская и Волчанская площади.

Таблица 3. Содержание урана и тория в монацитах гранитоидов Побужья.

Количество проб	Порода	Структурные положения	Содержание, %		Th/U
			U	Th	
3	Чарнокиты	Внутренние зоны сочленения	0, 34	6, 23	18, 32
7	Грубополосчатые мигматиты	Внутренние зоны сочленения	0, 14	8, 49	60, 64
3	Грубополосчатые мигматиты	Внешние зоны сочленения	0, 49	10, 49	21, 41
5	Граниты порфиоровидные	Синклинали северо-западного простирания	0, 58	6, 57	11, 33
6	Граниты трахитоидные	Синклинали северо-западного простирания	0, 78	7, 95	10, 19
5	Граниты тентовые	Синклинали северо-западного простирания	0, 70	8, 10	11, 57
7	Граниты пегматоидные, пегматиты	Внешние зоны сочленения, синклинали северо-западного простирания	0, 40	6, 96	17, 40
6	Пегматиты, мигматиты, граниты катаклазированные	Субмеридиональные зоны разломов	0, 47	7, 98	16, 98
5	Красные граниты пегматоидные	Северо-восточные зоны разломов	0, 31	9, 38	30, 26
3	Граниты	Субмеридиональные зоны разломов	0, 32	5, 6	17, 50

**Выводы.**

Установлена возможная временная и генетическая связь дорудной, рудной и пострудной стадий с процессами ультраметаморфизма с образованием разных продуктов гранитизации. Первый, дорудный, этап связан с чарнокитизацией и диафторезом пород раннеархейского фундамента, образованием грубополосчатых мигматитов, порфиоровидных, трахитоидных и тентовых гранитов. Второй, рудный, этап связан с постмагматическими процессами образования кремне-калиевых метасоматитов, аплитов-пегматоидных гранитов и пегматитов. Третий, пострудный, этап был обусловлен процессами тектоно-магматической активизации субмеридиональных и северо-восточных зон разломов.

1. Яроцук Э. А. Докембрий Нижнего Побужья. //Геохронология докембрия Украины. Киев: Наук. думка, 1965.- с. 69-83.
2. Яроцук Э. А. Геологическое строение, геохронология и история развития докембрия Нижнего Побужья. Автореферат дисерт. на соиск. науч. степени канд. наук. Киев. 1970.- 31 с.
3. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Киев: Наук. думка, 1995.- 395 с.
4. Яроцук Э. А., Елисеева Г. Д. Абсолютный возраст и история формирования докембрия Южного Буга. //Вопросы датировки древнейших (катаархейских) геологических образований и основных пород. Киев: Наук. думка, 1967.- с. 27-35.



**Ярошук М. О., Вайло О. В. РОЛЬ ПРОЦЕСІВ ГРАНІТИЗАЦІЇ В УТВОРЕННІ ТОРІЙ-УРАНОВОГО ЗРУДЕНІННЯ МІЖБЛОКОВИХ ШОВНИХ ЗОН УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА.**

*Особливості геодинамічної обстановки міжблокових шовних зон визначили своєрідність їх металогенії, зокрема, утворення торій-уранових родовищ, які вивчені у Алексіївському рудному полі Голованівської шовної зони. Наведено можливий часовий генетичний зв'язок дорудної, рудної і пострудної стадій з процесами ультраметаморфізму з утворенням різних продуктів гранітизації. Описані процеси концентрації торію у торійвміщуючих мінералах. Дан прогноз найбільш імовірного розвитку кремне-калієвих метасоматитів, що містять торій-уранове зруденіння у міжблокових шовних зонах Українського щита.*

**Yaroshchuk M. A., Vailo A. V. THE ROLE OF GRANITIZATION IN FORMATION OF THORIUM-URANIUM MINERALIZATION IN INTERBLOC SUTURAL ZONE OF UKRAINIAN SHIELD.**

*Specific features of interblock sutural zone geodynamic situation determined the features of interblock sutural zone metallogeny, including formation of thorium-uranium deposits which are the best-studied areas in Olexiivsky ore field of Golovanivska sutural zone. The article presents geological composition, mineral associations and stages of formation of Lozovatsky, Pivdenne and Kalynivske thorium-uranium deposits. Possible temporal and genetic connection of pre-ore, ore and post-ore stages with ultrametamorphism processes and formation of various granitization products is discussed. Processes of concentration of thorium in thorium-bearing minerals are discussed. Promising areas of development of silicic-potassic metasomatites containing thorium-uranium mineralization in interblock sutural zones of Ukrainian shield are suggested.*

УДК 553.49.5:553.041(477.4)

**Кузьмин А. В.**

*ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»*

## **ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОРУДЕНЕНИЯ УРАНОВОЙ ФОРМАЦИИ В ПРИРАЗЛОМНЫХ НАТРИЕВЫХ МЕТАСОМАТИТАХ ФУНДАМЕНТА УКРАИНСКОГО ЩИТА**

*Дана краткая обобщенная характеристика оруденения урановой формации в приразломных натриевых метасоматитах. Рассмотрены существующие представления о его генезисе и сделан вывод о возможном объяснении особенностей генезиса с позиции гипотезы мантийно-флюидного происхождения. Высказано предположение о возможности выявления новых перспективных площадей в центральной части Ингульского мегаблока, сделана попытка объяснить отрицательные результаты поисковых работ на других территориях проявления мантийного диапиризма.*

### **Введение.**

В докембрийских образованиях Украинского щита (УЩ) можно выделить несколько урановорудных формаций (в порядке времени образования): 1) урановую (с торием) в конгломератах (2600-2420 млн. лет); 2) урановую жильно-прожилковую в зонах разломов (несколько этапов формирования, начиная с эпохи 2100 млн. лет); 3) торий-урановую в высокотемпературных приразломных калиевых метасоматитах (2000-1950 млн. лет); 4) урановую в приразломных натриевых метасоматитах (1800- 1750 млн. лет).

Минерально-сырьевую базу урана Украины определяет оруденение урановой формации в приразломных натриевых метасоматитах. Резко подчиненное значение имеет оруденение торий-урановой формации в высокотемпературных приразломных калиевых метасоматитах, представленное небольшими месторождениями убогих по содержанию урана, но хорошо обогатимых руд. Изучение оруденения остальных формаций пока не привело к выявлению объектов, которые могли бы заинтересовать промышленность. На уровне рудопроявлений известно слабо изученное уран-торий-редкометалльно-редкоземельное оруденение в щелочных интрузиях и, связанных с ними, высокотемпературных метасоматитах, главным образом в Восточном Приазовье. И редкоземельно-торий-урановое – во вторичных кварцитах Волчанского выступа. Промышленные перспективы их не ясны.

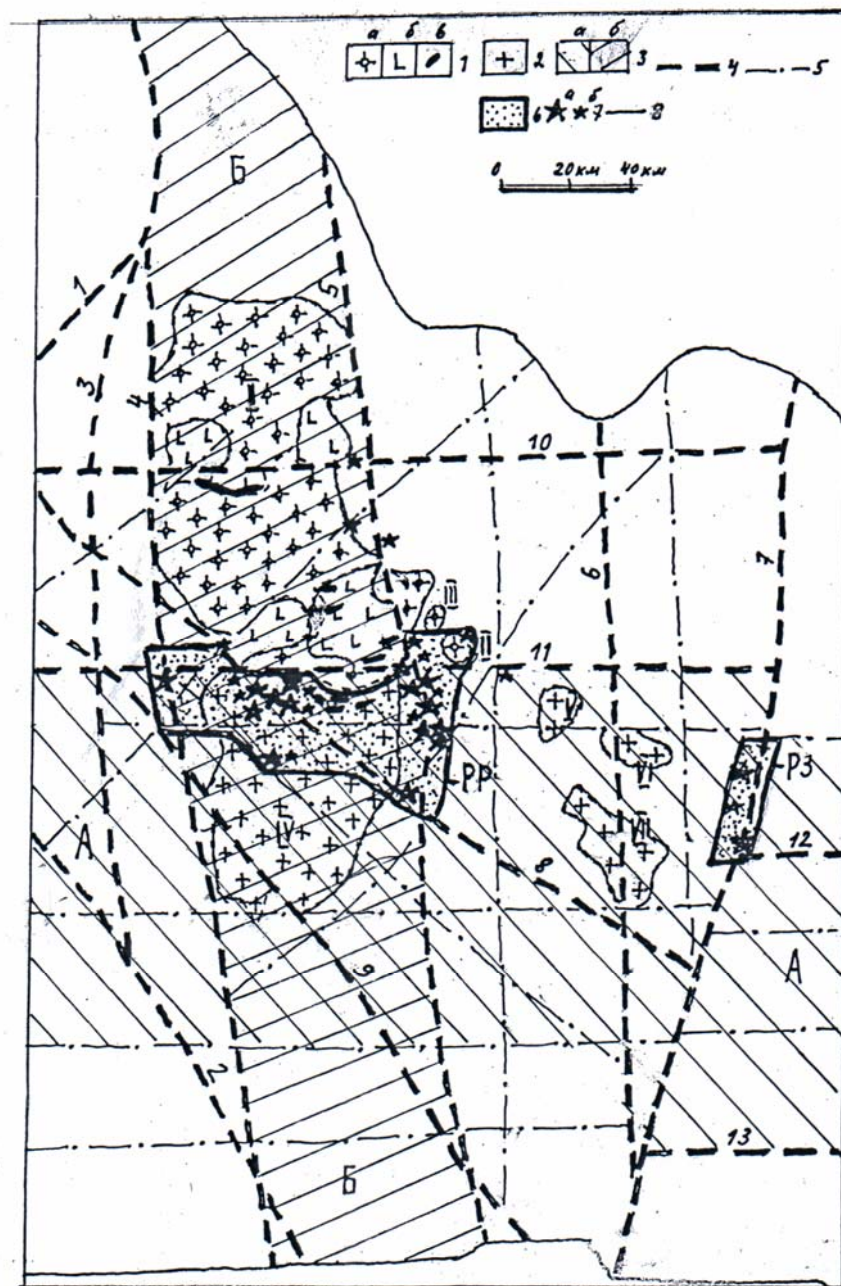
Требования к результатам геологоразведочных работ на различных стадиях их проведения определяются особенностями конкретной рудной формации. Использование локальных критериев и признаков обычно оказывается эффективным при крупномасштабных поисковых работах лишь в пределах площадей с проявленными региональными и районными критериями оруденения определенной формационной принадлежности. Районные и особенно региональные критерии оруденения, на которых базируются геолого-прогнозные исследования, зависят от генетических, часто спорных, представлений исследователей. По мере накопления нового фактического материала и его осмысления эти представления могут существенно изменяться, что обуславливает необходимость пересмотра подходов к выбору перспективных площадей и направлению как прогнозных, так и поисковых работ. Только всесторонний анализ пространственно-временных закономерностей размещения оруденения определенной формационной принадлежности позволяет определить комплекс критериев и признаков, достаточный для разработки его геодинамической модели на основе генетической концепции, наиболее полно учитывающей все его особенности.

### **Объекты исследования и их характеристика**

Оруденение урановой формации в приразломных натриевых метасоматитах среднепротерозойского возраста, кроме УЩ, известно в пределах Канадского (рудный район Биверлодж), Балтийского (рудный район Арьеплуг-Арвидсяур) и Бразильского (рудный район Лагоа Реал) щитов. В центральной части УЩ (Ингульский мегаблок) оно образует Новоукраинско-Кировоградский рудный район площадью около 3500 кв. км, включающий несколько рудных узлов и зон с крупными Новокопальским, Ватутинским, Северинским, Мичуринским, Центральным и рядом других, меньших по запасам руд, месторождений, а также отдельную Северо-Криворожскую рудную зону площадью около 300 кв. км, включающую Желтореченское и Первомайское месторождения (рисунок).

Породы кристаллического фундамента Новоукраинско-Кировоградского рудного района слагают антиклинорий, в ядре которого находится крупный сложно построенный Корсунь-Новоукраинский плутон. Южная часть его (Новоукраинский плутон) сложена трахитоидными, с участками чарнокитов, гранитоидами одноименного раннепротерозойского комплекса, а северная (Корсунь-Новомиргородский плутон) – породами анортозит-рапакивигранитной формации среднего протерозоя. Эти части плутона разделены широтной глубинной Субботско-Мошоринской зоной разлома шириной до 12 км, по которой поверхность Мохо в южной части опущена на 3-5 км относительно северной. Анализ характера физических полей (сложное кольцевое строение в пределах Корсунь-Новомиргородского плутона, которое несколько менее рельефно повторяется на территории Новоукраинского плутона), наличие небольших тел рапакивиподобных гранитов и основных пород, участков с маргинационными структурами в новоукраинских гранитах, а также более молодой возраст последних по изотопным данным [ 1 ] позволяют допустить, что на глубине в пределах значительной части Новоукраинского плутона находятся образования анортозит-рапакивигранитной формации. Новоукраинские граниты отличаются высокая железистость (до 89 %), низкие значения коэффициента окисленности железа, высокие содержания щелочей (до 10 %) при резком преобладании калия над натрием [2]. Все это может свидетельствовать о близости условий формирования обоих комплексов, особенно если учесть, что по данным [ 3 ] температура расплава новоукраинских гранитов находилась в пределах 1050°C, а рапакиви в диапазоне 1280 - 900°C. Сказанное согласуется с выводом [ 4 ], что Корсунь-Новоукраинская трансформационная акустическая аномалия глубиной до 120 км объединяет Новоукраинскую и Корсунь-Новомиргородскую интрузии первично ультраосновного состава, а вещество их можно рассматривать как поступавшее в разные стадии развития единого глубинного источника магмы. Расплавы анортозит-рапакивигранитной формации возникли в верхней мантии и нижней части коры, а граниты обеих интрузий образовались при участии восстановленных флюидов, имеющих подкоровую природу [ 5 ].

Обращает на себя внимание удлиненная в меридиональном направлении форма сложного плутона и других гранитоидных массивов и полей мигматитов, вместе образующих полосу протяженностью около 300 км при ширине до 80 км, пересекающую УЩ с севера на юг. В краевых частях ее расположены Звенигородско-Анновская и Кировоградская субмеридиональные зоны глубинных разломов мощностью до 10 км. Кроме развития гранитоидов глубинного формирования эта полоса характеризуется проявлением ультраосновного (кимберлит-лампроитового) магматизма, наличием региональных субмеридиональных зон градиентов силы тяжести, смещением поверхности Мохо по обеим, окаймляющим ее зонам разломов от 3 до 10 км и увеличением мощности «гранитного» слоя между этими структурами.



**Рисунок.** Схема размещения оруденения урановой формации в приразломных натриевых метасоматитах относительно основных структур Ингульского мегаблока.

1. Корсунь-новомиргородский комплекс: а - граниты рапакиви; б - габбро-анортозиты; в - габбро-сиениты. I - Корсунь-Новомиргородский плутон, II - Треповская интрузия, III - Плешковская интрузия. 2. Новоукраинский комплекс. IV - Новоукраинский плутон, V - Митрофановский плутон, VI - Верблюжский плутон, VII - Боковьянский плутон. 3. Мегазоны глубинных разломов: А - Центрально-Украинская, Б - Каневско-Новоукраинская. 4. Глубинные разломы: 1 - Бугско-Мироновский, 2 - Алексеевско-Дашевский, 3 - Первомайско-Трактемировский, 4 - Звенигородско-Анновский, 5 - Кировоградский, 6 - Западно-Ингулецкий, 7 - Криворожско-Кременчугский, 8 - Центральный, 9 - Сарненско-Варваровский, 10 - Тарасовский, 11 - Субботско-Мошоринский, 12 - Девладовский, 13 - Конкский. 5. Региональные разломы преимущественного корового залегания. 6. Урановорудные площади: PP - Новоукраинско-Кировоградский рудный район, P3 - Северо-Криворожская рудная зона. 7. Урановая формация в приразломных натриевых метасоматитах: а - месторождения, б - рудопроявления. 8. Граница Украинского щита.

На запад от этой полосы развиты образования, вмещающие значительное количество вулканитов и метаморфизованные в условиях гранулитовой фации, а на восток – существенно терригенные осадки, метаморфизованные в условиях амфиболитовой фации. Приведенные данные позволили рассматривать эту полосу как одну из наиболее глубоко проникающих разрывных структур УЩ, в пределах которых эндогенные процессы интенсивно проявились в конце раннего и особенно в среднем протерозое. Она является частью глубинного разлома планетарного масштаба, которая по геофизическим данным и материалам аэро- и космических съемок прослеживается на север в пределы Балтийского щита, а на юг – в пределы Малой Азии. Отрезок ее на территории УЩ получил название Каневско-Новоукраинского глубинного разлома, имеющего восточное падение под углом около  $70^\circ$  [ 6 ]. Эта мегаструктура совпадает с трансрегиональным тектоническим швом Херсон-Смоленск, разделяющим УЩ на блоки, различающиеся по составу и мощности земной коры [7].

В региональном плане Новоукраинско-Кировоградский рудный район расположен на пересечении Каневско-Новоукраинского разлома со сквозной широтной слабо проявленной на поверхности фундамента, но хорошо фиксируемой на космоснимках, Дунайско-Черновицко-Девладовской [ 8 ] или Центрально- Украинской [9] мегазоной глубокого заложения шириной от 90 до 120 км, вытянутой вдоль 48 параллели и уходящей далеко за пределы Украины, которой придается рудоконцентрирующее значение. Это определило положение рудного района в эпицентре эндогенных процессов, обусловленных повышенной проницаемостью земной коры, в частности, в среднем протерозое. В его пределах как в экзоконтактах, так и во внутренней части Новоукраинского плутона субмеридиональные разломы контролируют оруденение рассматриваемой формации. Оруденение, контролируемое субмеридиональными разломами, встречено и в экзоконтактах Корсунь-Новомиргородского плутона, но в связи с более глубоким эрозионным срезом северного блока оно представлено лишь группой рудопроявлений в альбититах высокотемпературных фаций.

Северо-Криворожская рудная зона удалена на 90 км к востоку от Новоукраинско-Кировоградского рудного района и расположена в северной части субмеридиональной Криворожско-Кременчугской структурно-формационной зоны, контролируемой одноименным глубинным разломом. Этот разлом является частью сквозной Криворожско-Крупецкой структуры, северное продолжение которой пересекает Воронежский массив [10]. Рудная зона находится в узле пересечения Криворожско-Кременчугского разлома с Центрально-Украинской мегазоной, элементом которой здесь является Девладовский глубинный разлом. В ее пределах основную роль в строении фундамента играют смятые в складки породы саксаганской свиты криворожской серии раннего протерозоя, представленные кварц-биотит-амфиболовыми сланцами, перемежающимися с железистыми кварцитами.

Структурные условия уранового рудообразования зависят от особенностей строения и истории формирования рудоконтролирующих разломов. В раннем протерозое в ходе тектоно-ультраметагенной протоактивизации в них последовательно сформировались следующие структурные элементы: зоны мигматизации, вмещающие линейные тела среднезернистых микроклиновых гранитов и дайки основного состава; пояса жильных пегматоидных гранитов; бластомилониты и бластокатаютазиты; высокотемпературные калиевые метасоматиты, обогащенные ураном, торием и редкими землями. Эти элементы с разной интенсивностью проявлены в разных зонах разломов или их частях. В целом для этого этапа формирования зон разломов характерны пластические деформации, сопровождавшиеся перекристаллизацией в условиях амфиболитовой фации. В среднем протерозое в пределах обеих рудоносных территорий произошло масштабное подновление крупных разломов в процессе автономной тектоно-магматической активизации (ТМА), обусловившей воздымание крупных блоков земной коры и дальнейшее формирование структурных элементов в условиях хрупких деформаций и значительно меньших

температур. Они представлены милонитовыми швами, зонами катаклаза и брекчирования, сопровождаемыми изменениями пород в условиях зеленосланцевой фации – эпидот-хлоритовыми диафторитами. Основным фактором, определяющим специфику строения зон рудоносных разломов, является вмещающая геологическая среда. Для зон разломов в гетерогенной среде характерна перемежаемость гнейсов, гранитов и мигматитов (Звенигородско-Анновская и Кировоградская зоны разломов) или сланцев и железистых кварцитов (Криворожско-Кременчугская зона), часто смятых в систему складок. Разломы здесь представлены группами ветвящихся субпараллельных нарушений в целом субмеридионального простирания, обычно субсогласных со складчатостью. Пликативные структуры часто влияли на направление разрывных и обусловили особенности локализации оруденения (Ватутинское, Мичуринское, Центральное и особенно Желтореченское месторождения). К рудоконтролирующим структурам в относительно гомогенной среде отнесены зоны разломов во внутренней части Новоукраинского плутона, основной из которых является зона Новокозачинского разлома субмеридионального простирания и восточного падения мощностью около 1,2 км. Оруденение здесь определяется узлами пересечения разломов разных направлений. Промышленное оруденение вмещают структуры, прошедшие длительное и сложное развитие. Это мощные зоны катаклаза, наследующие древние бластотектониты и имеющие протяженность десятки километров и ширину многие сотни метров. Большинство разломов имеет крутое падение, и выклинивание в них метасоматитов и наложенного на них, оруденения по восстанию обычно определяется не наличием геологических экранов, а ослаблением энергии формирующих их процессов. Таким образом, крупные, заложенные в раннем протерозое, разломы служили структурным каркасом, наследуя который, в среднем протерозое развивались тектонические и рудно-метасоматические процессы.

На месторождениях Новоукраинско-Кировоградского рудного района четко определилась вертикальная и горизонтальная зональность натриевых метасоматитов. К нижнему уровню отнесены эгирин-андрадит-диопсидовые, иногда с волластонитом, альбититы (Новокозачинское месторождение, ряд рудопроявлений в зоне экзоконтакта Корсунь-Новомиргородского плутона), температура образования которых оценивается в диапазоне 550 - 450°C. Среди акцессорных минералов в них отмечены ферриураноторит, ортит, монацит, фенакит, тортвейтит [11]. По температурному режиму и минеральным новообразованиям они близки к скарнам. К этому же уровню отнесены фторапатит-малаконовые альбититы, обогащенные редкими землями, торием, иттрием и скандием. Средний уровень представлен среднетемпературными альбититами рибекитовой, рибекит-эгириновой и эгириновой фаций, сформированными при температуре 450-350°C [12]. Горизонтальная зональность здесь выражена последовательной сменой в направлении к центральным частям метасоматических тел хлорит-эпидотовой фации рибекитовой, рибекит-эгириновой и эгириновой, а вертикальная проявлена в замещении снизу вверх эгирина рибекитом. На верхнем уровне вертикальная зональность выражена сменой (снизу вверх) хлорит-рибекитовой фации на хлорит-эпидотовую, сформированную при температуре 350-300°C. В пределах Северо-Криворожской рудной зоны метасоматическая зональность выражена нечетко, что обусловлено весьма неоднородным составом вмещающей толщи, но здесь также отмечаются указанные выше минеральные ассоциации натриевых метасоматитов.

В ходе метасоматического рудообразования выделяются две стадии: уранинит-браннерит-натриевая и настуран-коффинит-гематит-флогопит-карбонатная. В начале первой стадии по катаклазированным породам, в основном хлорит-эпидотовым диафторитам, сформировались натриевые метасоматиты (альбититы в Новоукраинско-Кировоградском рудном районе по алюмо-силикатному субстрату, альбититы и преимущественно эгирин-щелочноамфиболовые метасоматиты по преобладающей в разрезе железорудной толще – в Северо-Криворожской рудной зоне) за счет псевдоморфного замещения минералов исходных пород при сохранении их структурно-текстурных особенностей. Уранинит и

браннерит наложены на катаклазированные натриевые метасоматиты. Минеральная ассоциация второй стадии отделена от первой также развитием катаклаза и обычно приурочена к центральным частям тел натриевых метасоматитов, что обусловило частичное растворение и переотложение вещества первой стадии. Вторая стадия более заметно проявлена на месторождениях в гетерогенной геологической среде. Формирование ураноносных натриевых метасоматитов сопровождалось привнесом U, V, Zr, P, TR, Th, Y, Sc, Be, F, причем ореолы этих элементов не выходят за контуры уранового оруденения. Анализ минеральных парагенезисов постальбититовой низкотемпературной стадии метасоматоза свидетельствует, что она обусловлена воздействием растворов, характеризующихся более высокой активностью калия и  $\text{CO}_2$ . С учетом относительно низкой температуры минералообразования предполагается остаточная природа постальбититовых растворов. Снижение активности натрия объясняется расходом его на образование альбита и натрийсодержащих темноцветных минералов, а рост активности  $\text{CO}_2$  – увеличением его концентрации из-за вхождения части воды в новообразованные амфиболы и хлорит и снижением температуры [12].

Месторождения представлены несколькими рудными зонами протяженностью до 1000 м, сложенными залежами, включающими ряд рудных тел, разделенных забалансовыми рудами. Залежи приурочены к центральным частям крупных тел метасоматитов, сложенных рибекит-эгириновой, эгириновой и эгирин-андрадит-диопсидовой фациями. Рудные тела не имеют четких геологических ограничений, руды прожилково-вкрапленные, в основном, рядовые по содержанию урана. Общий вертикальный размах натриевого метасоматоза достигает 3000 м, а оруденения – 2000 м. На крупных месторождениях удлинение рудного контура по падению составляет от 2:1 до 4:1.

Генезис оруденения урановой формации в приразломных натриевых метасоматитах трактуется неоднозначно. Большинство исследователей источником рудного вещества отнесенных к ней месторождений признают вмещающие метаморфические и ультраметаморфические породы, однако по вопросу об источнике рудных растворов и способу рудообразования мнения разошлись. Предложены три гипотезы происхождения этого оруденения: постмагматическая (постультрамета- морфическая), метаморфогенная и латераль-секреционная. Наиболее распространены первые две. В середине 90х годов на Украине появились работы, в которых отмечается, что при формировании урановых месторождений в натриевых метасоматитах УЩ принимали участие зарождающиеся в астеносферных выступах, на границе земной коры и мантии, мантийные рудообразующие системы, которые мигрировали в верхние структурные этажи в несколько стадий, изменяя в пространстве и времени химический состав. Миграция их осуществлялась на фоне общего воздымания вмещающего месторождения блока пород. Указывается на привнос глубинными эманациями  $\text{CO}_2$ , C, O, S, Cl, P в зону метасоматоза и рудообразования, а также участие глубинной и метеорной составляющих в воде рудообразующих растворов. Однако при этом утверждается, что уран экстрагировался из вмещающих пород, где он накопился в основном при формировании «гранитного» слоя в эпоху 2600-1950 млн. лет [13].

Анализ фактического материала по оруденению этой формации в процессе многолетних поисково-разведочных и тематических работ в пределах Ингульского мегаблока показал, что при создании указанных гипотез не полностью были использованы, а иногда и совсем не учтены, особенности строения и истории формирования территории, временные и пространственные соотношения процессов рудообразования, метаморфизма и гранитизации, детали магмообразования, положение рудоносных площадей относительно региональных структур. Это позволило высказать ряд замечаний к изложенным выше представлениям.

Постмагматическая гипотеза предполагает обусловленность оруденения деятельностью остаточных растворов, выделившихся при кристаллизации гранитоидов Новоукраинского плутона. Этому противоречит то, что гранитоиды этого плутона, относящиеся к интрузивным чарнокитоидам [14], формировались в условиях гранулитовой



фации из «сухих» расплавов в абиссальных условиях, что обусловило их слабую дифференциацию, и не могли быть источником значительных объемов растворов, необходимых для наблюдаемых масштабов развития метасоматитов. Выполненные нами петрохимические пересчеты показали, что при образовании новоукраинских гранитов привнос калия и кремния не сопровождался выносом натрия [15], т.е. зона гранитообразования в основном поглощала ювенильное вещество, не компенсируя полностью привнос выносом [16]. Содержание урана в новоукраинских гранитоидах существенно ниже кларковых значений для гранитоидов [17]. С позиций этой гипотезы трудно пояснить появление месторождений в Северо-Криворожской рудной зоне, в районе которой раннепротерозойское гранитообразование ограничилось образованием отдельных жил пегматоидных гранитов. К этому необходимо добавить, что минеральный состав ураноносных метасоматитов свидетельствует об отсутствии у формировавших их растворов эволюции, свойственной постмагматическим растворам (выпадает кислотная стадия).

Сторонники метаморфогенной гипотезы рассматривают направленную миграцию урана при прогрессивном метаморфизме как рудообразующий процесс. Однако выполненные в КП «Кировгеология» на основе свинцево-изотопных данных расчеты миграции урана в породах района, а также наблюдения над формами нахождения его и характером их распределения методом осколковой радиографии показали, что заметного перемещения урана и обеднения его подвижной формой в породах как вблизи зон рудоносных разломов, так и на значительном удалении от них не происходило. Содержание урана в метаморфитах рудного района и вблизи от него не превышает кларковых значений и крайне низкое в породах саксаганской свиты, вмещающей оруденение Северо-Криворожской рудной зоны, а образования подстилающей ее скелеватской свиты здесь обеднены ураном [17] в связи с более интенсивным метаморфозмом северного блока фундамента, приподнятого относительно южного по зоне Девладовского разлома. С позиции этой гипотезы нельзя объяснить мощное развитие рудообразующих метасоматических процессов во внутренней части Новоукраинского плутона, а также рост их температуры при приближении к Корсунь-Новомиргородскому плутону. Формирование натриевых метасоматитов и эпидот-хлоритовых диафоритов, на которые они наложены, имеет регрессивный характер. Возникновение как тех, так и других среди пород амфиболитовой фации метаморфизма могло происходить лишь при условии привноса значительного количества воды из внешнего источника. Серьезным препятствием для принятия обеих этих гипотез является то, что возникновение ураноносных метасоматитов (1800-1750 млн. лет) во времени оторвано от раннепротерозойского гранитообразования (2100-2000 млн. лет) на 200 млн. лет, а от завершения регионального метаморфизма (2200-2100 млн. лет) не менее чем на 300 млн. лет.

Латераль-секреционная гипотеза не может объяснить причины возникновения рудоносных щелочных растворов именно в среднем протерозое и определить источник громадного количества натрия в метеорных водах. Высказанное в последнее время суждение об участии в рудообразовании зарождавшихся в астеносферных выступлениях мантийных рудообразующих систем представляет несомненный интерес, однако утверждение, что весь уран экстрагировался из вмещающих пород, является спорным и к нему может быть отнесен ряд замечаний, высказанных по поводу постмагматической и метаморфогенной гипотез.

Приведенные данные показывают, что ураноносные приразломные натриевые метасоматиты являют собой особый тип геологических образований, формирование которых трудно объяснить с позиций указанных гипотез и делают неминуемым обращение к представлениям о внекоровом источнике не только растворов, но и рудного вещества.

Особенности этих образований сводятся к следующему. Они приурочены к долгоживущим глубинным разломам подкорового заложения, протяженность которых намного превышает мощность земной коры, и по времени образования совпадают со среднепротерозойской автономной ТМА. Обращает на себя внимание «сквозьструктурный» характер их развития, выраженный в отсутствии зависимости от степени



метаморфизма, состава и геохимической специализации вмещающих пород, а также содержания в них урана. Этим образованиям свойственна выдержанность металлогенической специализации на больших территориях. Характерна тесная временная сопряженность ураноносного натриевого метасоматоза с магматическими образованиями мантийной природы корсунь-новомиргородского комплекса, также имеющими «сквозьструктурный» характер развития, при отсутствии их тесной пространственной связи, но с однотипной геохимической специализацией. Имеет место значительный отрыв во времени рудообразования от процессов метаморфизма и гранитизации. Растворы, обусловившие натриевый метасоматоз, имели восстановленный характер (наличие водорода и углеводородных соединений в газовой-жидких включениях метасоматитов с высоким отношением серы сульфидной к сульфатной). Изотопный состав серы, углерода и кислорода безрудных метасоматитов характерен для мантийных образований, а для рудных и пострудных имеет значения, свойственные полигенным образованиям с участием глубинных и метеорных вод [12, 18].

Удовлетворительно объяснить указанные и другие особенности оруденения урановой формации в приразломных натриевых метасоматитах можно с позиций мантийно-флюидной гипотезы, в основу которой положены представления Д.С. Коржинского о потоках трансмагматических растворов, которые, вступая в регрессивную стадию, по своим физико-химическим параметрам мало отличаются от обычных постмагматических растворов [19]. Л.Н. Овчинников, анализируя эту гипотезу, пришел к выводу о неминемости рудообразования в связи с этими растворами [20]. С этими представлениями согласуются гипотеза мантийных струй или плюмов У. Моргана и Т. Уилсона [21, 22], разработка теории мантийного диапиризма [7], а также принципы «нелинейной» металлогении, в соответствии с которыми А.Д. Щегловым выделен класс мантийных месторождений [23]. Источник рудного вещества этих месторождений находится в подкоровых зонах и связан с существованием рудных неоднородностей в мантии, обогащенных рассеянными элементами, в том числе редкими землями, ураном и торием, а экстракция рудного вещества из мантии осуществляется флюидными потоками. Изучение включений в кимберлитах показало, что уровень концентрации лито- и халькофильных элементов в ультраосновных породах мантии может быть на 1-1,5 порядка выше, чем принято считать [24].

Повышенными, вплоть до промышленных, концентрациями литофильных элементов, в том числе урана и тория, характеризуются щелочные породы и карбонатиты, имеющие подкоровое происхождение. В целом, по современным представлениям, первично восстановленные, идущие из глубин Земли, флюиды, несущие водород, углеводороды, закись углерода, сероводород, щелочные и другие металлы, по мере проникновения в верхнюю мантию и земную кору окисляются с выделением воды и углекислоты. Расплавы кислых магм имеют вторичную природу и возникают при взаимодействии мантийных расплавов с силикатической корой в обстановке окисления флюидов на фронте мантийных диапиров. В целом окисление глубинных флюидов, как экзотермический процесс, определяет зарождение и становление высокотемпературных кислых магм, образование сложных ювенильно-вадозных систем в верхней части земной коры и последующее рудоотложение в обстановке их разгрузки [25].

В свете мантийно-флюидной гипотезы особенности развития центральной части УЩ в раннем- среднем протерозое можно представить следующим образом. Ингульский мегаблок является одной из четырех областей проявления глубинного магматического диапиризма в эпоху 2100 - 2000 млн. лет на территории УЩ, что связано с особо высокой тепловой активностью астеносферы в их пределах [4]. Корневая часть Кировоградского воронкообразного мантийного диапира шириной до 60 км контролируется мегазоной Каневско-Новоукраинского разлома в узле пересечения ее с Центрально-Украинской мегазоной. Верхняя его часть шириной до 200 км на востоке ограничена Криворожско-Кременчугской, а на западе Бугско- Мироновской субмеридиональными зонами глубинных разломов. Вследствие его внедрения мощность земной коры в пределах Ингульского

мегаблока скоротилась до 35-38 км, т.е. на 15-18 км по сравнению с соседними территориями [5, 7]. Термальное и механическое воздействие диапира, а главным образом экзотермические реакции окисления связанных с ним восходящих первично восстановленных флюидов, определили развитие метаморфизма, ультраметаморфизма и палингенно-метасоматической гранитизации, обусловили «всплывание» блока более гранитизированных пород в виде протоплатформенного массива, подновление ранее образованных и формирование новых разрывных структур. Комплекс всех этих процессов рассматривается как раннепротерозойская тектоно-метагенная протоактивизация. В эпицентре диапира на его фронте возник вторичный расплав кислой магмы, сформировавший Новоукраинский плутон интрузивных чарнокитоидов. В процессе палингенно-метасоматической гранитизации в земную кору привносились лантаноиды и актиноиды, что зафиксировано в ней развитием соответствующей акцессорной минерализации, а на завершающей стадии – формированием контролируемых зонами глубинных разломов редкоземельно-торий-урановых высокотемпературных калиевых метасоматитов, наложенных на пегматоидные граниты.

После значительного перерыва (200 млн. лет), во время которого в глубинном очаге могло накопиться значительное количество флюидов, обусловивших рост теплового потока, на рубеже 1800 млн. лет в процессе автономной ТМА произошло более локальное внедрение второй фазы мантийного диапира. Вследствие этого блок пород фундамента в центральной части Ингульского мегаблока был приподнят и выведен на новый термодинамический уровень формирования хрупких тектонитов в условиях зеленосланцевой фации. Породная ассоциация анортозит-рапакивигранитной формации, возникшая на фронте диапира второй фазы, рассматривается как верхняя часть глубинной магматической колонны, которая книзу сменяется образованиями габбро-сиенитовой формации [26], достаточно четко проявленной на уровне современного эрозионного среза в виде малых интрузивных тел в южной части Корсунь-Новомиргородского и северной части Новоукраинского плутонов. Она характеризуется Zr, TR, Nb, Th, U, Y, P, F геохимической специализацией [27], а граниты рапакиви имеют TR, U, Th, Zr, Zn, Ga, F специализацию [28]. Важным результатом среднепротерозойской автономной ТМА явился щелочной натриевый петрогенезис в магматической и метасоматической формах, обусловивший появление ассоциации некогерентных элементов с преобладанием литофильной группы: U, Th, TR, Zr, Nb, Ta, Be, Y, P, F, V, Sc. Общими для габбро-сиенитов и метасоматитов являются U, Th, TR, Zr, Y, P, F, которые характерны для урановорудного процесса. Сиениты отличаются присутствием Nb, Ta, а в метасоматитах появились Be, V, Sc. Отмеченный выше рост температуры образования метасоматитов по мере приближения к Корсунь-Новомиргородскому плутону и повышение в них концентраций Th, TR, P, Y, Sc (по данным [29] содержание Sc в анортозитах может иметь практическое значение) подчеркивает их родство. В начале внедрения диапира на его фронте произошло широкое проникновение мантийных флюидов по глубинным разломам, по своему характеру близким к типу трещинных зон, в которых движение расплавов, особенно кислых, затруднено. Поэтому интрузивный магматизм имел очаговый характер, проявился лишь на наиболее проницаемых участках и во времени в целом отставал от развития метасоматических процессов [20]. Вместе с тем, факт развития ураноносных альбититов по рапакивиподобным гранитам (Андреевское рудопроявление в юго-западном эндоконтакте Корсунь-Новомиргородского плутона) свидетельствует о притоке глубинных флюидов и после формирования интрузий. Такой ход активизации поясняет отсутствие тесной пространственной связи ураноносных метасоматитов с проявлениями мантийного магматизма той же эпохи и той же геохимической специализации, а также амагматичность самого процесса рудообразования, при общем «сквозьструктурном» их характере. Таким образом, связь глубинного щелочного магматизма с рудоносным натриевым метасоматозом здесь парагенетическая, обусловленная потоками мантийных флюидов.

Структурные элементы на месторождениях урановой формации в пределах Ингульского мегаблока (объемные катаклазиты), определяющие развитие натриевых метасоматитов и оруденения в них, имеют нетектоническую природу. Их формирование обусловило близкую к изометричной в плане и часто лейко- или каплевидную в разрезе форму тел метасоматитов, резкое выклинивание их по падению и восстанию, что трудно объяснить с тектонических (структурных) позиций. Внутри их отсутствуют тектонические нарушения, с которыми можно было бы связывать развитие катаклаза. Характерна хаотичность размещения постальбититовых катаклазитов внутри метасоматических тел и причудливая их форма, а также почти полное отсутствие признаков перемещения обломков минералов в зонах катаклаза. Эти образования рассматриваются как результат ряда импульсов эксплозивного гидро- газоразрыва горных пород, вызванного глубинными флюидами в условиях относительно закрытого характера подводящих их разломов, высокого внутреннего и ослабленного на определенном гипсометрическом уровне внешнего давления [2]. Таким «критическим» уровнем по данным [3] является глубина около 4 км от поверхности в момент образования. Наиболее мощным был первый импульс, с которым связано образование натриевых метасоматитов. Криповзрывной механизм формирования объемных катаклазитов является типоморфным признаком месторождений этой формации. Щелочные натриевые флюиды не только переносили рудное вещество, но и являлись структурообразующим фактором, оказывавшим влияние на размещение и морфологию рудных тел.

При высоких температурах уран в четырехвалентной форме переносился в виде хлоридных, фторидных и фосфатных комплексов. Причиной рудообразования явилась декомпрессия в результате гидро-газоразрыва натриевых метасоматитов, что вызвало дегазацию рудоносных растворов, падение их температуры и дальнейшее послабление восстановительных свойств. Это обусловило вытеснение в них галогенной и фосфатной форм урана уранил-карбонатной с переходом его в шестивалентную форму [3]. Дальнейшая дегазация и снижение температуры, а также смешение растворов с метеорными водами вследствие падения давления привели к нарушению в них физико-химического равновесия, разрушению уранил-иона и рудообразованию в температурном диапазоне 280-120°C [12]. Незначительным дополнительным источником урана в растворах могли быть переработанные натриевым метасоматозом в зонах разломов ураноносные калиевые метасоматиты, а также пегматоидные граниты и эпидот-хлоритовые диафториты, характеризующиеся повышенным содержанием миграционно-способного урана.

### **Заключение**

Основные критерии оруденения урановой формации в приразломных натриевых метасоматитах заключаются в следующем. К региональным критериям относятся: а) положение урановорудных площадей в узлах пересечения разрывных мегаструктур, в пределах которых, или вблизи от них, проявлен глубинный, в том числе щелочной или субщелочной, магматизм, обусловленный развитием мантийного диапиризма в раннем и особенно среднем протерозое; б) значительный временной отрыв рудообразования от регионального метаморфизма, ультраметаморфизма и гранитизации. Районными критериями являются: а) контроль рудообразующих процессов субмеридиональными зонами глубинных разломов в пределах широтной рудоконцентрирующей мегаструктуры глубокого заложения; б) «сквозьструктурный» характер развития рудоносных натриевых метасоматитов; в) присутствие в натриевых метасоматитах глубинного вещества по данным определения изотопного состава S, C и O, а также обогащенности пирита Co и Ni. Локальные критерии, кроме обычного контроля рудных залежей структурными осложнениями (изгибы и ветвления рудовмещающих разрывных нарушений, развитие оперяющих трещин, пересечение нарушений различных направлений), выражены зонами развития объемного катаклаза, обусловленного гидро-газоразрывом пород. Указанные критерии оруденения

наиболее полно могут быть объяснены с позиции мантийно-флюидной гипотезы его происхождения и лечь в основу построения его геодинамической модели.

Рассмотрение с позиций этой гипотезы особенностей геологического строения некоторых частей УЩ показало следующее. В пределах Ингульского мегаблока обращает на себя внимание развитие в пределах Центрально-Украинской мегазоны между Новоукраинско-Кировоградским рудным районом и Северо-Криворожской рудной зоной ряда интрузий гранитоидов глубинного формирования как корсунь-новомиргородского (Треповская, Плешковская), так и новоукраинского (Митрофановская, Верблюжская, Боковьянская и ряд более мелких интрузивных тел) комплексов. В этой полосе известен ряд проявлений натриевого метасоматоза (карьер в с. Покровское, восточный экзоконтакт Верблюжской интрузии, ряд скважин различных организаций). Все это может указывать на то, что мантийный диапиризм первой фазы внедрения наиболее интенсивно был проявлен в пределах Центрально-Украинской мегазоны, а со второй фазой внедрения в ее пределах, в основном, связано проникновение флюидных потоков вплоть до зоны Криворожско-Кременчугского разлома, где обусловило оруденение Северо-Криворожской зоны и формирование взрывной структуры Первомайского месторождения. Каневско-Новоукраинская структура имеет восточное падение под углом около  $70^\circ$ , а Криворожско-Кременчугская – более пологое западное и их пересечение возможно на глубине 120-140 км. Учитывая описанные выше соотношения рудоносных натриевых метасоматитов с развитием глубинного магматизма, в пределах Центрально-Украинской мегазоны урановое оруденение могут вмещать крупные субмеридиональные Ингулецкий, Западно-Ингулецкий, Ингуло-Каменский разломы глубокого заложения.

В пределах Новоукраинско-Кировоградского рудного района выведенное на уровень эрозионного среза урановое оруденение сочетается с достаточно заметным развитием образований габбро-сиенитовой формации среди пород как корсунь-новомиргородского, так и новоукраинского комплексов. Если учесть, что граниты рапакиви на глубине сменяются основными породами щелочного состава (габбро-сиенитами), а урановое рудообразование происходило на определенной глубине от поверхности, можно предположить, что его глубинный уровень соответствует определенному интервалу глубинной магматической колонны. Сравнение Ингульского мегаблока с другими районами проявления одновозрастного мантийного диапиризма показало следующее. Глубинная магматическая колонна Коростенского плутона в пределах Волынского мегаблока эродирована слабее по отношению к Корсунь-Новомиргородскому плутону. Она представлена вулканоплутонической ассоциацией (анортозит-рапакивигранитной формацией и одновозрастными, генетически связанными с ней образованиями овручской серии [ 28, 30 ]), глубинная фация рапакиви проявлена слабо [ 28 ], развиты камерные пегматиты. Что касается магматической колонны раннего протерозоя, то образования букинского комплекса (аналога новоукраинского [ 26 ]), проявлены локально. В пределах Приазовского мегаблока – наоборот, Восточно-Приазовский плутон эродирован значительно глубже Корсунь-Новомиргородского. Здесь среди пород гранулитовой фации раннего архея на фоне широкого развития образований хлебодаровского комплекса (аналога новоукраинского) щелочно-основной магматизм проявлен в виде крупных интрузий, а рапакивиподобные граниты встречены лишь на небольшом участке.

Если принять, что особо интенсивный разогрев определенных участков мантии и, связанное с этим, развитие диапиризма обусловлены их специализацией на радиоактивные элементы, то выясняется, что именно уровень эрозионного среза определяет безрезультативность многолетних интенсивных, поисков оруденения в приразломных натриевых метасоматитах. На территории Волынского мегаблока уровень рудообразования еще не выведен на эрозионный срез. А в пределах Приазовского, Ингульского мегаблоков структурные элементы (объемные катаклазиты) на месторождениях урановой формации уже разрушены эрозией.

1. *Магидович В.Н., Магидович Т.С.* О генезисе гранитоидов Новоукраинского массива // Известия АН СССР, серия геологическая, №8. 1966. - С.57-69.
2. *Тарасов Н.Н.* Геотектоническая позиция и структура Новоукраинского урановорудного поля (Украинский щит) // Геология рудных месторождений. №4. 2004. - С.275-291.
3. *Коваль В.Б., Гостяева Н.В., Назаренко Е.Е.* Термобарогеохимические исследования условий формирования месторождений урана. // Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Киев. Наукова думка, 1995. - С.216-237.
4. *Оровецкий Ю.П.* Мантийный диапиризм. Киев. Наукова думка, 1990. - 172с.
5. *Казанский В.И.* Мантийно-коровые рудообразующие системы Украинского и Балтийского щитов: Кировоградский и Печенский рудные районы // Геология рудных месторождений, №6, 1997. - С.502-519.
6. *Крупеников В.А.* Каневско-Новоукраинский глубинный разлом - крупнейшая, длительно развивающаяся рудоконцентрирующая структура фундамента Украинского щита // Сквозные рудоконцентрирующие структуры. Москва. Наука. 1989. - С.97-103.
7. *Старостенко В.И., Пашкевич И.К., Кутас Р.И.* Глубинное строение Украинского щита // Геофизический журнал, №6, 2002. - С.36-49.
8. *Быстревская С.С.* Сквозные рудоконцентрирующие структуры юго-западной части Восточно-Европейской платформы и Карпатской складчатой области // Сквозные рудоконцентрирующие структуры. Москва. Наука. 1989. - С.92-96.
9. *Галецкий Л.С.* Планетарная геодинамическая система сквозных рудоконцентрирующих мегазон активизации - геотранс // Эволюция докембрийских гранитоидов и связанных с ними полезных ископаемых в связи с энергетикой Земли и этапами ее тектоно-магматической активизации. Київ, Укр.ДГРІ, 2008. - С.47-51.
10. *Галецький Л.С., Шевченко Т.П., Чернієнко Н.М.* Нові уявлення про геологічну структуру та металогенію території України // Геологічний журнал, №3, 2008. - С.74-83.
11. *Синицын В.А.* Вещественный состав и условия образования гранат-диопсидовых ураноносных альбититов // Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Киев. Наукова думка. 1995. - С.259-271.
12. *Коваль В.Б., Синицын В.А.* Термодинамический анализ минеральных реакций и условия образования ураноносных альбититов // Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Киев. Наукова думка. 1995. - С.248-259.
13. *Коваль В.Б.* Генетические особенности формирования месторождений урана. Общие положения // Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Киев. Наукова думка. 1995. - С.202-208.
14. *Кривдік С.Г., Томурко Л.Л., Дубина В.О., Шнюкова К.С.* Гетерогенність чарнокітоїдів Українського щита // Стратиграфия, геохронология и корреляция нижнепротерозойских породных комплексов фундамента Восточно-Европейской платформы. Тезисы докладов. Киев, Украина. УкрГГРИ, 2010. - С. 108-111.
15. *Кузьмин А.В., Анисимов В.А., Михницкая Т.П., Рябенко В.А.* Урановое рудообразование в истории формирования Украинского щита // Геологический журнал, №1, 2005. - С.68-79.
16. *Щербаков И.Б.* Петрография докембрийских пород центральной части Украинского щита. Киев. Наукова думка, 1975. - 279с.
17. *Белевцев Я.Н., Егоров Ю.П., Титов В.К. и др.* Средние содержания урана и тория в главнейших типах горных пород Украинского щита // Геологический журнал, №4, 1975. - С.96-116.
18. *Фомин Ю.А.* Генетические особенности натрий-урановых месторождений по изотопно- геохимическим данным // Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Киев. Наукова думка. 1995. - С.237-248.
19. *Коржинский Д.С.* Трансмагматические потоки растворов подкорового происхождения и их роль в магматизме и метаморфизме. Международный геологический конгресс, XXIII сессия, 1968. - С.238-251.
20. *Овчинников Л.Н.* Интрателлурические растворы, магматизм, и рудообразование // Проблемы магматической геологии. Москва. Наука, 1973. - С.318-329.
21. *Шеремет Е.М.* Происхождение гранитоидов областей тектоно-магматической активизации запада Восточно-Европейской платформы // Известия АН СССР, серия геологическая, №5, 1990. -С.22-34.
22. *Добрецов Н.Л.* Геологические следствия термохимической модели плюмов // Геология и геофизика, №7, 2008. - С.587-604.
23. *Щеглов А.Д.* Основные проблемы современной металлогении. Вопросы теории и практики. Ленинград. Наука, 1987.-231с.
24. *Барсуков В.Л., Дмитриев Л.В.* О роли мантийных источников рудного вещества в формировании и размещении некоторых месторождений полезных ископаемых // Геология рудных месторождений, №4, 1975. - С. 17-29.
25. *Иванкин П.Ф., Назарова Н.И.* Глубинная флюидизация земной коры и ее роль в петрогенезисе, соле- и нефтеобразовании. Москва. 2001. - 208с.
26. *Кривдік С.Г., Орса В.И., Брянский В.П.* Фаялит-геденбергитовые сиениты юго-восточной части Корсунь-Новомиргородского плутона // Геологический журнал, №6, 1988. - С.43-53.

27. Прогнозирование рудопроявлений редких элементов Украинского щита. Вебер. Донецк. 2007. - 220с.
28. Митрохін О.В. Анортозит-рапаківігранітна формація Українського щита (геологія, речовинний склад, умови формування). Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора геологічних наук. Київ. Препринт НУ, 2011. - 38с.
29. Мицкевич Б.Ф., Беспалько М.А., Егоров О.С. и др. Редкие элементы Украинского щита. Киев. Наукова думка. 1986.-256с.
30. Щербаков И.Б. Петрология Украинского щита. Львов. ЗУКЦ. 2005. - 304с.

**Кузьмін А.В. ГЕНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЗРУДЕНІННЯ УРАНОВОЇ ФОРМАЦІЇ В ПРИРОЗЛОМНИХ НАТРІЄВИХ МЕТАСОМАТИТАХ ФУНДАМЕНТУ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА.**

*Наведено коротку узагальнену характеристику зруденіння уранової формації в прирозломних натрієвих метасоматитах. Розглянуто існуючі уявлення про його генезис і зроблено висновок щодо можливості пояснення особливостей генезису з позиції гіпотези мантійно-флюїдного походження. Зроблено припущення щодо можливості виявлення нових перспективних площ в центральній частині Інгульського мегаблоку. Висловлена спроба пояснити негативні результати пошукових робіт на інших територіях проявлення мантійного діапїризму.*

**Kuzvmin A.V. GENETIC FEATURES OF MINERALIZATION OF URANIUM FORMATION IN SELVAGE SODIUM METASOMATITES OF UKRAINIAN SHIELD'S FOUNDATION**

*The author presents general description of mineralization of uranium formation in selvage sodium metasomatites. The available conception of its genesis has been discussed and a conclusion about possible explanation of the specific features of the genesis in terms of the hypothesis of pallial-fluid origin was drawn. Discovery of new perspective sites in the central area of Ingulets megablock is considered possible. The author made an attempt to explain the negative results of prospecting work at other sites of pallial diapirism manifestations.*

УДК: 621.039.741

**Ярошенко К.К.<sup>1</sup>, Бортнік Є.В.<sup>2</sup>, Колябіна І.Л.<sup>1</sup>, Кононенко Л.В.<sup>1</sup>, Бондаренко Г.М.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

## **ОСОБЛИВОСТІ ДИНАМІКИ СОРБЦІЇ СТРОНЦІЮ-90 БЕНТОНІТАМИ**

*В статті наведено результати дослідження динаміки сорбції  $^{90}\text{Sr}$  на природному бентоніті Black Hill (Ca-форма) та промислово модифікованому бентоніті Rokla (Na-форма) (Чеська Республіка). Природний кальцієвий бентоніт Black Hill за умов експерименту виявився більш ефективним сорбентом по відношенню до стронцію, ніж промислово модифікований натрієм бентоніт Rokla. Максимальний ступінь сорбції стронцію склав 80,7% та 60,7% відповідно. Фіксація стронцію на бентоніті Black Hill є більш міцною, ніж на бентоніті Rokla. Вихідні значення рН розчину не впливають на ступінь сорбції стронцію бентонітами та на його розподіл між формами знаходження.*

### **Вступ**

Забезпечення безпеки зберігання, транспортування і захоронення рідких радіоактивних відходів (РРВ) передбачає їх обов'язкове переведення в затверділу форму, яка спроможна впродовж тривалого часу міцно утримувати найбільш небезпечні радіонукліди [1]. Існуюча на сьогодні на українських атомних електростанціях схема переробки забруднених радіонуклідами розчинів шляхом глибокого упарювання і подальшої кристалізації радіонуклідів у вигляді розчинних солей має цілий ряд суттєвих недоліків, а кінцеві продукти переробки (кубовий залишок, відпрацьовані сорбенти і шлами, сольовий плав) не відповідають критеріям їх приймання на довгострокове зберігання і захоронення. Однією з перспективних схем переробки РРВ вважають схему, в якій використовують методи селективної сорбції. Для селективного вилучення радіонуклідів із розчинів використовують як природні так і синтетичні сорбенти. Особливу увагу серед природних матеріалів викликають алюмосилікати, зокрема бентоніти та цеоліти.

Бентоніт має високу сорбційну здатність по відношенню до катіонів металів, що може бути використано для створення ізолюючих бар'єрів у місцях зберігання та захоронення токсичних, у тому числі радіоактивних відходів та сорбційного вилучення радіонуклідів з РРВ, а також він є доступним та дешевим матеріалом, що зумовлює його економічну доцільність.

Експериментальні модельні дослідження сорбції радіонуклідів природними глинами українських родовищ, у тому числі Черкаським бентонітом, показали, що співвідношення між іонообмінним та необмінним поглиненням радіонуклідів глинами змінюється з часом. Виявлено ефект ремобілізації радіонуклідів, і особливо стронцію-90, що перебували у фіксованій формі [2].

Сорбційні властивості бентонітових глин передусім визначаються складом і кількісним вмістом смектитів (монтмориллонітів). Специфіка смектитів полягає в їхній високій фізико-хімічній активності, а також у лабільності міжшарового простору, що достатньо легко дозволяє модифікувати глини з метою поліпшення поглинаючих властивостей. Високі ємнісні і сорбційні властивості смектитів визначаються дуже великою дисперсністю та наявністю дефектів у структурі, що обумовлює існування значної кількості активних центрів на їхній поверхні [3]. Для підвищення швидкості та ступеню сорбції використовують різні методи модифікації природних сорбентів [4].

Метою даної роботи було дослідження динаміки сорбції  $^{90}\text{Sr}$  та форм його фіксації природним бентонітом Black Hill (Ca-форма) і промислово модифікованим бентонітом Rokla (Na-форма).

Для вивчення динаміки іонообмінної та необмінної сорбції стронцію користувались методикою, описаною у роботі Кононенко Л.В. та Колябіної І.І. [2], що включала дослідження динаміки загальної та іонообмінної сорбції радіонуклідів. Вміст фізико-хімічних форм визначали методом послідовного вилуговування дистильованою водою (водорозчинна форма фіксації), ацетатно-амонійним буферним розчином з  $\text{pH} = 5$  (іонообмінна форма) [5].

Висока іонна сила є характерною для рідких радіоактивних відходів, тому сорбцію  $^{90}\text{Sr}$  проводили з 0,1 М розчину NaCl, щоб створити умови підвищеної мінералізації, наближені до реальних. Окрім радіоактивного  $^{90}\text{Sr}$  PPB містять стабільний стронцій. Його також вносили у розчин на рівні концентрації, характерної для природних вод (0,1 мг/дм<sup>3</sup> Sr).

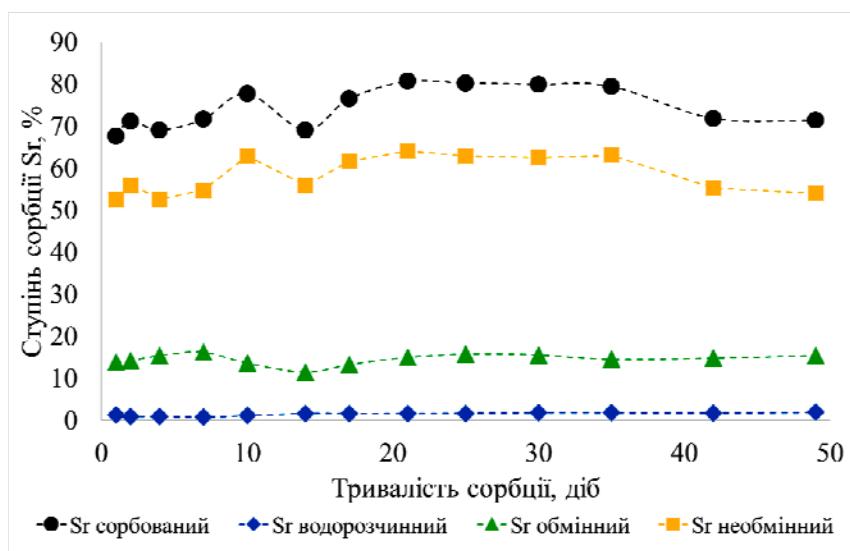
### **Методика експериментальних досліджень**

1. Приготування робочого розчину. В колбу місткістю 1000 см<sup>3</sup> вносять стандарт-титр для приготування 0,1 М розчину NaCl та заливають до половини колби дистильовану воду. Розчин перемішують, після чого піпеткою додають 1 мл розчину  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (концентрація  $\text{Sr}^{2+} - 100 \text{ мг/дм}^3$ ) та 5 мл розчину радіонукліду  $^{90}\text{Sr}$ . Утворений розчин доводять дистильованою водою до мітки та ретельно перемішують. Таким чином отримували робочий розчин, що містить 0,1 М NaCl; 0,1 мг/дм<sup>3</sup>  $\text{Sr}^{2+}$ ; 6420 Бк/дм<sup>3</sup>  $^{90}\text{Sr}$ .
2. Наважки бентоніту (по 0,25 г) заливали 25 мл робочого розчину (п.1) і залишали на різні інтервали часу від 1 до 49 діб з періодичним перемішуванням при температурі  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .
3. Вимірювання залишкової активності  $^{90}\text{Sr}$  проводилось  $\beta$ -спектрометричним методом за дочірнім радіонуклідом -  $^{90}\text{Y}$ . Для цього по закінченні відповідного інтервалу часу розчини декантували та витримували протягом 26 діб для встановлення ізотопної рівноваги  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ ;
4. З проби відбирали аліквоту 10 мл, випарювали в скляній чашці Петрі та вимірювали активність  $^{90}\text{Sr}$  за допомогою бета-спектрометра СЕБ-01.
5. В залишку розчинів вимірювали кінцеве значення  $\text{pH}$  розчину та концентрацію  $\text{Na}^+$  потенціометричним методом за допомогою іономіра та відповідних електродів.
6. Бентоніт після сорбції заливали 25 мл дистильованої води, для визначення частки водорозчинного стронцію, та витримували в контакті впродовж однієї доби при періодичному перемішуванні. Далі розчин декантували, а бентоніт заливали 25 мл ацетатно-амонійного буферного розчину ( $\text{pH}=5$ ) та витримували в контакті впродовж однієї доби, для визначення обмінно-поглинутого стронцію. В кожному фільтраті, аналогічно до п.4, визначали ступінь десорбції стронцію, вимірюючи активність  $^{90}\text{Sr}$  в пробі. Відповідно до п.5 в залишку розчинів після десорбції дистильованою водою визначали кінцеві значення  $\text{pH}$  розчинів та концентрацію  $\text{Na}^+$ .

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

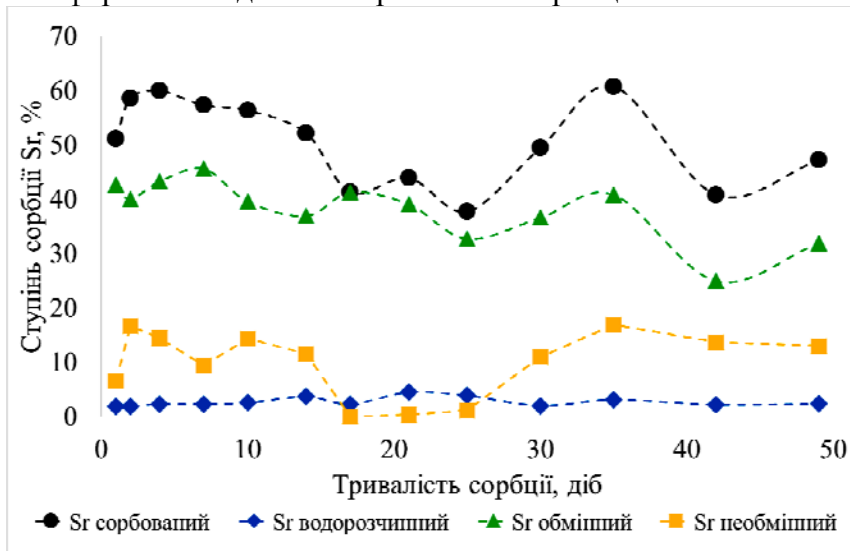
Одержані результати дослідження сорбції стронцію на природному бентоніті Black Hill (рис. 1) показали, що основна маса стронцію поглинається із робочого розчину протягом першої доби. При збільшенні часу контакту сорбенту з розчином ступінь сорбції практично не змінюється і становить 70 – 80 %. Максимальний ступінь сорбції стронцію (80,7 %) отримано на 21 добу від початку експерименту. Необмінне поглинання стронцію на бентоніті Black Hill значно переважає обмінне, а форма його фіксації практично не залежить від часу контакту сорбент – розчин. Ступінь вилуговування сорбованого стронцію дистильованою водою не перевищує декількох відсотків. З вище вказаного можна зробити висновок про надійну фіксацію сорбованого на даному бентоніті стронцію незалежно від тривалості поглинання.





**Рис. 1.** Динаміка загального, обмінного та необмінного поглинання стронцію природним бентонітом Black Hill (Ca-форма)

Сорбція стронцію на промислово модифікованому бентоніті Rokla (рис. 2) відбувається в декілька етапів. Перший етап (до 4х діб) – спостерігається збільшення ступеню сорбції стронцію (до 60,0%); на другому етапі (від 4 до 25 доби) – поступове зниження ступеню сорбції з часом (з 60 до 37,8%); на третьому етапі (25 – 35 діб) – збільшення ступеню сорбції (до 60,7%); на четвертому етапі (35 – 49 діб) відбувається поступове зниження ступеню сорбції (до 47,2%). Максимальний ступінь сорбції стронцію склав 60,7% при тривалості сорбції 35 діб. На відміну від попереднього сорбенту, протягом всього експерименту значно переважає частка обмінно-поглинутого стронцію. Проте зі збільшенням часу контакту сорбент – розчин спостерігається тенденція до зменшення частки обмінно-поглинутого та збільшення частки необмінно-поглинутого стронцію. Практично відсутня водорозчинна форма знаходження сорбованого стронцію.



**Рис. 2.** Динаміка загального, обмінного та необмінного поглинання стронцію промислово модифікованим бентонітом Rokla (Na-форма)

Отже, з одержаних результатів (рис. 1, 2) можна зробити висновки, що природний бентоніт Black Hill є більш ефективним сорбентом по відношенню до стронцію, ніж промислово модифікований бентоніт Rokla, а фіксація стронцію на бентоніті Black Hill є більш міцною, ніж на бентоніті Rokla. Частка форм знаходження стронцію на бентоніті Black Hill практично не залежить від часу контакту сорбент – розчин, а для бентоніту Rokla

спостерігається тенденція до зменшення частки обмінно-поглинутого та збільшення частки необмінно-поглинутого стронцію; встановлено, що водорозчинна форма знаходження сорбованого стронцію на бентонітах Black Hill та Rokla практично відсутня.

Загальна сорбція стронцію-90 в обох випадках дещо нижча, ніж при застосуванні бентоніту Черкаського родовища [2], що може пояснюватися значною іонною силою розчинів, використаних нами в даному експерименті. Проте, природний бентоніт Black Hill характеризується більш високими показниками необмінної сорбції стронцію-90 (близько 60%) порівняно з черкаським бентонітом, де з часом спостерігалась інверсія в перерозподілі радіонуклідів між фіксованою та обмінно-сорбованою формами на користь останньої [2].

Впродовж експерименту нами контролювались значення водневого показника розчинів після сорбції. Виявилось, що кінцеві значення водневого показника практично не залежать від тривалості сорбції і коливаються в межах значення  $\text{pH} = 8,13 - 8,99$  для природного бентоніту Black Hill, та  $\text{pH} = 9,15 - 10,04$  для промислово модифікованого бентоніту Rokla. Це можна пояснити високою буферною здатністю бентонітів. Одержані результати (рис. 3) показали, що при використанні бентоніту Black Hill значного поглинання натрію не відбувається, отже сорбент є селективним по відношенню до стронцію. Спостерігається аномальна сорбція натрію при використанні бентоніту Rokla при тривалості сорбції від 10 до 21 доби.

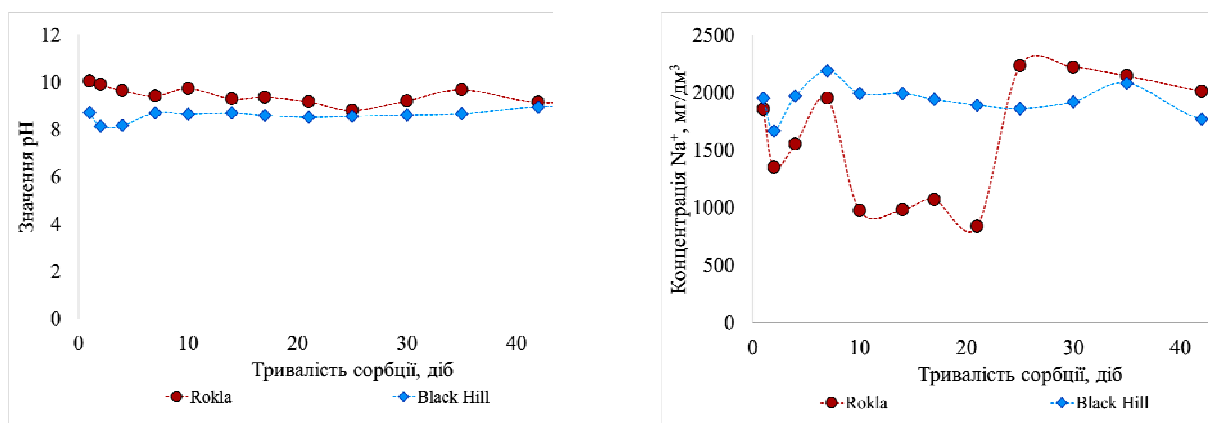


Рис. 3. Залежність значення pH розчину (зліва) та кінцевої концентрації  $\text{Na}^+$  (справа) після сорбції стронцію бентонітами від часу контакту фаз сорбент-розчин

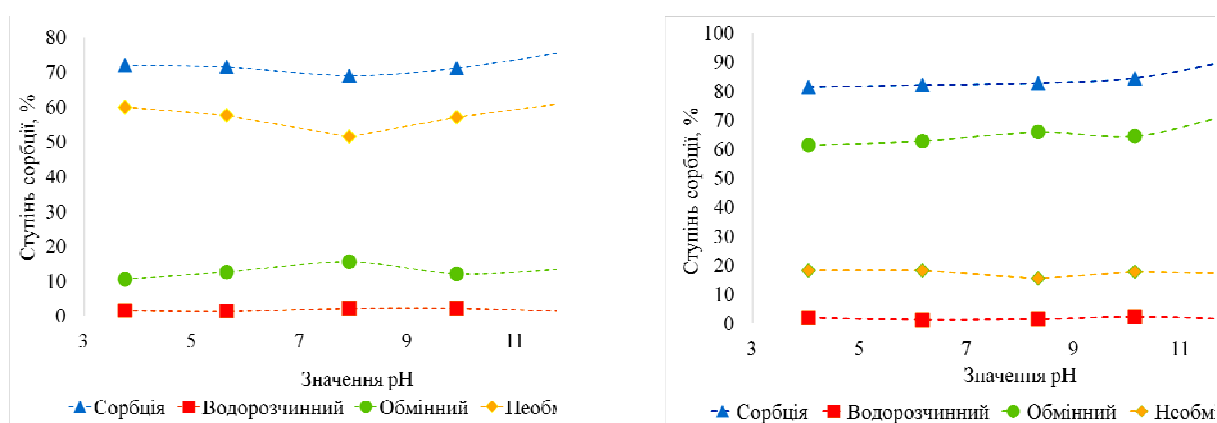


Рис. 4. Залежність ступеню сорбції  $^{90}\text{Sr}$  на природному бентоніті Black Hill (зліва) та промислово модифікованому бентоніті Rokla (справа) від вихідних значень pH розчину

З отриманих результатів (рис. 4) видно, що сорбція стронцію практично не залежить від початкових значень водневого показника розчину (для бентоніту Black Hill вихідні pH розчину складала 3,76; 5,65; 7,93; 9,93; 11,97 та для бентоніту Rokla  $\text{pH} = 4,05; 6,18; 8,34; 10,15; 11,97$ ). Це можна пояснити високою буферною здатністю бентонітів, що

підтверджується даними вимірювань кінцевих значень рН розчину після сорбції. Незалежно від вихідних значень рН розчину, його кінцеві значення за умов експерименту коливаються в межах 8,35 – 8,97 для бентоніту Black Hill та 8,97 – 9,8 для бентоніту Rokla.

### **Висновки**

1. Встановлено, що природний кальцієвий бентоніт Black Hill є більш ефективним сорбентом по відношенню до стронцію, ніж промислово модифікований натрієм бентоніт Rokla. Максимальний ступінь сорбції стронцію склав 80,7 % та 60,7 % відповідно.

2. Частка форм знаходження стронцію на бентоніті Black Hill практично не залежить від часу контакту сорбент – розчин, а для бентоніту Rokla спостерігається тенденція до зменшення частки обмінно-поглинутого та збільшення частки необмінно-поглинутого стронцію.

3. Фіксація стронцію на бентоніті Black Hill є більш міцною, ніж на черкаському бентоніті та модифікованому бентоніті Rokla.

5. Вихідні значення рН розчину не впливають на ступінь сорбції стронцію на бентонітах та на форми знаходження сорбованого на бентоніті стронцію, що можна пояснити буферною здатністю досліджуваних сорбентів. Кінцеві значення рН розчину після сорбції для обох бентонітів практично не залежать від тривалості сорбції.

6. Встановлено, що поглинання натрію бентонітом Black Hill майже не відбувається, в той час як бентоніт Rokla аномально поглинає натрій при тривалості сорбції від 10 до 21 доби.

1. Разработка национальной стратегии и концепции по обращению с радиоактивными отходами в Украине, включая стратегию обращения с радиоактивными отходами НАЭК «Энергоатом»: проект TACIS U4.03/04 // под общей редакцией В.М. Шестопалова. – К.: Вид-во «Промінь», 2008. – Т. –1.– 500 с. Т. –2.– 320 с.
2. Кононенко Л.В., Колябина И.Л., Маничев В.И., Коромысличенко Т.И. Кинетика сорбции цезия-137 и стронция-90 глинами // Мінералогічний журнал – 2010. – 32. – №3. – С.89-95.
3. В.Г. Шлыков Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. М.: ГЕОС, 2006. – 176 с.
4. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов.– М.: Энергоатомиздат, 1985.– 184 с.
5. Методы определения микроэлементов в природных объектах.- М.- МГУ.- 1968.- 400 с.

### **Ярошенко К.К., Бортник Е.В., Колябина И.Л., Кононенко Л.В., Бондаренко Г.Н. ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ-90 БЕНТОНИТАМИ**

*В статье приведены результаты исследования динамики сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на природном бентоните Black Hill (Са-форма) и промышленно модифицированном бентоните Rokla (Na-форма) (Чешская Республика). Естественный кальциевый бентонит Black Hill в условиях эксперимента оказался более эффективным сорбентом по отношению к стронцию, чем промышленно модифицированный натрием бентонит Rokla. Максимальная степень сорбции стронция составила 80,7% и 60,7% соответственно. Фиксация стронция на бентоните Black Hill оказалась более прочной, чем на бентоните Rokla. Исходные значения рН раствора не влияют на степень сорбции стронция на исследуемых бентонитах и на его распределение между формами нахождения.*

### **Yaroshenko K.K., Bortnik E.V., Koliabina I.L., Kononenko L.V., Bondarenko G.M. FEATURES OF DYNAMICS OF STRONTIUM-90 SORPTION BY BENTONITES**

*The results of investigation of dynamics of  $^{90}\text{Sr}$  sorption by natural Black Hill bentonite (Ca-form) and industrial modified Rokla bentonite (Na-form) (Czech Republic) are presented. Natural Black Hill bentonite is more effective sorbent for strontium than industrial modified Rokla bentonite in experimental conditions. Maximum of strontium sorption degrees were 80,7% and 60,7% correspondingly. Fixation strontium by Black Hill bentonite was more strong than that on Rokla bentonite. Initial value of solution pH doesn't effect on strontium sorption degree and on its distribution between the species.*

## ГЕРМАН НИКОЛАЕВИЧ БОНДАРЕНКО

(к 80-летию со дня рождения)



12 мая 2014 года исполнилось 80 лет со дня рождения одного из ведущих ученых Украины в области геохимии окружающей среды, доктора геолого-минералогических наук, профессора Бондаренко Германа Николаевича, заместителя директора ИГОС по научной работе, заведующего отделом геохимии техногенеза, лауреата Государственной премии в области науки и техники Украины.

Герман Николаевич родился в Москве. Следуя за отцом – офицером строительных железнодорожных войск, в детские годы ему пришлось покататься по всей огромной территории бывшего СССР – от Западной Украины до Сахалина, учиться в разных школах, меняя их едва не ежегодно. В 1952 году он окончил с золотой медалью среднюю школу в г. Перми и поступил на специальный физико-химический факультет Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева, который закончил в 1958 году. Получив редкую в то время квалификацию радиохимика по специальности «технология радиоактивных, редких и рассеянных элементов», он был направлен на работу на закрытое радиохимическое предприятие «Маяк» (Челябинск-40). Сначала работал инженером-технологом, затем руководителем группы. Им был разработан эффективный метод выделения неоптуния из радиоактивных отходов производства плутония с помощью ионной хроматографии. В 1965 году он защитил кандидатскую диссертацию по радиохимии неоптуния.

В 1968 году Герман Николаевич пришел в Академию наук Украины. Свой опыт радиохимика, исследователя и технолога, он сумел с успехом применить в исследовании природных геохимических процессов и добился замечательных успехов в области изотопной геохимии, радиогеохимии, геохимии техногенеза. Академическую карьеру он начал в Морском гидрофизическом институте (г. Севастополь), где в должности старшего научного сотрудника занимался исследованием техногенного радиоактивного загрязнения Черного моря, разрабатывал методы выделения радионуклидов из морской воды. В 1970 г. Г.Н. Бондаренко поступил на работу в Институт геохимии и физики минералов (впоследствии ИГМР НАНУ) в молодой растущий отдел ядерной геохимии и космохимии, созданный Э.В. Соболевым. В этом растущем отделе Герман Николаевич и формировался как ученый-геохимик и, в свою очередь, существенно влиял на формирование тематики отдела и его научного потенциала. Именно он начал изотопно-геохимические исследования подземных вод для оценки взаимосвязи подземных горизонтов, которые стали одним из основных направлений научной деятельности отдела на многие годы.

Герман Николаевич разработал *изотопно-геохимический метод* оценки взаимосвязи вод подземных горизонтов, основанный на изучении распределения природных изотопов углерода, водорода, кислорода, урана в подземных водах. Этот метод использовался для решения проблем безопасного захоронения жидких радиоактивных отходов предприятий

атомної енергетики ССРСР, в том числі і нині діючого полігона захоронення Красноярського радіохімічного комбіната.

В процесі розробки і впровадження методу, помімо методических принципів і прикладних досліджень, їм були установлені фундаментальні закономірності в області ізотопної геохімії карбонатної системи в зоні гіпергенеза. Так, вперше на границі оксидної і аноксидної серед була ідентифікована латеральна зональність ізотопного складу мінерального вуглерода подібно вертикальній зональності в морських осадах. Це дозволило установить закон формування просторової ізотопно-вуглеродної структури, орієнтованої відносно джерел надходження кисню і сульфату в аноксидну серед. Розроблена їм математическа модель ізотопно-вуглеродної структури дозволяє з високою точністю ідентифікувати розташування зон живлення, розвантаження і «окон» в гідрогеологіческих системах. Крім того, з допомогою цього методу Герману Ніколаєвичу вдалося вперше ідентифікувати на території Європи підземні води льодикового походження в районі їх розвантаження в Фінський залив (Стрельнинський горизонт).

Германом Ніколаєвичем вперше по даним ізотопно-вуглеродної структури в аноксидній середі *in situ* була визначена величина коефіцієнта ізотопного фракціонування (0,31) при біохіміческої трансформації вуглерода від органіческого до мінерального. Також вперше розроблена методика визначення радіовуглеродного віку підземних вод в аноксидній середі, виявлено нерівноважність ізотопного складу вуглерода в атмосфері і атмосферних опадах і запропоновано механізм цього явища.

Результати цих досліджень внесли вагомий внесок в ізотопну геохімію і послужили основою докторської дисертації Германа Ніколаєвича «Геохімія ізотопів вуглерода карбонатної системи в зоні гіпергенеза», яку він захистив в 1990 році по спеціальності «геохімія». В 1991 році він заснував відділ геохімії трансуранових елементів в рамках організованого в тому ж році Э.В. Соболевим Відділення радіогеохімії оточуючої середі ІГМР. В подальшому тематика досліджень відділу розширювалася, він був перейменований в відділ радіогеохімії екосистем і увійшов в склад створеного в 1996 р. Державного наукового центру радіогеохімії оточуючої середі НАНУ, перетвореного в 2000 р. в Інститут геохімії оточуючої середі. В 2012 році до відділу приєдналися співробітники відділу геохімії техногенезу (зав. відділом Б.А. Горлицкий). З 2013 року об'єднаний відділ прийняв назву відділу геохімії техногенезу.

Чернобыльська катастрофа потребувала зміни наукових планів багатьох учених, більшість з яких не мали досвіду робіт з радіоактивним забрудненням оточуючої середі. Герман Ніколаєвич був одним з небагатьох спеціалістів в Україні, мавшим спеціальне радіохіміческе освіта і безпосередній досвід роботи з радіонуклідами в відкритому вигляді. В травні 1986 р. він очолював радіохіміческу групу учених, яка досліджувала форми радіоактивного забруднення в зоні впливу Чернобыльської аварії.

Глибокі знання і колосальний досвід в області радіогеохімії дозволили Г.Н. Бондаренко побачити і довести, що Чернобыль не повторив Уральську аварію 1957 року як по своїй суті, так і по масштабності. З перших же днів після аварії він звернув увагу на особливість форм радіоактивних чернобыльських випадень, відрізнялися своєю дисперсністю і розчинністю радіонуклідів в водних розчинах від відомих раніше глобальних радіоактивних випадень і утворювалися при Кыштымської радіаційної аварії. Під його керівництвом було експериментально установлене, що чернобыльські радіоактивні випадень представлені продуктами дроблення палива, графіту, сплавів і конгломератів палива з конструкційними матеріалами, в яких радіонукліди утримувалися з різною міцністю.

Дослідження геохімії чернобыльських радіонуклідів багато років були головною задачею відділу, очолюваного Г.Н. Бондаренко. Герман Ніколаєвич став засновником

решения проблем защиты окружающей среды в Украине с позиций трансформации физико-химических форм радионуклидов, кинетики образования их миграционноспособных и фиксированных форм. Он сформулировал и обосновал теоретические основы динамики самоочищения радиоактивно загрязненных экосистем путем иммобилизации радионуклидов в почвах, что послужило надежным аппаратом реконструкции и прогноза динамики доз внутреннего облучения населения в зоне влияния аварии на ЧАЭС. Им была разработана *концепция формообразования* техногенных радионуклидов, устанавливающая сопряженность и динамику трансформационных и миграционных процессов, что дает возможность установить механизм самоочищения наземных экосистем, загрязненных в результате техногенной аварии. Им доказана решающая роль в загрязнении экосистем *мобильной формы радионуклидов* (сумма водорастворимой и ионообменной форм), которая, с одной стороны, является промежуточным продуктом трансформации, а с другой – материальным носителем нуклида в процессах водной биогенной и абиогенной миграции. Отсюда следует, что изменяющееся со временем соотношение мобильных и фиксированных форм радионуклидов определяет механизм и скорость миграции радионуклидов. Под его руководством была разработана и параметризована кинетическая модель физико-химической трансформации радионуклидов, которая позволила прогнозировать динамику загрязнения путей миграции радионуклидов, прежде всего, через корневое питание – в растительность. Оказалось, что благодаря образованию фиксированных форм цезия-137 период получищения растительности и трофических цепей в загрязненных районах составляет 3-4 года, а не 30 лет, как было бы при самоочищении лишь за счет ядерно-физического процесса радиоактивного распада.

Первые шаги в применении концепции формообразования радионуклидов для защиты окружающей среды были сделаны при составлении прогноза загрязнения Днепровских каскадов на первый поставарийный паводок весной 1987 г., в котором Бондаренко Г.Н. принимал непосредственное участие. Прогноз, который был передан Правительству УССР, сыграл решающую роль при подготовке правительственного решения о (не)выселении гражданского населения из районов риска загрязнения источников водоснабжения (в том числе, г. Киев). Полностью оправдавшийся прогноз позволил избежать колоссальных финансовых затрат на отселение жителей Приднепровья. В дальнейшем были определены прогнозные параметры динамики мобильной и фиксированной формы радионуклидов в почвах зоны влияния аварии ЧАЭС, донных отложениях, в захоронениях ПВЛРО, получены исходные данные для оценки влияния Зоны отчуждения на радиоэкологическую обстановку на сопредельных территориях.

Творческую манеру Бондаренко Г.Н. отличают новаторство, использование знаний и методов смежных наук, стремление довести решение поставленной научной проблемы до количественного, аналитического уровня, умение применить полученные результаты для выполнения конкретных практических задач. Его творческие достижения свидетельствуют о глубоких и разносторонних знаниях, широкой эрудиции и многогранности научных интересов.

Под научным руководством Г.Н.Бондаренко были защищены три кандидатские диссертации – В.В. Долиным (1996 г.) по специальности «геохимия», Е.И. Жебровской (2003) и И.Л. Колябиной (2007) по специальности «экологическая безопасность». Он был также научным консультантом двух докторских диссертаций – В.В. Долина и А.А. Кроик. Это были первые доктора геологических наук по новой специальности «экологическая безопасность».

Научные идеи и достижения Г.Н. Бондаренко в области геохимии окружающей среды и экологической безопасности представляют интерес для использования в учебном процессе при подготовке современных специалистов. Поэтому, начиная с 2006 года студенты V–VI курсов инженерно-химического факультета НТУУ «КПИ» ежегодно проходят практику и выполняют курсовые и дипломные работы в лабораториях отдела, руководимого Германом Николаевичем. Дипломные и курсовые работы, выполненные студентами в отделе, неизменно защищаются с оценкой «отлично». Лучшие из этих практикантов приходят на

работу в отдел, поступают в аспирантуру к Герману Николаевичу. Так отдел получает молодое пополнение исследователей (О.В. Маринич, К.К. Ярошенко, К.Е. Перкатый).

Опубликованные научные труды Г.Н. Бондаренко свидетельствуют о фундаментальности, многогранности научных интересов, глубоких и разносторонних знаниях, широкой эрудиции. Они представлены почти в трех сотнях публикаций, в том числе 11 монографиях, среди них: «Формирование изотопного состава карбонатной системы природных вод» (1983), «Радиогеохимия зоны влияния ЧАЭС» (1992), «Авториабілітаційні процеси в екосистемах Чорнобильської зони відчуження» (2001), «Геохимия техногенных радионуклидов» (2002), «Чорнобильська катастрофа – 20 років» (2006); он имеет 9 изобретений и патентов. Герман Николаевич был включен в редколлегия 7 тома юбилейного издания Избранных научных трудов академика В.И. Вернадского, опубликовал статью-комментарий в этом томе. За истекший год Герман Николаевич подготовил к печати новую монографию «Кинетика формообразования техногенных радионуклидов в почвах как ключевой фактор оценки экологического состояния природной среды после радиационных аварий» в соавторстве с Л.В. Кононенко и И.Л. Колябиной. Монография выйдет из печати в издательстве «Наукова думка» в конце текущего года.

Неуемное научное любопытство и страсть к добыванию новых знаний влекут Германа Николаевича к расширению сфер исследования. Под его руководством проводились исследования по применимости фундаментальных закономерностей формообразования, установленных для радионуклидов в наземных экосистемах, к техногенному загрязнению тяжелыми металлами. Несколько лет назад Герман Николаевич заинтересовался проблемой извлечения сероводорода из глубинных вод Черного моря для нужд энергетики. Методом физико-химического моделирования было определено содержание химических форм сероводорода в водах Черного моря в зависимости от давления и температуры, был разработан способ удаления газов из газосодержащего раствора, в частности сероводорода из морской воды, на который получен патент в соавторстве с Б.А. Горлицким.

В последние годы Герман Николаевич занимается актуальными проблемами обращения с радиоактивными отходами, в частности, проблемами переработки жидких радиоактивных отходов, а также изучением влияния на окружающую среду отходов ураноперерабатывающей промышленности, накопленных за многие десятилетия в хвостохранилищах, принимая участие в международных проектах, посвященных этим проблемам. Под его руководством разработан метод оценки выноса природных радионуклидов из хвостохранилищ уранового производства по дефициту  $^{210}\text{Pb}$ , установлено нарушение радиоактивного равновесия среди конечных членов ряда  $^{238}\text{U}$  в отходах ураноперерабатывающей промышленности, направление которого зависит от физико-химических условий хвостохранилищ.

Более десяти лет (с 2003 г.) Герман Николаевич был заместителем директора Института по научной работе. Он является заместителем главного редактора научного издания «Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища», постоянным автором этого издания, а также рецензентом статей своих коллег.

Мы благодарим его за многолетний плодотворный труд и желаем крепкого здоровья, радости творчества, новых свершений.

*Коллеги*



## **ВИМОГИ ЩОДО ОФОРМЛЕННЯ СТАТЕЙ, ПОДАНИХ ДО ЗБІРНИКА НАУКОВИХ ПРАЦЬ ІГНС НАН УКРАЇНИ**

1. Редколегія Збірника приймає для публікації наукові статті, що містять оригінальну та актуальну інформацію за тематикою інституту і відповідають вимогам ВАК України щодо змісту викладення результатів наукових досліджень. Наукова стаття містить виклад проміжних або кінцевих результатів наукового дослідження, висвітлює конкретне окреме питання за темою наукової роботи, фіксує науковий пріоритет автора, робить її матеріал надбанням фахівців.
2. Подані для публікації статті повинні складатись з таких структурних елементів: **вступ** (визначення проблеми в загальному вигляді, короткий аналіз останніх досягнень в досліджуваній галузі, невирішені питання, мета роботи і постановка задачі); **об'єкти і методи досліджень**; **результати та їх обговорення**; **висновки**; **список посилань**
3. Матеріали, оптимальним обсягом 6...12 сторінок (0,5-0,7 друк. арк., ілюстрації в тому числі) надсилаються у надрукованому вигляді (1 примірник) та на електронному носії українською або російською мовами у вигляді документу Microsoft Word 98, набраному у кириличному шрифті Times New Roman без переносу слів. Розмір шрифту 12, вигляд звичайний, інтервал між рядками одинарний, вирівнювання по ширині, абзацний відступ 1,27 см на аркушах формату А4. Параметри сторінки: поля вгорі та внизу – 2см, ліворуч – 2,5см, праворуч – 1,5см.
4. Вихідні дані статті подаються у такій послідовності: індекс УДК звичайним шрифтом, розміром 12, з вирівнюванням по лівому краю; прізвища авторів з ініціалами позаду – напівжирний шрифт 12; назва установи – 11 шрифт звичайний курсив; назва статті – напівжирний шрифт 12, всі букви прописні. Назва статті повинна стисло відбивати її головну ідею, думку і має бути якомога коротшою.
5. До статті додається реферат українською, російською та англійською мовами на окремому аркуші обсягом не більше 0,5 сторінки з перекладом прізвищ авторів і назви статті. Прізвища авторів з ініціалами позаду – напівжирний шрифт 12; назва статті – звичайний шрифт 12, всі букви прописні; текст реферату – шрифт звичайний курсив 11.
6. Вихідні дані відокремлюються одне від одного та від основного тексту вільними рядками. В кінці статті мусять бути підписи авторів, адреса та телефони для зв'язку, дата надходження до редакції.
7. Ілюстрації (графіки та схеми), що подаються в чорно-білому варіанті, повинні бути лаконічними та сприйнятливими для читача. Вони вставляються в текст статті приблизно в місці посилання на них, як об'єкти у графічному форматі, і відокремлюються від тексту вільними рядками. Підписи до рисунків не повинні бути включені в графічний об'єкт, вони подаються нижче у вигляді тексту звичайним шрифтом розміром 12.
8. Список літературних посилань подається після тексту статті за порядком посилань у тексті, які позначаються в ньому цифрами у квадратних дужках. Посилатися можна лише на опубліковані роботи.
9. Одиниці вимірювання повинні подаватися в системі СІ. Скорочення вживаються загально прийняті. Спеціальні скорочення розшифровуються при першому наведенні у статті.
10. До статті авторів з інших установ повинен додаватись акт експертизи даної установи щодо можливості відкритої публікації поданих матеріалів.
11. Матеріали у поданому надрукованому варіанті мають ілюструвати бажаний авторами вигляд статті, що буде враховуватись під час верстки збірника. Редколегія залишає за собою право вносити редакторські зміни у матеріал статей без узгодження з авторами за умови збереження змісту.

*Редколегія*



## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕДМОВА</b> .....	3
<b>Бондаренко Г. Н.</b> ПАМ'ЯТИ ЕМЛЕНА ВЛАДИМИРОВИЧА СОБОТОВИЧА.....	4
<b>Лисиченко Г. В.</b> ПРО ДІЯЛЬНІСТЬ СОБОТОВИЧА ЕМЛЕНА ВОЛОДИМИРОВИЧА У ВИРІШЕННІ ПРОБЛЕМ БЕЗПЕКИ АТОМНИХ СТАНЦІЙ.....	9
<b>Шабалін Б. Г., Злобенко Б. П., Спасова Л. В.</b> ВНЕСОК АКАДЕМІКА Е. В. СОБОТОВИЧА У ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ ЗАХОРОНЕННЯ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ У ГЕОЛОГІЧНІ СХОВИЩА.....	18
<b>Соботович Э. В.</b> ЧЕРНОБЫЛЬСКИЕ СЮЖЕТЫ (1986 – 1987).....	24
<b>Барьяхтар В. Г.</b> МОЙ ДРУГ ЭМЛЕН ВЛАДИМИРОВИЧ СОБОТОВИЧ.....	30
<b>Мельников А. И.</b> МЫ ВМЕСТЕ ХОДИЛИ В РАЗВЕДКУ.....	33
<b>Лысенко О. Б.</b> ЕЩЕ РАЗ О СУДЬБЕ И ЛЮБВИ К НАУКЕ.....	40
<b>Ольховик Ю. А.</b> НЕКОТОРЫЕ ЗЕМНЫЕ АСПЕКТЫ ПОДГОТОВКИ К ПУБЛИКАЦИИ МОНОГРАФИИ «РАННЯЯ ИСТОРИЯ ЗЕМЛИ».....	47
<b>Старик И. Е.</b> ЧТО ТАКОЕ РАДИОХИМИЯ.....	50
<b>Скворцов В. В.</b> ЧОРНОБІЛЬСЬКА ЗОНА В КОНЦЕПТУАЛЬНИХ ПОГЛЯДАХ АКАДЕМІКА Е. В. СОБОТОВИЧА.....	57
<b>Корчагин П. А., Шабалин Б. Г.</b> ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ УРОВНЯ ДОВЕРИЯ ОБЩЕСТВА К БЕЗОПАСНОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ..	64
<b>Пушкарьов О. В., Руденко І. М., Долін В. В. (мол.), Приймаченко В. М.</b> СЕПОЛІТ-ЦЕОЛІТОВІ КОМПЗИТИ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ВОДОПРОНИКНІ РЕАКЦІЙНІ БАР'ЄРИ.....	75
<b>Бондарь Ю. В., Кузенко С. В.</b> СИНТЕЗ ВОЛОКНИСТОГО КОМПЗИТНОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД.....	85
<b>Федоренко Ю. Г., Розко А. Н., Павлишин Г. П.</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДАВЛЕНИЯ, СОЗДАВАЕМОГО ГЛИНОПОЛИМЕРНЫМИ КОМПЗИТАМИ ПРИ НАБУХАНИИ В ОГРАНИЧЕННОМ ОБЪЕМЕ.....	91
<b>Бобков В. Н., Долин В. В.</b> ОСОБЕННОСТИ ТРИТИЙ-ПРОТИЕВОВОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ.....	97
<b>Кураева И. В.</b> ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПРЕДПРИЯТИЙ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ (НА ПРИМЕРЕ г. АЛЧЕВСКА).....	105
<b>Мусич Е. Г., Демихов Ю. Н.</b> БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КАК ПРАКТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ЭКСТРАКЦИИ МЕТАЛЛОВ.....	110
<b>Долин В. В., Бобков В. Н.</b> КИНЕТИКА НИСХОДЯЩЕГО ПОТОКА ВОДЫ В НАСЫЩЕННЫЙ РАССОЛ ГАЛИТА.....	123
<b>Зубко О. В., Пушкарьов О. В., Долін В. В. (мол.), Розко А. М.</b> ЕЛЕКТРОДІАЛІТИЧНЕ ФРАКЦІОНУВАННЯ ТРИТІУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІМЕРНИХ І КОМПЗИТНИХ МЕМБРАН.....	131
<b>Пономаренко А. Н., Иваницкий В. П., Брик А. Б., Дудченко Н. А., Польшин Э. В.</b> ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ КРИВОРОЖЬЯ ОТ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ИХ МАГНИТНЫХ И НЕМАГНИТНЫХ ФРАКЦИЙ ЗА ДАННЫМИ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	137
<b>Сушук К. Г.</b> ЗАКОНОМІРНІСТІ МІГРАЦІЇ І КОНЦЕНТРАЦІЇ ТОРІУ В ЗОНІ ГІПЕРГЕНЕЗУ НА ТЕРИТОРІЇ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА.....	148
<b>Фомин Ю. А.</b> ТОРИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В АРХЕЙСКИХ Au-Fe РУДАХ БАЛКИ ШИРОКОЙ (ЧЕРТОМЛЫКСКАЯ ЗЕЛЕНОКАМЕННАЯ СТРУКТУРА, ДНЕПРОВСКИЙ БЛОК).....	158
<b>Мусич Е. Г., Демихов Ю. Н.</b> УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ УРАНО- И ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МЕТОДАМИ БИОГЕОМЕТАЛЛУРГИИ....	168
<b>Ярошук М. А., Вайло А. В.</b> РОЛЬ ПРОЦЕССОВ ГРАНИТИЗАЦИИ В ОБРАЗОВАНИИ ТОРИЙ-УРАНОВОГО ОРУДЕНЕНИЯ МЕЖБЛОКОВЫХ ШОВНЫХ ЗОН УКРАИНСКОГО ЩИТА.....	179

<b>Кузьмин А. В.</b> ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОРУДЕНЕНИЯ УРАНОВОЙ ФОРМАЦИИ В ПРИРАЗЛОМНЫХ НАТРИЕВЫХ МЕТАСОМАТИТАХ ФУНДАМЕНТА УКРАИНСКОГО ЩИТА.....	186
<b>Ярошенко К. К., Бортнік Є. В., Колябіна І. Л., Кононенко Л. В., Бондаренко Г. М.</b> ОСОБЛИВОСТІ ДИНАМІКИ СОРБЦІЇ СТРОНЦІЮ-90 БЕНТОНІТАМИ.....	199
<b>Герман Николаевич Бондаренко</b> (к 80-летию со дня рождения).....	204

Підписано до друку 30.10.14  
Папір офсетний. Формат 60x84 1/8. Друк офсетний.  
Гарнітура «Таймс». Ум.друк.арк.22,8. Обл.-вид. арк. 21,96  
Наклад 150 прим. Зам. С14-100-1

Віддруковано з оригіналу авторів в друкарні видавництва «ФЕНІКС»  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 271 від 07.12.2000 р.  
03680, м. Київ, вул.. Шутова 13 Б  
[www.fenixprint.com.ua](http://www.fenixprint.com.ua)